

Lubricants Oil Infrared Spectral
Analysis Technology

润滑油中红外光谱 分析技术

田高友 褚小立 易如娟 等编著

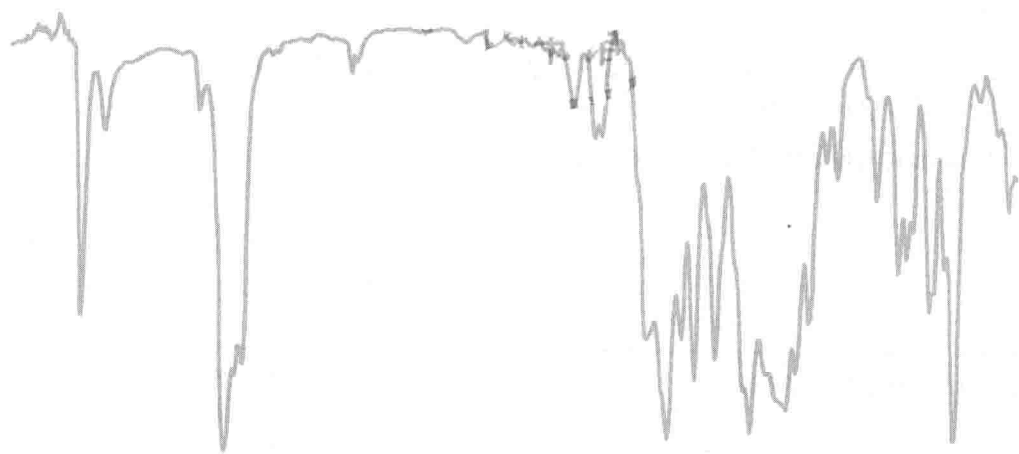


化学工业出版社

Lubricants Oil Infrared Spectral
Analysis Technology

润滑油中红外光谱 分析技术

田高友 褚小立 易如娟 等编著



化学工业出版社

中红外光谱技术是一种有效的物质定性分析技术,常用于物质官能团剖析,实现未知样品的结构和组成分析。近几年,随着化学计量学技术的迅猛发展,与中红外光谱技术结合,大大拓展了中红外光谱分析技术的应用领域,使其逐步从以定性分析为主,迈向复杂体系定量分析领域,也推动了红外光谱技术在润滑油领域的应用,解决了润滑油在生产、研制以及使用过程中的检测和监控难题。

本书系统介绍了润滑油基础知识、中红外光谱分析技术、润滑油红外光谱特征以及中红外光谱分析技术在润滑油质量检测、种类和牌号判别、油液质量衰变监控、生产质量监控等方面的实际应用。可以为光谱分析人员、石油化工技术人员、油液检测人员和相关研究人员提供参考。

图书在版编目(CIP)数据

润滑油中红外光谱分析技术/田高友,褚小立,易如娟等编著. —北京:化学工业出版社,2014.6

ISBN 978-7-122-20359-5

I. ①润… II. ①田…②褚…③易… III. ①润滑油-红外分光光度法 IV. ①TE626.3②O657.33

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第071571号

责任编辑:傅聪智 任惠敏
责任校对:宋玮

文字编辑:糜家铃
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张20½ 字数504千字 2014年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

编写人员名单

田高友
褚小立
易如娟
熊春华
栗 斌

前言

中红外光谱是分子中基团原子间振动跃迁产生的光谱，波数范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，特征性强，是一种有效的物质定性分析技术，常用于物质官能团剖析，实现未知样品的结构和组成分析。中红外光谱分析技术在润滑油分析中得到广泛的应用。传统意义上，中红外光谱分析技术在润滑油的应用主要体现在以下三个方面：（1）在润滑油添加剂的合成或生产时，剖析添加剂的官能团，借助于核磁共振、质谱等其他手段，确证添加剂结构；（2）利用添加剂的红外光谱特征峰，定量分析添加剂含量；（3）在设备油液分析过程中，利用红外光谱分析润滑油的氧化值、硫化值、硝化值、燃料稀释等指标，监控润滑油的质量。近几年，随着化学计量学技术的迅猛发展及其与中红外光谱分析技术的结合，大大拓展了中红外光谱分析技术的应用领域，逐步从以定性分析为主，迈向复杂体系定量分析领域。中红外光谱技术结合化学计量学和模式识别技术，可以实现润滑油理化指标定量检测和润滑油的种类、牌号识别。中红外光谱分析技术具有分析速度快、操作简便等优点，是一种非常有用的快速检测润滑油质量的技术，提高了润滑油的质量监控能力，确保润滑油质量。

本书共分为八章，分别为绪论、润滑油基础知识、中红外光谱分析技术、润滑油红外光谱特征、润滑油红外光谱定量分析技术、润滑油红外光谱识别技术、油液红外光谱监控技术和润滑油生产红外光谱监控技术。作者根据多年从事红外光谱分析技术以及润滑油研制的研究成果，参考了已经发表的文献，较为系统地讲述了红外光谱技术原理以及在润滑油中的实际应用。本书是一部集润滑油、化学计量学、红外光谱分析技术于一体的著作，可以为光谱分析人员、石油化工技术人员、油液检测人员和相关研究人员提供参考。本书由田高友、褚小立、易如娟、熊春华和栗斌编著。

由于作者水平有限，加之时间仓促，书中错误及不足在所难免，恳请专家学者和读者批评指正。

编著者

2014年2月

目 录

第1章 绪论

1.1 润滑油的发展历程	1
1.2 红外光谱与化学计量学简史	6
1.3 润滑油液监测历史	9
1.4 红外光谱在润滑油质量检测中的应用	11
参考文献	13

第2章 润滑油基础知识

2.1 概述	15
2.2 润滑油的组成	18
2.2.1 润滑油基础油	18
2.2.2 润滑油添加剂	20
2.3 润滑油的性能及其测试方法	22
2.4 油液监测技术	26
2.4.1 理化性能监测	28
2.4.2 磨损监测	30
2.4.3 污染监测	31
参考文献	33

第3章 中红外光谱分析技术

3.1 红外光谱基本理论	34
3.1.1 概述	34
3.1.2 红外光谱的产生	36
3.1.3 分子振动的类型	39
3.1.4 吸收峰的位置	41
3.1.5 吸收峰的强度与形状	42
3.2 红外光谱与分子结构	43
3.2.1 碳氢化合物	44

3.2.2 含 C—O 键化合物	47
3.2.3 含羰基化合物	48
3.2.4 含氮化合物	51
3.2.5 含硫、硅、卤素化合物	53
3.2.6 无机化合物	54
3.3 经典的定性和定量分析	56
3.3.1 定性分析	56
3.3.2 定量分析	60
3.4 样品制备技术	61
3.4.1 固体样品制备	61
3.4.2 液体样品制备	62
3.4.3 气体样品制备	66
参考文献	67

第4章 润滑油红外光谱特征

4.1 概述	68
4.2 基础油的化学结构和红外光谱特征	69
4.2.1 矿物油基础油	69
4.2.2 PAO 基础油	73
4.2.3 癸二酸酯基础油	74
4.2.4 硅油基础油	75
4.3 清净剂的化学结构和红外光谱特征	76
4.3.1 概述	76
4.3.2 磺酸盐	77
4.3.3 烷基酚盐和硫化烷基酚盐	79
4.3.4 烷基水杨酸盐	80
4.4 分散剂的化学结构和红外光谱特征	81
4.4.1 概述	81
4.4.2 丁二酰亚胺	82
4.5 抗氧抗腐蚀剂的化学结构和红外光谱特征	84
4.5.1 概述	84
4.5.2 二烷基二硫代磷酸盐	85
4.5.3 二烷基二硫代氨基甲酸盐 (MDTC)	87
4.6 极压抗磨剂的化学结构和红外光谱特征	89
4.6.1 概述	89
4.6.2 含氯极压抗磨剂	90
4.6.3 含硫极压抗磨剂	90
4.6.4 含磷极压抗磨剂	91
4.6.5 硼酸盐极压抗磨剂	95
4.7 油性剂和摩擦改进剂的化学结构和红外光谱特征	96

4.8 抗氧化剂的化学结构和红外光谱特征	98
4.8.1 概述.....	98
4.8.2 屏蔽酚型抗氧化剂.....	98
4.8.3 胺型抗氧化剂.....	99
4.9 金属减活剂的化学结构和红外光谱特征	101
4.9.1 概述	101
4.9.2 苯三唑及其衍生物	102
4.9.3 噻二唑衍生物	103
4.10 黏度指数改进剂的化学结构和红外光谱特征	104
4.11 防锈剂的化学结构和红外光谱特征	106
4.11.1 概述.....	106
4.11.2 磺酸盐.....	107
4.11.3 羧酸及其盐类.....	108
4.11.4 有机胺.....	108
4.11.5 酯类.....	108
4.11.6 有机磷酸及其盐类.....	108
4.11.7 杂环化合物.....	108
4.12 降凝剂的化学结构和红外光谱特征	109
4.12.1 概述.....	109
4.12.2 烷基萘.....	110
4.12.3 聚甲基丙烯酸酯.....	110
4.12.4 聚 α -烯烃	111
4.13 抗泡剂的化学结构和红外光谱特征	111
4.13.1 概述.....	111
4.13.2 含硅抗泡剂.....	111
4.13.3 非硅抗泡剂.....	112
4.13.4 复合抗泡剂.....	112
4.14 抗乳化剂和乳化剂的化学结构和红外光谱特征	113
4.15 其他添加剂的化学结构和红外光谱特征	114
4.16 润滑油复合添加剂的化学结构和红外光谱特征	115
4.16.1 内燃机油复合添加剂.....	115
4.16.2 齿轮油复合添加剂.....	117
4.16.3 液压油复合添加剂.....	118
4.17 成品润滑油红外光谱图	119
4.18 成品润滑油红外光谱相关分析法解析技术	140
4.18.1 基本过程.....	140
4.18.2 样品的收集.....	141
4.18.3 化学组成数据的测定.....	141
4.18.4 中红外光谱测定.....	143
4.18.5 红外光谱相关分析解析结果.....	144

参考文献	149
------	-----

第5章 润滑油红外光谱定量分析技术

5.1 概述	150
5.2 经典工作曲线定量技术及其应用	151
5.2.1 原理和过程	151
5.2.2 润滑油碳型组成分析	154
5.2.3 抗氧化剂含量分析	158
5.2.4 ZDDP 含量分析	165
5.2.5 分散剂含量分析	166
5.2.6 防锈剂含量分析	167
5.2.7 清净剂的总碱值检测	168
5.2.8 成品润滑油的酸碱值检测	169
5.2.9 水含量检测	171
5.3 成品润滑油多元校正定量技术	172
5.3.1 理论	172
5.3.2 多元校正过程	173
5.3.3 PLS 检测润滑油质量实例	193
5.4 在用润滑油理化指标的多元校正技术	218
5.4.1 飞机发动机油在用油理化指标检测	219
5.4.2 车辆发动机油在用油理化指标检测	222
5.4.3 车辆齿轮油在用油理化指标检测	225
参考文献	228

第6章 润滑油红外光谱识别技术

6.1 概述	230
6.2 基于理化指标的润滑油识别技术研究	231
6.2.1 利用规则识别技术	231
6.2.2 模式识别技术	239
6.3 红外光谱偏最小二乘法的识别技术	246
6.3.1 基本过程	246
6.3.2 润滑油种类红外光谱 PLS 识别	246
6.3.3 汽油机油红外光谱 PLS 识别	248
6.3.4 柴油机油和通用机油红外光谱 PLS 识别	250
6.4 红外光谱模式识别技术	251
6.4.1 识别过程	251
6.4.2 识别方案	252
6.4.3 识别模型的建立实例	254
6.4.4 识别模型的应用实例	258

6.5 红外光谱图像数据库识别技术研究	259
6.5.1 基本原理	259
6.5.2 红外光谱图像数据库识别技术	260
6.5.3 红外光谱图像数据库识别软件的编制	263
6.5.4 红外光谱图像数据库识别技术应用考察	263
6.6 不同润滑油识别技术比较	267
参考文献	269

第7章 油液红外光谱监控技术

7.1 概述	270
7.2 油液红外光谱监控技术	272
7.2.1 润滑油红外光谱衰变理化指标的计算	273
7.2.2 趋势法测定各类润滑油红外衰变指标	275
7.2.3 差谱法测定润滑油红外衰变指标	282
7.3 ASTM E 2412 方法考察	285
7.3.1 重复性考察	286
7.3.2 不同方法相关性考察	286
7.4 油液红外光谱监控应用	288
7.4.1 红外光谱检测润滑油在用油水含量	288
7.4.2 润滑油液红外光谱监控实例	290
7.4.3 红外光谱监控指标与理化指标之间的关联	298
7.4.4 基于红外光谱监控技术的换油指标确定	303
参考文献	307

第8章 润滑油生产红外光谱监控技术

8.1 概述	308
8.2 基本原理	308
8.3 润滑油生产监控的参数确定	309
8.4 红外光谱技术监控润滑油调和生产的应用	312
8.4.1 润滑油生产中各罐调和均匀度监控	312
8.4.2 各罐成品润滑油出厂质量监控	314
8.4.3 各罐之间成品润滑油质量一致性监控	315

绪论

1.1 润滑油的发展历程^[1~9]



人类最早研究摩擦与润滑关系的记载开始于 15 世纪的文艺复兴时期，意大利科学家达·芬奇研究了摩擦面间有油和其他物质介入时对摩擦的影响，并将这种情况下产生的摩擦称之为复合摩擦。但是，直到 18 世纪中叶以前，有关摩擦与润滑的理论仍然是既不系统，也不深入，那时人们唯一指望的只是动力，认为动力可以克服摩擦并弥补机器的缺点，最多不过是给相互摩擦严重的部件涂上动植物油或油脂。

18 世纪中后叶的法国，在经济、军事、工业上都有了很大的发展，机械的增多，使得机械的效率和耐用性问题成为机械设计上的大难题。而且航海事业的发展，需要高精度、耐用、实用的新式航海罗盘，降低支撑罗盘针的轴承的摩擦需求也突出起来。这时期，法国物理学家库仑对摩擦进行了较为系统的研究，提出了摩擦定律，尽管这些定律只是经验公式，对实际摩擦情况也仅仅是近似的、粗浅的描述，但他把对摩擦现象的认识提高到一个新水平，使齿轮和轴颈等得到很大的改进。

19 世纪，工业革命迅速普及，蒸汽机也已进入实用阶段，防止机器轴承的烧焦和磨损问题变得更加重要，重视润滑成了这个时期摩擦研究的主要特征。在 19 世纪中叶，已出现了专门从事润滑油研究和销售的公司，主要是为马车车轮和最原始的纺织机械提供润滑，产品是经过简单加工的蓖麻油、动物脂肪，这便是润滑油的雏形。润滑油发展史上的具有重要里程碑意义的事件是：1876 年在俄国的巴拉罕建立了世界上第一个润滑油工厂，开始利用石油的残渣油制取润滑油。随后，俄国人在 1878 年巴黎世界博览会上推出了世界上第一批矿物润滑油样品，轰动一时。矿物润滑油的问世，既是世界润滑材料发展里程上的重大突破，也是人类合理利用石油资源的重大进步，润滑材料的发展从此跨入了新的历史时期。1885 年，德国人发明了汽车，如果说汽车为世界装上了轮子，那么润滑油则是世界工业进

步的助推器。

然而,当时矿物润滑油的生产工艺十分简陋,润滑油是从重油借助于在间歇釜中吹入水蒸气的简单蒸馏方法中获得的。润滑油的精制则沿用了处理轻质油品的酸碱洗涤和白土渗滤方法,润滑油脱蜡采用效能低下的冷榨法和离心法。润滑油产量和品种十分有限,这种情况延续了很长时期。直到20世纪20年代,管式减压蒸馏工艺的应用,使大量地从重油中获取重质润滑油成为可能。与此同时,人们开发了用选择性溶剂精制润滑油的工艺技术,于1923年建立了第一套用液态二氧化硫精制润滑油的工厂,继之于1928年世界第一套润滑油精制装置在加拿大帝国石油公司的萨尼亚炼油厂投产,第一套酮苯溶剂脱蜡装置也于1927年在美国印第安纳炼油公司投运,突破了润滑油加工中最困难的一步。1930年,氯代烷溶剂脱蜡工艺相继在德国工业化。1933年,润滑油糠醛精制工艺由德士古公司开发成功,1936年,第一套具有卧式提取器的丙烷脱沥青装置在美国投产,使残渣润滑油的生产成为可能。这一时期,润滑油生产的新工艺、新技术蓬勃发展,把世界矿物润滑油工业推入现代化大发展的历史时期。

这一时期润滑油生产工艺的繁荣和发展,是与20世纪以来世界科学技术工作者在石油烃化学、化学工程学和摩擦学等领域获得丰硕的科学研究成就分不开的。例如,对石油中三大烃类组成的研究,及对含硫、含氮、含氧衍生物的物理化学性质的深入研究,不仅指导人们去精选适于制造润滑油的原油资源,优化加工方法,确定适宜的工艺条件。而且,使人们掌握了控制和评价润滑油品质的技术标准。再如,对各类石油烃在一系列溶剂中不同溶解行为的研究,实现了溶剂抽提、溶剂脱蜡、溶剂脱沥青等一系列冷分离工艺的工业化。

第二次世界大战前后,随着机械工业、交通运输业、冶金开采业、电力工业、纺织工业、农林业以及军事工业的现代化,对润滑油的品种、品质提出了新的、日益苛刻的要求。表征润滑油的品质已经不仅仅是一般的理化指标,更主要的则是润滑油在实际使用中的性能评价指标,诸如低温泵送性能、低温启动性能、对氧、热、光的稳定性能、对不同金属的抗腐蚀性能、对负荷的承载性能、对润滑表面的清净性能、对运行中生成油泥的分散性能,等等。人们在探索中意识到,单单依靠石油的天然性能,或仅依靠加工工艺的调整,难以满足这些日益苛刻的要求。

于是,20世纪30年代中期开始,人们以具有某种特殊功能的化学合成物质作为改性添加剂,以不同的配方和剂量调入已经加工良好的矿物油,不断推出了现代润滑油新品种。1935年,美国Caterpillar Tractor公司在研制较大功率的中速柴油机时,发现活塞沉积物较多,造成黏环无法正常工作,而往柴油机油中加入当时由Chevron(雪弗龙)公司和Lubrizol(路博润)公司研制的环烷酸铝时,就解决了这些问题,这就是最早的内燃机油清净剂。从20世纪30年代起,Exxon(埃克森)公司研制成功了烷基萘降凝剂,即后来众所周知的“巴拉弗洛”(Paraflow)、“巴拉通”(Paratone)聚异丁烯黏度指数改进剂,Mobil(美孚)石油公司和Lubrizol公司研制成功了各种羧酸盐(皂),紧接着又相继出现了烷基酚和硫化烷基酚盐、磺酸盐、烷基水杨酸盐和硫代磷酸钡盐等。添加剂的应用,标志着世界矿物润滑油工业步入了新的发展里程,使人类能够摆脱石油天然性能的限制,以更大的自由度来满足经济社会发展对润滑油不断提出的新需求。可以说,没有添加剂,就没有现代润滑油。

20世纪40年代,伴随着发动机功率的提高,巴比特合金轴承材料暴露了难以承受高负荷、高温的缺陷,而逐渐被各种硬质合金(铜、铅、镉银、镉镍等)所取代。但由于这些硬质合金较易受到润滑油氧化产物的腐蚀,因此,出现了二烷基二硫代磷酸锌盐(ZDDP)抗

氧抗腐剂,较好地解决了氧化腐蚀问题。20世纪50年代润滑油添加剂在国外有了较大的发展,在内燃机油与工业动力设备用油中得到了使用。20世纪50年代中期,杜邦(Du Pont)公司研究出一种含有碱性氮基团的甲基丙烯酸酯的共聚物——无灰添加剂,这种无灰添加剂使低温油泥问题得到一定程度的改善,但不太理想。直到20世纪60年代初,国外开发与应用了非聚合型的丁二酰亚胺型无灰分散剂,它具有优异的低温分散性能,在改善低温油泥方面效果显著,满意地解决了低温油泥问题。丁二酰亚胺分散剂与金属清净剂复合还具有协同效应,同时明显地提高了油品的使用性能,并降低了添加剂总用量,这是润滑油添加剂技术领域上的一大突破。20世纪60年代后期,国外内燃机油用的主要添加剂类型已基本定型,即金属清净剂、无灰分散剂及ZDDP。20世纪70年代润滑油添加剂的发展基本上处于平稳发展时期,20世纪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,20世纪90年代后则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。进入21世纪,由于环保法规的日益严格,可降解添加剂的开发与研究则成为了主要的发展方向。

我国润滑油添加剂起步较晚,20世纪50年代中期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是在20世纪50年代末期,1963—1965年我国相继建成了石油磺酸盐清净剂与二烷基二硫代磷酸盐抗氧抗腐剂生产工业装置,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净剂,聚 α -烯炔降凝剂、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工业化生产,使我国润滑油添加剂生产能力具有一定的规模,基本上适应了当时国内油品的需要。到20世纪80年代末,我国润滑油添加剂生产能力已有相当规模,新开发并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。

20世纪90年代以前,国内生产的基本上全是润滑油单剂,复合剂几乎没有。90年代以后,国内复合剂迅速发展,以内燃机油、齿轮油和液压油三大类油品为主的复合剂达几十种。截至2009年,我国已实现工业生产的润滑油添加剂有22类239个品种,基本上满足了国内的要求。尽管目前在主要添加剂品种上与国外相当,但在质量上还有一定差距。今后,应在各大类型添加剂化合物基本定型的基础上,进一步优化调整其化学结构,提高产品质量,并使各类添加剂品种系列化、标准化。与此同时,还应加快添加剂复合效应的研究,结合油品性能要求,研制生产出更多性能优异的复合添加剂。

20世纪70年代先后发生了两次世界性石油危机,节约能源的浪潮冲击了经济社会发展的各个领域。开发节能型润滑油、节能型润滑油生产工艺、节能型添加剂,以及润滑油节能性能评价试验方法,成为这一时期润滑油工业面临的重大课题。一些节能工艺、节能溶剂、节能设备、节能管理在润滑油生产过程中迅速推广应用。例如,节能型N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂精制工艺于20世纪70年代中期由德士古公司和埃克森公司开发并工业化,到1988年美国溶剂精制能力的44%已被NMP技术替代;长寿命油、通用油、全天候多级油获得广泛应用。在添加剂方面,不仅对各类型添加剂的化学结构进行优化,使单剂性能更具特色外,还深入研究了不同类型添加剂的复合效应,以期达到在符合经济的原则下,使复合添加剂具有更好的综合性能。

20世纪80年代之前,人们主要选用石蜡基原油制取润滑油。随着世界石蜡基原油的日

趋短缺和价格上扬, 优质基础油需求的增长, 重整和制氢技术的发展, 以及环保法规的日趋严格, 人们在 20 世纪 60 年代便开始开发通过临氢催化改质制备润滑油的工艺, 1969 年法国石油研究院开发的润滑油加氢处理工艺在西班牙的普伟托利亚诺炼厂投入生产。随后, 美国海湾研究开发公司、雪弗龙技术开发公司、英荷壳牌石油公司都先后开发和工业化了自己的润滑油加氢处理工艺。1986 年, 美国雪弗龙公司在旧金山里奇蒙炼厂实现了世界上第一条全氢法制备润滑油基础油的生产线, 用阿拉斯加北坡重质原油成功地生产了优质基础油。润滑油临氢催化改质工艺的系统开发和工业化, 标志着矿物润滑油生产工艺由传统的物理加工工艺向化学改质工艺延伸, 具有划时代的意义。

我国在工业规模上制备矿物润滑油, 是在 20 世纪 40 代中期。当时, 玉门油矿从美国引进减压蒸馏装置和离心脱蜡设备, 生产少量润滑油, 但是产品质量水平低、数量少、品种单一, 所需润滑油几乎完全依靠进口。20 世纪 50 年代开始建设现代润滑油基础油生产装置, 基础油生产工艺技术以“老三套”为主, 以大庆石蜡基原油为原料, 产品的质量、数量、品种均有较大的提高和增加。20 世纪 60 年代和 70 年代, 新建和扩建了一些润滑油基础油生产装置, 使润滑油基础油生产技术和生产能力又有新的提高。1980 年开始建立我国统一的润滑油基础油质量标准, 1995 年原中国石油化工总公司发布了润滑油基础油企业标准 Q/SHR 001—95, 对基础油按超高、很高、高、中和低黏度指数进行了分类, 并区分了通用基础油和专用基础油。随着中国石油天然气股份有限公司(中石油)及中国石油化工股份有限公司(中石化)两大石油公司的重组, 各公司在 API 基础油分类的基础上, 建立了各自基础油的企业标准。2009 年中石油发布了通用润滑油基础油标准 Q/SY 44—2009, 分为 I、II、III 类 7 个品种。

截至 2008 年末, 我国有润滑油基础油生产厂 18 个, 润滑油基础油生产能力为 5.0 Mt/a。我国多数炼油厂采用溶剂脱蜡、溶剂精制和白土精制工艺流程生产 API I 类基础油。中石化荆门分公司采用石油化工科学研究院(RIPP)溶剂精制与加氢处理和溶剂脱蜡组合工艺生产 API II 类基础油, 中石油克拉玛依石化分公司采用 RIPP 加氢处理、临氢降凝和后精制工艺生产 API II 类基础油及高档橡胶填充油。中石油大庆炼化分公司和中石化高桥分公司都引进了雪弗龙加氢处理和异构脱蜡工艺生产 API II 类基础油, 同时生产部分 API III 类基础油。中国海洋石油总公司(中海油)采用雪弗龙异构脱蜡工艺以加氢裂化尾油为原料生产 API II 类和 I 类基础油。到 21 世纪初, 我国生产的各种润滑油基础油质量已经达到或接近国际同类产品水平。内燃机油、轻负荷与重负荷工业齿轮油、液压油、特种工业润滑油等基本满足了我国运输业、钢铁工业和其他工业部门的发展需要。

为了达到某特殊环境或极限条件下(例如军工和航天等)的使用要求, 人们在通过炼油技术不断提高矿物润滑油基础油性能的同时, 也在不停地寻找着更好的解决办法。20 世纪初, 德国等一些缺乏石油的国家便开始合成油的研究, 1930 年德国开发出聚烷基乙二醇(PAG), 1937 年开始利用石蜡裂解生产聚 α -烯烃合成油(PAO)。第二次世界大战期间, 合成润滑油数量已占到德国润滑油供应总量的 10%。第二次世界大战后, 德国于 1950 年发明出了黏度指数 150(聚 α -烯烃)合成油技术。20 世纪 60 年代初期, 阿拉斯加恶劣的自然条件使美军的车辆和设备由于使用矿物润滑油遇到了大量的问题, 1968 年美军改进了润滑油技术标准, 使得只有 PAO 类合成油才能满足其要求。20 世纪 70 年代开始, 合成润滑油逐步向汽车等民用工业推广, 而且产量增长较快。与矿物油相比, 合成油具有优良的黏温性、环保性、低温性、高温性、热氧化安定性、抗磨润滑性、低挥发性以及一些特殊性能如化学

稳定性和耐辐射性等,从而可以满足矿物油不能满足的使用要求。

我国合成油工业起步于20世纪50年代,建国初期即有少量聚烯烃润滑油的生产。20世纪50年代后期研制成功了硅油和含氟润滑油的合成工艺,并生产了甲基硅油、甲基硅油和全氟烃。20世纪60年代初研究并生产了酯类油,主要用于航空发动机油、精密仪表油和高温脂。20世纪70年代初开展磷酸酯的研究,发展了磷酸酯航空液压油和工业难燃液压油,同时,还研究和生产了全氟聚醚产品。20世纪70年代中期研究了聚醚的合成及工业应用,同时对石蜡裂解制聚 α -烯烃工艺和性能做了系统研究,建成了第一套软蜡裂解烯烃合成润滑油装置。20世纪80年代主要从事合成工艺的改造工作,进一步扩展了国内自主研发的酯类油、硅油和氟油的应用范围。到20世纪90年代,我国合成润滑油脂在民用工业方面有了较大发展,进入21世纪之初,国内开展了由癸烯聚合生产高档聚 α -烯烃油的合成及工业应用,以及多烷基环戊烷和烷基萘的研究开发,形成了多烷基环戊烷的润滑油脂系列产品,基本满足了我国国防工业和其他工业不断发展的需要。

随着人类环保意识和环保立法的不断加强,矿物油型润滑剂造成的环境污染问题越来越受到人们的普遍关注,润滑油“绿色”化的呼声日益高涨,成为不可抵挡之势。在某些特殊使用场合,如金属加工油、链锯油、舷外二冲程发动机油及开式齿轮油等开放系统或一次性循环系统,由于使用、泄漏等原因,润滑油将不可避免地直接排放到环境中。而矿物油在自然环境中可生物降解能力很差,在环境中积聚并对生态环境造成污染。“绿色”润滑油的基本要求是其生物降解性能要好,且不具有生态毒性及毒性累积性。从整体上看,植物油和合成脂(尤其是双酯和多元醇酯)是环境友好润滑油基础油的主要研究方向。

环境友好润滑油的开发、研究与应用始于欧洲,特别是英国和德国。欧洲的人口密度高、工业发达,给环境造成巨大负担,所以欧洲20世纪70年代就开始大力推进环境友好润滑剂的发展。可生物降解润滑剂最早提出是由于在德国和瑞士边界的Bodeness湖底发现很厚的碳氢化合物沉淀层,这主要是由于湖上行驶的舷外二冲程发动机中的润滑油在使用过程中溅入湖底,日积月累形成碳氢化合物的沉淀层。20世纪70年代末,在欧洲市场上就出现了可生物降解润滑剂,并于20世纪80年代初首先在森林开发中得到了应用。随后,世界上各大石油公司都着手研制开发环境友好型绿色润滑油,一些发达国家也制定了严格的法律来控制润滑油的排放,在德国,“蓝色天使”环保标志对一些润滑剂产品提出了可生物降解的性能要求,例如,所有的开放式链锯油都必须采用可生物降解型的润滑油。

进入21世纪,润滑油继续在节能环保的主旋律下,更加迫切地探寻自身发展的轨道和空间。保护环境已成为全世界的共识,“绿色”润滑剂的发展是大势所趋。目前,在欧美发达国家,环境友好型绿色润滑油的应用领域不断扩大,品种和数量不断增多,逐渐形成了润滑油产品中的一大主流。例如,美国以多种植物油混合配制了一种植物油机油,可以使废气排放量减少20%~30%,而且在发动机内高温、高压状态下,性能与传统机油没有多少区别。美国计划将在5年内有1/3的内燃机油使用这种植物油,以减轻车辆废气对环境的污染。我国在“绿色”润滑油研究领域虽然还处于起步阶段,但政府部门已越来越认识到其重要性,一些研究单位和润滑油生产企业正在积极开展环境友好润滑油的研究、开发和应用工作。可以预言,“绿色”润滑油也将是以后我国润滑油产品发展的主流。

1.2 红外光谱与化学计量学简史^[10~15]



1666年英国科学家牛顿通过棱镜折射将一束白光分为从紫色到红色的可见光，即著名的太阳光的色散实验。这一系列的彩色光投影到一个屏幕上出现了一条光带，牛顿用“光谱”(spectrum)一词来描述这一现象。他之所以采用这个词，是因为棱镜稍被移动时，彩色光带就跳来跳去，其样子使他联想到了“spectres”(幽灵)或“ghosts”(鬼影)。这是最早的光谱研究，标志着光谱学科的开始。

1800年英国科学家赫歇耳在研究各种色光的热量时，偶尔发现一个奇怪的现象：放在光带红光外的温度计，比光带内任何其他温度计的指示值都要高。他经过多次反复实验，发现含热量最多的高温区，总是位于光带最边缘处红光的外面。于是赫歇耳宣布，太阳发出的光线中除可见光外，还有一种人眼看不见的“热线”，这种看不见的“热线”位于红色光外侧，起名叫做红外线(infrared)。所以，红外光谱的历史通常从1800年红外辐射的发现开始算起。

1833年意大利物理学家 M. Melloni 发现 NaCl 对红外辐射没有吸收，使红外光谱仪的制作成为可能，1835年他制成了第一台红外光谱仪。1881年英国天文学家阿布尼(W. Abney)和 E. R. Festing 首先尝试研究了吸收光谱与分子结构之间的联系，并用 Hilger 光谱仪采用 60mm 的长光程拍摄下了 48 个有机液体的近红外吸收光谱(700~1100nm)，并发现在此区域 CCl₄ 和 CS₂ 没有吸收，且该光谱区的吸收带均与氢有关。1887年他还首次拍摄到了太阳的红外光谱，这样就使人们开始了探测分子的吸收，即分子吸收光谱。

1881年美国物理学家 S. P. Langley 发明了辐射热测量计，能够在更宽的波长范围检测分子的红外光谱，并且检测到了空气中的 SO₂ 分子。在 1881 年，贝尔(A. G. Bell)、伦琴(W. K. Roentgen)和廷德尔(J. Tyndall)相继发现气体和液体的光声效应，这是光声光谱学的开始。时隔 100 年之后，光声光谱学已逐步发展成为一种获取不透明试样的紫外光谱和红外光谱的有用技术。

1889年瑞典科学家 K. Angstrom 采用 NaCl 材料的棱镜和辐射热测量计作检测器，首次证实尽管 CO 和 CO₂ 都是由碳原子和氧原子组成，但因为是不同的气体分子而具有不同的红外光谱。这个试验最根本的意义在于它表明了红外吸收产生的根源是分子而不是原子，整个分子光谱学科就是建立在这个基础上的。1892年 Julius 发表了 20 多种有机液体的红外光谱图，并且将 3.45 μm (2900 cm⁻¹) 处的吸收带指认为甲基的特征吸收峰，这是人们第一次将分子的结构特征和光谱吸收峰的位置直接联系起来。

1905年美国科学家 W. W. Coblentz 测定并发表了 124 个有机化合物的红外光谱，因棱镜材料(盐片)所限只测到了 15 μm (667 cm⁻¹)，他给出了 15 种典型基团的特征吸收谱带，包括含氢基团(如 —CH₃、—CH₂、—NH₂、—OH)、极性基团(如 —NO₂、—CN、—SCN 和 —NCS)和芳环。1910年 W. Weniger 在研究含氧有机物时发现了红外区域最具特征的羰基吸收谱带。值得提出的是，该时期一些科学家正在从事着新型光谱仪器的设计，若干年后成为现代光谱学的支柱，例如，1880年 Rowland 制作出了大尺寸刻线衍射光栅和凹面光栅。1891年美国物理学家迈克耳逊发表了一篇介绍双光束干涉仪的论文，约在 1960 年前后，这种结构开始出现在商品红外光谱仪器中。

1924年法国科学家 J. Lecomte 首次提出分子指纹图谱的概念,发现红外光谱可以识别同分异构体(如所有的辛烷异构体)。这一发现为第二次世界大战期间将红外光谱用于分析性质相似的碳氢燃料以及橡胶产品提供了重要信息,人们真正认识到了红外光谱的实用价值。第二次世界大战前的1939年,世界上仅有几十台红外光谱仪,但到1947年世界上已有500余台红外光谱仪在工作,主要用于分子结构的分析。1945年美国 Beckman 公司推出世界上第一台成熟的紫外-可见分光光度计商品仪器,仪器稍加改动便可以测定近红外区域的光谱。1950年美国 PE 公司研制出了 Perkin-Elmer 21 双光束红外光谱仪,该仪器很快在美国畅销。

分子振动光谱的理论解释是建立在量子力学和群论的基础上的。1900年 M. Planck 在研究黑体辐射问题时,给出了著名的 Planck 常数,表示能量的不连续性,量子力学从此走上历史舞台。1905年,爱因斯坦提出光量子(光子)的概念,并给出了光子的能量、动量与辐射的频率和波长的关系,成功地解释了光电效应。1911年 W. Nernst 指出分子振动和转动能级的不连续性是量子理论的必然结果。1912年丹麦物理化学家 N. Bjerrum 提出 HCl 分子的振动是带负电的 Cl 原子核与带正电的 H 原子之间的相对位移,分子的能量由平动、转动和振动组成,以及转动能量量子化的理论,该理论被称为旧量子理论或者半经典量子理论。1926年提出量子力学方程——Schrodinger 方程,建立了描述物质二重性的状态方程,由方程的解成功地阐明了电子等微观物质的运动状态,并导出能级和能级跃迁规律的概念。这些重要的结论和概念是后来广泛应用的波谱学的理论基础。1930年 Mecke 提出了表示分子振动的符号,如 ν 表示键伸缩振动, δ 表示键角弯曲振动, γ 表示面外弯曲振动,并对谱带的归属进行了研究,这些符号沿用至今。后来,矩阵、群论等数学和物理方法被应用于分子光谱理论的研究。

在20世纪50年代和60年代,随着色谱、核磁共振和质谱等新分析技术的出现,红外光谱技术的进展则略显缓慢,但仍有一些对现代红外光谱影响极深的技术出现。1960年美国物理学家 T. H. Maiman 研制出第一台红宝石固体激光器,随后 A. Javan 又制造出了氦氖气体激光器,后来这类激光器被用于控制傅里叶光谱仪器的数据采集。同年 N. J. Harrick 发明了红外衰减全反射(ATR)测量附件,可直接测量一些特殊样品的红外光谱。

现代红外光谱技术是从20世纪70年代开始的,计算机技术、电子技术和激光的发展使红外光谱焕发出新的生命力。计算机技术的发展和广泛应用使傅里叶光谱学成为了可能,傅里叶变换又催生了许多新的技术,例如步进扫描、时间分辨、色谱-红外联用和成像技术(20世纪70年代末期研制出了红外焦平面检测器)等,也使建立光谱数据库成为可能,这些新技术大大拓宽了红外光谱的应用领域。计算机使仪器的控制实现了自动化,且更加精确,同时使数据分析变得相对简单了,可以用来处理更为复杂的定量或定性程序。

20世纪70年代初,影响红外光谱发展的另一个重要事件是化学计量学的诞生。1971年,瑞典化学家 S. Wold 在为一项基金项目定名时,从“化学数据分析”(chemical data analysis)、“化学中的计算机”(computer in chemistry)和“化学计量学”(chemometrics)三者中选定后者而正式宣布了化学计量学这门新兴学科的诞生。1974年,他与美国华盛顿大学的 B. R. Kowalski 教授在美国西雅图成立了国际化学计量学学会(ICS)。这一学科产生的基础是计算机技术的快速发展和分析仪器的现代化。现代光谱、质谱、核磁共振谱和色谱等分析仪器产生了海量的数据,计算机的普及使分析化学家可以快速实现许多强有力的数学方法,以处理和解析这些海量数据并从中提取出有用信息。