



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



面向21世纪课程教材

# 化学工程与工艺专业实验

第二版

乐清华 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
面向 21 世纪课程教材

# 化学工程与工艺专业实验

第 二 版

乐清华 主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材和面向 21 世纪课程教材。

本书在第一版基础上修订。全书分实验基础与实验实例两篇。实验基础介绍了专业实验的组织与实施、专业实验的基本技术与装备；本次修订增加了专业实验常用分析检测仪器以及计算机在线（或远程）控制实验技术。实验实例分为基础数据测试实验、反应工程实验、分离技术实验、化工工艺实验和研究开发实验五个模块，充实了部分实验内容，删除了内容重复的实验项目。本次修订注重实验项目设计知识的综合性，如反应精馏制备甲缩醛、组合膜分离浓缩大豆乳清蛋白、碳酸二甲酯工艺过程开发等实验，均综合运用了反应工程、分离工程和化学工艺的知识，强调实验设计的方法论，将培养学生的科研能力、创新能力贯穿实验过程。实验实例共设 35 个实验项目。每个模块体现一个教学主题，在此主题下设置 5~9 个不同类型的实验项目，可供相关学校教学灵活选择。

本书为高等学校化工及相关专业的本科生教材，也可供科研等相关人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

化学工程与工艺专业实验/乐清华主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2008.2

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

面向 21 世纪课程教材

ISBN 978-7-122-02032-1

I. 化… II. 乐… III. 化学工程-化学实验-高等学校-教材 IV. TQ016

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 012773 号

---

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 丁建华

责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 韩 飞

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市前程装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 17½ 字数 440 千字 2008 年 3 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

## 第二版修订说明

本书 2000 年作为面向 21 世纪课程教材首次出版,并相继被全国众多兄弟院校和科研院所选用。广大读者对本书提出的“以化工过程研究与开发的方法论为主线,按化学工程学科发展方向重新构建专业实验教学”的总体思路,以及在实验内容选材上既充分考虑了教学内容的先进性、典型性和综合性,又切实考虑了教学实施的可行性的教材特点,一致认同,同时,也希望能够进一步充实和完善实验的配套技术,介绍实验装备的先进控制方法,使化工专业实验能够反映学科发展和工业技术创新的前沿,为创新教育和实验教学改革提供支撑。根据读者在使用本书中提出的意见和建议,结合编者几年来在自身教学实践中发现的问题,进行了修订与完善,使本书能够紧跟学科发展和教学改革步伐,在培养学生实践创新能力方面发挥更大的作用。

本次修订保持了第一版教材的指导思想和主体结构,即强调实验的方法论,注重实验选材的典型性、先进性和综合性,充分考虑实验教学的可操作性,以化学工程学科发展方向为主线构建专业实验教学的新框架。在此基础上,根据专业技术发展的趋势和实验教学的特点,重点对“专业实验基础”篇进行了修订,加强了实验技术的介绍,同时,对“专业实验实例”篇进行了内容增删和修订。主要修订内容如下。

1. 为帮助学生了解和掌握化工专业实验常用的分析检测方法和仪器设备,正确地选用分析仪器,提高实验数据的准确性和可靠性,在第一篇中新增了一个章节,即第 3 章:专业实验常用分析检测方法与仪器。分别介绍了气相色谱法、高效液相色谱法、紫外-可见分光光度法、比表面积与孔径分布测定法,以及旋光分析法的原理与仪器使用方法。

2. 为帮助学生了解和掌握计算机控制技术在化工实验和生产装备上的应用原理和设计思想,在第一篇的第 2 章中增加了“计算机在线(或远程)控制实验技术”的章节,分别介绍了计算机在线控制技术和网络远程控制技术在实验装备和实验教学中的应用原理和实例。

3. 对第一篇第 2 章中的专业实验技术进行了补充。在 2.2 节中,增加了气液吸收相平衡数据的测定技术;在 2.3 节中,增加了气液反应动力学测定的实验技术。在 2.5 节中,增加了吸收实验技术。

4. 对第二篇“专业实验实例”中的部分实验内容进行了合并、更新和充实。如将知识点相近的原实验七和实验二十合并为新实验七“双驱动搅拌器测定气-液传质系数”;在原实验十三中补充了乙醇脱水制乙烯反应宏观动力学的测定方法;更新了原实验二十四“结晶法分离提纯对二氯苯”的内容,并将实验名称改为“降膜熔融结晶法分离提纯对二氯苯”等。

5. 在第二篇“专业实验实例”中删除和新增了部分实验项目。如在该篇第 5 章中增加了实验十五“连续循环管式反应器中返混状况的测定”;在第 6 章中删除了原实验二十六“活性炭吸附法脱除气体中的有机蒸气”,增设了“碳分子筛变压吸附制取氮气”的新技术;在第 8 章中,增设了研究开发型实验三十五“组合膜分离浓缩大豆乳清蛋白”等。

6. 加强了统稿工作,对书中的内容细节、文字表述,以及附图、附表等作了全面修订,使文字风格尽量保持一致。同时,修订了部分实验项目的名称,使之与实验内容更加吻合,如将原实验九“固体小球对流传热系数的测定”改为“多态气固相传热系统的测定”;将原实验十四“连续流动反应器中的返混测定”改为“多釜串联反应器中返混状况的测定”等。

本书修订后,既保持了原教材先进的教学理念和模块化的实验项目结构,又紧跟学科发

展，充实和引进了现代先进的实验技术和装备技术。在实验内容的设计中，更加注重知识点的综合性，强调实验过程的研究性，将创新思维和科研实践能力的培养贯穿于实验教学之中，形成了由实验方法、装备技术、分析手段、应用实践构成的完整专业实验教学体系。

参加本书修订工作的人员有乐清华（第一篇，第二篇实验三、七、十三、二十、二十四、二十六）、薛为岚（实验二十八）、刘殿华（实验二十七）、唐小琪（实验二十三）、徐菊美（实验二、三十五）、宁雷（实验十五）、雷明（实验附图、附表），全书由乐清华统稿整理。

本书修订过程中，得到了华东理工大学化工专业实验中心教师的大力支持，房鼎业教授对教材的修订给予了悉心指导，在此一并表示衷心的感谢。

修订者

于华东理工大学，上海

2007年12月



# 序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部（原国家教委）《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目，于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学，主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学，参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化，面向世界，面向未来”为指针，认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策，在广泛调查研究的基础上，分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流，形成了一个化工专业教育改革的总体方案，主要包括：

- 制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》；
- 组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材；
- 建设化工专业实验、设计、实习样板基地；
- 开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发，拓宽专业范围，包括了过去的各类化工专业，以培养学生的素质、知识与能力为目标，重组课程体系，在加强基础理论与实践环节的同时，增加人文社科课和选修课的比例，适当削减专业课分量，并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段，因而可以较大幅度地减少授课时数，以增加学生自学与自由探讨的时间，这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点，结果表明是可行的，并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导，力求新教材从认识规律出发，阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展，并采用现代化教学手段，做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书，包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段（例如提供教师在课堂上使用的多媒体教学软件，附于教材的辅助学生自学用的光盘等）、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审，经项目组会议择优选取立项，并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后，经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后，报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材，共计 25 种，将陆续推荐出版，其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求，本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养，力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要，但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限，仍然会有不妥之处，尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务，本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人，我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意！

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

# 第一版导言

## 一

化学工程与工艺专业是由原化学工程、无机化工、有机化工、煤化工、石油加工、高分子化工、工业催化、电化学工程等专业归并而成的宽口径专业。工程实践能力的培养是本专业教学计划的重要内容和主要任务之一。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化学工程与工艺专业的专业实验技术与实验研究方法。具体地说，本课程应达到以下 6 个方面的教学要求。

- (1) 使学生掌握专业实验的基本技术和操作技能。
- (2) 使学生学会专业实验主要仪器和设备的使用。
- (3) 使学生了解本专业实验研究的基本方法。
- (4) 培养学生分析问题和解决问题的能力。
- (5) 培养学生理论联系实际、实事求是的学风。
- (6) 提高学生的自学能力，独立思考能力与创新能力。

## 二

本书在编写过程中精选了华东理工大学原化学工程、无机化工、有机化工等专业多年来专业实验的教学实例，也反映了我校化学工程学科部分科研成果。全书分“实验基础”与“实验实例”两篇。“实验基础”介绍了专业实验的组织与实施、专业实验的基本技术与装备。“实验实例”包括基础数据测试实验、反应工程实验、分离技术实验、化工工艺实验和研究开发实验等类型，共 34 个实例，供各校根据条件和教学要求选用。实验实例中有些实例侧重于验证专业理论，使学生加深对理论的理解；有些实验着眼于模拟生产实际过程，以提高学生对工程和工艺问题的认识。为了将现代化教育手段引入实验教学，还介绍了几个计算机仿真实验。研究开发型实验，需由学生按要求提出方案，进行实验设计并自己搭建或改造实验流程，采集和处理数据，以及对结果进行分析，这类实验可供有科研兴趣的学生选做。

化学工程与工艺专业实验不同于理论教学，也有别于基础课程的实验。它具有更强的化学工程与工艺背景，实验流程较长，规模较大，学生需通过较为系统的实验室工作来培养自己的动手能力、分析问题的能力与创新思维，训练自己参加科学研究的能力。化学工程与工艺专业实验课程安排在基础与技术基础课程学完以后，与其他专业课程同时进行。它要求学生有数理化 and 化工原理的理论基础，有物理、化学、电工、仪表等基本实验技能，通过本课程加强以化学工程与工艺为背景的综合型实验训练。

## 三

在选择实验实例时，充分考虑了工程学与工艺学实验的适当平衡，并特别注意实验内容的典型性与先进性。

在工程学方面，分别考虑到反应工程、分离工程、传递过程等化学工程学科的需要，安排了连续反应器中的返混、气固相催化反应宏观速率测定、流化床反应器特性测定；超临界

萃取提取、液膜与固膜分离；二元汽液平衡数据、三元液液平衡数据测定；液液传质系数、气液传质系数测定等实验。

在工艺学方面，为使学生通过实验了解有关工艺中的单元过程，本书所安排的合成气中一氧化碳的中、低温变换、有机化工中乙苯脱氢制苯乙烯、精细化工中表面活性剂合成等都有强烈的工艺背景。即使是工程类的实验，也有相当数量以工艺过程为依托，如热钾碱法吸收二氧化碳的吸收速率在无机与煤化工工艺中广泛使用，径向固定床中的流体均布在有机化工与石油化工反应器中都有使用。

所谓“典型性”，即本书所选编的实验反映了不同的工程特征与工艺特性，分离工程领域所包含的精馏、吸收、萃取、膜分离、泡沫分离等内容，在本书中均有代表性实验。反应工程领域中粒内扩散、宏观速率、返混现象、气液相反应过程也都设置有代表性实验，这就可使学生熟悉各类典型单元过程的实验方法。

所谓“先进性”，即实验内容与实验装备要先进。在实验内容上有些实验涉及到本专业科研的新进展，如超临界分离技术、径向流动反应器中流体均布等，使学生了解本专业生产与科研发展的前沿。先进性还应体现在装备的先进，实验流程与装备具有较高的水平。

## 四

本书的使用对象是化学工程与工艺专业的本科生与专科生，建议教学时数 50~60 学时。

本书的第一篇“实验基础”，课内可安排 4~6 个学时，有些内容可让学生自学。第二篇“实验实例”不可能都做，可根据各校的条件与教学计划的学时数决定，选做其中的一部分。对“实验实例”，建议抓好以下教学环节。

(1) 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。教师应在动手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。

(2) 实验过程 在安排实验方案的基础上，精心调节实验条件，细心观察实验现象，正确记录实验数据。教师在指导时，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。

(3) 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、计算正确、结论明确、图表规范、讨论深入。要重视实验讨论环节，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，学生应认真对待和参与专业实验的全过程。

## 五

本书由华东理工大学化学工程与工艺实验中心的教师共同编写，房鼎业、乐清华、李福清主编，制定编写大纲和要求。各章节的编写人员如下：

第一篇：1—乐清华；2.1~2.6—李福清；2.7—宁雷。

第二篇：实验 2，24，29，30，31，33—乐清华；6，18，19，32—唐小琪；13，14，16，17—许志美；10，11，12—朱志华；3，4—张秋华；21，23—韩伟；20—孙杏元；15—徐志刚；34—蔡水洪；7—雷坚；8—曹砚君；28—薛为岚；22—许振良；26—陈鸿雁；27—刘殿华；5—张岩；9—孙志仁；1—宋道云；25—蔡建国。



附录：曹砚君。

全书由房鼎业、乐清华统稿，张岩为本书的编著做了大量的资料整理工作。本书主审人为北京化工大学李成岳教授、四川大学朱家骅教授，两位主审人还分别组织两校实验教学经验丰富的罗澄源教授、古大田教授等审稿，对本书的内容提出了许多修改意见，对提高本书质量有很大帮助。

由于作者的水平和我校实验设备所限，本书定有不少欠缺之处，欢迎读者批评指正。

编者

2000年8月

# 目 录

## 第一篇 专业实验基础

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 1 专业实验的组织与实施 .....         | 1   |
| 1.1 实验方案的拟定 .....          | 1   |
| 1.2 实验方案的实施 .....          | 8   |
| 1.3 实验数据的处理与评价 .....       | 16  |
| 2 专业实验技术及设备 .....          | 27  |
| 2.1 化工物性数据的测定 .....        | 27  |
| 2.2 热力学数据测定技术 .....        | 33  |
| 2.3 化学反应实验技术及设备 .....      | 41  |
| 2.4 冷模实验技术及设备 .....        | 51  |
| 2.5 分离实验技术及设备 .....        | 56  |
| 2.6 超细超纯产品的制备技术 .....      | 63  |
| 2.7 计算机在线(或远程)控制实验技术 ..... | 67  |
| 参考文献 .....                 | 75  |
| 3 专业实验常用分析检测方法 & 仪器 .....  | 76  |
| 3.1 气相色谱法 .....            | 76  |
| 3.2 高效液相色谱法 .....          | 87  |
| 3.3 紫外-可见分光光度法 .....       | 95  |
| 3.4 比表面积与孔径测定仪 .....       | 103 |
| 3.5 旋光分析仪 .....            | 110 |
| 参考文献 .....                 | 113 |

## 第二篇 专业实验实例

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 4 基础数据测试实验 .....                  | 114 |
| 4.1 实验一 液体黏度和表面张力的测定 .....        | 114 |
| 4.2 实验二 化学吸收系统汽液平衡数据的测定 .....     | 117 |
| 4.3 实验三 二元系统汽液平衡数据的测定 .....       | 121 |
| 4.4 实验四 三元液液平衡数据的测定 .....         | 125 |
| 4.5 实验五 氨-水系统气液吸收相平衡数据的测定 .....   | 128 |
| 4.6 实验六 液液传质系数的测定 .....           | 131 |
| 4.7 实验七 双驱动搅拌器测定气-液传质系数 .....     | 135 |
| 4.8 实验八 圆盘塔中二氧化碳吸收的液膜传质系数测定 ..... | 140 |
| 4.9 实验九 多态气固相流传热系数的测定 .....       | 144 |
| 参考文献 .....                        | 147 |
| 5 反应工程实验 .....                    | 149 |
| 5.1 实验十 沸石催化剂的制备与成型 .....         | 149 |

|     |          |                            |     |
|-----|----------|----------------------------|-----|
| 5.2 | 实验十一     | 多孔催化剂孔径分布及比表面积的测定          | 151 |
| 5.3 | 实验十二     | 多孔催化剂内气体扩散系数的测定            | 156 |
| 5.4 | 实验十三     | 气固相催化反应宏观反应速率的测定           | 159 |
| 5.5 | 实验十四     | 多釜串联反应器中返混状况测定实验           | 163 |
| 5.6 | 实验十五     | 连续循环反应器返混状况测定实验            | 166 |
| 5.7 | 实验十六     | 径向流动反应器中的流体均布实验            | 169 |
| 5.8 | 实验十七     | 鼓泡反应器中气泡比表面积及气含率测定         | 173 |
| 5.9 | 实验十八     | 流化床反应器的特性测定                | 175 |
|     | 参考文献     |                            | 177 |
| 6   | 化工分离技术实验 |                            | 178 |
| 6.1 | 实验十九     | 填料塔分离效率的测定                 | 178 |
| 6.2 | 实验二十     | 恒沸精馏                       | 180 |
| 6.3 | 实验二十一    | 液膜分离法脱除废水中的污染物             | 184 |
| 6.4 | 实验二十二    | 中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂             | 187 |
| 6.5 | 实验二十三    | 泡沫分离法提取稀溶液中的有用成分           | 190 |
| 6.6 | 实验二十四    | 降膜熔融结晶法分离提纯对二氯苯            | 193 |
| 6.7 | 实验二十五    | 超临界流体萃取高附加值产品              | 197 |
| 6.8 | 实验二十六    | 碳分子筛变压吸附提纯氮气               | 201 |
|     | 参考文献     |                            | 205 |
| 7   | 化工工艺实验   |                            | 206 |
| 7.1 | 实验二十七    | 一氧化碳中温-低温串联变换反应            | 206 |
| 7.2 | 实验二十八    | 乙苯脱氢制苯乙烯                   | 210 |
| 7.3 | 实验二十九    | 催化反应精馏法制甲缩醛                | 213 |
| 7.4 | 实验三十     | 超细碳酸钙的制备                   | 216 |
| 7.5 | 实验三十一    | 表面活性剂的合成                   | 219 |
|     | 参考文献     |                            | 222 |
| 8   | 研究开发实验   |                            | 224 |
| 8.1 | 实验三十二    | 萃取精馏开发实验——无水乙醇的制备          | 224 |
| 8.2 | 实验三十三    | 碳酸二甲酯生产工艺过程开发              | 232 |
| 8.3 | 实验三十四    | 工程装置中合理用能问题分析——降膜单效、双效蒸发过程 | 236 |
| 8.4 | 实验三十五    | 组合膜分离法处理大豆乳清废水             | 245 |
|     | 参考文献     |                            | 250 |

## 附 录

|      |            |     |
|------|------------|-----|
| 附录 1 | 专业实验室安全与环保 | 251 |
| 1.1  | 实验室安全知识    | 251 |
| 1.2  | 实验室环保知识    | 257 |
| 附录 2 | 实验室基本操作技能  | 258 |
| 2.1  | 温度的测量与控制   | 258 |
| 2.2  | 压力的测量与控制   | 262 |
| 2.3  | 流量的测量与控制   | 263 |
| 2.4  | 实验室常用辅助设备  | 266 |

# 第一篇 专业实验基础

## 1 专业实验的组织与实施

化学工程与工艺专业实验是初步了解、学习和掌握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。专业实验不同于基础实验，其实验目的不仅仅是为了验证一个原理，观察一种现象或是寻求一个普遍适用的规律，而是为了有针对性的解决一个具有明确工业背景的化学工程和工艺问题。因此，在实验的组织 and 实施方法上与科研工作十分类似，也是从查阅文献、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，通过对项目技术路线的优选、实验方案的设计、实验设备的选配、实验流程的组织与实施来完成实验工作，并通过对实验结果的分析与评价获取最有价值的结论。

化学工程与工艺专业实验的组织与实施原则上可分为三个阶段：第一，实验方案的拟定；第二，实验方案的实施；第三，实验数据的处理与评价。

### 1.1 实验方案的拟定

实验方案是指导实验工作有序开展的一个纲要。实验方案的科学性，合理性，严密性与有效性往往直接决定了实验工作的效率与成败，因此，在着手实验前，应围绕实验目的，针对研究对象的特征对实验工作的开展进行全面的规划和构想，拟定一个切实可行的实验方案。

实验方案的主要内容包括：实验技术路线与方法的选择，实验内容的确定，实验设计。

#### 1.1.1 实验技术路线与方法的选择

化学工程与工艺实验所涉及的内容十分广泛，由于实验目的不同、研究对象的特征不同，系统的复杂程度不同，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。

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调查研究基础之上，认真总结和借鉴前人的研究成果，紧紧依靠化学工程理论的指导和科学的实验方法论，以寻求最合理的技术路线，最有效的实验方法。选择和确定实验的技术路线与方法应遵循如下四个原则。

##### 1.1.1.1 技术与经济相结合的原则

在化工过程开发的实验研究中，由于技术的积累，针对一个课题，往往会有多种可供选择的研究方案，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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  分离技术主要如下。

(1) 变压吸附 其技术特征是  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , 那么, 对象的特征是: 气源压力为常压, 组成为  $\text{CO}_2$  20%~35%, 其余为  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  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  $\text{CO}_2$  的回收率, 而气体加压所消耗的能量 60%~80% 被用于非  $\text{CO}_2$  气体的压缩, 这部分能量随着吸收后尾气的排放而损耗, 其能量损失是相当可观的。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。所以, 也是不可取的。现在, 唯一可以考虑的就是采用碳酸钾水溶液吸收  $\text{CO}_2$  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。

#### 1.1.1.2 分解与简化相结合的原则

在化工过程开发中所遇到的研究对象和系统往往是十分复杂的, 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, 必须遵循化学工程理论的正确指导。

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, 第一层次将过程分解为反应和传递两个部分, 第二层次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, 采取减小催化剂粒度, 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。

### 1.1.1.3 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,通过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。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力降,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定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。



### 1.1.1.4 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(dimethyl carbonate,简称 DMC)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 合成的方法,其中,有代表性的四种方法如下。

(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,其反应原理如下。

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:

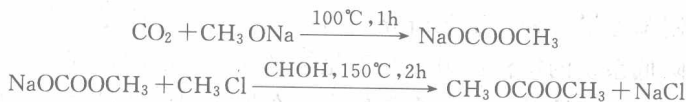


(2) 醇钠法 该法以甲醇钠为主要原料,将其与光气或  $\text{CO}_2$  反应生产 DMC,反应原理如下。

与光气反应时,其反应式为:

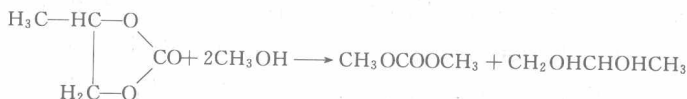


与  $\text{CO}_2$  反应时,其反应式为:

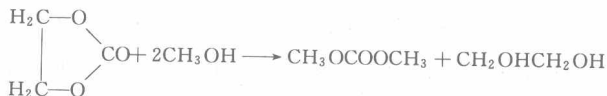


(3) 酯交换法 该法是将碳酸丙烯酯(PC)或碳酸乙烯酯(EC)在碱催化作用下,与甲醇进行酯交换反应合成 DMC,并副产丙二醇或乙二醇。其反应原理如下。

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,应设法淘汰。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  $\text{CO}_2$  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路线—— $\text{C}_1$  化工产品,因为甲醇和  $\text{CO}$  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,尤其在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。可见资源利用与环境保护意识对技术进步的强大推进作用。

### 1.1.2 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。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。

#### 1.1.2.1 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)。

#### 1.1.2.2 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。

### 1.1.2.3 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  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ , 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,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。

### 1.1.3 实验设计

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。化学工程与工艺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。

#### 1.1.3.1 析因设计法

析因设计法又称网格法,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、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,考察浓度影响的实验方法。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。

#### 1.1.3.2 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的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定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:

