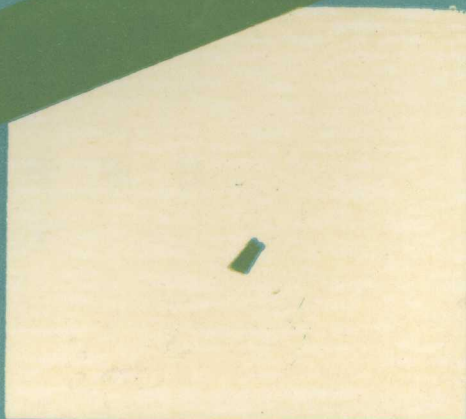
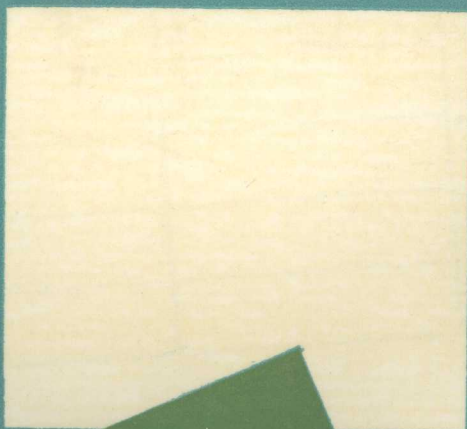
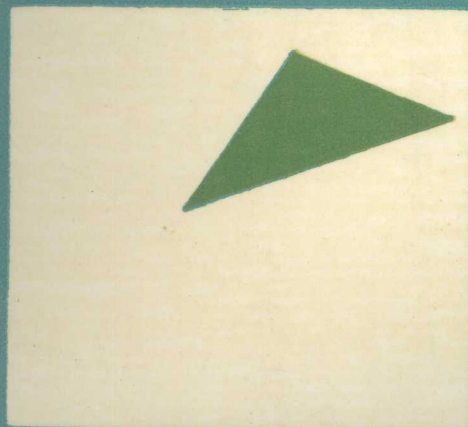


高等学校教材 • 高等学校教材 • 高等学校教材 • 高等学校教材

非金属材料学

〈下册〉

北方交通大学 杨淑智 主编



中国铁道出版社

高等学校教材

非金属材料学

限期还书卡

北方交通大学 杨淑智 主编
中国地方铁路协会 周介英 主审

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国铁道出版社

1994年·北京

(京)新登字 063 号

内 容 简 介

高等学校教材《非金属材料学》分为上、下两册。本书为下册,共分六章。书中较系统地阐述了石油产品、高分子化合物、塑料、橡胶、胶粘材料和涂料等的组成、结构与性能。对质量标准、运输保管,以及合理使用等,也作了结合实际的介绍。

本书可作为物资管理和相近专业的教材,也可作为物资管理科技人员的参考书及同专业成人教育的自学辅导用书。

高等学校教材

非金属材料学(下册)

北方交通大学 杨淑智 主编

*

中国铁道出版社出版 发行

(北京市东单三条 14 号)

责任编辑 武亚雯 封面设计 王毓平

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本:787×1092 毫米 1/16 印张:10 字数:242 千

1994 年 7 月 第 1 版 第 1 次印刷

印数:1—5000 册

ISBN7-113-01741-X/TU·378 定价:5.05 元

前 言

本书根据铁道部高等学校物资管理工程专业教学指导委员会的计划,经铁道部教育司批准,对 1982 年出版的《非金属材料学》试用教材(胡庆涛教授主编)进行了修订。

为适应科学技术的迅速发展和铁路现代化建设的需要,本书对试用教材作了较大幅度的修改。在编写中,力求反映当前本学科的最新成果和动向。尽力做到理论联系实际、内容精练、体系完整、特色鲜明。文字力求通俗流畅,用语规范、叙理清楚。

修订后的《非金属材料学》分上、下两册,本书为下册,主要介绍石油产品和高分子材料。在编写过程中,考虑到物资管理专业的特点,着重论述了材料的基本组成、结构性能、保管运输和合理使用,在内容编排上突出理论性、针对性和实用性的统一,力图做到新和实。所谓新,就是反映新内容、新成就。所谓实,就是结合物资工作实际,学以致用。另外,书中也吸取了作者从事非金属材料教学和科研实践的成果。

本书由北方交通大学杨淑智主编,并编写了第二、三、五、六章,第一章由北方交通大学李西昌编写,第四章由北方交通大学沈家洪编写,并由周介英同志主审。在编写和定稿过程中,得到了有关院校和单位的大力支持和热情帮助,在此,一并表示衷心地感谢。

编 者

1993年9月

目 录

第一章 石油产品	1
第一节 石油	1
一、石油的组成	1
二、我国石油的分类和基本性质	5
三、石油的炼制加工	7
第二节 燃料油	8
一、汽 油	8
二、柴 油	14
三、燃料油的保管和运输	18
第三节 润滑油脂	20
一、润滑油	20
二、润滑脂	34
三、润滑油脂的保管和运输	42
第四节 石油沥青及卷材	43
一、石油沥青	43
二、沥青卷材	47
三、沥青及其制品的保管和运输	50
第二章 高分子化合物概论	52
第一节 高分子化合物的基本概念	52
一、高分子化合物含义	52
二、高聚物的平均分子量及其分布	53
三、高聚物的分类和命名	54
第二节 高分子化合物的合成	55
一、加聚反应	55
二、缩聚反应	57
第三节 高聚物的结构	59
一、高聚物的大分子链结构	59
二、高聚物大分子的聚集态	61
第四节 高聚物的物理状态及老化	62
一、非晶态(无定形体)高聚物的物理状态	62
二、结晶高聚物的物理状态	63
三、高聚物的老化	64

第三章 塑 料	66
第一节 塑料的组成和分类	66
一、塑料的组成	66
二、塑料的分类	67
三、塑料的特性	68
第二节 常用塑料品种	69
一、热塑性塑料	69
二、热固性塑料	79
第三节 复合材料	86
一、复合材料的分类	86
二、玻璃纤维增强复合材料	87
三、钙塑材料	89
第四节 塑料的保管	91
第四章 橡 胶	92
第一节 生 胶	92
一、生胶的特点及分类	92
二、天然橡胶	93
三、合成橡胶	95
第二节 橡胶配合剂	102
一、硫化剂	102
二、促进剂	104
三、其它配合剂	104
第三节 橡胶生产工艺与主要技术性能	106
一、生产工艺	106
二、橡胶的主要技术性能	108
第四节 橡胶的应用与保管	109
一、橡胶的应用	109
二、橡胶制品的保管	113
第五章 胶粘材料	115
第一节 胶粘剂概述	115
一、胶粘剂的特点和分类	115
二、胶接原理	116
第二节 常用胶粘剂品种	118
一、环氧树脂胶粘剂	118
二、脲醛及酚醛树脂胶粘剂	123
三、丙烯酸酯类胶粘剂	126
四、乳液型胶粘剂	128

五、橡胶胶粘剂	129
六、热熔胶	131
七、压敏胶带	131
第三节 胶粘剂的保管	132
第六章 涂 料	134
第一节 涂料的组成和分类	134
一、涂料的组成	134
二、涂料的分类和命名	137
第二节 常用涂料	139
一、酚醛树脂涂料	139
二、醇酸树脂涂料	140
三、氨基树脂涂料	142
四、防锈涂料	142
五、水溶性涂料	144
六、其它品种涂料	146
第三节 涂料的保管和运输	149
一、涂料危险品等级的划分	149
二、涂料的保管	149
三、涂料的运输包装	150
参考文献	151

第一章 石油产品

石油产品是指石油加工或以石油炼制为基干工业所生产的各种产品。按照国家标准 (GB498—87), 把石油产品分成 6 大类: F 类(燃料)、S 类(溶剂及化工原料)、L 类(润滑剂和有关产品)、W 类(蜡)、B 类(沥青)、C 类(焦)。

由于石油产品能量密度大、环境污染少及其液相物态在运输、使用上的便利等优越性, 因而广泛应用于工业、农业、交通、电力以及国防民需等部门。其用途不仅限于能源构成方面, 而且向工业原材料方面发展, 并正在不断开拓应用新领域。

第一节 石油

一、石油的组成

天然石油(也称原油)通常是暗绿色、赤褐色或黑色的粘稠液体, 并具有特殊的气味。世界各地石油, 虽然处于各种不同的地质条件和深度, 但分析证明, 其化学元素组成的变化范围却很窄。其组成见表 1—1。

石油的元素组成

表 1—1

元 素	C	H	S	N	O
%	84~87	12~14	0.1~5.5	0.0~12.2	0.2~3.1

从石油的元素组成看出, 碳、氢元素总和约占总量的 96%~99%, 可见石油主要是由碳氢化合物(烃类)所组成的有机化合物。

此外, 石油中还有少量的氧、硫、氮等元素。在我国石油中, 其总量通常在 1% 以下, 它们与碳氢形成的非烃类有机物其含量常达 10% 左右, 甚至更多。非烃化合物, 尤其是含硫化合物对石油加工和产品质量会造成严重的不良影响, 常成为加工过程和油品使用中的突出矛盾。

在石油中还含有其它微量元素。其中金属元素有钒、镍、铁、钙、铜、锌、铝、钴、钾、钠、铅等, 这些金属元素多数是和石油中的有机化合物呈络合物状态联结在一起的。非金属元素有氯、硅、磷、碘、砷等。当石油或石油产品燃烧后, 一些金属元素常以氧化物的形式成为残留的灰分。

烃类与非烃类有机物的基本性质以及它们在石油产品中的主要作用分述如下。

(一) 烃类有机物

石油中的烃类有机物包括分子量为 16 的甲烷到分子量为 2,000 左右的大分子烃。按其结构可分为烷烃、环烷烃和芳香烃, 在个别石油中还含有少量的烯烃。随着石油产地的不同, 各种烃类的含量也有所不同。

1. 烷 烃

烷烃又称石蜡烃(分子式的通式为 C_nH_{2n+2})。石油中烷烃碳原子数 C_n 为 1~50, 是长度不等

的碳链或带有一个到几个侧链的开链烃。

在烷烃的同系物中,随着碳原子数目的增加,其性质呈现规律性变化。见表 1—2。

几种烷烃的性质

表 1—2

分 类	名 称	分子式	分子量	20℃密度	熔点(℃)	沸点(℃)
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

一般来说,随分子量的增大,烷烃的沸点、熔点升高,密度增大。在常温下,对于正构烷烃来说, $C_n=1\sim4$ 的是气体(常溶解在石油中); $C_n=5\sim15$ 的是液体(是某些石油产品如汽油和柴油的主要成分); $C_n\geq 16$ 的是固体(这类固体烃叫做蜡)。在 300℃以上馏分中分出来的蜡为石蜡, $C_n=15\sim30$,主要成分为正构烷烃,化学性质比较稳定;从残渣油中分出来的蜡为地蜡, $C_n=30\sim50$,其比重、折射率和粘度均比石蜡大,主要由异构烷烃和带有长烷基侧链的环烷烃和芳香烃组成,化学性质比较活泼,与发烟硫酸共热时生成焦状物质。相同碳原子的正构烷烃的沸点和熔点一般比异构烷烃高,如正辛烷的沸点为 125.68℃,熔点为 -56.76℃,而异辛烷的沸点为 99.24℃,熔点为 -107.37℃。

由于烷烃是饱和烃,化学性质比较稳定,在常温常压下不与强酸、强碱作用,不易氧化。当加热烷烃与空气混合物 200℃以上时,开始氧化生成过氧化物进而生成醛、酮、酸,温度更高时,可直接引起燃烧。由于碳的燃烧热(33.83kJ/g)较氢(141.5kJ/g)低,所以随着烷烃中碳原子数增多而碳氢比增大,重量发热量略有减小。

烷烃的氧化历程对它们在内燃机中的燃烧性能有着突出的意义。带支链的异构烷烃在汽油机中有优良的燃烧性能,即抗爆性好,辛烷值高,是汽油的良好成分。正构烷烃在汽油机中燃烧性能不好,抗爆性差,辛烷值低,但在柴油机中燃烧性能好,十六烷值高。关于它们在不同发动机内氧化的历程和燃烧的品质与评定将在下节中进一步介绍。

2. 环烷烃

环烷烃是有环状结构的饱和烃(分子式的通式为 C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} 和 C_nH_{2n-2})。石油中的环烷烃主要是五碳环烃和六碳环烃,除单环外还有多环烷烃。

环烷烃的沸点比相同碳原子数的烷烃高约 10℃~20℃,密度约大 20%,凝固点较低,热安定性和化学安定性较高。它没有受硝酸或硫酸作用生成硝基物或磺化物的性质。在汽油中,环烷烃的抗爆性较正构烷烃好,而比异构烷烃差。在柴油中,燃烧性能则不如正构烷烃。由于环

烷烃碳氢比较碳原子数相同的烷烃大,其重量发热量也较低。

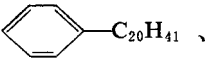
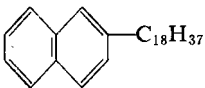
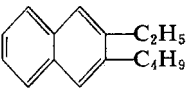
3. 芳香烃

芳香烃即苯和苯的同系物(分子式的通式为 C_nH_{2n-6} 或 C_nH_{2n-12})。通常在石油中含量不大,只有对石油进行化学加工时,才使芳香烃的含量显著增高。由于苯环上碳原子间的角度构造和共轭双键的特点,故无不饱和烃的性质,一般情况下不起氧化作用。

芳香烃的碳氢比较环烷烃和烷烃都大,因而其重量发热量比它们都低。例如,同样含有 6 个碳原子的烃类,苯的发热量是 41953.7kJ/kg,而正己烷的发热量为 48150.5kJ/kg。芳烃的密度、粘度、表面张力和蒸发潜热都比其它烃类大,因而油料的粘度、比重和挥发性都受其含量的影响。

芳香烃在汽油机中的燃烧性能很好,因此是汽油中的良好成分。但由于芳香烃难以自行着火,所以在柴油机中的燃烧性很差。

芳香烃的凝点较高,并且具有较强的吸水性,因而含量过多时,对燃料在低温下使用影响较大。

在石油产品中,也有带烷基侧链的芳烃和环烷芳烃,例如  $C_{20}H_{41}$ 、 $C_{18}H_{37}$ 和  C_2H_5 和 C_4H_9 等复杂的烃类化合物。这些化合物一般都在重质油中,是润滑油的主要成分。环烷芳烃的熔点最低,特别是少环长侧链的环烷芳烃的粘度指数最高,而且凝结时也不形成结晶,因而也是润滑油的理想组分。

4. 烯 烃

烯烃是带有双键的不饱和烃,在天然石油中是很少见的。只有某些个别矿区的石油中才有千分之几到百分之几的烯烃、二烯烃和环烯烃。但在石油加工过程中,大分子烷烃和环烷烃受热分解,生成烯烃和二烯烃,因而石油产品含有不同数量的不饱和和烃。

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,分子中具有共轭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。

(二)非烃类有机物

石油中的非烃类有机物主要是指含硫、氧、氮等元素的烃类衍生物和胶质、沥青状物质。

1. 石油中的含硫化合物

硫是石油中常见的元素之一。不同石油的含硫量相差很大。一般含胶质多、芳香烃多的石油,其含硫量较大;而含烷烃、环烷烃多的轻质石油,其含硫量较少。我国大部分油田的石油属于低硫石油。

在石油中,硫除少量以单质存在外,主要以有机硫化物的形态存在。这些硫化物大体可分为二类。

(1)活性硫化物:如硫化氢、硫醇等。主要分布在石油的轻馏分中,是一类具有酸性的硫化物,能直接与金属作用而造成设备的腐蚀。它们易于挥发而且带有非常强烈的、令人厌恶的气味。

(2)非活性硫化物:包括硫醚(R-S-R)、二硫醚(R-S-S-R)和环状硫化物如噻吩()

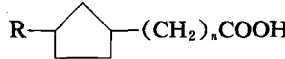
等。前者对热很不稳定,在 $130^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ 时即开始分解,生成硫化氢和硫醇,后者对热很稳定,多集中在高沸点馏分中。

由于它们的化学性质比较稳定,不能直接腐蚀金属,但燃烧后能生成二氧化硫和三氧化硫,不但能造成大气污染,而且遇水或水蒸气后生成亚硫酸和硫酸,对金属有较强的腐蚀作用。因此,在很多石油产品的规格中,不仅对活性硫化物加以限制,同时还规定了硫含量这一指标。

石油产品中的硫化物一般是有害的,必须加以限制,但对某些石油产品来说,为了改善石油产品的使用性能,又加入一定量的非活性硫化物。例如,在柴油机油中,为了提高抗氧化性能,加入一定数量含硫的抗氧添加剂;在齿轮油中,为了改善极压性能,也要加入一定数量的非活性硫化物作为极压添加剂等。所以,凡是加有含硫添加剂的油品,在产品规格中对硫含量这个指标都作了相应的提高。

2. 石油中的含氧化合物

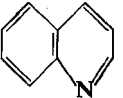
石油中的含氧量一般约在千分之几的范围内。其中 $80\%\sim 90\%$ 的含氧化合物是集中在胶质、沥青质中,其余部分主要是在酸性物质——环烷酸、脂肪酸及酚类中,统称为石油酸。另外,还存在于微量的醛、酮等中性化合物中。主要含在低沸点和中沸点的馏分,例如煤油、柴油中。

环烷酸的化学结构式为 $\text{R}-\text{C}_5\text{H}_9-\text{COOH}$ () , 气味和化学性质均与相应的脂肪酸类

似。其粘度随原料馏分变重而显著增大,并具有非常低的凝固点。环烷酸能与铅、铜、锡、铁等金属作用生成相应的环烷酸盐,因此,对金属有腐蚀作用。环烷酸盐是润滑油产生氧化的催化剂,同时这些盐类又是粘稠物质,对润滑油的正常润滑也有不良影响。

石油中酸的含量很少,主要是苯酸,俗称石碳酸,具有强烈的气味,微溶于水,呈弱酸性。石油中的酸类可以用碱洗法予以除去。

3. 石油中的含氮化合物

石油中的含氮量一般比含硫量低。石油中的氮化物大都属于有机碱类,如脂肪族胺(乙基胺、三甲胺等)及某些杂环化物,如吡咯()、吡啶()、喹啉() 及其衍生物等。

脂肪族胺和二、三元胺是很强的碱,能和酸作用生成胺盐。吡啶和喹啉则为弱碱,带有特殊的气味。

和其它非烃类有机物一样,随着馏分沸点的升高,氮的含量也随之增加,大部分集中在渣油中。石油中的氮化物容易氧化叠合而生成有色的胶质,如吡咯在有少量水分存在下,受光或热的作用就能氧化叠合而形成吡咯红并溶在油中,促使石油产品颜色变深,并恶化油品的使用性能,致使油品不能长期储存,在未形成胶质之前对使用一般是影响不大的。液体燃料中若有较高的含氮量,燃烧时也会产生臭味。

4. 石油中的胶质和沥青质

石油中的非烃化合物,有很大一部分是胶质、沥青质。它们一部分是原来就存在于石油中的,在重质石油中有时可高达 $40\%\sim 50\%$, 少的也有百分之几;另一部分则是在蒸馏时由于石

油其它组分的分解、聚合和缩合而成的。例如,从石油中蒸出轻馏分和润滑油馏分之后,所得残油或渣油即为不同稠度的胶状物质,其中便含有胶质和沥青质。此外,烃类与空气长时间接触,也能产生胶质。

胶质和沥青质都是分子量较高的有机化合物,除含碳、氢外,还含有氧和硫。它们的具体结构至今尚不明确,也是石油中最复杂和研究得最少的一种组分。

石油胶质比重稍大于 1,能完全溶于所有的石油产品和乙醚等有机溶剂中,使油品的颜色变深。胶质又可进一步转变为分子量更大的沥青质。其比重大于 1,常为深褐色或黑色的非晶体粉末,不溶于汽油,但能在苯、氯仿溶剂中膨胀并溶于二硫化碳及四氯化碳中成为胶体溶液。

当石油产品中含有微量胶质或沥青质时,常使油料颜色变深而且在储存中胶质和沥青质不断增多,严重影响油的各种使用性能。因此,尽量除去石油产品中的胶质和沥青质是精制石油产品的主要目的之一。

二、我国石油的分类和基本性质

由于石油的组成是极其复杂的,因产地不同其化学组成和物理性质各不相同。从实质上看,石油的性质之所以有种种差别,归根到底还是由于化学组成不同所致。因此,为了研究和实用上的方便,把石油按照一定性质指标分门别类,对石油的加工和利用是必要的。

(一)石油的分类

1. 工业分类法

在工业上最简单的分类方法是按石油的密度分类,即:

轻质油:密度小于 0.878g/cm^3 ;

中质油:密度介于 $0.878\sim 0.884\text{g/cm}^3$ 之间;

重质油:密度大于 0.884g/cm^3 。

我国石油除“胜利”和“孤岛”属重质石油、“大港”为中质石油外,其它均属轻质石油。

另外,在工业分类法中还有按含硫量分类的,即:

低硫石油:含硫量低于 0.5% ;

含硫石油:含硫量介于 $0.5\%\sim 2\%$ 之间;

高硫石油:含硫量大于 2% 以上。

我国石油除“胜利”、“孤岛”属含硫石油外,其它均属低硫石油。

2. 化学分类法

目前广泛应用的化学分类法有两种,即特性因数(通称 K 值)分类和关键馏分特性分类方法。一般认为,各种石油以此两种方法进行分类,可对石油的特性有一个基本的了解,易于作出粗略的对比。

(1)特性因数分类法:特性因数 K 值是表示石油馏分的比重、平均沸点与其化学组成之间关系的数值。利用它可以估计油品的主要化学组成。石油的 K 值一般在 $10\sim 15$ 范围内,不同化学组成的 K 值,基本上按下列顺序排列:

烷烃 $>$ 环烷烃 $>$ 芳香烃

特性因数可用下列关系式表示:

$$K = \frac{1.216 \sqrt[3]{T}}{\rho_{20}}$$

式中 K ——特性因数；
 T ——石油馏分的平均沸点；
 ρ_{20} ——石油 20℃时的密度。

石油按特性因数的大小分为石蜡基、中间基和环烷基三种：

- 特性因数 $K=12.15\sim12.9$ 的石油，为石蜡基石油；
- 特性因数 $K=11.5\sim12.15$ 的石油，为中间基石油；
- 特性因数 $K=10.5\sim11.5$ 的石油，为环烷基石油。

(2)关键馏分特性分类法：将石油在常压下蒸得 250℃~275℃的馏分为第一关键馏分；将所剩残油在 5.33kPa 的压力下，进行减压蒸馏，取 275℃~300℃馏分（相当常压下 395℃~425℃的馏分）为第二关键馏分。测定以上两个关键馏分的密度，然后对照表 1—3 所列出馏分的密度和 K 值确定二个关键馏分是属哪一个基，再按表 1—4 确定该油属于哪一类。

关键馏分的分类指标 表 1—3

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)	ρ_{20}	<0.8207	$0.8207\sim0.8560$	>0.8560
	K	>11.94	$11.45\sim11.94$	<11.45
第二关键馏分 (重油部分)	ρ_{20}	<0.8721	$0.8721\sim0.9302$	>0.9302
	K	>12.2	$11.45\sim12.2$	<11.45

关键馏分特性分类法有一定的科学性。如再将工业分类法中所提到的含硫量分类法补充进去就更合理、更有利于对比各种石油。

关键馏分的特性分类 表 1—4 石蜡基油和环烷基油的特性比较 表 1—5

编 号	第一馏分分类	第二馏分分类	石油的类别
1	石蜡	石蜡	石蜡
2	石蜡	中间	石蜡-中间
3	中间	石蜡	中间-石蜡
4	中间	中间	中间-中间
5	中间	环烷	中间-环烷
6	环烷	中间	环烷-中间
7	环烷	环烷	环烷-环烷

特 性 \ 类 别	石蜡基油	环烷基油
密度	小	大
直馏汽油产率	多	少
直馏汽油辛烷值	低	高
润滑油的粘度指数	高	低
石蜡含量	多	少
热稳定性	好	差
结炭性质	坚硬	松软
轻油颜色	透明	稍有颜色

我国几种石油按关键馏分特性与含硫量相结合分类的结果如下：

- 大庆石油：低硫石蜡基；
- 胜利石油：含硫中间基；
- 大港石油：低硫中间基；
- 任丘石油：低硫石蜡基。

表 1—5 列出了石蜡基油和环烷基油所具有的特性比较。

(二)我国石油的基本性质

我国石油的基本性质如表 1—6 所示。

总的说来，我国石油有以下特点：烷烃多、芳香烃少，因此，直馏汽油的辛烷值低，直馏柴油

的十六烷值高;除新疆石油外,凝固点高,低温性较差;“胜利”油田石油含硫量稍高外,其它油田石油含硫量都很低。

我国石油的基本性质

表 1—6

石油性质 \ 油田	任 丘	大 港	大 庆	胜 利	四 川
密度 ρ_{20}	0.8837	0.8826	0.8601	0.9005	0.8394
粘度, 50℃ (cSt)	57.1	17.37	23.85	83.36	12.3
凝点(℃)	36	28	31	28	30
含蜡量(%)	22.6	15.39	25.8	14.6	15.8
沥青质(%)	2.5	13.14	0.12	5.1	3.4
胶质(%)	23.2	—	17.96	23.2	—
残炭(%)	6.7	3.2	2.99	6.4	0.83
含硫量(%)	0.31	0.12	0.11	0.80	0.04

三、石油的炼制加工

石油的炼制加工,通常是指生产燃料油和润滑油两类产品而言的。其生产流程如图 1—1 所示。

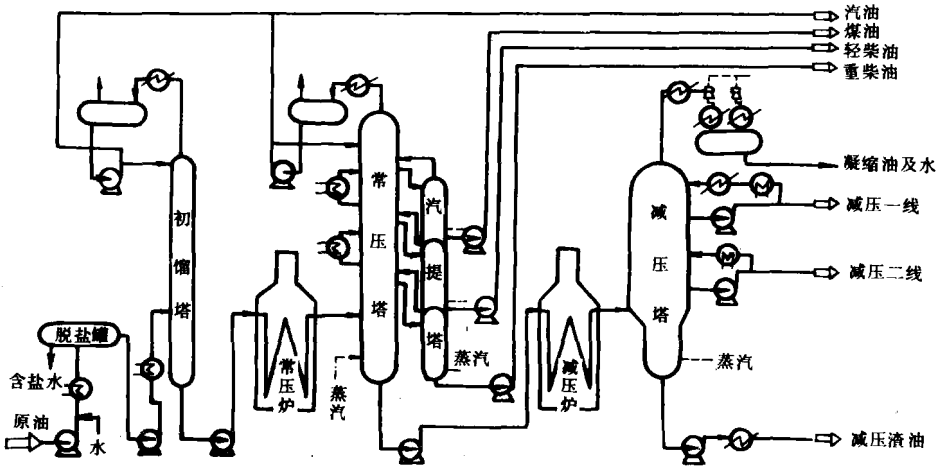


图 1—1 常减压蒸馏原理流程图

(一)常压蒸馏

常压蒸馏是根据组成石油各类烃分子沸点的不同,利用加热、蒸发、冷凝等步骤直接分馏制得汽油、煤油、柴油等馏分。

一般,35℃~200℃的馏分为汽油;175℃~300℃的馏分为煤油;200℃~350℃的馏分为柴油;350℃以上的馏分为润滑油原料或裂化原料。常压蒸馏的燃料油产率为 25%~35%。

直馏产品主要是由烷烃和环烷烃组成,一般不含不饱和烃,所以它的性质比较稳定,不易氧化变质,宜于长期储存。

(二)减压蒸馏

减压蒸馏是利用降低蒸馏的压力,从而降低油料沸点的原理,将常压蒸馏得到的残渣油再进行分馏。这样,又可以制得各种润滑油馏分及一部分柴油。用这种方法制得的润滑油组分还含有一些非理想组分,因此还需进行精制。常压减压蒸馏产物的沸点范围及一般产率,见表1—7。

常压减压蒸馏产物 表 1—7

项 目	产 品	沸点范围(℃)	一般产率%
初馏塔顶	轻汽油组分	初馏点~95 或更高	2~3
常压塔顶	汽油组分	95~200 (或 95~130)	3~8
常压一线	煤油(灯用)或航空煤油	150~250 (或 130~250)	5~8 (或 8~10)
常压二线	轻柴油	170~350	7~10
常压三线	重柴油	200~350	7~10
减压一线	} 催化裂化 原料或润 滑油原料	350~520	30 左右
减压二线			
减压三线			
减压四线			
减压渣油	焦化原料、润滑油原料、氧化沥青原料或燃料油原料	>520	35~50

第二节 燃 料 油

液体燃料与固体燃料相比较,具有热值高(石油产品热值为 40000~48000kJ/kg,煤的热值为 25000~33500kJ/kg)、能够燃尽,燃后灰分少,储运方便等优点,因而广泛用于国民经济各个部门。

一、汽 油

使用石油燃料的内燃机,因构造不同可分为汽化器式发动机和压燃式发动机两种。

汽化器式发动机是一种活塞点燃式的内燃机,是汽车、拖拉机、飞机及动力设备常用的发动机,使用燃料为不同牌号的汽油。

这种发动机一般为进气、压缩、膨胀与排气四个冲程,只有轻便的发动机将进气与压缩及膨胀与排气合并成两个冲程。在进气冲程中,燃料通过汽化器汽化并与空气混合,由进气门进入发动机气缸后即开始压缩冲程。当混合气体压缩至 0.6~1MPa 和温度达到 300℃~425℃ 以上时,压缩冲程临近终了。这时曲轴转角在上死点前 25°~35°(称为点火角),火花塞即发出火花将混合气体点燃并迅速膨胀,推动活塞产生机械动能,最后启开排气阀放出燃后废气完成排气冲程。如此各冲程依次循环,使发动机正常运转。

(一)汽油机对汽油的基本要求

1. 蒸发性

汽油由液态转化为汽态的性质叫蒸发性。汽油机燃料与空气混合燃烧时,一方面以一定的比例与空气混合,另一方面在混合过程中迅速汽化,然后进入发动机汽缸内燃烧。汽油有良好的蒸发性,才能保证发动机在各种条件下顺利启动、加速和正常工作。汽油的蒸发性越好,越容易形成均匀混合气,且在冷车与低温情况下也能顺利启动。如果蒸发性不好,不仅低温启动困难,而且在混合气进入汽缸时还时常伴有尚未汽化的油滴。这些油滴往往使发动机燃烧不正常,甚至破坏缸壁上的润滑油膜,造成严重磨损和拉缸事故。

但是,汽油的蒸发性过强也会发生气阻现象(汽油在输油管线里提前蒸发汽化),使油泵失效,供油不正常。气温高时,最容易产生气阻现象。因此,汽油的蒸发性要适宜。

衡量汽油蒸发性的指标是馏程和饱和蒸汽压。

(1)馏程:表示汽油蒸发量与蒸发温度之间的关系。分别用“初馏点”、“10%馏出温度”、“50%馏出温度”、“90%馏出温度”和“干点”来表示。

测定馏程的方法是:用量筒取 100ml 被测汽油,倒入带有支管并插有温度计的蒸馏烧瓶中,然后按规定加热。蒸发汽化的汽油经支管冷却后又会变成液态汽油。从冷凝管开始流出油滴时的初馏温度到蒸馏结束时的最高温度称为汽油的“沸点范围”。蒸馏出第一滴油时的温度称为“初馏点”,馏出 10ml、50ml、90ml 时的温度分别称为“10%馏出温度”、“50%馏出温度”和“90%馏出温度”。蒸馏完毕时的最高温度称为终馏点或干点。馏程直接反映汽油的蒸发性和轻质成分与重质成分的比例。

初馏点是汽油的最低馏出温度。一般汽油的初馏点都在 $35^{\circ}\text{C}\sim 45^{\circ}\text{C}$ 之间。

10%馏出温度反映了汽油中含轻质成分的数量,它与发动机的低温启动性和夏季发生气阻有直接关系。10%馏出温度越低,说明汽油中轻质成分越多,蒸发性越强,发动机在低温时越容易启动。表 1—8 列出了 10%馏出温度与可直接启动温度之间的关系。

汽油 10%馏出温度与启动温度的关系

表 1—8

10%馏出温度($^{\circ}\text{C}$)	36	53	71	88	98	107
可直接启动的最低温度($^{\circ}\text{C}$)	-29	-18	-7	-5	0	+5

10%馏出温度过低,容易发生气阻现象。一般情况下,汽油 10%馏出温度不宜低于 $60^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$ 。

50%馏出温度表示汽油的平均蒸发性。此温度越低,则平均蒸发性越强,汽车加速时汽油便容易大量迅速蒸发,使发动机燃烧稳定。因此,50%馏出温度越低,发动机的加速性能越好,高速稳定性越好。

90%馏出温度和干点均表示汽油中重质成分的含量。它对于汽油能否完全燃烧、发动机磨损等关系极大。这两个温度越高,则不易挥发的重质成分越多,汽油越不易完全燃烧,形成黑烟,耗油量也大。

(2)饱和蒸汽压:用以判断发动机燃用汽油是否发生气阻现象。饱和蒸汽压越高,汽油的蒸发性越好,也越容易发生气阻现象,保存过程中的蒸发损失也越大。表 1—9 所示为环境温度与不发生气阻现象的最高饱和蒸汽压之间的试验关系。由表可见,环境温度越高,越要使用饱和蒸汽压较低的汽油。

不引起汽阻的饱和蒸汽压与使用温度的关系

表 1—9

不引起汽阻的最高饱和蒸汽压力 (kPa)	97.33	83.99	75.99	69.33	55.99	48.66	41.33	36.66
使用温度 (°C)	10	16	22	28	33	38	44	49

2. 抗爆性

汽油的抗爆性是表示其燃烧性能的一项重要指标,用来判断汽油在发动机工作过程中是否易于发生爆震现象。

爆震是汽油机的一种不正常燃烧现象。汽油在汽油机内正常燃烧时,火焰传播速度保持在 20~25m/s 左右,因而汽缸内温度与压力的上升速度保持在一定范围内。燃用抗爆性较差的汽油时,混合气点燃后,在汽缸高温、高压影响下会生成大量的过氧化物。这些过氧化物聚积一定数量之后,就会自行分解,引起混合气爆炸燃烧,使火焰速度剧增至 1500~2500m/s。这种高速爆炸的冲击波会产生象“敲缸”一样的金属敲击声。这就是汽油机的爆震。汽油机发生爆震时,会使汽油机热负荷同时增高、功率显著下降、油耗增大,严重时还会使活塞、活塞环、排气门等机件烧损,轴承和其它机件损坏。汽油抗爆性的指标用辛烷值表示。

汽油的辛烷值越高,其抗爆性就越好。辛烷值的标准规定是:以两种抗爆性悬殊的碳氢化合物为基础,一种是抗爆性十分好的“异辛烷”(辛烷值定为 100),另一种是抗爆性极差的“正庚烷”(辛烷值定为 0)。用不同体积比混合这两种燃料,即可得到不同抗爆性的标准燃料。含异辛烷越多,抗震性就越好。如用 80% 的异辛烷和 20% 的正庚烷掺合,可以得到辛烷值为 80 的标准燃料。

提高汽油辛烷值的途径有两种:一种是加抗爆添加剂;另一种是采用能生产出高辛烷值烃类成分的炼油新工艺。

向汽油中加入抗爆添加剂,能有效地提高汽油的辛烷值,是目前广泛使用的一种方法。常用的汽油中抗爆添加剂为乙基液,少量的乙基液能够大大提高汽油的辛烷值。如一般直馏汽油加入约 0.15% (重量) 的乙基液后,辛烷值即可提高约 20 个单位。下面介绍乙基液的组成与抗爆作用的机理等问题。

(1) 乙基液的组成及抗爆作用的机理:乙基液又称铅水,由四乙铅 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、引出剂(二溴乙烷及二氯乙烷)及染色剂等混合而成。它们的组成和理化性质见表 1—10。

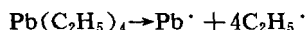
各种乙基液的组成(重量%)

表 1—10

组 成	车 用	组 成	车 用
四乙铅不少于	61.48	染色剂	
引出剂		酸性绿萘醌(蓝色)	—
二溴乙烷不少于	17.86	苏丹 III (红色)	0.0621
二氯乙烷不少于	18.68	填充剂(汽油)	补足 100%

乙基液能提高汽油抗爆性的原因,是由于其中所含的四乙铅能减少未燃混合气中的过氧化物,使之不易积累到自燃的程度,从而防止爆震的产生。

当含有乙基液的汽油进入汽缸且温度超过 199°C (四乙铅的沸点) 时,四乙铅便沸腾并按下式分解,生成铅原子和乙基等自由基。



此反应至 500°C~600°C 时趋于完全。游离的乙基能立即结合成烷烃分子或被氧化而燃