

苯类产品馏程测定法

Benzene hydrocarbon products—Determination
of distillation range

本标准包括蒸馏法和色谱法。

蒸 馏 法

本方法适用于测定苯类产品的馏程。

1 仪器

1.1 蒸馏瓶：硬质玻璃制成，容积150毫升，瓶颈为 $\phi 24/29$ 的标准磨口，如图1。

1.2 单球分馏管：管的下部为标准磨口，如图2。

1.3 冷凝管：外管长 450 ± 5 毫米，外径 50 ± 2 毫米，内管长 800 ± 2 毫米，内径 15 ± 0.5 毫米，壁厚1.0~1.5毫米，内、外管用塞子连接或焊接。

1.4 牛角管：如图3。

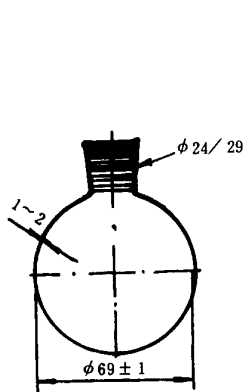


图 1

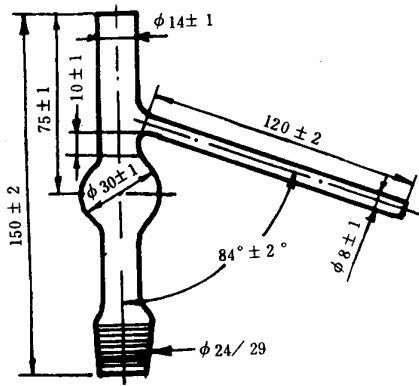


图 2

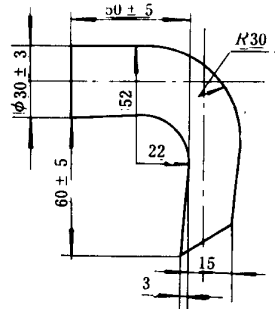


图 3

1.5 异径量筒：容积100毫升，上部90~100毫升处细径部分，刻度分度为0.2毫升。在95毫升、96毫升、100毫升处应进行校正。

1.6 灯罩：圆筒形铁皮制，有小门为放入煤气灯之用，顶和近底沿周各有6孔，为空气、废气进出口，罩顶焊有圆圈，其内径为 50 ± 1 毫米，各部尺寸如图4。

1.7 石棉环：孔径 50 ± 1 毫米，厚3毫米。

1.8 水银温度计：棒状，苯用 $70 \sim 90^\circ\text{C}$ ；甲苯用 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ ；二甲苯用 $125 \sim 150^\circ\text{C}$ ；分度均为 0.1°C 。辅助球上端至水银球下端的距离不大于45毫米，直径 $6.0 \sim 6.5$ 毫米，全长 300 ± 10 毫米，刻度下端长不少于80毫米。水银球外径不大于上部外径，其长 $14 \sim 16$ 毫米。

注：冶金系统可采用辅助球上端至水银球下端的距离不大于33毫米的温度计。

1.9 喷灯或电炉。

2 试剂

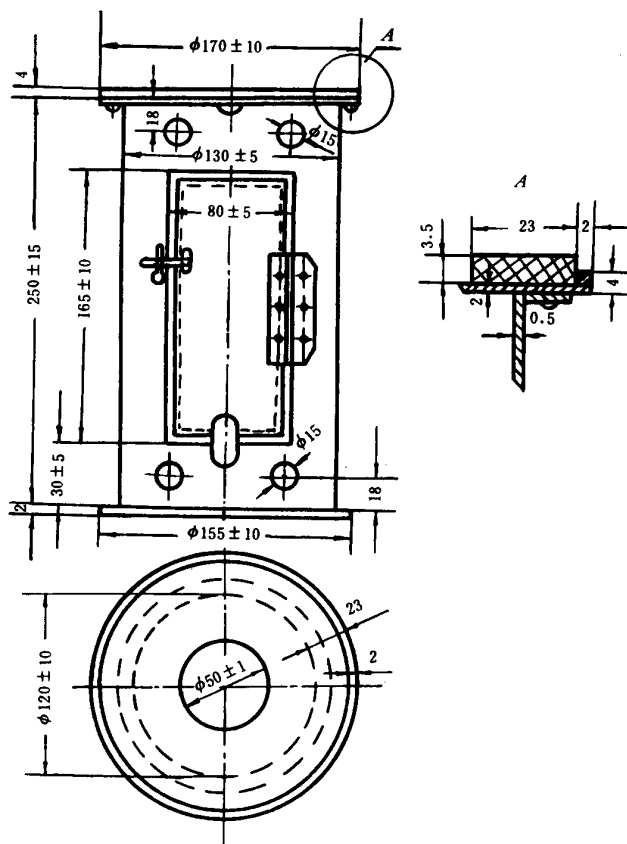


图 4

氢氧化钾、氢氧化钠或无水氯化钙，均为化学纯试剂。

3 准备工作

3.1 试样以固体氢氧化钾（或氢氧化钠）脱水不少于 5 分钟或以颗粒无水氯化钙脱水不少于 20 分钟，用洁净、干燥的异径量筒准确量取试样 100 毫升，注入蒸馏瓶中。异径量筒中的试样体积，按凹液面的下边缘计算，观察时要保持视线与液面在同一水平面上。注入蒸馏瓶时试样温度应保持 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 。

3.2 量取过试样的异径量筒不必进行干燥，即可做接受器。把蒸馏瓶装上单球分馏管，并用软木塞将温度计插入单球分馏管内，使水银球的中心与单球分馏管球部中心相重合。单球分馏管的支管用软木塞与水冷凝管的内管相连接，支管的一半插入冷凝管内。

3.3 把石棉环放在灯罩上，蒸馏瓶放在环上，冷凝管固定于铁架上，冷凝管的末端与入口的落差为 100 毫米（即冷凝管的末端低于单球分馏管支管出口处 100 毫米），并借助软木塞与牛角管连接，插至牛角管的弯部，牛角管下放置异径量筒，管的尖端插入异径量筒内的深度不应少于 25 毫米，并应保持在标线以上，牛角管尖端须与异径量筒壁接触，全部装置如图 5。

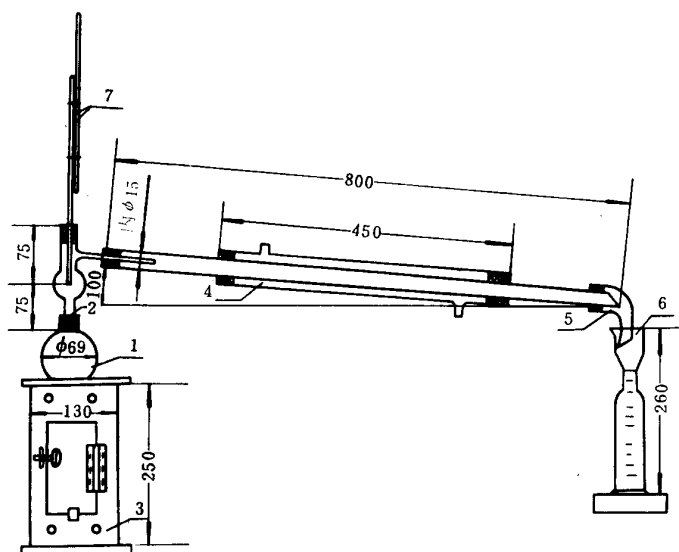


图 5

1—蒸馏瓶；2—单球分管；3—灯罩；4—水冷却管；
5—牛角管；6—异径量筒，7—温度计

4 试验步骤

4.1 装好仪器之后，先记录大气压和室温，通入冷凝水，点火开始蒸馏，从加热至初馏点的时间，控制为 5 ~ 10 分钟，在整个蒸馏过程中，流速保持在每分钟 4 ~ 5 毫升。

4.2 第 1 滴流出液自冷凝管末端滴下时的温度为初馏点。

4.3 调节冷凝管的冷凝水，使异径量筒中的馏出液温度为 20 ± 3 °C。

4.4 当馏出液达到 96 毫升时撤火，注意温度上升，其最高温度即为终馏点，撤火 3 分钟后，将异径量筒中的馏出液倒入蒸馏瓶中，再倒回异径量筒，测其总体积与 100 毫升之差，记为蒸馏损失。蒸馏损失大于 1 % 时，须对仪器的各连接部分进行检查，使其严密后重新进行试验。

4.5 在蒸馏过程中如要记录试样的技术标准中所要求的馏出百分数（如 5 %、50 %、或 95 % 等）的温度时，那末当异径量筒中馏出液的体积达到技术标准所指定的百分数时，就立即读记馏出温度。

4.6 观察所记的温度按下式进行补正：

$$t = t_0 + \Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3 \dots \dots \dots (1)$$

式中：t —— 补正后的正确温度，°C；

t_0 —— 观察所得读数，°C；

Δt_1 —— 温度计本身校正值，按校正表进行补正，°C；

Δt_2 —— 水银柱外露部分的温度校正值，°C；

Δt_3 —— 大气压影响的补正值，°C。

$$\Delta t_2 = 0.00016H (t_0 - t_B) \dots \dots \dots (2)$$

式中： t_B —— 由辅助温度计观察所得露在软木塞以上汞柱中段附近的温度，°C；

H —— 温度计软木塞上露出在外面的部分的汞柱高度，以度数表示，°C。

$$\Delta t_3 = K (760 - P) \dots \dots \dots (3)$$

式中：P —— 为试验时所在地的大气压力，换算到标准状况下的大气压，毫米汞柱高度。

K 值的计算公式见表1。

表1

物 质	P 在600~800毫米汞柱时的计算公式
苯	$K = 0.0427 + 0.000025 (760 - P)$
甲苯	$K = 0.0463 + 0.000027 (760 - P)$
3、5、10℃混合二甲苯	$K = 0.0493 + 0.000029 (760 - P)$
乙基苯	$K = 0.0490 + 0.000028 (760 - P)$
邻二甲苯	$K = 0.0497 + 0.000029 (760 - P)$
间二甲苯	$K = 0.0490 + 0.000029 (760 - P)$
对二甲苯	$K = 0.0492 + 0.000029 (760 - P)$

5 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性(95%置信水平)。

5.1 重复性:在同一实验室,由同一试验者,对同一试样,用本方法重复测定两个结果间的差数,苯、甲苯不应大于 0.1°C ;二甲苯不应大于 0.2°C 。

5.2 再现性:在不同实验室,由不同试验者,对同一试样,用本方法进行测定两个结果间的差数,苯、甲苯不应大于 0.1°C ;二甲苯不应大于 0.3°C 。

6 试验结果

取平行测定两个结果的算术平均值,作为试样的馏程测定结果。

色 谱 法

本方法适用于石油苯类产品和焦化苯、焦化甲苯的馏程测定,不适用于焦化二甲苯。

7 方法概要

用微量注射器取一定量的试样,注入色谱仪汽化室。汽化的样品被载气携带进色谱柱,流出的每一组分由火焰离子检测器检出,并在记录器上记录下色谱图,测量色谱峰高,用经验公式计算其馏程。

8 仪器

8.1 苯类产品馏程测定仪

符合本标准蒸馏法馏程测定仪的规格。

8.2 气相色谱仪

具有以下技术特性的任何型号气相色谱仪。

火焰离子检测器灵敏度优于 10^{-10} 克/秒(苯)。

记录仪: 0~5或0~10毫伏,全行程时间1秒。

9 材料与试剂

9.1 材料

9.1.1 载气:氮气或氢气。

9.1.2 燃气:氢气。

9.1.3 助燃气:净化空气。

9.1.4 微量注射器:1或10微升。

9.1.5 色谱柱:长1~2米,内径3~4毫米不锈钢管。

9.2 试剂

9.2.1 固定液:阿皮松M或L。

9.2.2 硅藻土担体:6201担体,40~60、60~80或80~100目。

9.2.3 三氯甲烷:分析纯。

9.2.4 苯:符合GB 3405—82规格。

9.2.5 甲苯:符合GB 3406—82规格。

9.2.6 石油混合二甲苯:符合GB 3407—82规格。

9.2.7 C₉芳烃:根据石油混合二甲苯的生产情况选用影响其终馏点的C₉芳烃(如异丙苯,正丙苯,甲、乙苯或三甲苯)。

9.2.8 甲基环戊烷:分析纯。

9.2.9 C₆非芳烃:根据苯的生产情况选用影响其初馏点的C₆非芳烃(如正己烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷)。

10 准备工作

10.1 色谱柱的制备

涂渍固定液的方法可根据实际情况选择,但必须满足10.2条色谱柱性能的要求。

例1 称取固定液阿皮松M 6克溶于适量的三氯甲烷(或苯)中,将已烘干的40~60目的6201担体30克,缓慢地加入上述溶液中,轻轻搅动使其混合均匀,待三氯甲烷(或苯)挥发后,用上述方法再涂渍一次固定液,在红外灯下烘干,待无三氯甲烷(或苯)的气味后,装入色谱柱内,在150℃老化4小时。

例2 称取阿皮松L 5克溶于适量的三氯甲烷中,称取已烘干的40~60目的6201担体15克,缓慢地加入上述溶液中,然后在水浴上回流20分钟,关闭回流用的冷却水,使冷却管温度逐渐升高。三氯甲烷即随之慢慢挥发,直至基本蒸干。然后用红外灯烘干至无三氯甲烷气味,装入不锈钢色谱柱中。

10.2 色谱柱性能

非极性固定相,试样按沸点次序分离,使苯、甲苯、二甲苯与其主要杂质有较好的分离。

分离度要求A/B应小于0.3,其中A为甲基环戊烷峰与苯峰相交点至基线高度。B为甲基环戊烷峰的高度。

11 试验步骤

11.1 色谱仪操作条件

如表2所示。

表 2

柱温,℃	在110~140选一定值,温控要求不大于±0.5
检测室温度,℃	100~120
汽化室温度,℃	150~200
载气流速,毫升/分	氮气30~60
燃气流速,毫升/分	氢气20~60
助燃气流速,毫升/分	空气400~600
进样量,微升	0.4~2

操作条件可适当调整以满足11.2.2的要求。

11.2 色谱仪的校准

11.2.1 校准样的准备

将苯配入适量的C₆非芳烃和甲苯（根据需要可加入适量的二甲苯），将其按照本标准的蒸馏法准确测定其馏程。选用初馏点为79.70 ± 0.1℃，终馏点为80.50 ± 0.10℃的苯样以小安瓿封存，做校准样使用。

11.2.2 校准样测定

色谱仪稳定后，将已知馏程的校准样做色谱分析，试样主峰前的谱峰为初馏点峰，其后为终馏点峰。分别准确测量初馏点峰和终馏点峰的高度（准确到0.1厘米），按本方法的12.1条的计算公式计算其馏程，其结果与已知值之差不得大于0.1℃，若超差应调整操作条件。

11.3 试样测定

色谱仪校准后，保持操作条件不变，对试样进行测定。准确测量初馏点峰和终馏点峰的高度。

12 计算

12.1 计算公式

$$T = T_0 + \sum K_i \cdot h_i \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中：T——试样初馏点或终馏点，℃；

T₀——杂质峰高度为零时的温度，℃；

K_i——i组分的温度系数，℃/厘米；

h_i——i组分峰的高度，厘米。

12.2 T₀和K_i的测定

详见附录A。

13 精密度

用以下数值来判断结果的可靠性（95%置信水平）。

13.1 重复性

同一操作者重复测定两次结果间的差数，苯、甲苯不应大于0.1℃，石油混合二甲苯不应大于0.2℃。

13.2 再现性

两个实验室对同一试样进行测定的差数，苯、甲苯不应大于0.1℃，石油混合二甲苯不应大于0.3℃。

14 报告

取平行测定两次结果的算术平均值，作为试样的馏程测定结果。

附录 A
(参考件)

计算公式中的 T_0 和 K_i 是用本标准的蒸馏法测定标定样的馏程，利用色谱法测定标定样的杂质峰高，绘制成工作曲线而测定的。

苯类产品中影响馏程的主要杂质。

表 A 1

产 品	影响初馏点的主要杂质	影响终馏点的主要杂质
苯	C ₆ 非芳烃(正己烷、3-甲基戊烷等)	甲 苯
甲 苯	苯	C ₈ 芳烃
石油混合二甲苯	甲苯、乙基苯	C ₉ 芳烃、邻二甲苯

例 1 石油苯的初馏点工作曲线的绘制与计算公式中的 T_0 和 K_i 值的测定。

a. 色谱仪操作条件同11.1条。

b. 实验测定：用 1 毫升的吸量管将影响石油苯初馏点的非芳烃(正己烷、环戊烷、甲基环戊烷)在 500 毫升的容量瓶中与石油苯分别配制体积百分比约为 0.25% 和 0.50% 的标定样，分别用本标准的蒸馏法和色谱法测定，结果见表 A 2。

表 A 2

标 定 样	石 油 苯	约含0.25% 非芳烃	约含0.50% 非芳烃
初馏点峰高之和，厘米	9.7	17.0	25.4
蒸馏法初馏点，℃	79.84	79.74	79.62

以本标准的蒸馏法测得初馏点的温度值为纵坐标，色谱法测得的初馏点峰高之和为横坐标，作工作曲线图 A 1。

为了简化，该例中三种非芳烃组分(正己烷、环戊烷、甲基环戊烷)一同加入，因其温度系数相近，所以用峰高之和作图，否则需用各组分的峰高分别作图。

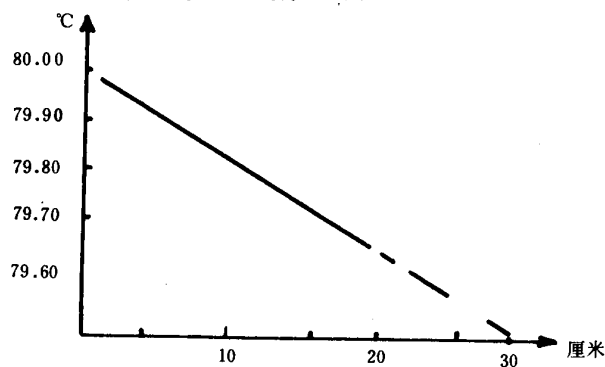


图 A 1

计算公式中，石油苯初馏点的温度系数 K_i ，即为该曲线的斜率， T_0 即为该曲线的截距。

$$K_i = \frac{79.84 - 79.70}{10 - 20} = -0.014 \text{ } ^\circ\text{C} / \text{厘米}$$

$$T_0 = 79.98 \text{ } ^\circ\text{C}$$

依照同样的方法可以绘制苯的终馏点和甲苯初馏点及终馏点的工作曲线，并求出计算公式中的 T_0 和 K_i 值。

例2 石油混合二甲苯的工作曲线的绘制和计算公式中 T_0 的计算。

石油混合二甲苯中的甲苯和重芳烃影响馏程的温度系数可用例1的方法求出。但石油混合二甲苯含有乙苯、对二甲苯、间二甲苯和邻二甲苯四种组分。因此必须考虑各种组分含量对 T_0 值的影响。

a. 石油混合二甲苯各种组分含量的测定

色谱仪操作条件与11.1条基本相同，用面积归一化法测定乙苯和邻二甲苯的含量。

b. 石油混合二甲苯计算公式中 T_0 值的计算

初馏点时
$$T_0 = T_{乙} + K_{初}(X - 20) \dots\dots\dots (A1)$$

式中： $T_{乙}$ ——由试样中乙苯含量查工作曲线得出， $^\circ\text{C}$ ；

X ——试样中邻二甲苯的百分含量；

$K_{初}$ ——经验常数 $0.055 \text{ } ^\circ\text{C}$ （邻二甲苯含量改变1%时，对初馏点温度影响值）。

终馏点时
$$T_0 = T_{邻} + K_{终}(X - 20) \dots\dots\dots (A2)$$

式中： $T_{邻}$ ——由试样中邻二甲苯含量查工作曲线得出， $^\circ\text{C}$ ；

X ——试样中乙苯含量；

$K_{终}$ ——经验常数 $-0.015 \text{ } ^\circ\text{C}$ （乙苯含量改变1%时，对终馏点温度影响值）。

c. 石油混合二甲苯工作曲线的绘制

用吸量管将乙苯或邻二甲苯在500毫升容量瓶中与石油混合二甲苯配制成一定体积百分比的标定样，分别用本标准的蒸馏法测定初馏点和终馏点，色谱法测定乙苯和邻二甲苯的含量整理的结果见表A3。

表 A 3

乙苯含量影响初馏点数据			邻二甲苯含量影响终馏点数据		
乙苯, %	邻二甲苯, %	初馏点, $^\circ\text{C}$	邻二甲苯, %	乙苯, %	终馏点, $^\circ\text{C}$
21.1	20	139.16	20.1	20	140.67
24.6	20	139.04	27.6	20	141.06
29.1	20	138.93	38.2	20	141.65
33.1	20	138.86			

以蒸馏法测得的初馏点或终馏点的温度值为横坐标，色谱法测得的含量为纵坐标，作工作曲线图A2。

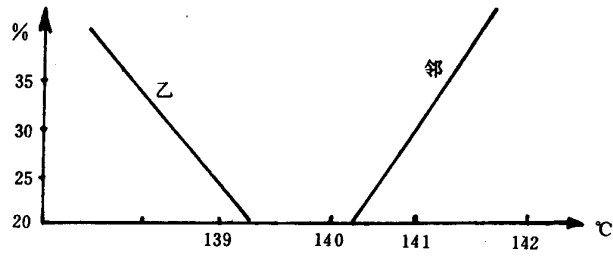


图 A 2

乙—乙苯含量影响初馏点工作曲线；邻—邻二甲苯含量影响终馏点工作曲线

附加说明：

本标准由中华人民共和国石油工业部提出，由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由南京炼油厂、湖南长岭炼油厂负责起草。

本标准主要起草人刘民铸、吕世峰。

色谱法与蒸馏法测定结果发生争议时，应以蒸馏法为准。

自本标准实施之日起，原石油部标准SY 2502—77作废。