



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 118658552 B

(45) 授权公告日 2025. 02. 18

(21) 申请号 202411126135.2

C09K 8/584 (2006.01)

(22) 申请日 2024.08.16

G16C 10/00 (2019.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

G16C 20/20 (2019.01)

申请公布号 CN 118658552 A

G16C 20/30 (2019.01)

G16C 20/70 (2019.01)

(43) 申请公布日 2024.09.17

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市黄岛区长江西路66号

(56) 对比文件

Wei Yong等.Molecular dynamics simulation of oil displacement using surfactant in a nano-silica pore.《Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects》.2024,第684卷第133165页.

审查员 王新杰

(72) 发明人 侯健 曹绪龙 周康 宋考平

孙鹏霄 蔡明俊 杨二龙 陈莹杰
杜庆军 韦贝 秦全灵

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

专利代理师 韩献龙

(51) Int.Cl.

G16C 20/50 (2019.01)

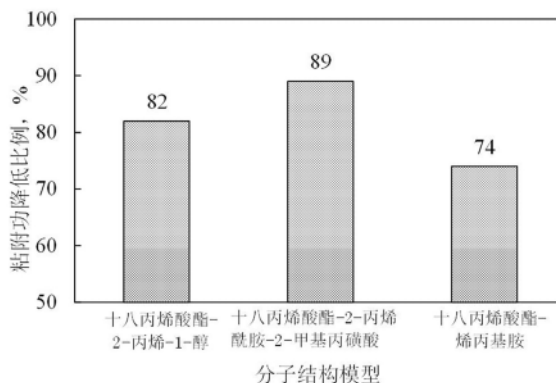
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种兼具降张力降粘附功的驱油剂及其设计方法与应用

(57) 摘要

本发明提供一种兼具降张力降粘附功的驱油剂及其设计方法与应用,属于油气田开发技术领域。本发明首先基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型,然后采用分子动力学手段优选亲油、亲水化合物,进而设计得到驱油剂。本发明方法大大降低了实验工作量和实验成本,驱油剂确定所需周期短,增强了驱油剂的原油针对性;所设计的驱油剂能够有效兼顾降低粘附功和油水界面张力的性能,大幅度提高原油的采收率。



1. 一种兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法,其特征在于,包括步骤:

(1) 基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型:

分析目标油藏稠油性质,包括:饱和分、芳香分、沥青质和胶质四种组分的百分比分布,以及碳、氢、氧、氮、硫五种元素的百分比分布;

基于目标油藏稠油性质,采用分子模拟软件,构建稠油四种组分的平均分子结构模型,然后采用分子动力学方法进行优化,得到稠油分子模拟模型;

(2) 优选亲油化合物和亲水化合物:

分别构建不同碳链长度的丙烯酸酯结构模型;采用分子动力学方法,分别模拟不同碳链长度的丙烯酸酯与饱和分之间的混合能,具有最低混合能的丙烯酸酯即为优选的亲油化合物;

亲水化合物为含有丙烯基团和亲水基团的亲水化合物;分别构建含有亲水基团磷酸酯基、羧基、酰胺基、胺基、羟基、醇酰胺基的亲水化合物结构模型;采用分子动力学方法,分别模拟上述亲水化合物与水的混合能,按照混合能由小到大进行排序,排名前三的亲水化合物即为优选的亲水化合物;

(3) 设计降张力降粘附功的驱油剂:

将步骤(2)确定的一分子亲油化合物分别与一分子亲水化合物通过碳碳单键连接并构建分子结构模型,然后与步骤(1)确定的稠油分子模拟模型混合,采用分子模拟进行能量最小化优化,计算混合体系粘附功和界面张力,具有最低粘附功和界面张力所对应的亲水化合物和亲油化合物即为合成驱油剂的反应原料,从而设计得到降张力降粘附功的驱油剂;

降张力降粘附功的驱油剂的制备方法包括步骤:将亲水化合物溶于pH值为9的氢氧化钠水溶液中,加入亲油化合物,充分混合均匀;滴加引发剂,保护气体保护下进行反应;然后将所得反应液加入甲醇中,过滤、干燥即得降张力降粘附功的驱油剂。

2. 根据权利要求1所述兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法,其特征在于,步骤(1)中,分子动力学方法是选择NPT系综进行200 ps的分子动力学模拟,其中压力设置为5.0 MPa;然后再选择NVT系综进行3 000 ps的分子动力学模拟,模拟中范德华作用力和静电相互作用均采用Atom Based方法,截断距离12Å,控温方式使用Nose-Hoover-Langevin (NHL)法,控压方式使用Berendsen法,模拟步长为1.0 fs。

3. 根据权利要求1所述兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法,其特征在于,步骤(1)中,采用分子动力学方法调整平均分子结构模型中的分子个数,以使模型中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布与目标油藏稠油中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布的误差均小于1%。

4. 根据权利要求1所述兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法,其特征在于,步骤(2)中,不同碳链长度的丙烯酸酯中,碳链长度为2-20。

一种兼具降张力降粘附功的驱油剂及其设计方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于油气田开发技术领域,具体涉及一种兼具降张力降粘附功的驱油剂及其设计方法与应用。

背景技术

[0002] 我国高粘油藏资源量丰富,目前该类油藏以水驱和蒸汽吞吐开发为主,含水高、采收率低。高粘原油与岩石间粘附功高,驱替液波及区粘附在岩石表面的剩余油难以启动,驱油效率低,现有化学驱油剂不适用。因此,亟需研发新型化学驱油剂,高效启动剩余油,大幅度提高采收率,为我国原油稳产提供保障。

[0003] 研究表明,驱油剂在油水界面富集渗透,通过降低油水界面张力分散油滴;而在岩石固液界面富集吸附,通过降低粘附功剥离原油。碳链数、环氧乙烷结构单元数等是驱油剂降低粘附功与渗透分散原油能力的主控因素。因此,针对目标油藏原油,优化确定碳链数等驱油剂分子结构,合成兼具降张力降粘附功的驱油剂是提高高粘油藏石油采收率的关键。

[0004] 传统上,驱油剂的设计依赖于室内实验,通过不同比例不同亲油亲水化合物的复配,根据合成样品性能测试进行筛选。该方法微观机理认识不清、实验工作量大、周期较长、成本较高,且原油针对性不强。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种兼具降张力降粘附功的驱油剂及其设计方法与应用。本发明首先基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型,然后采用分子动力学手段优选亲油、亲水化合物,进而设计得到驱油剂。本发明方法大大降低了实验工作量和实验成本,驱油剂确定所需周期短,增强了驱油剂的原油针对性;所设计的驱油剂能够有效兼顾降低粘附功和油水界面张力的性能,大幅度提高原油的采收率。

[0006] 本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法,包括步骤:

[0008] (1) 基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型

[0009] 分析目标油藏稠油性质,包括:饱和分、芳香分、沥青质和胶质四种组分的百分比分布,以及碳、氢、氧、氮、硫五种元素的百分比分布;

[0010] 基于目标油藏稠油性质,采用分子模拟软件,构建稠油四种组分的平均分子结构模型,然后采用分子动力学方法进行优化,得到稠油分子模拟模型;

[0011] (2) 优选亲油化合物和亲水化合物

[0012] 分别构建不同碳链长度的丙烯酸脂结构模型;采用分子动力学方法,分别模拟不同碳链长度的丙烯酸脂与饱和分之间的混合能,具有最低混合能的丙烯酸酯即为优选的亲油化合物;

[0013] 分别构建含有亲水基团磷酸酯基、羧基、酰胺基、胺基、羟基、醇酰胺基的亲水化合物结构模型;采用分子动力学方法,分别模拟上述亲水化合物与水的混合能,按照混合能由

小到大进行排序,排名前三的亲水化合物即为优选的亲水化合物;

[0014] (3)设计降张力降粘附功的驱油剂

[0015] 将步骤(2)确定的一分子亲油化合物分别与一分子亲水化合物通过碳碳单键连接并构建分子结构模型,然后与步骤(1)确定的稠油分子模拟模型混合,采用分子模拟进行能量最小化优化,计算混合体系粘附功和界面张力,具有最低粘附功和界面张力所对应的亲水化合物和亲油化合物即为合成驱油剂的反应原料,从而设计得到降张力降粘附功的驱油剂。

[0016] 根据本发明,步骤(1)中,分子模拟软件为Materials studio 2020,选用COMPASS力场和Forcite模块,根据目标油藏稠油性质,构建稠油四种组分的平均分子结构模型。

[0017] 根据本发明,步骤(1)中,分子动力学方法是基于Materials studio 2020分子模拟软件,选择NPT系综进行200ps的分子动力学模拟,其中压力设置为5.0 MPa;然后再选择NVT系综进行3 000 ps的分子动力学模拟,模拟中范德华作用力和静电相互作用均采用Atom Based方法,截断距离12Å,控温方式使用Nose-Hoover-Langevin (NHL)法,控压方式使用Berendsen法,模拟步长为1.0 fs。

[0018] 根据本发明优选的,步骤(1)中,采用分子动力学方法调整平均分子结构模型中的分子个数,以使模型中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布与目标油藏稠油中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布的误差均小于1%。

[0019] 根据本发明,步骤(2)中,不同碳链长度的丙烯酸酯是指:具有不同碳链长度酯基的丙烯酸酯;优选的,碳链长度为2-20。

[0020] 根据本发明,步骤(2)中,采用分子模拟软件Materials studio 2020构建不同碳链长度的丙烯酸酯结构模型。目前矿场用驱油剂中效果较好的亲油基团为丙烯酸酯基团。

[0021] 根据本发明,步骤(2)中,分子动力学方法是采用分子模拟软件Materials studio 2020中的Forcite模块。

[0022] 根据本发明,步骤(2)中,采用分子模拟软件Materials studio 2020构建亲水化合物结构模型。亲水化合物为含有亲水基团和双键的亲水化合物,根据亲水亲油平衡以及矿场的应用条件等确定。优选的,亲水化合物为含有丙烯基团和亲水基团的亲水化合物。

[0023] 根据本发明,步骤(3)中,根据双键和双键的反应机理,将一分子亲油化合物与一分子亲水化合物通过碳碳单键连接并构建分子结构模型。

[0024] 根据本发明,步骤(3)中,构建分子结构模型采用分子模拟软件Materials studio 2020。

[0025] 根据本发明,步骤(3)中,分子模拟进行能量最小化优化是采用分子模拟软件Materials studio 2020,该软件可以计算稠油分子与固体壁面间的相互作用能,相互作用能越大,说明稠油分子与固体壁面间的粘附功越大,加入驱油剂分子后能够降低稠油分子与固体壁面间的相互作用能,通过相互作用能的降低幅度反映粘附功降低比例。

[0026] 根据本发明,步骤(3)中,确定合成驱油剂的反应原料后,结合现有技术,经常规优化实验得到降张力降粘附功的驱油剂。优选的,降张力降粘附功的驱油剂的制备方法包括步骤:将亲水化合物溶于pH值为9的氢氧化钠水溶液中,加入亲油化合物,充分混合均匀;滴加引发剂,保护气体保护下进行反应;然后将所得反应液加入甲醇中,过滤、干燥即得降张力降粘附功的驱油剂。具体实验条件经常规优化实验得到。

[0027] 本发明的技术特点及有益效果为：

[0028] 1、本发明首先基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型，然后采用分子动力学手段优选亲油、亲水化合物，进而设计得到驱油剂，通过分子模拟软件计算粘附功和界面张力的降低幅度，从而最终确定适用于特定原油的降张力降粘附功驱油剂。本发明方法避免了传统上基于实验测试方法筛选合成驱油剂面临的微观机理不明确、实验工作量大、实验成本高、周期长、原油针对性差等难题，大大降低了实验工作量和实验成本，驱油剂分子结构确定所需周期短，增强了驱油剂的原油针对性。

[0029] 2、本发明针对高粘原油与岩石间粘附功高、难以启动的难题，将驱油剂研发思路由传统的“聚焦油水界面”转变为“油水和固液界面并重”，通过亲水化合物和亲油化合物的优化，实现了降低油水界面张力的同时大幅降低高粘原油粘附功，为大幅提高高粘油藏原油采收率提供了有效驱油剂。

附图说明

[0030] 图1为实施例1中不同丙烯酸酯碳链长度对应的混合能模拟结果；

[0031] 图2为实施例1中不同亲水基团对应的混合能模拟结果；

[0032] 图3为实施例1中不同驱油剂分子结构对应的降低粘附功模拟结果；

[0033] 图4为试验例中合成的降张力降粘附功驱油剂对稠油的洗油效果实物图。

[0034] 图5为试验例中传统石油磺酸盐对稠油的洗油效果实物图。

具体实施方式

[0035] 为使本发明的上述和其他目的、特征和优点能更明显易懂，下面将结合说明书附图与具体实施例作进一步详细说明。

[0036] 实施例中所述方法，如无特殊说明均为现有方法；所述试剂和材料，如无特殊说明均可市购获得。

[0037] 实施例1

[0038] 一种兼具降张力降粘附功的驱油剂的设计方法，包括步骤如下：

[0039] (1) 基于目标油藏稠油性质建立稠油分子模拟模型

[0040] 稠油样品取自胜利油田某区块生产井，粘度为800mPa·s，基于稠油组分分析，统计饱和分、芳香分、沥青质和胶质四种组分的百分比分布，以及碳、氢、氧、氮、硫五种元素的百分比分布，统计结果如表1所示。

[0041] 表1稠油样品组分及元素百分比统计结果

组分名称	百分比, %	元素名称	百分比, %
饱和分	27	碳	85.2
芳香分	36	氢	12.7
沥青质	3	氧	1.2
胶质	34	氮	0.6
		硫	0.3
合计	100	合计	100

[0043] 基于稠油性质分析结果,采用分子模拟软件(Materials studio 2020),构建稠油的四种组分的平均分子结构模型(选用COMPASS力场和Forcite模块)。然后采用分子动力学方法(基于Materialsstudio 2020分子模拟软件,选择NPT系综进行200 ps的分子动力学模拟,其中压力设置为5.0 MPa。然后再选择NVT系综进行3 000 ps的分子动力学模拟,模拟中范德华作用力和静电相互作用均采用Atom Based方法,截断距离12Å,控温方式使用Nose-Hoover-Langevin (NHL)法,控压方式使用Berendsen法,模拟步长为1.0 fs)调整平均分子结构模型中的分子个数,以使模型中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布与目标油藏稠油中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布的误差均小于1%,得到稠油分子模拟模型。

[0044] 构建的稠油分子模拟模型中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布与稠油样品中四种组分的百分比分布、五种元素的百分比分布的误差统计如表2所示,误差最大为0.5%,小于1%。

[0045] 表2 稠油分子模拟模型中组分及元素百分比以及与真实样品的误差统计结果

组分名称	百分比, %	误差, %	元素名称	百分比, %	误差, %
饱和分	26.5	0.5	碳	84.8	0.4
芳香分	36.2	0.2	氢	12.5	0.2
沥青质	3.4	0.4	氧	1.4	0.2
胶质	33.9	0.1	氮	0.7	0.1
			硫	0.6	0.3

[0047] (2) 优选亲油化合物和亲水化合物

[0048] 采用分子模拟软件Materials studio 2020分别构建不同碳链长度(碳链长度2-20)的丙烯酸酯结构模型。采用分子动力学方法(选用分子模拟软件Materials studio 2020中的Forcite模块),分别模拟饱和分与不同碳链长度的丙烯酸酯之间的混合能,模拟结果如图1所示。选出获得最低混合能的碳链长度,本实施例中碳链长度为18,即采用碳链长度为18的丙烯酸酯作为亲油化合物。

[0049] 采用分子模拟软件Materials studio 2020分别构建含有亲水基团磷酸酯基、羧

基、酰胺基、胺基、羟基、醇酰胺基的亲水化合物结构模型,考虑亲水亲油平衡以及矿场的应用经验,上述亲水化合物选自烯丙基磷酸二甲酯(对应磷酸酯基)、丙烯酸(对应羧基)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(对应酰胺基)、烯丙基胺(对应胺基)、2-丙烯-1-醇(对应羟基)和N-羟甲基丙烯酰胺(对应醇酰胺基)。采用分子动力学方法(选用分子模拟软件Materials studio 2020中的Forcite模块),分别模拟上述亲水化合物与水的混合能,模拟结果如图2所示。按照混合能由小到大进行排序,依次为羟基、酰胺基、胺基、羧基、醇酰胺基、磷酸酯基,筛选排名前三的基团羟基、酰胺基、胺基,即亲水化合物为2-丙烯-1-醇、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和烯丙基胺。

[0050] (3) 设计降张力降粘附功驱油剂的分子结构

[0051] 根据双键和双键的反应机理,将步骤(2)确定的一分子亲油化合物分别与一分子亲水化合物通过碳碳单键连接,并采用分子模拟软件Materials studio 2020构建分子结构模型。然后与步骤(1)确定的稠油分子模拟模型混合,采用分子模拟进行能量最小化优化(分子模拟软件Materials studio 2020),计算混合体系粘附功和界面张力,计算结果如图3所示。选出具有最低粘附功和界面张力对应的亲水化合物和亲油化合物即为合成驱油剂的反应原料。本实施例中为丙烯酸十八酯和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸。

[0052] 结合现有技术,经常规优化实验得到降张力降粘附功的驱油剂,其制备方法包括步骤:

[0053] 将1.5g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸溶于20.0 mL pH值为9的氢氧化钠水溶液中,装入带有冷凝器、温度计及搅拌装置的烧瓶中,然后加入4.0g丙烯酸十八酯,待搅拌均匀后,通入氮气置换空气20 min,80°C恒温下用恒压滴液漏斗滴加2.0 mL引发剂偶氮二异丁腈,80°C氮气氛围中搅拌反应3.5h引发反应后升温至反应温度100°C,氮气氛围中搅拌反应7.0h后,将反应液加入甲醇中,析出固体,过滤,并在70°C下真空干燥3h即得降张力降粘附功驱油剂。

[0054] 试验例

[0055] 将20ml粘度为800mPa.s的稠油(实施例1中所用稠油)与80g石英砂混合均匀后加入烧杯中,在60°C恒温条件下老化7d。将老化好的油砂混合物均等分配后分别放入烧杯①和烧杯②中。然后,将450 mL质量分数为0.4wt%的实施例1制备的驱油剂的水溶液加入烧杯①中,将450 mL质量分数为0.4wt%的矿场普遍采用的石油磺酸盐水溶液加入烧杯②中,两个烧杯均在60°C恒温条件下静置48h。

[0056] 烧杯①中的混合溶液照片如图4所示,可以看到烧杯中的溶液变为深黑色,表明加入驱油剂溶液后粘附在石英砂表面的高粘原油能够被洗下,采用界面张力仪测试油水两相的界面张力,为 4.3×10^{-3} mN/m,进一步将烧杯中的混合溶液进行油水分离后,计量得到稠油体积为3.8mL,即洗油率为38%。

[0057] 烧杯②中的混合溶液照片如图5所示,可以看到烧杯中的溶液变为浅棕色,表明加入石油磺酸盐溶液后粘附在石英砂表面的高粘原油只有少部分可以被洗下,采用界面张力仪测试油水两相的界面张力,为 1.9×10^{-2} mN/m,将烧杯中的混合溶液进行油水分离后,计量得到稠油体积为1.0mL,即洗油率为10%。

[0058] 对比烧杯①和烧杯②中的洗油效果可以看出,相比矿场普遍采用的石油磺酸盐,本发明确定的驱油剂能够在达到超低界面张力的同时取得更高的洗油率。

[0059] 由上,本发明方法针对特定稠油能够准确、有效、快速的设计出驱油剂结构;经验证,所得驱油剂能够有效降低油水界面张力和固液界面粘附功,大幅度提高洗油率和原油的采收率。

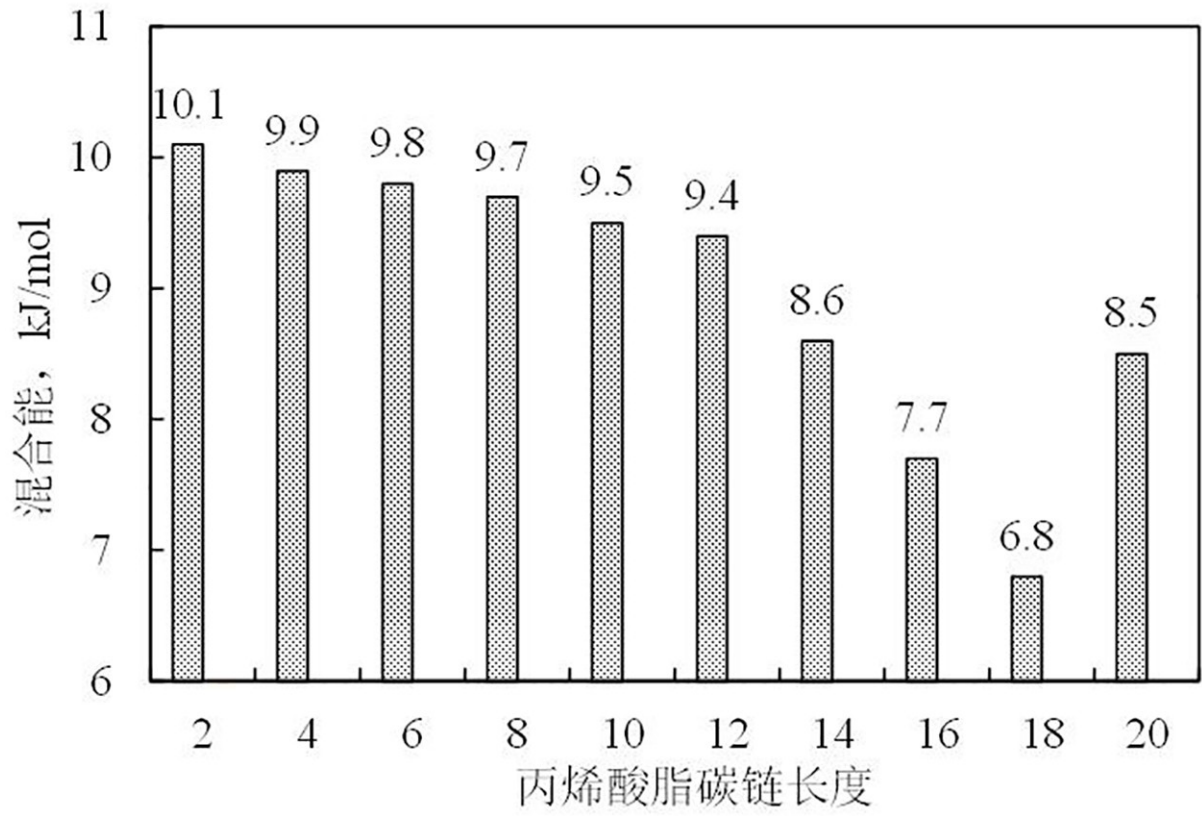


图 1

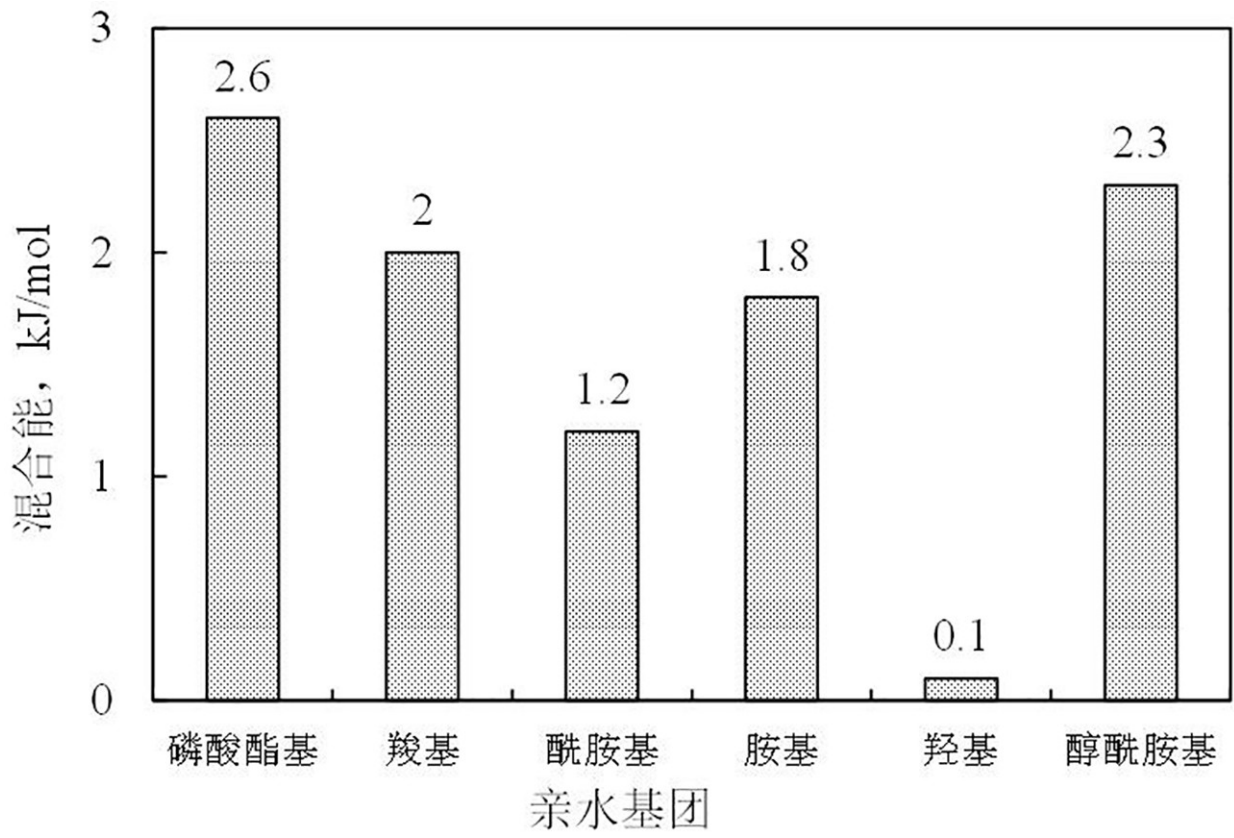


图 2

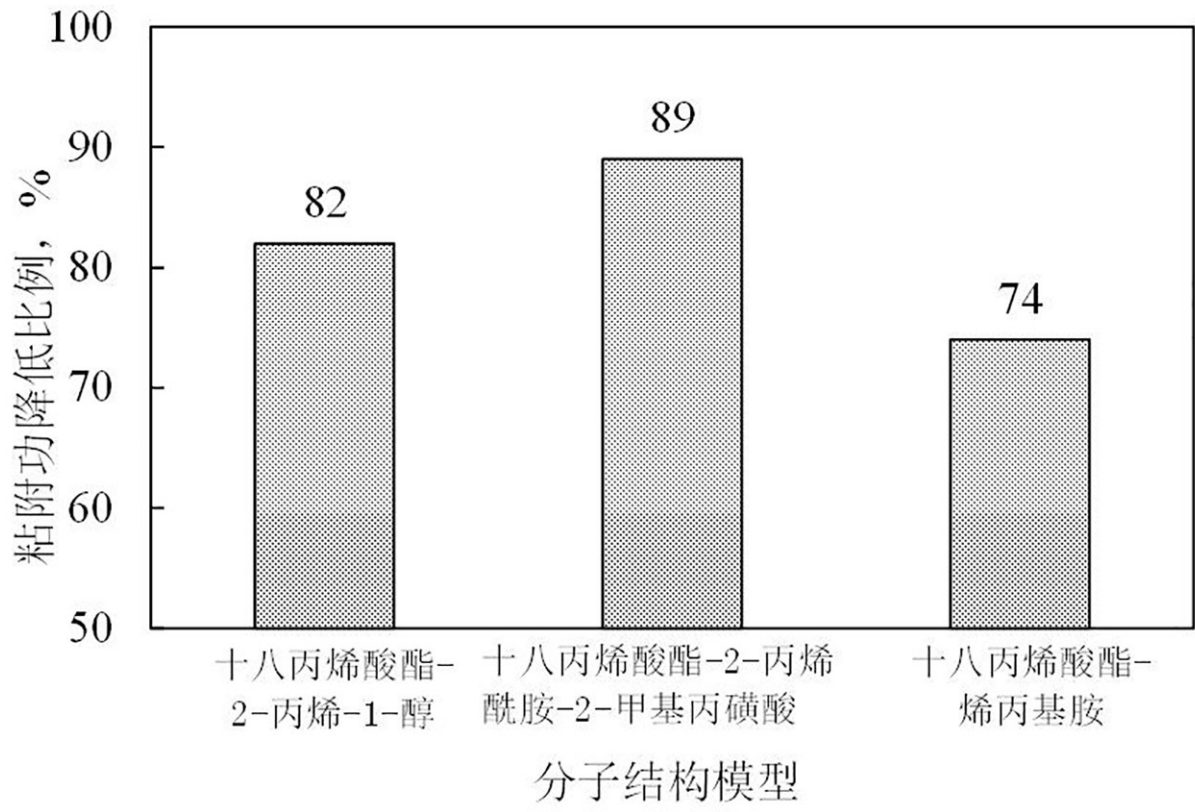


图 3



图 4



图 5