

碳氢化合物 气体分析

苏联 M. H. 杰緬奇叶娃著



石油工业出版社

54.531
320
C3

碳 氢 化 合 物 气 体 分 析

苏联 M·H·杰緬奇叶娃著

俞惟乐 車鏡影譯

张乐澧 葛修齐等校訂

34992/34
4402/08

石 油 [工 业 / 出] 版 社

內 容 提 要

本書介紹各種碳氫化合物氣體組成的分析方法和在實驗室內處理氣體所用的儀器和其應用。

書中附有在做分析工作時所需的常數和補助數字表，在一些表中還列有各種氣體之毒性和技術安全操作知識。

本書供各工業部門中的研究所、工廠、化驗室和碳氫化合物氣體有關的工作者閱讀。

М.И.ДЕМЕНТЬЕВА

АНАЛИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

根據蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1953年列寧格勒修訂第二版翻譯

統一書號:15037.62

碳氫化合物氣體分析

俞惟樂 車鏡影譯

張樂禮 葛修齊等校訂

*

石油工業出版社出版(地址:北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可証出字第069號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

*

850×1168 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張8 $\frac{1}{2}$ * 193千字 * 印4,601—5,600冊

1956年8月北京第1版第1次印刷

1958年10月北京第1版第2次印刷

定價(10) 1.70元

目 錄

序 言	
第一章 气体分析概論	7
取样和保存气样之仪器	7
取样	12
气体体积之測定	16
溫度之測定	23
压力之測定	31
在低压下進行工作	34
低溫之造成	35
气体之淨化及干燥	38
使用水銀仪器之操作条件	45
气体內水蒸汽之測定	45
每单位气体重量和分子量之測定	49
液体碳氢化合物分子量的蒸汽密度測定法	55
气体中汽油量之測定	57
气体發热量的測定	60
第二章 非碳氢化合物气体	65
非碳氢化合物气体的制备	65
二氧化碳之測定	68
氧气之測定	71
一氧化碳之測定	80
氫气之測定	81
氮之測定	84
含硫化合物之測定	88
第三章 飽和碳氢化合物	94
飽和碳氢化合物之制备	95
飽和碳氢化合物之分析	98
第四章 不飽和碳氢化合物	107
烯烴之制备	107
不飽和碳氢化合物的化学分析法	112
丁二烯(1,3丁二烯)	123
乙炔	132
C ₅ 碳氢化合物	135
第五章 用吸收法和燃燒法分析气体	137
吸收溶液	138

气体的吸收分析仪器	143
用吸收法和燃烧法分析气体	155
第六章 低温分馏	172
引 言	172
低温分馏仪器	175
ЦИАТИМ-51 仪器	200
铜分馏柱	201
散置填料的分馏柱	204
微量分馏柱	208
第七章 不同组成碳氢化合物气体的分析方案	210
I. 饱和气体的分析	213
II. 不饱和气体的分析	214
III. C_4 碳氢化合物的分析	219
IV. 含大量氢的碳氢化合物气体的分析	222
V. 含有非碳氢化合物成分的碳氢化合物气体分析	223
VI. 气体内含有小量 C_4 碳氢化合物的测定	224
VII. 测定个别气体内的混杂物	225
参考文献	226
附錄	230
表 I. 饱和碳氢化合物的物理常数	230
表 II. 不饱和碳氢化合物的物理常数	232
表 III. 非碳氢化合物气体的物理常数	236
表 IV. 在不同压力下碳氢化合物的沸点	237
表 V. 在不同压力下物质的沸点	238
表 VI. 碳氢化合物的溶解度	239
表 VII. 气体和空气混合物的爆炸限度	240
表 VIII. 气体的含毒性质	242
表 IX. 在饱和氯化钠溶液上的饱和水蒸汽压	243
表 X. 饱和水蒸汽压	243
表 XI. 水的密度, 克/毫升	243
表 XII. 1 烘干空气的重量, 克	247
表 XIII. 把水柱压力换到水银柱压力的换算表	247
表 XIV. 把气体体积换算到标准压力(760 毫米水银柱)和温度($^{\circ}C$) 的系数	248
表 XV. 硫酸溶液的比重	259
表 XVI. 氢氧化钠和氢氧化钾溶液的比重	259
原子量 1952 年	260
用于玻璃考克上的润滑脂和封胶	261
水银的净化	262

序 言

战后國民經濟巨大的高漲，以及苏联工業蓬勃的發展，促
使了利用碳氫化合物气体的年輕的工業部門迅速地發達起來。

在苏联共產党第十九次代表大會關於 1951—1955 年苏联
發展第五个五年計劃的指示中規定：

“保證進一步的發展瓦斯工業。在五年期間使天然氣、石
油副產瓦斯以及用煤和頁岩制造的瓦斯的產量大約增加80%。
更多地利用瓦斯來滿足生活上的需要，更多地把瓦斯用作汽車
燃料，並从瓦斯中取得化學成品”。

工業上的碳氫化合物气体可由現成的天然資源中獲得，亦
可由当石油和石油產品在熱加工和熱催化加工过程中，以及当
煤、頁岩等熱加工过程中產生的人造气体中獲得。碳氫化合物
气体的重要性不僅在於它們是高品質的燃料，而且也在於碳氫
化合物气体經加工后，能獲得很多寶貴的化學成品，例如某些
專用的液体燃料、醇、醚、乙二醇和合成橡膠。碳氫化合物气
体的主要組成是含有一个到四个碳原子^①的飽和及不飽和碳氫
化合物，並混有較重的碳氫化合物蒸汽。此外，在很多碳氫化
合物气体組成內可能有：氫、氮、氧、一氧化碳、二氧化碳、
硫化化合物(主要的是硫化氫、少量的硫醇和其他硫化化合物)，以
及某些其他的气体。

所有碳氫化合物气体的組成可分下列几类：1)飽和碳氫化
合物、它們的分子結構很牢固，因此这些分子的特点是化學活
性較低；2)不飽和碳氫化合物的化學活性較高，与很多种物質進

① 以后凡是含有 1, 2, 3, 4 等个碳原子的碳氫化合物分子不管它們的分子結
構如何，都以 C_1, C_2, C_3, C_4 等來標誌。

工業碳氫化合物的大概組成

表 1

	氣 體					加 壓 氣 體				
	體 積 百 分 數					液 相				
	富天然氣	富天然氣的石油	石油的直氣	石油的裂化氣	石油的裂化氣	富氣	富氣	富氣	富氣	富氣
氫	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
甲烷	94.0	40.1	11.1	14.0	9.0	55.0	7.3	68.3	23.7	72.4
乙烷	1.2	23.6	17.0	41.0	28.0	—	—	16.5	—	3.9
丙烷	0.8	18.0	9.0	12.0	14.0	33.8	13.9	11.6	—	4.3
丁烷	0.4	7.5	23.5	—	5.0	—	—	13.9	17.2*	12.1
C ₅ 和 C ₅ 以上	0.2	0.6	30.0	—	5.0	—	21.4	15.8**	—	42.6**
乙稀	—	—	—	17.0	20.0	—	—	—	—	—
丙稀	—	—	—	9.0	15.0	—	—	—	—	—
異丁稀	—	—	—	—	8.0	0.6	0.3	0.3	—	—
正丁稀	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—	—
二氯化碳	0.2	—	5.0	—	—	—	—	—	—	—
一氧化碳	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氮	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
氬	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫化氫	3.2	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—
氨	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* C₃H₈+C₃H₆.** C₄H₁₀+C₄H₈.

行化学反应；3)非碳氢化合物气体，例如氫，氮以及其他上面已叙述过的气体。

工業碳氢化合物气体的大概組成如表 1 所示。

分析化学家所收到用來進行研究和分析的气体样品，其中究竟含有什么样的气体常常是不知道的。此外，分析者可能碰到各种組成的气体混合物，这些气体混合物是在研究石油和石油產品、煤、頁岩、以及其他类可燃性原料的燃料加工和化学加工的各种过程中獲得。

了解了气体組成之后可帮助人們研究化学反应及生產过程的机理，並給予控制这些过程的可能性，同时也給人們指出了最合理地使用工業气体和天然气的途徑。

不准确的了解气体組成是不可能掌握關於分离气态碳氢化合物或利用它的任何生產过程。

在开始分析气体之前，擺在分析者面前的任务是要查明未知混合物的組成。因此，气体的每一个分析就要求分析者在一定的程度上去深入研究工作中的所有操作步驟。只有当系統地和仔細地按照採用的分析方法來進行所有的研究步驟，才能得知气体混合物的定量和定性組成。这样，分析者就必需表现出高度的注意力，並要完全避免試驗气体之損失，以及避免在这些試驗气体內掺入不相干的空气混雜物，或其他气态物質的現象發生。

目前，最廣泛使用的方法是低温分餾和化学分析的混合方法，这方法在分析多組分的气体混合物的組成时，有着足够程度的准确度。

最近几年內，出現了新的分析气体的物理方法：質譜法，紅外線的光譜測定法，紫外綫的光譜測定法以及吸附分析方法。

碳氢化合物气体分析進一步的發展，顯然是要按照运用和

發展上述的這些物理分析方法的途徑進行。然而氣體的化學分析和分餾分析方法的改進還是有很大意義的。

本書詳細的介紹了有關混合氣體的分餾和碳氫化合物氣體的化學分析方法。本書是以作者在以前的“Химгаз”研究所 20 年的經歷和現在列寧格勒石油加工和人造液體燃料煉制研究所（ЛенНИИ—Ленинград）所參加的實際分析碳氫化合物氣體的工作經驗為基礎而寫成的。

第一章 气体分析概論

取样和保存气样的仪器

气量瓶 在分析工作中有水封气量瓶，以及干式气量瓶。帶有液压漏斗的气量瓶(圖 1)，圓柱形的气量瓶(圖 2)和帶有虹吸管的气量瓶(圖 3 和圖 4)都屬於水封气量瓶。

用氯化鈉的水溶液(鹽水)作为封液。用工業食鹽制成的飽和鹽水經澄清后再過濾。所制得的鹽水比重应为 1.2。

气量瓶(圖 4)是在恆压下取气用的，由管 1 引入气体；管 3 用於取气；管 2 用於排出鹽水封液。在圖 5 和圖 6 上介紹了帶有磨砂塞子或橡皮塞子的干式气量瓶。

需要檢查气量瓶的密封性，並在瓶上刻上刻度。帶有液压漏斗的气量瓶可用下法檢查：在气量瓶內放滿鹽水，当上部所有的考克关闭和下部的考克开啓时，放置 15—20 分鐘；假如气量瓶是密封的，那么鹽水是不会从下部流出；在气量瓶和漏斗內放滿鹽水，記下漏斗內鹽水的水平，当考克 4 开啓和考克 2、考克 3 关闭时(見圖 1)，等待 15—20 分鐘；假如鹽水的水平不变，以及鹽水不从磨砂塞处流出來，这就說明气量瓶是密封的。

在帶有水准瓶的气量瓶內放滿鹽水，然后把水准瓶放在較低的地方等待片刻。若沒有空气鑽入气量瓶，那就証明气量瓶是密封的。干式气量瓶(圖 5)的一个考克与水銀压力計的开口处相連，另一考克和泵相連，該泵用來抽去瓶內空气。抽空后停泵，記下压力計內的水銀面。若在 10—15 分鐘內水銀面仍保持不变，就証明气量瓶是密封的。在檢查之前，要把磨砂塞和考克洗淨，並塗上潤滑脂(見 148 頁)。当考克和磨砂塞不密

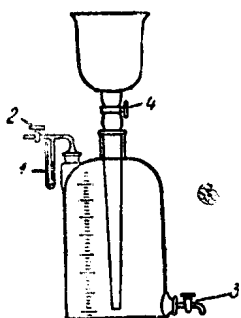


圖 1 帶有液压漏斗的气量瓶

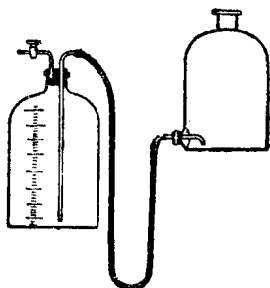


圖 3 帶有虹吸管的气量瓶

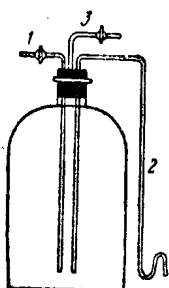


圖 4 在恒压下採取气体的气量瓶

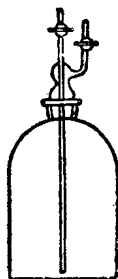


圖 5 帶磨砂塞的干式气量瓶

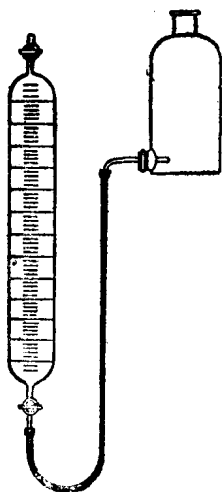


圖 2 圓柱形的气量瓶

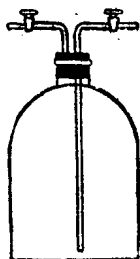


圖 6 帶有橡皮塞的干式气量瓶

封时，就需要重新洗滌，並塗上潤滑脂，然后，才能再檢查气量瓶是否密封。應該注意，当干式气量瓶內压力高於或低於大气压力时，需要把气量瓶包在金屬網或布包內，以免气量瓶在不能支持高压或低压时遭受玻璃碎片之伤害。

定气量瓶上的刻度 經過檢驗密封性的水封气量瓶，在室溫下注滿水，直到進气管的考克处为止。在气量瓶內不能有气泡。

在帶有液压漏斗气量瓶(圖1)上定刻度时，开啓上部考克，水經下部考克放入量筒內。漏斗上的考克必須关闭。当在帶有虹吸管气量瓶(圖3)上定刻度时，拿掉水准瓶，裝上考克，然后在气量瓶和虹吸管内注滿水。將二个考克打开，水就經虹吸管流入量筒。定帶有虹吸管子气量瓶(圖4)上的刻度是用气体量管或圓柱形气量瓶所測得的空气体積引入其中而進行的。在气量瓶上的圖表紙上，根据气量瓶的容量每隔50—100毫升做一記号。

定度完畢后，就在圖表紙上註明相应体積的数字。为了避免弄湿圖表紙，紙上可塗一層薄的腊，也可用不褪色的顏料或漆來代替圖表紙。

定度須重复2—3次，並且應該得到相似的結果。在進行定度时，須要嚴格地使气量瓶垂直，以使水面与瓶壁完全成直角。

定度的准确度随瓶的直徑增大而降低。直徑为16—17厘米气量瓶的气体体積，可量准到 ± 20 毫升，直徑大於25厘米的气量瓶可量准到 ± 50 —100毫升。

干式气量瓶的体積是用秤水重的方法來測定。把干淨的开着考克的干式气量瓶在天秤室內留置15—20分鐘，使瓶內空气的溫度与室溫相等。記下溫度与气压，用准确的工業天平來称气量瓶。然后，把蒸餾水注到考克处，重秤重量。水溫必須

要測量，並且不能與注水時和稱重時的室溫有相差。

例如：

水和空氣的溫度.....	22°C
氣壓.....	770.9 毫米水銀柱
在 22°C 時 1 呎水重	997.8 克
在 22°C 和 770.9 毫米水銀柱時 1 呎空氣重	1.213 克
氣量瓶和水之重量	7952.5 克
氣量瓶和空氣之重量.....	1041.3 克
未經校對空氣重量時	
氣量瓶內的水重.....	$7952.5 - 1041.3 = 6911.2$ 克
未經校對之氣量瓶的體積.....	$\frac{6911.2}{997.8} \times 1000 = 6926.4$ 毫升
氣量瓶內的空氣重量.....	$6.9264 \text{ 呎} \times 1.213 = 8.4017$ 克(8.4克)
氣量瓶內的水重量.....	$6911.2 + 8.4 = 6919.6$ 克
氣量瓶的體積.....	$\frac{6919.6}{997.8} \times 1000 = 6934.9$ 毫升
	= 6935 毫升

安瓿 用來採取液化氣體的玻璃安瓿如圖 7 所示。此安瓿是用 1—1.5 毫米厚的玻璃管所制的；安瓿的容積是 20—150 毫升。

高壓氣瓶 也有用不同體積(500 毫升—40 呎)帶有一個或二個閥的金屬氣瓶來採取和保存氣樣。有二個閥的氣瓶是裝有一直到底的虹吸管(圖 8)。

用來取氣的閥必須具有能精確調節的針狀活門。放壓縮氣體之氣瓶要裝有壓力表和減壓閥。

放可燃性氣體用的氣瓶，其閥接頭的螺絲是左螺紋。為放惰性氣體和氧氣用的是右螺紋。



圖 7
安 瓿

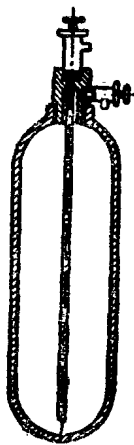


圖 8 裝有虹吸管的
的金屬器瓶

气瓶上一定要塗上标准的顏色(表2)。禁止使用非标准顏色。

每个气瓶必須要有檢查后的标号和檢查日期。用來保存碳氢化合物气体的气瓶，其有效期限为五年。

沒有标号或有逾期标号的气瓶是不許在工作中使用的。

在实验室内大的气瓶是用金屬环緊縛在靠牆处，或者在靠实验桌上。小的气瓶可緊縛在架子上。

气瓶与电气控制板和加热系統的距离必須不少於1米。

气瓶必須与气量瓶一样，完全密封。为了檢查密封性，在干淨的干燥气瓶中裝壓縮空气，然后，关闭減压閥上能精確調節的活門，由压力計記下气瓶上的压力。压力下降說明气瓶不密封。在这种情况下，就需要檢查漏气的地方。为此，在气瓶頸上的閥上和活門上塗上調得很好的肥皂泡沫，在漏气的地方就会出现肥皂泡。小的气瓶可浸入水內來檢查它是否漏气。

气 瓶 的 顏 色*

表 2

气 体	顏色	長条顏色	寫上的字	字 的 顏色
氮	黑	棕色	氮	黄
氨	黄	—	氨	黑
氫	墨綠	—	氫	紅
空气	黑	—	壓縮空气	白
氧	天藍	—	氧	黑
一氧化碳	黑	—	一氧化碳	白
二氧化碳	黑	—	二氧化碳	黄
碳氢化合物及其它可 燃性气体	紅	—	气体的名称	白
氯	掩护色 (綠)	綠色	氯	—

* 文献 Б. А. 柯尔恩陀尔夫。Техника высоких давлений в химии, Госхимиздат, 1952.

取 样

事先,以气样洗滌过的取气管与放滿鹽水之氣量瓶(見圖1, 2,3)相連接,然后再進行取气。

在取气前必須以气样來飽和鹽水;因此需在氣量瓶內放 $\frac{1}{3}$ 容積的气体,放置24小时,並需經常地搖动。

为了避免由鹽水中放出的碳氢化合物沾污气样起見,不應該用同一鹽水在氣量瓶中取不同成分的气体。用大量鹽水來保藏气体是不適當的,因为气体中的各成分在鹽水內的溶解度不同所以气体成分会有所改变。

假如气体的压力超过大气压力,那么取样时就需要使鹽水由氣量瓶置換到水准瓶內。

当氣量瓶內的鹽水面比虹吸管或液压漏斗的末端高2—3厘米时,就得停止取气。

当需要在常压(等於或稍微不同於大气压力)取气样时,可以很方便地利用能自动保持气体恒压之氣量瓶(見圖4)。

当一系統內的气体压力等於或稍低於大气压力时,那就需要用气体抽出法來進行取样。为了取样时需要真空,就得降低氣量瓶之水准瓶。当压力較小时,可用抽空的气量瓶,以水銀做封液之量管或水銀泵來進行取气。

在于式氣量瓶或是管狀取气瓶內(圖5,6,9),一般是用來採取容易溶解於水溶液內之气体。除此之外,干式取气瓶亦用來採取不能立即進行分析而需保藏24小时以上之气样。

用干式氣量瓶取气时,可採取气吹法,即往氣量瓶中吹入气体或充气法,即往已抽空的气量瓶內充气体。当所要取气的系統內的气体压力比大气压力高和当可以消耗大量气体时,可採用第一种取样方法。当系統的压力等於或低於大气压力,或气体量有限时,可採用第二种取样方法。

使用第一种方法时，需先以气体吹洗取气管和连接用的橡皮管，吹洗后，立刻使管状取气瓶(圖 9)与出气管相連。气体取好后，就关闭瓶上的考克。先关出口的考克，然后再关进口的考克。按照这样次序关闭考克可使瓶内形成不大的压力^①，以避免自瓶中取样作分析时，空气抽入的可能性。当管状取气瓶無考克时，可用切断的玻璃管，或融化的短玻璃棒封住兩端，以关闭管状取气瓶。用同样的方法把气样取入干式气量瓶(圖 5,6)内。

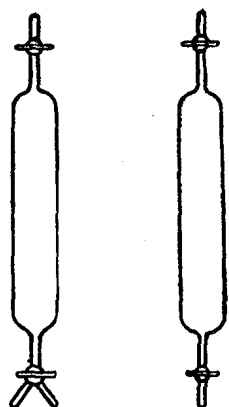


圖 9 採取气体用的管状气量瓶

冲洗时，所消耗之气体量应不少於管状取气瓶或气量瓶容積之五倍(当管状取气瓶的容積为 500 毫升时，那就要吹过 3—5 升的气体)。

用真空气量瓶取气时按下法进行。用空气吹过的干淨，而且干燥的气量瓶，用水击泵或油泵抽空到 5—10 毫米水銀柱压力，由与气量瓶考克相連的水銀压力計量出瓶内之压力，並記下温度及大气压力。用一小段厚壁的橡皮管，使出气管和气量瓶相連，然后开啓二者之間的考克。过几分鐘后，关闭考克，使气量瓶与出气管分离，並測量气量瓶内之压力。

所取的气体量，以及抽空后留於气量瓶内之空气量，可以由气量瓶之体積及压力來計算。

例如：

气量瓶的体積.....	6400 毫升
气压.....	765.8 毫米
取气前气量瓶之压力.....	9.8 毫米
取气后气量瓶之压力.....	765.8 毫米

① 即比 1 大气压稍大的压力。——譯者

取氣溫度..... 20°

在 765.8 毫米水銀柱 和 20°C 時留在

$$\text{氣量瓶內的空氣體積} \dots\dots\dots \frac{6400 \times 9.8}{765.8} = 82 \text{ 毫升}$$

在 765.8 毫米水銀柱和 20°C 時沒有

$$\text{空氣混着的气体體積} \dots\dots\dots \frac{6400(765.8 - 9.8)}{765.8} = 6318 \text{ 毫升}$$

當有足夠量的氣體時，最好重複地進行氣量瓶的抽空和裝氣。這樣可使氣量瓶內幾乎沒有剩餘的空氣存在。

在玻璃安瓿（見圖 7）內，一般是取液化的 C_3 和 C_4 的碳氫化合物；在安瓿內凝結 C_2 碳氫化合物是相當少的。

取樣之前，可用干冰或液體氮來冷卻安瓿。當取 C_4 碳氫化合物時，可用鹽和冰的混合物來代替干冰或液體氮。

在注有液化氣體貯藏瓶的考克上連接著一端拉長的玻璃管。把玻璃管插入冷卻的安瓿中，以使管的末端達到安瓿的底部，然後小心地開啓活塞，使液化氣體傾入安瓿之量不超過 $\frac{2}{3}$ 的安瓿體積；關閉活塞，然後從安瓿中取出玻璃管，把安瓿留在冷卻劑內。

裝有 C_4 碳氫化合物之安瓿可以用煤氣燈焰焊封。為此全部安瓿都得浸入冷卻劑內，只是長 4—5 厘米的一端可露在外面。漸漸地以煤氣燈焰加熱焊封露在外面的一端。

由於 C_2 與 C_3 碳氫化合物的蒸汽壓很高，所以裝有這些碳氫化合物的安瓿是不能焊封的。為了避免形成爆炸物，不應焊封浸在液態空氣或液態氧中冷卻的安瓿。

安瓿是僅僅用來保存 10—15 克 C_4 液態的碳氫化合物；300 克以下的液態碳氫化合物應該保存在香檳酒瓶內。把液態氣體倒在以冰和鹽混合物冷卻的瓶內，用塞子塞緊，然後用鉄絲捆住塞子；當把瓶從冷卻劑中拿出時，把它包在鉄絲網內，然後再保存在燃料庫房內。