

吴艳波 李彦生 主编

油品化学及应用

YOU PIN HUAXUE JI YINGYONG

中国石化出版社

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

油品化学及应用

吴艳波 李彦生 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了石油的化学组成、分类及加工,油品的性能指标及意义,石油产品的分类,各种油品的质量要求、规格及用途,油品添加剂的分类、代号及命名、种类,润滑油的污染变质与更换,废油的再生方法及应用,润滑脂的组成及主要润滑脂的性能、规格及用途。由于油品添加剂种类繁多,产品发展很快,本书还较为详细地介绍了化工中最常用的油品添加剂的作用机理、化学组成、结构、使用性能及应用。

本书可作为高等院校化工及其他相关专业的本、专科教材或教学参考书,也可作为化学、化工等领域的生产、科研人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

油品化学及应用 / 吴艳波,李彦生主编.
—北京:中国石化出版社,2011.7
ISBN 978-7-5114-0953-9

I. ①油… II. ①吴… ②李… III. ①石油化学
IV. ①TE621

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 112176 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.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 16 印张 402 千字

2011 年 7 月第 1 版 2011 年 7 月第 1 次印刷

定价:35.00 元

前 言

油品在国民经济的各个领域有着非常广泛的应用，尤其是交通运输工具和机械设备，离开了数量巨大、品种繁多的液体燃料和润滑剂都是无法运转的。在机械设备中油品具有多种功能：作为燃料可在发动机中燃烧，将热量转化为机械能做功；作为润滑剂可对机械摩擦面起润滑作用，减小摩擦和磨损，降低动力和材料消耗，延长设备的使用寿命。油品充分的燃烧和良好的润滑可确保发动机和机械设备具有良好的经济性。值得注意的是，油品是由各种烃类和非烃类有机物组成的复杂混合物，具有易变质、易渗漏、易挥发、易燃易爆、有一定毒性等特性，处理不当，就可能造成损害和危险。对油品的本质、性能及变化规律的了解，是安全、科学、合理地使用油品的基础。

本书共七章。第一章油品的炼制，第二章油品的性能指标及意义，第三章油品的种类、规格和用途，第四章油品添加剂，第五章润滑油的污染变质与更换，第六章废油再生方法及应用，第七章润滑脂。附录中介绍了黏度指数计算基数表；黏度指数计算图；国内石油添加剂的化学名称与统一符号；润滑脂质量评定标准试验方法。

本书内容分布清晰，章节配置合理，便于学习掌握。除作为高等院校与化工相关专业的教材外，还可供化学、化工等领域的生产、科研人员参考。

本书由大连交通大学环境与化学工程学院吴艳波、李彦生主编。在编写过程中，本书参阅了国内外许多书籍和文献，在这里编者谨向他们表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，书中出现的错误和疏漏之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 油品的炼制	(1)
第一节 石油的化学组成	(1)
第二节 石油的分类	(6)
第三节 石油加工	(11)
第四节 油品调合	(17)
第二章 油品的性能指标及意义	(26)
第一节 油品的蒸发性	(26)
第二节 油品的燃烧性	(29)
第三节 油品的流动性	(36)
第四节 油品的润滑性	(40)
第五节 油品的低温性能	(44)
第六节 油品的安定性	(46)
第七节 油品的腐蚀性	(50)
第八节 油品的洁净分散性	(53)
第九节 油品的表面现象	(55)
第十节 绝缘油的电性能	(57)
第三章 油品的种类、规格及用途	(61)
第一节 石油产品的分类	(61)
第二节 车用汽油	(66)
第三节 柴油	(71)
第四节 全损耗系统润滑油	(78)
第五节 轴承用润滑油	(80)
第六节 齿轮油	(83)
第七节 压缩机用油	(92)
第八节 内燃机油	(101)
第九节 液力传动油	(112)
第十节 变压器油	(115)
第十一节 汽轮机油	(117)
第十二节 合成润滑油	(121)
第四章 油品添加剂	(130)
第一节 添加剂的分类、代号及命名	(130)
第二节 清净分散剂	(131)
第三节 抗氧抗腐剂	(140)
第四节 极压抗磨剂	(143)
第五节 油性剂和摩擦改进剂	(146)
第六节 抗氧剂和金属减活剂	(149)

第七节 防锈剂	(150)
第八节 黏度指数改进剂	(152)
第九节 降凝剂	(155)
第十节 抗泡沫剂	(156)
第十一节 抗爆剂	(157)
第十二节 金属钝化剂	(159)
第十三节 十六烷值改进剂	(160)
第十四节 流动改进剂和消烟剂简介	(162)
第十五节 添加剂的复合效应	(163)
第五章 润滑油的污染变质与更换	(165)
第一节 内燃机油	(165)
第二节 全损耗系统用润滑油	(171)
第三节 压缩机油	(172)
第四节 齿轮油	(174)
第五节 变压器油	(176)
第六节 汽轮机油	(178)
第七节 液压油与液力传动油	(178)
第六章 废油再生方法及应用	(181)
第一节 概述	(181)
第二节 废油再生方法	(182)
第三节 废油回收与再生方法的选择	(194)
第四节 全损耗系统的润滑油再生	(195)
第五节 变压器油的净化与再生	(196)
第六节 柴油机油的再生	(198)
第七节 再生油的质量及使用	(198)
第七章 润滑脂	(200)
第一节 概述	(200)
第二节 润滑脂的分组、命名和代号	(201)
第三节 润滑脂的组成	(204)
第四节 润滑脂性能	(206)
第五节 皂基润滑脂	(211)
第六节 烃基润滑脂	(217)
第七节 无机润滑脂	(219)
第八节 有机润滑脂	(220)
第九节 铁路专用润滑油	(223)
第十节 润滑脂的使用	(227)
附录 1 黏度指数计算基数表	(230)
附录 2 黏度指数计算图	(237)
附录 3 国内石油添加剂的化学名称与统一符号	(239)
附录 4 润滑脂质量评定标准试验方法	(246)
参考文献	(249)

第一章 油品的炼制

近代工业交通和机械设备所用的液体燃料和润滑剂绝大部分是由石油加工制得的，除石油加工外，还可以通过各种化学合成方法制得具有特定分子结构和特殊性能的油品。石油加工所制得油品的性能取决于石油的化学组成和加工方法。因此，为了更好地掌握油品的基本性能，对石油的化学组成、性质、分类及加工方法有所了解是十分必要的。

第一节 石油的化学组成

一、石油的一般性状

石油是从地下开采出来的，由古代动植物体转化而成的一种可燃液体，未经加工的石油称为原油。石油是一种流动或半流动状态的黏稠液体，相对密度一般小于1。颜色大都是黑色的，也有暗绿、暗褐色、暗深黑色的，亦有呈赤褐色、浅黄色。绝大多数石油的相对密度介于0.8~0.98，极个别的，如伊朗某地石油的相对密度高达1.016，也有美国加利福尼亚州某地石油的相对密度低于0.707。我国主要石油相对密度均在0.85以上，属于较重原油，原油的凝点以及蜡含量均较高，这是我国主要油田原油的特点之一。不同石油的性状差别很大，如凝点，南阳原油为51℃，而克拉玛依原油为-50℃；如含蜡量，大庆原油含蜡量为26.2%，而新疆黑山原油含蜡量为0.77%；又如流动性，青海原油50℃运动黏度为1.46mm²/s，而乌尔禾稠油50℃运动黏度为20392mm²/s。

石油外观性质上的差异是其化学组成不同的一种反映，胶质和沥青质含量越多，石油的颜色就越深，石油的相对密度就越大；石油中含蜡量多，石油的流动性就差。许多石油因含有不同数量的硫化物而具有不同程度的臭味。不同性状的石油，其加工方案、产品性质也不同。

二、石油的元素组成

石油的主要组成元素是碳和氢，它们占元素总量的96%~99%，其中碳占83%~87%，氢占11%~14%，此外，石油中还含有少量的氧、硫、氮，三者总和占1%~4%。除以上五种元素外，石油中还发现某些微量元素，其中金属微量元素有铁、镍、铜、钒，还有铅、钙、镁、钠、锌等；非金属微量元素有氯、硅、磷、砷等。我国及国外部分石油的碳、氢、氧、硫和氮五种元素组成见表1-1。

表1-1 我国及国外部分石油的元素组成

石油产地	碳/%	氢/%	硫/%	氮/%	氧/%
大庆	85.74	13.31	0.11	0.15	0.69
大港	85.67	13.40	0.12	0.23	—
胜利	86.26	12.20	0.80	0.41	—
玉门	83.85	12.87	0.11	0.45	—

续表

石油产地	碳/%	氢/%	硫/%	氮/%	氧/%
克拉玛依	86.13	13.30	0.04	0.25	0.28
孤岛	84.24	11.74	2.03	0.47	1.52
前苏联杜依玛	83.9	12.3	2.67	0.33	0.74
墨西哥	84.2	11.4	3.6	—	0.80
美国宾夕法尼亚	84.9	13.7	0.5	—	0.90
伊朗	85.4	12.8	1.06	—	0.74

石油中所含的元素并不是以游离态存在的，绝大多数以有机物的形式存在，石油中的有机物按元素构成分为烃类和非烃类有机化合物。

三、石油中的烃类

烃类是指只含有碳和氢的有机物，它是石油的主要成分。石油中的烃类主要有烷烃、环烷烃和芳香烃三大族，一般不含烯烃。这三大族烃类的共同特征是化学性质稳定，常温下，不易氧化变质，同系物之间，随着分子中碳原子数目的增加，其性质呈规律性变化。

1. 烷烃

烷烃(或链烷烃)是带直链或支链而无环结构的正构和异构饱和烃。

石油中烷烃的含量与石油的类型有关。它可高达 50% ~ 70% 或低到 10% ~ 15% 甚至更低。石油中烷烃由于其分子量大小不同，存在的形态也不同。常温常压下，正构烷烃中 $C_1 \sim C_4$ 是气体， $C_5 \sim C_{15}$ 是液体，而大于 C_{16} 是固体。

$C_1 \sim C_4$ 是天然气的主要成分。含有大量甲烷和少量乙烷、丙烷的天然气称为干气(贫气)；含有较多的甲烷、乙烷外，还有少量易挥发的液态烃如戊烷、己烷直至辛烷的蒸气，还可能有少量的芳香烃及环烷烃存在的称为湿气(富气)。

$C_5 \sim C_{15}$ 的烷烃，主要存在于汽油和煤油中，低分子烷烃的沸点低，易挥发，对油品的性质影响很大。

C_{16} 以上的烷烃常温下呈固态称为蜡，多以溶解或结晶状态存在于石油中。 $C_{16} \sim C_{30}$ 的烷烃称为石蜡，主要成分是正构烷烃，呈白色片状或带状结晶，通常存在于柴油和润滑油中。 $C_{30} \sim C_{50}$ 的烷烃称为地蜡，主要由环烷烃和芳香烃构成，呈黄色或褐色结晶，通常存在于重质润滑油和残渣油中。

2. 环烷烃

环烷烃是饱和的环状碳氢化合物。

石油中主要含五元环和六元环的环烷烃及其同系物，其中六元环多于五元环，在较重馏分中还含有双环和多环环烷烃。

3. 芳香烃

芳香烃是含有苯环的烃类。

石油中除含有单环芳香烃外，还含有双环、多环和稠环芳香烃。有些多环芳香烃具有荧光，这是有些石油具有荧光的原因。

石油和直馏产品一般不含烯烃。烯烃主要存在于石油的二次加工产品中。

四、石油馏分的烃类组成

在石油中，各族烃类在各个馏分中的分布有很大的差异。

正构烷烃存在于各个石油馏分中，它们在汽油、轻柴油和润滑油馏分中的碳原子数依次大致分别为 $C_5 \sim C_{10}$ 、 $C_{10} \sim C_{20}$ 和 $C_{20} \sim C_{36}$ 。异构烷烃同样分布在石油的全部馏分中，只是其沸点比相同碳数的正构烷烃低一些。一般石油，随沸点升高，正构和异构烷烃的含量逐渐减少。石油馏分的组成见表 1-2。

表 1-2 石油馏分的组成

馏分名称	汽 油	轻柴油	润滑油
沸程/℃	40 ~ 200	200 ~ 350	350 ~ 520
主要成分	$C_5 \sim C_{10}$ 烃	$C_{10} \sim C_{20}$ 烃	$C_{20} \sim C_{36}$ 烃

环烷烃在石油馏分中的分布，一般在汽油馏分中主要含有单环环烷烃；在煤油、柴油馏分中除含有单环环烷烃外，还有双环及三环环烷烃；在润滑油馏分中则包括单、双、三环及多于三环的环烷烃。

芳香烃在石油馏分中的分布，大体上是单环芳香烃存在于汽油、煤油、柴油和润滑油馏分中，但随沸点升高，其侧链数目和侧链长度均有所增加；双环和三环芳香烃出现在煤油、柴油和润滑油馏分中；三环及三环以上芳香烃和稠环芳香烃主要存在于重馏分油和渣油中。各种芳香环上均可能存在各种不同的烷基链。芳香烃分布的总趋势是随着馏分沸点的升高，含量逐渐增加。

总之，随着石油馏分沸点升高，所含各族烃类的分子量随之增大，碳原子数增多，环状烃的环数增加；馏分中烷烃含量逐渐减少，芳香烃的含量逐渐增加，环烷烃的含量随着原油类别不同而变化。

烃类因分子大小和结构的差异分布在不同的石油馏分中，并赋予油品其所具有的特性，见表 1-3。

表 1-3 各种烃类的油品特性

性能指标 烃类	辛烷值	十六烷值	凝 点	黏 度	黏度指数
直链烷烃	最低	最高	最高	最小	最高
支链烷烃	较高	较高	居中	较小	较高
环烷烃	居中	居中	最低	居中	居中
芳香烃	最高	最低	较低	最大	最低

直链烷烃因辛烷值低，凝固点高，在汽油、柴油和润滑油中含量都不宜过多。而支链烷烃不但辛烷值高，黏温性能好，而且凝点也较直链烷烃低，十六烷值又高于环烷烃和芳香烃，因而在石油的各馏分中支链烷烃都是较为理想的组分。尤其是具有“Π”形和“T”形结构的异构物，在很低的凝点下尚有足够的十六烷值，是柴油的最理想组分。

环烷烃具有中等的辛烷值、十六烷值和黏度指数，凝点低是环烷烃的突出优点。可见环烷烃在汽油、喷气燃料和润滑油中均是良好的组分。环烷烃含量对油品黏度影响较大，一般含环烷烃多，油品黏度就大。尤其环少而支链长的环烷烃，在非常低的凝点下尚有较高的黏度指数，黏温性能和润滑性能良好，是润滑油中最好成分。润滑油馏分中环烷烃的含量一般应在 40% 以上，否则就不宜作为润滑油的原料。但环烷烃会随分子中环数和侧链数目的增加，凝点升高，黏温性能和安定性变坏。

芳香烃具有良好的抗爆性，是汽油的良好组分。芳香烃虽然辛烷值最高，凝固点也较

低，但其十六烷值最低，黏温性能最差，而且碳氢比最大，结构特殊，因而燃料中含量过多不易燃烧完全，影响燃料的燃烧性能，因此，需限制芳香烃含量。芳香烃又有较强的吸水性，低温性能也因此受到不良影响。在石油的各种馏分中芳烃的含量也不宜过多。润滑油馏分中的多环短侧链芳香烃的黏温性能很差，并易氧化生成胶质，因此必须通过精制除去。

在常温下为固态的烃类，多以溶解或结晶状态存在于石油中。当温度降低到一定程度，其溶解度降低，就会有一部分结晶析出，阻碍油品的流动，这种从石油中分离出来的固态烃类，工业上称之为蜡。石蜡通常存在柴油和润滑油中；地蜡通常存在重质润滑油和残渣油中。蜡的含量多少对油品低温性能影响很大。

此外，个别石油中还含有极少量的烯烃，但石油的二次加工产品中含有相当数量的烯烃，烯烃的致命弱点是化学性质活泼，易氧化生成酸性物质或胶质，含烯烃较多的液体燃料不宜长期贮存。

五、石油中的非烃化合物

石油中的氧、硫和氮三种元素之和只占 1% ~ 4% 左右，但与碳和氢形成含氧化合物、含硫化合物、含氮化合物，在石油中以非烃化合物形态存在，其含量就相当可观了。

石油中的非烃化合物主要包括含硫、含氮、含氧化合物和胶状、沥青状物质，石油中的非烃化合物约占石油的 10% ~ 20%。石油中的非烃化合物的存在对石油的加工和油品的使用都带来不良影响，非烃化合物降低油品的安定性。在燃烧过程中，硫转化成二氧化硫或三氧化硫，氮可能转化成氧化物，造成环境污染，并能间接地腐蚀设备。胶质和沥青质还会堵塞油路，生成积炭，加剧磨损。活性硫化物(元素硫，硫化氢和低分子硫醇)和石油酸(脂肪酸和环烷酸)能直接腐蚀金属。因此，在油品的炼制过程中，应尽量将非烃化合物除去。

石油中的非烃化合物随着石油馏分沸点的增高，含硫化合物和胶质含量均逐渐增加。大部分含硫、含氮、含氧化合物和胶质以及全部沥青质都集中在石油的渣油中。石油中的环烷酸分布很特殊，它在轻馏分和重馏分中含量都很少，主要集中在煤油和柴油馏分中，通常在 300 ~ 350℃ 馏分中含量最多。除上述各化合物外，石油中还有混入的砂石、结晶盐和水分等杂质。

(一) 含硫化合物

硫是石油中常见的元素之一，石油中含硫量小于 0.5% 的称为低硫石油，大于 2.0% 的称为高硫石油，介于 0.5% ~ 2.0% 之间的为含硫石油。不同的石油含硫量相差很大，如克拉玛依石油含硫量只有 0.04%，而委内瑞拉原油含硫量却高达 5.48%。含硫和高硫石油约占世界石油总产量的 75%，其中半数产自中东地区。我国石油大多属于低硫石油，如大庆原油属低硫石油，胜利原油属含硫石油。石油中硫化物的分布是随着沸点升高而增加，原油中约 90% 的硫，集中在占原油 40% ~ 60% 的渣油中。

硫在石油中大部分以有机含硫化合物形式存在，极小部分以元素硫存在，含硫化合物按性质可分为两大类。

1. 活性含硫化合物

主要有元素硫、硫化氢(H_2S)和硫醇(RSH)。石油馏分中的元素硫、硫化氢和硫醇大多是其他含硫化合物的分解产物。硫醇主要存在于低沸馏分中，能与烯烃缩合生成胶质，对汽油和煤油安定性有影响。硫醇不溶于水，低分子的甲硫醇和乙硫醇等具有极强烈的特殊臭味，空气中硫醇浓度只要达到 $2.2 \times 10^{-12} g/m^3$ ，就可以被嗅出。高温时，硫醇能分解产生硫化氢，对金属的腐蚀作用明显，这类硫化物必须从油品中除去。

2. 非活性硫化物

主要为硫醚(RSR)和二硫化物(RSSR)。硫醚的含量很大,随馏分沸点升高而增多;二硫化物含量较少,大都集中在重馏分中。它们本身并无腐蚀性,但受热后分解生成具有腐蚀性的硫化氢、硫醇,所以这些硫化物也应除去。

噻吩及其同系物是石油中主要的一类硫化物,是一种芳香性杂环化合物,一般认为是热分解的产物。噻吩的热稳定性很高,易溶于硫酸,故可用酸洗除去。噻吩主要分布在石油的中间馏分中。

(二) 含氧化合物

石油中的氧含量一般都很低,大约在千分之几的范围内,极个别的可达2%~3%。石油中的氧大部分集中在胶质、沥青质中,含氧量随馏分沸点升高而增大。

石油中的氧均以有机化合物形式存在,可分为酸性氧化物和中性氧化物两类。酸性氧化物中有环烷酸、脂肪酸以及酚类和羧基酸等,总称石油酸。中性氧化物有醛、酮、酯、醚等,在石油中的含量极微。

石油中含氧化合物以酸性氧化物为主,其中环烷酸和酚类最重要。环烷酸约占石油酸性氧化物的90%左右,但它在石油中的含量一般多在1%以下。环烷酸主要存在于中间馏分(沸点范围约为250~350℃左右),而在低沸馏分及高沸重馏分中环烷酸含量都比较低。环烷酸是有特殊气味的液体,相对密度为0.93~1.02之间,具有腐蚀性,易溶于石油烃类中而难溶于水,也能溶于硫酸,与碱作用生成水溶性盐,可利用碱精制将其除去。

酚类在石油直馏产品中的含量较少。如苯酚、甲酚、二甲酚、乙酚、萘酚等。

酸性含氧化合物都具有强烈的腐蚀性,能腐蚀设备。中性含氧化合物含量极少,也会进一步氧化,最后生成胶质,影响油品使用性能,因此,在精制过程中必须除去含氧化合物。

(三) 含氮化合物

石油中氮含量很少,一般在万分之几到千分之几。我国石油一般含氮量为0.1%~0.5%。如大庆原油含氮量仅0.13%。石油中氮含量一般是随馏分沸点升高而增加,在汽油馏分中实际上不含氮或是含有极少量氮。石油中的含氮化物大部分以胶质,沥青质形式存在于渣油中。

石油中的含氮化物可分为碱性氮和中性氮两类。所谓碱性氮是指与高氯酸的醋酸溶液反应的氮化物,如吡啶、喹啉等;不反应的即为中性氮化物,如吡咯、吲哚、咔唑等。高于500℃重馏分中,中性氮化物含量占大多数,但在300~500℃馏分中,石油中的含氮化合物多为碱性氮化物,碱性氮化物易于分离。

氮化物在石油中含量虽少,但对石油加工及产品使用都有一定的影响。氮化物能使催化剂中毒,在油品贮存中,油品中的含氮化合物不稳定,易氧化生成胶质,使油品颜色变深,发出臭味。并降低油品安定性,影响油品的正常使用。因此,在油品精制过程中,也必须把含氮化合物除去。

(四) 胶质、沥青质

在石油的非烃化合物中,胶质和沥青质物质含量相当可观。我国主要原油中胶质和沥青质含量约为百分之十几到四十几。并且绝大部分存在于石油的减压渣油中。见表1-4。

表 1-4 我国部分原油胶质、沥青质含量

原油产地	沥青质/%	硅胶胶质/%	原油产地	沥青质/%	硅胶胶质/%
大 庆	0.98	15.9	玉 门	1.4	12.3
胜 利	5.1	23.2	克拉玛依	0.63	13.2
大 港	合计 13.14		孤 岛	8.5	33.5

胶质、沥青质物质的成分因原油不同或因加工方法不同而异，它们是各种不同结构的高分子化合物的复杂混合物，分子量最大。在其组成中，除了含有碳、氢元素外，还集中了石油中绝大部分的硫、氮、氧和微量金属元素。

1. 胶质

胶质是由芳香环、环烷环和杂环等稠环用不太长的烷基桥联结成的复杂化合物。分子大小不同，平均分子量约为 600~800；一般为褐色至暗褐色黏稠液体，相对密度略大于 1，具有极强的着色能力，如无色汽油中仅加入 0.0005% 胶质，即呈草黄色，油品的颜色主要来自胶质。

胶质能溶于石油醚、苯、乙醚中，也溶于石油馏分。胶质在石油中的分布是从煤油馏分开始，随馏分沸点的上升，其含量不断增多，在渣油中的含量最大。

胶质很易被吸附剂吸附，因此，油品用石油醚稀释后，再用硅胶吸附，就可得出油品中的胶质的含量，这些胶质称为硅胶胶质。

2. 沥青质

沥青质是无定形、脆性黑色固体，是石油中分子量最高的物质，其平均分子量为 1300 或更高，相对密度大于 1。沥青质能溶于苯、二硫化碳、四氯化碳中，但不溶于石油醚，而石油的其他组分都能溶于石油醚中，因此，当在石油中加入适量的石油醚后，沥青质就可以沉淀出来。

沥青质在 300℃ 以上温度时，就会分解成焦炭状物质和气态、液态产物。沥青质没有挥发性，石油中的沥青质全部集中在渣油中，但它是以胶体状态分散在石油（溶解在芳香烃）中，而不是像胶质一样与石油形成真溶液。

常温下胶质易氧化缩合成沥青质，即使没有空气，在 200~300℃ 下，胶质也能转变成沥青质，进而生成不溶于油的油焦质。

尽管胶质和沥青质从外观上、溶解性上、分子量上存在着差别，但胶质、沥青质并没有绝然的不同，从胶质到沥青质只是渐变过程。因而，曾有人认为胶质是沥青质的一个结构单元不是没有道理的。胶质、沥青质一般都能与硫酸起作用，作用后的产物也能够溶于硫酸中。一般把胶质、沥青质及能和硫酸反应或溶解在硫酸中的物质在石油中所占体积的比例统称为硫酸胶质，同一油品，硫酸胶质的数量大于硅胶胶质。

胶质、沥青质对油品性质影响很大，润滑油含有胶质，会使黏度指数降低，在自动氧化过程中生成积炭，造成机器零件磨损和细小输油管路堵塞。因此，石油馏分中的胶质、沥青质在精制过程中必须除去。但胶质是沥青的重要组分，它可以提高沥青的延伸度，改善沥青的使用性能。含有大量沥青质、胶质和油的沥青，是房屋、道路、水利设施等的重要黏结、密封、防水材料，也可作电缆等用的绝缘材料。

第二节 石油的分类

世界各地的石油，由于地质构造、生油条件和年代不同，原油的性质和组成也不同。

根据原油的一定特点将其分类，知道了原油的类别，就可大致推测它的性质和加工方案，适宜生产的产品种类与质量等。因此科学的分类方法对认识和利用石油是十分必要的。由于原油的组成极为复杂，对其确切分类很困难，通常按工业、地质、物理和化学的角度进行分类。常用的有化学分类和商品分类两种。

一、原油的化学分类法

原油性质的差异，归根到底还是由于其化学组成不同所致。所以人们一般倾向于用化学分类法。石油的化学分类应该以它的化学组成为基础，但因原油组成复杂，分析困难，所以通常都是利用石油的几个与化学组成有直接关联的物理性能指标作为分类基础。最常用的有特性因数分类法及关键馏分特性分类法，此外还有相关系数分类、结构族组成分类法。

1. 特性因数(K 值)分类法

(1) 油品的密度和相对密度

密度是油品的重要物性指标。单位体积内油品的质量称为油品的密度，以 ρ 表示，其单位为 g/cm^3 、 kg/m^3 。

我国规定 20°C 时的密度为石油产品的标准密度，以 ρ_{20} 表示。其他温度下的密度以 ρ_t 表示。

油品的相对密度是其密度与规定温度下水的标准密度之比，一般以 d 表示，为无因次值。因为 4°C 时纯水密度为 1.0000 g/cm^3 ，所以常以 4°C 水作为油品相对密度的基准，以 d_4^t 表示，其数值等于 $t^\circ\text{C}$ 时油品密度。

我国常用的相对密度为 d_4^{20} ；国外常用的相对密度为 $d_{15.6}^{15.6}$ （即 15.6°C 的油和水的密度之比），并常用比重指数（ $^\circ\text{API}$ ）又称 API 度来表示相对密度。它与相对密度为 $d_{15.6}^{15.6}$ 的关系为：

$$^\circ\text{API} = \frac{141.5}{d_{15.6}^{15.6}} - 131.5 \quad (1-1)$$

油品的密度取决于组成它的烃类的分子量大小和分子结构。相同碳原子数的各种烃类的密度大小顺序为：正构烷烃 < 环烷烃 < 芳香烃，分子中环数越多，其密度越大。同一原油的各个馏分，随着沸点上升，分子量增大，密度也随着增大。由于化学组成不同，同样沸程的两种石油馏分，密度却有很大差别。表 1-5 列出油品的相对密度范围。

温度对密度影响很大，温度升高，油品膨胀，密度随之下降。压力对油品密度的影响可以忽略。

表 1-5 油品的相对密度范围

油品	沸程/ $^\circ\text{C}$	相对密度 ($d_{15.6}^{15.6}$)	比重指数 ($^\circ\text{API}$)	油品	沸程/ $^\circ\text{C}$	相对密度 ($d_{15.6}^{15.6}$)	比重指数 ($^\circ\text{API}$)
原油		0.65 ~ 1.06	86 ~ 2	柴油	200 ~ 350	0.82 ~ 0.87	41 ~ 31
汽油	< 200	0.70 ~ 0.77	70 ~ 52	润滑油	> 320	> 0.85	< 35
煤油	200 ~ 300	0.75 ~ 0.83	57 ~ 39				

(2) 特性因数

特性因数 K 是表征石油馏分烃类组成的一种特性数据。人们在研究馏分油性质时发现了馏分油(各族烃类)的立方平均沸点对相对密度作图，都近似成一条直线，不同族烃类的直线斜率不同，定义此斜率为特性因数(K 值)。

原油或馏分油的 K 值按下式表示：

$$K = 1.216 \frac{T^{1/3}}{d_{15.6}^{15.6}} \quad (1-2)$$

式中 K ——原油或馏分油的特性因数；
 T ——原油或馏分油的平均沸点；
 $d_{15.6}^{15.6}$ ——原油或馏分油 15.6℃时的相对密度。
 不同的烃类，具有不同的 K 值，烷烃具有最高的 K 值，环烷烃次之，芳香烃的 K 值最小，表 1-6 列出了碳原子数为 7 的三种烃的特性因数。

表 1-6 不同烃类的 K 值

烃 类	沸点/℃	相对密度 (d_4^{20})	K
甲苯	110.6	0.867	10.03
甲基环己烷	100.9	0.769	11.35
正庚烷	98.4	0.684	12.77

(3) 特性因数(K 值)分类法

石油馏分是烃类的复杂混合物，纯烃的规律也完全适用于石油馏分，也可以用特性因数来表征其油品化学组成特性。即油品的 K 值低，说明它含芳香烃多； K 值高，说明它含烷烃多。石油馏分的 K 值约在 9.7~13.0 的范围内，根据 K 值的大小把石油分为石蜡基原油、中间基原油和环烷基原油。

石蜡基原油 $K = 12.1 \sim 12.9$ 。石蜡基原油含烷烃超过 50%，它的相对密度小，轻馏分多，含蜡多，凝固点高，硫和胶质含量较低。汽油馏分的辛烷值较低，而柴油馏分的十六烷值较高。并可制得黏温性能好的润滑油。大庆原油就是典型的石蜡基原油，具有两高一低的特点。

环烷基原油 $K = 10.5 \sim 11.5$ 。环烷基原油中含有较多环烷烃，相对密度较大，凝点低，轻馏分较少。汽油馏分的辛烷值较高，含环烷烃较多，达 50% 以上。柴油馏分的十六烷值较低，润滑油的黏温性能差。沥青基原油也属此类，但胶质和沥青质含量高。

中间基原油 $K = 11.5 \sim 12.1$ 。中间基原油的性质介于石蜡基原油和环烷基原油之间。

2. 关键馏分特性分类法

特性因数分类不能分别表明原油的轻馏分和重馏分中烃类的分布规律，另外原油的特性因数 K 难以准确求定。为此人们将原油采用简易蒸馏装置或采用 Hempel 半精馏装置切取轻馏分(250~275℃的第一关键馏分)和重馏分(395~425℃的第二关键馏分)，分别测定其相对密度，然后对照表 1-7 列出的相对密度(Hempel 半精馏装置)和 K 值确定两个关键馏分所属的基，再按表 1-8 确定该原油的类别。表 1-7 中的 K 值是根据关键馏分的中平均沸点和比重指数查图求得的，它不是分类标准，仅供参考。

表 1-7 关键馏分的分类指标

关键馏分	指标	石蜡基	中间基	环烷基
第一关键馏分 (轻油部分)	d_4^{20}	<0.8210	0.8210~0.8562	>0.8562
	K	>11.94	11.5~11.9	<11.5
第二关键馏分 (重油部分)	d_4^{20}	<0.8723	0.8723~0.9305	>0.9305
	K	>12.2	11.5~12.2	<11.5

表 1-8 关键馏分的特性分类

序号	第一关键馏分类别	第二关键馏分类别	原油类别
1	石蜡基	石蜡基	石蜡基
2	石蜡基	中间基	石蜡-中间基
3	中间基	石蜡基	中间-石蜡基
4	中间基	中间基	中间基
5	中间基	环烷基	中间-环烷基
6	环烷基	中间基	环烷-中间基
7	环烷基	环烷基	环烷基

我国几种主要原油的化学分类结果列入表 1-9；可见关键性馏分特性分类比较适合一般原油组成的实际情况。例如孤岛原油用特性因数分类属于中间基，而用关键馏分特性分类却是环烷基。事实上，孤岛原油就是典型的沥青基原油，可生产各种高质量的沥青。

表 1-9 我国原油的化学分类

原油名称	含硫/%	相对密度 (d_4^{20})	特性因数 K	特性因数 分类	第一关键 馏分 (d_4^{20})	第二关键 馏分 (d_4^{20})	关键馏分 特性分类	建议原油 分类命名
大庆 混合原油	0.11	0.8615	12.5	石蜡基	0.814 ($K_{12.0}$)	0.850 ($K_{12.5}$)	石蜡基	低硫 石蜡基
玉门 混合原油	0.18	0.8520	12.3	石蜡基	0.818 ($K_{12.0}$)	0.870 ($K_{12.3}$)	石蜡基	低硫 石蜡基
克拉玛依 原油	0.04	0.8689	12.2 ~ 12.3	石蜡基	0.828 ($K_{11.9}$)	0.895 ($K_{11.5}$)	中间基	低硫 中间基
胜利 混合原油	0.83	0.9144	11.8	中间基	0.832 ($K_{11.8}$)	0.881 ($K_{12.0}$)	中间基	含硫 中间基
大港 混合原油	0.14	0.8896	11.8	中间基	0.860 ($K_{11.4}$)	0.887 ($K_{12.0}$)	环烷- 中间基	低硫环烷- 中间基
孤岛原油	2.03	0.9574	11.6	中间基	0.891 ($K_{10.7}$)	0.936 ($K_{11.4}$)	环烷基	含硫 环烷基

二、原油商品分类法

原油商品分类也叫工业分类，可以作为化学分类的补充，在工业上有一定的参考价值。

1. 按原油的相对密度分类

轻质原油： $d_4^{20} < 0.8661$

中质原油： $0.8661 < d_4^{20} < 0.9162$

重质原油： $0.9162 < d_4^{20} < 0.9968$

特重质原油： $d_4^{20} > 0.9968$

轻质原油一般含轻馏分或烷烃多，胶质和沥青质少，而重质原油通常含轻馏分和蜡少，胶质和沥青质多。大庆原油属轻质原油，虽然轻馏分含量不高，但由于烷烃含量高，因而相对密度较小。

2. 按原油的含硫量分类

低硫原油：含硫 $< 0.5\%$

含硫原油：0.5% < 含硫 < 2.0%

高硫原油：含硫 > 2.0%

如果将此含硫量分类与关键馏分特性分类相结合，结果就更合理，更有利于石油加工及产品利用。我国几种原油按关键馏分特性与含硫量相结合分类结果如表 1-9，大庆原油为低硫石蜡基原油，胜利原油为含硫中间基原油，克拉玛依原油为低硫中间基原油，玉门原油为低硫石蜡基原油，大港原油为低硫环烷-中间基原油，孤岛原油为含硫环烷基原油。

3. 按原油的含蜡量分类

低蜡原油：0.5% < 含蜡 < 2.5%

含蜡原油：2.5% < 含蜡 < 10.0%

高蜡原油：含蜡 > 10%

4. 按原油的胶质含量分类

低胶原油：硅胶胶质含量 < 5%

含胶原油：5% < 硅胶胶质含量 < 15%

多胶原油：硅胶胶质含量 > 15%

我国主要原油的一般性质见表 1-10。

表 1-10 我国主要原油的一般性质

原油产地 项 目	大庆	胜利	大港	玉门	新疆	孤岛
相对密度 (d_4^{20})	0.8601	0.9005	0.8896	0.8698	0.8679	0.9492
黏度(50℃)/(mm ² /s)	23.85	83.36	20.64	15.9	19.23	243.5
闪点/℃(开口)	34	44	<42	—	36	—
凝点/℃	31	28	20	8	-50	-4
酸值/(mgKOH/g)	—	0.22	—	0.4	0.78	1.7
含盐/(mgNaCl/L)	12.6	60	74	1480	9	19.92
含蜡量/%	15.8	14.6	14.1	8.3	2.04	12.74
胶质/(硅胶)	17.96	23.2	12.6	48	44	34.46
沥青质/%	0.12	5.1	12.6	1.4	0.01	5.79
残炭/%	3.0	6.4	3.5	5.1	3.7	7.81
水分/%	0.83	1.0	1.4	6.5	—	1.2
灰分/%	0.0027	—	—	—	0.005	—
含硫/%	0.11	0.80	0.14	0.11	0.04	1.868
含氮/%	0.13	0.41	0.23	0.30	0.23	1.366
特性因数(K值)	12.5	11.8	11.8	12.3	12.2~12.3	11.6

总的说来，我国原油的特点可以概括如下：

- (1) 烷烃含量多，芳烃少，直馏汽油辛烷值低，直馏柴油的十六烷值高；
- (2) 轻质油收率低，减压馏出油及渣油收率高；
- (3) 除新疆原油外，其他原油凝点较高，含蜡多，低温性能差；
- (4) 除胜利、孤岛原油含硫稍高外，其他原油含硫量小，但原油中含氮量偏高。

第三节 石油加工

石油是复杂的混合物，不宜直接使用，要通过各种物理或化学的方法，将原油加工成各种合格的油品，以解决原油性质和油品使用要求之间的矛盾。原油加工方案可以根据原油的特性，按照不同的目的产物进行加工，可分为燃料型、燃料-润滑油型、燃料-石油化工型。我国的大庆原油生产的润滑油的黏温性能好，且含蜡量高，就适宜采用燃料-润滑油-石蜡方案。

一、原油加工方案及典型流程

1. 燃料型

图 1-1 列举了两种燃料型炼油厂的典型流程(a)及(b)，它们的主要产品是各种石油燃料。轻质油收率超过 70%。

2. 燃料-润滑油型

图 1-2 所示为燃料-润滑油型流程，该流程除得到各种石油燃料外，通过对减压馏分的精制，脱蜡以及对渣油的脱沥青还可以得到品种繁多的润滑油组分，这些产品虽然产量不大(1%~5%)，但是用途广泛。

3. 燃料-化工型

图 1-3 为燃料-化工型流程，该流程除生产各种燃料外，还生产多种化工原料和化工产品等，能够综合利用资源。

二、石油加工的物理方法

石油加工的物理方法是根据油中各组分物理性质(如沸点、凝点、密度、溶解度、吸附能力、结构等)的不同，采用适当的单元操作实现分离，以达到改善油品使用性能的目的。

1. 常减压蒸馏

常减压蒸馏是石油加工中必不可少的第一道工序，常称为“龙头”，是从原油制取液体燃料和润滑油馏分及裂解原料的基本方法，习惯上称为一次加工。

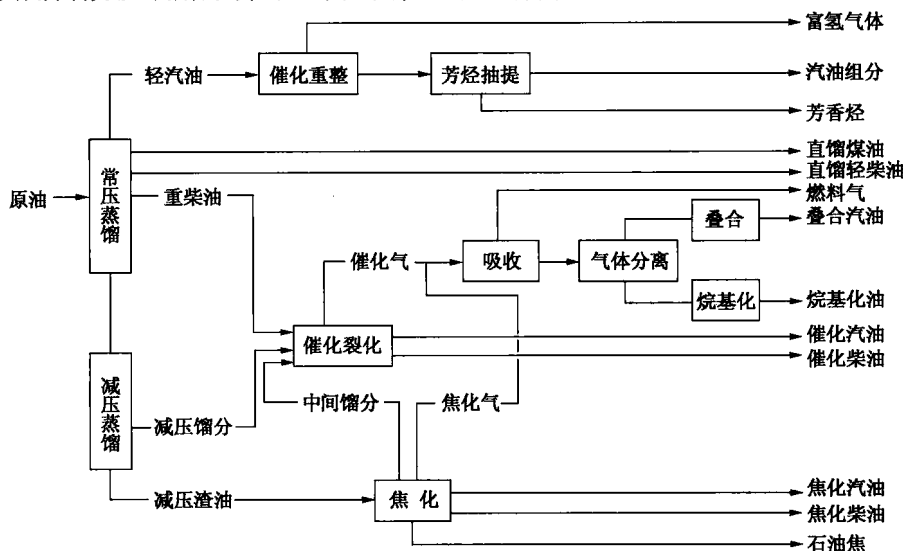


图 1-1(a) 燃料型流程：常减压蒸馏-催化裂化-焦化型流程