

控应变流变仪测试含蜡原油的胶凝过程

李其抚¹ 苗青¹ 胡森¹ 柳建军¹ 支树洁¹ 马超² 张玉萍³ 王建宏³ 王新立³ 闫磊³

(1. 中国石油管道科技研究中心; 2. 中国石油管道公司秦皇岛输油气分公司; 3. 中国石化管道鲁宁输油处)

李其抚等. 控应变流变仪测试含蜡原油的胶凝过程. 油气储运, 2010, 29(12): 891-892, 895.

摘要:含蜡原油的粘弹性参数储能模量 G' 和耗能模量 G'' 可用于表征原油内部结构特征, 它们在凝点和倾点附近随温度变化特性能够描述含蜡原油的胶凝特性和流动特性。采用 ARES-G2 控应变流变仪对大庆原油和马岭原油进行不同温度的应变测试, 结果表明: 随着应变增大, 原油从线性粘弹区过渡到非线性粘弹区, 并且线性粘弹区范围随着温度的升高而增大。在线性粘弹区范围内对经 50 °C 恒温热处理的大庆原油和经 33 °C 恒温热处理的马岭原油进行振荡剪切温度扫描, 降温速率分别为 1 °C/min 和 0.8 °C/min, 应变为 0.5%, 频率为 1 Hz。结果表明: 储能模量曲线和耗能模量曲线的两个交点温度可分别用以表征原油的凝点和倾点, 且凝点和倾点之间符合线性经验关系。

关键词:含蜡原油; 控应变流变仪; 凝点; 倾点; 胶凝; 线性粘弹区

我国所产原油 80% 以上含蜡量较高, 并且大部分油田进入开采中后期, 其原油含蜡量逐渐上升。含蜡原油低温时的流变性非常复杂, 直接影响原油的低温流动性, 进而影响原油在输送过程中的安全。析蜡点、凝点和倾点均是以温度表示原油低温流动性的条件性指标, 是原油物理状态发生变化时温度的分界点。当含蜡原油温度降至析蜡点时, 蜡结晶析出, 当析蜡量达到 2%~3% 时, 蜡晶与原油中的胶质、沥青质相互作用逐渐形成三维空间网络结构, 该结构从初步形成到具有一定的强度, 直至发生胶凝的整个过程都可以用原油的粘弹性参数储能模量 G' 和耗能模量 G'' 随温度变化的特性来表征。Singh^[1] 和李传宪^[2] 等学者通过控应变流变仪以小振幅振荡剪切方式测试含蜡原油的粘弹性, 并将储能模量与耗能模量相等时的温度定义为胶凝温度, 已得到普遍认可。

1 温度对原油线性粘弹区的影响

对油样施加正弦时间函数 $\tau = \tau_0 \sin \omega t$ 的剪切应力, 可以得到与时间相关的应变:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \delta)$$

式中: τ 为剪切应力, Pa; τ_0 为初始剪切应力, Pa; γ 为剪切应变; γ_0 为初始剪切应变; t 为时间, s; ω 为角速度, rad/s; δ 为粘性作用引起的应力与应变之间的相位差, 即损耗角, rad。

已知剪切应力和剪切应变, 可以得到原油的模量 G^* :

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = G' + iG''$$

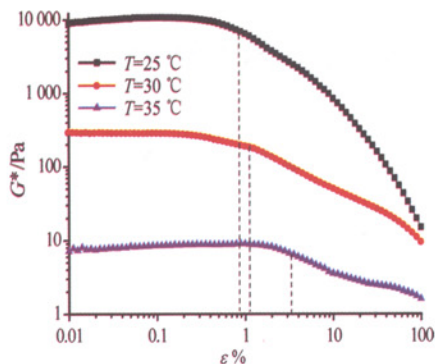
式中: G' 表征原油结构的弹性特征; G'' 表征原油结构的粘性特征; i 为虚数单位。

实验采用美国 TA 公司的 ARES-G2 控应变流变仪和平板测量系统, 油样为 2009 年 10 月秦皇岛输油站的大庆原油和惠安堡输油站的马岭原油。分别对油样进行应变扫描(图 1), 随着应变增加, 模量先保持恒定, 然后逐渐降低。造成这种结果的原因是: 小应变(线性粘弹区)剪切作用基本不会使原油结构和强度发生变化, 但是随着剪切作用的增强, 应变增强, 原油结构逐渐受到破坏, 强度减弱, 模量降低; 同时, 随着温度的升高, 线性粘弹区范围随之增大。两种原油随应变的增大逐渐由线性粘弹区向非线性粘弹区过渡, 且线性粘弹区范围随温度的升高而增大, 该结果与相关文献结论一致^[2-3]。

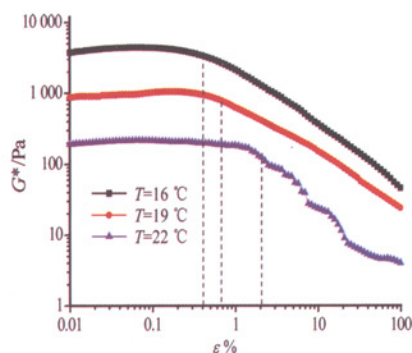
基金项目: 中国石油天然气集团公司重点实验室研究项目, 2009D-5009-28。

作者简介: 李其抚, 助理工程师, 1982 年生, 2009 年硕士毕业于湘潭大学一般力学与力学基础专业, 现主要从事原油流变学方面的研究工作。

电话: 0316-2174496。E-mail: liqifu@petrochina.com.cn

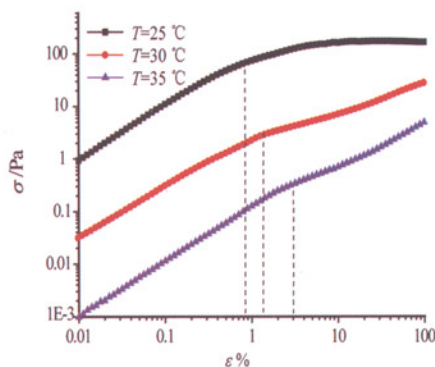


(a) 大庆原油

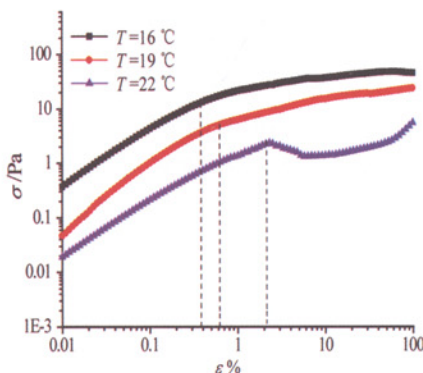


(b) 马岭原油

图1 两种油样模量与应变的关系



(a) 大庆原油

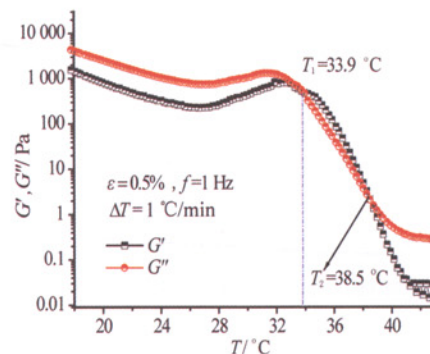


(b) 马岭原油

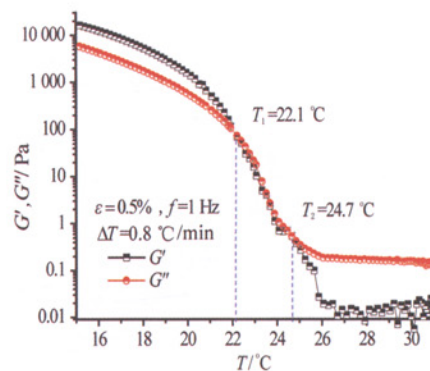
图2 两种油样应力与应变的关系

2 用温度扫描法测试原油的胶凝过程

实验前,将大庆原油和马岭原油分别在 50 °C 和 33 °C 恒温热处理 1 h,在降温速率 $\Delta T=1$ °C/min 和 0.8 °C/min,应变 $\epsilon=0.5\%$,频率 $f=1$ Hz 的情况下进行降温温度扫描。当油温高于 T_2 时,耗能模量远大于储能模量,损耗角接近 90°,此时原油主要表现为粘性特征。当油温低于 T_2 时,蜡晶析出并逐渐形成一定的空间网络结构,此时储能模量和耗能模量均迅速增加,且前者随温度增加的速度比后者快。大庆原油的油温在 38.5 °C 和 33.9 °C 时,储能模量和耗能模量的数值出现两次相等,分别为 2.1 Pa 和 500 Pa;马岭原油的油温在 24.7 °C 和 22.1 °C 时,储能模量和耗能模量的数值也出现两次相等,分别为 0.5 Pa 和 100 Pa(图 3)。



(a) 大庆原油



(b) 马岭原油

图3 两种油样储能模量、损耗模量与温度的关系

使用 HCP 852 倾点仪和凝点仪测得大庆原油的倾点和凝点分别为 37 °C 和 33 °C;马岭原油的倾点和凝点分别为 24 °C 和 21 °C;储能模量和耗能模量在高温相交点的温度与倾点近似相等,在低温相交点的温度与凝点近似相等(图 3)。

(下转第 895 页)

表1 反应温度对聚 α -烯烃减阻性能的影响

反应温度 /℃	$M_w^{1)} \times 10^6$	$M_n^{2)} \times 10^6$	M_w/M_n	减阻率 %
-5	2.45	0.68	3.6	25
-3	4.86	1.31	3.7	37
0	5.49	1.72	3.2	48
3	2.57	0.42	6.1	32
5	2.96	0.35	8.5	23

1)聚合物的重均分子量;2)聚合物的数均分子量。

综上所述,以常见的 α -烯烃单体为原料,分别以新型高效载体Z-N催化剂和三乙基铝为主、助催化剂,通过两步本体聚合法制备了聚 α -烯烃减阻剂,并利用室内评价环道装置测试其性能。结果表明:主催化剂用量和主助催化剂比例都存在最佳值,随着外给电子体的加入,聚 α -烯烃的减阻性能先增加后降低,0℃反应条件下的本体聚合产物增输率最大。通过优化实验条件,采用新型高效载体催化剂制备的聚 α -烯烃减阻剂对油品的增输率为48%,比采用第一代Z-N催化剂制备的聚 α -烯烃减阻剂提高8%,而且降低了减阻剂生产中的催化剂成本。

参考文献:

- [1] 李国平,杨睿,汪昆华,等. 国内外减阻剂的研制及生产新进展[J]. 油气储运, 2000, 19(1): 3-7.
- [2] 米红宇. 输油管道减阻剂的合成及性能评价[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2005.
- [3] 陈商涛,吕占霞,吕英莹,等. 烯烃配位聚合催化剂体系研究进展 I. 主催化剂组分[J]. 合成树脂及塑料, 2005, 22(2): 75-80.
- [4] 范志强,封麟先,杨士林,等. 异相 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心多分散性[J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(12): 1681-1685.
- [5] 范志强,封麟先,杨士林,等. 异相 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心多分散性(II)—4 种活性中心的聚合动力学参数[J]. 高等学校化学学报, 1991, 13(1): 137-140.
- [6] 周其凤,胡汉杰. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 134-143.
- [7] 王志平,陈颖,陈齐,等. 丙烯聚合用齐格勒-纳塔催化剂的作用机理[J]. 合成树脂及塑料, 1999, 16(4): 53-56.
- [8] 肖士镜,余赋生. 烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2002: 81-94.

(收稿日期:2010-06-29)

(上接第 892 页)

陈俊等人^[4]对多组原油凝点和倾点的测试结果进行分析,发现含蜡原油的凝点和倾点之间存在一定的线性关系:

$$T_{pp} = 1.145 T_{gp} - 0.5 \quad (1)$$

式中: T_{pp} 为倾点,℃; T_{gp} 为凝点,℃。

将图3表征倾点和凝点的温度值代入式(1),大庆原油倾点的计算结果与测试结果相差0.5%,马岭原油倾点的计算结果与测试结果相差0.7%。故采用储能模量和耗能模量的两个交点分别表征原油的倾点和凝点是可行的^[5-7]。

综上所述,随温度的升高,原油的线性粘弹区范围增大;在线性粘弹区,对原油进行剪切温度扫描,测得的粘弹性参数随温度的变化特性能够反映含蜡原油的结构强度随温度的变化规律和胶凝特性;对大庆原油和马岭原油进行温度扫描,储能模量曲线和耗能模量曲线的两个交点温度可用以表征原油的倾点和凝点。

参考文献:

- [1] Singh P, Fogler H S. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer [J]. Journal of Rheology, 1999, 43(6): 1437-1459.
- [2] 李传宪,李琦瑰. 一种表征原油流变结构随温度变化的新方法[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2000, 24(5): 76-79.
- [3] 孙洁. 非牛顿含蜡原油粘弹性研究[D]. 山东: 中国石油大学(华东), 2003: 31-32.
- [4] 陈俊,张劲军. 含蜡原油凝点与倾点的关系[J]. 油气储运, 2005, 24(8): 22-24.
- [5] 孙骥姝,李鸿英,张帆,等. 小振幅温降扫描法确定含蜡原油的胶凝温度[J]. 油气储运, 2005, 24(10): 32-35.
- [6] Winter H H, Chambon F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point [J]. Journal of Rheology, 1986, 30(2): 367-381.
- [7] Klass T N, Winter H H. Mechanical properties at the gel point of a crystallizing poly (vinyl chloride) solution [J]. Macromolecules, 1989, 22(1): 411-414.

(收稿日期:2010-03-17)