

过热汽缸油

于永忠編

石油工业出版社

內 容 提 要

这本小册子簡要的綜述了苏联近年來对过热汽缸油进行的研究工作，講到汽缸油的工作条件、主要分析指标的意义，如粘度、挥发性和热稳定性等，也講到汽缸油的制造方法，用不同方法制得的汽缸油的特点和使用性質，以及添加剂的应用。对于如何进一步研究提高國产汽缸油品質的問題，本文編者也参加了自己的意見。

本書可供生产、研究和使用汽缸油部門的工程技術人員參考。

統一書号：15037·710

过 热 汽 缸 油

于 永 忠 編

*

石油工业出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第083號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 开本 * 印张8 * 11千字 * 印1—2,000册

1959年3月北京第1版第1次印刷

定價 10 0.08元

前 言

我国铁道事业在迅速地发展，超軸滿載运动促使了机車效率的提高，无论現有的机車或新設計的高效率机車，都尽可能地提高了过热蒸汽的温度。据铁道部談，我国新設計的机車的蒸汽温度达 $400-450^{\circ}\text{C}$ ，这就給汽缸的潤滑增加了困难，对汽缸油的质量提出了更高的要求。进口的6号汽缸油以及瓦波尔-52汽缸油都不能符合我国現有机車的使用条件。国产的聚合汽缸油是能够滿足現有机車要求的優質汽缸油，但在高效率机車上的使用情况，各方面看法还不一致，有的認為没有什么問題，有的認為还需繼續改进。

我們查閱了近二十年来各国的有关資料，首先应当指出的是汽缸油問題比起其他潤滑油問題研究得少，只是苏联近几年来作了比較系統深入的工作，发表了一些文献。本文將把了解到的一些情况加以介紹。

目 录

前言

一、对汽缸油的要求以及汽缸油几項分析指标的意义.....	1
二、汽缸油炼制方法的发展.....	6
三、用添加剂改善汽缸油的性質.....	10
四、对我国当前汽缸油問題的探討.....	13
結束語.....	14

一、对汽缸油的要求以及汽缸油

几項分析指标的意义

对汽缸油的要求是同时具有潤滑与密封的作用。它的使用特点是使用温度非常高,受氧作用比較少,使用時間短。一般活塞式航空潤滑油所遇到的最高温度是250°左右,而过热汽缸壁的温度可以超过300 °C。因之,就受热的作用来看,过热汽缸油是在常用潤滑油中使用条件最苛刻的。但是因为它和氧接触少,並且不循环使用,因而緩和了在質量上的要求。

因为汽缸油在高温下使用,所以对下述三方面的性質有特殊的要求,規格分析中的粘度、閃点、残炭等項目也就是反映这些要求的。不过这些規定的分析指标还不足以确切地說明汽缸油的这些性質,有待其他方法来补充。

(一) 粘 度 問 題

一般矿物油粘度随温度之升高而急剧降低,可用下列瓦尔特尔的經驗式表示:

$$\log \log (\nu + 0.8) = S - m \log T,$$

ν ——运动粘度,厘沱;

T ——绝对温度;

S, m ——常数。

按此式推断, 在300°C附近一般过热汽缸油之粘度已很小。

現在从石油中制取的汽缸油是潤滑油中粘度最大的，但这並不表示在蒸汽汽缸中用这样粘度的油已經是最合适的，只因为从天然石油中无法获得更大粘度的油，机械上也只得使用这种油。从过去用粘度較小的餾出汽缸油轉到用粘度較大的脫瀝青残渣汽缸油的結果来看，肯定地講，增大汽缸油的粘度是有利的。

粘度的增大，一般地講，也同时意味着油的分子量的增大，也就減少了揮发性，有利于潤滑，也有利于密封的作用。

(二) 揮 发 性 問 題

餾出潤滑油的沸点范围一般在 $300-500^{\circ}\text{C}$ ，餾出汽缸油的餾分約在400多度到500度左右，因为汽缸壁的温度可达 300°C 多一些，所以汽缸油被分散在汽缸壁表面上时，其蒸气压已很大（当然还要考虑到汽缸内部是处于一定的加压状态下），可能逐漸蒸发而离开金屬表面。因之我們应当注意汽缸油的揮发性，設法減低其揮发性，也就是要采用沸点汽高的，分子量大的油。同时，我們应当采用能够正确地表明油的揮发性的评价方法。閃点是表明这种性質的一个指标，但是閃点和油的热分解也有关，在 350°C 左右評定油的閃点已經不能确切地表明揮发性，因为这已經到了烴类热分解速度变为显著的温度，热分解产物將导致閃点的降低，即使分子量非常高的聚合物也不能得到高于它的热解温度的閃点。苏联不久以前发表了測定揮发性較为完善的方法。評定各种汽缸油的揮发性的数据見图1。

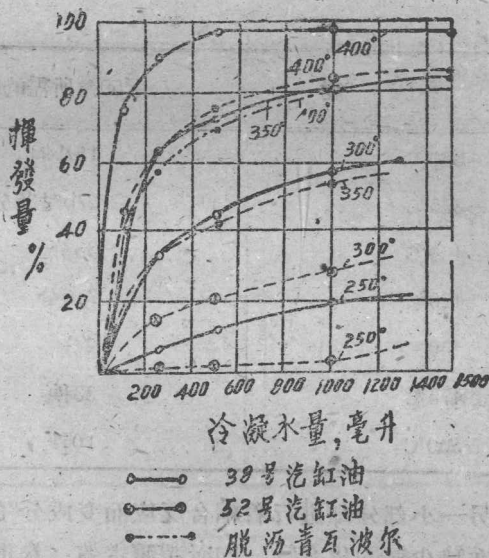


图1 汽缸油揮发性与冷凝水的关系

(三) 热稳定性問題

矿物油受热到一定程度以后就开始分解，这是受它的分子结构所决定的基本性質。热解速度一般在 350°C 左右即开始变得显著，以后随温度之上升而急剧增加。据 M·Д·季基契耶夫等对汽缸油热解反应动力学的研究結果，这个反应的活化能約为 56 仟卡/分子，分解速度数据見表 1。

热解速度因汽缸油成分的不同，应多少有所差異，但在上述著者所試驗的各种汽缸油的範圍內沒有看到有什么区别，也就是說一般的汽缸油其热解速度大致相同。

矿物油类在热解时，大部分变成分子量小的輕質油而揮

表 1

温 度	分解50%所需的时间
350°C	15小时
375°C	2小时36分
400°C	33分
425°C	7.6分
450°C	2分
475°C	33秒
500°C	10秒

发掉，但另一小部分却进行着缩合反应而变成分子量更大的更富于碳而缺少氢的化合物，即所谓瀝青質、炭青質和焦炭类，这些化合物是机車沉淀物中有机物的主要成分。季基契耶夫同样視察了瓦波尔-C汽缸油生成焦炭的反应，得到了如下的动力学数据，生成焦炭反应的活化能約为46仟卡/分子，焦炭生成速度見表 2。

但是这个反应和热解不同，它和原料油的性質、精制程度等有很大的关系（见图 2）。因之有必要用一个适当的方法来評定汽缸油生成焦炭的傾向。规格中的残炭就是用来近似地表达这种性質的，但是残炭与实际生成焦炭的关联性並不太好，苏联曾发表过更符合实际情况的評定方法。

为了改善热稳定性，应当儘可能地除去含有氧、硫、氮的胶質，以及多环烴类，特别是多环芳烴。瀝青質当然要完全除去，这就要求对汽缸油进行适当的精制。

表 2

溫、度, °C	生成0.1%焦炭所需的时间
350	36小时
375	8小时
400	2小时
425	33分
450	10分
475	3分12秒
500	1分6秒

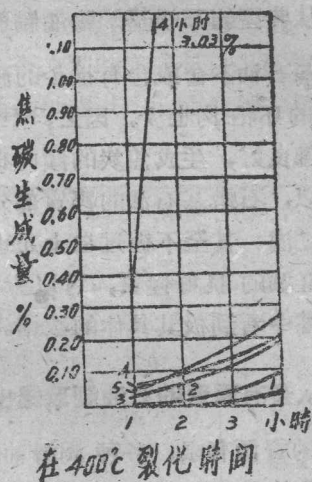


图2

二、汽缸油煉制方法的发展

近代潤滑油煉制技术的发展主要是由于各种內燃机，特别是航空发动机对潤滑油質量的要求而促成的。直餾的矿物油或經過热解的酸碱处理的油已远不能滿足要求，因而发展一系列的用溶剂处理的方法，溶剂抽提，溶剂脫蜡以及溶剂脫瀝青等。汽缸油是在各种內燃机油之后，也漸漸地采用了一部分新的煉制方法，但直到現在仍有相当数量的汽缸油是用比較簡單的方法处理的，以下將汽缸油的各种煉制方法以及其演变过程加以介紹。

(一) 从典型的石蜡基矿物油制取汽缸油

典型的石蜡基石油不含或含有很少的瀝青質，胶質的含量少，烴分子中的环結構也少，因之，石蜡基潤滑油的粘度、温度、性質都良好，生成焦炭的傾向也小，是最理想的汽缸油原料。所以，石蜡基石油的輕質部分被蒸去后，其残渣油仅經過白土过滤，甚至不經過白土处理即可作汽缸油。石蜡基石油的汽缸油的良好性質，可以从H·A·尼基金所著的“汽缸油”一書中看到极其具体的数据。

(二) 从含有瀝青的石油制取餾出汽缸油

石蜡基石油的資源有限，各种潤滑油的需要却与日俱增，因之，要考虑从含有瀝青的石油制取汽缸油的問題。最簡便的脫瀝青方法是蒸餾，瀝青和一些胶質以残渣的形式与

油分开，但是这样蒸出的汽缸油仍含有相当数量的胶质，并且因为工业上真空技术的限制，不可能把所有的汽缸油都蒸馏出来，所以馏出汽缸油的粘度较小而挥发性大，不能作为高温的汽缸油用。例如，有的文献提到38号汽缸油只能作为蒸汽温度320°C以下的蒸汽机用。

(三) 从含沥青的石油制取残渣汽缸油

这还可以分成两种情况：

1. 对含沥青不多的石油，也可以用硫酸或选择性溶剂处理制取残渣汽缸油。但是这种石油应当说是接近于典型的石蜡基石油的，对于含沥青较多的石油就不能采用这样的方法。

2. 用丙烷等低分子烷烃脱沥青的方法，可以适用于沥青相当多的石油。这个方法的实质是，从沥青、胶质和重质油的混合物中有选择地抽提其中的重质油，后者落于低分子烷

表 3

	38号汽缸油	52号汽缸油	丙烷脱沥青的汽缸油
	(ГОСТ6411-52)		
100°C运动粘度,厘沱	32—44	44—59	65.2
残炭, %, 不大于	3.0	3.3	2.66
灰分, %, 不大于	0.015	0.010	0.014
闪点, °C (开口)	300	310	316
凝固点, °C	+17	—	+28

里，瀝青和大部分的膠質則以提余物的形式被分開，這樣可以從石油中分出最大限度的重質油。與其他方法比較，這種方法得到的汽缸油的分子量最大，粘度最大，揮發性最小，瀝青膠質的分离也比較最完全。所以熱穩定性好，閃點也較高。表3列出的A·M·古基耶夫的数据就可以說明這一問題。

揮發性試驗的結果同樣說明丙烷脫瀝青油是最好的，機車試驗的結果也說明它的良好性質，見表4。

機車1000公里的平均消耗

表4

	套，毫米		環，克		漆狀物 總量 克	機車100 公里耗油 量，公斤	行駛 總距離 公里
	汽缸	滑閥	汽缸	滑閥			
脫瀝青瓦波爾油	0.0054	0.0030	2.490	0.70	781.17	1.37	92.125
38號汽缸油	0.0078	0.0040	2.429	2.09	4311.65	1.44	92.343

(四) 丙烷脫瀝青后再溶劑精制以制取汽缸油

用選擇性溶劑還可以從丙烷脫瀝青后的油進一步抽出其中仅有的膠質類，同時還可以將多環芳烴類抽出，所有這些能進一步改善油的熱穩定性和粘度溫度性質。美國最近的專利敘述了用丙烷或丁烷與丙烷的混合物來脫瀝青，脫瀝青后用酚進行精制。

上述方法是現在提高汽缸油質量的最有效的方法，用這樣的方法可以從各種石油制取優質的汽缸油。我國現有的石油含瀝青卻比較多，而汽缸油的質量要求高，所以，對於這

項方法應給予最大的注意。

但即使使用這種精制方法，從石蜡基石油和非石蜡基石油制取的汽缸油在成分和性質上還是只能接近而不能完全相等，因為非石蜡基石油中的多環環烷，用溶劑精制的方法還不能除掉。

(五) 用吸附的方法制取汽缸油

近來在石油成分分析和分離上廣泛地採用了吸附的方法。為了制取汽缸油同樣可以研究吸附的方法。據已找到的文獻，羅馬尼亞早在1936年就發表了用白土吸附分離汽缸油的研究，分離油的粘度指數為60—80，有高的化學穩定性。後來在1945年又發表了用白土或活性炭從石油殘渣中分離汽缸油的研究，分離油性質如下：

比重	0.915—0.955
粘度，°E100	6.3—30.5
閃點，°C	330—360
凝固點，°C	低於10
殘炭，%	2.5—8.9

這是個很有意義的值得研究的方法。其他新的分離方法，如熱擴散，也可以用於脫瀝青後的汽缸油的研究，當然這些方法距離實用都是不遠的。

(六) 用合成的方法制取過熱汽缸油

氯化石蜡經脫氯聚合而合成汽缸油是國內所熟知的。用氯化蜡合成的汽缸油其環結構少，而烷側鏈多，分子量大，因之粘度指數高，粘度大，揮發性小，在各項性質上都接近

或超过由石蜡基石油制取的汽缸油。所以这种合成油是質量很好的油，国内实际使用經驗也証明了这一点，表 5 举出的是合成油性質的一例。

表 5

	粘度 °E100	閃点, °C (布林克)	残炭, % (康氏法)	灰分 %	反应	伯包克 热氧化 稳定性, 分		
						300 °C	330 °C	350 °C
聚合汽缸油	10.77	344	4.33	.020	中性	14	6.5	4.0
縮合汽缸油	9.43	341	1.07	.021	”	20	9.5	5.5
苏联瓦波尔 特油	5.5—7.0	不低于 310	不大于 3.00	.015	”	21	7.0	3.5

但是上述方法需要使用氯气，氯气还有其他的用途。还可以根据类似的原理不用氯气来制取合成汽缸油，例如从石蜡經裂化制取烯烴，然后再聚合或縮合也可以合成高粘度的油。

三、用添加剂改善汽缸油的性質

添加剂已在各种潤滑油中得到了广泛的应用，特别是在內燃机潤滑油中。同样可以考虑往汽缸油加入某些組分来改善它的性質。但是在近二十年来发表的成百成千的添加剂中，只看到有很少数是为了改进汽缸油的，並且还没有看到

实际的应用。

(一) 加动植物油类

在最初用矿物油作汽缸油时，認為其油性不夠，所以在汽缸油中常加入一定数量的动植物油，也有加入蓖麻油酸的酯类。但是这些油酯类的热稳定性不佳，現在的过热汽缸油中已經不采用加入这些动植物油类的方法。

(二) 有机添加剂

这类添加剂見于专利，其实际应用尙未見报导，但从研究工作来看，这也是一个值得注意的发展方向。特别是为了减少沉积物的形成，属于清淨剂类型的添加剂是值得深入研究的。綜合文献上的記載，用于汽缸油的添加剂有以下几类。

1. 有机酸的金属或铵盐如油酸钠、松酯油酸盐、磷酸盐等，是用来使汽缸油在潤湿的金属表面上分散和防止胶質和炭的生成，属于清淨剂类型。

2. 酯类，如酸性或中性磷酸酯、苹果酸和油醇的酯。

3. 高分子聚合物，如聚異丁烯，聚甲基丙烯酸酯。

(三) 无机-固体添加剂

胶体石墨在很早以前就被用于加强油的潤滑性，近年来又发现胶体二硫化鋁是个非常有效的潤滑剂。

石墨加于潤滑油以增強其潤滑性的报导是很多的，关于胶体石墨的制备以及胶体石墨在油中的分散方法，石墨增強潤滑性的作用等都有过很多的研究。

最近德国曾发表加有胶体石墨与不加胶体石墨的汽缸油的比較試驗，說明加0.2%石墨是有效的，加2%胶体石墨即可節約汽缸油的用量而不增加活塞和滑閥的磨損程度。

表 6

汽缸油名称	瀝青質, %	碳焦, %	残炭, %	灰分, %	粘度, °E100	閃点, °C (布林克)	比重 20°C
殘渣 ЦНИИ ВС-49 (溶剂深度精制油)	0.02	0.01	2.81	0.0095	7.35	332	0.906
ЦНИИ NO. 2 (鑼出汽缸油)	0.075	0.017	2.63	0.012	5.52	302	0.922
ЦНИИ NO. 3 (加添加剂的)	无	无	2.57	0.012	6.75	319	0.910

此外苏联也报导了一种含有添加剂的汽缸油，其使用性能很好，見表7，但未发表这种添加剂的成分。

表 7

汽缸油名称	对消耗的每公斤油，在规定的表面上每厘米 ² 上的沉积物						在涨圈上的沉积物的量，毫克	涨圈上的磨损，毫克
	循环Ⅰ		循环Ⅱ		循环Ⅲ			
	毫克	°C	毫克	°C	毫克	°C		
残渣 ЦНИИ ВС-49	4.25	362	3.68	447	3.87	517	451.5	1047.7
ЦНИИ NO.2	3.80	350	4.34	436	1.00	512	538.3	1164.2
ЦНИИ NO.3	3.80	358	3.62	440	2.23	515	385.6	70.0

四、对我国当前汽缸油問題的探討

(一) 关于天然油問題

据我們过去的工作和苏联受我国委託所进行的工作都証明了玉門油中含有約8%的汽缸油餾分（未加工），其質量均合乎一般各国的規格要求，因之在我国新建的煉厂中已包括了丙烷脫瀝青制取过热汽缸油的方法。

利用我国資源采用最先进的技术来解决我們自己的需要是最正确的途径。但在設計資料中記載的有关玉門过热汽缸油的数据是很少的，仅有規格分析而設有任何关于使用性質的評定。所以我們現在应当在小型設備中以丙烷脫瀝青的方法来制取若干数量的玉門过热汽缸油，並对其各項主要性質进行詳細的評定（即前述第一节之各項性質），並且要进行机車試驗，以期明确玉門过热汽缸油的質量能否合乎我国机車的要求及其改进的方向。

玉門油中含有相当数量的瀝青（对原油約为18%），粘度指数不高，所以玉門汽缸油必然会含有相当数量的树脂类和多环經，有必要在脫瀝青之后进行选择性的溶剂精制，首先应当进行酚精制。假如殘油的切割溫度适当，丙烷脫瀝青适当，並且进行足夠程度的酚精制，預計从玉門油可以得到質量相当良好的汽缸油。

但是这样也許还不能完全滿足机車的要求，我們可以考慮在最好的精制汽缸油的基礎上再設法改善其潤滑性和沉积物的生成傾向。为了改善潤滑性，加胶体石墨是最切实有效