

兰炼催化油浆改性制备道路沥青的工艺研究

徐晓胜¹, 李雨师², 张超¹, 杨飞燕¹, 蒋方坤², 李剑新², 黄小侨², 段永生², 李青松^{1*}

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580;

2. 中石油燃料油有限责任公司研究院, 北京 100195)

摘要:为提高催化油浆利用率,采用催化油浆先拔头再改性后与基质沥青调和的工艺制备道路沥青,研究了油浆改性工艺和调和工艺对沥青性能的影响。结果表明,兰炼油浆实沸点蒸馏在 468℃ 的切割温度下得到的蒸馏残油收率为 47.4%,25℃ 针入度为 128×10^{-1} mm;采用实验室自制改性剂 A101,并对兰炼油浆蒸馏残油在不同改性缩合反应条件下获得的缩合油浆进行四组分分析,确定适宜的改性条件为:反应温度为 230℃、反应时间为 10 h。缩合油浆与高富 AH-50 沥青、高富 AH-70 沥青的质量比为 2:4:4 时,调和沥青样品各项性能均可满足 AH-70 沥青(A 等级)的指标要求。

关键词:催化油浆;蒸馏残油;改性沥青;道路沥青;交联缩合

中图分类号:TE624;TE626;TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)09-0102-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.022

Preparation of road asphalts by modification of FCC slurry from Lanzhou Refinery

XU Xiao-sheng¹, LI Yu-shi², ZHANG Chao¹, YANG Fei-yan¹, JIANG Fang-kun²,

LI Jian-xin², HUANG Xiao-qiao², DUAN Yong-sheng², LI Qing-song^{1*}

(1.State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2.Research Institute of PetroChina Fuel Oil Co., Ltd., Beijing 100195, China)

Abstract:In order to increase the comprehensive utilization of FCC slurry,heavy-duty road asphalts are prepared by blending matrix asphalts with the modified FCC slurry after topped.The effect of the modification process and the blending process conditions on the performance of asphalt samples are studied.The experimental results show that the yield of the topped FCC slurry from Lanzhou Refinery is 47.4% at 468℃ and its penetration is 128×10^{-1} mm at 25℃.Component analysis results for different condensed slurry indicate that the optimum conditions for the modification reaction are as follows:reaction temperature is controlled at 230℃,reaction performs for 10 h and small amount of self-made catalyst A101 is used.It is found that AH-70 grade road asphalts can be produced when the blending ratio of the condensed slurry,Gaofu AH-50 asphalts and Gaofu AH-70 asphalts is 2:4:4.

Key words:FCC slurry; distillation residue; modified asphalts; road asphalts; crosslinking condensation reaction

催化油浆作为催化裂化过程的副产品,约占催化裂化加工量的 6%~8%,年产量可达 9~12 Mt^[1-2]。如何有效利用催化油浆成为提高催化裂化装置经济效益的关键因素^[3]。催化油浆中含有一定量的催化剂颗粒,回炼极易增加装置生焦量^[4];作为燃料油组分,又面临油浆掺量较低和装置运行效率下降的弊端,严重限制了其高附加值的利用^[5]。目前,将催化油浆用作道路沥青的改性剂用于改善道路沥青性能已经成为广泛重视且研究较多的技术之一^[6-11],但油浆中的轻组分易使沥青的大部分性能指标不合格^[12]。从本质上改变催化油浆组成,才能更好的用于生产优质道路沥青^[13]。研究表明,通过

改性催化油浆,即向油浆中加入适量的改性剂,使其在一定的温度和时间下反应,使催化裂化油浆中稠环芳香烃缩合为更大分子的化合物,同时利用蒸馏脱除催化油浆中的轻馏分后的蒸馏残油与减压渣油可以调和出合格的 70# B 等级道路沥青^[14],但仍然无法满足 70# A 等级道路沥青的要求。

笔者对催化油浆制备道路沥青的工艺进行优化,进行催化油浆先拔头后改性生产道路沥青工艺的研究,重点考察切割温度对催化油浆蒸馏残油性质的影响,探索催化油浆蒸馏残油的最佳改性条件,并用缩合油浆对沥青进行调和,进而在提高催化油浆利用率的同时生产出合格的 A 等级道路沥青。

收稿日期:2018-12-07;修回日期:2019-07-05

基金项目:国家自然科学基金项目(51172284);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(15CX06048A)

作者简介:徐晓胜(1994-),男,硕士研究生,研究方向为沥青材料,1391107477@qq.com;李青松(1963-),男,博士,教授,研究方向为石油与天然气加工与分离工程、新能源与新材料,通讯联系人,licup01@163.com。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:实验室自制改性剂 A101;兰州石化公司催化油浆(以下简称“兰炼油浆”);高富 AH-70 沥青和高富 AH-50 沥青;其他实验试剂如表 1 所示。

表 1 实验试剂

试剂名称	规格	生产厂家
甲苯	AR	西陇化工股份有限公司
石油醚	60~90℃, AR	西陇化工股份有限公司
无水乙醇	AR	西陇化工股份有限公司
正庚烷	AR	国药集团化学试剂有限公司
定量滤纸	中速	杭州特种纸业有限公司
氧化铝	100-200 目	上海五四化学试剂有限公司
丙三醇	AR	西陇化工股份有限公司

实验仪器:VDS-20L-06A 型实沸点蒸馏装置;SYD-2801E 型针入度实验仪;82 型沥青薄膜烘箱;SYD-0602B 型沥青动力粘度实验仪;SYD-2806E 型全自动沥青软化点实验仪。

1.2 实验方法

将兰炼油浆在实沸点蒸馏装置内依次在常压、减压 10 Torr、减压 1 Torr 下进行馏分切割,获得兰炼油浆蒸馏残油。向兰炼残油中加入少量实验室自制改性剂 A101,在 230℃ 的条件下搅拌反应一定时间制得蒸馏改性残油。将蒸馏改性残油、高富 AH-70 沥青、高富 AH-50 沥青在 135℃ 条件下,按一定比例在沥青调和装置中制备出道路沥青样品。

1.3 组成分析

按照《石油沥青四组分测定法(NBSHT 0509—2010)》对高富 AH-70 沥青和实验得到的沥青样品进行四组分分析,以分析评价沥青的化学组成及对沥青性能的影响^[15]。四组分分析流程如图 1 所示。

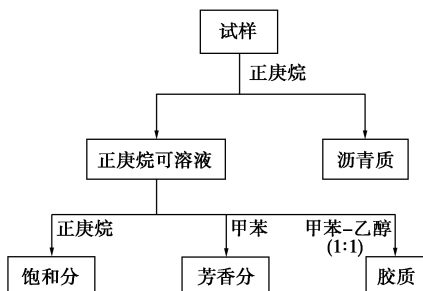


图 1 四组分分析流程图

1.4 性能测定

按照《公路工程沥青及沥青混合料试验规范(JTG E20—2011)》对沥青样品的常规性能指标针入度、软化点、延度、动力粘度进行测定,并进行 RTFOT 薄膜烘箱实验,以测定沥青样品老化后性能指标。

2 结果与讨论

2.1 原料性质分析

选取高富 AH-70 沥青为基质沥青,将兰炼油浆与高富 AH-70 沥青进行四组分分析,分析结果如表 2 所示,高富 AH-70 沥青的常规性能指标如表 3 所示。

表 2 兰炼油浆和高富 AH-70 沥青四组分分析结果

样品	兰炼油浆	高富 AH-70 沥青
w(饱和分)/%	30.58	23.89
w(芳香分)/%	58.21	47.55
w(胶质)/%	8.57	12.70
w(沥青质)/%	2.64	15.86

表 3 高富 AH-50、高富 AH-70 沥青性质分析

指标	高富 AH-70 沥青	高富 AH-50 沥青	JTG F40—2004 70# A 等级 沥青标准	JTG F40—2004 50# A 等级 沥青标准
	针入度(25℃)/10 ⁻¹ mm	71	52	60~80
软化点/℃	49.4	51.2	≥45	≥49
延度(15℃)/cm	>130	>100	≥100	≥80
延度(10℃)/cm	>40	>20	≥15	≥15
60℃动力粘度/(Pa·s)	260	360	≥160	≥200
RTFOT 薄膜烘箱 (163℃, 5 h)				
残留针入度比/%	70	72	≥61	≥63
质量变化/%	-0.13	-0.09	≤±0.8	≤±0.8
残留延度(15℃)/cm	>50	27	≥15	≥10
残留延度(10℃)/cm	10.2	6	≥6	≥4

由表 2 可以看出,与高富 AH-70 沥青的四组分数据相比,兰炼油浆的芳香分非常高,约占 60%,可作为沥青改性的潜在优良组分;但兰炼油浆的饱和分高于高富 AH-70 沥青,沥青质远低于高富 AH-70 沥青,说明兰炼油浆所含轻组分较多、重组分较

少。若将该兰炼油浆全馏分直接用来调和制备道路沥青,将会出现软化点偏低、蒸发损失严重等问题^[16]。因而,选择先对兰炼油浆进行实沸点蒸馏处理,拔掉部分轻质组分后获得蒸馏残油,再与道路沥青进行调和的制备工艺。

2.2 切割温度对蒸馏残油性质的影响

对兰炼油浆进行实沸点蒸馏实验,探究切割温度对蒸馏残油性质的影响。兰炼油浆轻馏分油收率随切割温度的变化情况如图 2 所示。

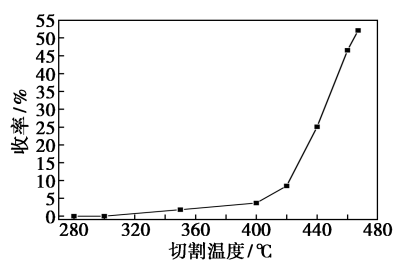


图 2 兰炼油浆实沸点蒸馏收率

由图 2 可以看出,对兰炼油浆进行实沸点蒸馏实验,常压无任何馏分流出,减压 10 Torr 操作即 400℃前,收率曲线上升缓慢,说明该温度段内馏分较少。减压 1 Torr 操作即 400℃以后曲线开始快速上升,说明该温度段内轻组分较多,大量轻组分被蒸馏出来而导致收率快速增加。

不同切割温度下蒸馏残油的针入度曲线见图 3。

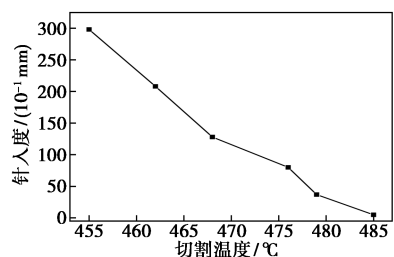


图 3 不同切割温度下蒸馏残油的针入度曲线

由图 3 可以看出,在 455~485℃范围内,随着切割温度的升高,兰炼油浆蒸馏残油的针入度迅速降低。这是由于随着切割温度的升高,轻组分逐渐被蒸馏出来,使得兰炼油浆蒸馏残油逐渐变硬。在 468℃附近,针入度减小幅度开始变缓,便于得到性质较为稳定的蒸馏残油,从加热过程的经济性考虑,最终确定兰炼油浆的切割温度为 468℃。在该温度下,兰炼油浆的轻馏分拔出率为 52.3%,蒸馏残油的收率为 47.7%,25℃针入度为 128×10⁻¹ mm。对该条件下获得的兰炼油浆蒸馏残油进行性质分析,结果如表 4 所示。

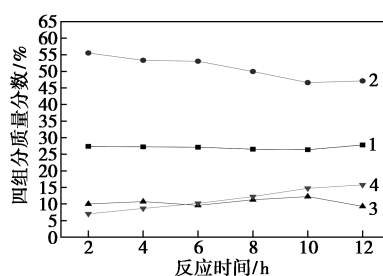
表 4 蒸馏残油和缩合油浆性质分析

指标	蒸馏残油	缩合油浆	JTG F40—2004 70# A 等级沥青标准
针入度(25℃)/10 ⁻¹ mm	128	75.4	60~80
软化点/℃	38.5	47.3	≥45
延度(15℃)/cm	105	脆断	≥100
延度(10℃)/cm	脆断	脆断	≥15
薄膜烘箱(163℃,5 h)			
残留针入度比/%	8.8	55.2	≥61
质量变化/%	+0.12	+0.11	≤±0.8
残留延度(15℃)/cm	脆断	脆断	≥15
残留延度(10℃)/cm	脆断	脆断	≥6

由表 4 可以看出,兰炼油浆蒸馏残油的 10℃延度、10℃残留延度及 15℃残留延度均发生脆断,且残留针入度比为 8.8%,远远低于标准要求值,说明兰炼油浆蒸馏残油的低温及抗老化性质非常差,说明兰炼油浆蒸馏残油仍然存在较多轻组分,高温下易老化。故有必要将其进行改性缩合以进一步提高其缩合度。

2.3 兰炼油浆蒸馏残油交联实验

选用实验室自制改性剂 A101^[19-20],在反应温度为 230℃,改性剂质量分数为 1%,反应时间为 2~12 h 的范围内,对不同反应时间点取样获得的缩合油浆进行四组分分析,以探究反应时间对缩合油浆性质的影响。交联过程中,缩合油浆四组分质量分数如图 4 所示。



1—饱和分;2—芳香分;3—胶质;4—沥青质

图 4 缩合油浆四组分曲线

由图 4 可以看出,随着反应时间的延长,缩合油浆的饱和分质量分数始终维持在 27%左右,说明饱和分在交联缩合反应中基本不参加反应,是惰性组分。芳香分在前 4 h 内呈现缓慢降低的趋势,而从 6 h 开始芳香分质量分数呈迅速下降趋势,在反应时间 10 h 处,芳香分质量分数达到最低,说明芳香分在交联缩合反应中不断缩合成更大的分子使其质量分数减少^[21]。10 h 后芳香分质量分数有少量回

升,这是因为随着反应的不进行,有大量的沥青质生成,但过多的沥青质不能被较少的芳香分相溶,大分子的沥青质将进一步缩合形成沥青质缩聚体,最终体系的胶溶能力被破坏^[22]。而芳香分质量分数的变化正是因为胶质缩合为沥青质,沥青质部分缩聚使芳香分在四组分中质量分数升高。交联缩合反应的主要目的是使油浆中的小分子交联形成大分子从而提高油浆缩合度,故综合四组分的变化规律可选择最佳的交联反应时间为10 h。

与兰炼油浆相比,缩合油浆通过实沸点蒸馏实验、改性缩合反应后分子质量,缩合度得到提高。由表4可以看出,缩合油浆的针入度远远低于兰炼油浆蒸馏残油,软化点显著高于兰炼油浆蒸馏残油,此外,缩合油浆的残留针入度比大于兰炼油浆蒸馏残油,说明其老化后性质得到改善。因此可以将缩合油浆与高富AH-70沥青进行下一步的调和实验。

2.4 缩合油浆调和对沥青性能的影响

缩合油浆与基质沥青的调和条件为:调和温度为135℃,调和时间为6 h。在此条件下进行包括空白实验在内的4组不同质量配比的调和实验,对于调和产品进行性质分析,结果如表5所示。

表5 兰炼油浆蒸馏残油和缩合油浆与基质沥青调和产品性质分析

指标	JTG F40—2004				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	70 [#] A 等级 沥青标准
针入度(25℃)/10 ⁻¹ mm	87	77	72	69	60~80
软化点/℃	45.1	46.2	47.3	47.8	≥45
延度(15℃)/cm	>125	>130	>130	>130	≥100
延度(10℃)/cm	>50	>50	>50	>50	≥15
60℃动力粘度/(Pa·s)	94	120	148	186	≥160
薄膜烘箱(163℃,5 h)					
残留针入度比/%	61	64	68	71	≥61
质量变化/%	-0.06	-0.06	-0.09	-0.04	≤0.8
残留延度(15℃)/cm	>40	>40	>40	>50	≥15
残留延度(10℃)/cm	10.1	9.6	9.7	7.8	≥6

注:1[#]为蒸馏残油与高富AH-70沥青2:8调和产品(空白实验);2[#]为缩合油浆与高富AH-70沥青2:8调和产品;3[#]为缩合油浆与高富AH-70沥青1:9调和产品;4[#]为缩合油浆、高富AH-70沥青与高富AH-50沥青2:4:4调和产品。

由表5可以看出,与1[#]空白实验产品相比,2[#]产品的针入度降低,软化点升高,60℃动力粘度提高。说明蒸馏残油经过改性缩合后分子质量升高,缩合度得以提升,与高富AH-70沥青2:8调和后性质得

以改善。同时,2[#]产品经过薄膜烘箱(163℃,5 h)老化后,针入度比升高,说明其老化性能也得以改善。但是2[#]产品的60℃动力粘度不达标。将缩合油浆降至10%的3[#]产品同2[#]产品相比,其针入度进一步降低,软化点进一步升高,且老化后性能指标也进一步改善。虽然60℃动力粘度也进一步提高,但是增幅仅28 Pa·s,且不足70[#]沥青(A等级)技术要求,因此需要进一步优化调和工艺。根据调和实验的规律,4[#]产品采用高富AH-50沥青取代部分高富AH-70沥青,调和产品除了10℃残留延度受到略微影响外,其余各项性质都得以改善,尤其是60℃动力粘度升至186 Pa·s,各项检测指标均满足《JTG F40—2004公路沥青路面施工技术规范》中对70[#]A等级沥青的要求。说明在缩合油浆与高富AH-70沥青的调和产品中,缩合油浆仍然充当着软组分的作用,必须辅助合适的改性工艺来增加硬组分比例才能使调和产品满足70[#]A等级沥青指标要求。

3 结论

(1)通过兰炼油浆实沸点蒸馏实验,确定兰炼油浆的切割温度为468℃,在该切割温度下,兰炼油浆的轻馏分拔出率为52.3%,其蒸馏残油的收率为47.4%,25℃针入度为128×10⁻¹ mm。

(2)兰炼油浆蒸馏残油改性缩合最佳反应条件为:改性剂A101质量分数为1%,反应温度为230℃,反应时间为10 h。

(3)缩合油浆与高富AH-70沥青调和实验结果表明,在催化油浆掺入的质量分数为10%和20%的条件下,调和产品的60℃动力粘度均不能满足《JTG F40—2004公路沥青路面施工技术规范》的要求,需进一步优化调和工艺。

(4)缩合油浆、高富AH-70沥青与高富AH-50沥青2:4:4调和产品除了10℃残留延度受到略微影响外其余各项性质都得以改善,尤其是60℃动力粘度升至186 Pa·s,检测指标均满足《JTG F40—2004公路沥青路面施工技术规范》的要求。

参考文献

- [1] 董群,善世文,张国甲,等.催化裂化外甩油浆的净化与综合利用[J].化工进展,2010,29(S2):28-32.
- [2] 杨文军,梁生荣,王亚亚.催化裂化油浆的分离工艺浅析[J].广东化工,2013,40(250):53-54.
- [3] Cheng J, Xiang L, Liu K. The characteristics of asphalt modified with FCC slurry oil[J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(24):3010-3019.

(下转第110页)

钛矿型 TiO₂ 相;在焙烧温度为 500℃ 时,焙烧时间的延长不会造成光催化材料中 TiO₂ 相的晶型转变,且随着焙烧时间的延长,TiO₂ 晶体的晶粒尺寸不断长大。

(3)Er³⁺ 掺杂量为 0.5% 和 1% 的光催化材料对可见光的吸收相较于未掺杂 Er³⁺ 的光催化材料更强,Er³⁺ 掺杂量为 0%、0.5% 和 1% 的光催化材料的禁带宽度分别为 2.76、2.0 eV 和 2.47 eV,即 Er³⁺ 掺杂有助于降低光催化材料的禁带宽度,且 Er³⁺ 掺杂量为 0.5% 时光催化材料的禁带宽度最小,具有最高的光吸收范围。

参考文献

- [1] 张瑛洁,刘强.硅藻土负载型与改性纳米 TiO₂ 的研究进展[J].硅酸盐通报,2015,34(3):744-748.
- [2] 马朋朋,唐文建,王俊兰,等.金属离子在环境净化材料中的应用研究[J].四川有色金属,2017,(2):4-7.
- [3] 薛彦雷,王艳菲,李春全,等.F 掺杂纳米 TiO₂ 光催化材料光催化性能研究[J].人工晶体学报,2016,45(9):2179-2184.
- [4] 王丽娟,张守臣,张亚男,等.硅藻土负载 La³⁺/TiO₂ 光催化剂的制备及其光催化性能[J].工业催化,2016,24(8):38-42.
- [5] 陈昕海,陈星,李廷真.Nd-Er/ZnO-TiO₂ 光催化剂对 2,4-DCP 的光催化降解研究[J].现代化工,2018,38(8):152-156.
- [6] Lewandowska K, Piszczek P, Radtke A, et al. The evaluation of the impact of titania nanotube covers morphology and crystal phase on their biological properties [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2015, 26(4): 163.
- [7] Lai M, Jin Z, Su Z. Surface modification of TiO₂ nanotubes with osteogenic growth peptide to enhance osteoblast differentiation [J]. Materials Science and Engineering: C, 2017, 73: 490-497.
- [8] 汪滨,张广心,郑水林,等.Ce 掺杂纳米 TiO₂ 光催化材料的光催化性能[J].硅酸盐学报,2016,44(8):1192-1199.
- [9] Wang B, Godoi F C D, Sun Z, et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 438(438): 204-211.
- [10] Hiroaki S, Kenji K, Masato K. Gold nanoparticles deposited on Amberlyst-15: Metal-acid bifunctional catalyst for cellobiose conversion to gluconic acid [J]. Catalysis Today, 2015, 251: 96-102.
- [11] Jian F, Youquan Z, Wei X, et al. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol and ethylene glycol over Ru-Co/ZrO₂ catalysts [J]. Catalysts, 2016, 6(4): 51-53.
- [12] 王妍,刘国军,刘素花,等.硅藻土/TiO₂ 复合光催化剂制备及表征[J].材料导报,2015,29(4):18-21.
- [13] 汪滨,张广心,郑水林,等.焙烧温度对 TiO₂/硅藻土晶型结构与光催化性能的影响[J].无机材料学报,2014,29(4):382-386.
- [14] Kummer K M, Taylor E, Webster T J. Biological applications of anodized TiO₂ Nanostructures: A review from orthopedic to stent applications [J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2012, 4(5): 483-493.
- [15] Oh S, Daraio C, Li C, et al. Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2010, 78A(1): 97-103.
- [16] Yan P, Jiang H, Zang S, et al. Sol-solvothermal preparation and characterization of (Yb, N)-codoped anatase-TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity [J]. Materials Chemistry and Physics, 2013, 139(2-3): 1014-1022. ■
- (上接第 105 页)
- [4] 李春霞,徐泽进,乔曼,等.催化裂化油浆超临界萃取组分热缩聚生成中间相沥青的定量研究[J].石油学报(石油加工),2015,31(1):145-152.
- [5] Dajun S. Research on separation of catalyst Fines in FCC slurry oil by using extraction-filtration method [J]. Refining & Chemical Industry, 2017, 28(4): 5-8.
- [6] 庄须欢.催化油浆在炼油厂的综合利用[J].当代化工,2013,42(5):617-619.
- [7] 刘峰.缩合催化裂化油浆与聚合物复合改性塔河沥青研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [8] 何高银,杨飞燕,李青松,等.FCC 油浆生产道路沥青的工艺研究进展[J].炼油技术与工程,2016,46(4):5-8.
- [9] 彭雷,向丽,王志刚,等.催化油浆缩合残渣调减渣制备道路沥青研究[J].石油沥青,2009,23(6):22-26.
- [10] 陈松,杨光,周扬,等.利用催化油浆重芳烃组分制备重交沥青的研究[J].化学工程师,2018,32(6):82-84,61.
- [11] 李义一,邓伟强.催化裂化油浆掺兑减压渣油生产道路沥青研究[J].山东化工,2017,46(21):106-107,109.
- [12] 李智,程建.催化油浆在道路沥青中的应用研究[J].石油沥青,2016,30(3):50-53.
- [13] 黄彬,马丽萍,许文娟.改性沥青的研究进展[J].材料导报,2016,24(1):137-141.
- [14] 王先峰,徐幸,向丽,等.催化裂化油浆交联缩合生产道路沥青研究[J].炼油技术与工程,2008,38(10):45-45.
- [15] 柴志杰,任满年.沥青生产与应用技术问答[M].第2版.北京:中国石化出版社,2010:2-8.
- [16] 杨书显.催化裂化油浆拔头调和重交沥青的工业应用[J].河南石油,2005,19(6):91-93.
- [17] 游调义,徐斌.交联催化油浆/减压渣油改质制道路沥青[J].广东化工,2012,39(5):274-275.
- [18] Han S, Sun P, Liu Y M, et al. Revised penetration method based on evaluate high temperature Property of SBS modified asphalt [J]. Materials Science Forum, 2017, 902: 3-8.
- [19] 徐景秀.有机过氧化物交联剂[J].世界橡胶工业,2008,35(8):1-7.
- [20] 张旭阳.催化油浆交联缩合制备道路沥青的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2015.
- [21] 周晶晶,汪红富,向丽,等.催化裂化油浆交联缩合规律[J].武汉工程大学学报,2011,33(1):10-14.
- [22] Stransz O P, Mojelsky T W, Lown E M. The molecular structure of asphaltene: An unfolding story [J]. Fuel, 1992, 71(12): 1355-1363. ■