

# Gemini表面活性剂在油田中的应用进展

李睿, 刘海燕, 仲非, 陈成, 赵秀丽

大庆师范学院, 黑龙江 大庆

收稿日期: 2022年6月3日; 录用日期: 2022年7月4日; 发布日期: 2022年7月12日

---

## 摘要

综述了Gemini表面活性剂的合成、性能及油田应用研究的进展。介绍了离子型、非离子型、两性Gemini表面活性剂的主要性能; 阐述了Gemini表面活性剂在日用化工及三次采油等各领域的应用状况。并对Gemini表面活性剂的发展方向进行了展望。

## 关键词

Gemini, 表面活性剂, 应用

---

# Application Progress of Gemini Surfactant in Oilfield

Rui Li, Haiyan Liu, Fei Zhong, Cheng Chen, Xiuli Zhao

Daqing Normal University, Daqing Heilongjiang

Received: Jun. 3<sup>rd</sup>, 2022; accepted: Jul. 4<sup>th</sup>, 2022; published: Jul. 12<sup>th</sup>, 2022

---

## Abstract

This paper summarizes the properties and synthetic methods of Gemini surfactant, and introduces its applications in oilfield. Main performances of ionic, nonionic, amphoteric Gemini surfactants were described. Applications of Gemini surfactants in daily use chemicals and tertiary oil recovery were discussed as well. Furthermore, the prospective future of Gemini surfactants was also prognosticated.

## Keywords

Gemini, Surfactant, Application

---

Copyright © 2022 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

随着油田开发的深入, 油田水驱达到经济极限开采期后, 靠注水采油已越来越困难。使用化学驱提高原油采收率已成为油田开发的主要研究方向之一。提高采收率的主要方法中, 表面活性剂是提高采收率幅度较大、适用面较广、具有发展潜力的一种化学驱油剂。

表面活性剂是指能显著降低体系表面张力和界面张力的物质[1]。其分子具有两亲基团, 它活跃于表面和界面上, 具有极高的降低表、界面张力的能力和效率。在一定浓度以上的溶液中能形成分子有序组合体, 从而具有润湿、增溶、起泡、分散、乳化、凝聚、抗静电等性能。易在界面或表面产生自组织行为并大幅度的降低水溶液表面张力, 从而成为一类重要的精细化学品, 成为各部门提高产品质量、降低生产成本不可缺少的重要原料与助剂。目前广泛应用于日化、轻工、纺织行业和建筑、造纸、石油及金属加工等工业生产领域[1] [2]。

## 2. Gemini 表面活性剂研究现状

随着社会的进步, 高性能的表面活性剂才能满足人们生活与生产的需要。Gemini 表面活性剂作为新兴的一类表面活性剂, 具有优异的功能, 引起了众多研究者的广泛关注与研究。近年来, 表面活性剂基础科学及理论的进一步完善与充实, 使其研制开发与应用更加活跃。探索具有高表面活性的新型表面活性剂一直是热门课题, 但迄今真正从概念意义上突破的探索并不多, Gemini 表面活性剂是其中突出一例。Gemini 表面活性剂是上世纪末开发的一类新型的表面活性剂, 结构示意图见图 1, 它是由 2 个亲水基和 2 个疏水基的离子头基经了联结基团通过化学键进行连接而成的一类表面活性剂[3]。

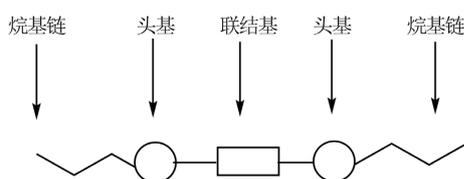


Figure 1. Gemini surfactant molecular structure diagram

图 1. Gemini 表面活性剂分子结构示意图

与传统单链表面活性剂分子相比, Gemini 表面活性剂分子最大的不同就是有间隔链。1971 年 Bunion 等率先合成了一族阳离子型 Gemini 表面活性剂[4], 结构见图 2, 不过未引起重视。

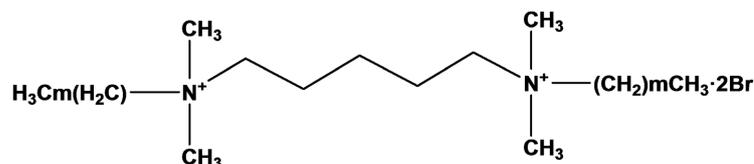


Figure 2. Amphiphilic surfactant synthesized by Bunion

图 2. Bunion 合成的两亲分子表面活性剂

Menger 等于 1991 年合成了刚性基连接的双离子头基双碳氢链表面活性剂[5]，并起名为 Gemini (天文学用语，意为双子座)形象地表述了此类表面活性剂的结构特征。Rosen 小组采纳了“Gemini”的命名，并系统合成和研究了氧乙烯及氧丙烯柔性基团连接的 Gemini 表面活性剂[6]。之后，人们才真正系统地开展了这方面的研究工作。研究表明，间隔链的性质及位置对 Gemini 表面活性剂物化性能的影响很大[7]。这类新型表面活性剂的出现，开辟了表面活性剂科学研究领域的新途径，其独特的分子结构决定了优异的表面性能，它们都具有很低的 Krafft 点和很好的水溶性，这是传统的单链表面活性剂难以比拟的。对单链表面活性剂而言，这两种性能往往是不能兼得的，欲提高表面活性(如增加疏水链长度)，常导致 Krafft 点上升，水溶性下降；要降低 Krafft 点和提高水溶性，又往往要牺牲一定的表面活性[8]。Gemini 表面活性剂的这一显著特性，决定了它在表面活性剂家族的特殊地位。Gemini 表面活性剂一诞生就引起了人们极大的兴趣，发展至今已经有了一个相对比较成熟的理论体系。

### 3. Gemini 表面活性剂合成及应用现状

目前合成的 Gemini 型表面活性剂主要是头基相同的，即对称的 Gemini 型表面活性剂，有阳离子型、阴离子型、非离子型三大类[9]。其中阳离子型 Gemini 表面活性剂的合成、性能、应用方面研究的文献报道最多，几乎占了三分之二，主要是双季铵盐型，也有少数几种其它类型[10]。阳离子型 Gemini 表面活性剂在水溶液中能解离出的阳离子。除去 Gemini 表面活性剂本身的性能，还不受电解质和 pH 的影响，具有生物降解能力强、抗静电等优点。所以在抗菌、消毒、助染、缓蚀等方面有良好的应用前景，也为适应绿色化学的发展打下良好的基础。主要类型有铵盐型、季铵盐型、喹盐型以及杂环型。也可按照联结基团的不同划分为直链型、羟基型、羰基型等[11]。阴离子 Gemini 表面活性剂是一类具有阴离子亲水性基团的 Gemini 表面活性剂[9]。具有吸附量少、乳化性能优异、润湿反转能力强、易降解等优点，大多数专利文献报道的内容属此类，并已有工业化产品供应，从已报道的化合物结构来看，主要分为碳酸盐、磷酸盐、磺酸盐、硫酸盐类[12]碳酸盐类型不多，主要是由于它们的溶解性及抗硬水能力较差，影响对其开发。但在性能方面也会有明显区别，其中磺酸盐的表面活性相对较高，磷酸盐的起泡能力相对较低[13]。常见羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成方法为：以碳链长度不同的环醚和醇为原料，制备二元醇，再引入卤代羧酸连接基团，最后进行醚化反应，即可制得[14]。也有资料显示，以邻苯二甲酸、多元胺伯胺为原料，运用酰化反应，再以卤代烃为连接基进行烷基化反应，最后加入胍和卤代乙酸钠，即可制备含有四个羧基的该类 Gemini 表面活性剂，产率也高达 95%以上[15]，具有较好的应用前景。由此可见，在羧酸盐类 Gemini 表面活性剂的合成方法中，一般的合成原料都较为常见易得，且价格低廉，产率较高，所以该类表面活性剂相对容易实现工业化。非离子型 Gemini 表面活性剂分子结构相比其他较为特殊，在水溶液中不电离，具有高的稳定性，不易受强电解质和无机盐等的影响，与其他类型表面活性剂的进行复配时效果更好[9]。主要分为两大类：一类是糖的衍生物，主要原料为天然物质葡萄糖苷；另一类是醇醚、酚醚型[12]。非离子型结构较多，但具体构型不多，合成路线较长、收率低、成分复杂，加之所用的试剂昂贵，虽然是一种绿色环保型产品，但上述问题得不到解决，一时难以实现工业化生产。虽在相关资料方面与其他类型表面活性剂相比较少，某些方面的可能有更大潜力尚未发掘出来，但有希望在未来的发展中创造更大价值。Gemini 两性表面活性剂常常可用于制备高档化妆品，贴身衣物的清洗剂、抗静电剂、高级织物柔软剂以及消毒除菌剂和婴儿所使用的一切洗涤用品[16] [17] [18]。还可以用于纳米材料、医药生物、胶体和界面、多孔材料等多个领域的研究，具有广泛应用价值[19]。两性 Gemini 表面活性剂的合成大多数处于合成实验合成的阶段，大多数的合成原料价格昂贵，成本较高，大多数的工厂无法承担这样的风险，以至于限制了该类表面活性剂的工业化[20]。

## 4. Gemini 表面活性剂油田应用现状

表面活性剂驱和三元复合驱是继注水采油之后三次强化采油的主要技术,其中三元复合驱中表面活性剂亦扮演着重要角色。随着油田的开采愈加困难,普通的表面活性剂在此方面效果也逐渐降低,现有的传统表面活性剂和高分子表面活性剂均存在吸附严重,耐温抗盐性差等问题[21]。Gemini 表面活性剂具有耐高温、良好的配伍性等能力,在石油开采中越来越发挥重要作用。Gemini 表面活性剂在石油开采的过程中应用十分广泛,可以做作为驱油剂,提升原油的采收效率、添加到压裂剂中,提升压裂技术并完成清洁、也可应用到水处理剂和稠油降粘剂中。Gemini 表面活性剂水溶性好,在岩石表面吸附量低,形成的胶束增溶油量大,与其他驱油剂配伍性好,耐温抗盐。Gemini 表面活性剂兼有聚合物和传统表面活性剂两种驱替剂性能,具有特殊的界面性能、流变性和耐温抗盐性能等,它兼有聚合物和传统表面活性剂两种驱替剂性能,为驱替体系的进一步简化奠定了基础[22]。另外也可以根据不同地区的油田设计不同的表面活性剂,从而实现提高采收率的目的。刘金花合成了一系列的 Gemini 表面活性剂[23],并把它应用于温度为 50℃ 高浓度的金属离子的油藏中,结果表现十分优异。其中双磺酸酯钠盐阴离子型 Gemini 表面活性剂 LJH-8 在水驱的基础上也可以提高驱油效率 7.41%。兰乐芳等合成了一类阳离子 Gemini 表面活性剂,并将它与有机铵盐类防膨剂进行配伍使用,应用到低渗透储层粘土矿物水化膨胀、注水压力高的问题的油田中[24]。结果表明,在一定条件下,界面张力可降低至  $10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,由此可见,该表面活性剂在此类问题油田中,具有很好的效果,能够实现提高此类油田的采收率的问题。

两性 Gemini 表面活性剂兼具两性和 Gemini 结构特征,在水溶液中能形成不同形态的胶束,在较低的浓度下就能形成粘度很大的凝胶。该类表面活性剂在较低的浓度和较宽 pH 范围内具有良好的表面活性、良好的抗硬水能力和生物降解性以及多种油田助剂均有极佳的协同增效作用等优点[22]。由于两性 Gemini 表面活性剂合成较难,因此品种较少,在油田应用并不广泛。

## 5. 展望

Gemini 表面活性剂具有超低的表面张力和临界胶束浓度,呈现出许多传统表面活性剂没有的优异性能。与传统表面活性剂相比,Gemini 表面活性剂的使用可使原油采收率大幅度提高。Gemini 表面活性剂水溶液独特的流变行为,具有剪切稀释特性,高剪切下粘度低,易泵注,在地层深处低流速下粘弹性恢复,有利于扩大驱油波及体积,提高采收率,因而在三次采油中具有巨大的应用潜力。针对油田油、水和地层条件,依据表面活性剂的表面张力、界面张力、表面粘度等性质,开发新型 Gemini 表面活性剂,对复合驱表面活性剂改良具有重要意义。针对现阶段油田采油及集输现状,作者认为从分子结构和性质入手,从与原油的作用机理出发,设计新型 Gemini 表面活性剂,将可以为形成高效的二元和三元复合驱油体系,为水驱和聚合物驱后油藏利用复合技术驱油提供帮助。例如,当两个头基为两性离子时,Gemini 表面活性剂由于离子头基间的相互吸引,离子头基的水化半径降低,导致疏水性增强,分子表面截面积减少,表面活性增强。这样的 Gemini 表面活性剂用绿色无污染的原料代替有毒的原料,实现绿色化生产,易降解,减少对土壤、水体的污染也能更好地保护我们的环境,也更加符合绿色化学,原子经济的主题。实现工业化生产,能更好地供应人们生活与生产,对于一些合成困难的 Gemini 表面活性剂,引进新的合成方法,用廉价易得的原料代替昂贵的原料,实现生产成本的低廉化。从而使 Gemini 表面活性剂这种极具商业开发价值的性能优良的新一代表面活性剂,在降低生产成本后,必将在更多领域取代传统单链表面活性剂,尤其在油田的三次采油中具有极其广阔的应用前景。

## 基金项目

大庆市指导性科技计划项目“新型两性 Gemini 表面活性剂合成及构建高效复合驱油体系应用”(项

目编号: zd-2021-03)。

## 参考文献

- [1] 杜巧云, 葛虹. 表面活性剂基础及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996.
- [2] 刘程, 等. 表面活性剂应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [3] 赵剑曦. 低聚表面活性剂——从分子结构水平上调控有序聚集体[J]. 日用化学工业, 2002, 32(3): 20-23.
- [4] Bunton, C.A. (1971) Catalysis of Nucleophilic Substitutions by Micelles of Dicationic Detergent. *The Journal of Organic Chemistry*, **36**, 2346. <https://doi.org/10.1021/jo00815a033>
- [5] Menger, F.M. and Littan, C.A. (1991) Gemini Surfactants: Synthesis and Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **113**, 1451-1452. <https://doi.org/10.1021/ja00004a077>
- [6] Rosen, M.J. (1993) Geminis: A New Generation of Surfactants. *CHEMTECH*, **23**, 30-33. <https://doi.org/10.1515/tsd-1993-300311>
- [7] Sikiric, M., Primožic, I., Talmon, Y., *et al.* (2005) Effect of the Spacer Length on the Association and Adsorption Behavior of Dissymmetric Gemini Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 473-481. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.140>
- [8] Menger, F.M. and Migulin, V.A. (1999) Synthesis and Properties of Multiarmed Geminis. *Journal of Organic Chemistry*, **64**, 8916-8921. <https://doi.org/10.1021/jo9912350>
- [9] 蒲春生, 白云, 陈刚. 双子表面活性剂的研究及应用进展[J]. 应用化工, 2019, 48(9): 2203-2207.
- [10] 赵永, 丁国华, 刘峥. 双子表面活性剂的合成与应用研究进展[J]. 精细石油化工, 2015, 32(2): 75-80.
- [11] 蔡京荣, 吕佳佳. 双子表面活性剂研究概况[J]. 中国洗涤用品工业, 2021(9): 42-49.
- [12] 周明, 陈欣, 乔欣, 等. 两性 Gemini 表面活性剂的合成研究进展[J]. 精细石油化工, 2015, 32(6): 76-83.
- [13] 倪芸岚, 邢俊美, 胡涛, 等. 非离子型 Gemini 表面活性剂研究进展及其在半导体湿电子材料中的应用[J]. 天津化工, 2021, 35(5): 87-90.
- [14] Xie, D.H., Zhao, J.X. and You, Y. (2013) Construction of a Highly Vis-Coelastic Anionic Wormlike Micellar Solution by Carboxylate Gemini Surfactant with a p-dibenzenediol Spacer. *Soft Matter*, **9**, 6532-6539. <https://doi.org/10.1039/c3sm50694k>
- [15] 吴娟, 邹华, 梅平. 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的表面性能研究[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2018, 36(2): 78-86.
- [16] Fan, H.M., Han, F., Liu, Z., *et al.* (2008) Active Control of Surface Properties and Aggregation Behavior in Amino Acid-Based Gemini Surfactant Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, **321**, 227-234. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.01.039>
- [17] Lin, L.-H., *et al.* (2011) Preparation and Properties of New Ester-Linked Cleavable Gemini Surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, **14**, 195-201. <https://doi.org/10.1007/s11743-010-1232-5>
- [18] 孙宏华. X 型羧酸盐 Gemini 表面活性剂的合成及其性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 太原: 中北大学, 2013: 20-36.
- [19] 李妮妮, 高欢泉, 查青青, 等. 新型羧酸盐类双子阴离子表面活性剂合成工艺及表面性能研究[J]. 日用化学科学, 2014, 37(1): 32-35.
- [20] 姚志钢, 李干佐, 董凤兰, 等. Gemini 表面活性剂合成进展[J]. 化学进展, 2004, 16(3): 349-364.
- [21] 周月慧. 石油开采表面活性剂的应用[J]. 石化技术, 2020, 27(2): 150-151.
- [22] 袁婷娇. 驱油用两性离子型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2018: 11-26.
- [23] 刘金花. 用于低渗透油藏的驱油用表面活性剂的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西北大学, 2020: 11-47.
- [24] 兰乐芳, 郑延成, 陆小兵, 等. Gemini 表面活性剂强化有机铵盐的防膨性能研究[J]. 化学研究与应用, 2022, 34(3): 645-651.