

潤滑基礎油與添加劑化學

吳堅、許宏彰、劉鎮相、陳中邦/煉研所燃潤組

摘要

潤滑油性能係以基礎油物性為基礎，經功能添加劑的強化，而符合各種工況的需求。基礎油的性能與其化學組成密切相關，所以優良品質的基礎油必須經過精煉製程。精製技術由早先的溶劑萃取與白土吸附製程，已演進到現今的全氫化製程，同時品質也獲得了大幅的提升。添加劑的性能多為一劑多功，在配方中的增效與拮抗相互作用，其機轉尚難以理論精確表達。所以迄今引擎機油性能的鑑定，仍是以引擎台架試驗為主。添加劑公司配方開發，利用試誤法，再佐以實測印證亦是必要之途。

關鍵詞：潤滑油、基礎油、潤滑油添加劑

前言

滑動面上抹油以減少摩擦，是人類遠古以來就具備的知識。在很長的一段年代，動植物的油脂一直是廉價又易取得的解決方案。但自工業革命帶來了蒸氣機，各種產業動力機械相繼出現。鐵鋼機材的廣泛使用，作動組件間的負荷大幅提升，操作環境如溫度、腐蝕性等，愈加嚴苛，現代的潤滑與潤滑油技術遂因運而生。

潤滑油為了確保在特定環境中，能夠順利進行其潤滑的目的，所以除了潤滑外，還須具備許多其他性能。相較古代使用單純的油脂，現代的潤滑油是以基礎油物性為基礎，經功能添加劑的強化為其技術核心。主要性能包括：

1. 降低摩擦、磨損，防止燒結— 以油性劑、極壓劑提高
2. 黏度和流動性— 為適應高低溫環境的操作，以黏度增進劑與降凝劑改善
3. 氧化穩定性— 為因應高溫環境與長期操作，以抗氧劑提高
4. 清淨分散性— 為引擎機油所強調，以清淨分散劑達成
5. 防銹性— 以防銹劑改善
6. 抗泡性— 以消泡劑達成

潤滑油的種類

潤滑劑的分類有多種方式，以形態可分為液體與固體。液體稱潤滑油，固體稱潤滑脂。潤滑油的功能與應用最為廣泛，但使用時常須配備油槽。潤滑脂則是將潤滑油以皂基、高分子物或無機粉體增稠劑而成，滑脂不易流動，施作定點潤滑時，具有簡單、便利的優點。

以技術類型、市場型態與用途上分又有車船用油如引擎機油、傳動油等，與工業用油如液壓油、齒輪油、金屬加工油等兩類、這是研發、生產、銷售端業者最常用的分類。

以主體原料區分，潤滑油有礦油基、合成油基、動植物油基與水基等。礦油基滑油佔市場的絕大份額，合成基原料取自石油工業下游的石化產品，通常是潤滑油的高端品類。水基油是以石化產品之親水性衍生物加水混成，具備不易燃燒、散熱快或價廉的特性，擅場於特殊工況。動植物油基滑油雖在使用上穩定性較差，但其具有最佳的生物分解性，通常是在特殊水域與環境下的指定使用。

在應用規格方面，最主要的是黏度的分級，通用的規格有 SAE(美國汽車工程學會)與 ISO(國際標準組織)兩種。SAE 又有引擎油與傳動

油兩種，我們較常接觸到的引擎機油黏度規格(SAE J300)如附表一。所示其中六種 W 字尾者，係賦予低溫流動性的要求，以保證低溫氣候下之正常操作。ISO 則係針對工業機械的應用，將黏度分為 18 級，做為不同操作溫度與負荷下用油選擇的指引。

表一 SAE 引擎機油黏度等級 — SAE J300

SAE 黏度等級	低溫黏度		高溫黏度		
	啟動黏度	泵送黏度	低剪切黏度		高剪切黏度
	mPa·s@°C	mPa·s@°C	cSt@100°C		mPa·s@150°C
	最高	最高	最低	最高	最低
0W	6,200@-35	60,000@-40	3.8	-	-
5W	6,600@-30	60,000@-35	3.8	-	-
10W	7,000@-25	60,000@-30	4.1	-	-
15W	7,000@-20	60,000@-25	5.6	-	-
20W	9,500@-15	60,000@-20	5.6	-	-
25W	13,000@-10	60,000@-15	9.3	-	-
20	-	-	5.6	< 9.3	2.6
30	-	-	9.3	< 12.5	2.9
40	-	-	12.5	< 16.3	3.5 (0W-40, 5W-40, 10W-40)
40	-	-	12.5	< 16.3	3.7 (40 & 15W-40, 20W-40, 25W-40)
50	-	-	16.3	< 21.9	3.7
60	-	-	21.9	< 26.1	3.7

基礎油的物性

基礎油是滑油的主體，高檔的潤滑油不是僅通過調整添加劑配方就能達成的，而是必須使用高質量的基礎油。而基礎油的性能與其化學組成有著密切的關係，今以市場絕大部分的礦油基礎油為例，其對

潤滑油物性主要影響有下列方面。

黏稠性—黏度愈高負荷承載力愈強，但散熱性則變差，分子量與結構是影響黏度的重要因子。黏度指數愈高，則升溫所導致的降黏程度愈小，通常這是滑油所期望的性能。其關係於分子的化學結構，石蠟黏度指數最高，芳香烴最低，環烷烴則介於中。

低溫性—在低溫下能保持流動性是期望的特徵，礦油低溫流動性的變差，源於組成中的結蠟現象，石蠟烴結蠟傾向最高。

氧化性—若不將礦油中的雜質（硫、氮化物與不飽和物）做適當程度的去除，礦油的穩定性將變得很差。

溶解性—為使添加劑能在基礎油中均勻、穩定地存在，發揮功能。以及對降解物的承載力、或是做為調劑原料使用，均須具備對極性物的適當溶解性。芳香烴的溶解性最佳，環烷烴次之，石蠟烴最低。

為了塑造基礎油所必備的性能，就必須對其原料油進行精製。基於製程產率與成本效益，適用原料油的挑選勢所必需，故並非所有的真空塔底油均適用作基礎油原料油。製程的設計與操作通常對不同本質的原料油具有針對性，而以基礎油產品達到市場上公認的品質準則為目標。美國石油學會(API)為基礎油所做的等級分類，已成為全球業界所引用的基礎油品質指標，如附表二。

表二 美國石油學會(API)基礎油分類

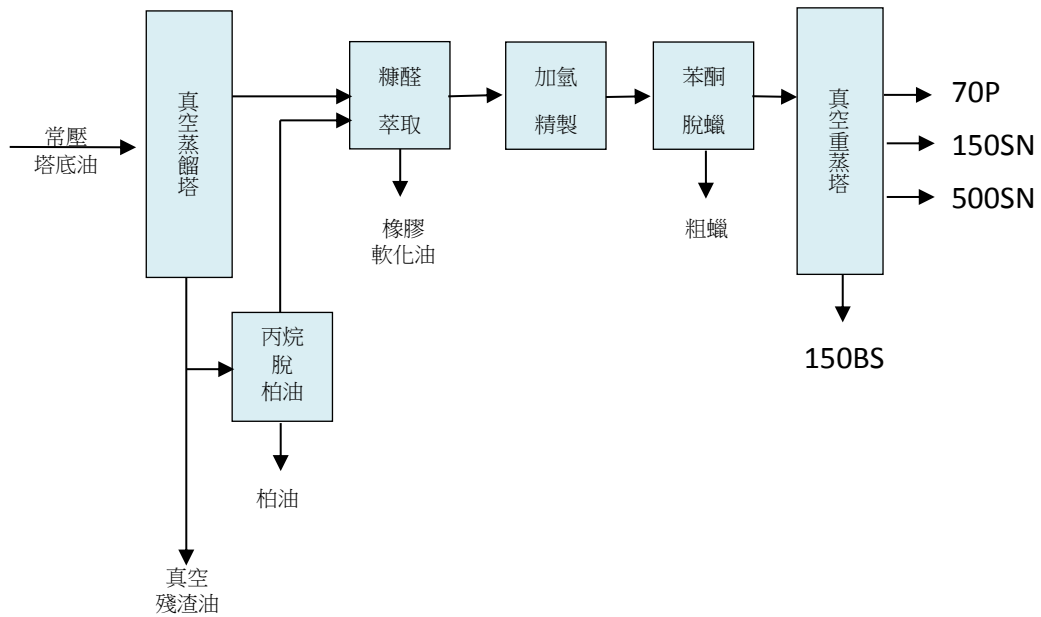
類別	硫份(%)	飽和成份(%)	黏度指數
Group I	≥ 0.03	and/or < 90	80-120
Group II	≤ 0.03	and ≥ 90	80-120
Group III	≤ 0.03	and ≥ 90	> 120
Group IV	Polyalphaolefins (PAOs)合成油		
Group V	其他不屬於 Group I- IV 類別者		

基礎油的製程

早期的製程技術包括溶劑萃取、苯酮脫蠟與白土吸附等。而溶劑的選擇有糠醛、酚或 N-甲基吡咯酮，基本上是溶芳烴，不溶烷烴。而脫蠟的酮苯則是溶油，不溶蠟。白土係針對高極性的物質，作選擇性的吸附。此皆純粹以物理性的分離原理達成精製的目的，所謂的「老三套」指的就是這個階段的技術水準。其缺點是精製能力較差，除非選用的是優質原料油才能達標。而後繼技術的演進，基本上都是加氫製程的引進與提升。

1960 年代初期，加氫精製(如 Gulf Finishing)首先被用於潤滑油製程，採用鈷鉬或鎳鉬觸媒與氧化鋁擔體，進行氫化反應。將基礎油中的烯烴飽和與雜質如硫、氮化物氫化後祛除，以做為白土吸附製程之取代。此一製程水平產出的基礎油，在 API 規格中歸於第一類基礎油 (API-I)，仍是現今基礎油市場的主流。其流程概如高雄中殼潤滑油廠，如附圖一。

圖一 中殼基礎油廠流程簡圖

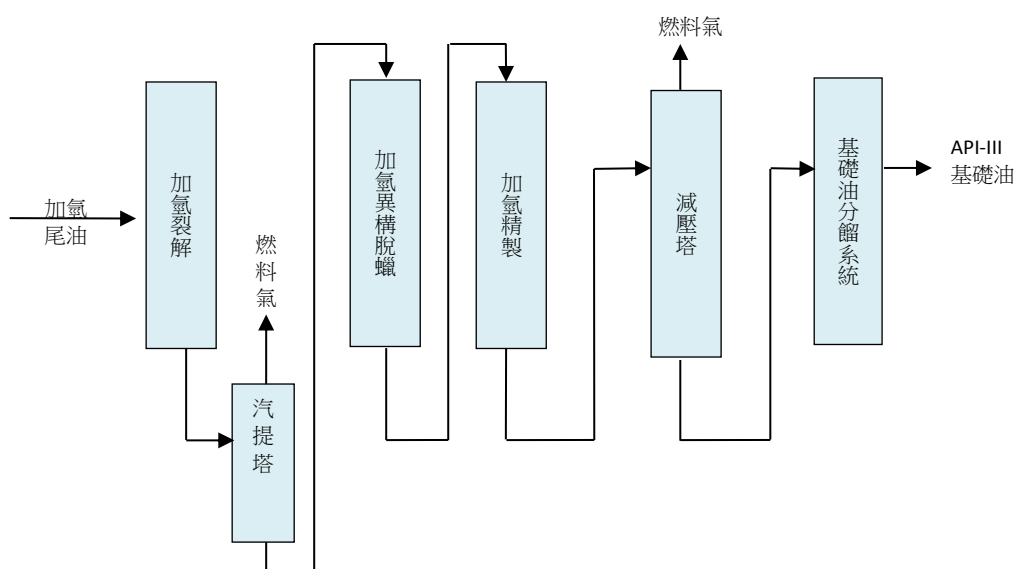


1960 年代末期，加氫裂解技術進入商業化。其以較加氫精製更高溫高壓、高活性觸媒的反應條件，以鎳鎢觸媒為主，擔體則為氧化鋁/二氧化矽。非但可將原料油中的硫氮雜質脫除，並且產品中的環烷烴與異烷烴組份的增加，印證了反應可深入分子重組與開環的層次。反應劇烈度高，當然不可避免的小分子碎片生成，所以柴油等輕質油也是必然的副產物。唯此製程尚難以觸及蠟的分解，為了達到適當的流動點，後續還必須輔以脫蠟製程。

MOBIL 公司的觸媒脫蠟(Catalytic Dewaxing)利用特定孔徑沸石觸媒的篩濾，能選擇性地裂解蠟分子，成為輕質成分如氣體或輕油，算是煉油界革命性的鉅作。然而，通常原料油中蠟份頗高，若將蠟轉化為廉價的氣體或輕燃料，在成本上十分不划算。因此，異構脫蠟製程(Isomerization Dewaxing)應運而生，它能將蠟分子做異構化的轉化，產物是優質基礎油。對流動點的降低，二者成效相當。但後者產品的黏度指數與產率優於前者。

1970 年代，以氫化製程(裂解-異構化-精製)取代溶劑製程(萃取-脫蠟)的技術開始逐步商業化，但多為二者做搭配組合，以生產高階基礎油。直到 1990 年末期，全氫化製程如 Chevron Isodewaxing(圖二)才壓倒性地全面取代傳統溶劑製程。

圖二 Chevron IDW 流程簡圖



API 的基礎油分類

由於現代氫化製程對原料油選擇的限制更寬，產出的基礎油，在黏溫性、流動點、與氧化穩定性方面均優於傳統溶劑製程基礎油，推升了基礎油的性能，並促成 API 於 1993 對基礎油做出分類，如附表二。

API-I 即屬傳統基礎油，亦被稱作溶劑精製基礎油。API-II 則習稱氫裂基礎油，在概念上是以硫含量的高低，對應於油中雜質含量或精煉程度。API-II 對硫量的限制，在一般狀況下，是傳統純溶劑製程所

未能達到的。從性能的觀點，雜質低則基礎油較屬化學鈍性，不易形成氧化衍生物。降低連鎖降解與增黏，從而使成品油使用壽命相對延長。

API-III 常被稱做異構化基礎油，相對於 API-II 基礎油，組份中更多的環烷烴被轉化為異烷烴。表達在物性上，就是黏度指數超高。現今技術的 API-III 基礎油物性接近傳統合成型基礎油 PAO (API-IV)，並產生部分市場取代的情形，尤其是 1999 年美國公平交易局允許 API-III 基礎油可被認做合成油。

API-IV 基礎油是指由石化衍生物之 α -烯烴單體之寡聚物，其分子結構是依照基礎油的理想模型設計的。與 API-III 相較，它的異烷烴組份更為精純，低溫流動性是後者所尚未能達到的。

API-V 基礎油則包含合成酯類、聚多元醇類、矽油類、氟碳化物等各類基礎油。雖佔市場份額極低，但其中合成酯類、聚多元醇類乃屬相對較大量者。二者均為石化產品之合成物，皆具有低揮發度、低流動點、低引火性、高黏溫性、高潤滑性、高熱氧化穩定性、環境相容性佳等諸多優點，但相對成本也高。通常是碳氫基礎油無法達標時，才予考慮使用。諸如在排放物管制區域如森林、湖泊與港灣限用的酯基二衝程引擎油、液壓油與滑脂，是基於其優異的生物分解性。酯基油在鋼板壓延、空氣壓縮機與航空渦輪潤滑的應用，是基於其潤滑性、高溫穩定性與不易結碳。聚多元醇在化纖抽絲的冷卻與潤滑，則是基於其不著色與易清洗的特性。

潤滑油添加劑的原理

早在十八世紀就有人提出脂肪酸皂加入石油潤滑油中，以改善其

使用性能，並生產潤滑脂，可謂潤滑添加劑之濫觴。但現代添加劑的發展，乃基於各種內燃機引擎的發明。由於內燃機引擎汽車的量產與不斷的改進，越來越多地提出一系列新的潤滑課題。諸如改善低溫流動性、黏溫性，解決氧化變質、油泥沉積與腐蝕等問題。人們期望潤滑油須具備的多功性面相，已非在基礎油本質單方面的改善所能達成。

潤滑添加劑的發展是基於基礎油的本質，提升其特定方面的性能，以符合各種工況下的需求。在作用機理上，又可略分為界面化學作用者如潤滑、防銹、清淨分散、消泡等添加劑，以及均體改質者，如黏度修飾與抗氧添加劑，今將分述於后。

黏度增進劑

黏度是潤滑油之首要物性，黏度提供油膜強度，抗拒磨擦面的擠壓。若是油膜不復存在，磨擦係數將急速竄高。溫度上升，黏度降低是物質的本性。若是用較高黏度的基礎油，可以應付高溫的需求；但在較低溫度操作時，則又因黏度過高，磨擦係數還是會上升。但在工程上，機械的工況常是需要跨溫區的，如引擎在冬、夏季的操作，工業機械在冷、熱車的操作等。為了冷熱通用，簡化操作與設備，黏度不受溫度影響 (即黏溫性佳) 是工程師的理想。

黏度修飾劑的技術是利用高分子聚合物如聚丙烯酸酯等的溶脹特性，當溫度升高時，聚合物對基礎油親和性增高，分子舒展而產生增黏效應，平衡了基礎油升溫降黏的本性。愈長鏈的分子，增黏效過愈佳。但缺點是太長鏈的分子易被磨擦面的剪切應力破壞，失去增黏性。而配方者須在耐剪切與增黏效果的兩端，做出取捨。

抗氧化劑

潤滑油使用的工況無可避免的接觸到空氣、高溫、水分、磨屑或硫份等，而金屬磨屑提供了優良的催化氧化反應基床。因此，氧化、降解的控制是幾乎所有品種潤滑油的主要課題。潤滑油氧化機理的論述，與一般碳氫化物循自由基、過氧化物劣化的路徑並無差別。同樣地，常用的抗氧劑如屏蔽酚與芳胺亦廣用於潤滑油配方。

但值得一提的是，二烷基二硫代磷酸鋅 (ZnDDP)在現今引擎油與液壓油配方中是最重要的添加劑。ZnDDP 是一劑多功，它是抗氧劑、抗腐蝕劑又是抗磨劑。做為抗氧劑，基本上歸屬於過氧化物分解劑。其熱穩定性與抗氧化性又隨著其烷基碳鏈長度或類型而不同，如何有效地運用 ZnDDP，仍是現今潤滑油配方的精義。

降凝劑

潤滑油具備低溫流動性，則可減省輸油與油槽加溫的操作。潤滑油不能流動的原因，常係油中的蠟份結晶、絡合成為立體結構，而阻礙流動。蠟的來源是因於基礎油溶劑脫蠟製程能力的限制，但若蠟脫製程操作得太嚴苛，又會損失產率。

降凝劑的機理是聚合物如聚丙烯酸酯接上與蠟分子結構相似的嵌段，誘導蠟分子優先析晶其上，生成均勻鬆散的晶粒，進而延緩或防止立體蠟晶的形成。理論上，降凝劑分子的仿蠟嵌段，與基礎油中蠟分子結構相似性高，其效果愈佳。所以降凝劑的最佳結構與基礎油中蠟的組成具有關連性，最適配方的取擇，須待實做的印證。

潤滑劑

潤滑劑的功能在降低摩擦，依據磨潤學的理论，磨擦面依相對運

動速度與壓力與滑油的黏度等條件，可分為液動潤滑、邊界潤滑與極壓等的情境。液動潤滑是指兩摩擦面並無接觸，靠著潤滑油的黏滯力就能建立完整的油膜。在此情況下，摩擦係數關係於潤滑油的黏度，與潤滑劑的添加與否無關。

當兩粗糙摩擦面的峰端金屬接觸，則開始進入邊界潤滑的情境。烴基油的黏滯性已無法承載接觸面的壓力，此時需要一些對金屬吸附力強的極性物質如長鏈的醇、胺、酸或酯基化合物，形成定向排列的吸附層，固著在摩擦面上。減少金屬直接接觸，降低摩擦，這類的潤滑劑通稱做油性劑。

當金屬直接接觸的區域擴大，摩擦熱的蓄積將使得油性劑的吸附膜無法再穩定維持，則進入到極壓潤滑的情境。此時就需要一些硫、氯或磷化物，藉著摩擦熱對接觸金屬的表面進行反應，形成硫化鐵或氯化鐵等被覆。由於該化合物起了隔離金屬的作用，防止燒結與擦傷，而降低摩阻，這類的潤滑劑通稱做抗磨劑或極壓劑。一般而言，硫系極壓劑荷載能力最高、磷系次之，氯系最低。

由於在轉動工具或機械的運作中，三種摩擦情境均可能同時存在於不同摩擦區或潤滑點中，甚至同時存在於單一摩擦區中。所以大多數實際的潤滑油配方中，適當黏度的基礎油、油性劑、抗磨劑或極壓劑是併用的。不同類型的潤滑劑，或同類型不同品系，甚至同品系不同牌號潤滑劑間的複配，有時都會產生增效或拮抗效應。雖然表面吸附競爭理論，能提供一些解釋。但對複雜的抗磨與極壓機理，在學術上仍缺乏明確的論定。

清淨分散劑

隨著引擎技術不斷進步，伴隨而來的碳烟、油膠、油泥產生的增稠、積污與結碳問題，以及燃料硫份燃燒所生成的酸氣腐蝕問題，也是愈來愈嚴峻。引擎機油必須具備中和酸氣、分散碳烟與防止積污的功能，這些功能概稱機油的清淨分散性。

清淨添加劑的機理相似於乳化作用，即以具界面活性的物質如烷基磺酸鈣等在油中形成微胞，將引擎中燃燒不全的廢物、機油劣化的產物包覆於內。使之無法凝聚、沉積在機件上，對引擎內部產生了清潔的作用。而利用同樣的微胞，先將鹼性物質如碳酸鈣的微粒包覆其中，做成所謂的鹼值增進劑，即能隨時對燃料氧化的酸氣進行中和作用，避免銹蝕的發生。

引擎中燃燒不全的碳烟，對機油幾乎完全不相溶。碳烟蓄積之後，結團或沉積現象必然加劇。碳烟的凝聚非但增稠機油黏度，造成流動性的問題。最終結成的硬碳，將導致活塞環黏著，甚至造成汽缸套的磨損。分散劑即是將碳烟、膠質或磨屑分散，抑制凝集現象的發生。事實上，前述的清淨劑亦具備此種性能，唯效果最佳的是諸如聚丁烯丁二酰亞胺等所謂之無灰型分散劑。

清淨與分散劑是近年來引擎機油技術發展的核心，除了二者之間適當搭配，以取得最佳綜效；添加的劑量必須適當，否則其副作用將會影響到機油的整體表現。諸如過多的高鹼值清淨劑將產生灰分沉積造成缸套磨損。而過多的無灰型分散劑，將導致水分離效果不佳。

防銹劑

通常以電化學反應的機制來解釋鐵鋼材料的銹蝕現象，氧與水的存在是要件。所以防銹劑設計是以吸附的概念為基礎，希望以分子的

高極性端吸附金屬，在金屬表面形成緻密的疏水性吸附膜。阻絕水與空氣等腐蝕介質與金屬的接觸，起到覆蓋或鈍化腐蝕電極的作用。即使表面腐蝕電極仍存在，但無腐蝕介質，就無法構成腐蝕電池，遂行腐蝕作用。分子的高極性端的選擇有羧基、醇基、酯基、胺基、磺酸基等。

消泡劑

潤滑油中的起泡會導致供油中斷，油膜破裂，影響機械潤滑。引發汽蝕，損壞泵浦。同時會使油變得具可壓縮性，這會對液壓系統造成失效。此外油槽滿溢，造成操作問題。油中溶氧增加，亦加速了油的劣化。

起泡的原因通常是潤滑油中所含的界面活性分子，在氣泡膜中吸附排列，使表面的黏性與剛性增加，促成了泡膜的穩定。二甲基矽酮油是最泛用的消泡劑，作用機理的論述是消泡劑會侵入氣泡膜，破壞界面活性分子的排列，而弱化泡膜的穩定性。

以上諸項潤滑油添加劑代表性化學組成概如附表三。

表三 潤滑油添加劑代表性化學組成

功 能	代表性化合物
黏度修飾劑	乙丙烯共聚物、苯乙烯/二烯共聚物、聚甲基丙烯酸酯
降凝劑	聚甲基丙烯酸酯、烷基萘
抗氧劑	屏蔽酚、芳胺、ZnDDP
極壓、抗磨劑	硫化烯烴、硫化油脂、磷酸酯、氮蠟、ZnDDP
油性劑	脂肪酸或脂

清淨、分散劑	烷基磺酸鈣、烷基酚鈣、烷基水楊酸鈣、聚丁烯丁二酸亞胺
防銹劑	烷基磺酸鹽、烯基丁二酸衍生物、石油氧化物
消泡劑	矽油、聚丙烯酸酯

結語

潤滑油的性能是基礎油與添加劑綜合的整體表現，基礎油的屬性基於API的分類，已做了明確的認定。對後續的研究與試驗數據歸納，提供了最有價值的平台。這對配方者來說，不同來源基礎油之間的替用，也有了明確的指引。不但提升了先人研究成果引用的效率，並且降低了配方印證的成本。

先進基礎油製程技術的開發仍在持續，氣轉油製程(GTL)基礎油的量產，生產成本與產品品質均較現今傳統的 API-III 基礎油更具競爭力。是否會引領引擎機油規範的提升，尚待觀察。

潤滑油添加劑生產與應用技術早在 1960 代即已完備，但迄今在潤滑與清淨分散方面完整的論證仍較不足。此二類添加劑之製造工藝與化學組成，皆會影響其性能表現。商業產品基於業務機密，關鍵細節少有披露。所以縱然同型產品，不同牌號之間，亦實存差異。再加上與潤滑油複雜的降解產物之相互作用，在此眾多變數上，做基礎理論的歸納與推演，實為不易。所以迄今美國汽車學會 (SAE)對引擎機油性能的鑑定，仍是以引擎台架試驗為主。添加劑的物性多為一劑多功，其間亦有增效與拮抗的相互作用，難以用理論推演其綜合效應。現今的專業添加劑公司配方開發，利用試誤法，再佐以實測印證仍是必要之途。

參考資料

1. 崔民利, 李學福, 吳遠平, 等. 異構脫蠟工藝生產優質潤滑油基礎油, 煉油技術與工程, 2001, 32(1), 16-19.
2. 方紅彬, 馬龍茂. 異構脫蠟基礎油在潤滑油生產中的應用與開發, 潤滑油, 2001, 16(4), 13-17.
3. 王玉章, 祖德光, 王子軍. 加氫法生產 APA II 和 III 類基礎油, 潤滑油, 2005, 20(2), 15-20.
4. 李紅, 萬強, 李會東. 加氫尾油生產 API II, III 類潤滑油基礎油, 煉油技術與工程, 2012, 42(10), 9-12.
5. 王永謙, 金文修, 田久旺. 潤滑油基礎與應用, 全華科技圖書公司, 1995 年 10 月
6. 王汝霖. 潤滑劑摩擦學, 中國石化出版社, 1994 年 10 月