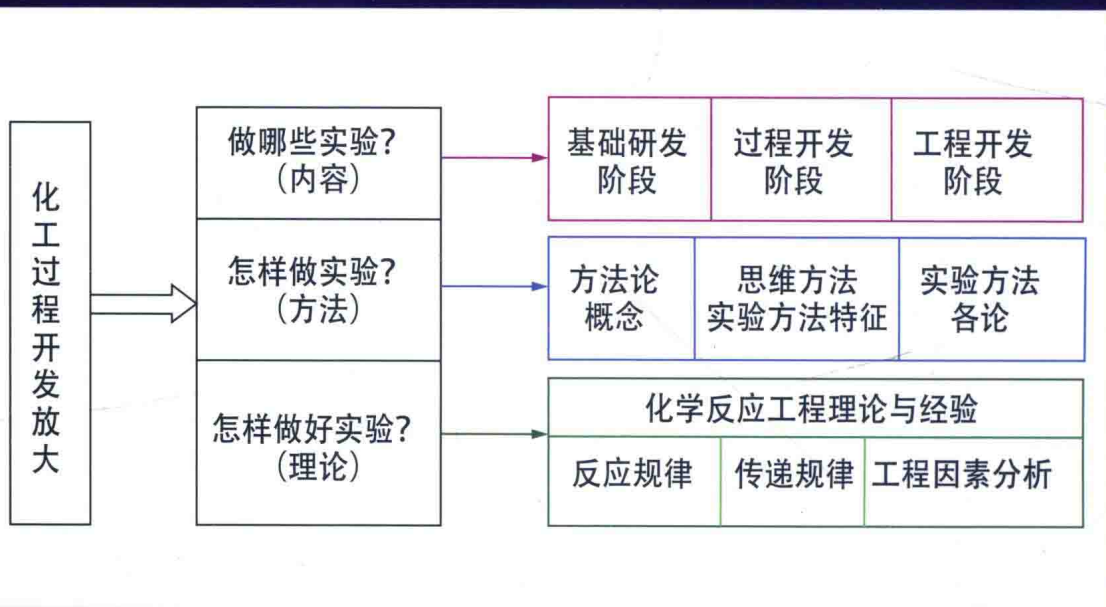




化工过程开发 实验方案导论

Introduction to Experimental Program in
Chemical Process Development

谢明和 等著



实验方法论系列丛书

化工过程开发实验方案导论

谢明和 等著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书是关于在化工过程开发实验,特别是放大开发实验中如何策划和构思实验方案的理论概括和实践经验的总结。书中论述了开发研究需要做哪些实验(实验内容)、怎样做实验(采用什么方法做)、怎样做好实验(运用理论指导实验)等三方面的内容。

本书以科研方法论为基础,以制订实验方案为讨论的主体,通过对方法、理论、案例的分析和论述,以帮助读者在运用化工基本理论在众多的可用方法中选用最有效的方法以及构思和选定正确的研究和实验思路等方面获得有益的启示。

本书可供化工领域科研人员及高校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工过程开发实验方案导论/谢明和等著.

北京:石油工业出版社,2015.7

(实验方法论系列丛书)

ISBN 978-7-5183-0552-0

I. 化…

II. 谢…

III. 化工过程—技术开发—实验

IV. TQ02



中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第112836号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里2区1号 100011)

网 址:www.petropub.com

编辑部:(010) 64523546 发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015年7月第1版 2015年7月第1次印刷

787×1092毫米 开本:1/16 印张:7.5

字数:126千字

定价:36.00元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《化工过程开发实验方案导论》

编 委 会

主 任：王 刚

副主任：王斯晗 褚洪岭 张志华 李建忠 于春梅

编 委 (按姓氏笔画排序):

于部伟	马克纯	王力博	王凤荣	王亚丽
王伟众	王博祺	王新苗	孙发民	孙建林
何玉莲	张文成	张志翔	杨玉和	杨国兴
谷振生	孟 锐	苑慧敏	姜道华	赵兴龙
徐显明	郭金涛	郭桂月	高宇新	曹胜先
崔锡红	韩延南			

主 编：谢明和

前 言

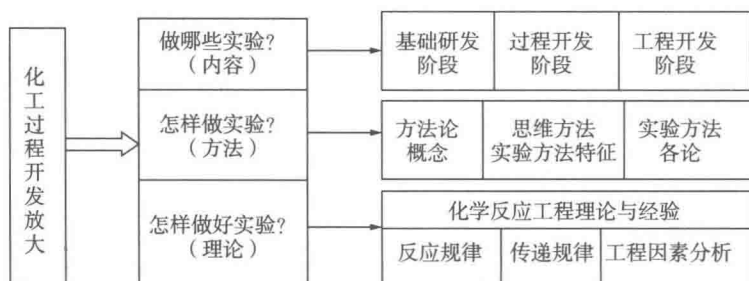
“实验方案”、“方法论”、“过程开发”、“放大”这些技术词汇的内涵，对于从事化工研究的工程师们来说，既熟悉而又陌生。说熟悉，是因为每天的技术工作中的所思所行都与这些事情有关；但是，在科技发展日新月异的今天，它们的内涵正在悄悄地改变，从而增加了对研究工作者科研能力的挑战。

开发研究需要做哪些实验（研究思路问题）？怎样做实验（采用什么方法做）？怎样做好实验（高水平的实验——理论与经验的利用）？这是研究工作所必需面对的制订实验方案的问题。如何做好实验方案，是研究工作者科研能力以及科研素养的体现。本书以科研方法论为基础，以制订实验方案为讨论的主体，通过对方法、理论、案例的论述，以帮助读者在如何运用化工理论知识、在众多的可用方法中选用更有效的方法以及构思和选定正确的科研思路等方面获得有益的启示。

本书名为《化工过程开发实验方案导论》，之所以称导论，是因为化工过程开发和实验方案都涉及一定深度和广度的科学范畴，难以在本书中详细描述。

笔者查阅了有关的中文图书和期刊，到目前为止还没有找到一本专门论述如何做实验方案的专著，所以进行了大胆尝试，希望能起到抛砖引玉的作用。

本书的内容框架和撰写思路如下图所示：



近年来，随着开发程序的进步，相应产生了适用于新的开发程序的技术方案。与技术方案对应的实验方案的优劣是过程开发成败的关键。制订实验方案，涉及方法和技术（课题涉及的专业知识）两大方面知识的合理而有效的运用。恰当、巧妙地运用实验方法，能起到事半功倍甚至是四两拨千斤的效果；而研究者坚实的化学工程理论基础和对源于事实的实践经验的思维加工，是取得开发放大优异成果的源泉。

本书的内容来源于三个方面：一是对现行的教科书和专著中经典内容的认识和选取，二是对国内外最新相关研究资料的查阅，三是笔者从事化工科研工作数十年的经验和体会的总结。编写本书的意图是通过对于众多而零散的参考书的归纳、分类和概括，给读者提供阅读和理解的方向，节省查阅的时间；通过对笔者在开发放大研究实践中的经验和体会的总结和表述，把一些属于个人体会的研究思路奉献给读者，以使读者在科研工作中少走弯路。限于知识和水平的不足，文中难免会有不妥之处，恳请读者提出建设性的意见和建议。

2015 年 6 月

目 录

1 现代化工过程开发程序解析——需要做哪些实验	1
1.1 传统的逐级经验放大法开发工作程序	1
1.2 现代化工过程开发程序	2
1.2.1 基础开发研究阶段	3
1.2.2 过程放大开发研究阶段	9
1.2.3 关于工程开发研究	16
2 实验方法论及研究思路——怎样做实验	18
2.1 选择方法的重要性	18
2.1.1 化工过程开发程序的对比	19
2.1.2 简单比较实验与科学方法设计实验的对比	20
2.2 科学方法论中思维方法的解析	21
2.2.1 逻辑思维方法	22
2.2.2 直觉思维方法	23
2.2.3 经验导向的思维方法	23
2.3 不同阶段选择不同的实验方法	32
2.3.1 制订总体方案常用的实验方法	32
2.3.2 开发研究阶段常用的实验方法	48
2.3.3 通用实验设计法	53
2.4 化工过程开发研究中的基本概念术语简介	70
3 化学反应工程理论对过程开发实验研究的指导作用——怎样做好实验 ...	72
3.1 工程因素对反应结果的影响——反应工程理论的宏观结构概述	73

3.2 工程因素的影响规律简介	75
3.2.1 混合	75
3.2.2 返混	76
3.2.3 影响温度的工程因素	78
3.3 开发放大研究实例	84
3.3.1 异丁烯二聚的开发实例	84
3.3.2 丁烯氧化脱氢过程的开发实例	87
3.4 反应工程学科中一些有用的概念和科学结论	99
参考文献	101
附录	102
附录一 概念设计内容	102
附录二 某研究机构科研项目实施方案编制规范	102
后记	108

1 现代化工过程开发程序解析

——需要做哪些实验

化工过程开发研究是指由实验室研究成果过渡到第一套工业规模生产装置的全部技术研究活动，简称为过程开发。过程开发的主要内容包括：(1) 以探索工艺过程规律为目的的实验室基础开发研究；(2) 以开发放大为目的的实验室研究；(3) 模型试验、中间试验和过程设计；(4) 工程和工艺方案的技术经济评价等。其核心是放大和优化。

在以往约 200 年的化学工业发展史中，在探索实验室研究成果过渡到第一套工业装置的道路上，形成了两种具有代表性的开发方法，即逐级经验放大法与数学模型法。在化学反应工程理论逐渐发展和完善的过程中，逐渐从经验式的开发中形成了新的过程开发程序——化学反应工程理论指导下的现代化工开发程序。

目前，化工过程开发正处于从经验过渡到科学的过程。长期以来，一直沿用的逐级经验放大法，正在逐步被新的、科学的开发程序所取代。这不仅是科学发展的进步，还是经济利益的驱动，更是人们认识能力提高的表现。

开展化工过程开发研究工作，首先要明确做哪些实验，即研究工作的内容。本章主要介绍实验室放大开发工作的研究内容，并且对实验室基础研究、中试和工业化试验的研究内容作了简单的介绍。为了对比新的开发程序与传统的开发程序，在 1.1 中对逐级经验放大法的情况作了概括。

1.1 传统的逐级经验放大法开发工作程序

传统的过程开发工作程序，一般都是采用逐级经验放大法，即在实验室研究（小试）成果的基础上，逐级模仿（试验）、放大（即中间试验，简称中试）。研究人员的开发成果以中试运转结果的形式表达。只要中试产品合格、工艺条件合理、能长期运转就认为是中试成功了，即可转入工程设计人员的工作范围（图 1.1）。



图 1.1 逐级经验放大法开发工作程序

一般情况下, 研究人员只对中试结果负责, 而中试本身采用的方法却是根据小试的几何尺寸, 通过简单扩大法设计的实验方案得到的结果。试验中通常是把过程视为“黑箱”对待, 很少剖析过程的内在特点和规律, 只注重反应过程的操作条件和目标参数 (通常是反应的产率和产品的纯度等宏观指标) 间的关系, 而没有掌握内在的特性, 因此放大到工业装置后出现的问题很多, 甚至常导致失败。这是化工过程的复杂性和科学理论研究的局限性造成的, 同时也是研究人员易于走“捷径”或是疏于对化工过程理论与经验的掌握, 特别是方法论的运用所产生的结果。

按照逐级经验放大法通常的概念, 把实验室基础研究阶段的研究内容统称为小试工艺试验, 即俗称为小试; 而其在研究任务和内容理解上可能会有很大的不同。最普遍的一种观点就是, 小试完成工艺条件的优化和反应器的选型, 其实验的目标参数往往只限于反应的结果——“三率” (转化率、选择率、收率) 和产品质量等。

这种情况产生的原因, 一是因为在传统 (逐级经验放大) 的开发方法指导下, 人为地把过程研究与工程研究分开来完成, 特别是那些本单位与其他科研院所、大学等合作的研究项目, 其一般的小试阶段多是限于此种状态。二是我国化工开发过程研究, 目前仍然没有形成完善的理论体系和有实力的研究机构, 致使过程研究仍是由小试开发者接续完成放大研究工作, 或是以小试开发者的研究思路在搞开发放大研究。如一些与企业院所的合作项目, 很普遍的方法还是按照科学院、大学的发明者的研究思路在进行。

1.2 现代化工过程开发程序

已经写入教科书中的新的化工过程开发程序^[1]如图 1.2 所示。

新的化工过程开发程序有两大特点: 一是注重过程研究与工程研究的结合, 强调过程开发人员要做工程研究 (如概念设计、技术经济评价等); 二是实验室的开发目标以放大和优化为主, 注重对过程内在规律 (特性) 的探求, 因此, 实验的目的不是简单的改变操作条件以求取反应及产物的指标, 而是要探求过程的内在特性、规律, 以指导后续的放大设计。

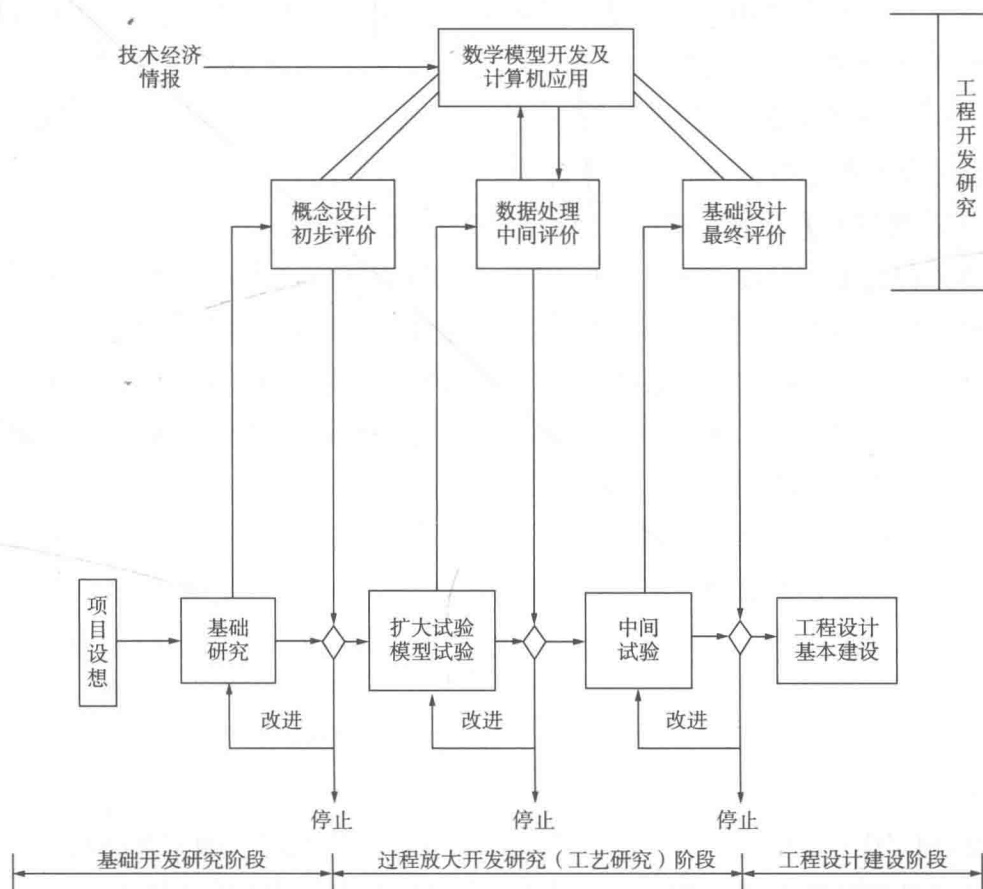


图 1.2 现代化工过程开发程序

以下分析各个研究阶段的实验（试验）内容，以便掌握其特点，运用不同的实验方法，制订出切实可行、具有较高技术水平的实验方案。

1.2.1 基础开发研究阶段

基础开发研究是化工过程开发的基础，它不同于基础理论研究。化工过程开发中的基础开发研究主要是探索新方法、新技术、新反应和新化合物，并弄清其基本科学原理。这里的基础，是针对所研究工艺过程的技术特点和基本规律而言，还未涉及放大的研究内容。

选题立项后，在确定了技术路线或工艺方法的基础上，在实验室主要有以下三部分研究内容：其一是工艺实验和/或催化剂评选（或研制）基础实验、确立基本工艺（概念）框架；其二是进行小型流程模拟实验，优化工艺条件、选定反应器类型和考察过程的影响因素等；其三是以概念设计的要求为目标，从工程研究的角度考虑过程研究的实验内容。为了完成上述研究内容，我们需要

收集或测定相关原料和产品的物性数据和动力学、热力学等数据, 以及为概念设计奠定基础的一些相关数据。

1.2.1.1 工艺研究的内容

工艺研究的主要内容有以下两部分。

(1) 选定工艺路线的实验。

同一种化工产品可以采用不同原料, 经过不同生产路线生产; 即使采用同一原料也可采用不同生产路线; 同一生产路线中又可以采用不同的生产工艺流程。不同的生产路线, 其产品质量、生产成本及装置投资各不相同。化工过程开发的首要任务是选定工艺路线。选定的工艺路线应使装置投资少、经济效益好、技术先进可靠。

工艺路线的选定, 多是从现有的文献信息、课题现状调研信息和研究者经验等方面来论证, 但有时也需要用实验来验证。

选定工艺路线的研究内容因课题而异, 但其共同遵循的原则主要有以下 5 个方面:

①经济性是第一指标, 即所选工艺路线应具有经济竞争力。对于有化学反应发生的过程来讲, 就是要具有化学反应速率最优和选择性最优。

②环保因素是制约性的指标, 应选择具有可持续发展性的工艺路线。

③能量消耗最小化是衡量过程优化的重要指标, 在同样的技术经济指标条件下, 要选择能量消耗低的工艺路线。

④过程的可操作性和操作的灵活性也是一项很重要的指标。

⑤技术成熟程度是技术指标, 同时也是管理者最重视的指标。

总之, 应根据课题的具体情况, 尽量采用定量或半定量方式, 对各种生产方法的装置投资、生产成本和返本期进行估算, 从而选择出技术先进可靠、经济合理的生产方法 (工艺路线)。估算投资和成本时, 应尽量采用流程模拟软件进行方案比较, 提高估算的精度和速度。可以设计相应的验证实验来辅助进行技术经济评价, 从而选定工艺路线。

(2) 探索工艺过程规律和特征的实验。

在确定了工艺路线之后, 应对整个工艺流程中的每个操作单元的工艺条件进行初步选定和优化; 重点要对反应过程等关键操作单元的工艺条件进行详细探索研究和优化, 特别要明确过程的控制步骤 (技术关键点), 并找出影响各单元操作的主要因素, 建立对过程的技术特征的基本概念, 同时也为以后的放大

提供依据。

这部分研究工作内容，在传统的开发方法中，统称为小试。而在新的开发程序中，把它们归为基础开发研究的内容，而且其研究的目的也从原来的探索工艺条件转变为探索工艺过程的内部规律与特征。

传统的小试研究模式是直接通过实验测定工艺条件对目标参数的影响：工艺条件（温度、压力、反应时间、浓度、催化剂等因素）→工艺结果（转化率、选择性、收率和经济性指标等）。

新的开发程序中基础研究实验的研究方法（参见2.3）的不同，使得其研究内容也发生了极大的变化。基础研究阶段的内容一般是通过（反应）过程的内部规律和特征的探索实验〔采用的方法为预实验，包括认识实验、析因实验和鉴别试验（参见2.3.2）〕来选择工艺条件，从而在选定的小范围内有目的地进行工艺条件与目标参数的关系实验。以下是基础研究阶段应考虑的几个方面内容。

①反应类型：简单反应、复杂反应，串联副反应、并联副反应，主副反应对何种因素（如温度、浓度）敏感等。

②热力学行为：可逆反应、不可逆反应，放热反应、吸热反应，平衡常数与平衡组成、相平衡常数与组成等。

③动力学行为：快速反应、慢速反应，反应速率与传递的关系（速率控制步骤判断），物料的相态（均相反应还是多相反应）等。

④催化剂方面：催化剂选用、催化剂反应性能、催化剂中毒失活、催化剂再生和寿命等。

1.2.1.2 工艺条件优化和确定反应器选型实验内容

在以上工艺（及催化剂）基础实验（预实验）的基础上，接续的研究内容是开展工艺条件选择的综合实验，目的是优化工艺条件，同时还要进行反应器选型的实验研究。

（1）工艺优化实验。

要对工艺过程进行系统的实验，综合考察过程的影响因素，有条件的可以开展连续装置小型工艺流程模拟实验。

关于工艺优化问题，要明确优化目标和优化内容，而最重要的是必须明确工艺优化是与工程条件有关系的，即在不同的工程状态下或在不同的设备规模条件下，其优化结果是明显不同的。

①优化的目标：经济目标是基本条件，安全、环保及质量是约束条件，而技术目标则是开发放大研究的最直接的研究目标。优化的目标包括4项：a. 化学反应速率最优；b. 反应选择性最优；c. 能量消耗最优；d. 安全清洁生产最优。

②工艺条件优化内容：工艺条件主要是指温度、压力、空速（流量）、循环（返回）比、放空量以及进料组成和浓度等。工艺学对特定过程的工艺条件的选择都有详细论述，本书只是从开发研究的角度概括地介绍一下，以使读者能有一个基本的概念，便于用到时再深入研究。

③优化必须考虑工程因素的影响：特别要提到的是在工艺条件优化时，需要考虑工程因素和反应特殊性对优化的影响。

a. 温度和浓度效应（工程因素的影响）：不同规模的反应器，实验时测定的反应温度、浓度，并不一定能反映实际场所（或称反应点）的真实数值，这是因为反应器内存在着不同尺度的物料聚集体。近期的研究发现，反应器内的物料聚集体一般可分为三个尺度的物料结构单元：微尺度（如分子等粒子）、介尺度（聚团）和宏尺度（反应器整体）。所以优化研究实验的方案必须考虑到实验测定值与实际反应场所的温度、浓度分布的偏差，以采取相应的研究方法（参见2.3和3.2）。

b. 温度的变化引起反应机理的改变：如果在小规模实验条件下，过程是反应控制，而放大规模后，由于传质方式和传质能力的改变，过程可能由反应控制转化为扩散控制，这样实测的优化温度并不是真实的优化条件。所以必须在明确反应机理的条件下，才能得到最佳的优化结果。

（2）反应器的选型实验。

结合以上对研究对象的特性的研究结果，参考反应工程理论的相关结论，可以参照以下反应器选型的5项原则^[3]来安排反应器的选型实验。这些都需要进行反应过程的特性和相关规律的考察实验。

①从反应类型和反应特性来考虑选择反应器。例如，对有串联副反应的反应类型，要求产物浓度尽量低，所以应考虑选择返混程度小的反应器，如活塞流管式反应器。

②从反应的转化率和选择性来考虑选择反应器。

③从相际传质和化学反应的相对速率来考虑选择反应器。

④从传热的要求和反应的温度效应来考虑选择反应器。

⑤从物料的相态来考虑选择反应器。

1.2.1.3 从工程研究的要求来考虑实验内容

新的开发程序的最大特点之一就是过程研究和工程研究的早期结合。体现在基础开发研究阶段，最基本的要求就是用概念设计的检验来确定所需要的实验内容。如果研究者能够站在化工过程系统设计的高度来对待所研究的实验内容，会使过程开发的第一阶段（基础研究阶段）的实验结果更加充实和完善，更有利于过程技术经济指标的优化，使过程开发的水平具有现代化的高度。

(1) 用概念设计检验来确定所需的实验内容。

基础研究实验的内容因项目（课题）的性质而异，但一般石油化工项目的研究，都有一个共同点，就是可以用概念设计的内容^①要求检验实验室基础研究的实验数据（结果）完成的程度，或是用来推测（反推）出基础研究实验应该做哪些内容的实验以及实验的深度（程度）。为了达到进行概念设计的程度，可能需要一些相关的物性数据，这些数据需要通过实验测定或是通过查阅资料得到，或者采用关联式估算（ASPEN、Pro/II及ChemCAD等诸多流程模拟软件均带有物性数据估算子程序，可以用来估算各种化合物的物性）。相关的数据有以下几种。

①反应器的操作数据：出口转化率、反应操作条件、设备进料量等。

②物性数据：密度、黏度、扩散系数、导热系数等。

③热力学数据：反应热、化学平衡常数、热力学函数（生成热、熵、自由能等）。

④动力学数据：动力学方程式、反应级数、速率常数等。

⑤催化剂相关数据：比表面积、孔隙率以及其他物性数据等。

在实际应用中，可根据课题的具体特点选择其中的某些内容或全部。

这一部分的内容均为基础研究阶段的实验，特点是研究过程的特性，但不涉及放大规律。

(2) 从过程系统设计的具体要求考虑基础研究实验内容的深度。

作为对基础研究结果的评价，科研工作者还应从设计化工过程的角度（即从系统工程研究的角度）来考虑过程开发的实验范围和深度。在此给出一个总

^① 所谓概念设计，是指在过程开发放大研究的实验室研究阶段来做设计，它其实并不是一种真正的设计，而是一种建立过程概念框架的研究方法（见1.2.2.1）。

体概括,以便读者建立化工过程开发的总体概念,也就是站在过程研究结果能够实现工业化的角度来考虑安排试验的内容。当然,这需要研究人员具有一定的工业和工程设计的实践经验,至少应该具有这样的一种思路。

化工过程系统设计流程见图 1.3。

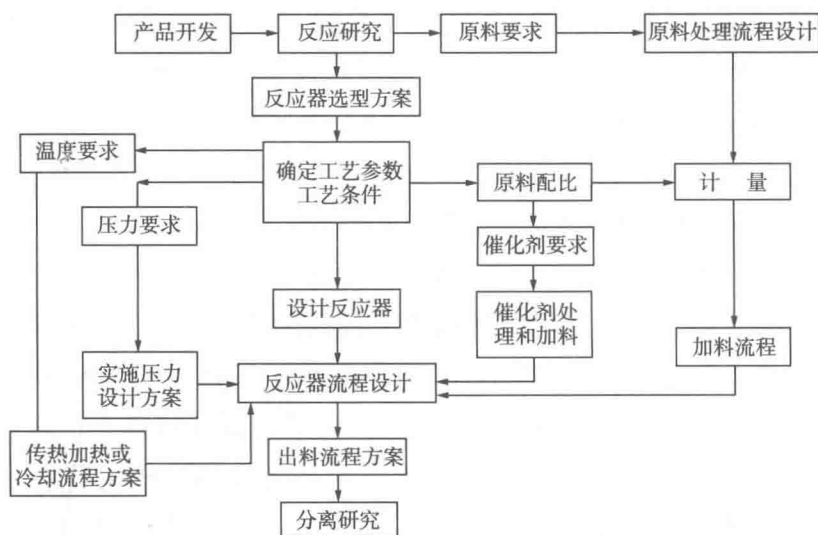


图 1.3 化工过程系统设计示意图

化工过程开发,可看作是一个系统设计。从图 1.3 可以看出,作为一个大的系统来考虑,化工过程系统设计涉及两大方面的内容:一是主体研究内容,二是环境的约束条件。

①主体研究内容:从图 1.3 中可以看到,每一个方框中的内容,都是研究者要考虑安排实验进行考察的内容。当然,在实际开发实验中要根据具体的情况进行取舍,选择实验的深度。

②环境的约束条件:包括过程涉及的各种工程因素,如材质、杂质、惰性组分、加热及冷却(方式)、上下游的工况变化等。需对这些因素进行考察并开展相应的实验研究。

(3) 对外合作项目基础研究阶段研究内容的检验与补充。

对于合作项目,基础研究是由合作方完成的,可以参考概念设计和工程分析的要求来完善此阶段的研究内容。首先要对合作方提供的实验结果进行概念设计检验,再根据以上提出的工艺过程的研究内容逐项进行检查。概括地说,就是要进行如下内容的考察:①过程的内部规律和特征;②工艺优化和影响实验结果的因素;③反应器选型的依据和结果;④基础数据的完善程度。

1.2.1.4 基础开发研究与传统小试的差别

新的开发程序中的基础开发研究相当于传统的小试研究，但其实验内容和实验目的都有所不同，所采用的方法也是不同的。基础开发研究与传统小试研究的主要差别如下：

(1) 研究任务的不同。

①传统小试研究的任务是探索工艺条件；

②基础开发研究的任务是探索反应的特征和规律，并且要求站在工程开发的层面进行概念设计的检验。

(2) 研究方法的不同。

①传统小试研究与工程开发研究脱节，往往存在研究结果前后矛盾甚至完全相反的问题，从而造成返工率高、研究周期长、失败率高等问题；

②基础开发研究与工程开发研究紧密结合，考虑了工程因素的影响，并根据工程开发研究的结果改进基础研究，其开发周期短、成功率高。

随着过程研究的进步和开发放大研究程序的改进，实验室阶段的研究内容也发生了较大的变化，而在后续的过程开发研究阶段，也相应地增加了工艺放大实验研究的内容。这一部分实验，虽然也在小型实验室内完成，但其目标参数却与传统的小试有相当大的区别。

1.2.2 过程放大开发研究阶段

现代化工过程开发程序中的第二个研究阶段是过程放大开发研究，主要内容是进行工艺放大研究，以达到完成基础设计的目的。这一阶段包括三部分内容：(1) 工艺放大实验研究；(2) 模型放大试验研究；(3) 中间试验。

传统的过程开发中，把这一阶段统称为中试，其实验内容是在基础研究（小试）的基础上，按小试推荐的条件，以小试中的试验目标参数（如反应的“三率”、产物的纯度等）为指标，对小试研究进行几何放大，能达到这些指标即认为中试合格。由于对放大过程产生的诸多问题没有给予重视与解决，致使工业放大生产中经常出现研究者与设计单位、工业应用者之间的扯皮现象。

近年来，随着国内外过程研究工作者的实践和理论研究的进步^[2]，基本上从认识上纠正了以往中试的内涵，总结出了新的开发程序。在中间试验之前，增加了一大部分实验研究内容，那就是工艺放大实验研究。这部分内容有别于基础实验研究的主要一点是，以放大和优化为实验研究的目标。