



普通高等教育规划教材

QICHE YUNXING CAILIAO

汽车运行材料

(第3版)

郎全栋 韩 锐 ◎主 编



电子课件下载

www.ccpres.com.cn



人民交通出版社股份有限公司
China Communications Press Co., Ltd.

等教育规划教材

汽车运行材料

(第3版)

郎全栋 韩 锐 主 编



人民交通出版社股份有限公司
China Communications Press Co., Ltd.

内 容 提 要

本教材是普通高等教育规划教材,主要阐述汽车运行材料的使用性能、评价指标(或方法)、规格、分类、质量标准等内容。教材主要内容包括: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、汽车轮胎及液压系统用油等。

本教材可以作为高等学校相关专业教材,也可从事汽车行业的管理人员、工程技术人员和汽车使用者提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

汽车运行材料/郎全栋,韩锐主编.—3版.—北京:人民交通出版社股份有限公司,2019.3

ISBN 978-7-114-15270-2

I. ①汽… II. ①郎…②韩… III. ①汽车—运行材料—高等学校—教材 IV. ①U473

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 293766 号

书 名:汽车运行材料(第3版)

著 作 者:郎全栋 韩 锐

责任编辑:时 旭

责任校对:刘 芹

责任印制:张 凯

出版发行:人民交通出版社股份有限公司

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)59757973

总 经 销:人民交通出版社股份有限公司发行部

经 销:各地新华书店

印 刷:北京市密东印刷有限公司

开 本:787×1092 1/16

印 张:17

字 数:393 千

版 次:2002年4月 第1版

2009年8月 第2版

2019年3月 第3版

印 次:2019年3月 第3版 第1次印刷 总第16次印刷

书 号:ISBN 978-7-114-15270-2

定 价:39.00 元

(有印刷、装订质量问题的图书由本公司负责调换)

第1版教材2002年4月出版,第2版教材2009年8月出版,这两个版本都得到了很多院校师生及相关读者的支持,均已重印多次。

近年来汽车保有量逐年快速增加,促使汽车运行材料行业迅速发展;而由此引发的环境保护问题越来越受到重视,使汽车运行材料的相关产品标准更新较快。应出版社及广大读者的要求,编者吸收各方面宝贵意见,对此书进行了修订。

第2版教材的阐述框架结构清晰、合理,得到了广大读者的认可,第3版仍沿用第2版的章序、框架。主要在以下方面进行了修订:

(1)所有技术指标全部采用最新的国际标准、国家标准和行业标准,有些指标甚至给出了未来将要实施的标准,如第二章车用汽油部分阐述了2019年1月1日以后才实施的《车用汽油》(GB 17930—2016)ⅥB和ⅥA的技术要求和实验方法。

(2)及时更新行业相关技术,如2017年5月18日我国在南海试采可燃冰成功后,在第四章中增加了可燃冰的相关内容。

(3)参考汽车新结构及相关技术改进对运行材料的要求,对部分内容进行了删减。

本教材共分十二章,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、汽车轮胎及液压系统用油。

本教材由东北林业大学郎全栋、韩锐担任主编,韩锐统稿。绪论、第一、二、五、七章由东北林业大学韩锐编写,第九、十一、十二章由东北林业大学李宏刚编写,第三、六、八章由东北林业大学詹长书编写,第四、十章由哈尔滨剑桥学院丁庆国编写。

本书的出版得到了人民交通出版社股份有限公司的大力支持,教材的编写过程中参考了大量的标准、文献等,在此一并表示感谢!

汽车运行材料涉及面广、发展迅速,鉴于编者水平有限,书中若有错误或不当之处,望读者批评指正!

编者
2018年9月

绪论	1
第一章 石油的基本知识	6
第一节 石油的组成	6
第二节 石油的分类	12
第三节 石油的炼制方法	13
第四节 石油产品和润滑剂的分类	25
第五节 石油添加剂概述	26
第二章 车用汽油	34
第一节 汽油的使用性能	34
第二节 汽油蒸发性的评定指标	36
第三节 汽油抗爆性的评定指标	42
第四节 汽油氧化安定性的评价指标	44
第五节 汽油腐蚀性的评定指标	48
第六节 汽油的其他性能及评定指标	52
第七节 车用汽油规范或标准	54
第八节 车用汽油的选用	68
第九节 我国汽油的发展	69
第三章 车用柴油	72
第一节 柴油的使用性能	72
第二节 柴油低温流动性的评定指标	74
第三节 柴油雾化和蒸发性的评定指标	76
第四节 柴油燃烧性的评定指标	81
第五节 柴油安定性的评定指标	83
第六节 柴油其他的评定指标	85
第七节 车用柴油规范或标准	86
第八节 车用柴油的选用	92
第四章 汽车石油代用燃料	94
第一节 汽车石油代用能源概述	94
第二节 甲醇汽油混合燃料	97

第三节	生物柴油	104
第四节	二甲醚	105
第五节	天然气燃料	108
第六节	液化石油气	111
第七节	氢气	114
第八节	其他代用燃料	117
第五章	发动机润滑油	120
第一节	发动机润滑油的使用性能	120
第二节	发动机润滑油使用性能的评定指标	125
第三节	发动机润滑油使用性能的评定试验	130
第四节	发动机润滑油的分类	131
第五节	我国发动机润滑油的规格	137
第六节	发动机润滑油的选用	159
第七节	发动机润滑油的质量与更换	162
第六章	车辆齿轮油	165
第一节	车辆齿轮油的使用性能	165
第二节	车辆齿轮油使用性能的评定	167
第三节	车辆齿轮油的分类	170
第四节	我国车辆齿轮油的规格或技术条件	173
第五节	车辆齿轮油的选择和更换	176
第七章	汽车润滑脂	178
第一节	润滑脂的组成和结构特点	178
第二节	汽车润滑脂的使用性能和评定	179
第三节	汽车润滑脂的分类和规格	186
第四节	汽车润滑脂的选用	194
第八章	汽车制动液	197
第一节	汽车制动液的使用性能	197
第二节	汽车制动液使用性能的评定	199
第三节	汽车制动液的标准	202
第四节	汽车制动液的选用	208
第九章	汽车液力传动油	210
第一节	汽车液力传动油的特性	210
第二节	汽车液力传动油的分类和典型规格	213
第三节	汽车液力传动油的选用	219
第十章	汽车其他工作液	220
第一节	汽车发动机冷却液	220

第二节 汽车风窗玻璃清洗液..... 229

第三节 汽车铅酸蓄电池用电解液..... 231

第十一章 汽车轮胎..... 235

第一节 汽车轮胎的作用和构造..... 235

第二节 充气轮胎的分类..... 237

第三节 汽车轮胎的原材料..... 239

第四节 汽车轮胎规格的表示方法..... 242

第五节 汽车轮胎系列..... 247

第六节 汽车轮胎的合理使用..... 249

第十二章 液压系统用油..... 256

第一节 液压油的使用性能要求..... 256

第二节 液压油的质量标准..... 257

第三节 液压油的选择与使用..... 260

参考文献..... 263

绪 论

1859年8月27日,在美国宾夕法尼亚州的提图斯维尔,埃德温·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禄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。

截至2016年底,全国民用汽车保有量达到18574.54万辆,全国公路总里程已超过469.63万km,高速公路总里程已达13.10万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86%,消耗的柴油占其总产量的24%,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。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汽车正常行驶,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、氮氧化合物和颗粒物等。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排放。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

本教材包括十二章。学生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》《汽车构造》等选修课为基础,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。2016 年我国汽车产量为 2811.91 万辆,越过了 2800 万辆,创全球历史新高,连续 8 年蝉联全球第一。

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《石油产品及润滑剂的总分类》(GB/T 498—1987)和《润滑剂和有关产品(L 类)的分类 第 1 部分:总分组》(GB/T 7631.1—1987)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》(国办发[1998]129 号)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,此标准根据国家实施第四、五阶段机动车排放标准的要求在 2011 年进行

了修订。国家质量监督检验检疫总局和中国国家标准化管理委员会于2016年12月23日发布并实施了《车用汽油》(GB 17930—2016),这是我国关于车用无铅汽油的最新强制性国家标准。

修订后的《车用柴油》(GB 19147—2016)于2016年12月23日发布,并于2016年12月23日实施。

2000年11月,中国汽车工业协会在北京发布了《世界燃料规范》,为我国汽车燃油质量的提高明确了目标。2013年9月,《世界燃料规范》第5版也已发布。

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。《机动车辆制动液》(GB 12981—2012)于2012年5月11日发布,2012年10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年修订了《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。之后又逐步发布、修订了《轮胎使用与保养规程》(GB/T 9768—2017)、《轿车轮胎规格、尺寸、气压与负荷》(GB/T 2978—2014)和《载重汽车轮胎规格、尺寸、气压与负荷》(GB/T 2977—2016)。

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 ,2016年底达5.4万亿 m^3 。至1997年年底,我国天然气汽车约有4600辆,加气站约50个;2014年底,天然气汽车已超过400万辆,加气站近7000座。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《车用压缩天然气》(GB 18047—2000)[已修订为《车用压缩天然气》(GB 18047—2017)]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。

四、汽车运行材料的回收与再利用

由于不同的汽车运行材料在汽车使用中的作用不同,其消耗方式也有着本质的差别。车用燃料的燃烧热能是汽车运行的能量源泉,所以燃烧得越彻底,汽车所得到的能量越多,因而在汽车运行中车用燃料燃烧得越彻底越好。而车用润滑油料是运动副之间降低摩擦与磨损、冷却和清洁表面、密封配合和表面防蚀的。在使用过程中会因为氧化、污染、劣化变质和少量消耗等导致其性能降低,应及时予以更换,更换时就涉及对原润滑油料的回收。车用

工作液的液力传动油、汽车制动液、液压系统用油、车用发动机冷却液、车用空调制冷剂等与车用润滑油料相同,在使用过程中除因少量消耗需要适当补充外,因长期使用中性能降低,也需要更换,并对变质工作液进行回收。由于轮胎在使用过程中磨损、老化等,行驶一定里程或使用一定时间后,磨损或老化到一定程度,就需要更换新轮胎,并对旧轮胎回收。无论是回收的润滑油、工作液,还是废旧轮胎,都涉及合理处理与再利用。如何充分利用并减少对环境的污染,是当前亟待解决的一个重要课题。

第一章 石油的基本知识

石油是埋藏在地下的天然矿物物,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,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})	0.8552	0.9070	0.8696	0.8698	0.8678	0.9492
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	1480	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。它们所占的比例见表1-2。

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

续上表

原油产地	元素组成(%) (m/m)					
	C	H	S	O	N	C/H
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
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,占 83% ~ 87%;其次是氢,占 11% ~ 14%;两者合计占 96% ~ 99%,两者的比例(C/H)为 6 ~ 7.5。硫、氧和氮三种元素合计占 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,叫作碳氢化合物,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 1 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 2 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,发火性能好,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 6 个 C-C_σ 键和 6 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 6 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%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($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$)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。

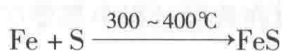
煤油和柴油馏分中的硫化物主要是硫醚类和噻吩类,硫醇一般出现在二次加工产物中。

石油高沸点馏分中的硫化物主要是稠环噻吩类。

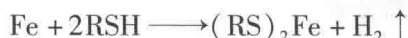
硫化物对石油产品的应用和石油加工等都有危害,特别是对金属的腐蚀和高温分解后对环境的污染。硫化物受热分解产生 H_2S , 当其与水共存时, 就会对金属产生严重腐蚀, 即:



当温度高到 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 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 $250 \sim 350^\circ\text{C}$) 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 0.5%。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。