

石油产品添加剂

——〔日〕桜井 俊男 编著——

石油工业出版社

石油产品添加剂

〔日〕 桜井 俊男 编著

石油产品添加剂翻译组 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书对国外燃料油和润滑油添加剂的作用机理、添加剂的性能、使用效果和研制动向等方面都做了较详细的叙述。最后介绍了各种添加剂的分析方法。在同类的书中，此书内容比较丰富，具有实用价值。

本书可供有关燃料油和润滑油添加剂的研制、油品使用和油品生产人员参考。

桜井 俊男 編著

石 油 製 品 添 加 劑

株式会社 幸書房

昭和 48 年 5 月 15 日初版发行

*

石油产品添加剂

桜井 俊男 編著

石油产品添加剂翻译组 译

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外外馆东后街甲36号)

大厂回族自治县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

米

850×1168毫米 1/32开本 18印张 1插页 475千字 印2,801—5,600

1980年11月北京第1版 1982年7月北京第2次印刷

书号: 15037·2130 定价: 2.30元

出版说明

为了满足有关石油产品添加剂的研制、使用和油品生产人员了解国外添加剂的研制和使用情况，翻译出版此书，供大家参考。

本书第一篇中关于石油添加剂的供需动向部分，由于叙述简单，内容过时，参考价值不大，故予删除。

本书由兰州炼油厂吴绍祖等同志和独山子炼油厂刘志泉、周岳峰同志翻译，全书由陈振之同志校订。中国科学院微生物研究所曾给予协助，特此表示感谢。

一九七九年四月三日

目 录

第一篇 概 论

第一章 燃料油及润滑油添加剂概论	1
1.1 前言	1
1.2 燃料油添加剂	2
1.3 润滑油添加剂	7
1.4 添加剂的选择和添加量	23
1.5 结语	24

第二篇 燃料油类添加剂

第一章 抗爆剂	25
1.1 前言	25
1.2 历史	25
1.3 烷基铅	28
1.4 烷基铅以外的抗爆剂	44
第二章 十六烷值改进剂	51
2.1 前言	51
2.2 种类	51
2.3 合成方法	53
2.4 理论和作用机理	54
2.5 实用性能	56
第三章 抗积炭剂	63
3.1 前言	63
3.2 历史	65
3.3 种类、化学结构及合成法	69
3.4 理论和作用机理	73
3.5 使用性能	78
3.6 结语	85
第四章 抗氧剂	89

4.1	前言	89
4.2	种类	89
4.3	理论和作用机理	89
第五章	金属钝化剂	92
5.1	前言	92
5.2	历史	93
5.3	种类、化学结构及合成法	96
5.4	理论和作用机理	97
5.5	实用性能	98
5.6	结语	98
第六章	表面活性剂型添加剂	101
6.1	汽油用添加剂	101
6.2	柴油、重油用添加剂	105
第七章	防冰剂	108
7.1	前言	108
7.2	历史和种类	112
7.3	理论、作用机理及实用性能	113
第八章	缓蚀剂	117
第九章	抗菌剂	119
9.1	前言	119
9.2	历史	119
9.3	种类及理论	124
9.4	实用性能	125
9.5	结语	125
第十章	燃料助剂	127
10.1	助燃剂的历史	127
10.2	燃料油	131
10.3	助燃剂的效果	136
10.4	助燃剂的室内试验法	152
10.5	作为公害对策的助燃剂	157
第十一章	抗静电剂	166
11.1	抗静电剂的种类	166
11.2	抗静电剂的作用机理	172

第十二章 润滑性能改进剂	180
12.1 前言	180
12.2 历史	181
12.3 理论	181
12.4 结语	182
第十三章 染色剂	183

第三篇 润滑油添加剂

第一章 载荷添加剂	189
1.1 前言	189
1.2 边界润滑和油性剂	190
1.3 摩擦面上的化学反应和载荷添加剂的作用	194
1.4 载荷添加剂的种类及其特征	197
1.5 载荷添加剂性能评定方法	226
1.6 结语	236
第二章 防锈剂	239
2.1 前言	239
2.2 历史	239
2.3 种类和化学结构	240
2.4 作用机理	246
2.5 实用性能	266
2.6 结语	274
第三章 防腐蚀剂	278
3.1 前言	278
3.2 历史	278
3.3 种类及结构	283
3.4 防蚀机理	284
3.5 实用性能	288
3.6 结语	292
第四章 抗泡剂	294
4.1 前言	294
4.2 硅酮抗泡剂	295
4.3 泡的性质和抗泡理论	303

4.4	硅酮的分散方法	309
4.5	结语	313
第五章	清净分散剂	315
5.1	前言	315
5.2	历史	315
5.3	种类、化学结构、合成方法	318
5.4	作用机理	322
5.5	使用性能	336
5.6	结语	351
第六章	降凝剂	355
6.1	前言	355
6.2	历史	356
6.3	降凝剂的种类和结构	358
6.4	降凝剂的合成方法	358
6.5	降凝剂的作用机理	362
6.6	降凝剂的性能	365
6.7	流动性改进剂	376
6.8	结语	376
第七章	粘度添加剂	381
7.1	前言	381
7.2	历史	381
7.3	种类、化学结构、合成方法	383
7.4	粘度添加剂的作用机理	386
7.5	化学结构与粘度指数的改进	389
7.6	含粘度添加剂油的使用性能	392
7.7	结语	400
第八章	抗氧化剂	403
8.1	前言	403
8.2	润滑油的氧化	403
8.3	抗氧化剂的历史	413
8.4	抗氧化作用机理	415
8.5	抗氧化剂的作用	422
8.6	使用性能	425

8.7	结语	426
第九章	合成润滑油添加剂	429
9.1	前言	429
9.2	什么是合成润滑油	429
9.3	合成油用添加剂的特殊性	432
9.4	抗氧化剂	434
9.5	极压添加剂	447
9.6	结语	453
第十章	乳化剂、抗乳化剂	456
10.1	前言	456
10.2	历史	456
10.3	表面活性剂	457
10.4	理论和作用机理	486
10.5	润滑油添加剂的应用	493
10.6	表面活性剂生物化学方面的诸问题	498
10.7	抗乳化剂(破乳剂)	504
10.8	结语	506
第十一章	防霉剂(乳状液用)	512
11.1	前言	512
11.2	历史	512
11.3	种类	514
11.4	作用机理	519
11.5	特性(台架试验及使用例)	519
11.6	结语	523

第四篇 添加剂的分析方法

第一章	添加剂的分析方法	526
1.1	前言	526
1.2	添加剂的种类	526
1.3	添加剂的分离方法	526
1.4	添加剂的器械-化学分析法	531
1.5	燃料油中添加剂的分析	531
1.6	润滑油中添加剂的分析	537

1.7 润滑脂添加剂的分析	550
1.8 沥青中添加剂的分析	551
1.9 添加剂中金属、非金属元素的器械-化学分析法	551
附录 石油产品添加剂一览表	563

第一篇 概 论

第一章 燃料油及润滑油添加剂概论

1.1 前言

要改善和提高燃料油及润滑油的各种性能,没有添加剂是不可能的。添加剂的作用机理有体积作用和与燃料油或润滑油与其接触的他相的界面作用两类。

本来,添加剂是用来提高燃料油或润滑油性能的。但是,近来不仅要提高性能,而且因内燃机排气与空气污染有关,还要利用添加剂来尽可能地减少对空气的污染,这样的添加剂实际上已使用了。今后,在使用添加剂之前必须考虑使用后的废弃问题。燃料油添加剂中的四乙基铅,从1921年作为汽油抗爆剂以来,尽管有剧毒性,到现在仍在使用。润滑油添加剂中的油性剂,人们在无意识中很早就使用起来了,有关这两类(燃料和润滑油)的新添加剂的合成和使用,进行了大量的研究和反复的特性试验,因而不断地发展。在添加剂的历史中,从来就是新的化合物被合成,老的化合物不得不被取而代之。然而,仅就目前使用的添加剂来说,数目之庞大是不胜枚举的。

随着技术的进步,各种添加剂都有了巨大的变化,但是具有长期历史的,而且,直到现在仍在使用的就是四乙基铅。

四乙基铅是极特殊的例子。它被合成以来,虽然还合成了不少抗爆剂,但直到今天都不能取代它。可是现在由于浮游尘微粒大气污染的问题,四乙基铅将被禁止使用。此外,为了防止汽油发动机排气对大气的污染,从设备上考虑,采用了新的附属装置,如曲轴箱强制换气装置(PCV)及废气循环装置(EGR)等,它

们对润滑油的影响也不同。不使用四乙基铅的汽油的烃类组成也会将变得和现在的不一样。这里提出了包括添加剂在内的新问题。不仅以大气污染为对象，而且，在喷气机燃料和重油使用问题上如果没有添加剂的发展，就不可能充分发挥这些燃料的性能。

润滑油中的基础油主要是承担液流学的性质。添加剂使润滑油在各种使用目的中充分发挥作用，如果没有添加剂，也可以说就谈不上润滑油。

在这样的时期，正确地掌握燃料油和润滑油添加剂的现况，对于考察今后的发展是很重要的。在各章中分别有详细的阐述，这里只作简单介绍。

1.2 燃料油添加剂

燃料油和润滑油一般都是由烃组成的，因此，添加剂都是以烃油为溶剂，但对添加油的效能有各种不同的要求。因为溶剂都是烃，故对所要求的效能的作用机理，两者往往一样。

1.2.1 抗爆剂

美国在1971年上院通过了马斯基法以来，汽车排气就成了与环境保护有关的重要问题。到1975年排气中的烃，一氧化碳， NO_x 要为当时的1/10(克/英里)，而且要使用无铅添加剂。起初，对该法的苛刻性作了许多批评。但是，最近还是决定了马斯基法从1975年开始适用。不过目前仍有一点机动性。

1.2.1.a 各类烃的辛烷值

组成汽油的烷烃、环烷烃、烯烃及芳香烃中有代表性成分的辛烷值，用研究法和马达法测定。

正构烷烃系中，碳数越多辛烷值越低。异构烷烃中，甲基支链越多，并且越向分子中部集中辛烷值越高。

在碳数相同时，环烷烃比链烷烃的辛烷值高。五环比六环高。有支链时，烷基越长，辛烷值越低。邻位比间位和对位高。

正烯烃的辛烷值介于与之对应的正烷烃和异烷烃之间。双键的位置越是靠近中央，辛烷值越高。

芳烃中苯的支链到 C_3 辛烷值增加、 C_3 以上则下降、苯环中甲基越多，辛烷值越高，辛烷值的大小有如下排列：对位 > 间位 > 邻位。因此，不加添加剂，可以根据烃的组成来制得高辛烷值的汽油。但是从现代的精制技术和经济上考虑，使用添加剂是必要的。

现在，把大量含有芳香烃的铂重整汽油作为高辛烷值汽油比制造高辛烷值的异构烷烃（例如：2,2,4-三甲戊烷，辛烷值为 100）更为经济。

1.2.1.b 铅型添加剂

铅型添加剂的优点如下：

- (1) 与其他抗爆剂比较，用量极少、约为有机胺类的 1/100。
- (2) 在辛烷值相同时，芳香族燃料在发动机燃烧室的沉积物比加铅汽油多 7~20%。
- (3) 能减少排气阀座的磨损，添加 0.5 克/加仑就能有效地防止磨损。
- (4) 烃类的排出量稍微多点 (2~3ppm)，但能使排气中的醛减少 10~14%，特别能减少有害的苯醛。

缺点如下：

(1) 对浮游尘微粒子的影响大，整个浮游尘微粒子的 1/3 是铅化合物，2/3 是碳等的有机化合物。

(2) 对净化排气用的催化剂的寿命影响大，即对抑制排气的补燃器用催化剂造成坏影响，特别是急剧降低铂催化剂的效果。

铅型抗爆剂是有利的添加剂，可惜到 1975 年即将被消除。但从经济性和环境保护问题考虑，现在，还没有能取代它的添加剂。

1.2.2 十六烷值增进剂

柴油机燃料着火性的尺度用单缸发动机测定十六烷值来表示。简单的方法是利用十六烷指数和柴油指数。这两个指数可根据燃料的 50% 馏出温度 (°F) 或苯胺点 (°F) 和 API 比重，由计算求得。十六烷指数和十六烷值能很好的吻合。

试验燃料和正十六烷及 α -甲基萘(十六烷值为零)的混合燃料,即所谓的标准混合燃料,用CFR十六烷值测定机测定,当它们显示出一样的着火性时,对应的混合燃料中十六烷的容量%,即为试验燃料的十六烷值。

为得到便宜而且十六烷值高的柴油机燃料,与现在的石油精制方法的技术和经济性有关。

相当于柴油机燃料的石油馏分,目前更有效地用来生产价格更贵的汽油、燃气轮机燃料和用作石油化工原料,因此,这个馏分做为柴油机燃料就相应地减少了。

为此,就要从热裂化油和催化裂化油来取得这部分馏分。遗憾的是这些馏分比直馏的十六烷值低。为要改善低十六烷值燃料的燃烧性能,就要用十六烷值增进剂。因为这是与石油精制技术的经济性有关,故添加剂必须是便宜而有效的。

近年来,使用烷基硝酸酯类,例如,戊基硝酸酯,异丙基硝酸酯和己基硝酸酯等。

1.2.3 抗积炭剂

汽油机经常发生表面着火或热面着火现象,这与电火花引起的着火而传播的正常燃烧不同,它是由于燃烧室内过热表面引起的着火,而产生的不同的火焰传播,它有时发生在电点火之前,有时发生在电点火之后。其原因,一般认为是使用加铅汽油,在燃烧室的表面铅化合物沉积所致,炭沉积也是原因之一。使用有机磷型化合物作为抗积炭剂,其作用机理是使沉积物中的铅化合物变成磷酸铅等,在较低温度下沉积物不发生反应,起提高发火温度的作用。

所以有人认为,使用无铅汽油就能解决这个问题。但是,润滑油添加剂中含有金属化合物,例如,大量使用做为清净分散剂的磺酸盐时,金属盐在燃烧室内,如沉积在活塞顶上也同样成为表面着火的原因。

抗积炭剂有必要随着燃料油和润滑油添加剂的发展而进行研究。

1.2.4 抗氧剂和金属钝化剂

抗氧剂是抑制汽油和灯油等轻质烃油及润滑油馏分烃油氧化的重要添加剂。有关烃自动氧化原理进行了许多研究。现在，根据自由基学说的说法已为定论。详细情况在正文中将分别介绍。总之，抗氧剂一般认为有两种性能，即：自由基传播停止型和过氧化物分解型。利用这些抗氧性能，可以抑制烃油的氧化反应。例如，在防止汽油氧化时可抑制胶质的生成。联系到炼油方法，则在裂化汽油中大多使用抗氧剂。

金属钝化剂是为了抑制轻质烃中混入的微量铜等金属化合物的氧化催化作用而使用的。润滑油也一样，金属以有机金属盐的形式溶解于油中，促进由润滑金属表面的催化反应引起的氧化。在贮存和运输当中，混入轻质烃油内的金属中以铜的催化反应最大。使用能与这些混入金属(主要是化合物)反应而生成络盐的有机化合物，例如，水杨叉衍生物作为添加剂，就可以使催化作用钝化。一般，抗氧剂和钝化剂并用。

1.2.5 清净分散剂

燃料油过去不使用这种添加剂。但是，近年来因排气公害的问题顿时被重视起来。一般认为，清净分散剂可以降低排气中一氧化碳的浓度。

期望这种添加剂清净的有气化器，吸入阀及 PCV (Positive Crankcase Ventilation) 阀。气化器在慢车时最易污染，如果装有 PCV 装置，把活塞环窜气吸进吸入空气中再燃烧，则会增加气化器的污染。在润滑油中加入同样的添加剂也可以防止 PCV 阀因污染而造成的堵塞。大家都知道，气化器的污染和 PCV 阀的堵塞会使排气中一氧化碳及烃的浓度升高。使用添加剂也就等于节约了燃料消费量。

这种添加剂的作用是表面化学作用，故多使用表面活性剂。做为控制汽油发动机排气的问题，这是今后需要进一步研究的添加剂之一。

1.2.6 防冰剂和防腐蚀剂

加入防冰剂是为了防止汽油发动机气化器及滤清器的结冰。在低温高湿度的情况下, 气化器的空气通路由于被冰堵塞, 使发动机停止工作。这是由于吸入空气中的水分因轻质馏分气化时的气化热而变成水滴, 进而由于温度下降而结冰。因此, 为防止这种现象, 添加剂溶解于水, 使结冰温度降低, 防止冰结晶的生长, 或者由添加剂形成油膜, 防止冰附着在气化器金属表面上。

对燃气透平发动机来说, 燃料中水分的结冰是致命的。与地面的发动机不同, 燃料本身温度就在零度以下。燃气透平燃料要求充分的清净度, 但还没有防止微量水分溶解的方法。显然, 在燃料系统中的结冰现象是非常危险的。使用的添加剂与汽油发动机一样。

防腐剂剂用于汽油及燃气透平燃料中。燃料中存在的微量水分吸附于燃料系统的金属表面, 发生电化学腐蚀, 使之生锈。防腐剂作用机理是添加剂吸附在金属表面上形成防腐膜, 与润滑油的防锈添加剂的机理一样。

1.2.7 抗菌剂

喷气燃料中微生物腐蚀燃料箱的问题, 可追溯到 1961 年。洛克希德飞机制造公司提供了宝贵的报导。过去企图用涂漆来解决。但是, 最近使用的聚合物, 例如, 油箱内衬及涂漆, 隔板, 软管等的聚合物与微生物变质现象有关。因此, 喷气燃料中的微生物有两种不良影响。一是腐蚀金属, 二是高分子材料的变质。

如果燃料中有水分时, 微生物就在烃油和水界面生长。在绝对无水的条件下, 微生物可活 4~6 周, 但不生长。微生物腐蚀金属的机理是霉菌和菌类等金属表面形成它们的薄膜, 在表面上构成局部的浓差电池, 而发生腐蚀。由微生物引起的烃类的生物化学变质, 对从低级烃到高级烃, 如橡胶浆和聚乙烯都进行过研究。发现分子量在 17000 以下时, 细菌在一周内繁殖。一般, 烃基的末端受到侵袭, 因氧的共存而成为氧化物。高分子烃的末端基, 因在固体高分子中, 很难受到侵袭。其他的塑料, 例如, 聚酯和聚氨酯类也同样受到侵袭, 但分子量越高, 侵袭越困难。喷气燃料的添加剂多采用硼化合物。

利用烃的物质交换现象制造石油蛋白，在烃油和细菌或酵母中加入无机氮就能制造蛋白质。这不属于本书的范围，不过这是今后引人注目的问题之一。

1.2.8 助燃剂

助燃剂，从广义来讲也包括灰分改质剂。原来的助燃剂是油溶性金属化合物，它们在燃烧时生成金属化合物，而对燃烧氧化反应起催化剂的作用。因而促进氧化反应，防止因不完全燃烧造成的碳的析出。这种添加剂是表面活性剂，对于重油中炭渣的分散作用也是有效的，因而可以防止燃烧时油嘴的堵塞。

重油燃烧生成的灰分中，钒和钠的含量较多，它们生成低熔点的化合物，而成为高温腐蚀的原因。加入镁化合物等灰分改质剂可提高灰分的熔点，减轻损害。添加少量的添加剂，就可发挥充分的作用，所以现在使用着许多种添加剂。

1.2.9 抗静电剂，润滑性能改进剂，染色剂

燃料在加油、输送和搅拌时，由于流体和固体的摩擦，在固体表面上带有静电荷，由于它的放电，会发生火灾等危险。因此，在燃料中加入微量的添加剂，例如，脂肪族二元酸盐（二辛基磺基琥珀酸酯钙盐）可以提高燃料的导电率而防止危险。

润滑性能改进剂是为防止喷气燃料泵系统的磨损而使用的新型添加剂。

染色剂的使用不是为了提高燃料的性能，只起到识别产品和宣传的效果。是油溶性染料。

1.3 润滑油添加剂

1.3.1 对润滑油要求的性能

今日的润滑油即或用于一种使用目的，也要求有多种效能。对工业用润滑油，车用汽油机油及柴油机油，船舶柴油机油，飞机燃气透平机油等所要求的效能都是很广泛的。不论是石油系润滑油或合成油系润滑油，为赋予它们各种效能，如果没有润滑油添加剂，是不可能制成符合要求的润滑油的。

一般认为石油系润滑油馏分是润滑油的基础油，但其中加入