

中等專業學校教學用書

燃料与矿物油工業分析

下 册

苏联 А. И. 斯考博罗主編

石油工業出版社

中等專業學校教學用書

燃料与矿物油工業分析

下 册

苏联 А·И·斯考博罗主編

苏联石油工業部批准作为中等石油学校教材

石油工業出版社

命)。

中为

54

8

6

等于

2 毫

毫升

果列

烃类

內 容 提 要

本書闡述了石油产品中石蜡、硫化物、有机酸、树脂質、矿物酸鹼鹽等含量及安定性的測定，發动机燃料發动性能的評定和分析，以及潤滑油、潤滑脂、凡士林、石蜡、瀝青、催化物、阿西多、萘酸、油焦等的分析法。对于燃料油發动性能的評定及潤滑脂的分析方法，更是重点地詳尽地闡述。末四章說明固体及气体燃料的工業分析。

書中对于每一問題都适当地附有例題、插圖及数据表，使讀者更易于了解和使用。

本書为中等石油学校化学分析專業的教材，也可供一般油品分析人員閱讀。

А. И. СКОЗЛО

ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

ТОПЛИВ И МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

根据苏联国立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1951年列宁格勒版翻譯

統一書号：15037·224

燃料与矿物油工業分析

下 册

*

石油工業出版社出版(地址：北京六鋪炕石油工業部十号楼)

北京市書刊出版業營業許可証出字第083号

北京市印刷一厂排印

新华書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 开本 * 印張10 $\frac{1}{2}$ * 245千字 * 印1—4,100册

1957年3月北京第1版第1次印刷

定价(10)1.70元

目 录

第十五章 石蜡的定性和定量测定	1
第一节 石蜡的定量测定	4
第二节 石蜡的定性测定法	11
第十六章 硫化物	12
第一节 概論	12
第二节 活性硫化物的定性测定法	15
第三节 硫化物总含量的定量测定法	21
第四节 硫和各种硫化物的定量测定	41
第十七章 有机酸度。环烷酸	44
第一节 概論	44
第二节 汽油，里格罗因，煤油和柴油酸度的测定	46
第三节 矿物油，燃料油和其他深色产品酸度的测定	47
第四节 酸度和酸值的电位計測定法	50
第五节 环烷酸百分含量的热皂化测定法	53
第十八章 树脂質	55
第一节 概論	55
第二节 源青質的測定	57
第三节 树脂質总含量的测定	58
第十九章 石油产品的安定性	66
第一节 裂化汽油安定性的测定	66
第二节 变压器油和透平油安定性的测定	73
第三节 润滑油安定性的测定	78
第二十章 矿物酸及其鹽和碱	87

第一节	概論	87
第二节	矿物酸和碱的定性測定法	89
第三节	矿物酸度和碱度的定量測定法	91
第四节	石油中氯化鹽类含量的測定	96
第二十一章 發动机燃料及柴油机燃料發动机性能的評定法		
	評定法	98
第一节	概論	98
第二节	烴类的抗爆性	102
第三节	抗爆剂	104
第四节	震击測量法	107
第五节	燃料辛烷值測定法	111
第六节	柴油發动机性能的評定法	156
第二十二章 發动机燃料的分析		
		166
第一节	不飽和烴(烯族)的檢驗	166
第二节	酚与芳香胺的檢驗	167
第三节	四乙鉛和五碳醯鉄含量測定法	168
第四节	醇、醚和其他雜質的檢驗	173
第五节	裂化汽油、高溫分解的輕質产品 和煤油的实际 树脂含量測定法	174
第六节	潤滑油鑷分雜質	177
第七节	苛性鈉試驗	177
第二十三章 矿物油分析		
		178
第一节	概論	178
第二节	鈉試驗	182
第三节	乳化度和脫乳化速度	183
第四节	皂化值	184
第五节	选择溶剂含量的測定	185
第二十四章 潤滑脂的分析		
		192

第一节	潤滑脂的机械性能之測定規格	193
第二节	潤滑脂熔点的測定	201
第三节	潤滑脂的防蝕性和腐蝕性	204
第四节	潤滑脂的穩定性	216
第五节	潤滑脂成分的測定	221
第二十五章	凡士林及石蜡的分析	242
第一节	凡士林	242
第二节	石蜡	244
第二十六章	石油瀝青(地瀝青)的分析	249
第一节	熔点(軟化点)的測定	250
第二节	延度	253
第三节	針入度	256
第四节	溶解度	257
第五节	瀝青中灰分的測定	259
第六节	液体瀝青馏分組成的測定	260
第七节	液体瀝青粘度的測定	262
第二十七章	催化物的分析	263
第一节	硫酸含量的測定	264
第二节	磺酸含量的測定	266
第三节	矿物油含量的測定	267
第四节	灰分含量的測定	268
第五节	分解能力的測定	269
第六节	皂化系数的測定	270
第二十八章	阿西多、阿西多-环烷酸皂及环烷酸皂的 分析	270
第一节	酸值法	271
第二节	矿物油(未皂化物)及环烷酸的定量提取法	274
第三节	加速法	275

第四节 鹽类含量的測定	276
第二十九章 石油焦及苯的分析	277
第一节 石油焦的分析	277
第二节 萘的分析	279
第三十章 残渣分析	280
第一节 酸渣	280
第二节 碱渣	284
第三节 廢白土	285
第三十一章 固体燃料分析的一般概念	286
第三十二章 固体燃料的工業分析	290
第一节 概論	292
第二节 固体燃料分析方法的說明	295
第三节 水分測定	297
第四节 灰分測定	303
第五节 揮發物的測定	305
第六节 含硫量的測定	309
第七节 热值測定	315
第八节 元素組分測定	317
第三十三章 半焦化	323
第三十四章 气体分析	331
第一节 測量气体体积的仪器及气体試样的选取	332
第二节 气体比重的測定	341
第三十五章 吸收法分析气体	342
第三十六章 低温精餾分析石油气	362

第十五章 石蜡的定性和定量测定

各种石油和石油产品中含有的固体烃在石油事业中通常称为石蜡。这类烃的化学性质还未完全确定。显然，这类烃是属于烷属烃类，虽然在石油和石油产品中还有他种固体烃存在的可能。

至今还未作出准确的石蜡定量测出方法。在研究石油中含蜡量的现有材料时，对于同一种石油常常能碰到不同的数字，这是由于这些数字是用不同的方法求得的。

表 28 中所列的是用预先蒸馏及不预先蒸馏两种方法测定的各种石油的每一种样品中的含蜡量。定量数据能有多大的差别，从表 28 可以看出。

表 28

石 油 产 地	密 度	测 定 的 石 蜡 含 量, %	
		预 先 蒸 馏 法	不 预 先 蒸 馏 法
苏拉罕	0.863	2.1	約 6
巴拉罕-薩崩奇	0.868	0.5	1.95
比比-埃巴特	0.867	0.7	1.26
比納加迪	0.922	0.3	0.7—0.8

在温度 300°C 到 400°C ，即石油直馏的温度的作用下，石油中所含石蜡的某些部分要分解。因此，石油在蒸馏前含有的石蜡，与馏出物中含有的石蜡，在质量和数量上都不

同。因而，基于蒸餾法來測定石蠟含量所得之結果是較低的。

精制的石蠟是無色或白色、微透明的結晶體，無嗅，無味，摸着有點油膩。石蠟不溶于水，微溶于冷的無水酒精中，而易溶于醚、三氯甲烷、苯、輕質汽油、二硫化碳、異戊醇、沸騰的酒精和礦物油中。石蠟在加熱時能溶于多種植物油中。

冷卻時石蠟可以從多數溶劑中結晶出來。這種情況，以及石蠟與其沸騰範圍相近的液體烴對比有較小的溶解度，是測定石油和石油產品中石蠟百分含量的主要關鍵。

石蠟定量測定的困難是：一方面是應將什麼樣熔點的烴列入固體石蠟類這個問題不明確；另一方面是石蠟和重質油的某些性質相近。這就導致在石蠟從深色石油產品中沉淀的同時，重質油和樹脂也一起沉澱下來。

為了測定石蠟，曾提供了許多方法，每個方法都有其缺點，而這些缺點都會影響到所得的結果。

1. 果耳傑-恩格列爾法 將含蠟產品預先蒸餾至結焦，以便分解樹脂和重質油。將餾出物溶于醇-醚中(1:1)，隨後在 -20° 下凍結，來測定餾出物中的石蠟。極易溶解的石蠟在此時沉澱得並不完全。

2. 扎洛傑茨基法 不預先蒸餾而用乙醇和戊醇的混合液直接使石蠟沉澱。

3. 硫酸法 這個方法就是用硫酸處理代替蒸餾。然後或按果耳傑法，或按扎洛傑茨基法進行沉澱。

4. 古爾維奇等人運用預先吸附樹脂法，以達到將其分離之目的。狄奇寧建議利用這種方法測定石蠟，按照扎洛傑茨

基法来沉淀石蜡。

5. 果德别尔格和阿别兹加乌兹法 此法是用丙酮-甲苯或二氯乙烷-苯来沉淀固体烃。

以蒸馏至结焦为基础的方法的主要缺点，如上所述，在于石蜡的部分分解，分解量达到 30—40%。但是当石蜡含量很少时(1—2%)，石蜡的分解极少，实际上分解的量可以忽略不计。蒸馏测定石蜡法的弱点，还在于产品蒸馏的特点。蒸馏进行的越慢，石蜡的热裂愈显著，所以尽快地进行蒸馏是比较正确的。一般来说蒸馏速度的变动，在测定石蜡时常常会引起极大的误差。若使蒸馏速度从极慢变到尽可能的快，就可能对同一种产品得到不同的石蜡含量，误差达 30—50%。

若石蜡的大量热裂是蒸馏测定法的缺点，那么，所有其他的方法(即不用蒸馏而沉淀石蜡)也有另外的缺点，就是由于重质油和石蜡一起沉淀而提高了石蜡产量。

应当承认，在后一类方法中硫酸法是最成功的，因为硫酸不仅能除去树脂，并且能除去与石蜡一起沉淀的最重的重

表 29

石 蜡 含 量, %		
溶于重油中的	札洛傑茨基法	第二次沉淀后(果耳傑法)
4.77	9.05	5.08
5.09	9.24	5.06
8.67	12.16	9.24
10.47	13.45	10.76

質油。故不能說硫酸是只能除去樹脂組分的固体吸附剂。但是应当注意到，固体石蜡可能有一部分与酸渣一起沉淀下来。

格罗茲內石油中央實驗室的研究証明，要得到最近似真实的測定結果，应当照札洛傑茨基法，將石蜡从預先脫膠（吸附法或用硫酸）的产品中沉淀，然后將已沉淀的石蜡按果耳傑法进行第二次沉淀，以除去重質油。同样試驗的結果載于表 29 中。

第一节 石蜡的定量測定

果耳傑-恩格列尔法

將 50—100 克的石油試样放入裝有溫度計的曲頸甌中蒸餾。除去在 300°C 以前餾出的初餾（当作含石蜡量極少的餾分），使以后这种餾分不妨碍石蜡的沉淀。然后，取出溫度計，用塞子將甌口塞好。然后將在工業化学天秤上称量过的第二容器放在甌的下面，繼續蒸餾，直到曲頸甌中結焦为止。

若要測定重油、潤滑油和类似的重質产品中（不包含 300° 以前餾出的餾分）的石蜡，則手續稍有不同：將所試驗产品的試样 10 克放在小曲頸甌中（容量为 50 毫升），蒸餾至結焦，將餾出物收集在称量过的容器中。其他的一切分析，按类似所叙述的分析法进行^①。

蒸餾完畢后，用瓦斯灯的火焰小心地加热燒瓶或冷凝器的方法，將最后几滴潤滑油从曲頸甌管上和壁上赶到容器

① 在試驗含有大量石蜡的固体物質时，称取 0.5—1.0 克試样，不进行蒸餾。

中。蒸餾速度每秒鐘約為 3 滴，並且在加熱開始到沸騰開始的時間不應超過 10 分鐘。

從預先稱過的 300°C 以上的餾出物中，稱取 5—10 克的試樣，將其溶于醇-醚中 (1:1)，醇-醚的量要使所得溶液在室溫下透明。用無水的醚和無水酒精配制醇-醚混合液。

產品溶液在閉口錐形燒瓶中被 100 份碎冰和 33 份食鹽組成的冷卻混合物冷卻至 -20°C 。冷卻時，使石蠟片和將全部溶液變混的極稠油滴沉淀出來。再注入一些預先冷卻到 -20°C 的醇-醚以溶解潤滑油。利用漏斗儘可能迅速地濾出石蠟片，漏斗連在水泵上，並由外面將其冷卻到 -20°C 。隨後，用冷卻到 -20°C 的醇-醚 (1:1) 洗滌濾紙上的沉淀，同時，先洗滌燒瓶，然後洗滌濾紙上的沉淀。在過濾的全部時間內，將盛有產品的醇-醚溶液的燒瓶和盛有醇-醚的洗滌器放在冷卻混合物中。

要把石蠟中的油洗去，用 5—6 毫升的醇-醚混合液洗滌三四次就夠了。每次重新洗滌要等前次的洗滌液完全吸盡後再進行。由於石蠟在醇-醚混合液中的溶解度大，所以過濾次數太多是不利的。

洗滌後，從盛有冷混合物的浴中取出漏斗和濾紙，然後用熱苯將濾紙上的含有物沖洗到已在分析天秤上稱量過的玻璃結晶器中。用苯量為 15—20 毫升。放在水浴上蒸去苯。若石蠟為堅硬的，則將石蠟放在蒸汽烘箱中（溫度為 $97-98^{\circ}\text{C}$ ）干燥至恆重（第二號），為此一般約需 15 分鐘。若石蠟為軟綿的，在 45°C 以下就熔化。則需將石蠟放在 50°C 的真空干燥器中干燥數小時，然後將其冷卻並稱重。

按公式計算石蠟的含量 x (用百分數表示)：

$$x = \frac{100ab}{AB}, \quad (85)$$

式中 a ——所得石蜡的重量，克；

A ——为析离石蜡而取的 300°C 以上蒸馏物的重量，克；

b ——从蒸馏到结焦所得到的 300°C 以上馏出物的重量，克；

B ——蒸馏至结焦所得到的分析产品试样的重量，克。

在某些情况下，要使所得到的石蜡更好的脱油，可以应用不止一次的沉淀，如上所述，用二次，甚至用三次的沉淀。

所析出的石蜡常带暗色，因为石蜡中含有树脂。要得到精炼的石蜡，将析出的石蜡溶于沸腾的乙醇中，然后过滤，并用沸腾的乙醇洗涤滤纸。在滤纸上仅仅留下了不溶于乙醇的树脂。要从溶液中析出精炼的石蜡，如上所述，将乙醇蒸发，然后将石蜡放入恒温器中干燥。假若用乙醇净化后，石蜡还有颜色，则将其溶于轻质汽油中，再用几滴浓硫酸处理。从净化的溶液中将汽油蒸发后，就得到纯净的石蜡。

按果耳傑-恩格列尔法操作时，由于石蜡在醇-醚混合液中有些溶解，因而所求得石蜡量：若是液体产品，应增加 0.2%；若是在 15° 时析出的结晶石蜡产品，应增加 0.4%；若是坚硬物质，应增加 1%。

吸 附 法

下列方法是吸附法中最成功的一种。将 10—15 克的产品试样溶于 500 毫升的轻质汽油（终沸点 90°C ）中，在室温下加 60—70 克的硅胶（在 $200—250^{\circ}\text{C}$ 下预先灼热过的）到混

合物中，用搖盪筒中所得混合物的方法以淨化之。把硅膠裝在索克斯列儀器的瓶中（圖 109），將汽油溶液倒入帶磨塞的玻璃瓶中保存起來。在索克斯列儀器中用汽油提取硅膠，要經過兩天。這樣長時間的過程對於完全抽出被吸附的石蠟是必要的。提取完畢後，將從兩種操作法得來的汽油溶液混合，蒸發到 10—20 毫升，再按上述果耳傑-恩格列爾法作進一步的分析。

按公式可以算出石蠟的百分含量 x ：

$$x = \frac{a \times 100}{A}, \quad (86)$$

式中 a ——所獲得的石蠟重量，克；

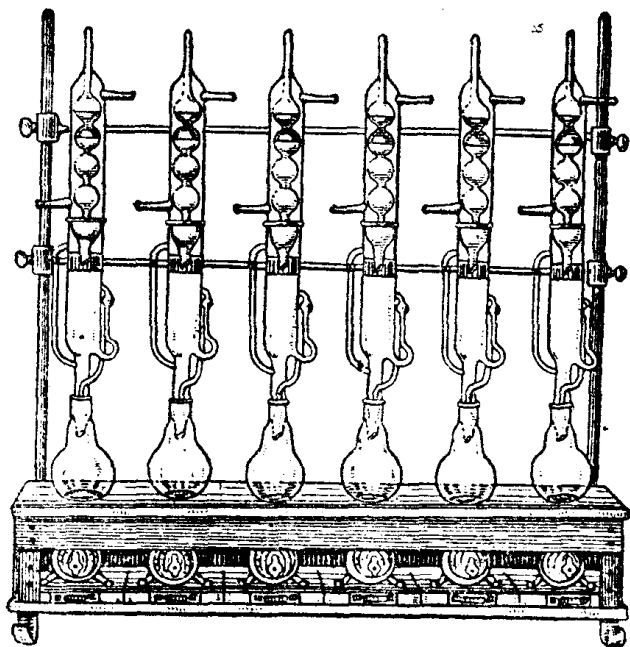


圖 109 索克斯列儀器

A——所試驗的产品試样重量，克。

札洛傑茨基法

称出 10 克石油(或 5 克潤滑油)，放入 容量为 150—200 毫升、帶磨塞的錐形燒瓶中，并將石油溶于为其本身五倍的異戊醇中。在必要时，可以加热使其完全溶解。將 2.5 倍的、90% 的乙醇倒入溶液中，仔細地混合全部混合物。將燒瓶置于浴中，用碎冰圍到燒瓶頸口，再將浴放入兩層冰間的冷却器中，至少要放 12 小时。

达到这時間后，石蜡即呈結晶体而沉淀，这結晶体在冷却的濾紙上分离出来。在過濾的全部过程中，將燒瓶放置于冰浴中。在所有的石蜡都移到濾紙上后，用冷却到 0°C 的由異戊醇和乙醇按 2:1 的比例所組成的混合液 10—15 毫升洗滌濾紙兩次。然后再用冷却到 0° 的純乙醇洗滌濾紙上的石蜡，以便洗去戊醇。这个操作，洗滌四五次就够了；每次洗滌所耗去的乙醇不应超过 8—10 毫升。

用热苯將洗滌过的石蜡冲洗到称量过的結晶器中；在水浴上蒸去热苯，并將結晶器放入蒸汽加热的恆溫器中，或放在 50°C 的真空干燥器中，以保持恆重。按公式(86)可求得石蜡的百分含量。

硫 酸 法

用硫酸法測定树脂、瀝青和类似产品中的石蜡含量是很方便的。

在連有回流冷却器的小燒瓶中，將 20 克瀝青①溶于 30

① 若要分析石油，就要从其中將沸点不超过 250°C 的馏分先蒸餾出来，然后将殘油溶于十倍的輕質汽油內。

毫升的苯中，再將混合液倒入 500 毫升的量筒中，倒入前先向量筒中注入 400 毫升的輕質汽油。用三份 40 毫升的輕質汽油洗滌燒瓶，洗液倒入量筒，并充分地混合量筒中的液体。

澄清一晝夜后，在漏斗中濾去液体，以分离沉淀的瀝青質、半油膠質和碳青質。用輕質汽油洗滌濾紙，將濾液倒入盛有混合液的分液漏斗中[此混合液是由一份濃硫酸(比重为 1.84)和一份發煙硫酸所組成]，搖幌三次除去树脂；每次用 30 毫升的混合液处理。用含有酚酞的、50% 标准苛性鹼的酒精水溶液洗滌酸性濾液。然后蒸去溶剂，并在 110°C 的烘箱中將沉淀物干燥至恆重。

用此法求得的潤滑油重量，將其換算成不含灰分的原产品，因此，也要測定原产品的灰分。

將数量上尽可能多的按重量測定的这种潤滑油在無溫度計的曲頸甌中蒸餾至結焦；从开始加热时算起，蒸餾应在 6—7 分鐘內完成。將餾出物称量，取出餾出物的一部分(1—3克)按果耳傑法来分析。用瀝青或用除去瀝青質、半油膠質、碳青質和树脂后从瀝青中得到的潤滑油来計算所得的石蜡。按札洛傑茨基法对除去树脂的产品进行分析时，就有可能免去蒸餾。

果德別尔格和阿別茲加烏茲法

果德別尔格和阿別茲加烏茲二人研究了測定固体烴的方法，这个方法是以使用充滿蒸汽的溶液为基础的，其中有使用丙酮-甲苯(35:65)或二氯乙烷-苯(65:35)的。

根据研究者的檢驗(用人造混合物檢驗了上述方法)，此

法的准确性極高。例如，析出固体烃的量为石油产品中固体烃含量的95—97%。这个方法的优点就是只使用一次沉淀，因而分析就进行得較快。

根据产品中潤滑油的含量，用分析天秤称取0.7—5克熔融狀的試品。产品中潤滑油的含量愈多，量取的試品也愈多。

將 18 毫升的甲苯或 8 毫升的苯（对每一克試样）加到熔融产品內，产品完全溶解后，再适当地加入 8 毫升丙酮或 14 毫升二氧化乙烷。在分析地蜡时，要取兩倍的試剂。

將盛有待分析的混合液的燒瓶放置在温度为 -20°C 、裝有冷却混合物的浴中，再將盛有純溶剂的第二个燒瓶也放在那里。当第二个燒瓶的温度降到 -20°C 时，使兩個燒瓶在此温度下再保持 30 分鐘。將冷却混合液經過預先冷却的漏斗迅速過濾，漏斗由鍍錫的銅制成，在漏斗外有裝冷却混合液的外壳。用無灰濾紙放在漏斗的底上。在真空下进行過濾。

過濾完畢后，用冷却到 -20°C 的溶剂（每一克重的試样洗滌一次，需取 5—6 毫升的溶剂）將沉淀有固体烃的燒瓶洗滌数次，再洗濾紙。用热的苯或輕質汽油將濾紙上的沉淀冲洗至称量瓶中，然后在电爐上蒸去溶剂。將得到的固体烃放入温度为 110°C 的恆温器中进行干燥，每次需 10 分鐘，使固体烃达到恆重。兩次平行測得的差数不应超过 5%。

在檢驗各种石油和溜出物时，要查明从其中得到工業石蜡的可能性，同时要鑑定各种产品的石蜡特征，就应測定所得石蜡的熔点。通常用毛細管法来进行这种操作。

用毛細管法測定石蜡的熔点时，不能得到像純化合物那