文章编号:1000-4092(2021)01-112-07

基于分子模拟的抗稀释流度调控体系的分子结构与性能关系*

王增林[1],史树彬[2],田玉芹[2],刘希明[2],胡秋平[2],王 捷[3]

(1.中国石化胜利油田分公司,山东 东营 257000;2.中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院,山东 东营 257000;
3.四川光亚聚合物化工有限公司,四川 成都 610500)

摘要:胜利油田特高含水期油藏的非均质性加剧,现有调控体系SP-01在孤东试验区深度堵调现场试验未达到预期效果,急需对现有调控体系进行分子结构优化改进。传统的人工设计合成、验证的方法耗时耗力,成本太高。本文利用计算机分子模拟进一步认识调控机理,研究了聚合物分子结构与分子的流体力学体积或分子间的相互作用能间的关系,得到了最优的分子结构,按该结构室内合成了聚合物,并对比分析了该聚合物和聚合物SP-01的增黏性能。分子模拟结果显示,聚合物分子结构与分子的流体力学体积或分子间的相互作用能不是一个简单的线性关系,需根据聚合物相对分子质量、疏水碳链长度和微嵌段长度的变化确定最佳值。室内新合成聚合物NSP-02的相对分子质量和增黏能力均强于聚合物SP-01。室内实验验证结果与计算机分子模拟结果相吻合,计算机分子模拟能够更加快速有效地指导人工合成。图10表5参16

关键词:分子动力学模拟;疏水缔合聚合物;溶液性能;回旋半径;分子间相互作用能

中图分类号:TE356.46 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.01.021

0 前言

目前胜利油田处于特高含水期,油藏的非均质性加剧,且近井地带的剩余油较少,为了实现深部挖潜,必须使用高效调控体系进行地层深部调控[1—2]。孤东试验区深度堵调现场试验采用抗稀释流度调控体系SP-01进行流度调控,针对强水淹带的流度调控段塞注入后,压力升高幅度达不到预期,同时现场剪切严重,调剖体系吸附滞留作用强,调控能力下降,现场试验效果较差。因此,急需对现有调控体系进行分子结构优化改进,进一步提升流度调控体系性能,以提高现场试验效果。采用传统的人工设计的合成、验证方法既耗费人力又耗费时间,成本太高。近年来分子模拟技术迅速发展,采用计算机分子模拟技术研究聚合物分子结构,可揭示聚合物应用的最佳分子结构,指导室内聚合物的开发,提高聚合物的应用性能[3—4]。现阶段对疏水缔合聚合物结构的研究大多是通过结构表征推导疏水缔合聚合物的大致结构,缺乏一定的直观性,而计算机分子模拟技术可很好地解决这一问题。笔者利用计算机分子模拟技术对疏水缔合聚合物抗稀释流度调控体系的分子结构(结构类型、相对分子质量大小、疏水单体碳链长度及疏水单元微嵌段长度等)与性能的关系进行系统研究,直观便捷地认识该调控体系的结构与性能的调控机理,为人工合成提供研究思路,从而获得具有理想

* **收稿日期**:2020-05-13;**修回日期**:2020-10-17。

基金项目:国家科技重大专项"胜利油田特高含水期提高采收率技术"(项目编号2016ZX05011-004)和中国石化"十条龙"项目"胜利整装油田特高含水期深度堵调技术"(项目编号217007)。

作者简介:王增林(1964—),男,教授级高级工程师,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2004),现主要从事采油工程方面的科研工作,通讯地址:257000 山东省东营市东营区西三路306号中国石化胜利油田分公司,电话:0546-8552750,E-mail:wangzenglin.slyt@sinopec.com。

调控能力的疏水缔合聚合物，为提升现场试验效果提供技术支撑。

1　实验部分

1.1　模型聚合物

聚合物 SP-01，四川光亚聚合物化工有限公司；NSP-01—NSP-08 为计算机分子模拟聚合物模型，聚合物分子结构如图 1 所示，聚合物中包含了丙烯酸钠单体、丙烯酰胺单体和疏水单体 MS-*n*，其中，*M*—聚合物分子中的片段数；*X*—每个片段中丙烯酸钠的单元数；*Y*—丙烯酰胺的单元数；*Z*—疏水单体 MS-*n* 的微嵌段数；*N*—MS-*n* 的微嵌段长度。聚合物分子结构参数见表 1。丙烯酰胺（AM）、尿素、甲酸钠、氢氧化钠，分析纯，成都科龙化工试剂厂；低温引发体系（A+B）、疏水单体 MS-14、链段调节剂 TJ-4，四川光亚聚合物化工有限公司；实验室自制去离子水；孤东现场水，矿化度 11959.65 mg/L，主要离子质量浓度（单位 mg/L）为：K^+ 62.31、Na^+ 4480.25、Ca^{2+} 549.78、Mg^{2+} 7.94、Fe^{2+} 4.73、HCO_3^- 540.16、SO_4^{2-} 12.37、Cl^- 6252.11。

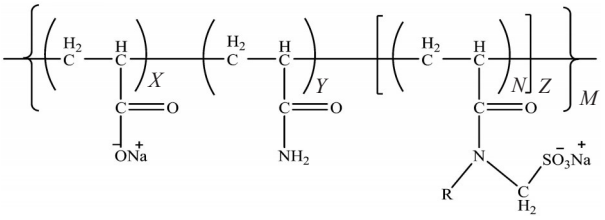


图 1　新设计聚合物的分子结构示意图

表 1　聚合物分子结构参数

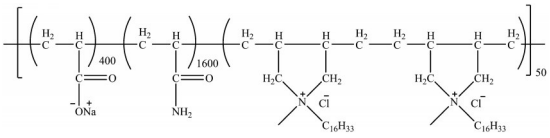
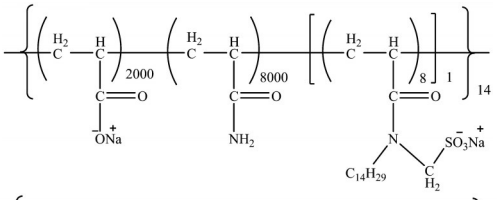
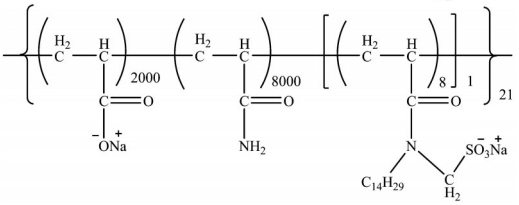
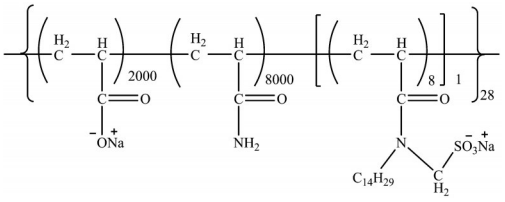
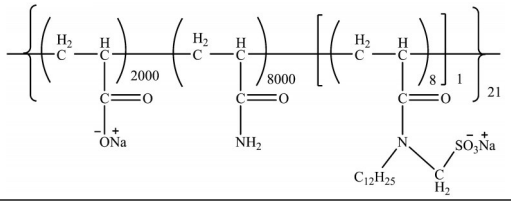
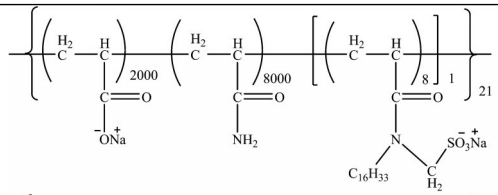
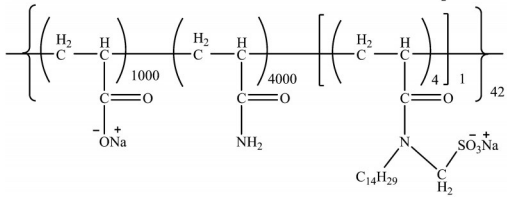
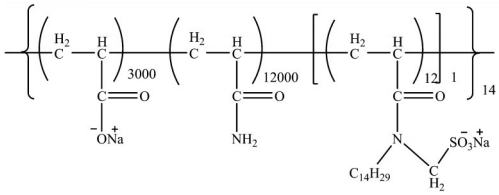
聚合物名称	分子结构	相对分子质量/10^4	水解度/mol%	疏水单体类型	疏水单体含量/%	微嵌段长度
SP-01		600	20	MJ-16	2.4	2
NSP-01		1000	20	MS-14	0.15	8
NSP-02		1500	20	MS-14	0.15	8
NSP-03		2000	20	MS-14	0.15	8
NSP-04		1500	20	MS-12	0.15	8

表1(续)

聚合物名称	分子结构	相对分子质量/10^4	水解度/mol%	疏水单体类型	疏水单体含量/%	微嵌段长度
NSP-05		1500	20	MS-16	0.15	8
NSP-06		1500	20	MS-14	0.15	4
NSP-07		1500	20	MS-14	0.15	12

Brookfield DV-II 黏度计，美国 Brookfield 公司；乌氏黏度计，江苏益勇仪器设备有限公司。

1.2 计算机模拟方法

采用由 Accelrys 公司自主开发的 Materials Studio（简称 MS）分子模拟软件进行分子模拟和结果分析。该软件使用了 Visualizer、Anlorphous Cell 和 Forcite 3 个模块。首先进行模型的建立，使用 clean 工具进行简单优化，采用等温等压系综（NPT）进行 50 ps 的动力学优化，在 p=101 kPa、步长为 1 fs、T=298 K 下得到一个合适的密度值；然后对最后一帧采用正则系综（NVT）计算，时长为 100 ps，步长为 1 fs，每隔 1000 步记录一次，初始速率选择随机模式，设定 T=298 K，选取 Nose 控温法，采用 atom based 法对范德华作用力计算，采用 Ewald 法对静电作用力计算，截断半径取 0.95 nm[5—7]。

1.2.1 回旋半径计算

聚合物特征黏数[η]与回旋半径（Radius of Gyration，R_g）之间的关系如式（1）所示[8—10]：

$$[\eta]=\frac{6^{3/2}\Phi(R_g)^3}{M} \tag{1}$$

式中，Φ=10π N_A/3，N_A为阿伏伽德罗常数；R_g—回旋半径，10^{-4} μm；[η]—特性黏数，mL/g；$\overline{M}$—聚合物的摩尔质量，g/mol。

由式（2）计算回旋半径R_g：

$$R_g^2=\frac{\sum_{i=1}^{N} m_i s_i^2}{\sum_{i=1}^{N} m_i} \tag{2}$$

式中，s_i表示原子 i 到分子质心的距离，10^{-4} μm；m_i表示原子 i 的质量；N表示分子中所有原子个数。从R_g的变化趋势可看出[η]的变化趋势。

1.2.2 分子间相互作用能

分子间相互作用能E_{int}是考察分子间相互作用力强弱的一个衡量参数。通过式（3）计算分子间相互作用能E_{int}：

$$E_{int}=2E_{mol}-E_{total} \tag{3}$$

式中，E_{int}—分子间相互作用能，kcal/mol；E_{total}—2 个分子体系的总能量，kcal/mol；E_{mol}—单个分子的能量，kcal/mol。

1.3 实验方法

1.3.1 聚合物 NSP-02 的合成

配制质量分数为 25%的丙烯酰胺水溶液，然后加入一定量的疏水单体 MS-14、助剂尿素、甲酸钠和链段调节剂 TJ-4，用氢氧化钠调节体系的 pH 值，调节聚合反应所需温度，依次加入低温引发剂 A 和 B 进行聚合反应，反应结束后将制备的胶体产物取

出,在95℃水解2.5 h,造粒并干燥、粉碎得目标聚合物干粉。

1.3.2　理化性能测试

参考中国石油天然气行业标准SY/T 5862—2008《驱油用聚合物技术要求》测试聚合物的固含量和水不溶物含量。参照标准GB/T 12005.4—1989《聚丙烯酰胺中残留丙烯酰胺含量测定方法》测试聚合物的残余单体含量。参照国家标准GB 12005.1—1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》测定聚合物的特性黏数,并计算黏均相对分子质量。

1.3.3　溶解性测试

称取适量的孤东现场水于烧杯中,置于立式恒速搅拌器中搅拌,在水浴温度35℃下,将转速调至400 rad/min,在1 min内缓慢而均匀地将计算量的聚合物试样撒入旋涡内,观察溶液起黏时间,并每隔半小时观察聚合物的溶解情况。

1.3.4　黏度测试

采用Brookfield DV-II黏度计在70℃、转速6 rad/min下(0#转子,对应剪切速率为7.34 s^{-1})测试目标聚合物溶液的黏度。测试前先将聚合物溶液在70℃下预热5 min。

2　结果与讨论

2.1　聚合物SP-01的分子模拟结构

聚合物SP-01分子模拟结构形态如图2所示。SP-01回旋半径为0.99 μm,不到1 μm,分子间相互作用能为25928.25 kcal/mol。目标区块岩心的孔吼直径在20 μm左右,相对于岩心孔吼,聚合物的尺寸相对较小,滞留能力太差,很难建立较好的阻力系数和残余阻力系数。聚合物SP-01的分子间作用力相对较弱,相对分子质量较低,聚合物主要通过较弱的分子间缔合力获得高黏度。在近井地带的高剪切作用下,由于分子间作用力弱,抗剪切性能差,缔合作用容易被消除,导致有效黏度下降。

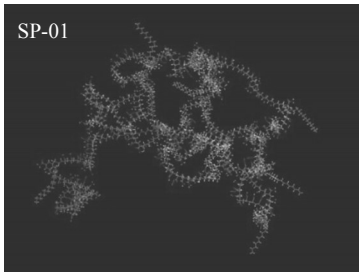


图2　SP-01聚合物分子模拟结构形态

2.2　聚合物分子结构与性能关系

采用单因素变量法,利用计算机分子模拟对缔合聚合物抗稀释流度调控体系的分子结构(结构类型、相对分子质量大小、疏水单体碳链长度及疏水单元微嵌段长度等)与分子回旋半径、分子间缔合作用强度的关系进行系统研究,并与SP-01进行性能对比。

2.2.1　聚合物相对分子质量与性能关系

设计模型聚合物NSP-01、NSP-02和NSP-03,其分子结构参数如表1所示。3种聚合物的相对分子质量分别为1000万、1500万和2000万,其他分子结构参数均相同。采用计算机模拟方法研究相对分子质量对聚合物分子回旋半径和分子间相互作用能的影响,模型聚合物NSP-01、NSP-02和NSP-03的模拟优化结果如图3所示,这3种模型聚合物的回旋半径和分子间相互作用能如表2所示。模型聚合物的相对分子质量越大,回旋半径越大,聚合物分子之间相互作用能越强,越有利于分子间的缔合。当模型聚合物的相对分子质量从1000万增至1500万时,回旋半径增量较大,当相对分子质量从1500万增至2000万时,聚合物的回旋半径增量减小。分析认为,随着模型聚合物相对分子质量的增加,聚合物分子发生分子内缔合的机率增加[11—12]。因此,对于疏水缔合聚合物,增加聚合物的相对分子质量并非是提高分子流体力学体积的最佳方

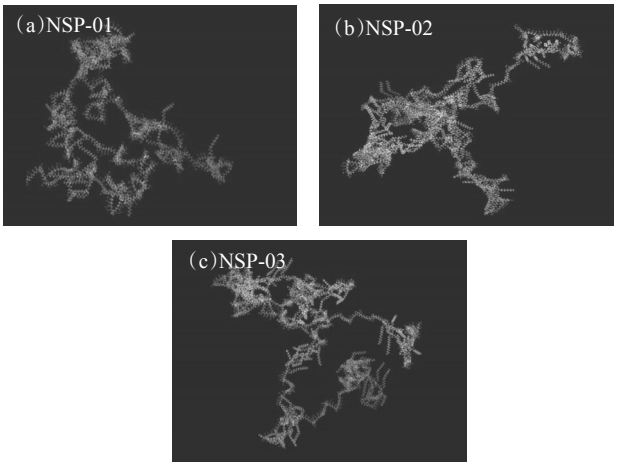


图3　NSP-01、NSP-02和NSP-03优化后聚合物分子模型

法。计算机分子模拟结果筛选出模型聚合物最佳相对分子质量为1500万。

表2 相对分子质量对聚合物回旋半径和分子间相互作用能的影响

聚合物	回旋半径/μm	分子间相互作用能/(kcal·mol^{-1})
SP-01	0.99	25928.25
NSP-01	1.11	25948.74
NSP-02	1.30	31475.52
NSP-03	1.36	40693.23

2.2.2 疏水单体碳链长度与性能关系

模型聚合物NSP-04、NSP-02和NSP-05的分子结构参数如表1所示，3种模型聚合物的疏水单体分别为MS-14、MS-16和MS-18，其他分子结构参数均相同。采用计算机模拟方法研究疏水单体碳链长度对聚合物分子回旋半径和分子间相互作用能的影响，聚合物NSP-04、NSP-02和NSP-05计算机分子模拟优化结果如图3和图4所示，这3种模型聚合物的回旋半径和分子间相互作用能如表3所示。由表3可知，随着疏水单体碳链长度的增加，聚合物的疏水性增强，回旋半径降低且降低幅度增大。可能的原因是，疏水单体的引入增加了聚合物的疏水性，分子线团发生收缩，导致流体力学体积降低。疏水缔合聚合物分子间的相互作用能随疏水单体疏水碳链长度的增加先增加后降低。这可能是因为疏水缔合聚合物既存在分子内缔合作用又存在分子间缔合作用。在一定范围内，疏水单体疏水性的增加有利于分子间的疏水缔合；但当疏水单疏水性增加到一定长度后，聚合物分子链发生分子内缔合的可能性增加[13—14]，导致分子间缔合能力下降。计算机分子模拟结果筛选出模型聚合物最佳疏水单体为MS-14。

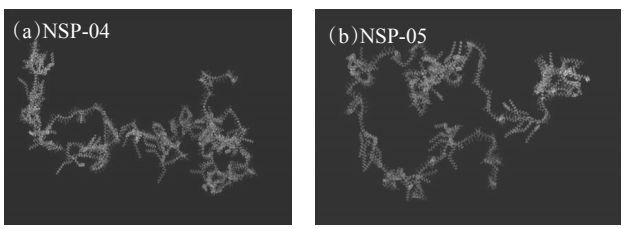


图4 NSP-04和NSP-05优化后聚合物分子模型

表3 疏水单体碳链长度对聚合物回旋半径和分子间相互作用能的影响

聚合物	回旋半径/μm	分子间相互作用能/(kcal·mol^{-1})
SP-01	0.99	25928.25
NSP-04	1.38	26032.75
NSP-02	1.30	31475.52
NSP-05	1.16	22801.03

2.2.3 疏水单元微嵌段长度与性能关系

模型聚合物NSP-06、NSP-02和NSP-07的分子结构参数如表1所示。3种聚合物的疏水单元微嵌段长度分别为4、8和12，其他分子结构参数均相同。采用计算机模拟的方法研究疏水单元微嵌段长度对聚合物分子回旋半径和分子间相互作用能的影响。模型聚合物NSP-06、NSP-02和NSP-07的计算机分子模拟优化结果如图5和图3所示，这3种聚合物的回旋半径和分子间相互作用能计算结果如表4所示。随着聚合物中疏水单元微嵌段长度的增加，聚合物回旋半径先增加后降低，聚合物分子间的相互作用力增强。随聚合物中疏水单元微嵌段长度增加大一定程度后，不仅分子内缔合作用增强，分子间相互作用能也增加[15—16]。如果聚合物分子内和分子间的缔合作用都增强，最终的结果是分子发生脱水析出，因此并非微嵌段长度越长越好。计算机分子模拟结果筛选出模型聚合物最佳疏水单元微嵌段长度为8。

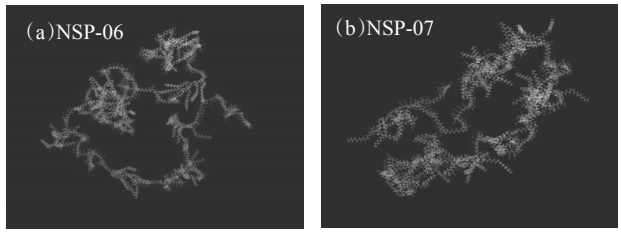


图5 NSP-06和NSP-07优化后聚合物分子模型

表4 疏水单元微嵌段长度对聚合物回旋半径和分子间相互作用能的影响

聚合物	回旋半径/μm	分子间吸引力/(kcal·mol^{-1})
SP-01	0.99	25928.25
NSP-06	1.12	26002.67
NSP-02	1.30	31475.52
NSP-07	0.91	40919.68

2.3　新合成NSP-02与SP-01性能对比

根据计算机分子模拟出最佳的模型聚合物NSP-02结构,即相对分子质量为1500万,水解度20%,疏水单体为MS-14,疏水单体含量为0.15%,疏水单元微嵌段长度为8,室内合成了NSP-02聚合物。在胜利孤东油藏条件(温度35℃、孤东现场水)下,NSP-02和SP-01的理化性能见表5,两种聚合物溶液的黏度随浓度变化见图6。由实验结果可知,新合成聚合物NSP-02的黏均相对分子质量(1530万)高于聚合物SP-01的(610万),理论上具有更好的调控作用。NSP-02疏水单元微嵌段更长、分子间的疏水缔合能力更强,增黏能力比SP-01更强,流度控制能力更强。室内实验验证结果与计算机分子模拟结果相吻合。计算机分子模拟能够更加快速有效地指导人工合成,也为胜利油田孤东区块堵调现场施工应用提供技术支撑。

表5　两种聚合物的理化性能对比

理化性能	NSP-02	SP-01
外观	白色粉末	白色粉末
固含量/%	88.0	88.0
水不溶物/%	0.20	0.20
残余单体/%	0.05	0.05
黏均分子量/10^6	15.3	6.1
溶解时间/h	3.0	3.0

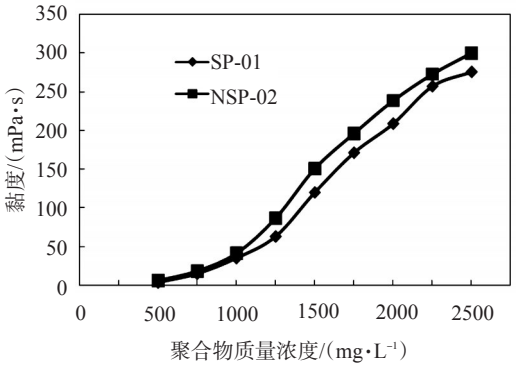


图6　两种聚合物溶液黏度随质量浓度变化

3　结论

聚合物分子结构组成与分子的回旋半径或分子间相互作用能不是一个简单的线性关系,而是根据聚合物相对分子质量、疏水单体碳链长度和疏水单元微嵌段长度的变化来确定最佳值。聚合物的相对分子质量越高,分子回旋半径越大,分子间相互作用能越大;随着疏水单体碳链长度的增加,聚合物的回旋半径逐渐降低,分子间相互作用能先增加后降低;随着聚合物中疏水单元微嵌段长度的增加,聚合物回旋半径先增加后降低,分子间吸引力增大。

根据计算机分子模拟出最佳的模型聚合物NSP-02结构,即相对分子质量为1500万,水解度20%,疏水单体类型为MS-14,疏水单体含量为0.15%,疏水单元微嵌段长度为8。室内新合成聚合物NSP-02的相对分子质量和增黏能力均强于聚合物SP-01,流度控制能力更强,室内实验验证结果与计算机分子模拟结果相吻合,计算机分子模拟能够更加快速有效地指导人工合成。

参考文献:

[1]　孙焕泉. 胜利油田三次采油技术的实践与认识[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(3):262—265.

[2]　曾流芳, 卢云之, 李林祥. 孤东油田特高含水期剩余油分布规律研究[J]. 油气地质与采收率,2003,10(5): 59—61.

[3]　文玉华, 朱如增, 周富信, 等. 分子动力学模拟的主要技术[J]. 力学进展, 2003, 33(1): 65—73.

[4]　汪文川. 分子模拟: 从算法到应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2002.

[5]　王英学, 梁俊玺, 胡勤政, 等. 计算化学与分子模拟方法及MS软件简介[J]. 山东化工,2019, 48(2):124—125.

[6]　吴健. Materials Studio在结构化学教学中的一些应用[J]. 高校实验室工作研究,2007, 93(3): 47—48.

[7]　HEEMANN D W. Computer simulation methods in theoretical-physics [M]. Berlin: Springer-Verlag,1990: 132—136.

[8]　刘艳艳,陈攀科,罗健辉. 聚丙烯酰胺稀溶液的分子模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 26(11): 2907—2914.

[9]　何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海:复旦大学出版社, 2007:15—73.

[10]　马咏梅, 杨珊. 分子模拟方法在聚合物性质研究中的应用[J]. 广州化工, 2012, 40(21):14—15.

[11]　陈彩. 不同结构疏水缔合聚合物复合体系溶液性质研究[D]. 成都:西南石油大学,2016.

[12]　RUBINSTEIN M , COLBY R H. Polymers physics [M] . Oxford: Oxford University Press, 2003:27—30.

[13]　钟传蓉, 黄荣华, 马俊涛. 疏水缔合水溶性聚合物的分子结构对疏水缔合的影响[J]. 化学世界, 2003, 12(1):660—664.

[14]　张新民, 郭拥军, 柳建新. 疏水基含量和微嵌段长度对缔合聚合物溶液弹性的影响[J].应用化学, 2013, 30(8): 903—907.

[15]　彭田杰, 柳建新, 赵众从, 等. 微嵌段长度对疏水缔合聚合物

流变性能的影响[J]. 油田化学,2016, 33(4):670—675.
[16] 郭拥军, 周竞达, 杨红苹, 等. 微嵌段疏水缔合聚合物/十二烷基硫酸钠溶液体系的流变特性[J]. 高分子通报, 2014(9): 72—79.

Relationship between Molecular Structure and Properties of Anti-dilution Fluidity Regulation System Based on Molecular Simulation

WANG Zenglin[1], SHI Shubin[2], TIAN Yuqin[2], LIU Ximing[2], HU Qiuping[2], WANG Jie[3]
(*1. Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 3. Sichuan Guangya Polymer Chemical Company Ltd., Chengdu, Sichuan 610500, P R of China*)

Abstract: In Shengli oilfield, the reservoir heterogeneity is intensified in the extra-high water-cut period, so the effective control system must be used to realize the deep control of the formation. The field test of the existing control system SP-01 in the Gudong test area failed to achieve the expected effect, so it is urgent to conduct research on the molecular structure optimization and improvement of the existing control system. Traditional manual design is time-consuming and costly in the synthesis and verification methods. In this paper, the regulation mechanism was furtherly understanded using the computer molecular simulation method, the relationship between the molecular structure of polymer and the fluid mechanics volume or intermolecular interaction energy was studied and the optimal molecular structure was obtained. Moreover, the polymer NSP-02 was synthesized according to the optimal simulated results, and the viscosity-increasing ability of the new synthetic polymer NSP-02 was compared with that of SP-01. The molecular simulation results showed that it was not a simple linear relationship between the molecular structure of polymer and the fluid mechanics volume or intermolecular interaction energy. The optimal molecular structure of polymer should be determined according to the change of the polymer molecular weight, the hydrophobic carbon chain length and micro block length. The molecular weight and viscosity-increasing ability of the new synthetic polymer NSP-02 in the laboratory were both stronger than that of the polymer SP-01. The indoor experimental verification results are consistent with the computer molecular simulation results, so the computer molecular simulation can be faster and more effective to guide artificial synthesis.

Keywords: *molecular dynamics simulation*; *hydrophobically associating polymer*; *solution property*; *radius of gyration*; *molecular-interaction energy*

(上接第111页。continued from p.111)

Influence of ASP Flooding on Physical Properties of Third Class Reservoir——Based on Neural Network Model

ZHANG Xiaoqin[1], SHU Zheng[2], LIANG Xuwei[2], YE Zhongbin[2]
(*1. Exploitation and Development Research Institute, Daqing Oilfield Company, PetroChina, Daqing, Heilongjiang 163000, P R of China; 2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Sichuan, Chengdu 610500, P R of China*)

Abstract: The alkali/surfactant/polymer (ASP) flooding can enhance oil recovery significantly. Understanding the influence of ASP flooding on reservoir physical properties is helpful to realize the application of this technology in third class reservoir. By measuring the porosity, permeability and pore distribution parameters of third class reservoir cores before and after ASP flooding, the influence of ASP flooding on physical properties of third class reservoir was analyzed qualitatively. On the basis of experiments, the prediction model of reservoir physical property of ASP flooding was established by using neural network model to characterize quantitatively the physical property of the third class reservoir in ASP flooding process. It was revealed that the reservoir physical properties gradually become worse in the order of Ⅲ A, Ⅲ B and Ⅲ C. The ASP flooding could improve the permeability of reservoir with good physical properties in the early stage of injection, while the reservoir with poor physical properties will be damaged quickly.

Keywords: *third class reservoir*; *ASP flooding*; *physical properties*; *reservoir damage*; *neural network*