

中一加科技合作交流资料

编号:8889-20

油/水/气三相系统 VLE 平衡 特性测试仪器的发展研究

中国石油天然气总公司
石油勘探开发科学研究院
一九九一年十一月

油/水/气三相体系 VLE 平衡特性测试仪器的发展研究

Cheng-Tzefu

摘 要

在注蒸汽开采沥青过程中,加入添加剂如二氧化碳(CO_2)、甲烷(methane)、乙烷(ethane)等可以强化开采提高采收率。对于数学模型、油藏模拟以及油田实际应用,需要有沥青/水/气三相系统的准确的压力、体积、温度(PVT)数据。目前对沥青/气二相系统的 VLE(汽液平衡)特性已做了大量的研究工作而关于水对 VLE(汽体平衡)特性的影响方面的文献报导却极少。本文的研究目的就是要发展一套能够测定沥青/水/气三相系统的 VLE(汽液平衡)特性的仪器设备。

本文设计、制造装配了一套可视的平衡仪器,VOE(汽液平衡)特性测试仪器。此仪器有以下几个特点:①防腐蚀的不锈钢平衡器主体;②平衡器采用扎古逊(Jerguson)带玻璃窗可视型(使得在测试过程中可观察到沥青/水/气三相系统相态状况和分离情况);③对扎古逊(Jerguson)容器改进,在底部加上一个可移动的活塞;④气体循环以加速平衡状态的实现。设备组装好后,对二氧化碳(CO_2 /阿萨巴斯卡(Athlasca)沥青假二相系统在温度 373K 条件下进行了测试,并与文献中的实验数据以及彭·罗宾逊(Pong Robinson)状态方程和改进的索维·罗得立奇·邝(Modified Soave-Redlich-KWONG)状态方程的计算数据进行对比,数据一致性很好,取得了满意的结果。

1. 引 言

使用添加剂可以增加蒸汽采油的采收率。针对稠油和气体体系,本实验室在测定汽液平衡特性方面做了大量工作。虽然测试工作耗时且价格昂贵,但是提供的数据对数学模拟、油藏描述以及油田开发是非常重要的。所得出的模型用以预测油藏中油/气混合物的特性。

从前的大部分研究工作是针对“干”(不含水)体系;但在油田实际开发中,水是不可避免的。水对汽液平衡特性的影响是一个重要因素,目前尚未很好的进行研究及探讨。本研究的主要目标是设计、制造、装配一套用于测试油/水/气三相体系平衡特性的设备。该设备要达到防腐蚀、耐压 10MPa,耐温 423K,以满足实验要求;即能实现恒压、恒温,直接观察油/水界面特性,油/水/气三相动力平衡。安装一个可自由移动的活塞可以实现在取样过程中保证平衡体系压力、温度的恒定;而相态变化的观察是通过玻璃观察窗来实现。用强迫气体循环法以加速平衡体系动力平衡的实现。

对于 Athlasca 沥青/ CO_2 体系,进行了一系列实验。对此以前的实验数据以及修正的

Sosve-Redlich-Kwong(MSRK)方程和 Peng-Robinson(PR)方程予测值,用以对新设备的校正、检验。如果实验结果取得很好的一致性,将进一步对 Cold Lake 沥青/水/Methane 系统进行研究。

另外,对油/气/水三相体系的定量、重现的取样及分析技术也需进一步完善。为此目的,气相色谱法(GC)是大有希望的。对一系列水和 CO₂/methane 标准样品用 GC 进行了标定。

2. 实 验

1)在恒温箱中的汽液平衡仪

如图 1 所示,装有观察窗和可移动活塞的平衡容器垂直安装在恒温箱中(Blue M Air Oven 由 General Signal 公司制造),这样通过恒温箱的玻璃窗口可以进行相态变化观察。与活塞相连的高压管线用 1/4NPT 接口连接在活塞的底部。聚四氟乙烯(Teflon)密封圈沿着管壁密封;管线的末端用一个 Teflon Vespel 密封圈与气体循环泵相连(气体循环泵是 RUSKA Instrument Co. 制造)。

在平衡容器两侧有两个 1/8NPT 接口用于连接热电偶,热电偶是由 Hewlett Packard 2804A Quartz 温度计标定,在 423K 时,精确至 $\pm 0.1K$ 。第三个 1/8NPT 接口与一个阀门相连,用于取样和注入样品用。取样系统用一个支架固定以减少取样时系统的受力变化。

体系的温度用 Baker Oil Tools Inc. Thermotro 控制。平衡容器外缠有 50W 硅橡胶和热控电加热带。平衡容器被玻璃纤维隔离。紧靠着平衡器和隔热层内装有 4 只热电偶和一个测温探头用以监测温度。热电偶与 HP3054A Automatic Data Acquisition/control 数据采集系统相接测温。

压力用(Dresser Industries Heise Gauge)压力表测试,装在恒温箱的外边。压力传感器(由 Bell and Howell Ltd. 制造)与数据采集系统相接。压力传感器是经过压力表(Heise Gauge)校正的。

取样阀同时被用作样品注入阀。用 1/8 英寸管线连接取样器与阀门。取样系统与真空泵相连或用体系中所用气体冲洗。

为了在取样过程中保持体系的压力恒定,使用了 RUSKA 比例泵。在 RUSKA 比例泵和平衡器之间连接着一个装有活塞的中间容器。平衡容器活塞的上面和下面可向测试室供以减少含水油样可能出现的污染。

2)可观察平衡器和活塞的安装

如图 2 所示,带观察窗平衡容器是 Jerguson 型容器并装有活塞。容器材料是 316L 不锈钢,外型尺寸是 50cm $\times$ 4.3cm $\times$ 4.3cm。平衡容器带有可观察窗部分,在两侧分别安装了一块四块强韧性硼硅玻璃(tempered borosilicrbe gauge glass,由 Peacock Inc. 提供)。平衡容器的非透明部分经机械加工和抛光装有一个直径为 1.90cm 的活塞。活塞圆柱两端加工成斜角以便于其装入。活塞装入后,活塞的顶部进入活塞容器的可视部分,使任何油/水相态分离状态均可被观察到。相同的顶底盖使用金属-金属密封,并由改善的 1 英寸螺帽固定。顶底盖上均留有 1/4NPT 接口,用以取样,气体循环、温度压力测量。在平衡容器的侧面还从上

到下依次排列有 5 个 1/8NPT 接口,用于取样、注入样品以及温度压力的测量。

平衡容器两侧的透明玻璃(gauge glasses)用锻钢盖板由 B7 螺钉和 2H 螺帽固定。使用标准有机纤维密封环密封。玻璃窗盖在达到密封以前重新经过加工改良。再经过数次加垫、冷却和拧紧螺钉逐步使其密封,满足了要求。

用 304L 不锈钢制做的活塞被加工至能在容器内自由活动以免粘卡。Teflon Cherron 密封件(由 Progressiree Sealing Inc. 制造)用以适应其内部密封和高温条件。要求活塞壁与密封件紧密相贴以达到密封作用。开始使用 10 个密封环,进而增加数量以补偿由于加热冷却而导致的冷缩蠕变。加工一个密封压盖来压缩密封件。当活塞进入平衡容器后,用专门工具紧固密封压盖,活塞的体积大约为 14cm^3 ,平衡容器的总体积大约为 174cm^3 ,不包括管线、阀门、接头的体积。1/4 英寸高压管线与活塞的中心焊接实现气体循环,然后再完善活塞柱体。为了得到更好的焊接效果管线通过活塞的中心至顶端。带有活塞的平衡容器试压至 10MPa (在 423K 条件下)。

3)设备的标定试验

该设备组装完后用 CO_2 /Athabasca bibumen 体系在 373K 条件下进行验证实验。文献 1—3 中的数据(包括本实验室 1—2 及其他人所研究)和用 MSRK、PR 状态方程式所预测的值用以与本设备所测数据比较。Athabasca 沥青(稠油)分子量为 540,由气压渗透法(Vapour pressure osmometry)确定。

实验之前,设备用甲苯清洗,彻底干燥,充放 CO_2 气体三次,然后抽真空。注入 Athabasca 稠油,充放 99.995% CO_2 (由 matheson Gas Produobs 提供)数次。恒温箱温度设在 368K ($\pm 1\text{K}$),平衡容器温度达到 373K ($\pm 0.1\text{K}$)。系统压力由 CO_2 气体控制。 CO_2 气体经过活塞进入平衡器进行循环,加速体系动力平衡的实现。经过几天的循环过程。得到稳定的压力读数,表示平衡达到。当关掉气体循环泵后,温度下降约 1K。这可能是由于泵的摩擦作用所导致,看上去似乎大了一点,整个系统的温度在 373.2K 条件下误差可控制在 $\pm 0.6\text{K}$ 。

在一个温度条件下,可以在几个不同压力下取样。液态样品和汽态样品在绝热条件下取出。在取样前,记录系统的温度、表压、大气压力。将取样管及连接管线(至取样阀门)抽真空,先放掉两倍取样管体积的液体,然后在恒压条件下取出液态分析样品约 6cm^3 。取样管尽量垂直放置以减小留在取样管中气体所带来的误差的危险。气体样品的取样同样在恒压条件下。保持压力的平衡,使用 RUSKA 比例泵。取样后,平衡器活塞恢复原来位置,加入气体进行下一个状态的测试。

在室温下称量液态取样管。然后将样品闪蒸到一个已知体积并抽真空的容器中。其装置如图 3 所示。记录真空条件下的表压及大气压力,然后记录最终压力、大气压力、温度。用理想状态气体方程计算出气体含量。分析压力,通常是在大气压下,进行气相色谱分析,需加入氦气(Helium)增压带入色谱仪(Hewlett Packard 5880A 色谱仪)。样品加热至 393K 以减少气体在液样中的溶解度。液体的气相和样品的气相由 GC 分析以确定污染程度。气相色谱仪(GC)对 CO_2 /Methane(甲烷)体系在烘箱温度 393K 和热传导探测器温度 523K 条件下进行了校正标定。

4) 由气相色谱仪分析水组份

用气相色谱仪分析水含量时,建议使用 Porapak T 不锈钢色谱柱。此柱由 Chromatographic Specialties Ltd. 提供,尺寸为 $2.44\text{m} \times 0.32\text{cm}$, 100—120 目(mesh)。一个约 1 升体积的取样器经过标定与 GC 相连,加入少量水(重量已知)用氮气保持压力平衡。水和氮气(Helium)混合物通入 GC。将烘箱温度设至 393K,热导检测器温度 523K,注入管路温度为 423K。用微量注射器直接将水注入 GC 柱,由此技术可以确定操作温度和最佳流速,最佳流速由高度平衡理论盘(height equivalent theoretical plate [HETP])画出流速与效率图来决定。

5) Cold Lake Bibumen/水/甲烷体系测试

标定试验完成后,用甲苯清洗并吹干平衡器。所用油样是 Cold Lake 原油和抽提油的混合物。用 99.995% 的甲烷气(由 Matheson Gas Gas Product 提供)冲平衡容器数次,将空气排尽。Cold Lake 油样中含有沙粒,含水量为 24.2% (wt/wt),含水量用 Dean-Stark 法测出,由蒸汽压渗透法(Vapour Pressure Osmometry)测得分子量为 506,样品经高速离心机脱水干燥。针对油/水/气体体系的测定,对可视平衡容器进行了一些改善。

3. 结果及讨论

1) 设备标定

仪器用 CO_2 -Athabasca 稠油假二维体系标定。强迫气体循环的方法可以大大加速平衡状态的实现,然而,温度波动较大增加了一些平衡时间。在 373K 条件下,对两个压力 2.95MPa 和 5.43MPa 进行了测试,测试结果与 Fu 等人^{1,2}, Robinson and Sim³ 所报导的数据进行了比较,数据见表 1。表 2 列出了 MSKA 和 PR 状态方程式所计算出的数据。图 4 示出了比较结果。由图可见,几种方法所得数据能很好的重合。

由 GC 测定气态样品,发现有痕量的甲烷和空气。

CO_2 /甲烷组份校正曲线得出很好的结果,峰值结果良好。组份的面积比值与组份比值给出良好的直线结果,其斜率为 0.648 如图 5 所示。由此结果可以计算出 CO_2 和 CH_4 的成份含量。

2) 气相色谱水含量分析

由注射器直接注水至 GC 色谱柱测得含水量可以取得重复性很好的结果。由 HETP 图可得出在炉温 393K 时最佳注入速率是 $35\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。水和氮气混合物的校正没有取得成功的结果。其原因可归结为:由于所测水浓度很低,在管线及气相色谱柱上的吸附影响了测试结果。对不同的温度升降程序,不同的炉温,不同的流速都进行了尝试,均未取得满意的结果。

3) 冷湖油/水/甲烷体系

冷湖油样均相混合过程中,会混入空气。而空气的释放是需要很长时间的。所以样品在

混合条件下混合并将之贮存在 278K 温度下。

在取样过程中,必须严密注意由体系急剧压力压降而引起的发泡;样品的发泡作用可以影响气体的溶解度数据的可靠性。

为了防止水的非平衡凝结和热力学平衡的破坏,对可视平衡容器进行 n 值改进。在平衡容器和气体循环泵之间连入一个 40ml 气样取样器,垂直放置并尽量靠近平衡容器。气样取样器用 Nomex 绝热材料和电加热带缠紧,其温度由 Variac 控制并由热电偶测试转入数据采集系统。液样取样器、气体循环泵和连接管线都用 Nomex 绝热带。

在找到一种满意的液样组份分析方法之后,将可得到实验结果。

4. 评论及建议

在平衡器和气体循环泵之间连入一个气体取样器,可以减少在油/水/气平衡体系中取得真实代表性气样操作的困难。

由 GC 直接测试气样中的水量尚在实验中。将要进行甲烷/乙烷/水体系的校正。由溶剂/水体系直接注入 GC,可以选择 GC 的最佳参数,提高气样中低水浓度测试的灵敏性(测试时保持较好的峰值转折点)。

对几种水量分析法进行了调查研究,认为 Kml-Fisher reagent 和 Dean-Stark 法在分析液样中水含量是可能的。由碳化钙(kCalcium Carbide)与水进行化学反应生成乙炔(acetylene)是一种有希望的方法,乙炔量可直接用 GC,由重量或压力变化测出。水与 P_2O_5 (phosphorus pentoxide) 反应引起的重量差测定也是一种方法。

对油/水/气体系液样、气样中水的含量分析法将进一步进行选择。

5. 结 论

针对油/水/气体体系的 VLE 特性测试,设计、制造和校正了一套可视平衡器设备。对 Athabasca 稠油- CO_2 体系得出满意的 VLE 数据。对此仪器进行一些改良将能很好的满足在有水油气体系的 VLE 特性的测定要求。

进一步的研究将是选择一种方便的、精确定量测定水含量的方法。

译者:刘双印 张晓东

校者:王建设

符 号

EOS=状态平衡

GC=气相竞争谱

HETP=高度平衡理论盘

K=开尔文温度

MPa=兆帕

MSRK=修改的 Soave-Redlich-Kwong 方程

MW=分子量

NPT=国标管丝扣

PR=Peng-Robinson

TCD=热传导探测仪

VLE=汽液平衡

X_i =液相中组份摩尔分数。

表 1 CO₂(1)—Athabasca Bitumin(2)体系组份测试数据

温度, K	压力, MPa	组 份	Xi*	备注
373. 15	2. 95	1	0. 1944	a
		2	0. 8156	a
	5. 43	1	0. 3121	a
		2	0. 8156	a
373. 15	3. 45	1	0. 2021	b
		2	0. 7979	
	6. 82	1	0. 3948	b
		2	0. 6052	
	10. 32	1	0. 4767	b
		2	0. 5233	
	10. 46	1	0. 4905	b
		2	0. 5095	
373. 15	4. 97	1	0. 3168	c
		2	0. 6832	
	5. 27	1	0. 3153	c
		2	0. 6847	
	6. 16	1	0. 3454	c
		2	0. 6546	
	6. 99	1	0. 3938	c
		2	0. 6062	
	7. 13	1	0. 3970	c
		2	0. 6030	
	8. 14	1	0. 4429	c
		2	0. 5571	
373. 15 J	2. 47	1	0. 1863	d
		2	0. 8137	
	7. 75	1	0. 4271	d
		2	0. 5229	

* Athabasca 油分子量 540

a. 可视平衡器测试数据

b. Robinson 和 Sim³ 所测数据

c. Fu 等人振摆平衡器所测数据

d. Fu 等人高压平衡器测试数据

表 2 373.15K 时对 CO₂(1)-Athabasca 油(2)体系用 PR 和 MSRK 方程计算数据表

压 力,MPa	组 份	X _i (PR)	X _i (MSRK)
4.95	1	0.3012	0.3043
	2	0.6988	0.6957
5.21	1	0.3151	0.3184
	2	0.6849	0.6816
6.16	1	0.3550	0.3588
	2	0.6450	0.6412
6.99	1	0.3895	0.3937
	2	0.6105	0.6063
7.13	1	0.3950	0.3993
	2	0.6050	0.6007
8.14	1	0.4324	0.4371
	2	0.5677	0.5629

a. Fu 等人用摇振平衡器设备所测数据¹。

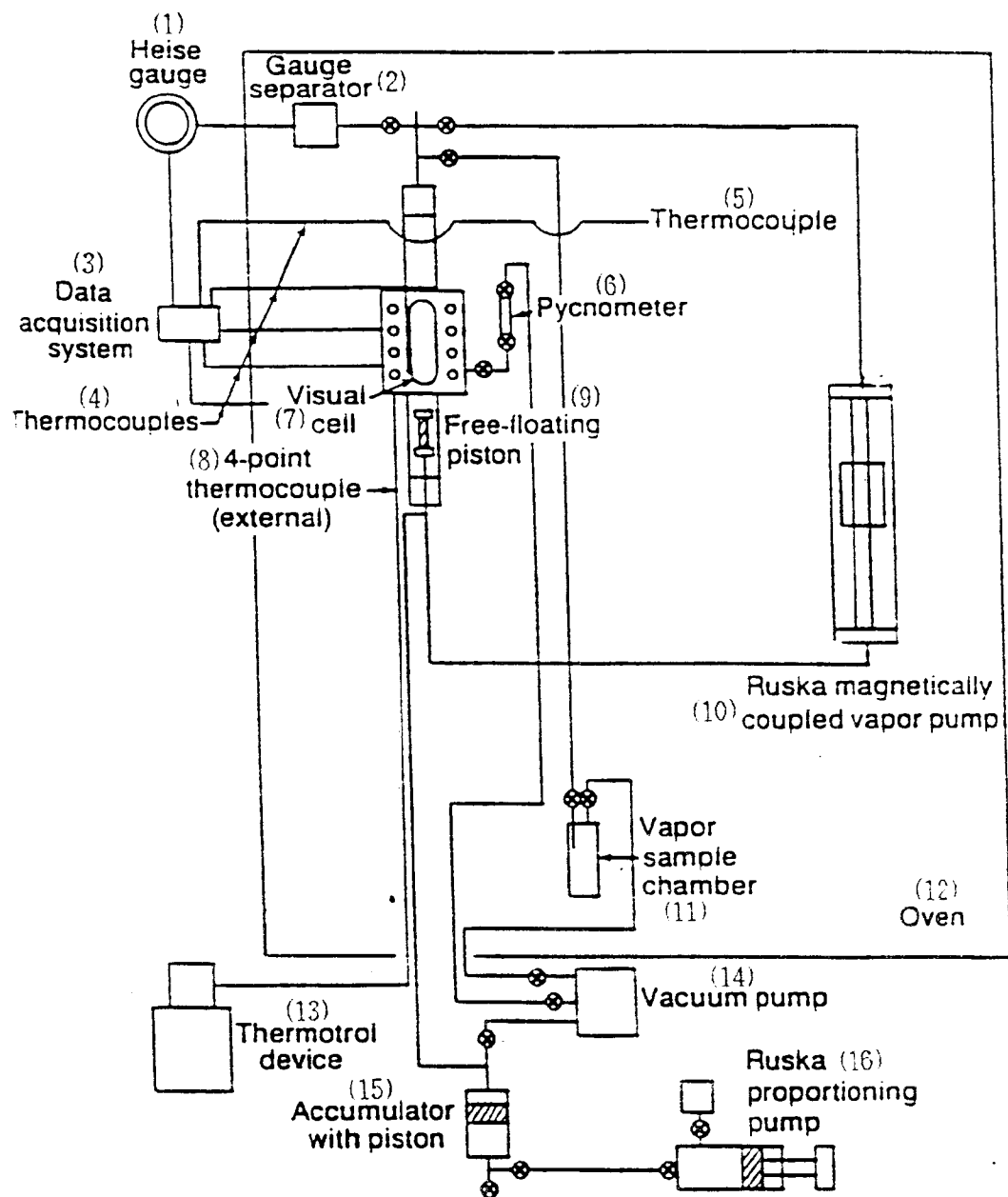


图 1 恒温箱中的平衡容器

1. Heise 压力表; 2. 表分离器; 3. 数据采集系统; 4. 热电偶; 5. 热电偶; 6. 取样管; 7. 可视平衡容器; 8. 外部四点热电偶; 9. 可移动活塞; 10. RUSKA 磁力气泵; 11. 气相取样器; 12. 恒温箱; 13. 热控仪; 14. 真空泵; 15. 带活塞中间容器; 16. RUSKA 比例泵。

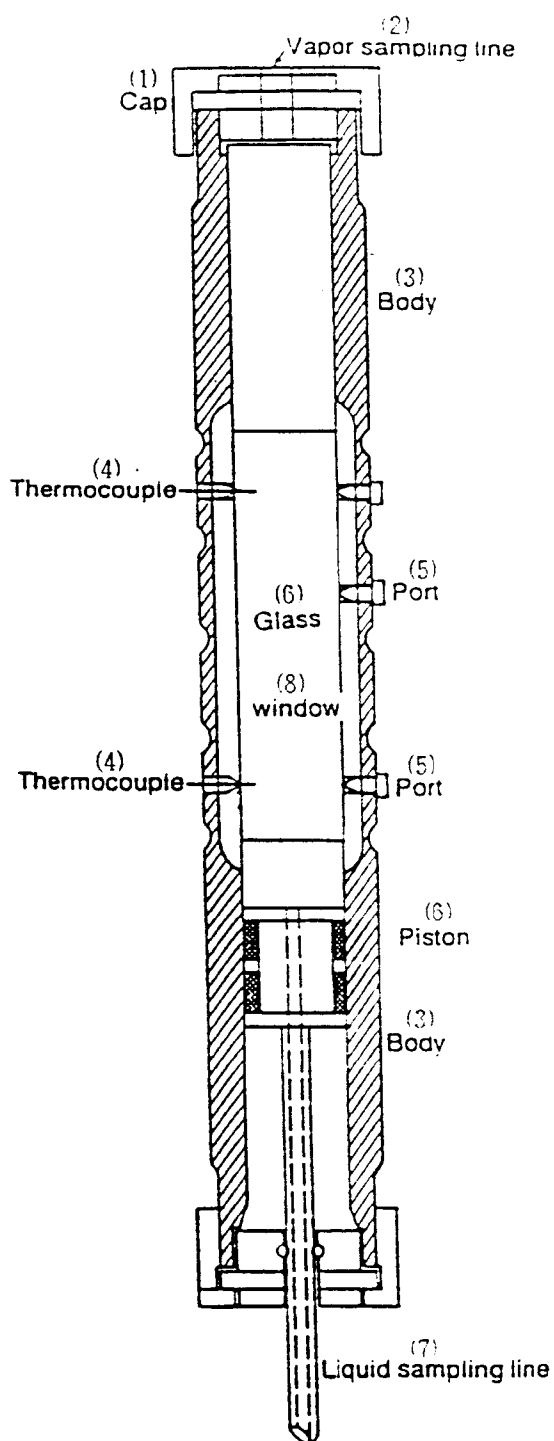


图 2 可视平衡器和活塞

1. 顶盖; 2. 气样取样线口; 3. 主体; 4. 热电偶; 5. 接口; 6. 玻璃观察窗; 7. 液样取样器。

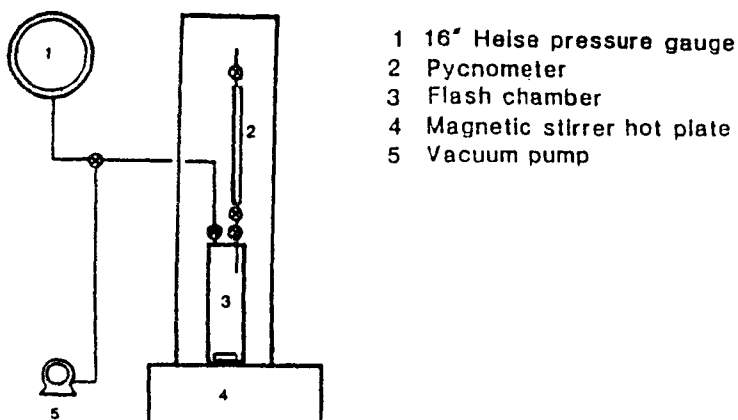


图3 目前使用的液样分析装置

1. 16" Heise 压力表; 2. 取样管; 3. 闪蒸室; 4. 热磁力搅拌器; 5. 真空泵。

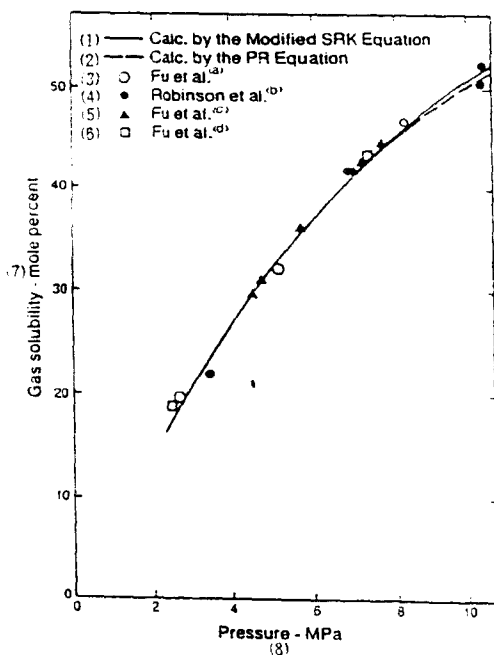


图4 CO₂(1)-Athabasca 油(2)体系 373K 条件下压力与液相组份拟两相系统关系图

1. MSRK 状态方程计算值; 2. — PR 状态方程计算值; 3. ○ Fu 等人测定值^(a); 4. ● Robinson 和 Sim^(b)测试值; 5. ▲ Fu 等人测试值^(c); 6. □ Fu 等人测试值^(d) 7. 气体溶解度—摩尔百分数; 8. 压力, MPa

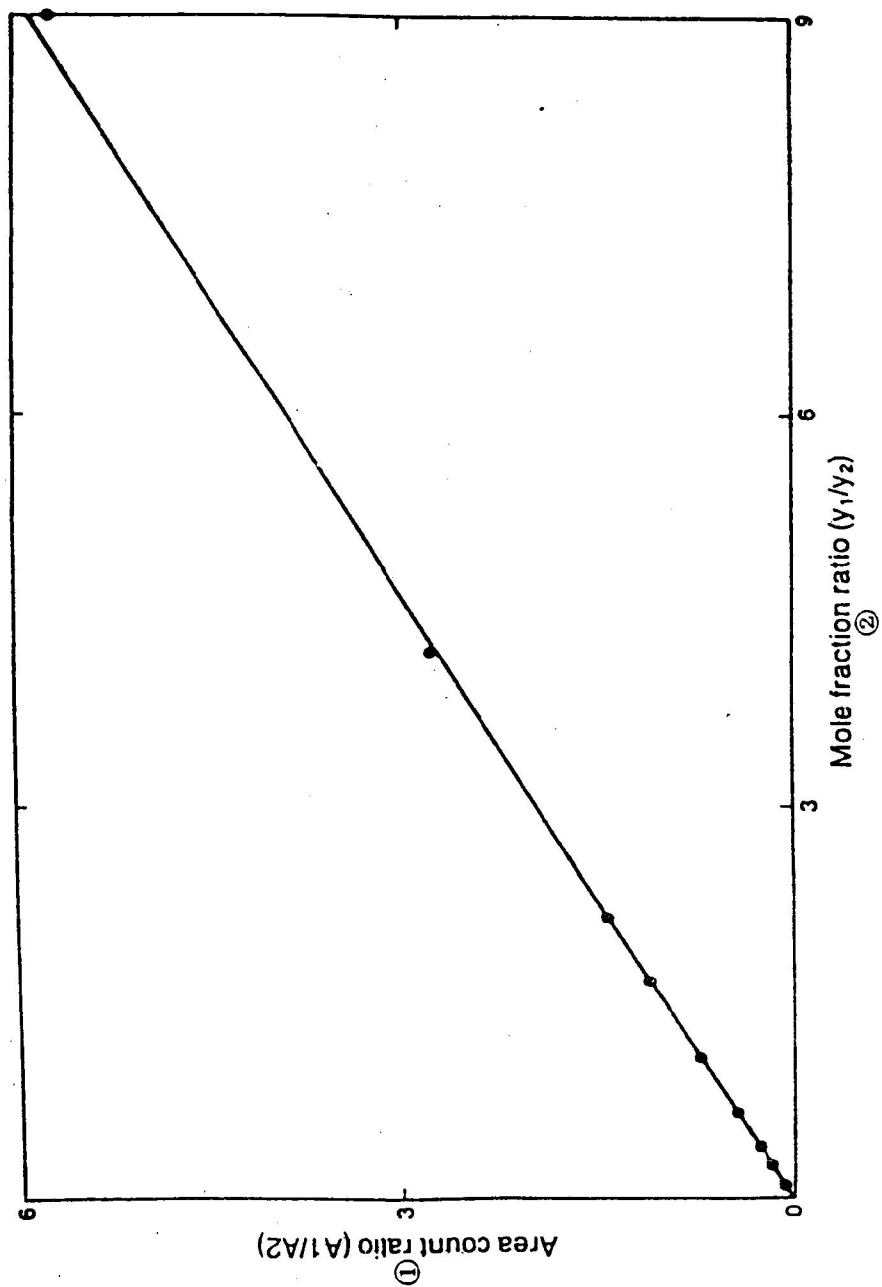


图 5 甲烷(1)/CO₂(2)混合物 GC 校正曲线
1. 面积值比例 (A₁/A₂); 2. 摩尔组份比例 (Y₁/Y₂)。