

文章编号:1000-4092(2022)02-373-08

原油活性组分及相互作用对乳状液稳定性影响的研究进展*

孙琳¹,任梓寒¹,石彦²,武建明²,蒲万芬¹,邹滨阳¹

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500; 2. 中国石油天然气集团有限公司新疆油田公司准东采油厂, 新疆 阜康 831511)

摘要:原油生产过程中,活性组分易使原油形成大量乳状液,主要包括沥青质、胶质、石油酸和蜡等。基于这些活性组分的组成与存在状态,阐述了各活性组分对乳状液稳定性的影响机制,重点剖析了各活性组分与沥青质间的相互作用及其对乳状液稳定性的影响。指出沥青质是构成界面膜的主要成分,适量的胶质能对沥青质起到协同乳化的作用。不同相对分子质量的石油酸与沥青质相互作用的结果也不同,蜡组分在结晶或与沥青质相互作用时能增强界面膜的强度。最后提出了目前存在的问题,并展望了发展趋势。

关键词:原油;活性组分;亚组分;相互作用;乳状液;界面膜;稳定性;综述

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.031

中图分类号:O648.2³

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



乳状液作为一种多相分散体系,被广泛应用于钻井、食品、医药、化妆品、化工、机械加工等多种领域。在油田开发中,95%的原油以乳状液形式采出^[1]。由于油水两相会在生产和运输过程中(如流经储层岩石、井底射孔、地面设备等)受到各种剪切作用,这些剪切作用能使原油中的活性成分(如沥青质、胶质等)逐渐吸附于油水界面上,并使油水乳化形成乳状液^[2]。在储层中,油水适度乳化能增加驱替相黏度,并在狭窄孔喉中产生叠加贾敏效应,进而改善流度比,扩大波及体积^[3]。但在地面上,乳状液的出现通常是不理想的,因为乳状液会增加储存、运输和炼制过程中设备的负担^[4]。因此,乳状液的稳定不仅影响原油的采收率,还影响原油生产的整

体盈利能力。有效利用原油中的活性组分,在水驱过程中形成具有恰当稳定性的原油乳状液,对改善流度比、扩大波及效率,乃至降低破乳和运输成本均有重要意义。本文综述了国内外原油中的不同活性组分,尤其是各组分及其相互作用对原油乳状液稳定性的影响。

1 沥青质对乳状液稳定性的影响

1.1 沥青质的结构与存在形态

原油是十分复杂的烃类混合物,直接分析原油组成是十分困难的。常见的分离方法有根据沸点分离的实沸点蒸馏法(TBP),根据极性分离的液固吸附色谱法(LASC)。目前,最常采用的是四组分

* 收稿日期:2021-08-24;修回日期:2021-10-11。

基金项目:国家自然科学基金“黏度可控的原位增黏体系构建及高效驱油机理研究”(项目编号U19B2010)。

作者简介:孙琳(1982—),女,副教授,硕士生导师,从事提高采收率技术与机理方面的研究,E-mail:slswpu@163.com。任梓寒(1996—),男,本文通讯联系人,西南石油大学油气田开发工程专业在读硕士研究生(2019—),研究方向为提高油气采收率,通讯地址:610500 成都市新都区西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,E-mail:rz0601@163.com。

分离法(SARA),其中不溶于小分子正构烷烃而溶于苯的物质被称为沥青质^[5]。沥青质通常含有较多的杂原子和极性基团,如羟基、羧基、氨基、吡啶、吡咯等^[6],是原油中极性最强、相对分子量最大的活性组分。但作为一种复杂的高分子混合物,沥青质的相对分子量很难准确测出^[7],现通常认为其相对分子质量为500~1000。

从20世纪60年代开始,以曼德福为首的众学者使用各种分析方法系统研究了沥青质的结构,并提出诸多可能的沥青质模型。其中认可度较高的模型包括以下几种(图1)。由Alvarez等^[8]提出的群岛模型,由Kuznicki等^[9]提出的大陆模型(也称孤岛模型)和阴离子大陆模型,和目前被广泛接受的Yen-Mullins模型^[10]。Yen-Mullins模型假设沥青质是以多个芳香环(PAH)组成的稠合芳香环为结构核心,周围连接有若干个环烷烃、芳香烃和长度不一的正构或异构烷基侧链;同时分子中还含有S、N、O等杂原子基团,并可能络合Ni、V、Fe等金属元素。其中,杂原子基团会形成一系列具有氢键的官能团,这会影响沥青质电子云密度,从而影响沥青质相互作用的强度^[11]。

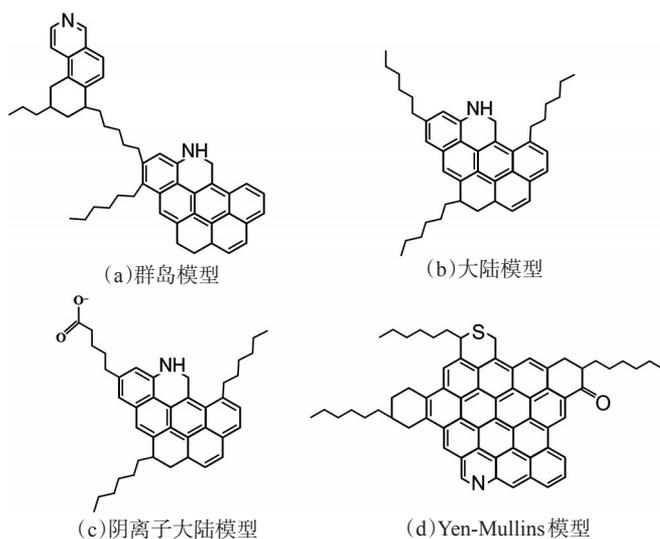


图1 沥青质结构模型^[12]

与沥青质结构模型一样,沥青质在原油中的存在形态也经过了漫长的发展^[13]。20世纪20年代,基于沥青质溶液的丁达尔效应,Nellensteyn等^[14]发现沥青质含有不能透过半透膜的物质,率先提出将沥青质和原油看作胶体分散体系。Mack^[15]和Pfeiffer

等^[16]随后在该体系的基础上,进一步完善出目前普遍认可的石油胶体模型。该模型以沥青质为胶体核心,以吸附在沥青质表面或部分溶剂化的胶质与重质芳烃为稳定剂,以饱和分和芳香分为分散介质。极性和芳香性最强、相对分子量最大的胶质分子最靠近沥青质,其周围又吸附一些极性和芳香性都较低的组分,逐渐且连续地过渡到胶体中心的外围空间^[17],如图2所示。总的来说,沥青质对胶质的强烈吸附是形成石油胶体的基础,只有当沥青质、胶质与其他原油组分相对含量和性质相匹配时,体系才能稳定^[18]。

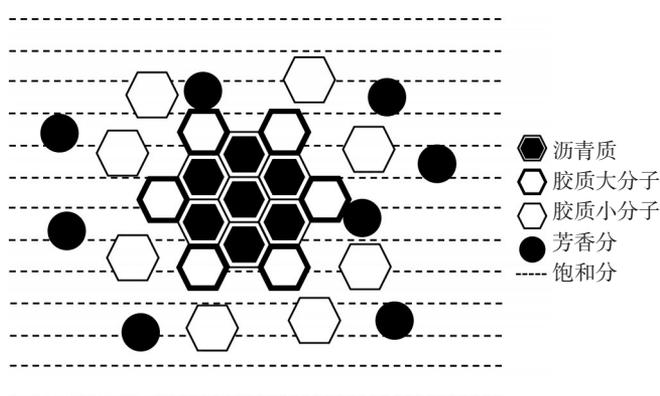


图2 石油胶体模型^[16]

1.2 沥青质及亚组分对乳状液稳定性的影响

沥青质包括成百上千种不同的亚组分,其中一些极性、溶解度差的亚组分易通过稠合芳香环的共轭效应自组装形成纳米聚集体或纳米颗粒并锚定于油水界面,赋予界面膜弹性和刚性,并对乳状液产生稳定作用^[189]。为梳理沥青质结构与其性质的关系,研究者基于不同方法对沥青质的亚组分进行了分类。

Buenrostro等^[20]提出了常用的沥青质亚组分分离方法——混合溶剂沉淀法(图3)。王巧平^[21]用该方法将分离得到的5种亚组分溶于甲苯溶剂,并与去离子水乳化,发现乳状液能在长时间内保持稳定,其中A5稳定性最强,A4、A3、A2次之,A1稳定性最差。孙成香^[22]测定了用该方法得到的各亚组分的红外光谱,发现A1含有大量芳香环化合物,A2、A3、A4和A5可能含有一定的酸、酯、醛、酚、硫醇、硫醚、酰胺等基团,但A5的含量最多,说明其结构复杂、界面活性高,这有利于形成稳定的油水界面膜。

Acevedo 等^[23]提出另一种沥青质亚组分分离方法——对硝基苯酚(PNP)沉淀法(图4),即使用 PNP 和正庚烷作为再沉淀剂,可分离得到亚组分 A1~A3。孙胜男^[24]用该方法对分离得到的 3 种亚组分进行元素分析和核磁共振氢谱测试,发现 A1 的 H/C 比最低,芳碳率和缩合程度最大,杂原子含量最高,且具有明显的芳香片层堆叠结构。因此,可将 A1 视为沥青质缔合体的核心。A2 和 A3 的 H/C 依次增高,芳碳率逐渐降低。因此,Acevedo 等^[25]推测 A2 可能为含长桥链的芳香烃类。它能弯曲折叠包裹 A1,使沥青质缔合体增大。A3 可能为沥青质支链上的烃类衍生物。

季侯汐^[26]将沥青质溶于二甲苯和煤油配制成 100 mg/L 的模拟油,两种溶剂以不同比例与水搅拌

后发现,随着模拟油中二甲苯的含量逐渐升高,乳状液的稳定性先逐渐增强,在 40% 时达到最大值后逐渐减弱。在二甲苯的含量适当时,沥青质会以分散状态自发吸附于油水界面上,增强界面膜的稳定性;但在二甲苯含量过多时,沥青质在二甲苯中的溶解度增加,导致界面膜上的沥青质含量减少,界面膜强度相应减弱。Sjblom 等^[27]也提出,与单独的沥青质分子相比,乳状液在很大程度上被胶束沥青质聚集体稳定。然而,Narve 等^[28]认为沥青质无论是分子形式、纳米聚集体形式还是簇状形式都具有界面活性,均能与胶质等界面活性组分形成交联网络。

可以看出,沥青质是稳定原油乳状液的主要成分,而沥青质的溶解状态和浓度又与界面膜的强度

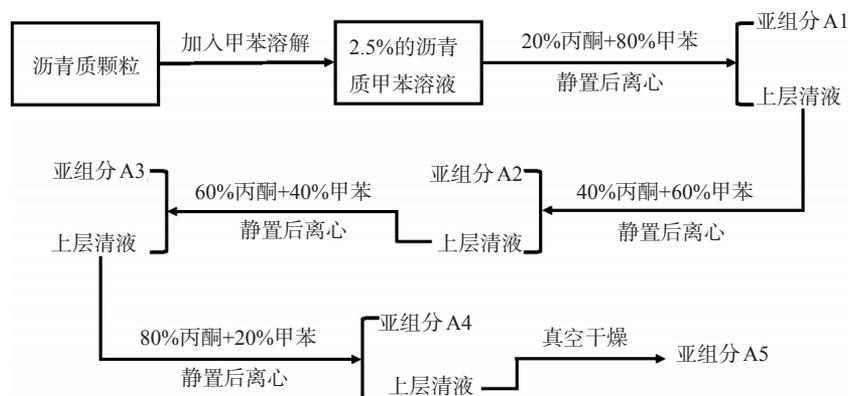


图3 混合溶剂沉淀法

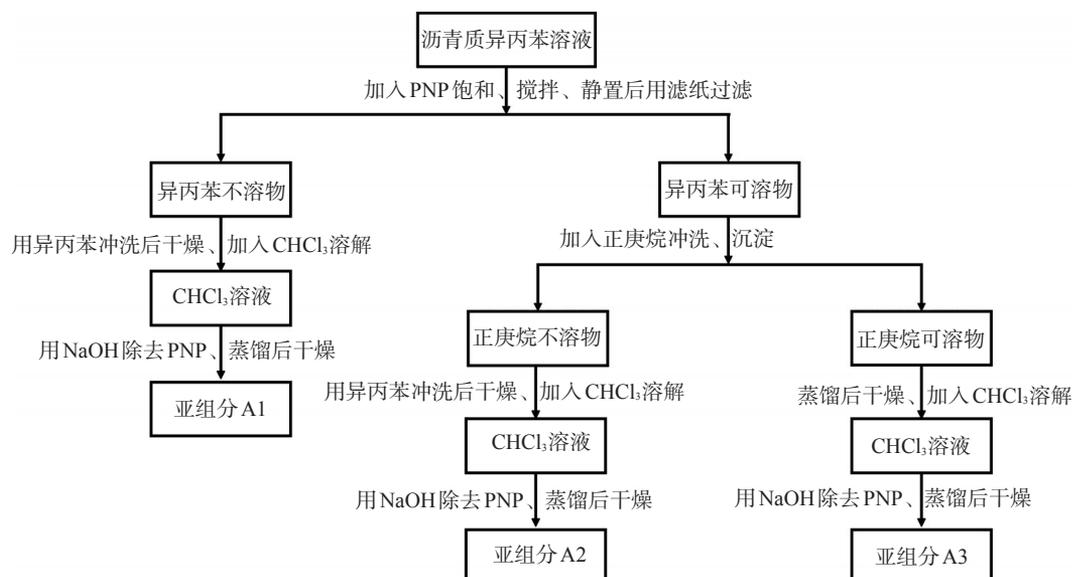


图4 对硝基苯酚沉淀法

息息相关。在分子间范德华力、氢键、电荷转移作用和 π - π 键等多种相互作用下,沥青质分子会不断聚集于界面膜,使界面膜具有良好的弹性和刚性。在一定范围内适当增加沥青质的浓度时,沥青质分子会在界面膜上重新排列并逐渐致密化,此时乳状液也会愈发稳定。

2 胶质对乳状液稳定性的影响

2.1 胶质的组成与存在形态

四组分中胶质是原油中极性和分子量仅次于沥青质的组分,两者的组成和性质相似,都是以稠合芳香环为核心,周围连接着烷基侧链。与沥青质不同,胶质的分子体积和相对分子质量较小,且多以单分子形式存在。Yen等^[29]认为,沥青质的分散状态和分散程度很大程度上取决于胶质的含量。当没有胶质分子时,沥青质会由于分子间 π - π 键的相互作用而形成沥青质微粒,微粒不断聚集直至聚沉。当胶质分子增多时,由于胶质和沥青质之间的氢键作用,胶质会吸附在沥青质表面与其形成胶束,并使沥青质彼此分散。Mclean等^[30]也认为胶质能通过溶剂化作用来改善沥青质在原油中的分散状态。但当胶质分子过多时,胶质分子除了会吸附在沥青质表面,还会因为分子之间的相互作用而使沥青质聚沉(图5)。

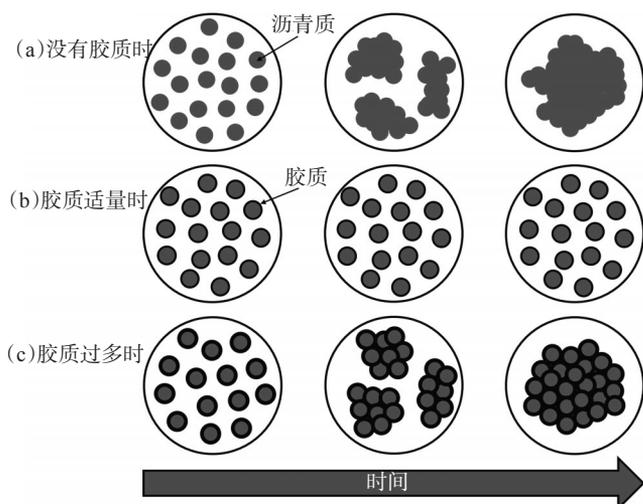


图5 胶质对沥青的3种影响模型^[32]

Olga等^[31]认为,胶质在胶溶和分散沥青质时,会先在沥青质表面形成吸附层,随着胶质分子不断吸附,相对分子质量较低的胶质分子会逐渐穿透沥青

质进入其微孔中,并沿着沥青质的网状结构蠕动,对沥青质产生胶溶和分散作用,阻止沥青质缔合。此时胶质分子中稠合芳香环和烷基侧链越多,则界面膜的稳定性越好。

2.2 胶质与沥青质相互作用对乳状液稳定性的影响

由于胶质在界面上的吸附量较少,且形成的膜为液体流动膜,膜的强度较低,容易被破坏,因此胶质本身不能起到稳定界面膜的作用^[33]。但胶质对沥青质有很强的协同乳化作用,两者形成胶束后,会通过多种作用形成稳定的乳状液^[34]。(1)胶束产生空间位阻。其脂肪侧链能深入油相,不但增加了界面膜的弹性与刚性,也能使沥青质微粒充分分散在原油中,有效抑制液滴之间的互相聚并,该阻力在高盐度条件下较为明显。(2)电黏作用。胶束带有很多的极性基团,因此会在水中电离出大量阴阳离子。亲水的阳离子吸附在水相一侧,亲油的阴离子吸附在油相一侧,二者产生一个小型静电场。当液滴相互靠近时,电场力会阻碍液滴的聚并,该阻力在低盐度条件下较为明显。

孙成香^[22]将胶质与沥青质按不同比例配制成0.044%的甲苯溶液,与水测定扩张黏弹性后发现,当沥青质与胶质的比为1:1、2:1、4:1时,测定的扩张模量和弹性模量小于沥青质中不加胶质的情况,且沥青质的含量越多测定的模量越小。当沥青质与胶质的比为1:2和1:4时,测定的扩张模量和弹性模量都有所增大,且胶质越多增幅越明显。实验结果说明,胶质和沥青质对界面膜的影响与二者的比例有关,加入适量的胶质能有效阻止沥青质的缔合作用,并使沥青质充分分散形成致密的界面膜。

3 蜡对乳状液稳定性的影响

3.1 蜡的组成与存在形态

四组分分离得到的其他两种组分,饱和烃是一种界面惰性物质,芳香烃是一种弱极性物质,二者均不具备较强的界面活性。蜡属于饱和烃和芳香烃的混合物^[35]。原油中的蜡由正构烷烃、酯、脂肪醇等组成。与传统意义上的石蜡不同,原油中的蜡组分除了含有蜡分子,还含有高级脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺等极性化合物,但由于蜡分子中的界面活性物质较少,因此并不能使油水形成稳定的乳状液^[36]。同时原油也存在析蜡点,当原油温度降至析蜡点以

下时,原油会先析出高碳蜡,后析出低碳蜡,此时一些极性化合物会伴随蜡分子一起析出形成蜡晶^[37]。由于极性化合物的存在,使蜡晶成为具有较强亲水特性的固体颗粒。适量的蜡晶不仅能聚集在液滴之间阻碍液滴靠近、保持液膜的厚度^[38],还能吸附在油水界面形成具有一定强度的空间网状结构,增强界面膜的黏度与强度(图6)。

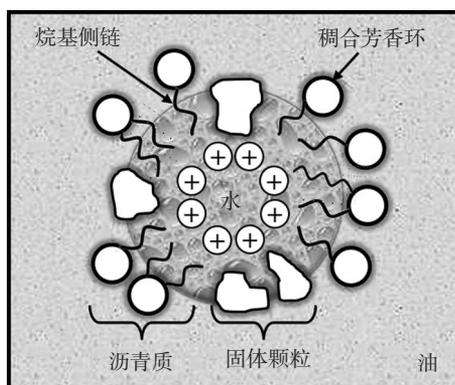


图6 蜡晶与沥青质稳定乳状液示意图

3.2 蜡与沥青质相互作用对乳状液稳定性的影响

李明远等^[39]将北海原油分离得到的蜡组分溶于煤油中,在室温下与水搅拌,高熔点的蜡组分会逐渐在油相中形成蜡晶,产生机械屏障并阻碍液滴的聚并。但升高温度,蜡晶会逐渐融化,蜡晶的作用也逐渐减弱,乳状液稳定性也随之降低。当向模拟油中加入沥青质后,油水界面张力将显著降低,形成的乳状液比蜡晶稳定乳状液的更稳定。季侯汐^[26]将蜡组分溶于煤油中配制成不同浓度的模拟油,与水搅拌后,乳化刚结束即明显分层,且下层水较为清澈,表明蜡在单独存在时并不能让油水形成稳定的乳状液。Bobra^[40]的研究也表明,当模拟油中仅含有蜡时无法形成稳定的乳状液,而在含有0.01 g/mL 沥青质的模拟油中加入0.05~0.1 g/mL 蜡后,蜡分子会形成蜡晶,与沥青质共同作用形成较为稳定的乳状液。代佳林^[41]结合屈服应力测定与微观观察指出,少量的沥青质能使蜡晶粒径变小、网状结构增强、更加有序和稳定。谭英杰等^[42]认为,沥青质与蜡的相互作用取决于沥青质的缔合程度。当沥青质浓度较高(大于临界胶束浓度时),沥青质间趋于絮凝,并在分子间作用力下与蜡分子结合,二者最终聚集成大块晶体并共同沉积。当沥青质浓度较低时(小于临界胶束浓度),分散状态下的沥

青质会与蜡分子结合,有效分散其结构使其不能凝结成晶体。同时,他们的极性官能团(如—OH、—C=O、—N—H等)可与水形成氢键,继而抑制沥青质的聚集,这有利于形成稳定的O/W型乳状液,且比单独通过沥青质稳定的乳状液更稳定。

4 石油酸对乳状液稳定性的影响

4.1 石油酸的组成与存在形态

近代以来,许多科学工作者发现高酸原油在采出时也存在一定的乳化现象,因此认为石油中的酸性化合物也是一种活性组分,并将其统称为石油酸。其亚组分包括脂肪酸、环烷酸(包括单、双和三环环烷酸)、芳香酸(包括烷基苯酸、单环烷基苯酸和二环烷基苯酸)和酚类化合物^[43]。一般认为,原油中的石油酸主要指环烷酸,约占石油酸总含量的85%,其烷基侧链上大多连有羧基,环数从1个到6个不等,多为稠合的二环和三环环系,可能的结构如图7所示。可以发现,其结构与沥青质的Yen-Mullins模型较为相似。这是由于对原油活性组分采取的分类方法不同,实际上石油酸广泛存在于沥青质和胶质中。目前常用碱醇萃取法(AAE)和离子交换色谱法(IEC)得到石油酸组分,但由于原油组成的复杂性,即使对同一种原油进行石油酸组分分离,研究的结果也不同^[44]。油田上常用碱性水驱的方法,让碱液(多为无机碱)与石油酸作用,从而有效降低界面张力^[45]。

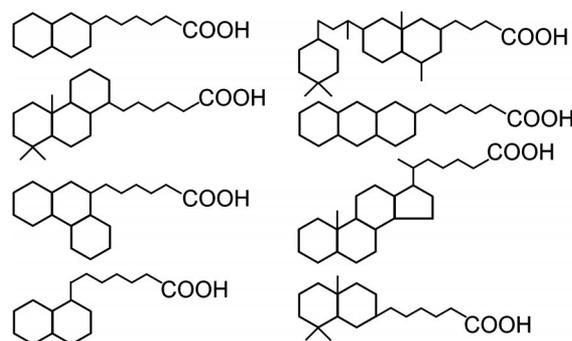


图7 环烷酸可能的结构式

4.2 石油酸与沥青质相互作用对乳状液稳定性的影响

原油中某些高分子酸性组分(如烷基羧酸、烷基苯羧酸、稠化芳香环酸等)可与水相中的碱性物质发生皂化反应,形成具有一定界面活性的钙皂,

也叫石油酸皂或石油酸盐,不仅降低了油水界面张力,也能有效提高界面膜的强度^[46]。当这些酸性组分及石油酸皂的浓度足够高时,还能在油水界面形成层状液晶膜或近液晶相,以此增强乳状液的稳定性。然而,与沥青质亚组分一样,并非所有的石油酸都有利于乳状液的稳定,比如,Brandal等^[47]研究发现,含多支链结构的石油酸会因空间位阻过大而降低乳状液稳定性。Arla等^[48]认为来自轻质馏分的石油酸相对分子质量较低,R基团也以脂肪链为主,主要起到降低界面张力的作用,但难以形成稳定的乳状液;来自中质馏分的石油酸,在高pH值和含水率时会形成O/W型乳状液;而来自重质馏分的石油酸,会与沥青质、胶质共同作用,使原油形成非常稳定的W/O型乳状液。Aske^[49]等发现,当体系pH值呈中性时,在沥青质稳定的乳状液中加入高H/C比的烷烃类酸(如 β -胆酸),或加入低H/C比的稠合芳香环酸(如蒽羧酸),都能和沥青质相互结合形成具有高黏弹性的界面膜,令乳状液稳定性进一步增强。但在碱性pH值下,高H/C的酸会产生阴离子,破坏沥青质稳定的界面膜,并显著降低乳状液稳定性。宋先雨等^[50]认为,石油酸与沥青质的相互作用一般有两种形式。(1)石油酸的疏水基团与沥青质的疏水基团通过分子间的缔合作用,在油水界面上共同吸附形成双层膜结构,见图8(a);(2)石油酸逐渐与沥青质混合形成聚集体,见图8(b)。这两种吸附机理均会使界面膜强度显著提高。而Alvarado等^[51]认为,石油酸与沥青质在界面上属于竞争吸附关系,会与沥青质的碱性组分进行酸碱中和反应,

在一定程度上降低沥青质的浓度,对沥青质起到分散作用。随着石油酸浓度的增加,沥青质在界面上的吸附量会减少,此时乳状液的稳定性转为由石油酸主导,且石油酸浓度越高,乳状液越稳定。

5 结论与展望

随着我国能源需求的不断增长,国际油价的持续低迷,常用的化学驱技术对环境污染和储层破坏等负面作用日益严峻,石油行业迫切需要低成本、高效率、绿色无污染的提高采收率新技术。理论上乳状液可应用于油田开发过程中的各个环节,但就目前的研究进展来看,仍存在一些技术瓶颈问题。如现场应用中需调控乳状液稳定性,使乳状液在地层中能有效控制流度,在地面上能易于破乳。此外,原油不同活性组分间存在随组分浓度、组成等变化的相互作用,而这些复杂的相互作用对乳化液稳定性具有显著影响,因此需结合静态实验与流动实验明确影响乳状液稳定性的主控因素,同时也需重视机械搅拌与多孔介质剪切引起的乳状液性质差异。

未来可通过如下方法深入研究各活性组分对采收率的影响。(1)采用多活性组分复配的方式开展静态乳化实验,找到影响乳状液稳定性的决定性因素;(2)将静态实验与流动实验结合,深入分析原油乳状液在地层中的相互作用机理;(3)结合不同乳化条件下各活性组分对乳状液粒径尺寸的影响,优选出与油藏孔喉半径相匹配的参数。

参考文献:

- [1] RASHID Z, WILFRED C D, GNANASUNDARAM N, et al. A comprehensive review on the recent advances on the petroleum asphaltene aggregation [J]. *J Pet Sci Eng*, 2019, 176: 249–268.
- [2] AFRA S, NASR H A, SOCCI D, et al. Green phenolic amphiphile as a viscosity modifier and asphaltenes dispersant for heavy and extra-heavy oil [J]. *Fuel*, 2018, 220: 481–489.
- [3] DAAOU M, LARBI A, MARTÍNEZ B, et al. A comparative study of the chemical structure of asphaltenes from algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing [J]. *J Pet Sci Eng*, 2016, 138: 50–56.
- [4] UMAR A A, SAAID I B M, SULAIMON A A, et al. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids [J]. *J Pet Sci Eng*, 2018, 165: 673–690.

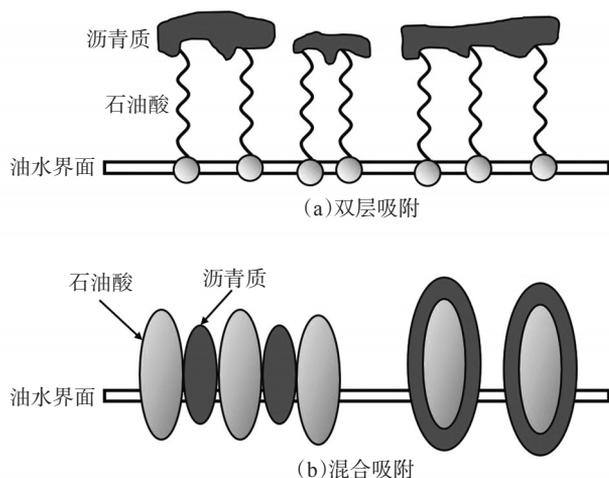


图8 石油酸与沥青质在界面上的吸附模型^[50]

- [5] MOHAMMAD A K, MOHAMMAD A S. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions [J]. *J Pet Sci Eng*, 1999, 23(3/4): 213–221.
- [6] STORM D A, SHEU E Y. Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil [J]. *Fuel*, 1995, 74(8): 1140–1145.
- [7] MOSCHOPEDIS S E, FRYER J F, SPEIGHT J G. Investigation of the carbonyl functions in a resin fraction from Athabasca bitumen [J]. *Fuel*, 1976, 55(3): 184–186.
- [8] ALVAREZ F, RUIZ Y. Island versus archipelago architecture for asphaltenes: Polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27(4): 1791–1808.
- [9] KUZNICKI T, MASLIYAH J, BHATTACHARJEE S. Molecular dynamics study of model molecules resembling asphaltene like structures in aqueous organic solvent systems [J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(4): 2379–2389.
- [10] YEN T. Structure of petroleum asphaltene and its significance [J]. *Energy Sources*, 1974, 1(4): 447–463.
- [11] ALI M, ALQAM M. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields [J]. *Fuel*, 2000, 79(11): 1309–1316.
- [12] FAKHER S, AHDAYA M, ELTURKI M, et al. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil [J]. *J Pet Explor Prod Technol*, 2019, 10(3): 1–18.
- [13] 边颖慧,董徐静,朱丽君,等.石油组分及其模型化合物的超分子化学作用[J].*化学进展*, 2013, 25(8): 1260–1271.
- [14] NELLENSTEYN F J. The constitution of asphalt [J]. *Anal Bioanal Chem*, 1924, 10: 311–325.
- [15] MACK C. Colloid chemistry of asphalts [J]. *J Phys Chem*, 2002, 36(7): 2901–2914.
- [16] PFEIFFER J, SAAL R. Asphaltic bitumen as colloid system [J]. *J Phys Chem*, 2002, 44(2): 139–149.
- [17] 戈丹妮.胶质亚组分与沥青质的相互作用机理研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2014:35–39.
- [18] 樊西惊.石油胶态分散体的稳定性[J].*油田化学*, 1999, 16(1): 73–77.
- [19] MOUSAVI M, ABDOLLAHI T, PAHLAVAN F, et al. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil [J]. *Fuel*, 2016, 183(1): 262–271.
- [20] BUENROSTRO E, ANDERSEN S, GARCIA J, et al. Solubility/molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media [J]. *Energy Fuels*, 2002, 16(3): 732–741.
- [21] 王巧平.原油乳状液界面性质与油水分离的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2018:37–39.
- [22] 孙成香.原油及其组分乳状液界面性质与稳定性的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2010:24–27.
- [23] ACEVEDO S, CORDERO M T J, CARRIER H, et al. Trapping of paraffin and other compounds by asphaltenes detected by laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry (LDI-TOF MS): Role of A1 and A2 asphaltene fractions in this trapping [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(2): 842–848.
- [24] 孙胜男.一步和分步分离法对沥青质结构和溶解性的比较研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2018:45–48.
- [25] ACEVEDO S, CASTRO A, VÁSQUEZ E, et al. Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2 [J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(11): 5921–5933.
- [26] 季侯汐.塔河稠油活性组分对油水界面性质和乳状液稳定性的影响[D].北京:中国石油大学(北京),2016:59–64.
- [27] SJBLÖM J, ASKE N, AUFLEM I H, et al. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions: Recent characterization techniques and high pressures performance [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100: 399–473.
- [28] NARVE A, ROBERT O. Interfacial properties of water-crude oil systems using the oscillating pendant drop correlations to asphaltene solubility by near infrared spectroscopy [J]. *J Dispersion Sci Technol*, 2004, 25(3): 263–275.
- [29] YEN T, ERDMAN J, POLLACK S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray diffraction [J]. *Anal Chem*, 1961, 33(11): 1587–1594.
- [30] MCLEAN J D, KILPATRICK P K. Effects of asphaltene solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 189(2): 242–253.
- [31] OLGA L, CONTRERAS E, ROGEL E, et al. Adsorption of native resins on asphaltene particles: A correlation between adsorption and activity [J]. *Langmuir*, 2002, 18(13): 5106–5112.
- [32] PEREIRA J, LÓPEZ I, SALAS R, et al. Resins: The molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(3): 1371–1372.
- [33] ANDREATTA G, GONCALVES C C, BUFFIN G, et al. Nanoaggregates and structure-function relations in asphaltenes [J]. *Energy Fuels*, 2005, 19(4): 1282–1289.
- [34] 白金美.稠油组分及乳化剂对油水界面性质影响的研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2009:90–92.
- [35] SHAFIEI H S, GHOSH S, ROUSSEAU D, et al. Kinetic stability and rheology of wax stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2013, 410: 11–20.
- [36] MÁRCIA C K, OLIVEIRA D, CARVALHO R M, et al. Waxy crude oil emulsion gel: Impact on flow assurance [J]. *Energy Fuels*, 2009, 24(4): 2287–2293.
- [37] 周泽婷.蜡在油水界面的吸附对油包水乳状液性质的影响研究[D].北京:中国石油大学(北京),2018:43–45.
- [38] 张海燕,孙学文,赵锁奇,等.原油各种组分对油水乳状液稳

- 定性的影响[J]. 油田化学, 2009, 26(3): 344-350.
- [39] 李明远, 俎永平. 原油乳状液稳定性研究(蜡与原油乳状液稳定性)[J]. 油田地面工程, 1997(2): 1-3.
- [40] BOBRA M. Water-in-oil emulsification: A physicochemical study [J]. Int Oil Spill Conf Proc, 1991, 41(1): 483-488.
- [41] 代佳林. 胶质和沥青质对含蜡模拟油胶凝特性影响的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2019: 46-47.
- [42] 谭英杰, 鲁镇语, 姜卉, 等. 沥青质对结蜡作用影响的研究进展[J]. 油田化学, 2018, 35(4): 757-760.
- [43] 田哲熙. 辽河油田稠油乳状液稳定性及破乳脱水机理研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2019: 38-40.
- [44] 刘泽龙, 田松柏, 樊雪志, 等. 蓬莱原油初馏点~350 °C馏分中石油羧酸的结构组成[J]. 石油学报(石油加工), 2003, 19(6): 40-45.
- [45] 刘靖新, 曹青, 修远, 等. 克拉玛依九区原油中石油酸分子的特征[J]. 石油化工, 2018, 47(7): 734-740.
- [46] 林伟昌. 环烷酸催化转化研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010: 59-61.
- [47] BRANDAL Ø, SJÖBLOM J. Interfacial behavior of naphthenic acids and multivalent cations in systems with oil and water. II: Formation and stability of metal naphthenate films at oil-water interfaces [J]. J Dispersion Sci Technol, 2005, 26(1): 53-58.
- [48] ARLA D, SINQUIN A, PALERMO T, et al. Influence of pH and water content on the type and stability of acidic crude oil emulsions [J]. Energy Fuels, 2007, 21(3): 1337-1342.
- [49] ASKE N, KALLEVIK H, SJÖBLOM J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy [J]. J Pet Sci Eng, 2002, 36(1/2): 1-17.
- [50] 宋先雨, 方申文, 陶俊, 等. 环烷酸对原油乳状液稳定性影响的研究进展[J]. 精细石油化工, 2015, 32(1): 47-52.
- [51] ALVARADO V, WANG X, MORADI M. Role of acid components and asphaltene in Wyoming water-in-crude oil emulsions [J]. Energy Fuels, 2011, 25(10): 4606-4613.

Research Progress of Active Components in Crude Oil and Interaction on Influence of Emulsion Stability

SUN Lin¹, REN Zihan¹, SHI Yan², WU Jianming², PU Wanfen¹, ZOU Binyang¹

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Zhundong Oil Production Plant of Xinjiang Oilfield Company, China National Petroleum Corporation, Fukang, Xinjiang 831511, P R of China)

Abstract: A large amount of emulsion is easily formed in the process of crude oil production due to the active components, including asphaltene, resin, petroleum acid and wax. Based on the composition and existing state of active components in crude oil, the influence mechanism of each active component on the stability of emulsion was described. The interaction between active components and asphaltene with their influence on emulsion stability was summarized. Among the active components of crude oil, asphaltene was the main component of interfacial film, and suitable resin with asphaltene could strengthen the emulsifying effect. The effects between carboxylic organic acids with different relative molecular mass and asphaltene were various, and the wax could enhance the strength of interfacial film when they crystallized or interacted with asphaltene. Meanwhile, current problems and future development directions were prospected.

Keywords: crude oil; active component; subfraction; interaction; emulsion; interfacial film; stability; review