

生物制造技术在聚合物驱油应用中的研究进展

周俊平^{1,2,3}, 潘琪露^{1,2,3}, 黄良刚^{1,2,3}, 詹侃^{1,2,3}, 汤恒^{1,2,3}, 金利群^{1,2,3},
郑裕国^{1,2,3*}

1 浙江工业大学 生物工程学院, 浙江 杭州 310014

2 手性化学生物制造国家与地方联合工程研究中心, 浙江 杭州 310014

3 浙江省生物有机合成重点实验室, 浙江 杭州 310014

周俊平, 潘琪露, 黄良刚, 詹侃, 汤恒, 金利群, 郑裕国. 生物制造技术在聚合物驱油应用中的研究进展[J]. 生物工程学报, 2025, 41(1): 148-172.

ZHOU Junping, PAN Qilu, HUANG Lianggang, ZHAN Kan, TANG Heng, JIN Liqun, ZHENG Yugu. Application of biomufacturing in polymer flooding[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2025, 41(1): 148-172.

摘要: 我国原油对外依存度高, 强化原油自给是保障国家能源稳定与持续发展的关键环节。三次采油技术特别是聚合物驱技术已在我国大型油田中实现了广泛应用, 其可以在水驱基础上增加15%–20%的采收率。然而, 目前广泛应用的驱油聚合物具有不耐温耐盐、单体合成路径复杂、不环保的问题, 且聚合物驱后会造油藏低渗层段孔隙堵塞、非均质性加剧、剩余油资源高度分散、注入井压力升高、注入介质低效循环等问题, 制约了聚合物驱后老油田的后续采收。本文通过系统调研分析聚合物驱技术发展历史及现状, 创新生物制造技术制备开发驱油聚合物及其单体或单体原料的生物合成技术, 以及实现复合驱低成本生物基化学品原料的绿色生物制造, 深入研究微生物发酵产物与聚合物驱技术之间的关联, 结合微生物制备生物酶用于聚合物生产及聚合物驱后解堵以及微生物代谢产物生物表面活性剂、有机酸、有机醇、生物气、氨基酸等对聚合物驱和聚合物驱后提升油藏采收率的系统讨论分析, 提出聚合物驱及聚合物驱后未来发展路径, 为保证我国原油高产稳产提供了重要参考。

关键词: 聚合物驱油; 生物制造; 丙烯酰胺基聚合物; 生物聚合物; 生物表面活性剂

资助项目: 中国石油天然气集团公司科学技术委员会战略研究与咨询项目(2023DQ0706)

This work was supported by the Strategic Research and Consulting Project of Science and Technology Committee of China National Petroleum Corporation (2023DQ0706).

*Corresponding author. E-mail: zhengyg@zjut.edu.cn

Received: 2024-03-25; Accepted: 2024-05-29

Application of biomanufacturing in polymer flooding

ZHOU Junping^{1,2,3}, PAN Qilu^{1,2,3}, HUANG Lianggang^{1,2,3}, ZHAN Kan^{1,2,3}, TANG Heng^{1,2,3}, JIN Liqun^{1,2,3}, ZHENG Yuguo^{1,2,3*}

1 College of Biotechnology and Bioengineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

2 The National and Local Joint Engineering Research Center for Biomanufacturing of Chiral Chemicals, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

3 Key Laboratory of Bioorganic Synthesis of Zhejiang Province, Hangzhou 310014, Zhejiang, China

Abstract: In China, the crude oil supply is highly dependent on overseas countries, and thus strengthening crude oil self-sufficiency has become an important issue of the national energy security. Tertiary oil recovery, especially polymer flooding, has been widely applied in large oil fields in China, which can increase the recovery rate by 15%–20% compared with water flooding. However, the widely used oil flooding polymers show poor thermal stability and salinity tolerance, complicated synthesis ways of monomers, and environmental unfriendliness. Moreover, the polymer flooding induces problems including pore plugging, heterogeneity intensification, high dispersion of remaining oil resources, pressure rise in injection wells, and low efficiency circulation of injection medium, which restrict the subsequent recovery of old oil fields. Here, we systematically review the developing and current situations of polymer flooding, introduce the innovative biomanufacturing of oil flooding polymers and their monomers or precursors as well as low-cost bio-based chemical raw materials for multiple compound flooding. The comprehensive study of the relationships between microbial fermentation metabolites and polymer flooding will reveal the green and low-carbon paths for polymer flooding. Such study will enable the application of enzymes produced by microorganisms in polymer production and polymer plugging removal after polymer flooding as well as the application of microbial metabolites such as biosurfactants, organic acids, alcohols, biogas, and amino acids in enhancing oil recovery. This review suggests that incorporating biomanufacturing into polymer flooding will ensure the high productivity and stability for crude oil production in China.

Keywords: polymer flooding; biomanufacturing; acrylamide-based polymers; biopolymers; biosurfactants

为保障我国能源安全和社会稳定发展, 需要加大油气资源勘探开发和增储上产力度、加强能源产供储销体系建设以促进国家的发展和进步。国家统计局及海关数据表明, 2023年我国进口原油5.08亿t, 原油自产2.08亿t, 近5年原油对外依存度均超过70% (图1), 原油供给安全面临严峻考验^[1,2]。因此, 强化原油自给成为关系到国家能源安全和经济发展的核

心问题, 其中, 通过三次采油技术(强化采油技术, enhanced oil recovery, EOR), 在注入水的同时注入驱油剂, 能有效提高原油采收率, 增加企业经济效率, 保障我国原油稳定高产。

三次采油技术主要分为化学驱、气驱、热力驱、微生物驱等采油技术, 其中化学驱技术(chemical-EOR, cEOR)中的聚合物驱技术已在我国大庆油田、胜利油田等地实现了广泛应用^[3]。

聚合物驱技术为我国石油工业高产稳产作出了巨大贡献。聚合物驱油主要是通过提高驱替液的黏度，降低水/油流度比及其本身的黏弹性，有助于提高宏观驱替效率^[4]，普遍预期的最终采收率在 50%左右^[5]，如我国胜利油田实际采用聚合物驱的 28 个聚合物驱单元(地质储量 2.13 亿 t)注聚项目的统计油藏最终采收率保持在 40%–50%^[6]。驱油聚合物按来源分类可分为合成聚合物和生物聚合物，合成聚合物如聚丙烯酰胺已被油田广泛应用，然而，合成聚合物对油储层条件如温度、盐度、剪切等非常敏感，影响其增稠能力^[7]，需引入价格昂贵的带有磺酸、长链烷烃等基团的单体如 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid, AMPS) 进行共聚，增强合成聚合物的耐盐耐温等性能^[8]，相比之下，生物聚合物因其优异的耐温耐盐等性能^[9]，生物合成路径绿色低碳，且排放到环境中也易被环境微生物降解而更加绿色环保，已成为热点研究方向。在驱油聚合物发展过程中，引入生物制造技术利用生物组织或生物体(酶、微生物细胞等)实现低成本、优异驱油特性的聚合物绿色合成，将推动驱油聚合物领域的绿色低碳

可持续发展，有望成为以糖、淀粉、木质纤维素、一碳化合物等可持续再生原料合成生物燃料、药物、营养化学品等生物制造技术之后的又一重大应用突破。此外，单纯的聚合物驱技术还会造成 50%左右的剩余油滞留油藏中，如何进一步提升采收率成为关键，且聚合物驱后导致的油藏低渗层段孔隙堵塞、非均质性加剧、剩余油资源高度分散、注入井压力升高、注入介质低效循环等问题，进一步制约了聚合物驱后老油田采收率^[10]。通过系统调研分析聚合物驱技术发展历史及现状，创新生物制造技术制备复合驱所需的低成本生物基化学品原料，深入研究生物酶用于聚合物制备及聚合物驱后解堵，结合微生物代谢产物如生物表面活性剂、有机酸、有机醇、生物气、氨基酸等对聚合物驱及聚合物驱后提升油藏采收率的系统讨论分析，确定聚合物驱及聚合物驱后未来发展路径，保证我国原油高产稳产。

经过系统调研，本文对聚合物驱技术的发展历史及现状进行了全面整理总结。在此基础上，创新的生物制造技术被应用于开发驱油聚合物及其单体或单体原料、表面活性剂等生物合成，实现了复合驱低成本生物基化学品原料的

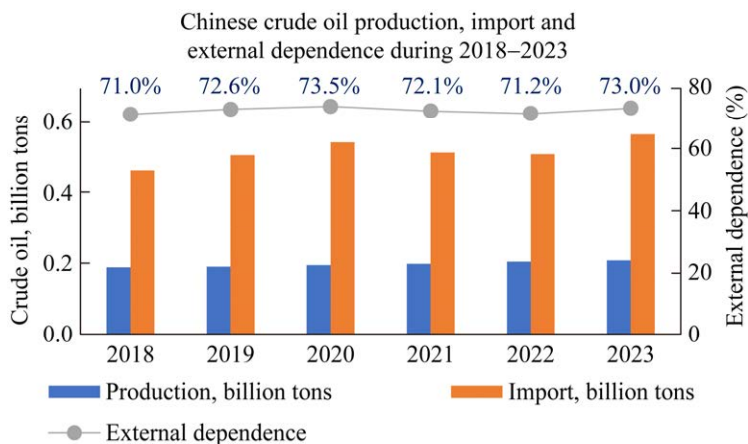


图 1 我国 2018–2023 年原油供给情况

Figure 1 The supply of crude oil in China from 2018–2023.

绿色生物制造。同时,深入研究了微生物发酵产物与聚合物驱技术之间的密切关联,结合微生物制备的生物酶,有效促进了聚合物生产和聚合物驱后的解堵过程。此外,微生物代谢产物如生物表面活性剂、有机酸、有机醇、生物气和氨基酸等,在提升聚合物驱及聚合物驱后油藏采收率方面展现出巨大潜力。基于这些研究,提出了聚合物驱及聚合物驱后的未来发展路径,为我国原油的高产稳产提供了重要的参考依据。

1 聚合物驱油剂的发展现状

1.1 聚合物驱油剂的现状

目前全球的大多数油田都已经成熟,只能通过三次采油方式来提高原油产量,满足市场需求。但因原油开采过程中对效率及适用性的需求较高,注气、注热等三次采油技术存在成本高等缺陷,而 cEOR 因其效率高、经济和技术可行性、成本低而被广泛应用于三次采油中^[11],在亚洲的 Angsi、大庆油田、胜利油田、Mangala 油田,中东的 Oman、Al Shaheen 油田,北美的 Battrum、Trembley、Lawrence 油田,及南美的 ASP Colombia 油田中均有应用案例^[12]。

聚合物驱是一种 cEOR 的方法,它主要利用高分子量(high molecular weight, HMW)聚合物来提高注入水的黏度(即降低水的流动性),从而在驱油时提高油藏波及效率^[13]。目前用于驱油最广泛的合成聚合物是部分水解聚丙烯酰胺(hydrolytic polyacrylamide, HPAM),最典型的生物聚合物是黄原胶,此外基于表面活性剂-聚合物(surfactant-polymer, SP)的 cEOR 在提高石油采收率方面也具有一定前景^[13]。聚合物应用体系还包括水凝胶聚合物、聚丙烯酰胺、部分水解聚丙烯酰胺、聚丙烯酰胺共聚物、疏水性缔合聚合物、热增黏聚合物、阳离子聚合物

和生物聚合物等^[4]。使用聚合物提高原油采收率已成为一种趋势,然而新的聚合物驱项目筛选标准表明,聚合物驱仅能在特定条件油藏中使用,如油藏温度小于 98.9 °C、原油黏度在 5 000 mPa·s 以内、原油 API 重度(american petroleum institute gravity, API)低于 12°、渗透率在 5 500 mD 以内等^[14],拓展开发具有适应不同油储地质环境条件的聚合物或复合驱具有重要意义。表 1 中归纳总结了不同类型聚合物驱的应用特点。

1.2 主要类型驱油聚合物应用发展

聚合物驱通过提高注入流体的黏度来实现额外增强采油,通常包括合成聚合物和生物聚合物,并具有不同优缺点。合成聚合物主要包括丙烯酰胺聚合物及丙烯酰胺单体与丙烯酸酯、AMPS、乙烯基吡咯烷酮(N-vinyl-2-pyrrolidone, NVP)等聚合而成的共聚物,在淡水中具有足够的黏度,但耐高温和高盐度(high-temperature and high-salinity, HTHS)性能较差。生物聚合物主要包括黄原胶、纤维素、硬葡聚糖等,在高盐度条件下具有较高的稳定性,但在较低温度的油藏条件下易受细菌降解等影响^[11]。在过去的 10 年中,聚合物驱在技术层面上取得了巨大的进步,促进了其在更多大规模油田中的应用。鉴于每个油藏都具有其独特的条件,所采用的聚合物驱技术也不尽相同,但通过综述驱油聚合物种类及合成方法,特别是生物制造技术绿色低碳可持续地合成这些驱油聚合物,将为新型聚合物驱的实践提供重要参考,为我国进一步增强油藏原油采收率提供思路与借鉴。

1.2.1 聚丙烯酰胺及其共聚物

(1) 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺(copolyacrylamids, PAM)的结构如图 2 所示,在非水解形式下是非离子型的,由于非离子型 PAM 在矿物表面的高度吸附,因此一般不被用于提高采收率。目前使用

表 1 聚合物驱油剂体系及其特点

Table 1 Polymer flooding agent system and its characteristics

Types of EOR polymers	Characteristics	References
Polyacrylamide (PAMs)	PAMs, the first polymer used as the thickening material for aqueous solutions, showed relatively high molecular weight ($>1 \times 10^6$ g/mol) and thickening characteristics caused by chain expansion due to rejection of ionic groups on polymer chains.	[15]
Hydrolytic polyacrylamides (HPAMs)	HPAMs, one type of the most widely used polymers, were used as viscosity agent or wettability modifier in high-pressure oil reservoirs. The copolymerization of HPAM with hydrophobic monomers, thermal monomers, and cation resistant monomers could increase the stiffness and rigidity of polymer chains and thus expand the applications of acrylamide-based polymers.	[16]
Alkaline-surfactant-polymers (ASP)	ASP used for oil flooding usually contained alkalis, surfactants, polymers. ASP could enhance the oil recovery by decreasing the interfacial tensions of oil-water even at low concentrations.	[17]
Novel acrylamide-based copolymers	Novel acrylamide-based copolymers, usually achieved by the copolymerization of acrylamide and other salt/temperature resistant monomers such as 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), showed improved heat resistance and salt resistance characteristics, which would be suitable for high temperature and high heterogeneous oil fields.	[18]
Hydrophobically associated polyacrylamide polymers (HAPAMs)	HAPAMs, developed by incorporating different types of hydrophobic groups (usually 2.0–5.0 wt%) into the HAMP hydro soluble skeletons, were used to enhance heat resistance and salt resistance characteristics. HAPAMs would self-assemble into hydrophobic microdomains and structures when their non-polar groups were exposure, which would effectively thicken the water phase and show less sensitive to salinities than HPAMs.	[19]
Thermo-viscosifying polymers (TVPs)	TVPs, achieved by the incorporation of thermo-sensitive “blocks” or “grafts” with the character of lower critical solution temperature (LCST) onto the hydro soluble skeletons of HPAMs, behaved as fairly water soluble and thermo-sensitive self-aggregations to form hydrophobic micro-domains at a critical association temperature (T_{cass}), which would reversibly switch off hydrophobic interactions at temperature below T_{cass} . The viscosities of TVP solutions would accordingly rise with temperature.	[20]
Biopolymers	Biopolymers referred to the direct fermentation polymers of microorganisms or the polymerization of fermentation product monomers, such as xanthan gum and polylactic acid. They were usually rich in $-OH$, $-COOH$, and $-NH_2$ group, which helped them the heat resistance and salt resistance.	[21]
Nanoparticle reinforced polymers	Use of the nanoparticle reinforced polymers would improve the polymer resistance to high temperature, high salinity and heavy oil, and would also reduce interfacial tensions, etc., compared with the polymer solutions, so as to achieve higher oil recovery efficiencies.	[22]

的大多数 cEOR 聚合物都是 PAM 的改性形式。虽然 PAM 在室温下不水解，但 PAM 中存在的侧链酰胺基团在高温或 pH 下可以水解。1981 年 Muller 观察到 PAM 的水解，以及高温下老化样品的黏度和 pH 值变化；酰胺基团水解导致羧酸基的形成，使主链带负电荷^[23]。PAM 通常

通过加入碱后水解，水解后主链上形成的负电荷由于分子间排斥作用而提高了聚合物水溶液的黏度，形成的部分水解 PAM 可被用于 cEOR 提高采收率，且部分水解的 PAM 或其盐类也被直接用于制成丙烯酰胺和丙烯酸酯的共聚物，这一类化合物均被称为 HPAM。

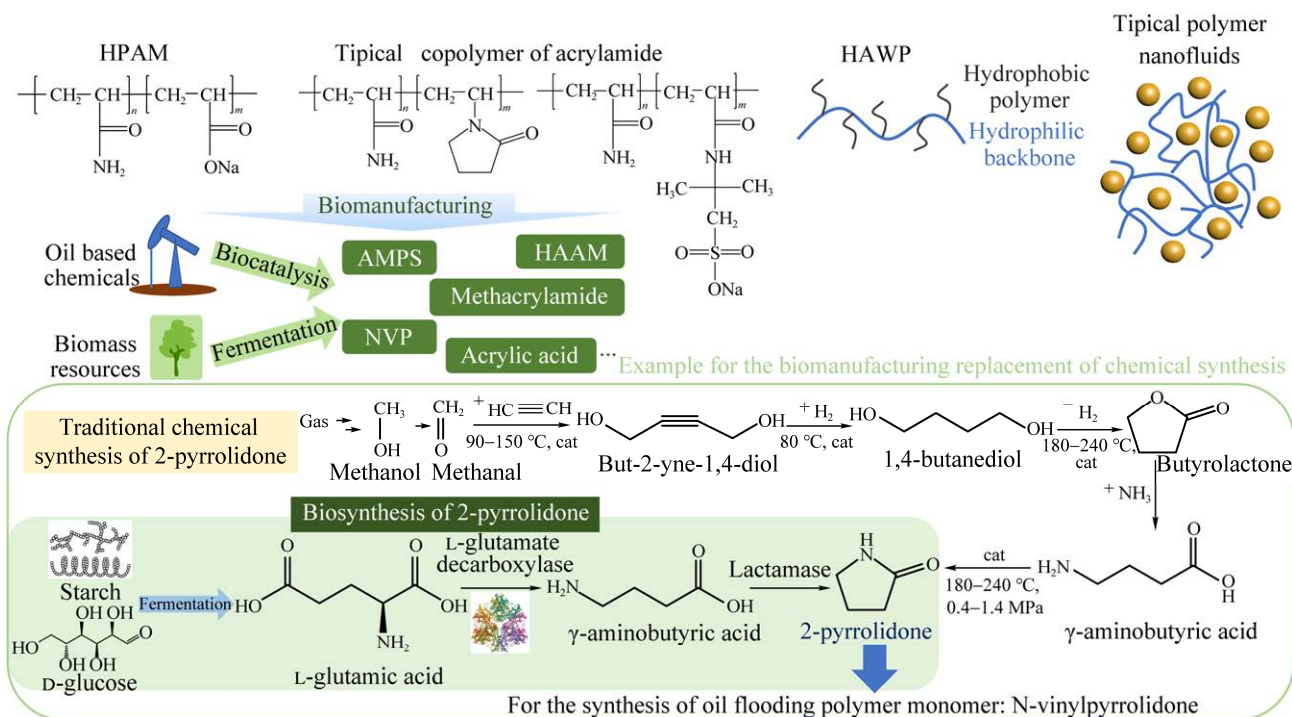


图 2 驱油聚合物(部分水解聚丙烯酰胺、丙烯酰胺共聚物、疏水缔合聚合物和纳米颗粒增强聚合物)及生物制造技术在新型驱油聚合物单体合成中的应用

Figure 2 Oil flooding polymers (partially hydrolyzed polyacrylamide, acrylamide copolymers, hydrophobic association polymers and nanoparticle reinforced polymers) and the application of biomufacturing on the synthesis of novel oil flooding polymer monomer (AMPS, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; HAAM, hydrophobic associated acrylamide; NVP, N-vinylpyrrolidone; HAWP, hydrophobically associating water-soluble polymer).

HPAM 作为驱油及钻井泥浆调节剂, 迄今为止一直用于提高石油采收率, 在不同国家的多个油田实现了大规模的应用, 如中国的胜利油田、大庆油田、大港油田, 印度西部的曼加拉油田和加拿大阿尔伯塔省的鹅湖油田等。HPAM 能实现如此广泛的应用, 主要是因为生物制造技术实现了反应条件温和、操作简单、选择性高且产品纯度高等特点的 HPAM 单体丙烯酰胺的工业化制备。早期 HPAM 原料单体丙烯酰胺主要通过利用铜系催化剂化学催化丙烯腈来合成, 工艺过程较复杂且对环境不友好, 沈寅初院士团队创新开发了“微生物法生产丙烯酰胺”技术, 这一技术路线中的丙烯腈转化

率、丙烯腈单耗、工业发酵产酶能力等参数均居于国际先进水平, 据此建立了我国第一套利用生物催化技术生产丙烯酰胺的工业化装置, 2007 年左右就已建成年产万吨级的生产装置 10 余套, 年产量近 30 万 t^[24], 该技术的开发极大地降低了 EOR 中 HPAM 原料成本, 并被广泛用于我国油田三次采油及废水处理领域。然而, 绝大部分驱油聚合物均会受到油藏地层中高温、高矿化度地层水、低渗等影响, 在高温和高盐的油藏中容易发生降解和沉淀, 导致聚合物黏度明显降低, 影响驱油采收效果。因此, 开发新型聚合物及应用复合驱技术对增强 EOR 原油采收率至关重要。有文献报道了开发

新型或改性聚合物如两性聚合物可显著改善盐水中聚合物黏度波动,通过构建耐温耐盐单体 NVP 等与丙烯酰胺共聚体,改善高温高盐条件下水解及矿化沉淀性能,从而提升聚合物的耐温耐盐特性^[25],其他类型驱油聚合物如梳型聚合物、疏水缔合聚合物、热黏性聚合物、阳离子聚合物、新型纳米颗粒增强聚合物等的开发进一步增强了驱油聚合物的耐温、耐盐及耐低渗的特点^[26]。

同时, PAM 使用过程中也易造成管道堵塞,其意外泄漏对当地供水的污染也会造成重大的环境挑战,实现 PAM 的生物降解对聚合物驱油的可持续发展具有重要意义。利用 PAM 为唯一氮源培养已筛选出一些菌株如恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida*)、产气肠杆菌(*Enterobacter aerogenes*)、红球菌(*Rhodococcus sp.*)等^[27],有研究引入真菌-微藻共培养菌群体系形成协同作用将 PAM 降解效率提升了 21.6%–35.2%^[28],利用红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)及核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)等检测 PAM 降解机制显示其酰胺键被酰胺酶降解成羧酸,因此不再存在毒性的丙烯酰胺单体^[29],之后在加氧酶作用下实现 C–C 键的氧化加成从而实现 PAM 主链的断裂降解^[30],而羧基的脱羧可能在脱羧酶作用下实现,为加快其降解速率,有研究利用嗜热堆肥技术强化嗜热微生物菌群如土杆菌、热孢菌、假单胞菌、短杆菌和芽胞杆菌等优势菌的组成,30 d 内实现了 278.96 mg/kg 阳离子聚丙烯酰胺(cationic polyacrylamide, CPAM) 72.17% 的去除率^[31]。相比于降解 PAM 菌株相对较长的培养周期及严苛的使用环境,酶催化可能更适用于 PAM 的降解。利用聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)解聚水解酶 PETase 及 MHETase 等酶催化对 PET 的降解再循环及单体回

收已成为研究热点^[32],虽然效率仍然较低,但随着人工智能辅助的酶筛选与改造、多酶协同复配、酶固定化及反应过程强化等技术的发展,构建具有高热稳定性的酰胺酶、加氧酶、脱羧酶等并结合微流控高通量筛选技术对其进行高效复配,有望解决 PAM 使用过程中管道堵塞及泄漏造成的环境风险问题。

(2) 聚丙烯酰胺共聚物

丙烯酰胺和丙烯酸的共聚物作为 HPAM 聚合物的一种,其溶液具有较好的可溶性和增黏性能,以及较高的热稳定性和机械强度。在采油过程中,可以改善原油的流动性,改变油水界面的表面张力,促进原油的剥离和脱附,从而提高采油效率^[33]。Zaitoun 等^[34]发现这一类 HPAM 在达到特定浓度后表现出较高的溶液黏度。Gong 等^[35]发现 HPAM 的复合体系具有超低的表面张力、较好的增黏性能和驱替采收率。然而 HPAM 也存在一些缺点,如在高温环境下易分解,降低了其有效作用时间;同时,在长时间使用过程中容易形成堵塞,影响油井的通透性。因此,未来的发展方向是开发新型的 HPAM,提高其热稳定性和抗堵塞能力,并探索新的应用领域。

其他丙烯酰胺共聚物主要指丙烯酰胺和 AMPS 的共聚物,丙烯酰胺和 NVP 的共聚物和其他丙烯酰胺共聚物(图 2)。丙烯酰胺和 AMPS 的共聚物具有较高的热稳定性、较好的水溶液溶解性和吸附性能等。丙烯酰胺和 NVP 的共聚物可以有效地降低丙烯酰胺在高温下的水解程度,该共聚物结构可以在 120 °C 高温条件下的海水中稳定维持数月。其他丙烯酰胺共聚物如丙烯酸钠和 N-烷基丙烯酰胺共聚物也能应用于恶劣环境中,并实现采收率的提高^[36]。Khune 等^[37]发现合成的 N-甲基丙烯酰胺和丙烯酸钠的共聚物具有一定的抗盐性能,可以有效地降

低在岩石层中的滞留时间。总的来说,通过在聚丙烯酰胺中加入耐盐和耐高温的单体已经被广泛地研究用于增加聚丙烯酰胺在高温和高盐环境的原油提采收率。

疏水缔合聚合物(hydrophobically associated polyacrylamide polymers, HAPAMs)是指在亲水性聚合物大分子链上带有少量疏水基团的水溶性聚合物。疏水缔合聚合物中的疏水链通过疏水作用形成三维网络结构,增加聚合物溶液的黏度和稳定性。Dastan 等^[38]采用长疏水性基团的 N-十六烷基丙烯酰胺与丙烯酰胺和甲基丙烯酸反应制备了基于聚丙烯酰胺的疏水缔合三元共聚物 HMPAM,通过差示扫描量热法和热重分析发现,聚合物骨架的疏水改性提高了聚合物的刚性和热稳定性,与不含疏水性基团的共聚物相比,该共聚物具有更好的黏滞性能、界面张力、耐盐性、耐温性和抗剪切性。岩心驱油试验表明,与聚丙烯酰胺相比较,在同样 1 000 mg/L 浓度的聚合物条件下,该 HMPAM 的采收率可提高 10.23%,而不含疏水性基团的共聚物的采收率仅提高 4.9%。Wei 等^[39]设计合成了新型烷基聚葡萄糖苷修饰的聚丙烯酰胺-聚丙烯酸疏水缔合聚合物,该聚合物溶液具有高黏度、高稳定性;利用该聚合物溶液可以提高 36.3%的石油采收率。

尽管生物催化技术已广泛应用于丙烯酰胺的工业低成本制造,其他驱油聚合物单体几乎全部通过化学法合成实现规模化制备,反应条件苛刻且价格昂贵,亟须开发新颖的生物合成技术来实现其低成本的绿色可持续制备。NVP 关键前体 2-吡咯烷酮的合成一直以来都是通过化学合成实现的(图 2),但存在路径复杂且需要高温高压反应条件等问题,而以淀粉制葡萄糖用于 L-谷氨酸的生产已持续了近百年,通过在 L-谷氨酸合成路径后引入谷氨酸脱羧酶及 β -丙氨酸 CoA 转移酶可实现 2-吡咯烷酮的合成,

5 L 发酵罐中产量达到 10.5 g/L^[40],为未来 NVP 的绿色生物制造奠定良好的基础。丙烯酸已被报道可以通过葡萄糖原料合成 β -丙氨酸,再经过 β -丙氨酸 CoA 转移酶、 β -丙氨酰-CoA:氨基裂解酶、CoA 硫酯酶的作用进行制备,但产量仅 237 mg/L^[41],还有文献报道通过甘油为底物经甘油脱水酶、3-羟基酰基-ACP 脱水酶或 3-羟基癸基-1-ACP 脱水酶的作用生成丙烯醛,再在醛脱氢酶作用下生产 144 mg/L 的丙烯酸^[42],这些底盘细胞对于丙烯酸的产量均较低,可能因丙烯醛或丙氨酰-CoA 生物合成过程涉及 C=C 双键的形成,这一反应在生物体内比较难以实现。此外,驱油聚合物单体丙烯酸及单体原料 2-吡咯烷酮这类路径中的代谢物均属于非天然化合物,自然界中很少存在对于这些代谢物具有高催化活性的酶,且代谢物对细胞毒性较大,易影响细胞代谢网络造成细胞生长受抑制等问题。通过利用酶的高效筛选与改造策略,创制用于驱油聚合物单体及其原料路径合成的优异工业属性酶,对其合成路径进行重构,并强化其前体供应等有助于非天然化合物的高产,如本团队通过对大肠杆菌的系统代谢改造使非天然氨基酸 β -丙氨酸产量达 85.18 g/L^[43],结合丙烯酸、2-吡咯烷酮等非天然驱油聚合物单体化合物的细胞耐受自适应进化改造,将有利于实现驱油聚合物单体及其原料的高效从头生物合成。

(3) 纳米颗粒增强聚合物

纳米颗粒增强聚合物是指将纳米颗粒融入聚合物基质的复合材料,其结构如图 2 所示,纳米调驱剂具有超强的两亲性基团,能够自发地寻找并吸附在油水界面,实现智能找油。纳米材料具有特有的微观渗透压,能产生强烈的剥离力,将高黏油膜从岩石表面高效剥离;具有极强的润湿反转能力,可使油湿表面转变为中性或水湿,并通过回旋式流动聚并油滴,形

成油墙, 实现活塞式驱替。

当纳米颗粒加入到聚合物体系中时, 注入的流体黏度增加, 提高了运移比和驱替效率, 从而实现了高采收率。最常用的纳米颗粒是金属氧化物, 例如向聚合物中加入 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 和 TiO_2 等纳米粒子可以大大地提高聚合物的黏度, 从而提高驱油效率。Sharma 等^[44]将 SiO_2 纳米粒子引入十二烷基硫酸钠-聚丙烯酸的表面活性剂-聚合物溶液, 驱油效率可以提高 16%–25%。虽然纳米粒子-表面活性剂-聚合物驱的驱油效率有所提升, 然而纳米粒子的加入进一步增加了聚合物的成本。因此, 对驱油过程纳米粒子有效剂量的选择进行优化研究是非常必要的。Bayat 等^[45]发现 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 纳米粒子的吸附效率分别为 8.2%、27.8%和 43.4%, 表明 Al_2O_3 纳米粒子在多孔石灰岩介质中具有最好的驱油效果。Keykhosravi 等^[46]将 TiO_2 纳米粒子引入黄原胶, 分析了 TiO_2 纳米粒子对聚合物回复性能和流变特性的影响, 并将 TiO_2 纳米粒子-黄原胶体系应用于驱油, 可以提高 25%采油率, 其增强采收率主要原因是因为黄原胶有助于提高 TiO_2 纳米粒子-黄原胶体系的稳定性。因此, 聚合物-纳米粒子的体系可以有效提高石油的提采收率, 该体系提高石油采收率主要通过影响几方面的因素, 例如聚合物黏度、吸附效率、浸润性等, 但聚合物-纳米粒子体系成本以及在高温高盐条件下的具体实施效果等需要进行进一步的探讨。一般的纳米材料都是通过喷雾干燥、水热法、磁控溅射等技术合成, 获得均一性良好的纳米颗粒成本较高。近年来微生物合成纳米粒子已取得巨大的进步, 多种金属纳米粒子如金、银、铂、钯和钼纳米粒子已被广泛研究利用细菌、真菌、酵母和藻类生物进行合成, 驱油用的增强纳米粒子如 ZnO 和 TiO_2 分别实现了利用 *Periconium* sp.和解淀粉芽

孢杆菌(*Bacillus amyloliquefaciens*) 合成, 其纳米颗粒尺寸均保持在 16–98 nm 之间, 显示出良好的尺寸均一性, 但其合成机制暂时还未解析清楚^[47], 仍需进一步研究合成过程中对细胞的代谢网络与生长等的影响, 才能实现生物合成驱油用的增强纳米材料的大规模生产应用及可持续发展。

1.2.2 生物聚合物

尽管 HPAM 因其低成本、可大量合成及应用灵活等优点成为了最常用的驱油聚合物, 但是其对储层条件如温度、矿化度、剪切等较敏感, 且因该聚合物合成过程中的潜在单体残留易造成细胞毒性及致癌性而影响环境^[48]。相比之下, 生物聚合物因其良好的生物相容性及环境可降解性更具吸引力, 且生物聚合物常具有更刚性的化学链结构, 使其更耐高温(可达 135 °C)、耐盐(可高达 220 g/L)并具有高的化学稳定性等优势^[49]。常用的驱油生物聚合物包括黄原胶、瓜尔胶、纤维素、淀粉等, 此外, 结冷胶^[50]、壳聚糖^[51]等生物聚合物也能应用于驱油领域, 但因其成本较高而仅限于研究领域, 未来随着合成生物学技术的发展, 这一类绿色、可再生的生物聚合物将实现低成本规模化供应, 从而在聚合物驱油领域中大有可为。

(1) 黄原胶

黄原胶, 又名汉生胶, 是由野油菜黄单胞菌(*Xanthomonas campestris*)发酵生产的细菌胞外多糖。经红外光谱、 ^1H NMR 和 X 射线衍射法等方法分析了黄原胶的化学成分, 确定其为一种 5 糖单元重复组成的结构聚合体, 包括 D-葡萄糖、D-甘露糖、D-葡萄糖醛酸、乙酸和丙酮酸。黄原胶聚合物存在一、二、三级空间结构, 决定了其独特的性质, 主要表现在低浓度下的高黏度、假塑性强以及对机械剪切、盐度和/或二价离子浓度的敏感性较低。因此, 黄

原胶在食品、制药、化妆品、涂料、纺织、农产品和石油工业等领域得到广泛应用。

黄原胶具有优异的提升石油采收率性能。低浓度黄原胶具有很高的黏度，将其溶液注入到油岩中需要泵增压完成，而其假塑性在该过程可以发挥关键作用，此外还需要其在长时间内耐受油井复杂自然环境，比如高温(80–102 °C)、高盐(10%)以及高压等环境。要找到一种满足各种复杂油井环境的聚合物较为困难，具有优异性能的黄原胶是相对较优的选择。Ghoumrassi-Barr等^[52]发现在储层条件下，黄原胶溶液的黏度在720 h后不降反增。相比于水解聚丙烯酰胺，黄原胶明显更稳定，因此即使在恶劣的储层条件下，黄原胶驱也具有更高的EOR效率。1994年张伯英等^[53]在胜利古洞油田七区块进行了黄原胶驱油的试点试验，监测了黄原胶溶液的黏度，分析了影响黄原胶溶液黏度损失的原因，确定截水率和产油率对生物聚合物的注入有良好的响应，实验数据也证明黄原胶驱水田间试验良好的效果。黄原胶在石油回采时容易引起油岩微孔的堵塞，主要原因是溶解性差的聚合物易形成微粒凝胶，以及造粒残留的菌体残渣所致，该问题限制了其大规模使用。同时，黄原胶溶液的非牛顿流体特征常用赫歇尔-布尔克利模型和奥斯特瓦尔德模型从理论上分析了黄原胶溶液的流变性质，即在低剪切速率下聚集，导致高黏度，但当溶液受到快速剪切场的作用时，其黏度迅速降低并影响其携砂性能和压裂效果，影响了其在EOR中的大规模应用，对黄原胶进行化学改性如疏水改性、接枝共聚、过渡金属交联反应等，提高其高温下的耐温耐剪切性能极具应用价值^[54]。同时添加盐离子可增强黄原胶溶液在高温下的黏弹性能、触变性和表观黏度，如添加10%氯化钾改性后在180 °C条件下170/s剪

切90 min的保留黏度从原有的3 mPa·s提高到45 mPa·s^[55]。此外，通过构建不同类型黄原胶发酵基因工程菌株Xan、XanΔF、XanΔFG等可实现黄原胶的乙酰化及丙酮酸化，能增加黄原胶构象中氢键网络从而提高黄原胶的稳定性，强化其驱油性能^[56]。

(2) 瓜尔胶

瓜尔胶(guar gum, GG)，又称豆蔻胶，是一类从瓜尔豆种子胚乳提取的亲水的、非离子型的非均质多糖，分子量 1×10^5 – 2×10^6 g/mol。瓜尔胶的结构单元由甘露糖及半乳糖构成，因此属于天然的半乳甘露聚糖，有研究表明其是一种含支链的共聚物，其主链由D-吡喃甘露糖通过 β -1,4-糖苷键构成，而D-半乳糖通过 α -1,6-糖苷键连接成为支链侧链^[57]。瓜尔胶具有良好的水溶性和交联性，在低浓度下即能形成高黏度的稳定性水溶液，在浓盐水如60%NaCl中也很稳定，因此被作为增稠剂、稳定剂和黏合剂等广泛应用于食品、制药、石油等领域。有研究报道，瓜尔胶具有剪切变薄的特性，在高温、高盐度条件下具有很好的性能稳定性，如在20% NaCl及87 °C以内的条件下能保持良好的黏性，其驱油效率相比于水驱提高了16%，但当温度进一步升高后其黏度下降较快，且极易被微生物降解，从而进一步限制了其在聚合物驱油中的应用^[58]。

瓜尔胶易受二价以上离子影响，且在高温下也不稳定，易受缩醛键的断裂而解聚从而导致黏度的迅速降低^[59]，因此也需要对瓜尔胶进行改性，主要通过其羟基的醚化、酯化或氧化等来实现修饰，来提高其耐热、耐盐和抗氧化性从而应用于聚合物驱油领域。文献报道了利用2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(glycidyl trimethyl ammonium chloride, GTA)对瓜尔胶进行改性，制备了阳离子瓜尔胶(简称

GG-GTA), 将其应用于采油压裂液, 发现其具有良好的耐温、耐盐、耐压、流变性能和支撑剂携砂能力, 可耐热 120 °C, 同时该压裂液破胶时间短, 界面张力和表面张力低, 破胶黏度低, 对岩心渗透率的破坏很小, 在油田生产中具有较高的应用潜力^[60]。利用丙烯酸酯等非离子单体对瓜尔胶进行修饰可提高其耐盐性和疏油性, 同时降低其生物降解性^[57], 比如利用自由基乳液聚合反应对瓜尔胶进行不同乙烯基单体接枝修饰后, 改性后的复合材料具有更高的耐温性、耐盐性和黏度性能, 在 90 °C 和 80 000 mg/L 盐度条件下驱油采收率从单独用瓜尔胶的 27.7% 提高到 47.7% GG-g-AM&MMA 材料(其中 MMA 为 methyl methacrylate)及 55.5% GG-g-AM, MMA& TEVS 材料(其中 TEVS 为 triethoxyvinylsilane)^[61]。若在瓜尔胶中引入离子单体如 AMPS, 也可增强其在水中的溶解度及热稳定性, 文献报道了将瓜尔胶与 2 种不同共聚物丙烯酸胺 AM 和 2-丙烯酸胺-2-甲基丙烷磺酸 AMPS 接枝共聚, 并以 N,N'-亚甲基双丙烯酸胺(N,N'-Methylenebisacrylamide, MBA)为交联剂对其进行交联, 制备获得瓜胶基水凝胶 GG-g-poly(AM-AMPS) (简称 GH) 和 GG-g-poly(AM-AMPS)/Biochar (简称 GBH 复合材料), GH 和 GBH 均保留有瓜尔胶的剪切减薄的特性, 并能有效延缓驱油时的水侵作用, 对岩石水润湿性也有轻微增强作用, 最终 GH (5 g/L) 和 GBH (2 g/L) 的采收率分别增强了 13.69% 和 8.95%^[62]。

(3) 纤维素

纤维素及其衍生物作为地球上最丰富的由 D-葡萄糖单元聚合而成的可再生生物聚合物, 可由植物、绿藻、细菌等合成。在石油勘探和开采过程中使用的纤维素基产品主要是羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)和聚阴

离子纤维素(poly anionic cellulose, PAC)^[63]。有文献报道将 0.3–0.5 wt% 的十二烷基苯磺酸钠与 0.2–0.5 wt% 的 CMC 复合后, 可获得较好的黏度性能并保持驱油剂乳液的稳定, 实现石油增采率提高 14%–20%^[64]。因纤维素的耐温极限一般在 135–149 °C 之间, 且容易发生氧化分解, 而油井中所用驱油材料经常需要优异长效的耐热性能, 因此通过将纤维素转化成纳米纤维素来提高其稳定性具有重要意义^[65]。

纳米纤维素的制备一般是通过 2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)或疏水基团修饰等实现, 能有效提高纤维素物理、化学和机械性能使其用于极端环境的钻井及驱油领域, 有文献报道通过对纤维素微纤丝表面进行 N,N'-二甲基丙烯酰胺(N,N-dimethylacrylamide, DMA)与丙烯酸丁酯接枝修饰, 并利用硝酸铈铵作为引发剂使其实现自由基聚合获得改性纤维素 CNF-g-PDMA-PBA (CNF: cellulose nanofibril; PDMA: polymeric N,N-dimethylacrylamide; PBA: polymeric butyl acrylate), 其耐盐性能从 1 wt% 提高到 8 wt%, 温度稳定性也显著提升, 在 105 °C 下放置 7 d 后仅损失初始黏度的 33.3%, 而未修饰的纤维素同样条件下损失初始黏度的 99.3%, 说明 CNF-g-PDMA-PBA 更适合用于聚合物驱油^[66]。也有文献报道, 通过盐酸处理及磺酸化修饰纤维素可获得新型的表面磺酸化纤维素纳米晶, 其渗透率为 $30.13 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 并且可将油水动态界面张力(interfacial tension, IFT)降至 0.03 mN/m, 应用于聚合物驱油后采收率提高了 20.2%^[67]。通过纤维素化学修饰获得的改性纤维素具有优异的耐盐、耐热、低界面张力等性能, 可潜在应用于聚合物驱油领域, 促进 EOR 的绿色发展及可再生资源的高效利用。

(4) 淀粉

淀粉是一类由葡萄糖聚合而成的生物聚合

物, 又分为直链淀粉和支链淀粉, 作为食物的主要来源, 与人类日常生活密不可分。将淀粉应用于聚合物驱油领域, 可实现比 PAM 驱油更高的采收率, 一般能提升 6%–8%^[68]。天然淀粉作为驱油剂在油藏领域的应用受到微生物降解、油储地质严苛条件(如高压、高温及高盐)等方面的限制, 通过对淀粉的改性也能进一步提升其驱油性能, 已系列报道了预糊化淀粉、醚化淀粉、接枝淀粉共聚物^[69]、交联淀粉及其复合物^[70]等在提高石油采收率方面的应用。研究发现利用自由基引发剂实现淀粉的丙烯酰化, 进一步在二甲基苯基乙烯基硅烷存在下, 通过将其与聚(丙烯酰胺/甲基丙烯酸乙烯基/1-乙烯基-2-吡咯烷酮)三元共聚物实现乳化聚合制备得到丙烯酰化淀粉-g-三元共聚物, 该聚合物耐受高温 80 °C、高矿化度 80 000 mg/L 的恶劣驱油条件, 可将采收率提高 49%^[71]。同样地, 将共聚物单体换成丙烯酸等原料后, 也能实现对丙烯酰化淀粉共聚后驱油性能的增强, 如丙烯酰化淀粉-g-聚丙烯酸酯交联聚合物也能在 70 °C 及 80 000 mg/L 矿化度条件下将采收率提高 46%^[72]。然而, 在保障我国粮食安全的背景下, 将淀粉作为主要原料进行修饰并应用于驱油领域, 并非明智之选。

除以上几类研究较多的驱油生物聚合物之外, 一些生物代谢产物聚合物也被用于聚合物驱油领域, 如自然界唯一带正电荷的天然聚合物——壳聚糖, 具有优异亲和力和安全性、吸湿性、抗菌性、高黏度、可纺性、成膜性、吸附性等特点, 被广泛应用于污水处理、食品、日化、医疗等多种重要领域, 也能用于聚合物驱油领域, 如壳聚糖衍生物作为碳酸盐岩润湿性改性剂, 其可将表面活性剂油酸二乙醇酰胺携带到含油部位, 从而提高采收率^[73]。此外, Zhang 等^[51]在铈离子引发下, 采用超声辅助壳

聚糖与二甲基二烯丙基氯化铵共聚制备了一种新型阳离子接枝壳聚糖共聚物(cationic-modified chitosan copolymer, CDC), 可用于石油开采的采出水除油, 其除油率达 90.5%; 由产碱杆菌属(*Alcaligenes*)发酵产生的阴离子高水溶性天然聚合物——威兰胶, 结构骨架由 D-葡萄糖、D-葡糖醛酸、D-葡萄糖和 L-鼠李糖的单元组成, 侧链由单链的 L-甘露糖或单链的 L-鼠李糖构成, 在高温、高盐条件下具有优异的流变性能^[74]; 由小核菌属(*Scerotiums*)的丝状真菌合成分泌的微生物多糖——硬葡聚糖, 也具有耐受高温、耐宽 pH 范围(pH 1–11)等优异性能^[75], 均是潜在的驱油生物聚合物原料。

1.3 生物制造技术应对聚合物驱油剂面临的挑战

在聚合物驱中, 合成聚合物的量远超生物聚合物, 主要是合成聚合物具有低成本及在水溶液中较合适的黏度, 但其耐受高盐、高温等条件效果不佳^[76]。同时, 合成聚合物生产成本较高, 使用时易造成管道堵塞, 且因其不易被生物降解易对环境产生影响。因此, 利用生物制造技术开发驱油聚合物单体或单体原料的生物合成技术, 设计构建高效底盘细胞制备天然且易被生物降解的生物基聚合物应用于驱油提采具有重要意义。然而, 生物制造技术在聚合物驱油技术的应用面临多重挑战, 其中最为突出的是化合物的高效生物制造、生物降解性与驱油稳定性间的平衡以及环境适应性问题。聚合物在油层中可能会受到微生物的降解作用以及其他代谢产物的影响, 从而影响驱油效果。其次, 不同油藏的地质条件、水分含量及温度等环境因素对聚合物的性能有重要影响。这些问题在一定程度上限制了其在聚合物驱油技术的广泛应用。为克服这些挑战, 需要进一步优化生物制造技术, 降低驱油材料生产成

本, 增强聚合物的环境适应性等驱油性能。

随着合成生物学的发展, 对于设计构建具有高效合成驱油聚合物或单体及其前体已形成一类常用的策略(图 3)。首先, 针对底盘宿主细胞的选择至关重要, 不同细胞都具有独特的特性, 如不同厌氧梭菌的代谢物如脂肪酸、酰基辅酶 A 和醇等合成通路都有差异^[77], 酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*) XP 可在 pH 低于 3 及 30% 高浓度葡萄糖条件下生长, 比常用的工业酿酒酵母菌株生长速度更快, 利用多组学技术研究分析发现, 其快速生长的部分原因是高效的电子传递链和关键生长因子的高效合成^[78], 针对代谢产物及合成路径分析选择其较适宜的宿主底盘细胞。在确定底盘宿主细胞后, 通过

对产物合成路径代谢通路强化、弱化副产物路径, 敲除细胞基因组上的冗余基因减少不必要的碳代谢流消耗, 之后可结合多组学技术对合成路径关键代谢节点基因进行分析, 挖掘限速步骤并对其进行酶的改造或过表达强化, 增强产物合成。在此基础之上, 可以进一步对其编辑筛选效率进行提高, 有研究构建了 DNA 解旋酶与胞苷脱氨酶融合的酶复合体 Helicase-AID 技术, 在整个染色体上随机引入编辑过的碱基造成基因组基因突变率增加了 2.5×10^3 倍, 仅在 4 轮编辑后就获得了产量增加 371.4% 的 β -胡萝卜素生产菌株^[79], 这类基因改造技术的应用结合高通量筛选方法将大大缩减应用于驱油聚合物合成领域的工程菌株构建时

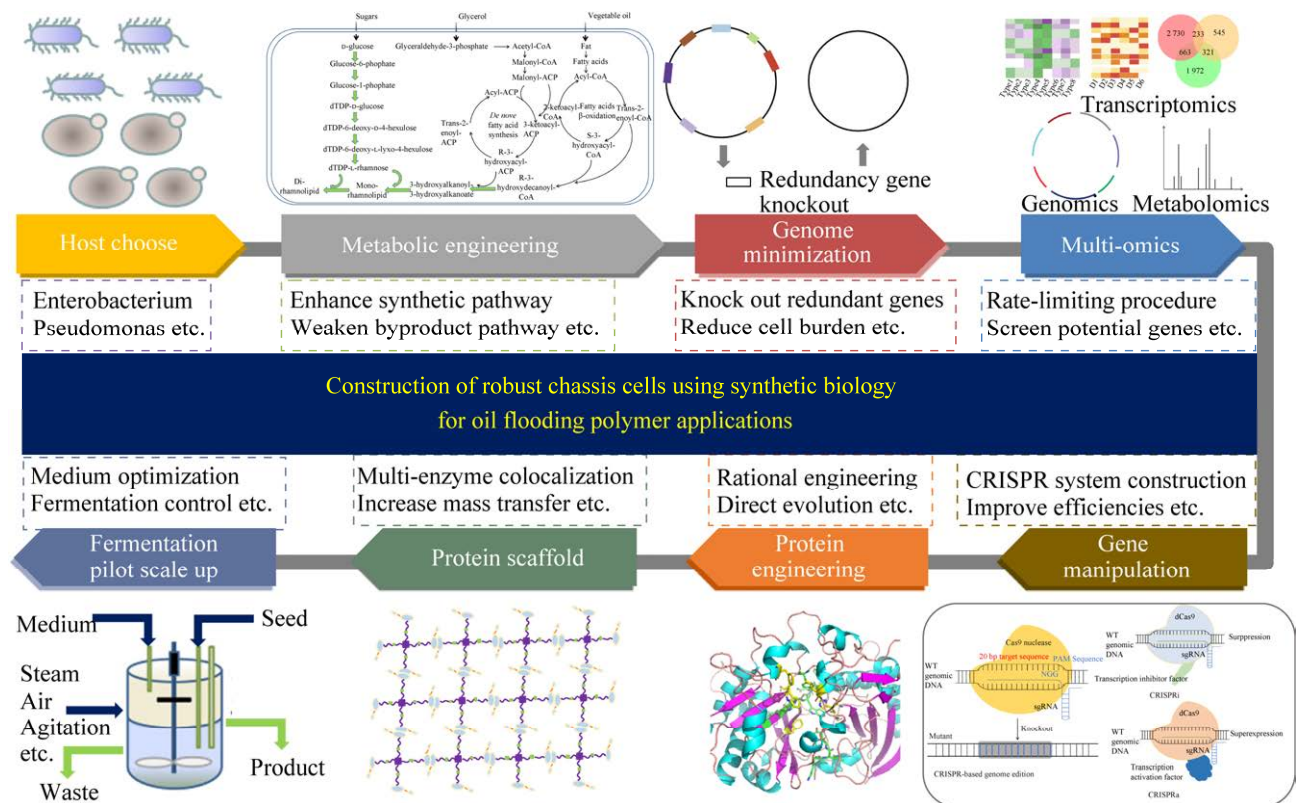


图 3 合成生物学技术构建合成驱油聚合物及相关原料的高效底盘细胞通用策略

Figure 3 Strategies for the construction of robust chassis cells using synthetic biology for oil flooding polymer applications.

间。进一步结合酶工程提高酶催化非天然底物如丙烯醛等的活性增强产物合成,结合蛋白支架等策略的应用强化部分不稳定或毒性代谢物的传质效率降低对细胞的毒副作用,最终结合发酵中试放大策略优化,实现生物制造技术促进驱油生物基聚合物领域的绿色可持续发展。当然,生物制造技术在聚合物驱油领域的应用不仅需要技术层面取得突破,还需要充分考虑经济成本因素。首先,提高生物制造技术的生产效率是关键,通过优化生产流程、引入先进的生产设备和自动化控制系统,减少生产过程中的资源浪费和能源消耗,从而降低生产成本。其次,降低原料成本也是降低聚合物生产成本的重要途径,可以通过研发新型的生物原料或寻找更加经济的替代品来降低原料成本。

除了聚合物驱过程中驱油过程强化及原料的绿色可持续制备问题,聚合物驱后也面临多种挑战,经过长期聚合物驱后,聚合物溶液中的聚合物分子链因静电作用、氢键作用或范德华力与岩石表面发生吸附滞留,造成储层渗透率整体下降;高含水期油田经过长期的水驱和聚合物驱后,层中形成高渗流通道,导致注入介质的低效或无效循环,油藏的层间矛盾和层内矛盾加剧,剩余油高度分散;聚合物驱导致部分储层堵塞日益严重^[10]。因此,聚合物驱后如何进一步提升油储地采收率成为新的挑战。复合驱已成为未来 cEOR 发展趋势,但是在复合驱过程中,开发绿色新型驱油原料及复合体系的稳定性至关重要,如表面活性剂的筛选及与聚合物复合需要对其一致性进行研究测试,并验证其不同油藏地质条件下的效果。

2 生物制造技术在 EOR 聚合物驱及驱后中应用

聚合物驱技术中的驱油聚合物需要具有良

好的水溶性、增黏性、化学稳定性、抗剪切性、抗吸附性、多孔介质传输性及价格低廉易规模化制备特点,特别是近年来随着更多严苛地质条件如高温高盐油储地的发现,对于高黏度且耐盐的聚合物如超高分子合成聚合物、生物聚合物及复合驱所需表面活性剂等需求越来越大。以生物制造技术去工业化制备合成聚合物单体具有纯度高、成本低的优势,生物法合成的聚合物单体因其纯度高更有利于超高分子合成聚合物的合成,如沈寅初院士团队创新开发了“微生物法生产丙烯酰胺”技术合成的丙烯酰胺单体,纯度远高于铜系催化剂化学催化合成的丙烯酰胺,因此被用于 PAM 及衍生物的聚合并促进了其在采油及废水处理中的广泛应用^[21]。生物制造技术对于研发天然且易于生物降解的生物基聚合物在驱油提采领域的应用,不仅极大促进了环境友好型和绿色低碳理念的实现,更被视为聚合物驱油技术未来最具创新潜力的发展方向。黄原胶、瓜尔胶、纤维素、淀粉等生物聚合物,脂肽、鼠李糖脂等生物表面活性剂及生物醇等代谢物均能实际或潜在应用于驱油领域。随着生物制造技术不断发展,这一类以可再生资源为原料制备的绿色低碳生物聚合物将实现低成本规模化供应,并广泛应用于聚合物驱油领域。此外,本文系统整理了生物制造技术在 EOR 聚合物驱中应用(图 4),重点讨论了微生物代谢物对聚合物驱油及驱后解堵、提升采收率等研究,为未来进一步构建突破现有提高采收率技术瓶颈、对聚合物驱后高度分散剩余油进行智能高效驱等的技术提供了研究思路。

2.1 生物酶

除了直接或能潜在应用于 cEOR 中的黄原胶、瓜尔胶、纤维素,生物酶也属于生物聚合物中的一种,可以用于丙烯酰胺单体的合成,

在石油天然气工业中主要用于原油污染的治理, 上世纪 90 年代中期开始被用于石油开采。由于酶的环保性、可再生性、可生物降解性以及在高盐和高温环境下的可加工性, 大量研究集中在酶提高采收率方面的潜力, 又称酶增强采油技术(enzyme enhanced oil recovery, EEOR), 在部分油藏地层中应用能实现 10%–20% 左右采收率的提升, 但对于低渗透致密地层的采收率提升效果不明显^[80], 可能是因为酶受油藏环境影响较大, 在高温高油条件下易沉淀或失活。同时生物酶还能实现对油气井解堵, 以提高原油采收率^[81]。在稠油油藏除塞中, 生物酶可以降低油水界面张力, 改变岩石的润湿能力, 导致附着在岩石表面的树脂和沥青质的分离, 还可以去除缠绕尾管中的细砂。在岩石-流体界面添加生物酶具有提高原油采收率的潜力, 使岩石的润湿性从油湿性变为水湿性, LPE1 酶将界面张力降低了 77.78%, 驱油采收率相比于水驱进一步提高了 11.5%^[82]。近年来, 酶诱导碳酸钙沉淀(enzyme induced carbonate precipitation, EICP)技术被用于提高采收率、去除非必要化合物并原位生成所需的化学物质、封堵裂缝、堵漏和固砂等方面, 可以有效解决砂粒流入井筒产生的尾管堵塞、分离器中砂粒的堆积以及管道和阀门的侵蚀等问题^[80]。

2.2 生物表面活性剂

生物表面活性剂因其低表面张力、发泡、表面改性、增溶乳化性能等优越性能被广泛作为驱油剂使用, 包括糖脂、脂肽、磷脂、皂甙和酰化多糖等在内的多糖类及脂肽类生物表面活性剂在全球市场规模达近 40 亿美元^[83]。虽然生物表面活性剂特性优良、应用前景广阔, 但是较高的生产成本限制了其在采油中的广泛应用, 如何构建高效底盘细胞降低其生产成本是关键。利用经典的代谢工程策略以及高效的

基因编辑技术, 通过宿主选择、代谢途径改造、基因组精简、多组学分析、基因编辑、关键酶改造、元件适配与模块组装等合成生物技术构建工业底盘细胞, 结合开发连续循环发酵工艺来解决表面活性剂发酵过程中泡沫对生产的制约问题, 已实现利用芽孢杆菌、假单胞菌、假丝酵母菌等底盘细胞高效制备生物表面活性剂的应用案例^[84]。

2.2.1 鼠李糖脂

鼠李糖脂是一种主要由假单胞菌或博克氏菌等微生物代谢合成产生的小分子化合物, 其结构含糖基(鼠李糖)和糖苷配基(脂质) 2 个部分。糖基部分由 1 分子或 2 分子鼠李糖通过 α -1,2-糖苷键连接, 根据鼠李糖的分子数将其分为单糖型和双糖型^[85]。因其具有水油两相亲和性, 可显著降低水溶液的表面张力, 同时还有毒性小、可被生物降解利用、低环境毒性等优点, 因此在石油行业中广泛应用, 对石油行业的效率和环境影响具有重要意义。

鼠李糖脂可以降低石油与岩石之间的亲和力, 减少在驱油过程中的流动阻力, 增加石油的可动性。此外, 在水驱过程中, 鼠李糖脂还能优化驱替相、增强驱油效果, 显著提高原油的开采率。Zhao 等^[86]基于储油层缺氧环境的限制, 开发了厌氧条件下异源生产鼠李糖脂的工程菌施氏假单胞菌(*Pseudomonas stutzeri*) Rh1, 该菌厌氧培养可将原油乳化指数 EI24 提高至 74%, 此外, 在岩心驱油测试中, Rh1 额外增加了 9.8% 的原油采收率。西北大学陈富林团队运用基因工程手段, 构建了高产鼠李糖脂工程菌株, 在百余井次开展微生物驱油和解堵, 累计增油超过 5 万 t, 投入产出比 1:3.5, 为我国低渗、特低渗透油藏的高效开发提供了有效手段^[87]。研究表明, 应用单一的鼠李糖脂表面活性剂驱油, 当其质量分数在 0.1%–1%

时, 界面张力为 8.4–17.3 mN/m, 无法实现低浓度来有效提高原油采收率^[88]。郑江鹏等^[89]以油-水平衡界面张力和动态界面张力为指标, 建立鼠李糖脂-槐糖脂-碳酸钠复配驱油体系, 应用于胜利原油后, 采收率可提高 22.80%–30.30%, 显示出微生物表面活性剂在复合驱采油领域的良好应用前景。在石油炼化过程中, 鼠李糖脂可作为一种抗结蜡添加剂来降低某些石油馏分的凝固点, 防止在低温下析出固体蜡质, 从而提高石油的低温流动性和抗结蜡性能。此外, 原油乳化、润湿性、界面张力和结构分离压力等因素都是影响低渗透油藏的采油率的重要参数, 由纳米颗粒和鼠李糖脂组成的纳米流体可用作以上参数的改性剂。鼠李糖脂-二硫化钼纳米片是一种新型的环保生物两亲性纳米片(biological-amphiphilic-nanosheets, BANs), 可以在高温高盐条件下提高低渗透油藏的采收率。研究显示, 超低浓度的 BANs (0.005 wt%) 纳米流体可以在天然岩心的驱油中实现 25.3% 采收率的生长^[90]。通过二氧化硅纳米颗粒和鼠李糖脂在盐水中组成的新型纳米流体可用于从低渗透率砂岩油藏中开采石油。研究表明, 用 SiO₂ 和鼠李糖脂制备的生物纳米流体可提高 5% 的采收率^[91]。基于鼠李糖脂的优良特性, 国际各大公司布局其工业化生产线, 德国赢创斥资上亿欧元在斯洛伐克建造全新工厂生产可完全生物降解的生物基鼠李糖脂^[92], 为生物表面活性剂这一迅速增长的市场提供优质产品和解决方案。

2.2.2 槐糖脂

槐糖脂是由假丝酵母菌以糖和植物油等为碳源, 经一定条件的发酵工艺产生的糖脂表面活性剂, 被广泛应用于多种工业领域。其由 2 部分组成: 亲水部分的槐糖和疏水部分的饱和或不饱和羟基脂肪酸, 根据其结构是否发生内酯化可分为酸型和内酯型槐糖脂^[93]。不同类

型的槐糖脂理化性质略有差异, 内酯型槐糖脂具有更好地降低液体表面张力的能力和抗菌活性, 而酸型槐糖脂则具有更好的溶解性和发泡能力。槐糖脂具备常规表面活性剂所具有的增溶、乳化、润湿、发泡、分散、降低表面张力等通用性能, 例如, 在 20 °C 条件下, 可将水的表面张力从 72 mN/m 降低到 35 mN/m^[94]。槐糖脂还具有无毒、可生物降解、耐温、耐高盐、适应 pH 范围广、环境友好等特点。

由于在各种 pH 值、温度和盐度下具有出色的稳定性, 槐糖脂作为石油基表面活性剂的替代品越来越受到关注。国内对生物表面活性剂的研究始于 20 世纪 80 年代, 一些典型的糖脂类表面活性剂相继被表征, 如槐糖脂、海藻糖脂以及多糖脂。槐糖脂生产菌株球拟假丝酵母 ATCC 22214 在发酵工艺优化后, 实现了高效生产, 其发酵生产的槐糖脂混合物在储层条件下, 通过岩心驱油实验测试了其提高原油采收率的潜力, 回收了 27.27% 的残留油, 证实了槐糖脂在微生物强化采油中的应用潜力^[95]。胜利油田分公司开展的内酯型槐糖脂原油驱替实验发现, 其临界胶束浓度为 100 mg/L, 有效驱油质量浓度为 10 mg/L, 并且随着质量浓度的增加, 驱油效率成倍增加, 当质量浓度达到 10 g/L 时, 可提高采油率 7.15%^[96]。此外, 槐糖脂与其他表面活性剂复配时呈现“超加和”现象, 能获得低界面张力^[97]。如王哲等^[98]探究了槐糖脂/鼠李糖脂/乙醇胺等有机碱复配体系, 通过岩心驱替物模实验证实该驱油体系对胜利油田沾三区块原油的驱替效率可在水驱基础上将原油采收率提高 24.13%。尽管槐糖脂被实验证明在石油三采中可能发挥高效的驱油作用, 但在实际石油开采领域并未见广泛使用, 可能与其驱油机理处于摸索阶段、制备成本较高以及油藏情况复杂导致的量化研究缺乏等因素相

关, 需要建立与油藏特点相匹配的模型, 构建高效底盘细胞, 优化分离纯化和运移等工艺参数, 建立系统规范的技术体系实现驱油槐糖脂的低成本规模化应用。

2.2.3 脂肽和脂蛋白质

微生物脂肽是一类由脂肪酸和肽组成的两性物质, 具有良好的表面活性, 可提升微生物对水相不溶性烃类物质的摄取, 进而缩短其生物降解过程。根据脂肽类物质的结构特征, 可将其分为环状脂肽和线性脂肽。以表面活性素(surfactin)为代表的脂肽类活性剂是由芽孢杆菌属(主要为枯草芽孢杆菌)发酵生产的天然产物, 其通过 7 个氨基酸短肽和 1 个 β -羟基脂肪酸以内酯键环化而成, 其中脂肪酸链碳原子数量为 13-16 个, 短肽的最常见连接顺序为 L-谷氨酸 \rightarrow L-亮氨酸 \rightarrow D-亮氨酸 \rightarrow L-缬氨酸 \rightarrow L-天冬氨酸 \rightarrow D-亮氨酸 \rightarrow L-亮氨酸^[99]。表面活性素具有生物相容性高、毒性低、乳化和发泡性能良好、对环境无污染等优异特性, 此外其超强的表/界面活性能显著降低水的表面张力和其他液-液界面张力, 例如, 当其浓度低至 20 $\mu\text{mol/L}$ 时, 即可将水的表面张力从 72 mN/m (25 $^{\circ}\text{C}$) 降低到 27 mN/m ^[100]。改性的表面活性素在水中的临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)可达 14.8 mg/L ^[101], 远低于大多数表面活性剂, 表现出更加优越的表面活性。

当前, 我国大部分油田处于二次驱油阶段, 少部分已进入到三次驱油阶段, 因此, 在开采过程中有必要运用有效驱油剂以及原油破乳剂以提升原油开采效率。表面活性素在石油开采领域具备驱油、原油破乳以及石油烃土壤的处理功能, 应用于三元复合驱油和二元复合驱油等, 能有效降低药剂成本, 提高原油采收率。与其他同功能添加剂相比, 表面活性素驱油、破乳效果更显著, 且对环境友好。在驱油

方面, 表面活性素可改变石油中重烃组分的润滑性和润湿性, 降解石油中长链饱和烃成分, 从而降低原油黏稠度, 使石油从储油层中脱落。加有表面活性素的降压增注剂可以改变油藏岩石润湿性, 降低油水界面张力至 10^{-3} mN/m 数量级, 既有利于残余油的启动, 又可以有效应对原油乳化导致的注水压力升高, 显著降低注水井注水压力、提高欠注井注水能力, 疏通孔隙的堵塞, 提高注入量, 进而提高原油采收率且降低成本投入; 此外, 其本身的酸性还可促进储油层岩石的溶解度提升, 增加原油的渗透量。在原油破乳方面, 采用电化学和膜电阻的相关技术手段, 将表面活性素与破乳剂混合使用, 随着时间推移, 可不断增加原油界面的膜电容, 大大提升了原油破乳的效率, 并且表面活性素能够有效降低水和原油的界面张力, 从而使油膜的厚度变薄, 缩短其破裂时间, 达到良好的破乳效果; 除了驱油和破乳功能外, 表面活性素也可用于土壤中石油烃的污染处理^[102]。

目前, 表面活性素在石油开采领域的用途被不断挖掘, 备受国内外油田的青睐。然而表面活性素暂未实现大规模的工业化生产, 且在油田开采中应用受到限制, 主要归因于产能不足和价格昂贵。但随着生物制造技术发展, 已有公司具备脂肽生物表面活性剂的生产供应能力并将其应用于大庆油田。但由于油田储层条件、原油性质等存在差异, 需针对各油田的特点研究相适应的三元复合驱或二元复合驱配方体系, 因此, 在其他油田目前尚未进入推广阶段。此外, 无法实现表面活性素全面大规模工业化生产的另一大阻碍是其产量低且生产和提纯成本高, 因而还需要对表面活性素生产菌株进行深入研究。采用合成生物学技术引入不同碳源利用路径并进行系统代谢工程改造, 实现

微生物利用木糖、粗甘油等可再生资源原料甚至是工业废气 CO_2 等为原料高效合成表面活性素, 结合工艺优化进一步改造底盘细胞和优化发酵条件, 降低生产和纯化成本, 从而促进表面活性素的生产和推广使用。

2.3 生物有机酸

油田经过长时间水驱及聚合物驱后, 油藏储层中易形成高渗流通道, 而聚合物受其分子量限制, 通常难以进入孔喉半径小的低渗透储层, 且易因聚合物间静电、氢键或范德华力等作用在低渗透储层的小孔喉处聚集或吸附滞留于岩石表面, 造成储层渗透率整体下降, 储层非均质性进一步加剧, 同时大量聚合物也易滞留在近井地带导致堵塞, 造成注入压力上升、注采不平衡等问题^[10]。同时有文献报道聚合物驱后, 残余油轻质组分比例明显减少, 以小片状和较为连续的整体分散、局部富集状态分布在粒间孔隙内, 胶质及沥青质等重质组分比例上升, 呈连片形吸附在岩石表面, 增加了进一步提升聚合物驱后采收率的难度^[10]。酸性压裂是一种在碳酸盐地层油藏中常用的采油增产技术, 主要是利用酸性溶液腐蚀性及电负性对有关堵塞物溶解或解离, 可以有效实现聚合物和地层堵塞物溶蚀, 其中以盐酸为主的酸体系因其强的溶解性使用最为广泛, 但盐酸体系在井底高温环境下易腐蚀管道及井底储层结构。生物有机酸作为微生物重要代谢产物, 可以避免盐酸酸化时的极快速反应, 减少腐蚀, 在高温条件下也比较稳定, 特别适合油藏高温环境的应用^[103]。微生物代谢产生的有机酸主要为甲酸、乙酸、丙酸、丁酸等小分子有机酸, 其中以乙酸为主, 有研究报道乙酸浓度要大于 5 g/L 才对岩心有一定溶蚀作用, 而注入 0.6% 葡萄糖浓度去促进驱油微生物发酵时现场仅检测到 496 mg/L 浓度乙酸^[104], 说明直接以微生物加

葡萄糖的形式注入后通过油井微生物发酵产生的有机酸提高原油采收率效果有限, 可以通过微生物先发酵高产生生物有机酸后再注井的方式有效提高采收率。当然, 一般生物有机酸不单独使用, 而是与表面活性剂等进行复配来适应不同油藏地质条件, 有研究发现 $0.1\% \sim 5\%$ 乙酸、 0.1% 水杨酸、 $0.5\% \sim 1\%$ 阴离子型聚丙烯酰胺稠化剂、 $0.1\% \sim 0.2\%$ 季胺盐型阳离子双子表面活性剂和 $0.5\% \sim 3\%$ 黏土稳定剂(氯化钾、氯化铵)组成了耐高温酸性清洁压裂液, 实现了酸与岩石的逐步反应, 具有优良的耐温抗剪切性, $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的黏度为 $30 \sim 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 压裂液稠化时间在 60 s 以内, $60 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的破胶时间在 1 min 内, 有效提升了压裂液携砂性、耐温性等性能^[105]。

2.4 生物气

生物气(biogas, 又称沼气)是微生物重要的代谢产物, 也是一种可再生生物质能源, 且可以资源化利用大型农林废渣如农作物秸秆、畜禽粪便等生产, 我国每年生物气产量达 12.366 Gm^3 ^[106]。生物气具有优良的流动特性和溶解能力, 可以改善驱油效果。有研究报道在不同渗透率的储层, 特别是低渗透储层, 水驱后天然气驱能提高采收率 $5\% \sim 10\%$, 但生物气连续驱油容易形成和发展气窜, 在渗透率为 $6.876 \times 10^{-3} \sim 540.124 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心中, 只需注入 $0.13 \sim 0.45 \text{ PV}$ 天然气即可形成气通道, 因此水驱/气驱交替次数不超过 2 次可以防止窜气, 保持良好的气体利用率^[107]。

2.5 氨基酸

微生物代谢产物氨基酸可以降低原油-水中的界面张力 IFT, 作为润湿性改性剂, 也可增强 EOR 中驱油表面活性剂或化学剂的表面活性, 此外, 氨基酸本身可以通过化学合成制备氨基酸表面活性剂从而进一步应用于 EOR 驱油中^[108]。添加 L-甘氨酸及 β -丙氨酸作为润湿性改进

剂用于提高碳酸盐岩油藏水驱采收率时,发现在 94.85 °C、243 571 mg/L 盐度条件下的地层盐水中加入 5 wt%甘氨酸溶液,接触角实验结果显示实验组平均接触角为 50°,而对照中为 130°,油滴在几天内就从方解石表面完全分离,相比之下,β-丙氨酸溶液对方解石润湿性的改变效果不明显;分析其潜在机理可能是当溶液 pH 介于甘氨酸等电点(isoelectric point, pI)和表面零电荷点(point of zero charge, pzc)之间时,甘氨酸溶液减弱了极性油组分与带正电岩石表面的相互作用,另一种可能是甘氨酸的加入会使溶液 pH 值略有降低,从而使盐水中碳酸盐的润湿性变为较不亲油的状态^[109]。另有研究表明在 L-精氨酸、L-赖氨酸、L-蛋氨酸和 L-色氨酸溶液存在的情况下,去离子水与原油之间的 IFT 分别降低了 76.61%、55.24%、24.79%和

45.23%,同时在 0.1 wt%的 SDS 中添加 0.01 wt%的 L-精氨酸、L-赖氨酸和 L-蛋氨酸,IFT 分别降低 28.3%、15.6%和 10.97%;接触角试验也证明这些氨基酸的添加能显著降低溶液与砂岩接触角,还表现出较高的耐盐性(L-色氨酸除外)^[110]。这些结果均表明 L-氨基酸可以作为良好的 EOR 中润湿性改进剂及 EOR 化学品的表面活性提高剂。

2.6 生物醇

生物醇可以显著改善各类化学驱油性能。在碱驱过程中,醇类添加剂降低了乳状液黏度,加快了乳状液聚结速度,提高了油藏稳定性和采收率^[111]。在水驱、表面活性剂驱和泡沫驱中加入正丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇等中间醇可显著提高稠油采收率,其中泡沫驱中加入中间醇可获得 8%–11%的额外采收率。

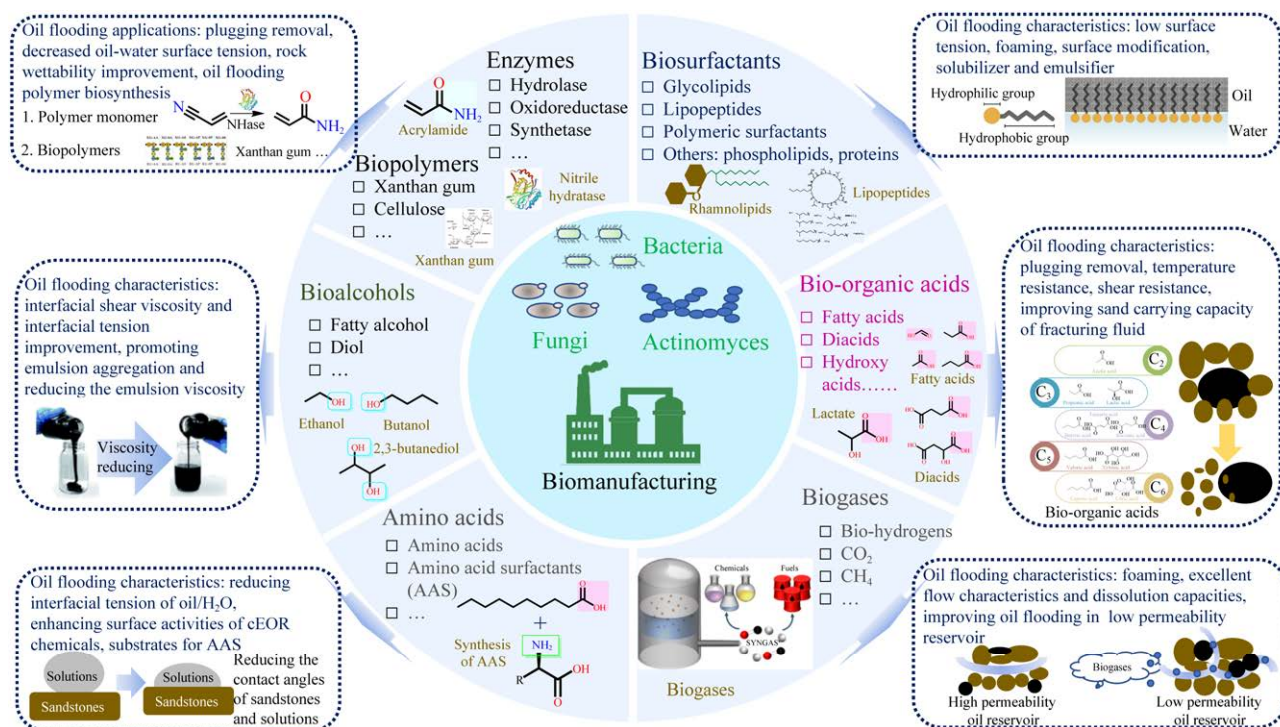


图 4 生物制造技术在 EOR 聚合物驱及驱后中应用

Figure 4 Applications of biomanufacturing technology in and after EOR polymer flooding.

醇类的加入降低了油的黏度、包裹了乳化油滴、增强了泡沫性能,有助于提高扫油效率。同时,醇类的加入增强了表面活性剂溶液的乳化性能,有利于驱替效率的提高^[112]。以废食用油为原料制备的非离子表面活性剂——棕榈仁脂肪酸乙氧基化酯衍生物采收率为54.2%,进一步添加异戊醇后使IFT从0.06降低到0.02 mN/m,采收率提高至66.2%^[111]。

生物制造技术实现低成本、耐高温、可生物降解等优异特征的生物聚合物、生物表面活性剂等生产,在聚合物驱及其驱后解堵、提高采收率等方面已体现出极为重要的意义及应用潜力,其中生物酶法催化丙烯酸制备丙烯酰胺、微生物发酵法制备黄原胶及脂肽等已被报道实际应用于聚合物驱油领域。未来,随着生物技术的不断发展,利用合成生物技术对生物系统进行定向设计及重构所带来的低碳、可持续及低成本等优势应用于三次采油中,将有助于实现油气稳产高产,保障国家能源安全。

3 结论与展望

聚合物驱技术从经济及技术角度在世界各大油田的开发中都取得了成功。尽管油价波动等因素限制了聚合物驱油项目在提高采收率项目中的占比,但随着科研进展,研究人员已成功开发出价格低廉、耐高温、耐盐、抗剪切等综合性能良好的聚合物驱油剂,并结合生物制造技术进一步降低了其生产成本。同时,利用生物发酵低廉的代谢产物发展多元复合驱技术,可以解决现有聚合物驱后油井进一步提采所面临的堵塞和低效问题。这不仅能够满足石油工业对成本控制的迫切需求,也符合绿色低碳的运行愿景。鉴于此,聚合物驱油的市场应用前景将更为广阔。展望未来,研究可聚焦于几大关键领域:首先是新型生物聚合物的研发及生

物催化剂的优化。考虑到不同油田环境的特异性,开发能够适应这些特定环境并具有出色性能的新型生物聚合物至关重要。通过代谢工程和酶工程的先进技术,可以进一步提升生物催化剂的性能和稳定性,同时,深入研究多酶协同工作的机制,以期在催化效率和选择性上实现突破。其次是构建引领未来的绿色低碳提高采收率工程技术体系,围绕目前采油技术的关键瓶颈进行突破性研究。最后,生物制造过程的智能化和自动化也是未来研究的重点。借助人工智能和大数据等前沿技术,在油田应用微生物驱油技术时,加强对生物反应过程的监测,实现生物制造过程的精准控制和优化,从而提升生产效率和产品质量。这些研究方向将为聚合物驱技术的发展注入新的活力,推动其在油田开发中发挥更大的作用。

REFERENCES

- [1] 王陆新, 吴裕, 郭威. 上海原油期货发展成效与影响力提升研究[J]. 世界石油工业, 2024, 31(3): 1-8.
WANG LX, WU Y, GUO W. Development situation and influence enhancement of Shanghai crude oil futures[J]. World Petroleum Industry, 2024, 31(3): 1-8 (in Chinese).
- [2] 方瑞瑞, 冯连勇, 李泽. 2023年中国油气进出口状况分析[J]. 国际石油经济, 2024, 32(6): 71-79.
FANG RR, FENG LY, LI Z. China's oil and gas import and export situation in 2023[J]. International Petroleum Economics, 2024, 32(6): 71-79. (in Chinese).
- [3] 徐燕. 三次采油用聚丙烯酰胺类聚合物的研究进展[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2015, 27(4): 69-73.
XU Y. Research development of polyacrylamides polymer for enhanced oil recovery[J]. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition), 2015, 27(4): 69-73 (in Chinese).
- [4] KAMAL MS, SULTAN AS, AL-MUBAIYEDH UA, HUSSEIN IA. Review on polymer flooding: rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems[J]. Polymer Reviews, 2015, 55(3): 491-530.
- [5] ALGHARAIB M, ALAJMI A, GHARBI R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2014, 115: 17-23.
- [6] 赵方剑. 胜利油田化学驱提高采收率技术研究进展[J]. 当代石油石化, 2016, 24(10): 19-22.

- ZHAO FJ. Research progress of chemical flooding enhanced oil recovery technologies in Shengli oilfield[J]. *Petroleum & Petrochemical Today*, 2016, 24(10): 19-22 (in Chinese).
- [7] NASCIMENTO FP, de JESUS PEREIRA V, dos SANTOS BASTOS L, COSTA GMN, VIEIRA de MELO SAB. Low salinity water-polymer flooding in carbonate oil reservoirs: a critical review[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2023, 17(4): 2300007.
- [8] CHEN QY, YE MF, NIE XT, PU WF, HU J. Study on the mobility control ability of a quaternary ammonium salt active polymer for oil flooding[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2024, 205: 232-245.
- [9] MUHAMMED NS, HAQ MB, AL-SHEHRI D, RAHAMAN MM, KESHAVARZ A, HOSSAIN SMZ. Comparative study of green and synthetic polymers for enhanced oil recovery[J]. *Polymers*, 2020, 12(10): 2429.
- [10] 侯吉瑞, 宋考平, 闻宇晨. 聚合物驱后老油田提高采收率技术发展方向[J]. *前瞻科技*, 2023, 2(2): 47-61.
- HOU JR, SONG KP, WEN YC. Development trend of enhanced oil recovery technology in old oilfields after polymer flooding[J]. *Science and Technology Foresight*, 2023, 2(2): 47-61 (in Chinese).
- [11] AMBALIYA M, BERA A. A perspective review on the current status and development of polymer flooding in enhanced oil recovery using polymeric nanofluids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(6): 2444-2459.
- [12] LLANO V, HENTHORNE L, WALSH J. Water management for EOR applications-sourcing, treating, reuse and recycle[C]//All Days. May 6-9, 2013. Houston, Texas, USA. OTC, 2013.
- [13] SERIGHT RS, WANG DM. Polymer flooding: current status and future directions[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 910-921.
- [14] 金亚杰. 国外聚合物驱油技术研究及应用现状[J]. *非常规油气*, 2017, 4(1): 116-122.
- JIN YJ. Progress in research and application of polymer flooding technology abroad[J]. *Unconventional Oil & Gas*, 2017, 4(1): 116-122 (in Chinese).
- [15] FRANÇOIS J, SARAZIN D, SCHWARTZ T, WEILL G. Polyacrylamide in water: molecular weight dependence of $\langle R^2 \rangle$ and $[\eta]$ and the problem of the excluded volume exponent[J]. *Polymer*, 1979, 20(8): 969-975.
- [16] AZLI NB, JUNIN R, AGI A, RISAL AR. Partially hydrolyzed polyacrylamide apparent viscosity in porous media enhancement by silica dioxide nanoparticles under high temperature and high salinity[J]. *Journal of Applied Science and Engineering*, 2021, 25(3): 581-593.
- [17] KAMALUDIN NA, SUHAIDI NNS, ISMAIL N. Green surfactants for enhanced oil recovery: a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023.
- [18] FARIDI S, MOBINIKHALEDI A, MOGHANIAN H, SHABANIAN M. Synthesis of novel modified acrylamide copolymers for montmorillonite flocculants in water-based drilling fluid[J]. *BMC Chemistry*, 2023, 17(1): 125.
- [19] DING MC, HAN YG, LIU YG, WANG YF, ZHAO P, YUAN YJ. Oil recovery performance of a modified HAPAM with lower hydrophobicity, higher molecular weight: a comparative study with conventional HAPAM, HPAM[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 72: 298-309.
- [20] SARSENBKULY B, KANG WL, YANG HB, ZHAO B, AIDAROVA S, YU B, ISSAKHOV M. Evaluation of rheological properties of a novel thermo-viscosifying functional polymer for enhanced oil recovery[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 532: 405-410.
- [21] ABOU-ALFITOAH SAM, EL-HOSHOUDY AN. Eco-friendly modified biopolymers for enhancing oil production: a review[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2023.
- [22] NGOUANGNA EN, ZAIDI JAAFAR M, NORDDIN M, AGI A, OSEH JO, MAMAH S. Surface modification of nanoparticles to improve oil recovery mechanisms: a critical review of the methods, influencing parameters, advances and prospects[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 360: 119502.
- [23] MULLER G. Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions[J]. *Polymer Bulletin*, 1981, 5(1): 31-37.
- [24] 罗积杏, 薛建萍, 沈寅初. 我国生物法生产丙烯酰胺的现状与研发概况[J]. *上海化工*, 2007, 32(2): 17-21.
- LUO JX, XUE JP, SHEN YC. The R&D course of acrylamide production by biocatalysis in China[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2007, 32(2): 17-21 (in Chinese).
- [25] PU JY, BAI BJ, GENG JM, ZHANG N, SCHUMAN T. Dual crosslinked poly(acrylamide-co-N-vinylpyrrolidone) microspheres with re-crosslinking ability for fossil energy recovery[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 224: 211604.
- [26] AFOLABI RO, OLUYEMI GF, OFFICER S, UGWU JO. Hydrophobically associating polymers for enhanced oil recovery-Part A: a review on the effects of some key reservoir conditions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 180: 681-698.
- [27] XIONG BY, LOSS RD, SHIELDS D, PAWLIK T, HOCHREITER R, ZYDNEY AL, KUMAR M. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems[J]. *NPJ Clean Water*, 2018, 1: 17.
- [28] ZHANG HC, SHANGGUAN MH, ZHOU C, PENG ZY, AN ZY. Construction of a mycelium sphere using a *Fusarium* strain isolate and *Chlorella* sp. for polyacrylamide biodegradation and inorganic carbon fixation[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2023, 14: 1270658.
- [29] ZHANG XY, LI H, LI FG, DONG X, GUO ZZ, HAN H, WANG JQ. Two strains of bacteria from oilfield slickwater and their performance in partially hydrolyzed polyacrylamide biodegradation[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 228:

- 211962.
- [30] LI JB, MENG DL, WANG XZ, LU ZJ, ZHANG C, PENG YH, JOSÉ LUIS ARAUZ LARA BERNARDO, SONG SX, XIA L. First insight into indigenous microorganisms in coal slurry involved in polyacrylamide biodegradation[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126006.
- [31] SONG TW, ZHANG F, CHEN Q, TAO YL, CHANG W, XIA WX, DING WD, JIN JF. Acceleration of the biodegradation of cationic polyacrylamide by the coupling effect of thermophilic microorganisms and high temperature in hyperthermophilic composting[J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2024, 47(3): 403-415.
- [32] KUSHWAHA A, GOSWAMI L, SINGHVI M, KIM BS. Biodegradation of poly(ethylene terephthalate): mechanistic insights, advances, and future innovative strategies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141230.
- [33] RAMAN UJJWAL R, SHARMA T, SANGWAI JS, OJHA U. Rheological investigation of a random copolymer of polyacrylamide and polyacryloyl hydrazide (PAM-ran-PAH) for oil recovery applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(13): 44648.
- [34] ZAITOUN A, POTIE B. Limiting conditions for the use of hydrolyzed polyacrylamides in brines containing divalent ions[C]. SPE Oilfield and Geothermal Chemistry Symposium. Denver: Society of Petroleum Engineers, 1983.
- [35] GONG HJ, XU GY, ZHU YY, WANG YJ, WU D, NIU MY, WANG LS, GUO HJ, WANG HB. Influencing factors on the properties of complex systems consisting of hydrolyzed polyacrylamide/triton X-100/cetyl trimethylammonium bromide: viscosity and dynamic interfacial tension studies[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(1): 300-305.
- [36] BAI XD, LI K, HU H, YAN YC, LUO YM. Synthesis and properties of poly(acrylamide-co-N-vinylpyrrolidone-co-sodium p-styrene sulfonate) as an anionic fluid loss additive[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(5): 180.
- [37] KHUNE GD, DONARUMA LG, HATCH MJ, KILMER NH, SHEPITKA JS, MARTIN FD. Modified acrylamide polymers for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(2): 875-885.
- [38] DASTAN S, HASSNAJILI S, ABDOLLAHI E. Hydrophobically associating terpolymers of acrylamide, alkyl acrylamide, and methacrylic acid as EOR thickeners[J]. *Journal of Polymer Research*, 2016, 23(9): 175.
- [39] WEI P, GUO KD, PU WF, XIE YH, HUANG XL, ZHANG JL. Aqueous foam stabilized by an *in situ* hydrophobic polymer *via* interaction with alkyl polyglycoside for enhancing oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(2): 1639-1652.
- [40] XU MJ, GAO H, MA ZF, HAN J, ZHENG KY, SHAO ML, RAO ZM. Development of a 2-pyrrolidone biosynthetic pathway in *Corynebacterium glutamicum* by engineering an acetyl-CoA balance route[J]. *Amino Acids*, 2022, 54(11): 1437-1450.
- [41] KO YS, KIM JW, CHAE TU, SONG CW, LEE SY. A novel biosynthetic pathway for the production of acrylic acid through β -alanine route in *Escherichia coli*[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2020, 9(5): 1150-1159.
- [42] ZHAO L, ZHU JW, RO KS, XIE JL, WEI DZ. Discovery of a novel acrylic acid formation pathway in *Gluconobacter oxydans* and its application in biosynthesis of acrylic acid from glycerol[J]. *Process Biochemistry*, 2022, 118: 182-189.
- [43] LI B, ZHANG B, WANG P, CAI X, CHEN YY, YANG YF, LIU ZQ, ZHENG YG. Rerouting fluxes of the central carbon metabolism and relieving mechanism-based inactivation of L-aspartate- α -decarboxylase for fermentative production of β -alanine in *Escherichia coli*[J]. *ACS Synthetic Biology*, 2022, 11(5): 1908-1918.
- [44] SHARMA T, IGLAUER S, SANGWAI JS. Silica nanofluids in an oilfield polymer polyacrylamide: interfacial properties, wettability alteration, and applications for chemical enhanced oil recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(48): 12387-12397.
- [45] BAYAT AE, JUNIN R, SAMSURI A, PIROOZIAN A, HOKMABADI M. Impact of metal oxide nanoparticles on enhanced oil recovery from limestone media at several temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(10): 6255-6266.
- [46] KEYKHOSRAVI A, VANANI MB, AGHAYARI C. TiO₂ nanoparticle-induced xanthan gum polymer for EOR: assessing the underlying mechanisms in oil-wet carbonates[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 204: 108756.
- [47] SARAVANAN A, KUMAR PS, KARISHMA S, VO DVN, JEEVANANTHAM S, YAASHIKAA PR, GEORGE CS. A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications[J]. *Chemosphere*, 2021, 264(Pt 2): 128580.
- [48] PU WF, SHEN C, WEI B, YANG Y, LI YB. A comprehensive review of polysaccharide biopolymers for enhanced oil recovery (EOR) from flask to field[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61: 1-11.
- [49] ABDURRAHMAN MD, PANG AL, ARSAD A, JUNIN R, SYARIEFUDIN MI, REGINA S, HUSNA UZ, AHMADIPOUR M. A short review of biopolymers for enhanced of oil recovery in mature fields[J]. *Petroleum Chemistry*, 2022, 62(5): 482-498.
- [50] GUSENOV I, BERZHANOVA RZ, MUKASHEVA TD, TATYKHANOVA GS, IMANBAYEV BA, SAGYNDIKOV MS, KUDAIBERGENOV SE. Exploring potential of gellan gum for enhanced oil recovery[J]. *Gels*, 2023, 9(11): 858.
- [51] ZHANG DW, WANG JM, REN L, MENG XC, LUAN BY, ZHANG YM. A novel cationic-modified chitosan flocculant efficiently treats alkali-surfactant-polymer flooding-produced water[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 80(12): 12865-12879.
- [52] GHOUMRASSI-BARR S, ALIOUCHE D. A

- rheological study of xanthan polymer for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2016, 55(8): 793-809.
- [53] 张伯英, 孙景民, 康恒. 胜利孤东油田七区油井黄原胶驱油应用效果分析[J]. *石油与天然气化工*, 1999, 28(1): 49-52, 78.
- ZHANG BY, SUN JM, KANG H. Analysis of application effect for oil displacement of xanthan gum in the seventh the oil wells of Shengli gudong oilfield[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 1999, 28(1): 49-52, 78 (in Chinese).
- [54] BHAT IM, WANI SM, AHMAD MIR S, MASOODI FA. Advances in xanthan gum production, modifications and its applications[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2022, 42: 102328.
- [55] 刘双, 张洪, 邱晓惠, 方波, 卢拥军, 翟文. 黄原胶及其衍生物的耐温耐剪切性能[J]. *钻井液与完井液*, 2018, 35(1): 119-123.
- LIU S, ZHANG H, QIU XH, FANG B, LU YJ, ZHAI W. Temperature resistance and shear resistance of xanthan gum and its derivatives[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2018, 35(1): 119-123 (in Chinese).
- [56] GANSBILLER M, SCHMID J, SIEBER V. In-depth rheological characterization of genetically modified xanthan-variants[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 213: 236-246.
- [57] EL-HOSHOUDY AN, ZAKI EG, ELSAEED SM. Experimental and Monte Carlo simulation of palmitate-guar gum derivative as a novel flooding agent in the underground reservoir[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 302: 112502.
- [58] MUSA TA, IBRAHIM AF, NASR-EL-DIN HA, HASSAN AM. New insights into guar gum as environmentally friendly polymer for enhanced oil recovery in high-salinity and high-temperature sandstone reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production*, 2021, 11(4): 1905-1913.
- [59] MA YH, YOU WH, YANG ZJ, REN ZY, JING Q. In-depth understanding of transport behavior of sulfided nano zerovalent iron/reduced graphene oxide@guar gum slurry: stability and mobility[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024, 144: 1-14.
- [60] WANG TY, YE JH. Rheological and fracturing characteristics of a cationic guar gum[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 224: 196-206.
- [61] BERA A, SHAH S, SHAH M, AGARWAL J, VIJ RK. Mechanistic study on silica nanoparticles-assisted guar gum polymer flooding for enhanced oil recovery in sandstone reservoirs[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 598: 124833.
- [62] ELSAEED SM, ZAKI EG, OMAR WAE, ASHRAF SOLIMAN A, ATTIA AM. Guar gum-based hydrogels as potent green polymers for enhanced oil recovery in high-salinity reservoirs[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(36): 23421-23431.
- [63] RAMASAMY J, AMANULLAH M. Nanocellulose for oil and gas field drilling and cementing applications[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 184: 106292.
- [64] YUSUF SM, JUNIN R, MUHAMAD SIDEK MA, AGI A, AHMAD FUAD MFI, ROSLI NR, RAHMAN NA, YAHYA E, MUHAMAD SOFFIAN WONG NA, MUSTAZA MH. Screening the synergy of sodium dodecylbenzenesulfonate and carboxymethyl cellulose for surfactant-polymer flooding[J]. *Petroleum Research*, 2022, 7(3): 308-317.
- [65] LI QZ, WEI B, LU LM, LI YB, WEN YB, PU WF, LI H, WANG CY. Investigation of physical properties and displacement mechanisms of surface-grafted nano-cellulose fluids for enhanced oil recovery[J]. *Fuel*, 2017, 207: 352-364.
- [66] LIU XL, WEN YB, QU JL, GENG X, CHEN B, WEI B, WU BB, YANG S, ZHANG HJ, NI YH. Improving salt tolerance and thermal stability of cellulose nanofibrils by grafting modification[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2019, 211: 257-265.
- [67] LI Z, KANG WL, LI ML, YANG HB, ZHU TY, HE YQ, JIANG HZ, ZHOU BB, HAO JT. Surface-functionalized cellulose nanocrystals (CNC) and synergisms with surfactant for enhanced oil recovery in low-permeability reservoirs[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(3): 1572-1583.
- [68] FU JN, QIAO R, ZHU LL, ZHU WQ, HAO SY. Application of a novel cationic starch in enhanced oil recovery and its adsorption properties[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30(1): 82-86.
- [69] MOHAMMED AD, YOUNG DA, VOSLOO HCM. Synthesis and study of superabsorbent properties of acryloylated starch ester grafted with acrylic acid[J]. *Starch-Stärke*, 2014, 66(3/4): 393-399.
- [70] LIU PL, ZHANG BS, SHEN Q, HU XS, LI WH. Preparation and structure analysis of noncrystalline granular starch[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2010, 6(4): article 2.
- [71] EL-HOSHOUDY AN, DESOUKY SM. Synthesis and evaluation of acryloylated starch-g-poly (Acrylamide/Vinylmethacrylate/1-Vinyl-2-pyrrolidone) crosslinked terpolymer functionalized by dimethylphenylvinylsilane derivative as a novel polymer-flooding agent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 116: 434-442.
- [72] EL-HOSHOUDY AN. Synthesis of acryloylated starch-g-poly acrylates crosslinked polymer functionalized by emulsified vinyltrimethylsilane derivative as a novel EOR agent for severe polymer flooding strategy[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 123: 124-132.
- [73] DOS SANTOS FRANCISCO AD, MAIA KCB, MOURA JGV, NASCIMENTO RSV, DA SILVA LIMA F, GRASSESCHI D. Chitosan derivatives as surfactant carriers for enhanced oil recovery-experimental and molecular dynamic evaluations of polymer-surfactant interactions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 671: 131644.
- [74] GAO CH. Potential of Welan gum to enhance oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2015, 5(2): 197-200.

- [75] CASTRO RH, CORREDOR LM, LLANOS S, CAUSIL MA, ARIAS A, PÉREZ E, QUINTERO HI, ROMERO BOHÓRQUEZ AR, FRANCO CA, CORTÉS FB. Experimental investigation of the viscosity and stability of scleroglucan-based nanofluids for enhanced oil recovery[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(2): 156.
- [76] MOHSENATABAR FIROZJAI A, SAGHAFI HR. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: fundamentals, experimental and numerical simulation[J]. *Petroleum*, 2020, 6(2): 115-122.
- [77] FENG J, ZHANG J, MA YC, FENG YM, WANG SJ, GUO N, WANG HJ, WANG PX, JIMÉNEZ-BONILLA P, GU YY, ZHOU JP, ZHANG ZT, CAO MF, JIANG D, WANG SN, LIU XW, SHAO ZY, BOROVOK I, HUANG HB, WANG Y. Renewable fatty acid ester production in *Clostridium*[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 4368.
- [78] LONG Y, HAN X, MENG XL, XU P, TAO F. A robust yeast chassis: comprehensive characterization of a fast-growing *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *mBio*, 2024, 15(2): e0319623.
- [79] WANG J, ZHAO DD, LI J, HU MZ, XIN XQ, PRICE MA, LI QY, LIU L, LI SW, ROSSER SJ, ZHANG CZ, BI CH, ZHANG XL. Helicase-AID: a novel molecular device for base editing at random genomic loci[J]. *Metabolic Engineering*, 2021, 67: 396-402.
- [80] ALARIFI SA, MUSTAFA A, OMAROV K, BAIG AR, TARIQ Z, MAHMOUD M. A review of enzyme-induced calcium carbonate precipitation applicability in the oil and gas industry[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, 10: 900881.
- [81] 赵金诚, 张淑环. 酶的水制剂解堵机理与适应性研究[J]. *新疆石油地质*, 2011, 32(6): 643-645.
ZHAO JC, ZHANG SH. Mechanism and adaptability of removing block by enzyme-aqueous preparation[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2011, 32(6): 643-645 (in Chinese).
- [82] ELEMUO NG, IKIENSIKIMAMA SS, WACHIKWU-ELECHI VU. The use of biological catalyst (enzyme) for enhanced oil recovery in Niger Delta[J]. *Heliyon*, 2024, 10(4): e25294.
- [83] NG YJ, CHAN SS, KHOO KS, MUNAWAROH HSH, LIM HR, CHEW KW, LING TC, SARAVANAN A, MA ZL, SHOW PL. Recent advances and discoveries of microbial-based glycolipids: prospective alternative for remediation activities[J]. *Biotechnology Advances*, 2023, 68: 108198.
- [84] SARUBBO LA, Da GLORIA C SILVA M, DURVAL IJB, BEZERRA KGO, RIBEIRO BG, SILVA IA, TWIGG MS, BANAT IM. Biosurfactants: production, properties, applications, trends, and general perspectives[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 181: 108377.
- [85] DOBLER L, VILELA LF, ALMEIDA RV, NEVES BC. Rhamnolipids in perspective: gene regulatory pathways, metabolic engineering, production and technological forecasting[J]. *New Biotechnology*, 2016, 33(1): 123-135.
- [86] ZHAO F, SHI R, ZHAO J, LI G, BAI X, HAN S, ZHANG Y. Heterologous production of *Pseudomonas aeruginosa* rhamnolipid under anaerobic conditions for microbial enhanced oil recovery[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 2015, 118(2): 379-389.
- [87] 赵文, 杨剑, 黄先利, 肖新安, 金兴玉, 陈富林. 复合驱油菌株提高安塞低渗透油田采收率实验[J]. *新疆石油地质*, 2014, 35(6): 699-702.
ZHAO W, YANG J, HUANG XL, XIAO XA, JIN XY, CHEN FL. Laboratory on enhancing oil recovery of Ansai low-permeability reservoir by microbial combination flooding process[J]. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2014, 35(6): 699-702 (in Chinese).
- [88] 乐建君, 伍晓林, 马亮亮, 郭盟华, 刘洪涛, 麻成斗, 吴晓磊. 鼠李糖脂的复配驱油体系及现场试验[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2012, 36(2): 168-171.
LE JJ, WU XL, MA LL, GUO MH, LIU HT, MA CD, WU XL. Combined oil displacement system and field test of rhamnolipid[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2012, 36(2): 168-171 (in Chinese).
- [89] 郑江鹏, 梁生康, 石晓勇, 林军章, 汪卫东, 宋永亭, 曹嫣缤. 生物表面活性剂/碱复配体系的界面性能及对原油采收率的影响[J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(6): 72-77.
ZHENG JP, LIANG SK, SHI XY, LIN JZ, WANG WD, SONG YT, CAO YB. Oil-water interfacial activities of rhamnolipid-sophorolipid mixed biosurfactants systems and their effects on oil displacement efficiency[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2015, 45(6): 72-77 (in Chinese).
- [90] QU M, HOU JR, LIANG T, QI PP. Amphiphilic rhamnolipid molybdenum disulfide nanosheets for oil recovery[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(3): 2963-2972.
- [91] WANG D, SUN SS, SHA T, LIU TJ, DONG HH, CUI K, LI HL, GONG YJ, HOU JR, ZHANG ZZ, FU PC. Synergistic effect of silica nanoparticles and rhamnolipid on wettability alteration of low permeability sandstone rocks[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(8): 8098-8107.
- [92] 杨惠莹. 赢创兴建全球首座工业级生物表面活性剂鼠李糖脂生产工厂[J]. *现代化工*, 2022, 42(2): 56.
YANG HY. Evonik builds the world's first industrial-grade biosurfactant rhamnolipid production plant[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(2): 56 (in Chinese).
- [93] 伏圣秘, 张红蕊, 陈静. 槐糖脂发酵底物的多样性[J]. *齐鲁工业大学学报*, 2014, 28(1): 39-43.
FU SM, ZHANG HR, CHEN J. Diversities of fermentation substrates of sophorolipids[J]. *Journal of Qilu University of Technology*, 2014, 28(1): 39-43 (in Chinese).
- [94] HANTAL G, SEGA M, HORVAI G, JEDLOVSZKY P. Contribution of different molecules and moieties to the surface tension in aqueous surfactant solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(27): 16660-16670.
- [95] ELSHAFIE AE, JOSHI SJ, AL-WAHAIBI YM,

- AL-BEMANI AS, AL-BAHRY SN, AL-MAQBALI D, BANAT IM. Sophorolipids production by *Candida bombicola* ATCC 22214 and its potential application in microbial enhanced oil recovery[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 1324.
- [96] 潘洪哲, 包木太, 林军章, 刘涛, 宋永亭, 李希明. 内酯型槐糖脂生物表面活性剂性能评价[J]. *油气地质与采收率*, 2013, 20(5): 84-87, 116-117.
- PAN HZ, BAO MT, LIN JZ, LIU T, SONG YT, LI XM. Study on performance about a kind of lactone sophorolipids biosurfactant[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2013, 20(5): 84-87, 116-117 (in Chinese).
- [97] BAO QH, HUANG LX, XIU JL, YI LN, MA YD. Study on the treatment of oily sludge in oil fields with lipopeptide/sophorolipid complex bio-surfactant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 212: 111964.
- [98] 王哲, 梁生康, 李俊峰, 宋丹丹, 郑江鹏, 宋永亭. 鼠李糖脂/槐糖脂/有机碱复配驱油体系的界面性能及驱油效率[J]. *油田化学*, 2021, 38(3): 492-498.
- WANG Z, LIANG SK, LI JF, SONG DD, ZHENG JP, SONG YT. Interface performance and oil displacement efficiency of rhamnolipid/sophorolipid/organic alkali compound oil displacement system[J]. *Oilfield Chemistry*, 2021, 38(3): 492-498 (in Chinese).
- [99] ALI N PANG ZJ, WANG FH, XU BC, EL-SEEDI HR. Lipopeptide biosurfactants from *Bacillus* spp.: types, production, biological activities, and applications in food[J]. *Journal of Food Quality*, 2022, 2022: 3930112.
- [100] HU JH, LUO J, ZHU ZW, CHEN B, YE XD, ZHU P, ZHANG BY. Multi-scale biosurfactant production by *Bacillus subtilis* using tuna fish waste as substrate[J]. *Catalysts*, 2021, 11(4): 456.
- [101] WANG Q, YU HM, WANG MM, YANG H, SHEN ZY. Enhanced biosynthesis and characterization of surfactin isoforms with engineered *Bacillus subtilis* through promoter replacement and *Vitreoscilla* hemoglobin co-expression[J]. *Process Biochemistry*, 2018, 70: 36-44.
- [102] SINGH SK, JOHN S. Surfactant-enhanced remediation of soils contaminated with petroleum hydrocarbons[J]. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2013, 11(2): 178-192.
- [103] ALJAWAD MS, ALJULAIH H, MAHMOUD M, DESOUKY M. Integration of field, laboratory, and modeling aspects of acid fracturing: a comprehensive review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 181: 106158.
- [104] 柯从玉, 吴刚, 游靖, 王冠, 李青, 赵文华, 牟伯中. 微生物驱油产出液中有机酸的监测及对提高采收率的作用研究[J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2013, 28(3): 54-58.
- KE CY, WU G, YOU J, WANG G, LI Q, ZHAO WH, MU BZ. Monitoring of the organic acid in the produced liquid in microbial flooding process and effect of the organic acid on enhancing oil recovery factor[J]. *Journal of Xi'an Shiyu University (Natural Science Edition)*, 2013, 28(3): 54-58, 3 (in Chinese).
- [105] 张艳, 张士诚, 张劲, 王雷. 耐高温酸性清洁压裂液性能研究及适用性探讨[J]. *油田化学*, 2014, 31(2): 199-202.
- ZHANG Y, ZHANG SC, ZHANG J, WANG L. Research and discussion on applicability of high temperature resistant acidic clean fracturing fluid[J]. *Oilfield Chemistry*, 2014, 31(2): 199-202 (in Chinese).
- [106] LU JB, GAO XY. Biogas: potential, challenges, and perspectives in a changing China[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 150: 106127.
- [107] DONG LF, WANG M, WANG W, LIN H. Investigation of natural gas flooding and its channelling prevention as enhanced oil recovery method[J]. *Geosystem Engineering*, 2021, 24(3): 137-144.
- [108] ASL HF, ZARGAR G, MANSHAD AK, ALI TAKASSI M, ALI JA, KESHAVARZ A. Experimental investigation into L-Arg and L-Cys eco-friendly surfactants in enhanced oil recovery by considering IFT reduction and wettability alteration[J]. *Petroleum Science*, 2020, 17(1): 105-117.
- [109] LARA OROZCO RA, ABEYKOON GA, WANG MY, ARGÜELLES-VIVAS F, OKUNO R, LAKE LW, AYIRALA SC, AISOFI AM. Amino acid as a novel wettability modifier for enhanced waterflooding in carbonate reservoirs[J]. *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 2020, 23(2): 741-757.
- [110] ATTA DY, NEGASH BM, YEKEEN N, HABTE AD, ABDUL MALIK AB. Influence of natural L-amino acids on the interfacial tension of an oil-water system and rock wettability alterations[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 199: 108241.
- [111] ALSABAGH AM, ABOULROUS AA, ABDELHAMID MM, MAHMOUD T, HADDAD AS, RAFATI R. Improvement of heavy oil recovery by nonionic surfactant/alcohol flooding in light of the alkane carbon number and interfacial tension properties[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(29): 18668-18683.
- [112] CHEN ZH, ZHAO XT. Enhancing heavy-oil recovery by using middle carbon alcohol-enhanced hot polymer flooding[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 149: 193-202.