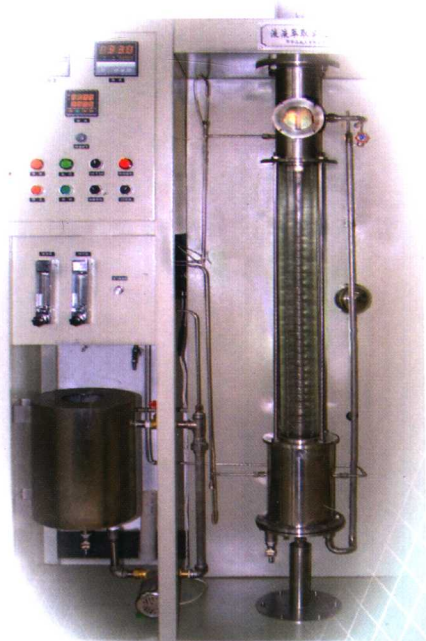


21世纪应用型本科院校规划教材

化学工程与工艺实验

HUAXUEGONGCHENGYUGONGYISHIYAN

张雅明 谷和平 丁健 编著



南京大学出版社

21世纪应用型本科院校规划教材

化学工程和工艺实验

张雅明 谷和平 丁健 编著

 南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学工程与工艺实验/张雅明,谷和平,丁健主编.
南京:南京大学出版社,2006.7

21世纪应用型本科院校规划教材

ISBN 7-305-04803-8

I. 化... II. ①张... ②谷... ③丁... 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(2006)第 067870 号

出版者 南京大学出版社
社址 南京市汉口路 22 号 邮编 210093
网址 <http://press.nju.edu.cn>
出版人 左健

丛书名 21世纪应用型本科院校规划教材
书名 化学工程与工艺实验
作者 张雅明 谷和平 丁健
责任编辑 何永国 编辑热线 025-83686531

照排 南京玄武湖印刷照排中心
印刷 南京京新印刷厂
开本 787×1092 1/16 印张 9.75 字数 243 千
版次 2006年8月第1版 2006年8月第1次印刷
印数 1—2 000
ISBN 7-305-04803-8/O·379
定价 20.00 元

发行热线 025-83592169 025-83592317
电子邮件 sales@press.nju.edu.cn(销售部)
nupress1@public1.ptt.js.cn

* 版权所有,侵权必究
* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购
图书销售部门联系调换

序

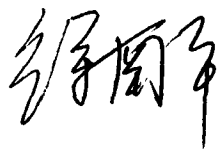
化学工程理论的建立,新产品、新工艺的开发,装置的正常生产运行,都是建立在大量的实验基础之上。

专业实验教学是化学工程与工艺专业本科教育的重要环节。通过实验教学使学生能深入地理解所学过的专业理论知识,培养学生专业实验技能和实验研究方法,提高学生分析问题和解决问题能力。

注重实践性教学环节,注重本科生实验能力的培养,是我校化学工程与工艺专业的优秀办学传统之一。化工教育一代宗师时钧院士生前十分重视实验室的建设工作,在我校化工专业创建之初就把实验室建设放在专业建设的首位。经过多年的努力,许多教师投入了大量的精力,建成的化学工程与工艺专业实验已初步具有集成化、小型化与数字化等现代化特点。

“化学工程与工艺实验”教材是我校多年专业实验教学的总结,凝结了化学工程与工艺专业教师教学和科研成果。教材中既包括了传统的专业实验,又介绍了根据科研成果转化的教学实验。希望本书的出版能够对化学工程与工艺专业实验教学水平的提高起到良好的推动作用。

南京工业大学



2006年6月

导 言

化学工程与工艺实验是化工专业实践性教学的重要环节。通过实验使学生能更加深入地了解所学过的化工专业理论知识,培养学生掌握化学工程与工艺专业实验技术和实验研究方法。化学工程与工艺实验结合化工热力学、化学反应工程、化工传递过程、分离过程以及化工工艺等课程,每个学生安排 12~16 个专业实验,要求学生达到以下教学要求:

(1) 掌握化学工程与工艺专业的基本实验技术和操作技能。

(2) 学会使用化学工程与工艺实验的主要仪器和设备,熟悉与专业实验相关的计算机数据采集、数据处理和操作控制系统。

(3) 了解本专业实验研究的基本方法。

(4) 提高学生分析问题、解决问题能力,以及创新能力。

化学工程与工艺专业实验不同于理论教学,也有别于基础理论课程的实验。它具有更强的化学工程与工艺背景,实验流程较长,装置规模较大,学生要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课与技术基础课程学完以后,与专业课程同时进行。它要求学生有数、理、化和化工原理的理论基础,有物理、化学、分析、电工、仪表和计算机操作等基础实验技能。

本书内容包括三部分:

第一部分介绍化学工程与工艺专业实验的基础知识。介绍如何拟订实验方案和如何实施实验方案,实验数据的分析和处理方法,实验报告的撰写要求。

第二部分是本书重点,介绍化学工程与工艺专业有代表性的 16 个实验。本书在选择实验实例时,注意实验内容的典型性和先进性以及综合性。部分实验汇集了教师多年的教学科研成果,引入了计算机数据采集、数据处理和控制系统。实验力图模拟化工生产过程,使学生受到较全面的实验训练。实验安排上,考虑到专业课程的平衡,化工热力学课程选择了二元体系汽液平衡数据测定、三组分体系液-液平衡数据测定、二氧化碳临界现象观测及 PVT 关系的测定和气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数等实验;化工传递过程与分离过程课程选择了非稳态法测定颗粒物料的导温系数、气相扩散系数的测定、传质传热类比实验、液-液萃取实验和萃取精馏等实验;化学反应工程课程选择了连续均相反应停留时间分布的测定、气升式环流反应器流体力学及传质性能的测定、催化剂内扩散有效因子的测定和液固催化反应动力学测定等实验;化工工艺课程选择了甲苯液相催化氧化制苯甲酸、乙苯脱氢制苯乙烯、邻二甲苯气相氧化制取邻苯二甲酸酐等实验。

第三部分介绍化学工程与工艺专业实验常用数据表、常用仪器设备的原理、使用方法以及化学工程与工艺专业实验室安全和环保知识。这些内容都是化工专业本科生和化工领域技术

人员必须掌握的。

在安排实验时,建议抓好以下教学环节:

(1) **实验预习** 学生应根据实验教材和实验指导书,了解每个实验的目的、原理、流程、装备与控制,对实验步骤、实验数据采集与处理方法有所了解。教师应在实验前,通过多种方式检查学生的预习情况,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。指导学生正确使用实验仪器,督促学生严格采集实验数据,养成优良的实事求是的学风。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和分析问题的能力。

(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。

本书由南京工业大学化学化工学院教师集体编写,其中实验 5、7、15 由谷和平编写,实验 6、9 由丁健编写,实验 8 由熊剑琴、曾崇余编写,实验 10 由黄莉、崔咪芬编写,实验 11、12 由任晓乾、崔咪芬编写,实验 13 由林陵编写,实验 14 由汤吉海编写,实验 4 由黄德荣、张雅明编写,其余部分由张雅明编写,全书由谷和平、张雅明完成统稿。

本书为化学工程与工艺专业以及化工相关专业本科生实验用书,也可作为化工实验、化工科研和化工企业科技人员的参考书。

目 录

| | |
|----------------------------------|-----|
| 第 1 篇 化学工程与工艺实验基础 | 1 |
| 第 1 章 实验方案的拟定和实施 | 1 |
| 1.1 实验方案的拟定 | 1 |
| 1.2 实验方案的实施 | 4 |
| 第 2 章 实验误差分析和数据处理 | 9 |
| 2.1 实验数据的误差分析 | 9 |
| 2.2 实验数据的处理 | 12 |
| 第 3 章 实验报告的撰写 | 16 |
| 3.1 实验报告的特点 | 16 |
| 3.2 实验报告的内容 | 16 |
| 第 2 篇 化学工程与工艺实验实例 | 17 |
| 实验 1 二元体系汽液平衡数据测定 | 17 |
| 实验 2 三组分体系液-液平衡数据测定 | 24 |
| 实验 3 二氧化碳临界现象观测及 PVT 关系的测定 | 30 |
| 实验 4 气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数 | 37 |
| 实验 5 非稳态导热法测定颗粒物料的导温系数 | 43 |
| 实验 6 稳态法气相扩散系数的测定 | 49 |
| 实验 7 传质传热类比实验 | 55 |
| 实验 8 连续均相反应器停留时间分布的测定 | 60 |
| 实验 9 气升式环流反应器流体力学及传质性能的测定 | 65 |
| 实验 10 催化剂内扩散有效因子的测定 | 73 |
| 实验 11 液固催化反应动力学测定 | 83 |
| 实验 12 甲苯液相催化氧化制苯甲酸 | 89 |
| 实验 13 乙苯脱氢制苯乙烯 | 94 |
| 实验 14 邻二甲苯气相氧化制取邻苯二甲酸酐 | 99 |
| 实验 15 液-液萃取实验 | 104 |
| 实验 16 萃取精馏实验 | 109 |

| | |
|----------------------------------|------------|
| 附录 | 116 |
| 1. 化学工程与工艺实验常用数据表 | 116 |
| 1.1 单位换算 | 116 |
| 1.2 常用化合物的物性数据 | 117 |
| 1.3 相平衡数据 | 120 |
| 2. 常用仪器设备的原理和使用方法 | 123 |
| 2.1 WYA 型阿贝折光仪 | 123 |
| 2.2 气压计的校正和使用 | 125 |
| 2.3 电子天平 | 127 |
| 2.4 CS501AB 超级恒温器 | 128 |
| 2.5 HC21006 低温恒温浴 | 129 |
| 2.6 DDS-11A 型电导率仪 | 130 |
| 2.7 测氧仪 | 131 |
| 2.8 气相色谱仪 | 132 |
| 2.9 ZD-2 型自动电位滴定仪 | 136 |
| 2.10 J 系列计量泵 | 137 |
| 2.11 无油气体压缩机 | 138 |
| 3. 实验室安全和环保 | 140 |
| 3.1 常见危险品分类 | 140 |
| 3.2 安全使用危险品——防火、防爆、防毒和环境保护 | 141 |
| 3.3 实验室安全用电 | 144 |
| 3.4 实验事故的应急处理 | 147 |

第 1 篇 化学工程与工艺 实验基础

第 1 章 实验方案的拟定和实施

化学工程与工艺实验是培养学生初步了解、学习和掌握化工实验技术、实验设备和实验研究方法的重要环节。专业实验,特别是研究开发型实验,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规律,而是有针对性地解决一个具有明确工业背景的化学工程与工艺问题。在实验的组织和实施方法上与科研工作十分类似,主要包括以下方面:

1. 优选技术路线,选择实验方法;
2. 确定实验内容;
3. 试验设计;
4. 实验设备仪表的设计和选择;
5. 实验流程的组织;
6. 实验装置的安装和调试;
7. 实验数据的测定和采集。

其中 1~3 为实验方案的拟定,4~7 为实验方案的实施。

1.1 实验方案的拟定

在组织化学工程与工艺实验前,首先要对整个实验过程进行一个全面的、概括的设想和规划,使实验者心中有数。为此需围绕实验目的,针对研究对象的特征,拟定一个切实可行的实验方案。

实验方案的拟定是从查阅文献、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,确定实验内容,设计实验方案。

1.1.1 优选技术路线,选择实验方法

化学工程与工艺专业实验实践性极强,所涉及的内容十分广泛。适宜的技术路线与实验方法应建立在系统周密的调查研究基础之上。应认真总结和借鉴前人的研究成果,依靠化学工程理论的指导和科学的实验方法论,并结合实验室现有条件选择合理的技术路线和有效的

实验方法。例如,乙苯脱氢制苯乙烯实验,苯乙烯通常由乙苯生产,有以下方法:

1. 乙烯和苯烷基化生产乙苯,乙苯催化脱氢生成苯乙烯;
2. 乙苯氧化生成乙苯过氧化氢,然后与丙烯反应生成 α -苯基乙醇和环氧丙烷, α -苯基乙醇脱水生成苯乙烯;
3. 乙苯氧化生成苯乙酮,苯乙酮加氢还原成 α -苯基乙醇, α -苯基乙醇脱水生成苯乙烯;
4. 乙苯侧链乙基氯化,产物脱氯化氢生成苯乙烯;
5. 乙苯侧链乙基氯化,产物水解生成相应的醇,醇脱水生成苯乙烯;
6. 石油烃水蒸气裂解成的芳烃馏分直接萃取得苯乙烯。

目前,工业上多使用 1、2 生产方法,其中乙苯催化脱氢法占世界总产量的 90%,乙苯过氧化氢法是 70 年代后越来越多采用的新工艺,其优点是联产环氧丙烷。方法 3 曾被美国 UCC 公司工业化,后被方法 1 取代。方法 4、5 要用氯气为原料,一方面增加原料成本,另一方面,氯化及脱氯化氢等过程的腐蚀问题和氯对单体质量的影响都使工业应用前景暗淡。方法 6 尚不够成熟,难度较大,成本较高。根据目前实验设备条件,本书选用乙苯脱氢法技术路线,采用管式反应器气固相催化反应实验方法制苯乙烯。

1.1.2 确定实验内容

实验研究内容应围绕实验目的确定,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。实验内容主要包括以下三个环节:

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对象特征的参数。如精馏过程的产品纯度,动力学研究中测定的反应速率,工艺实验的转化率、收率和选择性等。实验指标与实验目的密切相关。实验目的不同,研究的着眼点不同,实验指标也就不一样。

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:实验因子必须具有可检测性;实验因子与实验指标应具有明确的相关性。

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。如压力分别取 10 MPa, 20 MPa, 30 MPa 便称压力有三个水平。

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。因此,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 试验设计

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,这项工作称为试验设计。试验设计是数理统计学的重要分支。多数数理统计方法主要用于分析已经得到的数据,而试验设计却是用于决定数据收集的方法。它主要讨论如何合理地安排试验以及对试验数据如何分析等。

化学工程与工艺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,是试验设计的核心内容。

随着科学研究和实验技术的发展,试验设计方法的研究也经历了由经验向科学的发展过程。其中有代表性的是正交试验设计法、均匀试验设计法、单纯形优化法和序贯试验设计法等。正交试验设计法可以将主要因素和次要因素做出较明确的估计,可利用的正交表有不同的形式,可以有针对性地对因素进行实验研究,应用较多。序贯试验设计法,突破了传统的“先试验,后整理”(即全部试验完成后,再进行分析整理)的安排,提出“边试验、边整理”的更为合理的试验设计方法。以下对这二种方法作简要介绍。

1. 正交试验设计法

正交试验设计法是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。

正交试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,这种表格称为正交表。正交表的表示方法为: $L_n(K^N)$,其中 L 为正交表, n 为实验次数(实验号), K 为因子的水平数, N 为实验因子数(列号)。

例如 $L_8(2^7)$ 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1-1-1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以下两个特点:

(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1-1-1中第1列和第2列的水平搭配为(1,1)、(1,2)、(2,1)、(2,2)各二次。

表 1-1-1 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,正交试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)

其中,正交表的自由度 = 实验次数 - 1

因子自由度 = 因子水平数 - 1

(3) 表头设计。将各因子正确地安排到正交表的相应列中。安排因子的次序是,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) 制定实验安排表。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。

2. 序贯试验设计法

序贯试验设计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试验设计之中,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配置,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,尤其适用于模型鉴别与参数估计类实验。

1.2 实验方案的实施

实验方案的实施主要包括:实验设备仪表的设计与选择;实验流程的组织与实施;实验装置的安装与调试;实验数据的测定与采集。实验工作通常分四步进行,首先是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;根据实验流程,进行设备、仪表、管线的安装和调试,完成全流程的贯通。最后,在流程贯通基础上,进入正式实验阶段,进行实验数据的测定与采集。

1.2.1 实验设备仪表的设计和选择

实验设备仪表的合理设计和正确选用是实验工作得以顺利进行的关键。化工专业实验所涉及的实验设备仪表主要分为三大类,一是主体设备,二是辅助设备,三是测量控制仪表。主体设备是实验工作的重要载体,辅助设备则是主体设备正常运行及实验流畅的保障,测量控制

仪表是观测和调节主体设备和辅助设备工作状态的重要工具。

1. 实验主体设备设计与选择

化工专业实验的主体设备主要分为反应设备、分离设备、物性测试设备等几大类。随着化工实验技术的不断积累与完善,已形成了多种结构合理、性能可靠、各具特色的专用实验设备,可供实验者参考和选用。

实验的主体设备设计与选择应从实验项目的技术要求、实验对象的特征以及实验本身的特点三方面加以考虑,力求做到结构简单多用,拆装灵活方便,易于观察测控,便于操作调节,数据准确可靠。

根据研究对象的特征合理地设计和选择实验设备,使实验设备在结构和功能上满足实验的技术要求,是首先应该遵循的原则。

如果实验的性质属于探索性的,实验者对所研究的对象知之甚少,希望通过实验来初步了解对象时,设备的设计应以测定快速简便、结果灵敏可信为原则,而不必苛求数据的精确度。例如对化学吸收剂进行初步的筛选,不必准确地测定吸收剂的相平衡关系和传质速率,只需在相同的条件下,对不同吸收剂的吸收速率、解吸速率和吸收能力进行对比实验即可。

在设备的结构设计上,力求做到拆装方便,尺寸可调,一体多用。在材质选择上,力求做到使用安全,便于观察,易于加工。在调控手段上,力求便于操作和自动控制。如设计实验室常用的精馏塔时,在材质选择上,只要操作压力允许,应优先选择玻璃,因为玻璃既便于观察实验现象又便于加工成型。在结构设计上,通常采用可拆卸的分段组装式设计,将精馏塔分为塔釜、塔身、塔头、加料装置等若干部分。其中,塔身又可分为若干段,以便根据需要调整其长短,塔头、塔釜和加料装置则根据磨口尺寸,以便灵活搭配,一塔多用。在回流比的调控手段上,采用可自动控制的电磁摆针式控制方法,通过控制导流摆针在出料口和塔中心停留时间的比值来控制回流比。

2. 辅助设备的选用

专业实验所用的辅助设备主要包括动力设备和换热设备。动力设备主要用于物流的输送和系统压力的调控,如离心泵、计量泵、真空泵、气体压缩机、鼓风机等。换热设备主要用于加热、冷却、冷凝、蒸发和物料的干燥等系统。如管式电阻炉、超级恒温槽、电热烘箱、马弗炉等。辅助设备通常为定型产品,可根据主体设备的操作控制要求及实验物系的特性来选择。选择时,一般是先定设备类型,再定设备规格。

3. 测量控制仪表的选择

包括温度、压力、流量、液位、电导以及组成分析仪表等,要求能满足工艺要求,测得的数据准确可靠。其中数字式显示仪表具有显著的优点:

- (1) 数字显示结果,直观醒目,读数方便;
- (2) 测量速度快,准确度高,误差小,便于与计算机连接;
- (3) 工作可靠,体积小,重量轻。

近年,计算机采集控制系统应用也越来越广泛。因此数字显示仪表和计算机数据采集控制系统可优先选用。

1.2.2 实验流程的组织

实验流程是由实验的主体设备、辅助设备、分析检测设备、控制仪表、管线和阀门等构成的

一个整体。实验流程的组织,包括原料供给系统的配置、产品收集和采样分析方法的选择、物流路线的设计、仪器仪表的选配等。

1. 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,原料加料方式的选择等。

2. 产品的收集与分析

(1) 产物的收集在实验室中,对常温下可以液化的气体产品、不凝性气体产品、液体产品及固体产品等,应根据其特性采取不同的收集方式。

(2) 产品的采样分析

产品的采样分析应注意采样点的代表性、采样方法的准确性及采样对系统的干扰。

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,采样点应密集一些,在反应平缓区可稀疏一些。

气体样品进行色谱分析时,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。

1.2.3 实验装置的安装与调试

实验装置的正确安装与调试是确保实验数据的准确性、实验操作的安全性和实验布局的合理性的重要环节。流程的安装与调试涉及设备、管道、阀门和仪器仪表等方面。在化工专业实验中,由于所涉及的研究对象性质十分复杂(易燃、易爆、腐蚀、有毒、易挥发等)。实验的内容范围较广(涉及反应、传递、分离、工艺、设备性能、热力学参数的测定等)。实验的操作条件也各不一样(高温、高压、真空、低温等)。因此,实验流程的布局,设备仪表的安装与调试,应根据实验过程的特点、实验设备的多寡以及实验场地的大小来合理安排。在满足实验要求的前提下,力争做到布局合理美观,操作安全方便,检修拆卸自如。

实验装置的安装大致分为三步:① 搭建设备安装架,安装架一般由设备支架和仪表屏组成;② 在安装架上依流程顺序布置和安装主要设备、辅助设备及仪器仪表;③ 围绕主要设备,依运行要求布置动力设备和管道。

实验装置安装完毕后,要进行设备、仪表及流程的调试工作。调试工作主要包括系统气密性试验、仪器仪表的校正和流程试运行。

1. 系统气密性试验

系统气密性试验包括试漏、查漏和堵漏三项工作。对压力要求不太高的系统,一般采用负压法或正压法进行试漏,即对设备和管路充压或减压后,关闭进出口阀门,观察压力的变化。若发现压力持续降低或升高,说明系统漏气。查漏工作应首先从阀门、管件和设备的连接部位入手,采取分段检查的方式确定漏点。其次,再考虑设备材质中的砂眼的问题。堵漏一般采用更换密封件、紧固阀门或连接部件的方法。对真空系统的堵漏,实验室常采用真空封泥或各种型号的真空脂。

对高压系统($p \geq 10$ MPa),应先进行水压试验,以考核设备强度。水压试验一般要求水温大于 5°C ,试验压力大于 1.25 倍设计压力。试验时逐级升压,每个压力级别恒压半小时以上,以便查漏。水压试验合格后再进行系统气密性试验。

2. 仪器仪表的校正

由于待测物料的性质不同,仪器仪表的安装方式不同,以及仪表本身的精度等级和新旧程度不一,都会给仪器仪表的测量带来系统误差,因此,仪器仪表在使用前必须进行标定和校正,以确保测量的准确性。

3. 流程试运行

试运行的目的是检查。主要检查:

设备是否能正常工作,流程是否贯通,管道是否连接到位。

所有管件阀门是否灵活好用,开闭状态是否合乎运行要求。

仪器及仪表是否工作正常,指示值是否灵敏稳定,是否经过标定和校正。

开停车是否方便,有无异常现象。

试运行一般采用先分段试车,后全程贯通的方法进行。

1.2.4 实验数据的测定和采集

在进行实验数据的测定和采集之前,应对实验设备及操作参数作标定。标定的目的是为了预防和消除设备的使用及操作运行中可能引入的各种系统误差,确保实验数据的准确性。

1. 设备参数的标定

在化工专业实验中,由于实验所研究的对象和系统十分复杂,为了达到实验的主要目的,必须对系统作适当的简化,因而提出一些假设条件。而这些假设条件往往要通过固定实验设备的某些参数来实验。因此,实验前,必须对这些参数进行标定,以防止引入系统误差。

例如,精馏实验,正式实验进行之前需标定精馏塔的最小理论板。通常选择一常见体系进行全回流操作,当操作稳定时,可取塔顶产物和釜底产物,分析其组成 X_D 和 X_W 。又由文献数据求得平均相对挥发度 α ,再按芬斯克方程:

$$N_{\min} = \lg \left[\left(\frac{X_D}{1-X_D} \right) \left(\frac{1-X_W}{X_W} \right) \right] \cdot \frac{1}{\lg \alpha} - 1 \quad (1-1-1)$$

计算出最小理论板。

2. 操作参数范围的确定

专业实验中,为了满足实验的特殊要求,测得准确可信的实验数据,除了要对设备参数进行标定外,往往还要对操作参数的可行域进行界定,这项工作也必须通过预实验来完成。

比如,用直流等温管式反应器测定本征动力学时,要求消除器内催化剂内、外扩散的影响。采取的措施是增大气体流速,减小催化剂粒度。那么,针对一个具体的反应,究竟多大的气速,多小的催化剂粒度才能满足要求呢?这就需要通过预实验来确定。

3. 实验调控装置的标定

实验研究中,为了模拟和实现某种操作状态,往往会采取一些特殊的实验手段,而这些手段也有可能引入系统误差,需要通过标定加以消除。如实验室中小型玻璃精馏塔的回流比常采用电磁摆针式控制方法,即通过控制导流摆针在出料口和回流口停留时间的比例来调节回流比。由于采用时间控制,回流是不连续的,在相同的停留时间内,实际回流量与上升蒸汽量、塔头结构、导流摆针的粗细、摆动的距离以及定时器给定的时间间隔之长短等诸多因素有关,所以,时间控制器给出的时间比与实际的回流比并不完全一致。为了避免由此产生的系统误

差,精馏塔使用前必须对回流比进行标定。标定的方法是,选择一种标准溶液(如酒精、水、苯),固定塔釜加热量,在全回流下操作稳定后,切换为全采出,并测定全采出时的馏出速度 U_1 (ml/h),然后在不同的回流时间比的条件下,测定部分回流时的馏出速度(塔顶出料速度) U_2 (ml/h)。据此,可求得实际回流比为

$$R = \frac{U_1 - U_2}{U_2} \quad (1-1-2)$$

将实际回流比 R 对 R_0 (回流时间与采出时间比)作图,得到校正曲线,以备查用。实际操作时,为避免切换时间间隔太短,摆针来不及达到最佳位置而引入误差,一般以出料时间 3~5 秒左右为基准,改变回流时间来计算回流比。

完成了实验设备及操作参数作标定后,就可进入正式实验阶段,进行实验数据的测定和采集。

参考文献

1. Hala P, et al. Vapour-Liquid Equilibrium. Oxford: Pergamon Press Ltd., 1967
2. 房鼎业,乐清华,李福清. 化学工程与工艺专业实验. 北京:化学工业出版社,2000
3. 华东理工大学,天津大学,四川联合大学. 化学工程实验. 北京:化学工业出版社,1996
4. 复旦大学等. 物理化学实验(上). 北京:高等教育出版社,1989
5. 刘光永. 化工开发实验技术. 天津:天津大学出版社,1994
6. 罗澄源. 物理化学实验. 北京:人民教育出版社,1979
7. 冯亚云. 化工基础实验. 北京:化学工业出版社,2000

第 2 章 实验误差分析和数据处理

实验研究的目的是,期望通过实验数据获得可靠的、有价值的实验结果。而实验结果是否可靠,是否准确,必须应用科学的数学方法加以分析、归纳和评价。因此,掌握和应用误差理论、统计理论和科学的数据处理方法是十分必要的。

2.1 实验数据的误差分析

化工实验数据均系一系列测量的结果,各种测量总是或多或少地包含着一定的误差,评定实验数据误差,设法提高实验的准确度,需进行实验数据的误差分析。

2.1.1 误差的分类与表达

1. 误差的分类

误差是实验测量值(包括直接测量和间接测量)与真值(客观存在的准确值)之差。误差的大小,表示每一次测量值相对于真值的不符合程度。它有以下含义:误差永远不等于零,误差的存在是绝对的;误差具有随机性,即实验结果具有不确定性;误差是未知的,由于真值是未知的。

实验误差根据其性质和来源不同,可分为三类:系统误差,随机误差和粗大(过失)误差。

(1) 系统误差是由某些固定不变的因素引起的。由仪器误差、方法误差和环境误差构成,即仪器性能欠佳、使用不当、操作不规范以及环境条件的变化引起的误差。系统误差是实验中潜在的弊端,若已知其来源,应设法消除。若无法在实验中消除,则应事先测出其数值的大小和规律,以便在数据处理时加以修正。

(2) 随机误差是由某些不易控制的因素引起的,是实验中普遍存在的误差,这种误差从统计学的角度看,它具有有界性、对称性和抵偿性,即误差仅在一定范围内波动,不会发散,当实验次数足够多时,正负误差将相互抵消。多次测量数据的算术均值将趋于真值。因此,不易也不必去刻意地消除它。

(3) 粗大误差与实际明显不符合的误差,是由于实验者的主观失误造成的误差。这种误差通常造成实验结果的扭曲。在原因清楚的情况下,应及时消除。若原因不明,应根据统计学的 3σ 准则进行判别和取舍(σ 称为标准误差)。所谓 3σ 准则,即如果实验测定量 x_i 与平均值 \bar{x} 的残差 $|x_i - \bar{x}| > 3\sigma$, 则该测定值为坏值,应予剔除。

2. 误差的表示方法

(1) 数据的真值

实验测量值的误差是相对于数据的真值而言的。严格地讲,真值应是某量的客观实际值。然而,在通常情况下,绝对的真值是未知的,只能用相对的真值来近似。在化工专业实验中,常采用三种相对真值,即标准器真值、统计真值和引用真值。

标准器真值,就是用高精度仪表的测量值作为低精度仪表测量值的真值。要求高精度仪表的测量精度必须是低精度仪表的 5 倍以上。