

礦物油料化学

苏联 恩·依·切尔諾如科夫等著

石油工業出版社

礦物油料化學

苏联 恩·依·切尔諾如科夫 斯·艾·克列恩 布·符·罗西科夫著

顧 振 軍譯

石油工業出版社

内 容 提 要

「矿物油料化学」这书是一本专论，其中论述了有关矿物油的本質及其在应用条件下的变化等基本問題，以及和这些問題相关的工艺問題。

本書彙集了有关矿物油的化学組成、内部構造、溶解度、粘度、潤滑性、抗氧化稳定性、「去垢」性、瀰散性和腐蚀性等大量的实验材料。

本書供大学生和在油料化学及工艺方面工作的工程师和科学工作者参考。

Н. И. ЧЕРНОЖУКОВ С. Э. КРЕЙН Б. В. ЛОСИКОВ

ХИМИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1951 年列宁格勒版翻譯

统一書号：15037·93

礦 物 油 料 化 学

顧 振 軍 譯

石油工业出版社出版 (地址：北京六鋪炕石油工業部十号楼)

北京市書刊出版業營業登記證字第 083 号

北京市印刷一厂排印 新华书店發行

850×1168^{1/4}开本 * 印张 9^{1/2} * 255 千字 * 1,101—2,630 冊

1955年11月北京第1版第1次印刷

1957年3月北京第1版第2次印刷

定价(9) 2.30 元

前　　言

有關石油化學學說的發展，由於俄國學者和蘇聯學者進行了無數基本工作，已達到了巨大的成就。

但是一直到現今為止，還沒有專門把礦物油料化學方面的一切資料歸納起來。所以本書的作者，便在這一方面作了第一次的嘗試，希望能幫助讀者，了解有關潤滑油的化學本質及其在工作中變化等一系列問題，以及和它們有關的工藝問題。

作者的目的，並不想把礦物油料的一切問題（例如，化學組成的研究方法，有關油類品質的次要性質的研究等），都加以完整的敘述；本書所敘述的祇是其中具有重要意義的一些主要問題。

作者將衷心地感謝能對本書內容提出批評和意見的讀者。這樣，這本供大學生和在油料化學和工藝方面工作的工程師、科學工作者用的書，其缺點和錯誤便得以改正。

本書中的第一編各章，第二編的第一章和第二章，第三編的第一章，由 H.I. 切爾諾如科夫執筆；第三編的第三章、第四章和第五章，由 C.Э. 克列恩執筆；第二編的第三章和第四章，第三編的第二章，由 B.B. 羅西科夫執筆。

目 錄

| | |
|-----------|---|
| 前 言 | |
| 導 言 | 3 |

第一編 石油潤滑油餾分的化學組成

| | |
|-----------------------|----|
| 第一章 芳香烴 | 11 |
| 第二章 環烷烴 | 21 |
| 第三章 固體烴 | 33 |
| 第四章 漚青質和樹脂 | 38 |
| 第五章 環烷酸類 | 52 |
| 第六章 硫化合物 | 56 |
| 第七章 石油潤滑油餾分的性質 | 59 |
| 第八章 以烴作為原料的油的合成 | 66 |

第二編 礦物油的物理性質

| | |
|----------------------|-----|
| 第一章 內部構造 | 83 |
| 第二章 礦物油中的烴的溶解度 | 122 |
| 第三章 礦物油的粘度 | 146 |
| 第四章 礦物油的潤滑性 | 169 |

第三編 礦物油的化學性質和物理化學性質

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 第一章 礦物油抵抗氧分子氧化作用的穩定性 | 184 |
| 第二章 在實驗室條件下和在操作過程中礦物油氧化性的 比較 | 220 |
| 第三章 礦物油的腐蝕性 | 231 |
| 第四章 礦物油的〔去垢〕性 | 278 |
| 第五章 礦物油的瀰散性 | 296 |

導　　言

在斯大林五年計劃的年代內工業和農業的飛速發展，汽車、拖拉機和飛機總額的連續不斷大量擴大，發動機功率的增大，機械製造和机床製造方面的改進和革新，都需要增加石油的產量和改善石油產品的品質，特別是潤滑油的品質。

因此，研究礦物油在實用條件下工作情況的行為，其任務是巨大的。這一方面的研究非但可以指導和改善礦物油的生產工藝技術，並且還可以使得在實用中能更好地應用礦物油，這樣便可能延長發動機和機械的工作年限，降低它們的操作成本和減少修理及拆換零件的費用。

要解決有關潤滑油製造技術和應用方面的一切問題，如果不研究原料的本質和油中的烴在現代發動機和機械中的變化等問題，是不可能的。

所以，在俄國這個偉大國家中所開始並已獲得發展的礦物油料化學的研究工作，還需要繼續不斷地予以關注和深入鑽研。

俄國製造石油潤滑油工業的興起和發展是和Д. И. 門捷列夫的名字分不開的。

偉大的俄國化學家德米特利·伊凡諾維奇·門捷列夫(1834—1907)，在十九世紀的七十年代已經再三的注意到對於石油的利用不熟練，以及對於石油的各個組分還沒有充分的利用。Д. И. 門捷列夫特別着重地指出，由高加索重石油的重油可以製造潤滑油，而潤滑油在工業上的需要量，當時已在急劇地增加着。1877年Д. И. 門捷列夫由美國歸來後會寫道，如果說美國人應用古老的加工方法还能由其本雪爾凡尼亞輕石油中提煉到80%的煤油，那麼對於蒸餾時能得到70%重質殘餘物的高加索重石油，其煉油方法必須和美國人的完全不同。

潤滑油和重燈油都可用石油的殘餘物來製造，因此便不應

把殘餘物當作粗糙的燃料燒掉……。對於俄國的巴庫石油，由於它能得出很多的重質殘餘物，所以必須找尋重石油的礦物油的永久性用處]。

Д. И. 門捷列夫的這個理想，在他的指導之下，由俄國的工業家 В. И. 拉科金於工業中成功地予以實現和發展了。

俄國的礦物潤滑油的生產迅速便達到如此的成就，使得「俄國油」成為高級品質的同義字。俄國的礦物潤滑油不僅能和美國的相競爭，而且能把美國貨有力地逐出於歐洲市場之外。

彼得格勒工業學院的教授尼古拉雅·巴甫洛維奇·彼得洛夫(1836—1920)，曾於1883年的头三期工程雜誌上發表了一篇論文，題目是：「機械中的摩擦和潤滑油對它的影響」。到1886年，Н. П. 彼得洛夫又發表了新的巨著「機械中的摩擦和潤滑液体對它的影響」。這兩篇卓越的著作，分別於1884年和1889年，獲得了俄國科學院的羅蒙諾索夫獎金。

在上述的第一篇著作中，Н. П. 彼得洛夫首先發表了後來獲得世界公認的潤滑油的流體動力新型理論。這一個具有重大意義的理論，其結論曾在許多卓越的俄國學者的著作中獲得了証實和發展。

由Н. П. 彼得洛夫所研究出的流體動力潤滑理論，解答了許多在實際工作中所發生的問題，它不僅能指示出正確地利用礦物潤滑油的道路，而且能指示出設計機械和發動機中摩擦部件的正確原理。Н. П. 彼得洛夫曾說過❶：「沒有理論的照耀，便不可能達到真正完善的實際」，他所研究出的流體動力潤滑理論，便是理論和實際必須結合和發展的典型实例。Н. П. 彼得洛夫的著作，完成了在俄國建立礦物油工業和發展礦物油料化學的最初階段。

俄國的技師永遠牢記着他們的導師Д. И. 門捷列夫的話，「沒有科學的照耀，石油的前途便很黑暗」，所以在俄國的石油

❶ С.Р.賽爾吉琴科：俄國學者和俄國工程師在發展石油化學和石油工藝方面所起的作用，蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社，1949。

研究工作，由於 A.M. 布特列羅夫、B.B. 馬爾科夫尼闊夫、B. H. 奧格羅勃林、K. B. 哈里契科夫、Л. Г. 古爾維奇和其他等人的努力，很早就最為深入和廣泛的進行了。

B.B. 馬爾科夫尼闊夫是深入研究巴庫石油的第一個人。根據他的研究結果，發現了一大類被他列入於環狀結構化合物內的新烴，稱為「環烷烴」。B.B. 馬爾科夫尼闊夫指出，環烷烴是許多巴庫石油中的主要成分；但是他也指出，在其他產地的石油中當然也含有這一類烴。在他研究巴庫石油的環烷烴的卓越著作中①，B.B. 馬爾科夫尼闊夫不僅指出了這一類烴的一般性質，而且也指出了析出和分析它們的方法和合成有關的烴來確認它們的方法。後來由 M.I. 康諾瓦洛夫、Н.Д. 澤林斯基院士、C.C. 納密特金和其他人等所進行的環烷烴研究工作，更行大大地擴充了我們關於組成石油潤滑油餾分主要成分的這一類重要烴的知識。

在研究石油化學組成的初步工作中，研究工作者已經遇到了很大的困難，因為容易實行和適用於石油低沸點餾分的分餾法，已不能應用於石油的高沸點潤滑油餾分了。但是對潤滑油餾分方面的研究，却很迫切需要，因為由巴庫石油中生產礦物油的最初經驗已經指出，並不是一切的石油都是同樣良好的生產礦物油的原料。

關於這一問題，石油工作者在七十年代中已經向 A.M. 布特列羅夫徵求過意見，他曾指出，要把高沸點的石油餾分分離成各組成的烴，必須應用冷法。A.M. 布特列羅夫曾指出，要能完全和可靠地分離石油的組成，惟有找尋一批適當的溶劑才能辦到，使用了這些溶劑，一方面可以用溶解和沉澱的冷法來分離石油的組成，另一方面又完全保証其組成的烴不至於照分餾時一樣的要發生變化①。同樣的意見，後來曾獲得馬爾科夫尼闊夫和 M.I. 康諾瓦洛夫的支持；但是第一個用它來研究石油的，是 K.B. 哈里契科夫。

K.B. 哈里契科夫於 1902 年完成了並到 1903 年發表了他關

① C.P. 賽爾吉琴科（書名同上頁）。

於石油冷法分离的著作；他所用作为溶剂的是戊醇，用作为沉淀剂的是乙醇，結果能由重油中析出达 45% 的礦物油，其中烃系 C_nH_{2n} 的每一分子 中的碳原子数是 19—35。K. B. 哈里契科夫的著作中，列举了許多巴庫原料的礦物油的組成和性質，並直接指出，冷法分离不僅可用来研究石油，而且也可作为煉油的工業方法。距今 15—20 年之前，即 K. B. 哈里契科夫發表了他的著作之后的 30 年，或 A. M. 布特列罗夫指出了可以使用冷法分离石油之后的 50 年，美國人才开始知道这个方法(选择精制的冷法分离)。

哈里契科夫的工作的主要貢獻，是根据他所研究的巴庫各区石油的化学組成，指示了石油加工的最有利方向。这是偉大的俄國愛國主义学者能將理論与实际密切結合的另一个实例。

把科学硏究和俄國迫切需要的石油工業作同样深入結合的，还有另一个学者 Л. Г. 古爾維奇，他在石油的化学和工藝方面也進行了卓越的研究工作。

Л. Г. 古爾維奇对固体吸附剂（漂白土）對於石油各个餾分的作用進行了廣泛和創造性的研究。他的工作，建立了吸附剂在礦物油精制过程中工業上廣泛应用的理論基礎。

Л. Г. 古爾維奇曾詳細地和富有成果地研究了各个石油餾分在其精制过程中所应用的反应剂作用的化学歷程，例如，研究硫酸和碱的作用等，並确定了在实际工作中合理地应用它們的条件。这些为 С. С. 納密特金、Б. Г. 特契寧、Н. И. 切尔諾如科夫和其他等人所繼續和發展了的研究工作，奠定了苏联石油工業中發展和改善石油精制过程的巩固基礎。Л. Г. 古爾維奇曾研究出在將重油蒸餾出潤滑油餾分和濃縮石油殘余物时应用真空和水蒸汽的理論。因此，我們很难提出石油化学及石油工藝方面的某一部門，能够不受到 Л. Г. 古爾維奇以工业方面实际工作和理論研究來支持而得到深入研究和改善的。

Л. Г. 古爾維奇把自己的研究結果和他丰富的实际觀察，以及其他俄國学者和外國学者研究的結果，有系統列入了自己的在 1912 年出版的著作 [石油加工的科学原理] 中。这一本內容特別

丰富的書籍，共出過三版俄文版（最後的一版是在 1940 年），會翻譯成一切的歐洲文字，並且直到現在仍舊是在石油化學和工藝方面工作的每一個學者和工程師所必讀的書。

C. T. 庇略脫所進行的合成許多高分子環烷烴和芳香烴的研究工作，具有很大的科學意義。他的研究工作，雖然因他的早死而中斷，但已經提供出了很多關於潤滑油餾分中的化學組成及其物理化學性質之間關係的概念。

俄國石油學者的輝煌傳統，到蘇維埃時代又更獲得了新的發展，在格羅茲內石油科學研究所中有一大批學者表現了卓越的工作成績。由於 Л. Г. 日爾捷娃，М. П. 馬辛納，Н. А. 瓦西里也夫，А. И. 德拉屠金和其他等人的工作，獲得了有關蘇聯石油特性及其潤滑油餾分特性的豐富而實用的材料。在同一目的之下進行工作的還有：А. С. 維里科夫斯基和 С. Н. 巴甫洛娃，А. М. 普洛脫科，В. С. 吉特爾，В. Я. 馬蘇明，Д. Н. 波赫，В. Н. 羅斯吐諾夫和他人等，他們曾把有關蘇聯石油的研究工作，總結成專論。

在研究石油和許多石油加工產品中的非烴部分方面，俄國的學者也是首創者。

石油的含氧化合物（環烷酸，樹脂，瀝青質）曾由 Н. Д. 澤林斯基，К. В. 哈里契科夫，С. Т. 庇略脫，Д. О. 高爾德別爾格，Н. А. 瓦西里也夫，Н. И. 切爾諾普魯科夫和其他等人進行過詳細的研究。

上面所列舉的這些研究工作，給我們奠定了關於礦物油的物理化學性質和組成它們的烴的本質方面知識的鞏固基礎；但是由於一方面礦物油的化學組成是很複雜的，另一方面由於機械和發動機對於石油品質所提出的要求是越來越趨於嚴格，所以仍經常不斷地有新的問題發生，為了解答這些問題，還需要進行更深入和更全面的研究。

有似最初應用石油潤滑油時會要求闡明流體動力的潤滑理論一樣，現今因發動機對於潤滑油的品質要求逐年趨於複雜，故需要建立一個完全新的石油科學部門，即有關礦物油料應用的科學。這個新的科學部門的特點，是將二種似乎完全不同部門的問題作密切的結合，即將潤滑油化學與工藝和使用這種油的發動機與機械的操作問題相結合。這便是最近二十年來在潤滑油化學和工藝方面所確定的研究方向。直到不久以前，在用來評定潤滑油品質

的許多性質中，祇有一個粘度能在某種程度上表示出它的操作性質，而其餘的一切性質，則主要是在工廠中用來管理潤滑油的製造過程，或供表示原料特性之用。用來評定現代礦物油品質的性質，則完全不同，其所着重的，首先是潤滑油的各種具體的操作特性。對於現代的潤滑油來說，重要的不是它本身的凝固點，而是它在低溫度之下的流動性及啟動特性。在現代的規格中佔首要地位的，不是潤滑油的顏色、其中的樹脂含量、酸值、鈉試驗結果和其他能表示煉油廠中加工的深度和正確程度的性質，而是它的抗氧化穩定性、抗腐蝕性、防止內燃機中活塞圈燒黑的能力等。

由於這些新的需求，便要不斷地改進潤滑油的生產工藝；這樣便又要使研究潤滑油和原油的主要方向起根本的變化。

最近三十年來蘇聯在這方面所進行的具有代表性的工藝，是廣泛地開展了研究礦物油氧化性的工作，以得出評定潤滑油操作性質的新方法，以及使用添加物來改善潤滑油的各種品質，和研究添加物作用的反應歷程等工作（С. С. 納密特金，М. Г. 魯金科，А. И. 金切斯，К. С. 拉瑪雅，О. А. 吉伊曼，А. М. 庫里亦夫，Б. Г. 特契寧，Н. А. 波特科夫，К. И. 伊凡諾夫，Ю. А. 平吉維奇，К. К. 伯包克，本書作者和其他等人）。

在近年來的專門文獻中，大量發表着有關在各種發動機和機械（飛機和汽車的汽化器式發動機，各種用途的柴油機，蒸汽渦輪機，壓縮機等）中潤滑油的應用問題。

解答這些基本問題的方法，是研究潤滑油的化學組成和組成潤滑油的烴與含氧化合物的性質，以及研究各種用途的潤滑油的物理化學性質和操作特性。

本書力圖將最近年代內所進行的有關潤滑油化學本質和組成潤滑油的烴的構造與性質的研究，以及對於潤滑油的操作性質及其改善方法的研究加以總結。

本書的題目「礦物油料化學」似乎祇適用於第一編的各章；但是實際上，書中所討論的一切其他問題，也都是廣義的礦物油料化學的一些新的章節；因為廣義的化學中所包括的，不應僅是礦物油料中烴的構造和性質的問題，而且也要包括進外力對於礦物油的作用，礦物油本身對於機械和發動機部件的作用，以及更重要的一個新的問題，即怎樣使用化學活性的物質作為添加物，來改善礦物油的性質的問題。

第一編 石油潤滑油餾分的化學組成

由石油所製成的潤滑油，係烷烴、環烷烴、芳香烴和環烷芳香烴以及這些烴的含氧、含硫和含氮衍生物的混合物。

烴是潤滑油的主要成分，所以研究潤滑油的化學組成以及由石油所析出的各個烴的構造，是石油化學的重要對象之一。

在這一方面所以極端需要進行廣泛和深入的研究，不僅是為了解決和礦物潤滑油生產有關的問題，而且也是為了要解決潤滑油餾分進一步加工（作動力燃料製造和有機合成的原料）的問題。

石油的極其複雜的組成，使得研究它的化學組成時會遇到巨大的困難。

研究潤滑油餾分的化學組成，則更不容易；因為隨著蒸餾餾分沸點的升高，由於其中各個化合物異構體數量的增加而使餾分更加複雜化，所以要把各類的烴分離並析出比較純粹的單體烴便越為困難。

B.B. 馬爾科夫尼闊夫，Н.Д. 澤林斯基，C. C. 納密特金和他們的學生們對巴庫石油的卓越研究，已能闡明石油低沸點餾分化學組成的主要特點。後來梅別里曾分別研究了巴庫石油和美國石油的重餾分；他的研究結果，提供了關於這個餾分的化學本質的一般性概念。他所得出的結論是，隨著潤滑油餾分沸點的增加，環烷烴分子環的數量便增加。石臘基石油中環烷烴所具有的環數，比由重石油中相應的餾分中所析出的環烷烴為少。Л.Г. 古爾維奇研究了巴拉罕輕石油的各個餾分後，也得出了類似的關係。1927—1930年內在格羅茲內石油科學研究所中所進行的大規模集體研究工作，更將有關潤滑油餾分中環烷烴構造的一般概念，和有關其中烷烴與芳香烴性質的非常約略的資料，加以大大地擴充。這些研究工作，係在深入鑽研測定潤滑油餾分中的系組成及

石油高沸點餾分中主要烴系的構造的方法之後進行的。根據了這些資料，我們已經能够獲得關於礦物油的化學組成和關於各地石油在這方面的主要差異的概念。

格羅茲內石油科學研究所的研究工作，造成了能用系組成來表示由不同石油所得出的礦物油的特性的可能性；同時指出，樹脂質重石油的潤滑油餾分中，比對應的含樹脂少的輕石油的潤滑油餾分中有較多的芳香烴含量和較少的烷烴含量。研究了蘇聯石油中所析出的各個環烷烴餾分後指出，潤滑油中也含有環烷烴，其組成約略地可認為是十氫化萘和十四氫化蒽等的烷基衍生物。輕石油潤滑油餾分中所含的環烷烴，其環數很少，但烷基鏈較長；而重石油中所含有的環烷烴，則都含有三至四個環，但烷基鏈較短。潤滑油餾分中的低沸點芳香烴，係苯和萘或聯苯的烷基衍生物；而沸點較高的芳香烴，則係二環或三環芳香烴的衍生物。

Л.Г. 日爾捷娃和 H.A. 瓦西里也夫關於石臘與地臘的結構和性質的研究，以及較後的 C.C. 納密特金和 C.C. 尼峯托娃的研究，都可能用來闡明這些烴的根本差異。

後來，Н.И. 切爾諾如科夫和 С.Э. 克列恩研究各種不同石油的高沸點烴的氧化過程並得出結論，認為在重石油的潤滑油餾分中含有大量的兼有環烷烴和芳香烴性質的混合烴。此後羅西尼又由美國的彭加城的石油中也析出這一類型的烴。

所以說，關於潤滑油餾分中烴的構造業已獲得了新的資料。

研究烴的構造和潤滑油餾分組成的下一階段工作，基本上可從兩個方向進行。其中之一，是先合成高分子芳香烴、環烷烴和烷烴，研究它們的物理性質和化學性質，然後把這些性質再和石油中所析出的某一餾分的烴的性質相比較。這個方法，曾在 B.B. 馬爾科夫尼闊夫、H.Д. 澤林斯基及其學派的研究工作中一再應用過，並在 C.C. 納密特金、E.C. 保克洛夫斯基、E.A. 魯賓遜和 C.C. 尼峯托娃、C. 庇略脫及其共同工作者的工作中極廣泛地使用着。在 Н.И. 切爾諾如科夫和 С.Э. 克列恩的研究工作中，以

及某些外國学者(米克斯克、希斯勒及其共同工作者和其他等人)的工作中，也都应用过和它類似的方法。

根據这些工作的結果，可以更深入地瞭解石油高沸點餾分中烴的構造，並可能示出烴的組成和構造對於潤滑油的物理性質和化學性質的影响。

另一個研究烴的構造和潤滑油餾分的化學組成的方法，是应用物理分析法。這個方法首先被廣泛地应用於格羅茲內石油科学研究所，同時也在航空燃料及潤滑油中央研究所中 Л.Г. 日爾捷娃和 A.C. 維里科夫斯基領導之下的集体研究工作中以及一系列外國学者的工作中应用过。

把这个研究方法和上述的另一個研究方法相配合，便能使我們關於石油潤滑油餾分性質方面的知識更行深入。

雖然在上述的範圍內所進行的研究工作已經很多，但是在任何方面都还不可以認為業已滿意。

在研究和潤滑油应用於現代發動机与机械中時的性質有關的許多問題中，我們感覺到我們對於各地石油的潤滑油餾分的組成与構造方面的知識还很不够。在表示礦物油組成和構造的一系列問題中，不同的学者之間也存在着分歧。当然，这是由於現有的資料还不足够完全的結果。所以在这一方面的工作，需要更廣泛地開展，和利用一切的現代物理方法和化学方法作更深入的研究。

第一章 芳 香 煙

在一切的石油中，都有芳香烴的存在。但是由高沸點餾分所含有的單体烴中祇能析出萘及其隣近的同系物：1-甲萘，2-甲萘，2,6-二甲萘。在石油的煤油餾分中，也含有全部这些烴。

由石油的各個餾分中，不能析出和確認出任何一种含有三环的芳香烴。

因此，只可能非常約略地提出有關石油潤滑油餾分中所含的芳香烴的可能性質和構造的概念。

這些概念，主要是根據所析出的混合芳香烴之間接物理特性，以及其某些化學反應而得到的。

能決定芳香烴本質的物理性質中，最能表示出其特徵的，首先是光譜分析。所遺憾的是，這個方法還沒有推廣到用來研究石油高沸點餾分。在這一方面的若干試驗❶ 已經可能確定出在重石油的錠子油餾分中所含有的芳香烴的性質。

這些試驗的內容是：在紫外光之下，研究由瀝青基石油錠子油餾出物中所析出的芳香烴餾分的吸收光譜。把被試驗油樣的吸收曲線，和化學純的萘、菲、蒽、蘚的吸收曲線相比較，結果就得出表1所示的關於芳香烴組成的結論。

錠子油各個餾分中芳香烴的組成

表1

| 號 數 | 沸點，°C | 芳 香 煙 的 組 成 |
|-------|---------|---------------------|
| 1和2 | 260—300 | 60—80% 蘚衍生物，可能有苯衍生物 |
| 3和4 | 300—350 | 80% 蘚衍生物，有菲衍生物存在 |
| 5和6 | 350—370 | 菲衍生物很少，有大量的蒽衍生物 |
| 7,8和9 | 370—400 | 大量的菲衍生物和多環芳香烴衍生物 |

這些數據可以毫無疑慮地証實了，在石油潤滑油餾分中不僅有萘衍生物，而且也有菲衍生物。

格羅茲內石油科學研究所的研究工作指出❷，在石油的高沸點餾分中也含有蒽衍生物和多環芳香烴衍生物。在上述的崔培和福根斯的著作中，他們也敘述了對錠子油所析出的芳香烴的熱裂化產品的分析結果。

這個分析指出，在熱裂化產品中除掉萘和菲的衍生物之外，也

❶ 崔培和福根斯：「燃料化學」，16卷，9期，161頁，11期，203頁（德文原本），1935。

❷ 石油的化學組成。格羅茲內石油科學研究所報告，1931年，206頁以次。

有蒽和蘿的衍生物。

某些學者否定在石油潤滑油餾分中有那種烴的衍生物存在，如聯苯衍生物和芳香核經過烷基相結合的烴的衍生物。但是根據對下述潤滑油析出的芳香烴高沸點餾分氧化的研究結果，可以毫不懷疑地指出，在其中存在二苯甲烷（乙烷、丙烷等）和三苯甲烷的衍生物①。

在格羅茲內石油科學研究所的報告②中，曾指出由石油潤滑油餾分所析出的芳香烴的約略性質。其數據示於表2。

石油各個餾分中芳香烴的組成

表2

| 沸點間隔, °C | 比 重 間 隔 | 由不同石油中析出的芳 香烴的最可能分子式 | 可能的系名 |
|----------|-------------|-------------------------------------|--------------------|
| 350—400 | 0.977—0.991 | $C_nH_{2n-9.4}$ — $C_nH_{2n-9.6}$ | 苯衍生物和萘衍生物 |
| 400—450 | 0.998—1.032 | $C_nH_{2n-10.4}$ — $C_nH_{2n-13.4}$ | 苯衍生物，萘衍生物 和蒽衍生物 |
| 450—500 | 1.020—1.035 | $C_nH_{2n-12.3}$ — C_nH_{2n-15} | 萘衍生物和蒽衍生物 |
| 500—550 | 1.030—1.045 | $C_nH_{2n-16.3}$ — C_nH_{2n-18} | 同上 |

這些結果，都是研究用甲醇析出的芳香烴而獲得的，甲醇要先為亞硫酸酐所飽和。如我們以後所確認的，以及根據這些工作者的數據來看，用這個方法根本並不能把石油潤滑油餾分中所含有的芳香烴全部都吸取出。用這個方法，就不能吸取出含有較長烷鏈的烴。根據格羅茲內石油科學研究所所析出的芳香烴的比重數據看出，它所析出的祇是含有較短烷鏈的烴，因為含有較長烷鏈的烴，例如三辛苯，其比重是0.857，辛萘的比重是0.940③。因此，這些數據便根本不能表示出潤滑油餾分中的全部芳香烴。

根據芳香烴的含量，就可很鮮明地來區別石油。普通含樹

① Н.И. 切爾諾如科夫和 С.Э. 克列恩：「礦物油的氧化性」，143—154頁，阿塞拜疆石油出版社，1936。

② 格羅茲內石油科學研究所報告，1931和1935。

③ C.C. 納密特金和 C.C. 尼峯托娃，見 Н.И. 切爾諾如科夫和 С.Э. 克列恩：「礦物油的氧化性」，240頁，阿塞拜疆石油出版社，1936。

脂少的輕石油中所含有的芳香烴，遠比樹脂質重石油中所含有的為少。普通用苯胺點的方法測定出的石油潤滑油餾分中的芳香烴含量，並不能表示出這一類烴的真实數量，因為在高沸點的餾分中，芳香核邊上的單位烷鏈數值，增加得很大。單位烷鏈數值的增加，使這類化合物被硫酸，特別是選擇溶劑所吸收的數量大大地減少。此外，長鏈烷基取代物的苯胺點，其數值約略地接近於純烷烴的數值。

在表 3 中，示出 A.Ф. 德勃梁斯基① 所進行的在芳香核中和側鏈中物質數量分佈的計算。

物質在芳香烴中的分佈

表 3

| 沸點間隔, °C | 分子量 | | | 核的質量對整個分子質量的比例, % |
|----------|-------|-----|-----|-------------------|
| | 整個芳香烴 | 核 | 鏈 | |
| 550—400 | 265 | 128 | 137 | 47 |
| 400—450 | 310 | 145 | 165 | 47 |
| 450—500 | 365 | 160 | 295 | 44 |
| 500—550 | 420 | 178 | 242 | 43 |

這些數據，係根據各個餾分的分子量平均值(對於不同的石油，波動很小)所組成的；核的類型約略地是一環、二環和三環的核。這些數據可以毫無疑義地指出，隨著潤滑油餾分的沸點增加，烷基取代物的單位數值便增加。

芳香烴和環烷烴沸點的增加，可能是由於芳香核數量的增加，也可能是由於側鏈數量和長度的增加而引起的。

例如，由格羅茲內石臘基石油的各個餾分中所析出的芳香烴，具有示於表 4 中的物理性質和組成。

這個實例指出，芳香烴沸點的增加，主要是由於側鏈中碳原子數的增加而引起的。

① A.Ф. 德勃梁斯基：「石油地球化學」，192 頁，蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社，1948。