

文章编号: 1001-8719(2001)04-0044-05

# 润滑油基础油中硫、氮化合物的氧化性能研究

## V. 碱性氮与非碱性氮化合物对饱和烃氧化性能的影响

周亚松, 林世雄

(石油大学 重质油加工国家重点实验室, 北京 102200)

摘要: 采用线性回归及动态吸氧的方法研究了碱性氮和非碱性氮对润滑油基础油氧化性能的影响。线性回归处理结果表明, 非碱性氮对基础油的氧化性能影响最为显著。动态吸氧的结果表明, 低氮含量时氮化物促进饱和烃氧化, 高氮含量时氮化物抑制饱和烃氧化。饱和烃的氧化性能随非碱性氮含量的改变显著大于碱性氮, 从而揭示了非碱性氮是影响基础油氧化性能最显著的组成因素的本质。

关键词: 润滑油基础油; 氮化合物; 氧化

中图分类号: TE626.3 文献标识码: A

润滑油基础油中的氮化合物可以简单地分为碱性氮和非碱性氮, 其代表性化合物分别是喹啉和吲哚类化合物。与国外基础油相比, 我国基础油的硫含量低、氮含量高、氧化安定性差。因此, 国内的一些研究者认为氮化合物的存在是造成基础油氧化安定性差的主要原因<sup>[1,2]</sup>。但是, 对氮化合物中碱性氮和非碱性氮对基础油氧化性能影响的差异还缺乏深入的研究及应有的认识。

笔者采用逐步线性回归的处理方法考察了国内外十几种基础油的化学组成与氧化安定性的关系, 得到影响基础油氧化安定性的显著性组分。利用二步络合法将基础油中的氮化合物分离成碱性氮和非碱性氮, 并将其以不同的比例掺入饱和烃中, 在无芳烃存在时, 利用差示扫描量热法和动态吸氧, 考察它们对饱和烃氧化性能影响的差异。通过上述研究, 期望能够进一步完善有关氮化合物与基础油氧化安定性关系的认识。

## 1 实验部分

### 1.1 样品

以喹啉和吲哚(均为分析纯)作为基础油中碱性氮和非碱性氮化合物的模型化合物。采用二步络合法分离得到基础油中碱性氮和非碱性氮化合物; 饱和烃则由基础油经硅胶柱用石油醚(60~90 °C)冲洗分离而得。

### 1.2 氧化试验

(1) 旋转氧弹(ZBE34011-88)试验 基础油中加入 0.8% T501, 以氧化诱导期(Induction period time,  $t_i$ )表示其抗氧化能力, 诱导期长表明氧化安定性好。

(2) 差示扫描量热法(DSC) 用初始氧化温度和氧化加速率表示油品在氧化初始阶段抑制氧化的能力。

(3) 动态吸氧法 样品用量 100 g, 氧化温度 140 °C, 记录不同时间的氧气消耗量, 得到吸氧曲线。

2 结果与讨论

2.1 基础油的化学组成与氧化安定性

表 1 是国内外 12 种基础油的化学组成和旋转氧弹的实验结果<sup>[3]</sup>。

表 1 基础油的化学组成与氧化性能实验结果

Table 1 The results of oxidation tests and chemical compositions of lube base oils

Sample	$w/\%$ <sup>1)</sup>				$w^{2)}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$			$t/\text{min}$
	SA	MA	DA	PA	S	N	Ni	
Daqing 150SN	86.80	9.40	3.20	0.60	486	36.87	25.46	158
Oman VD2 <sup>3)</sup>	82.26	12.90	2.66	2.18	3367	11.50	1.19	290
Vietnam VD2	88.30	9.73	1.44	0.53	492	17.27	5.45	198
Shengli VD2	81.50	13.80	2.70	2.00	2799	32.36	10.47	242
Daqing 500SN	76.30	17.70	3.36	2.64	868	280.9	86.30	100
Shengli VD3 <sup>4)</sup>	75.40	16.50	4.50	3.60	3800	287.5	161.6	136
Vietnam VD3	77.71	14.24	4.82	3.20	3700	147.8	99.38	260
Yemen VD3	78.24	16.54	3.80	1.40	2700	96.69	46.22	190
Indonesia VD3	80.22	14.92	3.50	1.36	498	106.5	65.48	158
Korea S 500SN	82.62	14.03	2.39	0.96	104	31.78	15.22	158
Singapore 500SN	73.26	21.05	3.93	1.76	2011	49.10	23.24	203
Oman VD3	73.00	20.00	4.65	2.38	3700	118.5	64.14	200

1) Mass fraction of SA(saturates), MA(monoaromatics), DA(diaromatics), PA(polyaromatics);2) Mass fraction of total S, N and basic-N, respectively; 3),4) 2nd, 3rd vacuum side-line distillate base oil, respectively

采用多元逐步线性回归的方法计算表 1 中各组成因素对基础油旋转氧弹氧化诱导期的贡献，得到了如表 2 所示不同置信水平下的显著性组成及回归方程。

表 2 基础油组成与氧弹诱导期的关系

Table 2 The relation of IPT with chemical compositions of lube base oil

Level of trust	Remarkable constituents <sup>1)</sup>	Correlative equation	Relative error of calculation/%
$F>1.5$	N,PA	$t=155.3+60.92w(\text{PA})-0.779w(\text{N})$	7.93
$0.4<F<1.5$	N,PA,S,MA	$t=191.8+2.66w(\text{MA})+44.32w(\text{PA})+0.0109w(\text{S})-0.656w(\text{N})$	7.77
$0.1<F<0.3$	N,PA,S,MA,N <sub>1</sub>	$t=195.0-2.99w(\text{MA})+43.48w(\text{PA})+0.0128w(\text{S})-0.551w(\text{N})-0.221w(\text{N}_1)$	7.04
$F<0.05$	N,PA,S,N <sub>1</sub> ,DA,SA	$t=63192-630.09w(\text{SA})-632.46w(\text{MA})-627.78w(\text{DA})-589.63w(\text{PA})+0.013w(\text{S})-0.502w(\text{N})-0.345w(\text{N}_1)$	5.95

1) Ranking is according to the order of chemical constituents to be introduced into the corrective equation

从表 2 可以看到，在 7 种组成因素中总氮对基础油氧化安定性的影响最为显著，其次是多环芳烃，只有在置信水平低于 1.5 时单环芳烃和硫的作用才体现出来，作用最弱的是饱和烃和双环芳烃。值得注意的是碱性氮的作用并不强，这可能由于在所考察的总氮因素中已经包含了碱性氮的作用，故没有体现出碱性氮的贡献。为了验证这种可能性，将表 2 中的总氮数据折算成非碱性氮含量，再进行回归处理，结果发现碱性氮的影响更小(显著性水平为 0.01 时，碱性氮才被引入回归方程中)，所以在基础油化学组成与旋转氧弹诱导期的关系中，碱性氮对诱导期的影响不如非碱性氮显著，因此基础油氧化安定性随非碱性氮含量的变化幅度大于碱性氮。

2.2 硫、氮化合物共存对饱和烃氧化性能的影响

在上述影响基础油氧化性能的主要组成因素中，非烃类的影响可能与烃类尤其是芳烃的影响存在一

定的相互作用，而干扰所得结果的可靠性。在排除芳烃的干扰后，进一步讨论硫、氮化合物共存对饱和烃氧化性能的影响。

首先采用文献所报道的有关硫、氮化合物的分离方法<sup>[4~6]</sup>将润滑油基础油中的硫、氮化合物分离成碱性氮、非碱性氮、硫醚和噻吩，再将这些化合物以一定的比例加入饱和烃中，然后评价饱和烃的氧化性能与硫、氮含量的关系。由于从基础油中分离得到的硫、氮化合物量很少，只能采用所需样品量少的差示扫描量热法(DSC)来评价油品的氧化性能。表 3 是采用 4 因子(碱氮、非碱氮、硫醚、噻吩)<sub>4</sub> 含量水平的正交试验及 DSC 结果，其中  $T_0$  为样品氧化的初始温度； $T_M$  为氧化的放热顶峰温度； $\Delta T=T_M-T_0$ ； $H$  为放热顶峰温度时的最大热流值； $H/\Delta T$  为从放热初始温度到顶峰温度间的平均热流梯度，表示油品氧化的速率变化。本课题中以  $H/\Delta T$  为指标比较硫、氮化合物对饱和烃氧化速率的影响。

表 3 硫、氮化合物对饱和烃氧化性能的影响

Table 3 Effects of sulfur and nitrogen compounds on oxidation of saturates

$w/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				$T_0/\text{C}$	$T_M/\text{C}$	$\Delta T/\text{C}$	$H/\text{mW}$	$H/\Delta T$ / $\text{mW}\cdot\text{C}^{-1}$
$N_1$	$N_2^{1)}$	$S_1^{2)}$	$S_2^{3)}$					
50	100	500	500	161.86	213.13	51.27	26.0	50.71
50	200	1000	1000	157.36	208.97	51.61	25.6	49.60
50	500	1500	1500	149.44	200.50	50.06	17.0	33.96
50	1000	2000	2000	173.74	200.61	26.87	19.0	70.71
100	100	1000	1500	155.61	213.82	58.21	22.5	38.65
100	200	500	2000	148.27	199.10	50.83	20.6	40.53
100	500	2000	500	151.12	198.88	48.76	22.0	45.12
100	1000	1500	1000	177.40	197.43	20.03	24.0	119.82
250	100	1500	500	163.79	200.60	36.81	21.0	57.05
250	200	2000	1000	153.49	213.20	59.71	21.0	35.17
250	500	500	1500	174.19	200.00	25.81	30.0	116.23
250	1000	1000	2000	161.14	188.45	27.31	21.8	79.82
500	100	2000	1000	160.19	205.32	45.13	17.8	39.44
500	200	1500	1500	151.30	205.26	53.96	15.5	28.73
500	500	1000	2000	162.72	187.77	25.05	25.0	99.80
500	1000	500	1500	154.67	191.75	37.08	28.0	75.51

1), 2), 3) Mass fractions of non-basic N, sulfide and thiophene, respectively

采用多元线性回归的方法进一步处理表 3 中的差热分析数据，结果见表 4。从表 4 可以看到，基础油中的非碱性氮对饱和烃氧化性能的影响最为显著，首先被引入回归方程中，其次是硫醚类化合物，而噻吩和碱性氮的影响则小得多。

表 4 硫、氮含量与饱和烃氧化性能关系

Table 4 The relation of sulfur and nitrogen contents with saturates oxidation

Level of trust	Remarkable constituents	Correlative equation	Relative error of calculation/%
$F=2.5$	$N_2$	$H/\Delta T=38.02+0.0517w(N_2)$	30.14
$F=1.5$	$N_2,S_1$	$H/\Delta T=57.14+0.0517w(N_2)-0.0153w(S_1)$	27.72
$F=0.1$	$N_1,N_2,S_1,S_2$	$H/\Delta T=66.44+0.0218w(N_1)+0.0585w(N_2)-0.0180w(S_1)-0.0106w(S_2)$	23.81

2.3 氮化合物对饱和烃氧化特征的影响

以上研究均表明了非碱性氮对基础油氧化性能的影响大于碱性氮，其原因可能是氮化合物尤其是非碱性氮化合物在不同含量时对基础油的氧化性能有本质不同的影响。为此，选择吡啶和喹啉分别作为基础油中非碱性氮和碱性氮的模型化合物，采用动态吸氧的方法研究其对饱和烃氧化特征的影响。图 1 是

饱和烃中加入不同含量吲哚或喹啉(氮化合物的加入量以氮的质量分数计)的吸氧曲线。从图1可以看到,饱和烃中加入  $50\text{ }\mu\text{g/g}$  氮化合物后氧化速率加快,尤其是吲哚的作用更为突出;但加入  $300\text{ }\mu\text{g/g}$  氮化合物后,饱和烃的氧化速率降低,且吲哚降低的程度明显大于喹啉,这主要与吲哚和喹啉的氧化活性及氧化后生成的氧化物具有抗氧化性能有关<sup>[7]</sup>。该实验结果验证了上述数学回归结果的正确性。

润滑油在使用过程中会与金属接触,原子态或离子态金属均能促进油品氧化。金属的不同形态可能与氮化合物有不同的相互作用,从而导致氮化合物对油品氧化性能的影响不同。图2是有金属铜存在时吲哚和喹啉对饱和烃氧化的影响结果,铜粒(粒径约  $3\text{ mm}$ )的加入量为饱和烃质量的  $5\%$ 。从图2可以看到,存在金属铜且氮含量为  $100\text{ }\mu\text{g/g}$  时,吲哚对饱和烃氧化的促进作用比喹啉大得多;氮含量为  $300\text{ }\mu\text{g/g}$  时,吲哚对饱和烃氧化的抑制作用也大于喹啉。综合图1、2的结果可知,无论有无金属铜存在,低氮含量时吲哚对饱和烃氧化有较强的促进作用,而在高氮含量时吲哚对饱和烃氧化的抑制作用则更大。由此可见,吲哚随其含量的变化对饱和烃氧化性能的影响大于喹啉。

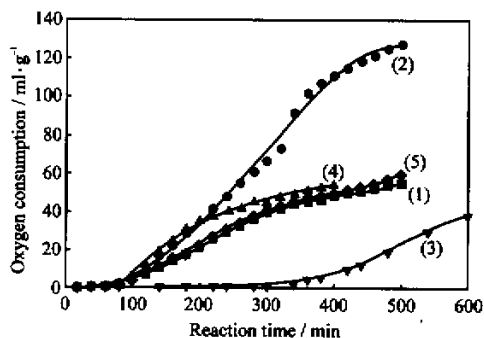


图1 吲哚和喹啉对饱和烃氧化的影响

Fig. 1 Effect of indole and quinoline on oxidation of saturates

(1) Saturates; (2) Saturates+ $50\text{ }\mu\text{g/g}$  indole;  
(3) Saturates+ $300\text{ }\mu\text{g/g}$  indole; (4) Saturates+  
 $50\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline; (5) Saturates+ $300\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline

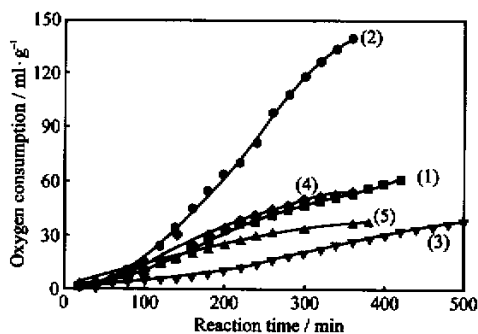


图2 金属铜存在时吲哚和喹啉对饱和烃氧化的影响

Fig. 2 Effect of indole and quinoline on oxidation of saturates in the presence of copper

(1) Saturates; (2) Saturates+ $100\text{ }\mu\text{g/g}$  indole;  
(3) Saturates+ $300\text{ }\mu\text{g/g}$  indole; (4) Saturates+  
 $100\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline; (5) Saturates+ $300\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline

图3是环烷酸铜存在时吲哚和喹啉对饱和烃的氧化的影响结果,铜离子加入量相对饱和烃的质量为

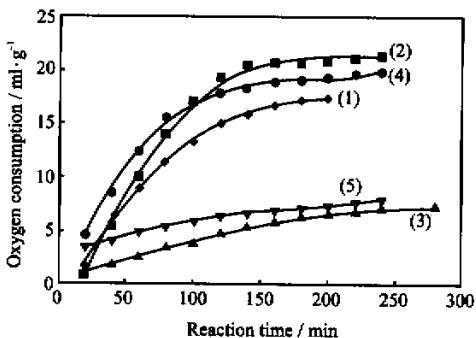


图3 环烷酸铜存在时吲哚和喹啉对饱和烃氧化的影响

Fig. 3 Effect of indole and quinoline on oxidation of saturates in the presence of copper naphthenate

(1) Saturates; (2) Saturates+ $100\text{ }\mu\text{g/g}$  indole;  
(3) Saturates+ $400\text{ }\mu\text{g/g}$  indole; (4) Saturates+  
 $100\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline; (5) Saturates+ $400\text{ }\mu\text{g/g}$  quinoline

80  $\mu\text{g/g}$ 。比较图1、3可以看到,有环烷酸铜存在时,氮化合物对饱和烃氧化有较好的抑制作用。比较图2、3可以看到,不同氮含量对饱和烃氧化的影响规律基本一致。

通常,在采用脱氮工艺提高润滑油基础油的氧化安定性时,主要关注碱性氮含量的高低。通过本工作,笔者认为也应重点关注非碱性氮的含量水平。因为碱性氮和非碱性氮在低氮含量时均具有促进油品氧化的作用,且有一极大值。所以,基础油中碱性氮和非碱性氮的含量均应远离该值,理想的情况是氮含量很低或高于极大值。

### 3 结论

多元线性回归处理结果表明,非碱性氮是影响润滑油基础油氧化性能最显著的组成因素。动态吸氧结

果表明，低氮含量时氮化合物促进饱和烃氧化，高氮含量时氮化合物抑制饱和烃氧化，饱和烃的氧化性能随非碱性氮含量的改变显著大于碱性氮，从而揭示了非碱性氮是影响基础油氧化性能最显著的组成因素的本质。

参考文献：

[1] 陈月珠，等．润滑油基础油中含氮化合物对其氧化安定性的影响[J]．石油学报(石油加工)，1996，12(2)：67—72.  
[2] 万印坤，祖德光．硫化合物及氮化合物在润滑油氧化过程中的作用[J]．石油炼制与化工，1995，26(8)：23—27.  
[3] 毛 红，等．润滑油基础油的化学组成对其氧化安定性的影响[J]．石油学报(石油加工)，1999，15(3)：63—67.  
[4] 陈月珠，周文勇，周亚松，等．润滑油基础油中含氮化合物的分离[J]．石油学报(石油加工)，1996，12(2)：59—66.  
[5] 徐海丰，等．氧化还原法分离润滑油基础油中硫化物的研究[J]．石油学报(石油加工)，1999，15(6)：28—38.  
[6] Harry V, Drushel A L. Sommers isolation and characterization of sulfur compounds in high-boiling petroleum fractions [J]. Anal Chem, 1967, 39(14)：1819—1829.  
[7] 周亚松，等．润滑油基础油中硫、氮化合物的氧化性能研究 I 硫、氮化合物在烃类氧化过程中的化学行为[J]．石油学报(石油加工)，2000，16(2)：74—82.

作者简介：

周亚松（1964—），男，副教授，博士，从事石油化学与加工工艺研究；  
林世雄（1932—），男，教授，从事重质油加工工艺研究。

STUDY ON OXIDATION PROPERTIES OF NITROGEN  
AND SULFUR COMPOUND IN LUBE BASE OIL  
V. Influence of Basic- and Non-basic-nitrogen Compounds on Oxidation of Saturates

ZHOU Ya-song, LIN Shi-xiong  
(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102200, China)

**Abstract:** The influence of basic- and non-basic-nitrogen compounds on oxidation of saturates was studied with mathematical regression and dynamic oxygen uptake method. The results indicated that non-basic-nitrogen was the main influence factor to oxidation. The results of dynamic oxygen uptake unveiled the nature of the influence of non-basic-nitrogen compounds on the oxidation of saturates under different catalytic conditions.  
**Key words:** lube base oil; nitrogen compound; oxidation