

醇处理 CO₂ 对 CO₂ 与烷烃体系最小混相压力影响的实验研究

美合日阿依·穆太力普^{1,2,*}, 闫乐乐¹, 左凯帅¹, 姚志远¹

(1. 新疆大学 电气工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830017; 2. 新疆大学 西北能源碳中和教育部工程研究中心, 新疆 乌鲁木齐 830017)

摘要: CO₂ 提高采收率技术(CO₂-EOR)可以提高驱油效率, 实现 CO₂ 的有效封存。然而, 实际油藏地层压力往往低于 CO₂ 与原油之间的最小混相压力(MMP), 难以形成理想的混相驱替效果。针对这一难题, 分析了醇处理 CO₂ 对 CO₂ 与烷烃体系 MMP 的影响。通过实验测量乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷的界面张力(IFT), 并采用线性回归法计算 MMP, 与未经处理的纯 CO₂ 与正十六烷体系进行对比。结果表明, 在压力高于 6 MPa 时, 醇处理 CO₂ 可显著降低其与正十六烷的 IFT, 而在压力低于 6 MPa 时, 降低效果不明显。此外, 乙醇处理 CO₂ 与正十二烷体系同样表现出明显的 IFT 降低效应。值得注意的是, 乙醇处理 CO₂ 与正十二烷体系中, IFT 的降低幅度随压力升高逐渐增大, 但未出现明显的突变现象。在 70 °C 条件下, 乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 均显著降低。其中, 乙醇处理 CO₂ 使 MMP 降低了 20.16%, 异丙醇处理 CO₂ 则降低了 24.28%, 异丙醇的降幅更大。这是由于乙醇极性强于异丙醇, 而异丙醇具有更长的碳链。因此, 异丙醇在 CO₂ 与正十六烷界面上的吸附能力更强且在超临界 CO₂ 中的溶解度也更高, 表现出更优的 MMP 降低效果。本研究为利用醇类降低 CO₂ 与油之间的 MMP 提供了重要的实验依据。

关键词: CO₂ 驱油; 界面张力; 最小混相压力; 醇处理; CO₂ 封存

中图分类号: X505; X701 文献标识码: A

Effects of Alcohol-Treated CO₂ on the Minimum Miscibility Pressure in CO₂-Alkane Systems

MEIHERIAYI MUTAILIPU^{1,2,*}, YAN Lele¹, ZUO Kaishuai¹, YAO Zhiyuan¹

(1. School of Electrical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China;

2. Northwest Energy Carbon Neutrality Ministry of Education

Engineering Research Center, Xinjiang University, Urumqi 830017, China)

Abstract: CO₂-enhanced oil recovery (CO₂-EOR) improves oil displacement efficiency and facilitates effective CO₂ sequestration. However, in practice, the minimum miscibility pressure (MMP) between CO₂ and crude oil often exceeds the formation's fracture pressure. Thus, reducing the MMP is critical for enhancing oil recovery efficiency. This study experimentally investigates how alcohol-treated CO₂ affects the interfacial tension (IFT) and MMP in CO₂-alkane systems. Initially, the effects of pressure and temperature on the IFT of the CO₂-*n*-hexadecane system were systematically examined. Results show that, at constant temperature, IFT decreases with increasing pressure due to the enhanced solubility of CO₂ in *n*-hexadecane. Below 3 MPa, IFT decreases with rising temperature, whereas above

收稿日期: 2025-07-30

修回日期: 2025-08-28

接受日期: 2025-09-03

DOI: 10.20078/j.eep.20250903

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52366010); 新疆维吾尔自治区重点研发专项课题(2022B01033-2); “天山英才”计划——青年人才托举工程(2023TSYCQNTJ0035)

第一/通讯作者: 美合日阿依·穆太力普(1989—), 女, 新疆人, 副教授, 主要研究方向为 CO₂ 捕集、利用和地质封存。E-mail: mhriay@xju.edu.cn

3 MPa, it increases—highlighting that IFT is influenced by both temperature and CO₂ solubility. Comparative analysis reveals that CO₂-*n*-hexadecane systems exhibit consistently higher IFT than CO₂-*n*-dodecane systems. This is attributed to the longer carbon chain and stronger intermolecular forces of *n*-hexadecane, which reduce its miscibility with CO₂. Subsequently, the effect of alcohol-treated CO₂ on IFT was assessed. In the high-pressure region (>6 MPa), CO₂ treated with ethanol or isopropanol significantly reduces IFT, while the effect is negligible at lower pressures. This behavior stems from increased CO₂-alcohol solubility at high pressure, enhancing alcohol interaction at the interface and reducing IFT. The CO₂-*n*-dodecane system treated with ethanol also demonstrated notable IFT reduction, with a progressive decrease as pressure increased. The absence of abrupt changes suggests a steady interface modification, facilitated by ethanol's high solubility in *n*-dodecane and the shorter carbon chain of *n*-dodecane, which promotes alcohol adsorption and alignment at the interface. Finally, MMPs of the CO₂-*n*-hexadecane system under different treatments were determined via linear extrapolation. Alcohol-treated CO₂ notably reduced MMP, especially at elevated temperatures. At 70 °C, ethanol and isopropanol treatments reduced MMP by 20.16% and 24.28%, respectively. At 100 °C, reductions were 13.74% and 22.67%. Isopropanol was more effective than ethanol, likely due to its longer hydrocarbon chain and stronger interfacial adsorption capacity. This study elucidates the mechanisms by which alcohol-treated CO₂ interacts with alkane systems to reduce IFT and MMP, offering valuable experimental insights for optimizing CO₂-EOR applications.

Keywords: CO₂-enhanced oil recovery (CO₂-EOR); Interfacial tension; Minimum miscibility pressure; Alcohol treatment; CO₂ sequestration

0 引 言

碳捕集、利用与封存技术 (Carbon Capture Utilization and Storage, CCUS) 是推动“双碳”目标和减缓气候变化的关键技术之一^[1-5]。其中, CO₂ 提高采收率技术 (CO₂ Enhanced Oil Recovery, CO₂-EOR) 作为已产业化发展的 CCUS 技术之一, 对于我国实现碳中和目标具有重要意义^[6-8]。CO₂-EOR 技术不仅能提高油气产量, 还在 CO₂ 减排方面发挥着重要作用。CO₂-EOR 技术作为兼具经济效益与环境效益的碳封存技术, 被世界各国广泛利用^[9-11]。

CO₂-EOR 技术可分为混相驱替和非混相驱替。理论和实验研究均表明, CO₂ 混相驱替采收率明显高于非混相驱替^[12-13]。区分 2 种驱油方式的关键参数是最小混相压力 (Minimum Miscible Pressure, MMP), 它是指在地层温度下, 注入气与地层原油达到多级接触混相的最小压力。当 CO₂ 与地层原油达到混相时, 两相的界面张力 (Interfacial Tension, IFT) 为零。许多陆相储层油田的储层压力低于 MMP, 导致实际注入过程中难以建立有效混相。因此, 寻找一种合适的方法来

降低 MMP 至关重要。

王恒力等^[14]对超声波处理后的原油进行了研究, 结果表明, 超声处理 8 h 后, 细管实验中 CO₂ 与原油体系的 MMP 从 15.9 MPa 降至 14.8 MPa。周士新^[15]通过界面消失法 (Vanishing Interface Technology, VIT) 系统研究了醇类试剂、烷烃类试剂和表面活性剂对 CO₂ 与原油体系 MMP 的影响。结果表明, 乙二醇丁醚对降低 MMP 的效果最为显著, 可使 MMP 降低 4.82 MPa, 降幅为 21.56%。郭平等^[16]总结了降低 MMP 的助混剂, 并探究了其的作用机理, 指出未来助混剂的发展方向。LIU 等^[17]对 CO₂ 与油体系中加入烷烃、醇类、油溶性表面活性剂和石油醚等烃类试剂进行了研究。结果表明, 在 30~60 °C 的沸程范围内, 石油醚可使 CO₂ 与油之间的 MMP 降低 6.19 MPa (12.17%)。YANG 等^[18]通过实验进一步研究了原油中加入醇类混合物对 MMP 的影响。结果表明, 将 1-丁醇、1-戊醇和 1-己醇按 8 : 1 : 1 (体积比) 进行预混, 随后向原油中加入 5% 体积比的醇类混合物后, 可使 CO₂ 与原油之间的 MMP 降低了 9.21%。ZHAO 等^[19]进行了长细管置换实验, 研究了柠檬酸异丁基酯和柠檬酸异戊基酯 2 种化

学试剂对 CO₂ 与原油之间 MMP 的影响。结果表明,在注入段塞尺寸为 0.003PV(PV 是指孔隙体积)下,二者可使 MMP 分别降低 20.61% 和 18.58%。MOHD 等^[20]提出月桂酸甲酯和油酸甲酯可以作为降低 MMP 的有效溶剂。ALMOBARAK 等^[21]对化学辅助降低 CO₂ 注入 MMP 以提高采收率的研究进展进行了系统综述。研究表明,化学辅助降低 MMP 技术可有效提高原油采收率并显著降低运营成本,为 CO₂-EOR 提供了新的研究思路和实验方向。然而目前该方法的实际应用未见报道。SAIRA 等^[22]研究了醇处理 CO₂ 对 CO₂ 与油之间 IFT 的影响。研究表明,经醇处理的 CO₂ 能够降低 IFT 及 MMP;在癸烷(C₁₀)体系中,经甲醇处理的 CO₂ 可使 IFT 降低 0.4~1.2 mN/m,使癸烷的 MMP 降低了 0.2 MPa;经乙醇处理的 CO₂ 则可使 IFT 降低 0.4~1.1 mN/m,使癸烷的 MMP 降低 1.1 MPa。

在现有研究中,学者主要关注原油中加入各种调节剂来降低 CO₂ 与原油体系 MMP 的研究,而关于调节剂与 CO₂ 的预混处理对 CO₂ 与原油体系 IFT 和 MMP 的影响研究尚不充分。本研究以乙醇和异丙醇作为调节剂,分别与 CO₂ 进行预混处理。通过实验测量经醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP,并与未处理的纯 CO₂ 与正十六烷体系进行比较分析。测定 MMP 的实验方法包括细管实验法、上升气泡法、消失界面张力技术^[23-24]。细管实验法虽较为常用,但测定周期长,资源消耗大,存在一定的局限性。上升气泡法测定周期短,但是该方法测量结果不稳定。VIT 具有简便、直观、准确、快速和经济等优点,从而被许多学者用于确定 MMP^[25-28]。

本研究采用悬滴法,在不同温度条件下,测量 0.1 MPa 至混相压力范围内乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 IFT,并与未处理的纯 CO₂ 与正十六烷体系进行了对比分析。此外,为深入探究醇处理的 CO₂ 与不同烷烃之间 IFT 的影响机理,本研究进一步测定了经乙醇处理的 CO₂ 与正十二烷体系的 IFT,并与乙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系在 IFT 的降低效果方面进行了对比分析。最后,基于实验测量的 IFT 数据,计算 2 种醇处理后的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP,比较乙醇处理的 CO₂ 和异丙醇处理的 CO₂ 在 MMP 的还原效果。

1 实验材料与方法

1.1 实验原理

悬滴法是一种基于轴对称滴形分析(ADSA)的 IFT 测量技术。该方法通过精确分析气-液或液-液界面处悬垂液滴在平衡状态下的几何形貌,结合由 Laplace-Young 方程描述的界面静力学平衡原理,可实现高精度的 IFT 测定。其中,Laplace-Young 方程的基本形式见式(1)。

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \quad (1)$$

式中: γ 为界面张力, N/m; R_1 和 R_2 分别为液滴表面的 2 个主曲率半径, m; ΔP 为界面两侧的压力差, MPa。

学者在式(1)基础上提出了新的平衡方程,通过理论推导与逐步简化,并在引入若干关键特征参量后,最终得到了更为简化的计算方程,即式(2)。采用式(2)可计算 IFT。本研究采用 Surface Meter 分析软件对 IFT 进行测量。该方法通过相机拍摄液滴轮廓,并需输入密度差 $\Delta\rho$ 和重力加速度常数 g 2 个实验参数,随后由软件自动进行数据处理,最终获得 IFT 及液滴相关特征参数。

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g d_e^2}{H} \quad (2)$$

式中: γ 为界面张力, mN/m; $\Delta\rho$ 为液相与环境相的密度差, g/mL; g 为当地的重力加速度, m/s²; d_e 为悬滴外形轮廓上最大直径, cm; H 为修正后的形状因子。

1.2 实验材料

本实验以正十六烷和正十二烷为研究对象。实验过程中采用预混装置对 CO₂ 进行醇处理,所使用的醇类试剂包括乙醇和异丙醇。各实验材料的详细信息见表 1。

1.3 VIT 实验

为了模拟高温高压的地层环境,本研究搭建了一个可视化的高温高压实验平台。实验平台由高温高压反应釜、注液装置、测温装置、测压装置以及控温控压装置组成。可视化的高温高压实验平台如图 1 所示。实验平台左侧配置 ISCO 高压泵,可根据实验所需压力从 CO₂ 气瓶中抽取气体进行加压储存,并通过开关阀运输到预混装置中。预混装置中装有醇类溶液。高温高压反应釜顶部连接测温、测压和注液装置,两侧分别安装 CCD 相机和可调光源。实验过程中,通过 CCD 相

机获取静态液滴图片并由图像分析系统处理,最终得到准确的 IFT 等参数。

表 1 化合物来源和纯度
Table 1 Compound source and purity

化合物	CAS码	来源	纯度(质量分数)/%
正十二烷	112-40-3	上海麦克林生化科技有限公司	98.0
正十六烷	544-76-3	上海麦克林生化科技有限公司	98.0
无水乙醇	64-17-5	上海麦克林生化科技有限公司	99.7
异丙醇	67-63-0	上海麦克林生化科技有限公司	99.0
CO ₂ 气体	124-38-9	新疆金红山气体检测有限责任公司	99.9

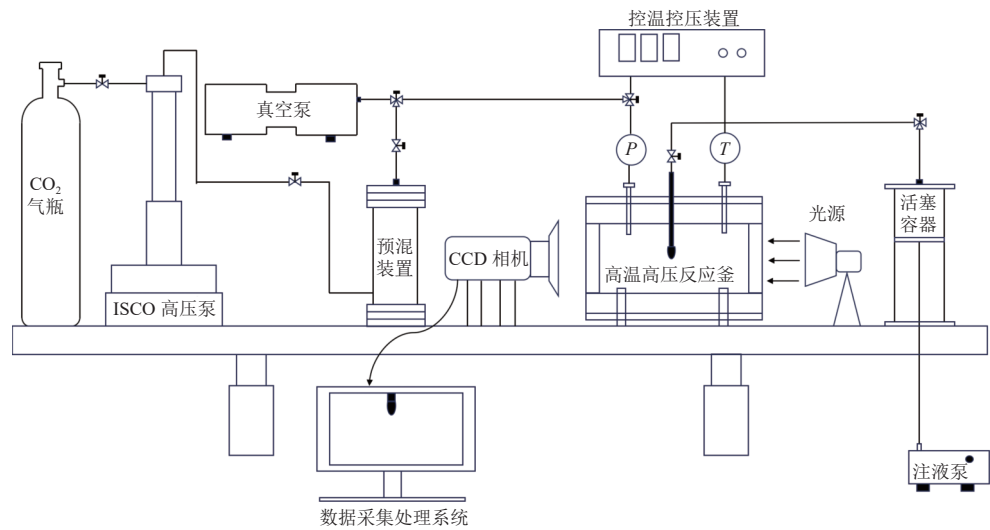


图 1 可视化的高温高压实验平台示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the high-temperature and high-pressure visualization experimental platform

实验前,首先采用去离子水对反应釜彻底冲洗,并对进液系统进行充分润洗,随后使用待测溶液对实验管路进行润洗。润洗完成后,使用光学玻璃专用布仔细擦拭光学玻璃表面,以确保可视窗的洁净度。随后,将 100 mL 乙醇或异丙醇加入预混装置中,在 5 MPa 的 CO₂ 压力条件下混合 3 h。同时,将 50 mL 正十六烷加入至活塞容器,并按照实验要求连接实验管路及各实验装置。实验装置搭建完成后,调节光源强度、光圈大小及载物台位置,直至电脑显示的液滴图像达到最佳清晰度。关闭进液阀门和排气阀门,启动 ISCO 泵以恒定流速进气,并以恒定流速逐步提高系统压力至 8.5 MPa,随后维持压力在 9 MPa,并使用检漏液检查系统是否存在漏点。检漏完成后,关闭进液阀门。为避免压力突变对光学玻璃等精密部件造成影响,采用恒定流速降压方式对反应釜进行缓慢降压处理。待釜内压力降至 2 MPa 以下时,

开启真空泵抽真空 10~20 min,直至真空度达到 10.13 kPa 左右,随后关闭真空泵,完成抽真空操作。抽真空后,启动控温装置,将系统升温至目标测量温度。待温度稳定后,开启 ISCO 泵以调节系统压力至目标值。达到目标压力后,保持恒压状态至少 30 min,直至系统达到平衡(泵的恒压流速小于 0.01 mL/min)。随后,开启进液系统,以 0.2~0.4 mL/min 的流速将正十六烷注入反应釜中,等待系统再次平衡。待液滴轮廓稳定后,利用 CCD 相机采集静态液滴图像,并通过 Surface Meter 软件进行图像分析,计算 IFT 值。

实验温度分别为 30、50、70、100 ℃。压力从 0.1 MPa 开始,每升高 1 MPa 测量 1 组数据,直到无法准确测出 IFT 为止。为了提高精度,同一工况重复测量 3 次,取平均值作为该工况 IFT 测量值。同时实验进行实时录像,将连续 3 滴悬滴形成稳定的图像,保存至电脑留作后续处理。

本研究采用预混方案,将固定体积的醇类与定量 CO₂ 在特定压力下充分混合,使醇类在 CO₂ 中达到溶解饱和状态,从而避免预混比例对实验结果的干扰。该实验设计将研究重点集中于醇类分子结构特性对 CO₂ 与烷烃体系 IFT 及 MMP 的差异化影响机制。此外,通过使用醇类在 CO₂ 中的饱和溶解体系,保证了实验条件下溶解醇浓度达到其最大平衡值。因此,实验结果能够反映饱和和溶解醇对 IFT 和 MMP 的影响机制。

2 结果与讨论

2.1 压力、温度对 CO₂ 与正十六烷之间 IFT 的影响

在不同温度条件下,纯 CO₂ 与正十六烷体系的 IFT 随压力的变化趋势如图 2 所示。实验结果表明,随着压力的增加,CO₂ 与正十六烷之间的 IFT 逐渐减小。这是由于当温度恒定时,随着压力的增加,CO₂ 分子间距离急剧减小,CO₂ 的密度和分子间作用力将显著增加。对于液态正十六烷来说,其可压缩性远不如 CO₂。因此,随着压力的增加,CO₂ 和正十六烷之间的密度差和分子间作用力差异逐渐减小。这提高了 CO₂ 在正十六烷中的溶解度,从而降低了 IFT^[29]。

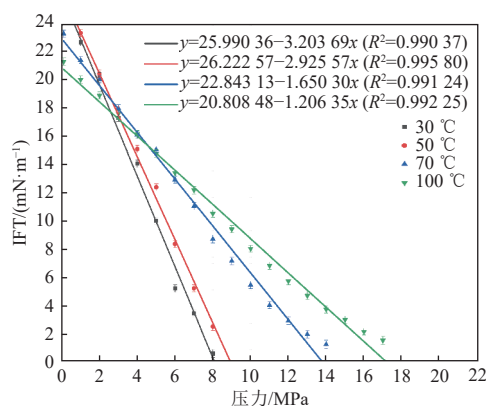


图 2 纯 CO₂ 与正十六烷体系在不同温度下的 IFT 随压力变化

Fig. 2 IFT variation with pressure for pure CO₂-n-hexadecane system at different temperatures

如图 2 所示,纯 CO₂ 与正十六烷体系在不同压力范围内的 IFT 随温度的变化规律并不相同。在小于 3 MPa 的低压力区,CO₂ 与正十六烷之间的 IFT 随温度的增加而逐渐减小。在大于 3 MPa 的高压力区,CO₂ 与正十六烷之间的 IFT 随温度的增加而逐渐增大。在低压下,CO₂ 溶解度较低,

溶解气体对体系的影响较小。此时温度越高,分子运动越剧烈,分子间内聚力越小,导致 IFT 随温度升高而下降。在较高的压力下,CO₂ 在正十六烷中的溶解度增大,此时溶解度发挥着主导作用;但 CO₂ 在正十六烷中的溶解度随温度的升高而降低。因此,在高压情况下,该体系的 IFT 随着温度的升高而增大,与 HEMMATI SARAPARDEH 和张焰的研究结果一致^[30-31]。

2.2 CO₂ 与不同烷烃体系的 IFT 变化规律

CO₂ 与正十六烷体系和 CO₂ 与正十二烷体系在不同温度下 IFT 的变化规律如图 3 所示。由图 3 可知,2 种体系的 IFT 均随压力升高而逐渐降低,但在下降幅度和 MMP 方面存在显著区别。在相同温度和压力条件下,正十六烷体系始终表现出更高的 IFT,且其 IFT 降至 0 所需的压力也明显高于正十二烷体系。具体而言,CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 显著大于 CO₂ 与正十二烷体系。这是由于正十二烷的碳链较短,分子间作用力较弱,其物理性质与 CO₂ 差异较小,因而表现出更强的互溶能力。正十六烷的分子量较大,分子间作用力较强,在相同条件下与 CO₂ 的互溶能力较低,导致两相界面更为稳定,使得体系的 IFT 相对较高。因此,CO₂ 与正十六烷体系达到混相所需的难度更高,MMP 相应增大。

2.3 醇处理 CO₂ 对 IFT 的影响

纯 CO₂ 与正十六烷体系以及经醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系在 50 °C 不同压力下的液滴图像如图 4 所示。由图 4 可知,在纯 CO₂ 与正十六烷体系还未达到混相时,经过醇处理的 2 种 CO₂ 与正十六烷体系在 9 MPa 的压力下均已达到混相。结果表明,经醇处理的 CO₂ 可以降低 CO₂ 与正十六烷之间的 IFT。在醇处理的 CO₂ 中,由于强氢键和羟基,使得 CO₂ 和正十六烷均附着在醇上。因此,醇处理 CO₂ 涉及 2 种类型的相互作用:醇与 CO₂ 的相互作用,以及醇与 CO₂-正十六烷界面的相互作用。这些相互作用使 CO₂ 容易进入正十六烷中,并进一步降低正十六烷中的分子间作用力,从而提高了 CO₂ 的溶解度和密度,降低 IFT^[22]。

3 种体系在不同温度下的 IFT 随压力的变化如图 5 所示。可以发现,在低压条件下(压力小于 6 MPa),3 种体系的 IFT 较为接近,无明显差异。在高压条件下(压力大于 6 MPa),经醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 IFT 出现明显下降。这导

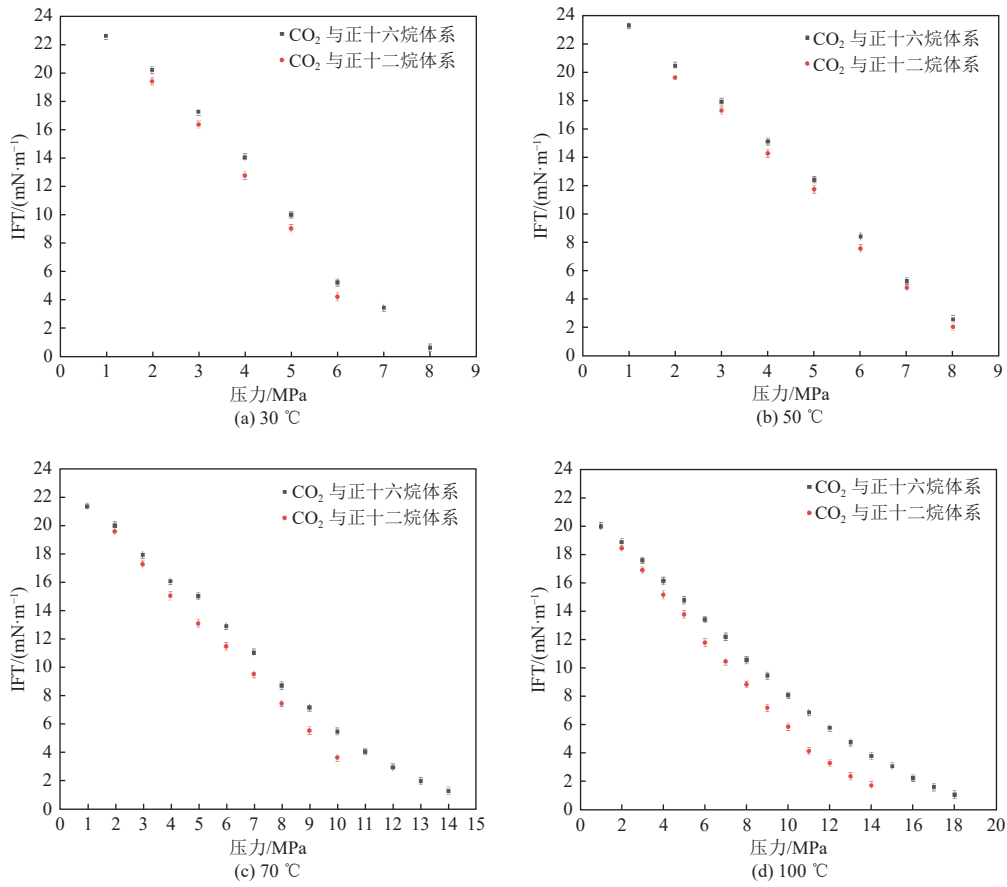


图 3 2 种体系 IFT 的变化规律

Fig. 3 Variation patterns of IFT in the two systems

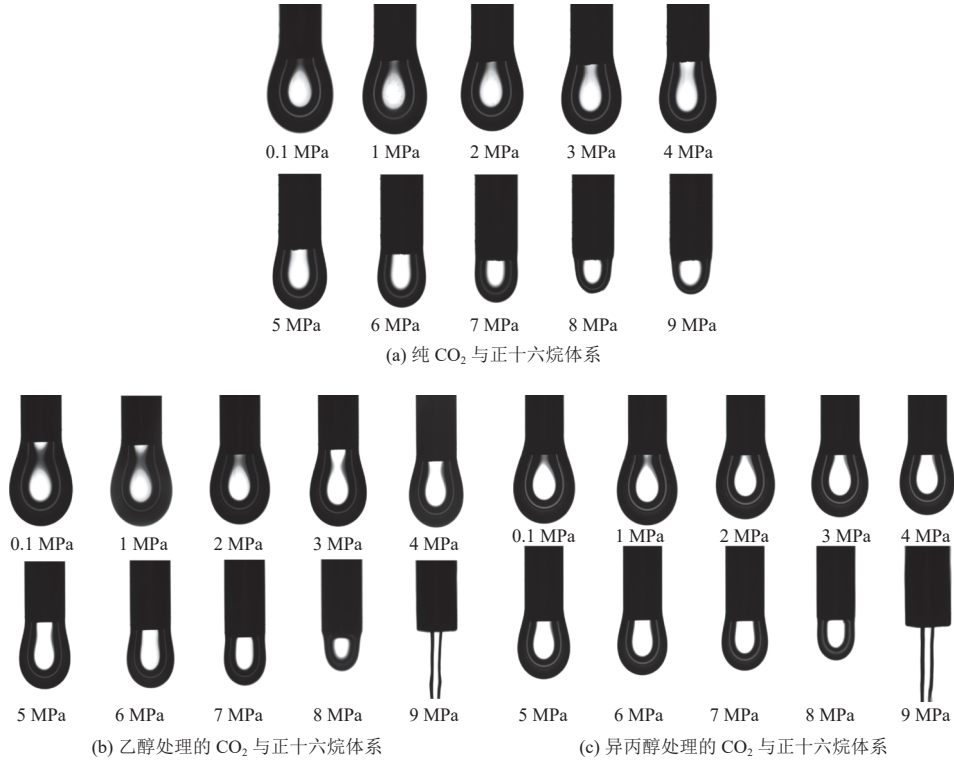


图 4 在 50 °C、0.1~9 MPa 下的悬滴图像

Fig. 4 Suspended droplet images at 50 °C and 0.1~9 MPa

致醇处理的 CO_2 与正十六烷体系的曲线在 6 MPa 附近出现明显的突变点。这是因为在低压条件下, CO_2 处于气相状态, 其在乙醇或异丙醇中溶解度极低, 醇难以有效扩散至界面区域。此时界面性质主要由纯 CO_2 与正十六烷体系主导, 醇处理

的影响可忽略不计。在高压条件下, CO_2 转变为超临界状态, 其在乙醇或异丙醇的溶解能力显著增强, 促进了醇在界面的富集和排列, 从而通过增强醇在界面上的相互作用显著降低了体系的 IFT。

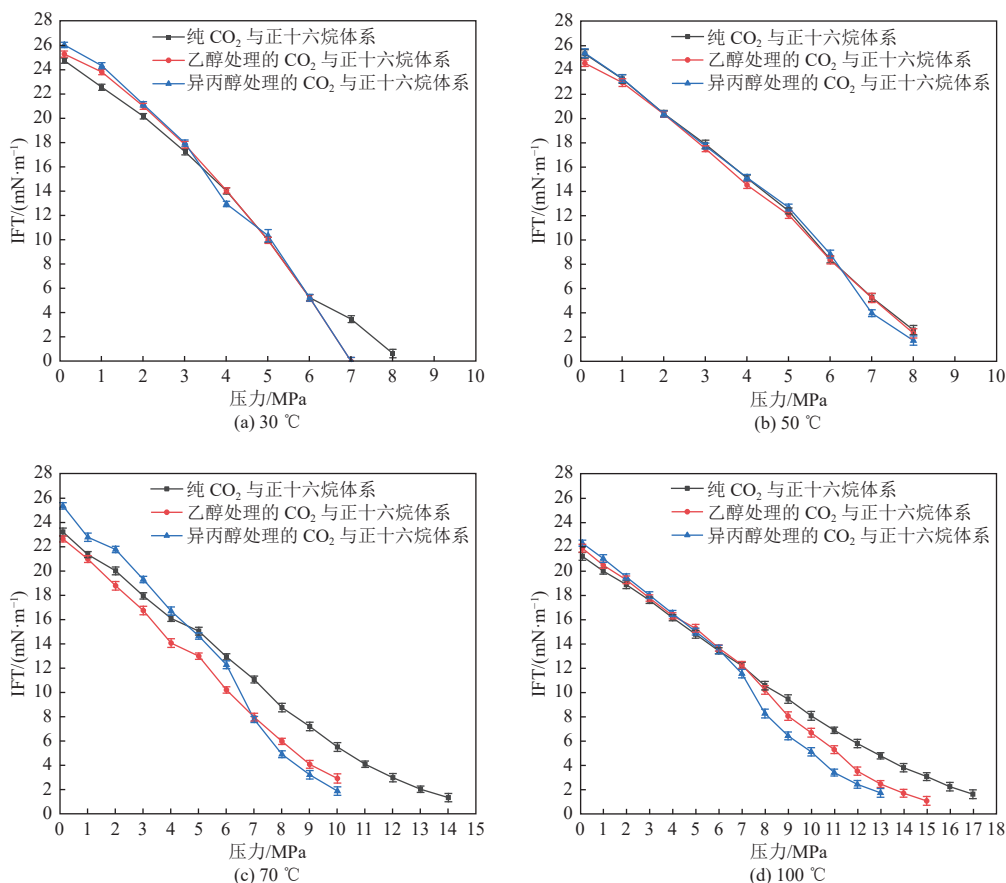


图 5 3 种体系 IFT 随压力变化

Fig. 5 IFT variation with pressure for the three systems

为深入探究醇处理的 CO_2 对 CO_2 与其他烷烃体系 IFT 的影响机理, 本研究进一步测定了经乙醇处理的 CO_2 与正十二烷体系的 IFT, 并与未处理的 CO_2 与正十二烷体系进行对比分析。2 种体系在 70 °C 条件下的 IFT 随压力变化曲线如图 6 所示。实验结果表明, 乙醇处理的 CO_2 可显著降低体系的 IFT。与乙醇处理的 CO_2 与正十六烷体系相比, 在全部实验压力范围内均未观察到突变现象。这主要是由于正十二烷的碳链较短且分子间作用力较弱促进乙醇向界面区域迁移并形成均匀的吸附层, 从而显著地降低 CO_2 与正十二烷之间的 IFT。此外, 在常温常压条件下, 乙醇不溶于正十六烷, 但乙醇可以与正十二烷中相溶。在乙醇处理的 CO_2 与正十二烷体系中, 这种较强的溶解能力使得乙醇能够更均匀地分配至界面区域,

从而增强对界面性质的调控能力。其次, CO_2 在正十二烷中的溶解度高于在正十六烷中的溶解度, 而乙醇的加入进一步促进了体系的混相行为, 使得乙醇处理的 CO_2 与正十二烷体系在所有压力条件下均能表现出降低 IFT 的效果, 从而导致体系的 IFT 略低于纯 CO_2 与正十二烷体系且随压力升高呈现持续而平缓的下降趋势。综上所述, 正十二烷相对简单的分子结构为乙醇在界面的吸附和扩散提供了有利条件, 使其能够达到更为稳定的 IFT 降低效果, 从而保证 IFT 随压力升高呈现平缓降低的特征曲线, 而不会出现明显的突变现象。因此, 在乙醇处理的 CO_2 与正十二烷体系中, IFT 的降低幅度随压力增大略有提升, 但在整个实验压力范围内, IFT 的变化曲线不会出现明显的突变点。

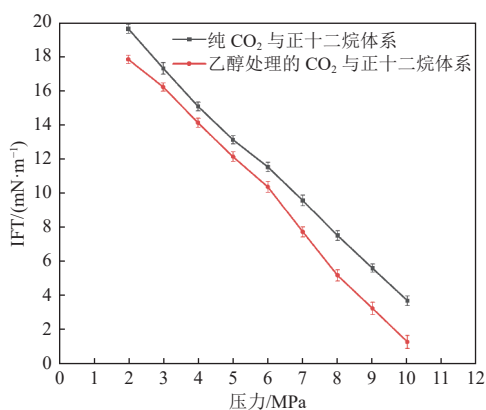


图 6 2 种体系在 70 °C 下的 IFT 随压力变化

Fig. 6 IFT variation with pressure for the two systems at 70 °C

在 50 °C、2 MPa 压力条件下, 纯 CO₂ 与正十二烷体系和乙醇处理的 CO₂ 与正十二烷体系的 IFT 随时间变化如图 7 所示。结果表明, 在乙醇处理的 CO₂ 与正十二烷体系中, 初始阶段测得 IFT 并非保持恒定值, 而是随时间呈现出明显的动态变化特征。当液滴达到稳定状态后, IFT 随时间的延长持续降低, 最终趋于平衡值 19.15 mN/m。这是由于乙醇向 CO₂ 与正十二烷界面的逐渐扩散。在初始阶段, 界面处乙醇吸附量较低, 导致 IFT 维持在较高水平。随着时间推移, 乙醇逐渐迁移并在界面达到吸附平衡, 使得 IFT 持续降低直至达到稳定状态。

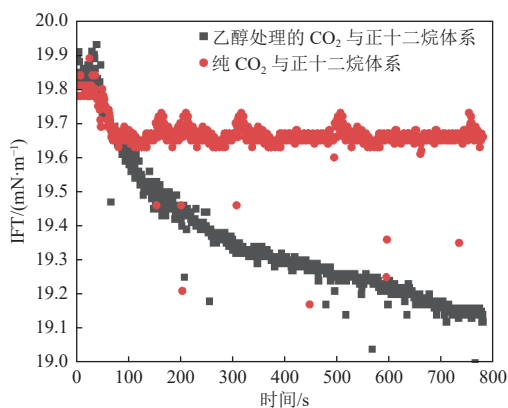


图 7 在 50 °C、2 MPa 条件下, 2 种体系的 IFT 随时间变化

Fig. 7 IFT variation with time for the two systems at 50 °C and 2 MPa

2.4 醇处理 CO₂ 对 MMP 的影响

根据实验测量的数据, 对纯 CO₂ 与正十六烷体系和 2 种醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 IFT 随压力的变化关系进行了线性拟合和计算, 得

到 3 种体系的 MMP 如图 8 所示。结果表明, 在温度为 30、50、70、100 °C 时, 纯 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 分别为 8.11、8.96、13.84、17.25 MPa。乙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 分别为 7.48、8.94、11.05、14.88 MPa。异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 分别为 7.41、8.74、10.48、13.34 MPa。可以发现, 使用乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 可以显著降低 CO₂ 与正十六烷之间的 MMP。特别是在高温条件下, MMP 的降低效果非常显著。在 70 °C 时, 经乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 分别降低了 20.16% 和 24.28%。在 100 °C 时, 经乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 分别降低了 13.74% 和 22.67%。结果表明, 异丙醇处理 CO₂ 的 MMP 还原率更高, 表明其实现混相的能力比乙醇处理的 CO₂ 更强。这是由于醇类化合物的独特结构, 使得它们可以通过增强醇分子与 CO₂ 分子之间形成的特殊相互作用, 从而增强 CO₂ 的溶解能力和极性, 最终降低 CO₂ 与原油之间的 MMP。醇类的羟基是极性的, 而碳氢化合物链是非极性的。正十六烷和 CO₂ 是非极性的, 可与醇的烃链相混。乙醇的极性更强于异丙醇, 同时异丙醇具有更长的碳氢化合物链。因此, 异丙醇在 CO₂ 与正十六烷界面处表现出更强的吸附能力。此外, 异丙醇还在超临界 CO₂ 中具有更高的溶解度, 且与正十六烷的相容性也更优, 从而更有效地降低了 MMP。

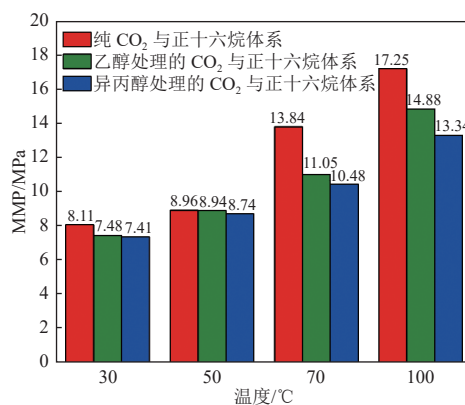


图 8 三种体系在不同温度下的 MMP

Fig. 8 MMP for the three systems at different temperatures

此外, 通过对醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系在 70 °C 和 100 °C 条件下 MMP 的降低效果进行对比分析。可以发现, 无论是乙醇还是异丙醇处理的 CO₂, 其在 100 °C 时体系的 MMP 降幅均低

于 70 ℃。其中,乙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系对温度变化更为敏感,MMP 降幅随温度升高的减小趋势更加显著。这是由于醇处理的 CO₂ 主要通过增强 CO₂ 在正十六烷中的溶解度来实现 MMP 的降低。但随着温度升高,CO₂ 在正十六烷中的溶解度逐渐降低,导致在高温条件下醇处理对 CO₂ 溶解度的增强效果受限。因此,醇处理的 CO₂ 在高温下对 IFT 的降低效果有限,外推得到的 MMP 降幅也相应减小。其次,温度升高会加剧分子热运动,使得醇类分子在 CO₂ 与正十六烷界面的吸附稳定性下降,从而减弱了其对 IFT 的降低效果。值得注意的是,乙醇在 CO₂ 与正十六烷界面的吸附能力弱于异丙醇,故而乙醇分子在界面的吸附稳定性受高温的影响更为显著。高温条件大大削弱了乙醇分子的界面调控能力,从而显著减弱了其对 MMP 的降低效果。因此乙醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系在高温条件下的降幅相对较小。故当温度变化时,乙醇处理 CO₂ 与正十六烷体系的 MMP 降幅变化更为显著。

3 结 论

本文研究了经乙醇或异丙醇处理的 CO₂ 对其与烷烃(包括正十六烷和正十二烷)之间最小混相压力(MMP)的影响。研究中采用 VIT 实验测定 IFT 并确定 MMP 值,得出主要结论如下。

(1)通过悬滴法测量 CO₂ 与正十六烷体系从 0.1 MPa 至混相压力范围内的 IFT。结果表明,在恒定温度条件下,IFT 随着压力的升高而逐渐减小。当压力低于 3 MPa 时,CO₂ 与正十六烷之间的 IFT 随温度的升高而逐渐减小;而当压力超过 3 MPa 时,CO₂ 与正十六烷之间的 IFT 随温度的升高而逐渐增大。

(2)通过对比 CO₂ 与正十六烷体系和 CO₂ 与正十二烷体系在不同温度下的 IFT 变化规律。可以发现,在相同温度和压力条件下,CO₂ 与正十六烷体系的 IFT 均高于 CO₂ 与正十二烷体系。此外,CO₂ 与正十六烷体系实现混相所需的条件更为困难,其 MMP 也相应更高。

(3)通过对纯 CO₂ 与正十六烷体系和 2 种醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系在不同温度下的 IFT 随压力的变化图像进行对比。可以发现,在高压下(大于 6 MPa),经醇处理的 CO₂ 可以显著降低 CO₂ 与正十六烷之间的 IFT;而在低压下(小于 6 MPa),IFT 则无明显的降低效果。

(4)在 CO₂ 与正十二烷体系中,经乙醇处理的 CO₂ 可显著降低体系的 IFT。压力增大时,IFT 的降低幅度略有提升,但不会出现明显的突变点。值得注意的是,在测量乙醇处理的 CO₂ 与正十二烷体系的 IFT 时,初始阶段的 IFT 并非恒定值,而是会随时间的延长持续降低,最终趋于平衡值。

(5)根据实验测量的数据,对纯 CO₂ 与正十六烷体系和 2 种醇处理的 CO₂ 与正十六烷体系的 IFT 随压力的变化关系进行了线性拟合和计算。结果表明,经醇处理的 CO₂ 均能显著降低 CO₂ 与正十六烷之间的 MMP。值得注意的是,在 2 种醇处理的体系中,异丙醇处理的 CO₂ 表现出比乙醇更优异的 MMP 降低效果。

本研究选取了乙醇和异丙醇作为醇类代表进行系统研究,主要基于二者分子结构的典型特征,乙醇具有短碳链和强极性羟基,而异丙醇则具有稍长碳链和支链结构及相对较弱的极性。研究结果表明,醇类可通过增强界面吸附能力和提高 CO₂ 溶解度的协同作用显著降低 MMP。根据现有研究,其他醇类也可能表现出类似的 MMP 降低规律,但具体效果仍需结合醇类的分子结构特性和实际条件进行实验验证。后续研究可拓展至更多种醇类,以全面研究醇处理 CO₂ 对 CO₂ 与烷烃体系 MMP 的影响。

参考文献 (References):

- [1] TAPIA J F D, LEE J Y, OOI R E H, et al. A review of optimization and decision-making models for the planning of CO₂ capture, utilization and storage (CCUS) systems[J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2018, 13: 1–15.
- [2] 贺常乐,贾佳,秦建春,等. CCUS 技术在中国实现双碳目标中的应用潜力评估 [J]. *能源与节能*, 2025(3): 22–24.
HE Changle, JIA Jia, QIN Jianchun, et al. Assessment of application potential of CCUS technology in achieving China's dual carbon goals[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2025(3): 22–24.
- [3] 吴冲冲,张斯然,辛靖,等. 石油和石油化工行业二氧化碳捕集、利用与封存技术的研究进展 [J/OL]. *石油学报(石油加工)*: 1–19. [2025-04-17]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2129.te.20250417.1404.002.html>.
WU Chongchong, ZHANG Siran, XIN Jing, et al. Research progress on carbon dioxide capture, utilization, and storage technology in the petroleum and petrochemical industries[J/OL]. *Journal of Petroleum Science (Petroleum Processing)*: 1–19. [2025-07-10]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2129.te.20250417.1404.002.html>.

- 2129.te.20250417.1404.002.html.
- [4] 方杰, 雷宏武, 时俊杰, 等. CO₂ 地质封存与利用技术发展态势与展望 [J]. 热力发电, 2025, 54(6): 157–167.
FANG Jie, LEI Hongwu, SHI Junjie, et al. Development trends and prospects of CO₂ geological sequestration and utilization technology[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 157–167.
 - [5] CHEN Siyuan, LIU Jiangfeng, ZHANG Qi, et al. A critical review on deployment planning and risk analysis of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) toward carbon neutrality[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 167: 112537.
 - [6] HILL L B, LI Xiaochun, WEI Ning. CO₂-EOR in China: A comparative review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 103: 103173.
 - [7] 张书通, 院振刚, 齐志斌, 等. 中国油气行业 CCUS-EOR 发展面临的挑战与对策 [J]. 国际石油经济, 2024, 32(12): 53–60.
ZHANG Shutong, YUAN Zhengang, QI Zhibin, et al. Challenges and countermeasures for CCUS-EOR development in China's oil and gas industry[J]. *International Petroleum Economics*, 2024, 32(12): 53–60.
 - [8] 同霄, 何战友, 徐文龙, 等. 国内外 CO₂-EOR 领域标准现状与挑战分析 [J]. 油气田环境保护, 2025, 35(2): 1–4.
TONG Xiao, HE Zhanyou, XU Wenlong, et al. Analysis of the current status and challenges of CO₂-EOR standards in China and abroad[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2025, 35(2): 1–4.
 - [9] TAN Fengqi, JIANG Ruihai, MA Chunmiao, et al. CO₂ oil displacement and geological storage status and prospects[J]. *Energy Science & Engineering*, 2025, 13(2): 475–511.
 - [10] 何奇, 宋维宾, 韩颖. CO₂ 驱油封存研究与应用现状综述 [J]. 矿业科学学报, 2024, 9(5): 668–677.
HE Qi, SONG Weibin, HAN Ying. Research progress and application of CO₂ flooding oil storage: A review[J]. *Journal of Mining Science and Technology*, 2024, 9(5): 668–677.
 - [11] 高明, 孙盈盈, 尹恒飞, 等. 二氧化碳捕集、驱油与埋存技术进展及前景展望 [J]. 石油科技论坛, 2024, 43(4): 58–65.
GAO Ming, SUN Yingying, YIN Hengfei, et al. Progress and prospect of CCUS-EOR technology[J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 2024, 43(4): 58–65.
 - [12] CAO Meng, GU Yongan. Physicochemical characterization of produced oils and gases in immiscible and miscible CO₂ flooding processes[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(1): 440–453.
 - [13] 李蕾, 郑自刚, 杨承伟, 等. 超低渗油藏超临界 CO₂ 驱油特征及原油动用能力 [J]. 科学技术与工程, 2021, 21(29): 12551–12558.
LI Lei, ZHENG Zigang, YANG Chengwei, et al. Displacement characteristics and capacity of supercritical CO₂ flooding in ultra low permeability reservoirs[J]. *Science Technology and Engineering*, 2021, 21(29): 12551–12558.
 - [14] 王恒力, 赵浩宏. 超声波辅助 CO₂ 驱油降低最小混相压力机理研究 [J]. 延安大学学报 (自然科学版), 2025, 44(1): 1–7.
WANG Hengli, ZHAO Haohong. Study on the mechanism of minimum-miscible pressure reduction by ultrasonic assisted CO₂ flooding[J]. *Journal of Yan'an University (Natural Science Edition)*, 2025, 44(1): 1–7.
 - [15] 周士新. 降低二氧化碳-原油最小混相压力实验研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2022: 43.
ZHOU Shixin. Experimental study on reducing the minimum miscibility pressure of carbon dioxide and crude oil[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2022: 43.
 - [16] 郭平, 张万博, JIA Na, 等. 降低 CO₂-原油最小混相压力的助混剂研究进展 [J]. 油气藏评价与开发, 2022, 12(5): 726–733.
GUO Ping, ZHANG Wanbo, JIA Na, et al. Research progress of assistants for reducing CO₂-crude oil minimum miscible pressure[J]. *Petroleum Reservoir Evaluation and Development*, 2022, 12(5): 726–733.
 - [17] LIU Junrong, SUN Lu, LI Zunzhao, et al. Experimental study on reducing CO₂-oil minimum miscibility pressure with hydrocarbon agents[J]. *Energies*, 2019, 12(10): 1975.
 - [18] YANG Zihao, WU Wei, DONG Zhaoxia, et al. Reducing the minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil using alcohols[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 568: 105–112.
 - [19] ZHAO Yuejun, FAN Guangjuan, SONG Kaoping, et al. The experimental research for reducing the minimum miscibility pressure of carbon dioxide miscible flooding[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 145: 111091.
 - [20] MOHD AJI A Q, RAYA S A. Application of fatty acid methyl ester from biomass for CO₂-crude oil MMP reduction[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2024, 49(6): 8819–8832.
 - [21] ALMOBARAK M, WU Zangyuan, ZHOU Daiyu, et al. A review of chemical-assisted minimum miscibility pressure reduction in CO₂ injection for enhanced oil recovery[J]. *Petroleum*, 2021, 7(3): 245–253.
 - [22] SAIRA S, YIN Hang, LE HUSSAIN F. Effect of alcohol-treated CO₂ on interfacial tension between CO₂ and oil, and oil swelling[J]. *Advances in Geo-Energy Research*, 2021, 5(4): 407–421.
 - [23] MOHAMED IBRAHIM MANSOUR E. Carbon dioxide-oil minimum miscibility pressure methods overview[M]// *Enhanced Oil Recovery - Selected Topics*. London: IntechOpen, 2022.
 - [24] 王立, 孙晓东, 汪泳吉, 等. CO₂ 驱油技术的机理与展望 [J]. 山东化工, 2024, 53(14): 140–143.
WANG Li, SUN Xiaodong, WANG Yongji, et al. Mechanism

- nism and prospect of CO₂ oil displacement technology[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2024, 53(14): 140–143.
- [25] GHORBANI M, MOMENI A, SAFAVI S, et al. Modified vanishing interfacial tension (VIT) test for CO₂-oil minimum miscibility pressure (MMP) measurement[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2014, 20: 92–98.
- [26] RAO D N, LEE J I. Application of the new vanishing interfacial tension technique to evaluate miscibility conditions for the Terra Nova Offshore Project[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2002, 35(3-4): 247–262.
- [27] 许宁, 王彦玲, 张传保, 等. 二氧化碳混相驱最小混相压力实验方法研究进展 [C]//中国地质大学(武汉), 西安石油大学, 陕西省石油学会. 2023 油气田勘探与开发国际会议论文集Ⅲ. 2023: 806–817.
- XU Ning, WANG Yanling, ZHANG Chuanbao, et al. Research progress on experimental methods for minimum miscible pressure in carbon dioxide miscible flooding [C]//China University of Geosciences (Wuhan), Xi'an Petroleum University, Shaanxi Petroleum Society. Proceedings of the 2023 International Conference on Oil and Gas Field Exploration and Development III. 2023: 806–817.
- [28] LASHKARBOLOOKI M, EFTEKHARI M J, NAJIMI S, et al. Minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil during CO₂ injection in the reservoir[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2017, 127: 121–128.
- [29] YANG Zihao, LI Mingyuan, PENG Bo, et al. Dispersion property of CO₂ in oil. 1. volume expansion of CO₂ + alkane at near critical and supercritical condition of CO₂[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57: 882–889.
- [30] HEMMATI SARAPARDEH A, AYATOLLAHI S, GHAZANFARI M H, et al. Experimental determination of interfacial tension and miscibility of the CO₂-crude oil system; temperature, pressure, and composition effects[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(1): 61–69.
- [31] 张焰. 二氧化碳—油体系混溶过程分子动力学研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2024: 43.
- ZHANG Yan. Molecular dynamics study of the miscibility process of carbon dioxide-oil systems[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2024: 43.