

# Research on the Characteristics and the Interaction of Chang 6 Crude Oil from Yanchang Oilfield

Yang Ning<sup>1</sup>, Huijun Su<sup>1</sup>, Gang Chen<sup>1\*</sup>, Jie Zhang<sup>1</sup>, Deyao Tang<sup>2</sup>, Jingrui Zhao<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Petroleum University, Xi'an Shaanxi

<sup>2</sup>Shaanxi Yanchang Petroleum Oilfield Chemical Technology Co., LTD, Yan'an Shaanxi

Email: \*[gangchen@xsyu.edu.cn](mailto:gangchen@xsyu.edu.cn)

Received: Mar. 8<sup>th</sup>, 2015; accepted: Mar. 20<sup>th</sup>, 2015; published: Mar. 26<sup>th</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## Abstract

To study the characteristics of components of crude oil and the interactions, chromatogram separation, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet Spectroscopy (UV) and optical microscope methods were used to study the components, the thermal response process and the effect on the wax deposition behavior of Chang 6 crude oil from Yanchang oil field. The results indicated that aromatic hydrocarbons and saturated hydrocarbons will evaporate in low temperature while resin and asphaltene will evaporate and react in high temperature. The interaction between the components can inhibit precipitation of wax crystal effectively. When added different polarity components, the behaviors of saturated hydrocarbons are quite different from the crude oil. The optical microscope analysis showed that the addition of resin and asphaltene to saturated hydrocarbons can increase the number of wax crystal particles and decrease their dimensions during the cooling crystallization process, and also the body of wax crystal will change from acicular and flake to spherical which can prevent the particles from contacting and crosslinking each other to form bulk wax crystal aggregation.

## Keywords

Crude Oil, Component Analysis, Colloid, Asphaltene, Wax Deposition

# 延长油田长6原油组分特征及其相互作用研究

宁 阳<sup>1</sup>, 苏慧君<sup>1</sup>, 陈 刚<sup>1\*</sup>, 张 洁<sup>1</sup>, 唐德尧<sup>2</sup>, 赵景瑞<sup>2</sup>

\*通讯作者。

<sup>1</sup>西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安

<sup>2</sup>陕西延长石油油田化学科技有限责任公司, 陕西 延安

Email: [gangchen@xsyu.edu.cn](mailto:gangchen@xsyu.edu.cn)

收稿日期: 2015年3月8日; 录用日期: 2015年3月20日; 发布日期: 2015年3月26日

## 摘要

为了研究延长油田原油组分特征及其相互作用, 利用柱层色谱分离法、热重法、傅里叶红外光谱、紫外光谱和偏光显微分析等表征方法及手段, 对采自延长油田的长6原油样品进行了组分分离、分析并对其热重行为、饱和烃组分结蜡行为等进行了研究。结果表明, 原油热重反应过程中, 低温下主要是原油中轻、中组分(饱和烃、芳香烃)的物理蒸发, 高温下主要是重组分(胶质沥青质)的物理蒸发及少量化学反应。偏光显微分析发现原油中的胶质、沥青质使饱和烃组分冷却结晶时的蜡晶颗粒数增多, 分散度增大, 尺寸相对减小, 蜡晶的形状由针状、片状变为颗粒状, 因而蜡晶之间的联结强度减弱, 不易缔合形成大块蜡晶聚集体, 说明原油各组分相互作用可以有效抑制蜡晶的长大析出。

## 关键词

原油, 组分分离, 组分分析, 结蜡

## 1. 引言

原油是由相对分子质量从数十到数千的、数目众多的烃类和非烃类化合物组成的一种复杂的胶体体系[1]。原油中各组分含量不仅影响原油的低温流变性能(如凝点、粘度等), 也影响原油添加剂(如降粘剂、降凝剂等)的作用效果, 一般来说, 含有较多正构烷烃的原油凝点高, 粘度小; 相对而言, 含有较多芳香烃的原油凝点低、粘度大。此外, 原油中还含有一定量的石蜡, 当温度降低到一定程度时这些石蜡会不断析出、相互聚集缔合, 逐渐形成三维网状空间结构, 将原油的液态组分包裹, 最终导致原油失去流动性。一般常向原油加入蜡晶抑制剂抑制蜡晶析出, 如向原油中加入乙烯-乙烯醋酸盐共聚物能有效抑制原油蜡晶析出[2]。胶质、沥青质是原油中平均相对质量比较大的组分, 其杂原子(如氧、氮等)含量高、极性很强[3], 分子间可通过氢键作用形成很强的内聚力使原油具有很高的粘度[4]。胶质沥青质的存在会使原油粘度大幅增加, 当其含量较高时往往还会使原油具有非牛顿体系的流变学特征, 然而它们是天然表面活性剂, 经过热处理以后, 可以抑制原油中蜡晶的析出长大, 从而达到改善原油流变性的目的[5]。胶质使蜡的固-液相变能降低, 同时促使其由斜方晶型向正交晶型转变, 从而使原油的凝点降低[6][7]。原油组分相互作用会影响原油性质, 进而影响原油的开采、集输和储运, 如果能够掌握足够的原油组分特征及其相互作用影响关系, 就能预测在原油流动性改造过程中可能出现的问题, 以便做出必要的预防措施来避免损失, 而且可以减少原油处理剂的用量, 降低开采、集输成本。原油的组成可采用多种物理和化学方法进行研究, 其中原油组分分离方法主要有液相色谱、离子交换、溶剂萃取、柱层析、气相色谱、超临界流体色谱法等[8], 其中柱层析法因其快速、简便、试剂用量少和分析成本低等优点而得到普遍的应用。

延长油田位于鄂尔多斯盆地, 拥有资源面积5.58万平方公里, 探明地质储量17亿吨, 是陆上典型的低-超低渗透油藏, 常规开发难度大、效益差、采收率低, 而其原油具有的高含蜡量、高凝点的特点使得开采更加困难[9]。近年来采取诸如热采、表面活性剂驱等采油方式提高了采收率, 但是在采油及集输

过程中的结蜡问题仍然亟待解决, 研究高效的清防蜡剂日趋重要。本研究使用柱层析法将采自延长油田长6层的原油组分进行精细分离, 使用热重分析、红外光谱、紫外光谱、偏光显微分析等表征方法及手段, 考察了延长原油组分对析蜡过程的热性能变化和析出石蜡微观结构的影响, 探讨了原油组分相互作用原理, 为延长油田采油及原油管输过程中的清防蜡作业提供了理论支持。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料及仪器

原油样品(来自延长油田长 6 层原油)、柱层析硅胶(150 目, 安徽良臣硅材料有限公司)、溴化钾(天津科密欧化学试剂有限公司)石油醚(分析纯, 天津化学试剂有限公司), 环己烷(分析纯, 天津红岩化学试剂厂), 乙酸乙酯(分析纯, 天津化学试剂有限公司)、甲醇(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)、三氯甲烷(分析纯, 天津医药化学有限公司)。热重分析仪(TGA/DSC1 STAR<sup>e</sup> System, 瑞士 Mettler Toledo), 紫外可见分光光度计(UV-2600, 日本岛津), 傅里叶红外光谱仪 Nicolet 5700(美国热电有限公司), OlympusBH-2 型光学显微镜(日本 Olympus)。

### 2.2. 原油基本性质

实验用原油为延长油田长 6 层的原油样品, 其主要物理性质见表 1 (测定方法参照国家及石油行业标准[10]-[12], 硅胶柱层析法测定原油组分, 正庚烷法测定沥青质含量)。

### 2.3. 实验方法与原理

#### 2.3.1. 热重分析条件

采用热重(GTA)测试试样, 预热 30 min, 并通入一定时间的氮气, 待基线稳定后, 从 50℃程序升温至 600℃, 升温速率 10℃/min。其中试样质量 3~6 mg, 氮气流量 20 mL/min。仪器自动记录降温过程热量变化。

#### 2.3.2. 原油组分分离

准确称取 10 g 原油, 并使其吸附于等质量的 150~200 目硅胶上, 装于 200 g 柱层层析硅胶上部。依次用石油醚、石油醚与乙酸乙酯混合物(石油醚与乙酸乙酯的体积比依次为: 30:1、10:1、3:1、1:1)、三氯甲烷与甲醇混合物(三氯甲烷与甲醇的体积比依次为: 30:1、10:1)、纯甲醇洗脱。收集洗脱液, 蒸去溶剂, 通过薄层色谱法确定分组, 合并得到相应组分, 所得组分命名及其含量如表 2 所示。

#### 2.3.3. 热重分析条件

采用热重(GTA)法测试试样, 仪器在氮气保护下预热 30 min, 待基线稳定后, 从 50℃程序升温至 600℃升温速率 10℃/min。其中试样质量 3~6 mg, 氮气流量 20 mL/min。仪器自动记录升温过程质量及热量变化。

#### 2.3.4. 原油沉积组分红外分析

采用色谱柱分离法对原油进行组分分离时, 原油中部分组分会难以洗脱而沉积在硅胶表面, 因此取胶柱沉积物, 经真空干燥后分别用分析天平称取样品和已真空干燥的 KBr 粉末, 于玛瑙研钵中混磨均匀后压片, 使用压片法(固体红外法)进行傅里叶红外分析。

#### 2.3.5. 原油组分紫外分析

取分离出的原油组分, 每个组分用对应的洗脱剂做为溶剂配制成浓度为 10 mg/L 的溶液进行紫外分析。测试时每一组样品的参比溶液为其对应的洗脱剂。

**Table 1.** The major physical properties of Yanchang oilfield Chang 6 crude oil

**表 1.** 延长油田长 6 原油主要物理性质

$H^{20}$ /(mPa·s)	Pour point t/°C	$\rho^{20}$ /(g·cm <sup>-3</sup> )	Resin wt%	Asphaltene wt%	Wax wt%	Aromatic hydrocarbons wt%	Saturated hydrocarbons wt%
188	20.2	0.892	18.16	6.40	0.78	28.02	46.64

**Table 2.** The components of Chang 6 crude oil and the contents

**表 2.** 长 6 原油组分及其含量表

洗脱剂	长 6 原油	
	组分命名	组分含量(%)
石油醚	A <sub>1</sub>	14.2
石油醚:乙酸乙酯(体积比 30:1)	A <sub>2</sub>	14.2
石油醚:乙酸乙酯(体积比 10:1)	A <sub>3</sub>	12.6
	A <sub>4</sub>	4.3
石油醚:乙酸乙酯(体积比 3:1)	A <sub>5</sub>	8.2
	A <sub>6</sub>	7.9
石油醚:乙酸乙酯(体积比 1:1)	A <sub>7</sub>	13.3
	A <sub>8</sub>	5.2
三氯甲烷:甲醇(体积比 30:1)	A <sub>9</sub>	8.7
三氯甲烷:甲醇(体积比 10:1)	A <sub>10</sub>	4.8
甲醇	A <sub>11</sub>	2.1

### 2.3.6. 蜡晶微观结构分析

基于原油红外、紫外、热重实验结果，选取有代表性的原油组分样品进一步通过偏光显微实验研究原油不同极性组分对蜡晶形貌的影响，并探究其影响析蜡过程的作用机理。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 原油热重分析

对脱水原油样品进行热重分析，作温度 - 质量分数图，以此分析原油各组分的含量，同时做出原油热重反应的DSC曲线，以此分析原油热重反应的具体过程，结果如图1所示。由图1可以看出，此原油样品的失重温度区间约为100°C~600°C，失重的起始温度约为100°C左右，此时原油的热重曲线下降趋势较为平缓，DSC曲线在114.8°C出现向下的尖锐锯齿峰，说明在此温度下，原油主要发生轻组分(短链烷烃)的物理挥发。当温度超过150°C时，热重曲线下降趋势明显加剧，此时原油中的轻组分与中组分开始大量蒸发，DSC曲线成单调下降趋势。当温度超过200°C时，原油中的轻组分与中组分出现少量化学反应，反映在DSC曲线上为270.5°C出现极值点。温度上升到300°C~500°C时，热重曲线下降趋势略微变缓，此时原油中的重组分如胶质等开始蒸发，DSC曲线成单调上升趋势。DSC曲线还分别在448.1°C出现极小值(拐点)，在此处趋势变得比较平缓，然后继续呈上升趋势，这说明原油中的胶质沥青质可能发生了化学反应[13]。当温度超过500°C时，原油的热重曲线与DSC曲线均变得水平，说明此时原油已基本失重完毕。此外，图中热重曲线在不同温度区间的下降速率还反映了原油中不同组分反应活性的大小，根据渣油四组分热转化行为理论可知，四组分热裂化活性由高到低的顺序为：饱和烃 > 芳香烃 > 胶质 > 沥青质，与实验结果一致[14]。从图中还可以看出，此原油样品仅含有不足5%的不挥发组分，说明其只含有极少量

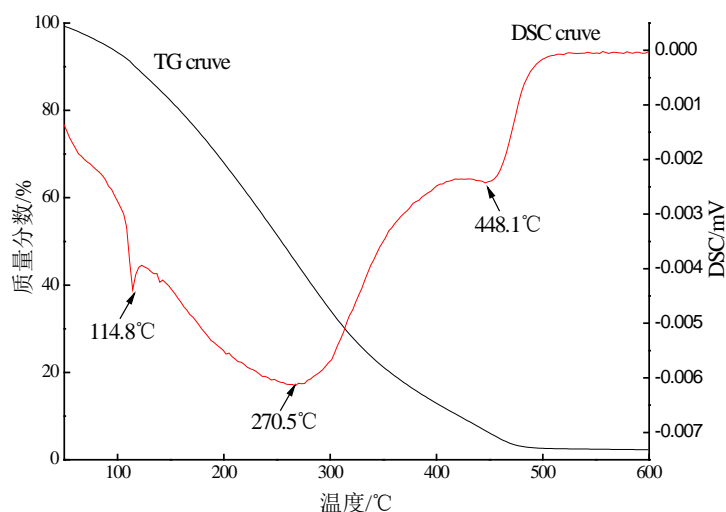


Figure 1. Thermogravimetric analysis of Chang 6 crude oil  
图 1. 长 6 原油热重分析图

碳数大于35的烃类及其衍生物[15]，属于稀油，此原油样品粘度测试结果 $H^{30}$ 为188 mPa·S，与热重实验结果一致。

### 3.2. 沉积物红外分析

胶质、沥青质均为强极性化合物，在原油组分分离过程中极易吸附在柱层析硅胶上难以洗脱而最终沉积于硅胶上，从表2可见，经过柱色谱分离质量损失在4.5%。采用傅里叶红外光谱对沉积在硅胶上无法洗脱的组分进行分析，结果如图2所示。由图2可知，柱色谱分析用硅胶红外光谱图中波数在4000~1000  $\text{cm}^{-1}$  范围内均无明显吸收峰，而原油经洗脱分离后确实有部分组分吸附于柱层层析硅胶。沉积物红外光谱3600~3350  $\text{cm}^{-1}$  处宽而强的吸收峰可能为氨基或缔合羟基的伸缩振动吸收峰；2600  $\text{cm}^{-1}$  和2550  $\text{cm}^{-1}$  两个尖锐的峰可能是巯基的伸缩振动吸收峰；1630  $\text{cm}^{-1}$  处强而窄的吸收峰可能为芳香环离域 $\pi$ 键或杂环中C=O键的伸缩振动，也可能为酰胺或含氮杂环中N-H键的弯曲振动。以上说明沉积物为含有N、O、S等杂原子高极性化合物。根据原油基本物理性质及红外谱图分析结果，吸附于硅胶柱上的组分可能为胶质、沥青质等强极性组分[16]。

### 3.3. 原油组分紫外分析

紫外光谱是研究原油中多环芳烃类化合物的有力手段。根据电光谱理论，随着芳香缩合结构中环数的增加，最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}}$ 向长波移动。采用紫外光谱对油样组分进行分析，结果如图3所示。

胶质、沥青质中的芳香单片环数大多数是3~4个环的，沥青质和胶质在270 nm附近有最大吸收，随波长增加，紫外吸收强度逐渐减弱。从图3可以看出： $A_1$ 、 $A_4$ 在220 nm~230 nm范围出现较大吸收峰，并且随着极性增大吸收峰波长变大，这是典型的非共轭饱和化合物的吸收峰， $A_1$ 的吸收峰非常高，说明其中含有大量饱和烃， $A_4$ 峰型明显与 $A_1$ 不同，表现在图上为峰的拖尾比较长，原因可能是其也含有少量胶质沥青质，但由于含量太少因而其吸收峰被掩盖。而 $A_7$ 、 $A_9$ 两个组分在约250 nm处出现吸收峰，且有相似的峰型与峰位，即具有相似的胶质、沥青质芳香单片生色团[17]，这说明这两个组分中均含有胶质和沥青质，但峰比较小，而 $A_5$ 在250 nm、270 nm和290 nm处均出现非常大的吸收峰且吸收峰为宽而强的肩峰，这说明且 $A_5$ 组分含有大量胶质且含有的胶质、沥青质组分中芳香缩合结构中环数依次增多，很可能还存在萜类化合物[18]。

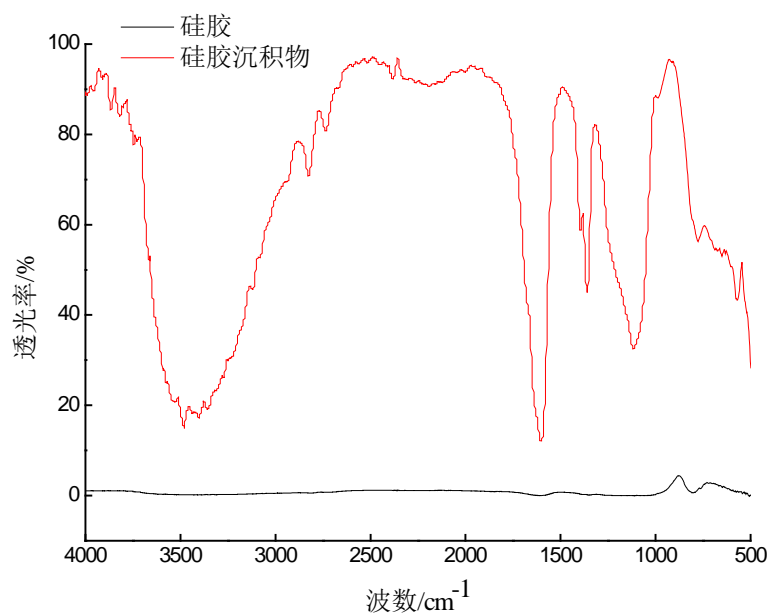


Figure 2. Infrared spectrum of silicone

图 2. 硅胶红外光谱谱图

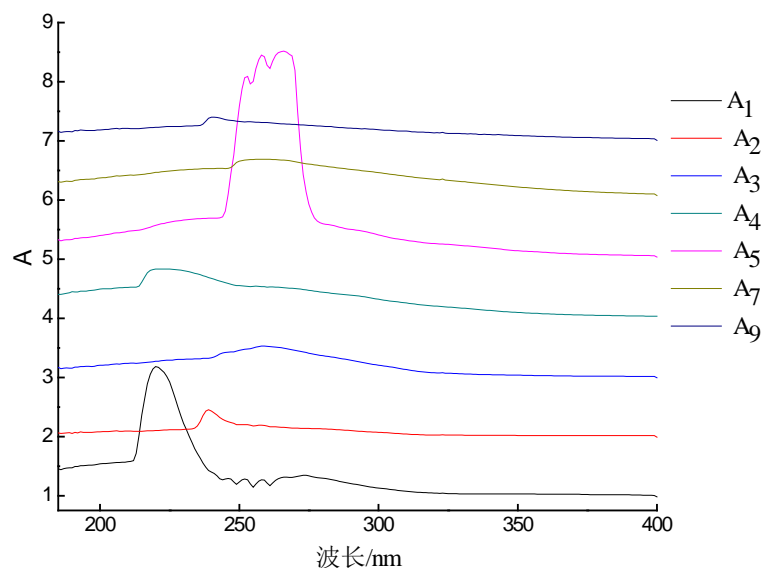


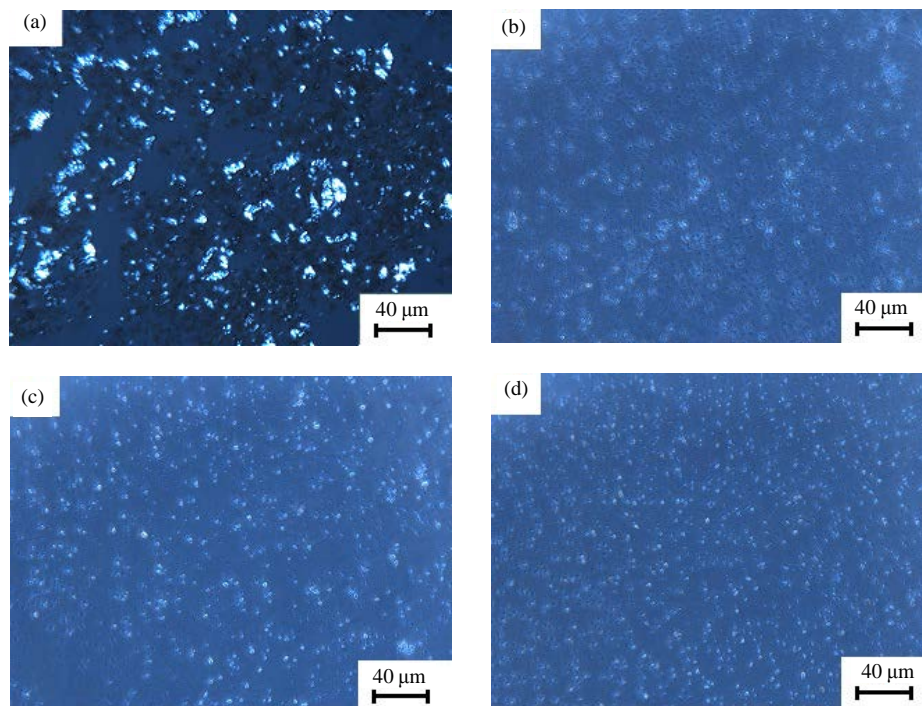
Figure 3. Ultraviolet spectroscopy of Chang 6 crude oil components

图 3. 长 6 原油组分紫外光谱图

### 3.4. 原油组分对蜡晶形态的影响

从结晶学的角度来看，降温时原油中首先析出的蜡微晶颗粒起到了晶种的作用，然后迅速长大形成蜡晶，大量结晶又相互聚集、缔合，形成蜡晶聚集体。蜡晶聚集体的存在会造成油相粘度急剧增加，对油相的流动产生阻碍，当油相被蜡晶形成的网络结构完全包围时，原油便失去了流动性。此外，在蜡晶表面上一般都有吸附油，增大了颗粒的体积。图 4(a)~(d)分别是  $A_1$  和分别添加了原油组分  $A_4$ 、 $A_7$ 、 $A_9$  后的  $Y_1$  蜡晶形貌。

从图 4(a)可以看出，未加任何其它组分时，饱和烃组分的蜡晶为片状、针状结构，体积较大且排列不



**Figure 4.** Effect of polar components on wax crystal of the saturated hydrocarbon  
**图 4.** 极性原油组分对其饱和烃组分中蜡晶形态的影响

规则、分散度低，易聚集缔合形成三维空间网状结构。图 4(b)~(d)相对于图 4(a)，蜡晶尺寸明显减小，颗粒增多且形状逐渐变为球形，分散度增加，很少聚集，即蜡晶的生成长大受到抑制。抑制原油中蜡晶析出的机理主要有两种：抑制蜡晶产生即扩大物质结晶的介稳区，即在相当大的过饱和程度上将蜡“稳定”在油中不析出；阻碍蜡晶正常聚集，即当油中产生微小晶核时，抑制剂强烈吸附在晶核上，占据表面能最高的位置，降低晶粒的表面能，将晶核和进入晶体的离子隔开、阻止晶粒生长，妨碍晶粒相互碰撞长大，即使晶体能长大，由于不能按照正常的晶格排列，晶型将畸变，晶格会扭曲，晶粒之间聚集缔合变难，难以形成致密牢固的网状结构[19]。当有沥青质、胶质和一些大分子降凝剂存在时，它们与蜡晶之间存在共晶、吸附作用，阻止了蜡晶的连接长大，从而增大其分散度和有序性，使体系能量降低。加入其他组分后蜡晶变小的原因很可能是胶质的长侧链在冷却结晶过程中与蜡晶共晶使其吸附在蜡晶表面，而其链上酰胺基、羟基、羧基和吡啶基等极性基团改变了蜡晶的表面性质，使得蜡晶不易缔合，从而阻碍了蜡晶的继续长大。由以上分析亦可知，原油中胶质沥青质抑制蜡晶析出的机理为阻碍蜡晶正常聚集。

#### 4. 结论

- 1) 原油样品的失重温度区间约为 100℃~600℃。100℃~300℃时，主要是原油中轻、中组分(饱和烃、芳香烃)的物理蒸发；300℃~500℃时，主要是重组分(胶质沥青质)的物理蒸发及其化学反应，此原油样品仅含有不足 5%的不挥发组分，属于稀油。
- 2) 沉积物红外光谱实验结果表明，原油组分柱色谱分离时，胶质、沥青质等强极性物质会吸附于分离柱上，原油组分紫外光谱表明，A<sub>5</sub>、A<sub>7</sub>及 A<sub>9</sub>组分含有胶质、沥青质，其中 A<sub>5</sub>还很可能含有萘类化合物。
- 3) 沥青质和胶质能使饱和烃组分冷却结晶时的蜡晶颗粒数目增多，尺寸相对减小，分散度增加，由针状、片状变为颗粒状，从而阻碍蜡晶的析出。

## 基金项目

陕西省科学技术研究发展计划项目(2014TG-09): 抗盐耐温型表面活性剂驱油剂体系研究与应用; 陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0647): 低渗透油田原油组分特征及其低温流动性改进研究。

## 参考文献 (References)

- [1] 苏慧君, 陈刚, 栗菁, 等 (2014) 玉门稠油组分特征及其对结蜡行为的影响. *燃料化学学报*, **2**, 188-192.
- [2] Ashbaugh, H.S., Guo, X.H., Schwahn, D., et al. (2014) Interaction of paraffin wax gels with ethylene/vinyl acetate co-polymers. *Energy & Fuels*, **19**, 138-144.
- [3] 梁文杰 (2009) 石油化学. 中国石油大学出版社, 北京.
- [4] 蒋庆哲, 宋昭峥, 葛际江, 等 (2006) 原油组分与降凝剂相互作用. *西南石油学院学报*, **1**, 59-64.
- [5] 宋向华, 蒲春生, 肖曾利, 等 (2004) 稠油热/化学采油技术概述. *特种油气藏*, **1**, 2-4.
- [6] 宋昭峥, 柯明, 蒋庆哲, 等 (2005) 降凝剂对原油蜡相变的影响. *石油化工高等学校学报*, **2**, 40-43.
- [7] 陈刚, 李小龙, 张洁 (2013) 原油组分相互作用对析蜡的影响机理. *石油学报(石油加工)*, **5**, 845-849.
- [8] 顾欢, 路遥, 尚绪柱, 等 (2011) 原油成分分析方法的研究进展. *理化检验(化学分册)*, **4**, 496-500.
- [9] 马绒利, 曹智慧, 林利飞 (2010) 延长油田低渗透储层提高采收率潜力探讨. *油气田地面工程*, **8**, 90-91.
- [10] SY/T0520-2008, 原油粘度测定旋转粘度计平衡法.
- [11] SY/T0541-2009, 原油凝点测定法.
- [12] GB/T13377-2010, 原油和液体或固体石油产品密度或相对密度的测定, 毛细管塞比重瓶和带刻度双毛细管比重瓶法.
- [13] 赵晓隆, 李会鹏, 赵华, 卢传竹, 李智超 (2014) 两种催化油浆的热重反应动力学研究. *石油与天然气化工*, **4**, 357-361.
- [14] 王阳峰, 阎龙, 申海平 (2012) 两种中东减压渣油非等温热转化反应的热重法研究. *石油炼制与化工*, **9**, 10-13.
- [15] 张洁, 汤颖, 孙文娟 (2012) 原油分析新方法——TGA 曲线法及其应用. *油田化学*, **3**, 357-361.
- [16] 陈栋, 李季, 黄燕山, 张洁, 鄢园姣, 元艳 (2010) 胶质和沥青质对原油流动性影响的红外光谱研究. *应用化工*, **7**, 1100-1104.
- [17] 孟令芝 (2009) 有机波谱分析. 武汉大学出版社, 武汉.
- [18] 蔡新恒, 张书红, 龙军, 等 (2014) 渣油接触裂化产物特征分子组成分析. *石油学报(石油加工)*, **6**, 958-964.
- [19] Gu, X.F., Ma, Y. and Chen, G. (2012) Preparation and evaluation of polymeric pour point depressant for crude oil. *Advanced Materials Research*, **524-527**, 1706-1709.