

Study on the Methods of Reducing the Miscible Pressure of CO₂ Flooding

Liujian Yi¹, Zhangguang Dong¹, Liuyan Li^{1,2}, Fan Zhou¹

¹“State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitations”, Southwest petroleum university, Chengdu, Sichuan, China, 610500

² Liaohe oilfield branch, Panjin, Liaoning, 124010
Liujianyi163@163.com

Abstract: How to reduce CO₂ emissions and slow the greenhouse effects is a common problem faced by humanity. CO₂ displacement not only can solve the problem of burying CO₂, but also greatly enhance oil recovery. Domestic and international technology for CO₂ flooding is CO₂ miscible flooding and non-miscible flooding. Miscible displacement is much better than non-miscible flooding, however, the miscible pressure of many reservoirs in China is high, and it is difficult to achieve CO₂ miscible flooding. The key technology for oil recovery enhancing is to reduce the miscible pressure of CO₂ flooding. In this paper, three methods for reducing miscible pressure of CO₂ flooding is put forward, that is miscible solvent, enriched gas miscible-phase and in-situ low-temperature cracking. And by use of self-developed high temperature and pressure interfacial tension tester, a large number of experiments on miscible solvent method are carried out to select the best miscible solvent. The results show that: miscible solvent method can reduce the miscible pressure of CO₂ flooding. The miscible pressure is mainly controlled by the components distribution. The higher the content of lightweight components is, the lower the miscible pressure is. Considering the economic costs and sources of miscible solvent and other factors, light oil C is the best miscible solvent to reduce the Miscible pressure of CO₂ Flooding, and the best solvent slug size is 40%.

Keywords: CO₂; flooding; miscible phase; miscible solvent; slug size

降低 CO₂ 驱油混相压力方法研究

刘建仪¹, 张广东¹, 柳燕丽^{1,2}, 范舟¹

¹ “油气藏地质及开发工程”国家重点实验室,西南石油大学,四川成都,中国,610500

² 辽河油田分公司,辽宁盘锦,中国,124010

Liujianyi163@163.com

摘要: 如何减少 CO₂ 排放,减缓温室效应是人类面临的共同难题。将 CO₂ 用于驱油既能解决 CO₂ 的封存问题,又能大幅度提高原油采收率。国内外利用 CO₂ 提高油气采收率的主要技术为 CO₂ 混相驱和 CO₂ 非混相驱。混相驱驱油效率远远高于非混相驱,而国内绝大部分油藏混相压力较高,很难实现 CO₂ 混相驱。要大幅度提高原油的采收率需要解决的关键核心技术是降低 CO₂ 驱油混相压力。本文提出了三种降低 CO₂ 驱混相压力方法,即混相溶剂法、富化气混相法和就地低温催化裂化法。并利用自主研制的高温高压界面张力测试仪,对混相溶剂法进行了大量的实验研究,优选最佳混相溶剂。研究表明:混相溶剂法可以降低 CO₂ 驱油混相压力,混相压力主要受组分分布控制,轻质组分含量越高,混相压力越低。综合考虑经济成本和混相溶剂来源等因素,优选轻质油 C 为降低目标油藏 CO₂ 驱混相压力的最佳混相溶剂,轻质油 C 的最佳溶剂段塞尺寸为 40%。

关键词: CO₂; 驱油; 混相; 混相溶剂法; 段塞尺寸

1 引言

本文受国家重点基础研究发展计划(973 计划)“温室气体提高石油采收率的资源化利用及地下封存”项目资助(编号:2006CB705800)

目前全球气候变暖已成为国际热点问题,CO₂ 因具有温室效应被普遍认为是导致全球气候变暖的重要原因之一。如何减少 CO₂ 排放,降低大气中 CO₂ 浓度,是人类面临的共同难题。针对温室气体 CO₂ 减排的迫

切需求,我国开始重点对陆地或海底地质咸水层的CO₂封存技术进行研究。但是目前我国封存CO₂技术实施成本较高、实用性不佳。将CO₂用于驱油既能解决CO₂的埋存问题,又能大幅度提高原油采收率。

CO₂混相驱技术在美国、加拿大等国的应用已经比较成熟。我国适于注气混相驱的地质储量在11亿吨以上,但是我国油田注CO₂采油的研究和矿场试验发展较晚,一方面是由于气源不充足,另一方面是由于我国各油田实现CO₂混相驱所需要的混相压力偏高,很难达到混相驱。例如松辽盆地北部芳48断块原油与CO₂的混相压力为40MPa,大庆长垣外围特低渗透扶杨油层与CO₂的混相压力为29MPa,只能实现注CO₂非混相驱,而采用非混相驱替,其采出程度要比混相驱替小很多。

目前,国内外利用CO₂提高油气采收率的主要技术为CO₂混相驱和CO₂非混相驱。其应用基础研究主要集中于相态特性研究和CO₂驱油机理研究。有关相态的研究主要是为技术的应用提供设计依据,研究CO₂在油藏条件下的相态特性、基本规律、工艺条件等;有关CO₂驱油机理的研究则主要围绕对CO₂混相驱机理的基本认识。但目前对于降低CO₂驱混相压力方法的研究较少。

Bon.J提出在CO₂中加入少量的C₅⁺,可以有效地降低混相压力,他针对澳大利亚中部的Cooper盆地的油藏进行了研究,指出在CO₂气体中加入0.3mol%的C₅⁺,使得混相压力从23.68MPa下降到19.86MPa,可以看出,加入C₅⁺以后原油的混相压力明显降低。国外也有学者提出酸性气H₂S可以降低原油的混相压力,同时很多学者通过模拟研究了C₂-C₆与原油的相态变化,理论认为C₂-C₆可以降低原油的混相压力,但未进行室内和现场试验研究。总之,目前对于降低混相压力的方法才刚刚起步,还没有发现一种行之有效的方法,基本处于探索阶段。

本文提出了三种降低CO₂驱混相压力方法,即混相溶剂法、富化气混相法和就地低温催化裂化法。并利用自主研制的高温高压界面张力测试仪,对混相溶剂法进行充分研究,寻求了一种切实可行的降低CO₂驱油混相压力的新方法。

2 降低CO₂驱油混相压力方法研究

2.1 降低CO₂驱油混相压力方法

影响CO₂驱混相压力的因素主要有油藏温度、油藏流体的组分及注入气的组分。油藏温度变化不大,

对混相压力的影响较小。因此,本文提出了三种降低CO₂驱混相压力方法,即混相溶剂法、富化气混相法和就地低温催化裂化法。各个方法的原理如下:

1) 混相溶剂法

混相溶剂法原理如图1所示。由图1(a)可知,注入混相溶剂段塞后,混相溶剂前缘在地层中通过扩散与原油完全互溶,形成原油和混相溶剂的混合带,混合带中混相溶剂的比例分布从末端100%变化到前端的0%,混合带前端与原油接触。注入的CO₂与混合带末端接触,在较低压力下达到混相,形成混相溶剂和原油的混合流体与CO₂的混相带,起到降低驱替前缘混相压力的作用。混合带随着时间的推移可能消失,具体情况要根据注入的混相溶剂段塞的大小来进行判断,实际应用中要对混相溶剂段塞的尺寸进行设计。由图1(b)可知,当注入的混相溶剂段塞达到一定长度后,混相溶剂在地层中与原油只能部分互溶,形成原油和混相溶剂的混合带。注入的CO₂与混合带之间存在一段混相溶剂段塞,CO₂注入后与混相溶剂段塞的末端接触,在较低压力下达到混相,形成CO₂和混相溶剂的混相带,起到降低驱替前缘混相压力的作用。



Figure1. Schematic of reducing miscibility pressure in CO₂ miscible displacement by miscible solvent method

图1. 混相溶剂法降低CO₂驱油混相压力示意图

2) 富化气混相法

富化气混相法原理如图2所示。将富化气按一定比例与CO₂混合成为富化CO₂气,富化CO₂气从井口注入地层后与原油接触,形成富化CO₂气和原油的混相带,在较低压力下达到混相,起到降低驱替前缘混相压力的作用。

3) 就地低温催化裂化法

就地低温催化裂化法原理如图3所示。低温催化

裂化剂加入到地层后,在地层条件下与原油接触,就地发生催化裂化作用,使油的组分发生改变,形成更有利于混相的轻质油,原油与催化裂化后的轻质油形成混合带。注入的 CO_2 与混合带末端接触,在较低压力下达到混相,形成催化裂化后轻质油和原油的混合物与 CO_2 的混相带,起到降低驱替前缘混相压力的作用。



Figure 2 Schematic of reducing miscible pressure in CO_2 flooding by enriched gas miscible method

图 2. 富化气混相法降低 CO_2 驱油混相压力示意图

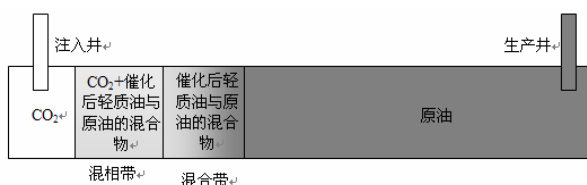


Figure3. Schematic diagram of reducing the miscible pressure of CO_2 flooding by in-situ low-temperature catalytic cracking

图 3. 就地低温催化裂化法降低 CO_2 驱油混相压力示意图

2.2 混相压力测定方法及流程

本文根据悬滴法的基本原理,研制了一套测试 CO_2 混相压力的高温高压界面张力仪,整个实验装置由高温高压釜、观测系统、加注系统、图像拍摄、图像处理系统几部分构成。实验流程如图 4 所示。

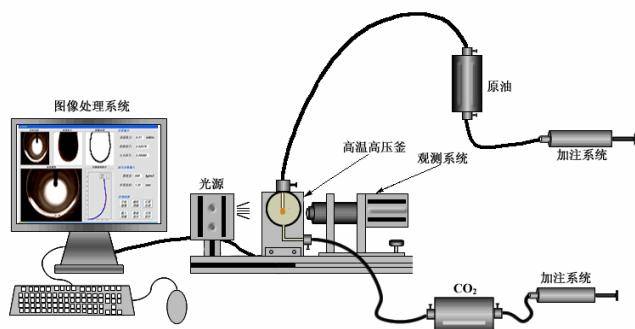


Figure4. Experiment Process of HPHT Interfacial Tensiometer

图 4. 高温高压悬滴界面张力仪实验流程



Figure5. Droplet Shape after CO_2 and oil reaches miscible

图 5 油样与 CO_2 达到混相后液滴形状

该仪器不仅可以通过测定不同温度压力条件下的界面张力获取混相压力,而且可以直接观测到气体与原油发生混相时的状态,如图 5 所示。高温高压界面张力仪具有适用范围广、测试简单快速、结果准确、直观可视化等特点。

2.3 混相溶剂法降低 CO_2 驱混相压力研究

通过调研发现,很多国外油藏注 CO_2 混相压力较低可以实现混相驱,而国内绝大部分油藏注 CO_2 混相压力较高无法达到混相。根据混相溶剂法的原理可以看出,加注的混相溶剂与 CO_2 的混相压力越低、混相溶剂和地层原油形成的混合流体与 CO_2 混相压力越低,提高驱油效率幅度就越大。因此,本文对单组分溶剂和多组分溶剂进行了实验研究。分析和评价单组分溶剂和多组分溶剂,优选一种降低目标油藏与 CO_2 最小混相压力的混相溶剂,并优化其段塞尺寸。

2.3.1 单组份溶剂与 CO_2 的混相压力研究

本次选取甲醇、乙醇、正己烷、正辛烷作为分析溶剂,利用自研高温高压界面张力仪测定分析溶剂与 CO_2 的界面张力,实验结果如图 6 所示。随着体系压力的增加, CO_2 与各单组份混相溶剂之间的界面张力呈线性减少。四种单组份混相溶剂的界面张力随压力的变化幅度基本相同。相同压力下,四种单组份混相溶剂的界面张力由大到小的顺序: 甲醇>乙醇>正辛烷>正己烷。

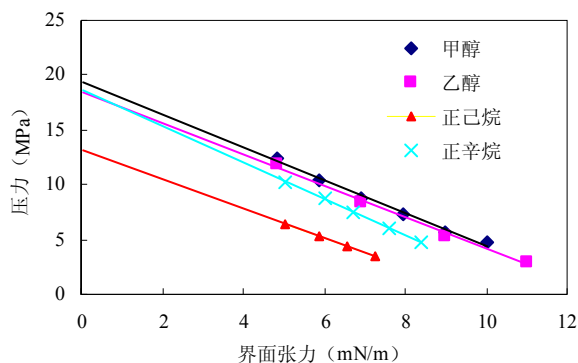


Figure6. Curve for interfacial tension between four single-component miscible solvents and CO₂

图 6. 四种单组份混相溶剂与 CO₂ 间界面张力随压力的变化曲线

对甲醇、乙醇、正己烷、正辛烷四种单组份混相溶剂的界面张力线性回归处理，得到了混相压力，结果见表 1。四种溶剂中正己烷的混相压力最低，其次是正辛烷，甲醇和乙醇。正辛烷的混相压力大于正己烷，说明直链烷烃与 CO₂ 的混相压力随组分分子量的增加而升高。密度大小顺序为甲醇>乙醇>正辛烷>正己烷，与混相压力的趋势刚好相反。

Table 1. Miscible pressure for single-component miscible solvents and CO₂

表 1. 单组份混相溶剂与 CO ₂ 混相压力				
性质	甲醇	乙醇	正辛烷	正己烷
混相压力 (MPa)	12.858	12.856	11.2	9.784

2.3.2 多组份溶剂与 CO₂ 的混相压力研究

本次选取石油醚、汽油和四种不同轻质油作为多组份混相溶剂，具体组分含量如图 7 所示。

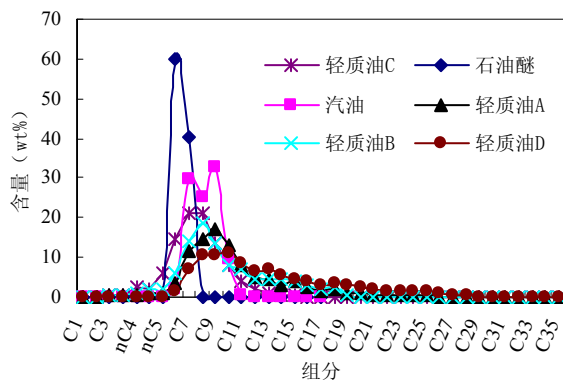


Figure 7. Component content for miscible solvents

图 7. 混相溶剂组分含量

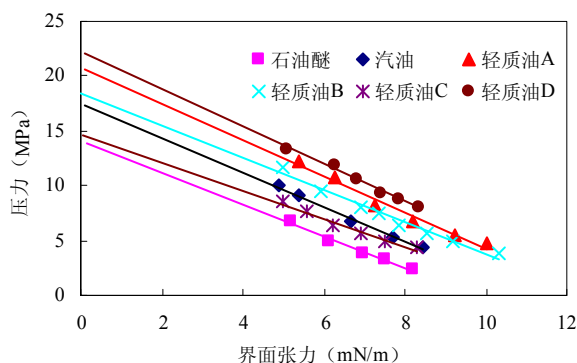


Figure 8. curve for interfacial tension between six multi-component miscible solvents and CO₂

图 8. 多组份混相溶剂与 CO₂ 间界面张力随压力的变化曲线

通过测定这些物质与 CO₂ 之间的界面张力，获得混相压力。利用高温高压界面张力仪测定石油醚、汽油及轻质油与 CO₂ 的界面张力，回归处理得到混相压力，如图 8 所示。对多组份混相溶剂的界面张力线性回归处理，分别得到它们与 CO₂ 的混相压力值，结果见表 2。

Table 2. Miscible pressure for multi-component miscible solvents and CO₂

表 2. 多组份混相溶剂与 CO ₂ 的混相压力						
性质	石油醚	汽油	轻质油 C	轻质油 B	轻质油 A	轻质油 D
混相压力 (MPa)	9.79	11.10	11.24	12.40	12.48	12.92

六种多组份混相溶剂轻质组分含量大小依次为：石油醚>汽油>轻质油 C>轻质油 B>轻质油 A>轻质油 D。溶剂中 C₂~C₁₀ 含量高，混相压力低，混相压力和溶剂中 C₂~C₁₀ 含量的趋势相反，溶剂或油样中轻质组分的含量与混相压力有着直接的关系。

2.3.3 混相溶剂的筛选结果

混相溶剂中正己烷、石油醚与 CO₂ 的混相压力较低，其次是汽油、正辛烷和轻质油 C。但是正己烷和正辛烷的市场价格为轻质油的 8~9 倍，石油醚的市场价格为轻质油的 5 倍，汽油的市场价格为轻质油的 2 倍。考虑实际应用的经济效益和方便性等因素，本文

选择轻质油 C 作为目标油藏的混相溶剂来降低该油藏的 CO_2 驱混相压力。

2.3.4 含有混相溶剂的地层流体与 CO_2 混相压力研究

混相溶剂前缘在地层中通过扩散与原油完全互溶，形成原油和混相溶剂的混合带，混合带中混相溶剂的比例分布从末端的 100% 变化到前端的 0%。本次对目标油藏原油分别加入体积比为 10%、20%、30%、40%、60%、80% 的轻质油 C，在地层中与地层原油接触混合，形成混合油，该混合油与后续 CO_2 形成混相驱，优选形成混相带的混相溶剂注入量。

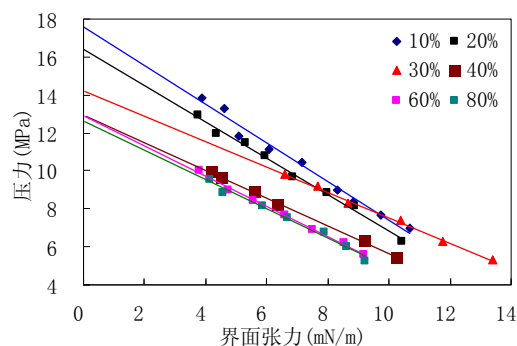


Figure 9. The curve of interfacial tension between crude oil with different ratios of solvent and CO_2

图 9. 含不同比例混相溶剂的原油与 CO_2 间界面张力曲线

通过高温高压界面张力仪测定六种混合油与 CO_2 的界面张力，结果如图 9 所示。对界面张力线性回归获得混合油与 CO_2 的混相压力，结果如图 10 所示。随轻质油 C 比例增加，混合油与 CO_2 的混相压力下降。当轻质油 C 含量大于 40%，加入轻质油 C 对混相压力的影响很小。因此，用轻质油 C 作为混相溶剂段塞注入地层时，混相带的轻质油 C 的含量应在 40% 左右，在施工时，不需要注入太长的溶剂段塞。

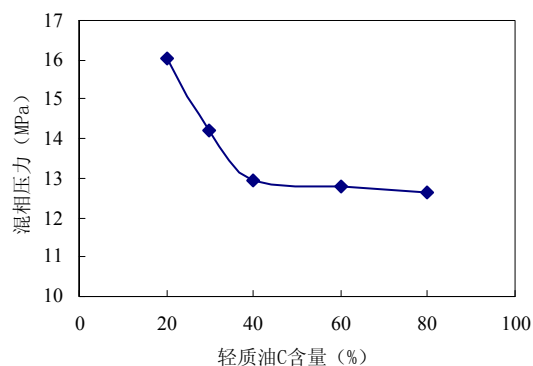


Figure 10. The curve of miscible pressure of crude oil with different ratios of solvents and CO_2

图 10. 含不同比例混相溶剂的原油与 CO_2 间混相压力变化曲线

3 结论及建议

3.1 结论

(1) 提出了三种降低 CO_2 驱混相压力方法，即混相溶剂法，富化气混相法和就地低温催化裂化法。对混相溶剂法进行了研究，结果表明该方法可以降低混相压力。

(2) 混相溶剂法降低混相压力的研究表明，直链烷烃与 CO_2 的混相压力随组分分子量的增加而升高；混相溶剂和原油的轻质组分含量 ($\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$) 与混相压力的趋势相反。混相压力主要受组分分布控制，轻质组分含量越高，混相压力越低。

(3) 综合考虑经济成本和混相溶剂来源等因素，优选轻质油 C 为降低目标油藏 CO_2 驱混相压力的最佳混相溶剂。

(4) 用轻质油 C 作为混相溶剂段塞注入地层时，存在最佳的溶剂段塞尺寸，目标油藏地层原油中最佳轻质油 C 溶剂段塞尺寸为 40%。

3.2 建议

(1) 本文提出了三种降低 CO_2 驱混相压力方法，但只对混相溶剂法进行了研究，建议对其他两种方法进行系统的研究。

(2) 混相溶剂的筛选范围也只限于对目前实验室常规样品的研究，要想获取国内各大油田具体的降低混相压力的方法，必须选取全国范围内原油进行系统研究，才能获取各大油田原油最适合的混相溶剂。

致 谢

本文在完成过程中，西南石油大学“油气藏地质及开发工程”国家重点实验室给予了极大的支持，各位同仁提出了许多宝贵意见，在此表示深深地感谢！感谢研究生谭晓华、彭超等人对实验给予的巨大支持。

References (参考文献)

- [1] Kristian Jessen, Franklin. On IFT Measurements to Estimate Minimum Miscibility Pressures [J]. SPE 110725-MS, 2007: 179~187.
- [2] P.Y.Zhang, S. Huang, S. Sayegh. Effect of CO_2 Impurities on Gas-Injection EOR Processes [J]. SPE 89477, 2004: 258~269.

- [3] Mungan,N. Carbon Dioxide Flooding-Fundamentals[J]. JCPT, 1981: 87~92.
- [4] Shimizu T. Application of hydrocarbon gas miscible flooding for waterflooding reservoir [J]. SPE 57297, 1999:178~189.
- [5] Mohammed K, Emera Hemanta K. A Reliable Correlation To Predict the Change inMinimum Miscibility Pressure When CO₂ is Diluted With Other Gases [J]. SPE 93478-PA, 2006: 366~373.
- [6] Wan Nurul Adyani Wan Razak, Nor Idah Kechut.Advanced Technology for Rapid Minimum Miscibility Pressure Determination (Part1) [J]. SPE 110265-MS, 2007: 358~365.
- [7] Wang Lingsheng, WangYu and Lang Zhanxin .etc, Measurement of Minimum Miscibility Pressure of CO₂-Normal Octane and Normal Tetradecane Systems Journal of the University of Petroleum, China, 1995.7(4): 24~32.
- 王利生, 王任等. CO₂ 与正辛烷和正十四烷最小混相压力的实验研究[J]. 石油大学学报, 1995.7 (4): 24~32.
- [8] Liu Chunzhong .etc, The Method for Predict the Minimum Miscibility Pressure [J].Foreign Oilfield Engineering, China, 1995.7(4): 24~32.
- 刘中春等译. 最小混相压力 MMP 预测方法的评价[J]. 国外油田工程, 1997.10(2): 34~63.
- [9] Mao Zhen-qiang, Chen Feng-lia, Determination of Minimum Miscible Phase Pressure forCO₂ Miscible Drive, (Science & Technology Edition), 2005(1): 46~50.
- 毛振强、陈凤莲, CO₂ 混相驱最小混相压力确定方法研究[J]. 成都理工大学学报. 2005(1): 46~50.