

文章编号:1000-4092(2022)03-449-06

增溶剂作用下二氧化碳在稠油中的溶解机理*

于田田^{1,2,3},郝婷婷²,翟勇^{2,3},林吉生^{2,3},杨红霞⁴,王创业⁴

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石化胜利油田石油工程技术研究院, 山东 东营 257000; 3. 山东省稠油开采技术重点实验室, 山东 东营 257000; 4. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 山东 青岛 266580)

摘要:为了分析增溶剂作用下CO₂在稠油中的溶解机理,以乙二醇二甲醚为增溶剂,测定了不同温度、压力以及增溶剂含量下CO₂在稠油中的溶解量,并采用分子动力学模拟方法计算了不同条件下CO₂的溶解度参数和CO₂与增溶剂分子的径向分布函数。研究表明,增溶剂的加入提高了二氧化碳在稠油中的溶解度,在低温度、高压、高增溶剂含量下,溶解度参数相对较大,有利于CO₂的溶解。乙二醇二甲醚分子含有两个醚基,其与CO₂氧原子间存在强烈吸引力作用,揭示乙二醇二甲醚作为增溶剂提高二氧化碳在稠油中溶解度的微观机理。这为增溶剂的研发提供了理论指导:富含醚基的有机小分子可能是潜在的CO₂增溶剂。

关键词:二氧化碳;增溶剂;乙二醇二甲醚;溶解度参数;径向分布函数

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.012

中图分类号:TE35

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着CO₂驱技术的发展,CO₂驱已成为提高稠油采收率的重要手段,得到了较广泛的应用^[1]。CO₂微观驱替效率理论上可以达到100%,但在实际生产过程中,驱油效率很大程度上取决于CO₂在原油中的溶解及溶解后原油性质的变化^[2-3]。CO₂溶解于稠油中,可以降低稠油的黏度、降低界面张力^[4],有利于提高稠油采收率。增溶剂可进一步提高CO₂在稠油中的溶解度、降低体系的黏度,从而提高CO₂混相驱油能力,有效提高驱油效率^[5]。增溶剂与稠油和CO₂应该具有良好的相容性,能够明显提高CO₂的溶解度,降低平衡压力。近年来,国内在增溶剂的开发研究方面取得了一定成果,但仍然缺乏系统性的研究。

乙二醇二甲醚分子含有两个醚基,是潜在的CO₂增溶剂^[6]。本文采用实验测定与分子动力学模拟相结合的研究方法,首先以乙二醇二甲醚为增溶剂,测定了其对CO₂在稠油中的增溶效果;然后利用分子动力学模拟方法计算不同增溶剂含量下CO₂的溶解度参数,解释乙二醇二甲醚对CO₂在稠油中的增溶作用;再通过分析乙二醇二甲醚与CO₂的氧原子的径向分布函数,在微观上解释分子间的相互作用,从分子水平上解析了增溶剂作用下CO₂在稠油中的溶解作用机理。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

胜利油田稠油,密度为0.9315 g/mL(20 °C),黏度为467 mPa·s(50 °C),含饱和分47.1%、芳香分

* 收稿日期:2021-10-18;修回日期:2022-03-18。

基金项目:国家重点研发计划项目“稠油化学复合冷采基础研究与工业示范”(项目编号2018YFA0702400)。

作者简介:于田田(1983—),男,副研究员,中国石油大学(华东)能源与环保专业博士(2019),从事稠油开发及提高采收率方面的研究, E-mail:13854662392@163.com。王创业(1977—),男,副教授,本文通讯联系人,莱比锡大学化学专业博士(2009),从事物理化学方面的研究,通讯地址:266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号中国石油大学(华东)化工学院化学系, E-mail:chwang@upc.edu.cn。

29.9%、胶质 21.8%；二氧化碳(99.9%)、氮气(99.9%)，青岛正元气体有限公司；无水乙醇、正庚烷，分析纯，西陇化工股份有限公司；甲苯，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；石油醚，分析纯，上海沃凯生物技术有限公司；乙二醇二甲醚，工业级，国药集团化学试剂有限公司。

CQF-05 型高压反应釜，大连精艺反应釜有限公司；DM-4500 型精密密度计、MCR-302 型流变仪，Anton Paar 公司；Tower 7810 型计算工作站，Dell 公司。

1.2 实验方法

(1) 稠油基本性质的测定

采用精密密度测定仪测定稠油的密度，在 U 型管内注入稠油，设定温度，待显示的密度数值稳定后记录。采用流变仪在 50 °C 下测定稠油的黏度。按照 NB/SH/T 0509—2010 的标准方法，利用正庚烷、甲苯抽提胜利稠油，将油样分成饱和分、芳香分、胶质、沥青质四个组分，分别称重，得到稠油的四组分含量。

(2) 二氧化碳溶解度测定

将一定质量的体积为 V_0 的胜利稠油注入高温高压釜内，向釜内通入 CO_2 气体至压力为 2 MPa，开启放空阀，将装置内空气放空，重复 3 次。继续通入 CO_2 ，当釜内压力到达设定压力时，关闭 CO_2 入口，设定实验温度，开启加热和搅拌，记录釜内压力。每隔 20 min 记录 1 次，当 3 次记录的压力数值相同时，气体在稠油中的溶解达到平衡，记为平衡压力 p_0 。

分别往稠油中按稠油质量加入 5%、10% 的乙二醇二甲醚增溶剂，混合均匀后，按照上述实验步骤进行 CO_2 溶解实验，考察增溶剂对 CO_2 的增溶作用。

CO_2 在稠油中的溶解量通过充入 CO_2 的物质的量减去溶解平衡时未溶解的 CO_2 的物质的量进行计算。充入 CO_2 的物质的量 n_0 按式(1)计算：

$$n_0 = \frac{p_0(V - V_0)}{ZRT} \quad (1)$$

其中， p_0 —高压反应釜内的起始压力，Pa； V —高压反应釜的有效体积， m^3 ； V_0 —注入釜中的稠油体积， m^3 ； Z —对应压力下二氧化碳的压缩因子； R —摩尔气体常数， $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{kg})$ 。

溶解平衡时，未溶解的 CO_2 的量 n_1 按式(2)计算：

$$n_1 = \frac{p_1(V - V_0)}{ZRT} \quad (2)$$

CO_2 的溶解量按式(3)计算：

$$n = n_0 - n_1 \quad (3)$$

亨利系数 k 可以反映气体在液体中溶解的难易程度，直观地显示气体的溶解性质。根据亨利定律可以按式(4)计算亨利系数 k ：

$$p = k \cdot b \quad (4)$$

其中， p —溶解平衡时 CO_2 的压力，Pa； b — CO_2 在稠油中的浓度， mol/kg 稠油。

(3) 溶解度参数与径向分布函数的计算

采用分子动力学模拟方法计算不同增溶剂含量下 CO_2 的溶解度参数。首先在 Material Studio 7.0 软件包中的 Amorphous cell 模块构建包含 CO_2 -乙二醇二甲醚的模拟体系，采用 Discover 模块进行模拟计算。模拟体系中，乙二醇二甲醚的摩尔含量分别设定为 5%、10%、15% 和 20%，平衡温度分别设定为 60 °C 和 80 °C。计算开始前，对体系进行优化，快速将体系的总能量降到较低水平。采用的力场为出自量子力学从头算方法的 Compass 力场，系统为 NPT 系综，以 Anderssen 法对体系的温度和压力进行控制。模拟时间为 2000 ps，步长为 1 fs，每 5000 步输出 1 帧。采用基于 Group 统计方法，计算粒子间的非化学键范德华力与库仑力，截断半径设为 15.5 Å。当体系的温度和密度趋于平稳时，认为体系达到平衡。分析平衡体系的内聚能密度得到溶解度参数，并利用 Forcite 模块分析径向分布函数。

2 结果与讨论

2.1 增溶剂对二氧化碳的增溶作用

利用溶解实验中测定的压力数据，根据公式(1)–(3)计算不同条件下 CO_2 在稠油中的溶解量，再根据公式(4)计算 CO_2 在稠油中的亨利系数，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，在温度一定时，随起始压力的增大， CO_2 在稠油中的溶解度增大；在起始压力一定时，随温度的升高， CO_2 在稠油中的溶解度减小。乙二醇二甲醚可有效提高 CO_2 在稠油中的溶解度。在温度为 50 °C、起始压力为 5 MPa 的条件下，向稠油中加入 5% 的乙二醇二甲醚可将 CO_2 在稠油中的溶解度从 0.178 mol/kg 提升到 0.470 mol/kg；当乙二醇二甲醚含量增至 10% 时，1 kg 的稠油中可溶解 0.510 mol 的 CO_2 。加入乙二醇二甲醚后， CO_2 在稠油中的亨利系数显著降低。亨利系数是分子

表 1 CO₂在稠油中的溶解度与亨利系数

乙二醇二甲醚含量/%	起始压力/MPa	温度/℃	溶解度/(mol·kg ⁻¹)	亨利系数/(kPa·kg·mol ⁻¹)
0	5	50	0.178	25 843
0	5	60	0.158	29 114
0	6	50	0.540	8 518
5	5	50	0.470	8 830
10	5	50	0.510	7 321

间作用力的反映,随增溶剂含量增加而降低,说明CO₂与稠油体系分子间的斥力作用减弱,增溶剂提高了分子间的相容性。分子间的相互作用将通过分子动力学模拟进行计算,以给出具体解释。

2.2 增溶剂作用下二氧化碳的溶解度参数

溶解度参数为液体内聚能密度的平方根^[7],可以利用量热法^[8]与基团贡献法^[9]进行测定或计算。分子动力学模拟方法可以计算一定温度、压力条件下相关体系的热力学性质^[10-12],并实现对常见化合物与混合体系中组分溶解度参数的计算^[13]。

CO₂在不同温度、压力下密度的计算值与实验值如表2所示。结果显示,密度的模拟计算值与实验值吻合较好,相对误差均在5%以内,验证了模拟策略的可行性与此研究方法的可靠性。

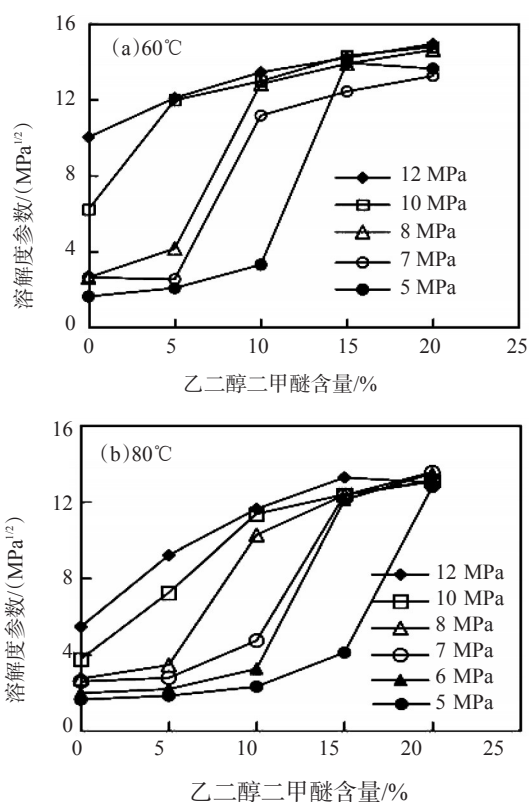
表 2 CO₂在不同温度、压力下密度的实验值与计算值

温度/K	压力/MPa	密度/(g·mL ⁻¹)	
		实验值	计算值
313.15	6	0.1492	0.1485
	7	0.1980	0.2002
333.15	6	0.1248	0.1263
	7	0.1557	0.1630
353.15	6	0.0881	0.0879
	7	0.1346	0.1366

注:实验值为国际标准数据库中的数值。

溶解度参数的分子动力学模拟结果如图1所示。从图1可以看出,温度、压力与乙二醇二甲醚含量对CO₂的溶解度参数均有明显的影响。其他条件相同时,温度高则溶解度参数小。提高压力,溶解

度参数升高,但是,压力为10 MPa与12 MPa下的溶解度参数相差不大,这是由于此压力下的二氧化碳处于超临界状态,单纯增加其压力并不能明显增加其溶解度。此两项结果符合普遍化的溶解规律,即:低温、高压有利于挥发性溶质的溶解。随着乙二醇二甲醚含量的增大,溶解度参数相应提高。在温度为60℃、压力大于8 MPa时,当乙二醇二甲醚的摩尔分数超过10%时,溶解度参数可达12 MPa^{1/2}。乙二醇二甲醚有效提高了CO₂的溶解度参数,对二氧化碳具有提高溶解度的作用。计算结果与实验结果相一致。

图1 不同温度、压力下CO₂的溶解度参数

2.3 增溶剂提高二氧化碳溶解度的微观机理

CO₂的溶解度参数随增溶剂乙二醇二甲醚含量的增加而增大,这说明增溶剂与CO₂间的斥力作用随着乙二醇二甲醚含量增加而减弱。乙二醇二甲醚分子与CO₂氧原子的相互作用可用乙二醇二甲醚的氧原子对CO₂氧原子的径向分布函数进行表征。不同温度(60、80℃)、压力(5、6、8、10、12 MPa)下,不同乙二醇二甲醚含量(5%、10%、15%、20%)下CO₂氧原子与乙二醇二甲醚氧原子的径向分布函数见图2。

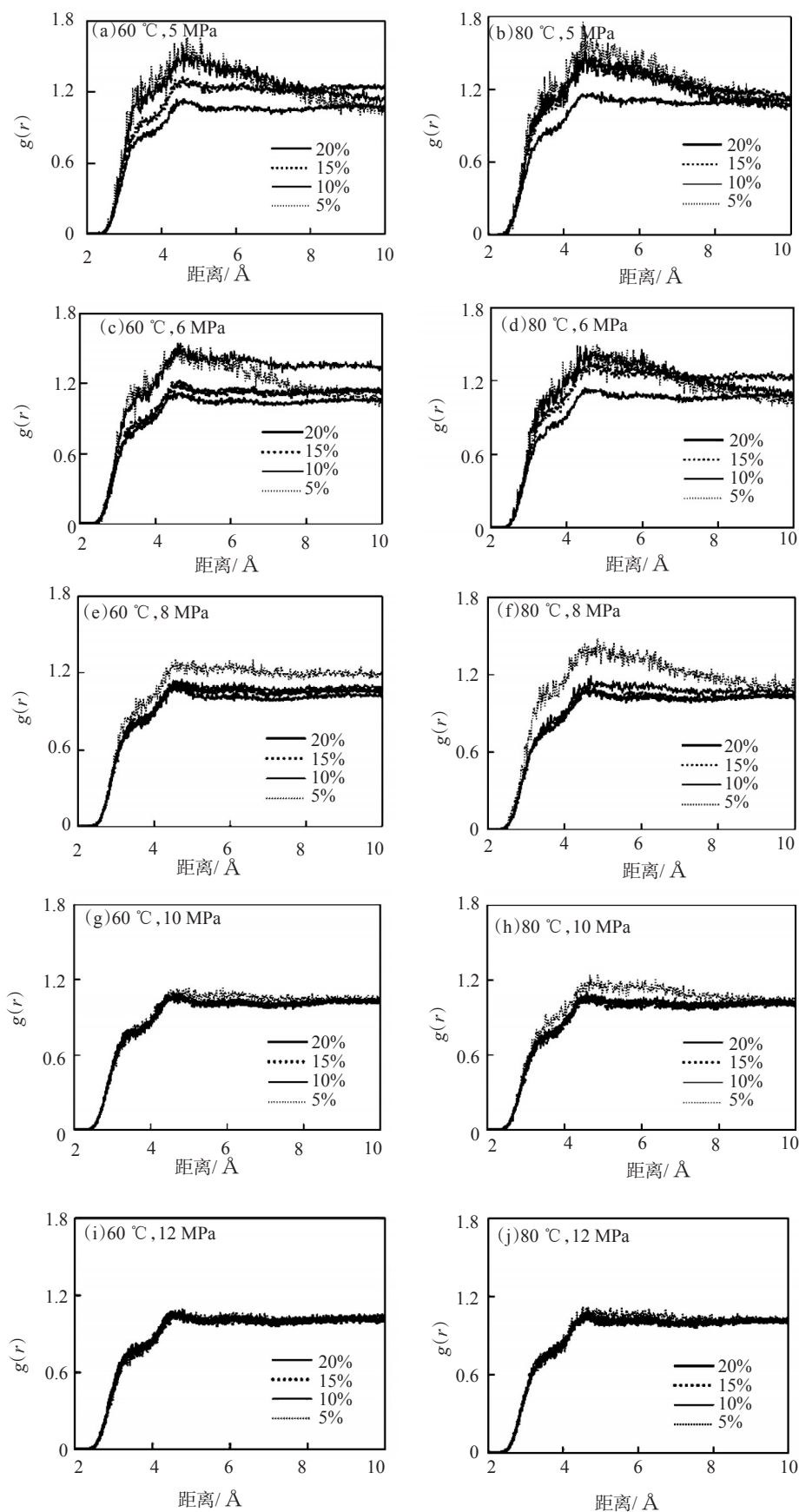


图2 不同温度、压力下CO₂氧原子与乙二醇二甲醚氧原子的径向分布函数

由图2可知,压力较低时,距CO₂氧原子0.5 nm左右,有一个乙二醇二甲醚氧原子的浓度峰,说明CO₂分子周围的乙二醇二甲醚浓度相较于其体相浓度有着明显的提高,证明此时乙二醇二甲醚和CO₂分子间的作用力以吸引力为主。随着压力的增加,CO₂分子周围的乙二醇二甲醚分子减少。压力提高至12 MPa时,几乎没有浓度峰出现,说明高压下分子间的吸引力作用明显减弱。由径向分布函数随压力变化的规律可解释压力对溶解度参数的影响,即:压力较低时,增溶剂分子与CO₂分子间的相互作用以吸引力为主,增溶剂可以提高CO₂的溶解度参数;而压力较高时,分子间作用不再以吸引力为主,增溶剂含量的提高不能有效提高其溶解度参数。在相同压力下,温度较高时,CO₂周围的乙二醇二甲醚分子相对较少,说明较高的温度下分子间的距离增加,导致分子间吸引力减弱,CO₂与乙二醇二甲醚间的溶解度参数降低,不利于CO₂的溶解。

3 结论

CO₂在稠油中的溶解度随压力增加而增大,随温度升高而减小。乙二醇二甲醚可以明显提高CO₂在稠油中的溶解度,可以作为增溶剂使用。

分子动力学模拟结果证明,CO₂与乙二醇二甲醚之间的溶解度参数随着压力的增高与乙二醇二甲醚含量的增加而升高,但在高压、高增溶剂含量区域,CO₂的溶解度参数升高不明显。计算结果与实验结果相符合。分析CO₂-乙二醇二甲醚的径向分布函数发现,在低温、低压、低增溶剂含量条件下,乙二醇二甲醚与CO₂分子间存在明显的吸引作用,可以揭示乙二醇二甲醚作为增溶剂提高二氧化碳在稠油中溶解度的微观机理。乙二醇二甲醚分子含有两个醚基,其与CO₂氧原子间存在强烈吸引力作用,说明醚基是有效的亲CO₂基团。此为增溶

剂的研发提供了理论指导:富含醚基的有机小分子可能是潜在的CO₂增溶剂。

参考文献:

- [1] 龙冕,齐桂雪,冯超林. 二氧化碳混相与非混相驱油技术研究进展[J]. 中外能源, 2018, 23(2): 18-25.
- [2] 李东东,侯吉瑞,赵凤兰,等. 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.
- [3] 吴润楠,魏兵,邹鹏,等. 超临界CO₂对普通稠油和超稠油物性的影响规律[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 440-446.
- [4] LIU J C, HAN B X, WANG Z W, et al. Solubility of Ls-36 and Ls-45 surfactants in supercritical CO₂ and loading water in the CO₂/water/surfactant systems [J]. Langmuir, 2002, 18 (8): 3086-3089.
- [5] SANDOVAL T E, GARATE M P, SCAVIA J, et al. Effect of the ethoxy groups distribution on the phase behaviour of the binary systems carbon dioxide CO₂ with industrial non-ionic surfactants (CiEOj)[J]. J Chem Thermodyn, 2013, 57: 224-229.
- [6] 刘卡尔顿,马骋,朱志扬,等. 二氧化碳驱助混剂研究进展[J], 油田化学, 2019, 36(2): 361-365.
- [7] HILDEBRAND J H, SCOTT R L. The solubility of nonelectrolytes [M]. New York, Dover, 1964.
- [8] MAJER V, SVOBODA V, PICK J. Heats of vaporization of fluids [M]. Amsterdam, Elsevier, 1989, 53-60.
- [9] 黄向红. 重结晶的溶剂选择与溶解度参数之间的关系[J]. 化学通报, 1999, 1(1): 35-38.
- [10] HEADENT T F, BOEK E S. Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation in supercritical carbon oxide with and without limonene[J]. Energ Fuel, 2010, 25(2): 503-508.
- [11] LI X, ROSS D A, TRUSLER J P M. Molecular dynamics simulations of CO₂ and brine interfacial tension at high temperature and pressure[J]. J Phys Chem B, 2013, 117(18): 5647-5652.
- [12] 罗辉,范维玉,李阳,等. 生物柴油组分在铁表面吸附的分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(3): 416-421.
- [13] 夏庆,殷开梁. 分子动力学模拟计算有机溶剂的溶解度参数[J]. 江苏工业学院学报, 2004, 16(1): 40-42.

Dissolution Mechanism of Carbon Dioxide in Heavy Oil with 1,2-Dimethoxyethane as Solubilizer

YU Tianian^{1,2,3}, HAO Tingting², ZHAI Yong^{2,3}, LIN Jisheng^{2,3}, YANG Hongxia⁴, WANG Chuangye⁴

(1. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 2. Engineering Technology Institute of Shengli Oilfield, Sinopec, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 3. Shandong Key Laboratory of Heavy Oil Production Technology, Dongying, Shandong 257000, P R of China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China)

Abstract: In order to reveal the mechanism that carbon dioxide dissolved in heavy oil in the presence of solubilizer, the solubility

of carbon dioxide in heavy oil was experimentally determined as a function of temperature, pressure and the content of solubilizer 1, 2-dimethoxyethane. The solubility parameters of carbon dioxide under different conditions were calculated by molecular dynamics simulations. The radial distribution functions of carbon dioxide and solubilizer were calculated. It was found that lower temperature, higher pressure and greater content of solubilizer are favorite to the dissolution of carbon dioxide, in accordance with that found in experiments. It is the strong attraction between carbon dioxide and 1, 2-dimethoxyethane molecules that led to the solubilization of carbon dioxide in heavy oil. The results provide a theoretical direction to development of solubilizers of carbon dioxide in heavy oil. Those small organic molecules rich in ether groups are potential solubilizers of carbon dioxide.

Keywords: carbon dioxide; solubilizer; 1,2-dimethoxyethane; solubility parameter; radial distribution function

(上接第448页。continued from p. 448)

- saturation; underlying mechanism of imbibition in oil recovery enhancement of tight reservoir [J]. SPE J, 2021, 26 (4): 2340–2351.
- [12] 洪泰, 罗健辉, 丁彬, 等. 三种可视化技术在驱油剂评价中的适应性[J]. 油田化学, 2017, 34 (1): 179–183.
- [13] 高建, 韩冬, 王家禄, 等. 应用CT成像技术研究岩心水驱含油饱和度分布特征[J]. 新疆石油地质, 2009, 30 (2): 269–271.
- [14] 童强. 鄂尔多斯盆地某地区长8、长6储层微观孔喉尺度及分选性研究[J]. 石化技术, 2017, 24(3):164.
- [15] LU C H, JIANG H Q, YOU C C, et al. Characterization of microscopic pore-throat structure of tight oil reservoir: a case study of C2 and C7 Section in Ordos Basin [C]// International Conference on Ecological Resources, Energy, Construction, Transportation and Materials. Shanghai, China, 2020: 351–357.

Influence of Pore Structure of Tight Reservoir on Oil Displacement Effect of Nano Fluid

XU Kangning^{1,2}, DING bin^{3,4}, WU Wei⁵, GEN xiangfei^{3,4}, HUA Shuchang⁵, CHEN Minggui^{1,2}, SHI Qiyao^{1,2}

(1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Drilling and Production Engineering, Wuhan, Hubei 430100, P R of China; 3. China Petroleum Exploration and Development Research Institute, Beijing 100083, P R of China; 4. Oilfield Chemistry Key Laboratory, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, P R of China; 5. Jilin Oilfield Branch Company, PetroChina, Songyuan, Jilin 138099, P R of China)

Abstract: Due to small pores, smaller throat, and lower mobility of crude oil in Jilin low permeability tight reservoir, water drive effect is poor. A nano fluid enhanced permeability and oil displacement (NFEPOD) system was adopted, and through the core oil displacement experiment the oil displacement efficiency of the NFEPOD system on the tight core was investigated, through the core nuclear magnetic resonance test and CT scanning, the influence of the pore structure of the tight reservoir on the oil displacement effect of nano fluid was focused on. The results showed that the NFEPOD system could reduce the injection pressure of tight core oil displacement experiment, with a maximum decrease of 46.2%. When the pore structure of tight reservoir was good, the oil displacement effect was obvious, with a maximum increase of 30.21%. The NFEPOD system could remarkably enhanced oil recovery when the crude oil was distributed in pore throat with an average pore radius greater than 1 μm . CT scanning of cores showed that the average pore throat radius, effective connected pore ratio and pore coordination number of tight cores would affect the injection pressure and oil displacement efficiency of the NFEPOD system, the average pore throat radius and the proportion of effectively connected pores had a greater impact.

Keywords: tight reservoir; nuclear magnetic resonance; CT scan; digital rock; surfactant