

纳米复合降黏剂 NVR 的合成与研究

青玉泉, 杨明君*, 李 垒, 江 文

(西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610000)

摘要:将有机改性之后的纳米二氧化硅与单体甲基丙烯酸十八酯、丙烯酰胺和苯乙烯反应合成一种油溶性的原油纳米复合降黏剂(NVR),并通过红外和扫描电镜对其结构和形貌进行表征。在 60℃ 的条件下,考察了不同二氧化硅添加质量、合成反应时间和温度制备出的降黏剂的降黏效果,并对其在克拉玛依原油中的使用量进行了研究。结果表明,纳米复合降黏剂 NVR 对克拉玛依原油有明显的降黏效果,最佳配方下制备的产物对该原油具有 91% 以上的表观降黏率和 32% 以上的净降黏率。

关键词:纳米二氧化硅;油溶性;降黏剂;原油

中图分类号:O631.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)12-0176-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.12.037

Synthesis and study of nanocomposite viscosity reducer

QING Yu-quan, YANG Ming-jun*, LI Lei, JIANG Wen

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610000, China)

Abstract:An oil-soluble nanocomposite viscosity reducer (NVR) for crude oil is synthesized with organic modified nanosilica, octadecyl methacrylate, acrylamide and styrene as raw materials. Its structure and morphology are characterized by IR and SEM. Under 60℃, the viscosity reduction effect of NVR prepared by different silica dosages, synthesis reaction time and temperature is investigated. The usage of NVR in Karamay crude oil is studied. It is shown that the prepared NVR has obvious viscosity-reducing effect on Karamay crude oil. If the NVR product prepared under the optimum formulation is used, it can result in an apparent viscosity reduction rate of over 91% and a net viscosity reduction rate of over 32% for Karamay crude oil.

Key words: nano silica; oil-soluble; viscosity reducer; crude oil

随着石油资源被大量的开采,世界石油的储量特别是轻质原油储量正迅速减少,因此人们逐渐重视对稠油、高蜡原油等品质稍差的原油的开采和利用^[1]。据统计,全世界稠油资源储量十分丰富,已发现的稠油储量约为 $700 \times 10^9 \text{ m}^3$,是已探明的常规轻质原油储量的 6 倍左右^[2-4]。据预测,到 21 世纪中叶,稠油和超稠油将占世界能源供应量的 50% 以上^[5],未来社会对石油的需求将主要由稠油来满足。我国是能源消耗大国,对稠油的开发和研究具有更加重要的意义。我国稠油储量十分丰富,已经在 12 个盆地发现了 70 多个重质的油田,主要分布在大庆、胜利、辽河、河南和新疆等地^[6-8]。由于稠油具有大量的沥青质和胶质等,从而导致其具有高黏度、流动困难的问题^[9]。因此,为了方便稠油的开采、运输和炼制,降低稠油黏度、改善其流动性是关键^[10-11]。

由于纳米二氧化硅比表面积大、粒径小、分散性好,具有纳米粒子的表面效应和小尺寸效应等,而且其来源广泛、价格低廉、对环境污染小^[12-13],所以在

胶黏剂、涂料、生物医药、生物材料和催化剂载体等领域得到广泛应用^[14-18]。近来有研究者尝试将纳米二氧化硅应用到稠油开发中,Taborda 等^[19]对改性之后的纳米二氧化硅粒子的降黏效果进行了研究,结果表明,当添加纳米粒子浓度较高时,不仅对稠油有明显的降黏效果,而且稠油的流变行为发生显著改变。Yan 等^[20]也通过研究表明,当从亲水性改性为优良疏水性的纳米二氧化硅吸附在砂岩核表面时,可以形成一个密集界面,导致显著的滑动效应、明显的减阻效果和优良的改善注水机制的作用。目前,利用纳米二氧化硅的降黏特性应用于稠油开发的研究还比较少,对其降黏性能及机理还需要进一步深入研究。

笔者对纳米二氧化硅进行改性之后,在引发剂的作用下将其与油溶性单体反应,制备出一种纳米复合的油溶性降黏剂,将其应用于克拉玛依原油的降黏效果测试,并对其合成的最佳配方和用量进行了探究。

收稿日期:2019-02-26;修回日期:2019-10-09

基金项目:西南石油大学引进人才项目(201331010015)

作者简介:青玉泉(1993-),男,硕士研究生,研究方向为高分子及其复合材料工程,1909643348@qq.com;杨明君(1976-),男,博士后,教授,研究方向为能源高分子设计及应用,通讯联系人,myang@swpu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 原料与样品

纳米二氧化硅、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、甲基丙烯酸十八酯(AR级),上海阿拉丁生化有限公司生产;甲苯、苯乙烯,均为AR级,成都市科隆化学品有限公司生产;冰乙酸、丙烯酰胺、偶氮二异丁腈(AIBN),均为AR级,成都市科龙化工试剂厂生产;克拉玛依原油。

1.2 纳米复合降黏剂 NVR 的合成

在三口烧瓶中称取40 g甲苯作溶剂,将0.30 g纳米二氧化硅加入其中,用1 g KH570进行改性,实验过程中用冰乙酸调节其pH为4,将其在40℃下超声分散1 h,再用恒温水浴锅加热反应2 h,得到改性二氧化硅分散液;再逐次加入反应单体甲基丙烯酸十八酯11.83 g、苯乙烯3.12 g和丙烯酰胺1.065 g,搅拌30 min让丙烯酰胺充分溶解,分3次加入0.6%引发剂偶氮二异丁腈,反应6 h后制得纳米复合降黏剂NVR;最后对其进行减压蒸馏除去溶剂甲苯,再用乙醇反复洗涤多次,真空干燥,得到淡黄色固体。

1.3 聚合物的表征

利用傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪(Nicolet 6700, Thermo Scientific)表征所合成的纳米复合降黏剂的结构。利用扫描电子显微镜(SEM)(FEI)观察纳米复合降黏剂的微观形态。利用哈克MARS III旋转流变仪(德国赛默飞世尔公司生产)对合成纳米复合降黏剂NVR的降黏效果进行测试。

1.4 表观降黏率和净降黏率

称取一定量纳米复合降黏剂NVR于二甲苯中,然后按照质量比1:10加入到稠油中,于60℃下搅拌30 min。按照《SY/T 0520—93原油黏度测定 旋转黏度计平衡法》规定,采用同轴圆筒法测定其黏度。降黏剂的表观降黏率(A_v)及净降黏率(P_v)的计算式分别为:

$$A_v = [(\eta_0 - \eta_2)/\eta_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$P_v = [(\eta_1 - \eta_2)/\eta_1] \times 100\% \quad (2)$$

式中: η_0 、 η_1 、 η_2 分别为原油、加入溶剂二甲苯的原油和加入降黏剂(二甲苯+NVR)的原油的表观黏度, mPa·s。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合降黏剂 NVR 的 FT-IR 分析

纳米复合降黏剂NVR的红外谱图如图1所示。

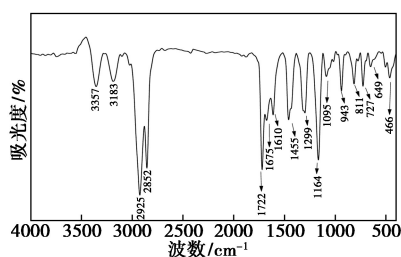


图1 纳米复合降黏剂NVR的红外谱图

由图1中可以看出,3357 cm^{-1} 和3183 cm^{-1} 是 —NH_2 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;2925 cm^{-1} 和2852 cm^{-1} 分别为 —CH 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰;1722 cm^{-1} 和1164 cm^{-1} 分别为酯类单体上 C=O 伸缩振动峰和 C—O—C 伸缩振动峰;1675 cm^{-1} 为 C=C 的伸缩振动峰;1610 cm^{-1} 和1455 cm^{-1} 是苯环上 C=C 骨架振动峰;1299 cm^{-1} 是 —CH 的面内弯曲振动峰;943 cm^{-1} 为 —CH 的面外弯曲振动峰;1095 cm^{-1} 是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰;811 cm^{-1} 和466 cm^{-1} 是 Si—O 键的对称伸缩振动峰和 Si—O—Si 的弯曲振动峰。727 cm^{-1} 是苯环上 —CH 面外弯曲振动峰;649 cm^{-1} 是 —NH 的面外弯曲峰。通过对这些峰的分析结果表明纳米复合物NVR的成功合成。

2.2 纳米复合降黏剂 NVR 的 SEM 分析

纳米二氧化硅(SiO_2)、KH570改性纳米二氧化硅(Modi- SiO_2)和纳米复合降黏剂(NVR)的扫描电镜图如图2所示。

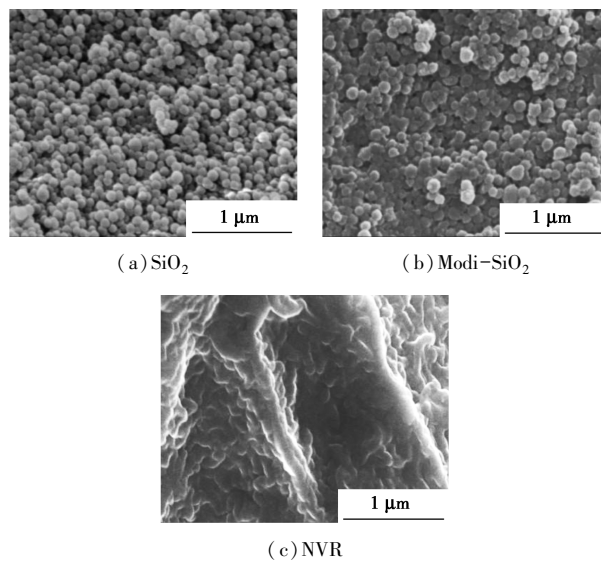


图2 样品的扫描电子显微镜图

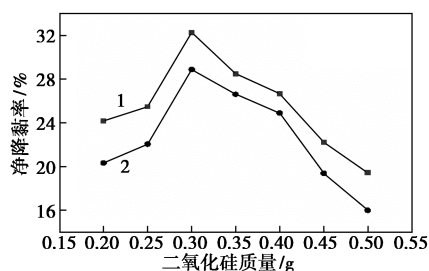
由图(a)、图2(b)中可以看出,不加入任何药品的 SiO_2 表面圆滑、成球形,而KH570改性的纳米粒子球形貌轮廓变的模糊,因而可以判断出纳米

粒子已经被成功改性。从图(c)中可以看出,产物的结构形态发生更为明显的变化,表明了聚合物被成功地合成,这与图1中所得结果相互印证。

2.3 降黏效果测试

2.3.1 二氧化硅质量对净降黏率的影响

SiO₂ 质量对降黏效果的影响如图3所示。



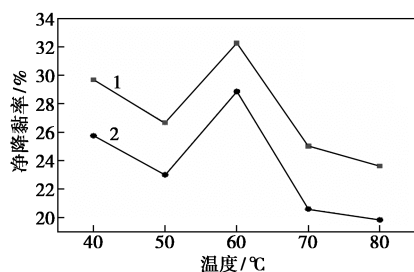
1—剪切速率 11.29 s⁻¹; 2—剪切速率 100 s⁻¹

图3 SiO₂ 质量对降黏效果的影响

由图3中可以得出,当甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯和丙烯酰胺量确定之后,随着纳米二氧化硅质量的增加,净降黏率先增加后减小,在添加的纳米二氧化硅质量为0.30 g时,降黏效果最佳,随后净降黏率开始下降。这是因为二氧化硅质量过多,导致其有机改性不充分,部分二氧化硅粒子保留其原有表面特性。将其加入到原油中,未改性部分表现出无机纳米粒子的亲水疏油性,从而使得降黏效果开始下降。通过流变测试的结果可以得出,效果最好的二氧化硅质量为0.30 g。

2.3.2 合成反应温度对净降黏率的影响

当加入的纳米二氧化硅的质量为0.30 g时,纳米复合降黏剂NVR的合成温度对降黏效果的影响如图4所示。



1—剪切速率 11.29 s⁻¹; 2—剪切速率 100 s⁻¹

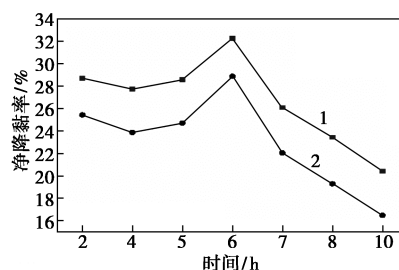
图4 纳米复合降黏剂NVR的合成温度对降黏效果的影响

从图4中可以看出,温度为60℃时,原油净降黏率最高。自由基聚合反应速率随温度的升高逐渐增加,当反应温度较低时,引发剂AIBN分解速度较慢,释放的自由基较少,没有充分引发链的增长,因

而生成的聚合物量较少。因此,在40℃下制备的产物在原油降黏中,有机改性的纳米粒子发挥主要作用,表现出纳米粒子之间的点阵滑移效应,从而造成黏度的降低。随着温度的升高,引发剂AIBN的分解速率加快,合成反应加快,聚合物NVR的分子质量逐渐增加。当温度为60℃时,合成的NVR与克拉玛依原油适配性最好,降黏剂的降黏效果最佳。当温度较高时,引发剂的分解速率更快,聚合物的平均聚合度反而下降,使得产物分子质量下降,从而造成净降黏率下降。所以选择的反应温度为60℃。

2.3.3 合成反应时间对净降黏率的影响

当纳米粒子加入质量为0.30 g、反应温度为60℃时,合成聚合物的时间对降黏效果的影响如图5所示。



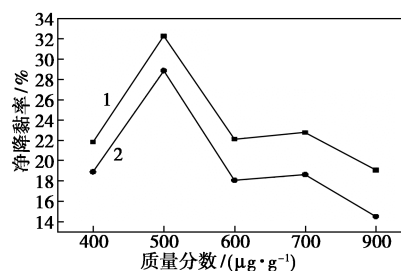
1—剪切速率 11.29 s⁻¹; 2—剪切速率 100 s⁻¹

图5 合成聚合物的时间对降黏效果的影响

由图5中可以看出,随着反应的进行,初始时净降黏率基本不发生改变,反应进行到6 h时,净降黏率达到最高,随着反应的继续进行,净降黏率降低。这是因为随着反应的进行,生成的产物的分子质量相应地增加。但是,当反应时间过长,产物进一步聚合,分子质量过大,导致降黏效果反而降低。

2.3.4 纳米复合降黏剂质量分数对净降黏率的影响

纳米复合降黏剂质量分数对降黏效果的影响如图6所示。



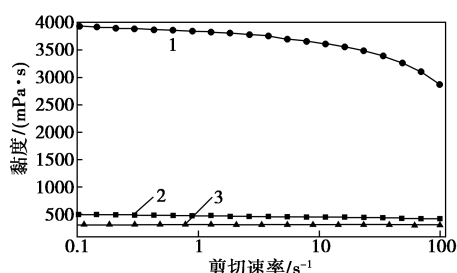
1—剪切速率 11.29 s⁻¹; 2—剪切速率 100 s⁻¹

图6 纳米复合降黏剂质量分数对降黏效果的影响

从图6中可以看出,相同剪切速率下,净降黏率先增加后逐渐减小,当添加纳米粒子质量分数为500 $\mu\text{g/g}$ 时,净降黏率最大。这是因为加入量较少时,降黏剂能完全溶解并分散到沥青质和胶质之中起到分散作用,从而使得黏度降低。加量过多时,不仅使沥青质和胶质生成的过多形聚合物之间相互缠结,而且由于降黏剂是高聚物,存在降黏剂分子间的相互缠结,从而致使净降黏率降低。

2.3.5 纳米复合降黏剂 NVR 的降黏效果

最佳配方及添加量下制备的降黏剂 NVR 的降黏效果如图7所示。



1—原油;2—原油+二甲苯;3—原油+二甲苯+NVR

图7 纳米复合降黏剂 NVR 的黏度测试

由图7中可以看出,对于克拉玛依油田的原油,当环境温度为60℃时,纳米复合降黏剂 NVR 对其黏度有明显的降低效果,在剪切速率为11.29 s^{-1} 时,表观降黏率达91.46%;当剪切速率为100 s^{-1} 时,表观降黏率为89.91%。排除掉溶剂二甲苯的影响,在剪切速率为11.29 s^{-1} 和100 s^{-1} 时,净降黏率分别为32.26%和28.87%。

3 结论

(1)改性纳米二氧化硅与甲基丙烯酸十八酯、苯乙烯和丙烯酰胺在引发剂的作用下合成了纳米复合降黏剂 NVR,并通过红外和扫描电镜对其进行了结构表征。

(2)通过实验对合成的最佳配方进行探究发现,当 SiO_2 质量为0.30 g、反应时间为6 h、温度为60℃时制备的纳米复合降黏剂 NVR 降黏效果最佳。

(3)在60℃下,纳米复合降黏剂质量分数为500 $\mu\text{g/g}$ 时,该降黏剂 NVR 对于克拉玛依原油有明显的降黏效果,剪切速率分别为11.29 s^{-1} 和100 s^{-1} 时,表观降黏率达91.46%和89.91%,净降黏率分别为32.26%和28.87%。

参考文献

- [1] Saniere A, Hénaut I, Argillier J F. Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge [J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2004, 59(5): 455-466.
- [2] 王绪超. 石油稠油降黏计算研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [3] 陈秋芬, 王大喜, 刘然冰. 油溶性稠油降黏剂研究进展 [J]. *石油钻采工艺*, 2004, 26(2): 45-49.
- [4] Farouq Ali S M. Heavy oil—evermore mobile [J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2003, 37(1): 5-9.
- [5] 刘荣伟, 陈侠玲, 周宁. 稠油降黏技术及降黏机理研究进展 [J]. *精细石油化工进展*, 2008, 9(4): 20-25.
- [6] 于连东. 世界稠油资源的分布及其开采技术的现状与展望 [J]. *特种油气藏*, 2001, 8(2): 98-103.
- [7] 杨兆臣, 鲁雪梅, 代纯川, 等. 树枝型油溶性稠油降黏剂的研制 [J]. *应用化工*, 2015, 44(10): 1909-1912.
- [8] 杨辉, 顾文文, 李文. 世界重油资源开发利用现状和前景 [J]. *中外能源*, 2006, 11(6): 10-14.
- [9] 戴树高, 崔波, 祁亚玲, 等. 高粘度稠油开采技术的国内外现状 [J]. *化学工业*, 2004, 22(11): 21-25.
- [10] 朱静, 李传宪, 杨飞. 稠油降黏新技术的研究进展 [J]. *西安石油大学学报(自然科学版)*, 2012, 27(1): 64-70.
- [11] 赵永平. 稠油开发中油溶性降黏剂的研制与评价 [D]. 青岛: 中国石油大学, 2010.
- [12] 阙永生, 杨辉, 汪海风, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化硅及原位改性 [J]. *无机盐工业*, 2015, 47(9): 13-17.
- [13] 符远翔, 孙艳辉, 葛杏心. 单分散纳米二氧化硅的制备与表征 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(1): 154-160.
- [14] 夏和生, 王琪. 聚合物纳米材料研究进展. 纳米聚合物 [J]. *化学研究与应用*, 2002, 14(1): 27-30.
- [15] 孙礼林, 孙玉, 汪凌云, 等. 布洛芬高分子前体药物及纳米微球的合成和表征 [J]. *功能高分子学报*, 2004, 17(1): 97-101, 108.
- [16] Siwińska-Stefańska K, Ciesielczyk F, Kolodziejczak Radzińska A, et al. TiO_2 - SiO_2 inorganic barrier composites: From synthesis to application [J]. *Pigment & Resin Technology*, 2012, 41(3): 139-148.
- [17] Lu J Y, Zhao Q N, Hou S H, et al. Study on antireflection of TiO_2 - $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ double-layer films prepared by sol-gel method [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 591/593: 1012-1016.
- [18] Rostami A, Leilaieoun M, Golmohamadi S, et al. Selfconsistent performance modeling for dual band MIS UV photodetectors based on Si/SiO_2 multilayer structure [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(16): 3508-3518.
- [19] Taborda E A, Franco C A, Lopera S H, et al. Effect of nanoparticles/nanofluids on the rheology of heavy crude oil and its mobility on porous media at reservoir conditions [J]. *Fuel*, 2016, 184: 222-232.
- [20] Yan Y L, Cui M Y, Jiang W D, et al. Drag reduction in reservoir rock surface: Hydrophobic modification by SiO_2 nanofluids [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 396: 1556-1561. ■