

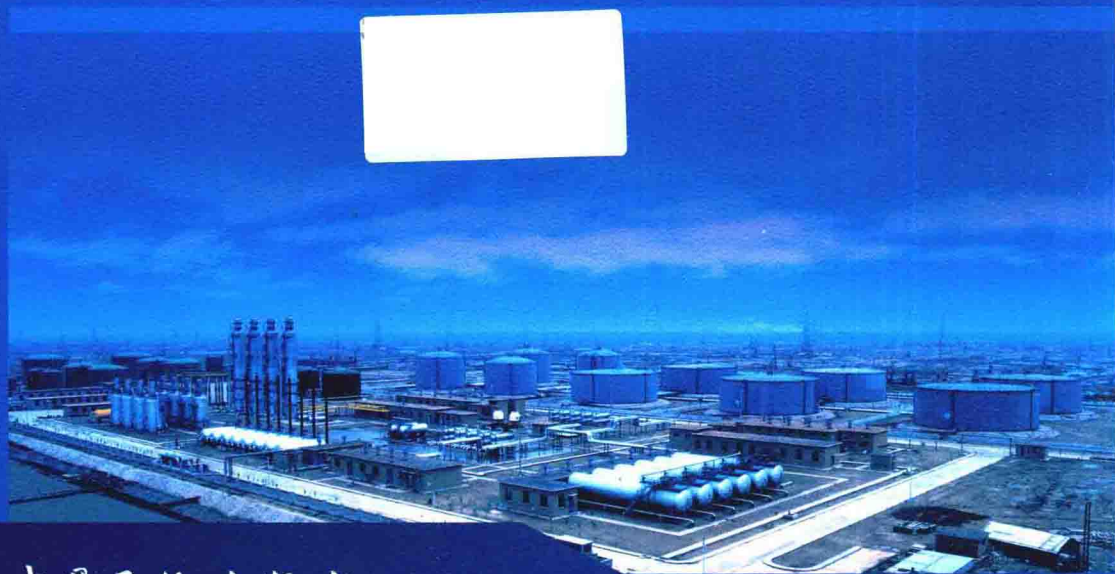


普通高等教育“十二五”规划教材
油气储运工程专业

储运油料学

熊云 主编 吴全才 刘 晓 副主编

CHUYUN YOULIAOXUE



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十二五”规划教材·油气储运工程专业

储 运 油 料 学

主 编 熊 云

副主编 吴全才 刘 晓

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要内容涵盖液体燃料、润滑油、润滑脂、特种液的性质、种类牌号及合理选用;对石油的化学组成、原油分类及性质、石油炼制方法、燃料油及润滑油添加剂的性质及分类、油料储存质量管理等也作了相应介绍。

本书可作为油气储运工程等专业的教材,也可供从事油料储运、科研、应用、销售和管理等工作的相关人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

储运油科学/熊云主编. —北京:中国石化出版社,2013. 11
普通高等教育“十二五”规划教材
ISBN 978 - 7 - 5114 - 2423 - 5

I. ①储… II. ①熊… III. ①石油与天然气储运 - 高等学校 - 教材 IV. ①TE8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 248175 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com

北京柏力行彩印有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 24.25 印张 601 千字

2014 年 1 月第 1 版 2014 年 1 月第 1 次印刷

定价:46.00 元



前 言

PREFACE

随着石油开采和石油化学工业的大力发展,石油产品的品种繁多、使用范围广,因其易蒸发、易渗漏、易被污染而变质、极易着火、爆炸等性质还具有影响面大、质量要求严格的特点。石油产品从炼油厂到消费者手中,均需经过生产、运输、储存和销售等环节,其中任何一个环节管理不善,都可能引起油料质量下降。这不仅浪费宝贵的资源,还可能因使用变质油品而影响设备的正常工作,甚至引起恶性事故,危及人民生命财产安全。随着新工艺、新技术和新设备的不断发展,对油料储运的质量要求愈来愈高,对相关工作人员的素质和高校教学质量的要求不断提高。

油料的储运涉及炼油厂、油库和使用部门中的储存、输送、加注和使用各个环节,应根据不同油料的特点,进行知识梳理进而科学管理,以便防止油料被污染而变质、预防油料氧化变质和蒸发损耗,以及防火防毒害等,确保油料的质和量。本书主要内容涵盖液体燃料、润滑油、润滑脂、特种液的性质、种类牌号及合理选用;对石油的化学组成、原油分类及性质、石油炼制方法、燃料油及润滑油添加剂的性质及分类、油料储存质量管理等也作了相应介绍。

本书由中国人民解放军后勤工程学院熊云、刘晓、许世海、范林君,沈阳工业大学吴全才,重庆科技学院王艳平,西安石油大学涂士祺,吉林化工学院涂洪军编著,全书由熊云主编。本书可作为油气储运工程等专业教材,也可供从事油料储运、科研、应用、销售和管理等工作的相关人员使用。



目 录

CONTENTS

第一章 概 述	(1)
第一节 石油生成与开采	(1)
第二节 石油化学组成	(2)
第三节 石油产品总分类	(8)
第四节 石油产品特性	(9)
第五节 油料与环保	(11)
第二章 原油分类及国产原油性质	(14)
第一节 原油分类方法	(14)
第二节 国产原油的性质	(16)
第三节 国外原油的性质	(19)
第三章 石油的炼制方法	(22)
第一节 原油评价及加工方案流程	(22)
第二节 液体燃料生产	(25)
第三节 润滑油生产	(46)
第四章 油品添加剂	(52)
第一节 石油添加剂分类标准	(52)
第二节 燃料添加剂	(54)
第三节 润滑油脂添加剂	(57)
第五章 液体燃料的性质及应用	(64)
第一节 液体燃料分类	(64)
第二节 汽 油	(65)
第三节 柴 油	(86)
第四节 喷气燃料	(108)
第五节 煤 油	(124)
第六节 溶剂油	(127)
第七节 燃料油	(131)
第八节 替代燃料的性质及应用	(142)
第六章 润滑油性质及应用	(159)
第一节 润滑油分类	(159)
第二节 润滑油组成	(160)
第三节 摩擦、磨损与润滑	(165)



第四节	润滑油的理化性能指标	(172)
第五节	内燃机油	(179)
第六节	齿轮油	(201)
第七节	液压油	(221)
第八节	汽轮机油	(251)
第九节	压缩机油	(263)
第十节	冷冻机油	(277)
第十一节	电气绝缘油	(290)
第十二节	全损耗系统用油	(300)
第七章	润滑脂的性质及应用	(303)
第一节	润滑脂分类	(303)
第二节	润滑脂组成	(305)
第三节	润滑脂的特点	(315)
第四节	润滑脂的理化性能指标	(316)
第五节	常用润滑脂品种	(325)
第六节	润滑脂的正确选用	(336)
第八章	特种液的性质及应用	(340)
第一节	制动液	(340)
第二节	冷却液	(346)
第九章	油料储运质量管理	(353)
第一节	油料储存质量管理	(353)
第二节	油料运输质量管理	(371)
第三节	油料储存年限	(378)
第四节	油料储存中的定期化验	(380)
参考文献		(382)

第一章 概述

油料是动力装备使用的液体燃料、润滑油、润滑脂和特种液的总称。绝大部分油料是石油通过加工得到的成品油。

第一节 石油生成与开采

一、石油生成

石油是包括自然界中存在的气态、液态和固态烃类化合物以及少量杂质组成的复杂混合物。生成石油的物质既有动物也有植物；生成石油的环境既可以是海相沉积，即石油是在海洋环境下的沉积物中生成的；也可以是陆相沉积，即在陆地上的湖泊环境下的沉积物中生成石油。

生成石油的原始材料是有机物质，这种有机物质既有陆生的，也有水生的，既包括动物，也包括植物，以繁殖量最大的低等生物为主。有机物质在水体中同泥砂和其他矿物质一起，在低洼的浅海或湖泊中沉积下来，形成了淤泥，称为有机淤泥。这种有机淤泥被新的沉积物覆盖，造成了氧气不能自由进入的还原环境。随着低洼地区的不断沉降，沉积物的不断加厚，有机淤泥承受的压力和温度不断地增大，同时在细菌、压力、温度和其他因素不断的作用下，处在还原环境中的有机物逐渐地变成石油。这是一个漫长复杂的变化过程，直到有机淤泥经过压实和固结作用而变成沉积岩石，形成石油岩层，在时间上往往是经过了数百万年甚至上亿年。

二、石油开采

在开采石油的过程中，油气从储层流入井底，当天然能量充足时，油气可以喷出井口；能量不足时，则需采取人工举升措施，把油流驱出地面。

（一）自喷采油法

依靠油层天然能量将原油采出地面，叫自喷采油。自喷采油的动力来源于油层压力，油层中的原油靠消耗部分油层压力流入井内。流入井内的原油又在剩余压力（流压）驱动下沿井筒向上举升，在向上举升的过程中又不断消耗压力，使得在油层高压下溶于原油内的一定量的天然气从原油中分离出来，在向上运动时，天然气的体积膨胀，降低井筒中液体的相对密度，将原油沿油管向上举升到井口。油层压力和气油比是油井自喷能力的两个主要指标。由于油层天然能量不断降低，因而，自喷采油期与油井开采期比较起来，相对是短的，油井自喷采油到一定阶段就要转为机械采油。从世界范围看，自喷采油所占采油井的比例是很低的。

（二）机械采油

由于油层天然能量不足或经自喷开采后能量逐渐下降，此时的地层能量不能保持油井自

喷或产量过低时，就必须利用机械能量举升进行采油。其方法主要有抽油机深井泵采油、潜油电泵采油、水力活塞泵采油和气举采油等。

（三）二次采油

利用人工补充地层能量（如注水、注气等）开采的采油方法。油藏经过一次采油以后，地层能量枯竭，以至不能以经济采油量继续生产。这时就要依靠注水、注气等人工方法来补充地层能量提高产油能力。有些油藏在开发初期就注水、注气，保持地层能量、延长有效开发期。经二次采油的采收率大致为 25% ~ 45%，个别条件好的油藏可达 50% 左右。

（四）三次采油

二次采油以后，实际上有一半以上的原油残留在地下，这些原油用水很难驱替出来，需要使用比注水、注气更为复杂的工艺技术手段才能采出，这就是三次采油，也就是人们通常所说的提高采收率阶段。经三次采油的最终采收率可达 45% ~ 70%。方法主要有 4 大类：

一是主要用于开采高黏度原油的热力采油方法；

二是混相驱油方法：通过采用醇类物质、烃类物质、CO₂ 气或惰性气体将油水两相混为一相，从而提高采收率；

三是化学驱油方法：包括聚合物驱和表面活性剂驱。聚合物驱是把水溶性聚合物加到注入水中，以增加注入水的黏度的方法，它是一种改善的水驱方法。表面活性剂驱是通过降低油水界面张力，促使油水增溶，改善岩石表面润湿性、改善流度比而提高驱油效率的一种提高采收率方法。

四是微生物法：将经选择的微生物注入油层，随之发生它们为生存而在油藏内增殖和运移作用，这种作用将有助于进一步降低留在油藏中的残余油，提高石油采收率。

第二节 石油化学组成

石油是从地层或海底开采出来的一种可燃的流动或半流动的黏稠液体；石油未加工以前叫原油。无论在性质上或化学组成上，石油都和常见的动物油或植物油不同，根据来源的不同，它又称为矿物油。

天然石油的颜色，绝大多数是黑色，但也有暗黑、暗绿、暗褐的，更有一些是赤褐、浅黄，乃至无色的，其密度一般小于 1000 kg/m³，介于 800 ~ 980 kg/m³ 之间，但也有个别例外，如伊朗某石油密度高达 1016 kg/m³，而美国加利福尼亚洲的石油低至 707 kg/m³。凝点也有高有低，我国原油的凝点有高达 36℃，也有低至 -50℃ 的。

各种石油外观、性质上的差异，是其化学组成不同的一种反映。为此，要研究石油及其产品的性质，必须从研究石油的化学组成入手。

一、石油元素组成

石油主要是由 C、H 及 S、O、N 五种元素组成，此外还有微量的金属元素和其他非金属元素，国产原油主要元素组成见表 1-1。在金属元素中有钒、镍、铁、铜、铝以及钙、钛、镁、钠、钴、锌等。非金属元素有氯、硅、磷、砷等。它们在原油中含量（质量分数）的一般范围是：碳为 83.0% ~ 87.0%，氢为 10.0% ~ 14.0%，硫为 0.05% ~ 8.00%，氮为 0.02% ~ 2.00%，氧为 0.05% ~ 2.00%。

表 1-1 原油元素组成

原油名称	元素组成(质量分数)/%				H/C(原子比)
	C	H	S	N	
大庆	85.87	13.73	0.10	0.16	1.90
胜利	86.26	12.20	0.80	0.44	1.68
孤岛	85.12	11.61	2.09	0.43	1.62
辽河	85.86	12.65	0.18	0.31	1.75
新疆	86.13	13.30	0.05	0.13	1.84
大港	85.67	13.40	0.12	0.23	1.86

原油中的含氧量一般是用减差法估算，而不直接测定。但这样得到的含氧量数据不够准确，故表中不予列出。

二、石油烃类组成

石油中的碳和氢元素组成烃。由于烃分子中所含碳氢两种原子数量不同和化学结构的不同，可以形成各种不同的烃：其中有链状烃也有环状烃；有饱和烃也有不饱和烃；有碳原子数很少相对分子质量很小的烃，也有碳原子数很多相对分子质量很大的烃。为了研究方便，常将结构和性质相似的烃归为一类。石油主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃三类烃组成，除个别种类的石油外，一般石油中不含烯烃，但它可在加工过程中产生。

(一) 烷烃

烷烃是石油的主要组分，其分子结构特点是碳原子间以单键相连成链状，其余价键为氢原子所饱和。碳链呈直链的称为正构烷烃，如正戊烷、正庚烷、正辛烷等。带侧链或支链的烷烃称为异构烷烃，石油中的烷烃主要为液体和固体。液体烷烃(包括正构烷烃和异构烷烃)是液体燃料的主要成分。

碳原子数大于3的烷烃，存在组成相同而结构不同的同分异构体，随分子中碳原子数的增多，同分异构体数量迅速增加。含4个碳原子的烷烃有2个同分异构体，而含10个碳原子烷烃，则可能有75个同分异构体。少一个氢原子的烷烃称为烷基，通常用R表示，如甲基、乙基、异丙基等。

常温常压下， $C_1 \sim C_4$ (即分子中含1~4个碳原子)的烷烃为气体； $C_5 \sim C_{16}$ 的烷烃为液体，是液体燃料的主要组分； C_{17} 以上的正构烷烃为固态，大都存在于柴油和润滑油馏分中。除甲烷和乙烷是无色无味气体外，其他易挥发的低分子烷烃具有汽油味，碳数多的高分子烷烃无气味，挥发性很小。烷烃是非极性化合物，几乎不溶于水，但易溶于有机溶剂。几种烷烃的性质见表1-2。

正构烷烃与异构烷烃的元素组成相同，但结构不同，因而它们的性质既有相似之处，也有一定差别。表1-2中数据表明，烷烃密度均小于 $1000\text{kg}/\text{m}^3$ ，正构烷烃的相对分子质量、沸点、熔点和密度随碳数增加而升高。异构烷烃由于分子中侧链的影响，使分子间距离增大，导致分子间范德华力减弱，因而异构烷烃的沸点和熔点比相同碳数的正构烷烃低。异构化程度不同，其性质也有差别。

表 1-2 几种烷烃的性质

名 称		分子式	相对分子质量	20℃密度/(kg/m ³)	熔点/℃	沸点/℃
正构烷烃	丁 烷	C ₄ H ₁₀	58.124	578.8	-138.25	-0.50
	戊 烷	C ₅ H ₁₂	72.151	626.2	-129.73	36.06
	己 烷	C ₆ H ₁₄	86.178	659.4	-95.32	68.73
	庚 烷	C ₇ H ₁₆	100.205	683.7	-90.58	98.43
	辛 烷	C ₈ H ₁₈	114.232	702.5	-56.76	125.68
异构烷烃	异 丁 烷	C ₄ H ₁₀	58.120	557.2	-159.60	-11.27
	2-甲基丁烷	C ₅ H ₁₂	72.151	619.7	-159.91	27.84
	2,2-二甲基丙烷	C ₅ H ₁₂	72.151	591.0	-16.57	9.50
	2-甲基己烷	C ₇ H ₁₆	100.205	678.6	-118.27	90.05
	2-甲基庚烷	C ₈ H ₁₈	114.232	697.9	-108.99	117.65
	2,2,4-三甲基戊烷	C ₈ H ₁₈	114.232	691.9	-107.37	99.24

烷烃在常温常压下化学性质很稳定，很难被空气所氧化，与强酸、强碱、强氧化剂和强还原剂都不起作用或反应很慢。

在高温下，烷烃能在空气或氧中燃烧而生成 CO₂ 和水，并放出大量热能。如果空气不足，则燃烧不完全，生成 CO 及黑色的游离炭。在高温隔绝空气的情况下，大分子烷烃能够发生多种 C—C 键断裂而生成小分子烃类的裂化反应，相对分子质量越大的烷烃热稳定性越差。裂化反应是由重质石油组分生产轻质油品或化工原料的一个重要反应。裂化反应随反应条件不同而变化，反应产物通常是混合物。

烷烃在一定条件下，能同卤素或浓硫酸发生取代反应而生成卤代烷或烷基磺酸。烷烃在不同催化剂作用下可以发生脱氢反应生成烯烃和脱氢环化反应生成芳香烃，后一反应是生产芳香烃和优质汽油的一个重要化学反应。

含有大于等于 C₆ 的正构烷烃能和尿素结合，形成特殊结构的固体络合物，石油加工中的尿素脱蜡过程就是利用这一特性从馏分油中除去正构烷烃的。

总之，烷烃在常温常压下化学性质不活泼，因而安定性好，在储存过程中不易氧化变质。正构烷烃在汽油机中燃烧性能不好，但异构烷烃的燃烧性能却很好。在柴油机中正构和异构烷烃的燃烧性能都很好。

(二) 环烷烃

环烷烃是饱和的环状化合物，即碳原子以单键相连接成环状，其他价键为氢原子所饱和的化合物。按环数多少环烷烃分为单环、双环和多环三类，大都带有 1~2 个烷基侧链。石油中的环烷烃主要是环戊烷和环己烷的化合物。

环烷烃的沸点、熔点和密度比相同碳数的烷烃高，但密度仍小于 1000 kg/m³。环戊烷等在常温常压下为液体，相对分子质量大的环烷烃为固体。

由于环烷烃是饱和烃，与烷烃相类似，在常温常压下比较安定，在储存过程中不易氧化变质。但在不同条件下，也可能发生氧化、裂化、芳构化、异构化和取代等反应。裂化、芳构化和异构化反应都是石油加工中的重要反应。

单环环烷烃主要存在于低、中沸点的馏分如汽油和煤油之中，双环环烷烃和多环环烷烃

则大多在沸点较高的柴油和润滑油中出现。

环烷烃在汽油机中的燃烧性能介于正构烷烃和异构烷烃之间。在柴油机中的燃烧性能比烷烃差。但环烷烃是喷气燃料的理想组分，它使喷气燃料具有大的热值和密度，较好的燃烧性能和低温性能。

(三) 芳香烃

分子中具有苯环结构的烃类称为芳香烃，一般苯环上带有不同的烷基侧链。根据苯环的多少和结合形式的差别，芳香烃分为单环、多环和稠环芳香烃三类。分子中含有两个和两个以上独立苯环的芳香烃称为多环芳香烃，如联苯、三苯甲烷等。分子中含有两个或两个以上苯环，且苯环彼此间通过共用两个相邻碳原子稠合而成的芳香烃称为稠环芳香烃，例如萘、菲、蒽等。

芳香烃在常温下呈液态或固态。苯及其同系物具有强烈的芳香气味，其蒸气对人体有毒害作用。芳香烃的密度一般为 $860 \sim 900 \text{ kg/m}^3$ ，比相同碳数的其他烃类密度大。芳香烃对天然橡胶有较大的侵蚀作用。水在芳香烃中的溶解度很小，例如，芳香烃中对水溶解度最大的苯，在 22°C 时， 100g 苯中也只能溶解 0.0662g 水，但这比其他烃类对水的溶解度已大了很多倍。苯对水的溶解度对航空燃料的低温性能影响很大。由于芳香烃燃烧极限较小，在高空易熄火，会恶化喷气燃料的燃烧性能，因而喷气燃料要限制芳香烃的含量。芳香烃辛烷值较高，有利于在汽油机中燃烧，因此燃烧性能好，是汽油的良好组分，但在柴油机中因难以自燃而燃烧性能很差。

芳香烃中的苯环很稳定，即使强氧化剂也不能使它氧化，也不易起加成反应。在一定条件下，带侧链芳香烃上的侧链会被氧化成有机酸，带侧链的多环和稠环芳香烃很容易被氧化而生成胶状物质，这是油品氧化变质的重要原因之一。

(四) 不饱和烃

分子中碳原子之间具有双键或三键的烃类称为不饱和烃，含有双键的是烯烃，分子中具有三键的是炔烃。根据双键所在位置、数量等结构特点，烯烃可分为单烯烃（简称烯烃）、二烯烃和环烯烃等。

在常温常压下， C_5 以下的烯烃是气体， C_5 以上的烯烃是液体，碳数多的烯烃是固体。与烷烃类似，随分子中碳数增多，烯烃的沸点和密度增大，但密度都小于 1000 kg/m^3 。烯烃难溶于水，易溶于有机溶剂。

石油中一般不含烯烃，但石油在加工过程中，大分子烷烃和环烷烃受热分解，生成烯烃和二烯烃，因而石油产品中含有不同数量的不饱和烃。

不饱和烃类分子中的双键不稳定，很容易发生加成、氧化和聚合各种反应。分子中具有两个双键的二烯烃更容易发生上述反应。因而含烯烃和二烯烃的油品如裂化汽油在常温储存时容易氧化变质，生成高分子黏稠物如胶质等，在储存管理中应特别注意采取必要的预防措施。

不饱和烃在汽油机中的燃烧性能比相应正构烷烃好，在柴油机中的燃烧性能比芳香烃好，但比正构烷烃差。

三、石油中的非烃类化合物

石油中的硫、氧、氮元素以非烃化合物形式存在，这些元素的含量虽仅约 $1\% \sim 4\%$ ，

但非烃化合物的含量却相当高,可高达百分之十几。它们在各馏分中的分布是不均匀的,大部分集中在重组分特别是残渣油中。非烃化合物对石油加工、油品储存和使用性能影响很大,石油加工中绝大多数精制过程都是为了解决非烃化合物问题。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氧、含氮化合物以及胶状、沥青状物质,下面分别进行讨论。

(一) 含硫化合物

硫是石油的重要组成元素之一。不同的石油含硫量差别很大,从万分之几到百分之十几,例如,克拉玛依原油含硫量为 0.04%,而华北某原油含硫高达 9.5%~11.3%。硫在石油中的含量随馏分沸点升高而增加,大部分硫化物集中在残渣油(燃料油)中。从表 1-3 中可清楚地看到这一规律。

表 1-3 硫在不同馏分中的分布(质量分数)

%

原油名称	原油	<200℃	200~350℃	350~500℃	>500℃
大庆混合原油	0.10	0.02	0.045	0.055	0.17
胜利混合原油	0.80	0.15	0.32	0.47	1.26

硫在石油中少量以元素硫(S)和 H₂S 形式存在,大多数以有机硫化物状态出现。石油中的硫化物,根据它们对金属的腐蚀性不同,可分为以下两类:

1. 活性硫化物

活性硫化物在常温下易与金属作用,是具有强烈腐蚀性的酸性硫化物,主要是元素硫、硫化氢(H₂S)和低分子硫醇(RSH)。

石油中的元素硫和硫化氢大多数是其他含硫化合物的分解产物,两者可以互相转变。硫化氢被空气氧化可以生成元素硫,硫与烃类在高于 200℃ 以上反应也可以生成硫化氢等硫化物。硫化氢是无色有毒气体,其水溶液呈酸性,能强烈腐蚀金属。

硫醇在石油中含量不多,其沸点比相应的醇类低很多,多数存在于低沸点馏分中。已从石油中分离出 C₁~C₆ 的十多种硫醇。硫醇分子式中的 R 可以是烷基、环烷基或芳香基。低分子硫醇如甲硫醇(CH₃SH)和乙硫醇(C₂H₅SH)具有强烈的特殊臭味,其浓度为 2.2 × 10⁻¹² g/m³ 时,人的嗅觉就可以感觉出来,因而可作为臭味剂,如加在民用天然气中,当天然气泄漏时,人们会及时发现。

硫醇不溶于水,呈弱酸性,能和铁直接作用,生成硫醇亚铁[(RS)₂Fe],从而腐蚀金属设备。硫醇受热分解生成烯烃和硫化氢,硫化氢则更加剧了油品的腐蚀作用。

活性硫化物能直接与金属作用而腐蚀设备,必须从油品中除去,但一般不可能绝对清除,故根据需要用相应的指标来限制,如液体燃料中规定了铜片试验这一指标,喷气燃料还规定了硫醇性硫的含量不许超过一定值。

2. 非活性硫化物

非活性硫化物有硫醚(R-S-R')、二硫醚(R-S-S-R')、环硫醚、噻吩等。它们多集中在高沸点馏分中。它们的化学性质较稳定,不直接腐蚀金属,但燃烧后能生成二氧化硫和三氧化硫,它们不仅能造成大气污染,而且遇水后生成亚硫酸和硫酸,可以间接地腐蚀金属。因此液体燃料规格中不仅对活性硫化物加以限制,同时还规定了硫含量这个指标。硫含量包括石油产品中活性硫和非活性硫的总含量。

石油中的硫化物对油品储存、石油加工和油品使用性能危害很大。硫化物能加速油品氧

化,生成胶状物质,使油品变质,严重影响油品的储存安定性。硫化物能引起储油设备、加工装置等的严重腐蚀。含硫油品燃烧后都会生成 SO_2 和 SO_3 ,遇水成为具有强烈腐蚀性的 H_2SO_4 和 H_2SO_3 。石油加工中生成含硫化氢和低分子硫醇的恶臭气体以及含硫燃料燃烧产生的含 SO_2 和 SO_3 废气,严重污染大气,硫还是某些金属催化剂的毒物。总之,石油产品中含有硫化物一般是有害的,要加以限制。但对于某些石油产品来说,为了改善油品性能,需要加入一定数量硫化物。如齿轮油为了改善极压性能,要加入一定量的硫化物作极压添加剂。

(二) 含氧化合物

石油中的含氧量一般约千分之几,其中80%~90%集中在胶质沥青质中。其余部分主要是酸性物质——环烷酸、脂肪酸及酚类,统称为石油酸。另外还有微量醛、酮等中性含氧化合物。

石油酸中最主要的是环烷酸,约占石油酸的90%左右。所有的石油均含有环烷酸,含量一般在1%以下。我国石油中,大港、克拉玛依石油含环烷酸较多,其他石油中含量较少。

环烷酸的相对分子质量较大,沸点较高,在石油的各馏分中,分布在柴油和轻质润滑油等中沸点馏分中较多。

环烷酸的化学性质和脂肪酸相似,它易溶于油,不溶于水。环烷酸能与铅、锌、铜、锡、铁、镉等金属作用生成相应的环烷酸盐,因此对金属有腐蚀作用。环烷酸盐是润滑油氧化的催化剂,同时这些盐类又是黏稠的物质,对润滑油的正常润滑也有不良影响,大部分环烷酸在石油产品加工过程中,可用碱洗的办法将其除掉。

如同含硫化合物一样,环烷酸在石油产品中是有害的,但它却是很有用的化工产品,可作枕木防腐剂、颜料及油漆的催干剂。环烷酸锌可作防锈添加剂。

(三) 含氮化合物

石油中含氮很少,一般含量为万分之几到千分之几,我国几种原油的含氮量如表1-1所示。

和其他非烃类化合物一样,随着馏分沸点升高,氮的含量也随之增加,大部分集中在残渣油中。属于这类的化合物有吡啶、吡咯及其同系物等。

石油中氮含量虽少,但对油品储运、油品使用及石油加工影响却很大。在储运过程中,因为光、温度和空气中氧的作用,氮化物很容易生成胶质,极少量的生成物就会导致油品颜色变深,使油品不能长期贮存。液体燃料中含氮量多时,燃烧时还有较大的臭味。此外,氮化物还会使石油加工中的催化剂中毒。因此,必须从油品中除去氮化物。用酸洗或催化加氢精制等方法可以脱除油品中的部分氮化物。

(四) 胶质、沥青质

石油中的非烃化合物,有很大一部分是胶状沥青状物质。它们的含量相当可观,在含胶最多的重质石油中可达40%~50%,少的一般有百分之几,其中主要是胶质,沥青质一般不超过4%~5%。

胶状沥青状物质是由C、H、O、N、S等元素所组成的非烃化合物的复杂混合物,天然石油中90%以上的氧、80%以上的氮、50%以上的硫都集中在胶状沥青状物质中。胶状沥青状物质一般分为胶质和沥青质。

所谓胶质,一般指能溶于石油醚(低沸点烷烃)、苯、三氯甲烷(CHCl_3)和二硫化碳(CS_2),而不溶于乙醇的物质。

沥青质是能溶于苯、三氯甲烷和二硫化碳，但不溶于石油醚和乙醇的物质。

胶质是红褐色到暗褐色并具有延性的黏稠液体或半固态物质，其密度约为 $1000 \sim 1100 \text{ kg/m}^3$ ，平均相对分子质量为 $600 \sim 1000$ 。随着石油馏分沸点升高，胶质含量增大，胶质的相对分子质量也增加，其颜色也由浅黄逐渐变为深褐色。胶质溶解在石油产品中形成真溶液。胶质具有极强的着色能力，在无色的汽油中只要加入 0.005% （质量分数）的胶质，汽油就变成草黄色。油品的颜色主要来自胶质，颜色的深浅往往反映了胶质含量的多少。

胶质的结构十分复杂，研究认为，它是由不长的烷基（例如 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 等）把带少数短侧链的芳香环、环烷环及含硫、氮、氧原子的杂环构成的稠环连接起来形成的。馏分油中的胶质主要以双环为主，减压渣油中的胶质以高度稠化的稠环为主。

油品中的胶质在燃烧时易形成炭粒，引起机器磨损和堵塞。胶质受热或在常温下氧化，可以转化为沥青质，高温下甚至生成不溶于油的焦炭状物质——油焦质。但胶质是商品沥青的重要组成部分。

沥青质是暗褐色或深黑色脆性的非晶形固体粉末，密度稍大于胶质，是石油中相对分子质量最大，结构最复杂的组分。沥青质没有挥发性，石油中的沥青质全部集中在渣油中。它受热时并不会熔融，当温度高于 300°C 时便全部分解成焦炭状物质和气体。与胶质在石油中形成真溶液不同，沥青质先吸收溶剂而膨胀，然后均匀分散成胶体溶液，因而在石油中沥青质部分呈胶体溶液，部分呈悬浮状态。沥青质也是商品沥青的重要组成部分。

有些烃类与空气接触，经过一段时间就容易氧化产生胶质，使油品的颜色变深。胶质又会进一步变成相对分子质量更大的沥青质。在热加工过程中，沥青质又进一步转变为油焦质和炭青质。

石油及其产品的颜色与其中所含的胶质、沥青质有密切关系。胶质、沥青质的含量愈高，石油及其产品的颜色愈深。我国石油沥青质含量不高，但胶质含量一般都较高。胶质、沥青质对石油产品性能有不良影响，加工中应尽量除去。

第三节 石油产品总分类

石油产品种类繁多，用途各异。为了便于使用和管理，我国参照采用了国际标准化组织 ISO/DIS 8681—1985《石油产品及润滑剂的分类方法和类别的确定》标准，制定了《石油产品及润滑剂的总分类》（GB 498—1987），将石油产品按其主要特征分为 6 大类（与 ISO/DIS 8681—1985 相比，增加了焦这一大类产品），见表 1-4，其类别名称是根据反映各类产品主要特征的英文名称的一个前缀字母确定的，军用装备使用的油料，绝大部分是从石油中炼制出来的石油产品，很小部分是化工产品和动植物油。各大类产品又根据各自的特点分成若干组。

表 1-4 石油产品及润滑剂的总分类

序号	类别	各别含义
1	F	燃料
2	S	溶剂和化工原料
3	L	润滑剂
4	W	蜡
5	B	沥青
6	C	焦

根据《石油产品及润滑剂的总分类》(GB 498—1987), 石油产品的整体名称(用一组符号表示)组成如下:

类别—品种 数字

类别——石油产品和有关产品的类别用一个字母表示(表 1-4), 该字母应和其他符号用短横“-”相隔。

品种——由一组英文字母组成, 其首字总是表示级别, 任何后面所跟的字母单独存在时无含义, 应在有关组成或品种的详细分类标准中给予明确规定。对同属一个品种, 但具有特定性能和特定应用的产品, 还可细分不同的质量档次。

数字——位于产品名称的最后, 其含义也应规定在有关标准中。

例: L-HL 32(32 号抗氧防锈液压油)

其中 L——润滑剂类;

H——液压系统用润滑剂的组别;

HL——具有抗氧和防锈性能的精制矿物油;

32——《工业液体润滑剂 ISO 黏度分类》(GB/T 3141—1994)中的黏度等级。

第四节 石油产品特性

石油产品具有易燃、易爆、易蒸发、易受热膨胀、易聚集静电和有毒等特性, 因此, 对从事油料工作的各类人员, 都有必要了解石油产品的特性。

一、易燃性

石油产品是碳氢化合物, 遇火或受热很容易燃烧, 燃烧危险性的大小一般用闪点的高低来表示。闪点是可燃性液体在规定的条件下, 加热到它的蒸气与空气所形成的混合气体接触火焰发生闪火的最低温度。闪点越低, 石油产品的火灾危险性越高。《石油天然气工程设计防火规范》(GB 50183—2004)根据闪点和饱和蒸气压的高低等, 将石油产品的火灾危险性分为甲_A类、甲_B类、乙_A类、乙_B类、丙_A类和丙_B类, 见表 1-5。

表 1-5 石油产品火灾危险性分类

类别	特征	举 例
甲	A 37.8℃时蒸气压 >200kPa 的液态烃	液化石油气、液化天然气
	B (1)闪点 <28℃的液体(甲 _A 类和液化天然气除外) (2)爆炸下限 <10%(体积分数)的气体	车用汽油、航空活塞式发动机燃料、天然气
乙	A (1)28℃ ≤ 闪点 <45℃的液体 (2)爆炸下限 ≥ 10%(体积分数)的气体	3号喷气燃料
	B 45℃ ≤ 闪点 <60℃的液体	普通柴油、车用柴油
丙	A 60℃ ≤ 闪点 ≤ 120℃的液体	军用柴油、高闪点喷气燃料、军舰用燃料油
	B 闪点 >120℃的液体	重质润滑油

二、易爆性

石油产品的爆炸危险性通常用爆炸极限表示, 它包括爆炸下限和爆炸上限。爆炸极限有

爆炸浓度极限和爆炸温度极限两种表示方式。

爆炸浓度极限通常用体积分数表示，油蒸气与空气的混合气遇火源能发生爆炸的最低浓度称为爆炸浓度下限，而能够发生爆炸的最高浓度称为爆炸浓度上限。石油产品与空气的混合气遇火源时，如其浓度高于爆炸浓度上限时，表现为燃烧而不是爆炸；如其浓度低于爆炸浓度下限时，不能燃烧，更不会爆炸；其浓度介于爆炸浓度上限与下限之间时，则发生爆炸。因此，石油产品爆炸浓度下限越低，上限与下限的差距越大，爆炸的危险性越大。车用汽油的爆炸浓度极限为 1.4% ~ 7.6% (体积分数)，柴油的爆炸浓度极限为 1.5% ~ 4.5% (体积分数)。

爆炸温度极限与爆炸浓度极限是相对应的，它是石油产品在一定温度下，由于蒸发而形成等于爆炸浓度极限的蒸气浓度时所对应的温度。它同样分为爆炸温度下限和爆炸温度上限，爆炸温度下限是形成等于爆炸浓度下限的蒸气浓度时所对应的温度，爆炸温度上限是形成等于爆炸浓度上限的蒸气浓度时所对应的温度。

石油产品的燃烧与爆炸往往是相互转化的。油蒸气与空气的混合气浓度达到爆炸浓度极限时，一旦遇到火源就会发生闪爆，爆炸产生的热量使油蒸气迅速蒸发，使混合气浓度超过爆炸上限而燃烧；如果油蒸气与空气的混合气浓度超过爆炸浓度上限时遇到火源，就会先燃烧，当混合气浓度下降到爆炸浓度极限时则会发生爆炸。在储油罐、油罐车等发生火灾时，可根据燃烧的情况，大致判断灾情的发展，采用相应措施，避免人员伤亡。

三、易蒸发性

蒸发是在任何温度下液体表面的气化现象，在密闭的容器中，当单位时间内从液体表面逸出的分子数量大于返回液体表面的分子数量时，液体会因蒸发而不断减少；在一定温度下，当从液体表面逸出的分子数量等于返回液体表面的分子数量时，气相和液相保持相对平衡，液体不会因蒸发而减少，这时的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气产生的气压称为饱和蒸气压。石油产品中轻质成分越多，饱和蒸气压越大，低温启动性能越好，但油品在储存、运输、加注过程中产生的蒸发损失越大，在使用过程中也越容易产生气阻。

四、易受热膨胀

热胀冷缩是所有物质的特性。温度升高，油品体积膨胀；温度降低，油品体积收缩。一般情况下，油桶盛装油品时需预留 5% ~ 7% 的空容积，其目的就是要防止油品的热胀冷缩。油罐安装呼吸阀，一方面是油罐收发作业的需要，另一方面也是防止油品的热胀冷缩的需要。

五、易聚集静电

石油产品的导电率低，积累电荷的能力强。汽油、柴油、喷气燃料在泵送、罐装、装卸和运输等作业过程中，流动摩擦、喷射、冲击、过滤都会产生大量静电，静电积聚形成电位差，在一定条件下会放电，如果静电放电产生的电火花能量达到或超过油品蒸气的最小点火能量(汽油为 0.1 ~ 0.2mJ)时，就可能引起燃烧或爆炸。我国曾发生过多次喷气燃料的静电着火事件。

六、有毒

石油产品具有一定的毒性,因化学结构、蒸发速度和所含添加剂的性质、加入量的不同而不同。油品中的芳香烃毒性较大,而油品中加入的各种添加剂,如抗氧化剂、防锈剂、防腐剂、四乙基铅抗爆剂(高牌号航空活塞式发动机燃料中使用)等都具有一定毒性。有毒物质通过呼吸道、消化道和皮肤进入人体,造成人身中毒。尽管轻质油品毒性比重质油品毒性小些,但由于轻质油品挥发性大,往往使空气中的蒸气浓度比重质油品高,因此危害性更大。大量的油品蒸气若经过口鼻等器官进入呼吸系统,能使人体器官受到伤害而引起急性或慢性中毒。急性中毒时,如空气中油蒸气含量为0.28%时,经过12min后,会使人感到头昏;如油蒸气含量为1.13%~2.22%,在几分钟内便使人难以支持;当空气中油蒸气含量更高时,会使人立即昏倒、丧失知觉。慢性中毒时,使人患慢性病,产生头昏、思睡、疲倦等病状。若皮肤经常与油品接触,会产生脱脂、干燥、裂口、皮炎和局部神经麻木。油品落入口腔、眼睛内,则会使其黏膜枯萎,有时还会出血。

第五节 油料与环保

油料由于其组成的原因和轻质油品蒸发,会对人体产生危害以及对大气形成污染。

一、有害物质

(一) 铅

铅是一种对人体有害的剧毒物质,可以通过呼吸或皮肤接触进入人体,主要影响神经系统,能使人狂躁、出现意识障碍、昏迷抽搐,甚至死亡。铅还能引起溶血,结果使红血球和白血球减少,导致贫血。由于汽车尾气中的铅颗粒极小,可以长时间地漂浮在空中,对人体的危害也就更大。在车辆多、人口密集的大城市里,汽车尾气排放出的氧化铅弥漫在空气中,严重威胁着人们的健康。我国在2000年1月1日全国停止生产含铅车用汽油,2000年7月1日全国停止销售和使用含铅车用汽油,实现了车用汽油的无铅化,但我国目前生产的高牌号航空活塞式发动机燃料中仍然加铅。

(二) 苯

苯类大多损害人的中枢神经,造成神经系统障碍。苯被摄入人体后,危及血液及造血器官,发展严重时,有出血症状或感染败血症。苯在生物体内能逐步氧化生成苯酚等,诱发肝功能异常,使骨髓停止生长,可发生再生障碍性贫血。居住区大气中苯的最高允许浓度为 $2.4\text{mg}/\text{m}^3$,因此要限制燃料中的苯含量,以减少汽车尾气中苯对大气的污染。我国《车用汽油》(GB 17930—2011)对苯含量进行了严格的限制,要求苯含量不大于1.0%(体积分数)。

(三) 芳烃

芳烃由于含碳量高,在发动机中容易出现燃烧不完全而产生碳炱,增加燃烧室的沉积物,使用发动机排放污染增大;多环芳烃还是致癌物质;另外,芳烃在光反应作用下产生臭氧,而空气中臭氧浓度为 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$ 时,即可刺激黏膜,促使中枢神经系统紊乱,引起支气管和肺组织的病变。臭氧被认为是一种突变性、致癌性和致畸胎性物质。因此要限制燃料中的芳烃含量,以减少汽车尾气中芳烃对大气的污染。《车用汽油》(GB 17930—2011)要求芳