Application and Mechanism of a Novel CO₂-Oil Miscible Flooding Agent, CAA8-X

Cheng Ma, Xiangyu Dou, Zeyu Liu, Peilong Liao, Zhiyang Zhu, Kaerdun Liu, Jianbin Huang *

Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

Abstract: Surfactants are widely applied for promoting miscibility and reducing interfacial tension between oil and water phases because of their remarkable amphiphilic morphology. Along with development and popularization of tertiary oil recovery techniques, surfactants play a significant role in crude oil exploitation. Among the various tertiary oil recovery techniques, supercritical CO₂-enhanced oil recovery is a promising method for improving oil recovery. However, the establishment of CO₂-enhanced oil recovery brought new requirements and challenges to traditional surfactant research and development, especially for molecular design. In this method, the reduction of the minimum miscibility pressure between supercritical

CO₂ and crude oil is required to achieve miscible flooding—an important means to enhance oil recovery. Therefore, a novel miscible flooding agent that exhibits oil-water miscibility analogous to conventional surfactants is desirable for this method. Meanwhile, a conspicuous difference of polarity matching the high polarity of H₂O molecule against low polarity of alkane molecule, which is the essential feature of traditional surfactant, won't suit this case well due to a medium polarity of CO₂ molecule. According to previous work done in our laboratory, surfactants with multiple ester groups considerably reduce the minimum miscibility pressure between supercritical CO₂ and crude oil. Therefore, inspired by the "oil-water-amphiphilic molecules" design, herein, we replaced the hydrophilic moiety with multiple ester groups and designed a new type of "oil-CO₂ amphiphilic molecule" as a miscible flooding agent, which is composed of an alkane tail and multiple ester groups as the lipophilic and CO₂-philic groups, respectively. In the strategy based on the proposed agent, the number of ester groups and the length of the alkane tail are the main parameters. In addition, we optimized the molecular structure of the proposed agent, CAA8-X, which comprises cetyl and acetyl sucrose esters as the lipophilic and CO₂-philic groups, respectively. We verified that the as-synthesized agent can remarkably reduce the minimum miscibility pressure between supercritical CO₂ and various types of oil samples, including kerosene, white oil, and crude oil from the Changqing region. The crude oil-CO₂ minimum miscibility pressure reduction ratio was 20.5% as measured by the vanishing interfacial tension method and the slim tube test. In this study, we also established a method called the rising height method to measure the minimum miscibility pressure with significantly reduced time and equipment cost. Furthermore, to demonstrate the mechanism of this miscible flooding agent for CO₂-enhanced oil recovery, the affinity between the CO₂-philic group and molecular CO₂ was investigated via molecular dynamics simulation. The results indicated that the "oil-CO₂ amphiphilic molecule" can reduce oil-CO₂ interfacial tension because of lower affinity potential energy between the CO₂-philic group and molecular CO₂.

Key Words: Alky sucrose ester; Supercritical-CO₂; Amphiphile; Molecular dynamics; Enhanced oil recovery; Miscible pressure

Received: December 8, 2020; Revised: January 5, 2021; Accepted: January 6, 2021; Published online: January 8, 2021.

*Corresponding author. Email: JBHuang@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62753557.

The project was supported by the National Oil and Gas Major Project (2016ZX05016-001).

国家油气重大专项(2016ZX05016-001)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

一种新型 CO₂/原油助混剂 CAA8-X 的应用与助混机理

马骋, 窦翔宇, 刘泽宇, 廖培龙, 朱志扬, 刘卡尔顿, 黄建滨*

北京分子科学国家研究中心, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: CO₂驱是一种具有广阔前景的提高油藏采收率的方法。其中, 降低CO₂与原油的最低混相压力以实现混相驱是增强CO₂驱效果的重要手段。由此我们设计了由亲油基团十六烷基和亲CO₂基团全乙酰蔗糖酯基结合的新型“亲油-亲CO₂助混分子”十六酸全乙酰基蔗糖酯CAA8-X, 研究发现, CAA8-X对超临界CO₂流体和不同油相的煤油、白油以及长庆原油有优异的助混效果, 界面张力消失法和细管实验法测定结果表明, CAA8-X可以将超临界CO₂/长庆原油的最低混相压力降低20.5%。用分子动力学模拟计算了CO₂分子与全乙酰蔗糖酯基的亲和能力, 研究了这类新型“亲油-亲CO₂助混分子”通过多酯头基降低与CO₂亲和势能而降低油/CO₂界面能的助混机理。

关键词: 烷基蔗糖酯; 超临界CO₂; 两亲分子; 分子动力学; 提高采收率; 混相压力

中图分类号: O648

1 引言

表面活性剂由于其独特的两亲型结构特点, 通常被用于促进油水两相混合, 降低油水界面张力等方向, 因此在洗涤、分散、乳化等生活和生产领域中有广泛的应用。特别是在原油开采方面, 随着三次采油技术在国际上的大范围应用, 表面活性剂应用领域和研究需求被进一步扩大。随着三次采油技术的发展和完善, 特别是CO₂驱油技术的提出¹⁻³, 对表面活性剂分子结构的研发提出了新的要求, 传统的针对油水两相而设计的表面活性剂分子结构不再能满足CO₂驱油技术的应用需求。为了更好的实现地层条件的CO₂/原油的混相⁴⁻⁶, 以充分实现CO₂埋存和提高原油采收率的目的, 需要基于两亲型的分子结构设计原理, 设计一种由亲CO₂基团和亲油基团构成的新型亲油-亲CO₂表面活性剂结构, 即助混剂。

受传统表面活性剂分子结构的启发, 亲水基团和亲油基团设计均是由相似相容原理确定的, 亲油基团采用与原油具有相似结构的长链(C8-C20)饱和烷烃基团, 而亲水基团则采用高极性基团甚至是在水中能够电离的带电基团。而地层中的CO₂处于超临界状态(Supercritical CO₂, scCO₂), 其极性介于烃类和水分子之间^{7,8}。因此对于亲CO₂基团的设计, 需要采用极性更为接近CO₂的基团。Eastoe和Enick等在超临界二氧化碳相乳化方面做了深入的研究, 他们提出了对于水、盐水、有机溶剂与超临界CO₂两相具有乳化效果的两亲分子结构, 包括碳氟型磺酸盐表面活性剂、烷基聚氧乙烯醇型表面活性剂等结构⁹⁻¹², 证实了表面活性剂结构在超临界CO₂乳化中的作用, 同时还特别提出了关于“亲CO₂”基团的概念, 并验证了聚二甲基硅氧烷

的亲CO₂性¹³。在前人的研究经验中, 我们发现了多酯基头基的两亲型化合物(Multi Ester Groups Surfactant, MEGS)对降低油/超临界CO₂的最低混相压力具有明显的效果^{14,15}。我们将这种降低两相混最低相压力的能力称为其助混能力。在MEGS类两亲分子助混能力和机理的研究中发现, 其亲水结构中, 酯基数目的增加有利于提高助混能力, 杨思玉等¹⁶的研究也发现, 一种全酯基葡萄糖型的化合物在降低原油与超临界CO₂最低混相压力方面有显著效果。而之前的研究较少针对助混剂的疏水结构进行探索, 我们的研究发现长度在16-18个碳原子的碳氢链的助混能力最佳。在此基础上^{17,18}, 我们设计合成了全乙酰化烷基蔗糖酯型化合物CAA8-X, 其结构如图1所示。

在应用效果评价方面, 目前吉林油田、长庆油田和新疆油田是国内CO₂驱油与埋存开发调控技术的先导实验基地, 取三大实验基地的原油样品, 采用界面张力消失法^{19,20}和细管实验法^{21,22}评价助

图1 CAA8-X 的分子结构

Fig. 1 Molecular Structure of CAA8-X.

混剂CAA8-X的助混效果,能够进一步确定其在实际应用过程中的效果。在助混效果的机理研究方面,以可视化的高度上升法作为基础²³,以煤油、白油以及它们的混合物作为原油模拟物进行探究,直观详细的观测压力变化和油相组分变化的过程中,助混效果的变化情况。同时结合分子动力学模拟,分析不同助混剂的酯基亲CO₂性质的机理。

2 实验部分

2.1 油样与试剂

煤油:麦克林公司, K812242型号;白油:5#白油,石油勘探开发研究院提供;CO₂:99.9%纯度高压气瓶,海科元昌实用气体有限公司提供。

十六烷基蔗糖酯:TCI试剂公司,分析纯。乙酸酐:TCI试剂公司,分析纯。高氯酸铜:TCI试剂公司,分析纯。

原油样品:长庆、新疆、吉林原油样品由中石油科学技术研究院有限公司提供。

2.2 原理,仪器与方法

2.2.1 CO₂/原油助混剂CAA8-X的合成方法

图2所示为CAA8-X的合成路线:以十六烷基蔗糖酯和乙酸酐为原料,按照化学计量比1:3.5投料,以Cu(ClO₄)₂为催化剂进行Cu²⁺催化的羟基乙酰化反应²⁴,得到CAA-X,产物的¹H-NMR谱图如图3所示,产品无杂质峰,在制备CAA8-X的合成中产率达到95%以上,且该反应原子转化率高,产物后期无需提纯处理。

2.2.2 高度上升法测量油/CO₂的最低混相压力

油与CO₂的混相将带来油相的表观体积膨胀,在截面积保持一致的情况下,其体积膨胀的程度

图2 CAA8-X的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of CAA8-X.

正比于液面高度,因而对定义的每一液面高度存在一个混相压力。利用带透明宝石视窗的恒容高压釜作容器以便观测油相液面上升高度。将恒容高压釜置于75 °C恒温水浴中,每次加入等样的油样,记录初始高度 H_0 。用CO₂气瓶调节scCO₂相压力 P ,随压力增大,油相高度 H 逐渐增大,至容器全被油相充满,记录充满时页面高度为 H_m ,定义该状态为完全混相,此时的压力 P_m 即为体系MMP(最低混相压力, Minimum Miscibility Pressure)。实验装置示意图如图4所示。

由此,可定义混相百分比 δ (式(1)),并绘制 δ - P 曲线,反映整个混相过程。

$$\delta = (H - H_0)/(H_m - H_0) \times 100\% \quad (1)$$

定义助混效率 ω (式(2)),反映助混剂加入后的MMP下降程度。

$$\omega = (P_{m1} - P_{m2})/P_{m1} \times 100\% \quad (2)$$

式中 P_{m1} 为未加助混剂时的MMP值, P_{m2} 为加入助混剂后MMP值。

2.2.3 界面张力消失(Vanish of Interfacial Tension, VIT)法

根据界面张力的物理含义,当界面张力等于零时,界面能也不存在,此时两相会自发混合为一

图3 CAA8-X合成产物的¹H-NMR谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of CAA8-X.

图4 高度上升法实验装置图

Fig. 4 Diagram of the experimental device of the height rising method.

相。考虑到研究中对设备的高温高压需求以及超临界CO₂稍低于原油的密度，同时超临界CO₂为透明相，采用悬滴法(Pendant Drop Method)测量界面张力。使用德国KRUSS公司出产的PD-E1700-LL型号的高温高压界面张力仪测定超临界CO₂与原油(空白或加入助混剂)的在75 °C界面张力。

界面张力按式(3)所示的Bashforth-Adams方程计算：

$$\gamma = \Delta \rho d_e^2 g / F \quad (3)$$

其中 F 为外形校正因子， $1/F = f(d_e/d_s)$ ， γ 表示界面张力， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $\Delta \rho$ 为超临界CO₂与原油的密度差， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。超临界CO₂密度由Sun-Kiseleve-Ely状态方程²⁵得到，计算结果见图5； g 为重力加速度常数， d_e 为悬滴液滴的最大直径， cm ； d_s 为选择面直径，其定义为在与悬滴顶点垂直距离等于 d_e 处作最大直径的平行线，交与液滴外形曲线的长度， cm 。

2.2.4 细管实验法(Slim Tube, ST)

参照石油天然气行业标准SY/T 6573-2016《最低混相压力测定方法——细管法》测定原油/CO₂的混相压力。使用石英砂填充细管，孔隙率33.5%，孔隙体积(Pore Volume, PV) 101.7 cm^3 ，管路内饱和油量80 mL，注气量1.2 PV，温度75 °C接近油样采样点地温)，驱替速率0.25 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2.5 分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟

为了解决本体系中柔性有机分子的分子动力学模拟问题，本工作采用OPLS (optimized potentials for liquid simulations)力场这一多体势场。OPLS力场是由Jorgensen教授及其团队²⁶研发

图5 超临界CO₂密度-压力曲线Fig. 5 Density-pressure curve of sc-CO₂.

的，经过多次拓展，广泛应用于有机分子以及无机分子体系的MD模拟研究^{27,28}。其基本力场定义如下所示：

$$E_{\text{OPLS}} = E_{\text{coul}} + E_{\text{vdwl}} + E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihed}} \quad (4)$$

$$E_{\text{coul}} = \sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \right) \quad (5)$$

$$E_{\text{vdwl}} = \sum_i \sum_{j>i} \left[4\epsilon_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right) \right] \quad (6)$$

$$E_{\text{bond}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2 \quad (7)$$

$$E_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2 \quad (8)$$

$$E_{\text{dihed}} = \sum_i \left\{ \frac{V_{1i}}{2} [1 + \cos(\varphi_i)] + \frac{V_{2i}}{2} [1 - \cos(2\varphi_i)] + \frac{V_{3i}}{2} [1 + \cos(3\varphi_i)] + \frac{V_{4i}}{2} [1 - \cos(4\varphi_i)] \right\} \quad (9)$$

其中 E_{OPLS} 是系统的总势能，包括两项非键相互作用：库仑静电项 E_{coul} 和范德瓦尔斯兹 E_{vdwl} ，以及三项分子内成键相互作用项：键拉伸项 E_{bond} 、键角项 E_{angle} 和二面角项 E_{dihed} 。基于点电荷假设，原子电荷 q 固定在每个原子的质心上， i 和 j 代表所有原子对($i < j$)， r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离。 ϵ_{ij} 和 σ_{ij} 分别代表Lennard-Jones半径和势阱深度，不同类型原子间的非键参数通过交叉原则^{29,30}来计算得到，此原则为 $\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$ 和 $\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2$ 。 K_r 、 K_{θ} 和 V_{ni} ($n = 1, 2, 3, 4$)是热力学常数，而 r_{eq} 、 θ_{eq} 和 φ_i 分别代表平衡态下的键参数。

整个模拟采用Lammp软件包进行模拟，模拟体系盒子在xyz三个方向上的尺寸均为5.0 nm长。对照组十六烷、十六酸甲酯和研究组CAA8-X采用OPLS力场。超临界CO₂具体的柔性分子动力学模拟

参数主参考前人EPM2模型研究结果³¹, 如表1所示。

在正式的MD模拟之前, 保持分子骨架C原子位置不变以及分子的构象不变的情况下, 整个系统要经过能量精度为 10^{-4} 及力精度为 10^{-6} 的能量优化。在能量优化之后, 体系再进行CO₂的吸附能曲线计算。依据两亲分子在两相界面的排布特点, 将两亲分子视作与界面垂直, 固在模拟中, 将碳链旋转为平行于z轴方向。研究中主要研究过程中的能量变化, 而不考查分子的绝对位置, 为了便于对比, 将CO₂置于距吸附位点1 nm处的同一轴线位置, 之后每个时间步长将CO₂分子沿Z轴方向移动0.001 nm, 在所有模拟中均使用1 fs的时间步长, 其中势函数使用1.2 nm的截断半径。长程力方面, 超过截断半径的静电相互作用的求和方法采用PPPM方法³²求解。

3 结果与讨论

3.1 CAA8-X对油/CO₂的助混效果

3.1.1 标准模拟油样的配制及其与CO₂的混相

CO₂驱油研究表明, 油相中的重质组分与轻质组分的相对含量是影响其与超临界CO₂混相难度的关键。为确定CAA8-X对不同油相与CO₂的助混效果, 采用相对轻质的煤油(C11–C17)与相对重质的白油(C16–C31)进行混合配比, 配制出一系列标准油相模拟样品, 利用高度上升法测量油相与超临界二氧化碳的最低混相压力, 结果如表2所示。

作MMP随白油体积分数变化的曲线, 如图6所示, 我们可以发现白油的加入显著提高混相压力。

加入油含量3%的CAA8-X助混剂后, 对体系

进行混相效果的测定, 结果如图6所示。

助混剂主要是对混相压力较高的体系起到的作用较大, 这一方面与油相对助混效率的拉平效应有关, 另一方面也与我们使用的助混剂CAA8-X的亲油基团结构为十六烷基有关。在CO₂驱油的应用中, 通常CO₂与原油的MMP在20 MPa以上, 结合对标准油样模拟物/CO₂混相压力的测试, 可以初步分析, 多数原油中的重质组分含量较高, CAA8-X亲油基团的设计为C16长度更为合理。

3.1.2 CAA8-X对原油/CO₂的助混效果

利用高度上升法测量加入CAA8-X长庆、新疆和吉林地区的原油样品与CO₂的混相压力, 如图7所示。在高度上升法的测试结果表明, CAA8-X对长庆油田样品/CO₂混相压力降低3.08 MPa (18%), 对吉林油田样品/CO₂混相压力降低3.88 MPa (16.5%), 对新疆油田样品/CO₂混相压力降低3.84 MPa (16.7%)。

为了进一步验证CAA8-X在CO₂驱中的应用效果, 我们选择新疆油田的样品与长庆油田的样品进行高温高压下的界面张力测试, 再使用界面张力消失法确定其助混效果。如图8所示, 从界面张力–压力曲线中可以发现, 压力的升高对界面张力的降低效果明显。而CAA8-X加入后, 在压力较低

表2 模拟油样加入 CAA8-X 前后的混相压力

Table 2 Miscible pressure before and after the simulated oil sample is added to CAA8-X.

White oil/Kerosene (V/V)	MMP/MPa	MMP _{CAA8-X} /MPa	ω /%
10/0	22.60	17.98	20.4
8/2	21.43	18.03	15.9
5/5	19.12	15.97	16.5
2/8	16.97	15.17	10.6
0/10	9.73	8.89	8.6

表1 基于 EPM2 模型的 CO₂ 分子动力学模拟参数

Table 1 Potential function parameters for CO₂ based on EPM2 model.

Parameter	Bond/atom	Data
$(\epsilon_{ij}/K_a)/K$	C–C	28.129
	O–O	80.507
	C–O	47.588
$\sigma_{ij}/\text{\AA}$	C–C	2.757
	O–O	3.033
	C–O	2.892
q/e	C	+0.6512
	O	–0.3256
$r_0/\text{\AA}$	C–O	1.149
$\theta_0/(\circ)$	C–O–C	180
$k_0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2})$	C–O–C	1236

1 Å = 0.1 nm

图6 模拟油样加入 CAA8-X 前后的混相压力

Fig. 6 Miscible pressure before and after the simulated oil sample added to CAA8-X.

图7 加入CAA8-X前后原油/CO₂混相高度上升法测试结果: 长庆油田(a), 新疆油田(b)和吉林油田(c)

Fig. 7 Test results of the crude oil/CO₂ miscible height rise method before and after CAA8-X is added: Changqing Oilfield (a), Xinjiang Oilfield (b) and Jilin Oilfield (c).

的情况下, 对界面张力的降低效果显著, 在研究过程中, 我们也发现了油与CO₂的界面在压力上升到一定程度时会出现“软化抖动”现象。而加入CAA8-X的体系中, 在低压下就能够看到油/CO₂界面的“软化抖动”现象, 证明了CAA8-X在低压下的助混效果明显。

3.1.3 CAA8-X对长庆原油/CO₂的细管实验结果

从目前的的应用条件来看, 考虑混相压力实现的难易程度, 长庆油田的原油样品是最有希望实现CO₂混相驱油的原油类型, 高度上升法和界面张力消失法两种方法测量所得的助混压力均在20

图8 加入CAA8-X前后CO₂与长庆油田样品(a)和新疆油田样品(b)的界面张力-压力曲线

Fig. 8 The IFP-*P* curve of the mixing of CO₂ and oil samples with and without CAA8-X: Changqing Oilfield (a) and Xinjiang Oilfield (b).

MPa以下。为了进一步确定CAA8-X在CO₂混相驱油中的应用效果, 采用细管实验法对比CAA8-X加入前后达到混相驱需要的压力。测定结果如图9所示, 可以明显的看出, CAA8-X的加入能够将长庆油与CO₂的混相压力降低20.5%, 综上所述, 分子CAA8-X能够有效地降低原油/CO₂的混相压力, 特别是对于长庆油田的原油样品的助混效果能够促进实现长庆油田的CO₂混相驱。

3.2 CAA8-X对油/CO₂的助混机理

从上述实验结果来看, 可以发现, CAA8-X对油/CO₂的助混效果明显。借鉴传统两亲分子促进油水混合的相似相容机理, 两亲分子由于排布于油水界面, 碳氢基团进入油相, 极性基团进入水相从而降低油水界面能。我们可以使用分子动力学模拟的手段, 分析处于油/CO₂界面的CAA8-X分子与CO₂的亲和能力, 确定CAA8-X对油/CO₂的助混机理。

3.2.1 CAA8-X加入对油与CO₂界面的亲和性促进

采用MD模拟方法对CO₂分子分别与油相模拟分子—十六烷和CAA8-X分子接近过程中的势能变化进行分析, 结果如图10所示。

图9 加入CAA8-X前后长庆油田样品/CO₂体系混相压力的细管实验测定结果

Fig. 9 MMP of the Changqing Oilfield sample/CO₂ system before and after adding CAA8-X in slimtube measurement.

图10 CO₂与油相分子(a)和CAA8-X(b)接近过程中的势能变化曲线

Fig. 10 Potential energy curve of CO₂ approaching to oil phase molecules (a) and CAA8-X (b).

从势能变化结果我们可以发现,在CO₂分子与油相分子靠近过程中,其势能的最低点相对于无穷远(即0势能)的势能变化值 $\Delta E_o = 2.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而在CO₂分子与CAA8-X分子靠近过程中,对应的能量变化值 $\Delta E_{\text{CAA8-X}} = 8.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这表明CAA8-X在油/CO₂界面排布,其碳氢基团进入油相,与传统两亲分子类似,头基与CO₂相接触,使

图11 CO₂与PAEE接近过程中的势能变化曲线

Fig. 11 Potential energy curve of CO₂ approaching to PAEE.

得两相界面接触的能量降低,从而达到助混效果。

3.2.2 多酯头基在油/CO₂助混中的作用

在之前的研究中,我们发现了酯基是较好的亲CO₂基团,同时也发现酯基数目的增加可以提高其“亲CO₂性”,同样采用与3.2.1类似的MD模拟模型,对比CO₂分子与多酯头基化合物CAA8-X和单酯头基化合物十六酸乙酯(Palmitic acid ethyl ester, PAEE)的头基接近过程中的势能变化,如图11所示,可以发现CAA8-X的多酯头基与CO₂分子靠近时,能量降低更多: $\Delta E_{\text{PAEE}} = 7.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明多酯头基的CAA8-X具有更好的助混效果。

4 结论

设计合成了油/CO₂助混剂十六酸全乙酰蔗糖酯CAA8-X。发现CAA8-X能有效降低煤油、白油及多个地区的原油样品(长庆油田、吉林油田和新疆油田)与CO₂的最低混相压力。尤其是在长庆油田原油样品CO₂的细管实验中,实现了降低混相压力20.5%的突破,为提高长庆油田的CO₂驱的采收率、降低成本的混相驱技术发展提供了方向。研究中发现,对于含重质组分(C16-C33)的油相与CO₂的混合体系,CAA8-X助混效果明显,且能够大幅度降低油/CO₂两相在低压(20 MPa以下)的界面张力,对我国CO₂驱油的关键难点——原油中的重质组分与CO₂混合困难这一科学问题的最终解决迈出了坚实的一步。

本文提出的油/CO₂新型两亲分子的研究理念与技术特色,不仅有望通过结合多酯型头基两亲分子的复配技术实现我国大多地区原油CO₂驱油的新突破,而且可以将广义两亲分子的概念发展、应用于更多基础与应用领域,推动两亲分子研究的进一步发展。

References

- (1) Whorton, L. P.; Brownscombe, E. R. Method for Producing Oil by Means of Carbon Dioxide. U.S. Patent, 2, 623, 596 [P], 1952-12-30.
- (2) Olea, R. A. *J. Pet. Sci. Eng.* **2015**, 129, 23. doi: 10.1016/j.petrol.2015.03.012
- (3) Azzolina, N. A.; Nakles, D. V.; Gorecki, C. D.; Peck, W. D.; Ayash, S. C.; Melzer, L. S.; Chatterjee, S. *Int. J. Greenh. Gas. Control.* **2015**, 37, 384. doi: 10.1016/j.ijggc.2015.03.037
- (4) Hu, W. R. *Special Oil and Gas Reservoir*, **2007**, 14, 1. [胡文瑞. 特种油气藏, **2007**, 14, 1.]
- (5) He, J. C.; Liao, G. Z.; Wang, Z. M. *J. Southeast Petroleum Univ.* **2011**, 33 (3), 96. [何江川, 廖广志, 王正茂. 西南石油大学学报(自然科学版), **2011**, 33 (3), 96.] doi: 10.3863/j.issn.1674-5086.2011.03.015
- (6) Yang, Z. G. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2011**, 30 (S1), 420. [杨志钢. 化工进展, **2011**, 30 (S1), 420.] doi: 10.16085/j.issn.1000-6613.2011.s1.184
- (7) Marcus, Y. *Processes* **2019**, 7 (3), 156. doi: 10.3390/pr7030156
- (8) De Sousa, E. M. B. D.; Toussaint, V. A.; Shariati, A.; Florusse, L. J.; Chiavone, O.; Meireles, M. A. A.; Peters, C. J. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, 428 (Suppl.), 32. doi: 10.1016/j.fluid.2016.06.046
- (9) Sagisaka, M.; Ono, S.; James, C.; Yoshizawa, A.; Mohamed, A.; Guittard, F.; Enick, R. M.; Rogers, S. E.; Czajka, A.; Hill, C.; Eastoe, J. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2018**, 168, 201. doi: 10.1016/j.colsurfb.2017.12.012
- (10) Mohamed, A.; Ardyani, T.; Sagisaka, M.; Ono, S.; Narumi, T.; Kubota, M.; Brown, P.; James, C.; Eastoe, J.; Kamari, A.; *et al.* *J. Supercritical Fluids* **2015**, 98, 127. doi: 10.1016/j.supflu.2015.01.012
- (11) Cummings, S. D.; Enick, R. M.; Rogers, S.; Heenan R.; Eastoe, J. *Biochimie* **2012**, 94, 94. doi: 10.1016/j.biochi.2011.06.021
- (12) Doherty, M. D.; Lee, J. J.; Dhuwe, A.; O'Brien, M. J.; Perry, R. J.; Beckman, E. J.; Enick, R. M. *Energy Fuels* **2016**, 30, 5601. doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00859
- (13) Lee, J. J.; Cummings, S. D.; Beckman, E. J.; Enick, R. M.; Burgess, W. A.; Doherty, M. D.; O'Brien, M. J.; Perry, R. J. *J. Supercritical Fluids* **2017**, 119, 17. doi: 10.1016/j.supflu.2016.08.003
- (14) Luo, T.; Zhang, J. L.; Tan, X. N.; Liu, C. C.; Wu, T. B.; Li, W.; Sang, X. X.; Han, B. X.; Li, Z. H.; Mo, G.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (43), 13533. doi: 10.1002/anie.201608695
- (15) Teoh, W. H.; Mammucari, R.; Foster, N. R. *J. Organomet. Chem.* **2013**, 724, 102. doi: 10.1016/j.jorganchem.2012.10.005
- (16) Yang, S. Y.; Lian, L. M.; Yang, Y. Z.; Li, S.; Tang, J.; Ji, Z. M.; Zhang, Y. F. *Xinjiang Petroleum Geology* **2015**, 36 (5), 555. [杨思玉, 廉黎明, 杨永智, 李实, 汤钧, 姬泽敏, 张永飞. 新疆石油地质, **2015**, 36 (5), 555.] doi: 10.7657/XJPG20150510
- (17) Liu, K. E. D.; Ma, C.; Zhu, Z. Y.; Yang, S. Y.; Lv, W. F.; Yang, Y. Z.; Huang, J. B. *Oilfield Chem.* **2019**, 36 (2), 361. [刘卡尔顿, 马骋, 朱志扬, 杨思玉, 吕文峰, 杨永智, 黄建滨. 油田化学, **2019**, 36 (2), 361.] doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.03.026
- (18) Liao, P. L.; Liu, Z. Y.; Liu, K. E. D.; Ma, C.; Zhu, Z. Y.; Yang, S. Y.; Lv, W. F.; Yang, Y. Z.; Huang, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, 36 (10), 1907034. [廖培龙, 刘泽宇, 刘卡尔顿, 马骋, 朱志扬, 杨思玉, 吕文峰, 杨永智, 黄建滨. 物理化学学报, **2020**, 36 (10), 1907034.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201907034
- (19) Rao, D. N. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, 139(1), 311. doi: 10.1016/S0378-3812(97)00180-5
- (20) Ayirala, S. C.; Rao, D. N. Comparative Evaluation of a New MMP Determination Technique[C]. SPE 99606, 2006: 1-15.
- (21) Flock, D. L.; Nouar, A. J. *Can. Petrol. Technol.* **1984**, 5 (12), 80.
- (22) Zhang, K. Q.; Gu, Y. A. *Fuel*, **2015**, 161, 146. doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.039
- (23) Liu, Z. Y.; Liao, P. L.; Ma, C.; Liu, K. E. D.; Yang, S. Y.; Lv, W. F.; Yang, Y. Z.; Huang, J. B. *Oilfield Chem.* **2020**, 37 (3), 525. [刘泽宇, 廖培龙, 马骋, 刘卡尔顿, 杨思玉, 吕文峰, 杨永智, 黄建滨. 油田化学, **2020**, 37 (3), 525.] doi: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.03.026
- (24) Chatterjee, D.; Paul, A.; Rajkamal; Yadav, S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 29669. doi: 10.1039/c5ra03461b
- (25) Sun, L. X.; Kiselev, S. B.; Ely, J. F. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 233, 204. doi: 10.1016/j.fluid.2005.04.019
- (26) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; TiradoRives, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11225. doi: 10.1021/ja9621760
- (27) Jorgensen, W. L.; Tirado-Rives, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, 102, 6665. doi: 10.1073/pnas.0408037102
- (28) Tang, Z. Y.; Zhang, Q.; Yin, Y. D.; Chang, C. E. A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 21589. doi: 10.1021/jp503319s
- (29) Shang, J.; Wang, M.; Chen, M.; J. Dai; Zhou, X.; Kuttner, J.; Hilt, G.; Shao, X.; Gottfried, J. M.; Wu, K. *Nat. Chem.* **2015**, 7, 389. doi: 10.1038/NCHEM.2211
- (30) Dodda, L. S.; Vilseck, J. Z.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 3864. doi: 10.1021/acs.jpcc.7b00272
- (31) Rad, H. B.; Sabet, J. K.; Varaminian, F. *J. Mol. Liq.* **2019**, 294, 111636. doi: 10.1016/j.molliq.2019.111636
- (32) Sirk, T. W.; Moore, S.; Brown, E. F. *J. Chem. Phys.* **2013**, 138, 064505. doi: 10.1063/1.4789961