

DOI:10.3969/j.issn.1673-064X.2025.05.007

中图分类号:TE39

文章编号:1673-064X(2025)05-0057-11

文献标识码:A

压裂用超临界二氧化碳增稠剂研究进展

范宇恒¹,余维初^{2,3},舒文明²,周东魁²,张颖²

(1. 中国石油川庆钻探工程有限公司 钻采工程技术研究院,四川 广汉 618300; 2. 长江大学 化学与环境工程学院,湖北 荆州 434023; 3. 油气田清洁生产与污染物控制湖北省工程研究中心,湖北 荆州 434023)

摘要:CO₂压裂技术可以有效降低压裂施工过程耗水量及压裂液对储层伤害程度,具有广阔应用前景,但注入地层的纯CO₂压裂液黏度较低,携带支撑剂能力较弱,严重影响压裂效果,使用增稠剂提高超临界二氧化碳(SC-CO₂)黏度极其重要。根据现有超临界CO₂增稠剂的分子结构与增稠原理,可将CO₂增稠剂分为表面活性剂、聚合物、小分子化合物。对目前CO₂增稠剂的研究现状进行了概述,对不同类型增稠剂的溶解性、增稠效果及存在问题等进行了分析与评价,指出了CO₂增稠剂今后的发展方向。

关键词:二氧化碳增稠剂;溶解性能;增黏性能

Research Progress of Supercritical Carbon Dioxide Thickeners for Fracturing

FAN Yuheng¹, YU Weichu^{2,3}, SHU Wenming², ZHOU Dongkui², ZHANG Ying²

(1. Drilling & Production Technology Research Institute, NCPCC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Guanghan, Sichuan 618300, China; 2. College of Chemistry & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China; 3. Hubei Engineering Research Center for Clean Production and Pollution Control of Oil and Gas Fields, Jingzhou, Hubei 434023, China)

Abstract: CO₂ fracturing technology can effectively reduce water consumption during fracturing construction and the degree of damage caused by fracturing fluid to reservoirs, and has broad application prospects. However, the pure CO₂ fracturing fluid injected into the formation has a low viscosity and weak ability to carry proppants, which seriously affects the fracturing effect. Therefore, it is extremely important to use thickeners to increase the viscosity of supercritical carbon dioxide. According to the molecular structure and thickening principle of existing supercritical CO₂ thickeners, the CO₂ thickeners can be divided into surfactants, polymers, and small molecule compounds. The current research status of CO₂ thickeners is summarized. The solubility, thickening effect and existing problems of different types of thickeners are analyzed and evaluated. Finally, the future development direction of CO₂ thickeners is pointed out.

Key words: carbon dioxide thickener; solubility; thickening property

[Citation]

范宇恒,余维初,舒文明,等.压裂用超临界二氧化碳增稠剂研究进展[J].西安石油大学学报(自然科学版),2025,40(5):57-67. FAN Yuheng, YU Weichu, SHU Wenming, et al. Research progress of supercritical carbon dioxide thickeners for fracturing[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2025, 40(5): 57-67.

收稿日期:2024-12-26

基金项目:国家自然科学基金项目“基于碳点荧光标记码监测水平井压裂液剖面的应用基础研究”(52274029)

第一作者:范宇恒(1995-),男,博士,研究方向:提高采收率与采油化学。E-mail:fanyuheng999@163.com

通讯作者:余维初(1965-),男,二级教授,博士生导师,研究方向:油气田应用化学等。E-mail:yuweichu@126.com

0 引言

近年来,世界油气工业正在从常规油气向非常规油气跨越,形成了“常规+非常规”并举的两大油气工业体系,全球油气产量增长中非常规油气产量比例不断增加,非常规油气资源已经成为世界油气产量稳产增产的重要保障^[1]。非常规油气储层具有低孔、低渗等特点,需经过储层改造后才具有商业开采价值,其中压裂技术应用最为广泛,但常规压裂技术存在消耗水资源量巨大、污染环境、伤害储层等缺点^[2-3]。为克服上述缺点,研究人员逐步转向无水压裂技术研究,其中超临界二氧化碳(SC-CO₂)压裂液是近年来的研究热点。

相比传统压裂技术,SC-CO₂压裂技术可以大大降低压裂施工过程耗水量及压裂液对储层的伤害程度,SC-CO₂压裂液还能有效缓解常规压裂液中化学成分对环境的污染问题,同时实现CO₂的地质封存^[4-5]。虽然SC-CO₂压裂技术具有许多传统压裂技术所不具备的优点,但实施SC-CO₂压裂时注入地层中的CO₂黏度一般不超过0.05 mPa·s,携带支撑剂能力较弱,导致裂缝导流能力降低并影响最终压裂增产效果,这严重制约了SC-CO₂压裂技术的大规模推广^[6]。因此,SC-CO₂压裂技术中CO₂的增黏极其重要。对目前CO₂增稠剂的研究现状进行了概述,对不同类型增稠剂的溶解性、增稠效果及存在问题等进行分析与评价,并对CO₂增稠剂的发展方向加以展望。

1 增稠机理

超临界CO₂增稠剂结构不同,其增稠机理也有所差异,主要有以下几点:①表面活性剂主要是通过先在表面活性剂分子间形成反胶束,后通过反胶束相互交叉、缠绕形成空间网络结构,限制CO₂分子的自由运动,从而提高黏度^[7];②碳氢类聚合物链段在自身足够柔顺的基础上,聚合物长链相互交叉形成无规则线团,阻碍CO₂分子移动,起到增稠作用^[8];③含氟聚合物中氟元素的存在,可以降低聚合物内聚能,使聚合物在CO₂中的溶解性能得到明显增强,聚合物分子链更易相互交叉缠绕形成网络结构,提高增稠效果;④硅氧烷聚合物与CO₂极性相近,但其与CO₂间无相互作用,其增稠效果主要依靠助溶剂分别与硅氧烷和CO₂分子相互作用

形成空间网络结构来实现^[9];⑤小分子化合物主要利用分子间的非共价键构建网络结构,比如甲苯中甲基的C—H与CO₂中的O原子发生相互作用形成网络结构,从而提高SC-CO₂黏度^[10]。

2 超临界二氧化碳增稠剂研究进展

2.1 表面活性剂类增稠剂

对于表面活性剂类增稠剂而言,在其结构中通常需同时含有亲CO₂基团与极性基团,亲CO₂基团可以增强表面活性剂在CO₂中的溶解性,极性基团之间的相互作用则可以形成网络结构,起到增稠作用^[11]。

氟烷基基团可以增强表面活性剂在CO₂中的溶解程度,作为亲CO₂基团被引入表面活性剂中的研究是较多的。Hoefling等^[12]合成了一系列含氟表面活性剂,如氟化双(2-乙基己基)磺基琥珀酸盐(AOT)类似物、氟烷基和氟醚羧酸盐,这些表面活性剂在一定压力下可以较好溶解于SC-CO₂中,也可以在SC-CO₂中形成反胶束,从而增大SC-CO₂黏度。Shi^[13]合成了半氟化三烷基氟化锡并对其增稠性能进行了考察,结果表明,在低于18 MPa压力下,质量分数4%的半氟化三烷基氟化锡可与CO₂混溶,使CO₂黏度增加3.3倍,溶解性得到明显提高,但增稠效果有限。

针对需要助溶剂才能使表面活性剂溶解于CO₂中的情况,一种半氟化CO₂可溶表面活性剂Ni-diHCF₄由Eastoe等^[14-16]合成,在25℃和35 MPa下,Ni-diHCF₄质量分数为6%时,可使CO₂黏度增加50%。虽然Ni-diHCF₄可以在25℃下溶解于CO₂,但需要压力大于该温度下CO₂与水的相压力。

鉴于氟化物对环境和人体健康的危害较大,人们逐步开始研究不含氟表面活性剂增稠剂。Harrison等^[17]制备了杂化表面活性剂C₇F₁₅CH(OSO₃⁻Na⁺)C₇H₁₅,其含有的氟烷基可以有效提高表面活性剂在CO₂中的溶解程度。Paik等^[18]发现氢键脲基和氟化亲CO₂基团的自聚集有机化合物可以适度增加SC-CO₂的黏度,基于此研制了一种含脲基表面活性剂,其在25℃液态CO₂中以及在44℃SC-CO₂中均可溶解1%~5%,表现出良好溶解性;在25℃、31 MPa下,该表面活性剂可使CO₂黏度提高3~5倍。Zhang等^[19]研究了阴离子表面活性剂N-NP-15c-H在超临界CO₂中的溶解与增稠性

能,结果表明在 40 °C、17.4 MPa 下,加入乙醇与乙二醇作助溶剂情况下,N-NP-15c-H 在 CO₂ 中的溶解度达到 0.57 g/100 g,溶解性能较差;在 40 °C、20 MPa 下,向 CO₂ 中加入 N-NP-15c-H/乙醇/乙二醇(质量比为 2.65:58.41:38.94)后混合体系黏度相比纯 CO₂ 提高了 3 倍。

在研究 CO₂ 增稠剂过程中,研究人员逐渐发现通过使用自组装形成球状或棒状胶束的表面活性剂,可以提高 SC-CO₂ 黏度。在一定浓度下,这些胶束将相互缠结,形成网络结构,以增加 CO₂ 的黏度^[10]。Eastoe 等^[20]设计的一类表面活性剂可溶于 CO₂ 中,加入少量水后,表面活性剂溶液中的球状胶束会转变为棒状胶束,在 25 °C、40 MPa 下,质量分数 4.5% 的表面活性剂可使 CO₂ 黏度提高 1.5~1.8 倍。Trickett 等^[7]则设计了不仅能溶解在 CO₂ 中,还能通过体系中 Na⁺ 与 Co²⁺ 或 Ni²⁺ 发生交换,从而形成棒状胶束的表面活性剂,与纯 CO₂ 相比,在表面活性剂质量分数为 10% 时,体系黏度可提高 1.9 倍。

为比较表面活性剂棒状胶束对 SC-CO₂ 增稠性能的影响,Sagisaka 等^[21]研究了阴离子表面活性剂在 SC-CO₂ 中的增稠效果,结果表明在相同温度和

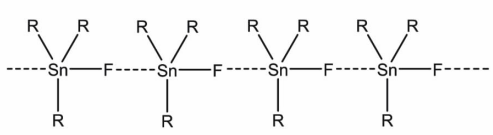
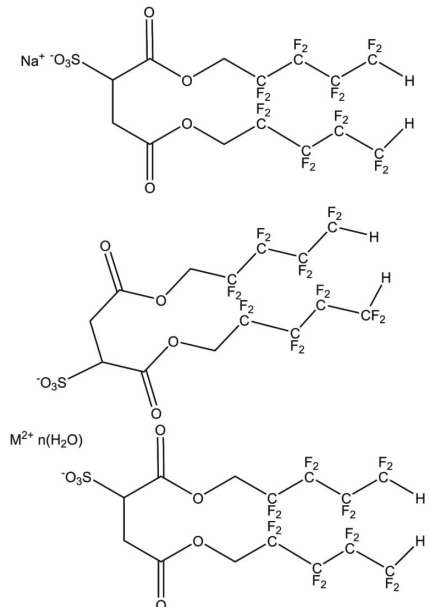
压力下,具有不同纵横比的棒状反胶束对 SC-CO₂ 具有不同的增稠效果;改变表面活性剂的几何结构和尺寸,可以获得不同的增稠效果。此外,Zhao 等^[22]研究了表面活性剂结构对 SC-CO₂ 溶解度的影响,结果表明支链烷基表面活性剂相比直链烷基表面活性剂具有更好的溶解度。表 1 为部分 CO₂ 增稠剂结构。

表面活性剂类增稠剂一方面可在结构中引入氟烷基、羰基等以增强亲 CO₂ 性能基团,同时引入极性或离子基团等增强分子间作用基团,二者协同作用,形成复杂空间网络结构,增大体系黏度^[23];另一方面,表面活性剂可以通过改变胶束形态,使用自组装形成棒状胶束,提高 SC-CO₂ 黏度。目前而言,表面活性剂类增稠剂存在增稠能力相对较差、需用大量助溶剂、自身用量大等问题,导致其工业应用受到诸多限制。

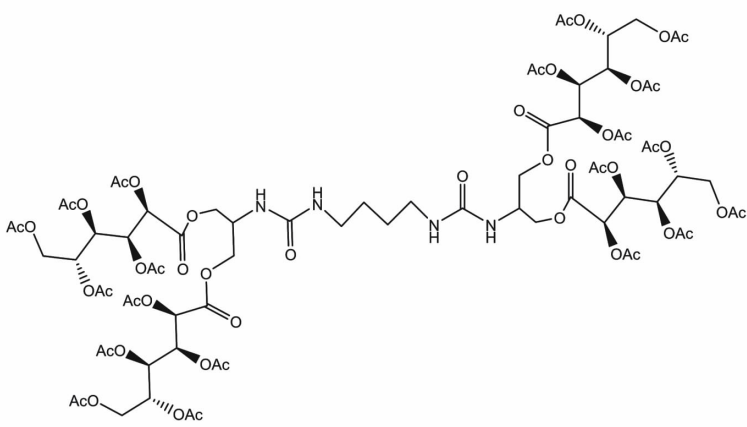
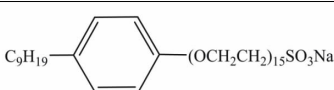
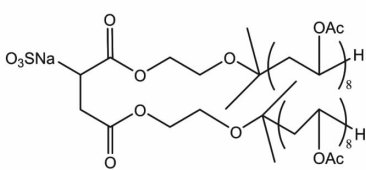
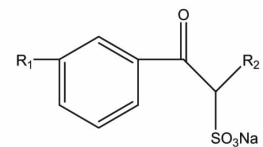
2.2 聚合物类增稠剂

目前研究较多的 SC-CO₂ 增稠剂除了表面活性剂类之外,聚合物类增稠剂也得到了研究者的极大关注,主要包括碳氢类聚合物、含氟类聚合物、含硅氧烷类聚合物等。

表 1 部分 CO₂ 增稠剂结构
Tab.1 Structure of partial CO₂ thickeners

| 序号 | 结构式 | 简称 | 文献来源 |
|----|---|--|------|
| 1 |  | 三烷基氟化锡 | [13] |
| 2 |  | Na(di-HCF ₄) 和 M ²⁺ (di-HCF ₄) | [7] |

续表 1:

| 序号 | 结构式 | 简称 | 文献来源 |
|----|---|------------------|------|
| 3 |  | 双豚表面活性剂 | [18] |
| 4 |  | N - NP - 15c - H | [19] |
| 5 |  | AO - VAC | [20] |
| 6 |  | FC6 - HCn | [21] |

2.2.1 碳氢类聚合物

早在 1985 年, Heller 等^[24] 对不同碳氢聚合物控制 CO₂ 黏度效果进行了研究。尽管几乎所有市售聚合物都未能提高 SC-CO₂ 的黏度, 但发现 CO₂ 可溶聚合物应为无定形且不规则侧链聚合物, 聚合物具有脂肪侧链也可以提高聚合物在 CO₂ 中溶解性。因此, 通过在聚合物结构中引入乙烯基、醚基、酯基等官能团, 可增强聚合物溶解及稠度性能。

Zhang 等^[25] 研究了两种商用聚合物聚乙烯基乙基醚 (PVEE) 和聚 1 - 癸烯 (P - 1D) 增稠 CO₂ 相关性能, 结果表明, 相同聚合物溶解度下, 在压力低于 16.6 MPa 时, P - 1D 稠化性能高于 PVEE。在压力高于 16.6 MPa 时, PVEE 增稠 CO₂ 性能高于 P - 1D。Tapriyal 等^[26] 发现聚乙酸乙烯酯仍然是迄今为止最易溶于 CO₂ 的高分子量含氧碳氢类聚合物, 因此合成了具有苯甲酰基和乙酸乙烯酯的共聚物 PolyBOVA。当 PolyBOVA 质量分数为 1% 和 2% 时, 分别提高 CO₂ 相对黏度 40% 和 80%。然而, 需要较高的压力才能使 PolyBOVA 在 25 °C 下溶解。同样地,

沈爱国等^[27] 以聚醋酸乙烯酯调聚物与苯乙烯聚合得到苯乙烯醋酸乙烯酯二元共聚物, 其中增加 SC-CO₂ 黏度的部分为聚苯乙烯。

为获得性能更优的亲 CO₂ 聚合物, 孙少俊^[28] 采用了一种新的合成方案 (醇解酰化法) 制备含氟亲 CO₂ 物质醋酸乙烯酯 - 三氟醋酸乙烯酯共聚物 (PVAc - co - PVTFAc)。研究表明, 与聚乙酸乙烯酯 (PVAc) 均聚物相比, PVAc - co - PVTFAc 共聚物在 CO₂ 中的溶解性能更好。张建^[29] 采用 RAFT 方法合成了不同分子量的四臂 PVAc, 并研究了以乙醇为共溶剂条件下, 不同浓度四臂 PVAc 对 CO₂ 增稠效果。结果表明, 在四臂 PVAc 质量分数为 1%、乙醇质量分数为 5% 条件下, CO₂ 黏度提升幅度为 31% ~ 55%。

近年来, 研究人员发现分子动力学 (Molecular Dynamics, 简称 MD) 模拟是设计具有优异溶解度和增稠效果聚合物的有效方法。Xue 等^[30] 利用 MD 模拟研究了聚醋酸乙烯酯 - 乙烯基醚 (PVAEE) 的结构与性能。发现 PVAEE 分子链相互缠绕, 形成

网络结构,由于 CO_2 分子与聚合物之间的相互作用, CO_2 分子在网络结构中受到限制,从而增加了 SC-CO_2 的黏度。Goicochea 等^[31] 也使用 MD 模拟详细研究了不同缔合机理对提高 CO_2 黏度的影响,发现分子间相互作用和支链结构有助于 CO_2 增稠,分子间 $\pi-\pi$ 堆叠显著影响了 CO_2 黏度。

Sun 等^[32] 合成了 5 种共聚物,对聚合物溶解度和增稠能力进行了评价,并使用 MD 模拟研究聚合物微观结构和分子间相互作用,发现随着共聚物的链间相互作用增加,链柔性降低,导致溶解度降低。共聚物的分子间缔合度增强,增稠能力增加。质量分数 5% 的 $\text{P}(\text{HFDA}0.19-\text{co}-\text{EAL}0.81)$ 可以将 SC-CO_2 的黏度增加 96 倍,高于其他 3 种 $\text{P}(\text{HFDA}-\text{co}-\text{EAL})$ 共聚物的黏度(24~70 倍)。

同样是利用 MD 模拟来分析聚合物分子间相互作用以及聚合物与 CO_2 之间的相互作用,Chen 等^[33] 合成了三链聚碳酸酯(TMA-PEC)、双链聚碳

酸酯(TPA-PEC)和四链聚碳酸酯(TFA-PEC)作为 CO_2 增稠剂。结果表明,3 种聚合物中 TPA-PEC 和 TMA-PEC 在 CO_2 中的溶解度优于 TFA-PEC,但增稠效果较差,TFA-PEC 具有最佳的黏度增稠效果,而在 CO_2 中溶解度较差。MD 模拟表明 TPA-PEC 和 TMA-PEC 具有较弱的分子间相互作用,TPA-PEC、TMA-PEC 与 CO_2 具有较强的相互作用,这有利于聚合物在 CO_2 中溶解。研究表明,MD 模拟是在分子水平上研究 SC-CO_2 增稠剂的有效工具。

对于碳氢聚合物类增稠剂而言,存在溶解能力差、溶解压力高等缺陷。聚合物具有脂肪侧链可以提高聚合物在 CO_2 中的溶解性,但对增稠性能提升不明显。聚合物的分子间缔合度增强,增稠能力增加,但随着聚合物的链间相互作用增加,链柔性降低,导致溶解度降低。几种碳氢聚合物类增稠剂分子结构式如图 1 所示。

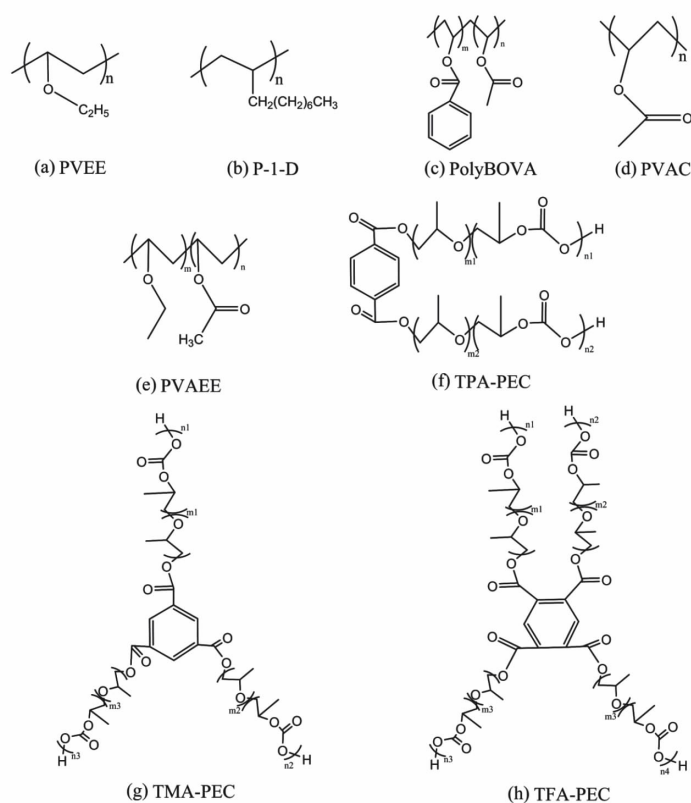


图 1 几种碳氢聚合物类增稠剂分子结构式

Fig. 1 Molecular structure formulas of several hydrocarbon polymer thickeners

2.2.2 含氟类聚合物

由前述研究可知,因碳氢聚合物在 SC-CO_2 中的溶解性较差,其增稠效果不佳。若想提高碳氢聚合物在 SC-CO_2 中的溶解性,需要使用大量助溶剂,

这会增大使用成本与环境压力。氟碳链可与 CO_2 四极矩产生较强相互作用,有助于具有氟碳链聚合物溶解于 SC-CO_2 中并起到增稠作用,关于含氟类聚合物增稠剂的研究也日渐增多。

早在 1992 年, Desimone 等^[34]首次合成可在无助溶剂条件下溶解于 SC-CO₂ 中的聚 1-, 1-二氢全氟辛基丙烯酸酯, 并能显著增稠 SC-CO₂。虽然在该项研究中, 所使用的全氟辛烷磺酸浓度过高, 不具备实用价值, 但该研究证明了人工设计合成可溶解在 SC-CO₂ 中的聚合物是可行的, 为此后关于含氟聚合物增稠剂的发展打下坚实基础。

选取含氟丙烯酸酯和苯乙烯作为聚合单体, Huang 等^[35]合成了一种含氟聚合物增稠剂。研究发现, 苯乙烯含量越大, 聚合物在 CO₂ 中溶解度越低; 聚合物质量分数为 1% ~ 5% 时, 可显著提高 CO₂ 黏度约 5 ~ 400 倍, 但该聚合物也存在成本高、对环境有害等缺陷。同样是使用含氟丙烯酸酯和苯乙烯单体, Xu 等^[36]制备了氟化丙烯酸酯与苯乙烯共聚物。氟丙烯酸酯亲二氧化碳性强, 提高了聚合物在 CO₂ 中的溶解性, 苯乙烯具有疏二氧化碳性, 会降低聚合物在 CO₂ 中溶解性, 但能起到增稠 CO₂ 的作用, 这便需要控制含氟丙烯酸酯和苯乙烯单体比例。在该研究中, 29% 苯乙烯和 71% 氟丙烯酸酯反应得到的聚合物具有最佳溶解性与增稠性, 13 MPa, 25 °C 下在 CO₂ 中溶解度为 1%; 在加量低于 1% 时提高 CO₂ 黏度 2 ~ 20 倍。

Kilic 等^[37]研究了丙烯酸酯-氟丙烯酸酯共聚物的结构对 CO₂ 黏度的影响, 结果表明, 溶液的黏度随着共聚物中芳族丙烯酸酯单元含量的增加先增加后减小, 芳香环之间的 π - π 堆叠对 CO₂ 增黏起到重要作用。该研究中最有效的 CO₂ 增稠剂是丙烯酸苯基酯-氟丙烯酸酯共聚物, 加入 5% 聚合物可将 CO₂ 黏度提高 205 倍。孙文超等^[38]以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸乙酯(EAL) 分别与 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基丙烯酸酯(HFDA) 制备增稠剂, 对其溶解性能和增稠性能进行评价。结果表明: P(HFDA-co-EAL) 可使 SC-CO₂ 黏度提高 34 ~ 87 倍; P(HFDA-co-MMA) 最高可将 SC-CO₂ 黏度提高 51 倍, 溶解性能不佳; P(HFDA-co-MMA) 因主链存在甲基, 降低了分子间缔合程度, 使聚合物溶解性能和增黏性能变差。通过向苯乙烯氟化丙烯酸共聚物中添加疏 CO₂ 嵌段, 张俊江等^[39]制备得到增稠剂 ZNJ, 研究发现增黏剂质量分数对 CO₂ 压裂液黏度影响最大, 其次是温度和压力。

除了含氟丙烯酸酯单体外, 其他单体氟化烷基也得到了研究者的关注。黄洲^[40]合成了两种含氟脲基聚合物增稠剂 DCT 和 SCT, 并研究了二者的 CO₂ 溶解性、增稠性能。研究结果表明两增稠剂的

溶解性较差, 但具有一定增稠性能, DCT 和 SCT 质量分数均为 2% 时, CO₂ 的黏度从 0.04 mPa·s 分别提升至 1.54 mPa·s 和 1.46 mPa·s, 增加幅度分别约为 39 倍和 36 倍。Bilgin 等^[41]以氟化烷基作侧嵌段、烷基作中间嵌段, 合成三嵌段氟化共聚物, 并对其在 SC-CO₂ 中的溶解性进行了研究。发现聚合物在 SC-CO₂ 中溶解性受 CO₂ 和聚合物之间特定相互作用的影响, 这些相互作用由内嵌段的性质、尺寸以及氟化侧嵌段的链长决定。因此, 可以通过控制氟化侧嵌段的链长、调整内嵌段尺寸等方法, 实现对增稠剂溶解度的调控。

Sun 等^[42]建立了 CO₂ 聚合物体系的分子模型, 通过 MD 模拟研究了聚合物在 SC-CO₂ 中的分子行为和分子间相互作用。根据模拟结果, 探讨了分子间相互作用与分子结构和组成的相关性。合成了一系列聚合物, 其中 P(HFDA0.49-co-VAc0.51) 的增稠效果最好, 在质量分数 5% 时可将 SC-CO₂ 的黏度提高 62 倍。这项研究说明利用 MD 模拟方法, 可以辅助研究者设计出有效的 CO₂ 增稠剂。

研究证明, 氟化丙烯酸酯类聚合物是目前在 CO₂ 中溶解性能最好的聚合物, 氟化丙烯酸酯与苯乙烯的共聚物兼具良好的溶解性与增稠性, 使用全氟碳链与芳香环共聚得到的增稠剂在 CO₂ 中也有不错的溶解性与增稠性。

但含氟聚合物类增稠剂合成成本高, 并会对生物及环境造成不可逆的伤害, 不符合环境保护的要求, 所以含氟聚合物类增稠剂不适合大规模推广使用, 后续增稠剂的研究应向仅含碳、氢、氧和氮的增稠剂方向发展。几种含氟聚合物类增稠剂分子结构式如图 2 所示。

2.2.3 硅氧烷类聚合物

相比普通碳氢聚合物增稠剂与含氟聚合物增稠剂, 含硅氧烷类聚合物增稠剂与 CO₂ 极性相近, 在 SC-CO₂ 增稠方面具有优异的性能, 同时其还具备低成本和绿色环保等特点, 因此受到研究者的广泛关注。

Bae 等^[43]对市售聚二甲基硅氧烷(PDMS) 增稠 CO₂ 效果进行了研究, 发现在 17.2 MPa, 54.4 °C 条件下, 质量分数 6% 的聚二甲基硅氧烷和 20% 甲苯可使 CO₂ 黏度从 0.04 mPa·s 增加到 3.48 mPa·s, 增稠效果明显, 但在使用过程中需要加入大量如甲苯之类的助溶剂, 制约了其大规模应用。与此类似, Du 等^[44]使用甲苯作助溶剂, 研究了 PDMS 对 CO₂ 的增稠性能。结果表明: 在 42 °C、20 MPa 下, 甲苯-

PDMS 体系可使得 SC-CO₂ 黏度达到 1.5 mPa·s,是同条件下纯 SC-CO₂ 黏度的 40 倍;通过 MD 模拟发

现,甲苯作为助溶剂,有效提高了 PDMS 在 SC-CO₂ 中的溶解度。

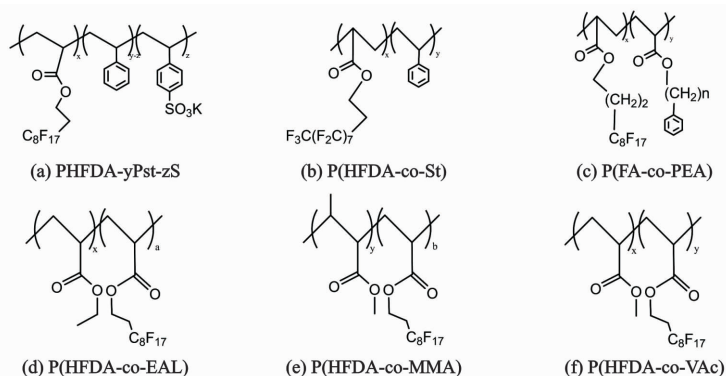


图 2 几种含氟聚合物类增稠剂分子结构式

Fig. 2 Molecular structure formulas of several fluoropolymer thickeners

对硅氧烷聚合物进行官能化改性,可以提高聚合物在 CO₂ 中的溶解性与增黏性。Fink 等^[45]通过铂催化剂对二甲基硅氧烷(DMS)-氢甲基硅氧烷(HMS)低聚物进行氢化硅烷化制备官能化硅氧烷,使用乙酸烯丙酯和 1-己烯生成侧链,研究其在 CO₂ 中的相行为。结果表明,对典型的硅酮材料进行明智的侧链官能化将产生低聚物,其在 CO₂ 中的相行为类似于更昂贵的氟化聚醚材料。沈爱国等^[46]采用接枝聚合的方法,在聚甲基倍半硅氧烷的支链上引入聚醋酸乙烯酯,制得甲基倍半硅氧烷与醋酸乙烯酯的接枝共聚物。该聚合物中同时含有醋酸乙烯酯和聚甲基倍半硅氧烷两种功能成分,其中醋酸乙烯酯可以提高聚合物在 CO₂ 中的溶解度,甲基倍半硅氧烷可以起到增稠作用。通过对不同压力和温度下不同浓度的改性硅氧烷聚合物进行增稠性能测试,李强等^[47]发现较小的分子质量更有利于聚合物在 CO₂ 中的溶解和增稠。

利用叔胺和吡啶基团与 CO₂ 之间良好的路易斯酸-路易斯碱型相互作用,Kilic 等^[48]将叔胺掺入到非氟聚合物的侧链或主链中得到丙基二甲胺官能化聚二甲基硅氧烷,与未官能化 PDMS 相比,丙基二甲胺官能化 PDMS 在 CO₂ 中的溶解性能更好。O'Brien 等^[49]合成了一系列芳香酰胺官能化低分子量 PDMS,并对其在 SC-CO₂ 中的溶解度和增稠能力进行了评价。研究发现增稠剂 13(葱醌-2-甲酰胺封端支化聚合物)对 SC-CO₂ 的增稠效果最好,在 25 °C、56.5 MPa、20% 己烷助溶剂下,10% 的增稠剂 13 可使 SC-CO₂ 与己烷混合体系黏度提高 6 倍。在 25 °C 时,质量分数为 16.6% 的增稠剂(含 33.3% 己烷和 50% SC-CO₂),透明溶液非常黏稠,以至于派

热克斯球无法下落,因此,尽管该增稠剂可以有效增稠 SC-CO₂,但存在加量大、需要助溶剂等缺陷,缺少现场应用条件。

Li 等^[50]通过一步合成法制备了硅酮共聚物,最佳制备条件为:温度 90 °C,氨基丙基三乙氧基硅烷与甲基三乙氧基硅烷的摩尔比为 2:1,催化剂用量为 0.09 g,最佳制备条件得到的共聚物的产率为 83.72%。在 35 °C、12 MPa 条件下,该共聚物使 SC-CO₂ 相对黏度提高了 5.7 倍。Wang 等^[51]利用信噪比来评估获得最大聚合产率的最佳制备工艺,采用两步法制备了环氧封端聚二甲基硅氧烷。性能研究表明,与纯 PDMS 相比,环氧封端聚二甲基硅氧烷增稠 CO₂ 性能优异,并且增稠的 CO₂ 表现出剪切变稀。几种硅氧烷聚合物类增稠剂分子结构式见图 3。

根据前人研究可以发现,硅氧烷类聚合物增稠剂结构中亲 CO₂ 基团含量相对较低,导致其在 CO₂ 中溶解性有限,其对 CO₂ 的增稠性能也有赖于助溶剂与 CO₂ 之间形成的氢键和助溶剂与增稠剂自身的硅氧烷结构相似相溶特性共同作用才得以提高。面对需要大量使用助溶剂的现状,在今后硅氧烷类聚合物增稠剂的研究中,从降低成本与保护环境的角度出发,均需要减少使用助溶剂。

2.3 小分子化合物类增稠剂

随着 CO₂ 增稠剂研究的逐渐深入,一种有别于表面活性剂类增稠剂和聚合物类增稠剂的小分子化合物增稠剂也得到一定发展。

显而易见,将助溶剂与 CO₂ 增稠剂配套使用时,增稠剂在 CO₂ 中的溶解性与增黏性能均有明显提升。因此,有研究者选择助溶剂作为增稠剂开展

研究,比较常见的助溶剂有正癸烷、2-乙醇、2-乙基乙醇等。Felleclano 等^[52]使用2-乙基己醇来增加CO₂的黏度,研究发现2-乙基己醇改变了SC-CO₂相行为并提高了原油组分在CO₂中的溶解度,在40

℃、13.89 MPa下,摩尔分数为43.65%的2-乙基己醇可使CO₂黏度提高近15倍,表现出良好增稠性能。但2-乙基己醇的用量过大,这会导致使用成本急剧增加。

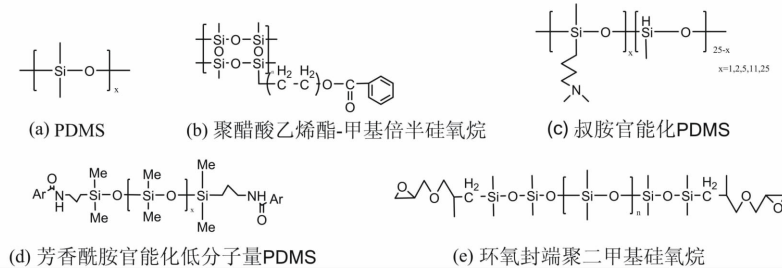


图3 几种硅氧烷聚合物类增稠剂分子结构式

Fig. 3 Molecular structure formulas of several siloxane polymer thickeners

基于对表面活性剂增稠剂的研究基础,Zhou 等^[53]选择合成一种四臂化合物,用作CO₂增稠剂。在该研究中,通过氨基保护、酯化、脱保护和亲核加成反应,合成了一种由4个长碳氟链和2个脲基组成的超稠CO₂增稠剂。该化合物的4个氟化支链有望赋予该分子极高的CO₂亲和力。将氟化辛酸部分连接到中心己烷单元的2个脲键,可以与其他增稠剂分子形成2个氢键,这有利于形成大的超分子聚集体。在40℃、10 MPa下,当增稠剂的质量分数从0增加到3%时,体系黏度从0.04 mPa·s增加到19.2 mPa·s,表现出良好的增稠性能。

与硅氧烷聚合物大分子增稠剂不同,Doherty 等^[54]制备了一系列小分子硅氧烷增稠剂,其中引入了酰胺基、酯基或脲基等功能基团,依靠功能基团建立分子间作用力从而起到增黏效果。经过对比发现,含有脲基硅氧烷的增稠剂具有最优的增稠效果,比如质量分数1.6%的支链苯三脲和48.4%助溶剂,可使CO₂黏度进一步增加到9~30 mPa·s。但在使用过程中需要使用大量助溶剂,这也限制了其进一步应用。

小分子化合物增稠剂虽存在使用浓度高、助溶剂加量大等缺点,但也具有合成步骤简单、制备成本低等优点,表现出了超出表面活性剂类增稠剂和聚合物类增稠剂的应用潜力,今后应向降低助溶剂使用、减少使用浓度、保护环境方向发展。

2.4 增稠剂现场应用现状

CO₂无水压裂技术自北美首次现场应用以来,已作业超过1 000余口井,压裂工艺主要以液态CO₂压裂为主,探索性地开展了SC-CO₂压裂。

宋振云等^[55]研发了一种CO₂增稠剂TNJ,建立

了CO₂干法压裂液体系,并在苏里格气田苏东XX-22井山1层进行了现场试验。施工结果表明,CO₂增稠剂使SC-CO₂黏度提高了240~490倍,CO₂干法加砂压裂技术增产效果明显。田磊等^[56]优选对苯乙烯氟化丙烯酸作为CO₂增稠剂,有效增加CO₂黏度,并在黑+79-31-45井现场应用成功,压裂后投产增产效果明显。陈实等^[57]选取酯醚类共聚物增稠剂提高CO₂黏度,使压裂液体系有效黏度达到1.5~4.5 mPa·s,黏度增加15~45倍,在R11-12-12井开展现场试验,该井压裂后日产量是常规压裂工艺的2倍以上。

关于SC-CO₂压裂现场应用的报道不多,该压裂技术整体仍处于基础研究阶段,仅在国内开展了现场试验。李晓枫^[58]合成了一种硅氧烷类聚合物增稠剂SC-T-18,在江汉油田盐间页岩油储层某施工井进行了现场试验,该井井底温度102℃,地层压力25.7 MPa。压裂施工完成后焖井26 d放喷,出油速度约1.5~2.0 m³/h,压裂效果良好。延长石油于2017年5月和6月各进行了直井SC-CO₂压裂现场试验^[59],均获得了较高的增产效果,与邻井相比,增产幅度达40%。此外,返排监测数据表明,注入的CO₂有效实现部分地质埋存,这也证明了SC-CO₂压裂技术具有良好的发展前景。

不应忽视的是,SC-CO₂压裂技术仍有问题需要解决:一是压裂专用设备缺乏,常规压裂设备无法满足作业要求;二是现有增稠剂增稠效果不理想或不能满足现场应用条件。虽然在双碳背景下,SC-CO₂压裂技术可在提高油气采收率的同时实现CO₂减排,但上述问题的存在也制约着该技术的大规模现场应用。

3 结论与展望

常用的 SC-CO₂ 增稠剂主要有表面活性剂类、聚合物类及小分子化合物类这 3 种。表面活性剂类增稠剂中亲 CO₂ 基团可以增强其在 CO₂ 中的溶解性,极性基团可以提高表面活性剂分子间作用力形成网络结构,从而提高 CO₂ 黏度。普通碳氢聚合物在 CO₂ 中溶解性能差、溶解压力高,引入乙烯基、醚基、酯基等官能团以及接入脂肪侧链可以提高聚合物在 CO₂ 中的溶解性,但对增稠性能提升不明显,聚合物的分子间缔合度增强,增稠能力增加有限。含氟聚合物中的氟碳链可与 CO₂ 四极矩产生较强相互作用,有助于提高具有氟碳链聚合物在 SC-CO₂ 中的溶解性与增稠作用,但其也存在成本高昂、对环境不友好等不足之处。含硅氧烷类聚合物增稠剂与 CO₂ 极性相近,在 SC-CO₂ 增稠方面具有优异的性能,但其溶解性较差,对硅氧烷聚合物进行官能化改性或使用合适助溶剂,可以提高聚合物在 CO₂ 中的溶解性能与增黏性能。小分子化合物增稠剂具有合成步骤简单、制备成本低等优点,表现出了超出表面活性剂类增稠剂和聚合物类增稠剂的应用潜力。

提高增稠剂溶解性能与增黏性能的方法主要有:同时引入亲 CO₂ 基团与极性基团,亲 CO₂ 基团促进增稠剂分子与 CO₂ 分子间相互作用,提高增稠剂溶解性,极性基团可以增强增稠剂分子间作用力形成网络结构,从而提高增黏性能;使用助溶剂,利用助溶剂分别与增稠剂和 CO₂ 分子相互作用形成空间网络结构来实现增黏效果。然而,现有增稠剂的相关研究仍要突破合成技术、经济成本、环境压力等障碍,需要进一步利用 MD 模拟技术对增稠剂的溶解与增稠特征进行研究,优化增稠剂分子设计理论基础,最终制备低价、高效和环保的增稠剂。

参考文献 (References):

- [1] 窦立荣,李大伟,温志新,等. 全球油气资源评价历程及展望[J]. 石油学报,2022,43(8):1035-1048.
DOU Lirong, LI Dawei, WEN Zhixin, et al. History and outlook of global oil and gas resources evaluation[J]. Acta Petrolei Sinica, 2022, 43(8): 1035-1048.
- [2] 姜福杰,贾承造,庞雄奇. 中国油气资源研究现状与发展方向[J]. 石油科学通报,2016,1(1):2-23.
JIANG Fujie, JIA Chengzao, PANG Xiongqi. Research status and development directions of hydrocarbon resources in China[J]. Petroleum Science Bulletin, 2016, 1(1): 2-23.
- [3] 刘合,王峰,张劲,等. 二氧化碳干法压裂技术:应用现状与发展趋势[J]. 石油勘探与开发,2014,41(4):466-472.
LIU He, WANG Feng, ZHANG Jin, et al. Fracturing with carbon dioxide: application status and development trend [J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(4): 466-472.
- [4] XU Wenlong, YU Hao, ZHANG Jianing, et al. Phase-field method of crack branching during SC-CO₂ fracturing: a new energy release rate criterion coupling pore pressure gradient [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2022, 399: 115366.
- [5] 孙鑫,杜明勇,韩彬彬,等. 二氧化碳压裂技术研究综述[J]. 油田化学,2017,34(2):374-380.
SUN Xin, DU Mingyong, HAN Binbin, et al. Review on carbon dioxide fracturing technology [J]. Oilfield Chemistry, 2017, 34(2): 374-380.
- [6] 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 Ruoqin, ZHAO Mingwei, LI Yang, et al. Research progress of thickener for carbon dioxide fracturing fluid [J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(2): 366-372.
- [7] TRICKETT Kieran, XING Dazun, ENICK Robert, et al. Rod-like micelles thicken CO₂ [J]. Langmuir, 2010, 26(1):83-88.
- [8] 刘斌,王彦玲,巩锦程,等. 超临界 CO₂ 增稠剂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(5):181-190.
LIU Bin, WANG Yanling, GONG Jincheng, et al. Progress of research of supercritical CO₂ thickener [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 181-190.
- [9] 李强,王彦玲,李庆超,等. 新型 CO₂ 压裂用增稠剂的增稠性能及机理[J]. 钻井液与完井液,2019,36(1):102-108.
LI Qiang, WANG Yanling, LI Qingchao, et al. Thickening performance and thickening mechanism of a viscosifier for CO₂ fracturing fluid [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2019, 36(1): 102-108.
- [10] ZHOU Ming, NI Ruifeng, ZHAO Yaxiong, et al. Research progress on supercritical CO₂ thickeners [J]. Soft Matter, 2021, 17(20):5107-5115.
- [11] 李双,王家喜. 超临界二氧化碳用表面活性剂的研究进展[J]. 化学世界,2007(8):496-499,510.
LI Shuang, WANG Jiayi. Recent developments of the surfactants using in supercritical carbon dioxide [J]. Chemical World, 2007(8): 496-499, 510.
- [12] HOEFLING Thomas, ENICK Robert, BECKMAN Eric. Microemulsions in near-critical and supercritical CO₂ [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(19):7127-7129.
- [13] SHI Chunmei, HUANG Zhihua, BECKMAN Eric, et al. Semifluorinated trialkyltin fluorides and fluorinated telechelic ionomers as viscosity-enhancing agents for carbon di-

- oxide[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40(3):908-913.
- [14] EASTOE Julian, FRAGNETO Giovanna, ROBINSON Brian, et al. Variation of surfactant counterion and its effect on the structure and properties of Aerosol-OT-based water-in-oil microemulsions[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, 88(3):461-471.
- [15] EASTOE Julian, TOWEY Tom, ROBINSON Brian, et al. Structures of metal bis(2-ethylhexylsulfosuccinate) aggregates in cyclohexane[J]. *The Journal of Physical Chemistry* 1993, 97(7):1459-1463.
- [16] EASTOE Julian, Steytler David, ROBINSON Brian, et al. Structure of cobalt Aerosol-OT reversed micelles studied by small-angle scattering methods [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1994, 90(17):2479-2504.
- [17] HARRISON Kristi, Goveas Jacqueline, JOHNSTON Keith. Water-in-Carbon dioxide microemulsions with a fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactant[J]. *Langmuir*, 1994, 10(10):3536-3541.
- [18] PAIK Ik-hyeon, TAPRIYAL Deepak, ENICK Robert, et al. Fiber formation by highly CO₂-soluble bisureas containing peracetylated carbohydrate groups [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(18):3348-3351.
- [19] ZHANG Yang, ZHANG Liang, WANG Yuting, et al. Dissolution of surfactants in supercritical CO₂ with co-solvents [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 94:624-631.
- [20] EASTOE Julian, GOLD Sarah, ROGERS Sarah, et al. Designed CO₂-philes stabilize water-in-carbon dioxide microemulsions[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2006, 45(22):3675-3677.
- [21] SAGISAKA Masanobu, ONO Shinji, JAMES Craig, et al. Anisotropic reversed micelles with fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants in supercritical CO₂ [J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2018, 168:201-210.
- [22] ZHAO Mingwei, LI Yang, WANG Tao, et al. The dissolution characteristic of nonionic surfactants in supercritical CO₂ [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 305, 112846.
- [23] 杜明勇. 超临界二氧化碳压裂液体系研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [24] HELLER John, DANDGE Deepa, CARD Robert, et al. Direct thickeners for mobility control of CO₂ floods[J]. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1985, 25:679-686.
- [25] ZHANG Shiyang, SHE Yuehui, GU Yongan. Evaluation of polymers as direct thickeners for CO₂ enhanced oil recovery[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56(4):1069-1079.
- [26] TAPRIYAL Deepak, WANG Yang, ENICK Robert, et al. Poly(vinyl acetate), poly((1-O-(vinyl-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.
- [27] 沈爱国, 刘金波, 余跃惠, 等. CO₂ 潜在增稠剂苯乙烯醋酸乙烯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.
- SHEN Ai guo, LIU Jinbo, SHE Yuehui, et al. Design and synthesis of styrene Vinyl-I acetate copolymer as potential CO₂ thickener[J]. *Journal of Oil and Gas Technology*, 2011, 33(2):131-134.
- [28] 孙少俊. 亲 CO₂ 聚醋酸乙烯基聚合物的设计与合成[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- [29] 张建. 聚醋酸乙烯酯及两性表面活性剂对二氧化碳增稠作用的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [30] XUE Ping, SHI Jing, CAO Xulong, et al. Molecular dynamics simulation of thickening mechanism of supercritical CO₂ thickener[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 706:658-664.
- [31] GOICOCHEA Armando, FIROOZABADI Abbas. CO₂ viscosification by functional molecules from mesoscale simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(48):29461-29467.
- [32] SUN Wenchao, WANG Haige, ZHA Yongjin, et al. Experimental and microscopic investigations of the performance of copolymer thickeners in supercritical CO₂ [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 226, 115857.
- [33] CHEN Rui, ZHENG Jieyuan, MA Zhongzhu, et al. Evaluation of CO₂-philicity and thickening capability of multichain poly(ether-carbonate) with assistance of molecular simulations [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(3):49700.
- [34] DESIMONE Joseph, GUAN Zhibin, ELSBERND Scott. Synthesis of fluoropolymers in supercritical carbon dioxide [J]. *Science*, 1992, 257(14):945-947.
- [35] HUANG Zhihua, SHI Chunmei, XU Jianhang, et al. Enhancement of the viscosity of carbon dioxide using styrene/fluoroacrylate copolymers [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(15):5437-5442.
- [36] XU Jianhang, WLASCHIN Aaron, ENICK Robert. Thickening carbon dioxide with the fluoroacrylate styrene copolymer[J]. *SPE J*, 2003, 8(2):85-91.
- [37] KILIC Sevgi, ENICK Robert, BECKMAN Eric. Fluoroacrylate-aromatic acrylate copolymers for viscosity enhancement of carbon dioxide [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2019, 146:38-46.
- [38] 孙文超, 孙宝江, 汪海阁, 等. 共聚物增黏剂在超临界 CO₂ 中的微观结构与性能[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2019, 43(6):67-76.
- SUN Wenchao, SUN Baojiang, WANG Haige, et al. Study on microstructure and activity of copolymer thickeners in supercritical CO₂ [J]. *Journal of China University of Pe-*

- troleum Natural Science Edition, 2019, 43(6): 67-76.
- [39] 张俊江, 李涵宇, 牟建业, 等. 超临界 CO₂ 压裂液增黏剂设计及性能测试[J]. 断块油气田, 2018, 25(5): 680-683.
- ZHANG Junjiang, LI Hanyu, MOU Jianye, et al. Design of tackifier and performance test for supercritical CO₂ fracturing fluid[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2018, 25(5): 680-683.
- [40] 黄洲. 二氧化碳增稠剂的制备及其压裂性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [41] BILGIN Neslihan, BAYSAL Can, MENCELOGLU Yusuf. Synthesis of fluorinated oligomers for supercritical carbon dioxide applications[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(21): 5312-5322.
- [42] SUN Baojiang, SUN Wenchao, WANG Haige, et al. Molecular simulation aided design of copolymer thickeners for supercritical CO₂ as non-aqueous fracturing fluid [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 28: 107-116.
- [43] BAE Jin-hee, IRANI Carla. A Laboratory investigation of viscosified CO₂ process [J]. SPE Advanced Technology, 1993, 1(1): 166-171.
- [44] DU Mingyong, SUN Xin, DAI Caili, et al. Laboratory experiment on a toluene-polydimethyl silicone thickened supercritical carbon dioxide fracturing fluid [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 166: 369-374.
- [45] FINK Rok, HANCU Daniel, VALENTINE Ruth, et al. Toward the development of “CO₂-philic” hydrocarbons. 1. use of side-chain functionalization to lower the miscibility pressure of polydimethylsiloxanes in CO₂ [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(31): 6441-6444.
- [46] 沈爱国, 刘金波, 余跃惠, 等. CO₂ 增稠剂聚醋酸乙烯酯-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.
- SHEN Aiguo, LIU Jinbo, SHE Yuehui, et al. Synthesis of the copolymer of vinylacetate-methylsiloxane as a potential carbon dioxide thickener [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(11): 157-159.
- [47] 李强, 王彦玲, 李庆超, 等. 压裂用超临界 CO₂ 增稠剂制备及增稠性能评价[J]. 断块油气田, 2018, 25(4): 541-544.
- LI Qiang, WANG Yanling, LI Qingchao, et al. Synthesis and performance evaluation of supercritical CO₂ thickener for fracturing [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2018, 25(4): 541-544.
- [48] KILIC Sevgi, WANG Yang, JOHNSON Karl, et al. Influence of tert-amine groups on the solubility of polymers in CO₂ [J]. Polymer, 2009, 50(11): 2436-2444.
- [49] O' BRIEN Michael, PERRY Robert, DOHERTY Mark, et al. Anthraquinone siloxanes as thickening agents for supercritical CO₂ [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5990-5998.
- [50] LI Qiang, WANG Yanling, WANAG Yongjin, et al. Synthetic process on hydroxyl-containing polydimethylsiloxane as a thickener in CO₂ fracturing and thickening performance test [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2018, 40(9): 1137-1143.
- [51] WANG Yanling, LI Qiang, DONG Weihong, et al. Effect of different factors on the yield of epoxy-terminated polydimethylsiloxane and evaluation of CO₂ thickening [J]. RSC Advances, 2018, 8(70): 39787-39796.
- [52] FELLCLANO Liave, FRANK Chung, THOMAS Burchfield. Use of entrainers in improving mobility control of supercritical CO₂ [J]. SPE Reservoir Engineering, 1990, 5: 47-51.
- [53] ZHOU Ming, TU Hongjun, HE Yinglan, et al. Synthesis of an oligomeric thickener for supercritical carbon dioxide and its properties [J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 312, 113090.
- [54] DOHERTY Mark, LEE Jason, DHUWE Aman, et al. Small molecule cyclic amide and urea based thickeners for organic and sc-CO₂/organic solutions [J]. Energy & Fuels, 2016, 30(7): 5601-5610.
- [55] 宋振云, 苏伟东, 杨延增, 等. CO₂ 干法加砂压裂技术研究与实践 [J]. 天然气工业, 2014, 34(6): 55-59.
- SONG Zhenyun, SU Weidong, YANG Yanzeng, et al. Experimental studies of CO₂/sand dry-frac process [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34(6): 55-59.
- [56] 田磊, 何建军, 杨振周, 等. 二氧化碳蓄能压裂技术在吉林油田的应用 [J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(6): 78-80, 84.
- TIAN Lei, HE Jianjun, YANG Zhenzhou, et al. Application of CO₂ energized fracturing fluid technology in Jilin Oilfield [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2015, 32(6): 78-80, 84.
- [57] 陈实, 邵光超, 王艳玲, 等. 基于 CO₂ 特性的无水加砂压裂技术研究与应用 [J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(3): 75-80.
- CHEN Shi, SHAO Guangchao, WANG Yanling, et al. Research and application of water free sand fracturing technology based on carbon dioxide characteristics [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50(3): 75-80.
- [58] 李晓枫. 超临界二氧化碳增稠剂的筛选与性能评价 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019.
- [59] 王海柱, 李根生, 郑永, 等. 超临界 CO₂ 压裂技术现状与展望 [J]. 石油学报, 2020, 41(1): 116-126.
- WANG Haizhu, LI Gensheng, ZHENG Yong, et al. Research status and prospects of supercritical CO₂ fracturing technology [J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(1): 116-126.