

石油加工技术

热点述评

SHIYOU JIAGONG
JISHU REDIAN
SHUPING

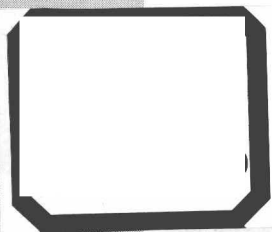


田松柏 编

针对最近几年石油加工中的热点问题，从原油资源、基础研究、石油加工、石油产品和添加剂、分析测试、催化剂等6个方面对国内外的炼油技术发展和解决方案进行全方位的评述。



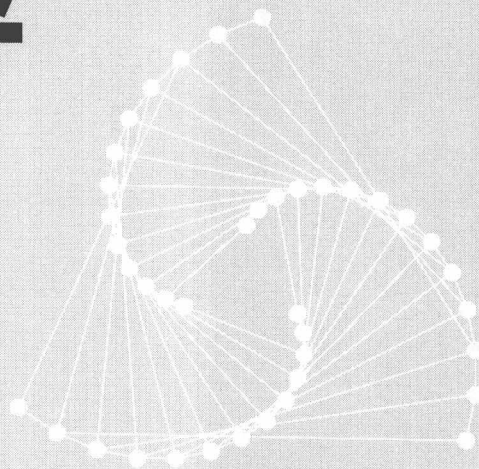
化学工业出版社



石油加工技术

热点述评

SHIYOU JIAGONG
JISHU REDIAN
SHUPING



田松柏 编



化学工业出版社

· 北京 ·

1998年11月第1版

针对最近几年石油加工中的热点问题,本书组织一批技术人员,从原油资源、基础研究、石油加工、石油产品和添加剂、分析测试、催化剂等6个方面对国内外的炼油技术发展和解决方案进行全方位的评述。由于文集内容新颖,知识全面,技术性强,参考文献多,因此是科研人员一本很好的参考书。

本书的读者主要是从事石油加工的科技人员,对从事替代燃料生产的技术人员也有很好的参考作用,同时对这些领域的管理人员、销售人员、实验人员也有一定帮助,还可以作为高等院校相关专业高年级本科生、研究生和教师的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油加工技术热点述评/田松柏编. —北京:化学工业出版社, 2011. 11
ISBN 978-7-122-12239-1

I. 石… II. 田… III. 石油炼制-技术-研究
IV. TE62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 180510 号

责任编辑:傅聪智
责任校对:郑捷

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张34 $\frac{1}{4}$ 字数885千字 2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:198.00 元

版权所有 违者必究

前 言

全球经济的发展面临着原油资源严重短缺、石油产品质量数量要求逐渐提高以及环境保护法规日益严格的压力。尽管石油加工已经有 100 多年的历史，但是仍然有许多问题没有得到彻底解决。2006 年，编者在《原油及加工科技进展》的文集中，曾经组织一些技术人员对石油加工中的一些问题进行过评述。文集一经出版，即受到读者的关注和好评，但同时读者也认为文集涉及的问题面还不够广，有些文章深度不够。在这样的背景下，针对最近几年石油加工中出现的新问题以及对于老问题的新认识，编者又重新组织一批技术人员，从原油资源、基础研究、石油加工、石油产品和添加剂、分析测试、催化剂等 6 个方面对上一本文集的内容进行了补充，可以说是上一本文集的姊妹篇。由于文集内容新颖，知识全面，技术性强，参考文献多，因此是科研人员一本很好的参考书。

在本书的编写过程中，编者在选题和文章的修改方面付出了很大的努力，使其既要保证内容和上一本文集不重复，又要保持一定的连续性，还要力求选题的新颖性、前瞻性、实用性。为了保证文集内容丰富、具有一定的深度又不失其新颖性，很多文章几易其稿。尽管如此，由于编者水平有限，很多方面还不尽人意，希望读者批评指正。另外，编者特别重视述评文章的科学道德问题，强调引用文献必须注明出处，更不容许有抄袭行为，为此，文集经过相关软件的检测，并已将一些文献重复率较高的文章从文集中剔除。然而，由于述评涉及的文献非常多，如有遗漏之处，敬请文献涉及的作者原谅，也感谢这些文献的作者为石油化工行业的发展做出的贡献。

借本书出版之际，感谢为本书做出贡献的所有作者，感谢作者所在的单位——石油化工科学研究院对出版工作的支持，同时也感谢中国石油化工集团公司、中国石油天然气集团公司、中国海洋石油总公司等单位的领导对石油化工领域技术进步的关心。

编 者
2011 年 8 月于北京

目 录

一、原油资源

高酸值原油的组成和成因分析	蔡新恒 田松柏 (2)
原油中汞的来源、分布、危害及脱除	史军歌 (13)
高硫原油的成因分析	徐波 王京 田松柏 (21)
高氮原油成因及其组成分布	刁瑞 (28)
原油中氯的来源、赋存及分布	史得军 (35)
石油中多环芳烃的起源及对石油加工的启示	史得军 刘泽龙 田松柏 (39)

二、基础研究

沥青质在加氢处理过程中的变化	于凯 (52)
多环芳烃加氢中的反应化学	张奎 (60)
多环芳烃在加氢裂化中的反应规律探索	王鑫磊 (70)
浅析不同金属成分对催化裂化过程的影响	白风宇 (82)
铁对催化裂化催化剂的影响及消除	许吓清 (90)
改性植物油作为润滑油的研究进展	刘磊 吕伟 孙洪伟 (95)
植物油催化裂化研究进展	杨超 (99)
原油胶体体系相容性研究进展	彭飞 (106)
原油破乳剂的作用机理及研究进展	李璐 (115)
原油中硫、氮含量随沸点的分布规律	李虎 魏宇彤 (124)
原油乳状液的稳定因素和破乳剂的研究进展	王振宇 徐振洪 汪燮卿 李本高 (134)
汽油组成对发动机燃烧排放影响概述	张孝铭 苗启乐 (144)
润滑油对汽车发动机排放的影响	张孝铭 (154)
环烷酸腐蚀的机理与特征	童凤丫 (163)
炼油厂排放 CO ₂ 的回收与利用初探	刘建强 罗一斌 李明昱 (170)

三、石油加工

不同基属原油 VGO 的催化裂化性能	宋海涛 田松柏 朱玉霞 达志坚 (176)
不同润滑油基础油的特点及应用	宋宁宁 (180)
基础油组成对润滑油产品性能的影响	孔吉霞 张建荣 (186)
润滑油基础油的化学组成与其黏温性能的关系	苏朔 (195)
润滑油基础油的溶剂脱蜡技术研究	朱鸣岗 (208)
润滑油异构降凝技术的进展	徐春艳 (212)
增产轻质芳烃工艺的现状 & 展望	李小斐 谢朝钢 (218)
多产中间馏分油的加氢裂化工艺	蔡珂 (223)

渣油加氢结焦反应条件的研究	何凤友 齐邦峰 杜彦民 (234)
石油沥青质的转化技术进展	刁 瑞 (239)
焦化原料中硫的形态、在反应过程中的变化及脱除技术	王阳峰 (245)
提高延迟焦化装置液体收率的研究进展	武海云 李延军 侯焕娣 范启明 田松柏 (257)
渣油中镍、钒脱除方法	武海云 (265)

四、石油产品与添加剂

喷气燃料氧化安定性的研究进展	韩青飞 (274)
喷气燃料与水	常春艳 (282)
润滑油降凝剂的研究进展	辛世豪 黄作鑫 (286)
润滑油糠醛抽出油的综合利用及深加工利用	段天平 童秀琬 王 彬 赵春梅 (297)
内燃机油添加剂之间的复合效应	安 谥 武志强 (302)
三元复合驱用烷基苯磺酸盐类表面活性剂研究进展	黄 娟 (314)
复合钙基润滑脂表面硬化的影响因素	王 佳 孙洪伟 (321)
润滑脂稠化剂的研究进展	宁少武 (327)
渣油性质对高等级道路沥青质量的影响	林 飞 (333)
乙烯原料生产的现状分析及多产乙烯原料措施探讨	陈 苏 (340)

五、分析测试

柴油十六烷值关联方法	李 虎 (346)
直馏柴油馏分凝点、倾点、冷滤点的相关性研究	魏宇彤 田松柏 (354)
石油产品不同闪点测定方法的比较	魏宇彤 田松柏 (361)
原油中盐含量测定方法的比较	何 沛 杨玉蕊 (367)
多环芳烃的分析方法研究	李敬岩 (372)
减压馏分烃类组成分析方法研究及应用进展	王树青 (380)
原油评价中的脱水方法	李 虎 范登利 (399)
离子液体及其在电化学分析中的应用	王小伟 (404)
柴油组成分析方法研究进展	徐延勤 祝馨怡 刘泽龙 田松柏 (415)

六、催化剂

油煤共处理催化剂研究进展	宗士猛 龙 军 申海平 王卫平 (424)
FCC 催化剂酸性研究进展	孙 敏 贺振富 (435)
制备工艺对 Pd/C 催化剂性能影响的研究进展	涂椿滢 (443)
稀土对 Y 型分子筛及 FCC 催化剂的影响	宋艾罗 (450)
最大量生产中间馏分油加氢裂化催化剂的研究进展	杨 平 (458)
杂多酸型化合物及其催化作用	程 涛 (466)
Ti- β 分子筛的合成及催化性能研究	邹飞艳 林 民 史春风 龙立华 夏长久 朱 斌 (477)
半再生重整催化剂的预处理	崔少辉 (483)
载体对苯选择性加氢催化剂性能的影响	陈志祥 (491)
负载型加氢脱硫催化剂载体材料和活性组分的研究进展	刘 磊 (496)

载体及其改性对费托合成催化剂性能影响的研究

进展	皮秀娟	吴 玉	王 倩	夏国富	(504)
费托合成制低碳烯烃催化剂的研究进展	张雅琳			张晓昕	(515)
Co 基 F-T 合成催化剂载体的研究进展	罗 熙	侯朝鹏	吴 玉	夏国富	聂 红 (526)
分子筛合成的研究进展	张 超			慕旭宏	(533)

高直烈由館駐地味丸區代神

（一）

（二）

（三）

一、原油资源

（四）

（五）

（六）

（七）

高酸值原油的组成和成因分析

蔡新恒 田松柏

(中国石化^①石油化工科学研究院)

【摘要】 高酸值原油与常规原油相比有价格优势,但存在腐蚀及相关炼制问题,是炼油行业中“机会原油”之一。高酸值原油储量巨大、价格低廉,是国家和炼化企业在 21 世纪的重要战略后备资源。近年来,针对高酸值原油的研究越来越多,也愈深入,基于已有的这些研究成果,本文综述了原油总酸值的定义和分级,分析了高酸值原油中酸性物质的组成及分布,还总结了高酸值原油的成因类型及其影响因素。

【关键词】 高酸值原油 总酸值 石油酸组成 成因 影响因素

1 前言

全球高酸值原油资源储量相当可观^[1],可作为 21 世纪重要的后备资源。但目前,由于普遍存在腐蚀及其炼制困难的问题,高酸值原油一直供应比较充分,价格相对常规原油也较低。因此,对于炼油企业,高酸值原油既提供了降低成本的良好机遇,同时也给炼油设备和传统炼制工艺带来了挑战^[2~4]。随着全球对原油资源的持续性需求,常规原油产量逐年递减,同时原油供应的劣质化趋势却愈发显现。在这种国际形势下,高酸值原油的探明储量及产量逆势增长,已成为当前阶段重要的勘探和开发对象^[5,6]。所以,研究高酸值原油的组成及成因显得越来越重要。

尽管关于高酸值原油中有机酸种类及成因的研究或报道较多,但目前全面而系统地分析高酸值原油中石油酸的组成和分布以及可能的分子式,同时还考察高酸值原油成因的研究或综述较少。例如,在 Derungs 等^[7]的研究中,石油中的酸性物质被统一命名为环烷酸,因为早期鉴定出的石油酸均为饱和环烷羧酸,但现在已确认原油中酸类远不止这些(因此,下文中“石油酸”全为广义上的石油酸,并非特指环烷酸)。一些研究工作进一步分析了原油中石油酸的酸性组分,但没有探讨这些酸性组分与原油酸值

间的关系。而 Filby 和 Olsen^[8]、Miller 等^[9]分析了高酸值原油的元素组成,但未讨论这些元素在酸性组分中的分布。还有许多的研究者关注了生物降解作用对原油酸值及羧酸组成的影响,但发现他们的研究中并不是所有油样的酸性物质都形成于生物降解过程^[3]。基于对以上文献及其他相关研究成果的调研,本文综述了高酸值原油的类型、石油酸组成及其成因。

2 原油总酸值的定义和分级

2.1 原油总酸值的定义

高酸值原油炼制过程中存在的最大问题就是原油中的酸性组分易导致腐蚀,一般地,原油中酸性组分包括有机酸、无机酸和其他一些影响酸性的化合物,如酯类、酚类、胺类及吡咯类等^[10,11]。目前,测定原油酸性的方法有很多,采用的方法不同,得到的分析结果也存在很大差异^[12]。

然而,当前国际上表征原油酸性较普遍采用的是原油总酸值(TAN)这个参数,它是指利用非水滴定的方法(AST664—89)中和 1g 油样所需要消耗的 KOH 的质量(mg KOH/g)^[7]。虽然炼油实践表明,原油总酸值并不能完全定量地指示出原油中石油

^① 中国石油化工集团公司本书中均简称为中国石化。

酸的腐蚀性强弱,但在石油行业中,一般认为总酸值大于 0.5mgKOH/g 的原油即会在储存、运输及炼制过程中造成腐蚀问题,因而被称为高酸值原油。根据全球对原油总酸值的报道,其值一般在 $<0.1\text{mgKOH/g}$ 到 16.2mgKOH/g 的范围内^[4]。

2.2 原油总酸值的分级

通过对全球报道的原油总酸值进行调研,原油初步可划分为 4 个酸级^[10]:第一级为总酸值 $\leq 0.5\text{mgKOH/g}$ 的原油,这类被称为正常原油或低含酸原油,世界上绝大部分原油在遭受生物降解作用前都属于此类;第二级为总酸值在 $0.5\sim 1.0\text{mgKOH/g}$ 范围的原油,称作含酸原油,这类原油一般是陆相原生含酸原油,或者是经过一定生物降解作用后形成的海相含酸原油,目前炼厂加工的高酸值原油多为此类,因其对炼厂设备造成了直接腐蚀而备受关注;第三级为总酸值在 $1.0\sim 5.0\text{mgKOH/g}$ 范围内的原油,即石油化学学科领域里定义的高酸值原油,这类绝大部分是陆相原油中度降解和海相原油严重降解的产物;第四级为特高酸值原油,总酸值 $> 5.0\text{mgKOH/g}$,一般是陆相原油严重降解的产物。

3 高酸值原油的组成和特征

原油中的酸性组分一直是分析测试的一大难题,因此,分析原油中导致腐蚀现象的石油酸的组成,了解高酸值原油的特征可以为快速甄别劣质原油提供条件,而且有利于改善炼制含酸原油的加工工艺^[13]。

3.1 石油酸的元素组成和分子式

世界上各种原油元素组成的种类是一致的,基本是由 C、H、O、N、S 五种元素组成,因而高酸值原油也不例外。Tomczyk 等^[13]利用 FT-IR 和 NMR 技术对 San Joaquin 河谷产的高酸值原油及其酸性提取物进行了元素组成分析(此研究提取原油中酸性组分的过程是采用 Seifert 和 Howells 方

表 1 San Joaquin 原油及其酸性提取物的元素分析^[13]

元素	占酸性提取物的比/%	占原油的比/%
C	73.6	83.5
H	9.0	11.0
S	2.4	1.2
N	1.3	0.75
O	14.0	0.66

法^[14]的改进版),其 C、H、S、N、O 的分析结果如表 1 所示。观察表中数据,通过对比每种元素分别在原油和酸性提取物中所占的百分含量,可以明显看出杂原子(S、N、O)主要集中在酸性组分中,尤其是氧元素富集更甚。根据进一步分析得知,原油中超过 60% 的酸性物质含有两个或两个以上的氧原子,仅含一个氧原子的酸性化合物只占酸性物质总量的 10% 不到。同时,大约 25% 的酸性物质含硫元素,50% 左右含有氮元素。采用高分辨质谱(HRMS)手段分析酸性提取物中石油酸种类,发现存在大量的杂原子化合物分子离子峰,其分布结果如图 1 所示。图中,每一横条代表 San Joaquin 原油中每 10000mol C 中一种杂原子分子离子团的物质的量(对 C 的相对量)。这里所谓的杂原子分子离子团(如 N_2O_3)并不是指 5 个原子同处在一个官能团中,而仅代表某种酸性化合物中含有 2 个 N 原子和 3 个 O 原子。由图可以看出,物质的量大于 20mol(相对每 10000mol C 的量)的杂原子分子离子团有 8 种,即 O_2 、 O_4 、S、 N_2 、NO、 NO_2 、 N_2O 和 N_2O_2 。通过上述一系列数据,可以推断出原油中石油酸的种类远比人们早期认识到的仅含 2 个 O 杂原子的环烷酸系列复杂得多。从图 1 还可以对比得知,虽然羧酸基团仍然是石油酸的主要组成成分(近 60% 的杂原子分子离子团含有两个或以上的 O 原子),但也有大约 40% 的石油酸组分不是羧酸。即使有些石油酸组分是羧酸,但也不仅仅只含羧基官能团中的两个 O 杂原子,实际上石油酸中 85% 的羧酸还含有其他杂原子。因此,原油中石油酸的酸组成种类远比预期的模型复杂。

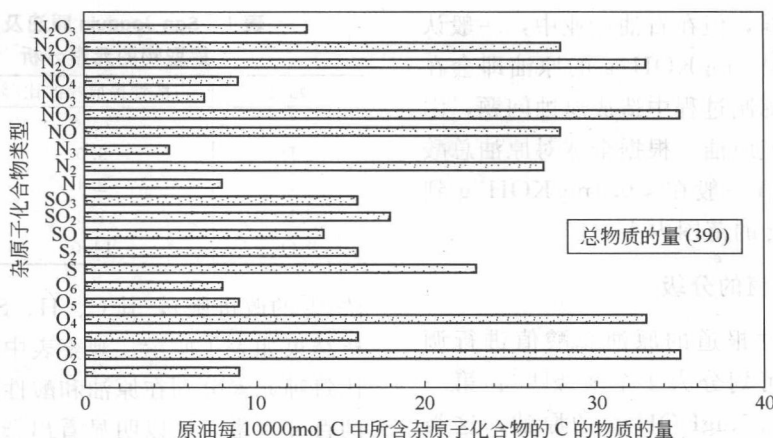


图1 原油中杂原子化合物的分子离子类型和分布^[13]

据文献报道,经典的石油酸分子模型是一个或几个饱和的环烷环,连着一部分氧化的脂肪酸侧链,但研究发现这种仅含C、H、O的简单组合模型不能充分地解释原油总酸值的大范围变化以及广泛存在的腐蚀现象^[13]。近年来,对原油中石油酸组分的研究日渐兴起。比如, Hughey 等^[15]将原油中的酸性物质描述为 $C_cH_{2c+z}O_2$ 和酸性 NSO 化合物两部分(其中, $C_cH_{2c+z}O_2$ 主要代表环烷酸和芳香酸, z 表示缺氢数),程顶胜等^[16]将 $C_nH_mO_xN_yS_z$ 作为石油酸的分子通式进行组成研究。另外, Qian 等^[17]发现阴极离子电喷雾高场傅里叶变换离子回旋共振质谱(ESI-FT-ICR-MS)可以选择性地使石油酸离子化,并能在没有烃类背景干扰下分析不同总酸值的原油中石油酸的组成和分布趋势。研究结果表明,这种方法在 $200 < m/z < 1000$ 的质荷比范围分辨能力可以达到 80000,因此能在 0.26Da 的质量窗内辨别出多达 15 种不同的化学分子式。在这个基础上,黎茂稳等^[4]论证了原油中的石油酸及相关组分都可以用分子通式 $C_cH_{2c+z}N_nO_oS_s$ 表示(下标 c 、 n 、 o 、 s 分别表示相应元素的原子个数, z 表示所代表的化合物的不饱和度)。Tomczyk 等^[13]的研究工作也证实了这一结论,他们分析了石油酸可能满足的 12 种有代表性的分子式。综合前人的研究,可以总结出原油中石油酸

的组成分子大致为:含两个或两个以上 O 杂原子的羧酸类,含一个 O 杂原子的酚类,含 N 杂原子的吡咯、呋唑或吡啶类,以及含 S 杂原子的硫醇和噻吩类。

3.2 石油酸的酸类组成和分布

设计高效实用的原油脱酸或降酸催化剂及加工工艺,关键是弄清楚原油中石油酸的存在形态和分布^[18]。大量研究工作剖析了原油中石油酸的酸类组成,发现其主要由链状脂肪酸、类异戊二烯酸、单环环烷酸、多环环烷酸以及芳香酸组成^[3],另外还包括其他一些能影响原油总酸值的化合物,如在原油中广泛存在的无机酸^[19](如一些难脱除完全的钙、铝盐和无机酸类)和低分子量的烷基酚系列^[20](主要为 $C_0 \sim C_3$ 的烷基酚),例如 Samadova 等^[21]对阿塞拜疆的低蜡高酸值原油进行了研究,发现其酚含量比羧酸组分含量还高 2~7 倍。McKay 等^[22]综合分析了 Wilmington 原油中含杂原子的非烃类化合物,发现该原油中 28% 的非烃类化合物是羧酸类,酚类和吡咯类也各占到 28%,还有 16% 是胺类化合物。通过这些研究结论,可以初步推断出原油中石油酸的酸性化合物组成。

虽然组成石油酸的酸类多种多样,但目前已经明确链状脂肪酸和环烷酸是原油中石油酸的主要组成成分,尤其是环烷酸所占的比例最大。刘泽龙等^[23]剖析了蓬莱原油

表 2 原油各馏分中石油酸的分布^[18,25,26]

馏分沸点 /℃	收率(质量 分数)/%	环烷酸比重 (质量分数)/%	相对分子质 量分布范围	平均相对 分子质量	碳数分布 范围
<230	0.68	0.005		150	C ₇ ~C ₁₉
230~300	3.60	0.08		200	C ₇ ~C ₂₁
300~350	4.50	1.03	175~420	270	C ₁₉ ~C ₂₈
350~400	5.31	2.53	177~470	300	C ₁₉ ~C ₃₁
400~450	3.72	2.19	160~560	310	C ₁₈ ~C ₃₆
450~500	10.54	11.86	240~660	460	C ₁₅ ~C ₄₅
500~550	4.56	6.41	300~710	470	C ₂₀ ~C ₄₈
>550	66.69	66.99	350~900	750	C ₂₁ ~C ₇₀

IBP~350℃馏分中的石油酸组成,发现其中环烷酸(包括单、双和三环环烷酸)占总石油酸的85.6%,芳香酸(包括烷基芳香酸、单环烷基芳香酸和二环烷基芳香酸)占10.2%,脂肪酸占4.2%。Lochte 和 Littman^[24]最先研究石油酸中环烷酸的组成分布,发现环烷酸是一系列分子量在100~1000范围的大分子化合物,碳数分布范围为7~70。近年来,大量学者^[18,25,26]进一步考察了原油中石油酸的组成分布,研究结果表明,石油酸在原油各馏分中的分布与其沸程范围相一致。随着沸程温度升高,馏分油中石油酸的总含量上升,环烷酸所占的比重也上升,但脂肪酸的含量逐渐下降(表2)。从表中数据还可以看出,随着馏分油沸点升高,石油酸的平均分子量增大,碳数分布范围也相应变宽。

3.3 高酸值原油的特征

全球高酸值原油性质不尽相同,但其石油酸的主要组成和分布大体相似,这在一定程度上决定了不同油区的高酸值原油也有许多共性。目前,一般认为高酸值原油有如下几个特征^[16,19,27,28]:①密度一般大于0.9g/cm³,属于中质或重质原油;②凝点相对较高,一般约为-15~20℃;③残炭值高,基本上都在4%以上;④镍、钒等金属含量较高,镍、钒总量(Ni+V)一般都大于20μg/g,且大多数的Ni/V比都大于1;⑤蜡含量一般小于10%,轻组分含量较低;⑥大部分高酸值原油的硫含量都较低(<0.5%);⑦一般含有大量的环状结构,

属于环烷基或环烷-中间基原油。由于具有上述特征,高酸值原油可广泛用于生产各种特色产品,如廉价的催化重整原料、特种润滑油、优质的沥青产品、低含硫的燃料油和石油焦,以及各种油品添加剂(如分散剂、防锈剂和稳定剂等)。

4 高酸值原油的成因

根据文献对高酸值原油成因的报道,结合原油普遍的形成机制,可以将其分为原生型、次生生物降解型、混合型3类^[10]。

4.1 原生型

原生型高酸值原油是指在生成、运移和聚集的全过程中,没有遭受任何生物降解作用和其他后生作用(包括混源作用)改造,而本身总酸值已大于1mgKOH/g的原油。这类原油在苏丹Melut盆地、中国渤海湾盆地、加拿大Beaufort Mackenzie盆地和Williston盆地都有较大的油藏,其相关情况如表3所列。因为这类高酸值原油都没有受到水洗和生物降解作用,所以原油中的饱和正构烷烃分布相对完整,其气相色谱图如图2所示。通常,原生型高酸值原油的总酸值一般不高于2.0mgKOH/g,脂肪酸在总石油酸中的比例普遍大于15%,原油密度与常规原油没有明显差异。例如,苏丹Melut盆地Anbor油藏的原油是典型的原生型高酸值原油,其总酸值为1.3mgKOH/g,密度为0.8740g/cm³,脂肪酸占总酸的比例达到15.31%,饱和烃与芳烃的比值达到4.36^[29]。

表 3 原生型高酸值原油的地化特征^[10]

盆 地	沉积环境	油井	井深 /m	总酸值 /(mg/g)	密度 /(g/cm ³)	C ₂₉ 20S /(20S+20R)
苏丹 Melut 盆地	湖相	Anbor-1	1415~1430	1.30	0.8751	0.571
中国渤海湾盆地	湖相	陈 162	1755~1760	1.18	0.9094	0.310
加拿大 Beaufort Mackenzie 盆地	海相	Amauligak F-24	4686.5~4705.5	1.21	—	0.230
加拿大 Williston 盆地	海相	11-26R-002-19W2	1876~1904	1.68	—	—

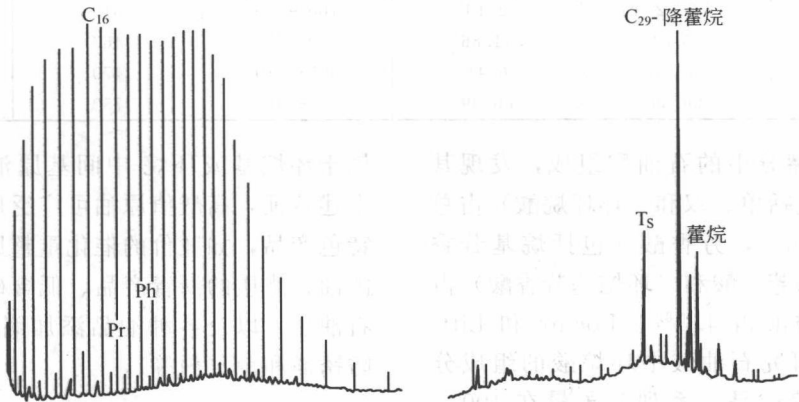


图 2 苏丹 Melut 盆地 Anbor 油藏 Anbor-1 井原生型高酸值原油的气相色谱和 m/z 177 特征^[10]

4.2 次生物降解型

世界上大部分原油在油藏中都遭受了次生改造作用的影响，如氧化作用、生物降解作用、硫化作用、水洗作用、脱沥青作用、热蚀变作用、重力分异作用和蒸发分馏等作用^[30]。目前，很多研究工作已经论证了生物降解作用是导致原油高酸值的主要原因。一些学者^[13,31]进一步提出，世界上几乎所有油藏都经历了某种程度的生物降解作用，并且生物降解过程主要发生在温度低于75~80℃的油藏储层，其结果是导致原油密度、硫含量、酸度及黏度逐渐增大，同时随着地质年代推进，微生物选择性地降解直链烷烃、支链烷烃及环烷烃类，还可能会按照环数顺序依次降解芳香烃（环数少的先降解）。Meredith 等^[3]详细探讨了生物降解作用对原油中羧酸富集的影响，发现羧酸浓度随生物降解程度增大而升高（生物降解程度分10级，由 Peters 和 Moldowan^[32]最先提出），其趋势如图3所示。在过去的研究中，普遍认为生物降解作用是喜氧过程，所以油藏肯定有富含氧气的地表水输入，但近期发现生物降解作用更有可能是厌氧过程^[33]。

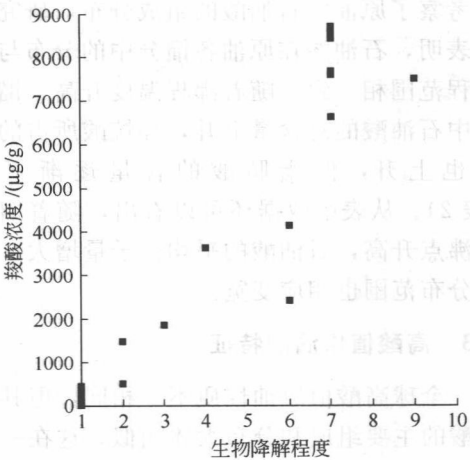


图 3 原油中羧酸浓度与生物降解程度的关系（混合型原油除外）^[3]

因此，次生物降解型高酸值原油还会受到油藏系统的沉积环境影响，如油藏储层温度、埋深，以及是否有富含养料和矿物质的地表水体侵入等。

4.3 混合型

混合型高酸值原油，简而言之，就是指高-特高酸值原油与正常原油混合后总酸值

仍大于 1mgKOH/g 的原油。通常情况是指先在油藏中聚集并遭受水洗和生物降解作用后形成高-特高酸值原油, 然后被后期再次充注的正常原油混合并最终形成混合型高酸值原油。这类原油的地球化学特征表现为既有保存相对完整的正构烷烃, 同时又存在 25-降藿烷。例如^[10], 苏丹 Palogue 油田的原油就是典型的混合型高酸值原油, 其总酸值为 $3.0\sim 10.6\text{mgKOH/g}$; 分析该原油饱和烃的地球化学特征发现, 其中正构烷烃保存相对完整, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值为 $0.17\sim 0.29$, $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 为 $0.05\sim 0.21$; 饱和烃色谱-质谱分析 ($m/z177$) 又表明 25-降藿烷的存在, 说明该原油生物降解程度已达到 6 级。

5 影响原油总酸值的因素

因为原油酸性是以总酸值 (TAN) 度量的, 所以本文通过考察 TAN 的影响因素来探讨高酸值原油形成的影响因素。

5.1 生物降解作用的影响

如前所述, 生物降解作用是导致高酸值原油中羧酸富集的主要原因 (参见 4.2)。进一步研究表明, 生物降解程度与 TAN 值间呈现出正相关的趋势^[3]。如图 4(a) 所示, 生物降解程度通过 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值表示, 可以看出, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值和原油 TAN 值存在一定关联。由图, 在未遭受生物降解作用的英

国原油和意大利原油中, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值变化很小, 但在遭受过生物降解作用的 4 个加利福尼亚原油中, $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值明显随原油 TAN 值增大而增大。这一变化趋势表明, 对于经历过生物降解作用的原油, 生物降解程度对原油的最终总酸值有重大影响。Olsen 等^[34]研究一系列挪威原油后得出类似结论, 他们也发现原油 TAN 值与生物降解程度存在较强的关联性 (此研究中是采用 $\text{Ph}/n\text{C}_{18}$ 比值表示生物降解程度)。Meredith 等^[3]研究了生物降解程度与原油 TAN 值间的直接关联性, 结果如图 4(b) 所示。从图中可看出, 原油 TAN 值显著地随生物降解程度增大而增大, 两者数据间的相关系数 $r^2=0.74$ 。综上, 并结合图 3 反映出的羧酸组分浓度和生物降解程度间的关系, 可明显地说明生物降解作用是影响原油 TAN 值的主控因素。

5.2 石油酸组成的影响

原油中石油酸的组成不同, 其总酸值也存在差异。一般, 石油酸中羧酸组分对原油的 TAN 值影响最大, 图 5(a) 反映了羧酸组分浓度与 TAN 值间有着强烈的相关性 (相关系数 $r^2=0.91$)。羧酸组分浓度随原油 TAN 值增大而升高的这一趋势对不同地域、不同地质环境, 甚至是油藏环境和热成熟度历史均不同的高酸值原油都普遍适应^[3]。

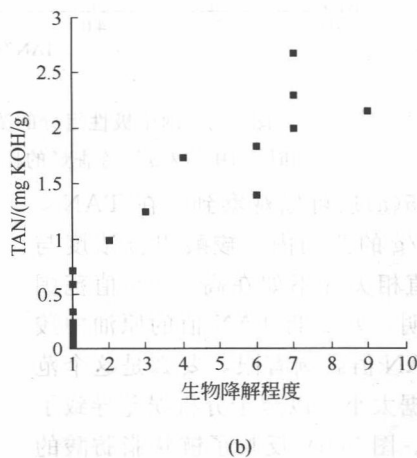
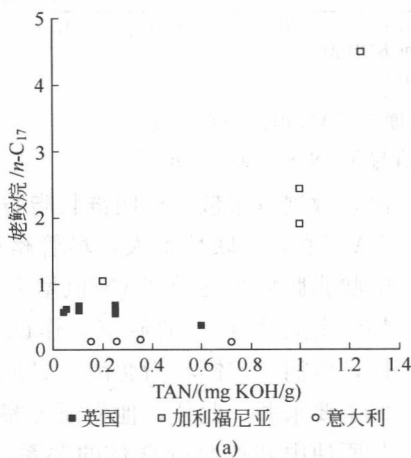


图 4 $\text{Pr}/n\text{C}_{17}$ 比值与原油 TAN 值的关系 (a) 和原油 TAN 值与生物降解程度的关系 (b)^[3]

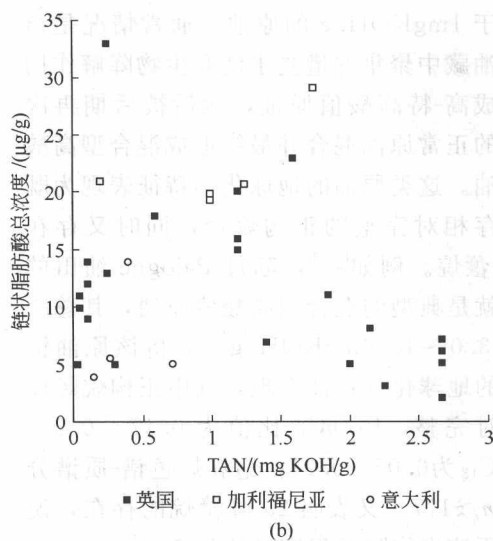
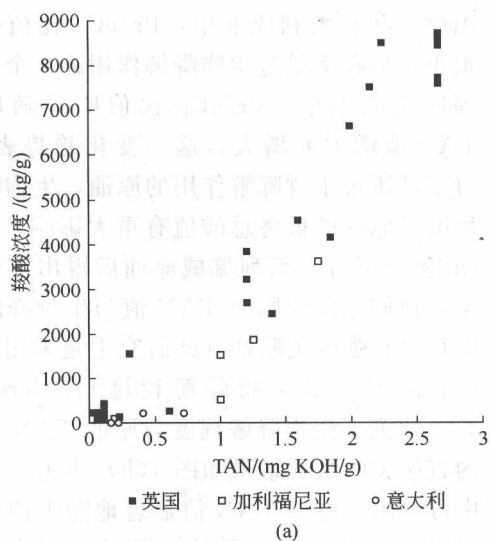


图5 原油中羧酸组分的浓度与 TAN 值的关系 (a) 和原油中链状脂肪酸的浓度与 TAN 值的关系 (b)^[3]

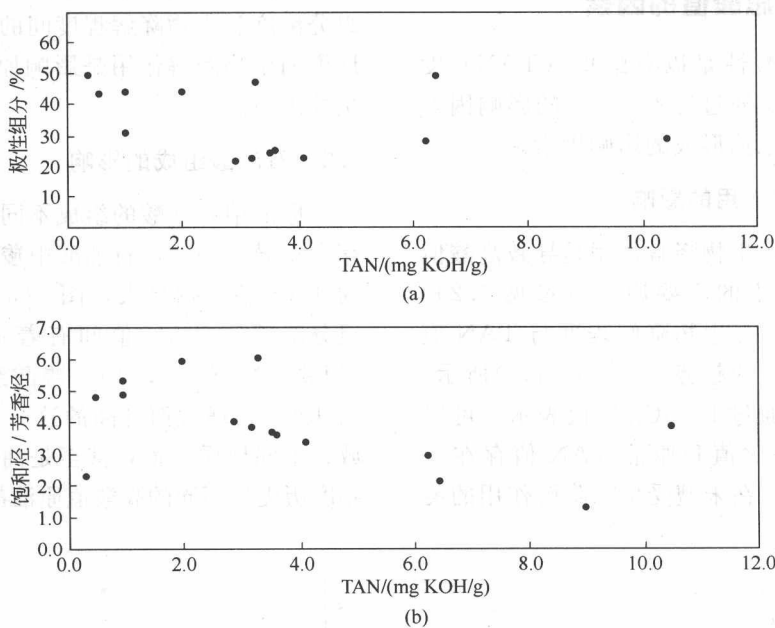


图6 原油中极性组分的浓度与 TAN 值的关系 (a)
和原油中饱和烃/芳香烃的比值与 TAN 值的关系 (b)^[33]

但是,从图 5(a)还可以观察到,在 $\text{TAN} < 0.5 \text{ mg KOH/g}$ 的范围内,羧酸组分浓度与原油 TAN 值相关性不如在高 TAN 值范围明显。这说明,要么低 TAN 值的原油中羧酸组分对 TAN 值影响有限,要么是这个范围内两者数据太小,以至于分析误差导致了相关性变差。图 5(b)反映了链状脂肪酸的浓度与原油 TAN 值间的关系,由图不难看出

出,数据点很散,说明链状脂肪酸的浓度与 TAN 值间关联性不大,尽管略微存在一些链状脂肪酸浓度随 TAN 值增大而减小的趋势。窦立荣等^[33]的研究工作证实了这一结论,他们发现链状脂肪酸不是原油 TAN 值的主要来源。此外,他们还考察了 TAN 值与原油中其他组分含量的关系。如图 6(a)所示, TAN 值与原油中极性组分的含量关

系不明显,并不存在想象中的随极性组分增多而增大的趋势,但图 6(b) 则较清晰地反映出 TAN 值与原油中饱和烃和芳香烃含量的比值成反比的趋势(据文献报道,图中几个不满足趋势的油样均来自油-水界面附近的储层,可能遭受了严重的生物降解作用影响)。一些研究^[3]还探讨了原油中 $C_0 \sim C_3$ 烷基酚的浓度与 TAN 值的关系,如图 7 所示,分析数据得知,两者间不存在明显的相关性,即原油 TAN 值不随烷基酚浓度增大而增大,这说明尽管一些化合物组分本身显酸性,但并不对原油 TAN 值产生重大影响。

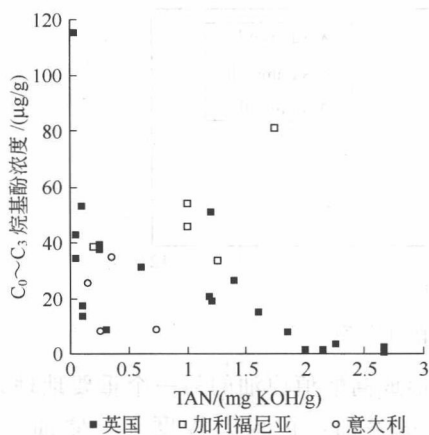


图 7 原油中 $C_0 \sim C_3$ 烷基酚的浓度与 TAN 值的关系^[3]

5.3 原油中硫含量的影响

据报道, Meredith 等^[3]分析了来自不同产地的 33 个油样,研究表明,原油中的硫含量与 TAN 值相关性不显著,分析结果如图 8 所示。总体看来,这些数据点很分散,但将它们按照来源地分成组后发现,同一产地的原油中硫含量大致落在同一水平区域,而 TAN 值却差别很大,说明原油中硫含量与油源成藏环境有关,而原油总酸值却不尽然。当只针对三个油源地中任意一个分析时,可以发现原油中硫含量有略微随 TAN 值增大而上升的趋势,尽管每组数据中都有个别反常的高含硫原油落在此趋势之

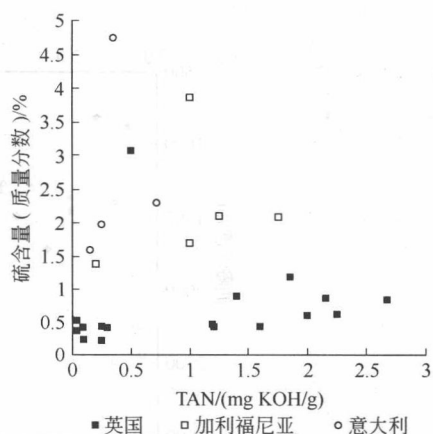
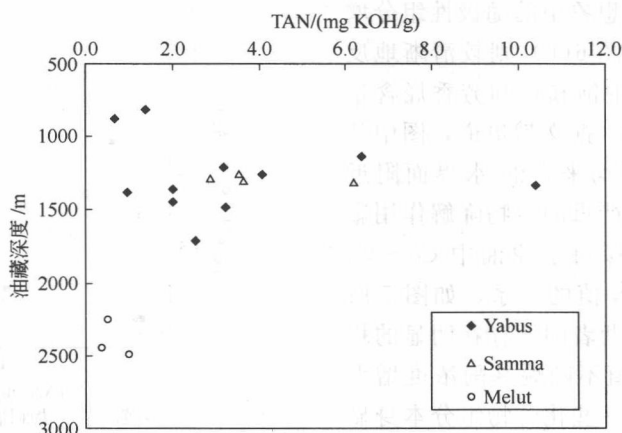
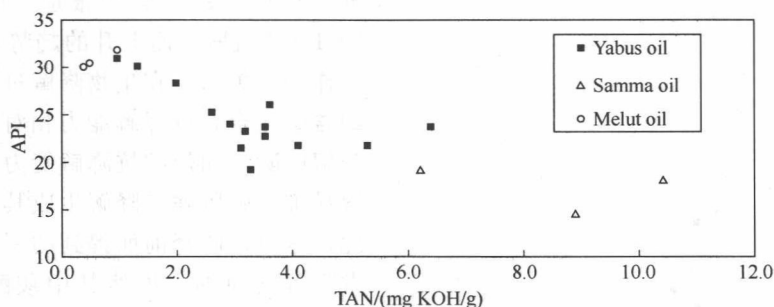


图 8 原油中硫含量与 TAN 值的关系^[3]

外。据 Gransch 等^[35]报道,原油中硫含量随 TAN 值增大而上升的趋势可能与生物降解作用有关联。在生物降解过程中,原油中的含硫化合物抗降解能力相对强些,不容易分解脱除,而烃类抗降解能力相对弱些,较容易被分解脱除或降解生成其他化合物。因此,这可以解释前面提到的一些未降解或轻微降解的原油,虽然其中羧酸组分浓度很低,但却有着很高的总酸值的现象。对这些原油作进一步分析,发现其中硫含量均较高,这表明,一定程度上原油中硫含量会对 TAN 值产生较明显的影响。例如,墨西哥湾一些未遭受生物降解作用的原油,其硫含量很高,相应地原油总酸值也较高。

5.4 油源母质和原始地化环境的影响

原油中的石油酸可以由不同的途径生成,如来自油源岩中本身所含的酸,来自生物降解作用产生的酸,以及来自生物体合成的酸等^[36]。另外,油源母质的连续氧化及热蚀变作用也是原油中相当一部分石油酸的成因^[13]。因此,油源母质(如生物质遗体、油源岩和土壤有机质等)对原油 TAN 值有重要影响。例如,海相原油主要由浮游植物及其他低等水生生物沉积物演化形成,而内陆湖相原油主要由相对高等的陆生动植物沉积物演化形成,所以,在生物降解程度相同时,内陆湖相原油的 TAN 值一般大于海相原油。通常,内陆湖相原油在生物降解 1~

图9 原油 TAN 值与油藏深度的关系^[33]图10 原油 API 度与 TAN 值的关系^[33]

2 级时即可形成总酸值大于 1.0mgKOH/g 的高酸值原油, 而海相原油需在降解程度达到 4~5 级时才能形成高酸值原油^[10]。

高酸值原油一般都会体现出一定的地化特征。Bailey 等^[37]探讨了高酸值原油产生的原始地理环境和地化条件, 发现基本上都是(或者曾经是)较浅的且温度低于 100°C 的油藏。窦立荣等^[33]和黎茂稳等^[4]通过考察原油总酸值与油藏深度间的关系证实了这一推论。他们的研究指出, 原油 TAN 值与油藏深度关系密切。从图 9 可看出, Yabus 原油和 Samma 原油的 TAN 值随深度变化而变化很大, 但在平均深度均大于 2000m 的 Melut 油藏, 原油的 TAN 值变化很小, 基本都小于 1.0mgKOH/g 。相比之下, 原油的 API 度却与 TAN 值大致成反比关系, 如图 10 所示。因此, 可以推断, 高酸值原油的 API 度一般较低, 并且一般形成于 1500m 以上、温度低于 80°C 左右的浅层油

藏。形成高酸值原油的另一个重要地理条件是油-水界面, 在很大程度上, 原油 TAN 值的大幅度变化归因于在油-水界面或附近发生的生物降解作用。此外, 水洗作用也会选择性地脱除许多石油酸组分, 特别是那些低分子量的、易溶于水的羧酸组分^[38]。油藏的再次充注和原油的运移对 TAN 值也有重要影响, 因为通过单式或幕式充注, 或者油藏的连续充注会使遭受过生物降解作用的原油与未降解原油扩散混合, 而原油运移过程中围岩的色层效应则会影响石油酸的组成和分布^[13,39]。因此, 不同油藏或相同油藏的不同位置的原油总酸值变化很大, 这深受当地的地化环境影响, 如油藏沉积环境、油藏是否具备油-水界面、原油运移以及地表水和地层水的矿化度等。

5.5 原油成熟度的影响

据文献 [3] 报道, 原油成熟度一般以