

文章编号: 1000-8241 (2011) 04-0249-03

复合纳米材料对含蜡原油析蜡特性的影响

张冬敏¹ 姜保良¹ 张立新¹ 阳明书² 丁艳芬² 支树洁¹ 霍连凤¹ 欧阳欣¹ 王峰² 张世民² 李莉¹

(1. 中国石油管道科技研究中心, 河北廊坊 065000; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

张冬敏等. 复合纳米材料对含蜡原油析蜡特性的影响. 油气储运, 2011, 30(4): 249-251, 254

摘要: 大庆原油是典型的高凝、高粘、高含蜡原油, 其低温流动性较差。为了改善含蜡原油的低温流动性, 在大庆原油中添加复合纳米材料, 通过 XRD 扫描实验和 POM 拍照, 研究了复合纳米材料对含蜡原油中石蜡的结晶形态和析蜡点的影响。进行了大庆原油空白样和大庆原油分别添加 50 g/t EVA、100 g/t 复合纳米材料样品的动态降温 XRD 扫描对比实验, 结果表明: 复合纳米材料能够有效地改善大庆原油中石蜡的结晶形态(原油中 60.01% 的正构烷烃的结晶形态得到改善), 使晶粒尺度变小, 晶面间距增大, 并降低了大庆原油的析蜡点, 从而明显改善原油的低温流动性, 提高了原油低温流动的时效稳定性; 复合纳米材料对原油的降凝、降粘效果明显优于传统的 EVA 类化学降凝剂。

关键词: 含蜡原油; 复合纳米材料; 石蜡; 结晶形态; 析蜡点; 低温流动性

中图分类号: TE868

文献标识码: A

DOI: CNKI:13-1093/TE.20110411.1457.008

原油凝点的高低与其含蜡量有关, 含蜡量较高的原油凝点相对较高, 低温流动性较差。原油中石蜡的主要成分为正构烷烃, 在较高温度下石蜡以溶解状态存在于原油中。当温度达到析蜡点以下时, 石蜡从原油中析出、结晶, 温度越低, 析出的石蜡晶体越多。当石蜡由分散相转变为连续相, 而液态烃由连续相转变为分散相时, 液态烃被石蜡的晶体分割、包围, 最终导致原油凝固而失去流动性。

针对高含蜡的大庆原油, 迄今尚未研制出理想的降凝剂^[1]。利用基于有机无机杂化的复合纳米材料, 对高含蜡的大庆原油进行改性。实验结果表明: 复合纳米材料可参与石蜡的结晶过程并影响晶体结构和聚集态结构, 使低温原油的内部结构强度减弱和动、静态时效稳定性延长, 在大幅度降低原油凝点的同时, 也降低了原油析蜡点, 其降凝、降粘效果明显优于传统的 EVA 类化学降凝剂。

1 实验仪器与方法

主要实验仪器包括: Leica 热台偏光显微镜、XRD 衍射仪、Agilent 6890 气相色谱仪。

1.1 石蜡的碳数分布测试

基于 ASTM D5442-2003《气相色谱石蜡分析实验

方法》对石蜡的碳数分布进行测试。

1.2 原油蜡晶的显微观察

将少量原油样品滴在载玻片上并压实, 置于显微镜热台上, 放大 630 倍观察样品的结晶形貌并拍照。

1.3 原油结晶的 X 衍射变温扫描

XRD 变温扫描采用 Cu K α 辐射, λ 为 0.154 nm、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速率 4°/min、变温范围 25~55 °C、降温速率 1 °C/min、角度 2°~40°。

2 实验结果与分析

2.1 石蜡的碳数分布与晶体结构

实验蜡样取自燕山石化的成品石蜡, 测试石蜡的碳数分布和熔点温度范围(表 1、图 1)。

测试结果表明: 石蜡主要成分为正构烷烃, 占石蜡总量的 80.57%, 异构烷烃占 19.43%; C1~C27 占正构烷烃总量的 60.08%, 且熔点均在 60 °C 以下; C28~C30 占正构烷烃总量的 24.4%, 熔点介于 61.1~65 °C 之间; C31~C46 占正构烷烃总量的 15.488%, 熔点介于 68~87.6 °C 之间。

原油中的正构烷烃晶体结构较复杂, 存在同质多晶现象, 且与其所处的温度、烷烃中碳原子数及碳原子数的奇偶性有关^[2-3]。当 $13 \leq 2p+1 \leq 41$ 时, 正构烷烃为

正交晶系结构 ($2p+1$ 为奇数碳原子); 当 $14 \leq 2p \leq 26$ 时, 正构烷烃为三斜晶系结构; 当 $28 \leq 2p \leq 36$ 时, 正构烷烃为单斜晶系结构 ($2p$ 为偶数碳原子)。

大庆原油中正构烷烃的正交晶系结构, 占总量的 51.58%; 三斜晶系结构, 占总量的 25.61%; 单斜晶系结构, 占总量的 21.16% (表 1)。由于 C20 以下的碳数总量仅为正构烷烃总量的 0.07%, 因此在晶体结构体系归类中忽略不计。

表 1 不同碳数石蜡熔点与正构烷烃的质量分数

碳数范围	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	正构烷烃的质量分数 %	碳数范围	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	正构烷烃的质量分数 %
C1~C23	36.4~47.3	11.85	C33~C39	71.2~79.6	7.49
C24~C27	50.5~58.6	48.23	C40~C46	80.9~87.6	1.24
C28~C32	61.1~69.4	31.19			

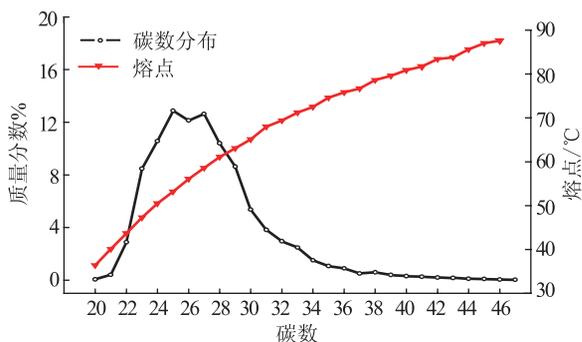


图 1 成品石蜡的碳数分布和熔点

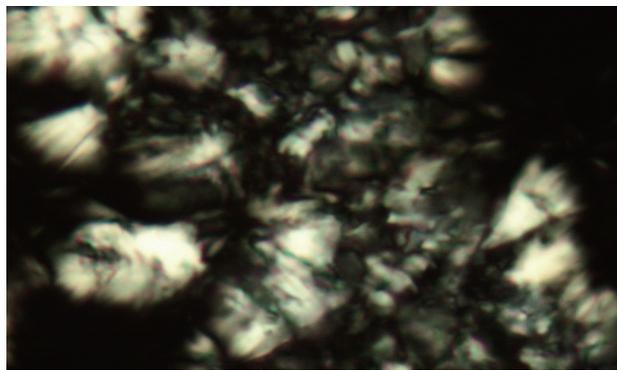
2.2 复合纳米材料对石蜡结晶形态的影响

大庆原油中正构烷烃的碳数分布为 C1~C27, 其中正交晶系结构占正构烷烃总量的 34.4%, 三斜晶系结构占正构烷烃总量的 25.61%。向其中添加 100 g/t 复合纳米材料, 并经 60 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后, 60.01% 正构烷烃的结晶形态得到了有效改善。

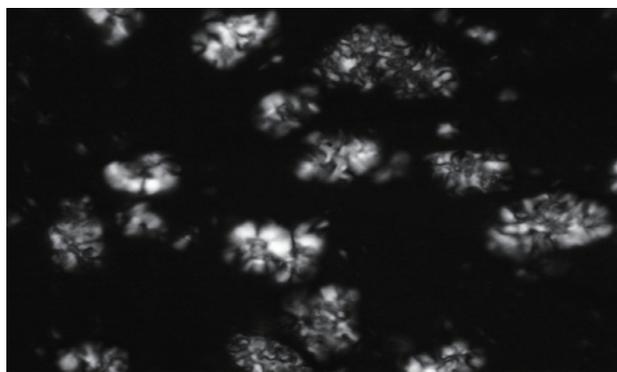
在 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 使用偏光显微镜 (POM) 放大 630 倍, 观察大庆原油在添加复合纳米材料前后的石蜡结晶形貌 (图 2)。

大庆原油经复合纳米材料处理前, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 石蜡的结晶形状似不规则的针状, 蜡晶之间存在致密的聚集体且呈三维网络结构, 原油失去流动性; 经复合纳米材料处理后, 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 石蜡的结晶粒度小且呈球状松散体, 石蜡晶体完全游离在较

大的液态空间中, 蜡晶之间未形成三维网络结构, 原油处于流动状态。



(a) 经复合纳米材料处理前



(b) 经复合纳米材料处理后

图 2 放大 630 倍后大庆原油石蜡的结晶形貌

针对大庆原油空白样和大庆原油分别添加 50 g/t EVA、100 g/t 复合纳米材料 3 个样品, 进行了 60 $^{\circ}\text{C}$ 降至 25 $^{\circ}\text{C}$ 的动态降温 XRD 扫描实验 (表 2、图 3)。

表 2 大庆原油样品动态温度 XRD 扫描结果 (25 $^{\circ}\text{C}$)

样品名称	衍射角 / $^{\circ}$	衍射峰强度/cts	半高宽 / $^{\circ}$	晶面间距/ \AA	相对强度 %
空白样	21.382 4	14 100.09	0.150 6	4.155 64	100.00
	23.762 7	4 983.29	0.133 8	3.744 49	35.34
EVA 处理样	21.386 3	15 014.52	0.150 6	4.154 89	100.00
	23.764 8	5 175.07	0.133 8	3.744 16	34.47
复合纳米材料处理样	21.219 7	8 054.18	0.150 6	4.187 13	100.00
	23.600 6	3 183.12	0.150 6	3.769 83	39.52

动态变温 XRD 扫描实验过程中, 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 、25 $^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 3 个样品的衍射角 (2θ 角) 在 21 $^{\circ}$ 和 23 $^{\circ}$ 附近, 均出现两个结晶峰, 其结晶体系分别为正交晶系结构和三斜晶系结构^[4-7]。说明经 EVA 和复合纳米

材料处理后的原油样品蜡晶的结晶体系与空白样相同;空白样与EVA处理样在同一个 2θ 角下出现结晶峰;而复合纳米材料处理样的结晶峰的 2θ 角位置向左偏移了 $0.1^\circ\sim 0.2^\circ$,在此并未出现新的结晶峰,说明石蜡的晶格中渗入了复合纳米材料的原子。

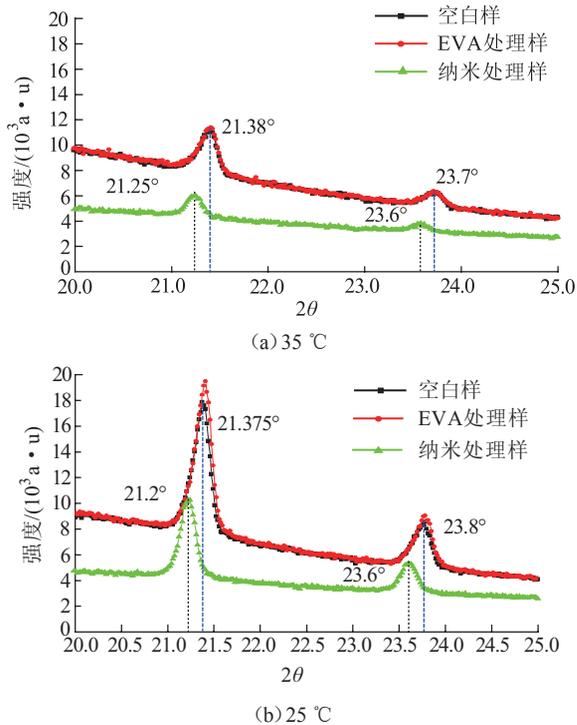


图3 不同温度条件下大庆原油动态降温XRD扫描实验曲线

动态变温XRD扫描实验过程中,在 25°C 条件下, 2θ 角为 23.6° 时,复合纳米材料处理样的结晶峰的半峰宽变宽;与此同时 2θ 角分别为 23.6° 和 21.2° 时,晶面间距分别增大了 $0.03149\sim 0.02534\text{ \AA}$ 。说明蜡晶的晶粒尺寸变小,晶面之间的距离增大。证明原油添加复合纳米材料可有效改善其中正构烷烃的结晶行为,从而明显改善原油的低温流动性能,同时提高原油低温流动的时效稳定性。

2.3 复合纳米材料对原油析蜡点的影响

大庆原油属石蜡基原油(表3),在低温条件下,原油呈现出非牛顿流体的特性,其表观粘度较大,低温流动性较差。

表3 大庆原油析蜡结晶特性参数

蜡含量/%	析蜡点/ $^\circ\text{C}$	析蜡结束温度/ $^\circ\text{C}$	析蜡高峰温度/ $^\circ\text{C}$	热焓/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
37.65	45.75	-20	25.12	31.04

针对大庆原油空白样、大庆原油分别添加 50 g/t EVA、 100 g/t 复合纳米材料3个样品,经 60°C 热处理后,以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率进行动态降温XRD扫描实验(图4)。

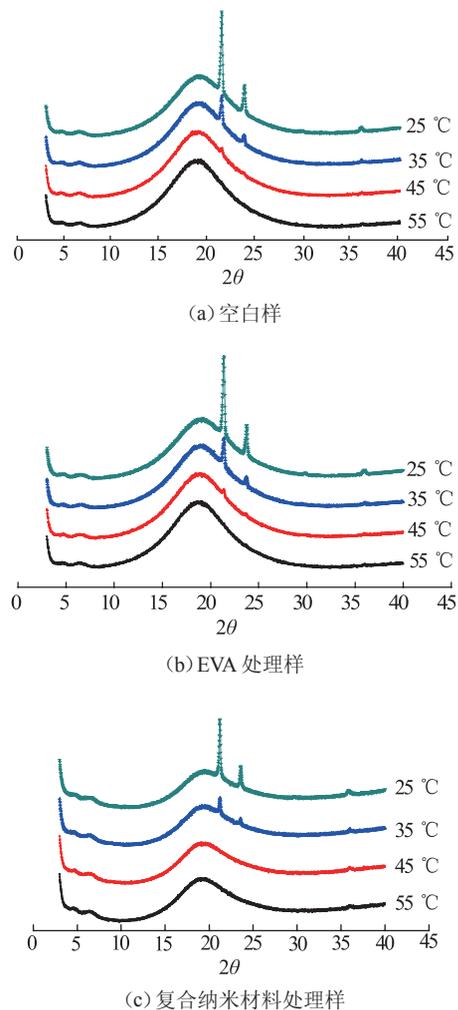


图4 不同大庆原油样品的动态降温XRD扫描实验曲线

大庆原油和大庆原油添加 50 g/t EVA两个样品,经 60°C 加热处理后,降温至 45°C 时, 2θ 角在 21° 附近,均出现了结晶峰,说明两个样品的析蜡点为 45°C 。大庆原油添加 100 g/t 复合纳米材料,经 60°C 加热处理后,降温至 45°C 时, 2θ 角在 21° 附近时未出现结晶峰;降温至 35°C 时, 2θ 角在 $21^\circ\sim 23^\circ$ 之间出现两个结晶峰。由此可以认为,大庆原油添加 100 g/t 复合纳米材料处理后的析蜡点介于 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 之间。原油经复合纳米材料处理后析蜡点降低,说明复合纳米材料能够诱导结晶,改变石蜡的结晶行为。

(下转第254页)

表4 中朝原油管道凝管概率计算结果

评价时间	最大允许停输时间下的凝管概率	最大允许停输时间增加1h的凝管概率
2010年5月	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
2010年3月	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
2009年11月	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
2009年7月	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
2009年9月	$< 10^{-4}$	$< 10^{-4}$

4 结论与建议

(1) 中朝原油管道运行规程规定的最大停输时间较保守(冬季为2h,夏季间歇输送期间的最大停输时间为8h),使得计算结果较为安全。

(2) 相对于临界输量,中朝原油管道5月和11月的实际输量有一定的下降空间,但不宜低于 $70 \text{ m}^3/\text{h}$;3月和7月的输量不能低于 $75 \text{ m}^3/\text{h}$;9月属多雨季节且管道为间歇输送,土壤散热快,参数波动带来的影响较大,建议输量不低于 $75 \text{ m}^3/\text{h}$,并尽量保持管道的稳定运行。

(3) 以上所有评价结果均基于现场数据和实验室测得的原油物性数据,因此,原油物性有明显改变时,

应重新进行流动安全性评价,并参考新的评价结果指导管道的运行。

参考文献:

- [1] 苗青,姜保良,王玉彬,等.油气管道流动保障技术[M].北京:石油工业出版社,2010:136-137.
- [2] ISO 16708-2006 Petroleum and natural gas industries-Pipeline transportation systems-Reliability-based limit state methods[S].2006.
- [3] 杨筱衡,张劲军,宫敬,等.输油管道设计与管理[M].北京:中国石油大学出版社,2006:78.
- [4] 赵晓东.改变原油输送管道启动过程非稳态水力热力计算方法研究[D].北京:石油大学(北京),1999.

(收稿日期:2010-10-08)

作者简介: 苗青,高级工程师,1969年生,1991年毕业于北京大学力学专业,现主要从事油气管道流动保障技术的研究和应用工作。
电话:0316-2173696; Email:miaoqing@petrochina.com.cn

(上接第251页)

参考文献:

- [1] 庞万忠,王彪,陈立滇.大庆原油对降凝剂的感受性及其非烃组分对降凝效果的影响[J].石油学报,1995,16(2):125-133.
- [2] 郑立辉,盛奎龙,潘金亮.石油蜡的生产及深加工[M].北京:化学工业出版社,2008:17-36.
- [3] Zhang J, Zhang M, Wan J, et al. Theoretical study of the prohibited mechanism for ethylene/vinyl acetate co-polymers to the wax crystal growth[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2008, 112(1): 36-43.
- [4] Marie E, Chevalier Y, Eydoux F, et al. Control of n-alkanes crystallization by ethylene-vinyl acetate copolymers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 290(2): 406-418.
- [5] Filatov S K, Kotelnikova E N. Limits of isomorphous substitution of molecules in normal-paraffin as a function of temperature[J].

Journal of Structural Chemistry, 1993, 34(4): 593-601.

- [6] Sanat Kumar, Srivastava S P, Khan H U. Determination of average carbon number of petroleum waxes by X-ray diffraction[J]. Journal of Applied Crystallography, 2008, 41: 950-951.
- [7] Kazuo Negoro. Studies on the micro-paraffins X-ray investigation of various paraffin waxes[J]. Negoro K Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1962, 35(3): 375-380.

(收稿日期:2010-11-01)

作者简介: 张冬敏,高级工程师,1961年生,1983年毕业于管道学院石油工程专业,现主要从事油气管道输送工艺技术研究。
电话:0316-2174496; Email:kjzdm@petrochina.com.cn