

超细金属催化剂改善稠油火烧效果实验研究

张弦¹, 车洪昌², 刘以胜², 陈鑫²

(1. 东北石油大学石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318; 2. 中国石油中东公司鲁迈拉项目, 北京 100120)

摘要: 为了明确超细过渡金属催化剂对稠油火烧效果的影响, 应用热分析及等转化率方法对 NiO、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Co_3O_4 三种超细过渡金属粒子进行火烧氧化动力学评价, 并应用优选出的催化剂开展一维火驱实验。实验结果表明, 在 Co_3O_4 存在的条件下, 稠油活化能降低幅度最大, 达 41.7%, 且 Co_3O_4 催化活性较高, 适合作为火驱实验的催化剂。与纯火驱相比, Co_3O_4 催化条件下原油的高温氧化反应得到强化, 氧气利用率提高 6.79%, 燃烧时间缩短 11.8%, 燃烧前缘平均温度提高 20℃, 燃烧前缘最大温度差降低 4℃, 燃烧更加稳定, 且前缘推进速度加快了 0.042 cm/min, 最终驱油效率提高 5.7%, 产出油降黏率提高 7.2%。研究成果对拓展火烧油层开采稠油的应用具有重要的指导意义。

关键词: 稠油; 火烧油层; 超细粒子; 金属氧化物; 催化

中图分类号: TE345

文献标识码: A

Improved efficiency of in-situ combustion by application of submicro metal oxides particles

ZHANG Xian¹, CHE Hongchang², LIU Yisheng², CHEN Xin²

(1. Petroleum Engineering Institute, Northeast Petroleum University, Daqing, Heilongjiang 163318, China;

2. Rumaila Project of PetroChina International Middle East Company, Beijing 100120, China)

Abstract: In order to identify the effect of ultra-fine transition metal catalyst on the in-situ combustion of heavy oil, thermal analysis and isoconversional method were used to evaluate the burning oxidation kinetics of three ultra-fine transition metal particles—NiO, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Co_3O_4 . And then, one-dimensional in-situ combustion experiment was carried out by the optimized catalyst. The experimental results showed that, in the presence of Co_3O_4 , the activation energy of heavy oil decreased the most, up to 41.7%. Meanwhile, Co_3O_4 had higher catalytic activity, that made it suitable for in-situ combustion experiment. Compared to conventional in-situ combustion, high temperature oxidation reaction of crude oil was enhanced under the catalytic condition of Co_3O_4 . The oxygen utilization ratio increased by 6.79%, the combustion time shortened by 11.8%, the average temperature of the leading edge of combustion increased by 20℃, the maximum temperature difference of the leading edge of combustion reduced by 4℃, the combustion was more stable, the advance speed of the leading edge increased by 0.042 cm/min, the final oil displacement efficiency increased by 5.7%, and the viscosity reduction rate of the produced oil increased by 7.2%. The research results have important guiding significance for expanding the application of heavy oil recovery by in-situ combustion.

Key words: heavy oil, in-situ combustion, ultra-fine particle, metal oxides, catalyze

火烧油层采出的原油是燃烧过程中挥发及裂解的轻质组分, 极大地改善了油品, 是一种经济效益极佳的稠油热采方式。火烧油层开采过程中伴随着复杂的传热、传质过程和物理化学变化, 具有蒸汽驱、热水驱、烟道气驱等多种开采机理, 驱油效率非常

高^[1-3]。一般室内实验最终采收率高达 80%~90%, 现场试验最终采收率也能达到 45%~80%^[4-6]。由于火烧过程复杂, 可控性差, 因此, 如何维持稳定的燃烧是火烧油层成败的关键^[7-8]。国内外大量研究表明, 过渡金属催化剂能够对原油燃烧产生促进作用,

收稿日期: 2018-09-28。

第一作者简介: 张弦(1983—), 女, 博士, 副教授, 稠油开采的教学和科研。通讯地址: 黑龙江省大庆市高新技术开发区东北石油大学石油工程学院, 邮政编码: 163318。E-mail: zhangxianer@163.com

基金项目: 中国石油科技创新基金项目“烃类溶剂辅助火驱原位催化改质超稠油技术研究”(2018D-5007-0212); 东北石油大学“国家自然科学基金”培育基金项目“稠油火烧过程焦炭形成机制及其在多孔介质中的精细表征”(2018CPQZ-04)。

稳定燃烧前缘^[9-12]。然而,传统的催化剂由于颗粒较大,很难实现现在多孔介质中的运移,并且易堵塞孔道,对油层造成伤害^[13]。因此,尽管室内开展了大量的实验研究,证实了催化剂对火烧油层的稳定与促进作用,却无法拓展到矿场应用^[14-16]。随着催化剂技术的发展,纳米—微米级超细催化剂在稠油开采中得到了广泛的应用^[17-19]。与传统催化剂相比,超细催化剂具有较大的比表面积与较高的表面能,在反应中表现出更优良的催化性能。由于尺寸远小于岩石孔喉尺寸,可现在多孔介质中的运移而不堵塞孔道^[20]。开展不同超细过渡金属氧化物改善稠油火烧油层开采效果的实验研究,为催化火驱的现场推广应用提供先期的技术支持。

1 催化火烧油层实验

1.1 实验样品

实验选取超细过渡金属氧化物 NiO、 α -Fe₂O₃和 Co₃O₄,其性质见表1。图1给出了3种不同金属氧化物的SEM扫描图像,可以看出,超细过渡金属氧化物的分散性较好,但在范德华力作用下仍存在聚集的情况。一般稠油油藏的孔喉尺寸在10 μm左右,选择的超细金属氧化物粒径远小于一般稠油油藏的孔喉尺寸,能够顺利在油藏内运移。原油为辽河油田特稠油,50℃和80℃的黏度分别为16 310.0 mPa·s和932.5 mPa·s,饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质含量分别为23.12%、25.64%、40.51%和10.73%。用CaCl₂和NaCl按一定比例配制模拟地层水。为消除岩石矿物的催化作用影响,模拟砂选用100~150目的惰性SiO₂。

表1 超细金属氧化物性质

Table 1 Properties of ultra-fine metal oxides

类别	粒径/nm	BET表面积/(m ² ·g ⁻¹)
NiO	80~130	105
α -Fe ₂ O ₃	100~250	43
Co ₃ O ₄	200~500	41

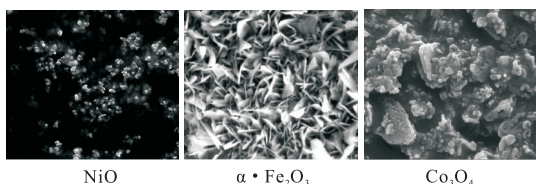


图1 超细金属氧化物SEM形态

Fig. 1 SEM morphology of ultra-fine metal oxides

1.2 实验设备及方法

应用TG/DSC热分析及等转化率方法确定不同催化剂条件下的动力学参数,优选出适宜开展火烧油层实验的催化剂。取10 mg样品(0.1 wt%催化剂浓度)置于分析仪内,在氮气环境下从室温加热至预定温度,转空气吹扫,气体流量为100 mL/min,直至无质量损失。催化条件下设置了3个不同的实验温度,分别为310℃、320℃和330℃。无催化条件时,为了使原油快速反应,适当提高了实验温度,分别为390℃、400℃和410℃。根据动力学参数确定最优的催化剂,开展一维火烧实验。

一维火烧实验设备由点火装置、燃烧管、供气系统、采集系统和尾气分析仪组成(图2)。该装置最高温度为900℃,最高耐压为5 MPa。燃烧管由内管和外管组成,内径6 cm,长87 cm,内管与外管之间填充保温材料,以减少热损失。燃烧管轴向布置19个插孔,可配置热电偶和压力传感器,实时采集温度与压力数据。该实验设备可测定原油的自燃温度、氧气消耗量、氧气利用率、氧气消耗量、视氢碳原子比等基础燃烧参数,评价燃烧的稳定性。

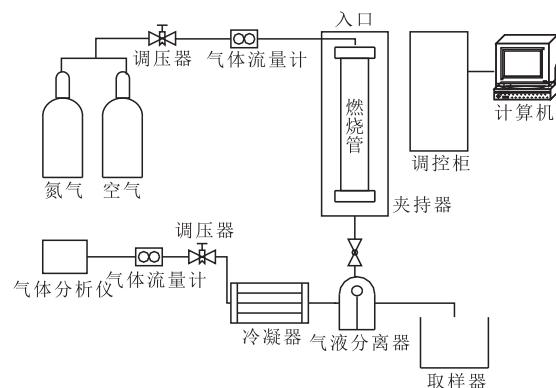


图2 一维火烧油层实验装置示意图

Fig. 2 Experimental installation of one-dimensional in-situ combustion

稠油油藏一般先采用注蒸汽或多元热流体的方式开发,在开采末期仍能维持较高的油藏温度。鉴于多数火驱项目是经历普通热采开发后转火驱的,油藏温度一般在100℃以上,因此,设定初始预热温度为100℃。实验过程中,将模拟砂、原油、模拟地层水、超细金属氧化物按比例混合后填充燃烧管模型,用氮气通风确认注采井之间的热连通,并建立初始温度场。然后打开注采井,注入空气点火进行火烧

实验。应用采集系统对实验数据进行实时监测记录,收集产出液,并定时分析尾气。实验结束后,根据实验测定的数据分析燃烧效率,评价超细过渡金属氧化物对稠油火烧的影响。

2 反应动力学结果及分析

图3给出了不同温度和催化条件下稠油转化率 α 随时间的变化关系。转化率 α 定义为某一时刻质量损失与最终质量损失的比值。在无催化剂条件下,即使提高反应温度,反应时间仍然很长。当催化剂存在时,即便在较低温度下,稠油的反应时间仍显著减少。 NiO 催化条件下反应时间最短,其次是 Co_3O_4 , $\alpha\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 时间最长。在 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 时相同质量的稠油样品在 NiO 催化条件下,于 135 min 完成 100% 的转化。在初始阶段和反应结束阶段, Co_3O_4 的表现与 NiO 接近。 $\alpha\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的转化率虽然相对较慢,但仍然比未添加催化剂的快很多。反应时间的减少代表添加催化剂的催化性能强弱。 NiO 和 Co_3O_4 具有较强的催化性能,但由于 NiO 超细粒子的粒径小,比表面积大,却仅仅表现出与 Co_3O_4 相似的催化性能,说明同等条件下 Co_3O_4 的催化性能更佳。

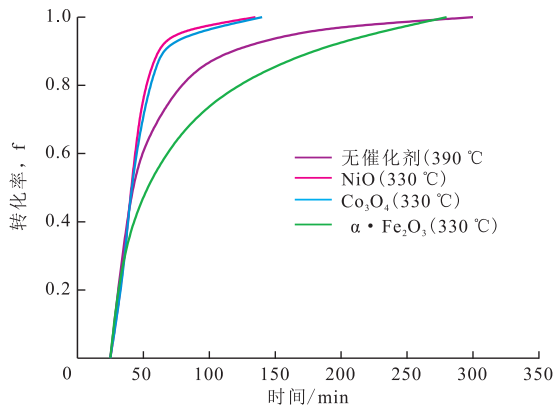


图3 不同条件下转化率与时间的关系

Fig. 3 Relation between conversion rate and reaction time in different conditions

应用KAS法^[21]求取氧化动力学参数,结果见表2。在 Co_3O_4 存在条件下,稠油活化能降低幅度最大,达 41.7% 。 $\alpha\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 条件下活化能降低幅度最小, NiO 居于二者之间,证实了同等条件下 Co_3O_4 优于 NiO 。尽管 NiO 具有较大的比表面积,但催化性能弱于 Co_3O_4 ,况且较小的粒子更容易聚集结块,因此,优选

表2 不同催化剂条件下的动力学参数
Table 2 Kinetics parameters of heavy oil with various catalysts

样品	活化能/kJ	50%转化率, f
稠油	134.34	0.005(390 °C)
稠油+NiO	90.74	0.079(330 °C)
稠油+ $\alpha\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	106.52	0.092(330 °C)
稠油+ Co_3O_4	78.38	0.026(330 °C)

Co_3O_4 为催化剂进行后续的火烧油层燃烧管实验。

3 燃烧管实验结果与分析

3.1 燃烧尾气

分别开展了无催化剂与催化条件下的火烧油层一维燃烧管实验。燃烧尾气通过气体分析仪实时记录,每隔 10 min 记录一次数据,纯火驱和催化火驱实验尾气中 CO_2 、 CO 和 O_2 随时间的变化关系分别见图4和图5。实验结果表明,普通火驱燃烧进行了 340 min 。在 50 min 之前,尾气中的 O_2 含量急剧下降,同时 CO_2 与 CO 含量明显上升,证明发生了剧烈的氧化反应,为燃烧的初始阶段;在 $50\sim 300\text{ min}$ 区间燃烧基本稳定,表现为 CO_2 、 CO 和 O_2 含量虽有波动,但幅度不大,趋于平稳。稳定燃烧阶段的视氢碳比为 2.01 ,氧气利用率为 86.40% 。加入超细 Co_3O_4 催化剂后,燃烧时长为 300 min ,燃烧时间缩短了 11.8% 。在稳定燃烧阶段,催化火烧的尾气中气体含量波动幅度很小,曲线呈现光滑形态,说明加入催化剂使燃烧更加稳定。催化条件下燃烧消耗更多的氧气,氧气利用率提高 6.79% ,这表明超细 Co_3O_4 催化剂强化了原油的高温氧化反应。

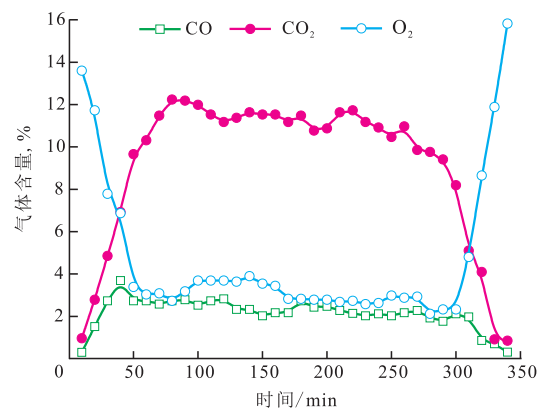


图4 火驱燃烧管实验尾气变化

Fig. 4 Variation of effluent gas of in-situ combustion test

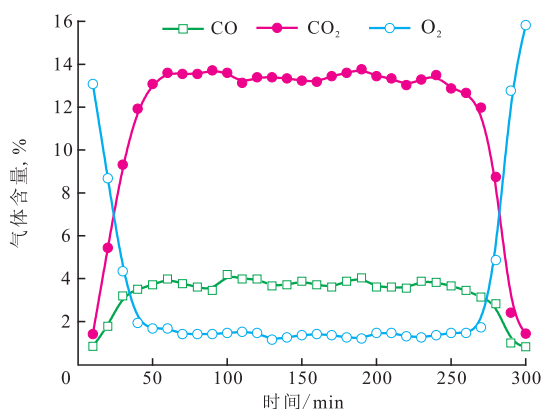


图5 催化剂(0.1 wt% Co_3O_4)条件下火驱燃烧管实验尾气变化

Fig. 5 Variation of effluent gas of in-situ combustion test when the catalyst is 0.1 wt% Co_3O_4

3.2 温度剖面与燃烧前缘

原油被点燃后,连续注入的空气使燃烧持续进行。重质馏分以焦炭残渣形式沉积在岩层砂粒上作为燃烧的燃料,在燃烧前缘发生燃料与空气剧烈的氧化放热反应,生成燃烧气体和水(一般以过热蒸汽形式存在)。在燃烧前缘前方(结焦带)温度虽低于燃烧区,但仍足以使原油中重质烃受热裂解,生成焦炭和气态烃。焦炭在砂粒上不断沉积,能够维持燃烧前缘不断向前缓慢地推进。裂解生成的气态烃、燃烧生成的气体和过热蒸汽在燃烧前缘前面移动,具有混相驱、烟道气驱和蒸汽驱的特征,是驱油的重要机理^[22]。

实验中每隔40 min记录一次燃烧管内布置热电偶位置的温度数据,从而评价温度剖面。图6和图7分别给出了无催化剂和0.1 wt% Co_3O_4 催化条件下燃烧管实验燃烧温度剖面对比。结果表明,随着燃烧前缘的推进,2组实验的波及范围均逐渐扩大。无催化剂条件下,当燃烧进行到270 min时,燃烧前缘推进了模型井距的80%,前缘推进速度0.258 cm/min,燃烧区平均温度500 °C,稳定燃烧阶段燃烧前缘最大温度差10 °C。而 Co_3O_4 催化条件下,当燃烧进行到270 min时,燃烧前缘已推进了模型井距的93%,前缘推进速度0.3 cm/min,燃烧区平均温度520 °C,稳定燃烧阶段燃烧前缘最大温度差6 °C。加入 Co_3O_4 使火驱燃烧前缘平均温度提高了20 °C,燃烧前缘最大温度差降低了4 °C,燃烧前缘推进速度加快了0.042 cm/min。催化剂的加入使燃烧更加稳定,前缘推进速度更快。

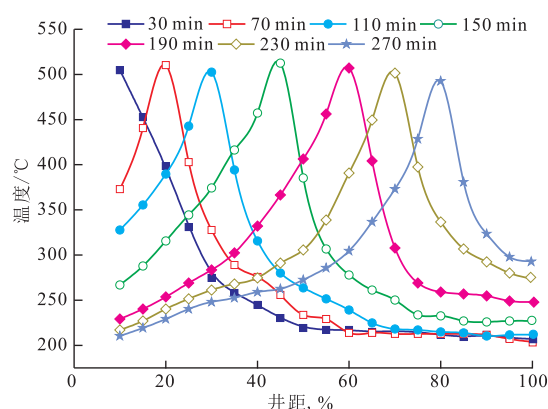


图6 纯火驱燃烧管实验温度剖面

Fig. 6 Temperature profile of pure in-situ combustion pipe

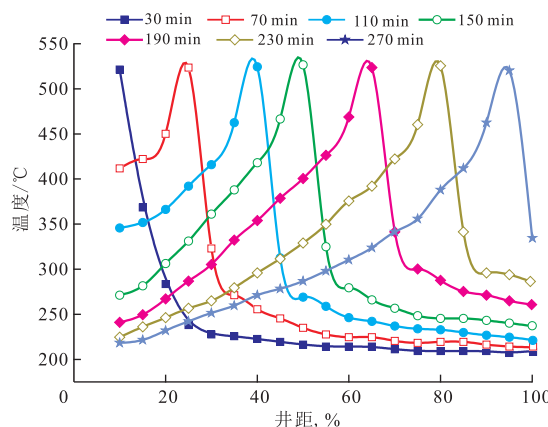


图7 催化火驱(0.1wt% Co_3O_4)燃烧管实验温度剖面
Fig. 7 Temperature profile of in-situ combustion test when the catalyst is 0.1 wt% Co_3O_4

3.3 产出液体

从实验开始40 min后每30 min取样一次,无催化和 Co_3O_4 催化条件下火驱驱油效率对比见图8。无催化剂纯火烧实验在340 min结束时的驱油效率为

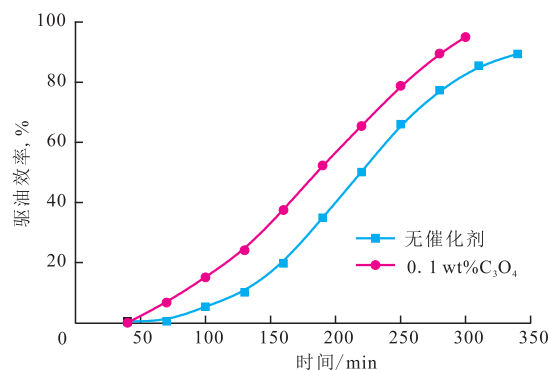


图8 火驱/催化火驱燃烧管实验驱油效率对比
Fig. 8 Comparison of oil displacement efficiency between in-situ combustion tests and that with catalyst

89.4%。 Co_3O_4 催化条件下实验在300 min时结束,最终驱油效率达到95.1%,与无催化火驱实验相比提高5.7%,燃烧时间缩短40 min。纯火驱产出油黏度为1 419.0 mPa·s(50℃),降黏率为91.3%,而 Co_3O_4 催化火驱产出油黏度244.7 mPa·s(50℃),降黏率为98.5%。 Co_3O_4 的加入使燃烧更稳定,重质组分裂解效率更高,因此,产出油的品质有较大幅度的提升。

4 结论

1) 应用TG/DSC热分析及等转化率方法确定 Co_3O_4 为适合稠油火驱的超细催化剂。在 Co_3O_4 存在的条件下,稠油活化能降低幅度最大,达41.7%。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 条件下活化能降低幅度最小,NiO居于二者之间。

2) 与纯火驱相比,超细 Co_3O_4 催化剂强化了原油的高温氧化反应,氧气利用率提高6.79%。燃烧管实验燃烧时间缩短11.8%,在稳定燃烧阶段,尾气中气体含量波动幅度变小,燃烧更加稳定。

3) 加入 Co_3O_4 使火驱燃烧前缘平均温度提高20℃,燃烧前缘最大温度差降低4℃,燃烧前缘推进速度加快0.042 cm/min。催化剂的加入使燃烧更加稳定的同时,前缘推进速度更快。

4) Co_3O_4 催化条件下火驱最终驱油效率达到95.1%,与无催化火驱实验相比提高5.7%。 Co_3O_4 催化火驱产出油黏度244.7 mPa·s(50℃),降黏率98.5%,与纯火驱相比提高7.2%。 Co_3O_4 的加入使重质组分裂解效率更高,因此,产出油的品质有更大幅度的提升。

参考文献

- [1] 刘海,潘一,冷俊,等.国内外火烧油层研究进展与应用[J].当代化工,2015,44(3):545-457.
- [2] 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.
- [3] 张方礼.火烧油层技术综述[J].特种油气藏,2011,18(6):1-5.
- [4] ZHANG X, LIU Q C, CHE H C. Parameters determination during in-situ combustion of Liaohe heavy oil[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 3416-3426.
- [5] 蔡文斌,谢志勤,王霞.湿式燃烧的实验研究[J].特种油气藏,2001,8(2):81-85.
- [6] 程海清,刘宝良,赵庆辉,等.超稠油燃烧基础参数特征研究[J].特种油气藏,2012,19(2):107-110.
- [7] 杨俊印.火烧油层(干式燃烧)室内实验研究[J].特种油气藏,2011,18(6):96-99.
- [8] 柴利文,金兆勋.中深厚层稠油油藏火烧油层试验研究[J].特种油气藏,2010,17(3):67-69.
- [9] 关文龙,张霞林,席长丰,等.稠油老区直井火驱驱替特征与井网模式选择[J].石油学报,2017,38(8):935-946.
- [10] 胡士清,白国斌,赵春梅.火烧油层技术在庙5块低渗透稠油油藏中的应用[J].特种油气藏,1998,5(4):33-37.
- [11] OSSAI P G O, OHIA P N O, OBAH B, et al. In-situ combustion methods: Applicability to heavy oil reservoirs in the Niger Delta[J]. Petroleum Science and Technology, 2017, 35(1): 51-58.
- [12] MOORE R G, LAURESHEN C J, MEHTA M G, et al. A down-hole catalytic upgrading process for heavy oil using in-situ combustion[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1999, 38(13): 96-72.
- [13] MUSA B A, HUGHES H. Comparison of conventional and catalytic in-situ combustion processes for oil recovery[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(1): 186-192.
- [14] KOK M, ISCAN A. Catalytic effects of metallic additives on the combustion properties of crude oils by thermal analysis techniques[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 64(3): 1311-1318.
- [15] SHALLCROSS D, RIOS C, CASTANIER L, et al. Modifying in-situ combustion performance by the use of water-soluble additives[J]. SPE Reservoir Engineering, 1991, 6(3): 287-294.
- [16] SHOKRLU Y H, MAHAM Y, TAN X, et al. Enhancement of the efficiency of in-situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions[J]. Fuel, 2013, 105: 397-407.
- [17] 李巍,刘永建,田歆源,等.重油中添加金属催化剂的火烧油层实验[J].油田化学,2015, 32(1):98-101.
- [18] 樊铖,张强,魏飞.稠油的可控氧化热采: MnO_2 催化剂上的重油低温氧化分解行为[J].催化学报,2015,36(2):153-159.
- [19] 石岩松,赵法军.应用于稠油降黏改质中的超分散纳米催化剂的研究进展与前景展望[J].当代化工,2015,44(12):2805-2807.
- [20] 鹿剑,盛剑平,骆建敏,等.油溶性纳米 Fe_2O_4 催化稠油水热裂解降黏[J].广东化工,2017,44(6):56-58.
- [21] 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.
- [22] 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.

(编辑 常燕)