

# 轻质油藏注空气氧化特性及动力学研究

蒲万芬<sup>1</sup>, 顾飞<sup>1</sup>, 宋戈<sup>2</sup>, 刘鹏刚<sup>1</sup>, 刘哲知<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;

2. 中国石化西南油气分公司川东北采气厂, 四川 阆中 637400)

**摘要:**通过静态氧化管实验以及热重/微分热重(TG/DTG)手段研究了轻质原油在不同含氧浓度空气(21%和8%)以及储层岩石颗粒条件下原油氧化特征,并结合Arrhenius氧化动力学模型定量地表征各因素对原油氧化活性影响的大小。结果表明:空气中含氧浓度减小会降低氧化反应速率,储层岩石对原油氧化的催化作用促进氧化反应的进行;原油经贫氧空气氧化后剩余气体中含氧浓度显著下降,大大提高了空气驱的安全性;热动力学分析表明:原油经历了低温氧化、燃料沉积及高温氧化三个阶段,储层岩石对原油氧化的积极作用强于氧气浓度降低所产生的消极影响,可显著降低原油在贫氧空气中的活化能,这一发现有利于贫氧空气驱的推广应用。

**关键词:**轻质原油;氧化特征;含氧浓度;储层岩石;氧化动力学

中图分类号:TE357.7 文献标识码:A

## Research on oxidation characteristics and kinetics of light oil reservoir during the process of air injection

Pu Wanfen<sup>1</sup>, Gu Fei<sup>1</sup>, Song Ge<sup>2</sup>, Liu Penggang<sup>1</sup> and Liu Zhezhi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 2. Northeast Sichuan Gas Production Plant, Southwest Oil and Gas Company, SINOPEC, Langzhong, Sichuan 637400, China)

**Abstract:** In this article, we analyse the oil oxidation characteristics of the light oil at different oxygen concentrations (21% and 8%) and in the presence of the reservoir rock by the static oil oxidation tube and thermogravimetry/derivative thermogravimetry (TG/DTG). According to the Arrhenius oxidation kinetics model, the influence of the factors on crude oil oxidation activity is characterized quantitatively. The results show that the lower oxygen concentration can reduce the oxidation reaction rate, and in addition, the reservoir rock has strong catalytic impacts on oil oxidation, which can promote the oxidation reaction. The oxygen concentration of the remaining gas drops significantly after the oxidation in a lower oxygen concentration, which greatly improve the safety of air injection displacement. The thermal analysis shows that the crude oil exhibits three stages of low temperature oxidation, fuel deposition and high temperature oxidation. The positive impact of cuttings on the crude oil oxidation is stronger than the negative impact of the lower oxygen concentration, which can significantly reduce the activation energy of crude oil at low oxygen environment. It is benefit to the application of lean oxygen injection displacement.

**Key words:** light oil, oxidation characteristic, oxygen concentration, reservoir rock, oxidation kinetics

目前,注空气是低渗油藏提高采收率的有效手段之一,在国内外油田二次或三次开发中广泛应用。与传统气驱相比,空气驱不仅可以补充地层能量,还可以与原油发生氧化反应,生成以CO、CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>为主的烟道气,形成烟道气驱,提高原油采收

率<sup>[1]</sup>。于洪敏等<sup>[2]</sup>模拟了胜利油田注空气提高采收率过程,结果表明油藏初始温度与初始含油饱和度是影响空气驱效果的主要因素。Ni等<sup>[3]</sup>研究了不同原油组成对原油氧化动力学的影响,发现原油反应活化能随原油组成的变化而改变,C<sub>7-15</sub>组分含量对原油

收稿日期:2017-06-04。

第一作者简介:蒲万芬(1961—),女,教授,博士生导师,提高采收率理论与技术研究。

低温氧化会产生消极作用,其含量越高,反应活化能越大。赵琦宁<sup>[4]</sup>分析认为黏土矿物的类型与含量会影响原油氧化特征并降低其动力学参数。Hassan等<sup>[5]</sup>研究了空气中含氧浓度对原油氧化后残碳值的影响,结果表明空气中含氧浓度的升高会使加氧反应增强,残碳值增加,而后随着氧浓度的升高,残碳值反而减少,这是因为过量的氧使原油完全氧化,发生了燃烧。Zhang等<sup>[6]</sup>基于Ren提出的氧化反应速率模型作了不同氧分压对原油氧化速率的研究,发现氧化速率随着氧分压的升高而增加。

目前针对原油氧化特性及其动力学的研究主要集中在单一含氧浓度(含氧21%)的空气中,并且黏土矿物对原油氧化的影响也鲜有报道。事实上,采用贫氧空气(含氧8%)实现原油氧化可大大减少生产井中剩余气体的含氧量,避免发生气体爆炸事故,提高注空气的安全性,因此,有必要进行贫氧空气原油氧化特征研究。同时,油藏岩石矿物对原油氧化具有催化作用,研究其对原油氧化的影响有利于针

对不同岩性油藏选择合理的提高采收率方法。对新疆某轻质原油进行静态低温氧化管实验,研究含氧浓度和储层岩石矿物对氧化效果的影响,结合TG/DTG技术分析不同因素影响下原油的热行为以及氧化动力学,以期为轻质油藏贫氧空气驱的推广应用提供指导借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

实验材料:新疆某区块轻质原油、现场岩心(矿物组成见表1)、空气(含氧21%)以及贫氧空气(含氧8%)。

实验仪器:DGM-III型多功能岩心驱替装置、油/气相色谱仪(型号:HP6890 Series)、氧化管(容积:52.27 mL)、同步综合热分析仪(NETZSCH STA 409 PC/PG,德国耐驰公司)以及中间容器、高压管线、六通阀等辅助设备。

表1 储层岩石矿物组成

Table 1 Mineral composition of reservoir rock

样品	黏土矿物质量分数	其他矿物质量分数				
		石英	钾长石	斜长石	方解石	白云岩
岩石颗粒	10.74	38.81	6.59	36.27	2.86	4.73

### 1.2 实验流程

#### 1.2.1 静态氧化管实验

取两根相同的氧化管,其中一根装入一定量的原油,另一根装入原油+岩石颗粒的混合物,按图1所示连接仪器并将烘箱温度加热到102℃,待温度稳定后向氧化管中泵入空气至40 MPa进行静态氧化管实验。氧化10天后结束实验,收集产出气进行气相色谱分析。重复上述步骤进行贫氧空气(含氧8%)的静态氧化管实验。

#### 1.2.2 热分析实验

采用同步综合热分析仪(NETZSCH STA 409 PC/PG,德国耐驰公司)对样品进行TG/DTG测试,样品包括:1)原油30 mg;2)原油15 mg+岩石颗粒15 mg。

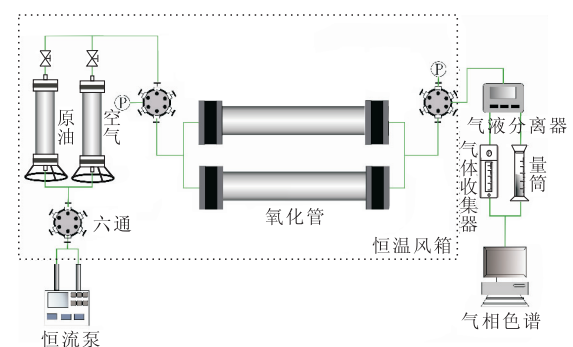


图1 静态氧化管实验流程

Fig. 1 Flow diagram of static oxidation tube experiment

首先校准仪器,调节至TG/DTG模块,设定空气流量30 mL/min,升温范围25~800℃,升温速率10℃/min,然后放入样品进行测试。实验在常压空气介质(包括空气和贫氧空气)中进行,为确保结果准确性,每组实验测试两次。

表2 静态氧化后气相组成  
Table 2 Gas phase composition after static oxidation

样品	初始压力/MPa	最终压力/MPa	温度/℃	气相组成,%				耗氧速率/(%·d <sup>-1</sup> )
				O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	
原油+空气	40.19	36.46	102	14.31	84.6	0.85	0.05	0.669
原油+空气+岩石颗粒	40.38	34.87	102	12.82	84.89	1.12	0	0.818
原油+贫氧空气	40.11	37.96	102	6.89	92.71	0.26	0.03	0.111
原油+贫氧空气+岩石颗粒	40.24	36.56	102	4.93	93.66	0.813	0.04	0.307

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态氧化气相组成分析

从表2可以看出,经过10天的氧化,产出气中氧气含量下降,同时有CO<sub>2</sub>生成,表明原油低温氧化过程中进行了加氧反应和碳键剥离反应。总体上看,原油和原油+岩石颗粒在空气中的耗氧速率高于贫氧空气,空气中含氧浓度对氧化效果具有较大影响。这是由于含氧浓度越高,溶于原油中的氧分子越多,增大了活性碳烃组分与氧分子接触的几率,加快反应速度。对于同一含氧浓度的空气,岩石颗粒的加入使原油氧化速率显著升高,加快反应进程,耗氧量与CO<sub>2</sub>生成量均增大。这是由于岩石颗粒中含有一定的黏土矿物(10.74%),对原油的氧化具有很好的催化作用。同时,岩石颗粒是极度细小的矿物颗粒,拥有很大的比表面积<sup>[7]</sup>,促进了原油与氧气分子的接触,起到非均相催化的效果。

此外,原油在空气中氧化10天后剩余气体含氧14.31%,有岩石颗粒存在时剩余气体含氧12.82%,

均高于工程安全含氧极限10%<sup>[8]</sup>,而同等条件下原油在贫氧空气中氧化10天,剩余气体含氧下降至6.89%,岩石颗粒存在时含氧下降至4.93%,表明油藏注贫氧空气提高采收率可有效避免爆炸问题,极大地提高了生产的安全性。同时,含氧浓度的降低也可减缓高温油藏油井的腐蚀程度。

### 2.2 TG/DTG 测试分析

原油与原油+岩石颗粒分别在常压空气流(含氧21%)和贫氧空气流(含氧8%)测试环境下的热重损失曲线如图2所示。由DTG曲线可知,在整个升温过程中,测试样品均表现出低温氧化(LTO)、燃料沉积(FD)和高温氧化(HTO)三个阶段。原油在25~160℃发生第一个反应,通常称为低温氧化;紧接着在160~400℃有一个平稳过渡期,称为燃料沉积;最后一个阶段反应发生在400~550℃,称为高温氧化,原油氧化温度区间及峰值温度见表3。在低温氧化阶段,氧原子以化学键的方式加入到液态烃分子结构中,形成过氧化物、醛类、酮类和酸类物质,随后这些产物可进一步聚合成重质组分,为后续的裂解燃烧提供条件。第二阶段为燃料沉积阶段,化学反应

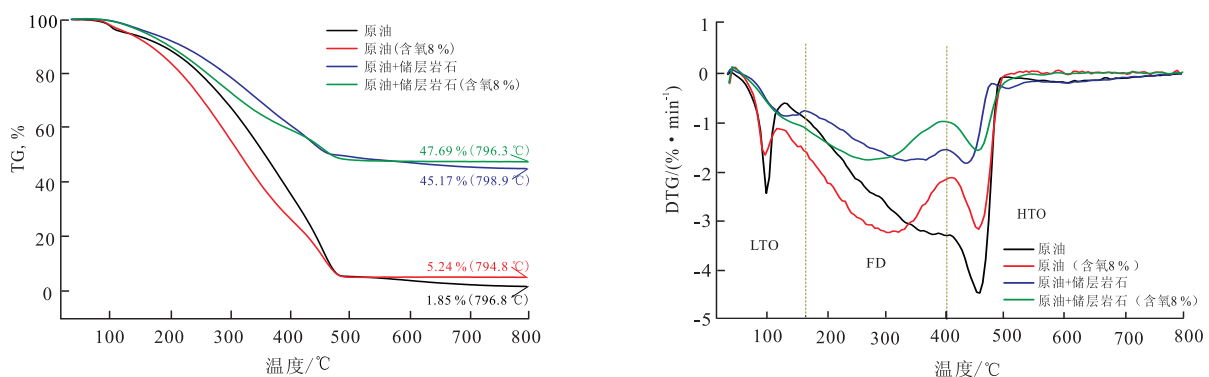


图2 测试样品在常压测试环境中的TG/DTG曲线

Fig. 2 TG/DTG curves of test samples in atmospheric pressure test environment

表3 不同试样反应温度区间及质量损失  
Table 3 Temperature interval and quality loss of different samples

样品	低温氧化(LTO)			燃料沉积(FD)		高温氧化(HTO)		
	温度区间/°C	峰值温度/°C	质量损失,%	温度区间/°C	质量损失,%	温度区间/°C	峰值温度/°C	质量损失,%
原油	25~127	97	5.08	127~412	63.05	412~492	455	26.26
原油(含氧8%)	25~112	92	4.89	112~412	71.72	412~497	459	18.12
原油+岩石颗粒	25~162	126	4.73	162~401	34.38	401~476	431	11.62
原油+岩石颗粒 (含氧8%)	25~156	121	4.28	156~401	36.68	401~541	451	11.01

由低温氧化机理向高温氧化机理转变,原油不断被碳化形成氢含量更低的含碳沉积物。袁成东<sup>[9]</sup>等指出燃料沉积的数量与速度将对高温氧化的效果产生直接影响。在高温氧化阶段,含碳沉积物经历了一系列复杂且剧烈的反应,产生大量的热以及CO<sub>2</sub>,并且气体产物可以继续对原油进行烟道气驱。

由表3可以看出,与空气相比,原油在贫氧空气环境中的低温氧化阶段(LTO)温度范围和峰值温度减小,质量损失降低,这是由于含氧浓度的减少使得原油氧化不充分,低温氧化阶段更早结束。燃料沉积阶段(FD)的质量损失速率加快,这是因为在贫氧空气流中低温氧化阶段结束较快,导致燃料沉积阶段有更多的未蒸发掉的轻质组分,蒸发速率的加快使质量损失更多。高温氧化阶段(HTO)温度范围增加、峰值温度升高并且质量损失减少,这是由于贫氧空气中形成的含碳沉积物较少,不充足的氧气供应也使得高温氧化速率降低。Hassan等<sup>[10]</sup>指出,在高温氧化阶段,空气中含氧浓度的降低会使高温燃烧受阻,质量损失明显减少,高温氧化进行更加困难。由此可得:空气中含氧浓度越低,燃料沉积阶段形成的含碳沉积物越少,高温氧化阶段越难进行。

不论是在普通空气还是低氧空气环境中,对比原油和原油+岩石颗粒的热重曲线可以看出:加入岩石颗粒后,原油低温氧化阶段温度范围增加,峰值温度升高,低温氧化与燃料沉积阶段的质量损失减少。这是由于岩石颗粒具有很大的比表面积,表面可以吸附原油以减少原油中轻质组分的蒸发<sup>[11]</sup>,并且岩石矿物本身难以分解,在加热过程中其质量几乎不变<sup>[12]</sup>,从而减少质量损失。高温氧化(HTO)阶段质量损失增大,表明岩石颗粒的加入使燃料沉积阶段进行的效率更高,形成更多的含碳沉积物,为下一阶

段(HTO)提供了更多的燃料。此外,原油高温氧化温度区间向低温度移动,且其达到最高质量损失速率(波谷)所需的温度比单独原油实验低。峰值温度越低表明燃料越容易燃烧,因此,储层岩石的加入使得高温氧化越容易进行。由此可得,储层岩石对轻质油藏成功实施空气驱是有利的。

### 2.3 氧化热动力学

静态氧化管及热重实验结果表明含氧浓度与岩石颗粒对原油氧化效果均能产生较大的影响,但未能反映出两种因素各自的贡献值,通过原油氧化动力学研究,可以定量分析含氧浓度以及岩石颗粒对原油氧化活性影响程度的大小。现阶段氧化热动力学研究中广泛应用经典的阿伦尼乌斯(Arrhenius)动力学模型,该模型认为:原油样品的质量损失仅依赖于反应速率常数、剩余样品质量以及温度<sup>[13]</sup>。其动力学方程为:

$$dw/dt = kw^n$$

$$k = A_r \exp(-E/RT)$$

对于一级反应 $n=1$ ,联立以上两式得到:

$$\log(dw/dt/w) = \log A_r - E/2.303RT$$

式中: $k$ 为反应速率常数; $w$ 为剩余样品质量,mg; $t$ 为时间,min; $A_r$ 为阿伦尼乌斯常数; $R$ 为通用气体常数; $E$ 为活化能,kJ/mol; $T$ 为热力学温度,K。

以 $\log(dw/dt/w)$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标可以做出一条直线,由直线截距可获得 $A_r$ ,直线斜率可获得 $E$ 。各测试样品在低温氧化和高温氧化阶段的阿伦尼乌斯图版如下图3所示,活化能及阿伦尼乌斯常数计算结果见表4。表4显示测试样品在高温氧化阶段的活化能大于低温氧化阶段,这主要是由于胶质、沥青质等重质组分的质量损失主要发生在高温阶段,其

稳定的分子结构和较强的抗氧化性使得其发生氧化反应所需要的能量更高,即重质组分的表观活化能更大,使得测试样品在高温阶段的活化能大于低温阶段。

此外,原油在空气(含氧21%)中的低温氧化和高温氧化活化能均低于其在贫氧空气(含氧8%)中的活化能,这主要是由于含氧浓度的降低使得原油中参与氧化反应的组分减少,原油氧化活性降低,表观活化能值增大。Hassan<sup>[10]</sup>等指出,原油氧化反应活化能之所以随着含氧浓度的降低而增加是由于氧浓度的降低使得原油氧化活性降低,氧化反应更难进行,反应所需能量增加。与单独原油相比,岩石颗粒的加入使原油样品的反应活化能和阿伦纽斯常数均大幅度下降。岩石颗粒对原油氧化所表现出的积极作用归因于岩石中存在着黏土矿物(10.74%),而黏土矿物中的金属和金属盐对氧化反应具有催化作用。此外,岩石矿物的表面积作用也可加速原油与氧气分子的接触。Greaves<sup>[14]</sup>等指出,岩石颗粒中的

黏土矿物在原油氧化过程中具有很强的催化作用,可以大幅减少反应所需活化能以及阿伦纽斯常数,促进氧化反应的进行。Kök<sup>[15]</sup>在原油氧化热动力学方面做了大量工作,认为黏土矿物的催化效应和比表面积作用可降低原油活化能和阿伦纽斯常数,这在本次实验中得到印证。

原油在空气流测试环境中的低温氧化(LTO)和高温氧化(HTO)活化能分别为 64.07 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 94.61 kJ·mol<sup>-1</sup>,在贫氧空气流测试环境中为 84.68 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 102.49 kJ·mol<sup>-1</sup>,分别增加 32.16 % 和 8.33 %;原油+岩石颗粒在空气流测试环境中为 34.46 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 35.45 kJ·mol<sup>-1</sup>,分别下降 46.21 % 和 62.53 %;储层岩石对原油氧化的促进作用明显强于氧气浓度降低所产生的消极影响。对比原油+岩石颗粒在贫氧空气流测试环境中的活化能发现储层岩石中黏土矿物的存在可以显著地降低原油在贫氧空气中的活化能,这对油藏实施贫氧空气驱是一个积极信号。

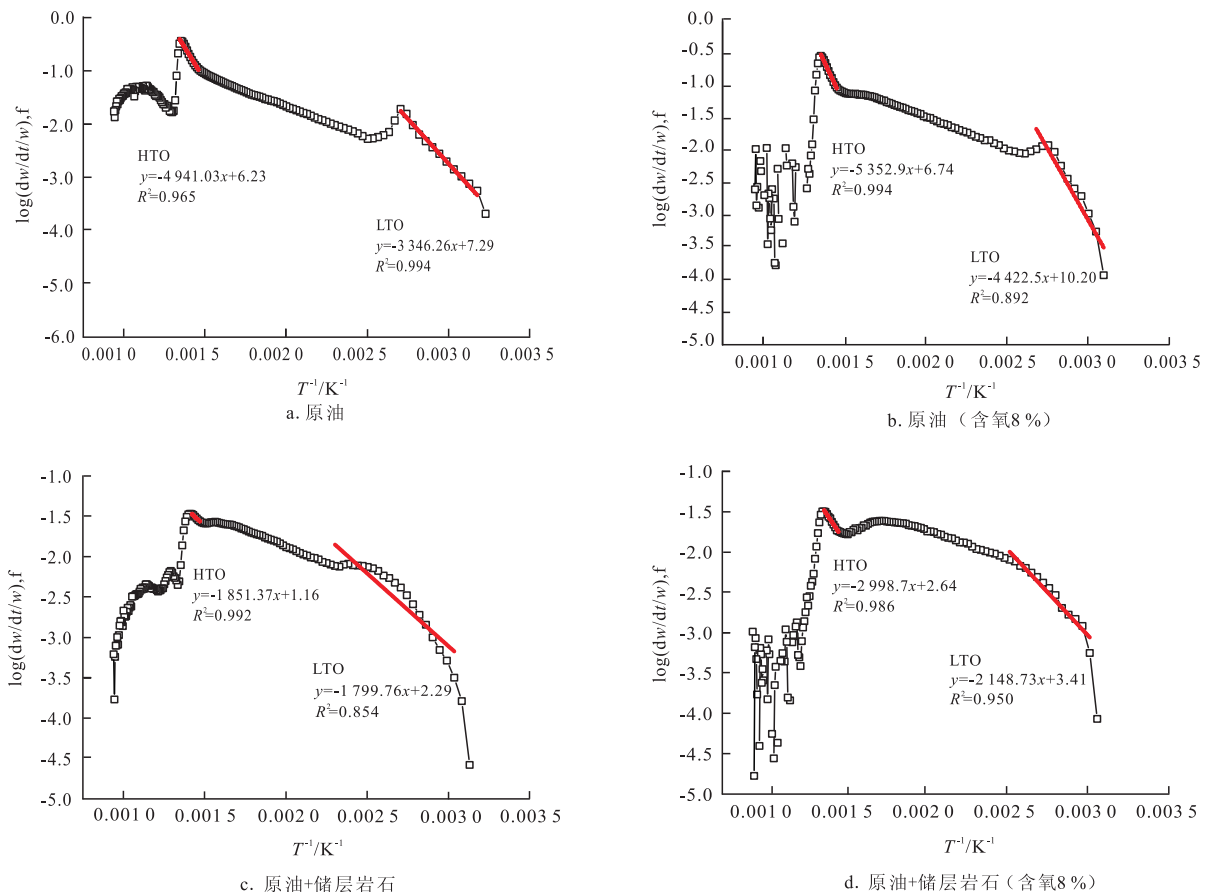


图3 不同试样氧化热动力学参数阿伦尼乌斯方法计算曲线

Fig. 3 Arrhenius plots of tested samples in different oxidation kinetic parameters

表4 不同试样氧化热力学参数  
Table 4 Oxidation kinetic parameters of different samples

样品	线性拟合斜率		活化能 / (kJ·mol <sup>-1</sup> )		阿伦纽斯常数 / min <sup>-1</sup>	
	LTO	HTO	LTO	HTO	LTO	HTO
原油	-3 346.26	-4 941.03	64.07	94.61	1.97×10 <sup>7</sup>	1.70×10 <sup>6</sup>
原油(含氧8%)	-4 422.50	-5 352.90	84.68	102.49	1.59×10 <sup>10</sup>	5.59×10 <sup>6</sup>
原油+储层岩石	-1 799.76	-1 851.37	34.46	35.45	195.89	14.42
原油+储层岩石(含氧8%)	-2 148.73	-2 298.37	41.14	57.41	2.95×10 <sup>3</sup>	437.86

### 3 结论

1) 空气中含氧浓度增加,原油中活性组分与氧分子接触几率增大,氧化反应速率加快。储层岩石中黏土矿物促进原油氧化进程,同时其较大的比表面积有利于原油与氧分子的接触,起到非均相催化氧化的作用。

2) 与空气氧化相比,原油经贫氧空气氧化后剩余气体含氧量远低于工程安全含氧极限10%,极大地提高了贫氧空气驱提高采收率的安全性,同时降低油井中油/套管的腐蚀程度。

3) 测试样品表现出低温氧化(LTO)、燃料沉积(FD)和高温氧化(HTO)三个阶段。含氧浓度越低,所形成的含碳沉积物越少,高温氧化阶段进行越困难。储层岩石可减少原油中挥发性轻质组分的蒸发,使温度区间向低温方向移动,对氧化过程起到促进作用。

4) 原油高温氧化阶段活化能大于低温氧化阶段;含氧浓度降低使原油氧化活性下降,氧化反应更难进行;岩石颗粒中的黏土矿物可大幅减少氧化反应所需活化能,对原油氧化的促进作用明显强于氧气浓度降低所产生的消极影响,并可显著降低原油在贫氧空气中的活化能,这对油藏实施贫氧空气驱是一个积极信号。

#### 参考文献

[1] 张旭,刘建仪,孙良田,等.注空气低温氧化提高轻质油气藏采收率研究[J].天然气工业,2004,24(4):78-80.  
[2] 于洪敏,任韶然,王杰祥,等.胜利油田注空气提高采收率数模研究[J].石油钻采工艺,2008,30(3):105-109.  
[3] Ni J H, Jia H, Pu W F, et al. Thermal kinetics study of light oil

oxidation using TG/DTG techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 117(3): 1349-1355.

- [4] 赵琦宁.黏土矿物对空气驱氧化特性的影响[D].成都:西南石油大学,2014.  
[5] Hassan A, Carbognani L, Pereira-Almao P. Effect of O<sub>2</sub> on micro-carbon residue standards analysis[J]. Energy Fuels, 2008, 22(6): 4062-4069.  
[6] Zhang Y, Sheng J J. Oxidation kinetics of Wolfcamp light oil[J]. Liquid Fuels Technology, 2016, 34(13): 1180-1186.  
[7] Bageci S. Effect of clay content on combustion reaction parameters [J]. Energy Sources, 2005, 27(6): 579-588.  
[8] 李一波,蒲万芬,王爱香,等.轻质油藏注空气低温高压氧化实验研究[J].石油钻采工艺,2012,34(6):90-92.  
[9] 袁成东,蒲万芬,郭正,等.轻质和重质原油氧化特性及其动力学[J].化学工程,2014,42(8):56-59.  
[10] Hassan A, Carbognani L, Pereira-Almao P. Oxidation of oils and bitumen at various O<sub>2</sub> concentrations[J]. Energy and Fuels, 2010, 24(10): 5378-5386.  
[11] Jia H, Zhao J Z, Pu W F, et al. Thermal study on light crude oil for application of high-pressure air injection (HPAI) process by TG/DTG and DTA tests[J]. Energy and Fuels, 2012, 26(3): 1575-1584.  
[12] 刘鹏刚,蒲万芬,贾虎,等.岩屑存在下油藏注空气原油的氧化热解分析[J].燃烧科学与技术,2015,21(5):464-470.  
[13] Kök M V. Thermo-oxidative reactions of crude oils[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 105(2): 411-414.  
[14] Greves M, Osinder A, Rathbone R R. Influence of reservoir rock and fluids on crude oil oxidation using an accelerating rate calorimeter[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2000, 78(5): 715-720.  
[15] Kök M V, Gundogar A S. Effect of different clay concentrations on crude oil combustion kinetics by thermogravimetry[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 99(3): 779-783.

(编辑 杨友胜)