

丁烷制丁二烯的物料分析

[苏联] М.И.包格达诺夫 等 合著



21.22

中国工业出版社

丁烷制丁二烯的物料分析

М.И.包格达诺夫

〔苏联〕В.А.科洛比亨 合著

Н.А.依沙科娃

沈阳市新生化工研究所翻译组 译

中国工业出版社

本书介绍了丁烷脱氢生产丁二烯的物料分析法。所介绍的方法规定是用于分析C₄烃类混合物，以及测定其在各种产物中的含量。此外，书中还引述了产物中氨和丙酮等的含量分析法。

本书可供从事合成橡胶生产检验的化验员、技术员和化学工作者之用，对其他类似生产的科学研究工作者亦有参考价值。

государственный комитет совета. министров ссср по
химии управление сс и нефтехимии

М.И.Богданов, В.А.Колобихин, Н.А.Исакова

АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА

ДИВИНИЛА ИЗ БУТАНА

Под редакцией И.В.Гармонова

ГОСХИМИЗДАТ ЛЕНИНГРАД 1959

* * *

丁烷制丁二烯的物料分析

沈阳市新生化工研究所翻译组 译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京天安门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京德胜门内大街10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32·印张 4¹¹/₁₆·字数 116,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数0001—2,110·定价(科四)0.55元

*

统一书号: 15165·3912(化工-385)

前 言

苏联在建设新厂时，对于丰富的天然气资源、油田伴生气和石油炼厂气，将给以特殊的注意。

因此，丁烷催化脱氢制取丁二烯具有极重大的意义。

丁烷制丁二烯的生产检验，主要是利用下列两类方法：按С.В.列别捷夫法由乙醇生产丁二烯时使用的分析法和蒐集在“合成乙醇与合成橡胶生产的物料分析”（Анализ продуктов производства синтетического спирта и синтетических каучуков, госхимиздат, 1957）一书中的分析方法。

近年来人们又仔细研究了許多比較完善的生产检验法，即以物理化学分析（色层分析和紅外光谱分析）为基础的新的分析法。

由于丁二烯生产新工艺的某些特点，大多数现有的分析方法不得不加以补充、改进；而在許多情况下，甚至还需要加以重新研究。这一巨大而又细致的工作已经在作者们的领导下，在合成橡胶单体科学研究所和С.В.列别捷夫全苏科学研究所中胜利地完成了。

根据ГОСТ（国定全苏标准）和其他规定测定若干种产物的方法作为附录列于书后。

关于对本书的一切指正均不胜欢迎，并将在今后再版时加以考虑。

М.И. 包格达诺夫

В.А. 科洛比亨

Н.А. 依沙科娃

目 录

前言

烃类混合物和接触气体的分析	1
1. 用李符希茨溴化法测定接触气体、丁烯-丁二烯混合物和浓缩丁烯中的丁二烯	1
2. 用索斯宁仪器测定接触气体、丁烯-丁二烯混合物和浓缩丁烯中的丁二烯	5
3. 用米哈列夫仪器测定精馏丁二烯中的丁二烯	14
4. 精馏丁烷、丁烷-丁烯和丁烯-丁二烯混合物以及浓缩丁烯中的不饱和烃的测定	18
5. 用科洛比享半自动化仪器测定精馏丁烷、丁烷-丁烯和丁烯-丁二烯混合物以及浓缩丁烯中的不饱和烃	19
6. 丁烷-丁烯和丁烯-丁二烯混合物中的异丁烯的测定	21
7. 精馏异丁烯和粗制异丁烯中的异丁烯的测定	24
8. 丁烷-丁烯混合物中的丁烷的测定	26
9. 精馏丁二烯中的易挥发杂质的测定	26
10. 接触气体和再生气体中二氧化碳的测定	30
11. 用改进的奥尔斯-耶格尔仪器作气体全分析	31
12. 空气中的丁烷的测定	38
13. 低温精馏法分析烃类混合物和接触气体	39
丙酮溶液的分析	58
14. 用胍胺盐测定丙酮	58
铜-氨溶液的分析	63
15. 铜-氨溶液中的一价铜、两价铜、氨和醋酸含量的分析	63
16. 铜-氨溶液中的有机杂质的测定	70
17. 烃类和铜-氨溶液分层时间的测定	71
氨的测定	73
18. 烃类(丁二烯和丁烯)中的氨的测定	73
19. 洗滌水中的氨的测定	74
20. 气体中的氨和丁二烯的测定	75

VI

21. 丁烷生产丁二烯的中间产物和副产物中的炔类的测定	77
乙炔及其衍生物的测定	83
22. 丁烯-丁二烯混合物中的乙炔的定性测定	83
23. C_4 炔类混合物中的乙基乙炔和乙烯基乙炔的测定	84
硫化物的测定	88
24. 灯法测定丁烷中的硫化物	88
25. 比色法测定丁烷中的硫化物	93
物理化学分析法	101
色层法	101
26. 体积热色层法分析接触气体和炔类混合物	101
27. 气-液分布色层法分析炔类混合物	109
红外光谱法	113
28. 炔类 C_4 馏份的分析	113
比色法	119
29. 少量丁二烯的比色测定	119
附录	122
30. 醋酸的测定	122
31. 水溶液中的氨的测定	122
32. 乙炔的比色测定	123
33. 空气中的氨的比色测定	129
34. 由亚汞盐制备硫酸汞	133
35. 水和饱和氯化钠溶液上的水蒸汽压力	134
36. 气体体积换算至标准压力 (760毫米汞柱) 和温度 ($0^{\circ}C$) 的系数	135

烃类混合物和接触气体的分析

1. 用李符希茨溴化法测定接触气体、丁烯-丁二烯混合物和浓缩丁烯中的丁二烯

测定的基础是使气体混合物通过溴时丁二烯生成固体四溴化物，而气体的其他组份——乙烯、丙烯和丁烯生成液体溴化物，这种液体溴化物极易用真空蒸馏法由丁二烯四溴化物中分出。丁二烯的含量按四溴化物的重量计算。

分析时需用下述仪器和试剂：

1) 气量计 一支为圆筒形的(500毫升)，分度为5毫升；另一支为球形的(250~300毫升)，其上接有分度为0.2毫升的玻璃管(25~30毫升)，由旋塞到玻璃管刻度开始处的球体容积按水的重量确定；

2) 溴化器(图1和2) 它的组成部份是：橡皮塞上插有毛细管2的凸底烧瓶1、计泡器3、齐申科瓶4和电池

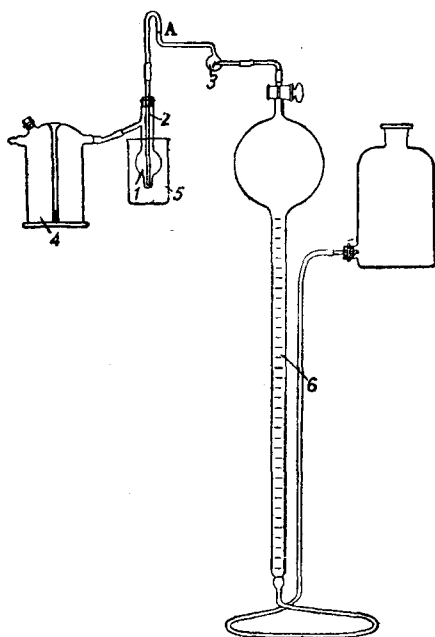


图 1 溴化器

1—溴化瓶；2—毛细管；3—计泡器；
4—齐申科瓶；5—电池杯；6—带压力瓶的气量计。

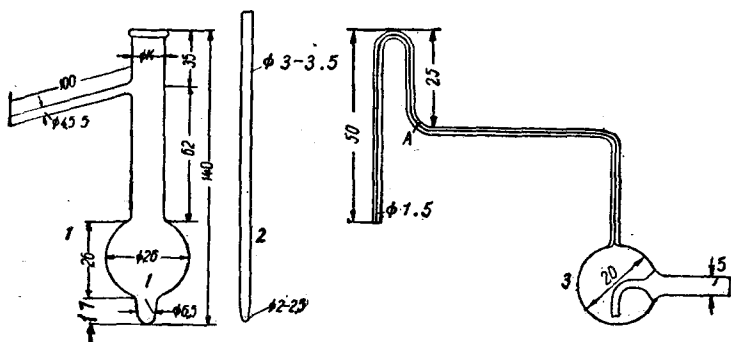


图 2 溴化器的零件

1—溴化瓶；2—毛细管；3—计泡器。

杯 5；

3) 溴化物蒸馏器 (图 3) 它的组成部份如下：带支管的圆底烧瓶 2 (100~150 毫升)、水浴 3 (容积 400 毫升的烧杯)、齐申科瓶 4、压力计 5 和安全瓶 6 (本生瓶)；

4) 化学纯或分析纯的溴 (ГОСТ 4109-48) 或经过精制和蒸馏的工业溴以 1:3 和 1:5 的比例溶于分析纯的氯仿中，经检查其

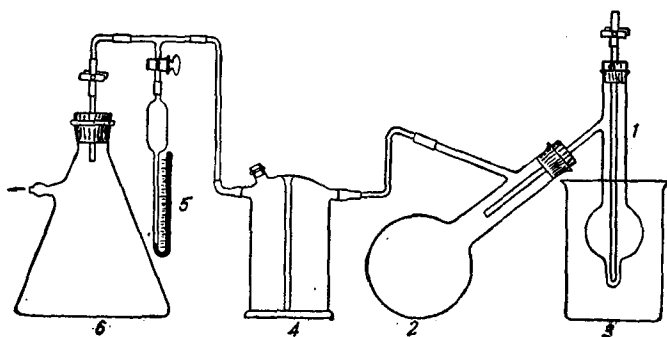


图 3 溴化物蒸馏器

1—溴化瓶；2—带支管的圆底烧瓶；3—水浴杯；4—齐申科瓶；5—压力计；6—本生瓶 (安全瓶)。

中没有固体残渣；

5) 浓碱溶液。

测 定 步 骤

欲分析的气体收集在装有饱和食盐水的氣量計中。

若丁二烯含量高于 50%，测定时用量管取 100 毫升气体；若丁二烯含量为 50~10%，测定时用球形氣量計取 200~300 毫升气体；而在丁二烯含量低于 10% 时，用圓筒形氣量計取 500 毫升气体。

将洁淨干燥的烧瓶（图 1 和图 2 之 1）与毛細管一起（不带橡皮塞）进行称量，其精确度达 0.0005 克。然后将毛細管插在橡皮塞中，并将塞試装在烧瓶上，且使毛細管末端距瓶底約为 2 毫米。

然后在烧瓶內注入溴溶液（在分析丁二烯含量低的气体时，取 1~2 毫升 1:5 的溴溶液；在分析丁二烯含量高的气体时，取 3 毫升 1:3 的溴溶液），用插有毛細管的橡皮塞将瓶塞紧，放在內盛冰冷却剂的电池杯 5 中。

最后将烧瓶的支管連在注入有浓碱液的齐申科瓶 4 上。毛細管的另一端通过計泡器 3 連在氣量計 6 上。

当仪器各部份連通后，测量氣量計內的气体体积，并記下此时的温度和大气压力。压力瓶放在比氣量計高些的位置上，气体自溴溶液中通过的速度，按計泡器中有单个的气泡連續通过的要求来調节。在測定丁烯-丁二烯混合物中的丁二烯时，在 25 分鐘內通过气体的体积为 200~250 毫升；在分析濃縮丁烯时在 25 分鐘內通过 250 毫升；而在分析接触气体时，25 分鐘內应通过 300 毫升。

当全部气体由氣量計中排出后，将压力瓶升起，使盐水充至計泡器的弯管 A 处。此后将氣量計的旋塞关死，并将烧瓶由系統上取下。毛細管的上端套以带螺旋夹的橡皮管，这时螺旋夹必須完全夹紧，然后将烧瓶連接在蒸餾器上（图 3）。

噴水泵須徐徐放水，并須注意，切勿使反应混合物濺入烧瓶頸中。

在毛细管堵塞时，可于其中滴入 2~3 滴氯仿。当大部份溴蒸发后，于噴水泵中全量放水，此时稍稍松开毛细管上的螺旋夹，并繼續將溴吸走，至溴化物的顏色褪去为止。此后，將盛有溴化物的烧瓶浸入容积 400 毫升的盛滿了水的烧杯 3 中，浸入深度以浸沒烧瓶扩大部份为度。杯中的水在 20~25 分鐘內加热至沸，并在此溫度于 15~20 毫米汞柱的余压下繼續蒸餾 15 分鐘，以蒸出丁烯的二溴化物。在真空蒸餾时，使空气以稀疏的气泡通过毛细管。液体溴化物被蒸出后将盛有沸水的烧杯移开，扭紧安全瓶与齐申科瓶之間的夹子，然后稍稍松开毛细管上的螺旋夹，往仪器中徐徐通入空气，最后將烧瓶自仪器上取下。

蒸出液体溴化物之后，烧瓶的支管应洁淨干燥，而残留在烧瓶中的固体残渣——丁二烯四溴化物应 为无色或 稍带顏色的物质。

在用四氯化碳代替氯仿作溶剂时，所得到的是液体残余物，这时分析結果往往偏高。

烧瓶經冷至室温后，將带夹的橡皮管自毛细管上取下，并称量烧瓶，精确度同前。

这时按所得的重量差就可以确定出丁二烯的含量 x (体积%)

$$x = \frac{(273+t)a \times 760 \times 100}{6.93V(P-h)273 \times 2.48} = \frac{a \times 100}{6.93KV \times 2.48}$$

式中 a —— 丁二烯四溴化物重量，克；

V —— 分析时所取用的气体体积，升；

t —— 室温，°C；

P —— 大气压力，毫米汞柱；

h —— 盐水上的水蒸汽压力，毫米汞柱；

K —— 將气体体积換算至标准条件（見 135 頁）的系数；

2.48 —— 标准条件下 1 升丁二烯的重量，克；

$$6.93 = \frac{1 \text{ 克分子丁二烯四溴化物}}{1 \text{ 克分子丁二烯}} = \frac{374}{54}$$

測定時間為 50~60 分鐘。

分析誤差在測定丁烯-丁二烯混合物中的丁二烯時為 $\pm 0.3\%$ (絕對)，而在測定濃縮丁烯和接觸氣體中的丁二烯時為 $\pm 0.2\%$ (絕對)。

注：在測定丁烯-丁二烯混合物和異丁烯含量較高 (7~12% 體積) 的濃縮丁烯中的丁二烯時，分析結果平均偏高 +1% (絕對)。將所分析的氣體預先用空氣稀釋到 2~2.5 倍，測定誤差可降低到 +0.3% (絕對)。

2. 用索斯寧儀器測定接觸氣體、丁烯-丁二烯 混合物和濃縮丁烯中的丁二烯

用索斯寧 (Соснин) 儀器 (圖 4) 測定是利用由馬利奧特 Мариотт) 瓶 A 進入的鹽水自氣體吸收管 B 中置換出一定體積的氣體。被置換出來的氣體鼓泡通過順丁烯二酸酐，然後進入測量器 D 。

剩餘氣體的體積和丁二烯含量之間的关系用預先規定的刻度來確定，丁二烯含量用 0°C 和 760 毫米汞柱下 1 升干燥氣體中的克數或體積百分數表示。

儀 器 說 明

1. 十通旋塞 A (圖 5 和 6) 由三部份組成，即好像由三個焊在一起的旋塞組成。

旋塞的第一部份 (圖 5 和 6 之 I) 有四個支管，第 3 和第 4 支管位於旋塞套筒的粗端，距第 1 和第 2 支管為 5 毫米。第一部份的旋塞芯子共有三個孔道：兩個直孔道和第 1 與第 2 支管相連，一個斜孔道與第 3 和第 4 支管溝通。

第二部份 (II) 的形狀與普通三通旋塞相似。

第三部份 (III) 有三個支管；旋塞芯子上有兩個孔道，以 Γ

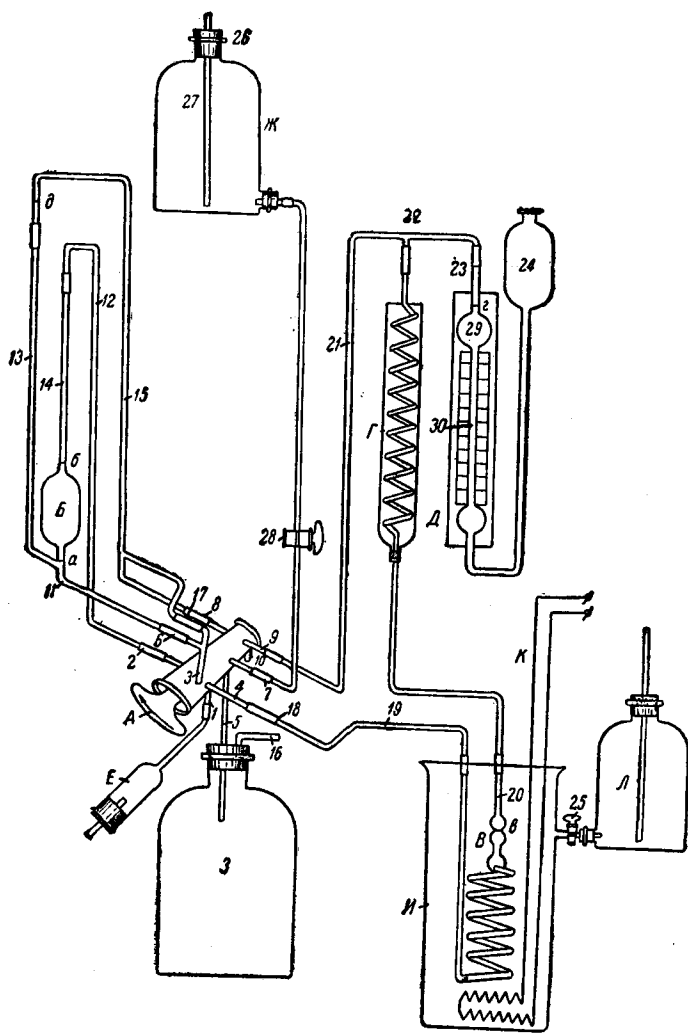


图 4 索斯宁仪器

A—十通旋塞；B—气体吸收管，B—反应器，Г—蛇管恒温器，Д—测量器，E—过滤器，Ж—压力瓶(马利奥特瓶)，З—溢流瓶，H—水浴，K—加热器，J—下口瓶。

形相互間成 90° 角。

旋塞上以图 4 所示的方向刻有箭头。

向 $\leftarrow$ （采取气体試样）指的位置轉动旋塞 A 时，則第一部份中的第 1 与第 2 和第 3，第二部份中的第 5 与第 6，以及第三部份中的第 10 与第 9 等各支管相互連通。向 $\uparrow$ （分析气体試样）指的位置轉动旋塞时，則第一部份中的第 2 与第 4，第二部份中的第 6 与第 7，以及第三部份中的第 8 与第 10 等各支管彼此連通。

2. 气体吸收管 B 由标綫 a 到标綫 b 的容积为 50 毫升（准确度为 ± 0.3 毫升）。

3. 反应器 B 是一下端焊有鼓泡器的蛇管（ ϕ 45 毫米）。与蛇管規定高度（80 毫米）相差 5 毫米以上的反应器不宜采用。通过管 20 往反应器中充入液体順丁烯二酸酐，充入量以达到蛇管最上一圈的 $1/2$ 为度（12~15 克）。

4. 蛇管恒温器 I' 內充滿温度与周围环境相同的蒸餾水。

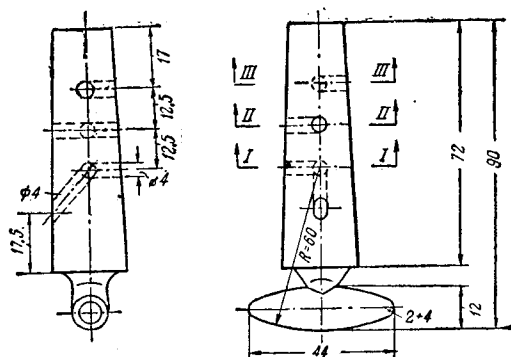
5. 测量器 I 的形状和盛滿盐水（以降低碳氢化合物的溶解度）的液体压力計相似。测量器上固定有刻度标。

当丁二烯在接触气体中的含量为 8~15%，在丁烯-丁二烯混合物中的含量为 12~20% 和在濃縮丁烯中的含量为 5% 时，测量器圓筒部份 24 的內径应为 38~40 毫米。测量管 30 的內径按高 1 毫米的刻度相当于 0.1~0.2% 丁二烯的規定选择。测量器內的盐水液面的高度确定在球体 29 上部的 3~4 毫米处（标綫 2）。

6. 过滤器 E （直径 15~20 毫米的管子）內充以吸湿棉。

7. 压力瓶 AC 是一个 5 升的下口玻璃瓶，其中盛滿为接触气体飽和的盐水。压力瓶塞以橡皮塞，塞上插有直径 2~3 毫米的玻璃管 27 和直径 3~4 毫米的金属銷釘 26。金属銷釘和玻璃管十字交叉地插在橡皮塞中，插入位置应使塞将瓶塞紧，而銷釘支承在瓶口之上。

8. 溢流瓶 B 是一容积 6 升的玻璃瓶，塞以橡皮塞，塞中插有两根短玻璃管。



按 I-I 剖面 按 II-II 剖面 按 III-III 剖面

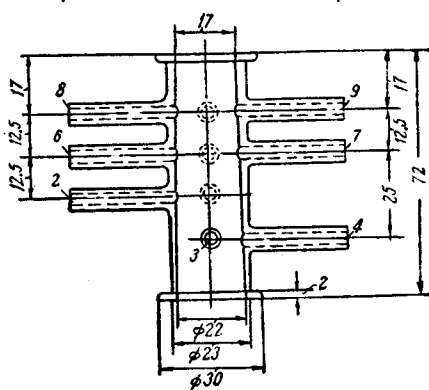
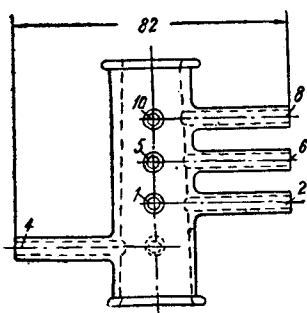
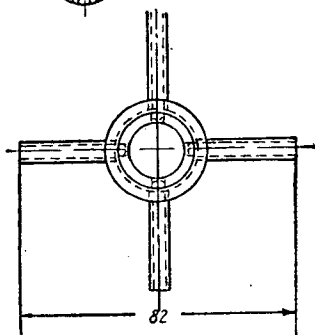
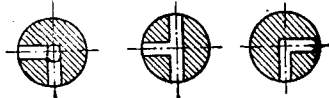


图 5 十通旋塞A

9. 水浴 *H* 是容积 500~600 毫升盛有洁淨水的烧杯, 其支管与液面調節器 *J* 相連接。

10. 液面調節器 *J* 是容积为 1 升盛有淨水的下口玻璃瓶, 通过旋塞 25 和水浴 *H* 的支管相連。注入水时要把旋塞 25 关严。

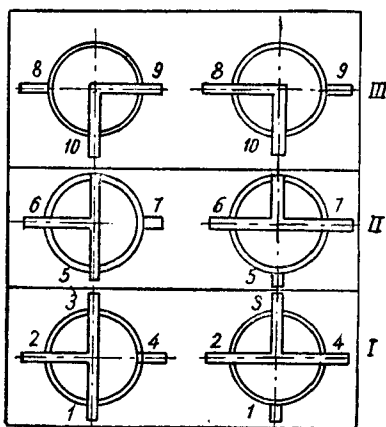


图 6 十通旋塞 *A* 的組成部份

11. 加热器 *K* 是一个 100 瓦的鎳鉻合金絲, 它是由 12 伏特的变压器供电。

主要零件的尺寸示于图 7。

仪 器 安 装

仪器按图 4 所示安装于套匣內或支架上。

旋塞 *A* 装在特制的金属叉上。吸收管 *B* 的管 11 接在旋塞 *A* 的支管 6 上。管 13 通过管 15 連在支管 8 上, 并通三通管和銳孔 17 (长 10 毫米, 孔径 0.25~0.3 毫米的毛細管) 連接在支管 3 上。管 14 (通过管 12) 連接在旋塞 *A* 的支管 2 上。

反应器 *B* 通过銳孔 18 (尺寸与銳孔 17 相同) 与管 19 連在支管 4 上, 反应器 *B* 垂直地沉在水浴 *H* 中至管 20 两球間的标綫 σ 处。水浴中的水位可通过水位調節器 *J* 进行調節。

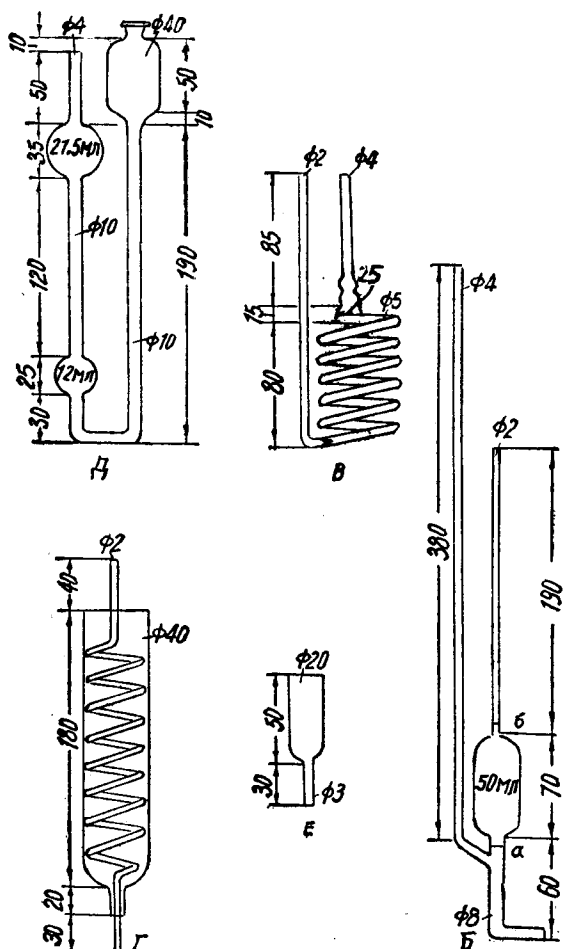


图 7 索斯宁仪器的零件。

B—气体吸收管，B—反应器，Г—蛇管恒温器，A—测量管，
F—过滤器。

反应器 *B* 的管 20 通过恒温器 *I*、三通管 22 与测量器 *A* 的管 23 连接，并通过管 21 和旋塞的支管 9 沟通。溢流瓶 3 安装在仪器的下边，并与支管 5 相连。压力瓶 *Ж* 与旋塞的支管 7 相连接，并安放在适当的高处，使吸收管 *B* 中的盐水上升到吸收管和管 14 的焊接处，亦即达到标线 6 处时结束纯净空气的试分析；这时按照盐水的弯液面在管 13 上作出控制标线 θ 。

仪器所有的零件均应作对口连接，此时为了连接压力瓶 *Ж* 和溢流瓶 3 使用直径 3~4 毫米的玻璃管，而管 12 和 15 可用直径 1~1.5 毫米的玻璃管。仪器的其他部份均使用直径为 2~2.5 毫米的玻璃管。

测定步骤

将水浴 *H* (图 4) 中的水加热至沸。把盛有待分析气体的气量计连接在过滤器 *E* 上，在气量计中造成某些压力，然后扭开它的旋塞，而旋塞 *A* 固定在 ← (气体取样) 的位置上，并用 300 毫升待分析的气体吹洗仪器。

在吹洗时气体经过滤器 *E* 和旋塞 *A* (沿支管 1、2 和 3) 进入吸收管 *B*，同时也通过管 15 进入管 13。吸收管 *B* 和管 13 中的盐水通过旋塞 *A* 沿支管 6 和 5 流入溢流瓶 3。气体随盐水之后沿同样的途径流入溢流瓶 3，并由溢流瓶 3 经管 16 排于室外空气。前次分析后剩余在测量器 *A* 中的气体通过旋塞 *A* 的第三部份沿支管 9 和 10 自由地排至大气。

吹洗后将旋塞 *A* 按顺时针方向旋转 90°，固定在 ↑ (气体分析) 的位置上。

气体的分析按下述方法进行。压力瓶 *Ж* 中的盐水经旋塞 *A* 沿支管 7 和 6 进入吸收管 *B* 中，将在压力下采集的过量气体沿管 13 通过旋塞 *A* (沿支管 8 和 10) 排出。在管 13 和 11 的焊接处停止进气之后，自动变成常压的一定体积的气体沿管子 14 通过旋塞 *A* (沿支管 2、4) 进入反应器 *B*，并通过此器中的顺丁烯二酸酐鼓泡而出。气体在恒温器 *I* 中冷却以后，进入测量器 *A*，