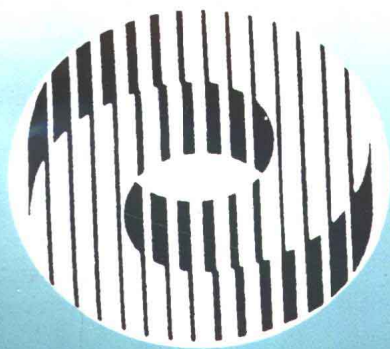


石油工业技术监督丛书 5

石油

原油、轻烃、液化石油气质量检验

《原油、轻烃、液化石油气质量检验》编写组 编



石油工业出版社



石油工业技术监督丛书 5

原油、轻烃、液化石油气 质量检验

《原油、轻烃、液化石油气质量检验》编写组 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书在对原油、轻烃、液化石油气的基本组成、主要性质及产品质量标准进行概述的基础上,比较详细地叙述了这三种产品常用的分析检验方法、取样方法及相关标准,并对油气分析实验室基础知识及检验结果的质量保证进行了介绍。

本书可供从事原油、轻烃、液化石油气产品质量检验评价工作人员及技术监督管理人员参考,也可作为有关专业的技术培训教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

原油、轻烃、液化石油气质量检验/《原油、轻烃、液化石油气质量检验》编写组编. —北京:石油工业出版社,2001.7

(石油工业技术监督丛书;5)

ISBN 7-5021-3464-6

I. 原…

II. 原…

III. ①原油—质量检验

②轻质油—质量检验

③液化石油气—质量检验

IV. TE626

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048513 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168 毫米 32 开本 11.125 印张 298 千字 印 1—2000

2001 年 7 月北京第 1 版 2001 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-3464-6/TE·2568

定价: 24.00 元

《石油工业技术监督丛书》编审委员会

顾 问 张永一 李天相 金钟超 史久光

主 任 张兴儒

副主任 金志俊

委 员 (按姓氏笔划为序)

石国栋 杨 果 张及良 张克勤

张孝文 张宗愚 张家茂 李儒沛

李鹤林 周 明 陈赓良 赵宗仁

郭福民

主 编 金志俊(兼)

《原油、轻烃、液化石油气质量检验》编写组

组 长 张岳山 张 锐

组 员 张岳山 张 锐 张瑞泉 孙代君

安慕彬 吕世铭 康 威 王 萌

于 燕

主 审 杨 果 黄 飞

审 定 张良杰 金志俊

序 言

我国石油工业经济的发展,虽然早在北宋科学家沈括(公元1031~1095年)所著《梦溪笔谈》中第一次提出“石油”这个名称时就已启动了,但历经近千年后,在石油工业已进入了现代化的社会主义市场经济条件下,其技术监督工作也已作为建立和完善现代企业制度的重要基础工作之一,成为我国石油工业在国内、外市场竞争中宏观调控和规范市场的有效手段。作为石油工业技术监督工作主要内容的质量管理与质量监督、标准化、计量工作,多年来在我国石油、天然气和石油化工企业的发展中,起到了十分重要的作用,新中国成立以来,石油工业质量、标准化、计量工作在50年的迅速发展,已取得了显著成效,为提高石油企业的经济效益起到了巨大的推动作用,石油工业技术监督专业管理队伍已基本形成,产品质量和计量技术检测人员的素质也有了明显提高。

为了进一步提高我国石油、石化工业质量管理、标准化、计量管理和技术机构的业务水平、技术监督法制意识,以保证国家《计量法》、《标准化法》、《产品质量法》在石油和石化工业系统的认真贯彻实施,并为广大石油工业质量管理、质量监督检验、标准化、计量工作者提供一套系列参考书和培训教材。中国石油天然气集团公司(原“中国石油天然气总公司”)质量、标准化、计量主管部门组织有关专家和技术监督管理工作者,总结了石油工业生产和建设多年来质量、标准化、计量现场工作经验,并从其理论上作了较系统的整理,编写了《石油工业技术监督丛书》。

这套《丛书》在编写过程中,坚持遵循法规性、科学性、专业性、实用性的原则。其内容包括了石油天然气工业质量管理、质量监督检验、质量认证;石油工业标准化及其发展;石油工业计量管理工作和计量技术检测工作;还适当介绍了石油工业系统贯彻实施

国家《计量法》、《标准化法》和《产品质量法》的情况。《丛书》第一次较系统地整理了新中国成立 50 年来,我国石油天然气工业质量管理与质量监督检验、标准化、计量管理和技术检测的发展历史,为求在叙述石油工业企业贯彻实施国家技术监督“三法”情况的同时,努力体现石油天然气工业和企业技术监督工作方面的特色。

本套《丛书》的编写者,都是多年从事石油天然气工业质量管理与质量检验、标准化管理与标准制修订、计量管理与计量检测的工作者。大多数作者具有丰富的生产实践和技术监督管理经验,且具有一定的质量、标准化、计量方面的理论基础。为保证《丛书》的质量,还特邀部分技术专家和管理工作者组成编审委员会对《丛书》进行了审查把关。《丛书》的编写和审定得到了原石油工业部副部长、原中国石油天然气总公司副总经理李天相同志和原中国石油天然气总公司副总经理、原国家原油大流量计量检定站站长金钟超同志的关心和具体指导。还得到了国家原油大流量计量检定站、中国石油天然气集团公司石油工业标准化研究所、中国石油天然气集团公司原油及石油产品质量监督检验中心、四川石油管理局天然气研究院、中国石油天然气集团公司工程技术研究院、中国石油天然气集团公司江汉机械研究所、中国石油天然气集团公司石油管材研究所等单位的大力支持。在此,仅表示衷心地感谢。

本套《丛书》,计划由石油工业出版社出版共十二分册,由于时间的推移和工作机构的变化,《丛书》后部的各分册名称和内容,在原计划基础上作了部分调整。我们盼望这套《丛书》能系统地反映我国石油天然气工业现阶段质量工作、标准化工作、计量工作的特色,为推动石油天然气工业技术监督工作起到应有的推动作用。

由于本套《丛书》所涉及的技术专业面较广,编写人员较多,编写时间又不集中,出版时间较分散,书中存在的问题和缺点在所难免,热忱欢迎广大读者提出批评和指正。

金志俊

2000 年 3 月 20 日

目 录

第一章 基础理论	(1)
第一节 原油	(1)
第二节 轻烃	(25)
第三节 液化石油气	(29)
第二章 原油质量检验	(33)
第一节 原油取样法	(33)
第二节 原油密度测定法	(44)
第三节 原油水含量测定法	(51)
第四节 原油饱和蒸气压测定法	(60)
第五节 原油粘度测定法	(67)
第六节 原油盐含量测定法	(74)
第七节 原油硫含量测定法	(82)
第八节 原油中沉淀物(机械杂质)测定法	(93)
第九节 原油凝点及倾点测定法	(98)
第十节 原油闪点及燃点测定法	(105)
第十一节 原油残炭测定法	(114)
第十二节 原油灰分测定法	(119)
第十三节 原油蜡含量测定法	(123)
第十四节 原油沥青质含量测定法	(128)
第十五节 原油胶质含量测定法	(132)
第十六节 原油轻组分含量测定法	(135)
第十七节 原油族组成测定法	(143)
第十八节 原油简易蒸馏试验法	(148)
第十九节 原油氯含量测定法	(153)
第二十节 原油馏程测定法	(158)
第二十一节 原油模拟蒸馏试验法	(165)
第二十二节 原油酸值测定法	(170)

第二十三节	原油爆炸极限测定法	(176)
第二十四节	原油中元素(碳、氢、氮)含量测定法	(181)
第二十五节	原油相对分子质量测定法	(188)
第二十六节	原油热值测定法	(194)
第二十七节	原油比热容测定法	(196)
第二十八节	原油中微量金属元素测定法	(200)
第二十九节	原油析蜡温度测定法	(205)
第三十节	原油屈服值测定法	(208)
第三十一节	原油实沸点蒸馏试验法	(212)
第三十二节	油田原油损耗测试方法	(232)
第三章	轻烃质量检验	(243)
第一节	轻烃取样方法	(243)
第二节	轻烃组分检验 气相色谱法	(246)
第三节	轻烃密度测定法 密度计法	(249)
第四节	轻烃饱和蒸气压测定法	(252)
第五节	轻烃馏程测定法	(255)
第六节	轻烃中水含量测定法	(258)
第七节	轻烃中硫含量测定法	(264)
第八节	轻烃中铅含量测定法	(271)
第九节	轻烃铜片腐蚀试验法	(274)
第十节	轻烃色度测定法	(278)
第十一节	轻烃机械杂质测定法	(281)
第四章	液化石油气质量检验	(283)
第一节	液化石油气采样法	(283)
第二节	液化石油气组成测定法	(285)
第三节	液化石油气蒸气压测定法	(290)
第四节	液化石油气铜片腐蚀试验法	(294)
第五节	液化石油气中硫化氢含量测定法	(298)
第六节	液化石油气总硫含量测定法	(306)
第七节	液化石油气中微量水分测定法	(313)
第八节	液化石油气密度测定法	(317)
第九节	液化石油气残留物测定法	(322)
第五章	油气分析实验室基础知识及检验结果的质量保证	(328)

第一节	油气分析实验室基础知识	(328)
第二节	数据处理	(336)
第三节	检验结果的质量保证	(342)
参考文献		(347)

第一章 基础理论

第一节 原油

一、原油的定义

原油是直接从油井中开采出来的,主要由各种烃组成的液态或半固态物质。天然原油一般都是黑褐色的,也有颜色比较浅的。原油主要发现于地下,可加工为天然气、汽油、石脑油、煤油、燃料油、润滑油、原油蜡及原油沥青等多种原油的产品。

原油是重要的能源之一,也是石油化工工业的原料。

二、原油的基本组成

原油由于产地不同在组成上存在着很大的差异,即使是同一油田采油层位不同,其组成也有一定的差别。总体上来说,原油主要由十分复杂的烃类组成,包括各种烷烃(正、异构体)、环烷烃和芳烃,还有少量的含氧、氮、硫及金属的化合物等。

原油组成的研究是在 20 世纪 30 年代初开始的,美国石油学会(API)等组织曾专门成立研究小组对原油中轻质馏分的组成,硫、氮化合物的组成,重油的组成等进行研究。1967 年已在原油中鉴定出 234 种烃类化合物,约占所分析油样总体积之半,另一半由分子质量更高的化合物组成,其结构更复杂、更难确定,这是因为原油中单体烃的数目极多,分子质量相同的化合物又可以有很多的异构体,如以烷烃为例,随着碳数的增加,异构体的数目激增,如表 1-1 所示。

另外,在原油中环烷烃均是以五碳环和六碳环为主体的化合物,随着分子质量的增大,分子结构既有环烷环,又有芳香环,同时带有烷基侧链,呈现极为复杂的分子结构,因此,要想给出原油组

分的确切分子结构及含量是很难的,只能从以下几个方面对原油的组成进行描述。

表 1-1 烷烃碳数与异构体的数量

碳 数	异构体
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
12	355
15	4347
18	60523

1. 原油中的元素含量

原油主要由烃类化合物组成,因此碳元素含量很高,一般在83%~87%之间,氢含量为11%~14%。硫为仅次于碳、氢的重要元素,一般占原油的0~6%,个别原油可达10%。氮比硫少,有的原油中氮仅是硫的1/2到1/10,90%的原油含氮均小于0.2%;平均氮含量为0.094%。氧含量也很小,一般不超过1%~1.5%。硫、氮、氧三种元素总含量一般占原油的0.3%~7%,多数小于5%。在原油中能找到几十种金属元素,但是它们的含量非常低,一般在100 μ g/g以下。表1-2、1-3,分别给出了原油中重要元素的含量范围及我国和国外主要原油的元素组成。

表 1-2 原油中元素含量及范围

元素名称	范 围	平均值	样品数目
碳, %	83~87		
氢, %	11~14		
硫, %	0~6	0.65	9347

续表

元素名称	范 围	平均值	样品数目
氮, %	0~0.7	0.094	
镍, $\mu\text{g/g}$	0~150	18	64
钒, $\mu\text{g/g}$	0~1200	63	64

表 1-3 国内外部分油田原油中化学元素组成

石 油 产 地	元素组成(质量分数), %				
	碳(C)	氢(H)	硫(S)	氮(N)	氧(O)
大庆油田(混合油)	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
胜利油田(混合油)	86.26	12.20	0.80	0.41	—
大港油田(混合油)	85.67	13.40	0.12	0.23	—
江汉油田(混合油)	83.00	12.81	2.09	0.47	1.63
克拉玛依油田	86.13	13.30	0.04	0.25	0.28
孤 岛	84.24	11.74	2.20	0.47	—
柴达木盆地	83~87	11~14	—	—	—
罗马尼亚(布拉舍内里)	86.30	13.32	0.18	—	—
美国(罗宾夕法尼亚)	85.80	14.00	—	0.06	—
加拿大(斯普灵)	83.60	13.40	0.60	0.18	
日本(客川)	84.86	13.83	0.32	0.55	0.20
伊朗(麦丹—伊—纳天)	85.40	12.80	1.00	0.76	
前苏联格罗兹尼	85.59	13.00	0.14	0.07	0.74
前苏联杜依玛兹	83.90	12.30	2.67	0.33	0.74
美国文图拉盆地	85.00	12.30	0.40	1.70	1.20
墨西哥	84.20	11.40	3.60	—	0.80

2. 正构烷烃

正构烷烃是指碳原子之间相互以 C—C 单键结合,并且无支链的烃类,其结构通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。在原油中正构烷烃的含量能

达到 15%~20%,其分子中的碳原子数主要在 $C_1 \sim C_{40}$ 之间,只有少数超过 C_{40} 的正构烷烃。

表 1-4 为我国几个主要油区原油的正构烷烃含量。

表 1-4 我国几个主要油区原油的正构烷烃含量(质量分数,%)

馏分,℃ 样品名称	200~350	350~500	总计(占原油) %
青海原油	40.37	32.05	21.61
辽河外输原油	25.81	22.04	12.86
辽河锦 16 块原油	0	0	0
辽河高升原油	0	0	0
大港羊三木原油	0	0	0
中原原油	35.99	30.03	15.99
华北任丘原油	31.52	29.41	16.43
胜利原油	23.15	15.82	8.38
孤岛原油	5.40	2.04	1.36
南大港原油	17.76	17.59	8.48
鲁宁管输原油	28.92	26.3	14.43
长庆原油	29.2	17.4	13.52
中原文留原油	39.97	33.27	20.43

3. 异构烷烃

异构烷烃是指碳链中有烷基取代基(或称支链)的烃类。从组成来看,异构烷烃更为复杂,当为 15 碳原子时,其异构体达到 4347 个化合物;当为 18 碳原子时,异构体的数量可达 60,523 个化合物,异构体烷烃在原油中含量最高的在 $C_6 \sim C_8$ 之间。

表 1-5 列出了我国几个油区原油中较轻质馏分的异构体含量。

表 1-5 我国几个油区原油的异构烷单体烃含量(质量分数, %)

样品名称 化合物	鄯善 原油	大庆 原油	大港板 10 井	大港板 840 四站原油	大港 原油	中原 原油
2-甲基戊烷	0.64	0.15	2.40	1.78	0.26	0.46
3-甲基戊烷	0.44	0.087	1.58	1.33	0.17	0.31
2-甲基己烷	0.38	0.09	2.53	2.43	0.15	0.45
3-甲基己烷	0.38	0.029	1.31	1.35	0.17	0.31

4. 环烷烃

分子中含有以碳原子呈单键结成闭环的环状烃类,即指环烃称为环烷烃。环烷烃是原油中的主要成分,一般在原油中的含量仅次于烷烃而居第二位。它可以富集在单个馏分中,其含量可达 80% 以上,在 高分子化合物中一般包括一个长链和一个或几个短侧链各种单或双环的环烷烃。法国原油研究院对常规原油的分析数据如表 1-6 所示。

表 1-6 总环烷烃中各组分所占比例(质量分数, %)

平均值(样品数)	常规原油(299)
单 + 双环	53.9
三环	20.4
四 + 五环	24.9

我国大庆油田原油属石蜡基原油,在 350~500℃ 馏分中环烷烃总量为 34.6%;单环环烷烃为该馏分的 14.8%,占该馏分中环烷烃总量的 42.8%,双环或多环环烷烃,随环数的增加,其含量逐渐降低。而大港油田羊三木原油属环烷基原油,环烷烃总量占该馏分的 50.7%;其中三环和四环的环烷烃占该馏分的 34%,约占该馏分中总环烷烃的 67%。

5. 芳香烃

芳香烃是指具有苯环结构的烃类化合物。它们通常含有一个到四个或五个缩合芳环。苯(1 环)、萘(2 环)、菲和蒽(3 环)、芘、

苯并蒽(4环)等,其通式为 C_nH_{2n-P} , 式中 P 随环数而变化。如苯($P=6$), 萘($P=12$), 菲($P=18$)。在原油中也含有环烷芳烃, 这些化合物常常是高沸点馏分的主要成分, 表 1-7 中列出了我国几个油区原油的芳烃含量。

表 1-7 我国几个油区原油中芳烃含量(质量分数, %)

馏分, °C \ 样品名称	大庆原油	胜利原油	华北原油	中原原油	孤岛原油	羊三木原油
200~350	8.6	21.3	11.3		36.9	28.4
350~500	13.2	22.8	16.9	19.3	36.0	41.4
>500	29.9	31.3	24.3	38.9	34.2	34.8

从表 1-7 中可以看出, 大于 500°C 的渣油中的芳烃含量普遍高于其他馏分, 只有孤岛及羊三木原油差别不明显。

表 1-8 中列出了我国几个主要原油的烃类分布。从表 1-8 可以看出, 不同基属的原油其组成差别较大, 即使是同一基属的原油, 如大庆和任丘原油也有很大差异。

表 1-8 我国几个油区原油中烃类分布(质量分数, %)

馏分, °C	烃类	大庆原油	华北原油	中原原油	胜利原油	孤岛原油	羊三木原油
初馏~200	烷烃	58.3	(初馏~2180°C)	60.7	(60~180°C) 49.4	29.5	
	环烷烃	33.8	96.5	23.1	42.5	61.3	
	芳烃	6.5	3.5	16.2	9.5	9.2	
200~350	正构烷烃	40.5	30.8	360	(200~355°C) 22.7	5.4	0
	异构烷烃	21.4	35.2	30.7	25.9	17.7	11.8
	环烷烃	29.5	22.7	16.9	30.1	40.0	59.8
	芳烃	8.6	11.3	16.4	21.3	36.9	28.4

续表

馏分,℃	烃类	大庆 原油	华北 原油	中原 原油	胜利 原油	孤岛 原油	羊三木 原油
350~500	正构烷烃	25.9	29.4	30.0	15.8	2.1	0
	异构烷烃	26.1	10.2	20.7	13.1	11.0	0.8
	环烷烃	34.6	40.4	29.7	42.8	48.7	51.8
	芳烃	13.2	16.9	18.6	22.8	36.0	41.4
>500	饱和烃	36.7	22.6	29.9		21.4	17.3
	芳烃	33.4	24.3	31.7		31.3	34.8
	胶质沥青质	29.90	53.1	38.40		47.3	47.90

6. 含硫化合物

据国外统计,根据 9347 个原油样品分析,原油含硫量平均值为 0.65%(质量分数)。硫是原油中第三个最丰富的元素,它主要是以噻吩类、硫酚类、硫醇类、多环硫化物等存在于原油中,其次还有部分二硫化物,包括脂族、芳香族、脂肪—芳香族等二硫化物和多硫化物、混合多硫化物、亚硫酰基化合物等,详见表 1-9。

表 1-9 原油中含硫化合物的分类

分 类		同 系 列
硫醇类	脂肪族硫醇	$\text{HSC}_n\text{H}_{2n+1}$
	环烷族硫醇	$\text{HSC}_n\text{H}_{2n-1}$
硫醚类	脂肪族硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$
	脂肪族二硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2$
	单环硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$
	二环硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{S}$
	单芳香硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{S}$
噻吩类	多芳香硫化物	$\text{C}_n\text{H}_{2n-12}\text{S}$
	噻 吩	$\text{C}_n\text{SH}_{2n-4}$
	环烷噻吩	$\text{C}_n\text{SH}_{2n-2}$
	苯并噻吩	$\text{C}_n\text{SH}_{2n-10}$
	二苯并噻吩	$\text{C}_n\text{SH}_{2n-16}$
	聚苯—环苯噻吩	—

含硫化合物主要集中在原油中的重油部分。50%以上的硫都在 480℃ 以上的馏分中。而汽油、煤油和柴油中的硫分较少,并且汽油馏分要低于煤油或柴油馏分。硫化物对原油和大多数原油产品都有不良作用,它是原油及其产品产生臭味、腐蚀性、结焦等的主要因素。

在我国个别油区曾发现约 10% 左右硫含量的原油,如江汉潜一段的原油和华北赵南庄地区,但这些高硫原油产量均不高。孤岛原油的硫含量在 2% 左右,其余原油均低于 1%。我国原油的硫含量平均值为 0.348%。我国 3 个有代表性原油的硫分布见表 1-10。

表 1-10 我国 3 个原油的硫分布(质量分数)

原油名称 馏分,℃	大庆原油		中原原油		孤岛原油	
	S, μg/g	% (占原油)	S, %	% (占原油)	S, %	% (占原油)
原油	935.8	100.0	0.52	100.0	1.97	100.0
初馏~200	122.5	1.5	0.024	1.04	0.16	0.5
200~350	298.1	6.3	0.15	5.0	0.91	6.9
350~500	553.3	15.3	0.35	15.6	1.25	17.3
>500	1700	76.9	1.13	78.4	2.93	75.3

由表 1-10 结果可以看出,选出的 3 个原油硫含量介于低、中、高。分布情况大体相当,如 200~350℃ 馏分中约占原油的 5%~6.9%,350~500℃ 馏分中约占原油的 15.3%~17.3%,渣油中的硫约占原油中总硫量的 75.3%~78.4%。渣油中的硫主要集中在芳烃和胶质中,结果见表 1-11。

表 1-11 大庆渣油的硫分布

组 分	大 庆 渣 油	
	%	%(占原油)
饱和烃	—	0
芳 烃	0.29	59.5
胶 质	0.22	40.5