

ICS 点击此处添加 ICS 号

CCS 点击此处添加 CCS 号

宁夏回族自治区团体标准

T/XXX XXXX—XXXX

煤基石脑油裂解汽油中二烯烃的测定 顺 丁烯二酸酐加成反应法

Determination of dienes in coal-based naphtha cracking gasoline by maleic anhydride
addition reaction method

(送审稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

宁夏化学分析测试协会 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由宁夏计量质量检验检测研究院提出。

本文件由宁夏化学分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：宁夏计量质量检验检测研究院（国家煤化工产业计量测试中心）、国家能源集团宁夏煤业有限责任公司、宁夏化学分析测试协会。

本文件主要起草人：

煤基石脑油裂解汽油中二烯烃的测定 顺丁烯二酸酐加成反应法

警告：本文件的使用可能涉及到某些有危险的材料、操作及设备，但并未对所有的安全问题都提出建议。因此使用者在使用本标准前，应建立适当的安全防护措施，并确定相关规章限制的适用性。

1 范围

本标准适用于煤基石脑油裂解汽油中二烯烃的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示与判定
- GB/T 4756 石油液体手工取样法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

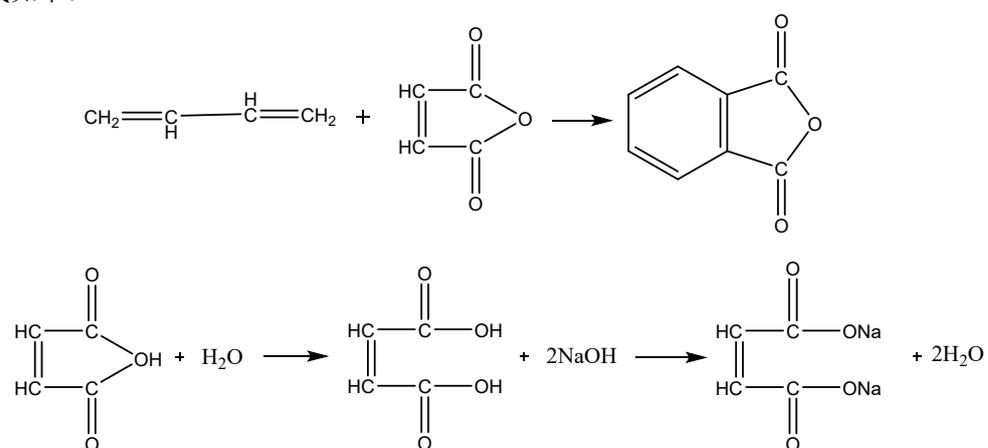
3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

将样品与过量马来酸酐回流反应，利用共轭二烯与马来酸酐发生Diels-Alder加成反应，消耗的马来酸酐量与共轭二烯含量成正比。未反应的马来酸酐经水解生成马来酸，用NaOH标准溶液滴定，根据空白与样品消耗碱液的差值计算二烯值。

二烯值定义为与100 g样品反应所消耗的马来酸酐等当量碘的克数，为该试样的二烯值，其反应方程式如下：



5 试剂

本方法所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均指分析纯试剂和GB/T 6682中规定的三级水。

- 5.1 甲基叔丁基醚：分析纯。
- 5.2 甲苯：分析纯。
- 5.3 1.0 mol/L 氢氧化钠标准溶液、0.1 mol/L 氢氧化钠标准溶液，市售。
- 5.4 无水马来酸酐：分析纯。
- 5.5 碘（再升华）。
- 5.6 二甲苯：分析纯。
- 5.7 酚酞指示剂：0.1%乙醇溶液。

6 仪器和设备

- 6.1 分析天平：精确至 0.0001g。。
- 6.2 碱式滴定管：50 mL。
- 6.3 分液漏斗：250 mL。
- 6.4 移液管：20 mL、2 mL。
- 6.5 通风橱。
- 6.6 直型/球型冷凝器。
- 6.7 带回器的磨口锥形瓶：250 ml。
- 6.8 容量瓶：1000 mL，A 级。
- 6.9 三角瓶：250 mL。
- 6.10 移液枪：1000 μ L。
- 6.11 量筒：5 mL、20 mL。
- 6.12 电热板。

7 材料

- 7.1 沸石：若干。
- 7.2 7.2 气球：若干。
- 7.3 7.3 中速定量滤纸。
- 7.4 7.4 氮气：高纯氮气。
- 7.5 7.5 铅笔：软质。

8 分析步骤

8.1 前期准备工作

无水马来酸酐甲苯溶液的制备：称取30.0 g无水马来酸酐固体，置于500 ml烧杯中，加入300 ml热的甲苯溶液，冷却后转移到1 L容量瓶中，稀释至刻度并摇匀，放置48 h后，过滤掉不溶物质，溶液储存在1 L容量瓶中备用。

碘-二甲苯溶液的制备：准确称取12.7 g碘溶于二甲苯溶液中稀释到1 L。

8.2 实验步骤

8.2.1 二烯值大于等于 1.2 $gI_2/100g$ 的试样

- 8.2.1.1 按照GB/T 4756要求取样，取样应具有代表性。样品摇匀后，称取5 g~10 g试样于250 mL磨口锥形瓶中。
- 8.2.1.2 用移液管吸取20 mL无水马来酸酐甲苯溶液，再用移液枪移取0.2 mL碘-二甲苯溶液，放入少量沸石防止暴沸。
- 8.2.1.3 向另一空的250 mL磨口锥形瓶中加入20 mL无水马来酸酐甲苯溶液及0.2 mL碘-二甲苯溶液，此为空白。空白与试样采用同样的处理方式。

8.2.1.4 用软芯铅笔对冷凝器的磨口进行石墨润滑,尽可能涂抹得均匀并具有一定的厚度,防止反应过程中发生气体逸出现象。将冷凝器与锥形瓶连接起来并固定在电热板上,用充满氮气的气球套在冷凝管顶部,调节电热板的温度使锥形瓶中的溶液处于中度沸腾状态回流30 min。

8.2.1.5 用量筒从冷凝器顶部向锥形瓶中加入5 mL水使其微沸15 min。

8.2.1.6 水解后,冷却至室温,然后用5 mL甲基叔丁基醚清洗冷凝器,再用少量水冲洗。

8.2.1.7 移去冷凝器,将锥形瓶中的溶液转移到250 mL分液漏斗中,再用甲基叔丁基醚和水润洗锥形瓶3次,每次的洗涤液均加入到分液漏斗中,控制甲基叔丁基醚和水的总用量各不超过20 mL。

8.2.1.8 充分摇动分液漏斗中的溶液3 min~4 min,然后静置2 h~3 h使两相充分分离。将水溶液放入干净的三角瓶中,油层再用水洗3~4次,每次用水量20 mL,洗后的水也分别放入三角瓶中。

8.2.1.9 向三角瓶中加入2~3滴酚酞指示剂,用1.0 mol/L的氢氧化钠标准溶液滴至浅红色即为终点。记录氢氧化钠的消耗体积,精确到0.01 mL。

8.2.2 二烯值小于 1.2 gI₂/100g 的试样

8.2.2.1 称取20 g~25 g试样于250 mL磨口锥形瓶中。向锥形瓶中移取2 mL无水马来酸酐甲苯溶液,0.2 mL碘-二甲苯溶液及18 mL甲苯溶液,放入少量沸石防止暴沸。

8.2.2.2 向另一空的250 mL磨口锥形瓶中加入2 mL无水马来酸酐甲苯溶液,0.2 mL碘-二甲苯溶液及18 mL甲苯溶液,此为空白。空白与试样采用同样的处理方式。

8.2.2.3 其反应过程及后处理方法与二烯值大于等于1.2 gI₂/100g的试样方法等同。

8.2.2.4 滴定过程采用0.1 mol/L的氢氧化钠标准溶液滴至浅红色。

8.3 结果计算

8.3.1 试样中的二烯值以D计,数值以gI₂/100g表示,按式(1)计算:

$$D = \frac{126.92 \times c \times 100 \times (V_0 - V_1)}{1000 \times m} \dots \dots \dots (1.)$$

式中:

c—氢氧化钠标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

v₀—滴定空白消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

v₁—滴定样品消耗氢氧化钠标准溶液的体积,单位为毫升(mL);

m—样品的质量,单位为克(g);

126.92—碘分子量的二分之一,单位为克每摩尔(g/mol);

按GB/T 1870规定进行数值修约,测定结果保留到小数点后两位。

8.3.2 试样中的二烯烃以S计,数值以%表示,按式(2)计算:

$$S = \frac{D \times M}{254} \times 100\% \dots \dots \dots (2.)$$

式中:

M—二烯烃平均分子量;

254—碘的分子量。

9 重复性

同一操作者,在同一实验室,使用同一仪器,按照相同方法,对同一试样连续测定得到的两个试验结果之差并不大于0.2 gI₂/100g。

10 安全要求

对于试验过程中使用的甲苯、二甲苯、甲基叔丁基醚等有毒液体,应在通风橱内进行操作。