

中一加科技合作交流资料

编号:8890-2

# 注蒸汽加空气过程的讨论和 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  
一九九一年十二月

## 符号:

- $A_o$ : Smith 及 Perkin 速度方程(51)中使用的常数  
 $B$ : Smith 及 Perkin 速度方程(51)中使用的常数  
 $CO_2$ : 气相中氧气的浓度, Kg—mole/ $m^3$   
 $d$ : 氧化速度(Kg  $O_2$ /小时/Kg 剩余油)的自然对数与氧化油分数曲线的斜率, 用于 Smith 及 Prekin 速度方程  
 $\frac{-dCO_2}{dt}$ : 氧化反应速度, Kg—mole/( $m^3s$ )  
 $\frac{-dO_2}{dt}$ : 氧化反应速度, Kg  $O_2$ /s/kg 油  
 $f$ : 油氧化分数  
 $H$ : 沥青中氧气的 Henry 定律常数, kpa  $m^3$ /kg—mole  
 $K$ : Adegbesan 速度方程中的速度常数,  $m^3$  沥青/Kg—mole/s  
 $K_1$ : Phidips 及 Hsieh 单一反应模型中的速度常数,  $S^{-1}$   
 $K_2$ : Phidips 及 Hsieh 并行反应的速度常数  $S^{-1}$   
 $n$ : Smith 及 Perkin 速度方程中使用的常数  
 $PO_2$ : 氧气在气相中的分压, kpa  
 $RO_2$ : 反应速度, Kg—mole/ $m^3$  气  $\cdot s$   
 $r$ : 反应速度, kg—mole/ $m^3$  沥青—s  
 $S$ : 扩散系数= $r_{wig} - r_{olg} - r_{olw}$ , N/m  
 $T$ : 温度, k  
 $r_{o/g}$ : 油和气间的表面张力, N/m  
 $r_{o/w}$ : 油和水间的表面张力, N/m  
 $r_{w/g}$ : 水和气间的表面张力, N/m

# 注蒸汽加空气过程的讨论和文献综述

J. Ivory

## 摘 要

将空气或氧气与蒸汽一起注入带有连通通道的油砂填砂器中已在 ARC 表明可大大提高沥青的采收率(11,16)。采收率的提高可能是低温氧化反应(LTO)的结果。本文综述就是深入研究蒸汽加空气驱过程有关机理的一部分。本文是在曾于 1988 年 7 月发表一篇报告的基础上修改而成的。

## 一、引 言

在 ARC 所做的注蒸汽加空气,注蒸汽加氧气实验(文献 18,25,47 和 48)已经表明低温氧化(LTO)过程是有希望的。这个过程明显的好处包括:(1)加快沥青采出速度;(2)降低残余油饱和度和(3)改善波及系数。ARC 目前在做注蒸汽加空气实验来研究这个过程的机理。本文中综述有关的文章深入地研究了 LTO 反应。

## 二、文献综述

火烧油层可能会受到火烧前沿前面形成的沥青的限制。因为在该前沿几乎没有热量传递,沥青带温度较低不能流动,因而实际上堵塞了油层。结果空气的运动大大地受到了限制。如果空气/氧气和蒸汽或水一起低速注入,那么氧化速度将是缓慢的。结果,沥青带变薄,堵塞的可能性降低了。另外氧气没有在油层中的一小部分中被完全消耗掉,更大体积的油层可被加热(类似于出现在火烧油层中的情况)。

Redford 和 Creighton(48)断言:可以把同时使用蒸汽和含氧气气体时出现的氧化认为是分子的氧化降解,而不一定所有大的沥青分子的燃烧(如油砂的情况)。“该机理可以解释为沥青类的分裂,从而产生了分子量较小而流动性较好的碳氢化合物。低温热裂解使分子降解,即所谓的减粘裂化。这个过程可以被认为是一个受控的氧化过程,在此过程中,饱和蒸汽部分地急冷作用或降低了注入点的燃烧速度以防止温度超过饱和蒸汽的温度。”另外,如果温度维持在 204℃ 以下,碳和氧的反应将减少或消除,并且氧气在和沥青发生的低温氧化作用消耗掉前将更远地进入油层。

以上由 Reord 和 Creighto 所做的工作再加上 Cram 和 Redford(18)所做的实验表明:在阿

尔伯达研究院的物理模型试验上把空气或氧气加到注入的饱和蒸汽里,可显著地提高沥青的采收率。当把氧气和挥发油(石脑油),同时作为添加剂时,也可以得到同样的效果(24, 47)。在单一添加剂时采用了连续注入方案,而在两个添加剂时采用了循环注入方案。在所有的这些试验中,在油砂试验层内均有一个通道。Cram 和 Redford(17)用实验证明了有一个最优的空气—蒸汽比例,并且这个比例随着蒸汽注入量的增加而降低。从图 1 可以看到这种现象。因此,他们建议随着时间逐步降低空气—蒸汽比。但是,最优比例逐渐降低的原因还未解释清楚。它可能是随着沥青的产出,可发生沥青氧化空间减小,并且残余的沥青已部分地被氧化。

在蒸汽—空气的低温氧化(LTO)注入过程中,空气的浓度为 2~4 个质量百分比将大大低于用在湿式火燃烧的 46~47 个质量百分比和过湿式火燃烧中的 30.3~35.2 个质量百分比(24)。在过湿式火燃烧中,达到的最大温度接近饱和蒸汽温度。过湿式火燃烧是 LTO 和高温氧化(HTO)试验的结合。“如果 LTO 反应占主导地位,反应的生成物是被氧化的液体产物,包括有机酸和一些固体的聚合烃类或焦炭和只有少量的二氧化碳”(24)。

Pursley(44)利用冷湖油田 10°APZ 的原油做了相似模拟试验。(五点井网的八分之一单元)。在这些试验中对没有底水的物理模型在循环注蒸汽过程中,空气大大提高了采收率。而在有底水的物理模型中,空气降低了蒸汽驱过程中沥青的采收率。

### 1) 注蒸汽加空气工艺的机理

沥青采收率的增加可能是下列机理的共同作用:

①由于沥青被氧化,在地下产生的气体( $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ )降低了下游沥青的粘度,这些气体溶于沥青在油水界面产生了湍动,并把沥青(特别是在降压阶段)驱向采油井。

②由放热的沥青氧化反应所产生的热量给试验层提供了能量。羧化作用(形成  $\text{CO}_2$ ),羧基化作用(形成  $\text{CO}$ )羟基化作用( $\text{OH}$  基因的引入)和过氧化反应( $\text{O}-\text{O}$  基因的引入)产生的热量分别为 440, 377, 377 和 126KJ/mol  $\text{O}_2$ 。做为 LTO 反应产生热量的一个相当重要的例子为注入的流体含有 4%质量的空气和 96%质量的饱和蒸汽(90%的干度,温度 220°C)。如果注入的所有氧气均与油层中的沥青反应并且产生的热量为 377 千焦/摩尔,那么氧化反应所产生的能量大约是注入蒸汽的能量的 3%。Bousaid(11)进行了一个简单的热平衡计算,并表明如果注入到地层( $S_{wi}=0.35$   $\Phi=0.4$ )的氧气与地层中水的质量比为 0.12,那么氧化反应将使地层的温度从 149°C 升高到 242°C。在他的计算中,假定地层没有热损失,值得注意还有燃烧 1 克沥青产生的热量是在 3 个兆巴下冷凝 1 克干蒸汽所产生的热量的 23 倍,另外 LTO 反应消耗 1 克  $\text{O}_2$  所产生的热量同 7 克 210°C 的干蒸汽冷凝所产生的热量一样多。

③由于(a)注入空气使体积流速增大和(b)冷沥青向通道的快速流动,使连通通道两端的压力降增加。

④由于焦炭的形成和沥青质的沉淀使绝对渗透率降低,从而使蒸汽改道。(Terwiliger 等人(54)在 70/140 目油砂中观察到由于焦炭的形成,渗透率降低了 72%)。Shil(49,50)已申请了一个专利,其过程是靠把由于沥青氧化所引起的流动阻力增加用于使蒸汽枯竭的油层中分流。在这个过程中,注蒸汽直到出现超覆和沟流为止。然后停止注汽,注入残余油质量的 0.12~0.16 倍的氧气(假定残余油的密度为 1000 公斤/米<sup>3</sup>)为防止自燃,以足够低的速

度注入空气。所产生的粘性物质降低了枯竭带的渗透率,然后恢复注蒸汽,这样交替注,可以注相当于蒸汽质量 0.017~0.051 倍的氧气体以堵塞(通过氧化和焦化作用)蒸汽清扫带。Shu 的计算机模拟结果表明如果氧化能把枯竭带的渗透率降低 15 倍,那么油层中的蒸汽突破时间将从 750 天延长到 830 天,并且突破时采收率将从 16% 上升到 23%。

Leontaritis 和 ManSoori(29)调研了有关沥青质沉积的文献,胶质在沥青质的胶溶过程中起了重要作用(即把沥青质分散并防止它们结块)。由于沥青向油中的分散与胶质有关,因此胶质也溶于油。氢键在这种分散中也起了一定作用。如果把极性基因加入沥青质和胶质中,以上情况就会受影响,并会导致沥青质的聚集和由此而造成的溶解度的降低。显然存在着一个胶质临界浓度,在该浓度之下,沥青质颗粒可以絮凝并沉积,既然氧化过程即能提高油中沥青质的含量,又能降低油中胶质的含量(34,36),这种氧化作用就增加了沥青质发生沉积的可能性。

文献(29)讨论了一些现场沥青质沉积经验。图 2 所示为 Aegean 海 Prinos 油田油样的沥青质沉积包路线。一般来说,生产时,井口压力高到足以使沥青沉积降到极小。确定氧化作用对于油的沉积包路线(如果存在)的影响是很有意义的。而在其它油田通过把井底压力降到油的泡点以下来减少沥青质的沉积。另外一种控制沥青质沉积的可能的方法是维持沥青质的表面电荷,使其互相排斥。利用溶剂和胶溶剂(如胶质)也是可行的。

酸性条件可以使沥青质沉积, FarongAli(27a)已用实验证明:向 Berea 砂岩岩芯注入 0.5 倍孔隙体积、含有 15% 的 HCl 和 0.2% 的表面活性剂的混合物可显著提高注入压力。这个压力增长就是沥青质沉积造成的。另外, Lichaa(29a)表明,注入 HCL 引起沥青质的沉积,因而使渗透率严重地降低。如果能有选择地引起沥青质的沉积(即在枯竭带或高渗透漏失层)就能提高原油采收率。

Babu 和 Corwack(6)观察到:当沥青质被热裂解时,形成的焦炭是同样量的软沥青沉淀形成的 3 倍。因此,由于沥青质的含量随着氧化作用而增加,氧化了的沥青的热裂解增加了焦炭的形成。Adegbesam 等人(1)已观察到由于 LTO 反应产生的焦炭。但是,如果油层没有枯竭,焦炭的形成将只导致较低的有效渗透率。

TerWilliger 等人(54)把热空气注入到饱和了重油的疏松砂岩里,产生的焦炭和胶质把砂粒胶结在一起并有助于减少疏松砂岩的出砂。在 Terwilliger 的实验室试验中,由于焦炭的形成使 70~140 目岩芯的渗透率降低了 28%。

③沥青被氧化后低 PH 值流体的形成也可使蒸汽改道。低 PH 值增加了产生出油润湿的砂粒的可能性。在水润湿的砂岩里,水包裹住砂粒主要是由带负电荷的砂子和沥青表面之间的双电层排斥力引起的(53b)。当 PH 值降到 4 时砂子表面的负电荷几乎消失了(53a)。类似地,当 PH 值降到 2 时沥青表面的负电荷降到一个很低的值(53c)。因此,在低 PH 值时,砂子和沥青之间的排斥(由于它们各自的表面负电荷引起)基本上消失了。同样,表面负电荷的减少使沙粒间的排斥力降低(随着 PH 值的降低)造成了一个较薄的水膜。最终,当 PH 值足够低时,砂粒之间的 Vander Waals 吸引力大于双电层排斥力,砂子就变为油润湿。

对于一定的饱和度  $S_w$  和  $S_o$ ,当油砂变成油润湿时, $k_{rw}$  增加, $k_{ro}$  降低。因此,在一个油饱和度较高的区域里,油的流动是主要的(即  $k_{ro}$  比  $k_{rw}$  重要),并且,随着油的润湿性的增加,压力降增加。但是在枯竭带里,水对流动起的作用比油的作用大( $k_{rw}$  重要)。随着油润湿

性的增加,压力降应降低。对于干度为 100% 的蒸汽,不论砂粒是否油润湿,蒸汽将是非润湿的,因此压力降和砂粒的油润湿性无关。

Chatzis 等人(15)得出如下结论:一个正的扩散系数( $S=rw/g-ro/g-ro/w$ )的水润湿条件为惰性气体的重力协助驱油提供了最有利的条件。在这些条件下,“在气体侵入的孔隙角落里始终存在着油膜,这就使油能在重力作用下流动”这是由于正的扩散系数造成了油分散在水膜上。相反,如果砂岩是油润湿的,那么水则不会在油上分散(如果  $S$  是正的)并且在孔隙里仍将保持小滴状,因而堵塞了驱替气的流入及重力泄油。因此,如果形成了油润湿条件,注入空气就有可能减少重力汇油所采出的油。

低 PH 值对于油包水乳化液也是有利的,这种乳化液的粘度比油高,由此增加了枯竭带的压力降。当带表面负电荷的沥青滴之间的双电层排斥力大于 Van der Waals 引力时,沥青滴在水相中持分散状态,此时可得到一个稳定的水包油乳化液。但是,在低 PH 值条件下由于沥青表面负电荷降低及排斥力的降低,增加了沥青颗粒聚集及形成油包水乳化液的可能性。但是 Woodward(57)断言“用未加热的空气预处理含沥青质原油将主要产生油包水乳化液。”

⑥注入空气/氧气增加了气饱和度及气相相对渗透率。这使得注入的蒸汽更易流进油砂。

⑦已经证明,水驱后的残余油饱和度( $S_{or}$ )是束缚气饱和度的线性函数(20)。当把非凝结气(如空气)注入到枯竭的水润湿油藏时,捕获的油滴可分散在水和气之间并形成了一个连续的膜(22,27)。这个膜为残余油慢慢采出提供了通道。因此,空气的存在,将降低油藏中水(如冷凝蒸汽)驱替过的某些部分的残余油饱和度。

⑧低温氧化作用比火烧驱油的有利之处是:其温度受饱和蒸汽控制,重沥青组份的不可控制的氧化作用被减到最小。结果,使得没有被反应消耗掉的氧气更多地进入油藏。相反, Penick(42)则认为 LTO 过程“浪费”了氧气,因为这种过程把氧气加到油里形成了如  $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $<C=O$  和  $-CHO$  这样的基团,而不是完全氧化,产生  $CO_2$  和水,并释放大部分燃烧热能量。

⑨在 LTO 前沿的前面发生了降粘裂解。“降阶的烃类是可流动的,并被驱替到油层的未开采区,并且,稀释了未开采区原来的烃类并改善了它们的流动性”(45)。

氧化反应导致了  $CO_2$ (完全燃烧),  $CO$ (不完全燃烧), 羧基酸, 乙醛, 酮, 乙醇和过氧化氢物的生成。燃烧反应只在高温时占主导地位而在低温时,其它氧化反应更重要。例如,当氧气在  $200^\circ C$  与 Athabasca 的沥青反应时,所消耗掉的大约 10% 氧气以  $CO_2$  和  $CO$  的形式产出(43)。在  $300^\circ C$  时所对应的值为 55%。Dabhous 和 Fulton(19)及 Philips 和 Hsieh(43)的结论是:这是由于产生二氧化碳的氧化反应比那些产生氧化的碳氢化合物的氧化反应有更高的活化能。

Zhang 等人(60),把 Athabasca 沥青和酸洗过的 Chromosorb-w(几乎是纯硅)放到一个无液的热量计里做了一个试验。因此,在量热器里就没有水存在(有可能存在氧化反应产生的水)。把量热器放在一个烤箱里加热到预期的温度。然后注入纯氧气,氧化反应造成的温度升高被记录在条纹记录纸上。利用由电加热得到的标定温度数据,并用温度剖面来估算 LTO 反应所产生的热量随时间的变化。试验在  $155^\circ C - 250^\circ C$  的温度范围内进行,并且氧气

的压力达到 400Kpa。在试验结果的基础上,沥青氧化反应所产生的能量可表示为:

$$\text{产出的能量} = 2.93 \times 10^8 \exp(-7697.859/T) (P_{O_2})^{0.6} / \text{W/kg 沥青} \quad (1)$$

这里  $P_{O_2}$  = 气相中氧气的分压 Kpa。

$T$  = 绝对温度, K

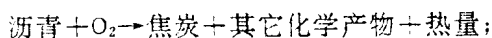
Barta 和 Heler(9)总结出“在低温时,与氧气的反应是均相的(液相),并且产出 CO 或很少  $CO_2$ 。这是由于氧气的低溶解度造成了燃料的过剩。”他们观察到下列方程中反应级数( $\alpha$ ):

$$\text{放热速度} = K P_{O_2}^{\alpha} \quad (2)$$

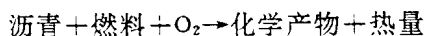
从 155°C 时的 0.6 上升到 317°C 时的 1.1。大约在 285°C 时反应级增加得最快。他们还观察到沉积的焦炭量随着温度的升高和  $P_{O_2}$  的增加而减少。而燃烧的焦炭量随温度和  $P_{O_2}$  的增加而增加,在 155°C 时焦炭的燃烧可以忽略,在 225°C 时焦炭的沉积仍占主导作用。但是,在  $P_{O_2}$  较高时,较低温度下的燃烧反应是重要的。

在 Barta 和 Hepler 的实验里(9),任何被氧化的油砂里用甲苯或亚甲基氯化物都未能萃取出任何物质。在 285°C 时蒸馏物质里存在着在甲苯和乙醇里都不溶解的黑色颗粒,可推断出在低温氧化反应里,对于凝析反应,氧气是催化剂。这些氧合并为不稳定的功能团,然后消失成为水。

Barta 和 Hepler 认为:在低温下(<300°C)氧化过程是不完全的并且导致粘度的增加和增加了焦炭和被氧化的沥青的沉积。被氧化的沥青的热值比纯粹的热过程形成的焦炭的热值低。沥青和  $CO_2$  的反应有两个一般的类型。第一种反应产生燃料(焦炭沉积和被氧化的沥青)很少产生水和  $CO_2$ ,概述如下:



在第二种反应类型里,燃料以下述方式氧化:



总的反应和热量的产出速度是上述两种反应的共同贡献。提高氧气的分压使得燃烧反应与沉积反应相比的重要性提高了。当温度从 155°C 升高到 320°C,放出的热量几乎增加了 10 倍。因此氧化反应是由反放出很少热量的低温氧化反应和放出大量热的,高温燃烧反应所组成的。

Babu 和 Cormack(6)指出在 LTO 批量试验中仅发现了“少量的烃类气体”。在试验中,氧气和 Athabasca 沥青(0.2 公斤)密封在一个可搅拌的 316 不锈钢反应容器里。反应器的初始总压力为 5.5MPa,氧气的分压为 0.55MPa。试验的温度为 100℃到 186℃。搅拌的速度足够高以使试验仅受动力学控制。在这些实验中,放出的 CO<sub>2</sub> 量比产出的 CO 多得多。他们还观察到氧气在 Athabasca 沥青中的溶解度极低。当温度在 150℃以下时,一级反应速度一开始较高,但要 0.017kg—mole 的氧气/公斤的沥青反应掉以后速度锐减。反应速度的降低是由于大部分起反应的化学键和分子一开始就被氧化了。

在高速和低速条件下反应都是一级的。当温度高于 150℃时,开始时氧化反应速度是二级的,在 0.017 公斤—摩尔的氧气和 1 公斤沥青被消耗掉之后,反应变为一级。不同速度下的速度常数由下式计算:

高速条件( $T < 150^{\circ}\text{C}$ )

$$r = 721 \times \exp(-9126/T) \times P_{O_2} \quad (3)$$

高速条件( $T > 150^{\circ}\text{C}$ )

$$r = 2.02 \times 10^{23} \times \exp(-31600/T) \times P_{O_2}^2 \quad (4)$$

低速条件

$$r = 12.9 \times \exp(-8136/T) \times P_{O_2} \quad (5)$$

其中: $P_{O_2}$  = 气相中氧气的分压, Kpa

$r$  = 反应速度, 公斤—摩尔/米<sup>3</sup>—秒

Babu 和 Cnuack(6)进行了在反应器中加入些油层砂(5, 7 或 10 个重量百分比)的试验。他们从试验得出的结论是:砂子对于氧化动力学没有大的催化作用。

在 Adegbesan 等人的试验里(1), 气体(0.98~50.87%氧气)流过含有 Athabasca 沥青的 316 不锈钢搅拌桶式反应器。这些试验表明对于一个恒定克分子流量的过程, 氧气和 Athabasca 沥青的总反应速度可由下式表示(温度范围为 60℃~150℃, 氧气的分压范围为 50Kpa~2233Kpa):

$$r = K(P_{O_2}/H)^2 \quad (6)$$

K 和 H 与温度的关系如下:



| 温度<br>(°C) | K                       | H                      | K/H                     |
|------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 150        | $1.206 \times 10^{-6}$  | $1.036 \times 10^{-1}$ | $11.2 \times 10^{-5}$   |
| 135        | $3.553 \times 10^{-7}$  | $6.853 \times 10^{-2}$ | $7.57 \times 10^{-5}$   |
| 120        | $3.997 \times 10^{-9}$  | $9.816 \times 10^{-3}$ | $4.15 \times 10^{-5}$   |
| 105        | $2.578 \times 10^{-10}$ | $3.748 \times 10^{-3}$ | $1.84 \times 10^{-5}$   |
| 60         | $5.139 \times 10^{-17}$ | $1.835 \times 10^{-5}$ | $0.0153 \times 10^{-5}$ |

H=沥青中氧气的 Henry 定律常数千帕米<sup>3</sup>/公斤—摩尔

K=反应常数·米<sup>3</sup>/公斤—摩尔/秒

作者(1)给出了下列方程来计算 K 和 H:

$$K = 2.2406 \times 10^{23} \exp(-238319/RT) \quad (7)$$

$$H = 0.3678 \exp(-6.7729/RT) \quad (8)$$

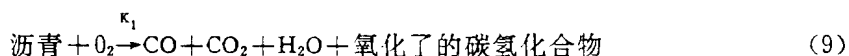
其中:

R=气体定律常数=8.314 千焦/公斤—摩尔/K。

然而,由方程(8)得到的 H 值几乎和温度无关并和上表的 H 值不一致。

Adegbesan 等人(2)断定他们的 316 不锈钢反应器和抽提的油砂固体颗粒大部分为细颗粒对沥青的“结块组分”(这些组分具有类似的动力学性质)的氧化没有催化作用。他们还观察到在 60°C~150°C 的温度范围内,LTO 反应所耗掉氧气的总体速度是“相当小的并且氧化碳气体的产量也是可忽略不计的。在所考虑的范围内(2.2MPa—4.4MPa),总压力对 LTO 反应的速度没有影响。相对于 Po<sub>2</sub> 来说,氧气消耗的总速度是二级的,被氧化的沥青的粘度和密度随着氧化温度、注入气体中 O<sub>2</sub> 的浓度及氧化时间的增加而增加。

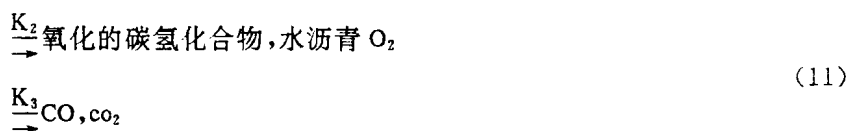
Phillips 和 Hsieh(43)把 100g Athabasca 油砂装填到一个等温的整体活塞流反应器里进行了 LTO 试验。试验在总压力为 400Kpa 下进行。考虑的温度范围是 175°C~300°C。注入气体中氧气的摩尔分数从 0.0525 变到 0.22。考虑了两个反应模式。在第一种模式中,使沥青在如下的单个不可逆反应里被氧化;



$$\frac{-d\text{CO}_2}{dt} = k_1 \text{CO}_2 \quad (10)$$

CO<sub>2</sub>=气相中氧气的浓度,公斤—摩尔/米<sup>3</sup>

在第二种模式中其中一个反应同时生成水和氧化了的碳氢化合物而另一个反应生成氧化碳气体。



$$\frac{-dCO_2}{dt} = (K_2 + K_3)CO_2 \quad (12)$$

$$K_1 = 1.36 \times 10^7 \exp(-9560/T) S^{-1} \quad (13)$$

$$K_2 = 4.70 \times 10^5 \exp(-8030/T) S^{-1} \quad (14)$$

$$K_3 = 2.01 \times 10^{13} \exp(-17400/T) S^{-1} \quad (15)$$

方程(10)和(12)假设可供氧化反应的沥青量是无限的。

Yoshikii 和 Phillips(58a)利用微分热力分析法(DTA)研究了 LTO, HTO 和热裂解反应。LTO 反应的活化能为 64 兆焦/公斤—摩尔,反应级数为 0.98, Arrhenius 指数因子为 251189。反应级和活化能基本上与所用的空气压力(从 101Kpa 到 6302Kpa)无关。当气体中氧气的体积百分比从 21%(空气)降到 10%时,活化能实际上降到 55KJ/Kg—mole。这归因于部分裂解的沥青更容易被氧化而产生在较低的  $O_2$  浓度下更高层次的热裂解。

Millour 等人(30)用重新构成的 Athabasca 油砂做了活塞流反应实验,温度范围为  $22^\circ C \sim 275^\circ C$ , 注入气体中氧气的浓度为 5, 10 和 50 摩尔%, 总压力为 4190Kpa。他们的结论是: 当焦炭开始生成时(在最少的氧气被吸收后), 加速了焦炭的形成。他们定义了下列三个 LTO 区域:

区域 1(氧吸收少于 40 克/公斤沥青):

软沥青转 化成沥青质。沥青质的含量从初始的 20%上升到 42%。基本上没有焦炭生成。

区域 2(氧气吸收在 40g/公斤到 200 克/公斤范围内):

由沥青质和软沥青快速生成焦炭,在这个区域结束时,沥青质的浓度是可忽略不计的,且焦炭几乎是初始油质量的 55%。

对这个区域:

$$(\text{焦炭含量})^2 = D \ln(t/t_0)$$

对于一定的氧气浓度和温度  $D$  是常数,参数  $t_0$  是焦炭生成前的一个初始时间。

### 区域 3(氧气吸收大于 200 克/公斤):

软沥青转化成沥青质,此时焦炭含量上升到 55% 以上并开始被高温反应消耗掉,并伴有氧化碳气体产出。

Smith 和 Perkins(51)做了一些动态氧化试验,他们使空气通过装有选定油和燃烧过的油藏岩心的不锈钢管,钢管长度为 0.635 厘米(1/4 英寸),油量为 2 克/100 克岩心。根据在 177°C—246°C 空气压力 0.7MPa~7MPa 下做的这些试验,Smith 和 Perkins(51)获得了如下经验速度公式:

$$\frac{-dO_2}{dt} = A_0 (P_{O_2}/6.8947)^n \exp(-B/T - df) \quad (16)$$

这里:

$$\frac{-dO_2}{dt} = \text{氧化反应速度,公斤 } O_2/\text{秒/公斤油}$$

$A_0, n, B$  = 取决于油的反应能力的常数。

对于不同组份的 26°API 油,  $A_0$  变化范围为  $4.2 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ ; 对 36°API 重度的油  $A_0$  的变化范围为  $1.0 \times 10^7 \sim 5.0 \times 10^7$ 。

对于 26°API 和 36°API 油  $n$  分别为 0.8 和 1.0

$B$  假设为 9167

$C$  = 随被氧化的油分数百分比变化的氧化速度(公斤  $O_2$ /小时/公斤剩余油)的自然对数曲线的斜率。

对于不同组份的 26°API 重度的油  $C$  在 7 和 36 之间,对于 36°API 重度的油  $C$  在 10 和 70 之间。

$f$  = 被氧化的油的百分比。

Dabbous 和 Fuiton(19)把烃类的氧化反应划分为:(1)发生在高温燃烧带(在 316°C 之上)的燃烧反应,主要反应生成物为  $CO_2$ ,  $CO$  和水。(2)发生在低于 316°C 的温度带里的部分氧化或低温(LTO)反应。他们分别在 0.85 厘米的 ID, 33 厘米长的不锈钢管里做了试验,其温度范围为 49°C—246°C,压力范围为 0.1—0.5MPa。在钢管里放入了预先用水饱和的粉碎的 Berea 砂岩。然后用油驱替。他们观察到对于  $O_2$  的 LTO 反应的级数在 1.5 和 1 之间,反应级数反映了油的类型(用 19.9°C 和 27.1API 的油试验),而和孔隙介质无关(采用了  $0.91 \text{ m}^2/\text{g}$

和  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  的比表面面积)。CO<sub>2</sub> 与 CO 的模尔数之比和原油类型有关。对于 19.9°API 和 27.1°API 的原油,该比值分别为 2 和 1.25。对于不同的油和孔隙介质,活化能没有什么变化,得到的速度方程式如下:

19.0°API 油和  $0.91\text{m}^2/\text{g}$  Berea 砂

$$R_{O_2} = 5500 \exp(-70480/RT) \text{CO}_2^{0.5} \quad (17)$$

27.1°API 油和  $0.91\text{m}^2/\text{g}$  Berea 砂

$$R_{O_2} = 98833 \exp(-73264/RT) \text{CO}_2^{0.75} \quad (18)$$

27.1°API 油和  $0.52\text{m}^2/\text{g}$  Berea 砂

$$R_{O_2} = 77500 \exp(-73497/RT) \text{CO}_2^{0.75} \quad (19)$$

这里:

$R_{O_2}$  = 反应速度, 公斤—摩尔/米<sup>3</sup>·秒

Moore 等人(31)曾报道在温度低于 150℃ 时,岩心和水的存在不影响 LTO 反应。在温度高于 150℃ 时 LTO 反应速度的加快可能限制质量的传递。在这种情况下,水/固体的存在可能放慢油被氧化的速度。

利用 DTA 和放出的气体分析手段,urban 和 Udell(55)指出:

1. 与石英砂介质中油的氧化相比,复合砂含蒙脱石、高岭石、云母、钙、石英和长石)存在时,21°API 的油的氧化有一个更高的 DTALTO 峰值(即更快的反应速度)。这表明在动态 LTO 反应中应当采用实际的油砂。把氧化钾、氯化钠、硝酸铁加入水相中对 LTO 反应没有什么催化作用,尽管在高温氧化反应中有这样的作用。

2. 蒸汽对反应机理有深刻的影响,它降低了氧气的消耗速度但对热量产生时的速度没有什么影响。

此外,Burger 和 Sahuquet(14)总结出粘土或金属衍生物(如铜,铁,镍和钒)存在于油和固体介质中能催化氧化反应。

Xi(58)断言“低温氧化反应是由自由基开始的链式反应”。注容易分解成自由基的过氧化氢可加速这种反应。与高温反应相比,LTO 反应中反应物有更高的氢碳比。Burger 和 Sahuquet(14)列出了七种氧化反应。前两种反应为完全燃烧(有 CO<sub>2</sub> 生成)和不完全燃烧(有 CO 生成)。这些反应的特征为烃类链的破坏。后五种反应(生成羧酸,乙醛,酮,乙醇和过氧化氢发生在 LTO 期间对应于“氧原子和烃类分子的连接”。

Alexander 等人(3)认为他们在 343℃ 以下的试验是 LTO 实验,因为在这些温度下氧化

后有一些残余油。在 343℃ 和 538℃ 之间的反应被认为是纯燃烧反应,因为在砂粒上没有残余油烃类是  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  和水主要的反应产物。

利用微分热力分析(DTA),Tadema(53)表明:把原油—砂混合物缓慢加热后在大约 270℃ 和 400℃ 出现了两种不同的燃烧反应。“在接近 270℃ 的峰值时注入气体中的氧气被消耗并有焦炭类的残余物形成。从  $\text{CO}_2$  或  $\text{CO}$  只能查出部分氧气的踪迹;少部分被残余物消耗,主要部分生成了水。在高温峰值区,主要生成了  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  有少量水产出,没留下残余物。”

利用增加反应温度的方法,Bagci 和 Okandan(10)在把空气或空气—水注入到重油和石灰岩混合物中时观察到了三个反应区域。这些区域是:(1)LTO 反应;(2)燃料沉积反应;(3)高温氧化(HTO)反应。LTO 反应的活化能高于其它两种反应,因此 LTO 反应的反应速度较低。他们还观察到水的存在增加了产出气体中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的比例。对不同的油对氧气分压的反应级数的变化范围是从 0.29 到 0.82。注入时伴有空气增加了 HTO 反应的活化能,但却降低了 LTO 反应的活化能。

沥青氧化后注入亚硫酸盐和/或硫酸氢盐的碱溶液后生成了可溶于水的磺化物。这些磺化物本身也可做为沥青的乳化剂(32)。但是,却延长了氧化反应,也可以导致有低乳化和/或离散力的降解物的生成。为减少这种影响最好在油藏温度下使沥青氧化。Pachorsky(37)取得了注入空气和热水或低干度蒸汽(0.011~0.065 公斤空气/公斤蒸汽)和碱(氢氧化钠,氢氧化铵,或氨)技术的专利权。空气氧化沥青后生成了石油酸。石油酸又被碱氧化形成了乳化剂。然后在水包油乳化液中形成了一种低粘度的油。碱的第二个作用是催化了氧化反应,空气中的氮气稳定了温度。

Robey 和 Faurschou(48a)(在温度 310℃ 以上)试验了低级固体燃料和蒸汽吞吐产出水的“湿空气氧化作用。”前面已经表明有机物质的降解可依次用两个一级反应区表示。第一个反应区域实际上是一些同时存在的包括生成  $\text{CO}_2$  和水的完全氧化反应,部分氧化反应和对抗性水解反应的组合。部分氧化反应的付产品又进一步在第二个反应区域里氧化。第二个区域的反应速度比第一区域的慢一到二个数量级。在固体的表面上出现了固体燃料中碳和硫的氧化。Robey 和 Faurschou 从他们的实验总结出,“硫和碳结构有坚固的联系。”

Wong 等人(56)获得了利用把一些惰性气体(其中一种是空气)的注入地层中使之在压力枯竭后再部分增压的循环技术专利。然后利用注入蒸汽(或蒸汽空气或蒸汽—烃类的混合物)来完成再增压过程。利用惰性气体的目的是降低使地层再增压所需的蒸汽量。

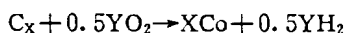
Goss 和 Exall(23)得到了增压周期开始时注入  $\text{CO}_2$ (和其它可能的气体组份如  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$  和天然气)的循环过程的专利。然后注入蒸汽或蒸汽和某种含氧气的气体混合物。注入  $\text{CO}_2$  的目的是通过降压期间沥青和水的泡沫作用来提供在未受扰动的沥青和已流动的沥青、水和蒸汽之间的界面外的机械震动。这就使和更多的沥青被带走并运送到生产井。

Cram 和 Pachovsky(16)提出了把蒸汽和含氧气气体注入直到开采效率降低为止的一个循环过程。然后注入轻质烃类和蒸汽的混合物。他们认为这种循环方式是有利的,因为它导致了在降压期间通道的畅通;从而维持了流通。不过,在稀释剂存在时沥青的氧化可增加沥青质的含量并降低沥青质的溶解度(35)。

Redford(45)发明了一种过程即注入含氧气体使 LTO 反应的温度范围为 150℃ 到

260℃, 从而为注入井和生产井之间的通道提供热量。然后关井使得所有氧气可以参与反应并把反应生成的热量传递到地层。然后产出沥青直到其生产速度过低为止。然后重复下一个周期。

Redford(46)获得了另一种过程的专利即注入一种氧气含量大于 90%(至少 40%)的气体, 使得 LTO 反应之后的残余烃类转化成可燃气体(CO 和 H<sub>2</sub>)。富氧气体应和中性的流体(水, 过热蒸汽, 饱和蒸汽, CO<sub>2</sub> 或这些气体的混合物)一起注入。氧气和蒸汽的重量比应在 0.2 和 3.0 之间且随着时间而降低。放热的氧化反应为:



这种反应是自我维持的。另外如果有硫存在将产生 H<sub>2</sub>S, 这将降低 H<sub>2</sub> 的产量。上述反应产生的热量将产生足够高的温度使下述裂解反应发生:



焦炭可以沉积在砂粒上的附加的残余物成形或形成细粉末状炭黑物质。

在另一个专利里, Woodward(57)提出把未加热的空气注入到生产井周围的注入井。空气的注入压力将大于生产井的压力, 但只是热采流体(如蒸汽, 加热空气, 蒸汽+空气及热水)注入井压力的 10—90%, 然后把注入未加热空气的井转变成生产井。注入未加热的空气是为了(1)把热采流体限制在井组内, 并驱动井网内的油, (2)预处理油层使其更易于和后续注入的加热流体起作用(即增加获得低粘度的水包油乳化液的可能性)。实际上注入空气更易于产出高粘度的油包水乳化液, 所以后一种结论似乎是不对的。

Allen(4)获得了一个专利即注入由 80—20%重量的过热蒸汽和 20—80%重量的空气组成的混合物并开始火烧。同时还注入少量(0.001—0.02%重量)的增溶剂(可溶于水的烷氧基化的含氮的芳香族化合物)。一种意见是注入碱性剂(NaOH 或次氯酸盐)对于低温氧化过程也可考虑和蒸汽、空气一起注入这种增溶剂。

Penick(42)申请了一种氧气与蒸汽一起注入的燃烧过程的专利, 氧气的浓度范围为 0.087 公斤 O<sub>2</sub>/公斤蒸汽到 0.433 公斤 O<sub>2</sub>/公斤蒸汽, 温度为 177℃—343℃。

Kuuskraa 等人(28)发表了中途日落油田先导试验区蒸汽泡沫驱试验的结果, 其中空气作为一种非凝结气体用于泡沫的生成, 注入方式如下:

1. 注入蒸汽。
2. 和蒸汽一起注入稀释的表面活性剂段塞。
3. 停止注入蒸汽和表面活性剂, 并在恢复注蒸汽前注 1 到 2 个小时的空气。
4. 每 4 天注一次表面活性剂和空气。

油的采收率增加了五倍。其主要机理被认为是由于泡沫的形成增加了驱替流体的粘度。这使蒸汽窜向某一口生产井中程度大大降低了。表面活性剂还帮助蒸汽运移(乳化)被加热的油。

如果空气和水一起注入,那么将产生空气的重力分离。这将导致空气窜入油层顶部并可能减少可能得到的好处。由于在蒸汽冷凝之前空气和蒸汽之间不会发生分离,蒸汽加空气过程将更为有利,象 Kuuskraa 建议的那样,注入蒸汽-空气泡沫将进一步降低分离作用。

由于“三相相对渗透率,油的汽化和蒸馏,氧化动力学及油热裂解的相互作用等”,对于注蒸汽加空气过程的油藏反应预测是非常困难的。另外,Smith 和 Perkins(51)观察到他们的湿式火烧室内实验受末端效应的严重影响。”这是由于过程受在燃烧管注入端点火所必须提供的外部热量的严重影响。这些多余的热量在注入岩心的端点产生了更多的蒸汽并驱替了更多的油。

## 2) 自燃

低温氧化有发生自燃的危险。如果不除去氧化反应产生的热量,那么温度将升高,最终温度将高到足以产生燃烧。温度、孔隙度和油饱和度的降低,可延缓自燃发生的时间。在 Exxon(44)进行的一次现场注入蒸汽加空气试验中,发生了燃烧并导致了严重的乳化问题,毁坏了井下设备。

Tewilliger 等人(54)把湿空气注入到饱和着重油的未胶结砂。他们观察到保持较高空气流速并减少温度的上升速度可防止燃烧。他们认为“由于井眼周围的径向系统,空气流量随离井的距离而减小,因此在一些地点,气体的速度慢得不能带走产生的热量,自燃便发生了”。他们总结出用限制温度增长速度方法来防止自燃。在一个蒸汽和空气同时注入的过程中,温度当然由饱和蒸汽温度来控制。但是,如果交替地注入蒸汽和空气,那么当空气注入到热的油藏里就可能发生燃烧。Burger(13)建议用高速空气流或冷水来防止自燃。

Xi(58)写道“自燃是利用了低温氧化反应的热量达到燃烧。如果原油的反应能力足够高,热量产生的速度将大于损失的速度。在某一段特定的时间里,地层的温度将达到燃点。因此,自动产生了燃烧”。油藏温度高和原油反应能力将更早地导致燃烧。点火温度通常在 150℃ 和 315℃ 之间。同样燃烧的温度越高,开始燃烧就需要更多的能量和更长的时间。

Xi(58)提出了三种可以用来指出燃烧是否发生。1. 在同样的能量输入速度下,温度的突然增高表示油被点燃了。2. 燃烧造成了高温带前沿油堤的形成,从而导致了注入压力的升高。当然 LTO 反应导致渗透率的降低从而也可能导致注入压力的升高。3. 产出气体中的氧化碳通常表示燃烧已经发生,尽管燃烧反应产出的  $\text{CO}_2$  比  $\text{CO}$  多,但  $\text{CO}_2$  很容易溶解在油藏流体中,因而在几个月内很难从生产井测出来。由于  $\text{CO}$  低溶解度, $\text{CO}$  可在  $\text{CO}_2$  之前被观察到(52)。Hallam 等人(24)报道过油中不存在  $\text{O}_2$  以及油中  $\text{CO}_2$  浓度的增加是确定燃烧是否已经发生的标准方法。同样,对高温燃烧“ $\text{H/C}$  比通常在 1 至 2 的范围内”并可获得很高的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  值。或许对空气注入过程,最简单的方法是假定当  $\text{CO}_2$  的浓度超过 13% 时,发生高温燃烧。当从油藏砂粒中产出  $\text{CO}_2$  或当气体从井网中消失时,这些方法是复杂的。

Alexander 等人(3)表明燃烧所需的燃料随着油的粘度和饱和度的增加而增加。因此,在一个枯竭油藏中可供燃烧反应所需的燃料也较少,而 LTO 反应却增加了油的燃烧含量(残余油)。

### 3) 注蒸汽加空气或注蒸汽加氧气过程的其它危险性

空气/氧气的潜在有利之处还伴随着其它危险。当注入空气/ $O_2$  使裂缝式通道压力降增大时,更多的蒸汽分流进入油砂,增加了沥青采收率。然而,如果压力降增加太多,裂缝/通道将被堵塞,蒸汽注入率将降低。因此,蒸汽中添加空气/氧气的最优方法将使沥青的采收率极大而又不堵塞残裂缝/通道。必须注入足够的空气/氧气以提高采收率,但又不能注入太多以至使沥青组份的沉积(或在井,井眼或在地面设备)成为问题。

注入氧化剂的另一个问题是即使在中等氧化条件下,沥青的粘度也会显著地增加。Babu 和 Cormack(6)观察到既使在低水平的氧化时,被氧化的沥青的粘度(在  $73^{\circ}\text{C}$  时测的)比未被氧化的沥青的粘度高两个数量级。粘度随着氧化程度增加呈线性的升高直到  $0.035\text{kg } O_2/\text{kg}$  沥青的氧化程度为止,在  $0.035\text{kg } O_2/\text{kg}$  沥青以上,观察到了粘度的增加更为明显。Adegbesan 等人(1)也观察到了粘度的明显升高。另外,他们还表明在  $120^{\circ}\text{C}$  氧化使 Athabasca 沥青的密度增加了大约 3%。由于以一些 C 和 S 原子, $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和硫酸盐和醋酸盐的形式移走一定程度上平衡了由把氧气加入沥青和沥青质含量增压造成的粘度升高。

任何沥青粘度的升高都是由从氧化试验得到的低 PH 值时形成高粘的油包水乳化液而引起的(25)。油包水乳化液的粘度可能会大大地高于纯沥青的粘度。另外,氧化反应会使油包水乳化液中水的含量较高,从而,粘度也更高(25a)。

Dietz(21)讨论了与现场注空气有关的问题。例如水和空气同时注入有较大的腐蚀性。结果他在其现场试验中交替注入空气和水。这个过程当然增加了自然的可能性。生产井受到多种机理损害。例如,酸的腐蚀可能就是一个问题。在阿尔伯塔研究院所做的蒸汽—氧气—石脑油试验里,产出液体的平均 PH 值为 3。这么低的 PH 值可能是由于产出的流体中存在着硫酸盐,产出流体是在砂岩中沥青里的硫或磺化物(如二硫化铁)被氧化时形成的。由 Zawlerucha 等人(59)所做的试验表明在添加 HCL(盐酸)后 PH 值降为 4 的产出水中 Inconel625 和 Incoloy825 比铁铜合金 Monel400 耐腐蚀。烃类的沾染物和金属碎屑和细末可作为点燃试管中的点燃物。Incoloy825 合金仅在存在烃类时工作正常,但当和金属沾染物同时存在时被点燃了。Robry(48)发现对于温度范围为  $200^{\circ}\text{C}$  到  $290^{\circ}\text{C}$  的湿式氧化反应容器来说,含钛级别为 2,7 到 12 为“合适”的结构材料。根据腐蚀试验,Robey 总结出 HastelloyC-276,316 不锈钢和 Carpenter20 合金是不适合的。

Park(38)分析了 Saskatchewan 火烧驱油时的产出水。他总结出热氧化反应及随后的原油降解产生的水溶性低分子重有机酸(醋酸,丙酮酸,异构丁酸,丁酸,异戊酞酸,戊酞酸)和硫酸。这些酸在生产管线和设备里可能产生腐蚀。由油中硫磺组份的水热解作用生成的  $\text{H}_2\text{S}$  进一步被氧气成硫酸。在 Parker 和 Rangathan(40)所做的有水存在的高达  $200^{\circ}\text{C}$  沥青氧化实验中,观察到了  $\text{H}_2\text{S}$  但没有检测到  $\text{SO}_2$ 。

生成的酸和地层相互作用并溶解了钙和镁,钙可以造成在生产设备的结垢。溶于油的分子重量高的有机酸也形成了并能稳定,平均液滴直径大约为  $1\mu\text{m}$  的油包水乳化液(40)。由于氧化作用在  $200^{\circ}\text{C}$  以下 Saskatchewan 油的酸值(39)增加但在  $200^{\circ}\text{C}$  以上,由于酸基的热降解作用酸值降低。用于确定酸值的滴定曲线有两个或更多的间断,它代表了强(羧酸),弱(酚酞)和很弱的(氮茛)酸”(39)。油相中的有机酸比磺基酸具有更好的热稳定性,因此在低温下



水相中硫酸浓度高于醋酸。

如前面讨论的那样,由氧化反应导致的沥青中沥青质的增加可以造成沥青质的沉积。如果这发生的枯竭带是有利的并能使注入蒸汽改道。但是,在油藏的未枯竭区井筒或生产设施里产生沥青质沉积都是特别不希望发生的。

#### 4) 注蒸汽加空气或注蒸汽加氧气过程的现场应用的可能性

由氧化反应引起压力降的增加可以认为是有利的,也可成为一个主要问题,这取决于特殊的应用。例如,如果一个油藏的注入能力很低,那么蒸汽流速将受到所允许的最大注入压力的限制。对恒定蒸汽流速来说,同时注入氧化剂蒸汽将使压力降增加。结果,必须降低蒸汽流速以便使注入压力维持在允许值以下。在这种情况下,加入氧化剂后实际上可能降低了沥青的采出速度。不过,如果直到油藏部分枯竭和注入能力增加后再注入蒸汽,那么注入氧化剂则是有利的。这种方式也可使井眼及附近地区自然危险降到最小。

碳在高注入能力的高裂缝油藏(如碳酸岩地层)利用氧化剂特别有利。裂缝可以是自然的或人工形成的。在这类油藏中,蒸汽将通过裂缝流入含有沥青“基质”里。沥青缓慢地从基质流入裂缝(通道),从而被采出。通过增加沿裂缝的压力降,氧化剂将迫使更多的蒸汽进入岩石基质,从而增大了采油速度。

蒸汽趋向于流入油藏的枯竭区,这是由于流向那里的阻力降低了。如果流动阻力增加,那么蒸汽可以转向油藏的未枯竭部分并改善波及效率。在同样方式下,蒸汽可以从高渗透层漏失层)转向出来。初始时水层可能有较低的沥青饱和度但当它被加热后,沥青可以从覆盖的油砂层泄入水层。然后这些沥青将被氧化并使蒸汽转向进入油砂层里。另外,往水层里注入空气,空气将向上流并把沥青向下驱入水层。在所述的 ARC 的试验里(18,25,47)曾观察到在注蒸汽加空气注入期间冷沥青快速地流进渥太华砂岩通道。注入蒸汽—空气/氧气时,必须谨慎地防止井吸汽能力的严重降低。但是,如果这种情况确实发生了,则可用一种合适的溶剂来减轻这种影响。

#### 5) 利用氧气而不用空气产生 LTO 反应的好处

象英国石油(杂志)里概述的那样,对燃烧过程,氧气与空气相比有下列优点:

1. 由于必须被压缩的气体体积减少了 5 倍,生产和注入高纯度氧气比较便宜。
2. 产出的气体体积减少了(由于没有氮气),因而,处理这种气体的费用比较低。
3. 由于没有氮气,汽相中的  $\text{CO}_2$  浓度比较大,更多的  $\text{CO}_2$  将溶解在油里并且造成油的采收率增加(由于粘度的降低和油的膨胀)。

尽管对 LTO 产出的  $\text{CO}_2$  更少了,上述三个优点也适用于 LTO 过程。Pate 等人(41)列出了其它有利之处如低压降则可加大井距。但是,如果用注入氧化剂来增加枯竭带的压力降,那么这一点就不被认为是有益的了。

主要问题在于压缩空气中氮气的费用与注入氮气获得的好处相比是否值得。另外,氮气的存在将降低  $\text{O}_2$  的浓度,从而降低氧化反应速度。当然,从安全的角度考虑,空气比氧气更有利。