

文章编号:1009-9603(2020)01-0045-05

DOI:10.13673/j.cnki.cn37-1359/te.2020.01.006

降低CO₂驱油最小混相压力化学体系研发

仇莉

(中国石化胜利油田分公司 勘探开发研究院,山东 东营 257015)

摘要:CO₂驱提高原油采收率技术由于兼具高效、节能减排等优势在中外发展迅速,但胜利油田滩坝砂油藏CO₂驱最小混相压力高,混相驱替难以进行,驱油效率较低。为此设计了一种兼顾增效和增溶作用的化学体系,可以显著降低CO₂与原油之间的最小混相压力,改善非混相驱替效果。首先通过测定CO₂中原油的抽提量及原油中CO₂的溶解量,筛选出相应的增效剂DYJ-13和增溶剂S6。进一步对两种化学剂进行复配,系统考察了不同配比对CO₂萃取抽提原油能力的影响,结果表明,随体系中DYJ-13质量分数的增加,增效因子先上升后下降,增溶因子变化不大,从而确定出最优的化学体系DYJ-13:S6=3:7。最后采用长细管驱替实验方法,测定了加入质量分数为3%的复配化学体系后,试验区原油与CO₂之间最小混相压力由31.65 MPa降至24.60 MPa,降低幅度达22%。所研发的化学体系具有较高的应用潜力,建议开展单井试验。

关键词:CO₂驱;提高采收率技术;复配化学体系;最小混相压力;特低渗透油藏

中图分类号:TE357.46

文献标识码:A

Development of chemical system for reducing minimum miscible pressure during CO₂ flooding

ZHANG Li

(Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC,
Dongying City, Shandong Province, 257015, China)

Abstract: The CO₂ flooding technology has developed rapidly at home and abroad because it has the advantages of high efficiency, energy conservation and emission reduction. However, due to the high minimum miscible pressure of CO₂ flooding in the bench-bar sandstones reservoirs of Shengli Oilfield, the miscible displacement is difficult to carry out and the oil displacement efficiency is low. As a result, a chemical system combining the double effects of synergism and solubilizing ability is designed, which can significantly reduce the minimum miscible pressure between CO₂ and crude oil, and improve the effect of immiscible displacement. Firstly, the synergist DYJ-13 and the solubilizer S6 are screened by measuring the extraction amount of crude oil in CO₂ and the dissolution amount of CO₂ in crude oil. Furthermore, these two chemical agents are combined, and the effect of different proportions on the capability of crude oil extraction from CO₂ is systematically investigated. The results show that with the increase of the mass fraction of DYJ-13, the synergistic factor increases and then decreases, and the solubilization factor do not change much, thus the optimal chemical system of DYJ-13:S6=3:7 is determined. Finally, the experiment of long slim tube displacement is carried out, and the minimum miscible pressure between crude oil and CO₂ in the test area decreases from 31.65 MPa to 24.60 MPa, with a reduction of 22%, after adding the combined chemical system with a mass fraction of 3%. The developed chemical system has high application potential, and it is recommended to carry out single well tests.

Key words: CO₂ flooding; EOR; compound chemical system; minimum miscible pressure; extra-low permeability oil reservoir

胜利油田滩坝砂特低渗透油藏资源量丰富,但 开发难度大。目前主要以大型压裂弹性开发为主,

收稿日期:2019-09-12。

作者简介:仇莉(1983—),女,山东东营人,工程师,硕士,从事气驱、泡沫驱提高采收率方法研究。E-mail:zhangli982.slyt@sinopec.com。
基金项目:中国石化科技攻关课题“降低二氧化碳最小混相压力化学剂”(218021-4)。

产量递减速度快,采收率低^[1-2]。部分区块采用注水开发,受储层渗透率低影响,注入压力高且注水作用距离小,开发效果不理想^[3-4]。CO₂作为一种高效的驱油溶剂,是目前解决特低渗透油藏能量补充难、采收率低的主要技术^[5]。2008年1月,胜利油田在高89-1块开展了CO₂驱提高采收率先导试验,取得了较好的效果,但仍存在最小混相压力高,不易实现混相驱的难题^[6]。受储层丰度低影响,CO₂驱油只有实现混相驱替时才能获得较好的经济效益,滩坝砂油藏埋藏深、原油组成中轻烃含量低,造成混相压力高,一般均在30 MPa左右,在现有地层压力条件下很难实现混相驱替,从技术上来说,可以通过降低CO₂与原油的最小混相压力来实现混相驱替^[7-9]。

国外实施CO₂驱区块原油物性好、地层温度低、易实现混相驱替^[10-11],对降低最小混相压力方法的研究较少。近年来,中国开展了降低最小混相压力的探索研究,焦松杰针对大庆原油,探索了在CO₂中加入液化石油气和表面活性剂降低最小混相压力的方法,取得一定进展^[12];柳燕丽利用低温催化裂化法改变原油组分,实现降低混相压力的理论研究^[13]。但均没有针对胜利油田滩坝砂特低渗透油藏CO₂驱的研究,需要系统研究可以降低CO₂-原油体系最小混相压力的方法。

1 实验器材与方法

1.1 实验器材

增效剂、增溶剂性能评价装置主要包括CO₂气瓶、化学剂罐、原油罐、进料泵等进样系统,高温高压相平衡系统(相平衡釜、稳压阀、放空阀等),收集系统(液相收集瓶、气相收集瓶、质量流量计)。

最小混相压力测试装置主要包括恒温箱、长细管、观察窗、ISICO泵、回压阀、油气计量系统等。其中长细管长度为16 m,内径为6.35 mm,填充物为230~310目的石英砂,孔隙体积为165.0 mL,孔隙度为32.25%,空气渗透率小于10 mD。

实验试剂主要包括:增效剂(DYJ-3, DYJ-4, DYJ-5, DYJ-13)和表面活性剂(S6),均为自制;增溶剂(乙酸仲丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯),均为化学纯;原油为目标区块樊142-9-5井脱水原油,地层原油黏度为3.06 mPa·s,密度为0.787 g/cm³;CO₂纯度为99.9%。

1.2 实验方法

增效剂、增溶剂性能评价具体实验步骤包括:

①将CO₂注入相平衡釜内,缓慢升压至5 MPa。若5 min内压力波动不超过1%,则视为气密性良好。继续按实验压力的20%逐级升压,每级稳压5 min,直至实验压力。②称取20 g原油样品注入相平衡釜中,打开CO₂进样阀及气相取样阀,以100 mL/min的速度吹扫CO₂10 min,排净相平衡釜内空气。③开启相平衡釜的恒温及搅拌系统,逐渐调整至目标温度和压力,搅拌平衡60 min后观察实验现象。④在保持压力和温度尽量稳定的条件下,分别对气液两相进行取样,每次取样至少重复2次。⑤以5 mL/min的速度向相平衡釜内注入一定质量待评价化学剂,重复步骤③和④。⑥取样结束后,自然降温至30 ℃以下,泄压至常压,用石油醚清洗除CO₂进样管外的所有进出管线、阀门及相平衡釜装置。

收集气液两相样品后进行常压解析,利用气体流量计测量样品中CO₂的体积,计算可得原油在CO₂中的抽提量为:

$$w_{\text{oil,co}_2} = \frac{ZRT(m_g - m_0)}{ZRT(m_g - m_0) + 44pV} \quad (1)$$

CO₂在原油中的溶解量为:

$$w_{\text{co}_2,\text{oil}} = \frac{44pV}{ZRT(m_L - m_1) + 44pV} \quad (2)$$

长细管法测定最小混相压力参考SY/T 6573—2016标准^[14]进行注CO₂驱替实验,具体实验步骤包括:据樊142块油藏当前地层压力,选择驱替压力分别为24.0, 27.0, 30.0, 34.0和38.0 MPa进行长细管实验。对每一压力下的驱替实验,先将长细管模型在地层温度为142 ℃下饱和樊142块樊142-9-5井地层原油,用回压阀控制回压为实验所需的压力。待系统稳定后,以0.25 mL/min的速度注入CO₂进行驱替,驱替过程中计量产出的油和气量,直到注入1.2 PV后停止实验。对比5个驱替压力下的最终驱油效率,确定最小混相压力。CO₂-复配化学体系作为驱替流体时,驱替压力选择20.0, 22.0, 24.0, 27.0和30.0 MPa,注入方式为先注入0.06 PV复配化学体系前置段塞,然后持续注入CO₂进行驱替^[15]。

2 实验结果与分析

2.1 降低CO₂驱最小混相压力化学体系配方优化

2.1.1 增效剂、增溶剂优选

增效剂具有增强CO₂抽提原油中特定组分的能力,增溶剂为促进原油溶解更多CO₂的化学剂。综合考虑超临界状态(即高压)下CO₂的溶解特性及目

标油藏的实际情况,研发增效剂与增溶剂应考虑以下几方面:①合适的极性。具有极性的化学剂有利于与原油的组分发生相互作用,比如氢键,能提高CO₂与原油的互溶能力^[16]。极性过高亦存在问题,CO₂属于非极性化合物,化学剂极性过高影响其与CO₂的互溶^[17]。②不易溶于水。油藏中含有束缚水,若化学剂易溶于水则会造成损耗,增加生产成本。③合适的沸点与凝点。沸点过高,不易挥发,减少与CO₂接触的机会,降低CO₂抽提原油的能力。沸点过低,易为气态,不宜运输。此外矿场用CO₂处于低温液态,为满足注入需求,化学剂的凝点不宜过高,否则注入时凝固,无法注入。④物理、化学性质稳定且无毒性。根据以上需求,筛选或合成了8种化学剂作为备选剂(表1)。

表1 备选化学剂溶解特性

化学剂	溶 解 特 性
DYJ-3	与水、乙醚、氯仿等有机溶剂混溶
DYJ-13	与水部分互溶,与醚、氯仿、苯等大多数有机溶剂混溶
DYJ-4	与水、乙醚、氯仿、酯、烃类衍生物等有机溶剂混溶
DYJ-5	与水、乙醚、氯仿、酯、烃类衍生物等有机溶剂混溶
乙酸仲丁酯	长链非极性,微溶于水
碳酸二乙酯	短链非极性,不溶于水
碳酸二甲酯	短链非极性,不溶于水
表面活性剂S6	中等链长非极性,不溶于水

实验主要通过测定CO₂中原油的抽提量及原油中CO₂的溶解量来定量评价增效剂、增溶剂的应用效果。为便于比较,提出增效因子和增溶因子2个无量纲指标,其计算公式分别为:

$$\text{增效因子} = \frac{w_{\text{oil,co}_2}^* - w_{\text{oil,co}_2}^0}{w_{\text{oil,co}_2}^0} \quad (3)$$

$$\text{增溶因子} = \frac{w_{\text{co}_2,\text{oil}}^* - w_{\text{co}_2,\text{oil}}^0}{w_{\text{co}_2,\text{oil}}^0} \quad (4)$$

由计算结果(表2)可以看出,增效性能最为突出的是DYJ-3,其增效因子达到了2.5以上,其次是DYJ-13。增溶因子最高的则是表面活性剂S6(以下称增溶剂S6)。DYJ-4和DYJ-5虽然有一定的增效性,但几乎没有增溶性,乙酸仲丁酯则恰恰相反,几乎没有增效性。DYJ-13的增效和增溶指标较为均衡,但两项指标不如DYJ-3和增溶剂S6。这说明,仅靠单一化学剂同时获得较好的增效和增溶效果难度很大,需研发复配化学体系。由于DYJ-3易溶于水,虽然其增效指标突出,但在实际采油过程中易溶于地层水造成损耗。综合考虑选用DYJ-13和增溶剂S6作为复配体系用剂,通过配方调整,寻求

表2 化学增效剂与增溶剂参数

化学剂	抽提量(%)		溶解量(%)		增效因子	增溶因子
	$w_{\text{oil,co}_2}^0$	$w_{\text{oil,co}_2}^*$	$w_{\text{co}_2,\text{oil}}^0$	$w_{\text{co}_2,\text{oil}}^*$		
DYJ-3	1.29	4.53	16.6	27.2	2.51	0.64
DYJ-13	1.22	2.90	17.5	42.3	1.38	1.42
DYJ-4	1.35	2.42	16.9	18.6	0.79	0.10
DYJ-5	1.27	1.88	18.1	19.5	0.48	0.077
乙酸仲丁酯	1.12	1.18	20.1	26.2	0.054	0.30
碳酸二乙酯	1.45	1.56	17.3	18.1	0.076	0.046
碳酸二甲酯	1.25	1.30	19.5	20.1	0.04	0.031
表面活性剂S6	1.30	1.96	16.7	45.4	0.51	1.72

最佳增效、增溶效果。

2.1.2 化学体系配方优化

将DYJ-13和增溶剂S6按不同质量比复配,在15 MPa下,考察化学剂配比对CO₂-原油互溶度的影响。

由图1可知,随着DYJ-13质量分数的增加,增效因子呈现先上升后下降的趋势,当其质量分数为30%时达到最大,这说明同时加入DYJ-13和增溶剂S6具有协同增效的作用。当DYJ-13质量分数高于30%时,增效因子减小,说明在此配比区间化学剂协同作用降低。复配化学体系协同增效的原因在于DYJ-13和增溶剂S6由于极性、沸点等不同分别较易存在于气相和液相,而两相中存在的化学剂起到功能互补的作用。由图2可知,增溶因子随复配体系中DYJ-13质量分数的增加呈下降趋势,但下降幅度不大;复配体系中为单一增溶剂S6时,增溶因子最大,而复配体系中为单一化学剂DYJ-13时最小。原因可能是随着DYJ-13质量分数的增加,气相中含有的DYJ-13越来越多,导致一部分增溶剂S6被抽提至气相中,而气相中的增溶剂S6对增溶作用并不明显。因此,当DYJ-13质量分数越来越高时,化学体系对CO₂-原油的增溶作用有所下降。

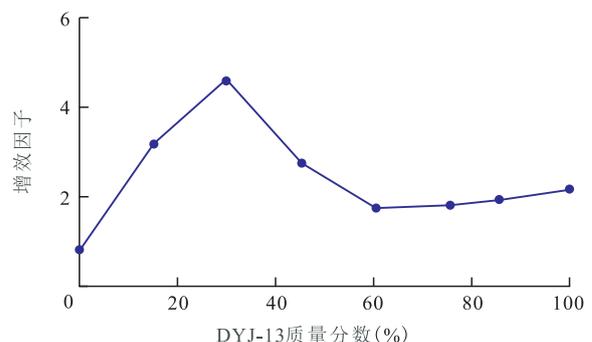


图1 不同配比化学体系增效因子变化曲线

Fig.1 Variation curves of synergistic factor in chemical systems with different proportions

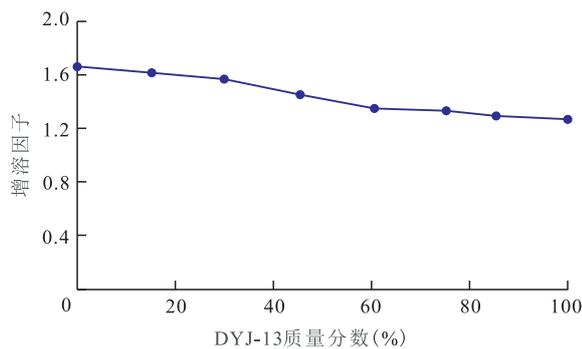


图2 不同配比化学体系增溶因子变化曲线

Fig.2 Variation curves of solubilizing factor in chemical systems with different proportions

综合分析认为,化学剂复配确实有可能达到1+1>2的目的,既能达到协同强化作用,亦能大大提高操作灵活性,从而解决了使用单一化学剂面临的功能单一的问题。针对目标区块原油,化学剂DYJ-13和增溶剂S6进行复配后,增效因子得到显著增强,当其含量为30%时达到峰值,增溶因子变化不大,从而确定出最优的化学体系配方为两者质量比为3:7。

2.2 降低CO₂驱最小混相压力化学体系性能评价

采用樊142块樊142-9-5井地层原油样品和CO₂,在地层温度142℃下先后进行了5次不同驱替压力下的长细管实验,第一、第二次实验的驱油效率分别为61.83%和74.65%,观察分析结果证明为非混相驱替过程。第三次实验的驱油效率较高,为84.81%,接近混相。第四、第五次实验的驱油效率分别为95.74%和97.58%,均实现了混相驱替。

由长细管实验驱替结果得到的驱油效率与驱替压力关系曲线(图3)可知,当驱替压力小于31.65 MPa时,驱油效率较低,为非混相或部分混相驱替过程,驱油效率随驱替压力的增加而增大;当驱替压力大于31.65 MPa后,驱油效率较高(>95%),驱油机理已转变为混相驱替,继续增大驱替压力,驱油效率仅有很小的增加,曲线呈现平台状。根据长细管

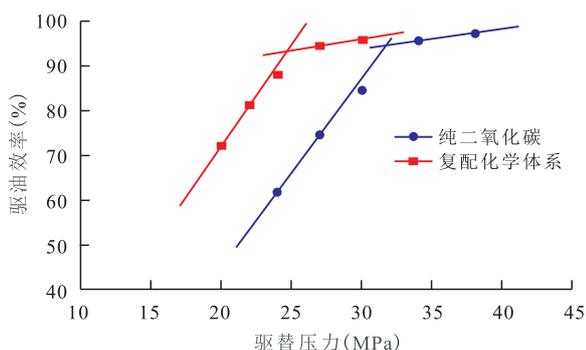


图3 复配体系降低最小混相压力应用效果评价

Fig.3 Evaluation of application effect of compound system for reducing minimum miscible pressure

实验结果和混相判断标准,可以确定纯CO₂与樊142块樊142-9-5井地层原油发生多次接触混相的最小混相压力为31.65 MPa。

加入质量分数为3%的复配化学体系后,樊142块樊142-9-5井地层原油的最小混相压力由原来的31.65 MPa降至24.60 MPa,最小混相压力降低了7.05 MPa,降低幅度为22%。这是因为CO₂与原油接触过程中,CO₂前缘与原油结合产生的混合部分,黏度下降显著,对原油具有极强的抽提性和溶解性。加入复配化学体系后,氢键更易形成,极性更为合适,从而扩大了CO₂的抽提范围,同时其两性强化了CO₂与原油的结合^[18],促使CO₂更多地溶于原油中。其增效性和增溶性形成互补,使CO₂与原油混合部分更易产生混相,改善CO₂非混相驱油效果。从评价结果看,研发的复配化学体系能够有效降低最小混相压力,具有较高的应用潜力,建议开展单井试验。

3 结论

在提高原油采收率技术中,CO₂气驱具有显著的经济和环境效益,而在CO₂气驱中又以混相驱替效果最佳,对其研究也至关重要。基于混合体系平衡热力学的原理,在CO₂-原油混合体系内添加一种或若干种其他物质,可形成新的混合体系,CO₂-原油组分分子间相互作用由于其他物质的存在将会产生变化。

结合胜利原油及储层温度压力,将具备不同增效性能和增溶性能的化学剂进行复配,再通过调整配比实现两个性能之间权重大小的可调控,得到兼顾增效和增溶作用的复配体系,有效解决了单一化学助剂促进CO₂混相驱替技术中的操作灵活性差、适用范围窄、经济成本高等问题,从而更好地发挥化学剂的增效和增溶作用。室内长细管实验条件下,复配化学体系降低最小混相压力幅度达22%,对于改善非混相驱替效果,有效提高采收率,降低生产成本,具有重要意义。

符号解释

w_{oil,CO_2} ——原油在CO₂中的抽提量; Z ——CO₂压缩因子;
 R ——通用气体常数,J/(mol·K),其值为8.314; T ——室内温度,K; m_g ——气相样品常压解析剩余质量,g; m_0 ——气相收集瓶初始质量,g; p ——室内压力,Pa; V ——气体流量计测得的总体积,m³。 $w_{CO_2,oil}$ ——CO₂在原油中的溶解量; m_l ——液相样品常压解析剩余质量,g; m_1 ——液相收集瓶初始质量,

$g; w_{oil,CO_2}^*$ ——加入化学剂后气相中油样,%; w_{oil,CO_2}^0 ——未加化学剂时气相中油样,%; $w_{CO_2,oil}^*$ ——加入化学剂后油相中CO₂,%; $w_{CO_2,oil}^0$ ——未加化学剂时油相中CO₂,%。

参考文献

- [1] 李秀生,王灵碧.胜利油田低渗透油藏开发技术研究[J].西南石油大学学报,2008,30(5):97-99.
LI Xiusheng, WANG Lingbi. Development technology of low permeability oil reservoirs in Shengli oilfield[J]. Journal of Southwest Petroleum University, 2008, 30(5): 97-99.
- [2] 王业飞,高苗,谭龙,等.裂缝-基质模型CO₂混相注入提高原油采收率[J].油气地质与采收率,2018,25(5):87-92.
WANG Yefei, GAO Miao, TAN Long, et al. Experimental investigation of miscible CO₂ injection for enhanced oil recovery in fracture-matrix model[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2018, 25(5): 87-92.
- [3] 张桂花,李积祥,侯洪涛,等.特低渗透油藏注水技术探讨[J].内蒙古石油化工,2012,(8):90-92.
ZHANG Guihua, LI Jixiang, HOU Hongtao, et al. Discussion on water injection technology in extra-low permeability reservoirs [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2012, (8): 90-92.
- [4] 胡伟,吕成远,王锐,等.水驱油藏注CO₂非混相驱油机理及剩余油分布特征[J].油气地质与采收率,2017,24(5):99-105.
HU Wei, LÜ Chengyuan, WANG Rui, et al. Mechanism of CO₂ immiscible flooding and distribution of remaining oil in water drive oil reservoir [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(5): 99-105.
- [5] 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.
LI Dongdong, HOU Jirui, ZHAO Fenglan, et al. Study of molecular diffusion coefficients and solubility of carbon dioxide in a Jinlin crude oil[J]. Oilfield Chemistry, 2009, 26(4): 405-408.
- [6] 李春芹.CO₂混相驱技术在高89-1块特低渗透油藏开发中的应用[J].石油天然气学报,2011,33(6):328-329.
LI Chunqin. Application of CO₂ miscible flooding technology in development of extra-low permeability reservoirs in Gao89-1 block[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2011, 33(6): 328-329.
- [7] 章星,韩磊,周栋华,等.CO₂细管驱油实验混相动态特征表征方法[J].大庆石油地质与开发,2018,37(1):122-127.
ZHANG Xing, HAN Lei, ZHOU Donghua, et al. Characterizing method of the dynamic characteristics of CO₂ slim-tube miscible oil flooding test[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2018, 37(1): 122-127.
- [8] 孙雷,罗强,潘毅,等.基于GA-SVR的CO₂驱原油最小混相压力预测模型[J].大庆石油地质与开发,2017,36(3):123-129.
SUN Lei, LUO Qiang, PAN Yi, et al. Predicting model of the oil minimal miscible pressure for the CO₂ flooding based on GA-SVR [J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2017, 36(3): 123-129.
- [9] 李承龙.特低渗透油藏二氧化碳驱气窜影响因素及规律[J].特种油气藏,2018,25(3):82-86.
LI Chenglong. Gas channeling influencing factors and patterns of CO₂-flooding in ultra-low permeability oil reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2018, 25(3): 82-86.
- [10] AL-NETAIFI A S. Experimental investigation of CO₂-miscible oil recovery at different conditions [D]. Riyadh: King Saud University, 2008.
- [11] RUDYK S, HUSSAIN S, SPIROV P. Supercritical extraction of crude oil by methanol- and ethanol-modified carbon dioxide [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 78: 63-69.
- [12] 焦松杰.降低CO₂驱油混相压力技术研究[D].成都:西南石油大学,2012.
JIAO Songjie. Study on reducing miscibility pressure of CO₂ flooding [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2012.
- [13] 柳燕丽.降低CO₂驱油最小混相压力方法研究[D].成都:西南石油大学,2010.
LIU Yanli. Study on reducing minimum miscibility pressure of CO₂ flooding [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2010.
- [14] 李实,俞宏伟,伦增珉,等.最低混相压力实验测定方法——细管法:SY/T 6573-2016[S].北京:中国标准出版社,2016.
LI Shi, YU Hongwei, LUN Zengmin, et al. Measurement method for minimum miscibility pressure by slim tube test: SY/T 6573-2016[S]. Beijing: China Standards Press, 2016.
- [15] 郝宏达,侯吉瑞,赵凤兰,等.低渗透非均质油藏二氧化碳非混相驱窜逸控制实验[J].油气地质与采收率,2016,23(3):95-100,115.
HAO Hongda, HOU Jirui, ZHAO Fenglan, et al. Experiments of gas channeling control during CO₂ immiscible flooding in low permeability reservoirs with heterogeneity [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2016, 23(3): 95-100, 115.
- [16] FANIGUCHI M, KAMIHIRA M, KOBAYASHI T. Effect of treatment with supercritical carbon dioxide on enzymatic activity [J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1987, 51(1): 593-594.
- [17] 章星,王珍珍,王帅,等.可视装置中CO₂与正戊烷或原油接触特征和表征方法[J].石油实验地质,2017,39(3):402-408.
ZHANG Xing, WANG Zhenzhen, WANG Shuai, et al. Visual contact characteristics and characterization of the CO₂ and *n*-pentane/crude oil interface [J]. Petroleum Geology & Experiment, 2017, 39(3): 402-408.
- [18] 高敬善,但顺华,杨涛,等.CO₂在准噶尔盆地昌吉油田吉7井区稠油中的溶解性研究[J].中国石油勘探,2018,23(5):65-72.
GAO Jingshan, DAN Shunhua, YANG Tao, et al. Study on CO₂ solubility in heavy oil in Well Ji7, Changji oilfield, Junggar Basin [J]. China Petroleum Exploration, 2018, 23(5): 65-72.

编辑 单体珍