

碳氢化合物 气体分析

苏联 M·И·杰缅奇叶娃著



石油工业出版社

14.531
333
清



1109947

碳 氢 化 合 物 气 体 分 析

苏联 M·И·杰缅奇叶娃著

俞惟乐 車鏡影譯

張乐灝 葛修齊等校訂



石油工業出版社

10272



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 УГЛЕВОДОРДНЫХ 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

張永灝 葛修齊等校訂

*

石油工業出版社出版 (社址：北京六部胡同石油工業部十号楼)

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張9 $\frac{2}{3}$ * 193千字 * 印1—4,600冊

1956年8月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.7元

10501

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 |
| 气体体積之測定 | 16 |
| 溫度之測定 | 26 |
| 壓力之測定 | 31 |
| 在低压下進行工作 | 34 |
| 低溫之造成 | 35 |
| 气体之净化及干燥 | 38 |
| 使用水銀仪器之操作条件 | 45 |
| 气体内水蒸汽之測定 | 45 |
| 每升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 |
| 氯气之測定 | 81 |
| 氮之測定 | 84 |
| 含硫化合物之測定 | 88 |
| 第三章 饱和碳氢化合物 | 94 |
| 饱和碳氢化合物之制备 | 95 |
| 饱和碳氢化合物之分析 | 98 |
| 第四章 不饱和碳氢化合物 | 107 |
| 烯烃之制备 | 107 |
| 不饱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 |
| 用吸收法和燃燒法分析气体 | 155 |
| 第六章 低温分餾..... | 172 |
| 引 言 | 172 |
| 低溫分餾仪器 | 175 |
| ЦИАТИМ-51 仪器 | 200 |
| 銅分餾柱 | 201 |
| 散置填料的分餾柱 | 204 |
| 微量分餾柱 | 208 |
| 第七章 不同組成碳氯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 碳氯化合物的分析 | 219 |
| IV. 含大量氯的碳氯化合物气体的分析 | 222 |
| V. 含有非碳氯化合物成分的碳氯化合物气体分析 | 223 |
| VI. 气体内含有小量C ₄ 碳氯化合物的测定 | 224 |
| VII. 测定个别气体内的混雜物 | 225 |
| 参考文献 | 226 |
| 附錄..... | 230 |
| 表 I. 饱和碳氯化合物的物理常数 | 230 |
| 表 II. 不饱和碳氯化合物的物理常数 | 232 |
| 表 III. 非碳氯化合物气体的物理常数 | 233 |
| 表 IV. 在不同压力下碳氯化合物的沸点 | 237 |
| 表 V. 在不同压力下物质的沸点 | 238 |
| 表 VI. 碳氯化合物的溶解度 | 239 |
| 表 VII. 气体和空气混合物的爆炸限度 | 240 |
| 表 VIII. 气体的含毒性質 | 242 |
| 表 IX. 在饱和氯化鈉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 斛干空气的重量, 克 | 247 |
| 表 XIII. 把水柱压力换到水銀柱压力的换算表 | 247 |
| 表 XIV. 把气体体积换算到标准压力(730 毫米水銀柱)和温度(°C) 的系数 | 248 |
| 表 XV. 硫酸溶液的比重 | 259 |
| 表 XVI. 氢氧化鋁和氢氧化鋅溶液的比重 | 259 |
| 原子量 1952 年 | 260 |
| 用於玻璃考克上的潤滑脂和封膠 | 261 |
| 水銀的淨化 | 262 |

序　　言

战后国民经济巨大的高涨，以及苏联工业蓬勃的发展，促使了利用碳氢化合物气体的年轻的工业部门迅速地发达起来。

在苏联共产党第十九次代表大会关于 1951—1955 年苏联发展第五个五年计划的指示中规定：

“保证进一步的发展瓦斯工业。在五年期间使天然气、石油副产瓦斯以及用煤和页岩制造的瓦斯的产量大约增加 80%。更多地利用瓦斯来满足生活上的需要，更多地把瓦斯用作汽车燃料，并从瓦斯中取得化学成品”。

工业上的碳氢化合物气体可由现成的天然资源中获得，亦可由当石油和石油产品在热加工和热催化加工过程中，以及当煤、页岩等热加工过程中产生的人造气体中获得。碳氢化合物气体的重要性不仅在于它们是高品质的燃料，而且也在于碳氢化合物气体经加工后，能获得很多宝贵的化学成品，例如某些专用的液体燃料、醇、醚、乙二醇和合成橡胶。碳氢化合物气体的主要组成是含有一个到四个碳原子① 的饱和及不饱和碳氢化合物，並混有较重的碳氢化合物蒸汽。此外，在很多碳氢化合物气体组成内可能有：氢、氮、氧、一氧化碳、二氧化碳、硫化合物（主要是硫化氢、少量的硫醇和其他硫化合物），以及某些其他的气体。

所有碳氢化合物气体的组成可分下列几类：1) 饱和碳氢化合物，它们的分子结构很牢固，因此这些分子的特点是化学活性较低；2) 不饱和碳氢化合物的化学活性较高，与很多种物质进行

① 以后凡是含有 1, 2, 3, 4 等个碳原子的碳氢化合物分子不管它们的分子结构如何，都以 C_1, C_2, C_3, C_4 等来标记。

工業烷氫化合物的大概組成

表 1

| | 氣體 | | | | 加氫氣體 | | | | 分解 | | | |
|------------------------------------|------|------|------|------|--------|------|------|------|------|------|------|------------|
| | 富天 | 富天 | 石油的 | 石油的 | 液相 | 相 | 預加氫 | 分 | 貧氣 | 富氣 | 富氣 | 富氣 |
| | 富天 | 石油的 | 石油的 | 石油的 | 煤的低溫干氣 | 富氣 |
| 氫 | — | — | 14.0 | 9.0 | 3.0 | 12.5 | 33.0 | 5.4 | 9.0 | 55.0 | 7.3 | 68.3 23.7 |
| 甲烷 | 94.0 | 40.1 | 11.1 | 41.0 | 28.0 | 50.0 | 20.0 | 21.3 | 11.7 | 54.0 | — | 16.5 |
| 乙烷 | 1.2 | 23.6 | 17.0 | 12.0 | 14.0 | 17.0 | 3.5 | 1.3 | 8.4 | — | — | 11.6 |
| 丙烷 | 0.8 | 18.0 | 9.0 | — | 3.0 | 10.0 | 12.0 | 0.7 | 3.6 | — | 33.8 | 13.9 |
| 丁烷 | 0.4 | 7.5 | 28.5 | — | 1.0 | 5.0 | 14.5 | 0.2 | 1.5 | — | — | 13.9 17.2* |
| C ₅ 和 C ₅ 以上 | 0.2 | 0.6 | 30.0 | — | — | — | — | — | — | — | — | 15.8** |
| 乙烯 | — | — | — | 17.0 | 20.0 | 2.0 | 5.0 | 4.0 | 2.5 | — | 21.4 | — |
| 丙烯 | — | — | — | 9.0 | 15.0 | 8.0 | 20.5 | 1.0 | 4.4 | 7.0 | 0.6 | 0.1 |
| 異丁烯 | — | — | — | — | — | 5.0 | 10.0 | 4.7 | 0.7 | — | — | 0.3 |
| 正丁烯 | — | — | — | — | — | — | 7.3 | 0.7 | — | — | — | 0.6 |
| 二氧化碳 | 0.2 | — | 5.0 | 0.4 | — | — | — | 15.0 | 19.1 | 13.0 | 0.7 | 3.4 |
| 一氧化碳 | — | — | — | — | 0.8 | — | — | 11.9 | 5.1 | 9.0 | 2.0 | 0.1 |
| 氮 | 3.2 | 10.2 | — | — | — | — | — | — | 2.0 | 0.2 | — | 0.2 |
| 硫化氢 | — | — | — | — | 0.8 | — | — | — | — | — | — | 0.3 |
| 氯 | — | — | — | — | — | — | — | 28.0 | 7.8 | 7.2 | 1.6 | 16.9 |
| 氨 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0.1 | 1.7 | — |
| | | | | | | | — | 5.1 | — | — | 0.6 | 9.9 |
| | | | | | | | — | — | — | — | 0.2 | 0.6 |

* C₃H₈+C₃H₆.
** C₄H₁₀+C₄H₈.

行化学反应；3)非碳氢化合物气体，例如氩，氮以及其他上面已叙述过的气体。

工业碳氢化合物气体的大概组成如表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過程的机理，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业气体和天然气的途径。

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過程。

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骤。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骤，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内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馏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，紅外綫的光譜測定法，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

發展上述的这些物理分析方法的途徑進行。然而气体的化学分析和分餾分析方法的改進还是有很大意义的。

本書詳細的介绍了有关混合气体的分餾和碳氢化合物气体的化学分析方法。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体燃料煉制研究所 (ЛенНИИ—Ленинград) 所参加的实际分析碳氢化合物气体的工作經驗为基础而寫成的。