

文章编号:1673-5005(2015)03-0076-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2015.03.010

超临界 CO₂ 增黏机制研究进展及展望

孙宝江, 孙文超

(中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要: 研制临界 CO₂ 增黏剂, 突破超临界 CO₂ 压裂技术, 是实现页岩气高效开发的一条有效途径。通过文献调研, 对超临界 CO₂ 增黏剂研制现状、增黏剂在超临界 CO₂ 中的溶解机制、增黏剂-CO₂ 相互作用机制、增黏剂的作用机制及其分子设计方法、超临界 CO₂ 增黏面临的问题等方面进行分析, 总结超临界 CO₂ 增黏机制的研究动向。研究认为: 具备两亲特性的新型低聚表面活性剂或酯类化合物是值得研究的备选增黏剂; 应开发新型低密度支撑剂, 与增黏剂共同用于超临界 CO₂ 压裂; 研究含氟化合物在超临界 CO₂ 中的溶解机制及其分子间相互作用规律, 有助于开发不含氟超临界 CO₂ 增黏剂; 选择合适的分子模拟计算方法可以从微观上为超临界 CO₂ 增黏剂的分子设计提供理论指导。

关键词: 页岩气; 超临界 CO₂; 压裂增产; 增黏机制; 分子模拟

中图分类号: TE 357

文献标志码: A

引用格式: 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.

SUN Baojiang, SUN Wenchao. Research progress and prospectives of supercritical CO₂ thickening technology[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(3): 76-83.

Research progress and prospectives of supercritical CO₂ thickening technology

SUN Baojiang, SUN Wenchao

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: CO₂ can be used as a fracturing fluid for shale gas development, in which effective thickening agents are needed to increase the viscosity of the supercritical CO₂ fluid. The state of the art for the techniques used for CO₂ thickening was reviewed and assessed, including various mechanisms involved in CO₂ thickening for its application in oil and gas industry and different thickening agents investigated in terms of their dissolution and intermolecular interactions with CO₂. The working mechanisms and molecular design methods used for selecting and design CO₂ thickening agents and the main difficulties involved were analyzed and summarized. It is proposed that novel amphiphilic oligomer surfactants and ester compounds are prospective thickening agents worthy of studying, and low density proppants can be used in supercritical CO₂ fracturing along with the thickening agents. The research progresses on the dissolution mechanism of fluorinated compounds in CO₂ and the solute-solvent interactions are useful for the development of non-fluorinated thickening agents. The molecular simulation method can provide theoretical guidance for molecular design of low cost and effective thickening agents.

Keywords: shale gas; supercritical CO₂; fracturing stimulation; thickening mechanisms; molecular simulation

页岩气藏具有低孔隙压力、低孔隙度、低渗透率和高黏土含量等特点, 开发难度较大, 如果不采取水平井压裂增产等措施, 很难实现大规模商业开采。

虽然水力压裂技术已经在美国的页岩气开发中取得了成功, 但也存在水敏、伤害储层、用水量大、回收处理困难等问题, 并可能污染地下水^[1]。中国页岩气

收稿日期: 2014-11-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(51304234, U1262202); 中国石油大学(华东)优秀博士论文培育计划项目

作者简介: 孙宝江(1963-), 男, 长江学者特聘教授, 国家“973”计划项目首席科学家, 博士, 博士生导师, 主要从事海洋石油工程、多相流理论及应用、非常规油气开发研究。E-mail: sunbj1128@126.com。

储层的黏土矿物含量往往更高,水敏性更强,且多分布在水资源匮乏的山区及丘陵地带,大型水力压裂很难适应商业开采的需要^[2-3]。应根据中国页岩气藏的特点采用无水压裂等页岩气高效开发新技术。利用超临界 CO₂ 开发页岩气具有一系列优势^[4]:①不会使页岩产生黏土膨胀、水锁等效应,对储层无伤害;②造缝能力强,易返排;③可以节约大量水资源;④可以实现 CO₂ 的永久埋存。但是,超临界 CO₂ 黏度较低,携砂效果较差^[5]。解决这一问题的最直接方法是向超临界 CO₂ 中添加化学增黏剂,提高其携砂能力,实现加砂压裂,从而大大提高增产效果。

1 超临界 CO₂ 增黏剂研制概述

目前正在研究的 CO₂ 增黏剂主要有小分子增黏剂、小分子表面活性剂和聚合物增黏剂。其中,小分子增黏剂 12-羟基硬脂酸、半氟化三烷基锡、氟代醚双脲、2-乙基己醇等,小分子表面活性剂全氟聚醚碳酸铵、di-HCF₄、F₇H₄、AOK、Dynol-604 及 Ls-36、Ls-45 等,在超临界或液态 CO₂ 中的增黏效果并不理想,即使其质量分数达到数个百分点,最多也仅能使 CO₂ 的黏度增大 3~5 倍^[6]。有机硅聚合物和含氟聚合物的增黏效果相对较好。在加入 20% 的甲苯作助溶剂的条件下,6% 的聚二甲基硅氧烷(PDMS)可以使超临界 CO₂ 的黏度增大 90 倍,达到 3.48 mPa·s^[7-8]。氟化丙烯酸酯-苯乙烯无规共聚物是迄今为止唯一不需助溶剂即可使 CO₂ 黏度增大两个数量级的增黏剂,其质量分数 5% 可使液态 CO₂ 的黏度增大 400 倍^[9-11]。但是由于成本、环境等问题,含氟及有机硅聚合物增黏剂仅是一种概念验证,并不具有应用价值。廉价、环保的碳氢聚合物在 CO₂ 中的溶解性则较差^[12],即使是目前发现的在 CO₂ 中溶解性最好的碳氢聚合物——聚乙酸乙烯酯(PVAc),其质量分数为 5% 在液态 CO₂ 中溶解所需压力也超过 60 MPa,并不具备足够的亲 CO₂ 性^[13-14]。应选取合适的亲 CO₂ 官能团,设计合成超临界 CO₂ 专用增黏剂。

目前,超临界 CO₂ 增黏剂的研制尚处于实验阶段,有经济价值的增黏剂尚未面世,超临界 CO₂ 增黏剂的增黏机制及其分子设计方法等相关理论的研究没有跟上工程应用的步伐。

2 超临界 CO₂ 增黏机制研究进展

2.1 增黏剂在超临界 CO₂ 中的溶解机制

影响 CO₂ 溶解能力的主要因素是密度,其溶解

能力近似为密度的指数函数^[15]。超临界 CO₂ 的相态介于气相和液相之间。与液态 CO₂ 相比,其化学性质类似,但密度略低,溶解能力稍弱。

溶质的性质,特别是相对分子质量与分子极性,是影响溶质在 CO₂ 中溶解性的重要因素^[15]。热力学研究表明,作为首要原则,增黏剂要溶于 CO₂ 混合物的 Gibbs 自由能变须为负。增黏剂-CO₂ 混合物的 Gibbs 自由能变^[16]为

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

式中, ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 和 T 分别为混合焓变、混合熵变和绝对温度。增黏剂要溶于 CO₂ 须达到熵与焓之间的优化平衡。

从焓的角度考虑,混合焓变主要取决于溶液的密度以及增黏剂-CO₂ 分子间、增黏剂分子间、CO₂ 分子间的相互作用能。只有增黏剂-CO₂ 分子间的相互作用能大于增黏剂分子间及 CO₂ 分子间的相互作用能,增黏剂才可能溶于 CO₂。增黏剂分子间相互作用的强弱可由内聚能密度评价,较低的内聚能密度反映了较弱的自我相互作用,有利于增黏剂在 CO₂ 中的溶解^[17-18]。在 CO₂ 分子中,电荷分布不均匀,电子密度偏向氧原子,带负电荷的氧原子为 CO₂ 提供了较大的四极矩^[19]。溶于 CO₂ 的增黏剂分子应具有弱极性、亲 CO₂ 基团和低内聚能密度,使其与 CO₂ 分子间的偶极-四极相互作用大于 CO₂ 分子间的四极-四极相互作用和增黏剂分子间的相互作用。

从熵的角度考虑,增加混合熵变有利于增黏剂在 CO₂ 中的溶解。对于聚合物而言,高自由体积和高链柔性可以增加聚合物的熵,降低聚合物的玻璃转化温度,使其更易溶于 CO₂。另外,聚合物的外形也有重要作用,支链化可以降低聚合物链段间的相互作用,增加聚合物的自由体积有利于聚合物在 CO₂ 中溶解^[20]。但对易溶于 CO₂ 的聚合物宏观性质的经验推断,如柔性链、高自由体积、低结晶度、低玻璃转化温度、在主链或侧链上含有与 CO₂ 间存在特定热力学相互作用的官能团等,在用于设计超临界 CO₂ 增黏剂时往往导致失败^[21]。例如,用叔丁基团置换 PVAc 侧链中的甲基制成的聚新戊酸乙烯酯,比 PVAc 具有更高的自由体积和更低的结晶度,却比 PVAc 更难溶于 CO₂^[9]。事实上,聚合物在 CO₂ 中的溶解性受多种因素影响,如溶液中相互作用的平衡、聚合物的链柔性、官能团的性质和位置等,聚合物结构的微妙变化就可能导致其在 CO₂ 中的相行为产生较大差异^[22-23]。

对于表面活性剂,若要溶于 CO_2 形成 CO_2 包水或 CO_2 包有机溶剂的乳液或微乳液,则要求其一端溶于 CO_2 ,另一端溶于水或有机溶剂,以降低水或有机溶剂在 CO_2 中的表面张力。由于表面活性剂的端官能团对其表面张力、内聚能密度有很大影响,因此端官能团对表面活性剂在超临界 CO_2 中的溶解性有决定意义。在表面活性剂尾链上引入具有低溶度参数、低极化度或路易斯碱特性的官能团,有利于制备超临界 CO_2 用表面活性剂^[24]。

适合形成超临界 CO_2 反胶团的表面活性剂应满足3个标准:①非极性尾链内聚能密度低,与 CO_2 的亲水性较强;②非极性尾链最好有多条分支,有利于在水和 CO_2 界面上形成分散的空间结构;③极性头基团与水之间存在氢键相互作用作为聚集的动力^[25]。目前在超临界 CO_2 中溶解性较好的表面活性剂主要是满足以上标准的含氟表面活性剂,如全氟聚醚碳酸铵、 di-HCF_4 、 F_7H_4 等。

2.2 增黏剂- CO_2 相互作用机制

2.2.1 含氟化合物

迄今为止最有效的设计亲 CO_2 化合物的方法是含氟化合物的引入,含氟聚合物和含氟表面活性剂均易溶于超临界 CO_2 。Smith 等^[26]利用红外光谱研究了丁醇和七氟丁醇在超临界 CO_2 中的分子间相互作用,认为含氟化合物之间相互作用的排斥特性使溶质-溶质相互作用比溶剂-溶质相互作用小得多,因而提高了碳氟化合物在超临界 CO_2 中的溶解度。核磁共振对正己烷、全氟化正己烷等在超临界 CO_2 中质子和氟化学位移的研究则表明,超临界 CO_2 中的全氟化正己烷在光谱上存在化学位移,证明 CO_2 与含氟化合物间存在溶剂-溶质相互作用,这种相互作用可能属于范德华力的范畴^[27]。

含氟化合物易溶于超临界 CO_2 的深层原因在于聚合物经过氟化作用后具备弱极性,产生与 CO_2 分子间的偶极-四极相互作用,瓦解了 CO_2 分子间的四极-四极相互作用^[28]。

计算机模拟技术的发展为增黏剂- CO_2 相互作用机制的研究提供了新的途径。 CO_2 与烷烃、氟烷烃及逐步氟化的甲烷间相互作用的分子模拟研究表明,偶极-四极相互作用的确在 CO_2 与氟烷烃的分子间相互作用中起了重要作用;在 CO_2 -碳氟化合物相互作用中,碳氟化合物中的氟原子作为路易斯碱为 CO_2 中的碳原子提供电子,同时氟原子的存在增加了相邻氢原子的正电性,使其作为路易斯酸吸收 CO_2 中氧原子的电子^[29-30]。这也解释了为什么半

氟化聚合物比全氟化聚合物的亲 CO_2 性更强:与全氟化聚合物相比,半氟化聚合物既含有路易斯酸基团又含有路易斯碱基团,可以同时作为路易斯酸和路易斯碱分别与 CO_2 产生 H-O 相互作用和 F-C 相互作用,这些相互作用有效提高了聚合物的溶解性,而全氟化聚合物则缺乏路易斯酸基团^[31]。

由四氟乙烯单体和乙酸乙烯酯单体合成的四氟乙烯-乙酸乙烯酯无规共聚物(Poly(TFE-co-VAc))的相态实验表明:Poly(TFE-co-VAc)在液态 CO_2 中的溶解度高于 PVAc,且溶解度受共聚物组分的影响,四氟乙烯含量过高或过低均会导致其溶解度降低^[12]。Poly(TFE-co-VAc)的不同链段与 CO_2 间成键模式及键能的分子模拟计算揭示了这种共聚物在 CO_2 中具有较高溶解度的原因^[32]:①共聚物的特殊几何构型和官能团使其与 CO_2 之间有更多的成键模式;② CO_2 与共聚物间的相互作用能比 PVAc 高;③共聚物主链上氟原子的吸电效应使相邻氢原子酸性增强,与 CO_2 中的氧原子间形成更强的氢键。

吸电子基团对电荷分布的影响^[31]如图1所示。

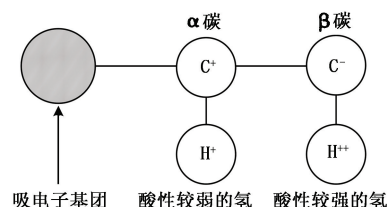


图1 吸电子基团对电荷分布的影响

Fig.1 Effect of an electron with drawing group on charge distribution

吸电子基团导致 α 碳带部分正电荷, β 碳带部分负电荷,因此 β 碳上的氢酸性增大,能与 CO_2 中的氧原子间形成更强的氢键,有利于聚合物与 CO_2 间的相互作用。自然键轨道方法对几种简单分子模型的计算确认了这一模式。

2.2.2 不含氟化合物

研究表明,拥有供电子基团(如羰基、乙酸基、醚基等)、路易斯碱属性的化合物与 CO_2 分子之间存在特定的相互作用,有望用于设计亲 CO_2 材料^[33]。

在红外光谱对含羰基的碳氢聚合物与 CO_2 之间相互作用的研究中,观察到了 CO_2 的 ν_2 振动模式的分裂,这为含供电子官能团的聚合物与 CO_2 之间特定相互作用的存在提供了波谱学证据^[34]。在 CO_2 与羰基化合物的相互作用中, CO_2 中的碳原子作为路易斯酸,聚合物侧链上羰基中的氧原子则作

为路易斯碱,其本质是路易斯酸-碱相互作用。这一理论已经被大部分研究者接受,波谱分析实验中观察到的羰基键振动红移也证明了这一点^[35]。模型羰基化合物与 CO₂ 间相互作用的分子模拟计算表明,羰基-CO₂ 相互作用的强度与其几何构型有关^[36]。

含羰基的乙酸基团则具有更高的亲 CO₂ 性,高度乙酰化的化合物在 CO₂ 中有较高的溶解度和混溶性^[35]。分子模拟计算表明,乙酸官能团中的羰基与 CO₂ 间的相互作用强度几乎是水二聚物中氢键相互作用的一半^[37]。醚基与 CO₂ 之间的相互作用能与羰基相当^[23]。此外,由于醚链段是柔性的,可以提高聚合物的链柔性,对内聚能密度影响也较小,有利于聚合物的溶解^[21]。实际上,相态实验的结果也支持这一观点,醚官能化硅氧烷比乙酸官能化类似物具有相当或更低的可混压力^[23]。

电荷偏移和四极矩使 CO₂ 既可作为接受电子的路易斯酸又可作为提供电子的路易斯碱,在一定条件下能够与亲 CO₂ 官能团产生双重相互作用。在 CO₂-羰基化合物系统中,除 CO₂ 的碳与羰基氧之间的路易斯酸-碱相互作用,还伴随着 CO₂ 的氧和羰基化合物的氢之间的协同 C-H...O 相互作用,路易斯酸-碱相互作用是 C-H...O 相互作用形成的必要条件^[38],如图 2 所示。

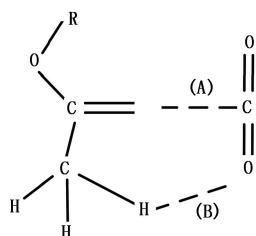


图 2 CO₂-羰基化合物相互作用示意图

Fig. 2 Sketch map of interaction between CO₂ and carbonyl compound

在 C=O...C 相互作用(A)中,CO₂ 中带正电荷的碳作为路易斯酸与路易斯碱基团如羰基氧产生相互作用;当 CO₂ 中一个带负电荷的氧被置于恰当位置时,会作为路易斯碱与带正电荷的氢通过较弱的 C-H...O 氢键(B)产生相互作用,强化路易斯酸碱相互作用为体系提供额外的稳定能^[38-41]。

C-H...O 相互作用基本性质的第一性原理分子轨道计算表明,尽管 C-H...O 相互作用的强度比传统 O-H...O 氢键弱,但 C-H...O 相互作用本质上还属于氢键范畴^[42]。核磁共振实验中观察到的现象,

如 CO₂ 与亲 CO₂ 化合物络合后发生电荷转移和电子密度变化、CO₂ 分子的线性几何构型发生弯曲、加入 C-H...O 氢键的 O 与 C 之间形成的 C=O 键变长等,为 C-H...O 相互作用的存在提供了证据^[40]。C-H...O 相互作用为化合物在 CO₂ 中的溶剂化提供了路易斯酸碱相互作用之外的稳定机制,在亲 CO₂ 化合物设计中是一种值得考虑的、重要相互作用。

2.3 增黏剂作用机制与分子设计方法

理想的增黏剂应同时具备在超临界 CO₂ 中的溶解性和增黏性,不仅能够适当温度压力下充分溶于超临界 CO₂,而且能够在超临界 CO₂ 中通过分子间相互作用缔合形成分子聚集体,进而构成空间网状结构,从而在较低浓度下显著增加超临界 CO₂ 的黏度。

氟化丙烯酸酯是目前发现的在 CO₂ 中溶解性最好的亲 CO₂ 化合物,但将其聚合后得到的均聚物仅能使液态 CO₂ 的黏度增大 3~6 倍^[43]。将疏 CO₂ 的苯乙烯作为缔合基团引入氟化丙烯酸酯中制成的氟化丙烯酸酯-苯乙烯无规共聚物则可以使液态 CO₂ 的黏度增大两个数量级。液态与超临界态 CO₂ 的化学性质类似。超临界 CO₂ 增黏剂应具备两亲特性,不仅含有足够的亲 CO₂ 基团,也应含有适量的疏 CO₂ 基团^[9]。亲 CO₂ 基团能够使增黏剂充分溶于 CO₂,疏 CO₂ 基团能够在不明显降低增黏剂溶解度的情况下通过分子间自组装有效增加 CO₂ 的黏度。疏 CO₂ 基团含量太少则不能有效增黏,太多则会使增黏剂溶解度明显降低。设计增黏剂分子时,需平衡增黏剂组分中两种基团的含量。例如,对于氟化丙烯酸酯-苯乙烯无规共聚物,当疏 CO₂ 的苯乙烯与亲 CO₂ 的氟化丙烯酸酯的摩尔比为 29:71 时增黏效果最理想^[10-11]。

对于碳氢聚合物,亲 CO₂ 基团如羰基的引入会增加其在 CO₂ 中的溶解度。尽管羰基与 CO₂ 间的相互作用较弱,但这种相互作用对聚合物在 CO₂ 中的相态却有明显的影响。例如,将乙酸基团引入聚丙二醇的疏 CO₂ 羟基末端形成的聚丙二醇乙酸酯,在 CO₂ 中的浊点压力明显低于聚丙二醇。研究认为,亲 CO₂ 碳氢聚合物可以是由以下两种单体构成的共聚物^[44-45]:单体 1 具有高链柔性、高自由体积和弱自我相互作用,使聚合物具有较低的玻璃转化温度和空间位阻参数,形成在 CO₂ 中有利的混合熵和弱溶质-溶质相互作用,易溶于 CO₂;单体 2 可以为聚合物提供侧链或主链上的路易斯碱基团,使其

与 CO_2 间产生特定的溶质-溶剂相互作用。共聚物中单体 2 数量的增加有利于共聚物- CO_2 相互作用,但也会增加共聚物的内聚能密度,并降低共聚物的链柔性,从而降低混合熵。应选择单体 1 与单体 2 的恰当比例,使形成的共聚物比单体 1 或单体 2 的均聚物更易溶于 CO_2 。

Wang^[31]根据 Poly(TFE-co-VAc)链段与 CO_2 之间相互作用的分子模拟计算,总结出了亲 CO_2 聚合物设计的 3 条原则:第一,当与聚合物相互作用时, CO_2 既是路易斯酸又是路易斯碱,在设计亲 CO_2 分子时应安排构型有利的路易斯酸和路易斯碱键位,以同时与 CO_2 成键,形成有利于相互作用能的多点键位;第二,当聚合物主链部分氟化时, CO_2 能与之产生更多的成键模型,因此可以尝试用 C、H、O 为不含氟分子的主链添加额外的 CO_2 成键模式;第三,尝试将含氧官能团放置在适当位置,利用其吸电效应使相邻氢原子酸性增大,有意识地创造更多酸性质子,使其与 CO_2 中的氧原子之间形成更强的氢键。基于这 3 条设计原则,通过截取 Poly(TFE-co-VAc)的链段,设计了 3 种含羰基或醚基的碳氢化合物,并将其聚合合成了 3 种聚合物。成键模式及键能总和的分子模拟计算表明,这 3 种聚合物在 CO_2 中的溶解度应高于 PVAc 或与之接近。实验结果则表明,这 3 种聚合物虽能溶于超临界 CO_2 ,但溶解所需压力均高于 PVAc。

这说明,决定聚合物在 CO_2 中溶解度的因素有很多,单一因素如键能总和并不能保证聚合物溶于 CO_2 。另外,Wang 所使用的分子模拟计算方法只能截取聚合物的链段进行计算,无法模型化整个增黏剂分子,也是导致理论分析与实验结果出现矛盾的原因之一。

3 超临界 CO_2 增黏的主要难点

CO_2 是由极性共价键构成的非极性分子,其永久偶极矩为零,介电常数和极化率非常低。对于极性 or 高分子化合物而言, CO_2 是一种弱溶剂^[46]。实验研究表明, CO_2 对乙醛、酮、酯、低醇类是良好的溶剂,高醇类($C>10$)、芳香醇和极性溶质如酰胺等在 CO_2 中的溶解度则很低^[47]。聚合物一般较难溶于 CO_2 ,目前只发现有机硅聚合物和含氟聚合物可以在较低压力下溶于 CO_2 。研究表明,立构规整度在聚合物与 CO_2 中的可混性中起了重要作用,能溶于 CO_2 的聚合物应当是非晶、无规立构的,溶于水或全同立构的聚合物不易溶于 CO_2 ^[48]。由于疏水尾链

之间的相互作用强于 CO_2 与尾链之间的相互作用,绝大多数传统表面活性剂在超临界 CO_2 中的溶解度也很有限,Consani 等^[49]研究了 130 多种商品表面活性剂,仅有几种非离子表面活性剂可溶于 CO_2 。超临界 CO_2 增黏的主要难点^[6,9,12,16,31]包括:

(1) 备选增黏剂在超临界 CO_2 中的低溶解度。这是超临界 CO_2 增黏的最明显障碍。通常只有加入大量助溶剂或者使用高氟化亲 CO_2 分子,备选增黏剂才能溶于超临界 CO_2 。

(2) 超临界 CO_2 增黏的经济障碍。要使超临界 CO_2 的黏度得到显著增加,通常需要使用昂贵的含氟化合物,且所需质量分数相对较高(3%~5%)。如果使用不含氟化合物,则须加入大量助溶剂。

(3) 含氟增黏剂的环保障碍。目前为止最有效的 CO_2 增黏剂是含氟化合物,但含氟材料不仅成本高,而且不易降解,对环境存在污染。

(4) 对储层的潜在危害。压裂过程中温度和压力的变化可能会使增黏剂从超临界 CO_2 中析出,而超临界 CO_2 增黏剂在 CH_4 中的溶解性较差。如果使用高分子作为增黏剂,析出的增黏剂可能会沉淀在地层中,对储层造成伤害。

4 超临界 CO_2 增黏研究趋势与展望

超临界态是介于气态和液态之间的一种相态,与液态 CO_2 相比,超临界 CO_2 的化学性质类似,但密度略低,溶解能力稍弱。超临界 CO_2 增黏的瓶颈问题是备选增黏剂在其中的低溶解度。研究分析认为,超临界 CO_2 增黏的主要研究趋势包括:①超临界 CO_2 专用增黏剂应具备两亲特性,分子量较低的低聚表面活性剂或两性亲酯类化合物是值得研究的备选增黏剂;②作为配合措施,应开发新型低密度支撑剂,以降低对压裂液黏度的要求,与增黏剂共同用于超临界 CO_2 压裂;③含氟化合物是目前为止最有效的 CO_2 增黏剂,对超临界 CO_2 具有亲和性,但成本高、对环境有污染,应研究含氟化合物在超临界 CO_2 中的溶解机制及其分子间相互作用的本质及规律并进行对比分析,有助于开发不含氟超临界 CO_2 增黏剂;④目前所用分子模拟方法一般为 0 K 下的量子化学计算,且无法模型化整个增黏剂分子,应采用能够模拟压力作用下有限温度的分子动力学模拟方法,并将粗粒化与高精度分子模拟相结合,为超临界 CO_2 增黏剂分子设计提供理论指导。

水平井压裂改造是实现页岩气藏大规模商业开采的关键。由于页岩气储层地质特征及地表条件等

方面的差异,国外现有的页岩气开发技术并不能完全适应中国的情况。根据中国页岩气藏的特点,无水压裂技术是重要的发展方向。研制临界 CO₂ 增黏剂,突破超临界 CO₂ 压裂技术,可能是页岩气高效开发的一条有效途径。

参考文献:

- [1] 钱伯章,李武广. 页岩气井水力压裂技术及环境问题探讨[J]. 天然气与石油,2013,31(1):48-53.
QIAN Bozhang, LI Wuguang. Research about technologic and environmental problems of shale gas hydraulic fracturing [J]. Natural Gas and Oil, 2013,31(1):48-53.
- [2] 李庆辉,陈勉,金衍,等. 新型压裂技术在页岩气开发中的应用[J]. 特种油气藏,2012,19(6):1-7.
LI Qinghui, CHEN Mian, JIN Yan, et al. Application of new fracturing technics in shale gas exploitation[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2012,19(6):1-7.
- [3] 聂海宽,何发岐,包书景. 中国页岩气地质特殊性及其勘探对策[J]. 天然气工业,2011,31(11):111-116.
NIE Haikuan, HE Faqi, BAO Shujing. Special geological characteristics of shale gas in China and its exploration countermeasures [J]. Natural Gas Industry, 2011, 31 (11):111-116.
- [4] 王海柱,沈忠厚,李根生. 超临界 CO₂ 开发页岩气技术[J]. 石油钻探技术,2011,39(3):30-35.
WANG Haizhu, SHEN Zhonghou, LI Gensheng. Feasibility analysis on shale gas exploitation with supercritical CO₂[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2011,39(3):30-35.
- [5] 沈忠厚,王海柱,李根生. 超临界 CO₂ 钻井水平井段携岩能力数值模拟[J]. 石油勘探与开发,2011,38(2):233-236.
SHEN Zhonghou, WANG Haizhu, LI Gensheng. Numerical simulation of the cutting-carrying ability of supercritical carbon dioxide drilling at horizontal section[J]. Petroleum Exploration and Development,2011, 38(2):233-236.
- [6] ENICK R M, OLSEN D K. Mobility and conformance control for carbon dioxide enhanced oil recovery via thickeners, foams, and gels—a detailed literature review of 40 years of research[R]. SPE 154122, 2012.
- [7] BAE J H, IRANI C A. A laboratory investigation of viscosified CO₂ process: the thickened CO₂ process utilizing a commercial silicon polymer and toluene as cosolvent is technically viable[J]. SPE Advanced Technology Series, 1993,1(1):166-171.
- [8] WILLIAMS L L, RUBIN J B, EDWARDS H W. Calculation of solubility values for a range of pressure and temperature conditions, including the supercritical region [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004,43(16):4967-4972.
- [9] XU J. CO₂ thickening agent for reduced CO₂ mobility[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh,2003.
- [10] HUANG Z, SHI C, XU J, et al. Enhancement of the viscosity of carbon dioxide using styrene/fluoroacrylate copolymers[J]. Macromolecules, 2000,33(15):5437-5442.
- [11] XU J, WLASCHIN A, ENICK R M. Thickening CO₂ with the fluoroacrylate-styrene copolymer [J]. SPE Journal, 2003,8(2):85-91.
- [12] ENICK R M, BECKMAN E J, HAMILTON A. Inexpensive CO₂ thickening agents for improved mobility control of CO₂ floods [R]. Oak Ridge: USDOE's Office of Scientific and Technical Information, 2004.
- [13] FRANCIS A. Ternary systems of liquid carbon dioxide [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1954, 58: 1099-1114.
- [14] DESIMONE J M, GUAN Z, ELSBERND C S. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide [J]. Science,1992,257:945-947.
- [15] 王鉴,张楠,武芹,等. 超临界 CO₂ 溶解性能的研究进展[J]. 炼油与化工,2011,22(5):1-5.
WANG Jian, ZHANG Nan, WU Qin, et al. Research progress on the solubility of supercritical CO₂ [J]. Refining and Chemical Industry,2011,22(5):1-5.
- [16] ENICK R M, BECKMAN E J, HAMILTON A. Novel CO₂-thickeners for improved mobility control [R]. Tulsa: USDOE Office of Fossil Energy, 2002.
- [17] LUNA-BARCENAS G, MAWSON S, TAKISHIMA S, et al. Phase behavior of poly(1,1-dihydroperfluorooctyl-acrylate) in supercritical CO₂ [J]. Fluid Phase Equilibria, 1998,146:325-337.
- [18] MCCLAIN J B, LONDONO D, COMBES J R, et al. Solution properties of a CO₂-soluble fluoropolymer via small angle neutron scattering [J]. Journal of the American Chemistry Society, 1996,118:917-918.
- [19] KAUFFMAN F J. Quadrupolar solvent effects on solvation and reactivity of solutes dissolved in supercritical CO₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105:3433-3443.
- [20] CHARLET G, DUCASSE R, DELMAS G. Thermodynamic properties of polyolefin solutions at high temperature: lower critical solubility temperatures for polybutene-1, polypentene-1 and poly(4-methylpentene-1) in hydrocarbon solvents and determination of the polymer-solvent interaction parameter for PB1 and one ethyl-

- ene-propylene copolymer [J]. *Polymer*, 1981, 22(9): 1190-1198.
- [21] HONG L. Identification, design and synthesis of oxygenated hydrocarbon-based CO₂-soluble polymers for chemical and petroleum engineering applications [D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2006.
- [22] BRAY C L, TAN B, WOOD C D, et al. High-throughput solubility measurements of polymer libraries in supercritical carbon dioxide [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15: 456-459.
- [23] KILIC S, MICHALIK S, WANG Y, et al. Effect of grafted lewis base groups on the phase behavior of model poly(dimethyl siloxanes) in CO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42: 6415-6424.
- [24] 刘俊诚. 不含氟不含硅非离子表面活性剂在超临界CO₂中聚集及其微环境的研究[D]. 济南: 山东大学化学与化工学院, 2002.
- LIU Juncheng. Aggregation and microenvironment research of non-ionic surfactant without fluorine and silicon in SC-CO₂ [D]. Jinan: School of Chemistry and Chemical Engineering in Shandong University, 2002.
- [25] HOEFLING T, STOFESKY D, REID M, et al. The incorporation of a fluorinated ether functionality into a polymer or surfactant to enhance CO₂-solubility [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1992, 5: 237-241.
- [26] SMITH RD, YEE G G, FULTON J L. Fourier transform infrared spectroscopy of molecular interactions of heptafluoro-1-butanol or 1-butanol in supercritical carbon dioxide and supercritical ethane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 6172-6181.
- [27] DARDIN A, DESIMONE J M, SAMULSKI E T. Fluorocarbons dissolved in supercritical carbon dioxide: NMR evidence for specific solute-solvent interactions [J]. *The Journal Physical Chemistry B*, 1998, 102: 1775-1780.
- [28] KIRBY C F, MCHUGH M A. Phase behavior of polymers in supercritical fluid solvents [J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99: 565-602.
- [29] FRIED J R, HU N. The molecular basis of CO₂ interaction with polymers containing fluorinated groups: computational chemistry of model compounds and molecular simulation of poly[bis(2,2,2-trifluoroethoxy) phosphazene] [J]. *Polymer*, 2003, 44: 4363-4372.
- [30] RAVEENDRAN P T, WALLEN S L. Exploring CO₂-philicity: effects of stepwise fluorination [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 1473-1477.
- [31] WANG Y. Molecular modeling applied to CO₂-soluble molecules and confined fluids [D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2006.
- [32] BARADIE B, SHOICHET M, SHEN Zhihua, et al. Synthesis and solubility of linear poly(tetrafluoro-ethylene-co-vinyl acetate) in dense CO₂: experimental and molecular modeling results [J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 7799-7807.
- [33] SARBU T, STYRANEC T J, BECKMAN E J. Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39: 4678-4683.
- [34] KAZARIAN S G, VINCENT M F, BRIGHT F V, et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 1996, 118: 1729-1736.
- [35] BLATCHFORD M, RAVEENDRAN P, WALLEN S L. Spectroscopic studies of model carbonyl compounds in CO₂: evidence for cooperative C-H...O interactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107: 10311-10323.
- [36] WANG Y, HONG L, TAPRIYAL D, et al. Design and evaluation of nonfluorous CO₂-soluble oligomers and polymers [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(45): 14971-14980.
- [37] RAVEENDRAN P, WALLEN S L. Sugar acetates as novel, renewable CO₂-philes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 7274-7275.
- [38] RAVEENDRAN P, WALLEN S L. Cooperative C-H...O hydrogen bonding in CO₂-lewis base complexes: implications for solvation in supercritical CO₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 12590-12599.
- [39] BLATHFORD M A, RAVEENDRAN P, WALLEN S L. Raman spectroscopic evidence for cooperative C-H...O interactions in the acetaldehyde-CO₂ complex [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 14818-14819.
- [40] TSUKAHARA T, KAYAKI Y, IKARIYA T, et al. ¹³C NMR spectroscopic evaluation of the affinity of carbonyl compounds for carbon dioxide under supercritical conditions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43: 3719-3722.
- [41] CHANDRIKA B, SCHNACKENBERG L K, RAVEENDRAN P, et al. High resolution ¹H NMR structural studies of sucrose octaacetate in supercritical carbon dioxide [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2005, 11: 6266-6271.
- [42] GU Y, KAR T, SCHEINER S. Fundamental properties of the C-H...O interaction: is it a true hydrogen bond?

- [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 121:9411-9422.
- [43] DESIMONE J, GUA Z, COMBES J, et al. Homogeneous free radical polymerizations in supercritical CO₂ [J]. Macromolecules, 1993, 26:2663-2669.
- [44] SARBU T, STYRANEC T, BECKMAN E J. Non-fluorous polymers with very high solubility in supercritical carbon dioxide down to low pressures [J]. Nature, 2000, 405:165-168.
- [45] SARBU T, STYRANEC T J, BECKMAN E J. Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39: 4678-4683.
- [46] TAPRIYAL D. Design of non-fluorous CO₂ soluble compounds[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 2009.
- [47] HYATT J A. Liquid and supercritical carbon dioxide as organic solvents [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1984, 49(26):5097-5101.
- [48] HELLER J P, DANDGE D K, CARD R J, et al. Direct thickeners for mobility control of CO₂ floods [J]. SPE Journal, 1985, 25(5):679-686.
- [49] CONSANI K A, SMITH R D. Observations on solubility of surfactants and related molecules in supercritical CO₂ at 50 °C [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1990, 3:51-65.

(编辑 李志芬)