

溶气原油 CO₂ 溶解度预测模型

王春兰¹ 王毅杰^{2,3} 刘文臣^{2,3} 黄启玉^{2,3}

1. 中国石化江苏石油工程设计有限公司 2. 中国石油大学(北京) 3. 城市油气输配技术北京市重点实验室

摘要: **目的** 解决目前气体溶解度模型难以应用于溶气(CO₂)原油等问题。**方法** 利用自行设计建设的可承压搅拌釜装置研究了集输温度和压力对 CO₂ 溶解度的影响规律,利用亨利定律对实验规律进行了分析,并建立了适用于集输环境下的 CO₂ 溶解度计算模型。**结果** 该模型创造性地引入了与实际压力和常压比值相关的 4 个参数,消除了已有模型的量纲问题。经过实验及文献数据验证,发现新的 CO₂ 溶解度模型计算值与实验值相对误差最大为 32.5%,与 3 种经典预测模型计算误差动辄超过 50% 相比有了明显改善,且绝对误差可以控制在 2 L/L(以原油计)以内。**结论** 基于该模型预测效果的显著提升,可以有效应用于溶气原油工业集输过程,对保障原油输运具有重要工程意义。

关键词: CO₂ 驱油;集输管道;溶气原油;溶解度

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2024.04.005

引用格式: 王春兰,王毅杰,刘文臣,等. 溶气原油 CO₂ 溶解度预测模型[J]. 石油与天然气化工, 2024, 53(4): 36-43.

WANG C L, WANG Y J, LIU W C, et al. Prediction model of carbon dioxide solubility in crude oil[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2024, 53(4): 36-43.

Prediction model of carbon dioxide solubility in crude oil

WANG Chunlan¹, WANG Yijie^{2,3}, LIU Wenchen^{2,3}, HUANG Qiyu^{2,3}

1. Jiangsu Petroleum Engineering Design Co., Ltd., Sinopec, Yangzhou, Jiangsu, China; 2. China University of Petroleum, Beijing, China;
3. Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, Beijing, China

Abstract: **Objective** The aim is to solve the problem that the original gas solubility models are difficult to be applied to dissolved gas (carbon dioxide) crude oil. **Methods** The influence of temperature and pressure on carbon dioxide solubility in the gathering and transportation environment was studied using a self-manufactured pressure-bearable stirring tank, and the experimental law was analyzed by Henry's law. At the same time, a new calculation model of carbon dioxide solubility in crude oil was established by using experimental data. **Results** The new model creatively introduced four parameters related to the ratio of actual pressure and atmospheric pressure, eliminating the dimensional problem of the existing models. Through the verification of experimental and literature data, it was found that the maximum relative error between the calculated value and the measured value was less than 32.5%, which was significantly improved compared with the three classical prediction models, which often exceeded 50%. The absolute error could be controlled within 2 L/L (CO₂ based) crude oil. **Conclusion** Based on the remarkable improvement of the prediction effect of the model, it can be effectively applied to the gathering and transportation process of dissolved gas crude oil industry, and has important engineering significance for ensuring crude oil transportation.

Keywords: carbon dioxide flooding; gathering and transportation pipeline; dissolved gas crude oil; solubility

目前, CO₂ 驱油技术在原油采收中得到了广泛应用^[1-4], 与传统的水驱技术相比, CO₂ 具有较强的萃取能力和注入能力,其溶解在原油中会使原油体积膨胀、降低原油黏度和油水界面张力、减小残余油饱和度,同时也提高了驱油效率^[5-6]。因此,研究 CO₂ 在原油中的溶解度变化情况,有利于改善原油的物性和流变性质,确保集输管道的安全运行^[7]。

研究人员针对气体在原油中的溶解规律开展了相关研究,并从不同的角度对实验及模拟结果进行了各个层面的分析。夏炳焕^[8]通过测定原油内

的碳数分布对甲烷溶解度进行研究,结果表明甲烷更倾向于溶解在碳数较小的烃类分子中,且随着原油碳数分布的增加,甲烷的溶解度逐渐降低。李秉繁等^[9]发现原油中蜡、沥青质和胶质等组分的增加会阻碍甲烷在原油中的溶解,其中沥青质对甲烷溶解的阻碍作用最强,胶质次之,蜡对甲烷溶解的影响最弱。

除了受原油组分的影响,气体溶解度还受温度、压力等多方因素共同影响。韩布兴等^[10-12]通过自行设计加工的实验装置对稠油中的不同气体如 CO₂、

基金项目: 国家自然科学基金(NNSF, Grant No. 51534007)

作者简介: 王春兰, 1977 年生, 高级工程师, 主要从事油气集输设计工作。E-mail: wangclan.osec@sinopec.com

通信作者: 黄启玉, 1969 年生, 教授, 主要从事油气输运及流动保障研究工作。E-mail: ppd@cup.edu.cn

N_2 、 CH_4 和 C_2H_6 等的溶解度进行测量,研究了温度和压力变化对气体的溶解度的影响。薛海涛等^[13-15]也开展了相似的研究,发现 CO_2 在原油中的溶解度比 CH_4 高出 1 倍左右,并根据实验数据建立了各种气体在原油中的溶解度计算模型。对于气体在原油中的溶解规律, Vasquez 等^[16-18]建立了不同的计算气体溶解度模型,如 Lasater 模型、Standing 模型、Vasquez-Beggs 模型以及 Glaso 模型等,这些模型为相关研究中气体溶解度的计算提供了参考。但此类模型大多根据温度、压力以及油相和气相相对密度等参数数值拟合得到,一方面由于研究所用的实验气体基本为天然气或甲烷,模型并不一定直接适用于 CO_2 溶解度的计算;另一方面由于国内外原油在性质上存在较大的差异,原油内不同的组分可能会影响气体的溶解。因此,这些溶解度模型难以直接用于国内原油气体溶解度的计算。目前,有关溶气原油的研究大多数集中在如何提高采收率的问题上^[19-20],地层的压力范围较集输管道内部差别较大,与高压条件下, CO_2 发生液化并萃取原油中轻组分不同的是,集输管道内低压条件下的 CO_2 完全为气态,其在原油中的溶解本质上是一个物理吸附过程,使用压力范围大的模型计算压力范围小的溶解度势必会产生较大的误差。

基于此,本研究利用自行开发的可承压原油溶解度测量装置对不同温度和压力下 CO_2 在原油中的溶解度进行了测量,并根据进气量对溶解度进行了计算,同时分析了温度和压力对溶解度的影响;另外,探讨了目前溶解度计算模型存在的问题,建立了适用于集输环境下的 CO_2 溶解度模型。

1 CO_2 溶解度实验研究

1.1 试剂与仪器

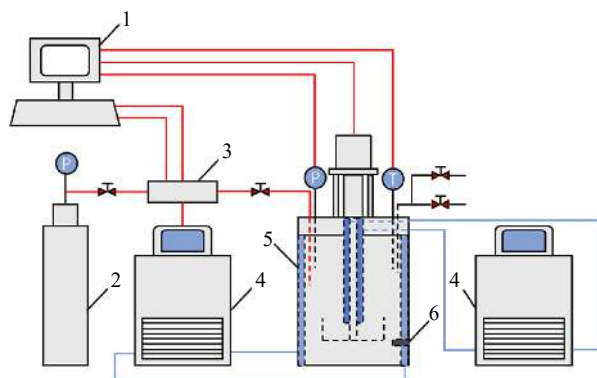
为了建立具有可适用性的 CO_2 溶解度计算模型,选择来自吉林油田和江苏油田的 8 种原油作为研究对象。原油的基础物性如表 1 所列,8 种原油密度在 $844\sim 882\text{ kg/m}^3$ 之间,含蜡量(质量分数)在 $16.59\%\sim 23.94\%$ 之间,为国内典型的含蜡原油。

考虑到室内实验应尽量模拟原油在实际管道内的流动,以获得接近于现场条件下的溶解度数据,实验室自行设计并建设了 1 套可承压原油溶解度

测量装置,并以此对常压(0.1 MPa)、0.6 MPa 和 1.0 MPa 3 个压力下气体在原油中的溶解度进行了测量。测量装置示意图见图 1。

表 1 原油基础物性

油样	凝点/ ℃	20℃下密度/ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	析蜡点/ ℃	析蜡高峰/ ℃	w(蜡)/ %
1 [#]	33	882	50.79	21.33	19.91
2 [#]	34	863	54.62	19.02	16.85
3 [#]	34	852	51.90	19.59	16.89
4 [#]	22	861	27.27	25.88	16.71
5 [#]	28	844	50.28	19.84	16.59
6 [#]	37	847	55.64	21.08	17.47
7 [#]	36	863	51.19	25.43	23.94
8 [#]	35	867	54.12	27.18	18.21



1—数据采集系统;2— CO_2 气瓶;3—流量控制计;4—水浴;
5—可承压不锈钢搅拌釜;6—在线黏度计。

图 1 可承压原油溶解度测量装置示意图

该套装置的主体为 1 台带磁力搅拌桨的不锈钢搅拌釜,其容积约为 4.529 L,最高承压 10 MPa。其外接 2 台新芝公司生产的 DC-2015 型智能节能循环水浴来控制釜内温度和冷指温度,1 个 CO_2 气瓶来保证实验过程中气体的供应以及 1 套数据采集系统。

1.2 实验方法

采用恒压降温的方式开展溶解度测量实验,在实验开始前对原油进行热处理,随后设置磁力搅拌浆转速为 150 r/min,并搅拌 30 min。实验过程中打开气瓶向釜内注入气体,待釜内压力达到实验压力后调节进气量,使釜内压力维持恒定 3 h。恒压结束后以 $10\text{ }^\circ\text{C/h}$ 速率对釜内原油进行降温处理,降温过程中保持釜内压力不变,记录和保存恒压降温实验过程中黏度、进气量等参数的变化情况,在黏度增大到超出在线黏度计量程后结束实验。

1.3 溶解度计算方法

利用实验过程中获取的进气量来计算气体在原油中的溶解度。实验时首先要将釜内温度升至起始温度 t_1 ，在升压过程和降温过程中系统采集到的标准工况下的进气量 V_2 和 V_3 ，可以此推导出气体在原油中的溶解度计算公式见式(1)。

$$R_s = \frac{22.4p_1V_1/Rt_1 + V_2 + V_3 - 22.4p_2V_1/Rt_2}{V_o} \quad (1)$$

式中： R_s 为气体在原油中的溶解度，L/L； p_1 为常压，取值 0.1 MPa； V_1 为釜内气相空间体积，取值 1.529 L； R 为气体常数，取值 8 314 Pa·L/(mol·K)； t_1 为实验起始温度(以采集到的数值为准)，℃； p_2 为实验压力，MPa； t_2 为实验温度，℃； V_o 为原油体积，取值 3 L。

2 结果与讨论

2.1 CO₂ 溶解度实验结果及分析

根据恒压降温实验过程中的进气量，利用式(1)计算得到 CO₂ 在原油中的溶解度。以 1[#]原油和 2[#]原油的溶解度曲线为例，分析 CO₂ 在原油中的溶解规律，见图 2。

从图 2 可以看出：CO₂ 在原油中的溶解度在低温区间数值较大，其随着温度的增加而呈线性减小趋势；随着溶气压力的增加，CO₂ 在原油中的溶解度明显上升，不同温度下的溶解度上升幅度基本相同。这表明气体溶解度受温度和压力的共同作用，且升高压力对低温原油和高温原油溶解度的影响结果相似。

在集输压力范围内，气体实际上是原油中的挥发性溶质，气相空间的压力则是溶质的蒸气压，因此可用亨利定律来对实验现象进行描述^[8]。由于亨利系数(H)基本不受压力的影响，只与温度以及气体和溶液的性质有关，因此当压力不变和温度升高时，气体分子在原油中的运动加剧，其挥发能力的增强导致 H 增大，最终使得溶解度减小；而当温度不变时， H 不变，溶解度与压力呈正相关关系，此时增大溶气压力，气体在原油中的溶解度也随之上升。

2.2 CO₂ 溶解度模型计算结果

在建立新的 CO₂ 溶解度预测模型之前，首先选用 Standing 模型、Glaser 模型和 Vasquez & Beggs 模

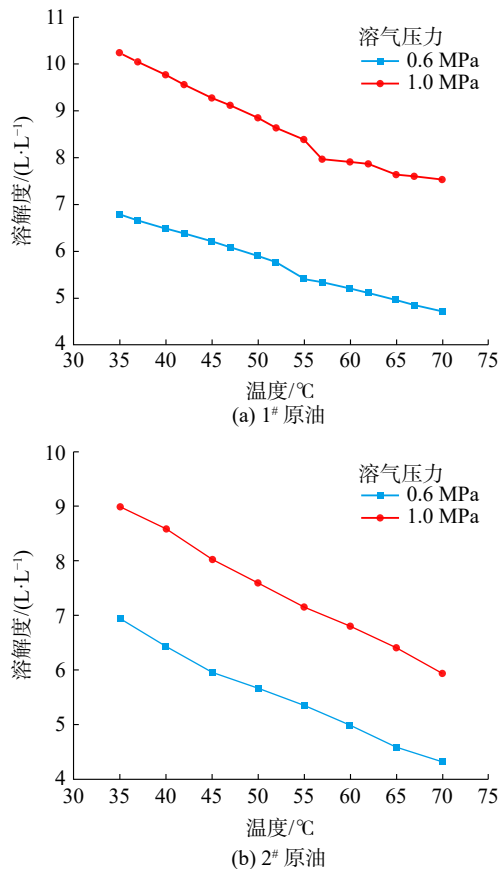


图 2 气体在 1[#]、2[#]原油中不同溶气压力下溶解度与温度关系

型对 CO₂ 在原油中的溶解度进行计算，3 种模型的具体表达式见式(2)~式(4)。

Standing 模型：

$$R_s = -0.178d_g \left[\left(\frac{145.04p}{18.2} + 1.4 \right) \times 10^{0.0125(141.5/d_o - 131.5) - 0.00091(1.8T + 32)} \right]^{1.2048} \quad (2)$$

Glaser 模型：

$$R_s = \frac{d_g}{5.615} \left(\frac{141.5}{d_o} - 131.5 \right)^{1.212} (1.8T + 32)^{-0.2108} \times 10^{3.518p^*} \quad (3)$$

Vasquez & Beggs 模型：

$$R_s = 0.178C_1d_g(145.04p)^{C_2} \exp \left[C_3 \left(\frac{141.5/d_o - 131.5}{1.8T + 32} \right) \right] \quad (4)$$

式中： d_g 为气体在 20 °C、0.1 MPa 下的相对密度； d_o 为原油在 20 °C、0.1 MPa 下的相对密度； p 为测量压力，MPa； t 为测量温度，℃； p^* 为与测量压力 p 有关的参数， $p^* = 1 - [1.2404 - 0.397 \lg(10p)]^{0.5}$ ； T 为测量温

度, K ; C_1 、 C_2 、 C_3 为相关参数, 其与原油的性质相关, 当 $d_0 \leq 30^\circ$ 时, $C_1=0.036\ 2$, $C_2=1.093\ 7$, $C_3=25.724\ 0$; 当 $d_0 > 30^\circ$ 时, $C_1=0.017\ 8$, $C_2=1.187\ 0$, $C_3=23.931\ 0$; 相对密度计算方法参考美国石油学会(American petroleum institute, API)的密度测量标准。

由于不同实验条件下 CO_2 在原油中的溶解度已由相关实验得出, 所以直接将参数代入模型中计算, 并将计算值与实验测量值进行对比。图 3 所示为分别利用式(2)~式(4)计算得到的相对误差最小

值与最大值。

通过对比相对误差最小值与最大值的结果发现, 溶解度相对误差最大值普遍在 50% 以上, 尤其是利用 Glaso 模型计算 5[#]原油中 CO_2 的溶解度时, 溶气压力在 0.6 MPa 时相对误差最大值甚至接近 160%。此外, 除 1[#]原油外, 其他原油中 CO_2 溶解度的相对误差在不同温度下差别较大。以 2[#]原油为例, 相对误差随温度的变化见图 4。由图 4 可知, 相对误差随着温度的升高而增加, 高温和低温下的数值差

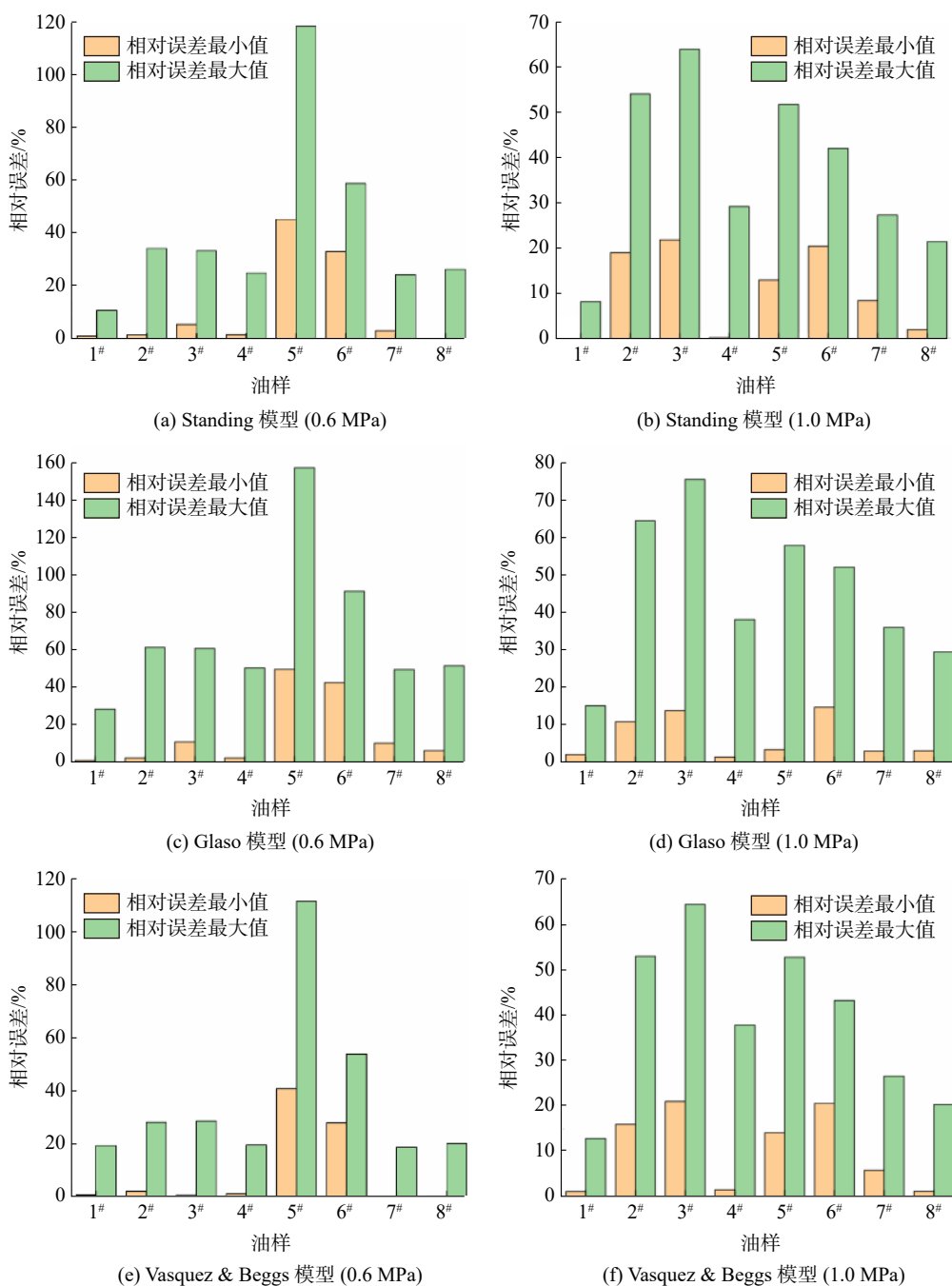


图 3 利用不同模型计算得到的相对误差最小值与最大值

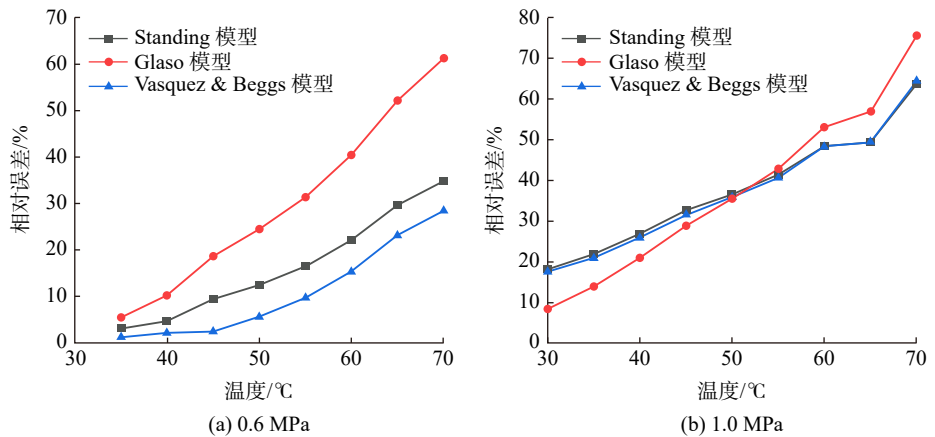


图 4 2#原油中 CO₂ 溶解度相对误差随温度的变化

别非常大，且这种误差难以仅靠修正模型内参数的方式来消除。

目前，溶解度计算模型存在相对误差较大的问题，因此，须重新寻找原油物性参数与溶解度之间的关系并建立新的溶解度计算模型，为分析集输管道中 CO₂ 在原油中的溶解情况提供便利。

2.3 CO₂ 溶解度预测模型的建立

以 1#原油和 2#原油为例，建立溶解度(R_s)和原油凝点与实验温度的比值(t_g/t)之间对数函数关系，如图 5 所示，该对数函数关系为溶解度计算模型建立的基础。

根据对数函数关系， R_s 和 t_g/t 关系如式(5)所示。

$$R_s = A \ln\left(\frac{t_g}{t}\right) + B \tag{5}$$

式中： A 、 B 为相关系数； t_g 为原油凝点，℃； t 为实验温度，℃。

根据趋势线拟合结果，得到 8 种原油关系式中 A 和 B 的数值如表 2 所列。

表 2 8 种原油的 A 和 B 相关系数取值

油样	A		B	
	0.6 MPa	1.0 MPa	0.6 MPa	1.0 MPa
1#	3.11	4.22	7.08	10.53
2#	3.74	4.39	7.05	9.23
3#	3.28	4.76	7.00	9.65
4#	3.29	4.60	8.49	12.57
5#	3.03	5.21	5.72	11.37
6#	2.49	4.48	5.74	10.02
7#	3.13	4.52	6.77	10.06
8#	3.57	4.72	6.95	10.57

图 6 所示为系数 A 、 B 与原油相对密度之间的关系，从图 6 可知，当溶气压力从 0.6 MPa 升至 1.0 MPa 后， A 、 B 均由随原油相对密度的增加而增大的趋势

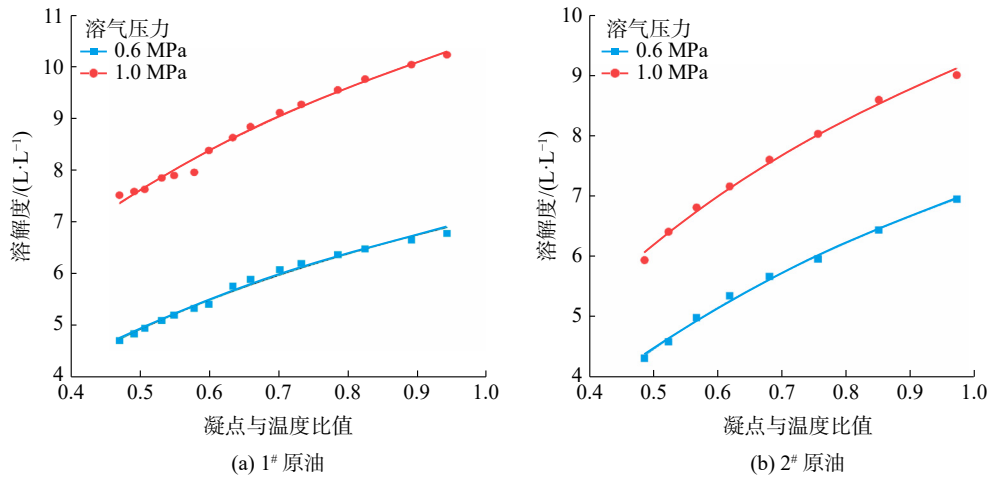
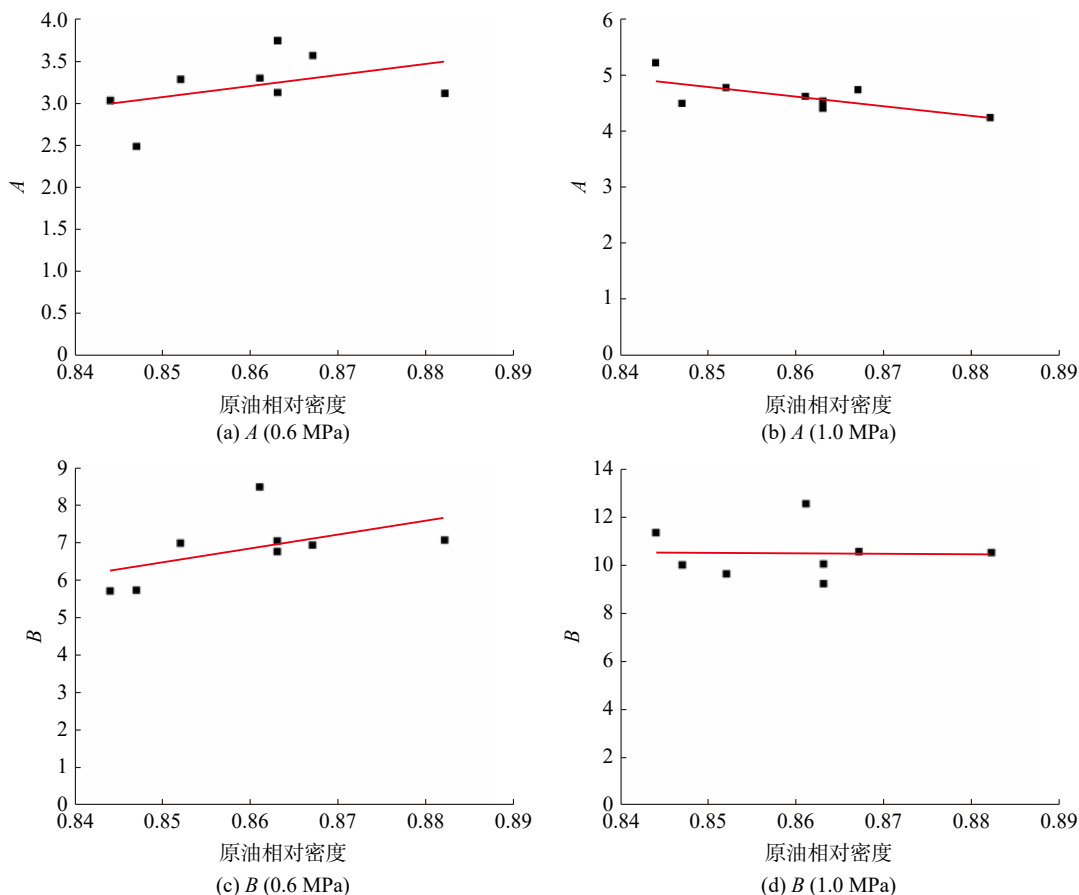


图 5 溶解度随凝点与温度比值的变化

图6 实验压力下 A 和 B 随原油相对密度的变化

转变为随原油相对密度的增加而减小。本研究在散点图中绘制不同类型的趋势线,发现线性关系的拟合效果最好。

因此, A 、 B 与原油相对密度(d_o)之间的关系见式(6)。

$$\begin{cases} A = ad_o + b \\ B = cd_o + d \end{cases} \quad (6)$$

式中: a 、 b 、 c 、 d 为待拟合的相关系数。

当溶气压力从 0.6 MPa 升至 1.0 MPa 时, a 由 12.977 变为 -16.914, b 由 -7.954 7 变为 19.158 0, c 由 37.508 0 变为 -2.533 2, d 由 -25.401 变为 12.679。

根据图2的溶解度变化规律可知,在低压条件下 CO_2 在原油中的溶解度随压力的升高基本呈线性增长趋势,所以在建立模型的过程中,可以推断 a 、 b 、 c 和 d 4 个参数可能也与压力存在线性关系。另外,考虑到等式两边单位一致性的问题,故将压力(p)这一参数转变为压力与常压的比值(p/p_0)。

最终,得到 CO_2 在原油中溶解度的计算模型见式(7)。

$$R_s = (ad_o + b) \ln\left(\frac{t_g}{t}\right) + cd_o + d \quad (7)$$

模型内参数 a 、 b 、 c 和 d 的表达式见式(8)~式(11)。

$$a = -7.4728 \frac{p}{p_0} + 65.286 \quad (8)$$

$$b = 6.7782 \frac{p}{p_0} - 55.402 \quad (9)$$

$$c = -10.01 \frac{p}{p_0} + 107.58 \quad (10)$$

$$d = 9.52 \frac{p}{p_0} - 92.041 \quad (11)$$

2.4 CO_2 溶解度预测模型的验证

利用新的 CO_2 溶解度计算模型,对 8 种溶气原油的溶解度重新进行计算,得到相对误差的计算结果,见表3。

由表3可知,新的气体溶解度预测模型相比旧模型在精确度上有了较大的提升,所有原油的相对误差最大值为 32.50%,较第 2.2 节中所示原有预测模型计算误差动辄超过 50% 有了明显改善。除

表 3 新模型计算得到的相对误差 %

油样	相对误差		
	最小值	最大值	平均值
1 [#]	0.17	10.29	4.50
2 [#]	0.20	21.45	9.26
3 [#]	3.80	18.26	8.95
4 [#]	16.13	32.50	24.37
5 [#]	4.56	20.81	10.60
6 [#]	3.77	10.86	6.64
7 [#]	1.85	6.48	3.89
8 [#]	0.01	8.42	2.95

4[#]原油外,其他原油的相对误差平均值可以维持在10.60%以内。对比相对误差的最小值和最大值,发现新模型解决了相对误差在不同温度下差异较大的问题。由此可见,新模型在研究CO₂在原油中溶解度的问题上更具适用性。

此外,为了进一步检验模型的计算结果是否准确,将文献[3]中的数据带入到模型中对其溶解度

进行了计算,并将计算值与测量值再次进行了对比。该文献针对3种原油开展了在0.6 MPa、0.8 MPa、1.0 MPa和1.4 MPa下的CO₂溶解度测量实验,表4汇总了经新模型计算后得到的3种原油相对误差的最小值、最大值和平均值。

表 4 新模型计算文献中数据得到的相对误差 %

油样	相对误差		
	最小值	最大值	平均值
1 [#]	10.54	44.19	25.41
2 [#]	5.37	27.24	18.60
3 [#]	0.90	28.14	15.35

由表4可知,虽然利用文献数据计算得到的误差值较利用本实验数据得到的误差值偏大,但是相对误差的平均值仍可控制在30%以内。最后绘制了本研究的8种油品及文献中涉及油品溶解度计算值与测量值的绝对误差,如图7所示,从图7偏差线可知,计算值与测量值之间的绝对误差基本不超过2 L/L(以原油计),由此可证明溶解度计算模型的可靠性。

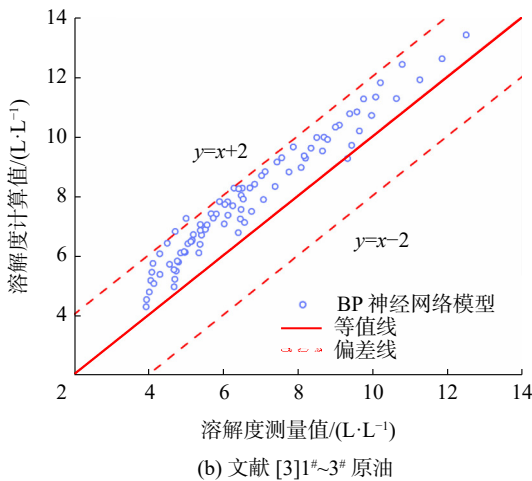
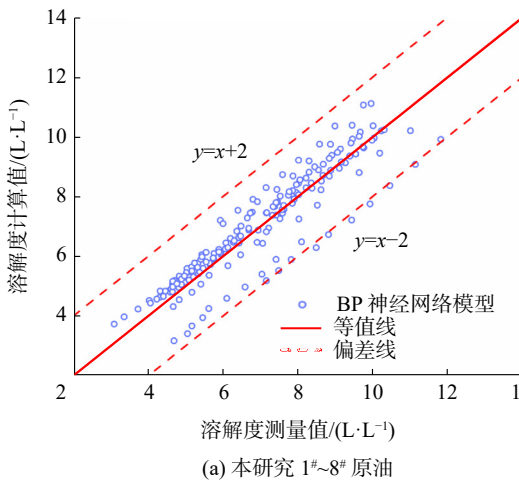


图 7 溶解度计算值与测量值的误差分析图

3 结论

利用室内实验研究了温度和压力等外界条件对CO₂在原油中溶解度的影响,深入分析了目前气体在原油中溶解度计算模型存在的问题,在实验基础上建立了新的CO₂溶解度计算模型。根据研究结果可得出以下结论:

- 1) 考虑到原油集输过程中的温度和压力等各因素的影响,建立了CO₂溶解度预测模型。经验证发现利用新模型计算得到的相对误差平均值基本可控制在30%以内,绝对误差不超过2 L/L(以原油计),具备良好的适用性和推广价值。
- 2) 新的气体溶解度预测模型相比旧模型在精确度上有了较大的提升,与3种经典模型计算相对

误差最大为 65%~160% 相比, 计算精度显著提升, 预测效果有了明显改善。

参 考 文 献

- [1] 曾德智, 同航, 易勇刚, 等. 二氧化碳驱采油井缓蚀阻垢剂的复配实验研究[J]. *石油与天然气化工*, 2018, 47(6): 68-73.
- [2] 赵海燕, 丁艳艳, 石善志, 等. 二氧化碳驱采油井缓蚀剂筛选与评价流程研究[J]. *石油与天然气化工*, 2018, 47(1): 83-88.
- [3] 杨志钢. 三次采油技术及进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(增刊 1): 420-423.
- [4] 李春, 王皆明, 赵凯, 等. 水侵砂岩气藏型储气库注采气能力预测方法[J]. *油气储运*, 2017, 36(3): 274-278.
- [5] HOLM L W, JOSENDAL V A. Mechanisms of oil displacement by carbon dioxide[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1974, 26(12): 1427-1438.
- [6] 张明龙, 王磊, 崔强, 等. 二氧化碳驱油储层物性变化实验研究[J]. *世界石油工业*, 2023, 30(3): 90-96.
- [7] 龙震. 溶气含水原油流动性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2018.
- [8] 夏炳焕. 天然气在原油中的溶解性及溶气原油流变性研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010: 4-7.
- [9] 李秉繁, 刘刚, 陈雷. CH_4 在原油体系中溶解规律及影响机理[J]. *化工进展*, 2021, 40(8): 4205-4222.
- [10] 韩布兴, 阎海科, 胡日恒. 甲烷在克拉玛依九区稠油中的溶解度及甲烷饱和稠油的粘度与密度[J]. *油田化学*, 1990, 7(2): 188-190.
- [11] 韩布兴, 阎海科, 胡日恒. CO_2 、 N_2 在克拉玛依九区稠油中的溶解度及气体饱和稠油的粘度、密度[J]. *油田化学*, 1993, 10(3): 264-267.
- [12] 潘竟军, 韩布兴, 阎海科. 甲烷和乙烷在风城稠油中的溶解度及气体饱和稠油的粘度和密度[J]. *油田化学*, 1999, 16(3): 268-272.
- [13] 薛海涛, 卢双舫, 付晓泰. 甲烷、二氧化碳和氮气在油相中溶解度的预测模型[J]. *石油与天然气地质*, 2005, 26(4): 444-449.
- [14] 李传宪, 阎孔尧, 杨爽, 等. CO_2 溶胀和 CH_4 协同作用下长庆原油流动性的改善[J]. *石油化工高等学校学报*, 2017, 30(5): 86-92.
- [15] LASATER J A. Bubble point pressure correlation[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1958, 10(5): 65-67.
- [16] FRICK T C, TAYLOR R W. Petroleum production handbook[M]. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [17] VASQUEZ M, BEGGS H D. Correlations for fluid physical property prediction[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1980, 32(6): 968-970.
- [18] GLASO O. Generalized pressure-volume-temperature correlations[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1980, 32(5): 785-795.
- [19] HSU J J C, SANTAMARIA M M, BRUBAKER J P. Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions[C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. New Orleans: SPE, 1994.
- [20] REZK M G, FOROOZESH J. Phase behavior and fluid interactions of a CO_2 -light oil system at high pressures and temperatures[J]. *Heliyon*, 2019, 5(7): e02057.

收稿日期: 2023-12-26; 编辑: 康莉