

第六届世界石油会议 报告论文集

第五卷

第一分册

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第五卷 石油产品組成及分析

第一分册

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第五卷 石油产品組成及分析

第一分册

*

石油工业部石油科学技术情报研究所图书編輯室編輯

(北京北郊六鋪炕)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 · 各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $9 \frac{1}{4}$ · 字数181,000

1965年3月北京第一版 · 1965年3月北京第一次印刷

印数0001—1,420 · 定价 (科七) 1.30元

*

統一书号: 15165 · 3424 (石油-266)

中譯本編輯說明

第六屆世界石油會議于1963年6月在西德法蘭克福市召開。有35個國家參加了專業報告會，共提供了277篇報告。

這個報告集的中譯本是根據第六屆世界石油會議(Sixth World Petroleum Congress)報告論文資料翻譯的。除個別報告論文未列入外，絕大部分均選入本報告集中。

為了便於廣大讀者閱讀，我們盡量將同一專業的報告論文併入同一分冊出版。

中譯本分8卷(計分17個分冊)，將陸續編輯出版。

第一卷——地質、地球物理(分一、二、三、四分冊)；

第二卷——鑽井、采油(分一、二分冊)；

第三卷——油、氣加工(分一、二分冊)；

第四卷——石油化學(分一、二分冊)；

第五卷——石油產品組成及分析(分一、二分冊)；

第六卷——油品的應用(分一、二分冊)；

第七卷——儲運、工程和材料(分一、二分冊)；

第八卷——石油工業經濟。

* * *

本報告論文集是第五卷第一分冊，內容包括石油產品組成及分析方面的報告論文11篇。

這個報告集可供我國石油科學研究人員、工程技術人員及院校師生參考。

目 錄

蒸餾法难于分离的混合物在气体冲洗色譜条件下連續分离	H.匹契勒尔 等 (1)
无灰馬达潤滑油对已污染的发动机的影响	W.福斯特 等 (11)
电子探針微量分析器在石油工业上的若干应用	R.J.波尔德 (20)
在欧洲汽車中汽油的行車抗爆性的改善	S.N.鮑尔 等 (31)
应用气体色譜分析原油組成——烴分布的地质学意义	R.L.馬丁 等 (46)
有关石油組成的新报导	L.P.林德曼 等 (75)
原油組成測定中高速质譜仪作为气体色譜的鑑定器	V.F. 卡洛 等 (86)
核磁共振对碳氢化合物結構族鑑定的新进展	R.B.威廉 (102)
油料的中子活化自动分析法	J.T. 吉尔摩 等 (117)
一种快速并簡便的应用快中子或慢中子的活化分析方法	
——在石油及石油化学工业中的应用	V.P.光英 等 (124)
苏联含硫原油中間餾分化学組成的研究	I.A.摩沙耶夫 等 (137)

蒸餾法难于分离的混合物在气体 冲洗色谱条件下连续分离

H.匹契勒尔 H.休兹 等

【摘 要】气体冲洗色谱的高分离效能亦可在逆流过程中实现，在这过程中要选择适用的并具有特殊选择性的吸着剂。本文叙述了各种混合物的連續分离，例如：从 C_4 烷烴中分离 C_4 烯烴，从順丁烯-2 中分离反丁烯-2 或从沸点相近的环烷烴中分离出烷烴。物料通过的限量取决于逆流流动速度以及吸着等溫曲綫和混合吸着等溫綫，文中对这些皆作了实验和理論上的研究，并报导了某些吸着过程及混合吸着等溫綫的測定。

气体冲洗色谱的高分离效能亦可在逆流过程中实现，在这过程中要选择适用并具有特殊选择性的吸着剂。本文叙述了各种混合物的連續分离，例如：从 C_4 烷烴中分离 C_4 烯烴，从順丁烯-2 中分离反丁烯-2 或从沸点相近的环烷烴中分离出烷烴。物料通过的限量取决于逆流流动速度以及吸着作用和混合吸着等溫綫，文中对这些皆作了实验和理論上的研究，并报导了某些吸着过程及混合吸着等溫綫的測定。

气体色谱分离物质时表现出两方面的特色，在单位柱长上平衡次数极高，因此有可能分离两个在物理及化学性质上极为相似的物质。分离特殊化合物时能由于恰当地选择具有选择性的吸着剂而增加分离因子。

在分析柱中仅分离极小量的物质，增加柱的横截面积則能达到分离克数量級的物质，但对較大量物质的分离，特别是連續地生产产物則連續的方法似乎还是最好的。

在 H.匹契勒尔及 H.休兹^[1,2] 早先的报导中，曾表明在冲洗气体色谱的条件下当吸着剂与气相逆流地移动时能完成混合物的連續分离。在这系統中两个組成的混合物在分离时需要具备的条件为：吸着剂的綫速度必須高于低吸着組分的迁移速率而低于高吸着組分的迁移速率。这种分离条件亦可用如下方式表示：在分离区域中气相及吸着剂間的逆流移动对低吸着組分來說在气相中单位時間內向上流送的量必須多于在吸着剂中向下流送的量，而对高吸着組分來說在吸着情况下流送的量則要多于在气相中流送的量。

一、装置及步骤

連續分离所用的装置概括地示于图 1。

一种合适的吸着剂在装置中連續地循环，在分离区吸着剂向下移动时好像紧密的填充床，床中各个粒子不能相互换位，床下降的綫速度是通过柱底部的微孔来調节的。吸着剂用气体提升运送至柱的頂部。吸着剂向下移动是通过振动柱子，因而很容易使床有均匀的填充。分离柱从頂部至底部分成下列各部分：回流区 I，上层分离区 II，下层分离区 III，

汽提区Ⅳ，及压力调整区Ⅴ。要分离的混合物在上层及下层分离区之間进入柱中，冲洗气由汽提区下部供給柱子，顶部及底部产物随同冲洗气各自从汽提和下层分离区之間以及回流和上层分离区之間从柱中除去。純冲洗气在回流区顶部离开柱子，在汽提区底部进入的冲洗气量要足以使高吸着組分在汽提区中能向上移动。

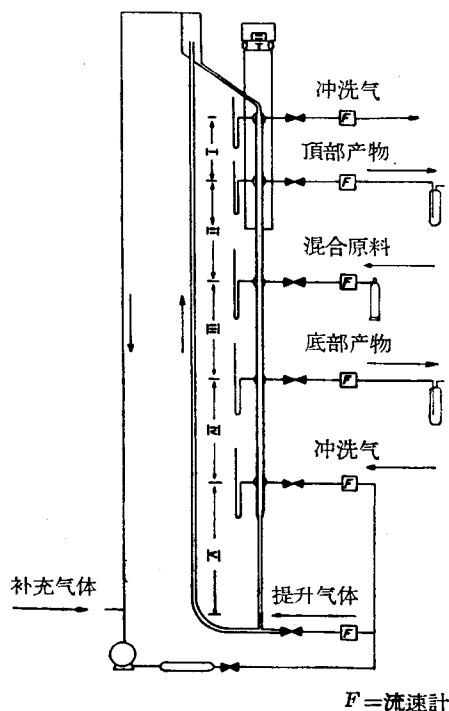


图 1 連續分离装置

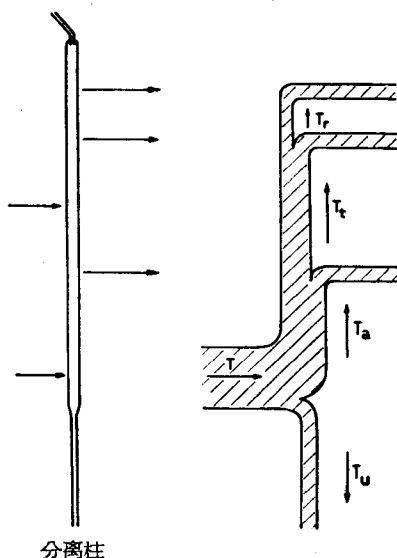


图 2 分离柱中冲洗气气流

在汽提区中定量解吸所需的冲洗气用量能由于加热汽提区而减少。在分离区中气相及吸着剂的速率在分离中是按預先规定的条件来履行的。結果，低吸着及高吸着組分在分离区中各自向上及向下移动。在分离区及回流区之間，仅有部分向上移动的气相离开柱子而主要气流上升至回流区中，但在回流区中气相的速率是低于分离区的，因而相对于吸着剂的流动来说，低吸着組分就不可能向上移动。在回流区顶部离开的仅是純粹的冲洗气体。

在图 2 中示出了在連續分离时冲洗气的气流及流量。

在汽提区 (T_a) 中冲洗气的流速較高于分离区 (T_t)，而分离区又較高于回流区 (T_r)，有小量的冲洗气流 (T_u) 向下在柱底部通过微孔。

二、連續分离实例

本方法的效率可用实验結果来说明之。

1. 以硅胶作为选择吸着剂，将 C_4 烴类混合物分离成烷烴及烯烴馏分。图 3 列出了混合物的分析色譜图以及在四异丁烯柱上分析顶部及底部产物的色譜图。

2. 同样，在丙烷及丙烯的連續分离中硅胶亦是一种非常合适的吸着剂。图 4 为丙烷/丙烯 (50:50 体积%) 混合物分离后产物的色譜图。

3. 2,2-二甲基丁烷 (沸点 49.74°C) 及环戊烷 (沸点 49.26°C) 的沸点相差仅 0.48°C ,

而且两者皆为飽和烴，它們在化学性质上是很相似的。在以 7,8-苯并喹啉处理在斯丹切莫^①担体的色譜柱上可显示出它們在吸收性上有很大的差异（滯留時間比率在 $50^{\circ}\text{C} = 2.31$ ）。图 5 表示在 50°C ，7,8-苯并喹啉分析柱上連續分离的混合原料（1）及其产物（2、3）的色譜图。

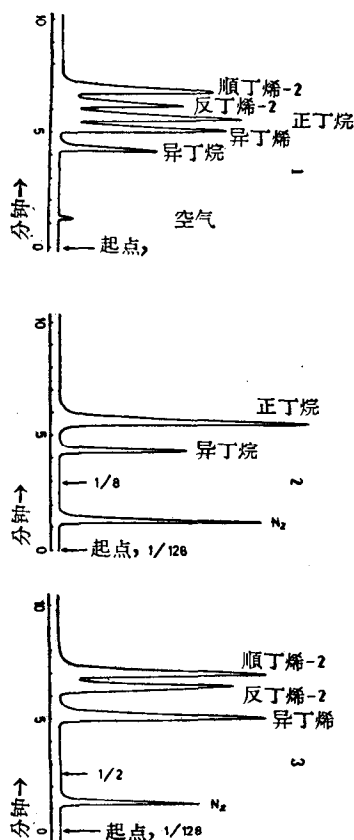


图 3 在硅胶上分离 C_4 烷烴/ C_4 烯烴混合物的色譜图（1）顶部产物色譜图（2）及底部产物色譜图（3）

分析柱：四异丁烯在硅藻土上

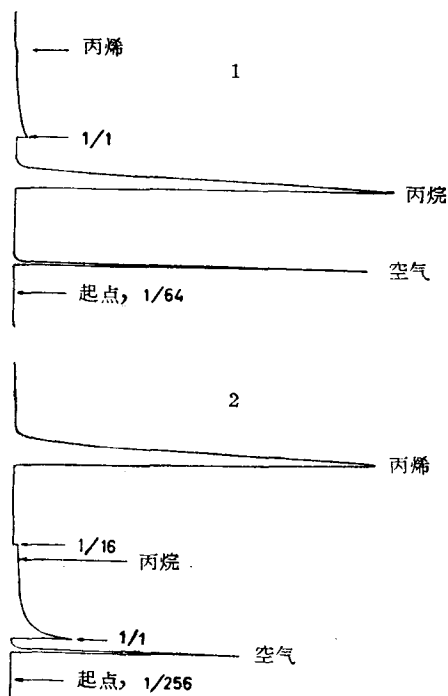


图 4 在硅胶上分离丙烷/丙烯顶部产物色譜图（1）及底部产物色譜图（2）

4. 对只有很小分离因子的混合物亦可能通过連續分离成为极純的产物，在以前报告的分離試驗中〔2〕化合物滯留值的比率仅为 1.14（反丁烯-2/順丁烯-2 在以邻苯二甲酸二丁酯处理在斯丹切莫担体的色譜柱上），通过連續分离亦能得出产物純度为 99.7% 及 99.3%。

要确定本方法的效能还必须考虑到混合物分离量以及在特定的分离中所得最終产物的浓度。下列数据表明相当大量的混合物能分离成为极純的产物。对一支具有 5.3 厘米^2 横截面积，分离区长度为 138 厘米的分离柱来說每天处理 940 升丙烷/丙烯（50：50 体积%）的混合物，其分离产物能获得 99.995 体积%純度（冲洗气不計在內）（吸着剂：硅胶）。获

① 为色譜用耐火砖担体，商品名称为 Sterchamol。——譯注

得这样高的物料通过量是由于色谱柱是维持在最佳温度条件下操作的（最佳温度条件的详细报告以后发表）。

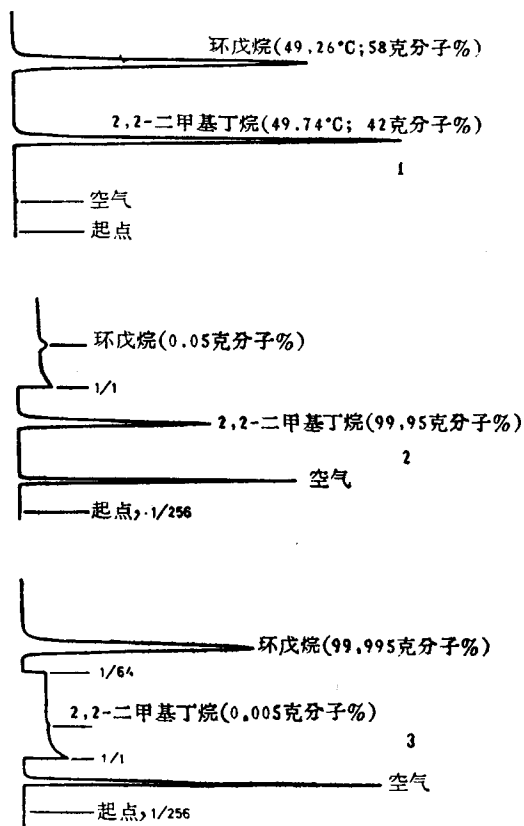


图 5 在 7,8-苯并噻啉柱上分离
2,2-二甲基丁烷/环戊烷
原料混合物的色谱图 (1), 顶部产物色谱图 (2)
及底部产物色谱图 (3)

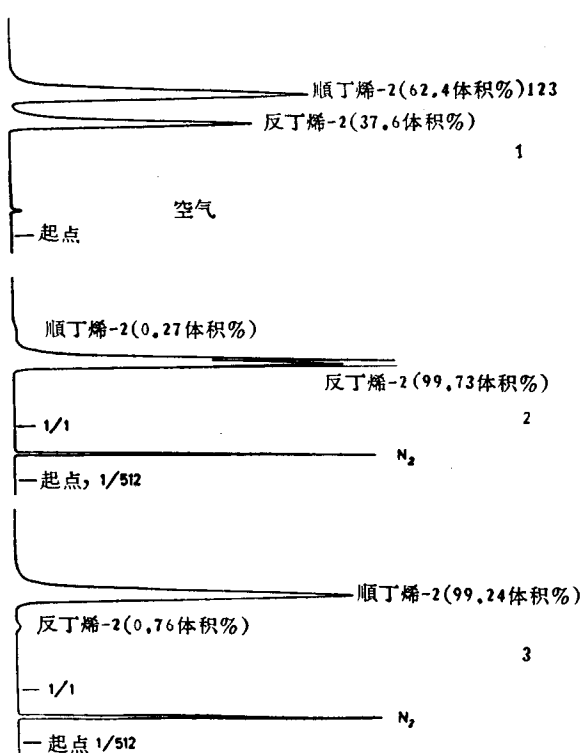


图 6 在邻苯二甲酸二丁酯柱上分离
反丁烯-2/顺丁烯-2
原料混合物的色谱图 (1), 顶部产物色谱图 (2)
及底部产物色谱图 (3)

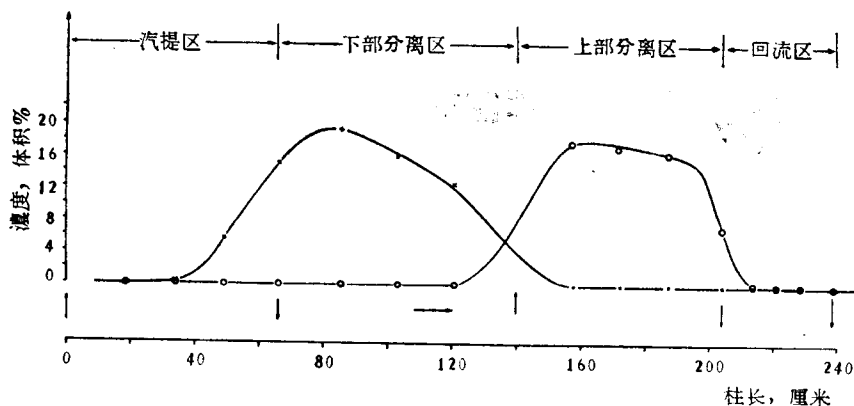


图 7 分离 2,2-二甲基丁烷/环戊烷, 21 克/小时, 在分离柱中浓度的轮廓

表 1 2, 2-二甲基丁烷/环戊烷連續分离的試驗条件, 21克/小时

色譜柱	分离区长度	138 厘米
	回流区长度	36 厘米
	汽提区长度	66 厘米
	横截面积	5.3厘米 ²
混合物	组分:	
	2, 2-二甲基丁烷	38.8克分子%
	环戊烷	61.2克分子%
	进料速率	21克/小时
吸着剂	7, 8-苯并喹啉在斯丹切莫担体上	20/100重量/重量
	颗粒直径	0.3—0.4毫米
	吸着剂速率	37.2厘米/分钟
冲洗气	空气	T
		T _a
		T _t
		T _r
		9.0升/小时
分离区压降 温度		22.7毫米汞柱
	分离区	頂部至底部从44至51°C
	回流区	44°C
	汽提区	72°C
产物分析	頂部产物	
	2, 2-二甲基丁烷	>99.999克分子%
	环戊烷	<0.001克分子%
	底部产物	
	2, 2-二甲基丁烷	0.001克分子%
	环戊烷	99.999克分子%

表 2 2,2-二甲基丁烷/环戊烷連續分离时从分离柱頂部至底部
气相的組成; 21克/小时, 克分子%

取样点, 距冲洗气供給处的			气 相		冲洗气不計在内	
厘	米	数	空	气	2,2-二甲基丁烷	环 戊 烷
冲洗气出口	238.0厘米	100.000	—	—	—	—
回流区	228.5厘米	100.000	—	—	—	—
	221.0厘米	100.000	—	—	—	—
	213.5厘米	99.999	0.001	—	>99.999	<0.001
	204.0厘米	92.938	7.062	—	>99.999	<0.001
分离区上部	187.0厘米	83.658	16.342	—	>99.999	<0.001
	172.0厘米	82.603	17.397	—	>99.999	<0.001
	157.0厘米	82.166	17.834	<0.001	99.999	0.001
	120.5厘米	87.566	0.009	12.425	0.072	99.928
分离区下部	103.0厘米	84.094	0.004	15.902	0.025	99.975
	85.0厘米	80.725	0.001	19.274	0.005	99.995
	66.0厘米	84.987	<0.001	15.013	0.001	99.999
	汽提区	49.0厘米	94.382	—	<0.001	>99.999
底部产物	34.0厘米	99.689	—	0.311	<0.001	>99.999
	19.0厘米	99.989	—	0.011	<0.001	>99.999

用上述同一分离柱分离前面已引述的 2,2-二甲基丁烷及环戊烷时,混合物组成为 42:58 克分子%, 物料通过量每天为 1420 克, 所获得的产物纯度 2,2-二甲基丁烷为 99.95 克分子%, 环戊烷为 99.995 克分子%。若选择較低的进料速率則能得到更純的产物, 当維持 2,2-二甲基丁烷/环戊烷混合物的进料速率为每小时 21 克, 分离区长为 36.5 厘米时, 2,2-二甲基丁烷及环戊烷各自产物纯度可达到 99.999 及 99.928 克分子%。在分离区末端的杂质不能分析測定。表 1 列出了試驗条件, 表 2 列出了柱子在固定情况下柱中气相試样的分析結果。

图 7 繪出了分离柱中浓度的輪廓。

三、吸着物的磨損以及从冲洗气中回收产物

在冲洗气体色譜条件下連續分离时随着吸着剂的連續循环所得的产物是与冲洗气在一起的, 因而吸着剂的磨損以及从冲洗气中回收产物是面临着的第二个問題。

以硅胶而論, 無論是純态的或是經固定液处理后的, 在长期使用后都沒有发现有害的磨損。与硅胶具有相同硬度的固定液惰性担体迄今未能找到, 但利用斯丹切莫作为固定液担体, 經過一星期的持續試驗并未遇到困难, 或是在分离效率上有明显的衰減。克罗目苏勃^①担体似乎比斯丹切莫担体稍硬, 更适合作为固定液担体, 但在同样情况下費用較高。

从冲洗气中回收产物可用通常的冷凝或吸附的方法来完成, 这方法可能得到 15 至 60% (其余为冲洗气) 組成浓度的产物, 是取决于分离的对象。以空气为冲洗气, 从其中回收 2,2-二甲基丁烷及环戊烷时, 用干冰冷却冷凝的方法几乎能定量地回收。經過冷凝后剩留的組分可用活性炭塔来吸收。

四、在冲洗气体色譜条件下連續分离与其他連續分离方法的比較

1. 连续冲洗气体色譜——蒸餾

在色譜的条件下逆流分离的效率是极高的, 根据低物料通过量所得产物浓度来計算塔片高度仅为 0.8—0.5 厘米。为了比較, 当分离因子相同时, 在气体色譜条件下逆流分离的效率显然比文献中高效蒸餾柱上的分离效率更高。

在气体色譜条件下連續分离时, 一个特別有利之处是在于对各种分离有可能使用高选择性的吸着剂而并不降低逆流的效率。例如: 用蒸餾分离 2,2-二甲基丁烷及环戊烷时分离因子(相对揮发度)为 1.016, 而在气体色譜条件下以 7,8-苯并喹啉处理在斯丹切莫上为吸着剂連續分离时所得到的分离因子(滯留容积的比率)为 2.31。在气体色譜分析柱中所有已采用的柱填充物皆可在連續分离中用作选择性吸着剂。

在两相逆流过程中分离效率取决于一相至另一相及同一相内部的传质速率, 传质速率是随单位容积中两相間界面积的增加而增加的。界面积亦即为吸着剂的表面积, 在本方法中所叙述的通常为 $1 \text{ 米}^2/\text{厘米}^3$, 这比高效蒸餾柱要高几百倍。在两相中的传质速率取决

① 为色譜用硅藻土担体, 商品名称为 Chromosorb。——譯注

于液膜厚度及扩散系数。在連續冲洗气体色譜气相中的自由行程是极小的——当填充物大小为 0.3 至 0.4 毫米时通常为 0.1 毫米或更小——而扩散系数是很大的。液相的液膜厚度（少于 1 微米）比之蒸馏要小得多，因而在粘度相当高的液相中传质能很快地完成。

2. 連續冲洗气体色譜——抽提蒸馏

在抽提蒸馏中与連續冲洗气体色譜一样；分离因子能由于适当地选择第三种物质而提高，但在抽提蒸馏中会由于第三种物质的連續导入而使逆流分离的效率遭受損失，結果就不可能像連續冲洗气体色譜一样使塔片高度小于 1 厘米。

3. 連續冲洗气体色譜——超吸附

以活性炭为吸着剂的逆流过程称之为超吸附，是由 C. 貝格^[3]所发展的，对回收存在于气体中的低浓度組分特别有用。弗里特及苛华尔克^[4]加入回流改进了这方法使分离得更为精确。在分离区不用冲洗气，用蒸汽来完成底部产物的解吸，在色譜术语中称之为連續取代色譜。从这方法所发表的结果来看并未表明比連續冲洗气体色譜有更好的分离精度，而超吸附方法是局限于使用吸附物质的，在实用中除活性炭外就没有其他物质被利用过。

4. 連續冲洗气体色譜——在填充柱中的“連續气体色譜”

W. 庫伍及苛华尔克^[5]曾报导了在柱中以 V2A 螺旋鋼絲为填充的“連續气体色譜”試驗。吸着液体向下流动而冲洗气通过填充物向上流动，柱中的溫度沿着頂部至底部而增加。这种逆流过程还不能表明色譜的特色，亦即不能达到液膜厚度极薄与相之間具有很大面积这些特色。与連續冲洗气体色譜比較上述过程中逆流分离的效率是极低的，其結果即使具有很大分离因子或低产物收率亦不能获得特別純的产物。

五、在冲洗气体色譜条件下連續分离的分离因子

二个組分在吸着剂上吸着系数的比率或滯留容积^①的比率即为冲洗气体色譜条件下連續分离的分离因子。是类似于相对揮发度的，亦即在理想的二組分混合物中純組分的蒸汽压比率。

处在綫性吸着等溫綫及色譜平衡的情况下，可以根据 R_F 值（不吸着組分滯留时间与吸着組分滯留时间的比率）利用方程式（1）計算吸着系数。

$$\sigma = \frac{V_g}{P_0 \cdot M} \cdot \frac{1 - R_F}{R_F} \quad (1)$$

式中 σ ——吸着系数，厘米³/克·汞柱；

V_g ——柱中气相容积，厘米³；

P_0 ——柱中校正平均压力，毫米汞柱；

M ——柱中吸着剂的重量，克。

方程式（1）能导自下列三个方程式。

$$R_F = \frac{u}{u_0} = \frac{m_g}{m_g + m_f} \quad (2)$$

① 原文为 Columns 应为 Volumes 之誤。——譯注

式中 u ——欲測組分的迁移速率, 厘米/分钟;
 u_0 ——不吸着組分的迁移速率, 厘米/分钟;
 m_g ——气相中欲測組分的容积, 厘米³;
 m_f ——在吸着情况下欲測組分的容积, 厘米³。

$$m_g = V_g \cdot \frac{p}{P_0} \quad (3)$$

$$m_f = M \cdot \sigma \cdot p \quad (4)$$

p ——在規定条件下組分的分压, 毫米汞柱。

从方程式 (1) 能推导出二組分 (σ_A, σ_B) 吸着系数的比率, 即方程式 (5)

(用 $R_F = \frac{t_0}{t_i}$)。

$$\frac{\sigma_A}{\sigma_B} = \frac{t_A - t_0}{t_B - t_0} = \frac{t_{Ak}}{t_{Bk}} \quad (5)$$

式中 t_0 ——色譜图中不吸着組分从起始点到出現的时间;
 t_A, t_B ——在色譜图中組分 K_A 及 K_B 从起始点到出現的时间;
 t_{Ak}, t_{Bk} ——从空气峰至組分 K_A 及 K_B 峰的时间。

兩組分的吸着系数比率与它們的校正滯留時間比率相等。

兩組分 K_A 及 K_B 处于相等吸着量的情况下, 吸着系数的比率与它們在吸着剂中分压比率的倒数相等。(方程式 6)。

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_A} = \frac{p_A}{p_B} \quad (6)$$

从图8中可以很容易地看出这相互关系的确切性。

因为 $a_A = a_B$, $\sigma_A = \frac{a_A}{p_A}$; $\sigma_B = \frac{a_B}{p_B}$

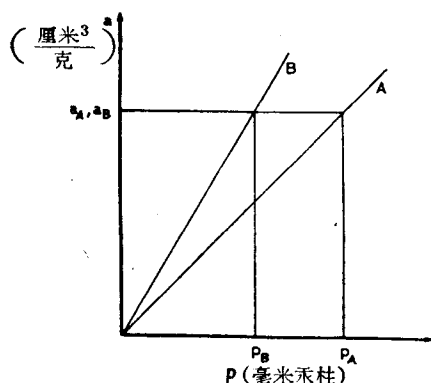


图 8 方程式 (6) 图解

因此

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_A} = \frac{p_A}{p_B}$$

根据这假設就表明吸着系数的比率亦即为滯留容积的比率, 对理想的二組分混合物在冲洗气体色譜的条件下連續分离时分离因子相似于蒸餾中的相对揮发度。前面已述及, 在蒸餾分离中要計算理論塔片数, 对于类似的逆流效率上述的考虑就能有助于計算进行。

六、非綫性吸着等溫綫效应

在气体色譜分析柱中所用的气相是极稀的, 而在連續分离时气相中的浓度却是极高的, 例如 50 体积%, 因此就必需証明这种簡化的假設即在色譜柱中可能遇到的分压范围内吸着系数是个常数。考虑吸着等溫綫偏离綫性关系后得出一个在单位時間內能够分离的限量这还是可能的。

在图 9 中示出了二个組分 K_A 及 K_B 假想的吸着等溫綫, 从图中可看出組分 K_A 在分

压 p_A 时的吸着系数与组分 K_B 在分压 p_B 时的吸着系数是相同的。

$$\sigma_A = \frac{a_A}{p_A} = \frac{a_B}{p_B} = \sigma_B$$

这表示在该分压下两个组分在色谱柱中将具有相同的迁移速率。对連續分离来说这一点就类似于蒸馏中的共沸点，亦即分离因子等于零从理論上說分离是不可能的。当吸着等溫綫为凹形时亦同样有这类似点。

七、混合吸着效应

在低分压或在理想系統中，一个組分的吸着是不受其他组分影响的。但在冲洗气体色谱条件下連續分离时混合吸着效应則能导致改善或恶化分离結果。在硅胶上用丙烷/丙烯系統研究了这效应。依照曼格紐斯及梯尔^[6]的平衡装置，用它测定了不同混合比例的丙烷/丙烯在硅胶上的吸着等溫綫。結果丙烷的存在并不明显地影响丙烯的吸着，由于丙烯的存在丙烷吸着量比較低了。例如，当在气相中存在有分压为 400 毫米汞柱的丙烯时，則分压为 200 毫米汞柱的丙烷其吸着系数从 8×10^{-3} 厘米³/克汞柱減低至 5×10^{-3} 厘米³/克汞柱。图 10 示出了在气相中存在有不同分压的丙烯时丙烷的吸着等溫綫。

丙烷/丙烯混合物在硅胶上的这种行为有利于連續分离过程，吸着系数的比率，亦即分离因子对混合物而言，較純組分的吸着等溫綫所求得的为大。图 11 为丙烷分压恒定为 200 毫米汞柱时丙烯分压与分离因子 (σ_B/σ_A) 的关系图。

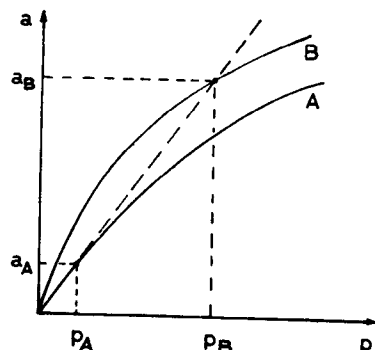


图 9 非理想吸着等溫綫时物料通过的限量

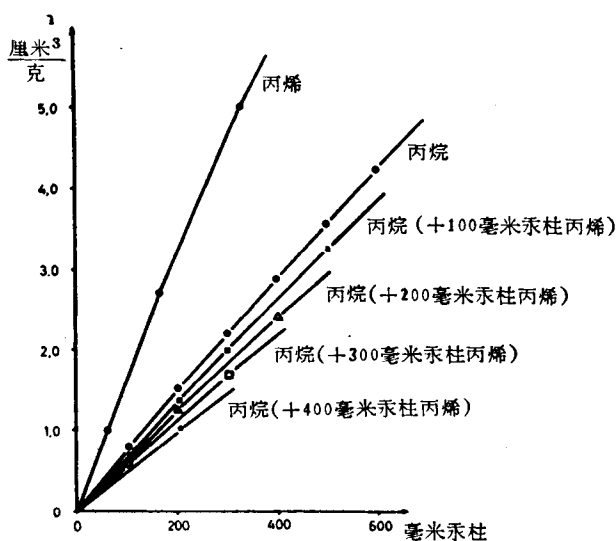


图 10 存在丙烯时丙烷在硅胶上的吸附

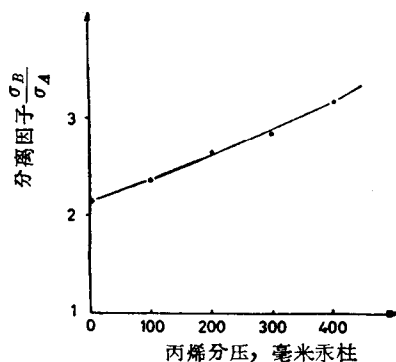


图 11 丙烷/丙烯在硅胶上分离因子与丙烯分压的关系

八、逆流速率及物料通过量

增加吸着剂的速率同时亦增加逆流气体速率以满足分离的条件, 在这种情形下进行分离时可以增加单位时间内物料的通过量。在一支具有 1 厘米² 横截面积的分流柱上作了一系列试验, 研究了在硅胶上分离丙烷/丙烯的这种关系, 其结果列于图12中。

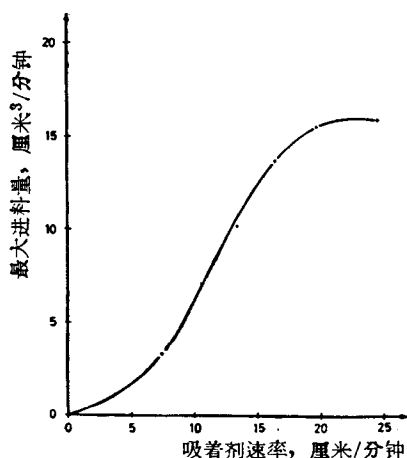


图 12 吸着剂速率与最大物料通过量的关系

这些试验指出增加进料量直至产物纯度降至 99%, 吸着剂速率在 5 至 20 厘米/分钟时, 所能分离的混合物量是与吸着剂速率成比例的, 若进一步增加吸着剂速率, 则显出物料通过量实际上并不增加。曲线变平表示在床中可观察到存在有气体沸腾现象, 这对色谱来说是很重要的现象, 亦即紧密填充床已不能满足, 在连续的过程中会减小逆流的效率。试验结果在原理上指出了物料通过量与吸着剂速率的关系。但是在这个试验中所得出 20 厘米/分钟的最佳吸着剂速率亦不是常常有效的。最高允许吸着剂速率是取决于分离组分的滞留容积, 以及所使用吸着剂的粒子直径这两个方面。例如以 7,8- 苯并喹啉处理在斯丹切莫 (0.3—0.4 毫米) 担体上, 从环戊烷中分离 2,2-二甲基丁烷, 在色谱条件下可采用 35 厘米/分钟的吸着剂速率而不恶化逆流效率。

可能是由于在分离过程中的扩散效应在较低的吸着剂速率下 (低于 5 厘米/分钟, 见图 12) 物料通过量增加的速度也较低。

参 考 文 献

- [1] Pichler, H., and Schulz, H., Brennst. Chemie 39, 148 (1958).
- [2] Schulz, H., Fourth International Gaschromatography Symposium, Butterworths, London 1962, p 220.
- [3] Berg, C., Chem. Eng. progr. 47, 585 (1951).
- [4] Freund, M., Benedek, P., Laszlo, A., Szepesy, L., Acta chim. acad. scientt. Ungar. 14, 3 (1958).
- [5] Kuhn, W., Narten, A., Thürkauf, M., Helv. chim. Acta 41, 2135 (1958).
- [6] Magnus, A., Teller, F., Z. VDI Beiheft Verfahrenstechnik 1939, Nr. 1, p 1.

(姜熾昌译 陆婉珍校)

无灰馬达潤滑油对已污染的 发动机的影响

W. 福斯特 H. 威克爾

【摘 要】本文首先简单叙述了近 80 年来随发动机发展而兴起的馬达潤滑油的发展，随后对汽車发动机燃烧室中沉积物的生成作了基本的阐述。

最近的試驗已經显示出，无灰馬达潤滑油用于嶄新的或者清淨的发动机中，对于发动机的辛烷值要求和功率都有良好的效果，从而要求考察无灰馬达潤滑油对已污染的发动机是否有同样好的效果。本文乃以固定发动机試驗和模拟使用条件的行車試驗为基础对此問題做一詳細的报告。試驗結果証明，在使用含灰馬达潤滑油后尚未經過清洗的发动机中改用无灰潤滑油，同样获得了有利于辛烷值要求和功率損耗的效果。

一、馬达潤滑油的发展史

1883 年 G. 台姆勒尔和 W. 梅巴哈制造了第一台高速內燃机，为发展适当重量的汽車原动机創造了先决条件。两年以后，他們制成第一台汽油引擎摩托車。1886 年 K. 本茲的三輪“自轉車”和台姆勒尔——梅巴哈的四輪車問世。在近 80 年的汽車发动机发展史中，人們同时对潤滑作用进行了研究。今后，发动机潤滑問題仍將繼續引起重視。

汽車发动机和靜止发动机不同，前者的运轉条件不固定，負荷、速度和溫度經常改变，因此有它特殊的潤滑問題。在起始的 50 年中，純矿物油能够保證完全滿意的潤滑。对潤滑油要求的增長，可以从改进质量来滿足。这种改进不仅限于特別精細的选择生产潤滑油的原油，而且也从采用較好的加工方法来得到实现。但这些作法最終还是未能赶上发动机設計的进展——純矿物油已經不再能保證順利的操作。新方法已被采用：添加剂在相当大限度內可以給予馬达潤滑油本身所不具备的性质。在鋼鐵工业中曾有类似的情况，很早以前就已成功地采用合金（Legierungen）来改进純碳鋼的性质，此即德語国家称含添加剂潤滑油为“复合馬达油”（Legiertes Motorenöl）的原因。

下面列举那些可用添加剂来改善的主要油品性质：用抗氧化剂抑制老化作用，例如硫化物或胺，酚类以及烷基二硫磷酸鋅，后者可能是应用最广泛的抗氧剂。用所謂分散和抗腐蝕添加剂来阻止或降低油渣的生成，活塞环的粘結，曲軸箱中沉积物的形成以及由于汽缸壁和活塞环腐蝕而引起的磨損。这类添加剂大都是鈣和鋇的硫酸盐，酚盐和磷酸盐类。現在，具有高效及多效添加剂的潤滑油是现代发动机所不可少的。因此，几乎所有著名的柴油机及汽油机制造厂均推荐或規定使用含添加剂潤滑油。

为了减小油品在不同操作溫度下的粘度变化，从而使发动机在冷起动时和溫度升高后的情况下都能得到良好的潤滑作用，乃在油中加入了粘度指数改进剂，如聚甲基丙稀酸酯或聚异丁烯。此种油称之为稠化潤滑油。

馬達潤滑油發展的另一個重要階段乃是在大約八年前開始採用的極壓添加劑，這類添加劑的作用是阻止重負荷發動機部件如凸輪，挺杆，油泵之斜齒輪以及點火分配器等之過度磨損。這些現象先後在美國和歐洲被發現。這類添加劑大都是鋅、磷、硫的化合物。事實上，極壓添加劑幫助了設計人員發展更為有效的發動機。

馬達潤滑油添加劑的引入可以被認為是近 30 年來發動機工業得到巨大發展的先決條件。這一點可從以下的事實得到說明，即很多現代發動機全然不能用純礦物油運轉，即或能用，也只能維持一個短時間。

大多數添加劑都是有機金屬化合物，因而燃燒後將殘留灰分。這些不燃燒組分可以油中硫酸鹽灰分含量的形式來加以分析。一般來說，目前常用的潤滑油中硫酸鹽灰分的含量約為 1%。隨著對馬達潤滑油要求的提高，添加劑的用量也應增加。這些與發動機設計，運轉條件以及所用燃料都有關係。由於少量潤滑油在發動機中達到其反應臨界點，所以灰分的含量影響了沉積物的生成。

最近的发展乃是无灰馬達潤滑油的創制，它与一般类型油品不同，不用有机金属添加剂，而用有机化合物。其结果是硫酸灰分含量降低到零，从而消除了有机金属添加剂对燃烧室中生成沉积物的不良影响。无灰添加剂和一般有机金属添加剂混合使用，即得到所谓低灰分馬達潤滑油。顾名思义，其硫酸盐灰分含量較低。无灰馬達潤滑油的主要优点，将在后面詳加討論。

二、燃燒室沉積物

众所周知，燃料和潤滑油都会在点火式发动机的燃烧室中生成沉积物。因为沉积物的生成同时受到发动机設計、運轉条件和燃料及馬達潤滑油組成的影响，所以直到現在还不能肯定燃料或潤滑油各自的影响程度。

燃燒室中沉积物的成分当然可通过分析来确定，从而可証明其中的有机金属化合物系来自燃料或潤滑油，然而这些化合物只占燃烧沉积物的一部分，其余的一部分有机物从它与馬達用油的化学关系来看，既可来自燃料，也可来自潤滑油。

人們進一步了解到，不仅是沉积物的增多对燃烧过程有影响，而且沉积物的类型和表面結構也是如此。在点火式发动机運轉过程中，沉积物不断的脫落下来而代之以新的沉积物。开始时清淨的发动机中沉积物的生成量大于脫落量，直到所謂的穩定阶段为止。目前还不能肯定穩定阶段何时出現，但必需記住发动机初期运行中，各种操作条件对上述穩定期有决定性影响。

很多发动机試驗單位都在研究這一問題，並採用了很多不同的和最現代化的試驗方法。例如有人甚至試用攝影來記錄沉積的生成和脫落。目前多數人認為沉積物在生成過程中形成兩層，外層很不穩定，因此經常更新，而內層則牢固的粘附在金屬表面上。有關外層更新速度的資料很不統一，某一引擎試驗室發現在 10 小時的運轉期間內有一半沉積物脫落和更新，而另一資料則說明運轉的前 5 小時內形成的沉積物，在以後的 100 小時中並沒有較大量的脫落。這種顯著的差異或許可被認為正是雙層理論正確性的証明。

雖然，像沉積物對發動機運轉的影響等這一類沉積物生成的效果問題已知道得不少，但仍有很多問題沒有解決。沉積物會引起燃燒過程的不規則性，其中最惡劣的即所謂爆震。