

# 稠油低温氧化过程结焦行为实验

张锐<sup>1</sup>, 邓君宇<sup>1</sup>, 任韶然<sup>1</sup>, 王玉婷<sup>1</sup>, 张亮<sup>1</sup>, 卢昶昊<sup>2</sup>, 王中元<sup>2</sup>, 程海清<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油辽河油田分公司, 辽宁盘锦 124000)

**摘要:**采用热重(TGA)、差热(DSC)和高温高压反应釜实验,研究稠油在空气和氮气介质中热转化过程及其反应产物,分析稠油油藏注空气过程中低温氧化对稠油结焦反应的影响,考察稠油在不同反应条件下的临界结焦温度。实验结果表明:随着温度升高,稠油在空气介质中的热转化过程经历低温氧化、沉积结焦和高温氧化3个阶段;低温氧化使稠油的临界结焦温度降低,稠油在氮气介质中的临界结焦温度约为400℃,而在空气中经历低温氧化后其临界结焦温度降低至280℃。结合稠油结焦机制分析认为其临界结焦温度降低与低温氧化存在显著热效应及组分变化有关,低温氧化过程导致稠油上述变化降低其胶体结构稳定性,引起相分离,加速沥青质物理聚沉,发生化学共聚生焦。

**关键词:**稠油;注空气;低温氧化;结焦温度;热重分析;差热分析

**中图分类号:**TE 624.3 **文献标志码:**A

**引用格式:**张锐,邓君宇,任韶然,等.稠油低温氧化过程结焦行为实验[J].中国石油大学学报:自然科学版,2015,39(4):119-125.

ZHANG Rui, DENG Junyu, REN Shaoran, et al. Experimental study on coking behavior of heavy oils in low temperature oxidation process[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(4): 119-125.

## Experimental study on coking behavior of heavy oils in low temperature oxidation process

ZHANG Rui<sup>1</sup>, DENG Junyu<sup>1</sup>, REN Shaoran<sup>1</sup>, WANG Yuting<sup>1</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>,  
HU Changhao<sup>2</sup>, WANG Zhongyuan<sup>2</sup>, CHENG Haiqing<sup>2</sup>

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;  
2. Liaohe Oilfield Branch Company, PetroChina, Panjin 124000, China)

**Abstract:** The behaviors of oxidation and coking of heavy oil samples in the presence of air and nitrogen were investigated using different methods, including thermogravimetry analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC) and a high temperature and high pressure reactor. The effect of low-temperature oxidation on the critical coking temperature of heavy oils at different reaction conditions was studied. The experimental results show that low temperature oxidation can reduce the critical coking temperature of heavy oils. The critical coking temperature of the heavy oil studied in the presence of nitrogen is over 400 °C but it reduces to 280 °C in the presence of air. The reduction of the coking temperature can be attributed to the thermal effect and the formation of oxygenated oil components in the low temperature oxidation process. It is speculated that the stability of the colloidal structure of heavy oil components can be reduced at the oxygenated condition, which can cause phase separation to accelerate the aggregation of complex asphaltene and resin molecules, leading to chemical copolymerization and coke formation.

收稿日期:2014-11-11

基金项目:长江学者和创新团队计划项目(IRT1086, IRT1294);山东省自然科学基金项目(ZR2012EEL01);中央高校基本科研业务费专项(14CX02040A)

作者简介:张锐(1976-),男,副教授,博士,研究方向为油气钻完井技术、油气增产、油层保护和地层评价。E-mail:Zrui\_Arrow@163.com。

通讯作者:任韶然(1960-),男,泰山学者特聘教授,博士,研究方向为注空气提高采收率、水合物抑制和开采及CO<sub>2</sub>地质封存。E-mail:rensr@upc.edu.cn。

**Keywords:** heavy oil; air injection; low-temperature oxidation; coking temperature; thermogravimetric analysis; differential thermal analysis

焦化或结焦反应是稠油热采和原油炼制中的重要过程。在稠油油藏注空气(火烧油层)强化采油工艺中稠油发生焦化反应生成焦炭为“火烧油层”提供燃料<sup>[1-2]</sup>。此外,稠油在注空气辅助蒸汽吞吐过程中也可能发生焦化反应<sup>[3]</sup>,其产物可造成地层及油井的严重堵塞,须对稠油在氧化过程中的结焦行为进行研究。Kok等<sup>[4]</sup>首次使用热重分析法(thermogravimetric analysis, TGA)明确了稠油在空气中的氧化行为; Ambalae等<sup>[5]</sup>采用线性升温的方式研究沥青质和稠油结焦行为,结果表明不同来源的结焦产物其高温氧化(high temperature oxidation, HTO)活化能和反应级数存在差别; Verkoczy<sup>[6]</sup>进一步研究认为,储层矿物及砂粒表面积对稠油焦形成均有影响,但低温氧化过程对其影响更加显著; Murugan等<sup>[7]</sup>对 Fosterton 稠油研究表明其经历低温氧化(low temperature oxidation, LTO)过程后能生成更多的焦炭,且焦炭出现高温氧化反应的特征温度有所降低。笔者通过对稠油样展开一系列热分析及物理模拟实验,明确稠油低温氧化过程的结焦行为并探究其原因。

### 1 稠油结焦反应机制

焦炭是原油热转化产物,具有芳香度高、氢碳比低(一般小于0.9)的特点,其组成、结构尚不明确,常将甲苯不溶组分定义为焦炭。油藏条件下稠油结焦是一个复杂过程,根据结焦发生的环境,结合前人研究成果认为其结焦机制主要有氧化沉积生焦<sup>[8]</sup>、气相生焦<sup>[9]</sup>和自由基聚合生焦<sup>[10]</sup>。

氧化沉积结焦是氧气存在条件下的特殊结焦方式,其过程为溶解氧与烃类物质结合生成氢过氧化物,随后发生脱碳和脱水反应,经一系列中间产物最终经多次脱氢缩合生成焦炭。

气相生焦即发生在气流主体中生成的焦。Albright等<sup>[9]</sup>认为焦炭的形成主要由芳烃类化合物脱氢缩合开始。芳烃是气相结焦的重要中间体,在气相中以多环芳烃为聚集中心发生脱氢、缩合反应,在形成稠环芳烃缩聚物焦油液滴的基础上继续经多次脱氢最终生成焦炭。其过程如图1所示,其中芳烃化合物可以来自原油自身,也可以由小分子化合物经环化脱氢反应生成。

自由基与上述两种途径生成的焦粒表面自由基发生加成反应,在形成新自由基的同时由于长链脂肪烃侧链断裂形成环状结构,脱氢反应迅速发生,芳烃组分含量快速增长,经自由基反应历程生成大环化合物,这些多环芳烃经不断脱氢最终生成焦炭。

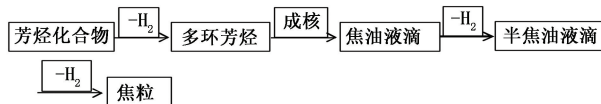


图1 气相结焦反应途径

Fig. 1 Reaction way of phase coking

一般稠油结焦是多种机制共同作用的结果,但结焦类型随温度变化。在温度低于350℃且有氧气存在的情况下,稠油因低温氧化反应主要发生氧化沉积结焦;温度高于350℃后稠油裂解反应占主导地位,此时气相结焦和自由基聚合生焦是稠油结焦的主要方式。稠油结焦类型与温度的关系<sup>[11]</sup>如图2所示。

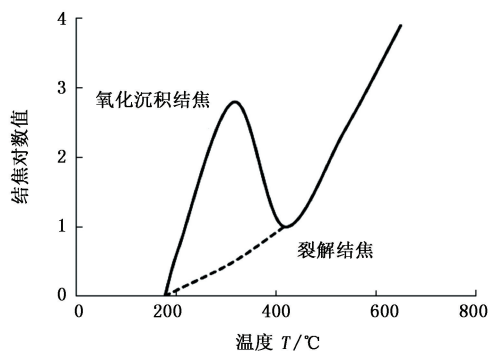


图2 燃料沉积生焦类型与温度的关系

Fig. 2 Relationship between fuel deposition types and temperature

稠油热转化中各组分反应是裂解和缩聚同时进行的两个双向过程。裂解反应生成小分子,使体系向低相对分子质量、低芳香度转变;缩聚反应则促使体系向高相对分子质量、高芳香度变化,最终稠油因发生深度裂解和缩聚反应而生焦。在热转化过程中,稠油中芳烃和胶质组分可以相互转化,而胶质的进一步缩合则会生成氢碳比更低、苯不溶的沥青质,如环境温度升高,则会继续脱氢,生成喹啉不溶的中间化合物并进一步生成甲苯不溶的稠油焦<sup>[12]</sup>。稠油分散体系作为一种相对稳定的胶体分散体系<sup>[13]</sup>,其生焦和焦化反应过程都是通过一系列的物理化学变化使稠油胶体稳定性逐渐受到破坏,体系对沥青

自由基聚合生焦是反应体系中的气相小分子或

质组分胶溶能力降低而使其分相聚沉,从而引发结焦<sup>[14]</sup>。第二液相是焦的直接化学物理前身,相分离的发生是稠油结焦的起始点<sup>[15]</sup>。

## 2 实验

实验所用油样为辽河油田某区块典型稠油油样,地面脱气油黏度为  $85 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ),密度为  $0.988 \text{ g/cm}^3$ ,原油族组分构成为饱和分 12.09%、芳香分 9.33%、胶质 39.91%、沥青质 38.67%。

实验采用甲苯进行结焦产物分析,采用正庚烷、石油醚、无水乙醇进行稠油族组分含量测定,以上药品除无水乙醇为化学纯外,其他皆为分析纯。实验用水为蒸馏水,模拟地层填砂为  $0.125 \sim 0.150 \text{ mm}$  的石英砂。

### 2.1 TGA 和 DSC 实验

实验采用 Mettler Toledo 公司生产的 TGA/DSC-1 型同步热分析仪研究稠油在不同气体介质(空气或氮气)中热转化过程失重和吸、放热特性。TGA 及差热分析(differential scanning calorimetry, DSC)的实验步骤参见文献[16]。实验过程中,采用  $\text{N}_2$  为环境介质时其流速为  $100 \text{ mL/min}$ ;采用空气为环境介质时  $\text{N}_2$  的流速为  $79 \text{ mL/min}$ ,  $\text{O}_2$  流速为  $21 \text{ mL/min}$ 。设定升温速率为  $9 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ,实验温度  $35 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。油样质量  $5 \sim 6 \text{ mg}$ 。热分析实验重复两次。

### 2.2 稠油低温氧化及四组分分析实验

稠油低温氧化实验取  $7.8 \text{ g}$  油样装入容积为  $112 \text{ mL}$  的高温高压反应釜(图3),置于恒温箱,按图4所示连接管线,于设定温度下恒温数小时,注入



图3 高温高压反应釜

Fig. 3 High temperature and high pressure reaction kettle

空气至反应釜压力为  $7 \text{ MPa}$ ,使其与稠油充分反应。

待反应结束(反应釜内压力不再变化)按 SH/T 0509-92《石油沥青组分测定法》测定反应后原油 SARA 族组成。

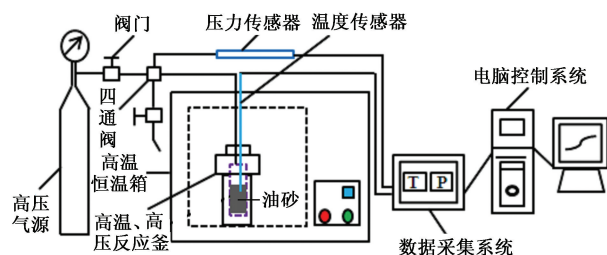


图4 高温高压焦化反应装置示意图

Fig. 4 Sketch map of high temperature and high pressure coking experiment device

### 2.3 稠油焦化实验

焦化实验时先取石英砂  $60 \text{ mL}$ ,加水  $9.6 \text{ mL}$ ,稠油  $7.8 \text{ g}$ ,搅拌均匀后装入反应釜,在  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  下进行低温氧化反应,待反应完成后升温至预定焦化温度,恒温  $7 \text{ h}$ ,使焦化反应充分进行。实验结束后,冷却反应系统至室温,取出少许反应釜内的油砂,用甲苯漂洗数次直至甲苯无色,将漂洗后砂样置于通风橱风干,观察实验条件下油样的结焦情况。

## 3 实验结果分析

### 3.1 TGA 和 DSC 实验

稠油作为组分复杂的烃类化合物,在热作用下发生一系列物理化学变化,期间伴随质量改变和吸、放热现象。Kok 等<sup>[17]</sup>通过对稠油四组分热转化过程研究认为:轻组分(如饱和烃、芳香烃)发生质量损失所需温度较低,而重组分(如胶质、沥青质)则需较高温度才发生质量损失。热分析实验是基于前人对稠油热转化过程反应阶段的划分(图5),通过对比分析稠油在不同气体条件下热转化过程失重规律,结合 DSC 曲线研究稠油低温氧化过程对其结焦特性的影响。

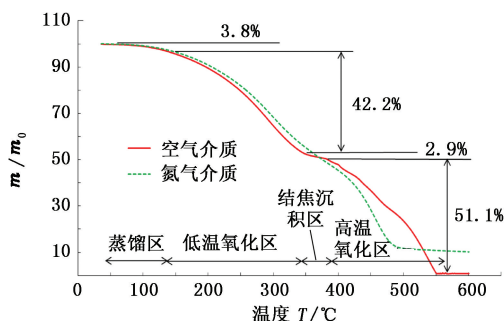


图5 TGA 实验中测试的油样质量随温度的变化

Fig. 5 Variation of sample quality with temperature in TGA experiment

TGA 实验中油样失重速率随温度的变化即 DTG (derivative thermogravimetric analysis) 曲线,如图 6 所示。温度低于 130 °C 时 TG 曲线平坦,失重速率较低,质量基本保持不变,失重的主导因素是水分和轻质组分的挥发<sup>[18]</sup>。温度高于 130 °C 后稠油在空气和氮气中的失重特征出现差异,其根本原因是失重主控因素发生变化。在氮气氛围中,稠油质量损失仍然主要由轻质组分挥发所致,而在空气氛围中,稠油除轻质组分挥发外,还有 LTO 反应产生的易挥发有机物(如酮、醛和醇类物质)进一步引起质量损失<sup>[19]</sup>,所以温度为 130 ~ 350 °C 时稠油在空气中的质量损失大于在氮气中的质量损失。在 280 ~ 380 °C 稠油热转化失重速率明显降低,原因是稠油中易挥发组分基本被消耗。

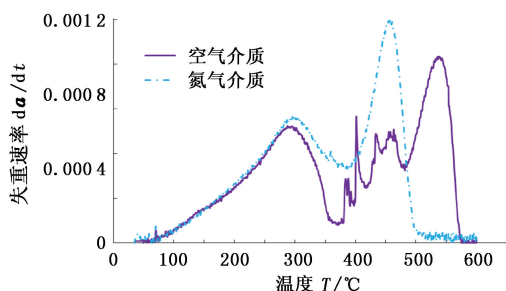


图 6 TGA 实验中油样失重速率随温度的变化

Fig. 6 Variation of sample weight loss rate with temperature in TGA experiment

稠油热转化 DSC 曲线如图 7 所示。DTG 曲线显示,稠油在空气中的失重速率明显小于氮气氛围,结合 DSC 曲线(图 7(a))分析其可能原因是稠油发生 LTO 反应放出热量,促使样品局部裂解,缩合反应加剧,生成焦炭附着在样品表面,减缓样品失重速率。空气中的 TG 曲线在 350 ~ 370 °C 出现一个台阶,研究认为<sup>[20]</sup>这是稠油燃料沉积生焦的结果,这也证实了 LTO 过程出现缩合生焦的推断。380 °C 之后,稠油在空气中的热转化过程进入氧化燃烧阶段,由于焦炭附着在样品表面,对氧气与样品的接触有阻碍作用,速率曲线出现多峰现象,这与文献结果一致<sup>[18-21]</sup>。

温度高于 380 °C 之后,从 DSC 曲线可以看出,稠油在这一阶段的热转化过程仍然以代表吸热的裂解反应为主(图 7(b)),但升温至 380 °C 时,质量热流量比 250 °C 时增加了 0.15 W/g,说明代表放热的缩合反应同时发生。在这一过程中,裂解反应是稠油继续失重的诱因,缩合反应使稠油最终生成焦炭,焦炭的生成对失重产生消极影响。随着温度升高,

裂解反应加剧,失重速率达到峰值,但同时稠油发生脱氢缩合反应生成的焦炭量也越来越多,450 °C 后失重速率急剧下降,升温至 500 °C 时由于样品几乎全部转化为焦炭,失重速率降为零。实验结束后的测量表明,器皿中仍有 10.3% 的样品残留。

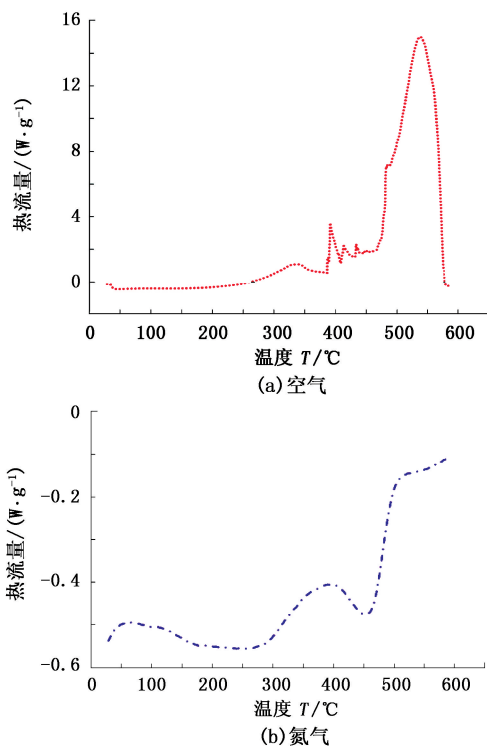


图 7 稠油热转化 DSC 曲线

Fig. 7 Curves of DSC for heavy oil thermal conversion process

TGA 实验证实稠油在空气中的热转化过程发生燃料沉积生焦的温度低于氮气中的热转化过程。由 DSC 实验结果来看,产生这一现象的原因可能是“稠油+空气”体系发生 LTO 反应放出热量加剧稠油胶体分子热运动,造成沥青质胶团疏松,引起部分沥青质分子从胶团中分离出来,降低了稠油胶体结构的稳定性<sup>[22]</sup>,使沥青质聚结生焦。为进一步确定稠油在油藏条件下的生焦温度及 LTO 过程组分变化对生焦温度的影响,进行室内焦化、低温氧化及原油族组分分析实验。

### 3.2 高温高压反应釜焦化实验

室内高温高压焦化实验用于研究“稠油+空气”体系低温氧化过程对稠油临界结焦温度的影响。共进行 8 组实验,其中 4 组为“稠油+氮气”体系对比实验,实验条件及结果如表 1 及图 8 所示。

实验结果表明,稠油在模拟油藏条件下(实验 5、6、7、8)结焦所需环境温度较高,温度为 400 °C 左右才生成焦炭(图 8 中附着在砂粒上的黑色甲苯不

溶物质),而稠油在高压空气氛围(实验1、2、3、4)低温氧化过程中生成焦炭所需的环境温度仅为280℃。显然,“稠油+空气”体系发生低温氧化反应降低了稠油结焦所需的环境温度。

表1 稠油焦化实验参数及结果

Table 1 Parameters and results of heavy oil coking experiment

实验编号	实验温度 $T/^\circ\text{C}$	含水饱和度 $S_w/\%$	含油饱和度 $S_o/\%$	气体介质	实验压力 $p/\text{MPa}$	实验结果
1	250	0.4	0.4	空气	7	无明显结焦
2	250~280	0.4	0.4	空气	7	结焦
3	250~300	0.4	0.4	空气	7	结焦
4	250~350	0.4	0.4	空气	7	结焦
5	250~300	0.4	0.4	氮气	7	无明显结焦
6	250~350	0.4	0.4	氮气	7	无明显结焦
7	250~380	0.4	0.4	氮气	7	无明显结焦
8	250~400	0.4	0.4	氮气	7	结焦

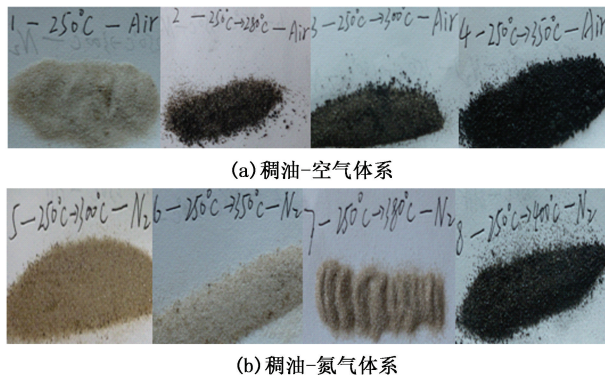


图8 稠油焦化实验结果

Fig. 8 Results of heavy oil coking experiment

实验结果可由图2中的结焦类型与温度的关系予以解释:在高温( $>400^\circ\text{C}$ )下稠油大分子在裂解的同时发生脱氢缩合反应经气相结焦和自由基结焦机制生成焦炭,而在低温( $180\sim 400^\circ\text{C}$ )下主要发生氧化沉积结焦,即稠油经与空气发生低温氧化反应生成大量含氧中间化合物,经一系列环化和深度脱氢缩合反应最终生成焦炭。

为研究低温氧化产物对稠油结焦温度的影响,对低温氧化前后稠油四组分(饱和烃、芳香烃、胶质、沥青质)含量进行测定,实验结果如图9所示。

由图9可知,低温氧化反应使稠油中的饱和烃、芳香烃、胶质含量降低,而沥青质含量升高。根据上述实验结果对低温氧化过程中稠油结焦现象分析如下:稠油组分在热转化过程中发生变化,饱和烃主要进行裂解反应,芳香烃及胶质既裂解又缩聚,沥青质则具有强烈的缩聚倾向<sup>[23-24]</sup>,焦炭主要由胶质和沥青质缩聚而成;另有研究表明次生胶质、次生沥青质

与原胶质、原沥青质在组成和结构上具有差别明显,次生胶质的氢碳比更低,芳碳率及缩合指数显著增大<sup>[23]</sup>;空气中的氧气与原油发生反应能促进烃类化合物脱氢缩合反应进行<sup>[25]</sup>,组成及结构的改变使稠油更容易生成焦炭,其主要遵循气相生焦和自由基聚合生焦机制生成焦炭。

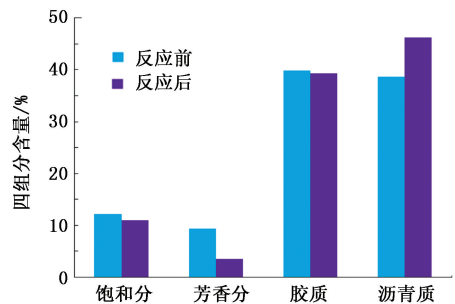


图9 稠油低温氧化前后四组分含量

Fig. 9 Four components percentage before and after low-temperature oxidation of heavy oil

稠油大分子体系作为胶体分散体系,其稳定性取决于温度和所含组分的匹配性,由上述分析可知稠油在空气中的低温氧化反应组分变化对其胶体体系的稳定性会产生消极影响,促进沥青质组分相聚沉过程的发生。其具体原因有:①胶质进入分散相及胶质含量比例减少,胶体结构各组分匹配性下降;②沥青质由于烷基脱去,芳香性增加且次生沥青质含量比例增加,胶溶难度加大,当沥青质含量超过分散介质与其相溶的程度时便产生第二相<sup>[25]</sup>。第二液相是焦炭直接前身物,其形成预示着稠油大量结焦的开始。

对焦炭的化学结构研究表明,其结构与沥青质基本相似,但氢碳比更低,芳碳率更高,芳香环系的缩合程度更大,与芳香环系相连的烷基链更少且更短<sup>[24]</sup>。稠油低温氧化过程生成氢碳比更低、芳碳率更高的重组分(如沥青质)从而加速第二相的形成是引起结焦临界温度降低的又一重要原因。

## 4 结论

(1)稠油油样在空气中低温氧化阶段即可发生氧化沉积结焦,其生焦初始温度低于在氮气中的热转化结焦温度。在氮气介质条件下油样发生焦化反应温度约为 $400^\circ\text{C}$ ,在高压空气环境下,经历低温氧化反应过程后的结焦温度可降为 $280^\circ\text{C}$ 。

(2)稠油经历低温氧化过程,轻组分总量减少而重组分总量增加。族组分变化的结果导致胶体分散体系的平衡被打破,胶质含量减少加速沥青质的

物理聚沉,进而促进化学共聚生焦,这是稠油低温氧化过程临界结焦温度降低的主要原因。

(3)稠油低温氧化过程具有明显的热效应。反应热可促进轻组分缩合或重组分支链脱氢缩聚,进一步破坏稠油胶体结构稳定性,从而对临界结焦温度产生影响。

#### 参考文献:

[1] 林日亿,李魏,李兆敏,等. 烟气-蒸汽辅助重力泄油模拟技术[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2012,36(5):136-140.

LIN Riyi, LI Wei, LI Zhaomin, et al. Numerical simulation technology of flue gas-steam assisted gravity drainage [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2012,36(5):136-140.

[2] 袁士宝,宁奎,蒋海岩,等. 火驱燃烧状态判定实验[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2012,36(5):114-118.

YUAN Shibao, NING Kui, JIANG Haiyan, et al. Experiments of judging combustion state of in situ combustion [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2012,36(5):114-118.

[3] 侯胜明,刘印华,于洪敏,等. 注空气过程轻质原油低温氧化动力学[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2011,35(1):169-173.

HOU Shengming, LIU Yinhu, YU Hongmin, et al. Kinetics of low temperature oxidation of light oil in air injection process [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011,35(1):169-173.

[4] KÖK M V. Non-isothermal kinetic analysis and feasibility study of medium grade crude oil field [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008,91(3):745-748.

[5] AMBALAE A, MAHINPEY N, FREITAG N. Thermogravimetric studies on pyrolysis and combustion behavior of a heavy oil and its asphaltenes[J]. Energy & Fuels, 2006,20(2):560-565.

[6] VERKOCZY B. Factors affecting coking in heavy oil cores, oils and SARA fractions under thermal stress[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1993,32(7):25-33.

[7] MURUGAN P, MAHINPEY N, MANI T, et al. Pyrolysis and combustion kinetics of fosterton oil using thermogravimetric analysis[J]. Fuel, 2009,88(9):1708-1713.

[8] PHILLIP E S. Pyrolysis kinetics and mechanisms for polycyclic perhydroarenes bearing long N-alkyl chains[J]. ACS, 1998,43(1/2):8-11.

[9] ALBRIGHT L F, MAREK J C. Mechanistic model for

formation of coke in pyrolysis units producing ethylene [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988,27(5):755-759.

[10] ANDRÉSEN J M, STROHM J J, SUN L, et al. Relationship between the formation of aromatic compounds and solid deposition during thermal degradation of jet fuels in the pyrolytic regime[J]. Energy & Fuels, 2001,15(3):714-723.

[11] 李子木. 碳氢燃料氧化积炭与裂解积炭的初步研究[D]. 天津:天津大学化工学院,2007.

LI Zimu. Preliminary study on deposition of thermal oxidation and thermal cracking of hydrocarbon fuel [D]. Tianjin: School of Chemical Engineering and Technology in Tianjin University,2007.

[12] 程之光. 重油加工技术[M]. 北京:中国石化出版社,1994:378.

[13] 朱健. 稠油热催化裂化降粘技术室内实验研究[D]. 济南:山东大学化学与化工学院,2007:11-12.

ZHU Jian. Experimental study on visbreaking of heavy crude oil in formations by hydrothermal catalytic cracking during steam stimulation [D]. Jinan: School of Chemistry and Chemical Engineering in Shandong University, 2007:11-12.

[14] WIEHE I A. A phase-separation kinetic model for coke formation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993,32(11):2447-2454.

[15] 李生华,刘晨光,阙国和,等. 渣油热反应体系中第二液相与焦的关系[J]. 燃料化学学报,1998,26(1):1-6.

LI Shenghua, LIU Chenguang, QUE Guohe, et al. Relations between second liquid phases and coke in thermal reaction systems of vacuum residua[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998,26(1):1-6.

[16] KOK M V. Characterization of medium and heavy crude oils using thermal analysis techniques[J]. Fuel Processing Technology, 2011,92(5):1026-1031.

[17] KOK M V, GUL K G. Thermal characteristics and kinetics of crude oils and SARA fractions[J]. Thermo-Chimica Acta, 2013,569:66-70.

[18] 王燕鸿,包玲,樊栓狮,等. 稠油氧化燃烧动力学研究[J]. 热科学与技术,2013(1):74-78.

WANG Yanhong, BAO Ling, FAN Shuanshi, et al. Investigation on oxidation and combustion behavior and kinetics study of heavy crude oil[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2013(1):74-78.

[19] 程月,张焜,袁鉴,等. 低温氧化对原油组成的影响[J]. 化学研究,2007,18(1):67-69.

CHENG Yue, ZHANG Que, YUAN Jian, et al. Effect

- of low temperature oxidation on the composition of crude oil [J]. *Chemical Research*, 2007, 18(1):67-69.
- [20] 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.
- TANG Junshi, GUANG Wenlong, LIANG Jinzhong, et al. Determination on high-temperature oxidation kinetic parameters of heavy oils with thermogravimetric analyzer [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2013, 34(4):775-779.
- [21] 东晓虎,刘慧卿,庞占喜,等. 不同含水期轻质油藏空气泡沫驱试验[J]. *中国石油大学学报:自然科学版*, 2013, 37(4):124-128.
- DONG Xiaohu, LIU Huiqing, PANG Zhanxi, et al. Experiments on air foam flooding in light-oil reservoirs at different water cut stage [J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2013, 37(4):124-128.
- [22] 王宗贤,郭爱军,阙国和,等. 辽河渣油热转化和加氢裂化过程中生焦行为的研究[J]. *燃料化学学报*, 1998, 26(4):326-333.
- WANG Zongxian, GUO Aijun, QUE Guohe, et al. Investigation of coke formation in thermal conversion and hydrocracking of Liaohe vacuum residuum [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 1998, 26(4):326-333.
- [23] CHEN K, LIU H, GUO A, et al. Study of the thermal performance and interaction of petroleum residue fractions during the coking process [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(10):6343-6351.
- [24] 梁文杰. 重质油化学 [M]. 东营:石油大学出版社, 2000.
- [25] 张怀平,吕春祥,李开喜,等. 氧化沥青化学结构及成焦行为的研究[J]. *新型炭材料*, 2001, 16(2):49-53.
- ZHANG Huaiping, LÜ Chunxiang, LI Kaixi, et al. Chemical structure and carbonization behaviors of air-blown pitches [J]. *New Carbon Materials*, 2001, 16(2):49-53.
- [26] YAN T Y. Coke formation in visbreaking process [R]. CONF-8704349, 1987.

(编辑 李志芬)