

# 高凝点蜡基原油的清防蜡剂的研制

王毛毛<sup>1,2,3</sup>,董颖女<sup>1,2,3</sup>,熊青昀<sup>1,2,3</sup>,张怡月<sup>4</sup>,熊金平<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室,北京 100029;
2. 北京化工大学 材料电化学过程及技术北京市重点实验室,北京 100029;
3. 北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室,北京 100029;
4. 北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083)

**摘要:**针对某油田原油蜡含量高、凝点高及采油井易出现结蜡的问题,通过对原油物化性质及结蜡原因的分析,以有机溶剂、表面活性剂、蜡晶改进剂及互溶剂为组分制备出了一种清防蜡剂。结果表明:该清防蜡剂在45℃下的溶蜡速率为24.3 mg/min;处理温度为60℃,加剂量为1.0 g/L时,防蜡率为56.4%。

**关键词:**含蜡原油;清防蜡剂;溶蜡速率;表面活性剂

**中图分类号:**TE358

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)12-0105-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.027

## A reagent of removal and inhibition of paraffin in highly waxy crude

WANG Mao-Mao<sup>1,2,3</sup>, DONG Ying-Nv<sup>1,2,3</sup>, XIONG Qing-Yun<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Yi-Yue<sup>4</sup>, XIONG Jin-Ping<sup>1,2,3\*</sup>

- (1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Function Polymer of the Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
3. The key laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 4. School of Civil & Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100038, China)

**Abstract:** In order to solve the problem that wax locking is easy to happen owing to the high wax content of crude oil, the physical and chemical properties of crude oil and the paraffin deposit reasons are analyzed. A new reagent of removal and inhibition of paraffin is prepared. It consists of organic solvents, surfactants, wax crystal improver and mutual solvent. Experimental results show that the wax dissolving rate is 24.3 g/min at 45℃. The paraffin inhibiting efficiency is 56.4% at 60℃ when 1.0 g/L of this reagent is added.

**Key words:** waxy oil; paraffin removal and inhibitor; wax dissolving rate; surfactants

针对某油田原油含蜡量高、凝点高,在开采及输送过程中随温度、压力等条件的变化易于析出蜡晶,堵塞井筒,影响生产,严重时造成停产的问题<sup>[1]</sup>,采用人工绞车机械清蜡、热力清蜡等物理清蜡技术耗费大,处理周期长,增加了原油的开采成本,因此选用操作简便、费用低的化学清防蜡技术。随着人们环保安全意识的提高及表面活性剂和聚合物在油田中的应用,化学清防蜡剂由最初的反应放热型和溶剂型发展成为兼顾清蜡与防蜡双重作用的油性清防蜡剂、水性清防蜡剂、乳液型清防蜡剂及固体型防蜡剂4类<sup>[2]</sup>。徐艳丽等<sup>[3]</sup>研制了一种由癸二酸聚醚磺酸盐、水和乙醇组成的水溶性清防蜡剂FL-3;李雪源等<sup>[4]</sup>试制成功了乳液型的清防蜡剂CP-1。因水性清防蜡剂溶蜡速率低,清蜡能力差,乳液型清蜡制备和储存时条件苛刻,稳定性差,固体型主要起防蜡作用。为满足油田生产需要,研制开发清蜡速度快、防蜡效果好的油性清防蜡剂势在必行。

## 1 实验

### 1.1 仪器及药品

气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),Agilent公司生产;防蜡效果评价装置,自制;NDJ-5S黏度计,上海佑科仪器仪表有限公司生产;LR30K Plus型材料拉伸机,劳埃德公司生产。

二甲苯、石油醚、环己烷、乙二醇单丁醚,均为分析纯,北京化工厂生产;煤油、汽油、三甲苯、200#溶剂油、AR-36、司盘80、O-30、超强渗透剂JFC,4种乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA-1~EVA-4),均为工业品;58#切片石蜡(医用),阿拉丁生产;油样,国内某油田提供。

### 1.2 实验方法

(1)溶蜡速率按照标准《SY/T 6300—2009 采油用清、防蜡剂技术条件》中规定的方法进行测定。

(2)根据冷指法的原理及文献[5]中测试防蜡

收稿日期:2015-05-19

作者简介:王毛毛(1987-),男,硕士生,研究方向为油田化学品,wangmao88ok@126.com;熊金平(1963-),男,博士,教授,研究方向为油田化学,通讯联系人,xiongjp@mail.buct.edu.cn。

率的方法设计了结蜡装置,并在该装置上进行防蜡效果评价,如图 1 所示。实验时,将装有 100 mL 原油的烧杯放入恒温水浴锅中,加热至析蜡点以上 5 ~ 10℃,恒温后添加一定量的清防蜡剂并搅拌 20 min 后,放入预热至相同温度的结蜡管,调节结蜡管的位置使原油刚好没过刻度线,而后向结蜡管内通入温度为原油凝点的循环冷却水,30 min 后取出结蜡管,常温放置 24 h 后测量其上结蜡物的质量  $m$ ,计算清防蜡剂的防蜡率:

$$E = [(m_0 - m_1)/m_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $E$  为防蜡率,用百分数表示; $m_0$  为未加防蜡剂油样的结蜡质量, g;  $m_1$  为加防蜡剂油样的结蜡质量, g。

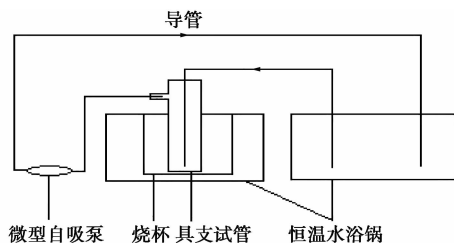


图 1 防蜡率测试装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 原油物性分析

按照标准《SY/T 7550—2004 原油中蜡、胶质、沥青质含量测定法》和《SH/T 0659—1998 瓦斯油中饱和和馏分的烃类测定法(质谱法)》对原油进行了成分分析,结果如表 1 所示,烃组成分布如表 2 所示。由表 1 可知,原油含蜡质量分数较高,为 25.5%,而沥青质、胶质及水的质量分数较少。由表 2 可知,油样含有较多的链烷烃、环烷烃及芳烃,所以在选择溶剂时可以优先选择芳烃类和环烷烃类

溶剂<sup>[6]</sup>。

表 1 原油成分分析

成分	石蜡	沥青质	胶质	水
质量分数/%	25.51	0.42	0.00	0.14

表 2 油样中烃组成

成分	链烷烃	总环烷烃	未鉴定芳烃	总芳烃
质量分数/%	44.6	20.1	33.4	1.9

依据标准《SY/T 0541—2009 原油凝点测定法》测定了原油的凝点,并使用黏度计分别测定了原油升温 and 降温过程的粘温曲线,由此获得了原油的溶蜡点和析蜡点<sup>[7]</sup>,结果如表 3 所示。由表 3 可知,原油的凝点为 30℃,析蜡点为 55℃,溶蜡点为 70℃。

表 3 油样物性分析

凝点	溶蜡点	析蜡点
30	70	55

当原油温度低于析蜡点时,石蜡开始结晶析出。此时清防蜡剂中的蜡晶改进剂通过成核、共结晶与吸附 3 种作用抑制蜡晶的长大、聚集及在管壁上的沉积,降低管壁上的蜡沉积量<sup>[8]</sup>。因此,选择 60℃ 作为加药温度,30℃ 作为冷却水的温度。

### 2.2 清防蜡剂的研制

#### 2.2.1 清防蜡剂各组分的筛选

##### (1) 溶剂的确定

溶剂是清防蜡剂的重要组成部分,能够溶解石蜡,达到清蜡的目的。常用的溶剂有二硫化碳、氯仿、二甲苯、汽油、凝析油和石油醚等。考虑到其他类溶剂溶蜡速率较慢,且含氯及硫的溶剂对原油的后续加工危害较大,所以选用二甲苯、煤油及石油醚等 7 种溶剂进行溶蜡速率测试,结果如表 4 所示。

(上接第 104 页)

- [4] Domański U, Walczak K, Królikowski M. Extraction desulfurization process of fuels with ionic liquids [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 77: 40–45.
- [5] Zhang J, Wang A, Wang Y, et al. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: Catalysis of an amphiphathic hybrid material supported on SiO<sub>2</sub> [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245(1): 65–70.
- [6] Long Z, Yang C, Zeng G, et al. Catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152 [J]. Fuel, 2014, 130(15): 19–24.
- [7] Wang L, Sun B, Yang F H, et al. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by  $\pi$ -complexation and carbon

adsorbents [J]. Chemical Engineering Science, 2012, 73(7): 208–217.

- [8] Song X, Sun L, He G, et al. Isolated Cu(I) sites supported on  $\beta$ -cyclodextrin: An efficient  $\pi$ -complexation adsorbent for thiophene capture [J]. Chemical Communications, 2011, 47: 650–652.
- [9] 周鸿燕. FCC 模拟汽油中氧化一萃取耦合脱硫研究 [J]. 现代化工, 2014, 34(11): 76–80.
- [10] 张瑾, 戴猷元. 络合萃取技术及其应用 [J]. 现代化工, 2000, 20(2): 19–22.
- [11] 田原宇, 姜少华, 谭军, 等. 络合萃取法精制直馏柴油的研究 [J]. 现代化工, 2000, 20(10): 41–43.
- [12] 陈瑞红, 翟翟璞, 刘永刚, 等. 络合萃取法回收生物油加氢水相中的乙酸 [J]. 现代化工, 2014, 34(9): 114–117. ■

表4 溶剂的溶蜡速率

溶剂类型	二甲苯	三甲苯	汽油	煤油	石油醚	环己烷	200 <sup>#</sup> 溶剂油
溶蜡速率/ (mg·min <sup>-1</sup> )	20.5	15.2	15.9	14.0	27.5	19.1	13.3

由表4可知,7种溶剂的溶蜡速率大小依次为:石油醚>二甲苯>环己烷>汽油>三甲苯>煤油>200<sup>#</sup>溶剂油。为充分考查溶剂间是否存在协同效应,选用均匀试验方法,将溶蜡速率较大的石油醚、二甲苯及环己烷进行复配。复配时,需要设置较多的水平数,在保证试验点均匀分散的情况下,考虑到试验次数,设计了均匀试验表U9\*(9<sup>4</sup>)。依据表5中U9\*(9<sup>4</sup>)的使用表,将上述3种溶剂作为3个因素置于U9\*(9<sup>4</sup>)中的第2、3、4列,并将1~9 mL作为各个因素的9个水平,以体积比复配,复配后进行溶蜡速率测试,结果如表6所示<sup>[9]</sup>。

表5 U9\*(9<sup>4</sup>)的使用表

因素数	列号			偏差
	1	2	3	
2	1	2		0.1574
3	2	3	4	0.1980

由表6可知,复配溶剂中3<sup>#</sup>、4<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>、8<sup>#</sup>及9<sup>#</sup>复合溶剂的溶蜡速率均大于石油醚,说明溶剂间存在协同效应。其中,9<sup>#</sup>复合溶剂溶蜡速率最大,为33.6 mg/min,8<sup>#</sup>次之。因此,选用8<sup>#</sup>和9<sup>#</sup>复合溶剂作为清防蜡剂的溶剂。

表6 复配溶剂的溶蜡速率

序号	V(石油醚)/ mL	V(二甲苯)/ mL	V(环己烷)/ mL	溶蜡速率/ (mg·min <sup>-1</sup> )
1 <sup>#</sup>	3	7	9	25.0
2 <sup>#</sup>	6	4	8	26.5
3 <sup>#</sup>	9	1	7	30.0
4 <sup>#</sup>	2	8	6	29.0
5 <sup>#</sup>	5	5	5	25.7
6 <sup>#</sup>	8	2	4	31.0
7 <sup>#</sup>	1	9	3	26.5
8 <sup>#</sup>	4	6	2	33.2
9 <sup>#</sup>	7	3	1	33.6

## (2) 表面活性剂的筛选

表面活性剂既能促进清防蜡剂在原油中的分散和渗透,提高溶蜡速度,又能吸附在蜡晶及管壁表面,抑制蜡晶生长,阻止石蜡在管壁上的沉积<sup>[10]</sup>。因此,称量1 g山梨醇酐单油酸酯(司盘80)、烷基酚醛树脂(AR-36)或脂肪醇聚氧乙烯醚(渗透剂JFC)添加于99 g的8<sup>#</sup>或9<sup>#</sup>复合溶剂中,配制成质量

分数为1%的溶液,并进行溶蜡速率测试,结果如表7所示。

表7 含有表面活性剂的复合溶剂的溶蜡速率

序号	复合溶剂	表面活性剂	蜡蜡质 量/g	时间/ min	溶蜡速率/ (mg·min <sup>-1</sup> )
1	8 <sup>#</sup>	司盘80	0.88	33	26.7
2	8 <sup>#</sup>	AR-36	0.88	26	33.8
3	8 <sup>#</sup>	渗透剂JFC	0.87	26	33.5
4	9 <sup>#</sup>	司盘80	0.88	35	25.1
5	9 <sup>#</sup>	AR-36	0.88	24	36.7
6	9 <sup>#</sup>	渗透剂JFC	0.88	29	30.3

由表7可以看出,AR-36提高了2种复合溶剂的溶蜡速率,而司盘80与渗透剂JFC则起相反作用。其中,AR-36与9<sup>#</sup>复合溶剂复配时溶蜡速率最大,为36.7 mg/min。因此,选用AR-36作为表面活性剂,9<sup>#</sup>复合溶剂作为主溶剂。

## (3) 蜡晶改进剂的筛选

蜡晶改进剂多为高分子聚合物,由长链烷基部分与极性链节部分构成,长链烷基部分与石蜡分子结构类似,可与石蜡共同结晶;而极性链节部分能改变蜡晶晶型,阻止蜡晶形成网络结构,从而达到防蜡的目的<sup>[3]</sup>。常用作蜡晶改进剂的聚合物有聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-丙烯酸酯-丙烯酸三元共聚物等。考虑到产品成本,选用4种EVA作为蜡晶改进剂,并将其溶解于二甲苯中,配制成质量分数为10%的二甲苯溶液。在处理温度为60℃,冷却温度为30℃的条件下,测试了加剂量为1.0 g/L时的防蜡率,结果如表8所示。

表8 4种EVA的防蜡率

EVA种类	空白样	EVA-1	EVA-2	EVA-3	EVA-4
结蜡量/g	1.66	0.75	1.12	1.00	1.16
防蜡率/%	—	55.0	32.5	40.0	30.0

由表8可知,4种EVA均有一定的防蜡效果,以EVA-1的防蜡率最高,因此选用聚合物EVA-1作为蜡晶改进剂。

## (4) 互溶剂的确定

互溶剂能够增加油水间的互溶性,促使清防蜡剂中各组分更好地与原油中石蜡发生作用,多为醇类、醇醚类、乙二胺<sup>[3-11]</sup>。其中,乙二醇单丁醚是一种广泛使用的互溶剂,能增加油水相互溶解度,促使蜡晶溶解并进入油流中<sup>[12]</sup>。

### 2.2.2 清防蜡剂配方的确定

将9<sup>#</sup>复合溶剂、AR-36、EVA-1及乙二醇单丁醚等进行复配,得到清防蜡性能较好的清防蜡剂配

方。优选时,9#溶剂与乙二醇单丁醚分别选为 100 份和 20 份,考查 EVA-1 与 AR-36 添加量对溶蜡速率和防蜡率的影响,其中防蜡率测定时加剂量为 1.0 g/L,结果如表 9 所示。

表 9 清防蜡剂的性能评价结果

EVA-1 含量/份	AR-36 含量/份	溶蜡速率/ (mg·min <sup>-1</sup> )	防蜡率/ %
10	4	19.0	56.8
	2	18.4	55.5
	1	17.3	54.0
5	4	24.3	56.4
	2	22.4	54.6
	1	21.6	51.8

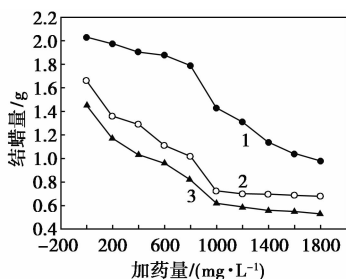
由表 9 可知,当 AR-36 的含量不变时,随着 EVA-1 含量的增加,防蜡率升高,溶蜡速率减小。表明 EVA-1 对于清防蜡剂具有双重作用,既能够通过参与石蜡结晶来抑制蜡晶的生长,提高防蜡率,又能增加清防蜡剂的黏度,抑制石蜡在清防蜡剂中的溶解与扩散过程,降低溶蜡速率。而当 EVA-1 含量不变时,随着 AR-36 含量的增加,防蜡率和溶蜡速率均增加,这是因为 AR-36 能够促进溶剂在石蜡中的扩散及蜡晶改进剂在油样中的分散。因此,选择 100 份 9#溶剂、5 份的 EVA-1、4 份 AR-36、20 份乙二醇单丁醚作为清防蜡剂的配方。

### 2.3 温度与加药量对防蜡效果的影响

在不同处理温度下,测定未加药油样的结蜡量,测试结果如表 10 所示。由表 10 可知,结蜡量随处理温度的升高而减少,在 50 ~ 55℃ 之间降幅较大。当温度高于 55℃,结蜡量降幅较小。为了进一步确定合适的加药量和处理温度,分别在 55、60℃ 及 65℃ 下测试不同加药量下清防蜡剂的防蜡率,结果如图 2 所示。

表 10 不同处理温度下未加药油样的结蜡量

处理温度/℃	50	55	60	65	70
结蜡量/g	7.40	2.03	1.66	1.45	1.21



1—55℃;2—60℃;3—65℃

图 2 不同处理温度下防蜡率随加药量的变化

由图 2 可知,在 3 种处理温度下,结蜡量随加药量的增加而减少。对比 3 种处理温度下的防蜡率曲线,在加药量低于 1.8 g/L 时,结蜡量随着处理温度的升高而降低。60℃ 与 65℃ 下的 2 条结蜡量与加药量关系曲线近似,均低于 55℃,并在加药量大于 1.0 g/L 后,结蜡量降幅减缓。然而,55℃ 下的结蜡量在加药量大于 1.0 g/L 后仍有较大的降幅,这是因为处理温度较低,试验过程中低分子质量的石蜡大量析出,清防蜡剂中的 EVA 有效地抑制了这部分石蜡的结晶与生长。因此,考虑到生产成本和防蜡效果,选择 1.0 g/L 作为最佳的加药量,60℃ 作为现场处理温度。

### 3 结论

(1)通过室内试验研制了一种油性清防蜡剂,其清蜡速率为 24.3 g/min,处理温度为 60℃,加剂量为 1.0 g/L 时,防蜡率为 56.4%。

(2)结蜡量随着处理温度的升高而逐渐降低,在 50 ~ 55℃ 之间的变化较大,随后降幅较小。同一处理温度下,防蜡率随着清防蜡剂加剂量的增加而增大,当加剂量大于 1.0 g/L 时,65℃ 与 60℃ 下的防蜡率趋于稳定,55℃ 下的防蜡率继续升高;不同处理温度下,随着处理温度的升高防蜡率提高。

### 参考文献

- [1] 林罡,张小龙,郭刚,等.长 10 原油析蜡特性分析及化学防蜡剂筛选[J].油田化学,2010,27(1):35-37.
- [2] 徐艳丽,王涛,刘秀华,等.水溶性清防蜡剂 FL-3 研究及现场试验[J].石油化工应用,2013,32(2):37-40.
- [3] 李雪源,成丽娜,蒲澄澄,等.乳液型清防蜡剂 CP-1 试制[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(15):15-16.
- [4] 刘忠运,陆晓峰,汤超,等.油田清防蜡剂的研究进展及发展趋势[J].当代化工,2009,38(5):479-483.
- [5] 周成裕,陈明燕,陈馥,等.轻质油蜡样分析和固体防蜡剂的研制[J].西南石油大学学报:自然科学版,2010,32(6):159-163.
- [6] 刘竟成.油井筒结蜡机理及清防蜡技术研究[D].重庆:重庆大学,2012.
- [7] 李汉勇,宫敬,高鹏举,等.含蜡原油溶蜡点和析蜡点测定方法的比较[J].油气储运,2010,29(10):752-754.
- [8] 吕雷,李克华,张权,等.清防蜡剂的作用机理及影响因素[J].精细石油化工进展,2011,2(12):17-20.
- [9] 孙艳.长庆含蜡原油清防蜡剂作用效果评价及配方调整[D].西安:西安石油大学,2011.
- [10] 陈馥,曲金明,王福祥,等.油井清防蜡剂的研究现状及发展方向[J].石油与天然气化工,2003,32(4):243-245.
- [11] 张小娟.油溶性清蜡剂的研制和评价[J].泸天化科技,2013,1:44-47.
- [12] 唐小斌,王维,刘治民,等.AF 型清防蜡剂的研制及在赵凹油田的应用[J].石油地质与工程,2011,25(3):131-134. ■