

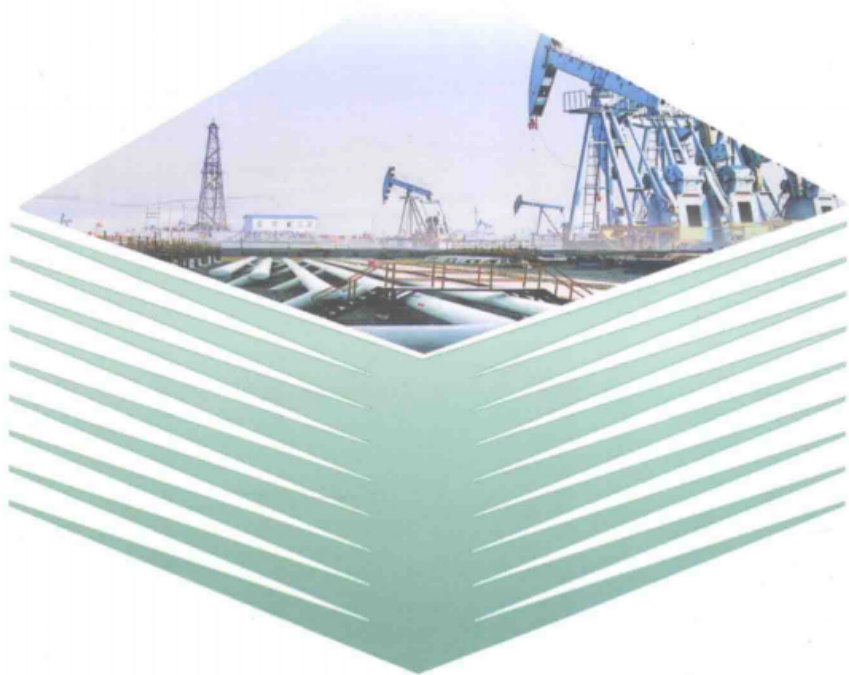
高等学校教材

采油工艺与油气集输

贺凤云 周彦霞 编著



石油工业出版社
Petroleum Industry Press



责任编辑：张传英
曲芸锦
封面设计：赛维玉
责任校对：廉存芳

ISBN 978-7-5021-9680-6



9 787502 196806 >

定价：32.00 元

高等学校教材

采油工艺与油气集输

贺风云 周彦霞 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书阐述了基本的采油工艺技术及油气集输与处理方法。主要包括油气藏及储层流体的物理性质,钻井、固井与完井,采油方法,油水井增产增注措施,提高原油采收率,油气集输流程,原油和天然气的分离,原油净化,原油稳定,气体净化与加工,油田污水处理等内容。

本书可作为高等院校非石油工程专业的教材,也可供从事采油与油气集输的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

采油工艺与油气集输/贺风云,周彦霞编著.

北京:石油工业出版社,2013.6

(高等学校教材)

ISBN 978-7-5021-9680-6

I. 采…

II. ①贺…②周…

III. ①石油开采-高等学校-教材②油气集输-高等学校-教材

IV. ①TE35②TE86

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 161164 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:<http://pip.cnpc.com.cn>

编辑部:(010)64523574 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京晨旭印刷厂

2013 年 6 月第 1 版 2013 年 6 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:16

字数:403 千字

定价:32.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

近几十年来,我国采油工艺与油气集输技术有了很大发展,在设计、施工和管理各个领域内的技术都日趋成熟,并在科研与生产应用上取得了丰硕成果。本书在编写中,一方面力求反映近年来国内外采油工艺与油气集输的发展,另一方面着重突出基本原理及实用技术,对尚不成熟的或工程上较少应用的理论计算及技术只作简要介绍,力求做到知识性和通俗性相结合。

全书主要阐述了基本的采油工艺技术及油气集输与处理的方法,主要包括油气藏及储层流体的物理性质,钻井、固井与完井,采油方法,油水井增产增注措施,提高原油采收率,油气集输流程,原油和天然气的分离,原油净化,原油稳定,气体净化与加工,油田污水及处理等。

本书由东北石油大学贺风云(第一章、第二章、第六章)、东北石油大学周彦霞(第三章、第四章、第五章、第七章、第八章、第九章、第十章、第十一章)编著,由贺风云统稿和定稿。

由于作者水平有限,书中不当之处在所难免,请读者批评指正。

编著者

2013年3月

目 录

第一章 油气藏及储层流体的物理性质	(1)
第一节 石油的生成及油气藏的形成	(1)
第二节 原油的组成和性质	(2)
第三节 储层岩石及储层流体的物理性质	(17)
第四节 油田开发方案的主要内容及储层层系划分	(26)
第二章 钻井、固井与完井	(31)
第一节 钻井	(31)
第二节 固井	(40)
第三节 完井	(42)
第三章 采油方法	(47)
第一节 自喷采油	(47)
第二节 有杆泵采油	(53)
第三节 潜油电泵采油	(58)
第四节 螺杆泵采油	(60)
第五节 水力活塞泵采油	(63)
第六节 水力射流泵采油	(65)
第七节 气举采油	(66)
第八节 排水采气	(68)
第四章 油水井增产增注措施	(71)
第一节 水力压裂	(71)
第二节 酸化	(76)
第三节 高能气体压裂	(78)
第四节 物理法增产增注技术	(80)
第五节 调剖堵水	(86)
第六节 油井防砂与清砂	(87)
第七节 油井防蜡与清蜡	(89)
第五章 提高原油采收率	(92)
第一节 影响原油采收率的因素	(92)
第二节 提高原油采收率的方法	(93)
第六章 油气集输流程	(105)
第一节 油气集输流程的分类	(105)
第二节 高效油气集输流程	(117)
第七章 原油和天然气的分离	(125)
第一节 油气分离方式及操作条件	(125)

第二节 油气分离设备	(130)
第八章 原油净化	(139)
第一节 原油乳状液	(139)
第二节 原油脱水的基本方法	(146)
第三节 原油脱水流程举例	(164)
第九章 原油稳定	(171)
第一节 原油稳定原理	(171)
第二节 原油稳定方法	(172)
第十章 气体净化与加工	(184)
第一节 气体脱硫	(184)
第二节 气体脱水	(192)
第三节 气体凝液回收	(204)
第四节 天然气液化	(212)
第十一章 油田污水处理	(216)
第一节 油田污水组成和水质要求	(216)
第二节 水驱污水处理	(222)
第三节 聚合物驱污水处理	(236)
第四节 污水污油回收	(243)
参考文献	(247)

第一章 油气藏及储层流体的物理性质

第一节 石油的生成及油气藏的形成

石油是怎样生成的呢？这是地质学家长期争论的一个问题。从 18 世纪 70 年代至今，地质学家对石油的生成问题先后提出了不下十种学说。按照生成石油物质的化学性质，可以把这些学说归纳为两类：石油无机生成说和石油有机生成说。

石油无机生成说认为：石油是在地壳深处高温高压下，由无机碳和氢经过化学作用而形成的。无机生成说在 19 世纪以前曾经风靡一时，但进入 20 世纪以后遭到大多数地质学家的反对，有机生成说渐渐地占了优势。

石油有机生成说认为：石油是由沉积岩中的有机物质生成的，也就是说石油是由动物和植物的尸体，尤其是以低等微生物为主的尸体，在适当的地质环境条件下经过复杂的转化过程而形成的。

丰富的有机物质是生成油气的物质基础。但有机物质能否变成石油和天然气，还需要有适当的外界环境条件，即必须具备还原条件，使有机物质得以埋藏和保存。在地质历史当中，生油过程多发生在古代曾经是浅海、海湾、潟湖或大陆上的湖泊等地区。这些地区阳光充足、温度适宜，良好的温暖、潮湿气候便于各种生物大量滋生和繁殖，并在死亡后有可能就地沉积在水底；另外，这些水域地区的周围常常发育着许多河流，也有可能通过这些河流将附近或远处大量的陆生或水生生物的尸体连同泥沙和其他矿物质一起冲来沉积在水底。大量陆生的有机物质同泥沙和其他矿物质一起，在低洼的浅海或湖泊中沉积下来形成淤泥，称有机淤泥，这是生油的原始材料。有机淤泥形成后又被新的沉积物迅速地覆盖埋藏起来，形成了与空气隔绝的还原环境，从而使其中有机物质不可能腐烂成气体而散失。

这些低洼区随着地壳的运动，边沉降，边沉积，沉积物越积越厚。在漫长的地质历史期间，生油过程逐步地向更高级发展，使长期处于封闭还原环境条件下的极其丰富的有机物质保存下来。随着有机淤泥埋藏深度的增加，它所承受的上覆沉积物的压力越来越大，温度越来越高。同时，在压力、热力、催化剂和微生物等作用下，处在还原环境中的有机物质经过一个漫长的“去氧、加氢、富集碳”的地质过程才形成了分散的石油。这个漫长而又复杂的转化过程，往往要经历数百万年。

石油有机生成说发展到今天，已经能够较圆满地解释目前所发现的油田及其分布，因而已被广泛地应用于指导油田的勘探工作。

石油开始生成的时候，是非常细小的油滴，呈分散状态分布在沉积岩层中。要形成工业上有开采价值的油田，必须把这些分散的油滴进一步聚集起来，同时还必须有适当的条件，使石油能够保存下来而不至于流失，这不仅需要有生油层和储油层，还需要有适当的地质构造和盖层。生油层、储油层和保护油气不至流失的盖层是形成油气藏必需的地质因素，三者缺一不可。

生油层就是生成石油的岩层，它是自然界中石油和天然气生成的实际场所，是生油物质与

生油环境的具体体现。生油层通常是泥岩或石灰岩。生油层一般都是致密的,不能储存大量的石油。在地层的静压力和毛管力作用下,生油层中的石油沿着微细的裂缝孔道逐渐向有孔隙的岩层运移,最后聚集在有孔隙的岩层中,这种有足够孔隙、可以聚集石油并且石油可在其中流动的岩层,称储油层。砂岩和碳酸盐岩富于孔隙和裂缝,被认为是理想的储油层。盖层是位于储油层上面渗透性极低的不渗透岩层,常见的有泥岩、页岩、盐岩及致密的石灰岩和白云岩等。

石油运移到储油层以后,还不一定能形成油气藏,只有在运移的道路上遇到遮挡,不能继续前进时,才能聚集起来,形成油气藏。这种由于遮挡而造成的适于石油聚集的场所,通常称圈闭。圈闭的存在是形成油气藏最重要的前提条件之一。当有足够的石油进入圈闭时,就会形成油气藏。在圈闭中只聚集液体石油的称油藏,只聚集天然气的称气藏,同时聚集液体石油和天然气的则称油气藏。因此,圈闭实质上就是指促成油气聚集的封闭形式。

油气藏是油气聚集的基本单元。若油气聚集的数量足够大,具有开采价值,则称工业油气藏;如果油气聚集的数量不够大,没有开采价值,就称非工业性油气藏。

由单一构造控制下的同一面积范围内的一组油藏的组称油田。显然,油藏和油田是不同的两个概念。一个油田可以是一个油藏,也可包含几个乃至几十个油藏,前者称单一型油田,后者称复合型油田。根据油气储层的岩性,可以将油气藏分为砂岩油气藏和石灰岩油气藏;根据油气藏的规模和发育状况,可以将油气藏分为整装油气藏和断块油气藏。

第二节 原油的组成和性质

一、原油的化学组成

石油是指具有天然产状的碳氢化合物的混合物,具有气、液、固三种存在状态;而原油是指从油井中采出来的液态烃,常与天然气并存。经过炼油厂炼制后所获得的各种产品则称油品。

原油是多种碳氢化合物的混合物,是一种流动或半流动状、可燃性的黏稠液体。不同产地的原油性质上都有不同程度的差异。从颜色上看,原油绝大多数都是黑褐色的,但也有暗黑、暗绿、暗褐的,甚至呈赤褐、浅黄乃至无色的。例如,大庆油田原油是黑色的,新疆克拉玛依油田原油呈茶褐色,青海柴达木盆地的原油多呈淡黄色。原油具有不同的颜色是因为它们所含的胶质和沥青质的数量不同,胶质和沥青质含量越多,原油颜色就越深。我国的原油一般含沥青质不多,但含胶质较多。

绝大多数原油的相对密度介于0.8~0.98之间,但也有个别原油相对密度大于1.02和低于0.71。原油的相对密度取决于原油中含有重质馏分、胶质、沥青质的多少,重质馏分、胶质和沥青质多,则原油的相对密度就大;反之,相对密度就小。

由于原油里面含有不同数量的硫化物,因此原油都有不同程度的气味。原油的流动性主要取决于原油中含蜡量的多少。含蜡量少的原油,凝点低,常温下呈液体状态,能流动;含蜡量高的原油,常温下呈固体或半固体状态。我国原油含蜡量、凝点一般都比较低。

(一) 原油的元素组成

原油的化学组成十分复杂,但其元素组成却较简单,组成原油的主要元素是碳(C)、氢(H),其中碳、氢两种元素占元素总量的96%~99%。此外,原油中还含硫(S)、氮(N)、氧(O)等元素,在原油中的总含量一般在1%~4%,但也有个别原油其含量较高。大多数原油含氮

量甚少,约千分之几到万分之几,但也有个别原油含氮量达 1.4% ~ 2.2%,如表 1-1 所示。

表 1-1 原油元素的主要组成

原油名称	含碳量,%	含氢量,%	含硫量,%	含氮量,%	含氧量,%
大庆混合原油	85.74	13.31	0.11	0.15	—
大港混合原油	85.67	13.4	0.12	0.23	—
胜利原油	86.26	12.2	0.8	0.44	—
克拉玛依原油	86.1	13.3	0.04	0.25	0.28
孤岛原油	84.24	11.74	2.2	0.47	—
墨西哥原油	84.2	11.4	3.6	—	0.8
伊朗原油	85.4	12.8	1.06	—	0.74
印度尼西亚原油	85.2	12.4	0.35	0.13	0.68

除上述五种元素外,在原油中还发现微量的金属元素和非金属元素。

在金属元素中,最重要的是钒(V)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu)、铅(Pb),此外还有钙(Ca)、钛(Ti)、镁(Mg)、钠(Na)、钴(Co)、锌(Zn)等。

在非金属元素中,主要有氯(Cl)、硅(Si)、磷(P)、砷(As)等,它们的含量都很少。

原油中的硫、氮、氧及金属和非金属的含量虽然很少,但对原油的加工过程影响很大。

上述各种元素在原油中都不是以单质的形式存在,而是以不同形式与碳和氢元素相互结合形成化合物存在于原油中。

(二)原油的化合物组成

原油是由烃类和非烃类化合物组成的混合物,目前在原油中已发现的烃类化合物达 200 多种,这些烃类和非烃类的结构和含量决定了原油及其产品的性质。

1. 原油的烃类化合物

由碳、氢两种元素组成的化合物称烃类化合物,碳、氢两种元素与其他元素组成的化合物称非烃类化合物。

原油中的烃类主要含有烷烃、环烷烃和芳香烃,一般不含有烯烃,在原油产品中会含有一定量烯烃。在不同的原油中,各种烃类含量相差较大,在同一种原油中,各种烃类在各个馏分中的分布也有很大的差异。

1) 原油中的烷烃

烷烃是原油的主要组分,其分子结构特点是碳原子间以单键相连成链状,其余价键为氢原子所饱和,碳链呈直链的称正构烷烃,带侧链或支链的烷烃称异构烷烃。碳原子数大于 3 的烷烃,存在组成相同而结构不同的同分异构体,随着碳原子数增多,同分异构体数量迅速增加。正构烷烃和异构烷烃的元素组成相同,但结构不同,因而它们性质既有相似之处,也有一定差别。

在常温常压下, $C_1 \sim C_4$ (即分子中含 1~4 个碳原子)的烷烃为气态, $C_5 \sim C_{15}$ 的烷烃为液态,是液体燃料的主要组分,其沸点随着相对分子质量的增加而上升。在蒸馏原油时, $C_5 \sim C_{10}$ 的烷烃多进入汽油馏分(200℃以下),而 $C_{11} \sim C_{15}$ 的烷烃则进入煤油馏分(200~300℃)。 C_{16} 以上的烷烃为固态,一般多以溶解状态存在于原油中,当温度降低时,就有结晶析出,工业上称这种固体烃类为蜡。通常在 300℃以上的馏分中,即从柴油馏分开始才含有蜡。含蜡量的多

少,对油品的凝点高低有很大影响。

蜡按其结晶形状不同,可分为两种。一种是结晶较大、呈板状结晶的称石蜡。石蜡主要分布在柴油和轻质润滑油馏分中,相对分子质量一般为300~500,分子中碳原子数为20~35,熔点在30~70℃。石蜡的主要成分是正构烷烃,也含有少量的异构烷烃、环烷烃及少量的芳香烃。另一种是呈细微结晶的微晶形蜡,称地蜡。地蜡主要分布在重质润滑油馏分、重油和渣油中,相对分子质量一般为500~700,分子中碳原子数为35~55,熔点60~90℃。地蜡的组成较为复杂,各类烃都有,但以环状烃为主体,正、异构烷烃的含量都不高。

2) 原油中的环烷烃

环烷烃是饱和的环状化合物,即碳原子以单键相连成环状、其余价键为氢原子所饱和的化合物。按环数多少环烷烃分为单环、双环和多环三类,大都带有1~2个烷基侧链。原油中所含的环烷烃主要是环戊烷和环己烷及其衍生物。

环烷烃的沸点、熔点和密度比相同碳数的烷烃高,但相对密度小于1。环戊烷在常温常压下为液体,相对分子质量大的环烷烃为固体。由于环烷烃是饱和烃,与烷烃相似,在常温常压下比较稳定,在储存过程中不易氧化变质。

环烷烃在原油各馏分中的含量是不同的,它们的相对含量随馏分沸点的升高而增加。一般来说,汽油馏分中的环烷烃主要是单环环烷烃,重汽油馏分中开始出现少量双环环烷烃,在煤油、柴油馏分中存在单环、双环和少量三环环烷烃,在润滑油馏分中包含着单环、双环、三环及三环以上的环烷烃。上述各种环烷烃均可能存在数量不同、长短不一的烷基侧链。

环烷烃含量对油品黏度影响较大。一般环烷烃含量多,油品黏度就大,它是润滑油的主要组分,其中少环长侧链的环烷烃是润滑油的理想组分。

3) 原油中的芳香烃

分子中具有苯环结构的烃为芳香烃,一般苯环上带有不同的烷基侧链。根据苯环的多少和结合形式的差别,芳香烃分为单环、多环和稠环芳香烃三类。

芳香烃在常温下呈液态或固态,苯及其同系物具有强烈的芳香气味,其蒸气对人体有毒害作用。芳香烃的相对密度在0.86~0.9之间,比相同碳数的其他烃类密度大。

芳香烃在轻汽油(小于120℃)中含量较少,而在较高沸点(120~300℃)馏分中含量较多。一般在汽油馏分中主要含有单环芳香烃,煤油、柴油及润滑油馏分中不但含有单环芳香烃,还含有双环及三环芳香烃。三环及多环芳香烃主要存在于高沸点馏分及渣油中。多环芳香烃具有荧光,这是原油能产生荧光的原因。

芳香烃的抗爆性很高,是汽油的良好组分,常用作提高汽油质量的掺合剂;灯用煤油中芳香烃含量多,点燃时会冒黑烟并使灯芯易结焦,是有害组分;润滑油馏分中含有多环短侧链的芳香烃,它将使润滑油的黏温特性变坏,高温时易氧化而生胶,因此润滑油精制时要设法除去。

芳香烃用途很广泛,可作为炸药、染料、医药、合成橡胶等的原料,是重要的化工原料之一。

2. 原油的非烃化合物

原油中的硫、氮、氧元素以非烃化合物形式存在,这些元素的含量虽仅约1%~4%,但非烃化合物含量却相当高,它们在各馏分中分布是不均匀的,大部分集中在重组分特别是渣油中。非烃化合物对石油加工、油品储存和使用性能影响很大,石油加工中绝大多数精制过程都是为了解决非烃化合物问题。

原油中的非烃化合物指含硫、含氧、含氮化合物和胶质、沥青质以及少量无机盐类。

1) 含硫化合物

硫是原油中常见的元素之一,不同的原油含硫量相差很大,可从万分之几到百分之几,如我国克拉玛依原油含硫量只有 0.04%,而墨西哥原油含硫量却高达 3.6%,华北某原油含硫高达 9.5%~11.3%。硫在原油中的分布一般是随着原油馏分沸点的升高而增加,大部分硫均集中在渣油中。由于硫对石油加工影响极大,所以含硫量常作为评价原油的一项重要指标。通常将含硫量大于 2% 的原油称高硫原油,低于 0.5% 的称低硫原油,介于 0.5%~2% 之间的称含硫原油。我国原油大多属于低硫原油。

硫在原油中大部分以有机含硫化物形式存在,极小部分以单质硫和硫化氢形式存在。

原油中硫化物,根据它们对金属腐蚀性不同,可以分为以下三类:

(1) 第一类是常温下易与金属作用,具有强烈腐蚀性的酸性硫化物,又称活性硫,主要是单质硫、硫化氢(H_2S)和硫醇(RSH)。

原油中硫化氢和单质硫含量都不大,它们大多是原油加工过程中其他含硫化物的分解产物,两者可以互相转化。硫化氢被空气氧化可以生成单质硫,硫与烃类在高于 200°C 以上反应可以生成硫化氢等硫化物。

硫醇在原油中含量不多,大多数存在于低沸点馏分中。硫醇具有极强烈的特殊臭味,空气中含硫醇浓度为 $2.2 \times 10^{-12} \text{g/m}^3$ 时就可闻到,因而可作为臭味剂;硫醇呈弱酸性,能和铁直接作用,从而腐蚀金属设备,硫醇受热分解生成烯烃和硫化氢,硫化氢则加剧了腐蚀作用。在油品精制时,这类化合物必须除掉。

(2) 第二类是常温下呈中性、不腐蚀金属、受热后能分解产生具有腐蚀性物质的硫化物,主要有硫醚(RSR)和二硫化物(RSSR)。

硫醚是原油中含量较多的硫化物之一,硫醚是中性液体,不溶于水,与金属不起作用,但受热后能分解成硫醇和烯烃,导致腐蚀金属设备。硫醚在原油中的分布是随着馏分沸点的上升而增加,大量集中在煤油、柴油馏分中。

二硫化物在原油馏分中含量较少,而且较多集中于高沸点馏分,有一定臭味。二硫化物也不与金属发生化学反应,但它的热稳定性较差,受热易分解,随分解温度不同,可分解成硫醚和硫,或硫醇和烯烃,或噻吩和硫化氢。

(3) 第三类硫化物是对金属没有腐蚀性、热稳定性较高的含硫化合物,主要有噻吩及其同系物,是一种芳香性杂环化合物,没有难闻的臭味,热稳定性好。噻吩在原油中含量很少,但在加工产品中含量较高,这是因为其他硫化物热分解最终都得到热稳定性好的噻吩。

噻吩对热极为稳定,易溶于硫酸中,利用此性质可将噻吩除去。噻吩主要分布在原油的中间馏分中。

含硫化合物对原油储存、加工及产品质量的影响有以下几方面:

(1) 严重腐蚀设备。在原油炼制时,含硫化合物对一般的钢材腐蚀严重,尤其是在炼油装置的高温重油部位(常压塔底、减压塔底、焦化塔底等)和低温轻油部位(初馏塔顶、常压塔顶等),腐蚀更为严重。在油品的使用中,各种含硫燃料燃烧后生成 SO_2 和 SO_3 ,遇水生成 H_2SO_3 和 H_2SO_4 ,对机器零件造成强烈的腐蚀。

(2) 在加工过程中生成的 H_2S 及低分子硫醇等有毒气体造成有碍人体健康的空气污染。

(3) 汽油中有含硫化合物,会降低汽油的感铅性及安定性,使燃料性质变坏。

(4) 在气体和各种原油馏分的催化加工时,会造成催化剂中毒。

因此,在原油处理和加工过程中,必须把硫化物除去。通常采用酸碱洗涤、催化加氢、催化氧化等不同的方法去除各类油品中的硫化物。

2) 含氧化合物

原油中的氧元素含量一般都很少,大约在千分之几的范围内,但也有个别原油含量较高,达2%~3%。原油中的氧大部分集中在胶质、沥青质中,这里讨论的是胶质、沥青质以外的含氧化合物。

原油中的含氧化合物可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物中有环烷酸、脂肪酸以及酚类,总称石油酸。中性氧化物有醛、酮、醚等,在原油中的含量极少。

在原油的酸性氧化物中,环烷酸最重要,约占原油酸性氧化物的90%左右,但它在原油中的含量一般多在1%以下。环烷酸在原油馏分中的分布规律较特殊,主要集中在馏程范围约为250~350℃的中间馏分,而在低沸馏分及高沸重馏分中环烷酸含量都比较低,大致从煤油馏分开始,随馏分沸点升高其含量逐渐增加,到轻质润滑油及中质润滑油馏分其含量达到最高点,以后又逐渐下降。

在原油的酸性氧化物中,还有少量酚类,主要是苯酚的同系物,如甲苯酚、二甲苯酚的同分异构体、乙基萘酚、二乙基苯酚等。酚类具有弱酸性,在原油中含量一般不超过酸性氧化物总量的10%,其实用价值不如环烷酸。酚类在原油直馏产品中的含量较少。

酸性含氧化合物都具有强烈的腐蚀性,能腐蚀设备。中性含氧化合物也会进一步氧化,最后生成胶质,会影响油品使用性能。因此,在原油精制过程中必须除去含氧化合物。

3) 含氮化合物

原油中氮元素含量很少,一般在万分之几到千分之几。我国大多数原油含氮量均低于0.5%,如大庆原油含氮量仅0.13%。

原油中的含氮量一般是随馏分沸点升高而增加,因此,氮化物大部分以胶质、沥青质形式存在于渣油中。

原油中的含氮化合物大多数是氮原子在环状结构中的杂环化合物,可分为碱性和非碱性两类。碱性氮化物主要有吡啶、喹啉等的同系物,占原油中总含氮化合物的20%~40%。它们能与有机酸作用生成盐类。非碱性氮化物有吡咯、吡啶、咪唑及其同系物,都具有弱酸性,能和碱金属作用而生成盐类。

含氮化合物在原油中含量虽少,但对原油加工及产品使用都有一定的影响。含氮化合物能使催化剂中毒,在油品储存中,会因含氮化合物与空气接触氧化生胶而使油品颜色变深、气味变臭,并降低油品安定性,影响油品的正常使用。因此,在油品精制过程中,也必须把含氮化合物除去。

4) 胶质和沥青质

原油的非烃化合物,多以胶质、沥青质形式存在于渣油中。我国各主要原油中,含有约百分之十几至四十几的胶质和沥青质。

胶质和沥青质是原油中所含元素最多、结构最复杂、相对分子质量最大的物质,它们组成不固定,性质也有差别,在其组成中除含碳、氢外,还含有硫、氮、氧等元素。

胶质是一种能溶于石油醚、苯、三氯甲烷、二硫化碳的黏稠液体或半固体状态的胶状物,其颜色为红褐色至暗褐色,相对密度在1.0~1.1之间,它的平均相对分子质量约为600~1000。胶质具有很强的着色能力,0.005%(质量分数)的胶质就能使无色汽油变为草黄色,所以油品的颜色主要是来自胶质。胶质在原油中的分布是从煤油馏分开始,随馏分沸点的上升,其含量不断增多,在渣油中的含量最大。

胶质在燃烧时易形成积炭,引起机器磨损或堵塞。胶质受热或在常压下氧化时,可以转变

为沥青质,高温下甚至生成不溶于油的油焦质。胶质是商品沥青的重要组成成分。

沥青质是一种暗褐色或黑色的、脆性的非晶形固体粉末,密度大于胶质,是原油中结构最复杂的组分。沥青质能溶于二硫化碳、苯及其同系物,但不溶于石油醚和乙醇,而原油的其他组分都能溶于石油醚中。因此,当在原油中加入适量的石油醚后,沥青质就可以沉淀出来。

沥青质没有挥发性,原油中的沥青质全部集中在渣油中,但它是以胶体状态分散在原油中,而不是像胶质一样与原油形成真溶液。沥青质在 300℃ 以上时,就会分解成焦炭和气体。

胶质、沥青质对油品性质影响很大。灯用煤油含有胶质,会影响灯芯吸油量并使灯芯结焦,因此灯用煤油要求精制至无色;润滑油含有胶质,会使黏度指数降低,在自动氧化过程中生成积炭,造成机器零件磨损和细小输油管路堵塞;裂化原料中含有胶质、沥青质,容易在裂化过程中生焦。因此,原油馏分的胶质和沥青质在油品加工过程中必须除去。

3. 各类化合物在原油中的分布

随着石油馏分沸点升高,馏分中的烷烃含量逐渐减少,芳香烃含量逐渐增加,环烷烃含量则随原油类别不同或增加、或减少、或大致不变,图 1-1 是某原油各馏分中各种烃的相对含量。

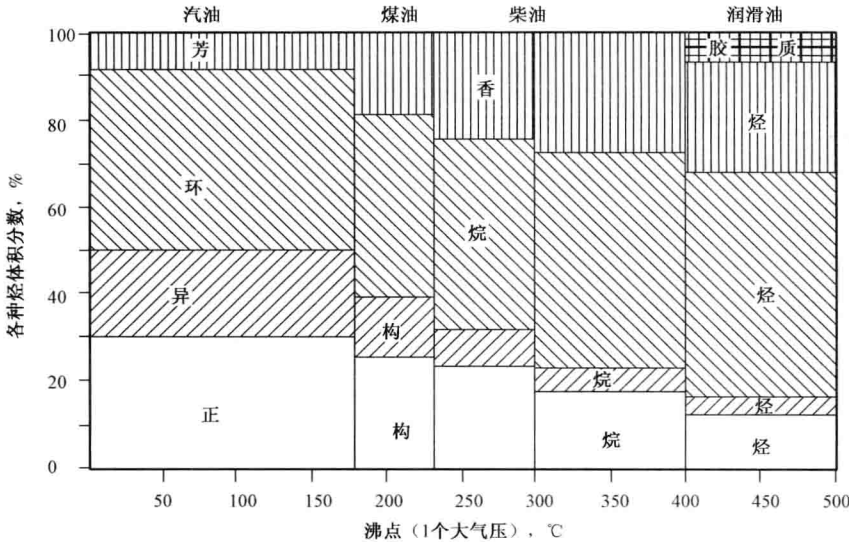


图 1-1 某原油各馏分中各种烃的相对含量

随着石油馏分沸点的升高,含硫化合物和胶质的含量均逐渐增加,大部分含硫、含氮、含氧化合物以及胶质和全部沥青质都集中在渣油中。石油中环烷酸分布很特殊,在轻质馏分和重质馏分中含量都很少,主要集中在煤油、柴油馏分中,通常在 300 ~ 350℃ 馏分中含量最多。

二、原油的物理性质

原油性质是评定原油质量,管道及油库设计,原油和油品输送、储存及原油加工的重要指标。

原油的物理性质与原油的组成及结构有密切关系,由于原油是各种化合物的复杂混合物,因此其物理性质是组成它们的各种烃类和非烃类化合物的综合表现。原油的组成不易确定,而且性质没有可加性,原油的物理性质往往采用规定的仪器,在规定的实验条件、方法和步骤下进行测定。

(一) 密度和相对密度

密度是单位体积内所含物质的质量,通常以 kg/m^3 为单位,以 ρ 表示:

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{1-1}$$

式中 m ——物质的质量,kg;
 V ——物质的体积, m^3 。

我国规定原油及油品在温度 20°C 的密度为原油及油品的标准密度,以 ρ_{20} 表示,其他温度下密度称视密度,用 ρ_t 表示。

液体油品的相对密度是其密度与规定温度下水的密度之比,通常以 d 表示。因为水在 4°C 时的密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$,所以常以 4°C 水作为基准。我国常用的相对密度是用 20°C 油品和 4°C 水的密度之比,即 d_4^{20} 。欧美国家常用 15.6°C 油与 15.6°C 水的密度之比即 $d_{15.6}^{15.6}$ 表示。两种方法的换算可用下式计算:

$$d_4^{20} = d_{15.6}^{15.6} - \Delta d \tag{1-2}$$

式中 Δd ——校正值,可从表 1-2 查出。

表 1-2 相对密度换算表

d_4^{20} 或 $d_{15.6}^{15.6}$	校正值	d_4^{20} 或 $d_{15.6}^{15.6}$	校正值
0.700 ~ 0.710	0.0051	0.830 ~ 0.840	0.0044
0.710 ~ 0.720	0.0050	0.840 ~ 0.850	0.0043
0.720 ~ 0.730	0.0050	0.850 ~ 0.860	0.0042
0.730 ~ 0.740	0.0049	0.860 ~ 0.870	0.0042
0.740 ~ 0.750	0.0049	0.870 ~ 0.880	0.0041
0.750 ~ 0.760	0.0048	0.880 ~ 0.890	0.0041
0.760 ~ 0.770	0.0048	0.890 ~ 0.900	0.0040
0.770 ~ 0.780	0.0047	0.900 ~ 0.910	0.0040
0.780 ~ 0.790	0.0046	0.910 ~ 0.920	0.0039
0.790 ~ 0.800	0.0046	0.920 ~ 0.930	0.0038
0.800 ~ 0.810	0.0045	0.930 ~ 0.940	0.0038
0.810 ~ 0.820	0.0045	0.940 ~ 0.950	0.0037
0.820 ~ 0.830	0.0044		

在国际上,常以 API 度($^\circ\text{API}$)来表示油品相对密度。 $^\circ\text{API}$ 与 $d_{15.6}^{15.6}$ 的关系式如下:

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \tag{1-3}$$

温度升高时,油品体积就会膨胀,因而它的密度减小。若已知在 20°C 时原油密度,则 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围内密度可按式计算:

$$\rho_t = \rho_{20} - \alpha(t - 20) \tag{1-4}$$

$$\alpha = 1.828 - 0.00132\rho_{20} \tag{1-5}$$

式中 ρ_t ——温度为 $t^{\circ}\text{C}$ 时油品的密度, kg/m^3 ;
 ρ_{20} ——温度为 20°C 时油品的密度, kg/m^3 ;
 α ——温度系数, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。
 在 $20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 范围内, 原油密度为:

$$\rho_t = \frac{\rho_{20}}{1 + \alpha(t - 20)} \tag{1 - 6}$$

780≤ρ₂₀≤860 时, 有:

$$\alpha = (3.083 - 2.638 \times 10^{-3} \rho_{20}) \times 10^{-3} \tag{1 - 7}$$

860≤ρ₂₀≤960 时, 有:

$$\alpha = (2.513 - 1.975 \times 10^{-3} \rho_{20}) \times 10^{-3} \tag{1 - 8}$$

一般在非极高的压力下, 压力对液体油品密度的影响可以忽略不计。但在高温、高压条件下, 压力对液体密度就有一定的影响, 此时应进行校正。

同一原油的各个馏分, 随着沸点上升, 相对分子质量增大, 密度也随着增大。但对不同原油的同一馏分, 密度却有较大的差别, 这主要是由于它们的化学组成不同所致。

当碳原子数相同时, 芳香烃的密度最大, 环烷烃次之, 烷烃最小。因此, 当原油馏分的馏程相同时, 含芳香烃越多密度越大, 含烷烃越多密度越小, 因而通过密度的数据大致可判断油品中哪种烃类的含量较多。各种油品的相对密度范围见表 1-3。

表 1-3 各种油品的相对密度

油品	相对密度	°API	油品	相对密度	°API
原油	0.65 ~ 1.06	86 ~ 2	柴油	0.82 ~ 0.87	41 ~ 31
汽油	0.70 ~ 0.77	70 ~ 50	润滑油	>0.85	<35
煤油	0.75 ~ 0.83	0.75 ~ 0.83			

当两种或更多的油品混合时, 混合油的密度可按加和性进行计算, 即按比例取其平均值:

$$\rho_m = V_1\rho_1 + V_2\rho_2 + \cdots + V_i\rho_i \tag{1 - 9}$$

式中 ρ_m ——平均密度, g/cm^3 ;
 $\rho_1, \rho_2, \cdots, \rho_i$ ——混合油品中各组分的密度, g/cm^3 ;
 $V_1, V_2, \cdots, V_i$ ——各组分的体积分数, 无量纲。

根据式(1-9), 当油品黏度很大又难以直接测定其密度时, 可用等体积已知密度的煤油与之混合稀释, 然后测定混合油品的密度, 即可求出该黏度较大油品的密度。

(二) 平均相对分子质量

由于原油是各种化合物的复杂混合物, 所以原油馏分的相对分子质量取其各组分相对分子质量的平均值, 称平均相对分子质量。

原油的相对分子质量随原油馏分沸程的增高而增大, 或随密度增加而增大, 不同馏分的平均相对分子质量大约数值如表 1-4 所示。

各种原油的相对分子质量大致如下: 汽油 100 ~ 120, 煤油 180 ~ 200, 轻柴油 210 ~ 240, 低黏度润滑油 300 ~ 360, 高黏度润滑油 370 ~ 500。

表 1-4 不同馏分的平均相对分子质量

馏分温度范围,℃	相对密度 d_4^{20}	平均相对分子质量	馏分温度范围,℃	相对密度 d_4^{20}	平均相对分子质量
60 ~ 80	0. 680	90	140 ~ 160	0. 795	120
80 ~ 100	0. 710	100	160 ~ 180	0. 810	132
100 ~ 120	0. 750	110	180 ~ 200	0. 820	140
120 ~ 140	0. 770	115	200 ~ 220	0. 835	150

(三) 馏程

对于纯化合物,在一定外压下,当加热到某一温度时,其饱和蒸气压与外界压力相等时的温度称沸点。在外压一定时,沸点是一个恒定值。原油是一个复杂的混合物,它与纯化合物不同,没有恒定的沸点。所以在外压一定时,原油沸点随汽化率增加而不断升高。

在生产控制和工艺计算中测定原油的沸点范围常用的是最简便的恩式蒸馏设备,因所用蒸馏设备不同,所测数值也有差别。当原油在恩式蒸馏设备中进行加热蒸馏时,最先汽化蒸馏出来的主要是一些沸点低的烃类。当流出第一滴冷凝液时的气相温度称初馏点。在蒸馏过程中烃类分子基本上按其沸点高低依次逐渐蒸出,气相温度也逐渐升高。当蒸馏到最后达到的最高气相温度称终馏点或干点。原油从初馏点到干点这一温度范围称馏程或沸程。

低温度范围的馏分称轻馏分,高温度范围的馏分称重馏分。蒸馏温度与馏出量之间的关系称馏分组成,它是原油质量的重要指标。常用原油的馏程如表 1-5 所示。

表 1-5 常用原油的馏程

原油种类	原油的馏程,℃
汽油	40 ~ 200
煤油	200 ~ 300
航空煤油	130 ~ 250
轻柴油	250 ~ 350
润滑油	350 ~ 520
重质燃料油	> 520

(四) 平均沸点

馏程在原油的评价和原油规格上虽然用处很大,但在工艺计算上却不能直接应用,因此工艺计算上为了要表示某一馏分油的特征,需要用平均沸点的概念。它常用在设计计算及其他物理性质的计算中。

平均沸点有几种,意义和用途也不一样,但都是根据恩氏蒸馏体积平均沸点和斜率求得,现分别叙述。

1. 体积平均沸点

恩氏蒸馏的 10%、30%、50%、70%、90% 这 5 个馏出温度的平均值称原油的体积平均沸点:

$$t_v = \frac{t_{10} + t_{30} + t_{50} + t_{70} + t_{90}}{5} \quad (1-10)$$

式中 t_v ——原油的体积平均沸点,℃;

$t_{10}, t_{30}, t_{50}, t_{70}, t_{90}$ ——恩氏蒸馏 10%、30%、50%、70%、90% 的馏出温度,℃。