

张景河 等编著
韩长宁 审

现代润滑油与 燃料添加剂

中国石化出版社

现代润滑油与燃料 添 加 剂

张景河 等编著

韩 长 宁 审

中 国 石 化 出 版 社

前 言

近半个多世纪以来，为了提高各种石油产品的性能水平，石油产品添加剂经过长期地研究开发与生产实践，已逐步成为一个独立的石油化学品门类。在炼油工业比较发达的国家里，石油产品添加剂已成为化学工业的重要分支。80年代初，国外石油产品添加剂的总产量，估计每年超过2000 kt，产值约为30亿美元以上。其中润滑油添加剂约占2000 kt，其余为燃料添加剂。

表1中列出，80年代初国外生产石油产品添加剂的主要公司名称及产量情况。这些产量中大多数是润滑油添加剂，燃料添加剂只占一小部分。

从表1可知，国外生产添加剂的主要厂家有七、八家，其中Lubrizol与Exxon两家最大，约占总产量一半以上。虽然其中一些厂家并非专门经销添加剂，然而，从添加剂的研究开发生产直到销售，它们均是独立的专门机构。这些厂家从事添加剂生产的时间均比较长，因此，这些公司的产品质量均具有一定的水平，而且在品种上各具特色。

石油产品中所用添加剂较多的还是润滑油，其次是燃料类如汽油、煤油及柴油等。石蜡与沥青也需要添加剂，但从数量与品种上说不是很多。

一、润滑油添加剂

60~70年代末，国外润滑油添加剂发展较快。根据60年代下半叶以来的统计资料，润滑油平均年增长率均为4%左

表 1 国外主要添加剂公司的产量^①

序号	公 司 名 称	产 量 kt/a	各公司所占, %	注
1	留勃里佐尔 Lubrizol	580	29	
2	埃克森 Exxon	480	24	
3	雪弗龙 Chevron	260	13	该公司下属 Oronite生产
4	阿莫柯 Amoco	120	6	
5	德士古 Texaco	120	6	
6	壳 牌 Shell	120	6	
7	罗姆哈斯 Rohm & Haas	120	6	
8	埃德温库珀 Edwin Cooper	100	5	已属Ethyl公司
9	其它, Mobil 莫比尔 Witco 威特科 Du Pont 杜邦	100	5	
合计		2000	100	

①此表所列数字为1979~1980年统计, 其中不包括抗爆剂烷基铅的数量。

右, 而添加剂年增长率却为7~8%。其中美国更为明显, 润滑油的年增长率平均为1.5%, 而添加剂则为5~6%。润滑油产量增长很少, 添加剂却大幅度增长, 说明在这一段时间里, 西方国家的润滑油在性能水平上, 发生了较大的变化。仅以美国1965~1980年间各级柴油机油的销售情况为例, 见

表2所示。

表 2 美国1965~1980年各级柴油机油销售额, %

年份	CD 级	CC 级	CB+CA 级
1965	16	19	45
1970	29	49	22
1976	44	46	10
1980	47	43	10

从表 2 数字可以看出, 美国从1965年开始用了约10年的时间, 市场上出售的柴油机油, 由CB+CA级低档油为主的情况, 到了1976年市场上高档柴油机油 (CC+CD级) 已占约90%。汽油机油则经历了1964年, 1968年与1972年汽车车型的更新换代, 也同样完成了由低档到高档汽油机油的转变, 即由SC级发展到SD、SE, 以及尔后的SF级。与此同时, 添加剂产量则逐年激增。这一事实有力地证明, 在发展高档润滑油过程中, 添加剂的应用起着决定性的作用。

润滑油添加剂的品种构成, 取决于油品的性能要求与使用量。据统计其中75%以上用于内燃机油, 其余用于齿轮油、汽轮机油、液压油等工业润滑油, 少数用于金属加工用油。美国与日本1979~1980年间, 润滑油添加剂的品种构成列于表 3。

表 3 中的数字表明, 金属清净剂与无灰分散剂, 占添加剂总量的一半以上, 特别是无灰分散剂, 70年代大幅度增长, 几乎与金属清净剂产量相当。这是润滑油添加剂70年代在品种构成上的重大变化。丁二酰亚胺类型无灰分散剂的问世, 不仅较好地解决了长期存在的汽油机运转过程中的低温

表 3 美、日润滑油添加剂的品种构成

添 加 剂 品 种	美国 (1980年)	日本 (1979年)
清净分散剂, %	60	50
抗氧抗腐剂, %	15	10
粘度指数改进剂, %	15	20
抗磨剂, %	}	10
其 它, %		10

油泥问题, 而且使内燃机油添加剂配方发生了质的变化。克服了过去只用金属清净剂的一些缺点, 减少了配方中添加剂总用量, 而且配出的内燃机油的综合性能进一步提高。

工业润滑油所用添加剂如极压抗磨剂、抗氧剂、防锈剂等等, 70年代以后也出现了不少新的品种, 提高了油品性能水平。毕竟由于用量有限, 未能给品种构成上带来明显的变化。

在添加剂应用技术上, 一个重要的发展是研究其复合效应, 发展添加剂复合配方。到目前为止, 多数厂家越来越多地销售复合添加剂。其优点是发挥添加剂的综合性能, 减少总剂用量并为使用与贮运带来方便。

二、燃料添加剂

汽油、煤油、柴油等燃料所用添加剂发展与炼油加工工艺的变革息息相关。这类添加剂为了改善油品的性能, 可以成为加工工艺很好的补充手段, 但它的发展也往往受到工艺发展的限制。例如二次热加工油品的安定性问题, 在一段时期内, 加入抑制剂是有效的方法。后来加氢精制工艺的普遍采用, 这方面的问题就不象过去那样突出。提高汽油辛烷值的途径, 也只有把采取新工艺与使用抗爆剂恰当地结合起来

方能获得好的综合经济效益。

70年代以来，国外燃料添加剂发展得并不快。为了防止铅污染，非铅型抗爆剂的研究与生产在国外有所回升，但象烷基铅那样有效且经济的抗爆剂仍未出现。甲基叔丁基醚（MTBE）作为抗爆组分有较大发展，从近期看，解决高辛烷值无铅汽油的途径，主要还得靠加工手段以及适当调入一些有效的组分。此外柴油流动性改进剂，是近10年来发展较快的燃料添加剂。这是一类乙烯与醋酸乙烯酯的共聚物，少量加入，能在加宽柴油馏分的情况下增产柴油，使油品满足使用要求，并获得经济效益。

三、我国的现状

我国的石油产品添加剂，是新中国成立以后，才开始研究开发与应用的。50年代建立了降凝剂生产装置，60年代初期发展较快，增粘剂、清净剂、抗氧抗腐剂等相继投产，并具有一定的生产规模。尔后，抗氧剂、防锈剂、极压抗磨剂等也投入小批生产。经过20多年来的应用与发展，逐步形成了我国润滑油添加剂的品种构成（见表4）。

表4 国内润滑添加剂品种构成（1980~1982年）

品 种 名 称	占 百 分 比	备 注
清净分散剂	51~54	
抗氧抗腐蚀剂	9~12	
抗氧剂	5~6	
降凝剂	13~15	
增粘剂	10~11	
其 它	~2	包括防锈，抗磨剂等

燃料添加剂方面，从我国油品的实际情况出发，先后生产了抗烧蚀剂、抑制剂、防冰剂、抗静电剂与流动性改进剂等，产量均不太多。随着我国汽车与航空工业的发展，可以预计燃料添加剂的需要量将有所增加。

总之，我国自建国以来，伴随着炼油工业的发展，石油产品添加剂也相应地发展起来，基本上满足了油品的需要。但从添加剂品种构成及其性能水平上来看还是不高的。为了适应今后的技术引进以及国内设备的更新换代，必须加快添加剂的发展与应用，为全面提高我国石油产品的水平创造条件。

本书是在借鉴国外近期有关石油产品添加剂技术发展的基础上，介绍国内这方面的工作经验，并按照添加剂性能类别加以汇编。其中包括润滑油添加剂、燃料添加剂、添加剂性能评定方法以及添加剂化学结构分析等，书内各章的作者均是直接从事该项工作的有关专家，因此，在内容上也含有一些独立见解，可供读者参阅。各章的执笔人如下：

前言韩长宁；第一、二章张景河；第三章何永藩、张景河；第四章龚玉山；第五章匡奕九；第六、七章熊崇翔；第八章王开毓；第九章张景和、何永藩；第十章何永藩；第十一章朱同荣；第十二章单国忠；第十三章杨怡生、崔华；第十四章汪燮卿、杨明彪、高占庚；第十五章邱寅生执笔。全书由张景河主编，作了文字上的统一编排修订。

兰州炼油厂石油炼制研究所左洪春同志为本书第二章提供了电子显微镜照片，特此致谢。

由于本书是集体撰写首次问世，缺点错误在所难免，尚希广大读者不吝给予批评指正。

目 录

前言	
----	-------

第一篇 润滑油添加剂

第一章 润滑油添加剂总论	 1
第一节 发展简史	 3
第二节 润滑油添加剂的分类	 10
第三节 润滑油添加剂的生产、应用现状	 13
参考文献	 21
第二章 清净分散剂	 22
第一节 发展概况	 22
第二节 化学组成结构及溶存状态总说	 25
第三节 作用机理综述	 36
第四节 羧酸盐：环烷酸盐、水杨酸盐	 55
第五节 酚盐	 58
第六节 磺酸盐	 65
第七节 硫代膦酸盐	 70
第八节 无灰分散剂	 75
第九节 金属清净剂的金属化工艺	 82
参考文献	 89
第三章 抗氧抗腐剂	 90
第一节 总说	 90
第二节 抗氧抗腐剂的类型、结构与特性	 93
第三节 作用机理	 105
第四节 ZDDP的生产工艺	 107

参考文献	115
第四章 防锈剂	116
第一节 发展简史	116
第二节 油溶性防锈剂的种类和特性	117
第三节 防锈剂的防锈作用机理	143
第四节 防锈剂的应用	153
参考文献	159
第五章 载荷添加剂	160
第一节 发展历史	161
第二节 作用机理	164
第三节 载荷添加剂的种类和性能	173
第四节 应用概况	207
第五节 生产工艺	226
参考文献	235
第六章 增粘剂	236
第一节 发展简史	236
第二节 增粘剂的种类及其合成方法	239
第三节 作用机理	253
第四节 使用性能及其影响因素	256
参考文献	277
第七章 降凝剂	279
第一节 降凝剂的种类及其合成方法	279
第二节 作用机理	285
第三节 影响降凝作用的因素	288
参考文献	293
第八章 抗泡剂	294
第一节 润滑油的发泡性及其消除方法	294
第二节 作用机理	296
第三节 硅油抗泡剂	298

第四节 非硅抗泡剂（聚丙烯酸酯型）	305
参考文献	313

第二篇 燃料添加剂

第九章 燃料添加剂总论	314
第一节 燃料添加剂的主要类型和品种	315
第二节 燃料添加剂的生产应用简况	328
参考文献	333
第十章 燃料抗氧化剂与金属钝化剂	334
第一节 2,6-二叔丁基对甲酚抗氧化剂	334
第二节 金属钝化剂 T1201	344
第十一章 低温流动改进剂	348
参考文献	360
第十二章 防冰添加剂	362
参考文献	374
第十三章 抗静电添加剂	376
参考文献	394

第三篇 添加剂的分析与评定

第十四章 添加剂化学分析简介	396
第一节 色谱分析	397
第二节 电磁波分析简介	407
第三节 有机质谱简介	414
第四节 有机元素分析	417
第五节 分子量及分子量分布的测定	425
第六节 添加剂的系统分析	435
参考文献	444
第十五章 含添加剂润滑油质量评定方法简介	445
第一节 内燃机油评定试验方法简介	445

第二节 齿轮油性能评定试验方法简介	463
第三节 液压油评定试验方法简介	474
参考文献	481
附 录	
附录1 我国润滑油与燃料添加剂牌号及化学名称	483
附录2 我国主要添加剂生产厂及其产品品种	485
附录3 国外主要润滑油及添加剂生产企业	486

第一篇 润滑油添加剂

第一章 润滑油添加剂总论

在当代国民经济的各个行业，尤其是化学工业中，广泛地使用着各种添加剂。所谓添加剂，是指这样的一些物质，当将其以相对少量加入产品或原材料中，即可显著改善后者的某些性能，或赋予后者某些新的、原先并不显示的性能。在现今的许多技术领域里，或在许多特定条件下，添加剂的应用对于提高经济效益或达到既定的技术目标（如满足产品的质量标 准），往往起着不可忽视的，甚至是关键的作用。

在石油工业中，从原油生产（如为改善钻井泥浆性能和为提高原油采收率而采取的各种油田化学工艺措施）、贮运、加工直至最终的油品应用等过程中，都使用着各种添加剂。但迄今发挥效益最显著的莫过于各种油品（主要是各种燃料和润滑油，尤其是后者）中所使用的添加剂。这就是本书所论述的范围。

关于石油产品添加剂这一工艺技术领域的系统介绍，虽然已有一些为数不多的国内外公开发表的专著和综论为国内有关人士所熟知^[1~5]，但结合我国当前广大读者需求的，较全面系统的论著尚感缺乏。本书即为弥补此缺憾而问世。本章将首先对当代国内外润滑油添加剂的工艺技术和生产应用的进展作一综述。

现代世界各国的石油产品中，各种润滑油产量一般仅占原油加工量的1%左右。而各种润滑油添加剂的用量则占各种油品添加剂总用量的绝大部分。表1-1所列美国添加剂市场（约占资本主义世界添加剂产、销量的半数）的近年统计和预测数字基本上可反映出当代世界各种油品添加剂产销情况的特征（注意燃料抗爆剂的地位较特殊，一般均不计入）。我国的情况也与此相仿。这些数据已足以说明各种润滑油添加剂在油品添加剂中的相对重要地位。可以说，润滑油添加剂的研究发展，基本上决定了整个油品添加剂工艺技术的发展水平。

表 1-1 美国油品添加剂市场情况⁽¹⁾

类 别	1982年 kt	1987年 kt	1992年 kt	年平均增 长率，%
润滑油添加剂	777	899	1169	4.2
清净分散剂	422	479	625	4.0
抗磨、抗腐防锈剂	183	213	295	5.0
其他（包括粘度、降凝、 抗氧、抗泡剂）	172	207	249	3.7
燃料添加剂	86	100	111	2.0
抗腐蚀剂	21	25	29	3.1
抗氧化剂	19	22	26	2.9
流动、降凝剂	7	8	9	3.4
热稳定剂	5	7	8	4.2
其它（包括清净、防冰、 金属钝化、抗静电剂）	34	37	39	1.3
总 共	863	999	1280	

现代机械工业所用的各种润滑油，已很少不含添加剂的了。据统计，近年来在资本主义各国，各种润滑油中添加剂

的平均用量已接近润滑油量的十分之一。其中，产量约占半数的各种内燃机油使用添加剂更多些。而船用气缸油的添加剂含量则多达四分之一以上。我国的各种高档润滑油含添加剂量与国外基本相近，这些高档润滑油在润滑油构成中所占比例正在迅速增加。可以认为，无论在国外或国内，添加剂已和润滑油的基础油同样是构成润滑油品不可缺少的组分。甚至已有人把基础油的主要作用看成是能够溶解添加剂，并能与之互相协合作用的“载体”。随着合成润滑油的用量日渐增多，这种概念将日益受到人们重视。实际上，正是主要由于各种添加剂组分的应用，才保证了近半个世纪来润滑油质量的迅速提高，并为这一时期内机械工业，特别是内燃机工业技术进步创立了一个重要条件。

为了进一步理解润滑油添加剂的上述作用，并预见其今后发展趋势，有必要在本章先概述一下润滑油添加剂的发展〔1, 2, 4, 6~9〕。

第一节 发展简史

按照前述添加剂的定义，最初使用润滑油添加剂可以追溯到1850年左右，当时已有人提出将脂肪酸皂加入石油润滑油以改进其使用性能，并生产润滑脂。但直至本世纪30年代以前，润滑油添加剂的应用远未达到大规模工业化的程度，因而尚未引起人们的足够重视。我们这里论述润滑油添加剂的发展历程，只能从其得到工业规模应用的开端作为起点。

应该看到，润滑油添加剂不是孤立地发展起来的。它主要是受各种润滑油用户，且主要是各种机械工业部门，特别是各种内燃机（包括各种汽油机、柴油机等）工业部门，伴随着其工艺技术进步（如在设计和材质等方面的改进）对润

滑油质量提出各种新的要求的推动，同时以石油化学、炼油化工，特别是以油品应用的基础化学研究进展为基础，并以现代有机合成化工技术及油品应用性能评定技术的发展为条件，而逐步发展起来的。

从世界范围来看，自19世纪末在德国出现内燃机汽车，本世纪初期(大约在1911年)开始在美国大量生产且不断改进以来，越来越多地提出了一系列新的润滑问题，诸如改善润滑油的流动和粘温性能，解决润滑油的氧化变质、沉积物粘环、酸性物腐蚀金属问题等。这时已开始感到难以仅用改善或革新石油炼制技术(包括加氢、合成等)解决上述问题，而必须探寻新的改善润滑油质量的途径。结果促使人们逐渐地试用各种化学品作为润滑油的添加剂，并果然使上述问题逐一得到较好的解决。此后伴随着润滑油添加剂类型的发展，在商业上开始使用各种名称，如降凝剂、粘度指数改进剂、清净剂、分散剂、抗氧化剂、抗腐蚀剂、极压抗磨剂等，以标志那些不同类型，用作润滑油添加剂的物质。

最早得到应用的现代油品添加剂是汽油中所用的酚类或胺类抗氧剂，而最早得到应用的现代润滑油添加剂则是于1930年工业化成功的，并于1931年得到专利权的降凝剂“烷基萘”，即美国埃克森公司的牌号为“巴拉弗鲁”(Paraflow)的添加剂。此后不久，在整个30年代里(当时正是资本主义世界的经济萧条时期，但同时一系列新的生产技术革新正在迅速进行)，由于一系列机械、冶金技术的创新，要求各种润滑油品质量伴随着这些创新引起的新问题而相应地提高，从而各类润滑油添加剂就如同雨后春笋般地相继涌现出来。

首先是在1934年，美国埃克森公司继降凝剂之后，投产了牌号为“巴拉通”(Paratone)的聚异丁烯(PIB)粘度指

数改进剂。此剂可调制粘度指数达到120的润滑油品。其后在1937年，美国罗姆哈斯 (Rohm & Haas)公司又取得了使用质量较优的聚甲基丙烯酸酯 (PMA, 即后来以 “Acryloid” 为牌号命名的商品) 为粘度指数改进剂的专利权。这些粘度指数改进剂后来都在二次大战后的50年代开始得到愈来愈广泛的应用, 促进了多级润滑油 (稠化油) 的普遍推广。

在30年代后半叶研制的品种最多, 且最迅速地得到大规模工业化生产, 从而开始使润滑油添加剂形成一个庞大工业产品部门, 当属各种金属清净剂。这类添加剂的出现, 首先是由于30年代中期美国开特皮勒拖拉机公司 (Caterpillar Tractor) 研制成功新型的较大功率的中速柴油机, 在使用当时的内燃机油时发生活塞沉积物过多, 以致粘环造成无法正常运转的事故, 从而引发了各个石油公司先后研制成各种油溶性有机酸盐 (皂) 类作为润滑油清净剂, 使问题得到顺利解决。最初的清净剂是由加州标准石油公司 (现雪弗龙公司) 和联合油公司会同留勃瑞佐尔公司于1935年研制成功的各种羧酸盐类, 其后于30年代后期至40年代初期 (第二次世界大战期间) 紧接着出现了各种酚盐 (包括硫化烷基酚盐等)、磺酸盐、水杨酸盐、硫代磷酸钡盐等。迄今应用最广的各种磺酸盐、硫化烷基酚盐、水杨酸盐等, 都是由这时期的相应专利改进演变而来。由于内燃机油用量较大, 清净剂的加入量也较多 (百分之几以上), 因而这类添加剂的生产迅速增长, 带动整个润滑油添加剂工业大规模地发展起来。

伴随着发动机功率提高, 巴比特合金轴承材料暴露了难以承受高负荷、高温的缺陷, 从而30年代上半叶开始应用的各种硬质合金 (铜、铅、镉银、镉镍等) 轴承材料逐渐得到推广。但由于这些硬质合金较易受到润滑油氧化产物的腐