

润滑油和燃料添加剂的 化学和工艺学

〔苏联〕A.M. 库利叶夫

石油工业出版社

润滑油和燃料添加剂的 化学和工艺学

〔苏联〕A. M. 库利叶夫
海 戈 等 译

石油工业出版社

本书较系统地论述了润滑油应用的各类添加剂的化学组成、结构与其作用效果的关系，比较详细地介绍了各类添加剂的作用机理及其目前的研究状况，简述了各类添加剂的合成和应用问题。从本书所引用的资料，对苏联润滑油和燃料添加剂的发展水平可有一个概括的了解。

本书适于炼油厂、生产和研究添加剂的工厂和科学研究单位的工人和工程技术人员阅读。也适于有关高等院校的学生阅读。

А. М. КУЛИЕВ
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРИСАДОК К
МАСЛАМ И ТОПЛИВАМ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» МОСКВА 1972

润滑油和燃料添加剂的化学和工艺学

海戈等译

石油工业出版社出版

(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本787×1092¹/₃₂印张13¹/₂，字数292千字印数1—7,750

1978年10月北京第1版 1978年10月北京第1次印刷

书号15037·2007 定价1.40元

译 者 的 话

随着发动机技术的发展和进步，对燃料和润滑油质量的要求愈来愈高。改善润滑油和燃料质量的重要手段是应用各种功能的添加剂。因此，研究添加剂的合成、应用和作用机理是润滑油、燃料生产和使用的重要课题。近六十余年来，添加剂的化学和工艺学已逐渐成为化学科学领域一个重要分支。

A. M. 库利叶夫所著《润滑油和燃料添加剂的化学和工艺学》比较系统地论述了润滑油应用的各类添加剂的化学组成、结构与其作用效果的关系，比较详细地介绍了各类添加剂的作用机理及其目前的研究状况，可供生产、研究和应用添加剂的单位的工人和技术人员阅读，也适用于有关高等院校的学生参考。

本书在翻译中发现的明显错误之处已加译（校）者注。各章后所附的参考文献所缺之项为原著漏缺。

本书前十章为海戈同志译，后两章为兰严同志译。许敬文同志对全书译稿进行了校正。此外，还请茂名石油公司朱百善等同志对该书译文进行了审阅和校正。

限于译者水平，本书错误在所难免，希读者批评指正。

译者

一九七八年元月

目 录

第一章 润滑油的抗氧化和抗腐蚀添加剂	1
第一节 烷基酚型抗氧化剂.....	4
第二节 含氮抗氧化剂.....	10
第三节 含氮和羟基的抗氧化剂.....	16
第四节 含硫抗氧化剂.....	26
第五节 含硫、氮抗氧化剂.....	38
第六节 含磷抗氧化剂.....	42
第七节 含氮、磷抗氧化剂.....	43
第八节 含硫、磷抗氧化剂.....	44
第九节 含氮、硫和磷的抗氧化剂.....	53
第十节 抗氧化和抗腐蚀剂的作用机理.....	63
参考文献.....	72
第二章 润滑油的清净剂和分散剂	79
第一节 油溶性磺酸盐添加剂.....	79
第二节 羧酸盐添加剂.....	94
第三节 丁二酰亚胺添加剂.....	97
第四节 清净和分散剂的作用机理.....	105
参考文献.....	112
第三章 润滑油的抗磨和极压添加剂	119
第一节 含硫添加剂.....	121
第二节 含氯添加剂.....	126
第三节 含硫、氯添加剂.....	130
第四节 含氯、磷添加剂.....	136
第五节 含硫、磷添加剂.....	139
第六节 含硫、磷、氯添加剂.....	144
第七节 含氮和其它活性元素的添加剂.....	151

第八节 减摩和抗磨添加剂的作用机理·····	156
参考文献·····	168
第四章 润滑油增粘剂·····	172
参考文献·····	179
第五章 润滑油降凝剂·····	183
第一节 概述·····	183
第二节 降凝剂作用机理·····	187
参考文献·····	191
第六章 润滑油的有机硅抗泡沫剂和复方含硅润滑油·····	195
参考文献·····	205
第七章 防锈剂·····	207
第一节 润滑油防锈剂·····	207
第二节 原油和地层水用缓蚀剂·····	214
参考文献·····	223
第八章 润滑油多效添加剂·····	226
第一节 以烷基酚和甲醛缩合产物为原料的 烷基酚型添加剂·····	227
第二节 苯酚硫酸型添加剂·····	235
第三节 含磷、硫聚合添加剂·····	241
参考文献·····	252
第九章 活塞式内燃机润滑油的添加剂配方·····	256
第一节 发动机油的分类·····	256
第二节 发动机油添加剂配方的研究·····	259
第三节 含添加剂发动机油配方的评定方法·····	261
参考文献·····	278
第十章 苏联添加剂和润滑油配方的综合特性·····	279
参考文献·····	305
第十一章 润滑油添加剂的工艺学·····	307
第一节 概述·····	307

第二节	磺酸盐添加剂的制造	310
第三节	以烷基酚及其衍生物为基础的添加剂的制造	315
第四节	含硫、磷添加剂的制造	329
第五节	增粘剂和降凝剂的制造	343
第六节	添加剂生产过程的改进	348
	参考文献	365
第十二章	燃料添加剂的合成和研究	367
第一节	抗氧化剂和分散剂	369
第二节	抗积炭添加剂	382
第三节	抗腐蚀剂	393
第四节	消烟剂	401
	参考文献	411

第一章 润滑油的抗氧化 和抗腐蚀添加剂

润滑油在发动机里长期工作的重要特性之一乃是抗高温氧化安定性。润滑油在使用过程中的质量变化主要取决于润滑油的化学组成、润滑油对空气中氧和高温作用的稳定程度、金属表面和反应产物的作用，以及发动机的结构和工作条件。由于现代发动机具有较高的工作温度、相当高的气体压缩比、高功率和高转速，使其轴承承受相当大的负荷，从而使润滑油在汽缸里长期工作的可能性大为降低。

矿物油是由石蜡烃、环烷烃、芳香烃和环烷-芳香烃以及其含氧、硫、氮的衍生物所组成的混合物。润滑油在发动机工作时要经受深刻的化学变化——氧化、聚合、烷基化、分解等，结果形成焦炭、胶质、沥青质及其它物质。生成的这些不希望的化合物给发动机的正常工作带来困难：它们沉积在活塞、活塞环、环槽以及发动机的其它零件上，往往造成发动机咬缸和损坏。在发动机长期工作中，这些生成物还会使润滑油的质量变坏，从而使发动机磨损加快，功率降低。润滑油的氧化产物还能引起发动机零件的腐蚀。

润滑油在发动机里的氧化速度受制造发动机零件的金属（钢、铜、铅、锌、锡、铝、镉、银、镍、铬及其它）的影响。一些金属对润滑油的氧化过程具有明显的催化作用，而其它金属的催化作用则较弱。铁和铜以及它们的化合物是最强的氧化催化剂。润滑油组分的初步氧化产物也能够促进深

度氧化。它们也能与金属作用，形成能加速氧化过程的物质。譬如，曾经证实，环烷酸盐，特别是环烷酸铅和环烷酸铜对油的氧化具有催化活性。

在润滑油中加入能在金属表面形成保护膜的特殊物质，可以防止酸性氧化产物与金属表面起作用，即可排除金属的催化作用。

温度对润滑油氧化的影响很大^[1]：温度升高会加速初期氧化产物的进一步转化。在低温下生成的主要是过氧化物，而在高温下，氧化产物进一步转化，生成深度氧化的产物。

润滑油在发动机工作条件下的安定性，还取决于润滑油的烃类和各种含硫、氮、氧等物质的结构和性能。不同类型和结构的烃类，在安定性上的差别是很大的；另外，混合烃的氧化与纯单体烃的氧化也大不相同。因此，润滑油的氧化过程是相当复杂的。

不带侧链的芳香烃(苯、萘、蒽、菲、联苯等)对空气中氧的作用是非常安定的。甚至在高温高压条件下其变化也甚微。而带有脂族烃基侧链的和多环的芳香烃的安定性则低于单环和双环芳香烃^[1]。芳香烃的安定性随其侧链数的增加和侧链增长而下降。叔碳原子的存在、不对称的结构和复杂分子结构也能降低氧化安定性。环烷-芳香烃比结构相似的芳香烃更易于氧化。环烷烃的安定性也低于芳香烃，并且，随着侧链数和分子量的增加也能降低环烷烃的安定性。而石蜡烃的安定性是相当高的，只在高温下才起氧化作用。

组成润滑油的各种烃类的比例对氧化具有很大的意义。曾经发现：在石蜡烃和环烷烃的混合物中含有一定量的芳香烃，则这些芳香烃在氧化时形成的酚类化合物能够自动减缓氧化过程。显然，在这种情况下主要有两种反应在竞争；环

烷烃和石蜡烃转化成具有氧化催化作用的产物，结果发生了自动催化过程。相反，芳香烃在氧化过程中生成的产物则倾向于阻止环烷烃和烷烃的氧化，使氧化速度减缓。所以，所谓“自动减缓”的意思就是依靠氧化产物本身改变氧化反应进程和降低氧化速度的反催化作用。

看来，天然抗氧化剂，或是专门添加的添加剂和反应中形成的抗氧化剂，都能防止或阻碍链式反应，从而防止烃类混合物的迅速氧化。作为抗氧化剂的化合物的效果，取决于它们转化成能够减缓氧化的产物的性质和生成速度。抗氧化剂通过不同的途径起作用：一些抗氧化剂能延长氧化诱导期，另一些能在金属表面形成保护膜，从而防止金属表面的催化作用。

制备抗氧化安定性良好的润滑油，不仅要选择高效的抗氧化剂，而且，提高基础油对抗氧化剂的感受性，也是非常重要的。实践证明，使用抗氧化剂对于未精制的润滑油是没有什么效果的。因为未精制的油中往往含有一些有害物质（沥青类化合物及其它），它们甚至能使最好的抗氧化剂失去作用。然而，这些有害物质可以用适当的精制方法完全除掉。润滑油的精制问题（包括精制方法和精制深度）是很重要的，它曾是许多科学和生产的研究对象^[2,8]。本书不打算就提高润滑油对抗氧化剂感受性的问题作详细叙述，而仅仅说明感受性是添加剂有效作用的保证。

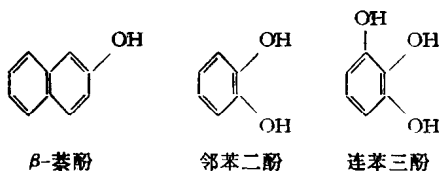
必须指出，某些类型的化合物加入润滑油中能同时改善润滑油的几种性能。譬如说，许多抗氧化剂同时也是润滑油的抗腐蚀剂。因为腐蚀实际上是氧化的结果，抗氧化剂和抗腐蚀剂对润滑油的作用在许多方面是相似的，所以很难严格区分。

用作抗氧化和抗腐蚀添加剂的化合物主要是一些含硫、氮、磷和金属有机化合物以及各种烷基酚。除此之外，还可使用分子中同时含有磷、硫（或硫与氮）的化合物以及含有不同官能团的酚化物（氨基酚、萘酚、萘胺等）。下面详细介绍这些物质。

第一节 烷基酚型抗氧化剂

在抗氧化剂中，应用最广的是烷基酚型化合物。这类化合物主要用作传动油和其它低粘度油的抗氧化剂。但是，对于与氧接触和有其它影响烷基酚氧化过程的因素存在的条件下，在高温高压下工作的润滑油，烷基酚并非总是适用的。

业已证实，无烷基取代的一元酚和多元酚，以及一元萘酚和多元萘酚作为抗氧化剂的效果是比较小的^[1]。其中有抗氧化能力的只有 β -萘酚、邻苯二酚和连苯三酚：

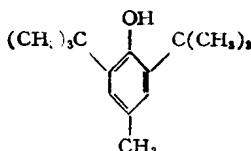


在苯环上引进烷基取代基，能使酚类化合物的抗氧化性能显著提高。例如，在酚的分子里引入一定结构的烷基，便可使之变成有效的抗氧化剂。并且二烷基酚比单烷基酚的活性更大。对酚类抗氧化剂的最初研究中就已发现，取代基的结构和它在分子中相对于羟基的位置，对酚类的抗氧化活性有很大的影响。

烷基酚型抗氧化剂的效果主要取决于它在氧化过程中所形成的苯氧基的安定性和羟基的极性。苯氧基的安定性随着

处在 2、6 位置上的烷基的空间屏蔽能力的增强而提高。而烷基的屏蔽能力随着它们体积的增大而增强（如甲基的屏蔽能力小，叔丁基的屏蔽能力较大）。烷基酚中羟基的极性与对位取代烷基的特性有关：给电子取代基能降低极性，而受电子取代基则能提高极性。虽然在对位上的烷基的给电子能力一般随烷基碳链的增长（如，从甲基到叔丁基）而增加。但实验证明^[10,11]，具有对位甲基（对羟基而言）的烷基酚具有最高的抗氧化性能。由此可以推断，烷基酚化合物的活性还和其它因素有关。特别可预料，原有苯氧基的转化产物对氧化也会有影响^[12]。

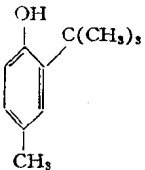
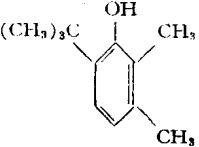
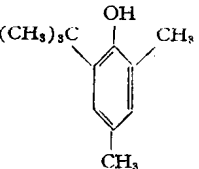
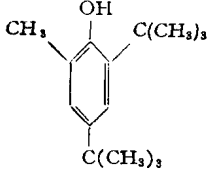
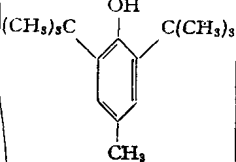
由此可见，在三取代的酚类中，在 4 位置上带有甲基和 2、6 位置上带有叔丁基的烷基酚即：4-甲基-2,6-二叔丁基酚具有最好的抗氧化性能。这一点已为测定各种烷基酚的相对抗氧化效果的实验数据所证实（表 1）。抗氧化剂的效果是按照氧化诱导期（在 100℃，7 大气压氧气下进行测定）和在透平油中酸类的生成速度来评定的。在所研究的化合物中，从诱导期来看，最有效的是 2,4-二甲基-6-叔丁基酚。但是，若从降低在透平油里酸类生成速度来看，这种化合物的效果几乎比亚诺低 50%。



4-甲基-2,6-二叔丁基酚（亚诺）

所以，亚诺得到广泛的工业应用。目前正大规模生产（用异丁烯使甲酚烷基化），并按 0.2~0.3% 的比例添加到润滑油中。但在低粘度润滑油中这种添加剂在上述加入量范

表 1 烷基酚的抗氧化效果

烷基酚	分子式	相对抗氧化效果 (按下列文献数据)			
		[13]	[14]	[15]	[16]
4-甲基-2-叔丁基酚		0.80	—	0.71	0.24
2,3-二甲基-6-叔丁基酚		0.75	—	—	—
2,4-二甲基-6-叔丁基酚		1.28	2.00	1.69	0.54
2-甲基-4,6-二叔丁基酚		0.46	0.75	0.47	0.24
4-甲基-2,6-二叔丁基酚(亚诺)标准		1	1	1	1

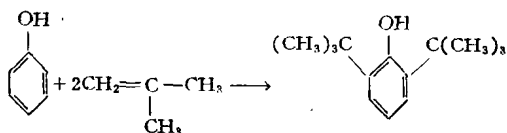
围只适用于相对低的温度（150℃以下）。而当温度达到175~180℃时，此种添加剂的效果就已经很差了。为了在高温条件下达到一定的抗氧化效果，就必须增加亚诺的加入量（见表2）。

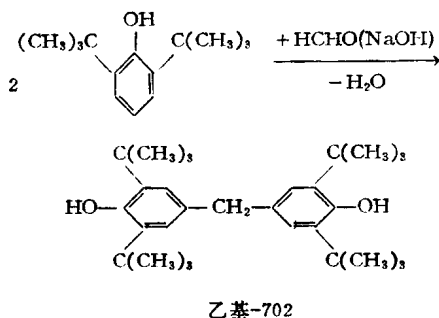
表2 亚诺对润滑油抗热氧化稳定性的影响
(按BTI方法在175℃下氧化)

添加剂加入量 %	MK-6 (安纳斯塔西原油)		MC-6 (杜马兹原油)	
	酸值 毫克KOH/克	沉 淀 %	酸值 毫克KOH/克	沉 淀 %
0.0	1.92	1.61	1.64	1.33
0.5	1.62	1.24	0.26	无
1.0	1.08	0.44	0.20	无
1.5	0.50	无	0.12	无
2.0	0.21	无	0.11	无
3.0	0.50	无	—	—
4.0	0.34	无		

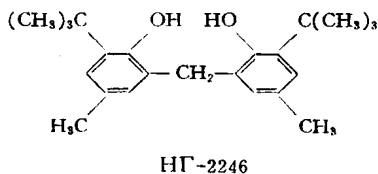
在研究过的其它烷基酚抗氧化添加剂中，值得指出的有4-氯-2,6-二叔丁基酚^[17]和烷基萘酚，它们的抗氧化效果甚至超过亚诺^[18]。

烷撑-双烷基酚型抗氧化剂也是一种具有实际意义的抗氧化剂，例如，4,4'-甲撑-双-2,6-二叔丁基酚^[19]，又称为乙基-702[Ethyl-702]。这种添加剂是先用异丁烯使苯酚烷基化，再将所得的产品在碱性介质中与甲醛缩合取得的，其反应式如下：



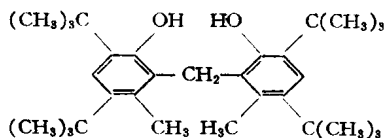


B. И. 伊沙古良茨和他的助手们对另外一些烷撑双烷基酚型添加剂进行了合成和研究^[13,20]。其中作为抗氧化剂应用最广泛的是2,2-甲撑双4-甲基-6-叔丁基酚——HГ-2246 添加剂：



HГ-2246 添加剂的合成分两步进行：先将对-甲酚在阳离子交换树脂（KY-2 催化剂）存在下用异丁烯进行烷基化，而后在浓盐酸存在下将所得产品与甲醛缩合。

还合成了2,2-甲撑-双-3-甲基-4,6-二叔丁基酚^[13,20]。



它的合成是在阳离子交换树脂（KY-2 催化剂）存在下用异

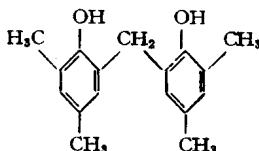
丁烯使甲酚烷基化，而后再将3-甲基-4,6-二叔丁基酚在浓盐酸存在下于70℃与甲醛缩合。

所得的化合物作为润滑油抗氧化剂的效果见表3。

表3 烷撑-双烷基酚型添加剂对润滑油安定性的影响
(按BTI法在175℃下氧化)

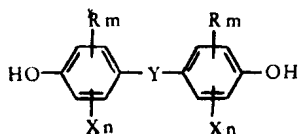
	氧化油分析	
	酸 值 毫克KOH/克	沉 淀 %
由苏联东部原油生产的变压器油(ГОСТ 10121-62) 无添加剂	0.56	0.04
加0.3% 2,2'-甲撑-双-3-甲基-4,6-二叔丁基酚	0.08~0.09	0.07
MC-6油(杜马兹原油) 无添加剂	1.82	1.70
加0.75% 乙基 702	0.34	0.02
加0.75% НГ-2246	0.34	0.35

作为矿物润滑油和合成润滑油的抗氧化剂有人推荐使用
2,2'-甲撑-双-4,6-二甲基酚^[21]



或其钙盐和钡盐，其用量为0.0001~1% (重)。

还有人介绍了一种有效的抗氧化剂——烷基化双烷基酚，其结构式如下^[22]：



式中 Y———CH₂———或—S———基；

X——卤素；

R——C₄~C₈的叔烷基；

m ≥ 1；

n ≥ 0。

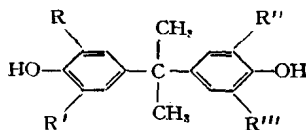
这种双烷基酚可以与1~10% 清净剂和0.01~2% 如下分子式的有机亚磷酸酯混合，以0.01~2% 的浓度加入润滑油中：



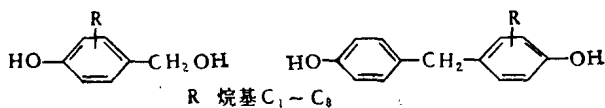
式中 Z——O 或 S；

x + y = 3 (x ≥ 2)。

还介绍了4,4'-异丙撑-双-烷基酚的甲基、叔丁基和叔辛基的衍生物^[23]：



和其它烷基酚型化合物^[24]，如：



最后还须指出，由烷基酚与 α 或 β 位置上带有双键的不饱和醛（最好是丙烯醛、巴豆醛或肉桂醛）缩合所制取的三-羟基苯丙烷^[25]，也可以用来作为润滑油的抗氧化剂。

第二节 含氮抗氧化剂

作为抗氧化剂，含氮化合物也有很大的意义。其中获得