

船舶燃油、润滑油和水处理
高等学校试用教材

船舶燃油、润滑油和水处理

(轮机管理专业用)

大连海运学院化学教研室

邓自昌 张钦良 编

人民交通出版社

高 等 学 校 试 用 教 材

船舶燃油、润滑油和水处理

(轮机管理专业用)

大连海运学院化学教研室

邓自昌 张钦良 编

人 民 交 通 出 版 社

DW36/36

内 容 提 要

本书分上、下两篇。上篇是船用燃油和润滑油，介绍石油及其产品的组成和理化性质、燃烧基本原理、摩擦和润滑、润滑油添加剂等基本知识，重点讨论了船舶柴油机燃用重油（第四章）及其润滑问题（第七章），并介绍了船舶其它机械的润滑剂。下篇是船舶水处理，介绍锅炉水处理原理、锅内投药处理、水质分析、投药计算和离子交换处理，并介绍了其它水处理新技术和柴油机冷却水处理等。

本书主要对象为船舶轮机管理专业学生和轮机管理人员，亦可供从事设备润滑、锅炉水处理以及船舶油料供应部门等有关人员参考。

高等学校试用教材

船舶燃油、润滑油和水处理

（轮机管理专业用）

大连海运学院化学教研室 邓自昌 张钦良 编

人民交通出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

人民交通出版社印刷厂印

开本：787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张：17.25 插页：1 字数：426千

1983年5月 第1版

1983年5月 第1版 第1次印刷

印数：0001—3,800册 定价：1.80元

前 言

六十年代, 我们教研室曾为轮机系开设“船舶炉水处理”课程。随着我国内燃机船的发展, 船舶燃油和润滑油的知识显得日益重要起来。为此, 1974年着手编写教材, 75年首次为73级讲授了“水、燃油和润滑油”这门课, 得到了轮机系师生肯定的评价。此后, 教材曾两次作过较大幅度修改。这次是第四次编写, 反映了近几年油品发展的一些趋向和理化性质试验方法的最新规定, 充实了水的离子交换处理和其它新处理方法。

燃油、润滑油和水处理对降低船舶运输成本, 保证机械正常运行和保养具有重要的作用。这已为实践所证明。这门课在这些领域给学生以系统的知识和训练, 可以增强他们独立工作以及分析问题和解决问题的能力。

本课程是一门综合性学科, 既需相当的化学知识, 又需一定的船舶机械知识, 并涉及石油化学和石油产品知识、柴油机内的燃烧过程、摩擦学 (Tribology) 基本知识、锅炉内部的物理化学过程等多方面领域。在教学计划中, 本课程属于专业基础课, 应在学生上船实习后, 对船舶机械有了初步感性知识的基础上学习。

本课程注意了与其它课程的分工, 有关船舶机械问题由有关课程讲授, 本书只在必要时少量涉及。

远洋船舶需要沿途补充燃油, 使用国外润滑油产品的情况也较多, 因此, 在船用油料上, 本书除介绍国产燃油和润滑油外, 也用了一定篇幅介绍国外油品。

当前国内的油品规格和试验方法变动比较频繁, 国外也不断有新油品代替过时的老产品, 各船所用的油料和水处理方法以及具体药剂都会因船而异。因此, 本书虽然也介绍了一些具体的油品规格和具体的锅内投药处理方法, 但不应把它们当作重点。为了适应不断变化发展的情况, 应把主要精力用于弄清一些基本知识。有鉴于此, 本书用了较多的篇幅介绍石油的组成及其理化性质、燃烧基本概念、摩擦学基本知识、润滑油的使用性能和有关添加剂、锅炉内的物理化学过程和水处理原理等。这些内容带有较为普遍的意义而不只限于船舶。因此, 本书对其它部门从事燃烧、润滑和水处理的工程技术人员也有一定参考价值。

本书上篇由邓自昌编写, 下篇由张钦良编写。全书由邓自昌统阅定稿。

本书在编写过程中曾得到二十多个单位的热情支持, 提供了大量资料。船舶运输科学研究所朱永新同志和我院内燃机教研室钱耀鹏同志曾阅读过上篇初稿, 提出了不少宝贵意见, 谨在此一并表示感谢。

由于水平所限, 内容上如有不当或错误之处, 希望读者批评指正。

编者

1982年7月

外
6
一

目 录

上篇 船舶用油

绪论 1

第一章 石油的基本知识 4

 第一节 石油的组成 4

 第二节 石油的理化性质 15

 第三节 石油的分类 37

 第四节 石油的分馏 38

 第五节 石油的二次加工 40

第二章 燃油的燃烧 45

 第一节 燃烧热化学 45

 第二节 燃油的燃烧 49

 第三节 着火过程 51

 第四节 燃烧的链反应 55

 第五节 燃油在柴油机中的燃烧 57

第三章 船用燃油 59

 第一节 船用燃油及其性能指标 59

 第二节 国产船用燃油 63

 第三节 国外船用燃油 68

第四章 重油的管理和使用 74

 第一节 燃用重油的意义及措施 74

 第二节 重油的稳定性和蜡的析出 77

 第三节 重油的预热和净化 80

 第四节 高温腐蚀和低温腐蚀 86

 第五节 燃油掺水燃烧 90

 第六节 重油其它处理方法 95

第五章 摩擦、磨损和润滑 97

 第一节 摩擦 97

 第二节 磨损 101

 第三节 润滑 103

 第四节 润滑油粘度的选择 108

 第五节 润滑油的分组、命名和代号 109

第六章 润滑油的主要使用性能及其评定指标 111

 第一节 润滑油的精制 111

里
C
一

第二节	润滑油的粘温性	114
第三节	润滑油的油性和极压抗磨性	121
第四节	润滑油的氧化安定性和热氧化安定性	126
第五节	润滑油的清净分散性	132
第六节	润滑油的低温流动性、抗泡沫性和防锈性	135
第七节	润滑油的调合	138
第八节	润滑油的混对和水洗问题	138
第七章	船舶柴油机润滑	139
第一节	柴油机润滑的特点	139
第二节	柴油机油的粘度分类和质量分类	142
第三节	船舶筒状活塞柴油机油	147
第四节	船用气缸油	153
第五节	十字头柴油机系统油及其处理和化验	157
第八章	内燃机船用其它润滑剂	161
第一节	汽轮机油	161
第二节	液压油	163
第三节	冷冻机油	166
第四节	压缩机油	168
第五节	工业齿轮油和开式齿轮油	169
第六节	蒸汽气缸油	171
第七节	润滑脂	171

下篇 船舶用水处理

第九章	船舶用水	180
第一节	船舶用水概况	180
第二节	船舶用水处理的重要意义	181
第三节	船舶用水的特性	182
第四节	水中的杂质和表示方法	184
第十章	锅炉水处理原理	187
第一节	水中杂质对锅炉的危害	187
第二节	水垢的形成及其防止方法	187
第三节	锅炉金属的腐蚀及其防止	192
第四节	汽水共腾及其防止方法	196
第五节	化学隐藏现象及其防止	197
第十一章	锅内投药处理方法	198
第一节	锅水的 pH 值和碱度调整	198
第二节	用软化剂消除硬度	200
第三节	协调磷酸盐处理	203
第四节	除氧	204

第五节	其它有机试剂的投放	206
第六节	排污	207
第十二章	水质分析与投药计算	208
第一节	碱度的测定	209
第二节	硬度的测定	211
第三节	氯离子测定	215
第四节	磷酸根的测定	218
第五节	电导率的测定	219
第六节	pH 值的测定	221
第七节	水质指标与化验要求	221
第八节	投药计算	223
第十三章	水的离子交换法和电渗析法处理	227
第一节	离子交换基础知识	227
第二节	离子交换方法	232
第三节	电渗析法脱盐	237
第十四章	其它水处理方法	242
第一节	反渗透法	242
第二节	磁化法	246
第三节	柴油机冷却水处理	249
附录		255
I	常用元素的原子量和当量	255
II	水处理常用化学药剂	255
III	某些难溶物质的溶度积和溶解度	257
IV	某些气体在水中的溶解度	257
V	常压下空气中氧和氮在水中的溶解曲线	258
VI	减压下空气中氧在水中的溶解曲线	258
VII	常用单位换算表	259
一、	硬度单位的换算	259
二、	水质分析浓度单位换算	259
三、	密度单位的换算	259
四、	重量单位的换算	260
五、	体积、容量单位的换算	260
六、	压力单位的换算	260
七、	流量单位的换算	261
八、	速度单位的换算	261
九、	筛目表	261
十、	温度换算图	262
VIII	常用的国产离子交换树脂的主要性能	263
IX	锅炉及柴油机冷却系统化学清洗中常用的有机试剂	264
X	石油及石油产品理化指标索引	267

上篇 船舶用油

绪 论

船舶用油共有二、三十种，可把它们分为燃油、润滑油、润滑脂和其它用油四大类。不同的油品具有不同的性能和用途，应根据机器的工作特点和用油要求进行选用。

燃料是船舶的能源。内燃机船舶中配备的各种柴油机，因机型和转速的不同，应燃用不同质量的燃油：有的用优质燃油如轻柴油，有的用质量非常低劣的燃油，即所谓重油。船舶的燃料费用约占其营运费的40%左右，因此，节约每克燃油，尽量燃用价格便宜的燃油，提高燃料的能量利用率，具有重要的经济意义。

即使优质燃油，也存在选用问题。一般情况下，常用国产0号轻柴油（凝点不高于0℃）。但如在严寒气候下用它来作为救生艇柴油机用油，则一旦需要迅速起动救生艇时，就会事与愿违，造成难以设想的后果。

大型民用船舶的主机主要燃用低质燃油。这样，既大幅度降低了燃料费用，又合理利用了那些高含硫量的残渣油。这类燃料油由于造成大气污染，很多国家在法律中均禁止在城市使用。

燃用低质燃油，必须采取一系列技术措施，否则会使燃烧不良，增加油耗，使柴油机气缸套发生过度磨损，并使机器出现故障。采取正确措施，顺利燃用各种低质燃油，是船舶轮机员应该掌握的过硬功夫。对远洋船舶来说，所燃用的燃油不可能始终是一种规格。在世界各港口补充燃油时，往往除粘度这个指标可供选择外，其他指标很难随心所欲。因此，远洋船舶轮机员应善于根据所装燃油的质量，正确地进行燃油的预热和净化，选择恰当的气缸油，必要时辅以燃油添加剂，才能应付裕如地燃用各种低质燃油。

机器运行时都需要润滑剂润滑。一滴润滑油可以使一只手表运行几年。缺乏良好的润滑，机器就会很快磨损、丧失精度以至报废。大型低速十字头柴油机的系统用润滑油，一次投入的用量即达20吨以上，它们由专用的滑油泵输送至柴油机转动部分的各个润滑部位，以保证机器长时间地正常运行。一些高速、高负荷运转的机械，一旦停止供给润滑油，立即就会出现灾难性的后果。要使机器长期无故障地运行，维持良好的工作状态，降低功率损耗，并尽最大可能延长机器的使用寿命，正确地选用并及时地供应润滑油具有决定性的作用。

不同的机器，根据其工作特点对润滑油有着不同的要求。选用润滑油时，首先要考虑恰当的粘度。粘度是保证形成动压润滑油膜的重要因素之一。粘度过低，不能保证良好的润滑，加剧机械磨损，甚至造成机损事故；粘度过高，则造成不应有的功率损失并使机件温度升高，或使机器起动困难。要正确选用粘度，必须了解润滑原理和形成动压润滑油膜的条件。粘度是选用润滑油时首先要考虑的指标，但不是唯一的指标。由于机器工况多种多样，它们对润滑油的其它使用性能各有不同的要求：有的要求润滑油有良好的低温流动性；有的要求良好的粘温性；有的要求承受极高的负荷；有的要求长期使用不变质，如此等等。只有既了解机器的工作特点，又了解润滑油的各种使用性能，才能恰当地选用合适的润滑油。

有趣的是，船舶用油按其发展趋向来看，燃油质量愈来愈低，而润滑油质量却愈来愈高。这两种发展趋向在经济上都是合理的。

1950年以前，内燃机船舶的主机主要燃用优质燃油——轻柴油或船用柴油。五十年代初，船用燃油发生了革命性的改变，开始燃用价格低廉的、以渣油为主的低质燃油。昂贵的船舶柴油机燃用这种低质燃油，曾在一些人中引起担心和争论。他们认为，低质燃油会加剧柴油机的磨损。事实确实如此。在当时用优质纯矿物油作气缸润滑油的情况下，改烧低质燃油后，缸套磨损率成倍增长。磨损的最大原因，是低质燃油的硫含量较高，燃烧后生成了硫酸，使缸套发生了严重的腐蚀磨损。这个问题不解决，燃用低质燃油在经济上带来的优越性，就会在很大程度上因柴油机寿命缩短而抵消。在解决腐蚀磨损这个关键问题上，润滑油制造业作出了卓越的贡献。1956年，壳牌（Shell）石油公司生产了一种碱性乳化气缸油（多相气缸油），其水相中溶有以醋酸钙为主的碱性化合物，可将燃气中凝结的硫酸中和，大大降低了缸套的腐蚀磨损。但这种乳化气缸油贮存稳定性很差，温度稍高时两相就会分层。几年之后，又发展了一种油溶性碱性气缸油（单相气缸油），解决了贮存稳定性问题。油溶性高碱性气缸油的研制成功，出色地解决了高硫低质燃油引起的问题，给燃用低质燃油开辟了光明的前景。由于燃用低质燃油在经济上带来很大的优越性，内燃机船迅速发展起来并取代了蒸汽机船。近三十年来，已积累了燃用低质燃油的丰富经验，所烧燃油的粘度和硫含量已愈来愈高。随着轻质石油产品供应短缺和石油二次加工往深度发展，船用燃油的质量将愈趋低劣。预见到这一趋势，现已着手试用 50°C 时运动粘度达 $380 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} \text{米}^2/\text{秒}$ （380~600厘沲）、硫含量在3.5%以上的燃油了。

柴油机发展的趋势是提高气缸的容积功率、提高发动机的经济性和降低单位重量。它被用作船舶动力装置后，也经历了不断发展和更新的过程。例如，船用大型低速十字头柴油机的平均有效压力，1950年大约为 5×10^5 帕，1975年已达 12×10^5 帕，1980年在试验台上运转的机器，已达 17×10^5 帕左右。平均有效压力的提高，加大了柴油机的机械负荷和热负荷；低质燃油则容易发生不完全燃烧；燃油硫含量愈高则愈会增大柴油机的腐蚀磨损，并促进润滑油氧化变质。这些，都对十字头柴油机的专用气缸油在质量上提出了愈来愈高的要求。气缸油必须具有良好的高温抗氧化安定性、清净分散性和抗磨性，并具有足够的总碱值以中和燃气中凝结的硫酸，才能保证机器正常运转并延长其使用寿命。为此，气缸油中加入了大量改善润滑油品质的添加剂，其总碱值从40毫克KOH/克发展为70毫克KOH/克。近年来又造出了总碱值为100毫克KOH/克的气缸油，以适应高增压柴油机和高硫燃油的需要。

七十年代以后，为了减小主机体积以增加船舶舱容，燃用低质燃油的高增压、大功率中速筒状活塞式柴油机得到较快的发展。这种柴油机所用的润滑油，必须具有很高的质量水平，以适应船舶的特殊需要。

柴油机制造业的发展向石油加工业提出了愈来愈高的要求，石油加工业在其推动下则造出了质量愈来愈高的润滑油。与柴油机的发展相适应，陆用柴油机润滑油从五十年代适用于一般轻负荷柴油机的第一代润滑油（CA级、CB级）发展到七十年代的增压、高速、高功率柴油机的第三代润滑油（CD级）。目前正酝酿适用于高增压柴油机的第四代润滑油的规格（CE级）。船用柴油机油也不例外，从五十年代初的纯矿物油发展到现在的高碱性气缸油和大功率中速筒状活塞式柴油机的优质润滑油。应该特别强调的是，虽然现在的润滑油处在比五十年代远为苛刻的工况下，但由于其质量提高，不但保持了机器的清净性，磨损率却反而减小了。

内燃机制造业与润滑油的关系如此，其它机器制造业与润滑油也有类似的关系。

机器制造业与润滑剂生产既相互促进，又相互依存。没有优质的润滑剂，一些新型高负荷机器就无法投入使用。为了给更新型的机器设计开拓道路，润滑剂制造业甚至要提前行动，造出将来机器中所需的润滑剂。例如，预见到低速十字头柴油机可能有更高的增压度而燃油质量将愈趋低劣后，七十年代中期即已研制出了总减值为100毫克KOH/克的气缸油，这种油在八〇年以后才可能具有较为普遍的使用意义。

近十多年来使用润滑油的机械设备迅速增加，但润滑油的产量却相对稳定。据统计，美国、日本、英国、西德和法国五个重要工业国家1966年润滑油的总产量为一千三百多万吨，到1976年却只增长到一千四百多万吨。这是机器设计改进和润滑油质量提高共同取得的成果。高质量的润滑油不仅延长了机器的寿命和检修期，它本身的使用寿命也大大延长了。两者综合所达到的经济效果是很可观的。

润滑油质量提高的关键，是研制和应用了各式各样的润滑油添加剂。这些添加剂极大地改善了润滑油的使用性能。添加剂由于品种不同而效能各异，不同用途的润滑油必须配入不同的添加剂。不加选择而随意使用一种润滑油往往会发生严重的后果，甚至混对两种不同的润滑油也会发生沉淀而变质。因此，学习润滑油的知识，搞好设备润滑，必须对润滑油添加剂有最基本的了解。

衡量一艘船舶的轮机管理水平，不外以下几个方面：各种机器是否安全无故障地运行；经济效果；机器维护保养情况和寿命长短。对一艘给定的船舶来说，管理水平的优劣，将随着时间的推移而日益明显。而良好的管理与正确地组织燃烧和润滑有着非常密切的关系。如果燃油处理正确，润滑油使用得当，供油及时，就可使机器长期无故障运转，延长检修期和机器寿命，提高船舶营运期，为国家创造更多的财富。反之，缺乏有关燃油和润滑油的知识，即使设计上可靠的机器，也会发生故障、机损甚至严重的安全事故。例如，燃油或润滑油配备不当，救生艇用柴油机在严寒时会起动困难；对闪点概念缺乏深刻理解而又对操作规程掉以轻心，就可能发生锅炉冷爆事故；燃油处理不当或气缸油匹配欠佳就会造成主机缸套过度磨损；对系统滑油缺乏监视可能造成轴承严重腐蚀或曲轴箱爆炸；空压机未及时清除积炭也可能发生爆炸；不恰当地混兑润滑油会造成经济损失；忽视系统滑油的分离净化会大大缩短换油期等等。尤其当润滑油供应中断时，立即就会发生严重的机损事故。经验证明，机器发生早期过度磨损，出现各种故障甚至毁损，在不少情况下都与润滑不良或燃油处理不当有关。

船舶运行必须注意经济效果。轮机员要善于千方百计地节约，降低营运成本，为国家创造更多财富。例如，船舶辅机原来燃用轻柴油，经过努力，改用20号重柴油后，一年就可为国家节约5万元。主机上要选用质量更低的燃油以节约支出，就必须不惮由此而给管理上带来的麻烦。至于良好的维护保养，延长坞修时间和机器寿命，这样间接创造的价值就更大了。轮机员要创造更多的经济价值，既有赖于他的责任感，也有赖于他对船舶用油知识的掌握程度。缺乏后者，就会力不从心，甚至得到事与愿违的结果。

鉴于船舶用油知识的重要性，《一九七八年海员培训、发证和值班标准国际公约》中明确规定，主推进动力装置为3000千瓦或以上的船舶轮机长和大管轮发证所要求的最低知识中，必须具有关于燃油和润滑油的理化性质方面的理论知识。对油轮船员，则提出了更高的要求。

然而，恰恰在船舶用油知识上，有相当多的轮机员不能适应当前的要求。很多国家强

调,有关院校应加强关于燃油和润滑油方面的教育和训练,以弥补这方面的缺陷。

本书在介绍石油基本知识、燃烧基本原理、润滑和润滑油基本知识的基础上,结合介绍了当前国内外一些船用油品的性能指标。但应指出,各种油品及其指标,各国有一定出入,指标的试验方法在不断变动、改进,不断有新的油品代替过时的产品。因此,更重要的是掌握有关船舶用油的基本原理。

本书并未试图解决油轮船员所应具备的关于石油及其各种产品的知识以及防火、灭火等知识。但掌握本书内容后,进一步掌握有关知识并不困难。

一种新润滑油(或润滑脂)产品,从研制、实验室试验、实机试验到批量生产,往往是一个漫长而耗资巨大的过程。制出质量优良、品种齐全的船用润滑剂是我国石油加工工业的努力方向。轮机员则可对船用润滑剂的质量作出评定,提出改进意见和新的要求,石油工业也需要他们积极配合进行实机试验。润滑剂的生产、研究和使用三方面紧密配合,对提高我国润滑剂的质量将起极大的促进作用。

第一章 石油的基本知识

天然石油通常是暗褐色或黑色的粘稠液体,少数呈黄色、淡红色或淡褐色,比重一般小于1。石油埋藏在深度从几百米到几千米的地壳里,因此也叫矿物油。关于石油的成因,当前公认的看法是:它是古代动植物的遗骸在适宜的条件下经过长期的、复杂的生物、化学变化而逐渐形成的。

未经提炼加工的石油叫做原油。由原油提炼加工而得到的各种产品,如汽油、煤油、柴油、润滑油、石蜡、沥青、石油焦等,叫做石油产品。

不同的原油,性质各不相同,有时甚至相差悬殊。例如,大庆原油约在 30°C 凝固,而克拉玛依原油却在 -50°C 凝固。由这两种原油提炼的石油产品,性质也有相当差异。现象是本质的体现,石油的组成是决定石油外观、性质以及石油各馏分性质的最本质的东西。各种石油,由于其中的正构烷烃、异构烷烃、环烷烃、芳香烃和非烃化合物的比例以及结构的差别,才造成了石油性质的千差万别。因此,要掌握燃油和润滑油的性质及其应用原理,必须首先了解石油的组成及其与理化性质间的关系。

第一节 石油的组成

石油是由多种有机化合物组成的极为复杂的混合物。人们已从石油中发现了500多种化合物,但对石油的认识仍然远远未臻完善。石油中一些组成和结构比较复杂的成分仍在继续探索中。尽管如此,已有的知识已提供了可靠的基础,使人们对石油的了解以及对石油的综合利用达到了前所未有的水平。

组成石油的基本元素是碳和氢,其总和按重量计可占95~99.5%,其中碳的重量占83~87%,氢占11~14%。石油主要是由碳氢化合物即烃所组成,烃分子中的碳原子数在一个到一百多个之间。

石油中也存在少量的氧、硫、氮等元素,其含量随石油产地而不同。这三种元素加上其

它含量更少的元素，总重量只占0.5~5%。我国出产的原油，这三种元素的总含量通常在1%以下。但也有少数原油，如胜利油田的孤岛原油和江汉油田的一些原油，仅硫含量即超过1%。国外的原油中，有些仅硫含量即达2%以上。中东某些地区，原油硫含量很高，如拉特威 (Ratawi) 的原油为4.07%，耀森 (Eocene) 原油的硫含量竟达4.55%。石油中氧、硫、氮三种元素虽然总含量不高，但它们与碳、氢形成的化合物的含量却常达10~20%，通常称为非烃化合物。非烃化合物的性质与纯碳氢化合物差别较大，对石油的性质和加工都有很大影响。尤其是含硫化合物对石油加工和产品质量都有不良作用，常成为加工过程和油品使用中的突出矛盾。

此外，石油中还有含量更少的其它多种元素，如氯、碘、磷、钾、钠、镁、钙、铜、铁、镍、砷、铅、钒等。它们也是以化合物形态存在于石油中。这些元素含量甚微，一般以ppm^①表示。其中某些元素 (Cu、As、Ni等) 在石油加工过程中会使催化剂中毒。燃油中所含的金属元素，燃烧后通常以金属氧化物的形式成为灰分而残留。这些灰分在柴油机中造成磨料磨损，在锅炉中造成烟道堵灰。灰分中的某些氧化物，如 V_2O_5 、 Fe_2O_3 ，对燃油中的硫元素燃烧后形成硫酸的过程有催化作用，而硫酸则会造成所谓的低温腐蚀 (见第四章)。燃油中钒和钠的含量较高时，还会造成所谓高温腐蚀 (见第四章)。

一、石油中的烃类

烃类是石油的主要组成成分。石油中所含的烃类，根据结构不同，分为烷烃、环烷烃和芳香烃三大类。它们的相对含量在很大程度上决定了石油的性质。

1. 烷烃 (paraffinic hydrocarbons)

烷烃又称石蜡烃，通式为 C_nH_{2n+2} 。烷烃属于饱和烃，化学性质比较稳定。根据结构，

C_8H_{18} 的六种同分异构体的物理性质

表1-1

名 称	结 构 式	比 重 20 °C	熔 点 °C	沸 点 °C
正辛烷 nC_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	0.703	- 56.5	125.7
异辛烷 iC_8H_{18} (2-甲基庚烷)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$	0.698	- 111.3	117.2
异辛烷 iC_8H_{18} (3-甲基庚烷)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3CH_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$	0.706	- 120.5	118.9
异辛烷 iC_8H_{18} (2,2-二甲基己烷)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	0.695	- 121.2	106.8
异辛烷 iC_8H_{18} (2,5-二甲基己烷)	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_3CHCH_2CH_2CHCH_3 \end{array}$	0.694	- 90.7	109.2
异辛烷 iC_8H_{18} (2,2,4-三甲基戊烷)	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \\ CH_3-C-CH_2-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	0.692	- 107.4	99.3

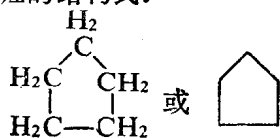
注：表 1-1 中，分子式前面的符号 n(normal) 表示“正构的”，i(isomeric) 表示“异构的”。

①ppm是英文百万分之几 (parts per million) 的缩写。

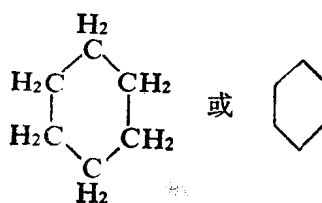
烷烃可分为直链烷烃（正构烷烃）和有支链的烷烃（异构烷烃）。有机化合物中普遍存在着同分异构现象，分子式相同的正构烷烃和异构烷烃互为同分异构体。随着分子中碳原子数增多，可能出现的同分异构体的数目也会增多。同分异构体由于结构不同，性质也有所不同。表 1-1 列出了 C_8H_{18} 中的六种同分异构体的一些物理性质，以资比较。

2. 环烷烃 (naphthenic hydrocarbon)

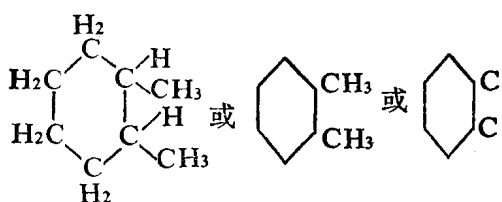
环烷烃的通式为 C_nH_{2n} ，属环状结构，也是饱和烃，因此化学性质与烷烃相似，比较稳定。环烷烃环上的碳原子数可为三个到六个。存在于石油中的主要是五碳环和六碳环，分别称为环戊烷和环己烷。环烷烃上的氢原子可被烃基取代而形成带有侧链的环烷烃。下面介绍几种环烷烃的结构式：



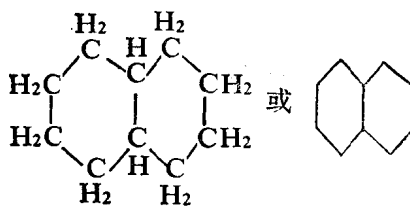
环戊烷



环己烷



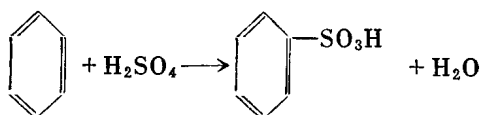
1,2-二甲基环己烷



十氢萘

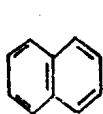
3. 芳香烃 (aromatic hydrocarbon)

芳香烃按结构可分为单环芳香烃、多环芳香烃和稠环芳香烃三类。它们的共同特点是在苯环上有大 π 键。这种大 π 键使环上的氢原子较易发生取代反应。例如，苯与浓硫酸反应能生成苯磺酸：

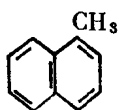


有烃基侧链的芳香烃更易发生这种磺化反应，生成的产物较易溶于硫酸中形成所谓酸渣。烷烃与环烷烃常温下则不与硫酸作用。利用芳香烃这种性质，早期的润滑油精制方法即利用浓硫酸处理润滑油，在一定程度上除去其中的芳香烃，因为润滑油中芳香烃含量过多会恶化润滑油的使用性能。汽油中的芳香烃，则可用磺化反应加以分离而测定其含量。

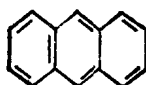
下面列出一些稠环芳香烃的结构式：



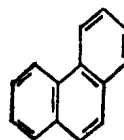
萘



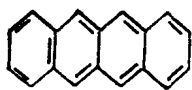
α -甲基萘



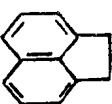
蒽



菲



2,3-苯并蒽



芴

环烷烃和芳香烃总称为环状烃。

4. 三类烃的一些物理性质

表 1-2 列出了一些直链烷烃、环烷烃和芳香烃的熔点、沸点和比重等物理性质，以便比较。

从表中可以看出，直链烷烃随着分子量增加，熔点和沸点都有规律地递增，体现了量变

烷烃、环烷烃和芳香烃的物理性质

表 1-2

	名 称	分 子 式	分子量	熔点℃	沸点℃	比 重(20℃)	
直 链 烷 烃	甲 烷	CH ₄	16	-182.6	-161.6	0.424(在沸点时)	
	乙 烷	C ₂ H ₆	30	-172.0	- 88.6	0.546(在沸点时)	
	丙 烷	C ₃ H ₈	44	-187.1	- 42.2	0.582(在沸点时)	
	正 丁 烷	C ₄ H ₁₀	58	-138.0	- 0.5	0.579(液体在压力下)	
	正 戊 烷	C ₅ H ₁₂	72	-129.7	36.1	0.6263	
	正 己 烷	C ₆ H ₁₄	86	- 95.3	68.8	0.6594	
	正 庚 烷	C ₇ H ₁₆	100	- 90.5	98.4	0.6837	
	正 辛 烷	C ₈ H ₁₈	114	- 56.8	125.6	0.7028	
	正 壬 烷	C ₉ H ₂₀	128	- 53.7	150.7	0.7179	
	正 癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	142	- 29.7	174.0	0.7298	
	正 十二 烷	C ₁₂ H ₂₆	170	- 9.7	216.2	0.7493	
	正 十四 烷	C ₁₄ H ₃₀	198	5.5	252.5	0.7636	
	正 十六 烷	C ₁₆ H ₃₄	226	18.1	286.5	0.7749	
	正 十八 烷	C ₁₈ H ₃₈	254	28.0	317	0.7776 (在熔点时)	
	正 二十 烷	C ₂₀ H ₄₂	282	36.4	309.7 (15毫米)	0.7797 (在熔点时)	
	正 三十 烷	C ₃₀ H ₆₂	422	66.4	309 (15毫米)	0.7797 (在熔点时)	
环 烷 烃	环 戊 烷	C ₅ H ₁₀	70	- 93.8	49.3	0.7454	
	甲基环戊烷	C ₅ H ₉ ·CH ₃	84	-142.5	71.9	0.7486	
	乙基环戊烷	C ₅ H ₉ ·C ₂ H ₅	98	-133.4	103.5	0.7665	
	丙基环戊烷	C ₅ H ₉ ·C ₃ H ₇	112	-117.3	131.0	0.7763	
	丁基环戊烷	C ₅ H ₉ ·C ₄ H ₉	126	-108.0	156.6	0.7846	
	环 己 烷	C ₆ H ₁₂	84	6.5	80.7	0.7786	
	1,2-二甲基环己烷	C ₆ H ₁₀ ·(CH ₃) ₂	112	- 57.5	129.4	0.7782	
	乙基环己烷	C ₆ H ₁₁ ·C ₂ H ₅	112	-111.5	131.8	0.7879	
	丙基环己烷	C ₆ H ₁₁ ·C ₃ H ₇	126	- 74.9	181.0	0.7992	
	十 氢 蒽	C ₁₀ H ₁₈	138	—	193	0.8950	
芳 香 烃	单 环	苯	C ₆ H ₆	78	5.5	80.1	0.8790
		甲 苯	C ₆ H ₅ ·CH ₃	92	- 9.5	110.6	0.8670

续上表

		名 称	分 子 式	分子量	熔点℃	沸点℃	比 重(20℃)
芳 香 烃	单 环	邻 二 甲 苯	$C_6H_4 \cdot (CH_3)_2$	106	- 25.2	144.4	0.880
		间 二 甲 苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	- 47.9	139.1	0.864
		对 二 甲 苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	13.2	138.4	0.861
		乙 苯	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	106	- 95.0	136.2	0.8670
		丙 苯	$C_6H_5 \cdot C_3H_7$	120	- 99.2	159.2	0.8620
		丁 苯	$C_6H_5 \cdot C_4H_9$	134	- 87.5	183.9	0.8603
	戊 苯	$C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$	148	- 78.3	205.3	0.8587	
	稠 环	萘	$C_{10}H_8$	128	80	218	1.145
		α -甲基萘	$C_{10}H_7 \cdot CH_3$	142	-19	244.6	1.025(14℃)
		蒽	$C_{14}H_{10}$	178	217	354	1.25(27℃)
菲		$C_{14}H_{10}$	178	99	340	1.179(25℃)	

到质变的规律。常温下， $C_1 \sim C_4$ 是气体， $C_5 \sim C_{15}$ 是液体，正十六烷以上就是固体了。有支链的异构烷烃，其熔点和沸点比相应的正构烷烃低（表1-1），而且支链对熔点造成的影响比对沸点的影响大。同分异构体熔点的高低与分子的空间结构有关：分子结构愈对称，熔点愈高；对称性愈差，熔点愈低。因此，碳原子数超过16的一些异构烷烃，可能具有较低的熔点和较高的沸点，它们在低温下不易凝固，又不易挥发，是润滑油中较好的组分。

分子对称性对熔点的影响也适用于环烷烃和芳香烃，而且不限于同分异构体。例如，环戊烷、环己烷以及苯和萘相对来说都有较高的熔点，而当环上有了侧链之后，虽然分子量增大，沸点随之增高，但熔点却降低了。对三种二甲苯、蒽和菲等同分异构体来说，空间结构的影响更明显。少环长侧链型的分子具有较低的熔点和较高的沸点，是润滑油的理想组分。

分子量较大的烷烃，尤其是正构烷烃，常温下是固体。固态烃总称为蜡。石油中含蜡量的多少直接影响石油凝点（第二节）的高低。含蜡多的石油，往往凝点较高。大庆原油含蜡量为25.76%，凝点高达31℃；克拉玛依某混合原油含蜡量2.04%，凝点为-50℃。

正构烷烃随着分子量增加，比重逐渐增大；环烷烃和单环芳香烃随着分子量增加，比重变化不大；稠环芳香烃则有较大的比重。总的来说，在三类烃中，芳香烃的比重最大，烷烃比重最小，环烷烃介于两者之间。

关于三类烃的其它物理性质和化学性质，以后将结合有关内容作适当补充。

5. 不饱和烃

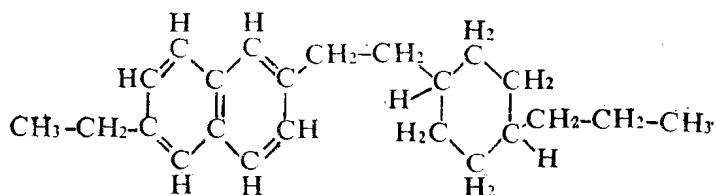
原油中不饱和烃（烯烃、炔烃、二烯烃、二炔烃等）含量极少，但在石油二次加工过程（第五节）中却会生成一定数量的不饱和烃，其数量多少随加工方法而异。烯烃的物理性质与对应的烷烃差别不大。其比重较相应烷烃略大， $C_2 \sim C_4$ 的烯烃常温下是气体， $C_5 \sim C_{18}$ 是液体。烯烃的沸点不仅与分子中的支链有关，而且与双键的位置有关。

烯烃由于存在双键，化学性质活泼，能发生加成反应和聚合反应，易被空气中的氧氧化。共轭二烯烃尤其如此。汽油或轻柴油等油品中如果含有烯烃，则其中的烯烃常温时就能逐渐被空气中的氧氧化而生成过氧化物。过氧化物不稳定，能进一步分解为醛、酮、酸等。这些分解产物能相互作用或与不饱和烃发生缩合作用而生成高分子粘稠物质。不饱和烃的过

氧化物还有聚合反应能力，聚合后也生成高分子的粘稠物质。所有这些高分子粘稠化合物都是汽油或轻柴油在储存过程中生成胶质的主要组成部分。

6. 结构族组成

以上介绍的仅是一些结构较简单的烃分子，石油中烃的实际组成情况要复杂得多。当分子量较大时，常常在一个分子中既有芳香环，也有环烷环，同时还有或长或短的烷基链。例如，对



这样一个分子，显然不能把它列入上述三类烃中的任何一种。实际上，在柴油以上的馏分^①中，这类分子已普遍存在了。为此，引入了“结构族组成”的概念来描述它们。按结构族组成的概念，可认为上述分子是由芳香环、环烷环、烷基链这三种“结构单位”所组成，结构族组成即指该分子中某一结构单位的碳原子数占分子中总碳原子数的百分数，以下列符号表示：

$C_P\%$ —— 非环上的碳原子数占总碳原子数的百分数；

$C_N\%$ —— 环烷环上的碳原子数占总碳原子数的百分数；

$C_A\%$ —— 芳香环上的碳原子数占总碳原子数的百分数。

此外，还用 R_A 表示分子中的芳香环数，用 R_N 表示分子中的环烷环数，用 R_T 表示分子中的总环数，即 $R_A + R_N$ 。

例如，对上面所举的分子，碳原子总数为23，则

$$C_P\% = \frac{7}{23} \times 100\% = 30.4\%$$

$$C_N\% = \frac{6}{23} \times 100\% = 26.1\%$$

$$C_A\% = \frac{10}{23} \times 100\% = 43.5\%$$

$$R_A = 2$$

$$R_N = 1$$

$$R_T = 3$$

结构族组成也可用来表示石油馏分（多种烃分子的混合物）的组成情况，不过这时要把整个馏分看作是某一“平均分子”所组成，而上述 C_P 、 R_A 等符号则应是指平均分子而言。表1-3列出了我国两种原油轻柴油馏分的结构族组成情况。前面曾经讲过三种烃类的比重是芳香烃>环烷烃>石蜡烃，从表中可以看出，沸点范围相同的两种原油的馏分，它们的结构族组成不同，因此，虽然大庆油的平均分子量较大，但其比重却较小。

^①原油蒸馏时，在一定温度范围内收集的馏出物称为馏分。根据馏分用途，分为汽油馏分、柴油馏分、润滑油馏分等。柴油馏分馏出温度约为200~350°C。柴油以上的馏分，馏出温度更高。

我国两种原油轻柴油馏分结构族组成

表1-3

原油名称	沸点范围 °C	比重 20°C	平均分子量	结构族组成				
				C _P %	C _N %	C _A %	R _N	R _A
大庆萨尔图	200~250	0.8001	189	71.7	22.3	6.0	0.43	0.15
	250~300	0.8159	227	73.8	18.0	8.2	0.60	0.20
	300~350	0.8257	264	74.5	16.3	9.2	0.58	0.28
胜利东方红	200~250	0.8568	147.1	53.12	27.76	19.12	1.096	0.331
	250~300	0.8857	193.1	41.68	37.00	21.32	0.909	0.496
	300~350	0.8995	259.4	31.43	48.33	20.24	0.765	0.643

不同的原油，其石蜡基、环烷基、芳香基含量不一样时，不仅原油的理化性质会不同，而且由原油得到的各种馏分的性质也会不同。由于原油组成对油品性质有如此重要的影响，因此，人们按原油的结构族组成把原油分为石蜡基原油（C_P%较高，如大庆原油）、环烷基原油（也叫沥青基原油，C_N%较高），以及介于两者之间的中间基原油。如原油中的芳香基占主导地位，则叫芳香基原油。但世界上芳香基原油的例子很罕见，仅属个别情况。

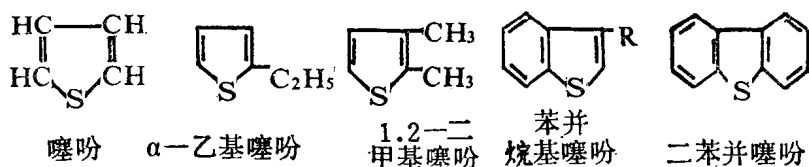
从烃的组成来看，石蜡烃的碳元素与氢元素重量之比最小，即C/H比值小，环烷烃稍大，芳香烃的C/H比则大得多，尤其是稠环芳香烃，其C/H比更高。因此，用油品的C/H比也能够说明很多问题。

二、石油中的非烃化合物

石油中的非烃化合物有含硫化合物、含氧化合物、含氮化合物、胶质、沥青质等。这些化合物包括了石油中其它元素（包括金属元素）形成的有机化合物。非烃化合物对石油加工过程有重大影响，对油品的贮存安定性和使用性能影响也很大。

1. 含硫化合物

石油中除溶解有硫化氢和少量单质硫外，硫元素主要以有机硫化物的形态存在。这些有机硫化物大体可分为三类。第一类是具有酸性的硫化物，如硫醇（RSH）和硫酚（ArSH）。硫化氢也属于这一类。它们的电离常数K_a大约在10⁻¹¹数量级，比碳酸（K_a = 4.3 × 10⁻⁷）的酸性还弱。第二类是对热不很稳定的硫化物，如硫醚（R-S-R'）和二硫醚（R-S-S-R'），它们在130~160°C时即开始分解生成硫、硫化氢和硫醇等。第三类是对热较稳定的环状硫化物，如噻吩、烷基噻吩、苯并噻吩等，其结构式举例如下：



在高沸点馏分中还有含四环和五环的噻吩，如

