

液态 CO₂ 增稠剂的研究现状

黄洲¹, 周明^{1,2*}, 王刚¹, 丁申影¹

(1. 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500;

2. 西南石油大学油气藏地质及开发国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要: 根据类型的不同对目前已有的液态 CO₂ 增稠剂进行了分类, 对液态 CO₂ 增稠过程中遇到的问题进行了剖析, 并对 CO₂ 增稠剂的发展趋势做出了展望。

关键词: 液态 CO₂; 增稠剂; 研究现状

中图分类号: TE357

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)10-0025-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.007

Research progress in liquid CO₂ thickeners

HUANG Zhou¹, ZHOU Ming^{1,2*}, WANG Gang¹, DING Shen-ying¹

(1. School of Materials and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: The existing liquid CO₂ thickeners are classified in terms of their types. Moreover, the main problems in the development of liquid CO₂ thickeners are analyzed. The development trend of liquid CO₂ thickeners in the future is proposed as well.

Key words: liquid CO₂; thickeners; research progress

近年来, 社会发展与油气资源的供需之间的矛盾显著, 常规油气田资源已经不能满足日益增长的经济需求, 因此, 非常规油气资源的开发和利用引起了世界各国广泛的关注。中国非常规油气资源非常丰富, 总储量达到 $1.9 \times 10^{14} \text{ m}^3$, 是常规油气资源的 2 倍^[1]。

此外, 由于非常规油气储层的物性差, 孔隙度、渗透率较低, 而非常规油气资源只有经过压裂改造后, 才具有开采的商业价值, 用于常规油气储层的压裂容易对非常规油气储层造成伤害, 不利于压裂增产^[2]。CO₂ 压裂技术随之兴起, 其具有对油气储层的伤害小, 且易于返排等优点, 同时, CO₂ 可以溶解于原油中, 使原油体系的黏度降低、体积膨胀, 增加地层能量, 降低注入液与原油的界面张力。但是, 液态 CO₂ 黏度低, 携砂能力差, 滤失较大, 不适用一些高渗油气储层。因此, 向 CO₂ 中添加增稠剂是解决这一问题的直接方法。下面分别对国内外液态 CO₂ 增稠剂的研究现状进行综述。

1 CO₂ 增稠剂的国外研究现状

20 世纪 80 年代, 许多国外的科研团队开始研

究制备 CO₂ 增稠剂, 希望找到一种能够在现场得到广泛应用且低廉的增稠剂。国外研究液态 CO₂ 增稠剂主要集中在烷烃类、助溶剂、含氟化合物和非氟化合物 4 类。

1.1 烷烃类

Heller 等^[3] 选用不同的烃类聚合物直接对 CO₂ 进行增稠实验, 发现所选烃类聚合物在 CO₂ 中的溶解度很低, 只有少部分聚合物对 CO₂ 黏度有轻微的提升。同时, 发现能够微溶于 CO₂ 聚合物的溶解参数较低, 且是无规、不定型的, 而不溶于 CO₂ 的聚合物拥有较高的溶解参数、分子质量, 且构型为全同立构。

Terry 等^[4] 利用能够直接溶于 CO₂ 的烯烃单体在超临界环境下, 通过原位聚合的方法来引发聚合, 从而制备得到 CO₂ 增稠剂。但是, 他们所制得的增稠剂在 CO₂ 中溶解性很差, 且对黏度的提高程度不大。

1.2 助溶剂

助溶剂是一种通过改变超临界溶剂相行为的化学添加剂, 如正癸烷、乙氧基醇类、异辛烷和 2-乙基乙醇等。

Heller 等^[5]选用能够明显增稠烷烃的三丁基锡氟化物对 CO₂ 进行增稠, 尽管加入戊烷作为助溶剂, 三丁基锡氟化物在 CO₂ 中的溶解性并没有得到明显改善, 溶解性仍然很差, 且增稠效果不明显。

Llave 等^[6]使用助溶剂来提升 CO₂ 的黏度。摩尔分数为 13% 的异辛烷和 44% 的 2-乙基乙醇加入 CO₂ 中, 分别使 CO₂ 的黏度增加了 243% 和 1 565%。尽管 CO₂ 黏度得到了大量的提升, 但助溶剂的添加量过多, 不具有现场的应用性。

Gullapalli 等^[7]研究了 12-羟基硬脂酸在超临界 CO₂ 中的成胶情况。在没有添加任何助溶剂的情况下, 12-羟基硬脂酸在 CO₂ 中不溶解, 而加入 10% ~ 13% 的乙醇后, 12-羟基硬脂酸完全溶解于 CO₂ 中, 并形成半透明或不透明的凝胶。

1.3 含氟类增稠剂

通过与无氟聚合物比较, 含氟聚合物在 CO₂ 中表现出更好的溶解性。

Iezzi 等^[8]研究表明, 烷烃类化合物通过氟化作用后, 可以改善其在 CO₂ 中的溶解性。部分氟化后的烷烃在液态 CO₂ 中形成了微纤维凝胶, 所形成的凝胶包含液、固两相, 而不是透明黏稠的单一相。

Desimone 等^[9]对氟化单体进行聚合反应, 制备得到了聚 1-、1-二氢全氟辛烯丙烯酸酯 (PFOA)。PFOA 在无需助剂的情况下, 就可以在 CO₂ 中溶解, 并能够大幅度地提高 CO₂ 黏度。在 28 ~ 36 MPa、50℃ 时, 质量分数 3.7% 的 PFOA 可以将 CO₂ 的黏度由 0.08 mPa·s 增加至 0.20 ~ 0.25 mPa·s。

基于 PFOA 的研究, Huang 等^[10]制备得到了氟化丙烯酸-苯乙烯的随机共聚物, 作为 CO₂ 增稠剂。研究表明, 29% 的苯乙烯与 71% 的氟化丙烯酸酯共聚物在 CO₂ 的溶解情况较好, 且达到了最大的增稠程度。

Dunn 等^[11]报道了三丁基锡氟化物可以增稠烷烃。基于此, Shi 等^[12]合成得到的半氟化的三甲基氯化锡和氟化的遥爪离聚物在无需助剂的条件下, 可以在 CO₂ 中溶解。在 25℃、16.5 MPa 时, 加入质量分数 4% 半氟化三甲基氟化锡, 黏度可增加 3.3 倍。分子质量在 13 800 ~ 29 900 的氟化遥爪离聚物能够溶于 CO₂ 中, 加入质量分数 4% 的氟化遥爪离聚物, 黏度仅提升 2.7 倍。而 2 种增稠剂对 CO₂ 黏度增加的程度均未达到作者的预期效果。

Heller 等^[13]也研究了遥爪离聚物作为 CO₂ 增稠剂的可行性。其尾端的低分子质量的离子基团缔合在一起, 形成空间网络结构, 从而达到增稠的效

果。Enick 等^[14]试图利用全氟聚醚合成得到聚磺化聚氨基甲酸酯, 来改善聚磺化聚氨基甲酸酯在 CO₂ 中的溶解性, 而增稠所用的离子聚合物的质量浓度要求过高, 这种增稠剂被认为不太具有实用性。

Trickett 等^[15]合成的含氟表面活性剂, 通过体系中的金属离子之间的交换, 使得胶束形态发生改变, 由球状转变为柱状。加入质量分数 10% 的表面活性剂能够使 CO₂ 的黏度提高 90%。

Botchu 等^[16]利用 3-乙基苯胺和 2-全氟辛基丙烯酸乙酯通过自由基聚合的方式制备得到 CO₂ 增稠剂, 这种增稠剂虽然能够提升 CO₂ 的黏度, 但由于含氟化合物价格昂贵, 希望能够找到一种只含有碳、氢、氧和氮元素的 CO₂ 增稠剂。

1.4 无氟类增稠剂

考虑到含氟化合物的成本问题, 一些研究者开始设计无氟、增稠效果好的 CO₂ 增稠剂。而低廉、环保的碳氢聚合物很难溶于 CO₂ 中^[17]。目前发现, 在 CO₂ 中溶解性最好的聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 也不具有足够的亲 CO₂ 性^[18], 加入质量分数为 5% 的 PVAc 溶于 CO₂ 所需压力也超过 60 MPa。

Bae 等^[19]使用硅氧烷聚合物 (PDMS) 增加 CO₂ 的黏度。在 54.4℃、17.2 MPa 的条件下, 加入质量分数为 4% PDMS、20% 甲苯可以使 CO₂ 黏度由 0.04 mPa·s 增至 1.2 mPa·s, 但是, 需要向体系中添加大量的助溶剂。Bayraktar 等^[20]的研究也证明 PDMS 与 CO₂ 之间的亲和力强于烃基聚合物与 CO₂ 之间的亲和力。

Sarbu 等^[21]研究认为选择合适的共聚物单体的相对比例, 其合成得到的共聚物在 CO₂ 中的溶解压力低于单体的均聚物。Enick 等^[22]设计验证了聚合物在 CO₂ 的溶解性由大到小的顺序为: 聚氟丙酸盐、聚二甲基硅氧烷、聚醋酸乙酯、无定形聚乳酸和聚甲基丙烯酸酯。

考虑到 PVAc 与 CO₂ 的亲性和, Tapriyal^[23]利用醋酸乙酯和苯甲酰合成得到了共聚物 (PolyBOVA), 分别加入 1% 和 2% 的 PolyBOVA 可以使 CO₂ 的黏度提高 40% 和 80%。

Paik 等^[24]利用葡糖胺、葡糖酸与异氰酸酯反应生成含有脲基团的小分子化合物, 脲基团之间通过氢键相互作用, 在 CO₂ 溶液中缔合形成网状结构, 从而提升 CO₂ 黏度。在 25℃、31 MPa 下, 可以使 CO₂ 黏度增加 3 ~ 5 倍。

Gu 等^[25]利用聚乙烯基乙醚 (PVVE) 和聚-1-葵

烯(poly 1-decene)直接对 CO₂ 进行增稠,在不同的油藏压力下,测量了2种聚合物在 CO₂ 中的溶解度、平衡界面张力及临界溶解压力。实验结果表明,聚乙烯基醚在 CO₂ 中溶解度高于聚-1-葵烯,而平衡界面张力和临界溶解压力都低于聚-1-葵烯。

Chris^[26]从理论的角度上,选择廉价的亲 CO₂ 基团,并与能够形成缔合作用的疏 CO₂ 基团连接,从而制备得到一种廉价的 CO₂ 增稠剂,并对增稠剂在 CO₂ 中的溶解性以及增稠效果测试的方法进行了说明,期望能够推动小分子 CO₂ 增稠剂的发展。

2 CO₂ 增稠剂的国内研究现状

国内,CO₂ 增稠剂的研究起步比较晚,从2011年才开始,而且大多都处于室内的实验阶段。刘巍^[27]和肖博等^[28]分别对国内的 CO₂ 增稠剂进行了梳理总结,希望能够推动国内 CO₂ 增稠剂的发展。国内对于液态 CO₂ 增稠剂的研究主要集中在无氟类增稠剂和含氟类增稠剂2大类。

2.1 无氟类增稠剂

沈爱国等^[29]以偶氮二异丁腈作催化剂,合成得到低分子质量的聚醋酸乙烯酯调聚物,以此作为大分子的引发,与苯乙烯发生聚合生成二元共聚物,分别使用红外光谱、核磁共振对分子结构进行了表征。同年,沈爱国等^[30]以过氧化苯甲酰为链引发剂,选取了低分子质量的聚醋酸乙烯酯和聚甲基倍半硅氧烷,采用接枝聚合的方法制备得到二者的共聚物,并对其进行了分子的结构表征。但都没有对2种产物的增稠效果做出具体评价。

宋振云等^[31]选用0.1%~5.0%提黏剂,0.3%~6.5%的调理剂,其余成分为超临界 CO₂,制备得到压裂液,其压裂液的黏度可以通过改变提黏剂、调理剂的加量进行调控。

孙宝江等^[32]通过文献调研,从理论的角度对增稠剂在液态 CO₂ 中溶解、增稠等机制进行分析,并从机理和分子模拟上为液态 CO₂ 增稠剂的分子设计提供了理论指导。

孙少俊^[33]采用RAFT自由基共聚法以及醇解-酰化法合成了2种在 CO₂ 具有较好溶解能力的共聚物 PVAc-co-PVEE 和 PVAc-co-PVTFac,并希望在后续的研究中,利用这些聚合物作为亲 CO₂ 链段,设计合成离子型和嵌段共聚物型表面活性剂作为 CO₂ 增稠剂。

Zhang 等^[34]制备筛选出含增稠剂、助溶剂且适用于 CO₂ 无水压裂液的配方,由于考虑实验的安全

性,他们并没在高压下测定压裂液的参数。

2.2 含氟类增稠剂

赵赵云等^[35]选择醋酸乙烯酯或聚碳酸酯作为亲 CO₂ 的单体,苯乙烯、甲基苯乙烯或氯苯乙烯作为具有相互吸引缔合特性的单体,二者通过接枝形成共聚物,添加剂为含氟表面活性剂,与液态/超临界 CO₂ 混合制备得到 CO₂ 压裂液,并对其性能进行了评价。

3 CO₂ 增稠的主要难点

实验研究表明^[36],酮、酯、乙醛、低醇类在 CO₂ 中溶解性较好,而高醇类、芳香醇和一些极性溶质很难溶于 CO₂ 中。这就使得增稠 CO₂ 成为难点^[37]。

(1)增稠剂的溶解性。增稠剂在 CO₂ 中的溶解性低,需要加入大量的助剂或者向增稠剂中引入大量的亲 CO₂ 基团。

(2)增稠剂的成本问题。要使 CO₂ 的黏度明显增加,则需要添加含氟类增稠剂或者助溶剂,而含氟类增稠剂价格昂贵,助溶剂的添加量大,使得增稠的成本过高。

(3)增稠剂的环保问题。含氟类增稠剂是现目前发现对 CO₂ 增稠效果最好的增稠剂,但其不易降解,容易污染环境。

(4)增稠剂的潜在威胁。油气储层的压力和温度会影响增稠剂在 CO₂ 中的溶解性,可能会使增稠剂从 CO₂ 中析出,在储层中形成沉淀,对储层造成伤害和污染。

4 CO₂ 增稠剂的发展趋势与展望

利用 CO₂ 进行压裂增产成为了具有重大社会意义和广泛应用前景的压裂增产技术之一。但是,国内外对 CO₂ 增稠剂的研究还存在一定的差距。为了缩短差距,应该从以下几个方面着手。

(1)从理论的角度上,深入研究 CO₂ 增稠剂的增稠机理,以及 CO₂ 增稠剂与储层中原油、岩石表面和地层水之间的相互作用。选用准确的分子模拟方法,为 CO₂ 增稠剂的设计提供理论基础。

(2)结合分子的设计方法,研究制备出能够有效实现增稠效果、成本低廉且安全环保的 CO₂ 增稠剂。

(3)解决完善 CO₂ 增稠剂注入所需的现场工艺和设备问题,加快 CO₂ 增稠剂向现场应用的转化。

参考文献

[1] 赵万金,李海亮,杨午阳.国内非常规油气地球物理勘探技术现

- 状及进展[J]. 中国石油勘探, 2012, 17(4): 36-40.
- [2] 贾承造, 郑民, 张永峰. 中国非常规油气资源与勘探开发前景[J]. 石油勘探与开发, 2012, 39(2): 129-136.
- [3] Heller J, Dandge D, Card R, *et al.* Direct thickeners for mobility control of CO₂ floods [J]. SPE Journal, 1985, 12(10): 679-686.
- [4] Terry R E, Zaid A, Angelos C, *et al.* Polymerization in supercritical CO₂ to improve CO₂/oil mobility ratios [R]. SPE 16270, 1987.
- [5] Heller J, Kovarik F S, Taber J J, *et al.* Improvement of CO₂ flood performance [M]. Socorro: New Mexico Institute of Mining and Technology, New Mexico Petroleum Recovery Research Center, 1986.
- [6] Llave F M, Chung F T H, Burchfield T E. Use of entrainers in improving mobility control of supercritical CO₂ [J]. SPE Reservoir Engineering, 1990, 5(1): 47-51.
- [7] Gullapalli P, Tsau J S, Heller J P. Gelling behavior of 12-hydroxystearic acid in organic fluids and dense CO₂ [R]. SPE 28979, 1995.
- [8] Iezzi A, Bendale P, Enick R M, *et al.* 'Gel' formation in carbon dioxide-semifluorinated alkane mixtures and phase equilibria of a carbon dioxide-perfluorinated alkane mixture [J]. Fluid Phase Equilibria, 1989, 52(12): 307-317.
- [9] Desimone J M. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide [J]. Science, 1992, 257(5170): 945-947.
- [10] Huang Z, Shi C, Xu J. Enhancement of the viscosity of carbon dioxide using styrene/fluoroacrylate copolymers [J]. Macromolecules, 2000, 33(15): 5437-5442.
- [11] Dunn P, Oldfield D J. A novel coordination polymer in solution [J]. Journal of Macromolecular Science: Chemistry, 1970, 4(5): 1157-1168.
- [12] Shi C, Huang Z, Beckman E, *et al.* Semifluorinated trialkyltin fluorides and fluoroether telechelic ionomers as viscosity enhancing agents for carbon dioxide [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(3): 908-913.
- [13] Heller J P, Dandge D K, Card R J, *et al.* Direct thickeners for mobility control of CO₂ floods [J]. SPEJ, 1985, 25(5): 679-685.
- [14] Enick R, Beckman E, Yazdi A, *et al.* Phase behavior of CO₂-perfluoropolyether oil mixtures and CO₂-perfluoropolyether [J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1): 121-126.
- [15] Trickett K, Xing D, Enick R, *et al.* Rod-like micelles thicken CO₂ [J]. Langmuir, 2010, 26(1): 83-88.
- [16] Botchu Vara Siva Jyoti, Seung Wook Baek, Purushothaman N, *et al.* Thickening of CO₂ using copolymer-application in CO₂ management [C]. ICFD 2014, 2014.
- [17] Enick R M, Beckman E J, Hamilton A. Inexpensive CO₂ thickening agents for improved mobility control of CO₂ floods [R]. Oak Ridge: Udco's Office of Scientific and Technical Information, 2004.
- [18] Francis A. Ternary systems of liquid carbon dioxide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1954, 58(12): 1099-1114.
- [19] Bae J H. Viscosified CO₂ process; Chemical transport and other issues [C]. SPE 28950, 1995.
- [20] Bayraktar Z, Kiran E. Miscibility, phase separation, and volumetric properties in solutions of poly(dimethylsiloxane) in supercritical carbon dioxide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(11): 1397-1403.
- [21] Sarbu T, Styraneec T, Beckman E J. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical CO₂ down to low pressures [J]. Nature, 2000, 405(6783): 165-168.
- [22] Enick R M, Beckman E J, Johnson J K. Synthesis and evaluation of CO₂ thickeners designed with molecular modeling [R]. FC26-04NT15533, 2009.
- [23] Tapriyal D, Enick R. Poly(vinyl acetate), poly((1-O-(vinylxy)ethyl-2,3,4,6-tetra-O-acetyl-β-D-glucopyranoside) and amorphous poly(lactic acid) are the most CO₂-soluble oxygenated hydrocarbon-based polymers [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 46(3): 252-257.
- [24] Paik I H, Tapriyal D, Enick R. Fiber formation by highly CO₂-soluble bis-ureas based on peracetylated carbohydrate groups [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(18): 3284-3287.
- [25] Gu Y, Zhang S, She Y. Effects of polymers as direct CO₂ thickeners on the mutual interactions between a light crude oil and CO₂ [J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(2): 1-13.
- [26] Chris Carpenter. Development of small-molecule CO₂ thickeners [J]. Journal of Petroleum Technology, 2014, 66(7): 145-147.
- [27] 刘巍. 超临界 CO₂ 增稠剂研究进展 [J]. 断块油气田, 2012, 19(5): 658-661.
- [28] 肖博, 张士诚, 张健, 等. CO₂ 增稠剂研究述评 [J]. 西安石油大学学报, 2014, 29(4): 78-83.
- [29] 沈爱国, 刘金波, 余跃惠, 等. CO₂ 潜在增稠剂苯乙炔醋酸乙炔酯二元共聚物的设计与合成 [J]. 石油天然气学报, 2011, 33(2): 131-134.
- [30] 沈爱国, 刘金波, 余跃惠, 等. CO₂ 增稠剂聚醋酸乙炔酯-甲基倍半硅氧烷的合成 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(11): 157-159.
- [31] 宋振云, 张劲, 李勇, 等. 一种基于超临界二氧化碳的压裂液体系及其用途: CN, 103540308 [P]. 2014-01-29.
- [32] 孙宝江, 孙文超. 超临界 CO₂ 增黏机制研究进展及展望 [J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(3): 76-83.
- [33] 孙少俊. 亲 CO₂ 聚醋酸乙炔基聚合物的设计与合成 [D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [34] Zhang Jian, Xiao Bo, Zhang Guoxiang, *et al.* A new thickener for CO₂ anhydrous fracturing fluid [J]. MATEC Web of Conferences, 2015, 31(1): 1-5.
- [35] 赵梦云, 苏建政, 张锁兵, 等. 二氧化碳压裂液及其制备方法: CN, 104152133 [P]. 2014-11-19.
- [36] Hyatt J A. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(26): 5097-5101.
- [37] Xu J. CO₂ thickening agent for reduced CO₂ mobility [D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2003. ■