

红外光谱评价内燃机油抗氧化性能的研究

李子存, 冯新泸, 熊 刚

后勤工程学院油品测试中心, 重庆 400016

摘 要 红外光谱快速检测石油产品性能是近年来发展的新技术, 目前国内外在该领域的研究仅限于测试燃料油性能, 由于润滑油组成、结构复杂, 红外光谱技术测试润滑油性能的研究还未见报道。文章研究了润滑油组成、结构的红外光谱特征, 提出了根据内燃机油组成、结构对抗氧化性能的贡献来提取其光谱信息的技术路线。结合 BP 神经网络和自组织神经网络的优点, 发展了量化自组织神经网络数学模型, 该数学模型具有自组织神经网络的定性聚类功能和 BP 神经网络的定量分析功能, 与 BP 神经网络相比较, 量化自组织神经网络具有更好的鲁棒性, 测试结果优于 BP 神经网络, 该论文的研究为润滑油性能的快速检测提供了一种新的技术手段。

关键词 红外光谱; 内燃机油; 抗氧化性能; 量化自组织神经网络

中图分类号: TE626.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)03-0444-04

引 言

(近)红外光谱技术是进行油品组成与性能研究的光谱测量技术、化学计量学技术与基础测试技术的有机结合, 是将红外光谱所反映的样品基团、组成或物态信息与标准或认可的参比方法测得的组成或性质数据采用化学计量学技术建立校正模型, 然后通过未知样品光谱的测定和建立的校正模型来快速预测其组成或性能的一种新技术。近年来, 近红外光谱测试油品性能已经发展成为油料性能快速测试的先进技术之一, 目前, 国内外应用近红外光谱技术开展测试油料性能的研究较多, 已经取得了大量研究成果。从近红外光谱测试油品性能技术发展的情况看, 应用近红外光谱对汽油、喷气燃料、柴油性能进行快速检测技术研究较成熟, 能够实现对汽油、喷气燃料、柴油性能进行快速检测的需要。但是, 近红外光谱主要是有机化合物中的 X—H 结构基团的组频、倍频吸收, 表达的是 X—H 结构基团的信息^[1], 因此, 近红外光谱分析中获得的石油产品信息有局限性, 不能获得与润滑油使用性能相关的功能基团信息, 如内燃机油的重要性能——抗氧化性能相关的功能基团信息, 因此, 近红外光谱不能测试润滑油性能。红外光谱主要是有机化合物中的各种结构、功能基团的基频吸收, 光谱信息量大, 能够获得与润滑油性能相关的功能基团信息, 因此, 红外光谱具有检测润滑油性能的能力, 但还未见红外光谱测试润滑油使用性能的研究报道^[2]。

用红外光谱技术测试内燃机油性能是通过提取能够表征内燃机油组成、结构的红外光谱信息, 研究内燃机油组成、结构的红外光谱信息与性能的关系, 建立数学模型来测试内燃机油的性能。但是, 润滑油的组成、结构远比燃料油复杂, 特别是为了适应设备不同情况使用的要求, 加入了不同的添加剂, 使得内燃机油成为一个配方研究的产品, 这成为红外光谱从组成、结构的角度来研究油料性能的分析技术难题。随着内燃机油配方技术的发展, 内燃机油中不同添加剂的配方逐渐趋于规范^[3], 特别是内燃机油配方的复合添加剂出现, 使得添加剂与其性能之间关系较为清楚, 内燃机油的性能与加入添加剂的量相关, 这使得应用红外光谱分析技术研究内燃机油性能成为可能。

抗氧化性能是内燃机油的重要使用性能, 也是影响因素复杂的使用性能, 内燃机油抗氧化性能不仅与外加入的添加剂有关, 而且与基础油的抗氧化能力也有关。本文研究了红外光谱技术评价内燃机油抗氧化性能的技术, 采用量化自组织神经网络数学模型^[4], 建立了红外光谱快速评价测内燃机油抗氧化性能的新技术。研究结果表明, 红外光谱具有快速评价内燃机油抗氧化性能的能力。

1 试验部分

1.1 试验样品

本文用美孚、壳牌和埃索 3 个厂家不同质量等级内燃机

收稿日期: 2005-12-28, 修订日期: 2006-03-26

基金项目: 总后勤部科研资助项目

作者简介: 李子存, 1965 年生, 后勤工程学院博士研究生 e-mail: hgyxfx@163.com

油作为研究对象,柴油机油质量等级从CC到CH,汽油机油SD到SJ,有部分通用油;粘度范围从多级油到单级油,本文内燃机油样品具有代表性。

1.2 内燃机油抗氧化性能试验

用HPDSC(高压差热扫描量热法)方法来评价内燃机油的抗氧化性能。

实验仪器:美国TA热分析仪器。

实验方法:在恒温210和1.0146 MPa条件下,取内燃机油样品4 mg进行试验,仪器绘制出待测油样的时间-热焓热谱图,通过切线法计算出油品的诱导期。

1.3 红外光谱试验

试验仪器:PE1725 傅里叶变换红外光谱仪。

试验条件:波长扫描范围4 000~400 cm^{-1} ,仪器分辨率4 cm^{-1} ,样品池厚度0.1 mm。

2 结果与讨论

2.1 内燃机油红外光谱信息与性能关系

红外光谱是研究分子化学键振动方式的一种常用分析方法,长期以来,红外光谱主要被用于有机化合物的组成、结构鉴定,功能基团分析的定性分析工作。在定量分析方面,红外光谱主要被用于与特定具有红外活性的结构相关的组成或者化合物的定量分析;在评价润滑油抗氧化性能研究方面,通过用红外光谱技术测试已经氧化润滑油的特征结构——羰基来评价润滑油的抗氧化性能^[5]。随着人们对红外光谱应用研究的深入,在石油产品分析方面,红外光谱研究被用于研究燃料油的性能指标,如汽油、柴油、喷气燃料的性能指标研究,这些研究与近红外光谱的研究相似。遗憾的是,与近红外光谱一样^[1],红外光谱应用于石油产品性能指标的研究也局限于燃料油,没有在润滑油领域,特别是成品油领域开展研究^[2]。其原因是由于润滑油中都加有改善使用性能的添加剂,这些添加剂往往成为影响润滑油性能的主要影响因素,不同添加剂之间存在协同效应,它们对润滑油性能的贡献往往是非线性的,这成为红外光谱研究润滑油性能的技术难点。内燃机油由基础油和多种添加剂所构成,是润滑油中配方复杂、技术高、用量大的一类油品,随着内燃机油技术的发展,特别是内燃机油配方的复合添加剂的出现,使得添加剂与其性能之间关系较为清楚,这为应用红外光谱分析技术研究内燃机油性能提供了可行性^[3]。

氧化安定性是内燃机油的重要特性之一,为减缓内燃机油的氧化,在内燃机油中需要抗氧化剂添加剂,内燃机油的抗氧化性能不仅与抗氧化剂类型、加入量有关,而且与基础油组成等多种因素有关^[5-7]。红外光谱能够分析添加剂的功能基团和基础油的组成、结构,因此,内燃机油的红外光谱图包含了与其抗氧化性能相关的信息,从理论上讲,通过分析内燃机油的红外光谱信息能够得到其抗氧化性能信息。但是,由于这两者之间关系复杂,目前还未见这方面研究的报道。

图1和图2分别是典型的内不同质量等级柴油机油和汽油机油的特征吸收红外光谱,从图中可以看出,红外光谱的形貌相同,所不同的是根据其质量等级的高低,其吸收峰强度

不同,呈现出量上的差别,随着质量等级的提高,吸收峰强度增强。

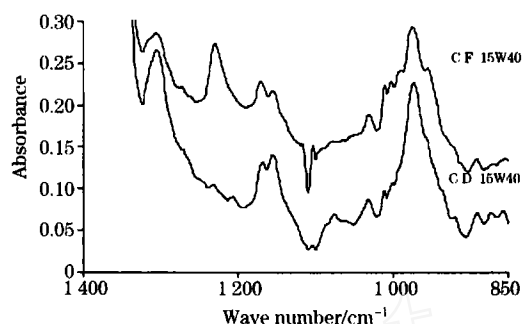


Fig 1 Different diesel engine oil characteristic infrared spectra

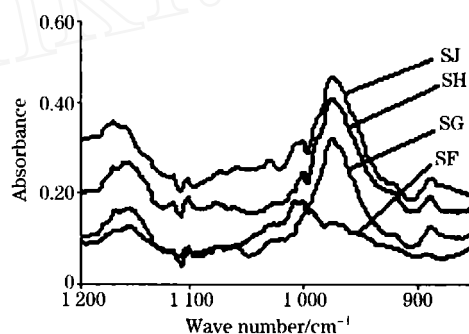


Fig 2 Different gasoline engine oil characteristic infrared spectra

2.2 内燃机油红外光谱信息的提取

内燃机油中不仅是添加剂对性能有影响,基础油的性质对性能的影响也是不容忽视的,因此,对内燃机油红外光谱信息的提取方法也是很重要的。对红外光谱信息的提取方法主要有两种方法^[8],一是采集全光谱数据,通过数学方法提取与性能相关的红外光谱信息,根据内燃机油添加剂和基础油的红外光谱信息和特征,本文考虑提取1 250~720 cm^{-1} 光谱段信息,采用主成分压缩方法提取红外光谱信息;二是根据专业知识,提取对所研究性能有贡献的红外光谱特征信息,根据内燃机油添加剂的红外光谱特征,本文考虑从1 706~900 cm^{-1} 光谱区分5个添加剂特征信息吸收带提取内燃机油光谱信息。不同的红外光谱信息的提取方法对测试结果有着很大影响,由于内燃机油抗氧化性能除了与受抗氧化剂的种类和加入量的影响外,还与基础油抗氧化能力,在这种情况下,用全光谱信息能够获得更好的预测结果。表1是两种提取内燃机油红外光谱信息方法对抗氧化性能的预测情况,从表1的数据可以看出,提取内燃机油红外光谱相关波段信息的方法能够获得更好的预测结果。

2.3 红外光谱评价内燃机油抗氧化性能

抗氧化性能是内燃机油重要的使用性能,与内燃机油的质量等级有着密切的关系,内燃机油添加剂配方研究中也把提高内燃机油的抗氧化性能作为主要考虑因素之一。内燃机油的抗氧化性能与所加入的添加剂和基础油性质有着密切的

关系,内燃机油的添加剂和基础油在 $1\,250 \sim 720\text{ cm}^{-1}$ 红外光谱区有特征响应。本文用 14 个柴油机油样品组成训练集,用 5 个样品组成测试集,提取内燃机油样品在 $1\,250 \sim 720\text{ cm}^{-1}$ 红外光谱区信息,采用主成分压缩方法压缩光谱数据,内燃机油的抗氧化性能用 HPDSC 方法试验结果表示。

红外光谱分析是以分析的弱信号与多元信息处理为基本特征,因此分析方法和应用方面在很大程度上依靠化学计量学方法与计算机技术。化学计量学的发展以及计算机的广泛应用,使多组分分析中多元信息处理的理论与技术得到发展,特别是人工神经网络在光谱分析中的应用^[9-15],使得红

外光谱技术能够解决很多以前不能解决的问题。在红外光谱预测柴油机油抗氧化性能研究中数学模型是非常重要的。本文采用量化自组织神经网络作为预测内燃机油抗氧化性能的数学模型^[4]。

量化自组织神经网络竞争层神经元数为 10×10 ,初始学习率为 0.5,预定误差为 0.02,经自组织网络 158 步训练得到自组织最佳权值,自组织网络对应误差为 2.954 5,线性回归相关系数为 0.794 4, BP 训练步数 148 0,训练误差 0.000 3。

Table 1 Predicted antioxidation property result by different extracting method of infrared spectroscopy information

光谱范围	油品种类	质量等级	粘度级别	诱导期/ min	定量自组织神经网络	
					预测值	误差
全光谱	壳牌	SI/ CF	10w40	67.29	70.92	3.63
	壳牌	CD/ SF	40	20.49	20.52	0.03
特征光谱	壳牌	SI/ CF	10w40	67.29	12.55	54.74
	壳牌	CD/ SF	40	20.49	14.17	6.32

Table 2 Prediction result of antioxidation induction period of engine oil

序号	试油来源	质量等级	粘度级别	诱导期/ min	量化自组织神经网络	
					预测值	绝对误差
训练集						
1	埃索	SF/ CC	20w40	8. 28	8. 28	0. 00
2	埃索	SI/ CF	15w50	15. 22	16. 88	1. 66
3	埃索	CG4/ CF4/ CF/ SG	15w40	20. 31	20. 30	0. 01
4	埃索		CD	40	7. 81	7. 87
5	壳牌	SG/ CD	15w40	64. 02	64. 02	0. 00
6	壳牌	SH/ CD	10w40	38. 10	38. 10	0. 00
7	壳牌	SI/ CF	15w50	52. 67	52. 59	0. 08
8	壳牌	CF-4	15w40	21. 64	21. 65	0. 01
9	壳牌	CC/ SE	40	12. 55	12. 63	0. 08
10	埃索	CF/ CF2/ CD/ SF	40	12. 05	12. 05	0. 00
11	壳牌		CD/ SF	15w40	20. 52	20. 52
12	美孚	SI	15w50	75. 94	75. 92	0. 02
13	美孚	CD/ SE	40	17. 83	17. 85	0. 02
14	美孚	CH4/ SI	15w40	18. 52	16. 88	1. 64
测试集						
1	埃索	SF/ CC	40	10. 21	12. 88	2. 67
2	壳牌	SI/ CF	10w40	67. 29	70. 92	3. 63
3	壳牌	CD/ SF	40	20. 49	20. 52	0. 03
4	美孚	CD/ SF	10w	12. 57	13. 85	3. 28
5	美孚	CF/ CD/ SF	30	26. 40	21. 88	4. 52

表 2 为内燃机油抗氧化诱导期预测结果。从表 2 中数据可以看出,内燃机油中添加剂和基础油对抗氧化性能的贡献可以通过提取其红外光谱信息来表达,采用量化自组织神经网络数学模型,实现了对内燃机油抗氧化性能的预测。该技术的研究为应用红外光谱技术评价润滑油性能提供了一条可行的技术路线,把红外光谱技术评价石油产品性能的研究从仅能够评价燃料油和在用润滑油性能发展到能够评价润滑油,扩展了红外光谱技术评价石油产品的适用范围。本文的

研究表明红外光谱有能力测试内燃机油这样的复杂对象。

3 结 论

红外光谱作为石油产品性能检测的新技术已经在石油产品的快速检测中起着越来越重要的作用,但红外光谱技术不能测定润滑油性能是该技术发展的一个不足。本文讨论了内燃机油红外光谱的提取方法,对内燃机油的重要性能——抗

氧化性能的红外光谱分析技术进行了研究。研究表明, 为润滑油的研制、生产和质量控制提供了一种快速、简便的技术手段。
通过提取内燃机油红外光谱相关波段的光谱信息, 采用量化
自组织神经网络数学模型, 预测了内燃机油的抗氧化性能,

参 考 文 献

- [1] FENG Xin-lu, SHI Yong-gang(冯新庐, 史永刚). Near Infrared Spectra and Application in Petroleum Product Analyses(近红外光谱及其在石油产品分析中的应用). Beijing: China Petrochemical Industry Press(北京: 中国石化出版社), 2002. 201.
- [2] Analyx Corp. Up-to-Date ASTM Fuel Characteristic Fast Teasting Instrument Manual(最新 ASTM 燃油特性快速微量测试仪器手册). 2002, 1.
- [3] HUANG Wen-xuan(黄文轩). Lubricating Oil Addication Guide(润滑油添加剂应用指南). Beijing: China Petrochemical Industry Press(北京: 中国石化出版社), 2003. 1.
- [4] FENG Xin-lu, LUO Ping-ya(冯新庐, 罗平亚). Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工), 2003, 20(3): 44.
- [5] FENG Xin-ping, DAI Yue-ju, ZHOU Yi(冯心凭, 戴月菊, 周毅). Petroleum and Natural Gas Chemical Engineering(石油与天然气化工), 2002, 31(3): 154.
- [6] ZHANG Zheng, WENG Hui-xin, ZHU Jun, et al(张峥, 翁惠新, 朱军, 等). Petroleum Processing and Petrochemicals(石油炼制与化工), 2002, 33(5): 46.
- [7] WANG Li-juan, LIU Wei-min(王丽娟, 刘维民). Lubricating Oil(润滑油), 1998, 13(1): 55.
- [8] GAO Rong-qiang, FAN Shi-fu, YAN Yan-lu, et al(高荣强, 范世福, 严衍禄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(12): 1563.
- [9] LI Yan, WANG Jun-de, GU Bing-he, et al(李燕, 王俊德, 顾炳和, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(6): 844.
- [10] LI Yan, WANG Jun-de, WANG Lian-jun(李燕, 王俊德, 王连军). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2000, 20(4): 477.
- [11] QI Xiao-ming, ZHANG Lu-da, DU Xiao-lin, et al(齐小明, 张录达, 杜晓林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 870.
- [12] XU Yong-qun, SUN Su-qin, ZHOU Qun, et al(徐永群, 孙素琴, 周群, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 945.
- [13] TANG Yan-feng, ZHANG Zhou-yong, FAN Guo-qiang, et al(汤彦丰, 张卓勇, 范国强, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(5): 715.
- [14] BAI Ying-kui, MENG Xian-jiang, DING Dong, et al(白英奎, 孟宪江, 丁东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(3): 381.
- [15] BAI Ying-kui, SHEN Xuan-guo, FENG Yi, et al(白英奎, 申铉国, 冯毅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 898.

Study on the Antioxidation Property of Engine Oil by Infrared Spectroscopy

LI Zi-cun, FENG Xin-lu, XIONG Gang

Fuel and Oil Testing Center, Logistic Engineering University, Chongqing 400016, China

Abstract The relationship between the engine oil's infrared spectroscopic characteristics and its antioxidation property was studied, and the technical method to obtain the spectral information in accordance with the contribution of lubricating-oil composition to antioxidation property is presented. Quantitative self-organization neural networks was developed by combining the advantages of BP neural networks and those of self-organization neural networks. Quantitative self-organization neural networks possesses both the qualitative clustering function of self-organization neural networks and the quantitative analysis function of BP neural networks, and features better robustness, so the quantitative analysis result of quantitative self-organization neural networks was better than that of BP neural networks. The result has provided a kind of new technology means for fast testing lubricating-oil performance.

Keywords Infrared spectrum; Engine oil; Antioxidation property; Quantitative self-organization neural networks

(Received Dec. 28, 2005; accepted Mar. 26, 2006)