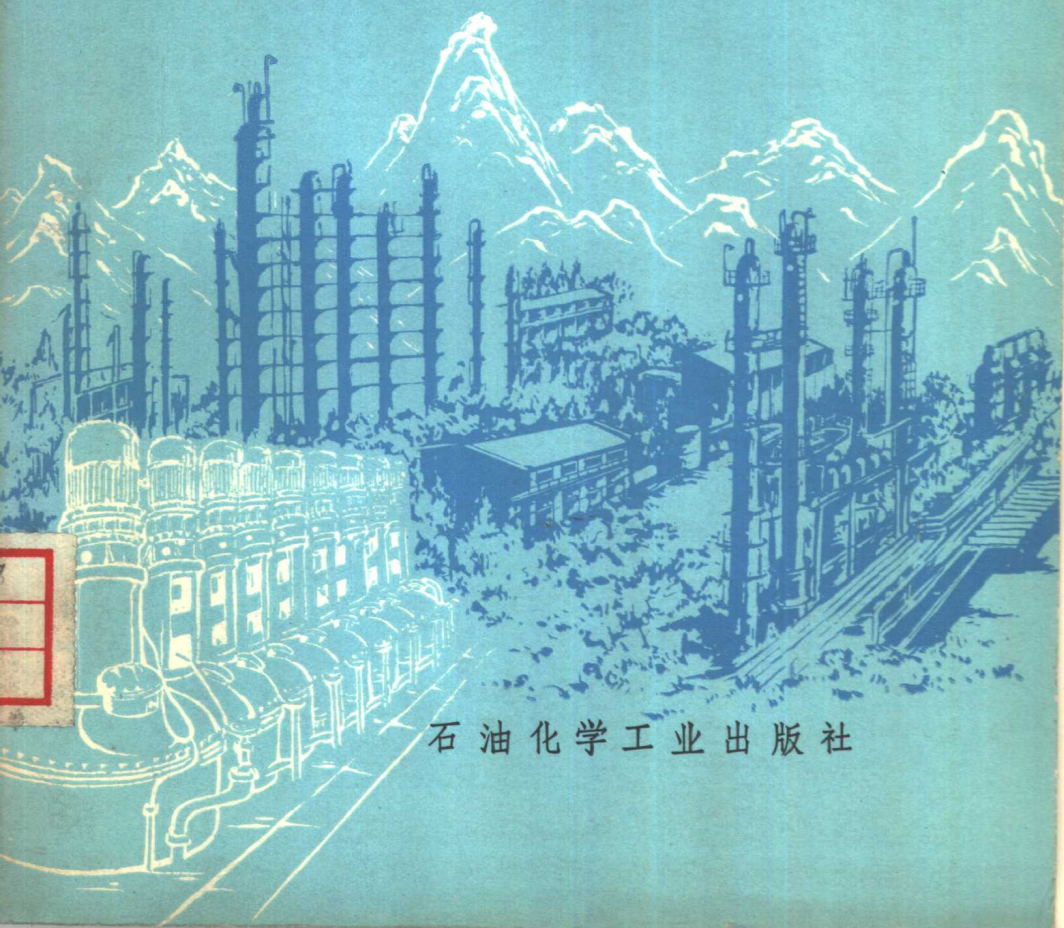


合成橡胶生产分析

兰州化学工业公司合成橡胶厂编



石油化学工业出版社

合成橡胶生产分析

兰州化学工业公司合成橡胶厂 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了通用合成橡胶七大品种(丁苯、顺丁、丁腈、氯丁、乙丙、异戊、丁基)之单体和聚合物的生产控制分析。全书共分十五章,前七章叙述裂解气和单体(丁二烯、氯丁二烯、异丁烯、异戊二烯、丙烯腈、苯乙烯)的生产分析,八~十四章叙述七大品种合成橡胶的生产分析,最后一章为成品胶化学分析。书末并附标准溶液的配制和标定、色谱分析的说明以及有关工作用表。本书是合成橡胶生产分析的一本比较全面、系统的工人读物,可供合成橡胶生产分析检验工人阅读,也可作为有关院校分析专业师生教学参考用书。

本书由兰州化学工业公司合成橡胶厂工人、技术人员和领导干部组成的三结合编写小组编写,裘雪鸿、漆满邦执笔。

合成橡胶生产分析

兰州化学工业公司合成橡胶厂 编

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 850×1168¹/₃₂ 印张 12³/₄

字数 330千字 印数 1—9,500

1975年9月第1版 1975年9月第1次印刷

书号 15063·化28 定 价 1.60元

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

我们能够学会我们原来不懂的东西。我们不但善于破坏一个旧世界,我们还将善于建设一个新世界。

我们要保持过去革命战争时期的那么一股劲,那么一股革命热情,那么一种拚命精神,把革命工作做到底。

FCOS/OS

前 言

合成橡胶是一种重要的战略物资，它在国防建设、工农业生产和人民生活等方面均占有极其重要的地位。

在毛主席革命路线的指引下，我国合成橡胶战线上的工人、干部和技术人员认真贯彻执行毛主席“独立自主、自力更生”的伟大方针，经过二十余年艰苦奋斗，克服了重重困难和障碍，我国合成橡胶的生产从无到有，从小到大，已初具规模，为今后大力发展我国自己的合成橡胶工业奠定了良好的基础。随着无产阶级文化大革命所取得的伟大胜利和批林批孔运动的深入，石油化工战线呈现一派崭新的跃进形势，我国的合成橡胶工业必将得到更快的发展，取得更大的成就。

为了满足国内合成橡胶生产的实际需要，在我厂党委的组织和领导下，由工人、技术人员和领导干部组成了三结合编写小组，编写了“合成橡胶生产分析”一书，以供从事这方面工作的同志们参考。编写小组曾赴有关兄弟单位进行了学习调查，总结整理出一套现行的生产分析方法。考虑到中小厂的具体情况，还适当的保留了部分简易的分析方法。由于某些胶种的分析方法和项目尚不够成熟和完善，还有待于将来逐步充实和提高。

在编写过程中，四川长寿化工厂、北京胜利橡胶厂、吉林化工研究院等单位提供了许多技术资料和宝贵意见，在此一并表示致谢。

由于我们政治和技术水平所限，书中定有不少缺点错误，敬希读者批评指正。

兰州化学工业公司合成橡胶厂“合成橡胶生产分析”编写小组

目 录

第一章	裂解气体分析	1
1-1	裂解气体色谱分析.....	1
1-2	裂解气体中微量硫化氢的测定.....	8
1-3	裂解气体中有机硫的测定.....	12
1-4	裂解气体中微量水份的测定.....	16
1-5	气体体积色谱分析.....	24
第二章	丁二烯生产分析	29
	[工艺概述].....	29
	[分析测定方法].....	30
2-1	碳四烃类色谱分析.....	30
2-2	萃取剂乙腈分析.....	32
	(一) 乙腈浓度的色谱测定(32) (二) 亚硝酸钠含量测定(34)	
2-3	碳四烃类中炔烃色谱分析.....	36
2-4	废水中乙腈含量的色谱分析.....	38
2-5	氧化脱氢原料碳四烃类色谱分析.....	39
2-6	氧化脱氢反应气体色谱分析.....	41
2-7	吸收油中碳四烃类及精馏塔釜液中丁二烯含量的色谱分析.....	44
2-8	洗涤水中醛和对苯二酚含量的测定.....	45
	(一) 醛含量测定(45) (二) 对苯二酚测定(45)	
2-9	洗涤水、废水中有机酸含量的色谱分析.....	47
2-10	精制丁二烯分析.....	49
	(一) 水份测定(49) (二) 微量杂质测定(50) (三) 炔烃含量测定(53) (四) 浓度测定(54)	
2-11	配料乙醇、反应冷凝液等含醇物料的色谱分析.....	54
2-12	酯化法测定物料中乙醇含量.....	55
2-13	反应气体、丁二烯气体组成的色谱分析.....	57
2-14	液体物料中丁二烯含量的测定.....	60

2-15	物料中乙醛的测定	63
	(一) 反应冷凝液、配料乙醇中乙醛测定(64) (二) 工业醛中乙醛测定(64) (三) 粗丁二烯中乙醛测定(64) (四) 洗涤丁二烯和精制丁二烯中乙醛测定(65)	
2-16	蒸馏废水中可氧化物的测定	65
2-17	乙醇法制得精制丁二烯的分析	66
	(一) 水份测定(66) (二) 乙醛测定(68) (三) 过氧化物测定(68) (四) 轻组份、重组份及浓度测定(69)	
第三章	氯丁二烯生产分析	70
	[工艺概述]	70
	[分析测定方法]	71
3-1	乙炔气体分析	71
	(一) 乙炔含量测定(71) (二) 氧含量测定(74) (三) 硫化氢测定(74) (四) 磷化氢测定(76)	
3-2	清净剂次氯酸钠溶液的分析	77
	(一) 有效氯测定(77) (二) 氢氧化钠含量测定(79)	
3-3	物料中乙烯基乙炔的测定	80
3-4	物料中二乙烯基乙炔的测定	82
3-5	反应与合成催化剂组成分析	83
	(一) 盐酸含量测定(83) (二) 氯化铵含量测定(84) (三) 反应催化剂中氯化铜和氯化亚铜含量测定(86) (四) 合成催化剂中氯化亚铜和氯化亚铁含量测定(87)	
3-6	反应气体分析	90
3-7	反应气体和合成气体色谱分析	92
3-8	吸收液分析	94
3-9	精乙炔基乙炔分析	96
3-10	精制氯丁二烯分析	98
	(一) 乙炔基乙炔含量测定(98) (二) 二氯丁烯含量测定(98) (三) 乙醛含量测定(100) (四) 聚合物含量测定(100) (五) 酸度测定(100) (六) 氯丁二烯含量测定(101)	
3-11	精制氯丁二烯杂质的色谱分析	101
第四章	异丁烯生产分析	103
	[工艺概述]	103

	[分析测定方法].....	104
4-1	原料碳四组成的色谱分析.....	104
4-2	萃取液(硫酸)饱和度的测定.....	106
	(一) 比重法(106) (二) 水解法(106)	
4-3	硫酸氢叔丁酯分析.....	110
	(一) 总酸度测定(110) (二) 溶解烃类测定(110) (三) 二聚和三聚异丁烯色谱测定(111)	
4-4	粗叔丁醇中叔丁醇含量的测定.....	114
	(一) 比重法(114) (二) 折光法(114) (三) 容量法(115) (四) 色谱法(115)	
4-5	精制异丁烯分析.....	117
	(一) 烃类组成色谱分析(117) (二) 叔丁醇和异丁烯二聚体色谱测定(119) (三) 水份测定(119)	
第五章	异戊二烯生产分析	120
	[工艺概述].....	120
	[分析测定方法].....	121
5-1	物料中甲醛的测定.....	121
	(一) 亚硫酸钠法(121) (二) 羟胺盐法(123)	
5-2	原料异丁烯分析.....	124
5-3	反应气体中异戊二烯、异丁烯和氮含量色谱分析.....	124
5-4	催化剂再生时尾气的分析.....	126
5-5	催化剂上残炭量的测定.....	129
5-6	异丁烯回收系统物料中异戊二烯色谱分析.....	131
5-7	反应液烃类组成的色谱分析.....	133
5-8	粗异戊二烯分析.....	135
	(一) 轻组份测定(135) (二) 水溶性含氧化合物的测定(137)	
5-9	异戊二烯精馏塔釜液中二聚异戊二烯的测定.....	139
5-10	含醛物料中甲醇含量色谱分析.....	140
5-11	成品异戊二烯分析.....	142
	(一) 微量含氧化合物测定(142) (二) 微量环戊烯和环戊二烯测定(145) (三) 微量杂质测定(149) (四) 微量水份测定(152)	
第六章	丙烯腈生产分析	153
	[工艺概述].....	153

	[分析测定方法].....	154
6-1	混合气体组成分析.....	154
6-2	放空尾气中丙烯腈和乙腈色谱分析.....	157
6-3	粗丙烯腈色谱分析.....	158
6-4	物料中氰根的测定.....	160
	(一) 银量法(160) (二) 玫瑰红银法(161)	
6-5	物料中氰醇含量的测定.....	162
6-6	污水中游离氰根的测定.....	162
6-7	精丙烯腈分析.....	164
	(一) 浓度测定(164) (二) 杂质含量的测定(164)	
第七章	苯乙烯生产分析	166
	[工艺概述].....	166
	[分析测定方法].....	167
7-1	干苯水份的测定.....	167
7-2	烃化液分析.....	167
	(一) 介质反应测定(167) (二) 组成的色谱分析(168)	
7-3	烃化尾气分析.....	169
	(一) 乙烯含量的测定(169) (二) 氯化氢气体含量的测量(170)	
7-4	精乙苯组份分析.....	172
7-5	炉油分析.....	173
	(一) 苯乙烯含量的测定(173) (二) 组成的色谱分析(174)	
7-6	二乙苯组份分析.....	178
7-7	精苯乙烯分析.....	178
	(一) 浓度测定(178) (二) 聚合物含量的检验(179)	
第八章	丁苯橡胶生产分析	180
	[工艺概述].....	180
	[分析测定方法].....	181
8-1	碳氢相组成的测定.....	181
8-2	软水分析.....	183
	(一) 总硬度测定(183) (二) 氯离子测定(185) (三) 铁含量测定(186) (四) pH值测定(187) (五) 机械杂质含量测定(187)	
8-3	活化相中硫酸亚铁和 EDTA 含量的测定.....	187
8-4	水溶液中硫酸亚铁含量的测定.....	190

8-5	水溶液中 EDTA 含量的测定	191
8-6	水溶液中雕白粉含量的测定	192
8-7	引发剂过氧化氢二异丙苯浓度的测定	193
8-8	调节剂叔十二烷基硫醇浓度的测定	194
	(一) 碱量法(194) (二) 银量法(195)	
8-9	阻聚剂二甲基二硫代氨基甲酸钠浓度的测定	196
8-10	松香皂溶液分析	197
	(一) 游离碱测定(197) (二) 皂含量测定(198)	
8-11	硬脂酸钾皂溶液中游离碱和皂含量的测定	199
8-12	水相分析	200
	(一) 碱度测定(200) (二) 干物质测定(200)	
8-13	松香、歧化松香分析	201
	(一) 酸值测定(201) (二) 碘值测定(202)	
8-14	胶浆分析	203
	(一) 胶含量测定(203) (二) 聚合转化率测定(204) (三) 游离苯乙烯测定(205) (四) 防老剂丁测定(206) (五) 门尼粘度测定(208)	
8-15	回收丁二烯浓度和氧含量的色谱分析	209
8-16	废水中苯乙烯含量的测定	211
8-17	凝聚剂分析	211
	(一) 氯化钠溶液浓度测定(211) (二) 氯化钠溶液中钙离子测定(212) (三) 硫酸水溶液中硫酸浓度测定(212)	
8-18	凝聚系统溶液 pH 值的测定	212
8-19	乳清中胶含量的测定	212
8-20	三乙醇胺水溶液中有效物含量的测定	213
8-21	油乳液中油含量的测定	213
8-22	氢氧化铵水溶液中氨浓度的测定	214
第九章	丁腈橡胶生产分析	215
	[工艺概述]	215
	[分析测定方法]	216
9-1	碳氢相组成的测定	216
9-2	软水分析	217
9-3	亚硫酸钠法测定丙烯腈含量	217

	(一) 工业和回收丙烯酸腈中丙烯酸腈含量测定(217)	(二) 胶浆中游离丙烯酸腈测定(218)	(三) 回收丁二烯中丙烯酸腈测定(219)	(四) 腈水、腈废水中丙烯酸腈测定(220)
9-4	皂化法测定丙烯酸腈含量.....220			
9-5	硫醇法测定丙烯酸腈含量.....222			
9-6	引发剂过硫酸钾溶液浓度的测定.....223			
9-7	调节剂丁含量的测定.....224			
9-8	阻聚剂对苯二酚含量的测定.....225			
9-9	拉开粉溶液分析.....226			
	(一) 氯化钠含量测定(226) (二) 硫酸钠含量测定(227)			
	(三) 游离氢氧化钠含量测定(228) (四) 铁含量测定(229)			
	(五) 活性物质含量测定(230)			
9-10	水相分析.....231			
	(一) 游离碱测定(231) (二) 干物质测定(231)			
9-11	胶浆分析.....231			
	(一) 胶含量测定(231) (二) 防老剂丁测定(232) (三) 游离丙烯酸腈测定(232) (四) 门尼粘度测定(232) (五) 结合丙烯酸腈测定(232)			
9-12	凝聚剂氯化钠溶液浓度的测定.....232			
9-13	乳清中胶含量的测定.....232			
第十章	氯丁橡胶生产分析.....233			
	[工艺概述].....233			
	[分析测定方法].....235			
10-1	软水分析.....235			
10-2	水相分析.....235			
	(一) 分散剂石油磺酸钠含量测定(235) (二) 分散剂石油磺酸钠中氯化钠含量测定(237) (三) 水相中氢氧化钠含量测定(237) (四) 分散剂二萘间次甲基磺酸钠含量测定(238)			
10-3	松香分析.....239			
	(一) 酸值测定(239) (二) 碘值测定(239) (三) 非皂化物测定(239) (四) 油含量测定(240)			
10-4	硫磺纯度的测定.....241			
10-5	硫磺在氯丁二烯中溶解度的测定.....242			

II

10-6	引发剂过硫酸钾溶液浓度的测定	243
10-7	终止剂分析	243
	(一) 比重测定(243) (二) pH 值测定(243) (三) 稳定性试验(243)	
10-8	凝聚剂分析	243
10-9	聚合转化率的测定	245
第十一章	顺丁橡胶生产分析	246
	[工艺概述]	246
	[分析测定方法]	246
11-1	氮气中氧和水份的测定	247
11-2	汽油分析	247
	(一) 水份测定(247) (二) 馏程测定(247) (三) 碘值测定(250)	
11-3	三异丁基铝分析	252
	(一) 比重测定(252) (二) 电导法测定三异丁基铝和二异丁基氯化铝含量(252) (三) 氨化法测定三异丁基铝含量(256)	
	(四) 二异丁基烷氧基铝测定(258) (五) 总铝含量测定(261)	
11-4	环烷酸镍中镍含量的测定	262
11-5	三氟化硼-乙醚络合物中三氟化硼的测定	263
11-6	丁油及回收汽油中丁二烯含量色谱分析	264
11-7	胶液中胶含量的测定	266
11-8	闪蒸气中汽油含量色谱分析	267
11-9	回收丁二烯色谱分析	268
第十二章	异戊橡胶生产分析	269
	[工艺概述]	269
	[分析测定方法]	270
12-1	氮气中微量氧的测定	270
	(一) 原电池法(270) (二) 铜氨溶液比色法(274)	
12-2	氮气中微量水份的测定	277
12-3	单体和汽油中微量水份的测定	278
12-4	汽油馏份及碘值的测定	280
12-5	回收汽油中异戊二烯含量的色谱分析	281
12-6	回收异戊二烯中烃类杂质的色谱分析	282

12-7	异戊二烯及汽油中微量硫的测定	283
12-8	三异丁基铝分析	286
12-9	倍半烷基铝汽油配制液的分析	286
12-10	环烷酸稀土汽油配制液的分析	290
12-11	干燥剂氧化铝活性的测定	291
12-12	胶液中胶含量的测定	291
第十三章	乙丙橡胶生产分析	293
	[工艺概述]	293
	[分析测定方法]	294
13-1	氮气、单体中微量氧、水份的测定	294
13-2	汽油分析	295
13-3	乙烯、丙烯配比的色谱分析	295
13-4	精双环戊二烯的色谱分析	296
13-5	双环戊二烯汽油配制液的色谱分析	297
13-6	碳五馏份中环戊二烯和双环戊二烯的色谱分析	298
13-7	精三氯氧钒纯度的测定	300
13-8	三氯氧钒汽油配制液分析	302
	(一) 浓度测定(302) (二) 四价钒含量的测定(303) (三) 三价钒含量的测定(303)	
13-9	倍半烷基铝汽油配制液的分析	304
13-10	胶液中胶含量的测定	304
13-11	污水中微量钒的测定	304
第十四章	丁基橡胶生产分析	308
	[工艺概述]	308
	[分析测定方法]	309
14-1	氮气中微量氧和水份的测定	309
14-2	单体和汽油中微量水份的测定	309
14-3	汽油馏程和碘值的测定	309
14-4	异丁烯、异戊二烯配料比的色谱分析	309
14-5	胶液中胶含量的分析	310
14-6	脱气后胶液中残留异丁烯的测定	311
14-7	回收异丁烯色谱分析	312
	(一) 叔丁醇和异丁烯二聚体含量的测定(312) (二) 烃类杂质	

测定(314)

第十五章 成品胶化学分析	316
15-1 成品胶的一般检验.....	316
(一) 比重测定(316) (二) 灰份测定(316) (三) 挥发物测定 (317) (四) 水份测定(318) (五) 凝胶含量测定(319) (六) 特性粘度测定(320) (七) 微量铁测定(322) (八) 微量铝测 定(324) (九) 微量镍测定(325) (十) 微量硼测定(326) (十一) 微量钒测定(327)	
15-2 丁苯橡胶分析.....	329
(一) 松香酸含量测定(329) (二) 松香皂含量测定(330) (三) 结合苯乙烯含量测定(331) (四) 防老剂丁含量测定 (333)	
15-3 丁腈橡胶分析.....	334
(一) 膨胀度测定(334) (二) 结合丙烯腈含量测定(335) (三) 防老剂丁含量测定(340)	
15-4 氯丁橡胶分析.....	340
(一) 盐酸含量测定(340) (二) 皂化值测定(341) (三) 丙 酮抽出物测定(342) (四) 总硫量测定(342) (五) 游离硫含 量测定(344) (六) 总氯含量测定(345)	
15-5 顺丁橡胶分析.....	346
(一) 顺式-1,4 结构含量测定(346) (二) 防老剂 2,6,4(2,6- 二叔丁基对甲酚)含量测定(347) (三) 微量镍测定(349) (四) 微量铝测定(349) (五) 微量硼测定(349)	
15-6 异戊橡胶分析.....	349
(一) 防老剂 2,6,4(2,6-二叔丁基对甲酚)含量测定(349) (二) 特性粘度测定(349) (三) 微量铝测定(349)	
15-7 乙丙橡胶分析.....	349
(一) 不饱和度测定(349) (二) 碘三含量测定(351) (三)防 老剂 2,6,4(2,6-二叔丁基对甲酚)含量测定(353) (四) 微量 钒测定(353)	
15-8 丁基橡胶分析.....	353
(一) 不饱和度测定(353) (二) 防老剂 2,6,4(2,6-二叔丁 基对甲酚)含量测定(353) (三) 特性粘度测定(353)	

附录 I. 标准溶液配制和标定	354
附录 II. 色谱分析的几点说明	362
附录 III. 有关工作用表	368
一、强酸强碱及氨的溶液含量与比重的关系	368
二、不同温度下饱和食盐溶液的水蒸汽压	371
三、不同温度下饱和水蒸汽压	371
四、不同温度下空气中饱和水蒸汽的含量	372
五、常用指示剂性质与配制	373
六、有关化合物的物理常数	377
七、不同化合物在热导上的相对定量校正因子	382
八、不同化合物在氢焰上的相对重量校正因子	390

第一章 裂解气体分析

合成橡胶生产与石油化学工业是密切相关的，以石油炼制气体和油(如轻油、柴油直至原油)为原料经裂解(如管式炉裂解，砂子炉裂解等)可得到含有碳二、碳三、碳四、碳五等饱和与不饱和的烃类混合物，亦即裂解气体和焦油。从裂解气体中可获得乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯、丁二烯、异戊二烯等合成橡胶工业的原料。

乙烯在合成橡胶生产中用于制取苯乙烯、合成酒精、乙丙橡胶等。

丙烯在合成橡胶生产中用于制取丙烯腈、异戊二烯、乙丙橡胶等。

丁烯、丁烷在合成橡胶生产中用于制取丁二烯，同时从碳四馏份中直接可分离出丁二烯，它们用于制造丁苯、丁腈和顺丁橡胶。

异丁烯在合成橡胶生产中用于制取异戊二烯和丁基橡胶。

从碳五馏份中分离得到的异戊二烯和环戊二烯，在合成橡胶生产中用于制取异戊橡胶和乙丙橡胶。

裂解焦油经处理后可得到合成橡胶生产中使用的溶剂汽油及苯、甲苯等芳香烃类。

本章简述裂解气体的分析测定方法。关于乙烯、丙烯等精制过程的分析本章不再叙述。

1-1 裂解气体色谱分析

一、方法概述

由于原料、裂解深度的不同，裂解气体中各组份的含量是不同的。裂解气体组成的分析一般采用多柱分离进行定量。由于色谱技术上程序升温和高灵敏度鉴定器的应用，可以完成裂解气体中从甲烷到甲苯等 39 个组份的测定。但目前在生产控制分析中普

遍采用双柱色谱法测定裂解气体中的主要烃类。

现介绍以氧化铝柱(分离 $C_1\sim C_3$ 烃类)和邻苯二甲酸二丁酯柱(分离 $C_4\sim C_5$ 烃类)色谱法测定裂解气体组成的方法。

二、仪器和试剂

- SP-2305 型色谱仪;
- 邻苯二甲酸二丁酯固定液;
- 6201 担体(60~80 目);
- 氧化铝(60~80 目);
- 0.2 毫升定量管(自行制作);
- 碳酸氢钠。

三、操作步骤

1. 分离柱的制备:

氧化铝柱:

称取 60~80 目的氧化铝 100 克, 用水洗去粉尘, 于 120°C 下烘干, 再于 550°C 下煅烧 4~5 小时。称取 8.9 克碳酸氢钠, 用蒸馏水配成 5% 的溶液。将冷却后的氧化铝倒入上述碳酸氢钠溶液中, 浸泡过夜。然后将氧化铝于 120°C 烘干, 再转入 450°C 高温炉内煅烧 2.5 小时, 以氧化铝:阿匹松-L=100:3 涂渍固定相(以氯仿作溶剂), 用红外灯将溶剂除去, 以通常方式填于柱内。

邻苯二甲酸二丁酯柱:

称取邻苯二甲酸二丁酯 30 克, 溶于 150~180 毫升乙醚中, 在搅拌下倒入 100 克 6201 担体。随后, 在轻轻搅拌下, 用红外灯将溶剂除去, 以通常方式填于柱内。

2. 操作条件:

$C_1\sim C_3$ 烃类的测定:

- 分离柱长 3 米, 内径 6 毫米, 填有上述氧化铝固定相;
- 桥电流 180 毫安;
- 柱温 40°C ;
- 进样量 0.2 毫升(气体);
- 载气为氢气, 流速 120 毫升/分钟;