

高等學校教學用書

普通化學工藝學 實驗指南

Б. А. 柯培列夫, Д. Г. 特拉別爾 著
М. М. 綏切夫, Б. А. 格里果爾

高等教育出版社

高等學校教學用書



普通化學工藝學 實驗指南

Б. А. 柯培列夫, Д. Г. 特拉別爾 著
М. М. 綏切夫, В. А. 格里果爾
趙 鑣 火時中譯

高等教育出版社

本書係根據蘇聯國立化學科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1953 年出版的柯培列夫(В. А. Копылев)、特拉別爾(Д. Г. Трабер)、綏切夫(М. М. Сычев)及格里果爾(В. А. Григор)所著“普通化學工藝學實驗指南”(Руководство к практическим занятиям по общей химической технологии)一書譯出。原書係根據蘇聯高教部批准的普通化學工藝學課程的教學大綱編寫而成，可以作為化工學院及化工系普通化學工藝學實驗的教學參考書。

書中列舉了四十多個實驗，包括了普通化學工藝學課程中各主要章節，並且敘述了實驗方法。每一章及每一個實驗的前面都有簡短的理論敘述，每一個實驗的後面都介紹有參考書。

本書由趙鑣、火時中翻譯。

普通化學工藝學實驗指南

В. А. 柯培列夫等著

趙鑣 火時中譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 488(課 430) 開本 850×1168 1/32 印張 10 1/4 字數 260,000

一九五五年十二月上海第一版

一九五六年四月上海第二次印刷

印數 2,001—3,500

定價(8) 半 1.54

目 錄

序

第一章 燃料的化學加工	7
實驗 1. 固體燃料的半焦化	9
實驗 2. 木材的乾餾	18
實驗 3. 石油產品的高溫熱解	25
實驗 4. 石油產品的催化裂化	35
第二章 基本無機合成	47
實驗 5. 二氧化硫的催化氧化	49
實驗 6. 氨的催化氧化	59
第三章 電化過程	66
實驗 7. 氯化鈉溶液的電解	68
實驗 8. 熔融氯化鉛的電解	83
實驗 9. 鍍鋅、鍍銅及鍍鉻	87
實驗 10. 碘仿的製取	95
實驗 11. 硝基苯電解還原成偶氮苯	99
第四章 無機鹽工藝學	104
實驗 12. 從鉀石鹽中製取氯化鉀	105
實驗 13. 用濕法製取硫酸銨	114
實驗 14. 過磷酸鈣的製取	123
實驗 15. 食鹽的氨溶液的碳酸化	132
實驗 16. 亞鐵酸鈉的產率及生成速度的測定	141
實驗 17. 礦物顏料的製取	148
第五章 硅酸鹽工藝學	153
實驗 18. 使 CaCO_3 與 MoO_3 在固體狀態下相互作用以製取鉬酸鈣	155
實驗 19. 粉刷用石膏的製取及試驗	159
實驗 20. 製取氣硬石灰並試驗其性質	164

實驗 21. 泥漿水分的選擇	167
實驗 22. 粘土的粘結溫度的測定	171
實驗 23. 製取玻璃並研究其性質	173
第六章 有機合成工藝學	180
實驗 24. 用乙苯催化去氫以製造苯乙烯	182
實驗 25. 用乙醇催化分解以製造丁二烯	189
實驗 26. 雙偶氮染料“直接藍 2B”的製造	200
實驗 27. 冰染	206
實驗 28. 靛藍的製取	209
實驗 29. 硫化染料“硫化黃 II”的製取	214
第七章 高分子化合物	217
實驗 30. 縮合樹脂的製取及試驗	219
實驗 31. 聚合樹脂的製取	228
實驗 32. 成膜物的製備及試驗	234
第八章 水、固體燃料及石油產品的工業分析	244
實驗 33. 水的工業分析	244
實驗 34. 固體燃料的工業分析	249
實驗 35. 石油產品的工業分析	256
第九章 控制測量及調節儀表	272
實驗 36. 熱電偶的製造及分度	272
實驗 37. 利用壓力式溫度計、電阻溫度計及輻射高溫計測量溫度	279
實驗 38. 溫度的自動記錄及調節	289
實驗 39. 流量係數的測定及流量計的分度	304
實驗 40. 自動氣體分析器	314

序

本書是按照批准的普通化學工藝學課程的教學大綱編寫的，供從實驗上研究主要化學生產（燃料的加工、酸類的製造、肥料及鹽類工藝、有機合成等）的典型工藝過程之用。

書中有 40 個實驗，包括了各種生產過程、工業分析和控制計量及調節儀表。

由於書中實驗數目多並且多樣化，各學校就能夠按照自己的專門性質並考慮學生未來的專業而自由加以選擇。

編寫實驗說明時，曾考慮到不僅要能夠在最宜條件下進行實驗，並且可以改變工藝條件、原料及其他因素，這樣就能夠給學生以個別帶有研究性質的課題。

每一章的開頭都有簡短的概論，其中敘述對該類實驗的一般認識，這種認識是自覺地完成實驗所必需的。每一實驗之前都先作簡短的理論敘述，然後指出實驗目的，說明儀器裝置及進行實驗的方法，以及進行必要的分析的方法。

每一實驗之後，都列舉了所參考的及推薦的參考書。

編寫此書時，著者們採用了下列各學校進行普通化學工藝學實驗以及化工過程及設備實驗（控制計量及調節儀表）的經驗：列寧格勒連索維特化工學院，莫斯科羅蒙諾索夫精細化工學院，列寧格勒赫爾岑師範學院等。

本書第一、二、八章是 Д. Г. 特拉別爾(Трабер)副教授寫的，第三、四（實驗 17 除外）、六、七章是 В. А. 柯培列夫(Копылев)副教授寫的，第五章及第四章的實驗 17 是技術科學候補博士 М. М. 綏切夫(Сычев)

寫的，第九章是 В. А. 格里果爾 (Григор) 副教授寫的。

著者們感謝 С. И. 沃里甫柯維奇 (Вольфович) 院士、М. И. 涅克里奇 (Некрич) 教授、М. П. 柯瓦列夫 (Ковалев) 及 Ю. И. 切爾涅也夫 (Черняев) 副教授們對本書提出的意見及指示，感謝 А. П. 葉果羅夫 (Егоров) 教授、В. В. 彼列卡林 (Перекалин) 教授、Д. А. 愛普斯坦 (Эпштейн) 教授及 Е. С. 巴甫魯森科 (Павлушенко) 副教授對本書提出的寶貴的意見及建議，感謝列寧格勒連索維特化工學院普通化學工藝學教研組全體同志參加本書中許多實驗的討論及方法上的工作。

鑑於本書是初次以這種形式出版，故其中錯誤在所難免。希望所有的教師及大學生們提出批評，以便今後改進此書並改善普通化學工藝學實驗的安排。

著者

第一章 燃料的化學加工

概 論

固體礦物燃料、石油、天然氣及木材是現代化學工業中最重要的原料。燃料加工的產品，用來製造染料、塑膠、藥物、氮化合物、液體燃料、潤滑油及其他許多具有很大國民經濟意義的產品。

各種燃料，不論是來自植物或是動物的有機體，都是在複雜和長久的變化過程中形成的。

由於具體條件的不同，有機母質在自然界中的分解，有時伴隨着去氫作用及增碳作用（碳化作用），這就引起了植物質的泥煤化及煤化。在另一種情況下，由於生物作用的結果，並受加氫因素的影響，原始物質不斷增氫，終於轉變為構成石油的各種烴類（主要是烷族、環烷族及芳香族）。

泥煤、褐煤、煙煤、無煙煤及油頁岩都是固體礦物燃料。

隨着年代的增長，固體燃料中揮發分及水分的含量多少有規律地減低，而其熱值則增高。

泥煤是可燃礦物中年代最短的一種固體燃料，在組成及結構上，它和植物質的差別比其他燃料都小。泥煤的特點是其中含有未獲分解的植物原質。

褐煤和泥煤比較起來，是植物質的有機部分分解得較深的產物，其中沒有植物的原質。褐煤的特點是吸水性較強，所以新掘出的褐煤含水達 60%。

煙煤是植物質分解得更深的煤化階段。

各種燃料的每一類中又可能有不同年代的構造，即處於某一變化階段。

在固體礦物燃料中，油頁岩的地位比較特別一點；按起源及組成講，它居於煤和石油之間。

油頁岩的特點之一是灰分大，在 30—80% 之間，和揮發分高，達有機質的 80% 或更多。油頁岩中有機質的熱值通常在 7200 到 8100 千卡/千克之間。

石油是液體燃料的主要來源，它是各種烴類的複雜混合物，常含有少量的氧、氮及硫化化合物的雜質。雖然各種石油的結構組成及性質不同，但其元素組成的變動範圍却很小，可以用下列數字表示：84—87% C, 10—14% H, 及約 1% S、N、O。在某些種類的石油中，後三種元素的含量達 2% 或更高。

決定石油組成的主要烴類為石蠟族 (C_nH_{2n+2})、環烷族 (C_nH_{2n}) 及芳香族 (C_nH_{2n-6})。

最通用的富集及分解燃料的方法是熱加工。

將木材及礦物燃料乾餾，即隔絕空氣加熱，可以得到富有碳的殘骸（木炭、焦炭、半焦）、液體產物及氣體。將石油隔絕空氣行熱加工，即蒸餾、裂化及高溫熱解，便可得到液體產物（汽油、里格羅因、煤油、潤滑油等）及氣體（石油裂化及高溫熱解氣體）。將各種固體燃料、石油、石油產品及焦油加工時，加氫作用是技術上非常重要的手段。加氫時，氫與燃料在高溫高壓並有催化劑存在下互相作用的結果，得到優質的發動機燃料。

此外，所有的固體燃料，連木材也包括在內，都可以氣化——部分地氧化以得到氣體產物。

在實驗室實習中進行下列諸過程：煤的低溫乾餾（半焦化），木材的乾餾，高溫熱解，催化裂化。在每個實驗中應研究實現該過程的條件，測定產品的產率，並進行必要的分析。

參 考 書 目

С. И. Вольфович, А. П. Егоров, Д. А. Эппштейн. Общая химическая технология, Т. I, Госхимиздат, 1953.

И. П. Лукашевич, Е. В. Смидович, Практикум по технологии нефти, Гостоптехиздат, 1952.

實驗 1. 固體燃料的半焦化

過程簡述

固體燃料隔絕空氣的高溫分解有兩種主要的方法：低溫乾餾或半焦化，和高溫乾餾或煉焦。

高溫乾餾係將燃料隔絕空氣加熱至 $1000-1100^{\circ}$ ，使揮發物差不多完全從固體燃料中放出，而得到堅硬的殘骸——焦炭（揮發物含量在 1% 以下）。

固體燃料隔絕空氣在 $500-600^{\circ}$ 溫度下的高溫分解過程，稱為低溫乾餾或半焦化。

半焦化的主要目的是用劣等的煙煤、褐煤、泥煤及油頁岩製造人造液體燃料、氣體燃料及固體燃料。

半焦化過程的溫度比煉焦低，這就嚴重地影響了所得產物的質和量。這些產物與煉焦的產物不同，稱為原產物。

半焦化時焦油的產率比煉焦時高得多，達燃料重量的 60%。這是因為煉焦時在較低溫度下生出的原焦油（ $500-600^{\circ}$ 時焦油的產率最大），於 $1000-1100^{\circ}$ 時進一步行高溫分解而生成氣體產物的緣故。這樣一來，焦油的產率自然就減小了，而氣體產物的產率却增高了。在焦油的品質上也有很大的差別：半焦化焦油中所含的複雜酚類比煉焦的焦油中多得多，但却完全不含苯、萘及蒽，這些物質是原焦油熱解的產

物。原焦油的產率及組成與燃料的種類及性質也有關係。

低溫焦油中含脂肪族烴類——烷屬及烯屬，將此焦油加以蒸餾即可得到汽油，與石油汽油類似。

將原焦油加工以製取汽油、煤油、潤滑油、石蠟及其他產品。爲了提高發動機燃料的產率，可將焦油的重餾分裂化。

原煤氣的產率及組成也和煉焦煤氣非常不同。半焦化時煤氣的產率每噸燃料約爲 50—80 立方米，而煉焦時爲 300—350 立方米。組成上的差別是甲烷及其同系物的含量多得多，而氫的含量則較少。這是因爲在半焦化時沒有烴類的二次熱解及轉化過程的緣故。

由於烴類的含量多，所以這種煤氣的熱值很高（8500—9000 千卡/米³）。

半焦化的固體產物——半焦——是塊狀物或是不粘結的細粉，它和焦炭不同的地方是含有 6—8% 以上的揮發分並且具有較高的反應性能。和原來的煤比較起來，半焦中含有較多的碳（由於氧及氫的含量較少）及灰分。

由於機械強度小並且易於自燃，所以半焦不適於運輸，通常僅在其生產區域內用作動力燃料及氣體發生器燃料。

近來在配煉焦爐料時，開始採用半焦作爲瘦化組份，以提高成焦率並改進冶金焦的品質。

半焦化過程的溫度條件及各種因素的影響，按下法確定之。

濕存水於 100—150° 之間放出。燃料開始分解的溫度與其化學組成有關，開始分解時的特徵是有氣體及焦油放出。開始放出氣體及焦油的溫度，平均約在 200—400° 之間。

有些燃料在 200° 左右就開始放出少量的原焦油，而焦油的劇烈放出則發生於 350—500°。燃料中的揮發物大部於 500—550° 以內餾出。

半焦化產物的產率，在頗大的程度上與塊度的大小，即固體燃料的

粉碎程度有關。燃料的塊度減小，焦油的產率增高；燃料的塊度增大，引起相反的結果。

這是由於煤的導熱係數小 ($0.16-0.18$ 千卡·米·小時· $^{\circ}\text{C}$)，致使燃料塊表面的溫度比內部高得多的緣故。這種差別隨着塊度的增大而增大。當液體及氣體產物由塊的內部放出時，要透過溫度較高的表層，在較高溫度的作用下即行分解。結果一部分焦油未獲蒸發，並於分解時生成氣體及油焦，而油焦則殘留在燃料顆粒上，這樣便增加了半焦的強度，並提高了其產率。因此，增大燃料的塊度，能在半焦化過程中提高氣體及固體產物的產率及降低焦油的產率。

實驗目的

測定半焦化過程中氣體、液體及固體產物的產率，並測定煤氣的組成。

實驗裝置及實驗方法

進行半焦化過程的設備為鐵甌^①(圖 1)。

當甌 1 的內徑為 50 毫米，高為 150 毫米時，其有效容積約 270 毫升。甌內燃料係用電繞組加熱，電繞組外面包有絕緣層 2，厚 35—40 毫米。甌上有蓋 3，用三個螺旋夾 4 及石棉—金屬墊圈 5 蓋嚴。蓋上鉗有薄壁管 6，備插入熱電偶。

甌上裝有兩個傾斜的管子 7 以將氣體產物導出，兩管連接在一個用冷凝器 9 冷卻的集氣管 8 上。將汽氣混合物自甌上不同高度的兩個地方導出，減少了過熱及半焦化原產物分解的可能性。

① 沒有鐵甌時可以在鉛甌中進行半焦化過程，通常在這種鉛甌中對固體燃料半焦化產物的產率作標準的測定。但是，鉛甌具有許多嚴重的缺點：密閉不良，必須用煤氣燈加熱等。

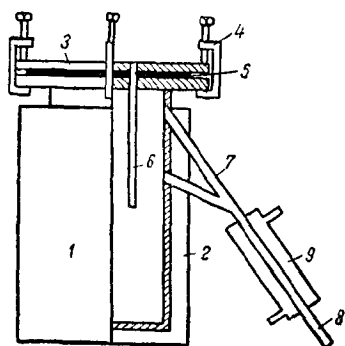


圖 1. 半焦化用的甑。

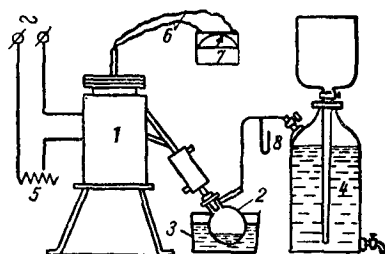


圖 2. 半焦化裝置圖。

半焦化裝置的總圖如圖 2 所示。

在從甑 1 中導出蒸餾產物的金屬管上，用橡皮塞連接一個預先稱過重量的燒瓶 2，置於盛有水的器皿 3 中。連接燒瓶時要使金屬管的末端穿入燒瓶的圓球部分 1—2 厘米。焦油及水的蒸汽受冷凝結而集於燒瓶中，未凝結的半焦化氣體產物進入氣量計 4，其中滿盛食鹽的飽和溶液。

半焦化的溫度用變阻器 5 調節。甑內的壓力用壓力計 8 測量。把預先粉碎好的燃料稱過重量後裝入甑 1 中，用蓋蓋嚴。然後接通電流將甑加熱。利用變阻器 5 維持所定的溫度條件。實驗繼續至在規定的半焦化溫度下蒸餾產物停止放出時為止。

實驗的溫度藉熱電偶 6 及電流計 7 來控制。

實驗終了時，測量氣量計中氣體的體積，並稱出燒瓶連同餾出物的重量。

半焦化產物產率的測定

為了測定液體產物（水及焦油）的產率，於盛餾出物的燒瓶中加入

15—20 毫升的二甲苯。然後將燒瓶和有刻度的集水管及回流冷凝器連接起來，如圖 3 所示。用塞子把燒瓶上的側管塞住，將混合物蒸餾。

將餾出物收集於集水管中，至無水分出時為止。水與二甲苯由很顯明的彎月面分開，其體積極易測定。知道了燒瓶連同水及焦油的重量、空瓶的重量及水的重量，即可計算出焦油的重量。把甌中殘留的半焦取出並稱量之。

氣體產物的產率由其體積及比重計算：

$$G = V \cdot d,$$

式中 V —半焦化時所得煤氣的體積；

d —煤氣的比重。

所得的結果列入下表：

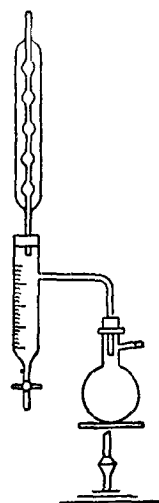


圖 3. 測定焦油中水分的裝置圖。

燃料 標 號	重 量 ， 克	溫 度 ， °C	實 驗 時 間 ， 分	得到的產物，克				煤 氣 的 比 重	煤氣的組成，% 體積						
				半 焦	焦 油	水	煤 氣		CO ₂	O ₂	CO	C _n H _m	CH ₄	H ₂	N ₂

氣體產物比重的測定

用氣體比重瓶(真空瓶)或流出法測定煤氣的比重。

用比重瓶測定煤氣的比重

測定煤氣比重之前，先稱量空比重瓶的重量。為此目的，將比重瓶的活塞打開，把它連接在抽氣機上。抽去比重瓶中的空氣後，關上活塞，把比重瓶與抽氣機分開，使抽氣機停止轉動。

用分析天平稱量抽空的比重瓶的重量，藉壓力瓶的作用將煤氣自氣體量管移入其中。將比重瓶與氣體量管連接起來，使煤氣自氣體量管流入比重瓶，直至兩容器中的壓力都等於大氣壓時為止（氣體量管的容積應較比重瓶的容積大些）。比重瓶中充滿煤氣後，將其與氣體量管分開，用同一天平重稱其重量。

如果 a —抽空的比重瓶的重量，克；

b —比重瓶連同煤氣的重量，克；

V —自氣體量管中流出的煤氣體積，毫升；

t —溫度， $^{\circ}\text{C}$ ；

P —大氣壓力，毫米水銀柱，

則煤氣在標準狀態下的體積

$$V_0 = \frac{V \cdot P \cdot 273}{760(273 + t)} \text{ 毫升。}$$

煤氣的密度

$$\gamma = \frac{b - a}{V_0} \cdot 1000,$$

則煤氣對空氣的比重

$$d = \frac{\gamma}{1.293}。$$

以流出法測定煤氣的比重

以流出法測定煤氣的比重時應用西令 (Шлихет) 氏儀器(圖 4)。

此儀器之主要部分是有兩個地方被拉細的玻璃管 1，置於金屬外

殼 2 中。玻璃管下端開口，放在帶金屬蓋 3 的玻璃筒中。管殼穿在玻璃筒的蓋上，頂端裝有三路旋塞 4，使玻璃管或經由側管 5 與大氣相通，或與金屬管 6 相通，此金屬管中裝有有孔的白金片。倒水入玻璃筒中，當蓋未蓋嚴時轉動三路旋塞，使玻璃管與大氣連通。把三路旋塞的側管與盛有要試驗的煤氣的氣量計連接起來，煤氣進入玻璃管中，水即被驅出。當煤氣到達下面的標線時，轉動三路旋塞，使玻璃管中經由直立支管中的小孔與大氣連通，煤氣便通過白金片上的小孔逸出。如此用煤氣將玻璃管“洗滌”數次。

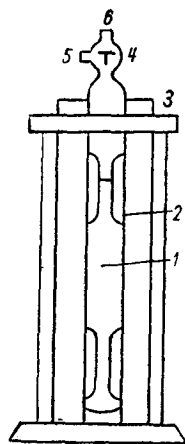


圖 4. 測定氣體比重的儀器。

爲了測定煤氣的比重，再用煤氣將玻璃管充滿至標線下面 2—3 厘米處。轉動三路旋塞，煤氣即通過直立支管中白金片上的小孔外逸。當水面到達下面的標線時，開動停錶，測定水面到達玻璃管上部標線的時間。同樣測定空氣流出的時間。

煤氣的比重按下式計算：

$$d = \frac{\tau_1^2}{\tau_2^2},$$

式中 τ_1 及 τ_2 分別爲煤氣及空氣流出的時間。

半焦化氣體產物的分析

半焦化時所得煤氣中的主要組份是甲烷、氫、一氧化碳及二氧化碳，以及少量的不飽和烴類及氮。

測定所得氣體產物中這些組份的含量時，應用一般氣體分析的方法。

此法是用不同的化學藥劑依次將各別的組份吸收，和在不同的條

件下將另一些組份燃燒。

最好使用圖 5 上所示的儀器來分析半焦化的氣體產物。

此儀器由裝於套管 2 中的量管 1、平衡瓶 3 及四個吸收管 4 組成。

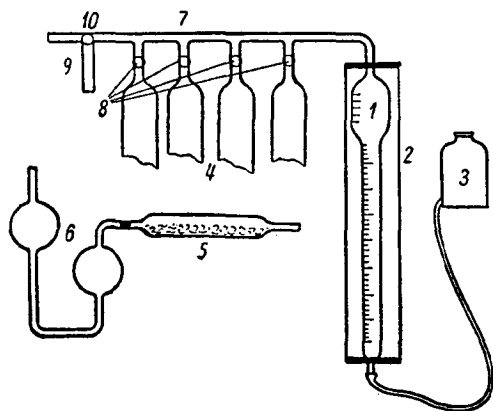


圖 5. 分析半焦化氣體產物的儀器。

上面還連着帶有閉鎖螺旋管 6 的石英管 5。用毛细細管 7 及旋塞 8 將量管與吸收管及石英管連接起來。藉平衡瓶 3 的作用，由帶三路旋塞 10 的 T 形管 9 吸入或排出氣體。吸收管中分別盛着化學藥劑：第一管中是苛性鉀的水溶液 (1:2)，第二管中是溴的

飽和水溶液，第三管中是焦性沒食子酸的鹼溶液，第四管中是氯化亞銅的氨溶液。第一管中吸收二氧化碳，第二管中吸收不飽和烴類，第三管中吸收氧氣，第四管中吸收一氧化碳。石英管內滿裝着粒狀氧化銅，以備於 275—290° 燃燒氫氣及於 800° 燃燒飽和烴之用。

儀器裝好後，首先檢查其是否密閉。為此目的，用平衡瓶將每個吸收管中的液面升至其毛细管上的標線處，關閉吸收管與脊管間的旋塞，如果 10 分鐘後器內液面保持不變，說明儀器裝得密閉，可以使用。否則應將旋塞取出，用醚洗滌之並塗上凡士林。

煤氣的分析依下法進行。開始時，仔細用要試驗的煤氣清除導氣管、脊管及旋塞以上的支管內的空氣。為此目的，將平衡瓶舉至量管上部的標線處，排出管內殘留的氣體。然後轉動旋塞，使量管與集氣瓶連通。於儀器中吸入少量煤氣，再將其排出外面。如此充滿再排出者數次。當系統內的空氣完全除淨後，吸入 100 毫升煤氣，以供分析之用。