

微波电场对高凝原油体系中 分子性质的影响

张奇,李雪蒙,商辉*,张文慧

(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室,北京102249)

摘要:为进一步提高微波作用效果,采用分子动力学模拟方法,重点研究了微波场对高凝模拟油体系的影响。分析了高凝油的性质与其分子之间的内在联系以及微波电场对高凝油性质的影响规律。结果表明,微波电场强度和频率对原油性质有很大影响,在适当电场强度下,电场的加入阻碍了分子运动,抑制了石蜡分子的聚集,使得体系黏度降低。每种物质对微波的响应频率不同,外加电场频率与石蜡分子的响应频率越接近,分子与电场之间的相互作用越强,分子扩散作用减弱,体系黏度降低。

关键词:高凝油;微波电场;分子动力学;黏度;响应频率

中图分类号:TQ015.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)02-0229-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.02.043

Effect of microwave electric field on molecular properties of high pour point crude oil system

ZHANG Qi, LI Xue-meng, SHANG Hui*, ZHANG Wen-hui

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract:In order to further improve the effects of microwave, molecular dynamics simulation method is utilized to study the effect of microwave field on simulated high pour point crude oil system. The intrinsic relationship between the properties of high pour point crude oil and its component molecules is analyzed, and the effect rules of microwave electric field on the properties of high pour point crude oil are studied. Results show that microwave's frequency and electric field intensity have great impact on the properties of the model oil. Under a proper electric field intensity, the application of microwave electric field will hinder the movement of oil molecules, and inhibit the aggregation of paraffin molecules, leading to a reduction in viscosity. Different substance responses to different microwave frequency, and each substance has the maximum responsibility to a certain microwave frequency. If the frequency of the applied electric field closes to the response frequency of paraffin molecules, the interaction between the molecules and the electric field will be enhanced, leading to a lower molecules diffusion and thus a lower viscosity for the system.

Key words:high pour point oil; microwave electric field; molecular dynamics; viscosity; response frequency

随着轻质石油资源减少,更多高含蜡高凝固点的非常规原油需要进行合理加工。高凝原油在常温下通常处于胶体态或固态,流动性很差,使其在开采和输送过程中存在诸多困难。为了合理开发和有效利用高凝高黏等石油资源,寻找一种高效、清洁、低能耗的降低稠油黏度的方法是解决稠油开采、集输和炼制等问题的关键。

微波技术具有速度快、清洁、环保、能量损失少、不可逆地改变原油黏度等优势,是一种比较理想的降黏手段。目前,微波技术在稠油降黏领域受到了国内外学者的广泛关注。Wall^[1]通过实验证明了微波开采高凝原油比其他传统的加热技术效率更高,经济效益更好。Bosisio等^[2]实验结果证明,微波作

用后原油中的组分发生了变化,且轻质组分含量增加。王颖^[3]研究了微波作用前后稠油中族组成的变化,利用微波处理胜利、吐哈、大港和辽河稠油4种原油,发现油品的黏度均明显降低。虽然大量实验已经证明微波作用下高凝油的性质会发生一定的变化,然而实际研究中发现微波降黏效果还不理想,对某些原油甚至还出现了增黏现象,目前还未形成有效的微波降黏指导方案^[4-7]。基于微波作用的复杂性以及原油体系的复杂性,微波降黏机理尚不清晰,微波辐射后原油黏度的变化方向性也并不确定。微波降黏的稳定性以及提高微波作用效果方面仍缺乏系统认识,而对微波降黏机理认识的难点在于从分子层面明确微波与组成原油中各类物质分子之间

收稿日期:2020-09-17;修回日期:2020-11-29

作者简介:张奇(1995-),男,硕士生;商辉(1974-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为微波化学、清洁油品生产,通讯联系人,huishang@cup.edu.cn。

的相互作用。

近年来,随着计算机技术的进步,分子动力学模拟手段越来越多地应用在原油领域。Kunieda 等^[8]和 De Lara 等^[9]通过建立含有 8 种烃分子的轻油模型研究了芳烃在油水界面的自堆积。结果表明,芳烃在油水界面发生聚集,而其他烃类在整个油相中均匀分布。Sedghi 等^[10]将原油看作极性分子和非极性分子的混合物,建立了包括烷烃、环烷烃和芳烃等在内的 14 种分子的原油模型,研究了油的组成、水的盐度、温度和压力条件对油与水/盐水的界面张力及其在方解石表面的接触角等性能的影响。以上研究证实了分子动力学方法能够计算原油的性质,包括复杂的原油中各种类型的分子。但由于原油体系以及微波作用的复杂性,将微波场加入原油体系中的分子动力学研究较少。

本研究选取高凝模拟油样为研究对象,运用分子动力学模拟方法,探索在微波电场作用下,高凝油的黏度变化规律以及油样内部分子的运动规律,从而为揭示微波降黏的作用机理奠定基础。

1 模拟条件与参数选择

基于原油组成的复杂性,本研究将以高凝油模型化合物为基础,考察微波场对组成高凝模拟油的分子性质的影响。模拟油组成中的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳烃及所用的石蜡分子及其组成见表 1 所示。

表 1 分子动力学模型中的各分子信息

分子种类	分子名称	个数	化学式	摩尔质量
正构烷烃	正癸烷 (DECA)	60	C ₁₀ H ₂₂	142.28
异构烷烃	异辛烷 (ISO)	60	C ₈ H ₁₈	114.22
环烷烃	甲基环己烷 (MCH)	190	C ₇ H ₁₄	98.18
芳烃	甲苯 (TOL)	152	C ₇ H ₈	92.13
石蜡分子	正二十六烷	17	C ₂₆ H ₅₄	366.71
	正三十八烷	18	C ₃₈ H ₇₈	535.03

利用 Materials Studio 软件中的 Visualizer 模块绘制出分子结构,如图 1 所示。分子动力学模拟采用 Gromacs 软件,力场采用适用于模拟芳香烃、饱和烃等有机分子液体体系的 OPLS 全原子力场^[11-12]。模拟在等温定压系统(NPT)下进行。选用周期性边界条件,积分时间步长选用 1 fs。温度控制采用 Berendsen 方法;压力控制采用 Parrinello-Rahman 方法。计算黏度时,使用模型体系平衡模拟所得的构

型进行 1 000 ps 的黏度模拟,每个电场强度下的黏度值取后 500 ps 运动轨迹的黏度平均值。

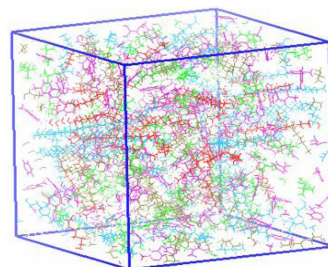


图 1 高凝原油模型示意图

均方位移(MSD)定义为在 t 时刻分子与其起始位置之间的距离,如公式(1):

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式中, $\langle \rangle$ 为在 t 时间段内的统计平均值; $\vec{r}(t)$ 和 $\vec{r}(0)$ 分别表示分子在 t 时刻和初始时刻的位置。

拟合不同电场强度下分子的均方位移随时间变化曲线的斜率即可得到扩散系数,根据公式(2)计算扩散系数 D :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD}{6Dt} = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (2)$$

径向分布函数是表征流体结构的重要手段,可以反映体系中分子的聚集状态。按照公式(3)计算径向分布函数 $g(r)$:

$$g_{AB}(r) = dN / (4\pi r^2 \rho_B dr) \quad (3)$$

式中, dN 为半径从 r 到 $r+dr$ 间的围绕参考分子 A 的索引分子 B 的数目; ρ_B 为 B 分子的密度。

在考察电场强度对模拟体系的具体影响时,电场频率固定为 2.45 GHz,对体系施加 X 方向,强度分别为 0、0.001、0.002、0.003、0.004 V/nm 的电场。在考察电场频率对模拟体系的具体影响时,电场强度固定在 0.002 V/nm,体系施加 X 方向,频率分别为 0、0.915、2.450、5.000 GHz 的外加电场进行模拟。

2 模拟结果与讨论

2.1 微波电场对黏度的影响

考察微波电场强度和频率对模拟体系黏度的影响。由表 2 可以看出,电场强度和频率的增加均使得模型体系的黏度先减小后增大,电场强度为 0.002 V/nm 时,体系的黏度最小,当外加电场频率为 0.915 GHz 时,体系的黏度具有最小值,原因可能是因为 0.915 GHz 的频率与模型化合物的弛豫频率较为接近,分子发生了共振,从而导致此时体系的降黏效果最佳^[13]。

表2 微波电场强度和频率对模拟油黏度的影响

电场强度/ ($V \cdot nm^{-1}$)	黏度/ ($mPa \cdot s$)	电场频率/ GHz	黏度/ ($mPa \cdot s$)
0	0.57841	0	0.57841
0.001	0.53357	0.915	0.49483
0.002	0.52450	2.450	0.52450
0.003	0.57386	5	0.59980
0.004	0.60561	—	—

2.2 微波电场对偶极矩的影响

偶极矩通常被用于判断分子极性的大小,分子偶极矩越大,分子极性也越大,对微波的响应能力亦越强。偶极矩定义为分子中正、负电荷中心所带的电荷量和正、负电荷中心间距离的乘积。偶极矩为矢量,方向规定从负电荷指向正电荷,数值大小可根据 x 、 y 、 z 3 个方向的分量计算得出。施加 2.45 GHz 电场后,通过计算所得模拟体系各分子的偶极矩随电场强度变化如表 3 所示。由表 3 可知,甲苯以及石蜡分子对体系的偶极矩具有主要贡献,而链烷烃和环烷烃的偶极矩较小。在该频率外加电场作用下,模型化合物中的大分子链烷烃,即石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 的偶极矩变化较为明显,表明长链烷烃分子对电场的响应能力较强。

表3 不同电场强度下模拟体系各分子的偶极距

分子	电场强度/($V \cdot nm^{-1}$)				
	0	0.001	0.002	0.003	0.004
正癸烷	0.1607	0.1606	0.1602	0.1595	0.1604
异辛烷	0.1463	0.1458	0.1461	0.1460	0.1458
甲基环己烷	0.1259	0.1260	0.1259	0.1262	0.1258
甲苯	1.1059	1.1057	1.1057	1.1058	1.1057
正二十六烷	0.2524	0.2525	0.2535	0.2525	0.2525
正三十八烷	0.3032	0.3035	0.3043	0.3021	0.3013
平均偶极矩	0.4430	0.4429	0.4430	0.4429	0.4428

计算所得模拟体系各分子的偶极距在不同电场频率下(电场强度为 0.002 V/nm)的结果如表 4 所示,可以看出,电场频率虽然对整个体系的平均偶极矩影响并不明显,但是对不同种类的分子却具有不同的影响效果,频率对本研究体系中的甲苯和大分子链烷烃(石蜡分子)的偶极矩影响较大,而小分子的链烷烃和环烷烃的偶极矩在不同电场频率下的变

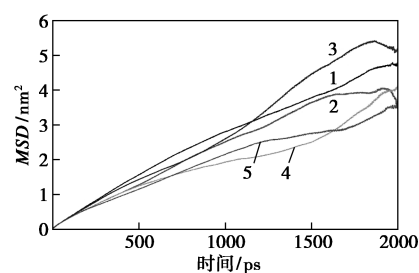
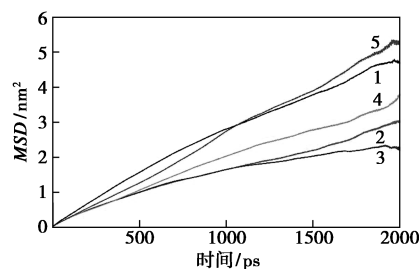
化较小。

表4 不同电场频率下模拟体系各分子的偶极距

分子	电场频率/GHz			
	0	0.915	2.45	5.00
正癸烷	0.1607	0.1604	0.1602	0.1607
异辛烷	0.1463	0.1462	0.1461	0.1462
甲基环己烷	0.1259	0.1259	0.1259	0.1261
甲苯	1.1059	1.1049	1.1057	1.1057
正二十六烷	0.2524	0.2531	0.2535	0.2536
正三十八烷	0.3032	0.3029	0.3043	0.3037
平均偶极矩	0.4430	0.4430	0.4430	0.4431

2.3 微波电场对均方位移的影响

以石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 为例,考察电场强度和电场频率对 2 种石蜡分子的均方位移的影响。图 2 展示了模拟体系中石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 在不同电场强度下的均方位移-时间曲线,两者均方位移在外加电场的作用下均发生了明显变化,但不同电场强度对其运动性的改变具有明显差别。与无电场时相比, $C_{26}H_{54}$ 的均方位移在电场强度为 0.002 V/nm 时增加,其他电场强度下均减小; $C_{38}H_{78}$ 的均方位移在电场强度为 0.004 V/nm 时略有增加,其他电场强度下均减小。当石蜡分子的均方位移减小

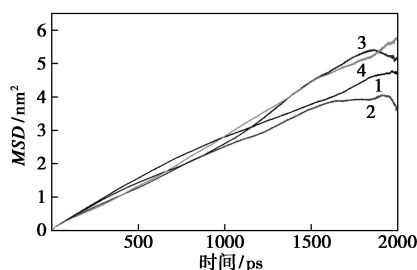
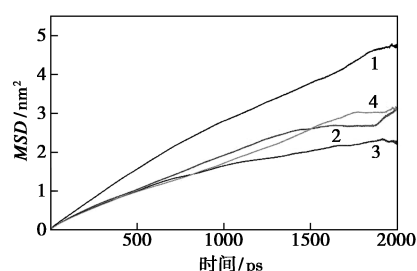
(a) $C_{26}H_{54}$ (b) $C_{38}H_{78}$

1—0 V/nm ; 2—0.001 V/nm ; 3—0.002 V/nm ;
4—0.003 V/nm ; 5—0.004 V/nm

图2 不同外加电场强度下石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的均方位移

时,分子偏离初始位置减小,分子间相互作用力增强,说明一定强度的外加电场的加入阻碍了石蜡分子的迁移,使其运动趋于缓慢。

不同电场频率下石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的均方位移-时间曲线如图 3 所示。二者的均方位移在外加电场的作用下均发生变化。在电场频率为 0.915 GHz 时 $C_{26}H_{54}$ 的均方位移减小,其他电场频率下增加,这说明当外加电场频率为 0.915 GHz 时,电场的加入阻碍了石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 迁移,使其运动趋于缓慢,减小了聚集的可能性。而对于质量更大的 $C_{38}H_{78}$ 石蜡分子,在不同电场频率下,均方位移均减小,不同电场频率的加入均使其迁移受阻。

(a) $C_{26}H_{54}$ (b) $C_{38}H_{78}$

1—0 GHz; 2—0.915 GHz; 3—2.450 GHz; 4—5.000 GHz

图 3 不同外加电场频率下石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的均方位移

2.4 微波电场对扩散系数的影响

考察不同电场强度下 2 种石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数(表 5)。可以看出,微波电场作用下石蜡分子扩散系数波动较大。当电场强度为 0.002 V/nm 时, $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数最小,电场对扩散的抑制作用最强,而此时 $C_{38}H_{78}$ 的偶极矩最大(见表 3),由此说明,当模型体系中石蜡分子的极性较强时,电场对其作用效果更为明显。当扩散系数增加时,体系中的分子扩散加速,此时石蜡分子将趋于聚集;而当扩散系数减小时,表明电场的加入阻碍了分子运动,抑制分子之间的聚集。外加电场作用可抑制极性较大的石蜡分子向其他分子扩散,合适的电场强度可抑制石蜡分子的聚集。

表 5 不同电场强度下 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数

电场强度/ ($V \cdot nm^{-1}$)	$C_{26}H_{54}/$ ($10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$)	$C_{38}H_{78}/$ ($10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$)
0	0.3426(± 0.0390)	0.5238(± 0.0836)
0.001	0.2653(± 0.3035)	0.2300(± 0.1116)
0.002	0.5068(± 0.3593)	0.1136(± 0.0294)
0.003	0.3694(± 0.3795)	0.2489(± 0.0525)
0.004	0.1989(± 0.0987)	0.4301(± 0.1163)

模拟计算所得不同电场频率下 2 种石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数见表 6。由表 6 可知,当微波频率为 0.915 GHz 时 $C_{26}H_{54}$ 的扩散系数最小,而当微波频率为 2.45 GHz 时 $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数最小,这说明每种物质对微波的响应频率不同,外加电场频率与分子响应频率越接近,分子与电场之间的相互作用越强。通过分析表 4 和表 6 中 2 种石蜡分子的偶极矩和扩散系数可以发现,当电场频率为 0.915 GHz 时石蜡分子偶极矩较小,极性较弱,而此时 2 种石蜡分子的扩散系数均较小。主要原因可能是此时外加电场的频率与石蜡分子的响应频率较为接近,此时石蜡分子对电场的响应更强,分子间作用力增强,使其扩散作用减弱,抑制了分子间的聚集,使得模型体系的黏度降低。

表 6 不同电场频率下 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 的扩散系数

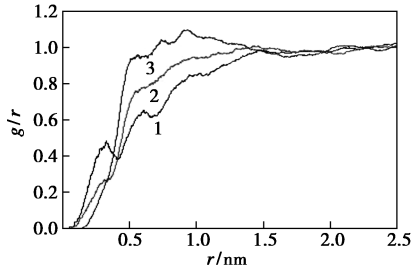
电场频率/ GHz	$C_{26}H_{54}/$ ($10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$)	$C_{38}H_{78}/$ ($10^{-5} cm^2 \cdot s^{-1}$)
0	0.3426(± 0.0390)	0.5238(± 0.0836)
0.915	0.1517(± 0.1731)	0.1479(± 0.1335)
2.450	0.5068(± 0.3593)	0.1136(± 0.0294)
5.000	0.4732(± 0.1248)	0.2533(± 0.1294)

2.5 微波电场对径向分布函数的影响

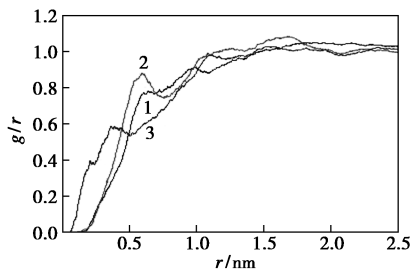
考察石蜡分子与模拟体系中其他分子之间,石蜡分子与其自身之间的径向分布函数。通过分析不同电场强度下分子之间的径向分布函数,可以反映出模拟体系中分子聚集情况的变化。结合前面几种性质的分析,本节选取未加电场时和电场强度为 0.002、0.004 V/nm 时分子的径向分布函数,进一步分析电场强度对体系的影响。

不同外加电场强度下石蜡分子 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$ 与体系中各分子之间的径向分布函数如图 4、图 5 所示。图中,横坐标代表分子间距离,纵坐标代表分子聚集程度。径向分布函数 $g(r)$ 的峰值可以描述分子间聚集程度的大小, $g(r)$ 峰值越高,在 r 处聚集

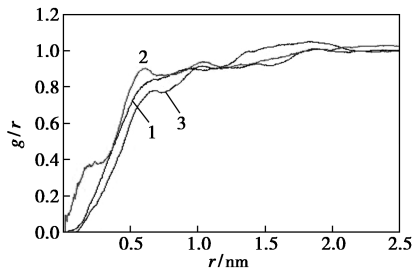
的分子越多^[14]。可以看出,体系中石蜡分子与其他各分子间的径向分布函数 $g(r)$ 的值较小,均小于 1 或在 1 附近波动;而石蜡分子与石蜡分子间的径向分布函数 $g(r)$ 的值较大,表明在模型体系中的聚集主要是石蜡分子之间的聚集。



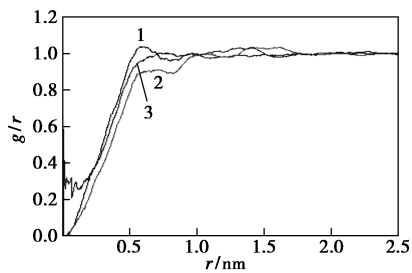
(a) $C_{26}H_{54}$ 和正癸烷



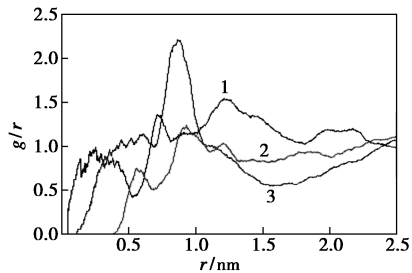
(b) $C_{26}H_{54}$ 和异辛烷



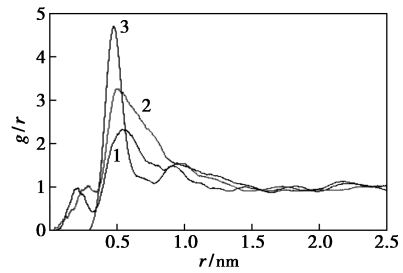
(c) $C_{26}H_{54}$ 和甲基环己烷



(d) $C_{26}H_{54}$ 和甲苯



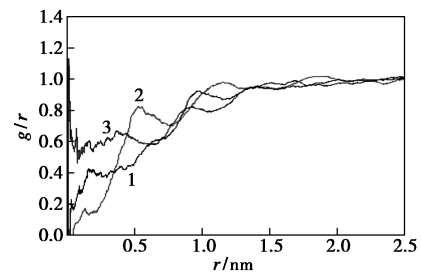
(e) $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{26}H_{54}$



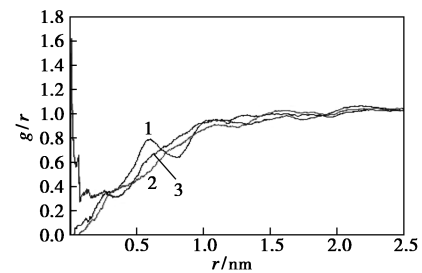
(f) $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{38}H_{78}$

1—0 V/nm; 2—0.002 V/nm; 3—0.004 V/nm

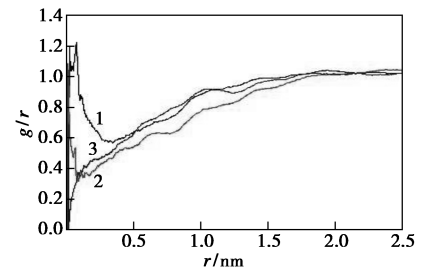
图 4 不同电场强度下 $C_{26}H_{54}$ 与各分子间径向分布函数



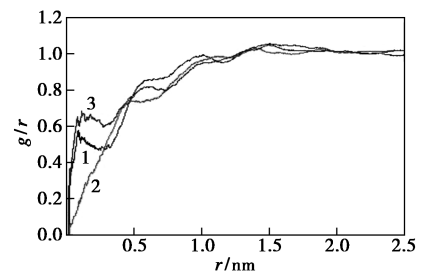
(a) $C_{38}H_{78}$ 和正癸烷



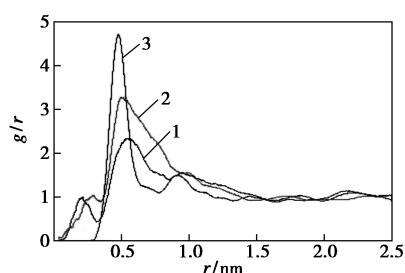
(b) $C_{38}H_{78}$ 和异辛烷



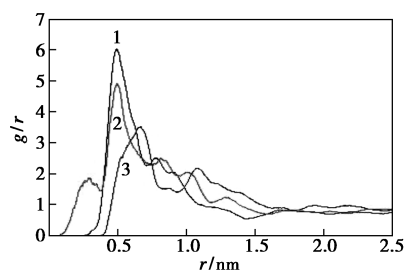
(c) $C_{38}H_{78}$ 和甲基环己烷



(d) $C_{38}H_{78}$ 和甲苯



(e) $C_{38}H_{78}$ 和 $C_{26}H_{54}$



(f) $C_{38}H_{78}$ 和 $C_{38}H_{78}$

1—0 V/nm; 2—0.002 V/nm; 3—0.004 V/nm

图 5 不同电场强度下 $C_{38}H_{78}$ 与各分子间径向分布函数

统计石蜡分子之间径向分布峰的位置和强度如表 7。未加电场时, $C_{38}H_{78}$ 分子自身之间 $g(r)$ 值远大于它与 $C_{26}H_{54}$ 分子间的 $g(r)$ 值和 $C_{26}H_{54}$ 分子自身之间的 $g(r)$ 值, 表明此时体系中石蜡分子的聚集主要为较长链 $C_{38}H_{78}$ 分子自身之间的聚集。施加电场后, 长链石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 自身间的 $g(r)$ 值减小, 而与 $C_{26}H_{54}$ 分子间的 $g(r)$ 值增加, 说明电场作用减少了 $C_{38}H_{78}$ 分子自身之间的聚集, 而增加了其与 $C_{26}H_{54}$ 分子间的聚集。当电场强度过大时, 短链石蜡分子的聚集加剧。此外, 由图 5 还可以看到电场强度为 0.004 V/nm 时, 石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 与正癸烷、异辛烷之间的 $g(r)$ 值增加至略大于 1, 这表明当外加电场强度过大时, 长链石蜡分子也可能与体系中的短链烷烃分子发生轻微聚集。因此选择合适的电场强度, 可达到有效抑制石蜡分子聚集的目的。

表 7 不同电场强度下石蜡分子之间径向分布峰的位置和强度

电场强度/ ($V \cdot nm^{-1}$)	$C_{26}H_{54} \sim C_{26}H_{54}$		$C_{26}H_{54} \sim C_{38}H_{78}$		$C_{38}H_{78} \sim C_{38}H_{78}$	
	峰位置/ nm	$g(r)$ 值	峰位置/ nm	$g(r)$ 值	峰位置/ nm	$g(r)$ 值
0	0.71	1.36	0.54	2.33	0.49	6.02
0.002	0.93	1.22	0.50	3.27	0.49	4.89
0.004	0.86	2.20	0.48	4.69	0.66	3.52

3 结论

选取高凝模拟油样为研究对象, 分析了微波电

场对高凝油模拟体系的黏度、偶极矩、各分子间的径向分布函数、石蜡分子的均方位移和扩散系数的影响。主要结论如下。

(1) 在同一电场频率下, 随外加电场强度的增加, 模型体系的黏度先减小后增加。当电场为 0.002 V/nm 时, 体系的黏度最小。在外加电场作用下, 石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 的偶极矩变化较为明显, 表明其对电场的响应能力较强。

(2) 不同电场强度下, 2 种石蜡分子的均方位移和扩散系数变化不同。当石蜡分子的均方位移减小时, 分子偏离初始位置的距离减小, 扩散系数减小, 分子间相互作用力增强, 此时, 合适的电场强度的加入阻碍了石蜡分子的迁移, 使其运动趋于缓慢, 可达到有效抑制体系中石蜡分子聚集的目的。

(3) 在模型体系中分子的聚集主要是较长链的石蜡分子与其他分子之间的聚集。电场作用使 $C_{38}H_{78}$ 分子自身之间的聚集减少, 增加了其与 $C_{26}H_{54}$ 分子间的聚集。当外加电场强度过大时, 长链石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 也可能与体系中的短链烷烃分子发生轻微聚集。

(4) 随微波频率的增加, 模拟体系的黏度呈现出先减小后增大的趋势。当外加电场频率为 0.915 GHz 时, 2 种石蜡分子的扩散系数均较小, 体系的黏度最小。主要原因可能是外加电场的频率与石蜡分子的响应频率较为接近, 分子间作用力增强, 分子扩散作用减弱, 抑制了分子间的聚集, 使得模型体系的黏度降低。

(5) 适当的电场频率可以减小石蜡分子的聚集沉积, 但当电场频率过高时, 会加速石蜡分子的运动, 并促进石蜡分子的聚集, 此时模型体系中除了石蜡分子的聚集, 还存在长链的石蜡分子 $C_{38}H_{78}$ 与短链烷烃和芳香烃之间的轻微聚集。

参考文献

- [1] Wall E T. Method and apparatus for recovering carbon products from oil shale; US, 4376034[P]. 1983-03-08.
- [2] Bosisio R G, Cambon J L, Chavarie C, et al. Experimental results on the heating of Athabasca tar sand samples with microwave power [J]. Journal of Microwave Power, 1997, 12(4): 301-305.
- [3] 王颖. 稠油微波加热降黏机理的研究[D]. 北京: 中国科学院电子研究所, 2002.
- [4] 蒋华义. 微波对高粘高凝原油作用规律研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2004.
- [5] Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H. Experimental investigation of comparing electromagnetic and conventional heating effects on the unconventional oil (heavy oil) properties: Based on heating time and upgrading[J]. Fuel, 2018, 228: 243-253.

(下转第 240 页)

工艺流程。

(1) 设计出合理的流程结构, 先采用膜分离单元回收净化瓦斯气中氢气, 然后再利用汽油作为吸收剂, 回收轻烃。

(2) 经过 Aspen HYSYS 模拟软件的模拟优化, 进膜分离单元压力为 1 900 kPa, 膜分离单元切割比为 0.95, 氢气回收率为 91.56%, 轻烃回收率为 89.48%, 回收的氢气摩尔分数为 95.93%, 燃料气中 C₃ 摩尔分数为 1.72%。

(3) 以某炼厂净化瓦斯气为例进行经济分析, 最优膜面积为 1 964 m², 压缩机功率为 1 069 kW, 1 年可以回收 2 509 万 m³ 氢气、10 147 t 轻烃, 回收价值为 3 954 万元/a, 固定投资为 3 441 万元/a, 运行费用为 683 万元/a, 经济效益为 2 976 万元/a, 投资回报期为 13.9 个月, 具有很好的经济性。

(4) 若炼厂燃料气管网需补充天然气, 想要耦合工艺具有良好的经济性, 采购天然气成本要不大于 1 256 万元/a。

参考文献

- [1] 薛金义, 戴宇鹏, 杨坤鹏. 全厂瓦斯气放空系统现状分析及对策[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(5): 102-103.
- [2] 孙阔, 单一桐, 杨景春. 如何对全厂瓦斯气进行脱硫处理[J]. 当代化工, 2019, 48(7): 1565-1568.
- [3] 章建栋. 炼油企业瓦斯系统优化调度研究及应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [4] 王仕伟. 炼油厂回收低压瓦斯气技术研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013, 33(7): 260.
- [5] 伦晓伟, 刘新月, 王言言. 炼厂瓦斯系统平衡及优化分析[J]. 石油石化节能与减排, 2014, 4(6): 45-50.
- [6] 吴群英. 炼油厂轻烃资源利用现状与加工趋势分析[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(10): 1-8.
- [7] 姚亚娟. 火炬气回收利用的研究进展[J]. 石油化工技术与经

济, 2016, 32(2): 58-62.

- [8] 束长好. 炼油厂火炬气回收利用的分析[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(6): 52-54.
- [9] 陈泽龙. 火炬气回收综合利用[J]. 中外能源, 2017, 22(12): 65-68.
- [10] 于永洋, 景毓秀, 赵静涛. 膜分离和 PSA 耦合工艺在某千万吨炼厂氢气回收装置的应用及运行情况分析[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(10): 55-60.
- [11] 李保军, 贺高红, 肖武, 等. 炼厂气回收过程中分离技术的能效分析[J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3072-3077.
- [12] 肖红岩. 丙烷脱氢深冷液化流程的氢气膜分离改造优化[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- [13] 屠伟龙. 用膜回收炼厂瓦斯气中氢气存在的问题及解决方法[A]. 炼厂制氢、废氢回收与氢气管理学术交流会论文集[C]. 广东省石油学会; 广东省科学技术协会科技交流部, 2008: 242-248.
- [14] Ruan Xuehua, Wang Lijuan, Dai Yan, *et al.* Effective reclamation of vent gas in ethylbenzene dehydrogenation by coupling multi-stage circle absorption and membrane units [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 168: 265-274.
- [15] 张竹梅. 轻烃回收流程整合和低温油吸收技术的应用[J]. 石油化工设计, 2019, 36(3): 28-31.
- [16] 何学坤, 崔久涛, 冯宝林. 炼厂干气中回收氢气和轻烃的耦合工艺研究[J]. 当代化工, 2020, 49(1): 162-166.
- [17] Ghosal K, Freeman B D. Gas separation using polymer membranes: An overview [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1994, 5(11): 673-697.
- [18] Dong G, Woo K T, Kim J, *et al.* Simulation and feasibility study of using thermally rearranged polymeric hollow fiber membranes for various industrial gas separation applications [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 496: 229-241.
- [19] Ahmad F, Lau K K, Lock S S M, *et al.* Hollow fiber membrane model for gas separation: Process simulation, experimental validation and module characteristics study [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1246-1257.
- [20] Coker D T, Freeman B D, Fleming G K. Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors [J]. AIChE Journal, 1998, 44(6): 1289-1302. ■

(上接第 234 页)

- [6] Taheri-Shakib J, Shekarifard A, Naderi H. Characterization of the wax precipitation in Iranian crude oil based on Wax Appearance Temperature (WAT): Part 1. The influence of electromagnetic waves [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 161: 530-540.
- [7] Shang H, Yue Y, Zhang J, *et al.* Effect of microwave irradiation on the viscosity of crude oil: A view at the molecular level [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 170: 44-52.
- [8] Kunieda M, Nakaoka K, Liang Y, *et al.* Self-accumulation of aromatics at the oil-water interface through weak hydrogen bonding [J]. Journal of American Chemical Society, 2010, 132: 18281-18286.
- [9] De Lara L S, Michelon M F, Miranda C R. Molecular dynamics studies of fluid/oil interfaces for improved oil recovery processes [J].

Journal of Physical Chemistry B, 2016, 116(50): 14667-14676.

- [10] Sedghi M, Piri M, Goual L. Atomistic molecular dynamics simulations of crude oil/brine displacement in calcite mesopores [J]. Langmuir, 2016, 32: 3375-3384.
- [11] Sun H J. COMPASS: An ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds [J]. Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(38): 7338-7364.
- [12] Mikami Y, Liang Y, Matsuoka T, *et al.* Molecular dynamics simulations of asphaltenes at the oil-water interface: From nanoaggregation to thin-film formation [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4): 1838-1845.
- [13] 李美莹. 弛豫频率对稠油微波降粘效果影响规律研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2016.
- [14] 陈雪娇, 侯磊, 李师瑶. 航空煤油冰点及黏温关系的分子动力学模拟 [J]. 石油科学通报, 2016, 1(3): 493-502. ■