

石油产品 添加剂基本知识

耿 英 杰

石 油 工 业 出 版 社

石油产品添加剂基本知识

耿英杰 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

石油工业出版社

内 容 提 要

本书深入浅出地叙述了各类石油产品添加剂的品种、特点和作用原理。侧重介绍了国内外一些添加剂的性能及其应用。通过本书的阅读,可以从添加剂的角度出发对现代石油产品的构成、特点和性能水平有一个概况的了解。

本书适于从事炼油生产、科研、企业管理的工人、科技人员、干部阅读,也适于大中专院校有关专业的学生阅读。本书对于石油产品使用单位的广大科技人员也颇有参考价值。

石油产品添加剂基本知识

耿英杰 编著

石油工业出版社出版
(北京安定门外外馆东后街甲36号)
北京通县印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 4⁵/₈印张 97千字 印1—3,300

1982年6月北京第1版 1982年6月北京第1次印刷

书号: 15037·2338 定价: 0.50元

前 言

随着现代科学技术的不断发展，在人类生活中占重要地位的各种石油产品，展现了一代新的面貌。它们不仅是当前世界燃料动力的最大来源，而且在很多先进的技术领域里发挥着重要作用。例如，正是新型的燃料和润滑油赋予了现代飞机以巨大的推力，并保证其机件充分地润滑和在操纵中的能量传递；耐高温氧化的润滑油可使汽车在高速公路上数小时不停地奔驰；性能优良的汽缸油使数万以至数十万吨的海轮能燃用廉价劣质的渣油燃料并以最低成本运送货物；品种繁多的专门油料满足着各种齿轮、金属加工中降低摩擦和磨损的性能要求。此外，在严寒的极地、湿热的赤道等气候条件下，需要使用具有特殊性能的特种油料。这些都说明在现代石油产品的构成中，有着非常丰富并正在不断发展的新内容。

是什么东西赋予现代石油产品以如此巨大的能力呢？这主要有两个方面的原因：一是石油加工工艺的发展，特别是催化加工的发展；二是在石油产品中，外加了一种具有某些特殊性能的物质来改善它的性能。这个外加的物质，就叫添加剂。

大自然提供给人类的石油资源尽管种类很多：如有的原油富含石蜡；有的含硫磺很多；有的含有很丰富的沥青等等。但是只靠由这些原油提炼的石油馏分，在很多情况下是无法满足现代技术发展需要的。人们按照预定的目的，制造或选用多种具有特殊性能的化合物，然后添加到石油产品中

去，使石油产品具有一定的使用性能，以满足人们对油品的使用要求，这是一种非常有效和经济的方法。所以有人认为，在炼油工业中，石油加工工艺所需要的催化剂和石油产品所需要的添加剂是炼油工业工艺发展的主导。

添加剂的概念人们在生活中并不陌生，诸如做菜用的各种调料——醋、味精等，都可以看做是用外加一种物质来改善本体性能的“添加剂”。最早在石油产品中使用添加剂的事情可以追溯到十九世纪，那时人们就已经知道在矿物油中加入油酸可以提高其润滑性能。第一次世界大战期间，为了使军用车辆所用的润滑油不变质，并且不对轴承产生腐蚀作用，有人采用环烷酸铅作为防止油品氧化和腐蚀的添加剂。其后又有人发现在金属切削油中加入硫可以防止金属烧结的现象。1921年开始使用汽油抗爆震添加剂。1935年内燃机油使用清净剂已作为一个正式的规格。此后油品添加剂便逐步被人们所普遍承认，走上了不断发展的道路。现在，一些发达国家的油品添加剂已有数百个品种之多，几乎所有重要的油品品种中都加有添加剂。有的石油产品中添加剂含量高达25%，如船用汽缸油；有的则只加百万分之几，如某些燃料添加剂。很多石油产品同时加有几种添加剂；很多添加剂可以在几种油品中使用。相当多的油品品种的发展，取决于添加剂的应用水平。有了性能良好的添加剂，又能正确地掌握它们的使用规律，配合以精制的石油基础油，就可以生产出各种性能优越的石油产品。

在机械工业中，有各种需要油品的燃烧系统、曲轴箱、液压系统、齿轮箱和任何一种油箱等。它们的工作条件千差万别，因此它们对石油产品的使用性能也有不同的要求。为了满足这些要求，世界上很多石油工作者创造了各种石油产

品的配方。由于机械工业的不断发展，对油品的质量和使用性能提出了愈来愈苛刻的要求，油品的品种和牌号不断呈现新的面貌，从而也有力地促进了添加剂的发展。例如，机械工业向高温、高压、重负荷的方向发展，要求油品也能适应高热负荷和高机械负荷的发展趋势。有一段时间，鉴于油品品种过于复杂，有人曾要求加强油品通用化的工作。六十年代末期，为了适应控制环境污染的需要，发展了无铅汽油、不排黑烟的柴油以及能净化汽车排气的曲轴箱润滑油等。这样就促使非铅抗爆添加剂、消烟添加剂和无灰添加剂得到了相应的发展。现在，由于工业的发展，环保工作更日趋重要，需要人们研制更多、更好性能的添加剂。

近代油品添加剂所以得到很大发展，还由于其他方面的有利条件：例如石油化学工业为它提供了丰富、廉价的化工原料；现代试验技术提供了愈来愈精密的研究手段；油品的广泛应用对各种添加剂的使用性能积累了丰富的经验；多年来形成的机械工业和石油产品部门之间的协作关系为发展添加剂提供了组织措施。所有这些都大大地促进了添加剂事业的发展。

我国石油添加剂的事业，从五十年代末期开始，至今已有了相当的规模，取得了一定成绩。但还有许多工作要做，例如添加剂的品种和质量还需要进一步提高和发展。添加剂在油品中的重要地位，它对油品使用性能的巨大影响，还需要让更多的同志了解。还有很多从事添加剂生产、应用的人以及更多的从事油品使用的同志也都需要了解一些添加剂的基本知识。本书试图以介绍添加剂为中心，结合油品的使用性能，对添加剂的品种、性能、原理以及使用规律做一些简要的叙述。目的是希望能够对从事炼油工作和使用油品的同

志，从添加剂的角度提供一些现代油品构成的初步知识，并对广大油品用户正确使用油品有所帮助。由于篇幅有限，本书对添加剂的合成和结构等方面的专门化学知识均加省略。

限于水平，本书难免会有不少缺点以至错误，欢迎读者批评指正。

本书承钱世传同志协助校阅，特此致谢。

编者

目 录

前言

第一章 石油产品品种及其与添加剂的关系	1
第一节 燃料和溶剂类及其添加剂.....	1
第二节 润滑油和其他类及其添加剂.....	5
第二章 添加剂及其使用性能	9
第一节 油品中的氧化反应和抗氧化添加剂.....	11
第二节 润滑性能和抗磨添加剂.....	23
第三节 清净、分散、中和性能和清净剂、 分散剂、高碱性添加剂.....	31
第四节 粘温性能和粘度添加剂.....	44
第五节 油品的凝固和降凝剂.....	57
第六节 防锈性能和防锈添加剂.....	62
第七节 其他添加剂及其使用性能.....	68
第三章 添加剂的作用原理	76
第一节 添加剂中的表面活性剂理论.....	76
第二节 添加剂中的高聚物溶液理论.....	82
第三节 添加剂中的链式氧化反应理论.....	83
第四节 关于抗腐蚀和极压、抗磨保护膜的学说.....	86
第四章 油品使用性能的研究方法	89
第一节 模拟试验方法.....	89
第二节 台架试验研究方法.....	94
第三节 使用试验方法.....	96
第五章 添加剂的复合使用及其典型应用	99
第一节 清净剂、分散剂和抗氧剂的复合使用 及其在内燃机油中的应用.....	99

第二节 极压、抗磨添加剂的复合使用及其在 齿轮油等油品中的应用.....	110
第三节 其他一些油品的构成特点.....	123
第四节 添加剂在炼油厂工艺操作中的应用.....	126
附录 1 添加剂的毒性.....	134
附录 2 我国石油产品添加剂分类、名称、代号一览表.....	136
参考文献.....	138

第一章 石油产品品种及其与添加剂的关系

石油产品可以按其性质和用途分为若干类别。每一类中又可以按照使用对象和使用效能的区别分为不同品种。每一品种中还可以按照油品在使用条件和使用特点上的区别而分为若干牌号。如在燃料这个类别中有航空汽油、车用汽油等汽油品种，在每一种汽油中又有85号、90号等不同牌号之分。

目前，国内外石油产品类别的区分和品种牌号的设置还未能统一起来，还不能提出一个统一通用的系列化的方案来。在此，将叙述一些油品的分类概况，但主要是要说明添加剂在构成油品品种、牌号中的作用，说明添加剂和品种发展的关系。

在以石油为原料生产的各种石油商品中，除了作为石油化工的原料外，石油产品大体可分为以下八类：

- | | |
|-----------|----------|
| 1. 气体燃料类 | 5. 润滑脂类； |
| (或液化石油气)； | 6. 石蜡类； |
| 2. 溶剂产品类； | 7. 沥青类； |
| 3. 燃料类； | 8. 石油焦类。 |
| 4. 润滑油类； | |

下面两节分类介绍各类油品使用添加剂的概况。

第一节 燃料和溶剂类及其添加剂

一、气体燃料类

做为石油商品的气体燃料主要是液化石油气。它有两个

品种：一个是炉用燃料、一个是发动机燃料。尽管由于液化石油气作为发动机燃料在贮运时并不方便，但由于它有挥发性很高和抗爆震性能很好等特点，在某些情况下还要使用。炉用燃料所用的液化石油气，美苏等国还按其挥发性不同而分为三个牌号，以适应具有不同温度条件的使用环境。

这种炉用燃料偶尔也使用添加剂。例如有些纯净的石油气虽没有味道，但并不安全。如果它从容器或管道中泄漏出来，就会引起火灾或中毒。为了避免这类事故发生，有人在液化气中加入一种添加剂——臭味剂。于是产生了一种加有臭味剂的液化石油气的品种，使用时比较安全。

二、溶剂产品类

石油溶剂是一类重要的石油产品，它可以分为以下三种类型：

1. 载体溶剂

它用于溶解涂料、橡胶以及各种化学品，使其成为溶液状态，以便于加工、使用。假如所溶解的对象很纯净，特别是一些精细化学品，那么所用溶剂也必须有相应的纯度，否则就要由于溶剂而给溶解对象带进一些杂质。因此要求溶剂有精制溶剂与粗制溶剂等不同的品种。为了适应对不同的溶解对象需要不同的溶解能力，因此制订了不同的牌号。

2. 萃取溶剂

主要用在从食用油料中萃取食用油。要求溶剂能从食用油中完全被除去、无毒、无味。

3. 清洗溶剂

纺织品干洗溶剂和去除金属表面的防护油脂的清洗溶剂属于这一类型。

溶剂类产品也和气体燃料类的产品一样，一般情况下不

需要使用添加剂来改善其使用性能。但是在有些情况下还是要用到添加剂。例如一台汽轮机在出厂时涂满了防护油脂，运到使用地组装后要将这些防护油脂用清洗溶剂清洗干净才能运行。但往往就在清洗溶剂清洗之后汽轮机油正式投入之前的几天时间里，精密的汽轮机内部机件在吸附了一些潮气后已经生锈。为了防止产生这种情况，就要使用含防锈剂的清洗溶剂，即防锈清洗溶剂。

三、燃料类

石油燃料大体可以分为以下五个品种：

1. 汽油 (包括航空汽油和车用汽油)；
2. 喷气燃料；
3. 灯用煤油；
4. 柴油 (包括轻柴油、重柴油和农用柴油)；
5. 重油。

石油燃料中使用添加剂远较前两类广泛。

在六十年代，航空汽油品种和数量的发展都比较缓慢。近年来由于小型飞机的发展，使航空汽油这个品种又有所发展。近年来为各种燃料发展的添加剂，如为喷气燃料所发展的抗氧剂、防冰剂和清净剂等都有在航空汽油中使用的。这使得航空汽油的性能水平得到了明显提高。

在车用汽油方面，由于提高压缩比能够显著改善汽油机的效率，所以汽油机长期以来一直有提高其压缩比的趋势。因此车用汽油这个品种，长期以来发展了一些高辛烷值的牌号以适应汽油机提高了的压缩比，并将一些辛烷值低，即抗爆震性不好的汽油牌号淘汰。现在很多国家已取消了70号以下的汽油牌号。而主要有两种牌号的汽油，即，普通汽油(80号)和优质汽油(90号)。前段时间，汽油抗爆震添加剂的添加量

由于汽油辛烷值要求增高而有所增加。如以美国为例,1965年普通汽油中抗爆震添加剂平均含量为0.48毫克/升,而1970年则为0.63毫克/升。近年来由于环境污染控制的日益严格,很多人指出汽油含铅抗爆剂造成了城市公害,因此汽油中所含抗爆剂量又有下降的趋势,出现了汽油的新品种——无铅汽油。有些高级汽油还要求加有含磷添加剂和抗氧添加剂以改善其燃烧性能和稳定性。

喷气燃料的需要多年来不断增长。喷气燃料的品种主要有两个类型:一个是煤油型的,其馏程较重,结晶点要求不很高。这类喷气燃料中也有结晶点要求高的,比如我国的1、2、3号喷气燃料。另一个类型是宽馏分型的,其馏程相当于汽油、煤油的混合物,结晶点一般比前者低,如我国的4号喷气燃料。很多喷气燃料加有防冰添加剂、防胶添加剂和金属钝化用添加剂,有的还加有抗静电添加剂。它们对喷气燃料的使用性能有重要的作用。

我国是一个发动机柴油化程度比较高的国家。很多卡车、拖拉机、内燃机车、舰船、排灌机和发电机组等都是由柴油机带动的。这些柴油机的转速、负荷及其变化情况都各不相同。再加上气温和成本的考虑,要求有多种柴油的品种提供使用。柴油燃料也可以分为两种类型:一种是精制较好的轻柴油,一种是精制较差或者基本上不精制的农用柴油和重柴油。所有这两种柴油都是按照它们的凝固点来划分它们的牌号的。为了生产低凝点牌号的柴油,生产上要使用尿素脱蜡工艺。但实践表明,在柴油燃料中用加入降凝添加剂的办法是获得低凝点柴油的更为经济有效的方法。

各种锅炉燃用的重油,也是一种重要燃料。在西欧和日本,这是一种需要量最大的石油产品。它的牌号分类是根据

使用它的锅炉的喷嘴的大小所决定的。小的喷嘴用小号重油，大的喷嘴用大号重油。如果重油中含有比较多的重金属和硫化物，就会对锅炉设备产生腐蚀。这时在重油中可以加入一种特殊的防腐蚀添加剂来保护锅炉。如果认为重油已经是最价廉的产品不需要再加入添加剂以免增加成本的话，锅炉造成的腐蚀就会在经济上带来更大的损失。

第二节 润滑油和其他类及其添加剂

一、润滑油类

润滑油类产品的品种、牌号是石油产品中最复杂的一类，也是石油产品添加剂使用得最广泛的一类。也许无法统计出究竟有多少个润滑油的品种和牌号，只是大体上可以分为以下品种：

- | | |
|-----------------|--------------|
| 1. 内燃机润滑油 | 7. 汽缸油； |
| (包括汽油机油和柴油机油)； | 8. 机械油； |
| 2. 齿轮油； | 9. 电器用油 |
| 3. 液压油； | (包括变压器油、电缆油、 |
| 4. 汽轮机油(或称透平油)； | 开关油、电容器油等)； |
| 5. 压缩机油； | 10. 真空用油； |
| 6. 冷冻机油； | 11. 防锈油。 |

内燃机润滑油普遍使用添加剂。所用添加剂数量大约占润滑油添加剂总产量的一半以上。在某些内燃机润滑油中，其成本的将近一半是由添加剂构成的。因此内燃机油是油品添加剂最主要的服务对象。甚至可以说是，内燃机油的发展带动了添加剂的发展。可以以美国车用机油为例，来说明添加剂与车用机油品种发展的关系。1943年美国颁布了一个最

早的官方的军用车用机油的规格，代号为2-104B。其水平为：机油要能使发动机的活塞等处更为干净，对曲轴箱中的铜铅轴承要有更好的保护作用使其不被腐蚀，机油本身要有一定的抗氧化的能力。为满足这个要求，需要添加1%的清净性添加剂和0.3%的抗氧抗腐蚀添加剂。这大致就是美国二次大战中车用机油的水平。1950年发表了机油新品种的规格，代号为2104A。它比2-104B的水平提高了一个等级。很多国家也有与此相对应的机油规格和品种，如英国的2101B等。它的清净性水平和抗氧抗腐蚀水平都提高了，能适应美国二次大战后汽车水平的提高。一般认为满足这个水平需要添加3%的清净性添加剂和0.5%的抗氧抗腐蚀添加剂。进入六十年代以来，在汽车马力愈造愈大，城市交通非常拥挤的情况下，发动机经常热负荷很低，因此油泥和锈蚀等问题经常在发动机中发生。为此，美国1961年发表了代号为2104B的车用机油规格。这种机油可以说代表了西方国家六十年代的车用机油的水平。它要求机油具有清净、油泥分散、抗氧抗腐蚀和防止锈蚀等四个方面的性能。满足这种规格的油品，一般除了要加含金属的清净剂和抗氧抗腐蚀剂以外还要加无灰分的分散性添加剂。到了七十年代，美国车用机油一方面继续向高热负荷方向和通用化方向发展，从而产生了代号为2104C的规格；另一方面由于汽车排气污染问题和高速公路的发展，使得车用机油要承受更多的排气污染和高温氧化。这就产生了代号为46152这个规格品种的车用机油。这两种规格的油品代表了目前车用机油的世界水平。它们所需要的高效复合添加剂我们将在后面详细讨论，这里就不列举了。

其他如齿轮油、液压油和防锈油等的品种演变也有类似

于车用机油的过程。

在润滑油品种发展的过程中，还有一点需要提及的就是存在着一个发展专用品种和油品通用化的交错过程。目前世界上有数不清的机械设备种类，从小小的手表到巨大的轮船，都要求性能各不相同的润滑油。每当发明了一种新的机械设备或者改进了某种旧的机械设备的时候，常常要配合发展一种新的润滑油品种。因此，要求配制新型润滑油的工作经常发生，以致很多石油产品的研究单位要像一所医院一样，诊治各种新型或旧式机械的润滑毛病，开出列有各种添加剂配方的“药方”来。这每一个“药方”实际上就是一个新的润滑油品种。在这个炼油部门与机械工业协调发展的过程中，有两个完全不同的趋势在发展：一个是某些新型机械的专用油品的发展；一个是人们努力寻求能够适用于多种机械的通用油品，以便于贮运、管理、生产和使用。人们总是要努力发展通用化品种的，只是在同时满足几种性能要求是暂时不可能或者很不经济的情况下，才停留在专用品种的阶段上。

很显然，添加剂无论在发展专用润滑油品种上，还是在发展通用润滑油品种上，都是起着很大作用的，有时甚至起到决定性的作用。可以说有了添加剂的发展，才有了近代石油润滑油的品种面貌。

二、石蜡、沥青和石油焦

我国几种主要原油中都含有丰富的石蜡。石蜡有着广泛的用途，按照它的精制程度可以分为黄石蜡、白石蜡和精白蜡等不同品种。在每个品种中，又可以按其熔点分为不同的牌号。

沥青可以分为道路沥青、建筑沥青和防腐绝缘用的专用

沥青等。每种沥青又可以按其硬度，即沥青的针入度，分为若干牌号。

石油焦虽不多见，但也有多种品种。有作燃料的，有做电极的，有一种针焦还可用于原子能工业。

这三类石油产品，它们的使用性能也可用添加剂来加以改善。如包装用石蜡可加入稳定剂，道路沥青有加入粘附剂的，等等。但是应该说这些产品一般是不加添加剂的。

以上是各种油品使用添加剂的一个概况。可以看出，除了汽油抗爆震添加剂外，添加剂当前最活跃的领域是润滑油，特别是内燃机油。