

無錫輕工業學院

碩士研究生學位論文

題目：乳化法桐油降粘的研究

研究生：施漢堃

指導教師：徐文儀

一九八七年十一月廿八日

无锡轻工业学院研究生论文纸

目次

摘要

一 前言

二. 实验试剂及主要仪器.

三. 取样.

四. 原油的处理与分析

1. 原油的脱水及含水量的测定.

2. 原油酸价的测定.

3. 原油比重的测定.

4. 原油的化学分类

 (1) 原理

 (2) 实验

5. 原油中饱和烃、芳烃、胶质、沥青质的分离和含量测定.

 (1) 原理

 (2) 实验.

6. 原油流变性测试及主要组分对原油流变性的影响.

 (1) 流变性的测量原理

 (2) 脱水原油的流变性测试

 (3) 脱水、脱沥青质原油的流变性测试

 (4) 脱水、脱沥青质、脱胶质原油的流变性测试

 (5) 脱水、脱沥青质、脱胶质、脱芳烃原油的流变性

无锡轻工业学院研究生论文纸

测试

<6> 原油高粘的定性分析

五. 原油的乳化

1. 乳化剂的选择

2. 碱的选择

3. 乳状液类型的鉴别

4. 乳状液的稳定性

1. (1) 原理

(2) PH的影响

(3) 盐对乳状液 zeta-电势及稳定性的影响.

(4) 极性有机物对乳状液 zeta-电势及稳定性的影响.

(5) 乳化温度对乳化的影响.

(6) 相体积对乳状液稳定性的影响.

六. 乳状液的流变性测试

七. 乳状液的破乳

1. 原理

2. 实验

八. 建议现场使用条件

九. 成本核算

十. 实验数据处理与讨论

1. 对乳状液 Zeta-电势的讨论

无锡轻工业学院研究生论文纸

1. 一般讨论

1.1 乳状液高 zeta-电势的解释

1.2 PH对乳状液粒子的 Zeta-电势的影响

1.3 盐对 Zeta-电势的影响

1.4 (a) NaCl对 zeta-电势的影响

1.4 (b) $CaCl_2$ 对 zeta-电势的影响

1.5 极性有机物对 zeta-电势的影响

2 对乳状液稳定性的讨论

2.1 一般讨论

2.2 极性有机物对稳定性的讨论

2.3 相体积浓度对乳状液稳定性影响的讨论

3. 乳状液流变性的讨论

4. 乳状液粘度与相体积浓度关系式的求得与讨论

十一. 结论

十二. 今后工作打算

十三. 致谢

十四. 参考文献

十五. 附表

无锡轻工业学院研究生论文纸

目次

摘要

一 前言

二. 实验试剂及主要仪器.

三. 取样.

四. 原油的处理与分析

1. 原油的脱水及含水量的测定.

2. 原油酸价的测定.

3. 原油比重的测定.

4. 原油的化学分类

 (1) 原理

 (2) 实验

5. 原油中饱和烃、芳烃、胶质、沥青质的分离和含量测定.

 (1) 原理

 (2) 实验.

6. 原油流变性测试及主要组分对原油流变性的影响.

 (1) 流变性的测量原理

 (2) 脱水原油的流变性测试

 (3) 脱水、脱沥青质原油的流变性测试

 (4) 脱水、脱沥青质、脱胶质原油的流变性测试

 (5) 脱水、脱沥青质、脱胶质、脱芳烃原油的流变性

无锡轻工业学院研究生论文纸

测试

<6> 原油高粘的定性分析

五. 原油的乳化

1. 乳化剂的选择

2. 碱的选择

3. 乳状液类型的鉴别

4. 乳状液的稳定性

1. (1) 原理

(2) PH的影响

(3) 盐对乳状液 zeta-电势及稳定性的影响.

(4): 极性有机物对乳状液 zeta-电势及稳定性的影响.

(5) 乳化温度对乳化的影响.

(6). 相体积对乳状液稳定性的影响.

六. 乳状液的流变性测试

七. 乳状液的破乳

1. 原理

2. 实验

八. 建议现场使用条件

九. 成本核算

十. 实验数据处理与讨论

1. 对乳状液 Zeta-电势的讨论

无锡轻工业学院研究生论文纸

1. 一般讨论

1.1 乳状液高 zeta-电势的解释

1.2 PH对乳状液粒子的 Zeta-电势的影响

1.3 盐对 Zeta-电势的影响

1.4 (a) NaCl对 zeta-电势的影响

1.4 (b) $CaCl_2$ 对 zeta-电势的影响

1.5 极性有机物对 zeta-电势的影响

2 对乳状液稳定性的讨论

2.1 一般讨论

2.2 极性有机物对稳定性的讨论

2.3 相体积浓度对乳状液稳定性影响的讨论

3. 乳状液流变性的讨论

4. 乳状液粘度与相体积浓度关系式的求得与讨论

十一. 结论

十二. 今后工作打算

十三. 致谢

十四. 参考文献

十五. 附表

无锡轻工业学院研究生论文纸

ABSTRACT

This thesis concerns a method for reducing the viscosity of viscous crude oil by forming an emulsion (oil in water), by which the viscosity of viscous crude oil can be reduced from about 6000 cp to 100 cp or lower at 40 degrees centigrad.

The emulsifier is soap which directly come from the neutralization of acid in viscous crude oil. The influence of main factors on Zeta-potential and stability of emulsion is discussed. The flow behavior of emulsion is also discussed. The experiment indicated that the emulsion shows Newtonian behavior at low phase volume concentration and plastic behavior at high phase volume concentration and thixotropic behavior at higher phase volume concentration.

Under a suitable condition, the emulsion is of good stability. The emulsion also can be demulsificated easily by adding acid (such as hydrochloric acid) or salt (such as calcium chloride). The whole cost is very cheap. It is hoped that the technique could be used in recovering and transporting of viscous crude oil.

无锡轻工业学院研究生论文纸

摘要

本文提供了一个用乳化法使稠油降粘的方法。通过制备O/W型原油乳状液,可使稠油在40℃时粘度从约6000厘泊降至100厘泊以下。

制备乳状液所用乳化剂直接来自稠油中酸的中和产物—皂。本文讨论了各种因素对乳状液的Zeta-电势及稳定性的影响,还对乳状液的流变性展开了讨论。实验表明:在低相体积浓度下,乳状液为牛顿型流体。在高相体积浓度下为塑性流体。相体积浓度越高则乳状液显示触变性。

在合适的条件下,乳状液具有良好的稳定性。加入盐(如氯化钙)或酸(如盐酸)则乳状液可方便地破乳。整个过程成本很低。期望本技术可应用于稠油的开采和运输。

无锡轻工业学院研究生论文纸

一. 前 言

目前石油资源日趋减少,为了缓和日益严重的石油危机,世界各地都在努力利用仅剩的石油资料,企图把它们最大限度地开采出来.如进行三次采油,沙田开采,稠油采收等.我国有丰富的稠油资源,新疆油田,胜利油田,辽河油田等都有著名的稠油区^[3].因此,稠油的开采在我国的采油工业中有着不可忽视的重要性.但由于稠油粘度大,流动性差,开采和运输极为困难^[4].长期以来,稠油的降粘一直为人们所关心的难题.目前,稠油的降粘法主要有:蒸汽加热法^{[5]-[7]},溶剂注入法^{[8]-[12]},化学降粘法^{[13][14]}及乳化降粘法等.其中,蒸汽加热法应用最为广泛,也最有效.但需要消耗大量的蒸汽;溶剂注入法也常被使用,但大量的溶剂注入,增加了生产负荷和成本,且使石油组分发生了改变.乳化技术应用于稠油的降粘历史不长,有关报道不多,人们主要采用以下方法乳化石油:

1: 注入表面活性剂水溶液.曾有人用木质素磺酸盐,脂肪酸盐等作乳化剂乳化石油^{[15][16]}.

2: 油中加酸,然后用碱水乳化. Carlin 等人为了运输重油,曾在重油中加油酸,然后加 NaOH 水溶液得低粘度的 W/O 型乳状液^{[17][18]}.

3: 氧化原油,使原油中的一部分易氧化基团氧化成酸,然后再加碱中和^[19].

无锡轻工业学院研究生论文纸

目前,用乳化法稠油降粘的最大问题是成本太高。为此,本文的主要目的是:采用一种经济的办法,低成本地使稠油乳化成低粘度的 ω 型乳状液,并使制得的乳状液具有一定的稳定性。加入破乳剂后乳状液又能方便地破乳。同时,操作简便,乳化剂安全、无毒,对设备腐蚀作用小。

我们的研究对象是辽河油田的稠油样,通过对原油的分析,我们发现原油酸价较高,故我们考虑利用原油中的酸,加碱水中和成皂而乳化稠油。实验表明效果较好,基本上达到了预期的目标。

无锡轻工业学院研究生论文纸

二. 实验试剂及主要仪器.

1	KOH.	分析纯	上海桃浦化工厂
2	NaOH	分析纯	齐齐哈尔电化厂
3:	CaCl ₂ .	化学纯	辽联化工厂
4	NaCl	分析纯	淮安县化工二厂
5.	EDTA	分析纯	东风化工
6:	CaCO ₃	分析纯	辽联化工厂
7:	庚烷	分析纯	杭州炼油厂
8	石油醚 (bp. 60~90°C)	分析纯	杭州炼油厂
9.	无水乙醇	分析纯	无锡县科技实验厂
10:	氧化钴.	中性, 层析用	200~300目.
11:	硅胶.	层析用	60~100目
12:	苯	光学纯	齐鲁石油化学化工公司.
13:	盐酸	分析纯	南京化学试剂厂.
	旋转式粘度计	NXS-11型	成都仪器厂
	微电泳仪		上海计量局实验二厂
	电导率仪	DDS-11A型	上海第二分析仪器厂
	生物显微镜	XSA-2型	南京江南仪器厂
	粒度分布仪		日本产
	恒温水箱	DC 82	上海南汇老巷机械厂

无锡轻工业学院研究生论文纸

三. 取 样

取辽河油田欢喜岭采油场中-12-47号井的稠油样. 该油样在该油田具有一定的代表性. 井深1355°. 地层温度为40°C

0000 g

四. 原油的处理与分析

1. 原油的脱水及含水量的测定

所取油样中含有较多的水份. 为了研究的方便, 对油样预先脱水. 由于油样粘度高, 且水以乳化的形式分散于油中, 故采用加压蒸馏法脱水. 压力为5 atm. 测得原油含水量为15%

2 原油酸价的测定.

由于所取原油粘度大, 颜色深, 用常规方法难以测定酸价. 我们采用以下方法: 称取原油20g左右. 加入60 ml 0.1 M KOH水溶液, 搅拌乳化, 再加入5 ml 1 M CaCl₂水溶液, 使乳液破乳, 用20 ml 移液管吸取破乳后的水相清液, 以酚酞作指示剂, 用标准盐酸快速滴定至终点. 另取0.1 M KOH水溶液20 ml 作空白, 以酚酞作指示剂. 用标准盐酸快速滴定至终点. 按下式计算酸价:

$$\begin{aligned} \text{原油酸价} &= \frac{\frac{60}{20}(V_2 - \frac{65}{60} V_1) N \cdot 56}{W} \\ &= \frac{168 N (V_2 - 1.083 V_1)}{W} \quad (1) \end{aligned}$$

无锡轻工业学院研究生论文纸

式中:

N : 标准盐酸的当量浓度

V_2 : 空白滴定时标准盐酸用量

V_1 : 中和破乳层水相所需标准盐酸量

W : 原油样品量

重复测定三次, 取平均值.

测得原油酸价为 6.965

3. 原油比重的测定

用 2ml 比重瓶测定, 测得原油 20°C 时的比重为 0.987

该原油属重质油^[20]

4. 原油的化学分类

(1) 原理^[21]

原油的分类方法很多, 主要有化学分类法, 成因分类法, 工业分类法及商品分类法等.

这里采用美国矿务局提出的化学分类法将原油归类方法如下:

取常压下蒸得的原油的 250~275°C 的馏份(被认为是原油轻质部分的关键馏份)及残压 39.37 mmHg 柱下蒸得的原油的 275~300°C 的馏份(被认为是原油重质部分的关键馏份)作

无锡轻工业学院研究生论文纸

研究对象,测定它们的比重,根据表1查得它们分别属于哪一类,再根据表2确定原油属哪一类.

表1 美国矿务局提出的原油分类标准.

馏份	石蜡基	中间基	环烷基
250~275°C (160 mmHg)	< 0.8251	0.8251 ~ 0.8597	> 0.8597
275~300°C (39.37 mmHg)	< 0.8762	0.8762 ~ 0.9334	> 0.9334

表2 美国矿务局提出的原油的化学分类

序号	原油基(种类)	原油轻质部分基	原油重质部分基
1	石	石	石
2	石-中	石	中
3	中-石	中	石
4	中	中	中
5	中-环	中	环
6	环-中	环	中
7	环	环	环

(注) 石:石蜡基 中:中间基 环:环烷基.

(2) 实验.

称取200g左右脱水原油常压蒸馏,取得250~275°C的馏份.用2ml比重瓶测得20°C下的比重为0.8981.查表1可知,轻质部分为环烷基.

无锡轻工业学院研究生论文纸

将以上体系自然冷却至 200°C 左右, 用真空泵抽至 39.37 mmHg 的残压, 蒸馏取得该残压下 $275\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的馏份. 测得比重为 0.9938 . 查表1可知, 原油的重质部分亦为环烷基.

查表2可得, 原油应属于第7类. 即为环烷基原油.

5. 原油中饱和烃、芳烃、胶质、沥青质的分离和含量测定.

1) 原理:^[22]

沥青质为原油中不溶于正庚烷、但溶于苯的组分, 可用正庚烷沉淀脱去;

胶质也称极性芳烃或芳香非烃化合物, 是分子中含有一个或多个硫、氧、氮原子的芳香化合物;

芳烃为含有一个或多个苯环的烃类;

饱和烃为环烷和链烷烃的总和.

根据极性的不同, 在吸附柱上吸附能力的差异可将以上各组分分离开来. 按极性由小到大的顺序排列: 饱和烃—芳烃—胶质、沥青质. 饱和烃的极性很弱, 用石油醚即可洗脱下来; 芳烃次之, 可用苯洗脱下来; 胶质的极性很大, 在吸附柱上吸附较强. 一部分可用苯-乙醇、乙醇冲洗下来, 还有一部分在吸附柱上难以洗脱.

按下图分离原油:

无锡轻工业学院研究生论文纸

图1 原油分离图

