

润滑剂添加剂 手册

方建华 董凌 王九 陈波水 编著



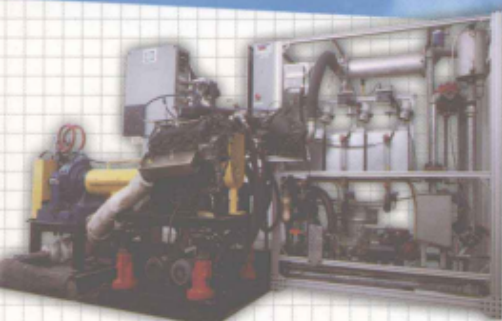
中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



中国石化石油化工科学研究院

SINOPEC CORP. Research Institute of Petroleum Processing



▲ 汽油机油台架评定试验装置

提升中国石化的价值 加速中国石化企业的技术升级



润滑油加氢处理RLT技术可以从中间基原油生产出高质量的150N至150BS润滑油基础油，工艺流程合理、灵活，对原料适应性强、产品达到HVI与API II类质量指标。通过RLT技术可以生产优质润滑油基础油，特别是500N，120BS，150BS等高粘度基础油，填补了市场空缺，取得了良好的经济与社会效益。RLT技术的成功开发与应用，为我国润滑油全面质量升级提供了可靠的技术支撑。

◀ 左图为润滑油加氢处理RLT技术的工业装置。

石油化工科学研究院从润滑油基础油、添加剂（包括单剂和复合剂）、配方、台架评定到产品标准，形成了完整的研发链。在润滑油基础油方面，开展“老三套”生产工艺的优化及改进技术研发，加氢生产基础油的工艺和催化剂的研发（RHW、RDW、RLT），溶剂精制与加氢生产工艺集成的研发。在润滑油、脂产品研发方面，开展润滑油润滑机理的研究，不同牌号的中高档内燃机油、齿轮油、液压油、工业润滑油、金属加工工艺用油、润滑脂的研发以及添加剂研发。

上架建议：石油添加剂

ISBN 978-7-5114-0521-0



9 787511 405210 >

定价：40.00元

责任编辑：田 曦 张国艳
责任校对：吕 宏
封面设计：七星博纳

润滑剂添加剂手册

方建华 董 凌 王 九 陈波水 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要介绍了国内外润滑剂及其添加剂市场需求、消费结构。论述了各类润滑剂添加剂和复合添加剂的化学组成、结构、使用性能、简要的合成工艺。同时,书中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和生态毒性,亦介绍了纳米润滑油添加剂的制备方法、种类、性能及其应用。另外,本书着重收集了国内外主要添加剂生产厂或公司的添加剂商品牌号、理化性能及主要应用范围。

本书较全面地反映了当前国内外润滑剂添加剂产品的概况、发展水平、产品牌号、性能、简要生产方法,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

润滑剂添加剂手册 / 方建华等编著. —北京: 中国石化出版社, 2010. 8
ISBN 978-7-5114-0521-0

I. ①润… II. ①方… III. ①润滑油-石油添加剂-手册 IV. ①TE624.8-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010)·第 148641 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

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

读者服务部电话: (010) 84289974

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

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京科信印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 14.5 印张 363 千字

2010 年 9 月第 1 版 2010 年 9 月第 1 次印刷

定价: 40.00 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。然而添加剂的种类和品种很多，不同种类的添加剂其性能大相径庭。要想准确、科学地选择好添加剂，调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配伍关系有深入的了解。为了便于从事油品开发、油品应用的读者了解、选用添加剂，我们编写了《润滑剂添加剂手册》一书，分别对各类润滑剂添加剂的发展概况、性能和应用进行了介绍。同时，为了使读者更加全面地了解和掌握国内外润滑剂添加剂研究和发展的动态，书中还对环境友好润滑剂和纳米润滑剂添加剂的种类、性能进行了知识性介绍，以供从事添加剂研究开发的人员参考。

由于编者编写水平有限，经验不多，疏漏和不妥之处在所难免，恭请广大读者批评指正。另外，由于编撰本书所参考的文献资料较多，内容庞杂，许多文献资料的标示在书中难免漏失，敬请相关作者谅解。

最后，衷心感谢教育部“新世纪优秀人才支持计划”、“重庆市科技攻关项目”的资助。

编者

目 录

第1章 概论	(1)
第1节 国外润滑油添加剂生产和使用现状与发展预测	(1)
第2节 国内添加剂的发展现状	(7)
第3节 国内外环境友好添加剂的发展状况	(10)
第4节 纳米润滑油脂添加剂的研究和发展现状	(10)
第2章 国内润滑油添加剂产品种类与性能	(15)
第1节 清净分散剂	(15)
第2节 抗氧抗腐剂	(23)
第3节 极压抗磨剂	(26)
第4节 油性剂和摩擦改进剂	(34)
第5节 抗氧剂	(39)
第6节 金属减活剂	(45)
第7节 黏度指数改进剂	(46)
第8节 防锈剂	(54)
第9节 降凝剂	(62)
第10节 抗泡剂	(64)
第11节 其他润滑油添加剂	(66)
第12节 润滑油复合添加剂	(68)
第3章 国外主要润滑剂添加剂公司及其产品	(114)
第1节 Lubrizol 公司	(114)
第2节 Infineum 公司	(122)
第3节 Oronite 公司	(125)
第4节 Ethyl 公司	(129)
第5节 油品规格及环保法规对润滑油添加剂发展的影响	(131)
第6节 国外润滑油添加剂品种与发展趋势	(139)
第4章 环境友好润滑剂添加剂	(179)
第1节 概述	(179)
第2节 环境友好添加剂类型及性能	(181)
第5章 纳米润滑油添加剂	(193)
第1节 概述	(193)
第2节 纳米润滑油添加剂的物理化学特性	(193)
第3节 纳米粒子的制备	(194)
第4节 纳米粒子在摩擦学领域的研究现状	(197)
参考文献	(221)

第 1 章 概 论

近 30 年来,世界润滑油供需依基础油区域供需情况发生了较大变化,亚太市场成为全球润滑油需求增长最快的地区。2008 年下半年金融危机爆发以来,欧美等发达国家和地区的润滑油需求下降,中国成为全球为数不多的润滑油需求继续增长的市场。2009 年前 7 个月,中国的润滑油需求仍保持了 4% 左右的年增长速度。其基础油市场已经成为全球基础油供应商竞争的热点地区。

根据美国 SBA 咨询公司 2009 年 6 月在 ICIS 亚洲基础油会议上提供的资料,1992 年至 2008 年,世界润滑油总消费量起伏震荡,平均为 38Mt/a。2004 年以来,世界润滑油需求步入一段上升通道,消费总量呈稳步上升态势,2007 年达到近十年的消费顶点 38.4Mt。2008 年,受全球金融危机影响,汽车行业、机械制造等主要用油行业发展低迷,全球润滑油消费量明显降低,总消费量在 37.6~38Mt 之间,较 2007 年下降 1%~2%。近年来,亚太地区润滑油消费快速增长,基础油生产能力也迅速增加。从发展态势来看,一方面亚太地区还在进行大量的基础油生产装置建设,未来几年全球新增基础油将主要分布在亚洲和中东地区。另一方面,基础油产能过剩区域的资源将继续向亚太地区流动。

第 1 节 国外润滑油添加剂生产和使用现状与发展预测

20 世纪 30 年代以前,国外润滑油中很少使用添加剂。随着发动机设计的进步和机械设备的的发展,以及用户对换油周期的要求日益延长,对润滑油的性能提出了越来越高的要求。为了满足这些润滑油的使用要求,润滑油添加剂技术在 20 世纪 50~60 年代得以迅速发展,因此这一时期是润滑油品种和数量发展最快的时期。内燃机油清净剂主要是磺酸盐、烷基酚盐、烷基水杨酸盐和硫代磷酸盐,抗氧抗腐剂是二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)。20 世纪 60 年代初,国外开发应用了丁二酰亚胺无灰分散剂,经过对丁二酰亚胺与金属清净剂复合效应的研究,发现二者复合使用后,明显地提高了油品性能并降低了添加剂总用量,是润滑油添加剂技术领域的一大突破。60 年代后期,国外内燃机油使用的主要添加剂类型已基本定型。70 年代润滑油添加剂的发展基本上处于平稳发展时期,添加剂的发展主要是改进各种类型的添加剂结构、品种系列化、提高单剂性能,同时进一步研究这些添加剂的复合效应。80 年代国际市场上润滑油添加剂主要以复合剂的形式出售。90 年代继续发展润滑油复合剂,改进配方并提高使用的经济性,提高单剂性能,发展多功能添加剂。

添加剂的最大市场在运输领域,其中包括用于轿车、卡车、公共汽车、铁路机车和船舶的发动机油及传动系统用油。近年来,汽油机油和柴油机油更新换代步伐加快,从而推动着添加剂的消费水平进一步提高。

根据车用润滑油的发展总趋势,车用润滑油将向更低黏度、更苛刻的挥发性、更好的燃料经济性方向发展。在过去的 70 年中,润滑油原料及添加剂配方的选择对延长换油期起到了越来越重要的作用,目前这种趋势仍在继续。为了达到延长换油期、提高油品使用要求,

预计添加剂的加入量将会随着油品性能的不断提高而继续增加。

1.1 国外润滑油添加剂市场需求

全球的经济发展水平极不平衡，因此对润滑油的需求表现出巨大的差异，发达工业国家对润滑油的需求呈缓慢增长趋势，从而也使润滑油添加剂的需求呈缓慢增长趋势。

1.1.1 世界润滑油市场构成

20 世纪 90 年代以来，全球润滑油生产能力不断扩大，而润滑油消耗量一直维持在 36 ~ 39Mt，其中工业润滑油占 39%，车用润滑油占 61%，内燃机油约占车用润滑油消耗量的 85%。

润滑油添加剂的需求取决于润滑油市场结构，目前各地区润滑油市场所占份额及未来发展变化如表 1-1 所示。

表 1-1 全球润滑油市场份额 %

地 区	1980 年	1990 年	2000 年	2010 年
北美	28	26	24	21
南美	1	8	8	9
欧洲	24	20	17	15
前苏联	27	18	15	13
亚太地区	16	22	27	33
中东	2	3	4	5
非洲	2	3	4	4

由表 1-1 可以看出，润滑油市场结构正在发生变化，欧洲、北美润滑油市场所占份额在逐步缩小，而亚太地区在全球润滑油市场所占份额正在逐步上升。

1.1.2 世界润滑油添加剂消费结构

据资料统计，目前全世界润滑油添加剂总的生产能力已达到 4.5Mt/a 左右，需求量大约为 3Mt，过剩约 30%。另据资料统计，世界润滑油添加剂的消耗量约为 2.8Mt/a，其中内燃机油(包括船舶用油和铁路机车用油)约占 75.3%，消费量约为 2.11Mt/a，传动油和工艺用油以及工业用油约消费 0.69Mt/a(约占 24.7%)。据中国润滑油网 2006 年公布的数据，目前的世界润滑油添加剂的消费构成见表 1-2。

表 1-2 世界润滑油添加剂的消费结构

类 型	添加剂消费量/(10 ⁴ t/a)	消费比例/%
柴油机油	98	35.0
汽油机油	90	32.1
船用油和铁路机车油	23	8.2
传动油	45	16.1
其他工艺、工业油	24	8.6
总计	280	100.0

由表 1-2 可以看出，润滑油添加剂的主要消费领域在内燃机油。

1.1.3 美国润滑油添加剂市场需求

(1) 美国润滑油市场构成

美国是世界上润滑油消耗量最大的国家，美国 Freedonia 咨询公司公布了美国 2004 ~ 2009 年润滑油市场需求，如表 1-3 所示。由表 1-3 可知，美国润滑油的需求大部分在车

用润滑油领域。从需求量来看,无论是车用润滑油还是工业用润滑油,都呈缓慢增长趋势。美国 Freedonia 咨询公司的统计数据表明,1999 年美国汽车保有量已达到 2.14 亿辆,到 2004 年汽车年均增长率超过 1%,汽车保有量达 2.26 亿辆,与前几年相比,增长率有所下降(1994~1999 年均增长率为 1.6%)。尽管汽车保有量在增加,但由于发动机油性能的改善、换油期长,对发动机油需求量增加缓慢。

表 1-3 美国润滑油市场分析及需求预测

10⁴t

项 目	2004 年	2009 年
成品润滑油需求	1001	1043
车用润滑油	548	555
工业润滑油	453	488

(2) 美国润滑油添加剂市场构成

美国车用润滑油的需求较大,因而汽车工业消耗的润滑油添加剂所占市场份额最大。Freedonia 公司认为,1999 年车用发动机油添加剂总消耗量所占市场份额超过 80% (包括航空发动机油和二冲程发动机油)。

预计工业润滑油添加剂的需求量年增长率为 1.3%,2009 年需求量达到约 28 万吨,总价值为 8.72 亿美元。尽管工业润滑油添加剂相对于车用发动机油添加剂所占的比例较低,但其价值很高,这主要是由于环境保护法规的实施,促使工业润滑油必须是能够满足环保法规要求的产品,从而也要求添加剂也应能达到环保法规要求,因此促使工业润滑油使用高附加值的添加剂产品。2009 年美国各类润滑油消耗的添加剂构成见表 1-4 所示。

表 1-4 2009 年美国润滑油消耗的添加剂结构

项 目	消耗量/10 ⁴ t(构成/%)	项 目	消耗量/10 ⁴ t(构成/%)
车用润滑油	81.48(73)	工业润滑油	5.15(5)
金属加工液	15.07(13)	润滑脂	1.73(1)
工业发动机润滑油	8.96(8)	总量	112.39(100)

美国大多数添加剂应用于矿物润滑油中,仅少数用于合成油中,占整个润滑油添加剂的 3%。预测显示,美国润滑油添加剂的年均需求增长率低于 1%,2002 年美国润滑油添加剂需求量达到 99.88×10^4 t,价值近 20 亿美元,而 1998 年美国润滑油添加的需求量为 98.3×10^4 t。由此可看出,美国润滑油添加剂市场已经成熟并且增长缓慢,但亚太地区 and 拉美地区由于经济增长势头强劲,从而对润滑油添加剂存在着巨大的市场需求,1999 年美国润滑油添加剂约有一半用于出口,增长速度超过本土销售。

轿车发动机油是美国润滑油添加剂最大的应用领域,2002 年消耗了 38.59×10^4 t 润滑油添加剂,占润滑油添加剂总消耗量的 30% 以上,重负荷发动机油消耗的添加剂占第二位,2002 年美国重负荷发动机油就消耗了价值 6 亿美元的添加剂,自动传动液(ATF)消耗的添加剂占第三位。

2005 年美国消耗的润滑油添加剂为 99.7×10^4 t,价值 18.6 亿美元,而其中车用润滑油添加剂消耗量占了绝大多数(为 74.71×10^4 t),价值 11.72 亿美元。2005 年美国润滑油添加剂品种的消耗构成见表 1-5 所示。

表 1-5 2005 年美国润滑油添加剂品种的消耗构成

添加剂类型	消耗量/ 10^4t (构成/%)	添加剂类型	消耗量/ 10^4t (构成/%)
分散剂	26.90(27)	摩擦改进剂	3.70(4)
黏度指数改进剂	24.47(25)	抗腐蚀剂	2.45(2)
清净剂	15.11(15)	乳化剂	2.25(2)
抗磨剂	6.86(7)	降凝剂	1.22(1)
极压剂	5.78(6)	其他 ^①	4.64(5)
抗氧剂	4.92(5)	总计	约 98.3(100)

注：①表中的其他添加剂包括缓蚀剂、抗微生物剂、金属钝化剂、偶合剂、增黏剂等。另外，在添加剂消费结构统计中，不包括 $0.27 \times 10^4\text{t}$ 的抗卡咬剂。

美国用于调制各类润滑油的添加剂，目前主要以复合剂的形式出现在市场上。

在各类添加剂中，清净分散剂是消耗最大的添加剂产品，但由于其主要应用领域市场趋于饱和，且受发动机油新规格的影响，用量减少，所以其增长率低于平均增长率。然而，为满足高质量润滑油的要求，小批量、高附加值的添加剂（如抗氧化剂、防锈剂和消泡剂）强劲增长。1998 ~ 1999 年和 1999 ~ 2004 年美国各类润滑油添加剂的需求增长率见表 1-6。

表 1-6 美国润滑油添加剂的需求增长率 %

项 目	1998 ~ 1999 年	1999 ~ 2004 年
润滑油添加剂总需求	2.0	0.5
清净分散剂	1.8	0.0
增黏剂	2.1	0.7
极压抗磨剂	1.8	0.7
防锈剂	2.5	1.8
抗氧剂	2.5	1.2
消泡剂	3.0	2.0
降凝剂	2.9	0.5
其他	3.0	1.5

1.1.4 欧洲润滑油添加剂市场需求

(1) 欧洲润滑油市场需求

欧洲也是主要的润滑油消耗地区，中欧、东欧以及西欧 2000 年润滑油消耗量占世界润滑油消耗量的 26.4%。欧洲润滑油市场增幅不大，甚至萎缩，特别是中欧和东欧。据资料统计，从 1979 年到 2005 年期间，欧洲（以西欧为主，不包括东欧和前苏联地区）整个润滑油市场消耗从 5.6Mt 下降到 4.9Mt ，降幅达到 12.2%。只有工艺用油得到长足发展，市场消耗 $59.4 \times 10^4\text{t}$ 增长到 $71.6 \times 10^4\text{t}$ ，增幅达到 20.5%。1995 年车用润滑油占整个润滑油市场的 52%，工业用油占 35%，工艺用油占 13%；到 2000 年，车用润滑油需求有所萎缩，占润滑油市场的 49%，工业用油略有增长，占润滑油市场的 37%，工艺用油占润滑油市场的比例增长到 14%，详见表 1-7。

工业润滑油的变化幅度相对较小,其中液压油在工业润滑油中所占比例最大,为38%,金属加工液所占比例为19%,其他工业润滑油占43%。

表 1-7 西欧润滑油需求

10⁴t

产品类别	1979 年	1990 年	2000 年	2005 年
车用润滑油	292.8	289.9	234.3	228.6
工业用油	210.4	188.1	175.8	163.4
工艺用油	59.4	66.6	70.3	68.0
合计	562.6	544.6	470.4	450.0

欧洲的车用润滑油市场组成中,发动机油占车用润滑油市场的84%。1995~2000年,商用汽车发动机油、轿车发动机油和二冲程发动机油需求量分别下降了7.4%、14.6%和17.5%。车用润滑脂同样也在下降,降幅为12.8%,但对自动传动液和车辆齿轮油的需求呈强劲增长势头,需求增长分别为30.4%和12.5%。尽管欧洲的汽车保有量在增加,但对车用润滑油的需求呈下降趋势。这意味着随着润滑油中添加剂加入量的提高,一方面满足了性能不断提高的发动机油的要求,另一方面延长了发动机油换油期。

西欧最大的润滑油消耗国家主要有4个,分别为德国、法国、英国和意大利,2000年润滑油消耗量分别占西欧润滑油消耗量的22%、18%、16%、14%。

(2) 欧洲润滑油添加剂需求

欧洲的润滑油添加剂,50%用于发动机油,其车用润滑油添加剂用量见表1-8。

表 1-8 欧洲车用发动机油添加剂需求量

kt/a

添加剂	轿车	重负荷柴油机	总量
无灰分散剂	60	60	120
钙/镁清净剂	30	50	80
ZDDP	15	20	35
抗氧化剂	10	25	35
黏度指数改进剂	70	60	130
合计	185	215	400

由表1-8可以看出,欧洲清净分散剂的用量最大,占车用润滑油添加剂总消耗量的一半;其次是黏度指数改进剂。欧洲车用发动机油添加剂总价值每年大约为4亿美元。

1.1.5 亚太地区润滑油添加剂市场需求

据1999年第5届亚洲燃料和润滑油会议资料报道,亚太地区在亚洲金融危机之前,添加剂需求年增长率较高,如1993年润滑油添加剂需求量为 47.5×10^4 t,而到1997年时润滑油添加剂市场需求量达到约 58×10^4 t。1998年需求受到亚洲金融危机的影响,添加剂需求量下降到不足 53×10^4 t。随着经济的回升,该地区的润滑油添加剂需求恢复增长,如2000年亚太地区的润滑油添加剂需求已达到 56×10^4 t。到2005年,润滑油添加剂需求量达到 80×10^4 t,到2010年时估计达到 90×10^4 t(保守估计为 80×10^4 t)。

亚太地区的添加剂生产能力接近 60×10^4 t,但实际产量约有 30×10^4 t,有近一半的添加剂需从其他国家或地区进口。

日本对润滑油质量水平要求高,是亚太地区对添加剂技术水平要求较高的国家。日本汽车制造商对于其轿车及柴油车的发动机仍然提倡使用各自的正牌油,对于轿车装车油一般使用API SJ/GF-2,但增强了燃料经济性,同样也将趋向使用增加燃料经济性指标要求的

API SL/GF-3。柴油机油在过去的五年逐渐由 CD⁺ 转为 CF⁺。

从 20 世纪 80 年代末开始，为了满足汽车制造商的要求，日本的润滑油添加剂加入量呈稳步增长趋势。在添加剂构成中，清净剂和分散剂占的比例最大，约为 51.5% ~ 53.7%，其品种主要是磺酸盐、酚盐、水杨酸盐和丁二酰亚胺，其次是黏度指数改进剂。大部分润滑油添加剂用在高级润滑油中，复合添加剂的需求量在不断增加，添加剂加入量最多的是船舶发动机油，约 10% ~ 20%，车用发动机油为 5% ~ 10%，工业用油为 1% ~ 3%，日本需要的润滑油添加剂半数以上靠进口。

虽然添加剂消费水平因各地区经济发展水平的不同，差异较大，但总体上呈增长趋势。1997 年统计数据表明，西欧、北美、大洋洲消费水平最高，平均加剂量 8.4% (1992 年平均加剂量为 7.5%)，亚洲消费水平较低，平均加剂量为 4.8% ~ 5.5% (1992 年平均加剂量为 4.3% ~ 4.9%)，全世界添加剂平均加剂量随着发动机油更新换代步伐的加快而有所提高，消费水平高的美国 1997 年润滑油平均加剂量已达 10.1%。

1.2 全球润滑油添加剂供应态势

20 世纪 90 年代，世界主要的润滑油添加剂生产厂家主要有：Lubrizol、Paramins (Exxon)、Oronite (Chevron)、Amoco Petroleum Additives、Mobil 和 Shell 等公司，这些公司在全球提供了近 90% 的产品。随着添加剂技术水平的提高，使得润滑油的使用寿命延长，对添加剂产品的需求增长缓慢，而全世界添加剂行业生产能力过剩。为加强竞争，20 世纪 90 年代末，国外添加剂公司兼并和合并非常剧烈，目前全球已形成了 4 大添加剂公司，即 Lubrizol、Infineum、Ethyl、Chevron Oronite。通过兼并和合并，这些添加剂公司的竞争能力大大提高。

Ethyl 公司 20 世纪 80 年代添加剂产量排在 10 名以外，20 世纪 80 年代初吞并 Edwen Coope 公司后，1985 年添加剂的销售额跃升到第 4 位，1992 年又收购了 Amoco 添加剂公司部分，1996 年收购了 Texaco 添加剂公司部分，目前的销售额已排在 2 ~ 3 位。

ExxonMobil 也与 Shell 进行合并，各占 50% 的股份，组成 Infineum 公司，其润滑油添加剂销售量占市场份额的 25%，超过 Chevron 公司 Oronite 分部和 Ethyl 公司，跃升到世界第二位，仅次于 Lubrizol 公司。

Chevron 化学公司 Oronite 添加剂分部于 1998 年完全获得 Exxon 化学品 Paratone 烯烃共聚物 (OCP) 黏度指数改进剂 (VII) 的商业资产，购买包括 Paratone 的商标、专利和用于发动机油的 OCPVII 领域中的技术信息，Paratone 的商标和配方，使 Oronite 立即构建起黏度指数改进剂市场的领导地位。

1998 年 1 月，美国 Rohm&Haas 与德国 Rohm GmbH 同意合并成 Rohmax，后来又与 SKW Trostberg 公司合并。上述添加剂公司合资和合并前后情况见表 1-9。

表 1-9 国外公司的合并与合资

公司收购或合并前		公司收购或合并后	
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	InfineumC、D、P、S、 M、T、V、SV、F
Shell	SAP、Shellvis		
Chevron Oronite Co.	OLOA、OFA、OGA	Chevron Oronite Co.	OLOA、OFA、OGA、Paratone

续表

公司收购或合并前		公司收购或合并后	
公司名称	商品牌号符号	公司名称	商品牌号符号
Ethyl	Ethyl	Ethyl	Hitec
Edwin Cooper	Hitec E		
Amoco	Amoco		
Texaco	TLA、TFA		
Rohm	Viscoplex	RohMax	Viscoplex Empicryl
Rohm and Hass	Acryloid、Plexol		
SKW Trostberg (Albricht and Wilson)	Empicryl		

第2节 国内添加剂的发展现状

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始于 50 年代末。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。20 世纪 70 年代，硫磷化聚异丁烯钡盐、烷基水杨酸盐两种清洗剂、聚 α - 烯烃降凝剂、聚异丁烯与聚甲基丙烯酸酯黏度指数改进剂、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生产。上述添加剂的投入应用，使我国润滑油添加剂的生产能力具有一定的规模，基本上满足了当时国内油品的需要。20 世纪 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的生产能力，学习国外添加剂的生产技术，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了相当规模，新开发并已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、乙丙共聚物黏度指数改进剂、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%，黏度指数改进剂 13.5%，降凝剂 7.0%，其他剂(极压抗氧剂，防锈剂) 6.3%。添加剂已有十大类近 160 个品种。目前在主要添加剂品种上与国外相当，但在质量上仍有一定的差距。特别是我国加入 WTO 后，将有更多国外的添加剂公司进入中国，竞争更加剧烈。当然竞争与机遇并存，一方面可以学习国外的先进技术，缩小差距，另一方面要结合中国的国情，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 1.4kt，到 1995 年已增长到约 78kt(不包括中国石化以外的黏度指数改进剂)，35 年

间增加了 55.6 倍；而同期的润滑油从 300kt 增加到 1860kt，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质量和增加油品品种起着决定性的作用，参见表 1-10。

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。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%，到目前为止基本已经停止生产。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。另外当时黏度指数改进剂中也主要是聚异丁烯，1995 年黏度指数改进剂约 14kt，而聚异丁烯就占了 13kt，约占 90%，到 1998 年下降到 2.3kt。到目前为止，中分子量的聚异丁烯基本停止生产，由乙丙共聚物和聚甲基丙烯酸酯黏度指数改进剂所取代，参见表 1-11。

表 1-10 1960 ~ 1995 年润滑油和添加剂的产量增长情况

年 代	润滑油产量/kt	添加剂产量/kt	润滑油中平均加入量/%
1960	300	1.4	0.6
1965	348	2.5	0.7
1970	781	8.8	1.1
1975	1333	21.9	1.6
1980	1971	33.7	1.7
1985	1582	36.6	2.3
1990	1691	58.8	3.5
1995	1860	77.9	4.2
增加倍数	62	556	7

表 1-11 国内清净剂和分散剂产品组结构

添加剂	1985 年		1990 年		1995 年	
	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
黏度指数改进剂			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应用后，硫化烷基酚盐得到了广泛应用。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蚀性,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。

20 世纪 80 年代的分散剂几乎是一个空白,国内自主研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。通过自主研发和引进生产技术,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泥问题比较有效。

20 世纪 80 年代的抗氧抗腐剂只有丁、辛醇基二硫代磷酸锌,随后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硫化烷基酚盐,抗磨性和抗乳化性好可用于抗磨液压油的伯、仲醇基二硫代磷酸锌,以及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。磷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,20 世纪 70 年代国内就已经开发出来了,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。

在黏度指数改进剂方面,20 世纪 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,改善多级油的低温黏度,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,20 世纪 90 年代还开发了由 α -烯烃、马来酐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

国内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。在 20 世纪 80 年代国内加强了对添加剂助剂的发展,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研制出来的。

2.2.5 复合添加剂的开发

在 20 世纪 90 年代以前,国内销售的几乎全是单剂。经过几个五年计划的攻关后,复合剂从零开始,配方技术也在逐步增高,现在已经发展到几十个配方。已经研制出的汽油机油,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,基本满足了工业发展的需要。

2.2.6 其他添加剂的发展

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、降黏和密封剂等。解决了设备的锈蚀、结垢，以及生产中产生聚合等副反应，延长了生产装置运转周期，提高了产品质量。

第3节 国内外环境友好添加剂的发展状况

随着油品性能水平的不断提高以及对环保的日益重视，添加剂日益朝着多功能化、环境友好化的方向发展。环境友好润滑剂是指润滑剂对环境无污染、对人体无危害，要发展环境友好润滑剂，必须开发环境友好基础油和添加剂，环境友好基础油是环境友好润滑剂的基础，必须研制开发生物降解性好、生态毒性低、润滑化学性能优良的环境友好润滑剂基础油。目前的研究表明，植物油、合成酯、合成烃、聚 α -烯烃(PAO)、聚醇等均具有优良的生物降解性能和较低的生态毒性，是发展和应用前景较好的环境友好润滑剂基础油品种，这些类型的基础油已经或正在经历不断的改进以满足机械工况和生态系统的要求。另外，水的来源丰富，本身无毒无味，不存在生物降解的问题，水基润滑剂已在金属加工等领域获得广泛的应用，虽然目前还存在润滑和防锈性能差(与矿物润滑剂相比)、易腐败变质和废液难处理(乳化型水基润滑剂主要由矿物油和添加剂引起，合成型水基润滑剂主要由添加剂引起)等方面的问题，但随着高性能、无毒害、易降解水基润滑添加剂的发展，水作为天然廉价的环境友好润滑剂基础液将会得到更加广泛的应用。其他类型的环境友好润滑剂基础油也有待进一步研究开发。

润滑剂对环境和健康的污染危害也与添加剂息息相关，因此必须研制开发与环境友好基础油相配套、综合性能优良的环境友好添加剂。问题的关键是，现今使用的大部分添加剂是针对矿物基础油设计的，从性能及其与基础油的相互作用方式上看，传统添加剂不完全适用于环境友好润滑剂，况且环境友好润滑剂要求添加剂低毒性、低污染、可生物降解，这些因素在传统油品添加剂的分子设计时考虑是较少的。研究表明，多数传统油品添加剂对基础油降解过程中的活性微生物或酶有危害作用，从而降低基础油的生物降解率，所以研制适于环境友好润滑剂的添加剂意义重大。目前国外在环境友好添加剂研究上主要采用“基团组合”的方式制取无毒、可生物降解的润滑添加剂，国内在环境友好添加剂方面的研究还不够深入。随着时间的不断推移，环境友好润滑剂的研究将会越来越重视。

第4节 纳米润滑油脂添加剂的研究和发展现状

传统润滑油脂仍然占据着当今润滑油脂市场的主导地位，润滑添加剂的性能决定润滑油脂的使用情况，但其在高承载能力、高温及环境友好等方面的应用局限性不容忽视。因此，新型润滑油脂添加剂的研究开发一直是摩擦学工作者研究的重点领域，其中纳米微粒作为润滑油脂添加剂的研究更成为近年来国内外关注的焦点之一。早在20世纪80年代，摩擦学工作者已将纳米微粒作为润滑油添加剂应用于油品中，一些润滑油清净添加剂的碱性组分中往往含有大量的纳米微粒，如纳米碳酸钙、纳米碳酸镁等，并利用纳米微粒来提高添加剂的抗磨损作用。近年来，由于纳米技术的飞速发展，进一步促进了纳米微粒在润滑油脂领域的研究与发展。

4.1 纳米微粒作为润滑油脂添加剂的研究现状

(1) 纳米金属微粒在润滑油脂中的研究现状

纳米金属微粒作为润滑油添加剂能有效改善润滑油的摩擦学性能,不仅在摩擦实验机上,而且在发动机台架试验机上均得到验证。夏延秋等将 10 ~ 50nm 铜粉、镍粉和铋粉添加到石蜡基基础油中,在环-块试验中发现,石蜡油中加入纳米铜粉或镍粉后,在同等条件下其摩擦系数至少可降低 18%,磨痕宽度至少可降低 35%,某些情况下甚至可降低 50%,同时还发现铜粉与三乙醇胺复合体系能大幅度降低基础油的摩擦磨损。徐建生等用流化床气磨法制备了超细铜粒子原料,并采用相转移处理法分别制备了 13nm、17nm、20nm 和 50nm 四种不同粒径的纳米铜,并按 5% 的比例将其添加到机械润滑油 N68 中,在环-环接触的 XP-摩擦实验机上发现,摩擦系数分别比基础油降低 21.9%、54.1%、71.1% 和 78.3%。进一步的研究还发现,在特定的摩擦学系统条件下,纳米微粒的粒径大小将对润滑剂的摩擦系数产生较大影响,纳米微粒粒径在一定范围内,其润滑效果极其明显。在该试验中,纳米微粒粒径在 4 ~ 15nm 时具有极其优异的摩擦学性能。乔玉林等在往复摩擦磨损试验机上研究了纳米铜对磨损表面的修复试验,发现经 3h 的摩擦修复试验后,磨损试块的磨损失重出现负增长现象,这表明纳米铜在一定条件下具有很好的修复作用。Tarasov 等研究了纳米铜对 SAE30 油减摩性能的影响。试验发现,在高负荷和高速条件下,纳米铜能显著降低 SAE30 油的摩擦系数,并发现纳米铜能改变钢摩擦副表面的形貌,摩擦副局部的过热能导致纳米铜通过化学沉积在钢摩擦副优先生成含纳米铜的软表面膜,从而使摩擦系数降低。池俊成等采用单缸柴油发动机进行了 300h 的加速强化发动机台架试验,结果发现,含纳米铜粉的抗磨修复添加剂在提高汽缸的密封性、改善发动机的动力性能方面有明显的改善。含纳米铜的添加剂能够同时实现对不同材质、不同运动形式和不同载荷下的摩擦副的润滑,有效地提高了摩擦副之间的抗磨能力,而且在试验范围内,主轴瓦、铜套、连杆轴颈等部位的磨损接近于零。表面分析显示,在摩擦磨损过程中,含纳米铜粉的添加剂与固体表面相结合,形成一个超光滑的保护层,同时堵塞微划痕,使磨损达到一定补偿,在磨损表面形成修复膜,从而具有一定的修复作用。美国密执安州大学用纳米金属添加的润滑油与传统润滑油进行了对比试验,结果表明,添加纳米微粒的润滑油使凸轮轴磨损降低了 90%,活塞环磨损降低了 50%,表面摩擦和机械磨损也降低了 25% (100℃),汽缸压力略有增加,油耗降低。

(2) 表面改性纳米微粒的研究现状

尽管纳米微粒作为润滑油添加剂能够满足固体颗粒直径必须小于 0.5 μm 的润滑油标准,但大部分纳米颗粒在润滑油中分散稳定性不佳,这极大地限制了其在润滑油中的应用。为了克服纳米微粒的这一缺陷,摩擦学工作者采用表面修饰纳米微粒的方法来提高纳米微粒在润滑油中的分散稳定性。如采用长链有机化合物对纳米颗粒进行表面修饰,由于纳米微粒表面含有大量的不饱和键,因而具有很高的活性,使修饰剂易于通过化学键合的形式在纳米微粒表面形成有机化合物包覆层。有机表面包覆层的存在能有效地阻止纳米微粒的氧化、团聚及对水的吸附,同时由于有机修饰层中脂肪链的疏水作用,使表面修饰纳米微粒在非水介质中具有良好的分散性。目前,用于纳米颗粒表面修饰的有机化合物主要包括有机酸、有机胺、有机硫磷酸、聚异丁烯丁二酰二胺等。其中含硫-磷-氮有机化合物修饰的纳米颗粒作为润滑油添加剂通常表现出更好的抗磨性能和更高的承载能力,而含 O、C 元素的有机化合物修饰的纳米颗粒可作为环境友好的润滑油添加剂。陈爽等利用四球摩擦磨损试验机考察了油酸修饰 PbO 纳米微粒作为润滑油添加剂的摩擦学行为,发现油酸修饰 PbO 纳米微粒能够较为明显地提高基础油的减摩抗磨能力,当添加质量分数为 0.30% 时,与基础油相比较,可以使摩擦系数和钢球磨斑直径分别降低 30% 左右;一些研究者还发现,二烷基二硫代磷酸修