

中一加科技合作交流资料

注蒸汽 —— 空气

方法文献综述

中国石油天然气总公司
石油勘探开发科学研究院

一九九一年四月一日

注蒸气——空气方法文献综述

摘 要

向具有通道的油砂填层中与蒸汽一起注入空气或 O_2 已在 ARC(11.16)得到证实可极大地提高沥青的采收率。采收率的提高可能是低温氧化(LTO)反应的结果。本报告是汇总了蒸汽-空气方法的文献综述,它是正在进行的该工艺评价的一部分。

一、引 言

在 ARC 做的蒸汽-空气和蒸汽- O_2 方法的试验(1.2)表明很有前途。这些方法的明显效益包括: (1) 加速了沥青的采出速度, (2) 低残油饱和度, (3) 改善了驱替剖面。目前,正在进行蒸汽-空气方法的氧化反应对沥青采收率,压降和驱后油饱和度作用的研究。这些作用的原因将在文献综述中进一步讨论。

二、文献综述

Cram 和 Redford (11)在 Alberta Research Council (ARC)所进行的工作表明:在 45cm 模拟器实验中向注入蒸汽流中加入空气或 O_2 可以极大地提高沥青采收率。为把 O_2 与石脑油 (16.26) 作为二元添加剂时也得到类似的结果。在单一添加剂实验中采用连续注入办法,而在二元添加剂实验中采用周期性注入办法。对于所有的这些实验,油砂测验层中都有一个连通通道。Pursley 进行的 (25) 试验 (用 10° API 冷湖原油) 中空气可大大提高 (周期) 注蒸汽 (吞吐) 方法 (没有底水) 的采收率,但却降低了蒸汽驱 (底水) 的沥青采收率。

1. 注蒸汽-空气方法的机理

任何沥青采收率的提高,可能都是以下机理结合的结果。

a. 由于沥青的氧化,地层内产生的气体 (CO 和 CO_2) 降低了沥青的粘度,在油水界面引起了紊流,驱使沥青 (特别是向下降期间) 向生产井移动。

b. 由沥青放热氧化反应所产生的热为油砂实验层提供了能量。由于 O_2 的碳化反应 (形成 CO_2)、羰基化反应 (形成 CO)、羟基化反应 (引入 OH 基) 和氢的过氧化反应 (引入 $O-O$ 基) 分别产生 105、90、90 和 30 大卡/克分子反应热量。假定注入流体含 4% (质量) 的空气和 96% (质量) 的饱和蒸汽 (质量 90%, 温度 = $220^\circ C$), 如果注入的 O_2 全部与油砂层中的沥青发生反应,其热量是 96 大卡/克分子,那么,氧化反应产生的能量大约是注入蒸汽能量的 3%。

c. 穿过连通道压降的增加的来源有二: (a) 由注入空气增加的体积流量, (b) 沥青被氧化时,产出的低 PH 值流体 (这些流体是沥青氧化并增加了产出亲油砂岩颗粒和油包水

的倾向时得到的)。PH 值和水增加和 (C) 低温沥青向通道的迅速移动。

d. 注入的空气 / O_2 增加气饱和度气相对渗透率也必然增加，气相相对渗透率的增加又促进了注入蒸汽向油砂运动。

e. 现已证明：水驱后的残油饱和度 (Sor) 是束缚气饱和度的线性函数 (13)。当把非凝析气体 (和空气) 注入已枯竭的亲水油层中时，束缚油滴可能散布在水和气之间并形成一个连续的薄膜 (14a, 16a)。这时，这个薄膜提供了一个通路，因而一些残余油可以慢慢产出。因此，空气的存在会降低油层中被水 (例如：凝析蒸汽) 驱扫过的部分的 Sor。

氧化反应导致了 CO_2 完全燃烧、CO (不完全燃烧)、羧酸、乙醛、酮、乙醇和过氧化物 (11) 的产生。高温时燃烧反应占主要地位，而低温时其它氧化反应更为重要。比如：在 $200^\circ C$ 下，消耗 O_2 大约的 10% 生成 CO_2 和 CO，而 $300^\circ C$ 下的相应值为 55%。Dabbous 和 Fulton (12) 及 Phillips 和 Hsieh (24) 的结论是：这是因为产生碳氧化物的氧化反应比产生氧化烃具有更高的活化能。

Baba 和 Cormack (5) 指出：在高达 $175^\circ C$ 的温度下进行的低温氧化 (LTO) 实验期间检测到“少量的烃类气体”。在这些实验中放出的 CO_2 是远远大于产出的 CO。他们还观察到在 Athabasca 沥青中的 O_2 的溶解度很低。在 $150^\circ C$ 以下，一级反应率虽然高，但每公斤沥青与 1.7 克分子 O_2 发生反应之后，一级反应率很快降到很低。反应在这种较低的范围中仍为一级反应。对于 $150^\circ C$ 以上的温度，氧化率开始时是二级反应，但是，每公斤沥青消耗 1.7 克分子 O_2 后，它又成为一级反应。不同速度范围的速率常数由下式计算：

高速范围 ($T < 150^\circ C$)

$$K = 0.721 \times H \times \exp(-9126/T)$$

高速范围 ($T > 150^\circ C$)

$$K = 2.02 \times 10^{17} \times H^2 \times \exp(-31600/T)$$

低速范围

$$K = 0.0129 \times H \times \exp(-8136)$$

式中：K—速率常数，秒⁻¹。

H—沥青中 O_2 的 Henry 定律常数，帕米³/千一克分子。

T = 温度，K。

Dabbous 和 fulton (12) 将烃的氧化反应做了如下分类：(1) 高温燃烧区发生的燃烧反应 (高于 $316^\circ C$) 中， CO_2 、CO 和 H_2O 为其主要反应产物，(2) 部分氧化反应或低温氧化反应 (LTO)，发生在温度低于 $316^\circ C$ 的区域内。他们观察到低温氧化反应的级别看来是在 1.5 和一级之间，并取决于原油类型 (测试的是 $19.9^\circ API$ 和 $27.1^\circ API$) 而与孔隙介质无关。 CO_2 与 CO 的克分子比取决于原油的类型。对于 $19.9^\circ API$ 和 $27.1^\circ API$ 的原油，其比值分别为 2 和 1.25。

Xi (33) 断言“低温氧化反应是由自由基开始的链式反应”。注入易分解成自由基的氢的过氧化物可加速这种反应过程。在低温氧化反应中，反应物的氢碳比值要比高温反应高。Burger 和 Sahuquest (9) 列出了 7 种氧化反应。前 2 个为完全燃烧 (产出 CO_2) 和

不完全燃烧(产出 CO)。这些反应的特征是烃链的破坏。后 5 个反应(形成羧酸、醛、酮、乙醇和氢的过氧化物)在低温氧化反应时发生相当于“氧原子和烃分子的结合”。

Alexander 等人 (2) 认为: 温度低于 343℃ 的试验是低温氧化实验, 因为在这种温度条件下, 氧化后仍有一些残余油。在 343℃ 与 538℃ 之间的反应是纯燃烧反应, 因为砂粒上没有残余烃, 而且 CO₂、CO 和 H₂O 是主要的反应产物。

Todema (30) 通过不同的热力学分析表明: 在 270℃ 和 400℃ 下, 慢慢加热原油-砂混合物会发生两种不同的燃烧反应。“在温度接近 270℃ 的峰值期间, 从进气中得到氧, 并形成焦碳状残渣。只能跟踪监测到部分以 CO₂ 或 CO 形式存在的氧很小一部分形成残渣, 大部分形成水。在高温峰值期, 主要形成 CO₂ 和 CO 并产出少量的水, 没有残余物。

通过提高反应温度, Bayci 和 Okandan (7) 观察到当向重油和石灰岩混合物中注入空气或空气-水时有三个反应区。这三个反应区是: (1) 低温氧化反应区, (2) 燃料沉积反应区和 (3) 高温氧化反应 (HTO) 区。低温氧化反应的活化能高于其它两种反应类型。因此, 低温氧化反应具有较低的反应率。他们还观察到: 水的存在提高了产出气中的 CO₂/CO 的比率。就 O₂ 的分压而言, 不同的原油的反应级从 0.29 到 0.82 不等。注水时一起注入空气提高了高温氧化 HTO 反应的活化能, 然而却降低了低温氧化反应的活化能。

Zhang 等人 (34) 在 155℃-250℃ 温度范围上用热度计法确定了沥青氧化的输出功率, 如下式:

$$\text{输出功率} = 2.943 \times 10^8 e^{-\frac{64}{0.008314T}} P O_2^{0.6} \quad mW / g \text{ 沥青}$$

式中: T 为绝对温度, °K

$P O_2$ 是氧的分压, KPa。

沥青氧化反应后注入硫酸盐或亚硫酸盐的碱溶液可导致形成水溶性碘化物。这些水溶性碘化物又可作为沥青 (18) 的乳化剂。但是, 长期的氧化反应也可能会使低乳化能力和分散能力的物质破坏

为了减少这种效应, 在油层温度下使沥青氧化可能是最好的办法。

Wong 等人 (32) 申请了吞吐方法的专利, 其方法是, 压力降落之后, 注入几种惰性气体 (其中一种是空气) 使地层压力部分恢复, 然后再注入蒸汽或蒸汽-空气或蒸汽-烃混合物使压力完全恢复。使用惰性气体的目的是为了减少的恢复地层压力而需要的蒸汽数量。

原油或岩石骨架中的粘土或金属衍生物 (比如: 铜、铁、镍和钒) 可能会对氧化反应起催化作用 (9)。

Crarm 和 Pachovsky (10) 建议采用循环注蒸汽和含有天然气的 O₂ 的方法, 一直注到采油效率下降为止。然后注入轻烃与蒸汽的混合物。他们认为: 循环办法是有益的, 因为这样做可以扫清通道, 从而保持了下降期间通道的连通。但是, 在有稀释剂的情况下, 沥青的氧化会增加沥青质的含量并降低沥青质的溶解度 (21)。另一个由 Pachovsky (23) 申请专利的方法为: 热水或低质量蒸汽 (0.011-0.065kg 空气/kg 蒸汽) 一起注入

空气。空气使沥青氧化，产生石油酸，然后石油酸又被碱氧化成为一种乳化剂。在这种乳化剂作用下再在水乳液中形成低粘油。碱的第2个作用是催化对氧化反应。

Allen (3) 申请了一项专利，即：注入由 80-20% (重量) 的过热蒸汽和 20-80% (重量) 空气组成的混合物，并在地层内引发燃烧。同时，还要注入少量的增溶剂。与蒸汽和空气一起注入增溶剂的想法也可用于低温氧化反应过程中。

Goss 和 Exall (15) 申请了循环注入专利。在增压循环的开始时注 CO_2 (也可用其它气体组分如 CO , N_2 和天然气)，然后再注入蒸汽或蒸汽与含有天然气的氧的混合物。用 CO_2 的目的，是在下驱期间通过沥青和水的成泡作用在未扰动沥青和流动沥青、水及蒸汽间的界面上提供机械搅拌作用。这样就可把更多的沥青拖入或传送到生产井。

Kuuskraa 等人 (17) 介绍了一个关于循环注蒸汽-表面活性剂而随后注空气的现场中间试验的结果。原油采收率增加了 5 倍，其主要机理被认为是泡沫的形成有效地增加了驱替流体的粘度。此外，表面活性剂帮助了蒸汽拖带 (乳化) 受热的油的能力。

如果把空气与水一起注入，那么，可能会出现空气的重力分异。这样在地层的顶部会形成一个空气带，从而降低了注空气的作用。在这方面蒸汽-空气方法会更使人满意，因为蒸汽冷凝以前在蒸汽和空气之间不会产生分异。如 Kuuskraa 所提出的蒸汽-空气泡沫注入法会进一步和降分异。

2. 自 燃

低温氧化优于为烧油层，因为低温氧化的温度受饱和蒸汽控制，而且减小了重质沥青的非受控氧化。结果，使没有反应的氧能更深地穿入油层。但是，对低温氧化有发生自燃危险。如果不能排除氧化反应产生的热，那么，温度将上升。最终温度会高到足以发生自燃。自燃前的时间随温度的降低，孔隙度的降低和油饱和度降低而增加。Exxon 进行的油田蒸汽-空气注入气试验，(25) 中发生了燃烧，并导致了严重的乳化问题和井下设备的损坏。

Terwilliger 等人 (31) 将热空气注入到用稠油饱和的未固结砂岩中。他们观察到，保持高空气的流速及减少油温上升速度防止了燃烧。他们说“因为，井筒周围为径向系统，空气流速量随距井的距离的增加而减少，所以在某一点，气体流速太低，而不能排除产生的热，因而发生自燃”。因此，他们得出结论，限制温度上升速度可防止自燃。在蒸汽和空气联合注入过程中，温度当然受饱和蒸汽的温度的控制。但是，如果注蒸汽和空气交替进行，那么，当把空气注入到热油层时，自然就可发生，Burger (8) 建议使用高的空气流速或冷水来防止自燃。

Xi (33) 写道：“自燃是利用低温氧化反应的热来达到自燃的。如果原油的反应性足够高，那么生热的速度将比散热速度快，一定时间后，地层温度将达到燃点。因而点火是自动完成的”。高油层温度以及高的原油活性应导致过早的着火。着火温度通常在 150°C 和 315°C 之间。同样，着火温度越高，引起自燃所需要的能量和时间也越多。

Xi 指出，有三种方法，可用于指示是否已经发生自燃。1) 在相同的能量输入速度下，温度的突然升高，表明原油已开始燃烧；2) 自燃导致在高温带前面形成油墙，因而使注入压力增高。当然，(低温氧化的 LTO 反应使渗透率降低。也可能导致注入压力的增高。3) 在产出气中碳的氧化物通常表明发生是自燃。虽然燃烧反应生成的二氧化碳比

一氧化碳多,但前者非常容易溶于油基流体中,并且,可能几个月不在生产井都监测不到。因为一氧化碳溶解度低,所以一氧化碳可能比二氧化碳先检测出来。(29)

Alexander 等人 (2) 指出,可用于燃烧的燃料随原油粘度和油饱和度的增加而增加,因此,在已衰竭的油基中,可用于燃烧反应的燃料较少的,相反, LTO 反应增加了油的燃料含量 (残余油)。

3. 氧化方法的其它危险性

空气/ O_2 具有潜在的好处,同时,也伴有其它危险性。当通过裂缝或通道的压降的增大时,由于注入空气/ O_2 结果使更多的蒸气被分流到油砂中,从而提高了沥青的采收率。然而,如果压力降增加的太大,裂缝/通道就会被堵塞,从而会降低蒸气的注入能力。因此,与蒸气一起注入空气/ O_2 的优化方法 (最大限度地采收沥青),而又不堵塞裂缝/连通道,必须注入足够的空气/ O_2 以提高采收率,但又不能注入过多而产生重质沥青沉积就成为问题。然而, Shu (27,28) 中申请了一个专利,该专利是利用沥青氧化所增加的流动阻力,使蒸气从油基枯竭区分流出来。(Terwilliger) 等人 (31),把热空气注入到用重油饱和的非固结砂岩中。其结果,焦和“树脂”把砂粒固结在一起,从而减少了非固结砂岩油藏的出砂。在 Terwilliger 的室内实验中,由于焦的形成,使 70-140 砂充填层的渗透率降低了 28%。

沥青质沉淀是低温氧化过程的一个潜在问题。氧化作用增加了沥青的沥青质含量 (20, 22) 因而增加了类似沥青质沉淀的产物。一般的氧化反应的趋势是生成复杂更高分子量的物质。因此,原油倾向于油氧化生成树脂,而树脂又氧化生成沥青质。在研究的温度范围内 (150℃-250℃),沥青馏份的氧化降解并不太显著。

树脂与原油组份中沥青质的分散性有关,因而也与原油中的溶解性有关。氢键对这种分散起一定作用。在沥青质或树脂中引入极性基可破坏这种情况,并且能使沥青质结块,使其溶解性降低。

Babu 和 Cormack (5) 观察到当沥青质热解时所形成的焦炭是同量的软沥青的三倍。所以,由于沥青质的含量随氧化作用而增加,因此,氧化沥青的热解会增加焦炭的形成。在两个 ARC45cm 模拟器蒸汽-氧气-石脑油实验中,形成大量焦炭,焦炭的事实支持了这一结论。Adegbesan 等人 (1) 也观察到了焦炭的形成。

注入氧化剂另一问题是,即使在中等氧化的条件下,沥青的粘度也可能急剧增加。Babu 和 Cormack (6) 观察到,即使氧化程度很低,氧化沥青的粘度在 78℃ 时 (经测定也比非氧化沥青的粘度高两个数量级。直到 35 克 O_2 /公斤沥青的氧化程度。以前,粘度随氧化程度增强而线性增加。在 35 克 O_2 /kg 沥青以上,粘度急剧增高。Adegbesan 等人 (1) 也观察到粘度急剧增高。此外,他们表明,在 120℃ 下氧化导致, Athabasca 沥青密度增加大约 3%。在氧化实验中沥青粘度的增加伴随着低 PH 值时高粘度油包水乳液的形成的倾向在氧化。油包水乳液的粘度可能比纯沥青的粘度高得多。

Dietz (14) 讨论了与注空气有关的油田问题。例如,注水注气同时进行具有较高的腐蚀性。结果他在油田试验中交替注入空气和水。许多机理损害生产井,例如,酸的腐蚀就可能是一个问题。在 Alberta Research Council (16) 的两个 45cm 模拟器的蒸汽 O_2 -石脑油实验中,产出液的平均 PH 值为 3,这样低的 PH 可能是由于产出流体中有硫酸盐。而

这些硫酸盐是沥青中的硫磺和砂中的硫化物（如二硫化铁）氧化而生成的。

4. 在现场用蒸汽-空气蒸汽- O_2 方法的潜力

因氧化反应引起压降增加,可认为是有好处的,也可认为是一个大问题,这取决于具体应用。例如如果油层注入能力很低,那么蒸汽注入速度将受到允许注入压力的限制。对恒定的蒸汽流量,与蒸汽一起注入氧化剂将使压降增大。结果,必须降低蒸汽流速以保持注汽压力低于允许值。在这种情况下,加入氧化剂,实际上可能会减降低沥青的采出速度。然而,如果只注蒸汽,直到油层部会枯竭,因而注入能力有所增加,那么,氧化剂的注入也许是有好处的。

在注入能力很高的高裂缝油层（例如碳酸盐地层）中使用氧化剂可能特别有好处。裂缝可以是天然的,或者是人工的。在这种类型的油层中,蒸汽穿过裂缝流动,而裂缝又深入到含沥青的“骨架”中。沥青从基质缓慢地流入裂缝（连通道）中而被采出。增加穿过裂缝的压降,将使氧化剂迫使更多的蒸汽进入基质,从而提高了采收率。

蒸汽倾向于流进储层的枯竭区,因为通往这里阻力减小。如果流阻增大,那么,蒸汽可能分流到未枯竭的区域,从而,改善了波及状况。同样,蒸汽也可以从水的高漏失层中分流。可能有些水层原始沥青饱和度就很低,但当沥青被加热时,他们就可能从油砂层的盖层中流入水层,然后,这些沥青被氧化使蒸汽分流进入油砂层。此外,注入水层的空气应向上流动,并向下驱替沥青流入水层。在 ARC 以前的实验 (11.16.26) 中观察到,在注空气-蒸汽过程中,冷沥青快速进入 Ottama 砂岩的通道。在注入蒸汽-空气-氧气时,必须注意防止井的注入能力严重下降。但是,如果发生这种情况,可以用一种合适的溶剂缓和这一效应

译者: 李 俊
郭小芳
校者: 曾米兰