

原油精餾儀之介紹

一、前言

原油(crude oil)是一種由地下開採而取得之礦物性油料。其形成主要是動物或植物由於長期被埋在地下，經過地熱、壓力、酵素、細菌或放射性物質的作用累積數億年而形成，原油組成因產地皆有不同，即使在同一地點之油井，因開採時深度之不同，其組成亦異。原油之組成以碳與氫之化合物為主，同時含有微量之硫、氧、及氮等元素。典型的原油組成請參考表1。

不同產地的

原油經提煉後之石油產品性質及產量亦不相同。為能有效評估原油所產出之各餾份產率及各餾份性質，在實驗室中以精餾儀透過原油的蒸餾及取得各餾份物，並分析

表 1. 典型的原油組成

| 組成 | wt% |
|------|-------------------|
| 碳(C) | 82.2-87.1 |
| 氫(H) | 11.7-14.7 |
| 硫(S) | 0.1-3.0 |
| 氮(N) | 0.1-1.5 |
| 氧(O) | 0.1-4.5 |
| 金屬 | 0.03 |
| 顏色 | 白色、棕色、綠色、黃色、深黑色皆有 |

塑化煉油技術處

其物、化性質，以作為提供原油蒸餾單元操作時的原油餾份產率及性質的依據。

二、原油簡介

原油分析之前，首要為原油基本性質分析，用以確定原油之品質，原油需要分析項目與典型性質如表 2 所示：

表 2. 原油分析項目、檢驗方法與典型性質

| 項目 | 檢驗方法 | 阿拉伯重質原油 | 科威特原油 |
|------------------------|-------------|---------|--------|
| 密度(g/cm ³) | ASTM-D4052 | 0.8893 | 0.8707 |
| °API | ASTM-D4052 | 27.5 | 30.9 |
| 流動點(°C) | ASTM-D5950 | <-30 | <-30 |
| Ni(ppm) | ASTM-D5708A | 17.924 | 10.623 |
| Fe(ppm) | ASTM-D5708A | <0.5 | 0.922 |
| V(ppm) | ASTM-D5708A | 59.822 | 35.045 |
| 殘碳量(wt%) | ASTM-D4530 | 8.0 | 6.3 |
| 水含量(vol%) | ASTM-D95 | 0.0 | 0.01 |
| BSW(vol%) | ASTM-D1796 | 0.05 | 0.1 |
| 酸價(mgKOH/g) | ASTM-D1494 | 0.417 | 0.03 |
| RSH(ppm) | ASTM-D3227 | 130.4 | 141.1 |
| H ₂ S(ppm) | UOP-163 | 54 | 55 |
| 硫含量(wt%) | ASTM-D2622 | 2.804 | 2.602 |
| 柏油糖(wt%) | ASTM-D6560 | 3.78 | 1.93 |

針對上表所列分析項目中，主要分析項目說明如下：

- 美制比重，°API

石油工業專用的一種度量單位，與一般所用之比重不同，比重愈小的油品其美制比重愈大。

$$°API = (141.5 / sp.gr) - 131.5$$

比重與美制比重都是指在 60°F 下每單位體積的重量，一般原油都在 20 ~ 45°API。

- 硫含量

以重量百分率來表示硫含量，範圍在 0.1 ~ 5% 左右，一般以 0.5% 硫含量來區分酸原油及甜原油。

- 殘碳量

以蒸餾方式來測定剩餘的焦碳含量。

- 金屬含量

某些金屬如鎳、釩和銅等，即使含量很少也會嚴重影響觸媒的活性，而減少高價值產品

表3.

| 類別 | 特性 | 通用分子式 | 分子結構 |
|-----|-----------------------------------|---------------|------|
| 石蠟烴 | 許多碳原子以單鍵相鍵結，其他則全和氫原子鍵結 | C_nH_{2n+2} | |
| 烯屬烴 | 至少有兩個碳原子是以雙鍵鍵結 | C_nH_{2n} | |
| 環烷烴 | 環烷烴中所有的碳原子都是以飽和鍵和碳或氫原子鍵結，但分子呈閉鏈結構 | C_nH_{2n} | |
| 芳香烴 | 包含有一個苯環，雖是由不飽和鍵所構成，但性質非常穩定 | C_nH_n | |

的產率。
 其他未項目亦須進行分析，以利評估蒸餾後之產品性質。
 原油碳氫化合物組成可依其分子結構的不同將其區分為石蠟烴、烯屬烴、環烷烴及芳香烴等四類，其特性如下表3.所示：

依其分子結構的含量不同又可將原油區分為石蠟基原油、環烷基原油及中間基原油等三種，分述如下：

- 石蠟基原油 (paraffin base)
 所含之碳氫化合物以直鏈烴為主，油中含蠟多，為蠟、良質的車用潤滑油及高級煤油之來源。

- 環烷基原油 (naphthene base)
 以含環形之烷烴為主，油中不含蠟，但含較多之柏油成份，適合作為煉製氣油、屋頂及鋪路柏油。

- 中間基原油 (intermediate base or mixed base)
 性質介於石蠟基與環烷基性質之間。

三、原油評估方法

為能了解原油蒸餾時的產率及餾份物性質，在實驗室中主要係依 D2892 與 D5236 等蒸

餾設備(如表 4.)，其蒸餾設備如圖 1. 所示，其蒸餾的原理主要依化合物沸點高低順序將餾份物分成 LPG、Naphtha、Kerosene、LGO、AR、VGO、VR 等產物，收集各餾出物並計算其產率。並藉由計算得到原油真實沸點曲線 (True Boiling Point Curve.. TBP) 如圖 2。同時分析所收集的各餾份物的物、化性質，然後將數據建立資料庫以便進行模擬計算，評估原油產率及產品品質之好壞。

表 4. D2892 與 D5236 的比較

| 項次 | 方法 | ASTM D-2892 | ASTM D-5236 |
|----|-----------------|-------------|-------------|
| | 入料種類 | 原油 | 常壓塔底油 |
| | 蒸餾板數 | 14-18 | 1 |
| | 迴流比 | 5:1 | --- |
| | 大氣相當溫度(AET, °C) | 5-400 | 400-565 |
| | 操作壓力(mmHg) | 常壓、100、2 | 1 |

註 大氣相當溫度(AET, Atmospheric Equivalent Temperature)即儀器在低壓蒸餾操作時，相當於常壓時的溫度



圖1. 原油精餾儀

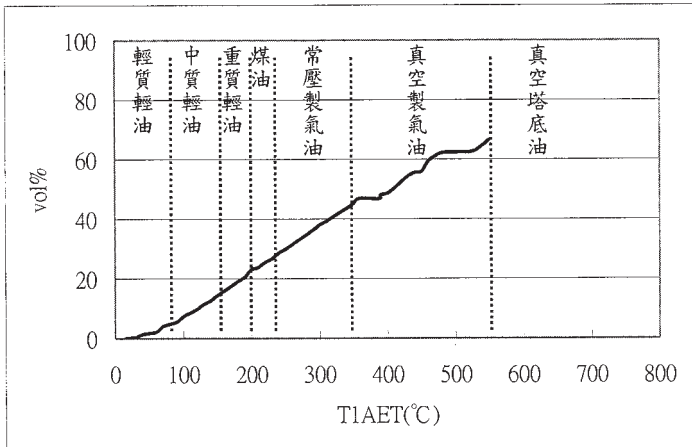


圖2. 溫度對蒸餾體積百分率

圖3. D2892儀器圖示

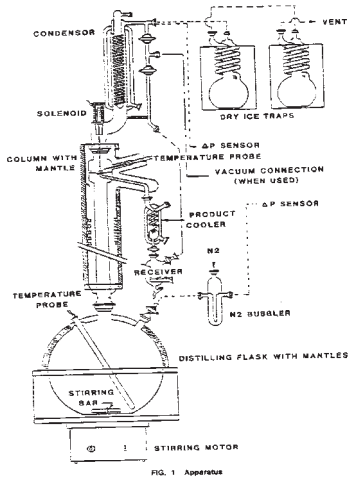


FIG. 1 Apparatus

四、ASTM D2892原理及操作概述

(4.1) 原理

D2892與D5236的分析可針對每一種原油提供每一個固定溫度範圍餾物的產率和其物化性質，使其分析結果在商業上可作為原油買賣的參考依據，同時亦可用來作為煉製時，原油混合摻配計算的參考，使其在煉製上能產生最大之利益。

ASTM D2892操作原理，係利用不同的沸點來分離並收集餾份物。此測試方法提供了一個效率和時間的折衷方法，用來幫助我們比較現場實際煉製和實驗室裏的蒸餾資料。此方法適用的管柱所使用的設備標準都是特殊的，具代表性的儀器如圖3.所示。

(4.2)操作概述

主要操作程序均依電腦控制及設定如圖4，可分為脫丁烷、常壓(760mmHg蒸餾、減壓100mmHg蒸餾、減壓2mmHg蒸餾等階段，各階段的操作如表5。D2892最高操作溫度為400°C，因此可分析任何的石油混合物，但不適用於分析液化石油氣、輕質輕油和餾物起始溫度大於400°C之物質，及超出儀器的限制沸點範圍的物質。

利用分離的體積及蒸餾時的溫度，可製作溫度對蒸餾體積百分率的圖形，簡稱為TBP曲線，其圖形請參考圖5。

圖4. D2892的電腦控制及設定

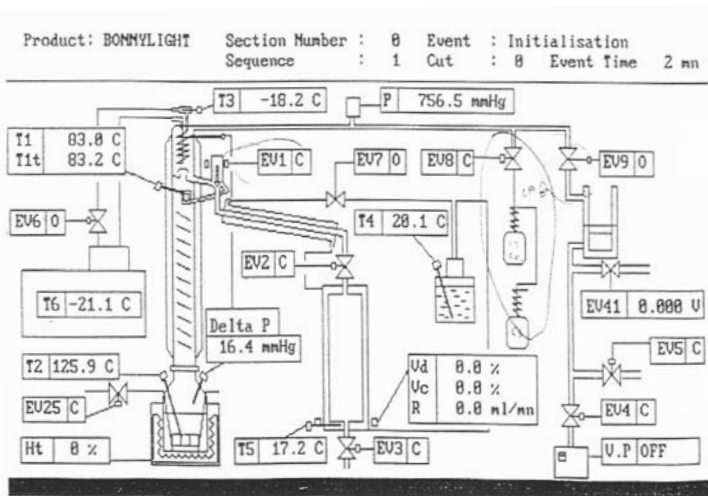


表 5. D2892 各階段的操作比較

| 各階段 操作名稱 | 操作壓力 (mmHg) | 溫度範圍 (°C) | 取得餾份名稱 |
|------------------|----------------|--------------|--|
| 脫丁烷 | 760 | ~15 | 液化石油氣(LPG) |
| 常壓蒸餾 760mmHg | 760 | 15~180 | 輕質輕油(Light Naphtha, 15~71°C) 中質輕油(Medium Naphtha, 71~166°C) 重質輕油(Heavy Naphtha, 166~180°C) |
| 減壓蒸餾 100 mmHg | 100 | 180~280 | 重質輕油(Heavy Naphtha, 180~193°C) 煤油(Kerosene, 193~232°C) 柴油(LGO, 232~280°C) |
| 減壓蒸餾 2 mmHg | 2 | 280~380 | 柴油(LGO, 280~343°C) 常壓殘餘油(AR, >343°C) |

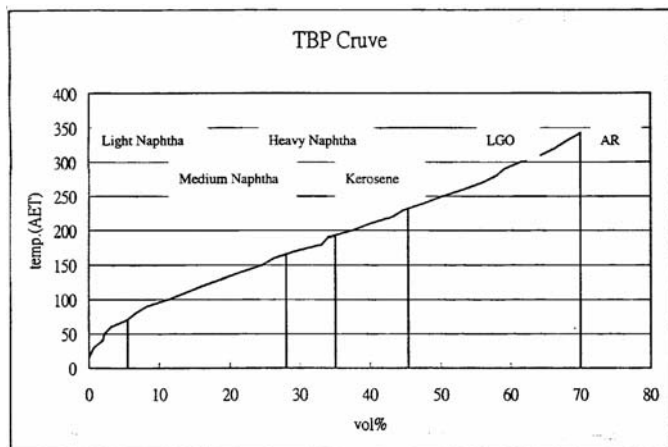


圖 5. D2892 之 TBP 曲線

五、ASTM D5236之原理及操作概述

(5.1)原理

D5236測試方法是決定重質碳氫化合物價值的方法，其原理為將重質碳氫化合物氣化再以全量抽出的方式，利用具有低壓挾帶分離的儀器 (potstill) 進行蒸餾操作。最大可達到的溫度為 $565^{\circ}\text{C}(1050^{\circ}\text{F})$ 。其圖型如圖 6 所示。

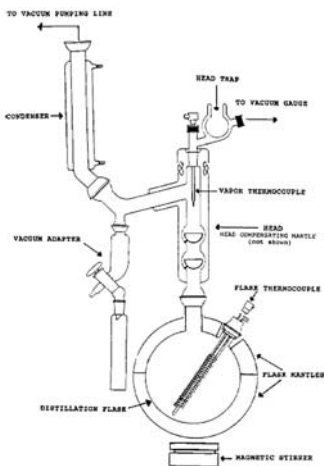


圖6. D5236儀器圖示

ASTM D5236操作原理同ASTM D2892，操作程序為 1mmHg 蒸餾，板數為1板。將D2892分餾完成後之常壓殘餘油 (AR)，以ASTM D5236方法進行AR之分析。操作程序為減壓 1mmHg 蒸餾，主要餾份產物為VGO ($370\sim 475$ 、 $475\sim 525$ 、 $525\sim 550^{\circ}\text{C}$)及VR ($>550^{\circ}\text{C}$)。

(5.2)操作概述

將一個已知體積的樣品，在絕對壓力介於 $6.6\sim 0.013\text{KPa}$ (1mmHg)、指定的蒸餾速率下被蒸餾。獲得每一個餾份的質量及密度，繪出其溫度對體積百分比的蒸餾曲線 (圖(請參考圖7))。

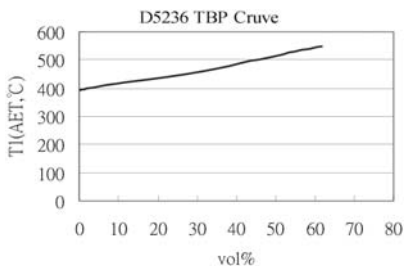


圖7. D5236之TBP曲線

經由D2892與D5236操作以體積對溫度做圖即可得到原油蒸餾曲線TBP(true boiling point)，請參考圖2。

六、各餾份之分析簡介

將D2892、D5236蒸餾所得的各餾出物，依收集餾出物的不同其分析項目如下表所示。

在各餾份性質分析完成後，將獲得之分析數據資料建立原油資料庫，以利進行原油摻配煉製時使用。

七、原油精餾儀對原油資料庫的應用

| 餾份 | 性質 | 密度 | 蒸氣壓 | 硫含量 | 硫醇 | PON A | 酸價 | 閃火點 | 凝固點 | 發煙點 | 流動點 | Ni/Fe/V |
|----------------|----|----|-----|-----|----|-------|----|-----|-----|-----|-----|---------|
| LPG | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | | | | | | |
| Light naphtha | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | | | | |
| Medium naphtha | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | | | | |
| Heavy naphtha | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | | |
| Kerosene | | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | | |
| AGO | | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | ◎ | | | ◎ | |
| AR | | ◎ | | ◎ | ◎ | | ◎ | | | | ◎ | ◎ |

將原油精餾儀分餾所得之餾份的數據，輸入Aspen Passman或Crude manager等軟體建立原油資料庫。原油資料庫建立後，即可利用軟體將原油混摻，並計算出各餾份之產率及性質。作為公司購油參考、PIMS產銷應用、生管原油混摻、排程參考及製程操作使用。

原油資料庫建立之後，可以利用Aspen Passman或Crude manager軟體，重新切割所需要之餾份溫度範圍。進而得到所需要之餾份產率及該餾份之性質，作為原油實際生產時，產率、性質之預測。

八、結論

原油精餾儀是實驗室評估原油的重要方法，可藉由試驗結果建立TBP曲線，並分析不同溫度餾份之產率及性質以建立原油資料庫。再藉由Aspen passman或Crude manager軟體計算各餾份產率及性質，同時亦可模擬摻配數種原油並預測所需餾份產率及性質。以作為

公司購油參考、PIMS 產銷規劃時的生產管理原油混摻、煉製排程的參考及製程操作調整的依據。

總之，精餾儀是實驗室評估原油不同餾份產率及性質的重要方法。利用精餾儀所建立之原油資料庫，提供煉油廠品質管控與產量之預估，是相當重要的參考數據。

參考文獻

1. “ASTM D-2892-90 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum(15-Theoretical Plate Column)”
2. GECL MINIDIST PLUS 儀器操作手冊
3. “ASTM D-5236-99a Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures(Vacuum Potstill Method)”
4. “石油產品及其應用(上冊)”，中國石油股份有限公司，2000