

文章编号:1000-4092(2021)03-470-06

稠油火驱生成石油焦的化学结构表征*

潘竞军¹, 廖广志², 王正茂², 王旭生³, 卢晓锋³, 王立成³, 郭 勇³

(1. 中国石油新疆油田分公司工程技术研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 2. 中国石油勘探与生产分公司, 北京 100007; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

摘要:开展石油焦的化学结构表征对稠油火驱燃料生成机理研究具有重要意义。以新疆环烷基稠油为原料,在气体组成为5% O₂、79% N₂、16% CO₂, 气体流速为50~100 mL/min, 温度500 °C的条件下反应40 min制备石油焦,用多种检测方法对石油焦经溶剂萃取洗涤后的固体颗粒进行结构表征。结果表明,石油焦的制焦率为23.4%,在氧含量为21%的条件下于440~600 °C的燃烧量为87.98%,燃烧放热量为8662 J/g,着火温度为490 °C。经红外光谱、X射线光电子能谱、拉曼光谱、固体核磁等技术表征分析,石油焦结构是以芳香共轭多环为核心体,外围有环烷环和含氮氧杂环环绕,并连接少量的烷烃支链、醚链与酯烃支链的类石墨分子片层结构,碳骨架上的氧是以酮羰基及脂肪烃芳香醚的非活性氧形式存在。分子片层结构单元间通过范德华力、电荷转移、 π - π 相互作用、氢键、偶极等分子间相互作用结合为5层堆叠缔合体,并叠加形成似晶碳颗粒。图9表1参12

关键词:稠油;火驱热采;石油焦;结构表征

中图分类号:TE357.44 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.03.016

注空气开发是与注水开发类似的具有普适性、高效的油田开发技术,在稠油以及低品位、致密油有效开发动用方面具有独特优势,将成为未来极具发展潜力的战略性开发技术。稠油由于重质组分含量高,表现为黏度高、流动性差,常规开采方法无法开采,需通过各种热力降黏方式。注空气火驱即就地燃烧技术是一项具有广泛应用前景的绿色、低成本的油田稠油开发技术。原油与空气中的氧气发生氧化反应产生的热效应是提高原油采收率的主要因素。

注空气火驱开采原油的过程是通过注入空气点燃油层,以原油中裂解沉积的石油焦炭作为燃料,维持燃烧前缘持续燃烧,依靠产生的热量与烟道气等综合驱动力共同作用,达到驱油和高采收率的目的^[1-4]。焦炭为火驱过程重要的中间产物,焦

炭燃烧前缘的稳定推进是火驱试验成功的关键。焦炭的高温氧化反应是大部分地层能量和氧气消耗来源,焦炭作为火驱过程中的燃料,其燃烧过程是火驱油层中最重要的过程。由于稠油火驱热采的驱替机理较为复杂,火驱原油的燃料沉淀量、反应成焦质量与焦炭含量成为火驱油藏持续开发生产的重要因素。有关氧化反应不同因素对原油火烧油层开采过程中焦炭形成结构、物理化学性质和生成量的实验研究还十分缺乏。针对火驱油藏,已经开展了原油成焦量与石油焦碳化微晶变化相关的研究^[5-6],但仍缺乏对石油焦结构进行系统表征与全面分析的报道。探索原油烷烃碳型结构性质与原油成焦量及成焦质量的关系是研究火驱原油燃烧机理的重要步骤。

石油焦的组成结构复杂,必须结合多种手段进

* 收稿日期:2020-06-21;修回日期:2020-08-22。

基金项目:中国石油勘探与生产分公司项目“新疆稠油火驱过程中成焦物理化学机理研究”(项目编号KS2020-01-05)。

作者简介:潘竞军(1964—),男,新疆油田分公司工程技术研究院副院长,教授高级工程师,中国科学院化学研究所物理化学专业博士(1996),研究方向为稠油开采油田化学,E-mail:panjingjun@petrochina.com.cn。郭勇(1968—),男,研究员,本文通讯联系人,中国科学院研究生院分析化学专业博士(2005),研究方向为油田分析化学,通讯地址:730000 甘肃省兰州市城关区天水中路18号中国科学院兰州化学物理研究所,电话:0931-4968274,E-mail:guoyong@licp.cas.cn。

行解析。用同步热分析得到热失重与反应热变化信息;通过红外光谱分析研究官能团、化学键信息;X射线光电子能谱测量解析元素在分子结构中所处的化学环境,确定元素所处的状态及存在形式;通过拉曼光谱表征沥青颗粒的结构组成特性,结合固体核磁共振技术直接检测石油焦样品中的碳结构参数,解析碳原子的分布状态及与碳原子相连氧元素的状态,综合得到石油焦大分子的模型。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

选用的制焦原油取自新疆克拉玛依红浅区块油田稠油、长庆油田原油,采用10000 r/min高速离心分离原油中的乳化水与自由水,得到制备石油焦的原油样品;正己烷、氯仿、三氯乙烯,分析纯,北京百灵威科技有限公司。

Nexus 870 红外光谱仪,美国 Nicolet 仪器公司;DXR3xi 激光显微共聚焦拉曼光谱仪,赛默飞世尔科技公司;AvanceIII 400 MHz 固体核磁碳谱,布鲁克科技有限公司;Escalab 250Xi X 射线光电子能谱,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;STA449F3 同步热分析仪,德国耐驰仪器制造有限公司;7890B-5977A 气相色谱-质谱联用仪、1290-6545Q-TOF 液相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

(1) 石油焦的制备

采用釜式反应炉静态氧化法制备石油焦。将30 g 原油置于反应釜底部,直接通入气流至原油内部,气流的气体成分为5% O₂、79% N₂、16% CO₂,气体流速为50~100 mL/min。热电偶从反应釜顶部插入,直接测量原油内部温度,反应釜内部压力为0.1 MPa,反应过程中始终开启搅拌。结焦反应程序升温速率为3 °C/min,在500 °C保持40 min 停止加热,自然降温至室温,开釜收集生成的固体样品。

(2) 石油焦的分离纯化

称取5 g 石油焦研磨粉碎,加入到250 mL 单口圆底烧瓶中,加入100 mL 正己烷,加热回流5 h,冷却至室温后固液分离,用正己烷将分离的固体物质重复热萃取3次。用100 mL 氯仿将石油焦固体物质在25 °C 反复萃取3次,每次萃取5 h。分离的固

体物质再用100 mL 三氯乙烯萃取5 h,反复萃取3次。离心分离收集固体物质,真空干燥,得到待测样品。

(3) 石油焦的同步热分析

称取一定量的样品置于氧化铝坩埚内,放入氮气保护的热天平室中,在20 mL/min 的速度下用氧含量为21%的气体进行吹扫,以2.5 °C/min 升温。通过同步热分析仪检测到石油焦在有氧氮气条件下的质量损失和燃烧温度及燃烧放热状况。

(4) 石油焦的红外光谱分析

将1~2 mg 石油焦与100~200 mg 溴化钾混合并研磨均匀,置于磨具中,用8000~15000 kg/cm² 压力在油压机上压成透明薄片。将制好的石油焦薄片轻轻放在锁氏样品架内,插入样品池并拉紧盖子。先扫描空光路背景信号,再扫描样品信号,经傅里叶变换得到石油焦的红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 原油烷烃碳型对原油成焦率的影响

环烷基原油含有大量的环烷烃与芳烃,胶质含量高,黏度大,用来生产优质沥青和润滑油;石蜡基原油以直链、支链烷烃为主要组分,非烃组分含量较低。由于环烷基原油与石蜡基原油在烷烃碳型结构方面存在差异性,因此开展原油烷烃组分的碳型分析,研究原油基本类型与原油成焦率的关系。选取新疆原油、长庆油田原油,分别用液相色谱-质谱联用分析原油的分子量分布;通过气相色谱-质谱联用分析烷烃组份结构和组成类别。

由气相色谱-质谱联用分析结果发现,新疆原油的烷烃族组份主要由环烷烃结构的各类物质组成,长庆油田原油的烷烃族组份主要由直链烷烃、支链烷烃及其异构烷烃组成。二者在原油结构组成上有显著的差异性,即新疆原油为环烷基结构原油,长庆油田原油为石蜡基结构原油。由液相色谱-质谱联用分析结果可得,新疆原油和长庆油田原油的平均相对分子质量分别为600和617,主要物质的相对分子质量均分布在250~1050之间。在相同制焦条件下,考察具有相近的分子量分布及不同烷烃碳型结构的原油成焦率差异性。

将原油样品装入静态氧化釜式反应炉内,通入低氧混合气体在500 °C 下反应一定时间成焦。收集

得到的固体物质,分别用正己烷、氯仿、三氯乙烯洗涤萃取,得到粉末状石油焦固体,计算固体收率,结果如表1所示。在原料油平均相对分子质量和分子量分布相近及制焦条件相同时,新疆环烷基原油制备得到的石油焦产率明显大于长庆石蜡基原油的成焦产率。这可能由于环烷基原油在高温下更容易脱氢芳构化,生成类石墨结构;直连、支链烷烃为石蜡基原油的主要成分,在高温下首先脱氢成环,再脱氢芳构化后生成类石墨结构需要更高温度。火驱原油原位成焦能力是决定原油火驱开采的最重要因素,因此对石油焦的物理化学分析主要以成焦产率高的新疆稠油制备的石油焦为目标分析物质。

表1 原油热裂解制备石油焦的固体收率

油样来源	原油质量/g	固体产物质量/g	固体收率/%	精制后平均收率/%
新疆H83120	30.00	7.63	25.43	23.40
新疆H83120	30.00	7.33	24.43	
新疆H83120	30.00	7.93	26.43	
长庆237-25	62.80	2.42	3.85	3.72
长庆237-25	114.50	4.60	4.02	
长庆237-25	87.00	3.60	4.13	

2.2 石油焦的同步热分析

同步热分析(TG-DSC)能在一次测量中得到热失重与反应热变化信息,以此研究石油焦的热解与燃烧特性。将精制后的石油焦进行同步热分析测试,得到材料的热失重温度和氧含量为21%气体中的热分解放热量,结果如图1所示。

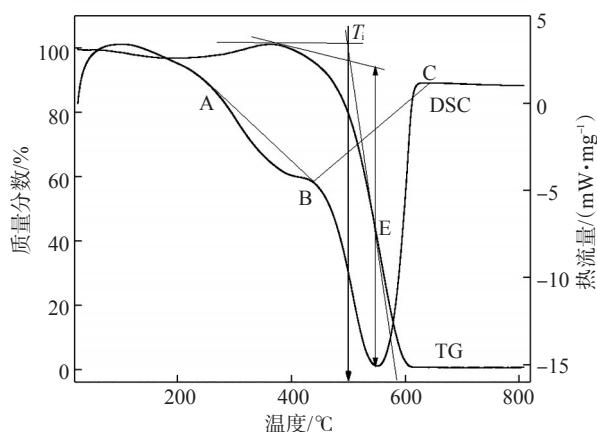


图1 石油焦同步热分析图

由图1可见,热失重(TG)经历了两个过程。在50~280℃范围内质量损失2.46%,在440~600℃范围内质量损失87.98%,大于600℃时残余质量仅为总质量的1.85%。第一段的质量损失为材料吸附的挥发性物质和少量低温裂解产物。质量损失主要发生在较高的加热温度段,主要由于类石墨化的碳材料在氧氮混合氛围下发生燃烧造成的质量损失。碳材料在热空气中的放热(DSC)也经历了两个阶段,从A点开始到B点结束每克碳材料放出了503.1 J的热量,从B点开始到C点结束每克碳材料放出了8662 J的热量。同步热分析研究表明,新疆原油在500℃低氧氛围下形成的石油焦,在小于600℃的温度下损失大部分质量,放出大部分的热量,在有氧空气驱前缘能与空气发生充分燃烧集中放出热量。

采用TG/DSC的方法确定石油焦的着火温度点 $T_i^{[7]}$ 。在DSC曲线上过峰值作垂线与TG曲线交于E点,过E点作TG曲线的切线,该切线与失重开始平行线的交点所对应的温度定义为着火温度 T_i 。如图1所示,石油焦对应的着火温度为 $T_i=490℃$ 。

2.3 石油焦的结构分析

石油焦的红外谱图(见图2)可以解读为3个区间:(1)3600~2800 cm^{-1} 为羟基、氨基、双键的伸缩振动;(2)2500~2000 cm^{-1} 为三键、累积双键的伸缩振动;(3)2000~500 cm^{-1} 为碳碳双键、碳氧双键的伸缩振动、碳氢弯曲振动等。

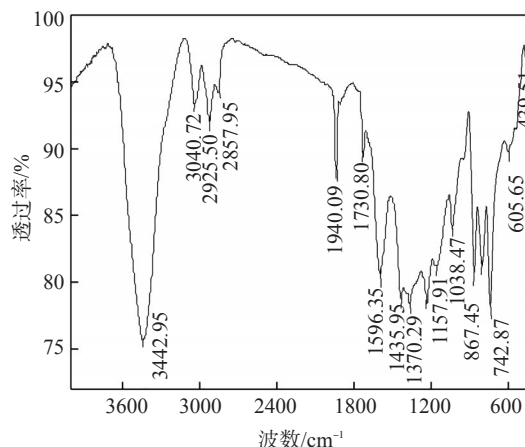
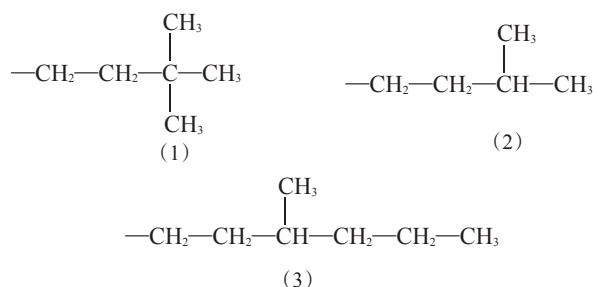


图2 石油焦的红外光谱图

2.3.1 饱和烃

红外光谱图中,2925.50、2857.95 cm^{-1} 为C—H伸缩振动,主要有CH、CH₂、CH₃这几种基团。

1370.29 cm^{-1} 为甲基对称变形振动峰, 在此峰左侧出现的一个微小的吸收峰归属为 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 的吸收峰, 推测为 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 结构。742.87 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的吸收峰, $n=2$ (一个次甲基连接两种不同形式的亚甲基)。据此推断烷烃的结构可能为以下3种:

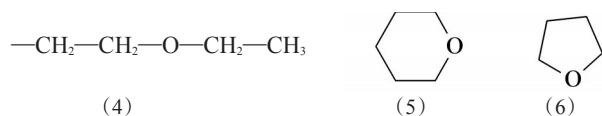


2.3.2 烯烃双键官能团

红外光谱图中, 2500~2000 cm^{-1} 之间不存在碳碳三键和碳氮三键吸收峰, 说明结构中无炔基结构; 在 1700~1600 cm^{-1} 之间没有吸收峰, 说明无单烯烃双键。在 1596.35 cm^{-1} 处为苯环的骨架伸缩振动峰。

2.3.3 含杂原子官能团与分子缔合

红外光谱图中, 在 1157.91 cm^{-1} 处为脂肪烃或环烷烃醚。据此推断存在醚类结构:



1730.80 cm^{-1} 处为酯羰基的伸缩振动峰。在 3442.95 cm^{-1} 处有一较强的吸收峰为羟基的分子间氢键或 $\pi-\pi$ 共轭的缔合峰。对于苯环的骨架伸缩振动, 应该在 1596.35 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处有两个特征吸收峰。由于共轭体系的存在, 1500 cm^{-1} 处的吸收峰消失。综合红外光谱图的解析结果, 推断石油焦的片段结构如图3所示。

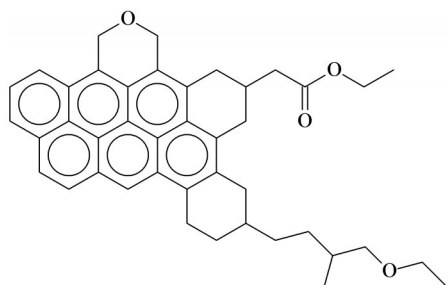


图3 由红外光谱解析结果推导石油焦的片段结构

2.4 X射线光电子能谱分析

X射线光电子能谱(XPS)广泛应用于无机化合物、有机化合物的元素和结构解析中, 通过对电子结合能位移的精确测量解析元素在分子结构中所处的化学环境, 确定元素所处的状态, 分析元素的化合价与存在形式。

由石油焦XPS实验可以得到, 石油焦中非金属元素有碳、氧、氮、硫元素, 金属元素有镍、铁、锰元素, 氧元素含量高于氮元素和硫元素。镍铁锰带有正电, 有较高的结合能, 氧氮碳硫结合能依次降低, 元素电子密度依次增大。氧元素周围有吸电子基团, 氧元素电子密度较低, 具有较高的结合能。Ni为 Ni^{2+} 、Fe为 Fe^{3+} 、Mn为 Mn^{2+} ; C的结合能为 284.8 eV, 是烷烃碳、苯环碳; 氧的结合能为 532.5 eV, 是羟基氧; 氮的结合能为 400.1 eV, 是伯胺或仲胺; 硫的结合能为 169.19 eV, 是硫酸根的硫。

采用XPS对新疆石油焦的元素成分进行表征。采用XPSPEAK41分峰软件对非金属元素光电子能谱峰进行分峰, 得到了C、O、N的精细谱图, 结果如图4所示。C1s分峰谱图中, 284.3、285.0、285.4、287.3 eV分别对应C=C、C—C、C—NH₂/C—O和C=O官能团。N1s分峰谱图中, 400.5、401.2、402.5 eV处的峰值归属为N—C=O、N=O和C—NH₂官能团。在O1s分峰谱图中, 532.5、533.4 eV处的峰值对应C—OH和C—O/C—O—C官能团; 531.4 eV处的分峰归属于N—C=O, 与N1s分峰谱图相对应。以上表征结果说明, 材料表面具有一定的氮氧官能团, 包括羰基、羟基、氨基、碳碳双键、醚键、氮氧双键等。

2.5 石油焦拉曼光谱分析

拉曼光谱可以用来表征沥青颗粒^[8]、石墨烯、焦炭等碳材料的结构组成特性。通过拉曼光谱2D峰的峰值、半峰宽变化程度判断碳材料的层数。拉曼光谱的G峰强度随碳材料的叠加层数增加而增加, G峰和2D峰的峰值及半峰宽的变化与碳材料的堆垛堆叠状态紧密相关。在对沥青颗粒的研究中发现, 沥青是由稠环芳烃作为核心结构, 外围与环烷环、杂环及含或不含杂原子的烷基侧链连接组成的分子片层结构单元。分子结构单元间通过范德华力、电荷转移、 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键、偶极相互作用等分子间相互作用力形成似晶缔合结构^[9]。沥青的拉

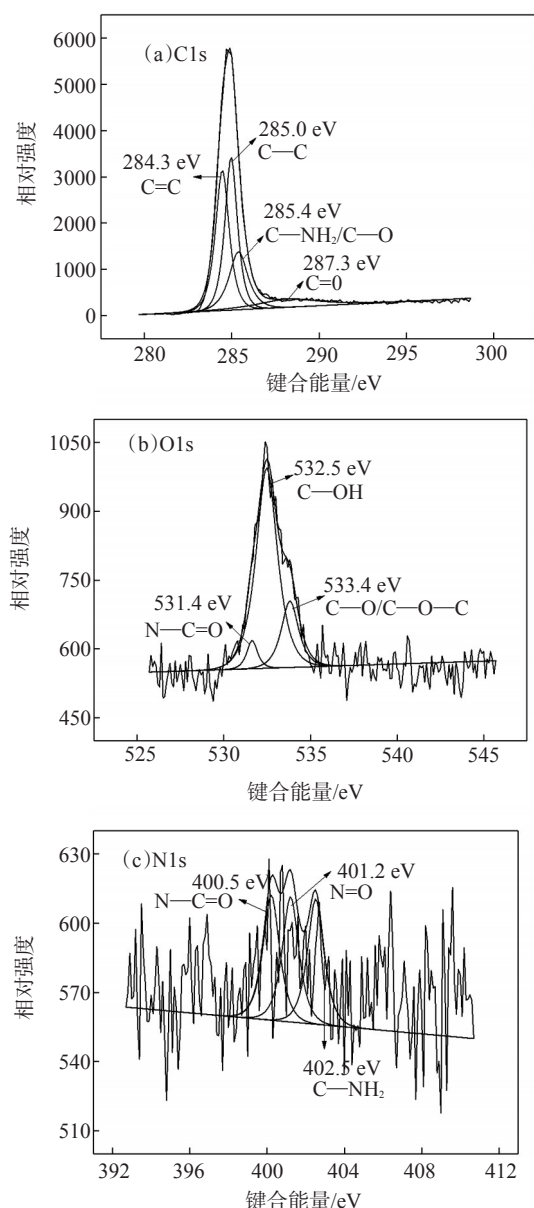


图4 非金属元素碳(a)、氧(b)、氮(c)的分峰谱图

曼光谱中没有明显的拉曼尖峰,只有宽缓的拉曼隆起,这是由沥青芳香环的荧光效应造成的。石油焦与沥青的结构相似,石油焦的C/H比更高,石墨化程度高于沥青。

用532 nm波长激发石油焦材料,结果如图5所示。在1300、1600、2900 cm^{-1} 附近有拉曼峰,分别为D峰、G峰和2D峰。在1580~1600 cm^{-1} 处的拉曼峰与分子结构中的双键碳原子的伸缩振动有关。G代表 π - π 共轭的 sp^2 杂化的伸缩振动,这是由于碳材料表面存在多环芳烃的共轭结构。1350~1380 cm^{-1} 处的拉曼峰归属于非晶质石墨不规则六边形晶格

结构的振动模式,与分子结构单元间的缺陷有关。从出峰位置看,石油焦为存在缺陷的类石墨烯结构,D峰为这种石墨烯结构的物质在某些碳原子位置出现碳原子空缺的结构缺陷。1300、1600 cm^{-1} 也是石油焦碳质化的拉曼特征峰。2D峰通过软件模拟拆分为5层堆叠结构,表明石油焦为5层堆叠结构叠加的类石墨烯结构。

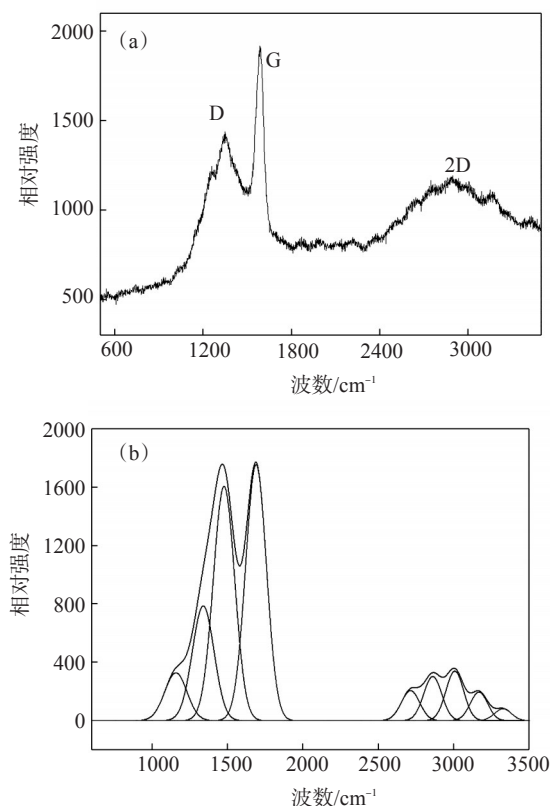


图5 石油焦拉曼光谱图(a)与层状堆叠模拟(b)

2.6 固体核磁碳谱表征

综上所述,稠油制备的石油焦是一种多种官能团、多种化学键组成的复杂有机大分子。固体核磁共振及成像技术能对石油焦在非破坏性研究条件下,直接检测石油焦样品中的碳结构参数,解析碳原子的分布状态及与碳原子相连氧元素的状态,得到官能团分布信息^[10]。准确的碳结构参数对石油焦大分子模型的构建具有重要的意义。应用固体核磁交叉极化和魔角旋转(^{13}C CP/MAS NMR)技术测定石油焦中不同类型碳对应的化学位移。文献[11]中已经列出了不同碳官能团对应的化学位移。石油焦的 ^{13}C CP/MAS NMR碳谱分峰解析谱图如图6所示。

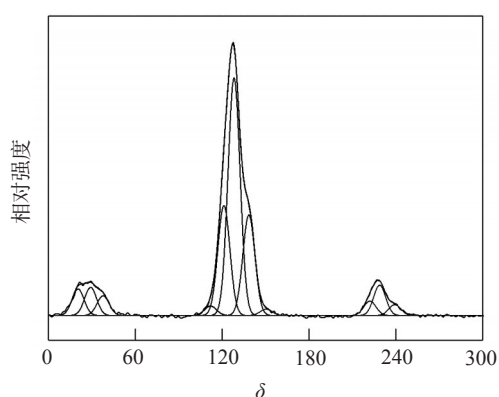


图6 石油焦碳谱与分峰谱图

化学位移在45、225处的峰为自旋边带峰,低场20~40为烷烃碳、100~160为芳香碳、200~240为羰基碳。使用Peakfit软件对石油焦碳谱谱图进行分峰解析^[12],得到石油焦碳官能团对应的化学位移为: $\delta=20.4$ 为烷烃甲基碳、 $\delta=29$ 为亚甲基碳、 $\delta=37.8$ 为叔碳和季碳、 $\delta=111.9$ 为芳香环骨架碳、 $\delta=121$ 为芳杂环骨架碳、 $\delta=128$ 为芳烃桥头碳、 $\delta=138.4$ 为烷烃取代的芳基碳、 $\delta=150.1$ 为脂肪烃芳香醚碳、 $\delta=221.9$ 为酮羰基碳、 $\delta=228.5$ 为环烷酮羰基碳、 $\delta=239$ 为与苯环共轭的羰基碳。

活性较高的羧基、羟基、酚羟基、醛基含氧官能团在石油焦变质过程中容易发生反应,生成活性低的情性含氧官能团。羧酸羰基碳峰化学位移小于190,酚羟基碳峰化学位移小于149。根据碳官能团与分峰的化学位移数据,结合500℃生成石油焦的碳官能团结构的解析结果,石油焦以芳香烃碳、烷烃碳构成基本骨架,碳骨架上存在不同结构环境的酮羰基及脂肪烃芳香醚的非活性氧。

3 结论

在原料油平均相对分子质量和分子量分布相近及相同的制焦条件下,环烷基原油具有较高的成焦产率,可为火驱开采提供丰富的燃料。石油焦在空气与440~600℃条件下的质量损失为87.98%,放热量为8662 J/g,着火温度为490℃,在有氧空气驱前缘能发生充分燃烧集中放出热量。综合红外

光谱、X射线光电子能谱和拉曼光谱等表征结果,新疆高温石油焦结构是以芳香共轭多环为核心体,外围有环烷环和含氮氧杂环环绕,并连接少量的烷烃支链、醚链与酯烃支链的类石墨分子片层结构。分子片层结构单元间通过范德华力、电荷转移、 $\pi-\pi$ 相互作用、氢键、偶极等分子间相互作用结合为5层堆叠缔合体,并叠加形成似晶碳颗粒。固体核磁表征结果表明,500℃形成的石油焦以芳香烃碳、烷烃碳构成基本骨架,碳骨架上的氧是以不同结构环境的酮羰基及脂肪烃芳香醚的非活性氧形式存在。

参考文献:

- [1] 张霞林, 关文龙, 刁长军, 等. 新疆油田红浅1井区火驱开采效果评价[J]. 新疆石油地质, 2015, 36(4): 465-469.
- [2] CHARRIE-DUHAUT A, LEMOINE S, ADAM P, et al. Abiotic oxidation of petroleum bitumens under natural conditions [J]. Org Geochem, 2000, 31(10): 977-1003.
- [3] KAWAI H, KUMATA F. Free radical behavior in thermal cracking reaction using petroleum heavy oil and model compounds [J]. Catal Today, 1998, 43(3/4): 281-289.
- [4] ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Reaction mechanisms for the hydrothermal oxidation of petroleum derived aromatic and aliphatic hydrocarbons [J]. J Supercrit Fluids, 2007, 43(1): 81-90.
- [5] 孙利, 沈本贤. X射线衍射法研究石油焦碳化过程的微晶变化[J]. 石油学报, 2004, 20(2): 53-56.
- [6] 刘鑫, 张宝申, 周志杰, 等. 高温热处理对石油焦结构及气化活性的影响[J]. 石油学报, 2011, 27(1): 138-143.
- [7] 张晓杰, 聂其红, 李振中, 等. 混煤着火过程试验研究[J]. 电站系统工程, 1999, 15(6): 41-44.
- [8] 张鼎, 田作基, 毛光剑, 等. 沥青包裹体的拉曼光谱特征[J]. 地球化学, 2009, 38(2): 174-178.
- [9] 盛强, 王刚, 金楠, 等. 石油沥青质的微观结构分析和轻质化[J]. 化工进展, 2019, 38(3): 1147-1159.
- [10] 丁彬, 罗健辉, 耿向飞, 等. 基于低场核磁共振技术的岩心内流体可视化评价方法研究[J]. 油田化学, 2018, 35(1): 170-175.
- [11] 陈丽诗, 王岚岚, 潘铁英, 等. 固体核磁碳结构参数的修正及其在煤结构分析中的应用[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(10): 1153-1163.
- [12] 王永刚, 周剑林, 陈艳巨, 等. ^{13}C 固体核磁共振分析煤中含氧官能团的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(12): 1422-1426.

(下转第481页。to be continued on p.481)

[14] JIANG Zuming, SU Zhiqing, LI Li, et al. Antiaging mechanism for partly crosslinked polyacrylamide in saline solution under

high-temperature and high-salinity conditions [J]. *J Macromol Sci B*, 2013, 52(7): 113–126.

Preparation of Hydrogel Particle Oil-displacing Agent by Wood Powder Fiber with Mechanochemical Modification

SUN Huanquan¹, CAO Xulong², JIANG Zuming³, ZHU Yangwen³, GUO Lanlei³

(1. China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100728, P R of China; 2. Shengli Oilfield Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257001, P R of China; 3. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257015, P R of China)

Abstract: Wood powder is cheap and has a wide range of sources. It contains a large amount of lignocellulose, which is biodegradable and environmentally friendly. The oil-displacement agent compositing wood powder and hydrogel can effectively reduce the cost of production. This work used acrylamide (AM) as monomer, poplar wood fiber mechanochemically modified by ball milling (PWF-BA) as filler, potassium persulfate (KPS) as initiator, *N, N'*-methylenebisacrylamide (MBA) as crosslinking agent, to synthesize wood powder composite hydrogel. The elasticity, viscosity, shear resistance and anti-aging property of the composite hydrogel under high temperature and high salt conditions were studied. The results showed that after chemical treatment, the lignin and hemicellulose in the wood powder were basically removed. As the milling time increased, the particle size and crystallinity decreased significantly, and the specific surface area increased. When the ball milling time was 4 h, the wood powder obtained had good dispersibility and interfacial interaction in the polyacrylamide matrix. The tensile property of the composite hydrogel and the anti-aging performance in salt water at 85 °C were good. The hydrogel was expected to be used as an oil displacing agent in tertiary recovery.

Keywords: wood powder; fiber; hydrogel; mechanochemical modification; oil-displacing agent

(上接第 475 页。continued from p.475)

Chemical Structure Characterization of Petroleum Coke Produced by Heavy Oil Thermal Recovery

PAN Jingjun¹, LIAO Guangzhi², WANG Zhengmao², WANG Xusheng³, LU Xiaofeng³, WANG Licheng³, GUO Yong³

(1. Engineering Technology Research Institute of Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China; 2. CNPC Exploration and Production Company, Beijing 100007, P R of China; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, Gansu 730000, P R of China)

Abstract: The chemical structure characterization of petroleum coke is of great significance to the study of fuel generation mechanism of heavy oil fire flooding. The petroleum coke was prepared by using Xinjiang naphthenic heavy oil as raw material under the condition of gas composition of 5% O₂, 79% N₂ and 16% CO₂, 50–100 mL/min gas flow rate, 40 min reaction time and 500 °C. The solid particles of petroleum coke washed by solvent extraction were subjected to the structure characterization by various detection methods. The results showed that the yield of petroleum coke was 23.4%. After petroleum coke burned under aerobic condition (21% oxygen content) at 440–600 °C, the total weight of 87.98% was lost, and 8662 J of heat per gram of carbon material was produced. The ignition temperature was 490 °C. Petroleum coke was characterized and analyzed by infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy and X-powder diffraction. It inferred that the structure of petroleum coke was graphite-like molecular lamellar structure with aromatic ring as core body, which surrounded by the ring of naphthene and heterocycles containing nitrogen and oxygen, and linked a small amount of alkane branch chains, ether and ester hydrocarbon branch chains. The oxygen on carbon skeleton was non-reactive oxygen in the form of ketone carbonyl group and aliphatic hydrocarbon aromatic ether. The molecular sheets were combined into 5 layers of stacked associations by intermolecular interaction, such as Vander Waals force, charge transfer, π - π interaction, hydrogen bonding and dipole, and superimposed crystal-like carbon particles.

Keywords: heavy oil; fire flooding thermal recovery; petroleum coke; structure characterization