

Effect of SiO₂ Nanomaterials on Reducing Viscosity of Heavy Oil

Yusen Wei¹, Yuanyuan Zhao², Yong Jin¹, Bo Tian¹, Honglin Wang¹

¹Shenzhen Branch of CNOOC Ltd., Shenzhen Guangdong,

²Shenzhen Operating Company, China Oilfield Service Co., Ltd., Shenzhen Guangdong

Email: weiy@cnoc.com.cn

Received: Oct. 1st, 2020; accepted: Nov. 12th, 2020; published: Dec. 15th, 2020

Abstract

The colloids and asphaltene in heavy oil are easy to adsorb and accumulate in rocks, resulting in high viscosity and weak fluidity of heavy oil, which causes serious difficulties in the exploitation and transportation of the heavy oil. The silane alcohol group formed by the SiO₂ nanomaterials has a high affinity to asphaltene, which can decompose asphaltene aggregates, change the colloidal structure of asphaltene, and reduce the viscosity of heavy oil. The effect of nano-SiO₂ on viscosity of heavy oil was evaluated by comparing nano-SiO₂ with different particle size, concentration, temperature and shear rate. The results show that the viscosity of heavy oil can be greatly reduced by a concentration of 1000 mg/L and a particle size of 8 nm, SiO₂ nanoparticles, and the viscosity reduction rate of heavy oil is more than 40%, and the increase of temperature and high shear rate is conducive to reduce the viscosity of heavy oil. It shows that SiO₂ nanoparticles can effectively prevent the formation of asphaltene aggregates, play the role of dispersing asphalt, and achieve the purpose of reducing the viscosity of heavy oil.

Keywords

Viscosity Reduction of Heavy Oil, SiO₂, Nanomaterial, Asphaltene, Heavy Oil

SiO₂ 纳米材料对降低稠油粘度的影响

魏裕森¹, 赵远远², 金 勇¹, 田 波¹, 汪红霖¹

¹中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 广东 深圳

²中海油田服务股份有限公司深圳作业公司, 广东 深圳

Email: weiyis@cnooc.com.cn

收稿日期: 2020年10月1日; 录用日期: 2020年11月12日; 发布日期: 2020年12月15日

摘 要

稠油中的胶质和沥青质易吸附并聚集在岩石中, 导致稠油粘度大、流动性弱, 给稠油开采、运输造成严重的困难。SiO₂ 纳米材料形成的硅烷醇基对沥青质的亲和力较高, 可以分解沥青质聚集体, 改变沥青质胶体结构, 从而降低稠油粘度。室内通过对比不同粒径的纳米SiO₂ 材料, 在不同粒径、不同浓度、不同温度和剪切速率下, 评价了纳米SiO₂ 材料对稠油粘度的影响。试验结果表明, 浓度为1000 mg/L, 粒径为6 nm的SiO₂ 纳米能较大幅度地降低稠油粘度, 稠油粘度降低率超过40%, 且提高温度及高剪切速率有利于降低稠油粘度。表明了SiO₂ 纳米粒子有效防止沥青质聚集体的形成, 起到分散沥青的作用, 达到降低稠油粘度的目的。

关键词

稠油降粘, SiO₂, 纳米材料, 沥青质, 稠油

Copyright © 2020 by author(s), Yangtze University and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在过去的 20 年中, 全球对原油的需求已从每天 60 万桶增加到 8400 万桶。化石燃料需求的增长促使石油工业转向非常规矿藏的勘探、开采和生产[1] [2] [3]。国际能源组织(IEA) 2006 年报告表明, 稠油至少占世界可采石油资源的 50%。稠油中存在高分子量烃、杂环化合物、金属元素(Fe, V, Ni)以及沥青质等物质, 由于沥青质、胶质之间的堆积缔合作用, 使沥青质和胶质易吸附并聚集在岩石中, 导致刚开采出的稠油密度和粘度极大、流动性较弱。为了降低稠油粘度, 提高稠油采收率, 科学家对沥青质和胶质的结构和性质进行了大量研究[4] [5] [6] [7] [8]。Nassar 等[9]研究沥青质在不同纳米粒子(NiOC₃O₄ 和 Fe₃O₄) 上的氧化反应结果表明, 测试的纳米粒子对沥青质均表现出较高的吸附亲和力和催化活性, 从而能够抑制其自缔合作用, 达到降低粘度的效果。Taborda 等[10]利用动态流变学技术, 探索添加 SiO₂ 纳米粒子后稠油粘度的变化, 提出当纳米粒子加入后, 会直接与稠油中胶质、沥青质相互作用, 从而降低稠油粘度。Jing 等[11]以乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)对纳米 SiO₂ 进行有机改性, 制备了不同醋酸乙烯含量的纳米复合降粘剂, 结果发现 EVA (VA = 32%)/改性纳米 SiO₂ 复合材料在掺杂量为 500 μg/g 时, 对稠油的流动改善效果最好。目前国内外主要通过加热、稀释、乳化和脱沥青的方法, 防止沥青质聚集体的形成, 达到

降低稠油粘度的目的。由于 SiO_2 纳米粒子对沥青质的吸附力较强,能有效破坏沥青质聚集体, SiO_2 纳米粒子将成为降低稠油粘度最常用的纳米材料。为了验证 SiO_2 纳米粒子对稠油粘度的影响,本文研究了不同纳米 SiO_2 粒径、不同浓度和不同温度和剪切速率下的稠油粘度。

2. 国内外稠油降粘方法

稠油存在高粘度、含硫和沥青质等附着问题,给石油开采造成严重的困难。为了缓解这种情况,目前国内常用的稠油降粘方法主要有以下几种,各有其优缺点[12][13]:

① 掺稀油降粘,在掺稀油降粘中,由于现在原油的价格昂贵,使用该方法在经济上不合适,而且将采出的稀油脱水处理在回注将会增加开采成本。

② 表面活性剂降粘,虽然在一定程度上能解决稠油的降粘问题,但由于开采时需要加入大量的水,并且要求所形成的乳状液必须具有一定的稳定性,导致开采出的稠油破乳脱水难度增加,处理量加大,增加了处理成本[14]。

③ 微生物降粘,微生物在温度较高、盐度较大、重金属离子含量较高的油藏条件下易遭到破坏,在碱性钻井液环境下会抑制微生物的活性,不适合用在钻井液中作为稠油降粘剂使用。微生物产生的表面活性剂和生物聚合物本身有生成沉淀的可能,并且培养微生物的条件不易把握[15],这些都限制了该技术的发展与应用。

④ 纳米型降粘剂,能够选择性吸附沥青质,抑制胶质-沥青质的自缔合作用,从而降低稠油黏度[16][17]。目前,国外已经开发出不同类型的纳米材料并能有效降低稠油粘度,而国内对纳米型降粘剂的研究较少。

⑤ 催化离子液体,离子液体作为功能性分子,其烷基长链能够影响沥青质中稠环芳核之间的 π - π 堆积作用力,达到分散沥青质的目的[18]。

⑥ 加热降粘,在国内外的很多油田中都已经得到成功的应用,并取得了良好成效,至今仍然是稠油开采的主要方法。该技术输送量 1% 以上的原油都会被损耗掉,存在着较高的经济损失与能量损耗。

3. 纳米硅降低稠油粘度的作用机理

沥青质中含较多的过渡金属原子和杂原子,这些过渡金属原子与杂环化合物形成的络合物,如金属卟啉等,可形成大的聚集体使稠油粘度升高[19]。在低浓度下,沥青质倾向于具有强氢键相互作用和弱分子缔合的纳米聚集体状排列,例如聚芳香苯环结构(FAR)使沥青质分子间具有强烈的 π - π 相互作用和范德华力,该相互作用促使沥青质与同样具有多环的胶质分子形成 π - π 堆积,又因为疏水基和氢键相互作用使沥青质超分子聚集结构在不同的固体表面均能形成聚集[20][21]。所以国内使用的降粘剂主要通过破坏胶质、沥青质结构的破坏来实现稠油降粘。

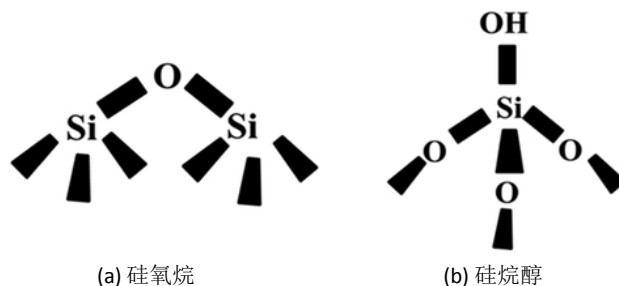


Figure 1. The surface groups of SiO_2 nanoparticles

图 1. SiO_2 纳米粒子表面基团

纳米 SiO₂ 具有可反应的双键结构,可以用于自由基聚合反应,形成的硅烷醇基(Si-OH)纳米粒子和沥青质之间的吸引力较高,且吸附量随 Si-OH 表面浓度的增加而增加。不仅能争夺沥青质聚集体中的金属离子,导致大分子聚集体的沥青质因金属离子桥接作用的失去而解体,分子变小,起到分散沥青的作用。还能形成较强能力的氢键,争夺原稠油氢键中的氢形成新的氢键,导致原稠油氢键崩解,从而降低稠油粘度[22] [23] [24]。

稠油中大量的片层结构之间发生相互堆砌,形成了具有很强内聚力的网络结构,导致稠油发生相对位移时内摩擦力大,很难被开采、运输和炼制。而具有微纳米结构的纳米 SiO₂ 表面基团(见图 1)容易使流体发生滑移现象,从而降低流体层相对运动时受到的摩擦力。

4. 不同粒径的纳米硅对稠油粘度的影响

4.1. 不同粒径 SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响

在室温下,用高速搅拌机以 600 rpm/s 的转速搅拌 30 分钟,将纳米粒子与稠油混合均匀。

SiO₂ 纳米粒子浓度为 1000 mg/L 时,在 0~75 s⁻¹ 范围内的不同剪切速率下,选择 6 nm、12 nm、97 nm、285 nm 四种不同粒径的 SiO₂ 纳米粒子,评价不同粒径 SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响。实验结果见图 2。实验结果表明,随着纳米粒子粒径的减小,稠油粘度降低幅度增大,6 nm 的纳米 SiO₂ 能较大幅度的降低稠油粘度。在固定浓度或更低的浓度下,有更多的单个纳米粒子与沥青质聚集体相互作用,从而增大了与沥青质聚集体的接触面积,并使这些重烃进一步碎裂。因此,粘度的变化可能是由较小聚集体的内部再分配引起的。评价的四种纳米粒子在所有剪切速率下均能降低稠油粘度,随着剪切速率的增加,由于内部结构的部分破坏,粘度降低的程度降低。

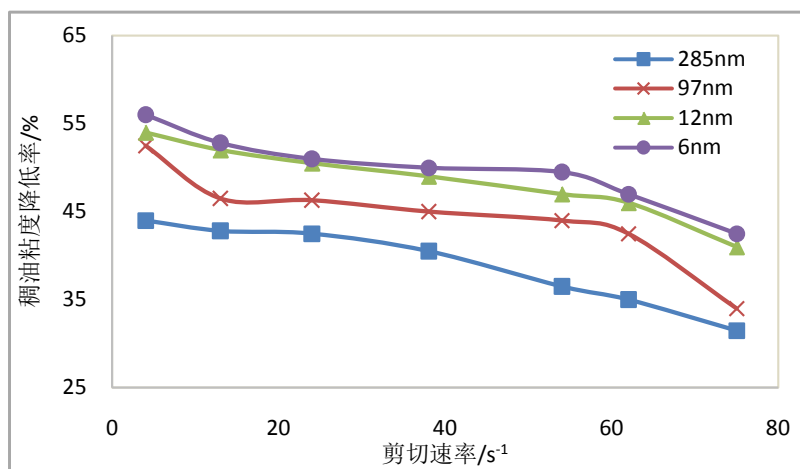


Figure 2. Effects of SiO₂ nanoparticles with different particle sizes on the viscosity of heavy oil

图 2. 不同粒径 SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响

4.2. 不同浓度下的 SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响

图 3 在 100 mg/L、1000 mg/L、2000 mg/L 和 5000 mg/L 的不同浓度下,评价了剪切速率为 40 s⁻¹ 时,6 nm SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响。通过图 3 可以看出,随着 SiO₂ 纳米粒子浓度的增加,稠油粘度降低率呈先增加后降低的趋势,浓度为 2000 mg/L 时,稠油粘度降低最明显。这可能是由于 SiO₂ 粒子堆积因子增加而引起的纳米粒子聚集,从而降低了流体中沥青质聚集体之间的相互作用能量。

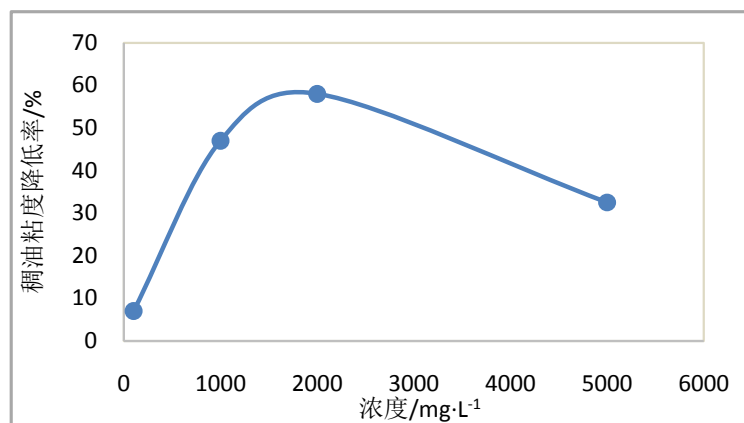


Figure 3. The effect of 6 nm SiO₂ nanoparticles on the viscosity of heavy oil at different concentrations

图 3. 在不同浓度下, 6 nm SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响

4.3. 温度及剪切速率对稠油粘度的影响

在 0 到 400 s⁻¹ 之间的高剪切速率下, 分别在 25°C, 45°C 和 65°C 不同温度下, 评价了浓度为 2000 mg/L 时 6 nm SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响。从图 4 可以看出, 在 25°C 时, 流体表现出典型的假塑性剪切降粘行为。这种粘度随剪切速率的增加而降低的行为, 主要是由于沥青质的存在及其自聚集的形成[25][26]。在高剪切速率(>300 s⁻¹)下较为明显, 其中粘度变得恒定。当温度升高时, 6 nm 的 SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度降低率约 60%。

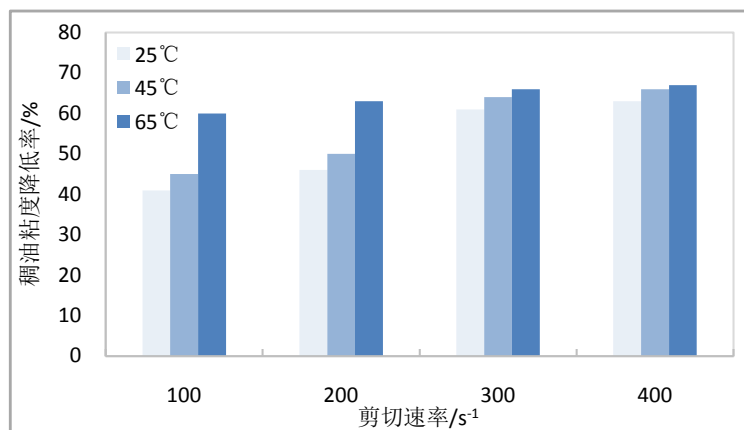


Figure 4. The effect of 6 nm SiO₂ nanoparticles on the viscosity of heavy oil at different temperatures and high shear rates

图 4. 不同温度及高剪切速率下, 6 nm SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响

通过升温 and 搅拌降低了稠油粘度, 从而促进了纳米粒子在介质中的分散, 因为液体对固体粒子的运动具有较小的阻力。随着粒子的分散度增加, 稠油和纳米粒子的重组分之间的相互作用增加, 有利于降低粘度。这种情况表明在纳米粒子的加入和温度之间存在协同作用, 这表明粘度降低是通过沥青质在纳米粒子上的吸附来控制的, 并且随着沥青质在液体介质的扩散而增加。

在生产过程和运输过程中, 考虑到稠油会受到不同的温度和搅拌条件的影响, 我们可以考虑在稠油中添加纳米粒子作为一种有前途的技术, 通过降低稠油粘度来优化稠油的流动性。

5. 总结

- 1) 不同粒径的 SiO₂ 纳米粒子均能不同程度地降低稠油粘度。
- 2) 温度及搅拌速率恒定时, 2000 mg/L 浓度下, 6 nm 的 SiO₂ 纳米粒子能最大程度地降低稠油粘度。
- 3) 提高温度及搅拌速率, 有利于降低稠油粘度。
- 4) SiO₂ 纳米粒子对稠油粘度的影响, 将对稠油流动性相关的工业发展方向产生重大影响。

基金项目

南海东部油田重大科技专项“复杂海相砂岩油藏挖潜关键技术研究”(CNOOC-KJ 135 ZDXM 37 SZ 03 SZ)。

参考文献

- [1] De Castro, C., Miguel, L. and Mediavilla, M. (2009) The Role of Non Conventional Oil in the Attenuation of Peak Oil. *Energy Policy*, **37**, 1825-1833. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.01.022>
- [2] 李竞楠. 浅析我国稠油开发的技术现状及发展趋势[J]. 石化技术, 2018(1): 174, 209.
- [3] 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.
- [4] Buenrostro, G.E., Lira, G.C., Gil, V.A., *et al.* (2004) Asphaltene Precipitation in Crude Oils: Theory and Experiments. *AIChE Journal*, **50**, 2552-2570. <https://doi.org/10.1002/aic.10243>
- [5] Ghosh, A.K., Chaudhuri, P., Kumar, B., *et al.* (2016) Review on Aggregation of Asphaltene via a-Vis Spectroscopic Studies. *Fuel*, **185**, 541-554. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>
- [6] Sheu, E.Y. (2002) Petroleum Asphaltene Properties, Characterization, and Issues. *Energy & Fuels*, **16**, 74-82. <https://doi.org/10.1021/ef010160b>
- [7] Perayesi, T., Patzko, A., Berkesi, O., *et al.* (1998) Asphaltene Adsorption on Clays and Crude Oil Reservoir Rocks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **137**, 373-384. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00214-3](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00214-3)
- [8] Amin, J.S., Nikooee, E., Ghatee, M.H., *et al.* (2011) Investigating the Effect of Different Asphaltene Structures on Surface Topography and Wettability Alteration. *Applied Surface Science*, **257**, 8341-8349. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.123>
- [9] Nassar, N.N., Hassan, A. and Pereira-Almao, P. (2011) Comparative Oxidation of Adsorbed Asphaltenes onto Transition Metal Oxide Nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **384**, 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.049>
- [10] Tabora, E.A., Alvarado, L.V., Franco, C.A., *et al.* (2017) Rheological Demonstration of Alteration in the Heavy Crude Oil Fluid Structure upon Addition of Nanoparticles. *Fuel*, **189**, 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.110>
- [11] Jing, G., Sun, Z., Tu, Z., *et al.* (2017) Influence of Different Vinyl Acetate Contents on the Properties of the Copolymer of Ethylene and Vinyl Acetate/Modified Nano-SiO₂ Composite Pourpoint Depressant. *Energy & Fuels*, **31**, 5854-5859. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00189>
- [12] 柳荣伟, 陈侠玲, 周宁. 稠油降粘技术及降粘机理研究进展[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(4): 20-25.
- [13] 庄娟娟. 乳化剂及稠油组分对乳液界面性质的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国石油大学, 2009.
- [14] 范维玉, 宋远明, 南国枝, 等. 水包稠油乳液稳定性研究 I. 稠油官能团组分分离及其油水界面粘度考察[J]. 石油学报(石油加工), 2001, 17: 1-8.
- [15] 张廷山, 任明忠, 蓝光志, 等. 微生物降解作用对稠油理化性质的影响[J]. 西南石油学院学报, 2003, 25(5): 1-5.
- [16] 李若雪. 纳米二氧化硅复合材料的制备及其应用于高蜡稠油降凝降粘性能评价[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [17] 辛国栋. 稠油纳米复合材料降粘剂的合成与研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2016.
- [18] Shaban, S., Dessouky, S., Badawi, A.E.F., *et al.* (2014) Upgrading and Viscosity Reduction of Heavy Oil by Catalytic Ionic Liquid. *Energy Fuels*, **28**, 6545-6553. <https://doi.org/10.1021/ef500993d>
- [19] 程亮, 叶仲斌, 李纪晖, 等. 稠油中胶质对沥青质分散稳定性的影响研究[J]. 油田化学, 2011, 28(1): 37-44.

-
- [20] 程亮, 杨林, 罗陶涛, 等. 稠油分散体系中黏度与化学组成的灰熵关系分析[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22(3): 92-95.
- [21] 胡景芳. 石油胶质沥青质类似高分子的特性[J]. 能源与节能, 2013(7): 15-17.
- [22] Nassar, N.N., Betancur, S., Acevedo, S., *et al.* (2015) Development of a Population Balance Model to Describe the Influence of Shear and Nanoparticles on the Aggregation and Fragmentation of Asphaltene Aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **54**, 8201-8211. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02075>
- [23] Hasan, S.W., Ghannam, M.T. and Esmail, N. (2010) Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and Rheology for Pipeline Transportation. *Fuel*, **89**, 1095-1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>
- [24] Alvarez, G., Poteau, S., Argillier, J.-F., *et al.* (2008) Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. *Energy & Fuels*, **23**, 294-299. <https://doi.org/10.1021/ef800545k>
- [25] Ghannam, M.T., Hasan, S.W., Abu-Jdayil, B., *et al.* (2012) Rheological Properties of Heavy & Light Crude Oil Mixtures for Improving Flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **81**, 122-128. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.024>
- [26] Khan, M.R. (1996) Rheological Properties of Heavy Oils and Heavy Oil Emulsions. *Energy Sources*, **18**, 385-391. <https://doi.org/10.1080/00908319608908777>