

# 精细化工®

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

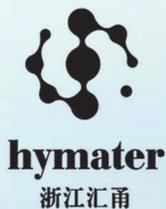
### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



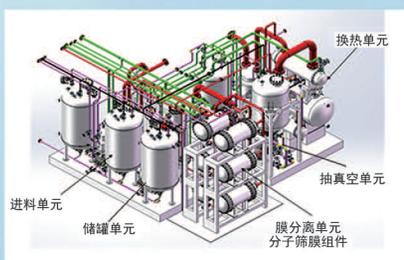
扫描二维码关注我们

## 《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

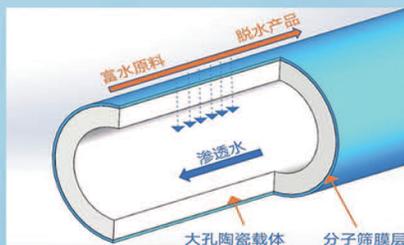


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

油田化学品与油品添加剂

# 高含蜡原油聚烯烃降凝防蜡剂的合成及性能评价

王翔<sup>1</sup>, 张国欣<sup>1\*</sup>, 陆原<sup>1</sup>, 胡廷<sup>1</sup>, 魏强<sup>1</sup>,  
陈严飞<sup>2</sup>, 陈小敏<sup>1</sup>, 曾喆<sup>1</sup>

[1. 中海油(天津)油田化工有限公司, 天津 300480; 2. 中国石油大学(北京), 北京 102249]

**摘要:**以丙烯酸十八酯(ODA)、十八烯(ODE)和苯乙烯(SM)为单体合成三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM), 以其为主剂合成了聚烯烃降凝防蜡剂 POOS, 对三元共聚物的合成条件进行了优化, 并对加剂前后原油流变性、析蜡特性、微观形态以及降凝防蜡效果进行了评价。结果表明, 三元共聚物最优的合成工艺条件为  $n(\text{ODA}) : n(\text{ODE}) : n(\text{SM}) = 5 : 3 : 2$ 、引发剂过氧化苯甲酰含量(以丙烯酸十八酯、十八烯和苯乙烯总质量为基准, 下同)为 5%、反应温度 70 °C、反应时间 8 h。当 POOS 质量浓度为 200 mg/L 时, 原油流变性与未加 POOS 原油相比变化明显, 15 °C 下加剂前后屈服应力为 50.30 和 2.95 Pa, 屈服应力降幅为 94%, 析蜡温度由 31.33 °C 降至 24.94 °C, 凝点由 25 °C 降至 15 °C, 加剂后冷指测试防蜡率为 88.00%, 环道测试防蜡率为 83.70%, 蜡晶形态由针状转变为圆状结晶, 加剂后蜡晶析出分布不均匀, 多个微小蜡晶聚集析出形成单个聚集体, POOS 的加入有效改善了蜡晶分散形态, 抑制网状结构形成, 显著改善了原油低温流动效果。

**关键词:** 聚烯烃; 降凝防蜡; 流变性; 析蜡特性; 微观结构; 油田化学品

中图分类号: TE39; TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 04-0902-09

## Synthesis and performance evaluation of polyolefin pour point depressant and paraffin inhibitor for high waxy crude oil

WANG Xiang<sup>1</sup>, ZHANG Guoxin<sup>1\*</sup>, LU Yuan<sup>1</sup>, HU Ting<sup>1</sup>, WEI Qiang<sup>1</sup>,  
CHEN Yanfei<sup>2</sup>, CHEN Xiaomin<sup>1</sup>, ZENG Zhe<sup>1</sup>

[1. CNOOC (Tianjin) Oilfield Chemical Co., Ltd., Tianjin 300480, China; 2. China University of Petroleum, Beijing 102249, China]

**Abstract:** The polyolefin pour point depressant and anti wax agent POOS was synthesized from ternary copolymer P(ODA-co-ODE-co-SM), which was obtained from reaction of octadecyl acrylate (ODA), octadecene (ODE), and styrene (SM). The synthesis conditions of the ternary copolymer P(ODA-co-ODE-co-SM) were optimized, followed by evaluation on influence of POOS on the rheological properties, wax precipitation characteristics, microstructure, and anti wax effect of crude oil. The results showed that the optimal synthesis conditions of P(ODA-co-ODE-co-SM) were as follows:  $n(\text{ODA}) : n(\text{ODE}) : n(\text{SM}) = 5 : 3 : 2$ , initiator benzoyl peroxide content (based on the total mass of octadecyl acrylate, octadecene and styrene) of 5%, reaction temperature of 70 °C, and reaction time of 8 h. The crude oil added with 200 mg/L POOS exhibited significant changes in rheological properties compared with that without POOS, displaying a drop of yield stress from 50.30 Pa to 2.95 Pa at 15 °C, wax precipitation temperature from 31.33 °C to 24.94 °C, and pour point from 25 °C to 15 °C. Moreover, the crude oil added with POOS showed a wax prevention rate in the cold index test of 88.00%, and a wax prevention rate in the ring test of 83.70%, with the wax crystal morphology changing from needle like to circular crystal, more uneven wax crystal precipitation distribution, and

收稿日期: 2023-04-07; 定用日期: 2023-07-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230281

基金项目: 国家自然科学基金项目(52171285); 天津市科技领军企业重大创新项目(22YDLQGX00020); 中海油能源发展科技重大专项(HFZDZX-GJ2021-02)

作者简介: 王翔(1994—), 男, 硕士, 助理工程师, E-mail: shawnwong1026@163.com. 联系人: 张国欣(1984—), 男, 硕士, 高级工程师, E-mail: zhangx11@cnooc.com.cn.

multiple small wax crystals aggregated and precipitated to form a single aggregate. The addition of POOS effectively improved the dispersion morphology of wax crystals, inhibited the formation of network structures, and significantly improved the low-temperature flow effect of crude oil.

**Key words:** polyolefins; pour point depression and wax prevention; rheology; wax precipitation characteristics; microstructure; oil field chemicals

近年来,随着海上油田开发的持续深入,中国渤海油田所产含蜡质量分数高于10%的含蜡原油比例大幅度提高<sup>[1-4]</sup>。作为一种多组分复杂混合物,含蜡原油的流体状态受环境温度影响较大。原因在于:含蜡原油析蜡点与环境温度的相对变化会导致蜡晶的析出与沉积生长,蜡晶间的相互搭接、重叠、穿插形成空间网状结构<sup>[5-8]</sup>,束缚液相原油的流动,宏观导致原油低温流动性变差。对于海上原油长距离管输以及停输再启动等不同的工况,含蜡原油流动性变差会引起输送管道有效流动面积缩减、动力消耗增多,甚至管道堵塞导致停输无法再启动,严重地制约了含蜡原油的高效开采与长距离输送,成为海上油气开发提质增效的关键技术瓶颈之一。海上原油管输主要依靠管道进出口两端的压差和热温差或加入降凝剂来降低原油凝点,以保障原油流动性安全,但综合考虑吨原油成本、设备投资与沿途损失等因素<sup>[9-10]</sup>,化学法在改善含蜡原油管输、储运中的低温流动性更具有优势,且具有简易便捷、经济性好、可操作性强等特点。

目前,含蜡原油降凝剂主要可以分为烷基芳烃、烯基二酞酸盐、聚氧烷基胺盐、双酯共聚物、乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)及其改性物、聚甲基丙烯酸酯、马来酸酐共聚物和极性含氮化合物等<sup>[11-14]</sup>。烷基芳烃适配性较差且多用于柴油;烯基二酞酸盐成本较高,无法大规模推广应用;聚氧烷基胺盐降凝效果不够明显,且用量较大,影响油气开采的后续处理流程;EVA及其改性物合成工艺条件较为复杂,且自身凝固点高,具有极强的适应选择性;聚甲基丙烯酸酯和双酯共聚物原料成本较高,抗剪切能力较差,且理论研究大多停留在降低柴油与润滑油凝固点阶段,对于含蜡原油的室内研究以及现场应用效果评价较少;马来酸酐共聚物研究广泛,具有能与多种单体形成物质的量比为1:1共聚物的倾向,且降凝效果良好,通过烷基胺或烷基醇与酸酐基团的胺解、醇解作用形成极性含氮或含氧聚合物,也可一定程度上提升降凝效果,但该类极性聚合物合成工艺复杂,经济性不够明显,研究多采用柴油与含蜡模拟油,缺乏现场应用支持。

基于渤海油田含蜡原油油品性质,遵从降凝剂分子结构设计的碳链匹配、极性适应与苯环结构原

则<sup>[15-17]</sup>,本文以丙烯酸十八酯(ODA)、十八烯(ODE)和苯乙烯(SM)为原料,有针对性地开发了一种含有非极性烷基链与极性酯基和苯环侧链的三元共聚物,其参与到含蜡原油的共晶、吸附作用中,并以其为主剂合成聚烯烃降凝防蜡剂(POOS)。三元共聚物中芳香结构的存可提高共聚物在原油中的分散溶解性与渗透能力,增加蜡晶的分散程度,旨在为海上油田化学技术保障原油长距离管输提供兼具经济性与应用性的理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酸十八酯,工业级,济南普莱华化工有限公司;十八烯、过氧化二苯甲酰(BPO),工业级,山东能聚化工有限公司;苯乙烯、甲苯、甲醇,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;聚羧基脂肪酸酯(PHA),工业级,东莞市精科高分子有限公司;渤海原油,中海石油(中国)有限公司天津分公司渤海油田,原油族组分饱和分、芳香分、胶质和沥青质质量分数分别为58.48%、16.80%、7.64%和4.56%,原油蜡质量分数13.89%,密度 $\rho_4^{20}=0.853\text{ g/cm}^3$ ,凝点 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。原油蜡的碳数分布根据SY/T 5779—2008《石油和沉积有机质烃类气相色谱分析方法》测试,结果如图1所示。

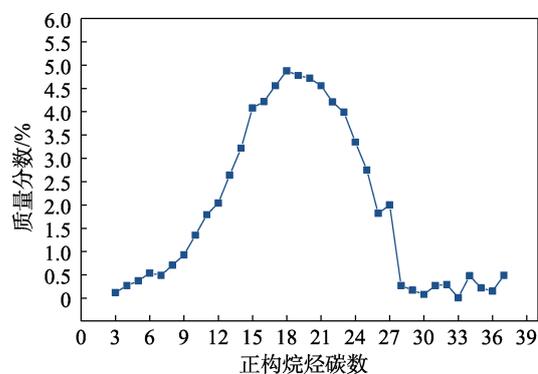


图1 渤海原油蜡碳数分布曲线

Fig. 1 Carbon number distribution curve of Bohai crude oil wax

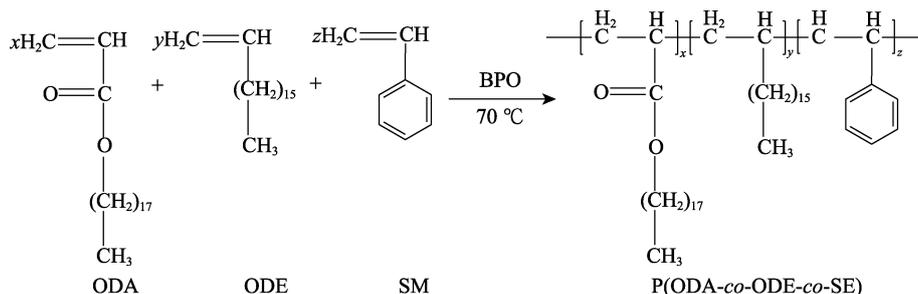
FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪,天津港东科技股份有限公司;JNM-ECZ600R型核磁共振波谱仪,日本电子株式会社;HAAKE-MARS III型流

变仪、RS150 流变仪, 德国 Thermo Fisher 公司; Anton Paar 旋转流变仪, 配有 HAAKE A40 型程控水浴, 其中测试转子使用具有防滑移系统的四叶桨转子 (ST10- 4V-8.8-SN20662), 四叶桨转子直径为 10 mm, 高度为 8.8 mm, Anton Paar 上海 (商贸) 有限公司; DSC Q20 TA 差示扫描量热仪, 美国 TA 仪器公司; OPTIPHOT2-POL 型偏光显微镜, 载物台配套英国 Linkam Scientific Instrument 公司生产的 Linkam PE60 型冷热台 (控温精度为  $\pm 0.1$  °C, 控

温范围为  $-20\sim 90$  °C) 以控制试样温度, 日本 Nikon 公司; CoolSNAP 3.3M 型显微镜专用 CCD 数码相机, 美国 Roper Scientific 公司; DT-4003C 型凝点测定仪, 大连大唐科学仪器有限公司; 动态环道实验装置、静态冷指实验装置, 扬州华宝石油仪器有限公司。

## 1.2 方法

合成三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM) 的反应路线如下所示。



分别将 ODA (56.50 g, 174.1 mmol)、ODE (26.28 g, 104.1 mmol) 和 SM (7.24 g, 69.5 mmol) 加入 250 mL 四口烧瓶中, 随后加入 56.9 mL 溶剂甲苯, 置于室温恒温浴槽, 打开搅拌装置, 搅拌速率控制在 250 r/min, 充分搅拌均匀, 然后对密闭实验装置进行反复的抽真空-充氮气操作 30 min, 以除尽氧气, 随后称取 0.45 g 经过真空 35 °C 低温干燥 6 h 处理的引发剂过氧化二苯甲酰, 溶解于 11.9 mL 溶剂甲苯中配制成 0.15 mol/L 的溶液, 搅拌充分溶解后, 置入恒压滴液漏斗中, 调整恒温浴槽温度至 70 °C, 待反应温度稳定后在 1 h 内连续滴加引发剂溶液, 70 °C 下反应 12 h 后, 减压蒸馏除去多余的甲苯溶剂, 冷却至室温, 用无水甲醇反复冲洗、沉淀、抽滤, 然后置于 70 °C 真空干燥箱中减压干燥 6 h, 即得三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM)。

将 10.80 g 三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM) 与 1.80 g 聚羟基脂肪酸酯和 6.2 mL 溶剂甲苯按照质量比 6 : 1 : 3 配制聚烯烃降凝防蜡剂 POOS。

## 1.3 结构表征与性能测试

### 1.3.1 FTIR 测试

将 2.0 mg 三元共聚物样品置入玛瑙研钵中, 加入 200 mg 溴化钾固体混合研磨, 当样品研磨完全后放入粉末压片机中压成透明圆盘片, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (分辨率  $1.5\text{ cm}^{-1}$ , 波数范围  $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ) 测试其红外光谱。

### 1.3.2 $^1\text{H}$ NMR 测试

将 0.5~2.0 mg 样品溶解于氘代氯仿中, 随后置于 5 cm 样品管中使液面高度达到 3 cm, 采用核磁共振波谱仪在 500 MHz 下进行  $^1\text{H}$ NMR 测试。

### 1.3.3 原油流变性评价

(1) 黏温特性测试: 根据 SY/T 0520—2008, 将原油在 60 °C 下预热处理 1 h, 按规定刻度 8~10 mL 容量加入转筒, 以  $1\text{ °C}/\text{min}$  降至测试温度 15、18、20、25、30、35、40、45、50 °C, 设定剪切速率分别为 10、20、30、40 和  $50\text{ s}^{-1}$ , 控制升温序列为 15~50 °C, 反常点通常在黏温曲线上表现为黏度突变点, 用以划分原油流体特性变化<sup>[18]</sup>。

(2) 触变性测试: 采用剪切率阶跃实验的测量方式<sup>[19-20]</sup>进行原油触变性能测试, 将加剂前后原油在 60 °C 预热 1 h 后, 装入流变仪, 以  $1\text{ °C}/\text{min}$  降至 20 °C, 恒温 30 min 后对样品阶跃式施加 10、20、30、40、 $50\text{ s}^{-1}$  的剪切速率, 每个剪切速率下剪切 300 s, 通过不同剪切速率下剪切应力衰减程度评价剪切速率对原油的剪切稀释程度。

(3) 屈服应力测试: 将原油在 60 °C 预热 1 h 后, 装入流变仪, 以  $1\text{ °C}/\text{min}$  降至测试温度 15、18、20、25 °C, 恒温 30 min 后开始测试程序。采用控应力对数加载方式<sup>[21]</sup>, 初始加载应力为 0.1 Pa, 两个应力数量级之间的加载时间为 100 s, 数据采集频率为 5 Hz。原油的屈服应力取剪切应变迅速增大所对应的剪切应力。

### 1.3.4 原油析蜡特性测试

根据 SY/T 0545—2012 进行原油析蜡特性测试, 首先采用高精度电子天秤称取样品 4~8 mg, 随后将其放入铝坩埚中, 采用配套设施压实密封, 最后将密封好的样品放入仪器的坩埚池中并设置实验程序为实验温度区间 ( $-20\sim 90$  °C)、恒温时间 (1 min) 及降温速率 ( $5\text{ °C}/\text{min}$ ), 通过测试加剂

前后差示扫描量热(DSC)曲线来确定原油析蜡点、析蜡高峰点与析蜡热焓等析蜡特性参数。

### 1.3.5 蜡晶微观形态测试

首先,将玻片和细胞刮子置于冷热台上,预热至60℃后恒温5 min,然后用细胞刮子蘸取适量试样迅速涂于玻片上,使试样在玻片上分布均匀。随后将制备好的玻片置于冷热台上,并以1℃/min的速率降温至实验温度20、25、30℃,通过偏光显微镜观察不同视域下的蜡晶形态并拍摄蜡晶照片。

### 1.3.6 降凝防蜡效果测试

(1)原油凝点测试:根据SY/T 0541—2009,将经60℃热处理的原油油样装入试管,以0.5~1.0℃/min的冷却速率冷却试样至比预期凝点25℃高8℃时,每降2℃观测1次试样的流动性,直至将试管水平放置5 s而试样不流动时的最高温度即为凝点,通过测试加剂前后原油凝点的降幅来评价降凝效果。

(2)原油防蜡效果测试:采用静态蜡沉积冷指实验装置(图2)测试原油静态条件下蜡沉积的情况。首先,将冷指与储油设备水浴分别调整至22与28℃并恒定温度30 min,称取2 L在60℃热处理1 h的原油加入储油设备,以质量浓度为0、100、200、300、400 mg/L的加剂量称取适量原油降凝防蜡剂POOS加入储油设备,打开搅拌器,以100 r/min的速率持续搅拌15 min,保证降凝防蜡剂与原油混合均匀。随后关闭搅拌器,静置12 h,开始实验。规定沉积时间为12 h,将冷指从储油设备中提出,测量沉积高度,静置10 min,保证冷指壁面不再存在原油。加热冷指温度至80℃,称取融化后的沉积物称重,随后进行DSC测试。

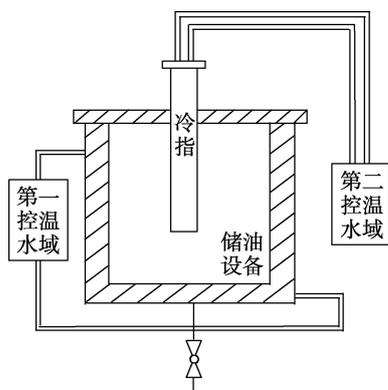
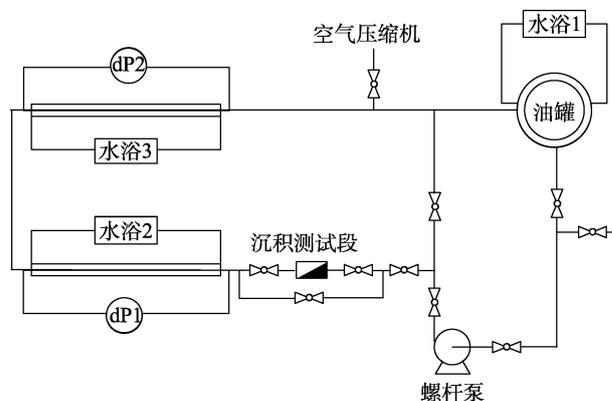


图2 静态蜡沉积冷指实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of static wax deposition cold finger experimental device

采用动态蜡沉积环道实验装置(图3)模拟原油动态流动条件下的蜡沉积情况。首先,将测试段水浴1温度和油罐调整至22与28℃并恒定温度

30 min,随后称取13.5 L在60℃热处理1 h的原油加入油罐,以质量浓度为0、100、200、300、400 mg/L的加剂量称取适量原油降凝防蜡剂POOS加入油罐,打开搅拌器持续搅拌15 min。静置12 h后开启螺杆泵开始实验,保持管道原油流速0.22 m/s,实验过程中对原油进行密封,减少轻组分挥发,待到达规定沉积时间12 h实验结束后停泵,然后将环道切换到吹扫模式,启动空气压缩机以0.05 MPa左右的压力将管道中残余的原油吹扫至废油罐中,每组实验均吹扫1次,以确保沉积物不受吹扫影响,待吹扫结束后,拆卸测试段,进行拉力计牵拉实验,将牵拉出的蜡沉积物收集、称重,再将测试段加热至80℃,沉积物加热融化,收集沉积物并称重,随后进行DSC测试。



注: dP1和dP2代表测试段两端的压力差

图3 动态蜡沉积环道实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of dynamic wax deposition loop experimental device

## 2 结果与讨论

### 2.1 三元共聚物合成条件优化

通过设计 $L_{16}(4^4)$ 正交实验,考察自由基聚合合成反应条件单体物质的量比(A)(丙烯酸十八酯、十八烯和苯乙烯物质的量比)、引发剂含量(以丙烯酸十八酯、十八烯和苯乙烯总质量为基准,下同)(B)、反应温度(C)和反应时间(D)对降凝效果的影响,正交实验因素水平表如表1所示,正交实验结果如表2所示。

如表2所示,各合成因素对聚烯烃降凝防蜡剂降凝效果的影响程度由大到小依次为单体物质的量比>引发剂含量>反应温度>反应时间,最优合成条件组合为 $A_2B_1C_2D_2$ ,即单体物质的量比 $n(\text{丙烯酸十八酯}):n(\text{十八烯}):n(\text{苯乙烯})=5:3:2$ 、引发剂含量为5%、反应温度为70℃、反应时间为8 h,在此条件下,降凝幅度( $\Delta T$ )为12℃。

表 1 L16(4<sup>4</sup>)正交实验因素水平表

Table 1 L16(4<sup>4</sup>) orthogonal experimental factor and level table

	单体物质的量比 (A)	引发剂含量/ % (B)	反应温 度/°C (C)	反应时 间/h (D)
水平 1	6 : 3 : 1 (A <sub>1</sub> )	5 (B <sub>1</sub> )	60 (C <sub>1</sub> )	6 (D <sub>1</sub> )
水平 2	5 : 3 : 2 (A <sub>2</sub> )	6 (B <sub>2</sub> )	70 (C <sub>2</sub> )	8 (D <sub>2</sub> )
水平 3	5 : 4 : 1 (A <sub>3</sub> )	7 (B <sub>3</sub> )	80 (C <sub>3</sub> )	10 (D <sub>3</sub> )
水平 4	4 : 4 : 2 (A <sub>4</sub> )	8 (B <sub>4</sub> )	90 (C <sub>4</sub> )	12 (D <sub>4</sub> )

表 2 L16(4<sup>4</sup>)正交实验结果

Table 2 Results of L16(4<sup>4</sup>) orthogonal experiment

实验 编号	A	B	C	D	ΔT/°C
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	8.0
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	7.5
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	7.0
4	A <sub>1</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>4</sub>	5.0
5	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	11.5
6	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>4</sub>	10.0
7	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>1</sub>	9.5
8	A <sub>2</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	9.0
9	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	8.5
10	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>3</sub>	7.5
11	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	7.0
12	A <sub>3</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	7.0
13	A <sub>4</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>4</sub>	D <sub>2</sub>	7.5
14	A <sub>4</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	6.0
15	A <sub>4</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>4</sub>	5.5
16	A <sub>4</sub>	B <sub>4</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	4.0
K <sub>1</sub>	27.5	35.5	29.0	30.5	
K <sub>2</sub>	40.0	31.0	31.5	31.0	
K <sub>3</sub>	30.0	29.0	30.5	30.0	
K <sub>4</sub>	23.0	25.0	29.5	29.0	
k <sub>1</sub>	6.9	8.9	7.3	7.6	
k <sub>2</sub>	10.0	7.8	7.9	7.8	
k <sub>3</sub>	7.5	7.3	7.6	7.5	
k <sub>4</sub>	5.8	6.3	7.4	7.3	
R	4.2	2.6	0.6	0.5	

由上述最优合成条件下进行 3 次平行验证实验,测得 ΔT 分别为 12.0、12.0、11.5 °C, 相对标准偏差 (RSD) 为 2.99%, 表明优化合成工艺具有重复可行性。

## 2.2 三元共聚物结构表征

### 2.2.1 三元共聚物 FTIR 分析

图 4 为三元共聚物的 FTIR 图。图 4 中, 2927 与 2852 cm<sup>-1</sup> 处出现两个强特征吸收峰, 为 CH<sub>2</sub> 的对称伸缩振动峰或不对称伸缩振动峰, 2927 cm<sup>-1</sup> 处可能是 CH<sub>3</sub> 的伸缩振动峰, 1466 cm<sup>-1</sup> 处出现一中强特征吸收峰, 为 CH<sub>2</sub> 或 CH<sub>3</sub> 的弯曲振动峰, 699 cm<sup>-1</sup> 附近出现的弱特征峰为苯环上 CH 的面内或面外弯曲振动吸收峰, 说明共聚物中存在苯环结构。1734 cm<sup>-1</sup>

处出现一强特征吸收峰, 为酯基的 C=O 伸缩振动峰, 1188 和 1161 cm<sup>-1</sup> 处出现两中强特征吸收峰, 为酯基的 C—O 不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, C=O 和 C—O 结构的出现说明共聚物中存在酯基。3000 cm<sup>-1</sup> 附近和 1620~1670 cm<sup>-1</sup> 附近未出现 C=C 的特征吸收峰, 说明共聚物中没有未反应完全的物质存在, 3 种功能单体有效聚合。

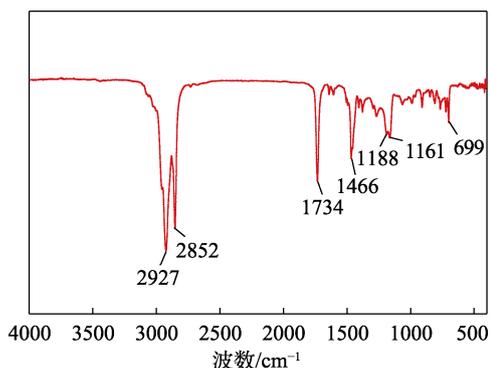


图 4 三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM) 的 FTIR 谱图  
Fig. 4 FTIR spectrum of ternary copolymer P(ODA-co-ODE-co-SM)

### 2.2.2 三元共聚物 <sup>1</sup>HNMR 分析

三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM) 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图见图 5。由图 5 可知, 三元共聚物中 δ=0.87 处归属于端基—CH<sub>3</sub> 中 H 的信号峰, δ=1.26 和 1.28 处归属于中间基团—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—中的 H 的信号峰, δ=4.15 处归属于与酯基—COO 相连的—CH<sub>2</sub> 中的 H 的信号峰, δ=7.30、7.42 和 7.61 处归属于苯环结构中 H 的信号峰, 说明合成产物与目标产物较为吻合。但 <sup>1</sup>HNMR 谱图中 δ=6.0~6.5 处出现较小的双键残留峰, 峰面积较小, 表明有微量反应物残留, 但总体不影响实验结果分析。

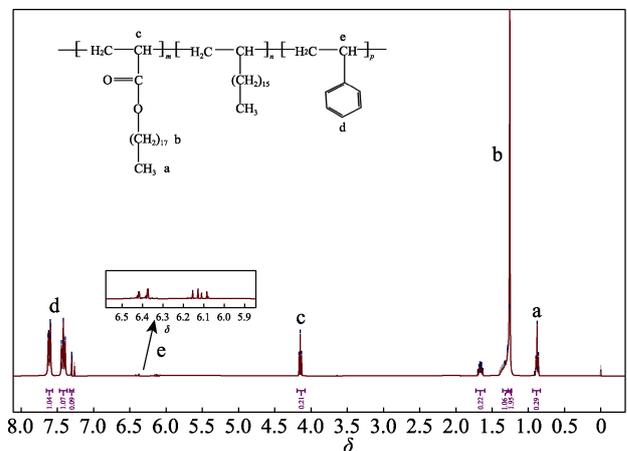


图 5 三元共聚物 P(ODA-co-ODE-co-SM) 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图  
Fig. 5 <sup>1</sup>HNMR spectrum of ternary copolymer P(ODA-co-ODE-co-SM)

## 2.3 添加 POOS 前后原油流变性能分析

### 2.3.1 添加 POOS 前后原油黏温特性曲线分析

原油的黏温曲线以原油表观黏度与温度的宏观对应关系来描述原油微观内部构成发生的改变。控制原油的热处理温度为 60 °C, 通过测量不同剪切速率下添加 POOS 前后原油的黏温曲线, 考察添加 POOS 对原油表观黏度的影响, 结果见图 6。

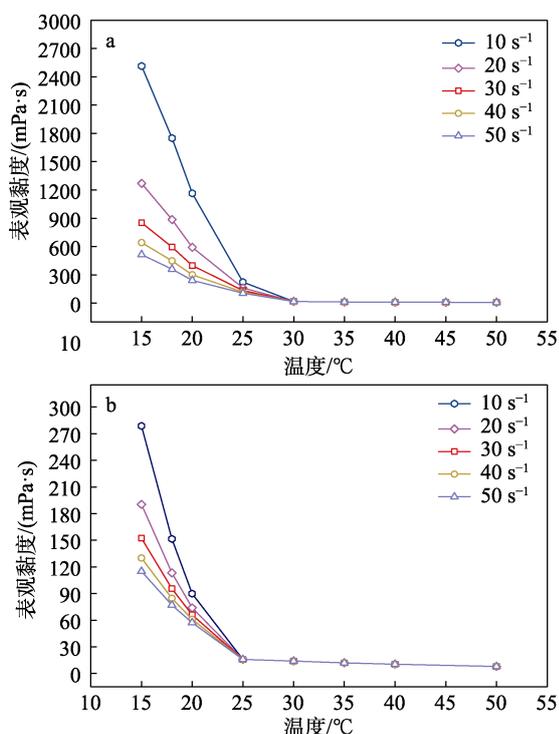


图 6 不同剪切速率下不添加 POOS 原油 (a) 和 POOS 添加质量浓度为 200 mg/L 原油 (b) 的黏温曲线

Fig. 6 Viscosity-temperature curves of crude oil without POOS (a) and with mass concentration of 200 mg/L POOS (b) at different shear rates

如图 6 所示, 添加 POOS 前后原油的表观黏度与温度之间存在线性关系, 随着温度降低, 原油的表观黏度会在反常点温度下激增, 这与温度降低诱导蜡晶析出引起连续相分散介质颗粒增加, 从而导致原油流动阻力增大, 进而宏观表现为原油表观黏度的激增有关。添加 POOS 后原油反常点温度由 30 °C 降低至 25 °C, 也进一步说明了 POOS 对原油流动效果的改性作用。反常点温度将原油流体类型划分为牛顿流体与非牛顿流体<sup>[22-24]</sup>, 在温度高于反常点温度时, 原油保持牛顿流体的状态, 原油表观黏度与剪切速率无关, 低于反常点温度时, 原油表观黏度随剪切速率增大而降低, 在 15 °C 下剪切速率为 10 s<sup>-1</sup> 时, 添加 POOS 前后原油表观黏度从 2513 mPa·s 降低至 279 mPa·s, 降黏率为 88.9%, 可见添加 POOS 有效改善了原油流动性。

### 2.3.2 添加 POOS 前后原油触变性分析

原油的触变性显示了原油在剪切应力作用下, 内部结构随着剪切频率与剪切应力的变化而发生改组的过程。研究表明, 原油触变性在低于反常点温度时较为明显, 而高于反常点温度时则消失, 因此控制原油的热处理温度为 20 °C, 设置剪切速率分别在 10、20、30、40 和 50 s<sup>-1</sup> 条件下测定剪切应力随时间变化曲线, 考察质量浓度为 200 mg/L POOS 的添加对原油触变性的影响, 结果见图 7。

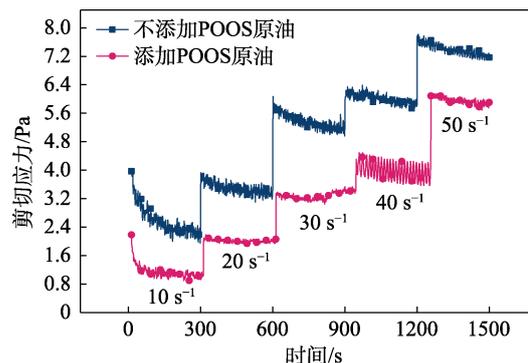


图 7 不同剪切速率下添加 POOS 前后原油剪切速率阶跃上升曲线

Fig. 7 Step up curves of crude oil shear rate before and after adding POOS at different shear rates

如图 7 所示, 当剪切速率恒定时, 剪切应力与剪切时间在一定时间内呈先快后慢的非线性相关降低趋势, 最后趋于平衡。随着剪切速率的逐渐增大, 初始剪切应力也增大, 但剪切应力与剪切时间依然保持非线性关系。原油剪切速率阶跃上升曲线表明, 剪切作用对于原油内部蜡晶结构的破坏与重组是动态平衡的过程<sup>[25-26]</sup>。通过对比添加 POOS 前后原油剪切速率阶跃上升曲线可知, 添加 POOS 后原油的初始剪切应力与平衡剪切应力均有不同程度的降低, 当剪切速率为 10 s<sup>-1</sup> 时, 添加 POOS 前后原油初始剪切应力分别为 3.97 和 2.18 Pa, 平衡剪切应力分别为 2.28 和 1.02 Pa。添加 POOS 对原油触变性改善明显, 原因在于 POOS 对原油内部蜡晶结构与缔合结构产生了抑制和分散作用。

### 2.3.3 添加 POOS 前后原油屈服应力分析

屈服应力是反映高含蜡原油停输再启动难易程度的重要指标<sup>[27]</sup>。控制初始对数加载应力为 0.1 Pa, 通过考察不同温度下添加 POOS 前后原油剪切应力与剪切应变的对应关系, 考察添加 POOS 对原油屈服应力的影响, 结果见图 8。

如图 8 所示, 在不同温度下, 原油剪切应力与剪切应变均呈非线性相关关系。随着剪切应力增大, 剪切应变先快速增加后缓慢增加最后又突然激增。

原因在于当剪切应力小于原油的屈服应力时，原油表面只能发生微小形变，随着剪切应力的持续增大，当剪切应力达到或者大于屈服应力时，原油内部结构产生突变，剪切应变发生突变的点即为原油屈服应力点，也代表原油从静止到启动的状态变化。在 15、18、20、25 °C 下，添加 POOS 前原油屈服应力分别为 50.30、26.53、10.39、5.46 Pa；添加质量浓度为 200 mg/L POOS 后原油屈服应力分别为 2.95、2.16、1.45、1.17 Pa，屈服应力降幅分别为 94%、92%、86%、79%，说明 POOS 的添加能够明显降低原油屈服应力点，使得原油停输再启动的能力有效提升。

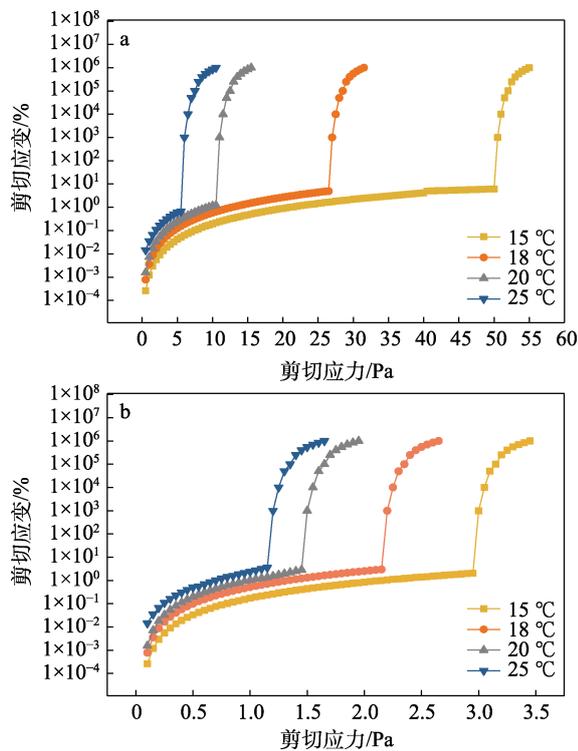


图 8 不同温度下不添加 POOS 原油 (a) 和 POOS 添加质量浓度为 200 mg/L 原油 (b) 的剪切应力与剪切应变关系曲线  
Fig. 8 Shear stress and shear strain relationship curves of crude oil without POOS (a) and with mass concentration of 200 mg/L POOS (b) at different temperatures

### 2.4 添加 POOS 前后原油析蜡特性分析

DSC 用以测定原油析蜡点、析蜡高峰点与析蜡热焓等特性参数，通常用来表征原油的析蜡特性。在实验温度区间内，通过对比添加 POOS 前后原油析蜡点、析蜡高峰点与析蜡热焓的变化，考察添加 POOS 对原油析蜡特性的影响，结果见图 9。

如图 9 所示，添加 POOS 前后原油的析蜡温度由 31.33 °C 降低至 24.94 °C，析蜡高峰点由 21.04 °C 降低至 17.98 °C。通过面积积分计算<sup>[28]</sup>得到的添加剂前后原油析蜡热焓分别为 19.18 和 17.46 J/g，表明 POOS 的添加能够影响蜡质的析出，有效降低析

蜡温度，添加 POOS 后原油析蜡热焓略有降低，说明 POOS 通过影响原油内部蜡晶或缔合结构的形态来改善原油流动性，但几乎不能阻止蜡晶的析出与生长。

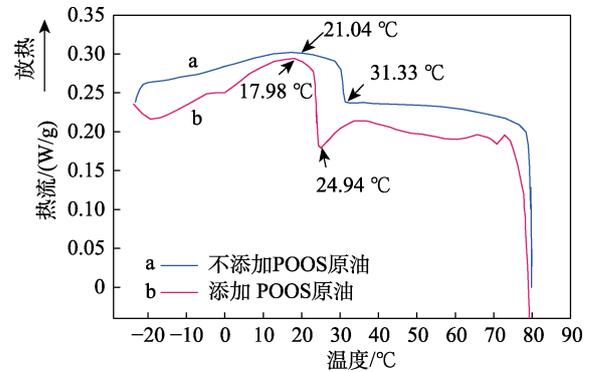
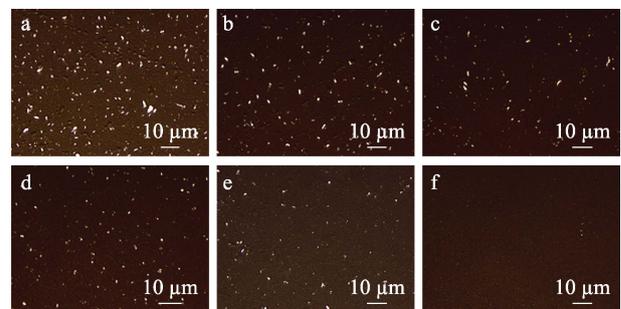


图 9 添加 POOS 前后原油 DSC 曲线  
Fig. 9 DSC curves of crude oil before and after adding POOS

### 2.5 添加 POOS 前后蜡晶微观形态分析

采用偏光显微镜对蜡晶微观形态进行观察，对于探讨添加 POOS 前后蜡晶形态变化具有重要意义。分别在 20、25 和 30 °C 下观察原油蜡晶析出情况，通过对比分析添加 POOS 前后蜡晶形态变化，进而从微观层面揭示聚烯烃降凝防蜡剂 POOS 与蜡晶之间的作用，结果见图 10。



添加 POOS 前：20 °C (a)、25 °C (b)、30 °C (c)；添加 POOS 后：20 °C (d)、25 °C (e)、30 °C (f)  
图 10 添加 POOS 前后原油蜡晶微观形态  
Fig. 10 Microscopic morphology of wax crystals in crude oil before and after adding POOS

如图 10 所示，观察添加 POOS 前 30~20 °C 的原油降温过程 (图 10c~a) 发现，随着温度的降低，原油蜡晶析出逐渐增多，蜡晶形态由无序原油液相中产生呈针状的有序结晶，且蜡晶在体系中的分布较为均匀，局部伴有针状蜡晶的重叠连结。原因在于针状蜡晶相互间更容易锚定，形成空间网状结构，进而包裹束缚液态原油，造成其流动性减弱<sup>[29]</sup>。由添加 POOS 后原油的降温过程 (图 10f~d) 可以发现，添加 POOS 后原油析出的蜡晶呈圆状，且蜡晶在体系中发生不均匀析出，多个蜡晶聚集析出形成

单个大的聚集体, 并且蜡晶颗粒之间形成盘状结构, 原油中存在大片未被蜡晶占据的区域。对比添加 POOS 前后相同温度下的蜡晶析出情况发现, 添加 POOS 对蜡晶分子形成三维网状结构的抑制效果明显<sup>[30-32]</sup>, 原因在于三元共聚物的非极性基团与极性基团通过共晶、吸附等作用影响蜡晶的生长方向与蜡晶尺寸, 使蜡晶的三维网状结构不易形成, 蜡晶尺寸的减小还可增加其在原油中的分散程度, 进而改善了原油的低温流动性。

### 2.6 降凝防蜡效果评价

凝点是衡量原油低温流动性能最显著的指标之一。控制原油热处理温度为 60 °C, 通过改变添加 POOS 的质量浓度, 考察 POOS 质量浓度对原油凝点的影响, 结果见图 11。

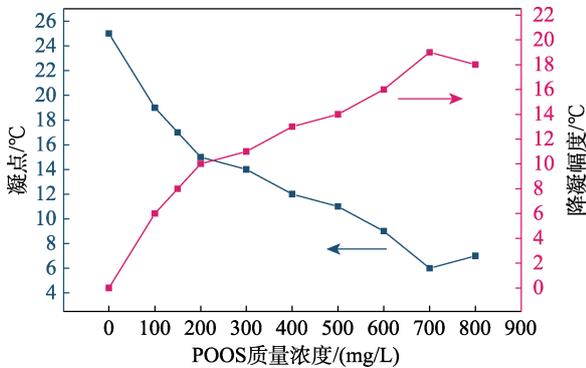


图 11 POOS 质量浓度对原油凝点的影响

Fig. 11 Effect of POOS mass concentrations on solidification point of crude oil

如图 11 所示, 随着 POOS 质量浓度的升高, 原油凝点逐渐降低, 但降低趋势逐渐放缓回落。当添加 POOS 质量浓度为 200 mg/L 时, 原油凝点为 15 °C, 降凝幅度为 10 °C。原因在于 POOS 质量浓度较低时, 三元共聚物非极性烷基链与蜡晶产生共晶吸附作用, 改变了蜡晶的晶型与生长方向, 使其形成的网状空间结构容易被破坏, 同时兼具极性基团在含蜡原油中的溶解性与渗透能力, 增加了蜡晶的分散程度, 有效抑制了蜡晶的生长, 但 POOS 质量浓度过高, 则会引起三元共聚物非极性链的缠结, 使 POOS 无法完全参与到与蜡晶的作用中。

原油的防蜡效果通常采用静态蜡沉积冷指与动态蜡沉积环道实验装置进行测试, 通过控制装置壁温为 22 °C、原油油温 28 °C、沉积时间 12 h、转速和流速分别为 100 r/min 和 0.22 m/s 等条件, 考察添加 POOS 以及 POOS 质量浓度对原油防蜡效果的影响, 结果见表 3。如表 3 所示, 随着 POOS 质量浓度的增大, 沉积质量减少, 防蜡率大体升高, 当 POOS 质量浓度为 200 mg/L 时, 静态冷指实验测试防蜡率为 88.00%, 动态环道实验测试防蜡率为

83.70%, POOS 质量浓度继续升高, 沉积质量趋向于一稳定值, 防蜡效果无较大差异, 这与添加 POOS 减小了原油在冷壁面的沉积速率, 从而影响沉积物的胶凝结构有关。沉积物蜡质量分数趋势与之相反, 随着 POOS 质量浓度的升高, 静态蜡质量分数先增大后略微减小, 原因在于添加 POOS 影响了沉积层厚度与沉积物表面温度, 使得原油与沉积物间温度梯度增大, 进而促进了蜡分子向沉积物中的有效扩散<sup>[33]</sup>。

表 3 静态冷指与动态环道实验原油防蜡效果测试结果  
Table 3 Static cold finger and flow loop crude oil wax control effect test results

实验类型	防蜡效果测试实验结果			
	POOS 质量浓度/(mg/L)	沉积质量/g	蜡质量分数/%	防蜡率/%
静态冷指	0	3.50	24.11	0
	100	1.58	25.53	54.86
	200	0.42	26.98	88.00
	300	0.39	27.14	88.86
	400	0.40	27.08	88.57
动态环道	0	221.70	18.27	—
	100	119.60	20.44	46.05
	200	36.20	24.12	83.67
	300	34.90	24.25	84.26
	400	33.10	24.32	85.07

注: 防蜡率/%=( $m_1-m_2$ )/ $m_1$ ×100, 其中,  $m_1$  为未添加降凝防蜡剂的原油沉积质量;  $m_2$  为添加降凝防蜡剂的原油沉积质量。

通过静态蜡沉积冷指与动态蜡沉积环道实验装置对原油防蜡效果进行测试发现, 不同实验装置的测试结果存在差异, 为了对比两种流场对蜡沉积的影响, 对其沉积物质量进行归一化处理, 计算单位面积沉积物质量, 以消除沉积面积的影响, 结果见图 12。

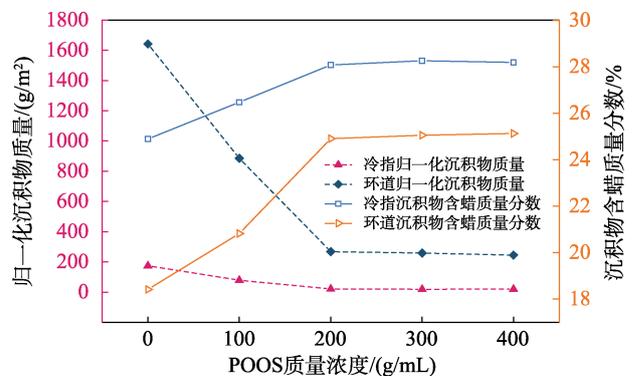


图 12 不同实验装置蜡沉积物性质对比

Fig. 12 Comparison of wax deposit properties in different experimental devices

如图 12 所示, 与冷指相比, 环道归一化沉积物

质量更高,但冷指沉积物中含蜡质量分数更高,这与相同 POOS 质量浓度下不同流场导致的传质边界层厚度有关<sup>[34-35]</sup>,传质边界层厚度的不同影响了蜡分子的扩散驱动力与碳数分布,从而造成测试结果的差异。

### 3 结论

(1) 采用自由基溶液聚合法,以丙烯酸十八酯、十八烯和苯乙烯为单体合成三元共聚物,通过正交实验优化工艺条件为: $n(\text{丙烯酸十八酯}):n(\text{十八烯}):n(\text{苯乙烯})=5:3:2$ 、引发剂用量为 5%、反应温度为 70 °C、反应时间为 8 h。

(2) 添加 POOS 前后原油流变性变化表明,当 POOS 质量浓度为 200 mg/L 时,添加 POOS 前后原油反常点温度由 30 °C 降低至 25 °C,添加 POOS 后原油的初始剪切应力与平衡剪切应力降低,当剪切速率为 10 s<sup>-1</sup> 时,添加 POOS 前后原油初始剪切应力分别为 3.97 和 2.18 Pa,平衡剪切应力分别为 2.28 和 1.02 Pa,添加 POOS 改变了原油触变性;当温度为 15 °C,添加 POOS 前后原油屈服应力分别为 50.30 和 2.95 Pa,屈服应力降幅可达 94%,说明 POOS 改善原油低温流动效果明显。

(3) 添加 POOS 前后原油微观特性与结构分析表明,添加 POOS 前后原油的析蜡温度由 31.33 °C 降低至 24.94 °C,析蜡热焓分别为 19.18 和 17.46 J/g,添加 POOS 前后蜡晶形态由针状结晶转变为圆状结晶,且蜡晶析出分布更为不均匀,多个蜡晶聚集析出形成单个大的聚集体,并且蜡晶颗粒之间形成盘状结构,说明 POOS 有效改善了蜡晶的分散形态,对蜡晶分子形成三维网状结构的抑制效果明显。

(4) 添加 POOS 前后原油降凝防蜡效果表明,当 POOS 质量浓度为 200 mg/L 时,原油凝点为 15 °C,降凝幅度为 10 °C,静态冷指实验测试防蜡率为 88.00%,动态环道实验测试防蜡率为 83.70%,添加 POOS 对原油降凝防蜡效果显著。

### 参考文献:

[1] YUE J P (岳军培), LIU P B (刘朋波), WANG G Y (王广源), *et al.* Differences in physical properties and causes of crude oil from the Penglai 20-2 oil field in Bohai[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition) (成都理工大学学报:自然科学版), 2021, 48(1): 63-71.

[2] WAN Y H (万贻华). Research on wellbore wax cleaning and control methods and parameter optimization in Kenli10-4 oilfield[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2019.

[3] DONG C Y (董长友), REN Z Y (任志勇), QU R T (曲日涛), *et al.* Research on the rheological characteristics of Bohai high pour point waxy crude oil and evaluation of the effect of pour point depressants[J]. Modern Chemical Research (当代化工研究), 2017, 19(7): 109-111.

[4] CAI Y (蔡艺). Experimental study on the flow characteristics and wax precipitation characteristics of waxy crude oil emulsions in Bohai oilfield[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing)

[中国石油大学(北京)], 2017.

[5] YAO Z M, ZHANG Y Y, ZHENG Y Z, *et al.* Enhance flows of waxy crude oil in offshore petroleum pipeline: A review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208(Part C): 109530.

[6] YANG F (杨飞), XIA X (夏雪), ZHANG X P (张晓平), *et al.* The effect of ethylene vinyl acetate/asphaltene composite pour point depressant on the rheological properties of Qinghai waxy crude oil[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报:自然科学版), 2022, 46(2): 196-204.

[7] XIA X (夏雪), YANG F (杨飞), LI C X (李传亮), *et al.* Research progress on polymer/micro nano composite waxy crude oil pour point depressants[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) [石油学报(石油加工)], 2022, 38(2): 436-448.

[8] ELBANNAI S A, ABD E, AL-HUSSAINI A S, *et al.* Synthesis, characterization, and performance evaluation of novel terpolymers as pour point depressors and paraffin inhibitors for Egyptian waxy crude oil[J]. Petroleum Science and Technology, 2022, 40(13/18): 2263-2283.

[9] KIYINGGI W, GUO J X, XIONG R Y, *et al.* Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques[J]. Petroleum Science, 2022, 19(5): 2343-2357.

[10] LI N, MAO G L, SHI X Z, *et al.* Advances in the research of polymeric pour point depressant for waxy crude oil[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 39(8): 1-27.

[11] WEI L X (魏立新), SONG Y (宋洋), GENG X H (耿孝恒), *et al.* Research progress and development trend of crude oil pour point depressants[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2021, 41(3): 26-30, 35.

[12] ZHANG H L, YU H L, GAO Y, *et al.* Research progress of new nanocomposite pour point depressant: A mini-review[J]. Petroleum Science and Technology, 2021, 39(9/10): 1-10.

[13] ZHANG J, JING G, LIU Y, *et al.* Research progress and discussion of waxy crude pour point depressants: A mini review[J]. Recent Innovations in Chemical Engineering, 2020, 13(4): 323-331.

[14] LONG X Z (龙小柱), WANG C (王闯), WANG X X (王肖肖), *et al.* Synthesis and pour point depression effect of wax oil pour point depressant PMST[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2013, 30(7): 784-788, 797.

[15] ZHANG J L (张金利), WU C J (武传杰), LI W (李轶), *et al.* Research progress in molecular design of pour point depressants[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2002, 21(4): 239-242, 256.

[16] ZHENG B R (郑斌茹), MAO G L (毛国梁), LIU Z H (刘振华), *et al.* Research progress on the pour point depression mechanism and molecular design of crude oil pour point depressants[J]. Petrochemical Industry (石油化工), 2017, 46(6): 801-809.

[17] KHAKLARI G H, TALUKDAR P. A review of various pour point depressants used for flow assurance in oil industries[J]. IJEAST, 2021, 6(1): 335-352.

[18] LU H (陆辉), YANG S L (杨胜来), WANG Y X (王玉霞), *et al.* The rheological study of high pour point oil in block 3/7 of Sudan[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2012, 12(13): 3222-3225.

[19] GUO L P, HAN X, LEI Y, *et al.* Study on the thixotropy and structural recovery characteristics of waxy crude oil emulsion[J]. Petroleum Science, 2021, 18(4): 1195-1202.

[20] PU H Y (蒲红宇). Study on the thixotropic characteristics and model of waxy crude[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.

[21] WANG T S, XU J, WANG M L, *et al.* Synthesis of comb-type copolymers with various pendants and their effect on the complex rheological behaviors of waxy oils[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(11): 1-10.

[22] ZHANG H R (张桢然). Characterization of the properties of South China Sea crude oil and the effect of pour point and viscosity reducing agents on its rheological properties[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2015.

[23] WU Y M, NI G D, YANG F, *et al.* Modified maleic anhydride co-polymers as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(1): 995-1001.

[24] SHE Q L (余庆龙). Study on the synthesis and performance of crude oil pour point depressants[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (东北石油大学), 2013.