

功能化壳聚糖在石油工业中的应用综述

拉吉·维尔玛, 内吉·辛格

所属单位: 印度创新研究院

摘要: 由于石油资源的快速枯竭和环境问题, 生物材料作为石油衍生产品的可持续替代品而受到关注。壳聚糖是一种经济、可再生、含量丰富的多糖, 具有独特的分子特性。壳聚糖是通过甲壳素脱乙酰化而获得的, 甲壳素是一种存在于昆虫外骨骼、甲壳类动物外壳和一些真菌细胞壁中的天然多糖。壳聚糖广泛应用于农业、食品、水处理、医药、化妆品、渔业、包装和化工等众多领域。这篇综述旨在说明为壳聚糖及其衍生物在石油工业和相关过程(包括勘探、提取、精炼、运输溢油和废水处理)中的应用所做的所有努力。这篇综述包括对壳聚糖的各种化学修饰的汇编, 以提高油田的性能和适用性。

关键词: 壳聚糖; 井筒处理; 钻井液; 生物柴油; 润滑剂; 炼油厂废水

A comprehensive review on the applications of functionalized chitosan in petroleum industry

Raj Verma, Negi Singh

Affiliation: Institute of Innovative Research, India

Abstract: The biomaterials have gained the attention for utilization as sustainable alternatives for petroleum-derived products due to the rapid depletion of petroleum resources and environmental issues. Chitosan is an economical, renewable and abundant polysaccharide having unique molecular characteristics. Chitosan is derived by deacetylation of chitin, a natural polysaccharide existing in insects' exoskeleton, outer shells of crustaceans, and some fungi cell walls. Chitosan is widely used in numerous domains like agriculture, food, water treatment, medicine, cosmetics, fisheries, packaging, and chemical industry. This review aims to account for all the efforts made towards chitosan and its derivatives for utilization in the petroleum industry and related processes including exploration, extraction, refining, transporting oil spillages, and wastewater treatment. This review includes a compilation of various chemical modifications of chitosan to enhance the petroleum field's performance and applicability.

Keywords: Chitosan; Wellbore treatment; Drilling fluid; Biodiesel; Lubricant; Refinery wastewater

引言:

2019年至2020年间, 全球每天消耗约92-1亿桶原油和液体燃料, 未来几年原油消费量将持续增长。由于在勘探、运输和石油精炼过程中大量使用能源和有毒化学品, 能源需求的增加和石油的持续利用不断恶化环境。同时, 原油精炼产品的很大一部分用于汽车行业, 由于有害气体的大量排放, 在过去的几十年中受到了极大的关注。这种有毒和有害的化学物质/气体会对生物体及其栖息地产生不利影响。因此, 为了减少环境问题, 可持续的生物资源/生物材料因其低成本、可生物降解和无毒而成为一种极好的替代品。在这种情况下, 几种生物材

料已被广泛用于提高石油采收率(EOR)、降低粘度、缓蚀、压裂液和分散剂配方。例如, 瓜尔豆胶(GG)是一种天然非离子支链多糖。由于地理来源的差异, 甘露糖与半乳糖单位(M/G)的比例在1.8:1到2:1之间。瓜尔豆胶及其衍生物因其改变流变特性的独特能力而被广泛用于各种应用中。它可用作增稠剂、离子交换树脂和分散剂。在石油工业中, 它们在钻井液配方、绿色缓蚀剂、分散剂和其他应用中具有重要意义。

有许多研究将纤维素及其衍生物应用于石油工业, 例如, 羧甲基纤维素(CMC)在石油钻井过程中用作钻井泥浆的一种成分。羟乙基纤维素(HEC)是一种水溶

性非离子纤维素醚, 在钻井液中具有安抚作用。乙基纤维素在可生物降解的润滑脂中用作增稠剂。纤维素脂脂肪酸酯被用作润滑剂中的添加剂。纤维素衍生物用于处理源自石油和天然气行业的废水。除了纤维素, 半胱氨酸和组氨酸等衍生氨基酸也被用作润滑剂添加剂。Nlauroyl 氨基酸被用作油释放剂。除此之外, 木质素还用于钻井液应用和作为稀释剂。同样, 许多研究人员也在通过生物资源开发石油产品的替代品, 例如生物燃料、生物柴油、生物润滑剂和生物添加剂。

目前的综述总结了许多功能化壳聚糖在石油工业中的应用。甲壳素是地球上第二大可生物降解、无毒的天然生物聚合物, 存在于甲壳类动物和一些节肢动物的盔甲中。壳聚糖是几丁质的部分脱乙酰化形式, 通过使用 40-50% NaOH 的碱解处理获得。壳聚糖的单体单元是 β -(1, 4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose (N-乙酰氨基葡萄糖) 和 β -(1, 4)-2-amino-2-deoxy-D-通过 β -(1-4) 键连接的葡萄糖(葡萄糖胺)单元。目前, 海洋生物每年产生约 1012-1014 吨甲壳素。壳聚糖具有有用的固有特性, 因此, 它广泛用于制药、食品、化妆品、生物医学、纺织、造纸和农业等。由于氨基葡萄糖的胺基对化学物质敏感衍生化后, 壳聚糖的用途进一步扩展到其他应用, 例如可生物降解的薄膜形成、食品保鲜、水的净化、包装材料和作为吸附剂吸附各种污染物, 如染料、药物/药物、金属、杀虫剂、酚类等。在生物聚合物研究领域, 壳聚糖过去受到广泛关注几年。中国、印度和美国是主要研究壳聚糖在石油工业中应用的国家。壳聚糖是一种用途广泛的生物制品, 已在石油工业的多种应用中得到应用, 如石油勘探、运输、精炼; 在石油产品以及油泥和炼油废水的处理中。

壳聚糖在石油勘探、运输和精炼过程中的应用

在钻井液配方中

通常, 在石油勘探过程中使用一种称为钻井液/泥浆的配方。它有助于保持钻头凉爽、清洁、无腐蚀, 并提供静水压力以防止地层流体进入井筒。几种钻井泥浆被普遍使用, 例如水基泥浆(WBM)和油基钻井泥浆(OBM)及其形成剂。在典型的 WBM 中, 膨润土用作主要成分和各种添加剂, 包括: 盐(如硫酸钡、碳酸钙等)、降滤失剂和增稠剂(如黄原胶、瓜尔胶、乙二醇、羧甲基纤维素或淀粉)、抗絮凝剂(如木质素磺酸盐)、增粘剂、润滑剂、聚合物、腐蚀抑制剂、加重剂(如重晶石)、乳化剂和 pH 控制剂。由于水基钻井泥浆中的水、膨润土、重晶石等有毒物质较少, 可被公

认为环保钻井泥浆, 但还有许多其他的形成剂使其具有腐蚀性、毒性并造成处置困难。为了解决环境后果, 近年来已经研究了几种用于钻井液应用的天然生物材料。然而, 天然聚合物的使用在钻井液中并不新鲜, 并且自 1930 年代就已确定。淀粉、大豆蛋白、羧甲基纤维素、瓜尔豆胶等生物材料已经在使用。最近的专利公开了壳聚糖在钻井液中作为可生物降解和无毒成分的应用。此外, 壳聚糖 N-异丙基丙烯酰胺水凝胶通过采用加热和辐射工艺制备。学者们研究了添加水凝胶和不同流变参数对钻井泥浆的影响。基准测试是使用广泛使用的羧甲基纤维素和树脂完成的。研究表明, 衬垫聚合物在低浓度下对钻井性能的影响更大, 而在高浓度下交联水凝胶影响更大。

用于控水的井筒处理液

为勘探和开采原油、凝析油和天然气等自然资源而长期开采的孔称为井眼。随着油井的成熟, 阻碍钻井的主要问题是机械或化学因素造成的井筒不稳定。主要的井筒不稳定问题之一中需要解决的是油藏井筒的产水问题。目前, 包括化学和机械方法在内的一致性控制技术正被用于阻止水的生产。水的来源和进入井筒的方法决定了处理方法。使用密封剂和 DPR (不成比例地降低渗透率) 进行处理是两种流行的方法。有许多类型的凝胶和聚合物系统, 其行为类似于 DPR 流体, 例如水溶性铬交联聚丙烯酰胺凝胶; 铝交联聚丙烯酰胺体系; 含有苯酚/甲醛交联的均聚、共聚和丙烯酰胺三元共聚物体系; 丙烯酰胺和丙烯酸叔丁酯(PAtBA)与聚乙烯胺(PEI)等交联的共聚物。大多数不可生物降解的聚合物系统已与有毒的交联剂一起用于 DPR 流体。为了寻找更环保的系统, 生物聚合物被探索为交联剂。由于其在水溶液中的微溶解度(1 wt%), 壳聚糖本身已被用作低浓度的一致性凝胶中的交联剂。此外, 利用次氯酸钠、过硫酸钠、过氧化氢、有机过氧化物、过乙酸中的任何一种氧化剂氧化壳聚糖, 解决壳聚糖溶解度低的问题。氧化壳聚糖基化合物易于溶解在水中, 保持溶液厚度小于 1000 cp。在很宽的温度范围内, 氧化壳聚糖在油井处理液中作为聚丙烯酰胺基聚合物体系中的交联剂有效地发挥作用。

用于 EOR (提高石油采收率)

油井地层中气体的自然压力导致石油的自然流动, 这称为初级采收率。在初级过程之后, 诸如注水和注气之类的次级过程开始运行以降低含油饱和度。提高采收率(EOR)被称为为提高油井采收率而进行的三次活动,

尤其是在二次处理不能保持有效时。次要方法可能会在地层中留下大量未采收的油(约70%)。EOR包括热注入和化学注入等过程。化学注入EOR作业包括聚合物驱、碱驱和使用表面活性剂等。HPAM(部分水解聚丙烯酰胺)广泛用于EOR的聚合物驱。尽管如此,仍然存在相当大的挑战,例如在深层和恶劣的油藏中使用,特别是在温度和盐度飙升的条件下。为了克服性能限制和成本效益,研究人员已探索天然聚合物并将其用作传统EOR聚合物和表面活性剂的替代品。

最近,研究人员用三种单体合成了一种新型的两亲壳聚糖接枝共聚物PAMCS。他们使用AIBA作为自由基引发剂的丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺-十二烷基磺酸盐(AMC12S),并评估了PAMCS溶液的广泛特性,注意到该溶液显示出粘弹性行为。在另一项研究中,研究人员开发了一种支链改性壳聚糖聚合物(HPDCS)。经过分子表征,HPDCS与HPAM进行了比较研究,结果表明HPDCS具有优异的抗剪切和增稠性能。研究表明,与浓度为2000 mg/L的HPAM相比,HPDCS具有更高的采油潜力,约为24.12%。纳米材料越来越多地用于EOR。在一项有趣的研究工作中,通过溶胶-凝胶法合成了Fe₃O₄@壳聚糖纳米复合材料,并通过各种静态和动态方法研究了海水中不同剂量纳米复合材料的EOR应用。研究人员观察到海水接触角的损耗,随着温度和纳米复合材料浓度的升高,海水和原油之间的IFT(界面张力)降低。另外,他们还发现使用Fe₃O₄@壳聚糖纳米复合材料可以提高迁移率。此外,在Sand Pack驱油实验中,在0.03 wt%的纳米复合材料浓度下观察到10.8%的石油采收率。

壳聚糖作为成分在石油产品中的应用

在燃料中(作为生物柴油合成的催化剂)

由于不断增长的能源需求、化石燃料资源的枯竭以及传统矿物油基燃料油燃烧产生的环境排放;植物油衍生的生物柴油已成为运输用柴油燃料的可持续替代品。通过甘油三酯与甲醇的酯交换反应获得的脂肪酸甲酯(FAME)被称为生物柴油。与植物油甘油三酯一起,游离脂肪酸(FFA)也可以使用酸性催化剂与甲醇酯化以获得FAME。与矿物柴油不同,生物柴油的一些优点是:可生物降解性、CO₂、CO、SO_x、未燃烧碳氢化合物和颗粒物排放量低、闪点高、易燃性低、易于储存和处理能力、高十六烷值和出色的润滑性。生产生物柴油的酯交换反应通常在多种均相和多相酸性和碱性催化剂的存在下进行。在均相酸催化剂中,无机酸用于碱性催化剂;

广泛使用NaOH、KOH和NaOCH₃。由于在反应通过盐形成后需要中和腐蚀性均相催化剂。使用碱性催化剂会形成肥皂,需要大量水洗以进行产品纯化。因此,多相催化剂优于均相催化剂,因为它具有以下优点;无腐蚀性,易于通过过滤分离,易于产品纯化。为了找到更环保的工艺,生物催化剂也被用于生物柴油生产。使用生物材料制备催化剂引起了许多研究人员的关注。壳聚糖已广泛用于开发用于酯交换反应的催化剂。

壳聚糖作为多相生物催化剂的固定化载体

尽管反应缓慢,但脂肪酶是一种在生物柴油生产中用于酯交换反应的生物催化剂。由于难以恢复且缺乏长期稳定性,因此使用固定化酶。固定支持对于操作条件下的可重复使用性和稳定性非常重要。最近磁性壳聚糖微球被用于脂肪酶的固定。在Fe₃O₄-壳聚糖微球中,通过使用戊二醛作为交联剂形成席夫键,脂肪酶固定在氨基上。FT-IR、TEM(透射电子显微镜)和磁性测量用于确认脂肪酶固定在磁性壳聚糖颗粒上。研究人员对大豆油进行催化活性研究,在优化条件下,FAME的转化率最高为87%;甲醇/油比为4:1,温度35℃30小时。在不损失活性的情况下,观察到催化剂可重复使用多达四次。在一项非常相似的研究中,米根霉脂肪酶被固定在磁性壳聚糖微球(MCM)上,并用于大豆油的酯交换反应。该研究在磁稳定流化床生物反应器(MSFBR)中进行。使用4:1的甲醇:油摩尔比,改变磁场强度和流速,保持温度受控。研究表明,在没有磁场的情况下,MSFBR的催化剂稳定性和回收率优于传统的流化床反应器。在此类工作的进一步推进中,将门多菌假单胞菌全细胞固定在Fe₃O₄-壳聚糖微球上,形成磁性全细胞生物催化剂(MWCB)。对改变甲醇:油比、MWCBs浓度、温度和含水量的大豆油的酯交换反应进行催化活性研究。使用4:1的甲醇与油的摩尔比、10 wt%的催化剂浓度、10 wt%的水含量,在35℃温度下48小时,生物柴油转化率为87.32%。

酸性功能化多相催化剂中的壳聚糖

在开发基于壳聚糖的高效非均相酸性催化剂的另一尝试中,使用不同的mmol磺基琥珀酸比率对壳聚糖进行酸性官能化以获得催化剂。酸容量通过阳离子交换容量精确测量。在批处理实验中研究了棕榈酸与甲醇在60℃下酯化的催化活性。发现催化活性提高到酸性官能度水平(2.08 mmol/g);除此之外,发现活动减少了。催化活性随着脂肪酸中碳长度的增加而降低。进行连续批次实验以观察可回收性,发现在第二个循环后活性稳定。在

另一个有趣的报告中,氨基亚氨基甲磺酸(AIMSA)是通过氨基亚氨基甲亚磺酸(AIMSA)与过氧化氢反应制备的。壳聚糖与氨基亚氨基甲磺酸反应产生GCS-SO₃H,然后发生氢氧化钠反应,导致生物聚合物的伯胺基团官能化,形成胍基化壳聚糖(GCS-OH)。大豆油酯交换的催化活性研究表明,在第一个循环中转化率为98.8%,催化剂为20 wt%,甲醇:油比为2.5:1,温度为60℃。在第五次回收中观察到96.6%的转化率,这清楚地表明壳聚糖催化剂具有出色的可回收性。

工业实施

目前,各种化学品如丙烯酸类、酯类、聚亚胺烷基化合物被用作钻井泥浆添加剂,EOR工艺中的多种表面活性剂,以及石油精炼中用作催化剂前体的几种金属化合物等。大多数工业级使用的化学品有毒,不可生物降解,使用后会产生处置问题。因此,用生物材料替代这些化学物质可能是一个很好的方法。壳聚糖是一种多糖,通过脱乙酰工艺进行商业生产。根据壳聚糖市场展望,由于各个行业的产品需求不断增加,一些专利检索表明壳聚糖可以在石油工业中商业化,主要在废水处理和井处理方面。一些公司,如中国青岛发展化学有限公司等,正在使用工业级壳聚糖进行废水处理。

结论

总之,石油生产、运输和精炼正在成为环境问题的根本原因。在石油工业中使用壳聚糖似乎是降低这种风险的一种替代方法。壳聚糖具有低毒、高生物相容性和优异的生物降解性等诸多独特特性,并具有多种官能团,为各种化学衍生化提供了可能。因此,它被广泛用于其他应用。这篇综述描述了为在石油领域的众多应用中利用壳聚糖所做的各种研究工作。根据公布的结果,可以说壳聚糖在上游、中游和下游操作中具有多种应用,以及炼油厂废水处理和溢油清理。同时,它作为生物柴油生产的催化剂也具有令人鼓舞的潜力。此外,壳聚糖还作为绿色成分用于润滑剂、沥青和油脂中。

参考文献:

[1]Suyatma, N. E., Copinet, A., Coma, V., &

Tighzert, L. (2002). Mechanical and barrier properties of biodegradable films based on chitosan and poly (lactic acid) for food packaging application. *Journal of Polymers and the Environment*, 12(1), 1 - 6.

[2]Tamsilian, Y., Ramazani, S. A. A., & Khosravi, N. (2012). The preparation and rheological investigation of polymer and hydrogel modified drilling mud. *Petroleum Science and Technology*, 30(10), 1059 - 1068.

[3]Ummadisingu, A., & Gupta, S. (2012). Characteristics and kinetic study of chitosan prepared from seafood industry waste for oil spills cleanup. *Desalination and Water Treatment*, 44(1 - 3), 44 - 51.

[4]Varjani, S., Joshi, R., Srivastava, V. K., Ngo, H. H., & Guo, W. (2019). Treatment of wastewater from petroleum industry: Current practices and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 27172 - 27180.

[5]Luo, P., & Gu, Y. (2007). Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures, 86, 1069 - 1078.

[6]Luo, Y., & Wang, Q. (2013). Recent advances of chitosan and its derivatives for novel applications in food science. *Journal of Food Processing & Beverages*, 1(1), 1 - 13.

[7]Nagelsdiek, R., Steinmetz, A., Adams, J., Bernert, D., Rudner, J., & Zody, G. M. (2019). (Meth)acrylic Copolymers as Rheological Additives in Drilling Fluids and Drilling Fluids Comprising such Copolymers.

[8]Negi, H., Faujdar, E., Saleheen, R., & Singh, R. K. (2020). Viscosity modification of heavy crude oil by using a chitosan-based cationic surfactant. *Energy and Fuels*, 34(4), 4474 - 4483.

[9]Ogolo, N. A., Olafuyi, O. A., Onyekonwu, M. O., Technology, P., & Fund, D. (2012). Enhanced oil recovery using nanoparticles, SPE Saudi Arabia section technical symposium and exhibition, Society of Petroleum Engineers, 1 - 9.