科学通报 2010 年 第 55 卷 第 26 期：2643 ~ 2646
快 讯 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

纳米杂化材料对高蜡原油降凝降黏作用的研究

王峰[①], 张冬敏[②], 丁艳芬[①], 张立新[②], 阳明书[①*], 姜保良[②], 张世民[①], 艾慕阳[②], 刘广文[②], 支树洁[②], 霍连风[②], 欧阳欣[②], 李莉[②]

① 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100190;
② 中国石油管道科技研究中心, 廊坊 065000
* 联系人, E-mail: yms@iccas.ac.cn

2010-07-22 收稿, 2010-08-04 接受

摘要 高蜡原油的管道输送一直是国内外油气储运领域研究的重点. 研制了一种新型纳米杂化材料, 对高蜡原油具有显著的降凝降黏作用. 原油中加入纳米杂化材料后, 原油的凝点和黏度大幅下降, 并且比传统的乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)降凝剂具有更好的时效稳定性. 通过 X 射线衍射(XRD)和偏光显微镜(POM)研究了纳米杂化材料对原油结晶过程的影响. 加入该纳米杂化材料后, 原油的晶体结构和结晶行为发生变化, 蜡晶的数量变少且不容易缠结, 原油析蜡温度降低. 该研究发现纳米杂化材料对原油具有显著的降凝降黏效果, 对实现高蜡原油的安全、高效、节能输送具有重大意义.

关键词
高蜡原油
降凝降黏
纳米杂化材料
结晶

原油是一种含有石蜡的多组分复杂烃类混合物, 并且含有一定量的胶质和沥青质. 石蜡溶解于原油中, 在温度降低时会从原油中析出, 形成蜡晶; 且随着温度下降, 蜡晶增多, 形成三维网状结构, 使原油失去流动性, 给石油的开采和输送带来很大困难. 含蜡原油的流变性及管输工艺一直是我国油气储运界科学研究的主要难题之一. 目前国内外高蜡原油的输送主要采用物理方法和化学方法[1]. 物理方法主要是逐站加热输送的方式, 我国所产的部分原油特别是东北和华北原油属于高黏、高凝的高蜡原油, 此类原油的低温流变特性较差, 目前大都采用加热输送工艺. 加热输送工艺不仅要消耗大量的燃料油和动力, 而且加热管线在停输后, 管线的再启动存在较大的不安全性. 目前我国有一部分原油长输管道处于低输量运行, 管线加热设施能力不足, 管道运行能耗上升并且安全性下降, 部分管道不得不采取正反输运行方式, 浪费大量的人力、物力, 大大增加了输送成本. 化学方法有乳化降凝法、悬浮输送法和降凝剂降凝法. 乳化降凝和悬浮输送降凝法需要大量的水, 在无水或缺水地区不能采用, 且存在后处理难的问题(如脱水等), 因而在现场应用中有很大的局限性. 降凝剂降凝法通过添加化学处理剂, 改变原油中蜡晶的形态[2,3], 使蜡在常温下不易形成三维空间网络结构, 以达到降凝、改善原油低温流动性的目的. 添加降凝剂操作简单、设备投资少, 而且不需要后处理, 便于对输油过程进行自动化管理, 也便于在海上采油和集输过程中采用. 因此, 向原油中添加化学降凝剂是实现原油常温乃至低温输送的最简便和最有效的方法.

降凝剂降凝技术最早始于 1931 年, Davis 用氯化石蜡和萘通过 Friedel-crafts 缩合反应, 合成了人类最早应用的降凝剂, 即 paraflow, 这种降凝剂主要用在润滑油中, 至今仍在广泛应用. 目前, 国内外文献和专利报道的原油降凝剂的种类和数量很多[4,5], 常用的原油降凝剂主要有以下几种类型: 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物及其衍生物、(甲基)丙烯酸高碳醇酯类聚合物及其衍生物、苯乙烯-马来酸酐-丙烯酸高碳醇酯共聚物及其衍生物、丙烯酸高碳醇酯-马来酸酐-醋酸乙烯酯共聚物及其衍生物. 这些降凝剂对含蜡原油具有较好的降凝降黏效果, 在我国含蜡原油输送工艺中发挥着重要的作用. 但是, 该技术仍然存在一定的问题: (1) 降凝剂具有针对性, 不同原油适用不同种类的降凝剂, 至今针对大庆油没有找

英文版见: Wang F, Zhang D M, Ding Y F, et al. The effect of nanohybrid materials on the pour-point and viscosity depressing of waxy crude oil. Chinese Sci Bull, 2010, 55, doi: 10.1007/s11434-010-4174-4

到理想的降凝剂; (2) 在综合处理条件下, 原油温度回升对低温流变性影响较大, 存在温度回升恶化区; (3) 含蜡原油综合处理后的动态及静态稳定的时效性还不能满足管道安全运行条件; (4) 降凝剂的加入导致管道中蜡的沉积量增加.

纳米材料因其特有的小尺寸效应、表面效应和量子隧道效应, 在国民经济各领域有着极为广泛的应用前景. 在石油行业中已应用纳米材料的领域[6]有润滑油、道路沥青和石油加工过程中的催化剂等, 其目的分别是提高润滑油的减磨耐磨性能、道路沥青高温稳定性能等. 本研究将新型纳米杂化材料应用在含蜡原油管输领域, 利用纳米材料的特殊效应, 改善含蜡原油中石蜡的结晶物理特性, 降低低温原油的内部结构强度, 从而使含蜡原油具有很好的低温流动性及时效稳定性, 实现含蜡原油的安全、高效、节能型输送工艺新技术.

实验中主要原料为: 纳米杂化材料降凝剂; 乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)降凝剂, 其 VA 含量为 28%, 将 EVA 溶解在柴油溶剂中, 浓度为 1%(质量分数); 原油取自秦京线, 其组成为 80%大庆油与 20%冀东油的混合原油. 先将 50 g/t 重量份的降凝剂加入含蜡原油中, 升温至 64℃; 机械搅拌, 使得降凝剂在原油中分散均匀, 搅拌时间为 5 min; 然后, 在机械搅拌的条件下缓慢冷却至油温为 25℃.

黏度测试采用 TA 公司的 AR2000ex 同心圆筒进行测试. 一般来说, 原油在管道输送条件下的剪切速率在 20 s^{-1} 左右, 不同的输送流量和输送压力条件下, 其剪切速率会发生一定的变化, 因此黏度测试选用的剪切速率范围为 10~50 s^{-1}, 测试温度为 25℃. 原油的凝点参照国标 GB/T 510 石油产品凝点测定法进行测试. 偏光显微镜采用的型号为 Olympus BX51, 相机的型号为 Olympus C-5050zoom, 样品温度由 Linkam LTS-350 热台进行控制. 其具体操作方法为: 取少量石油样品滴在载玻片上, 然后对样品的晶体形貌进行观察. 变温 X 射线衍射(XRD)采用荷兰 PANalytical(帕纳科)公司的 X'Pert Pro MPO, 用 TCU2000 温度控制单元控制测试温度. 测试条件: Cu Kα辐射, λ = 0.154 nm, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速率 4°/min, 变温范围: 55~25℃, 降温速率为 0.5℃/min, 角度范围 2°~40°.

为了比较 EVA 降凝剂和纳米杂化材料降凝剂对原油的降凝降黏效果, 降凝剂的添加量固定为 50 g/t, 试验条件为: 原油处理温度 64℃, 冷却降温至 25℃进行黏度测试, 测试结果见表 1. 由表 1 可以发现, EVA 降凝剂对于高蜡原油的降黏效果十分明显, 在剪切速率为 50 s^{-1} 的条件下, 降黏幅度达到 84.7%. 但是, EVA 降黏的长时稳定性较差, 加入 EVA 降凝剂的原油存放到第 10 天时, 在剪切速率为 50 s^{-1} 的条件下, 其降黏幅度降为 78.1%. 同时, 试验结果表明, 纳米杂化材料的降凝剂对于高蜡原油的降黏效果更加显著, 在剪切速率为 50 s^{-1} 的条件下, 降黏幅度达到 87.4%. 而且, 其时效稳定性也非常好, 加入纳米杂化材料降凝剂的原油静态存放到第 10 天时, 在剪切速率为 50 s^{-1} 的条件下, 其降黏幅度仍保持在 85.9%, 且原油趋于牛顿流体的状态.

原油的凝点是指在规定的热力条件和剪切条件下, 测试原油不流动的最高温度(或刚能流动时的最低温度). 含蜡原油的所谓凝固, 实质上是当蜡从分散相转变为连续相, 而液态烃由连续相转变为分散相时, 液态烃被分割, 使原油达到条件性凝固状态. 用于测定原油凝点的方法简便, 设备简单, 因而特别适用于生产现场粗略快速地监测含蜡原油流动特性的变化情况. 所以, 在工业上通常用凝点来表征原油的流动特性. 通过比较表 1 中的凝点数据发现, EVA 降凝剂的加入使得原油的凝点降低了 7.5℃, 而纳米杂化材料的加入使得原油凝点降低的幅度更大, 达到 13℃; 在静态存放 10 天以后, 其降凝幅度基本不变. 原油凝点的大幅度降低对实际生产具有重大的意义, 在含蜡原油的管输过程中, 原油的温度必须一直保持在凝点以上, 否则会导致管线堵塞, 无法正常输送; 而纳米杂化材料的加入使得原油凝点降低 13℃, 这样可以将含蜡原油管输的进站温度大幅度降低, 大大降低了原油输送过程中的加热能耗.

从以上的试验结果发现, 纳米杂化材料对高蜡原油具有非常好的降凝降黏效果. 我们通过进一步研究发现, 纳米杂化材料是通过影响原油中石蜡的晶体结构和结晶行为来实现其降凝降黏效果的.

图 1 是原油中蜡晶的偏光显微镜照片. 可以看出, 原油中添加纳米杂化材料降凝剂后, 蜡晶少且稀疏,

表 1 EVA 降凝剂与纳米杂化材料降凝剂对原油的降凝降黏效果对比

样品	添加量 /g·t^{-1}	时间 /d	25℃表观黏度/mPa·s					凝点/℃
			10 s^{-1}	20 s^{-1}	30 s^{-1}	40 s^{-1}	50 s^{-1}	
原油	0	0	4333	2420	1978	1366	771.1	30.5
原油+EVA 降凝剂	50	0	133.3	127.4	124.2	120.6	117.7	23.0
原油+EVA 降凝剂	50	10	193.8	184.3	177.8	172.4	168.6	24.5
原油+纳米杂化材料降凝剂	50	0	103.1	101.4	99.8	98.4	97.2	16.5
原油+纳米杂化材料降凝剂	50	10	113.5	109.2	109.6	108.8	108.8	17.0

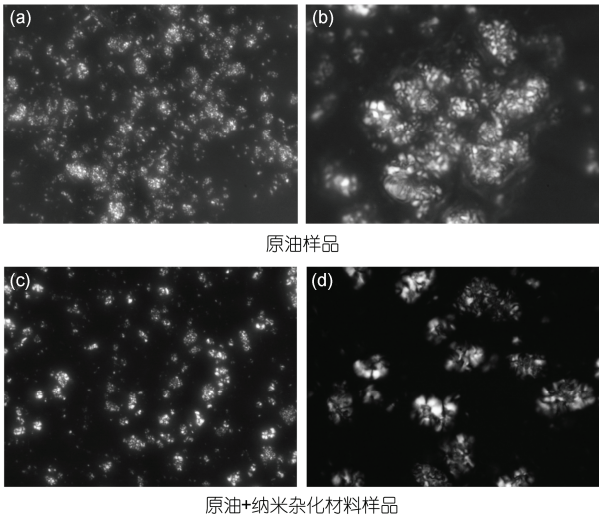


图 1　原油中石蜡晶体的 POM 照片

(a) 200 倍; (b) 630 倍; (c) 200 倍; (d) 630 倍

蜡晶之间空隙较大, 因此表观黏度较低. 而未添加纳米杂化材料降凝剂的原油, 蜡晶多而致密, 蜡晶之间空隙很小, 而且蜡晶聚集成很大的三维网络结构的晶体, 因此表观黏度大幅度增加[7].

变温 X 射线衍射(XRD)是一种表征温度变化对材料结晶行为影响的有效手段[8~10]. 为了比较本文中 3 种不同样品结晶行为的差异, 我们将样品升温至 55℃, 然后以 0.5℃/min 的速率降温至 45, 35, 25℃, 并扫描样品在这 4 个温度下的 X 射线衍射谱图, 结果见图 2.

由图 2 可以发现, 原油以及加入 EVA 降凝剂的样品在 45℃即出现 21.5°和 23.8°处的衍射峰, 说明原油在 55~45℃之间时, 就开始出现结晶; 而加入纳米杂化材料降凝剂在 35℃时才出现 21.5°和 23.8°处的衍射峰, 说明原油在 45~35℃之间时, 才开始出现结晶. 原油在加入纳米杂化材料以后, 石蜡的析蜡温度明显降低.

由此可以得出以下结论: 纳米杂化材料对高蜡原油具有非常好的降凝降黏效果, 在剪切速率 50 s^{-1} 条件下, 原油降黏率达到 83.5%, 原油凝点下降了 13℃; 与传统的 EVA 降凝剂相比, 纳米杂化材料降凝剂具有更好的长时稳定性, 静态保存 10 天以后, 降黏降凝率基本不变; 纳米杂化材料降凝剂的加入, 导致原油的晶体结构和结晶行为均发生较大变化, 蜡晶的数量变少且稀疏不容易缠结, 而原油析蜡温度也显著降低.

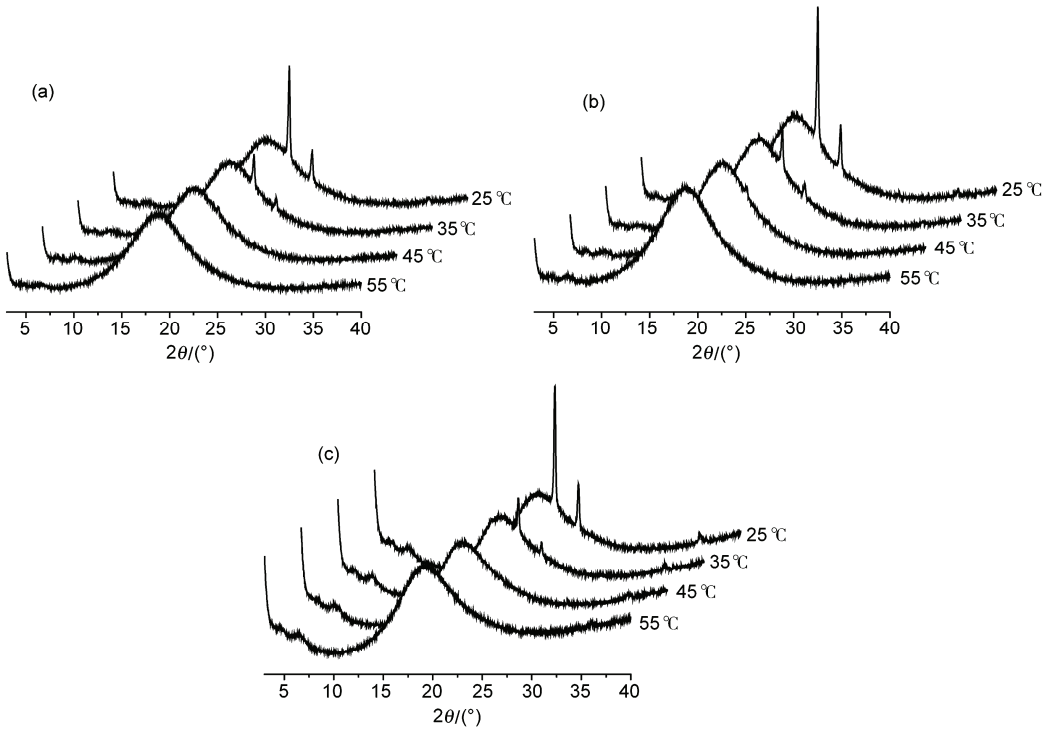


图 2　原油的变温 XRD 谱图

(a) 原油; (b) 原油+EVA 降凝剂; (c) 原油+纳米杂化材料降凝剂

参考文献

1 宋昭峥, 葛际江, 张贵才, 等. 高蜡原油降凝剂发展概况. 石油大学学报(自然科学版), 2001, 25: 117—122
2 赵晓非, 刘立新, 孟秋菊, 等. 高蜡原油蜡晶形态及降凝剂的影响. 大庆石油学院学报, 2005, 29: 51—53
3 冯兵, 董凤娟, 张华, 等. 剪切和降凝剂作用对含蜡原油流变性的影响. 西安石油大学学报(自然科学版), 2007, 22: 64—67
4 Castro L V, Vazquez F. Copolymers as flow improvers for Mexican crude oils. Energy Fuels, 2008, 22: 4006—4011
5 Marie E, Chevalier Y, Eydoux F, et al. Control of n-alkanes crystallization by ethylene-vinyl acetate copolymers. J Colloid Interf Sci, 2005, 290: 406—418
6 刘多容, 陈玉祥, 王霞, 等. 纳米材料在国内外油气田开发中的应用进展. 能源科学进展, 2007, 3: 50—54
7 Rhodes F H, Mason C W, Sutton W R. Crystallization of paraffin wax. Ind Eng Chem Res, 1927, 19: 935—938
8 Negoro K. Studies on the micro-paraffins. 5. X-ray investigation of various paraffin waxes. B Chem Soc Jpn, 1962, 35: 375—380
9 Kumar S, Srivastava S P, Khan H U. Determination of average carbon number of petroleum waxes by X-ray diffraction. J Appl Crystallogr, 2008, 41: 950—951
10 Filatov S K, Kotelnikova E N. Limits of isomorphous substitution of molecules in normal-paraffins as a function of temperatures. J Struc Chem, 1993, 34: 593—601