

机组运行中润滑油的多参数测定及特征分析

曹建平*, 王小云, 王 樱, 孙志伟, 宣征南
(广东石油化工学院, 广东 茂名 525000)

摘要:为研究机组运行中润滑油的性能衰变规律,采用有机元素分析、红外光谱分析、热重分析技术建立了机组运行中润滑油多参数测定方法。获得了润滑油碳氢比、碳硫比、红外光谱特征波长强度比、失重起始温度、失重终止温度、最大失重速率等特征参数。碳氢比显示润滑油基本由 CH_2 组成;红外光谱分析结果表明,润滑油是以长链烷烃为主,其与黏度数据比分析发现,波数为 $2\,952.67\text{ cm}^{-1}$ 时,红外吸收峰高相对质量分数与黏度呈负相关关系;TG-DTG曲线获得9个特征参数中, T_i 和 T_e 是润滑油稳定性的重要参数,润滑油在运行中不仅裂解生成小分子低沸点物质,同时也会聚合生成了一些难以氧化分解的高聚物、胶质等,且 W_e 与 W_f 呈良好负相关关系,而 W_f 与 β' 呈良好正相关关系。

关键词:润滑油;元素分析;红外光谱分析;热重分析

中图分类号:O657.62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0187-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.03.047

Multiparameter measurement and feature analysis of lubricating oil during unit operation

CAO Jian-ping*, WANG Xiao-yun, WANG Ying, SUN Zhi-wei, XUAN Zheng-nan
(Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

Abstract: To study the decay law of the properties of lubricating oil during unit operation, the method for multiparameter measurement of lubricating oil during unit operation is established by using organic elemental analysis (EA), Fourier transform infrared spectroscopic analysis (FTIR) and thermogravimetric analysis (TG). The characteristic parameters of lubricating oil such as carbon-hydrogen ratio, carbon-sulfur ratio, strength ratio of characteristic wavelength of infrared spectra, starting temperature of weightlessness, end temperature of weightlessness and maximum weight loss rate are achieved. The results suggest that lubricating oil is basically composed of CH_2 and long chain alkanes are the main ingredients. There is a negative correlation between relative mass fraction from infrared absorption peak height and viscosity, as the wave number is $2\,952.67\text{ cm}^{-1}$. T_i and T_e are the important parameters of stability of lubricating oil in the curve of TG-DTG. Lubricating oil is cracked into small molecules with low boiling point. Meanwhile, high polymers and colloid can also be formed through polymerization, which are difficult to oxidation decomposition. There is a good negative correlation between W_e and W_f , and a good positive correlation between W_f and β' .

Key words: lubricating oil; elemental analysis; Fourier transform infrared spectroscopic analysis; thermogravimetric analysis

润滑油常规理化分析对监测设备的润滑状态比较有效,但其检验非常繁琐。为探索快速有效检测方法,采用有机元素分析(EA)、红外光谱分析(FTIR)、热重分析技术(TG)建立了机组运行中润滑油多参数测定方法,并对各参数间相关性进行分析。

有机元素分析在原油评价、有机化学品元素含量测定、润滑油基础油结构族组成的预测有着广泛的应用^[1-3]。

红外光谱分析技术在润滑油添加剂性能评估、润滑油被燃油稀释程度测定、润滑油酸值测定^[7]等方面都得到了广泛应用^[4-8]。

热分析技术分析周期短,需样量少($\leq 10\text{ mg}$),测量温度范围宽,重现性好,精度高,广泛用于润滑油氧化性能评价^[8-10];TG及DTG曲线与运动黏度和闪点的相关性研究^[11];废润滑油裂解动力学研究^[12-13];润滑油添加剂热稳定性及加入添加剂后润滑油的性能研究^[5,8,14-15]。

集有机元素分析、红外光谱分析、热重分析技术对机组运行中润滑油多参数测定在国内润滑油行业应用较少,运用红外光谱吸收峰相对质量分数的变化与其他参数的相关性研究是新的尝试。通过分析测定润滑油碳氢比(C/H)、碳硫比(C/S)、外红外光谱特征波数强度比、失重起始温度、失重终止温度、最

大失重速率等特征参数,并将这些参数数据及黏度数据进行比对分析,揭示润滑油各参数间的内在关系。

1 实验部分

1.1 主要仪器

VARIO EL cube 元素分析仪,德国 Elementar 生产;傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet 6700 FT-IR,美国 Thermo Fisher 生产;STA-449-F3 热重分析仪,德国 NERZSCH 生产;MX5 电子天平(METTLER,精度为 0.001 mg);TG 用铂(Pt)坩埚,德国 NERZSCH 生产。

1.2 实验材料

高纯氦气(体积分数为 99.999%);高纯氧气(体积分数为 99.99%);高纯氮气(体积分数为 99.99%);锡杯,瑞士 Santis 生产。样品取自石化机组运行中不同时间段润滑油。

1.3 仪器测定

1.3.1 有机元素 C、H、N、S 质量分数的测定

称取 2 mg 润滑油样于锡杯中,包好。利用德国生产的 Elementar VARIO EL cube 元素分析仪进行测定,样品充氧于 950℃ 炉温下燃烧,采用标准品 Sulfanilamide 绘制 C、H、N、S 工作曲线,计算润滑油样品中有机元素 C、H、N、S 的质量分数。

1.3.2 红外光谱测定

将润滑油样品均匀涂布于载玻片,利用美国 Thermo Fisher Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对润滑油样品进行分析,扫描波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。

1.3.3 热重分析测定

称取样品 10 mg 于 Pt 坩埚中,利用德国 NERZSCH STA-449-F3 型热重分析仪对样品进行分析,在加热环境为空气,流速为 50 mL/min,升温速率为 10℃/min 下,由室温升高至 600℃ 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 润滑油样品中有机元素 C、H、N、S 质量分数的测定

润滑油中有机元素测定结果如表 1 所示。由表 1 可知,该润滑油基本由 C、H 组成,其中含少量的 N、S,174 d 的样品中 N 最高质量分数达 0.39%,S 最高质量分数达 0.36%,C/N 和 C/S 原子比分别为 252.48 和 629.00,达最小。说明该润滑油变质较为

严重。

表 1 润滑油中有机元素测定结果

取样时间/d	元素质量分数/%				原子比		
	N	C	H	S	C/H	C/N	C/S
72	0.03	85.03	14.90	0.14	0.48	3309.43	1667.85
108	0.08	84.14	14.85	0.07	0.47	1178.24	3035.19
135	0.05	84.67	14.49	0.21	0.49	2134.38	1100.85
174	0.39	83.94	13.50	0.36	0.52	252.48	629.00
195	0.28	84.20	13.86	0.19	0.51	350.60	1193.26
233	0.26	84.94	13.96	0.14	0.51	376.08	1634.61
289	0.35	85.59	13.62	0.26	0.52	289.37	888.77
363	0.19	84.77	14.43	0.05	0.49	514.10	4803.68
386	0.13	83.54	14.48	0.06	0.48	760.39	3775.54

2.2 红外光谱测定结果

由 289 d 润滑油样品的红外光谱图可知,2 952.67、2 920.64 cm^{-1} 和 2 853.38 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,1 460.14 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 变形振动吸收峰,1 376.87 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动吸收峰,720.28 cm^{-1} 处的吸收峰为分子中 $-(\text{CH}_2)_n-$ 链节的 C—H 面外弯曲振动吸收峰。说明该润滑油是以长链烷烃为主。

润滑油红外谱峰强度归一化结果如表 2 所示。由表 2 可知,在机组运行过程中,润滑油无论是氧化、分解、缩合、碳化都会改变其官能团在红外谱图中的强度,从而引起各峰归一化结果的变化。吸收峰强度相对质量分数随时间的变化趋势为:波数 2 920.64 cm^{-1} 和 2 853.38 cm^{-1} 变化趋势一致,且与波数 1 460.14、1 376.87、720.28 cm^{-1} 的变化趋势相反。

表 2 润滑油红外谱峰强度归一化结果

取样时间/d	峰高相对质量分数/%					
	720.28 cm^{-1}	1376.87 cm^{-1}	1460.14 cm^{-1}	2853.38 cm^{-1}	2920.64 cm^{-1}	2952.67 cm^{-1}
72	2.56	7.69	14.27	22.62	25.79	22.20
108	0.00	2.97	8.77	24.88	41.02	21.50
135	2.58	9.05	14.93	22.06	24.35	21.82
174	3.42	10.01	15.95	22.04	23.94	21.99
195	3.01	9.29	15.64	23.19	24.94	23.02
233	1.75	7.15	13.28	24.88	28.72	24.22
289	2.26	8.40	14.62	24.09	26.92	23.71
363	1.37	4.95	10.84	23.97	31.51	22.31
386	1.38	4.83	10.81	24.79	32.87	23.12

2.3 热重分析结果

润滑油热重测定获得的 TG、DTG 曲线如图 1 所示。由 TG、DTG 曲线可获得润滑油各特征参数: T_i 为起始点温度(°C); T_e 为终止点温度(°C); W_e 为终止点时的失重量(%); T_β 为最大失重速率时温度(°C); β 为最大失重速率(%/min); W_f 为终止点后失重量(%); $T_{\beta'}$ 为终止点后最大失重温度(°C); β' 为终止点后最大失重速率(%/min); W_r 为失重终点时残留质量分数(%)。热重测定润滑油各特征

参数结果如表 3 所示。

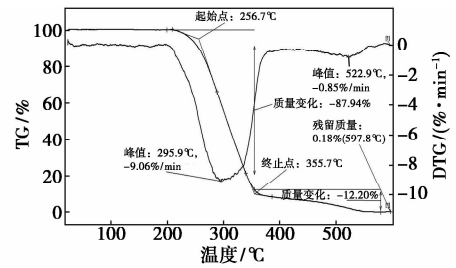


图 1 润滑油的 TG-DTG 曲线

表 3 润滑油 TG-DTG 特征参数

取样时间/d	72	108	135	174	195	233	289	363	386
T_i	250.10	249.80	241.40	248.10	256.70	241.70	245.90	240.90	241.50
T_e	354.70	339.80	344.90	363.20	355.70	356.80	357.70	367.40	351.00
W_e	83.92	85.03	86.91	86.76	87.94	89.02	88.99	89.31	88.97
T_β	287.30	289.00	295.80	292.30	295.90	311.50	294.70	296.90	305.70
β	10.09	9.66	8.88	9.37	9.06	8.21	8.18	8.87	9.26
W_f	15.51	14.45	12.66	12.81	12.20	10.42	10.90	10.75	10.60
$T_{\beta'}$	522.60	524.70	512.40	519.40	522.90	510.80	496.10	519.50	522.60
β'	1.22	0.90	0.84	0.90	0.85	0.57	0.64	0.85	0.67
W_r	0.99	0.91	0.96	0.40	0.18	0.68	0.57	0.34	0.80

T_i 是指热重分析测定润滑油时起始点失重时的温度,其值表征润滑油的稳定性。 T_i 越高,润滑油越稳定。

β 为最大失重速率,是 DTG 的峰值数,此时润滑油氧化裂解及挥发速率达到最大,该最大速率时的温度为 T_β 。

T_e 是指 TG 曲线终止点温度,也是润滑油在高温下氧化生成难分解物质的起始分解温度点,他是衡量润滑油变质情况的重要参数。由表 3 可知,润滑油 T_e 在高值时, T_i 反而呈低值,说明润滑油在运行中不仅有润滑油裂解生成小分子低沸点物质,同时也有高温、氧化、金属催化等作用聚合生成了一些难以氧化分解的高聚物、胶质等成份。这体现在图 1 的 TG-DTG 曲线上,终止点温度后存在的 1 个小峰。

W_e 与 W_f 的关系如图 2 所示。由图 2 可知,终止点时的失重量(W_e)与终止点后失重量(W_f)呈良好负相关关系。

W_f 与 β' 的关系如图 3 所示。由图 3 可知,终止点后失重量(W_f)与终止点后最大失重速率(β')呈良好正相关关系。

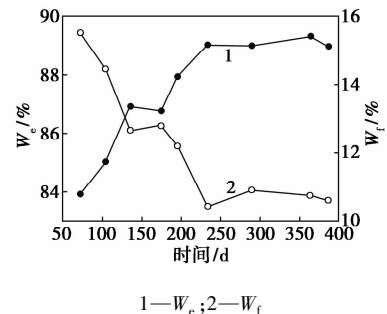


图 2 W_e 与 W_f 的关系

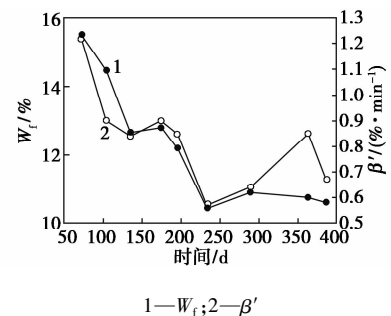
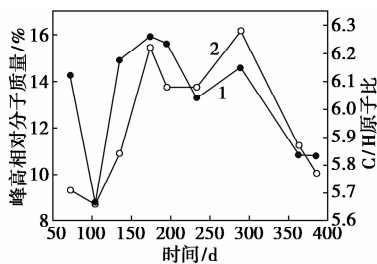


图 3 W_f 与 β' 的关系

2.4 红外吸收峰强度与碳氢比的关系

在运行过程中润滑油分解生成了一些低沸点的小分子物质,从而引起 $-\text{CH}_3$ 的增加,从而使 $-\text{CH}_3$

变形振动吸收峰增强。同时由于高温分解失氢而使C/H有所上升。在波数为 $1\ 460.14\ \text{cm}^{-1}$ 时,红外吸收峰强度与碳氢比的关系如图4所示。由图4可知,同一时间润滑油样的红外吸收峰强度相对质量分数与其C/H原子比呈良好的正相关性。

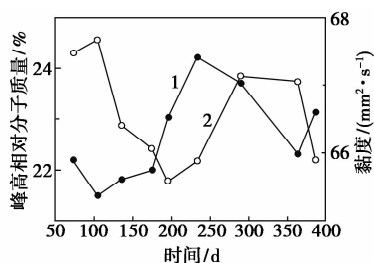


1—峰高相对分子质量;2—C/H原子比

图4 红外吸收峰高相对质量分数与C/H原子比的关系

2.5 红外吸收峰强度与黏度的关系

波数为 $2\ 952.67\ \text{cm}^{-1}$ 时,红外吸收峰强度与黏度的关系如图5所示。由图5可知,红外吸收峰高相对质量分数与黏度呈负相关关系。润滑油在运行过程中分解生成了一些低沸点的小分子物质,从而造成运动黏度值呈下降趋势,引起 $-\text{CH}_3$ 的增加,从而使 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰增强。



1—峰高相对分子质量;2—黏度

图5 红外吸收峰高相对质量分数与黏度的关系

3 结论

(1)通过有机元素分析,C/H比接近0.5,认为润滑油基本由 CH_2 组成,其中含少量的N、S。

(2)红外光谱分析结果表明,润滑油是以长链烷烃为主,波数为 $2\ 920.64\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 853.38\ \text{cm}^{-1}$ 的峰吸收强度相对质量分数变化趋势一致,但与波数为 $1\ 460.14$ 、 $1\ 376.87$ 、 $720.28\ \text{cm}^{-1}$ 的变化趋势相反。

(3)由TG-DTG曲线获得9个特征参数中, T_i 和 T_o 是润滑油稳定性的重要参数, T_o 高时 T_i 低,反映润滑油在运行中不仅有润滑油裂解生成小分子低沸点物质,同时也有高温、氧化、金属催化等作用聚合生成了一些难以氧化分解的高聚物、胶质等成份。

W_o 与 W_i 呈良好负相关关系,而 W_i 与 β' 呈良好正相关关系。

(4)波数为 $1\ 460.14\ \text{cm}^{-1}$ 时,红外吸收峰强度相对质量分数与C/H原子比呈良好的正相关性。

(5)波数为 $2\ 952.67\ \text{cm}^{-1}$ 时,红外吸收峰高相对质量分数与黏度呈负相关关系。

参考文献

- [1] 梁景程,马守涛,周永利.混合原油评价中碳、氢元素含量分析[J].石油与天然气化工,2011,40(4):394-395.
- [2] 贺新安,屠卡滨,何明,等.有机化学品中碳、氢、氮、硫元素含量仪器分析测定方法的研究[J].中国石油和化工标准与质量,2013,(9):41-42.
- [3] 王秀文,陈文艺,邹恺.润滑油基础油结构族组成的预测[J].石油化工,2014,43(2):221-225.
- [4] 马兰芝,褚小立,田松柏,等.红外光谱法在润滑油分析中的应用与研究进展[J].分析仪器,2010,(2):1-4.
- [5] Diabya M, Sablier M, Negrate A L, et al. Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation[J]. Carbon,2009,47:355-366.
- [6] 金瓯,任天辉. FTIR 红外光谱在燃油稀释评价中的应用[J].光谱实验室,2013,30(3):1422-1426.
- [7] 王菊香,邢志娜,申刚.红外光谱结合化学计量学方法快速测定在用航空润滑油的酸值[J].石油与天然气化工,2014,(5):553-557.
- [8] Ghosh P, Das M. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants-Synthesis and characterization[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering,2014,119:79-84.
- [9] 王钊,吕伟,杨淑智. DF4 内燃机车柴油机润滑油的热重分析[J].北京交通大学学报,1997,(6):653-656.
- [10] 陈云霞,刘维民.现代分析检测技术在润滑油氧化中的应用[J].分析测试技术与仪器,2001,7(3):134-142.
- [11] Wesołowski M, Czerwonka M, Konieczynski P. Application of chemometrically processed derivative thermogravimetric data for quality control of M-20 Bp, MS-20 p, Marinol CB SAE-30 and DS-11 oils[J]. Thermochimica Acta,1998,323:159-168.
- [12] Kima S S, Chun B H, Kim S H. Non-isothermal pyrolysis of waste automobile lubricating oil in a stirred batch reactor[J]. Chemical Engineering Journal,2003,93:225-231.
- [13] Kim S S, Kim J, Jeon J K, et al. Non-isothermal pyrolysis of the mixtures of waste automobile lubricating oil and polystyrene in a stirred batch reactor[J]. Renewable Energy,2013,54:241-247.
- [14] Zhang Z F, Liu W M, Xue Q J. Tribological properties of 4,5-di(cetyl thio)-1,3-dithiole-2-thione as additive in liquid paraffin[J]. Wear,1997,210:273-277.
- [15] Wang Y S, Liang X Y, Shu G Q, et al. Effect of lubricating oil additive package on the characterization of diesel particles[J]. Applied Energy,2014,136:682-691. ■