

人造石油分析法之二

焦油及其产品的分析

张子球 胡名一編

石油工业出版社

內 容 提 要

本書系“人造石油分析法”第二分冊。書中主要对焦油比重、融点、水分、含氮量、含酚量、瀝青含量，以及固体成份測定等作了介紹，同时对定酚操作、电位定氮操作、电位定溴价，以及对汽油和柴油之发热量計算、柴油十六烷值計算等也作了介紹。另外，書中还敘述了分析操作中的安全注意事項及有关仪器保养等。

本書可供各地人造石油厂化驗人員使用，同时对小型人造石油厂來說，也有参考价值。

統一書号：15037·750

人造石油分析法之二

焦 油 及 其 产 品 的 分 析

张子球 胡名一編

*

石油工业出版社出版（地址：北京六部局石油工業部內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第088號

石油工业出版社印刷厂印刷 新华書店发行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印张1 $\frac{1}{2}$ * 23千字 * 印1—3,000册

1959年6月北京第1版第1次印刷

定价(10) 0.17元

說 明

油类分析各項目之分析法凡与“1959年統一标准石油产品化驗方法”一書相同者（如汽油、煤油、灯油、柴油等成品油之規格分析各項目），此处不再重述。故本操作法不包括全部油类分析項目，只包括各种加氫原料油及加氫生成油之特殊分析項目，但也适用于其他加工流程中各种重、輕質油的分析。

編者 1959年3月6日

目 录

一、煤焦油比重测定法	1
二、重質油水份测定法	2
三、盖达尔法定氮	3
四、融点测定法	5
五、成份分析法	6
六、瀝青测定法	7
七、固体份测定法（一）	9
八、固体份测定法（二）	10
九、真空蒸馏操作方法	11
十、定酚操作方法	13
十一、电位定氮操作法	15
十二、电位定溴价法	18
十三、汽油与柴油之发热量計算法	21
十四、柴油十六烷值的計算	23
附录：化驗室安全須知	26
一、操作安全	26
二、仪器设备的保养	29

一、煤焦油比重測定法

应用范围

本方法适用于固体状重質油（如 $>325^{\circ}\text{C}$ 煤焦油）高于室温之比重測定。

仪 器

恆温水浴、比重瓶、溫度計、精密天秤、 100C.C. 烧杯（鉄絲架、三角鉄架、加热炉）。

药 品

工业苯。

操作方法

1. 取固体状焦油 60—70 克于 100C.C. 烧杯中，加热到焦油全部成液体。

2. 迅速將热的液体状焦油倒入已知重量的干燥的比重瓶内。

將盛滿焦油之比重瓶坐在 600C.C. 烧杯中之鉄絲架上，然后往烧杯内柱入冷水，直至水液面接近比重瓶頸为止。烧杯中插上溫度計。

3. 將盛滿焦油之比重瓶置于恆温水浴中、使水浴中水温較所要求比重之温度高出 5°C （例如測 90°C 之比重时，則水温須保持 95°C ）。此时可盖紧比重瓶盖，瓶内試油受热膨胀多于比重瓶体积之油則由瓶盖毛細管溢出，維持此温度1—2小时后取出比重瓶，用工业苯抹去瓶外油漬，冷却后秤重。

計算方法

$$\text{比重} = \frac{\text{比重瓶前后重量差}}{\text{比重瓶体积}}$$

准 確 度

平行試驗之誤差不超过 ± 0.005 。

註 如無恒溫水浴可用大燒杯代替。燒杯內放置一鐵絲制的比重瓶座架，將盛滿焦油的比重瓶座于鐵絲架上，並注入冷水，使水接近比重瓶頸，然後加熱。

二、重質油水份測定法

目 的

測定重質油（如 $> 325^{\circ}\text{C}$ 煤焦油）之水份。

儀 器

焦油水份測定器，包括：500C.C. 鋼釜，冷卻槽，刻度受器，電爐（或瓦斯燈），蒸餾柱，粗天秤（準確至0.1克），溫度計。

藥 品

甲苯

操作方法

1. 用燒杯稱取 200 ± 0.2 克試油，倒入焦油水份測定器之鋼釜內，用 $75-100^{\circ}\text{C}$. 甲苯分為數次洗滌，至燒杯壁上所粘附之焦油洗滌干淨為止。甲苯洗滌液一齊倒入釜內。

2. 試油及甲苯加入鋼釜後，旋緊釜蓋，連接好蒸餾柱、溫度計（水銀球位於支管下沿綫上）、冷卻槽、受器及電爐（瓦斯燈），而後開始加熱。

3. 温度上升不可太快以 馏出速度 每分钟 4—5 C.C. 为宜。当温度达 205°C 时停止加热，让冷却管中之冷凝液流尽，记下刻度受器中水的体积数。

计算方法

$$\text{水份重量}(\%) = \frac{\text{馏出水 C.C. 数}}{\text{试油量}} \times 100.$$

三、盖达尔法定氮

目的

测定原油及石油产品中氮的含量。

仪器

500 C.C. K 氏茄形烧瓶、电加热炉、通风橱、玻璃冷却器、三角烧瓶、100—125 C.C. 长尾分液漏斗、回流球、量筒、滴定器、移液管。

药品

98% H_2SO_4 , K_2SO_4 , CuSO_4 , 40% NaOH 或 KOH , 4% H_3BO_3 , 0.1 N 标准 H_2SO_4 , 浮石。

甲基红次甲基蓝混合指示剂 (0.1% 甲基红酒精溶液与 0.2% 次甲基蓝酒精溶液以 4:1 比例相混合)。

操作方法

1. 蒸解: 于茄形烧瓶内加入 10 克 K_2SO_4 , 1.5 克 CuSO_4 , 称取或吸取约 0.4 克左右试油 (气相生成油取 1 C.C.), 然后加入 25 C.C. 98% H_2SO_4 (325°C 以下馏份用 20 C.C. H_2SO_4), 转动烧瓶使混合均匀。混合均匀后置于加热炉上徐

徐加热，当起泡沫时須經常轉动烧瓶。炭化完毕瓶内溶液澄清，而后繼續加热 1 小时（370—410°C 之間），最后在空气中冷却。

2. 蒸餾：于烧瓶内加入 200C.C. 蒸餾水，使溶解，再加入浮石（或經過高温灼烧过的碎瓦砖）五、六粒。在 250C.C. 三角烧瓶内加入 25C.C. 4 % H_3BO_3 及数滴甲基紅次甲基藍指示剂。將此吸收瓶置于冷却器下，使冷却之尖端适宜的接触吸收瓶内之液体表面。將茄形烧瓶連接于冷却器，盖好瓶盖，自塞上之分液漏斗徐徐加入 70C.C. 40% NaOH（325°C 以下餾分只須加入 55C.C. NaOH），加热蒸餾至吸收瓶内之液体約为 130C.C. 左右时停止蒸餾，吸收瓶内之溶液，用 0.01 N 标准 H_2SO_4 进行滴定，至浅紅色为止。

計算方法

$$N\%(\text{重量}) = \frac{\text{标准 } H_2SO_4 (C.C. \times N) \times 0.014}{\text{試油重量}} \times 100.$$

准 確 度

氮 含 量 %	誤 差 范 圍
<0.10	±0.005
0.10—0.70	±0.015
0.70—0.99	±0.02
>0.1	±0.03

四、融点测定法

目 的

本方法旨在测定固体焦油或瀝青等之融点，此法又称水融点法。

仪 器

600C.C.烧杯，0—100°C溫度計，銅絲或鉄絲一根，模型一个（ $1\frac{1}{2}$ 吋 $\times 1\frac{1}{2}$ 吋 $\times 1\frac{1}{2}$ 吋），鉄架，瓦斯灯或加热炉。

操作方法

1. 取試油10克左右，置于100C.C.小烧杯中，加热至融化（稍高于熔点即可）。

2. 模型內先塗以薄薄一层凡士林，然后将溶化了的試油倒滿模型，冷却后用小刀將試油取出（因模型內塗有凡士林，故不粘），然后用手作成 $1\frac{1}{2}$ 吋小立方体（手指稍塗凡士林以防粘手）再將銅絲或鉄絲穿过其中心如图1）。

3. 于600C.C.烧杯內装入400C.C.水，將試油及溫度計悬于水中。溫度計之水銀球与試油应在同一水平綫上(如图)，同时离杯底应在1吋以上。

4. 試油之融点在43°—70°C之間者先置于15.5°C之水中，5分鐘后加热；融点低于43°C者先置于1°C之水中，15分鐘后加热。当試油从銅絲上掉到烧杯底时，此时的溫度即为融点。

准 確 度

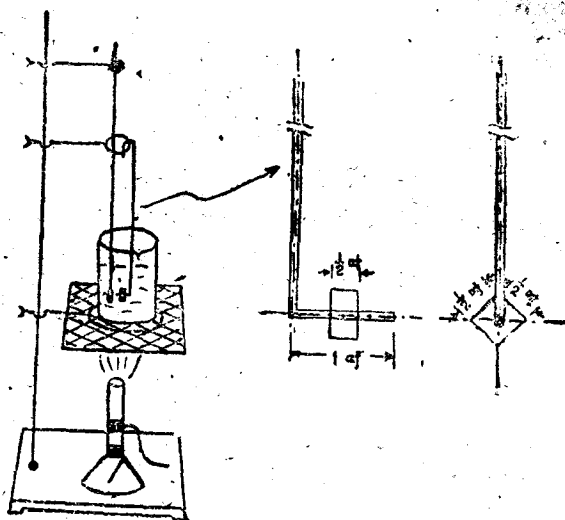


图 1 融点测定

平行試驗之誤差不超过 1.5°C 。

五、成份分析法

范 圍

本方法适用于柴油餾份以下之輕質油品，不飽和份及芳香族份之測定。

儀 器

1. 石油成份測定器，体积 40°C.C. ， 0.1°C.C. 刻度。
2. $50-100^{\circ}\text{C.C.}$ 量筒。

藥 品

1. 80% H_2SO_4 溶液。

2. 比重1.84之98% H_2SO_4 溶液。

操作方法

取洁淨干燥之石油成份测定器，准确加入脱水后之試油10C.C.，再加入等于試油三倍量的80% H_2SO_4 溶液，震盪15分鐘后靜置1.5—2小时。而后放出酸渣后，讀取剩油之体积数，繼續按上法以80% H_2SO_4 抽出，至試油減量恆达1%为止。

然后再往剩下的試油中加入原試油量三倍之98% H_2SO_4 ，震盪15分鐘后靜置1.5—2小时。而后繼續抽出，至減量恆达1%为止。

計算方法

$$\frac{80\% \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 抽出減少体积总量}}{\text{原試油体积}} \times 100 = \text{不飽和烴\%}$$

$$\frac{98\% \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 抽出減少体积总量}}{\text{原試油体积}} \times 100 = \text{芳香烴\%}$$

六、瀝青測定法

范 圍

本法系測定煤焦油及加氫生成油之瀝青含量。

仪 器

脂肪抽出器，燒杯，圓筒濾紙，水浴天秤。

藥 品

石油醚（60—95°C 餾分，芳香份含量为5%），純苯。



图 2 瀝青質定量
1—冷却器；2—
抽出器；3—圓筒
濾紙；4—烧瓶。

操作方法

准确称取0.3—1克的不含固体的油品，置于300C.C.的三角烧瓶中，在室温时用5 C.C.純苯溶解，而后加入95C.C. (60—9.5°C) 石油醚，激烈震盪一分鐘，然后在冰水中靜置1小时，靜置后用抽出滤紙过滤，用石油醚洗滌。沾在三角瓶壁上的稀薄瀝青用苯溶解后保存起来。將抽出滤紙放入脂肪抽出器內用石油醚抽出，直到回流石油醚为无色透明为止，以便完全除去所附着的油。抽出滤紙，在空气中干燥后，再用热苯在脂肪抽出器內抽出，至回流苯无色为止。將先前所保留的苯溶液一併倒入已知重量的干燥的烧瓶內，將苯蒸发掉，再置入烘箱內在110°C下干燥半小时，而后在天秤上称其瀝青量。

計算方法

$$\text{瀝青重量}\% = \frac{\text{烧瓶試驗后增加之重量, 克}}{\text{試油重量}} \times 100.$$

准 確 度

瀝青含量%	誤差範圍%
< 1 %	±0.05
1—2 %	±0.1
2—3 %	±0.2
> 3 %	±0.25

七、固体份测定法(一)

范 圍

本方法測定原焦油及液相加氫生成油殘渣油中固体份含量。

仪 器

200—300C.C. 普通燒瓶或三角燒瓶、直立回流冷却器、称量瓶。

藥 品

四氯化碳、甲酚、苯。

操作方法

1. 称取 2—10 克試油(試料量視固体份含量多少而定)，置于燒瓶內，加入 40 毫升四氯化碳及 10 毫升甲酚混和物，將燒瓶与直立回流冷却器連接好，而后开始加热。

2. 溶液沸騰后繼續加热 10 分鐘，然后停止加热，热溶液經真空过滤，所用之滤紙应預先經乙醚浸透，並在称量瓶中在 105—110°C 下烘干 1 小时並称至恆重。

3. 过滤后滤紙上之滤渣用热苯洗滌，至滤出之苯液为透明无色为止。

4. 滤紙上之滤渣与滤紙一併放入原称量瓶內，並在 105°—110°C 的温度下烘干 1 小时。而后冷却，冷却后称量。

計算方法

$$\text{固体份重量}\% = \frac{(\text{滤紙及滤渣重}) - (\text{空滤紙重})}{\text{試油重}} \times 100.$$

八、固体份測定法（二）

范 圍

同固体份測定法（一）。

仪 器

同固体份測定法（一）。

药 品

二甲苯、甲醇。

操作方法

1. 試料量：小于320℃焦油取20克，焦油全餾份取10克，大于320℃焦油取1克。

2. 將試料放入250C.C.烧瓶中，加100C.C.甲醇二甲苯混合液（甲醇：二甲苯=1:3）。

3. 連接好回流冷凝器，开始加热回流30分鐘。

4. 回流后用已知重量的定量滤紙过滤（滤紙的称量須置于戴盖的称量瓶內，在105—110℃烘箱內烘1小时，然后盖上盖，在分析天秤上秤至恆重），滤渣用上述混合溶剂洗至透明无色为止，残渣及滤紙在105—110℃下烘干（在称量瓶內），並秤至恆重。

5. 固体份計算法：

固体份含量%（重量）=

$$\frac{\text{称量瓶中滤紙及残渣重} - \text{称量瓶中空滤紙重}}{\text{試料重}} \times 100.$$

九、真空蒸餾操作方法

儀 器

1. 500C.C. 克雷氏二頸燒瓶一個。
2. 0—360°C 溫度計一支。
3. 空氣冷卻器一個。
4. 刻度接受器一個。(200C.C.)。
5. 干燥塔吸附塔一個。
6. 安全瓶一個。
7. 鐵筒(空氣浴用)、真空泵、噴燈、氮氣瓶、三通、橡皮管、真空壓力計。

操作方法

取200克油樣加入克氏燒瓶中，但不得超過燒瓶體積 $\frac{1}{2}$ 。燒瓶中插入一根玻璃管，一端用螺旋卡夾住(聯通 N_2)，另一端裝一毛細管插至瓶底。蒸餾過程中將夾子輕微打開，使小的氮氣泡經過毛細管而進入液體中，因而保證沸騰均勻。一支360°C溫度計插入克氏燒瓶中之側管頸部，使水銀球之上端位於側管之下邊等高面上。其他儀器裝置如圖3所示。塞子內外仔細塗抹玻璃漿子(醋酸纖維溶于丙酮)，讓他干燥後待用。先在常壓下加熱蒸出低沸點油和水，冷卻後，試驗系統的封密性：先打開二通，開動真空泵，然後慢慢將螺旋頭关上，並注意真空計上之讀數。關閉二通，停止抽真空，如水銀不下降，表示系統不漏氣。通常蒸餾時採用殘余壓力10—18毫米，故通過抽真空而達到高度真空後，調二通送入

适当空气控制所要求之真空度；最后慢慢加热升高温度，加热速度控制在加热后15—20分鐘才有第一点馏出液滴入受器中，当第一点馏出液滴下时才算初滴点，然后保持每秒鐘二滴

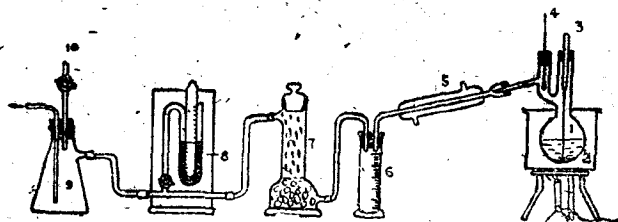


图 3 真空蒸馏

1—克氏蒸馏瓶；2—空气浴；3—通入 N_2 之毛细管；4—温度计；5—冷却器；6—刻度受器；7—干燥塔（下层 NaOH；上层活性炭）；8—真空计；9—与真空泵和空气相通的安全瓶；10—压力调节开关。

速度。每隔20℃便将受器中的馏出物体积记录一次。到350°蒸馏过程常有油凝固在冷却器中，必要时可用小火加热冷却器，否则容易阻塞真空系统，並会引起原料油之激烈沸腾与溅出。关闭真空时先要使系统与大气相通，以免泵中之润滑油被吸入系统中：

分馏结果的记录格式

压力	温度	体积	馏出物产率，%	换算大气压力，沸点

一般压力在10—18毫米，温度在180℃，200℃，220℃，240℃，260℃，280℃，300℃，320℃，350℃时记录体积。

真空压力计之残压计算：

大气压—水銀面之差= P (残压)。

注意事項:

1. 操作時須戴眼罩，防止真空爆炸。
2. 操作應先抽真空，然後慢慢加熱，否則會突然衝出。
3. 中途調節壓力時，應慢慢調節，以免衝出。
4. 試驗完畢應先滅火，然後慢慢放出真空，停止抽真空，最後拆除儀器。

十、定酚操作方法

目 的

測定煤焦油及生成油中酚含量。

儀 器

1. 500C.C. 分液漏斗、250—500C.C. 磨口、三角燒瓶。
2. 250—500C.C. 蒸餾燒瓶、冷卻器、1000C.C. 容量瓶、50C.C. 滴定管。

試 劑

10%NaOH, 12%CaSO₄, 30%H₂SO₄。

0.5N KBr—KBrO₃ 溶液 (49.6克KBr與13.9克KBrO₃用蒸餾水稀釋 1 立升)。

0.1N 硫代硫酸鈉、濃鹽酸、15%碘化鉀。

操作方法

1. 取 100C.C. 試料油 (深色油樣 如 325℃ 以下煤焦油可取 10C.C. 以不含酚之苯或甲苯稀釋至 100C.C.) 用 10%NaOH 洗滌四次，每次用 NaOH 40C.C.，第一、二次各震盪 15 分