

致密油藏CO₂驱气溶性表面活性剂的研究进展

肖岸锋, 黄紫云, 姜铭宇, 杨文硕

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2025年7月17日; 录用日期: 2025年8月18日; 发布日期: 2025年9月16日

摘要

如今我国常规油藏动用程度大, 剩余额度少, 以致密油藏为代表的非常规油藏逐渐成为油藏的主要开发生产对象, 而将CO₂注入致密油藏内进行CO₂驱油是常用的方法之一。一方面能充分利用二氧化碳在溶气及降黏方面可以提升油藏采收率的优点, 另一方面也可以达到CO₂封存的效果, 缓解地球变暖的问题。但是由于我国大部分致密油产区的地层压力相对偏低, 无法实现CO₂混相驱, 导致开发效果并不理想。与此同时, 在致密油藏CO₂混相驱的开发过程之中, 气溶性表面活性剂对其开发而言起到的作用至关重要, 因此该文对于气溶性表面活性剂的一些性质, 诸如它需要符合表面活性剂与CO₂之间相互作用的相关机制等方面的有关知识进行了详细阐述, 并且指出了在对分子结构设计的时候应该考虑到一些亲油亲水平衡以及稳定性方面的核心准则。另外, 在微观层面来说, 还应该看到的是表面活性剂通过减小界面张力, 提高流度控制能力以及改善扩散传质等机制去优化CO₂驱油效果, 在这个问题上而言还有很多的工作尚待完成, 但CO₂高温高压稳定性还是有待突破的。最后还阐述了环保型表面活性剂的开发, 需要根据可再生原料、低毒设计的理念去布局方向, 这样未来会更为侧重可持续发展, 重视多功能一体化, 这种设计思想的研发与构架能够促进高性能气溶性表面活性剂的设计与开发。

关键词

碳封存, CO₂混相驱, 气溶性表面活性剂

Research Progress on Gas-Soluble Surfactants for CO₂ Flooding in Tight Oil Reservoirs

Anfeng Xiao, Ziyun Huang, Mingyu Jiang, Wenshuo Yang

School of Petroleum and Natural Gas Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: Jul. 17th, 2025; accepted: Aug. 18th, 2025; published: Sep. 16th, 2025

文章引用: 肖岸锋, 黄紫云, 姜铭宇, 杨文硕. 致密油藏CO₂驱气溶性表面活性剂的研究进展[J]. 矿山工程, 2025, 13(5): 992-1000. DOI: 10.12677/me.2025.135113

Abstract

Nowadays, the utilization degree of conventional oil reservoirs in China is high, and the remaining reserves are small. Unconventional oil reservoirs represented by tight oil reservoirs have gradually become the main targets for oil reservoir development. Injecting CO₂ into tight oil reservoirs for CO₂ flooding is one of the commonly used methods. On the one hand, it can make full use of the advantages of carbon dioxide in enhancing oil recovery in terms of gas dissolution and viscosity reduction; on the other hand, it can also achieve the effect of CO₂ sequestration and alleviate the problem of global warming. However, due to the relatively low formation pressure in most tight oil producing areas in China, CO₂ miscible flooding cannot be realized, resulting in unsatisfactory development effects. At the same time, in the development process of CO₂ miscible flooding in tight oil reservoirs, gas-soluble surfactants play a crucial role in its development. Therefore, this paper elaborates in detail on some properties of gas-soluble surfactants, such as the relevant knowledge about the mechanism of interaction between surfactants and CO₂, and points out that some core criteria regarding lipophilic-hydrophilic balance and stability should be considered in the design of molecular structure. In addition, at the micro level, it should be noted that surfactants can optimize the effect of CO₂ flooding through mechanisms such as reducing interfacial tension, improving mobility control ability, and enhancing diffusion and mass transfer. There is still much work to be done in this regard, but the stability of CO₂ under high temperatures and high pressures remains to be broken through. Finally, it is expounded that the development of environmentally friendly surfactants needs to be laid out in accordance with the concepts of renewable raw materials and low-toxicity design. In this way, more emphasis will be placed on sustainable development and multi-functional integration in the future. The research and development and framework of this design idea can promote the design and development of high-performance gas-soluble surfactants.

Keywords

Carbon Sequestration, CO₂ Miscible Flooding, Gas-Soluble Surfactant

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴随着世界能源的需求量逐年增大, 致密油藏作为重要的油气藏资源也越来越得到重视, 而致密油藏的开采难度非常大, 比如储层渗透率低、油藏举升困难, 同时致密油藏的采收率也不高, 所以在这样的基础上应用 CO₂ 驱降混剂可以提高致密油藏的采收率, 这是利用 CO₂ 降混剂的作用使得原油黏度降低, 流度比变大, 进而提高波及系数, 这样就可以有效提高致密油藏的采收率。致密油藏开发以全球能源形势为背景, 在传统石油开采日趋衰竭的情形下, 致密油藏等一些难以开采的资源逐渐成为新的开采对象。一般说来, 致密油藏主要指的是那些具有较高杂质含量、较低渗透率的砂岩油藏或者是低孔隙、低渗透率的碳酸盐岩油藏中的油藏, 油藏开发难度很大。CO₂ 驱降混剂就是在这个背景下出现的, 它是一种利用 CO₂ 驱降混剂改善注水采油的开发方式, 是对致密油藏提高采收率的一种非常有效的手段。CO₂ 驱降混剂除了增加采收率这一方面外, 在环保方面以及经济方面也同样具备一定的意义。因为 CO₂ 属于一种温室气体, 将 CO₂ 注入地下储层内, 能降低地表大气中 CO₂ 含量, 把 CO₂ 封存在地下储层中可以降低温室效应; 同时还能促进油田采收率的提高, 使油田产出更多的原油, 增加了经济收入, 有利于油田长远

发展的目的。但因 CO_2 密度小、黏度小及致密油藏地层的强非均质性，会导致 CO_2 驱过程中出现气窜、重力超覆等问题，影响驱油效率的提高。通过理论分析发现，当 CO_2 和原油发生混相时，可以减小界面张力，提高驱油效率，但由于多数致密油藏地层压力小于 CO_2 和原油的最小混相压力(MMP)，造成 CO_2 驱不能进入混相驱阶段，因此为了改善 CO_2 驱效果，要降低 CO_2 混相驱的最小混相压力。由于表面活性剂能够存在于气溶态，能够被 CO_2 溶解并在油水界面形成稳定的吸附膜，使得气溶性表面活性剂在 CO_2 混相驱方面显示出极大的应用前景。

本文围绕致密油藏 CO_2 驱降混剂的发展进行阐述，在梳理相关文献与研究成果的基础上，分析了 CO_2 驱降混剂技术在致密油藏开发过程中存在的问题及发展路径，以期对相关活性剂的研发应用提供参考。

2. 气溶性表面活性剂的作用机理与面临的挑战

2.1. 作用机理

气溶性表面活性剂降低 MMP 的作用机理主要包括以下几个方面：

(1) 原油中加入 CO_2 溶解度：表面活性剂分子可进入原油，占分子表面空间，使原油分子间引力减弱，原油粘度降低，从而使 CO_2 在原油中的溶解度得到提高；

(2) 原油粘度降低：表面活性剂分子能够拆解极性大的分子结构，如原油中的胶质、沥青质等，使原油的内聚力降低，从而使原油粘度降低。

(3) 改善 CO_2 萃取能力：表面活性剂可以增强 CO_2 与原油的亲和能力，改善 CO_2 对原油中的轻质烃类成分的萃取效率；

(4) 降低油气界面张力：表面活性剂分子吸附在油气界面上，其极性基团与原油中的极性分子发生化学反应，非极性基团与 CO_2 发生化学反应，使油气界面张力降低，油气混相得到促进。

气溶性表面活性剂通过降低 CO_2 与原油之间的界面张力，帮助增强它们的混溶性。这些表面活性剂可以在 CO_2 -水界面处形成稳定的泡沫，这有助于控制 CO_2 的流量，确保驱替过程中的均匀前缘。同时，表面活性剂有助于形成微乳液和反胶束，进一步稳定 CO_2 的相态。

气溶表面活性剂的驱油作用主要是通过降低 CO_2 与原油间的表面张力，改善混溶性。如图 1 所示，气溶表面活性剂能形成微乳、胶束或泡沫结构，调控 CO_2 的流动性，使 CO_2 在油层中分布均匀，减少 CO_2 的突入流动，实现提高油田采收率。

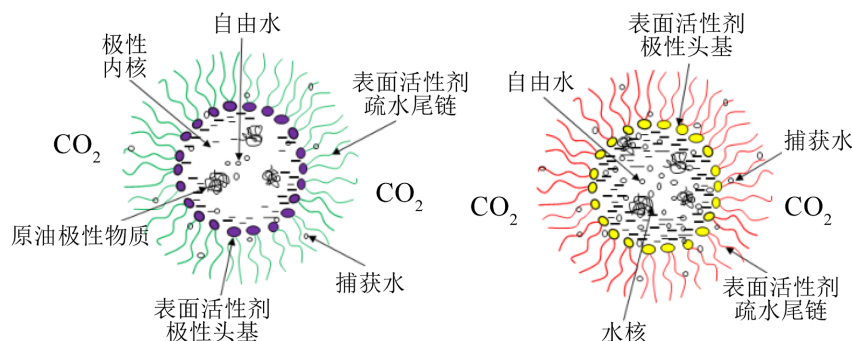


Figure 1. Schematic diagram of the structure of reverse micelles and microemulsions formed by surfactants in supercritical CO_2

图 1. 表面活性剂在超临界 CO_2 中形成反胶束、微乳液结构示意图

2.2. 面临的挑战

尽管气溶性表面活性剂在致密油藏 CO_2 驱中展现出巨大潜力，但现今气溶性表面活性剂仍面临表面

活性剂合成成本高、溶解性能受限与缺乏体系标准化等挑战。

由于 CO_2 特有的物理化学性质导致其溶剂化能力较弱,在气溶性表面活性剂尾链中很难有效地溶解,气溶性的表面活性剂中,气溶性表面活性剂溶解的难点主要源于 CO_2 的独特物理化学性质。 CO_2 是非极性分子(偶极矩为零),介电常数很低导致它对极性或离子性物质的溶解能力很差。同时 CO_2 分子小、结构对称、电子云密度低,产生的瞬时偶极矩小,因此分子间的色散力非常弱。 CO_2 分子中的碳原子又是缺电子的,氧原子虽有孤对电子,但整个分子没有可提供形成强氢键的质子(H^+)。因此 CO_2 只能作为氢键受体(很弱),不能作为给体。由于这些 CO_2 本身的物理化学性质,表面活性剂的尾链在 CO_2 中更倾向于“紧缩”或“聚集”,而不是伸展溶解,因此难以达到形成胶束所需的临界尾链溶剂化程度。这导致临界胶束浓度极高,甚至无法形成胶束。

为克服 scCO_2 在使用气溶性表面活性剂方面的挑战。要依靠分子工程设计(特别是引入氟/硅氧烷,弱作用官能基团)创造出强“亲 CO_2 ”尾链,使尾链的“亲 CO_2 ”性质得到极大的增强(主要是以色散的相互作用为主,并辅以较弱的乐维斯酸碱作用等)。再辅之以系统优化方法,如助溶剂、压力优化、复配协同、智能响应表面活性剂的使用等,以减弱溶剂化能力对单一组分尾链的苛刻要求,降低成本,降低对环境的冲击。

3. 气溶性表面活性的分类及作用机理

在 CO_2 驱油过程中,气溶性表面活性剂可以起到以下作用:① 减少石油和天然气之间的界面张力,在岩石的孔隙中增加加油的流动阻力,使石油从岩石的孔隙中更容易被驱走;② 提高了 CO_2 与原油的混和能力,使其在原油中的溶解度和扩散速度得到提高,从而使石油的驱赶效率得到提高;③ 改变了岩石表面的湿润度,促使岩石表面容易出现油脂外流的现象。气溶性表面活性剂与 CO_2 驱气结合协同增效的作用也是目前重点研究方向之一。通过向油藏注入气溶性表面活性剂与 CO_2 形成复合驱体系,在利用 CO_2 的溶解、扩散能力的同时,也利用了气溶性表面活性剂的界面特性,最终实现了高效驱油目的。

3.1. 含氟表面活性剂

CO_2 中含氟表面活性剂溶解性较好的原因有:① 内聚能密度相对较小的含氟表面活性剂,其分子间的相互作用力因引入氟原子而减弱;② 氟原子具有较高的电负性,可与 CO_2 中的碳原子产生特定的相互作用,使表面活性剂与 CO_2 之间的结合力增强。另外,氟表面活性剂的链段柔顺性较好,玻璃化温度较低,因此,氟表面活性剂的链段柔顺性较好;③ 氟的存在会对邻近质子的酸度产生影响,进而可能促使这些质子与 CO_2 的氧原子发生具体的相互作用[1],从而增强表面活性剂与 CO_2 之间的结合力。此外,如图 2 所示,氟表面活性剂链段的柔顺性良好,且玻璃化温度较低;氟的存在会对邻近质子的酸度产生影响,进而可能促使这些质子与 CO_2 的氧原子之间发生特定的相互作用[1]。然而,含氟表面活性剂存在毒性大、价格昂贵、环境污染等问题,限制了其在大规模油田应用中的推广。

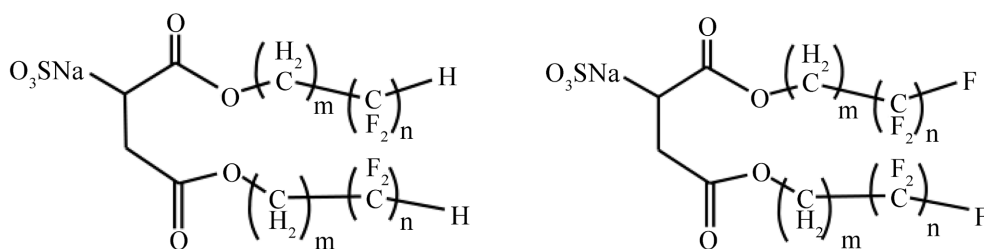


Figure 2. Molecular formula of fluorinated anionic surfactants

图 2. 含氟阴离子表面活性剂的分子式

多项研究显示:李兆敏等[1]科研人员提出的关于 PFPE 系列的含氟表面活性剂在 CO₂ 中溶解度较好,部分含氟表面活性剂溶解量高达 1.2 Wt%,但由于价格昂贵和环境污染等问题,对其应用形成了较大制约。在超临界 CO₂ 下可生成稳定的泡沫结构,这种泡沫结构的 CO₂ 泡沫能维持较长时间,并能产生良好的阻滞效果,所以适用于非均质致密油藏。Marcio 等[2]通过实验证明氟原子与 CO₂ 分子之间存在相互作用,并用 Lewis 酸碱理论来解释,氟原子为 Lewis 碱,CO₂ 中的碳原子为 Lewis 酸。随后 Eastoe 等[3]进行了全氟链对于 W/C 微乳液形成的重要性实验研究,发现含氟表面活性剂近年来的表现尤其突出,主要用于提高 CO₂ 的溶解度和降低 MMP 方面,而且也有实验表明:有些含氟表面活性剂能以很低的注入压力实现较高的油气采收率。

Shen 等[4]试图制备含有短碳氟链的氨基甲酸酯型非离子氟表面活性剂,作为传统长碳氟链氟表面活性剂的替代品。实验表明碳氟链较长的氟表面活性剂对环境安全和人体健康不利。Yoshino 等[5]合成了含有 2 条氟烷基链的阴离子型氟表面活性剂,研究了其对分散的磁铁矿粒子在水相中的再分散和絮凝性能。他们观察到所合成的氟表面活性剂在水中的溶解度很低。Yake 等[6]人合成了部分氟化吡啶盐型和铵盐型阳离子氟表面活性剂,化学式为: $Rf(CH_2CH_2)_2^+NH_3Cl^-$,研究了其表面活性和发泡性能,并将其与市售的油田应用全氟烷基类似物进行比较。数据表明合成的氟原子数量较少的氟表面活性剂比全氟烷基类似物的氟效率更高。SONG 等[7]利用自由基共聚反应合成新型梳状氟表面活性剂。在偶氮二异丁腈为引发剂的条件下,用聚乙二醇甲醚甲基丙酯与氟化的甲基丙酯反应,再经梳状氟化物表面活性剂,短碳氟链氟化物表面活性剂结合实验发现,其表面性能比长碳氟链氟化物更好。

Table 1. Comparison of fluorinated surfactants performance
表 1. 含氟表面活性剂性能对比

研究者	表面活性剂类型	溶解度性能	稳定性/温度耐受	兼容性	应用场景
Song 等	新型梳状型	亲水性较好(含 PEG 链)	低热稳定性	耐盐性良好,与聚合物体系兼容	高温高盐油藏驱油、环保型 EOR
Yake 等	部分氟化吡啶盐型和铵盐型阳离子型	水溶性适中(反离子影响溶解性)	优异(耐受高温油藏条件)	与碳酸盐岩兼容(减少吸附),耐高盐	凝析气藏润湿性改造、高温碳酸盐岩增产
Yoshino 等	双氟烷基链的阴离子型	初始溶解度低,引入乙氧基后改善	高热稳定性(氟链特性)	与高矿化度盐水兼容,但阴离子型易受二价离子影响	高盐油藏泡沫应用
Shen 等	短碳氟链的氨基甲酸酯型非离子型	良好(含 PEG 亲水链)	耐温 100℃~120℃	耐盐性优异,与有机溶剂兼容	环保型驱油剂

如表 1 所示,尽管氟表面活性剂在石油工业中具有巨大的潜力,但由于环境问题,它们的使用受到限制。为平衡性能需求与环保风险,未来研究需聚焦(1) 短链替代:加速开发 $\leq C6$ 短碳氟链产品(如 Song/Shen 方案),取代长链物质以降低生物累积性污染;(2) 绿色合成:突破现有工艺局限,开发低毒副产物、绿色溶剂反应体系,提升合成环保性;(3) 可降解设计:在疏水尾引入氧/氮杂原子弱位点(仿 Shen 可降解酯键),构建环境可裂解结构。

3.2. 含硅表面活性剂

含硅表面活性剂和含氟表面活性剂具有诸多类似的表面活性特性。如图 3 所示,含硅分子链良好的柔性赋予其低玻璃化温度和低内聚能密度等优势。引入羰基于含硅的烷基侧链能够提升功能性聚硅酮的溶解性,因为羰基与 CO₂ 作为 Lewis 酸的相互作用力,含硅表面活性剂在高温条件容易失活,以及成本高昂等因素制约了其更广泛的应用。

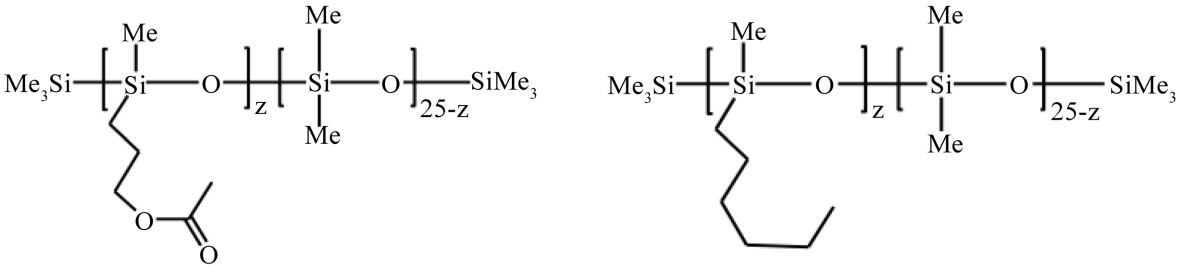


Figure 3. Molecular formula of silicon-containing surfactants
图 3. 含硅表面活性剂的分子式

含硅表面活性剂的研究也取得了显著进展。通过引入羰基等官能团，含硅表面活性剂在 CO_2 中的溶解性得到了显著提升[8]。但含硅表面活性剂的水解问题和较高成本仍限制了其广泛应用。Hoeftling 等[9]将聚硅氧烷链引入表面活性剂中，在一定温度和压力下可稳定存在于 CO_2 体系中，形成低界面张力结构，使含硅表面活性剂在高温高压条件下，含硅表面活性剂能够保持较高的稳定性。近年来，更多的研究集中在优化其分子结构，以增强其在 CO_2 环境中的稳定性和降低 MMP 的效果。

王学川等[10]配制有机硅琥珀酸酯 PMPS 是通过马来酸酐开环反应制得，从而得到具有有机硅材料与琥珀酸酯表面活性剂两方面的优势的高分子表面活性剂，例如有机硅酸盐、琥珀酸酐、有机硅、有机硅等。表征了 PMPS 的分子结构，并对其结晶性、热稳定性、表面活性等进行了探讨，对其分子链段的柔顺性、乳液的稳定性和乳化性进行了分析。

李凡等[11]用 FT-IR 和 ^1H NMR 表征确认产物的结构，研究其界面活性等，以含氢硅油为主链，烯丙基聚乙二醇为侧链，乙二胺或聚醚胺为端基合成氨基有机硅表面活性剂。研究表明：随着分子量的升高，有机硅表面活性剂降低表面张力的能力逐渐减弱，其中 AsiE-500 与水溶液的表面张力最低为 25.3 mN/m，在与水的溶解中最好。

费贵强等[12]合成了一系列梳状有机硅表面活性剂 PESO，考察了疏水单体含量对产物溶液性质的影响。将一定量的聚醚(Y-1)和含氢硅油(PHMS)加入装配有氮气入口和磁力搅拌器的 250 ml 干燥三口烧瓶中，通入氮气，将三口烧瓶中的空气和水分排出，避光，加热至 95°C ，然后滴入氯铂酸催化剂(以异丙醇稀释成 1%)，反应总质量 100 克。用量催化剂 35×10^{-6} ，搅拌反应 5.5 小时。实验表明随着疏水单体 PHMS 含量的增加，CMC、 γCMC 和 A 值逐渐减小， Γ 逐渐增大，表现出较高的表面活性。

Table 2. Comparison of properties of silicone-containing surfactants
表 2. 含硅表面活性剂性能对比

研究文献	表面活性剂类型	溶解度性能	稳定性/温度耐受	分散性	应用场景
周世民等	聚醚改性聚硅氧烷(TSS)	高(低表面张力 28.98 mN/m)	$\geq 95^\circ\text{C}$ (合成温度)	优异(强乳化)	超低界面张力 CO_2 驱
费贵强等	梳状聚醚有机硅(PESO)	中 - 高(聚醚链段亲 CO_2) (含 PEG 链)	$\geq 95^\circ\text{C}$ (合成温度)	良好(低 CMC)	高温油藏 CO_2 驱
李凡等	氨基有机硅 AsiE-500	与高矿化度地层水配伍性良好	高热稳定性(氟链特性)	表面张力最低达 25.3 mN/m	高温高矿化度油田地层
王学川等	有机硅琥珀酸酯(PMPS)	中(双亲结构)	高(热稳定性好)	优异(乳液稳定)	乳液型 CO_2 增稠/驱替

周世民等[13]合成聚醚改性聚硅氧烷(TSS)是以甲基二氯硅烷、六甲基二硅氧烷、烯丙醇聚氧烷基醚聚醚为原料，经水解、平衡反应，加成硅氢反应制得。通过红外光谱对产物进行表征并测定了其水溶液

的表面张力。实验结果表明加入质量分数 0.5% 的水溶液表面张力可降至 28.98 mN/m, 降低表面张力性能优异。

如表 2 所示, 上述含硅表面活性剂大多具备 Si-O-Si 主链结构、耐高温(Si-O 键断裂能 443.5 kJ/mol)低表面能特性, 但是未系统探究上述四种物质与 CO₂ (sCO₂) 相容性(溶解度, 三相界面张力等)的问题。鉴于潜力值的大小, ASiE-500 耐盐性使它作为优选剂用于高矿化度油藏 CO₂ 驱, PMPS 得益于分子链柔韧性热稳定特性(乳液稳定性好), 可用于高温乳化相, 而 TSS 和 PESO 要对疏水链作必要改造以便应用于 CO₂ 驱用, 未来需要在研究超临界系统下表面活性剂/CO₂/地层水间的界面相及长期化学稳定性方面研究和开发具备 CO₂ 亲和和可降解性的有机硅-氟杂化表面活性剂。

3.3. 碳氢表面活性剂

常见且廉价的碳氢表面活性剂在高压 CO₂ 中溶解度很低。此外, 碳氢表面活性剂的原子电负性及分子极性等与含氟表面活性剂、含硅表面活性剂差异较大, 使得碳氢表面活性剂的分子极性与 CO₂ 极性相斥, 最终造成较低的二氧化碳溶解度。如图 4 所示, 可选择在碳氢表面活性剂中加入亲 CO₂ 官能团(聚氧丙烯基团、乙酰基、羰基等)来增加 CO₂ 溶解度。由此可见, 在高压 CO₂ 中, 碳氢表面活性剂的实用性提高。

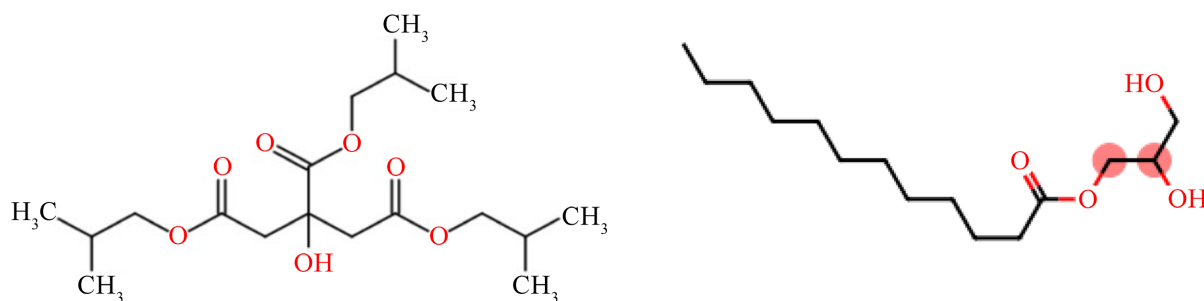


Figure 4. Molecular formula of hydrocarbon surfactant

图 4. 碳氢表面活性剂的分子式

碳氢表面活性剂主要是研究将亲 CO₂ 官能团引入到碳氢表面活性剂分子中以提高表面活性剂的溶解度, 并通过利用 PPO 基团、乙酰基和羰基官能团增强了碳氢表面活性剂的溶解度; 从气溶型表面活性剂的设计原则以及各种基团的存在对气溶型表面活性剂的气溶效果的影响分析可知: 支链化烷基尾链、叔胺基团都可有效提高表面活性剂的气溶性能; 虽然碳氢表面活性剂比不上含氟或含硅表面活性剂, 但是已经加入了大量助剂进行复合以后碳氢表面活性剂的性能也得到了明显的提高。

王芳等[14]考察了不同结构的脂肪醇聚醚表面活性剂对 CO₂/原油最小混相压力的影响规律。结果显示, 在月桂醇聚氧丙烯醚-6 降低 CO₂/原油体系的最小混相压力的作用下, 由环氧丙烷和碳链长度为 12 的脂肪醇聚合而成的月桂醇聚氧亚克醚-6, 效果最好, 且比月桂醇聚氧乙烯醚-6 有明显提高。

孙君腾等[15]选用柠檬酸酯 A 和柠檬酸酯 B 两种表面活性剂研究其降低 CO₂-C16 体系最小混相压力的效果。研究发现, 相同实验条件下, 柠檬酸酯 A-CO₂ 体系的浊点压力要小于柠檬酸酯 B-CO₂ 体系的浊点压力, 浓度和压力相同时, 温度越低, 柠檬酸酯-CO₂ 体系的浊点压力越低。

贾储源等[16]初步给出了该表面活性剂分子在一定温度和压力下在原油/CO₂ 体系中的微观相态分布规律, 并通过模拟不同 C 数的全乙酰葡萄糖酯类分子的混相分布图像, 同时对比相似结构的氟分子的相态分布, 预测了 OAC 基团亲和 CO₂ 的潜力。

张超等[17]测定了不同压力下表面活性剂 AOT 在超临界 CO₂ 中完全溶解时, 表面活性剂含量与助剂

乙醇和戊醇含量的一一对应关系：在 40℃时，压力 15 MPa~50 MPa 下，溶解 0.5%~3.5% mol 的表面活性剂 AOT，所需的乙醇含量在 2.5%~15%之间，所需的戊醇含量在 1.5%~13.5%之间。而当平衡压力一定时，超临界 CO₂ 中所能溶解的表面活性剂含量随助剂含量的增加而增加；当助剂的含量一定时，超临界 CO₂ 中所能溶解的表面活性剂含量随平衡压力的升高而增加。

Table 3. Comparison of hydrocarbon surfactant performance
表 3. 碳氢表面活性剂性能对比

研究文献	表面活性剂类型	溶解度性能	稳定性/温度耐受	分散性	应用场景
王芳等	月桂醇聚氧丙烯醚-6	良好	稳定至 333.15 K	中等	陆相低渗油藏混相压力降低
孙君腾等	柠檬酸酯 A	高油性，部分溶于 CO ₂	86℃ (油藏条件)	原油-CO ₂ 界面分散，降低黏度	低温油藏远井带混相增强
贾储源等	五乙酰葡萄糖	高(OAc 基团亲和 CO ₂)	高热稳定性(氟链特性)	在 CO ₂ 中分散程度高	低温油田地层
张超等	二-(2-乙基己基)-磺酸琥珀酸钠(AOT)	形成乳液(CO ₂ 占比 30~90 vol%)	液态 CO ₂ 条件	稳定水包 CO ₂ 乳液，高扩散性	高含水油藏

如表 3 所示，虽然王芳的聚醚、孙君腾的柠檬酸酯 A 和贾储源的葡萄糖酯的碳氢表面活性剂具有调节 CO₂/原油界面的能力，但其溶解能力、抑泡能力等性能均不如含氟表面活性剂。因此进一步研究方向集中在：① 将含 CO₂ 亲合性基团(酯基、乙酰基)修饰与控制疏水链(嵌段)结构；② 发现高效率的非氟助剂；③ 考察油田沉积环境(温度、压力、氯盐)对其的影响；④ 利用分子模拟揭示界面现象机理；⑤ 优化复配以寻找协同效应达到破除性能限制。

4. 气溶性表面活性剂未来发展趋势

最终要推动气溶性表面活性剂绿色化、智能化、工程化的协同发展，低成本、绿色材料创新为表面活性剂创新发展的主要思路，开发碳氢/有机硅改性和天然基(蔗糖酯、糖脂类)替代产品以降低环境影响，降低其生物持久性，使其生物降解，更利于环境；实现表面活性剂结构设计，提高表面活性剂的溶解性，利用智能设计进行产品设计，可以缩短配方开发周期，促进研发环境响应型材料；强化复合体系，提高材料功能效果，表面活性剂和纳米颗粒协同复合体系能够显著提高材料的应用效果，例如在石油的封堵方面，由于纳米颗粒强化泡沫，使得泡沫的封堵效果提升 2 倍；而技术耦合则是气溶性表面活性剂工程化的依托，利用现场试验和动态模拟耦合，获得更好的工艺参数(压力和浓度的梯度)，加速实验室成果工业化。

5. 结论

气溶性表面活性剂在致密油藏 CO₂ 驱油中具有很好的应用潜力，采用亲 CO₂ 官能团修饰、改性分子结构和加入助剂的方法可使表面活性剂在 CO₂ 中的溶解度提高、降低油气界面张力，最终实现降低 MMP、提高原油采收率的目的，然而气溶性表面活性剂目前还存在溶解度低、成本高以及助剂的作用机理不清楚的问题，因此今后的研究需要进一步探索新的气溶性表面活性剂，探究助剂的作用机理，并将其应用于致密油藏 CO₂ 驱油中。

基金项目

重庆科技大学研究生创新计划项目(YKJCX2420155)。

参考文献

- [1] 李兆敏, 席玲慧, 张超, 等. 气溶性表面活性剂降低 CO₂/原油混相压力发展现状[J]. 油田化学, 2020, 37(4): 745-751.
- [2] Temtem, M., Casimiro, T., Santos, A.G., Macedo, A.L., Cabrita, E.J. and Aguiar-Ricardo, A. (2007) Molecular Interactions and CO₂-Philicity in Supercritical CO₂. A High-Pressure NMR and Molecular Modeling Study of a Perfluorinated Polymer in ScCO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 1318-1326. <https://doi.org/10.1021/jp0660233>
- [3] Eastoe, J., Cazelles, B.M.H., Steytler, D.C., Holmes, J.D., Pitt, A.R., Wear, T.J., et al. (1997) Water-in-CO₂ Microemulsions Studied by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir*, **13**, 6980-6984. <https://doi.org/10.1021/la970876s>
- [4] Shen, Y., Jin, Y., Lai, S., Shi, L., Du, W. and Zhou, R. (2019) Synthesis, Surface Properties and Cytotoxicity Evaluation of Nonionic Urethane Fluorinated Surfactants with Double Short Fluoroalkyl Chains. *Journal of Molecular Liquids*, **296**, Article 111851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111851>
- [5] Yoshino, N., Komine, N., Suzuki, J., Arima, Y. and Hirai, H. (1991) Syntheses of Anionic Surfactants Having Two Polyfluoroalkyl Chains and Their Flocculation Ability for Dispersed Magnetite Particles in Water. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **64**, 3262-3266. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.3262>
- [6] Yake, A., Corder, T., Moloy, K., Coope, T., Taylor, C., Hung, M., et al. (2016) Fluorinated Pyridinium and Ammonium Cationic Surfactants. *Journal of Fluorine Chemistry*, **187**, 46-55. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.003>
- [7] Song, L., Wang, R., Niu, K., Liu, Y., Kou, J., Song, H., et al. (2021) Design, Synthesis, Characterization, and Surface Activities of Comb-Like Polymeric Fluorinated Surfactants with Short Fluoroalkyl Chains. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **609**, Article 125666. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125666>
- [8] 苏津. 硅氧烷聚合物 EEPDMS 在 CO₂ 中溶解和增稠微观机理研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学(北京), 2022.
- [9] Hoefling, T.A., Enick, R.M. and Beckman, E.J. (1991) Microemulsions in Near-Critical and Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry*, **95**, 7127-7129. <https://doi.org/10.1021/j100172a006>
- [10] 王学川, 雒香, 强涛涛. 一种有机硅高分子表面活性剂的合成与性能[J]. 皮革科学与工程, 2011, 21(6): 10-13.
- [11] 李凡, 罗跃, 丁康乐, 等. 氨基有机硅表面活性剂的合成及其 CO₂ 驱油性能研究[J]. 日用化学工业, 2016, 46(1): 1-7.
- [12] 费贵强, 李敏, 王海花, 等. 梳状结构硅表面活性剂的溶液性质[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(9): 28-33.
- [13] 周世民, 张鹏, 陈杰, 等. 聚醚改性有机硅表面活性剂的合成[J]. 精细石油化工, 2011, 28(3): 44-48.
- [14] 王芳. 脂肪醇聚醚表面活性剂降低 CO₂ 驱混相压力研究[D]: [硕士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.
- [15] 孙君腾, 宫厚健, 吕威, 等. 柠檬酸酯类化合物降低 CO₂-C₁₆ 体系最小混相压力实验研究[C]//中国石油新疆油田分公司(新疆砾岩油藏实验室), 西安石油大学, 陕西省石油学会. 2022 油气田勘探与开发国际会议论文集 III. 2022: 894-900.
- [16] 贾储源. 二氧化碳驱表面活性剂的设计与合成[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [17] 张超. 基于气溶性表面活性剂的 CO₂ 泡沫稳定机理与渗流特征研究[D]: [博士学位论文]. 东营: 中国石油大学(华东), 2016.