

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

高沥青质重油黏温特性与黏温曲线预测模型

沈昊, 唐雪梅, 张月月, 张亚男, 林旭锋, 杨军卫

(中国石油大学(华东)重质油全国重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 高沥青质重油是复杂的胶体体系, 黏度是其重要的基础物性, 然而现有黏度预测模型对高沥青质重油的适用性欠佳或计算过程复杂。本研究以脱油沥青和减压渣油为原料, 调和成不同沥青质含量的混合油品, 在 120~210℃ 区间内测定黏温曲线, 并结合分子动力学模拟, 研究组分相互作用、扩散和聚集行为与重油黏度的内在关系。结果表明, 高沥青质重油黏度的影响机制表现为组分间相互作用及扩散行为的微观调控。采用五种混合黏度预测模型预测了混合油品黏度, 对比结果表明, 双对数模型与 Arrhenius 模型预测精度最优, 平均相对偏差分别为 8.71% 和 9.54%, 而 Cragoe 模型预测偏差高达 56.62%。建立了基于软化点的黏温曲线预测模型, 采用软化点指标可完成高沥青质重油黏度曲线的准确预测, 平均相对偏差约为 10%, 具有计算简便、输入参数易测、满足工程计算精度要求的优势。

关键词: 黏温特性; 重油; 软化点; 黏温曲线; 预测模型

中图分类号: TE 621

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Viscosity-temperature characteristics and prediction models for highly asphaltic heavy oils

SHEN Hao, TANG Xuemei, ZHANG Yueyue, ZHANG Yanan, LIN Xufeng, YANG Junwei

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: High-asphaltene heavy oil is a complex colloidal system, and viscosity serves as one of its key fundamental physical properties. However, existing viscosity prediction models show poor applicability to high-asphaltene heavy oil or require cumbersome calculations. In this study, deoiled asphalt and vacuum residue were blended to prepare mixed oil samples with different asphaltene contents, and their viscosity-temperature curves were measured at temperatures ranging from 120 to 210 °C. Combined with molecular dynamics simulations, the intrinsic relationships between viscosity of heavy oil and the component interactions, diffusion, and aggregation behaviors of components were explored. The results demonstrate that the viscosity of high-asphaltene heavy oil is microscopically regulated by inter-component interactions and diffusion behaviors. Five composite viscosity prediction models were used for prediction, and the comparison results show that the double logarithmic model and Arrhenius model achieve the best prediction accuracy with average relative deviations of 8.71% and 9.54%, respectively, while the Cragoe model presents a considerably high deviation of 56.62%. A viscosity-temperature

收稿日期: 2026-05-30 修回日期: 2026-08-22

通信作者: 杨军卫(1984—), 男, 副教授, yangjwupc@126.com

第一作者: 沈昊(2000—), 男, 博士研究生, sh15127667832@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(22578502)

引用本文: 沈昊, 唐雪梅, 张月月, 张亚男, 林旭锋, 杨军卫. 高沥青质重油黏温特性与黏温曲线预测模型[J]. 化工学报, XXXX, XX(X): 1–11

Citation: SHEN Hao, TANG Xuemei, ZHANG Yueyue, ZHANG Yanan, LIN Xufeng, YANG Junwei. Viscosity-temperature characteristics and prediction models for highly asphaltic heavy oils[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(X): 1–11

curve prediction model based on softening point was further established, which can accurately predict the viscosity curves of high-asphaltene heavy oil with an average relative deviation of around 10%. This model boasts simple calculation, easily measurable input parameters and favorable accuracy that meets the requirements of engineering calculations.

Keywords: viscosity-temperature characteristic; heavy oil; softening point; viscosity-temperature curve; viscosity prediction model

引 言

在重油开发和加工利用过程中,黏度是工艺模拟、设备选型、产品调和、工艺优化等方面必需的重要基础物性,对流动边界层厚度、传热液膜厚度、传热系数等均有显著影响。由于重油是复杂的胶体体系,黏度高且流动特性影响因素复杂,在输送过程中易产生流动阻力及安全隐患^[1],成为制约其工程应用与高效利用的瓶颈^[2-4]。此外,在重油制备高端碳材料的过程中,体系黏度对碳材料结构调控亦具有重要的影响作用。因此,开展重油黏温特性及黏度预测模型研究,对重油资源高效利用具有重要的科学与现实意义。

目前,针对常规烃类流体与原油的黏度预测已形成较为完善的方法体系,主要可分为经验关联模型、基于状态方程的理论模型以及数据驱动模型三大类。其中,经验关联模型以温度、密度、API重度等宏观物性为基础进行拟合,形式简单、计算便捷,如API黏度关联图、*Twu*黏度关联式等^[5-10]。这些模型在工程粗略估算中应用广泛,但普遍存在适用范围有限、外推能力不足的问题,如API黏度关联式以38℃和98℃为参考温度,而减压渣油和沥青等劣质重油在该温度下几乎无流动性,无法采用该关联式预测其黏度。基于状态方程的理论模型以摩擦理论、自由体积理论、扩展流体模型为典型代表,通过将黏度与密度、压力及分子间作用力相关联,可实现气相、液相及超临界等全相态范围内的黏度描述,物理意义清晰,是当前流程模拟与油藏模拟软件的主流方法。其中,自由体积理论以自由体积分数为核心,建立了黏度与微观分子结构及密度之间的定量关联^[11-12];扩展流体模型根据流体压缩与膨胀特性,进一步提升了宽工况适用性^[13-15];摩擦理论模型则通过耦合立方型方程或PC-SAFT状态方程,能够较好地表征流体分子间的摩擦耗散效应^[16-19]。自由体积模型、摩擦理论等均建立在均一液相、分子级均匀分散的基本假设之上,与高沥青质体系真

实的胶体分散特性不符,因此难以直接用于高沥青质重油体系的黏度预测。文献[20]采用灰色关联法研究了渣油黏度与四组分的相关性,结果表明沥青质与渣油黏度的关联度最强,且对体系黏度贡献最大。总体而言,现有黏度预测模型已逐步由纯经验关联向理论驱动方向演进,尽管在轻质原油及常规石油馏分中应用成熟,但直接用于高沥青质重油时仍存在较大的限制和预测偏差。因此,建立具有较高预测精度与工程易用性的高沥青质重油黏度模型,是实现重油高效加工与资源化利用的迫切需求。

本研究以脱油沥青-减压渣油混合体系为研究对象,测试了不同沥青质重油在120-210℃范围内的动力黏度,采用非平衡分子动力学模拟揭示了组分相互作用与扩散聚集行为对黏度的影响机制,对比了五种黏度预测模型的预测效果并探究其影响因素。提出了基于软化点预测重油黏温曲线的新方法,为高沥青质重油黏度预测及黏温特性研究提供了新的数学模型。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

为考察高沥青质重油体系黏温特性,选用脱油沥青与减压渣油作为研究对象,具体性质见表1。

1.2 实验方法

实验原料四组分含量参考标准NB/SH/T0509—2010进行测试,元素分析利用Elementar-Vario EL Cube CHNO进行测试,馏程分布采用ASTM D7169标准高温气相色谱法测定。

将脱油沥青与减压渣油两种原料油,按脱油沥青质量分数10%、30%、50%、70%和90%的比例进行混合,在150℃恒温条件下搅拌30min,充分混合均匀后得到实验所需的混合重油。黏度测试使用BROOKFIELD-DV2T-LV转子型黏度计,测试方法采用《原油黏度测定旋转黏度计平衡法》(SY/T 0520-

表1 实验用重油样品性质

Table 1 Properties of experimental heavy oil samples		
油品名称	减压渣油	脱油沥青(DOA)
密度 g/cm ³	0.9306	0.9652
软化点/°C	48.0	76.0
饱和分含量/(%mass)	37.49	6.51
芳香分含量/(%mass)	26.02	26.86
胶质含量/(%mass)	25.13	32.48
沥青质含量/(%mass)	7.36	34.15
元素分析		
C/(%mass)	84.32	87.11
H/(%mass)	10.25	9.74
N/(%mass)	1.44	0.93
O/(%mass)	1.57	1.61
馏程分布		
5%/°C	313.1	431.0
10%/°C	350.3	466.7
20%/°C	382.1	507.1
30%/°C	414.3	548.1
50%/°C	477.8	639.8
70%/°C	569.1	763.6
90%/°C	690.6	—

2019),分别测试各组油品在 120–210℃温度区间内的黏温曲线;软化点测试采用HCR2801C型软化点测量仪,参考《石油沥青软化点测定法环球法》(GB/T 4507–2014)标准方法完成测定。

2 实验结果及讨论

2.1 黏温曲线

通过在 120℃改变剪切速率进行测试发现,脱油沥青的黏度不随剪切速率变化,表明该温度下沥青已呈现牛顿流体特征;而减压渣油黏度相较于脱油沥青更低,在低于 120℃的条件下已转变为牛顿流体。因此,在整个实验温度区间(120–210℃)内,减压渣油、脱油沥青及其混合体系均属于牛顿流体体系。不同配比混合油样的黏温曲线测试结果如图 1 所示。结果显示,黏度随温度升高近似呈指数型的下降趋势,黏度与沥青质含量呈正相关,随沥青质含量增加呈非线性递增,且这种增黏效应在低温区间表现更为显著。采用 Arrhenius 黏温本构方程对各黏温曲线进行拟合,方程如公式(1)所示,各曲线的拟合结果列于表 2。

$$\ln \mu = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

如表 2 所示,混合油品沥青质含量在 7.36%

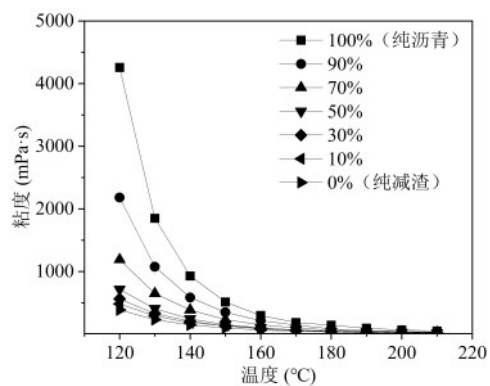


图1 沥青-减渣混合体系黏温曲线

Fig.1 Viscosity-temperature curves for asphalt-vacuum residue blends

表2 黏温方程拟合结果

Table 2 Fitting results for viscosity-temperature equation			
沥青含量/(%mass)	A	Ea/kJ/mol	R ²
34.15	2.4575×10 ⁻⁷	76.07	0.9993
31.47	3.2932×10 ⁻⁷	73.38	0.9967
26.11	1.8555×10 ⁻⁶	65.87	0.9987
20.76	4.3492×10 ⁻⁶	61.40	0.9990
15.40	7.81124×10 ⁻⁶	58.75	0.9982
10.04	2.2594×10 ⁻⁵	54.47	0.9980
7.36	2.5816×10 ⁻⁵	53.57	0.9991

–34.15% 范围内,采用 Arrhenius 黏温本构方程拟合的相关系数 R^2 均高于 0.99。这表明在 120℃–210℃ 的温度区间内,所考察重油的流变行为遵循经典的 Arrhenius 本构方程。活化能数据表明,体系黏度的温度敏感性与沥青质含量存在显著的关联性,黏流活化能 E_a 随沥青质含量的增加呈显著正相关。当体系的沥青质含量由 7.36% 增至 34.15% 时,其黏流活化能由 53.57 kJ/mol 升高至 76.07 kJ/mol。从胶体的微观结构和动力学角度分析,沥青质分子具有较强极性的多环芳烃结构,在高浓度条件下,易通过 π - π 堆积和杂原子偶极作用缔合,形成致密的三维超分子空间网络^[21]。随沥青质含量增加,宏观胶体骨架被明显强化,导致流体内部微观摩擦力与空间位阻急剧增大^[22],进而使流体分子发生相对滑移所需克服的阻力大幅提高,在宏观上即表现为油品温度敏感性的显著增强。

在经典的 Arrhenius 方程中,活化能和指前因子是两个独立的参数,若 $\ln A$ 和 E_a 呈现显著线性关系^[23–24],则表明体系存在动力学补偿效应。如图 2 所示, $\ln A$ 和 E_a 拟合结果表现出良好的线性关系, $R^2=0.99$ 。在复杂的胶体网络中,体系流动的阻力主要

源于分子逃逸出三维网络的难度。高沥青质含量构建了极具束缚力的微观三维网络,不仅增加了分子逃逸需克服的阻力(即 E_a 增加),同时也降低了被束缚分子的碰撞频率,在本构方程上表现为指前因子 A 的增大。

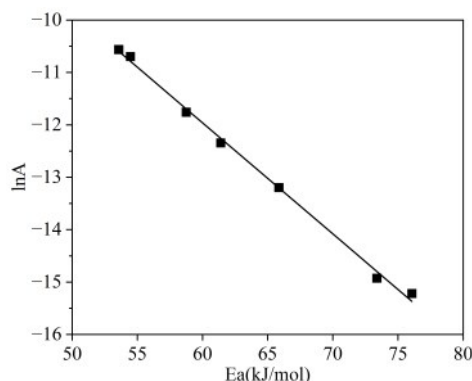


图2 $\ln A$ -活化能 E_a 线性拟合

Fig.2 Linear fitting of $\ln A$ and E_a

2.2 模拟计算

本文采用分子动力学模拟方法,对重油体系进行剪切模拟。体系初始结构通过PACKMOL软件构建,分子动力学计算借助LAMMPS软件完成。现有文献^[22,25]通常采用3-6种典型烃类分子构建四组分的分子组成,然而重油四组分是由不同碳数烃类组成的复杂混合物,高分辨质谱研究结果表明^[20,26],重油四组分的主要碳数分布如表3所示。为体现重油组成随碳数连续分布的重要特征,本研究基于表1中的重油馏程(沸点)分布,采用文献^[27]中的拟合方

法获得独立四组分沸点分布,根据四组分沸点分布及含量,构建包含21-105种分子的四组分模型。

模型使用opls-aa力场、初始尺寸设置为 $62 \times 62 \times 62 \text{ \AA}$,对模型进行分子动力学平衡模拟,模拟截断半径设置为 $10 \text{ \AA}$,步长为 1 fs ,平衡模拟过程:①能量最小化处理,随后为体系分配初始速度并在NPT系综下进行弛豫过程;②常压高温弛豫(500 K 、 1 atm 、 1000 ps);③降温(300 K 、 1 atm 、 1000 ps);④常温常压平衡(300 K 、 1 atm 、 1000 ps),最终获得稳定的四组分平衡模型,平衡后两模型密度分别为 0.9308 和 1.0399 g/cm^3 ,与测试值接近,验证了所构建分子模型与模拟参数设置的合理性。构建模型使用的部分四组分分子结构与平衡后的体系模型如图3所示。基于优化后平衡模型,使用LAMMPS软件参照文献方法^[22,25]开展非平衡分子动力学模拟(NEMD),模拟截断半径为 $10 \text{ \AA}$,步长为 0.5 fs ,剪切速率选择 10^{-7} fs^{-1} ,在 150°C 的NVT系综下持续模拟 1000 ps ,计算模型均方位移、非键相互作用能、径向分布函数以及沥青质分子团簇回转半径。

表3 四组分分子碳数分布及示例分子

Table 3 Carbon number distribution of SARA fractions and example molecules

四组分	碳数分布	示例分子	分子数量
饱和分	20-40	$\text{C}_{28}\text{H}_{52}$	21
芳香分	20-35	$\text{C}_{22}\text{H}_{26}$	105
胶质	20-60	$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{S}$	102
沥青质	40-74	$\text{C}_{67}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_2$	35

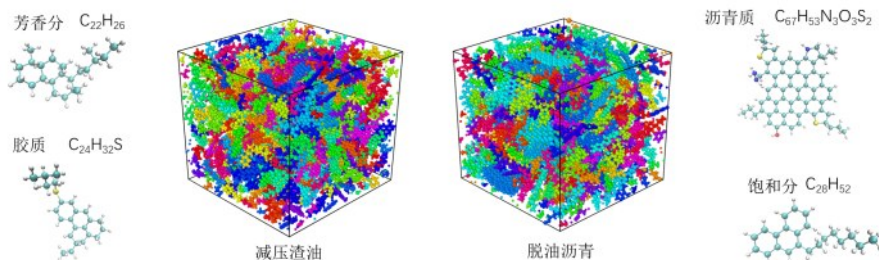


图3 油品模型及部分四组分分子模型

Fig.3 Molecular models of SARA fractions

2.2.1 均方位移(MSD)均方位移可定量表征重油各组分的扩散运动能力与微观动力学特性,采用式(2)计算了四组分的均方位移,结果如图4所示。在剪切模拟的过程中,组分扩散能力与其分子结构密切相关,四组分均方位移呈现显著差异,扩散能力依次为:芳香分>饱和分>胶质>沥青质。其

中,沥青质的均方位移显著低于其他三类组分,表明沥青质分子运动受到较强约束,这一现象源于沥青质分子间强 π - π 堆积作用,是造成重油体系高黏度的核心因素^[20]。胶质的扩散能力介于沥青质与饱和分之间,在发挥稳定沥青质胶体体系作用的同时,其自身分子运动也受到一定程度的束缚。饱和

分与芳香分均表现出较高的均方位移,高扩散能力可以抑制沥青质分子的自聚集趋势,对分散沥青质分子、降低体系黏度具有重要作用。

对比两组体系的 MSD 计算结果可知,脱油沥青体系各组分的均方位移均显著低于减压渣油体系。脱油沥青中高含量沥青质可在体系内形成更强的网络结构,增大体系流动阻力,显著束缚各组分分

子的微观运动,宏观表现为体系黏度的提高。均方位移的分析结果,从微观层面揭示了重油胶体体系的各组分对流动特性的调控规律。

$$MSD(t) = \left\langle |x_i(t) - x_i(0)|^2 + |y_i(t) - y_i(0)|^2 + |z_i(t) - z_i(0)|^2 \right\rangle \quad (2)$$

式中, $x_i(t)$ 、 $y_i(t)$ 、 $z_i(t)$ 分别 t 时刻为粒子 i 在 x 、 y 、 z 方向的坐标。

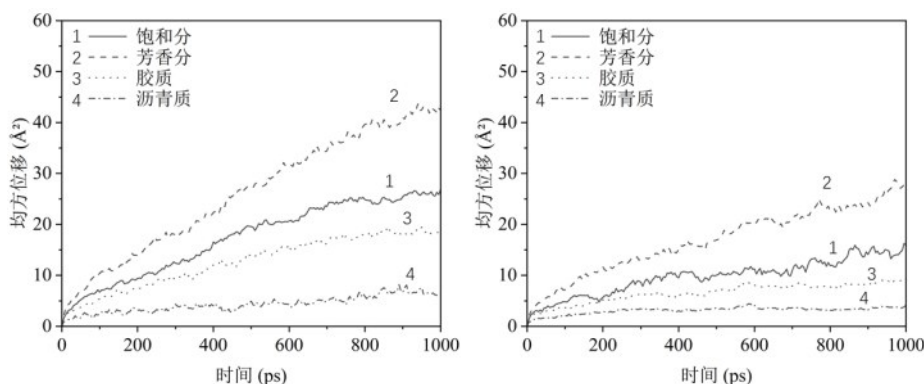


图4 四组分分子均方位移

Fig.4 Mean square displacement (MSD) of SARA fractions

2.2.2 非键相互作用能 计算了沥青质与胶质、芳香分和饱和分之间的平均非键相互作用能,计算式如式(3),通过能量大小量化组分间作用强度及其对体系微观结构、黏度特性的影响规律。如图5所示,沥青质与其余组分间的非键相互作用能均为负值,说明沥青质与周围分子以分子间吸引力为主。其中高沥青质含量下,沥青质分子间吸引作用增长显著,易形成聚集体结构,是导致重油微观结构致密化、流动阻力增大的关键因素。饱和分属于非极性组分,与沥青质的相互作用最弱,主要发挥改善体系流动性、稀释高黏组分的作用,已有实验研究表明饱和分是渣油体系的核心稀释剂^[20]。沥青质与

胶质间存在强吸引作用,且强度显著高于沥青质自聚作用,表明胶质可抑制沥青质过度聚集,对稳定重油胶体体系具有促进作用。对比两组模型可知,沥青质含量较高的脱油沥青体系中,各组分间相互作用能显著高于减压渣油体系,体系流动所需克服的能垒更高,这与均方位移模拟结果一致;随沥青质含量升高,沥青质与芳香分、胶质间吸引力的增幅明显大于其与饱和分的增幅,进一步印证了饱和分对高黏组分的稀释效应。

$$E_{nabond} = E_{LJ} + E_{coul} \quad (3)$$

式中, E_{LJ} 为范德华作用能; E_{coul} 为库仑静电相互作用能。

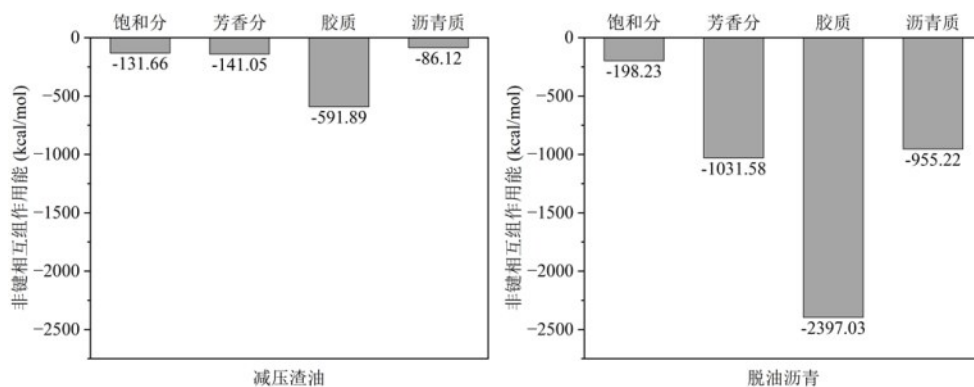


图5 四组分与沥青质的非键相互作用能

Fig.5 Non-bonded interaction energy of SARA fractions and asphaltenes

2.2.3 径向分布函数(RDF) 为研究沥青质的微观聚集行为,计算了沥青质芳碳原子在3~10 Å作用区间的径向分布函数 $g(r)$,其含义为以体系中任意一个芳碳原子为中心,距离中心 r 处出现其他芳碳原子的局域数密度与体系平均数密度的比值。其中,RDF曲线峰位对应芳香单元之间的特征作用距离,典型芳香环 π - π 堆积距离约为3.3 - 3.8 Å,曲线峰高表示分子构型出现的相对概率,通过峰高和峰位可直观体现沥青质聚集特征。如图6所示,脱油沥青体系的RDF峰高显著低于减压渣油体系,该差异源于脱油沥青中沥青质含量较高,体系沥青质芳碳原子平均数密度较大,导致聚集效应被稀释。3.6 Å、4.3 Å、5 Å附近的特征峰位分别对应平行 π 堆叠、芳环边-面(T型)相互作用、二聚体外围吸附第三个芳香单元作用。对比三类特征峰强度可知,平面 π 堆叠特征峰最为显著,表明沥青质的微观聚集行为为以分子平行 π 堆叠为主要形式。

$$g(r) = \frac{V \cdot \langle N(r, r + \Delta r) \rangle}{4\pi r^2 \Delta r \cdot N^2} \quad (4)$$

式中, V 为模拟盒子总体积, r 为距离, $N(r, r + \Delta r)$ 为落在距离参考粒子 $(r, r + \Delta r)$ 内的其他粒子数, N 为总粒子数。

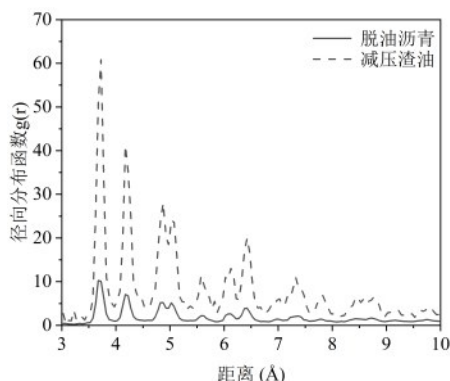


图6 沥青质径向分布函数

Fig.6 Radial distribution function of asphaltene molecules

2.2.4 团簇回转半径 回转半径(R_g)是定量表征分子聚集体空间尺寸的核心参数。为考察沥青质含量对其分子团簇聚集尺度的影响,本研究在减压渣油与脱油沥青分子模型的基础上,增设二者按1:1复配的混合体系分子模型。采用OVITO软件对三类体系中沥青质分子团簇的回转半径进行统计,计算式如式(5)。如图7所示,随体系沥青质含量升高,沥青质分子团簇的平均回转半径呈递增趋势,团簇数量则逐步减少,这与文献^[21]中关于重质油沥青质聚集行为的研究结论一致。低沥青质含量下,

沥青质分子主要以分散态或小尺寸团簇形式均匀分布于体系中;随着体系沥青质含量增加,小尺寸团簇间发生融合与交联,形成具有连续三维网络结构的大尺度聚集体,对体系流动产生阻碍作用,宏观上表现为体系黏度升高。

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N m_i |r_i - r_c|^2}{\sum_{i=1}^N m_i}} \quad (5)$$

式中, m_i 为团簇中第 i 个原子的质量; r_c 为团簇的质心位置; r_i 为第 i 个原子位置。

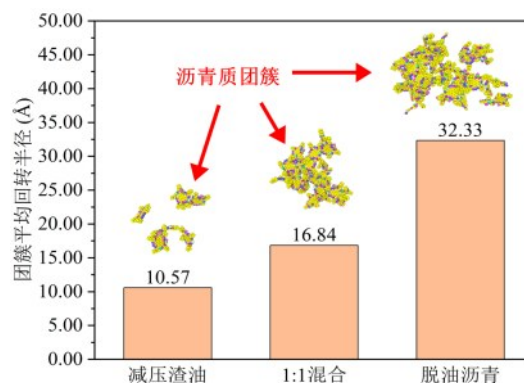


图7 沥青质分子团簇平均回转半径

Fig.7 Average radius of gyration of asphaltene molecular clusters

2.3 混合油品黏度模型对比

本文选取五种适用于工程应用的黏度计算模型,考察模型对混合重油黏度预测的适用性,并分析模型预测精度的影响因素。

2.3.1 Arrhenius 黏度预测模型 1887年 Arrhenius 基于分子理想混合假设,提出黏度对数加和关联规则,首次建立混合流体黏度与单一组分物性的量化关系。Arrhenius 黏度模型常用于计算混合原油的黏度,对重油与轻质油混合体系适用性良好^[28]。该模型的表达式如式(6)所示。

$$\lg \mu_m = \sum_{i=1}^n \varphi_i \lg \mu_i \quad (6)$$

式中, μ_m 为混合油品在某温度下的黏度; μ_i 为组分 i 在同温度下的黏度; φ_i 为组分 i 在调和油中的体积分。

2.3.2 双对数黏度模型 双对数黏度模型由单对数模型改进而来,广泛应用于计算混合油品的黏度,但该模型不适合计算非牛顿流体混合油的黏度,同时组分油的黏度指数相差较大的混合油品的黏度也不适合使用该模型计算^[29]。该模型公式如式

(7)中所示。

$$\lg \lg \mu_m = \sum_{i=1}^n m_i \lg \lg \mu_i \quad (7)$$

式中, μ_m 为混合油品在某温度下的黏度; μ_i 为组分 i 在同温度下的黏度, m_i 为组分 i 在调和油中的含量。

2.3.3 Cragoe 黏度模型 Cragoe 黏度模型适合于具有大黏度比的调和油体系, 不适用于具有高黏度劣质组分的调和油预测。模型和双对数模型建模原理类似, 均采用对黏度进行对数变换后线性加和的方法。该模型公式如式(8)~(11)所示。

$$\mu_m = 5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{1000 \ln 20}{L_m}\right) \quad (8)$$

$$L_m = \sum_{i=1}^n m_i L_i \quad (9)$$

$$L_i = \frac{1000 \ln 20}{\ln \mu_i - \ln(5 \times 10^{-4})} \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^n m_i = 1 \quad (11)$$

式中, L_i 为组分 i 的流函数值; L_m 为混合油品的流函数值。

2.3.4 修正 Cragoe 黏度模型 Cragoe 修正模型引入了两油品等质量或等体积混合后的混合油品黏度 μ_j 对原模型进行修正, 修正后的公式如式(12)~(15)。这种方法增加了试验量, 但是可以针对不同的混合体系进行修正, 使用较为灵活。

$$\mu_m = 5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{1000 \ln 20}{L_m}\right) \quad (12)$$

$$L_m = \sum_{i=1}^n m_i L_i + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^n C_{jk} m_j m_k \quad (13)$$

$$C_{jk} = 2(2L_{jk} - L_j - L_k) \quad (14)$$

$$L_i = \frac{1000 \ln 20}{\ln \mu_i - \ln(5 \times 10^{-4})} \quad (15)$$

式中, L_{jk} 为稀稠油质量或者体积比为 1:1 时的流函数值; C_{jk} 为考虑组分间相互关系的常数项。

2.3.5 Bingham 模型 Bingham 使用倒数加和的方法建立了黏度预测模型, 该模型的使用和计算非常简单, 一般作为对非牛顿流体黏度的预测, 公式如式(16)所示。但该模型容易受到掺混原料油的黏度差距影响, 当两原料油黏度差相差较大的情况下, 该模型的预测误差会显著增大^[30]。

$$\frac{1}{\mu_m} = \sum_{i=1}^n \frac{\varphi_i}{\mu_i} \quad (16)$$

2.4 模型误差分析

采用五种模型分别预测不同配比的混合油品黏度, 以相对偏差和平均相对偏差评价模型准确性, 比较模型的适用范围^[31]。相对偏差和平均相对

偏差分别按照式(17)、式(18)计算, 式中 μ_j 为实际黏度值, μ_a 为预测黏度值。研究选取各组实验中温度范围为 120~210℃ 的黏度数据进行分析, 各模型的相对偏差结果在表 4 中列出。修正的 Cragoe 模型在预测中使用到两油品等比混合的黏度数据, 故不考虑该模型对沥青与稀油等量混合油品黏度预测的精确度。

$$\Delta \mu_i = \frac{\mu_j - \mu_a}{\mu_j} \times 100\% \quad (17)$$

$$\bar{\mu}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\mu_j - \mu_a}{\mu_j} \right| \times 100\% \quad (18)$$

表 4 混合油品黏度预测偏差

Table 4 Prediction deviation for viscosity of blended oils

沥青质含量/% (mass)	平均相对偏差/%				
	Arrhenius	双对数	Bingham	Cragoe	修正 Cragoe
10.04	16.28	17.10	15.34	18.90	20.08
15.40	3.56	4.39	6.73	58.89	8.24
20.76	8.25	4.65	12.22	72.12	—
26.11	5.75	6.60	9.35	65.84	3.43
31.47	13.87	10.82	13.33	67.37	14.92
总体平均相对偏差	9.54	8.71	11.39	56.62	11.67

预测结果表明, 双对数模型和 Arrhenius 模型在全局表现出最优的预测精度, 总体平均相对偏差分别为 8.71% 和 9.41%。两模型误差呈现出“两端高、中间低”的分布, 沥青质含量为 10.04% 和 31.47% 时误差高于中间含量, 这一现象可以通过微观胶体结构相变进行解释^[21]。在沥青质含量较低时, 沥青质被体系稀释, 分子间距离增大导致沥青质网络被瓦解; 而在沥青质含量较高时, 体系内部的胶质/沥青质比例跌破维持胶体稳定的临界点, 流体表现出黏弹性和屈服特征, 因此单纯基于混合假设的黏度预测模型均会产生偏差。

Cragoe 模型是为轻/中质纯烃类混合物设计的纯经验模型, 外推至高沥青质重油体系时, 经验参数无法响应沥青质引发的指数级黏度变化, 导致预测误差偏大; 修正 Cragoe 模型加入 50% 掺配量数据约束, 预测效果优于原模型。纯经验模型依赖连续性假设, 无法适配胶体网络形成的非连续突变, 是预测失效的核心原因。

3 基于软化点的黏度预测模型

3.1 软化点与沥青质关系

软化点是指油品在受热条件下达到规定软化程度时的温度指标。本文将软化点作为建立黏温模型的重要参照,对混合油品的软化点进行测试,结果如图8所示。随着沥青体系中沥青含量由7.36%增至34.15%,体系软化点呈单调递增趋势,二者相关性显著($R^2=0.96$),证实了沥青质含量对体系软化点有重要影响。沥青质分子含有大量稠环芳烃核心和极性杂原子,易通过 $\pi-\pi$ 堆积、氢键以及范德华力缔结胶束与聚集体^[32],构成胶体体系的网络骨架^[33-34];沥青质浓度升高使三维网络更加致密和坚固,胶体分子溶剂化层重叠纠缠,分子间滑移的摩擦阻力增加,宏观上表现为软化点的升高^[35]。

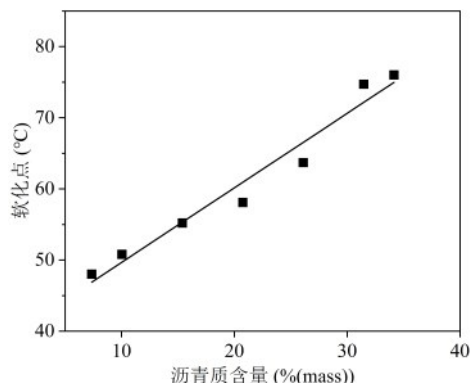


图8 沥青-减渣混合体系软化点与沥青质含量关系

Fig.8 Relationship between softening point and asphaltene content for asphalt-residue blends

3.2 黏度预测模型建立

根据2.2节分子模拟结果,重油体系的流动阻力核心源于沥青质聚集形成的三维网络结构,当温度升高至软化点时,分子热运动的动能能够克服阻力,使网络发生屈服,体系转变为可流动态;油品的黏度变化遵循 Arrhenius 黏温本构方程,方程中活化能 E_a 的本质为分子在流动时必须克服的能垒,因此软化点和 E_a 具有较强的物理关联。但是黏度对于 E_a 值的变化极为敏感,基于指前因子 A 和活化能 E_a 回归的预测方法极易失真,产生较大误差。鉴于此,本文引入软化点参比黏度构建黏度预测模型,模型如式(19)~(21)所示,该预测模型可有效避免参数独立回归带来的误差,从而提高模型预测的稳定性。

$$\ln \mu(T) = \ln \mu(T_{sp}) + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{sp}} \right) \quad (19)$$

$$\ln \mu(T_{sp}) = 0.0482T_{sp} - 6.05 \quad (20)$$

$$E_a = 803.25T_{sp} - 205161 \quad (21)$$

式中, T_{sp} 为软化点温度,单位为 K; $\mu(T)$ 为预测黏度; $\mu(T_{sp})$ 为软化点温度下的参比黏度。

3.3 模型误差分析

采用本文建立的黏度预测模型,以软化点为输入参数,预测不同沥青含量的混合油品黏温(共70组数据)。如图9所示为相对偏差分布热力图,中心区域呈现大量浅色分布,误差基本在 $\pm 10\%$ 以内,其中48组数据在 $-10\% \sim +20\%$ 误差区间。预测平均相对偏差数据如表5所示。该模型在7.36%~34.15%沥青质含量范围内,总体平均相对偏差为12.42%,表现出较好的预测精度。相较于传统多点温度测试黏度获得黏温曲线,本模型通过软化点单一指标即可完成宽温区黏度预测,具有较高的工程实用价值。

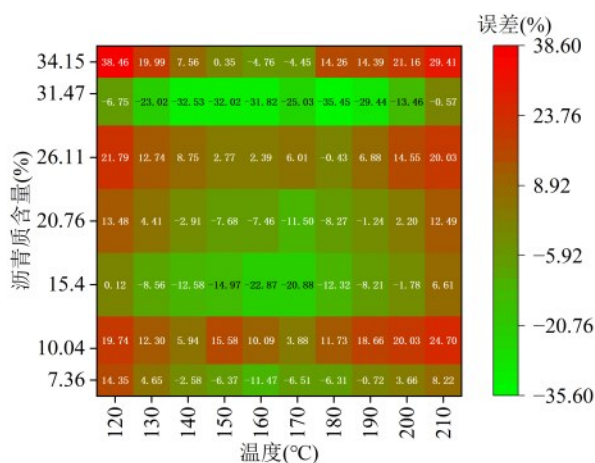


图9 相对偏差分布热力图

Fig.9 Relative deviation distribution heat map

表5 黏温数据预测平均相对偏差

Table 5 Average relative deviation for viscosity-temperature prediction

沥青质含量/(% (mass))	平均相对偏差/%
7.36	6.48
10.04	14.26
15.40	10.89
20.76	7.16
26.11	9.63
31.47	23.01
34.15	15.48
总体平均相对偏差	12.42

3.4 模型效果检验

为检验黏度预测模型的可靠性和适用性,选取

三组典型减渣油品 A、B、C, 在 120–210℃ 温度区间内开展实测黏度与预测黏度对比验证。三种油样软化点测试结果分别为 72.3℃、66.5℃ 和 60.6℃, 黏温曲线实验和预测结果如图 10 所示。在所有测试温度下, 模型预测黏度与实测黏度的相对偏差均控制在 11% 以内, 平均相对偏差分别为 6.81%、3.86% 和 3.81%, 表明模型预测结果具有良好的稳定性与准确性。本文构建的黏度预测模型以软化点为参考温度点, 可有效实现油品黏温曲线的准确预测, 且计算简便、输入参数易测, 预测精度满足工程实际需求, 为高沥青质重油的黏度预测提供了一种高效可行的新途径。

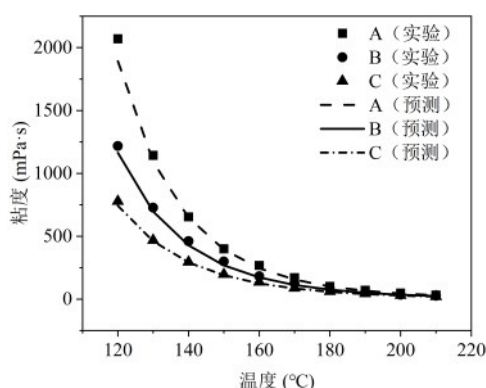


图 10 实验黏温曲线与预测黏温曲线

Fig.10 Experimental viscosity-temperature curves and predicted viscosity-temperature curves

4 结论

(1) 高沥青质重油体系流变行为符合 Arrhenius 黏温本构方程, 沥青质含量由 7.36% 增至 34.15% 时, 其黏流活化能由 53.57 kJ/mol 升高至 76.07 kJ/mol, 且 $\ln A$ 与活化能 E_a 存在明显动力学补偿效应。

(2) 分子动力学模拟从微观层面揭示了黏度调控机制: 均方半径计算结果表明四组分扩散能力为芳香分 > 饱和分 > 胶质 > 沥青质; 组分间非键相互作用能和沥青质芳碳径向分布函数分析证实, 沥青质是体系高黏度的核心诱因, 其分子易通过平行 π 堆叠形成稳定聚集体, 聚集体尺寸随沥青质含量增大。

(3) 五种混合黏度模型的对比结果表明, 对于高沥青质重油混合体系, 双对数模型与 Arrhenius 模型预测精度最优, 总体平均相对偏差分别为 8.71% 和 9.54%; Cragoe 纯经验模型难以适配高沥青质体系的非线性变化, 偏差高达 56.62%。

(4) 建立了基于软化点的重油黏度预测模型, 软化点等效黏度可表征体系整体黏度与结构特征。模型采用软化点指标可完成黏度曲线的准确预测, 使用三种油品进行检验, 平均相对偏差均不超过 10%, 具有计算简便、输入参数易测、满足工程计算精度要求的优势。

符号说明

- A —— 指前因子
 C_{jk} —— 考虑组分间相互关系的常数项
 E_a —— 黏流活化能, kJ/mol
 $g(r)$ —— 径向分布函数
 L —— 流函数值
 MSD —— 均方位移, $\text{\AA}^2$
 m —— 质量分数
 N —— 粒子个数
 R —— 气体常数, $R=8.314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
 $R(g)$ —— 回转半径, $\text{\AA}$
 r —— 距离, $\text{\AA}$
 T —— 温度, K
 V —— 体积, $\text{\AA}^3$
 μ —— 黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
 $\mu(T_{sp}), \mu(T)$ —— 分别为软化点温度下的等效黏度和预测黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$
 φ —— 体积分数
 下角标
 a —— 实测值
 c —— 团簇质心
 $coul$ —— 库伦静电作用
 f —— 预测值
 i, j, k —— 混合油品中的组分
 LJ —— 范德华作用
 m —— 混合油品
 $nobond$ —— 非键相互作用
 sp —— 软化点

参考文献

- [1] Prasad S K, Kakati A, Sangwai J S. Rheology of heavy crude oil and asphaltene-polymer composite blends[M]//Rheology of Polymer Blends and Nanocomposites. Amsterdam: Elsevier, 2020: 161–192.
- [2] 李娜, 牛毓, 王兴, 等. 延迟焦化装置掺炼脱油沥青的可行性分析[J]. 石化技术与应用, 2024, 42(1): 35–39.
Li N, Niu Y, Wang X, et al. Feasibility analysis of blending deoiled asphalt in delayed coking unit[J]. Petrochemical Technology & Application, 2024, 42(1): 35–39.
- [3] 刘文举, 王少锋, 江莉. 溶剂脱沥青-焦化联合提高重质油综合液体收率实验研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(9): 51–54.

- Liu W J, Wang S F, Jiang L. Improving light liquid yields of heavy oil by solvent deasphalting-coking combined process[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2013, **44**(9): 51–54.
- [4] 李波海, 张玉贞. 减压渣油溶剂脱沥青-焦化总液体收率的研究[J]. *石油炼制与化工*, 2006, **37**(7): 30–33.
- Li B H, Zhang Y Z. Study on the total liquid yields of the combined process of solvent deasphalting and delayed coking[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, **37**(7): 30–33.
- [5] Arrhenius S. Über die innere Reibung verdünnter wässriger Lösungen[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1887, **1U**(1): 285–298.
- [6] Cragoe C. Changes in the viscosity of liquids with temperature, pressure and composition[C]//1st World Petroleum Congress, 1933:529.
- [7] Franklin E C. *Conductivity and viscosity in mixed solvents*. by Harry C. Jones, professor of physical chemistry in the Johns Hopkins University, and C. F. Lindsay, C. G. Carroll, H. P. Bassett, E. C. Bingham, C. A. Rouiller, L. McMaster and W. R. Veazey. Carnegie Institution of Washington, publication No. 80. pp. v+235[J]. *Science*, 1908, **27**(704): 984–985.[LinkOut]
- [8] Shu W R. A viscosity correlation for mixtures of heavy oil, bitumen, and petroleum fractions[J]. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1984, **24**(3): 277–282.
- [9] Lohrenz J, Bray B G, Clark C R. Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1964, **16**(10): 1171–1176.
- [10] Andrade E N D C. XLI. A theory of the viscosity of liquids.: Part I [J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1934, **17**(112): 497–511.
- [11] Allal A, Boned C, Baylaucq A. Free-volume viscosity model for fluids in the dense and gaseous states[J]. *Physical Review E*, 2001, **64**: 011203.
- [12] Allal A, Moha-ouchane M, Boned C. A new free volume model for dynamic viscosity and density of dense fluids versus pressure and temperature[J]. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2001, **39**(1): 1–30.
- [13] Regueira V B, Pereira V J, Costa G M N, et al. Improvement of the expanded fluid viscosity model for crude oils: effects of the plus-fraction characterization method and density[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(2): 1624–1633.
- [14] Motahhari H, Satyro M A, Taylor S D, et al. Extension of the expanded fluid viscosity model to characterized oils[J]. *Energy & Fuels*, 2013, **27**(4): 1881–1898.
- [15] Satyro M A, Yarranton H W. Expanded fluid-based viscosity correlation for hydrocarbons using an equation of state[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2010, **298**(1): 1–11.
- [16] Quiñones-Cisneros S E, Schmidt K A G, Creek J, et al. Friction theory modeling of the non-Newtonian viscosity of crude oils[J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**(2): 799–804.
- [17] Quiñones-Cisneros S E, Zéberg-Mikkelsen C K, Fernández J, et al. General friction theory viscosity model for the PC-SAFT equation of state[J]. *AIChE Journal*, 2006, **52**(4): 1600–1610.
- [18] Quiñones-Cisneros S E, Zéberg-Mikkelsen C K, Stenby E H. The friction theory (f-theory) for viscosity modeling[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2000, **169**(2): 249–276.
- [19] Khemka Y, Sisco C J, Abutayia M I L, et al. One-parameter friction theory viscosity model for the cubic-plus-chain equation of state[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, **530**: 112896.
- [20] 刘爽, 张霖宙, 许志明, 等. 渣油及其组分黏度的分子层次组成关联研究[J]. *化工学报*, 2023, **74**(8): 3226–3241.
- Liu S, Zhang L Z, Xu Z M, et al. Study on molecular level composition correlation of viscosity of residual oil and its components[J]. *CIESC Journal*, 2023, **74**(8): 3226–3241.
- [21] Mullins O C, Sabbah H, Eyssautier J, et al. Advances in asphaltene science and the yen - mullins model[J]. *Energy & Fuels*, 2012, **26**(7): 3986–4003.
- [22] Zhang J, Zhu B J, Yuan H Q, et al. Nonlinear relationship between heavy oil viscosity and asphaltene dispersion: a molecular dynamics simulation study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2024, **295**: 120173.
- [23] 王文钊, 刘朝, 唐经文. 动力学参数的补偿效应及改进的求解方法[J]. *生物质化学工程*, 2008, **42**(4): 13–16.
- Wang W Z, Liu C, Tang J W. Compensation effect and an improved computing method of kinetic parameters[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2008, **42**(4): 13–16.
- [24] 邹文樵. 化学动力学中的补偿效应[J]. *大学化学*, 1997, **12**(2): 47–49.
- Zou W Q. Compensation effect in chemical kinetics[J]. *University Chemistry*, 1997, **12**(2): 47–49.
- [25] Zhang S S, Yang L Q, Xiao P W, et al. Elucidating the mechanisms of high viscosity in heavy oil using molecular simulations[J]. *Fuel*, 2025, **392**: 134909.
- [26] 蔡广庆, 纪晔, 管育林, 等. 基于分子组分的原油详细评价模型[J]. *石油学报(石油加工)*, 2025, **41**(6): 1708–1716.
- Cai G Q, Ji Y, Guan Y L, et al. Detailed evaluation model of crude oil based on molecular composition[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2025, **41**(6): 1708–1716.
- [27] Yang X Q, Shen H, Fang G Q, et al. Practical molecular reconstruction method for heavy oil based on SARA fractions simulated blending[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **508**: 161050.
- [28] 孟庆萍. 混合原油粘度计算模型[J]. *油气储运*, 2007, **26**(10): 22–24, 34.
- Meng Q P. An available viscosity calculation model for mixed crude oil[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2007, **26**(10): 22–24, 34.
- [29] 陈永遂, 马化甫. 对稠油中掺入稀油后混合粘度计算公式的探讨[J]. *油田地面工程*, 1983, **2**(4): 1–8, 6.
- Chen Y S, Ma H F. Enquiring into formulae for calculating mixing viscosity after thin oil mixed in thick oil[J]. *Oil-Gasfield Surface Engineering*, 1983, **2**(4): 1–8, 6.
- [30] 张俊, 曹学文, 张楠, 等. 油品二元掺混黏度预测模型评价研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2013, **26**(6): 65–70.
- Zhang J, Cao X W, Zhang N, et al. Evaluation of viscosity prediction model of binary oil mixtures[J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2013, **26**(6): 65–70.
- [31] 裴海华, 刘冬鑫, 张贵才, 等. 塔河超稠油掺苯乙烯焦油降黏实验及黏度预测模型[J]. *化工进展*, 2020, **39**(S2): 135–141.
- Pei H H, Liu D X, Zhang G C, et al. Viscosity-reducing experiment and viscosity-predicting model of Tahe super heavy oil blended with styrene tar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(S2): 135–141.
- [32] Li X X, Chi P C, Guo X Q, et al. Effects of asphaltene concentration and asphaltene agglomeration on viscosity[J]. *Fuel*,

- 2019, **255**: 115825.
- [33] Luo P, Gu Y A. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures[J]. Fuel, 2007, **86**(7/8): 1069–1078.
- [34] Ghanavati M, Shojaei M J, Ahmad Ramazani S A. Effects of asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: experimental and modeling study[J]. Energy & Fuels, 2013, **27**(12): 7217–7232.
- [35] 赵瑞玉, 展学成, 张超, 等. 特超稠油黏度的影响因素研究[J]. 油田化学, 2016, **33**(2): 319–324.
- Zhao R Y, Zhan X C, Zhang C, et al. Viscosity influence factors of super heavy crude oil[J]. Oilfield Chemistry, 2016, **33**(2): 319–324.