

# 含蜡原油纳米降凝剂研究现状

任顺顺

中国石油管道局工程有限公司国际公司, 河北 廊坊

收稿日期: 2022年11月15日; 录用日期: 2022年12月6日; 发布日期: 2022年12月15日

## 摘要

含蜡原油易凝、黏度高、低温流动性差, 在管道输送过程中容易析蜡, 甚至堵塞管道。降凝剂能够显著改善含蜡原油的流动性。随着纳米科技的不断发展, 纳米材料在石油化工行业得到广泛应用, 新型高效的纳米降凝剂得到国内外的广泛关注和研究。本文详细概述了纳米颗粒及其改性方法, 对比了纳米降凝剂的制备方法。根据降凝剂的作用机理, 对不同纳米颗粒制备的纳米复合降凝剂的降凝效果和机理进行了分析。研究表明, 改性的纳米颗粒制备的纳米降凝剂降凝降黏效果更好, 具有广阔的发展前景。

## 关键词

纳米降凝剂, 含蜡原油, 纳米颗粒, 降凝

# Research Status of Nanocomposite Pour Point Depressant for Waxy Crude Oil

Shunshun Ren

China Petroleum Pipeline Engineering Co., Ltd. International, Langfang Hebei

Received: Nov. 15<sup>th</sup>, 2022; accepted: Dec. 6<sup>th</sup>, 2022; published: Dec. 15<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Waxy crude oil has the characteristics of easy solidification, high viscosity and poor fluidity at low temperature. In the process of pipeline transportation, waxy crude oil is easy to wax and even block the pipeline. Pour point depressants can significantly improve the fluidity of waxy crude oil. With the continuous development of nanotechnology, nanomaterials have been widely used in the petrochemical industry, and new efficient nanocomposite pour point depressants have been widely concerned and studied in the domestic and overseas. In this paper, the nano particles and their modification methods were summarized in detail, and the preparation methods of nano pour point depressant were compared. According to the action mechanism of the pour point depressant,

the effect and mechanism of the nanocomposite pour point depressant prepared by different nanoparticles were analyzed. The research results show that the nanocomposite pour point depressant prepared by modified nanoparticles has better pour point reducing and viscosity reducing properties, and has broad development prospects.

## Keywords

Nanocomposite Pour Point Depressant, Waxy Crude Oil, Nano Particle, Reduce the Pour Point

Copyright © 2022 by author(s) 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

我国所产原油普遍具有易凝、高粘度、高含蜡的特点,流动性较差,给管道的安全运行带来隐患[1][2][3]。随着原油温度的降低,析出的蜡晶相互关联形成三维网络结构,原油就由液体变为凝胶状态,可能造成“凝管”。为了实现原油管道的安全运行和节能降耗,降凝剂改性输送工艺得到了广泛应用。目前长输管道和集输管道大多使用传统的聚合物降凝剂,但其存在与原油的适配性、抗重复剪切能力弱、热稳定较差等缺陷[4]。因此,研究新型高效含蜡原油降凝剂显得尤为重要。

近年来,随着纳米科技的迅速发展,纳米材料在各行各业得到了广泛研究和应用。研究人员将各种纳米材料与聚合物结合,得到一种纳米降凝剂。研究发现,与传统降凝剂相比,纳米降凝剂降凝、降黏效果更好,具有良好的抗剪切能力、适配性,具有很大的发展潜力和应用价值[5]。Yao等[3]研究发现聚十八烷基酯-改性蒙脱土纳米降凝剂能够显著降低含蜡原油的黏度和屈服值,改善蜡结晶的取向。Song等[3]研究了改性纳米 SiO<sub>2</sub> 降凝剂对含蜡、沥青质原油的影响,发现纳米 SiO<sub>2</sub> 降凝剂使原油的黏度和析蜡点显著降低,有效改善原油的流动性。

## 2. 纳米颗粒及改性

纳米颗粒表面积大、尺寸小和具有量子尺寸效应,使其具有更高的表面活性。随着纳米科技的发展,在石油化工领域,纳米材料在原油乳状液破乳剂、纳米驱油、抑制沥青质沉积、纳米吸附、抑制蜡析出等方向的研究取得显著进步。刘俊[6]将纳米凹凸棒(AT)接枝氧化石墨烯(GO)研制出凹凸棒-氧化石墨烯纳米材料(AT-GO),研究了原油破乳剂 AT-GO 的破乳性能,发现 AT-GO 纳米材料在较宽的 pH 值范围内具有高效破乳性,还指出 AT-GO 纳米材料的破乳性能随着 GO 质量分数的增加而增强。李翔等[7]将硅基纳米球和表面活性剂耦合,生成原位流动控制性能良好的高活性纳米流体,能显著提高采收率。

纳米颗粒的表面活性高,比表面积大,但由于其自身的团聚性,难以充分发挥作用。研究人员往往会对其进行表面处理,有选择性地改变纳米颗粒表面的物理化学性质,如改变表面疏水亲水性、与其他物质间的相容性、电性、表面活性等[8][9][10][11][12]。常用的纳米颗粒改性方法包括吸附法、表面沉积法、偶联剂法、表面接枝改性法等。

蒙脱土是一种极薄的表面带负电的硅酸盐片堆积成的非金属纳米矿物[8],性能优良,在工业中应用广泛,例如制备纳米降凝剂。蒙脱土特殊的晶间结构使其具有表面极性大、阳离子交换能力强等特点。蒙脱土亲水疏油、膨胀性良好、价格低廉,但其直接与聚合物的相容性较差。往往需要对蒙脱土进行改性处理,降低其表面的极性,增强蒙脱土的亲油性,减弱表面能,增大层间距离[8]。目前常用蒙脱土有

机改性剂有阳离子活性剂、阴离子活性剂、非离子表面活性剂、偶联剂等[8]。阳离子活性剂中,有机季铵盐应用最普遍[8]。有机季铵盐的体积比较大,进入蒙脱土层间后,能增加层间距,降低层间作用力,促进插层反应。崔会旺等[9]利用长烷烃链季铵盐改性蒙脱土,研究了长烷烃链季铵盐对改性蒙脱土晶间结构的影响,发现:改性蒙脱土的晶片层间距随着季铵盐用量、碳原子数、烷烃链数的增加而增大,不同烷烃链数的季铵盐阳离子在改性蒙脱土晶片层的排列方式不同。曹青等[10]采用十六烷基三甲基溴化铵、甲基硅油、磷酸蜜铵盐对蒙脱土进行插层改性,通过表征,发现磷酸蜜铵盐改性过的蒙脱土表面光滑,粒子排列规则,层间距最大,表面改性效果最好。

纳米  $\text{SiO}_2$  是一种微结构为球形,呈絮状和网状的准颗粒结构,性能优良,在工业中应用广泛。但由于其团聚性,往往需要对其进行表面改性,改性方法有醇酸类改性、表面活性剂改性、偶联剂、聚合物包覆改性等。褚奇等[11]以四苯基苄基三乙氧基硅烷为偶联剂,对纳米  $\text{SiO}_2$  封堵剂进行改性,研究发现改性  $\text{SiO}_2$  能够显著减小钻井液滤矢量,极大增强对纳微米裂隙的封堵率。张静文等[12]使用两种表面改性剂对纳米二氧化硅进行表面修饰改性,制备了两种改性的纳米  $\text{SiO}_2$  绝缘油,并研究分析了改性纳米  $\text{SiO}_2$  与绝缘油分子间的界面性质。表面改性剂上的水解基团水解后,能够与纳米  $\text{SiO}_2$  表面的硅羟基反应,形成新的化学键,达到对纳米粒子改性的目的。

### 3. 纳米降凝剂的制备

制备纳米降凝剂常用的方法包括溶液共混法和熔融共混法。溶液制备法是将聚合物和纳米材料在溶剂中溶解、反应,蒸馏去除溶剂后,得到纳米复合降凝剂[13]。这种方法需要选择合适的溶剂来溶解聚合物和纳米材料。实际应用生产中需要回收和处理大量的有机溶剂。孙征楠[13]利用甲苯作为溶剂,采用溶液共混法使甲基丙烯酸十八酯/MAH 聚合物分别和未改性的纳米  $\text{SiO}_2$ 、改性的纳米  $\text{SiO}_2$ ,制备了两种纳米降凝剂,并利用红外测试(FTIR)、扫描电镜(SEM)等方法对两种纳米降凝剂结构进行了表征,研究发现改性后的纳米降凝剂具有更好的降凝效果。

熔融共混法是在高温下将纳米颗粒与聚合物熔融共混生成纳米复合降凝剂。这种方法不需要使用任何溶剂。杨飞等[14]使用改性蒙脱土和聚乙烯醋酸乙酯在  $150^\circ\text{C}$  高温下熔融,制备了纳米复合降凝剂,研究发现:与传统降凝剂相比,纳米复合降凝剂可以明显降低含蜡原油的析蜡点,降凝降黏效果更好。熔融共混过程中,增强了聚合物和有机蒙脱土的相容性。

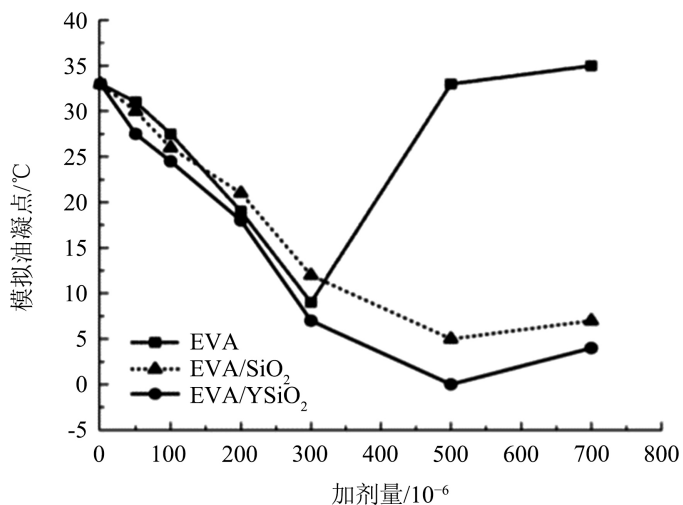
### 4. 纳米降凝剂的研究现状

目前公认的降凝剂的降凝降黏作用机理包括:成核作用、共晶作用、吸附作用和增溶作用[15]。降凝剂能够改变蜡晶结构和形态,进而改善含蜡原油的低温流动性。

荆国林等[16]使用硅烷偶联剂对纳米  $\text{SiO}_2$  进行表面改性,得到改性纳米  $\text{SiO}_2$  ( $\text{YSiO}_2$ ),使用纳米  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{YSiO}_2$  分别与乙烯醋酸乙酯共聚物(EVA)制备出两种纳米降凝剂 EVA/ $\text{SiO}_2$  和 EVA/ $\text{YSiO}_2$ 。研究发现:与传统降凝剂及未改性降凝剂 EVA/ $\text{SiO}_2$  相比,改性纳米降凝剂 EVA/ $\text{YSiO}_2$  降凝效果更好,含蜡模拟油的凝点和表现黏度明显降低。图 1 为添加不同降凝剂前后的含蜡模拟油凝点变化曲线。

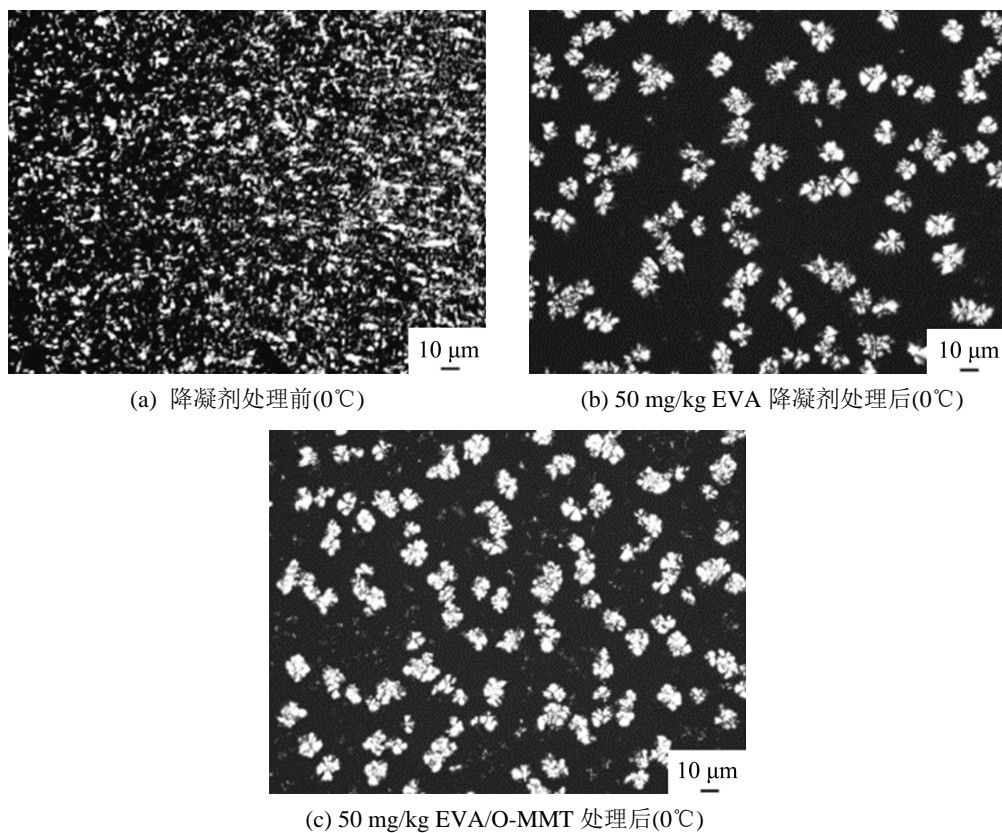
杨飞等[14]通过熔融共混法制备了乙烯醋酸乙酯共聚物/改性蒙脱土复合降凝剂(EVA/O-MMT),通过实验研究发现:添加 EVA/O-MMT 后,含蜡原油的凝点、黏度和屈服值均减小,降凝降粘效果比传统降凝剂更好。使用差式扫描量热仪分析了添加纳米复合降凝剂的含蜡原油的结晶放热特性,EVA/O-MMT 的结晶温度比传统降凝剂 EVA 高  $2^\circ\text{C}$ ,添加 EVA/O-MMT 的原油析蜡点也减小。利用偏光显微镜观察蜡晶形貌,发现未添加降凝剂时,蜡晶细小,均匀分布在原油中;加入 EVA/O-MMT 后,蜡晶变大,聚集成团簇状,照片中大片黑色区域为未被蜡晶占据的区域。图 2 为含蜡原油不同降凝剂处理前后的蜡晶图

片。原油温度高于析蜡点时，温度的降低，纳米降凝剂起到晶核作用，成为蜡晶发育中心，使含蜡原油的小蜡晶数量增加，抑制了大蜡团的形成；纳米降凝剂还会吸附在已形成的蜡晶晶核活动中心，改变蜡结晶的行为和取向，弱化蜡晶的联结和发育。



**Figure 1.** The change of condensation point of wax-containing simulated oil before and after adding different pour point depressant [16]

**图 1.** 添加不同降凝剂前后的含蜡模拟油凝点变化[16]



**Figure 2.** Photos of waxy crude oil before and after treatment with different pour point depressant [14]

**图 2.** 不同降凝剂处理前后的含蜡原油蜡晶照片[14]

碳纳米材料也在纳米降凝剂研发中得到了研究。宋洋等[17]采用氧化石墨烯(GO)、碳纳米球(Cna)、氧化碳纳米管(OCNTs)等三种碳纳米材料分别和聚 $\alpha$ 烯烃-丙烯酸十八脂(PAA18),研制出三种碳基杂化纳米复合降凝剂,并综合分析了不同碳含量的纳米复合降凝剂的降凝效果,发现PAA18-OCNTs的降凝效果最好。

磁场可以改变原油的流变特性。纳米降凝剂与磁场协同作用是日前含蜡原油降凝剂的研究重点之一。彭泽恒等[18]研究了在外加磁场作用下,线性纳米降凝剂对含量原油屈服应力的影响,发现:在恒定磁场下,磁场能够减弱纳米降凝剂对含蜡原油屈服应力的影响;在交变磁场作用下,含量原油屈服应力降低,交变磁场能够增强纳米降凝剂对含量原油屈服应力的影响。甘东英[19]研究发现在纳米降凝剂和磁场共同作用下,交变磁场明显削弱了含蜡原油的屈服应力。

## 5. 结论

纳米降凝剂的制备方法有溶液共混法和熔融共混法。纳米颗粒的引入对降凝剂的研究与应用具有重要意义,能够有效改善含蜡原油的低温流动性。改性处理的纳米颗粒制备的纳米降凝剂降凝降黏效果更好。与传统降凝剂聚合物相容性更好、结合力更强、更经济的纳米颗粒是今后的研究方向。

## 参考文献

- [1] 贾琳,王清,陈雷.国内管输原油降凝剂的发展现状及趋势[J].齐鲁石油化工,2011,39(4):356-359.
- [2] 黄辉荣,王玮,彭泽恒,等.新型化学降凝剂对含蜡原油的改性机理[J].油气储运,2017,36(6):665-673.
- [3] 彭泽恒,喻伟婕,李清平,等.含蜡原油纳米降凝剂研究进展[J].应用化工,2022,1(51):164-169.
- [4] 宋昭峥,葛际江,张贵才,等.高蜡原油降凝剂发展概况[J].中国石油大学学报(自然科学版),2001,25(6):117-122.
- [5] Yao, B., Li, C.X., Yang, F., *et al.* (2018) 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. *Energy & Fuels*, **32**, 8101-8102. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03657>
- [6] 刘俊.改性凹凸棒纳米材料的制备及其对原油乳状液破乳性能研究[D]:[硕士学位论文].赣州:江西理工大学,2021.
- [7] 李翔,鞠野,刘丰钢,等.高活性纳米流体的原位流度控制及驱油效率研究[J].化学研究与应用,2022,34(2):436-443.
- [8] 谢友利,张猛,周永红.蒙脱土的有机改性研究进展[J].化工进展,2012,31(4):844-851.
- [9] 崔会旺,杜官本.长烷烃链季铵盐对OMMT晶片层间结构的影响[J].非金属矿,2009,32(2):17-20+24.
- [10] 曹青,许兰娟.有机插层剂对蒙脱土改性研究[J].化工新型材料,2017,4(8):197-199.
- [11] 褚奇,孔勇,杨帆,等.多苯基芳基硅烷偶联剂改性纳米SiO<sub>2</sub>封堵剂[J].断块油气田,2017,24(2):281-284.
- [12] 张静文,孙鹏,王栋,等.不同表面改性方法对纳米SiO<sub>2</sub>改性绝缘油界面电子俘获能力的影响[J].中国电机工程学报,2020,40(21):7114-7123.
- [13] 孙征楠.纳米复合原油降凝剂的制备及性能研究[D]:[博士学位论文].大庆:东北石油大学,2018.
- [14] 杨飞,张莹,李传宪,等.EVA/纳米蒙脱土复合降凝剂对长庆含蜡原油的作用规律[J].化工学报,2015,66(11):4611-4617.
- [15] 夏雪,杨飞,李传宪,等.聚合物/微纳米复合含蜡原油降凝剂的研究进展[J].石油学报(石油加工),2022,38(2):436-448. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-8719.2022.02.023>
- [16] 荆国林,涂梓忆.EVA/改性SiO<sub>2</sub>纳米复合降凝剂的制备及对含蜡模拟油降凝降黏的效果研究[J].能源化工,2017,8(6):59-62.
- [17] 宋洋.碳基杂化纳米降凝剂的合成及性能研究[D]:[硕士学位论文].大庆:东北石油大学,2022.
- [18] 彭泽恒,喻伟婕,阎涛,等.一种线状纳米降凝剂与磁场协同对高含蜡原油的改性研究[J].工程热物理学报,2021,42(3):657-662.
- [19] 甘东英.纳米降凝剂与磁场对含蜡油屈服应力的作用规律研究[D]:[硕士学位论文].北京:中国石油大学(北京),2019.