

甲醛聚糖生成 DHA 反应研究进展

贾冰, 辛坤, 李青松*, 于记生, 于英民

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要:介绍了近些年来甲醛聚糖法生成二羟基丙酮的研究应用进展, 主要分为4个部分: 甲醛聚糖高效催化剂开发、甲醛聚糖生成 DHA 工艺、DHA 分离工艺、DHA 广泛应用, 并且探讨了甲醛聚糖生成 DHA 研究发展方向。

关键词: 甲醛聚糖反应; 二羟基丙酮; 甲醛; 精细化工中间体

中图分类号: TQ214

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0023-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.006

Progress in synthesis of dihydroxyacetone (DHA) from formose reaction

JIA Bing, XIN Kun, LI Qing-song*, YU Ji-sheng, YU Ying-min

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China),
Qingdao 266580, China)

Abstract: A brief overview on the development of formose reaction in formation of DHA is given. The development of efficient catalyst of formose reaction, the production process of dihydroxyacetone (DHA), the separation process of DHA and the applications of DHA are highlighted. The research directions of synthesis of DHA in the future are also suggested.

Key words: formose reaction; dihydroxyacetone; formaldehyde; fine chemical intermediates

1,3-二羟基丙酮(1,3-dihydroxyacetone, DHA)是最简单的酮糖,带有甜味的白色粉末状结晶,易溶于水、乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂。DHA 含有1个羰基和2个羟基官能团,化学性质活泼,可作为精细化学品广泛应用于化工、医药、化妆品、食品等领域。

由于 DHA 应用广泛,具有良好的市场前景,科学家们不断探索生产 DHA 的方法。目前 DHA 的生产方法主要有微生物发酵法和化学合成法2种。微生物发酵甘油法生产 DHA 技术相对成熟,20世纪70年代国外实现了工业化生产,近些年国内科研人员对微生物法合成 DHA 进行了深入研究,取得了可喜的成果^[1]。微生物发酵法需要选择特定微生物菌株产生甘油脱氢酶对甘油2位羟基选择性脱氢生成二羟基丙酮,选育高活性微生物菌株和反应后续对 DHA 分离提纯是技术的关键。化学合成法包括脱氢氧化甘油法和甲醛聚糖法。多个研究组使用钨、铂、金、复合催化剂铂/钨、金-铂/氢丝光沸石等非均相催化剂对甘油选择性氧化进行研究^[2],近期,使用电催化剂通过改变电极电势选择性氧化甘油也引起科学家的兴趣^[3]。20世纪80年代对选择性甲醛聚糖生成 DHA 进行研究,但是研究相对缓慢,仍处于实验室阶段,甲醛聚糖生成 DHA 反应用

来源广泛、价格便宜的甲醛作为起始原料,通过选择性缩合生成高附加值产品 DHA,是一种绿色合成方法,应用前景光明。

本文中系统地介绍了甲醛聚糖生成 DHA 高效催化剂,甲醛聚糖生成 DHA 工艺,甲醛聚糖生成 DHA 分离技术,及 DHA 广泛应用等方面的进展,并对甲醛聚糖生成 DHA 的研究方向进行了展望。

1 甲醛聚糖生成 DHA 高效催化剂开发

1.1 无机、有机碱催化剂

1861年,Butlerow使用多聚甲醛与石灰浆 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加热搅拌,得到了复杂的糖浆化合物(Methylenitan),1889年Fischer用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 催化缩合福尔马林溶液也得到了糖类化合物,这种碱金属或碱土金属氢氧化物催化甲醛聚合得到糖类化合物的反应称为甲醛聚糖反应(formose reaction)。然而使用无机碱催化甲醛聚糖反应得到的糖类产物十分复杂,反应同时经历羟醛缩合、异构化、坎尼扎罗等反应,品种繁多(超过30种),结构相似,分离非常困难,限制了工业的应用价值。

在无机碱催化剂的基础上发展了以有机胺类为主的有机碱催化剂。使用脂肪族、脂环族、芳族或杂

收稿日期:2016-04-25;修回日期:2016-11-02

基金项目:中国石油大学(华东)研究生创新工程资助项目(YCXJ2016049)

作者简介:贾冰(1988-),男,博士生,研究方向为石油天然气加工与分离工程,jiabchina@163.com;李青松(1963-),教授,博士生导师,从事石油天然气加工、化工分离工程、化工材料和新能源与煤化工等领域的研究,通讯联系人,0532-86981853,licup01@163.com。

环类的伯、仲、叔胺有机胺催化甲醛聚糖反应,其中二乙基乙醇胺、三乙胺、奎宁环类叔胺反应活性最高,就甲醛聚糖生成 DHA 的选择性而言,有机碱的催化效果比无机碱好得多。在甲醛转换为 30% ~ 40% 情况下,DHA 最好选择性可达到 70% ~ 80%,但是总产率(20% ~ 30%)仍然不高^[4]。利用甲醛聚糖反应高产率、高选择性生成 DHA,需要开发新型的催化剂,但是前期研究进程一直缓慢。

1.2 噻唑(咪唑)鎓盐催化剂

20 世纪 80 年代发展的噻唑(咪唑)鎓盐催化剂是甲醛聚糖反应的最佳催化剂。Castells 课题组对噻唑盐催化选择性甲醛聚糖反应进行了初步研究,Matsumoto 等^[5]在前者研究基础上报道了噻唑鎓盐催化剂高选择性催化甲醛聚糖生成 DHA 的反应。作者考察了 *N*-烷基取代噻唑鎓盐催化剂、碱助剂、溶液等条件对甲醛聚糖反应的影响,溴代 3-乙基苯并噻唑鎓盐具有最好的催化效果,三乙胺为助催化剂,强极性的非质子溶剂二氧六环或 *N,N*-二甲基酰胺作溶剂,100℃ 反应 1 h 条件下,甲醛的转化率 98%,DHA 的选择性能接近 89%。使用水作反应溶剂没有 DHA 产物生成,反应需要在无水、无氧的体系进行,水、氧气的存在会使生成的噻唑鎓盐活性降低,然而水导致的噻唑鎓盐失活是可逆的,催化剂除水后可以循环利用,为催化甲醛水溶液的聚糖反应提供了可能。作者推测噻唑鎓盐催化甲醛选择性生成 DHA 的反应机理如图 1 所示。在助碱 Et_3N 的作用下噻唑盐 2 位脱质子生成具有催化活性的噻唑鎓盐 1,活性噻唑鎓盐 1 与 1 分子的甲醛发生亲核加成生成化合物 2,化合物 2 进一步与第二分子的甲醛加成生成中间体 3,中间体 3 并不会断裂生成乙醇醛化合物而是异构化生成活性更高的产物 4,然后与第三分子的甲醛加成,经过脱除反应生成 DHA,完成催化循环。

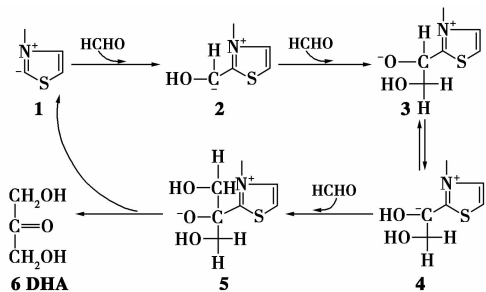


图 1 噻唑鎓盐催化甲醛聚糖生成 DHA 反应机理

Shigemasa 等^[6]报道了噻唑类催化剂-维生素 B_1 在助碱二甲基乙醇胺作用下选择性催化甲醛聚

糖生成 DHA 反应。作者用维生素 B_1 作催化剂,在 DMF 溶剂中考察多种无机碱、有机碱、反应温度,二甲基乙醇胺量及甲醛浓度对选择性甲醛聚糖生成 DHA 反应的影响。使用 B_1 作为催化剂,二甲基乙醇胺作助剂,DMF 作溶剂,在 100℃ 条件下催化 1.0 mol/L 的甲醛溶液 30 min,得到 82% 产率的 DHA,甲醛的转化率达到 90%。

1996 年,Teles 等^[7]研究了噻唑、1H-咪唑、4H-1,2,4-三氮唑催化剂在选择性甲醛聚糖反应中的应用。探索了不同官能团取代噻唑(咪唑)苯环类型催化剂(图 2 所示)对甲醛聚糖生成 DHA 反应的影响,发现在相同的反应条件下苯并噻唑类型的催化剂具有较好的催化效果,由于苯环上官能团的存在增加了噻唑盐的动力学酸度(kinetic acidity)^[8],提高了催化剂的活性,DHA 的产率、选择性都有所增加。使用萘官能团的噻唑盐催化剂, Et_3N 作助剂,100℃ 反应 1 h,84.7% 产率生成 DHA。作者对 *N,N*-官能团取代咪唑盐催化甲醛聚糖反应进行研究,由于咪唑有较弱的动力学酸度,咪唑类催化剂对选择性甲醛聚糖反应生成 DHA 活性较噻唑盐差,选用 *N,N*-二苯基苯并咪唑盐催化甲醛聚糖反应效果最佳,得到产率 33.9% 的 DHA,也会生成 4.2% 的乙醇醛,高于 C_4 的产物有 17.2%。使用 1,2,4-三氮唑盐催化甲醛聚糖反应,发现乙醇醛是主要产物产率接近 60%,会有甘油醛和多碳糖生成,但是几乎没有 DHA 产物。

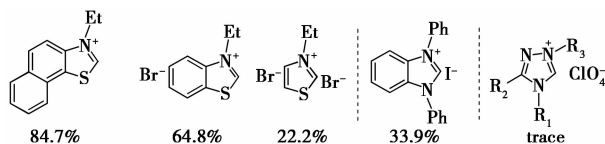
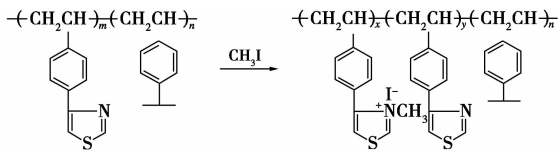


图 2 噻唑(咪唑)盐催化甲醛聚糖反应生成 DHA 效果

开发催化甲醛聚糖反应的非均相催化剂可以较好地解决催化剂回收再利用的问题,是研究甲醛聚糖生成 DHA 高效催化剂的一种方向。1992 年,日本的 Yamashita 等^[9]合成了聚合物噻唑盐催化剂,并将合成的聚合物噻唑盐非均相催化剂用于甲醛聚糖生成 DHA 的反应。作者用噻唑盐聚合物催化剂(图 3 所示)与单体噻唑催化剂 3-甲基-4-苯基噻唑盐碘化物选择性催化甲醛聚糖反应,发现两者都有较高的 DHA 选择性,合成的噻唑盐聚合物催化活性相对较低, Et_3N 作助剂,DMF 作溶剂,70℃ 反应 6 h,最好 DHA 收率能达到 76%。交联催化剂有较大的表面积,活性中心噻唑盐在聚合物表面参与反应,交

联催化剂便于回收,催化剂再利用活性高,仍接近70%。



x 为季铵化噻唑单元的摩尔分数; n 为二乙烯基苯单元的摩尔分数。

图3 噻唑盐聚合物非均相催化剂

Tajima 等^[10-11] 对非均相催化剂也进行了研究,将噻唑官能团催化剂负载于阳离子交换树脂和分子筛合成非均相催化剂催化甲醛聚糖反应。噻唑盐阳离子与阳离子交换树脂通过 Na 离子交换形式将噻唑活性组分负载于交换树脂。分子筛通过浸渍负载的噻唑催化剂催化甲醛转化率低,生成的产物会堵塞分子筛孔道导致催化剂重复利用时活性降低明显。每次循环使用催化剂需要用水冲洗,催化剂的活性通过转化的甲醛的量测定,非均相催化剂催化甲醛聚糖生成的主要产物是 DHA,然而 DHA 的产率及选择性在文献中没有提及。

2 甲醛聚糖生成 DHA 工艺的开发

随着研究者们对选择性催化甲醛聚糖生成 DHA 反应研究的逐渐深入,甲醛聚糖生成 DHA 工艺开发受到了关注。自 20 世纪 90 年代以来,BP 化学公司、BASF 公司和日本化成株式会社等均进行研究开发工作,探索新工艺,取得了一定的成果,下文对典型的工艺进行简要的概述,期待在不久将来实现工业化生产。

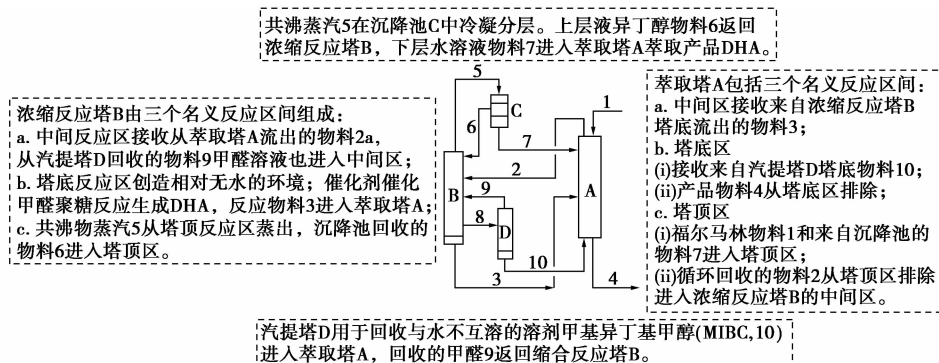
可以设计噻唑盐催化剂直接催化多聚甲醛、无水的甲醛参与的甲醛聚糖反应生成 DHA 工艺。然而工业甲醛大多以甲醛水溶液的形式存在,应用

多聚甲醛、气相的甲醛为原料无疑会增加生产 DHA 的成本,开发以甲醛水溶液为原料生产 DHA 的工艺受到科学家们的关注。

BASF 公司的 Gehrler 等^[12] 设计使用甲醛水溶液为原料,间歇式甲醛聚糖反应生成 DHA 的工艺。工艺使用亲酯性噻唑盐催化剂(*N*-十六烷基苯并噻唑盐)在高碳醇等与水不互溶的有机溶剂中催化甲醛水溶液生成 DHA。设计工艺存在有机相与水相,催化甲醛聚糖生成 DHA 的反应在有机相中进行。亲酯性的噻唑盐催化剂溶解于有机相中,有机溶剂将甲醛从甲醛水溶液的水相萃取进入有机相中参与生成 DHA 反应,产物 DHA 更易溶于水,可从有机相转移到水相,实现对 DHA 分离。选择与水不溶的适宜有机溶剂及亲酯性的噻唑盐催化剂是工艺技术的关键,在最优条件下能得到质量分数 30% 的 DHA 水溶液。

BP 公司 Kikabhal^[13] 设计噻唑盐催化剂在至少 1 种与水不互溶有机溶剂体系中催化甲醛水溶液生成 DHA 的工艺。工艺所需催化剂并非一定要 BASF 公司严格限制的亲酯性噻唑盐催化剂,工艺通过共沸蒸馏的形式将残留在有机相的水蒸出,通过共沸精馏,残存在有机相中的水可以降到质量分数 0.1%,在无水的条件下实现甲醛聚糖生成 DHA 的反应。

BP 公司的 Avison 等^[14] 设计了一套连续化甲醛聚糖反应生产 DHA 的工艺。开发的工艺如图 4 所示,工艺使用噻唑盐催化剂,福尔马林溶液为反应原料,与水不互溶的有机溶剂(甲基异丁基甲醇、异丁醇)作反应液。福尔马林溶液进入连续逆流萃取塔 A 顶部,脱去部分水的甲醛溶液与从萃取塔中萃取含有催化剂的有机相进入浓缩反应塔 B,塔 B



- 1—福尔马林溶液;2—甲基异丁基甲醇、甲醛、水、循环的催化剂混合物;3—含有 DHA、甲醛、催化剂的甲基异丁基甲醇溶液;
4—产品 DHA 水溶液;5—异丁醇和水的共沸物蒸汽;6—异丁醇(含有少量的水和甲醛);7—水(含有少量的甲醛);
8—甲基异丁基甲醇和甲醛;9—甲醛;10—纯净的甲基异丁基甲醇(含有少量的催化剂和甲醛)

图4 连续化甲醛聚糖反应生产 DHA 工艺

底部提供相对无水的环境供噻唑催化剂催化甲醛生成 DHA, 结合沉淀池 C 和汽提塔 D 的共同作用, 溶剂和催化剂实现循环, 萃取塔 A 底部流出质量分数 25% ~ 40% 的 DHA 水溶液。

3 甲醛聚糖生成 DHA 分离工艺进展

由于甲醛聚糖生成 DHA 反应研究相对缓慢, 对 DHA 分离工艺的研究报道也相对较少。下文结合发展较为成熟的微生物发酵法生产 DHA 分离技术与甘油选择性氧化法生产 DHA 分离技术对现阶段 DHA 分离工艺进行简要综述。目前, 国内外报道的 DHA 的分离工艺方法主要有薄膜蒸发法、浓缩结晶法、转化分离法。

3.1 薄膜蒸发法

Martin 等^[15]开发了一种使用薄膜蒸发器从有机溶剂中提纯 DHA 的分离方法。薄膜蒸发法是利用物料液体在薄膜蒸发器中沿加热管壁呈膜状流动而进行传热和蒸发的分离方法, 具有传热效率高, 蒸发速度快, 物料停留时间短, 操作温度低的优点, 特别适合 DHA 热敏性物质的蒸发。将甲醛聚糖反应液通入多个串联薄膜蒸发器, 设定一定的温度和压力, 通过蒸馏将 DHA 在薄膜蒸发器中实现与有机溶剂的分离。薄膜蒸发器的使用可使 DHA 的分离在较低温度下进行, 停留时间缩短, 避免了 DHA 的热分解, 该技术得到的 DHA 纯度高, 甲醛缩合使用的有机溶剂、催化剂能得到回收再利用, 有望在工业上实现规模化生产。

3.2 浓缩-结晶法

生物发酵液是极其复杂的多相体系, 浓缩-结晶法是一种从生物发酵液中提取 DHA 的常用的方法, 甲醛聚糖反应也可以应用浓缩-结晶法分离 DHA, DHA 在水中的溶解度极大(25℃时 DHA 在水中的溶解度约 340 g/100 g), 导致其在水中溶解度曲线的介稳区宽度很大, 结晶的过程需要降低 DHA 的溶解度以助于提高分子的比迁移率, 可以采用反溶剂作为 DHA 的结晶体系^[16]。

Yamada 和 William 将发酵液通过阳、阴离子交换树脂柱, 离子交换除盐, 然后浓缩发酵液, 加入乙醇或正丁醇结晶得到 DHA。分离过程中 DHA 损失较大, 并且引入大量水导致后续蒸发过程能耗增大。

郑裕国等^[17]采用硅胶层析柱除发酵液中的盐, 乙酸乙酯-乙醇混合溶剂为流动相进行提纯, 脱盐后的浓缩液用乙酸乙酯-乙醇混合液结晶, 最终获得收率达 60% 的 DHA 产品。

马立娟等^[18]采用醇沉-蒸发结晶法提纯浓缩发酵液, 结晶获得了 DHA。首先使用壳聚糖和活性炭对发酵液除菌脱色处理; 对预处理的反应液进行浓缩, 加入浓缩液 3 倍体积的乙醇进行醇沉脱盐操作, 乙醇的加入使浓缩发酵液的介电常数降低, 从而使浓缩液中杂质的溶解度降低, 核酸、多糖、蛋白质等生物大分子脱水而相互聚集析出; 对醇沉脱盐后的反应液加入无水乙醇反复蒸发、结晶操作, 结晶可得到质量分数 99% 的 DHA。

3.3 转化分离法

刘俊峰等^[19]提出将甲醛缩合反应液中的 DHA 预先酯化, 再水解分离提纯 DHA 的转化分离方法。将甲醛缩合后的反应液用水/乙醚混合溶液萃取, 含有 DHA 的水相溶液浓缩得到糖浆状物质, 糖浆物质与乙酸酐反应生成二羟基丙酮的酯化物, 得到的酯化物用氢氧化钠分解得到粗品 DHA, 粗品 DHA 需要经过无水乙醇溶解、活性炭脱色、过滤、减压蒸馏、干燥, 可得到质量分数 99% 的 DHA 纯品。

4 DHA 的广泛应用

1,3-二羟基丙酮是一种重要的精细化学品, 在化工原料、医药中间体、化妆品、食品领域已有广泛应用。

4.1 DHA 在化工方面应用

1,3-二羟基丙酮含有羰基、羟基官能团, 化学性质活泼, 是一种重要的化学合成中间体。DHA 可参与羟醛、羟酮的缩合反应, 合成高碳糖化合物, Cieplak 等^[20]通过封闭羟基的 DHA 与 D-阿拉伯糖合成了高碳糖, 高碳糖(庚糖类、辛糖类、壬糖类等)化合物在生物细胞中扮演着重要的角色。DHA 可用于乳酸及乳酸衍生物的合成, DHA 与乙醇在催化剂作用下生成乳酸乙酯^[21], 乳酸乙酯作为绿色溶剂可替代卤代有机溶剂使用, DHA 在酸性催化剂作用下异构化生成丙酮醛, 然后与丙醇反应生成的乳酸丙酯可作为手性中间体合成农药^[22]。DHA 在碱性催化剂作用下脱水缩合可生成 4-羟甲基糠醛, 4-羟甲基糠醛加氢可制备新型呋喃基液态燃料 2,4-二甲基呋喃和 C₉ ~ C₁₅ 的支链烷烃燃料^[4]。

4.2 DHA 在医药领域应用

DHA 是一种重要的医药中间体。DHA 与 Valiolamine 在催化剂作用下催化氢化得到伏格列波糖, 伏格列波糖可用于治疗糖尿病, DHA 中间体可合成多羟基哌啶化合物糖苷酶抑制剂的前体, 糖苷酶抑制剂用于治疗糖尿病^[23]。DHA 能抑制疟疾原

虫磷酸甘油醛脱氢酶, 阻断能量来源, 抑制增殖, 可设计抗疟疾药物^[24]。可以直接应用 DHA 制备的试剂治疗白癜风^[25], DHA 可解氰化物毒性^[26], DHA 衍生物可以作为治疗心血管疾病的药物, 可抵抗艾滋病病毒。

4.3 DHA 在化妆品领域应用

二羟基丙酮主要可以用作制造化妆品的原料, DHA 可与皮肤表层自由氨基酸结合, 在皮肤表面形成一层细密的薄膜, 有效阻止皮肤中的水分过度蒸发到空气中, 对皮肤具有保湿、防晒和防止紫外线辐射的作用^[27]。DHA 可与皮肤中角蛋白的氨基酸发生反应形成一种褐色聚合物, 这种褐色的聚合物能使皮肤产生一种人造的棕褐色, 颜色与皮肤被太阳光照射后晒得的肤色一样漂亮。

4.4 DHA 在食品领域应用

DHA 作为生物体糖代谢的中间产物, 在糖代谢过程中起着重要作用。DHA 通过使机体中的脂肪有效消耗, 使体重增长缓慢或使体重减少, 起到减肥的效果^[28], DHA 可作为瘦肉型饲料添加剂, 降低猪体脂肪, 提高瘦肉率^[29]。DHA 可以作为食品添加剂, 也可以合成保鲜剂用于果蔬、水产品、肉制品的防腐保鲜。

5 总结与展望

DHA 作为一种重要的化工医药中间体应用广泛, 潜力巨大。微生物发酵生产 DHA 技术相对成熟, 国外已规模化生产, 国内对微生物发酵技术也进行了深入研究, 菌株改造获得很大突破, 现在已经进入中试阶段。甘油选择性氧化生产 DHA 技术尚处在实验研究阶段, 选择适宜催化剂提高甘油利用率和目的产物 DHA 选择性是以后研究的方向。甲醛聚糖生成 DHA 技术, 利用低成本的甲醛为原料制备高附加值产品 DHA, 既可以创造新的价值又可以解决国内甲醛生产过剩问题, 将成为今后科研的方向与技术开发热点。

目前国内对甲醛聚糖生成 DHA 的技术研究较少, 技术相对不成熟, 开发潜力巨大。探索新型催化剂提高甲醛聚糖反应 DHA 的产率、选择性, 解决催化剂的合成、分离和反复利用是一种可行的研究方向; 设计节能、环保的甲醛聚糖生成 DHA 的工艺, 深入研究 DHA 结晶过程理论, 发展高效的 DHA 分离提取工艺也是一种可取的开发技术, 相信未来会取得较大的进展。

参考文献

- [1] 花强, 韦柳静, 张敏华. 一种基因工程菌株及利用该菌株生产二羟基丙酮的方法: CN, 102392056A [P]. 2012-03-28.
- [2] Villa A, Veith G M, Prati L. Selective oxidation of glycerol under acidic conditions using gold catalysts [J]. *Angew Chem*, 2010, 122: 4601-4604.
- [3] Lee S, Kim H J, George W, *et al.* Highly selective transformation of glycerol to dihydroxyacetone without using oxidants by a PtSb/C-catalyzed electrooxidation process [J]. *Green Chemistry*, 2016, DOI: 10.1039/c5gc02865e.
- [4] 邓晋. 利用甲醛聚糖反应合成燃料和化学品的衔接策略 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013.
- [5] Matsumoto T, Yamamoto H, Inoue S. Selective formation of triose from formaldehyde catalyzed by thiazolium salt [J]. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 4829-4832.
- [6] Shigemasa Y, Sasaki Y, Ueda N, *et al.* Formose reaction. XXI. A selective formation of dihydroxyacetone in the formose reaction in *N,N*-dimethylformamide [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1984, 57: 2761-2767.
- [7] Teles J H, Melder J P. The chemistry of stable carbenes. Benzoin-type condensations of formaldehyde catalyzed by stable carbenes [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1996, 79: 61-83.
- [8] Kemp D S, O'Brien J T. Base catalysis of thiazolium salt hydrogen exchange and its implications for enzymic thiamine cofactor catalysis [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92(8): 2554-2555.
- [9] Yamashita K, Wakao N, Tsuda K. Formose reaction by polymer-supported thiazolium salts [J]. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, 1992, 30: 2247-2250.
- [10] Tajima H, Niitsu T, Inoue H. Polymerization of formaldehyde by an immobilized thiamine catalyst on cation-exchange resin [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2002, 32(6): 776-782.
- [11] Tajima H, Tabata K, Inoue H. The formose reaction on a synthetic zeolite impregnated with thiazolium catalyst [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2002, 35(6): 564-568.
- [12] Gehrler E, Harder W, Vogel H, *et al.* Preparation of dihydroxyacetone: US, 5410089 [P]. 1995-04-25.
- [13] Kikabhai T. Synthesis of alpha-hydroxy ketones: US, 5087761 [P]. 1992-02-11.
- [14] Avison C A, Dobson I D. Production of hydroxyketones: US, 5166450 [P]. 1992-11-24.
- [15] Martin E, Robert J. Process for the isolation of dihydroxyacetone: US, 4775448 [P]. 1988-10-04.
- [16] Zhu Y, Youssef D, Porte C. Study of the solubility and the metastable zone of 1,3-dihydroxyacetone for the drowning-out process [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 257: 370-377.
- [17] 郑裕国, 胡忠策, 柳志强. 微生物法生产二羟基丙酮: CN, 1821418A [P]. 2006-08-23.
- [18] 马立娟, 卢文玉, 夏振东. 发酵液中 1,3-二羟基丙酮的分离提取研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2010, 24(4): 620-625.
- [19] 刘俊峰, 冯桂英, 王象清. 苯并噻唑盐催化多聚甲醛合成 1,3-二羟基丙酮 [J]. *精细化工*, 2013, 30(2): 225-228.

雪^[6]在大庆油田萨北开发区北二区西部的萨 II10-12 层进行了弱碱三元复合驱油效果的研究,结果表明,弱碱三元复合驱见效高峰期增油倍数高于强碱:弱碱三元复合驱见效高峰期增油 295 t,增油倍数 9.93,而强碱三元复合驱在北-断东的实验中最大增油倍数仅为 3.70。刘忠和等^[7]以大庆采油四厂原油和 NaHCO₃ 为对象研究了弱碱对界面张力的影响。结果表明,当聚合物质量分数为 0.3% 时界面张力值随着 NaHCO₃ 质量分数的增加先降低后升高:当碳酸氢钠质量分数为 0.8% 时界面张力值最低。Song 等^[8]以强碱氢氧化钠为碱剂在室内进行岩心驱替三元复合驱实验,结果表明,强碱三元复合驱比弱碱三元复合驱提高 14.7% 的原油采收率。

无机碱三元复合驱能提高原油采收率但也有弊端,使用无机碱会出现系统结构破坏严重,采出液乳化困难等问题,也正因为此限制了三元复合驱的推广应用。

1.2 有机碱

很多学者研究用有机碱代替无机碱来提高原油采收率。石静^[9]针对胜利油田原油,进行了(质量分数 0.5%)乙醇胺和(质量分数 1.0%)氯化钠与 SLPS(胜利石油磺酸盐)作用的试验,结果表明,醇胺和胜利石油磺酸盐之间在降低油水界面张力上存在协同作用,对原油黏度影响很小。宗丽平等^[10]研究了某些弱聚合物酸性钠盐复合驱油的效果。实验中当无机碱碳酸钠和有机碱质量分数都为 0.01% 时,加入碳酸钠后油的界面张力为 0.006 mN/m,加入有机碱后油的界面张力为 0.005 mN/m(界面张力与原油采收率一般呈反比,界面张力越低原油的采收率越高)。同时作者还发现在软化盐水中加入

碳酸钠会降低聚合物黏度:质量分数同为 0.01% 的碳酸钠和有机碱在软化盐水中,加入碳酸钠的聚合物黏度为 9.3 mP·s,加入有机碱的聚合物黏度为 14.6 mP·s,说明采用有机碱作为三元复合驱的碱剂能提高三元体系的采收率。Xie 等^[11]对比研究了在常温下乙醇胺分子溶液与氢氧化钠溶液对原油的驱油效果,结果表明,乙醇胺分子溶液在岩心驱替实验中的采收率比氢氧化钠提高了 14.8%。同时作者还发现以乙醇胺分子溶液作为碱剂的驱替实验承受注入压力更高,这有利于原油的采出。

1.3 复碱

碱对三元复合驱提高原油采收率有很大影响,复碱结合了无机碱的增油减水和有机碱在三元复合驱里减垢增强乳化的作用。邹爱华等^[12]研究了 SDDAB/脂肽复配体系对原油采收率的影响。实验表明,油水动态界面张力随 SDDAB 质量浓度的增大先逐渐增加后降低,当 SDDAB 质量浓度为 1.0 g/L 时油水界面张力最低能降到 1 mN/m。同时,作者发现 SDDAB/脂肽/NaHCO₃ 复配体系降低原油界面张力的能力弱于 SDDAB/脂肽/NaCO₃ 复配体系。李寅等^[13]研究了十二烷基甜菜碱(SB-12)与 HABS(重烷基苯磺酸盐)的驱油协同作用,实验中原油取自大庆采油四厂杏五西区块,质量比为 1:1 的 BS-12 与 HABS(总质量浓度为 0.5 g/L)在 1.2 g/L 复碱 NaSiO₃-Na₂CO₃ 存在下具有明显的协调作用,原油与 BS-12-HABS 复碱三元复合驱体系的界面张力最低可降至 10⁻⁴ mN/m 数量级。

总之,无机碱对三元复合驱的驱油效果是明显的,但存在系统结构破坏严重,采出液难以液化等问题;有机碱能够减少碱剂对当地土质的影响,但现在

(上接第 27 页)

[20] Cieplak M, Ceborska M, Jarosz S. Synthesis of higher carbon sugars from dihydroxyacetone and D-arabinose: An organocatalytic approach[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2012, 23: 1213 - 1217.

[21] Mylin A M, Levytska S I, Sharanda M E, et al. Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 47: 36 - 39.

[22] Dapsens P Y, Kusema B T, Pérez-Ramírez J. Gallium-modified zeolites for the selective conversion of bio-based dihydroxyacetone into C₁-C₄ alkyl lactates[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 388: 141 - 147.

[23] Sudara M, Findrika Z, Lozanoc C. Aldol addition of dihydroxyacetone to N-Cbz-3-aminopropanal catalyzed by two aldolases variants in microreactors[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2013, 53: 38 - 45.

[24] Pavlovic-Djuranovic S, Kun J F J, Schultz J E, et al. Dihydroxyace-

tone and methylglyoxal as permeants of the Plasmodium aquaglyceroporphin inhibit parasite proliferation[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 2006, 1758: 1012 - 1017.

[25] Fesq H, Brockow K, Strom K. Dihydroxyacetone in a new formulation-A powerful therapeutic option in vitiligo[J]. *Dermatology*, 2001, 203(3): 241 - 243.

[26] Niknahad H, Ghelichkhani E. Antagonism of cyanide poisoning by dihydroxyacetone[J]. *Toxicology Letters*, 2002, 132: 95 - 100.

[27] Brown D. Skin pigmentation enhancers[J]. *J Photochem Photobiology B*, 2001, 63(1/2/3): 148 - 161.

[28] Stanko R T, Arch J E. Inhibition of regain in body weight and fat with addition of 3 carbon compounds to the diet with hyper energetic feeding after weight reduction[J]. *Int J Obes Relat Metab Disorders*, 1996, 20: 925 - 930.

[29] 郑裕国, 王亚军, 胡忠策. 一种瘦肉型饲料添加剂及应用: CN, 101524119A[P]. 2009-09-09. ■