

纳米级油溶性降黏剂聚甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯酰胺/介孔纳米 SiO₂ 的制备及应用

李若雪¹ 张 行¹ 卢丽丽² 许士明² 魏云鹤¹ 于 萍¹ 张长桥^{1*}

(1.山东大学化学与化工学院,济南 250061;2.山东省质量技术监督评价中心,济南 250014)

摘 要 为降低高蜡原油的黏度,研制了一种新型纳米材料。选择模板法,采用溶胶-凝胶工艺制备了介孔 SiO₂ 纳米粒(MSN),再通过溶液聚合法制备了油溶性降黏剂聚甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯酰胺/介孔纳米 SiO₂ (PSMA-AM/MSN),采用氮吸附孔径、红外光谱、透射电子显微镜和接触角等手段对其结构和性质进行表征,并将其应用于大庆林源三库高蜡稠油和大庆铁岭高蜡稠油,进行降黏性能测试。结果表明:MSN 尺寸均匀,比表面积大,孔道结构清晰;PSMA-MA/MSN 疏水性能优异,在有机介质中能稳定分散,能使稠油黏度降低,降黏效果优异。

关键词 模板法,介孔 SiO₂ 纳米粒,溶液聚合,表面改性,高蜡稠油,降黏

Preparation of nanoscale oil-soluble viscosity reducer agent PSMA-AM/MSN and application in heavy crude oil

Li Ruoxue¹ Zhang Hang¹ Lu Lili² Xu Shiming² Wei Yunhe¹ Yu Ping¹ Zhang Changqiao¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061;

2.Shandong Province Quality and Technical Review Evaluation Center, Jinan 250014)

Abstract A new type of nano material was developed in order to reduce the viscosity of high-wax crude oil. The preparation of mesoporous silica nanoparticles (MSN) was by template method and sol-gel process, and through the solution polymerization to prepare the oil-soluble viscosity reducer agent PSMA-AM/MSN. The structure and property of mesoporous silica nanoparticles (MSN) and modified mesoporous silica nanoparticles (MSN) were characterized and analyzed by BET, FT-IR, TGA, TEM and water contact angle testing. It was applied to Daqing linyuan high-wax heavy oil and Daqing tieling high-wax heavy oil, and the viscosity reducing test was studied. The results showed that MSN with uniform particle size, high specific surface area and distinct pore structure, was synthesized successfully by the novel method. And the PSMA-MA/MSN exceeded at hydrophobicity, which allowed them to keep stable in organic solvent, thereby markedly reducing the viscosity of heavy oil system.

Key words template method, mesoporous silica nanoparticle (MSN), solution polymerization, surface modification, high-wax heavy crude oil, viscosity reducing

随着石油产品需求量的日益增大,使得稠油的利用受到越来越多的重视^[1-2]。稠油含有大量的胶质、沥青质和蜡质等大分子有机物,在常温下胶质和沥青质易形成平面重叠堆砌结构且蜡晶之间易形成网状结构,因此在常温下其黏度远大于轻质原油^[3]。稠油的高黏度严重限制了其的开采和运输。我国稠油资源十分丰富,主要分布在大庆、胜利、辽河、河南和新疆等油田^[4],因此开展利于开采和运输的降黏剂制备及应用研究具有重要意义^[5]。

研究发现,在高蜡稠油中加入纳米粒子可改变蜡质在低温下的结晶状态,使蜡质在常温下不易形成三维空间网络结构,细化晶粒,因此可以有效降低高蜡稠油的内部结构强度,以达到增强原油在低温下流动性的目的^[6]。由于纳米 SiO₂ 在降低高蜡稠油黏度的应用中,具有异相成核作用,可以显著改善蜡质的结晶行为^[7-8],因而目前的研究集中于纳米 SiO₂ 类降黏剂的制备及应用。但是,此类纳米 SiO₂ 类降黏剂普遍存在着极易团聚,同时存在着需要接

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2008CB617508)

作者简介:李若雪(1991-),女,硕士,主要研究方向为油气储运。

联系人:张长桥,教授,主要研究方向为聚合反应工程。

枝改性以利于更好发挥其降黏性能的要求。

本课题组^[8]利用纳米 SiO₂ 对于结晶性有机物的异相成核特性,通过对普通纳米 SiO₂ 进行有机化接枝改性,取得了很好的降黏效果。本研究在此基础上,针对高蜡稠油体系合成了具有介孔材料和纳米材料双重特性的新介孔 SiO₂ 材料,其具有良好的化学稳定性且合成方法简便易行^[9];针对普通纳米 SiO₂ 表面能够接枝的羟基数量有限、存在空间位阻效应故接枝率有限^[10]的问题,利用介孔 SiO₂ 相比于普通纳米 SiO₂ 具有更大的比表面积,有序介孔结构具有超强的吸附性可有效提高功能基团接枝率^[10-12]的特性,以新合成的介孔 SiO₂ 作为核心载体,对其进行接枝改性;以大庆林源站高蜡稠油和大庆铁岭线高蜡油为对象,开展了相应的纳米级油溶性降黏剂聚甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯酰胺/介孔纳米 SiO₂ (PSMA-AM/MSN)的制备与性能研究。

1 实验部分

1.1 原料

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,分析纯)、正硅酸四乙酯(TEOS,分析纯)、氨水(分析纯)、浓盐酸(分析纯)、丙烯酰胺(AM,化学纯)、无水乙醇(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷(化学纯),南京道宁化工有限公司;二甲苯(分析纯),天津广成化学试剂有限公司;甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA),阿拉丁试剂公司;偶氮二异丁腈(AIBN,重结晶),上海试四赫维化工有限公司;石油醚,天津富宇精细化工的有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 介孔 SiO₂ 纳米粒(MSN)材料的合成

利用方欣闪^[13]的合成方法制备了 MSN。利用 Stöber 方法,TEOS 在氨水催化下发生水解反应,生成正硅酸单体,单体之间发生缩聚生成具有空间网络结构的多聚体,同时 CTAB 形成胶束。多聚体由于范德华力作用与静电力吸附于胶束的表面沉积成核。经自组装排列除去胶束,得到一定形态的 MSN 材料。

1.2.2 MSN 材料的接枝改性

采用含有双键的硅烷偶联剂 KH570 为预处理剂^[8,14-15],利用其优异的表面自由基聚合度强的特点,对 MSN 进行预改性,将 SMA 和 AM 有机单体与经过 KH570 预改性的 MSN 混合,加入引发剂 AIBN 后,进行接枝共聚。

1.2.3 MSN 的预改性

将蒸馏水和无水乙醇按 10:1 的体积比置于锥形瓶中,加入 CTAB,待 CTAB 完全溶解形成透明的溶液。加入氨水使整个体系保持在 50℃ 恒温下进行搅拌,待混合均匀后再加入一定量的 TEOS,缓慢升温到 60℃ 反应 24h 得到液固产物体系,液固产物体系经离心分离得到沉淀物。用体积比为 10:1 的无水乙醇和浓盐酸混合溶液和蒸馏水清洗两次,将沉淀物在 80℃ 干燥箱里干燥得到白色粉末状固体。将上述实验所得产物置于 500℃ 的箱式电阻炉中煅烧 6h,得到有序 MSN 材料。

1.2.4 预改性 MSN 的接枝聚合

在反应容器中依次加入一定量的无水乙醇、乙酸、蒸馏水和 KH570,反应 2h。加入一定量的有序 MSN,升温至 50℃ 在剧烈搅拌下反应 3h。将反应产物经离心分离后,所得悬浮液除去上清液,将沉淀物用无水乙醇和蒸馏水洗涤后,超声分散在少量无水乙醇中,50℃ 真空干燥 12h,得到预改性产物 KH570/MSN。

将预改性产物 KH570/MSN 均匀分散于无水乙醇中,加入有机单体 SMA 和 AM,加热搅拌溶解,升温至 80℃,通氮气 30min 后,加引发剂 AIBN,氮气环境下反应 5h,将反应产物用二甲苯和无水乙醇洗涤后,再将产物超声分散在少量无水乙醇中,50℃ 真空干燥 12h,得到最终产物聚甲基丙烯酸十八烷基酯-丙烯酰胺/介孔纳米 SiO₂ (PSMA-AM/MSN)。

1.3 表征

采用全自动比表面及微孔径分析仪(ASAP2020HD 88 型,美国 Micromeritics 公司)对 MSN 进行表征,测量其比表面积和孔径;采用静滴接触角测量仪(JC200C1 型)测量样品与水的接触角;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Tensor27 型,德国 Bruker 公司)测定改性前后 MSN 表面的成分组成,KBr 压片;采用透射电子显微镜(TEM, JEM-1011 型,日本电子公司)观察改性前后 MSN 的尺寸、介孔结构和分散性;采用热重差热连用热分析仪(TGA, SDTQ600 型,美国 TA 公司)对产物进行分析,检测有机物的接枝率。

2 结果与讨论

2.1 MSN 及 PSMA-AM/MSN 复合材料的结构与性能分析

2.1.1 BET 比表面积及孔分析

对普通实心结构的 SiO₂ (sSiO₂) 及 MSN 进行

BET 氮吸附分析,结果见图 1。由图可知, sSiO_2 的比表面积只有 $7.3189\text{m}^2/\text{g}$,而 MSN 的比表面积高达 $896.9649\text{m}^2/\text{g}$,远远高于 sSiO_2 ;同时,MSN 呈现典型的 IV 型吸附回线,表明介孔结构的存在。

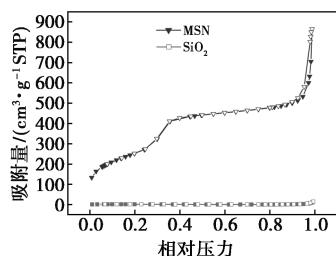


图 1 MSN 和 SiO_2 的 BET 氮吸附曲线图

2.1.2 接触角测试分析

对改性后的 PSMA-AM/MSN 进行了水的接触角测试。结果发现,未改性 MSN 具有介孔结构,表面存在羟基,所以与水的润湿性较好,而经接枝聚合改性后,由于在 MSN 表面包覆了有机长链,因此表现出了极强的疏水性,聚合改性后,接触角为 142.3° ,疏水性极强,使之可以应用到稠油中。

2.1.3 FT-IR 分析^[16]

图 2 为 MSN 和 PSMA-MA/MSN 的 FT-IR 谱图。由图可知,在 MSN 的 FT-IR 谱图中, 3440cm^{-1} 处为 Si-OH 的伸缩振动峰, 1627cm^{-1} 处为 H-O-H 键的弯曲振动吸收峰, 1084cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键的不对称振动吸收峰, 471cm^{-1} 处为 Si-O-Si 键的对称振动吸收峰;而在 PSMA-MA/MSN 的 FT-IR 谱图中, 3392cm^{-1} 处为酰氨基中 N-H 基的伸缩振动吸收峰, 2928cm^{-1} 处为 C-H 键的不对称伸缩振动吸收峰, 2853cm^{-1} 处为 C-H 键的对称伸缩振动吸收峰, 1730cm^{-1} 处为酯羰基 C=O 的特征峰, 1471cm^{-1} 处为 C-H 键的弯曲振动吸收峰。FT-IR 结果表明,MSN 材料成功接枝了含有 SMA 和 AM 的聚合物有机长链。

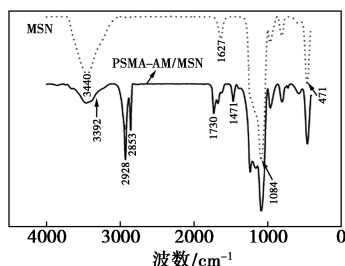


图 2 MSN 和 PSMA-MA/MSN 的 FT-IR 谱图

2.1.4 TEM 分析

图 3 为 MSN 和 PSMA-AM/MSN 的 TEM 图。由图 3(a)可知,MSN 尺寸约在 100nm 左右,孔道明

显;由图 3(b)可知,与 MSN 相比,PSMA-AM/MSN 的尺寸略大,孔道明显变少,有机单体 SMA 和 AM 部分通过吸附进入孔道,部分在表面接枝。

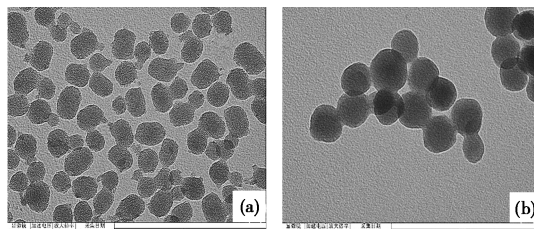


图 3 MSN(a)和 PSMA-AM/MSN(b)的 TEM 图

2.1.5 TGA 分析

MSN 和 PSMA-AM/MSN 的 TGA 曲线见图 4。由图可知,MSN 的质量损失主要是由于 MSN 中 Si-OH 分解所致;PSMA-AM/MSN 的质量损失在 $250\sim 550^\circ\text{C}$ 之间时最为剧烈,这是因为在高温下颗粒表面及孔道内的高分子链分解,通过失重可以计算接枝的有机成分的接枝率为 52.46% ,相比以成品 SiO_2 作为成核点的纳米聚甲基丙烯酸十八酯-丙烯酰胺/纳米 SiO_2 实心球(PSMA-AM/ SiO_2)复合材料^[8],PSMA-AM/MSN 的有机物接枝率更高。

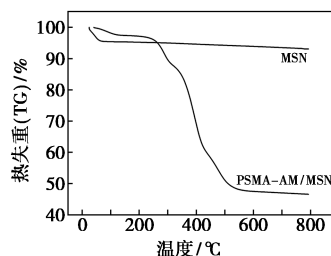


图 4 MSN 和 PSMA-AM/MSN 的 TGA 曲线图

2.2 降黏性能分析

根据 GB/T 256—1988 测定稠油黏度,将一定量的降黏剂超声分散于 10mL 的溶剂二甲苯中,移取 1mL 在 60°C 下加入到 10g 稠油中,以二甲苯做空白对照,计算降黏剂的净降黏率。并以目前稠油开采和运输中使用广泛的降黏剂聚乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)作为对照。结果表明,降黏剂加入 100×10^{-6} 时,为最优剂量,在 $60\sim 70^\circ\text{C}$ 下搅拌 30min ,使降黏剂均匀分散于稠油中,黏度测量温度区间为 $40\sim 80^\circ\text{C}$,所用仪器为石油产品运动黏度仪(SYA-265B 型)。

分别对大庆林源三库高蜡稠油 1(含蜡量为 27.3%)和大庆丹东站高蜡稠油 2(含蜡量为 29%)进行降黏效果测试,结果见图 5。

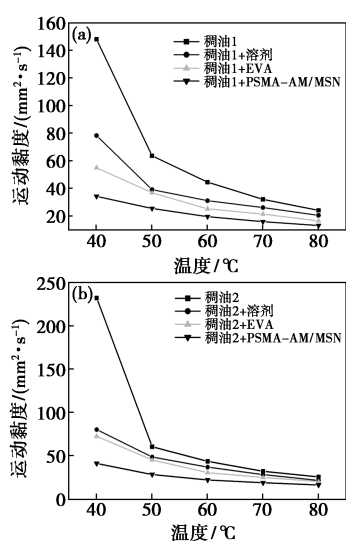


图5 PSMA-AM/MSN 对大庆林源三库高蜡稠油(a)和大庆丹东站高蜡稠油(b)的降黏效果示意图

由图5(a)可知,在40℃时,加入降黏剂后,稠油1的运动黏度由148.0162mm²/s降至34.2191mm²/s,表观降黏率达76.88%,净降黏率为56.322%。由图5(b)可知,结果显示稠油2的运动黏度由232.257mm²/s降至40.9134mm²/s,表观降黏率达82.38%,净降黏率为62.54%,降黏效果显著。因此,降黏剂在40℃时的效果最好,且稠油的黏度均随温度的升高而减小。这是因为稠油中由胶质、蜡质和沥青质堆积形成的聚集体随着温度的升高逐渐解体,稠油的黏度逐渐减小,同时,也减弱了降黏剂破坏稠油中聚集体的能力。当温度达到70℃时,稠油中的蜡质完全熔化,由胶质和沥青质相结合形成的似晶结构缔合体部分几乎全部消失,此时的降黏剂难以起到降黏作用。结果显示,本研究合成的纳米降黏剂降黏效果良好;并通过比较两种稠油的降黏率可知,本降黏剂对含蜡量越高的稠油降黏效果越好。

3 结论

(1)通过溶胶-凝胶法,以CTAB为模板成功制备了孔道清晰、分散性好,尺寸在100nm左右的MSN。

(2)再通过溶液聚合法,将SMA和AM成功接枝到MSN的表面和孔道,使材料表面变为疏水性,使之可以在稠油中应用。

(3)两种稠油黏度测定实验表明,在40℃条件下,降黏剂最优加入量为 100×10^{-6} 时,净降黏率高

达62.54%,相较于其他油溶性降黏剂,加剂量大大减小,且降黏效果有所很大程度地提升。

参考文献

- [1] Carbognani L, Gonzalez M F, Pereira-Almao P. Characterization of athabasca vacuum residue and its visbroken products. stability and fast hydrocarbon group-type distributions[J]. Energy Fuels, 2007, 21(3): 1631-1639.
- [2] Zhang N, Zhao S, Sun X, et al. Storage stability of the visbreaking product from venezuela heavy oil[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 3970-3976.
- [3] Palou R M, Mosqueira M L, Aburto J, et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: a review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, 75(3): 274-282.
- [4] 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): 98-193.
- [5] Novoselov K S, Novoselov A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] 王峰,张冬敏,丁艳芬,等.纳米杂化材料对离蜡原油降凝降黏作用的研究[J].科学通报, 2010, 55(6): 2643-2646.
- [7] 罗发亮,张秀芹,李荣波,等.聚丁二酸丁二酯/纳米二氧化硅共混体系的结晶和动态力学性能研究[J].高分子化学, 2009(10): 1043-1049.
- [8] 张宏民,姜仁龙,祁新宇,等.纳米PSMA-AM/SiO₂复合材料的制备及在稠油降凝降黏中的应用[J].化工新型材料, 2015, 43(11): 210-212.
- [9] Ji E L, Dong J L, Lee N, et al. Multifunctional mesoporous silica nanocomposite nanoparticles for pH controlled drug release and dual modal imaging[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(42): 16869-16872.
- [10] 杨娜,朱申敏,张荻,等.氨基改性介孔二氧化硅的制备及其吸附性能研究[J].无机化学学报, 2007, 23(9): 1627-1630.
- [11] 王云芳,郭增昌,王汝敏,等.纳米二氧化硅的表面改性研究[J].化学研究与应用, 2007, 19(4): 382-385.
- [12] 何东铭,张超灿.纳米SiO₂水溶液制备、改性及应用性能研究[J].武汉理工大学学报, 2003, 25(2): 7-10.
- [13] 方欣闪.介孔二氧化硅微球的制备[J].长春理工大学学报(自然科学版), 2010, 32(2): 90-93.
- [14] 谭秀民,冯安生,赵恒勤,等.硅烷偶联剂对纳米二氧化硅表面接枝改性研究[J].中国粉体技术, 2011, 17(1): 14-17.
- [15] 苏瑞彩,李文芳,彭继华,等.硅烷偶联剂KH570对纳米SiO₂的表面改性及其分散稳定性[J].化工进展, 2009, 28(9): 1596-1599.
- [16] 朱卫红,黄杰,冉晨鑫,等.介孔氧化硅改性聚酰胺材料的性能及其应用研究[J].化工新型材料, 2014, 42(1): 166-168.

收稿日期: 2017-01-10