http://pmse.scu.edu.cn

二氧化碳驱油用增稠剂的发展现状及展望

刘 瑞[1], 李观清[1], 邹新源[2], 张 群[2], 徐安厚[1]

(1. 济南大学化学化工学院 山东省耐极端环境特种化学品重点实验室, 山东 济南 250022;
2. 提高油气采收率全国重点实验室(中国石油勘探开发研究院), 北京 100083)

摘要:我国非常规油气资源储量丰富、分布广泛,发展潜力巨大,然而常规的水基压裂及驱油的方法难以对此类油田进行高效开采。在压裂及驱油过程中以 CO_2 代替水基可有效提高原油采收率,但 CO_2 的低黏度导致压裂过程中携砂性能较弱,驱油过程中会过早出现气窜等问题,这显著降低了 CO_2 驱油的利用效率和采收率。所以,设计开发合适的 CO_2 增稠剂对于未来油气资源的开发十分重要。文中根据增稠机理,将国内外 CO_2 增稠剂分为含氟型和非氟型的直接增稠剂,以及含水型和无水型的间接增稠剂两大类,综述了国内外直接与间接增稠剂相关领域的研究进展,详细介绍了直接增稠剂的分子设计思路和结构类型,分析了直接增稠剂的分子结构与增稠效果的关系。最后,梳理了高效 CO_2 增稠剂开发过程中面临的关键问题和解决思路,对增稠剂的发展方向提出了建议。

关键词:二氧化碳增稠剂;二氧化碳驱油;直接增稠剂;间接增稠剂
中图分类号:TE39 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0180-11

伴随着全球能源需求的日渐增长,常规油气资源的逐渐匮乏,非常规油气资源在能源结构中的地位越发重要。我国非常规油气资源储量丰富,截至 2023 年,我国非常规油气储量高达 1.71×10^9 t 油当量,占亚太地区总量的 36.23%[1]。非常规油气资源的勘探开发可以有效保障我国的能源安全,促进能源结构转型。但我国非常规油气资源储层结构复杂,纵横向非均质性强,埋藏深度大,采收率低,常规的开发理论与技术难以适用[2,3]。而且,我国非常规油气资源多数处于偏荒地区,水源短缺。采用常规水力压裂工艺往往会破坏储层、引发水敏、污染地下水源[4]。

为了有效进行非常规油气资源的开发,人们开始积极探索并应用 CO_2 压裂技术。CO_2 压裂液相较于水基压裂液,可以有效避免水敏现象,降低岩层中的堵塞与吸附,从而提高原油的采收率[5]。该项技术不仅可以降低对水资源的依赖,减轻对地下水的污染,而且可以实现 CO_2 的地下封存,减少温室气体的排放[6]。CO_2 驱油技术由于其独特的驱油原理,在高温高盐、低渗透和稠油等油藏的三次采油工程中表现出了巨大的应用潜力,并在世界范围内逐步发展成为一种主要的三次采油手段。国内,CO_2 驱油已在大庆、胜利、中原、吉林等大型油田开展矿场实验,并取得良好的驱油效果。但是在实际运用过程中,CO_2 的黏度很低,仅为 0.02~0.05 mPa·s,使其在压裂过程中难以有效携带支撑剂用以支撑产生的裂缝,导致裂缝坍塌,原油采收率降低[7]。因此,为了更加高效地运用 CO_2 压裂技术,开发出能够增加 CO_2 黏度的方法是必要的。

CO_2 除了用作压裂过程的压裂液外,也可用作驱油过程的驱替液来提高原油的采收率。CO_2 与原油具有一定的相溶性,CO_2 溶于原油后,不仅能够使原油体积发生膨胀,降低黏度,降低液面张力,改善流度,提高渗透率等,而且还起到扩散和溶解气驱作

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0028
收稿日期: 2025-01-22
基金项目: 中国石油天然气股份有限公司科技项目(2023ZZ04)
通讯联系人: 徐安厚, 主要从事新型有机氟高分子材料研究, E-mail: chm_xuah@ujn.edu.cn

用[8]。但是,CO_2 驱替液在地层中容易发生气窜现象,这主要是由于 CO_2 的黏度低、密度低,易发生黏性指进、重力超覆等现象[9,10]。若要进一步提升 CO_2 驱替液的性能,需要降低 CO_2 的流度,增加其黏度。

目前,增加 CO_2 黏度的主要方法是在 CO_2 中加入一种或几种添加剂,从而降低 CO_2 的流度,该类添加剂称为 CO_2 增稠剂。根据增稠机理,可以将其分为直接增稠剂(Direct thickeners)与间接增稠剂(Indirect thickeners)[11]。

1　直接增稠剂

直接增稠剂是指在一定的温度、压力下,直接溶解在 CO_2 中,形成单一、透明、稳定的均相的增稠剂。该类增稠剂的分子中往往含有两类结构,一种是亲 CO_2 的结构,如酯键、醚键、硅氧烷、含氟基团等。该类基团能够与 CO_2 产生路易斯酸碱作用力,从而提高其在 CO_2 中的溶解性。另一种是可以产生缔合作用的结构,如苯环、脲基等。该类基团可以使自身分子间产生缔合作用形成网状结构,从而达到提高增稠性的目的。依据分子结构不同,直接增稠剂分为含氟型和非氟型 CO_2 增稠剂。

1.1　含氟型 CO_2 增稠剂

DeSimone 等[11,12]首先发现,聚(1,1-二氢全氟辛基丙烯酸酯)(PFOA)在 CO_2 中拥有良好的溶解度,且无需助溶剂,其分子结构如 Fig.1(a)所示。在温度为 50 ℃,压力在 30 MPa 左右时,分别添加 0.034 g/mL 和 0.067 g/mL 的 PFOA 即可使 CO_2 分别增稠 2.5 倍和 6 倍。该类含氟聚合物在 CO_2 中拥有极高溶解性的原因是氟原子与 CO_2 分子之间存在特殊的相互作用力。

鉴于氟原子自身与 CO_2 特殊的亲和力,科学家开始研究各种不同结构的含氟型 CO_2 增稠剂。Enick 等[13,14]采用本体自由基聚合制备了一种十七氟癸基丙烯酸酯和苯乙烯的无规共聚物(polyFAST),如 Fig.1(b)所示。通过不同组成共聚物的浊点测试和增稠测试,发现 polyFAST 共聚物组成中十七氟癸基丙烯酸酯与苯乙烯的摩尔比为 79∶21,数均分子量为 5.4×10^5,多分散性指数为 1.63 时,其在 CO_2 中浊点较低且具备最优异的增稠效果。随后,科研人员对 polyFAST 共聚物进行了详细的研究,结果显示,在温度为 298~373 K,压力为 10~40 MPa 时,polyFAST 聚合物在 CO_2 中溶解达到 5%。当温度为 298 K,压力为 34 MPa 时,添加 5% 可使得 CO_2 增稠 200 倍以上。岩心测试中,当压力降低至 20 MPa,CO_2 流速为 3.5×10^{-4} cm/s 时,仅添加 1.5% 的 polyFAST 聚合物可使 CO_2 增稠 19 倍。

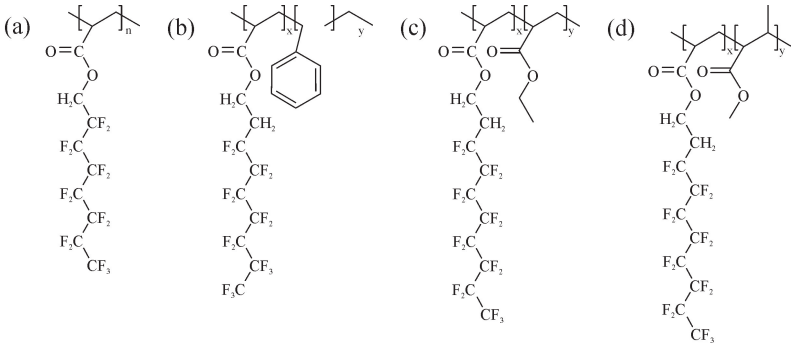


Fig. 1　Molecular structure of several fluorinated polymers: (a) PFOA; (b) polyFAST; (c) P(HFDA-co-EAL); (d) P(HFDA-co-MMA)

多个研究团队对 polyFAST 的增稠机理进行了深入研究。Caili 等[15]通过分子动力学模拟证明,该聚合物结构中含氟侧链具有高度亲 CO_2 性,可以有效增加其在 CO_2 中的溶解度;通过静电势能分析发现,苯环与 CO_2 之间有着特殊的结合方式(Fig.2),可以增加其在 CO_2 中的溶解度;苯环结构之间产生 π-π 堆积作用,分子之间形成大分子网络结构,有效增加了 CO_2 的黏稠性,同时发现,过多的苯环结构会导致聚合物在 CO_2 中的溶解性降低。Enick 等[16]在 poly(FAST)的基础上增大苯环与主链的距离,以提高芳香基团的自主缔合能力,设计制备了系列芳香族丙烯酸酯-含氟丙烯酸酯共聚物,考察了不同结构

对 CO_2 增稠的影响。测试结果显示,共聚物溶液的黏度随着芳香族丙烯酸酯含量的增加而增加,但增加到一定量后,黏度转而下降。对增稠机理分析发现,芳香族丙烯酸酯组成含量过多时,会产生共聚物分子链内缔合,降低分子链间的相互缔合,导致增稠作用下降。指出具有最佳增稠作用的共聚物是苯基丙烯酸酯(29%)-氟丙烯酸酯(71%)共聚物,其增稠能力与 poly(FAST)相当。

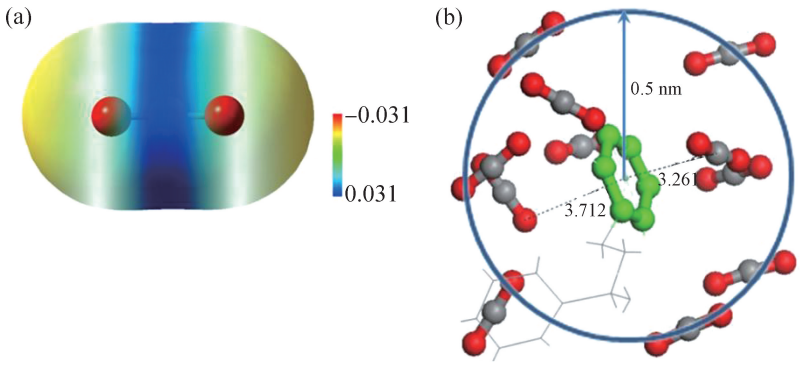


Fig. 2 (a) Electrostatic potential energy diagram of CO_2; (b) special binding of benzene ring and CO_2 [15]

科研人员还开发了几种与 polyFAST 结构类似,增稠效果显著的增稠剂。Sun 等[17]以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸乙酯(EAL)2 种同分异构体与十七氟丙烯酸癸酯(HFDA)合成了二元聚合物,如 Fig.1(c, d)所示。该系列聚合物中,EAL 含量占比最高的 P(HFDA$_{0.19}$-co-EAL$_{0.81}$)的增稠能力最强,添加 5% 即可使 CO_2 增稠 96 倍,高于其他比例聚合物的增稠能力(24 ~ 70 倍)。在相近比例的两类聚合物中,EAL 和 HFDA 共聚物表现出更强的增稠能力,P(HFDA$_{0.37}$-co-EAL$_{0.63}$)的增稠效果(70 倍)高于 P(HFDA$_{0.39}$-co-MMA$_{0.61}$)(41 倍),分析指出,该差别是由于 P(HFDA-co-MMA)主链上甲基的存在使得聚合物的位阻增大,同时也降低了分子链的柔顺性,阻碍了分子链之间相互缠结形成网络结构,导致增稠能力降低。

研究人员发现,增稠剂除了要具有优良的 CO_2 相溶性,还需要具有有增稠能力的结构。Zhou 等[18]设计合成了一种含有 4 个氟碳侧链和 2 个脲基的 CO_2 增稠剂——1,6-二(1,3-全氟辛酸二酯-2-脲)己烷(BPFAUH)。该低聚物中的含氟基团可以有效增加其在 CO_2 中的溶解度;脲基单元中的 NH 结构可通过 O···H 氢键作用发生交联,形成网状结构,起到增稠的作用,其增稠机理如 Fig.3 所示。增稠效果评价结果显示,在温度为 273.15 K,压力为 10 MPa 时,

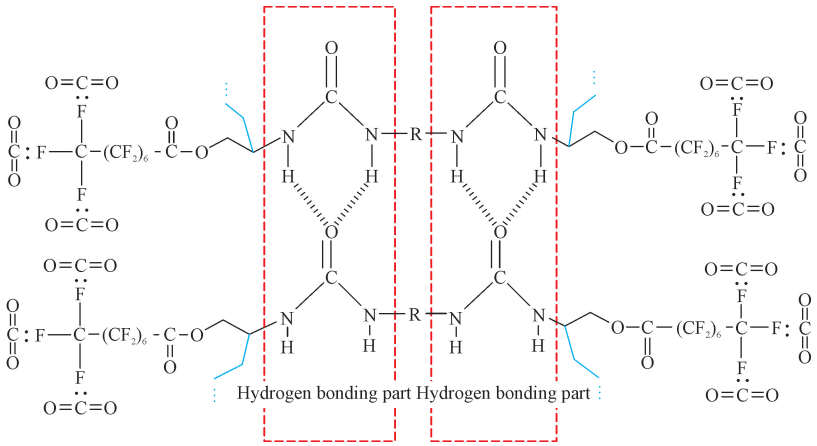


Fig. 3 BPFAUH thickening mechanism[18]

添加 2% 可使 CO_2 黏度增加 480 倍,具有超强的增稠能力。

含氟型增稠剂氟原子与 CO_2 分子间存在着路易斯酸碱作用,即使不添加助溶剂,其在 CO_2 中也具有优异的溶解性能,同时,高分子链之间可相互缠结形成网状结构,降低 CO_2 的流度,起到增稠作用。但是含氟单体的价格往往较为昂贵,并且该类聚合物增稠剂在常温一般为黏稠状甚至固体状态,这导致其难以用泵进行输送,且在 CO_2 中的溶解时间较长。

1.2　非氟型 CO_2 增稠剂

近些年来,随着全氟辛酸铵的生物积累性危害的发现,含氟型 CO_2 增稠剂的环境污染问题受到极大关注,人们开始设计研究低氟或者非氟的 CO_2 增稠剂。

Heller 等[19]尝试从商业化的聚丁烯、聚 1-癸烯、聚苯乙烯等聚合物产品中寻找潜在的 CO_2 增稠剂,从溶解性与增稠性两方面进行了测试比较。结果显示,无规立构的聚合物更容易溶解于 CO_2 中,相对分子质量较高的聚合物可以在少量添加下实现更好的增稠效果。Al Hinai 等[20]分别通过高通量重量萃取法和高温-高压毛细管黏度计法测试了 26 种聚合物在超临界 CO_2 中的溶解性和增稠性,筛选出了聚 1-癸烯(P-1-D)和聚乙烯乙醚(PVEE)2 种性能最优的聚合物(见 Fig.4(a, b))。其中 P-1-D 在温度为 358 ~377 K,压力为 50~55 MPa 时,添加 0.81% ~5.00% 可使 CO_2 增稠 1.20~2.77 倍;PVEE 在 329~377 K,压力为 53~55 MPa 时,添加 1.20% ~2.00% 可使 CO_2 增稠 1.20~2.10 倍。Goicochea 等[21]通过耗散粒子动力学模拟对 P-1-D 和 PVEE 在 CO_2 中的增稠机理进行了研究,发现两者表现出不同的增稠机理。P-1-D 具有大量的支链结构,其在 CO_2 中拥有更高的溶解度,但是缺乏分子间的缔合作用,增稠作用有限;而 PVEE 主要是通过分子链之间的缠结形成网状结构,可抵挡 CO_2 体系的流动,从而增加黏度。该项工作为研究 CO_2 增稠机理提供了新的思路与方法。

为了探究各类均聚物用作 CO_2 增稠剂的潜在可能性,Shen 等[22]合成了聚甲酸乙烯酯(PVF)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚醋酸乙烯酯(PVAc)、聚乳酸(PLA)和聚环氧丙烷(PPO)等聚合物(见 Fig.4(c~g)),并将其以不同的添加量加入 CO_2 中进行了浊点测试,结果显示,PVAc 在 CO_2 中的溶解性明显优于其它结构的均聚物。在温度为 298 K,压力为 13.6~67.6 MPa 时,重复单元在 11~6800 个范围内的 PVAc 可以在 CO_2 中溶解 1%~15%。这归因于 PVAc 中羰基与 CO_2 的亲和性,其他富含羰基的聚合物由于结晶、缺乏侧链或羰基与 CO_2 接触概率低等问题而难以溶解于 CO_2,在只含碳、氢、氧的乙烯基均聚物中,PVAc 被认为是目前发现最易溶于 CO_2 的。Tapriyal 等[23]合成了 PVAc、PLA 和一种侧链有大量羰基的无定形高分子量聚合物(P(AcGIcVE)),通过浊点测试对 3 种聚合物在 CO_2 中的溶解性进行了比较,结果显示,PVAc 最为优异。通过分子模拟计算分析了 CO_2 与各聚合物的相互作用,结果显示,3 种聚合物与 CO_2 的平均相互作用能是同一数量级的,但 PVAc 聚合物与 CO_2 有更大的构象自由度,且与 CO_2 有更多的结合模式,这是导致

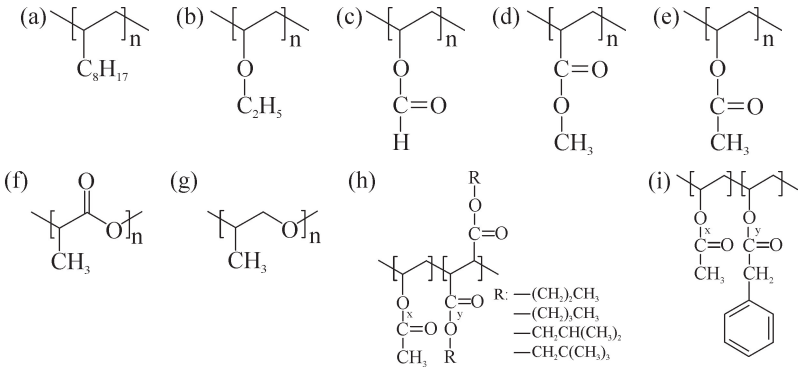


Fig. 4　Molecular structure of several fluoropolymer-free polymers: (a) P-1-D; (b) PVEE; (c) PVF; (d) PMA; (e) PVAc; (f) PLA; (g) PPO; (h) poly(VAc-Maleate); (i) poly(BOVA)

PVAc 溶解性更好的重要原因。

针对 PVAc 均聚物在 CO_2 中优良的溶解性，研究人员尝试对 PVAc 进行改性，以获得性能更加优异的 CO_2 增稠剂。Hyunsuk 等[24]合成了聚醋酸乙烯酯-马来酸二丁酯共聚物（PVAc-alt-PDBM），聚合物中引入了更多的羰基基团以加强其与 CO_2 之间的相互作用力，提高溶解性。DBM 的加入使聚合物的支链数增加，自由体积增加，PVAc-alt-PDBM 在 CO_2 中的溶解度远大于 PVAc。Bao 等[25]利用醋酸乙烯酯（VAc）分别与马来酸二丙酯（DPM）、马来酸二丁酯（DBM）、富马酸二异丁酯（DiBF）、马来酸二戊酯（DNM）单体合成了 4 种共聚物（见 Fig.4（h）），在 CO_2 溶解性测试中发现，醋酸乙烯酯-马来酸二戊酯共聚物（PVDNM）在 35 ℃的浊点压力最低，表明 4 种不同结构聚合物中 PVDNM 与 CO_2 的相溶性最好，这与 PVDNM 结构中侧链叔丁基的高分支性有关。

Tapriyal[26]合成了一种 poly（BOVA）共聚物，该聚合物由 5% 的苯甲酸乙烯酯和 95% 的醋酸乙烯酯组成（见 Fig.4（i）），在温度为 298 K，压力为 63 MPa 条件下，在 CO_2 中分别添加 1% 和 2% 的聚合物，可实现增稠 40% 和 80%，是一种有效的碳氢类 CO_2 增稠剂。Zhang 等[27]设计制备了一系列不同组成的环氧丙烷-苯基缩水甘油醚共聚物，并将疏 CO_2 的羟基端基替换成了亲 CO_2 的醋酸端基。发现随着共聚物中苯基含量的增加，其在 CO_2 的溶解度逐渐下降，当苯基含量为 36.3% 时，可使 CO_2 增稠 2.4～3.4 倍。

随着研究的深入发现，聚硅氧烷在 CO_2 中具有较高的溶解度。Bae 和 Irani[28]以聚二甲基硅氧烷（PDMS）和甲苯为助溶剂对 CO_2 进行增稠，发现随着助溶剂含量提高，PDMS 的最大溶解压力逐渐下降。因此，油田储层压力越大，所需助溶剂的添加量越多。在温度为 54.4 ℃，压力为 17.2 MPa，20% 的甲苯作为助溶剂的条件下，添加 4% 的 PDMS 可使 CO_2 增稠 30 倍，添加 6% 可实现增稠 90 倍的效果。岩心测试证明，该方法可以有效延迟 CO_2 突破，提高采油效率。

Liu 等[29]利用分子动力学模拟设计并合成了 HS 系列含有聚硅氧烷和丙烯酸酯结构的 CO_2 增稠剂，见 Fig.5。从聚合物-聚合物作用、聚合物-CO_2 作用、聚合物链段的柔顺性 3 个方面模拟分析了 HS 系列结构聚合物在 CO_2 中溶解和增黏的机理，见 Fig.6。综合分析认为，所合成的 HS 系列聚合物中聚硅氧烷链段有着良好的柔顺性，在 CO_2 中分散后相互缠结，形成大分子网状结构，增稠效果优异，丙烯酸酯链段中的羰基基团与 CO_2 产生路易斯酸碱作用，有利于聚合物的溶解。同时发现，增稠效果最好的 HS-3 型增稠剂，在温度为 305.15 K，压力为 10 MPa 时，添加 5% 可使 CO_2 的黏度提高 151 倍，达到 3.024 mPa·s。该聚合物无需助溶剂即可溶解在 CO_2 中，成本较低，对环境友好。

Zhao 等[30]研究比较了乙烯基、羟基和甲基 3 种不同端基基团的聚二甲基硅氧烷对 CO_2 的增稠能力。其中，端基为羟基基团的 PDMS，羟基的极性性质使其与 CO_2 相溶性差，导致溶解能力较低，增稠效果较差。而非极性的乙烯基基团作端基，可以使 PDMS 的溶解能力提升，增稠效果变好，在温度为 313.13 K，压力为 39.6 MPa 条件下，添加 5% 的 3000 cs 乙烯基封端的 PDMS 和 2% 的煤油作助溶剂可使 CO_2 黏度达到 14.87 mPa·s。对 3 类 PDMS 进行分子动力学模拟，计算端基与 CO_2 之间的径向分布函数（RDF），证明乙烯基封端的 PDMS 是三者中与 CO_2 相互作用力最强的；通过计算 3 类 PDMS 与 CO_2 的结合能，证明乙烯基官能团与 CO_2 结合能最高。该项研究使人们注意到端基对增稠剂性能的影响。

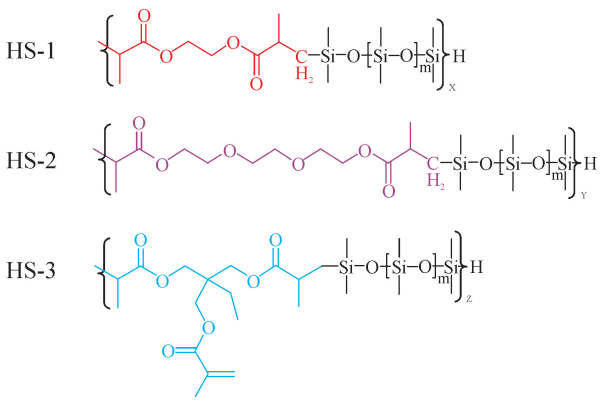


Fig. 5 Structure diagram of HS series thickener

Tadepalli 等[31]利用分子动力学研究了 PDMS、poly（FAST）、改性 PVEE 和以环状结构为核心的多

支臂型聚合物对 CO_2 的增稠作用。其中,改性 PVEE 虽然携带了苯环,但是由于相对分子质量过低($\overline{M}_w$<500),不足以形成有效的 π-π 堆积,增稠能力有限。以环状结构为核心的多支臂型聚合物,分子的中心环状结构之间形成了有效的 π-π 堆积,支臂上的醚键等官能团可以有效增加其与 CO_2 的亲和力,使该聚合物的增稠性能与 poly(FAST)相当。该项研究提供了一种新的 CO_2 增稠剂结构设计思路,以具有缔合作用的结构为核心,设计一种新型的、多支臂型的 CO_2 增稠剂。

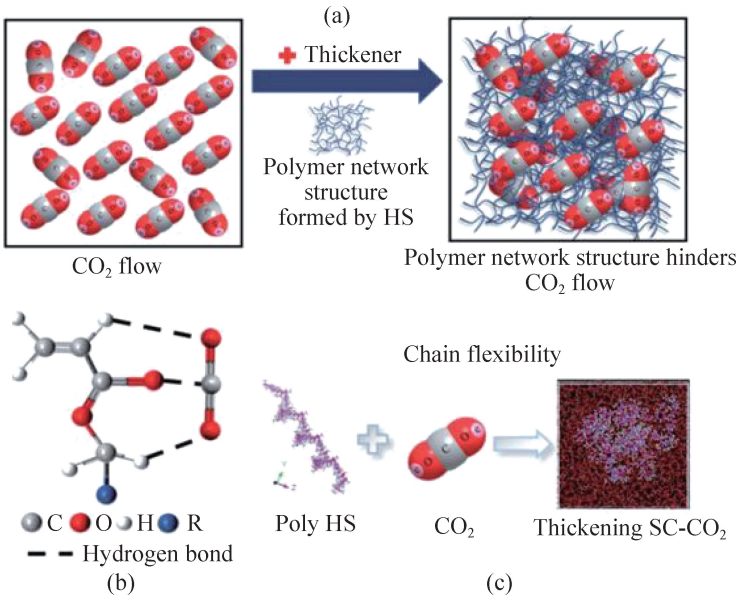


Fig. 6　Mechanism of dissolution and viscosity[29]

非氟类 CO_2 增稠剂往往含有一些亲 CO_2 的基团,如醚键、酯基等,能加强增稠剂在 CO_2 中的溶解性;同时存在会产生缔合作用的基团,如苯基,脲基等,这些基团间可产生相互作用力,分子链间相互缠结形成网状结构,加强 CO_2 的黏稠性。或者利用硅氧烷链段的柔顺性,加强增稠剂在 CO_2 中的分子链段扩散,分子链之间相互缠绕而增稠。该类增稠剂符合现代绿色发展的理念,聚醋酸乙烯酯与聚二甲基硅氧烷等高分子聚合物相对廉价,增稠效果良好。但是部分增稠剂需要添加大量的助溶剂才能在 CO_2 中充分溶解,这使得其应用受到了限制。

2　间接增稠剂

间接增稠剂一般具有两亲性,分子结构中同时含有亲 CO_2 基团和疏 CO_2 基团。该类型增稠剂能够在 CO_2/水、CO_2/油两相之间产生泡沫,有效抑制 CO_2 的气窜,减弱储层的高渗透性,从而降低 CO_2 的流度[32,33]。根据驱油过程中水的使用与否,可以将其分为含水型 CO_2 泡沫增稠剂和无水型 CO_2 泡沫增稠剂。

2.1　含水型 CO_2 泡沫增稠剂

含水型 CO_2 泡沫增稠剂能够形成丰富的 CO_2 泡沫,以改善原油的流动性,有效提升原油的采收率。但是 CO_2 泡沫具有较大的界面面积和较高的表面能,且油层中高温、高压、高盐的环境导致生成的 CO_2 泡沫难以稳定存在。研究人员从增稠剂结构入手,通过添加纳米粒子等手段来提升 CO_2 泡沫的稳定性。

Eastoe 等[34,35]对二(2-乙基已基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)表面活性剂进行了改性,见 Fig.7。主要进行了 2 个方面的改性,(1)提升其对 CO_2 的增稠性。将 Na^+替换为 Co^{2+}或 Ni^{2+},可以使形成的胶束由球状向棒状转变,棒状胶束间相互缠结形成网状结构,实现增稠。(2)提升其在 CO_2 中的溶解性。将碳氢链替换成碳氟链,利用氟与 CO_2 间的亲和性,使其更易溶于 CO_2。合成的 Co(di-HCF4)$_2$ 和 Ni(di-HCF4)$_2$

在 25 ℃,35 MPa 条件下,添加 6% ~10% 可实现 CO_2 增稠 20% ~90%。为降低含氟量,合成了一种杂化表面活性剂 CF2/AOT4[(4H,4H,5H,5H,5H-五氟戊基-3,5,5-三甲基-1-己基)-2-磺基琥珀酸钠],其含有 1 条烃链和 1 条含氟链,杂化后含氟量大幅度下降,由 35.2% 下降至 18.8%,同时保持了良好的亲 CO_2 性。Eastoe 的工作证明 CO_2 的黏度可以通过表面活性剂的自组装来提升。

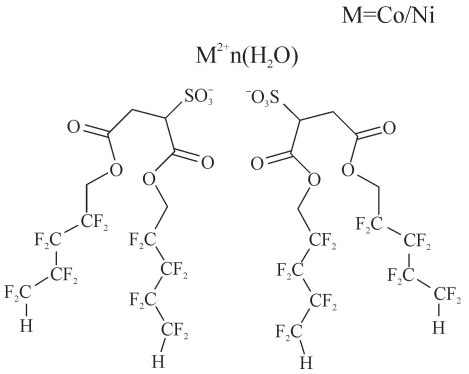


Fig. 7 Co(di-HCF4)$_2$ and Ni(di-HCF4)$_2$

Zhang 等[36]研究了椰子油脂肪酸单乙醇酰胺(CMEA)、N,N-二乙醇十二酰胺(LDEA)和山嵛酰胺丙基二甲胺(UC_{11}AMPM)3 种酰胺类和胺类表面活性剂(见 Fig.8),以及三者与十二烷基硫酸钠(SDS)混合后对 CO_2 泡沫性能的影响。CMEA 和 LDEA 在高温高压下不能产生 CO_2 泡沫,加入 0.5% 的 SDS 后,分子间产生了氢键作用。在 100 ℃,5×10^4 mg/L 盐度条件下,泡沫的半衰期可超过 20 min,阻力系数超过 200。UC_{11}AMPM 与 SDS 混合后,产生了静电吸引作用,CO_2 泡沫的稳定性得到了提升。在酰胺类和胺类表面活性剂中加入 SDS 后,分子间可以形成良好的协同效应,增强了 CO_2 泡沫的稳定性。

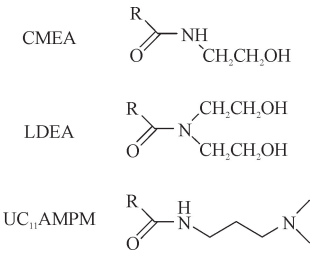


Fig. 8 Several amide and amine surfactants

产生丰富的 CO_2 泡沫是间接增稠剂提高油田采收率的主要手段,但是 CO_2 泡沫难以稳定存在。纳米粒子因其特殊的界面效应,可以有效改变气/液的界面性质。Yang 等[37]研究了亲水性纳米粒子 T40 和非离子型表面活性剂月桂醇聚氧乙烯醚($C_{12}E_{23}$)两者协同作用对 CO_2 泡沫的影响,其中纳米粒子对 CO_2 泡沫扩散的影响见 Fig.9。在高温条件下,$C_{12}E_{23}$/T40 稳定的 CO_2 泡沫体系的半衰期远高于 $C_{12}E_{23}$ 稳定的 CO_2 泡沫体系,为 13.9 倍;高盐条件下为 24.4 倍。证明该复合体系具有优良的耐温耐盐性。在填砂模型试验中,$C_{12}E_{23}$/T40 稳定的 CO_2 泡沫体系的封堵压力梯度可到 25.3 MPa/m,是 $C_{12}E_{23}$ 稳定的 CO_2 泡沫体系的 12.65 倍。可见,纳米粒子 T40 的添加大大提高了 CO_2 泡沫的稳定性。该研究对于深入理解纳米粒子/间接增稠剂复合体系在提升 CO_2 泡沫稳定性方面的作用具有重要意义。

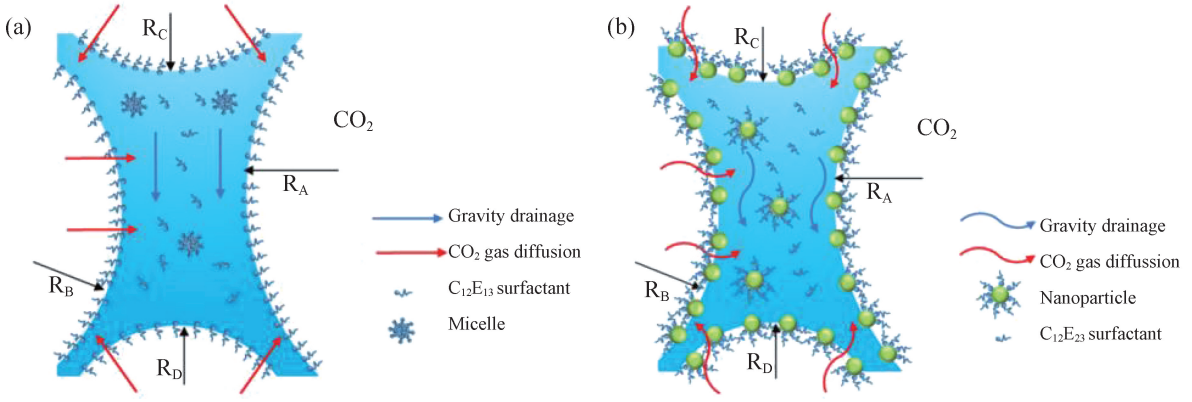


Fig. 9 (a) $C_{12}E_{23}$ stabilizes CO_2 foam diffusion; (b) $C_{12}E_{23}$/T40 stabilizes CO_2 foam diffusion[37]

2.2　无水型 CO_2 泡沫增稠剂

目前,水基流体仍适用于大多数油田地层,但是部分非常规油田地区因为水资源短缺、地层易发生水敏现象等问题,难以通过含水型 CO_2 泡沫增稠剂对 CO_2 进行增稠实现高效驱油。所以,研究无水型 CO_2 泡沫增稠剂对于该类地区驱油工作的高效开展具有重要意义。

近来,Al Yousef 等[38]研究测试了一种新型 CO_2 增稠剂在各种条件下的性能。该增稠剂为由烯丙基醚聚合物、丙烯酸酯、丙烯酸长碳链酯/苯、碳酸丙烯酯/碳酸丙烯乙酯、碳酸二甲酯和白油/硅油/石油醚等多种化合物构成的混合物。该增稠剂在 CO_2 中的溶解性与 CO_2 的状态有关(气态、液态、超临界态),在液态与超临界态下溶解性良好,随着环境压力升高,增稠剂在 CO_2 中的溶解量逐渐增加,黏度也显著增加。在超临界 CO_2 中添加 0.5%~2.0% 的增稠剂,压力在 10.34~17.24 MPa 的条件下,较超临界 CO_2 增稠了 1100~1250 倍。

Alzobaidi 等[39]设计并制备了 2 种介于 CO_2 与油相之间的表面活性剂(见 Fig.10),一种是由亲油的烷烃链段和亲 CO_2 的聚硅氧烷链段组成的嵌段聚合物,一种是以聚硅氧烷作主链,烷烃链段为侧链构成的无规梳状聚合物。其中,C-81-7-30(C 表示梳状聚合物,x = 81,y = 7,z+4 = 30)的效果最为优异。该聚合物侧链的 C_{30} 烷烃链段足够长,有助于稳定形成的 CO_2 泡沫,足够长的聚硅氧烷主链使其亲油性下降,却依然可以有效溶解于 CO_2 中,两者协同作用提高了 CO_2 泡沫上侧链的体积分数与表面活性剂吸附,从而提高了 CO_2 泡沫的稳定性。在含 90% CO_2 的 C/O 乳液中添加 2% 的 C-81-7-30 即可形成 5~100 μm 的 CO_2 泡沫。该乳液在温度为 25 ℃,压力为 17.2 MPa 的条件下表观黏度为 4.2 mPa·s,是相同条件下 CO_2 黏度的 47 倍。这项工作首次提出了介于 CO_2 与油相之间表面活性剂结构的概念设计,对于无水 C/O 乳液表观黏度的提升具有重要意义。

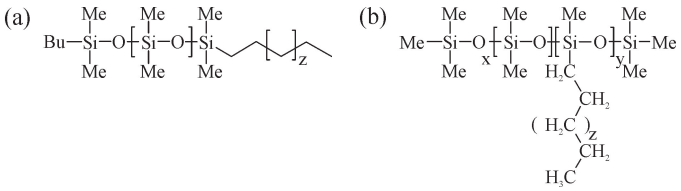


Fig. 10　(a) Block polymers; (b) comb polymers

3　结语

二氧化碳增稠剂能够降低 CO_2 流度,提高 CO_2 压裂液的携砂能力和 CO_2 驱油的波及效率。衡量 CO_2 增稠剂性能的指标主要是溶解性和增稠倍数,设计开发性能优良的 CO_2 增稠剂需要提高两方面性能:(1)提高 CO_2 中的溶解性。分子结构需含大量的亲 CO_2 基团,如醚键、羰基、含氟基团、聚硅氧烷等,这些亲 CO_2 基团能够与 CO_2 之间产生路易斯酸碱等相互作用,有效提升增稠剂与 CO_2 之间的相溶性,提高其在 CO_2 中的溶解度。同时,分子链结构中链柔性和支化程度增加可加快增稠剂在 CO_2 中的扩散,也能有效提高溶解度。(2)提高 CO_2 的增稠倍数。增稠剂通过在 CO_2 中形成网状结构控制 CO_2 的流度而实现增稠。增稠剂分子结构中含有苯环结构时,苯环与苯环之间可产生 π-π 堆积,使分子链之间相互缠绕,可显著提高增稠倍数。表面活性剂型增稠剂可在 CO_2/水、CO_2/油两相之间产生泡沫,以泡沫控制 CO_2 的流度,实现有效的增稠。

高性能增稠剂的设计开发应从分子结构设计出发,考虑溶解性和增稠倍数两方面的综合性能。当前,多数直接增稠剂需大量助溶剂才可以溶解在 CO_2 中,而助溶剂的大量添加会导致成本急剧上升,难以在实际生产中产生效益,必须设计开发更多与 CO_2 有良好相溶性的直接增稠剂,以提高在 CO_2 中的溶解能力,开发价格低廉、溶解性与增稠性达到均衡的增稠剂。同时,需充分利用分子模拟和 AI 智能技术,深入研究增稠剂与 CO_2 的作用机理,从机理的角度出发去探索和筛选潜在的 CO_2 增稠剂,为 CO_2 增稠剂的开发提供更全面、更科学的理论基础。另外,目前实验室对 CO_2 增稠剂性能的测试手段有限,

测试条件较为严苛,需发掘更多的性能测试手段,深入探究 CO_2 增稠剂的溶解、增稠和提高采收率的机理与性能。

参考文献:

[1] 温志新, 王建君, 王兆明, 等. 2023 年全球油气及伴生资源勘探形势与发展趋势展望[J]. 石油勘探与开发, 2024, 51(6): 1267-79.
Wen Z X, Wang J J, Wang Z M, *et al*. Analysis of the current status of global oil, gas, and associated resources exploration in 2023[J]. Petroleum Exploration and Development, 2024, 51(6): 1267-79.

[2] 闫若勤, 赵明伟, 李阳, 等. 二氧化碳压裂液增稠剂研究进展[J]. 油田化学, 2022, 39(2): 366-372.
Yan R Q, Zhao M W, Li Y, *et al*. Research progress of thickener for carbon dioxide fracturing fluid[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(2): 366-372.

[3] 李国欣, 雷征东, 董伟宏, 等. 中国石油非常规油气开发进展、挑战与展望[J]. 中国石油勘探, 2022, 27(1): 1-11.
Li G X, Lei Z D, Dong W H, *et al*. Progress, challenges and prospects of unconventional oil and gas development of CNPC[J]. China Petroleum Exploration, 2022, 27(1): 1-11.

[4] 吴辰, 朱沫, 欧宇钧, 等. CO_2 干法压裂用增稠剂的发展现状[J]. 化工技术与开发, 2023, 52(3): 38-44.
Wu C, Zhu M, Ou Y J, *et al*. Development of thickeners for CO_2 fracturing[J]. Technology & Development of Chemical, 2023, 52(3): 38-44.

[5] 李强, 王福玲, 李庆超, 等. 超临界 CO_2 压裂液对页岩储层支撑剂悬浮性能的影响因素分析[J]. 油气与新能源, 2024, 36(4): 76-83.
Li Q, Wang F L, Li Q C, *et al*. Influence factors of supercritical CO_2 fracturing fluid on suspended sand performance of shale reservoirs[J]. Petroleum and New Energy, 2024, 36(4): 76-83.

[6] 王彬. 二氧化碳压裂技术研究进展[J]. 当代化工研究, 2024(12): 27-29.
Wang B. Research on the progress of carbon dioxide fracturing technology[J]. Modern Chemical Research, 2024(12): 27-29.

[7] 刘斌, 王彦玲, 巩锦程, 等. 超临界 CO_2 增稠剂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 181-190.
Liu B, Wang Y L, Gong J C, *et al*. Progress of research of supercritical CO_2 thickener[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 181-190.

[8] 王立, 孙晓东, 汪泳吉, 等. CO_2 驱油技术的机理与展望[J]. 山东化工, 2024, 53(14): 140-143.
Wang L, Sun X D, Wang Y J, *et al*. Mechanism and prospect of CO_2 oil displacement technology[J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(14): 140-143.

[9] 刘巍. 超临界 CO_2 增稠剂研究进展[J]. 断块油气田, 2012, 19(5): 658-661.
Liu W. Research advance in supercritical CO_2 thickeners[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2012, 19(5): 658-661.

[10] Zhang L Y, Ovsepian M, Yuan C D. Supercritical carbon dioxide thickening for enhanced oil recovery: methods, mechanisms, challenges, and outlook[J]. Journal of Molecular Liquids, 2025, 417: 126563.

[11] Lemaire P C, Alenzi A, Lee J J, *et al*. Thickening CO_2 with direct thickeners, CO_2-in-Oil emulsions, or nanoparticle dispersions: literature review and experimental validation[J]. Energy & Fuels, 2021, 35: 8510-8540.

[12] Desimone J M, Guan Z, Elsbernd C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide[J]. Science, 1992, 257: 945-947.

[13] Huang Z H, Shi C M, Xu J H, *et al*. Enhancement of the viscosity of carbon dioxide using styrene/fluoroacrylate copolymers[J]. Macromolecules, 2000, 33: 5437-5442.

[14] Xu J H, Wlaschin A, Enick R M. Thickening carbon dioxide with the fluoroacrylate-styrene copolymer[J]. SPE Journal, 2003, 8: 85-91.

[15] Dai C L, Liu P, Gao M W, *et al*. Preparation and thickening mechanism of copolymer fluorinated thickeners in supercritical CO_2[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 360: 119563.

[16] Kilic S, Enick R M, Beckman E J. Fluoroacrylate-aromatic acrylate copolymers for viscosity enhancement of carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 146: 38-46.

[17] Sun W C, Wang H G, Zha Y J, *et al*. Experimental and microscopic investigations of the performance of copolymer thickeners in supercritical CO_2[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 226: 115857.

[18] Zhou M, Tu H J, He Y L, *et al*. Synthesis of an oligomeric thickener for supercritical carbon dioxide and its properties[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312: 113090.

[19] Heller J P, Dandge D K, Card R J, *et al*. Direct thickeners for mobility control of CO_2 floods[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1985, 25: 679-686.

[20] Al H N M, Saeedi A, Wood C D, *et al*. Experimental evaluations of polymeric solubility and thickeners for supercritical CO_2 at high temperatures for enhanced oil recovery[J]. Energy & Fuels, 2018, 32: 1600-1611.

[21] Goicochea A G, Firoozabasi A. CO_2 viscosification by functional molecules from mesoscale simulations[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123: 29461-29467.

[22] Shen Z, Mchugh M A, Xu J, *et al*. CO_2-solubility of oligomers

and polymers that contain the carbonyl group[J]. Polymer, 2003, 44: 1491-1498.

[23] Tapariyal D, Wang Y, Enick R M, *et al*. Poly(vinyl acetate), poly((1-O-(vinyloxy) ethyl-2, 3, 4, 6-tetra-O-acetyl-β-d-glucopyranoside) and amorphous poly(lactic acid) are the most CO_2-soluble oxygenated hydrocarbon-based polymers[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 46: 252-257.

[24] Lee H, Pack J W, Wang W X, *et al*. Synthesis and phase behavior of CO_2-soluble hydrocarbon copolymer: poly(vinyl acetate-alt-dibutyl maleate)[J]. Macromolecules, 2010, 43: 2276-2282.

[25] Bao L, Fang S Y, Hu D D, *et al*. Enhancement of the CO_2-philicity of poly(vinyl ester)s by end-group modification with branched chains[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2017, 127: 129-136.

[26] Tapariyal D. Design of non-fluorous CO_2 soluble compounds[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2009.

[27] Zhang Y F, Zhu Z W, Tang J. Research on polyether-based hydrocarbon thickener for CO_2[J]. Fluid Phase Equilibria, 2021, 532: 112932.

[28] Bae J H, Irani C A. A laboratory investigation of viscosified CO_2 process[J]. SPE Advanced Technology Series, 1993, 1: 166-171.

[29] Liu B, Wang Y L, Liang L, *et al*. Achieving solubility alteration with functionalized polydimethylsiloxane for improving the viscosity of supercritical CO_2 fracturing fluids[J]. RSC Advances, 2021, 11: 17197-17205.

[30] Zhao M W, Yan R Q, Li Y, *et al*. Study on the thickening behavior and mechanism of supercritical CO_2 by modified polysiloxane[J]. Fuel, 2022, 323: 124358.

[31] Tadepalli K M, Chakrabarty S, Patil P, *et al*. Design of CO_2 thickeners and role of aromatic rings in enhanced oil recovery using molecular dynamics[J]. Langmuir, 2023, 39: 989-996.

[32] Sun Y X, Jia Z Y, Yu B, *et al*. Research progress of nanoparticles enhanced carbon dioxide foam stability and assisted carbon dioxide storage: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 495: 153177.

[33] Wu Q H, Ding L, Zhao L, *et al*. CO_2 soluble surfactants for carbon storage in carbonate saline aquifers with achievable injectivity: implications from the continuous CO_2 injection study[J]. Energy, 2024, 290: 130064.

[34] Trickett K, Xing D Z, Enick R, *et al*. Rod-like micelles thicken CO_2[J]. Langmuir, 2010, 26: 83-88.

[35] Mohamed A, Sagisaka M, Hollamby M, *et al*. Hybrid CO_2-philic surfactants with low fluorine content[J]. Langmuir, 2012, 28: 6299-6306.

[36] Zhang P F, Bai G Y, Cui G D, *et al*. Enhanced CO_2 foam based on amide and amine surfactants and synergistically coupled with sodium dodecyl sulfate at high temperature and high pressure[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 179: 266-275.

[37] Yang K, Li S Y, Zhang K Q, *et al*. Synergy of hydrophilic nanoparticle and nonionic surfactant on stabilization of carbon dioxide-in-brine foams at elevated temperatures and extreme salinities[J]. Fuel, 2021, 288: 119624.

[38] Al Y Z, Swaie O, Alabdulwahab A, *et al*. Direct thickening of supercritical carbon dioxide using CO_2-soluble polymer[C]. Abu Dhabi International Petroleum Exhibition & Conference, 2019.

[39] Alzobaidi S, Lee J, Jiries S, *et al*. Carbon dioxide-in-oil emulsions stabilized with silicone-alkyl surfactants for waterless hydraulic fracturing[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 526: 253-267.

Development Status and Prospect of Thickener for Carbon Dioxide Flooding

Rui Liu[1], Guanqing Li[1], Xinyuan Zou[2], Qun Zhang[2], Anhou Xu[1]

(*1. Shangdong Provincial Key Laboratory of Extreme Environment-Tolerant Specialty Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;*

2. State Key Laboratory of Enhanced Oil & Gas Recovery (Research Institute of Petroleum Exploration & Development), Beijing 100083, China)

ABSTRACT: China has abundant unconventional oil and gas resources, which are widely distributed and possess great development potential. However, conventional water-based fracturing and oil displacement methods are difficult to be used for the efficient exploitation of such oilfields. Replacing water-based substances with CO_2 in the process of fracturing and oil displacement can effectively improve the oil recovery rate. Nevertheless, the low viscosity of CO_2 gives rise to weak sand-carrying capacity during the fracturing process and premature gas channeling during oil displacement process. These problems significantly reduce the utilization efficiency of CO_2 flooding and oil recovery rate. Therefore, the design and development of suitable CO_2 thickeners are of great importance for the future development of oil and gas resources. According to the differences in thickening mechanisms, this paper divided CO_2 thickeners at home and abroad into two major categories: fluorine-containing and non-fluorine direct thickeners, as well as water-containing and water-free indirect thickeners. It reviewed the research progress in the related fields of direct and indirect thickeners at home and abroad, introduced in detail the molecular design ideas and structural types of direct thickeners, and analyzed the relationship between molecular structure of direct thickeners and the thickening effect. Finally, it sorted out the key problems and solutions in the development process of high-efficiency CO_2 thickeners and offered suggestions on the development direction of CO_2 thickeners.

Keywords: carbon dioxide thickener; carbon dioxide flooding; direct thickener; indirect thickener