

# 利用相平衡理论预测原油沥青质沉淀率

何岩峰<sup>1</sup> 张凯<sup>1</sup> 曲皓<sup>2</sup> 宋丰博<sup>3</sup> 钟明<sup>1</sup> 田仁连<sup>1</sup>

1 常州大学石油工程学院 2 辽河石油勘探局辽河工程技术处 3 中原石油工程有限公司钻井四公司

**摘要:** 国内外大量CO<sub>2</sub>驱矿场实践均发现了沥青质沉淀现象, 沥青质沉淀会吸附于孔隙表面、堵塞孔隙喉道, 进而导致CO<sub>2</sub>驱油井产量的下降。为了准确计算CO<sub>2</sub>驱过程中的沥青质沉淀率, 采用状态方程描述气-液相平衡, 用正规溶液理论描述固相沥青质的非理想性, 建立气-液-固三相相平衡热力学模型, 结合物料守恒方程进行油气体系的相平衡计算, 进而预测沥青质的沉淀率。运用该模型对某CO<sub>2</sub>驱原油体系进行了相平衡闪蒸计算, 得到沥青质的沉淀率, 与实验值相对比平均误差在允许范围之内。

**关键词:** CO<sub>2</sub>驱; 沥青质沉淀; 相平衡; 状态方程; 正规溶液理论; 逸度

doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2015.11.008

在注CO<sub>2</sub>提高采收率过程中, 由于流体性质和平衡条件的改变, 会引起沥青质在地层中的沉淀, 进而导致地层堵塞, 造成油井产量下降, 给油气田开发带来严重影响<sup>[1]</sup>, 因此有必要预测CO<sub>2</sub>驱过程中的沥青质沉淀率。Nghiem等人首先提出基于气-液-固相平衡的沥青质固相模型; Tavakkoli等按照上述固相模型对原油体系注气过程中的相平衡进行了计算<sup>[2]</sup>。但是, 在上述模型的计算过程中, 需通过沥青质初始沉淀点实验值来计算固相沥青质在参考状态下的逸度, 这限制了该模型的应用。梅海燕等人采用正规溶液理论来描述固相的非理想性, 建立了油气体系气-液-固三相相平衡热力学模型, 对含气原油进行了蜡固相沉积模拟计算<sup>[3]</sup>。本文参照上述两种模型, 采用正规溶液理论来描述固相沥青质的非理想性, 并采用固相沥青质的基本热力学参数计算固相的标准态逸度, 建立气-液-固相平衡沥青质沉淀预测模型, 计算CO<sub>2</sub>驱过程中的沥青质沉淀率。

## 1 原油组分特征化

由于原油的组成较为复杂, 难以获得详尽的化学组成, 给出的原油组分一般含有重馏分组分C<sub>+</sub>。因此, 在相平衡计算时一般都采用特殊的数学处理方法, 将重馏分组分细化为单碳数组分, 然后将整个原油组分重新划分为若干个拟组分, 并确定各个拟组分的临界参数和相互作用系数等相关参数。

胶质、沥青质和石蜡共同组成原油体系中最重的组分。考虑到原油体系中胶质、石蜡组分对沥青

质沉淀的影响, 将体系中最重的组分分为非沉淀组分C<sub>na</sub>和沉淀组分C<sub>nb</sub>(即沥青质组分)两部分。这两个组分有相同的临界性质和偏心因子, 只是与原油体系中轻组分的相互作用系数不同。这样, 整个原油体系延伸为n+1个组分, 第n+1个组分为沥青质组分。一般认为: 气相中不含重烃, 固相是从液相中析出的, 因此可以不考虑体系中的气-固相平衡<sup>[4]</sup>。在计算沥青质沉淀时, 只有沉淀组分C<sub>nb</sub>随体系热力学条件变化而发生沉淀, 非沉淀组分C<sub>na</sub>只参与气液平衡的计算。

单碳数组分C<sub>n</sub>的摩尔分数z<sub>C<sub>n</sub></sub>由Katz方法确定<sup>[5]</sup>

$$z_{C_n} = 1.38205z_{C_1} \exp(-0.25903n) \quad (1)$$

式中z<sub>C<sub>1</sub></sub>为重馏分的摩尔分数。

根据Sturge准则确定拟组分的数目<sup>[6]</sup>

$$m = \text{INT}[1 + 3.3 \lg(N - n)] \quad (2)$$

$$M_j = M_n \left\{ \exp \left[ \lg \left( \frac{M_N}{M_n} \right) / m \right] \right\}^j \quad j = i, \dots, m \quad (3)$$

式中m为拟组分数; INT为取整数; M<sub>j</sub>为各拟组分划分的分界平均相对分子质量(mol/kg); M<sub>N</sub>、M<sub>n</sub>为C<sub>n</sub>重馏分延伸组分中最大和最小碳数组分的平均分子质量(mol/kg); N、n为最大和最小碳数。

其中, 沉淀组分C<sub>nb</sub>的摩尔分数z<sub>C<sub>nb</sub></sub>由下式确定

$$Z_{C_{nb}} = W_{C_{nb}} \cdot \frac{M_{oi}}{M_{C_{nb}}} \quad (4)$$

式中W<sub>C<sub>nb</sub></sub>为沉淀组分C<sub>nb</sub>的质量分数(%)



$M_{oi}$  为原油体系的相对分子质量 (mol/kg);  $M_{c_{nb}}$  为沉淀组分  $C_{nb}$  的相对分子质量 (mol/kg)。

每个拟组分的临界参数采用加权平均的方法得到。

## 2 相平衡热力学模型

### 2.1 相平衡热力学判据

气-液-固三相平衡时, 组分在各相中的逸度彼此相等。由此, 可得到体系相平衡的热力学判据<sup>[6]</sup>。

$$\ln f_i^V = \ln f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

$$\ln f_{nb}^L = \ln f_{nb}^S \quad (6)$$

式中  $V$ 、 $L$ 、 $S$  分别代表气、液、固相;  $i$  为组分分数;  $nb$  代表沥青质沉淀相;  $f$  为逸度 (0.101 MPa)。

根据逸度的定义<sup>[7]</sup>可以得到组分在气-液-固三相中的逸度表达式

$$f_i^V = z_i^V \phi_i^V p \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (7)$$

$$f_i^L = z_i^L \phi_i^L p \quad i = 1, 2, \dots, n+1 \quad (8)$$

$$f_{nb}^S = z_{nb}^S r_{nb}^S f_{nb}^{oS} \quad (9)$$

式中  $z_i$  为组分  $i$  的摩尔分数;  $\phi$  为逸度系数;  $r$  为活度系数;  $f^{oS}$  为固相标准态逸度 (0.101 MPa);  $p$  为压力 (0.101 MPa)。

沉淀的固相为纯沥青质固相, 所以  $z_{nb}^S = 1$ 。同时, 根据正规溶液理论可以得到  $r_{nb}^S = 1$ 。

由式 (5) ~ (9) 可以得到气液、液固平衡常数表达式为

$$k_{i}^{VL} = \frac{z_i^V}{z_i^L} = \frac{z_i^V f_i^L}{z_i^L f_i^V} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

$$k_{nb}^{SL} = \frac{z_{nb}^S}{z_{nb}^L} = \frac{\phi_{nb}^L p}{f_{nb}^{oS}} \quad (11)$$

式 (10)、(11) 中的逸度  $f_i^L$ 、 $f_i^V$  和逸度系数  $\phi_{nb}^L$  可用状态方程计算得到。

### 2.2 固相标准态逸度

传统的计算固相沥青质标准态逸度的方法是: 选取沥青质的初始析出点作为参考状态, 然后计算固相标准态逸度, 该方法的计算精度依赖于实验值的精确度。根据热力学理论, 固相标准态逸度可以由基本的热力学参数计算得到, 该方法可以提高计算精度。

固相标准态逸度可由下式计算得到

$$f_{nb}^{oS} = f_{nb}^{oL} \exp \left[ -\frac{\Delta H_{nb}^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{nb}^f} \right) \right] + \frac{b_1 M_{nb}}{R} \times \left( \frac{T_{nb}^f}{T} - 1 - \ln \frac{T_{nb}^f}{T} \right) + \frac{b_2 M_{nb}}{2R} \left( \frac{(T_{nb}^f)^2}{T} + T - 2T_{nb}^f \right) \quad (12)$$

式中  $b_1$ 、 $b_2$  为可调参数;  $f_{nb}^{oL}$  为液相沥青质标准态逸度 (0.101 MPa);  $\Delta H^f$  为熔解焓 (cal/mol);  $T^f$  为熔解温度 (K);  $M_{nb}$  为沉淀沥青质组分的相对分子质量 (mol/kg);  $R$  为通用气体常数;  $T$  为温度 (K)。

式 (12) 中需要确定的变量为沥青质液相标准态逸度  $f_{nb}^{oL}$  和熔解焓  $\Delta H^f$  以及熔解温度  $T^f$ 。其中, 沥青质液相标准态逸度为体系温度、压力下沥青质相在液相中的逸度

$$f_{nb}^{oL} = \phi_{nb}^{oL} p \quad (13)$$

上式中的沥青质液相标准态逸度系数  $\phi_{nb}^{oL}$  可由状态方程计算得到。

对于固相熔解焓  $\Delta H^f$  和熔解温度  $T^f$ , 可由以下关联式得到

$$\Delta H_{nb}^f = 0.1426 f(M_i) M_i T_{nb}^f \quad (14)$$

$$T_{nb}^f = 374.5 + 0.02617 M_i - 20172/M_i \quad (15)$$

式 (14) 中的函数  $f(M_i)$  是考虑到重质组分热力学参数的不确定性, 为提高模型的适用性而引入的可调函数, 其表达式为

$$f(M_i) = b_3 + (1 - b_3) \left( 0.5 - \arctan \frac{M_i - 100}{14 \times 3.14} \right) \quad (16)$$

以上引入的可调参数  $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$  可以提高模型的适用性, 具体数值可通过实验值 (如固相沉积初始点温度、压力以及固相沉积量) 回归得到。

### 2.3 PR 状态方程

气-液-固三相相平衡计算过程中, 气相和液相中各组分的逸度、逸度系数和平衡常数采用状态方程进行计算。大量的计算结果表明, 对于注 CO<sub>2</sub> 油藏原油体系, PR 状态方程造成的误差是最小的。

状态方程中的二元交互系数  $d_{ij}$  反映体系中分子间互不相容性。体系中组分之间的二元交互系数可由传统方法求得。另外, CO<sub>2</sub> 与原油中烃类组分的相互作用系数可以取为 0.12, 沥青质与原油中轻质组分 (C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) 的交互作用系数为 0.1, 与重烃的交互作用系数为 0<sup>[7]</sup>。

## 3 相平衡闪蒸计算

该烃类体系由  $n+1$  个组分组成, 物质的量为 1 mol。当体系处于相平衡状态时, 应满足如下物料平衡方程

$$V + L + S = 1 \quad (17)$$

$$V \cdot z_i^V + L \cdot z_i^L = z_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (18)$$

$$L \cdot z_{nb}^L + S \cdot z_{nb}^S = z_{nb} \quad i = n+1 \quad (19)$$

$$\sum_{i=1}^n z_i^V = \sum_{i=1}^{n+1} z_i^S = z_{nb}^S = 1 \quad (20)$$

由式 (10)、(11)、(17) ~ (20) 得到



$$\sum_{i=1}^{nA} z_i^V = \sum_{i=1}^{nA} \frac{z_i k_i^{VL}}{V(k_i^{VL} - 1) - S + 1} \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^{nB} z_i^L = \sum_{i=1}^{nB} \frac{z_i}{V(k_i^{VL} - 1) + S(k_i^{SL} - 1) + 1} = 1 \quad (22)$$

$$i \neq nB, k_i^{SL} = 0 \quad i = nB, k_i^{VL} = 0$$

$$z_{nB}^S = \frac{k_{nB}^{SL} z_{nB}}{1 - V + S(k_{nB}^{SL} - 1)} \quad (23)$$

给定各组分的平衡常数后, 采用牛顿迭代法求

解式(21)~(23), 可以得到各相的摩尔分数和摩尔组成。

#### 4 模型验证

根据上述气-液-固三相相平衡热力学模型, 对某一油气体系<sup>[8]</sup>进行了相平衡计算。

该油气体系组成如表1所示, 体系中沥青质的质量分数为6.67%。经过组分特征化计算后的拟组分划分及临界性质如表2所示。

表1 油藏原油组成

组分	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11+</sub>
摩尔分数/%	1.170	0.688	26.108	1.391	0.623	0.413	0.106	1.312	2.627	1.857	2.210	2.794	58.701

表2 油藏原油拟组分临界性质

拟组分	摩尔分数/%	临界压力/10 <sup>-1</sup> MPa	临界温度/K	常压沸点/K	临界体积/cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	偏心因子
CO <sub>2</sub>	1.170	73.75	304.2	216.55	94	0.225
N <sub>2</sub>	0.688	34.00	126.15	77.55	89.5	0.04
C <sub>1</sub>	26.108	45.99	190.6	111.65	89.02	0.008
C <sub>2</sub>	1.391	48.83	305.4	184.55	176.12	0.098
C <sub>3</sub> ~C <sub>4</sub>	1.036	40.67	391.89	247.64	223.35	0.168
C <sub>5</sub> ~C <sub>6</sub>	1.418	29.98	504.57	339.69	345.54	0.293
C <sub>7</sub> ~C <sub>10</sub>	9.488	24.02	518.26	411.42	484.81	0.422
C <sub>11</sub> ~C <sub>12</sub>	8.320	19.03	647.29	461.42	638.62	0.547
C <sub>13</sub> ~C <sub>30</sub>	12.142	14.39	719.24	534.67	903.99	0.725
C <sub>31A</sub>	34.899	8.42	924.81	812.49	2 086.02	1.869
C <sub>31B</sub>	3.340	8.42	924.81	812.49	2 086.02	1.869

该油气体系在70℃、25 MPa的平衡条件下, 沥青质沉淀率随CO<sub>2</sub>注入浓度的变化如表3所示。

表3 平衡条件下油藏原油注入CO<sub>2</sub>后的沥青质沉淀率

CO <sub>2</sub> 注入摩尔分数/ %	沥青质沉淀率(质量)/%		相对误差/ %
	实验值	计算值	
0.0	0.0	0.01	-
47.7	0.2	0.18	10
61.4	1.17	1.22	4.27
71.7	1.63	1.56	3.68
78.6	1.78	1.71	3.93

#### 5 结论

(1) 建立了基于状态方程和正规溶液理论的气-液-固相平衡热力学模型, 采用状态方程描述体系中的气液平衡, 用正规溶液理论描述固相的非理想性, 采用基本的热力学参数计算固相沥青质在参考状态的逸度。

(2) 对比实验结果表明, 计算结果和实验值之间误差较小, 用该模型预测CO<sub>2</sub>驱过程中沥青质沉淀率的准确性较高。

(3) 应用该模型计算沥青质沉淀率, 可以为沥青质堵塞地层造成的油藏损伤程度评价提供依据。

#### 参考文献

- [1] 胡杰, 何岩峰, 李栋, 等. 二氧化碳驱过程中沥青质对储层渗透率的影响[J]. 油气田地面工程, 2011, 30(5): 20-23.
  - [2] Tavakkoli M, Masihi M. Prediction of asphaltene precipitation during solvent/CO<sub>2</sub> injection conditions: A comparative study on thermodynamic micellization model with a different characterization approach and solid model[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2011, 50(3): 65-74.
  - [3] 梅海燕, 张茂林, 孙良田, 等. 气-液-固三相相平衡热力学模型预测石蜡沉积[J]. 石油学报, 2002, 23(2): 82-86.
  - [4] 李闽, 郭平, 张茂林, 等. 气液固三相相平衡热力学模型与计算方法[J]. 断块油气田, 2002, 9(5): 33-36.
  - [5] 李士伦. 天然气工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 70-73.
  - [6] 胡英. 物理化学(上册)[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 1999: 134-142.
  - [7] 范伟民. 修改的BWRS状态方程[J]. 石油工程建设, 2012, 38(6): 9-12.
  - [8] 杨照. 石油沥青质沉淀的实验与模型化研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 1997: 6.
- [第一作者简介]何岩峰: 副教授, 博士, 常州大学石油工程学院副院长, 主要从事采油工程理论与技术研究工作。

15295116595、heyangfeng@cczu.deu.cn

收稿日期 2015-01-23

(栏目主持 杨 军)

