



高等学校教材

汽车运行材料

第二版

郎全栋 董元虎 主编
王耀斌 主审



人民交通出版社
China Communications Press

高等学校教材

Qiche Yunxing Cailiao
汽车运行材料

(第二版)

郎全栋 董元虎 主编
王耀斌 主审

人民交通出版社

内 容 提 要

本教材针对的汽车运行材料主要包括车用汽油、车用柴油、石油代用燃料、发动机润滑油、车辆齿轮油、汽车润滑脂、汽车制动液、汽车液力传动油、发动机冷却液、制冷剂和汽车轮胎等。

本教材阐述了汽车运行材料的主要使用性能、评价指标或方法、分类、规格和选用技术,汽车油料主要指标的测定方法。

本教材在汽车运行材料的选择部分列举了部分新型汽车运行材料的技术资料。

本教材为高等学校交通运输专业的本科教材,亦可供相关人员学习和参考。

图书在版编目(CIP)数据

汽车运行材料/郎全栋,董元虎主编. —2版. —北京:
人民交通出版社, 2009. 8

ISBN 978-7-114-07842-2

I. 汽… II. ①郎…②董… III. 汽车-运行材料 IV.
U473

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 148513 号

书 名: 汽车运行材料(第二版)

著 作 者: 郎全栋 董元虎

责任编辑: 黄景宇

出版发行: 人民交通出版社

地 址: (100011) 北京市朝阳区安定门外外馆斜街 3 号

网 址: <http://www.ccpres.com.cn>

销售电话: (010) 59757969, 59757973

总 经 销: 北京中交盛世书刊有限公司

经 销: 各地新华书店

印 刷: 廊坊市长虹印刷有限公司

开 本: 787×1092 1/16

印 张: 14

字 数: 342 千

版 次: 2002 年 4 月第 1 版

2009 年 8 月第 2 版

印 次: 2009 年 8 月第 2 版 第 1 次印刷 总第 9 次印刷

书 号: ISBN 978-7-114-07842-2

印 数: 0001~5000 册

定 价: 25.00 元

(如有印刷、装订质量问题的图书由本社负责调换)

前 言

Qianyan

汽车一百多年的发展史表明,汽车总是与汽车运行材料同步发展、换代以及升级。汽车运行材料关系到汽车的可靠性和安全性,关系到能源节约,关系到环境保护。

本教材共分为 11 章,其主要内容分别为:石油的基本知识,车用汽油,车用柴油,汽车石油代用燃料,发动机润滑油,车辆齿轮油,汽车润滑脂,汽车制动液,汽车液力传动油,汽车其他工作液以及汽车轮胎。

本教材根据《汽车运行材料》课程教材编写大纲编写,重视基本知识,将汽车运行材料与汽车的安全、节能、环保的发展方向密切联系,全面地采用了近年来新制定或新修订的国内外关于汽车运行材料的分类、规格等标准,注重对学生基础理论和应用技能的培养。

本教材由东北林业大学郎全栋、长安大学董元虎主编。绪论、第二、十一章由郎全栋编写;第一、四、七、九、十章由董元虎编写;第三、六、八章由詹长书编写;第五章由田芳编写。全书由吉林大学王耀斌教授主审。

在此,编者对本教材编写中参考的有关标准、著作、论文的编著单位或个人,致以衷心的感谢。

汽车运行材料涉及面广,发展迅速,如有不妥之处,欢迎指正。

编 者

目 录

Mulu

绪论	1
第一章 石油的基本知识	5
第一节 石油的组成	5
第二节 石油的分类	11
第三节 石油的炼制方法	12
第四节 石油产品和润滑剂的分类	23
第五节 石油添加剂概述	24
第二章 车用汽油	30
第一节 汽油的使用性能	30
第二节 汽油蒸发性的评定指标	32
第三节 汽油抗爆性的评定指标	35
第四节 汽油氧化安定性的评价指标	36
第五节 汽油腐蚀性的评定指标	37
第六节 车用汽油规范或标准	40
第七节 车用汽油的选用	48
第三章 车用柴油	51
第一节 柴油的使用性能	51
第二节 柴油低温流动性的评定指标	53
第三节 柴油雾化和蒸发性的评定指标	54
第四节 柴油燃烧性的评定指标	57
第五节 柴油安定性的评定指标	59
第六节 柴油其他的评定指标	60
第七节 车用柴油规范或标准	61
第八节 车用柴油的选用	65
第四章 汽车石油代用燃料	67
第一节 汽车石油代用能源概述	67
第二节 甲醇汽油混合燃料	69
第三节 乳化燃料	72
第四节 天然气燃料	73
第五节 液化石油气	76

第六节 沼气	79
第七节 氢气	80
第五章 发动机润滑油	83
第一节 发动机润滑油的使用性能	83
第二节 发动机润滑油使用性能的评定指标	88
第三节 发动机润滑油使用性能的评定试验	91
第四节 发动机润滑油的分类	94
第五节 我国发动机润滑油的规格	98
第六节 发动机润滑油的选择	120
第七节 在用发动机润滑油的更换	123
第六章 车辆齿轮油	125
第一节 车辆齿轮油的使用性能	125
第二节 车辆齿轮油使用性能的评定	127
第三节 车辆齿轮油的分类	129
第四节 我国车辆齿轮油的规格或技术条件	131
第五节 车辆齿轮油的选择和更换	133
第七章 汽车润滑脂	136
第一节 润滑脂的组成和结构特点	136
第二节 汽车润滑脂的使用性能和评定	139
第三节 润滑脂的分类和产品标记	145
第四节 汽车润滑脂的特点和规格	148
第五节 汽车润滑脂的选用	155
第八章 汽车制动液	157
第一节 汽车制动液的使用性能	157
第二节 汽车制动液使用性能的评定	158
第三节 汽车制动液的标准	160
第四节 汽车制动液的选用	165
第九章 汽车液力传动油	167
第一节 汽车液力传动油的特性	167
第二节 汽车液力传动油的分类和典型规格	170
第三节 汽车液力传动油的选用	175
第十章 汽车其他工作液	176
第一节 汽车发动机冷却液	176
第二节 汽车空调用制冷剂	182
第三节 汽车风窗玻璃洗涤液	183
第四节 汽车减振器油	184
第五节 汽车铅酸蓄电池用电解液	186
第十一章 汽车轮胎	189
第一节 汽车轮胎的作用和构造	189
第二节 充气轮胎的分类	190

第三节	汽车轮胎的原材料·····	192
第四节	汽车轮胎规格的表达方法·····	196
第五节	汽车轮胎系列·····	203
第六节	汽车轮胎的合理使用·····	204
参考文献	·····	214

绪 论

1859年8月27日,在美国宾夕法尼亚州的梯塔斯维尔,德雷克等人打出了第一口具有商业价值的油井。石油给内燃机带来了新的生命力。1886年1月29日,德国人卡尔·本茨发明了装有单缸四冲程汽油机的世界第一辆汽车。1897年,德国鲁道夫·狄塞尔制成了世界上第一台实用的四冲程柴油机,为柴油找到了用武之地。以前,汽车使用的是木制或铁制车轮,而现代汽车均使用橡胶车轮。1839年,美国的古德伊尔发明了硫化橡胶。1842年,古德伊尔发明了硬橡胶轮胎。1888年,英国北爱尔兰贝尔法斯特的一位兽医邓录普发明了自行车用充气轮胎。1894年,法国轮船厂的米西林兄弟发明了可拆卸的装有内胎的充气橡胶轮胎,并首先在戴姆勒汽车上装用,为汽车找到了现代化的“鞋子”。1946年,法国米西林橡胶公司推出子午线轮胎。伴随汽车技术进步和发展,汽车运行材料品种不断增加,性能显著提高。

新中国建立前夕,全国民用汽车保有量为5.1万辆,全国能通汽车的公路只有8.07万km。2007年年底,全国民用汽车保有量达到5697万辆,全国公路通车里程已超过357.3万km,高速公路通车里程已达5.3万km,公路运输在综合运输体系中的基础地位进一步增强。目前,我国汽车消耗的汽油占其总产量的85%,消耗的柴油占其总产量的20%,消耗的发动机润滑油占其总产量的49%。

一、课程设置的必要性

汽车使用的燃料、润滑剂及其他工作液和轮胎常称作汽车运行材料。汽车运行材料已成为汽车技术的重要组成部分,也是车辆技术管理的主要内容。

1. 汽车运行材料关系到汽车的安全性和可靠性

汽车的使用性能不断提高,对汽车运行材料的品质要求日趋严格。当代汽车要求严格控制含有害物质的车用汽油;要求十六烷值较高的低含硫量的车用柴油;要求抗磨损、耐极压的润滑油;要求高温抗气阻性好、低温流动性好的制动液;要求使用寿命长、节省燃料的轮胎等。每种汽车运行材料只有具备要求的使用性能才能发挥其作用,汽车运行材料的品质是影响汽车技术状况的主要因素之一。汽车上的一些机械故障所引发的交通事故往往是由于汽车运行材料选用不当而造成的。

2. 汽车运行材料关系到节约能源

大量使用燃油汽车,必然造成石油资源短缺。世界石油组织预测,1996年,全球已探明石油资源储量约为1350亿t,年消耗石油约为30亿t。我国石油资源储量约为34亿t,年消耗石油约为1亿t左右。按照目前人类消耗石油的速度,全球已探明的石油资源仅能维持40~70年。因此,许多国家都在开发节能汽车,并在为汽车寻求石油代用燃料或其他能源。

汽车燃料的主要作用是保证正常燃烧,汽车润滑剂的主要作用是减磨降损,汽车轮胎种类关系到汽车滚动阻力的大小。因此,提高燃料和润滑剂的品质,发展新型汽车轮胎,发挥汽车运行材料的节能作用,已成为汽车节能的途径之一。使用较高辛烷值的车用汽油和适当十六烷值的车用柴油,实现汽车润滑油的低黏度化、多级化,推广使用效果好的汽车燃料节能添加

剂和汽车发动机润滑油节能添加剂,使用子午线轮胎等,将会取得显著的节能效果。

石油资源日益枯竭,研究使用甲醇、乙醇、液化石油气、压缩天然气等石油代用燃料迫在眉睫。从2001年4月起,我国开始推广使用乙醇汽油。

3. 汽车运行材料关系到环境保护

汽车排放污染物是指汽车排放物中污染环境的各种物质,主要有一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化合物和微粒物等。在我国大城市中,87%的碳氢化合物、61%的一氧化碳和55%的氮氧化合物来自汽车,这些有害气体严重污染大气环境,危害人体健康和生态平衡,解决汽车排放对环境污染的公害,已成为世界各国急需解决的重要课题之一。然而,汽车排放污染物的减少,取决于汽车技术的进步和汽车油品质量的提高这两个方面。

21世纪,世界燃料质量规格主要将按照减少汽车排放污染物含量的思路来设计。车用汽油的发展趋势是:低硫含量、低苯含量、低芳烃含量、低烯烃含量、低蒸气压、低90%蒸发温度和高清洁性;车用柴油的发展趋势是:高十六烷值、低硫含量、低多环芳烃含量、低终馏点和低密度。

通常,人们把燃料比作汽车的粮食,把润滑剂比作汽车的血液,把轮胎比作汽车的鞋子,可见汽车运行材料作用之大。汽车性能的发挥与汽车运行材料休戚相关,把汽车运行材料的发展视为汽车技术的进步并不过分。

常用的汽车运行材料目前有20多个品种、100多个规格。汽车运行材料的知识领域越来越开阔,科技含量越来越高,在内容上可构成一门独立的专业技术基础课程。全国高等院校交通运输等专业均把《汽车运行材料》纳入教学计划的课程设置。

二、课程的主要内容和教学方法

本教材包括11章。首先了解的是石油的组成及其特性、基础油制取方法、产品的性质、石油添加剂的种类和作用,从而为分析油品的性能奠定基础;掌握常用汽车运行材料的主要使用性能、评价指标或方法、分类、规格和选用技术;掌握在用发动机润滑油的质量分析方法;了解车用汽油有害物质含量的试验方法;了解汽车燃料节能添加剂和汽车发动机润滑油节能添加剂的作用原理、试验评定方法;了解废旧润滑油的回收和再利用技术;掌握影响汽车轮胎寿命的因素及其使用措施;掌握汽车运行材料品质对汽车技术状况的影响;了解由于汽车运行材料选用不当造成汽车故障的规律。

教学中,应把汽车运行材料与汽车安全、节能、环保的发展方向紧密地联系起来。

本课程以《普通化学》、《机械设计基础》、《汽车发动机原理》和《汽车构造》等先修课为基础,又为《汽车运用工程》等专业课的学习创造条件。

采用讲授、自学、辅导和试验等教学环节,理论与实践相结合,着重于基本理论的学习和应用技能的培养。

汽车运行材料具有标准化强、变化快的特点。汽车油料的分类、规格、试验方法和汽车轮胎系列、使用及维护规程等,均根据有关国家标准或行业标准来讲解。而且,随着汽车技术的迅速发展,为使汽车运行材料标准与国际标准接轨,我国加速了等效或参照采用国际有关标准的步伐。所以,教材中应注意教材内容的更新。

三、我国汽车运行材料的发展

汽车运行材料的发展取决于国内汽车工业、石油工业和橡胶工业等,也受国外有关技术水

平的影响。

我国汽车运行材料的发展可大体划分为两个阶段。

1. 第一阶段(1949—1980 年)

1956 年 7 月 15 日,我国开始生产解放 CA10 型载货汽车,直到 1987 年才改型,可谓 30 年一贯制。长期以来,汽车生产处于以中型载货汽车为主,缺重少轻,轿车几乎空白的局面。由于我国汽车类型单调,型号陈旧,因此,对汽车运行材料要求不高。汽油以低辛烷值为主要产品;发动机润滑油只区别汽油机油和柴油机油两大类,稠化机油产量甚少;车辆齿轮油以渣油型普通齿轮油为主;汽车润滑脂多为钙基润滑脂;汽车轮胎均是普通斜交轮胎。汽车运行材料规格完全采用前苏联标准。这一阶段,我国汽车运行材料的基本状况是:质量低、品种少、不成系列。

2. 第二阶段(1981 年至今)

1978 年 7 月 15 日,东风 EQ140 型载货汽车投产。1981 年后,进口汽车增多。1987 年和 1988 年间,我国对生产时间最长的三个老车型实现换型,生产新解放、新跃进、新黄河。1987 年 1 月 1 日,我国第一汽车制造厂的解放 CA141 型载货汽车投产,改变了汽车产品 30 年一贯制的落后局面。1983 年 4 月 11 日,第一辆上海桑塔纳轿车组装成功,从此推动了我国轿车工业的迅速发展。进入 20 世纪 90 年代后,奥迪、捷达、夏利、富康、雅阁、别克、帕萨特等轿车相继投产,红旗轿车恢复生产,闪烁新时代的光辉。1999 年,我国汽车年产量为 183 万辆,其中轿车产量为 56.5 万辆,占年产量的 31%。1997—1999 年,连续 3 年货车、客车、轿车之比为 4:3:3。2007 年我国汽车产量为 888.2 万辆,越过了 888 万辆大关,位居世界第三位。

随着我国汽车换代、轿车增多,我国汽车运行材料迅速发展。

为使石油产品和润滑剂系列化、标准化,我国参照国际标准化组织(ISO)和国外通用的有关标准,加强标准化建设,迅速向国际标准靠拢。我国 1965 年制定的石油燃料和润滑油脂的分类、命名和代号的国家标准,到 1988 年已经作废。按照 GB/T 498—87《石油产品及润滑剂的总分类》和 GB/T 7631.1—87《润滑剂和有关产品(L 类)的分类 第 1 部分:总分组》的规定,燃料、润滑剂具体分类的标准、技术规格陆续发布。

2000 年 7 月 1 日后,我国已实现了车用汽油无铅化。国办发[1998]129 号国务院办公厅文件《国务院办公厅关于限期停止生产销售使用车用含铅汽油的通知》规定:自 2000 年 1 月 1 日起,全国所有汽油生产企业一律停止生产含铅汽油,改产无铅汽油。在生产无铅汽油的过程中,对无铅汽油的其他有害物质的含量也应当控制,具体控制标准由国家环保总局会同国家质量技术监督局制定,并于 1999 年 7 月 1 日前公布,2000 年 1 月 1 日起实施。自 2000 年 7 月 1 日起,全国所有汽车一律停止使用含铅汽油,改用无铅汽油。国家环境保护总局于 1999 年 6 月 1 日发布了《车用汽油有害物质控制标准》,于 2000 年 1 月 1 日实施。该标准对苯、芳烃、烯烃、锰、铁、铜、铅、磷、硫等有害物质的含量提出了控制指标。国家质量技术监督局于 2006 年 12 月 6 日发布并实施了 GB 17930—2006《车用汽油》,这是我国关于车用无铅汽油的又一个强制性国家标准。

修订后的 GB/T 19147—2003《车用柴油》于 2003 年 5 月 23 日发布,并于 2003 年 10 月 1 日实施。

2000 年 11 月,中国汽车工业协会在北京发布了新版《世界燃料规范》,为我国汽车燃油质量的提高明确了目标。

与国际上一样,我国车用发动机润滑油的发展趋势是高档化、通用化、多级化、节能化和环

保化。2000年,我国一些新型轿车和新型大客车相继投产,要求采用API SJ级汽油机油和API CF—4、API CH—4柴油机油。中国石油化工集团公司努力提高基础油和添加剂的质量,发展加氢基础油和复合添加剂,已有能力生产出目前国际上最高档的发动机润滑油。

随着我国公路运输事业的蓬勃发展,汽车制动液的质量水平有了很大的提高,低档制动液已逐渐被中高档制动液所取代。GB 12981—2003《机动车辆制动液》于2003年3月6日发布,2004年1月1日实施。该标准参照ISO相关标准制定。

近年来,随着我国汽车档次的提高和高速公路的发展,促进了我国轮胎产品向系列化、子午化、无内胎化和扁平化的方向发展。为了使我国轮胎标准尽快与国外先进标准接轨,以满足国际贸易和科技交流的需要,在等效采用或参照欧洲轮胎轮辋技术组织(ETRTO)年鉴(1994)、美国轮胎轮辋协会(TRA)年鉴(1994)和日本机动车辆轮胎制造者协会(JATMA)年鉴(1994)的基础上,于1997年修定了《轿车轮胎》、《载重汽车轮胎》、《轿车轮胎系列》和《载重汽车轮胎系列》4个国家标准。2008年6月4日又发布了新修定的GB/T 9768—2008《轮胎使用与保养规程》、GB/T 2978—2008《轿车轮胎规格、尺寸、气压与负荷》和GB/T 2977—2008《载重汽车轮胎规格、尺寸、气压与负荷》等标准。

近几年来,我国代用燃料推广出现了方兴未艾的发展势头。我国代用能源的方针是以天然气为主,实行多元化发展。至1998年年底,我国已探明的天然气储量累积已达1.5万亿 m^3 。至1997年年底,我国已有压缩天然气汽车4 594辆,加气站46个,已有液化石油气汽车1 323辆,加气站22个。国家质量技术监督局已制定出“天然气和液化石油气汽车国家标准体系”,其中GB 18047—2000《车用压缩天然气》等国家标准已经发布。

这一阶段,我国汽车运行材料有了转折性的发展,摆脱了前苏联有关标准的模式,按照国际有关标准,迅速与国际接轨,步入标准化、系列化、高档化的道路。

第一章 石油的基本知识

石油是埋藏在地下的天然矿物，未经炼制前称之为原油。原油在常温下大都呈流体或半流体状态，颜色多是黑色或深棕色，也有暗绿色、赤褐色或黄色，且有特殊气味。原油中如含胶质和沥青质越多，颜色越深，气味越浓；含硫化物和氮化物越多，则气味越臭。不同产地的原油，其相对密度也不相同。但一般都不大于1，多在0.80~0.98之间，个别低于0.70；凝点的差异较大，有的高达30℃以上，有的却低于-50℃。表1-1所列为我国部分石油产地的原油密度及主要性质。

我国部分石油产地的原油密度及主要性质 表 1-1

原油性质	大庆混合原油	胜利混合原油	大港混合原油	玉门原油	克拉玛依原油	孤岛混合原油
相对密度(ρ_4^{20})	0.855 2	0.907 0	0.869 6	0.869 8	0.867 8	0.949 2
黏度(50℃,mm ² /s)	22.15	121.38	20.64	15.9	19.23	243.5
凝点(℃)	24	20	20	8	-50	-4
含盐(NaCl)(mg/L)		140	74	1 480	9	19.92
酸值(mgKOH/g)		0.56		0.40	0.78	1.70

原油之所以在外观和物理性质上存在差异，其根本原因是化学组成成分不完全相同。原油既不是由单一元素组成的单质，也不是由两种以上元素组成的化合物，而是由各种元素组成的多种化合物的混合物。因此，其性质不像化合物和单质那样肯定，而是所含各种化合物的综合表现。正由于石油的化学组成十分复杂，所以不同产地、甚至同一产地而不同油井的原油，在组成成分上也有一定差异。

第一节 石油的组成

一、石油的元素组成

尽管石油组成成分很复杂，但目前的科学技术已可把石油中所含主要的化学元素大致地测定出来。不论是何产地的原油，其组成元素主要是碳、氢、硫、氧和氮等元素。它们所占的比例如表1-2所示。

石油的元素组成 表 1-2

原油产地	元素组成(%) (m/m)					
	C	H	S	O	N	C/H
大庆(混合油)	85.74	13.31	0.11		0.15	6.45
胜利(混合油)	86.26	12.20	0.80		0.41	7.07
大港(混合油)	85.67	13.40	0.12		0.23	6.39
玉门	83.85	12.87	0.18		0.45	6.46

续上表

原油产地	元素组成(%) (m/m)					
	C	H	S	O	N	C/H
克拉玛依	86.13	13.30	0.04	0.28	0.25	6.47
伊朗	85.4	12.8	1.06	0.74		6.67
墨西哥	84.2	11.4	3.60	0.80		7.39
美国宾夕法尼亚	84.9	13.7	0.50	0.90		6.20

从表 1-2 中可以看出,组成石油的主要元素是碳,约占 83% ~ 87%;其次是氢,约占 11% ~ 14%;两者合计约占 96% ~ 99%,两者的比例(C/H)为 6 ~ 7.5。硫、氧和氮三种元素合计约占 1% ~ 4%,但也有少数产地的原油超过这个范围。

在原油中,还含有微量的多种金属元素和非金属元素,如镍、钒、铁、钾、钠、钙、镁、铜、铝、氯、碘、磷、砷和硅等,但合计含量极微,约占 0.003% 以下。

上述各种元素在原油中都不是以单质的结构存在,而是以相互结合的各种碳氢或非碳氢化合物存在。

二、石油的烃类组成

由碳和氢两种元素组成的化合物,叫做碳氢化合物,通常称为烃。在烃分子中,碳和氢两种原子的结合方式有一定的规律。烃分子中只有一个碳原子时,它只能以一种方式与 4 个氢原子结合,形成甲烷分子;如果烃分子中含有两个碳原子时,它就可能与 6 个、4 个或 2 个氢原子结合,而形成乙烷、乙烯或乙炔三种化合物。所以随着碳原子个数的增多,形成的化合物也就越来越多,因而使烃的种类也多到难以想象的程度。

通过大量研究证明,组成原油的烃大多只有烷烃、环烷烃和芳烃三类,少数原油中还含有烯烃。

1. 烷烃

烷烃是开链的饱和烃,分子式通式为 C_nH_{2n+2} ,分子内碳与碳单键相连,碳的剩余键为氢所饱和。凡碳链为直链者称正构烷,有支链者称异构烷。在常温下, $C_1 \sim C_4$ 的正构烷呈气体; $C_5 \sim C_{15}$ 的正构烷呈液体(是汽油和煤油的主要成分); C_{16} 以上的正构烷呈固体(是石蜡的主要成分)。

相同碳原子数的正构烷与异构烷相比,正构烷烃碳链长,结构不稳定,易生成过氧化物和醇或醛等氧化物,发火性好,是压燃式发动机燃料的良好成分;异构烷烃结构紧密,不易被氧化生成过氧化物,发火性能差,不易发生爆燃,是点燃式发动机燃料的良好成分。

2. 环烷烃

环烷烃是闭链饱和烃,分子式通式为 C_nH_{2n} ,分子内碳与碳相连且呈环状,碳的剩余键为氢所饱和。环烷烃的物理、化学性质与烷烃近似,一般条件下性质较稳定,不易氧化。在某些条件下,环烷烃表现出环状结构的特性,随环烷烃分子量的增大或多环环烷烃环数的增多,其沸点升高,密度增大。

对大多数石油来说,环烷烃是主体成分。通常石油产品的中间馏分和高沸点馏分中含环烷烃可达 60% ~ 70%,贫蜡石油和无蜡石油中环烷烃含量还会更高。环烷烃无论对燃料油还是润滑油都是理想组分,汽油中环烷烃的抗爆性比正构烷烃好,仅次于异构烷和芳烃;在柴油

中环烷烃的发火性较烷烃差。少环长侧链的环烷烃是润滑油的理想组分,因为其黏温性好且凝点低。

3. 芳烃

凡具有苯环结构的烃称为芳烃。芳烃的化学性质稳定,在所述几类烃中最难氧化。因为苯环中碳原子都以 SP^2 杂化构成六个 $C-C_σ$ 键和六个 $C-H_σ$ 键,这样六个碳原子还各有一个未杂化的 P 电子形成一个封闭的大 $π$ 键,由于苯环上参加大 $π$ 键的电子在整个苯环上运动受到六个碳原子核的共同吸引,从而使这个大 $π$ 键比较稳定,不易进行加成或氧化反应。没有侧链的芳烃是最难氧化的,多环带侧链的芳烃较易氧化,其产物为胶状物。

由于芳烃化学结构稳定,化学安定性良好,在汽油机燃料中,芳烃抗爆性好,其辛烷值高(如苯的 MON 可达 108)。但经研究表明,由于芳烃燃烧温度过高,燃烧产物中的氮氧化物(NO_x)和未燃芳烃的排放浓度随芳烃含量的增加而增大,对环境保护十分不利。又因为芳烃自燃点高,十六烷值低,在柴油机中燃烧性非常差,是柴油中的不良组分。柴油中如含有较多的芳烃,会导致柴油机炭烟微粒的排放浓度增大。所以,为了达到法规对汽车排放的要求,在汽车燃料中要控制芳烃的含量。

4. 烯烃

凡分子结构中含有碳碳双键的烃,叫烯烃,分子式通式为 C_nH_{2n} 。由于碳原子的化合价未能完全被氢原子饱和,所以称为不饱和烃。

石油中一般不含烯烃。但由于在石油加工过程中采用二次加工,大分子的烷烃和环烷烃发生分解,产生烯烃(包括二烯烃)。因此,在石油产品中含有一定量的不饱和烃。由于烯烃属于不饱和烃,所以其安定性差,在一定条件下很容易氧化生成高分子黏稠物,特别易进行加成反应、氧化反应和聚合反应。汽油中的烯烃可使汽油的辛烷值提高,但烯烃会使汽油在储存时氧化生胶。柴油中的烯烃可使柴油有较好的低温流动性能,但烯烃的自燃点高,发火性差,还有化学安定性差。另外,烯烃对汽车排放有着不利的影响,烯烃等有机挥发物是生成臭氧和毒性物质的重要来源,故在汽车燃料中应严格控制烯烃的含量。

各种烃类对石油产品特性的影响见表 1-3。

各种烃类对石油产品特性的影响 表 1-3

烃 类		密度	自燃点	辛烷值	十六烷值	化学安定性	黏度	黏温性	低温性
烷烃	正构	小	低	低	高	好	小	最好	差(高分子)
	异构		高	高	低	差(分支多)			好
环烷烃	少环	中	中	中	中	好	大	好	好
	多环					差(多侧链)		差	
芳香烃	少环	大	高	高	低	好	大	好	中
	多环					差(长链)		差	
烯烃		稍大于烷烃	高	高	低	差	—	—	好

三、石油的非烃类组成

石油中除烃类化合物以外,还有一些非烃类化合物。这些化合物有含硫化合物、含氧化合物、含氮化合物、胶质和沥青质等。氧、硫和氮等元素总的含量,在石油中虽然只含有 1% 左右,但它们组成的化合物的含量却可达 19%,甚至更多。非烃类化合物大多对原油加工和石

油产品的质量带来不利影响,所以在炼制过程中都要尽可能将它们除去。

1. 含硫化合物

1) 硫在石油和石油馏分中的分布

硫在石油中的含量随产地不同而相差很大,可以说是从万分之几到百分之几。如我国的克拉玛依石油含硫只有 0.04%,而委内瑞拉石油含硫达 5.48%。

通常将含硫量大于 2% 的石油称为高硫石油,低于 0.5% 的石油称为低硫石油,而含硫量介于 0.5% ~ 2.0% 之间的石油称为含硫石油。我国石油大多数属于低硫石油和含硫石油。

硫在石油馏分中的分布一般是随着馏分沸点的升高而增加,并且大部分集中在残油中。

2) 硫在石油及其馏分中存在的形态

硫在石油中存在的形态已经确定的有:元素硫(S)、硫化氢(H_2S)、硫醇(RSH)、硫醚(RSR')、环硫醚以及二硫化物($RSSR'$)、噻吩及其同系物等。

石油馏分中元素硫和硫化氢多是其他含硫化合物的分解产物,同时元素硫和硫化氢又可以相互转变。硫化氢被空气氧化可以生成元素硫,硫与石油烃类作用又可生成硫化氢及其他硫化物。一般在 200℃ 或 250℃ 以上就能发生这种反应。

硫醇(RSH)在石油中的含量不多,由于它们的沸点较相应的醇类要低得多,所以硫醇多存在于低沸点馏分中。目前已经从石油的汽油馏分中分馏出多种硫醇。硫醇不溶于水,低分子甲硫醇(CH_3SH)、乙硫醇(C_2H_5SH)具有极强的特殊臭味,空气中含硫醇浓度为 2.2×10^{-12} 时,人的嗅觉就可以感觉到。

元素硫、硫化氢和低分子硫醇都能与金属反应而发生金属腐蚀,它们被称为活性硫化物。

硫醚(RSR')是石油中含量较多的硫化物之一。它是中性液体,热稳定性较高,与金属不发生作用。硫醚的含量随着馏分沸点的上升而增加,在煤油、柴油馏分中含量较多。硫醚中的 R 可以是烷基,也可以是环烷基。当 R 是环烷基时,也可称为环硫醚。环硫醚的热稳定性相当高,对金属也没有反应,但能与重金属盐反应生成络合物。

二硫化物($RSSR'$)在石油馏分中含量较少,而多集中于高沸点馏分中。二硫化物也呈中性,不与金属作用,但它的热安定性差,受热后将分解成硫醚、硫醇或硫化氢。

噻吩及其同系物是芳烃的杂环化合物,它们的热安定性较高,是石油中的一种主要含硫化合物。噻吩的物理化学性质与芳烃较接近。噻吩没有刺激的气味,且热稳定性很高,故在热分解产物中噻吩含量相当高。

直馏汽油中的硫化物有硫醇、硫醚和少量的二硫化物和噻吩,有时在汽油馏分中还含有少量的硫化氢和元素硫。直馏汽油中的硫化物,其碳原子数和结构类型与汽油馏分中的烃类大体相当,环烷环和芳香环也是以一个环为主。

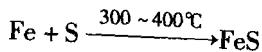
煤油和柴油馏分中的硫化物主要是硫醚类和噻吩类,硫醇一般出现在二次加工产物中。

石油高沸点馏分中的硫化物主要是稠环噻吩类。

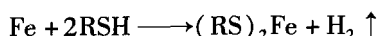
硫化物对石油产品的应用和石油加工等都有危害,特别是对金属的腐蚀和高温分解后对环境的污染。硫化物受热分解产生 H_2S ,当其与水共存时,就会对金属产生严重腐蚀。即:



当温度高到 300 ~ 400℃ 时,元素硫就很活泼,极易与普通的钢材起反应,即:



硫醇也能直接与金属反应,即:



把上述能直接与金属起反应的硫化物称为活性硫化物;而其余硫化物如硫醚、二硫化物和噻吩等不直接与金属起反应的硫化物称为非活性硫化物,但它们受热分解后生成的硫化氢等同样会对金属设备产生腐蚀。近年来人们对环境保护越来越重视,石油产品中的硫化物中的硫不管是直接散发到空气中还是经燃烧后的生成物都对环境产生危害,从而影响人的身体健康。所以,石油产品中的硫化物应尽可能清除。

2. 含氧化合物

石油中的含氧量一般很少,且均以有机化合物的状态存在。这些含氧化合物,可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物有环烷酸、脂肪酸和酚类,总称石油酸。中性氧化物有醛、酮等,它们在石油中含量极少。

酸性氧化物中,以环烷酸为主要成分,它约占石油酸性氧化物的 90%。环烷酸的含量多少随石油产地不同而异。环烷酸在石油馏分中的分布是中间馏分(馏程为 250 ~ 350℃)中含量最高,低沸点馏分中和高沸点馏分中含量都较低。

环烷酸的物理性质随分子大小的不同而不同。从低沸点馏分中分离出来的分子量较小的环烷酸呈液体状,黏度不太高,有特殊气味,颜色较浅。而从高沸点馏分中分离出来的分子量较大的环烷酸呈黏稠状,一般为暗褐色。环烷酸在水中的溶解度很小,高分子的环烷酸不溶于水,但均溶于石油烃类。

对于环烷酸的结构,曾经进行过很多研究,现在看来,低分子的环烷酸主要是环戊烷的衍生物;而高分子的环烷酸,不仅有双环和多环,也有单环,还有混合的芳香环等。

环烷酸的化学性质和脂肪酸相似,是典型的一元羧酸,它具有普通羧酸的性质。在中和时,环烷酸很容易生成各种盐类,其碱金属的盐类能溶于水。由于环烷酸能腐蚀金属设备,它存在于油品中是有害的。

3. 含氮化合物

石油中含氮量很少,一般为万分之几到千分之几。我国大多数原油的含氮量均低于千分之五。在含氮化合物中,大多是一些杂环化合物,如吡咯($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$)、吡啶和喹啉,另外还有少量的胺类(RNH_2)。

和多数非烃类化合物一样,随石油馏分沸点的升高,其含氮量增加,含氮化合物的性质不稳定,易氧化生成有色胶质,油品颜色变深,质量下降,不能长期储存。氮化物还可以使酸性催化剂中毒。当其含量高时,燃烧有臭味。所以,在石油产品加工过程中的精制时,应将氮化物清除干净。

4. 胶状和沥青状物质

胶状和沥青状物质也称胶质或沥青质。胶质和沥青质是一些含有 C、H、O、N、S 等元素的多环化合物的混合物,其结构非常复杂,大致上是一些分子量很高的杂环化合物。原油中 90% 以上的氧、80% 以上的氮和 50% 以上的硫都集中在胶质和沥青质中。从元素组成看,胶质和沥青质含碳 85% 以上,氢 10% 左右,硫、氧、氮的总含量 5% 左右。胶质和沥青质是石油中非烃类化合物的主体,它的含量是相当大的。一般轻质石油含 5% ~ 10%,重质石油含 40% ~ 50%。

胶质和沥青质是有区别的。它们的性质对比见表 1-4。

胶质和沥青质的性质对比

表 1-4

名 称	胶 质	沥 青 质
分子量	500 ~ 1 000	3 000 ~ 5 000
相对密度	1.00 ~ 1.07	> 1
C/H	8 ~ 9	10 ~ 11
外观	淡黄色至黑褐色黏稠物	暗褐色至黑色非晶态粉末
溶解情况	能溶于石油醚、苯、二硫化碳和氯仿等一切石油馏分中,不溶于酒精	能溶于苯、氯仿、二硫化碳、四氯化碳,不溶于石油醚及酒精
在石油中的状态	呈溶液状态存在	当芳香烃多时呈胶体,当烷烃多时呈悬浮体
在石油中的分布	可随石油烃类一起挥发,随沸点升高含量增加,其中 15% 的量含在馏分中,85% 的量含在渣油中	不随烃类挥发,通常馏分中不含沥青,全部集中在渣油中

石油中胶质和沥青质不是某种单一的化合物,而是复杂的杂环化合物的混合物。理化性质在一定的范围内波动。它的存在对石油产品有害,可使油品颜色变深,氧化安定性下降,黏温性变差,燃烧后形成积炭,增加发动机的磨损。所以,在石油产品加工过程中精制时,应尽可能把胶质和沥青质清除干净。

5. 矿物质

矿物质在石油中的含量一般是万分之几,甚至十万分之几。石油中矿物质燃烧后形成灰分,灰分由 Si、Ca、Mg、Fe、Na、Al、Mn、V、Ni 等元素组成。在未加添加剂的石油产品中,其灰分越大,质量越差。

四、烃类在石油馏分中的分布

总的来说,随着石油馏分沸点的升高,三类烃的分子量均随之增大,碳原子个数增多,环烷烃和芳香烃的环数增多。这就是说,碳原子个数少,分子量小和环数少的烃分布在低沸点馏分中;反之,则分布在高沸点馏分中。具体来说,三类烃在石油馏分中分布规律如下。

1. 烷烃

烷烃的分布是随着馏分沸点的升高而逐渐减少。在汽油馏分中的含量可高达 50% 左右,而在 400 ~ 500℃ 的高沸点馏分中,含量只有 5% 左右。含 $C_5 \sim C_{11}$ 的正构烷烃大多分布在 200℃ 以内的汽油馏分中,200 ~ 350℃ 的煤油馏分中所含的正构烷烃,大多是 $C_{11} \sim C_{20}$ 的正构烷烃。含有 $C_{20} \sim C_{36}$ 左右的正构烷烃,均分布在 350 ~ 500℃ 的润滑油中。

在不同沸点范围内的馏分中,异构烷均少于正构烷烃,结构复杂的异构烷又少于结构简单的异构烷。由于异构烷的沸点均比相同碳原子数的正构烷烃低,所以含碳原子的个数在各个不同沸点范围内的馏分中的分布与正构烷烃有些差异。

2. 环烷烃

环烷烃在石油馏分中的分布比较均匀,但在中间馏分中稍多。在汽油馏分中,大多是带短烷基侧链的环戊烷和环己烷,只有极少量的双环环烷烃。在煤油和柴油馏分中,大多是带长烷基侧链的单环环烷烃,其次是双环环烷烃,三环环烷烃的含量很少。在高沸点的润滑油馏分中,大多是带烷基侧链的双环环烷烃,三环以上环烷烃的含量也比较多,但也还含有少量带长烷基侧链的单环环烷烃。