

石油产品酸值测定方法比较及影响因素探讨

李海燕, 张艳, 吴莱萍, 许金山
(中国石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博 255400)

摘要: 介绍国内外石油产品酸值测定的标准方法及其各自的特点和差别, 并采用常用的 3 种分析方法对多种石油产品进行分析比较。确定适合原油酸值测定的方法为电位滴定法, 探讨了影响酸值准确性的几种主要因素, 提出了与原油酸值测定相适应的分析条件。
关键词: 酸值 标准方法 原油 影响因素
中图分类号: TE622.1 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2011)04-0280-04

1 概述

酸值是石油及其产品的一项重要指标, 它的大小在一定程度上表示了石油产品中酸性物质的含量。了解酸性物质的含量及分布有利于更好的控制产品质量, 防止设备的腐蚀和安全事故的发生。

生。

我国主要原油的一般性质见表 1。目前中国石化齐鲁分公司胜利炼油厂除了加工进口原油外, 胜利高硫高酸原油的比例较以往有了较大幅度的提高, 2011 年预计可达 45% 左右。

表 1 我国主要原油的一般性质

名称	大庆	胜利	辽河	北疆	长庆	华北	中原
密度(20℃)/(g·cm ⁻³)	0.8517	0.9326	0.9443	0.9070	0.8351	0.8840	0.8548
运动黏度(20℃)/(mm ² ·s ⁻¹)	31.15	271.03	209.90	100.75	10.18	68.63	14.62
凝点/℃	33	14	0	-18	21	38	32
w(蜡), %	26.30	9.10	8.30	7.40	22.70	15.60	20.50
酸值(KOH)/(mg·g ⁻¹)	0.01	1.27	3.30	4.51	0.48	0.14	0.38
w(庚烷沥青质), %	0.00	1.42	1.80	0.10	0.21	0.54	0.17
w(残炭), %	3.10	7.22	9.35	4.75	2.30	6.43	4.10
w(硫), %	0.11	1.03	0.26	0.13	0.06	0.55	0.57
w(氮), %	0.16	0.37	0.41	0.22	0.11	0.53	0.17
镍含量/(μg·g ⁻¹)	3.06	26.38	46.80	9.80	1.35	10.99	3.40
钒含量/(μg·g ⁻¹)	0.04	1.61	1.11	0.42	0.34	0.32	2.80
原油基	低硫石蜡基	含硫中间基	低硫环烷-中间基	低硫石蜡-中间基	低硫中间-石蜡基	含硫石蜡基	含硫石蜡基

由表 1 可看出, 胜利高硫高酸原油属于含硫中间基原油, 酸值(KOH) 为 1.27 mg/g, 因此该项指标也成为炼厂重点关注的原油主要指标之一。近期, 在中国石化齐鲁分公司研究院正在进行的公司级优化项目“原油脱钙技术攻关”中, 酸值也是一个重要的分析项目, 尤其是对于保障设备的长安稳运行更为重要。因此选择准确适宜的原油酸值分析方法, 不仅对生产具有较好的指导作用,

而且对相关研究课题也具有一定实际意义。测定石油产品酸值的方法较多, 本文就常用几种测定方法进行比较, 并对测定原油酸值的影响因素进行探讨。

收稿日期: 2011-08-27; 修回日期: 2011-10-26。
作者简介: 李海燕(1982—), 女, 工程师。2006 年毕业于中国石油大学(华东) 化学工程与工艺专业, 现在中国石化齐鲁分公司研究院从事油品分析工作。电话: 0533-7512106。

2 测定方法的比较

2.1 国内外主要的测定方法

一些发达国家以及国际标准化组织提出了一系列石油产品酸值的测定方法。本文以我国常用的石油产品酸值测定标准和权威的美国材料与试验协会(ASTM) 标准为例,对有关标准进行讨论比

较。我国常用的标准是 GB/T7304、GB/T4945 和 GB/T264,美国材料与试验协会常用的酸值测定标准有 ASTM D664、ASTM D974、ASTM D3242 和 ASTM D3339^[1]。其中,GB/T7304 和 ASTM D664 基本相同、GB/T4945 和 ASTM D974 相同,其主要内容见表 2。

表 2 酸值测定的主要标准

标准编号	GB/T7304 (ASTM D664)	GB/T 264	GB/T4945 (ASTM D974)	ASTM D3242	ASTM D3339
原理	电位滴定	酸碱滴定	酸碱滴定	酸碱滴定	酸碱滴定
适用范围	石油产品和润滑剂以及添加剂	石油产品	石油产品和润滑剂	酸值(KOH) 在 0 ~ 0. 1mg/g 的航空燃料	石油产品和润滑剂以及添加剂
滴定剂	KOH 的异丙醇溶液	KOH 的乙醇溶液	KOH 的异丙醇溶液	KOH 的异丙醇溶液	KOH 的异丙醇溶液
滴定溶剂	甲苯异丙醇和水的混合溶液	沸腾的乙醇溶液	甲苯异丙醇和水的混合溶液	甲苯异丙醇和水的混合溶液	甲苯异丙醇和水的混合溶液
终点判断	电位突跃	碱性蓝由蓝色变粉色	对蔡酚苯由橙色变绿色	对蔡酚苯由橙色变绿色	对蔡酚苯由橙色变绿色

由表 2 可看出,GB/T264 使用的滴定剂是 KOH 的乙醇溶液,滴定溶剂是沸腾的乙醇溶液; GB/T7304、ASTM D974、ASTM D3242、ASTM D3339 中使用的滴定剂都是 KOH 的异丙醇溶液,滴定溶剂均为甲苯异丙醇和水的混合溶液。

按照终点判断方式,酸值测定标准方法可分为颜色指示滴定法和电位滴定法两类^[2]。GB/T264、ASTM D974、ASTM D3242 和 ASTM D3339 属于颜色指示滴定法,颜色指示滴定法具有简便无需特殊设备的特点,但深色油品及部分油品的终点难以判断; GB/T7304 为电位滴定法,电位滴定法是借助电极电位变化来确定化学计量点的滴定方法,不受溶液有色、浑浊等限制,可替代指示剂法的测定,是酸值测定方法的未来发展趋势。

2.2 常用酸值测定方法的比较

目前在实际工作中常用标准方法: GB/T7304、GB/T264 和 GB/T4945,因此主要对这 3 种方法进行比较,不同石油产品酸值测量结果见表 3。

由表 3 数据可知: ①在测定机油、柴油、煤油等浅颜色石油油品的酸值时,如果油样酸值很小,方法 GB/T7304 和 GB/T4945 得到的数据比较接近,而方法 GB/T264 得到的数值偏小; 如果油样酸值(KOH) 大于 0. 2 mg/g,采用方法 GB/T7304、GB/T264 和 GB/T4945 得到的酸值结果都很接

近。因此,在测定石油产品的酸值时,最好选用 GB/T7304 或 GB/T4945,GB/T264 只能用来测定酸值较高的油样; ②在测定原油及渣油等深色油品的酸值时,适合采用方法 GB/T7304。因为方法 GB/T264 和 GB/T4945 都用指示剂的终点颜色变化来判断,终点的判断是靠人眼对颜色的变化进行的,当油品颜色比较深时,颜色的变化受到干扰而无法判断准确。方法 GB/T7304 采用的是电位滴定法,当滴定到达终点时,测量电位发生明显的突跃点作为终点,消除人为因素影响,分析结果重复性较好。

表 3 不同石油产品及原油酸值的测定

试样	酸值(KOH) /(mg · g ⁻¹)		
	GB/T7304	GB/T264	GB/T4945
导热油	0. 072	0. 041	0. 069
柴油	0. 12	0. 07	0. 13
汽油	0. 28	0. 24	0. 27
压缩机油 1 [#]	5. 66	5. 60	5. 58
压缩机油 2 [#]	5. 03	5. 06	5. 04
减粘煤油	0. 45	0. 43	0. 46
孤岛原油	1. 28	终点无法判断	终点无法判断
辽河原油	4. 52	终点无法判断	终点无法判断
渣油	2. 90	终点无法判断	终点无法判断

综上所述,在轻质油的酸值分析时,可以采

用方法 GB/T7304、GB/T264 和 GB/T4945,但方法 GB/T264 只能做酸值较大油品的分析。在做原油和深色油品酸值的测定时,应该采用方法 GB/T7304。因此,下面重点探讨用方法 GB/T7304 测定原油酸值,并对影响因素及试验条件进行讨论。

3 试验部分

3.1 方法概述

方法 GB/T7304 适用于测定石油产品和润滑剂(包括合成油)以及添加剂中酸性和碱性物质。步骤是将试样溶解在滴定溶剂中,并且在电磁搅拌器上搅拌一定时间后,以氢氧化钾异丙醇标准溶液为滴定剂进行电位滴定,取曲线的突跃点为滴定终点。

3.2 试剂

试验所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水;滴定溶剂:异丙醇、甲苯和水混合的溶液;滴定剂:0.1 mol/L 氢氧化钾异丙醇标准溶液。

滴定溶剂的配制:500 mL 甲苯和 5 mL 水加到 495 mL 的异丙醇中,混合均匀。

滴定剂的配制:称取 6 g 固体氢氧化钾加入 1 L 异丙醇中,煮沸 10 min。将溶液静止 2 d,然后将上层清液吸出,溶液存在耐化学腐蚀瓶中。

3.3 主要仪器

带有复合电极的 785 Titino 滴定仪;10,100,

500 mL 量筒;150 mL 烧杯;1 L 容量瓶。

4 结果与讨论

4.1 滴定步长对分析结果的影响

在滴定过程中,每滴滴定剂的体积被称为滴定步长,步长太小时,延长分析时间;步长太大时分析结果的准确性、重复性将变差。取胜利原油和伊朗原油的混合油进行试验。结果见表 4。

表 4 步长值对酸值的影响						
步长值/(mL·滴 ⁻¹)	0.03	0.05	0.07	0.08	0.10	0.12
酸值(KOH) /(mg·g ⁻¹)						
第 1 次测定	1.86	2.09	2.09	2.14	2.22	2.40
第 2 次测定	1.85	1.89	2.12	2.10	2.32	2.24
第 3 次测定	1.90	1.95	2.10	2.16	2.11	2.11

由表 4 可看出,当滴定步长较小时,因每次滴加的溶液量太少,受仪器噪声等因素的干扰,酸值测定结果的平行性较差,同时也会延长分析时间。当逐渐增大步长到一定量时,分析结果的准确性和重复性较好;而步长太大时分析结果的准确性、重复性将变差,步长值的设定与原油酸值大小有关。从试验结果可知,对于酸值(KOH) 2.0 mg/g 左右的原油,合适的滴定步长为 0.07 mL/滴。

4.2 样品量对分析结果的影响

虽然方法 GB/T7304 规定了不同的酸值范围对应的称样量,但按照标准规定原油不能完全溶解,改变试样的称样量测定酸值见表 5。

表 5 称样量对酸值的影响							
称样量/g	0.424 2	0.501 6	0.605 4	1.217 4	1.847 2	2.276 2	2.691 0
酸值(KOH) /(mg·g ⁻¹)	1.76	1.99	2.10	2.13	2.06	1.96	1.80

由表 5 可看出,称样量太少,样品的代表性不强,滴定误差大;称样量太大,样品在滴定溶剂中溶解不完全,使分析结果偏小,还可能出现油污包裹电极的现象,使电极响应迟缓。适宜的样品量,不仅能加快溶解速度,而且均能起到增大终点电位突跃的作用。在测定原油酸值时,适宜的称样

量以 0.6~2.0 g 为准。

4.3 突跃幅度对酸值测定的影响

在电位滴定中,突跃幅度的设定会影响突跃点的判断,而且突跃点的判断会直接影响到分析结果。称取样品测量其酸值,其测试的结果列于表 6。

表 6 突跃幅度对酸值的影响									
突跃幅度/mV	1	3	5	6	15	25	40	50	>50
酸值(KOH) /(mg·g ⁻¹)	18.79	18.79	24.41	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58	无法检测

从表 6 可以看出,当突跃幅度设定小于 6 mV 时,酸值的测定值是不稳定的,而且变化幅度较

大;但是,当突跃幅度在 6~50 mV 时,则其酸值稳定。所以突跃幅度的选择原则是:宁大勿小,但是过大时,则会出现无法测定的情况,因此突跃幅度一般设定为 15 mV。

4.4 样品溶解方式对结果的影响

样品完全溶解是准确测定其酸值的前提,对于易于溶解的油样,在室温下加入甲苯:水:异丙醇的混合溶液就可以完全溶解;对于原油则需要加热后才能够完全溶解,如果加热后还不能完全溶解,可以先用甲苯将原油溶解,然后加入相应比例的异丙醇和水 [V(甲苯):V(异丙醇):V(水)=500:495:5]^[4]。采用上述两种方式进行酸值测试,其中,方式 1 为将样品中加入配制好的滴定溶剂,方式 2 为先用甲苯将原油溶解,再加入相应比例的异丙醇和水 [V(甲苯):V(异丙醇):V(水)=500:495:5],测试结果见表 7。

表 7 溶剂顺序对酸值(KOH)的影响 mg/g				
样品编号	1	2	3	4
方式 1	0.37	0.41	0.89	1.56
方式 2	0.58	0.64	1.16	1.90

从表 7 可看出,对于难溶解的样品,采样方式 2 即先加入甲苯再加入相应比例的异丙醇和水,油品的溶解性较好,更有利于酸值分析。这是因为甲苯起溶解作用,异丙醇起稳定作用。

5 结论

通过对不同的常用石油产品酸值测定方法的分析比较,得出了它们的特点和差别,然后重点对适宜于测定原油酸值的方法 GB/T7304 各种影响因素进行探讨。

(1) 在测定石油产品的酸值时,最好选用 GB/T7304 或 GB/T4945,GB/T264 只能用来测定酸值较高的油样;在测定原油和深色油品酸值时,采用 GB/T7304 较适宜。

(2) 步长值的设定会影响酸值测定结果,对于酸值 (KOH) 2.0 mg/g 左右的原油,合适的试样滴定步长值为 0.07 mL/滴。

(3) 测定原油酸值时,称样量太小,没有代表性;称样量太大,不易于溶解。原油的称量范围为 0.6~2.0 g。当油样难溶时,先用甲苯溶解,再加入相应比例的异丙醇和水,有利于油样的溶解。

(4) 突跃幅度的设定会影响分析结果,一般设定为 15 mV。

参考文献

[1] 田松柏,马秀艳. 石油及石油产品酸值测定方法的比较 [J]. 石油炼制与化工,2002,33(12):49-52.
[2] 贺新安. 石油产品总酸值、总碱值终点滴定法的改进 [J]. 石油商技,2001,19(4):38-40.
[3] 王卫红. 原油酸值测定的探讨 [J]. 河南化工,2008(3):44-47.

COMPARISON ON TEST METHODS OF ACID VALUE OF PETROLEUM PRODUCTS AND INFLUENCING FACTORS

Li Haiyan, Zhang Yan, Wu Laiping, Xu Jinshan

(Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo Shandong 255400)

Abstract: This paper introduced the domestic and foreign standard test methods of acid value of petroleum products, including their respective characteristics and differences. Three commonly used methods were taken to analyze various petroleum products. Potentiometric titration method was selected. Several major factors influencing the accuracy of the method were studied, and appropriate test conditions for acid value were put forward.

Key words: acid value; standard method; crude oil; influencing factors

声明

本刊已被 CNKI 中国期刊全文数据库、中国科技期刊数据库、万方数据-数字化期刊群收录, 作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。若作者不同意文章被收录, 请在来稿时以书面形式向本刊声明, 本刊将做适当处理。