

石油产品应用知识丛书

合成润滑油

唐俊杰 编



626.3

烃加工出版社

石油产品应用知识丛书

合成润滑油

唐俊杰 编

烃加工出版社

石油产品应用知识丛书

合成润滑油

唐俊杰 编

·
轻工业出版社出版

北京机械工业管理学院印刷厂排版

北京机械工业管理学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*
787×1092毫米 32开本 5 1/4印张 114千字 印1—2,000

1986年10月北京第1版 1986年11月北京第1次印刷

书号: 15391·56 定价: 1.20元

内 容 提 要

本书为《石油产品应用知识丛书》的一个分册。合成润滑油是一类采用化学合成方法制得的润滑油,包括:聚 α -烯烃油、烷基苯油、酯类油、磷酸酯油、硅酸酯油、硅油和氟油等等。与矿物油相比,它具有一系列优良的和特殊的性能,因而受到重视,不断获得新的发展。

本书主要介绍合成润滑油的分类、性能特点;各类合成油的制备方法和应用。并列全面经济核算的数据,展示了使用合成油的经济合理性。本书可供从事合成油研究、生产人员学习参考,也可供润滑工作者选油之用。

目 录

前 言

第一章	合成润滑油的概述	(1)
一、	合成润滑油的历史及发展.....	(1)
二、	合成润滑油的类型.....	(7)
三、	合成润滑油的特性.....	(8)
第二章	合成润滑油的制备、性能及用途	(22)
一、	聚 α -烯烃合成油.....	(22)
二、	烷基苯合成油.....	(36)
三、	酯类合成油.....	(42)
四、	聚烷撑醚合成油.....	(59)
五、	磷酸酯合成油.....	(75)
六、	硅油.....	(84)
七、	硅酸酯合成油.....	(102)
八、	氟油.....	(109)
第三章	合成润滑油的应用	(117)
一、	合成航空润滑油.....	(117)
二、	合成车用内燃机油.....	(124)
三、	合成液压油.....	(133)
四、	合成齿轮油.....	(143)
五、	合成压缩机油.....	(147)
六、	合成白油.....	(154)
第四章	使用合成润滑油的经济效益	(157)
附表	本书所用单位与法定单位换算	(162)

第一章 合成润滑油的概述

矿物润滑油是由天然石油经常减压蒸馏所得的润滑油馏分，再经酸碱精制、溶剂抽提、脱蜡、白土处理、加氢精制等不同加工过程而获得的一类润滑油。合成润滑油则完全是以动植物油酯、石油或其它化工产品为原料，采用有机合成方法制备的，具有一定化学结构和特殊性能。在化学组成上，矿物润滑油是以各种不同化学结构的烃类为主要成分的混合物。合成润滑油是单一的纯物质或同系物的混合物。构成合成润滑油的元素除碳、氢之外，还包括氧、硅、磷和卤素等。在碳氢结构中引入含有这些元素的官能团是合成润滑油的特征。合成润滑油与矿物润滑油相比，在性能上具有一系列优点，可以解决矿物润滑油不能解决的问题，因此得到广泛的重视。合成润滑油不但是许多军工产品的重要润滑材料，而且在民用方面也有很大的潜力。合成润滑油虽然比矿物润滑油价格高，但由于性能优良、使用寿命长、机械磨损小，因此使用合成润滑油仍然可以收到良好的经济效益。

一、合成润滑油的历史及发展

合成润滑油的研究工作早在十九世纪八十年代就开始了。但直到1929年美国标准油公司才进行了聚异丁烯和聚 α -烯烃油的中型试验，并首先实现了工业化。在第二次世界大战中，德国为了维持战争，克服严冬的困难，首先发展了酯类合成油的生产，解决了坦克和牵引车在低温下的启动，并开始用于高温活塞式和喷气式飞机发动机的润滑。此外，

德国还开始了包括聚合、氯化烃脱氯、烯烃与芳烃缩合的合成烃生产。1942年德国合成油的生产量达到6.7万吨/年，其中50.7%用于航空。五十年代到六十年代由于商业和军用飞机的涡轮喷气式发动机的发展，对航空润滑油提出耐高温、低温的苛刻要求，而一般矿物油已不能满足这些要求，于是加速了酯类合成油的发展。1952年美军首次提出了酯类航空润滑油的军用规格MIL-L-7808。到五十年代末，美国酯类航空润滑油的年产量达7400吨。然而，对于用于更现代化飞机的高功率发动机来说，要求使用高温性能更好的润滑油，于是又发展了多元醇酯类航空润滑油。到六十年代末，美国酯类航空润滑油的年产量达到2.7万吨。在世界经济巨大增长的1962~1972的十年中，合成油的品种随着科学技术的发展、特殊使用要求的提出而不断增加。例如：原子能工业的发展要求能耐辐射的润滑剂；火箭、导弹技术的应用要求能耐强氧化剂、耐各种化学介质的润滑剂；人造地球卫星的出现要求能耐高真空、长寿命的润滑材料；此外，寒区、严寒地区的各种机械又要求低温启动性能良好的润滑剂；机械性能不断提高，对润滑油高温性能要求更严格；接近火源的机械由于使用矿物油多次发生着火事故，迫切需要抗燃油品。因此一般矿物油已不能满足现代新技术、新设备的润滑要求，于是又研制了各种硅酸酯、磷酸酯、卤代烃、卤代硅油、全氟聚醚、聚苯醚等新型合成油。直到1973年出现世界能源危机，合成油虽然在品种方面不断增多，但总的销售量增长不快，仅仅是矿物油耗量的1%。主要原因是合成油的价格太高，一般为矿物油价格的4~8倍，使用合成油的经济合理性还没有被人们所认识。七十年代中期出现的能源危机对合成油的发展是一个很大的促进，许多人认为合成油将

会大发展。美国预计1985年合成油的产量将达到35.3万吨，占矿物润滑油产量的3.3%。合成油今后所以会大发展的原因主要有以下几方面：

(1) 由于能源短缺，矿物油有供不应求之势。根据预测，美国最近十年矿物油轻质中性油的供求量如下：

表 1-1 美国最近十年矿物油轻质中性油的供求量

单位：万米³/年

项 目	1980年	1985年	1990年
供 应 量	308.5	317.9	317.9
需 求 量	293.7	329.7	370.6
供求差额	+14.8	-11.8	-52.7

由于基础油短缺，原油价格上涨，对一个新建炼油厂来说，至少每天要加工1590米³原油经济上才合理。而合成油原料来源广阔，例如油页岩、煤、天然气、动植物油以及无机矿物等均可作为合成油的原料。

(2) 为了节能，要求发动机节省燃料。据报道，采用合成油作车用内燃机油，由于粘度降低、挥发损失小，润滑性好，清洁，因而一般可节省燃料2~6%。此外，使用合成油可降低零件磨损率，延长了换油期，减少了维修，这些相应地也都节省了能量。

(3) 由于合成油的生产工艺不断改进，质量提高，产量逐年增加，成本下降，而相应矿物油的价格上涨，因此合成油与矿物油的差价逐渐缩小。加上使用合成油后维修费用降低，使用寿命延长，设备利用率提高，因而使用合成油的经济合理性逐渐被人们所理解，合成油愈来愈广泛地得到应

用。车用内燃机油的价格对比如下：

表 1-2 车用内燃机用合成油与矿物油的价格比较

项 目	1975年	1981年	1985年	
内燃机油零售价格, 美元/夸脱 ^①	矿物油	1.25	1.50	2.50
	合成油	3.95	4.25	5.00
	合成油/矿物油	3.16	2.83	2.00
卡车和其它商业用油价格, 美元/加仑	矿物油	2.30	3.00	4.50
	合成油	8.00	8.75	9.50
	合成油/矿物油	3.48	2.92	2.10

① 1夸脱(美) = $0.946 \times 10^{-3} \text{米}^3$; 1加仑(美) = $3.785 \times 10^{-3} \text{米}^3$.

(4) 合成油的优越性随着使用面的扩大在实践中得到证实, 合成油商品的品种在不断增加和供应量逐年增长。例如: 汽车及发动机趋向小型、紧凑, 使发动机工作条件苛刻, 散热条件差, 润滑油的温度升高, 需要用合成内燃机油才能满足。液压传动趋向高压、高负荷, 某些部位还要求具有抗燃性, 只有采用合成油才能满足要求。合成油在寒区及严寒区的优良启动性能得到公认。所有这些都促使对合成油的需要量与日俱增。据第十届世界石油会议预测, 在今后的十年中, 合成润滑油的市场销售额的增长将会加速, 这一增长速度将比普通矿物润滑油的增长速度快一倍以上。

表1-3列出了美国、西欧和日本1977~1987年间各应用领域对合成润滑剂需求量的增长。

表1-4列出了美国1982~2000年工业用合成润滑油需要量的预测。

在品种方面, 今后合成油的发展几乎将集中在合成烃和酯类油范围内, 尤其是聚 α -烯烃油的发展速度最快。表1-5

概括了到1987年世界范围内对各类合成油需求增长的情况。

表 1-3 美国、西欧和日本1977~1987年间各应用领域对润滑剂需求量的增长

项 目	年增长率, %	项 目	年增长率, %
对石油润滑剂的总需求量	1.8	对合成润滑剂的需求量	11.8
其中: 汽车工业	0.8	其中: 汽车工业	20
民用工业	2.5	民用工业	9.5
航空工业	1.8	航空工业	1.8

表 1-4 1982~2000年美国工业用合成润滑油需要量的预测

单位: 万米³

项 目	1982年	1985年	1990年	1995年	2000年
普通工业润滑油	7.95	12.49	31.79	43.15	62.45
金属加工油	4.54	8.33	9.84	12.87	14.00
工艺用油	2.65	3.41	3.79	3.79	4.16
润滑脂基础油	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
总 计	15.52	24.60	45.80	60.18	80.10

对欧洲经济共同体国家来说, 合成油产量近十年中将增加一倍多, 即从8.1万吨增加到19.7万吨, 其中车用合成油约占39%, 年需要量增长率达13~14%。聚 α -烯烃油在合成油总需要量中的比例, 将由1980年的5%增长到1990年的16%。在合成油总量中, 双酯与多元醇酯目前分别占11%和13%, 今后平均年增长率约为10%。聚烷撑乙二醇由于生产原料易得, 目前占合成油总量42%, 但今后增长速度不快, 约每年增长6~7%其需要量将减少到占合成油总需量的三

表 1-5 1977~1987 年美国、西欧、日本对合成油的总需求情况

单位：万吨

合成油类型	1977年	1982年	1987年	1977~1987年 平均年增长率 %
聚 α -烯烃油	1.60	5.88	12.34	22.7
双 酯	1.80	5.80	13.15	22.0
多元醇酯	3.20	5.59	9.08	11.0
二烷基苯	0.73	2.52	5.00	21.2
聚烷撑乙二醇	8.83	11.73	14.28	4.9
磷酸酯	3.29	3.41	3.61	0.9
聚异丁烯	2.53	3.32	4.30	5.4
硅 油	0.28	0.94	1.36	17.1
其 它	2.52	2.62	2.86	1.3
总 计	24.80	41.51	66.00	10.3

分之一。磷酸酯年增长不超过 3%，如能研制成性能改进的磷酸酯，则增长速度会略有提高。在美国，聚 α -烯烃油和聚异丁烯油今后增长速度最快，每年可达到13%。酯类油的年增长率为 7%。用作抗燃油的磷酸酯、聚乙二醇、卤代烃、硅油的年增长率将低得多，平均约2.5%。

自五十年代末我国就开始研制各种合成润滑油，并得到了迅速的发展，先后研制成各种酯类油、聚 α -烯烃油、硅油、硅酸酯、磷酸酯、氟油、氟氯油、全氟聚醚、聚醚等品种。目前各类合成油均已有生产，并研制成近百种产品，不但满足了国防军工及尖端科学技术的需要，而且在民用产品方面也得到了广泛的应用。例如：我国研制成的各种高温合成航空润滑油，均为酯类基础油，已在新型歼击机、各种超音速运输机及直升飞机上使用。磷酸酯抗燃液压油除研制成民航超音速客机所需的航空抗燃液压油外，还研制成一系列

工业抗燃液压油品种，在大型轧钢机、大功率汽轮发电机组及淬火压床中应用。全氟碳润滑剂在六十年代初期就研制成功，并投入了生产，为我国国防尖端技术提供了必不可少的抗化学油脂。各种硅油已大规模生产，在仪表、陀螺、纺织、机械等行业得到广泛的应用。聚 α -烯烃油的产量每年已达3.3万吨，产品已有50余种，部分解决了寒区用油的急需。此外，我国已建立起了一套研究、生产和评定的体系，为今后研制和发展合成油新品种，合成油的推广应用打下了良好的基础。随着我国国防及其它工业的迅速发展，合成油的应用将愈来愈广泛，它必将在我国四个现代化建设中发挥更大的作用。

二、合成润滑油的类型

根据合成润滑油基础油的化学结构，美国材料试验学会（ASTM）特设委员会制定了一个合成润滑油基础油的试行分类法，将该种基础油分为三大类：

- (1) 合成烃润滑油 包括：聚 α -烯烃油
烷基苯
聚异丁烯
合成环烷烃
- (2) 有机酯类 包括：双酯
多元醇酯
聚酯
- (3) 其它类型 包括：聚烷撑醚
磷酸酯
硅油
硅酸酯

卤代烃 聚苯醚

合成润滑油一般是由低分子组分经过化学合成为较高分子的化合物而制备的，其低分子组分一般称为单体，这些单体又大部分来源于石油，例如乙烯、丙烯、异丁烯、环氧乙烷、环氧丙烷等石油化工产品，所以合成润滑油的主要原料是石油、煤、页岩及天然气，从中获得各种烯烃、烷烃、苯、酚、一氧化碳、甲醇、氯甲烷等基本有机化工原料，再进一步合成所需结构的合成润滑油。除上述原料外，制备某些合成油还需一些其它非金属矿物，例如石英砂、磷等。此外，动植物油也是合成油的重要原料。表1-6列出了主要合成油的原料来自矿物资源的比例。

表 1-6 主要合成油的原料来自矿物资源的比例

合成润滑油基础油类型	来自矿物资源的比例, %
合成烃润滑油	100
有机酯类合成油 双酯	70~85
多元醇酯	25~40
磷酸酯	60~75
聚烷撑醚	60~75
其它	20~100

由石油衍生的原料，通过转化而制得的合成油列于表1-7。由非石油原料制备的合成油列于表1-8。

三、合成润滑油的特性

由于矿物油容易得到和价格便宜，其性能可以满足一般机械润滑的要求，因而今后绝大部分润滑部位仍将继续使用矿物润滑油。但是，由于工业和科学技术的发展，尽管矿物油

表 1-7 用于合成油的石油衍生物原料

原 料	中间过程及产品	合 成 油
(1)粗汽油、汽油、 液化气裂解 乙烯、丙烯 乙 烯 丙烯、苯 丙烯、苯 乙醇、甲醇	环氧乙烷、环氧丙烷 线型 α -烯烃 烯烃聚合、烷基化 环己烷、酚、己二酸 乙酸酐、甲醛、季戊四醇	聚烷撑醚 聚 α -烯烃 烷基苯(C ₁₀ ~C ₂₄) 双 酯 多元醇酯
(2)气体分馏 得C ₄ 馏分 丁 烯 丁 烯	异 丁 烯 正戊醛、戊酸	聚异丁烯 多元醇酯
(3)丙烯及合成气 正丁醇、甲醇 异丁醇、甲醇	正丁醛、甲醛、三羟甲基丙烷 异丁醛、甲醛、新戊 基二元醇	多元醇酯 双酯、复酯
丙烯、合成气	氧化制C ₈ 、C ₉ 、C ₁₀ 醇	双 酯

表 1-8 用于合成油的非石油原料

原 料	中间过程及产品	合 成 油
磷、氯 煤 焦 油 油 酸 蓖 麻 油 椰子油、植物油 尼龙-11副产物 油 酸 硅粉、萤石	磷氧氯化合物 甲苯酚、二甲苯酚 臭氧化制壬二酸 氧化制癸二酸 水解、皂化、分馏得C ₈ 、C ₉ 、C ₁₀ 脂肪酸 C ₇ 脂肪酸 臭氧化制C ₈ 脂肪酸 各种硅单体、氟化氢	磷 酸 酯 磷 酸 酯 双 酯 双 酯 多元醇酯 多元醇酯 多元醇酯 硅油、氟油

在加工工艺和添加剂方面作了很大改进，例如增加了加氢后

处理工艺，使基础油的精制深度提高；采用高温抗氧剂、无灰清净剂、极压添加剂、增粘剂及降凝剂等以改善其使用性能，但仍然不能满足工业机械发展的苛刻要求。例如：

(1) 低温性能差 一般矿物油的倾点高，尤其是高粘度润滑油，倾点都在 -20°C 以上，在寒区和严寒区不能使用。我国最寒地区冬季气温可达 -55°C ，即使是采用环烷基油调制的冷冻机油，最低操作温度也只有 -50°C 。目前某些极低温的操作部位要求在 -60°C 以下能保持良好的启动和润滑。

(2) 高温氧化安定性差 矿物油在 120°C 下就开始迅速氧化，加添加剂后可以在 150°C 下使用。而目前许多机械的润滑部位要求在高于 150°C 下长期操作，某些苛刻条件甚至高达 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 粘度指数低，粘温性能差 对矿物油来说，粘度指数小于40的称为低粘度指数润滑油； $40\sim 80$ 的为中粘度指数润滑油；大于80的即为高粘度指数润滑油。溶剂精制的矿物油基础油的粘度指数最高为110，加氢精制的矿物油的粘度指数可达150，而近代的液压油、陀螺液的粘度指数要求大于150。

(4) 挥发损失大 对汽车发动机来说，为了保证良好的低温启动性能和降低摩擦，以减少燃料消耗，故采用低粘度基础油加增稠剂来调配，但这样的油品由于馏分轻、挥发性大，不能保证长期的优良使用性能。由于润滑油在使用中挥发损失大，不但耗量大，而且换油期亦短。

(5) 抗燃性差 矿物油的闪点在 $150\sim 220^{\circ}\text{C}$ 之间。当矿物油溅到高于 400°C 的热表面时，一般都会引起延续燃烧。用于轧钢、压铸、发电设备的液压油要求油液溅到 600°C

以上的热表面不着火。

合成润滑油与矿物油相比具有一系列优点，因此得到广泛的应用，归纳起来，合成润滑油具有下列特性：

1. 具有较好的耐高温性能

合成油一般比矿物油热安定性好、热分解温度高、闪点及自燃点高。表1-9列出了各类合成油的闪点、自燃点和热分解温度。从表中可以看出，对粘度相近的油品来说，合成油比矿物油具有更为优良的耐高温性能。

表 1-9 各类合成油的闪点、自燃点及热分解温度

类 别	闪点, °C	自燃点, °C	热分解温度, °C
矿物油	140~315	230~370	250~340
双 酯	200~300	370~430	283
多元醇酯	215~300	400~440	316
聚 α -烯烃油	180~320	325~400	338
二烷基苯	130~230	—	—
聚烷撑醚	190~340	335~400	279
磷酸酯	230~260	425~650	194~421
硅 油	230~330	425~550	388
硅酸酯	180~210	435~645	340~450
卤碳化合物	200~280	>650	—
聚苯醚	200~340	490~595	454

合成油与矿物油相比具有较好的氧化安定性，加入添加剂后，使用温度高。表1-10列出了各种基础油制备的燃气轮机润滑油在175°C下经72小时氧化安定性试验的对比结果。从表中数据可以看出：各类合成油氧化后的粘度变化均低于矿物油，沉淀也远比矿物油少。

由于合成油比矿物油的闪点高、自燃点高、热分解温度

表 1-10 各种燃气轮机油氧化安定性对比结果

项 目	矿物油	聚 α -烯烃油	二烷基苯	双 酯	多元醇酯	磷 酸 酯
粘度,厘斯①:						
99°C	5.27	6.00	5.41	4.08	5.00	4.98
-18°C	2600	1200	1220	228	600	4600
粘度指数	100	140	105	165	125	0
凝固点, °C	-29	-59	-57	-59	-54	-23
175°C, 72小时氧化						
粘度变化, %	38.2	2.61	17.5	3.0	9.03	6.71
沉淀, 毫升/100毫升	2730	0.5	0.3	0.5	1.0	7.9

①1厘斯 (cSt) = $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$.

亦高, 加入一定的抗氧剂后, 其抗氧化安定性好, 因此合成油比矿物油的使用温度高。表 1-11 列出了各类合成油的整

表 1-11 各类合成油的整体极限工作温度范围

类 别	长期工作温度, °C	短期工作温度, °C
矿物油	93~121	135~149
超精制矿物油	177~232	316~343
合成烃	177~232	316~343
有机酯	177~190	218~232
聚二醇	163~177	204~218
聚苯醚	316~371	427~482
磷酸酯(烷基)	93~121	135~149
(芳基)	149~177	204~232
硅酸酯	191~218	260~288
硅 油	218~274	316~343
硅 烷	177~232	316~343
卤代联苯	204~260	288~316
全氟碳化合物	288~343	399~454
聚全氟烷基醚	232~260	288~343