

高等学校教学用书

储运油料学

寿德清 编

石油大学出版社

38148

高等学校教学用书

储运油料学

寿德清 编

石油大学出版社

内 容 提 要

本书主要阐述了石油储运技术工作者必须了解的有关石油和石油产品的知识，重点是国产石油的特性和各种石油产品的性质、组成、质量指标以及影响其质量的主要因素。并对在储运管理中如何保持油品质量及处理油品变质等问题作了专门讨论。

本书是石油储运专业用教材，也可供从事储运工作的技术人员参考。

储 运 油 科 学

寿德清 编

•

石油大学出版社出版

山东省 东营市

肥城印刷厂印刷

•

开本850×1168 1/32 11印张 29.3千字
1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷

印数1—8000册

ISBN 7-5636-0001-9/TE·02

定价：2.65元

前 言

本书是为石油储运专业学生学习石油产品知识而编写的教材。它的主要内容是阐述常见的燃料、润滑油和润滑脂的性质、组成、质量标准以及影响其质量的主要因素。对于油品在储运中容易发生变化的性质，例如安定性、蒸发性等作了重点的介绍和分析。为了使学生对石油产品有较全面而深入的了解，本书还专列章节介绍原油的组成和性质、主要的炼油过程。在第九章中对储运管理中如何保持油品质量及处理不合格油品等问题作了专门讨论。

鉴于我国的许多石油产品的质量标准正在向国际标准靠拢，在本书中列出了最新的质量标准，并适当介绍了国际上通用的质量标准。

本书经石油大学林世雄教授审阅。

专门为储运专业编写的这类教材尚不多见，编者编写此书也仅是一种尝试，限于水平，不足之处在所难免，欢迎读者批评指正。

目 录

第一章 石油的化学组成	(1)
第一节 石油中的烃类化合物.....	(2)
第二节 石油中的非烃类化合物.....	(8)
第三节 各类化合物在石油中的分布.....	(16)
第二章 石油及油品的物理化学性质	(19)
第一节 蒸气压和馏程.....	(20)
第二节 密度、特性因数和分子量.....	(29)
第三节 粘度.....	(38)
第四节 低温性能.....	(49)
第五节 闪点、燃点和自燃点.....	(53)
第六节 其它性质.....	(59)
第三章 原油的分类及国产原油的性质	(64)
第一节 原油的分类方法.....	(64)
第二节 国产原油的性质.....	(68)
第四章 石油的炼制方法	(75)
第一节 液体燃料的生产.....	(75)
第二节 润滑油的生产.....	(83)
第五章 燃料的使用要求和规格	(87)
第一节 汽油.....	(87)
第二节 柴油.....	(113)
第三节 喷气燃料.....	(129)
第四节 灯用煤油.....	(149)
第五节 溶剂油.....	(157)
第六节 重油.....	(161)

第六章 润滑油的使用要求与质量标准	(168)
第一节 摩擦与润滑	(168)
第二节 发动机润滑油	(172)
第三节 机械油	(192)
第四节 电气用油	(194)
第五节 专用润滑油	(201)
第七章 润滑脂	(216)
第一节 润滑脂的组成	(217)
第二节 润滑脂的理化性质	(221)
第三节 润滑脂的分类和质量标准	(226)
第八章 添加剂	(237)
第一节 石油添加剂的分组	(237)
第二节 燃料添加剂	(240)
第三节 润滑油添加剂	(246)
第九章 油料的管理	(258)
第一节 油料的质量管理	(258)
第二节 油料的质量检验和性质调整	(271)
第三节 油料储运中的安全管理	(290)
附 录	(294)
1. 附图 1 相对密度 d_{15}^{15} 、比重指数与波美 度换算图	(294)
2. 附表 1 油品密度换算表	(295)
3. 附表 2 石油密度温度系数表(γ 值 表)	(306)
4. 附表 3 石油体积温度系数表	(308)
5. 附表 4 运动粘度、恩氏粘度、赛氏粘度、 雷氏粘度对照表	(313)
6. 附表 5 重柴油国家标准(GB445-77)	(318)
7. 附表 6 军用柴油国家标准(GB2021-80)	(319)

8. 附表7	工业用润滑油粘度牌号分类 (GB-3141-82)	(320)
9. 附表8	8号低凝汽油机润滑油质量标准 (SY1157-77)	(321)
10. 附表9	8号喷气机润滑油国家标准 (GB439-81)	(322)
11. 附表10	断路器油质量标准	(323)
12. 附表11	电容器油国家标准 (GB4624-84)	(324)
13. 附表12	高压充油电缆油质量标准 (SY1356-80)	(325)
14. 附表13	工业齿轮油质量标准 (SY1172-80) ...	(326)
15. 附表14	普通开式齿轮油质量标准 (SY1232-86)	(327)
6. 附表15	中负荷工业齿轮油国家标准 (GB5903-86)	(328)
17. 附表16	API齿轮油分级与国产汽车齿轮油质量 水平对照表	(329)
18. 附表17	复合钙基润滑脂质量标准 (SY1407-75)	(330)
19. 附表18	石油产品添加剂统一命名和代号	(331)
20. 附表19	倾点调合指数表	(334)
21. 附表20	闪点调合指数表	(337)
主要参考文献		(340)

第一章 石油的化学组成

石油是从地下开采出来的油状可燃液体，未经加工的石油称为原油。原油经炼制加工后得到的石油产品简称为油品。石油通常是流动或半流动状的粘稠液体，世界各地所产的石油在性质上有不同程度的差别。从颜色看，绝大多数石油是黑色的，但也有暗黑、暗绿、暗褐，甚至呈赤褐、浅黄色乃至无色。以相对密度论，绝大多数石油介于0.80~0.98之间，但也有个别相对密度大于1.02和低于0.71的，石油的流动性差别也很大，有的石油其50℃运动粘度为1.46mm²/s，有的却高达20392mm²/s。许多石油具有浓烈的气味，这是因为含有有臭味的含硫化物的缘故。

表1-1 某些石油的元素组成(重%)

石油	C	H	S	N	O
大庆混合原油	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
孤岛原油	84.24	11.74	2.03	0.47	1.52
江汉原油	83.00	12.81	2.09	0.47	1.63
克拉玛依原油	86.10	13.30	0.04	0.25	0.28
墨西哥原油	84.20	11.40	3.60	—	0.80

石油外观和性质上的差别反映了其组成的不同。石油的组成极为复杂，但其元素组成却较简单，从表1-1看出，石油主要由碳、氢、硫、氮、氧五种元素组成。其中碳含量为83~87%，氢含量为11~14%，两者合计为96~99%，硫、氮、氧三种元素

总量约为1~4%。但也有特殊情况，如墨西哥石油含硫高达3.6~5.3%、阿尔及利亚石油含氮量为1.4~2.2%。此外，石油中还含有微量铁、镍、铜、钒、砷、氯、磷、硅等。

上述元素都以有机化合物的形式存在于石油中。现已确定，组成石油的有机化合物分为由碳、氢元素构成的烃类化合物和含有硫、氮、氧等元素的非烃化合物两大类。

在研究石油化学组成之前首先要掌握有关石油馏分的一些基本概念。

石油是一种复杂混合物，它由多到难以计数的组分组成，每个组分都有各自的特性。从油品使用要求来说，没有必要把石油分成单个组分。因而，石油炼制的第一步就是用蒸馏的方法把石油按沸点差别“切割”成为几个“馏分”，使石油得到初步分离。例如切割成小于200℃的汽油馏分、200~300℃煤油馏分等。“馏分”意为馏出部分，它本身还是一个混合物，但所含组分比原油少得多。

馏分常冠以汽油、煤油、柴油和润滑油等油品名称。但应注意，馏分并不等于石油产品，石油产品必须符合油品的质量标准，馏分必须经过进一步加工才能成为合格的石油产品。石油馏分只是中间产品或半成品。同一沸点范围的馏分可以加工成不同产品。例如，灯用煤油（200~300℃）以及轻柴油（200~350℃）都含有一段沸点范围为200~300℃的共同馏分。一般称小于200℃馏分为汽油馏分或低沸点馏分，200~350℃馏分为煤柴油馏分或中间馏分，350~500℃左右馏分为润滑油部分或高沸点馏分，大于500℃或更高沸程的馏分为残渣油。

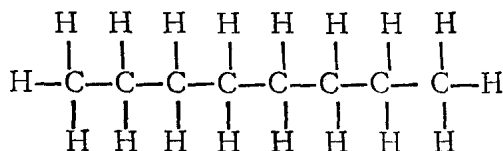
第一节 石油中的烃类化合物

组成石油的烃类主要是烷烃、环烷烃和芳香烃，石油产品中还含有一定量的烯烃。

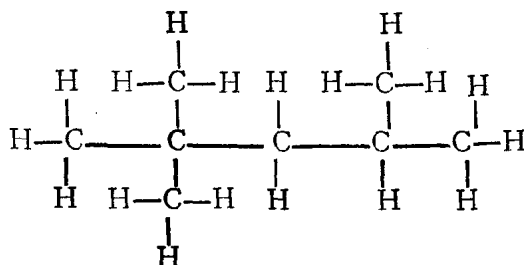
一、烷烃

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，带侧链或支链的烷烃称为异构烷烃。

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，如：



正辛烷



2, 2, 4-三甲基戊烷

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； $C_5 \sim C_{16}$ 的正构烷烃为液体，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，其它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。

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 1 g/cm^3 ，正构烷烃的分子量、沸点、熔点

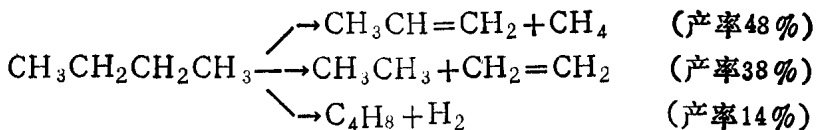
和密度随碳数增加而升高。异构烷烃由于分子中侧链的影响，使分子间距离增大，导致分子间范德华力减弱，因而异构烷烃的沸点和熔点比相同碳数的正构烷烃低。异构化程度不同，其性质也有差别。

表1—2 几种烷烃的性质

	名 称	分子式	分子量	20°C密度	熔点, °C	沸点, °C
正 构 烷 烃	丁 烷	C_4H_{10}	58.124	0.5788	-138.35	-0.50
	戊 烷	C_5H_{12}	72.151	0.6262	-129.73	36.06
	己 烷	C_6H_{14}	86.178	0.6594	-95.32	68.73
	庚 烷	C_7H_{16}	100.205	0.6837	-90.58	98.43
	辛 烷	C_8H_{18}	114.232	0.7025	-56.76	125.68
异 构 烷 烃	异丁烷	C_4H_{10}	58.120	0.5572	-159.60	-11.27
	2-甲基丁烷	C_5H_{12}	72.151	0.6197	-159.91	27.84
	2,2-二甲基丙烷	C_5H_{12}	72.151	0.5910	-16.57	9.50
	2-甲基己烷	C_7H_{16}	100.205	0.6786	-118.27	90.05
	2-甲基庚烷	C_8H_{18}	114.232	0.6979	-108.99	117.65
	2,2,4-三甲基戊烷	C_8H_{18}	114.232	0.6919	-107.37	99.24

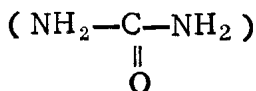
烷烃在常温常压下化学性质很稳定，很难被空气所氧化，与强酸、强碱、强氧化剂和强还原剂都不起作用或反应很慢。

在高温下，烷烃能在空气或氧中燃烧而生成 CO_2 和水，并放出大量热能。如果空气不足，则燃烧不完全，生成 CO 及黑色的游离碳。在高温隔绝空气的情况下，大分子烷烃发生多种 $C-C$ 键断裂而生成小分子烃类的裂化反应，分子量越大的烷烃对热越不稳定。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，例如在某个条件下，正丁烷的裂化反应为



烷烃在一定条件下，能同卤素或浓硫酸起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。

含有等于和大于 C_6 的正构烷烃能和尿素

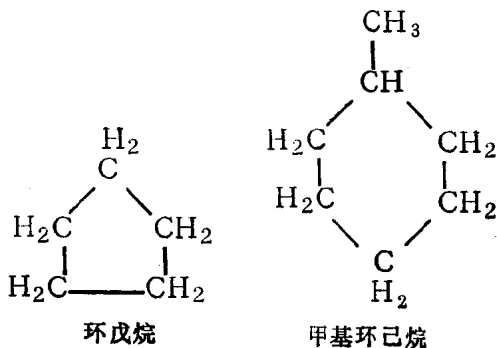


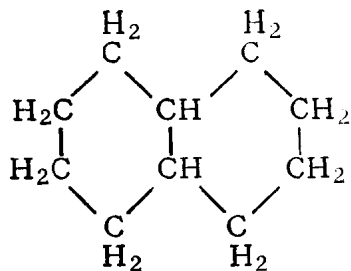
结合，形成特殊结构的固体包合物，石油加工中的尿素脱蜡过程就是利用这一特性从馏分油中除去正构烷烃的。

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，其它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。例如：





十氢萘


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 1 g/cm^3 。环戊烷等在常温常压下为液体，分子量大的环烷烃为固体。

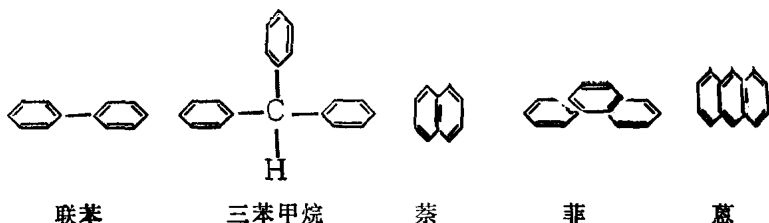
由于环烷烃是饱和烃，与烷烃相类似，在常温常压下比较安定，在储存过程中不易氧化变质。但在不同条件下，也可能发生氧化、裂化、芳构化、异构化和取代等反应。裂化、芳构化和异构化反应都是石油加工中的重要反应。

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。

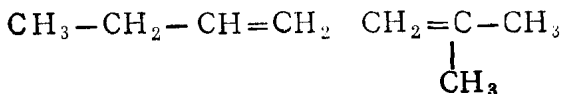


芳香烃在常温下呈液态或固态。苯及其同系物具有强烈的芳香气味，其蒸汽对人体有毒害作用。芳香烃的密度一般为 $0.86 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，比相同碳数的其它烃类密度大。芳香烃对天然橡胶有较大的浸蚀作用。水在芳香烃中的溶解度很小，例如，芳香烃中对水溶解度最大的苯，在 22°C 时，100克苯中也只能溶解0.0662克水，但这比其它烃类对水的溶解度却已大了很多倍。苯对水的溶解度对航空燃料的低温性能影响很大。芳香烃还会恶化喷气燃料的燃烧性能，因而喷气燃料要限制芳香烃的含量。芳香烃在汽油机中燃烧性能很好，是汽油的良好组分。但在柴油机中因难以自燃而燃烧性能很差。

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。

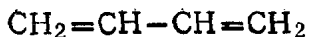
四、不饱和烃

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，由于石油及其产品中一般不含炔烃，因此，此处不作讨论。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，例如：



1-丁烯

2-甲基丙烯



1,3-丁二烯

环己烯

在常温常压下，小于 C_5 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 1 g/cm^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，生成高分子粘稠物如胶质等，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。

第二节 石油中的非烃类化合物

石油中的硫、氮、氧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。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。

为了在储运中对油品进行正确管理，必须对石油中非烃化合物有较深刻的认识。

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（重油）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（重%）

	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

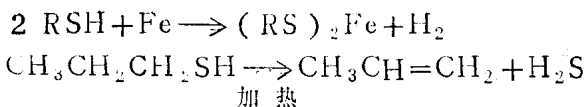
硫在石油中少量以元素硫（S）和 H_2S 形式存在，大多数以有机硫化物状态出现。石油中的硫化物，根据它们对金属的腐蚀性不同，可以分为以下三类：


第一类是常温下易与金属作用，具有强烈腐蚀性的酸性硫化物，又称为活性硫，主要是元素硫、硫化氢和低分子硫醇。

石油中的元素硫和硫化氢大多数是其它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，强烈腐蚀金属。

硫醇（ RSH ）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 $C_1\sim C_6$ 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（ CH_3SH ）和乙硫醇（ C_2H_5SH ）具有强烈的特殊臭味，其浓度为 $2.2 \times 10^{-12} g/m^3$ 时，人的嗅觉就可以感觉出来，因而可作为臭味剂。

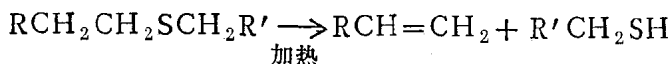
硫醇不溶于水，呈弱酸性，能和铁直接作用，生成硫醇亚铁（ $(RS)_2Fe$ ），从而腐蚀金属设备。硫醇受热分解生成烯烃和硫化氢，硫化氢则更加剧了腐蚀作用。其反应为：



硫醇分子式中的 R 为芳香基时即为硫酚，如苯硫酚 SH，也具有弱酸性和令人不快的气味，能直接腐蚀金属。苯硫酚性质活泼，经研究发现胜利原油生产的焦化汽油极易氧化变质，生成大量胶质，苯硫酚的存在是主要原因之一。


第二类是常温下呈中性、不腐蚀金属、受热后能分解产生具有腐蚀性物质的硫化物。主要有硫醚 (RSR') 和二硫化物 (RSSR')。

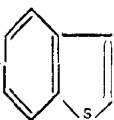
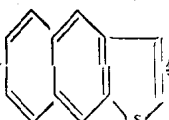
硫醚是中性液体，不溶于水，与金属不起作用，但受热后能分解成硫醇和烯烃，导致腐蚀金属设备。例如：



现已从石油中分离出甲乙硫醚、甲丙硫醚、二甲和二乙硫醚以及环状硫醚如噻吩及其同系物等。硫醚含量随馏分沸点升高而增大，大量集中在煤油和柴油馏分中。

二硫化物在石油中含量较少，大多数集中在高沸点馏分中。二硫化物也是中性化合物，不与金属作用，有一定臭味，其热稳定性比硫醇差，受热易分解，随分解温度不同，可分别生成硫醚和硫、或硫醇和烯烃、或噻吩和硫化氢。

第三类硫化物是对金属没有腐蚀性、对热稳定性好的噻吩 

及其同系物（苯并噻吩 、萘并噻吩  等）。

这种环状结构中含有硫（或氮或氧）原子的化合物称为杂环化合物。噻吩类是一种芳香性的杂环化合物，其性质与苯系芳香烃很接近。它没有难闻的臭味，对热的稳定性很好。石油中噻吩含量不多，但在石油热加工的产品中含量却很高，这是因为其它硫化物热分解最终都得到热稳定性好的噻吩。