文章编号:1000-4092(2021)02-343-04

利用加速量热仪测定原油氧化动力学参数*

袁士宝[1,2],李乐泓[1,2],蒋海岩[1,2],赵黎明[3],王 豪[1,2],王 姣[1,2],李旭飞[1,2]

(1. 西安石油大学石油工程学院,陕西 西安 710065;2. 陕西省油气田特种增产技术重点实验室,陕西 西安 710065;
3. 中国石化西北油田分公司采油一厂,新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:在注空气提高石油采收率技术研究中,原油氧化动力学参数既是基础数据,同时也能评价该技术在矿场应用的可行性。为明确原油氧化动力学特征,采用加速量热仪法,在高压绝热条件下研究原油的氧化特征。结果表明,通过加速量热实验可确定原油点火温度;运用动力学理论对实验数据处理,推导出原油氧化动力学特性数学模型,得到动力学参数的计算方法,进而求出原油的活化能和指前因子。与热重分析法和差示扫描量热仪等常规方法相比,加速量热仪法更接近地层实际条件,原油氧化动力学参数测定结果更准确,具有良好的推广价值和应用前景。图9表2参13

关键词:加速量热仪;高压绝热;点火温度;动力学参数

中图分类号:TE357.44 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.026

原油氧化动力学参数是火烧油层研究中非常关键的一个参数,精确测定此参数对油藏数值模拟和矿场火驱项目方案的可行性有重要影响[1-6]。前人多采用常规方法如热重分析(DTA)法和差示扫描量热仪(DSC)法进行测定,相关结果在前期工作中发挥了重要的作用[7-8]。然而,在矿场实际注空气开采过程中,油藏局部处于高压绝热环境,常规方法的实验过程很难与油藏条件保持一致,影响了测试结果的准确性。Yannimaras等[9-10]首次提出可以利用加速量热仪(ARC)法筛选是否适宜采用注空气开采的油田。随着理论与技术的不断完善,该方法已能在高压绝热环境中有效研究反应动力学,减少了许多常规热分析法的影响因素,得到的结果更准确、可靠,从而可更有效确定采用哪种方案进行火烧驱油。本文利用ARC法研究在油藏条件下原油的氧化动力学,得到原油的点火温度,判断火驱点火方式;获得原油的活化能和指前因子,为数值模拟研究提供基础数据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

共采集4份来自辽河油田不同区块的油样,50 ℃条件下,油样1—4的黏度分别为4、10、55、1350 mPa·s。

实验采用APTAC264型绝热加速量热仪(德国耐驰仪器制造有限公司),控温范围为室温~500 ℃,实验压力范围为0~20 MPa,放热检测灵敏度0.02 ℃/min。

1.2 实验方法

ARC的测试过程可以分为加热-等待-搜索3个阶段。实验开始后,仪器加热到设定的初始温度。进入等待模式,控制加热器,调节仪器中的热电偶温度,使之与反应器热电偶的温度相同。随后进入搜索模式,仪器会自动判断试样的温升变化率

* **收稿日期**:2020-03-26;**修回日期**:2020-04-20。

基金项目:国家自然科学基金"基于燃料沉积演化机制的火烧油层启动与控制"(项目编号51674198),国家自然科学基金青年基金"基于边界元方法的致密油藏体积压裂水平井多尺度、多机理耦合流动模型研究"(项目编号51804258)。

作者简介:袁士宝(1977—),男,教授,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2007),从事油藏管理及热采技术的研究,通讯地址:710065 陕西省西安市电子二路十八号西安石油大学石油工程学院,E-mail:upcysb@126.com。

是否超过实验设定值。若检测到温升变化率大于设定值，说明试样进入放热反应阶段；若检测到的温升变化率小于设定值，则仪器按照设定的温度升高幅度继续加热，然后再进入等待、搜索模式，直到温升变化率大于实验设定值。具体操作步骤为：(1)在样品球中装入适量的样品，放入量热仪中，检查系统的气密性。(2)将热电偶放入样品球夹套中，下放上部炉子，关闭量热仪门。(3)打开测量软件，设置实验参数，保存参数文件。(4)记录实验数据。

2 结果与讨论

2.1 点火温度的确定

在实施火烧驱油提高油田采收率过程中，是否成功点燃油层至关重要，而获得原油的点火温度，判断点火方式是首先需要确定的。对加速量热实验的数据进行整理，得到油样反应温度、压力随时间的变化曲线，如图1所示；油样的升温速率随温度的变化曲线如图2所示。由图1可见，油样1、2、3、4的初始放热温度分别约为150、165、190、200 ℃，随着原油黏度的增加，初始放热温度呈递增趋势。温度在约280 ℃时，油样放出大量的热，升温速率过大，超出仪器监测范围，实验不再进行。其中，油样1、2、3、4分别在约195、200、215、235 ℃时放热反应剧烈，产生的大量气体导致压力快速增加，容器内的原油达到燃点，这与杜建芬等[11]在利用ARC研究原油性质时得到的现象是一致的。原油黏度越高，越不易被氧化，达到燃烧温度需要外界提供更多的热量。对于原油黏度较低易氧化且油层温度较高的油藏，可以研究自燃的可能性；对于原油黏度较高或油层温度较低的油藏，应考虑人工点火方案。

由图2可见，在室温至190 ℃温度段中，仪器经过加热、等待、搜索循环后，原油的升温速率超过设定值，开始进入低温氧化放热阶段，说明当外界温度达到190 ℃时，保证氧气的供应，原油利用自身的放热量就可以比较快速的发生氧化反应。当升温速率快速上升时，原油达到燃点。在矿场火驱项目中，保持点火器温度在该温度点以上，并提供充足的氧气，经过一段时间即可点燃油层。因此，通过分析ARC实验数据可以预测原油点火温度。

2.2 动力学参数计算

ARC绝热条件下，物质进行单一分解放热反应，假设反应完全，其浓度变化速率遵循Arrhenius速率方程[12]：

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=Ac^{n}\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} \tag{1}$$

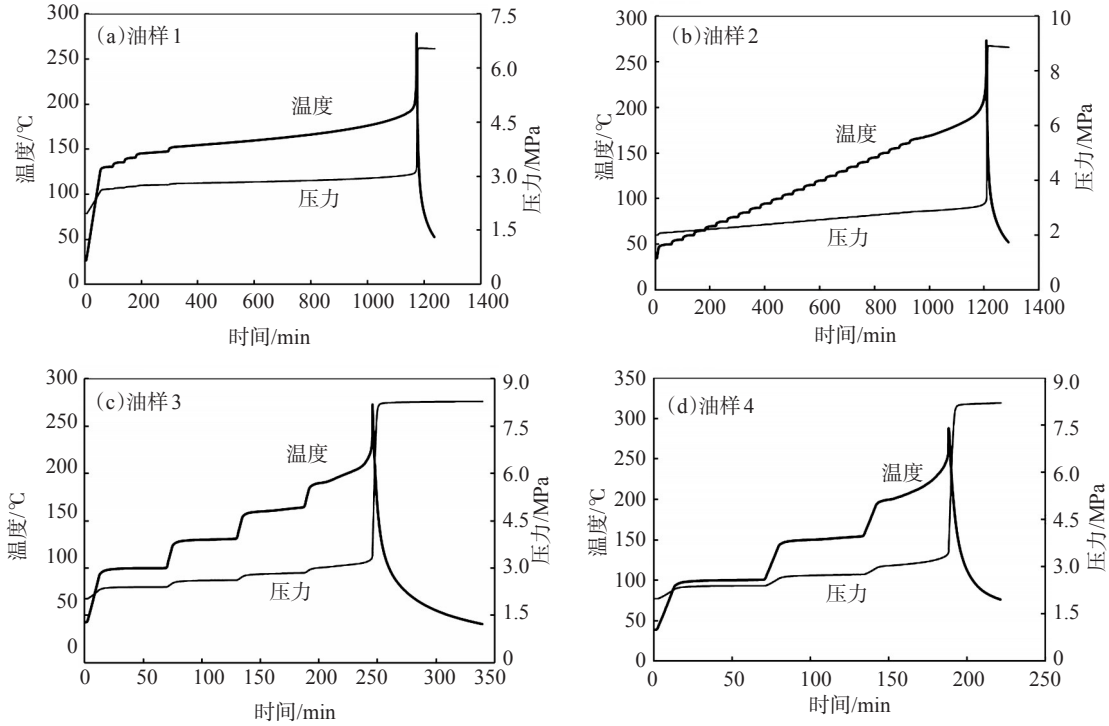

图1 油样反应温度、压力与时间的关系

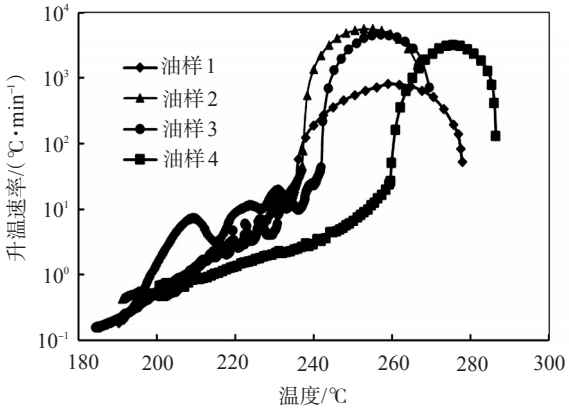

图2　油样升温速率与温度的关系

式中:c—反应物浓度,mol/L;t—反应时间,s;A—指前因子,(L/mol)$^{n-1}$/s;n—反应级数;E—活化能,kJ/mol;R—摩尔气体常数,取值为 8.314 J/(mol·K);T—热力学温度,K。

根据能量转换定律得出,原油氧化反应过程中的转化率为:

$$\alpha=\frac{c_0-c}{c_0}=\frac{T_f-T}{T_f-T_0}=\frac{T_f-T}{\Delta T} \tag{2}$$

式中:α—转化率,%;T_f—最终反应温度,K;T_0—初始反应温度,K;c_0—反应物初始浓度,mol/L;$\Delta T=T_f-T_0$。

将式(1)代入式(2)可得:

$$\frac{dT}{dt}=A\left[\frac{T_f-T}{\Delta T}\right]^n\Delta T c_0^{n-1}e^{-\frac{E}{RT}} \tag{3}$$

令 $k^*=kc_0^{n-1}=c_0^{n-1}Ae^{-\frac{E}{RT}}=\frac{dT}{dt}\left(\frac{\Delta T}{T_f-T}\right)^n\Delta T^{-1}$,代入式(3),等式两边取对数,可以得到:

$$\ln k^*=\ln\left(Ac_0^{n-1}\right)-\frac{E}{RT} \tag{4}$$

利用 $\ln k^*$ 和 $\frac{1}{T}$ 作图(见图3),可以得到一条直线,通过斜率求得活化能、截距求得指前因子(见表1)。

表1　ARC分析计算结果

油样编号	活化能/(kJ·mol⁻¹)	指前因子/s⁻¹	油样编号	活化能/(kJ·mol⁻¹)	指前因子/s⁻¹
1	114.33	1.28×10^{10}	3	173.96	1.04×10^{17}
2	274.92	1.07×10^{28}	4	110.24	8.56×10^{9}

ARC实验是一个绝热系统,原油在实验过程中产生的热量对外界没有损失,全部用来加热原油,导致系统内温度和压力在短时间内快速上升,原油达到燃点。本次实验的系统温度超过300 ℃时,实验的升温速率超出仪器的跟踪上限,反应不再进行,在计算氧化动力学参数时,只能用到200～

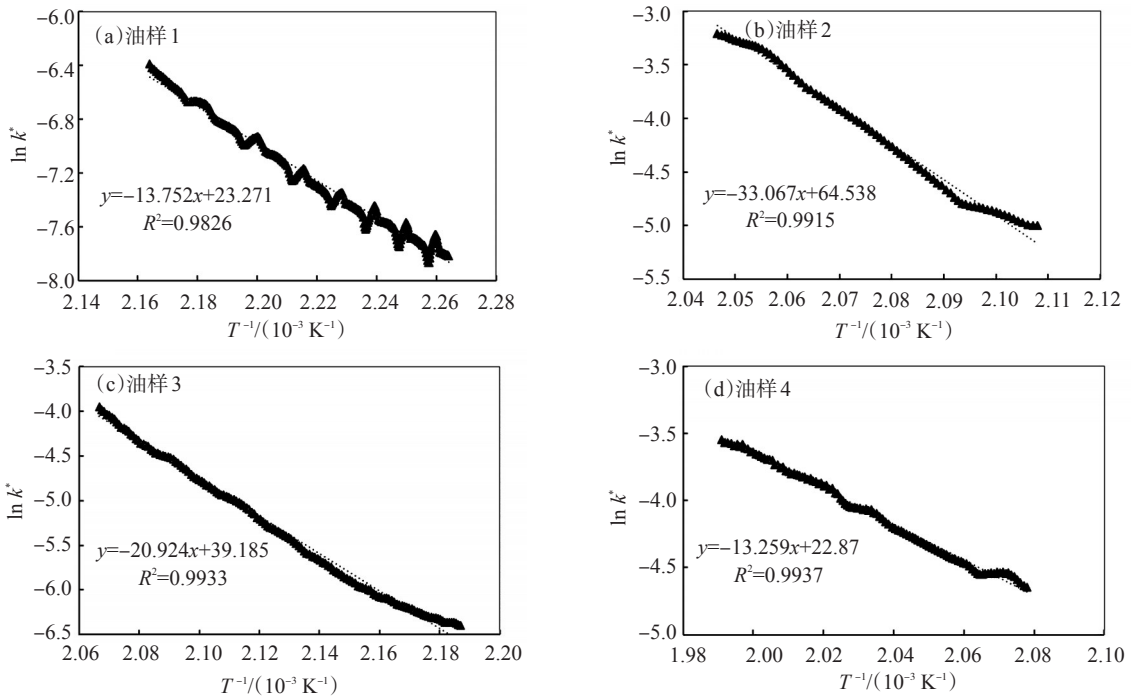

图3　对ARC结果的 $\ln k^*$ 与 $1/T$ 拟合

300 ℃的实验数据。

2.3 对比分析

热重实验是热分析的基本实验，在实验过程中随着温度的变化，原油质量不断发生改变，可以利用转化率的变化规律对原油氧化反应进行阶段划分，同时结合 Arrhenius 方程可以计算得到整个氧化过程的动力学参数，但是用不同的计算方法得到的结果差别较大。蒋海岩等[13]通过热重实验将原油（50 ℃下的黏度为 1362.5 mPa· s）的氧化过程划分为低温氧化前期、低温氧化后期、燃料沉积段和高温氧化段 4 个阶段，明确定义了各阶段的分界点，得到了不同反应阶段的活化能。考虑到油样 4 的黏度与该热重实验的相近，具有一定的可比性，因此以油样 4 为例，将加速量热实验和热重实验得到的结果进行对比（见表 2），可以进一步确定加速量热实验检测到的温度范围属于低温氧化后期阶段，并用计算得到的活化能与对应氧化阶段的活化能进行对比加以验证。用不同的计算方法处理热重实验的数据，得到的活化能不同，但可以大致确定活化能的取值范围。通过分析发现加速量热实验检测到的温度范围属于低温氧化后期，说明此时的原油氧化已经从吸热变为放热，在持续注入空气的情况下，促使原油自身发生氧化反应持续放热并最终点燃油层，可以确定加速量热实验的点火温度范围属于低温氧化后期直至燃烧自发进行。利用加速量热实验数据计算的活化能在热重实验低温氧化后期对应的活化能范围内，但是加速量热实验的机理和计算方法更为准确。

表 2 加速量热实验与热重实验[13]结果对比

实验仪器	温度范围/℃	氧化阶段	活化能/（kJ·mol^{-1}）
加速扫描量热仪	200～280	低温氧化后期	110.24
热重分析仪	70～241	低温氧化前期	0～100
热重分析仪	241～351	低温氧化后期	75～145

3 结论

加速量热实验可模拟地下高压绝热条件，实验影响因素少，避免了挥发和操作对结果的影响，更符合注空气开采油藏实际情况，可以为数值模拟研究提供一个精确值。而热重分析实验虽然能得到整个氧化过程的动力学参数，但结果受计算方法的选择影响大。原油在低温氧化后期，从吸热阶段转为放热阶段，人工点火时，保持温度在原油氧化快速放热温度点以上，保证氧气的供应量，即可点燃油层。

参考文献：

[1] MOORE R G, MEHTA S A, URSENBACH M G. A guide to high pressure air injection (HPAI) based oil recovery [C]//SPE DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, 2002: 7.

[2] URSENBACH M G, MOORE R G, MEHTA S A. Air injection in heavy oil reservoirs: A process whose time has come (again) [J]. J Can Pet Technol, 2010, 49 (1): 48-54.

[3] 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.

[4] 崔玉峰，杨德伟，陈玉丽，等. 火烧油层热力采油过程的数值模拟[J]. 石油学报，2004，25(5)：99-103.

[5] TURTA A T, SINGHAL A K. Reservoir engineering aspects of light-oil recovery by air injection [J]. SPE Reserv Eval Eng, 2001, 4(4): 336-344.

[6] 江航，咎成，宋新民，等. 高压近绝热量热法获取原油氧化动力学参数[J]. 石油学报，2014，35(4)：745-748.

[7] 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.

[8] 郭彦坤，杨继涛，苏君雅，等. 采用活化能分布模型解析渣油的热反应动力学参数[J]. 石油学报（石油加工），2003，19(5)：69-73.

[9] YANNIMARAS D V, TIFFIN D L. Screening of oils for in-situ combustion at reservoir conditions via accelerating rate calorimetry [J]. SPE Reserv Eng, 1995, 10(1): 36-39.

[10] FRAIM M L, MOFFITT P D, YANNIMARAS D V. Laboratory testing and simulation results for high pressure air injection in a waterflooded North Sea oil reservoir [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio, Texas, 1997: 8.

[11] 杜建芬，郭平，王仲林，等. 轻质油藏高压注空气加速量热分析实验研究[J]. 西南石油大学学报（自然科学版），2007，29(2)：17-21.

[12] 赵黎明. 基于氧化动力学的火驱注采关系研究[D]. 西安：西安石油大学，2018：37-38.

[13] 蒋海岩，袁士宝，李杨，等. 稠油氧化阶段划分及活化能的确定[J]. 西南石油大学学报（自然科学版），2016，38(4)：136-142.

（下转第 359 页。to be continued on p.359）

Progress of Drag Reducers Used in Slickwater Hydrofracturing of Unconventional Hydrocarbons

CHEN Hao[1], BI Kailin[2], ZHANG Jun[2], LIU Huzi[3], ZHANG Sheng[3], FENG Yujun[1]

(*1. Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China; 2. Shandong Tongli Chemicals Co., Ltd, Zibo, Shandong 255000, P R of China; 3. Shengli Oilfield Shengli Chemicals Co., Ltd, Sinopec, Dongying, Shandong 257055, P R of China*)

Abstract: Volumetric fracturing is the main stimulation process for unconventional oil and gas production. Because of high pump speed, large fluid volume and large displacement, the fracturing fluids are required to possess the properties of continuous mixing, low friction and high flowback rate. Therefore, the "slickwater" fracturing fluid system is demanded. The core component of slickwater is polymer drag reducer, which directly determines the performance of slickwater. In this paper, the recent progress in the field of drag reduction in terms of drag reducer properties, drag reduction mechanism, effecting factors of drag reduction performances, were reviewed. The application situation of drag reducer in slickwater hydrofracking for unconventional oil and gas production were introduced. Finally, the future trends in developing polymer drag reducers were outlooked.

Keywords: *unconventional hydrocarbons*; *slickwater hydrofracking*; *drag reducer*; *drag reduction mechanism*; *review*

(上接第346页。continued from p.346)

Kinetic Parameters Determination of Crude Oil Oxidation by Accelerated Calorimeter

YUAN Shibao[1,2], LI Lehong[1,2], JIANG Haiyan[1,2], ZHAO Liming[3], WANG Hao[1,2], WANG Jiao[1,2], LI Xufei[1,2]

(*1. College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China; 2. Shaanxi Province Key Laboratory of Advanced Stimulation Technology for Oil and Gas Reservoirs (SLAST), Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China; 3. The 1st Oil Production Plant, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China*)

Abstract: In the study of air injection technology for enhancing oil recovery, the kinetic parameters of crude oil oxidation are not only basic data, but also can evaluate the feasibility of this technology in the field project application. In order to clarify the oxidation kinetics of crude oil, the accelerated calorimeter method was used to study the oxidation characteristics of crude oil under high pressure adiabatic condition. The results showed that the ignition temperature of crude oil could be determined by accelerated calorimetry experiment, and the mathematical model of oxidation kinetics of crude oil could be deduced after the experiment data was processed by using kinetic theory. After the calculation method of kinetic parameters was obtained, the activation energy and pre-exponential factor of crude oil could be calculated. Compared with the conventional methods such as thermogravimetric analysis and differential scanning calorimeter, the accelerated calorimeter method was more close to the actual formation condition, and the determination results of crude oil oxidation kinetic parameters were more accurate, which had good promotion value and application prospect.

Keywords: *accelerated calorimeter*; *high pressure insulation*; *ignition temperature*; *kinetic parameter*