文章编号:1673-5005(2022)02-0196-09

乙烯-醋酸乙烯酯/沥青质复合降凝剂对青海含蜡 原油流变特性的影响

杨 飞,夏 雪,张晓平,李传宪,姚 博,孙广宇

(中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院,山东青岛 266580)

摘要:采用熔融共混法制备不同共混浓度的乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)/沥青质颗粒复合降凝剂,通过流变实验和凝 点实验,探究 EVA/沥青质复合降凝剂对青海原油低温流变性的影响,考察加剂前后原油的结晶特性和蜡晶形貌的 变化情况,分析共混浓度对复合降凝剂流变改善效果的影响。结果表明:沥青质颗粒的引入增强了 EVA 降凝剂的成 核作用,提高了含蜡原油的析蜡点;EVA/ASP 复合降凝剂以平均粒径为 2 μm 的复合颗粒形式分散于油相中,在降 温过程中为蜡分子提供异相成核模板,进而显著改善析出蜡晶的形貌和含蜡原油的低温流变性;随着复合降凝剂中 沥青质质量分数的提高,复合降凝剂作用效果先提高后降低,在 50 mg/kg 的加剂量下,EVA/10% ASP 对含蜡原油具 有最佳的流变改善效果,比纯 EVA 降凝剂凝点进一步降低 3 ℃,胶凝点进一步降低 2.2 ℃。

关键词:含蜡原油;沥青质颗粒;复合降凝剂;流变性

中图分类号:TE 832 文献标志码:A

引用格式:杨飞,夏雪,张晓平,等.乙烯-醋酸乙烯酯/沥青质复合降凝剂对青海含蜡原油流变特性的影响[J].中国 石油大学学报(自然科学版),2022,46(2):196-204.

YANG Fei, XIA Xue, ZHANG Xiaoping, et al. Influence of EVA/asphaltene composite pour point depressant on rheological properties of Qinghai waxy crude oil[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2022, 46(2): 196-204.

Influence of EVA/asphaltene composite pour point depressant on rheological properties of Qinghai waxy crude oil

YANG Fei, XIA Xue, ZHANG Xiaoping, LI Chuanxian, YAO Bo, SUN Guangyu

(College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The melt blending method was used to prepare EVA/asphaltene particle composite pour point depressants with different blending concentrations. Through rheological and pour point experiments, the effect of EVA/asphaltene composite pour point depressant on the low-temperature rheology of Qinghai crude oil was explored. The change of crystalline characteristics and wax crystal morphology of crude oil before and after the addition was investigated, and the effect of blending concentration on rheological improvement of composite pour point depressants was analyzed. The results show that the introduction of asphaltene particles enhances the nucleation effect of EVA pour point depressant and improves the wax precipitation point of waxy crude oil. The EVA/ASP composite pour point depressant is dispersed in the oil phase as composite particles with an average particle size of 2 μ m. It provides a heterogeneous nucleation template for wax molecules during the cooling process, which significantly improves the morphology of precipitated wax crystals and the rheology of waxy crude oil at low temperature. With the increase of the asphaltene mass fraction in the compound pour point depressant, the effect of the compound pour point depressant increases first and then decreases. At the dosage of 50 mg/kg, EVA/ASP-3 has the best rheological improvement effect on waxy crude oil, which further reduces the pour point by 3 °C and gelation point by 2. 2 °C compared with

收稿日期:2021-09-11

基金项目:国家自然科学基金项目(51904327、51774311);中国博士后科学基金项目(2019TQ0354、2019M662468);中央高校基本科研业务 费专项(20CX06020A)

第一作者:杨飞(1979-),男,教授,博士,博士生导师,研究方向为油气储运。E-mail:yangfei@upc.edu.cn。

pure EVA pour point depressant.

Keywords: waxy crude oil; asphaltene particles; composite pour point depressant; rheology

聚合物降凝剂分子链中含有能与蜡分子发生共 晶、成核及吸附等作用的非极性长链烷烃(C₁₆~ C₂₂),以及可以影响蜡晶分散状态的极性基团(酸酐 基团、酯基及酰胺基团等)^[1],能明显改善原油中蜡 的结晶特性,从而降低原油的黏度、凝点和低温下的 屈服值^[2-3]。乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)降凝剂^[4-5]通 过与蜡分子发生共晶作用,改变蜡晶聚集方式,改善 含蜡原油的低温流变性^[6-7]。传统的 EVA 降凝剂仍 存在着适应性差,抗重复加热能力差、对高含蜡原油 的降凝效果不佳等缺陷[8-10]。研究人员通过将无机 微纳米材料和聚合物型降凝剂复合制备微纳米复合 降凝剂,包括二氧化硅^[11]、碳纳米管^[12]、聚甲基硅 倍半氧烷(PMSQ)微球^[13]等微纳米颗粒制备 EVA 复合降凝剂,而有机/无机复合颗粒性能更佳,沥青 质颗粒[14]可以与聚合物降凝剂能协同改善人工蜡 油的流变性。Yao 等^[15]将沥青质和聚合物降凝剂 添加到人工蜡油中,发现人工蜡油中单独添加沥青 质或聚合物降凝剂时,仅能有限改善人工蜡油的低 温流变性能:人工蜡油中同时添加沥青质和聚合物 降凝剂时,能极大程度地改善人工蜡油的低温流变 性能:沥青质可以吸附在聚合物降凝剂表面上以形 成复合降凝剂并改善析出蜡晶的形貌与尺寸,从而 显著改善人工蜡油的低温流变性能^[16-17]。笔者以 塔河稠油为原料制备沥青质颗粒,采用熔融共混 法^[18-19],通过改变 EVA 与沥青质颗粒的配比制备不 同共混质量分数的 EVA/沥青质颗粒复合降凝剂. 考察 EVA/沥青质颗粒复合降凝剂对青海原油凝 点、低温下黏度和胶凝点的影响,对加剂前后蜡晶的 形貌及油样的结晶放热特性与进行分析,探究共混 质量分数对复合降凝剂流变改善效果的影响。

1 实 验

1.1 实验材料与仪器

实验试剂: EVA2806, 江苏金桥石化公司, 其中 VA(乙酸乙烯酯)质量分数为28%, 熔体指数为6, 熔点为73℃, 密度为0.95 g/cm³; 沥青质颗粒, 塔河 稠油; 正戊烷, 分析纯, 阿拉丁化学试剂公司。选用 青海原油作为研究油样, 油样含蜡量达到18.46%, 相对较高, 但胶质和沥青质质量分数较低(分别为 9.37%与0.33%), 导致析蜡点(48.6℃)和凝点 (33℃)相对较高。 实验仪器:Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜, 日本 JEOL 公司;VERSION-B 红外光谱仪,美国 PE 公司;BX51 型偏光显微镜,日本 OLYMPUS 公司; iCAP7000 元素分析仪,美国赛默飞公司;TG209F1 型热分析仪,德国 NETZSCH 公司;DSC 821e 型差示 扫描量热仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司;AR-G2 控制 应力流变仪,美国 TA 公司;超声波清洗器,上海生 析超声仪器公司。

1.2 沥青质颗粒的制备

以正戊烷为溶剂,塔河稠油为溶质,按体积比 30:1于室温下混合,将原油充分溶解后置于离心 机离心,烘干后即制得正戊烷沥青质颗粒。

1.3 EVA/沥青质复合降凝剂的制备

选择熔融共混法制备 EVA/沥青质复合降凝剂。按照一定比例分别称取 EVA 和沥青质颗粒,将 微型双螺杆挤出机的工作温度调至 130 ℃,预热 15 min,再依次将 EVA 和沥青质颗粒倒入螺杆机中,控 制进料时间与共混时间共 10 min,设置螺杆转速为 40 r/min,使混合物能够在内部自动循环,充分混合 均匀后挤出共混产物,即为 EVA/沥青质颗粒复合 降凝剂。

1.4 沥青质颗粒与 EVA/沥青质复合降凝剂的 表征

1.4.1 沥青质颗粒的表征

(1)沥青质颗粒的 SEM(扫描电子显微镜)照片。 采用日本日立(JEOL)公司的 Hitachi S-4800 型 SEM 对试样进行喷金后拍摄 SEM 照片(加速电压为 10 kV,放大倍数为2000倍)。图1为塔河沥青质颗粒 过孔径3μm标准筛研磨后 SEM 照片。由图1可知, 经过标准筛的筛选后,沥青质颗粒的粒径多数小于3 μm。采用 image 图像分析软件对颗粒粒径进行分析 可知,研磨过筛后颗粒的平均粒径为2.4 μm。

(2)沥青质颗粒的 FT-IR。FT-IR 常被用于分 析沥青质分子的特性^[20-21]。图 2 为塔河沥青质颗 粒的 FT-IR 图,结合表 1 可知:3 600~3 100 cm⁻¹ 处 有强吸收峰,该位置对应官能团为胺基、羟基,可知 沥青质分子中含有 N 和 O 等原子,这些强极性杂原 子使沥青质分子之间可以通过氢键作用发生缔合; 3 000~2 850 cm⁻¹ 处有较强的双尖峰,结合 1 457 及 1 374 cm⁻¹ 处的吸收峰可知塔河沥青质分子中存在 链状烷烃。1 598 cm⁻¹ 处的伸缩振动峰以及 810~ 865 cm⁻¹ 处的面外变形振动峰表明塔河沥青质分子 中存在芳环和杂环。塔河沥青质颗粒在3000~ 2 850、1 457 及 1 374 cm⁻¹ 处具有强的吸收峰, 而在



(a)SEM图片

810~865 cm⁻¹ 处吸收峰较弱,因此塔河沥青质分子 是一种含有较多的链状烷烃和少量的芳环杂环的强 极性分子。



图 1 塔河沥青质颗粒的 SEM 照片和粒度分布

Fig. 1 SEM image of Tahe asphaltene particles microspheres and particle size distribution



图 2 塔河沥青质颗粒的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of ASP-1~5 particles

表1 沥青质的红外吸收峰

Table 1	Infrared	absorption	peak of	asphaltenes
---------	----------	------------	---------	-------------

峰位/cm ⁻¹	峰的归属	振动类型
3 600~3 100	OH,NH	伸缩振动
3 000~2 850	СН	伸缩振动
1 598	C = C, NH	伸缩振动
1 457	CH_2	剪式振动
1 374	CH ₃	变形振动
1 220	C—O,C—N	伸缩振动
1 190	С—О	面外变形振动
1 040	C—0,C—N	伸缩振动
810~865	СН	面外变形振动
720~750	CH_2	面内摇摆震动

1.4.2 EVA/沥青质复合降凝剂的表征

(1)复合降凝剂的 SEM 照片、分散显微照片及 粒度分布见图 3(加剂质量分数均为 0.1%)。实验 以二甲苯作为溶剂,保持环境温度 20 ℃,将 EVA/ 沥青质复合降凝剂分散在液体石蜡/甲基萘溶液 (质量比为4:1)中进行分散性实验。由图 3(a)可 知,经3 µm标准筛筛选后的沥青质颗粒的粒径均 约为1~2 μm,并能够在 EVA 基体中均匀分散,这与 图1中塔河沥青质颗粒的粒径相匹配。由图3(b) 和(c)可知,EVA/沥青质复合降凝剂在油相中具备

良好的分散性,以平均粒径为2μm 复合颗粒的形 式存在于油相中。

(2)EVA/沥青质复合降凝剂的热重曲线。复 合降凝剂的热重曲线采用德国 NETZSCHTG209F1 型热分析仪进行测量,测试温度范围为35~600 ℃,升温速率为20℃/min,氧气氛围。纯 EVA 和 EVA/沥青质颗粒复合降凝剂的热重(TGA)曲线 见图 4。EVA 的热降解过程大致分为 2 级分解: EVA 在 35~300 ℃热损失约为 5%,在这一阶段主 要是由于样品中残余水分的挥发导致的质量损 失; EVA 在 300~400 ℃热损失达到 30%, 这归因 于 EVA 中醋酸乙烯酯基团中醋酸酯基的热解: EVA 在 400~500 ℃ 热损失接近 50 %,这是由于 EVA 的烯烃链断裂导致 EVA 在高温下几乎完全 降解。EVA/沥青质复合降凝剂的 TGA 曲线与 EVA 类似,但相同温度下 EVA/沥青质复合降凝剂 的热损失低于 EVA。这表明沥青质颗粒的存在会 延缓 EVA 的热降解过程,并显著提高 EVA 的热稳 定性。

1.5 未加剂/加剂油样凝点测试

根据中国石油行业标准 SY/T0541-2009 对加 入降凝剂前后油样的凝点进行测定^[22]。

1.6 未加剂/加剂油样流变测试

在流变性能测试中,复合降凝剂加剂量均为50 mg/kg。首先将未加剂/加剂的油样在 70 ℃下预热 30 min,使用配备同轴圆筒系统(配备有直径为30 mm的标准杯和直径为28 mm的DIN转子)的流变 仪(AR-G2, TA Instruments, 美国)来评估 EVA 及 EVA/沥青质复合降凝剂的作用效果。

(1) 胶凝点测定。设定冷却速率为 0.5 ℃/

min,保持该冷却速率将油样降至 20 ℃,在降温过程 中控制振荡频率 0.215 Hz、应变 0.001 5 的小振幅 振荡剪切条件,记录该过程中储能模量(G')、损耗 模量(*G*'')、损耗角(δ)随温度的变化情况,当储能 模量与损耗模量值相等时,损耗角δ=45°,此时对应 的温度即为油样的胶凝点。



图 3 复合降凝剂的 SEM 照片、分散显微照片及粒度分布

Fig. 3 SEM photos, dispersion micrographs and particle size distribution of composite pour point depressant





(2)黏度测定。保持 0.5 ℃/min 的冷却速率, 将未加剂/加剂油样从 60 ℃逐渐冷却至 20 ℃,并使 油样在该温度下恒温 25 min。随后令剪切速率在 10 min 内从 1 s⁻¹ 增至 200 s⁻¹,并记录表观黏度的变 化值。

1.7 未加剂/加剂油样结晶性测试

利用 DSC821e 差示扫描量热仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)分析添加 EVA/沥青质复合降凝剂前 后青海原油的结晶放热特性。实验前首先用标准铟 对仪器进行标定,之后设置温度变化范围为-20~80 ℃,并设置降温速率为 10 ℃/min,即测得样品 DSC 曲线。

1.8 偏光显微观察

采用日本 OLYMPUS 公司的 BX51 型偏光显微 镜观察青海原油中的蜡晶形貌,考察复合降凝剂的 作用效果。将密封在广口玻璃瓶中的油样在 60 ℃ 水浴中预热 20 min,将一滴油样转移到盖有盖玻片 的载玻片上,保持降温速率为 0.5 ℃/min,拍摄并记 录 20 ℃下对蜡晶的微观形貌。

2 结果分析

2.1 EVA/沥青质复合降凝剂对青海原油流变特 性的改善效果

2.1.1 凝点测试

加入复合降凝剂前后青海原油的凝点测量结果 见表 2。由表 2 可知:未加剂原油的凝点为 33 ℃; EVA 降凝剂的加入可以显著降低青海原油的凝点; 添加复合降凝剂后,青海原油的凝点进一步下降 1~ 3 ℃。EVA 与沥青质复合后,可以协同进一步降低 青海原油的凝点,且沥青质颗粒的质量分数会对降 凝效果产生影响。其中 EVA 与 10%沥青质颗粒复 合的降凝剂降凝效果最佳。

表 2 添加 EVA 和 EVA/ASP 前后 青海原油的凝点

Table 2 Pour point of Qinghai crude oil doped with EVA and EVA/ASP

	凝点/℃
	31
加 50 mg/kg EVA	24
加 50 mg/kg EVA/1%ASP	23
加 50 mg/kg EVA/5%ASP	22
加 50 mg/kg EVA/10%ASP	21
加 50 mg/kg EVA/20%ASP	22

2.1.2 加剂前后青海原油黏度变化

分别加入纯 EVA 及不同 EVA/ASP 的青海原 油在 20 ℃下的黏度扫描结果见图 5。可以看出, 油样表观黏度在低剪切速率下均较大,而随着剪 切速率的增大,表观黏度起初明显降低,但 100 s⁻¹ 后下降速度变缓,并最终逐渐平稳。添加 50 mg/ kg EVA 可使青海原油的表观黏度大幅降低,通过 与沥青质颗粒的复合,EVA 对青海原油的降黏效 果出现进一步提升。随着复合沥青质颗粒质量的 提高,加剂油样表观黏度先逐渐减小,后出现回 升,说明对于 EVA/沥青质复合降凝剂,沥青质颗 粒存在最优的复合量,由流变曲线可知,EVA与 10%沥青质颗粒复合的降凝剂对青海原油的降黏 效果最佳。





Fig. 5 Flow curves of Qinghai crude oil doped with EVA and EVA/ASP

2.1.3 加剂前后青海原油黏弹性变化

在 50 mg/kg 的加剂条件下评价 EVA/沥青质复

合降凝剂对青海原油黏弹性^[23-26]的影响,并与未加 剂原油以及纯 EVA 降凝剂进行对比,结果见图 6。





可以看出,在高于或接近蜡的温度下(未掺杂的油为48.6 °C),蜡晶的析出量很少,油样表现为纯黏性流体,*G*"远高于*G*′,损耗角δ接近90°。随着油温的降低,蜡晶的析出量对油样的流动性开始产生影响,油样逐渐显示出黏弹性,在高于胶凝点的温度下,*G*′小于*G*″,而δ大于45°,这说明油样主要表现出黏性性质;而在低于胶凝点的温度下,*G*′大于*G*″,而δ小于45°,这意味着油样的弹性性质占主导; 未加剂油样的胶凝点为34.1 °C,20 °C时*G*′和*G*″分别为137 600 和7 844 Pa。高*G*′和*G*″表明未加剂油样在20 °C时具有很强的胶凝结构。加入50 mg/kg 的 EVA 后,油的胶凝点降低至 31.9 ℃,而 20 ℃时 的 *C*′和 *G*″值分别明显降至 11 840 和 2 483 Pa。较 低的 *C*′和 *G*″表明,添加 EVA 降凝剂使油样 20 ℃时 形成胶凝结构的强度明显削弱。加入 EVA/沥青质 颗粒复合降凝剂后,油样的胶凝点和 *C*′和 *G*″在 20 ℃时进一步降低,这表明与沥青质颗粒复合后,EVA 降凝剂削弱原油胶凝结构的能力得到了进一步提 升。添加 EVA/ASP-1 降低胶凝点的效果相对较差 (31.8 ℃),而 20 ℃下的 *C*′和 *G*″分别为 8 593 和 1 683 Pa。随着复合降凝剂中沥青质颗粒的质量分数 增加,降凝剂的作用效果逐渐提升,当沥青质颗粒的 质量分数达到 10% 时,油样的胶凝点降至最低 (29.7℃),同时在 20 ℃下的 G'和 G"分别降至 4 192 和 975.3 Pa 的最小值。当复合降凝剂中沥青质 颗粒的质量分数进一步增加至20%时,却削弱了复 合沥青质颗粒对 EVA 降凝剂的性能改善效果,导致 油的凝点(30.6℃)及在 20℃下的 G'和 G"(5 616 和 991.2 Pa) 有了小幅回升。显然,将 EVA 与沥青 质颗粒复合后,对胶凝点及 G'和 G"的降低效果有了 进一步的提升,而 EVA/10% ASP 抑制蜡质原油黏 弹性发展的能力最出色。

2.2 加剂前后青海原油的结晶放热特性

降凝剂对原油的作用效果与降凝剂的结晶特性 存在紧密的联系,当且仅当原油中降凝剂的结晶温 度区间和原油中主要碳数蜡的结晶温度范围大致相 同时,降凝剂才可以与蜡晶充分作用,以达到最佳的 降凝效果^[27-31]。青海原油添加 EVA 和 EVA/ASP 前、后的 DSC(差示扫描量热法)曲线见图 7。可以 看出,未加入降凝剂的青海原油的析蜡点为46.5 ℃,加入 50 mg/kg EVA 后,析蜡点降至 42.2 ℃,说 明 EVA 降凝剂可以与蜡晶发生共晶作用,能有效地





增加蜡晶的临界成核半径和成核势垒,促进蜡分子 在油相中增溶作用,从而抑制蜡晶沉淀,降低油的析 蜡点。但在油样中分别加入 EVA/ASP 后, 析蜡点 分别上升至 42.9、43.7、44.5、42.5 ℃,这说明、当 EVA 与沥青质颗粒复合后,具备比 EVA 降凝剂更 强的成核作用,成核作用更加显著,通过为蜡分子提 供异相成核模板^[32],使蜡分子在复合降凝剂表面更 容易析出,导致青海原油的析蜡点升高。同时,随着 复合沥青质颗粒质量分数的提高,加剂后青海原油 的析蜡点先升高,后有所回落。这是由于随着复合 沥青质颗粒含量的提高,影响蜡晶与降凝剂颗粒的 接触受到影响,使复合降凝剂的成核作用被削弱,导 致了青海原油的析蜡点降低。

2.3 加剂前后青海原油蜡晶形态的变化

蜡晶微观形貌的变化可以在一定程度上反映 出降凝剂对原油宏观流变性的改善程度。洗择20 ℃下的青海空白原油及分别加入纯 EVA 及 EVA/ ASP 的青海原油进行蜡晶照片的拍摄,并对蜡晶 照片进行二值化计算,结果见图 8。可以看出:未 加剂青海原油析出的蜡晶十分细小(粒径普遍小 干1 um)目排列呈无规则状态,这些细小的蜡晶 具有较大的比表面积,因此表面能很高,可以在整 个原油体系中散布。与此同时,细小蜡晶之间相 互搭接形成三维空间网络结构,将大量液态油分 被包覆在其中,使原油的流变性显著降低;加入50 mg/kg EVA 后,油样中析出的蜡晶数量开始降低, 具有较大尺寸和较高聚集程度的蜡晶絮凝体开始 出现在油相中,使原油宏观流变性的改善:当在油 样中添加 EVA/ASP 后, 析出蜡晶的尺寸继续增 加,并形成了结构紧凑的团簇状蜡晶,同时细小蜡 晶的含量明显降低。加入 EVA/沥青质复合降凝 剂后,油样中蜡晶分子以复合颗粒作为异相成核 模板结晶析出,尺寸较小的蜡晶聚集体在极性引 力的作用下相互靠近并形成大而紧凑的蜡晶絮凝 体,该絮凝体可以使油相与蜡晶之间的界面面积 大大降低,并且蜡晶之间不易构建网络结构,使更 多先前滞留在絮凝物中的液态油释放到油相中, 使蜡-油间的接触面积大大降低,最大程度改善了 油样的低温流动性。对比4种复合降凝剂的作用 效果发现,图8(e)中蜡晶颗粒最大最紧凑,视野中 细小蜡晶最少,且蜡晶形态最团簇。这是由于复 合沥青质颗粒质量分数的增加为蜡晶沉淀形成了 更多的成核位点,有利于复合颗粒的性能改善。 在复合沥青质质量分数为10%时,效果最出色。 但当沥青质颗粒质量分数继续增加,尽管提供了 更多的成核位点,但吸附在颗粒上的 EVA 降凝剂 的量减少了,抑制了复合颗粒对 EVA 降凝剂的性 能改善。这也使前述的表征与测试得到印证。

2.4 机制讨论

当环境温度逐渐降低至原油的析蜡点以下时. 含蜡原油中蜡晶分子开始析出,细小蜡晶之间相互 搭接形成三维空间网络结构,将大量液态油分包覆 在其中,使原油的流变性明显变差。当原油体系中 加入 EVA 后, 蜡晶的生长习性发生改变。将 EVA 与沥青质颗粒复合后,EVA/沥青质颗粒复合降凝剂 能为降温过程中的蜡分子提供异相成核模板,显著 提高了青海原油的析蜡点,使蜡分子在复合降凝剂 表面及附近结晶析出并生长,最终生成尺寸较大结 构较紧凑的蜡晶絮凝体。一方面,结构紧凑的蜡晶 絮凝体可以释放出更多液态油分,且不易相互搭接 形成蜡晶网络结构,从而抑制了蜡油在低温下的胶 凝结构强度;另一方面,与细小蜡晶相比,尺寸较大 蜡晶絮凝体与油相间的晶液界面积显著降低,表面 能大幅降低^[33-35],蜡晶之间的相互作用被明显削 弱。这两方面共同影响下,含蜡原油的低温流变性 得到了显著改善。



图 8 EVA 和 EVA/ASP 对青海原油蜡晶微观形貌的影响及定量分析

Fig. 8 Effect of microscopic images of Qinghai crude oil with EVA and EVA/ASP

3 结 论

(1)塔河沥青质分子中存在较多的链状烷烃和 较少的芳环杂环。断面照片表明沥青质颗粒可以均 匀分散在 EVA 基体中且粒径均在 1~2 μm,而分散 显微照片与粒度分布测试表明复合降凝剂以平均粒 径为 2 μm 的复合颗粒形成分散于油相中。

(2) EVA/沥青质复合降凝剂的降凝降黏效果 明显优于纯 EVA 降凝剂。随着复合降凝剂中沥青 质质量分数的提高,其作用效果先提高后降低。在 50 mg/kg 的加剂量下,当沥青质颗粒的共混质量分 数为 10%时,对含蜡原油的低温流变性改善效果最 佳。加入该复合降凝剂的油样较添加纯 EVA 降凝 剂的油样凝点下降 3 ℃、胶凝点下降 2.2 ℃。

(3)沥青质颗粒的引入可以使 EVA 的结晶放 热特性发生改变,使其成核作用明显增强。共混制 成的复合降凝剂在降温过程中能够为蜡分子提供异 相成核模板,显著改变蜡晶形貌,使蜡晶聚集析出, 形成紧凑的团簇状结构,进而使含蜡原油的低温流 变性得到了显著的改善。

参考文献:

YANG Fei, ZHAO Yansong, JOHN N M, et al. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review [J]. Journal of Dispersion Science & Technology, 2015, 36(2):213-225.

[2] 李克华. 降凝剂及其降凝机理[J]. 石油与天然气化
 工,1993(1):44-49.
 H. Kahua, Baun paint demonstrant and its machanism [L].

LI Kehua. Pour point depressant and its mechanism [J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 1993(1):44-49.

- [3] YANG Fei, LI Chuanxian, LIN Mingzhen. The research progress and discussion of the mechanism of pour point depressant [J]. Polymer Bulletin, 2009(8):24-31.
- [4] YI Qian, ZHU Xiaoyan, LI Shanshan, et al. Flame-retardant properties of ethylene-vinyl acetate/oil sludge/ fumed siLIca composites [J]. RSC Adv, 2016, 6: 63091-63098.
- [5] 张红,沈本贤.原油加剂降凝的研究[J].化学通报, 2007,70(1):73-76.

ZHANG Hong, SHEN Benxian. Study of crude oil doped with pour point depressant [J]. Chemistry, 2007, 70 (1):73-76.

 [6] 宋昭峥,葛际江,张贵才,等.高蜡原油降凝剂发展概况[J].石油大学学报(自然科学版),2001,25(6): 117-122.

SONG Zhaozheng, GE Jijiang, ZHANG Guicai, et al. Development of waxy crude oil pour point depressant [J]. Journal of the University of Petroleum, China(Edition of Natural Science), 2001,25(6):117-122.

[7] 林名桢,李传宪,杨飞,等.测量温度对青海原油等温 胶凝特性的影响[J].中国石油大学学报(自然科学 版),2011,35(1):135-139,145.

> LIN Mingzhen, LI Chuanxian, YANG Fei. et al. Effect of temperature on isothermal gelling properties for Qinghai

crude oil [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2011, 35 (1): 135-139,145.

[8] 刘文辉,史斌,朱杰,等. 国产降凝剂的发展及应用概况[J]. 油气田地面工程,2002,21(6):18.
LIU Wenhui, SHI Bin, ZHU Jie, et al. Development of domestic pour point depressant and its application [J].
Oil-Gas Field Surface Engineering, 2002,21(6):18.

杨

- [9] MACHADO A L C, LUCAS E F, GONZALEZ G. Poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a BraziLIan crude oil: oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, 32(2):159-165.
- [10] ALEXANDRE M, BEYER G, HENRIST C, et al. "One-pot" preparation of polymer/clay nanocomposites starting from Na+montmoril-lonite(1): melt intercalation of ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Chemistry of Materials, 2001,13(11):3830-3832.
- [11] 杨飞,李传宪,林名桢.乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对含 蜡原油降凝效果评价[J].中国石油大学学报(自然 科学版),2009,33(5):108-113.

YANG Fei, LI Chuanxian, LIN Mingzhen. Depressive effects evaluation of ethylene-vinyl acetate copolymer on waxy crude oils [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2009, 33 (5): 108-113.

- [12] YAO Bo, ZHANG Xiaoping, YANG Fei, et al. Morphology-controlled synthesis of polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microsphere and its appLIcations in enhancing the thermal properties and flow improving ability of ethylene-vinyl acetate copolymer[J]. Powder Technology, 2018,15:137-148.
- [13] CASTRO L V, VAZQUEZ F. Copolymers as flow improvers for mexican crude oils [J]. Energy & Fuels, 2008,22(6):4006-4011.
- [14] YAO B, LI C, YANG F, et al. Ethylene-vinyl acetate copolymer and resin-stabilized asphaltenes synergistically improve the flow behavior of model waxy oils(1):effect of wax content and the synergistic mechanism[J]. Energy & Fuels, 2018,32(2):1567-1578.
- [15] BRUSOTTI, G, ENRICA C, CHIARA M, et al. Rational design of functionalized polyacrylate-based high internal phase emulsion materials for analytical and biomedical uses [J]. Polymer Chemistry, 2016, 48 (7): 7436-7445.
- [16] YAO Bo, LI Chuanxian, YANG Fei. Ethylene-vinyl acetate copolymer and resin-stabilized asphaltenes synergistically improve the flow behavior of model waxy oils

(2):effect of asphaltene content[J]. Energy & Fuels,2018,32(5):5834-5845.

- [17] MARIE E, CHEVALIER Y. Control of n-alkanes crystalization by ethylene-vinyl acetate copolymers [J].
 Journal of Colloid and Interface Science, 2005(2):406-418.
- [18] 李青山,丛军英,王庆瑞.聚合物/黏土纳米复合材料研究进展[J].材料科学与工艺,2004,12(6):
 618-621.

LI Qingshan, CONG Junying, WANG Qingrui. Research progress of polymer/clay nanocomposites [J]. Materials Science and Technology, 2004, 12 (6): 618-621.

- [19] 戈明亮.聚合物/蒙脱土纳米复合材料的制备与结晶 性能[J]化工新型材料,2002,30(2):1-5.
 GE Mingliang. Preparation and crystallization characteristics of the polymer/montmorillonite nanocomposites
 [J]. New Chemical Materials,2002,30(2):1-5.
- [20] GUO Meng, TAN Yiqiu, WEI Jianming. Using molecular dynamics simulation to study concentration distribution of asphalt binder on aggregate surface [J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2018, 30 (5): 04018075. 1-04018075. 6.
- [21] 杨军,张佳运,朱浩然,等. 剪切温度对生物废油改性 胶粉沥青的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学 版),2018,42(3):162-169.
 YANG Jun, ZHANG Jiayun, ZHU Haoran, et al. Influence of shear temperature on waste bio-oil modified crumb rubber asphalt [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2018,42 (3):162-169.
- [22] YAO Bo, LI Chuanxian, YANG Fei, et al. Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour pointdepressant [J]. Fuel 2016,184:544-554.
- [23] YANG Fei, LI Chuanxian, WANG D. Studies on the structural characteristics of gelled waxycrude oils based on scaling model [J]. Energy Fuels, 2013, 27 (3): 1307-1313.
- [24] YANG Fei, LI Chuanxian, WANG D. Scaling of structural characteristics of gelled modelwaxy oils[J]. Energy Fuels, 2013,27(7):3718-24.
- [25] YANG Fei, ZHAO Y, SJOBLOM J, et al. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2015,36(2):213-25.
- [26] YAO Bo, WANG L, YANG Fei, et al. Effect of vinylacetate moiety molarfraction on the performance of poly

(octadecyl acrylate-vinyl acetate) pourpoint depressants: experiments and mesoscopic dynamics simulation [J]. Energy Fuels, 2016,31(1):448-57.

- [27] YANG F, XIAO Z, YAO B, et al. Influences of different functional groups on the performance of polyoctadecyl acrylate pour point depressant [J]. Petroleum Science and Technology, 2016,34(20):1712-1719.
- [28] NORRMAN J, SOLBERG A, SJOBLOM J, et al. Nanoparticles for waxy crudes: effect of polymer coverage and the effect on wax crystallization [J]. Energy Fuels, 2016;30(6):5108-5114.
- [29] YAO Bo, LI Chuanxian, YANG Fei, et al. Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour pointdepressant [J]. Fuel, 2016,184:544-54.
- [30] SILVA J, COUTINHO J. Dynamic rheological analysis of the gelationbehaviour of waxy crude oils [J]. Rheologica Acta, 2004,43(5):433-441.
- [31] WARDHAUGH L T, BOGER D V. The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil[J]. Journal of Rheology, 1991,35(6):1121-1156.
- [32] YAO Bo, LI Chuanxian, ZHANG Xiaoping, et al. Performance improvement of the ethylene-vinyl acetate co-

polymer (EVA) pour point depressant by small dosage of the amino-functionalized polymethylsilsesquioxane (PAMSQ) microsphere [J]. Fuel, 2018, 220: 167-176.

- [33] QU Xin, LI Tianshuai, WEI Jianming, et al. Extraction of polycyclic aromatic compounds (PAC) and the influence on the mechanical and chemical properties of asphalt binder[J]. Construction and Building Materials, 2019,228(20):116739.
- [34] 李传宪,李桐宇,杨爽,等. 溶气原油乳状液的溶气特性与稳定性研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2019, 32(5):69-75.
 LI Chuanxian, LI Tongyu, YANG Shuang, et al. Research of solubility and stability of dissolved gas crude oil emulsion[J]. Journal of Petrochemical Universities,
- [35] WEI J, ZHANG Y. Application of sessile drop method to determine surface free energy of asphalt and aggregate
 [J]. Journal of Testing & Evaluation, 2012, 40(5): 807-813.

2019, 32(5):69-75.

(编辑 刘为清)