

石油产品

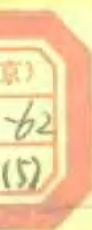


测试意义指南 (第五版)

George V. Dyroff 编

高振环 章龙江 译 叶敬东 校

石油工业出版社



TE626-62

905(5) · 084486

石油产品测试意义指南

(第五版)

George W. Dyroff 编

高振环 董龙 译

叶敬东

校



200425165

石油工业出版社

(京)新登字 082 号

内 容 提 要

本文阐述了 ASTM 和 IP 提供的石油及其产品的标准试验和评价方法,包括原油、气体燃料和轻烃、石油溶剂、车用汽油、航空燃料、柴油机及非航空燃气轮机燃料、供热与发电燃料、润滑油、润滑脂、石油蜡及矿脂、白油和橡胶用石油润滑油的用途、特性及其性能评价的试验程序和分析评价。

此书可作为指导性参考书,具有实际参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

石油产品测试意义指南/(美)戴罗夫(Dyroff, G. V.)编著;高震环,章龙江译. —北京:石油工业出版社,1994. 7

书名原文:Manual on Significance of Tests for Petroleum Products
ISBN 7-5021-1229-4

I. 石…

II. ①G…②高…③章…

III. 石油产品-试验-方法

IV. TD626

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里 2 区 1 号楼)

大庆石油学院印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 32 开 8 $\frac{3}{4}$ 印张 5 插页 190 千字 印 1—1000

1994 年 7 月北京第 1 版 1994 年 7 月北京第 1 次印刷

定价:9.00 元

序

在美国材料试验协会(ASTM)和石油学会(IP)的共同努力下,这本 ASTM 指南(第五版)终于面世了。ASTM 和 IP 长期提供石油及其产品的标准试验和评价方法,其中许多标准方法已经成为国际公认的确定的产品质量的依据。

本书可作为指导性参考书,阐明 ASTM 和 IP 测试结果,这些结果在商业文本中准确地描述了石油原料及其产品。为使编排有序,第一章只涉及一种主要的原料或成品。每章大体包括如下内容:

- (a)原料或产品及其已有或预期用途的准确描述;
- (b)在上述用途中,决定材料特性的基本质量特征的概述;
- (c)质量评价的特殊试验和分析程序;
- (d)进一步阅读的建议。

由于每章作为一个独立的整体,许多试验可以用于几种产品,因而会出现内容上的重复。不过,笔者以为,重复比反复查阅更容易让人接受。

虽然此书将周期性地修订,但是,仍然不能保证所引用的试验方法或规格是通用的。可以从“ASTM 标准年鉴”和“IP 石油及产品标准”中查到最新的标准

在这次修订中,第 4 章车用汽油全部重新编写,第 5 章航空燃料和第 6 章柴油机及非航空燃气轮机燃料做了较大的修改。另外,对全书做了修订。

前 言

就石油及其产品的测试意义,提供可靠的参考书,不是一件简单的事情。试验方法规定着产品质量,质量可以定义为材料对其预期用途的适合程度。石油历史的本身,就是一个由大量石油成品与不断变化的质量标准编织而成的故事。

对于那些关注产品质量及其评价方法的人来说,意味着故事永远不会结束。在石油和天然气方面没有一成不变的标准,许多精心制订的试验程序,尽管它们曾经是评价原料及其成品的先进方法,但却已经变得陈旧,意义有限。许多过时的试验程序,已经被完全不同的试验和分析程序代替,后者给出精确而有意义的质量鉴定。其它有希望的新方法,也正处于检验或发展之中。

但是,任何新的试验或评价方法的采用,仍然不能构成质量标准 and 评价的“最后乐章”。这是永恒的艺术,对更新乐章的需要,即将来临。

目 录

前言

第 1 章 原油	1
1.1 引言	1
1.2 采样	1
1.3 初步分析	2
1.4 综合评价	8
1.5 作为发电燃料的原油	12
第 2 章 气体燃料和轻烃	14
2.1 引言	14
2.2 性能指标	17
第 3 章 石油溶剂	24
3.1 引言	24
3.2 产品规格	24
3.3 烃的分类	28
3.4 工业烃类溶剂	29
3.5 溶剂的试验方法	33
第 4 章 车用汽油	43
4.1 引言	43
4.2 汽油的等级	43
4.3 防爆性能	45
4.4 挥发性	47
4.5 其他性质	50

4.6	美国对汽油中混合添加剂和代用燃料的法 定限制	55
4.7	汽油—氧化酶混合物	57
第5章	航空燃料	64
5.1	引言	64
5.2	航空燃料的发展简史	64
5.3	航空汽油	65
5.4	喷气燃料	76
5.5	航空燃料添加剂	100
5.6	添加剂试验	109
第6章	陆地和船用柴油机及非航空燃气轮机燃料	115
6.1	引言	115
6.2	燃烧过程	117
6.3	一般燃料特征和规格	122
6.4	燃料特性及其试验	126
6.5	热值	135
第7章	供热与发电燃料	148
7.1	引言	148
7.2	燃烧设备	152
7.3	燃油的分类与规格	158
7.4	燃油的实验室试验及其意义	158
7.5	民用燃油的性能评价	171
7.6	煤油的性能评价	171
第8章	润滑油	177
8.1	引言	177
8.2	组成和生产	179

8.3	基本性质	180
8.4	汽车发动机润滑油	186
8.5	船用柴油机油	190
8.6	工业和铁路发动机油	192
8.7	燃气轮机润滑剂	193
8.8	气体发动机油	196
8.9	齿轮油	197
8.10	自动传动液	200
8.11	汽轮机油	201
8.12	液压油	203
8.13	其他润滑油	204
第9章	润滑脂	209
9.1	引言	209
9.2	组成	210
9.3	性质	211
9.4	性能评价及其意义	211
第10章	石油蜡及矿脂	228
10.1	引言	228
10.2	蜡的形成和精炼	228
10.3	定义	230
10.4	蜡的应用	231
10.5	性能指标	231
10.6	试验方法	241
10.7	典型石油蜡的检测	248
第11章	白油	251
11.1	引言	251

11.2	生产.....	251
11.3	纯度保护.....	252
11.4	质量评价.....	254
第 12 章	橡胶用石油润滑油	261
12.1	引言.....	261
12.2	橡胶润滑油的组成.....	263
12.3	组成对生产厂家的重要性.....	265
12.4	橡胶润滑油的分类.....	266
12.5	橡胶润滑油的物理性质.....	267
12.6	工艺油的特殊应用.....	269

第1章 原油

1.1 引言

只要在世界大多数地方的地下还能发现原油,那么,其成因就会继续成为科学家思索的问题。实际上,原油是有机物,由碳、氢和少量的硫、氮、氧及微量的钒、镍等金属元素组成。尽管碳氢化合物十分复杂,但主要是烷烃、环烷烃和芳烃。任一给定的原油都包含着数以千计的化合物,其复杂程度随原油的沸程而增加。

目前尚无一种全面而且公认的原油分类方法。所谓的元素分析,就是给出碳、氢、氮、氧和硫等主要元素的百分含量;化学分析则提供烷烃、环烷烃和芳烃的百分量。上述方法对预测原油能否炼制出各种产品是有价值的,但是,却没有说明这些产品的数量概念,为了获得这方面信息,需要增加其他评价方法。

1.2 采样

由于原油的性能随着温度、压力或者暴露于大气环境的时间长短而变化,因此,适当的采样就很重要了。如果允许像甲烷、乙烷、丙烷和丁烷这样的溶解性轻烃逃逸到大气中,那么相对密度、蒸气压力、辛烷值及蒸馏都将改变。采样的基本原则,是以某种方式从油田分离器、油罐、管线或其它容器中

取出真正能代表原油或其产品的个别样品或调合样品。取样的容器,应由不和原油的任何组分发生化学反应的材料制成,例如,硫化氢就会与普通钢制容器产生化学反应。采样可以是一次性的,也可以连续进行。不过,不同的采样方式有时需要不同的测试方法。采样的问题和程序上的要求,详见“石油及石油产品人工抽样的 ASTM 规程(D1057)”。

1.3 初步分析

原油的初步分析是依靠一定的标准试验提供一般性的资料。这些试验主要包括:油的分馏;用以表明比己烷轻的组分体积百分含量的烃类分析;以及一系列从一特定工序中怎样获得所需产品的实验。另外还有一些重要实验用以确定相对密度、硫含量、水和沉渣、粘度、倾点以及金属杂质。上述实验以及特性因数将予以简短讨论,并提供一些实验方法的参考书。(表 1.1 给出了四种典型原油的初步分析结果,它们分别产于美国、委内瑞拉、尼日利亚加拿大。)

1.3.1 重度

美国石油学会(API)的原油重度已进入多数定价体系。在散装油测量中,它用于校正其温度和容积。API 重度实验是一个简单用比重计测定原油重度的实验,在“原油和石油产品 API 重度的 ASTM 试验(相对密度计方法)(D287)”中有所描述。

1.3.2 硫、硫化氢和硫醇硫

原油中硫的含量是一个重要的品质指标,因为随着原油中硫含量的增加,炼油生产的复杂性和费用急剧增加。在一些

原油中硫含量可以为零,也可以高达百分之几。

表 1.1 典型原油的初步评估

		得克萨斯	委内瑞拉	尼日利亚	加拿大
API 重度	15.5°C	36.5	30.7	38.1	34.9
石蜡	%(重)	1.84	...	...	...
硫	%(重)	0.16	1.48	0.14	0.56
盐	lb/1000 bbl	7.0	<2.0	<2.0	3.0
粘度 SUS	25°C	41.0	107.0	38.4	47.8
	38°C	37.3	64.3	35.7	41.7
中沸点(特性因数)		11.76	11.95	11.90	11.89
闪点	°C	<-4(40)	<-4(40)	<-4(40)	<-4(40)
倾点	°C	-15(5)	-12(10)	2(35)	-12(10)
水与沉渣	%(体)	0.1	trace	trace	trace
色 度		2820	30100	2950	19340
雷德蒸汽压	38°C	3.2	2.5	6.9	8.4
总酸值		0.56	0.11	0.24	0.23
H ₂ S	lb/1000 bbl	0.5	0.8	0.0009	87.2
硫醇	lb/1000 bbl	<0.5	0.3	<0.0001	16.1
铁	ppm	8.0	10.0	7.0	5.0
镍	ppm	0.9	17.0	5.0	12.0
钒	ppm	0.7	175.0	0.2	2.0
铜		0	0	0	0
蒸馏					
初馏点	°C	<10(50)	<10(50)	<10(50)	<10(50)
5%		91(196)	95(203)	81(178)	68(155)
10%		118(245)	132(269)	104(220)	110(230)
20%		161(322)	187(369)	143(289)	148(299)
30%		203(398)	217(422)	191(375)	194(382)

续表

	得克萨斯	委内瑞拉	尼日利亚	加拿大
40%	238(461)	297(566)	232(450)	247(477)
50%	267(513)	358(677)	270(518)	301(573)
60%	300(572)	420(788)	311(592)	360(680)
70%	346(654)	486(907)	362(684)	422(792)
80%	404(759)	564(1047)	416(780)	478(892)
90%	473(884)		418(897)	556(10.32)
95%	538(1000)		534(994)	
干点 °C	556(1063)	584(1083)	563(1045)	566(1050)
回收 %	96	84	96	92
残余物 %	4	16	4	8
损失	0	0	0	0
	轻烃分析		% (体)	
乙烷	0.04	0.07	0.11	0.16
丙烷	0.28	0.38	0.95	1.13
1-丁烷	0.32	0.24	0.92	0.68
丁烷	0.71	0.91	1.96	2.23
1-戊烷	0.91	0.74	1.69	1.65
戊烷	0.97	1.29	1.57	1.93
2-甲基戊烷	0.82	0.77	1.02	1.18
3-甲基戊烷	04.40	0.37	0.53	0.75
己烷及更重烃类	95.55	95.23	91.25	90.28

在蒸馏过程中硫化氢逸出。一般讲,其他的硫化物集中在较重的蒸馏残渣里。残渣燃油中若含有稍过量的硫,将在市场上受到罚款。另外,联邦、州或地方政府的法律也常禁止将其

作为燃料。

原油中硫的含量通常是经过弹内氧化,使硫化物变成硫酸钡后得以确定,硫酸钡含量可由重量分析法测定。参见“石油产品中硫含量的 ASTM 实验(通常用氧弹法)(D129/IP61)”。

硫化氢和硫醇硫可用几种方法测定,炼厂可选择最适合的一种。硫化氢的一种测定方法,是通过蒸馏放出溶解气,然后用合适的化学溶液吸收这种气体,再分析此溶液从而确定硫化氢的含量。一种更常用的方法是电势滴定法,通过确定非水溶液中硫化银和硫醇银的含量来确定硫化氢和硫醇硫的数量。

1.3.3 含盐量

原油的含盐量变化幅度很大,这主要归于两方面:油田的产油过程和油船向炼厂的装运过程。即使微量的盐对炼厂的正常运行也是危险的,因为盐会在诸如蒸馏塔、加热炉和换热器等炼厂关键设备上不断地堆积。除在这些设备上结垢外,在运行过程中将有一些金属盐块脱落,并释放出腐蚀性酸。

一个广泛用来测定无机氯化物的方法是在非水溶液中采用电势滴定法,炼厂一般采用这类改进试验。沉淀、加热、化学处理和水混合都可降低盐含量。在较难处理的情况下,让强电流通过沉降器,可以起到作用。

1.3.4 水和沉渣

在炼制过程中,水和沉渣的出现,将带来严重的不利影响,如腐蚀、非均匀加热、换热器的堵塞以及对产品质量产生副作用。

原油的沉渣,通常是极端细小和分布均匀的颗粒,它们来自诸油层或钻井液,以砂子、土块、页岩或岩粒形式出现。其他

沉渣如大块壳状物,可以在管道、油箱和其生产运输设备中清除。水在原油中以微滴和乳状物形式出现,它会含有化学盐类和别的有害物质。

由于一些生产和经济上的原因,油田用于确定水和沉渣的方法不同于炼厂。油田一般在三种离心实验方法中,选择最适合于当地原油和特殊运行情况的一种。通常用加热法处理含蜡原油,用甲苯之类芳烃溶剂处理含沥青原油,其它样品则采用乳化剂。在炼厂,水份由蒸发而测得,沉渣则用萃取法测得。

上述方法均在“原油中水和沉渣的 ASTM 实验(D96)”,“石油产品和沥青材料中通过蒸馏法提取水的 ASTM 实验(D95/IP174)”,以及“原油的燃料油中通过提取法测量残渣的 ASTM 实验(D473/IP53)”中有所述及。

1.3.5 粘度和倾点

虽然粘度及其随温度变化的性质,对建立润滑油性能标准十分重要,但确定原油的粘度主要用于油田集输系统和炼厂油库与装置之间的管线和泵房的设计上。在这些系统中,粘度和倾点的确定为解决与原油相关的运输问题提供了关键资料。

在 25℃(77°F)和 100℃(212°F)两个不同温度下的粘度、运动粘度的测定程序,目前受到人们欢迎。实验结果经常转换成赛波特(Saybolt)单位表示。运动粘度是测定在重力作用下,液体流过玻璃粘度计的时间,这在“确定透明和不透明液体运动粘度的 ASTM 实验(包括动力粘度的计算)(D445/IP71)”中给以说明。有关赛波特单位转换的表格出现在“把运动粘度转换成赛波特通过用粘度或赛波特重油粘度的 ASTM 变换(D2161)”当中。

1.3.6 金属杂质

微量的金属组分,如铁、钠、镍、钒、铅和砷等对炼制过程中有副作用。这些金属使催化剂中毒,其中的一些还有另外的害处,例如,钒及其化合物会损坏透平叶片和裂解炉,钠会使炉壁出现问题。

由于有大量的实验技术可用于分析原油中的金属杂质,所以人们可根据个人所好采用其中的一种。在“燃气轮机燃料中微量金属的 ASTM 实验(原子吸收法)(D2788)”中描述了这样一个程序。

1.3.7 蒸馏

在原油的初步分析中,蒸馏条件是不理想的。实验时记录以下各点蒸气温度:初馏点、收集器中馏出物的体积百分含量分别为 5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、95、的各点以及干点。原油会在 260℃ 到 316℃ (500° 到 600°F) 之间裂化,这时可以发现蒸气温度不变,蒸馏速率却增加,且有烟状蒸气出现。为此,许多鉴定实验在大约 232℃ (450°F) 时终止蒸馏,然后降低其压力至 1mmHg 柱,这就使得蒸馏在降低温度的情况下继续进行直至终点而无裂化的危险。而后再把压力为 1mmHg 柱下的实际温度读数转换成大气压下的相应读数。这类蒸馏所需的仪器和程序在“石油产品减压蒸馏的 ASTM 实验(D1160)”中给出。如果需要的话,这类实验的程序可以很容易地改为大气压下开始蒸馏而在真空时结束。

1.3.8 轻烃分析

大多数原油分析和所有全面检验,都包括对溶解在石油中的轻烃分析,即包括从乙烷到戊烷甚至有到己烷的分析。这里所采用的仪器是气液分配色谱仪。若再加上一个恒温箱和具有适当灵敏度的检测系统,那就更令人满意了。这一实验的

阐述,见“用气相色谱法确定汽油中 C_2 至 C_5 烃类含量的 ASTM 测定法(D2427)”。

1.3.9 特性因数

把原油的一些重要特征联系起来的方法称为“特性因数”的经验关系式。在 Watson, Nelson 和 Murphy 等人建立的原始概念上虽有些变化或修正,但特性因数基本形式如下:

$$K = (T_b/S)^{1/3}$$

式中 T_b ——朗肯温标下的平均克分子沸点;

S ——在 15.5°C (60°F) 时的相对密度。

1.4 综合评价

初步分析所做的实验相对简单些。实验结果给出了有关石油质量有用而基本的描述,但它无法为预计原油成品的质量和数量提供足够资料,而需要一个更为综合的评价供给这种信息。每个炼厂都会使这种评价满足其特殊要求——好的润滑油料、最大的发动机燃料生产、喷气机和柴油机燃料等。评价以一真沸点蒸馏开始,简言之,这就是在良好的分级条件下进行的原油蒸馏。所用设备有:炼锅、加热器、填料分馏柱、冷凝器、收集器、温度记录仪和必要的真空泵及控制仪,以使蒸馏的靠后几级在真空状态下进行。有时再加一个二级冷凝器,以回收较轻的馏分,如丙烷和丁烷,它采用固体二氧化碳和丙酮,或其它适当的液体冷却剂制冷。这里还包括一类设备,使用象酸化氯化镉溶液之类试剂来吸收和测量排出的硫化氢气体。

把所需温度间隔内的顶部馏分样品从馏出物收集器中取