

油田开发提高采收率技术丛书

丛书主编 沈平平

FOR 聚合物驱 提高采收率技术

刘玉章 等编著

石油工业出版社

油田开发提高采收率技术丛书
丛书主编 沈平平

聚合物驱提高采收率技术

刘玉章 等编著

石油工业出版社

内 容 提 要

《聚合物驱提高采收率技术》是《油田开发提高采收率技术丛书》的分册之一，专门介绍了聚合物驱油技术的内容。

本书共分6章，系统地论述了聚合物溶液性质及驱油机理、聚合物驱油藏工程及经济评价、聚合物驱数值模拟、聚合物溶液配制及注采工艺、聚合物驱调剖等内容。书的最后一章为聚合物驱油矿场实例，为读者提供了4个实用的矿场应用实例，从而可帮助读者更好地认识聚合物驱油的原理以及相关技术的应用。

本书可供从事提高采收率研究的科技人员、工程技术人员，以及石油院校相关专业的师生和在职培训高级人才参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚合物驱提高采收率技术/刘玉章等编著.

北京:石油工业出版社,2006.6

(油田开发提高采收率技术丛书)

ISBN 7-5021-5377-2

I. 聚…

II. 刘…

III. 高聚物-化学驱油-采收率(油气开采)-技术

IV. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 155740 号

聚合物驱提高采收率技术

刘玉章 等编著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.cn

总 机:(010) 64262233 发行部:(010) 64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2006年6月第1版 2006年6月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:15.25

字数:382千字 印数:1—3000册

定价:72.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《油田开发提高采收率技术丛书》

编 委 会

主 任 沈平平

副主任 闫存章 袁士义 罗治斌 张卫国 王元基 刘玉章

委 员 杨普华 胡永乐 张义堂 韩 冬 钟太贤 王红庄

俞 理 张正卿

编辑组成员

李春如 咸玥瑛 章卫兵 贾 迎 何 莉

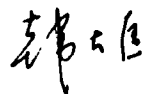
序

我国东部已开发油田大多发现在陆相含油气盆地，油源来自湖相生油层，储层以陆相碎屑岩沉积为主，与国外海相沉积油田相比，纵向上和平面上非均质性严重，原油粘度较高，水驱采收率较低。我国分别于 1990 年和 1996 年开展了两次陆上油田提高石油采收率潜力评价及发展战略研究，明确了我国油田提高采收率潜力和工作方向，确定了化学驱为我国东部主力油田提高采收率的主攻方向。经过石油人几十年的共同努力，我国提高石油采收率技术，特别是化学驱提高采收率技术已达到国际领先水平，为减缓我国东部老油田的产量递减做出了重要贡献。

作为几十年从事油田开发提高石油采收率的研究工作者，自己亲历了我国提高石油采收率技术从无到有、从室内走入矿场、从简单的探索试验到进入大规模工业性应用阶段的全过程，深深感到我国已经初步形成了具有中国特色的提高石油采收率技术系列，有着深厚的理论基础和丰富的现场实践经验，需要总结出一套提高石油采收率系列丛书，以进一步推动我国提高石油采收率技术的发展。

《油田开发提高采收率技术丛书》共分 6 个分册，包括总论、聚合物驱、化学复合驱、热力采油、注气、微生物等目前主要的提高石油采收率方法，全书共 300 余万字。它是我国提高石油采收率科技工作者辛勤劳动和智慧的结晶，是近 10 年来提高石油采收率理论、技术、方法的总结和实践经验的积累与升华，适合广大油田开发工作者和石油高等院校的学生阅读。

提高石油采收率是油田开发永恒的主题，技术创新、科技进步是保持我国油气田开发业务发展的重要源泉。根据目前我国油田的开发形势，东部老油田大部分已进入高含水和高采出程度阶段，老油田开发难度越来越大，对提高采收率技术的要求越来越迫切和广泛，提高石油采收率技术在“十一五”和今后必将发挥越来越重要的作用。让我们继续努力，为进一步提高我国注水开发油田采收率，保持我国原油产量稳定和增长、满足国民经济发展对石油的需求做出新的、更大的贡献！



2005 年 9 月

编 著 说 明

中国已开发油田多数已处于高含水和高采出程度阶段，东部多数老油田综合含水高达 85% 以上，可采储量采出程度达到 70% 以上。老油区经过多年加密调整和注水开采，依靠常规方法开采稳产难度越来越大。由于中国油田大多为陆相沉积，油藏非均质性严重，原油粘度较高，因而水驱采收率较低。目前中国注水开发油田平均采收率仅为 32%，有 68% 的地质储量依靠常规开发技术难以采出，只有依靠新技术才能进一步提高油田采收率。

根据 1999 年全国提高采收率潜力评价结果，在各种提高采收率方法中，聚合物驱覆盖储量 $29.1 \times 10^8 \text{ t}$ ，三元复合驱覆盖储量 $32.7 \times 10^8 \text{ t}$ ，注气提高采收率（包括混相、近混相和非混相）覆盖储量 $12.3 \times 10^8 \text{ t}$ ，热力采油覆盖储量 $5.8 \times 10^8 \text{ t}$ 。上述 4 种方法累计覆盖储量 $79.9 \times 10^8 \text{ t}$ ，可平均提高采收率 14.8%，增加可采储量 $11.83 \times 10^8 \text{ t}$ ，潜力巨大。

中国对油田开发提高采收率技术极为重视，投入了大量的人力、物力进行理论技术攻关研究和现场试验，取得了丰硕的研究成果，特别是通过“八五”、“九五”科技攻关以及国家 973 项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”的研究，在国产化学剂研制、驱油机理研究、油藏精细描述、渗流规律和模拟研究及矿场先导性试验等方面取得了较大进展，大大促进了中国油田开发提高采收率技术的发展。目前热采和聚合物驱已经得到工业化应用，三元复合驱技术经历了从机理研究—表面活性剂主剂国产化—先导性试验—扩大先导性试验—工业性试验等 5 个关键步骤的全过程研究，初步具备了工业化应用条件。注气、微生物采油等提高采收率技术迅速发展，矿场试验已有良好开端。

由此可见，提高石油采收率技术在中国原油生产中发挥着越来越重要的作用，为适应中国油田开发形势的需要，总结提高采收率技术研究与应用的经验，进一步推动提高采收率技术的发展，2002 年在中国石油天然气集团公司和中国石油天然气股份有限公司领导的支持下，决定编辑出版《油田开发提高采收率技术丛书》，并成立了丛书编委会，沈平平为编委会主任，下设有副主任、委员和编辑组。

在丛书编写期间，编委会多次组织研讨会，确定了各分册的编写人员，邀

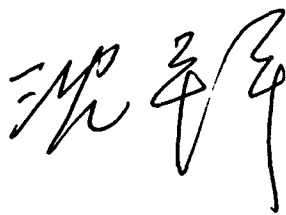
请了多名专家参加，研究确定了各分册四级提纲。各分册初稿完成后，编委会进行了研讨，并先后送交韩大匡院士和冈秦麟、杨普华等专家审阅，提出了许多宝贵的修改意见。前后用了3年的时间，各分册已陆续完成定稿，并相继出版。

丛书总论部分由沈平平、袁士义编写，曾多次组织专家讨论评审，最后由丛书编委会审查定稿。总论部分概述了国内外提高采收率研究与应用的历史及现状，简要介绍了中国近10年来聚合物驱、化学复合驱、热力采油、注气和微生物驱油等技术的进展以及现场应用情况，最后对中国提高采收率工作的发展进行了展望，提出了未来中国提高采收率研究的方向。

《油田开发提高采收率技术丛书》是一套系列性科技专著，是中国提高采收率工作者10多年经验的结晶。全书分为《总论》、《聚合物驱提高采收率技术》、《化学复合驱提高采收率技术》、《热力采油提高采收率技术》、《注气提高采收率技术》、《微生物提高采收率技术》6个分册，系统地反映了中国近年来提高采收率技术的最新科研成果，既包括科学研究工作的系统总结，也包括油田现场应用的经验积累。各分册都包含油田应用的具体实例，具有先进性、系统性及实用性，可供从事油田开发、油藏工程、三次采油工作的专业技术人员参考，也可供有关大专院校师生学习阅读。

编委会对所有参加本丛书编写、研讨和曾经给予支持帮助的领导和专家表示衷心感谢。同时，感谢石油工业出版社对本书所给予的大力支持。

限于编者水平，书中难免有错误或不当之处，恳请同行和读者批评指正。

A handwritten signature in black ink, appearing to read '沈平平' (Shen Pingping), written in a cursive style.

2005年9月

前 言

聚合物驱油技术是油田进入开发后期的重要生产措施之一,《聚合物驱提高采收率技术》是针对注水油田开发后期提高采收率的专业图书。

聚合物驱油技术在中国经过近 40 年的攻关,在室内物理模拟实验、聚合物高分子物理化学分析、驱油过程的数学物理描述与模拟等基础研究方面取得重大进展并在认识上取得突破性进展的基础上,实现了从先导性矿场试验、工业性矿场试验到大规模工业化推广的 3 个飞跃,形成了较为完善的油藏工程、采油工艺、地面工程、聚合物研制生产等系列配套技术。同时在工业化推广过程中不断实践,进一步发展和完善了聚合物驱油技术,保证了聚合物驱油现场应用取得好效果。

中国对聚合物驱提高油田采收率技术极为重视,投入了大量的人力、物力进行理论技术攻关和现场试验,并取得了丰硕的成果。特别是“七五”“八五”“九五”科技攻关及国家 973 项目的研究,大大促进了聚合物驱油技术的发展。自 1996 年聚合物驱在大庆、胜利、大港等油田大规模推广应用以来,形成了 $1000 \times 10^4 \text{t}$ 以上的生产规模,为国家原油产量保持稳中有升发挥了关键作用。以大庆油田为例,截止到 2003 年 12 月,已投入聚合物驱工业化区块 27 个,面积 321.36km^2 ,动用地质储量 $5.367 \times 10^8 \text{t}$,投入聚合物驱的油水井 5603 口,累积注入聚合物干粉 $46.89 \times 10^4 \text{t}$,累积产油 $6771.89 \times 10^4 \text{t}$,累积增油 $2709.67 \times 10^4 \text{t}$ 。2003 年,工业化聚合物驱全年产油 $1044.4 \times 10^4 \text{t}$ 。大庆油田聚合物驱提高采收率技术以其规模大、技术含量高,居世界领先地位,创造了巨大的经济效益和社会效益。

本书由沈平平任主编,刘玉章、刘合任副主编,有 10 多位作者参与了本书的编写工作。最后统编工作由刘玉章完成。各章编写人员如下:

第一章	聚合物溶液性质及驱油机理	罗建辉	刘玉章	朱 斌
第二章	聚合物驱油藏工程及经济评价	颜捷先	石建姿	
第三章	聚合物驱数值模拟	袁士义	王 强	
第四章	聚合物溶液配制及注采工艺	刘 合	王 彦	刘玉章
第五章	聚合物驱调剖技术	张 松	蔡 磊	

第六章 聚合物驱油矿场实例

颜捷先 刘 合 倪方天

由于作者水平、经验以及掌握资料的局限，书中不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作者

2005 年 10 月

目 录

第一章 聚合物溶液性质及驱油机理	(1)
第一节 驱油用聚合物	(1)
一、聚丙烯酰胺	(1)
二、黄胞胶	(17)
三、新型聚合物	(20)
四、其他聚合物	(28)
第二节 聚合物溶液性质	(36)
一、聚合物溶液的流变性	(36)
二、聚合物溶液化学稳定性	(46)
三、聚合物溶液机械剪切降解	(59)
四、聚合物溶液的生物降解	(61)
五、聚合物溶液的絮凝性	(63)
六、聚合物溶液的注入性	(65)
第三节 聚合物驱油机理	(69)
一、改善流度比,扩大波及体积	(69)
二、增加驱替相的流动阻力	(70)
三、聚合物溶液粘弹性的作用	(71)
参考文献	(71)
第二章 聚合物驱油藏工程及经济评价	(73)
第一节 聚合物驱油藏工程方法	(73)
一、适合聚合物驱的油藏地质条件	(73)
二、聚合物驱油藏工程方法	(74)
三、聚合物驱动态变化特征	(83)
四、聚合物驱增油效果评价	(86)
第二节 聚合物驱项目经济评价	(89)
一、概述	(89)
二、聚合物驱经济评价方法——增量法	(91)
三、主要经济参数的取值方法	(95)
第三章 聚合物驱数值模拟	(102)
第一节 概述	(102)
一、聚合物驱数值模拟技术的用途	(102)
二、聚合物驱数值模拟技术发展状况	(104)
第二节 聚合物驱数学模型	(106)
一、聚合物驱数值模拟基本原理	(107)
二、涉及的主要物理化学现象	(107)

三、基本假设	(110)
四、聚合物驱基本方程系统	(110)
五、主要驱油机理的数学描述	(111)
第三节 聚合物驱模型数值求解方法	(118)
一、系统解法	(118)
二、整体结构	(120)
三、数值模拟偏微分方程的新型离散化方法	(121)
四、线形方程组的新型求解方法	(124)
第四节 应用研究及算例	(125)
一、影响聚合物驱油效果的因素	(125)
二、矿场应用研究	(134)
第五节 聚合物驱数值模拟技术的发展和完善	(152)
一、聚合物驱模拟应用中产生的问题	(153)
二、聚合物驱数值模拟技术的发展和完善	(153)
参考文献	(156)
第四章 聚合物溶液配制及注采工艺	(157)
第一节 聚合物驱油对地面工艺的基本要求	(157)
一、影响聚合物溶液粘度的主要因素	(157)
二、聚合物驱油对地面工艺的基本要求	(158)
第二节 聚合物驱油地面工艺流程及装置	(159)
一、聚合物溶液配制过程	(159)
二、已经形成的聚合物驱油地面工艺流程	(160)
三、聚合物驱油地面工艺流程的特点	(161)
四、聚合物驱油设备	(161)
第三节 聚合物注入井完井	(164)
第四节 聚合物驱注入工艺	(165)
一、聚合物驱笼统注入工艺	(165)
二、聚合物驱分层注入工艺	(165)
第五节 聚合物驱解堵增注	(170)
一、化学解堵	(171)
二、压裂解堵	(171)
第六节 聚合物驱采油井人工举升	(173)
一、理论研究	(173)
二、室内实验	(177)
三、偏磨防治措施及配套工艺	(179)
四、效果	(180)
第五章 聚合物驱调剖技术	(182)
第一节 调剖井选井原则及选井、选层方法	(182)
一、选井、选层的原则	(182)
二、利用“RE 调剖选井决策技术软件”选井选层	(184)

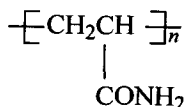
第二节 调剖剂选择	(184)
第三节 不同注聚合物阶段调剖效果分析	(185)
一、注聚合物前调剖效果分析	(185)
二、注聚合物过程中调剖效果分析	(188)
三、注聚合物后调剖效果分析	(188)
第六章 聚合物驱油矿场实例	(191)
第一节 大庆油田北一区断西聚合物驱油工业性矿场试验	(191)
一、聚合物驱现场试验 3 个阶段	(191)
二、聚合物驱现场试验效果	(192)
三、开采动态及驱油效果分析	(195)
四、聚合物驱前后钻井取心检查结果	(199)
第二节 孤岛油田中一区 Ng3 聚合物驱扩大试验	(203)
一、概况	(205)
二、聚合物驱试验方案	(206)
三、聚合物驱效果	(207)
四、动态特征	(209)
第三节 胜坨油田一区沙二 1-3 聚合物驱扩大试验	(212)
一、概况	(213)
二、聚合物驱试验方案	(215)
三、聚合物驱效果	(218)
四、动态特征	(219)
第四节 大港油田港西四区聚合物驱先导矿场试验	(222)
一、试验区概况和地质特点	(223)
二、试验区油藏研究	(223)
三、室内实验研究	(224)
四、数值模拟研究	(224)
五、矿场试验及效果分析	(225)
六、经济评价	(227)
七、认识与结论	(227)

第一章 聚合物溶液性质及驱油机理

第一节 驱油用聚合物

一、聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺（英文名：polyacrylamide，简称 PAM），结构式为：



聚丙烯酰胺是丙烯酰胺（简称 AM）及其衍生物的均聚物和共聚物的统称。工业上凡含有 50% 以上 AM 单体的聚合物都泛称聚丙烯酰胺。

聚丙烯酰胺是一种线型水溶性高分子化合物，相对分子质量高（ $10^3 \sim 10^7$ ），水溶性好，是水溶性高分子化合物中应用最为广泛的品种之一。1893 年由 Mourell 用丙烯酰氯与氨在低温下反应制得，1954 年首先在美国实现商业化生产，用于铀矿工业，从铀盐水溶液中除去微小杂质。20 世纪 80 年代初，美国 Dow 化学公司已有万吨级生产线，一些具有特殊性能的衍生物也已实现工业化生产。我国于 20 世纪 60 年代初开始生产聚丙烯酰胺，主要用于净化电解用的食盐水，当时生产规模很小，直到 1979 年，由于石油开采工业的需要，其产量才大幅度增长。在石油开采的钻井、固井、完井、修井、压裂、酸化、注水、堵水调剖、三次采油作业过程中，都要用到聚丙烯酰胺，特别是在钻井、堵水调剖和三次采油领域应用更为广泛^[1~3]。到 2002 年，全球的年生产能力已超过 $55 \times 10^4 \text{ t}$ ，我国的年生产能力已超过 $12 \times 10^4 \text{ t}$ ，占全球的 22%。

PAM 产品主要形式有水溶液胶体、粉状及胶乳 3 种，并可有阴离子、阳离子和非离子等类型。国内外 PAM 产品中以粉状产品居多，不同剂型产品中以阴离子型产品为主，其次为非离子型产品。阳离子型产品正在逐步增长。

PAM 分子链的链接具有正常的头—尾结构，但还含有少量的头—头结构。链的立体结构以无规立构为主。干的固体 PAM 在室温下是坚硬的玻璃态聚合物。固体 PAM 的外观因制造方法而异。冷却干燥得到的产物是白色松散的非晶固体；由溶液沉淀后干燥得到的是玻璃状的半透明固体；在玻璃板上浇铸干燥得到的是半透明、硬脆的薄片。

PAM 无毒，无臭，密度 1.302 g/cm^3 （23℃），临界表面张力 $35 \sim 40 \text{ mN/m}$ ，玻璃化温度

188℃, 软化温度 210℃。除溶于乙酸、丙烯酸、氯乙酸、乙二醇、甘油、熔融尿素和甲酰胺少数极性溶剂外, 一般不溶于有机溶剂。水是 PAM 的最好溶剂, 易溶于冷水, 溶解能力与产品形式、大分子结构、溶解方法、搅拌、温度及 pH 值等因素有关。粉粒产品若能防止结团, 则比水溶液胶体产品易溶。胶乳产品溶解性最好。提高温度能促进溶解, 但一般不宜超过 50℃, 以防止降解及产生其他反应。粉粒产品在制造时适量添加一些无机盐 (如硫酸钠等)、尿素和表面活性剂等, 能减弱 PAM 大分子间的氢键缔合, 防止结团, 有助溶解。

PAM 的热稳定性优于其他电解质, 但长期在高温下受热也发生分解。它在 210℃ 以下因脱水有轻微失重; 在氮气中加热到 210~300℃ 时相邻酰氨基间分解失水, 且有酰亚氨基生成, 放出氨气; 温度升到 500℃, 变成黑色粉末。若经充分干燥, 则温度高达 280℃ 时仍保持稳定。

PAM 水溶液为均匀清澈的液体, 水溶液粘度随聚合物相对分子质量的增加明显升高, 并与聚合物的浓度变化呈对数增减。聚丙烯酰胺溶液对电解质有良好的容忍性, 如对氯化铵、硫酸钙、硫酸铜、氢氧化钾、碳酸钠、硼酸钠、硝酸钠、磷酸钠、硫酸钠、氯化锌、硼酸、磷酸等都不敏感, 与表面活性剂也能相容。聚丙烯酰胺可耐霉菌的侵蚀, 但不耐其他微生物的侵蚀。PAM 和它的衍生物可以广泛应用于水处理、石油、造纸、煤炭、矿冶、地质、轻纺、建筑等工业部门的絮凝、增稠、减阻、凝胶、粘结、阻垢等领域^[4]。

聚丙烯酰胺的化学性质:

聚丙烯酰胺及其共聚物分子链上的侧基为活泼的酰胺基, 它能发生多种化学反应, 这是因为酰胺基的氧原子上未共用电子对与羰基双键中的 π 电子形成共轭体系, 由于共轭效应的发生, 使氮原子上的电子云密度降低, 与它相连的氢原子就会受到它们诱导影响, 变得比较活泼, 因此酰胺基能发生多种反应。工业中为制备高分子量的 AM 共聚物, 通过这些反应对 PAM 进行化学改性, 以制得含有阴离子 (如 $-\text{COO}^-$), 阳离子 ($-\text{NH}_2\text{N}^+\text{R}$) 以及非离子 ($-\text{NH}_2$) 的聚丙烯酰胺衍生物, 从而扩大它的应用范围。进行聚丙烯酰胺的化学改性, 可在聚合物水溶液或胶乳中进行, 也可在溶胀着的聚合物粒子中进行, 但反应只能在聚合物粒子表面而进行, 产品离子化程度很低且不均匀。为达到较高的化学转化, 克服过于粘稠的现象, 需在 5% 以下的稀溶液中反应, 所得产品中有效物含量较低。改性产物贮存稳定性较差, 易自发交联或分解, 必要时需加入稳定剂。

PAM 由单体丙烯酰胺 (AM) 聚合而得到高分子量化合物。而 AM 具有双重官能团——双键和酰胺基, 因此具有不饱和烯烃和酰胺的特性。

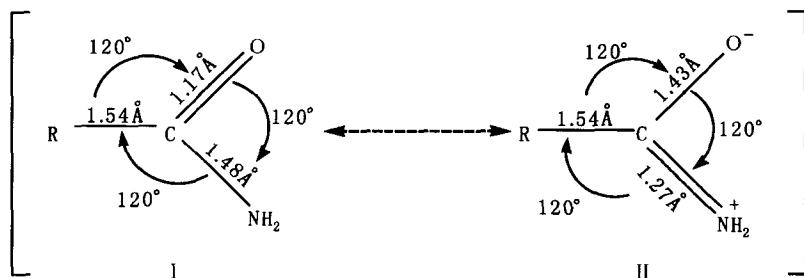
1. 烯烃的聚合性能

乙烯是典型的不饱和烯烃, 它的聚合物一般都认为是典型的线性结构。事实上自由基聚合的聚乙烯, 从密度和结晶度测定估计, 100 个主链碳原子有 1~8 个短支链, 从光散射测定相对分子质量和回旋半径, 计算出 300~3000 个碳原子平均有一个长支链。高压法聚乙烯含有少量不饱和结构, 其总的不饱和度不超过链节数的 0.1%~0.2% [聚乙烯相对分子质量范围为 $(2\sim3) \times 10^4$]。经分析研究确定: 乙烯在聚合过程中, 增长链对它本身进行内部链转移导致了支链和双键的生成。AM 在聚合时生成的主链相似于聚乙烯, 链转移必然产生支链。

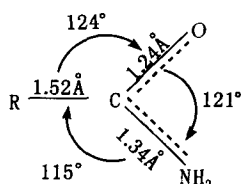
2. 酰胺结构的性能

AM 的 $-\text{CONH}_2$ 是一个吸电子基, 可按阴离子自由基聚合。在 $-\text{CONH}_2$ 中, N 原子孤

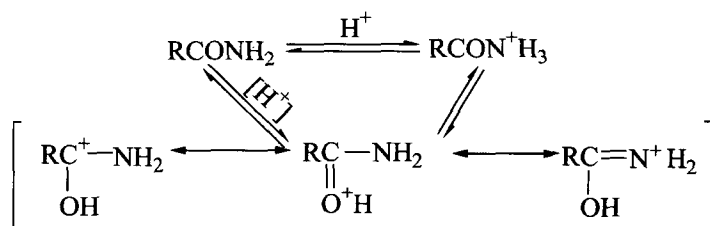
电子对和羰基共轭,使得 C—N 键长 ($1.376\text{\AA}$) 较 R—NH₂ 键长 ($1.474\text{\AA}$) 短。由于共轭效应,电子均匀化使 C—N 具有某些双键性质。酰胺共振结构可写成:



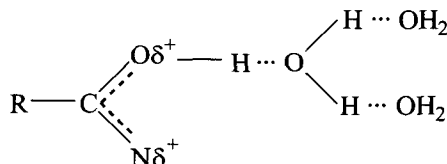
通过 X 衍射测定,酰胺晶态条件下是一个平面结构,处于两个极端共振结构的中间状态。在气相条件下,键长和键角基本相同:



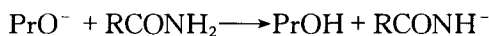
酰胺表现为两性。酰胺的碱性是由于电子沿 $O\cdots C\cdots N$ 离域效应。酰胺质子化, O 和 N 都是可能的位置,它们对应的共轭酸可表示为:



N 原子碱性虽比羰基的 O 原子强,但共振结构组分平衡有利于向 O 的共轭酸移动。来自 ¹⁵N 的核磁共振可推断质子化在 O 的位置上,而且是单质子化,从而定性解释酰胺正离子的高度溶剂化:

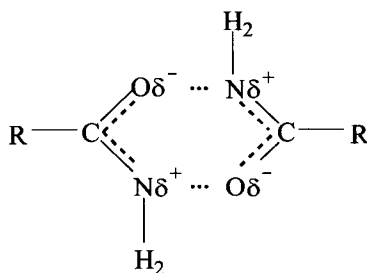


酰胺是个弱酸, Hine 测定了其在异丙醇 (PrOH) 中平衡常数 K_e 。



Bowder 通过关系式 $pK_a = pK_e + 18.31$, 由 K_e 可得到酰胺的近似酸常数 K_a , 和酸碱性相一致。酰胺在形成氢键的过程中既可作为质子给予体也可以接受质子, 重要的特征是在浓溶液中自身缔合形成氢键的二聚体或多聚体, 从酰胺气相到固相的红外光谱 ν_{NH} , ν_{CO} 减

少可以证实。酰胺的偶极特性可形成偶极—偶极二聚体：



含羰基的化合物倾向生成烯醇负离子，使体系能量降低，因此 α 氢易离解而具有酸性，表 1.1 中列举了含羰基的衍生物的代表性化合物 α 氢酸性比较。

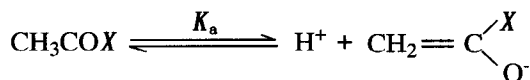
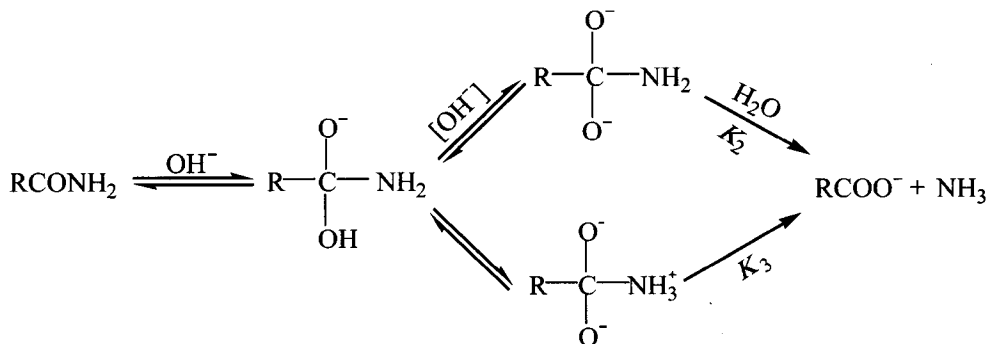


表 1.1 含羰基的代表性化合物 α 氢酸性比较

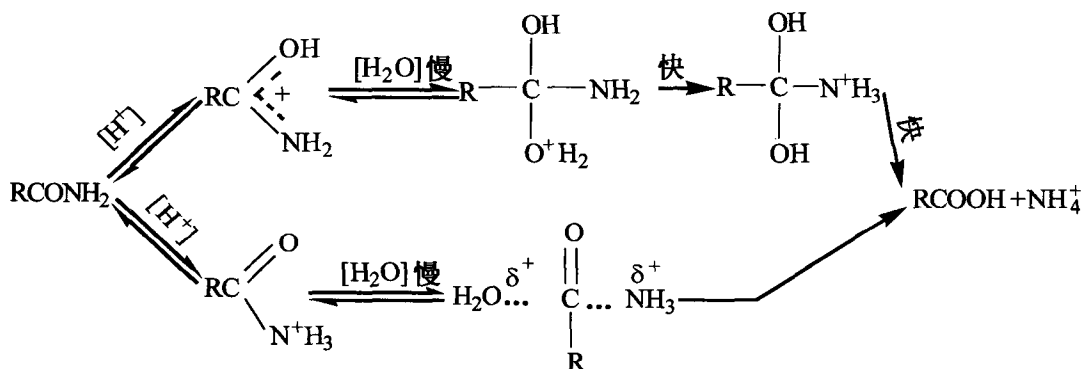
化 合 物	α 氢的 pK_a
CH_3COCl	~ 16
CH_3CHO	17
CH_3COCH_3	20
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	25
CH_3CONH_2	30

数据表明：酰胺 α 氢最不活泼，因此 α 氢离解就需要较大能量。这可归结酰胺 N 原子的孤电子对碱性较强和孤电子对与羰基共轭体系趋于稳定的结果。

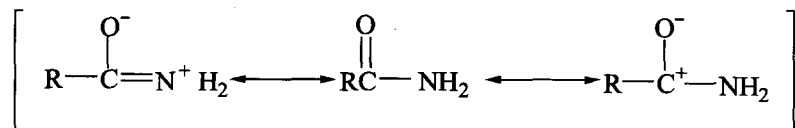
酰胺水解导致 $\text{CO}-\text{NH}_2$ 键断裂，生成原来的酸和氨，反应属于亲核取代反应。由于 $-\text{NH}_2$ 推电子效应，羰基活性降低，加上水的惰性，反应极其缓慢。在碱性介质中水解比较容易，酰胺在亲核试剂 OH^- 攻击下，形成四面体中间产物，由于酰胺基上的 $\text{C}-\text{N}$ 键不易断裂，所以正四面体中间产物的分解 (K_2 和 K_3) 是反应的控制步骤：



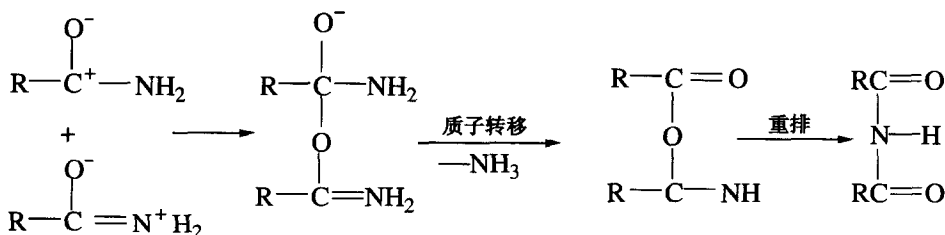
酰胺在酸催化下水解，酰胺质子化才有助于水分子亲核进攻，而亲核加成到羰基是反应控制步骤，这一慢步骤是氧的共轭酸形成正四面体的中间产物，还是氮的共轭酸 $\text{S}_{\text{N}}2$ 平移或两者结合，Williams 证据表明：氧的共轭酸形成四面体中间产物路线有利于酰胺水解：



酸浓度提高,可促进酰胺质子化,但水的质子化降低了亲核进攻能力。酰胺在酸性介质中水解有一极大值,它取决于酸度和酰胺结构。酰胺在酰化剂作用下,生成酰亚胺化合物,酰胺在高温下可以自我酰化,从 $-\text{CONH}_2$ 键长和键角分析,酰胺具有偶极结构,共振结构可描述为:



氧的亲核性和碳原子正电性,可促进酰胺间亲核取代生成酰亚胺结构,可表示为:



强碱(NaH)和酸催化促进酰亚胺生成。酰亚胺在酸碱介质中都可以水解,当 $\text{pH} > 3$ 以碱催化方式进行;当 $\text{pH} < 1.5$ 时以酸催化方式,但要在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下,并需要很长时间。

AM在碱催化下,加热聚合而形成 β -氨基丙酸(尼龙3)。聚合是通过质子转移实现的:

