

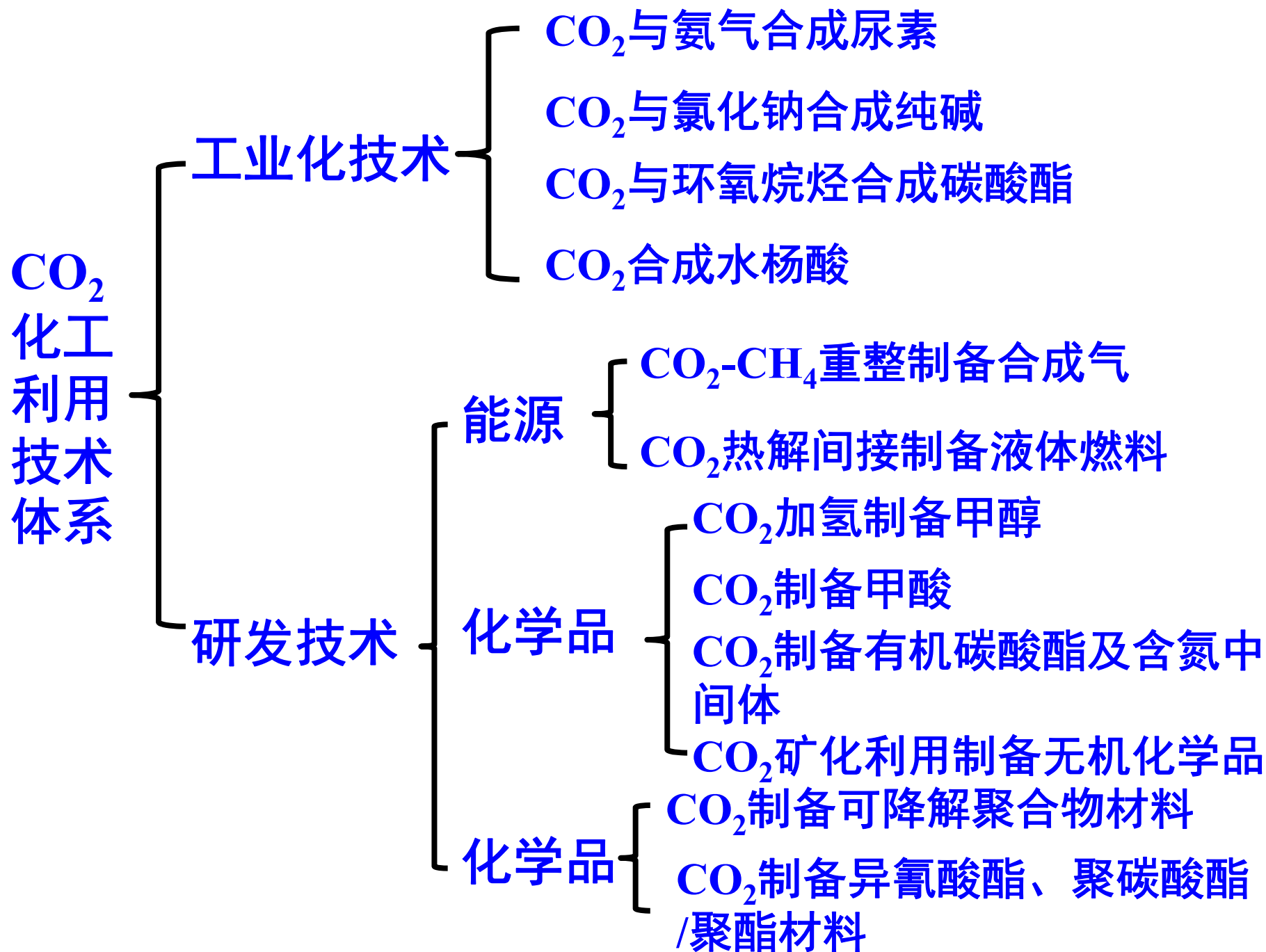
CO₂利用

- **物理利用：**致冷剂、饮料添加剂、CO₂保护焊、超临界萃取、CO₂强化采油等
- **化学利用**
- **生物利用**

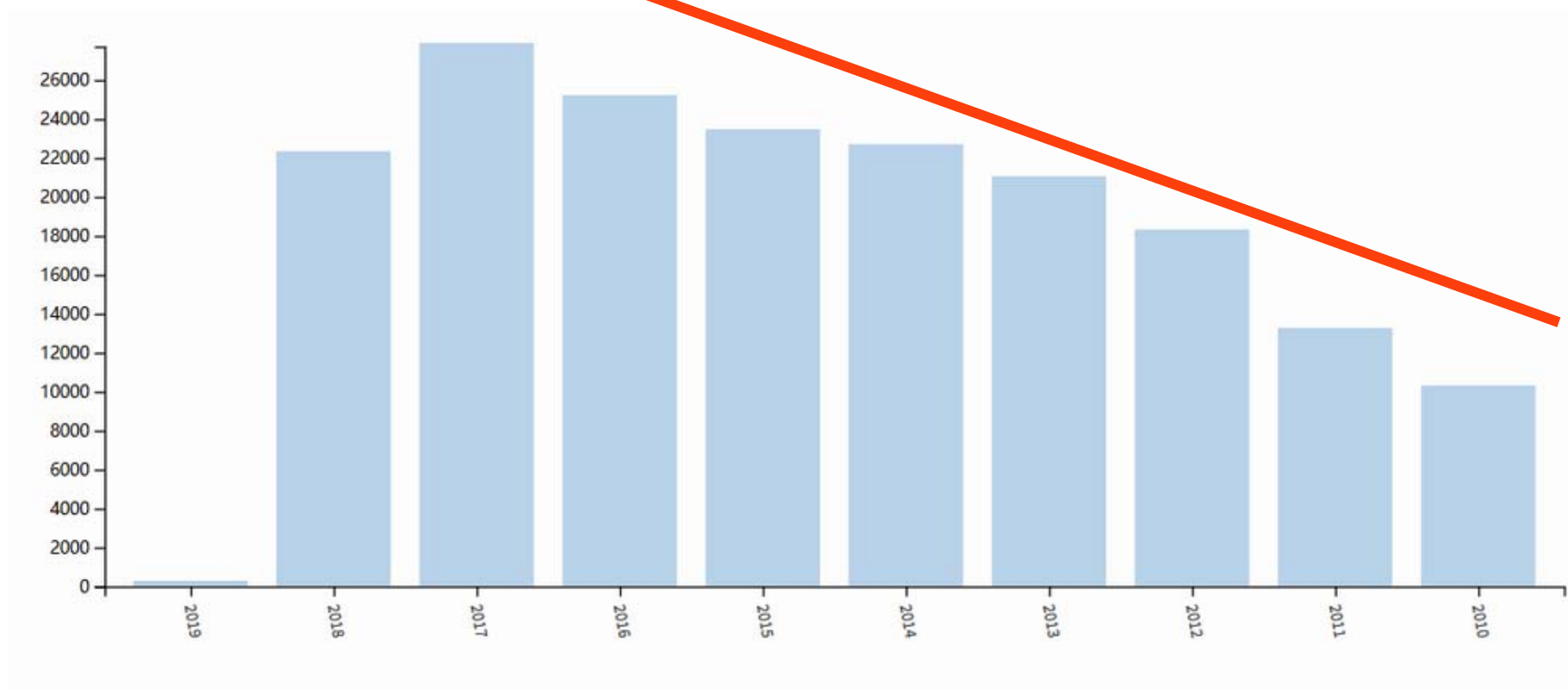
CO₂总利用量有限，具体分配可能是：40%用于化学品生产，35%用于采油，10%用于致冷，10%用于保护焊接、养殖等，余下5%用于碳酸饮料制造

CO₂超临界萃取

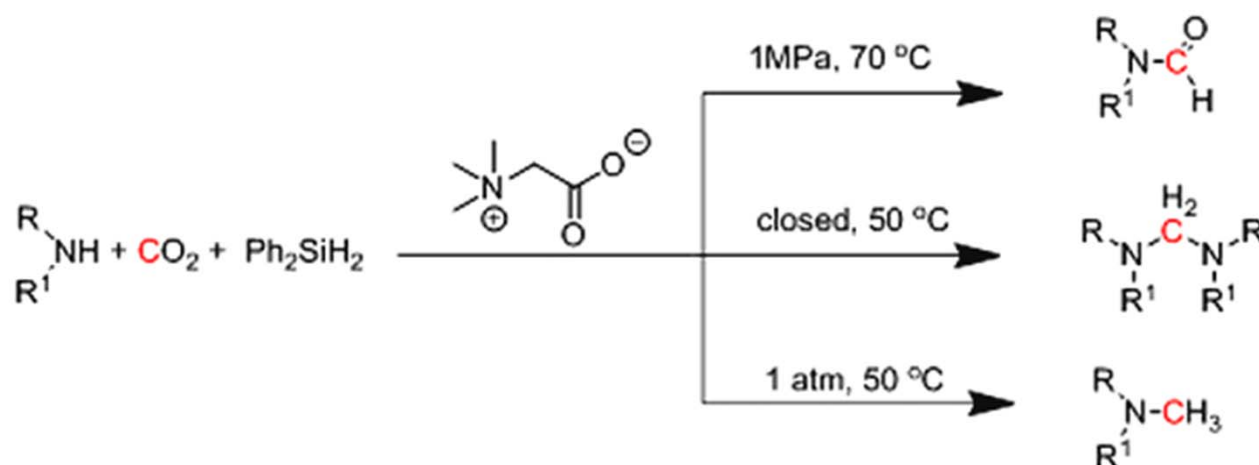
- 超临界CO₂流体萃取（supercritical fluid extraction, SFE）是利用超临界流体的溶解能力与其密度的关系，即**利用压力和温度对超临界流体溶解能力的影响而进行的**。在超临界状态下，将超临界流体与待分离的物质接触，使其**有选择性地把极性大小、沸点高低和分子量大小的成分依次萃取出来**。从液体或固体中萃取特定成分，以达到提取和分离的过程。
- 利用CO₂处于超临界状态时具有**很强的溶解能力而粘度又很低的性质来萃取分离**某些物质。
- 用于生物制药领域和食品保健品等方面，已有工业装置投入生产。



与CO₂相关论文数



目前，全球每年大约有180 Mt CO₂用于化工产品的合成。由于CO₂热力学上的低能态，能量是其转化利用的基础；另一方面，CO₂分子动力学上的惰性决定了有效将其转化必需进行活化，而活化的关键取决于高效催化剂体系。

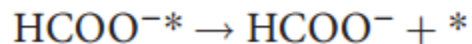
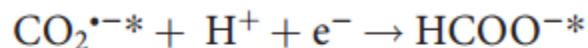
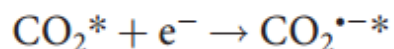
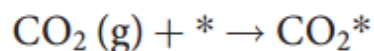
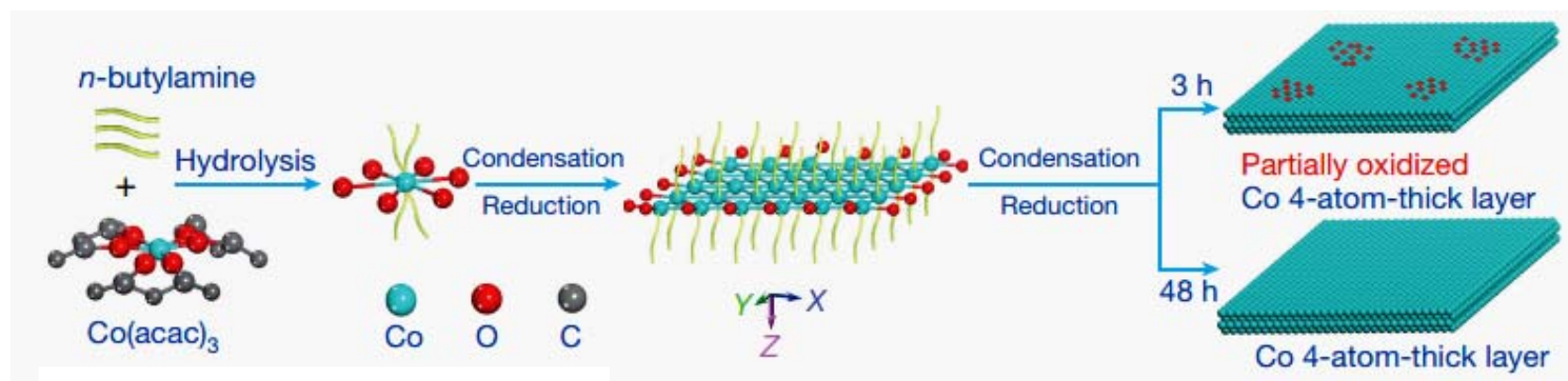


He et al, Angew Chem Int Ed[2017,56:7425-29]

三甲基乙内酯催化CO₂还原功能化选择性地得到甲酰胺、缩醛和甲胺

三甲胺乙内酯可用作高效、可持续的有机小分子催化剂用于胺和二苯基硅烷存在下二氧化碳的还原功能化反应，实现分级可控地还原二氧化碳。利用这一策略，通过调节二氧化碳用量和反应温度，可控地获得不同能量级别的还原产物，如甲酰胺、缩醛胺和甲胺。

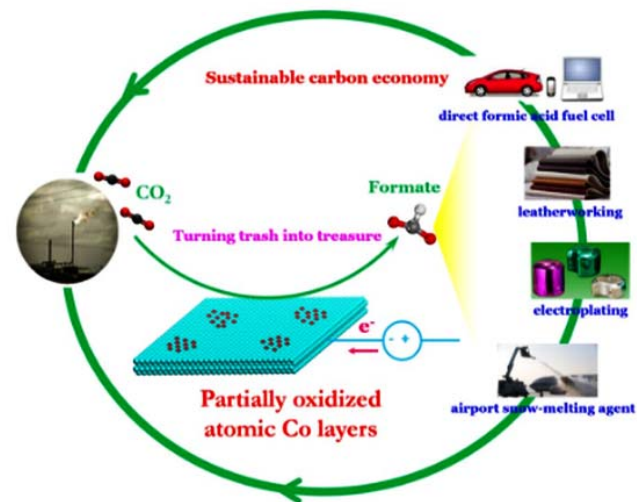
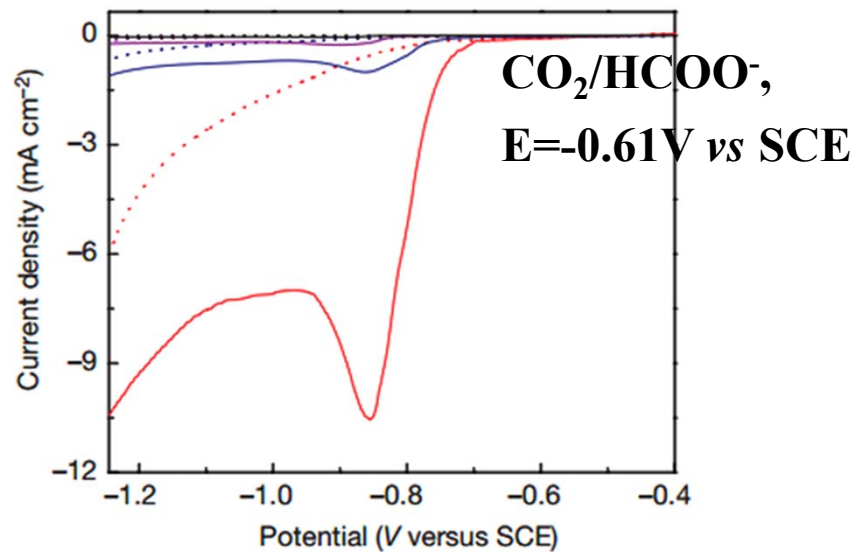
将CO₂在常温常压下高效电化学还原为液体燃料或化学品等，对于缓解能源与环境双重压力具有重要的现实意义，发展潜力巨大。但由于CO₂化学性质非常稳定，需要施加额外的能量才能使其活化。



实现二氧化碳电催化还原的关键瓶颈问题是将二氧化碳活化为CO₂^{•-}自由基负离子或其他中间体，这需要非常高的过电位。

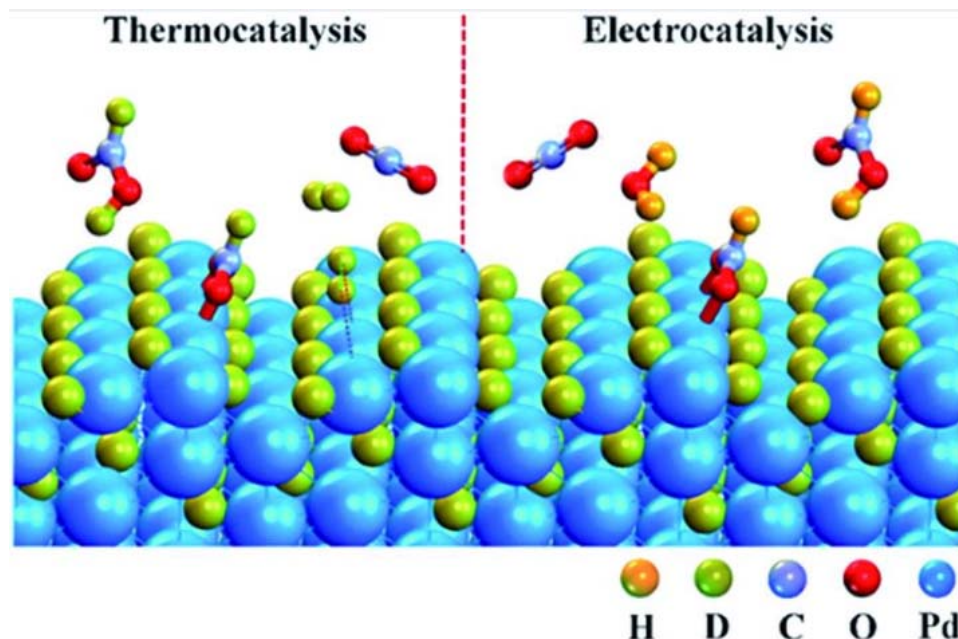
报道显示基于金属氧化物还原得到的金属比通过其他方法制备的金属催化活性要高，但不清楚金属氧化物如何改变了金属的电催化活性，这主要是因为界面和缺陷等微结构的存在影响了二氧化碳还原的活性。为了评估金属和金属氧化物两种不同催化位点的作用，制备了四原子厚的钴金属层和钴金属/氧化钴杂化层。

在低过电位下，相对于块材表面的钴原子，原子级薄层表面的钴原子具有更高的生成甲酸盐的本征活性和选择性。而部分氧化的原子层进一步提高了它们的本征催化活性，在过电位仅为0.24V下实现了10mA/cm²的电流输出超过40h，且其甲酸盐选择性接近90%，这超过此前报道的金属或金属氧化物电极在同等条件下得到的结果。

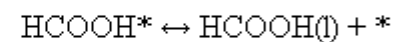
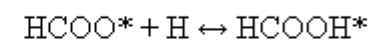
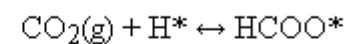
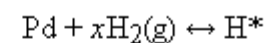


Xie et al, Nature[2016,529(7584):68-71]

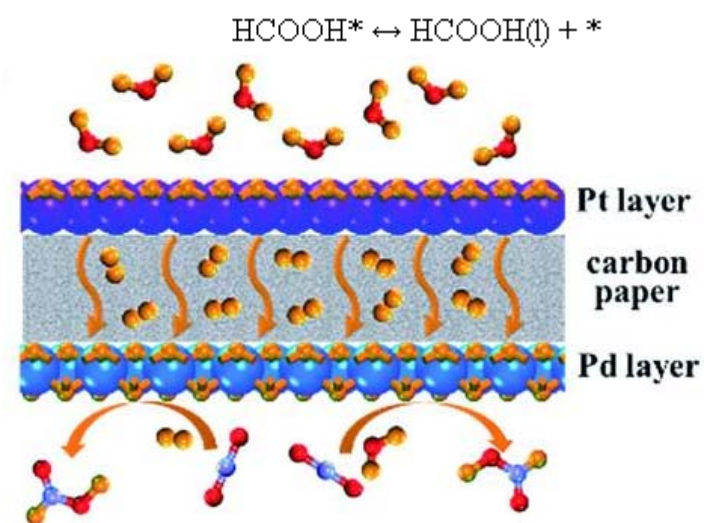
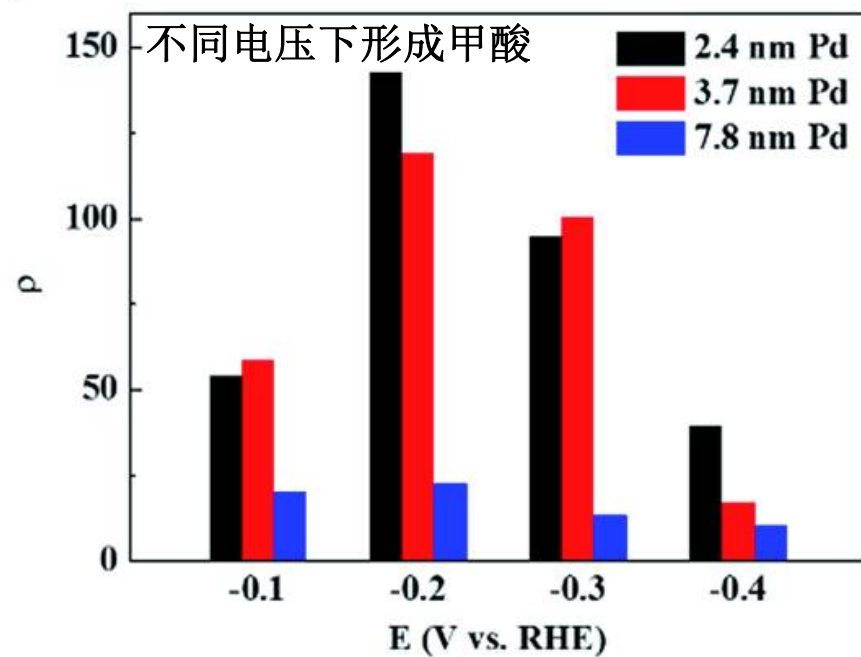
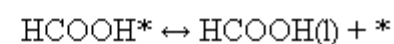
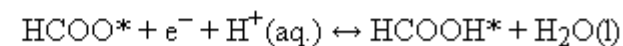
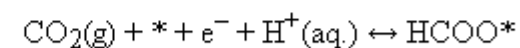
中国科学技术大学谢毅院士领衔团队的成果“研制出将二氧化碳 高效清洁转化为液体燃料的新型钴基电催化剂”列 2016年度中国科学十大进展榜首



(a) Thermocatalytic reduction reaction

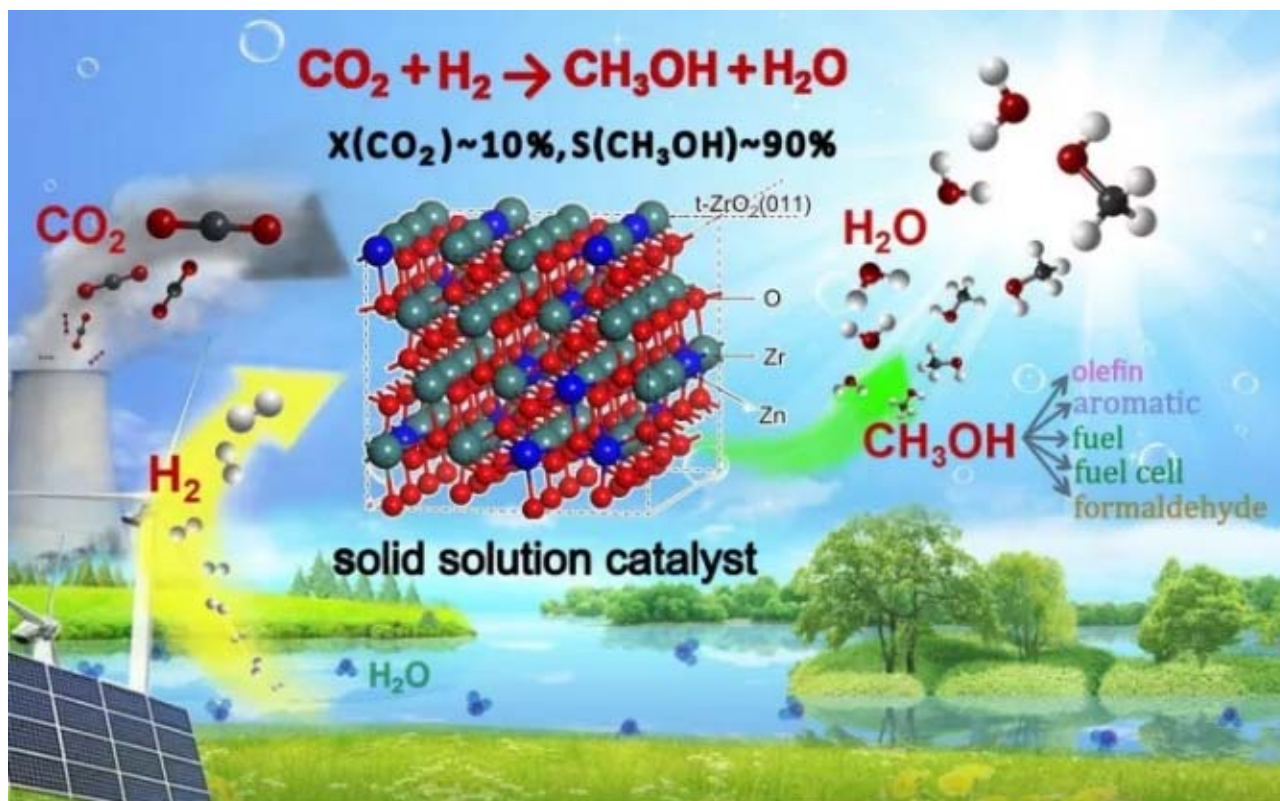


(b) Electrocatalytic reduction reaction

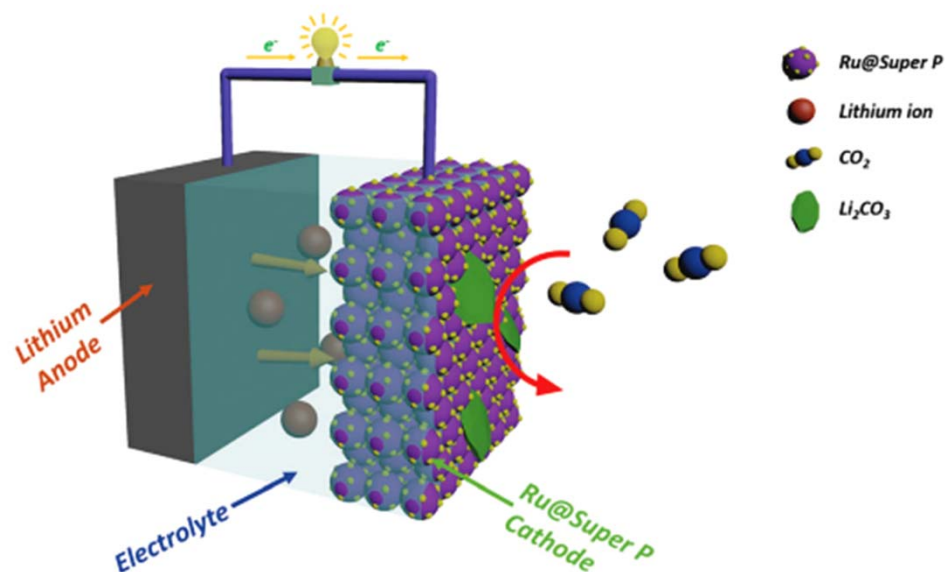


Bao et al, Chem Sci[2017,8(4):2569-73]

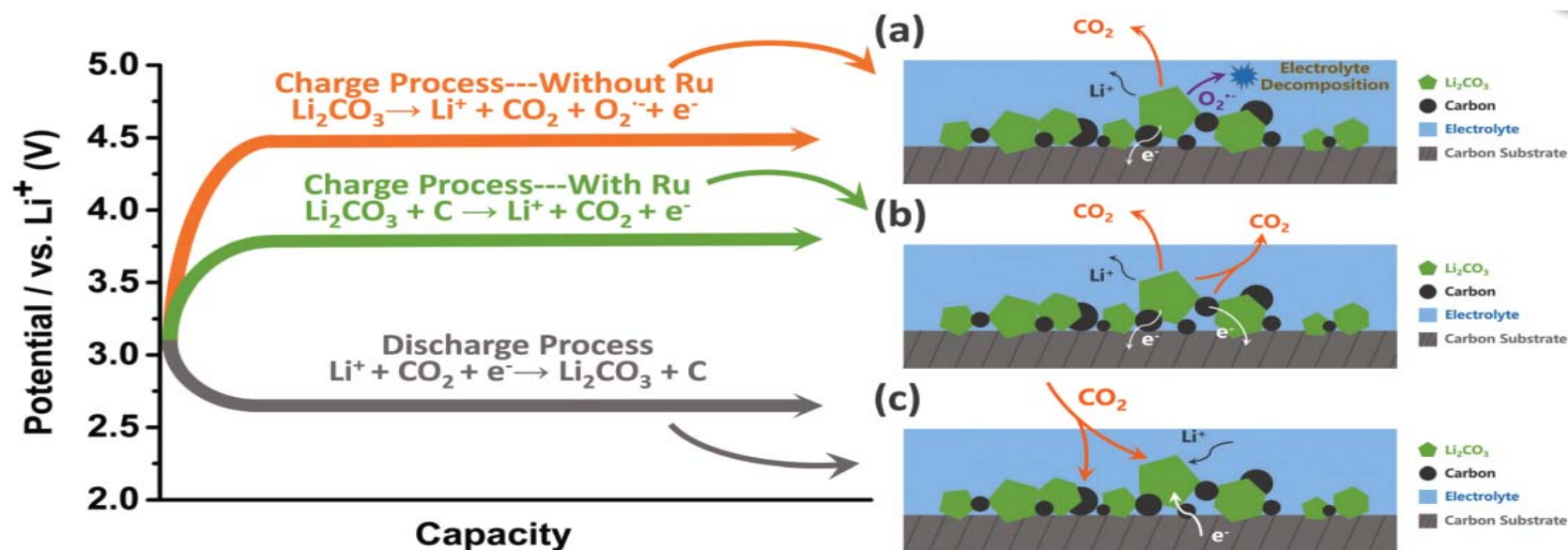
中国科学院大连化学物理研究所李灿院士团队发展了一种不同于传统金属催化剂的**ZnO-ZrO₂双金属固溶体氧化物催化剂**，在CO₂单程转化率超过10%时，甲醇选择性仍保持在90%左右，实现了CO₂**高选择性、高稳定性加氢合成甲醇**。



Li et al. *Science Advances*, 2017, 3, e1701290

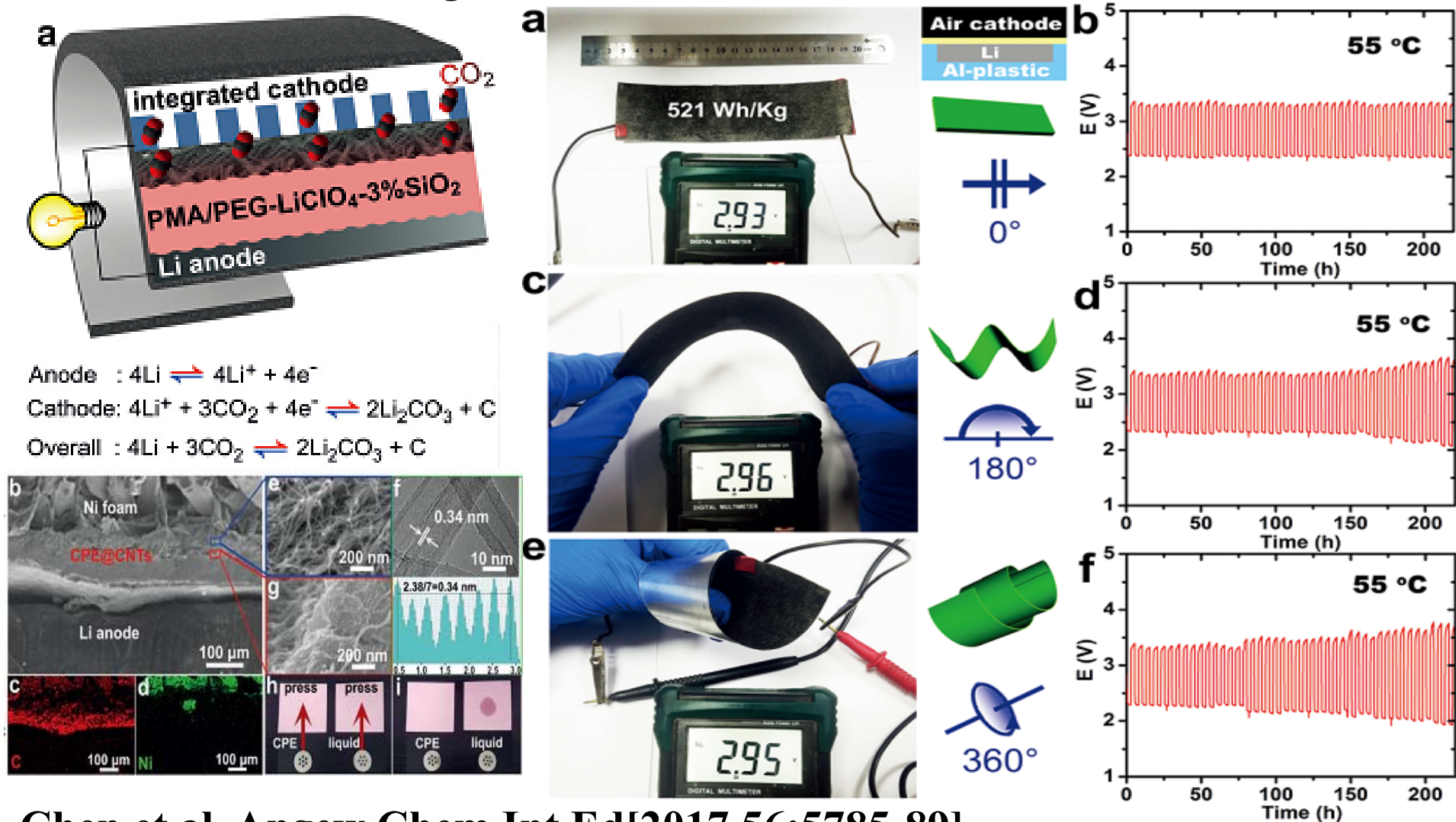


与纯碳材料相比，Ru@Super P 催化剂电极显示出更低的充电过电位，和高达86.2 %的库伦效率（纯碳：10.9 %）。说明纳米钌颗粒对于碳酸锂的分解过程具有明显的催化活性。

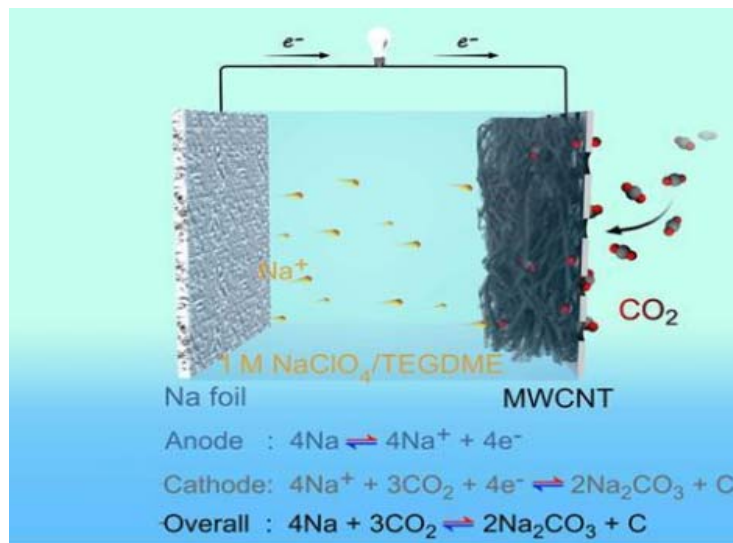


Zhou et al, Energy Environ Sci[2017,10:972-78]

采用聚甲基丙烯酸酯(PMA)/聚乙二醇(PEG)-LiClO₄-3 wt% SiO₂复合聚合物电解质(CPE)和多层碳纳米管(CNTs)结构阴极，制备了无液体电解质的柔性Li-CO₂电池。该电池结构稳定，界面电阻较小，100次充放电循环后，其比容量依然保持为1000 mAhg⁻¹。



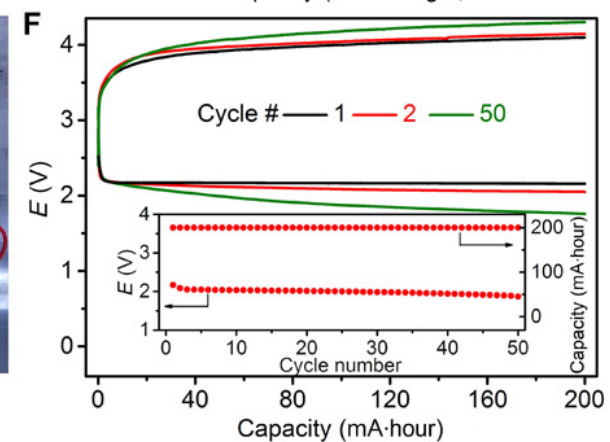
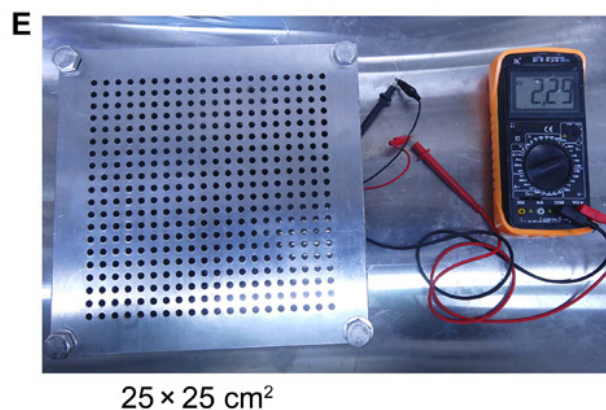
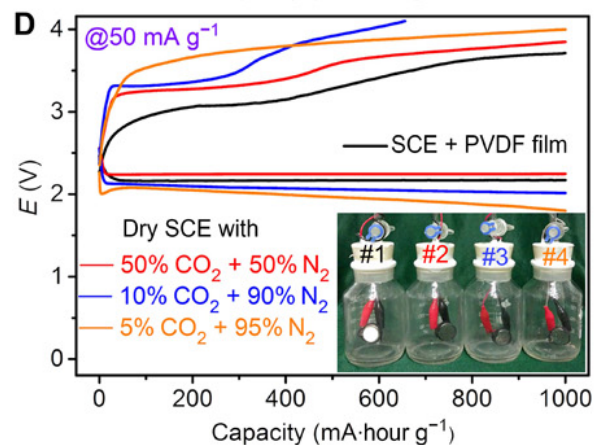
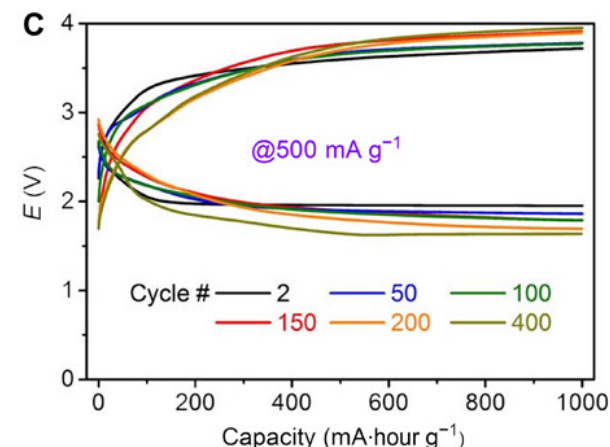
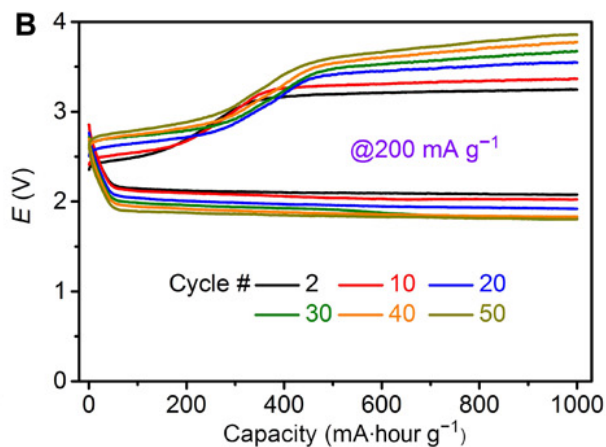
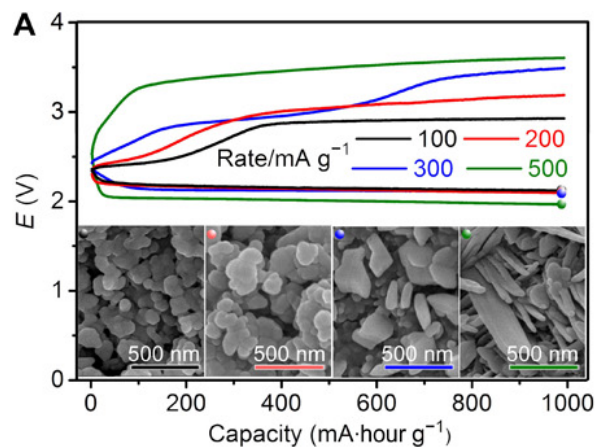
Chen et al, Angew Chem Int Ed[2017,56:5785-89]

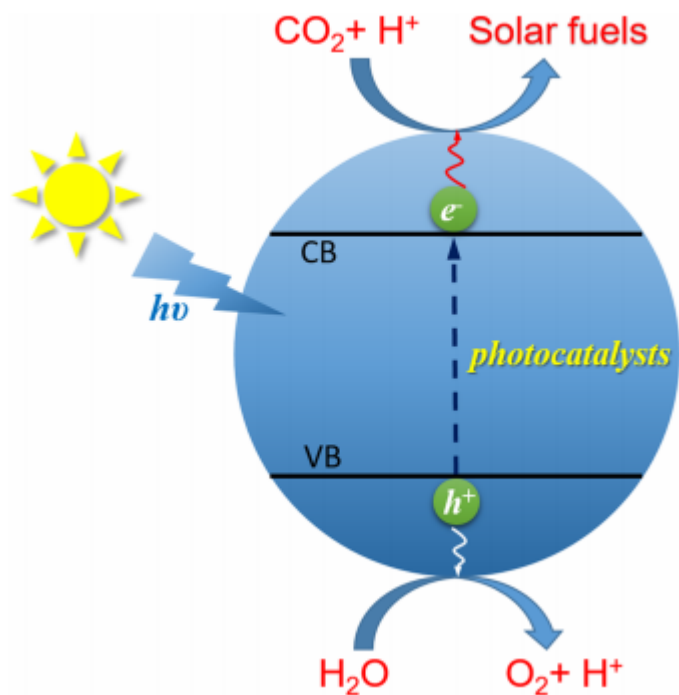


Chen et al,

Angew Chem Int Ed[2016,55:6482-86]

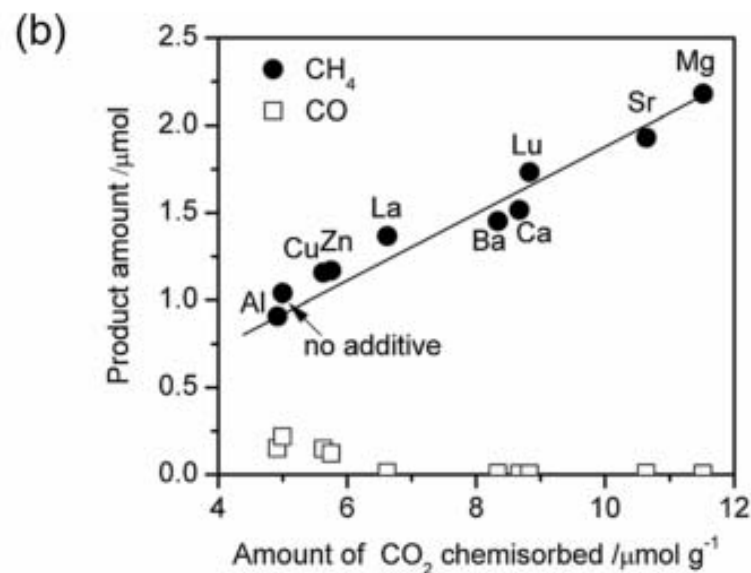
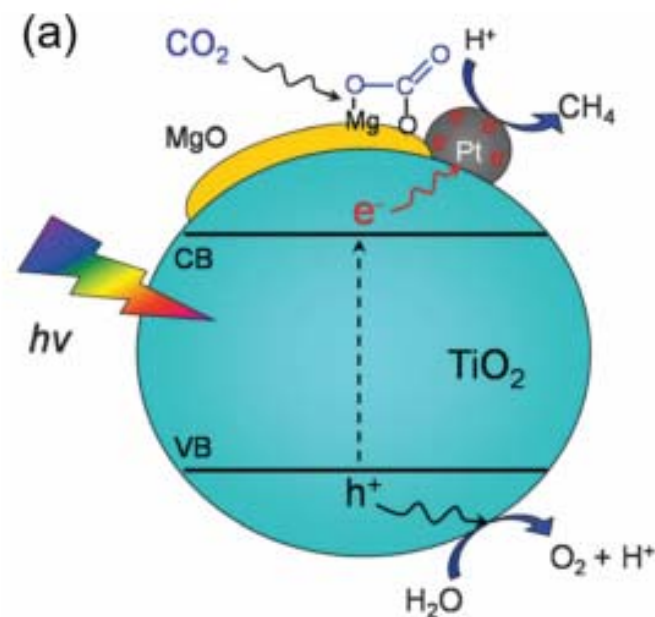
Science Adv[2017,3,e1602396]

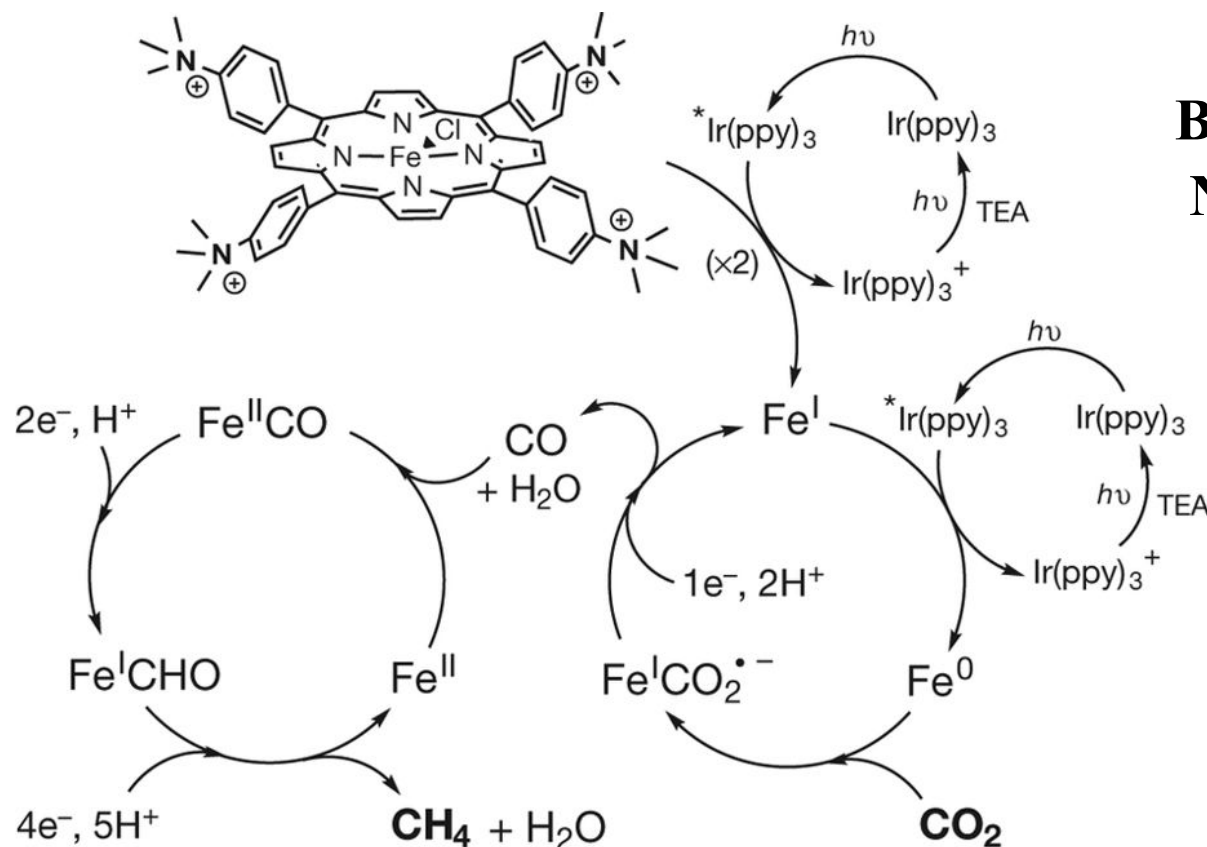




催化剂

在光还原 CO_2 的研究中，大部分集中在 TiO_2 与其他金属氧化物的耦合或利用金属掺杂。金属酞菁类 (CoPc/TiO_2)、 $\text{Cu}/\text{WO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{Cu}/\text{ZnO-TiO}_2$ 、 Pt/Cu 等。





**Bonin et al,
Nature [2017,548:74-77]**

在室温、常压可见光驱动下，**铁基光催化剂可高效催化CO₂还原制甲烷**。利用三甲基铵基团功能化的铁四苯基卟啉络合物用于将CO₂转化为CO。可见光照射下催化CO₂还原生产甲烷的八电子还原。含有光敏剂和牺牲电子给体的乙腈溶液中，几天内催化体系稳定地运行。

第三章 石油、天然气

(一) 石油

《易经》：“泽中有火”，“上火下泽”。

东汉班固《汉书·地理志》“高奴有洧水可燃”。

南朝（公元420-589年）范晔《后汉书·郡国志》：

“县南有山，石出泉水，燃之极明，不可食。县人谓之石漆”。

唐朝（公元618-907年）段成武《酉阳杂俎》：

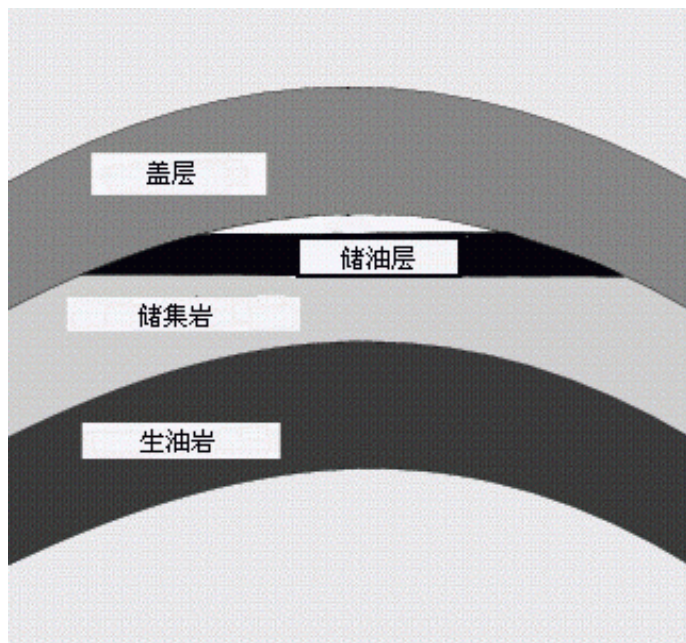
“高奴县石脂水，水膩，浮上如漆，采以膏车及燃灯极明。”

宋代沈括《梦溪笔谈》

“生于水际砂石，与泉水相杂，惘惘而出”

“延境内有石油……予疑其烟可用，试扫其煤以为墨，黑光如漆松墨不及也。……此物后必大行于世，自予始为之。盖石油至多，生于地中无穷，不若松木有时而竭。”

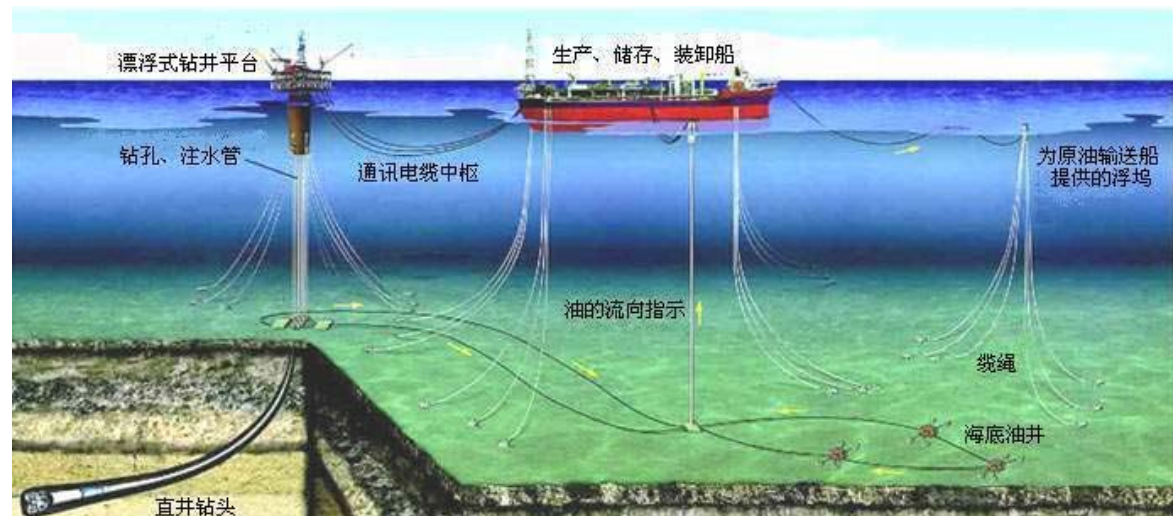
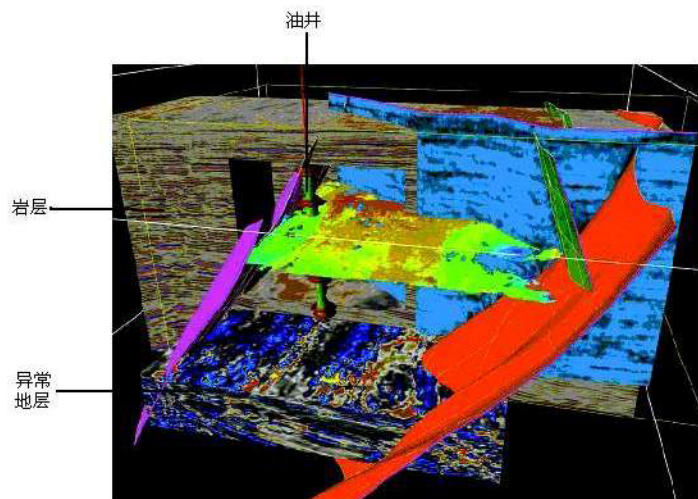
西方，1556年德国人乔治·拜尔首先提出石油（Petroleum）



油气是在地层中天然的圈闭构造中发现的。

这些油气圈闭构造由穹顶或断层组成，非渗透性的岩石覆盖在构造顶部防止油气逃逸到地表。

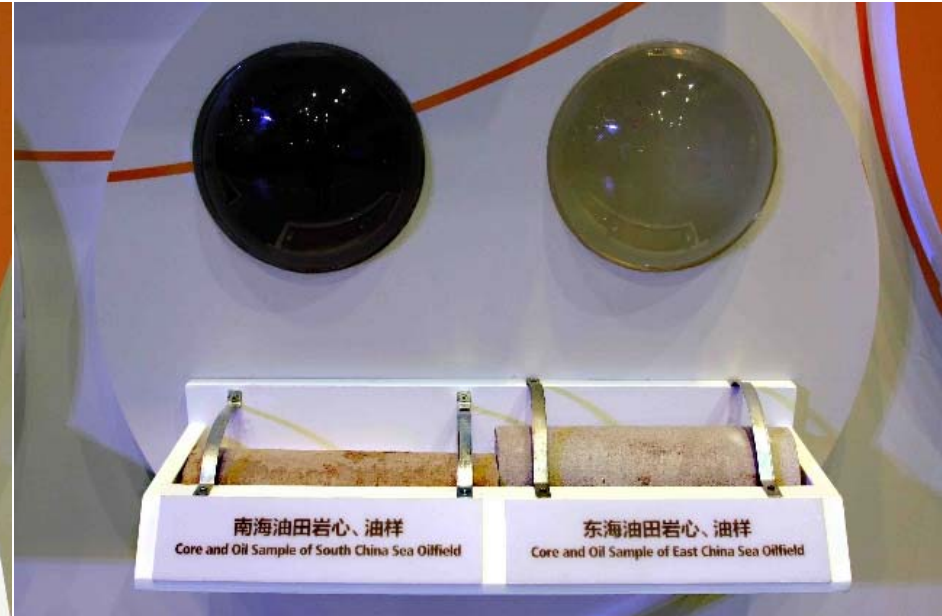
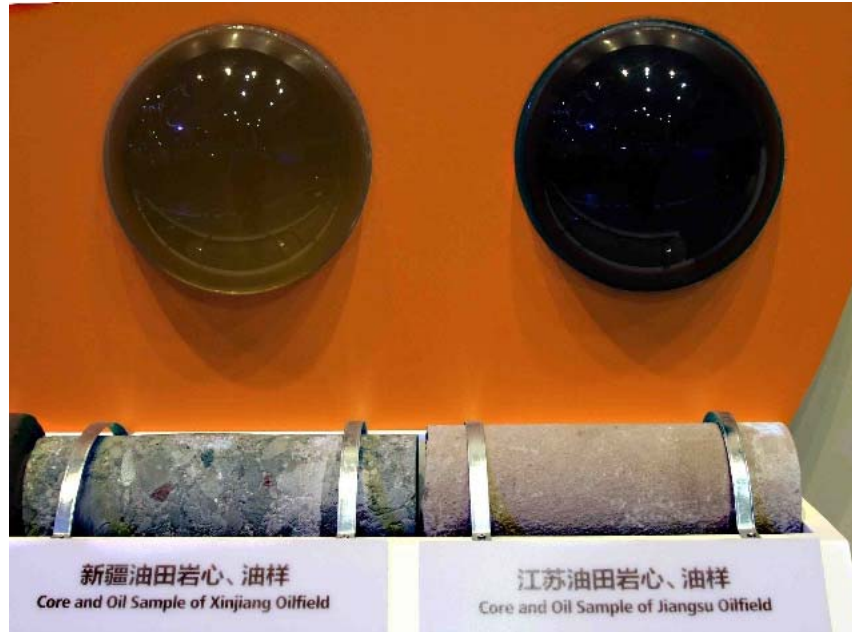
四维地震勘探、注气抽油、定向钻探、海洋石油开发



石油的一般性质

颜色、密度、状态、粘度、凝点、蜡含量、残碳等

- ◆ 颜色：随产地不同而不同，淡黄→黑色
- ◆ 状态：流动或半流动的粘稠液体
- ◆ 密度：相对密度集中在0.80~0.98之间



石油的元素组成

◆ 主要元素

C: 83~87wt%

H: 11~14wt%

O: 0.05~2wt%

N: 0.02~2wt%

S: 0.05~8wt%

多数原油的**C、H**元素占元素组成的**95~99wt%**，而**O,N,S**总量占**1~5wt%**

◆ 微量元素

V,Ni,Fe,Cu: ppm数量级

As: ppm数量级

我国石油中Ni含量一般在几十ppm范围内，V含量一般在几个ppm范围内

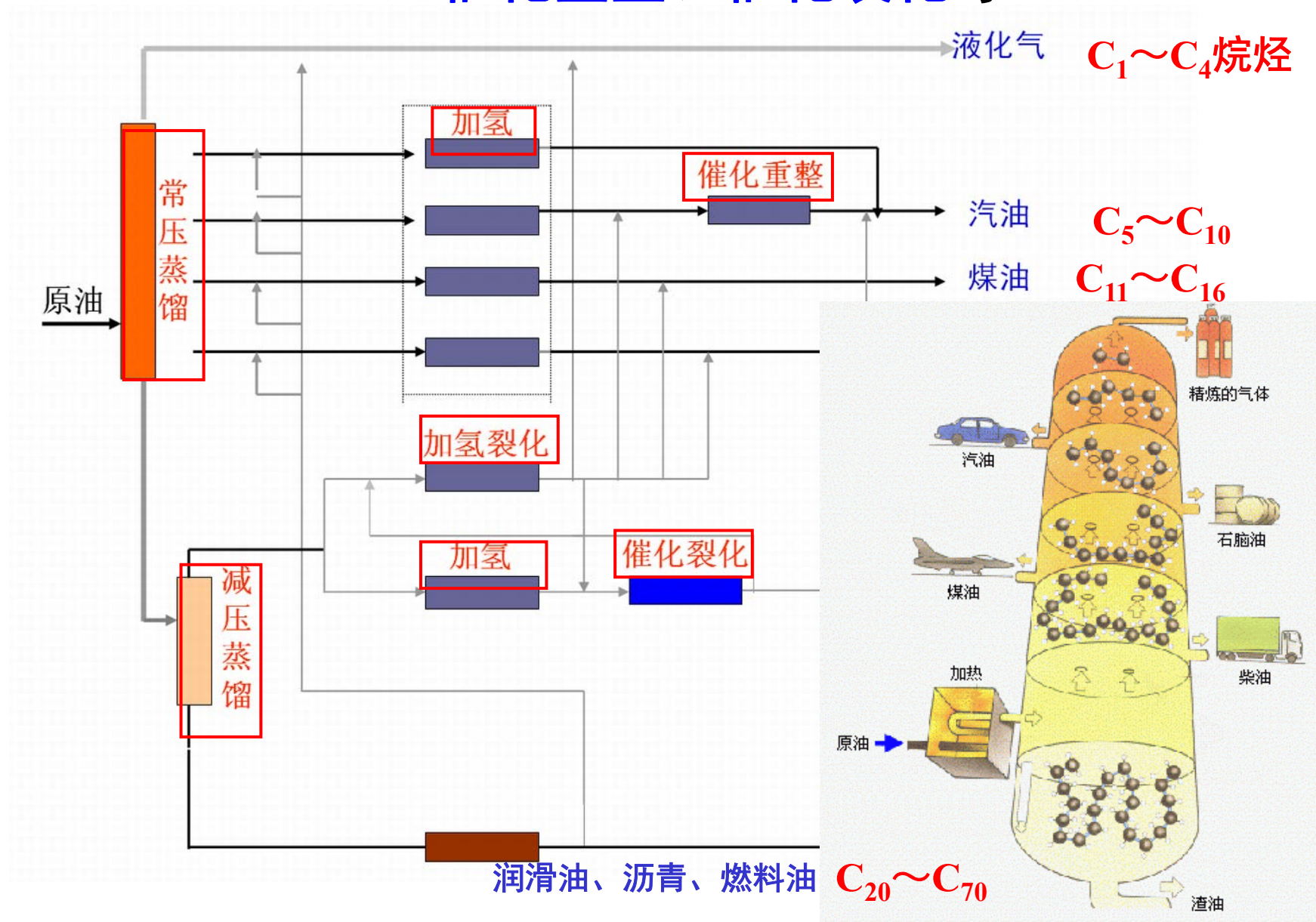
原油中的碳、氢元素含量和氢碳比

原油名称	C, m%	H, m%	(C+H), m%	H/C (原子比)
大庆	85.87	13.73	99.60	1.90
胜利	86.26	12.20	98.46	1.68
孤岛	85.12	11.61	96.73	1.62
辽河	85.86	12.65	98.51	1.75
新疆	86.13	13.30	99.43	1.84
大港	85.67	13.40	99.07	1.86
欢喜岭	86.36	11.13	97.49	1.53
井楼	85.06	12.10	97.16	1.69
江汉	83.00	12.81	95.81	1.84
伊朗, 轻质	85.14	13.13	98.27	1.84
印尼, 米纳斯	86.24	13.61	99.85	1.88
美国, 加州文图拉	84.00	12.70	96.70	1.80
美国, 堪萨斯	84.20	13.00	97.20	1.84
前苏联, 格罗兹尼	85.59	13.00	98.59	1.81
前苏联, 杜依玛兹	83.90	12.30	96.20	1.75

天然石油中仅含有烷烃、环烷烃和芳香烃，不含有烯烃和炔烃等不饱和烃

石油炼制，主要包括原油蒸馏、催化加氢、
催化重整、催化裂化等。

甲
乙
丙
丁
戊
己
庚
辛
壬
癸



原油蒸馏 (常压蒸馏、减压蒸馏)

石油馏分分布及用途

馏分	沸程/°C	组成和用途
气体	<25	$C_1 \sim C_4$ 烷烃
轻石脑油	20~150	主要是 $C_5 \sim C_{10}$ 的烷烃和环烷烃，用做燃料 汽油和化学制品原料
重石脑油	150~200	
煤油	175~275	$C_{11} \sim C_{16}$ ，用做喷气式飞机、拖拉机和取暖 燃料
粗柴油	200~400	$C_{15} \sim C_{25}$ ，用做柴油机和取暖燃料
润滑油/重质燃料油	350	$C_{20} \sim C_{70}$ ，用做润滑油和锅炉燃料
沥青	残渣	用于建筑方面

保留了石油化学组成，基本不会改变石油的化学组成



$175^{\circ}\text{C} \rightarrow 350^{\circ}\text{C}$ ，每 25°C 切割一个窄馏分



$350^{\circ}\text{C} \rightarrow 500^{\circ}\text{C}$ ，每 25°C 切割一个窄馏分

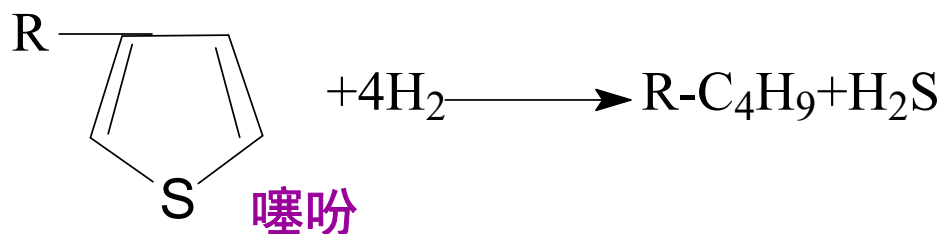
催化加氢，是指石油馏分在氢气存在下催化加工过程的统称。

催化加氢是石油加工的重要过程，可以反映炼油水平的高低。其目的主要主要有两个：一是通过加氢脱去石油中的硫、氮、氧及金属等杂质，即加氢精制，以改善油品质量及减少对环境的污染等，提高轻质油收率；二是使较重的原料在氢压下裂解为轻质燃料或制取乙烯的原料，提高原油加工深度，合理利用石油资源，即加氢裂化。

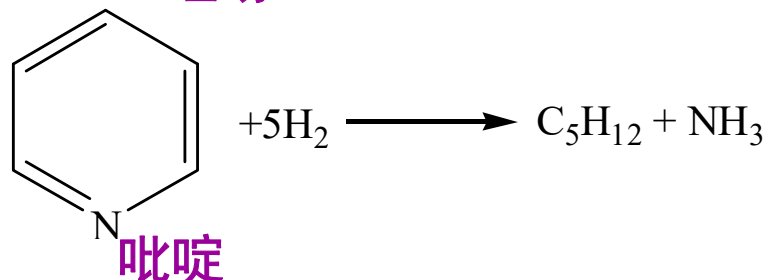
随着原油日益变重变劣，对中间馏分油的需求越来越多，催化加氢成为石油加工的一个重要手段。

脱除硫、氮、氧杂原子及金属单质，对部分芳烃加氢，改善油品的使用性能。

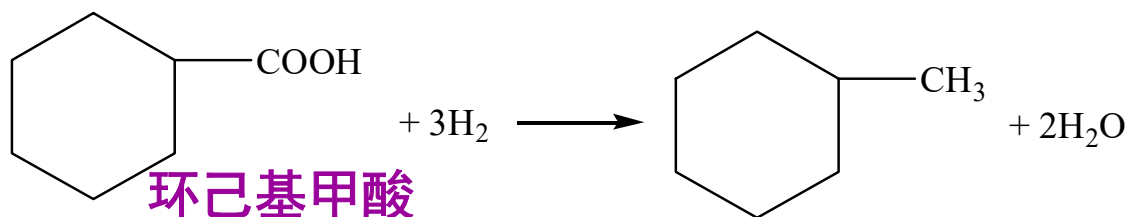
(1) 加氢脱硫反应



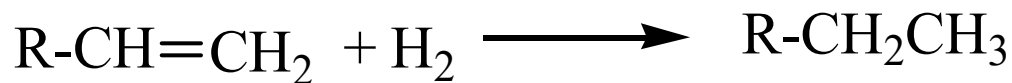
(2) 加氢脱氮反应



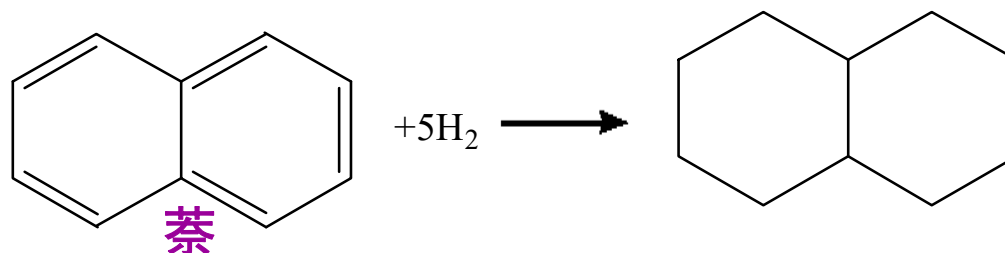
(3) 加氢脱氧反应



(4) 烯烃加氢饱和反应



(5) 芳烃加氢饱和反应



石油馏分加氢精制效果

- 含硫原油馏分油加氢精制的脱硫率可达**88~92%**，烯烃饱和率达**65~75%**，脱氮率**50~70%**，同时胶质含量明显减少。
- 柴油精制的柴油收率可达**98%**，同时生成少量汽油馏分。

目前我国加氢精制技术**主要用于二次加工汽油、柴油的精制以及重整原料的精制**，还可用于**劣质渣油的预处理**

加氢精制催化剂由活性组分、助催化剂和载体组成。

活性组分

非贵金属：VIB族和VIII族（如W、Mo和Co、Ni）的金属氧化物和硫化物；

贵金属：Pt和Pd等；

} 都具有未填满d电子层

活性组分含量一般在15~35%之间。

助催化剂

改善加氢精制催化剂某方面的性能，如活性、选择性、稳定性等；大多数是金属化合物，也有非金属元素，如 K_2O 、 BaO 等。

载体为活性组分提供较大的比表面；作为催化剂的骨架，提高催化剂的稳定性和机械强度；保证催化剂的形状和大小。包括中性和酸性载体。

加氢裂化，是在高温、高氢压和催化剂存在的条件下，使重质油发生裂化反应，转化为气体、汽油、喷气燃料、柴油等的过程。目的在于将大分子裂化为小分子以提高轻质油收率，同时除去一些杂质。

可分为馏分油加氢裂化（正碳离子反应机理）和渣油加氢裂化（自由基反应机理）。

◆馏分油加氢裂化：

原料：减压蜡油、焦化蜡油、裂化循环油及脱沥青油等

目的：生产高质量的轻质油品，如柴油、汽油、航空煤油等。

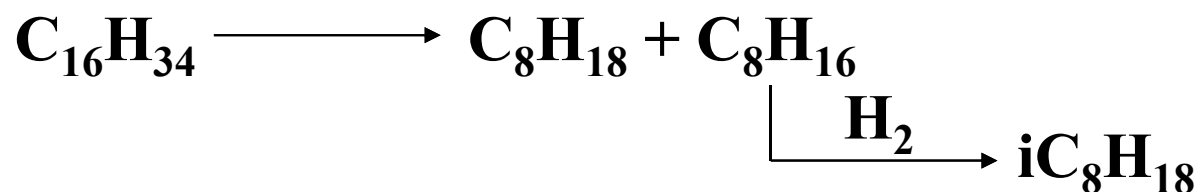
特点：生产灵活，可根据市场需求调整生产方式。

◆渣油加氢裂化：

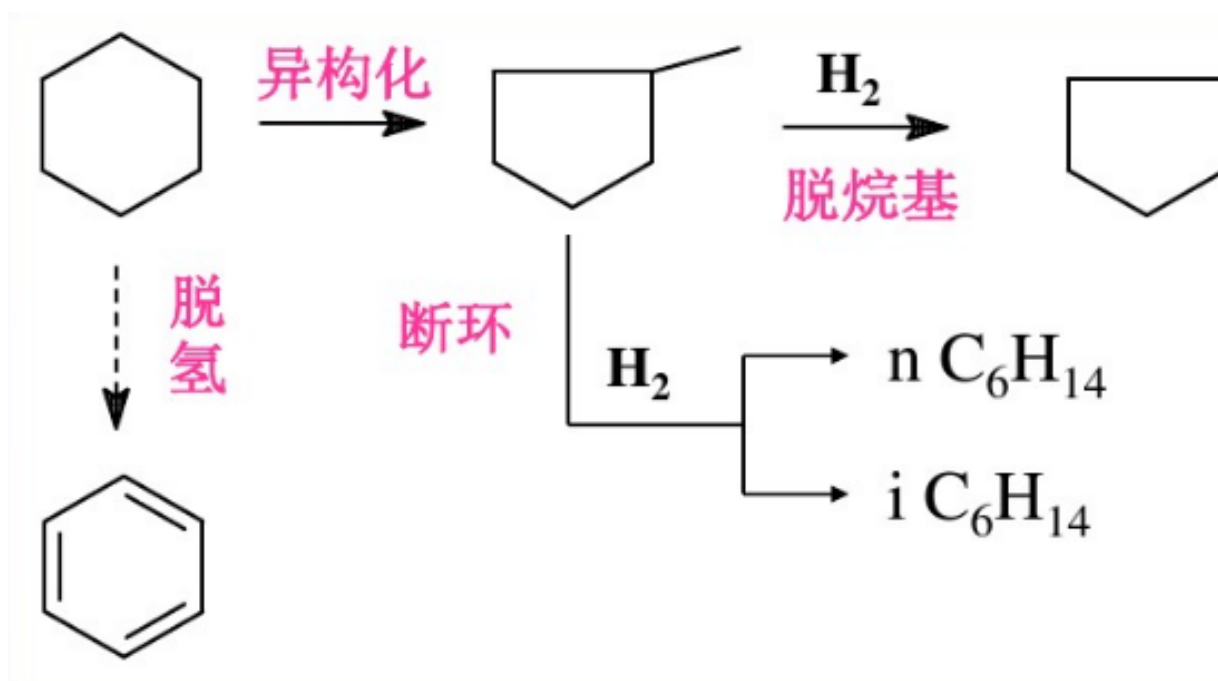
原料：减压渣油

特点：渣油中富集大量的硫、氮化合物、胶质、沥青质大分子及金属化合物，使催化作用大大降低。一般加氢裂化的产品需加氢精制。

烷烃加氢裂化包括原料分子C-C键断裂及生成的不饱和分子碎片加氢饱和。



环烷烃加氢裂化发生异构化、断环、脱烷基侧链及不明显的脱氢反应。



加氢裂化催化剂由金属加氢组分和酸性载体组成的双功能催化剂

加氢活性

裂化及异构化活性

酸性载体：硅酸铝、硅酸镁、分子筛等；

弱酸性载体：氧化铝、活性炭等；

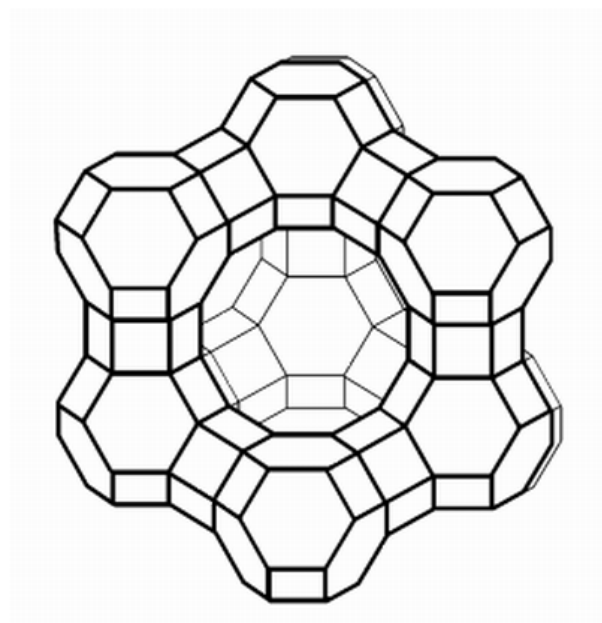
酸性载体作用：增加有限表面，提供合适的孔结构；提供酸性中心；提高催化剂的稳定性和机械强度；增加催化剂的抗毒性能

➤ 其裂化活性由**无定形硅酸铝或分子筛**提供

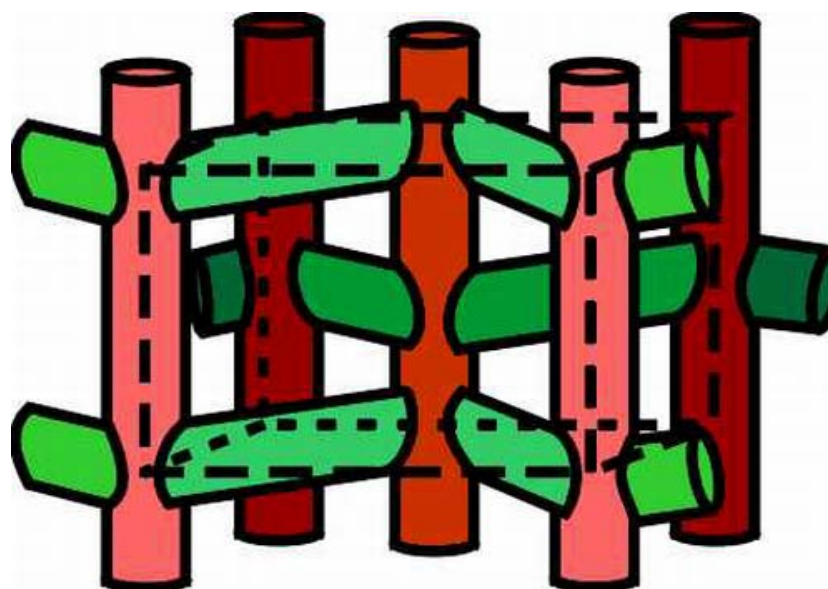
➤ 其加氢功能由结合在载体上的**金属组分(W、Mo、Ni、Co等)**提供；

烃类在加氢条件下的反应方向和深度，取决于**烃的组成(原料性质)、催化剂的性能、以及操作条件(反应温度、反应压力)**等因素。

催化裂化通常表现为化学反应控制

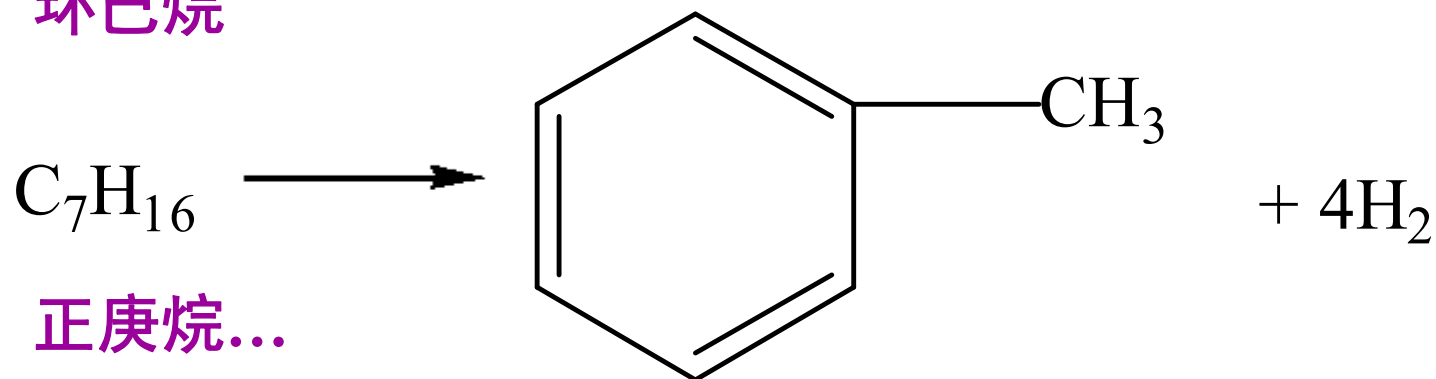
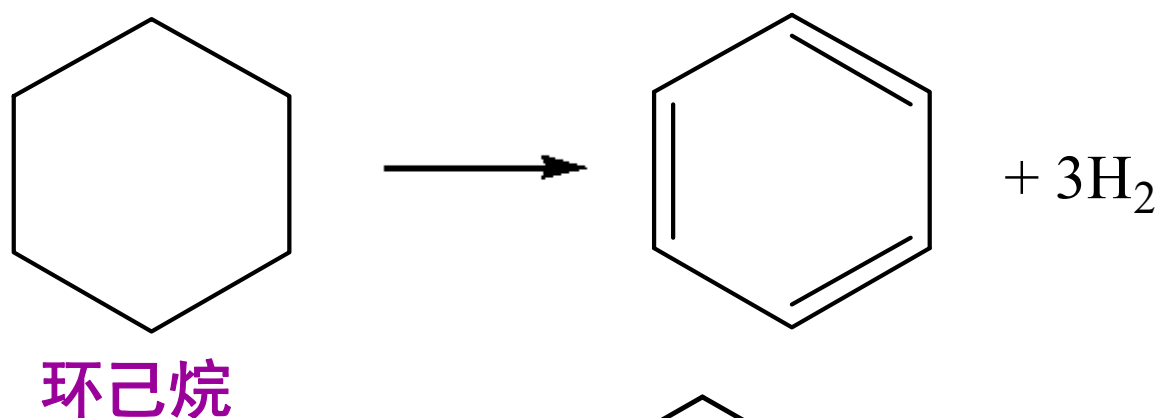
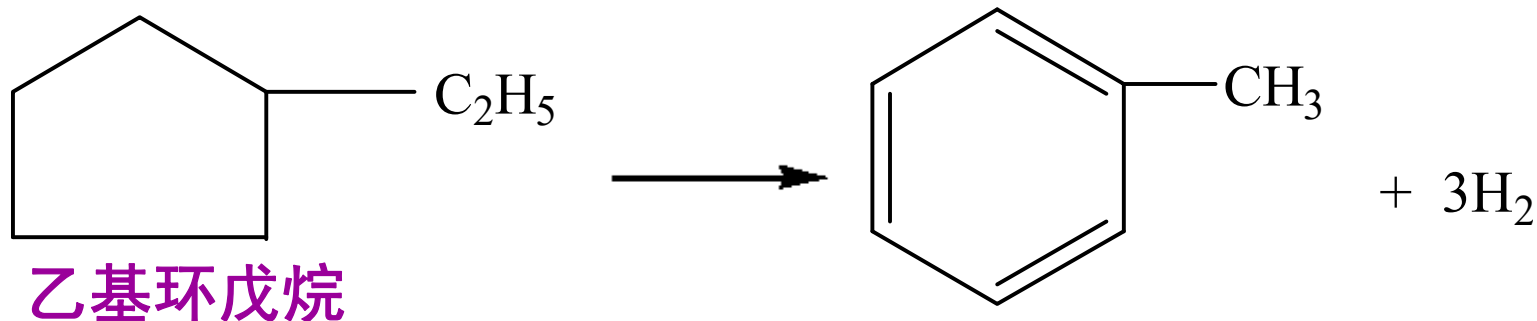


Y型**分子筛**的单元晶胞结构



ZSM-5**分子筛**结构

催化重整：环烷烃及部分烷烃在含铂催化剂上芳构化，
生产高辛烷值汽油及轻芳烃。



催化裂化

流化催化裂化: Fluid Catalytic Cracking (FCC)



- 年加工能力1.2亿吨
- 提供80%汽油
- 35%柴油
- 灵活多变
- 经济效益好

催化裂化轻油收率提高1个百分点, 20亿效益!

我国催化裂化（FCC）汽油特点

FCC汽油	硫含量 /ppm	烷烃/v%	烯烃/v%	芳烃/v%
A	160	32.1	56.3	11.6
B	250	37.7	46.8	15.5
C	300	41.8	46.4	11.8
D	730	35.1	41.3	23.6
E	800	33.2	47.3	19.5
F	1300	31.4	54.2	14.4
G	1600	39.6	42.7	18.7
H	1650	28.7	52.9	18.4

硫含量高、烯烃高、芳烃低，选择性加氢脱硫技术是开发研究的热点

2018年1月1日起，全国机动车将全面实施国五排放标准

标准名称	GB17930— 2003 国Ⅰ	GB17930— 2004 国Ⅱ	GB17930— 2006 国Ⅲ	GB17930— 2011 国Ⅳ	GB17930—2013 国Ⅴ
实施时间	1/1/2003	6/12/2006	31/12/2009	1/1/2014	1/1/2018
牌号	90/93/97				89/92/95
硫含量/ mg/kg \leq	800	500	150	50	10
ϕ (烯烃), % \leq	35	35	30	28	24
ϕ (芳烃), % \leq	40	40	40	40	40*
ϕ (苯), % \leq	2.5	2.5	1	1	1
W(氧含量), % \leq	—	2.7	2.7	2.7	2.7
蒸气压, kPa					
11月1日至4月30日			≤ 88	45~85	
5月1日至10月31日			≤ 72	40~65	
锰含量, mg/L			≤ 16	≤ 8	≤ 2 (不许人为加入)

* 若烯烃+芳烃总量不变，95#汽油芳烃体积含量允许到42%

项 目	GB252-2000	GB/T19147-2003	GB19147-2009	GB19147-2013	GB19147-2013
	轻柴油	车用柴油	车用柴油	车用柴油	车用柴油 (建议)
对应排放标准	欧 I	欧 II	欧 III	欧 IV	欧 V
执行时间	1/1/2002	1/10/2003	1/7/2011	1/1/2015	未定
硫含量/ mg/kg \leq	2000	500	350	50	10
W (多环芳烃), % \leq	/	11	11	11	11
0号、-10号 十六烷值, \geq	45	49	49	49	51

➤ 我国商品汽油约80%来自催化裂化过程，而汽油中90%~95%的硫和几乎全部烯烃都来自催化裂化汽油

——车用汽油质量升级的关键在于降低催化汽油的硫含量和烯烃含量



汽油标号是实际汽油抗爆性与标准汽油的抗爆性的比值。标准汽油是由异辛烷和正庚烷组成。异辛烷的抗爆性好，其辛烷值定为100；正庚烷的抗爆性差，在汽油机上容易发生爆震，其辛烷值定为0。如果汽油的标号为90，则表示该标号的汽油与含异辛烷90%、正庚烷10%的标准汽油具有相同的抗爆性。

5月31日起

**北京市第五阶段《车用汽油》《车用柴油》
地方标准正式实施：**

根据汽油辛烷值的变化：

调整为

汽油牌号

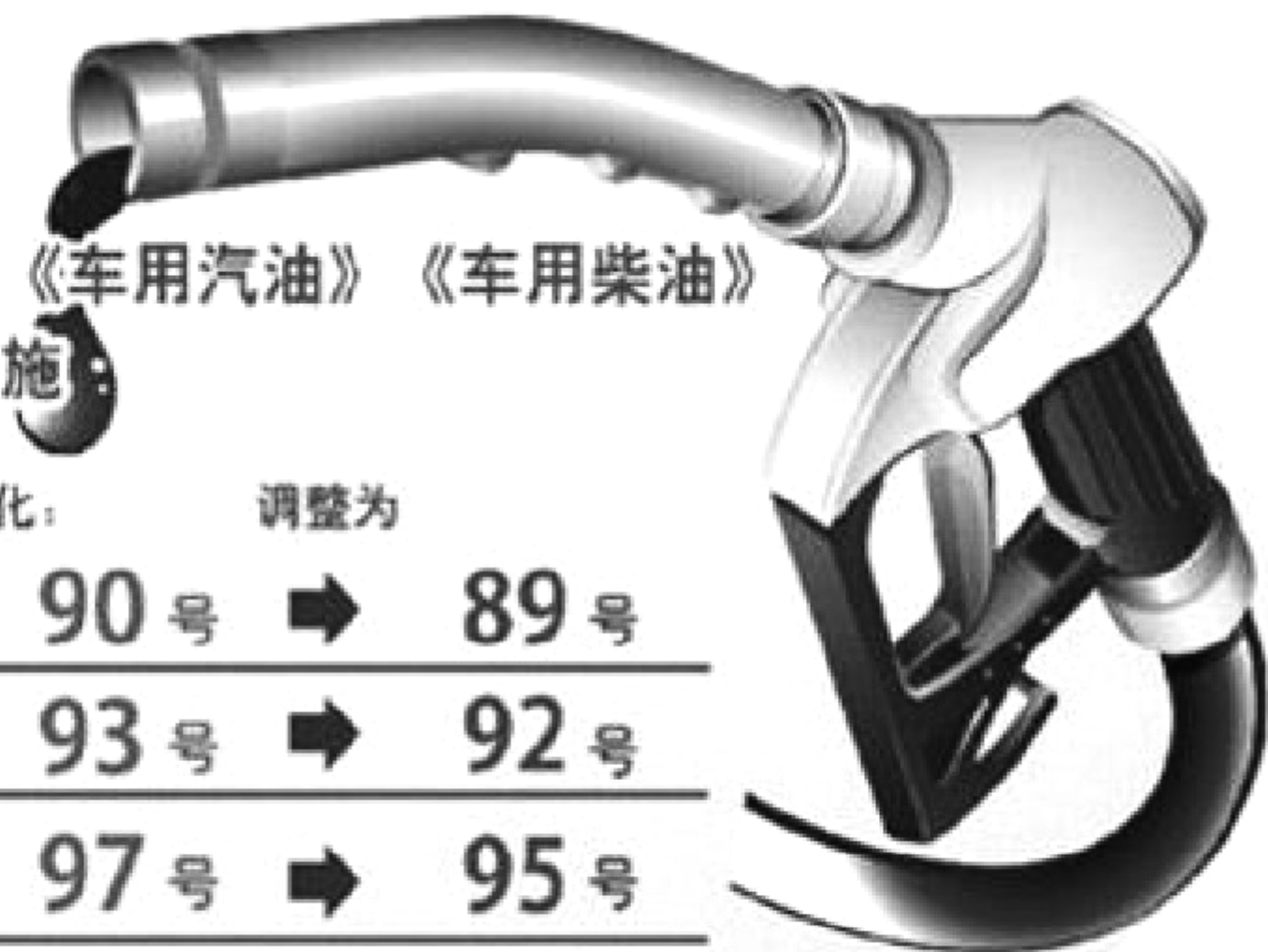
90 号 ➡ 89 号

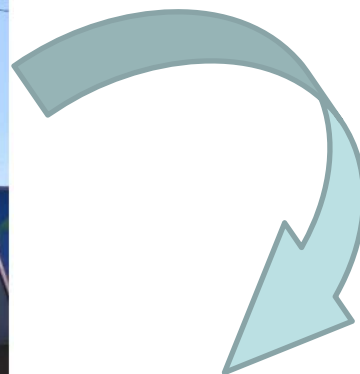
93 号 ➡ 92 号

97 号 ➡ 95 号

**调整后油价
暂时维持不变**

6月15日前，北京全市加油站要完成新标准油品牌号标识的更换





(二) 天然气

天然气是继煤和石油之后的第三大能源，全球最主要能源之一。它是一种**优质、洁净的燃料**，**分布广泛、开采方便、成本低廉、污染极小**，是目前世界上产量增长最快的能源。

天然蕴藏于地层中的烃类和非烃类的可燃性混合气体。主要成分是**甲烷**，另有少量的**乙烷、丙烷和丁烷(重烃气 C_{2+})**。主要存在于**油田气、气田、煤层和页岩层**。

天然气分类

➤ 按来源分：伴生气和非伴生气

伴随石油(煤炭)共生，与石油(煤炭)同时被开采出叫**伴生气**，**非伴生气**包括纯气田伴生气和凝析气田天然气(液相为油)。

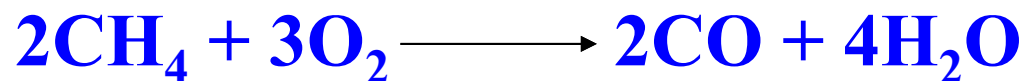
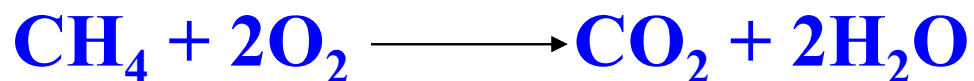
➤ 按蕴藏状态分：构造性天然气、水溶性天然气和煤矿天然气

➤ 按性态分：干性天然气和湿性天然气(重烃 C_{2+} >5%)

天然气的化学组成

- 元素组成：主要是C、H，少量O、S、N及微量稀有元素组成，其中C占65~80%，H占12~20%
- 化学组成：烃类(以CH₄为主)，非烃类(CO₂、H₂、N₂、NH₃、H₂S)

甲烷燃烧反应：



天然气的爆炸极限为5%~15%，城市燃气添加臭剂。

天然气具有可压缩性，可压缩程度与天然气温度、压力有关。

压缩天然气(CNG):

压缩天然气是指压缩到20.7~24.8MPa的天然气，储存在车载高压气瓶中。



HGJ9360GGQ型高压气体运输半挂车 (CNG车)

液化天然气(LNG):

当天然气在101.3kPa，冷却至-162℃时，由气态变为液态，称为液化天然气。LNG的体积仅为液化前的1/625
天然气经“三脱”（脱水、脱重烃、脱酸性气体）后冷却而成低温液体。



天然气的产状

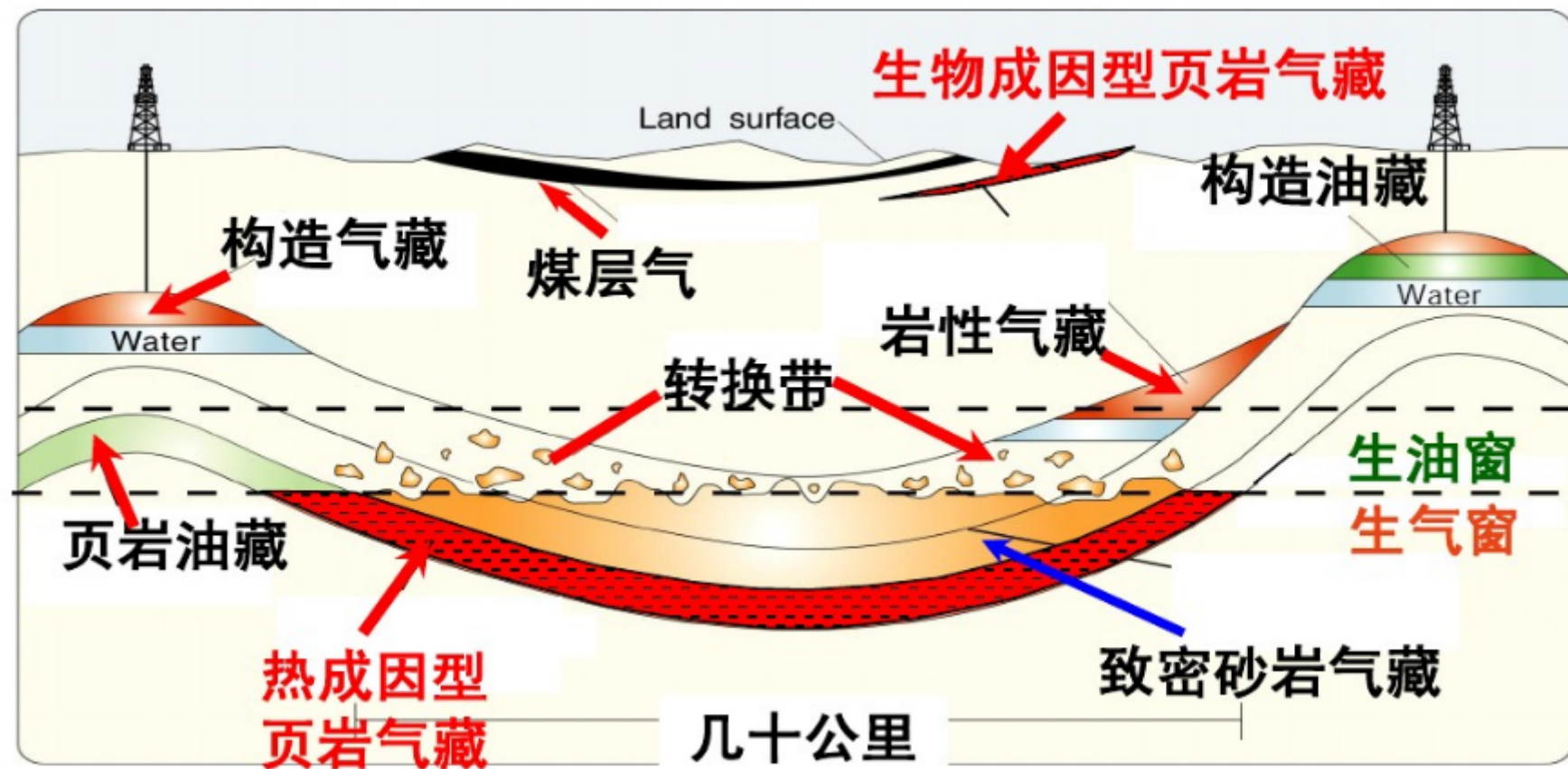
- 存在相态：游离相、溶解相、吸附相、固态气水化物
- 分布特征：聚集型、分散型



聚集型天然气：以游离状态聚集在一起。气藏气、气顶气、凝析气(**固态气水合物**)

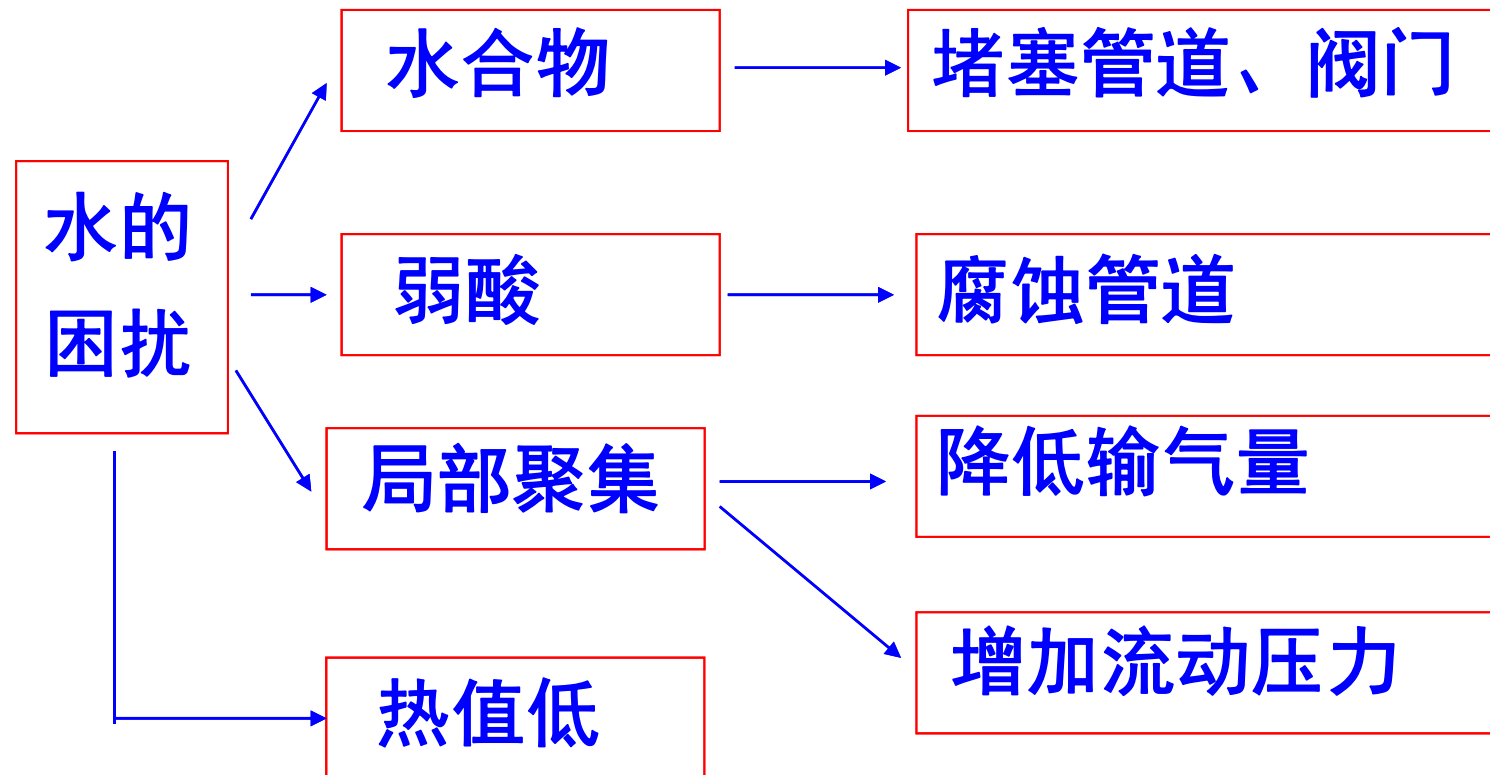
分散型天然气：溶解气(油溶气、水溶气)、**煤层气**

生成天然气的范围比生成液烃（石油）的范围宽得多。在低温条件下，有机质可由细菌作用形成生物生成气，在“液烃窗”内有与石油共生的伴生气；在超成熟阶段的高温变质作用下，可生成大量的甲烷气；在煤系地层中，可产生大量煤层气。



天然气净化

存在相态：从地下开采出来的天然气，通常含有水、 H_2S 、 CO_2 和汞蒸气，会堵塞或腐蚀输气管道。



作用

降低天然气露点，防止液相水析出；
保证输气管道的输送效率；
防止水合物生成；
保护管线免受腐蚀。

净化方法

分离和过滤（灰尘和夹带液体—分离器）
冷凝分离（水和重烃气）
物理、化学吸收（ H_2S 、 CO_2 、 H_2O ）
液化分离（蒸汽压不同）

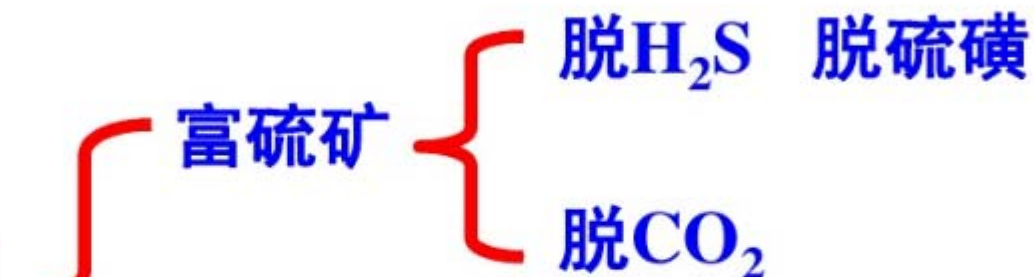
净化分离

初步分离



脱水、脱砂、分离凝析油

二次分离



富重烃气

(C_{2+})

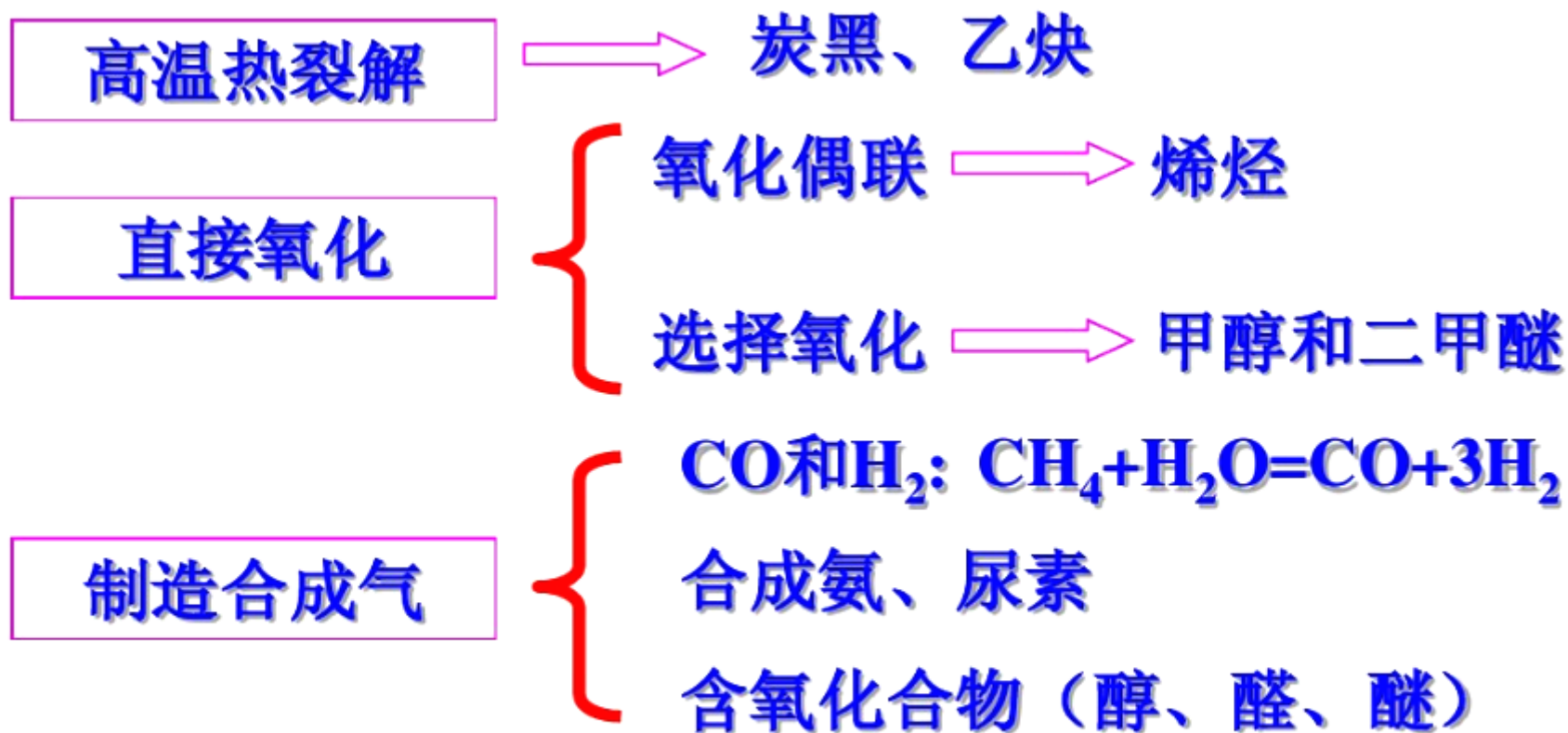


加压、冷凝、精馏



凝析油

化学加工

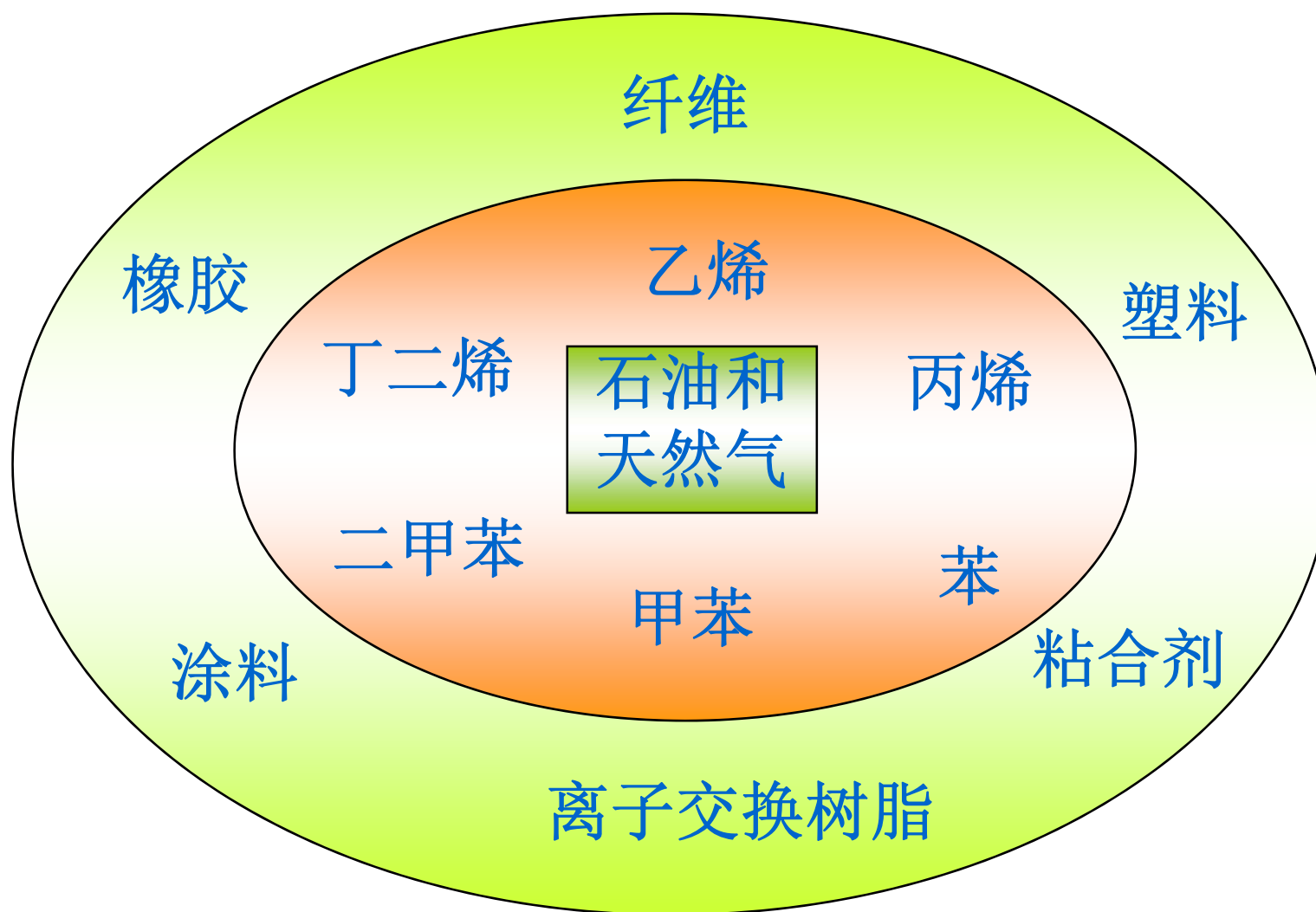


世界上近90%甲醇和80%合成氨来源于天然气化工

以大型甲醇为龙头的产品链



甲醇经济是指以液态甲醇作为能量储存媒介和清洁替代新能源，同时回收利用工业废气和大气中的二氧化碳进行甲醇生产，以此来减轻经济社会发展过程中的油气能源危机和全球气候变暖压力。



以石油和天然气为基础合成单体、聚合物的路线

(三) 非常规天然气

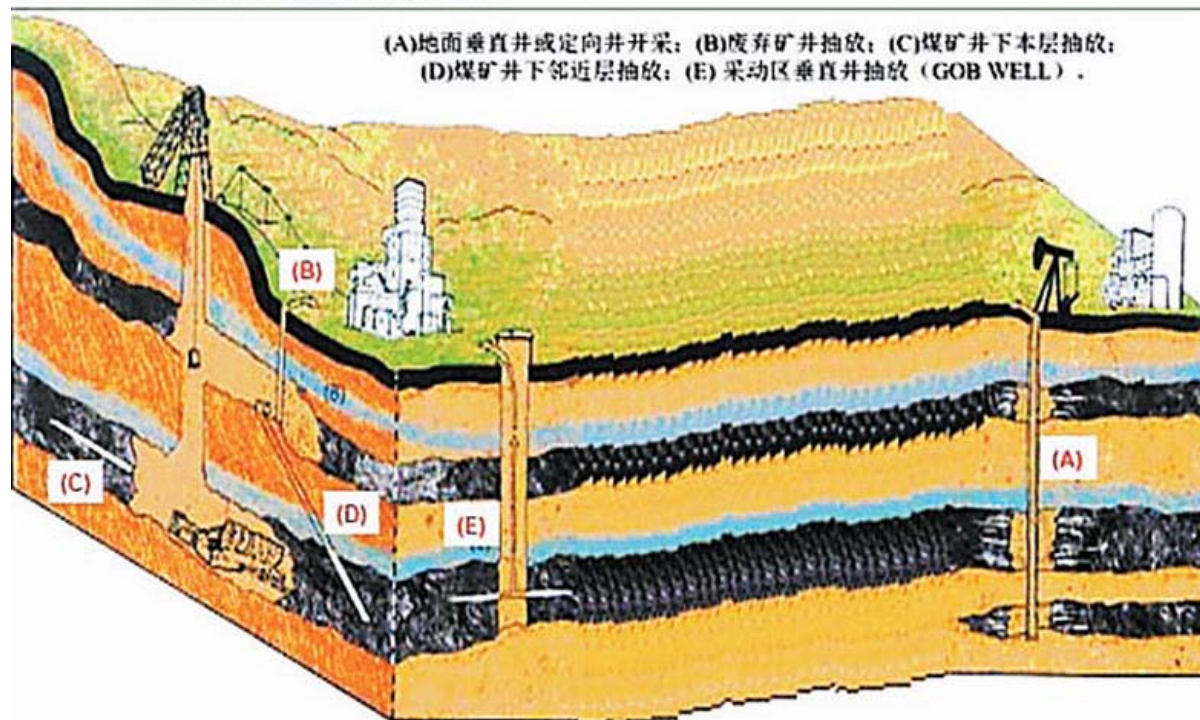
非常规天然气资源是指尚未充分认识、还没有可借鉴的成熟技术和经验进行开发的一类天然气资源，主要包括煤层气、页岩气、致密气和天然气水合物等，是化石能源中较洁净的能源。

煤层气：俗称瓦斯，是赋存在煤层中以甲烷为主要成分、以吸附在煤基质颗粒表面为主、部分游离于煤孔隙中或溶解于煤层水中的烃类气体，是一种新型洁净能源和优质化工原料。

在热值上，煤层气与常规天然气相当，每1000m³煤层气相当于1t石油或1.25t标准煤。

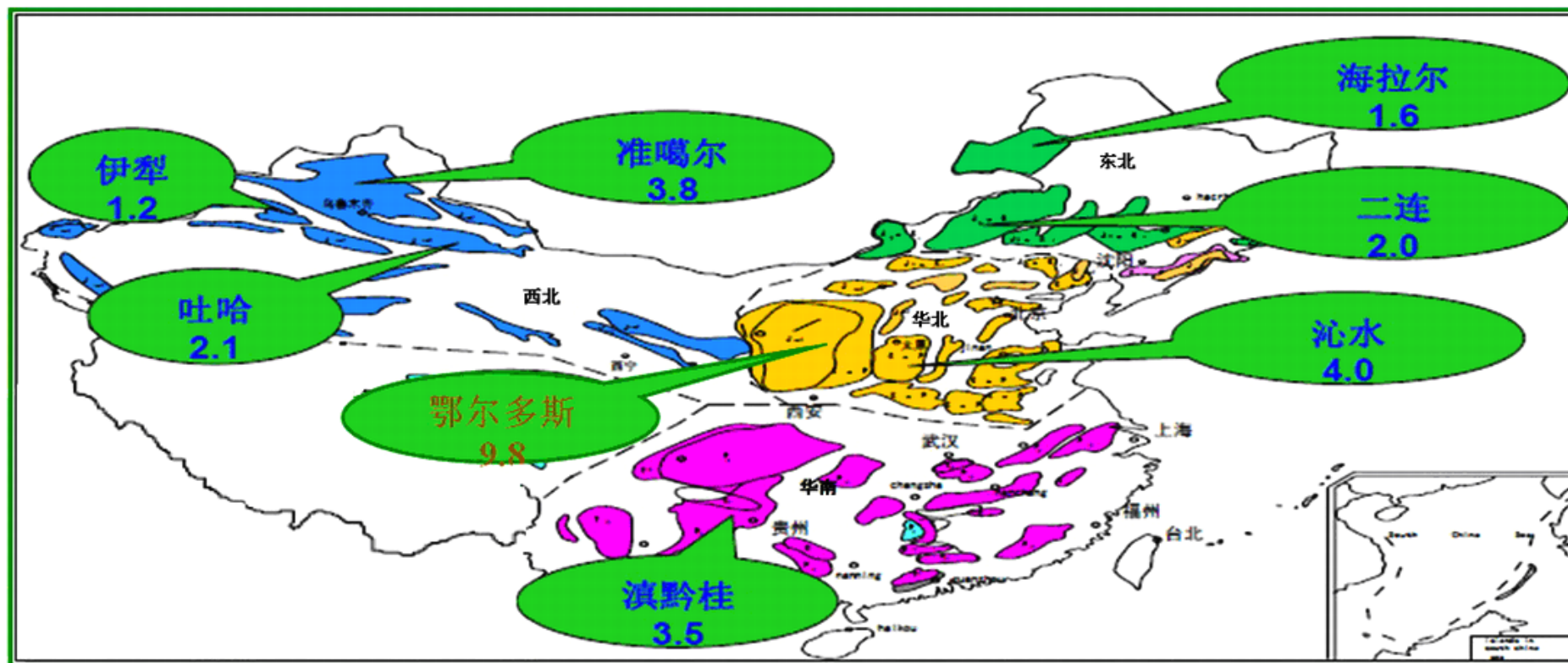


煤层气开采方式示意图



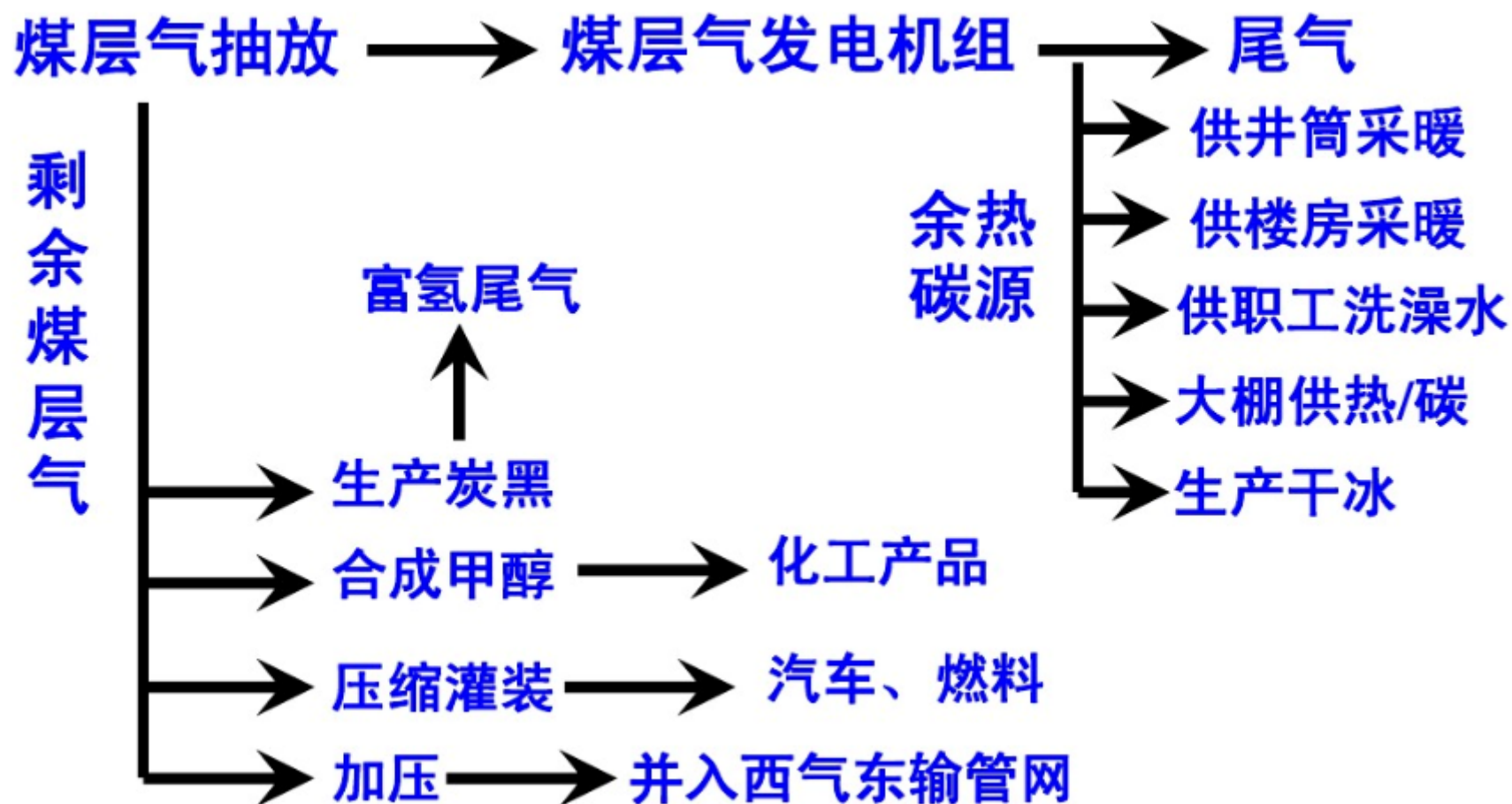
我国深层**煤层气**储量约36.81万亿 m^3 ，主要分布在华北和西北地区，与陆上常规天然气资源量38万亿 m^3 基本相当。

我国煤层气主要分布在晋陕内蒙古、新疆、冀豫皖和云贵川渝等四个含气区，其中晋陕内蒙古含气区煤层气资源量最大，占全国煤层气总资源量的50%左右。



我国煤层气资源分布图（单位： 10^{12} m^3 ）

煤层气利用



煤层气发电

我国煤层气发电装机容量92万千瓦，跟煤电相比，减排CO₂的效果比较明显

山西晋煤集团寺河煤层气发电厂是世界上最大的煤层气电厂，拥有60台发电机组，装机容量为12万千瓦，年发电量约8.4亿度，年利用煤矿瓦斯约1.8亿m³

缺点：发电成本较高、发电上网难、发电规模较小，大部分是公司自备煤层气发电厂，总装机容量还很小

煤层气工业利用

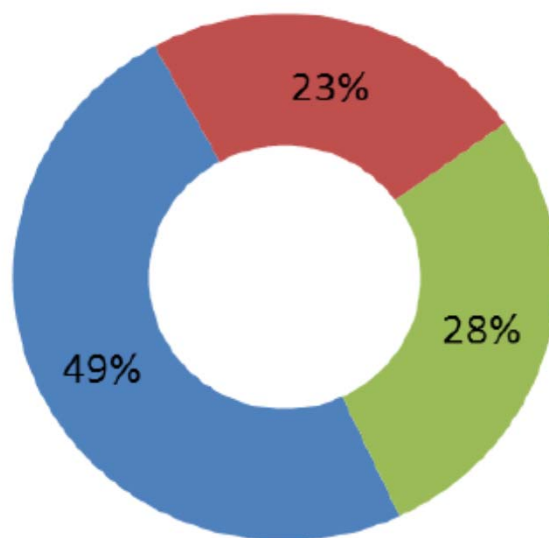
- 煤层气用作工业、汽车燃料，等同天然气，是一种清洁燃料，可替代汽油，气价便宜、环保。
- 煤层气作为优质的化工原料，可以用来生产炭黑、合成甲醇、合成氨和生产乙炔等，具有投资小、成本低、占地少、不污染等优点。
- 国内煤层气利用项目主要有：铁法煤层气供法库县陶瓷城项目，阳泉煤层气氧化铝焙烧项目。



页岩气：指储存于**泥岩、高碳泥岩、页岩及粉砂质岩夹层中**的一种自生自储型非常规天然气。

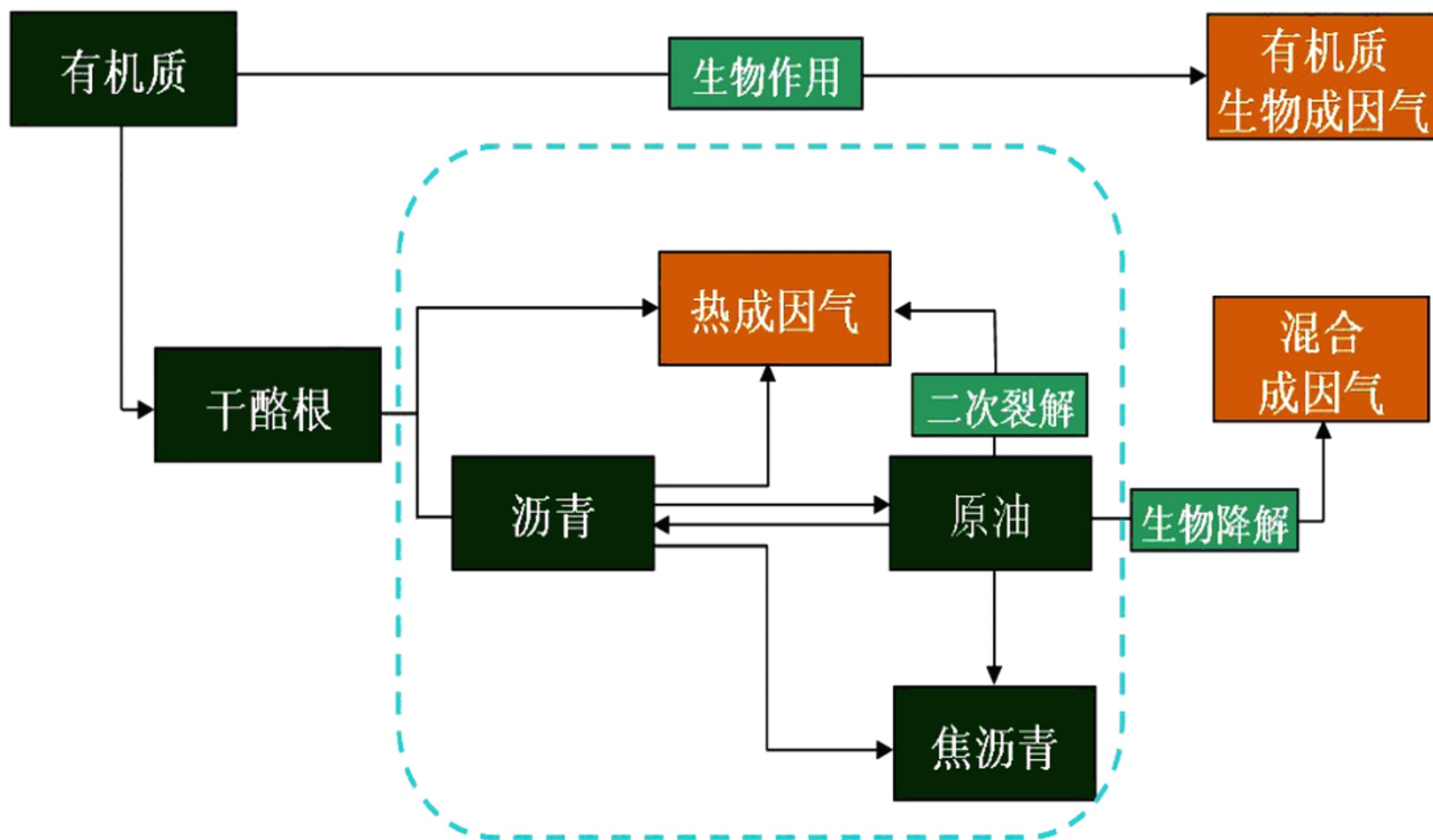
与常规天然气相比，**页岩气具有开采寿命长，生产周期长的特点**，大部分产气页岩分布范围广、厚度大，且普遍含气，这使得**页岩气能够长期以稳定的速率产气**。

■ 页岩气 ■ 致密气 ■ 煤层气



全球非常规天然气储量结构

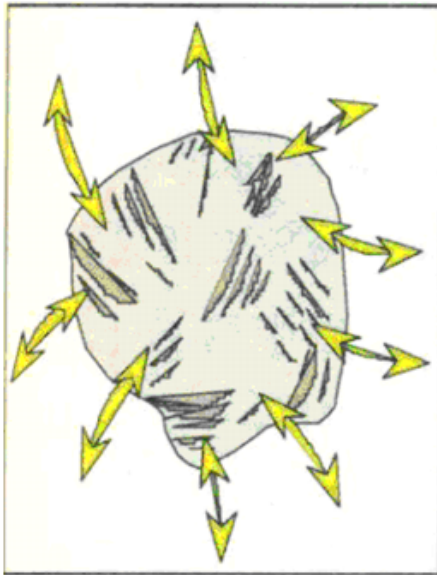
页岩气成藏机理兼具煤层吸附气和常规圈闭气气藏特征，显示复杂的多机理递变特点。页岩气藏按其天然气成因可分为两种主要类型：生物成因型和热成因型，此外还有上述两种类型的混合成因型。



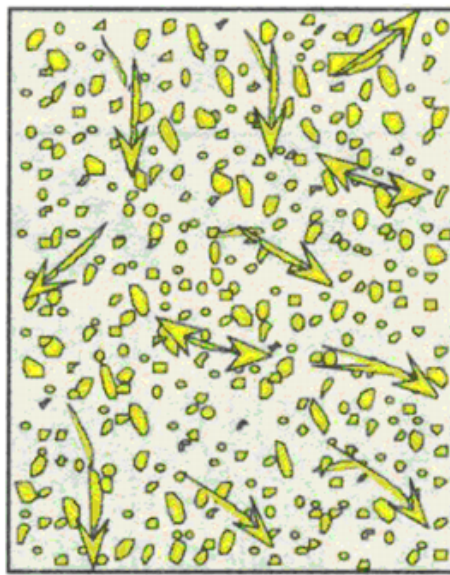
页岩气的成藏至少分为两个阶段：**第一阶段是天然气的生成与吸附聚集**，具有与煤层气相同的富集成藏机理；**第二阶段是天然气的造隙富集及排出**（包括活塞式推进或置换式运移）。

由于天然气的生成来自于化学能的转化，可以形成高于地层压力的排气压力，从而导致沿岩石的薄弱面产生小规模的裂缝，天然气就近在裂缝中保存。

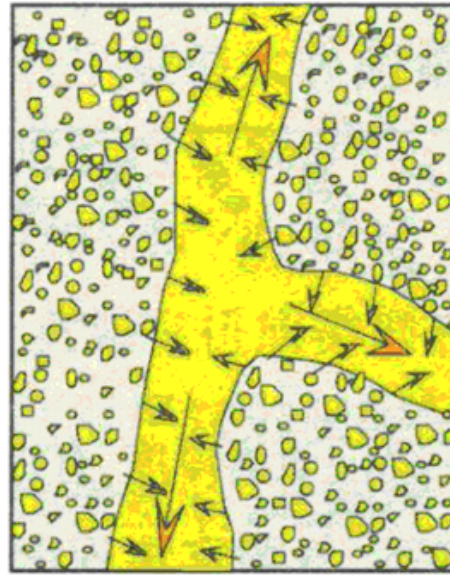
吸附阶段 → 孔隙充填阶段 → 裂缝充填阶段 → 页岩气藏阶段



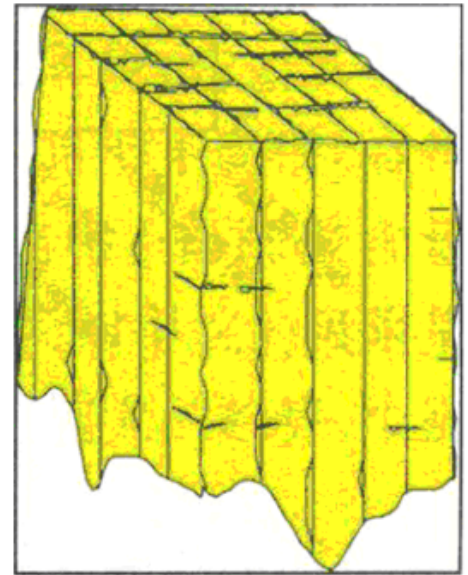
有机质和黏土颗粒
表面吸附与解吸



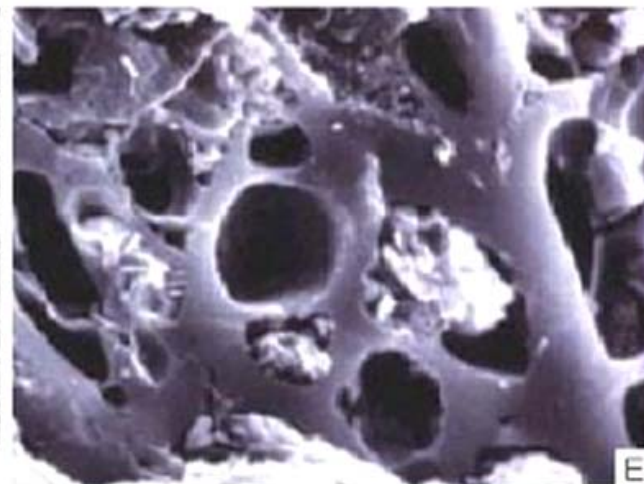
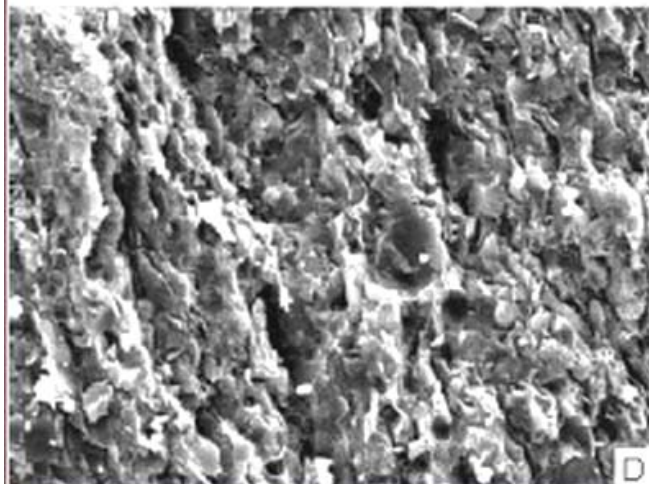
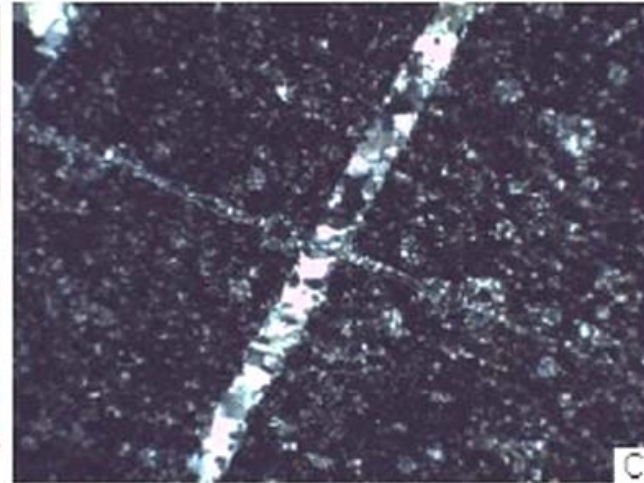
气体流入页岩基质孔隙



气体进入天然裂缝网络



最终形成页岩气藏



页岩气开发

页岩气开发思路通常为**排气、降压、解吸**，**产业链主要分为勘探、开采与储运、利用三个环节**，勘探与开发技术的突破及规模推广应用是美国实现页岩气成功开发的关键因素。

页岩气的研究和勘探开发**最早始于美国**，据资料显示，美国页岩气资源量超过28万亿 m^3 。

- ✓ 1821年美国东部第一口页岩气井开钻；
- ✓ 20世纪20年代开始步入规模化生产；
- ✓ 20世纪70年代页岩气勘探开发区扩展到美国中西部地区；
- ✓ 20世纪90年代，在政策、价格和开发技术进步等因素的推动下，页岩气成为石油天然气产业重要的勘探开发目标和领域。
- ✓ **2001年美国页岩气产量126亿 m^3 ，仅为其天然气总产量的1%；**
- ✓ 2007年美国页岩气生产井突破4万口，页岩气年产量为450亿 m^3 ，约占该国年天然气总产量的8%；
- ✓ 2011年时页岩气产量超过千亿大关，已占其国内天然气总产量的34%；
- ✓ **2012年美国页岩气产量达到了2653亿立方米,占其天然气总产量的37%。**
- ✓ **2017年美国页岩气产量达到了4620亿立方米,占其开采总量一半以上**

美国已经获得成熟的开采技术，页岩气使美国成为世界第一天然气生产国。页岩气发展加速美国再工业化进程，改善美国能源消费结构。全球掀起了一场“页岩气革命”。

加拿大是继美国之后世界上第二个对页岩气进行勘探与商业开发的国家。2011～2015年，加拿大的页岩气产量年均增长率高达48%。

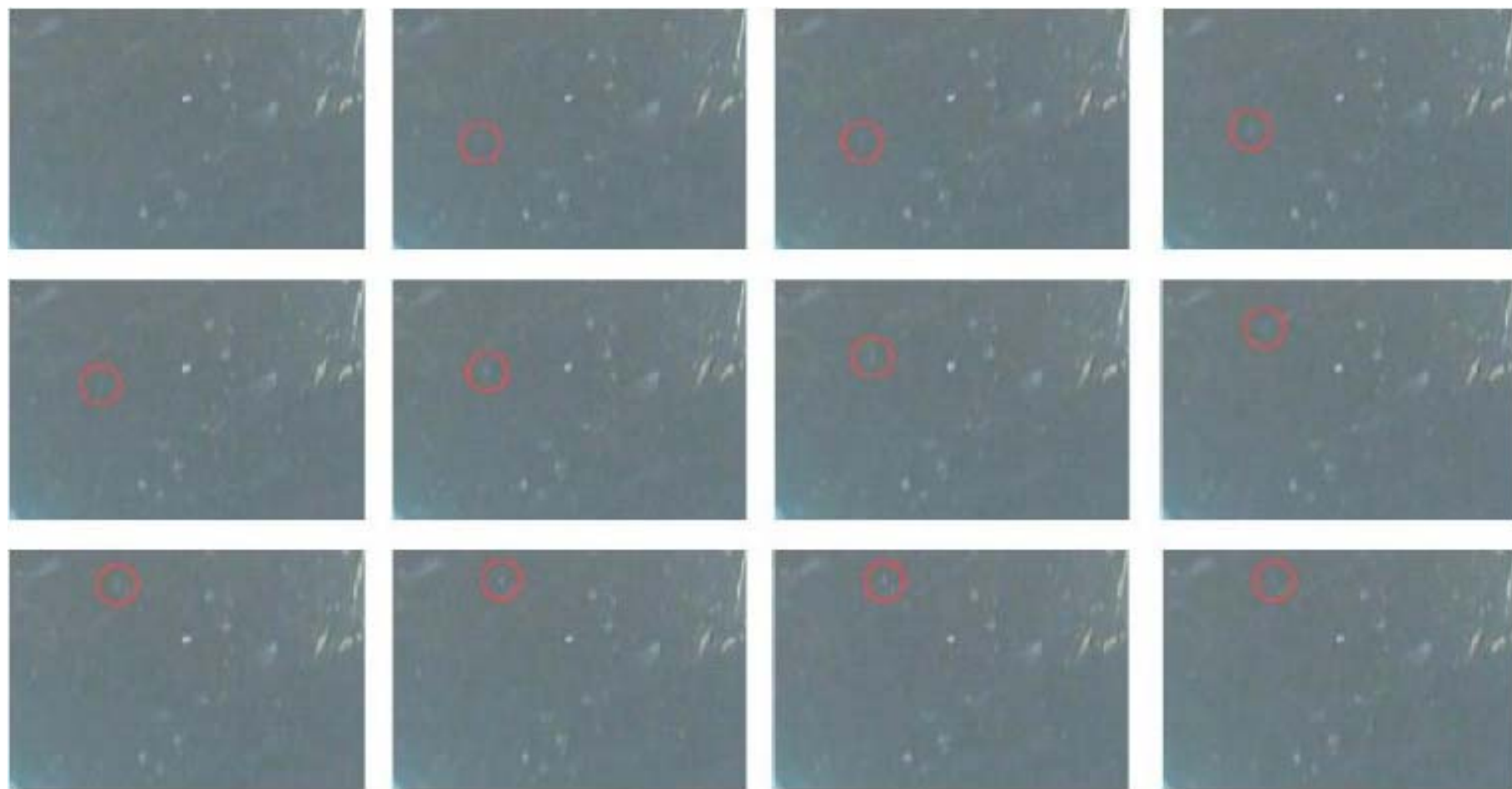
美国页岩气成功的商业开发对世界能源格局至少产生了两方面重大影响：一是美国对外能源依存度大大降低，传统能源供应链不得不重新洗牌。作为世界第一大经济体，美国对国际市场能源需求的变化影响巨大，传统供应商不得不寻求新买家。不仅如此，有页岩气垫底，美国所谓的“能源独立”也有了底气。

致密性和天然气的特性要求页岩气开采最大程度地暴露页岩地层到井眼的接触面积，需要的主要技术：

- ◆ 大位移水平井钻井技术；
- ◆ 套管固井射孔完井技术；
- ◆ 压裂投产技术

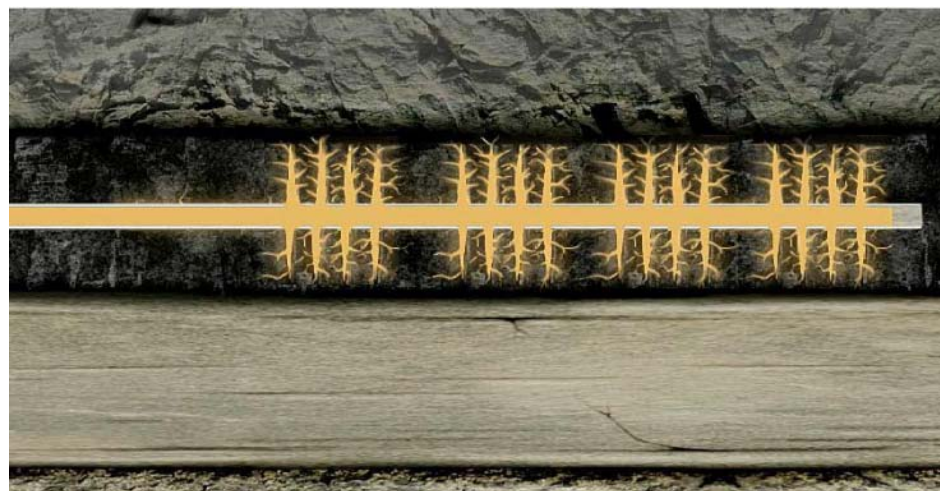


钻井工程中疑似气显



具有普遍发现意义的岩芯逸气

水平井技术



增产原理

水平井相比于直井具有更大的气藏接触面积。

产能影响

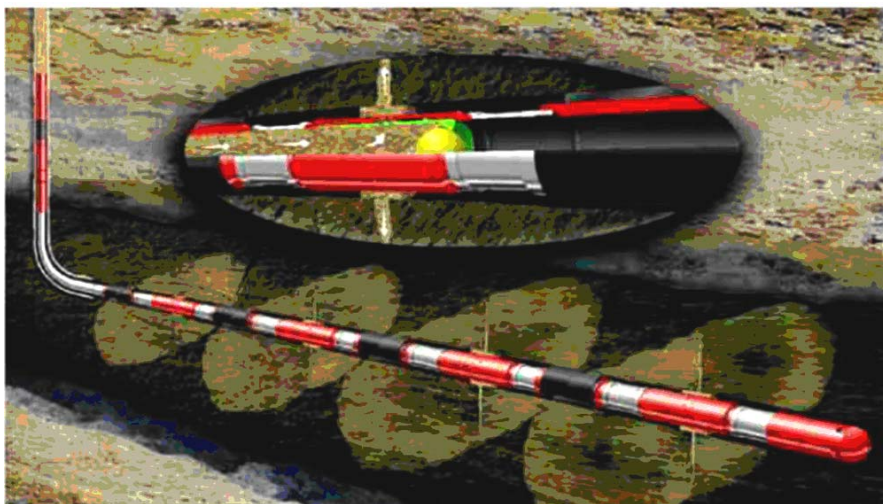
- ①储层厚度：储层越厚产能越高；
- ②水平段长度：水平段长度越大，产能越高；

适应性评价

- ①储层深度：需要超过 1000m；
- ②储层有效厚度：大于5m；
- ③渗透率：垂向渗透率过低或非均质修正系数过大不利增产；
- ④供气面积：不小于 2km^2

压裂增产技术

- ❖ 页岩储层渗透率低，90%以上的页岩气完井后需要人工压裂后才能获得产量；
- ❖ 压裂技术是改善储层裂缝系统，增加渗流通道的最有效方法；
- ❖ 压裂技术对储层具有一定的伤害，但增产效果明显。
- ❖ 在分簇射孔的基础上，采取清水压裂液、大规模、大工艺的施工参数，形成网状裂缝，沟通地层天然微裂缝，用低砂比石英砂转向、桥接网状裂缝。



钻机+钻杆+导向钻头+钻井液+套管+固井=水平井钻井



成套钻机



M1952C钻头



油基钻井液用乳化剂

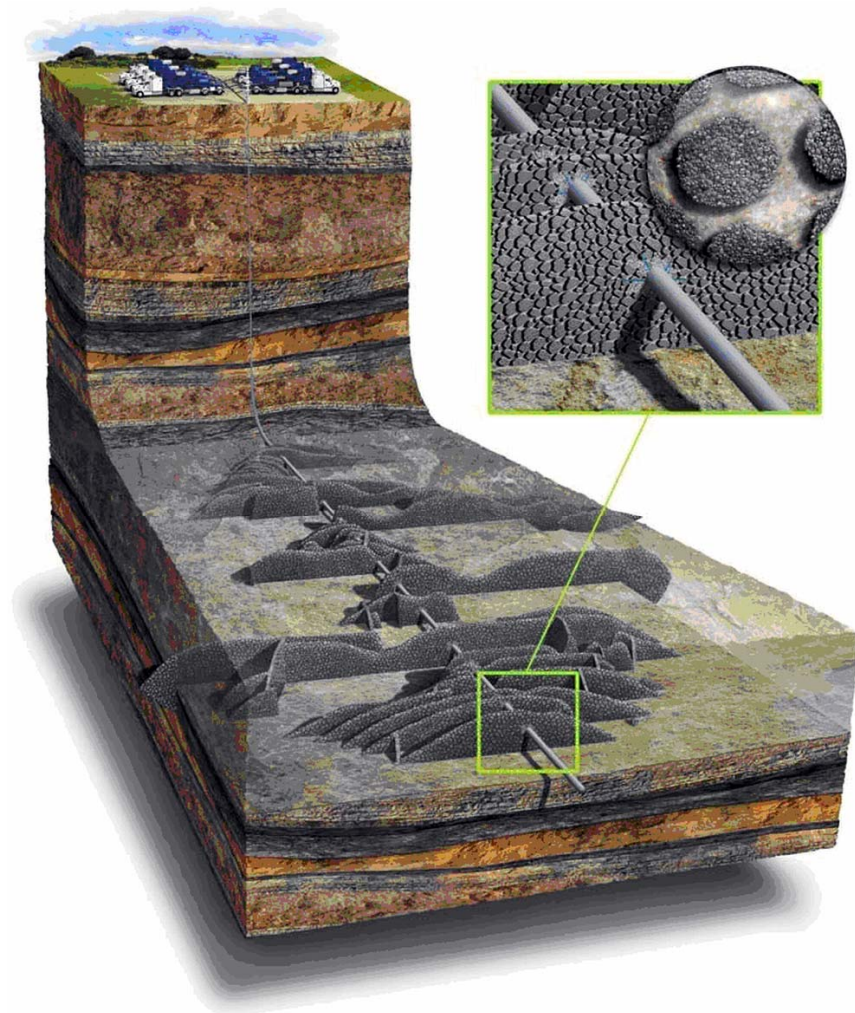


钻杆



高速通道压裂技术

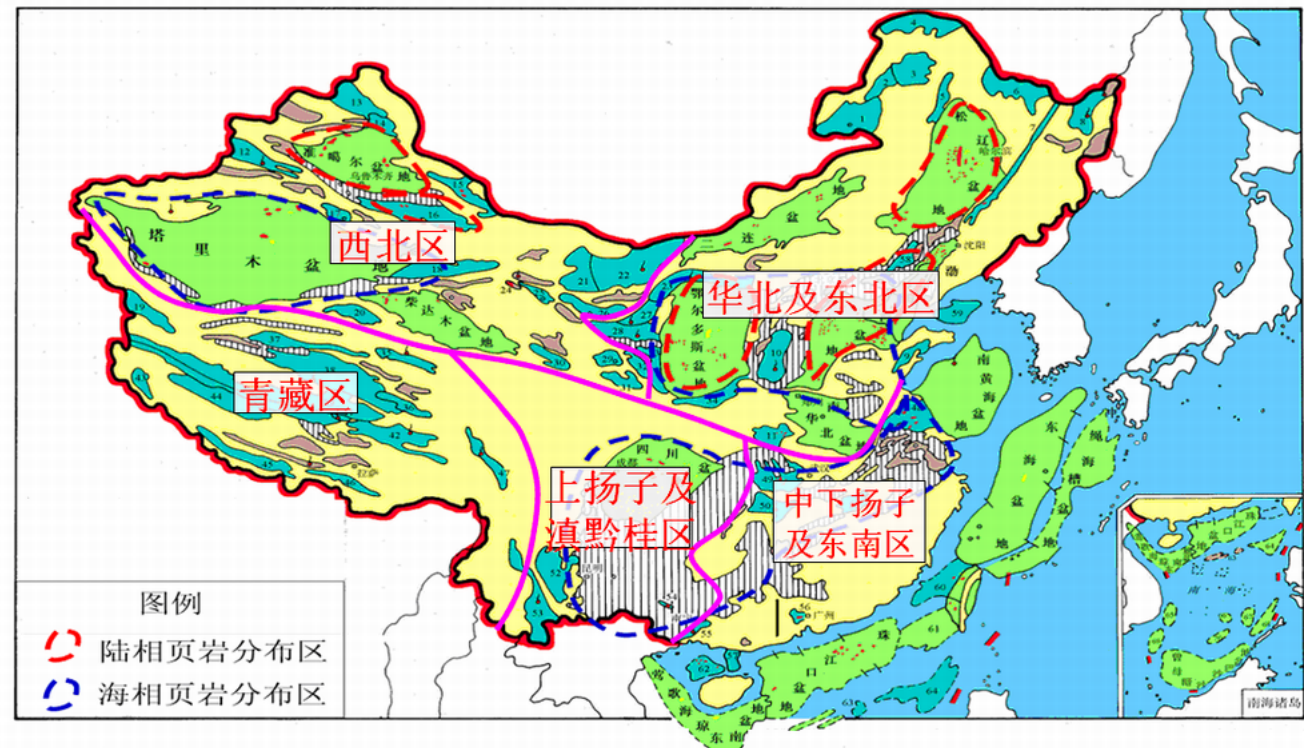
该工艺的主要目标是在人工裂缝内部造出稳定而敞开的油气流动网络通道，显著提高人工裂缝的导流能力，消除由于残渣堵塞、支撑剂嵌入等引起的导流能力损失，从而减小井筒附近的压降漏斗效应，提高压裂改造效果。其适应性广，可用于砂岩、碳酸盐岩及页岩等各种油气藏，为解决低渗透油气藏压后普遍存在的返排困难和裂缝伤害等问题，提供了一种可行的技术方法。



我国页岩气资源广泛分布于海相、陆上海相盆地，在全国范围内各地质历史时期都存在页岩气资源。

我国海相地层沉积面积达300万平方公里，其中陆上海相沉积达280万平方公里。

2006年中国石油研究，我国页岩气资源量100万亿立方米。



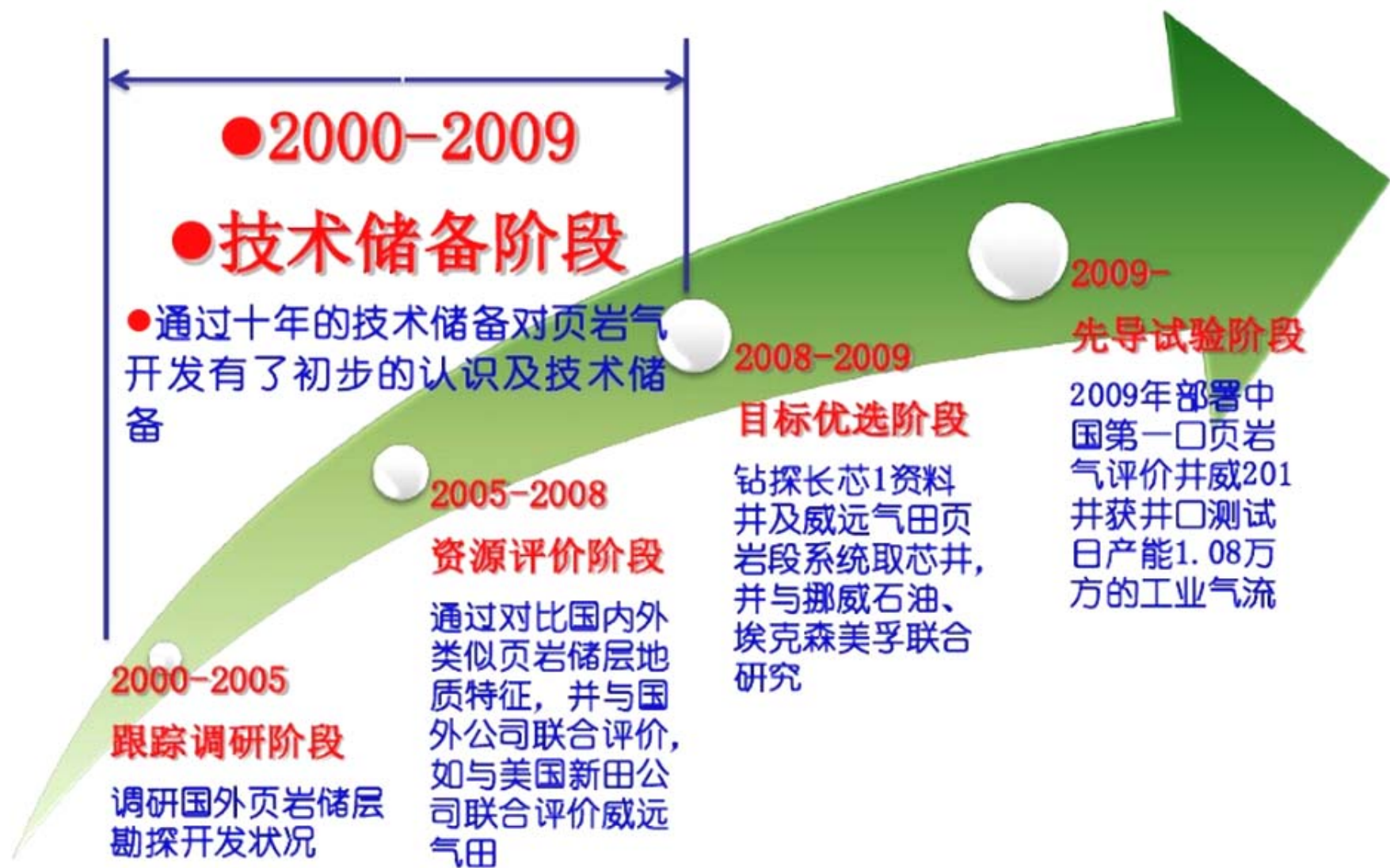
我国“**大力推进页岩气勘探开发**”，中国石油下属西南油气田公司、浙江油田公司和煤层气公司已投身页岩气的勘探评价，并与壳牌、康菲、挪威国家石油公司等广泛开展合作研究及试采开发。

- ❑ 2009年8月，国土资源部天然气资源战略研究中心在重庆市綦江县启动了中国首个页岩气资源勘查项目。
- ❑ 2009年11月，中国石油与壳牌合作开发的中国首个页岩气合作项目即《富顺-永川区块页岩气项目》在成都启动。
- ❑ 2010年，在四川盆地川东地区、云贵地区开辟两个页岩气开发试采示范区。
- ❑ 国家规划将川渝黔鄂页岩气资源战略调查先导试验区作为近期重要的建产阵地，力争到2015年，页岩气可采储量达1,000亿立方米，产能达到30亿-50亿立方米。

目前,我国页岩气勘探开发主要集中在四川盆地及其周缘、鄂尔多斯盆地、辽河东部凹陷等地。

- ◆中石油在川南、滇黔北地区优选了威远、长宁、昭通和富顺-永川4个有利区块。
- ◆中石化在黔东南、渝东南、鄂西、川东北、泌阳、江汉、皖南等地实施探井并优选了涪陵、彭水、建南、黄平等有利区块。
- ◆延长石油在陕西延安地区陆相页岩气重大发现，建立延长陆相页岩气示范区。
- ◆中联煤在山西沁水盆地提出了寿阳、沁源和晋城3个页岩气有利区。
- ◆中海油在皖浙等地区开展了页岩气勘探前期工作。

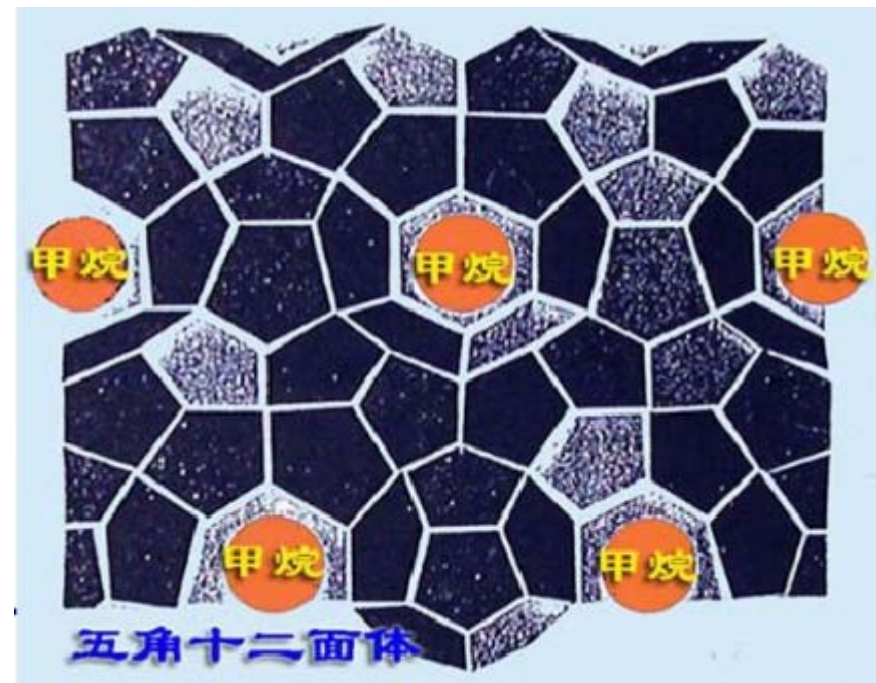
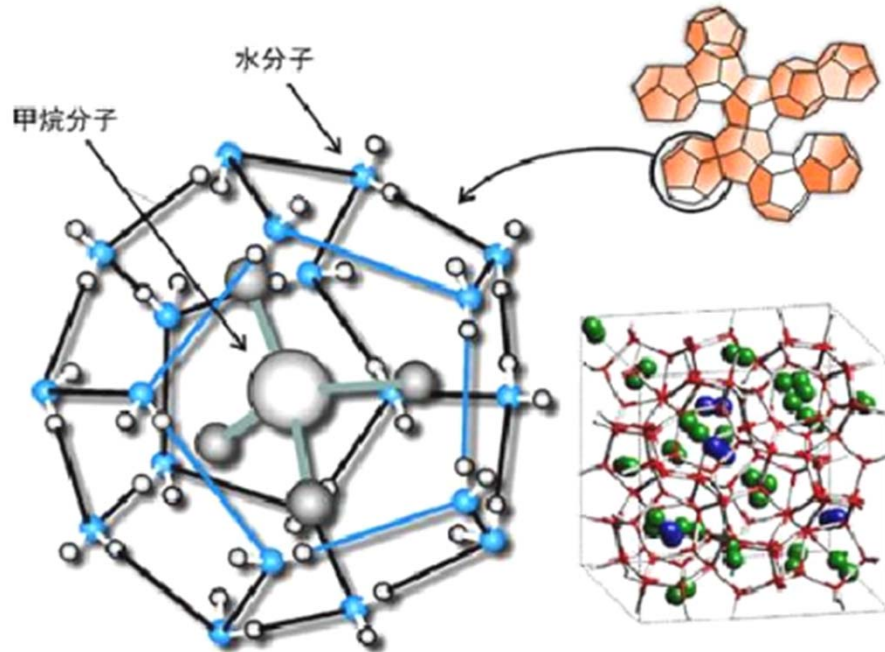




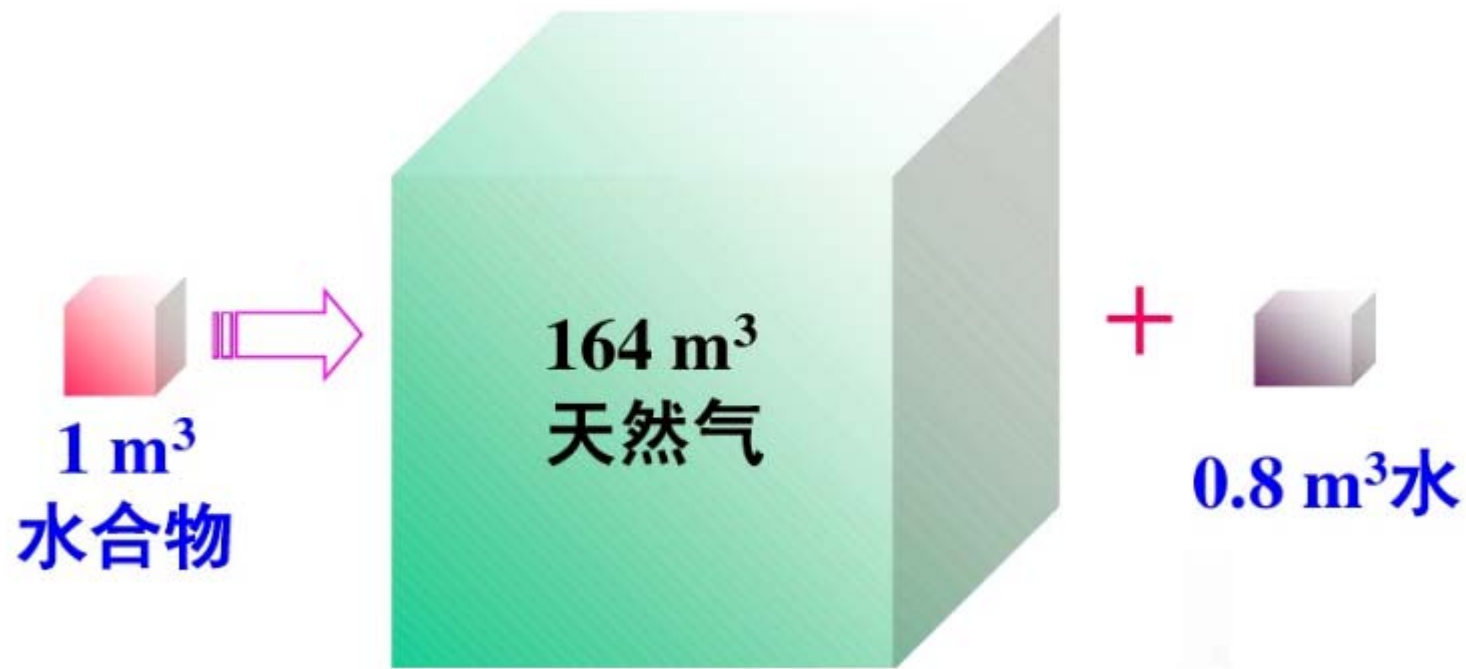
天然气水合物：（Natural Gas Hydrate, NGH），它是由一种或几种烃类气体在一定的温度和压力下，和水作用生成的一种非固定化学计量的笼形晶体化合物。形成天然气水合物主要以可燃的甲烷气体为主(>90%)，由甲烷和水形成的水合物，在低温高压环境下，甲烷被包进水分子中，形成一种冰冷的白色透明结晶，外貌极象冰雪或固体酒精，点火即可燃烧，又叫可燃冰。



天然气水合物的结晶格架主要是由水分子所构成，在不同的低温高压条件下，水分子结晶形成不同类型的多面笼形结构。在水合物的笼形结构中间普遍存在空腔或孔穴，气体分子(客体分子)充填于孔穴中，气体和水之间没有化学计量关系。一般水合物的分子式表示为 $M \cdot nH_2O$ ，式中M表示甲烷等气体，n为水分子数。



可燃冰存在于海底或陆地冻土带内，具有非常高的使用价值。 **1m^3 可燃冰等于 164m^3 的常规天然气藏，是其他非常规气源岩(如煤层、黑色页岩)能量密度的10倍。**



1m^3 甲烷气体可释放出 39600kJ 热量

1m^3 可燃冰可释放出 $150\sim 180\text{ m}^3$ 的甲烷气体

可燃冰的发现

◆ 1778年，英国化学家普得斯特里首次发现天然气水合物，但并未引起足够重视；

◆ 1934年，前苏联在被堵塞的天然气输气管道里发现冰状固体堵塞物，自此对可燃冰这一新能源产生了广泛的关注；

◆ 1965年，前苏联在西西伯利亚永久冻土带发现了可燃冰矿藏。至此，可燃冰的神秘面纱正被一步步地揭开。



天然气水合物作为21世纪的替代能源是世界能源发展的大趋势。不仅具有经济意义，而且具有政治意义。美国科学家认为，天然气水合物的开发利用可能改变世界能源结构和对中东石油的重要性产生极大的影响。

日本和印度在其领海中发现大量的天然气水合物的矿藏，具有重大的地缘政治意义。这两个国家已在大张旗鼓地研究开发和利用天然气水合物。

我国可燃冰主要分布在南海海域、东海海域、青藏高原冻土带以及东北冻土带。其中，南海北部陆坡的可燃冰资源量达185亿t油当量。

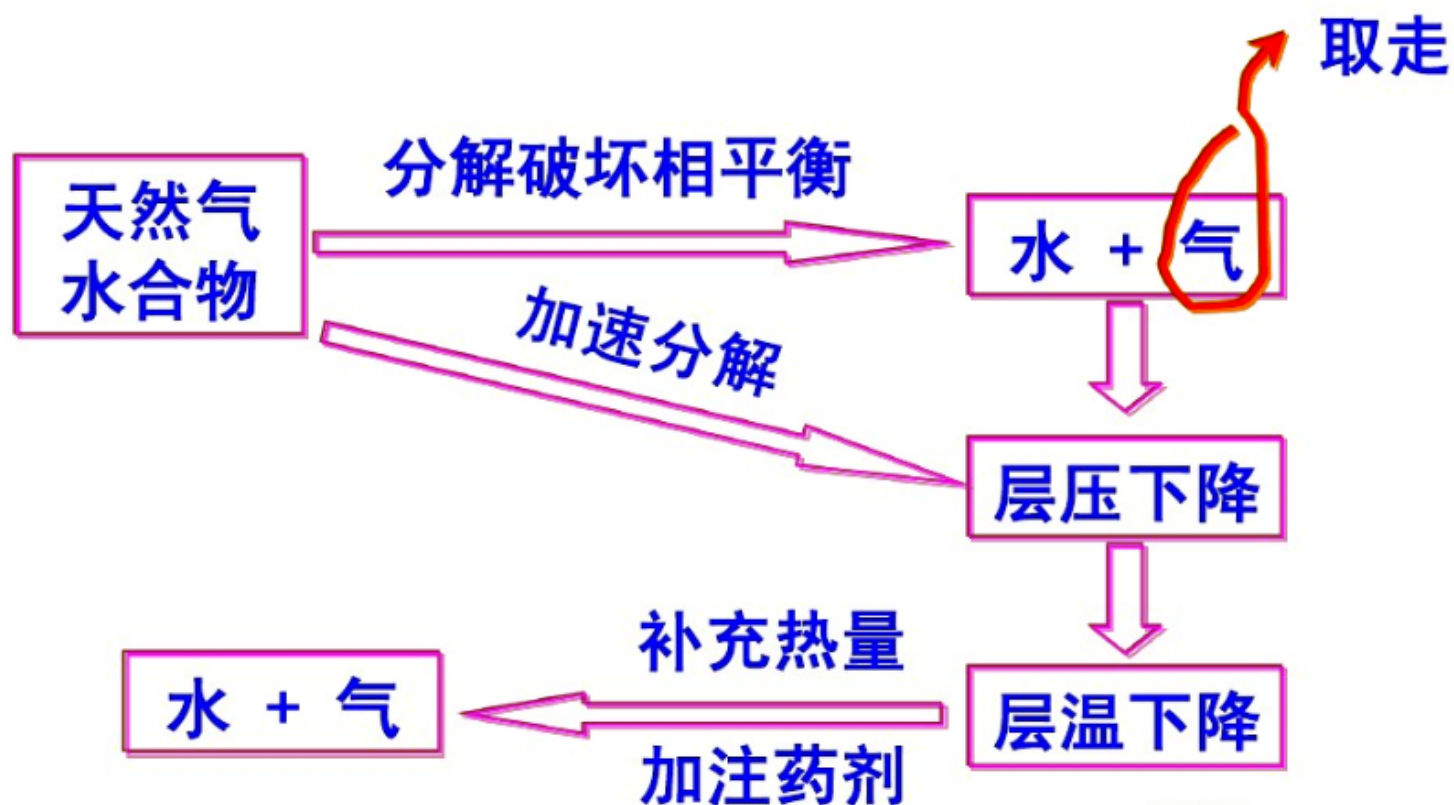
在西沙海槽已初步圈出可燃冰面积为5242km²，其资源达4.1万亿m³。而且，东海和台湾省海域也存在大量可燃冰，资源量至少有350亿t油当量。

我国已经在南海北部神狐海域和青海省祁连山永久冻土带取得了可燃冰实物样品。

国土资源部中国地质调查局2017年5月18日宣布，我国正在南海北部神狐海域进行的可燃冰试采获得成功，这标志着**我国成为全球第一个实现了在海域可燃冰试开采中获得连续稳定产气的国家**。3月28日第一口试采井开钻，5月10日点火成功，从水深1266米海底以下203-277米的天然气水合物矿藏开采出天然气。到6月2日，已**连续22天产出甲烷含量高达99.5%的天然气，平均日产8350立方米**。



可燃冰的开采原理



- ◆ 热激发法
- ◆ 电磁加热法
- ◆ 化学试剂法

- ◆ 降压法
- ◆ CO₂置换法
- ◆ 核辐射法

-----双刃剑

一、海底滑坡

- ◆ 由地震、火山喷发、风暴波引起；
- ◆ 海洋沉积物快速堆积导致坡体过度倾斜；
- ◆ 海底天然气水合物分解使斜坡稳定性下降

——海底滑坡的重要原因

通常水合物以固态胶结物存在于岩石孔隙，分解会使海底岩石强度降低；

水合物分解释放的岩石孔隙空间，使岩石中孔隙流体增加和岩石内摩擦力降低，在地震波、风暴波或人为扰动下，孔隙内压剧增，岩石强度下降，从而引起海底滑坡或泥石流。

二、海洋生态环境的破坏

如果在开采过程中向海洋排放大量甲烷气体将会破坏海洋中的生态平衡。在海水中甲烷气体常常发生下列化学反应：



这些化学反应会使海水中 O_2 含量降低，一些好氧生物群落会萎缩，甚至出现物种灭绝；海水中 CO_2 含量增加，生物礁退化，海洋生态平衡破坏。

三、全球气候

CH_4 的温室效应比 CO_2 要大21倍。自然界中，压力和温度的微小变化都会引起水合物的分解，并向大气中释放甲烷气体。据测算， CH_4 对全球变暖的潜在在20年间是 CO_2 的56倍。

若开采天然气水合物过程中向大气排放大量 CH_4 ，必然加剧全球的温室效应，从而引起极地永久冻土带和海底天然气水合物自动分解，温室效应进一步加剧。如加拿大福特斯洛普天然气水合物层已经开始融化。

天然气适用技术

随着人们对天然气的重视程度逐渐加强，天然气适用技术得到了快速发展。

(1) 燃烧天然气的电厂日益增多

(2) 天然气用于燃料电池

快速发电，能量损失少，发电效率高，尾气清洁、无噪音

(3) 天然气汽车

以压缩天然气为燃料，汽车车种较齐全；清洁、无污染

(4) 天然气空调

与常规含氯氟烃空调相比，成本低、运行费用少，环保

未来我国天然气供应将呈现四种格局：

西气东输，西部优质天然气输送到东部沿海；

北气南下，来自中国北部包括引进的俄罗斯天然气，
供应南部的环渤海、长三角、珠三角等区域；

海气登陆，一方面是近海地区中国自己生产的
天然气输送到沿海地区，
另一方面是进口液化天然气优先供应沿海地区；

就近供应，即各资源地
周边地区就近利用天然气。

截至2010年，我国天然气资源累计探明储量已达6.66万亿立方米，累计探明可采储量为3.9万亿立方米，显示出我国天然气雄厚的资源潜力和良好的发展前景



能源发展趋势

