

国内管输原油降凝剂的发展现状及趋势

贾琳, 王清, 陈雷

(中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东青岛 266555)

摘要: 介绍降凝剂的发展概况、作用机理、降凝剂效果影响因素等, 指出降凝剂仍存在效果差、不稳定、应用范围有限、增加蜡沉积等问题, 并提出了未来研究方向, 对研究新型降凝剂提供了科学的理论依据。

关键词: 降凝剂 降凝机理 降凝效果 发展方向

中图分类号: TE624.8 文献标识码: A 文章编号: 1009-9859(2011)04-0356-04

我国所产原油与国外不同, 80% 以上为凝点较高的含蜡原油, 蜡含量大多在 15% ~ 37%。其安全、经济输送一直是我国油气储运界的主要研究课题。长期以来, 我国主要采用加热输送工艺, 但这种方法燃料消耗多、允许的输量范围变化小, 且管道停输有时间限制, 停输过长会导致“凝管”事故。目前管输原油添加降凝剂降低原油的凝点和黏度, 受到国内外石油工业界普遍关注。这种方法操作简单、环保节能、设备投资少, 提高了管线运行的安全系数。我国已在此研究领域取得较好成绩。然而随着我国原油重质化, 安全经济输送要求越来越高, 又加上我国原油的特殊性, 目前国内外市场上的降凝剂已无法满足实际的生产需要。开发研究适用于我国管输原油的新型高效降凝剂, 已成为一项重要研究课题。

1 降凝剂的发展概况及种类

国外降凝剂的研究最早始于 1931 年, 60 年代以后, 国外针对不同性质的原油已研制开发出不同系列的降凝剂。80 年代后期, 有关科研机构主要研究对原油降凝剂的改性和复配, 使其能适用于各种含蜡原油和高凝原油。

我国关于降凝剂的研究从 1984 年开始才见诸文献, 落后于国外数十年^[1], 且降凝剂品种与数量远低于国外^[2]。近 30 a 来, 科研工作者针对我国原油的特性, 对降凝剂的研究取得了很大进展, 研制出了丙烯酸高碳醇酯—马来酸酐—醋酸乙烯酯共聚物、F21、EVA、聚丙烯酸酯、苯乙烯—马来酸酐 C_{18~24} 醇酯等多种降凝剂。

20 世纪 70 年代初, 降凝剂在现场中应用的实例已见报道^[3]。目前已开发出适用于胜利、中原、新疆、长庆等油田原油的降凝剂, 且对原油具有良好改性效果。据不完全统计, 现在我国已有 10 多条管线使用降凝剂。降凝剂改性技术在低输量管道的安全输送、节能降耗中发挥了极为重要的作用。

对我国原油感受性较好的降凝剂大致分 4 种类型: ①降凝剂 EVA 及其改性物。有关研究 EVA 的专利和文献很多, 近十几年来, 人们运用第三单体(如苯乙烯、丙烯酸酯)对 EVA 进行接枝或共聚改性, 使得改性后的降凝剂能适合更多的油种或提高降凝效果; ②聚(甲基)丙烯酸酯系列。近年来报道的有聚(甲基)丙烯酸 C_{18~22} 烷基酯、(甲基)丙烯酸 C_{14~22} 烷基酯烯烃共聚物的复配物、(甲基)丙烯酸酯与其他单体的共聚物; ③马来酸酐共聚物。由于马来酸酐可与许多单体形成 1:1 (摩尔比) 共聚物, 并且能与烷基醇以及胺反应(酯化或胺化), 因而马来酸酐与不同单体共聚能得到许多有效的降凝剂, 如苯乙烯与马来酸酐共聚物、 α -烯烃—马来酸酐共聚物及其衍生物等; ④含氮聚合物。含氮聚合物主要是聚胺类, 或者是烷基胺与含有马来酸或富马酸共聚物作用得到的化合物, 这一类降凝剂不仅降凝效果好, 而且在

收稿日期: 2011-09-23; 修回日期: 2011-10-21。

作者简介: 贾琳(1988—), 女, 2010 年毕业于中国石油大学(华东)油气储运专业, 获工学学士学位。现为中国石油大学(华东)储运工程专业研究生, 主要从事油气管输技术和油气集输方面课题研究。电话: 13406818085; E-mail: jlxkk@163.com。

原油中稳定性也很好。

2 降凝剂的作用机理及规律

到目前为止,有关原油降凝剂降凝机理主要有以下5种。

2.1 晶核作用理论

晶核作用是指降凝剂相对分子质量大于蜡分子的相对分子质量或降凝剂熔点比蜡的结晶温度高,所以当温度降低时,降凝剂先于蜡析出而成为蜡结晶中心,使降温过程中形成的小晶核比加剂前有所增加,因此不易形成大的蜡团,达到降低凝点的作用。

2.2 吸附作用理论

吸附作用是指降凝剂吸附在已经析出的蜡结晶中心上,将蜡晶隔开,降低蜡晶间的粘附作用。

2.3 共晶作用理论

共晶作用是指降凝剂分子在低于析蜡点的温度时与蜡共晶析出,改变蜡晶生长方向,并降低蜡晶比表面积。但是这些假说只是根据蜡分子与降凝剂的作用结果提出的,缺乏直接的实验验证。

2.4 改善蜡的溶解性理论

降凝剂如同表面活性剂,加降凝剂以后,增加了蜡在原油中的溶解度,使析蜡量减少,同时又增加了蜡的分散度。由于蜡分散后的表面电荷的影响,蜡晶之间相互排斥,不容易形成三维网状结构,因此原油的流动性得以改善。

2.5 凝胶化理论

王彪^[3]认为原油的凝固过程包括蜡晶的形成、发育和蜡晶之间的凝胶化两个过程。加入降凝剂后如果能使蜡晶增大,在析出同样质量的蜡晶后,体系中单位体积内蜡晶的表面能要比不加降凝剂的体系低。因而,加降凝剂后的体系比较稳定,不易形成胶体,从而降低了凝固点。

以上降凝剂机理的实质就是改善原油流变性,即降凝剂分子通过与原油中有关组分的物理化学作用,来改善原油中蜡的结晶特性、蜡晶的结构形态、晶/液界面性质和聚集状态,提高蜡晶在原油中的分散程度,减弱蜡晶间的相互吸引力,从而降低原油的凝点、低温黏度和屈服值等流变性质。降凝剂的作用是改变蜡晶的尺寸和形状,阻止蜡晶形成三维空间网络结构。但必须指出,降凝剂不能抑制蜡晶的析出,只能改变蜡晶形态,使蜡晶形成三维空间网络结构的能力变弱,因而增

强了原油的流动性。还应该指出,降凝剂既有非极性基团(与蜡分子的结构相似),又有极性基团(与蜡分子的结构不同),只有降凝剂分子与蜡分子共晶,降凝剂分子进入蜡晶的晶格并取代蜡分子,才会导致蜡晶的结构发生变化。

3 降凝剂效果的影响因素

3.1 原油组成

原油的蜡含量、化学组成、胶质、沥青质的性质及蜡分子的碳数分布对原油改性效果有很大影响。从图1可看出原油蜡含量越高,改性难度越大。文献^[5-7]提出蜡的碳数分布过于集中对降凝效果不利;蜡的碳数过高对降凝剂的感受性和改性效果的稳定性也不利;胶质的成分对降凝剂的使用效果也有重要影响。

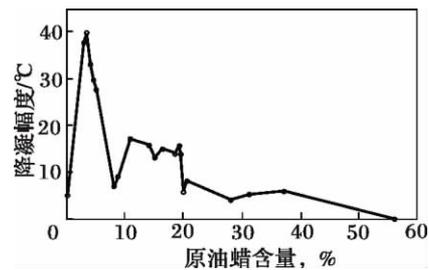


图1 原油蜡含量对降凝效果的影响

3.2 降凝剂结构的影响

降凝剂分子由长链烷基和极性基团两部分组成,影响原油降凝效果的降凝剂结构方面的因素:碳数分布及长烷基链长度、极性基团的含量及其极性大小、相对分子质量大小、支化度等。

3.3 降凝剂与原油的配伍规律

一种降凝剂对某种原油有良好的感受性,对另一种原油的感受性可能很小或者没有效果。一般来说烷基芳基型降凝剂适用于异构烷烃蜡,脂型聚合物对正构烷烃蜡改性效果较好。因此,对原油降凝剂的筛选,应根据蜡分子中碳原子数分布范围、原油的蜡含量、原油类别进行选择。

3.4 降凝剂加入量

增加降凝剂加量虽然有助于改善原油流动性,降低管输摩阻损失,增加输量,但加剂浓度增加,降凝剂费用也相应增加^[3]。由于原油的改性效果与加剂量并非呈线性关系,当加剂量超过一定值后,随加剂量的增加凝点黏度降低幅度变慢。

因此,适宜的降凝剂加入量是由降凝剂的性能、动力与热力费用及降凝剂的价格等决定的。应根据管道运行的水力、热力条件和经济可行性来选择合适的加剂量。

3.5 热历史的影响

含蜡原油所经历的热历史在管输过程或流变测量中对蜡晶形态及原油流变性的影响很大。热历史主要包括冷却方式、冷却速率、原油所经历的热处理温度和温度回升等。

3.6 剪切对降凝剂改性效果的影响

在管输过程中,当加剂原油的温度高于析蜡温度时,外界或流动本身的剪切作用对降凝剂的改性效果无影响;如果原油在析蜡温度范围内受到较剧烈的剪切作用(如过泵),这可能影响降凝剂与蜡的共晶作用和分隔包围作用,从而影响改性效果。近年来的研究表明,某种程度的管流剪切作用对降凝剂的改性效果有一定影响,在析蜡高峰区温度范围内过泵剪切将使加剂原油凝点及低温下的表观黏度和屈服值上升。

4 降凝剂选择及复配

4.1 降凝剂选择

含蜡原油加降凝剂处理,应选用与原油中结晶烃类的熔化(结晶)温度、分子结构一致的降凝剂。文献^[9]提出了含蜡原油降凝剂的筛选模式:①判断某种原油倾点改善的最好程度,以决定该原油进行加剂处理的可能性;②分析含蜡原油的DSC曲线与降凝剂的DSC曲线;③从流变学的角度来筛选。降凝剂对原油改性效果的试验模拟方法,应联系现场实际,全面考虑各项指标,并由定性模拟向定量测量发展。

4.2 降凝剂复配

降凝剂复配组成应根据原油的蜡含量、蜡分子碳数分布、凝固点等来确定。而对于降凝剂的复配方法,目前得到广泛应用的有2种:①利用酯型降凝剂,从原油石蜡分子中碳数分布与降凝剂烷基链长度间的匹配研究;②从降凝剂分散蜡晶角度看,充分利用高分子表面活性剂和全氟表面活性剂的高分散作用,可增加铵盐、酰胺基等高分散型基团,加强降凝剂分散性。

5 存在问题及未来发展

目前降凝剂在应用方面存在的问题大致分以

下5个方面。

(1)降凝剂降凝效果较差。虽然我国已自行研制出很多种降凝剂,但只是个别原油物性较好的管线加剂后可实现全年常温输送,多数管线加剂后仍无法实现全年常温输送,还需要中间加热站间断给管输原油补充热能。

(2)原油加剂改性效果不稳定。原油在管线内运行时,经过管流长时间的低速剪切和输油泵短暂的高速剪切及中间加热站的重复加热,这些都使原油的凝点和黏度恶化,说明降凝剂的抗剪切和抗重复加热性能较差。

(3)降凝剂应用范围受限。降凝剂对原油的降凝作用具有很强的选择性,而我国原油的凝点和黏度较高且不同产地原油的性质差别较大,给降凝剂的研究带来较大的困难。目前国内外市场上的降凝剂产品无法满足实际的生产需要,迄今尚未研制出针对大庆原油在目前运行工况条件下的理想降凝剂。

(4)降凝剂的加入导致管道中蜡的沉积量增加,增大了管道通球清管的不安全性,且管道停输后由于蜡沉积和凝油较多,易导致再启动压力过大或启动困难^[10]。

(5)对一些重质高含蜡原油加入单一的降凝剂效果尚不理想,因此要注重多元聚合物型和复配型降凝剂的开发应用。

针对降凝剂现应用阶段存在的问题,未来仍需不断展开新类型降凝剂的研制工作,若取得技术突破,需从以下6个方面入手。

(1)深入研究原油流变性及其降凝剂的作用机理,探索降凝剂与原油的作用规律,研究各种因素对降凝剂效果的影响,找到影响降凝作用的关键因素。

(2)研制具有抗剪切和抗重复加热性能的降凝剂,实现高性能降凝剂的国产化。

(3)根据降凝剂影响因素及生产实际并结合原油热处理工艺,选择最优加剂处理温度和冷却方式,制定出一套可行的加剂操作方案,以充分发挥降凝剂对含蜡原油的改性作用,提高降凝剂的稳定性。

(4)添加降凝剂输送技术正向长距离新建管道发展,开发管输过程中加剂原油流动性参数变化的预测技术,实现计算机模拟降凝剂效果。

(5)目前原油降凝剂成本较高,还不能应用

在大输送量和大口径管线上,因此应把研究重点放在降凝效果好、成本低、用量少的新型原油降凝剂上。

(6) 通过不同类型或不同相对分子质量降凝剂的组合来提高降凝效果。

6 结论

(1) 目前关于降凝机理理论很多,但都不明确。因此加强原油降凝剂降凝机理的研究,以指导新型的适应面广的降凝剂开发。用于原油降凝的不同化学剂间的相互作用,也是今后需要研究的问题。

(2) 科研工作者应根据降凝剂现存的问题、未来发展趋势及我国原油特点,开发研制新型高效降凝剂,并结合生产实际,根据降凝剂影响因素优化加剂处理方式,完善加剂方案。

参考文献

- [1] 赵荣祥,曹祖宾,岳坤霞,等. 降凝剂的应用概况[J]. 当代化工. 2003, 32(4): 55-57.
- [2] 宋昭峥,葛际江,张贵才,等. 高蜡原油降凝剂发展概况[J]. 石油大学学报. 2001, 25(6): 117-120.
- [3] 张劲军. 易凝高粘原油管输技术及其发展[J]. 中国工程科学. 2006, 4(6): 71.
- [4] 张付生,王彪,谢慧专,等. 原油的族组成对原油加降凝剂处理效果的影响[J]. 油田化学, 1999, 16(2): 171-174.
- [5] Irani C, Zajac J. Pipeline transportation of high pour Handil crude (SPE10145). Preprints of the 56th SPE Annual Fall Technical Conference and Exhibition [C], Oct 1981.
- [6] Fellow C, Liang K K. Quantitative application of live-crude rheology for waxy crude. Proceedings of Offshore Southeast Asia 10th Conf. & Exhibition [C], Dec. 1994.
- [7] Zhang Jingjun, Liu Zhonghui, Zhang Fan, et al. Waxy-crude treated with pour-point-depressants: flow behavior and its evaluation. Proceedings of ISMNP'97 [C]. Beijing: International Academic Press, 1997.
- [8] 李玉凤,张劲军,黄启玉,等. 剪切作用对加剂大庆原油粘度和凝点的影响[J]. 油气储运, 2004, 23(10): 29-32.
- [9] 刘忠晖. 降凝剂的筛选、评价及机理探讨[J]. 油气储运, 1994, 13(6): 20-23.
- [10] 张冬敏,阳明书,姜保良. 纳米技术在含蜡原油管道输送中的应用[J]. 油气储运, 2010, 29(7): 487-488.
- [11] 王峰,张冬敏,丁艳芬. 纳米杂化材料对高蜡原油降凝降黏作用的研究[J]. 科学通报, 2010, 55(26): 2643-2646.

DEVELOPMENT STATUS AND TRENDS OF POUR POINT DEPRESSANT FOR PIPELINE CRUDE OIL IN CHINA

Jia Lin, Wang Qing, Chen Lei

(Faculty of Storage-Transportation and Civil Architecture Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao Shandong 266555)

Abstract: This paper introduced the development overview of pour point depressant, mechanism, influencing factors of depression effect, etc, which indicated that many problems still existed, such as poor depression effect, instability, limited application range and increase of wax deposition. It also proposed the directions for future research and provides a scientific theory basis for new types of pour point depressant.

Key words: pour point depressant; depression mechanism; depression effect; development trend

广州石化1项专利创效过亿元

截至10月底,广州石化炼油二部应用“以炼厂高硫催化碳四制取聚合级1-丁烯的方法”,共生产聚合级1-丁烯47.3 kt,创造效益过亿元。

该方法于2011年9月获国家发明专利。该专利技术提供一种以炼厂高硫的催化碳四制取聚合级1-丁烯的方法,解决了工业生产中质量控制、环境卫生和生产安全等问题,大大降低生产成本。

该技术的成功应用盘活了广州石化的碳四资源,将液化气产品的价值提升至1-丁烯产品的水平,既延长了产品的价值链,增加了产品附加值,又提高了资源的综合利用水平,对企业挖潜增效、提升整体效益具有重要意义。

(吴翠红摘编)