



高等院校化学化工类专业系列教材
绍兴市重点教材
绍兴文理学院应用型本科教材出版基金资助

Applied Chemistry Experiment
应用化学实验教程

■ 主 编 季根忠
副主编 方 萍



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社



高等院校化学化工类专业系列教材
绍兴市重点教材
绍兴文理学院应用型本科教材出版基金资助

Applied Chemistry Experiment

应用化学实验教程

■ 主 编 季根忠
副主编 方 萍



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

应用化学实验教程 / 季根忠主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2015. 5

ISBN 978-7-308-14646-3

I. ①应… II. ①季… III. ①应用化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O69—33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 088423 号

应用化学实验教程

主 编 季根忠

策划编辑 季 峥

责任编辑 季 峥

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州林智广告有限公司

印 刷 富阳市育才印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 9.75

字 数 237 千

版 次 2015 年 5 月第 1 版 2015 年 5 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-14646-3

定 价 25.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部联系方式: (0571) 88925591; <http://zjdxcb.tmall.com>

导 言

应用化学专业是由原无机化学、有机化学、精细化工、化学工艺与工程等专业归并而成的宽口径专业。专业化学实践能力和工艺工程实践能力的培养是本专业教学的主要任务之一。作为一门重要的专业实践性课程,本课程的目的是培养学生掌握现代分析技术、精细化工及化学工程与工艺专业的专业实验技术与实验研究方法。

本课程应达到以下教学要求:

- (1) 使学生了解本专业实验研究的领域及基本方法;
- (2) 使学生掌握专业实验的基本技术和操作技能;
- (3) 使学生学会现代分析仪器、专业实验仪器的使用;
- (4) 培养学生分析问题和解决问题的能力;
- (5) 提高学生的自学能力、独立思考能力与创新能力。

本教材的使用对象是应用化学、精细化工等专业的本科生。教师应根据实际情况选择一定量的实验进行教学,建议教学时数 48~64 学时。

实验预习。学生应根据实验所列预习思考题,了解每个实验的目的、原理、流程、装备与控制,并对实验步骤、实验数据采集与处理方法有所了解,特别应对仪器分析中的仪器的构造进行深入的预习。教师应检查学生预习情况,在实验前通过多种方式检查学生的预习情况,并记录在案,作为评分依据之一。

实验过程。在已有的实验方案的基础上,精心调节实验条件,细心观察实验现象,正确记录实验数据。教师在教学时,有责任指导学生正确使用实验仪器,并督促学生严格采集实验数据,养成优良的实事求是的学风。要教育学生不得涂改记录,不得伪造数据。实验过程中,教师应重视培养学生根据实验现象提出问题、分析问题的能力。

实验报告。实验完成后,学生应认真独立撰写报告。实验报告应做到层次分明、数据完整、计算准确、结论明确、图表规范、讨论深入。要重视实验讨论这一环节,实验讨论是对学生创新思维的训练。

一个完整的专业实验过程相当于一个小型的科学研究过程：预习大体上相当于查阅文献和开题论证，实验操作相当于试验数据的测定，实验报告就是一篇小型论文。参加一次实验，要视为参加科学研究的初步训练，学生应认真对待并参与专业实验的全过程。

本教材由绍兴文理学院应用化学教研组的教师共同编写，季根忠主编，方萍副主编，参加编写的还有沈永森、邵颖、刘福建等老师。

本教材主审人为董坚教授，他提出了诸多修改意见，对提高本书的质量有很大帮助。

由于编者的水平和实验设备有限，本教材有不少欠缺之处，欢迎读者批评指正。

编者

2014年10月

目 录

第 1 章 专业实验基础	1
第 2 章 分析专业实验	17
实验 1 ICP-AES 测定水样中的微量 Cu 和 Fe	17
实验 2 未知混合物成分的气相色谱-质谱联用法测定	19
实验 3 未知化合物结构的核磁共振波谱法测定	22
实验 4 材料类样品的扫描电子显微镜-能谱观察法	25
实验 5 材料类样品的制备及透射电子显微镜观察	27
实验 6 NaCl 晶体结构及晶粒大小的 X 射线衍射法测定	29
实验 7 液相色谱-质谱联用仪(LC-MS)测定多肽	32
实验 8 蒙脱石的比表面积测定	38
第 3 章 化学工程与工艺实验	42
实验 1 二元系统气液平衡数据的测定	42
实验 2 液液传质系数的测定	47
实验 3 双驱动搅拌器测定气液传质系数	51
实验 4 变压吸附实验	56
实验 5 单釜与三釜反应器中的返混测定	61
实验 6 多孔催化剂内气体扩散系数的测定	65
实验 7 气固相催化反应宏观反应速率的测定	69
实验 8 径向流动反应器中的流体均布实验	72
实验 9 乙苯脱氢制苯乙烯	76
实验 10 催化反应精馏法制甲缩醛	79
实验 11 填料塔分离效率的测定	82

实验 12 中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂	86
第 4 章 精细化学实验	91
实验 1 活性艳红 X-3B 的制备	91
实验 2 染色实验	93
实验 3 乳状液的制备和性质	96
实验 4 苯丙乳液的制备和性能测定	99
实验 5 苯佐卡因的合成	103
实验 6 肉桂酸的制备	105
实验 7 丸剂的制备	108
实验 8 活性氧化铝的制备	109
实验 9 高纯硫酸锌的制备	111
实验 10 TCNQ 的合成	113
实验 11 油溶性青 398 成色剂的合成	115
实验 12 十二醇硫酸钠的制备	119
实验 13 塑料化学镀铜	122
实验 14 α -紫罗兰酮的合成	124
第 5 章 综合实验	127
实验 1 绿色多步合成亲电芳香取代物	127
实验 2 环己烯制备反式 1, 2-环己二醇	130
实验 3 催化燃烧法净化挥发性有机污染物实验	134
附 录	140
专业实验室安全与环保	140

第 1 章

专业实验基础

应用化学实验是学习和掌握有机合成、精细化工、化学工程与工艺科学实验研究方法的一个重要实践性环节。不同于基础实验,其目的是为了巩固一个原理,观察一种现象或训练实验的基本操作技能等。而专业实验的组织和实施方法为:① 为了有针对性地掌握专业学科中的典型反应、化学中的最新进展及解决一个具有明确工业背景的化学工程和工艺问题等。② 初步培养学生分析问题、解决问题的方式方法,培养学生的科研素养,即从查阅文献、收集资料入手,在尽可能掌握与实验项目有关的研究方法、检测手段和基础数据的基础上,优选技术路线。③ 掌握专业实验的组织与实施原则、实验方案的设计、实验设备的选配、实验流程的组织与实施方法,从而完成实验工作,并通过对实验结果的分析与评价获取最有价值的结论。

化学实验通常由预习、实验过程和撰写实验报告三个环节构成。基础化学实验阶段的预习内容包括实验目的、实验原理、实验药材和仪器、实验内容及注意事项等。作为专业化学实验,为了达到培养学生分析问题、解决问题的目的,预习内容还要求包括实验技术路线与方法的选择、实验的设计与组织、数据的利用与分析、实验安全等内容。为了让学生较全面、快速地了解这些内容,有必要对它们进行论述。

1.1 实验技术路线与方法的选择

应用化学是以生产实践为目标,开发化工产品、合成工艺、筛选工程设备等等的实践活动。它涉及面广,内容丰富。由于实验目的、研究对象的特征不同,系统的复杂程度不同,所采取的方法、手段必然有差别。实验者要想高起点、高效率地着手实验,必须对实验技术路线与方法进行选择。一个课题从选题到结束通常由 7 个环节(如图 1-1 所示)构成:

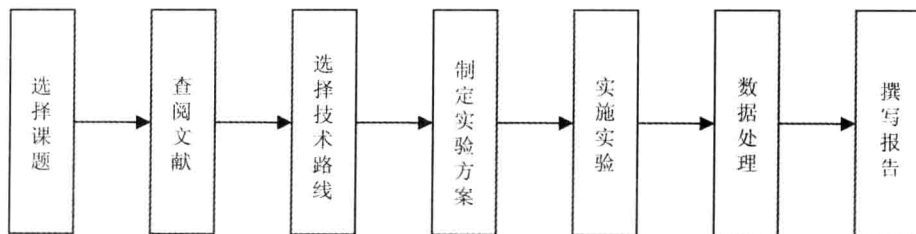


图 1-1 产品开发研究流程

技术路线与方法的正确选择应建立在对实验项目进行系统周密的文献调查研究的基础

上,认真总结和借鉴前人的研究成果,紧紧依靠化学基本理论的指导和科学的实验方法论,结合相关领域的技术发展,以寻求最合理的技术路线、最有效的实验方法。

从有机合成角度讲,有机合成路线选择的一般原则为:① 合成步骤越少越好。② 进行合成的每一部反应的产率要高,且产物易分离、提纯。③ 原料廉价易得。④ 反应条件温和,操作简单。⑤ 尽可能避免有毒、有污染的副产物产生等等。从工业产品开发上讲,选择技术路线时还应考虑如下原则:

1.1.1 创新性与可靠性相结合的原则

总结和借鉴前人的研究成果后,可以看到几乎所有的化工产品开发过程中都会出现多条技术路线、多种方法可供选择。具体应采取哪条路线进行研究,往往受研究的目的、当地的条件等多方面的影响,其中创新是研究永恒的主题,只有创新才能推动技术的进步,才能创造更多的财富。但对于生产型研究来说,任何创新都必须建立在可靠性基础上,没有可靠性的生产工艺,就不能生产出可靠的产品。

以生产尼龙 66 的单体己二酸为例分析说明。查阅文献后得知,可供参考的主要技术路线如下:

(1) 苯(加氢)→环己烷(氧化)→环己酮(氧化)→己二酸。

(2) 苯+丙烯→异丙苯(过氧化)→过氧化异丙苯→丙酮+苯酚(加氢)→环己酮(氧化)→己二酸。

(3) 苯(加氢)→环己烯(水合)→环己醇(脱氢)→环己酮(氧化)→己二酸。

(4) 苯(选择氧化)→苯酚(加氢)→环己酮(氧化)→己二酸。

(5) 丁二烯(羰基化)→己二酸(或其酯)。

第一条路线是当前生产己二酸的主要方法,工艺可靠。但环己烷氧化收率较低,环境污染较大,利润率较低。第二条路线是最早的生产己二酸的路线,原子经济性比环己烷氧化法好,工艺可靠性也好。但该条路线是和丙酮联产,因而受丙酮市场的影响。第三条路线是较新的生产己二酸的路线,具有原子经济性好的特点,工艺已经稳定可靠。但由于环己烯水合的温度较高,使环己烯骨架有异构而影响环己酮的质量,进而影响己二酸的质量。第四条路线创新性最好,但收率低,还谈不上工艺。第五条路线可以脱开原料“苯”,但羰基合成的产物在正构和异构上均有一定的比例,从而影响己二酸的质量。

从研究角度讲,任何能降低现有产品生产成本的路线都值得研究,尤其以可替代现有工艺的新方法、新技术最为热门。但从生产角度讲,则应根据实际情况采用技术较成熟的前三条路线之中的一条进行细化研究。

1.1.2 技术与经济相结合的原则

正由于可供选择的研究方案很多,研究者必须根据研究对象的特征,以技术和经济相结合的原则对方案进行筛选和评价,以确定实验研究工作的最佳切入点。

以 CO_2 分离回收技术的开发研究为例。在实验工作之前,由文献查阅得知,可供参考的主要的 CO_2 分离技术如下:

(1) 变压吸附。其技术特征是 CO_2 在固体吸附剂上被加压吸附,减压再生。

(2) 物理吸收。其技术特征是 CO_2 在吸收剂中被加压溶解吸收,减压再生。

(3) 化学吸收。其技术特征是 CO_2 在吸收剂中反应吸收, 加热再生。使用的吸收剂主要有两大系列: 一是有机胺水溶液系列; 二是碳酸钾水溶液系列。

究竟应该从哪条技术路线入手呢? 这就要结合被分离对象的特征, 从技术和经济两方面加以考虑。假设被分离对象是来自于石灰窑尾气中的 CO_2 , 那么, 对象的特征是: 气源压力为常压, CO_2 的组成为 20%~35%, 其余为 N_2 、 O_2 和少量硫化物。

据此特征, 从经济角度分析, 可见变压吸附和物理吸收的方法是不可取的, 因为这两种方法都必须对气源加压才能保证 CO_2 的回收率, 而气体加压所消耗能量的 60%~80% 被用于非 CO_2 气体的压缩, 这部分能量随着吸收后尾气的排放而损耗, 其能量损失是相当大的。而化学吸收则无此顾忌, 由于化学反应的存在, 溶液的吸收能力大, 平衡分压低, 即使在常压下操作, 也能维持足够的传质推动力, 确保气体的回收。但是, 选择哪一种化学吸收剂更合理, 需要认真考虑。如果选用有机胺水溶液, 从技术上分析, 存在潜在的隐患, 因为气源中含氧, 有机胺长期与氧接触会氧化降解, 使吸收剂性能恶化甚至失效, 因此, 也不可取。现在, 唯一可以考虑的就是采用碳酸钾水溶液吸收 CO_2 的方案。虽然这个方案从技术和经济的角度考虑都可以接受, 但并不理想。因为碳酸钾溶液存在着吸收速率慢、再生能耗高的问题。这个问题可以通过添加合适的催化剂来解决。因此, 实验研究工作应从筛选化学添加剂、改进碳酸钾溶液的吸收和解吸性能上入手, 开发性能更加优良的复合吸收剂。这样, 研究者既确定了合理的技术路线, 又找到了实验研究的最佳切入点。

1.1.3 分解与简化相结合的原则

反应因素、设备因素和操作因素交织在一起, 给实验结果的正确判断造成困难。对这种错综复杂的过程, 要认识其内在的本质和规律, 必须采用过程分解与系统简化相结合的实验研究方法, 即在化学原理、化学工程理论的指导下, 将研究对象分解为不同层次, 然后, 在不同层次上对实验系统进行合理的简化, 并借助科学的实验手段逐一开展研究。在这种实验研究方法中, 过程的分解是否合理、是否真正地揭示了过程的内在关系, 是研究工作成败的关键。因此, 过程的分解不能仅凭经验和感觉, 必须遵循化学、化工理论的正确指导。

由化学反应工程的理论可知, 任何一个实际的工业反应过程, 其影响因素均可分解为两类, 即化学因素和工程因素。化学因素体现了反应本身的特性, 其影响通过本征动力学规律来表达。工程因素体现了实现反应的环境, 即反应器的特性, 其影响通过各种传递规律来表达。反应本征动力学的规律与传递规律两者是相互独立的。基于这一认识, 在研究一个具体的反应过程时, 应对整个过程依反应因素和工程因素进行不同层次的分解, 在每个层次上抓住其关键问题, 通过合理简化, 开展有效的实验研究。比如, 在研究固定床内的气固相反应过程时, 对整个过程可进行两个层次的分解: 第一层次是将过程分解为反应和传递两个部分; 第二层次是将反应部分进一步分解成本征动力学和宏观动力学, 将传递过程进一步分解成传热, 传质, 流体流动与流体均布等。随着过程的分解, 实验工作也被确定为两大类, 即热模实验和冷模实验。热模实验用于研究反应的动力学规律; 冷模实验用于研究反应器内的传递规律。接下来的工作就是调动实验设备和实验手段来简化实验对象, 达到实验目的。

在研究本征动力学的热模实验中, 消除传递过程的影响是简化实验对象的关键。为此, 设计了等温积分和微分反应器, 减小催化剂粒度, 消除粒内扩散; 提高气体流速, 消除粒外扩散与轴向返混; 设计合理的反应器直径, 辅以精确的控温技术, 保证器内温度均匀等措施, 使

传递过程的干扰不复存在,从而测得准确可靠的动力学模型。

在冷模实验中,实验的目的是考察反应器内的传递规律,以便调动反应器结构设计这个工程手段来满足反应的要求。由于传递规律与反应规律无关,不必采用真实的反应物系和反应条件,因此,可以用廉价的空气、砂石和水来代替真实物系,在比较温和的温度、压力条件下组织实验,使实验得以简化。冷模实验成功的关键是必须确保实验装置与反应器原形的相似性。

过程分解与系统简化相结合是化工过程开发中一种行之有效的实验研究方法。过程的分解源于正确的理论的指导,系统简化依靠科学的实验手段。正是因为这种方法的广泛运用,才形成了化学工程与工艺专业实验的现有框架。

1.1.4 工艺与工程相结合的原则

工艺与工程相结合的开发思想极大地推进了现代化工新技术的发展,反应精馏技术、膜反应器技术、超临界技术、三相床技术等,都是将反应器的工程特性与反应过程的工艺特性有机结合在一起而形成的新技术。因此,如同过程分解可以帮助研究者找到行之有效的实验方法一样,运用工艺与工程相结合的综合思维,也会在实验技术路线和方法的选择上得到有益的启发。

以甲缩醛制备工艺过程的开发为例。从工艺角度分析甲醇和甲醛在酸催化下合成甲缩醛的反应,其主要特征是:①主反应为可逆放热反应,并伴有串联副反应。②主产物甲缩醛在系统中相对挥发度最大。特征①表明,为提高反应物甲醛的平衡转化率和产物甲缩醛的收率,抑制串联副反应,工艺上希望及时将反应热和产物甲缩醛从系统中移走。那么,从工程的角度如何来满足工艺的要求呢?如果我们结合对象的工艺特征②和精馏操作的工程特性,从工艺与工程相结合的角度去考虑,就会发现反应精馏是最佳方案。这是因为它不仅可以利用精馏塔的分离作用不断移走和提纯主产物,提高反应的平衡转化率和产品收率,而且可以利用反应热作为精馏的能源,既降低了精馏的能耗,又带走了反应热,一举两得。同时,精馏还对反应物甲醛具有提浓作用,可降低工艺上对原料甲醛溶液的浓度要求,从而降低原料成本。可见,工艺与工程相结合在技术路线的选择上带来的巨大优越性。

又如乙苯脱氢制苯乙烯过程,工艺研究表明:①由于主反应是一个分子数增加的气固相催化反应,因此,降低系统的操作压力有利于化学平衡,采取的措施是用水蒸气稀释原料气和负压操作。②由于产物苯乙烯的扩散系数较小,在催化剂内的扩散比原料乙苯和稀释剂水分子困难得多,所以,减小催化剂粒度可有效地降低粒内苯乙烯的浓度,抑制串联副反应,提高选择性,适宜的催化剂粒度为0.5~1.0mm。那么,从工程角度分析,应该选用何种反应器来满足工艺要求呢?如果选用轴向固定床反应器,要满足工艺要求②,势必造成很大的床层阻力降,而工艺要求①希望系统在低压或负压下操作,因此,即使不考虑流动阻力造成的动力消耗,严重的床层阻力也会导致转化率下降。显然,轴向固定床反应器是不理想的。那么,如何解决催化剂粒度与床层阻力的矛盾呢?如果从工艺与工程相结合的角度去思考,调动反应器结构设计这个工程手段来解决矛盾,显然,径向床反应器是最佳选择。在这种反应器中,物流沿反应器径向流动通过催化床层,由于床层较薄,即使采用细小的催化剂,也不会导致明显的压降,使问题迎刃而解。实际上,解决催化剂粒度与床层阻力的矛盾也正是开发径向床这种新型的气固相反应器的动力。此例说明,工艺与工程相结合不仅会

产生新的生产工艺,而且会推进新设备的开发。

工艺与工程相结合是制订化工过程开发的实验研究方案的一个重要方法,从工艺与工程相结合的角度思考问题,有助于开拓思路,创造新技术新方法。

1.1.5 资源利用与环境保护相结合的原则

进入 21 世纪,为使人类社会可持续发展,保护地球的生态平衡,开发资源、节约能源、保护环境将成为国民经济发展的课题。尤其对化学工业,如何有效地利用自然资源,避免高污染、高毒性化学品的使用,保护环境,实现清洁生产,是化工新技术、新产品开发中必须认真考虑的问题。

现以近年来颇受化工界关注的有机新产品——碳酸二甲酯生产技术的开发为例,说明资源利用与环境保护在过程开发中的导向作用。碳酸二甲酯是一种高效低毒、用途广泛的有机合成中间体,分子式为 $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$,因其含有甲基、羰基和甲酯基三种功能团,能与醇、酚、胺、酯及氨基醇等多种物质进行甲基化、羰基化和甲酯基化反应,生产苯甲醚、酚醚、氨基甲酸酯、碳酸酯等有机产品,以及高级树脂、医药和农药中间体、食品添加剂、染料等材料化工和精细化工产品,是取代目前使用广泛且剧毒的甲基化剂硫酸二甲酯和羰基化剂光气的理想物质,被称为未来有机合成的“新基石”。

到目前为止,已相继开发了多种 DMC 合成方法,其中,有代表性的四种方法是:

1. 光气甲醇法

这是 20 世纪 80 年代工业规模生产 DMC 的主要方法。其反应原理是:

首先由光气和甲醇反应,生成氯甲酸甲酯:



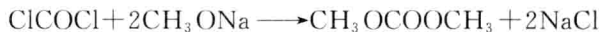
然后,氯甲酸甲酯与甲醇反应,得到 DMC:



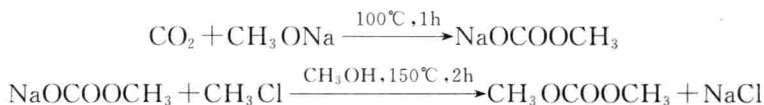
2. 醇钠法

该法以甲醇钠为主要原料,将其与光气或 CO_2 反应生产 DMC。反应原理如下:

与光气反应时,其反应式为:



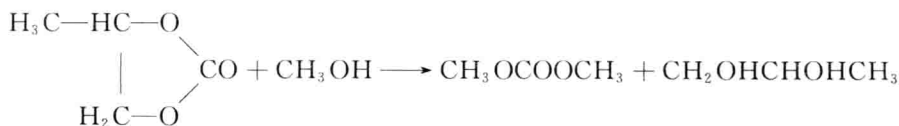
与 CO_2 反应时,其反应式为:



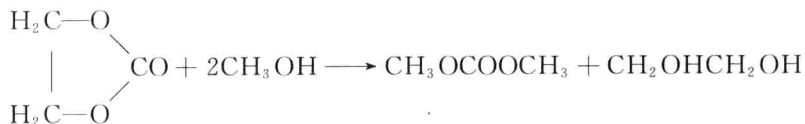
3. 酯交换法

该法是碳酸丙烯酯(PC)或碳酸乙烯酯(EC)在碱催化作用下,与甲醇进行酯交换反应合成 DMC 及副产物丙二醇或乙二醇。其反应原理如下:

以 PC 和甲醇为原料时,反应为:



以 EC 和甲醇为原料时,反应式为:



4. 甲醇氧化羰基化法

该法是以甲醇、CO 和氧气为原料,在钨系、钼系、铜系催化剂的作用下,直接合成 DMC。反应式为:



比较上述四种方法可见,光气甲醇法虽能得到 DMC 产品,但有两个致命的缺点:一是使用了威胁环境和健康的剧毒原料——光气;二是产生了对设备腐蚀严重的盐酸。醇钠法虽解决了盐酸的腐蚀问题,但仍未摆脱光气或氯甲烷对环境的污染,因此,也不可取。显然,要解决污染问题,必须从源头着手,开发新的原料路线,酯交换法和甲醇氧化羰基化法由此应运而生。

酯交换法所用的原料 PC 或 EC 可由大宗石油化工产品环氧丙烷和环氧乙烷与 CO_2 反应制得。这不仅为 DMC 的生产找到一条丰富的原料来源,而且为大宗石化产品的深加工找到一条新的出路。该法反应过程简单易行,对环境无污染,副产物也是有价值的化工产品。其技术关键在产品的分离与精制。虽然该法已工业化,但仍有许多制约经济效益的技术问题值得深入研究。

甲醇氧化羰基化法开发了更加价廉易得的原料—— C_1 化工产品,因为甲醇和 CO 可由天然气、煤和石油等多种自然资源转化合成,使 DMC 的原料路线大大拓展,尤其是我国天然气资源丰富,可显著降低 DMC 生产的原料成本。因此,该法是一种很有发展前途的生产方法,也是目前 DMC 生产技术的研究热点。其技术关键之一是催化剂的选择。

由于酯交换法和甲醇氧化羰基化法开辟了新的有吸引力的原料路线,同时解决了污染问题,所以,引起了各国研究者的普遍关注,形成目前 DMC 生产技术的研究热点。世界各大化学公司几乎无一不涉足其间。由此可见资源利用与环境保护意识对技术进步的强大推动作用。

1.2 专业实验设计与实施

1.2.1 实验内容的确定

实验的技术路线与方法确定以后,接下来要考虑实验研究的具体内容。实验内容的确定不能盲目地追求面面俱到,应抓住课题的主要矛盾,有的放矢地开展实验,这样才能在较短的时间内完成需要研究的任务。比如,同样是研究固定床反应器中的流体力学,对轴向床研究的重点是流体返混和阻力问题,而径向床研究的重点则是流体的均布问题。因此,在确定实验内容前,要对研究对象进行认真的分析,以便抓住其要害。实验内容的确定主要包括如下三个环节:

1. 实验指标的确定

实验指标是指为达到实验目的而必须通过实验来获取的一些表征实验研究对象特性的参数,如动力学研究中测定的反应速率,工艺实验测取的转化率、收率等。

实验指标的确定必须紧紧围绕实验目的。实验目的不同,研究的着眼点就不同,实验指标也就不一样。比如,同样是研究气液反应,实验目的可能有两种:一种是利用气液反应强化气体吸收。另一种是利用气液反应生产化工产品。前者的着眼点是分离气体,实验指标应确定为气体的平衡分压(表征气体净化度)、气体的溶解度(表征溶液的吸收能力)、传质速率(表征吸收和解吸速率)。后者的着眼点是生产产品,实验指标应确定为液相反应物的转化率(表征反应速度)、产品收率(表征原料的有效利用率)、产品纯度(表征产品质量)。

2. 实验因子的确定

实验因子是指那些可能对实验指标产生影响,必须在实验中进行直接考察和测定的工艺参数或操作条件,常称为自变量,如温度、压力、流量、原料组成、催化剂粒度、搅拌强度等。

确定实验因子必须注意两个问题:第一,实验因子必须具有可检测性,即可采用现有的分析方法或检测仪器直接测得,并具有足够的准确度。第二,实验因子与实验指标应具有明确的相关性。在相关性不明的情况下,应通过简单的预实验加以判断,明确相关性或进一步分解实验因子。

3. 因子水平的确定

因子水平是指各实验因子在实验中所取的具体状态,一个状态代表一个水平。如温度分别取 100℃、200℃,便称温度有二水平。

选取变量水平时,应注意变量水平变化的可行域。所谓可行域,就是指因子水平的变化在工艺、工程及实验技术上所受到的限制。如在气固相反应本征动力学的测定实验中,为消除内扩散阻力,催化剂粒度的选择有个上限。为消除外扩散阻力,操作气速的变化有个下限。温度水平的变化则应限制在催化剂的活性温度范围内,以确保实验在催化剂活性相对稳定期内进行。又如在产品制备的工艺实验中,原料浓度水平的确定应考虑原料的来源及生产前后工序的限制。操作压力的水平则受到工艺要求、生产安全、设备材质强度的限制,从系统优化的角度考虑,压力水平还应尽可能与前后工序的压力保持一致,以减少不必要的能耗。因此,在专业实验中,确定各变量的水平前,应充分考虑实验项目的工业背景及实验本身的技术要求,合理地确定其可行域。

1.2.2 实验计划

根据已确定的实验内容,拟定一个具体的实验安排表,以指导实验的进程,这项工作称为实验设计。应用化学专业实验通常涉及多变量多水平的实验设计,由于不同变量不同水平所构成的实验点在操作可行域中的位置不同,对实验结果的影响程度也不一样。因此,如何安排和组织实验,用最少的实验获取最有价值的实验结果,成为实验设计的核心内容。

伴随着科学研究和实验技术的发展,实验设计方法的研究也经历了由经验向科学的发展过程。其中有代表性的是析因设计法、正交设计法和序贯设计法。现简介如下:

1. 析因设计法

析因法又称网格法,该法的特点是以各因子各水平的全面搭配来组织实验,逐一考察各因子的影响规律。通常采用的实验方法是单因子变更法,即每次实验只改变一个因子的水平,其他因子保持不变,以考察该因子的影响。如在产品制备的工艺实验中,常采取固定原料浓度及配比、搅拌强度或进料速度,考察温度的影响;或固定温度等其他条件,考察浓度影

响。据此,要完成所有因子的考察,实验次数 n 、因子数 N 和因子水平数 K 之间的关系为:

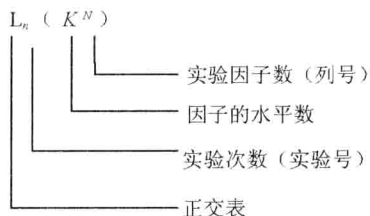
$$n = K^N$$

一个 4 因子 3 水平的实验,实验次数为 $3^4 = 81$ 。可见,对多因子多水平的系统,该法的实验工作量非常之大,在对多因子多水平的系统进行工艺条件寻优或动力学测试的实验中应谨慎使用。

2. 正交设计法

正交设计法是为了避免网格法在实验点设计上的盲目性而提出一种比较科学的实验设计方法。它根据正交配置的原则,从各因子各水平的可行域空间中选择最有代表性的搭配来组织实验,综合考察各因子的影响。

正交实验设计所采取的方法是制订一系列规格化的实验安排表供实验者选用,这种表称为正交表。正交表的表示方法为: $L_n(K^N)$, 符号意义为:



如 $L_8(2^7)$ 表示此表最多可容纳 7 个因子,每个因子有 2 个水平,实验次数为 8。表的形式如表 1-1 所示。表中,列号代表不同的因子,实验号代表第几次实验,列号下面的数字代表该因子的不同水平。由此表可见,用正交表安排实验具有两个特点:

(1) 每个因子的各个水平在表中出现的次数相等。即每个因子在其各个水平上都具有相同次数的重复实验。如表中,每列对应的水平“1”与水平“2”均出现 4 次。

(2) 每两个因子之间,不同水平的搭配次数相等。即任意两个因子间的水平搭配是均衡的。如表中第 1 列和第 2 列的水平搭配为: (1,1)、(1,2)、(2,1)、(2,2) 各 2 次。

表 1-1 正交表 $L_8(2^7)$

实验号 \ 列 号	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

由于正交表的设计有严格的数学理论为依据,从统计学的角度充分考虑了实验点的代表性、因子水平搭配的均衡性,以及实验结果的精度等问题,所以,用正交表安排实验具有实验次数少、数据准确、结果可信度高等优点,在多因子多水平工艺实验的操作条件寻优、反应动力学方程的研究中经常采用。

在实验指标、实验因子和因子水平确定后,正交实验设计依如下步骤进行:

(1) 列出实验条件表,即以表格的形式列出影响实验指标的主要因子及其对应的水平。

(2) 选用正交表。因子水平一定时,选用正交表应从实验的精度要求、实验工作量及实验数据处理三方面加以考虑。

一般的选表原则是:

正交表的自由度 $\geq$ (各因子自由度之和 + 因子交互作用自由度之和)

式中: 正交表的自由度 = 实验次数 - 1;

因子自由度 = 因子水平数 - 1;

交互作用自由度 = A 因子自由度 $\times$ B 因子自由度。

(3) 设计表头,将各因子正确地安排到正交表的相应列中。安排因子的秩序是,先排定有交互作用的单因子列,再排两者的交互作用列,最后排独立因子列。交互作用列的位置可根据两个作用因子本身所在的列数,由同水平的交互作用表查得,交互作用所占的列数等于单因子水平数减 1。

(4) 制订实验安排表。根据正交表的安排将各因子的相应水平填入表中,形成一个具体的实施计划表。交互作用列和空白列不列入实验安排表,仅供数据处理和结果分析用。

3. 序贯实验设计法

序贯法是一种更加科学的实验方法。它将最优化的设计思想融入实验设计之中,采取边设计、边实施、边总结、边调整的循环运作模式。根据前期实验提供的信息,通过数据处理和寻优,搜索出最灵敏、最可靠、最有价值的实验点作为后续实验的内容,周而复始,直至得到最理想的结果。这种方法既考虑了实验点因子水平组合的代表性,又考虑了实验点的最佳位置,使实验始终在效率最高的状态下运行,实验结果的精度提高,研究周期缩短。在化工过程开发的实验研究中,此法尤其适用于模型鉴别与参数估计类实验。

1.2.3 实验方案的实施

实验方案的实施主要包括:实验设备的设计与选用;实验流程的组织与实施;实验装置的安装与调试;实验数据的采集与测定。实施工作通常分两步进行:首先,根据实验的内容和要求,设计、选用和制作实验所需的主体设备及辅助设备。然后,围绕主体设备构想和组织实验流程,解决原料的配置、净化、计量和输送问题,以及产物的采样、收集、分析和后处理问题。

1. 原料系统的配置

原料供给系统的配置包括原料制备、净化、计量和输送方法的确定,以及原料加料方式的选择。

任何原料都有一定的纯度。对于不同的反应、不同的催化剂等等因素,对原料有不同的要求。在试验前应充分考虑原料纯度对实验可能的影响,必要时设置前处理装置进行净化。

在反应器的操作中,加料方式常用来满足两方面的要求:其一,反应选择性的要求,即通过加料方式调节反应器内反应物的浓度,抑制副反应。其二,操作控制的要求,即通过加

料量来控制反应速度,以缓解操作控制上的困难。如对强放热的快反应,为了抑制放热强度,使温度得以控制,常采用分批加料的方法控制反应速度。

2. 产品的收集与分析

(1) 产物的收集

产物的正确收集与处理不仅是为了分析的需要,也是实验室安全与环保的要求。在实验室中,气体产品的收集和处理一般采用冷凝、吸收或直接排放的方法。对常温下可以液化的气体采用冷凝法收集,如由 CO 、 CO_2 和 H_2 合成的甲醇,乙苯脱氢制取的苯乙烯,以及各种精馏产品。对不凝性气体则采用吸收或吸附的方法收集,如用水吸收 HCl 、 NH_3 等气体,用碱液吸收或 NaOH 固体吸附的方法固定 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 等酸性气体等。对固体产品一般通过固液分离、干燥等方法收集。实验室常用的固液分离方法,一是过滤,即用布式漏斗或玻璃砂芯漏斗真空抽滤,或用小型板框压滤。二是高速离心沉降。具体选用哪种方法应根据情况而定。若溶剂极易挥发,晶体又比较细小,应采用压滤。若晶体极细且易粘结,过滤十分困难,可采用高速离心沉降。

(2) 产品的采样分析

产品的采样分析应注意三个问题:一是采样点的代表性;二是采样方法的准确性;三是采样对系统的干扰性。

对连续操作的系统应正确选择采样位置,使之最具代表性。对间歇操作的系统应合理分配采样时间,在反应结果变化大的区域,采样应密集一些,在反应平缓区可稀疏一些。

在实验中,对采样方法应予以足够的重视。尤其对气体和易挥发的液体产品,采样时应设法防止其逃逸。对气体样品通常采用吸收或吸附的方法进行固定,然后进行化学分析。色谱分析时,一般直接在线采样或橡皮球采样。对固体样品应预先干燥并充分混合均匀后再采样。

由于实验装置通常较小,可容纳的物料十分有限,所以,分析用的采样量对系统的干扰不可忽视。尤其对间歇操作的系统,采样不当,不仅会影响系统的稳定,有时还会导致实验的失败。比如,在密闭系统进行气液平衡数据的测定时,气相采样不当,会对器内压力产生明显的干扰,破坏系统的平衡。

1.3 实验安全

化工产业是公认的最具危险性行业之一。在世界范围内,每年由化学品事故造成的直接损失、间接损失、间接影响难以计算。化学、化工实验过程中也常有事故发生。在化学实验和化工专业课程的学习过程中,充分认识实验过程中的安全性十分重要。

1.3.1 “4M”要素理论

博德(Frank Bird)的管理失误连锁理论是海因里希(Heinrich)的事故因果连锁理论的改进研究,关于事故原因,他提出了“4M”要素理论,各要素之间的影响关系见图 1-2。

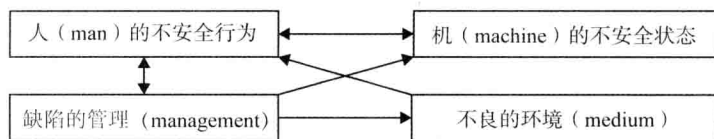


图 1-2 “4M”要素相互作用关系