

# 石蜡油对稠油热行为的影响研究

李 泉<sup>1</sup>, 韩晓强<sup>2</sup>, 毛曾强<sup>1</sup>, 彭小强<sup>2</sup>, 张继周<sup>2</sup>, 史 浩<sup>1\*</sup>, 李忠权<sup>1</sup>

<sup>1</sup>成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都

<sup>2</sup>中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆 克拉玛依

Email: \*haoshi@cdut.edu.cn

收稿日期: 2021年2月22日; 录用日期: 2021年3月24日; 发布日期: 2021年3月31日

## 摘 要

针对火驱过程中稠油点火及稳定燃烧, 利用同步热分析仪开展石蜡油对稠油热行为的影响研究。结果表明, 石蜡油能够增加低温氧化阶段的放热量, 使得油砂更容易进入高温氧化阶段, 增加高温氧化放热量; 利用微分法和积分法对稠油氧化进行动力学模拟, 两种模拟结果表明, 石蜡油对稠油高温氧化阶段的活化能影响不大。石蜡油有助于引燃油层, 促进稠油高温氧化燃烧过程, 对现场推广应用有一定意义。

## 关键词

稠油, 石蜡油, 高温氧化, 动力学模拟

# Effect of Paraffin Oil on Thermal Behavior of Heavy Oil

Xiao Li<sup>1</sup>, Xiaoqiang Han<sup>2</sup>, Zengqiang Mao<sup>1</sup>, Xiaoqiang Peng<sup>2</sup>, Jizhou Zhang<sup>2</sup>, Hao Shi<sup>1\*</sup>, Zhongquan Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

<sup>2</sup>Research Institute of Experiment and Detection, Petro China Xinjiang Oilfield Company, Karamay Xinjiang

Email: \*haoshi@cdut.edu.cn

Received: Feb. 22<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Mar. 24<sup>th</sup>, 2021; published: Mar. 31<sup>st</sup>, 2021

## Abstract

Aiming at the ignition and stable combustion process of heavy oil in *in-situ* combustion, the thermal behavior of heavy oil with paraffin oil was investigated using simultaneous thermal analyzer.

\*通讯作者。

文章引用: 李泉, 韩晓强, 毛曾强, 彭小强, 张继周, 史浩, 李忠权. 石蜡油对稠油热行为的影响研究[J]. 化学工程与技术, 2021, 11(2): 108-114. DOI: 10.12677/hjct.2021.112015

The results showed that the heat release of heavy oil was increased in the low temperature oxidation stage with the input of Paraffin oil, so the heavy oil can easily enter the high temperature oxidation stage. The kinetic simulation results showed that the activation energy of heavy oil in high temperature oxidation stage had no significant variation, indicating that paraffin oil can help to ignite the oil layer and promote the combustion of heavy oil.

## Keywords

Heavy Oil, Paraffin Oil, High Temperature Oxidation, Kinetic Simulation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着经济高速发展, 常规油气资源日益匮乏与能源需求不断增大之间的矛盾愈发尖锐。稠油作为一种储量丰富的非常规石油资源[1], 开始受到越来越广泛的关注。火烧油层(又称为“火驱”)是重要的稠油开采技术之一, 其具有高效、绿色等优点[2], 但因需要在地下引燃油层, 现场操作实施十分困难。国内外许多矿场的火驱现场试验都出现了油层无法引燃, 点燃后燃烧不稳定, 氧气利用率低, 火线难以持续推进, 甚至是灭火等问题, 如何顺利点火并维持稠油稳定燃烧成为亟需解决的问题。

一般来说, 辅助引燃油层和促进稠油氧化燃烧的方式有两种[3], 一是加入能够降低氧化反应活化能的催化剂, 降低稠油着火的“门槛”温度, 并使得各阶段的反应更容易进行; 二是添加物质提供初始能量, 使得稠油能更快进入燃烧阶段, 例如有学者在进行室内燃烧管模拟实验时, 通过在燃烧管顶部注入了少量生麻油的方法顺利引燃了油砂[4]。石蜡油的平均相对分子质量远低于稠油, 燃点相应更低, 在升温过程中能够提供初始能量; 石蜡油又具有低挥发性的特点, 在较低的温度区间内损失较小, 所以非常适合作为助燃剂用于引燃稠油和促进氧化燃烧过程。目前, 有关稠油氧化燃烧的研究大都集中于金属盐催化方向, 烃类助剂相关研究较少, 本文利用同步热分析(TG-DTA)技术, 考察了石蜡油对于稠油热行为的影响, 计算了相关动力学参数, 并探讨了石蜡油影响稠油氧化的作用机理, 为现场应用提供理论依据。

## 2. 材料与仪器

### 2.1. 实验试剂

石蜡油(成都市科隆化学品有限公司); 石英砂(成都市科隆化学品有限公司); 稠油(新疆油田公司提供), 密度为  $0.96 \text{ g/cm}^3$ , 黏度为  $5952 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $50^\circ\text{C}$ )。药品和试剂均为分析纯级。

### 2.2. 实验仪器

Netsch STA 409PC 同步热分析仪(耐驰科学仪器有限公司); SX-C01163 节能箱式电炉(中环实验电炉有限公司)。

## 3. 实验方法

### 3.1. 热分析测试

将纯石蜡油和石英砂按一定比例混合均匀备用; 将稠油油砂在  $300^\circ\text{C}$  条件下恒温 1 h 后取出标为 H0,

在恒温后的油砂中分别加入质量分数为 5%、10% 的石蜡油混合均与，记为 H1 和 H2；将制得的油砂放入干燥器中备用。

将制得的纯石蜡油油砂和 H0、H1、H2 油砂分别进行 TG-DTA 测试，取 20~30 mg 样品置于坩埚后放入同步热分析仪中，开始测试。测试条件为：升温速率为 15 K/min；升温范围为室温至 600℃；空气气氛，气流量 30 ml/min。通过热分析测试能够直接得到热失重数据(TG 曲线)，失重速率(DTG 曲线)，放热量(DTA 曲线)。

### 3.2. 高温氧化动力学参数计算方法

本文采用 Coats-Redfern 积分法和 ABSW 微分法两种单一扫描速率法对稠油氧化进行动力学模拟，计算动力学参数[5]。

#### 1) Coats-Redfern 积分法

稠油高温氧化过程主要是焦炭与氧气间的气固反应，在氧气充足时，其反应速率动力学表达式可以表示为：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) \quad (1)$$

其中

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$$

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

式中： $\alpha$  为样品的转化率； $m$ ， $m_0$ ， $m_f$  分别为样品在反应过程中的质量，初始质量和最终质量，mg； $k$  为反应动力学常数， $S^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ； $f(\alpha)$  为机理函数； $A$  为反应的指前因子， $S^{-1} \cdot Pa^{-1}$ ； $E$  为反应的活化能， $kJ \cdot mol^{-1}$ ； $R$  为普适气体常数， $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

机理函数  $f(\alpha)$  常简化为  $n$  阶指数的形式，又因原油氧化反应常认为近似一级反应[6]，所以最终其表达式为：

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (2)$$

程序升温时反应温度按照一定的升温速率升高，即  $\beta = \frac{dT}{dt}$ ，则式(1)可变为：

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) * (1 - \alpha) \quad (3)$$

对式(3)两边移项，积分，化简，并取对数得：

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

一般来说， $\frac{2RT}{E} \ll 1$ ，所以  $\frac{2RT}{E}$  可以忽略不计。 $\ln\left[\frac{AR}{\beta E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right]$  近似等于一个常数，

$\ln\left(-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right)$  对  $\frac{1}{T}$  作图，求其线性回归关系，根据斜率  $k$  即可根据公式(5)求得样品的平均活化能  $E$ 。

$$E = -kR \quad (5)$$

## 2) ABSW 微分法

对式(3)分离变量, 两边取对数得:

$$\ln \left[ \frac{d\alpha}{dT(1-\alpha)} \right] = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

由  $\ln \left[ \frac{d\alpha}{dT(1-\alpha)} \right]$  对  $\frac{1}{T}$  作图, 求其线性回归关系, 根据斜率  $k$  可求取样品的平均活化能  $E$ 。

## 4. 结果分析与讨论

### 4.1. 石蜡油热分析

纯石蜡油与石英砂制得的油砂的 TG-DTG-DTA 热分析曲线如图 1 所示。由图中的 TG 和 DTG 曲线可知, 石蜡油油砂在 100℃之前基本无失重现象, 这可能是因为部分氧化反应导致的增重与少量物质挥发导致的失重存在一个动态平衡过程; 从大约 120℃开始明显失重, 且失重速率逐渐增大, 在大约 280℃时达到最大值, 出现失重峰, 335℃后失重曲线趋于平缓。根据 TGA 曲线可见, 从升温开始石蜡油油砂就存在放热行为, 但在低温氧化阶段放热量较小; 随着温度升高, 石蜡油油砂放热量开始增加, 但在 108℃~182℃的温度区间, 放热速率变缓; 190℃后放热量迅速增加, 268℃后放热速率进一步增大, 大约在 300℃时出现放热峰, 峰值约为 5.5  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , 由此可判断此石蜡油油砂的着火点在 268℃左右。300℃后放热量开始降低, 但在 350℃~480℃区间, 都处于一个持续放热状态。

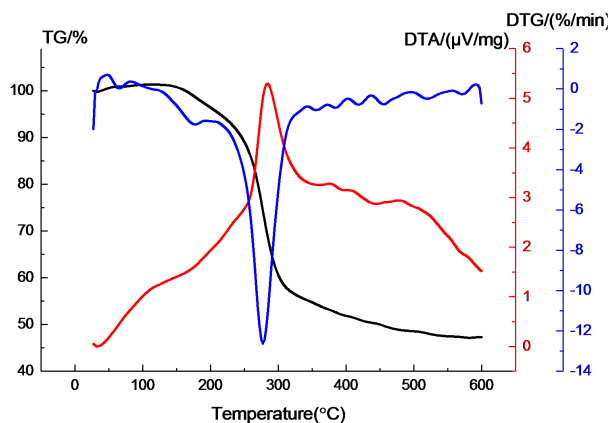


Figure 1. Thermal analysis curve of pure paraffin oil sand

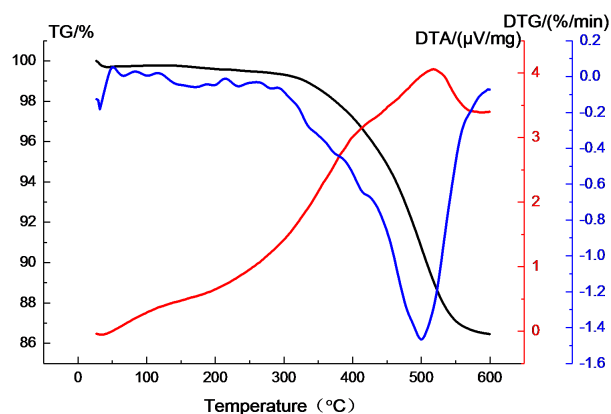
图 1. 纯石蜡油油砂的热分析曲线

### 4.2. 石蜡油对稠油热行为的影响

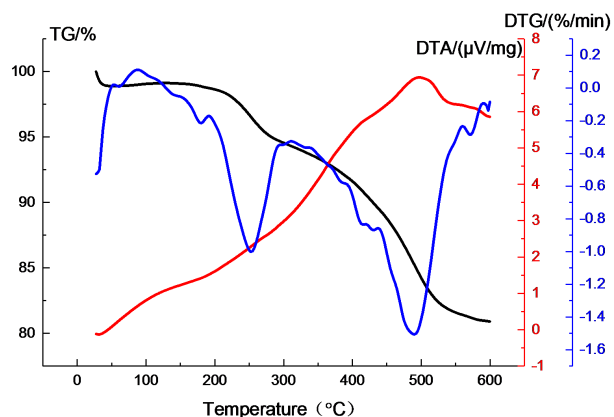
图 2~4 分别是稠油油砂原样以及混入不同含量的石蜡油后的 TG-DTG-DTA 热分析曲线, 从图 2 可见, H0 油砂 300℃之前基本无失重行为, 从 300℃后才发生失重, 因为在预处理过程中, 沸点在 300℃以下的物质已经基本全部挥发了; 大约从 448℃开始, 失重速率迅速增大, 油砂进入高温氧化(燃烧)阶段; 500℃左右油砂出现了最大失重峰, 紧接着在 510℃左右出现了放热峰, 之后的放热量一直大于 3.3  $\mu\text{V}/\text{mg}$ , 这说明 H0 油砂的高温氧化温度大约为 450℃~560℃。

由图 3 可以发现, 加入 5%的石蜡油后, H1 油砂从大约 150℃开始失重, 在 255℃左右出现了第一个失重峰, 计算发现第一失重峰出现时的失重率约等于 4.5%, 与添加的石蜡油的量相差不大, 图 4 中第一

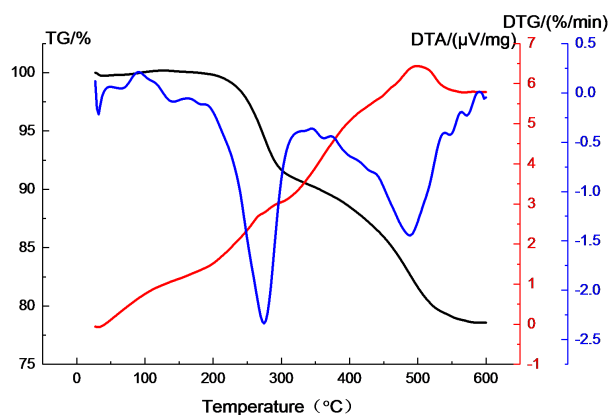
放热峰出现时失重量也与石蜡油添加量基本相同，结合纯石蜡油砂的热分析数据，可以推断第一失重峰出现的主要原因是石蜡油自身的挥发和燃烧。



**Figure 2.** Thermal analysis curve of oil sand sample H0  
**图 2.** H0 油砂原样的热分析曲线



**Figure 3.** Thermal analysis curve of oil sand sample H1  
**图 3.** H1 油砂的热分析曲线



**Figure 4.** Thermal analysis curve of oil sand sample H2  
**图 4.** H2 油砂的热分析曲线

对于 H1 油砂，在 485°C 左右出现了第二失重峰，此峰明显是由稠油组分燃烧引起，此峰对应的温度

相较于 H0 油砂的失重峰对应的温度更低；再对比 H0 油砂和 H1 油砂的 DTA 曲线可以发现，在低温阶段后者放热量相比于前者有所提高，H0 油砂在 280℃ 之前放热量都未超过 1  $\mu\text{V}/\text{mg}$ ，而 H1 油砂在 280℃ 时放热量已经超过 2  $\mu\text{V}/\text{mg}$ ，说明添加石蜡油后，低温阶段的放热量有所增加；H1 油砂的高温氧化区间约为 440℃~520℃，对比图 2 和图 3 容易发现，在高温氧化阶段 H1 油砂的放热量大于 H0，差值接近 1 倍，说明石蜡油的加入还使得油砂燃烧更剧烈。由图 4 可见，增大石蜡油含量，低温阶段的放热量随之增加，但与图 3 对比发现，H1 和 H2 油砂的第二失重峰，放热峰出现位置基本相同，且放热峰值差别较小，说明增大石蜡油含量只对低温阶段放热量影响较大。

综上分析，添加石蜡油后，能增加低温阶段的放热量，有利于油砂进行高温氧化反应；加入石蜡油后，在高温氧化阶段，油砂的失重峰和放热峰都向左移动，这表明油砂能在更低的温度条件下被引燃。

### 4.3. 高温氧化动力学

根据热分析数据，分别利用 Coats-Redfern 积分法和 ABSW 微分法求取高温氧化动力学参数，图 5 是采用积分法得到的 H0、H1、H2 油砂高温氧化阶段拟合曲线，图 6 是采用微分法得到的 H0、H1、H2 油砂高温氧化阶段拟合曲线。可以发现图 5、图 6 中各拟合方程的相关系数均大于 0.98，说明两种方法均适用。

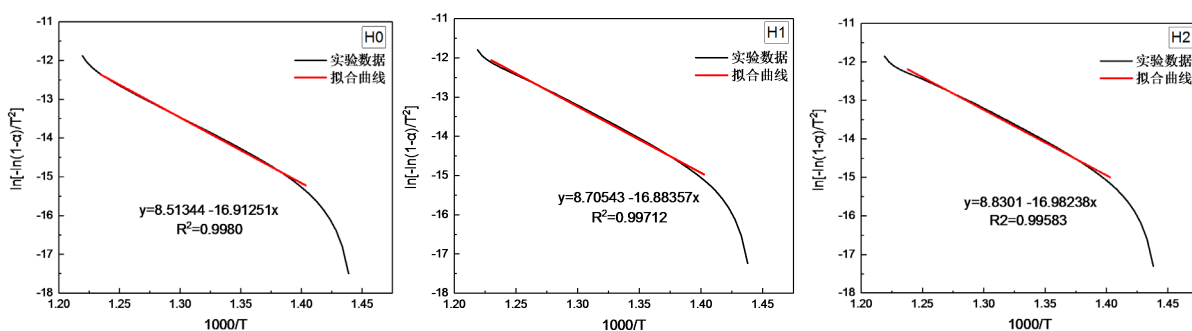


Figure 5. Fitting curve in high temperature oxidation stage-integral method

图 5. 高温氧化阶段拟合曲线 - 积分法

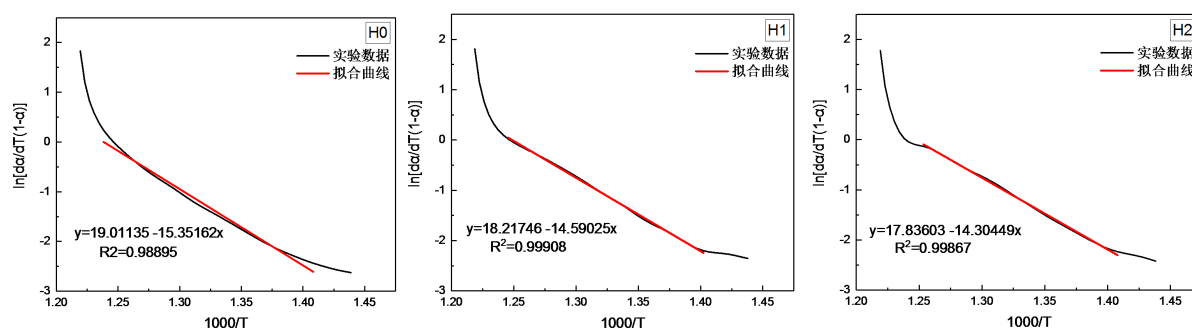


Figure 6. Fitting curve in high temperature oxidation stage-differentiation method

图 6. 高温氧化阶段拟合曲线 - 微分法

表 1 是通过不同方法求取的活化能值，由表可见，采用两种方法得到的反应活化能值有一定差异，这与文献[7]结论一致。从积分法求得的结果来看，三组实验的活化能变化不大，加入石蜡油后并不能有效降低油砂高温氧化燃烧反应的活化能；从微分法求得的结果发现，加入石蜡油能够一定程度上降低油砂高温氧化燃烧反应的活化能，并且随石蜡油含量增大，活化能随之逐渐下降，但总体活化能降低幅度

不大。结合油砂的热行为分析, 石蜡油能够通过有效提高低温阶段的放热量, 从而更快地引燃油砂, 促进油砂进入高温氧化状态, 但是对于高温氧化反应的表现平均活化能影响不大, 这与金属氧化物通过降低反应活化能促进稠油氧化燃烧的作用方式不同[8] [9]。

**Table 1.** Calculation results of activation energy

**表 1.** 活化能求取结果

样品编号	活化能 E (kJ/mol)	
	积分法	微分法
H0	140.61	127.63
H1	140.37	121.30
H2	141.19	118.93

## 5. 结论

热分析实验表明, 石蜡油能够提高低温阶段的放热量, 燃烧阶段的放热峰和失重峰都提前出现, 且放热量增大; 通过计算油砂高温氧化阶段活化能发现, 石蜡油并不能有效降低高温氧化反应的活化能, 说明其并非通过降低活化能促进稠油氧化燃烧, 而是通过自身反应放热, 提供初始能量, 使得稠油更快进入高温氧化阶段。由此可见石蜡油能够使油层更易被引燃, 促进稠油氧化燃烧过程, 对于油藏现场点火、维持火线稳定等具有借鉴意义。

## 致 谢

本研究受助于四川省科技厅应用基础项目(2016JY0232)和中石油新疆油田分公司项目(202005), 在此表示特别感谢。

## 参考文献

- [1] 于连东. 世界稠油资源的分布及其开采技术的现状与展望[J]. 特种油气藏, 2001, 8(2): 98-103.
- [2] 张方礼. 火烧油层技术综述[J]. 特种油气藏, 2011, 18(6): 1-5+65+123.
- [3] 张守军. 稠油火驱化学点火技术的改进[J]. 特种油气藏, 2016, 23(4): 140-143+158.
- [4] 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.
- [5] 胡荣祖, 高胜利, 赵凤起, 等. 热分析动力学[M]. 第2版. 北京: 科学出版社, 2008.
- [6] 龚厚亮. 油砂富氧燃烧及催化氧化实验研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- [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] 张弦, 车洪昌, 刘以胜, 等. 超细金属催化剂改善稠油火烧效果实验研究[J]. 油气藏评价与开发, 2019, 9(4): 36-40.
- [9] Chengdong, Y., Varfolomeev, M.A., Emelianov, D.A., *et al.* (2018) Copper Stearate as a Catalyst for Improving the Oxidation Performance of Heavy Oil in *In-Situ* Combustion Process. *Applied Catalysis A: General*, **564**, 79-89. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.021>