



储运油品学

熊云 许世海 刘晓
范林君 杨延飞 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://WWW.SINOPEC-PRESS.COM)

储运油品学

熊云 许世海 刘晓 编著
范林君 杨延飞

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了油品储运工作者必须了解的有关液体燃料、润滑油和润滑脂的性质、组成、影响其质量的主要因素、质量标准及油品的合理选用。对油品质量管理、石油的化学组成及炼制也作了相应介绍。内容包括：石油的化学组成及炼制、油品添加剂、液体燃料、润滑油、润滑脂、特种液以及油品在储运中的质量管理等。

本书可作为石油储运等相关专业的教材，也可供从事油品储运、科研、应用、销售和管理等工作的技术人员使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

储运油品学 / 熊云等编著. —北京：中国石化出版社，
2010.2

ISBN 978 - 7 - 5114 - 0287 - 5

I. ①储… II. ①熊… III. ①石油产品 - 石油与天然气储运 IV. ①TE8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 020057 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.sinopet-press.com>

E-mail: press@sinopet.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 18.25 印张 459 千字

2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

定价：40.00 元

目 录

第一章 石油的化学组成及炼制	(1)
第一节 石油的化学组成	(1)
第二节 石油的炼制方法	(3)
第二章 油品添加剂	(8)
第一节 石油添加剂分类标准	(8)
第二节 燃料添加剂	(10)
第三节 润滑油脂添加剂	(13)
第三章 液体燃料	(20)
第一节 汽油	(20)
第二节 柴油	(39)
第三节 喷气燃料	(56)
第四节 煤油	(70)
第五节 溶剂油	(73)
第六节 燃料油	(77)
第七节 替代燃料	(82)
第四章 润滑油	(97)
第一节 摩擦、磨损与润滑	(97)
第二节 润滑油的理化性能指标	(103)
第三节 润滑油的组成和分类	(112)
第四节 内燃机油	(114)
第五节 齿轮油	(133)
第六节 液压油	(150)
第七节 汽轮机油	(173)
第八节 压缩机油	(180)
第九节 冷冻机油	(193)
第十节 电器绝缘油	(203)
第十一节 全损耗系统用油	(210)
第五章 润滑脂	(213)
第一节 润滑脂的使用特点	(213)
第二节 润滑脂的组成	(214)
第三节 润滑脂的性质	(224)
第四节 润滑脂的工业分类	(232)
第五节 常用润滑脂的种类及特性	(233)
第六节 润滑脂的正确选用	(241)

第六章 特种液	(245)
第一节 制动液	(245)
第二节 汽车防冻液	(251)
第三节 减震器油	(255)
第七章 油品在储运中的质量管理	(258)
第一节 油品储存质量管理	(258)
第二节 油品运输质量管理	(276)
第三节 油品储存年限	(282)
第四节 油品储存中的定期化验	(284)
参考文献	(286)

第一章 石油的化学组成及炼制

石油是从很深的地层或海底开采出来的一种可燃的流动或半流动的黏稠液体，未加工之前称为原油。石油是亿年前海洋或湖泊中的动植物残骸腐烂而形成的。在浅海及湖泊中有大量微小水生动物繁殖，当它们死亡后就沉积在湖底，由于底部水体含氧量很少，使死亡的有机体不致被氧化分解，湖底的压力和热使有机体转化分解为石油。无论在性质上或化学组成上，石油都和常见的动物油或植物油不同，根据来源的不同，它又称为矿物油。

天然石油的颜色，绝大多数是黑色，但也有暗黑、暗绿、暗褐的，更有一些是赤褐、浅黄，乃至无色的，其密度一般小于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，凝点也有高有低。各种石油外观、性质上的差异，是其化学组成不同的一种反映。为此，要研究石油及其产品的性质，必须从研究石油的化学组成入手。

第一节 石油的化学组成

一、石油的元素组成

石油主要是由碳、氢及硫、氧、氮五种元素组成，此外还有微量的金属元素和其他非金属元素。石油五种主要元素的含量一般范围是：碳 83.0% ~ 87.0%，氢 10.0% ~ 14.0%，硫 0.05% ~ 8.00%，氮 0.02% ~ 2.00%，氧 0.05% ~ 2.00%。

二、石油的烃类组成

石油中的碳和氢元素组成烃。由于烃分子中所含碳、氢两种原子数量不同和化学结构的不同，可以形成各种不同的烃。为了研究方便，常将结构和性质相似的烃归为一类。石油主要是由烷烃、环烷烃和芳香烃三类烃组成，一般的石油中不含烯烃，但它可在加工过程中产生。

1. 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，石油中的烷烃主要为液体和固体。常温常压下， $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ （即分子中含 1 ~ 4 个碳原子）的烷烃为气体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ 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。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。

2. 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。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，在储存过程中不易氧化变质。

3. 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。石油中的芳香烃在常温下呈液态，具有强烈的芳香气味，其蒸气对人体有毒害作用，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。

4. 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。分子中含有双键的是烯烃，含有三键的是炔烃。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在常温储存时容易氧化变质，生成高分子黏稠物如胶质等，在储存管理中应特别注意采取必要的预防措施。

三、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%~4%，但非烃化合物的含量却相当高，可高达百分之十几。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。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。

1. 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十几，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(燃料油)中。硫在石油中少量以元素硫(S)和H₂S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，可以分为以下两类：

(1) 活性硫化物

活性硫化物在常温下易与金属作用，能强烈腐蚀金属，主要是硫(S)、硫化氢(H₂S)和低分子硫醇(RSH)。

(2) 非活性硫化物

这类硫化物有硫醚(R—S—R')、二硫醚(R—S—S—R')、环硫醚、噻吩等。它们多集中在高沸点馏分中。其化学性质较稳定，不直接腐蚀金属，但燃烧后能生成二氧化硫和三氧化硫，它们不仅能造成大气污染，而且遇水后生成亚硫酸和硫酸，可以间接地腐蚀金属。

2. 含氧化合物

石油中的含氧量一般约千分之几，其中80%~90%集中在胶质沥青质中。其余部分主要是酸性物质——环烷酸、脂肪酸及酚类，统称为石油酸。石油酸中最主要的是环烷酸，约占石油酸的90%左右。环烷酸的分子量较大，沸点较高，分布在柴油和轻质润滑油等中沸点馏分中较多。环烷酸能与铅、锌、铜、锡、铁、镉等金属作用生成相应的环烷酸盐，因此对金属有腐蚀作用。

3. 含氮化合物

石油中含氮很少，一般含量为万分之几到千分之几，随着馏分沸点升高，氮的含量也随之增加，大部分集中在残渣油中。属于这类的化合物有吡啶、吡咯及其同系物等。在储运过

程中，因为光、温度和空气中氧的作用，氮化物很容易生成胶质，极少量的生成物就会导致油品颜色变深，使油品不能长期储存。

4. 胶质、沥青质

石油中的非烃化合物，有很大一部分是胶状沥青状物质。胶状沥青状物质是由碳、氢、氧、氮、硫等元素所组成的非烃化合物的复杂混合物，天然石油中 90% 以上的氧，80% 以上的氮，50% 以上的硫都集中在胶状沥青状物质中。

胶状沥青状物质一般分为胶质和沥青质。胶质一般指能溶于石油醚(低沸点烷烃)、苯、三氯甲烷(CHCl_3)和二硫化碳(CS_2)，而不溶于乙醇的物质。沥青质是能溶于苯、三氯甲烷和二硫化碳，但不溶于石油醚和乙醇的物质。

第二节 石油的炼制方法

不同性质的原油采用相同方法生产的产品，其性质会有很大不同；而同一原油采用不同加工方法生产同一种油品，这些油品性质也可能出现很大差别。石油炼制就是为了解决原油性质与油品使用要求之间的矛盾，应用各种物理或化学加工方法，把原油加工成符合各种产品规范的石油产品。

从石油中可以得到数百种产品，按用途不同可分为四大类：

① 燃料：约占全部石油产品的 90% 以上，主要用作各类发动机、锅炉、炊具的燃料及照明灯用油。如汽油、喷气燃料、柴油、煤油和燃料油等。

② 润滑油和润滑脂：约为石油产品总量的 5% 左右，但品种极多，性质差别很大。主要用于润滑机械，减少摩擦和磨损等。

③ 蜡、沥青和石油焦。

④ 石油化工产品，主要作有机合成工业的原料或中间体。

本节只讨论与油品工作有关的前两类产品。

一、液体燃料的生产

1. 原油预处理

油田采出的原油虽经过初步脱水处理，仍含有一定量的盐和水，进炼油厂的原油一般含盐量 50mg/L 左右，含水量 $0.5\% \sim 1.0\%$ ，这些盐和水必须在原油炼制之前，进一步将其脱除。因为原油含水在加工过程中必然增加燃料动力消耗，严重时会引起蒸馏塔超压或出现冲塔现象；原油含盐大部分是氯化钠，其余是氯化钙、氯化镁，受热后易腐蚀设备，并容易结成盐垢堵塞管路，而且原油中的盐在蒸馏时大都残留在重馏分油或渣油中，影响二次加工过程及其产品质量。为此，一般要求预处理后原油含盐小于 3mg/L ，含水小于 0.2% 。

原油预处理采用二级电脱盐脱水工艺。原油所含盐和水是作为盐的水溶液状态分散在油中，形成油包水型乳化液，很难分离，所以要在原油中添加破乳剂，并在高压电场和 $110 \sim 140^\circ\text{C}$ 温度下进行脱盐脱水，原油越重，操作温度越要高些。使乳化液破坏、小水滴聚集成大水滴，通过沉降分离，盐水沉降于电脱盐罐的底部，作为污水排出。第一级电脱盐脱水的脱盐率可达 90% 以上，再经过第二级电脱盐脱水即可达到要求。

2. 原油常压蒸馏

常压蒸馏又叫直接蒸馏，是制取汽油、喷气燃料、柴油等燃料的基本方法，是炼油厂加

工已脱盐脱水原油的第一道工序。常压蒸馏是利用原油中烃类沸点的差别，采用精馏方法把原油分割成不同沸程的直馏馏分油。通常分割成沸点范围为35~205℃的汽油馏分，140~280℃的喷气燃料馏分，200~350℃的柴油馏分。

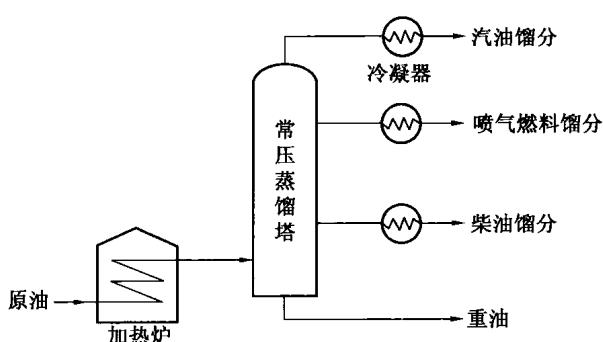


图 1-1 常压蒸馏原理流程图

常压蒸馏原理如图1-1所示。将经过预处理脱水、脱盐后的原油用泵打入管式炉加热，原油加热到350~360℃后进入常压蒸馏塔。蒸馏塔下部温度高，往上温度逐步降低。经加热的原油进入蒸馏塔后，沸点较低的烃类汽化上升，各种烃类根据自己的沸点在塔内不同的部分又被冷凝。沸点低的轻馏分蒸发性较大，能上升到温度较低的塔顶。沸点高的重馏分，蒸发困难，只能在温度较高的下部蒸发。因此，由塔顶到塔底的馏分，是由轻逐渐到重。塔顶是汽油馏分，往下是喷气燃料馏分、柴油馏分，沸点大于350℃的馏分称为常压重油，由塔底流出进入减压系统。这样，就把原油按沸点的不同分割成汽油、喷气燃料、柴油等馏分。

汽油馏分如果不作为汽油产品的调合组分时，也可以称之为石脑油馏分，作为本厂重整原料或商品出厂供其他厂作为化工原料。用作工业溶剂的各种溶剂油，也来自汽油馏分。

以上通过直接蒸馏所得到的产品，通常叫直馏产品，如直馏汽油、直馏喷气燃料、直馏柴油等。直馏产品的沸点范围、黏度、密度和闪点见表1-1。

表 1-1 汽油、喷气燃料、柴油的主要性能

直馏产品	沸点范围	黏度(20℃)/(mm ² /s)	密度/(g/cm ³)	闪点/℃
汽 油	35~200℃	0.398~0.430(25℃)	0.680~0.740	约 -41
喷气燃料	140~280℃	1.25 以上	0.775~0.810	28 以上
柴 油	200~360℃	2.5~8.0	0.815~0.882	60~90

直馏产品不含烯烃或含量极少，性质安定，不易氧化变质，不管是汽油、喷气燃料或柴油都适宜长期储存。由于我国原油大部分属于石蜡基原油，直馏柴油中正构烷烃含量较多，易自行发火，燃烧性能好。直馏汽油中的正构烷烃多，在发动机中燃烧时容易产生爆震。直馏喷气燃料在航空涡轮发动机中燃烧性能好。

3. 二次加工

常压蒸馏只能从原油中得到20%~30%的汽油、喷气燃料和柴油等轻质油品，其余是只能作为润滑油原料的重馏分和残渣油。但是，社会对轻质油品的需求量却占石油产品的90%左右；同时直馏汽油的研究法辛烷值(RON)很低，约为50~70，而我国目前车用汽油标准中要求汽油的研究法辛烷值至少大于90，可见只靠常压蒸馏无法满足国民经济对轻质油品在数量和质量上的要求。为了解决这一矛盾，发展了多种二次加工方法，即通过化学方法，改变馏分的化学组成，以获得更多更好的轻质油品。现简单介绍几种主要的二次加工工艺的特点。

(1) 催化裂化

催化裂化是目前最重要的一种二次加工工艺。它以减压馏分油、焦化柴油和蜡油等重质

馏分油或渣油为原料，在常压、450~510℃和催化剂作用下，反应生成40%~60%的汽油，10%~20%的裂化气及部分柴油，裂化气中丙烯和丁烯含量高达80%，是制取民用燃料和车用清洁燃料——液化石油气的重要原料。催化裂化生产的汽油辛烷值较高，达88左右，油品安定性较好，但不及直馏汽油。催化裂化柴油中芳香烃较多，因而燃烧性能较差，一般需同直馏柴油调合后才能合格。

(2) 加氢裂化

加氢裂化工艺是使重质油轻质化的又一种方法。加氢裂化与催化裂化不同之处即在于裂化过程加入氢气。加氢裂化是在10~20MPa氢气压力、400℃左右以及催化剂的作用下，将重质油转变成为饱和的轻质油。在加氢裂化中，还可以将原料油中的氧、氮、硫等杂质转化为水、氨、硫化氢，易于脱除，所以产物中含硫、氧、氮等非烃化合物和烯烃很少，可以生产高辛烷值的汽油或安定性高、结晶点低(<-60℃)的喷气燃料，还可以生产低凝点(<-45℃)的柴油。液体产品收率高达97%，产品长期储存不易变质，宜作封存和战备储存用油。

(3) 催化重整

随着汽车工业的发展，对汽油辛烷值要求越来越高，我国20世纪80年代还在大量使用马达法辛烷值(MON)为70的普通汽油，20世纪90年代逐步淘汰70号，普遍采用了研究法辛烷值(RON)为90号的汽油；不仅直馏汽油达不到要求，催化汽油也嫌不足。催化重整工艺就是在催化剂存在条件下，将正构烷烃和环烷烃转化为辛烷值很高的异构烷烃和芳香烃，得到高辛烷值汽油，同时副产氢气作为加氢裂化和加氢精制装置的原料。

(4) 烷基化

烷基化生产工艺是小分子异构烷烃和烯烃在催化剂作用下生成较大分子异构烷烃的过程，产品主要是辛烷值高达93~95的汽油，并且不含烯烃，是航空汽油的重要组分。烷基化工艺对生产高辛烷值汽油有重要意义。

(5) 催化叠合

它是将丙烯、丁烯馏分叠合成高辛烷值汽油组分。过去我国采用的是非选择性叠合工艺，近年引进了选择性叠合工艺。

1) 非选择性叠合 非选择性叠合是以未经分离的液化石油气作原料，经过脱硫和加热器加热后进入反应器，管内装固体磷酸催化剂，反应温度200℃，反应压力3MPa。所产叠合汽油辛烷值(RON)93~96，并具有很好的调合性能。但叠合汽油大部分是不饱和烃，储存时不安定。

2) 选择性叠合 选择性叠合采用硅酸铝催化剂，用组成比较单一的丙烯或丁烯作原料，经过脱水后进入反应器。反应温度80~130℃，反应压力4MPa。叠合汽油辛烷值(RON)为97。

4. 液体燃料精制与调合

(1) 液体燃料精制

石油经过一次加工和二次加工所得到的油品，还不能完全符合市场上的使用要求，因为在油品中还含有各种杂质，如含有硫、氮、氧等化合物、胶质以及某些影响使用的不饱和烃和芳烃。因此对油品中含有影响使用的物质必须加以处理，使油品完全符合产品规范，这就是油品的精制。石油产品精制的工艺主要有加氢精制和脱硫醇。

1) 加氢精制 加氢精制的化学反应是在氢气存在和一定温度压力下，脱除油品中的硫、

氮、氧和金属杂质，并使烯烃饱和。在精制过程中氢气循环应用，并需不断补充新氢。石油产品需要进行加氢精制的主要是催化柴油、焦化汽油、柴油等，以及含硫原油的直馏汽油、煤油、柴油。

2) 脱硫醇 原油蒸馏所生产的直馏汽油、喷气燃料、溶剂油、轻柴油以及催化裂化汽油和焦化汽油等轻质燃料常常具有强烈的臭味，这主要是燃料中含有具有恶臭的硫醇。硫醇不仅有极难闻的臭味，而且易生成胶质，对铜铅有腐蚀，因此需要进行脱硫醇精制。一般的碱洗方法无法除去硫醇，我国一般采用固定床催化氧化脱硫醇法，也称梅洛克斯(Merox)法，其原理是将硫醇在催化剂床层上进行氧化反应，生成无臭无害的二硫化物，实际上油品中的含硫量并未减少。

(2) 液体燃料调合

每种油品有不同的质量档次与牌号，价格高低不同，石油产品出厂不仅要保证符合质量标准，还要本着优质优价的原则，追求最高的经济效益，这就需要发挥每种油品在某种性能上的优势，相互调合匹配，使之既达到质量标准，又能取得最大的经济效益，因此，油品调合也是炼厂生产经营上一项十分重要的措施。由于内燃机性能不断革新，环境保护日趋严格，油品的质量标准也在不断变更，例如我国已淘汰70号车用汽油和停止生产含铅汽油等，相应地炼厂需要在油品中加入添加剂或其他提高油品性能的组分，这也属于油品调合的工作范围。

二、润滑油生产

1. 减压蒸馏

减压蒸馏也称真空蒸馏，是在接近真空(残压1~8kPa)状态下进行蒸馏的过程。为什么要在接近真空状态下进行蒸馏呢？

减压蒸馏是用常压蒸馏所得燃料油提炼润滑油，首先要用蒸馏的方法将燃料油分割成窄馏分。但是，燃料油烃类的沸点很高，可达300~700℃，如果用普通的蒸馏方法，加热到350℃以上时，某些烃就会裂化分解，无法得到所需的润滑油馏分。因此，必须应用“物质的沸点随外界压力的减小而降低”的原理，采用抽真空的方法，降低蒸馏塔的压力，从而降低蒸馏温度，把在常压下难以蒸馏的常压燃料油在抽真空的条件下降低其沸点进行蒸馏。减压蒸馏的原理如图1-2所示。

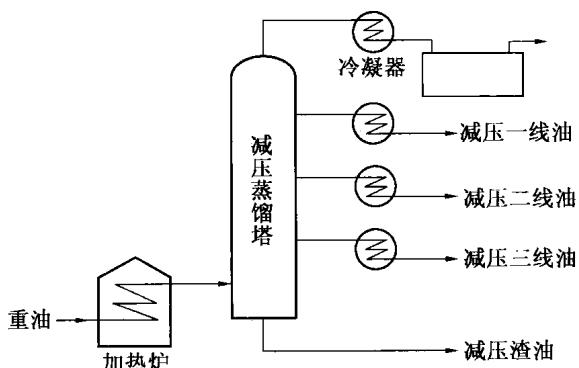


图 1-2 减压蒸馏原理流程图

通过减压蒸馏便可得到各种润滑油馏分，减压蒸馏塔上部的一线油是轻质润滑油馏分，用来作喷气发动机润滑油、变压器油等成品油的基础油。中部二线油是中质润滑油馏分，用来作汽车发动机润滑油和相当的工业机械油的基础油。下部侧线流出的三线油是重质润滑油馏分，用来作调合航空滑油和坦克机油的基础油。减压渣油(残渣油)是制造高黏度航空润滑油、汽缸油和齿轮油的基础油。减压侧线可以是三个，也可以是四个。多数的润滑油成品也不是单用哪一侧线的馏分作基础油，而是根据成品油的性质用几个侧线的馏分经精制后再调合成所需要的基础油。

2. 丙烷脱沥青

减压蒸馏所得到的润滑油馏分只能制取低、中黏度的润滑油。为了生产高黏度航空润滑油、汽缸油和齿轮油等，必须从沸点更高的减压渣油中提取高黏度润滑油组分，但减压渣油中含有大量的胶质和沥青质。

丙烷脱沥青是利用丙烷作溶剂，除去减压渣油中的胶质、沥青质，以生产出高黏度润滑油组分。丙烷在一定压力下是液态，液态丙烷在一定温度下对减压渣油中的胶质、沥青质几乎不溶解，而对油分和蜡的溶解度却很大。利用丙烷这一特性，使减压渣油和液体丙烷在萃取塔中逆向流动进行萃取，结果油和蜡溶于丙烷中，沥青质和胶质不溶解而被沉降分离出来。油中的丙烷经回收后可以循环使用。

3. 润滑油精制

润滑油精制的目的是从润滑油馏分中保留润滑油的理想组分而去掉非理想组分。作为润滑油的理想组分是沸点较高的带长侧链的单环或双环的烃类。这种烃类黏度大，而且黏度受温度的影响较小。减压蒸馏得到的润滑油馏分和丙烷脱沥青的减压渣油要经过精制去掉润滑油中的不良成分，如环烷酸、胶质、多环烃类、硫及氮化合物以及蒸馏时产生的少量烯烃。精制方法主要有溶剂精制及白土、加氢补充精制三种。

4. 润滑油脱蜡

润滑油馏分中含有不同数量的石蜡和地蜡，其含量的多少与原油性质有关。石蜡和地蜡使润滑油凝点增高，严重影响润滑油的输送和使用，必须脱除。有时为了生产低冰点喷气燃料和低凝柴油也需要进行脱蜡。溶剂精制等方法不能除去润滑油中的石蜡和地蜡，脱蜡的方法很多，如溶剂脱蜡、尿素脱蜡、冷榨脱蜡、分子筛脱蜡和细菌脱蜡等。

5. 润滑油调合

经过精制和脱蜡的润滑油馏分不能直接使用，必须根据润滑油产品规定的性质要求，选择不同的润滑油基础油和相应的添加剂进行调合后方能出厂。

润滑油的生产过程如图 1-3 所示。

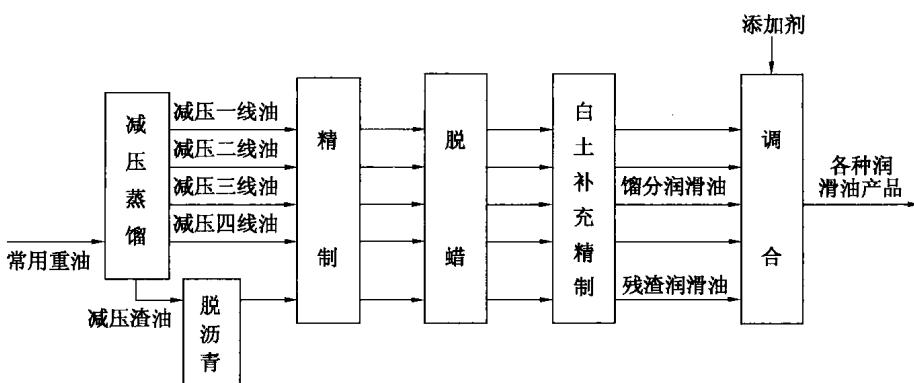


图 1-3 润滑油生产工艺流程示意图

第二章 油品添加剂

随着发动机和机械工业的发展，对燃料和润滑油脂的使用要求愈来愈高，只靠选择原油类型、改进加工方法已无法满足对燃料和润滑油脂使用性能的各种要求。为此，石油产品在制备时广泛使用了各种添加剂。

油品添加剂是一类油溶性的化合物，它们在油中只需加入百分之几到百万分之几，就能显著改善油品的一种或几种使用性能。

石油添加剂要求具备下列性能：

- ① 添加剂数量不多但是效果显著；
- ② 副作用小，对其他添加剂的作用和油品的其他性质没有坏作用；
- ③ 能溶于油品而不溶于水，遇水不乳化，不水解；
- ④ 与油品使用条件相适应的热安定性；
- ⑤ 容易得到并且价格低廉。

使用添加剂，可以提高油品质量，降低成本，减少油品消耗量，延长润滑油使用周期，并且可以满足某些只靠改进石油炼制方法无法达到的要求。加入添加剂已成为合理、有效地利用石油资源，节约能源必不可少的技术措施。

第一节 石油添加剂分类标准

一、国内石油添加剂分类

石油添加剂分类标准是 SH/T 0389—92(1998)，该标准将石油添加剂按应用场合分成润滑剂添加剂、燃料添加剂、复合添加剂和其他添加剂四部分，见表 2-1。对一剂多用的添加剂，按其主要作用或使用场合来划分，但这并不影响在其他场合的应用。

表 2-1 石油添加剂的分组和组号

添加剂类型	组别	组号	添加剂类型	组别	组号
润滑剂添加剂	清净剂和分散剂	1	燃料添加剂	抗爆剂	11
	抗氧防腐剂	2		金属钝化剂	12
	极压抗磨剂	3		防冰剂	13
	油性剂和摩擦改进剂	4		抗氧防胶剂	14
	抗氧剂和金属减活剂	5		抗静电剂	15
	黏度指数改进剂	6		抗磨剂	16
	防锈剂	7		抗烧蚀剂	17
	降凝剂	8		流动改进剂	18
	抗泡沫剂	9		防腐蚀剂	19

添加剂类型	组别	组号	添加剂类型	组别	组号
燃料添加剂	消烟剂	20	复合添加剂	铁路机车油复合剂	34
	助燃剂	21		船用发动机油复合剂	35
	十六烷值改进剂	22		工业齿轮油复合剂	40
	清净分散剂	23		车辆齿轮油复合剂	41
	热安定剂	24		通用齿轮油复合剂	42
	染色剂	25		液压油复合剂	50
复合添加剂	汽油机油复合剂	30	其他添加剂	工业润滑油复合剂	60
	柴油机油复合剂	31		防锈油复合剂	70
	通用汽车发动机油复合剂	32			80
	二冲程汽油机油复合剂	33			

1) 燃料添加剂部分按作用分为抗爆剂、金属钝化剂、防冰剂、抗氧防胶剂、抗静电剂、抗磨剂、抗烧蚀剂、流动改进剂、防腐蚀剂、消烟剂、助燃剂、十六烷值改进剂、清净分散剂、热安定剂、染色剂等组。

2) 润滑剂添加剂部分按作用分为清净剂和分散剂、抗氧防腐剂、极压抗磨剂、油性剂和摩擦改进剂、抗氧化剂和金属减活剂、黏度指数改进剂、防锈剂、降凝剂、抗泡沫剂等组。

3) 复合添加剂部分按油品分为汽油机油复合剂、柴油机油复合剂、通用汽车发动机油复合剂、二冲程汽油机油复合剂、铁路机车油复合剂、船用发动机油复合剂、工业齿轮油复合剂、车辆齿轮油复合剂、通用齿轮油复合剂、工业润滑油复合剂、防锈油复合剂等组，同一组内根据其组成或特性的不同分成若干品种。

二、所用符号说明

1) 石油添加剂的名称用符号表示。

2) 石油添加剂的品种由3个或4个阿拉伯数字所组成的符号来表示，其第一个阿拉伯数字(当品种由3个数字所组成时)或前二个阿拉伯数字(当品种由4个数字所组成时)，总是表示该品种所属的组别(组别符号不单独使用)。

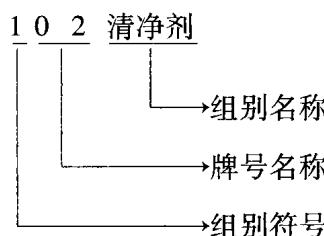
注：石油添加剂分成四部分，为了减少石油添加剂的位数，所以省略了上述四部分的符号。

3) 石油添加剂的品种命名由三部分组成，即：

组别符号 + 牌号名称 + 组别名称

例：102 - 中碱性石油磺酸钙清净剂(第一个阿拉伯数字“1”表示润滑剂添加剂部分中清净剂和分散剂组别号，“02”表示中碱性石油磺酸钙)

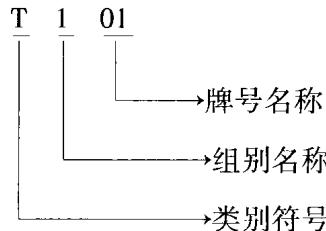
例：



4) 石油添加剂代号由三部分组成，即：

T + 组别符号 + 牌号名称

例：



T 表示石油添加剂类，为“添”字的第一个汉语拼音。

第二节 燃料添加剂

一、抗爆剂

辛烷值是车用汽油最重要的质量指标，它是一个国家炼油工业水平和车辆设计水平的综合反映，采用抗爆剂是提高车用汽油和航空汽油辛烷值的重要手段。

四乙基铅(简称 TEL，代号为 T1101)是 1921 年发现的优良的抗爆剂，1923 年开始在车用汽油中使用，四乙基铅的作用是分解烃类氧化链反应中生成的过氧化合物，选择性地钝化部分生成的自由基，提高汽油的自燃点，从而防止爆震的产生。航空汽油中四乙基铅含量一般不超过 3.3g/kg。随着汽车废气排放控制及保护环境的需要，国内外已限制向车用汽油中加烷基铅，并逐步实现汽油的低铅化和无铅化。

1959 年美国 Ethyl CO. 向市场推出了甲基环戊二烯三羰基锰(简称 MMT)，作为四乙基铅协合或辅助的抗爆剂，该剂有效地提高了汽油的辛烷值，特别是对高石蜡烃组成的汽油。但是，1977 年出现了对使用 MMT 的争论，有的研究认为 MMT 在发动机燃烧室内表面形成多孔性沉积物，使火花塞寿命缩短，使环境中锰含量上升等，美国国会决定 1978 年停用 MMT。1988 年以来 Ethyl CO. 设计并进行了包括 48 部车的行车试验，并且将继续向美国环保局提出使用 MMT 的申请。1990 年 Ethyl CO. 以 Hitec3000 作为 MMT 商品使用牌号，由于 Ethyl CO. 对 Hitec3000 所作的大量工作，使人们对锰抗爆剂给予了越来越大的关心。

20 世纪 70 年代国外出现过含氧化合物作为汽油的新的调合组分，其中比较重要的有甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚(MTBE)和叔丁醇(TBA)，它们都具有相当高的无铅辛烷值和调合辛烷值，这就为寻求新的汽油调配方案提供了方便，但它们分别存在着蒸发性、互溶性、腐蚀性、毒性和废气排放以及经济性的问题。

二、十六烷值改进剂

十六烷值改进剂又名柴油抗爆剂，是改善柴油着火性能的添加剂。

十六烷值是柴油燃烧性能的重要质量指标。柴油在柴油机中靠自然着火，因而要求柴油具有合适的十六烷值，一般以 40~50 为宜。多种物质可以具备改善柴油十六烷值的作用，其中包括硝基化合物、亚硝化物、多硫化物、氧化生成物、过氧化物、金属化合物，杂环类化合物、醛、酮、醚、酯等。但是，作为有实用价值的十六烷值改进剂，以烷基硝酸酯类为主。常用的十六烷值改进剂有硝酸戊酯和 2,2-二硝基丙烷。

十六烷值改进剂的作用机理在于这些化合物容易分解成自由基碎片或氧的化合物，分解发生在O—N键及O—O键处，其分解活化能较低，这些化合物使燃料自燃过程中的活化能降低为添加剂分解的活化能。添加剂分解产物为连锁反应引发剂，降低了反应开始的温度，扩大了火焰前缘阶段反应范围并降低了着火温度，从而改善了燃料的着火性能。

我国柴油十六烷值改进剂研究起步较晚，主要原因是我国原油产量最大的油田是大庆油田，而大庆油田属于石蜡基原油，所生产的柴油十六烷值高，燃烧性好。近年来，随着我国进口原油的大量增加，进口原油所生产的柴油十六烷值低，需添加十六烷值改进剂。我国也开发了T2201柴油十六烷值改进剂（硝酸异辛酯），主要性能与美国Ethyl公司的D11-3相当。

三、燃烧改进剂

燃烧改进剂是改善液体燃料燃烧性能的添加剂，它能增大液体燃料的燃烧速度，使火焰稳定，燃烧完全，从而增大发动机的功率。

燃料如果燃烧不完全，将产生大量的有害气体排放到大气中，影响人身健康。使用燃料助燃剂的目的是改善并提高燃料油的燃烧性能。国外20世纪40~50年代就使用助燃剂，早期的助燃剂主要是用于锅炉燃料，如往炭上浇盐水，也有往燃料中加无机金属盐的，后来使用液体状态的助燃剂。助燃剂的使用，不仅使设备清洁，减少油泥积炭，减少设备损坏，而且能提高燃烧效率，节约燃料，减少对大气的污染。

四、抗氧防胶剂

抗氧防胶剂的作用是抑制液体燃料在储存和使用中氧化生成酸性物质和胶质。

抗氧防胶剂是一种有机化合物，它能与传播氧化链反应的自由基反应，将其钝化，从而中止了氧化反应，起到抗氧化作用。减少由于燃料自动氧化而产生的胶质量，延缓燃料的氧化。常用的抗氧防胶剂有酚类和胺类，如2,6-二叔丁基对甲酚（代号T501）和N,N'-二仲丁基对苯二胺。

五、金属钝化剂

液体燃料在储存、运输和使用过程中，不可避免地要与各种金属容器、管线和设备相接触，金属对油品的氧化有催化加速作用，即使加有抗氧剂，金属仍能促使油品氧化变质。

为了抑制金属的催化作用，常加入金属钝化剂。金属钝化剂本身不起抗氧作用，其作用机理是金属钝化剂分子和金属离子生成螯合物，该螯合物不起催化作用，从而使金属表面失去促进氧化的活性而处于钝化状态。因此，在液体燃料中常常同时加入抗氧剂和金属钝化剂，以提高抗氧剂的抗氧效果和减少抗氧剂的用量。

常用的金属钝化剂有N,N'-二亚水杨酸1,2-丙二胺（代号T1201）。金属钝化剂的加入量一般比抗氧剂小5~10倍，约为0.0003%~0.001%。用量虽少，效果却很显著。

六、清净分散剂

清净分散剂是能防止或除去沉积，保持燃料系统和喷嘴清洁的一类添加剂。

汽油在燃烧室燃烧时，其中未燃尽的烃类由于所发生的裂化、聚合和氧化等复杂化学反应，导致了燃烧室中产生沉渣，降解物落入曲轴箱内会促使润滑油中沉渣的形成。汽化器或喷

嘴处形成的沉积物会增加燃料的消耗，使动力性或驱动性能降低。当前发动机的设计倾向于充分燃烧的概念，由于没有足够体积的燃料和润滑油起到清洗剂的作用，进气阀区域的温度高达 $200\sim280^{\circ}\text{C}$ ，引起了进气阀沉积物的形成，将严重影响到燃料的经济性、动力输出以及排放污染的问题。进气阀处沉积物的形成与汽化器、喷嘴处沉积物的形成不同，因此添加剂的组成也有所区别。常用的清净剂含有烷基磷酸胺类、咪唑啉类、丁二酰亚胺、胺类及酰胺类等。

随着柴油中裂化组分的增加，导致了柴油燃料的性能变质变差，表现为喷油嘴处的结焦及沉积物的增加，以致排放尾气中CH、CO及颗粒量上升，生烟量大，甚至出现噪音和不平稳操作。为了保持喷嘴的清洁，往往需要采用柴油性能改进剂。柴油清净剂具有清除柴油喷嘴积炭的作用，并且可以保持喷嘴的清洁，同时控制排放中颗粒污染。

七、防冰添加剂

燃料是多种烃类的混合物，其与空气中的水处于一定的平衡状态。燃料中的饱和水含量又随着温度的下降而减少，溶解在燃料中的水变成了悬浮水，在滤网上结冰，形成冰晶，堵塞燃料系统，使供油中断，将会造成严重的飞行事故，喷气燃料在低温下析出冰晶堵塞过滤网是引起飞行事故的重要原因之一。为解决因气温下降燃料中析出冰晶的问题，除经常地除去受周围气温、湿度影响的地面储罐中的水分外，在飞机的燃料系统增设加热装置是有效的方法，添加防冰剂也是有效的手段之一。

目前喷气燃料中采用的防冰剂一般为醇类及醇醚类化合物。它们具有良好的溶解性能，有效地增加燃料对水的溶解能力，在燃料中与水形成低结晶点的溶液，并对已形成的冰晶有一定的溶解能力。常用的防冰添加剂有二乙二醇甲醚（代号T1301）和二乙二醇醚（代号T1302），效果较好。

加有防冰添加剂的喷气燃料在长期储存中，因油中水分不断增加，形成游离水层，会把防冰添加剂萃取出来，降低了防冰效果。因此，防冰添加剂应在机场现用现加。

八、抗磨剂

深度精制（包括加氢精制）的柴油、喷气燃料，随着其不安定组分的脱除，也脱除了天然的微量极性物质，从而使燃料的抗磨性能变坏，当使用这种燃料时会引起燃油泵柱塞头的磨损，影响其使用寿命。

抗磨添加剂为含有极性基团的油溶性有机物质，可吸附在摩擦部件的表面，避免金属之间的干摩擦，改善了燃料的润滑性能。常用的抗磨剂有磷酸烷基酯，磷酸氨基酯，羧基酸酯的混合物和二元脂肪酸酯与磷酸酯的混合物等。

九、防静电添加剂

在燃料的泵送、过滤、混合和加油过程中，特别是在机场上给喷气飞机高速加油时，都会产生静电，而燃料的导电率很低，容易发生静电聚集，超过一定程度后，会发生放电现象，引起火灾。加入防静电添加剂可以提高燃料的导电性，使静电及时导出，使油品导电率提高到喷气燃料规定的导电率 $5\times10^{-11}\sim30\times10^{-11}\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 。

我国目前常用的T1502无灰型防静电添加剂，它是利用有机聚合物提高燃料的导电性，其用量约为 $1\sim3\mu\text{g/g}$ 。