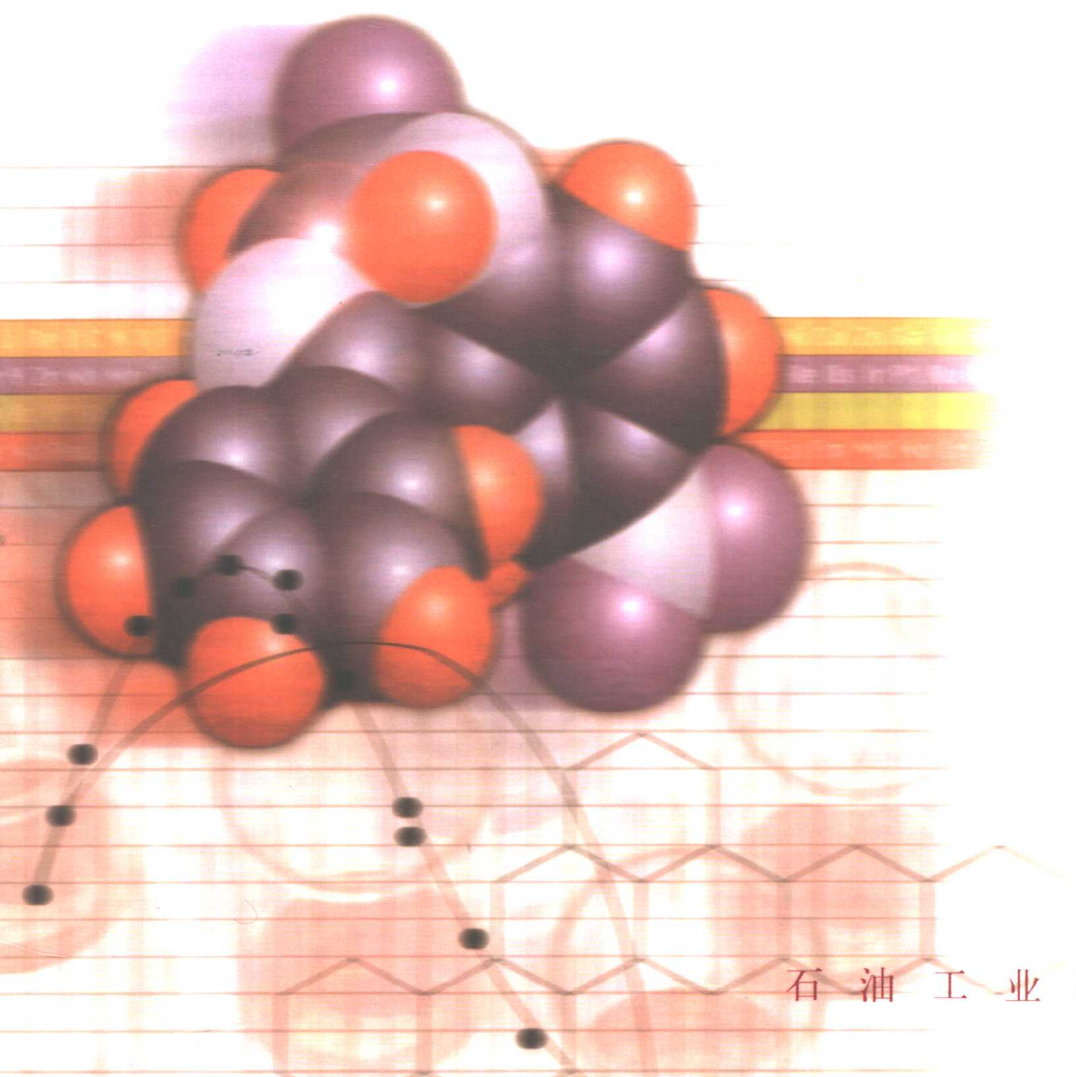


大幅度

提高石油采收率的 基础研究

沈平平 俞稼镛 主编



石油工业出版社

大幅度提高石油 采收率的基础研究

沈平平 俞稼镛 主编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是根据国家重点基础研究项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”各课题文献综述汇编而成,较系统地论述了化学复合驱技术的国内外最新进展。全书共分12部分,即化学驱油剂表面活性剂的研究进展、水溶性高分子的研究和应用现状、驱油体系化学剂及其与原油活性组分间协同效应的研究、油水界面膜与乳化及破乳规律研究、驱油体系与油藏岩石及油膜相互作用的研究、储集层原型地质规律研究、油藏精细地质建模研究现状及发展方向、长期水驱后剩余油分布规律研究、化学驱多相渗流规律研究、复杂驱动体系油藏物理模拟和相似准则研究、提高采收率数学模型及解法研究。

本书可供从事提高石油采收率工作的技术人员及有关院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

大幅度提高石油采收率的基础研究/沈平平,俞稼镛主编.
北京:石油工业出版社,2001.5

ISBN 7-5021-3356-9

I. 大…

II. ①沈…②俞…

III. 二次采油-文集

IV. TE357-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第23585号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京乘设伟业科技排版中心排版

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 16开本 30.75印张 784千字 印1—500

2001年5月北京第1版 2001年5月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-3356-9/TE·2515

定价:98.00元

(内部发行)

《大幅度提高石油采收率的基础研究》

编委会

主任：沈平平

副主任：俞稼镛

委员：刘新厚 罗平亚 李妙贞 李明远

杨普华 贾爱林 颜捷先 李秀生

刘明新 袁士义 王红庄 赵 睢

前 言

随着我国国民经济的稳定增长,对石油的需求也不断提高,但是我国石油短缺状况十分严峻,石油供需矛盾加剧。这表现在我国人均石油资源量仅占世界平均水平的1/6,已开发的油田多数均已进入高含水中后期开发阶段,水驱采收率不高(平均只有33%),约2/3的资源还留在地下;开发剩余可采储量及勘探发现新储量的难度也越来越大。根据国民经济的发展态势和国内许多部门的预测,如按国民经济年增长8%的速度计算,到2010年国内对石油的需求量将达到 2.6×10^8 t,而采用目前的开采技术,全国年产量为 1.66×10^8 t左右,仅能满足国家需求的64%左右,30%以上的原油需求将依赖进口。因此,我国迫切需要发展新的石油开采技术,以大幅度提高老油田的采收率和扩大已探明资源的利用率。

根据我国提高采收率方法的筛选、潜力分析及发展战略研究结果,我国注水开发油田(其储量和产量均占全国的80%以上)提高采收率的方法主要为化学驱方法,覆盖地质储量达 60×10^8 t以上,可增加可采储量 10×10^8 t,为各种提高采收率方法潜力的76%,是我国提高采收率研究的主攻方向。化学复合驱由于综合发挥了碱、聚合物和表面活性剂等化学剂的作用,特别是利用了原油中的天然表面活性剂与加入的表面活性剂、聚合物间的协同效应,可大幅度提高石油采收率,是一项很有前途的提高采收率方法。我国研究的三元复合驱工作已从机理研究、配方优选进入到了先导性矿场试验阶段,并取得了明显的增油降水效果。但由于复合驱机理复杂,并涉及到界面现象和物理化学渗流等各学科的问题,加之目前复合驱体系成本较高,这也是国际上化学驱处于低潮的根本原因。因此,研制出高效廉价无环境污染的表面活性剂和驱油体系是化学复合驱进入工业化应用的前提。同时,化学复合驱的技术涉及多方面的基础研究,需要油气藏开发地质学、油层物理学、油藏工程学、渗流力学、物理化学、合成化学、计算数学等多学科的交叉集成,共同合作才能完成。

为了加强提高采收率的基础研究,使化学驱提高采收率这一新技术尽快转化为现实生产力,在国家科技部基础司、中油集团公司和中油股份公司、中国科学院领导的关心和支持下,国家重点基础研究发展规划项目“大幅度提高石油采收率的基础研究”自1999年10月正式启动。为保证高质量完成此科研任务,各课题组对国内外相关领域进行了详细的调研,共调研文献1千余篇,通过汇总形成此书。

本书由各专题负责人及科研骨干编写,从驱油体系、驱油体系与油藏的相互作用、油藏精细描述、物化渗流与数值模拟四方面,通过12个研究课题的文献综述,较系统地论述了化学复合驱技术在的国内外的进展,并探讨了相关领域国内外的发展趋势,这不仅对于完成国家重点基础研究“大幅度提高石油采收率的基础研究”具有较强的参考价值,同时对于从事提高石油采收率研究的人员也有一定裨益。

由于编辑水平有限,书中若有不当之处,敬请读者批评指正。

目 录

化学驱油剂表面活性剂的研究进展·····	(1)
驱油聚合物分子设计、合成及其性能研究·····	(38)
驱油体系中超分子结构与界面性质的研究·····	(93)
驱油体系化学剂间及其与原油活性组分间协同效应的研究·····	(133)
油水界面膜与乳化、破乳规律研究·····	(160)
驱油体系与油藏岩石及油膜相互作用的研究·····	(194)
储集层原型地质规律研究·····	(241)
油藏精细地质建模研究现状及发展方向·····	(283)
长期水驱后剩余油分布规律研究·····	(319)
化学驱多相渗流规律研究·····	(339)
复杂驱动体系油藏物理模拟和相似准则研究·····	(411)
提高采收率数学模型及解法研究·····	(435)

化学驱油剂表面活性剂的研究进展

摘 要 化学驱油技术是三次采油的主要方法,其中表面活性剂驱油以及和聚合物、碱等形成复合驱油体系是非常重要的发展方向之一。本文对用于化学驱表面活性剂的研究现状进行了分析。并且将重点放在化学驱表面活性剂的合成方法以及工业化生产现状上,同时关注了对化学驱表面活性剂形成超低界面张力的结构因素、环境因素等理论的研究现状。

主题词 化学驱油剂 表面活性剂 分子设计 超低界面张力 合成

引 言

能源是一个国家赖以生存和发展的重要资源。石油作为一种廉价高效的资源在国民经济中有着不可替代的作用。自改革开放以来我国的年经济增长率超过8%,并且近期增长挺坚,这种增长势头意味着对能源的极大需求。我国自1993年已从石油出口变为石油进口^[1]。而从全球来看,OECD(经济合作发展组织)国家从1996年开始石油产量逐渐滑坡,并仍将继续下滑,但石油消费量却以1.5%的速度逐年增长,预期对石油进口的依赖程度增强,非OECD国家原油消费占全球的总量将从1990年的44%上升到2010年的52%左右,因此原油的总消费量到2010年仍将呈上升趋势^[2]。

从全球范围看要满足上述原油需求,非中东地区的原油生产需进一步加强,我国由于能源密集型产业如石油化工的发展,人口密度增加以及现代化程度提高带来交通部门需求的增长以及城市膨胀等因素都使得原油的供求矛盾更加突出。在目前的探明储量中,柴达木盆地是很具有发展潜力的地区。但由于自然条件苛刻,使得该地区明显存在着经济上和技术上的不确定因素。目前我国原油稳产主要依靠大庆油田和胜利油田,45%的原油出自大庆。大庆油田在无新探明储量的情况下,依靠三次采油新技术年稳产原油 $5500 \times 10^4 \text{t}$ ^[3]。随着经济的增长,我国对石油的需求量将会进一步增加,据加拿大能源经济学家估计到2000年我国石油进口将达到 $13 \times 10^4 \text{t/d}$ ^[4]。面对这种形势我国的主要策略为:维持老油田的产量,增加西部油田及海上原油的产量,加大石油天然气的利用程度。因此如何利用新的科学技术保持老油田的稳产、高产是摆在石油行业及科研部门工作者面前的一个重要课题。

众所周知,石油的开采过程分为一次采油、二次采油、三次采油。一次采油是利用地层天然能量驱动原油,如溶解气驱、气顶驱。一次采油采收率为10%左右,二次采油是利用维持地层压力的方式如注气或注水的方法。一采、二采后能采出原油储量的30%~40%,剩余60%~70%原油均残留在地下^[5]。如何运用新技术、新方法将残余在地层的原油开采出来是三次采油的研究内容。三次采油的潜力极大,以美国为例如果能用三次采油新技术额外增加6%的原油采收率就可生产出 $240 \times 10^8 \text{bbl}$ 原油,如果把这部分产量按20年分配那么就可增长到几乎完全不从中东进口石油的境地^[6]。加拿大和美国利用三采技术采出的原油产量分别为10%和25%^[7],由此可见三次采油技术的重要性。我国从人均角度来看,依然是一个贫油国家,石油又是不可再生资源,因此最大限度地保护油气资源,以保证从油藏中采出更多的石油

是我国能源发展的重要战略目标。而加强对三次采油新技术(Enhance Oil Recovery)的研究和应用无疑具有重大的经济价值和学术价值。

三次采油提高原油采收率的方法为两类:一类是热采方法,另一类是化学驱。就化学驱而言,复合驱是目前最具商业前景的方法之一。此法中表面活性剂的用量一般控制在0.3%左右,而油水之间的界面张力仍可达到 10^{-3} dyn/cm,由于表面活性剂用量低,加之国际油价的上涨,人们已有理由将复合驱提到商业化的日程。推动复合驱的重要问题之一仍然是选择廉价,原料充足,活性高的表面活性剂。迄今为止大量的研究工作和现场试验仍然采用石油磺酸钠、羧酸盐、改性木质素磺酸盐。

一、化学驱油剂及表面活性剂的理论研究

表面活性剂驱利用外加表面活性剂大大降低油水界面张力,从而提高毛细管数,提高驱油效率。为大幅度提高驱油效率,毛细管数必需增加四个数量级。在影响毛细管数的参数中,只有界面张力的改变能满足这一点,选择合适的表面活性剂,能使油水界面张力从 $20\sim 30$ mN/m³降低到 10^{-3} 或 10^{-4} mN/m³。三次采油中使用的表面活性剂配方有以下几种结构形式:胶束溶液、微乳液和液晶分离相。这些微观结构的形成取决于表面活性剂配方中的成分,同时对驱油效率有着重要影响。

表面活性剂分子在结构上的最大的特点是它一般总是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分和极性的、亲水(疏油)的集团共同组成的,而且两部分分处两端,形成不对称结构。因此表面活性剂是一种两亲分子,具有既亲水又亲油的性质。

1. HLB 值

表面活性剂的亲水性可以用 HLB 值(hydrophile - lipophile balance)进行定量描述^[8]。HLB 值应用于乳化时,因油相不同,而对表面活性剂 HLB 值有不同的要求:乳化一定的油需要一定 HLB 值,既称为此油所需的 HLB 值。HLB 值具有加和性。为找出最佳乳化剂的配方,必须试验其它有同样 HLB 值的混合物,以确定何种结构的表面活性剂具有最好的乳化效果。

$$HLB = 7 + \sum(\text{亲水的集团数}) - \sum(\text{亲油的集团数})$$

HLB 值方法是有用的,但是存在严重的缺点,既 HLB 值并不能表明一个表面活性剂的乳化效率(所需的浓度大小)和能力(形成乳状液的稳定性),而只能表示出所形成的乳状液的可能类型。甚至连类型在某些情况下也无法完全肯定。HLB 值方法对于体系的成分、温度等条件变化皆未作合理的考虑。

2. 相转变温度

在一特定体系中,该表面活性剂的亲水、亲油性质达到适当平衡的温度称为相转变温度,简称为 PIT^[9~10]。对 O/W 型乳液,合适的表面活性剂应该有比乳状液保存温度高 $20\sim 60$ ℃的 PIT;对 W/O 型的乳状液,则选用低于乳状液保存温度 $10\sim 40$ ℃的 PIT。

3. R 值理论

在微乳液形成机理的研究过程中,国外学者从最基本的分子间相互作用力考虑,提出并发展了 R 值理论^[11~14]。既然任何物质间都存在相互作用,作为双亲物质的表面活性剂分子必然同时与水分子与油分子之间有相互作用。这些相互作用的叠加决定了界面膜的性质。

该理论的核心是定义了一个内聚作用能的比值,并将其变化与微乳液的结构和性质相关联。

R 值理论首先明确了表面活性剂存在如下的界面微观结构。在微乳液体系中存在三个相区,既水区(W)、油区(O)和界面区或双亲区(C)。界面区被认为具有一定的厚度。其中表面活性剂是主体,但还包含一些渗透到表面活性剂亲水基层和烷基链层中的水和油分子。真正的分界面是表面活性剂亲水基和亲油基的连接部分,整个界面区域的厚度可以认为类似于油/水分界面的厚度。超过这个厚度,压力是各向异性的。

在界面区域里多种分子间相互作用, R 值理论将之归纳为内聚作用能。以表示单位面积上分子与分子之间的内聚能,它们是分子间相互作用能中的吸引部分,为负值。在界面区表面活性剂的亲油基一侧,存在着油分子与油分子之间的内聚能 A_{OO} 、表面活性剂分子烃链与烃链之间的内聚能 A_{LL} 和表面活性剂分子与油分子之间的内聚能 A_{CO} ,而在另一侧则存在水分子与水分子之间的内聚能 A_{WW} 、表面活性剂分子极性集团之间的排斥力 A_{HH} 和表面活性剂分子与水分子之间的内聚能 A_{CW} 。

内聚能 A_{CO} 促使表面活性剂与油区的互溶,而 A_{OO} 和 A_{LL} 则阻碍这种溶解。 A_{CW} 促使表面活性剂与水区的互溶, A_{WW} 和 A_{HH} 则阻碍这种溶解。如果 A_{CO} 和 A_{CW} 中任一种相对于另一种过分强烈,则不能形成稳定的 C 层,油、水分成两相,表面活性剂将大部分溶于某种溶剂。当 A_{CO} 和 A_{CW} 之间的差异不是很大时,则形成一个稳定的 C 层,除热运动外, A_{CO} 和 A_{CW} 间的相对大小将决定 C 层的曲率,从而决定体系中水和油的分散状况。

R 值概念开始由 Winsor^[11]提出时,仅仅考虑了表面活性剂分子与水和油分子的相互作用,定义为 $R = A_{CO}/A_{CW}$ 。事实上,界面区存在着对油、水两相的分离起促进作用的其它作用,Winsor^[12]后来将之修正为 $R = (A_{CO} - A_{OO})/(A_{CW} - A_{WW})$ 。但是该式仍然忽略了 A_{LL} 和 A_{HH} 作用。因此 Bourrel^[9]等通过深入研究,综合考虑了界面区中所有的相互作用,将 R 值重新定义为^[13,15~16](图 1):

$$R = (A_{CO} - A_{OO} - A_{LL})/(A_{CW} - A_{WW} - A_{HH})$$

式中 A_{CO} ——表面活性剂分子与油分子之间的内聚能,反映了表面活性剂在油相中的混溶能力;

A_{OO} ——油分子与油分子之间的内聚能,降低表面活性剂在油相中的混溶能力;

A_{LL} ——表面活性剂分子烃链与烃链之间的内聚能,降低表面活性剂在油相中的混溶能力;

A_{CW} ——表面活性剂分子与水分子之间的内聚能,反映了表面活性剂在水相中的混溶能力;

A_{WW} ——水分子与水分子之间的内聚能,降低表面活性剂在水相中的混溶能力;

A_{HH} ——表面活性剂分子极性集团之间的内聚能,提高表面活性剂在水相中的混溶能力;

R ——受到表面活性剂的分子结构和环境的影响。

4. 等效烷碳数 EACN 概念

Cayias 等人提出了等效烷碳数(EACN)的概念^[17~20]。对于一种表面活性剂水溶液,测定它与一系列正构烷烃的界面张力时,发现它与其中一种烷烃界面张力为最低。此正构烷烃碳

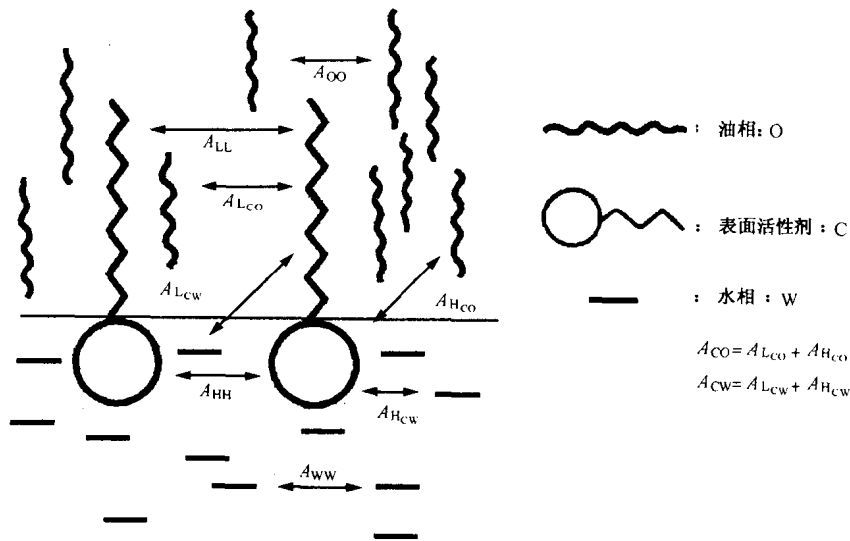


图1 分子间相互作用示意图

数称为该表面活性剂的 n_{\min} ; 此时的界面张力记为 γ_{\min} 。在固定盐浓度和表面活性剂浓度的情况下, 测定某一油相与 n_{\min} 值不同的系列表面活性剂的界面张力, 产生最低界面张力的表面活性剂的 n_{\min} 值称为该油相的 EACN 值。对于相行为或界面张力的研究, 可以用烷烃或烷烃混合物代替原油。油相的 EACN 值为油相固有的性质, 它不随作为标尺的表面活性剂的变化而变化。

5. 表面活性剂性质对界面张力的影响

表面活性剂的结构对形成低界面张力的体系性质有非常大的影响^[21~25]。烷基苯磺酸盐分子中烷基的数目、大小和位置显著地影响其 n_{\min} 和 γ_{\min} , 苯环在烷基链上的位置有时也有明显的影响。文献[21~25]对 60 种以上的不同结构的纯烷基苯磺酸盐在不同油链长度产生的最低界面张力进行研究, 发现有三大类结构。结构不同, 产生的最低界面张力的油链长度相同时, 其最低界面张力相差以数量级计。当分子量固定时, 烷基分支化总是使 n_{\min} 变小。

二、化学驱油剂表面活性剂的合成与改性研究

目前我国东部地区的主要油田(大庆、胜利等)已进入了二次采油的后期阶段。为了提高现有油田的采收率, 三次采油技术的开发研究已势在必行。目前普遍认为, 采用三元复合驱进行三次采油是较有效的方法, 一般能使原油采收率提高 15% 以上^[26], 现已得到石油工业界的高度重视。三元复合驱是指碱与表面活性剂及高分子聚合物(ASP 体系)有机地复合后进行驱油。大量研究表明, 采用三元复合驱驱油比单纯碱驱、聚合物驱能更有效地驱油^[27~29]。大庆油田进行的三元复合驱先导性矿场试验表明, 在注入三元复合体系 0.3PV 条件下, 原油采收率可比水驱提高 20%^[30]。因此, 三元复合驱被认为是继聚合物驱之后的又一种更有希望的三次采油新方法。三元复合驱用表面活性剂的研究在我国虽已开展了多项研究, 但至今还没有取得实质性的进展, 大多处于室内合成和中试阶段, 产品性能不稳定。国内还没有有较大规

模的表面活性剂生产厂。

1. 三元复合驱对表面活性剂的要求

现有资料及试验研究表明^{[14][1]},适合做三元复合驱用的表面活性剂必须达到下列技术指标:

(1)三元复合体系与原油的界面张力需达到 10^{-3} mN/m 数量级,并且低张力区域较宽,有广泛的适应性。

(2)三元复合体系中表面活性剂总浓度小于 0.6%,因而研究的表面活性剂需具有较好的抗稀释性,在低浓度时也应具有超低界面张力,且保证在整个驱替过程中不发生严重的色谱分离现象。

(3)能与碱、聚合物有良好的配伍性,避免出现相分离沉淀等现象,产品具有一定的稳定性。

(4)表面活性剂在岩石上的滞留损失量应小于 1mg/g 岩心。

(5)三元复合驱体系在天然岩心上的驱油效率比水驱提高 15% 以上。

2. 国外驱油用表面活性剂研究现状及发展趋势

国外三次采油用的表面活性剂工业化产品主要有两大类:一是石油磺酸盐为主的表面活性剂,二是烷基苯磺酸盐为主的表面活性剂,这两种表面活性剂原料都取自原油,原料来源广、数量大,因而也是国外三次采油用量最大的表面活性剂。有关磺酸盐、石油磺酸盐的合成及一般介绍及其相行为的研究,国内外有过大量的报道,文献[34~40]对于成分复杂的石油磺酸盐,其产品最大的问题首先是要做到质量稳定,Witco 和 Petrostep 二家公司提供的产品基本上能满足实验室研究工作的需要,但国内厂家生产的 SPS 无法保持产品的稳定性,因而给生产和科研工作带来了困难,上面提到的羧酸盐和改性的木质素磺酸盐也存在同样的质量稳定问题,关于产品的质量稳定性问题属于商业机密,至今还没有见到国外有任何报导,对于上述组成复杂的表面活性剂,要想做到分子设计进行定向合成确定具有很大的难度,比较可行的途径是找出具有代表性结构的组分并合成系列纯的模型化合物,通过研究其物理化学和表面化学性质,从中找出结构与性能的关系,从而为工业生产提供理论依据。

3. 化学驱油剂——表面活性剂的合成研究

至今尚未见到国外杂志上对确定结构表面活性剂化合物的详尽合成方法的报道(专利除外),推测有两方面的原因:一是属于商业机密,另外由于各种原油的特异性,即使有某些报道,其产物也没有普适性。

1) 石油磺酸盐

石油磺酸盐的生产^[41]是由富芳烃原油或馏分(含芳烃 70% 以上,沸点范围约 210~500℃),直接用 SO_3 或发烟硫酸磺化,再用碱中和得烷基芳基磺酸盐,原油磺化制备石油磺酸盐工艺流程框图见图 2。

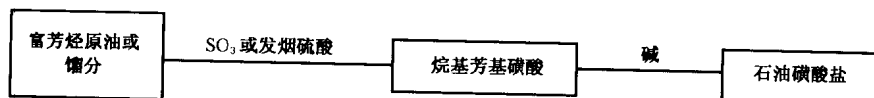


图 2 石油磺酸盐制备流程框图

目前,美国三次采油用的石油磺酸盐产量在 10×10^4 t/a 以上,还准备建新的生产厂扩大产量,有代表性的石油磺酸盐商业产品为 Wicto-1080,该剂是以石油磺酸盐为主剂与其他表

面活性剂复配的产品。

2) 烷基苯磺酸盐

烷基苯磺酸盐的生产^[41~42]是将芳烃(苯、甲苯、二甲苯或萘)烷基化产物用 SO_3 或发烟硫酸进行磺化,再用碱中和制得,其中烷基碳数主要为 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{16}$ 。烷基苯磺酸盐生产工艺流程框图见图 3。

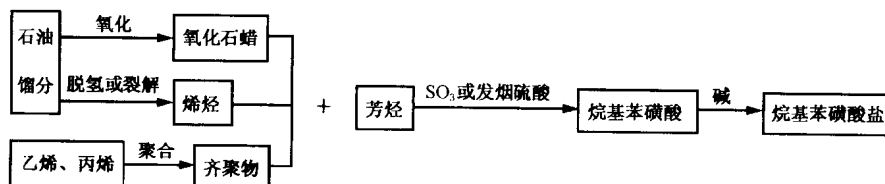


图 3 烷基苯磺酸盐生产工艺流程框图

烷基苯磺酸盐产品质量较稳定,性能好,但生产工艺相对较复杂,因而产品价格比石油磺酸盐要高。美国生产的在大庆油田采用的烷基苯磺酸盐商业品具有代表性的是 ORS—41 及 B—100,这两种表面活性剂是以烷基苯磺酸盐为主剂与其他助表面活性剂复配的产品。大庆油田对 ORS—41 的测试表明,能在较广泛的碱浓度(NaOH 浓度为 $0.8\% \sim 1.5\%$)范围内均能使油水界面张力达到 10^{-3}mN/m ,且抗稀释能力较强,超低界面张力活性剂浓度范围为 $0.1\% \sim 0.4\%$ (wt),产品性能稳定,与聚合物有较好的配伍性。大庆油田三元复合驱在杏五区先导性试验用的表面活性剂即为 ORS—41。

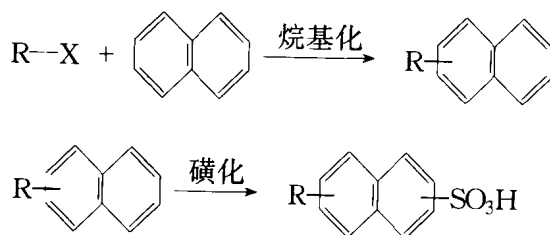
大庆油田对 B—100 的测试表明,活性剂浓度范围在 0.2% (wt) $\sim 0.5\%$ (wt)内,在一定的碱浓度下均能使大庆原油与矿化水之间产生超低界面张力,达到 10^{-3}mN/m 数量级,静吸附量不大于 1.0mg/g 岩心。

由于磺酸盐类表面活性剂为阴离子型,它与二价阳离子(地层水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)会发生沉淀,当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 超过 300ppm 时便失去驱油效果。为此,国外还在继续开发研究适合高含盐、高 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子地层用的表面活性剂,包括多官能团的表面活性剂、非离子型表面活性剂、以及牺牲剂(价格便宜的表面活性剂,优先吸附在岩石上,从而减少主要表面活性剂的吸附损失)的研究^[43~44],并且注重各表面活性剂的复配研究^[45]。

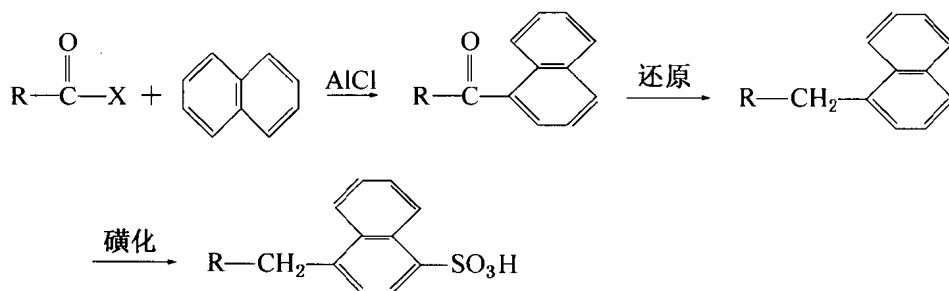
3) 直链烷基萘磺酸盐的合成

文献报道直链烷基萘磺酸盐的合成方法主要有三种:

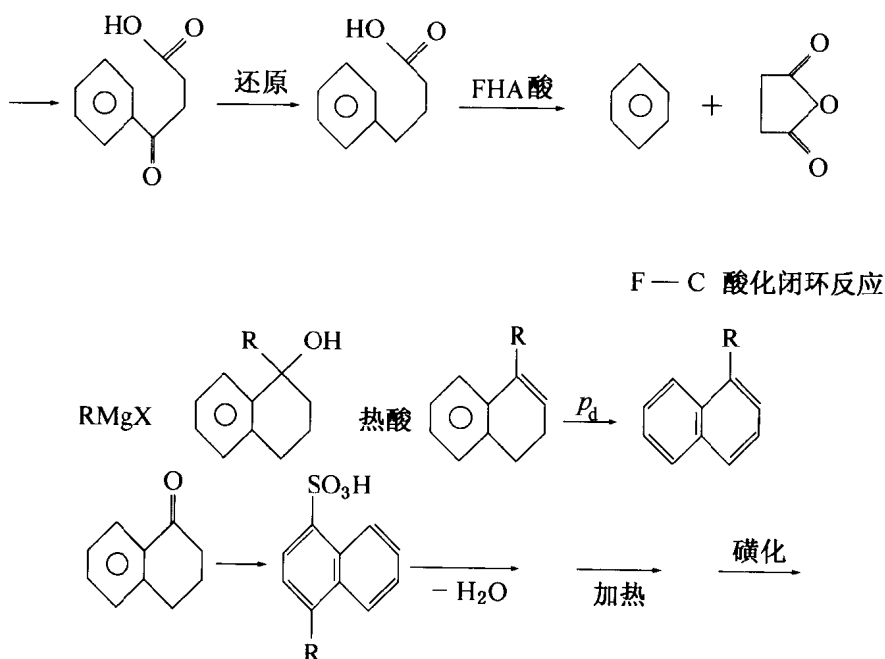
(1) 萘的 F—C 烷基化,后磺化^[46~48]:



(2) 萘酰基化,还原,后磺化^[49~51]:



(3)通过闭环反应,合成萘的衍生物(Haworth 合成)^[52]:



以上合成法中,方法 1 由于在烷基化时,R-X 易产生异构化而且难以控制反应仅生成单烷基化产物,提纯困难,一般不采用。方法 3 合成步骤多,产率不高,也不常采用。

方法 2 步骤少,酰基化只产生直链烷基萘,值得考虑。方法 2 中:

酰卤由羧酸与二氯亚砷反应合成,产率很高^[53]。生成的 C₄~C₁₀的酰卤其沸点与相应的羧酸相差较大,可以用蒸馏提纯或直接用于下一步反应^[54~55]。下一步酰卤与萘的酰基化,以无水三氯化铝为催化剂,由于三氯化铝与酮络合,其需要量为三氯化铝/萘(摩尔比)=1.2:1.0,该步反应用 1,2-二氯乙烷为溶剂,反应温度控制在 50℃ 以下^[56],下一步酮的还原,采用锌汞齐 Zn/HgCl₂(质量比)20:1,回流 20h^[57],再此条件下 IR 表明反应后无羰基吸收峰,羰基完全被还原。磺化步骤用氯磺酸,定量关系好,产率高^[58~59]。

4. 国内驱油用表面活性剂研究现状及发展趋势

我国开展三次采油用表面活性剂的研究将近 20 年,最早开展研究的单位是大庆油田和玉门油田。之后,中国北京石油勘探开发研究院、北京化工大学、江汉石油学院、中国科学院化学所等单位也陆续参与研究。国内一开始研究驱油用表面活性剂主要集中在石油磺酸盐上,后来,逐渐开始研究石油羧酸盐、烷基苯磺酸盐、木质素磺酸盐等表面活性剂,现归纳如下。

1) 石油磺酸盐

前已述及,石油磺酸盐是由富芳烃原油及馏分经磺化、中和而得。在我国已开发的油田中,仅有少数油田(如新疆克拉玛依油田、大港羊三木油田)的原油芳烃含量较高,其余绝大多数油田原油芳烃含量少。中国石油勘探开发研究院油化所采用大港羊三木油田减二线馏分油(芳烃含量约 50%)为原料,用 SO_3 及发烟硫酸磺化,NaOH 中和,得到的石油磺酸盐产品能使油水界面张力达到 $10^{-2}\text{mN/m}^{[60]}$ 。

此外,中国北京石油勘探开发研究院采收率所,采用孤岛馏分油为原料,用 SO_3 磺化,NaOH 中和,制得的石油磺酸盐能使油水界面张力降至 10^{-2}mN/m ,经复配后能使大庆油/水界面张力达到超低^[61]。

2) 石油羧酸盐

石油羧酸盐是由石油馏分经高温氧化后,再经皂化、萃取分离制得。大庆油田采用大庆石化总厂常四线油和减二线油,采取烃汽相氧化工艺,试验反应条件为:反应温度 325°C , O_2 /烃比为 2.20, H_2O /烃比为 25~50,原料油中添加 100mg/g 的油酸锰,用 NaOH 皂化,除去油相,得到的石油羧酸产品能使油水界面张力达到 $10^{-2}\text{mN/m}^{[26]}$ 。

江汉石油学院采取液相氧化工艺,采用大庆原油馏分,氧化温度 180°C 左右,在催化剂作用下进行氧化反应,氧化产物经 NaOH 在 100°C 下皂化,静置分层除去未反应油相,得到的石油羧酸钠产品,能使油水界面张力达到 10^{-2}mN/m ,碱浓度范围为 0.6%~1.5%(wt)。将该石油羧酸钠与美国 ORS—41 进行复配,复配比为 3:1 时,能使油水界面张力达到 10^{-3}mN/m 数量级,产品稳定性、抗稀释性和与碱的配伍性大有改善^[62],石油羧酸盐产品现已在辽宁阜新有机化工总厂进行中试放大,得到了吨级产品。主要存在问题是液相氧化工艺还未完全成熟,合成产品收率较低,产品稳定性差,与碱和聚合物的配伍性还有待改善。

3) 烷基苯磺酸盐

北京化工大学采用抚顺洗化厂(大庆原油经脱氧法)生产的烷基苯,蒸馏切割出 $\text{C}_{14}\sim\text{C}_{17}$ 馏分作为原料,用 SO_3 磺化、NaOH 中和,再用乙醇/水溶液萃取除去未磺化物及无机盐,制得的烷基苯磺酸盐产品能使大庆原油与矿化水之间的界面张力降至 $10^{-2}\text{mN/m}^{[63]}$ (个别碱浓度范围为 10^{-3}mN/m),产品的抗稀释性较好。存在的问题是单剂对碱浓度适应性较差,与聚合物 HPAM 配伍性较差,存在较严重的相分离现象,目前采用的生产工艺也较复杂。

北京石油勘探开发研究院采用抚顺洗化厂生产的重烷基苯为主要原料,合成的烷基苯磺酸盐表面活性剂能使大庆原油与矿化水之间的界面张力降至 10^{-3}mN/m ,超低界面张力碱浓度范围为 0.6%~1.2%,活性剂浓度范围为 0.05%~0.35%,显示出了良好的前景。

5. 生物表面活性剂的合成

用生物工程来研制生物表面活性剂是 80 年代后期国际生物工程领域中发展起来的一个新课题。生物表面活性剂是指利用酶或微生物的生物催化和生物合成方法生产得到的具有表

面活性的物质,如糖脂类、氨基酸类、蛋白质类等表面活性剂。

无论是在工业生产方面还是人类日常生活方面,表面活性剂的使用越来越广泛。但是,现在使用的绝大多数类型的表面活性剂都是化学方法合成的。这种方法不可避免地给人类的生存环境带来污染和破坏。生物表面活性剂,与化学表面活性剂相比,是一类对环境友好的表面活性剂。

生物表面活性剂主要具有以下特征:

(1)生物表面活性剂表面性能优良,同样能显著地降低表面(界面)张力,具有渗透、润湿、乳化、增溶、发泡、消泡、洗涤去污等一系列表面性能。

(2)有一些生物表面活性剂还有抗菌、抗病毒、抗肿瘤等的药理作用和免疫功能。例如,由 *Rhodococcus erythropolis* 在含甘油的培养基中所分泌产生的单琥珀酰海藻糖脂能显著地抑制 Herpes simplex 类型 I 病毒^[64]。

(3)生物表面活性剂分子结构类型多种多样,即有结构简单的分子,也有结构非常复杂的大分子或高分子,其中大多数结构复杂,是传统的化学方法所难以合成的。

(4)生物表面活性剂的合成原料多是在自然界中广泛存在的、无毒无副作用的物质,如甘油三酯,脂肪酸,磷脂,氨基酸等。原料的来源方便,价格便宜。

(5)最重要的是生物表面活性剂产品本身无毒,并且能够在自然界完全、快速地被微生物降解掉,不会对环境造成污染和破坏。

所以,随着人们环保意识的增强,研制和应用生物表面活性剂越来越显得重要。生物表面活性剂逐渐代替化学合成的表面活性剂是不可避免的趋势。从 80 年代末至今,各国对生物表面活性剂的研制和开发应用都给予了高度的重视。已经有许多生物表面活性剂,如槐糖脂,鼠李糖脂,脂多糖等应用到了日化、食品工业、石油工业等方面。

目前,主要有两种方法应用于生物表面活性剂的生产:一种是微生物的方法;另一种是酶催化的方法。

1)微生物方法在生物表面活性剂合成中的应用

一些微生物于一定的条件下培养后,在代谢过程中可分泌具有表面活性的代谢物于体外,如单糖脂类,多糖脂类,脂蛋白类或类脂衍生物类。它们与一般的表面活性剂类似,即在结构中不仅有脂肪烃链组成的非极性亲油基团,而且还有极性的亲水基团,例如,单或双磷脂基团、多羟基基团或糖类、氨基酸类、多肽类片断等。微生物方法生成的表面活性剂分子一般结构复杂,用其它方法不易合成。图 4 中表示的就是几种由微生物方法合成的生物表面活性剂分子。

自然界中,能生成表面活性剂的微生物有许多种^[65]。常见的几类生物表面活性剂以及产生它们的微生物见表 1:

表 1 几种生物表面活性剂产生的微生物菌种

生物表面活性剂类型	产生的微生物菌种
A. Glycolipids	
Trehalose mycolates	<i>Rhodococcus erythropolis</i> ; <i>Arthrobacter paraffineus</i>
Trehalose esters	<i>Mycobacterium fortitum</i> ; <i>Mycormonospora</i> spp.
	<i>Mycobacterium smegmatis</i> ; <i>Mycobacterium paraffinicum</i>
Mycolates of mono-, di- and trisaccharide	<i>Corynebacterium diphtheriae</i> ; <i>Arthrobacter</i> spp.
Rhamonolipids	<i>Pseudomonas</i> spp.

续表

生物表面活性剂类型	产生的微生物菌种
Sorborolipids	<i>Torulopsis spp.</i> ; <i>Candida spp.</i>
B. Phospholipids and Fatty Acids	
Phospholipids and Fatty Acids	<i>Corynebacterium spp.</i> ; <i>Micrococcus spp.</i>
Phospholipids	<i>Thiobacillus thiooxidans</i> ; <i>Aspergillus spp.</i>
C. Lipopeptides and lipoproteins	
Gramicidins	<i>Bacillus brevis</i> ; <i>Agrobacterium spp.</i> ; <i>Thiobacillus thiooxidans</i>
Cerilipin	<i>Gluconobacter cerinus</i>
Subfactin, Peptide-lipid	<i>Bacillus spp.</i>
D. Polymeric Surfactants	
Lipoheteropolysaccharide	<i>Arthrobacter calcoaceticus</i> RAG-1
Carbohydrate-protein-lipid complex	<i>Pseudomonas spp.</i> ; <i>Debaryomyces polymorphus</i>

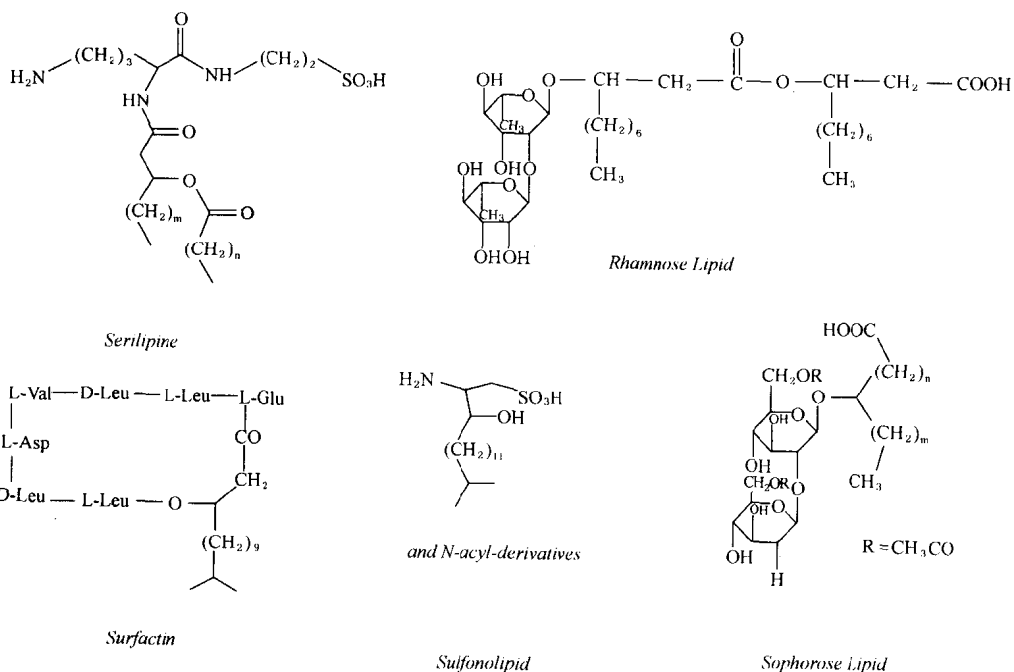


图 4

利用微生物方法制备生物表面活性剂时,微生物的培养一般采用发酵的路线。根据不同的微生物和目标分子,微生物发酵方法生产表面活性剂又可以细分为许多具体的方法。

(1)生长细胞法。

这种情况下,底物的消耗,细胞的生长,表面活性剂的生成同步进行。培养基中的碳源很重要。不同的碳源对表面活性剂生成的产量和成分都有影响。例如, *Pseudomonas* 菌在以正烷烃为唯一碳源的培养基中生长,产生大量的鼠李糖脂,而在果糖或葡萄糖培养基中只能产生少量的鼠李糖脂^[66]。另外的一些因素,如培养基中氮源的种类和加入方式、pH 值、温度、搅拌

速度、通气速度、以及氧气在气—液界面的传输速度等等,都对表面活性剂的生成有影响。

生长细胞法的优点是底物的存在诱导细胞体内酶的大量产生,从而提高了细胞的转化活力。同时操作简便。缺点是发酵过程中易被杂菌感染,此外还要求底物对细胞的生长不能有抑制作用。

(2)代谢控制的细胞生长法。

通过限制一种或几种培养基成分以达到较高产率获得表面活性剂的方法。通常是限制培养基中氮源的成分。例如,在以 *Pseudomonas* 菌生成鼠李糖脂时,抑制氮源 NaNO_3 的用量,以控制氮源代谢。当 NaNO_3 将近消耗完时,鼠李糖脂的生成会有一个大幅度的增长^[67]。此外,也可以抑制培养基中的碳源成分,或者是多价的微量元素成分: Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 等。

(3)休止细胞法。

首先将正在培养的,处于生长期的细胞通过离心或过滤从培养液中分离出来,悬浮在缓冲溶液中保持其活性,再加入底物进行转化。有时为了延长细胞的寿命,可以向缓冲液中加入葡萄糖等营养物。

这种方法的优点是细胞的生长和底物的生物转化是在不同的条件下进行的,排除了底物和产物对细胞生长可能存在的不利影响。反应体系较简单,副产物少,产物的分离纯化容易。而且,分离出的菌体还可以继续使用。

(4)加入前体法。

许多小组的工作表明,向培养基中加入表面活性剂前体后,微生物发酵产物的产率会有大幅度的提高。例如,分别加入单糖,双糖或多糖会使得 *A. paraffineus* 菌分别产生收率较高的单糖脂,双糖脂和多糖脂^[68]。

与其它方法比较,微生物合成表面活性剂有以下的优点:

①由于是利用微生物的整个能量代谢和物质代谢过程来进行目标分子的合成,原料和产物的分子结构差别很大。简单的正烷烃,葡萄糖等经过微生物发酵后,所得到的代谢产物往往是结构相当复杂的分子。这些复杂的分子一般用其它方法来合成是很麻烦的。而且,还可以通过基因工程等手段修饰或改变微生物的生物转化途径,从而改造复杂的表面活性剂分子结构,使其性能更优越。

②原料通常在自然界广泛存在,生成的表面活性物质也能被自然界完全降解。而且,一般发酵液对生物也无毒。所以,对环境和人类的危害很小。

③发酵生产的工艺简单,成本低廉,又安全又经济,有良好的工业应用价值。

但是,微生物方法也有一些缺点:

①因为过高的底物或产物浓度会对细胞和酶有毒害作用,所以加入的底物浓度不能太高,这造成发酵液中产物的浓度过低。

②绝大多数的发酵产物是被分泌到胞外的水相中,而且,由于微生物体内存在多种酶,不可避免的要产生副产物,所以,最终产物的分离和纯化相当复杂。

2)酶在生物表面活性剂合成中的应用

酶,作为一种具有催化活力的特殊蛋白质,具有催化效率高,反应条件温和,选择性强等特点^[69]。通过酶催化可以完成各种各样的有机反应,如氧化,脱氢,还原,羟基化,羟氰化,缩合以及卤代反应等等。随着酶在非水介质中同样具有催化活力的发现^[70],酶在表面活性剂合成