加蓬A油田原油物性研究及防蜡剂评价

张锁兵,赵梦云,林 鑫,张汝生,马玉生,张祖国

中国石化石油勘探开发研究院,北京 100083

摘要 测定了加蓬A油田6口油井油样的蜡含量、倾点、黏度、析蜡点和屈服值等指标。通过测定这些影响原油流变性的关键指标,得出,加蓬A油田的原油为高含蜡、高倾点原油,蜡组分中高碳重质组分权重很大;蜡含量高达34.04%以上,平均倾点为28℃,平均析蜡点为47.5℃,平均屈服值为159.11Pa。防蜡剂FLO-1在加量为100×10^{-4}时,对TST-B09H井油样的防蜡率可以达到91.86%,对于NZOB-Z05H井油样可以达到81.47%。这为加蓬原油的开采、运输、加工等提供了有效的基础数据,也为油井现场清防蜡工作,特别是对化学清防蜡剂的筛选提供直接的理论支持。

关键词 原油;蜡含量;倾点;黏度;析蜡点;屈服值;防蜡剂

中图分类号 TE358.2　　**文献标志码** A　　**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.14.007

Physical Properties of Crude Oil in A Oilfield of Gabon and the Evaluation of Paraffin Inhibitor

ZHANG Suobing, ZHAO Mengyun, LIN Xin, ZHANG Rusheng, MA Yusheng, ZHANG Zuguo

Research Institute of Petroleum Exploration and Production, SINOPEC, Beijing 100083, China

Abstract The physical properties of Gabon oil were characterized by analyzing paraffin content, pour point, viscosity, wax precipitation point, and yield value of six wells oil samples from Gabon A oilfield. All of the indicators are key points to the crude oil rheological properties. The results show that the crude oil of Gabon A oilfield is the crude oil containing high wax and high pour points. High carbon component accounts for a large portion of the paraffin components; paraffin content is above 34.04%, average pour point is 28.25℃, average wax precipitation point is 47.51℃, average yield value is 159.11Pa. For the oil samples of TST-B09H and NZOB-Z05H, the ratio of paraffin inhibition is over 90%, 80%, respectively by adding FLO-1 paraffin inhibitor of 100×10^{-4}. The data obtained provides a direct theoretical support for Gabonese crude oil extraction, transportation, processing, and for the on site work of wax prevention and cleaning of oil well, particularly for screening chemical agents for wax control.

Keywords crude oil; paraffin content; pour point; viscosity; wax precipitation point; yield value; paraffin inhibitor

0 引言

加蓬是非洲撒哈拉以南仅次于尼日利亚和安哥拉的第三大产油国,目前加蓬探明石油地质储量为4.1×10^8t,石油剩余可采储量为3.4×10^8t,天然气100×10^8m^3,具有较大的油气勘探潜力[1]。中国石化在加蓬取得多个区块的石油勘探开发权益,其中在A油田已经进入实质开采阶段。但该油田的原油蜡含量较高,油井结蜡严重,给原油生产带来很大困难,已成为困扰油田生产的一大难题。而通过研究原油油样物性,可为油井采取清蜡、防蜡措施提供理论支持。因此,本文以取自加蓬A油田具有代表性的6口井的原油油样为研究对象,分别对倾点、黏度、析蜡点、屈服值和蜡含量等指标进行了实验分析,并筛选评价出较优的防蜡剂。通过测定这些影响原油流变性的关键指标,为油井现场清防蜡工作,特别是对化学清防蜡剂的筛选提供直接的理论支持。

1 材料与方法

1.1 实验仪器及材料

仪器:Agilent 6890GC型气相色谱仪,BF-13型凝点测定器,德国Haake Mars流变仪,RotorPP20平板系统,Crip-2清防蜡测试仪。

材料:加蓬A油田原油样,防蜡剂FLO-1、ZQR-1、FKK-2、SK-1均为市售。

收稿日期:2013-01-23;修回日期:2013-03-03

作者简介:张锁兵,博士后,研究方向为油田化学,电子信箱:logical_2008@163.com

1.2 实验方法

原油碳族全组分分析[2],采用高温气相色谱法。

色谱柱:柱长 50mm,内径 0.20mm,PONA 石英毛细柱。

检测器:氢火焰离子化检测器,220℃汽化室。

柱温:80~320℃,6℃/min。

蜡含量依照 SY/T 0537—2008[3]测定,将一定量的原油试样用石油醚溶解,通过装有氧化铝的吸附分离柱脱除极性物质,得到的油和蜡混合物溶解在苯、丙酮二元混合溶液中,在-20℃下脱蜡。脱出的蜡经过滤、洗涤和恒重后,最后得到蜡含量。

倾点依照 SY/T 7551—2004[4]测定,原油样品经预热后,在规定的冷却速度下降温,并每间隔 3℃观察样品的流动性。将观察到试样能够流动的最低温度记录为倾点。油样初始温度(60.0±2.0)℃,冷浴温度 21.0℃。

析蜡点依照 SY/T 0522—2008[5]测定,将试样以 60℃温度预热后,置于预热到 60℃的旋转黏度计测量系统中,待温度稳定后,以 0.3~0.9℃/min 速率降温。记录在 $20s^{-1}$ 剪切速率下剪切应力和黏度随温度变化而改变的情况,并绘制曲线。当温度降低到一定值后,均质液态原油中析出蜡晶,致使曲线开始发生转折,此时对应的温度,可以认定为试样的析蜡点。

屈服值参照 SY/T 7547—1996[6]测定,原油在测试温度下,其内部会形成蜡晶网络结构且具有一定强度。使用流变仪测定在某一测试温度下稳定 10min 后的原油样品,平板系统开始转动时的最大剪切应力值,即为屈服值。

防蜡率根据 SY/T 6300—2009[7]测定,将一定量的原油装入测试杯中,在搅拌状态下升温至原油析蜡点以上 10℃左右,恒温一定时间,然后向其中一个杯中加入一定量的防蜡剂,搅拌下处理 30min 后降温,冷却至油样凝点以上 1~3℃。2h 后将两个测试杯同时取出,并在烘箱中将蜡熔化,称量蜡的质量,计算防蜡剂的防蜡率,即

$$E=\frac{m_0-m}{m_0}\times 100\%$$

其中,E 为防蜡剂的防蜡率;m_0 和 m 分别为不加防蜡剂和加防蜡剂时的蜡沉积质量。

2 结果与分析

2.1 原油碳族全组分实验数据及分析

样品测定的碳族组成见表 1。

从表 1 可以看出,原油直链烷烃主要碳数分布范围为 C8~C40,但 C34+的直链烷烃要少,C12~C34 的直链烷烃占主体。6 口井的原油样品的直链烷烃分布较分散,其中,重质组分所占比例较大,如 TST-B09H,C18 以上的重质烷烃含量高达 72.82%。

2.2 原油蜡含量实验数据及分析

不同井号的原油的蜡含量见表 2。

原油中蜡含量是导致原油流变性复杂化的根本原因之一[8],也是表示原油品质的重要指标之一[9]。从表 2 中可以看出,所取的加蓬 A 油田的 6 口井原油的蜡含量均很高,其中 NZOB-T44H 油井的蜡含量达到 38.6%。

表 1 油样全组分分析结果(单位:%)

Table 1 All constitutes analysis on oil samples (unit: %)

碳数	TST-B09H	TST-D17H	TST-D21H	NZOB-T44H	NZOB-T48H	NZOB-Z05H
C8	0.44	0.71	1.14	1.98	1.97	0.23
C9	0.53	1.01	1.24	1.45	1.49	0.44
C10	0.40	0.78	0.83	0.99	0.67	0.60
C11	0.45	1.82	1.37	2.07	2.08	1.32
C12	2.14	5.10	4.20	3.87	3.95	3.29
C13	3.64	6.92	5.79	3.64	3.76	4.14
C14	4.20	6.88	5.76	3.24	3.30	4.45
C15	4.28	6.20	5.62	3.55	3.55	4.87
C16	4.20	5.35	5.13	3.58	3.52	4.87
C17	4.34	4.71	4.91	3.90	3.76	4.98
C18	3.98	3.88	4.28	4.46	4.25	4.75
C19	4.07	3.68	4.14	4.57	4.42	4.57
C20	4.30	3.63	4.11	4.69	4.60	4.57
C21	4.76	3.89	4.36	5.07	5.02	4.64
C22	4.93	3.93	4.36	5.04	5.04	4.56
C23	5.43	4.24	4.68	5.32	5.37	4.84
C24	5.44	4.20	4.56	5.15	5.23	4.73
C25	6.03	4.61	4.94	5.53	5.62	5.14
C26	5.59	4.21	4.49	4.99	5.10	4.68
C27	5.77	4.36	4.56	5.03	5.15	4.87
C28	4.90	3.72	3.79	4.19	4.27	4.07
C29	4.67	3.60	3.56	3.93	4.01	3.90
C30	3.44	2.66	2.56	2.84	2.90	2.83
C31	2.86	2.31	2.13	2.33	2.41	2.40
C32	1.79	1.49	1.32	1.48	1.51	1.54
C33	1.34	1.15	1.00	1.10	1.13	1.17
C34	1.05	0.98	0.85	0.98	0.92	1.05
C35	0.92	0.49	0.45	0.38	0.74	0.82
C36	0.62	0.38	0.27	0.37	0.46	0.53
C37	0.49	0.23	0.33	0.35	0.23	0.51
C38	0.20	0.11	0.20	0.19	0.10	0.47
C39	0.12	0.06	0.15	0.15	0.07	0.36
C40	0.06	0.03	0.05	0.10	0.04	0.26

表 2 油样蜡含量测定结果

Table 2 Paraffin contents of oil samples

油样	含蜡量/%
TST-D21H	36.3
TST-D17H	37.8
NZOB-T44H	38.6
NZOB-T48H	37.8
NZOB-Z05H	36.0
TST-B09H	34.4

2.3　原油黏度-温度实验数据及分析

不同原油在不同温度下黏度-温度曲线如图 1 所示。

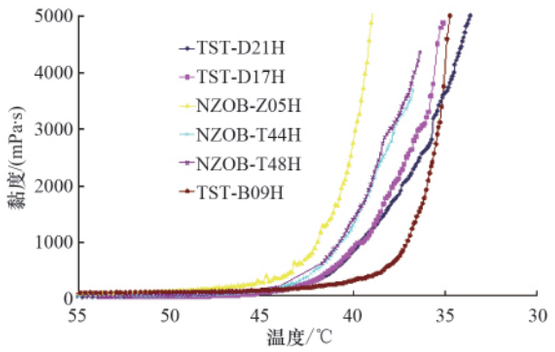

图 1　单井油样黏度-温度关系曲线

Fig. 1　Relation curve between viscosity and temperature of single oil sample

黏度是评价液体流动性的指标,表征了分子做相对运动时因分子之间的摩擦而产生内部阻力的大小[10]。由图 1 可知,加蓬原油在 50℃时的黏度均较小。其中 TST-B09H 在 40℃以下的黏度值随温度的降低,其上升趋势相对于其他原油要明显的多,到 38℃时,开始急剧升高。温度较高时,随着温度的降低,黏度变化较缓慢,温度降至 38℃以下,黏度随温度降低而急剧升高, 主要是因为 TST-B09H 原油析蜡点均在 40℃以下,随着温度的降低,蜡逐渐析出,原油开始变为固液双相体系,固相逐渐增多,原油黏度急剧升高。

2.4　原油倾点实验数据及分析

倾点是指在规定的条件下,被测油样能保持流动的最低温度[11]。作为衡量原油低温流动性及管输性能的指标,倾点是表征原油在静态降温条件下胶凝过程发生变化的特征温度。不同井号原油样品的倾点测试结果见表 3。

由表 3 可以看出,加蓬原油的倾点较高,分布在 27~30℃之间,平均倾点为 28℃,在加蓬现场平均地面温度下(27℃),该原油均处于不流动或流动性不佳的状态。因此,造成生产井刮蜡作业频繁、输油管线每日投球清扫后,重输启动压力超高等困难,对化学清防蜡剂有十分迫切的需要。

表 3　油样倾点测试结果

Table 3　Pour points of oil samples

油样	倾点/℃
TST-D21H	30.0
TST-D17H	29.0
NZOB-T44H	28.5
NZOB-T48H	28.0
NZOB-Z05H	27.0
TST-B09H	27.0

2.5　原油析蜡点数据及分析

析蜡点是表征原油析蜡过程的一个重要参数。当原油温度降低至析蜡点时,原油中的蜡组分就会因过饱和而结晶析出[12],由此会对原油的流动性产生影响。同时,随着蜡晶的长大,越来越多的蜡会沉积在采油杆柱、输送管道等设备的壁上,影响油田生产[13]。分别对单井油样析蜡点进行测试,测试结果见表 4。

从表 4 可以看出,加蓬原油的析蜡点较高,其中 NZOB-T44H 井的原油的析蜡点达到 53.1℃,在井筒温度条件下就容易析出。

表 4　原油析蜡点测试结果

Table 4　Wax precipitation points of oil samples

油样	析蜡点/℃
TST-D21H	45.1
TST-D17H	47.3
NZOB-T44H	53.1
NZOB-T48H	50.1
NZOB-Z05H	49.2
TST-B09H	40.4

2.6　原油屈服值实验数据及分析

屈服值是反映原油低温流动性的一个重要指标[14],原油屈服值是评价原油流变性的重要指标,也是预测原油管道停输再启动所需压力的重要参数,对原油的管输工艺设计具有重要的指导意义[15]。屈服值用来描述原油开始流动时所需的最小剪切应力,原油含蜡量越高,越容易析出蜡晶,析出的蜡晶容易发展成网络结构,从而造成原油流动困难。不同井号的原油测试结果见表 5, 所选的加蓬 A 油田 6 口井具有较高的屈服值,高于中国部分油田原油的屈服值[15]。

表 5　油样屈服值测试结果

Table 5　Yield values of oil samples

油样	屈服值/Pa
TST-D21H	153.2
TST-D17H	156.8
NZOB-T44H	189.0
NZOB-T48H	161.2
NZOB-Z05H	163.1
TST-B09H	131.4

2.7　防蜡剂评价

选取 4 种防蜡剂, 对加蓬 A 油田的 TST-B09H 井油样与 NZOB-Z05H 井油样进行防蜡率测试,结果如图 2、图 3 所示。

从图 2 和图 3 可看出,随着防蜡剂加量增加,防蜡率增加,但当加量达到一定值后,再增加清防蜡剂加量,防蜡效果

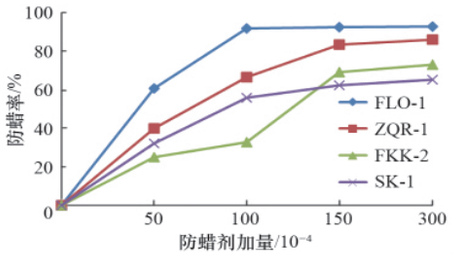

图 2　防蜡剂加量对 TST-B09H 井油样防蜡效果的影响

Fig. 2　Effect of different paraffin inhibitor dosages on paraffin controlling of TST-B09H oil sample

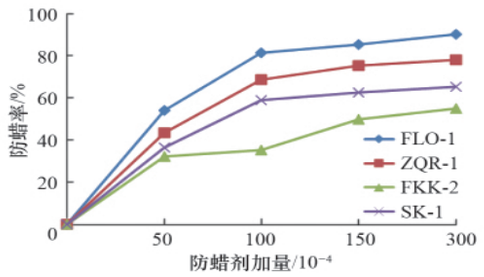

图 3　防蜡剂加量对 NZOB-Z05H 井油样防蜡效果的影响

Fig. 3　Effect of different paraffin inhibitor dosages on paraffin controlling of NzOB-B05H oil sample

增加不明显。在加量为 100×10^{-4} 时，防蜡剂 FLO-1 对 TST-B09H 井油样的防蜡率可以达到 91.86%，比其他防蜡剂的防蜡率高；对于 NZOB-Z05H 井油样，同样的加量可以达到 81.47%的防蜡率,仍然高于其他评价防蜡剂。

防蜡剂对原油具有选择性,不同防蜡剂对原油的防蜡效果不同。本文所选 4 种防蜡剂为聚烷基类丙烯酸酯结构,其具有梳形链结构的支链分子，多个侧链烷基能与石蜡共结晶。共结晶出的晶体的晶形分支较多,破坏了纯蜡晶生长的方向性,从而抑制了蜡晶网状结构的形成。

3　结论

(1) 通过原油黏度-温度关系、蜡含量、倾点、析蜡点、屈服值等参数的测定显示,加蓬油田的原油具有高倾点、高析蜡点、高蜡含量以及高屈服值的特点。油样组成中高碳重质组分权重很大,不同油井原油之间的直链烃组成差别较大。

(2) 加蓬原油的蜡含量高达 34.0%以上,平均倾点为 28.3℃,平均析蜡点为 47.5℃,平均屈服值为 159.11Pa。

(3) 防蜡剂对不同油样具有选择性,FLO-1 在加量为 100×10^{-4} 时,对 TST-B09H 井及 NZOB-Z05H 井油样可以达到较好的防蜡效果。

参考文献(References)

[1] 李莉, 吴慕宁, 李大荣. 加蓬含盐盆地及邻区油气勘探现状和前景[J]. 中国石油勘探, 2005(3): 57-63.
Li Li, Wu Muning, Li Darong. China Petroleum Exploration, 2005(3): 57-63.

[2] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 5119—2008 岩石中可溶有机物及原油族组分分析[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. SY/T 5119—2008 Analysis methods for fractions of rock extract and crude oil[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.

[3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 0537—2008 原油蜡含量的测定[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. SY/T 0537—2008 Test method for wax content of crude oils[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.

[4] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 7551—2004 原油倾点测定法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2004.
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. SY/T 7551—2004 Test method for pour point of crude oils[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2004.

[5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 0522—2008 原油析蜡点测定 旋转粘度计法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. SY/T 0522—2008 Test method for wax precipitation point of crude oils, rotovisco method[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.

[6] 中国石油天然气总公司. SY/T 7547—1996 原油屈服值测定 旋转粘度计法[S]. 北京: 石油工业出版社, 1996.
China National Petroleum Corporation. SY/T 7547—1996 Measurement of crude oil yield value, rotovisco method[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 1996.

[7] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. SY/T 6300—2009 采油用清防蜡剂通用技术条件[S]. 北京: 石油工业出版社, 2009.
National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. SY/T6300—2009 General specification of paraffin inhibition and removal agent for the use of oil production[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2009.

[8] 李鸿英, 张劲军. 蜡对原油流变性的影响[J]. 油气储运, 2002, 21(11): 6-12.
Li Hongying, Zhang Jinjun. Oil & Gas Storage and Transportation, 2002, 21(11): 6-12.

[9] 张小波, 杨洁. 原油蜡含量测定的影响因素[J]. 化学工程与装备, 2010(8): 166-167.
Zhang Xiaobo, Yang Jie. Chemical Engineering & Equipment, 2010(8): 166-167.

[10] 杜娟, 鄢园姣, 李季, 等. 江汉油田原油的物性研究[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(4): 350-351, 359.
Du Juan, Ye Yuanjiao, Li Ji, et al. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2010, 39(4): 350-351, 359.

[11] 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.
Chen Jun, Zhang Jinjun. Oil & Gas Storage and Transportation, 2005, 24(8): 22-24.

[12] 李汉勇, 宫敬, 高鹏举, 等. 含蜡原油溶蜡点和析蜡点测定方法的比较[J]. 油气储运, 2010, 29(10): 752-754, 758.
Li Hanyong, Gong Jing, Gao Pengju, et al. Oil & Gas Storage and Transportation, 2010, 29(10): 752-754, 758.

[13] 李鸿英, 张劲军, 陈俊, 等. 确定含蜡原油析蜡点方法的对比研究[J]. 油气储运, 2003, 22(10): 28-30, 39.
Li Hongying, Zhang Jinjun, Chen Jun, et al. Oil & Gas Storage and Transportation, 2003, 22(10): 28-30, 39.

[14] 李传宪, 史秀敏. 原油屈服值的测量特性[J]. 油气储运, 2001, 20(4): 44-46.
Li Chuanxian, Shi Xiumin. Oil & Gas Storage and Transportation, 2001, 20(4): 44-46.

[15] 李少平, 刘庆敏, 李贵生. 用旋转粘度计测定原油屈服值方法介绍[J]. 华北石油设计, 2001(1): 1-4.
Li Shaoping, Liu Qingmin, Li Guisheng. Oil Designing of North, 2001(1): 1-4.

(责任编辑　刘志远)