

里整工艺分析方法汇编

石油化工科学研究院

编

石油三厂

烃加工出版社

内 容 提 要

本书介绍了重整工艺生产过程中原料、中间体、产品、催化剂和污水的分析原理及具体操作方法。同时也介绍了一些生产过程中常用的在线分析方法和仪器。其中大部分为近期完成的分析研究成果,有的在科研或生产过程控制分析中收到良好的效果。

本书可作为石油化工厂和炼厂分析化验人员的操作依据,亦可供其他分析化验人员及有关院校分析专业师生参考。

重整工艺分析方法汇编

石油化工科学研究院
抚顺石油三厂 编

*

烃加工出版社出版

河北定兴华印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092毫米 32开本 13¹³/₁₆ 印张 5 插页 310千字印1—3.210

1986年9月北京第1版 1986年9月北京第1次印刷

书号: 15391·29 定价: 2.55元

前 言

重整工艺分析方法汇编分别在1966年和1976年内部编印出版过两集,在生产和科研控制分析过程中起到了良好的作用,受到了广大使用者的欢迎。进入八十年代后随着石油化工工业的发展,为了扩大石油芳烃产量和提高汽油辛烷值,促进了新型催化剂和新工艺的广泛采用,因此也要求分析评定方法作相应的修改以适应生产和科研工作的需要。根据科研和生产过程控制分析的要求,在石油化工科学研究院陆婉珍总工程师的指导下,收集、整理了国内主要石油化工厂和炼油厂近期使用的方法和一部分分析研究成果汇编成本书。有些虽然还未在工厂普遍推广应用,但具有先进性,而且适合当前科研生产的需要,将会很快被采用和受到使用者的欢迎。

方法中涉及的一些原理,如色谱、光谱、电化学等的基本原理国内外均有专著可供参考,本书不再赘述。汇编中对于同一分析项目有时收集了不同的方法,目的是为了便于使用者根据自己的不同情况进行选择。例如对重整原料中痕量硫的分析,有微库仑滴定法和镍还原法两种。前者具有快速、灵敏准确的优点,为当前较好的一种分析方法,但目前由于条件限制还不能普及应用;后者虽然费时,空白值不稳而且较高,低浓度测定误差较大,但仍可满足当前一些工厂的急需。此外重整循环氢中 $C_1 \sim C_6$ 烃组成分析亦属此类。

在编写过程中根据工厂及科研单位使用者的意见,增写了重整催化剂和工作溶液的分析方法及工艺对分析的要求,

以供分析化验人员参考。

本书由张金锐、俞一昌同志负责汇编。此外，参加本书编写的还有北京石油化工科学研究院、抚顺石油化工科学研究院和抚顺石油三厂的由源鹤、袁双印、张露意、魏月萍、范婊嫦、吕娟、许秉忠等同志。他们大多数都从事重整分析工作多年，具有较多的实践经验，为便于参阅者与他们联系质疑或提供改进意见，在方法的最后均列出了编者和核对者的姓名。

在编写过程中得到了石油化工科学研究院副院长汪燮卿同志，抚顺石油三厂总工程师汪誉侠等同志及重整情报站等同志的指导和帮助，以及许多兄弟单位的热情协助和支持，在此表示衷心的感谢。

由于水平所限，错误之处在所难免，恳望参阅者批评指正。

目 录

一、	实沸点蒸馏·····	(1)
二、	折光率的测定·····	(7)
三、	气相色谱法测定六碳至九碳芳烃·····	(13)
四、	多孔层填充柱色谱法测定重整原料油 中环烷烃·····	(17)
五、	气相色谱法分析六碳至九碳环烷烃·····	(21)
六、	毛细管色谱分析宽馏分(初馏点 ~180°C)重整原料油单体烃组成·····	(25)
七、	毛细管色谱法分析重整宽馏分(初馏点 ~180°C)原料油及生成油中单体芳烃组成·····	(34)
八、	重整汽油馏程的色谱模拟蒸馏测定·····	(43)
九、	毛细管色谱分析重整宽馏分(初馏点 ~180°C)碳数族组成(CPNA)·····	(55)
十、	重整循环氢纯度测定法(氧化铜法)·····	(61)
十一、	气相色谱分析重整装置气体烃组成·····	(65)
十二、	气相色谱法分析重整装置C ₁ ~C ₆ 气体组成·····	(69)
十三、	气体中氢含量的连续测定(热导式氢分析器)·····	(73)
十四、	多维气相色谱分析开工用氢气纯度·····	(78)
十五、	多维气相色谱法分析重整装置氮气开工置换气 及催化剂再生气组成·····	(86)
十六、	多维气相色谱分析循环氢组成·····	(91)

十七、	多维色谱分析重整稳定塔底油中溶解气	(101)
十八、	多维色谱分析用于校正氢气纯度表的 体组成	(107)
十九、	电量法测定轻质石油产品中痕量硫	(111)
二十、	轻质石油产品中痕量砷的分析(电量法)	(119)
二十一、	比色法测定轻质石油产品中痕量砷(酸 抽提浓缩破坏法)	(128)
二十二、	原子吸收光谱法测定轻质石油产品中痕 量砷(石墨炉法)	(135)
二十三、	轻质石油产品及催化剂中痕量砷的测定 (氧化铝吸附比色法)	(140)
二十四、	轻质石油产品中痕量硫的测定(镍还 原-醋酸汞滴定法)	(148)
二十五、	原子吸收光谱法测定轻质石油产品中痕 量铜(空气-乙炔焰法)	(153)
二十六、	轻质油品中微量铜的测定(抽提- 比色法)	(157)
二十七、	原子吸收光谱法测定轻质石油产品中痕 量铅(石墨炉法)	(163)
二十八、	轻质石油产品中痕量铅的测定(酸抽 提-比色法)	(168)
二十九、	电量法测定重整循环氢中痕量水	(172)
三十、	电量法测定重整循环氢中痕量氯化氢	(181)
三十一、	检测管法快速测定重整循环氢中氯化氢 含量	(187)
三十二、	检测管法快速测定气中硫化氢	(194)

三十三、醋酸铅试纸比色法测定重整循环氢中硫 化氢·····	(205)
三十四、电量法测定重整循环氢中硫含量(附标 准气的发生和配制)·····	(210)
三十五、电量法测定轻质石油产品溴价、溴指数·····	(218)
三十六、电量法测定轻质石油产品中痕量水·····	(225)
三十七、电量法测定轻质石油产品中含氮量·····	(230)
三十八、电量法测定轻质石油产品中含氯量·····	(239)
三十九、轻质石油产品中碱性氮的测定·····	(246)
四十、利用恒水发生器现场标定气中水在线分 析仪的操作方法·····	(250)
四十一、气体中痕量氧的比色测定·····	(269)
四十二、气体中氧含量的连续测定(热磁式氧气分 析器)·····	(274)
四十三、重整催化剂再生过程循环气组成分析 (色谱法)·····	(278)
四十四、气体中CO、CO ₂ 的连续测定·····	(281)
四十五、二乙二醇醚的减压蒸馏·····	(286)
四十六、醚中油含量的测定·····	(289)
四十七、醚中水含量的测定·····	(292)
四十八、抽提芳烃和水中微量溶剂的测定·····	(296)
四十九、水和抽提溶剂酸度的测定·····	(302)
五十、废溶剂灰分的测定·····	(305)
五十一、再生溶剂颜色的测定·····	(307)
五十二、重整装置污水中痕量砷的测定(电量法)·····	(309)
五十三、比色法测定重整工艺装置污水中痕量砷·····	(313)

五十四、石油苯类产品馏程测定法 (SY2502—73)···	(318)
五十五、石油苯结晶点的测定法(SY2504—74)·····	(324)
五十六、石油苯痕量硫测定法(SY2505—73S)·····	(327)
五十七、石油苯类产品酸洗比色测定法 (SY2503—73)·····	(334)
五十八、催化剂积炭量的测定·····	(337)
五十九、差热—热重法测定催化剂积炭含量·····	(341)
六十、燃烧—滴定法测定重整催化剂中硫含量·····	(343)
六十一、铝基催化剂及氢氧化铝浆液中氯的测定 (选择性电极法)·····	(347)
六十二、氢化物原子吸收分光光度计法测定重整预 精制废钨酸钴催化剂中微量砷·····	(364)
六十三、原子吸收光谱法测定重整催化剂中锌含量 (空气—乙炔焰法)·····	(368)
六十四、重整催化剂中铁的分析(比色法)·····	(371)
六十五、重整催化剂及担体中氧化铝含量的分析 (灼烧重量法)·····	(374)
六十六、氯铂酸溶液中铂的分析(重量法)·····	(376)
六十七、重整催化剂中铂的分析(比色法)·····	(379)
六十八、铝溶胶中铝、氯、铁的分析·····	(382)
六十九、重整催化剂及担体中硅的分析 (硅钼兰比色法)·····	(390)
七十、重整催化剂及担体中痕量硅、铁、钠、 铜的分析(原子吸收光谱法)·····	(395)
七十一、重整催化剂中氯的分析····· (离子选择性电极法)·····	(401)

七十二、重整催化剂中氯的分析(比色法).....	(405)
七十三、重整催化剂浸渍液中氯的测定(比色法).....	(408)
七十四、高铈酸溶液中铈的测定(滴定法).....	(410)
七十五、重整催化剂中铈的分析(硫脲比色法).....	(412)
七十六、高铈酸溶液及浸后液中铈的测定 (硫脲比色法).....	(415)
七十七、氯化锡溶液中锡的测定(EDTA法)	(417)
七十八、重整催化剂及担体中锡的分析 (二硫酚比色法).....	(419)

附 录

1. 催化重整工艺对分析的要求.....	(423)
2. 几种主要毒物的影响和对分析的要求.....	(426)
3. 氮滴定池准备.....	(430)

一、实沸点蒸馏

1. 应用范围

本方法适用于测定铂重整油品的实沸点蒸馏曲线。

2. 方法概述

将已知量的试样在一分离效率为15~20理论塔板的分馏设备上分馏，不能被冷却水冷凝下来的轻组分用冰或干冰冷凝收集，整个分馏用5:1的回流比馏出，按照馏出体积记录温度，至达到要求的最高温度为止。

3. 仪器及设备

分馏柱：能符合以下要求的任何类型的分馏柱都可以使用，全回流下的理论塔板数为15~20；在蒸馏时的滞留量不大于50毫升，蒸发量在120滴/分以上；分馏柱外有抽真空镀银的保温外套。

分馏头(塔头)：可以控制回流比的任何类型的分馏头都可以，用磨口和分馏柱联结。

蒸馏烧瓶：体积为500毫升的圆底蒸馏烧瓶，用磨口和分馏柱联结。

刻度接油管：30或50毫升，分度为0.2毫升或0.5毫升。

盆式加热电炉：500瓦。

调压变压器：1千伏安。

广口保温瓶：容量2.3升。

天平及砝码：称量为500克或1000克的天平，感量为0.01克。

冷凝器(见图1-1): 冷凝轻组分用。

4. 试剂及材料

石油醚 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$; 洗蒸馏设备使用。

干冰。

丙酮: 调和干冰用。

碎冰。

粗盐。

抗油塑料管: 内径为8毫米。

甘油-淀粉润滑脂: 涂在玻璃磨口处以防止漏失。制备方法是一份(重量)可溶性淀粉加入三份三级

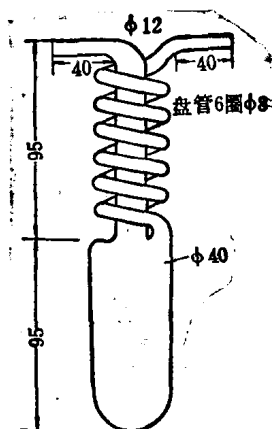


图 1-1 冷凝器

试剂甘油中, 在不断搅拌下加热到 140°C 后即停止加热, 使其冷却, 将上部澄清的稠厚液倾倒入广口瓶中, 过夜即凝结成糊状的润滑脂。

5. 操作步骤

5.1 将分馏设备安装好, 在烧瓶和分馏柱的磨口及塔头和分离柱的磨口处都均匀地涂上一层润滑脂, 在烧瓶内加入石油醚100毫升, 放入沸石两三颗, 然后将烧瓶和分馏柱联结好, 打开冷凝水, 通电加热。以每分钟120滴的蒸发速度蒸馏。全回流半小时后打开馏出口活塞, 用1:1回流比馏出。馏出量达到30毫升后即可切断电源停止加热。把接油管内的石油醚倒出, 待烧瓶冷却至室温, 取下烧瓶, 将残油倒入待回收的废石油醚瓶中, 从馏出口引进压缩空气把整个系统中残留的石油醚吹干, 时间约需20~30分钟。

5.2 把所有磨口及活塞上的润滑脂用稍加少量水润湿的纱布擦干净, 再重新均匀地涂上一层润滑脂, 烧瓶中放入两

三颗沸石，联结好分馏设备上所有的装置。关闭系统与大气联结的通路，用手压橡皮球（二连球）向系统内压入空气，使系统内的压力达到19999.8帕（150毫米汞柱由联结在烧瓶上的柱顶-柱底压力计测出）。如在半小时内，系统的压力降不大于133.332帕（1毫米），即认为气密合格，打开系统与大气联结的通路，使系统恢复为常压。至此，分馏设备已处于备用状态。

5.3 由塔头或接油管上通大气的出口处，经塑料管先和冷却器相连，然后再和干冰冷却器连接，干冰冷却器的出口通至大气。两冷却器都预先称过重量，然后分别放在两个广口保温瓶内，冰冷却器用碎冰和粗盐的混合物冷却，干冰冷却器用干冰和丙酮调成的糊状冷却剂冷却。

5.4 由蒸馏烧瓶的加样口用减差法加入已经称量的试验油400毫升，塞上加样口的磨口塞并用橡皮圈将磨口塞栓紧，最后详细检查系统，如果设备各处都正常就可以开始加热蒸馏。

5.5 打开冷却水阀门，通电加热，调节变压器使蒸馏烧瓶内的试油以较快的速度加热至沸腾，使试验油由烧瓶溢沸到塔顶。此时由于塔头馏出口的活塞尚未打开，分馏是处在全回流状态，及分馏柱也未加保温，遂在分馏柱的底部开始发生沸腾现象。这种沸腾现象由底部逐渐上升至分馏柱的全部。注意观察当溢沸至柱顶时就立即切断加热电源，并拿去蒸馏烧瓶上部的保温石棉布使沸腾显著减弱，同时溢沸现象也随即消失。此时应留意柱顶至柱底压力计上水银柱的变化；沸腾后柱顶至柱底的压力差由零逐渐增加，溢沸后更显著上升，当全柱溢沸时，压力差达到最大，溢沸逐渐消失时，又逐渐减小。注意当压力差降至133.322~266.644帕（1~

2 毫米汞柱)，自塔头滴下的回流液也尚未停止时即可重新接通加热电源，按照正常操作时的蒸发量控制加热电流（一般能符合在仪器设备中第一项要求的分馏柱，正常操作时的蒸发量约在120滴/分至200滴/分左右）。

5.6 自重新加热起的时间算作全回流平衡的开始，全回流平衡30分钟，在此时间内控制加热电源继续正常的蒸发量，同时也接通保温电源，控制电热保温段的温度稍低于塔顶温度（对于无真空镀银保温外套的分馏柱，控制电热保温的温度为柱顶和柱底温度的平均值）。

5.7 全回流平均时间达到半小时后，打开馏出口活塞，以5:1的回流比馏出（即回流量和馏出量的比为5:1）。记录全回流平衡时由塔头温度计所指示的温度作为初馏点。馏出后接油管内接受的馏出油的体积到达5毫升及其倍数时（即5、10、15、20……）记录馏出油的体积及相应的塔顶温度。

5.8 在整个蒸馏过程中都应保持蒸发量在恒定的范围内，同时也保持馏出量恒定，保温温度也应符合要求。

5.9 在塔顶温度达到40°C时，可将冷却油及冰冷凝油连同冷却器取下。从冷却剂中取出，迅速地擦去外面沾附的冷却剂，在天平上称重后测其体积。

5.10 当塔顶温度已达到要求的最高温度或蒸馏烧瓶内已没有油时，就可以停止加热。先切断加热电源和保温电源，把变压器转回零点，待塔顶回流停止后，关闭冷却水。

5.11 当蒸馏烧瓶冷至室温后，取下蒸馏烧瓶，测量瓶内残余油的体积。蒸馏损失量不得超过5%，如超过5%就必须重新蒸馏。

6. 计算

计算冰冷油和干冰冷凝油的累积体积，以总馏出加残液体积总量为100%，算出累积体积百分数，把它和相对应的温度作图，所得各点用一条光滑曲线联结，即得到实沸点蒸馏曲线。

7. 精密度

两次平行试验中同一温度下馏出量的差值不得超过2%。

8. 注意事项

8.1 塔头温度计除应加校正值外，尚应加露出段校正。

8.2 蒸馏时如果大气压力超过 101325 ± 1333.22 帕(760 ± 10 毫米汞柱)时，应按以下公式将温度校正为101325帕(760毫米汞柱)下的温度：

$$T = T_0 + F(760 - B)$$

式中 T ——校正为101325帕(760毫米汞柱)下的校正温度；

F ——改变133.322帕(1毫米汞柱)压力时沸点的变化，见附表；

B ——校正为0℃时的大气压力，帕(毫米汞柱)；

T_0 ——塔顶温度。

温度范围,℃	F值	温度范围,℃	F值
20~40	0.039	110~150	0.050
40~80	0.043	150~180	0.054
80~110	0.046	180~200	0.057

8.3 如要求以温度 - 重量为座标的实沸点蒸馏曲线时,用体积为5毫升的小刻度管代替体积为30毫升的接油管,每接取5毫升馏出油就称重一次,用减差法得到每5毫升馏出油的重量。

8.4 冷凝器内的油在称重后,由于轻组分迅速蒸发倒入量筒内测量体积误差较大,最好能在冷凝器上按体积刻度直接读出。

8.5 报出的实沸点蒸馏数据应附加以下的试验条件说明:

加入试验油体积;

回流比;

分馏柱规格及主要性能;

截取小馏分体积或重量;

冰冷油及干冰冷凝油量;

总馏出量及残油量。

编 者: 张金锐

二、折光率的测定

1. 应用范围

本方法适用于使用阿贝型 (Abbe) 折光仪测定铂重整油品及有关的液体化学品的折光率。

2. 方法概述

将液体试样滴入折光仪的两棱镜间空隙内, 使棱镜内充有一层均匀的液膜。光线经反射镜通过棱镜与液膜折射到色散补偿器, 将光线中的各种颜色杂光消色。由目镜观察折光界面。从棱镜旋转角相当的刻度标尺上可直接记录折光率的读数。

3. 定义

折光率是使规定波长的光线通过空气的速度和通过介质的速度的比值, 同时它也是光线由空气射入介质而发生折射时, 入射角的正弦与折射角正弦的比值。

折光率随光线的波长不同及测定时的温度不同而改变, 因此, 必须在固定波长的光源和固定的温度下测定。通常所指的折光率是 n_D^{20} , 即测定时的温度是 20°C , 使用光源的光波长是 $4358\text{\AA}$ 的钠黄光单色光源 (D线)。

4. 仪器设备

阿贝折光仪: 结构示意图 2-1。

折光棱镜: 镶在金属方形框内, 框内通入恒温水, 使样品在恒温下测定折光率。

平面反射镜: 供光源反射入折光仪的棱镜用。

元轴：折光棱镜固定在其中心，随试样折光率的不同，棱镜必须旋转，从目镜才可以看到界面。旋转棱镜时，标尺 8 随同移动，从目镜 9 直接读出标尺上的折光率读数。

镜筒：中间装有色散补偿器两组，供消色用，由螺旋钮 5 调节，可使两组补偿器逆向转动。

目镜：有凸透镜一组，供调整视野的焦距用。

十字交叉线：固定在镜筒内，用作调整交界面的位置。

恒温槽：精密恒温水浴槽，可控制温度 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$ 范围。

恒温槽上有循环水泵，能使恒温的水送到折光仪的棱镜金属框内，然后又回到恒温槽，以保持样品要求的测定温度。

光源：任何可见光光源都可以使用。如用日光灯，最好在光管后面装有反光罩，使光线集中。如使用白炽灯最好使用 75~100 瓦的磨砂灯泡或乳白灯泡，使光线不致过分刺眼。

滴管。

洗耳球。

5. 试剂及材料

石油醚：60~90 $^{\circ}\text{C}$ 。

乙醇：95%，二级或三级试剂。

丙酮：三级试剂。

脱脂棉：剪成小块备用。

擦镜纸。

6. 操作步骤

6.1 样品不能含有悬浮水或其他机械杂质。如有上述物质，一般可以用氯化钙或其他常用的脱水剂脱水。脱水后用

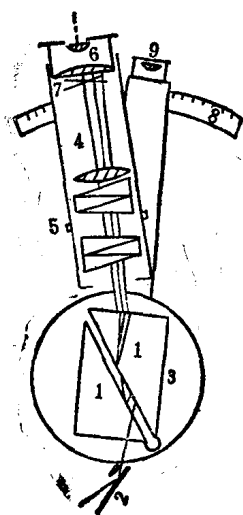


图 2-1 仪器结构示意图

1—折光棱镜；2—平面
反射镜；3—恒温器；
4—镜筒；5—调节螺旋
钮；6、9—目镜；7—
十字交叉线；8—标尺