

润滑油品开发与应用丛书



润滑剂添加剂 应用指南

黄文轩 编著



淄博惠华化工有限公司

专业生产润滑油添加剂

中国石化出版社

润滑油品开发与应用丛书

润滑剂添加剂应用指南

黄文轩 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要论述了各类润滑剂组分添加剂和复合添加剂的发展概况、基本概念、作用机理、主要品种的化学组成、结构、使用性能、简要的合成工艺;介绍了人们关心的环境对添加剂及油品的影响,以及润滑剂和添加剂的生物降解性及其毒性;介绍了国内润滑剂添加剂的行业标准、国内外石油添加剂和润滑油的分类及 API、CCMC、ACEA 和欧洲主要汽车制造厂制订的内燃机油的规格指标;介绍了添加剂、润滑剂生物降解性的名词解释;还扼要介绍了润滑剂的主要评定方法;并着重收集了国内外主要添加剂生产厂或公司的添加剂的商品牌号、理化性能及主要应用范围。并附有国内外主要添加剂生产厂的名称及生产的品种、国内外润滑剂添加剂的对照表、发动机油尾气排放标准以及国外主要添加剂公司的名称、地址和添加剂商品牌号的符号。

本书较好地反映了当前国内外润滑剂添加剂产品的概况和发展水平,可供从事润滑油和添加剂科研、生产、管理、销售及应用的人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

润滑剂添加剂应用指南/黄文轩编著.

—北京:中国石化出版社,2003

ISBN 7-80164-311-9

I. 润… II. 黄… III. 石油添加剂 IV. TE624.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 102118 号

责任编辑 黄志华、张正威

责任校对 赫 青

封面设计 王欣梅

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 29 印张 4 彩页 728 千字 印 1-3000

2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月第 1 次印刷

定价:50.00 元

前 言

添加剂在提高石油产品性能、质量和增加品种方面起着非常重要的作用。而添加剂的种类和品种很多，不同种类的添加剂其性质相差较大。要想用好添加剂，配出优质的石油产品，必须对各类添加剂的性能以及添加剂相互之间的关系有深入的了解。为了便于对添加剂的用途、性能及相互之间的关系有所了解，编写了《润滑剂添加剂应用指南》，分别对各类润滑剂添加剂的发展概况、作用机理和应用进行了介绍。同时为了方便选用各类添加剂，还收集了近期国内外几十家生产厂或公司生产的组分添加剂和复合添加剂的品种约 900 个，并列出了每个品种的理化性质和主要应用，供从事科研、生产管理和采购人员参考。

《润滑剂添加剂应用指南》是在《润滑油与燃料添加剂手册》的基础上编写的，并作了较大修改和补充。《润滑油与燃料添加剂手册》编写于 20 世纪 90 年代初（1990 年），这 10 多年来润滑剂产品发展很快，不论是内燃机油，还是齿轮油、液压油和自动传动液都发展了很多新品种。如内燃机油中的汽油机油当时最高级别是 API SG 级油，柴油机油最高级别是 API CF-4 级油，目前已经分别发展到了 API SH、SJ、SL 及 ILSAC GF-1、GF-2、GF-3 和 CG-4、CH-4。欧洲当时是 CCMC 规格，于 1992 年被新成立的欧洲汽车制造协会 ACEA 规格所取代。车用齿轮油的 PG-1 已发展成 MT-1 及 PG-2 进一步改进了 GL-5 的抗氧化、防锈性等性能以及延长换油期。目前 MIL-L-2105D 美军规格已被取缔，已执行新美军规格 MIL-PRF-2105E 指标（MIL-L-2105D + API MT-1）。自动传动液的规格当时只有 Dexron-II，后来发展了 Dexron-II D、II E 和 Dexron-III。为了满足这些新润滑剂产品的要求，相应出现了很多新的组分添加剂和各类润滑油的复合剂。其配方技术也提高了很多，当时要满足 SF/CD 和 SF-4/SG 级油，需要分别添加约 10% 和 12% 的量，而目前满足同样水平的油品，最低的只需加 5% 和 10% 的量。车辆齿轮油也有同样情况，当时满足 GL-5 齿轮油至少要加 5.5%，目前只需加 4.3%。因此，这 10 多年新进展的技术应该补充进去，当

时《润滑油与燃料添加剂手册》收集添加剂产品是 20 世纪 80 年代末期的，特别是各种润滑剂的复合剂更需要更新。同时 20 世纪 90 年代世界上添加剂公司的收购和合并相当频繁，如 Exxon 的 Paramins 与 Shell 合资组建了润英联(Infineum)后，其添加剂产品的商标符号用 Infineum 代替过去 Paramins 与 Shell 用的商标符号；Ethyl 公司在收购了 Amoco 和 Texaco 公司的添加剂部分后，Amoco 和 Texaco 两公司的添加剂产品牌号已经消失，完全用 Hitec 商标来代替；当然还有美国的 Rohm and Haas 和德国的 Röhm GmbH 之间组建了合资企业 RohMax，其产品符号用 Viscoplex 和 Empicryl 来代替，这些也需要更新。《润滑剂添加剂应用指南》还增加了人们关心的环保要求对添加剂及油品的影响，以及润滑剂和添加剂的生物降解性及毒性方面的内容；由于固体润滑剂添加剂和金属减活剂的重要作用日益显露出来，从有关章节分离出来加以单独叙述。

《润滑剂添加剂应用指南》收集的国内外添加剂产品牌号，大多数都是 2001 年以来的产品。在收集过程中，得到了国外主要添加剂公司驻京办事处、国内主要添加剂生产厂等的大力支持。在编写过程中，中国石化石油化工科学研究院高级工程师张英华提出了宝贵的意见，并翻译了有关的日文资料，中国石化石油化工科学研究院教授级高级工程师朱同荣对全书进行了审改，在此对他们及《润滑油与燃料添加剂手册》的原作者等一并表示谢意。

由于作者编写水平有限，不当之处和缺点错误在所难免，尚希读者给以批评指正。

编 者

2002 年 10 月

4.3 极压抗磨剂的品种	(51)
4.4 极压抗磨剂的商品牌号	(60)
第五节 油性剂和摩擦改进剂	(70)
5.1 概况	(70)
5.2 摩擦改进剂使用性能	(70)
5.3 油溶性摩擦改进剂品种	(73)
5.4 油性剂和摩擦改进剂商品牌号	(76)
第六节 固体润滑剂添加剂	(85)
6.1 概况	(85)
6.2 固体润滑剂添加剂的使用性能	(86)
6.3 固体润滑剂添加剂的作用机理	(87)
6.4 固体润滑剂添加剂的制法	(87)
6.5 固体润滑剂添加剂品种	(88)
6.6 固体润滑剂添加剂的应用	(91)
6.7 使用固体润滑剂添加剂应注意的问题	(95)
第七节 抗氧剂	(95)
7.1 概况	(95)
7.2 抗氧剂使用性能	(96)
7.3 抗氧剂品种	(99)
7.4 抗氧剂商品牌号	(102)
第八节 金属减活剂	(107)
8.1 概况	(107)
8.2 金属减活剂使用性能	(108)
8.3 金属减活剂品种	(108)
8.4 金属减活剂商品牌号	(111)
第九节 粘度指数改进剂	(115)
9.1 概况	(115)
9.2 粘度指数改进剂的使用性能	(116)
9.3 作用机理	(122)
9.4 粘度指数改进剂品种	(123)
9.5 粘度指数改进剂商品牌号	(126)
第十节 防锈剂	(140)
10.1 概况	(140)
10.2 防锈剂的使用性能	(140)
10.3 作用机理	(141)
10.4 防锈剂品种	(141)
10.5 防锈剂的应用	(147)
10.6 防锈剂商品牌号	(148)

第十一节 降凝剂	(157)
11.1 概况	(157)
11.2 降凝剂的使用性能	(158)
11.3 作用机理	(159)
11.4 降凝剂的品种	(160)
11.5 降凝剂商品牌号	(163)
第十二节 抗泡剂	(166)
12.1 概况	(166)
12.2 抗泡剂(Antifoam Agent)的使用性能	(167)
12.3 抗泡剂的抗泡机理	(168)
12.4 抗泡剂的品种	(169)
12.5 抗泡剂的商品牌号	(174)
第十三节 乳化剂和抗乳化剂	(176)
13.1 概况	(176)
13.2 乳化剂和抗乳化剂的使用性能	(177)
12.3 作用机理	(178)
13.4 乳化剂和抗乳化剂品种	(178)
13.5 乳化剂和抗乳化剂的商品牌号	(181)
第十四节 其他润滑剂添加剂	(184)
14.1 概况	(184)
14.2 其他润滑剂添加剂的使用性能及品种	(184)
14.3 其他润滑剂添加剂的商品牌号	(185)
参考文献	(191)
第三章 润滑油复合添加剂	(195)
第一节 内燃机油复合添加剂	(195)
1.1 概况	(195)
1.2 内燃机油复合添加剂品种	(195)
1.3 内燃机油复合添加剂的商品牌号	(211)
第二节 齿轮油复合添加剂	(229)
2.1 概况	(229)
2.2 齿轮油复合剂品种	(229)
2.3 齿轮油复合添加剂的商品牌号	(233)
第三节 液压油复合添加剂	(238)
3.1 概况	(238)
3.2 液压油复合添加剂品种	(239)
3.3 液压油复合添加剂的商品牌号	(242)
第四节 自动传动液复合添加剂	(246)
4.1 概况	(246)
4.2 ATF 的分类及规格	(247)

4.3 ATF 的组成	(248)
4.4 自动传动液复合添加剂品种	(252)
第五节 其他复合添加剂	(254)
5.1 其他复合添加剂的品种	(254)
5.2 其他复合添加剂的商品牌号	(254)
参考文献	(257)
第四章 环境和基础油对添加剂的影响	(258)
第一节 环境的要求和法规的制定	(258)
1.1 概况	(258)
1.2 环境友好润滑剂的定义	(259)
1.3 生物降解润滑剂的标志	(259)
1.4 生物降解性和相关的生态毒性试验方法	(261)
1.5 环境和法规对油品及添加剂的影响	(263)
第二节 基础油	(265)
2.1 概况	(265)
2.2 基础油	(265)
第三节 添加剂的毒性和生物降解性	(272)
3.1 概况	(272)
3.2 添加剂的毒性	(272)
3.3 添加剂的生物降解性	(279)
3.4 可生物降解的润滑剂添加剂	(280)
3.5 环境友好的润滑剂添加剂	(282)
3.6 国外主要公司生产环境兼容润滑剂的商品牌号	(283)
3.7 未来环境兼容的润滑剂	(285)
参考文献	(286)
第五章 国内石油添加剂行业标准	(287)
第一节 石油添加剂的分类标准	(287)
第二节 石油添加剂产品行业标准	(290)
2.1 SH 0042—91(1998)石油磺酸钙清净剂	(290)
2.2 SH 0045—91(1998)109 清净剂	(295)
2.3 SH 0623—95 双丁二酰亚胺分散剂	(296)
2.4 SH 0394—1996 202 和 203 抗氧抗腐剂	(299)
2.5 SH 0664—1998 321 极压剂	(302)
2.6 SH/T 0016—90(1998)361 极压抗磨剂	(304)
2.7 SH/T 0395—92(1998)405 系列油性剂	(305)
2.8 SH 0555—93 406 油性剂	(306)
2.9 SH 0015—90(1998)501 抗氧剂	(308)
2.10 SH 0563—93 551 金属减活剂	(311)
2.11 SH 0622—95 乙丙共聚物粘度指数改进剂	(313)

2.12	SH 0391—95 701 防锈剂(油溶性石油磺酸钡)	(314)
2.13	SH 0390—92(1998)704 防锈剂	(322)
2.14	SH 0554—93 705 防锈剂	(325)
2.15	SH 0397—94 706 防锈剂	(326)
2.16	SH 0043—91(1998)746 防锈剂	(330)
2.17	SH 0097—91(1998)801 降凝剂	(331)
2.18	SH 0046—1996 803 系列降凝剂	(335)
2.19	SH/T 0598—94 非硅抗泡剂	(337)
参考文献		(339)
第六章 石油添加剂和润滑油的分类		(340)
第一节 石油添加剂的分类		(340)
1.1	国内石油添加剂的分类和化学名称与符号对照表	(340)
1.2	国外石油添加剂的分类和添加剂产品商标的意义	(351)
第二节 润滑油的分类		(353)
2.1	国外发动机油的分类	(353)
2.2	中国发动机油的分类	(384)
第三节 齿轮油分类		(386)
3.1	国际齿轮油分类	(386)
3.2	中国齿轮油分类	(390)
参考文献		(392)
第七章 油品添加剂和一些常用名词解释		(393)
第一节 油品添加剂名词解释		(393)
第二节 与润滑剂相关名词解释		(394)
第三节 有关润滑剂生物降解和生物毒性的名词解释		(396)
第四节 常用计算方法		(398)
4.1	由体积百分数换算成质量百分数	(398)
4.2	硫酸灰分计算法	(398)
4.3	粘度试验方法及计算	(398)
参考文献		(400)
第八章 润滑剂主要评定方法和台架试验		(401)
第一节 润滑剂主要实验室评定方法		(401)
1.1	四球试验机模拟试验	(401)
1.2	梯姆肯(Timken)试验机模拟试验	(401)
1.3	法莱克斯(Falex—O型)试验机模拟试验	(402)
1.4	成焦板试验	(402)
1.5	润滑油氧化安定性测定法	(402)
1.6	低温粘度测定法	(403)
1.7	低温泵送性测定法	(403)
1.8	高温高剪切粘度	(403)

1.9 剪切安定性测定法	(404)
1.10 抗乳化试验	(404)
1.11 润滑油泡沫特性测定法	(405)
1.12 润滑油空气释放值测定法	(405)
第二节 齿轮油主要台架试验	(405)
2.1 CRC L-37 高扭矩试验	(405)
2.2 RC L-42 高速冲击试验	(405)
2.3 RC L-33 齿轮润滑剂的潮湿腐蚀试验	(406)
2.4 RC L-60 齿轮润滑剂热氧化稳定性试验	(406)
2.5 润滑剂齿轮试验机承载能力测定法	(406)
2.6 高速冲击试验	(406)
第三节 内燃机油主要台架试验	(406)
3.1 柴油机台架	(406)
3.2 汽油机台架	(409)
参考文献	(411)
附录	(412)
1 国内润滑剂添加剂生产厂(公司)及品种	(412)
2 国外主要石油添加剂公司生产的添加剂品种	(414)
3 国内外石油添加剂商品牌号对照表	(414)
3.1 组分添加剂	(414)
3.2 复合添加剂	(427)
3.3 Infineum 主要添加剂商品牌号与原 Exxon 和 Shell 牌号的对照表	(432)
4 发动机尾气排放标准	(436)
4.1 美国汽车排放标准	(436)
4.2 欧洲重负荷柴油车排放标准	(437)
4.3 中国汽车排放标准	(437)
5 国外添加剂公司名称及地址	(438)
6 常用缩写词 - 中英文对照	(440)

第一章 概 论

第一节 国外添加剂的发展情况^[1]

20 世纪 30 年代以前, 发动机润滑油中很少使用添加剂, 一般用直馏的矿物油就能满足其性能要求。随着发动机向大功率发展, 换油期的延长(换油期超过 3200km), 从而对发动机油的使用性能提出更高的要求, 使用当时的润滑油时出现了活塞环沉积物增多, 粘环事故不断发生, 甚至造成无法正常运转, 从而引发了各石油公司去研究对策。1935 年开特皮勒(Caterpillar)公司和加利福尼亚研究(California Research)公司共同研究开发加有环烷酸铝的润滑油以解决此问题。从此发动机油中进入了加添加剂的时代^[2]。从 20 世纪 30 年代起, 埃克森(Exxon)公司研制成功了烷基萘降凝剂, 即后来众所周知的“巴拉弗洛”(Paraflo)、 “巴拉通”(Paratone)聚异丁烯粘度指数改进剂, 美孚石油公司和路博润(Lubrizol)公司研制成功的各种羧酸盐(皂)。紧接着出现了烷基酚和硫化烷基酚盐、磺酸盐、烷基水杨酸盐和硫代磷酸钡盐等。同时伴随着发动机功率的提高, 巴比特合金轴承材料暴露了难以承受高负荷、高温的缺陷, 而逐渐被各种硬质合金(铜、铅、镉银、镉镍等)所取代。但由于这些硬质合金较易受到润滑油氧化产物的腐蚀, 因此 40 年代出现了二烷基二硫代磷酸锌盐(ZDDP)抗氧抗腐剂, 较好地解决了氧化腐蚀问题。

20 世纪 50 年代润滑油添加剂在国外有了较大的发展, 在内燃机油与工业动力设备用油中得到了使用。内燃机油在润滑油中所占比例较大, 使用添加剂的数量大, 品种也多。由于较高功率的增压柴油机的推广应用和船用柴油机的大量发展, 并逐渐用高硫燃料, 为了解决活塞积炭增多和缸套腐蚀磨损趋于严重等问题, 此时一个重要进展是碱性和高碱性清净剂被推广到发动机油中。因此, 长期以来, 国外润滑油添加剂的发展, 都一直以提高内燃机油的性能为主导。50 年代后期, 在内燃机油中, 主要是金属清净剂与抗氧抗腐蚀剂复合使用。清净剂主要是磺酸盐、烷基酚盐、烷基水杨酸盐与硫代磷酸盐。抗氧抗腐蚀剂则是二烷基二硫代磷酸锌盐(ZDDP)。基本上适应了当时内燃机工作条件的要求, 但用这些添加剂调配出来的内燃机油, 其性能并不理想, 而且添加剂加入量偏高。随着汽车数量的不断增加, 城市中车辆停停开开比较频繁, 特别在汽油机使用过程中, 低温油泥的产生, 影响着发动机的正常运转。汽油机曲轴箱中的低温油泥, 是油品在使用过程中生成的氧化产物, 在较低温度下与水乳化、缩聚而成。油中所含的金属清净剂, 在此条件下分散性能较差, 遇水时多易乳化, 对改善低温油泥的功效甚小, 因此急需开发对这种低温油泥有效的添加剂。50 年代中期, 杜邦(Du Pont)公司研究出一种含有碱性氮基团的甲基丙烯酸酯的共聚物无灰添加剂, 这种无灰添加剂使低温油泥问题得到一定程度的改善, 但不太理想。直到 60 年代初, 国外开发与应用了非聚合型的丁二酰亚胺型无灰分散剂, 它具有优异的低温分散性能, 在改善低温油泥方面效果显著, 才算满意地解决了低温油泥问题。丁二酰亚胺分散剂与金属清净剂复合还具有协同效应, 同时明显地提高了油品的使用性能并降低了添加剂总用量, 这是润滑油

添加剂领域技术上的一大突破。60年代后期,国外内燃机油用的主要添加剂类型已基本定型,即金属清净剂、无灰分散剂及ZDDP。70年代,一方面对上述各类型添加剂调整化学结构,进行品种系列化,使单剂性能更具特色。同时进一步研究这些添加剂的复合效应,以期达到在符合经济的原则下,使复合添加剂具有更好的综合性能。80年代以后,国际市场上添加剂商品更多地以复合添加剂出售。

多级内燃机油,具有低温性能好、节能而且使用方便等特点,国外一直发展较快。到90年代中期,多级汽油机油市场占有率日本几乎100%,美国约占90%多,西欧约占75%;多级柴油机油中美国约占55%,西欧约占70%^[3]。多级油的质量好坏,与采用什么粘度指数改进剂有关。国外在早期,曾用聚异丁烯和聚甲基丙烯酸酯。聚异丁烯的剪切稳定指数尚好,但低温性能最差,到80年代后已逐渐被淘汰。聚甲基丙烯酸酯低温性能最好,增稠能力还可以,而抗剪切稳定指数及热稳定性能不理想,但仍是一种良好的粘度指数改进剂,一直保留至今。60年代以后,在国外发展起来的乙烯-丙烯共聚物和苯乙烯与丁二烯(或异戊二烯)的双烯共聚物,具有增稠能力好,剪切稳定性好与低温性能适中等特点。尤其是乙丙共聚物原料易得,价格较便宜,已成为70年代以后在内燃机油中使用较多的粘度指数改进剂。国外粘度指数改进剂一般占添加剂总量的20%左右的比例,如日本1993年为19.0%,1994年18.6%,1995年17.7%,1996年16.9%^[4];但1998年美国的粘度指数改进剂的消耗量已占到添加剂总量的25%^[5]。至于兼具分散性能的粘度指数改进剂,早在50年代后期就有品种,即聚甲基丙烯酸酯与有机含氮化合物的共聚物。但当时并未广泛使用,原因是效果不够理想且价格较贵。70年代,国外适应多级内燃机油的要求,分散型粘度指数改进剂发展较快,特别是分散型乙丙共聚物和分散型聚甲基丙烯酸酯,已得到广泛应用,使多级内燃机油的综合性能及经济效果更趋合理。

降凝剂在国外润滑油中使用较早,经过长期的应用实践,早期广泛使用的烷基萘与烷基酚已逐渐被聚甲基丙烯酸酯所取代。80年代以后虽然还有少量的烷基萘、醋酸乙烯酯-反丁烯二酸酯共聚物、烷基化聚苯乙烯等降凝剂,针对不同润滑油品的要求加以使用,但大多数国外油品中均使用了聚甲基丙烯酸酯,原因是用量少,降凝效果好且颜色较浅。

抗氧剂是一个大类。工业润滑油,如汽轮机油于20年代就使用了单酚抗氧剂。在内燃机油中主要用二烷基二硫代磷酸锌盐,它兼具抗氧化、抗腐蚀与抗磨损的功能。而在工业润滑油品中主要使用屏蔽酚型、芳胺型及其金属减活剂。矿物润滑油中多用屏蔽酚型,如2,6-二叔丁基对甲酚、2,6-二叔丁基酚及酚缩合物等,芳胺型则多用于合成润滑油脂和发动机油中,如二烷基二苯胺等。70年代以后,国外除在上述各类型抗氧剂的品种进行完善外,主要发展复合剂,并引入了金属减活剂。抗氧剂和金属减活剂复合后具有明显的增效作用,因为金属减活剂能降低金属及其离子在氧化过程中的催化作用,从而延长了油品的氧化诱导期。金属减活剂多为有机杂环化合物,如苯并三氮唑类及噻二唑类衍生物等,目前还正在开发新的化合物。不同类型抗氧剂复合使用后,使性能更为全面,经济性更佳。

极压抗磨剂和摩擦改进剂是一类化学活性比较强的有机化合物,如含氯、含硫或含磷的化合物,以及硼酸酯和有机钼化合物。作为单一的化合物,在国外一些油品中早有使用。50年代随着机械设备的更新,工作条件变得苛刻,更多的机械部位,要求油品能在边界润滑条件下,减少机件间的磨损与摩擦。例如齿轮传动设备、重型动力设备及硬金属加工等。这一期间在极压抗磨剂方面,如氯化石蜡、各种磷酸酯及二硫化物等得到广泛采用。此外,还有

一些机械设备的工作条件,则要求油品具有良好的润滑性(又称油性或摩擦改进性能),如机床导轨、蜗轮蜗杆等传动方式,则要求添加剂具有抗磨损与降低摩擦系数的功能。这方面在国外用得较多的是硫化鲸鱼油以及后来发展的各种硫化鲸鱼油代用品,还有各种含磷的酯类化合物、含硼化合物、二烷基二硫代磷酸铝及其胺盐等。70年代以后,齿轮油中用量较大的极压抗磨剂类型趋向定型,氯化物由于遇水易产生腐蚀及有害健康,已从过去用的硫磷氯锌型被硫磷型所取代,其中硫化异丁烯成为主剂,而含磷添加剂方面则发展了各种酸性磷酸酯胺盐或硫代磷酸复酯胺盐。随着节能的要求、摩擦改进剂在80年代受到重视,几乎在具有节能性能的油品中,绝大多数均采用了加入摩擦改进剂的办法。

总之,润滑油添加剂在国外已成为润滑油的主要组成部分,而且随着润滑油性能不断提高,继续在发展新的组分添加剂以及适应新油品的复合添加剂。西方国家到1990年润滑油添加剂销售量每年已接近2.2Mt^[6],其中主要生产家有:Lubrizol、Paramins(Exxon)、Oronite(Chevron)、Amoco Petroleum Additives(现属Ethyl公司)、Mobil和Shell等公司提供了近90%的产品。

但到90年代末,添加剂公司兼并和合并非常剧烈,如Ethyl公司先后收购了Edwin Cooper、Amoco和Texaco等公司,在70年代末期还被排除在9个主要添加剂公司之外^[7],而现在的销售额已跃到第4位了^[8]。1995年Exxon的Paramins添加剂部与Shell添加剂部各出资50%组建了润英联(Infineum)公司,以Infineum的商标销售添加剂,Infineum在1999年初开始运转(营业)。1998年1月美国的Rohm and Haas和德国的Röhm GmbH之间按50/50的股份组建了合资企业^[9],以RohMax管理在全世界的生产,后来又与SKW Trostberg公司合并。Lubrizol公司也收购了三家生产金属加工液的添加剂公司。

Chevron化学公司Oronite添加剂于1998年9月30日完全获得Exxon化学品Paratone烯烃共聚物(OCP)粘度指数改进剂(VII)的商业资产。购买包括Paratone的商标、专利和用于发动机油的OCP VII领域中的技术信息,Paratone的商标的名字和配方,使Oronite立即构建起粘度指数改进剂市场的领导地位,大于30%的市场份额,加强了它在汽车发动机润滑油添加剂商业上战略计划^[9]。添加剂公司合资和合并前后情况见表1-1。

表1-1 国外公司合并和合资情况

公司收购或合资前		公司收购或合资后	
公司名称	商品牌号符号	公司名称	商品牌号符号
Lubrizol	Lubrizol、Anglamol	Lubrizol	Lubrizol、Anglamol
Paramins	Paraflow、Paranox等	Infineum	Infineum C、D、P、S、M、T、V、SV、F
Shell	SAP、Shellvis		
Chevron Oronite Co.	OLOA、OFA、OGA	Chevron Oronite Co.	OLOA、OFA、OGA、Paratone
Ethyl	Ethyl	Ethyl	Hitec
Edwin Cooper	Hitec E		
Amoco	Amoco		
Texaco	TLA、TFA		
Röhm	Viscoplex	RohMax	Viscoplex Empicryl
Rohm & Haas	Acryloid、Plexol		
SKW Trostberg (Albricht & Wilson)	Empicryl		

根据 Irfan Munir & Co. (IMC; Wyomissing, PA) 的统计, 到 1999 年, Lubrizol(28%)、Infineum(22%)、Oronite(18%)和 Ethyl(18%)等四家公司, 对整个北美市场的控制达到 86%^[9], 销售上总计达 \$ 15.45 亿; 中等规模的公司, 如 RohMax、Ciba、Crompton 和 R.T.Vanderbilt, 只占 \$ 2.55 亿, 或 14% 的市场份额。而对全世界而言, Lubrizol、Infineum、Oronite 和 Ethyl 等四家公司, 也占了全世界润滑油添加剂 60 亿美元销售额的 80% 以上, 目前全世界润滑油添加剂的年需要量推测为 290~300 万 t, 其中日本需 15 万 t 以上, 美国为 170 万 t, 欧洲 100 万 t, 其余为亚洲(日本除外)、澳洲等^[10]。另外还有较小的十几家添加剂公司, 这些较小的生产厂家, 虽然添加剂产量不大, 但它们以特殊的和具有特色的添加剂占有市场, 如 RohMax 公司几乎在聚甲基丙烯酸酯型的粘度指数改进剂和降凝剂系列产品方面占有绝大部分份额; Vanderbilt 公司的极压抗磨剂、摩擦改进剂、防锈剂和抗氧剂及 Ciba 公司的抗氧剂、金属减活剂和防锈剂等均属此类。全球润滑剂添加剂市场接近 60 亿美元, 比先前估计的 40 亿美元要多。亚太地区就增长需求量是最大的地区, 随后是北美^[8]。

另外一个特征是过去润滑油添加剂重要变化都直接或间接地受新法规变化的影响, 如清洁空气法规公布了排放标准, 促进柴油发动机设计的变化, 使得柴油发动机油的添加剂配方要重新设计; 美国环保局采用的毒性和废液处理条例对一些常用有毒添加剂要取缔, 促进了一些新的添加剂组分及复合剂的开发, 今后 10 年将要求对金属加工液重新研究配方。

实际上汽车润滑剂生产者面临来自三大压力^[11]: 用户的压力——要求延长换油期; 政府的压力——要求改善排放和燃料经济性; 发动机制造厂的压力——设计运行条件越来越苛刻, 同时也使用更敏感的二次处理设备。延长换油期意味着润滑油的质量要好和使用寿命要长; 改善排放, 要求排出的尾气中的氮氧化物和固体颗粒要少, 燃料经济性好, 要求节能; 发动机条件越来越苛刻, 要求润滑油的热稳定性和氧化稳定性要好, 使用二次处理设备的 EGR(Exhaust Gas Recirculation)必然要引起腐蚀酸的磨损和烟炱的增加, 这就要求润滑油的中和性能和分散性能要提高。综合因素改变了对各种添加剂有关要求, 润滑剂添加剂生产者要研究出配方来满足更严格、快速变化的规格要求。以上对汽车润滑剂的三大压力, 实际上对添加剂提出了更高的要求, 正因为这些压力推动着添加剂向前发展。这些要求与添加剂关系见表 1-2。

表 1-2 各种要求与添加剂的关系

压力来源	要 求	与 添 加 剂 的 关 系
用 户	延长换油期	用合成油、半合成油或加氢裂解的基础油(Ⅱ和Ⅲ组基础油)替换传统烃基础油, 加各种高质量的添加剂, 来提高添加剂的负荷因素, 才能保证润滑油的长寿命
政 府	改善排放和燃料经济性	为适应排放要求要低磷且抗磨性好的润滑油, 这样除加少量 ZDDP 外还要加辅助抗磨剂才能达到, 用低粘度的基础油加 VII 和摩擦改进剂
发动机制造厂	运行条件越来越苛刻, 使用二次处理设备	条件越苛刻要求添加剂的热稳定性、抗氧性和抗磨性要好, 二次处理设备 EGR 必然引起腐蚀酸的磨损和烟炱的增加, 要求质量好的清净剂和分散剂, 来中和酸性物和分散大量的烟炱

第二节 国内添加剂的发展情况

2.1 概况

我国润滑油添加剂起步较晚,20世纪50年代中期曾建成了一套烷基萘降凝剂小型工业装置,比较系统地开发研究是在50年代末期开始的。1963~1965年在我国相继建成石油磺酸盐清净剂与二烷基二硫代磷酸锌盐抗氧抗腐剂工业装置,从而使内燃机油用的主要添加剂开始立足于国内。70年代,硫磷化聚异丁烯钡盐、烷基水杨酸盐两种清净剂,聚 α -烯烃降凝剂、聚异丁烯与聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂、酚型抗氧剂等分别生产。此外一批防锈添加剂,如石油磺酸钡盐、二壬基萘磺酸钡盐、十二烯基丁二酸等也在此先后工业生产。上述添加剂的投产应用,使我国润滑油添加剂生产能力具有一定的规模,基本上适应了当时国内油品的需要。80年代,国内组织了更多的人力进行添加剂新品种的开发研制;为了加快扩大添加剂生产能力,学习国外添加剂生产技术,特别是反应设备与监控方面的技术,在这一期间也同时引进了合成磺酸盐与无灰分散剂的生产技术。到80年代末,我国润滑油添加剂生产能力已有相当规模,新开发并投入生产的新品种有硫化异丁烯极压剂、硫磷氮极压抗磨剂、金属减活剂、乙丙共聚物粘度指数改进剂、抗氧抗腐蚀剂系列品种、硫化酯类与含磷的油性剂、非硅型抗泡剂及抗乳化剂等。与60年代相比,国内润滑油添加剂品种构成也发生了很大变化,大体构成是:清净剂46.7%,分散剂15.0%,抗氧剂(含抗氧抗腐剂)11.5%,粘度指数改进剂13.5%,降凝剂7.0%,其他剂(极压抗腐剂、防锈剂等)6.3%。添加剂已有10大类近160多个品种。目前在主要添加剂品种上与国外相当,但在质量上还有一定差距。特别是我国加入WTO后,将有更多的国外添加剂公司进入中国,竞争更加剧烈。当然竞争与机遇并存,一方面可学习国外的先进技术,缩小与国外的差距;同时要结合中国的国情,发展自己的添加剂工业。今后,将进一步在各大类型添加剂化合物基本定型的基础上,调整化合物的化学结构,使各类添加剂品种系列化。与此同时,加快添加剂复合效应的研究,结合油品性能要求,生产出更多更好的复合添加剂。

2.2 国内添加剂发展的几个特点

2.2.1 添加剂产量的增加

自1954年生产第一个烷基萘降凝剂以来,石油添加剂的产量有了很大的发展。1960年只生产0.14万t,到1995年已增长到约7.8万t(没有包括中国石化总公司以外生产的粘度指数改进剂),35年间增加了55.6倍;而同期的润滑油从30万t增加到186万t,只增长了6.2倍,在润滑油中添加剂的平均加入量也从0.6%提高到约4.2%,添加剂的增长速度比润滑油快了约9倍,充分说明了添加剂在提高油品的质量和增加油品的品种起着决定性的作用,参看表1-3。

2.2.2 添加剂结构组成的变化

添加剂的结构发生了很大的变化,一方面是添加剂本身的质量在不断的提高;另一方面是添加剂的组成上发生了较大的变化,低档的添加剂品种的产量在减少直至淘汰,而高档添加剂品种的产量在增加。在1985年清净剂和分散剂占添加剂总量的54.3%,其中低档的

硫代膦酸盐就占了 36.9% (占清净剂和分散剂总量的 67.8%), 当时国内硫磷化聚异丁烯钡盐在清净剂中占了主导地位, 因此在润滑油配方中大多以硫磷化聚异丁烯钡盐为主。而到 1995 年下降到 10.7%, 到目前基本上停止了生产。高档的磺酸盐和烷基水杨酸盐的比例, 同期从 17% 增加到 43.4%。在清净剂和分散剂中是以磺酸盐、烷基水杨酸盐、硫化烷基酚盐和聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂等品种为主组成的。另外当时粘度指数改进剂中也主要是聚异丁烯, 1995 年粘度指数改进剂约 1.4 万 t, 而聚异丁烯就占了 1.3 万 t, 约占 90%, 到 1998 年下降到 0.23 万 t。到目前为止, 中分子量的聚异丁烯基本上停止了生产, 由乙丙共聚物和聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂所取代, 参看表 1-4。

表 1-3 1960~1995 年润滑油和添加剂的产量增长情况

年 代	润滑油产量/万 t	添加剂产量/万 t	润滑油中平均加入量/%
1960	30	0.14	0.6
1965	34.8	0.25	0.7
1970	78.1	0.88	1.1
1975	133.3	2.19	1.6
1980	197.1	3.37	1.7
1985	158.2	3.66	2.3
1990	169.1	5.88	3.5
1995	186	7.79	4.2
增加倍数	6.2	55.6	7

表 1-4 国内清净剂和分散剂产品组结构

添 加 剂	1985		1990		1995	
	占添加剂 总量/%	占清净剂 和分散剂/%	占添加剂 总量/%	占清净剂 和分散剂/%	占添加剂 总量/%	占清净剂 和分散剂/%
清净剂和分散剂	54.3	100	48.1	100	30.28	100
清净剂			32.3	71.8	30.3	64.1
硫代膦酸钡	36.9	67.8	16.5	34.0	10.7	23.4
磺酸钙	10.1	19.3	11.8	24.3	9.8	21.4
水杨酸钙	6.9	12.7	6.6	13.6	5.8	12.6
硫化烷基酚钙					2.9	6.4
分散剂	0.10	0.18	13.6	28.2	16.9	35.9
粘度指数改进剂			21.5		18.7	
聚异丁烯			18.8		16.7	

2.2.3 添加剂品种的增多

20 世纪 80 年代的清净剂主要由硫磷化聚异丁烯钡盐、烷基水杨酸钙和石油磺酸钙组成。80 年代中期起从美国先后引进了合成磺酸盐、硫化烷基酚盐生产技术后, 目前清净剂中由石油磺酸钙、合成磺酸钙、烷基水杨酸钙和硫化烷基酚钙等添加剂组成。硫化烷基酚盐热稳定性好, 并具有较好的抗氧抗腐性, 对解决增压柴油机活塞顶环槽的沉积特别有效, 它与其他清净剂复合有增效作用。

80 年代的分散剂几乎是一个空白,国内自己开发的聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂刚刚试生产,产量很少。通过自己开发和引进生产技术,已能生产一系列的单、双聚异丁烯丁二酰亚胺无灰分散剂等 6 个产品;到 90 年代后又增加了聚异丁烯丁二酸酯和高分子无灰分散剂。高分子无灰分散剂的高低温的分散性都很好,在高档汽油机油中解决黑油泥问题比较有效。

80 年代的抗氧抗腐剂只有丁、辛醇基二硫代磷酸锌,逐渐发展了热稳定性好的既可用于增压柴油机油,又可用于抗磨液压油的长链双辛醇基二硫代磷酸锌、抗磨性和抗乳化好的用于抗磨液压油的伯、仲醇基二硫代磷酸锌和抗氧抗腐性和抗磨性能特别好,可有效解决发动机凸轮和挺杆的磨损和腐蚀,适用于高档汽油机油的仲醇基二烷基二硫代磷酸锌。

在极压抗磨剂中发展了硫磷型齿轮油中应用的含硫和含磷极压抗磨剂。硫化异丁烯具有颜色浅、油溶性好、硫含量高、极压抗磨性和抗冲击负荷性能好的特点,是硫磷型齿轮油中必用的含硫主剂,国内 70 年代就已经开发出来了,由于环保问题,直到 90 年代才开始稳定的工业化生产;单元素含磷极压抗磨剂也从只有亚磷酸二丁酯和磷酸三甲酚酯的基础上,发展了磷-氮剂、硫-磷剂、硫-磷-氮剂和硫-磷-氮-硼剂等含双元素和多元素的极压抗磨剂,为开发高档的工业齿轮油和车辆齿轮油打下了牢固的基础。

抗氧剂发展了能耐高温的无灰型的烷基二苯胺型及酯型 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯等高温抗氧剂。

在粘度指数改进剂方面,80 年代初期以聚异丁烯占主导地位,只有少量的聚甲基丙烯酸酯。目前发展到以乙丙共聚物为主,同时还开发了具有分散性的乙丙共聚物和聚甲基丙烯酸酯,不但可以用于内燃机油,改善多级油的低温粘度,而且还可以用于齿轮油和自动传动液。

降凝剂除已经生产的烷基萘和聚 α -烯烃降凝剂外,90 年代还开发了由 α -烯烃、马来酞和脂肪胺共聚的降凝剂和苯乙烯-富马酸酯共聚物降凝剂。

2.2.4 助剂的发展

国外对助剂的开发非常重视,助剂的用量虽然不多,但起的作用很大,国外对助剂也很保密,一般化合物的名称不公开,而是一些代号,甚至索取样品也比较困难。国内在 80 年代加强了对添加剂的助剂的发展,如金属减活剂、非硅抗泡剂、铜盐抗氧剂和抗乳化剂等就是在这个时期开发出来的。

2.2.5 复合添加剂的开发

在 90 年代以前,国内几乎全是销售单剂,经过几个五年计划的攻关后,复合剂从零开始,配方技术也在逐步提高,现在已经发展到几十个配方。已经研制出汽油机油、柴油机油、通用汽柴油机油、二冲程汽油机油、铁路内燃机油、船用柴油机油、抗磨液压油、工业齿轮油、车辆齿轮油、通用齿轮油以及工业润滑油中的压缩机油、导轨油和 HL 通用机床油等复合添加剂,基本上满足了工业发展的需要。

2.2.6 其他添加剂发展

除了开发以上复合添加剂外,还开发了石油化工、炼油厂设备和油田钻井等所需要的添加剂,如开发出石油化工及炼油厂设备的防腐、防垢的添加剂;加工中的防焦、阻聚、消泡、防催化剂的中毒等添加剂;循环冷却水的处理剂及纺织加工中的油剂以及钻井所用的抗乳化、降粘和密封剂等。解决了设备的锈蚀、结垢以及生产中产生聚合等副反应,延长了生