

Experimental Study of Molecule Diffusion Coefficient for Gas-Oil System

Anping Ye¹, Xiaoying Shen², Ping Guo¹, Shaoping Wang³, Zhongzhao Cheng⁴

¹State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu

²State Intellectual Property Office, Beijing

³No.2 Oil Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Qingyang

⁴Xi'an Changqing Technology & Engineering Company Ltd., Xi'an

Email: 156830216@qq.com

Received: Jan. 4th, 2013; revised: Jan. 30th, 2013; accepted: Feb. 10th, 2013

Abstract: During the process of gas flooding, when the gas comes in contact with oil, the mass transfer phenomenon occurs. It change properties and improve flow ability of oil fluid to enhance oil recovery. Diffusion coefficient of gas-oil systems is the most important factor to determine the transfer rate of species from one phase to another. The conventional experimental methods used in diffusion coefficient determination are classified into direct and indirect, and the later is used greatly. However, the determination of diffusion coefficient requires two important decisions: 1) to define a reliable experimental method; and 2) to choose accurate models for data interpretation. The present paper is aimed at reviewing experimental and modeling studies on diffusion coefficient for gas-oil system, to provide some reference for the future research. The focus of the analysis is three aspects. First, we review the experimental methods of determining diffusion coefficient for gas-oil system. Second, the pressure decay method and models are presented. Finally, we review the influencing factors of determining diffusion coefficient.

Keywords: Oil; Mass Transfer; Molecule Diffusion Coefficient

气体 - 原油分子扩散系数实验研究进展

叶安平¹, 沈晓英², 郭平¹, 王绍平³, 程忠钊⁴

¹西南石油大学国家重点实验室油气藏地质及开发工程, 成都

²国家知识产权局, 北京

³中国石油长庆油田分公司第二采油厂, 庆阳

⁴西安长庆科技工程有限责任公司, 西安

Email: 156830216@qq.com

收稿日期: 2013年1月4日; 修回日期: 2013年1月30日; 录用日期: 2013年2月10日

摘要: 在注气驱油的过程中, 当气体与原油接触时, 气体与原油间就会发生传质现象, 改变原油流体性质, 改善原油流动能力, 从而提高采收率。分子扩散系数是一个描述气-油体系传质率的重要参数, 目前多以间接方法来测试分子扩散系数。确定扩散系数两个关键问题是: 1) 确定合理的实验方法; 2) 选择准确的模型来解释实验数据。本文综述了气-油分子扩散系数的实验及模型研究进展, 包括确定分子扩散系数的实验方法和分子扩散系数的影响因素。

关键词: 原油; 传质; 分子扩散系数

1. 引言

*基金项目: 国家自然科学基金项目“多孔介质中 CO₂-多组分原油非平衡扩散理论研究”(编号: 21143011)资助。

注气提高采收率是目前国内外提高原油采收率重要技术手段, 注入气与地层原油通过相间传质改变原油流体性质, 改善原油流动能力(李士伦, 2000^[1]; 马

涛, 2007^[2])。气 - 油相平衡实验测试是注气方案设计基础性工作, 为注气数值模拟提供流体高压物性参数(石德佩, 2004^[3]); 而其中分子扩散系数确定是描述注入气与地层原油之间动态质量传递快慢的重要参数(Zhang et al., 2000^[4])。分子扩散对注气效果的影响已得到国内外学者的认同, 尤其对于基质渗透率低、毛管压力高的裂缝性储层, 气 - 油密度差引起重力驱油作用受到限制、分子扩散作用占主导地位(Hussein Hoteit and Abbas Firoozabadi, 2009^[5])。因此合理确定分子扩散系数对于准确评价气驱效率具有重要的意义。

2. 实验方法

确定扩散系数传统的实验方法可分为直接法和间接法。直接法就是测试扩散组分随时间的组成变化(Sigmund, 1976^[6]; Hanssen and Stenberg, 1987^[7]; Riazi and Whitson, 1988^[8]; Dickson and Johnson, 1988^[9]); 而间接法是测试一个由于扩散而引起系统变化的参数。

因为直接法需要测试组分的组成, 这项工作费时费力, 而且还极易受到实验误差的影响(Upreti, 2002^[10]), 所以主要是用间接法来确定扩散系数。从文献来看, 间接法有如下几种:

1) 压降法(PD): 气相压力是时间的函数, 体积和温度保持不变。扩散系数由压降数据来确定(Riazi, 1996^[11]; Zhang et al., 2000^[4]; Sheikha et al., 2005^[12]);

2) 常压溶解气体积分法(CPDGV): 通过测试常压下液相中溶解的气体的体积来确定扩散系数。这种方法与 PD 法类似, 不过体积 - 时间数据是在常温常压下测试的(Renner, 1988^[13]; Jamialahmadi et al., 2006^[14]);

3) 低场脉冲核磁共振法(NMR): 这种方法是基于在扩散过程中混合物物性变化引起 NMR 光谱变化的原理来确定扩散系数的, 光谱变化与浓度和传质率有关(Wen and Kantzas, 2005^[15]);

4) x 射线电脑辅助扫描法(CAT): 原理是通过测试体系局部密度曲线, 然后通过相应公式转换得到质量浓度以及体积浓度曲线, 最后通过费克定律来确定扩散系数(D. Salama and A. Kantzas, 2005^[16]; Guerrero-Aconcha and Kantzas, 2009^[17]; L. Song et al., 2010^[18], 2010^[19]);

5) 动态悬垂形状分析法(DPDVA): 这种方法与前面提到的 PD 法不同。原理是将悬挂的油滴置于充满

气体的容器中, 由于扩散, 油滴的形状发生变化, 通过图像捕集技术来记录油滴的体积变化, 并由相关数值化软件对图像进行分析(Chaodong Yang and Yongan Gu, 2003^[20]);

6) 浓度测试法: 与 PD 法类似。通过拟合浓度与时间的关系曲线和浓度与距离的关系曲线, 结合费克定律得出扩散系数(R. Islas-Juarez et al., 2004^[21])。

上述的每种方法都有其独特性。CPDGV 方法的数据是在常温常压下测试, 局限性较大; NMR、CAT 和 DPDVA 方法设备昂贵, 而且需要专门的技术人员来操作; 浓度法操作比较复杂, 而且一般来说实验中浓度的变化很小, 难以测量。虽然 PD 方法中气液体系需要很长一段时间才能达到平衡状态, 但是其简单易于操作, 而且得到的结果准确(Rasmussen and Civan, 2009^[29])。综上所述, PD 方法是一种很好的确定扩散系数的方法, 本文也着重介绍 PD 法。

2.1. 压降法

在上述所提到的方法中, 压降法因其方便、简单、准确而广泛应用。1996 年, Riazi^[11]提出了压降法测试分子扩散系数, 并测试了 C₁-nC₅ 体系的扩散系数, 与其他文献的测试值相比, 其误差在±5%以内。这一方法的原理是气体分子由气相向液相扩散至达到平衡, 在这个过程中气体压力随时间不断变化。测试实验一般是在高温高压地层流体分析仪(PVT)筒中进行的, 实验流程如图 1 所示, 实验仪器主要有液压泵、液体瓶、扩散容器和数据获取系统。

Riazi^[11]提出一种模型来预测在定体积定温度的 PVT 筒中气液接触后气液界面的位置以及气体压力随时间的变化关系。为了了解扩散过程在提高采收率技术中的重要作用, Riazi 测试了在初始压力为 10.2 MPa、温度为 37.8℃的 C₁-nC₅ 体系的扩散系数, 实验结果与其他文献的结果比较如图 2 所示。

Riazi^[11]用费克第二定律(方程(1)和方程(2))来描述扩散过程(忽略自然对流, 物理模型如图 3), 并用热力学参数来修正非理想混合物的扩散系数(方程(3))

$$\text{油相: } \frac{\partial C_{oi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_o} \left[D_{oi} \frac{\partial C_{oi}}{\partial z_o} \right] \quad (1)$$

$$\text{气相: } \frac{\partial C_{gi}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z_g} \left[D_{gi} \frac{\partial C_{gi}}{\partial z_g} \right] \quad (2)$$

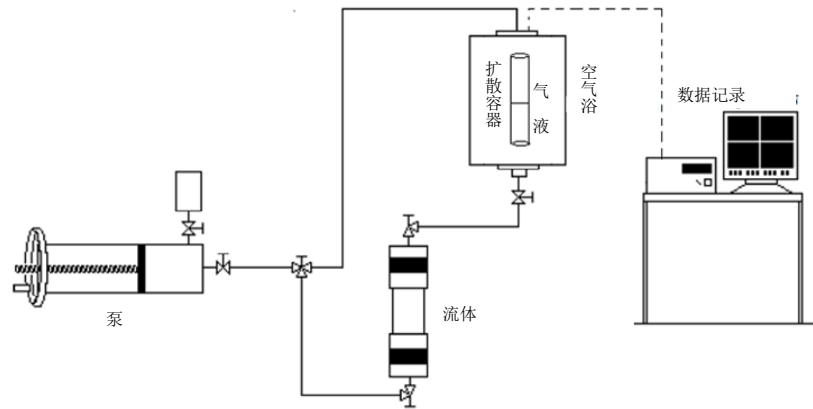


Figure 1. Experimental set-up of PVT cell for diffusivity measuring of gases in liquids (Riazi, 1996^[11])
图 1. PVT 筒中气 - 液扩散测试实验装置(Riazi, 1996^[11])

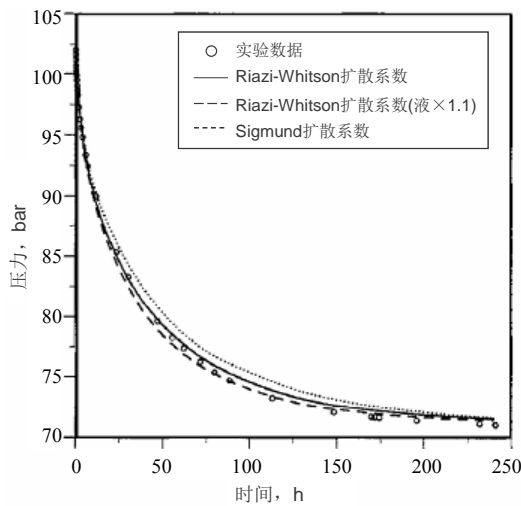


Figure 2. Pressure as a function of time at constant volume for C₁-nC₅ at 37.8°C (Riazi, 1996^[11])
图 2. 体积恒定 37.8°C 时 C₁-nC₅ 体系压力与时间的关系(Riazi, 1996^[11])

$$D_{oi} = D'_{oi} \left(1 + \frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_i} \right) \quad (3)$$

式中, C_{oi} 为 i 组分在油相中的浓度; D_{oi} 为 i 组分在油相的扩散系数; z_o 、 z_g 分别为油相、气相坐标轴的正方向; ϕ_i 为 i 组分的逸度系数; x_i 为 i 组分在液相中的摩尔分数。

Riazi^[11]的研究结果表明,当压力降到 7.1 MPa 时,系统达到平衡,这时甲烷的摩尔浓度为 0.33,扩散系数为 $1.51 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。用 Riazi-Whitson 关联式得出的值为 $1.37 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, Sigmund 关联式为 $1.22 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 。Riazi 得出的值与 Reamer-Duffy-Sage 实验得出的 $1.43 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 最为接近,误差在 5% 以内。

2.2. 其他模型

为了能准确地确定扩散系数,实验方法应该与数学模型相匹配以尽可能地避免不合适的简单的假设条件。例如,忽略混合后原油膨胀(李东东, 2009^[22])以及高压下气体压缩因子为常数(Zhang et al., 2000^[4])。在这种情况下, Civan and Rasmussen (2001^[23], 2002^[24], 2003^[25], 2006^[26])提出了平衡和非平衡条件的扩散模型(方程 1、2)。模型用 Riazi^[11](1996)、Sach^[27](1998)和 Zhang et al.^[4](2000)的实验数据来测试,如表 1 为扩散系数的比较,从表中可以看出,扩散系数的值差别较大, Civan and Rasmussen^[25](2003)认为这种模型是一种严格的唯象模型,而先前的模型都局限于其自身的简单的假设条件。这些模型的误差都与实验数据和实验过程有关。

质量守恒方程:

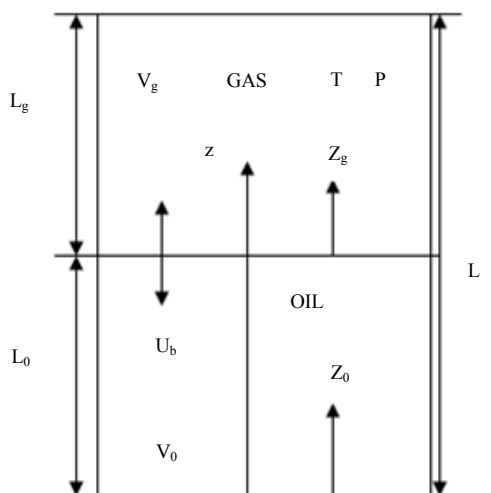


Figure 3. The schematic of physical model
图 3. 物理模型图

Table 1. Choice of the boundary condition at the interface
表 1. 边界条件选择

	温度(°C)	混合体系	边界条件
Tharanivasan et al. ^[40] (2004)	21	CO ₂ -Oil	非平衡
		CH ₄ -Oil	平衡
Tharanivasan et al. ^[41] (2006)	23.9	CO ₂ -Oil	短时间, 非平衡; 长时间, 拟平衡
		CH ₄ -Oil	均可
Datchawan Unatrakarn et al. ^[31] (2011)	30~55	CO ₂ -Oil	非平衡
		CH ₄ -Oil	非平衡

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial x} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0, \quad 0 \leq x \leq L(t), \quad t > 0 \quad (4)$$

本构方程:

$$\tau \frac{\partial J}{\partial t} + J = -\rho D \frac{\partial(c/\rho)}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq L(t), \quad t > 0 \quad (5)$$

式中 u 为气液界面移动速度; J 为溶解气质量通量; τ 为弛豫时间(Abarzhi, 2000^[28]).

为了解决未知的平衡压力的问题, Rasmussen and Civan^[29](2009)对模型进行了修正。模型基于有限时间内的压降数据, 不需要进行实验直到达到平衡压力。

这就避免了实验后半部分由于气体泄漏和液体膨胀而造成的误差。Rasmussen and Civan^[29](2009)对 Sachs (1998)的数据进行计算(如表 2), 得出 25°C 时 CH₄-水的扩散系数为 $1.406 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$; 40°C 时的为 $2.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。比 Civan and Rasmussen^[25](2003)得到的结果还要精确。

3. 扩散系数影响因素

3.1. 温度

李东东等人^[22](2009)采用压降法在高压平衡釜中研究了 CO₂ - 原油在 50°C、70°C 和 105°C 下的扩散系数, 结果表明扩散系数随着温度的增加而增加(Upreti, 2002^[10])。ZHAO Fenglan et al.^[30](2010)采用填砂模型测试了在初始压力 5.1 MPa、温度为 30°C~100°C 下 CO₂ 在油水两相中的扩散系数。结果表明, 温度越高, 越有利于扩散(如图 4)。Datchawan Unatrakarn, et al.^[31](2011)采用 PD 方法测试了不同温度(30°C~50°C)下在扩散容器和填砂多孔介质中 CO₂ - 重质油、甲烷-重质油的扩散系数。研究结果表明, 不管是在扩散容器中还是在多孔介质中, CO₂、甲烷在重质油中的扩散系

Table 2. Comparison of diffusion coefficients
表 2. 扩散系数比较

	Riazi ^[11] (1996)	Sachs ^[27] (1998)	Sachs ^[27] (1998)	Zhang et al. ^[4] (2000)	Zhang et al. ^[4] (2000)
体系	CH ₄ -nC ₅	CH ₄ -water	CH ₄ -water	CH ₄ -oil	CO ₂ -oil
初始压力(MPa)	10.2	8.2	7.9	3.5	3.5
温度(°C)	37.8	25	40	21	21
$D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	15	1.4	2.6	8.6	4.8
Civan and Rasmussen ^[25] (2003) $D \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	0.66	1.4	2.6	0.5	4.9

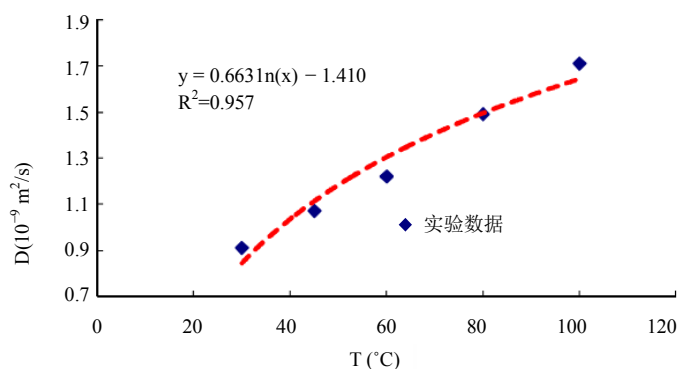


Figure 4. Diffusion coefficient of CO₂ at different temperatures (5.1 MPa) (Fenglan Zhao et al., 2010^[30])
图 4. 不同温度下 CO₂ 的扩散系数(5.1 MPa)(Fenglan Zhao et al., 2010^[30])

数都随着温度的增加而增大, 且呈线性关系(如图 5)。这是由于温度增大时气体分子动能增加, 而原油的黏度降低, 这两方面的联合作用加速了传质过程。

3.2. 浓度

目前对于组分浓度对扩散系数的影响一直存在两种不同观点, 一部分学者(Oballa, V. and Butler, R. M, 1989^[32]; Upreti, 2002^[10]; R. Islas-Juarez, et al., 2004^[21]; D. Salama and A. Kantzas, 2005^[33]; H. Luo, et al., 2007^[34]; H. Luo and A. Kantzas, 2008^[35])认为浓度对扩散系数有影响, 有的学者(T. A. Nguyen, 1995^[36]; L. S. Wang, 1996^[37])认为浓度对扩散系数没有影响。

郭平等^[38](2009)研究了初始压力 20 MPa、温度 60°C 下 PVT 筒中 CO₂、CH₄ 和 N₂ 与原油体系浓度对扩散系数的影响(如图 6)。随着液相中扩散气体摩尔浓度变化, 对应的气体扩散系数也会随之发生变化。以初始时刻为基准, 实验结束时三种气体 N₂、CH₄、CO₂ 摩尔浓度变化率分别为: 12.86%、34.087%、67.262%; 扩散系数变化率分别为: 0.211%、1.88%、0.934%。从以上数据可以看出不同体系, 浓度与扩散系数变化的幅度不一样, N₂ 扩散系数变化幅度最小, CH₄ 扩散系数变化幅度最大。从理论研究角度来看, 认为组分浓度对扩散系数确实存在一定程度的影响; 但如果从工程应用角度来看, 在初始压力 20 MPa、温度 60°C 条件下由于扩散系数变化幅度不大(最大不超过 2%), 因此认为在实际工程应用可以不考虑组分浓度对扩散系数的影响。

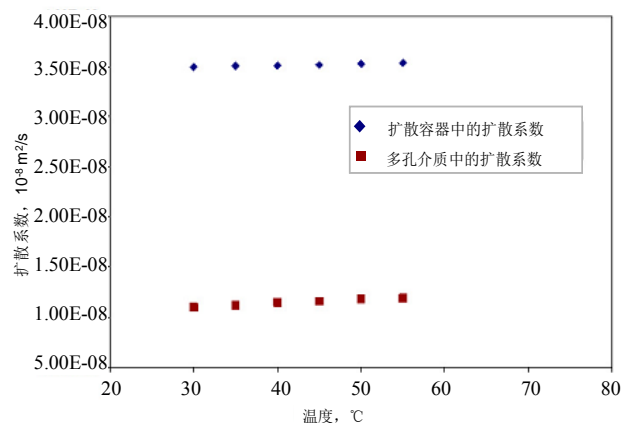


Figure 5. Comparison between diffusivities of CO₂ at bulk system and in porous media (Datchawan Unatrakarn et al., 2011^[31])
图 5. CO₂ 在扩散容器中和多孔介质中扩散系数比较(Datchawan Unatrakarn et al., 2011^[31])

3.3. 液体体积膨胀

Zhang et al.^[4](2000)在用 PD 方法进行实验的过程中, 发现由于气相向液相传质, 气相压力降低趋于停止。导致这一现象的原因是因为气体向液相扩散, 引起液体体积膨胀, 导致了气液界面的移动。其他的学者在 PVT 筒中进行实验时也没有监测气液界面, 认为气液界面的移动很小可以忽略(李东东, 2009^[22]; Ping Guo et al., 2009^[38])。可是 Yang and Gu^[20](2003)发现在 4MPa、23.9°C 下 CO₂ - 重质油体系在 1200 s 后, 油相体积增大了 7%。对于 CO₂ 非混相驱, 原油膨胀是一个提高剩余油采收率的重要因素。

H. Luo^[34](2007)认为考虑了体积变化解释的实验数据更加合理(如图 7), 从图 7 可以看出, 考虑体积影响的扩散系数与原始的费克定律确定的扩散系数有明显的区别, 两条曲线的右端(重质油浓度趋于 1)差别很大。当混合物中重质油的浓度很高时, 扩散系数应该很小, 所以考虑体积变化的模型解释的数据更加符

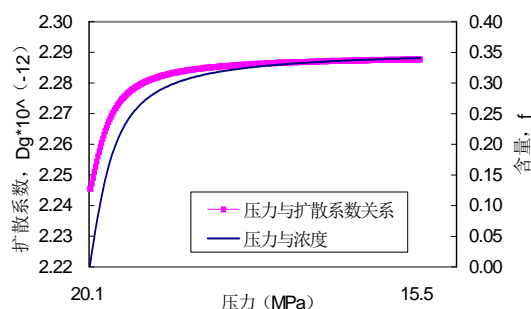


Figure 6. The relations between CH₄ mole fraction of liquid phase and diffusion coefficient in CH₄-oil diffusion experiment (Ping Guo, 2009^[38])

图 6. CH₄ - 原油扩散实验液相中 CH₄ 摩尔浓度与扩散系数关系(郭平, 2009^[38])

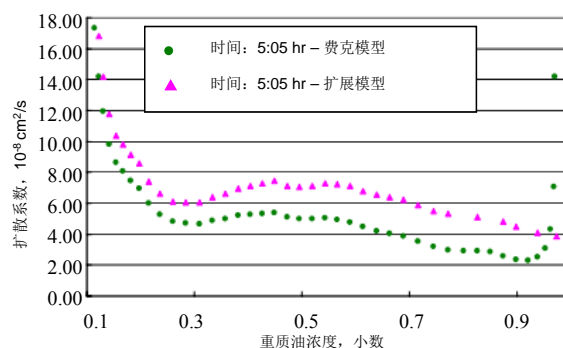


Figure 7. Comparison of diffusion coefficient profiles using different diffusion models at time 5:05 hr (H. Luo et al., 2007^[34])
图 7. 在 5:05 hr 时采用不同扩散模型确定的扩散系数曲线的比较 (H. Luo et al., 2007^[34])

合真实情况。

3.4. 气液界面边界条件

虽然 PD 方法应用广泛, 学者们(Zhang et al., 2000^[4]; Upreti and Mehrotra, 2000^[39], 2002^[10])也对其作了很大的改进, 但是在界面处该选择何种边界条件仍存在分歧。例如, 界面处的浓度总是为平衡压力下的饱和浓度(Renner, 1988^[13]; Riazi, 1996^[11]; Zhang et al., 2000^[4]), 这种被称为平衡边界条件; Upreti and Mehrotra(2000^[39], 2002^[10])认为界面处的浓度为现有压力下的饱和浓度, 这种被称为拟平衡边界条件; Civan and Rasmussen (2002^[24], 2003^[25])认为界面处存在界面阻力阻碍气体通过界面向液相传质, 这种被称为非平衡边界条件。2004 年, Tharanivasan et al.^[40](2004)在运用 Zhang et al.^[4](2000)的方法中发现扩散系数对界面边界条件很敏感, 认为合理选择界面边界条件将会直接影响实验数据的解释质量。

Tharanivasan et al.^[40](2004)采用 PD 方法来研究界面边界条件对扩散系数的影响, 运用费克第二定律(方程 4)来解释实验数据, 同时研究了界面处三种不同边界条件对扩散系数的影响。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6)$$

式中: c 为重质油中的摩尔浓度; x 为离容器底部的距离; t 为时间; D 为气体在重质油中的平均扩散系数。

在求解方程(4)的过程中, 气液界面处的边界条件需要进行浓度分布的数学描述。在界面处有三种不同的边界条件。

1) 平衡边界条件: 界面处重质油总是在平衡压力下饱和和气体。

$$c(x, t)|_{x=L} = c_{sat}(P_{eq}) \quad t > 0 \quad (7)$$

2) 拟平衡边界条件: 界面在现有压力下饱和和气体, 而不是在平衡压力下饱和。压力随着时间降低直到达到平衡压力。

$$c(x, t)|_{x=L} = c_{sat}[P(t)] \quad t > 0 \quad (8)$$

3) 非平衡边界条件: 界面处气体传质通量与平衡压力下的饱和浓度和界面处的真实浓度成比例。

$$D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=L} = k [c_{sat}(P_{eq}) - c(x, t)|_{x=L}] \quad t > 0 \quad (9)$$

式中: L 为界面到容器底部的距离; $c_{sat}(P_{eq})$ 为平衡压力 P_{eq} 下的饱和浓度; $P(t)$ 为现有压力; k 为气液界面的传质系数, $1/k$ 表示界面阻力。

Tharanivasan et al.^[40] (2004)认为对于 CO_2 - 重质油体系, 合适的边界条件为非平衡边界条件(如图 3)。而对于甲烷 - 重质油体系, 平衡边界条件更加合适, 如图 4 所示, ΔP_{ave} 为计算压力值与实验值的平均压力差——目标函数(方程(10))。最佳扩散系数值应该满足目标函数最小。虽然非平衡边界条件下(毕奥数 $k_D = 100$)得到 ΔP_{ave} 也较小, 但是物理上来说, k_D 大表示界面处不存在传质阻力, 也说明是平衡条件, 这也证明了甲烷瞬时饱和重质油, 这是由于甲烷和重质油同属于芳烃类。在压力为 3.42 MPa、温度为 21°C 时甲烷-重质油体系的扩散系数为 $16.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

$$\Delta P_{ave} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m |P_{cal}(t_i) - P_{exp}(t_i)|^2}{m}} \quad (10)$$

Tharanivasan et al.^[41](2006)用 PD 方法结合三种不同的边界条件研究了在温度为 23.9°C 下的 CO_2 - 重质油、甲烷 - 重质油和丙烷 - 重质油三个体系的扩散系数。结果表明, 对于 CO_2 - 重质油体系, 在短的扩散时间内非平衡边界条件比较合适, 而拟平衡边界条件适合长的扩散时间; 对于甲烷 - 重质油体系, 扩散系数对边界条件并不敏感; 拟平衡边界条件比较适合于丙烷 - 重质油体系。

Datchawan Unatrakarn et al.^[31](2011)用 PD 方法测试了不同温度(30°C~50°C)下 CO_2 - 重质油、甲烷 - 重质油的扩散系数。结合界面三种不同的边界条件, 研究结果显示, 两种组分不同的重质油, 当采用非平衡边界条件时, 目标函数值最小, 说明对于 CO_2 - 重质油体系和甲烷 - 重质油体系非平衡边界条件比较适合。边界条件选择比较如表 2。

采用不同的边界条件得出的扩散系数不同, 结合关于压力的目标函数, 对不同体系可以确定合适的边界条件。可见界面处边界条件直接影响扩散系数的计算结果, 而边界条件的选取与温度、扩散实验时间以及混合体系等有关。

综上所述, 目前多采用 PD 法来确定气 - 油体系扩散系数, 而对扩散系数的影响有诸多方面, 如实验温度、摩尔浓度、原油膨胀、边界条件、模型选择。

纵观这些气 - 油体系分子扩散系数研究方法及其结果(见表 3), 主要存在以下几方面不足:

1) 实验测试温度多在 50℃ 左右、压力多在 10 MPa 以内, 达不到油田实际注气要求;

2) 大多数分子扩散系数测试都是在 PVT 筒中进行的, 气体组分单一, 多为 CO₂ 和 CH₄, 没有考虑多孔介质的影响, 而且都是基于简单的假设条件, 例如: 不考虑原油膨胀, 气体压缩系数为常数等;

3) 多采用填砂管来代替多孔介质, 未考虑实际储层岩心, 单组分气体 - 油系统;

4) 数学模型大多采用费克第二定律结合气体质量守恒的模型, 缺少适合对多孔介质实验数据的解释模型, 且多数学者没有考虑界面处边界条件对结果的影响。

4. 结论

1) 目前多以间接的实验方法来确定分子扩散系数, 在众多的实验方法中, 压降法因其简单易于操作, 而且结果准确而广泛应用。

2) 扩散系数的研究多是在 PVT 筒中进行的, 而且多为单组份体系; 多孔介质中的研究多以填砂管为主。为了满足油田实际注气要求, 应对高温高压多组分真实岩心中的扩散系数做进一步的研究。

参考文献 (References)

[1] 李士伦, 郭平, 戴磊, 孙雷. 发展注气提高采收率技术[J]. 西南石油学院学报, 2000, 22(3): 41-46.

[2] 马涛, 汤达祯, 蒋平, 齐宁. 注 CO₂ 提高采收率技术现状[J]. 油田化学, 2007, 24(4): 379-383.

[3] 常志强, 孙雷. 富含气态凝析水的凝析油气体系相态研究[J]. 天然气地球科学, 2006, 17(2): 206-209.

[4] Y. P. Zhang, C. L. Hyndman and B. B. Maini. Measurement of gas diffusivity in heavy oils. Annual Technical Meeting, 2000, 25: 37-47.

[5] H. Hoteit, A. Firoozabadi. Numerical modeling of diffusion in fractured media for gas-injection and -recycling schemes. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. San Antonio: Society of Petroleum Engineers (SPE), 2009.

[6] P. M. Sigmund. Prediction of molecular diffusion at reservoir condition. Part 1—Measurement and prediction of binary dense gas diffusion coefficient. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1976, 15(2).

[7] J. E. Hanaaen, D. Stenberg. Experimental diffusion coefficients for nitrogen at reservoir conditions. Stavanger: Petroleum Research Centre, Rogaland Research Institute, 1987.

[8] M. R. Riazi, C. H. Whitson. Estimation of diffusion coefficients of nitrogen. Methane and ethane in reservoir fluid from experimental measurements. Brussels: Petrofina, S.A., 1988.

[9] K. B. Dickson, J. P. Johnson. Measurement of nitrogen diffusion into Ekofisk chalk. Bartlesville: Phillips Petroleum Company,

Drilling and Production Division, 1988.

[10] S. R. Upreti. Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen: results for CO₂, CH₄, C₂H₆, and N₂. The University of Calgary, 2002: 50-80.

[11] M. R. Riazi. A new method for experimental measurement of diffusion coefficients in reservoir fluids. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1996, 14(5): 235-250.

[12] H. Sheikha, M. Pooladi-Darvish and A. K. Mehrotra. Development of graphical methods for estimating the diffusivity coefficient of gases in bitumen from pressure-decay data. Energy & Fuels, 2005, 19(5): 2041-2049.

[13] T. A. Renner. Measurement and correlation of diffusion coefficients for oil and rich gas applications. SPE Reservoir Engineering, 1988, 3(2): 517-523.

[14] M. Jamialahmadi, M. Emadi and H. Müller Steinhagen. Diffusion coefficients of methane in liquid hydrocarbons at high pressure and temperature. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, 53(1-2): 47-60.

[15] Wen and Kantzas. Estimation of diffusion coefficients in bitumen solvent mixtures as derived from low field NMR spectra. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2005, 44(4): 28-35.

[16] D. Salama, A. Kantzas. Monitoring of diffusion of heavy oils with hydrocarbon solvents in the presence of sand. SPE/PS-CIM/CHOA International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2005.

[17] U. Guerrero-Aconcha, A. Kantzas. Diffusion of hydrocarbon gases in heavy oil and bitumen. Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Cartagena de Indias: Society of Petroleum Engineers, 2009.

[18] L. Song, A. Kantzas and J. Bryan. Experimental measurement of diffusion coefficient of CO₂ in heavy oil using X-ray computer-assisted tomography under reservoir conditions. Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference. Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2010.

[19] L. Song, A. Kantzas and J. Bryan. Investigation of CO₂ diffusivity in heavy oil using X-ray computer-assisted tomography under reservoir conditions. SPE International Conference on CO₂ Capture, Storage, and Utilization. New Orleans: Society of Petroleum Engineers, 2010.

[20] C. D. Yang and Y. A. Gu. A new method for measuring solvent diffusivity in heavy oil by dynamic pendant drop shape analysis. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver: Society of Petroleum Engineers, 2003.

[21] R. Islas-Juarez, V. Samanego, C. Perez-Rosales, et al. Experimental study of effective diffusion in porous media. SPE International Petroleum Conference in Mexico. Puebla Pue: Society of Petroleum Engineers, 2004.

[22] 李东东, 侯吉瑞, 赵凤兰, 王少朋, 岳湘安. 二氧化碳在原油中的分子扩散系数和溶解度研究[J]. 油田化学, 2009, 26(4): 405-408.

[23] F. Civan, M. L. Rasmussen. Accurate measurement of gas diffusivity in oil and brine under reservoir conditions. SPE Production and Operations Symposium. Oklahoma City: Society of Petroleum Engineers, 2001.

[24] F. Civan, M. L. Rasmussen. Improved measurement of gas diffusivity for miscible gas flooding under nonequilibrium vs. equilibrium conditions. SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa: Society of Petroleum Engineers, 2002.

[25] F. Civan, M. L. Rasmussen. Analysis and interpretation of gas diffusion in quiescent reservoir, drilling, and completion fluids: equilibrium vs. non-equilibrium models. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Denver: Society of Petroleum Engineers, 2003.

[26] F. Civan, M. L. Rasmussen. Determination of gas-diffusion and interface-mass-transfer coefficients for quiescent reservoir liquids. SPE Journal, 2006, 11(1): 71-79.

[27] W. Sachs. The diffusional transport methane in liquid water: Method and result of experimental investigation at elevated pressure. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 21(3): 153-164.

- [28] I. I. Abarzhi. Wave mechanism of mass transfer for kinetics of adsorption in biporous media. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 164(2): 105-113.
- [29] M. L. Rasmussen, F. Civan. Parameters of gas dissolution in liquids obtained by isothermal pressure decay. *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 2009, 55(1): 9-23.
- [30] F. L. Zhao, S. J. Huang and J. R. Hou. Determination of diffusion coefficient and percolation model during CO₂ flooding. *2010 International Symposium on Multi-field Coupling Theory of Rock and Soil Media and Its Applications*, 2010: 106-112.
- [31] D. Unatrakarn, K. Asghari and J. Condor. Experimental studies of CO₂ and CH₄ diffusion coefficient in bulk oil and porous media. *Energy Procedia*, 2011, 4: 2170-2177.
- [32] V. Oballa, R. M. Butler. An experimental study of diffusion in the bitumen-toluene system. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1989, 28(2): 63.
- [33] D. Salama, A. Kantzas. Monitoring of diffusion of heavy oils with hydrocarbon solvents in the presence of sand. *SPE/PS-CIM/CHOA International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium*. Calgary: Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [34] H. Luo, H. Kryuchkov and A. Kantzas. The effect of volume changes due to mixing on diffusion coefficient determination in heavy oil and hydrocarbon solvent system. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Anaheim: Society of Petroleum Engineers, 2007.
- [35] H. Luo, A. Kantzas. Investigation of diffusion coefficients of heavy oil and hydrocarbon solvent systems in porous media. *SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery*. Tulsa: Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [36] T. A. Nguyen, S. M. Farouq-Ali. Role of diffusion and gravity segregation in oil recovery by immiscible carbon dioxide wagg progress. *UNITER International Conference on Heavy Crude and Tar Sand*, 1995, 12: 393-403.
- [37] L. S. Wang, Z. X. Lang and T. M. Guo. Measurements and correlation of the diffusion coefficients of carbon dioxide in liquid hydrocarbons under Elevated pressure. *Fluid Phase Equilibrium*, 1996, 117(2): 364-372.
- [38] P. Guo, Z. H. Wang, P. P. Shen and J. F. Du. Molecular diffusion coefficients of the multicomponent gas-crude oil systems under high temperature and pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(19): 9023-9027.
- [39] S. R. Upreti, A. K. Mehrotra. Experimental measurement of gas diffusivity in bitumen: Results for carbon dioxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 1080-1087.
- [40] A. K. Tharanivasan, C. D. Yang and Y. A. Gu. Comparison of three different interface mass transfer models used in the experimental measurement of solvent diffusivity in heavy oil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 44(3-4): 269-282.
- [41] A. K. Tharanivasan, C. D. Yang and Y. A. Gu. Measurements of molecular diffusion coefficients of carbon dioxide, methane, and propane in heavy oil under reservoir conditions. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2509-2517.