

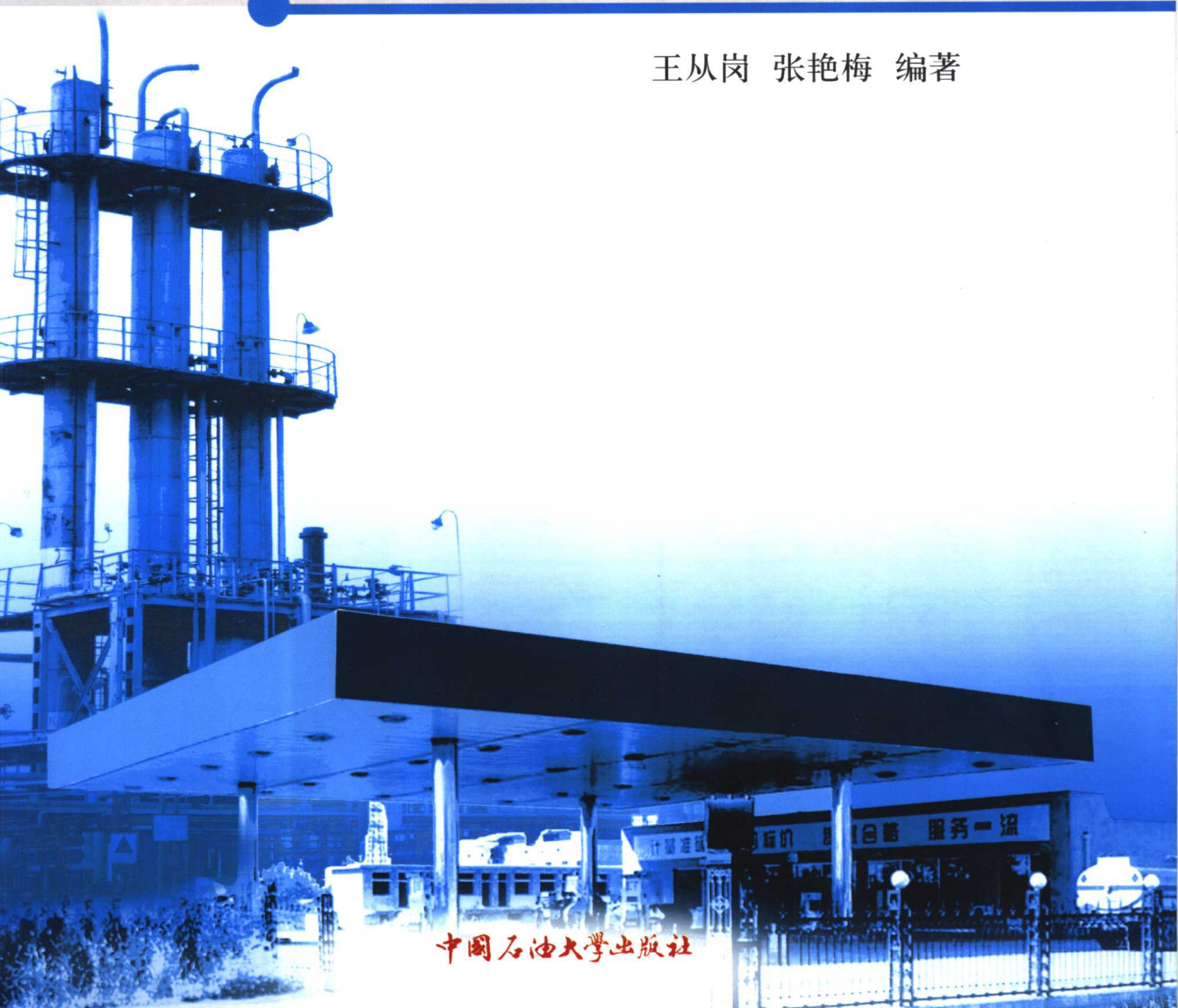


高等学校教材

储运油料学

(第二版)

王从岗 张艳梅 编著



中国石油大学出版社



TEACHING MATERIALS FOR COLLEGE STUDENTS

高等学校教材

内容简介

本书以石油储运工程为研究对象，系统介绍了石油储运工程的基本理论、基本知识和基本技能。全书共分八章，主要内容包括：石油的组成与性质、石油的输送、石油的储存、石油的装卸、石油的计量、石油的防腐与防垢、石油的环保与安全。本书可作为石油储运工程专业及相关专业的教材，也可供从事石油储运工作的工程技术人员参考。

储运油科学

(第二版)

CHUYUN YOULIAOXUE

王从岗 张艳梅 编著

中国石油大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

储运油科学/王从岗,张艳梅编著.—2版.—东营:
中国石油大学出版社,2006.8
ISBN 7-5636-2188-1

I. 储... II. ①王... ②张... III. 石油与天然气储
运 IV. TE8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 089126 号

中国石油大学(华东)规划教材

书 名: 储运油科学(第二版)

作 者: 王从岗 张艳梅

责任编辑: 李 锋 高 颖(电话 0546-8392791)

封面设计: 人和视觉

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: shiyoujiaoyu@126.com

印 刷 者: 青岛星球印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0546-8391797, 8392791)

开 本: 180×235 印张: 16.5 字数: 329 千字

版 次: 2006 年 10 月第 2 版第 1 次印刷

定 价: 23.00 元

内 容 简 介

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。书中还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。

前 言

Preface

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。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。在第十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接轨，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。

本书是在寿德清教授于1988年出版的《储运油料学》基础上编写而成的。在编写过程中参阅及引用了有关科技文献内容，在此对相关作者一并表示感谢。

因作者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，欢迎广大读者批评指正。

编著者

2006年8月

第一章 石油的化学组成	1
第一节 石油的一般性状、元素组成、馏分组成	1
第二节 石油中的烃类化合物	3
第三节 石油中的非烃类化合物	6
第四节 各类化合物在石油中的分布	11
第二章 石油及油品的物理化学性质	13
第一节 蒸气压和沸程	13
第二节 密度、特性因数和相对分子质量	22
第三节 粘度	29
第四节 低温性能	36
第五节 闪点、燃点和自燃点	40
第六节 其他性质	44
第三章 原油的分类及国产原油的性质	47
第一节 原油的分类方法	47
第二节 国产原油的性质	50
第四章 石油的炼制方法	55
第一节 液体燃料的生产	55
第二节 润滑油的生产	61
第五章 燃料的使用要求和规格	64
第一节 汽油	64
第二节 柴油	87

第三节 喷气燃料	104
第四节 灯用煤油	120
第五节 溶剂油	124
第六节 燃料油	128
第六章 润滑油的使用要求与质量标准	134
第一节 摩擦与润滑	134
第二节 内燃机润滑油	136
第三节 电气用油	160
第四节 压缩机油	164
第五节 冷冻机油	167
第六节 汽轮机油	174
第七节 汽缸油	176
第八节 齿轮油	178
第七章 润滑脂	183
第一节 润滑脂的组成	184
第二节 润滑脂的物理化学性质	186
第三节 润滑脂的分类和质量标准	190
第八章 蜡、沥青和焦	196
第一节 石油蜡	196
第二节 石油沥青	198
第三节 石油焦	199

第九章 添加剂	201
第一节 石油添加剂的分组	201
第二节 燃料添加剂	203
第三节 润滑油添加剂	207
第十章 油料的管理	214
第一节 油料的质量管理	214
第二节 油料的质量检验	222
第三节 油料的调合	225
第四节 油料储运的安全管理	236
附 录	239
参考文献	253

第一章 石油的化学组成

第一节 石油的一般性状、元素组成、馏分组成

一、石油的一般性状

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。从颜色上看,绝大多数石油是黑色的,但也有暗黑、暗绿、暗褐,甚至呈赤褐、浅黄色乃至无色的。以相对密度论,绝大多数石油介于0.80~0.98之间,但也有个别大于1.02或低于0.71的。石油的流动性差别也很大,有的石油其50℃的运动粘度为1.46 mm²/s,有的却高达20 392 mm²/s。许多石油具有浓烈的气味,这是因为油中含有有臭味的含硫化合物的缘故。与国外原油相比,我国主要油区原油的凝点及蜡含量较高、庚烷沥青质含量较低、相对密度大多在0.85~0.95之间,属偏重的常规原油。

二、石油的元素组成

石油外观和性质上的差别反映了其组成的不同。研究有机化合物的组成和结构都离不开元素组成,对于石油这样复杂的混合物,其化学组成的研究更是从分析其元素组成入手。世界上各种原油的性质虽然差别甚远,但其元素组成却较简单,表1-1列出了某些产地原油的元素组成。从表1-1可以看出,石油主要由碳、氢、硫、氮、氧5种元素组成(质量分数)。其中,碳的含量为83%~87%,氢的含量为11%~14%,两者合计为96%~99%,硫、氮、氧3种元素的总量约为1%~4%。但也有特殊情况,如墨西哥石油含硫量高达3.6%~5.3%,阿尔及利亚石油含氮量高达1.4%~2.2%。此外,石油中还含有微量的铁、镍、铜、钒、砷、氯、磷、硅等元素。

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由含有硫、氮、氧等元素构成的非烃类化合物两大类。

表 1-1 某些石油的元素组成

石油产地	元素组成 (w/%)					
	C	H	S	N	O	C/H
大庆混合原油	85.7	13.31	0.11	0.15	0.69	6.44
孤岛原油	84.24	11.74	2.03	0.47	1.52	7.18
克拉玛依原油	86.1	13.3	0.04	0.25	0.28	6.47
加拿大普灵斯顿原油	83.60	13.40	0.60	0.18	—	6.24
日本容川原油	84.86	13.83	0.32	0.55	0.20	6.14
伊朗原油	85.40	12.80	1.06	—	0.74	6.67
墨西哥原油	84.2	11.4	3.6	—	0.8	7.39
美国宾州原油	84.9	13.7	0.5	—	0.9	6.20
俄杜依玛兹原油	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74	6.82

三、石油的馏分组成

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。

原油是一个多组分的复杂混合物,其沸点范围很宽,从常温一直到 500 °C 以上,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,无论是对原油进行研究还是进行加工利用,都必须对原油进行分馏。分馏就是按照组分沸点的差别将原油“切割”成若干“馏分”,例如,小于 200 °C 馏分,200~350 °C 馏分等等。每个馏分的沸点范围简称为馏程或沸程。

馏分常冠以汽油、煤油、柴油、润滑油等石油产品的名称,但馏分并不就是石油产品。石油产品必须符合油品的质量标准,石油馏分只是中间产品或半成品,必须进行进一步加工才能成为石油产品。同一沸点范围的馏分可以加工成不同产品,有些石油产品往往在馏分范围之间有一定的重叠,例如,喷气燃料、灯用煤油以及轻柴油的馏分范围间就有一段重叠。为了统一称呼,一般把原油中从常压蒸馏开始馏出的温度(初馏点)到 200 °C (或 180 °C) 之间的轻馏分称为汽油馏分(也称轻油或石脑油馏分),常压蒸馏 200(或 180)~350 °C 之间的馏分称为煤、柴油馏分或常压瓦斯油(简称 AGO)。由于原油从 350 °C 开始即有明显的分解现象,所以对于沸点高于 350 °C 的馏分,需在减压下进行蒸馏,将在减压下蒸出馏分的沸点换算成常压下的沸点。一般将相当于常压下 350~500 °C 的高沸点馏分称为减压馏分或润滑油馏分(或减压瓦斯油,简称 VGO);而减压蒸馏后残留的大于 500 °C 的油称为减压渣油(简称 VR);同时人们也将常压蒸馏后大于 350 °C 的油称为常压渣油或常压重油(简称 AR),所以常压渣油实际上也包含了减压渣油这部分。

不同原油的各馏分含量差别很大,见表 1-2。

表 1-2 不同原油的馏分组成

石油产地	石油密度 (20 °C) /(g · cm ⁻³)	馏分组成(w/%)			
		小于 200 °C	200~350 °C	350~500 °C	大于 500 °C
大庆油	0.855 4	11.49	19.72	25.96	42.4
胜利油	0.882 9	10.8	23.7	23.5	41.8
华北任-1 油	0.883 7	6.4	19.6	34.9	38.7
克拉玛依低凝油	0.880 0	12.92	22.60	30.40	33.60
青海冷湖 5 号油	0.804 2	45.13	33.46	6.03 ^①	15.38 ^②
乌尔禾稠油	0.960 9	0	10.9	27.8	61.0
阿联酋油	0.818 6	32.04	30.34	16.59	21.03

注:① 为 350~382 °C 馏分;

② 为大于 382 °C 馏分。

第二节 石油中的烃类化合物

从化学组成来看,石油中主要含有烃类和非烃类两大类。烃类和非烃类存在于石油的各个馏分中,但因石油的产地及种类不同,烃类和非烃类的相对含量差别很大。有的石油(轻质石油)烃类的含量可高达 90%(质量分数)以上,但有的石油(重质石油)烃类的含量甚至低于 50%(质量分数)。在同一原油中,随着馏分沸程升高,烃类含量逐渐降低而非烃类含量逐渐增加。在最轻的轻油馏分中,非烃类的含量很少,烃类占绝大部分,即使从含硫原油得到的汽油馏分,烃类的含量也可达 98%~99%(质量分数);反之,在高沸点的石油馏分中,尤其是在减压渣油中,烃类的含量则有明显的降低。

石油中的烃类主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃以及在分子中兼有这 3 类烃结构的混合烃构成。一般石油中不含烯烃,但在某些加工过程的产品中含有烯烃。

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。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 个碳原子的烷烃,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,C₁~C₄(即分子中含 1~4 个碳原子)的烷烃为气体;C₅~C₁₆的正构烷烃为液体,是液体燃料的主要组分;C₁₇以上的正构烷烃为固态,大多存在于柴油和

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都具有汽油味,碳原子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 1-3 列出了几种烷烃的性质。表 1-3 中的数据表明,烷烃密度均小于 1 g/cm^3 ,正构烷烃的相对分子质量、沸点、熔点和密度随碳原子数增加而增大。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原子数的正构烷烃低。由于异构烷烃的异构化程度不同,其性质也有差别。

表 1-3 几种烷烃的性质

	名称	分子式	相对分子质量	密度(20℃) /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点/℃	凝点/℃
正构烷烃	丁烷	C_4H_{10}	58.124	0.278 8	-138.35	-0.50
	戊烷	C_5H_{12}	72.151	0.626 2	-129.73	36.06
	己烷	C_6H_{14}	86.178	0.659 4	-95.32	68.73
	庚烷	H_7H_{16}	100.205	0.683 7	-90.58	98.43
	辛烷	C_8H_{18}	114.232	0.702 5	-56.76	125.68
异构烷烃	异丁烷	C_4H_{10}	58.124	0.557 2	-159.60	-11.27
	2-甲基丁烷	C_5H_{12}	72.151	0.619 7	-159.91	27.84
	2,2-二甲基丙烷	C_5H_{12}	72.151	0.591 0	-16.57	9.50
	2-甲基己烷	H_7H_{16}	100.205	0.678 6	-118.27	90.05
	2-甲基庚烷	C_8H_{18}	114.232	0.697 9	-108.99	117.65
	2,2,4-三甲基戊烷	C_8H_{18}	114.232	0.691 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,并放出大量的热。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,大分子烷烃可发生多种 $\text{C}-\text{C}$ 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不同,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。

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;在柴油机中正构烷烃和分支少的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成环状,其他价键为氢原子所饱和的化合物。环烷烃按环数多少分为单环、双环和多环3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以及含有这两种烃结构的化合物。

环烷烃的沸点、熔点和密度比相同碳原子数的烷烃高,但密度仍小于 1 g/cm^3 。环戊烷等在常温常压下为液体,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。但在一定条件下,环烷烃也可能发生氧化、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,一般苯环上还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3类。分子中含有2个和2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2个或2个以上苯环,且苯环彼此间通过共用2个相邻碳原子稠合而成的芳香烃称为稠环芳香烃,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 $0.86\sim 0.9\text{ g/cm}^3$,比相同碳原子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 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 时,100 g苯中也只能溶解0.066 g水,但这比其他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,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,亦不易起加成反应。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,具有双键的是烯烃,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(简称烯炔)、二烯烃和环烯烃等。

在常温常压下,碳原子数小于 C_5 的烯烃是气体, C_5 以上的烯烃是液体,碳原子数多的烯烃是固体。与烷烃类似,随分子中碳原子数增多,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,可生成烯烃和二烯烃,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、氧化和聚合等反应。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。

第三节 石油中的非烃类化合物

石油中的硫、氮、氧元素以非烃类化合物形式存在,这些元素的质量分数虽仅约为 $1\% \sim 4\%$,但非烃类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。非烃类化合物对石油加工、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类化合物问题。

为了在储运中对油品进行正确管理,必须对石油中非烃类化合物有较深刻的认识。

石油中的非烃类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。不同的石油硫含量差别很大,从万分之几到百分之几(质量分数),例如,克拉玛依原油含硫量为 0.04% (质量分数),而华北某原油则高达 $9.5\% \sim 11.3\%$ 。硫在石油中的含量随馏分沸点的升高而增加,大部分硫化物集中在残渣油(重油)中,从表 1-4 中可清楚地看到这一规律。

硫在石油中少数以元素硫(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 3 类。

表 1-4 我国某些原油馏分中硫的分布

胜 利		孤 岛		任 丘		江 汉	
馏分范围 /°C	w(S)/%	馏分范围 /°C	w(S)/%	馏分范围 /°C	w(S)/%	馏分范围 /°C	w(S)/%
41~132	0.02	初~130	0.06	初~184	<0.01	123~153	0.06
132~185	0.05	130~200	0.16	184~230	0.02	153~184	0.15
185~221	0.14	200~243	0.47	230~258	0.06	184~214	0.32
221~255	0.20	243~269	0.73	258~286	0.12	214~227	0.47
255~324	0.33	269~304	1.10	286~301	0.13	227~250	0.54
324~385	0.53	304~325	1.19	301~330	0.15	250~262	0.65
385~438	0.75	325~349	1.40	330~350	0.18	336~357	0.98
438~451	0.71	349~364	1.52	350~400	0.22	386~406	1.11

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、 H_2S 和低分子硫醇。

石油中的元素硫和 H_2S 大多数是其他含硫化合物的分解产物,两者可以互相转变。 H_2S 被空气氧化可以生成元素硫,硫与烃类在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上反应也可以生成 H_2S 等硫化物。 H_2S 是无色有毒气体,其水溶液呈酸性,会强烈腐蚀金属。

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 10 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,其质量浓度为 $2.2\times 10^{-12}\text{ g/m}^3$ 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 H_2S , H_2S 更加剧了腐蚀作用。

硫醇分子式中的 R 为芳香基时即为硫酚,如苯硫酚。苯硫酚性质活泼,也具有弱酸性和令人不快的气味,能直接腐蚀金属。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,其中,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,腐蚀金属设备。

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,如氢化噻吩及其同系物等。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 H_2S 。

第三类硫化物是对金属没有腐蚀性、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,这是因为其他硫化物热分解最终都得到热稳定性好的噻吩。

硫化物在石油中的分布是不均匀的。直馏汽油中主要存在元素硫、 H_2S 、硫醇、硫醚以及少量二硫化物和噻吩;直馏中间馏分中主要有硫醚类和噻吩类;直馏高沸馏分中的硫化物主要是稠环结构的化合物和硫原子在环结构上的杂环化合物。

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;硫化物会引起储油设备、加工装置等的严重腐蚀;含硫油品燃烧后会生成 SO_3 和 SO_2 ,遇水成为具有强烈腐蚀性的 H_2SO_4 和 H_2SO_3 ;硫化物会影响汽油的抗爆性,减弱抗爆剂的作用;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,必须除去油品中的硫化物。

通常采用酸碱洗涤、催化加氢、催化氧化等不同方法除去各类油品中的硫化物。硫醇、硫酚及 H_2S 与氢氧化钠作用生成钠盐;硫醇、二硫化物均溶于硫酸中;噻吩易被浓硫酸所磺化,其产物溶在硫酸中而被除去;以磺化酞菁钴或聚酞菁钴等为催化剂,可以使油品中的硫醇氧化成二硫化物,达到油品脱臭和降低对金属腐蚀能力的目的;催化加氢是最有效的脱硫方法,在一定温度、氢气压力和存在催化剂的条件下,油品中各类硫化物被破坏加氢,生成饱和烃和 H_2S ,从而脱除油品中的各类硫化物。

二、含氧化合物

石油中含氧量一般较少,约为千分之几(质量分数),只有个别石油中含氧量较高,可达 2%~3%。石油中的含氧化合物大部分集中在胶质、沥青质中,因而,胶质、沥青质含量多的重质石油,其含氧量一般比较高。对胶质、沥青质,后面将作单独讨论,这里只讨论石油中除胶质、沥青质以外的含氧化合物。

石油中的氧都以有机化合物的形式存在。石油中的含氧化合物分为中性氧化物和酸性氧化物 2 类。中性氧化物有醛、酮类,它们在石油中含量极少,并不重要。酸性氧化物有环烷酸、脂肪酸和酚类,总称石油酸。

在石油酸中以环烷酸最重要,它约占石油酸总质量的 90%。环烷酸的含量因石油类别不同而差别较大,一般多在 1%(质量分数)以下。环烷酸的分布很特殊,主要集中在沸程约为 250~350℃ 的中间馏分中,而在低沸或高沸馏分中含量都相当少。

对石油中环烷酸结构的研究表明,低分子环烷酸主要是环戊烷的衍生物,羧基不直接连在环上,也有少数六员环的环烷酸。相对分子质量较大的环烷酸结构中有单

环、双环或多环,甚至还有同时带有芳香环的。

环烷酸的相对密度一般在 0.93~1.02 之间。随着相对分子质量的增大和沸点的升高,环烷酸的相对密度增加,颜色由浅变深直至暗褐色,其粘度也随之增大直到呈粘稠状,有的甚至呈半固体状态。环烷酸在水中的溶解度很小,高分子环烷酸几乎不溶于水,但溶于石油烃类。

环烷酸的化学性质与羧酸相似,呈弱酸性,对金属有腐蚀作用。其酸性随相对分子质量的增大而逐渐减弱。环烷酸腐蚀金属而产生的环烷酸盐对油品的使用性能有不良影响。环烷酸与碱起中和反应,生成各种盐类,其碱金属盐类能很好地溶于水,因而可以采用碱洗的方法除去石油中的环烷酸。煤油和柴油馏分的碱洗废液中含有较多的环烷酸钠,经分离可以作为硬脂酸皂的代用品。碱洗废液经酸化后可以得到粗环烷酸,它具有很强的杀菌能力,可作铁道枕木的防腐剂。环烷酸盐有很多用途,如环烷酸铝是润滑脂的稠化剂,并可用于制备假漆、凝团汽油弹等,在此不一一列举。

石油中含有少量酚类,主要是苯酚的同系物,例如,甲苯酚和二甲苯酚的同分异构体、乙基苯酚、二乙基苯酚、三乙基苯酚和萘酚等。酚类具有弱酸性,在石油中含量一般不超过酸性氧化物总质量的 10%,其实用价值不如环烷酸。在石油二次加工产品中,如催化裂化和焦化汽油、煤油和柴油中的氧化物却以酚类为主,其含酚量大大高于相应直馏油品。石油馏分中的酚类也可以用碱洗的方法除去。值得注意的是酚类对人体和生物有一定的毒害作用。炼油厂的污水中常含有一定量的酚类,在排放以前必须经过处理。

在不同的石油中,曾先后分离出结构不同的脂肪族羧酸,如甲、乙、丙、丁、异丁、异戊、庚酸等以及一些 $C_{12} \sim C_{20}$ 的偶数碳原子的直链高级脂肪酸,但含量极微,其影响和实用价值远不如环烷酸。

三、含氮化合物

石油中氮的含量一般为千分之几到万分之几(质量分数)。密度大、胶质多、含硫量高的石油,一般氮含量也高,孤岛原油就属于这类石油,其氮的含量高达 0.47% (质量分数);而密度小、胶质少、含硫量低的大庆原油含氮量仅为 0.15%,是国产原油中含氮量较低的。随着石油馏分沸点的升高,其含氮化合物的含量增多。大部分氮化物以胶状、沥青状物质存在于渣油中。

石油中的氮化物大多数是氮原子在环状结构中的杂环化合物,可分为碱性和非碱性 2 类。

碱性氮化物主要有吡啶、喹啉等的同系物,约占石油中总含氮化合物的 20%~40%(质量分数)。它们能与有机酸作用生成盐类。

石油中的非碱性氮化物主要有吡咯、吡啶和咪唑及其同系物,都具有弱酸性,能和碱金属作用而生成盐类,在浓酸中能聚合生成胶质。由于其化学性质主要呈弱酸性,所以称为非碱性氮化物。