

128010

# 發動機燃料化學

下 冊

蘇聯 А.Д. 彼得羅夫著

石油工業出版社

3

426

5203

5/2426

128010

T2K3

# 發 动 机 燃 料 化 学

下 册

苏联 А·Д·彼得罗夫著

顧 振 軍 譯

石 油 工 業 出 版 社

## 內 容 提 要

本書接着前面六章(上册)講述发动机燃料的精制方法和精制过程的原理,燃料在发动机中的燃燒理論;闡述潤滑油的合成方法及原料;潤滑油的性質,分类和潤滑油的添加剂;最後还介紹了石油和煤在有机合成工业中的重要性,附帶談到了各国有机合成工业的成就。

本書供石油工业的科学研究工作者、煉油工程技術人員閱讀,也可供高等石油学校煉制專業的師生參考。

**А. Д. ПЕТРОВ**

ХИМИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

根据苏联科学院出版社(ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР)

1953年莫斯科版翻譯

統一書号: 15037·286

发动机燃料化学

下 册

顧 振 軍 譯

石油工业出版社出版(社址:北京六鋪炕石油工業部十號樓)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 088 號

北京市印刷一厂排印 新华書店发行

850×1168 $\frac{1}{2}$ 开本 \* 印張7 $\frac{1}{2}$  \* 183千字 \* 印1-900册

1957年9月北京第1版第1次印刷

定价(11)1.80元

# 目 录

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 第七章 发动机燃料的精制和稳定                     | 1   |
| 第一节 发动机燃料的精制                        | 1   |
| 第二节 发动机燃料的稳定                        | 18  |
| 文 献                                 | 35  |
| 第八章 烃类在液相中的氧化及其在发动机中的燃烧             | 38  |
| 第一节 经过过氧化物的氧化理论                     | 46  |
| 第二节 羟基化的氧化理论                        | 48  |
| 第三节 链锁的氧化理论                         | 50  |
| 第四节 爆震理论                            | 54  |
| 第五节 烃类在液相中的氧化和矿物油的氧化性能              | 58  |
| 第六节 各种不同类别和结构类型的烃类的氧化               | 59  |
| 文 献                                 | 64  |
| 第九章 高级脂肪族烃类和环烃类(润滑油的模型烃类)的<br>合成和性质 | 67  |
| 文 献                                 | 89  |
| 第十章 天然润滑油和添加剂                       | 91  |
| 第一节 天然润滑油的分类和性质                     | 91  |
| 第二节 润滑油的精制                          | 99  |
| 第三节 润滑油的添加剂                         | 110 |
| 文 献                                 | 118 |
| 第十一章 合成润滑油                          | 122 |
| 第一节 以烃类和烃类与酯类的混合物为基础的润滑油            | 122 |
| 第二节 硅醚润滑油、硅烃润滑油和氟化碳润滑油              | 144 |
| 文 献                                 | 157 |
| 第十二章 作为基本有机合成工业原料的石油和煤              | 161 |

|     |                                       |     |
|-----|---------------------------------------|-----|
| 第一节 | 在 1918—1938 年間美国的基本有机合成工業·····        | 162 |
| 第二节 | 在第二次世界大战期間美国在有机合成工業方面的結構<br>性进展 ····· | 167 |
| 第三节 | 在第二次世界大战期間德国的有机合成工業 ·····             | 186 |
| 第四节 | 以乙炔为基础的新型工業合成 ·····                   | 192 |
| 第五节 | 以水煤气为基础的非燃料性产品的合成 ·····               | 210 |
| 第六节 | 基本有机合成工業的战后情况 ·····                   | 218 |
| 文 献 | ·····                                 | 221 |

## 第七章 發动机燃料的精制和稳定

### 第一节 發动机燃料的精制

發动机燃料精制的方式和所需精制的程度，依原餾出油的性質而不同。由天然气利用壓縮、吸收和吸附所得出的輕燃料，不需要較深的精制；而熱裂化的餾出油則需要深度精制。不同的燃料的精制目的也不一样，可以簡單地歸納如下：

- (1) 除去有害的含硫化合物；
- (2) 改善顏色和氣味；
- (3) 除去在貯存時能發生變化的化學上不穩定的化合物。

此外，有時候還要除去含氮化合物和有机酸類（在直餾汽油中），而在由焦油所製成的汽油中還要去除酚類。精制的方法種類既多，其方式也都不一樣。但是還在十九世紀初葉，就已開始用來精制褐煤焦油和頁岩焦油，並至十九世紀五十年代再轉用於石油加工工業中的硫酸和鹼精制方法，至今尚無更完善和更便宜的方法可以代替。

上述的方法至二十世紀初葉已在石油加工工業中成為標準的方法，儘管它有缺點（把它應用於液相裂化汽油或汽相裂化汽油的情形中這種缺點更為顯著）。在液相裂化和汽相裂化汽油中含有很多易跟硫酸發生反應的烴類，因而在精制時的損耗很大。

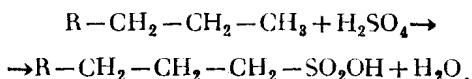
為了設法降低損耗和保留汽油中的有價值組分，很早以來就促使要研究出改用與各類不飽和化合物起作用時比硫酸要弱一些的其他反應劑的精制方法。由於後來已確定出，即使是很少分支的烯烴類，其在抗爆性方面的價值要比相對應的飽和烴類為高，所以便力圖在裂化汽油中保留這種烴類。因此精制所要除去的，主要是特別在含硫化合物的存在之下能引起猛烈生成膠質的二烯

烃类。在軍用航空方面，对汽油稳定性的要求特別严格，它所应用的，只是溴值为 0 的高辛烷值和绝对稳定的燃料。这种情况，就往往迫使要放棄只能除去膠質和含硫化化合物而保留不饱和烃类的方法，而应用加氢稳定至其溴值到达 0 的方法。

这个方法在原料的消耗方面虽然非常經濟，但成本却非常高；此外，它往往使辛烷值显著降低，这种降低在加入四乙鉛时只能弥补一部分。不过，催化裂化仍然与热裂化汽油的加氢稳定方法成功地进行着竞争；因为上面已經說过，通过催化裂化能得到非常稳定的产品，这种产品系由溴值非常低的高度分支的烃类所組成。这一类汽油与使用直餚汽油的同时，也能用来跟饱和的高辛烷值组分相混和，以組成航空燃料。不饱和烃类含量很高的汽油，由于其中只要除去特別有害的杂质，然后再加入活性的抑止剂，以使其在膠質生成方面稳定下来后，可应用作汽車汽油。

### 1. 使用硫酸的精制

对于甲烷系的正構烃类，硫酸在常温之下几乎不能起作用。提高处理的温度至 60—70°C，特别是在利用濃硫酸时，便生成磺酸：



含有叔碳原子(—CH)的帶分支的这族烃类，很容易和硫酸起作用，而生成具有与这个叔碳原子相联的磺酸基的磺酸。

环烷烃类和烷烃类一样，在常温之下跟硫酸很少起作用。

М.Д.迪里切夫和А.И.屠姆斯卡娅[1]进行了用發煙硫酸来吸收环己烷、甲基环己烷和十氯化萘，得出了下列的数据：

|             | 被吸收烃类的% |
|-------------|---------|
| 环己烷 .....   | 0.7     |
| 甲基环己烷 ..... | 8.8     |
| 十氯化萘 .....  | 4.4     |

由这些数据看出，不含有侧链(即叔碳)的环烷烃类，跟发烟硫酸起反应，远较具有侧链的烃类为差。十氢化萘中的第二个环可以看作是侧链 因此，在这个烃中我们有二个相邻的叔碳。为了要了解为什么十氢化萘被硫酸吸收的能力比甲基环己烷的小，可以联想到具有二个相邻叔碳的烃类，要比只具有一个叔碳的烃类难于氧化。C. C. 纳苗特金和 A. H. 阿巴古莫夫斯卡娅[2]曾指出，环戊基环己烷跟普通的硫酸(95—98%的)不起反应。环烷-芳香烃类可以跟硫酸起反应，且凡是芳香环被环烷基掩蔽得越少，则反应程度便越大。例如，在使用硫酸以 1:1 的比例来分别处理环戊基苯和二环戊基苯时，其磺化百分率相应地是 34% 和 30%。三环戊基苯则在这个条件下根本就不磺化。

芳香烃类的磺化性能，取决于它们的结构。

由苯核的置换法则指出，如果在苯核上已存在有置换基(烷基)，磺酸基主要是进入对位。如果对位已被第二个烷基所佔，则一般很难进行磺化。例如，对-二甲苯的磺化便远比二甲苯的其他异构物为难。在引入第三个烷基后，磺化反应又转为较易。六置换的苯根本不磺化。如果在苯核上含有硝基、磺酸基或羧基，磺化也要变得困难。

硫酸跟芳香烃类起反应的能力，也随着侧链链长的增加而下降，即随着感应效应的增加而下降。用 90%  $H_2SO_4$  自溶液中除去各芳香烃类的程度(在 29°C 时)，见下列的数据：

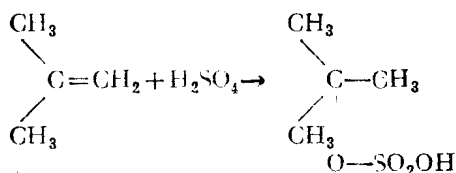
|          | 去除，% |
|----------|------|
| 甲苯.....  | 53   |
| 乙苯.....  | 29   |
| 正丙苯..... | 14   |
| 正辛苯..... | 5    |

同时如果在侧链中存在有叔碳，则芳香核的磺化又会容易得多。例如，以 90% 的  $H_2SO_4$  来处理制成 10% 溶液的正丙苯和异

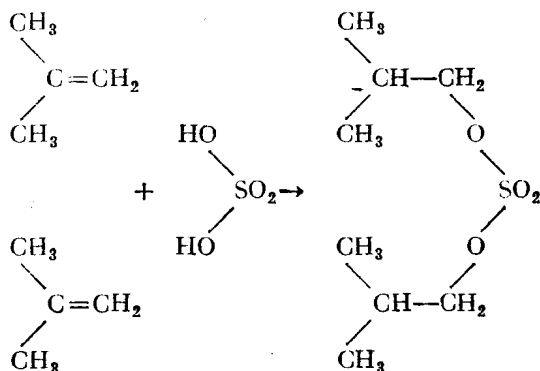


丙苯，則这些烃类除掉的程度相应地分别是5%和80%。

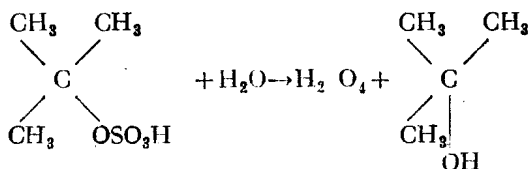
多环芳香烃类的磺化，例如，萘的同系物的磺化，类似于苯的同系物。烯烃和不饱和的环状烃都能和硫酸起反应，并生成酸性和中性的酯类以及聚合产品。酸性酯类生成的历程如下：



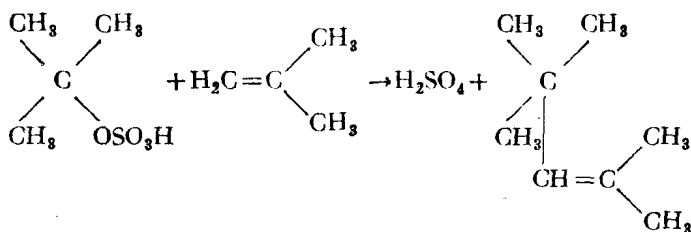
中式酯类的生成是按照下方程式：



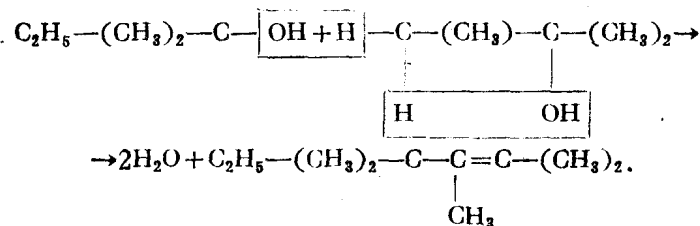
为了要生成中式酯类，需要提高温度和酸的浓度。所以在精制过程中我们所遇到的，主要是第一个反应。酸性酯类大部分都进入酸渣。在水的存在之下，它们能生成相对应的醇类：



酸性酯类和游离的烃类起作用，便得出聚合物：

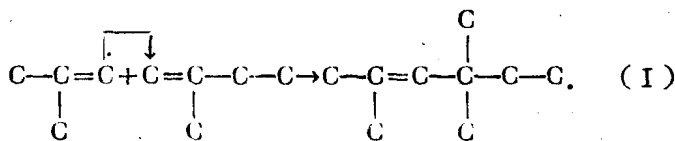


但是这个由 B. 布洛克斯[3]所支持的聚合理論，并不是公認的。I. 諾列斯和 I. 朱保脫[4]將戊烯可能有的五種異構物進行試驗后指出：對於五種可能的戊烯中的四種，在不生成酸式酯類時，聚合是較容易進行的。他們認為，聚合是由最初所生成的醇類中脫去了水的結果。例如，由三甲基乙烯生成式聚物，他們就用 A. M. 布特列羅夫的歷程來解釋：



至于其他的聚合反应历程，我们在前面(第三章)已讨论过。非常可能，至少在某些结构和条件之下，烯烃类的聚合，可以同时遵循几条历程来进行。

例如, 在異丁烯跟2,4,4-三甲基乙烯共式聚合时[5], 三甲基己烯-2的生成, 可以用历程(I)来表示:

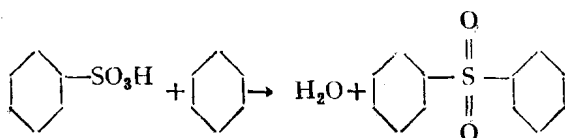


2,2,4-三甲基己烯-3的生成,系遵循历程(II)进行:



的情况与上叙相同。

二烯烃类甚至于在稀硫酸的作用之下就能得出缩合产品。芳香烃类用硫酸处理时，除掉磺化之外，也可溶解在硫酸中。芳香烃类的结构，对于溶解度颇有影响。例如，间-二甲苯的溶解程度，比其他的二甲苯类为大。随着侧链的数量及其链长增加，芳香烃类的溶解度便下降。利用这一点，就可以用来解释由润滑油馏分中抽取出芳香烃类的困难。芳香烃类的磺酸衍生物能和芳香烃类缩合，以得出甾类(并放出水)：



硫酸对于含硫化合物的作用见表 63。

$\text{H}_2\text{SO}_4$  和含硫化合物的作用

表 63

| 化 合 物                         | 产 品                       |                                  |
|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
|                               | 在 馏 出 油 层 中               | 在 硫 酸 层 中                        |
| 硫化氢 $\text{H}_2\text{S}$      | 元素硫                       | —                                |
| 硫醇类 $\text{RSH}$              | 二硫化物 $\text{R}_2\text{S}$ | $\text{R}_2\text{S}_2\text{O}_3$ |
| 硫醚类 $\text{R}_2\text{S}$      | —                         | 硫醚类 $\text{R}_2\text{S}$         |
| 二硫化物 $\text{R}_2\text{S}_2$   | —                         | 二硫化物 $\text{R}_2\text{S}_2$      |
| 元素硫 $\text{S}$                | 元素硫                       | —                                |
| 亚甾类 $\text{R}_2\text{SO}$     | —                         | 亚甾类 $\text{R}_2\text{SO}$        |
| 甾类 $\text{R}_2\text{SO}_2$    | —                         | 甾类 $\text{R}_2\text{SO}_2$       |
| 烷基硫酸酯 $\text{R}_2\text{SO}_4$ | —                         | 烷基硫酸酯 $\text{R}_2\text{SO}_4$    |

由表63可以看出：硫酸能除去硫化氢和元素硫之外的一切含硫化合物，所以应该在使用硫酸精制之前，先除掉硫化氢和元素硫。特别有价值的是，硫酸能跟大多数的噻吩类进行反应，并生成硫酸噻吩酯类。在精制不饱和烃类含量很高的原油时，为了要

降低損耗，近來所經常应用的次氯酸鹽溶液、氫氧化鈉、白土和其他的反應劑，則對於噻吩都沒有影響。除掉加氫之外，使用硫酸的精制，是由輕餾分中除去噻吩的唯一可行的實用方法。含氮鹼類在硫酸作用下都進入酸渣。瀝青和膠質也比較容易跟硫酸起反應，而且反應產品即進入酸渣層。

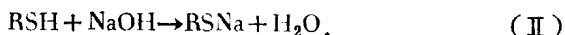
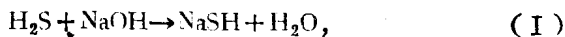
有關非石油來源汽油用硫酸精制的研究工作中，要提一提 I. 希克斯和 I. 金格[6]，以及羅愛曼等[7]的著作。

在其中的第一篇著作中，示出了將煙煤原焦油的汽油進行精制的數據，此時所發生的損耗很大，達 13—16%。第二篇著作中所涉及的，是用百分之五的 60—80% 的硫酸來精制褐煤汽油。已經發現：如果以水來稀釋酸層，便生成有小量的醇類和酮類（苯乙酮和組成爲  $C_7H_{10}O$  的酮），以及組成爲  $C_nH_{2n-8}$  的聚合物（即  $C_{16}H_{24}$ 、 $C_{24}H_{40}$ ）。使用硫酸的精制，普通要補充以鹼的洗滌或白土的處理，其目的在求除去某些酸性產品（首先是  $SO_2$ ）。

## 2. 使用鹼的精制

应用氫氧化鈉精制有雙重的目的：（1）在其他的精制過程之後，例如，在使用硫酸處理之後，中和其中的酸性反應劑；（2）除去含硫化合物和酸性的雜質。利用鹼的作用，很容易就可除去硫化氫和硫醇類。

此時是按照下方程式進行反應的：



反應(II)部分是可逆的，因為硫醇是比  $H_2S$  為弱的酸類；此外，在硫醇中酸性氫被金屬置換的容易程度，隨著烴基分子量的增高而迅速地減小，這可由表 64 中的數據看出。

其次，要着重指出，用一定重量的鹼由餾出油中所可除去的該硫醇的數量，要視鹼的濃度而定，濃度越低，數量越大。但

表 64  
使用氫氧化鈉除去含硫化化合物

| 化 合 物 | 沸 点<br>°C | 可除去的<br>含硫化化合物的% |
|-------|-----------|------------------|
| 硫化氫   | 气体        | 100              |
| 乙硫醇   | 39        | 97               |
| 正丙硫醇  | 68        | 88.8             |
| 異丙硫醇  | 59        | 87.2             |
| 正丁硫醇  | 98        | 63.2             |
| 異丁硫醇  | 88        | 62.8             |
| 異戊硫醇  | 118       | 33.0             |

是如果逕使用稀溶液，碱的再生費用便会增高。关于將含有 0.0128% 硫的汽油进行二級精制的結果，可以根据下述的数据来判断（表 65）。

我們可以看出：由于第一次精制的結果，含硫量由 0.0128% 降低至 0.0074%；由于第二次精制的結果，再降低至 0.0030%。

表 65  
汽油的二段精制

| 硫 醇 类 | 汽油中硫醇类的含量，% |        |
|-------|-------------|--------|
|       | 第一次精制后      | 第二次精制后 |
| 甲硫醇   | 0.0036      | 0.0009 |
| 乙硫醇   | 0.0014      | 0.0005 |
| 丙硫醇   | 0.0013      | 0.0007 |
| 丁硫醇   | 0.0006      | 0.0004 |
| 戊硫醇   | 0.0002      | 0.0002 |
| 己硫醇   | 0.0003      | 0.0003 |
|       | 0.0074      | 0.0030 |

使用碱的預精制不仅用来除去上述的含硫化化合物，而且也可分离出环烷酸类。环烷酸类的溶解于硫酸中，便降低后者的濃度，从而便減弱了它对于应该除去的其他雜質的作用效力。

### 3. 使用次氯酸鹽的精制

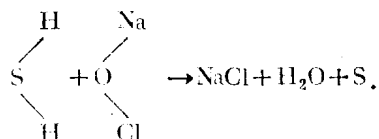
用次氯酸鹽来精制發动机燃料的过程，系由 A. 鄂斯坦

[8,9] 研究出来的；而次氯酸鹽对于各种不同的含硫化化合物的作用，也曾由 S. 皮尔希和 W. 諾列斯[10] 研究过。在工業上的实际工作中所应用的次氯酸鹽，鈉鹽和鈣鹽都有，溶液的濃度在碱的含量为每 1 升 0.5—1 克，即普通是 0.2—0.3N 或更小一些。使用次氯酸鹽的精制往往在用碱洗滌之后进行，碱的洗滌可先除去酸性的含硫化化合物，因而可大大地节省了氯气。

次氯酸鹽的作用可推广及于硫化氫、硫醇类和硫醚类，使它

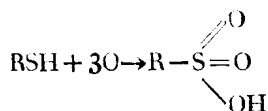
們氧化成能溶于水中的酸性产品。

硫化氢被氧化就生成硫:

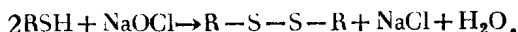


硫能溶解于石油产品中, 所以有如上面所已经指出的那样, 在使用次氯酸盐处理之前, 要先用碱来洗涤燃料以去掉硫化氢。

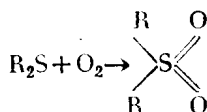
与硫醇类进行反应, 在很大的程度上是要取决于溶液的活性, 并且朝着生成磺酸的方向进行:



也可以朝着生成二硫化物的方向进行:



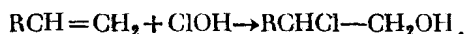
硫醚类能定量地氧化成磺类



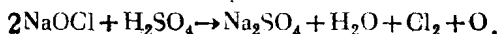
磺类可用水洗掉, 或用白土来吸收; 使用次氯酸盐的精制, 往往要伴以白土的处理。二硫化物和亚磺类, 以及噻吩类和磺类, 都不能跟次氯酸盐起反应。使用次氯酸盐的精制, 可应用于精制轻馏出油、天然气汽油和其他含硫量很少的产品。次氯酸盐不能用来精制含硫量很高的裂化馏出油。使用次氯酸盐来精制的主要意义, 在于若在不很重要的情形中用它来精制, 可节省硫酸的消耗量, 因为由于石油加工的规模巨大, 硫酸的需要量是很大的。

这个方法的缺点, 是在精制后的产品中, 经常存在有若干数量的因精制时所生成的氯化产品。

例如，这个过程应用之于裂化汽油时，氯化反应的發生要朝着生成氯醇类的方向进行

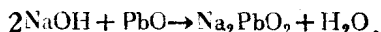


如果于次氯酸鹽的溶液中含有 0.05—0.1% 的游离氢氧化鈉，則烴类的氯化过程可几乎完全避免。游离碱的含量較高，会使反应的速度减小。为了要使反应剂稳定，以及为了要中和在含硫化化合物的氧化时所生成的無机酸类，在次氯酸鹽的溶液中留有些过量的碱也是必須的。如果有無机酸类存在，便要使次氯酸鹽分解，这会按着下面的方程式分离出游离氯：

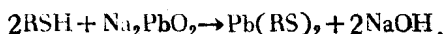


#### 4. 使用亞鉛酸鹽的精制

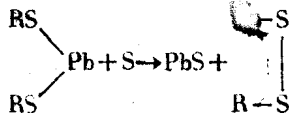
亞鉛酸鹽的精制法，也可称为“博士去硫法”，專門用来去除硫化氢和硫醇类。在这个过程中所应用的是氢氧化鈉和 PbO，它們能得出很有效的精制剂——亞鉛酸鈉：



硫醇类跟亞鉛酸鹽起反应，能生成硫醇鹽类和氢氧化鈉：



但是在这里只有分子量很小的硫醇鹽类能完全沉淀。分子量較高的硫醇鹽类能部分地溶解于餾出油中；为了要使它們沉淀，需要加入元素硫，以使之生成硫化鉛和二硫化物：

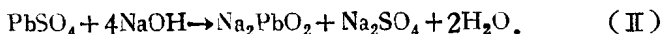


虽然二硫化物也能部分地溶解于餾出油中，但是它們并不具有刺鼻的硫醇气味，所以它們在石油产品中的小量存在是可允許的。

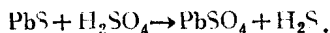
跟次氯酸鹽的精制不同，在使用亞鉛酸鹽法时，反应剂必須加以再生。为此要將用过的溶液用空气来氧化，再將所生成的硫酸



鉛溶解于碱中。此时所进行的反应，可用下方程式表示：



按照另一种方法，系將沉淀之后的硫化鉛濾出，再溶解于硫酸中：



为了要节省昂贵的反应剂，在使用亞鉛酸鹽精制之前，普通要用碱来除去硫化氢，碱对于硫化氢是足够有效的反应剂。使用亞鉛酸鹽来精制的重要缺点是：（1）成本高；（2）要降低汽油的辛烷值；（3）精制后的汽油对于抑止剂的感受性很差。

最后的一点几乎是它最为有害的缺点，防止它的方法，經由某一研究工作[11]指出：加入了过量的硫对于抑止剂的效力可有很大的影响。在使用亞鉛酸鹽精制裂化汽油时，过量的硫的作用效应如下：

过量的硫，%..... 0    0.005    0.0075    0.010    0.015

感应期，分鐘：

沒有抑止剂..... 200    210    115    125    100

加入 0.013% 抑止剂..... 380    400    285    210    175

膠質含量，每 100 毫升的毫克数：

沒有抑止剂..... 299    273    327    339    357

加入 0.013% 抑止剂..... 5    5    74    84    133

將加入的硫来准确地予以秤量，并在精制时維持最有利的温度（不低于  $85^\circ\text{C}$ ），便能得出对于抑止剂的作用为足够灵敏的产品。为了要准确地秤量所加入的硫，这批研究工作者曾建議了一种利用丁硫醇的簡便控制法，他們并已确立出硫的有害作用的化学机理。事实上在硫跟硫醇鹽类起作用时，除掉硫化鉛和二硫化物之外（按照上面所示的反应），也生成其他的含硫化合物：

