

文章编号: 0253-2697(2016)08-1030-07 DOI:10.7623/syxb201608009

## 注空气开采过程中稠油结焦量影响因素

江 航<sup>1</sup> 许强辉<sup>2</sup> 马德胜<sup>1</sup> 谭闻濒<sup>2</sup> 黄 佳<sup>1</sup> 李 阳<sup>1</sup> 陈 希<sup>1</sup> 史 琳<sup>2</sup>

(1. 中国石油勘探开发研究院提高石油采收率国家重点实验室 北京 100083; 2. 清华大学热科学与动力工程教育部重点实验室 北京 100084)

**摘要:**通过建立油藏高温、高压反应模拟实验装置,物理模拟了稠油注空气开采过程中焦炭的生成过程,研究了反应气氛、温度、压力以及空气通风强度对稠油生焦量的影响。研究表明:在空气气氛下,原油低温氧化显著促进了焦炭生成,5 MPa 反应压力下,每克稠油最高焦炭生成量为 0.375 g,是氮气气氛下最高生焦量的 2.5 倍,焦炭初始生成温度受低温氧化影响比氮气条件降低了近 200℃。随压力升高,加剧的低温氧化反应提高了焦炭生成量,但是 5 MPa 后压力影响不再显著。随空气通风强度增加,生焦量并非持续增加,而是在  $33.4 \text{ N}\cdot\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  附近存在极值。进一步对比分析了焦炭的高温氧化消耗与原油组分蒸馏失重对焦炭生成量的影响。其结果表明,焦炭氧化是空气气氛下温度自 225℃ 升高至 300℃ 过程中焦炭净生成量减少的主要原因。在氮气气氛下,随温度升高至 450℃,加剧的原油热解缩聚反应增加了生焦量,但温度进一步升高引起焦炭自身热解失重,生焦量降低。另外,实验还发现,当温度超过 200℃ 时,反应管内油砂中心温度超过外壁面加热控制温度。分析表明,超温现象由原油组分的低温氧化和部分活性较强的焦炭高温氧化引起,因此该稠油存在油层自燃点火的应用潜力。

**关键词:**注空气开采;火烧油层;焦炭;低温氧化;高温氧化

中图分类号:TE357.4

文献标识码:A

## Influence factors of coking amount during recovery of heavy oil by air injection

Jiang Hang<sup>1</sup> Xu Qianghui<sup>2</sup> Ma Desheng<sup>1</sup> Tan Wenbin<sup>2</sup> Huang Jia<sup>1</sup> Li Yang<sup>1</sup> Chen Xi<sup>1</sup> Shi Lin<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Through building the experimental apparatus for reservoir HTHP reaction simulation and physically simulating the coke generation process during recovery of heavy oil by air injection, a study was conducted on the influences of reaction atmosphere, temperature, pressure and air ventilation intensity on the coking amount with certain Xinjiang heavy oil. The research indicated that in the air atmosphere, the low temperature oxidization (LTO) of crude oil can significantly promoted coke generation, with the reaction pressure 5 MPa, each gram of heavy oil can generate the maximum coking amount of 0.375 g, 2.5 times over that in N<sub>2</sub> atmosphere. Influenced by LTO, the initial coke generation temperature is lower than that in N<sub>2</sub> atmosphere by nearly 200℃. With the pressure rising, the aggravated LTO can increase the coking amount; when the pressure exceeds 5 MPa, its effect is not significant. With the increase of air ventilation intensity, the coking amount is not continuously increased, and a peak will appear at around  $33.4 \text{ N}\cdot\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ . A comparative analysis was carried out on the influences of coke high-temperature oxidization consumption as well as crude-oil component distillation and weightloss on coking amount. The results indicated that coke oxidization was the major cause of the reduction in net coking amount with the temperature ranging from 225℃ to 300℃ in air atmosphere. When the temperature reaches 450℃ in N<sub>2</sub> atmosphere, the aggregated crude-oil pyrolysis condensation reaction can increase the coking amount, but the further rising of temperature will lead to coke pyrolysis and weightloss, resulting in a decline in coking amount. Additionally, the experiments revealed that when the temperature exceeds 200℃, the oil sand center temperature in the reaction tube was higher than the outer-wall heating control temperature. The analysis results showed that the temperature exceeding phenomenon was caused by the LTO of crude oil component and the high temperature oxidation of certain coke with high activity; This heavy oil has the spontaneous ignition potential.

**Key words:** air injection recovery; in-situ combustion; coke; low temperature oxidation; high temperature oxidation

**引用:**江航,许强辉,马德胜,谭闻濒,黄佳,李阳,陈希,史琳.注空气开采过程中稠油结焦量影响因素[J].石油学报,2016,37(8):1030-1036.

**Cite:** Jiang Hang, Xu Qianghui, Ma Desheng, Tan Wenbin, Huang Jia, Li Yang, Chen Xi, Shi Lin. Influence factors of coking amount during recovery of heavy oil by air injection[J]. Acta Petrolei Sinica, 2016, 37(8): 1030-1036.

**基金项目:**国家重大科技专项(2011ZX05012)和中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2014A-1006)资助。

**第一作者:**江 航,男,1985年9月生,2007年获清华大学学士学位,2009年获清华大学硕士学位,现为中国石油勘探开发研究院石油采收率研究所工程师、中国石油勘探开发研究院博士研究生,主要从事油气田开发工作。Email:jianghang@petrochina.com.cn

**通信作者:**史 琳,女,1964年2月生,1985年获西安交通大学学士学位,1992年获得西安交通大学博士学位,现为清华大学热能工程系教授、博士生导师,主要从事稠油热采、基于有机朗肯循环的中低品味能源转换技术等研究。Email:rxsl@mail.tsinghua.edu.cn

稠油是 21 世纪最重要的接替能源之一<sup>[1]</sup>。由于稠油高黏的特点,在地层原始温度条件下难以流动,常采用热力开采的方式。注空气开采是将高压含氧气体注入到地层,在地下通过一系列裂解和氧化反应,使稠油被地下原位生成的热量加热降黏、蒸馏,在多种机理联合作用下将其驱替到生产井中<sup>[2]</sup>。注空气开采技术主要分为高温火烧油层技术和注空气中低温氧化技术<sup>[3]</sup>。

焦炭是注空气开采技术特别是高温火烧油层开采过程中原油化学反应形成的重要中间产物,大部分地层热量和氧气消耗来源于焦炭的高温氧化反应,因此,焦炭生成量是油藏筛选、工程注气参数的设计和经济性评价的重要参数<sup>[4,5]</sup>。由于稠油中烃类和非烃类化合物繁多,同时在油藏多孔介质结构及高温高压等复杂环境下,焦炭生成过程发生了大量复杂的化学反应和物理过程。研究表明,焦炭生成经历了低温氧化和热裂解 2 类反应,其中,在温度小于约 350℃ 时,气体中氧气与液相稠油发生了非均相低温氧化反应,生成酸、醛、酮、过氧化物等氧化产物,增加了稠油中的重质极性成分<sup>[6]</sup>,稠油中的重质成分热解缩聚,形成焦炭。国外学者研究表明,稠油性质、岩石黏土、反应气氛、温度和压力等因素显著影响了焦炭生成量<sup>[5,7-10]</sup>。而中国稠油和地质情况与其他国家的油藏有显著差异,中国稠油沥青质含量低,胶质含量高,相同相对密度下稠油黏度偏高。目前中国一些油田及研究院在室内一维燃烧管和三维火驱物理模拟以及原油和焦炭的高温氧化动力学开展了较多的研究<sup>[3,11-14]</sup>,而针对各反应因素对原油火烧油层开采过程中焦炭形成和生成量的实验研究还十分缺乏<sup>[15]</sup>。

火烧油层开采已经作为新疆油田注蒸汽开发后期的重要接替方式,已开展现场先导试验<sup>[16]</sup>,为火烧油层开采技术的推广应用提供了稠油结焦特性的基础定量数据。笔者通过建立油藏高温、高压反应模拟实验装置,采用物理模拟稠油火烧油层开采过程中焦炭生成过程,实验还研究了反应气氛、温度、压力以及通风强度对新疆油田某稠油样品焦炭生成量的影响。结合原油组分性质表征、高压差示扫描量热 PDSC 和热重分析 TGA/DSC 定量研究了由于反应因素变化引起的物理化学过程差异对焦炭生成量变化的影响。

## 1 实 验

### 1.1 实验样品

实验采用的稠油为新疆油田油样,常温下密度为 0.88 g/cm<sup>3</sup>,采用德国 HAAKE MARS III 流变仪测量得到在温度为 50℃ 条件下的原油黏度为 2 339 mPa·s。根据行业标准<sup>[17]</sup>测量原油四组分(SARA 分析)质量分

数如表 1 所示。以 160~180 目的玻璃微珠作为实验模型砂,通过单管湿法填砂实验测量得到模型砂堆积孔隙度为 0.35~0.37,堆积密度为 1.45~1.49 g/cm<sup>3</sup>。计算得到油全饱和时的油砂质量比接近 1:4.5。实验采用该比例下均匀混合的油砂为实验研究对象。

表 1 原油四组分质量分数

Table 1 Mass fractions of the four components crude oil

原油组分	质量分数/%
饱和烃	46.17
芳香烃	26.47
胶质	25.96
沥青质	1.34

### 1.2 油藏高温高压反应模拟实验装置

为模拟注气开采过程中稠油油藏环境,自主研发了一套高温高压的实验装置,设计耐温 800℃,耐压 20 MPa,由气体注入系统、模型系统、产出系统和数据采集及数据处理系统组成(图 1)。其中,气体注入系统由高压气源、减压阀和质量流量计等装置组成,质量流量计用于控制和记录注气速率。模型系统由管式反应器、加热炉以及背压维持装置组成;管式反应器的内径为 1.52 cm,总长为 70 cm,中间 30 cm 为实验反应段,用于填充油砂,反应段又分为 3 个独立控温区 Zone1、Zone2 和 Zone3,反应器中心布置有含 3 个温度测点的 K 型热电偶,用其分别监测独立控温区的温度。实验管段外侧加热炉由内外 2 层加热器和内外 2 层保温材料层组成,能够实现反应器壁面程序控温和壁面绝热控温 2 种加热模式。产出系统由背压维持装置、气液分离器等装置组成。该系统采集的数据有压力、温度、注入流量、产出气量等。

### 1.3 实验条件和流程

实验研究了反应气氛、温度、压力以及通风强度对生焦量的影响,系列实验的条件如表 2 所示。

表 2 系列实验反应条件

Table 2 Reaction conditions of series experiments

实验编号	气氛	压力/MPa	温度/℃	通风强度/[Nm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> ]	加热时间/h
1	空气	5	200, 225, 250, 275, 300	33.4	5
2	空气	2	200, 225, 250, 275, 300	33.4	5
3	空气	2, 5, 8	225	33.4	5
4	空气	5	250	0, 33.4, 66.8, 100.1	5
5	氮气	5	400, 425, 450, 500	33.4	5

以单位质量稠油的生焦量(每克稠油中所得到的生焦量克数)作为稠油结焦特性的评价指标,建立了可控反应因素下生焦—溶剂抽提洗油—失重法测量生焦量

的实验方法。将反应管水平放置,其中反应段中间 Zone2 区域填入油砂混合物,两端 Zone1 和 Zone3 为空白砂,该布置方式有利于维持均匀的油砂混合段反应温

度,整流预热进口反应气体,并避免未反应原油被驱替离开模型。预混油砂样品填装过程中,每次以 1~2 g 的样品量均匀填入,并紧密压实。

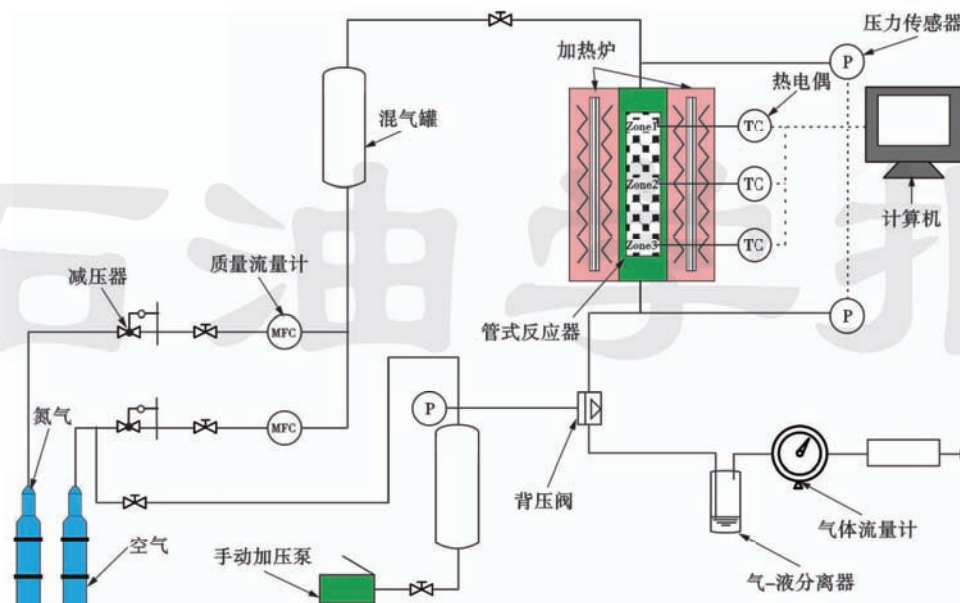


图 1 油藏高温高压反应模拟实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus of reservoir high temperature and high pressure reaction simulation

该系列实验采用恒温加热模式,以反应段外壁面温度为控温目标,10℃/min 程序升温至目标温度后,维持恒定时间。样品在设定的温度、压力等实验条件下反应后,取出并采用索氏提取器由甲苯溶解清洗非焦炭组分。样品在马弗炉(加热至 550℃)中燃尽,由梅特勒 AL204 天平称量得到的燃烧前后的质量差即为该实验条件下的生焦量,天平精度为 0.1 mg。

#### 1.4 实验不确定度分析

系列实验操作环节的差异会引起最终生焦量的不确定性,其中,油砂混合不均匀会影响管内初始含油量。多次称取 30 g 混合油砂测量其中含油量。结果表明,管内初始含油量差异不超过 0.05 g。根据后期测量得到的最高焦炭转化率,估计该操作环节引起误差不超过 0.02 g。填料和洗油过程中滤纸黏附等作用会引起反应物和产物质量损失,保守估计焦炭损失量不超过 0.022 g。因此,以每次充填 30 g 油砂(5.455 g 原油)计算,实验单位质量稠油生焦量测量不确定度为 0.0077 g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应气氛及温度对生焦量的影响

实际油藏中由于地层非均质性和裂缝系统的存在,氧气容易突破或窜流到低温区域与原油发生低温氧化反应,低温氧化反应要比实验室燃烧管等物理模拟实验更显著<sup>[5]</sup>。因此,笔者探究了反应气氛及温度对生焦量的影响规律。

在空气气氛下,实验研究该稠油样品在 200℃、225℃、250℃、275℃和 300℃不同温度下的焦炭生成量,其余实验条件如表 2 中系列实验 1 所示。为验证实验可重复性,在温度 250℃和 275℃下分别开展了重复性实验,实验结果如图 2 所示。250℃和 275℃温度下 2 组重复性实验结果比较接近,表明本文实验方法具有可靠性。200℃时生焦量仅为 0.06 g,在 225℃达到峰值,为 0.375 g,此后随温度升高,生焦量下降。温度

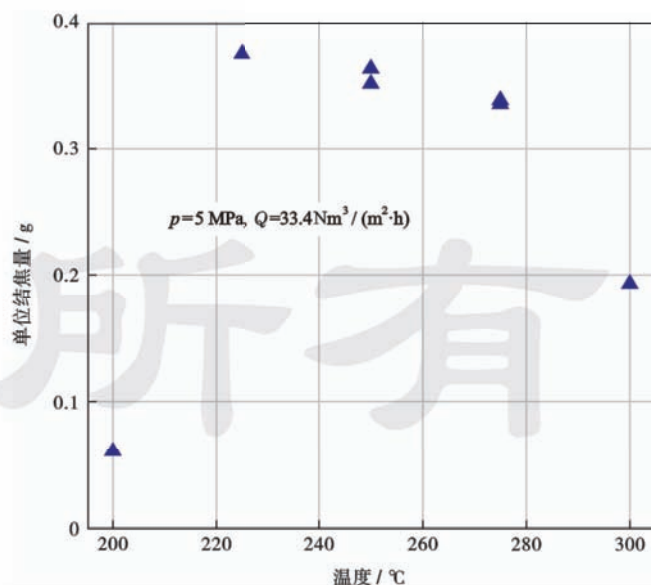


图 2 空气气氛下原油不同温度的单位结焦量

Fig. 2 Coking amount in per gram of crude oil with different temperatures in air atmosphere

为 300℃时,下降为 0.193 g。可以看出,当温度超过 200℃时,低温氧化反应受到激发,生成重质氧化产物,促进焦炭的生成。最高焦炭转化率为 0.375 g,超过了胶质和沥青质质量分数总和的 27%,表明原油中部分芳香烃和饱和烃也参与了低温氧化反应,并缩聚形成稠环分子,提高了焦炭生成量。

为研究随温度升高蒸馏作用增强对生焦量下降的影响,采用 ASTM-D5307 标准<sup>[18]</sup>对该原油样品进行了模拟蒸馏(图 3)。根据 Clapeyron 方程,基于常压模拟蒸馏结果,估计实验压力和温度范围时的蒸馏组分。

$$\frac{dp_s}{dT} = \frac{h_{1g}}{T(v_g - v_l)} \approx \frac{p_s h_{1g}}{RT^2} \Rightarrow \ln \frac{p_{s,2}}{p_{s,1}} = \frac{h_{1g}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1)$$

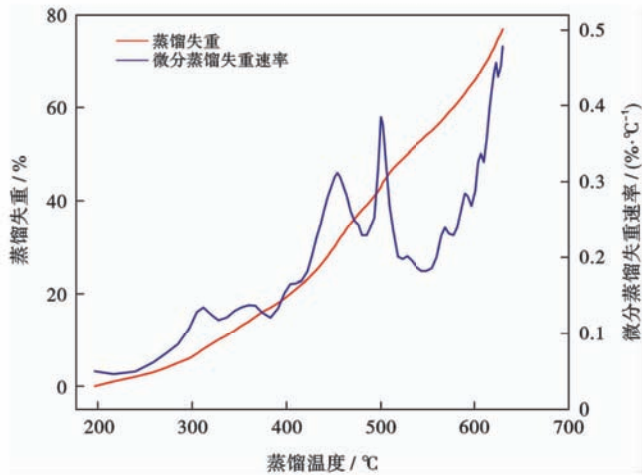


图 3 稠油模拟蒸馏结果  
Fig. 3 Heavy oil simulated distillation results

其中,根据经验关系式<sup>[19]</sup>, $h_{1g}$ 取 80 kJ/mol。计算结果表明,在 5 MPa 下,温度由 225℃升高到 300℃过程中,蒸馏组分约对应模拟蒸馏中 140~192℃区间则小于  $C_{11}$  的组分,该温度区间蒸馏失重率不足 1%,且小于  $C_{11}$  的组分主要以饱和烃为主,对焦炭生成的贡献有限。可见温度升高引起液相中部分组分蒸馏离开反应体系对该稠油样品结焦量的影响较弱。因此,笔者针对 250℃生成的焦炭(含模型砂)开展了热重(TGA)分析,探究该温度区间内焦炭是否被氧化消耗,其结果如图 4 所示。实验结果表明,该原油样品在低温氧化生成的部分焦炭活性较强,200℃开始发生氧化失重,进一步导致焦炭的“净”生成量减少。张越<sup>[20]</sup>通过全反射红外光谱分析 ATR 和 X 射线光电子能谱分析 XPS 表征,空气气氛下形成的焦炭的表面存在大量含氧官能团,如  $C=O$ ,  $C-O$ ,  $C-O-C$ , 且焦炭芳构化程度低,显著增加了焦炭氧化活性位点<sup>[21]</sup>,导致焦炭氧化反应的启动温度下降。因此,随温度继续升高,实

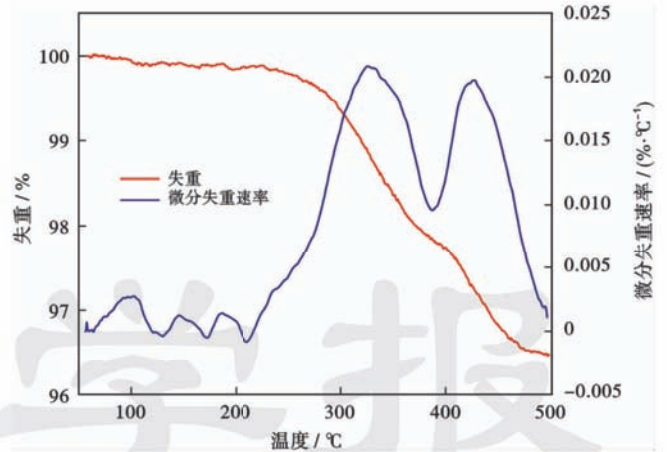


图 4 空气气氛下 250℃生成的结焦砂 TG/DTG 结果  
Fig. 4 TG/DTG results of coked sand generated at the temperature of 250℃ in air atmosphere

验测量得到的焦炭净生成量发生下降的原因与原油蒸馏和部分焦炭的氧化消耗相关,但氧化消耗的影响显著。

在氮气气氛下,实验研究了该稠油样品在 400℃, 425℃、450℃和 500℃不同温度下的焦炭生成量,其余实验条件如表 2 中系列实验 5 所示,实验结果如图 5 所示。在氮气氛围下,外壁控温与油砂中心温度基本一致。当温度从 400℃升高到 450℃时,生焦量从 0.007 g 增加到 0.15 g,但是当温度继续升高至 500℃,生焦量较峰值降低近 50%,为 0.08 g。氮气气氛下焦炭生成的主要机理是稠油内的重质成分如胶质和沥青发生热解缩聚,生成过量的重质极性成分,破坏了原油的胶体体系的平衡,超出体系溶解能力的沥青核沉淀后形成焦炭<sup>[22]</sup>。因此,随着温度升高,热解缩聚反应加剧,焦炭开始生成且数量增加。然而,焦炭分子中的官能团和长支链在 400~500℃开始分解,部分  $-CH_2-$  和  $-O-$  型架桥也受到破坏,逐渐形成芳构化

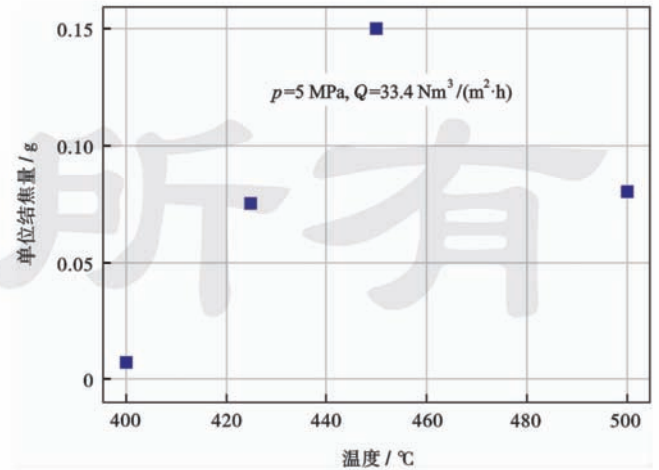


图 5 氮气气氛下原油不同温度的单位结焦量  
Fig. 5 Coking amount in per gram of crude oil with different temperatures in  $N_2$  atmosphere

程度更高的空间结构<sup>[23]</sup>,因此焦炭分子在  $N_2$  气氛下的热解将引起自身失重。Ren 等的常压 TGA 实验现象与笔者的研究类似<sup>[24]</sup>,其中,Neilburg oil 在氮气氛围的焦炭生成量从  $425^\circ\text{C}$  的  $0.2179\text{ g}$  降低到  $500^\circ\text{C}$  的  $0.1552\text{ g}$ 。

对比分析 2 种气氛下焦炭生成量的实验结果发现,氮气气氛下检测到微量焦炭生成的初始温度为  $400^\circ\text{C}$ ,相比空气气氛下的初始温度提高了至少  $200^\circ\text{C}$ ,而且空气气氛下最高焦炭生成量是氮气气氛下的 2.5 倍。可见氮气和空气气氛下焦炭生成所经历的化学反应路径有显著差异,低温氧化反应显著促进了焦炭的生成和数量。

另外,在空气气氛、不同加热温度下,Zone2 油砂段外壁面温度与对应反应管内中心最高温度如图 6 所示。实验采用外壁面恒温控温模式进行加热,当维持外壁面温度为  $200^\circ\text{C}$  时,反应管内中心最高温度为  $199.9^\circ\text{C}$ ,基本为控温温度。但是,当将外壁面控温提高至  $225^\circ\text{C}$  时,管内中心温度超出控温至  $234^\circ\text{C}$  且超温现象维持 2~3 h,  $250^\circ\text{C}$ 、 $275^\circ\text{C}$ 、 $300^\circ\text{C}$  控温下同样存在超温现象,当  $275^\circ\text{C}$  时超温现象最显著。针对某稠油样品进行 PDSC(压差扫描量热法)实验探究原油放热规律。PDSC 实验条件是压力为  $1\text{ MPa}$ ,空气气氛,稠油质量为  $1\text{ mg}$ ,起始温度为  $50^\circ\text{C}$ ,终止温度  $550^\circ\text{C}$ ,加热速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ,放热曲线如图 7 所示。实验结果显示,该稠油样品从  $180^\circ\text{C}$  开始产生热量,在  $280^\circ\text{C}$  附近存在局部放热峰,  $425^\circ\text{C}$  附近短暂的放热尖峰是由于气相碳氢组分瞬间点燃放热引起。PDSC 在低于  $300^\circ\text{C}$  的放热规律与反应器内油砂随温度变化的超温现象十分吻合。因此,原油的 PDSC 和  $250^\circ\text{C}$  焦炭的 TGA 分析表明,空气气氛油砂段的超温现象是由原油组分低温氧化反应和部分活性较高的焦炭的氧化反应

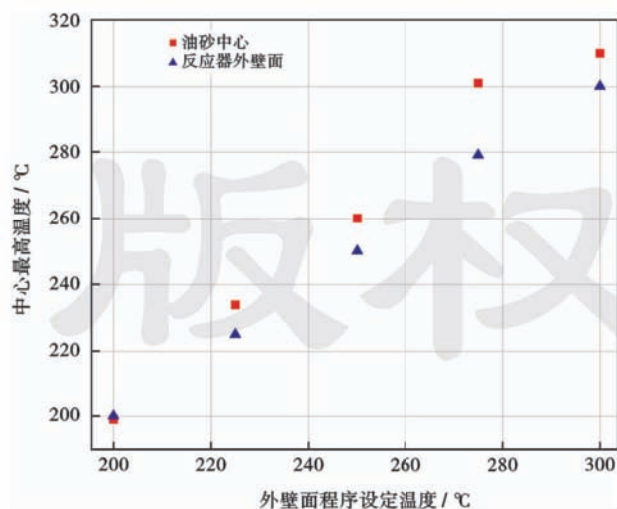


图 6 空气气氛下反应器外壁面温度与中心最高温度

Fig. 6 Reactor outer-wall temperature and central maximum temperature in air atmosphere

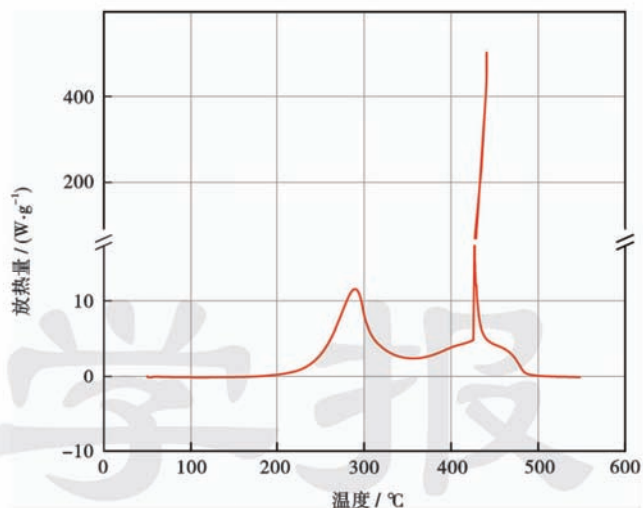


图 7 稠油的 PDSC 放热曲线(1 MPa)

Fig. 7 PDSC curve of heavy oil at 1 MPa

引起。低于  $300^\circ\text{C}$  的超温现象表明,该稠油样品存在油层自燃点火的工程应用潜力。

## 2.2 压力对生焦量的影响

由于油层埋深和开采历史的差异,油藏压力各不相同。实验探究了不同反应压力(2 MPa、5 MPa 和 8 MPa)对该稠油样品生焦量的影响,其余实验条件如表 2 中系列实验 3 所示,实验结果如图 8 所示。压力从 2 MPa 升高到 5 MPa 时,焦炭的生成量从  $0.282\text{ g}$  显著增加至  $0.375\text{ g}$ ,但是压力继续提高至 8 MPa 时,生焦量与 5 MPa 时基本持平,为  $0.35\text{ g}$ 。压力变化影响了反应体系的组分物理蒸馏和化学反应过程,Abu-Khamsln 等研究表明,高压抑制了组分蒸发离开反应体系,  $0\sim 2\text{ MPa}$  内生焦量随压力增加而近线性提高<sup>[25]</sup>。但是,笔者研究模拟蒸馏结果表明,即使在常压下,温度升高至  $225^\circ\text{C}$  时,该原油样品组分蒸馏失重率也不足 1%。因此,在反应温度  $225^\circ\text{C}$  下压力变化引起的蒸馏强度差异对生焦量的影响有限。Fan 等研究表明,随着压力的升高,稠油样品的低温氧化反应加剧<sup>[26]</sup>。因此,当压力由 2 MPa 升高到 5 MPa 时,加剧的低温氧化反应显著促进了焦炭的生成。可以推测,由于 5 MPa 时低温氧化反应基本平衡,此后压力继续增加,焦炭生成量基本不变。

在空气气氛、不同反应压力(2 MPa 和 5 MPa)下单位质量稠油生焦量随温度的变化如图 9 所示,其余实验条件如表 2 中系列实验 1、2 所示。

低温氧化与高温氧化反应随着氧分压的提高而加剧。因此,受加剧的低温氧化反应影响,5 MPa 反应压力下焦炭生成速率要高于 2 MPa,生焦量迅速达到峰值,但随着温度进一步增加,活性较强的部分焦炭开始促发高温氧化反应,同样 5 MPa 下焦炭的氧化消耗速率较 2 MPa 更迅速,焦炭“净”生成量又显著下降,因此

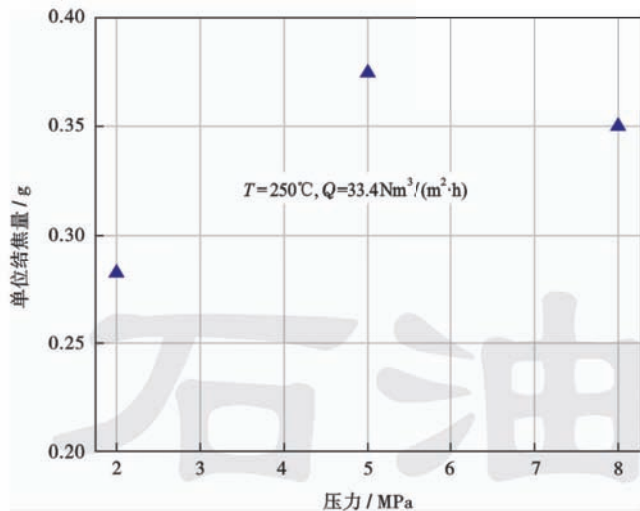


图 8 空气气氛下原油不同压力单位结焦量(225 °C)

Fig. 8 Coking amount in per gram of crude oil with different pressures in air atmosphere(225 °C)

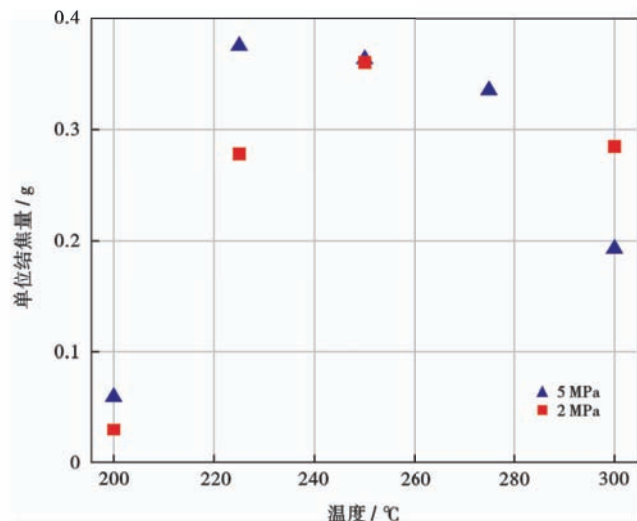


图 9 空气气氛下不同反应压力原油的单位结焦量随温度的变化

Fig. 9 Coking amount changes in per gram of crude oil with different temperature and pressure in air atmosphere

2 个压力下焦炭“净”生成量峰值所对应的温度存在差异,分别为 225 °C(5 MPa)和 250 °C(2 MPa)。

另外,温度自 250 °C 升高到 300 °C 的过程中,2 MPa 反应压力下液相组分的蒸馏失重率高于 5 MPa 下的蒸馏失重率,原油组分蒸馏离开反应体系将降低生焦量,但 2 MPa 下焦炭“净”生成量下降数量仍低于 5 MPa 时。再次表明,针对原油样品焦炭“净”生成量随温度出现下降的现象,部分焦炭的氧化消耗的影响相比原油组分蒸馏失重的影响更为显著。

### 2.3 通风强度对生焦量的影响

通风强度以及油藏地质结构影响低温区的氧气输运速率,焦炭的生成量存在差异,因此笔者研究了不同通风强度 0、33.4、66.8 和 100.1  $\text{Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  对焦炭生

成量的影响,其余实验条件如表 2 中系列实验 4 所示,结果如图 10 所示。当通风强度为 0,即外界不注入空气,焦炭生成量较少。当注气量增加至  $66.8 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时,生焦量较  $33.4 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  时又有所减少。

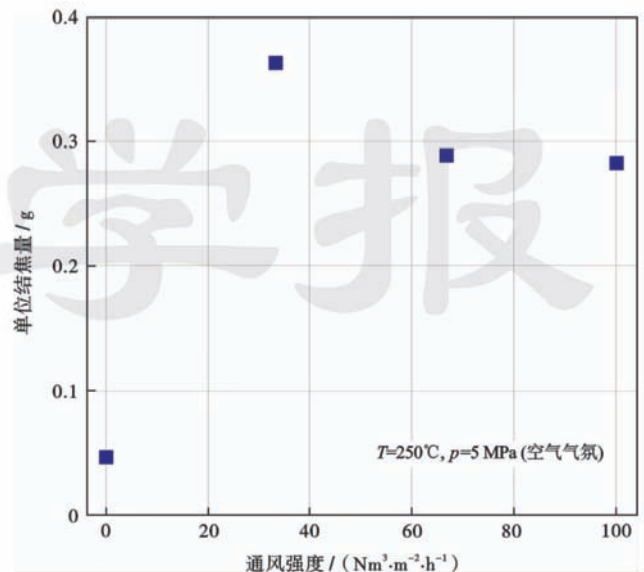


图 10 原油的单位结焦量随通风强度的变化

Fig. 10 Coking amount changes in per gram of crude oil with air ventilation intensity

进一步分析其原因为:在外界不注入空气时,反应管内气体含氧少,不足以激发显著的原油低温氧化,类似氮气气氛的纯热解过程。随着通风强度的提高,低温氧化效应开始显现。但是,当通风强度提高至  $66.8 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  和  $100.1 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,反应管内的氧浓度进一步增加,在温度为 250 °C 时,加剧了部分焦炭与氧气高温氧化速率,并且高通风强度有利于驱替气相中的轻质组分,加速液相蒸馏,这 2 个因素共同作用导致了焦炭“净”生成量的下降。因此,油层低温区随空气通风强度增加,生焦量存在极值。

## 3 结 论

(1) 在空气气氛下,温度超过 200 °C 时,稠油样品中包括胶质和沥青,部分芳香烃和饱和烃也同时参与了低温氧化反应,低温氧化反应显著改变了焦炭的生成。5 MPa 下单位稠油生焦量最高达 0.375 g。相比氮气纯热解反应,焦炭生成的初始温度受低温氧化影响降低了近 200 °C,且最大生焦量提高了 2.5 倍。

(2) 随压力升高,加剧的低温氧化反应进一步提高了焦炭生成量,但是 5 MPa 后压力影响不再显著。随空气的通风强度增加,生焦量在  $33.4 \text{ Nm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  处存在极值。

(3) 稠油样品经历低温氧化生成的焦炭,反应活性较强,在低于 300 °C 时已经产生了显著的氧化反应,

与原油组分蒸馏失重共同导致空气气氛下温度自 225℃ 升高 300℃ 过程中焦炭“净”生成量的减少,但焦炭氧化消耗的影响程度更为显著。当低于 300℃ 时,焦炭氧化和低温氧化放热引起了油砂混合物的超温现象,有应用于油层自燃点火的潜力。

(4) 在氮气气氛下,自 400℃ 开始生成焦炭,原油热解反应随温度加剧,增加了生焦量,但温度进一步升高引起焦炭的热解失重,降低了生焦量。

**符号注释:**  $p_s$ —饱和压力, Pa;  $p_{s,1}$ 、 $p_{s,2}$ — $T_1$ 、 $T_2$  温度对应的饱和压力, Pa;  $h_{1g}$ —标准摩尔蒸发潜焓, J/mol;  $T$ —温度, K;  $T_1$ 、 $T_2$ —不同反应温度, K;  $v_g$ 、 $v_l$ —组分的气相、液相摩尔体积,  $m^3/mol$ ;  $R$ —气体常数, 8.314 J/(mol·K);  $p$ —实验压力, MPa;  $Q$ —通风强度,  $Nm^3/(m^2 \cdot h)$ 。

#### 参 考 文 献

- [1] Alboudwarej H, Felix J, Taylor S, et al. Highlighting heavy oil [J]. *Oilfield Review*, 2006, 18(2): 34-53.
- [2] Sarathi P S. In-situ combustion handbook-principles and practices[M]. Tulsa, Oklahoma: National Petroleum Technology Office, 1999.
- [3] 唐君实, 关文龙, 蒋有伟, 等. 稀油火烧油层物理模拟[J]. *石油学报*, 2015, 36(9): 1135-1140.  
Tang Junshi, Guan Wenlong, Jiang Youwei, et al. Physical simulation of light oil in-situ combustion[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2015, 36(9): 1135-1140.
- [4] Moore R G, Laureshen C J, Mehta S A, et al. Observations and design considerations for in situ combustion projects[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1999, 38(13): 97-100.
- [5] Alexander J D, Martin W L, Dew J N. Factors affecting fuel availability and composition during in situ combustion[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1962, 14(10): 1154-1164.
- [6] Mahinpey N, Ambalae A, Asghari K. In situ combustion in enhanced oil recovery (EOR): a review[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2007, 194(8): 995-1021.
- [7] Yoshiki K S, Phillips C R. Kinetics of the thermo-oxidative and thermal cracking reactions of Athabasca bitumen[J]. *Fuel*, 1985, 64(11): 1591-1598.
- [8] Drici O, Vossoughi S. Study of the surface area effect on crude oil combustion by thermal analysis techniques[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1985, 37(4): 731-735.
- [9] Ranjbar M. Influence of reservoir rock composition on crude oil pyrolysis and combustion[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, 27(1): 87-95.
- [10] Hascakir B, Kovscek A R. Analysis of in-situ combustion performance in heterogeneous media[R]. SPE 170008, 2014.
- [11] 关文龙, 马德胜, 梁金中, 等. 火驱储层区带特征实验研究[J]. *石油学报*, 2010, 31(1): 100-104.  
Guan Wenlong, Ma Desheng, Liang Jinzhong, et al. Experimental research on thermodynamic characteristics of in-situ combustion zones in heavy oil reservoir[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2010, 31(1): 100-104.
- [12] 梁金中, 关文龙, 蒋有伟, 等. 水平井火驱辅助重力泄油燃烧前缘展布与调控[J]. *石油勘探与开发*, 2012, 39(6): 720-727.  
Liang Jinzhong, Guan Wenlong, Jiang Youwei, et al. Propagation and control of fire front in the combustion assisted gravity drainage process using horizontal wells[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2012, 39(6): 720-727.
- [13] 江航, 管成, 宋新民, 等. 高压近绝热量法获取原油氧化动力学参数[J]. *石油学报*, 2014, 35(4): 745-748.  
Jiang Hang, Zan Cheng, Song Xinmin, et al. Determination of oxidation kinetics parameters for crude oil using high pressure and near adiabatic calorimetry method[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2014, 35(4): 745-748.
- [14] 唐君实, 关文龙, 梁金中, 等. 热重分析仪求取稠油高温氧化动力学参数[J]. *石油学报*, 2013, 34(4): 775-779.  
Tang Junshi, Guan Wenlong, Liang Jinzhong, et al. Determination on high-temperature oxidation kinetic parameters of heavy oils with thermogravimetric analyzer[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(4): 775-779.
- [15] Zhang Liang, Deng Junyu, Wang Lei, et al. Low-temperature oxidation characteristics and its effect on the critical coking temperature of heavy oils[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(2): 538-545.
- [16] 王元基, 何江川, 廖广志, 等. 国内火驱技术发展历程与应用前景[J]. *石油学报*, 2012, 33(5): 909-914.  
Wang Yuanji, He Jiangchuan, Liao Guangzhi, et al. Overview on the development history of combustion drive and its application prospect in China[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2012, 33(5): 909-914.
- [17] 中国石油化工总公司. SH/T 0509-1992 石油沥青组分测定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1992.  
China National Petroleum and Chemical Corporation. SH/T 0509-1992 Determination method of asphaltum[S]. Beijing: Chinese Standard Press, 1992.
- [18] American Society for Testing and Materials. ASTM D5307 Standard test method for determination of boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography[S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1997.
- [19] Computer Modelling Group. STARS user's guide, 2012[M]. Calgary: CMG, 2012.
- [20] 张越. 稠油火烧过程焦炭的物理化学性质分析[D]. 北京: 清华大学, 2015.  
Zhang Yue. Analysis on coke's physical and chemical properties in in-situ combustion[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [21] Radović L R, Walker Jr P L, Jenkins R G. Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars[J]. *Fuel*, 1983, 62(7): 849-856.
- [22] Cinar M, Castanier L M, Kovscek A R. Combustion kinetics of heavy oils in porous media[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(10): 4438-4451.
- [23] Sharma R K, Wooten J B, Baliga V L, et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin[J]. *Fuel*, 2004, 83(11/12): 1469-1482.
- [24] Ren Yan, Mahinpey N, Freitag N. Kinetic model for the combustion of coke derived at different coking temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(1): 82-87.
- [25] Abu-Khamsin S A, Brigham W E, Ramey Jr H J. Reaction kinetics of fuel formation for in-situ combustion[J]. *SPE Reservoir Engineering*, 1988, 3(4): 1308-1316.
- [26] Fan Cheng, Zan Cheng, Zhang Qiang, et al. Air injection for enhanced oil recovery: In situ monitoring the low-temperature oxidation of oil through thermogravimetry/differential scanning calorimetry and pressure differential scanning calorimetry[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(26): 6634-6640.