

石油炼制工程实验

王从岗 涂永善 杨朝合

石油大学出版社

33

(北京)

33

登录号	123833
分类号	TE62-33
种次号	001

石油炼制工程实验

王从岗 涂永善 杨朝合



石油0117450



郭有银借

石油大学出版社

内 容 简 介

本书是与《石油炼制工程》(一)相匹配的实验课程用书,含50余项实验,是石油加工工程专业教材,也可供石油生产、加工及科研部门的有关人员参考。

石油炼制工程实验

王从岗 涂永善 杨朝合

*

石油大学出版社出版发行

(山东省东营市)

新华书店经销

印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 13.875 印张 373 千字

1997年8月第1版 1997年8月第1次印刷

印数 1—1000 册

ISBN 7-5636-0977-6/TE·194

定价:11.20 元

前 言

石油炼制工程是一门实践性很强的课程,实验课是该课程的重要组成部分。本书收录了与《石油炼制工程》(一)有关的原油评价和油品性质的实验方法。关于《石油炼制工程》(二)中燃料和润滑油生产的有关实验均未列入。

全书共包括 50 余项实验。考虑到目前国内情况及今后发展的需要,实沸点蒸馏既介绍了 ASTM D2892 和 ASTM D5236 方法,也保留了目前国内常用方法。考虑到不同油品在不同条件下选用实验方法的需要,对于同一性质的测定介绍了不同的方法,例如关于密度介绍了密度计法和比重瓶法;关于馏程介绍了 GB/T 255 和 GB/T 6536 方法;关于运动粘度同时介绍了石油产品和深色石油产品的实验方法等等,可根据实验内容的需要及现有实验设备条件组织实验。

由于石油和油品是烃类和非烃类组成的复杂混合物,它们的一些物理化学性质和组成数据随测定方法不同而结果相异。为便于使用和对比,北京石油化工科学研究院统一规定了我国原油评价的内容和方法,国家标准局及主管部门颁布了油品试验标准方法,严格规定了每个试验方法的仪器、操作条件等,具有一定的法规性。不按照标准方法测定的结果是无效的。

本书根据教学大纲要求,在 1990 年石油大学炼油工程教研室编写的《石油炼制工程(一)实验讲义》的基础上,参照最新的《原油评价方法》和《石油及石油产品试验方法》(GB 或 SH 等)编写而成,供石油加工工程专业及其他有关专业学生学习之用,也可供石油厂矿生产、科研有关人员参考。

本书在编写过程中得到了石油大学炼油教研室全体同志的帮助和支持,寿德清教授等对本书的取材提出了许多宝贵意见,在此表示衷心的感谢。另外,本书的出版得到石油大学教务处和石油大学出版社的支持和帮助,在此表示感谢。

限于水平,书中难免有错误之处,恳请读者批评指正。

编 者
1996 年 9 月

目 录

第一章 原油评价方法	1
第一节 原油评价的内容.....	1
第二节 原油的分类.....	4
第三节 原油的取样和脱水.....	7
第四节 原油一般性质的测定.....	8
(一) 氧化铝吸附法测定原油的沥青质、胶质及蜡含量 ✓	9
(二) 原油氮含量的测定.....	12
(三) 平均相对分子质量的测定.....	14
(四) 原油及其馏分油的碳、氢含量测定(半微量法).....	18
(五) 原油含盐量的测定 [参考 GB/T 6532-86(91)].....	19
(六) 原油中小于 C ₇ 轻烃含量的测定.....	22
第五节 原油的简易蒸馏.....	24
第六节 原油的一次气化.....	27
第七节 原油的实沸点蒸馏.....	29
(一) ASTM D2892 原油蒸馏方法.....	29
(二) ASTM D5236 重油减压蒸馏方法.....	38
(三) 国内实沸点蒸馏方法.....	42
(四) 模拟蒸馏 [ASTM D5307].....	47
第八节 原油的实沸点蒸馏曲线及性质曲线.....	52
第九节 直馏产品及宽馏分性质的分析.....	54
第十节 汽油馏分的烃族组成测定(苯胺点法).....	56
第十一节 煤、柴油馏分的烃族组成.....	58
第十二节 润滑油的实验室评价.....	61
(一) 用双吸附剂法测定润滑油的潜含量 ✓	62
(二) 用氧化铝吸附法测定渣油的润滑油潜含量.....	65
第十三节 石蜡和地蜡性质的分析.....	67
第十四节 重油、渣油及沥青性质的分析.....	68
(一) 渣油的四组分分析 [SH/T 0509-92].....	68
(二) 用密度法计算沥青、渣油的结构参数.....	70
第十五节 原油评价数据表.....	72
第二章 石油和石油产品试验方法	78
第一节 原油试验法 [参考 GB 2538-88].....	78
第二节 石油和液体石油产品密度测定法.....	80
(一) 密度计法 [参考 GB/T 1884-92].....	80
(二) 比重瓶法 [参考 GB/T 2540-81(88)].....	83
第三节 石油产品馏程测定法.....	86

✓	★	(一) 石油产品馏程测定法[参考 GB/T 255-77(88)]	87
		(二) 石油产品蒸馏测定法[参考 GB/T 6536-86(91)]	90
✓	★	第四节 石油产品闪点测定法(闭口杯法)[参考 GB/T 261-83(91)]	103
✓	★	第五节 石油产品闪点与燃点测定法(开口杯法)[参考 GB/T 267-88]	105
✓	★	第六节 石油产品凝点测定法[参考 GB/T 510-83(91)]	108
✓	★	第七节 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法[参考 GB/T 265-88]	111
		第八节 深色石油产品运动粘度测定法(逆流法)和动力粘度计算法 [参考 GB/T 11137-89]	115
		第九节 深色石油产品硫含量测定法(管式炉法)[参考 GB/T 387-90]	117
		第十节 石油产品硫含量测定法(燃灯法)[参考 GB/T 380-77(88)]	121
		第十一节 石油产品的酸度和酸值测定[参考 GB/T 258-77(88)和 GB/T 264-83(91)]	124
	★	(一) 汽油、煤油、柴油酸度测定法	125
		(二) 石油产品酸值测定法	126
		(三) 影响因素	127
		第十二节 馏分燃料冷滤点测定法[参考 SH/T 0248-92]	128
		第十三节 轻质石油产品浊点和结晶点的测定方法[参考 SH/T 0174-92]	131
✓	★	第十四节 石油产品苯胺点测定法[参考 GB/T 262-88]	133
		第十五节 石油产品残炭测定法	135
		(一) 康氏法[参考 GB/T 268-87]	135
		(二) 电炉法[参考 SH/T 0170-92]	139
		第十六节 石油产品灰分测定法[参考 GB/T 508-85(91)]	142
		第十七节 轻质石油产品碘值和饱和烃含量测定法(碘-乙醇法) [参考 SH/T 0234-92]	145
		第十八节 轻质石油产品芳香烃含量测定法(重量法)[参考 SH/T 0177-92]	148
		第十九节 石油产品水分测定法[参考 GB/T 260-77(88)]	150
		第二十节 石油产品水溶性酸及碱测定法[参考 GB/T 259-88]	152
		第二十一节 发动机燃料铜片腐蚀试验法[参考 GB/T 378-64(90)]	155
		第二十二节 石油产品和发动机燃料蒸气压测定法(雷德法) [参考 GB/T 8017-87、GB/T 257-64(90)]	156
		(一) 石油产品蒸气压测定法(雷德法)[参考 GB/T 8017-87]	157
		(二) 发动机燃料饱和蒸气压测定法(雷德法)[参考 GB/T 257-64(90)]	163
	★	第二十三节 石油产品铜片腐蚀试验方法[参考 GB/T 5096-85(91)]	166
		第二十四节 喷气燃料冰点测定法[参考 GB/T 2430-81(88)]	171
		第二十五节 石油浊点测定法[参考 GB/T 6986-86(91)]	174
		第二十六节 石油倾点测定法[参考 GB/T 3535-83(91)]	176
		第二十七节 煤油烟点测定法[参考 GB/T 382-83(91)]	179
		第二十八节 发动机燃料实际胶质测定法[参考 GB/T 509-88]	181
		第二十九节 车用汽油和航空燃料实际胶质测定法(喷射蒸发法) [参考 GB/T 8019-87]	184

第三十节	芳烃和轻质石油产品硫醇定性试验法(博士试验法)	
	[参考 SH/T 0174-92]	189
第三十一节	石油产品和添加剂机械杂质测定法(重量法)[参考 GB/T 511-88]	191
第三十二节	石油沥青软化点测定法[参考 GB/T 4507-84]	194
第三十三节	石油沥青延度测定法[参考 GB/T 4508-84]	196
第三十四节	石油沥青针入度测定法[参考 GB/T 4509-84]	198
第三十五节	馏分燃料十六烷指数算法[参考 GB 11139-89]	200
第三十六节	常用名词术语[参考 GB 4016-83]	202
附 录		208
附录 1	精馏柱理论板数的测定	208
附录 2	硅胶吸附剂活性的评定	209
附录 3	氧化铝吸附剂活性的评价	209
√ 附录 4	阿贝折光仪的构造与使用	210
参考文献		213

第一章 原油评价方法

石油化学工业近年发展较快,主要前提是石油工业的发展。随着勘探开发技术的进步,不同油田所生产的各种原油,性质差别很大,有相当一部分为稠油或重质原油,并混输进入各炼油厂,以致某些炼油厂加工的原油性质变化较大。为了合理利用石油资源,配合各类型炼油厂和石油化工厂的设计和加工的需要,必须进行大量的原油评价工作。

原油评价,一般是指在实验室采用蒸馏和分析方法来全面掌握原油性质,以及可能得到的产品和半产品的收率和其一些基本性质。通过对原油评价结果的分析,判断原油加工所适宜的产品方案和有效加工手段,以取得最佳的经济效益。

本章所参照的石油化工科学研究院 1973 年编写的《原油评价方法》和中国石油化工总公司原油科技情报站 1988 年《原油评价方法》修订版等^[1-5],是我国原油评价的统一方法。随着炼油工艺的不断发展和现代仪器分析方法的不断进步,原油评价的内容和手段亦将不断得到补充和发展。关于近代物理分析方法在石油工业中的应用可参考有关文献^[6]。

第一节 原油评价的内容

为适应不同需要,把原油评价方案分为下列 4 类:

一、原油性质分析

目的:在油田勘探开发过程中,及时了解单井、不同层位、集油站、油井及进厂原油的一般性质,以掌握原油性质变化的规律和油田发展的动态。

内容:对未脱水的原油首先分析水分、盐含量。对含水量低于 0.5%(质量分数)的原油,分析内容是:密度(20℃)、运动粘度(50℃、70℃)、凝点或倾点、残炭、硫、氮、酸值、灰分、金属镍、钒及馏程。并根据需要,分析蜡含量、沥青质、胶质及本单位认为有必要的其他项目。

需要油样数量:1~2 L。

二、原油的简单评价

目的:初步确定原油的类型和特征,以用于原油的普查,尤其对地质构造复杂、原油性质变化较大的产油区,为不同类型的原油合理利用,进一步达到分输、分炼提供依据。

内容:

1. 原油性质分析见“一”。

2. 原油简易蒸馏:以 300 mL 的样品,一般切取相隔 25℃或 50℃的馏分,计算收率,测定密度、粘度、凝点、苯胺点,计算特性因数、相关指数。由 250~275℃和 395~425℃两个关键馏分的密度确定原油的基属。

需要油样数量:2~4 L。

三、原油的基本评价

目的:为一般炼厂的设计提供数据,或服务于各炼厂进厂原油每半年或一季度的原油评价。

内容:

1. 原油性质除“一”项分析外,还应加上蜡含量、胶质、沥青质含量及原油基属的确定。

2. 原油实沸点蒸馏:按温度切取每 20~30 °C 间隔的馏分和 >500 °C 的渣油并对其性质进行分析,然后将所得窄馏分性质数据绘成曲线,将分析数据以表格方式表示。

切取的每 20 °C 或 30 °C 间隔的窄馏分,主要分析密度、运动粘度(20 °C、50 °C、100 °C)、凝点、苯胺点、酸度或酸值、硫含量、折光指数,并计算各窄馏分的特性因数、相关指数等。

3. 各炼油厂的每半年或一季度的原油评价内容,除原油实沸点蒸馏外,<350 °C 的馏分应根据炼油厂的生产方案(如重整、航煤方案或重整、分子筛脱蜡方案等),切取适当的馏分进行分析。>350 °C 的馏分每 50 °C 间隔切割一个馏分,到 500 °C 或 520 °C 为止。具体切割温度如下:

初馏~60 °C、60~130 °C(或者~145 °C、~165 °C、~180 °C)、130~140 °C、140~190 °C、190~240 °C、240~300 °C、300~350 °C、350~400 °C、400~450 °C、450~500 °C、500~520 °C 和 >500 °C 或 >520 °C。

4. 由原油实沸点蒸馏曲线查出每 10 °C 馏分的收率,列表。

5. 宽、窄馏分的性质分析内容见表 I-1-1。

表 I-1-1 原油评价的基本内容

沸 点 范 围 °C	初馏	140	130	190	240	300	350	400	450	500	350		
	~ 140	~ 190	~ 230	~ 240	~ 300	~ 350	~ 400	~ 450	~ 500	~ 520	~ 500 或 520	> 500	> 350
分 析 项 目													
收率/ $w \times 10^2$	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
密度/ $g \cdot cm^{-3}$ (20 °C)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
(70 °C)							*	*	*	*	*	*	*
凝点/°C				*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
运动粘度/ $(mm^2 \cdot s^{-1})$ (-40 °C)			*										
(20 °C)			*	*	*	*							
(50 °C)					*	*	*	*	*	*	*	*	*
(80 °C)							*	*	*	*	*	*	*
(100 °C)												*	*
馏程/°C	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
腐蚀(铜片)	*	*	*	*	*	*							
酸度/(mgKOH/100mL)	*	*	*	*	*	*							
酸值/(mgKOH/g)							*	*	*	*	*	*	*
$w_{硫} \times 10^2$		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
$w_{氮} \times 10^2$		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
$w_{残炭} \times 10^2$											*	*	*
苯胺点/°C				*	*	*	*	*			*		
柴油指数				*	*	*							
十六烷指数				*	*	*							
折光指数 n_D^{20} (或 n_D^{30})	*	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

续表 I-1-1

沸 点 范 围 / °C	初 馏	140	130	190	240	300	350	400	450	500	350	>	>
	~ 140	~ 190	~ 230	~ 240	~ 300	~ 350	~ 400	~ 450	~ 500	~ 520	~ 500 或 520	500	350
分 析 项 目													
相对分子质量							*	*	*	*	*	*	*
结晶点 / °C			*										
$w_{芳烃} \times 10^2$			*										
碘值 / (gI/100g)			*										
$w_{沥青质} \times 10^2$												*	*
$w_{硫} \times 10^2$												*	*
$w_{氮} \times 10^2$												*	*
金属含量 / $w \times 10^6$ Fe											*	*	*
Ni											*	*	*
Cu											*	*	*
V											*	*	*
Pb											*	*	*
Na											*	*	*
软化点 / °C												*	*
针入度 / 0.1 mm												*	*
延度 / cm												*	*
结构族组成 $w_{Cp} \times 10^2$							*	*	*	*	*	*	*
$w_{CN} \times 10^2$							*	*	*	*	*	*	*
$w_{CA} \times 10^2$							*	*	*	*	*	*	*
R_A							*	*	*	*	*	*	*
R_N							*	*	*	*	*	*	*
相关指数		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
特性因数		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

四、原油的综合评价

目的:为石油化工型加工厂提供拟定生产方案的参考数据,为新区拟定原油资源合理利用方案提供依据。

1. 原油性质分析

密度(20 °C)、运动粘度(50 °C、70 °C)、凝点或倾点、硫及氮含量、含盐量、酸值、残炭、蜡、

胶质、沥青质含量,金属(Fe、Ni、V、Pb、As)含量,闪点及原油基属的确定。

2. 原油实沸点蒸馏及窄馏分性质的分析

密度、运动粘度(20℃、50℃、100℃)、凝点、轻质馏分的酸度、重质馏分的酸值、苯胺点(柴油馏分),硫及氮含量,折光指数(n_D^{20} 或 n_D^{50})、柴油指数,十六烷指数、粘重常数、相关指数、特性因数。

3. 计算每10℃馏分的质量和体积收率。

4. 分析2~3个汽油馏分及重整原料的性质(宽、窄馏分)

密度、馏程、酸度、辛烷值、硫含量和铜片腐蚀等。

5. 分析1~2个喷气燃料的性质

密度、运动粘度(20℃、-40℃)、结晶点、酸度、馏程、芳烃含量、碘值、铜片腐蚀、烟点、辉光值、硫含量。

6. 分析两个以上的煤、柴油馏分的性质

密度、运动粘度(20℃)、馏程、苯胺点、凝点、浊点、硫含量、无烟火焰高度、柴油指数、十六烷指数。

7. 350~500℃(或~520℃)之间每一馏分性质的分析

密度(20℃、70℃)、运动粘度(40℃或50℃、100℃)、凝点、折光指数(n_D^{20} 、 n_D^{70})、相对分子质量、残炭,硫、氮、碳、氢含量,计算结构族组成、特性因数、相关指数。

8. 350~500℃(或~520℃)宽馏分性质的分析

密度、运动粘度(80℃、100℃)、凝点、残炭、折光指数、相对分子质量,硫、氮含量,馏程,计算结构族组成、相关指数、特性因数,金属(Ni、V)含量。

9. 重油(>350℃或>370℃)及渣油(>500℃或>520℃)性质的分析

密度、运动粘度(80℃、100℃)、凝点、残炭,碳、氢、硫、氮含量,相对分子质量、四组分分析、金属(Ni、V、Fe、Cu、Pb)含量。根据密度法计算结构参数,并根据原油的特点开展沥青方面的研究工作。

10. 350~400℃、400~450℃、450~500℃、500~520℃馏分,进行-15℃脱蜡,并进行脱蜡油性质的分析。

分析内容为密度、运动粘度(40℃、100℃)、凝点、折光指数(n_D^{20})、相对分子质量,计算粘度指数、粘重常数、结构族组成。

另外,需要补充的是,关于原油中各馏分的组成分析未列要求,根据各单位具体分析手段而定。上述仅为一个基本内容,在实际工作中,可根据具体情况增加或减少。例如第7项可选择作为裂解原料或润滑油分析之用,第10项是专为考察脱蜡后润滑油性质而提出的,没有这些要求时,可以不做。但是当原油适合生产液蜡或石蜡时,就需要另外增加一些分析内容。

第二节 原油的分类

石油的组成极为复杂,对原油确切分类是很困难的^[3]。概括来说,原油可按地质、化学、物理及工业的观点来区分,一般倾向于石油的化学分类。原油的化学分类中,有特性因数(K值)分类、关键馏分特性分类、相关指数(Correlation index)分类、原油指数(Crude oil index)分类及结构族组成分类法等。其中以前两种分类法应用较广泛。

一、特性因数分类法

特性因数 K 的确定方法与窄馏分的 K 的确定方法相同。原油按其 K 值大小分为石蜡基 ($K > 12.1$)、中间基 ($K = 11.5 \sim 12.1$) 和环烷基 ($K = 10.5 \sim 11.5$) 三类。

二、关键馏分特性分类法

用汉柏(Hempel)的半精馏装置,在常压下蒸得 $250 \sim 275 \text{ }^\circ\text{C}$ 的馏分为第一关键馏分,残油用不带填料的蒸馏瓶,在 40 mm 汞柱的压力下减压蒸馏取 $275 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 馏分(常压下为 $395 \sim 425 \text{ }^\circ\text{C}$) 为第二关键馏分。测定以上两个关键馏分的密度,对照表 I-2-1 所列密度,决定两个关键馏分的基属。最后按照表 I-2-2,确定该油的类别。

关键馏分的取得,根据我国原油的特点,按第五节简易蒸馏或实沸点蒸馏得到的 $250 \sim 275 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $395 \sim 425 \text{ }^\circ\text{C}$ 馏分分别作为第一和第二关键馏分。

表 I-2-1 关键馏分分类的指标

关键馏分	石蜡基	中间基	环烷基
第一关键馏分 (轻油部分)	ρ_{20} 在 0.8207 g/cm^3 以下 比重指数(API) > 40 (K 值 > 11.9) [*]	ρ_{20} 在 $0.8207 \sim 0.8560 \text{ g/cm}^3$ 之间 比重指数(API) $33 \sim 40$ (K 值 $11.5 \sim 11.9$)	ρ_{20} 在 0.8560 g/cm^3 以上 比重指数(API) < 33 (K 值 < 11.5)
第二关键馏分 (重油部分)	ρ_{20} 在 0.8721 g/cm^3 以上 比重指数(API) > 30 (K 值 > 12.2)	ρ_{20} 在 $0.8721 \sim 0.9302 \text{ g/cm}^3$ 中间 比重指数(API) $20 \sim 30$ (K 值 $11.5 \sim 12.2$)	ρ_{20} 在 0.9302 g/cm^3 以上 比重指数(API) < 20 (K 值 < 11.5)

* 表中括号内的 K 值根据关键馏分的中沸点和比重指数查图而得,以便比较,不是分类指标。

表 I-2-2 关键馏分特性分类

编号	轻油部分的类别	重油部分的类别	原油的类别
1	石蜡(P)	石蜡(P)	石蜡(P)
2	石蜡(P)	中间(I)	石蜡-中间(P-I)
3	中间(I)	石蜡(P)	中间-石蜡(I-P)
4	中间(I)	中间(I)	中间(I)
5	中间(I)	环烷(N)	中间-环烷(I-N)
6	环烷(N)	中间(I)	环烷-中间(N-I)
7	环烷(N)	环烷(N)	环烷(N)

从前,曾用过特性因数对原油进行分类,对有些原油(如克拉玛依原油)得到不恰当的结果。因为, K 值分类法的适用范围是沸点范围较窄的馏分,用于原油这种沸点分布很宽的复杂混合物时,确实存在着不足之处。作为我国统一的原油评价分类方法,推荐采用关键馏分分类法,补充以硫含量的分类法。以实测的原油硫含量为准, $< 0.5\%$ (质量分数)的为低硫原油, $> 0.5\%$ (质量分数)的为含硫原油。表 I-2-3 列出了我国几种主要原油的类别。

表 I-2-3 我国几种原油的分类

原油名称	$w_{\text{硫}} \times 10^2$	密度 $\rho_{20}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	特性 因数	特性因 数分类	第一关键 馏分的密度, $\rho_{20}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	第二关键 馏分的密度, $\rho_{20}/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	关键馏分 特性分类	建议原油分类命名
大庆 (某构造) 混合原油	0.11	0.861 5	12.5	石蜡基	0.814 (K 值 12.0)	0.850 (K 值 12.5)	石蜡基 (P)	低硫石蜡基
胜利混 合原油	0.83	0.914 4	11.8	中间基	0.832 (K 值 11.8)	0.881 (K 值 12.0)	中间基 (I)	含硫中间基
大港混 合原油	0.14	0.889 6	11.8	中间基	0.860 (K 值 11.4)	0.887 (K 值 12.0)	环烷-中间 基(N-I)	低硫环烷-中间基
胜利原油 (孤岛)	2.03	0.957 4	11.6	中间基	0.891 (K 值 10.7)	0.936 (K 值 11.4)	环烷基 (N)	含硫环烷基
新疆克拉 玛依原油	0.04	0.868 9	12.2~12.3	石蜡基	0.828 (K 值 11.9)	0.895 (K 值 11.9)	中间基 (I)	低硫中间基
玉门混 合原油	0.18	0.852 0	12.3	石蜡基	0.818 (K 值 12.0)	0.870 (K 值 12.3)	石蜡基 (P)	低硫石蜡基

值得指出的是,目前采用的各种原油分类方法,均是针对可蒸出组分进行的,未涉及到真空蒸馏不挥发组分的性质。已有研究表明,按目前的分类方法,基属相同的原油,其减压渣油的性质可能相差甚远。针对我国原油可挥发组分少的特点,深入进行减压渣油的物化性质研究是非常必要的,以期得到一种对减压渣油的分类方法。石油大学重质油加工国家实验室正在进行该项工作。

随着勘探开发技术的进步和普通原油储量增长有限,目前大约有占世界产量 5% 的密度大、粘度大的重质原油,即稠油得到开发,起到了弥补普通原油不足的作用。根据 1981 年有关资料估算,全世界普通原油资源为 $3\ 600 \times 10^8$ t,可采储量为 $1\ 350 \times 10^8$ t;而稠油资源有 $9\ 000 \times 10^8$ t,可采储量为 $1\ 800 \times 10^8$ t。稠油的勘探开发工作在我国已受到重视,稠油的产量逐年提高。由于稠油的特点是粘稠,给原油的输送带来困难,因此各油田均将所采稠油混入一些稀油中,这将给加工带来一些新的问题。根据中国石油天然气总公司勘探开发研究院的推荐,稠油的划分标准如表 I-2-4。

表 I-2-4 稠油的分类

指 标	动力粘度/(Pa·s) (50℃)	相对密度 d_{4}^{20}
稠 油	$10^1 \sim 10^2$	0.934~1.000
沥 青	$>10^2$	>1.000

第三节 原油的取样和脱水

一、原油的取样

原油取样的代表性,直接影响原油评价结果的实用价值。

原油取样应遵循《石油产品试验方法》GB/T 4756 规定。在矿区取样时,应与有关地质人员联系,根据具体情况,从油井出口取得单井样品,或从集油站取得混合油样,或将单井油样按日产量混对得到相应油井的混合油样。

取样时要详细记载地质和取样情况:油井名称、层位、油层深度、采油方式、平均日产量及取样日期、取样负责人及送样单位等。油桶必须保证清洁、坚固和良好的密封性。油桶上应有明显的标记。

二、原油脱水

原油一般含水,原油含水影响原油的性质分析,因此,对含水量高于 0.5%(质量分数)的原油,除根据要求测定含水原油的性质外,都必须先进行脱水。原油脱水可根据 SY 2051-77 规定的方法进行,也可以采用其他方法。常用方法有以下几种:

1. 高压釜脱水 原油在高压釜内温度保持在 150℃ 左右,压力小于 15 kgf/cm²*, 时间为 4~5 h,也可同时加入 0.5%(质量分数)左右的破乳剂以提高破乳脱水的效果。一般可以把水脱到 0.5%(质量分数)以下。

2. 蒸馏脱水法 将原油置于矮颈蒸馏瓶内,慢慢升温,馏出部位要有适当的保温措施。此时,轻馏分与水分一起被蒸出,然后分去馏出物中的水分,轻馏分倒回蒸馏瓶内冷却后的原油中,混合摇匀即可。蒸馏时气相温度保持在 150~200℃,这样,原油中的水分才能脱去。此法的缺点是轻馏分容易损失。因此要注意接口的密封及馏出物的冷却。

3. 静置脱水法 对含水量高、密度较小的原油在高于凝点温度(约高出 10~20℃)下静置,待水分沉降后即可分去。该法只能脱去部分水分,静置时要加回流冷凝器,以免轻馏分损失。

4. 热化学脱水法 在分液漏斗中,每 100 g 原油加入若干破乳剂,如 SP169 或 BP169,激烈摇动 5min 后,将其放在 70℃ 水浴中加热沉降 4 h,然后分出沉降于分液漏斗底部的水分,即得脱水原油。此法的缺点是轻馏分易损失,同时,破乳剂对不同原油的效果不同,应选用合适的破乳剂。

5. 闪蒸脱水法 闪蒸脱水装置示意图见图 I-3-1。含水原油经沉降脱去游离水后,置于原油储管 1 中,由考克 2 进入加热管 3,被加热到 180~220℃ 后进入闪蒸器 4,在闪蒸器中分离为气、液两相,气相经冷凝冷却后得到轻油和水分,分离除去轻油中的水分,把轻油与冷却后液相混合均匀,即得到脱水后原油。

* 1kgf/cm²=9.806 65×10⁴Pa,以下同此。

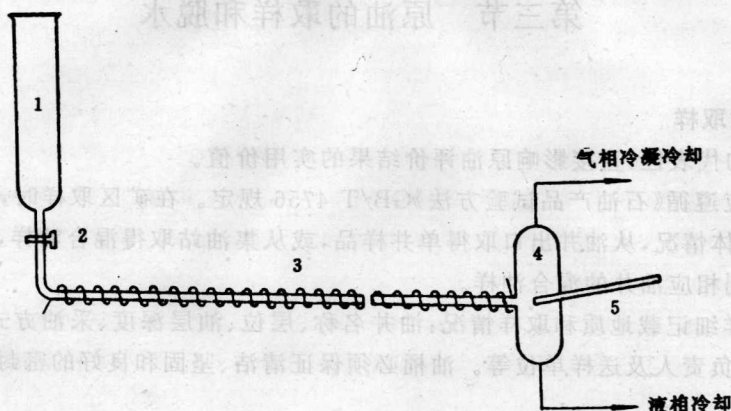


图 I-3-1 原油闪蒸脱水示意图

1—原油储管;2—考克;3—加热线;4—闪蒸器;5—温度计

第四节 原油一般性质的测定

在进行原油性质的测定时,首先应测定未脱水原油的含水量、含盐量和机械杂质。如果原油含水 $>0.5\%$,应先将原油脱水,然后对脱水原油进行其他项目分析。

对原油一般性质的测定项目见表 I-4-1。

表 I-4-1 原油一般性质的测定项目及试验方法

分析项目	试验方法
水分(脱水前、后)	GB/T 2538-88
含盐量(脱水前、后)	GB/T 2538-88, GB/T 6532-86(91)
机械杂质	GB/T 511-88
密度 (20 °C, 50 °C)	GB/T 2538-88, GB/T 1884-92, GB/T 1885-83(91)
运动粘度 (50 °C, 70 °C)	GB/T 2538-88, GB/T 265-88, GB/T 1137-89
凝点、倾点	GB/T 2538-88
闪点(开口, 闭口)	GB/T 267-88, GB/T 261-83(91)
残炭	GB/T 2538-88
灰分	GB/T 508-85(91)
酸值	GB/T 2304-87
硫含量	GB/T 2538-88, 荧光法定硫
氮含量	克氏定氮法, 库仑法
沥青质	正庚烷沉淀法
胶质	氧化铝吸附法
蜡含量	氧化铝吸附法, 蒸馏法
馏程	GB/T 2538-88
平均相对分子质量	见本节(三)
碳、氢含量	半微量法、元素分析仪分析法
金属含量(镍、钒、铁、铜、铅)	原子吸收光谱法

注:① 经热处理的原油,需放置 48 h 后再测其性质。

② 测馏程时,记录初馏点、100 °C 前馏出量的体积分数,以后,每升高 20 °C 记录总馏出量,至 300 °C, 停止蒸馏。

③ 元素分析仪测定低氮含量[$<1\%$ (质量分数)]时不准确。

④ 蜡含量的测定建议使用吸附法。

由于输油管线的设计及其他设计方面的需要,还应测定原油不同温度下的密度和运动粘度。如果原油在室温下凝固,至少要测两个温度下的液体密度及两个温度下的液体粘度。

表中所列的测定项目,其测定方法大部分可参照《石油产品试验方法》^[4,5]一书,但根据原油的特点,某些分析要求不能完全适用于原油,故应作适当修改。这里提出几点注意事项和误差范围的初步意见,供参考。原油在开采及输送过程中,随着热处理条件的不同或放置时间的不同,对原油的凝点会有一些影响。原来提出在测定原油凝点时,其两次平行试验的差值不得超过 2℃,但常不易达到,根据我们的实践及参考国外资料,建议同一操作者,在同一时间内,对同一原油的两次平行试验的差值可允许在 3℃以内,而对不同操作者,或在不同时间,测定其差值可在 5℃以内。

原油和重油的运动粘度测定可按 SY 2409—75 方法,但有时不易达到所规定的误差的要求,所以建议对逆流法测定运动粘度的误差可暂规定为不超过算术平均值的 2%。

原油及其产品硫含量测定,平行试验结果的差值不超过其算术平均值的 10%,当试样的硫含量小于 0.1%(质量分数)时,平行试验结果的差值可以允许不超过其算术平均值的 15%。

原油性质测定中的沥青质、胶质、蜡含量,氮含量、相对分子质量,碳、氢元素及微量金属含量等的测定尚无标准试验方法。现将所用的方法包括盐含量测定(GB/T 6532)介绍于后:

(一) 氧化铝吸附法测定原油的沥青质、胶质及蜡含量

一、概 说

原油的沥青质、胶质和蜡含量是评价原油的重要指标,直接影响原油加工方案的拟定。

沥青质、胶质的成分并不十分固定,是很多物质的综合体,由不同测定方法得到的结果是不同的。目前的测定方法大多数是根据沥青质、胶质在不同溶剂中的溶解度不同及不同吸附剂对它们的吸附能力不同和其他物理性质的差异来实施的。

一般,把在室温下呈固态的烃类称为蜡,这些烃类随相对分子质量增大,其熔点由室温升高到 80℃左右。对于同一原油,因蜡含量测定方法不同,结果差别很大。所以,只有在同样条件下测定的结果,才能进行比较。

原油中的胶质具有抗凝作用,会影响蜡的结晶,并与蜡一起沉淀,因此,在测定蜡含量之前,需先除去胶质。除去胶质的方法有两类,一类是快速蒸馏法,一类是吸附法。这两类方法所测结果不同。一般,吸附法测得的含蜡量高于蒸馏法,原因是快速蒸馏除去胶质时,可能有部分蜡在高温蒸馏时受热而裂化成小分子的缘故。蒸馏法又称霍特(Holde)法,国外至今仍在使用,可用于数据对比。吸附法所用的吸附剂,过去多为硅胶,近年来采用效果更好的氧化铝。

氧化铝吸附法测定沥青质、胶质和蜡含量,需要两份试样,其中一份试样用正庚烷沉淀出沥青质,并用正庚烷回流除去沉淀中夹杂的油蜡及胶质后,用苯回流溶解沉淀,除去溶剂,得到沥青质的含量;另一份试样经氧化铝吸附色谱分为“油加蜡”及“沥青质加胶质”两部分,其中,“油加蜡”部分以苯-丙酮混合物为脱蜡溶剂,用冷冻析出法测定蜡含量,从“沥青质加胶质”量中减去沥青质含量,得到胶质含量。

二、仪器及设备

1. 沥青质测定器:见图 I-4-1,包括 2 个 24 号磨口锥形烧瓶、抽提器及冷凝器。
2. 玻璃漏斗:G₄ 孔径 3~4 μm。
3. 电热恒温水浴:两孔。
4. 电热板:0.6~1.8 kW,功率可调。

5. 真空烘箱:264-1 型, $\phi 300 \times 320$ mm。

6. 吸附柱:见图 I-4-2。吸附柱外面带循环水夹套。

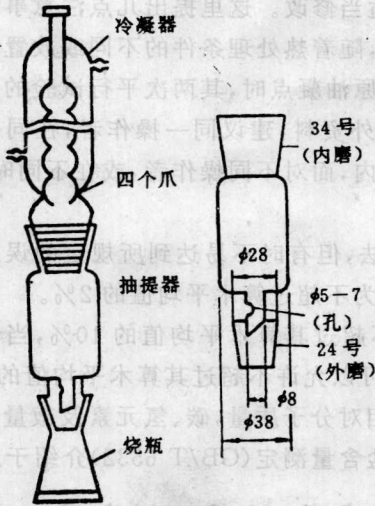


图 I-4-1 沥青质测定器及抽提器尺寸

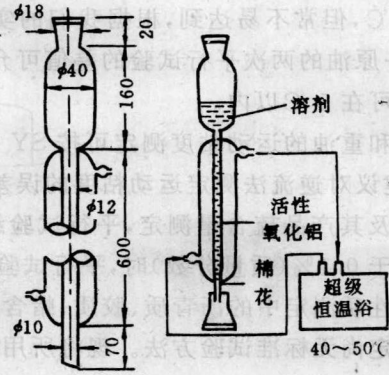


图 I-4-2 吸附柱尺寸及吸附流程图

7. 吸滤装置:见图 I-4-3,可用 100 mL 锥形烧瓶和玻璃耐酸漏斗 G_3 ($\phi 38$ mm)。

8. 超级恒温水浴。

9. 马福炉。

10. 锥形烧瓶:19 号磨口,100 mL。

11. 天平:可称准至 0.001 g。

12. 水流泵。

13. 保温瓶:两只。

三、试剂和材料

1. 正庚烷:化学纯。

2. 苯:化学纯。

3. 石油醚:60~90 °C,脱去芳烃。

4. 乙醇:分析纯。

5. 氧化铝:层析用,100~200 目,中性。处理方法如下:于马福炉内在 500 °C 下焙烧 6 h,取出后立即放到带活塞的真空干燥器中,冷至室温后装入已称过质量的细口瓶中,按焙烧后氧化铝质量加入 1% (质量分数) 蒸馏水,将塞子塞紧,用力振荡 5 min,静置 24 h,备用。

6. 丙酮:化学纯。

7. 脱蜡溶剂:苯、丙酮按 1:1 体积比混合而成。

8. 干冰。

9. 工业乙醇。

四、测定步骤

1. 测定沥青质含量

1) 称取 1~2 g 试样 (m_1) 于质量恒定的 24 号磨口锥形烧瓶 1 中,按每克试样加溶剂 30 mL 之比例加入正庚烷。

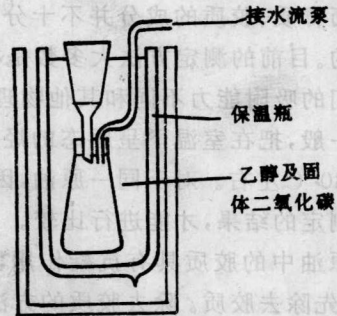


图 I-4-3 测定含蜡量的吸滤装置