



石油地质实验原理及分析方法

Principles and Analytic Methods of Petroleum Geology Experiments

主编 申家年 冯进来

■ 哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书较完整地介绍了一般石油地质实验原理、分析方法及测试过程,包括常规储层物性、矿物成分、原油物理性质、有机地化分析、地层水分析等内容。为充分体现分析测试过程的通用性和可对比性,在内容组织上特别加强了国家标准和行业标准的介绍。

本书可用于石油勘探开发相关专业的本科生和研究生作为石油地质实验课程的教材,也适合于石油地质专业技术人员作为了解一般地质实验技术的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石油地质实验原理及分析方法/申家年,冯进来主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2012.8

ISBN 978-7-5603-3566-7

I. ①石… II. ①申…②冯… III. ①石油天然气地质-实验
IV. ①P618.130.2-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 056070 号

策划编辑 赵 静

责任编辑 刘 瑶

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 15 插页 1 字数 352 千字

版 次 2012 年 8 月第 1 版 2012 年 8 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5603-3566-7

定 价 30.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

器对同一样品连续进行两次测试计算,其结果之差不应大于 3 g/mol 。

(2) 再现性。在不同实验室,正确使用本操作方法,不同实验人员对同一样品进行两次测试计算,其结果之差不应大于 25 g/mol 。

一般而言,原油相对分子质量随着密度增大而增大;原油馏分相对分子质量随其沸程的增高而增大。

随着油田注水开发,轻组分的流失和其他氧化作用,使得原油相对分子质量有增大的变化趋势。测定原油相对分子质量能比较明显地表明原油的特性变化。了解地层情况,控制原油分子量增大的因素,有利指导油田开发。松辽盆地原油平均相对分子质量主要在 $350 \sim 550$ 之间,平均为 423 (图 4.15)。

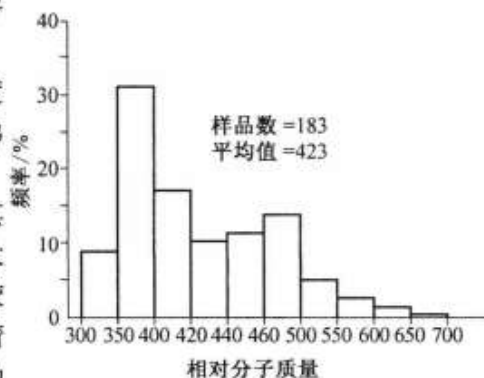


图 4.15 松辽盆地原油平均分子质量

4.6 原油中蜡、胶质、沥青质含量的测定

原油中蜡的含量是指原油中蜡的总量,以质量分数表示。

原油中的蜡一般是指常温下为固态的烃类。它们通常在石油中处于溶解状态,但如果温度降低到一定程度,其溶解度降低,就会有一部分结晶析出。按其结晶形状不同,蜡又可分为两种:一种是结晶较大,一般呈板状结晶的称为石蜡;另一种呈细微结晶的微晶形蜡称之为地蜡。

从来源来看,石蜡通常从原油的中间馏分($300 \sim 400^\circ\text{C}$)中分离出来;地蜡一般从原油的高沸点馏分中分离出来。因此地蜡是比石蜡具有更高相对分子质量的烃类。一般石蜡的相对分子质量为 $300 \sim 500$ 。地蜡相对分子质量为 $500 \sim 700$ 。从化学组成来看,石蜡的主要成分是正构烷烃,含有少量的异构烷烃、环烷烃以及极少量的芳香烃;地蜡由于分离困难,对其组成的认识还存在分歧,但一般认为以环状烃为主。

胶质是原油中非烃化合物的一部分,它的成分并不十分固定。它能很好地溶于石油馏分、苯、氯仿、二硫化碳,但不溶于乙醇。胶质溶解在石油中形成的是真溶液(沥青质在石油中形成的是胶体溶液)。胶质具有很强的着色能力,油品的颜色主要是胶质的存在造成的。

原油中沥青质的含量较少,一般小于 1% 。沥青质是一种高相对分子质量(大于 1000 以上)具有多环结构的黑色固体物质,不溶于酒精和石油醚,易溶于苯、氯仿、二硫化碳。沥青质含量增高时,原油质量变坏。

原油中蜡、胶质、沥青质含量测定尚无国家标准;石油行业有 2 个相关标准:SY/T 7550—2004 原油中蜡、胶质、沥青质含量测定法和 SY/T 0537—2008 原油中蜡含量测定法。下面介绍 SY/T 7550—2004 原油中蜡、胶质、沥青质含量测定法。

4.6.1 方法概述

沥青质(Asphaltenes),原油中不溶于正庚烷、溶于甲苯的组分。

胶质(Resins),预处理后的原油在氧化铝色谱柱上吸附,用石油醚和甲苯冲洗时不能脱附的部分,扣除沥青质后的组分。

蜡(Wax),氧化铝吸附色谱法得到的油蜡组分,用甲苯丙酮(1:1)为脱蜡溶剂经冷冻结晶析出的组分。

一份试样用正庚烷溶解,滤出不溶物,用正庚烷回流除去不溶物中夹杂的油蜡及胶质后,用甲苯回流溶解沥青质,除去溶剂,求得沥青质的含量。另一份试样经氧化铝色谱柱分离出油蜡部分,再以甲苯-丙酮混合物为脱蜡溶剂,用冷冻结晶法测定蜡含量。用差减法得到胶质含量,流程如图4.16所示。

4.6.2 仪器设备

沥青质测定器,如图4.17所示,包括两个24号磨口锥形瓶、抽提器及冷凝器;蜡含量测定仪,如图4.18,滤板孔径20~30 μm ;超级恒温水浴,能控制温度波动范围 $\pm 0.5^\circ\text{C}$;电热套,0.6~1.8 kW,功率可调;油浴,可设定温度120 $^\circ\text{C}$;水浴,0.6~1.8 kW,功率可调;真空烘箱,可使温度保持在105~110 $^\circ\text{C}$;玻璃吸附柱,吸附柱外面带循环水夹套;高温炉,最高温度不低于800 $^\circ\text{C}$;锥形瓶,100 mL;烧杯,50 mL;真空泵,吸滤用;分析天平,感量0.0001 g;干燥器。

4.6.3 试剂

正庚烷,分析纯;甲苯,分析纯;石油醚,分析纯,60~90 $^\circ\text{C}$;氧化铝,层析用,0.15~0.076 mm(100~200目),中性;丙酮,分析纯;乙醇,工业级。

4.6.4 准备工作

(1) 取样应按GB/T 4756执行。样品应放在密闭容器中。

(2) 按GB/T 260或GB/T 8929方法测定水含量。当水的质量分数大于0.5%时,则应先按照GB/T 2538进行脱水。

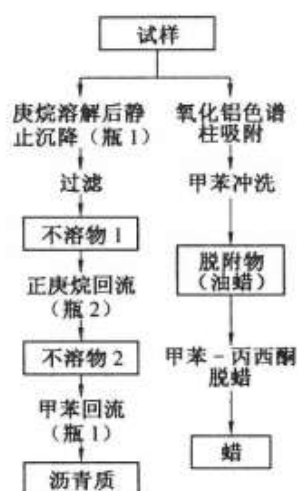


图4.16 原油中蜡、胶质、沥青质含量测定流程

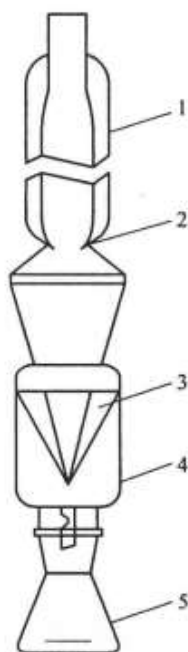


图4.17 沥青质测定器
1—冷凝器;2—四个爪;3—滤纸;
4—抽提器;5—磨口三角瓶

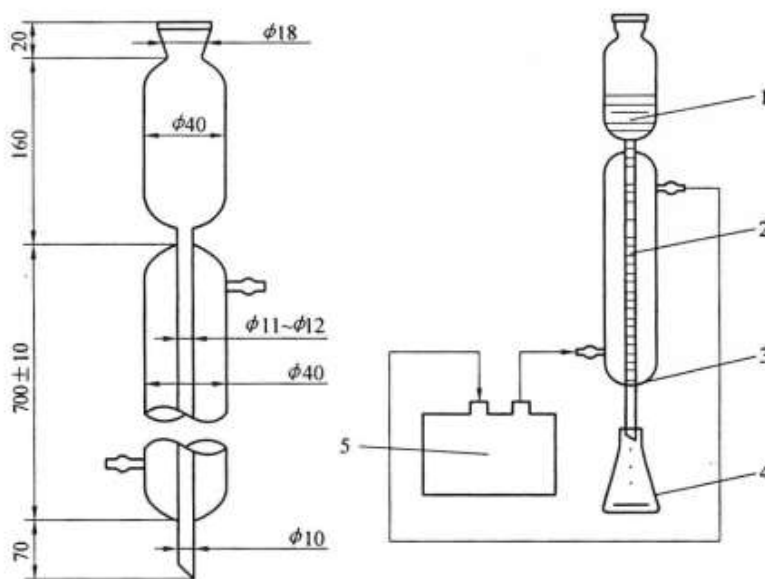


图 4.18 色层分离示意图

1—溶剂;2—活性氧化铝;3—脱脂棉;4—接收瓶;5—恒温水浴

(3) 在蒸馏瓶中称取 100 g 左右的油样,准确至 0.01 g,记为 W_1 ;常压蒸馏至液相温度达 260 °C。蒸馏装置符合 GB/T 255 规定的石油产品馏程测定装置技术条件,但温度计需插入液相距瓶底 (2 ± 0.5) mm。控制流出速率约每秒钟 1 滴,不间断连续蒸馏至 260 °C,结束蒸馏。油样冷却至室温,称取残油量记为 W_2 ,计算求得残油收率 Y ,将残油进行各组分的测定。

(4) 将氧化铝于高温炉内在 550 °C 焙烧 6 h,取出后立即放入干燥器中,冷却至室温后装入细口瓶中,按焙烧后氧化铝质量加入 1% 蒸馏水,盖紧塞子用力振荡 5 min,静置 24 h 后备用。

4.6.5 试验步骤

1. 测定沥青质含量

(1) 在恒重的 24 号磨口锥形瓶(瓶 1)中称取处理过的残油试样 1 ~ 2 g,称准至 0.000 1 g,记为 W_3 ,按每克试样加溶剂 30 mL 的比例加入正庚烷。

(2) 按图 4.17 所示将瓶 1 与冷凝器相连,置于电热套上,打开冷却水,加热回流 30 min。

(3) 停止加热,待溶剂冷却后取下瓶 1,盖好塞子,在暗处静置至少 60 min。

(4) 在装有定量中速滤纸的玻璃漏斗上用倾泻法过滤,滤液收集于瓶 2 中,用 50 ~ 60 °C 的正庚烷 30 mL 分 3 次洗涤瓶 1 中的残留物,洗涤滤液入瓶 2 中。

(5) 折叠带有不溶物 1 的滤纸并放入抽提器内,将瓶 2(盛有滤液)与抽提器、冷凝器相连,在电热套上回流 60 min。

(6) 回流完毕后,冷却,取下瓶 2。在瓶 1 中加甲苯 30 mL 并与抽提器、冷凝器相连,在电热套上回流 60 min。

(7) 回流完毕后,冷却,取下瓶1,在通风橱内将锥形瓶放入120℃油浴中蒸去大部分溶剂,至近干,然后移入真空烘箱内,在105~110℃及53.3~66.7 kPa负压下干燥60 min,取出放在干燥器内冷却40 min称量,至恒重,准确至0.000 1 g,求得沥青质质量 m_1 。

2. 测定蜡含量及胶质含量

(1) 按图4.18所示将吸附柱与超级恒温水浴相连,循环水温保持在(45±1)℃,吸附柱下端塞少许脱脂棉,加入活化处理后的氧化铝30 g并敲紧,用20 mL石油醚润湿柱子,吸附柱下面用恒重的锥形瓶(100 mL)接收流出液。

(2) 在小烧杯(50 mL)中称取处理过的残油试样约1 g,准确至0.000 1 g,记为 W_4 。在水浴上加热至试样熔化后,加入10 mL石油醚稀释试样。待吸附柱上部石油醚进入氧化铝层时,倒入稀释的试样,并用10 mL石油醚分3次洗涤锥形瓶,洗涤液倒入吸附柱,待溶液全部进入氧化铝层后,随即加入少量氧化铝于吸附柱中。

(3) 加入60 mL甲苯冲洗油蜡,流出液流出速度应保持在2~3 mL/min,至无馏出液为止。

(4) 取下锥形瓶,在通风橱内将锥形瓶放入120℃油浴中蒸去大部分溶剂,至近干,然后将锥形瓶放到真空烘箱中,在100~110℃及21~35 kPa负压下,保持60 min,取出放在干燥器内冷却40 min称量,至恒重,准确至0.000 1 g,求得油蜡质量 m_2 。

(5) 向油蜡中加入30 mL脱蜡溶剂(甲苯与丙酮1:1混合),然后在水浴上慢慢加热,待溶液透明后再冷却至室温,将此混合液转入蜡含量测定仪的试样冷却筒中,再用10 mL脱蜡溶剂分3次洗涤锥形瓶,洗涤液倒入试样冷却筒中。

(6) 将蜡含量测定仪降温至(-20±0.5)℃,把试样冷却筒放入蜡含量测定仪中,不断搅拌试样,保持30 min。

(7) 把蜡含量测定仪的过滤漏斗(预冷至-20℃)吊置在试样冷却筒中,用真空泵抽滤被析出的蜡,保持滤速为每秒1滴左右。当蜡层上的溶液将滤尽时,一次加入20 mL预冷至-20℃的脱蜡溶剂,洗涤蜡含量测定仪的过滤漏斗、试样冷却筒内壁和蜡层,当脱蜡溶剂在蜡层上消失后,继续抽滤5 min。

(8) 从测定仪中取出试样冷却筒,用预热至30~40℃的石油醚100 mL将冷却筒、蜡含量测定仪过滤漏斗上的蜡溶解在恒重的锥形瓶(100 mL)中。

(9) 在通风橱内将锥形瓶放入水浴中蒸去大部分溶剂,至近干,移入真空烘箱内,在100~110℃及53.3~66.7 kPa负压下,保持60 min。取出锥形瓶放在干燥器中冷却40 min称量,至恒重,准确至0.000 1 g,求得蜡质量 m_3 。

4.6.6 计算

沥青质含量 ω_1 、蜡含量 ω_2 、胶质含量 ω_3 以质量分数(%)表示,分别按式(4.5)、式(4.6)、式(4.7)计算,残油率 Y 按式(4.8)计算。

$$\omega_1 = \frac{m_1}{W_3} \times Y \times 100\% \quad (4.5)$$

$$\omega_2 = \frac{m_2}{W_4} \times Y \times 100\% \quad (4.6)$$

$$\omega_3 = \left(1 - \frac{m_2}{W_4} - \frac{m_1}{W_3}\right) \times Y \times 100\% \quad (4.7)$$