

# 化学工艺专业实验讲义

徐铁军 虞琦

沈阳工业大学石油化工学院

2007年7月

# 目 录

## 化工热力学部分

实验一 二氧化碳临界状态观测及 P—V—T 关系测定 ..... 2

实验二 汽液平衡数据的测定 ..... 7

## 工业催化部分

实验三 四氯化碳测定催化剂的孔容积 ..... 11

实验四 动态法测定催化剂的吸附量 ..... 14

## 化工工艺学部分

实验五 石脑油热裂解制烯烃 ..... 17

实验六 乙苯脱氢制苯乙烯 ..... 20

## 化学反应工程部分

实验七 甲苯歧化动力学数据测定 ..... 24

实验八 停留时间分布测定实验 ..... 28

## 化工分离工程部分

实验九 共沸精馏—用苯作共沸剂备无水乙醇 ..... 32

## 石油加工部分

实验十 石油产品粘度的测定 ..... 37

实验十一 石油产品闪点的测定 ..... 40

实验十二 石油产品凝点的测定 ..... 42

附录一 ..... 44

附录二 ..... 46

## 实验一 二氧化碳临界状态观测及 P—V—T 关系测定

### 一、实验目的

- 1、了解CO<sub>2</sub>临界状态的观测方法，增加对临界状态概念的感性认识。
- 2、加深对理论课所讲的工质的热力学状态：凝结、汽化、饱和状态等基本概念的理解。
- 3、掌握CO<sub>2</sub>的P—V—T关系的测定方法，学会用实验测定实际气体状态变化规律的方法和技巧。
- 4、学会活塞式压力计，恒温器等部分热工仪器的正确使用方法。

### 二、实验原理

对于真空气体，因分子间引力的作用，若把实验温度降到一定程度后，将会出现液化现象，如果对真空气体的PVT行为作一完整的测定。就能进一步反应出真空气体的液化过程及另一重要的物理性质——临界点。如图 1 所示，以CO<sub>2</sub>为例所测的P—V标准曲线图。分析真空气体的性质。

对理想气体P—V<sub>m</sub>图上的恒温线应为“ $PV_m = RT = \text{常数}$ ”的曲线，不同温度只是对应的常数不同而已。然而，对于真空气体，恒温线一般分为三种类型：即 $t > t_c$ 、 $t = t_c$ 、 $t < t_c$  ( $t_c$ 为临界温度)。对CO<sub>2</sub>来说，分类的温度界线是 31.1℃。

对简单可压缩系统，当工质处于平衡状态时，其状态分布函数 P、V 之间有： $F(p, v, t) = 0$ ，或  $t = t(p, v)$ 。

本实验就是根据上式，采用等温方法来测定CO<sub>2</sub>的P、V之间的关系从而找出CO<sub>2</sub>的P—V—T的关系。

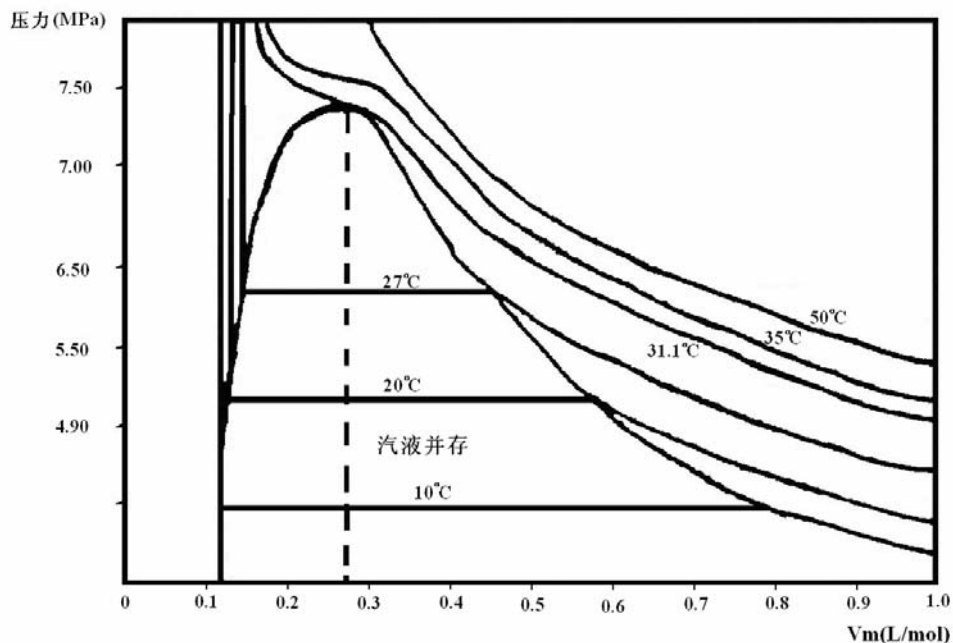


图 1 CO<sub>2</sub>的P—V关系图

### 三、实验设备及说明

1、整个实验装置由压力台、恒温器和试验台本体及其防护罩三大部分组成，如图 2 所示。

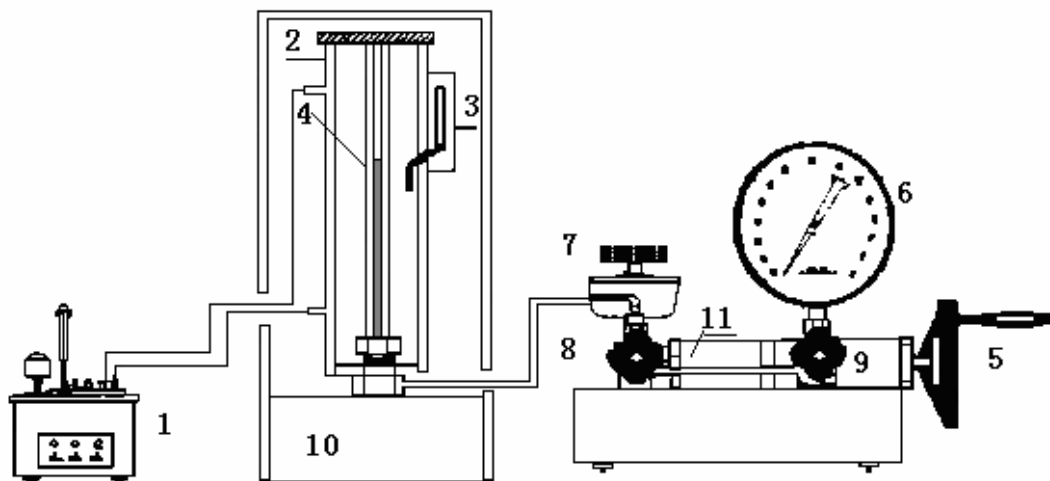


图 2 CO<sub>2</sub>试验系统图

- |         |         |         |                              |
|---------|---------|---------|------------------------------|
| 1—恒温水浴  | 2—恒温水套  | 3—温度计   | 4—承压玻璃管（水银、CO <sub>2</sub> ） |
| 5—摇把    | 6—压力计   | 7—油杯阀门进 | 8—进本体油路的控制阀门                 |
| 9—压力表阀门 | 10—高压容器 | 11—油缸   |                              |

2、实验中由压力台送来的压力油进入高压容器的玻璃杯上部，有水银进入预先装带 CO<sub>2</sub> 气体的承压玻璃管 CO<sub>2</sub> 被压缩。其中容积是通过压力台上的活塞杆的进退来调节，温度由恒温器供水夹套里的水温来调节。

3、实验工质二氧化碳的压力由装在压力台上的压力表读出，温度由插在恒温水套中的温度计读出。

### 四、实验的内容及步骤

- 1、按图二装好的实验设备，并开启实试台本体上附带的日光灯。
- 2、使用恒温器调定温度，让温度恒定在实验温度条件下。
- 3、加压前的准备：

因为压力台的油缸容量比实际台本体的油压室容量小得多，需要多次从油杯里抽油。再向主容器充油，才能在压力表上显示压力读数。压力台抽油、充油的操作过程非常重要，若操作失误。不但加不上压力还会损坏试验设备，所以务必认真掌握。

其步骤如下：

- (1) 关压力表及进入本体油路的两个阀门，开启压力台上的油杯的进油阀。
- (2) 摇退压力台上的活塞螺杆，直到螺杆全部退出，这时压力台油缸中投满了油。
- (3) 先关闭油杯阀门，然后开启压力表和进入本体油路的两个阀门。
- (4) 摇进活塞螺杆，向本体充油，如此反复，直至压力表上有压力读数为止。
- (5) 再次检查油杯阀门是否关好，压力表及本体油路阀门是否开启，若都已稳定，

即可实验。

#### 4、测定低于临界温度 ( $t < t_c$ ) 的恒温线。

(1) 使用恒温器调定  $t = 20^\circ\text{C}$ ，并要维持恒温。

(2) 压力记录从承压玻璃可读取到数值开始。当玻璃管内水银计升起来后，应足够缓慢地摇进活塞螺杆，以保证恒温条件，否则来不及平衡，读数不准。

(3) 按照适当的压力间隔读取  $h$  值至压力  $P = 9.8\text{Mpa}$ 。

(4) 注意加压后， $\text{CO}_2$  的变化，特别是注意饱和压力和饱和温度的对应关系，液化、汽化等现象，要将测得的实验数据及观察到的现象一并填入表一。

(5) 测定  $t = 25^\circ\text{C}$  或  $t = 27^\circ\text{C}$  下饱和温度和饱和压力的对应关系。

#### 5、观察临界现象，测定临界等温线和临界参数。

为观察临界现象，确定临界等温线，( $t_c = 31.1^\circ\text{C}$ ) 需要从高于及低于临界温度两方面向临界等温线逼近，观察临界点附近的现象，以便判断是高于还是低于临界温度，并作出完整的等温线。

在靠近临界点时，略低于临界温度，可以看到稳定汽液两相分化，但相界面的观察困难（两相折光性质差异近于消失）。汽、液两相的沉降分离、液滴合并（或气泡合并）困难，需要十分仔细和缓慢的操作与观察才能看到这种汽液两相分辨困难的现象。即所谓的“汽液模糊现象”。

同样，在略低于临界温度并靠近临界点附近。当确实观察到有少量液相并看清相界面之后，摇进油压机手柄，动作幅度要小，只细微地改变  $\text{CO}_2$  的总体积，即完成了由汽相到全部为液相的转变过程。在这个过程中，我们看不到相界面的移动，只能按过程发生后相界面的消失断定已成为单相，与前面相类似，也可由少量液相迅速地全部转变为汽相，这种由于相变热近于零及两相摩尔体积差近于零，而只需细微改变  $\text{CO}_2$  总体积，由一相到另一相的全部转化，称“整体现象”。

在等于或略高于临界温度的临界点附近，看不到稳定的汽、液两相的分化，但这时如果从比临界压力高一些的条件开始，迅速而小幅度地向后摇动油压机手柄，压降至临界压力或临界压力的某一范围内， $\text{CO}_2$  在一极短的绝热膨胀过程中会因温度暂时降低临界温度以下出现“起雾”现象；由于热交换“雾”立即消失，这种“瞬间倒退液化现象是与混合现象”本质上不同的。

临界性质测定及临界点附近现象的观察至少要测两根等温线。从经验临界温度等温线作起，如果看到的是非临界温度以下的临界点附近特有现象，则下一根等温线作降低  $0.2^\circ\text{C}$  的，如果观察到的是低于临界温度的临界点附近特有现象，则提高  $0.2^\circ\text{C}$ ，后作下一根等温线。

找到临界温度后，在该温度下仿照第 4 步测出数据并将数据填入表一并在该曲线的拐点处找出临界压力  $P_c$  和临界比容  $v_c$ 。

#### 6、测定高于临界温度 ( $t = 40^\circ\text{C} > t_c$ ) 时的等温线，并将数据填入表一。

### 五、实验记录及数据处理

#### 1、实验记录列在表一。

表一 实验数据及现象记录表

序号	t = 20℃			t = 25℃ (27℃)			临界温度			附近测得的等温线			t = 40℃		
	P	h	现象	P	h	现象	P	h	现象	P	h	现象	P	h	现象
1															
2															
3															
4															
5															
6															
7															
8															
9															
10															
11															
12															
13															
14															

2、数据处理：

(1) 测定承压玻璃管内CO<sub>2</sub>的质面比常数K的值。

由于充进承压玻璃管内的CO<sub>2</sub>质量不便于测量。而玻璃管内截面积(A)又不易测准。因而实验中采用间接办法来确定CO<sub>2</sub>的比容，其首先由承压玻璃管内CO<sub>2</sub>柱的高度来度量，而后再根据承压玻璃管内径均匀，截面积不变等条件换算得出，认为CO<sub>2</sub>的比容v与其高度是一种线性关系。具体如下：

a) 已知CO<sub>2</sub>液体在 20℃，9.8Mpa时的比容：

$$v(20^\circ\text{C}, 9.8\text{Mpa}) = 0.00117\text{m}^3/\text{kg}$$

b) 如前操作实地测出本实验台在 20℃，9.8Mpa时的CO<sub>2</sub>液柱高度Δh° (m) (注意玻璃水套上刻度的标证法)

c) 因为：
$$v_0(20^\circ\text{C}9.8\text{mpa}) = \frac{\Delta h^\circ A}{m} = 0.00117\text{m}^3 / \text{kg}$$

所以：

$$\frac{m}{A} = \frac{\Delta h^\circ}{0.00117} = K(\text{kg} / \text{m}^3)$$

那么任一温度，压力下CO<sub>2</sub>的比容为：

$$v = \frac{\Delta h}{K}$$

(3) 将实验测定的临界比容  $v_c$  和理论计算值一并填入表二并分析之间的差异及原因。

表二 临界比容值  $v_c (m^3 / kg)$

标准值 0.00216	实验值	$v_c = \frac{RT_c}{p_c}$	$v_c = \frac{3RT_c}{8p_c}$

#### 六、思考题

- 1、请试实验工质二氧化碳的压力如何从外界送入？
- 2、实验中对减少实验误差采用哪些措施？
- 3、如何才能观察到“汽液模糊现象”？
- 4、请解释实验观察到的现象？

## 实验二 汽液平衡数据的测定

汽液平衡关系是精馏、吸收等单元操作的基础数据。只有少数物系由相应定律得到平衡关系，而大量的汽液平衡数据不能由纯理论计算得到，需要由实验测定。实验测定方法有两类：间接法——其中有露点未能、泡点法和总压法等，它不直接测定汽相组成，而是由 Gibbs·Duhem 公式间接算出；直接法——其中有静态法、流动法和循环法等，它是直接测定一定压力（或温度）下的汽液两相组成和温度（或压力）。本实验用汽液平衡釜，采用循环法测定一定压力下的二元物质的汽液平衡数据。

### 一、实验目的

- 1、掌握二元物系汽液平衡数据的测定方法。
- 2、学会（用计算机）求解活度系数方程式，并进行汽液平衡数据的关联。

### 二、基本原理及计算公式

尽管用循环测汽液平衡数据的平衡釜形式多种多样，但基本原理如图 1 所示。当体系达到稳定状态时，A、B 两个容器内的组成不随时间而改变。这时两容器同时取样分析其组成就可获得该物系的汽液平衡数据。

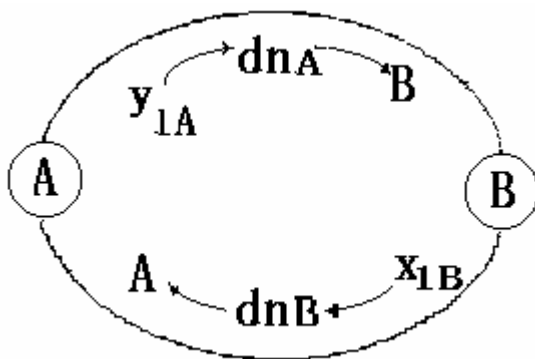


图 1 循环釜原理示意图

A—蒸馏瓶                      B—接收瓶

达到平衡状态时，每一组分在各相中的化学位相等，即逸度相等。对于二元两相平衡，其热力学基本关系式为：

$$f_i^L = f_i^V$$

$$\varphi_i P y_i = \gamma_i \varphi_i^s P_i^s x_i \quad (i = 1, 2)$$

常压下，汽相可视为理想气体， $\varphi_i = 1, \varphi_i^s = 1$ 。故

$$P y_i = \gamma_i P_i^s x_i \quad (i = 1, 2)$$



此式  $P_i^s$  为纯组分的饱和蒸汽压，由 Antoine 公式求得：

$$\ln P_i^s = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (t^\circ\text{C} \quad p_i^s \text{ mmHg})$$

$\gamma_i$  为活度系数，表示实际溶液的对理想溶液的偏离，可由活度系数方程计算：

Vanlavar 式

$$\log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12}x_1}{A_{21}x_2}\right)^2} \quad A \rightarrow \wedge$$

$$\log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1}\right)^2}$$

Wilson 式：

$$\ln y_1 = -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right)$$

$$\ln y_2 = -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} \right)$$

Wilson 方程是非线性方程，必用计算机求解。

### 三、实验装置

测定汽液平衡数据的方法很多，循环法应用最广泛。循环釜的形式也很多，如 othmer 釜，Rose 釜，Ellis 釜等。ellis 釜如图 2 所示，Rose 釜如图 3 所示。

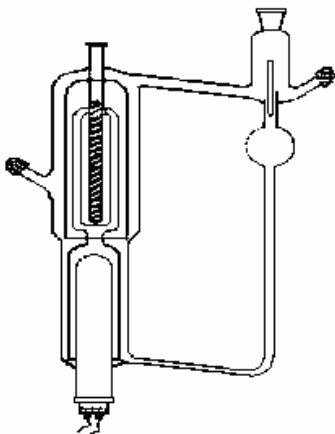


图 2

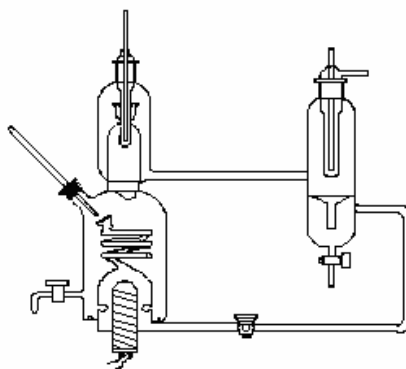


图 3

#### 四、实验步骤

- 1、从加料口加入物料，加料的总量以物料沸腾时刚好与蛇管的喷出口下沿相切为宜。
- 2、打开冷却水。
- 3、接通平衡釜加热电源，采用调压变压器控制升温速度，缓慢加热（加热快易造成暴沸甚至炸裂平衡釜）。
- 4、观察室温、大气压，调节稳压装置，使釜内压力一直保持在新测定压力下。
- 5、调节阿贝折光仪，使其处于随时可测定状态。
- 6、观察釜内沸腾情况，待达到稳定后，同时取汽相样、液相样品测定其折光指数，查出组成。
- 7、从釜中取出 20ml 釜液，再加入适当的液体，以改变釜内混合液组成，待达到新的平衡取样测折光率。此步骤重复多次。
- 8、实验完毕，先停止加热，稍过一会再关闭冷水，关掉电源装置通大气，清洗实验设备，整理实验台。

#### 五、数据处理

##### 1、实验校正：

由于温度计不能全浸在介质中，故对露出部分引起的误差，需要校正，校正公式为：

$$\Delta t = K \cdot n(t - t_0), \quad t_{\text{实}} = t + \Delta t \text{玻璃膨胀系数。}$$

其中， $K = 0.000156$

$n$  ~ 露出部分与的温度度数。

$t$  ~ 被测介质的温度。

$t_0$  ~ 温度计暴露部分的读数。

##### 2、数据处理：

用液相活度系数方程（按前面所给的两个方程任选其一）求出方程参数，然后计算汽相组成  $y_{\text{计}}$ ，也可用教标中所学习其它方法求取  $y_{\text{计}}$ ，并与  $y_{\text{实}}$  比较，偏差为

$$\Delta = \left| \frac{y_{\text{实}} - y_{\text{计}}}{y_{\text{实}}} \right|$$

结果列表如下

实验结果表

$t/^\circ\text{C}$	$\chi_{1\text{实}}$	$y_{1\text{实}}$	$y_{1\text{计}}$	$y_{1\text{计}} - y_{1\text{实}}$	$>$

#### 六、思考题：

- 1、为什么要确定模型参数，这些参数对实验工作有何作用？
- 2、理想溶液和非理想溶液有何不同，从溶液理论上解释。
- 3、除已给的两个模型方程，其它模型应怎样求解？
- 4、写出多元汽液平衡式，在汽液两相不做任何近似处理的方程。

### 实验三 四氯化碳测定催化剂的孔容积

具有微孔结构的物质的孔容积，是微孔结构物质的重要物理性质指标之一。孔容积这一物性指标，是催化剂和吸附剂研究及确定工艺操作条件的重要因素之一。

多孔性物质的孔容积是指单位质量的物质颗粒内部的总孔容积，也称比孔容积，以  $V_s$  表示。多孔物质的孔容积可以用测其颗粒密度及真密度，然后计算此两数值之差求出；也可利用吸附质的相对压力在 0.98 附近的吸附量，除以吸附质的密度求出；也可以用水滴法测定。一般多孔性物质常使用四氯化碳法测定。

#### 一、实验目的

学会使用四氯化碳法测定催化剂孔容积的方法和基本原理。

#### 二、实验原理

以四氯化碳作吸附质由样品吸附四氯化碳的重量来换算样品孔体容积。气体和蒸汽在多孔物质上的吸附，当相对压力较高时，会在孔中产生毛细管凝聚现象。产生毛细管凝聚现象的毛细管孔径与相对压力之间的关系可用凯尔文公式表示：

$$D = \frac{-A\sigma VCDS\theta}{RT \ln(p/p_0)}$$

式中：D—产生凝聚现象的最大孔直径；

$\sigma$ —凝聚液的表面张力；

V—凝聚液摩尔体积；

$\theta$ —接触角（此处可按 0 计）；

P—吸附质实际压力；

$P_0$ —在温度T时，吸附质的饱和蒸汽压；

R—阿佛加德罗常数；

T—实验温度（K）；

由上式可知，在一定温度和一定相对压力（ $P/P_0$ ）下，所有直径等于和小于D的孔都能被凝聚的液体充满。相对压力越大，被凝聚液充满的微孔孔径上界越大。经验表明，当相对压力大于 0.95 时，样品颗粒之间的孔隙也产生凝聚现象，这使测定结果偏高；因此通常相对压力采用 0.95 为宜，对吸附四氯化碳来说，在 25℃，相对压力为 0.95 时，催化剂的孔径在 500 Å 以下的都可被四氯化碳所充满。

为了调节四氯化碳的相对压力，需要加入一定量的正十六烷（它的蒸汽压低，25℃时为 0.002mmHg）。

此实验在一定温度下，测定四氯化碳在相对压力  $P/P_0=0.95$  时的平衡吸附量，经计算求出催化剂的孔容量：

$$V_1 = \frac{W_{\text{样}ccl_4} - W_{\text{空}ccl_4}}{W \cdot d}$$

式中： $e$ —样品吸附四氯化碳的重量/ g；

$W_{\text{空}ccl_4}$ —空称量瓶吸附四氯化碳的重量/ g；

$W$ —样品重量/ g；

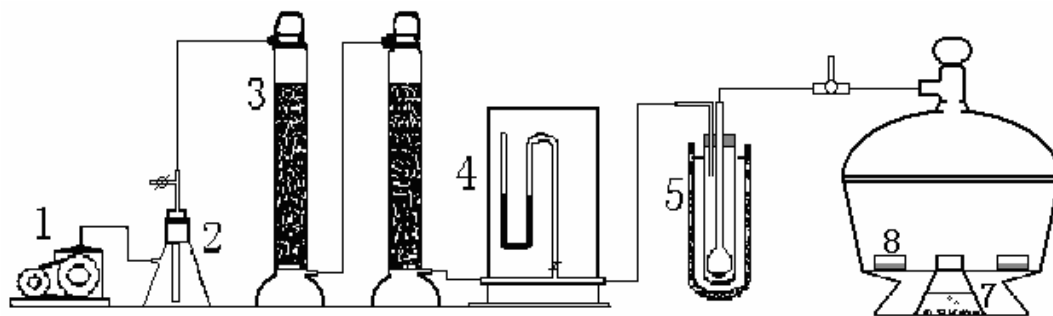
$d$ —实验温度下四氯化碳的密度， $gml^{-1}$ 。

### 三、实验仪器、设备和试剂

- |               |       |
|---------------|-------|
| 1、真空泵         | 1 台   |
| 2、干燥塔         | 2 个   |
| 3、真空干燥器       | 1 个   |
| 4、称量瓶         | 4 个   |
| 5、冷阱及冷藏瓶      | 各 1 个 |
| 6、水银真空压力计     | 1 个   |
| 7、缓冲瓶         | 1 个   |
| 8、阿贝折光仪       | 1 台   |
| 9、 $CCl_4$ 储瓶 | 1 个   |
| 10、四氯化碳（分析纯）  | 1 瓶   |
| 11、十六烷（分析纯）   | 1 瓶   |

### 四、实验方法

#### 1、实验装置：



- |          |         |         |
|----------|---------|---------|
| 1—真空泵    | 2—缓冲瓶   | 3—干燥塔   |
| 4—真空压力计  | 5—冷阱    | 6—真空干燥器 |
| 7—四氯化碳贮瓶 | 8—催化剂贮瓶 |         |

实验装置图

#### 2、实验步骤：

(1) 检验实验装置能否达到所要求的密封程度，真空泵压力计是否好用。

(2) 配制 $CCl_4-C_{13}H_{34}$ 混合液。

第一次实验取分析纯四氯化碳 86.9 份(体积)。加入化学纯十六烷 13.1 份；即取 174ml

的氯化碳，及 26.2ml 的十六烷，折光指数  $\eta_D^{20^\circ\text{C}} = 1.458$  为合格，否则应进行调整，以保证与其平衡的四氯化碳蒸汽相对压力为 0.95。

以后实验可补充上一次实验的四氯化碳消耗（约 8ml），在每次实验前，将上一次实验所剩溶液（约 200ml）中加入四氯化碳；配成  $\eta_D^{20^\circ\text{C}} = 1.457 \sim 1.458$  的溶液。每次实验要在四氯化碳储瓶中加入 2~3 粒沸石，然后将四氯化碳储瓶放在真空干燥器底部。

### （3）样品处理：

将样品粉碎过筛，取粒度 20~40 目在  $480^\circ\text{C}$  下焙烧 1 小时，待马福炉温度降至约  $200^\circ\text{C}$  时取出样放在真空干燥中冷却至室温。

### （4）样品称量：

在三个已知重量的称量瓶中，分别精确称取 2~3g 上述处理好的样品。称好后放在已装有四氯化碳储瓶的真空干燥器的白铁皮托盘上，同时放入一个已知重量的同样大小的称量瓶，以校正吸附四氯化碳的重量。打开称量瓶及四氯化碳溶液储瓶盖子，盖好干燥器的盖子，然后联接到真空系统上。

（5）把水和食盐放入冷藏瓶中达瓶高的 1/3 左右，把玻璃冷阱置于冷藏瓶中，再放入冰块，当冰水温度降到  $-5^\circ\text{C}$  后，启动真空泵抽真空，使溶液不再冒泡时（必要时还要抽一段时间），关闭真空干燥器活塞，停真空泵，在室温下放置 16 小时，以达吸附平衡。

（6）吸附平衡后，记下平衡温度，慢慢打开真空干燥器上的活塞，让空气缓缓进入干燥器中，然后打开干燥器盖子，尽快盖好称量瓶，随即进行称量。

按前计算  $V_g$ ，平行实验间误差不大于 5%。

## 五、实验记录及数据处理

1、学生自行设计记录项目及表格。

2、计算三个样品的孔容器  $V_{g1}$ ， $V_{g2}$ ， $V_{g3}$  及算术平均值  $V_g$ ；计算平均相对误差  $\varepsilon$  及标准偏差  $\sigma$ 。

## 六、思考题：

1、不同方法测出的孔容积数据是否存在系统误差？为何要做空白实验？

2、本实验在安全方面什么环节是最重要的？为得到准确的实验数据，什么环节是最重要的？

3、此真空系统的操作应注意些什么？怎样的操作程序才是正确的？

4、在实验中样品预先充分焙烧，且焙烧样品最好立即使用，为什么？

5、以四氯化碳储瓶中减少的量代替吸附量是否可以？为什么？

附表：四氯化碳比重与温度关系表

t $^\circ\text{C}$	10	11	12	13	14	15	16
d	1.613	1.611	1.609	1.607	1.605	1.604	1.602
t $^\circ\text{C}$	17	18	19	20	21	22	23
d	1.600	1.598	1.596	1.594	1.592	1.590	1.588
t $^\circ\text{C}$	24	25	26	27	28	29	30
d	1.586	1.585	1.583	1.581	1.579	1.577	1.575

## 实验四 动态法测定催化剂的吸附量

分子筛具有均匀得微孔，根据有效孔径，可用来筛分大小不同的流体分子，它有较高的形状选择性、活性和热稳定性。因此，广泛地应用于石油化工、冶金、冷冻、电子、真空技术，原子能及环境保护等各个部门。分子筛的吸附性能是它的重要特性之一，由分子筛吸附性能还可以得到一些其它物化数据，如由吸附量可以计算出它的比表面，由吸附分子的大小可以判断其孔径大小和分布等。分子筛吸附量的测定对于了解它的性质以及合理的应用它是非常必要的。

### 一、实验目的

本实验通过对分子筛吸附量的测定，了解分子筛的吸附性能，吸附原理和吸附量的测定方法。

### 二、吸附原理

多孔性固体物质表面特性之一是吸附气体或吸附溶液中的溶质。这种以一种物质的原子或分子吸着在另一种物质表面上的现象，或者说物质在相界面上的浓度自动发生变化的现象称为吸附。吸附发生在表面上是因为固体物质的表面原子和内部原子处于不同的状态，内部原子的吸引力均匀地分布到周围原子上，使力场成为饱和地平衡状态，而表面原子则得不到这种力场得饱和，即表面有吸聚力场存在，有表面能。当气体或液体分子进入该力场作用范围时，就会被吸附。

在吸附中，具有吸附作用的物质称为吸附剂，被吸附的物质称为吸附质。分子筛就是一种具有均一微孔结构的高效能，高选择性的固体吸附剂。分子筛能使比其小的分子通过孔，吸附到孔穴内部，而把比其孔径大的分子排斥在外，根据此特性就可以在石油化工过程中选择合适孔径的分子筛作为催化剂，便能得到较高纯度的目的产物。要研究分子筛催化剂的性质，就必须研究它的吸附性能。由于分子筛能够吸附小于其孔径的气体分子，从而对它进行吸附量的测定。

### 三、实验方法

吸附量的测定一般有静态法和动态法两种，静态法是使吸附剂和吸附质在吸附系统中达到静态平衡，然后测定并计算其相应的吸附量，如前述的四氯化碳法测定孔容积就是静态法。动态法就是使吸附质处于流动状态，在达到动态平衡后测得吸附量。本实验，

采用分子筛(孔径约  $3-10 \text{ \AA}$ )做吸附剂，用正己烷(直径  $4.9 \text{ \AA}$ )或环己烷(直径  $6.1 \text{ \AA}$ )做吸附质，在常压和  $25^\circ\text{C}$  下利用氮气做载气，携带一定分压的吸附质的蒸气，氮气通过饱和器携带出吸附质的饱和和蒸气同另一路稀释氮气流相混合，控制一定的流速通过被测样品，混合气流中吸附质的相对压力可按下式计算：

$$\frac{P}{P_s} = \frac{V_1}{V_1 + V_2(1 - P_s / P_a)} \dots\dots(1)$$

其中 P—吸附质分压/ mmHg

Pa—大气压/ mmHg

$P_s$ —25℃下吸附质的饱和蒸气压/ mmHg

$V_1$ —通过吸附质饱和蒸气层的氮气流速/  $\text{mlmin}^{-1}$

$V_2$ —稀释的氮气流速/  $\text{mlmin}^{-1}$

调节 $V_1$ 和 $V_2$ 就可以控制吸附平衡时的相对压力，测定时可根据所需要的相对压力选择适当的流速。如果确定吸附质的蒸气分压 $P$ ，则在一定温度下， $P / P_s$ 和 $P / P_a$ 均为已知数，则(1)式可改为

$$V_1 = KV_2 \cdots \cdots (2)$$

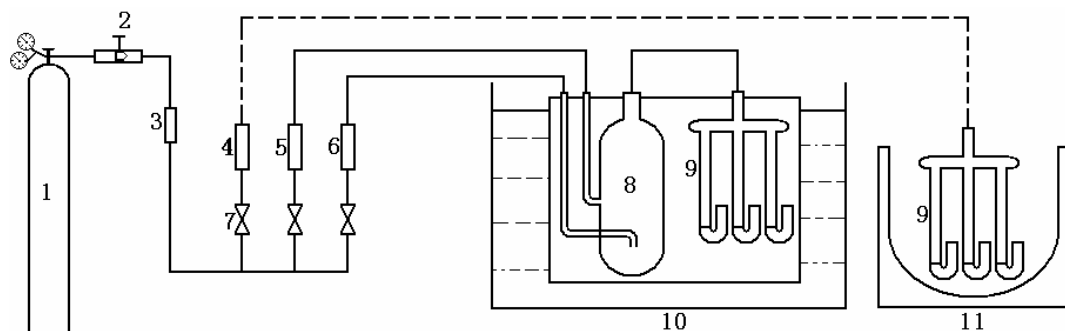
式中 $K$ 对于某一种吸附质在一定温度和压力下是常数。

选择适当的流速 $V_1$ ，就可以确定相应的流速 $V_2$ ， $V_2$ 随 $V_1$ 呈线性关系变化。当相对压力一定时，与之相应的平衡吸附量也是一定的，所以，根据需要只要确定分压 $P$ ，便可以测出吸附剂的吸附量。且由(1)式可算出 $V_1$ 和 $V_2$ 的比例关系；从而既可确定 $V_1$ 和 $V_2$ 的数值。

#### 四、实验装置及实验步骤

##### 1 实验装置

实验装置如图 1 所示。



- 1 氮气瓶    2 减压阀    3 干燥管    4 脱附用的氮气转子流量计  
5 稀释氮气的转子流量计    6 带饱和蒸汽的转子流量计  
7 微调阀    8 饱和器    9 样品管    10 超级恒温槽    11 电热套

图 1 动态吸附法装置流程图

图中实线为吸附线路，虚线为脱附线路。

吸附是在一定温度下进行的，所以实验时饱和器和样品管均需放在超级恒温槽中进行恒温操作。样品在吸收前需先进行脱附，将氮气通过转子流量计，进入放在电热套里的样品管对样品进行脱附，脱附后的样品管接上饱和器放入恒温槽空筒进行吸附。

##### 2 实验步骤

(1)将待测样品装在坩埚里放在马福炉中在 500℃下烧 3 小时后取出，放在干燥器中冷至室温待用。

(2)饱和器中装入待吸附的吸附质，然后试漏，首先将氮气瓶打开，扭开转子流量计 4, 5, 6, 分别堵住出口，如流量计浮子落底，说明不漏，否则需用肥皂沫检漏。

(3)称取样品，每管装样 0.2 克左右，准确至万分之二。

(4)将脱附用的氮气转子流量计调至 30~50 毫升左右。

(5)把称好的已装入样品的样品管，放到电热套中加热到 400℃，在氮气吹扫半小时



后取出冷至室温再称重。

(6)调节恒温槽水温，使之控制在 25℃。

(7)关闭转子流量计 4，调节转子流量计 5，6 按(1)式先计算的 $V_1$ 和 $V_2$ 流量，把样品管放入恒温槽空洞内，开始吸附。

(8)吸附两小时后称重，再接上吸附 20 分钟后再称重，如重量不变既认为吸附达到平衡。

## 五、数据处理

吸附量的计算：

$$a = \frac{W - W_o}{W_o} \times 100\% \dots\dots (3)$$

式中 a——吸附量

$W_o$ ——样品脱附后的重量(克)

$W$ ——样品吸附后的重量(克) 按(3)式算出的吸附量，即为 100 克催化剂样品吸附的吸附质克数，吸附量的相对误差在 5%以内为合格。

## 六、思考题

- 1、固体表面吸附的原理是什么？
- 2、为什么要在动态下测定吸附量？
- 3、动态法与静态法的区别是什么？

# 实验五 石脑油热裂解制烯烃

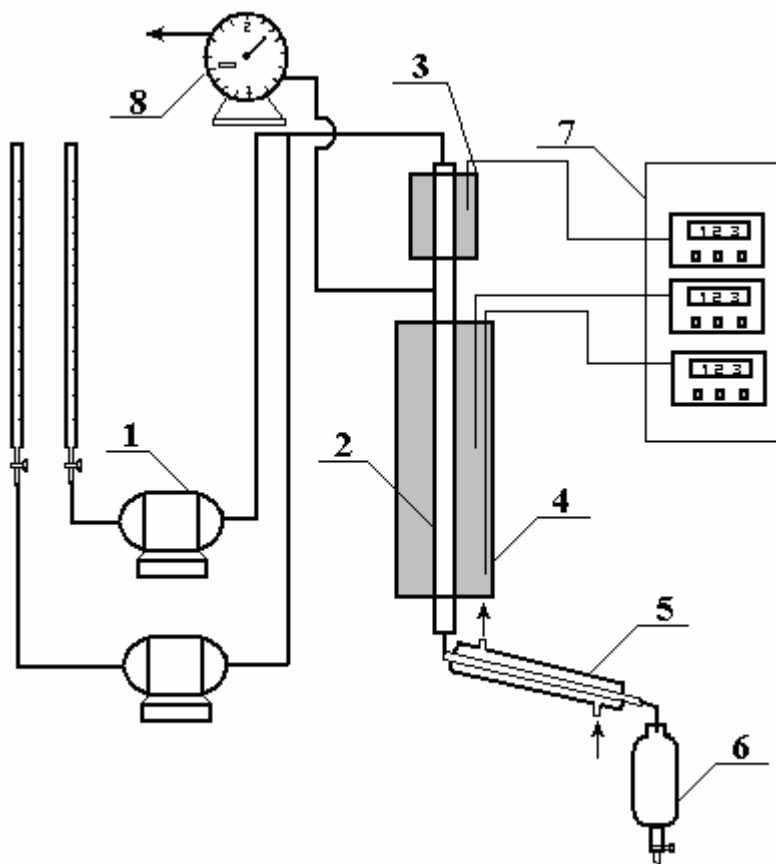
### 一、实验目的:

- 1、学习小型管式裂解炉操作控制及实验方法。
- 2、学会进行物料恒算及数据处理。
- 3、学会和了解气体混合物的分析测试方法。

### 二、实验原理:

石脑油是含 4~15 个碳原子的饱和烃，在高温下不稳定，极易发生碳—碳键断裂和碳—氢键断裂的裂解反应，生成低分子量的烷烃、烯烃、氢和二氧化碳等，其主要成份含甲烷、氢、乙烯、乙烷、丙烯、丙烷、丁烷、异丁烯、戊烯、二氧化碳、焦油及焦炭等。

### 三、实验装置: (见下图)



- |          |           |          |
|----------|-----------|----------|
| 1—进料计量泵  | 2—裂解炉管    | 3—预热段加热炉 |
| 4—反应段加热炉 | 5—冷凝管     | 6—接收瓶    |
| 7—温控显示   | 8—湿式气体流量计 |          |

石脑油裂解制烯烃实验装置图

### 四、实验操作步骤:

- 1、检查实验装置安装合理后，向加料器中分别加入石脑油及蒸馏水。
- 2、进行系统试漏，待无漏气后，仔细检查反应器电器加热部分，把控温指针定在予定的温度刻度上，调整好测试指针的零点位置（室温位置）。

3、打开放空阀，将尾气管通到室外，备好三个集气袋。

4、开冷却水，接通电源，开始升温，尽量控制反应器内温度，接近出口处要高。

5、待温度升至 400~500℃时开始以 0.5 毫升/分的速度向反应器内滴加蒸馏水，当温度达到 760℃时维持以上加水速度。以 0.5 毫升/分的速度开始滴加石脑油，同时记录蒸馏水、石脑油及流量计的初读数，放尽气液分离器中的水、以备进行物料衡算。

6、控制恒定的加料速度，待炉温缓慢上升时，分别在 760~780℃、780~80℃、800~820℃用集气袋取三个样品，取样完毕停加石脑油，同时记录蒸馏水、石脑油、气体流量计的读数，用已称量的容器盛放气液分离器中的焦油和水，并进行称量（用分液漏斗分离后再分别称量）。

7、以上操作完毕后先切断加热电源，继续滴加蒸馏水，待炉温降至 100℃以下时，再停止加蒸馏水，停冷却水，检查整理环境，准备进行裂解气分析。

五、裂解气的分析：用气相色谱进行分析。

六、数据记录及处理

1、整理好原始记录

2、列出物料平衡表（焦炭和损失为一项）

物料平衡记录表

进料量			出料量			
原 料 油	起始刻度		气 体 量	流量计始读数		
	停止加料刻度			流量计终读数		
	进料体积			气体总量		
	原料油比重					
	进料重量					
蒸 馏 水	起始刻度		液 体 量	焦油重		
	停止加料刻度			水重		
	进料体积			总量(g)	进量	出量

3、计算几个主要指标：油水比、进料速度、停留时间、损失率、气体产率、焦油产率、烯烃的收率。

计算公式：

$$\tau = \frac{V_{\gamma}}{\left(\frac{W}{18} \times 22.4 + V\right) \frac{273+t}{273}}$$

式中： $\tau$ —停留时间

$V_{\gamma}$ —反应器的体积 / L (长 850mm、内径 21mm)

$W$ —加水量 / L · S<sup>-1</sup>

$V$ —产气量 / NL · S<sup>-1</sup>

$t$ —反应温度 °C

$$V_{\text{干}} = V_{\text{湿}} R \frac{P^0 - P}{1.033} \frac{273}{273+t}$$

式中： $V_{\text{湿}}$ —湿式流量计读数 / L

$R$ —湿式流量计的校正系数

$P^0$ —实验当天的大气压力 / kg · cm<sup>2</sup>

$P$ —湿式流量计温度下水的饱和蒸汽压 / kg · cm<sup>2</sup>

$t$ —湿式流量计的温度 / °C

$V_{\text{干}}$ —在标准状态下干燥裂解气的体积 / L

## 七、思考题

- 1、影响热裂解的设备参数和工艺参数有那些？
- 2、温度是如何影响热裂解反应的收率、转化率和选择性的？
- 3、气相色谱的原理是什么？

## 实验六 乙苯脱氢制苯乙烯

石油化工中的脱氢反应是屡见不鲜的，而较具代表性的一种就是乙苯催化脱氢，它是生产苯乙烯的主要手段之一。本实验就是在实验室中用绝热式反应器模拟工业中乙苯脱氢的工艺及过程。

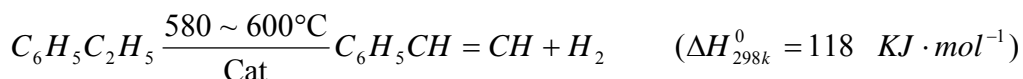
### 一、实验目的

- 1、了解乙苯脱的工艺流程和反应过程，学会使用工艺实验中常用的仪器、仪表、设备。
- 2、学会工艺操作条件的控制方法及原理。
- 3、掌握空速、转化率、选择性及收率等概念，并学会正确取好数据，并加以计算。

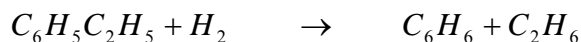
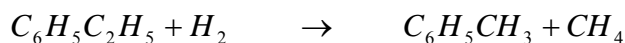
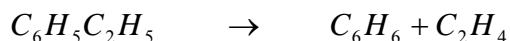
### 二、实验原理

乙苯在氧化铁系催化剂（ $Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - K_2O$ ）存在下于 580~600℃发生脱氢反应。

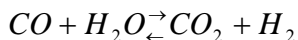
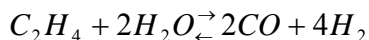
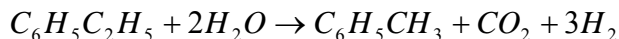
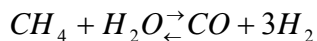
主反应：



副反应：



在水蒸汽存在下还能发生下列转换反应：



此外还有芳烃缩合及苯乙烯聚合等副反应发生，生成焦油和焦碳，也可能发生深度裂解，生成碳和 $H_2$ 。

为抑制副反应，提高苯乙烯的收率，必须选择最佳的工艺条件。本实验根据设备情况和所采用的催化剂活性，工艺条件控制如下：

予热温度：400℃；

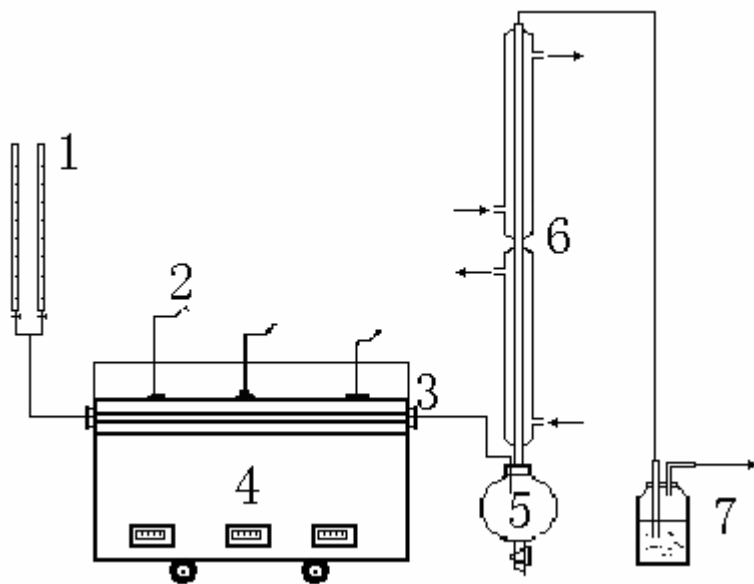
反应温度：580~600℃；

水进料速度：0.75ml/min；

乙苯进料速度：0.5ml/min；

催化剂：50ml。

### 三、实验装置



1—加料器      2—热电偶      3—管式反应器  
4—电加热炉    5—汽液分离器    6—冷凝器    7—洗气瓶

### 四、实验操作步骤

- 1、检查实验设备及电路无误后，装入乙苯及蒸馏水。
- 2、检查系统的密封性，待基本无漏气现象后，开冷却水，接通电源，使反应器的预热段、反应段逐步升温至预定的温度。
- 3、当予热段达到  $300^{\circ}\text{C}$ ，反应段达到  $400^{\circ}\text{C}$  时，以  $0.75\text{ml}/\text{min}$  的进料速度滴加蒸馏水，同时将反应段温度升至  $500^{\circ}\text{C}$ ，恒温活化催化剂 3 小时。
- 4、活化后将反应段升至  $560^{\circ}\text{C}$ ，开始以  $0.5\text{ml}/\text{min}$  的速度滴加乙苯。待温度及反应都稳定后可开始取样：先放尽汽液分离器中的物料，同时记录水和乙苯加料器的初读数。取样时间 10~15 分钟。取样结束后，迅速放出汽液分离器中的物料，同时记录水和乙苯加料器的终读数。
- 5、分别称量产品中油相和水相的质量，以便进行物料衡算。
- 6、用阿贝折光仪测定产品中油相的折光指数，查附表得苯乙烯含量。
- 7、重复以上操作，每个温度点至少取两组数据，在  $560\sim 660^{\circ}\text{C}$  之间取 4 个以上反应温度的物料数据。
- 8、实验结束后关闭加热电源，停止加乙苯，待反应段温度降至  $100^{\circ}\text{C}$  以下时，再停止滴加蒸馏水，关冷却水。

### 五、实验原始记录及数据处理

#### 1、工艺参数记录

$$\gamma_{\text{乙苯}} = \quad \quad \quad \text{g/ml}$$

序号	反应时间 (min)	予热段温度 (°C)	反应段温度 (°C)	水滴加速度 ml/min	乙苯滴加速度 ml/min

## 2、物料平衡表（均以克为单位）

序号	蒸馏水重	乙苯重	合计	油层重	水层重	合计	损失

## 3、实验结果表

序号	反应温度 (°C)	折光指数 $\eta_D^{25^\circ\text{C}}$	苯乙烯含量%	乙苯转化率%	苯乙烯收率%

\*注：在计算乙苯转化率和苯乙烯收率时，可认为产品油相中只有乙苯和苯乙烯。

## 4、绘反应温——苯乙烯含量的关系曲线。

## 五、思考题：

- 1、脱氢反应的反应温度为什么都较高？
- 2、滴加蒸馏水的目的是什么？滴加速度对反应有何影响？
- 3、乙苯的滴加速度对反应有什么影响？为什么与水的滴加速度成一定比例？
- 4、温度对乙苯的转化率和苯乙烯收率各有何影响？
- 5、为什么对催化剂进行活化处理？

附表 乙苯脱氢反应混合液折光指数与苯乙烯含量的关系。

$\eta_D^{25^\circ C}$	苯乙烯 %	$\eta_D^{25^\circ C}$	苯乙烯 %	$\eta_D^{25^\circ C}$	苯乙烯 %	$\eta_D^{25^\circ C}$	苯乙烯 %
1.5012	16	1.5118	37	1.5224	58	1.5329	79
1.5017	17	1.5123	38	1.5229	59	1.5334	80
1.5022	18	1.5128	39	1.5234	60	1.5339	81
1.5027	19	1.5130	40	1.5239	61	1.5344	82
1.5032	20	1.5139	41	1.5244	62	1.5349	83
1.5037	21	1.5140	42	1.5249	63	1.5254	84
1.5042	22	1.5149	43	1.5254	64	1.5359	85
1.5047	23	1.5154	44	1.5259	65	1.5364	86
1.5052	24	1.5159	45	1.5264	66	1.5369	87
1.5057	25	1.5164	46	1.5269	67	1.5374	88
1.5062	26	1.5169	47	1.5274	68	1.5379	89
1.5067	27	1.5174	48	1.5279	69	1.5385	90
1.5072	28	1.5179	49	1.5284	70	1.5390	91
1.5077	29	1.5184	50	1.5289	71	1.5396	92
1.5082	30	1.5189	51	1.5294	72	1.5401	93
1.5087	31	1.5194	52	1.5299	73	1.5409	94
1.5092	32	1.5199	53	1.5304	74	1.5412	95
1.5097	33	1.5204	54	1.5309	75	1.5417	96
1.5102	34	1.5209	55	1.5314	76	1.5423	97
1.5108	35	1.5214	56	1.5319	77	1.5429	98
1.5113	36	1.5219	57	1.5324	78	1.5433	99
						1.5439	100

折光指数换算公式：

$$N_D^{25^\circ C} = N_D^{t^\circ C} + (t - 25) \times 0.0005$$

$N_D^{25^\circ C}$ ：25℃时被测物的折光指数

$N_D^{t^\circ C}$ ：t℃时被测的折光指数

## 实验七 甲苯歧化动力学数据测定



## 一、目的要求

1. 了解流动微型积分反应器的基本原理和特点，熟悉装置流程及操作方法。
2. 学会动力学实验数据的取得和处理方法，测定某一特定温度下分子筛催化剂上甲苯歧化反应的速度常数及对甲苯的反应级数。
3. 测定不同温度下的速度常数并求出反应活化能。

## 二、基本原理

反应动力学实验可以测定反应速度以及各种因素对反应速度影响的规律性。在多相催化反应动力学研究中，反应速度对于了解催化剂活性和选择性、设计反应器以及选择合理的反应条件都是重要的依据。动力学的规律性又能帮助我们去探讨反应机理。

研究多相催化反应动力学可以采用多种方法。目前常用的有循环流动法和直流流动法。循环流动法微分反应器，又称无梯度反应器。此法的优点，为能够消除催化剂床层内的温度和浓度梯度，使实验的准确性提高；可以从分析原料和产物的组成，直接求出反应速度的微分形式。但是该法设备结构复杂，在需要单独改变某一组分浓度时，较为困难，并且改变条件后达到稳定操作需要的时间较长。

直流流动法的特点是使反应组分连续通过催化反应器，分析催化反应器前、后混合物组成，以研究反应速度与温度、反应产物组成与空速等的关系，得出动力学方程。该法与循环流动法相比，具有设备结构简单，改变浓度方便，能准确的测定浓度对反应速度的影响等优点。在直流流动法中，又分为微分反应器和积分反应器两种。直流微分反应器，装填催化剂量很少，反应器进出口反应物转化率变化微小。它的实验数据处理较简单所得动力学方程式的指数较准确，每次实验可得到动力学曲线上的一个点。但是对于直流微分反应器的分析要求相当高，否则误差就大。直流积分反应器即流动式固体床反应器，一般采用大量的催化剂，转化率较高，反应物沿催化剂床层纵向有较显著的浓度梯度，积分反应器设备结构简单，分析结果比较准确，接近于工业反应器。其缺点是由于转化率较高而产生的热效应较大，床层难于维持恒温，并且不能直接求得反应速度，而要通过图解微分法方能求得。因此积分反应器的数据处理比较复杂。本实验是采用流动微型积分反应器，装入催化剂 1 克。实验时改变甲苯流量，测定转化率，按  $x_A - W/F$  作图 1：

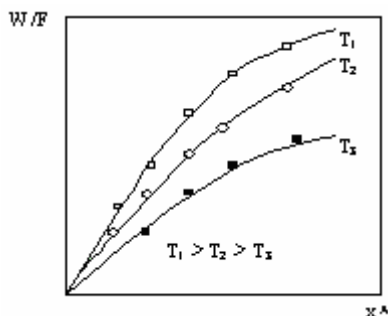


图 1 积分反应器的等温线形状

取催化剂床层一微层作反应组分，A 的物料衡算，有：

$$r_A dW = F dx_A \quad \text{或} \quad r_A = \frac{dx_A}{d(W/F)}$$

可见这些等温线上的斜率就代表该点的反应速率。

### 三、设备与装置

实验流程如图 2 所示。

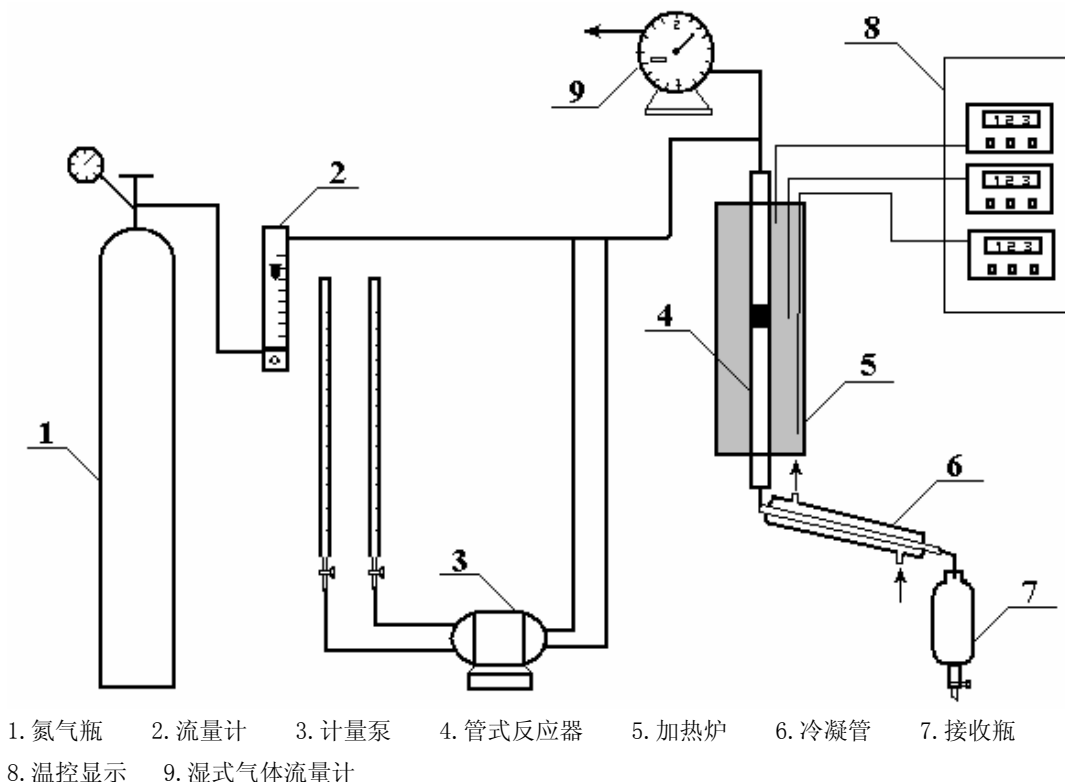


图 2 甲苯歧化动力学试验装置图

本实验采用内径为  $\phi 5\text{mm}$  不锈钢制微型积分反应器。原料甲苯用无梯度计量泵连续送入反应器顶部汽化段，汽化后与稀释气体  $\text{H}_2$  (或  $\text{N}_2$ ) 混合均匀并入反应器与催化剂接触进行反应。反应后的物料，自反应器底部排出后，进入浸于  $-195^\circ\text{C}$  液氮中的收采瓶中，烃类被冷凝，取样并用色谱仪进行分析。未冷凝的气体用皂膜流速计准确测定其流速。反应器用电炉加热，并用 ZK-1 可控硅电压调整器和自动温度控制器来控制。稀释气体由钢瓶出来，经硅胶及分子筛脱水净化，用稳流阀及转于流量计调节其流量。

### 四、实验步骤

1. 为了消除内扩散影响，首先把催化剂研磨，取 60~80 目筛分做为试验用催化剂样品。准确称取 1 克催化剂样品，装入反应管中。反应管上、下层装入的惰性物可以选用石英砂、小玻璃球或 6201 担体，催化剂必须位于炉子的恒温区域内。然后，按流程图 2 装好并与各管路接好，并要做到密封。

2. 催化剂活化或者再生。当用新催化剂时，必须在 550°C 并在 H<sub>2</sub> 气流(采用空气或者 N<sub>2</sub> 气也可)中活化 2 小时。然后，用 N<sub>2</sub> 气吹扫并调整到所规定的试验条件下加料试验。催化剂使用一段时间后，要用空气再生。再生前，先用 N<sub>2</sub> 气吹扫 10 分钟，然后在 550°C 通空气再生半小时，试验前，再用 N<sub>2</sub> 吹扫 10 分钟。

3. 稳定操作后，要按时记录；并取样分析。其中包括反应温度、加料速度、稀释气体量以及冷阱回收量，并要及时对液体产物进行分析

4. 动力学实验是在常压、某一特定温度和氢、烃分子比等条件下，改变甲苯进料速度，测定不同停留时间[W / F]时的产品组成。因此，要求操作条件必须稳定、准确。

## 五、实验注意事项

1. 动力学实验，必须首先排除内、外扩散对反应速度的影响，使其在动力学控制区内进行。当气体线速大于 4.5m / min 时，可排除外扩散影响；出当催化剂颗粒小于 550 μ m 时，可以排除内扩散影响。

2. 动力学实验，必须在催化剂活性稳定区域内进行。因此，动力学实验前还必须对催化剂的活性稳定性进行考察。

3. 为了使催化剂床层横截面上气流分布均匀，一般要求床层直径 D 与催化剂粒度 d 之比应为 6~12，床层长度 L 应比直径 D 大 10 倍以上。

4. 每一组实验中，只能改变一个参数。

5. 动力学实验中，每隔一定时间，按规定的标准条件，进行重现实验，以观察催化剂活性变化。当发现活性减小时，要进行再生或者更换新的催化剂。

6. 在实验过程中，要保持各项操作条件的稳定，并要经常检查设备管道接头处是否漏气。

## 六、数据处理

### 1. 数据处理公式

$$\text{平均重量空速} = \frac{\text{甲苯进料速度 (克/时间)}}{\text{催化剂 (克)}} = \frac{F}{W} (\text{时间})^{-1}$$

$$\text{甲苯转化率} = \frac{\text{原料中甲苯量} - \text{液体产品中甲苯量}}{\text{催化剂 (克)}} \times 100\%$$

$$\text{氢烃分子比} = \frac{\text{氢气的分子流量}}{\text{烃的分子流量}}$$

$$\text{歧化率} = \frac{\text{液体产物中二甲苯量} X}{\text{液体产物中苯量} B}$$

$$\text{对二甲苯选择性} = \frac{\text{液体产物中对二甲苯量}}{\text{液体产物中混合二甲苯量}} \times 100\%$$

### 2. 幂函数速度方程

(1). 用所测数据的假反应时间  $W/F$ , 对甲苯分子分数  $(1-x)$  作图, 再用图解微分法求得瞬时速率。参考图 3。

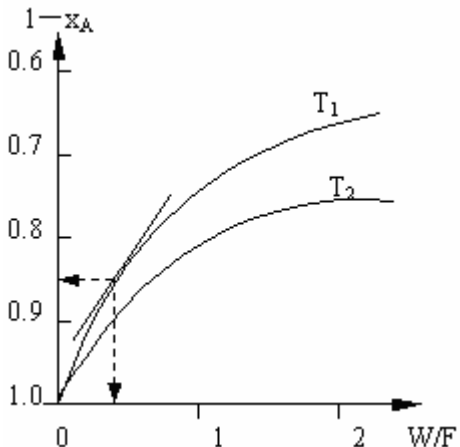


图 3 图解微分法求瞬时速率

(2). 由  $r_A = k(1-x_A)^n$  以  $\lg(1-x_A)$  为横座标,  $\lg(r_A)$  为纵座标, 作图 4。

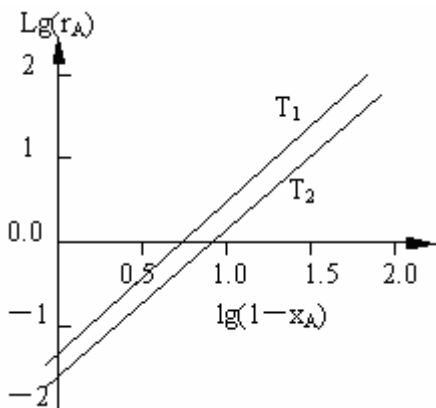


图 4 图解法求速率常数

直线的斜率为反应级数  $n$  而截距为  $\lg k_1$ ,  $\lg k_2$ , 则分别求出  $T_1$  及  $T_2$  下的反应速度常数  $k_1$  和  $k_2$ , 由阿累尼乌斯方程求得活化能  $E$ 。

### 七、思考题

- 1、动力学数据测定的意义?
- 2、影响测定精度的因素有哪些?
- 3、如何确定空速?

## 实验八 停留时间分布测定实验

## 一、实验目的

1. 掌握用脉冲示踪法测定停留时间分布及数据处理方法；
2. 了解多级混合釜模型的特性。

## 二、实验原理

在连续流动反应器中，由于反应物料的返混以及在反应器内出现的层流，死角，短路等现象，使得反应物料在反应器中的停留时间有长有短，即形成停留时间分布，影响反应进程和最终结果。测定物料的停留时间分布是描述物料在反应器内的流动特性和进行反应器设计计算的内容之一。

停留时间分布可以用停留时间分布密度函数  $E(t)$  和停留时间分布函数  $F(t)$  来表示，这两种概率分布之间存在着对应关系，本实验只是用冲脉示踪法来测定  $E(t)$ ，利用其对应关系也可以求出  $F(t)$  来。函数  $E(t)$  的定义是：在某一瞬间加入系统一定量示踪物料，该物料中各流体粒子将经过不同的停留时间后依次流出，而停留时间在  $[t, t+dt]$  间的物料占全部示踪物料的分率为  $E(t) dt$ 。根据定义， $E(t)$  有归一化性质：

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1.0$$

$E(t)$  可以用其它量表示为

$$E(t) = (Q_0 / M) \cdot C(t) \quad (2)$$

其中： $Q_0$ —主流体体积流量

$M$ —示踪物量

$C(t)$ — $t$  时刻流出的示踪物浓度。

对  $E(t)$  函数，有两个重要的概念，数学期望  $\bar{t}$  和方差  $\sigma_t^2$ ，它们分别定义为  $E(t)$  对原点的一次矩和二次矩。数学期望也就是平均停留时间  $\bar{t}$ 。

当实验数据的数量大，且所获的样品是瞬间样品，即是相应于某时刻  $t$  下的样品，则：

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N E(t_i) \Delta t_i} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i C_{Ai} \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N C_{Ai} \Delta t_i} \quad (3)$$

以及

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N E(t_i) \Delta t_i} - \bar{t}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 C_{Ai} \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N C_{Ai} \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (4)$$

式中， $\Delta t_i$  是两次取样的时间间隔。若等时间间隔取样，则：

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i C_{Ai}}{\sum_{i=1}^N C_{Ai}} \quad \sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^N t_i^2 C_{Ai}}{\sum_{i=1}^N C_{Ai}} - \bar{t}^2 \quad (5)$$

当所获的样品是瞬间样品，实验点 10~20 个时，则：

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (t_{i+1} + t_i)(C_{Ai+1} + C_{Ai})(t_{i+1} - t_i)}{2 \sum_{i=1}^{N-1} (C_{Ai+1} + C_{Ai})(t_{i+1} - t_i)} \quad (6)$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (t_{i+1} + t_i)^2 (C_{Ai+1} + C_{Ai})(t_{i+1} - t_i)}{4 \sum_{i=1}^{N-1} (C_{Ai+1} + C_{Ai})(t_{i+1} - t_i)} - \bar{t}^2 \quad (7)$$

若等时间间隔取样， $(t_{i+1} - t_i) \equiv const.$ ，则：

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (t_{i+1} + t_i)(C_{Ai+1} + C_{Ai})}{2 \sum_{i=1}^{N-1} (C_{Ai+1} + C_{Ai})} \quad (8)$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (t_{i+1} + t_i)^2 (C_{Ai+1} + C_{Ai})}{4 \sum_{i=1}^{N-1} (C_{Ai+1} + C_{Ai})} - \bar{t}^2 \quad (9)$$

对于恒容稳定流动系统有：  $\bar{t} = \frac{V_R}{v_0} = \tau$  (10)

为了方便常用对比时间  $\theta = \frac{t}{\tau}$  来代换  $t$ ，经这样变换后，有以下换算关系：

$$E(\theta) = \tau E(t) \quad (11)$$

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_t^2}{\tau^2} \quad (12)$$

对全混流  $\sigma_{\theta}^2 = 1$

对平推流  $\sigma_{\theta}^2 = 0$

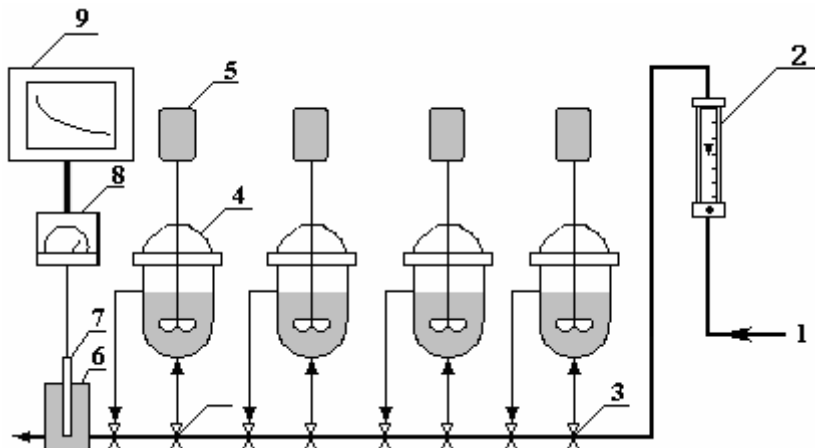
对一般情况  $0 < \sigma_{\theta}^2 < 1$

可见用  $\sigma_{\theta}^2$  来评价反应器内的流动状态比较方便，一般可将实际反应器当作多级串联釜模型加以描述，并认为每级为一全混流反应釜，各级存料量相等，级间无返混。对多级全混釜有：

$$N = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (13)$$

N 为串联全混釜的个数。前面所列的其它数学关系对多级串联釜也成立。

### 三、实验装置



1. 水源； 2. 转子流量计； 3. 三通； 4. 反应釜； 5. 电动搅拌机  
6. 电极槽； 7. 电极； 8. 电导率仪； 9. 记录仪

实验装置示意图

### 四、实验步骤：

1. 预先配制饱和的 KCl 水溶液。将纯水打入储水槽。
2. 开启阀门使水流只通过一个反应釜。
3. 启动搅拌马达，将各釜内的转速调整一致，调整纯水流量  $Q_0 = \quad \text{ml} / \text{min}$
4. 调整电导仪至适当的档位，测量纯水的电导率，稳定后接通记录仪

5. 用注射器，将饱和的 KCl 溶液迅速注入主流体纯水中，从记录仪中记下 KCl 被逐渐排代后，剩余溶液的浓度曲线。

6. 当曲线回到基线位置时(纯水时位置)，第一组(单釜)实验结束，快速切断反应釜的进出水流，记下釜内的存液量  $V = \quad \text{ml}$

7. 开启有关阀门使水流分别通过二个釜，三个釜，四个釜，并重复以上步骤，分别在记录仪上画出有关曲线。

#### 五、数据处理：

1. 将所得结果分成若干段，每段时间间隔相同，按下表格式，将实验结果整理并填入。并作出  $E(t) \sim t$  曲线

<b>t min</b>
$C(t) \times 10^3 \text{g/ml}$
$E(t) \text{min}^{-1}$
<b>t min</b>
$C(t) \times 10^3 \text{g/ml}$
$E(t) \text{min}^{-1}$

2. 求数学期望  $\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^N t_i E(t_i) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^N E(t_i) \Delta t_i}$  与平均停留时间  $\tau$  比较。

3. 求变量  $\theta$  的方差  $\sigma_\theta^2$ ，说明对平推流和全混流的偏离情况。

4. 使用  $\sigma_\theta^2$  求级数  $N$ ，与串联釜的个数比较。

#### 六、思考与讨论

1. 从所得结果，解释对理想情况偏离的产生原因？
2. 思考研究停留时间分布在化学工程中有什么实际意义？
3. 选择氯化钾作示踪剂的优点有哪些？



## 实验九 共沸精馏—用苯作共沸剂制备无水乙醇

对于能形成共沸物的混合溶液来说，普通的精馏方法是很难进行分离的。例如：乙醇—水溶液，因为乙醇同水形成了共沸物。在常压下，共沸组成为 4.43%的水，95.57%的乙醇。共沸点为 78.15℃。即当乙醇—水溶液浓度为 95.6%时，溶液的汽液相组成（平衡组成）相等。这就无法用普通精馏的方法将乙醇溶液再浓缩，即得不到纯度高于 95.6%的乙醇。但我们可根据共沸精馏的原理。选择一个好的共沸剂，使之与水 and 乙醇形成三元共沸物，从而达到分离目的，即可得到无水乙醇。

表 1 列举了常压下几种共沸剂与乙醇、水形成三元共沸物的特性。

表 1 三元共沸物特性表

组分			各纯组分沸点			三元共沸点 (°C)	共沸物组成 wt%		
1	2	3	1	2	3		1	2	3
乙醇	水	苯	78.3	100	80.2	64.85	18.5	7.4	74.1
乙醇	水	乙酸乙酯	78.3	100	77.15	70.23	8.4	9.0	82.6
乙醇	水	甲苯	78.3	100	110.7	74.55	—	—	—
乙醇	水	三氯甲烷	78.3	100	61.15	55.5	4.0	3.5	92.5

在表 1 所列共沸剂中（组分 3），以苯应用最早、最广。虽然目前有被三氯甲烷和乙醇乙酯取代的趋势，但本实验考虑到苯作共沸方法成熟，现象明显，数据较全，故用苯作共沸剂制无水乙醇。

### 一、实验目的

1. 巩固并加深理解课堂所学的共沸精馏的有关内容，着重掌握选取共沸剂并用加共沸剂的方法进行分离的原理和方法。
2. 熟悉实验室的精馏设备和操作方法。
3. 熟练运用三元相图表示溶液各组成的变化过程。

### 二、实验原理

乙醇（A）、水（W）、苯（B）三者之间可以形成一个三元共沸物，现将它们之间存在的共沸物情况列于表 2。

表 2 乙醇、水、苯之间存在共沸物的情况

共沸物	共沸点 (°C)	共沸物组成		
		A	W	B
乙醇—水（二元）	78.15	95.57	4.43	—
苯—水（二元）	69.25	—	8.83	91.17
乙醇—苯（二元）	68.24	32.37	—	67.63
乙醇—水—苯（三元）	64.85	18.5	7.4	74.1

当添加适当数量的苯于工业乙醇中蒸馏时，则乙醇—水—苯三元共沸物首先馏出，其次为乙醇—苯二元共沸物，无水乙醇最后留于釜底，其蒸馏过程以图 1 说明。

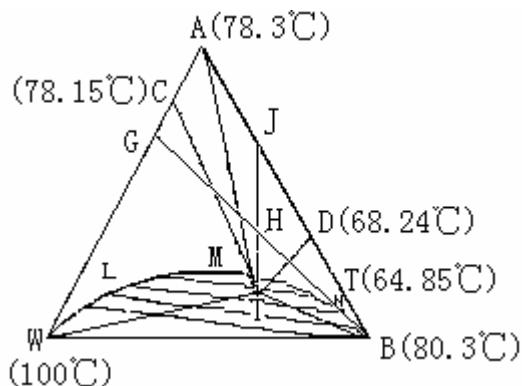


图 1 乙醇—水—苯三元相图

正三角顶点 A、W、B 分别表示乙醇，水和苯纯物质。T 点为 A—W—B 三元共沸物组成，C 点表示 A—W 二元共沸物组成，D 点表示 A—B 的二元共沸组成，E 点为 W—B 的二元共沸组成。曲线 LNM 为饱和和溶解度曲线，该线以下为两相共存区，系线两端表示两相组成。该曲线受温度的影响而上下移动。

设以 95% 的乙醇为原料（图 1 中 G 点），加入共沸剂，各组成顺 GB 线变化，设结果得组成为 H 的混合物。蒸馏时，若塔足够高，则三元共沸物先馏出（64.85°C），组成为 T 点组成。而釜中残液的组成沿 THJ 线向 J 点移动。当达到 J 点时，残液中已无水分塔顶温度升高到 68.2°C，馏出 A—B 二元共沸组成（组成为 D 点所示），残液组成沿 JA 线向 A 点移动，蒸馏温度达到 78.3°C 时，塔底残液即为无水乙醇。

由图 1 所示，H 点表示最初塔釜混合物的组成，若加苯后使其组成正好在 AT 线与 GB 线的交点处（H 点），则三元共沸物馏出后，残液变成纯乙醇，此时的共沸剂用量为理论共沸剂用量，但实际操作时宜于添加稍过量的苯，使脱水完全。

首先馏出的大部分为三元共沸（其总组成为 T 点所示），冷凝后分为两相，一相以苯为主，称苯富相；一相以水为主，称水富相。一般可利用分相器分层将苯相回流，水相采出，使共沸剂不至浪费，也可使精馏时间缩短。但本实验为便于分析计算，未采用分相回流，而是混相回流。继三元共沸后，馏出物为均相的二元共沸物（组成为 D 点所示）。

### 三、实验药品、设备用仪器

#### 1. 药品

工业乙醇（约含 95% 乙醇，5% 水）。

苯：分析纯，含苯 99.5%。

#### 2. 设备及仪器

- (1) 镀水银真空夹套玻璃精馏一套，内装不锈钢网状填料
- (2) 1000ml 三口蒸馏烧瓶 1 个。
- (3) 1000ml 电加热套 1 个。
- (4) 2KVA 调压器 1 台。
- (5) 阿贝折光仪 1 台。

(6) 超级恒温水浴 1 台。

(7) 秒表 2 块。

### 3. 实验装置图

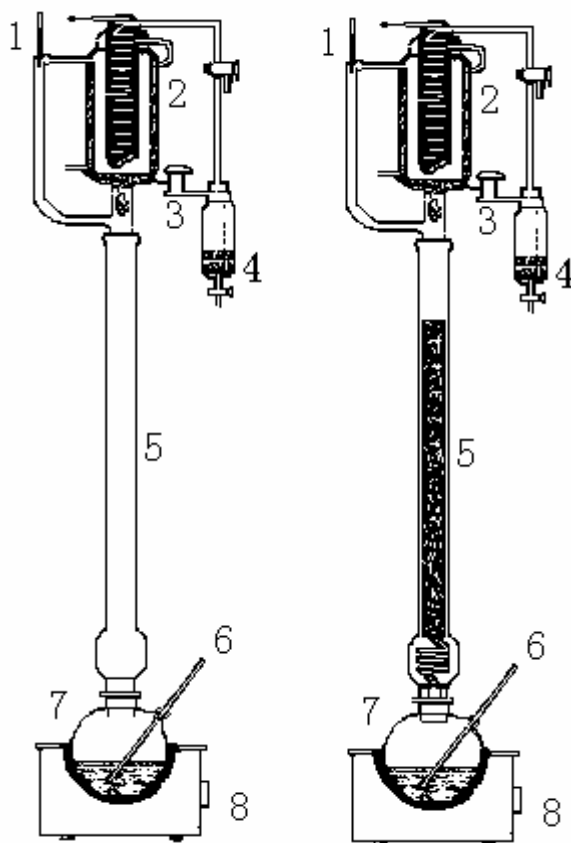


图 2 精馏塔装置图

1. 塔顶温度计 2. 精馏头（冷凝器） 3. 出料阀 4. 接收瓶  
5. 精馏塔（内装填料） 6. 塔底温度计 7. 三口烧瓶（再沸器） 8. 电热套

### 四、实验操作步骤

#### 1. 原料配制

称取 95%乙醇 100 克，加苯量计算：

100 克 95%乙醇中含水 5 克，按馏出物为三元共沸物计，将 5 克水完全脱除需加苯：

$$5 \times \frac{74.1}{7.4} = 50.1 \text{ 克，为保证水脱除彻底，使苯量略为过量，故加苯 54 克。即原料中：乙}$$

醇 95 克，水 5 克，苯 54 克。

#### 2. 实验操作

(1) 将原料加入釜中，先开塔顶冷却水，再开塔釜电加热设备。

(2) 从塔顶见液体滴下起，全回流 20 分钟，然后以回流比  $R=10$  出料，注意观察塔

顶温度变化及馏出液分层情况。

(3) 当塔顶温度略有升高，塔顶馏出物由混浊（分层）变为清晰时（不分层），更换出料接收瓶，并加大回流比，使  $R=13\sim 15$ 。继续出料，观察塔顶温度变化情况，当顶温超过  $70^{\circ}\text{C}$  时，回流比加大至  $20:1$ 。

(4) 将更换下来的接收瓶中的出料称重，然后倒入分液漏斗分层（分液漏斗有夹套，保温在  $25^{\circ}\text{C}$ ），待分层清晰后，分出水层及油层，称重，并分别测两层的折光率  $\eta_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$ 。

(5) 当塔顶温度升至  $73^{\circ}\text{C}$  以上时，停止出料，抽取釜液测其折光率  $\eta_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$ ，当与市售无水乙醇（浓度得不小于  $99.5\%$ ）折光率相近时，即认为合格。

(6) 关闭塔釜电热设备，塔顶不见液体滴出后，再 10 分钟关闭冷却水。

(7) 实验自始至终每隔 15 分钟记录一次釜温、顶温及回流比等数据。

## 五、数据记录及处理

1. 根据表 3、表 4 绘出组成—折光率曲线，在曲线中查出馏出液的组成。

(2) 作正三角相图。参照表 3 画出  $25^{\circ}\text{C}$  时的溶解度曲线，系线，标出褶点。根据所测组成标出三元共沸点，原料点，并在图中表示本实验的精馏过程。

表 3 水—苯—乙醇系统在  $25^{\circ}\text{C}$  下的平衡组成

苯富相 Wt%			水富相 Wt%		
乙醇	苯	$\eta_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$	乙醇	苯	$\eta_{\text{D}}^{25^{\circ}\text{C}}$
1.85	98.00	1.4940	15.61	0.19	1.3431
3.85	95.82	1.4897	30.01	0.65	1.3520
6.21	93.32	1.4861	38.50	1.71	1.3573
7.91	91.25	1.4829	44.00	2.88	1.3615
11.00	90.81	1.4775	49.75	8.95	1.3700
14.68	83.50	1.4714	52.28	15.21	1.3787
18.21	79.15	1.4650	51.72	22.73	1.3890
22.30	74.00	1.4575	49.95	29.11	1.3976
23.58	72.41	1.4551	48.85	31.85	1.4011
30.85	62.01	1.4408	43.42	42.89	1.4152

褶点组成（相图中的 M 点）：

水 10.25%

乙醇 37.65%

苯 52.10%

表 4 苯—乙醇系统组成与折光率的关系

乙醇含量 Wt%	折光率 $\eta_D^{25^\circ\text{C}}$	乙醇含量 Wt%	折光率 $\eta_D^{25^\circ\text{C}}$
0	1.49803	46.78	1.42815
2.71	1.49401	57.22	1.42392*
5.87	1.48885	71.00	1.39555
12.79	1.47790	84.92	1.37772
19.34	1.47667*	91.60	1.36923
36.78	1.44219	100	1.35929

表中带\*的两个数据可能有误，可不予参考。

## 六、思考题

1. 形成共沸物的条件。
2. 共沸剂的选择条件。
3. 什么是理论共沸剂量？共沸剂加入量如何计算？共沸剂加入量过多或过少有什么不好？
4. 两次增大回流比的目的是什么？
5. 为什么要先停电热，后关冷却水？

## 实验十 石油产品粘度的测定

粘度是评价油品流动性能的指标。在油品的流动和输送过程中，粘度对流量和压力降的影响很大，因此在工艺设计和计算中，粘度是不可缺少的物性参数之一。粘度还可决定加工工艺条件，确定馏分的切割范围，判断油品的精制深度。同时粘度也是各种燃料油和润滑油的重要指标之一。所以，测定产品的粘度对生产和使用具有很重要的意义。

### 一、实验目的

1. 掌握石油产品粘度的概念
2. 了解测定油品的粘度的方法，熟悉所用的测定仪器设备。

### 二、实验原理

当液体受外力而作层流运动时，在液体分子间存在磨擦阻力，因此液体都带有一定的粘滞性。粘度即由分子间磨擦力的大小而决定。油品粘度与它的化学组成密切相关，它反映了油的烃类组成的特性，补（原P<sub>29</sub>）油品粘度和条件粘度三种测定方法。

#### 1. 动力粘度

是二液体层相距一cm，其面积各为1/cm<sup>2</sup>相对移动速度为1cm·S<sup>-1</sup>时所产生的，通常用 $\eta_t$ 表示，单位为cm·&·cm<sup>-1</sup>·S<sup>-1</sup>。

一般工业上动力粘度单位用泊（P）或厘泊（CP）来表示。

1 克/厘米·秒=1 泊=100 厘泊

动力粘度常用于测定润滑油和深色油品的低温（0~-60℃）动力粘度。其测定方法是在严格控制温度和不同压力条件下，测定一定体积的试样在已标定常数的毛细管粘度计内流过的时间（t）秒，与毛细管标定常数（c）和平均压力（P）的体积，单位为泊。

$$\eta_t = C \cdot t \cdot P$$

#### 2. 运动粘度

在相同温度下液体的动力粘度与它的密度之比，称为运动粘度，用 $P_t$ 表示，其单位为沱（斯），即厘米<sup>2</sup>/秒

1 厘米<sup>2</sup>/秒=1 斯=100 厘斯

#### 3. 条件粘度

指采用不同的特定粘度计所测得的以条件单位表示的粘度，通常用的条件粘度有以下三种：

（1）恩氏粘度又叫恩格勒粘度。是一定量的试样，在规定温度下，从恩氏粘度计流出 200 毫升试样所需的时间与蒸馏水在 20℃流出相同体积所需时间之比。用 $E_t$ 表示，单位为条件度。

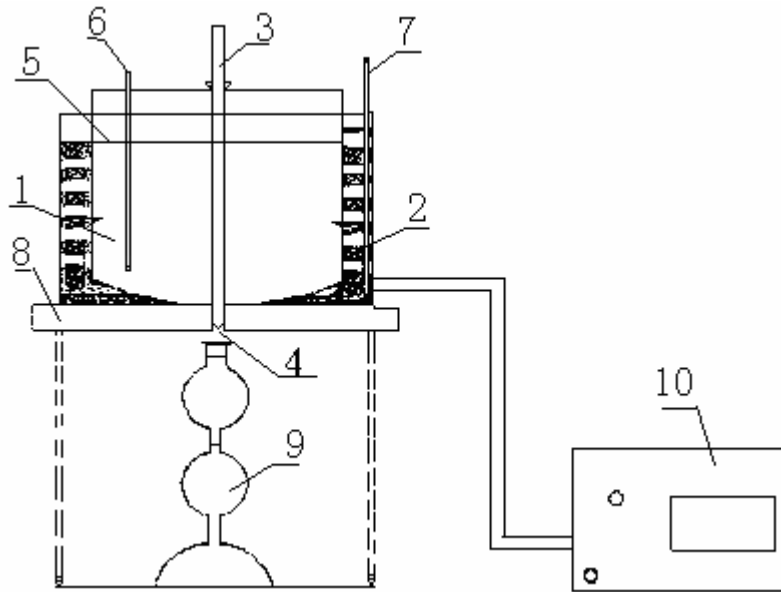
（2）赛氏粘度，即赛波特粘度。是一定量的试样，在规定温度下从赛氏粘度计流出 60 毫升所需的秒数。

（3）雷氏粘度，即雷德乌德粘度。是一定量的试标，在规定温度下，从雷氏粘度计流出 50 毫升所需的秒数。

本次实验只测定恩氏粘度。

### 三、实验仪器

恩氏粘度计包括装试样的容器，堵塞流出管用的木塞，金属三角等。



- 1、内容器 2、外容器 3、木塞 4、流出孔  
5、小尖钉 6 温度计 7、搅拌顺三角支架  
9、接受器 10、温控仪

恩氏粘度测定置图

盛试样的内容器是装在有水溶或油溶的外容器之中，内容器设有中塞的凸形盖，盖上带有两个孔，供插入木塞和温度计使用。木塞了是用来堵塞仪器的流出孔4。在内容器中，从底部起以等距离在器壁上安装有三个向上弯成直角的小尖钉5，作为控制油面高度和仪器水平的指示器。在外容器中设有搅拌器7确保水溶或油溶温度均一恒定。

### 四、实验步骤

1. 粘度计的洗涤。粘度计的内容器要依次用乙醚（或石油醚）95%乙醇和蒸馏水洗涤，并用空气吹干。

2. 粘度计水值的测定，将蒸馏水（20℃）流入粘度计内容器，直至内容器中的三个尖钉的尖端刚刚露出水面为止，同时调整粘度计水平。再装相同温度的水装在粘度计的外容器中，直至侵到内容器的扩大部分为止。当两容器中的水温度都恒定在20℃时，迅速提起木塞（不允许拔出木塞），同时开动秒表，观察水流出情况，到凹液面下边缘到接受瓶的200毫升环状标线时，立即停表。连续测定四次，其误差不大于0.5秒，算术平均值记为 $K_{20}$ 。

标准粘度计的水值应等于 $51 \pm 1$ 秒。如果水值不在此范围内就不允许使用该仪器。

3. 试样的测定。按步骤2分别倒入试标和加热油。调节加热至规定温度，恒定后测定流出时间，每个试样至少测定两次。

## 五、数据处理

1. 计好恩氏粘度，试样在温度 $t$ 时的恩氏粘度 $E_t$ ，其单位为条件度：

$$E_t = \frac{t_t}{K_{20}}$$

式中： $t_t$ —试样在温度 $t$ 时从粘度计中流 200 毫升所需时间，秒；

$K_{20}$ —粘度计的水值，秒。

连续测定中的两个流出时间的差数不应超过下列数值：

流出时间，秒	允许差数，秒
250 以下	1
251~500	3
501~1000	5
大于 1000	10

2. 取两个测定结果的算术平均值，即试样的恩氏粘度关于恩氏粘度与运动粘度的换算可见 GB265—75 中的换算表。

3. 换好成其它条件粘度

运动粘度  $\text{m}^2\cdot\text{S}^{-1}$ ：恩氏粘度 /条件度：赛氏通用粘度 /SVS：雷氏粘度 /RIS：  
=1： 0.132： 4.62： 4.05

## 六、思考题

测定石油产品的粘度，对生产和使用有何意义？



## 实验十一 石油产品闪点的测定（开口杯法）

石油产品闪点可判断其馏分组分的轻重，也可鉴定油品发生火灾的危险性，也可作为某些油品的否含有低沸点混入物的指标，所以测定油品的闪点对生产和应用都具有很重要的意义。

### 一、实验目的

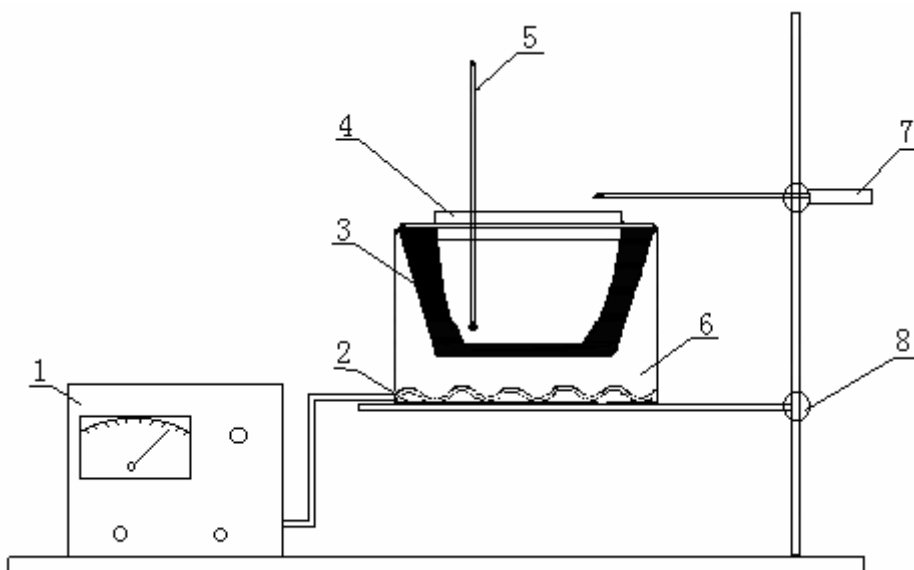
1. 掌握石油产品闪点的定义。
2. 熟悉开口杯闪点测定仪的使用方法。

### 二、实验方法

石油产品在本方法的规定条件下加热到它的蒸汽与空气的混合气接触火焰发生闪火时的最低温度称为开口杯发。本方法适用于测定润滑油与深色石油产品。

### 三、实验仪器

开口杯闪点测定仪、温度计。



- 1—温控仪 2—电热丝 3—沙浴锅 4—试样坩锅  
5—温度计 6—加热箱 7—点火器 8—支架

开口杯闪点测定装置图

### 四、实验步骤

1. 试样的处理。试样中水分大于 0.1% 时，必须脱水。可在试样中加入新燃烧并冷却的食盐，硫酸钠或无水氯化钙等，闪点低于 100℃ 的试样脱水时不必加热；其它试样允许加热至 50~80℃ 时用脱水剂脱水。

2. 坩锅的安装。先用无铅汽油洗涤内坩锅，然后加热除去汽油，放入装有细砂的外坩锅中，使细砂表面距离内坩锅的口部边缘内 12 毫米，并使内坩锅底部与外坩锅底部之间保持厚度 5~8 毫米的砂层。

3. 试样的注入。将试样注入内坩埚，对于闪点在 210℃以下的试样，液面距离坩埚口边缘 12 毫米（即内坩埚的下刻线）；对于闪点在 210℃以下试样，液面距离坩埚口边缘为 18 毫米（即内坩埚的下刻线）。注入试时，注意不要溅出，且液面以上的坩埚壁不应沾有试样。

4. 升温测试。加热坩埚，使试样逐渐升温，当试样温度达到预计闪点前 60℃时，调整加热速度，使试样温度达到闪点前 40℃时能控制升温速度为每分钟升  $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 。试样温度达到预计闪点前 10℃时，将点火器的火焰放到距离试样液面 10~14 毫米处，并在该处水平面上沿着坩埚内径作直线移动，从坩埚的一边移至另一边所经过的时间为 2—3 秒。试样温度每升高 2℃应重复一次点火试验。点火器的火焰长度应预先调整为 3—4 毫米。当试样液面上方最初出现蓝色火焰时（与点火器火焰不应混淆），立即从温度计读出温度作为闪点的测定结果，同时记录大气压。装置应放在避风和较暗的地方并用防护屏围着，使闪点现象能够看得清楚。

#### 五、大气压力对闪点影响的修正

实验所得的闪点按下式修正（精确到 1℃）

$$t_0 = t + \Delta t$$

$$\Delta t = (0.00015 \times t + 0.028) (760 - P);$$

$t_0$ —相当于 760 mmHg 时的闪点，℃（>300℃以 300℃计）；

$t$ —试验条件下测得的闪点，℃；

$\Delta t$ —修正数，℃；

$P$ —试验条件下的大气压力，mm Hg。

#### 六、精确度

平行测定的两个结果，闪点差数不应超过下列数值：

闪点，℃	允许差数，℃
150 以下	4
150 以下	6

取两结果的算术平均值，作为试样的闪点。

#### 七、思考题

测定石油产品的闪点，对生产和使用有何意义？

## 实验十二 石油产品凝点的测定

凝点是石油产品的重要指标之一。对于含蜡油品来说，可在某种程度上作为估计石蜡含量的指标；对于轻柴油，可以用来表示牌号（如—10号柴油的凝点要求不高于—10℃）；也可以表示柴油在发动机中能顺利流动的最低温度，同时也是油品贮运保管时的质量标准之一。

### 一、实验目的

1. 掌握石油产品凝点的定义
2. 熟悉测定凝点的方法和仪器

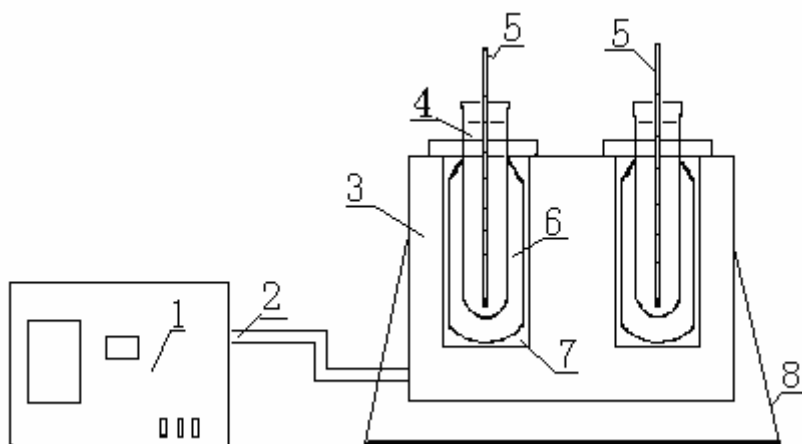
### 二、实验原理

润滑油及深色石油产品在试验条件下，冷却到液面不移动时的最高温度，称为凝点。油品随温度的降低粘度随之增大，当粘度增大以一定程度时，油品便失去流动性，当冷却到某一临界温度时，溶解在油品中的石蜡则形成小的晶体，随着温度进一步降低晶体聚合，形成“石蜡结晶网络”，当这种网络遍及全部油样中时会逐渐地吸位液体，使之失去流动性。

油品的凝点与油品的化学成分有关。在测定凝点时，还与冷却速度的热处理条件有关。

### 三、实验仪器

凝固点测定仪



1—温控仪 2—冷却水管 3—保温箱 4—试样管  
5—温度计 6—准冷浴管 7—恒温槽 8—支架

凝固点测定装置图

### 四、实验步骤

1. 试样的处理。对于含水试样要进行脱水处理，然后将试样注入干燥、清洁的试管中，使液面满到环形标线处，用软木塞将温度计固定在试管中央，使水银球距管底8—10毫米。

2. 试样的预热。装有试样和温度计的试管，垂直地浸在  $50 \pm 1^\circ\text{C}$  的水浴中，直至试样的温度达到  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

3. 开启凝点测定仪。从水浴中取出装有试样和温度计的试管，擦干外壁，冷却至  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  时安装于套管中。打开测暄仪的冷却水，35 分钟后开启电源，调节预置温度按钮，使预置温度比预期凝点低  $7 \sim 8^\circ\text{C}$ 。

4. 凝点测定。当试样温度冷却到预期凝点时，将冷浴倾斜  $45^\circ$ ，保持倾斜状态 15 分钟。垂直后，迅速取出套管观察试管中的液面是否有移动迹象。当液面有移动时，取出试管，将试样重新预热至  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ ，然后用比上次试验温度低  $4^\circ\text{C}$  或其他更低的温度重新测定，直至某试验温度能使液面位置停止移动为止；当液面没移动时，取出试管，将试样重新预热至  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ ，然后用比上次试验温度高  $4^\circ\text{C}$  或其他更高的温度重新测定，直至某试验温度能使液面位置有了移动为止。

找出凝点的温度范围之后，就采用比移动的温度低  $2^\circ\text{C}$ ，或采用比不移动温度高  $2^\circ\text{C}$ ，重新进行试验。如此重复，直至确定试验温度能使试样的液面停留不动而提高  $2^\circ\text{C}$  又能使液面移动时，就取使液面不动的温度，作为试样的凝点。

#### 五、精度

试样的凝点必须进行平行测定。第二次测定时的开始试验温度，要比第一次所测出的凝点高  $2^\circ\text{C}$ 。平行测定两个结果间的差数不应大于  $2^\circ\text{C}$ 。取平行测定两个结果的算术平均值作为试样的凝点。

#### 六、思考题

测定石油产品的凝点对生产和使用有何意义？

# 附录一 沈阳工业大学石油化工学院 化学工艺专业实验成绩评定办法

## 一、总则

1. 化学工艺专业实验是一门独立的、重要的、必修的实践教学课，因此必须单独进行成绩评定。

2. 为了帮助学生巩固所学的基础和专业课的基本知识，检查学生实验操作能力，使学生养成善观察、勤于动脑和实事求是的好习惯。树立良好的学风，必须严格进行学生成绩评定。为此，特制定本评定办法。

## 二、成绩评定内容

1. 凡是实验有关的方面，均列入考核范围。

2. 评定内容按预习实验讲义、实验操作、实验报告和实验纪律等四个环节进行综合评定。

## 三、成绩评定及参考标准

1. 评定成绩实行百分制，每一项实验的成绩为 100 分，最后成绩以总实验项目数代数平均值记。

2. 评分参考标准（满分数）：

（1）预习实验讲义 10 分

实验开始之前，指导教师按实验讲义内容进行提问。

每项实验一般提出 1~10 个问题，每一个学生可答 1~2 个问题，完整、准确地答对每个问题可记 10 分；未能答出第一个问题，必须回答第二个问题。完整、准确地答出第二个问题只能记 5 分否则记 0 分。

（2）实验操作 60 分

①精心、准确、科学操作 30 分；不亲自操作只能记 5 分。如有违反操作规程，造成仪器、设备损坏、出现人身事故等记 0 分。

②实验当中、全面、规整、实事求是的记录实验数据记 10 分。如有不真实数据记 0 分。

③严格遵守实验室的安全操作规程、实验室注意事项和听从实验指导教师安排记 5 分。严格执行作息时间记 3 分。

实验结束时，能主动、全面打扫实验室卫生，整齐摆放所用过的仪器设备等记 2 分。

（3）实验报告 10 分

实验报告内容全面、格式规范、字迹清楚记 3 分。

数据处理全面、恰当、准确记 4 分。

实验问题讨论和实验现象解释完整、正确记 3 分。

若发现实验报告完全相同，双方均只记 2 分。

（4）实验考试 30 分

实验考试分实验操作考试和笔试两部分。

#### 四、计算分数方法

1. 某一项实验的总成绩:

$$S = \sum_{j=1}^M C_j P_j$$

式中: S—某一项实验的总分数;

M—某一项实验的环节数;

P<sub>j</sub>—第j个环节的满分数;

C<sub>j</sub>—第j个环节分数的校正系数。

$$C_j = 0, 0.1, \dots, 1.0$$

2. 总的平均成绩:

$$Q = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^Y K_j S_j$$

式中: Q—总的平均分数;

N—总的实验项目数;

S<sub>j</sub>—第j项实验的总分数;

K<sub>j</sub>—“表现”系数, K<sub>j</sub>=0.5、0.6、0.7……1.1

#### 五、附则

1. 学生因特殊情况,不能按时做实验,应及时向专业实验的指导教师请假。经准假的学生应在规定的时间内补做所缺的实验。

2. 专业实验中,若有两项或两项以下实验成绩不及格者,视为专业实验成绩不及格,需在指导教师规定时间内补考,但所有实验费自理。若还不及格,需跟下一届学生再做。

3. 实验操作部分成绩在实验操作结束后立即给出。

## 附录二 实验室一般安全知识

### 一、安全守则

1. 实验者必须遵守实验室各项规章制度。
2. 实验者未经实验教师及实验室工作人员允许不得随意动用实验室任何仪器设备。
3. 实验者不得把与实验无关的东西带入室内，室内严禁吸烟及高声喧哗。
4. 做实验时发生意外事故，不要惊慌，应在实验教师指导下，做适当处理。
5. 实验者要爱护所用仪器设备及实验室其它物品，严禁违章操作。
6. 实验结束后，按原样摆好仪器、设备及其它物品。
7. 打扫卫生，经检查后合格方可离去。

### 二、常用仪器设备的安全操作

#### 1. 电烘箱

①下列仪器物品不得放入烘：带刻度的仪器；有大量水份或有机溶剂的仪器物品：在烘烤中会分解出腐蚀性气体的物料，带有水银的仪器；橡皮塞、杨木塞、纸等。②小心调好温度控制器，不得随意乱动，以免温度过高，损坏烘箱或使温度计爆裂。

#### 2. 高压钢瓶的使用注意事项：

##### ①首先要分清气瓶的标记：

现将我国常用的标记如下：

气体类别	瓶身颜色	标记颜色
N <sub>2</sub>	黑	黄
O <sub>2</sub>	天兰	黑
H <sub>2</sub>	深绿	红
空气	黑	白
NH <sub>3</sub>	黄	黑
CO <sub>2</sub>	黑	黄
Cl <sub>2</sub>	黄绿	黄
其它可燃气体	红	白
其它不可燃气体	黑	黄

②钢瓶应放在安全、干燥、阴凉及远离热源的地方。在一个实验室内不能有两个或两个以上的同类气体钢瓶。

③搬运要轻稳，放置要牢靠（应用架子或专用钢瓶车固定为宜）。

④气瓶上的减压器要专用，装时丝扣要上紧。

⑤开启高压气瓶时必须站在侧面，即站在与气瓶接口处成垂直方向上的位置，以免气流射伤人体。操作严禁敲打。

⑥用后气瓶的剩余残压，不得少于  $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$  表压，以免重新灌气时发生危险。

### 3. 减压操作

实验室一般用水泵、油泵获得低真空，操作应注意：

①真空系统必须与有放空活塞的安全瓶连接，减压时应先开泵，后关放空活塞；减压后恢复常压，应先慢慢开放空活塞（开快会使水银压力计冲坏），然后再关上泵以免泵油冲出或水泵中的水倒吸。

②事先应检查减压用的玻璃仪器的质量，有气泡、厚薄不均、有裂纹的仪器不能使用，以防爆裂，必要时可加保护。

③使用真空泵时，泵内油要放满至标度线，泵前一定要加净化系统，以吸收湿气（以硅胶或无水 $\text{CaCl}_2$ 等）、有机蒸汽（周固体石蜡、活性炭等）、酸气（用固体 $\text{KOH}$ 等）。

### 4. 防火防爆基本知识

有机化工实验中造成爆炸的原因，大多数是由于明火、电火花、可燃物质的自燃、危险品的相互作用及操作不慎和违反操作规程等引起的，所以万一发生事故要及时正确地处理，以防事故扩大。

①如果由于加热或温度过高引起事故时，立即切断电源，隔离燃烧物，用灭火器、防火砂等灭火。

②电器设备或带电系统着火，必须切断电源，但要注意拉闸时的火花是否会引起二次爆炸或二次燃烧。

③救火时很少用水，要搞清燃烧物种。

④认真操作，严防失控（如飞温等现象）发生。

⑤实验结束后关闭煤气，切断电源才能离去。

### 5. 防毒

①实验前应了解所用药品的毒性、性能和防护措施。

②操作有毒气体（如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、液盐酸、氢氟酸）应在通风橱内进行。

③反应产生的有毒的或易燃晚爆的尾气（如乙烯、丙烯、丁二烯等）应通室外。

④废液不许随意倒放。

⑤用移液管移取液体时，不能直接用嘴吸。

⑥有中毒或过敏现象立即通知实验教师。