

8

高压抗磨液压油复合添加剂的研制

靳 钧 程 团 省

(兰州炼油化工总厂, 兰州 730060)

摘要 采用热稳定型二烷基二硫代磷酸锌盐 ZDTP(T-203)为主剂, 研制出高压抗磨液压油复合添加剂。在中型试验装置中, 用该复合剂以适宜的加入量调制出的高压抗磨液压油可以满足国家最新标准 GB11118.1-94 中优级品的要求, 同时也能满足美洲标准 Denison HF-O、Cincinnati Milarcron P70 和欧洲标准 DIN51524(1) 三种规格的要求。

关键词: 抗磨液压油 国家标准 国际标准 规格

1 前言

现代液压系统的广泛使用, 要求提供能够满足中、高压液压设备性能要求的高压抗磨液压油, 而且需求量也在不断增长, 同时对液压油的性能也提出了更高的要求。现代高压抗磨液压油普遍要求热稳定性好, 水解安定性和过滤性必须达到严格的标准, 以保证液压系统工作的平稳有效和液压油在苛刻状态长周期运转下的清净性。

为了满足高压抗磨液压油特殊性能的苛刻要求, 提高液压油的质量, 改变过去用复合配方逐次添加各种添加剂的调合方式, 提高生产率, 降低生产成本, 满足国内市场对高压抗磨液压油复合添加剂的需求, 兰州炼油化工总厂进行了以热稳定型烷基硫代磷酸锌盐 ZDTP(T-203)为主剂的高压抗磨液压油复合剂的研制。通过实验室研究以及中型放大试验, 制备出的复合剂均可调制出质量符合 GB11118.1-94 的 L-HM 抗磨液压油优级品要求的高压抗磨液压油, 而且也能满足 Denison HF-O, Cincinnati Milarcron P70 以及 DIN51524(1) 规格。

2 国外液压油复合剂应用情况

国外生产液压油复合剂的厂家有 Lubrizol、Chevron、Elco 和 Ethyl 等公司。其产品大多为含 ZDTP 的低锌复合剂, LZ5178 以 1.2%~1.3% 的加入量调制的高压抗磨液压油在抗磨性、热稳定性和水解安定性方面都很好, 特别是水层总酸度呈碱

性, 这可以减缓酸性物质对设备的腐蚀并延长油品的使用寿命^[1]。Chevron 生产的 OLOA 9430 复合剂含有磺酸钡组分, 具有很好的破乳化和过滤性能, 只是加入量较高(1.5%左右)。Elco 130A 和 Ethyl 的 Hitec 522 复合剂也都能满足调制各种规格的中、高压抗磨液压油。另外, 瑞士 Ciba-Geigy 生产的 ML 660 是一种热氧化安定性能和抗磨性非常出色的抗磨液压油复合剂, 该复合剂中使用了一种高温抗氧抗腐的苯胺类抗氧剂^[2]。

3 试验部分

3.1 基础油

实验室研究以及中型放大试验所采用的基础油是按常减压蒸馏→溶剂精制→溶剂脱蜡→白土或加

表 1 基础油主要理化性质

项 目	HVI200	MVI200
运动粘度/mm ² ·s ⁻¹		
40℃	46.32	48.46
100℃	6.61	6.33
粘度指数	>90	70
倾点/℃	-17	-14
闪点/℃	222	206
硫含量/μg·g ⁻¹	1300	1400
铜片腐蚀(100℃、3h)/级	1a	1a
抗乳化度(54℃、40/40/0)/min	6	5

收稿日期: 1996-03-29.

氢补充精制工艺生产的馏分型中性油高粘度指数 HVI200 和中粘度指数 MVI200, 其理化指数见表 1。

3.2 添加剂

高压抗磨液液压油复合剂所用的添加剂有抗氧抗磨剂(ZDTP)、极压抗磨剂、抗氧剂、金属减活剂、破乳剂, 防锈剂和清净分散剂等。其主要性质见表 2。

表 2 添加剂主要性质(实测值)

添加剂名称	生产厂	主要性质
T-203(A 或 B)	国产	Zn=9%, S=15%, P=5%~8%, pH<6.0, 闪点 200~210 °C, 酸值 135~145 mgKOH/g
抗氧剂(C)	国产	游青酚 0.036%, 熔点 69.9 °C
极压抗磨剂(D)	国产	P 8.1%, 酸值 0.22 mgKOH/g, 淡黄色透明液体
金属减活剂(E1)	进口	S 30.6%, 酸值 11.51 mgKOH/g,, 闪点 149 °C
金属减活剂(E2)	国产	S 28.0%, N 5.3%, 闪点 130 °C
破乳防锈剂(G)	进口	灰分 11.51%, TBN(总碱值)10.3 mgKOH/g
清净分散剂		
H1	进口	灰分 9.50%, TBN 200~350 mgKOH/g
H2	国产	灰分 9.51%, TBN 200~350 mgKOH/g
H3	国产	灰分 11.8%, TBN 200~350 mgKOH/g

4 试验结果及分析

90 年代初期, 抗磨液压油中通常用中性 ZDTP (T-202) 作为主要添加剂, 而且加入量较大。与 T-202 相比, T-203 具有更加优良的热氧化安定性, 较好的水解安定性和较高的热稳定性能, 特别适合调制高压抗磨液液压油, 而且加入量降低了约 70%。T-203 对于酸值较高基础油(如中间基油)其适用性优于 T-202, 是符合当今国际上高压抗磨液液压油向低锌化方向发展的抗氧、抗腐、抗磨多效添加剂。

清净分散剂在抗磨液液压油中的应用也越来越广泛, 它有效的高温清净, 低温分散功能, 对于解决液压油高温(大于 120 °C)油泥聚集, 抑制油泥催化氧化油品, 油品氧化后产生的中和酸性组分都能起到较好的作用, 对于液压油的热稳定性、水解安定性、过滤性有很好的提高作用。清净分散剂已成为高压

抗磨液液压油中的主要添加剂之一^[3]。

4.1 高压抗磨液液压油复合剂组成

表 3 列出复合剂组成范围。

表 3 复合剂组成(%)

添加剂组分	复合剂 I	复合剂 II	复合剂 III
T-203(A)	10~25	10~25	—
T-203(B)	—	—	10~25
抗氧剂(C)	10~15	10~15	10~15
极压抗磨剂(D)	12~20	12~20	12~20
金属减活剂(E1)	2~10	2~10	—
金属减活剂(E2)	—	—	2~10
破乳防锈剂(G)	5~10	5~10	5~10
清净分散剂(H1)	1~5	—	—
清净分散剂(H2)	—	—	1~5
清净分散剂(H3)	—	1~5	—

4.2 复合剂制备工艺考察

4.2.1 不同批次 T-203 对复合剂性能的影响 对国内炼油厂生产的 4 批次 T-203 分别按复合剂组成制成复合剂, 以 HVI200 为基础油调合后进行旋转氧弹试验和抗乳化度性能考察, 结果见表 4。

表 4 不同批次 T-203 考察结果

批次	T-203 碱或盐/%	抗乳化度/min	旋转氧弹试验 /min
T-203-1	49	16(40/37/3)	264
T-203-2	34	11(40/37/3)	189
T-203-3	47	14(40/37/3)	255
T-203-4	61	30(40/15/25)	305

从表 4 可以看出, 随着 T-203 碱式盐含量的增加, 旋转氧弹试验寿命增加, 但抗乳化度(即油水分离能力)却逐渐变差, T-203 碱式盐含量超过一定值后, 抗乳化度不能达标, 有时甚至分不出水来。从 T-203 和 T-202 在结构上比较, T-203 锌含量, 锌磷比(Zn/P)和 pH 值均比 T-202 高, 这对于提高液压油的热氧化安定性有益, 但同时也正是由于其中金属含量的增加, 使油品的油水分分离能力变差。因此, 在复合剂中, 以选用 T-203 碱式盐含量在 40%~55% 为宜。

4.2.2 制备温度的考察 复合剂制备温度对复合剂质量有较大影响, 温度较低, 不利于复合剂中各组分良好的协合效应, 温度过高, 会使某些添加剂发生

分解或失效,从而对添加剂使用性能产生不良影响。

在 $(80\pm 5)^\circ\text{C}$ 和 $(90\pm 5)^\circ\text{C}$ 温度范围内分别考察了制备温度对复合剂性能的影响,结果列于表5。

表5 制备温度对复合剂性能影响

项 目	数 据	
制备温度/ $^\circ\text{C}$	80 ± 5	90 ± 5
旋转氧弹试验寿命/min	255	233
抗乳化度(40/37/3)/min	14	12

从表5可以看出,在选定的制备温度范围内对复合剂的性能无明显影响,从工艺生产和工业节能角度考虑,复合剂制备温度控制在 $(80\pm 5)^\circ\text{C}$ 为宜。

4.2.3 制备时间的考察 在复合剂的制备过程中,不只是几种添加剂组分的简单物理混合,而且还伴随着一定程度的化学反应。就化学接触反应而言,时间越长,接触就越充分,反应就越完全,但同时副反应也会随之加强。添加剂中各种化学组分较多,彼此间发生副反应的机率较大,所以在控制好适宜制备温度范围后,必须严格控制反应时间。不同反应时间对复合剂性能的影响见图1。

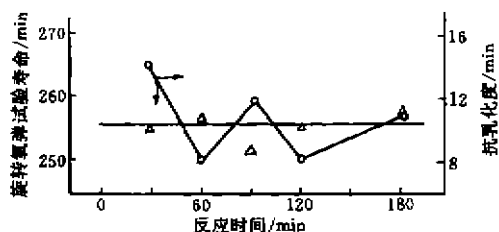


图1 反应时间对复合剂性能的影响

△—旋转氧弹试验;○—抗乳化度;
抗乳化度:ASTM D1401方法

从图1可以看出,在 $(80\pm 5)^\circ\text{C}$ 温度范围内,反应时间的长短对旋转氧弹试验寿命无明显影响,对抗乳化度的影响也较小。从反应充分和工业生产工艺现实性方面考虑,应选择反应时间控制在40~80 min内为宜。

4.2.4 清净分散剂的选择 清净分散剂H1、H2、H3均为高碱值金属盐类,具有优良的氧化抑制性,油泥分散胶溶性和较好的氧化产物及酸性组分的中和能力。对于解决高压抗磨液压油的热稳定性和水解安定性有较好的作用,另一方面,高碱值清净分散剂可以有效地减少由于T-203降解生成的锌盐和酸性物质加速油品催化氧化的程度,从而延长油品的老化时间,提高液压油的热稳定性^[4]。

表6是分别用H1、H2、H33种清净分散剂制备的复合剂对油品旋转氧弹试验、抗乳化度、水解安定性和热稳定性能的影响。

表6 清净分散剂对油品性能影响

评定项目	复合剂 I	复合剂 II	复合剂 III
旋转氧弹试验寿命/min	248	252	217
抗乳化度(40/37/3)/min	26	15	24
水解安定性			
Cu片失重/ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$	0	0	0
水层总酸度 / $\text{mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$	2.15	1.94	3.61
热稳定性(135 $^\circ\text{C}$,168 h)			
铜棒失重 / $\text{mg}\cdot(200\text{ mL})^{-1}$	2.8	1.4	4.1
总沉渣 / $\text{mg}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$	4.1	5.5	9.8
油品粘度变化/%	3.6	3.3	3.7
油品酸值变化/%	29.6	37.7	39.1
过滤性/s			
A(无水)	399	333	458
B(2%水)	421	443	621

从表6可见,清净分散剂H3在旋转氧弹试验寿命、抗乳化度、水解安定性、过滤性、铜棒失重等方面均优于H1和H2,在铜棒外观和总沉渣量方面略逊一些。这种现象是因为三种清净分散剂分子内部结构的差异而引起的^[5]。

所以,在复合剂研制中应选用清净分散剂H3。

4.2.5 部分组分互换性考察 在复合剂中,使用2种国外生产的添加剂组分,为保证生产原料的按时供应和降低生产成本,选择了与国外添加剂结构及性能相近的2种国产剂进行了互换性考察。

结果表明,金属减活剂E2的水层酸度超标过高,而E1则符合指标要求,所以应选择金属减活剂E1。国内破乳剂的乳化层(抗乳化度)较大,不符合指标,而破乳剂G的抗乳化度合格,所以应选用破乳除锈剂G。因此,确定复合剂II配方为高压抗磨液压油复合剂组成。

4.3 复合剂与复合配方调制的油品性能对比

将复合剂按干剂1.1%~1.5%量加入到基础油HVI200中调制N46号成品油,与用T-202为主剂的复合配方调制N46号成品油在一些主要性能上进行了对比,见表7。

表7 复合剂与原复合配方性能比较

项 目	GB11118.1 -94	复合剂	原复合 配方
添加量(干剂)/%	—	1.1~1.5	1.8~2.2
抗乳化度(40/37/3)/min	≧30	10	19
旋转氧弹试验寿命/min	报告	248	190
过滤性/s			
A(无水)	≧600	333	413
B(2%水)	≧1 200	443	627
水解安定性			
铜片失重/mg·cm ⁻²	≧0.2	0	0
水层总酸度 /mgKOH·g ⁻¹	≧4.0	0.95	5.47
酸值 D943 试验(1 000 h) /mgKOH·g ⁻¹	≧2.0	0.42	1.16

从表7看出,在添加剂干剂量降低约30%~40%的情况下,复合剂的性能优于原复合配方。表明T-203在液压油中综合性能优于T-202;复合剂在

制备过程中各组间发生了“协合作用”,使油品性能显著提高。

4.4 复合剂中型放大试验

按复合剂确定组成,在20~50 L的调合釜中进行复合剂中试放大生产,生产出的两批次复合剂产品分别加入 HVI200 和 MVI200 基础油中,除低温粘度略有差别外,质量均达到 GB11118.1-94 的要求,说明制备工艺可靠、产品性能稳定。

4.5 用中试复合剂产品调制的油品性能评定

将中试放大产品按1.1%~1.5%加入到基础油中,并加入抗泡剂1~10 μg/g后调制出高压抗磨液压油,评定数据见表8。表8中同时还列出 Denison HF-O, Cincinnati Milacron P70 和 DIN 51524 (I)规格的要求。从表8可以看出,高压抗磨液压油均达到了规格指标和 GB11118.1-94(优级品)要求。

表8 高压抗磨液压油质量(N46号)

项 目	Denison HF-O	CM P70	DIN 51524 (I)	GB11118.1-94	研制油实际质量
运动粘度(40℃)/mm ² ·s ⁻¹	41.4~50.6	41.4~50.6	41.4~50.6	41.4~50.6	45.41
闪点/℃	≧180	≧180	≧180	≧180	216
倾点/℃	≧-9	≧-9	≧-9	≧-9	-14
空气释放值(50℃)/min	≧10	≧10	≧10	≧10	7.5
密封适应性指数	≧10	≧10	≧10	≧10	8
抗乳化度(54℃,40/37/3)/min	≧30	≧30	≧30	≧30	15
泡沫性(240℃,930℃,24℃) /mL·mL ⁻¹	≧75/0, 150/0,75/0	≧75/0, 150/0,75/0	≧75/0, 150/0,75/0	≧150/0, 150/0,150/0	≧10/0, 30/0,10/0
中和值/mgKOH·g ⁻¹	报告	报告	报告	报告	0.44
水分/%	痕量	痕量	痕量	痕量	痕量
机械杂质/%	无	无	无	无	无
腐蚀试验(D-130)/级	≧1	≧1	≧1	≧1	1b
液相锈蚀(A+B)法	通过	通过	通过	通过	通过
氧化安定性(1 000 h)酸值/mgKOH·g ⁻¹	≧2.0	≧2.0	≧2.0	≧2.0	0.42
旋转氧弹试验寿命(150℃)/min				报告	238
FZG 齿轮机失效级/级			≧10	≧10	11
叶片泵试验(100 h) 环件总失重/mg		≧50	≧150(250 h)	≧50	29.7
水解安定性					
铜片失重/mg·cm ⁻²	≧0.2			≧0.2	0
水层总酸度/mgKOH·g ⁻¹	≧2.0			≧4.0	0.95

(续表 8)

项 目	Denison HF-O	CM P70	DIN 51524(I)	GB11118.1-94	研制油实际质量
过滤性/s					
A(无水)	≥600			≥600	333
B(2%水)	≥1 200			≥1 200	443
热稳定性(135 °C、168 h)					
铜棒失重/mg · (200 mL) ⁻¹	≥10	≥10		≥10	3.1
铜棒外观	报告	报告		报告	2c
总残渣量/mg · (100 mL) ⁻¹	≥100	≥25		≥100	2.25
中和值变化/%		报告		报告	37.9
高压泵试验					
T5D 叶片泵	通过			通过	通过*
P46 柱塞泵	通过			通过	通过*

* 同济大学台架试验(中石化总公司建立)。

5 结 论

(1) 用兰州炼油化工总厂生产的 T-203 为主剂,辅以清净分散剂、极压抗磨剂、抗氧剂、破乳防锈剂等添加剂可以制备出高压抗磨液压油复合添加剂。用该复合剂调制的高压抗磨液压油,其质量达到了国家最新标准 GB11118.1-94(优级品)的要求,同时也能满足 Denison HF-O, Cincinnati Milarcron P70 和 DIN 51524(I)标准的要求。

(2) 该复合剂制备工艺可靠,性能稳定,可以进行工业放大生产,满足市场需求。

参 考 文 献

- 1 Dieter Klamann, *Lubricants and Related Products*, verlag Chemie, 1984
- 2 黄文轩等. 润滑油与燃料添加剂手册, 中国石化出版社, 1994. 3
- 3 靳 钧. 润滑油, 1995, (10), 6
- 4 Deepak Saxena, etc, "An Accelerating Aging Test for Antiwear Hydraulic oils", *Lubricating Engineering*, 1993. 10
- 5 櫻井俊男, 石油产品添加剂, 石油工业出版社, 1980

PREPARATION OF ADDITIVE PACKAGE OF HIGH-PRESSURE ANTIWEAR HYDRAULIC OIL

Jin Jun Cheng Tuansheng

(Lanzhou Petroleum Processing and Chemical Complex, Lanzhou 730060)

Abstract Additive package of high-pressure anti-wear hydraulic oil has been prepared for formulating anti-wear hydraulic fluids with additive ZDTP as the main component. High-pressure anti-wear hydraulic oils were formulated in pilot scale by adding a proper amount of the said additive package, which met the premium grade requirements of the newest national standard GB11118.1-94, as well as other specifications, such as Denison HF-O, Cincinnati Milarcron P70 of America and DIN51524(II) of Europe.

Key Words: anti-wear hydraulic oil, national standard, international standard, specification