

瓜尔豆胶及其衍生物在石油工业中的应用综述

哈桑·拉海姆, 拉奥·阿卜杜勒
(所属单位: 埃及石油研究院)

摘要: 绿色化学方法正在迅速发展, 并且出于环境和健康方面的考虑, 大大增强了用生物基材料替代石油衍生材料。在过去的三十年中, 来自可再生自然资源的聚合物引起了越来越多的关注, 这主要是由于两个主要原因: 首先是环境问题, 其次是认识到我们的石油资源是有限的。天然聚合物可从不同的可再生资源中大量获得, 而合成聚合物则由不可再生的石油资源生产。它们包括蛋白质和多糖。瓜尔豆胶是最重要的多糖之一, 由于其独特的性能, 它已被广泛用于各种应用。本综述的目的是重点关注瓜尔豆胶及其衍生物。本文回顾和讨论了化学结构、来源、化学改性、物理性质(机械性质和热稳定性)以及一些潜在的工业应用。

关键字: 天然聚合物、瓜尔胶、化学改性、钻井液、增稠剂

Applications of guar gum and its derivatives in petroleum industry: A review

Hasan Raheim, Rao Abdul
(Affiliation: Research Institute of Petroleum, Egypt)

Abstract: Green chemistry approach is growing rapidly and the replacement of petroleum derived materials with bio-based materials is greatly enhanced for environmental and health concerns. Polymers from renewable natural resources have attracted an increasing amount of attention over the last three decades, predominantly due to two main reasons: firstly environmental concerns, and secondly the realization that our petroleum resources are finite. Natural polymers are available in large quantities from different renewable sources, while synthetic polymers are produced from non-renewable petroleum resources. They include proteins and polysaccharides. Among the most important polysaccharides is Guar gum which has been extensively used in a wide range of applications due to its unique properties. The objective of this review is to focus the light on Guar Gum and its derivatives. The chemical structure, sources, chemical modification, physical properties (mechanical properties and thermal stability), and some potential industrial applications are reviewed and discussed.

Keywords: Natural polymers, Guar gum, Chemical modification, Drilling fluids, Thickening agents

引言

天然和合成聚合物已经改变了世界的面貌, 因为它们现在被用于各种应用。目前, 许多天然多糖如淀粉、纤维素、壳聚糖和海藻酸盐等, 及其衍生物已被用于制备大量用于不同应用的材料。例如, 推出了用于控制药物释放的新型淀粉产品。它由平均聚合度 (DP) 为 30 的线性葡萄糖聚合物组成, 通过酶促降解糊化马铃薯淀粉, 然后沉淀(回生)、过滤和用乙醇洗涤制备。后一过程证明产生比表面积 $>1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 的粉末。当片剂孔隙率 $>7\%$ 时, 由这种材料与茶碱的物理混合物压制的片剂由于多孔扩散而以降低的速率释放药物, 但观察到较低孔隙率的药物释放几乎恒定。

瓜尔豆胶 (GG) 源自豆科瓜尔豆科植物 *Cyanopsis tetragonolobus* 的种子, 是一种天然的非离子支链多糖, 其 β -D-mannopyranosyl 主链连接 (1-4) 单元 α -D-半乳糖基单元作为侧链出现, 偶数或随机分布。由于地理来源

的差异, 甘露糖与半乳糖单位 (M/G) 的比率范围为 1.8:1 至 2:1。瓜尔豆胶又名瓜兰、簇豆等。瓜尔豆胶及其衍生物因其独特的改变流变特性的能力而被广泛用于各种应用。它们可用作增稠剂、离子交换树脂和分散剂。在石油工业中, 他们发现钻井液配方、绿色缓蚀剂、分散剂和其他应用非常重要。

物理、化学和生物学特性

瓜尔豆胶是分子量最高的多糖之一, 分子量范围为 1 至 2MDa。瓜尔豆胶具有突出的高粘度特性, 即其在溶液中的大流体动力学体积及其特殊的分子间连接(缠结)性质的结果。瓜尔豆胶产品在其溶液加热时表现出明显的降温效果。这可能是由于聚合物分子周围水合水的损失。它形成高度粘稠的溶液。瓜尔胶溶液具有缓冲能力, 在 pH 值 4.5-10 范围内非常稳定。不溶于所有有机溶剂, 溶于冷热水。耐油、化学品和油脂。凝胶和成膜能力。优异的水结合能力。大量的羟基用于形成氢键。高化学

改性和交联能力。生物相容性、可生物降解且无毒。

瓜尔胶衍生物

GG 可以通过用不同的活性官能团取代大分子主链上游离羟基的活性氢来化学修饰成各种衍生物。实现这种改性不仅是为了克服其固有的困难,例如由于不受控制的水合速率导致的粘度降低、依赖于 pH 的溶解度、水分散体中的浑浊以及对微生物攻击的高敏感性,这些限制了其长期应用,同时也提高了其溶解度和其总体特点。因此,GG 的化学改性拓宽了其在食品、油漆和颜料、油田、采矿、造纸、水处理、个人护理、制药和新型超吸收剂等众多应用领域的前景。GG 的化学修饰涉及羟基的醚化、酯化和交联反应。下面列出了瓜尔胶的一些衍生物:一 羧甲基瓜尔胶;二 羟甲基瓜尔胶;三 羟丙乙基瓜尔胶;四 O-羧甲基-O-羟丙基瓜尔胶(CMHPG);五 瓜尔胶羟丙基三甲基氯铵;六 瓜尔胶(CMHTPG);七 丙烯酰氧基瓜尔胶;八 甲基丙烯酰瓜尔胶;九 瓜尔胶酯。瓜尔胶最常见的衍生物包括:羧甲基瓜尔胶(CMG)、羟丙基瓜尔胶(HPG)、羧甲基羟丙基瓜尔胶(CMHPG)

瓜尔胶及其衍生物的部分工业应用

瓜尔胶及其衍生物在众多应用中非常重要。然而,这篇综述阐明了瓜尔胶在石油工业中的应用。绿色腐蚀抑制剂油中水的存在会在处理和加工阶段引起一些问题,例如腐蚀、管道和设备结垢以及炼油过程中催化剂中毒。添加一些化合物以保护设备并抑制腐蚀过程,称为腐蚀抑制剂。腐蚀抑制剂是一种物质,当以非常微小的浓度添加到腐蚀性环境中时,它可以最大限度地减少或防止腐蚀。这些物质在金属-溶液界面上以物理和化学方式吸附时,会阻碍金属与腐蚀剂的接触面。有效的抑制剂通常在其主链上有多个杂原子。绿色腐蚀抑制剂是环保的,因为它们源自天然聚合物,最常见的是多糖。一般而言,它们的作用如下:(1)通过其官能团与金属离子和金属表面形成络合物。(2)胶金属络合物占据较大的表面积并保护金属免受溶液中存在的腐蚀剂的影响。(3)大量氧原子的存在充当吸附中心。

Abdulla 通过失重和电化学方法首次报道了瓜尔胶对碳钢在 1 M H₂SO₄ 溶液中的腐蚀抑制潜力。数据显示,瓜尔豆胶可提高碳钢在含 NaCl 的 1 M H₂SO₄ 溶液中的抗点蚀能力。氧原子的同时吸附使瓜尔胶分子在金属表面水平取向,即使在非常低的抑制剂浓度下也能提高表面覆盖率并因此提高保护效率。此外,露西亚等人从一些草药和草药提取物如瓜尔豆、胡桃和龙牙草中获得了新的环保防腐/防垢产品 草本植物提取物。一些瓜尔豆胶衍生物可用作腐蚀抑制剂。例如,4-乙烯基吡啶在水性介质中由过氧单硫酸钾/抗坏血酸氧化还原对引发的瓜尔胶接枝共聚在氮气气氛下进行了重量分析研究。热分析数据表明,考虑到 FDT 值和炭产率,合成的接枝共聚物比未接枝的瓜尔胶具有更高的热稳定性。得出的结论是,当需要防止过热和腐蚀材料时,合成的接枝共

聚物可用作涂层材料。

压裂液

用于原油和天然气生产的水力压裂技术(HFT)已有大约五十年的历史。该技术通常用于石油和天然气工业,以改善或提高地下地层中碳氢化合物的回收率。瓜尔豆胶和纤维素衍生物是压裂液中最常用的聚合物类型。1962 年 10 月 16 日, Loyd Kern 和 Sinclair(后来的 ARCO)获得了关于硼酸盐交联瓜尔胶的第一项专利(美国专利 3058909)。发现由杜邦公司开发的用于塑性炸药应用的金属基交联剂可用于制造用于高温应用的压裂液。瓜尔豆胶及其衍生物可能占有凝胶压裂液的 90%,因为它们易于分散且有效。强氧化剂如过硫酸钠或过硫酸铵被添加到压裂液中,以在聚合物达到温度时破坏聚合物。它在这一领域的成功导致了瓜尔胶衍生物的广泛研究。使用乙烯基单体将瓜尔胶转化为瓜尔胶接枝聚苯乙烯(G-GPs)共聚物。

接枝是通过在硝酸介质中用铈(IV)氧化瓜尔胶在聚合物主链上形成自由基中心而引发的。得出的结论是, guaran 提供了一个非常规则的线性矩阵,适合通过适当的接枝和交联结合所需的物理和化学特性。发现接枝物的粘度、亲水-疏水性质、接枝物的接枝度和链长在选矿和石油工业中具有重要意义。对于压裂液配方,已开发出一类新的瓜尔豆衍生物,称为疏水改性瓜尔豆胶(HMGG)。这一发展产生了一类同时具有亲水性和疏水性部分的瓜尔胶基聚合物。这些非离子聚合物的作用机制类似于表面活性剂胶束化作用的机制,即减少烷基链与周围水分子的接触的趋势会驱动它们的自缔合。羟丙基瓜尔胶等瓜尔胶衍生物是疏水性多糖,可在 EOR 作业中用作良好的压裂液。Ahmed 和 William 制备了一些接枝聚(氧化烯)瓜尔豆胶并将它们应用于水力压裂液配方中。他们引入了一种替代路线来生产瓜尔胶衍生物,其特性与 Young 及其同事开发的系统相当。他们发现用聚烷氧基亚烷基胺处理甲基羧甲基瓜尔胶是制备所需瓜尔胶接枝共聚物的有效方法。将瓜尔胶与其他多糖(如黄原胶)结合可能会产生流变学和形态可控的协同 EOR 流体。此外,托雷斯等人已经表明,瓜尔胶衍生物具有优异的表面活性剂特性,例如在严苛的盐度和温度条件下具有低表面张力和消泡性。

粘度调节剂

由于天然多糖的成本相对较低、对机械和热降解的高抵抗力以及确保它们不会留在环境中的生物降解性,因此天然多糖是用于石油开采作业中粘度改进的有吸引力的生物聚合物。在采油作业中,生物聚合物已被用于提高采油率和作为钻井泥浆配方的一部分。由于黄原胶/瓜尔胶混合物提供的协同作用,它们在石油工业中被广泛用作粘度增强剂:在相同的总聚合物浓度下,混合物溶液的粘度高于两种纯聚合物中的任何一种。萨门塔等人研究了天然表面活性剂和聚合物提高石油采收率的

适用性和效率。对天然瓜尔胶聚合物和从提取的无患子壳中获得的表面活性剂的界面和流变特性进行了详细研究。基于表面活性剂和聚合物溶液的物理化学性质,设计了用于驱替实验的最佳组合物。瓜尔胶或羟丙基瓜尔胶的改性通过三步过程实现:用氯乙酸钠进行羧甲基化,用硫酸二甲酯(DMS)进行酯化,然后用 Bahamdan 的一系列聚烷氧基亚烷基胺进行酰胺化。得出的结论是,新生物溶液的粘度比母体材料的粘度低大约十倍。奥拉通德等。使用膨润土、瓜尔胶、聚阴离子纤维素 PAC 和阿拉伯树胶开发了水基钻井液。使用 API 推荐的标准程序测量开发的每种钻井液的流变行为和滤失性能。瓜尔胶表现出最高的凝胶强度和最稳定的流变学特性。Oscar 研究了硼酸盐-瓜尔胶交联液的流变学特性,他发现源自瓜尔胶的阴离子半乳糖甘露聚糖据称适合作为增稠剂。当单独使用或与阳离子聚合物组合使用并分布在溶剂中时,它们能够提高粘度。

瓜尔豆胶衍生物作为油包水乳液的破乳剂

原油一般为油包水乳状液。此外,原油中还含有沥青质、胶质、蜡质、环烷酸等成分,可能在水油界面聚集,形成刚性水滴周围稳定的薄膜阻碍水滴聚结并使乳液稳定。乳液的稳定性取决于几个因素,包括与油本身相关的内在因素,如原油中的重质物质、固体(如粘土、水垢和腐蚀产物)、粘度、界面张力和两者之间的密度差相和其他重要的外部因素,如温度、pH 值、油与盐水的比例。原油在生产过程中遇水会给管道和设备带来一些问题。因此,有必要破乳并从原油中分离水。在打破石油乳液的常用方法中,化学破乳是通过称为破乳剂表面活性化合物使乳液不稳定的常用方法。它们取代了界面处的乳化剂分子并破坏了水滴周围的坚固薄膜。

表面活性剂可以从天然或合成来源获得。第一类包括天然存在的两亲物,例如脂质和糖基表面活性剂。这是糖基表面活性剂(包括糖酯、糖酰胺、糖苷和类似的糖基表面活性剂)受到评估的原因之一。在这方面,已经报道了许多研究。朗多等人通过瓶试验和显微镜检查研究了化学破乳对油包水乳液的影响。罗杰斯等人研究了生物破乳剂在重质原油乳液中破水的破乳性能。在我们之前的工作中,已经合成了几种乙氧基糖基胺表面活性剂,并通过 IR 和 ¹H NMR 光谱对其进行了表征。

此外,Zhang 和 Merchant 制备了一系列具有将亲水性糖链段连接到疏水性烷基链段的酰胺基团的非离子糖类表面活性剂,并研究了它们的表面活性特性。他们研究了疏水和亲水链长度对表面活性特性的影响,并将结果与糖类表面活性剂的结构差异相关联。己基、辛基、癸基、十二烷基和十八烷基糖基链段合成了 N- 烷基麦芽糖酰胺,葡萄糖、麦芽糖和葡聚糖(DP = 9)糖类链段合成了 N- 十二烷基糖酰胺自然资源。在这方面,已经合成了几种新颖的和一些以前已知的,主要是糖基

表面活性剂,并且已经表征了它们的一些表面特性,并将其与商业壬基酚乙氧基化物的表面特性进行了比较。许多天然来源的表面活性剂已应用于石油工业。它们用作发泡剂、分散剂、乳化剂、反乳化剂和润湿剂。它们来源于脱氢松香酸、壳聚糖、糖等。有人尝试对瓜尔胶进行化学修饰。然而,据我们所知,还没有人用瓜尔胶制备破乳剂。然而,疏水改性的瓜尔胶是一类很有前途的表面活性剂,可应用于此功能。在主亲水链上插入疏水链可能会使溶解度转向有机溶剂。换句话说,疏水链的存在可能使瓜尔胶分子具有一定的亲水亲油平衡(HLB),使分子能够自行排列在水油界面上并改变其性质。这个特殊的点将是我们未来研究的重点。

结论

瓜尔豆胶又名瓜兰、瓜尔豆胶,是一种天然的非离子水溶性多糖,是从菜豆种子的精制胚乳中提取的。瓜尔豆胶是一种半乳糖甘露聚糖,由(1,4)-连接的 b-D-吡喃甘露糖主链组成,其 6-位置的分支点连接到 aD-半乳糖(即 1,6-连接的 -aD-吡喃半乳糖鼻)。瓜尔豆胶及其衍生物在广泛的应用中具有重要意义。在石油工业中,它们被用作多种配方的成分,用于腐蚀抑制、压裂液、提高采油率和粘度改进剂。最近,疏水改性瓜耳胶已用于分散剂配方。然而,它们很少用作石油乳液的破乳剂。这个研究点将是我们未来的目标。

参考文献

1. G. Te Wierik, A. Eissens, J. Bergsma, A. Arnds-Scholte, G. Bolhuis, *Int. J. Pharm.* 157 (1997) 181-187.
2. M. Abdallah, *Portugaliae, Electrochim. Acta* 22 (2004) 161-175.
3. K.S. Lam, *Trend. Microbiol.* 15 (2007) 279-289.
4. H. Madziva, K. Kailasapathy, M. Phillips, *J. Microencap.* 22 (2005) 343-351.
5. A.P. Gupta, D.K. Verma, *Int. J. Adv. Res.* 2 (2015) 680-690.
6. G. Dodi, D. Hritcu, M. Popa, *Cellul. Chem. Technol.* 45 (2011) 171.
7. D. Iqbal, E. Hussain, *Int. J. Pharm. Bio. Sci.* 4 (2013) 423-435.
8. R. Chudzikowski, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 22 (1971) 43-60.
9. L.M. Zhang, J.F. Zhou, H. PS, *J. Sci. Food Agr.* 85 (2005) 2638-2644.
10. Gupta, G. Arora, *Der Chim Sin.* 3 (2012) 1191-1197.
11. P. Adhikary, S. Krishnamoorthi, R. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 2621-2626.
12. S. Pal, S. Ghorai, M. Dash, S. Ghosh, G. Udayabhanu, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1580-1588.