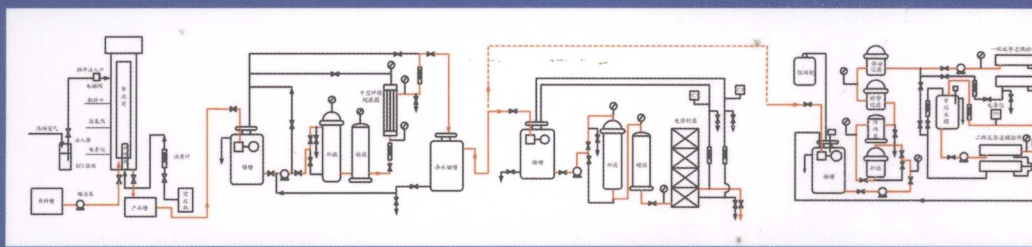


清华大学化学工程系列教材

王保国 编著

化工过程综合实验

(第2版)



清华大学出版社

清华大学化学工程系列教材

化工过程综合实验

(第2版)

王保国 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书从化学工程学科发展对相关实验教育所提出的要求出发,重新构造教学内容框架,突出现代化学工程从单元技术研究向化学产品为对象的综合技术研究转变的特点。依据重视基础概念,加强技能训练,提高过程综合能力的教学思路,按照专业领域本书共分为5个单元模块,分别为专业基础训练模块、分离工程模块、材料与环境工程模块、生物化工模块、反应工程模块。实验内容既包括典型物系的测定分析,又包括运用科学原理解决实际工程问题。

本书可作为高等学校化工、化学、环境、生物等学科的实验教材,也可供作为过程工程等相关领域科研和继续教育的参考资料。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

化工过程综合实验/王保国编著. —2版. —北京:清华大学出版社,2009.10
(清华大学化学工程系列教材)

ISBN 978-7-302-20557-9

I. 化… II. 王… III. 化工过程—实验—高等学校—教材 IV. TQ02-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 111639 号

责任编辑:柳 萍

责任校对:刘玉霞

责任印制:李红英

出版发行:清华大学出版社

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

<http://www.tup.com.cn>

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:北京嘉实印刷有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:170×230 印 张:7.5 字 数:142 千字

版 次:2009 年 10 月第 2 版 印 次:2009 年 10 月第 1 次印刷

印 数:1~3000

定 价:16.00 元

本书如存在文字不清、漏印、缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请与清华大学出版社出版部联系调换。联系电话:(010)62770177 转 3103 产品编号:032532-01

前 言

化学工程的主要特点之一是以“装置”为特征的过程加工工业,所处理的原料在各种“装置”中发生形态、组成、性质的连续变化,最终成为具有特定性质的化学产品。因此,化学工业常被作为“装置工业”和“过程工业”的代表进行研究,其中通过科学实验方法获取“装置”开发、设计和操作运行过程的重要参数成为主要研究方法。尽管化学反应过程往往被认为是化学品生产的核心步骤,但在大多数情况下,化学反应所需原料在反应前需要进行“精制”,反应产物需要进行“纯化”,才能够达到人们对产品的质量要求。从技术经济角度分析,物质的分离与精制过程在整个化学品生产过程中所占成本超过化学反应部分所占费用,某些化学产品生产过程主要由依据物理原理为基础的分选过程构成。由于化学品生产过程中包括物理变化和化学变化两类复杂过程,历史上很长时期主要依靠经验来指导生产。化学工程教育主要依靠经验知识传授和具体产品的生产工艺展开,往往学生在大学中学习的具体工艺过程,毕业后不久便发现实际生产中已经落伍了。

在 20 世纪初期,由于化学产品生产规模不断扩大,需要一定的理论指导纷繁复杂的化学品生产过程。美国的化学工程师首先尝试将化学品生产过程所涉及的物理变化和化学反应过程区分开,并且按照各种物理变化过程所依据的原理进一步分类,由此导致 1915 年化工“单元操作”概念诞生。“单元操作”(unit operation)主要指在化学品生产过程中具有相同或相似物理原理,能够引起物质的组成、状态、能量等发生显著变化的各种操作过程,如蒸发、结晶、精馏、吸收、萃取、吸附、膜分离、干燥、分级、粉碎等。正是由于“单元操作”概念的产生,使原先围绕各种具体的化学产品生产工艺为主线的化学工程教育,逐渐转向围绕各种单元操作为主要内容的教学和研究,由此促进了化学工程理论和化学品生产工业技术的进步。

20 世纪 40 年代,为了设计效率更高的化学反应器,开展了大量反应动力学研究,由此诞生了“化学反应工程”学科。通过对各种“单元操作”中所包含的共同物理原理进行解析,发现物质和能量在时间和空间位置上的变化具有普遍性,形态上多以粉末状态存在,在科学归纳和整理的基础上,1960 年后产生“传递现象”和“粉体工程”学科。进入 20 世纪 70 年代后,人们更加着眼于化学品生产过程的整体,发现局部“单元操作”优化并不能解决整体优化问题,需要从系统的角度分析化学品生产的整体过程,导致“化工系统工程”学科产生。现在,化学工程的研究对象远远超出化学品生产过程本身,覆盖了环境、能源、新材料、生物产品和技术等广

阔的学科领域。不同学科领域概念和知识的融合,促进化学工程学科不断进步,成为涉及物质变化过程和能源形态转化的过程加工的基础科学。

本书以清华大学化学工程系多年使用的化工专业实验讲义为基础,结合化工科研的新进展,着重从化学工程学科发展对相关实验教育所提出的要求出发,重新构造教学内容框架,突出现代化学工程从单元技术研究向化学产品为对象的综合技术转变的特点,加强对学生创造性研究能力培养。实验内容中既有典型物系的测定分析技术学习,又包括运用科学原理解决实际工程问题的技术研究,实现科学理论和工程技术的紧密结合。同时注重训练学生用科学、规范的语言来准确表达实验现象,对数据进行客观分析,做出符合逻辑的推理判断。我系于燕梅、丁立、钟文新老师和博士研究生王立言同学参加部分实验内容的编写整理工作,在此表示感谢。

王保国

2009年5月于清华园

目 录

第 1 部分 专业基础训练模块	1
实验 1 二氧化碳临界状态观测及 P - V - T 关系实验	3
实验 2 二元系液液相平衡实验	8
实验 3 用离子选择性电极测定混合电解质溶液中盐的活度系数	13
实验 4 蒽酮比色法测定酵母菌中海藻糖含量	19
第 2 部分 分离工程模块	23
实验 5 乙醇-水-乙二醇拟三元体系气液平衡实验及 Wilson 模型参数回归	25
实验 6 萃取精馏制取无水乙醇及其流程模拟	36
第 3 部分 材料与环境工程模块	43
实验 7 气升式环流生物反应器实验	45
实验 8 超滤膜分离实验	54
实验 9 电渗析制备去离子水实验	61
实验 10 反渗透法制备超纯水实验	67
第 4 部分 生物化工模块	73
实验 11 质粒 DNA 的提取和琼脂糖凝胶电泳	75
实验 12 酵母菌发酵法制备乙醇	86
第 5 部分 反应工程模块	95
实验 13 连续流动反应器停留时间分布密度函数的测定	97
实验 14 气固相催化反应实验	103
附录 A 实验报告书写要求	112
附录 B 实验室安全制度	113
附录 C 学生实验室守则	114

第 1 部分 专业基础训练模块

教学目标

物质性质的研究是化学加工过程的基础,基本热力学物性测量构成化工设备与流程设计、新型化工过程开发的基本条件。通过本部分实验内容学习,希望学生掌握典型物性体系热力学物性研究与物性测定方法,学习实验数据归纳总结与模型化方法,了解基本物性研究对丰富和发展化学工程学科内容的重要性。

实验内容

第 1 部分包括 4 个教学实验,分别培养学生进行单组分体系、双组元相平衡体系、电化学测量和生物物质基本性质测定的能力,为复杂综合系统研究奠定基础。

实验 1 二氧化碳临界状态观测及 P - V - T 关系实验

实验 2 二元系液液相平衡实验

实验 3 用离子选择性电极测定混合电解质溶液中盐的活度系数

实验 4 蒽酮比色法测定酵母菌中海藻糖含量

实验 1 二氧化碳临界状态观测及 P - V - T 关系实验

1. 实验目的

- (1) 观察凝结和汽化过程；
- (2) 观察临界态附近的气液两相模糊现象；
- (3) 观察超临界压力下加热或冷却时的气液两相连续变化过程；
- (4) 测定某温度下 CO_2 的饱和蒸气压及饱和气、液两相的密度；
- (5) 测定 CO_2 的临界参数 P_c , V_c 和 T_c ；
- (6) 测定 CO_2 的 P - V - T 关系, 在 P - V 图上绘出等温线。

2. 实验设备及原理

- (1) 整个装置由压力台、恒温器和本体 3 部分组成, 如图 1-1 所示。

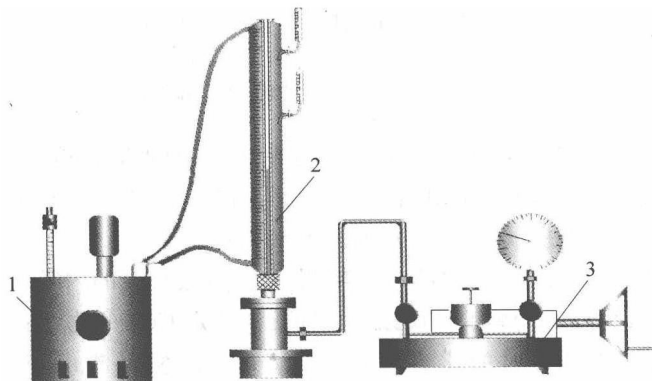


图 1-1 二氧化碳 P - V - T 关系测定实验系统

1—恒温器; 2—本体; 3—压力台

- (2) 实验台本体构成如图 1-2 所示。

(3) 实验时, 由压力台送来高压油, 进入高压容器和玻璃杯的上半部, 压迫水银进入预先装有 CO_2 气体的承压玻璃管, 使 CO_2 被压缩, 其压力和容积通过压力台上的活塞杆前进或后退进行调节。温度由恒温器给水套的水温来控制。

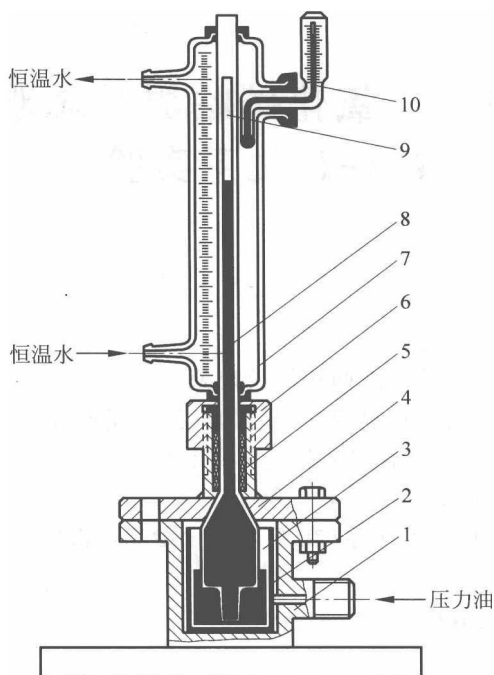


图 1-2 实验台本体

- 1—高压容器；2—玻璃杯；3—压力油；4—水银；
5—密封填料；6—填料压盖；7—恒温水套；
8—承压玻璃管；9—CO₂ 空间；10—温度计

(4) CO₂ 的压力由装在压力台上的压力表读出,如要提高精度,可由加在活塞转盘上的平衡砝码读出,并考虑水银柱高度进行修正。温度由插在恒温水套中的温度计读数,容积则由玻璃管内 CO₂ 的高度来衡量。

由于灌进玻璃管内的 CO₂ 质量 G 不便测量,而且玻璃管的内径或截面积 A 也不易测准(但玻璃管内径是均匀的),所以采用间接法测定 CO₂ 的比容 $\nu(\text{m}^3/\text{kg})$ 。已知 CO₂ 液体在 27℃, 9MPa 时的比容为 0.00128m³/kg,实际测出玻璃管内 CO₂ 在 27℃, 9MPa 时的液柱高度为 $h_1(\text{m})$,则可列出如下关系式:

$$\nu(27^\circ\text{C}, 9\text{MPa}) = \frac{h_1 A}{G} = 0.00128\text{m}^3/\text{kg} \quad (1-1)$$

所以

$$k = \frac{G}{A} = \frac{h_1}{0.00128}(\text{kg}/\text{m}^2) = \text{常数} \quad (1-2)$$

即可以把 k 作为仪器常数。在任意温度和压力的 CO₂ 比容则可计算如下:

$$\nu = \frac{h}{G/A} = \frac{h}{k} \quad (1-3)$$

3. 实验步骤和实验结果的处理

1) 实验步骤

(1) 先将恒温器调节到一定温度(如 27℃),对本体维持一定温度(一般先做低温条件下的实验,然后再做较高恒温条件下的实验)。

(2) 利用活塞式压力计对玻璃容器中的 CO₂ 加压,加压时要缓慢转动手轮,使活塞杆缓慢推进压力油进入本体。玻璃容器内的 CO₂ 受压缩后体积逐渐减小,在此过程中随时记录下各个不同压力(3,4,5MPa,饱和压力,6,⋯,9.5MPa)下的 CO₂ 体积数据。每隔 0.5MPa 读一组压力、体积数据,注意不要忘记测量在 27℃,9MPa 时的液柱高度。在 $t=27^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下,CO₂ 的饱和蒸气压约为 5.8~5.9MPa,此时应注意观察纯物质的相变过程。在比饱和蒸气压力稍高和稍低的压力区应适当多记录一些数据,尤其找准露点与泡点数据,以便测准饱和气、液相的体积数据。

(3) 做完 27℃ 的等温线以后,可将恒温器调节到临界温度 $t_c=31.1^{\circ}\text{C}$,温度计精确到 1℃,估读一位到 0.1℃。如果本体内压力已经是 9.5MPa,则可将活塞杆缓慢退出,使压力逐渐下降,随时记录各不同压力时的 CO₂ 柱高度。也可以先卸压,然后按低压至高压的顺序进行测试,注意卸压时千万不能拧开油杯阀门卸压(参见注意事项(2))。

(4) 将恒温器调到 35℃,再读一组压力、体积数据,与临界点以下及临界点的结果进行比较。

2) 数据处理

(1) 根据 27℃,9MPa 的实测数据和已知的该温度、压力条件下的比容值计算仪器常数:

$$k = \frac{G}{A} = \frac{h_1}{0.00128} \quad (1-4)$$

(2) 将测得的数据整理成表,并在 P - V 图上做出等温线。

(3) 应用 RK 状态方程:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (1-5)$$

$$a = 0.4278 \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c}, \quad b = 0.0867 \frac{RT_c}{P_c} \quad (1-6)$$

进行体积数据推算,并与相应的实验值比较。 CO_2 的临界参数为: $T_c = 304.2\text{K}$, $P_c = 7.376\text{MPa}$ 。

(4) 对所测数据进行误差分析。

4. 注意事项

(1) 最高温度不要超过 60°C , 最高压力不要超过 9.5MPa 。

(2) 不要在气体被压缩的情况下打开油杯阀门,使 CO_2 突然膨胀而逸出玻璃管外,水银被冲出玻璃杯。卸压时应该慢慢退出活塞杆,使压力逐渐下降。

(3) 为保证 CO_2 的定温压缩和定温膨胀,除了要保证流过水套的水温恒定以外,加压(或减压)过程也必须足够缓慢,以免玻璃管内的 CO_2 温度偏离管外的恒定温度。

(4) 如果在玻璃管外或水套内壁附有小气泡妨碍观测,可以通过放、充水套中的水的办法将气泡冲掉。

(5) 挪动试验台本体时要平移平放,以免玻璃杯内的水银倾入压力容器。

(6) 玻璃管内 CO_2 读数不是从零开始,注意测量时读数从玻璃管顶部算起。

5. 参考文献

- 1 Vargaftic N B. Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases. 2nd Ed. New York: Hemisphere Publishing Corp., 1975. 167~168
- 2 Neindre B L E, Vodar B. Experimental Thermodynamics, Vol II. London: Butterworths, 1968. 347~358
- 3 童景山. 分子聚集理论及其应用. 北京: 科学出版社, 1999. 32~36, 209~216
- 4 童景山. CO_2 气、液、固三相饱和态下 PVT 的计算. 工程热物理学报, 2001, 22(6): 668~670

附 1

表 1-1 实验记录表

实验测定温度 _____; 实验人 _____; 实验日期 _____ 月 _____ 日

压力/MPa	3	4	5	6	...
CO_2 气(液)柱高/mm					
比容/(m^3/kg)					

附 2

表 1-2 CO₂ 饱和线上的体积数据

温度/°C	压强/MPa	液相比容 $\times 10^3 / (\text{m}^3 / \text{kg})$	气相比容 $\times 10^3 / (\text{m}^3 / \text{kg})$
10	4.595	1.166	7.52
15	5.193	1.223	6.32
20	5.846	1.298	5.26
25	6.559	1.417	4.17
30	7.344	1.677	2.99
30.04	7.528	2.138	2.14

附 3 CO₂ 的 P - V - T 关系

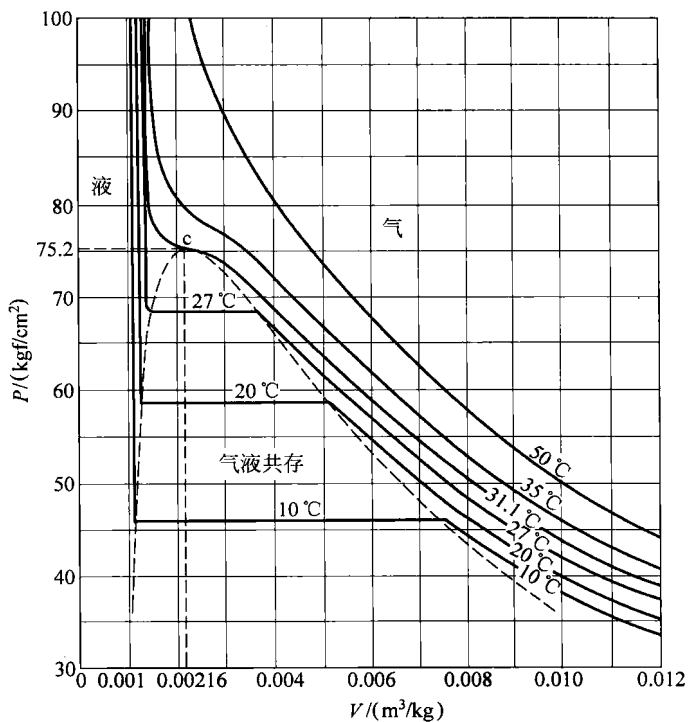


图 1-3 二氧化碳相图关系

实验 2 双元系液液相平衡实验

1. 实验目的

- (1) 学习双元系液液相平衡测定方法的实验原理；
- (2) 绘制异丁醇-水双元液相体系的相图，学会分配系数的计算方法；
- (3) 掌握基团贡献法计算液液相平衡的方法。

2. 实验原理

异丁醇与水为部分互溶体系，由相律可知，在恒压下二元液液平衡共存体系的自由度 $f=1$ 。只要确定了温度，组成也随之确定。在恒温下，通过测定平衡时上层（油相），下层（水相）的折光指数，在预先测绘的浓度-折光指数关系图上求得相应组成，从而获得平衡组成。通过上述实验数据测定，得到该温度下液液平衡情况。

3. 仪器设备与化学试剂

(1) 实验仪器设备

仪器设备包括恒温水浴、电磁加热搅拌器、阿贝折光仪、液液平衡釜、取样器和吸管。实验装置如图 1-4 所示。

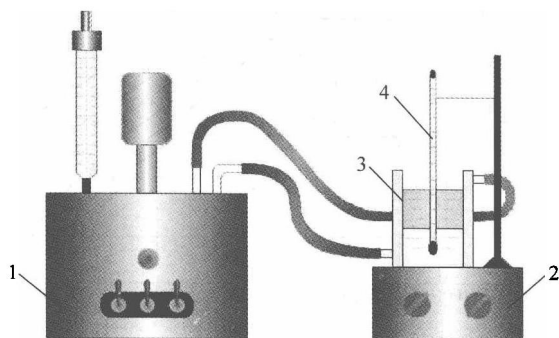


图 1-4 异丁醇-水体系液液相平衡关系测定装置

1—恒温槽；2—电磁加热搅拌器；3—液液平衡釜；4—温度计

(2) 化学试剂

采用分析纯异丁醇和去离子水进行实验,其部分物性如表 1-3 所示。

表 1-3 异丁醇、去离子水的部分物性

品 名	沸点/℃	折光指数 n_D^{25}	密度 $\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$
异丁醇	107.8	1.3960	0.797
水	100.0	1.3325	0.997

4. 实验步骤

- (1) 合上电闸,打开恒温槽电源,使温度恒定在 30°C 。
- (2) 打开电磁搅拌开关(不要打开加热开关)并调节至适当的搅拌速度。
- (3) 观察液液平衡釜中的温度计,若 5min 内温度差不超过 0.1°C ,即可停止搅拌。
- (4) 静置 5min,此时仍要注意温度有无变化。
- (5) 仔细观察液液分界面,用清洁的吸管吸取上层清液,洗涤 3 次,再吸取上层样品,供折光分析用(注意:吸取样品时必须十分细心,防止上、下液层混合)。
- (6) 将下层取样器沿着铁架降至液液平衡釜底部,抽出玻璃棒,使下层清液流入下层取样管中,再用清洁的吸管插入下层取样管中,按吸取上层样品的方法取样(注意:吸管需干燥、清洁)。
- (7) 将所取样品在阿贝折光仪上进行分析。连接折光仪的超级恒温槽调节到 $25.5^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$,取样 2 次,取平均值。(注意:不要连续两次取同一相,对原有平衡造成更大破坏,应按照上相、下相,再上相、下相的顺序。)
- (8) 将平衡釜内温度升高到 40°C 及 50°C ,重复上述操作。
- (9) 实验完毕,关掉电源,将试液倒入回收瓶内,做好整洁工作。

5. 实验记录及数据处理

表 1-4 液液相平衡实验记录表格

室温 _____ $^\circ\text{C}$; 大气压 _____ Pa

平衡温度/ $^\circ\text{C}$	n_D^a	x^a	n_D^b	x^b

- (1) 记录实验原始数据；
- (2) 把测得的数据绘在相图上；
- (3) 计算异丁醇、水的分配系数 K ；
- (4) 用 UNIFAC 法计算分配系数，验证实验数据的准确性（分配系数定义为异丁醇在两相中的物质的量之比）。

6. 思考与讨论内容

- (1) 试解释液相分层的原因。
- (2) 使用分配系数来评价溶剂的萃取性能。
- (3) 讨论温度和压力对二元系液液平衡的影响。
- (4) 分析所测实验数据的准确程度，说明造成误差的原因。

7. 参考文献

- 1 Sandle S I. Chemical and Engineering Thermodynamics. New York: Wiley, 1977. 445~446
- 2 (日)中村周, 平田正, 松原显. 理科物理化学基础. 李国珍, 等译. 北京: 人民教育出版社, 1981. 164~166
- 3 黄子卿. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1957. 159~161

附 1

在 25.5℃ 时, 折光指数 n_D 与异丁醇的摩尔分数 x_1 呈如下线性关系:

水相: $n_D = 0.41903x_1 + 1.33246$

醇相: $n_D = 0.01524x_1 + 1.38064$

附 2 UNIFAC 基本理论

组分 i 的活度系数由两部分组成:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1-7)$$

式中: γ_i^C 是组合部分的活度系数; γ_i^R 为剩余部分的活度系数。

(1) 组合部分活度系数 $\ln \gamma_i^C$ 仍然采用 UNIQUAC 活度系数的组合部分。不同之处是, 对于 UNIQUAC 模型, 该部分取决于分子的大小和形状, 而 UNIFAC 模型取决于溶液中各基团的大小和形状, 即根据基团体积参数 R_k 与基团面积参

数 Q_k 加和性来计算纯组分 i 的结构参数。所以,组合部分的活度系数 γ_i^C 为

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i + \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1-8)$$

其中

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (1-9)$$

$$\theta_i = \frac{r_i q_i}{\sum_j r_j q_j} \quad (1-10)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad Z = 10 (\text{配位数}) \quad (1-11)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (1-12)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1-13)$$

式中: $v_k^{(i)}$ 是分子 i 中基团 k 的数目; x_i 是组分 i 的摩尔分数; ϕ_i 是与体积分数相类似的链节分数; θ_i 是面积分数。基团体积参数 R_k 与基团面积参数 Q_k 见表 1-5。

表 1-5 UNIFAC 液液平衡基团体积参数 R_k 和基团面积参数 Q_k

基团	v_k		R_k	Q_k
	异丁醇	水		
CH ₃	2	0	0.9011	0.848
CH ₂	1	0	0.6744	0.540
CH	1	0	0.4469	0.228
OH	1	0	1.000	1.200
H ₂ O	0	1	0.92	1.40

(2) 对于活度系数的剩余部分 $\ln \gamma_i^R$, UNIFAC 模型假设此剩余部分是溶液组分 i 中每一个基团所起的作用减去其在纯组分中所起作用的和, 即

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1-14)$$

其中, Γ_k 是基团活度系数, 表示为

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (1-15)$$

式中 Θ_m 为基团 m 的面积分数, 定义为

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (1-16)$$