

塔河凝析油混掺重质油稳定性研究

杨祖国, 高秋英, 巫光胜, 曹 畅, 高定祥

(中国石化 西北油田分公司 石油工程技术研究院, 乌鲁木齐 830011)

摘要:塔河油田外输重质油高含沥青质,与凝析油进行混掺输送过程中极易发生沥青质沉积,堵塞储罐及地面输送管线。在对油品胶体稳定性影响因素以及胶体稳定性理论认识的基础上,将塔河外输重质原油与凝析油按不同比例混合,通过斑点实验对混合样品进行相容性分析,给出定性结论,然后对混合原油稳定性参数进行测定,得到相容性量化数据,并确定 2 种原油相容时的合理配比范围,为有效解决不同油品掺混输送问题提供了理论指导。

关键词:沥青质;凝析油;外输重质油;混掺;稳定性

中图分类号:TE39;TE358

文献标识码:A

Stability of condensate oil mixed with heavy oil in Tahe oil field

Yang Zuguo, Gao Qiuying, Wu Guangsheng, Cao Chang, Gao Dingxiang

(Research Institute of Engineering Technology, SINOPEC Northwest Company, Urumqi, Xinjiang 830011, China)

Abstract: Heavy oil of the Tahe oil field has a high viscosity, high density, high content of gum and asphalt. Asphaltene deposited frequently when heavy oil mixed with condensate oil, which blocks storage tanks and ground pipelines. In view of the influencing factors on the stability of oil colloid and combined with colloid stability theory, we mixed Tahe heavy crude oil and condensate oil in different proportions. The compatibility of mixed samples was analyzed using spot experiments, and some qualitative conclusions were made. Quantitative data have been obtained by the determination of mixed crude oil stability parameters. We determined a reasonable ratio range of the two kinds of crude oil, which provided theoretical guidance for effectively solving the problem of blending and transportation of different oils.

Key words: asphaltene; condensate oil; heavy crude oil; mixing; stability

通常在地层、举升及集输过程中原油中饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质处于热力学平衡状态。但在低油价条件下,为提高原油销售价格、提高管道及储罐的利用效率、降低原油输送成本,各油田往往选择对不同品质原油进行混合。由于混合时不同油品组成和性质差异大,各组分相对百分含量的变化,易出现不稳定(或不相容),导致沥青质析出,引起原油储罐、集输管线堵塞,影响生产时效并造成重大经济损失。许多学者的大量研究表明,石油体系是胶体系统,其中沥青质分子相互缔合形成胶核,油相中部分胶质分子吸附于胶核表面形成溶剂化层,分散介质则由余下的可溶质构成;石油胶体体系的稳定性取决于各组分之间所处的动态平衡,当外部条件(如加热和溶剂稀释等)发生变化时,就有可能破坏胶体体系的稳定性甚至导致沥青质的聚沉^[1]。20 世纪 60 年代国外就开始关注原油的相容性问题^[2-6],即原油混合时其中的沥青质是否会发生絮凝,并进行了研究,但至目前仍没有

一个统一解决混合原油相容性问题的适用办法。为了弄清塔河油田凝析油混掺重质油稳定性,本文作者在对油品胶体稳定性影响因素以及胶体稳定性理论认识的基础上,将塔河外输重质原油与凝析油按不同比例混合,通过斑点实验对混合样品进行相容性分析,给出定性结论,再对混合原油稳定性参数进行测定,得到相容性量化数据,确定 2 种原油相容时的合理配比范围,为有效解决不同油品掺混输送问题提供了理论指导。

1 实验

1.1 实验材料

原料:雅克拉末站凝析油、雅克拉末站外输油、甲苯(分析纯)、正庚烷(分析纯)。

仪器:天平、烘箱、水浴锅、烧杯、量筒、密度计、梅特勒自动密度计、层析滤纸、IATROSCAN MK5 棒薄层色谱定量分析仪、TURBISCAN AGS 全能稳定性分析仪等。

表 1 原油基础性质分析方法

Table 1 Analysis methods for crude oil properties

实验项目	实验方法
密度	密度计法 GB/T1884-2000
黏度	旋转黏度计平衡法 SY/T0520-2008
灰分	灰分测定法 GB/T508-85
残炭	电炉法 SH/T0170-92
凝点	石油产品凝点测定法 GB510-83
组分分析	原油族组分柱层析分析方法 SY/5119-1995

1.2 实验方法

1.2.1 原油基础性质分析方法

采用表 1 所述分析方法对凝析油及外输油进行分析。

1.2.2 斑点实验方法

斑点实验参考 ASTM-D4740 标准^[7]进行。具体方法是:分别称取一定量的凝析油与外输油于锥形瓶中,用塑料袋把锥形瓶口密封,放在振荡器槽架中,设置振荡器温度为 60 °C,充分震荡后,在瓶中混合物混合均匀后,将瓶在 60 °C 的温度下静置 4 h,与此同时将滤纸在烘箱中 90 °C 干燥 30 min。用玻璃棒沾取混合油,让第 1 滴液滴自然回落到锥形瓶中,后快速将第 2 滴液滴滴在先前已经干燥好的滤纸上。液滴在滤纸上自由扩散 1 h,最后会形成斑点痕迹。将用此种方法得到的斑点与斑点实验标准参照进行对比评级,以确定样品的相容性情况。

斑点法评价标准见表 2。

1.2.3 混合油不稳定性参数测定方法

将 2 种原油按比例混合,充分搅拌混匀,静置 4 h 后,倒入测定管内,采用 TURBISCAN AGS 全能稳定性分析仪,由波长为 880 nm 的近红外光从测定管底部向上扫描,检测测定管不同高度处的背散

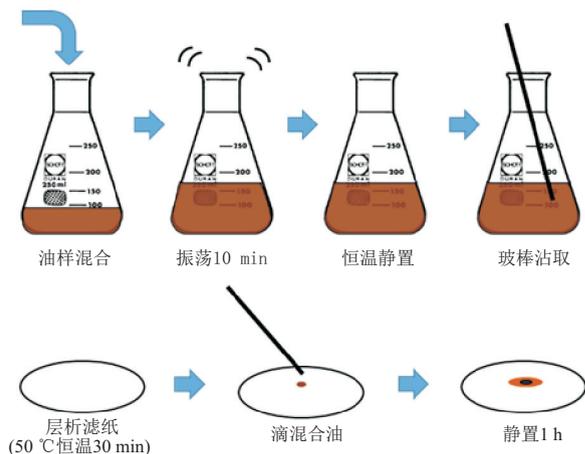


图 1 斑点法分析流程

Fig.1 Flow chart of spot analysis

表 2 斑点法评价标准

Table 2 Evaluation standard of spot analysis

斑点等级	斑点特征
一级	斑点均匀,内部无环状物
二级	斑点内部有细微而模糊的环状物
三级	斑点内部有明显的薄的环状物,比本色稍微黑一点
四级	有比三级等级更浓的环状物,亦比本色稍黑
五级	斑点内部环状物几乎为固体或近于固体,环心比本底色黑得多

射光光强和透射光强度,计算多次测定得到光强度的标准偏差,定义为体系的不稳定性参数^[8]。不稳定性参数越大,体系的稳定性越差,当混合体系的不稳定性参数大于 28 时,混合体系处于不稳定即不相容状态^[9]。

$$\text{不稳定性参数} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_T)^2}{n-1}} \quad (1)$$

X_i 为每次扫描的透过光和散射光数据的平均值; $X_T = (X_1 + X_2 + \dots + X_i + X_{i+1} + \dots + X_n) / n$; n 为实验扫描次数。

1.2.4 混合油长期稳定性评价

外输油、凝析油按比例配制混合油 1 000 mL,取 5 个 250 mL 量筒,分别倒入 200 mL 混合油,放置在 60 °C 水浴锅中恒温沉降,测定不同静置时间后混合油的密度(分别取上层和下层测密度)。

2 结果与分析

2.1 原油基本性质

分析塔河油田原油样品(表 3)。外输油外观为黑色黏稠液体,凝析油为浅褐色液体。

2.2 外输油与凝析油不搅拌混合状态

将凝析油、重质外输油分别在 60 °C 条件下按照 1 : 1、1 : 5 比例不搅拌混合,置于 60 °C 恒温水

表 3 原油基本性质

Table 3 Basic properties of crude oil

检测项目	凝析油	外输油
水分%	0	0.015
密度 $\rho_{20} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.818 4	0.954 5
黏度 $\nu_{50} / (\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	4.07	1 285
开口闪点/°C	<24	28
燃点/°C	<24	76
含盐/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	9.16	75.38
含硫/%	0.149	2.12
含蜡/%	2.52	1.25
凝固点/°C	-12	16

浴中观察混合情况(图 2)。60 ℃ 不搅拌条件下,2 种比例混合后轻、重组分迅速分离,恒温 4~24 h,凝析油始终位于油样上部、重质油位于油样下部,不搅拌无法自发实现均匀混合,因此增加搅拌强化混合是提高外输油与凝析油稳定性的关键因素。

2.3 斑点实验结果分析

通过将外输油与凝析油按照不同比例混合,采用电动搅拌器模拟管输过程中的剪切作用,设定转速 100 r/s,搅拌 15 min,混合均匀后,恒温静置 24

h,采用斑点法初步判断混合油稳定性(图 3)。实验结果表明:不同比例重质油与凝析油搅拌混合后 1~24 h 内目视无明显分层,但斑点实验表明随着凝析油加量的增加,混合油样趋于不稳定状态,临界混合比例出现在质量比 5 : 5 处,同时超过临界混合比例后斑点级数由一级直接变为极不稳定的五级,说明 2 种油品性质差异大,混合油在条件变化后易形成不稳定体系。

通过不同加入顺序的对比实验表明,在临界质

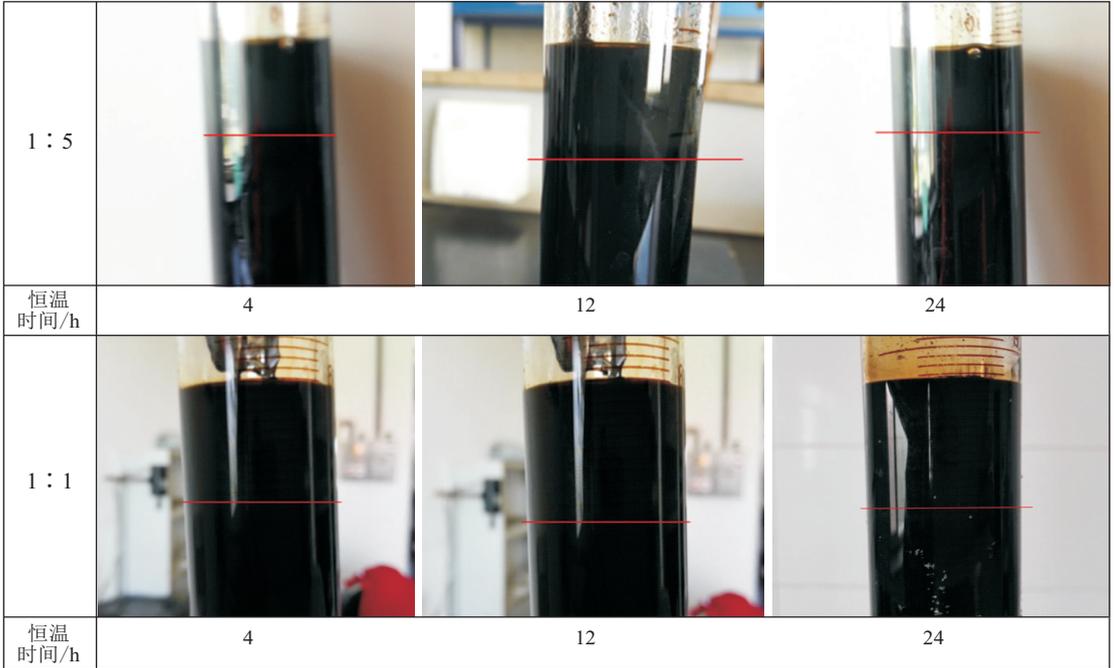


图 2 不搅拌条件下凝析油、重质外输油混合均匀性

Fig.2 Uniformity of condensate oil mixed with heavy oil without stirring

混合比例	9 : 1	8 : 2	7 : 3	6 : 4	5 : 5
斑点照片					
分级	一级	一级	一级	一级	一级
混合比例	4 : 6	3 : 7	2 : 8	1 : 9	0 : 10
斑点照片					
分级	五级	五级	五级	五级	一级

图 3 不同比例重质外输油、凝析油混合斑点法评价结果

Fig.3 Evaluation results of heavy oil mixing with condensate oil with different ratios using spot method

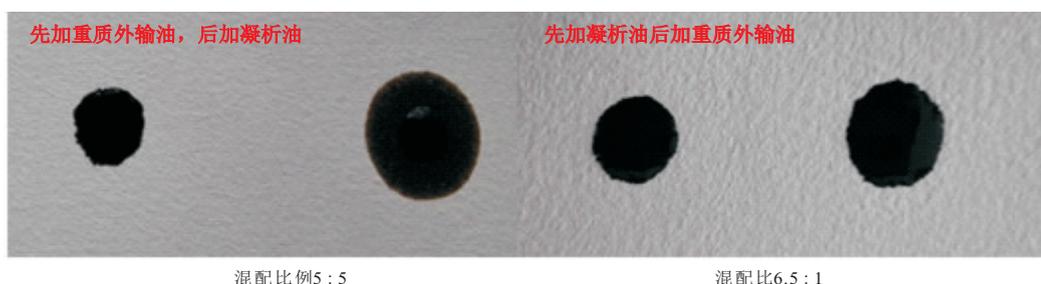


图 4 不同加入顺序对混合稳定性的影响

Fig.4 Influence of mixing order on oil stability

量比 5 : 5 时,先加外输重质油、后加凝析油体系更稳定;而质量比 6.5 : 1 时,加入顺序对体系稳定性无影响,体系均稳定(图 4)。

2.3 斑点试验相容性结果与组分分析预测结果对比分析

据文献^[10]介绍,可由 $m(\text{沥青质})/m(\text{胶质})$ 比值表示胶体体系的稳定性,若其比值小于 0.35 时体系稳定,否则不稳定。另外根据 Newberry 等人^[11]提出的 SARA 方法来确定原油发生沥青质沉积的可能性。该方法使用式(2)计算胶体体系的不稳定指数 CII 值:

$$CII = \frac{\text{饱和烃} + \text{沥青质}}{\text{胶质} + \text{芳香烃}} \quad (2)$$

CII 值越小,体系稳定性越高。一般地,当 $CII \geq 0.9$ 时,体系不稳定(即不相容);当 $CII < 0.7$ 时,体系稳定(即相容),而 CII 在 0.7~0.9 之间时,体系稳定性不确定。不同比例混合的混合油 CII 计算结果见表 4。

对于塔河重质油与凝析油混合体系,若用 $m(\text{沥青质})/m(\text{胶质})$ 比值及胶体不稳定指数(CII)来预测原油的稳定性,则预测的结果和斑点实验结

果相悖,说明不同原油体系中沥青质的结构不同、胶质分子的极性强弱不同,原油混合则形成一个更复杂的混合体系,单纯通过 4 组分含量无法解释高含沥青质重油与凝析油混合油体系稳定原因。

2.4 混合油不稳定性参数评价

将凝析油与外输重质油按照不同比例混合,采用电动搅拌器模拟管输过程中的剪切作用,设定转速 100 r/s,搅拌 15 min,混合均匀后,恒温静置 4 h,使用 TURBISCAN AGS 全能稳定性分析仪对混合样进行扫描,求取不稳定系数结果见图 5。由图 5 可知随着凝析油比例的增加,混合油不稳定性参数逐渐增加,当凝析油比例 0.6(即凝析油与外输重质油质量比 6 : 4)时,混合油不稳定性参数超过 28,即进入不相容范围,此结果与斑点法结果一致,进一步说明塔河外输重质油与凝析油混合稳定相容的临界比例为 5 : 5。

2.5 混合油长期稳定性评价

在稳定相容比例范围内,将外输重质油、凝析油按 6.5 : 1 比例配制混合油,测定不同静置时间后混合油的密度,结果表明恒温 5 d,6.5 : 1 比例配制混合油体系稳定,未出现上下分层及沥青质析出现场,上下层密度变化不大(表 5)。

表 4 不同比例混合油组分分析结果

Table 4 Composition of oil with different mixing ratios

原油类型	饱和烃/%	芳香烃/%	胶质/%	沥青质/%	CII	$m_{\text{沥青质}}/m_{\text{胶质}}$	斑点实验结果
重质油	42.48	22.55	8.82	26.15	2.19	2.96	稳定
凝析油	60.54	21.14	15.53	3.36	1.74	0.22	稳定
9 : 1 混合油	44.29	22.41	9.49	23.87	2.14	2.51	稳定
8 : 2 混合油	46.09	22.27	10.16	21.59	2.10	2.12	稳定
7 : 3 混合油	47.90	22.13	10.84	19.31	2.05	1.78	稳定
6 : 4 混合油	49.71	21.99	11.51	17.03	2.01	1.48	稳定
5 : 5 混合油	51.51	21.85	12.18	14.75	1.97	1.21	稳定
4 : 6 混合油	53.32	21.71	12.85	12.47	1.92	0.97	不稳定
3 : 7 混合油	55.12	21.56	13.52	10.19	1.88	0.75	不稳定
2 : 8 混合油	56.93	21.42	14.19	7.92	1.83	0.56	不稳定
1 : 9 混合油	58.74	21.28	14.86	5.64	1.79	0.38	不稳定

注:表中混合油比例关系为外输重质油:凝析油。

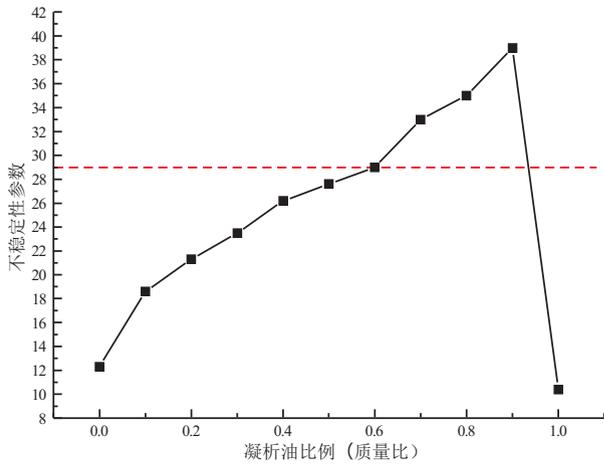


图 5 不同比例混合油不稳定性参数

Fig.5 Instability parameters of oil with different mixing ratios

表 5 混合油静置不同时间上下层密度

Table 5 Density of mixed oil with different time

编号	沉降时间	上层密度/ (g · cm ⁻³)	下层密度/ (g/cm ³)
1	30 min	0.929 9	0.930 2
2	5 h	0.930 5	0.931 2
3	1 d	0.931 3	0.931 4
4	2 d	0.931 6	0.931 8
5	3 d	0.931 8	0.932 0
6	4 d	0.932 6	0.932 7
7	5 d	0.929 9	0.930 5

注:在 20 °C 中测定

3 结论

(1)塔河外输重质油和凝析油的沥青质含量差别较大,但在一定条件下可形成稳定混合液体系,通过斑点实验方法,确定了混合体系处于相容状态时的混合范围,即混合体系中外输重质油质量分数大于 50%,这为今后外输重质油与凝析油掺混输送问题提供了理论指导。

(2)搅拌对于物性差异大的 2 种原油混合具有促进作用,外输重质油与凝析油比例为 6.5 : 1,分别加入后静置,凝析油迅速分异至上层,但通过搅拌混合后,形成密度 0.93 g/cm³ 混合油体系可保证 5 d 的稳定。

参考文献:

[1] 唐锋,李少萍,刘春花.原油混合对沉淀点的影响[J].化学世界,2007,(S):40-42.

[2] Nemana S, Kimbrell M R, Zaluzec E. Predictive crude oil compatibility model [P]. US7618822, 2009-11-17.

[3] Wiehe I A, Kennedy R J. The oil compatibility model and crude oil incompatibility [J]. Energy & Fuels, 2000, 14: 56-59.

[4] Wiehe I A, Rahimi P, Oh D Y, et al. Flocculation test for oils without asphaltenes [J]. Energy & Fuels, 2008, 22: 753-756.

[5] Jose de Jesus Rubio, Wen Yu. Modelling of crude oil blending via discrete time neural networks [C] // International Conference on Electrical and Electronics Engineering (ICEEE) and X Conference on Electrical Engineering (CIE 2004), Acapulco, Guerrero, Mexico. September 8-10, 2004.

[6] Gandhi K A. Characterization of crude oils and their blends: A study of blending effects on solids precipitation properties [D]. Salt Lake City: University of Utah, 2005.

[7] ASTM D4740-04(2014). Standard Test Method for Cleanliness and Compatibility of Residual Fuels by Spot Test [S].

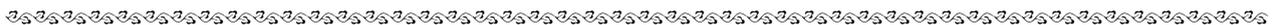
[8] 管秀鹏,田松柏.原油相容性及对蒸馏过程的影响[J].石油学报, 2009, 25 (2): 150-155.

[9] 彭飞,王小伟,王京,田松柏.原油胶体体系相容性研究进展[J].石化技术与应用, 2011, 1: 78-83.

[10] Asomaning S. Test methods for determining asphaltenes stability in crude oils, Petroleum Science and Technology, 2003, 21 (3): 581-590.

[11] Newberry M E and Barker K M. Organic formation damage control and remediation [J]. SPE International Symposium on Formation Damage Control, 23-24 February 2000, Lafayette, Louisiana (SPE 58723).

(编辑 叶德燎)



(上接第 103 页)

参考文献:

[1] 康正凌,宫敬.管道顺序输送的混油研究[J].油气储运, 2002 (5): 21.

[2] 杨筱蘅,张国忠.输油管道设计与运行[M]. 山东东营:中国石油大学出版社, 2006: 259-269.

[3] 王昆,陈保东,郭淑娟,等.管道顺序输送产生混油的问题研究[J].油气储运, 2007(8): 10-11.

[4] 吴红刚,靳春义,陈广清,等.原油顺序输送工艺在东黄复线上的应用[J].油气储运, 2004(12): 14-15.

[5] 杨金贤,王少波.应用螺杆泵工作特性曲线优化设计[J].内蒙古石油化工, 2009(16): 71.

(编辑 叶德燎)