文章编号:1000-4092(2019)02-361-05

二氧化碳驱助混剂研究进展*

刘卡尔顿[1],马 骋[1],朱志扬[1],杨思玉[2],吕文峰[2],杨永智[2],黄建滨[1]

(1. 北京大学化学与分子工程学院,北京 100871;2. 中国石油勘探开发研究院,北京 100083)

摘要:二氧化碳驱提高石油采收率技术作为一种提高经济效益、降低温室气体排放的手段,具有良好的实际应用前景。但是我国油田多属陆相沉积,原油和CO_2的最低混相压力过高,这是制约二氧化碳驱提高石油采收率技术在我国发展的重要因素,因而研制有效的助混剂尤为关键。本文综述了国内外关于CO_2-原油助混剂的研究现状,从基团类别、分子构架和应用效果三个层面考察分析,总结出高效的CO_2-原油助混剂分子结构中需含有多个亲CO_2基团和多个亲油基团。同时提出,在有效控制成本和防止环境污染的前提下,研制稳定高效的CO_2-原油助混剂体系是目前二氧化碳驱提高石油采收率技术的关键突破口。图9参25

关键词:二氧化碳驱;提高石油采收率;助混剂;亲CO_2基团;研究进展;综述

中图分类号:TE357.45 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.032

0 引言

二氧化碳驱,也称二氧化碳驱提高石油采收率技术(CO_2-EOR),是提高石油采收率的重要技术手段之一。在CO_2驱油过程中,CO_2加压后注入油藏中,可驱动地下原油,实现驱替采油。通过降低原油黏度、使原油体积膨胀和减小CO_2与原油间的界面张力等,二氧化碳驱可以显著提高石油采收率[1]。自从1952年Whorton等[2]首次公开CO_2驱油的专利后,CO_2驱油一直是油气田开发领域的一个热点方向。大量研究和实践表明,CO_2驱油可以提高原油采收率7%～15%,延长油井生产寿命15～20年[3-5]。这对于视提高采收率为永恒主题的油气田开发而言无疑极具吸引力。另外,CO_2可以从工业设施如发电厂、化工厂、炼油厂、天然气加工厂等排放物中回收,在CO_2驱替结束后,大量的CO_2将会留存在油藏中,解决CO_2埋存的问题,减少温室气体的排放[6]。因此,二氧化碳驱提高石油采收率技术(CO_2-EOR)受到了世界各国政府和研究者的广泛的关注[7-9]。

与国外海相沉积油田相比,我国大多数油田属于陆相沉积,因此国外的相关研究经验可借鉴性较低。我国CO_2驱技术中最突出的难题就是CO_2与原油的混相压力过高,接近原始地层压力,致使油藏注采的调控空间窄,开发效果差。降低CO_2-原油混相压力的方法可以分为物理法和化学法两种,其中,物理助混法的研究出现较早,二十世纪八十年代后科学家们相继开发了向地层段塞注入液氮降温[10],CO_2掺杂氮气、液化石油气或丙烷[11]等物理方法,调节CO_2与地层原油的混相压力,取得了一定的成效。与物理方法相比,化学方法一般具有助混效率高、针对性强、混相压力可控性强、成本低等特点,因而通过合成、复配等方法研制高效的助混剂成为降低混相压力的主要研究方向。近年来,国内在降低CO_2与原油混相压力的研究方面取得了一定的成果,但仍然缺乏有关助混机理的全面研究和助

* **收稿日期**:2018-10-16;**修回日期**:2019-01-16。

基金项目:国家油气重大专项"大型油气田及煤层气开发"(项目编号2016ZX05016-001)。

作者简介:刘卡尔顿(1993–),男,北京大学化学与分子工程学院在读直博生(2015–),主要从事表面活性剂自组装超分子相关研究。通讯地址:100871 北京市海淀区成府路202号A420,E-mail:sxpylkedun@163.com。

混剂研制经验的系统总结。为了推进二氧化碳驱提高石油采收率技术(CO_2-EOR)在国内油藏开发中的规模化应用,加深CO_2-原油助混机理的系统性研究、开发高效的助混剂体系是现阶段研究的当务之急。国内油藏分布范围广阔,地质条件和油品均有较大差异,从系统性的助混机理研究出发,归纳总结助混剂体系的研制设计思路,有助于在普遍规律的基础上研制具有针对性的助混剂体系。本文根据国内外助混剂的研究成果,总结助混剂分子中重要的基团类型和具有代表性的分子骨架结构,提出多位点、原油-CO_2"双亲"分子的整体研究思路。

1 助混剂分子基团设计

在设计CO_2驱用助混剂分子结构时,参考和借鉴水驱中理论研究完备且在国内规模化应用效果显著的表面活性剂分子是一条可行的技术路线。在水驱技术中,引进表面活性剂这种兼具亲水、亲油两种基团的特殊结构的分子,可以明显提高驱油效率,这表明双亲结构在两相混合时起着非常重要的作用。因此,在设计CO_2-原油助混剂的分子结构时,采取兼具亲CO_2、亲油基团两种结构的设计思路。其中,亲油基团的选择可以借鉴表面活性剂中研究成熟的亲油基团,例如长链烃基与原油主要组分的分子结构类似,可以根据不同油田原油的特点调节亲油基团的种类、饱和度、长短等;而亲CO_2基团的选择则成为设计助混剂结构的关键所在。

前人关于CO_2-H_2O乳状液的研究和小分子助混剂结构的设计方面[12-14]进行了较多的研究。Eastoe J等[15]研究发现含氟的表面活性剂是一种优良的亲CO_2表面活性剂。Mohamed A[16]发现优化F/H的比例可以得到性质最为优异的含氟表面活性剂,进而在CO_2-H_2O体系中得到较好的乳化效果(分子结构见图1)。含氟、含硅的表面活性剂效果虽好,但成本较高、环境污染严重,使得这类型的表面活性剂在应用开发上受到了一定的限制。

Hollamby M J等[17]研究发现,两条链和三条链的支链化多酯基化合物(分子结构见图2)也能非常有效地稳定超临界CO_2-水胶束结构。这说明酯基(尤其是多个酯基)是非常有效的亲CO_2基团。

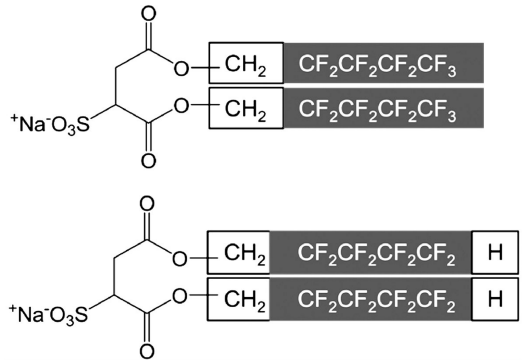


图1 Mohamed A等研究的含氟表面活性剂结构[16]

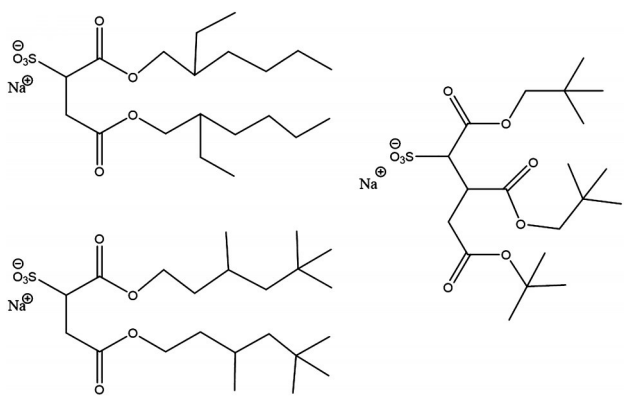


图2 Hollamby M J等研究的支链化多酯基化合物结构[17]

2011年郭平等[18]报道了两种可溶于超临界CO_2和原油中的非离子低分子量醚类化合物表面活性剂CAE和CAF。

2015年,董朝霞等[19]公开了其助混剂专利,使用1%～4%的小分子醇、胺(包括甲醇、乙醇、丙醇、乙二胺和丁醇等,见图3)可降低最低混相压力。细管实验证实了加入4%的质量比为5∶3∶2的乙醇-丁醇-乙二胺可以降低最低混相压力12%。这表明羟基(醇)是一种可行的亲CO_2基团。

2016年,齐桂雪等[20]发现混苯和乙二醇丁醚(分子结构见图4)可以降低最低混相压力。加入0.3%的乙二醇丁醚可以降低最低混相压力18.1%,而加入0.3%的混苯可以降低最低混相压力16.8%。

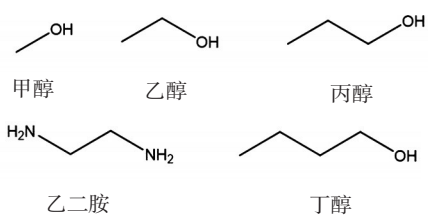


图3 董朝霞等研究小分子醇、胺的分子结构[19]

这也再一次验证了羟基（醇）和醚是有效的亲CO_2基团。另外混苯的有效性启示我们亲油基团的选择需要考虑烷烃链的不饱和程度。

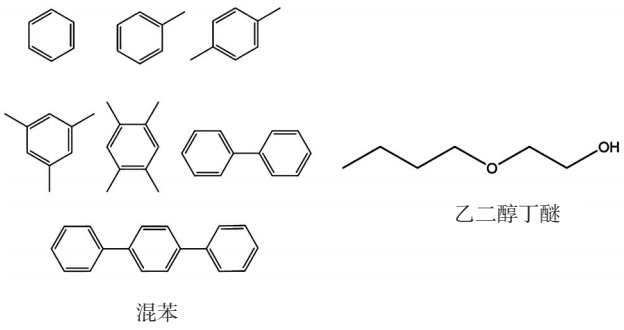


图4　齐桂雪等研究的混苯和乙二醇丁醚的分子结构[20]

综合以上CO_2-H_2O乳液和小分子助混剂的研究文献可以发现，亲CO_2基团主要包括以下几大类：氟、硅、羰基（酯、酮、酰胺）、醚、羟基（醇）等，而借鉴水驱的表面活性剂设计，亲油基团包括饱和或不饱和的烷烃。

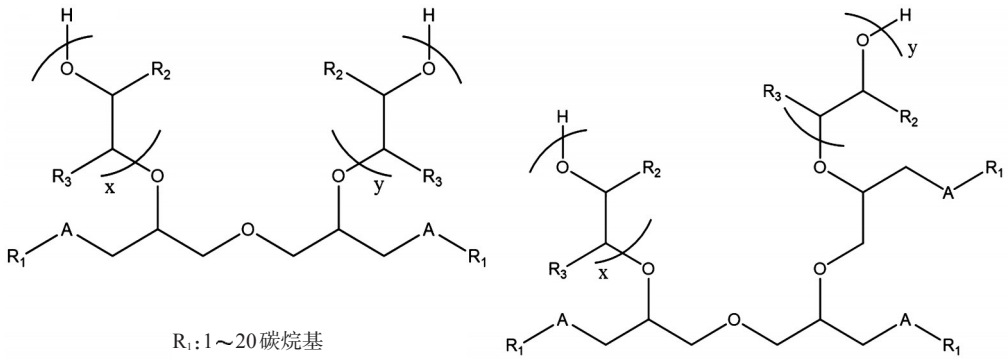
2　助混剂分子设计

在明确亲CO_2和亲油基团后，如何将这些基团以适当的方式连接起来而产生双亲效果就是助混剂分子设计需要考虑的问题。类比经典的油-水体系表面活性剂的分子结构，单个亲CO_2基团和单个亲油基团共价连接就是最简单的一种分子结构。但是为了提高双亲效果，含多个亲油基团或多个亲CO_2基团的结构设计更具有前景，这一点也得到了很多文献和专利的支持。

2015 年 Abbas s 等[21]提出了多亲CO_2基团为聚醚、多亲油基团双头/三头长碳链的双头/三头非离子聚醚（分子结构见图 5）可以促进超临界CO_2形成乳液，防止气窜，提高采收率。

2014 年，董朝霞等[22]公开了其实验室的助混剂研发专利，0.45%～1.65%表面活性剂+12.0%～14.5%助表面活性剂（分子结构见图 6）可以达到降低混相压力约 8.5%的效果。其中，表面活性剂采用的有：二-（1-乙基-2-甲基-1-戊基）磺基琥珀酸钠及其同系物、聚乙二醇-2-6-8-三甲基-4-壬醚、全氟烷基聚氧乙烯、聚丙烯酸 1，1-二氢全氟辛基酯、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸 1，1-二氢全氟辛基甲基酯-b-聚氧乙烯，助表面活性剂采用的有：乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇等小分子醇类。细管实验表明，0.05%聚乙二醇-2-6-8-三甲基-4-壬醚+13.5%乙醇可以降低CO_2最低混相压力约 8.5%。所采用的助混剂结构包括多个酯基、多个醚基、多个硅基或多个氟基，均是出于增多亲CO_2基团的考虑，而多烷基则是出于增加亲油性的考虑。

2015 年，罗辉等[23]公开了其实验室研发的助混剂专利，使用了 0.1%～0.8%表面活性剂+助表面活性剂（分子结构见图 7）可达到降低混相压力的目的，其中表面活性剂是脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚和烷基酚聚氧乙烯聚氧丙烯醚，助混剂是小分子醇。作者采用高温高压界面张力方法外推得到最低混相压力，结果表明，0.6%的脂肪醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚+0.3%戊醇作为助混剂可以使混相压力降低 20%以上。可以发现，该聚醚含有多个亲CO_2基团（大约 10 个左右醚基），而脂肪链和芳香脂肪链则分别代表了饱和与不饱和的亲油基团。另外，选择



R_1：1～20 碳烷基
R_2、R_3：H 或 1～10 碳烷基
A：O 或 CH_2
x：聚合度 0～100
y：聚合度 0～100

图5　Abbas S 等研究的双头/三头非离子聚醚的分子结构[21]

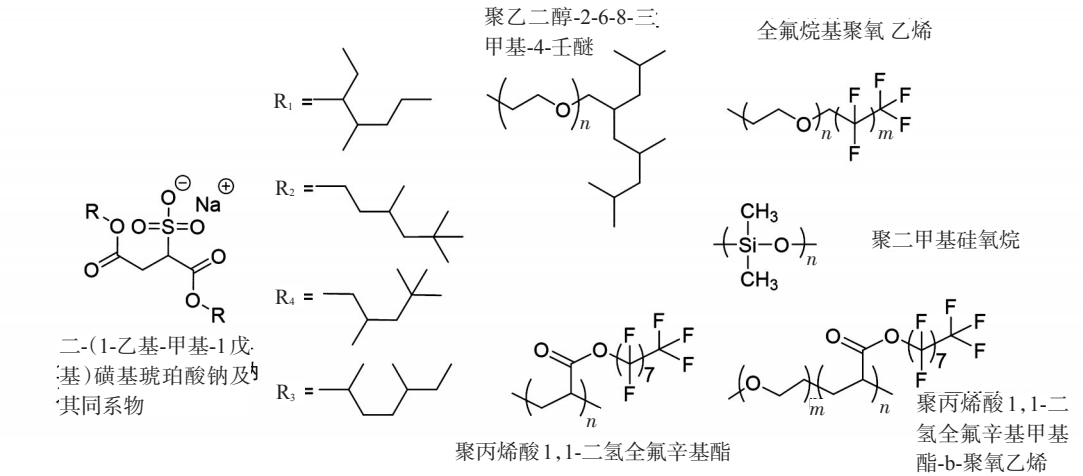


图6 董朝霞等研究的助混剂分子结构[22]

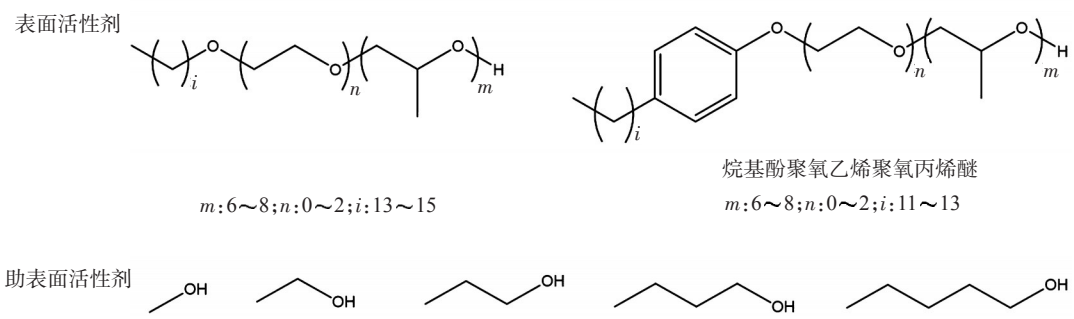


图7 罗辉等研究的聚醚类表面活性剂和小分子醇助混剂分子结构[23]

小分子醇为助混剂,一方面因为羟基是亲CO_2基团,另一方面通过复配提高了表面活性剂的溶解度。

2015年,程杰成等[24]公开了其关于硅醚类和聚醚类CO_2驱油助混剂的研究专利。通过一次接触混相实验和多次接触混相实验发现,烯丙基聚乙二醇和十六醇五聚氧乙烯醚(分子结构见图8)有较好的降低最低混相压力的效果,降低幅度约为10%。采用的助混剂分子也符合多个亲CO_2基团(聚醚或多硅基)的结构特点。

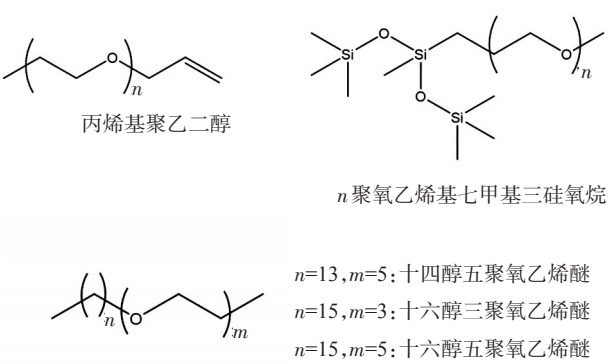


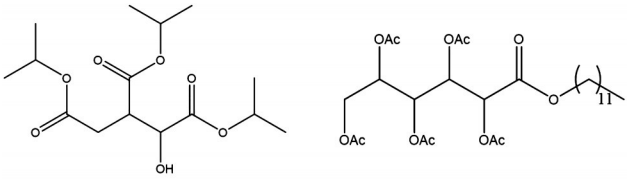
图8 程杰成等研究的硅醚和聚醚类助混剂分子结构[24]

3 理想的助混剂结构

从以上分析可以得出:含有多个亲油基团和多个亲CO_2基团的结构是CO_2驱油助混剂的理想骨架结构,其中,亲CO_2基团主要包括以下几大类:含氟、含硅、含羰基(酯、酮、酰胺)、含醚基、含羟基等;亲油基团则主要是饱和或不饱和的烷烃。在现有的文献和专利中,高分子聚醚含有较多的醚基,是使用较多的一类助混剂骨架。作为典型的非离子表面活性剂,聚醚成本较低,效果可观,而且在水驱中研究较多。但是聚醚的溶解度低,这可能成为制约其发展的因素。另外小分子中含多个亲CO_2的骨架也值得探索,本实验室提出的糖酯也具有较好的骨架结构:酯基结构多(葡萄糖酯可有6个酯基,蔗糖酯的酯基更多),而且修饰性好,成本低。目前看来,有关糖酯的结构骨架所作的研究很少,只有一个专利的印证。

2015年,杨思玉等[25]公开了用于CO_2驱的助混剂分子优选和评价的研究结果。界面张力实验结

果表明，全乙酰葡萄糖十二烷基酯和柠檬酸三异丙酯（分子结构见图9）均有良好的助混效果，细管实验表明全乙酰葡萄糖十二烷基酯可以显著降低最低混相压力，降幅达到27%。较大的最低混相压力降幅也验证了糖酯作为助混剂骨架的巨大潜力。不过，全乙酰葡萄糖十二烷基酯的合成成本较高，如何开发低成本的、助混效果好的糖酯应该得到研究者们的重视。



柠檬酸三异丙酯　　全乙酰葡萄糖十二烷基酯

图9　杨思玉等研究的柠檬酸三异丙酯和全乙酰葡萄糖十二烷基酯分子结构[25]

4　展望

二氧化碳驱提高石油采收率技术作为一种提高经济效益、降低温室气体排放的手段，具有良好的应用前景，因而引起了广泛的关注。二氧化碳驱提高石油采收率技术在我国遇到的难题之一是最低混相压力过高。为了解决这一问题，研制合适的助混剂尤为重要。通过文献调研，我们认为理想的助混剂应该包括多个亲油基团和多个亲CO_2基团，其中亲CO_2基团主要包括以下几大类：含氟、含硅、含羰基（酯、酮、酰胺）、含醚基、含羟基等；亲油基团则主要包括饱和或不饱和的烷烃。目前研究较多的分子骨架主要集中于聚醚。本实验室提出的糖酯也是值得探索的一类骨架。另外在研究助混剂的过程中，助混剂的稳定性、成本控制和环境相容性等也是值得研究者重视的方面。在有效控制成本和防止环境污染的前提下，研制稳定高效、多位点、“双亲”型助混剂体系是目前二氧化碳驱提高石油采收率技术的关键突破口，值得我们系统全面的研究。

参考文献：

[1] 秦伟. 二氧化碳驱提高采收率技术及应用[J]. 科技与企业，2016，(02)：98-99.

[2] WHORTON L P，BROWNSCOMBE E R，DYES A B. Method for producing oil by means of carbon dioxide：US 2 623 596[P]. 1952-12-30.

[3] LIAO X，GAO C N，WU P，et al. Assessment of CO_2 EOR and Its Geo-Storage Potential in Mature Oil Reservoirs，Changqing Oil Field，China[C]. //Carbon Management Technology Conference，Orlando，Fla，USA，2012，February，62-67.

[4] ZHANG L，WANG S，ZHANG L，et al. Assessment of CO_2 EOR and its geo-storage potential in mature oil reservoirs，Shengli Oilfield，China [J]. Petrol Explor Develop，2009，36 (6)：737-742.

[5] DONG M，HUANG S，SRIVASTAVA R. Effect of solution gas in oil on CO_2 minimum miscibility pressure [J]. J Can Petrol Technol，2000，39 (11)：53-61.

[6] GOZALPOUR F，REN S R，TOHIDI B. CO_2 EOR and storage in oil reservoir[J]. Oil Gas Sci Technol，2005，60(3)：537-546.

[7] MORITIS G. Enhanced oil recovery survey-2008[J]. Oil Gas J，2008，106(15)：31-96.

[8] 陈志超，李刚，尚小东，等. CO_2驱提高采收率国内外发展应用情况[J]. 内蒙古石油化工，2009(9)：26-27.

[9] 江怀友，沈平平，陈立滇，等. 北美石油工业二氧化碳提高采收率现状研究[J]. 中国能源，2007(7)：30-34.

[10] SHU W R. Lowering CO_2 MMP and recovering oil using carbon dioxide：US 4 513 821[P]. 1985-4-30.

[11] FUSSELL D D，YELLIG JR W F. Miscible flooding with displacing fluid containing additive compositions：US 4 557 330[P]. 1985-12-10.

[12] 张国栋，韩富，张高勇. 超临界二氧化碳微乳液中的表面活性剂[J]. 化学通报，2006(2)：84-90.

[13] LUO T，ZHANG J，TAN X，et al. Water-in-supercritical CO_2 microemulsion stabilized by a metal complex[J]. Angew Chem，2016，128(43)：13731-13735.

[14] TEOH W H，MAMMUCARI R，FOSTER N R. Solubility of organometallic complexes in supercritical carbon dioxide：a review[J]. J Organomet Chem，2013(724)：102-116.

[15] EASTOE J，PAUL A，DOWNER A，et al. Effects of fluorocarbon surfactant chain structure on stability of water-in-carbon dioxide microemulsions. Links between aqueous surface tension and microemulsion stability [J]. Langmuir，2002，18 (8)：3014-3017.

[16] MOHAMED A，SAGISAKA M，GUITTARD F，et al. Low fluorine content CO_2-philic surfactants[J]. Langmuir，2011，27 (17)：10562-10569.

[17] HOLLAMBY M J，TRICKETT K，MOHAMED A，et al. Tri-chain hydrocarbon surfactants as designed micellar modifiers for supercritical CO_2[J]. Angew Chem Int Ed，2009，48 (27)：4993-4995.

[18] 郭平，焦松杰，陈馥，等. 非离子低分子表面活性剂优选及驱油效率研究[J]. 石油钻采工艺，2012(2)：81-84.

[19] 杨子浩，李明远，尹太恒，等. 一种降低二氧化碳驱油最小混相压力的方法：CN 105422066 A[P]. 2015-11-18.

（下转第380页。to be continued on p.380）

[45] FAYAZI A, KANTZAS A. Modeling of CO_2 diffusion into water-shielded oil at pore scale using moving mesh technique[J]. Chem Engg Sci, 2018(179):64–72.

[46] ZHENG S, SUN H, YANG D. Coupling heat and mass transfer for determining individual diffusion coefficient of a hot C_3H_8-CO_2 mixture in heavy oil under reservoir conditions[J]. Int J Heat Mass Tran, 2016(102):251–263.

[47] GAUTAM S, LE T, STRIOLO A, et al. Molecular dynamics simulations of propane in slit shaped silica nano–pores: direct comparison with quasielastic neutron scattering experiments[J]. Phys Chem Chem Phys, 2017, 19(48): 32320–32332.

Research Progress on the Diffusion of CO_2 in Crude Oil

DU lin, LIU wei, CHEN Xingyi, QING Xiaoyuan, REN Xuefei

(*College of Energy Resources, Chengdu University of Technology, Chengdu, SiChuan610059, P R of China*)

Abstract: Diffusion of CO_2 in oil phase plays an important in enhanced oil recovery, since its impact on the recovery improvement percentage and oil viscosity reduction percentage. The research progress on the CO_2 diffusion coefficient measurement methods including direct method and indirect method, were summarized. The difference of mathematic models and research progress of indirect method were pointed out in this paper. Based on the summary, it is pointed out that the improving the analysis of impact factors, enriching the research dimension, and improving the study of diffusion law in different scale pores will become the focus and hotspot of the future.

Keywords: *CO_2; gas injection; Fick's law; diffusion and mass transfer; diffusion coefficients*

(上接第365页。continued from p.365)

[20] 齐桂雪,李华斌,谭肖,等. 混相压力调节剂提高CO_2驱采收率室内研究[J]. 科学技术与工程,2016 (24):167–170.

[21] ABBAS S, ELOWE P R, SANDERS A W, et al. Method and composition for enhanced oil recovery based on supercritical carbon dioxide and a nonionic surfactant: US 20 150 136 397 [P]. 2015-5-21.

[22] 张娟,李翼,崔波,等. 一种超临界CO_2微乳液提高原油采收率的方法:CN 104194762 A[P]. 2014-12-10.

[23] 罗辉,范维玉,王芳,等. 一种可降低二氧化碳与原油最小混相压力的超临界二氧化碳微乳液:CN 104 610 953 A[P]. 2015-5-13.

[24] 程杰成,庞志庆,白广文,等. 一种利用表面活性剂提高二氧化碳驱油采收率的方法: CN 105 257 264 A[P]. 2016-1-20.

[25] 杨思玉,廉黎明,杨永智,等. 用于CO_2驱的助混剂分子优选及评价[J]. 新疆石油地质,2015(5): 555–559.

Recent Progress of CO_2 Miscible Flooding Assistants

LIU Kaerdun[1], MA Cheng[1], ZHU Zhiyang[1], YANG Siyu[2], LV Wenfeng[2], YANG Yongzhi[2], HUANG Jianbin[1]

(*1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, P R of China*)

Abstract CO_2 flooding for enhanced oil recovery (CO_2-EOR) is a promising technology to promote economic efficiency and reduce green-house gas emission. However, oil field in China usually formed by continental deposit, resulting in high minimum miscible pressure (MMP) and impeding the application of CO_2-EOR in China. Therefore, the research on efficient CO_2 flooding miscible assistants becomes vital. This review demonstrated several examples of miscible flooding assistants from China and other countries, analyzed from aspects of group category, molecular skeleton, assistant effect, and concluded that effective flooding miscible assistants should consist of multiple CO_2-philic and oleophylic groups. Meanwhile, this article pointd that on condition of controlled cost and environmental sustainability, stable and effective flooding miscible assistants would be the key breakthrough for application of CO_2-EOR in China.

Keeywords: *CO_2-EOR; miscible flooding assistants; CO_2-philic group; research progress; review*