

史永刚 薛艳 朱永利 化岩 刘绍璞 编著

内燃机油与喷气燃料的 电化学分析

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

内燃机油与喷气燃料的 电化学分析

史永刚 薛艳 朱永利 编著
化岩 刘绍璞

中国石化出版社

内 容 提 要

本书重点介绍了内燃机润滑油和喷气燃料的电化学分析。主要内容涉及内燃机润滑油、内燃机润滑油降解理论、内燃机润滑油使用寿命快速分析(包括润滑油抗氧剂、酸值和碱值快速分析)、内燃机润滑油的判别技术、喷气燃料及其抗氧剂、喷气燃料中抗氧剂及过氧化物检测新技术等。

本书适用于石油产品应用领域研究与技术人员、相关专业的研究生、高年级大学生等使用;也适用于从事石油产品可靠性分析和石油产品质量保证等人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

内燃机油与喷气燃料的电化学分析 / 史永刚, 薛艳, 朱永利, 化岩, 刘绍璞编著. —北京: 中国石化出版社, 2008

ISBN 978 - 7 - 80229 - 724 - 1

I. 内… II. ①史… ②薛… ③朱… ④化… ⑤刘…
III. ①内燃机 - 润滑油 - 电化学分析 ②内燃机 - 喷气燃料 - 电化学分析 IV. TK407.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 140077 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

金圣才文化发展(北京)有限公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 8.375 印张 217 千字

2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷

定价:25.00 元

前 言

内燃机润滑油和喷气燃料是两类重要的石油产品，如何判别其使用可靠性和对其关键指标进行快速分析一直是人们关注的课题。

内燃机润滑油是与人们日常生活最为相关的一类石油产品。正确使用和判断在用润滑油质量状态对于保证动力装置的合理、高效和安全运行意义重大。众所周知，在使用过程中，由于热负荷、氧化、机械剪切与摩擦等因素的作用，内燃机润滑油会降解，致使丧失其应具有润滑、冷却、密封等功能。润滑油的降解大致可以分为三个层次：首先是氧化。氧化是指润滑油组分在氧分子和热的作用下生成醛、酮、酸及聚合物等一系列化学过程，结果使润滑油腐蚀性增加、黏度增大和产生油泥漆膜，最终导致润滑油失效。为了减缓润滑油的氧化，抗氧剂的加入成为必然。其次是机械剪切。机械剪切与摩擦对润滑油产生两个重要作用：分子的机械剪切断链和热。分子机械剪切断链致使润滑油黏度减小，会导致润滑能力下降，增加机械磨损。热的作用是多方面的，最主要的是加快润滑油的热氧化速度；再之，就是外界污染物的引入。外界污染物有水分、燃料燃烧产物、燃料等，外界污染物的引入将加速润滑油的氧化，加速润滑油的降解。润滑油降解的最终结果是内燃机润滑失效。因此，对润滑油使用状态及其可靠性进行有效监控十分必要。

喷气燃料在日常生活和国家安全中地位特殊。20世纪90年代中期以前，我国的喷气燃料为石油直馏馏分，具有很好的氧化安定性和储存安定性。由于航空业的发展和国家安全形势的需

要，对喷气燃料提出了更高的要求。为扩大油源，以加氢裂化、加氢精制工艺生产的喷气燃料逐年增加。采用加氢裂化、加氢精制工艺生产的喷气燃料，天然抗氧化剂含量大幅降低，燃料中的不饱和成分增加，燃料的抗氧化安定性和储存安定性不能得到保障，必须加入适量的2,6-二叔丁基对甲酚(简称T501)。我国规定经加氢生产的喷气燃料需加入抗氧化剂 (21 ± 3) mg/L。分析燃料中抗氧化剂的消耗程度就可预测燃料的变质情况，也可帮助燃料使用部门决定燃料的储存年限，从而避免在燃料储存过程中产生大量过氧化物可能造成的危害，有效提高喷气燃料的可靠性。当前，广泛使用的喷气燃料抗氧化剂含量测定方法为高效液相色谱法。该方法的最大不足是存在喷气燃料色谱峰拖尾、抗氧化剂保留时间漂移、检测的重复性差，并有其他组分干扰、溶剂处理烦琐、检测效率低等问题。另外，该方法对流动相正己烷溶剂纯度的要求很高，正己烷溶剂必须经硅胶吸附除去极性物质，再经分子筛脱水，经滤膜过滤一系列相当烦琐的处理才能符合检测要求。另外，多孔微球硅胶正相柱分离性能下降很快，必须频繁用四氢呋喃活化。喷气燃料中过氧化物是影响其储存性能和使用性能的主要因素，它的形成将导致喷气燃料氧化变质加速、储存期缩短和密封件失效。目前，广泛采用间接碘量法实施过氧化物的检测，过程复杂，检测要求高。因此，研究喷气燃料中抗氧化剂和过氧化物的测试新技术，分析喷气燃料中抗氧化剂与过氧化物的真实含量对于研究和控制喷气燃料储存安全性和使用可靠性具有重要意义。

这里就发动机润滑油使用寿命、酸值和碱值的电化学分析技术，发动机润滑油判别的电化学分析方法以及喷气燃料中抗氧化剂和过氧化物的快速分析技术等进行阐述，以开拓电化学分析在石油产品分析中的应用，推动石油产品可靠性分析的科学技术

进步。

本书是在中国人民解放军总后勤部和西南大学化学博士后科研流动站的资助下完成的，在此表示衷心的感谢。

在编写中，参考了大量的国内外文献，在此一并表示崇高的敬意和衷心的感谢。

鉴于作者的水平及对知识的理解和把握的不够，难免有不足之处，敬请广大的读者和专家批评、指正。

编 者

目 录

第1章 内燃机润滑油的物理与化学特征	(1)
1.1 内燃机润滑油的组成	(1)
1.1.1 基础油分类	(1)
1.1.2 润滑油添加剂	(5)
1.2 内燃机油的分类、牌号和规格	(7)
1.2.1 国内内燃机油分类	(7)
1.2.2 国外内燃机油的分类	(7)
1.3 内燃机润滑油的作用及工作条件	(18)
1.3.1 润滑油的作用	(18)
1.3.2 润滑油的工作条件	(19)
1.4 内燃机油的主要性能指标	(20)
1.5 我国内燃机润滑油生产面临的挑战及发展方向	(29)
1.5.1 润滑油生产面临的大环境	(29)
1.5.2 加氢技术生产润滑油基础油	(31)
1.5.3 生物技术在润滑油中的应用	(32)
1.5.4 纳米材料与技术润滑油领域的应用	(33)
1.5.5 润滑油标准的发展方向	(33)
第2章 润滑油降解理论	(35)
2.1 内燃机润滑油的降解行为	(35)
2.2 内燃机润滑油的氧化降解机理	(39)
2.3 与润滑油降解有关的关键因素	(44)
2.3.1 温度	(45)
2.3.2 内燃机的工作状态	(46)
2.3.3 内燃发动机的设计	(47)
2.3.4 低黏度组分	(47)
2.3.5 内燃机润滑油降解的物理和化学动力学模型	(47)

第3章 内燃机润滑油行车实验	(49)
3.1 内燃机润滑油实验室模拟氧化试验	(49)
3.2 行车试验研究	(50)
第4章 润滑油使用寿命分析技术	(56)
4.1 高效液相色谱/气相色谱	(56)
4.2 凝胶渗透色谱	(57)
4.3 Penn State 微氧化试验法	(58)
4.4 热分析	(59)
4.5 红外光谱和核磁共振	(60)
4.6 化学发光分析技术	(61)
4.7 电化学分析技术	(61)
4.8 其他间接测量技术	(64)
第5章 内燃机润滑油使用寿命的电化学快速分析	(65)
5.1 内燃机润滑油抗氧化添加剂	(66)
5.1.1 发展历史	(66)
5.1.2 润滑油抗氧化添加剂的现状	(67)
5.1.3 抗氧化添加剂的作用机理	(69)
5.2 检测润滑油抗氧化添加剂的目的	(70)
5.3 抗氧化添加剂电化学分析技术	(73)
5.3.1 线性扫描伏安分析法	(73)
5.3.2 抗氧化添加剂残留量的微分脉冲伏安 分析法	(84)
5.4 润滑油酸值快速分析技术	(91)
5.4.1 润滑油酸值的电化学快速分析技术	(91)
5.4.2 润滑油酸值的化学法快速分析技术	(94)
5.5 润滑油碱值的快速分析技术	(100)
5.5.1 润滑油碱值的电化学快速分析技术	(101)
5.5.2 润滑油碱值的化学法快速分析技术	(105)
第6章 润滑油判别的电化学分析技术探讨	(112)
6.1 概述	(112)

6.2	实验	(113)
6.3	理论基础	(113)
6.4	基于电化学分析数据的润滑油判别的实现	(116)
第7章	喷气燃料及其使用现状	(121)
7.1	喷气燃料的化学组成	(121)
7.1.1	喷气燃料的元素组成	(121)
7.1.2	喷气燃料的烃类族组成	(122)
7.1.3	喷气燃料的馏分组成	(122)
7.2	喷气燃料的生产厂家及其工艺	(125)
7.3	喷气燃料质量与发动机故障的关系	(128)
7.4	喷气燃料的性能要求	(132)
7.5	喷气燃料的品种、牌号及技术要求	(135)
7.5.1	1号喷气燃料	(136)
7.5.2	2号喷气燃料	(137)
7.5.3	3号喷气燃料	(142)
7.5.4	大比重喷气燃料	(146)
7.6	喷气燃料储存和使用中曾出现的质量问题	(152)
7.6.1	喷气燃料的高温气相腐蚀	(152)
7.6.2	喷气燃料中的絮状物	(155)
7.6.3	喷气燃料的颜色安定性	(158)
7.6.4	喷气燃料的热氧化安定性	(159)
7.6.5	喷气燃料的润滑性和抗磨性	(162)
7.6.6	喷气燃料的微生物污染	(164)
7.6.7	发动机烟油喷嘴和燃烧室的积炭	(166)
7.6.8	喷气燃料与橡胶材料相容性	(166)
第8章	喷气燃料抗氧化剂	(167)
8.1	概述	(167)
8.2	常用抗氧化剂的种类与性能	(168)
8.3	2,6-二叔丁基对甲酚的应用	(171)
8.4	喷气燃料抗氧化剂检测技术现状	(171)

8.4.1	液相色谱法	(172)
8.4.2	紫外光谱法	(172)
8.4.3	GC/MS 法	(173)
8.4.4	反相液相色谱-质谱联用测定法	(173)
8.4.5	液相色谱测定法的不足	(174)
第9章	喷气燃料抗氧剂的电化学分析	(175)
9.1	2,6-二叔丁基对甲酚的微分脉冲伏安特性	(175)
9.2	抗氧剂电化学分析测定方法	(176)
9.2.1	验证性实验	(177)
9.2.2	影响因素	(179)
9.3	喷气燃料抗氧剂测定程序	(184)
9.4	重复性考察	(196)
9.5	实际样品分析	(200)
9.6	与现有液相色谱法的比较	(202)
9.6.1	原理比较	(202)
9.6.2	定量方法比较	(203)
9.6.3	影响因素比较	(203)
第10章	喷气燃料中过氧化物的分析	(205)
10.1	喷气燃料中的过氧化物	(205)
10.1.1	过氧化物的产生	(205)
10.1.2	影响氧化的因素	(208)
10.1.3	过氧化物对产品质量及使用的影响	(211)
10.2	检测理论基础	(212)
10.2.1	碘量法	(212)
10.2.2	碘量法的反应条件	(213)
10.2.3	标准溶液的配制和标定	(214)
10.3	喷气燃料中过氧化物的化学分析	(216)
10.3.1	试剂与仪器	(216)
10.3.2	准备工作	(217)
10.3.3	试验步骤	(218)

10.3.4	注意事项	(219)
10.4	喷气燃料中过氧化物的电化学分析	(220)
10.4.1	仪器、试剂与样品采集	(221)
10.4.2	准备工作	(222)
10.4.3	校正	(222)
10.4.4	样品分析	(222)
10.5	ASTM D 6447 与 ASTM D 3703 方法比较	(224)
10.5.1	特点	(224)
10.5.2	对照试验	(225)
10.5.3	ASTM D 6447 的优点	(225)
附录		(227)
附录 A	试验用润滑油及其微分脉冲伏安谱	(227)
附录 B	润滑油中抗氧化添加剂残留快速测定方法	(235)
附录 C	润滑油碱值快速测定法(电化学分析法)	(237)
附录 D	润滑油酸值快速测定法(电化学分析法)	(239)
附录 E	喷气燃料抗氧剂电分析化学测定法	(241)
参考文献		(248)

第 1 章 内燃机润滑油的 物理与化学特征

1.1 内燃机润滑油的组成

内燃机润滑油是以适度精制的矿物油或合成基础油并加适量的特定添加剂而形成的满足特定要求的混合物。通常将其分为汽油机润滑油和柴油机润滑油两大类；也可根据装置，把内燃机润滑油分为汽车发动机润滑油、船用发动机润滑油、铁路内燃机润滑油、航空活塞式发动机润滑油等。

我国内燃机油基础油，90%以上属矿物油型，部分为合成基础油。由于合成基础油具有矿物油所不及的优越性，高档内燃机油采用合成型基础油已成为一种趋势。

1.1.1 基础油分类

(1) 基础油

基础油是指可单独使用，也可以和其他油或添加剂掺和使用，主要用于生产润滑油或其他产品的精制油。由于它是构成润滑油的主要部分，并对润滑油的主要性能或基础性能起到主导作用，习惯地称它为基础油。当前，各类润滑油均由基础油与添加剂调制而成，在润滑油中占到 80% ~ 90%，基础油在润滑油中的重要性显而易见。

中性油是指经过精制，但未加添加剂的各种低、中黏度基础油的统称，可调制各种润滑油的基础油。来源于常压蒸馏、减压蒸馏或二次加工的基础油原料，经过丙烷脱沥青、溶剂精制、溶剂脱蜡、白土补充精制后，便得到润滑油基础油，或称作中性油。

宏观上讲，润滑油的理化性质和使用性能取决于基础油。但是，基础油无法满足机械设备对润滑油的特定要求，必须调入各种添加剂，以满足润滑油的性能要求。

(2) API 与 ATIEL 基础油分类与特性

20 世纪 90 年代，由于设备制造商对于油品的规格要求不断提高，各项环保法规和环保要求也日益严格，另外加氢技术生产的基础油增长迅速，API(美国石油学会)和 ATIEL(欧洲润滑剂工业技术协会)正式把基础油划分成 5 大类。该分类办法及时满足了时代发展的需要，为油品开发奠定了基础，使基础油质量提升到一个新高度，见表 1-1。

表 1-1 API 和 ATIEL 基础油分类

类别 \ 指标	饱和烃含量/%	硫含量/%	黏度指数
I	<90	>0.03	$80 \leq VI < 120$
II	≥ 90	≤ 0.03	$80 \leq VI < 120$
III	≥ 90	≤ 0.03	≥ 120
IV	聚 α 烯烃(PAO)		
V	不包括在第 I 类、第 II 类、第 III 类、第 IV 类内的其他所有基础油		

该分类中的 API 第 I 类基础油属于常规溶剂精制法生产的基础油，而第 II 类、第 III 类要用加氢工艺生产，利用低分子烯烃齐聚生产的合成烃油(PAO)属于 API 第 IV 类基础油，API 第 V 类基础油实际上是以酯类油为主的非烃型合成油基础油，也可能涵盖某些环保型基础油。

第 I 类常规基础油的理化性质较一般，黏度指数为 95 ~ 105，烃含量较高。依据原油种类和加工深度，基础油中芳烃含量可达 4% ~ 30%，硫含量较高，蒸发损失波动范围在 18% ~ 35%，曲轴箱低温黏度(CCS 黏度)的波动范围在 1300 ~ 1500。此外，具有一定的氧化安定性。目前，这类基础油大量用于调制各种润滑油。但是，由于燃料经济性和环保立法等要求使设备制造商对油品提出了更高要求。这类基础油的使用已开始减缓。SH、CF-4

以上高级润滑油以及 10W/30 以上跨度的多级润滑油和性能优越的工业润滑油，使用该类基础油已经无法满足性能要求。预计在今后 20 年内，这类基础油将从目前占基础油总量 90% 递减至 50% 左右。

第 II 类、第 III 类加氢工艺所得基础油共同的特点是硫含量很低，芳烃含量较常规基础油低，一般在 10% 以下，有的只有 5% 左右，饱和烃含量可达 90% ~ 95%，且饱和烃中含有一定比例的异构烷烃，使加氢基础油中的第 III 类油黏度指数可达 145，而第 II 类一般为 120。因此，第 III 类基础油的低温动力黏度远低于第 II 类基础油，可以在少加黏度指数添加剂（有时可以不加）的情况下调制大跨度多级油品，而且第 III 类基础油的蒸发损失率也优于第 II 类基础油。这两类基础油对于抗氧剂的感受性都较好，所调制的润滑油氧化安定性优良，可满足长寿命油品的使用要求。

第 IV 类 PAO 基础油中几乎不含芳烃、硫、氮等化合物，饱和烃含量达 100%，而且含有较多异构烷烃，所以基础油的倾点远低于第 II 类、第 III 类基础油，黏度指数高达 125 以上，倾点可达 -50°C ，且蒸发损失率也稍优于第 III 类基础油。尽管第 IV 类基础油的价格约为第 III 类基础油的 25 倍以上，但是在特殊要求润滑油调制中仍占一定优势。

研究发现，PAO 类基础油与第 III 类加氢基础油，除了倾点指标较低（ -50°C ）优越于第 III 类基础油外，在蒸发损失率、曲轴箱低温动力黏度几个主要理化性质方面两者非常接近。因此，第 III 类加氢基础油是今后基础油的主要发展方向，而且第 III 类基础油在加氢工艺的开发中尚有一定潜力，以便得到倾点较低的油。由于在技术上，第 II 类和第 III 类油的加氢工艺几乎可以互相转换，生产第 II 类油的工艺可以改进为生产第 III 类基础油，故第 III 类基础油将是今后加氢基础油发展的重点。

世界润滑油基础油的生产正向着加氢方法生产第 II 类、第 III 类基础油的方向发展，即使作为优良基础油原料的石蜡基油，为

了适应油品质量更高的要求，也将逐步改为利用加氢裂化方法生产。要强调的是采用加氢技术生产的基础油质量接近或达到 PAO 合成烃基础油(第 IV 类基础油)的性能而在成本或价格方面优势明显。可以预计，21 世纪加氢型基础油的质量和技术将得到进一步的改进和提高，应用也将越来越广泛。

(3) 中国基础油分类

中国润滑油基础油从 20 世纪 80 年代起开始制定标准，共有三大系列：一是黏度指数大于 95 的以大庆石蜡基原油为代表的低硫石蜡基中性油系列(SN)；二是黏度指数大于 60 的以新疆中间基原料油为代表的中间基中性油(ZN)系列；三是以环烷基原油生产的中性油系列(DN)。每个系列又按黏度划分为从轻到重的若干个黏度牌号。

从 1993 年起，我国按照国际上通用的基础油分类方法，着手建立新的基础油分类系列标准。新的基础油系列标准根据原油性质和黏度指数，分为很高黏度指数(VHVI)、高黏度指数(HVI)、中黏度指数(MVI)和低黏度指数(LVI)四类。在基础油指标上增加了碱氮、蒸发损失和氧化安定性指标。根据调制多级内燃机油等的需要，增加了高黏度指数低凝点(HVIW)和中黏度指数低凝点(MVIW)基础油标准；根据调制汽轮机油、极压工业齿轮油、液力传动油等产品需要，增加了高黏度指数深精制(HVIS)和中黏度指数深精制(MVIS)基础油标准。基础油分类见表 1-2。

表 1-2 基础油的分类

品种代号		黏度指数					
		超高黏度指数	很高黏度指数	高黏度指数	中黏度指数	低黏度指数	
		VI ≥ 140	120 ≤ VI < 140	90 ≤ VI < 120	40 ≤ VI < 120	VI < 40	
类别	通用基础油	UHVI	VHVI	HVI	MVI	LVI	
	专用基础油	低凝	UHVIW	VHVI	HVIW	MVIW	
		深度精制	UHVIS	VHVIS	HVIS	MVIS	

1.1.2 润滑油添加剂

(1) 添加剂的分类

在润滑油中加入少量这种物质，能改善润滑油的一种或多种使用或理化性能，甚至赋予润滑油以崭新的特性而得到更满意的使用性能的物质，称之为添加剂。

添加剂可分成两大类：一类为影响润滑油物理性质的添加剂，如降凝剂、增黏剂、黏度指数改进剂、抗泡剂等；另一类为在化学方面起作用的添加剂，如各种抗氧化剂、防锈剂、清净分散剂、极压抗磨剂等。见表 1-3。

表 1-3 润滑油添加剂的类别及其作用

添加剂类型	代表性化合物	主要作用
清净剂	磺酸盐、烷基酚盐、水杨酸盐、硫代磷酸盐	防止内燃机油形成烟灰、胶状物沉积、中和酸性物质、减少腐蚀磨损
无灰分散剂	丁二酰亚胺、丁二酸酯、酚醛胺缩合物	与清净剂复合，有协同作用，特别在防止低温油泥方面效果突出
抗氧化剂	二烷基二硫代磷酸锌、二烷基二硫代氨基甲酸盐	具有抗氧化、抗腐蚀及极压抗磨作用，主要用于内燃机油、液压油和齿轮油
极压抗磨剂	硫化异丁烯、氯化石蜡、烷基磷酸酯、硫代磷酸盐和有机硫化物	改善油品在高温高负载下抗擦伤、抗磨损性能
摩擦改进剂 (油性剂)	脂肪酸及其皂类、动植物油或硫化动植物油、磷酸酯或油酸酯类、二烷基二硫代磷酸铝、烷基二硫代氨基甲酸盐	提高油品的润滑性，降低摩擦和磨损
抗氧化剂和金属减活剂	屏蔽酚类、2,6-二叔丁基对甲酚、芳胺、萘胺、苯三唑衍生物等	抗氧化剂能延缓油品氧化，延长油品使用期，金属减活剂能有效防止金属对氧化的催化作用，两者复合后效果更明显，多用工业润滑剂

续表

添加剂类型	代表性化合物	主要作用
黏度指数改进剂	乙丙共聚物、羧甲基丙烯酸酯、聚异丁烯、苯乙烯与异戊二烯或丁二烯共聚物	能显著提高油品的黏温性能，多用于内燃机油、齿轮油、液压油和自动传动液
防锈剂	磺酸盐、烯基丁二酸及其酯类、羧酸盐、有机胺类	防止水分和氧对金属的腐蚀作用，保护金属表面，提高油品的防锈能力
降凝剂	聚甲基丙烯酸酯、烷基萘、聚 α -烯烃	使油品中的蜡晶细化，降低凝点，改善低温流动性
抗泡剂	甲基硅油、丙烯酸酯与烷基醚共聚物	降低油品表面张力，阻止泡沫形成

(2) 添加剂的作用

① 减少发动机部件上有害沉积物的形成与聚集，保持润滑部件的清洁。如清净剂、分散剂、抗氧抗腐剂；

② 中和油品使用中生成的酸性物质，减少部件的锈蚀和腐蚀，如清净剂、防锈剂；

③ 抑制油品的氧化，延长油品的储存和使用寿命，如抗氧剂、金属减活剂；

④ 提高润滑油的黏度指数，改善油品的黏温性能，如黏度指数改进剂；

⑤ 降低油品的凝点或倾点，改善油品的低温使用性能，如降凝剂；

⑥ 减少油品的发泡倾向，如抗泡剂；

⑦ 在各种边界润滑条件下，防止两个滑动表面间的摩擦、磨损或擦伤，延长设备和部件的使用寿命，如摩擦改进剂或油性剂、极压抗磨剂；

⑧ 提高油品黏附能力，改善油品的滞留时间，减少油品的