

化 学 反 应 工 程 与 工 艺 实 验

讲 义

西北师范大学化学化工学院
二零一七

目 录

实验一	串联流动反应器停留时间分布的测定	1
实验二	填料塔轴向混合特性的测定	7
实验三	双驱动搅拌器测定气液传质系数	13
实验四	共沸精馏和萃取精馏制无水乙醇	19
实验五	液膜分离法脱除废水中的污染物	31
实验六	乙苯脱氢制苯乙烯	36
实验七	反应精馏制乙酸乙酯	42
实验八	中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂	48
实验九	一氧化碳中温-低温串联变换反应	54
实验十	甲苯歧化反应管式在线分析	61
实验十一	合成氨工艺仿真	67
实验十二	甲醇工艺仿真	73
实验十三	水煤浆加压造气仿真工艺	78
实验十四	变压吸附实验	80
实验十五	三元液-液平衡数据的测定	88

实验一 串联流动反应器停留时间分布的测定

在连续流动反应器中进行化学反应时，反应进行的程度除了与反应系统本身的性质有关以外，还与反应物料在反应器内停留时间长短有密切关系。停留时间越长，则反应越完全。停留时间通常是指从流体进入反应器时开始，到其离开反应器为止的这段时间。显然对流动反应器而言，停留时间不像间歇反应器那样是同一个值，而是存在着一个停留时间分布。造成这一现象的主要原因是流体在反应器内流速分布得不均匀，流体的扩散，以及反应器内的死区等。

停留时间分布的测定不仅广泛应用于化学反应工程计化工分离过程，而且应用于涉及流动过程的其他领域。他也是反应器设计和实际操作所必不可少的理论依据。

一、 实验目的

1. 通过实验了解停留时间分布测定的基本原理和实验方法。
2. 掌握停留时间分布的统计特征值的计算方法。
3. 学会用理想反应器的串联模式来描述实验系统的流动特性。

停留时间分布测定所采用的方法主要是示踪响应法。它的基本思路是：在反应器入口以一定的方式加入示踪剂，然后通过测量反应器出口处示踪剂浓度的变化，间接地描述反应器内流。

二、 实验原理

体的停留时间。常用的示踪剂加入方式有脉冲输入、阶跃输入和周期输入等。本实验选用的是脉冲输入法。

脉冲输入法是在极短的时间内，将示踪剂从系统的入口处注入主流体，在不影响主流体原有流动特性的情况下随之进入反应器。如此同时，在反应器出口检测示踪剂浓度 $c(t)$ 随时间的变化。整个过程可以用图 24—1 形象地描述。

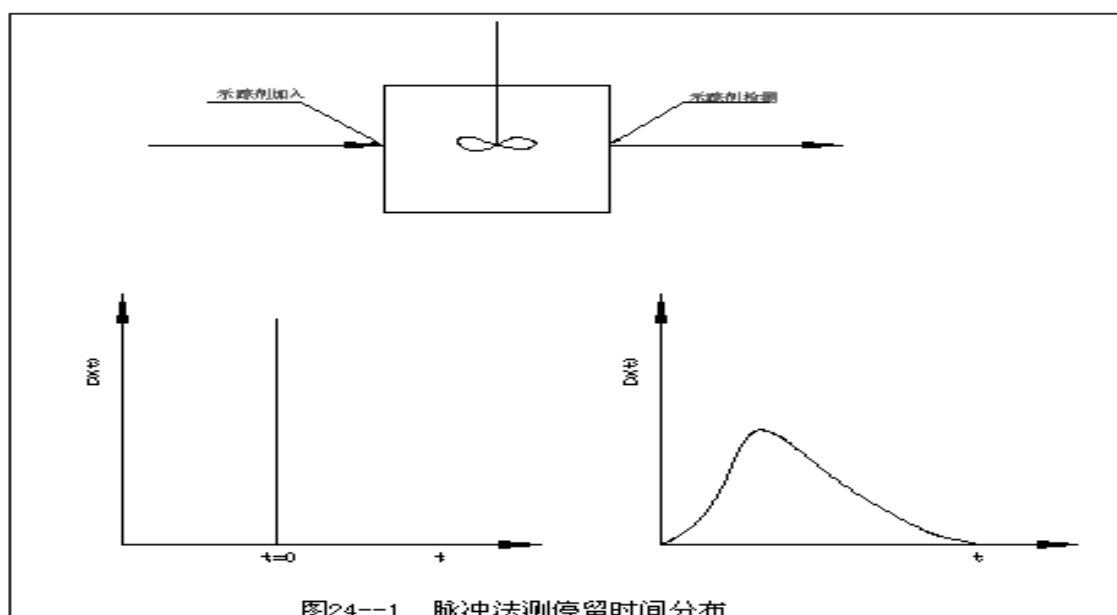


图24--1 脉冲法测停留时间分布

有概率论知识可知，该分布密度函数 $E(t)$ 就是系统的停留时间分布密度函数。因此， $E(t)dt$ 就代表了流体粒子在反应器内停留时间介于 t 到 $t+dt$ 之间的概率。

在反应器出口处测得的示踪剂浓度 $c(t)$ 与时间 t 的关系曲线叫响应曲线。有响应曲线就可以计算出 $E(t)$ 与时间 t 的关系，并绘出 $E(t) \sim t$ 关系曲线。计算方法是对反应器作示踪剂的物料衡算，即

$$Q c(t) dt = m E(t) dt \quad (1)$$

式中 Q 表示主流体的流量， m 为示踪剂的加入量。示踪剂的加入量可以用下式计算

$$m = \int_0^\infty Q c(t) dt \quad (2)$$

在 Q 值不变的情况下，由 (1) 式和 (2) 式求出：

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^\infty c(t) dt} \quad (3)$$

关于停留时间分布的另一个统计函数是停留时间分布函数 $F(t)$ ，即

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad (4)$$

用停留时间分布密度函数 $E(t)$ 和停留时间分布函数 $F(t)$ 来描述系统的停留时间，给出了很好的统计分布规律。但是为了比较不同停留时间分布之间的差异，还需要引入另外两个统计特征值，即数学期望和方差。

数学期望对停留时间分布而言就是平均停留时间，即

$$\bar{t} = \frac{\int_0^\infty t E(t) dt}{\int_0^\infty E(t) dt} = \int_0^\infty t E(t) dt \quad (5)$$

方差是和理想反应器模型关系密切的参数。它的定义是：

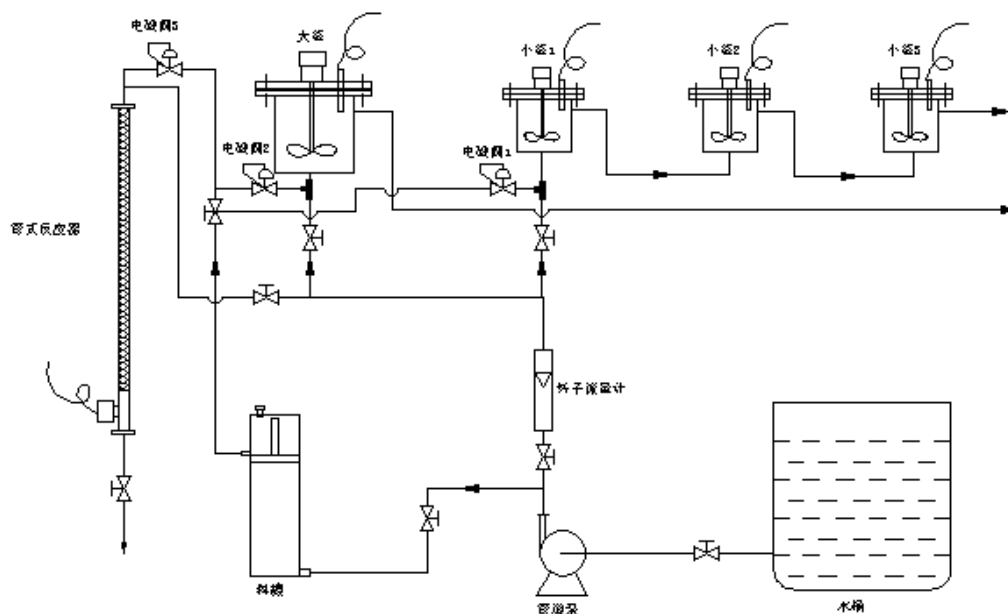
$$\sigma_t^2 = \int_0^\infty t^2 E(t) dt - \bar{t}^2 \quad (6)$$

对活塞流反应器 $\sigma_t^2 = 0$ ；而对全混流反应器 $\sigma_t^2 = \bar{t}^2$ ；对介于上述两种理想反应器间的非理想反应器可以用多釜串联模型描述。多釜串联模型中的模型参数 N 可以由实验数据处理得到的 σ_t^2 来计算。

$$N = \frac{\bar{t}^2}{\sigma_t^2} \quad (7)$$

当 N 为整数时，代表该非理想流动反应器可以用 N 个等体积的全混流反应器的串联来建立模型。当 N 为非整数时，可以用四舍五入的方法近似处理，也可以用不等体积的全流反应器串联模型。

三、 装置、流程、试剂



流程示意图

如图，反应流程为有机玻璃制成的搅拌釜，其有效体积分别为 3L 和 1L，搅拌方式为磁力驱动的叶轮搅拌，转速可调节。流程中配有 3 个 1L 反应釜和 1 个 3L 反应釜，

实验时可以根据需要任意选择其个数和联接方式。

示踪剂为 KCL 饱和溶液，通过示踪剂罐由釜底部加入反应釜，混合后由出口处电导仪检测。

实验时自来水通过浮球阀的控制加入到不锈钢料罐中，然后由泵抽出，经流量计调节流量后进入反应釜，示踪剂则通过气压在釜入口处经电磁阀加入到釜中，加入时间可自行通过时间继电器（或电脑给定）控制。在釜中与水充分混合后逐渐流出（或进入到下一个釜）

流出时，电导棒在出口处检测混合液体的电导值，电导信号反馈到仪表再传输到计算机，记录下电导变化曲线，并计算出平均停留时间和方差。

四、 实验步骤

1. 准备工作：

- 1) 在室温下，配 KCL 饱和溶液 500ml ，取 100 ml 从釜中拆下电极头，然后把电极头分别插入 KCL 饱和溶液，把电导仪打到校正档调满刻度，进行电极校正，然后装好电极。
- 2) 把料液槽中加满水，打开泵进口处阀门，关闭流量计阀门，检查各阀门开关状况，调整到适当的位置。
- 3) 取 400 ml 饱和 KCL 溶液，加入示踪剂加料槽的上层并封好加料口。
- 4) 检查各电路开关状况，设时间继电器时间为 2s,插上电源，连上计算机接口，打开计算机软件，待用。

2. 实验

（1）三釜串联实验

- 1) 将三釜串联的开关打开，大釜开关关闭，管式反应器开关关闭，将示踪剂加料的三通阀调整到三釜的位置，打开泵回流开关。
- 2) 打开总电源开关，并打开泵开关，缓缓打开流量计调节阀，调到适当的流量位置（若流量偏小可适当关闭泵回流阀）。
- 3) 缓缓调节各釜顶部放空阀，让水充满釜，打开搅拌开关，调节搅拌速率到适当位置。
- 4) 打开加示踪剂开关，以驱赶管路中的气体调整到恰好没有气泡混入釜中为最佳，关闭加示踪剂开关，运行 15min。

- 5) 打开软件，加示踪剂 2s，同时记录数据，并进行处理。
- 6) 改变电机转数，按照上面相同的步骤重新实验。
- 7) 改变水流量，按照上面相同的步骤重新实验。

(2) 单釜串联实验

- 1) 将三釜串联的开关关闭，大釜开关打开，管式反应器开关关闭，将示踪剂加料的三通阀调整到大釜的位置，打开大釜加示踪剂球阀开关，关闭管式反应器球阀开关，打开泵回流开关。
- 2) 打开总电源开关，并打开泵开关，缓缓打开流量计调节阀，调到适当的流量位置（若流量偏小可适当关闭泵回流阀）。
- 3) 缓调节大釜顶部放空阀，让水充满釜，打开搅拌开关，调节搅拌速率到适当位置。
- 4) 开加示踪剂开关，以驱赶管路中的气体调整到恰好没有气泡混入釜中为最佳，关闭加示踪剂开关，运行 15min。
- 5) 开软件，加示踪剂 2s，同时记录数据，并进行处理。
- 6) 改变电机转数，按照上面相同的步骤重新实验。
- 7) 改变水流量，按照上面相同的步骤重新实验。
- 8) 实验完毕，关闭搅拌开关、泵开关，关上总电源开关，清洗示踪剂加料槽中的 KCL 溶液，放出釜内液体（有必要的活化电极）。
- 9) 可把三釜串联开关关闭，打开大釜开关，将示踪剂加料阀调到大釜位置按上述操作进行大釜试验，其数据与小釜数据进行比较。

(3) 管式反应器实验

- 1) 将三釜串联的开关关闭，大釜开关关闭，管式反应器开关打开，将示踪剂加料的三通阀调整到大釜的位置，关闭大釜加示踪剂球阀开关，打开管式反应器球阀开关，打开泵回流开关。
- 2) 电源开关，并打开泵开关，缓缓打开流量计调节阀，调到适当的流量位置（若流量偏小可适当关闭泵回流阀）。
- 3) 缓缓调节管式反应器出口阀，让水漫过电极 10cm，并保持测量点无气泡为最佳。
- 4) 打开加示踪剂开关，以驱赶管路中的气体调整到恰好没有气泡混入反应器中为最佳，关闭加示踪剂开关，运行 15min。
- 5) 打开软件，加示踪剂 2s，同时记录数据，并进行处理。

- 6) 改变电机转数，按照上面相同的步骤重新实验。
- 7) 改变水流量，按照上面相同的步骤重新实验。
- 8) 实验完毕，关闭搅拌开关、泵开关，关上总电源开关，放空加料罐中残余液，轻轻打开料罐排气口，让水漫进料罐上层，然后关闭放空口，不断打开各个电磁阀控制开关，以清洗电磁阀中的残余液，避免结晶造成电磁阀的损坏。

五、 数据处理

1. 有软件中进行 $c(t) \sim t$ 曲线处理，求出不同时刻 $E(t)$ 值，然后求出平均停留时间分布 F 和方差 Δt^2 ，最后求出多釜串联槽型参数 N 。
2. 分析不同操作条件下，模型参数 N 值变化的规律。

六、 思考题

1. 既然反应器的个数有 3 个，模型参数 N 代表全混反应器的个数，那么 N 是否就应该是 3？若不是，为什么？
2. 为什么要在流量 U 、转速 n 稳定一段时间后才能开始实验？
3. 在串联流动反应器停留时间分布测定的实验中，示踪剂加入方式为（ ）
A. 脉冲输入 B. 脉冲输入 C. 周期输入 D. 以上都不是
4. 用扩散模型描述反应器性能时，如果 $1/Pe \rightarrow 0$ ，则表示该反应器内流动状况相当于（ ）
A. 平推流 B. 全混流 C. 二釜串联 D. 四釜串联
5. 下列反应器类型中，无返混的是（ ）
A. 八釜串联反应器 B. 全混流反应器
C. 平推流反应器 D. 三釜串联反应器
6. 下列说法错误的是（ ）
A. 非理想反应器可用多釜串联模型描述。
B. N 为整数时，代表该非理想流动反应器可以用 N 个等体积的全混流反应器的串联来建立模型。
C. 瞬间注入示踪剂可保证停留时间相同。
D. 流量越大，平均停留时间越长。

实验二 填料塔轴向混合特性的测定

填料塔是化工生产中常用的分离设备之一，广泛应用于精馏、吸收、解吸、气体洗涤、液体萃取等单元操作过程。特别是近几年许多高效填料的开发和应用，填料塔在化工生产上的应用更加广泛，取得了显著经济效益。填料塔结构、填料性能及流体在填料塔内的流动状况等对填料塔的操作性能、分离效果、应用范围都有很大影响。因此，研究流体在填料塔内的流动状况，不仅有理论意义，而且有实际意义。

流体在系统中流动有两种理想流动模型，即平推流（FPR）和全混流（CSTR）模型。而在实际流动中，流体的流动状况介于两种理想流动之间，也就是说，流体存在一定程度的返混。返混程度一般不能直接测定，通常是借助一维扩散数学模型描述。

一、 实验目的

1. 掌握脉冲法测定填料塔中液相停留时间分布的方法；
2. 掌握用矩量法估计液相返混参数的 Pe （彼克列数）的方法，并印证非理想流动的理论；
3. 测定不同液体流速对 Pe 的影响，求出 Pe_d 与 Re_L 的关系式；
4. 了解 APPLE II 微机系统数据采集的方法。

二、 实验原理

描述返混的数学模型很多，较简单实用的是一维扩散模型。一维扩散模型的数学表达式：

$$1/Pe \times \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \theta} \quad (1)$$

$$Pe = UH/D_{ax}$$

式中 Pe 为彼克列数，描述返混程度的模型参数。

对式（1）求解：

定解条件：实验采用脉冲法加入示踪剂，在流体出口处测定示踪剂浓度，闭式容器，列出如下定解条件：

$$\text{取 } c = f(z, \theta)$$

$$\text{初始条件： } c(z, 0) = 0$$

$$\text{边界条件： } c(0, \theta) = c_1(\theta) \quad c(\infty, \theta) = \text{有限量}$$

用 Laplace 变换解得：

$$c(\theta) = \left(\text{Pe}/2 \pi \theta^3 \right) \exp \left[-\text{Pe}/4 \theta (1 - \theta)^2 \right] \quad (2)$$

估计模型参数 Pe：估计的方法有多种，如矩量法、传递函数法、拟合法等。本实验采取矩量法，需用到如下两个数学定义：

(1) 浓度 $c(t)$ 的一阶原定矩：

$$M_1 = \int_0^\infty c(t) t dt / \int_0^\infty c(t) dt \quad (3)$$

(2) 浓度 $c(t)$ 的二阶中心矩：

$$\begin{aligned} M_2 &= \int_0^\infty c(t) (t - \tau)^2 dt / \int_0^\infty c(t) dt \\ &= \int_0^\infty c(t) t^2 dt / \int_0^\infty c(t) dt - \tau^2 = \theta_t^2 \end{aligned} \quad (4)$$

式中， τ ——数学期望；

θ_t^2 ——方差或称散度

结合式 (3)、(4)，可导出如下方程：

$$\theta_t^2 = \theta_t^2 / \tau = 2/\text{Pe} - 2(1/\text{Pe})^2 (1 - \theta^{\text{Pe}}) \quad (5)$$

实验测得 $c(t)$ 与 t 的关系数据，然后由式 (3) 求得 τ ，由式 (4) 求得 θ_t^2 ，通过式 (5) 求得 Pe 的值。

三、 实验装置与流程

1. 实验主要设备与仪器

填料塔：塔体为 $\phi 100 \times 5\text{mm}$ 有机玻璃管制成，塔高 2.5m；塔内件主要有液体分布器、液体收集器、气体分布板、填料支承架等。实验流程见图 27-1。

填料：塔内装填 CY 型高效规整不锈钢丝网填料，其特性参数见表 1，结构见图 27-2。

计算机系统：P4 主机、屏幕显示器、打印机、磁盘驱动器等。

电导率仪：DDS-1A 型。

放大器：ZF-69 型；示踪剂：KCl(CP)饱和溶液。

表一 CY 型高效规整金属丝网填料特性参数

理论板数 m^{-1}	比表面积 m^2/m^3	空隙率 m^3/m^3	堆积密度 kg/m^3	液体负荷 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$	气体负荷 $\text{m/s} \ (\text{kg}/\text{m}^3)$	压降 mmHg/m
8~10	700	95	240	0.2~20	2~0	2~4

流程如下图：

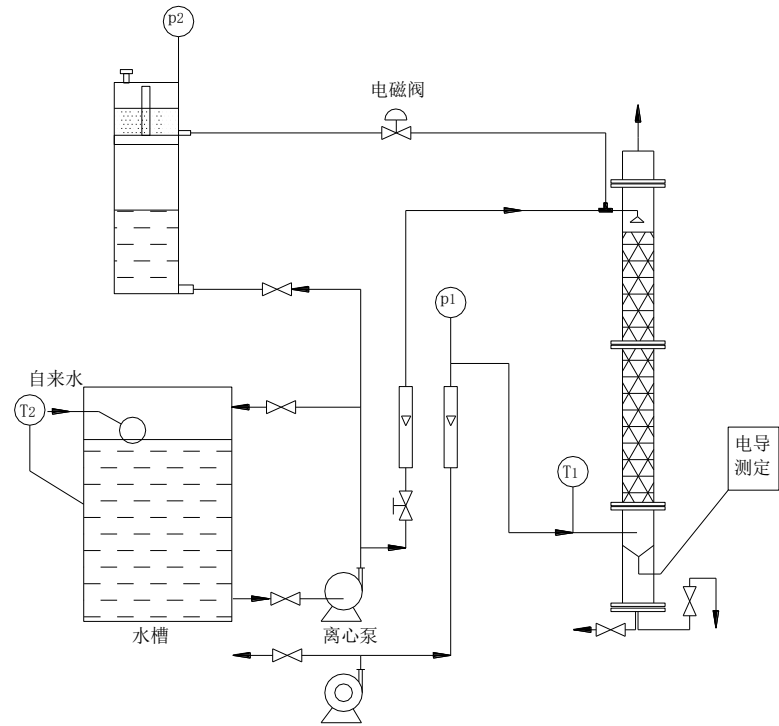


图 27-1 实验流程图

2. 数据采集

微机数据采集原理方框图示于图 27-3。如前所述，实验中测取的主要数据是不同时刻 KCl 浓度 $c(t)$ 。测量浓度的一次仪表（图 27-1 中 19），安装在填料塔液相出口处。当含有 KCl 的水通过铂电极时，将 $c(t)$ 送入传感器（电导率测定仪）；传感器将 $c(t)$ 转换为毫伏级直流电压信号，电压信号经放大器放大（A/D 转换卡要求）接着送入（A/D）转换卡（即数/模转换卡）；A/D 转换卡的功能是将电压信号转换为数字量，数字量送微机内存。然后用预先输入微机的 BASIC 语言程序进行数据处理。



图 27-3 数据采集原理方框图

四、 实验方法

物系为水和空气，微机在线数据采集。实验步骤如下：

1. 掌握仪器的使用方法：在教师的指导下，熟悉并掌握电导率仪、放大器的使用方法及 P4 微机系统的操作。
2. 接通电导率仪的电源，预热 20 分钟。
3. 将预先配置好的饱和 KCl 溶液加入示踪剂瓶料罐上部，仔细观察液面是否变化？液面不变为正常。
4. 启动风机：打开气调节阀，打开放空阀，启动风机；缓慢关小调节阀，使转子流量计的转子稳定在 $3\text{m}^3/\text{h}$ 的刻度处。
5. 启动水泵：关闭水调节阀，将短路阀开至最大，启动水泵 5。然后慢慢开启水调节阀，同时关小短路阀 8，启动水泵，使水入塔。在大流量下运转半小时，润湿填料。
6. 启动数据采集系统，将应用程序从光盘装入内存，使其处于工作状态。
7. 取实验数据：待系统稳定之后（即空气流量、水流量稳定在预定值，微机处于采集数据状态），启动电磁阀注入示踪剂，同时命令微机采集数据。采数结束接着进行数据处理，打印机自动输出结果——TD（数学期望），DD（方差）和 PE（彼克列数）。
8. 键入实验条件：将空气流量、水流量、进气温度、水温度、床层压差、进气压力顺序键入微机内存，并自动打印输入。
9. 维持空气流量 $3\text{m}^3/\text{h}$ 不变，水的流量分别为 200、300、400、500、600l/h，去实验数据。每一水流量条件下，重复两次取数据，使 PE 值的相对误差 $\leq \pm 5\%$ 即为合格，否则维持条件不变继续实验，直至合格为止；然后改变水流量进行系一个条件实验，依次进行，完毕为止。
10. 结束实验：取完实验数据，首先将示踪剂罐上部内剩余 KCl 溶液倾出入回收瓶，加入自来水约 500ml，启动电磁阀分几次入塔，目的为冲洗示踪剂管路。几分钟后，关空压机、水泵、电导仪、微机系统等仪器设备的电源，并将所有仪器复原。

五、 注意事项

1. 塔下部液封面高度必须维持在进气管的下面并接近气管。
2. 每改变水流量一次，稳定 10 分钟左右才能测取数据；每加一次示踪剂，须间

隔 10 分钟方可再注入示踪剂。

3. 微机采集数据个数控制在 160~200 个之间即可，并在整个实验中保持不变。

六、 数据处理

1. 记录实验数据。表格如下，供参考用。
2. 数据处理

以 Pe_d 为纵坐标， Re_L 为横坐标在计算纸上标绘 $Pe_d \sim Re_L$ 曲线；求以 Re_L 为自变量的关系式。

实验 序号	液相				气相			计算结果			
	温度 TL (°C)	流量 QL (L/H)	空塔速度 UL (m/s)	Re_L	进气温度 TG (°C)	进气压力 PG (mmHg)	流量 QG (m³h)	TD	DD	PE	Pe_d

注： Pe_d 是以填料当量直径表示的彼克列数。

$$Pe_d = PE \times d/h \quad (H = 1.5m, d = 20mm)$$

Re_L 是以水表示的雷诺数。

$$Re_L = D \cdot UL \cdot \rho / \mu$$

七、 主要符号说明

c ——示踪剂 KCL 浓度，无因次

D_{ax} ——有效轴向扩散系数，m/s

d ——填料当量直径，mm

H ——填料层高度，m

Pe_d ——以填料当量直径表示的 Pe ，无因次

Re_L ——以水相空塔速度表示的 Re ，无因次

U ——液相缝隙速度，m/s

UL ——水向空塔速度，m/s

Z ——无因次距离

ρ ——水密度，kg/m

μ ——水粘度, $\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^2$

θ ——无因次时间

八、 思考题

1. 反应器装填的填料有何作用?
2. 流体流速对曲线形状有何影响?
3. 示踪剂量过多或过少对曲线有何影响?
4. 下面关于返混的说法中, 不正确的是 ()
 - A. 指在不同空间位置的物料之间的相互混合。
 - B. 指不同停留时间的物料之间的混合。
 - C. 返混使传质推动力降低。
 - D. 凡连续过程都会存在一定程度的返混。
5. 用扩散模型描述反应器性能时, 如果 $1/\text{Pe} \rightarrow \infty$, 则表示该反应器内流动状况相当于 ()
 - A. 平推流
 - B. 全混流
 - C. 二釜串联
 - D. 四釜串联
6. 活塞流反应器和全混流反应器方差分别为 ()
 - A. 0, 0
 - B. 0, t^2
 - C. t^2 , 0
 - D. t^2 , t^2
7. 在填料塔轴向混合特性测定的实验中, 估计模型参数 Pe 的方法是 ()
 - A. 矩量法
 - B. 传递函数法
 - C. 拟合法
 - D. 以上都不是

实验三 双驱动搅拌器测定气液传质系数

一、 实验目的

气液传质系数是设计计算吸收塔的重要数据。工业上应用气液传质设备的场合非常多，而且处理物系又各不相同，加上传质系数很难完全用理论方法计算得到，因此最可靠的方法就是借用实验手段得到。测定气液传质系数的实验设备多种多样，而且都具有各自的优缺点。本实验采用的双驱动搅拌吸收器不但可以测定传质系数，而且可以研究气液传质机理。本实验的目的是通过了解双驱动搅拌吸收器的特点，明瞭该设备的使用场合以及测定气液传质系数的方法，进而对气液传质过程有进一步了解。

二、 实验原理

气液传质过程中由于物系不同，其传质机理可能也不相同，被吸收组分从气相传递到液相的整个过程决定于发生在气液界面两侧的扩散过程以及在液相中的化学反应过程，化学反应又影响组分在液相中的传递。化学反应的条件、结果各不相同，影响组分在液相中传递的程度也不同，通常化学反应是促进了被吸收组分在液相中的传递。或者将这个过程的传质阻力分成气膜阻力与液膜阻力，就需要了解整个传质过程中哪一个是传质的主要阻力，进而采取一定的措施，或者提高某一相的运动速度，或者采用更有效的吸收剂，从而提高传质的速率。

气膜阻力为主的系统、液膜阻力为主的系统或者气膜阻力与液膜阻力相近的系统在实际操作中都会存在，在开发吸收过程中要了解某系统的吸收传质机理必须在实验设备上进行研究。双驱动搅拌吸收器的主要特点是气相与液相搅拌是分别控制的，搅拌速度可以分别调节，所以适应面较宽。可以分别改变气、液相转速测定吸收速率来判断其传质机理，也可以通过改变液相或气相的浓度来测定气膜一侧的传质速率或液膜一侧的传质速率。

测定某条件下的气液传质系数必需采取切实可行的方法测出单位时间单位面积的传质量，并通过操作条件及气液平衡关系求出传质推动力，由此来求得气液传质系数。传质量的计算可以通过测定被吸收组分进搅拌吸收器的量与出吸收器的量之差求得，或是通过测定搅拌吸收器里的吸收液中被吸收组分的起始浓度与最终浓度之差值来确定。

本实验以热碳酸钾吸收二氧化碳作为系统，该系统是一个伴有化学反应的吸收过程：



CO₂ 从气相主体扩散到气液界面，在液相界面与 K₂CO₃ 进行化学反应并扩散到液相主体中去，由于 CO₂ 在 K₂CO₃ 的溶液中的反应为快速反应，使原来液膜控制的过程有所改善。若气膜阻力可以忽略时，吸收速率的公式可写成：

$$N_{CO_2} = \beta K_L (C_A^* - C_{AL}) \quad (2)$$

$$\text{或 } N_{CO_2} = \beta K_G H_{CO_2} (P_A - P_{AL}^*) \quad (3)$$

$$= K (P_A - P_{AL}^*) \quad (4)$$

式中 N_{CO_2} - 单位时间单位面积传递的 CO₂ 量；

β - 增大因子；

K_L - 液相传质系数；

K_G - 气相传质系数；

C_A^* - 气相中 CO₂ 分压的平衡浓度；

C_{AL} - 液相中的 CO₂ 浓度；

H_{CO_2} - CO₂ 的溶解度系数；

P_A - CO₂ 分压，为总压与吸收液面上饱和水蒸气压之差；

P_{AL}^* - 吸收液上 CO₂ 的平衡分压；

K - K₂CO₃ 吸收 CO₂ 的气液传质系数。

实验中以钢瓶装 CO₂ 作气源，经过稳压，控制气体流量、增湿后进入双驱动搅拌吸收器，气体为连续流动，吸收液固定在吸收器内，操作一定的时间后取得各项数据，可计算出 K 值，此为一个平均值。

CO₂ 在整个吸收过程的传质量可用 K₂CO₃ 中的 KHCO₃ 增加量来确定，即可用酸解法来得到，从每毫升吸收液在吸收前后所持有 CO₂ 量的差可以确定 CO₂ 总吸收量（操作方法见实验步骤中的分析方法）。

吸收在 60℃ 下操作，使用 1.2M 的 K₂CO₃ 吸收液，它的平衡分压可用下式计算：

$$P_{CO_2}^* = 1.98 \times 10^8 \times C^{0.4} \left(\frac{f^2}{1-f} \right) \exp \left(\frac{8160}{T} \right) \quad (5)$$

式中 $P_{\text{CO}_2}^*$ - CO_2 平衡分压 [MPa]

C - K_2CO_3 的浓度 [mol/L]

T - 吸收温度 [K]

$$f - \text{转化度 [无因次]} \quad f = \frac{C_{\text{HCO}_3^-}}{2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-}}$$

60℃时热钾碱上水蒸汽分压较大,应从总压中扣除水蒸汽分压后才是界面上 CO_2 的分压。60℃碱液上水蒸汽分压可按下式计算:

$$P_w = 0.017(1 + 0.3 \times f) \quad (6)$$

式中 P_w - 水蒸汽分压 [MPa]

吸收液的起始转化度和终了转化度均可用酸解法求取 (见分析方法)。

为了考察其他物系不同操作条件对吸收速率的影响,可以分别改变气相的搅拌速度与液相的搅拌速度,测得传质系数后进行综合比较,确定系统的传质的情况。

三、 实验装置与流程

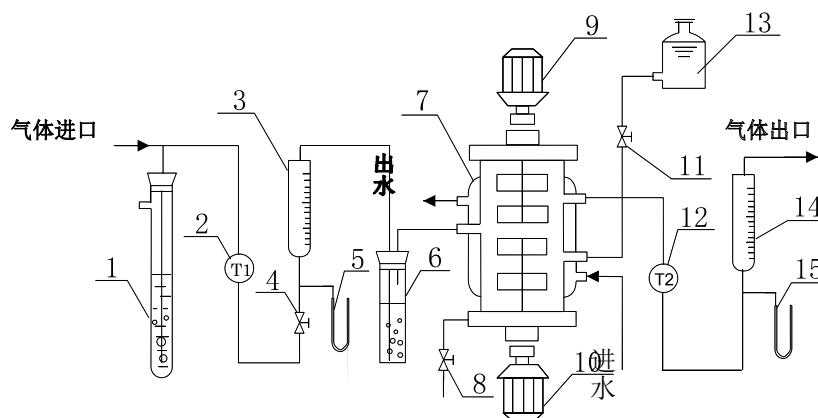


图 2-11 双驱动搅拌器实验流程示意图

1-气体稳压管; 2、12-气体温度计; 3、14-皂膜流量计; 4-气体调节阀;

5、15-压差计; 6-气体增湿器; 7-双驱动搅拌吸收器; 8-吸收液取样阀;

9、10-直流电机; 11-弹簧夹; 13-吸收剂瓶

气体从钢瓶经减压阀送出,经稳压管稳压后由气体调节阀 4 调节适当流量,用皂膜流量计计量后进入水饱和器 6,饱和器放置在超级恒温槽内,双驱动搅拌吸收器 7 的吸收温度也由恒温槽控制,增湿的气体从吸收器中部进入,与吸收液接触后从上部

出口引出，出口气体经另一皂膜流量计后放空。

双驱动搅拌吸收器是一个气液接触界面已知的设备，气相搅拌轴与液相搅拌轴都与各自的磁钢相连接，搅拌浆的转速分别通过可控硅直流调速器调节。吸收器中液面的位置应控制在液相搅拌浆上浆的下缘 1mm 左右，以保证浆叶转动时正好刮在液面上，以达到更新表面的目的。吸收液从吸收剂瓶一次准确加入。

四、 实验步骤及方法

(1) 实验操作步骤

1) 开启总电源。开启超级恒温槽，将恒温水调节到需要的温度。

2) 关闭气体调节阀，开启 CO₂ 钢瓶阀，缓慢开启减压阀，观察稳压管内的鼓泡情况，再开气体调节阀并通过皂膜流量计调节到适当流量，并让 CO₂ 置换装置内的空气。调节气相及液相搅拌转速在指定值附近。

3) 待恒温槽到达所需温度，排代空气置换完全，进入吸收器的气体流量适宜且气体稳压管里有气泡冒出，此时可向吸收器内加吸收液，使吸收剂的液面与液相搅拌器上面一个浆叶的下缘相切。要一次正确加入。液相的转速不能过大，以防液面波动造成实验误差过大。此时记作为吸收过程开始的“零点”。

4) 吸收 2 小时，从吸收液取样阀 8 中迅速放出吸收液，用 250ml 量筒接取，并精确量出吸收液体积。

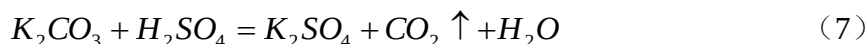
5) 用酸解法分析初始及终了的吸收液中 CO₂ 的含量。

6) 关闭吸收液取样阀门、气体调节阀、CO₂ 减压阀、钢瓶阀，关闭超级恒温槽的电源，使气液相转速回“零”，关闭两个转速表开关，关掉总电源。采取有效措施防止压强计上的水柱倒灌。

(2) 酸解法分析吸收液中 CO₂ 含量。

1) 原理

热钾碱与 H₂SO₄ 的反应放出 CO₂，用量气管测量 CO₂ 体积，即可求出溶液的转化度。反应式为：



2) 仪器与试剂:

- a. 仪器装置, 参考实验“热钾碱溶液吸收 CO₂ 的吸收速率系数的测定”。
- b. 1ml 移液管 1 支, 5ml 移液管 1 支。
- c. 3mol/l 浓度的 H₂SO₄。

3) 分析操作及计量:

准确吸取吸收液 1ml 置于反应瓶的内瓶中, 用 5ml 移液管移 5ml 3mol H₂SO₄ 置于反应瓶的外瓶内, 提高水准瓶, 使液面升至量气管的上刻度处, 塞紧瓶塞, 使其不漏气后, 调整水准瓶的高度, 使水准瓶的液面与量气管内液面相平, 记下量气管的读数 V₁。摇动反应瓶使 H₂SO₄ 与碱液充分混合, 反应完全 (无气泡发生), 再记下量气管的读数 V₂。可计算出吸收液中 CO₂ 含量。

$$\text{溶液中: } V_{\text{CO}_2} (\text{ml} / \text{ml 碱液}) = (V_2 - V_1) \cdot \varphi \quad (9)$$

式中: V_{CO₂} - 每 ml 吸收液含 CO₂ 的 ml 量 [ml / ml]

$$\varphi - \text{校正系数, } \varphi = \frac{273.2}{T} \cdot \frac{(P - P_{\text{H}_2\text{O}})}{101.3}; \quad (10)$$

式中 P - 大气压, (KPa);

T - 酸解时器内 CO₂ 温度, (K);

P_{H₂O} - t °C 时的饱和水蒸气压, (KPa);

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1333 \exp[18.3036 - 3816.44 / (T - 46.13)], (\text{KPa}); \quad (11)$$

溶液转化度可按下式计算:

$$f = \frac{C_f}{C_f^0} - 1 \quad (12)$$

f - 吸收液的转化度。可用来计算吸收液上 CO₂ 的平衡分压与水的饱和蒸汽压。

C_f、C_f⁰ - 吸收后和吸收前 1ml 吸收液酸解后放出的 CO₂ 校正后体积数 (ml)。

五、 实验数据处理

从记录的实验原始数据中逐项计算出单位时间单位面积的 CO₂ 传递量, 换算成摩尔数, 以及从初始及终了吸收液的转化度算出吸收的推动力, 求取平均推动力来计算气液传质系数, 单位为 (mol / S · M² · MPa)。

对在不同的液相转速下取得的 K 值进行综合比较, 并得出结论。

六、 思考题

1. 本实验测定过程中的误差来源是什么？
2. 本实验用纯 CO_2 有什么目的？
3. 气体稳压管的作用是什么？
4. 以下说法错误的是（ ）
 - A. 双驱动搅拌吸收器可以测定传质系数
 - B. 双驱动搅拌吸收器可改变气相转速测定吸收速率
 - C. 双驱动搅拌吸收器可改变液相转速测定吸收速率
 - D. 双驱动搅拌吸收器不能通过改变液相浓度测定气膜一侧的传质速率
5. 热碳酸钾吸收二氧化碳是（ ）
 - A. 物理吸收
 - B. 化学吸收
 - C. 伴有化学反应的物理吸收
 - D. 以下都不是
6. 下面关于吸收的说法中，正确的是（ ）
 - A. 加压有利于吸收
 - B. 减压对吸收有利
 - C. 压力变化对吸收无影响
 - D. 以上都不对
7. 双驱动搅拌器测定气液传质系数的实验中，错误的操作是（ ）
 - A. 用 CO_2 置换装置内的空气。
 - B. 吸收液要一次正确加入。
 - C. 液相转速足够大，使液面发生波动
 - D. 采取有效措施防止压强计上的水柱倒灌。

参 考 文 献

- [1] 戴星，涂晋林等．华东化工学院学报，1986，12(3)：273
- [2] 丁百全，孙杏元等．无机化工专业实验．上海：华东化工学院出版社，1991

实验四 共沸精馏和萃取精馏制无水乙醇

精馏是化工生产中常用的分离方法，它是利用气—液两相的传质和传热达到分离目的，然而在化工生产中常常会遇到欲分离组分之间的相对挥发度接近于 1 或形成共沸物的系统，应用一般的精馏方法分离这类物系或在经济上是不合理的，或在技术上是不可能的。如果向这种溶液中加入一个新组分，通过它对原溶液中各组分的作用，改变原溶液各组分之间的相对挥发度，使之易于分离。像这种既加入能量媒介又加入质量媒介的精馏能取得明显的分离效果。

一、 实验目的

- 1.掌握共沸精馏和萃取精馏的原理和操作方法
- 2.熟悉精馏塔的结构和精馏过程控制,学会根据精馏塔内的温度分布判断塔内的浓度分布。
- 3.学习气相色谱仪的使用方法

二、 精馏装置说明

1. 装置简介

原装置分为共沸精馏设备和萃取精馏设备，各一套，用途单一，为了充分发挥设备的教学能力，我们对分馏头作了改造，使之具有通用性，即可同时进行共沸精馏或同时进行萃取精馏。

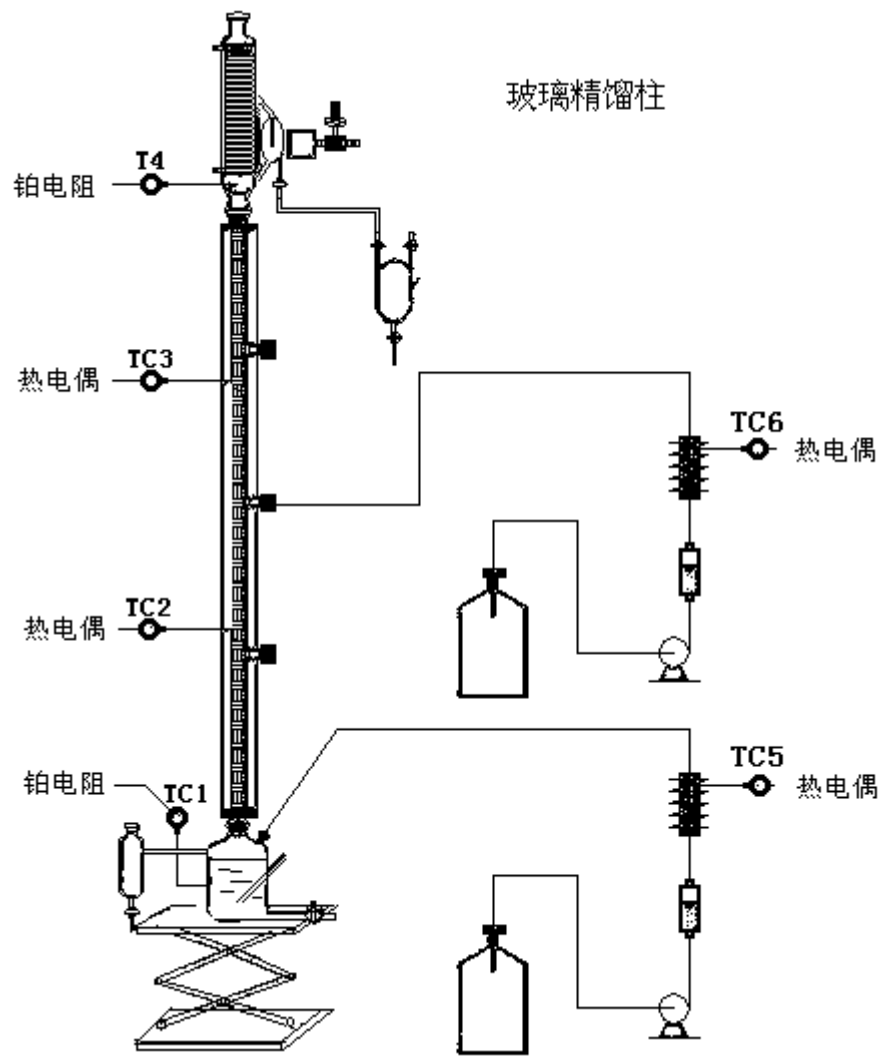
装置由玻璃精馏柱、回流比控制系统、塔釜加热系统、控制系统及进料、出料系统组成。适用于常压下进行石油馏分、醇、醚，以及中药挥发油的精馏，具有分离效率高、操作简单等优点。

塔主体部分用玻璃制造，具有密封严、不泄露、耐高温、耐酸碱腐蚀等特性。为了保证塔内正常的热质传递，塔身采用镀膜电加热保温，塔釜采用仪表自控加热，温度可由仪表或计算机自动控制。

装置可以进行连续精馏或间歇精馏。连续精馏时运用高位槽和出料罐控制塔釜液位；间歇精馏只需撤去高位槽和出料罐即可。塔身设计 3 个进样口，连续精馏时可根据需要任意选择一个加料口，通过改变进料位置来改变设备的反应特性及分离特性。

为保证物料能达到更好的分离效果，塔身采用镀膜加热以利于保持塔身绝热，分两段控制。塔釜用电炉加热，所有加热及保持温度均由仪表设置，并可手动调节加热电流大小。

2. 装置图



3. 装置流程

原料可经蠕动泵加入到塔的顶部或底部，其流量由流量计控制。由于各组分相对挥发度不同，在塔内部不断进行分离，最后轻组分到达塔顶，进入塔顶冷凝器后，被水冷却变成液体，一部分回流塔内，一部分采出，塔顶产品为气体时由顶部采出，两部分的比由回流比控制器控制，回流比范围可在在 1~99 之间设置。连续精馏中，当釜内液体达到一定量时，可通过放液阀将塔釜内的液体放出。如此不断进行，以达

到分离的目的。

为保证反应及分离的顺利进行，全塔分为两部分：精馏段、提馏段，每一段的长度可以变化，精馏段及提馏段均装填 $\Phi 2.5\Theta$ 环不锈钢填料。

装置可用于各种水、有机酸、醇、醚、轻烃、芳烃、石油等不同体系的精馏，但不得用于含 HCL、H₂SO₄ 或 NaOH 等强酸、强碱物系，以免对塔体各磨口，阀件或塔内填料造成损坏。

4. 技术条件及参数

塔径：Ø26mm

塔高：共沸精馏 1400 mm；萃取精馏 1200 mm

填料装填量：400mL

塔釜体积：500 ml（250 ml）

最高使用温度：150℃

最大真空度：750mmHg（ $p_a=760\text{mmHg}$ 下）

塔最大处理量：500 ml/h

三、 装置使用说明

1. 塔体各部分控制

本塔进料可分别由中间和塔釜进料口加入，亦可采用高位槽或泵进料。塔身温度分为上、下两部分进行控制，采用半导体膜进行加热，其控温仪表分别为 TC3、TC2。塔釜有保温装置，液体由电炉加热，其温度由 TC1 进行控制。塔顶有冷却装置，塔顶气相温度可由仪表 T4 读取。原料液进塔前分别经不同预热器预热，温度分别由 TC5 和 TC6 控制。

2. 温度的设置和控制

由于各个加热点的功率不同，故所需的加热参数也不同，为了保证系统控温的准确性，通常在第一次使用时，需对设备进行“自整定”，即由仪表自己找出最佳工作参数，从而提高控制的精确性，具体步骤如下：

① . 如用 E 型热电偶，则设 $S_n=4$ ，如为铂电阻，则设 $S_n=21$ 。

② . 通过调节“ $\wedge$ ”、“ $\vee$ ”键来改变仪表下窗内的数值，该数值即为欲控制的温度

值，也称“设定值”。按“ $\wedge$ ”键，则仪表设定值增加，按“ $\vee$ ”键则仪表设定值减小。如想快速改变十位或百位上的数值，可按一下“ $>$ ”键使小数点移动到要改变的数字后并闪烁，此时每按一下“ $\wedge$ ”键，则设定温度会改变 10 度或 100 度。

③. 设定“ctrl”参数为 2，待数十秒后，仪表面板上的绿灯开始闪亮并且输出(out)红灯闪亮。此后，温度会不断上升或下降，即仪表正在进行自整定，当仪表绿灯熄灭后，表明仪表已找到最佳工作参数。此后，对同一个控制系统，当改变温度设定值时不需要进行自整定操作。

若系统已设置好，学生在实验中不要随意改动。

3. 回流比设置及控制

对于精馏过程，塔顶回流比的大小直接影响到塔的理论板数和塔顶产物的纯度。通常在开始实验时，应保持 15~30 分钟全回流操作，需要的产品纯度越高，回流比应越大，一般较适宜的回流比为 3~10，可根据情况自行决定。本装置由两套回流比控制器和线圈组成，每一个控制器可从 1 秒~99.99 小时进行设置，在仪表柜上标明“回流时间”和“采出时间”，通常时间单位选择“秒”，即将仪表中间的字母置于“S”，如果调节拨码数字使“回流时间”为 5.00 秒，而“采出时间”为 1.00 秒，则该塔的回流比 R 为 5。当回流比控制器开始工作时，可观察到塔头内的摆针有规律的左右摆动，其时间长短为 5: 1，如果摆针不动或吸在了某一边，只需要轻轻挪动线圈的位置即可。

4. 液体进料及控制

用泵控制进料：液体原料可盛在试剂瓶中，将泵的吸入管插入到泵进口，注意调节泵的流量，本塔最大进料量不得超过 6ml/min，超过此值后，将会使塔分离效率降低。实验中如果需要，可上、下改变液体进料口位置。

四、装置操作步骤

1. 检查塔体各部分导线是否连接好,各接口及阀门处是否干净,是否已抹上真空油脂。
2. 检查各测温传感器是否接上(应有 2 支热电偶和 2 支铂电阻),其中 TC2,TC3 应在塔壁上;TC1,TC4 应插入到测温玻璃管内;TC5,TC6 应插入到预热器测温管内。
3. 将控制柜接上电源,打开冷却水,连续操作时,在原料容器或高位槽中加满原料;

间歇操作时，向釜内加入原料。将各个原料液留样，以备色谱分析。

4. 闭合仪表电源开关,此时各仪表开始闪动,并在仪表上窗内显示室温。根据实验需要将各仪表温度调节到指定值,塔釜温度则通常设定为釜内液体的沸点。

5. 当塔顶有蒸汽出现并有液体回流时，保持全回流状态 30 分钟。

6. 将回流比开关闭合并设定适宜的回流比,此时塔头摆针开始有规律的摆动,萃取精馏时，将塔头放液阀打开,使塔头内的液体进入到贮瓶中，共沸精馏时塔头放液阀不必打开。

7. 如果分析后产品纯度或反应程度不能满足实验要求,可以改变各点温度及回流比的值。

实验完毕后可先停止加热,待塔内液体都流入塔釜后再关闭冷却水阀。

8. 更换进料位置：由于塔身各个玻璃磨口尺寸完全相同,只需将其中二个对换即可。

五、常见故障及维修

实验中，如仪器异常应及时报告老师，常见故障的排除方法如下：

1. 总电源闭合,开关不亮,仪表没有电

检查电源线是否已经接线,检查电源插座是否有电,检查开关是否接触良好。

2. 仪表工作正常但显示值不对

检查各温度传感器接线是否开路，检查各温度传感器是否在相应的位置。对热电偶，可从接线处拨开再插一次，如仍然显示偏高，应更换热电偶；对铂电阻，需重新更换。

3. 仪表设置后温度不升高

检查各加热线是否已完全地与加热器连接，检查柜内的各保险是否完好，检查仪表输出红灯是否亮。

4. 仪表设定正常但温度控制不准确

检查仪表工作参数设置是否适宜，也可以设 $\text{ctrl}=2$ ，让仪表重新开始自整定。

5. 回流比开关闭合后摆针不动

首先观察二个回流比控制器的“秒”数是否来回闪动，检查仪表中间是否是字母“S”，检查二个控制器的时间的设定是否过长。用手轻挪动线圈前后左右位置,使摆针摆动。

6. 塔分离效率低

改变塔顶回流比，可适当增大回流比的值，检查 TC2，TC3 两个点的温度是否合适，如塔壁上无液体，则这两个设定值可能过高，应降低保温温度，并适当提高塔釜加热温度。

六、实验部分

（一）.共沸精馏

可用于共沸精馏实验的物系很多，传统习惯上一般采用苯-乙醇-水物系，从 95% 乙醇制备无水乙醇，但用苯做带水剂有两个明显缺点：一是带水慢，实验时间长；二是苯的毒性强，长期接触对人体有很大危害，对学生健康不利。经过实验，我们改用环己烷作带水剂，由 95%乙醇制备无水乙醇，具有带水快，实验时间短；而环己烷的毒性约为苯的毒性的 1/40，不会形成血液中毒。所以，选用环己烷-水-乙醇物系。

1. 实验试剂

95%的乙醇或回收乙醇；环己烷（回收的环己烷中含有少量水和乙醇）。

2. 实验原理

环己烷-乙醇-水系统中可形成四种共沸物(在 760mmHg 下)，如下表：

共沸物	含量 (Wt%)	共沸点 (°C)
乙醇 水 环己烷	17% 7% 76%	62.1
乙醇 环己烷	30.5% 69.5%	64.9
环己烷 水	91.6% 8.4%	68.95
乙醇 水	96% 4%	78.17

前三种共沸物共沸点相近，均较乙醇-水物系的共沸点低，通过精馏使水-环己烷-乙醇以共沸物组成从塔顶分离出来，冷凝液分层后，轻相含有较多的乙醇和苯，从塔顶回流；重相中含有较多的水，留在分水器下部，经过反复分离从而在塔釜得到无水乙醇。

3.实验步骤

①. 称取 100g95%乙醇和 52g 环己烷加入塔釜。

②. 打开冷却水，接通电源，然后打开仪器总开关，并设置各仪表的温度。

本实验塔釜加热温度设置为 71.5℃ 电流为 0.7A；节 2 保温温度为 61.5℃ 左右，电流为 0.7A；节 1 保温温度为 59℃ 左右，电流为 0.6A；塔顶气相温度可不设定。

③. 注意实验过程中，开始保证全回流，以便更多环己烷返回塔釜，带出更多水。

④.发现分水效果不明显时，可不断取塔釜液体，用 GC901T 色谱仪进行分析。如果发现塔釜中水的含量已达到标准而仍含有环己烷时，可从塔顶放回一些液体，或将各点温度调高 3.5~4℃，蒸出乙醇-环己烷的恒沸物。直到检测到乙醇含量达到 99.2% 以上时，方可停止。

⑤.分别收集塔顶的有机相和水相，依次用量筒量出体积，然后混合在一起倒入分液漏斗中，静至一段时间后，用 GC901T 色谱分别进行分析水相和有机相组成。

⑥.依次关上加热开关、总电源开关、冷却水阀门。

⑦.实验结束，将所有仪器洗净,以备下组学生使用。

(二)、萃取精馏

可用于做萃取精馏实验的物系也很多,若选用乙二醇作萃取剂从 95%乙醇制备无水乙醇,具有物料便于输送,毒性小的特点。

1.实验试剂

乙二醇； 95%乙醇

2.实验原理

利用乙醇-水混合物中乙醇和水在溶剂乙二醇中的溶解度差异（水较乙醇的溶解度大）而实现分离,从塔顶得到无水乙醇。

1) 实验步骤

①.称取 95%的乙醇 40g 加入塔釜，另外称取 180g 乙二醇和 95%的乙醇 20g 盛于烧杯中备用。注意将原料液留样,以备色谱分析。

②.打开冷却水阀门，接通电源，然后打开总电源开关、加热开关。

③.设定各检测点的温度、回流比、蠕动泵流量。

塔釜加热温度为 96.3℃，电流 0-0.8A；节 2 保温温度为 80.6℃，电流 0.0-0.8A；节 1 保温温度为 92.5℃，电流 0-0.8A；顶气相温度为 95℃；回流比是 6：1；萃取剂

预热温度设置为 90℃，电流 0-0.8A；萃取剂输送泵转速为 24rpm，物料预热温度设置为 63.5℃，电流 0-0.8A；物料输送泵转速为 5rpm。

④.待塔顶回流稳定时，打开蠕动泵开始进料（乙二醇从上加料口进料，物料从下加料口进料）后，打开萃取剂和物料预热电源。

⑤.过几分钟后，打开回流头，在塔顶收集纯度高的乙醇产品。

⑥.实验过程中塔釜不再沸腾时，即可停止实验。

⑦.实验结束，取样品在色谱上进行分析。

七、 实验报告 and 数据处理

1. 实验名称和实验目的

2. 实验原理和操作过程

3. 数据记录

实验物系:

原料液浓度: 原料液进料温度: 原料液进料流量:

第三组分浓度: 第三组分进料流量:

温度设置和显示

设置项目	塔釜温度℃	节 1 保温温度℃	节 2 保温温度℃	原料预热温度℃	第三组分预热温度℃	塔顶气相温度℃
设置值						
显示值						

加热电流显示

加热项目	塔 釜	节 1	节 2	原料液	第三组分
显示电流(A)					

操作回流比:

回流时间:

采出时间:

塔顶产品组成:

塔底产品组成:

4. 实验数据处理:

5. 实验结果讨论

分析产品纯度时使用 GC-910T 型气相色谱仪

GC910T 型气相色谱仪使用说明如下：

1. 概述

GC—910T 型气相色谱仪（简称 GC910T）是高性能单检测器型实验室分析仪器，具有高稳定性的热导检测器(TCD)。仪器是基于气相色谱法原理设计制造，具有结构合理、操作简单、灵敏度高、稳定性好、维修方便等特点。

仪器在工作时需通一种载气（一般为氢气或氮气或氩气），即为流动相。色谱分离柱中填充物或表面涂复的高分子有机化合物为固定相，被分析的混合物各组份就是在两相之间进行反复多次的分配或根据填充吸附剂对各组份的吸附能力的差别来达到分离的。经过分离的单一组份逐一进入检测器转化成相应的电讯号并记录下来，从而可以定性定量。

仪器上可以配备不同的进样装置：平面六通阀、汽化室、裂解器，可以分析气体、液体和固体样品。样品进样时用微量注射器取样（10 μ l），然后将液体打入标号为 1 的汽化室进样口内（极性柱），用微量注射器时，要注意进样 30~40 次后，必须及时更换汽化室进样口的硅胶垫，更换时必须注意先把热导池电流关掉。进样时速度要快并且进样前需将标样打入，测出其保留时间，以便以后能更好地分析样品。测得水的保留时间为 0.9min 左右，乙醇的保留时间为 1.1min 左右，苯的保留时间为 5.2min 左右。

在双气路流程中，由于两个不同汽化室进样口进样柱极性相反，所以记录仪表上得到的色谱峰是相反方向，只要拨动热导池恒流源背部正反相组子开关即可将色谱峰倒向。只要基线位置处于记录仪零点，正反倒向时，基线位置不变。

分析样品时，要等出峰时间超过了样品成分中最迟保留时间，方可停止或放弃采集。进不同样时要用丙酮清洗进样器。本仪器可对各种气体及沸点在 350℃以下的有机混合物进行常量和半微量分析。

2. 仪器正常工作条件

①.环境温度：5~35℃。

②.相对湿度：不大于 85%。

③.工作环境：室内无腐蚀性气体，氢气瓶应远离火种，不得有强烈震动和影响工作的强磁场存在。

④.供电电源：电压 220V $\pm$ 10%，频率 50Hz $\pm$ 1Hz。

⑤.氢气、载气纯度：不低于 99.99%。

3. 技术性能

①.热导池：灵敏度 S 值 $\geq 2500\text{mv.ml/mg}$ （苯）。

②.稳定性：基线漂移 $\leq 50\text{uv}/0.5\text{h}$ ，噪声 $\leq 10\text{uv}$ 。

③.温度控制： $50\sim 300\pm 2^\circ\text{C}$ 。

④.主机尺寸： $330\times 440\times 320\text{mm}$ 。

⑤.电功率： $\leq 1000\text{W}$ 。

⑥.色谱柱柱号：

4. 工作原理

载气（ H_2 ）自气瓶（或超纯氢气发生器）通过减压阀流出，经过净化管干燥脱氧等处理后，从载气入口接头进入仪器，先后经稳压阀、三通（或四通）接头、针形阀（或稳流阀）、压力表，以稳定的流速进汽化室，液体试样用微量注射器注入汽化室后被汽化成气体样品，进色谱柱分离，然后载气把分离了的组份逐一带进热导检测器，由于进入热导池各组份的热导系数与载气不同，使热导池中钨铼丝热导元件的原来热平衡状态发生了变化，从而导致由钨铼丝热导元件所组成的电桥线路产生与组份浓度成比例的输出信号，并由记录仪或色谱数据处理机直接记录，选择一定的方法就可以进行定性、定量分析。气体进样可采用平面六通阀注入气路系统。

5. 仪器操作及注意事项

①.打开色谱时，先打开氢气钢瓶总阀开关（压力显示为 10MPa ），然后打开减压开关（压力显示为 0.04MP ），即给色谱通气。注意，在长期停机后重新启动操作时，应先通载气 15 分钟以上，然后进行检测器通电，以保证热导元件不被氧化或烧坏，同时用皂膜流量计测量载气流量并使其相同。调节载气调节 1、2 压力表旋钮使其压力都为 0.05MPa 。

②.启动时先按下色谱仪的总电源开关，随即打开温度控制的三路组子开关，然后设设置柱箱、汽化室和检测器的工作温度。柱箱温度为 170°C ，汽化室温度为 200°C ，检测器温度为 205°C 。

③.然后打开热导池恒流源电源开关，打开电流开关调节电流表电流，使其显示值为 175mA 。

④.待仪器通气通电后 $0.5\sim 1$ 小时后，打开和接通色谱数据处理机（电脑）。根据被分析对象对检测灵敏度的要求，将记录仪置于 $1\sim 10\text{mv}$ 量程，热导池恒流源面板上

衰减为 1/4，待基线稳定后即可进样分析。

⑤.液体进样时先要用丙酮溶液清洗进样器，最好多进几次样品。

⑥.仪器使用完毕后关机时，先关掉电流开关，然后关掉三路组子开关，在连续通气的环境下使柱箱和检测器温度降到 70℃ 以下，才能关掉气源。否则影响色谱柱和检测器的寿命。

⑦.在仪器进样分析使用一定数量后，由于色谱柱（不管填充柱还是毛细柱）内积累吸附了一些水分或其他物质，会影响柱效和基线稳定性，就必须对色谱柱进行活化处理，长期停用的柱子，在重新使用前也必须活化处理。

⑧.微型 TCD 池室体积小，载气流速不必很大，一般 10~20ml/min 即可，在使用毛细柱时，通过毛细柱的流量仅 1~3ml/min（在氢气载气下采用大口径毛细柱时，柱流量也可达 10ml/min），所以必须在毛细柱出口处加上尾吹气，尾吹气流量一般 8~18ml/min。必须指出的是：在绝大部分 FID 毛细柱系统中，尾吹气可以提高检测灵敏度。而微型 TCD 毛细柱系统中，尾吹气稀释了柱后流出组分浓度，从而降低检测灵敏度，所以在保证正常工作和保证柱效的情况下，尾吹气流量应尽可能小些为好。大口径毛细柱是与微型 TCD 最佳配用的柱型。将发挥毛细柱和 TCD 所固有的优点。尾吹气流量可用压力表来表示。

八、思考题

1. 选择共沸剂的依据时什么？

2. 如何估算萃取精馏乙醇的回收率？

3. 比较萃取精馏与恒沸精馏的差异。

4. 共沸精馏制无水乙醇实验中，带水剂选用（ ）

A. 苯 B. 煤油 C. 丙酮 D. 环己烷

5. 共沸精馏制无水乙醇实验的如下说法中，错误的是（ ）

A. 进料量过大将会使塔分离效率降低。

B. 在开始实验时，应保持 15~30 分钟全回流操作。

C. 回流比越大，产品纯度越高。

D. 从塔顶得到无水乙醇。

6. 萃取精馏制无水乙醇实验中，萃取剂选用（ ）

A. 乙二醇 B. 甲醇 C. 丙酮 D. 环己烷

7. 萃取精馏制无水乙醇实验的如下说法中，错误的是（ ）
- A. 当塔顶有蒸汽出现并有液体回流时，保持全回流状态 30 分钟。
 - B. 进料量过大将会使塔分离效率降低。
 - C. 在塔釜得到无水乙醇。
 - D. 增大回流比可提高分离效率。

实验五 液膜分离法脱除废水中的污染物

一、 实验目的

- (1) 掌握液膜分离技术的操作过程。
- (2) 了解两种不同的液膜传质机理。
- (3) 用液膜分离技术脱除废水中的污染物。

二、 实验原理

液膜分离技术是近三十年来开发的技术，集萃取与反萃取于一个过程中，可以分离浓度比较低的液相体系。此技术已在湿法冶金提取稀土金属、石油化工、生物制品，三废处理等领域得到应用。

液膜分离是将第三种液体展成膜状以分隔另外两相液体，由于液膜的选择性透过，故第一种液体（料液）中的某些成分透过液膜进入第二种液体（接受相），然后将三相各自分开，实现料液中组分的分离。

所谓液膜，即是分隔两液相的第三种液体，它与其他被分隔的两种液体必须完全不互溶或溶解度很小。因此，根据被处理料液为水溶性或油溶性可分别选择油或水溶液作为液膜。根据液膜的形状，可分为乳状液膜和支撑型液膜，本实验为乳状液膜分离醋酸-水溶液。

由于处理的是醋酸废水溶液体系，所以可选用与之不互溶的油性液膜，并选用 NaOH 水溶液作为接受相。这样，先将液膜相与接受相（也称内相）在一定条件下乳化，使之成为稳定的油包水（W/O）型乳状液，然后将此乳状液分散于含醋酸的水溶液中（此处称作为外相）。这样，外相中醋酸以一定的方式透过液膜向内相迁移，并与内相 NaOH 反应生成 NaAc 而被保留在内相，然后乳液与外相分离，经过破乳，得到内相中高浓度的 NaAc ，而液膜则可以重复使用。

为了制备稳定的乳状液膜，需要在膜中加入乳化剂，乳化剂的选择可以根据亲水亲油平衡值(HLB)来决定，一般对于 W/O 型乳状液，选择 HLB 值为 3-6 的乳化剂。有时，为了提高液膜强度，也可在膜相中加入一些膜增强剂（一般粘度较高的液体）。

溶质透过液膜的迁移过程，可以根据膜相中是否加入流动载体而分为促进迁移 I 型或促进迁移 II 型传质。

促进迁移 I 型传质，是利用液膜本身对溶质有一定的溶解度，选择性地传递溶质（见图 2-36）。

促进迁移 II 型传质，是在液膜中加入一定的流动载体（通常为此溶质的萃取剂），选择性地与溶质在界面处形成络合物，然后此络合物在浓度梯度的作用下向内相扩散，至内相界面处被内相试剂解络（反萃），解离出溶质载体，溶质进入内相而载体则扩散至外相界面处再与溶质络合。这种形式，更大地提高了液膜的选择性及应用范围（见图 2-37）。

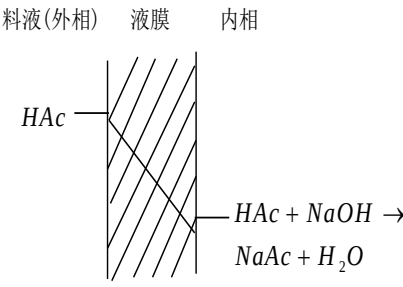


图 2 - 36 促进迁移 I 型传质示意图

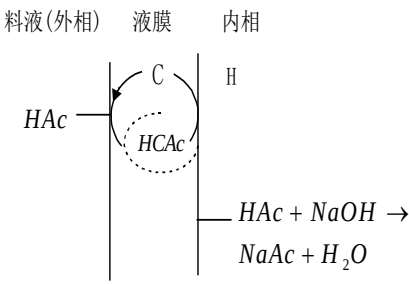


图 2 - 37 促进迁移 II 型传质示意图

综合上述两种传质机理，可以看出，液膜传质过程实际上相当于萃取与反萃取两步过程同时进行：液膜将料液中的溶质萃入膜相，然后扩散至内相界面处，被内相试剂反萃至内相（接受相）。因此，萃取过程中的一些操作条件（如相比等）在此也同样影响液膜传质速率。

三、 实验装置与流程

实验装置主要包括：可控硅直流调速搅拌器二套；标准搅拌釜两只，小的为制乳时用，大的进行传质实验；砂芯漏斗两只，用于液膜的破乳。

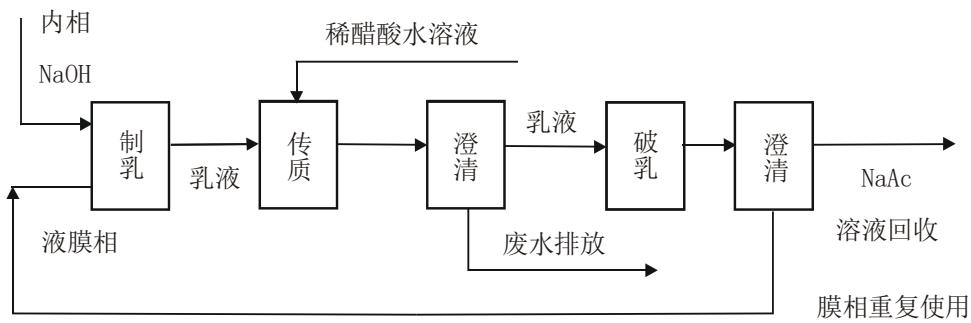


图 2 - 38 乳状液膜分离过程示意图

液膜分离的工艺流程如图 2 - 38 所示。

四、 实验步骤及方法

(1) 实验步骤

本实验为乳状液膜法脱除水溶液中的醋酸，首先需制备液膜。

液膜组成已于实验前配好，分别为以下两种液膜：

液膜 1#，组成：煤油 95%，乳化剂 E644，5%

液膜 2#，组成：煤油 90%，乳化剂 E644，5%，TBP（载体），5%。

内相用 2M 的 NaOH 水溶液。采用 HAc 水溶液作为料液进行传质试验，外相 HAc 的初始浓度在实验时测定。

具体步骤如下：

① 在制乳搅拌釜中先加入液膜 1# 70ml，然后在 1600rpm 的转速下滴加内相 NaOH 水溶液 70ml（约 1 分钟加完），在此转速下搅拌 15 分钟，待成稳定乳状液后停止搅拌，待用。

② 在传质釜中加入待处理的料液 450ml，在约 400rpm 的搅拌速度下加入上述乳液 90ml，进行传质实验，在一定时间下取少量料液进行分析，测定外相 HAc 浓度随时间的变化（取样时间为 2、5、8、12、16、20、25 分钟），并作出外相 HAc 浓度与时间的关系曲线。待外相中所有 HAc 均进入内相后，停止搅拌。放出釜中液体，洗净待用。

③ 在传质釜中加入 450ml 料液，在搅拌下（与②同样转速）加入小釜中剩余的乳状液（应计量），重复步骤 2。

④ 比较②，③的实验结果，说明在不同处理比（料液（V）/ 乳液（V））下传质速率的差别，并分析其原因。

⑤ 用液膜 2# 膜相，重复上述步骤①-④。注意，两次传质的乳液量应分别与②、③步的用量相同。

⑥ 分析比较不同液膜组成的传质速率，并分析其原因。

⑦ 收集经沉降澄清后的上层乳液，采用砂芯漏斗抽滤破乳，破乳得到的膜相返回至制乳工序，内相 NaAc 进一步精制回收。

(2) 分析方法

本实验采用酸碱滴定法测定外相中 HAc 浓度，以酚酞作为指示剂显示滴定终点。

五、实验数据处理

(1) 外相中 HAc 浓度 C_{HAc}

$$C_{HAc} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HAc}}$$

式中： C_{NaOH} - 标准 $NaOH$ 溶液的浓度 (M)

V_{NaOH} - 标准 $NaOH$ 溶液滴定 ml 数 (ml)

V_{HA} - 外相料液取样量 (ml)

(2) 醋酸脱除率

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中： C 代表外相 HAc 浓度，下标 0, t, 分别代表初始及瞬时值。

六、思考题

1. 液膜分离中乳化剂的作用是什么？其选择依据是什么？
2. 液膜分离操作主要有哪几步？各步的作用是什么？
3. 以下关于液膜分离的说法中，错误的是（ ）
 - A. 液膜分离技术集萃取与反萃取于一个过程中，可以分离浓度比较低的液相体系。
 - B. 液膜是分隔两液相的第三种液体，它与其他被分隔的两种液体必须完全不互溶或溶解度很小。
 - C. 液膜传质过程实际上相当于萃取与反萃取两步过程同时进行。
 - D. 液膜分离法脱除废水中污染物的实验中，以支撑型液膜分离醋酸 - 水溶液。
4. 如何提高乳状液膜的稳定性？
5. 如何提高乳状液膜传质的分离效果？
6. 以下关于液膜分离的说法中，错误的是（ ）
 - A. 为了制备稳定的乳状液膜，需要在膜中加入乳化剂
 - B. 为了提高液膜强度，也可在膜相中加入一些膜增强剂（一般粘度较高的液体）。
 - C. 促进迁移 II 型传质，是利用液膜本身对溶质有一定的溶解度，选择性地传递溶质。

D. 处理醋酸废水体系，选用 NaOH 水溶液作为接受相。

参 考 文 献

- [1] R P Cahn and N N Li . Sep Sci, 1974
- [2] E S Matulevicius and N N Li . Sep Purif. Methods, 1975
- [3] W S Ho, T A Hatton .et al, AIChE J, 1982
- [4] 张瑞华 . 液膜分离技术 . 江西人民出版社, 1983

实验六 乙苯脱氢制苯乙烯

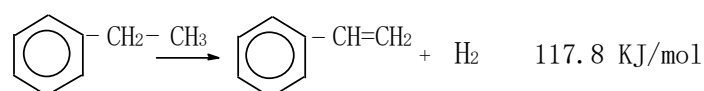
一、 实验目的

- (1) 了解以乙苯为原料，氧化铁系为催化剂，在固定床单管反应器中制备苯乙烯的过程。
- (2) 学会稳定工艺操作条件的方法。

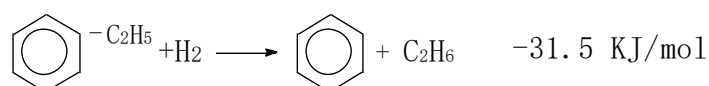
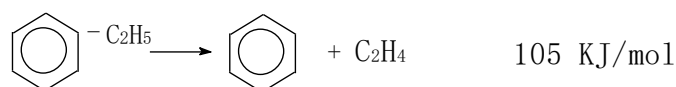
二、 实验原理

1. 本实验的主副反应

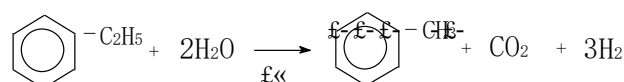
主反应：



副反应：



在水蒸汽存在的条件下，还可能发生下列反应：



此外还有芳烃脱氢缩合及苯乙烯聚合生成焦油和焦等。这些连串副反应的发生不仅使反应的选择性下降，而且极易使催化剂表面结焦进而活性下降。

2. 影响本反应的因素

1) 温度的影响

乙苯脱氢反应为吸热反应， $\Delta H^0 > 0$ ，从平衡常数与温度的关系式

$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$ 可知，提高温度可增大平衡常数，从而提高脱氢反应的平衡转化率。

但是温度过高副反应增加，使苯乙烯选择性下降， 能耗增大，设备材质要求增加，故应控制适宜的反应温度。本实验的反应温度为：540～600℃。

2) 压力的影响

乙苯脱氢为体积增加的反应，从平衡常数与压力的关系式 $K_p = K_n \left(\frac{P_{\text{总}}}{\sum n_i} \right)^{\Delta\gamma}$ 可知，当 $\Delta\gamma > 0$ 时，降低总压 $P_{\text{总}}$ 可使 K_n 增大，从而增加了反应的平衡转化率，故降低压力有利于平衡向脱氢方向移动。本实验加水蒸汽的目的是降低乙苯的分压，以提高平衡转化率。较适宜的水蒸汽用量为：水：乙苯=1.5:1（体积比）=8:1（摩尔比）。

3) 空速的影响

乙苯脱氢反应系统中有平衡副反应和连串副反应，随着接触时间的增加，副反应也增加，苯乙烯的选择性可能下降，适宜的空速与催化剂的活性及反应温度有关，本实验乙苯的液空速以 0.6h^{-1} 为宜。

3. 催化剂

本实验采用氧化铁系催化剂其组成为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{K}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ 。

三、 实验装置及流程

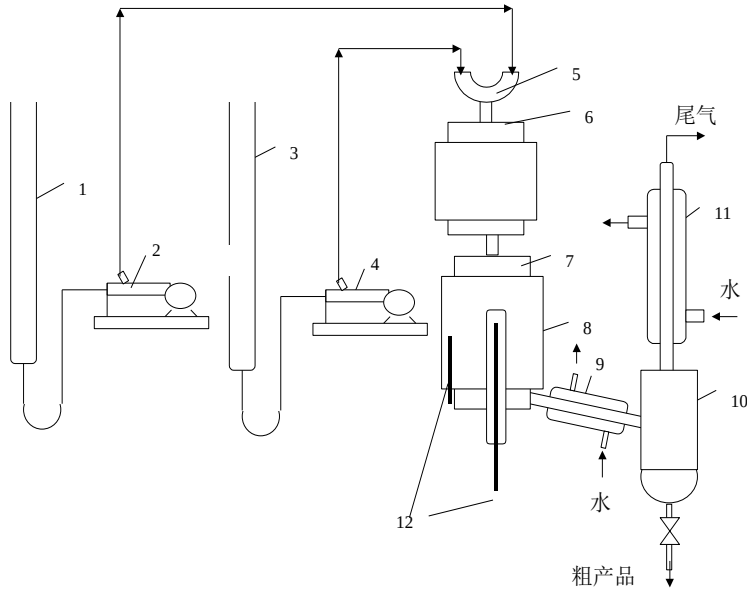


图 2-52 乙苯脱氢制苯乙烯工艺实验流程图

1-乙苯计量管；2、4-加料泵；3-水计量管；5-混合器；
6-汽化器；7-反应器；8-电热夹套；9、11-冷凝器；
10-分离器；12-热电偶

见图 2 - 52。

四、 实验步骤与方法

1. 反应条件控制:

汽化温度 300℃，脱氢反应温度 540~600℃，水:乙苯=1.5:1(体积比)，相当于乙苯加料 0.5 毫升/分，蒸馏水 0.75 毫升/分(50 毫升催化剂)

2. 操作步骤

- 1) 了解并熟悉实验装置及流程，搞清物料走向及加料、出料方法。
- 2) 接通电源，使汽化器、反应器分别逐步升温至预定的温度，同时打开冷却水。
- 3) 分别校正蒸馏水和乙苯的流量(0.75 毫升/分和 0.5 毫升/分)
- 4) 当汽化器温度达到 300℃后，反应器温度达 400℃左右开始加入已校正好流量的蒸馏水。当反应温度升至 500℃左右，加入已校正好流量的乙苯，继续升温至 540℃使之稳定半小时。
- 5) 反应开始每隔 10~20 分钟取一次数据，每个温度至少取两个数据，粗产品从分离器中放入量筒内。然后用分液漏斗分去水层，称出烃层液重量。
- 6) 取少量烃层液样品，用气相色谱分析其组成，并计算出各组分的百分含量。
- 7) 反应结束后，停止加乙苯。反应温度维持在 500℃左右，继续通水蒸汽，进行催化剂的清焦再生，约半小时后停止通水，并降温。

3. 实验记录及计算

1) 原始记录

时间	温度, °C		原料流量, ml/10~20 分						粗产品, g		尾气
	汽化器	反应器	乙 苯			水			烃层液	水 层	
			始	终		始	终				

2) 粗产品分析结果

反应温度 ℃	乙苯加入量 (g)	粗 产 品							
		苯		甲苯		乙苯		苯乙烯	
		含量%	重 (g)	含量%	重 (g)	含量%	重 (g)	含量%	重 (g)

3) 计算结果

乙苯的转化率:
$$\alpha = \frac{RF}{FF} \times 100\%$$

苯乙烯的选择性:
$$S = \frac{P}{RF} \times 100\%$$

苯乙烯的收率:
$$Y = \alpha \cdot S \times 100\%$$

五、 结果与讨论

对以上的实验数据进行处理, 分别将转化率、选择性及收率对反应温度作出图表, 找出最适宜的反应温度区域, 并对所得实验结果进行讨论。

(包括曲线图趋势的合理性, 误差分析, 成败原因等)

六、 符号说明

ΔH_{298}^0 - 298K 下标准热焓, KJ/mol;

K_p, K_n - 平衡常数;

n_i - i 组分的摩尔数;

$P_{\text{总}}$ - 压力, Pa;

R - 气体常数;

T - 温度, K;

$\Delta \gamma$ - 反应前后摩尔数变化;

α - 原料的转化率 %;

S - 目的产物的选择性 %;

Y - 目的产物的收率 %;

RF - 消耗的原料量, g;

FF - 原料加入量, g;

P - 目的产物的量, g。

七、 思考题

- 乙苯脱氢生成苯乙烯反应是 ()
A. 体积增大的放热反应
B. 体积减小的放热反应
C. 体积增大的吸热反应
D. 体积减小的吸热反应
- 乙苯脱氢反应在 () 下进行
A. 高温低压
B. 高温高压
C. 低温低压
D. 低温高压
- 下面哪种物质不是乙苯脱氢反应的副产物 ()
A. 甲苯
B. 甲醇
C. 苯
D. 乙烷
- 乙苯脱氢制苯乙烯工艺中, 加入水蒸气不是为了 ()
A. 提高乙苯的平衡转化率
B. 加快反应速率
C. 提供反应所需热量
D. 抑制催化剂表面结焦
- 贮存苯乙烯的要求是 ()
A. 无水、无铁锈, 加阻聚剂, 环境温度低, 保存期短
B. 无水、无铁锈, 不加阻聚剂, 环境温度低, 保存期短
C. 无水、无铁锈, 加阻聚剂, 环境温度高, 保存期短
D. 无水、无铁锈, 加阻聚剂, 环境温度低, 保存期长
- 分析乙苯脱氢反应液体产物的方法是 ()
A. 气相色谱法
B. 液相色谱法
C. 离子色谱法
D. 原子吸收法
- 乙苯脱氢反应的催化剂不包含下面哪种物质 ()
A. Fe_2O_3
B. K_2O
C. MgO
D. CuO
- 乙苯脱氢制苯乙烯实验的反应温度为 ()
A. $440\sim 480^\circ\text{C}$
B. $500\sim 540^\circ\text{C}$
C. $540\sim 600^\circ\text{C}$
D. $600\sim 640^\circ\text{C}$

参 考 文 献

- [1] 吴指南主编 . 基本有机化工工艺学 . 北京: 化学工业出版社, 1990
- [2] Kirk-Othmer . Encyclopedia of chemical Technology, 3rd ed ,Vol.4 Vol.21
- [3] 安东新午等 . 石油化学工业手册 . 北京: 化学工业出版社, 1966

实验七 反应精馏制乙酸乙酯

反应精馏是精馏技术中的一个特殊领域。在化工生产中将反应和分离结合成一个过程的设想，导致产生了反应精馏技术。目前，反应精馏已经成为提高分离效率而将反应与精馏相结合的一种分离操作；也是为了提高反应转化率而借助于精馏分离手段的一种反应过程。

反应精馏的主要优点是：**1**由于反应产物一旦生成即从反应区移出，因此对若干可逆和复杂反应来说，可以提高反应的转化率和选择性；**2**因为产物随时可以从反应区移出，故反应区内反应物的浓度较高，从而增加了反应速度，提高了生产能力；**3**由于利用了反应热，节省分离所需的能量；**4**由于将反应器和精馏塔合成一个设备，节省设备投资；**5**对于某些难分离的物系，可以利用反应精馏来获得较纯的产品。

反应精馏在工业上应用是很广泛的，例如酯化、酯交换、皂化、胺化、水解、异构化、烃化、卤化、脱水、乙酰化和硝化等反应。可以作为反应精馏实验的物系很多，由甲醇和甲醛反应制甲缩醛是仪器生产单位推荐的实验内容，反应温度低，操作方便，但甲醇、甲醛、甲缩醛的挥发度高，刺激性强，毒性大，闪点低，易燃易爆。我们改用乙醇和乙酸催化反应制乙酸乙酯，具有转化率高，毒性小，操作比较安全的特点，比较适合学生实验。

一、 实验目的

- 1.了解反应精馏工艺过程的特点。
- 2.掌握反应精馏装置的操作控制方法,学会通过观察塔内温度分布,判断塔内的浓度分布,采取正确的调控方法。
- 3.学习用正交设计的方法设计合理的实验方案,进行工艺条件的优选。

二、 实验装置与流程

实验以乙醇和乙酸为原料，在硫酸的催化作用下合成乙酸乙酯。实验中使用计量泵恒定进料，用时间分配器调节和控制塔顶的回流和出料，用仪表显示塔内各点的温度。通过该实验，可以了解反应精馏工艺过程的特点。

- 1.反应精馏塔:精馏塔由玻璃制成，塔的内径 30mm，自上而下分别为：塔顶冷凝

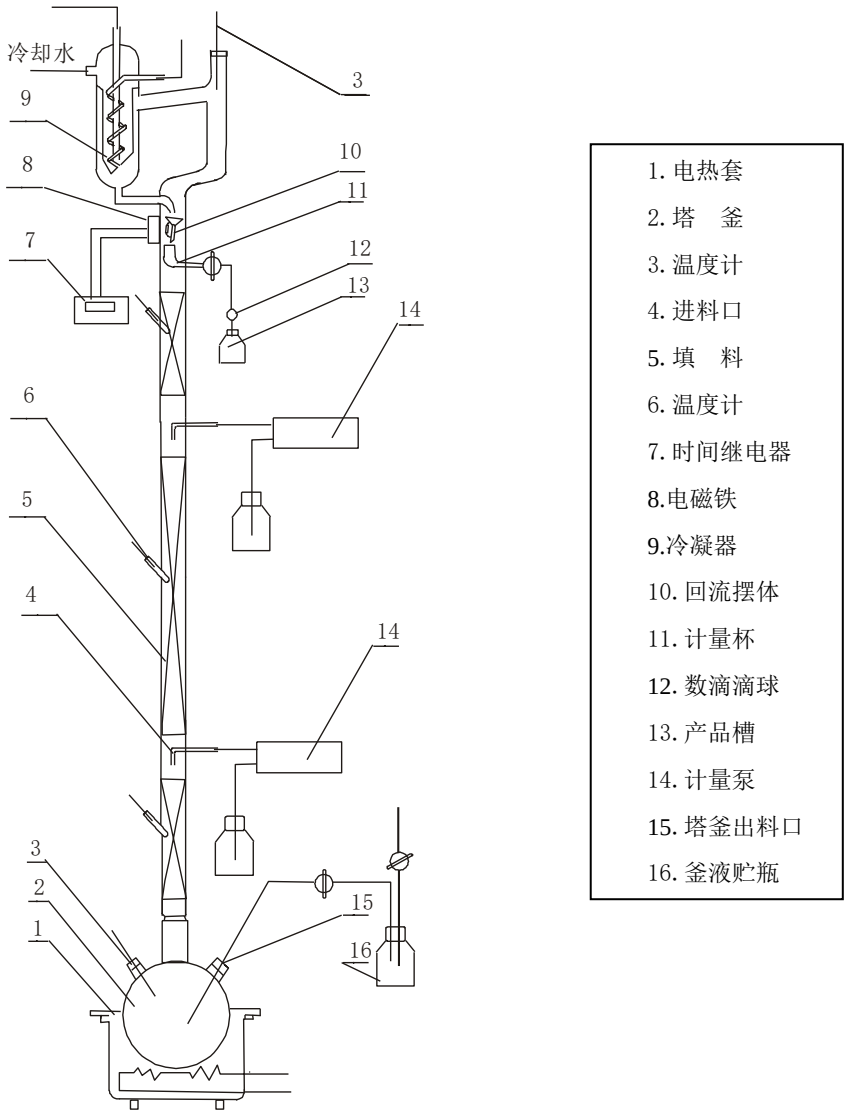
器、精馏段、提馏段、塔釜、电加热套。塔釜为 2000ml 的三口烧瓶，用调压电热套加热。塔顶回流和采出量的比例通过时间分配器和电磁摆针控制。全塔自上而下共设 5 个测温点，温度由仪表显示。

2.蠕动计量泵：该泵可通过调节电机转速来控制原料的加入量。该设备上配置 2 台蠕动泵，一台进乙醇，一台进乙酸与催化剂的混合溶液。

3.AL708T 温度显示仪：用 4 台温度显示仪显示塔顶、精馏段、反应段、提馏段内的真实温度。

4.MDD-6 智能手操器：用 1 台智能手操器显示塔釜的温度并控制塔釜电加热器的电压。

5. HB48 智能双数显计测器：用于控制塔顶的回流与采出量。

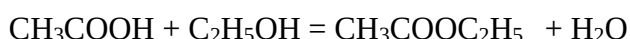


反应精馏实验装置图

- 6.测温元件：Pt-100 热电阻 5 个。
- 7.HY 系列电热套：2000ml，200V，1 个。
- 8.升降台：1 个。
- 9.实验台：将实验仪表与精馏塔组装在一起。

三、试验原理

本实验以乙醇与乙酸酯化生产乙酸乙酯的反应为对象进行反应精馏工艺的研究。
合成乙酸乙酯的反应为：



该反应是在酸催化条件下进行的可逆反应，受平衡转化率的限制，随着产物的浓度增大使反应无法继续向右进行，若采用传统的先反应后分离的方法，在醇酸比 1：1 时的平衡转化率只有 2/3，而且大量未反应的乙醇和乙酸给后续的分离造成困难，如果采用反应精馏的方法则可有效的克服平衡转化率这一热力学障碍。该反应物系中各个组分相对挥发度的大小次序为： $\alpha_{\text{乙酸乙酯}} > \alpha_{\text{乙醇}} > \alpha_{\text{乙酸}} > \alpha_{\text{水}}$ 。由于产物乙酸乙酯具有最大的相对挥发度,利用精馏作用可将其不断的从塔顶分离出去,促使平衡向生成产物的方向移动,大幅度的提高了原料的平衡转化率,若原料配比控制合理,甚至可达到或接近平衡转化率；塔顶产品组成成分两种情况：当乙醇过量时，在常压下组成为：水 9.0%（mol）-乙醇 8.4%-乙酸乙酯 82.%的三元恒沸物,恒沸点温度 70.23℃,且随压力降低乙酸乙酯浓度升高；当乙醇量不足时，塔顶组成为：水 8.47%(wt)-乙酸乙酯 91.53%的二元恒沸物,恒沸点温度为 70.38℃。塔釜出料为少量未反应的乙酸，醇以及进料和反应生成的水。

采用反应精馏还有以下优点：（1）在合理的工艺条件下，从塔顶获得的乙酸乙酯产品纯度高。（2）反应和分离在同一个设备中进行，可节省设备费用和操作费用。（3）反应热直接用于精馏过程，可降低能耗。（4）由于精馏的提浓作用，对原料乙醇的浓度要求降低。

四、利用正交设计方法优选工艺条件

本实验以乙醇与乙酸酯化合成乙酸乙酯的反应为对象进行反应精馏技术条件的研究。可以选择醇酸比、催化剂浓度、回流比等为考察因素，以塔顶产品的纯度和采出率为考察目标，运用正交设计方法优选出最适宜工艺条件。

建议实验中各因素水平变化的范围是：

乙醇与乙酸进料（摩尔比）1.0：1.2~1.2：1.0； 催化剂质量百分浓度 1~3%（wt）；
回流比 3~10。固定加料流率为：乙醇泵流量：1.40ml/min(90n) ； 乙酸泵流量：
3.97ml/min(190n)。

建议实验中试剂的浓度采用：

乙醇：95%； 乙酸：23.59%（mol），即 100ml(乙酸)+100ml(水)+浓硫酸 1.5~4.5ml。
实验开始时，必须先向塔釜中加入一定量的乙酸水溶液，才能对塔釜加热，塔釜乙酸浓度：
23.59%（mol），即 100ml(乙酸)+100ml(水)+浓硫酸 1~3ml

在以上实验条件范围内，塔顶乙酸乙酯的质量浓度可在 82%—91%左右。

五、实验方法与步骤

（一）实验前准备

- 1.按需要准备各种试剂。检查精馏塔进出料系统管线上的阀门开闭状态是否正常。
- 2.向塔釜加入 200ml，约 23.19%（mol）的乙酸水溶液，并加入 1%（wt）的硫酸为催化剂。
- 3.调节计量泵，分别标定原料乙醇和乙酸的进料流量。

（二）操作步骤

- 1). 预先将催化剂硫酸按规定的浓度配入乙酸原料中。
- 2). 乙酸由反应段的上端加入，乙醇由反应段的下端加入，进料速率由计量泵控制。
- 3). 回流比通过时间分配器设定，要求采出时间 ≥ 3 秒，以减小摆针晃动的影响。
- 4). 进料泵的流量应现场标定。
- 5). 开车时，必须先开冷却水，后开塔釜加热电源。停车时则先关塔釜加热电源，最后关闭冷却水。

（三）原料和产品用气相色谱仪分析

1、气相色谱分析条件

检测器：热导池；

载气：H₂气

载气流速：20—40ml/min 色谱柱：柱长，2 米；改性有机担体；
柱前压：0.02—0.03 柱温：200℃，进样器温度>200℃，检测器
温度 205℃；温度条件仅供参考,可调低。
工作电流：150mA； 衰减比：1/1
进样量：1-2 微升； 色谱处理文件：采用峰面积归一法；
各组分的校正因子：水 0.55，乙醇 0.64，乙酸乙酯 0.79
各组分的出峰时间：（水 0.7—1min 左右，醇 1.2—1.9min 左右，乙酸乙酯
2.6—2.9min 左右。

2、GC910T 型气相色谱仪使用请认真阅读说明书

六、实验数据记录

- 1).记录原料浓度及加料流率。
- 2).塔釜温度（℃）、提馏段温度（℃）、反应段温度（℃）、精馏段温度（℃）、塔顶温度（℃）等随时间变化的数据。
- 3).实验操作步 和实验现象。

七、思考题

1. 哪些可逆反应可以用反应精馏技术提高平衡转化率？
2. 在实验中如何确定乙酸和乙醇的加料位置？为什么硫酸要与乙酸一同加入？进料的体积流量如何确定？
3. 实验中塔内各段的温度分布主要由哪些因素决定？
4. 怎样改变色谱分析条件，才能使分析的峰形最好？结合自己分析的图形说明。
5. 反应精馏的原料转化率和收率受那些因素影响？如何改变实验条件才能尽可能提高转化率和收率？
6. 与常规反应和精馏相比，反应精馏有什么优点？试从工艺和能耗两方面分析。
7. 以下关于反应精馏的描述中，错误的是（ ）
A. 对若干可逆和复杂反应来说，可以提高反应的转化率和选择性。
B. 反应区内反应物的浓度较高，从而增加了反应速度，提高了生产能力。
C. 精馏的进行增加了能量的消耗。

D. 对于某些难分离的物系，可以利用反应精馏来获得较纯的产品。

8 乙醇与乙酸酯化生产乙酸乙酯的反应精馏工艺中，叙述错误的是（ ）

A. 在合理的工艺条件下，从塔顶获得的乙酸乙酯产品纯度高。

B. 提高了原料乙醇的浓度要求。

C. 反应和分离在同一个设备中进行，可节省设备费用和操作费用。

D. 塔釜出料为少量未反应的乙酸、醇以及进料和反应生成的水。

实验八 中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂

近数十年来,膜分离技术的发展非常迅速,在液-固(液体中的超细微粒)分离、液-液分离、气-气分离、膜反应分离耦合、集成分离技术等方面取得突破,应用于化学工业、石油化工、生物医药和环保等领域,提高产品质量、节能降耗和减轻污染等都具有极为重要的战略意义。通常,膜有对称膜、不对称膜、复合膜和多层复合膜等,按膜的材料可分为有机膜和无机膜。膜分离法是用天然或人工合成的膜,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分的溶质与溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法,因而它可用于液相和气相。对于液相膜分离:如水溶液体系、非水溶液体系、水溶胶体系和含有其他微粒的水溶液体系等。目前,膜分离包括反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)、微滤(MF)、渗透汽化(PV)和气体分离(GS)等,超滤膜分离过程具有无相变、设备简单、效率高、占地面积小、操作方便、能耗少和适应性强等优点,一般来说,超滤膜截留分子量为 500~100000 (孔径: 1~50 nm),因而它广泛应用于电子、饮料、食品、医药和环保等各个领域,因此,通过中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂的实验,对了解和熟悉新的膜分离技术具有十分重要的现实意义。

一、 实验目的

- (1)了解和熟悉超滤膜分离的主要工艺参数。
- (2)了解液相膜分离技术的特点。
- (3)培养并掌握超滤膜分离的实验操作技能。

二、 超滤膜分离的基本原理

通常,以压力差为推动力的液相膜分离方法有反渗透(RO)、纳滤(NF)、超滤(UF)和微滤(MF)等方法,图 2-39 是各种渗透膜对不同物质的截留示意图。对于超滤(UF)而言,一种被广泛用来形象地分析超滤膜分离机理的说法是“筛分”理论,该理论认为,膜表面具有无数微孔,这些实际存在的不同孔径的孔眼像筛子一样,截留住了分子直径大于孔径的溶质和颗粒,从而达到了分离的目的。最简单的超滤器的工作原理(如图 2-40 所示)如下:在一定的压力作用下,当含有高分子(A)和低分子(B)溶质的混合溶液流过被支撑的超滤膜表面时,溶剂(如水)和低分子溶质(如无机盐类)将透过超滤膜膜,作为透过物被搜集起来;高分子溶质(如有机胶体)则

被超滤膜截留而作为浓缩液被回收。应当指出的是，若超滤完全用“筛分”的概念来解释，则会非常含糊。在有些情况下，似乎孔径大小是物料分离的唯一支配因素；但对有些情况，超滤膜材料表面的化学特性却起到了决定性的截留作用。如有些膜的孔径既比溶剂分子大，又比溶质分子大，本不应具有截留功能，但令人意外的是，它却仍具有明显的分离效果。由此可知，比较全面一些的解释是：在超滤膜分离过程中，膜的孔径大小和膜表面的化学性质等，将分别起着不同的截留作用，因此，不能简单地分析超滤现象，孔结构是重要因素，但不是唯一因素，另一重要因素是膜表面的化学性质。

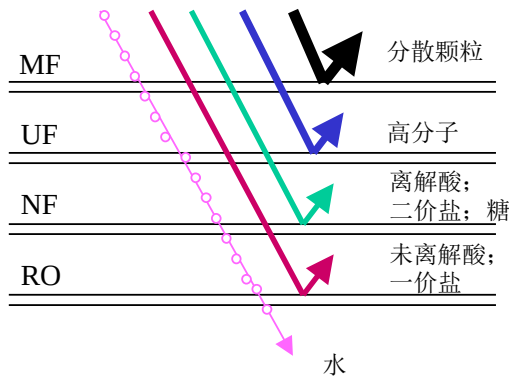


图 2-39 各种渗透膜对不同物质的截留示意图

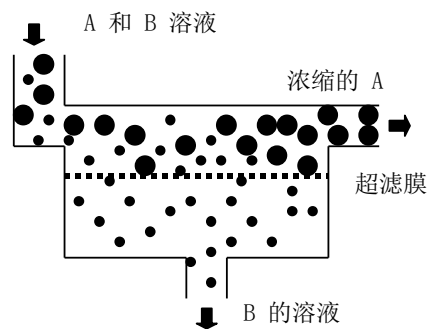


图 2-40 超滤器工作原理示意图

三、 实验设备，流程和仪器

(1) 主要设备：中空纤维超滤膜组件如图 2-41 所示。

组件型号：XZL-UF10-1

主要参数：截留分子量 10000

膜面积：0.5 m²

适宜流量：20 ~ 50 L/h

(2) 实验流程（见图 2-41）

本实验将表面活性剂料液经泵输送到中空纤维超滤膜组件，并从下部进入膜组件。将表面活性剂料液分为二：一是透过液 -- 透过膜的稀溶液，该稀溶液由流量计计量后回到表面活性剂料液储罐；二是浓缩液 -- 未透过膜的溶液（浓度高于料液），浓缩液经转子流量计计量后也回到料液储槽。在本流程中，阀门处可为膜组件加保护液（1%甲醛溶液）用；阀门处可放出保护液；预过滤器--200 目不锈钢网过滤器，作用是拦截料液中的不溶性杂质，以包护膜不受阻塞。

(3) 主要分析仪器：751 型紫外分光光度计，用于测定溶液浓度。

四、 实验方法与步骤

(1)实验方法

将预先配置的表面活性剂料液在 0.1MPa 压力和室温下，进行不同流量的超滤膜分离实验。在稳定操作 30 分钟后，取样品分析。取样方法：从表面活性剂料液储槽中用移液管取 5ml 浓缩液入 100ml 容量瓶中，与此同时在透过液出口端用 100ml 烧杯接取透过液约 50ml，然后用移液管从烧杯中取 10ml 放入第二个容量瓶中，以及在浓缩液出口端用 100ml 烧杯接取浓缩液约 50ml，并用移液管从烧杯中取 5ml 放入第三个容量瓶中。利用 751 型紫外分光光度计，测定三容量瓶的表面活性剂浓度。烧杯中剩余透过液和浓缩液全部倾入表面活性剂料液储槽中，充分混匀。随后进行下一个流量实验。

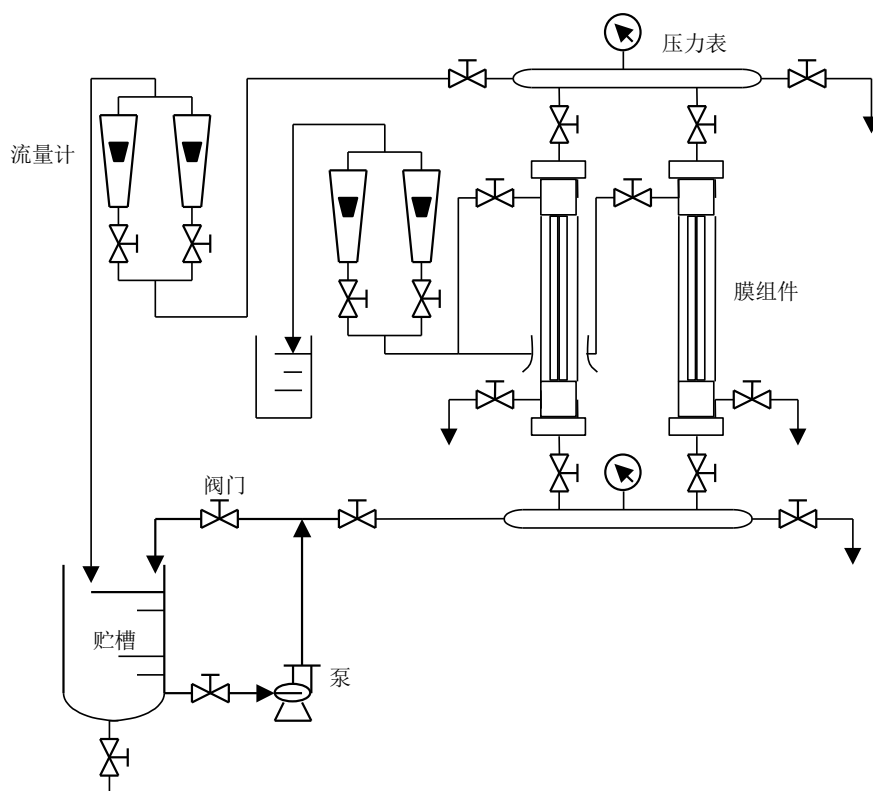


图 2 - 41 中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂实验装置示意图

(2)操作步骤

- 1) 751 型紫外分光光度计通电预热 20 分钟以上。
- 2) 若长时间内不进行膜分离实验，为防止中空纤维膜被微生物侵蚀而损伤，在超

滤组件内必须加入保护液。然而，在实验前必须将超滤组件中的保护液放净。

3) 清洗中空纤维超滤组件，为洗去残余的保护液，用自来水清洗 2 ~ 3 次，然后放净清洗液。

4) 检查实验系统阀门开关状态，使系统各部位的阀门处于正常运转状态。

5) 将配制的表面活性剂料液加入料液槽计量，记录表面活性剂料液的体积。用移液管取料液 5ml 放入容量瓶（100ml）中，以测定原料液的初始浓度。

6) 在起动泵之前，必须向泵内注满原料液。

7) 启动泵稳定运转 30 分钟后，按“实验方法”进行条件实验，做好记录。实验完毕后即可停泵。

8) 清洗中空纤维超滤组件。待超滤组件中的表面活性剂溶液放净之后，用自来水代替原料液，在较大流量下运转 20 分钟左右，清洗超滤组件中残余表面活性剂溶液。

9) 加保护液。如果一天以上不使用超滤组件，须加入保护液至中空纤维超滤组件的 2/3 高度。然后密闭系统，避免保护液损失。

将 751 型紫外分光光度计清洗干净，放在指定位置，以及切断分光光度计的电源。

五、 实验数据处理

(1) 实验条件和数据记录如下：

压力（表压）：_____Mpa； 温度：_____℃

实验序号	起止时间	浓度（mg/L）			流量（L/h）	
		原料液	浓缩液	透过液	浓缩液	透过液

(2) 数据处理

1) 表面活性剂截留率（R）：

$$R = \frac{\text{原料液初始浓度} - \text{透过液浓度}}{\text{原料液初始浓度}} \times 100\%$$

2) 透过液通量 (J):

$$J = \frac{\text{渗透液体积}}{\text{实验时间} \times \text{膜面积}} \quad (\text{L} / \text{m}^2 \cdot \text{h})$$

3) 表面活性剂浓缩倍数 (N):

$$N = \frac{\text{浓缩液中表面活性剂浓度}}{\text{原料液中表面活性剂浓度}}$$

4) 在坐标上绘制 R~ 流量、J~ 流量和 N~ 流量的关系曲线。

六、 思考题

1. 在实验中，如果操作压力过高会有什么结果？
2. 提高料液的温度对膜通量有什么影响？
3. 在启动泵之前为何要灌泵？
4. 料液的流速对超过滤膜分离效果有何影响？
5. 以下关于超滤膜分离基本原理的叙述中，错误的是（ ）
 - A. 超滤完全可以用“筛分”的概念来解释。
 - B. 有些情况下，孔径大小是物料分离的唯一支配因素。
 - C. 有些情况，超滤膜材料表面的化学特性起到了决定性的截留作用。
 - D. 在超滤膜分离过程中，膜的孔径大小和表面的化学性质分别起着不同的截留作用。
6. 下列中空纤维超滤膜浓缩表面活性剂的实验描述中，错误的是（ ）
 - A. 预过滤器的作用是拦截料液中的不溶性杂质。
 - B. 实验前必须将超滤组件中的保护液放净。
 - C. 在启动泵之前，必须向泵内注满原料液。
 - D. 不清洗中空纤维超滤组件，直接加入保护液。

参 考 文 献

- [1] R E 凯斯延著 . 合成聚合物膜 第二版 . 化学工业出版社, 1992
- [2] 高以烜等 . 膜分离技术基础 . 科学出版社, 1989
- [3] Zhen-Liang Xu, et al . Polymeric asymmetric membranes made from PEI/PBI/PEG for oil-surfactant-water separation, J Membr Sci, 1999, **158**: 41-53
- [4] 许振良等 . 相转化法制备聚醚酰亚胺超滤膜的研究, 华东理工大学学报, 1998, 24(5): 518-522

实验九 一氧化碳中温 - 低温串联变换反应

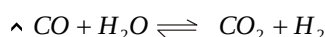
一、 实验目的

一氧化碳变换生成氢和二氧化碳的反应是石油化工与合成氨生产中的重要过程。本实验模拟中温-低温串联变换反应过程，用直流流动法同时测定中温变换铁基催化剂与低温变换铜基催化剂的相对活性，达到以下实验目的：

- (1) 进一步理解多相催化反应有关知识，初步接触工艺设计思想。
- (2) 掌握气固相催化反应动力学实验研究方法及催化剂活性的评比方法。
- (3) 获得两种催化剂上变换反应的速率常数 k_T 与活化能 E 。

二、 实验原理

一氧化碳的变换反应为



反应必须在催化剂存在的条件下进行。中温变换采用铁基催化剂，反应温度为 350~500℃，低温变换采用铜基催化剂，反应温度为：220~320℃。

设反应前气体混合物中各组分干基摩尔分率为 $y_{CO,d}^0$ 、 $y_{CO_2,d}^0$ 、 $y_{H_2,d}^0$ 、 $y_{N_2,d}^0$ ；初始汽气比为 R_0 ；反应后气体混合物中各组分干基摩尔率为 $y_{CO,d}$ 、 $y_{CO_2,d}$ 、 $y_{H_2,d}$ 、 $y_{N_2,d}$ ，一氧化碳的变换率为：

$$\alpha = \frac{y_{CO,d}^0 - y_{CO,d}}{y_{CO,d}^0(1 + y_{CO,d}^0)} = \frac{y_{CO_2,d} - y_{CO_2,d}^0}{y_{CO,d}^0(1 - y_{CO_2,d}^0)} \quad (1)$$

根据研究，铁基催化剂上一氧化碳中温变换反应本征动力学方程可表示为：

$$r_1 = -\frac{dN_{CO}}{dW} = \frac{dN_{CO_2}}{dW} = k_{T_1} p_{CO} p_{CO_2}^{-0.5} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_p p_{CO} p_{H_2O}} \right) = k_{T_1} f_1(p_i), \quad \text{mol}/(g \cdot h) \quad (2)$$

铜基催化剂上一氧化碳低温变换反应本征动力学方程可表示为：

$$r_2 = -\frac{dN_{CO}}{dW} = \frac{dN_{CO_2}}{dW} = k_{T_2} p_{CO} p_{H_2O}^{0.2} p_{CO_2}^{-0.5} p_{H_2}^{-0.2} \left(1 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_p p_{CO} p_{H_2O}} \right) = k_{T_2} f_2(p_i), \quad \text{mol}/(g \cdot h) \quad (3)$$

$$K_p = \exp \left[2.3026 \left(\frac{2185}{T} - \frac{0.1102}{2.3026} \ln T + 0.6218 \times 10^{-3} T - 1.0604 \times 10^{-7} T^2 - 2.218 \right) \right] \quad (4)$$

在恒温下，由积分反应器的实验数据，可按下式计算反应速率常数 k_{Ti} ：

$$k_{Ti} = \frac{V_{0,i} y_{CO}^0}{22.4W} \int_0^{\alpha_{i出}} \frac{d\alpha_i}{f_i(p_i)} \quad (5)$$

采用图解法或编制程序计算，就可由式（5）得某一温度下的反应速率常数值。

测得多个温度的反应速率常数值，根据阿累尼乌斯方程 $k_T = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ 即可求得指前因子 k_0 和活化能 E 。

由于中变以后引出部分气体分析，故低变气体的流量需重新计量，低变气体的入口组成需由中变气体经物料衡算得到，即等于中变气体的出口组成：

$$y_{1H_2O} = y_{H_2O}^0 - y_{CO}^0 \alpha_1 \quad (6)$$

$$y_{1CO} = y_{CO}^0 (1 - \alpha_1) \quad (7)$$

$$y_{1CO_2} = y_{CO_2}^0 + y_{CO}^0 \alpha_1 \quad (8)$$

$$y_{1H_2} = y_{H_2}^0 + y_{CO}^0 \alpha_1 \quad (9)$$

$$V_2 = V_1 - V_{分} = V_0 - V_{分} \quad (10)$$

$$V_{分} = V_{分,d} (1 + R_1) = V_{分,d} \frac{1}{1 - (y_{H_2O}^0 - y_{CO}^0 \alpha_1)} \quad (11)$$

转子流量计计量的 $V_{分,d}$ ，需进行分子量换算，从而需求出中变出口各组分干基分率 $y_{1i,d}$ ：

$$y_{1CO,d} = \frac{y_{CO,d}^0 (1 - \alpha_1)}{1 + y_{CO,d}^0 \alpha_1} \quad (12)$$

$$y_{1CO_2,d} = \frac{y_{CO_2,d}^0 + y_{CO,d}^0 \alpha_1}{1 + y_{CO,d}^0 \alpha_1} \quad (13)$$

$$y_{1H_2,d} = \frac{y_{H_2,d}^0 + y_{CO,d}^0 \alpha_1}{1 + y_{CO,d}^0 \alpha_1} \quad (14)$$

$$y_{1N_2,d} = \frac{y_{N_2,d}^0}{1 + y_{CO,d}^0 \alpha_1} \quad (15)$$

同中变计算方法，可得到低变反应速率常数及活化能。



图 2-51 中-低变串联实验系统流程
1-钢瓶；2-净化器；3-稳压器；4-流量计；5-混合器；
6-脱氧槽；7-饱和器；8-反应器；9-热电偶；10-分离器；11-气相色谱仪

三、 实验装置与流程

实验流程见图 2-51。

实验用原料气 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 CO 取自钢瓶，四种气体分别经过净化后，由稳压器稳定压力，经过各自的流量计计量后，汇成一股，放空部分多余气体。所需流量的气体进脱氧槽脱除微量氧，经总流量计计量，进入水饱和器，定量加入水汽，再由保温管进入中变反应器。反应后的少量气体引出冷却、分离水分后进行计量、分析，大量气体再送入低变反应器，反应后的气体冷却分离水分，经分析后排放。

四、 实验方法及步骤

1 开车及实验步骤

- 1) 检查系统是否处于正常状态；
- 2) 开启氮气钢瓶，置换系统约 5 分钟；
- 3) 接通电源，缓慢升反应器温度，同时把脱氧槽缓慢升温至 $200^{\circ}C$ ，恒定；
- 4) 中、低变床层温度升至 $100^{\circ}C$ 时，开启管道保温控制仪，开启水饱和器，同时打开冷却水，管道保温，水饱和器温度恒定在实验温度下；
- 5) 调节中、低变反应器温度到实验条件后，切换成原料气，稳定 20 分钟左右，

随后进行分析，记录实验条件和分析数据。

2 停车步骤

- 1) 关闭原料气钢瓶，切换成氮气，关闭反应器控温仪；
- 2) 稍后关闭水饱和器加热电源，置换水浴热水；
- 3) 关闭管道保温，待反应床温低于 200℃ 以下，关闭脱氧槽加热电源，关闭冷却水，关闭氮气钢瓶，关闭各仪表电源及总电源。

3 注意事项

1) 由于实验过程有水蒸汽加入，为避免水汽在反应器内冷凝使催化剂结块，必须在反应床温升至 150℃ 以后才能启用水饱和器，而停车时，在床温降到 150℃ 以前关闭饱和器。

2) 由于催化剂在无水条件下，原料气会将它过度还原而失活，故在原料气通入系统前要先加入水蒸汽，相反停车时，必须先切断原料气，后切断水蒸汽。

4 实验条件

1) 流量 控制 CO 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 流量分别为 2~4 l/h 左右，总流量为 8~15 l/h，中变出口分流量为 2~4 l/h 左右。

2) 饱和器温度控制在 $72.8 \sim 80.0 \pm 0.1^\circ C$ 。

3) 催化剂床层温度 反应器内中变催化床温度先后控制在 $360^\circ C$ 、 $390^\circ C$ 、 $420^\circ C$ ，低变催化床温度先后控制在 $220^\circ C$ 、 $240^\circ C$ 、 $260^\circ C$ 。

五、 数据记录及处理

1 实验数据记录表格

室温			大气压									
序 号	反应温 度,℃		流量, l/h						饱和 器温 度℃	系 统 静 压	CO ₂ 分析值(%)	
	中变	低 变	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	总	分			中变	低变
1												
2												

2 数据处理

1) 转子流量计的校正

转子流量计是直接用 20℃ 的水或 20℃、0.1MPa 的空气进行标定，因此各气体流体需校正。

$$\rho_i = \frac{PM_i}{RT}, \quad V_i = V_{i, \text{读}} \sqrt{\frac{(\rho_f - \rho_i)}{(\rho_f - \rho_0)}} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_i} \quad (16)$$

2) 水汽比的计算

$$R_0 = \frac{P_{H_2O}}{P_a + P_g - P_{H_2O}}, \quad (17)$$

式中水饱和蒸汽压 P_{H_2O} 用安托因公式计算。

$$\ln P_{H_2O} = A - \frac{B}{C + t} \quad (19)$$

式中： $A=7.07406$ $B=1657.16$ $C=227.02$ $(10 \sim 168^\circ\text{C})$

六、 主要符号说明

A 、 B 、 C - 安托因系数；

K_P - 以分压表示的平衡常数；

k_{π} - 反应速率常数， $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h} \cdot \text{Pa}^{0.5})$ ；

M_i - 气体摩尔质量， kg/mol ；

N_{CO} 、 N_{CO_2} - CO 、 CO_2 的摩尔流量， $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ；

P_i - 各组分的分压；

P_{H_2O} - 压力， KPa ；

R_l - 低变反应器的入口水汽比；

r_i - 反应速率， $\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ；

T - 反应温度 (K)；

t - 饱和温度，($^\circ\text{C}$)；

V_0 - 中变反应器入口气体湿基流量，($1/\text{h}$)；

V_1 - 中变反应器中湿基气体的流量，($1/\text{h}$)；

$V_{\text{分}}$ - 中变后引出分析气体的湿基流量，($1/\text{h}$)；

$V_{\text{分,d}}$ - 中变后引出分析气体的干基流量, (1/h);

V_2 - 低变反应器中湿基气体的流量, (1/h);

$V_{0,i}$ - 反应器入口湿基标准态体积流量, (1/h);

W - 催化剂量, (g);

y_{CO}^0 - 反应器入口 CO 湿基摩尔分率;

y_{1i} - i 组分中变出口湿基分率;

y_i^0 - i 组分中变入口湿基分率;

$\alpha_{\text{出}}$ - 中变或低变反应器出口一氧化碳的变换率;

α_1 - 中变反应器中一氧化碳的变换率;

ρ_f - 转子密度, kg/m^3 ;

ρ_i - 气体密度, kg/m^3 ;

ρ_0 - 标定流体的密度, kg/m^3 。

七、 思考题

1. 实验系统中气体如何净化?
2. 氮气在实验中的作用?
3. 水饱和器的作用和原理是什么?
4. 中温变换催化剂的主体成分是 ()
A. CoO B. MgO C. Fe₂O₃ D. Cu
5. 低温变换催化剂的主体成分是 ()
A. CoO B. MgO C. Fe₂O₃ D. Cu
6. 对 CO 变换反应, 下列说法正确的是 ()
A. 高温和高水碳比有利于平衡右移 B. 变换反应是可逆放热反应
C. 变换过程采用单反应器 D. 压力对平衡和反应速度都无影响
7. 下面关于一氧化碳中温 - 低温串联变换反应实验的表述中, 错误的是 ()
A. 反应床温升至 150℃ 以后才能启用水饱和器。
B. 停车时, 在床温降到 150℃ 以前关闭饱和器。
C. 停车时, 先切断水蒸汽, 后切断原料气。
D. 原料气通入系统前要先加入水蒸汽。

参 考 文 献

- [1] H Bohlbro . An Investigation on the Kinetics of the Conversion of Carbon Monoxide with Water Vapour over Iron Oxide Based Catalyst, 1969
- [2] 朱炳辰主编 . 化学反应工程 . 北京: 化学工业出版社, 1998
- [3] N Satterfield . Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, 1970
- [4] 时钧, 汪家鼎, 余国琮, 陈敏恒主编 . 化学工程手册 . 北京: 化学工业出版社, 1996

实验十 甲苯歧化反应管式在线分析

一、实验目的

1. 了解积分反应器的特点。
2. 掌握利用积分反应器评价催化剂性能的方法。

二、装置简介

在化学反应工程研究中，反应器一般可以分成“微分反应器”和“积分反应器”两种形式，一般简称为“微反”和“积反”。两者的反应器配置和结构不同，实验流程也不同，实验原理和实验数据处理方式的不同，对催化剂和反应器结构的要求也不同，因此在反应研究中又有不同的使用目的，采用不同的取样和分析方法，评价和实验的目的也不一样，可以得到不同方面的试验结果，本装置为“积反”装置。

积分反应通常是在一个较大的反应管内进行的，反应器的高径比一般较小，而选用的催化剂成分通常是经过微反初步筛选的，并使用较大的颗粒度，也可以选用不同的催化剂形状和成型方式。

积反反应器不但能评价在一定反应条件下，催化剂活性和寿命的不同，而且可以研究不同的反应温度、液体和气体空速对反应过程的影响，比如：原料转化率、选择性，产品收率、产率等指标。并且，在确定了适宜的工艺条件后，可以研究反应过程的传热情况和床层内的温度分布，并得到真实反应条件下的宏观动力学方程，用于反应器的再次放大。

由于在积反中，气液体流速一般很小，因此在催化剂床层温度和浓度存在很大的梯度分布，使各点的反应速度不均一，影响反应结果的不但有催化剂成分和压力、温度，而且和催化剂制造工艺、催化剂颗粒的大小和形状，反应器结构，物料的空速等因素都有关系，这样反应速度就成为一个受各因素影响的综合参数。

在进行实验时，用积分反应器，可以评价一定组成和颗粒形状的催化剂的最佳温度、压力等工艺条件和空速等操作条件，对于放热或吸热反应，在反应过程还会存在床层温度的最大或最小值，并由此确定控制点的位置和变化范围，选择合适的控制方式，为以后的反应器放大打好基础。

使用积分反应器评选催化剂时，不但要考虑催化剂的转化率、选择性，还要评价

在某个适宜空速下的操作温度、压力和催化剂寿命、生产能力及热点漂移情况等。一种好的催化剂应有较低的反应温度，反应热点温差较小，使用寿命长，催化剂的活性随时间下降慢等。

本装置有两个气路和一个液路，并且设有一个积分反应器。积分反应器一般用于颗粒度在 1-3mm 之间的催化剂，反应的进料速度也需要选择最适宜的条件，测定的实验结果是整个反应过程的平均结果。实验结果的分析需每隔一定时间来进行，可定时对分离器的气体 and 液体取样分析，然后计算反应的平均速度或评价催化剂的活性。

气路 1 由钢瓶或管线中来的高压气体经过稳压阀 V-3 稳压后，经转子流量计，通过截止阀 V-5 与气路 2 混合，经六通阀采样分析后与液路混合后经预热器预热进入反应器。

气路 2 由钢瓶或管线中来的高压气体经过稳压阀 V-4 稳压后，经转子流量计，通过截止阀 V-6 与气路 1 混合，经六通阀采样分析后与液路混合后经预热器预热进入反应器。

预热器温度由仪表自动控制，可以任意设定，一般使用温度不超过 300℃。

液体物料由蠕动泵控制。液体经蠕动泵控制流量后，经截止阀 V-7 与混合气路混合后进入预热器。液体从泵出口经两通阀 V-5，打入到系统中与气体在混合器混合后进入预热器。

液体的流量可以从面板上很方便的设置，读数从 0.4-40 可任意选择，单位 ml/min。该流量不需要再进行校正，既可输送准确体积的液体。详细的泵使用说明可以参考泵使用说明书。

经预热器加热的反应物料由反应器顶部进入到反应器中，反应器采用三段加热方式，特殊设计的反应炉能保证反应的恒温区要求，在 550℃ 时 10ml 的催化剂装填量能达到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 温度。

反应器的温度由仪表自动控制，为了适应不同的反应体系，加热系统的电流大小可以由仪表或手动控制，并在电流表上显示。在用户不知道需要的加热参数时，可以按照仪表说明书，把仪表设定成自整定状态，仪表可以很快确定适宜的控制参数。

反应器为不锈钢制造，反应器上部用结构简易操作的密封头，下部采用焊接密封。为了准确的控制反应温度，在反应器外壁有控制温度传感器，同时，

为了准确测得反应器内部的温度，以及在积反中能测定催化剂床层的轴向温度分布，在反应器内部有一个测温热电偶，该热电偶能自由移动。

反应器下部有一个出口，与冷却器相连，反应产物首先被水冷凝器冷凝成气液混合物，进入到分离器中。在分离器中，气液分离，液体保存在分离器中，分层；气体通过六通阀 V-9 可采样分析，然后经湿式流量计计量流量后放空。整个分离器可置于冰水混合物中，达到深冷目的。分离器中的液体一段时间后可放出并称重。根据气液体的组成和质量，就可以计算反应速度和各反应参数。

本实验装置为常压反应装置，整个实验控制方便，直观。适用于学生实验应用范围广。

反应器采用 3 段温度智能仪表控制。反应器在 600℃ 时最大使用压力为 0.2MPa，反应器内催化剂中心轴向温度分布可拉动热电偶来测得。积分反应器用直径 27×3.5 mm 不锈钢管加工，此反应炉在 600℃ 时恒温区保持 ±1℃ 为 60mm。积分反应器催化剂最大装填量为 160 ml。

三、使用操作步骤

（一）、使用前准备

1 反应器清洗：每次使用前应将反应器用石油醚或其它低沸点有机物进行清洗，以除去壁上的残渣，同时应对反应器内支撑用磁环或玻璃布进行灼烧处理，使之不具有催化活性以免影响反应结果。

2 催化剂装填：实验前应用分样筛对催化剂进行筛分，积分反应催化剂颗粒较大，根据实验要求决定。

3 反应器检漏：根据实验压力及温度不同，实验前应在某一压力下检漏。首先检查积反反应器上部接头是否拧紧，将反应器由上至下穿过反应炉并拧紧顶部及下部卡套螺帽，将稳压阀压力先调 0.15MPa，关闭反应器出口，可观察到反应压力表缓缓上升。当压力稳定后，可关闭稳压阀，观察 30 分钟反应器压力下降多少，一般不应超过 0.05MPa，如果漏气可以对各接口处检漏，通常再拧紧反应器上下部卡套螺帽即可。当反应系统压力降小于 0.05MPa/8 小时，可以认为气密封性合格。

4 控温仪表检查：将各仪表设定值改为 100~150℃ 之间，将各加热开关打开，观察各温控仪表是否工作正常，在等待 10~30 分钟后各仪表显示值应与设

定值相同，如果某一路仪表二者不符应按后章的故障排除检查。

（二）、设备正常开车

1 催化剂装填：将已筛分好的催化剂量取一定体积（1ml、2ml、5ml、7ml），具体数值由实验者决定，并根据反应物系确定是否用惰性物稀释，一般惰性物可用石英砂或碎磁环，用前应用稀 HCl 清洗 1~2 小时并用高温炉在 600~800℃ 下灼烧，以消除其可能存在的催化活性。将量出的催化剂准确称重并记录。

在反应器底部放入 1cm 左右高的玻璃布，然后装入 10~20cm 高的石英砂，装填量依实际情况定，装填完毕后可用金属杆量出石英砂高度，然后再填上 1~5mm 厚玻璃布后加入称重好的催化剂，记录下催化剂在床层内的填装高度，通常应将催化剂装填在反应炉的恒温区域。然后在催化剂上方垫一层玻璃布，再用石英砂填满整个反应管。

2 反应器安装：将装好催化剂的反应管由下至上装入到加热炉中，用扳手将反应管上部的压帽拧紧。注意上方角通的位置，将反应器进口与出口卡套等连接，并将控温热电偶沿反应管外壁的沟槽插入到反应器中，将测中心温度热电偶由下插入到反应管内并处于催化剂床层高度处。实验中也可以拉动热电偶，测量催化剂中心的温度，以确定反应器的热点温度，并将热电偶置于该处。

3 系统检漏：按前述步骤对反应器升压，当达到使用压力时可将进出口阀关闭观察反应器压力是否下降，正常情况下每小时不应观察到压力降，如漏气应再次拧紧各卡套螺帽直至不漏。然后调节背压阀压力降至常压。

4 催化剂活化：按实验要求催化剂需在一定温度和某种气体保护下活化，具体条件由实验者决定。设定好预热器温度、反应器程序升温温度，调节稳压阀压力和背压阀压力并设定好气体流量。运行程序升温程序，可以开始催化剂活化。

5 仪表参数的设定：控温仪表的设置可参见“仪表使用说明书”，按仪表的上、下光标键，可以看到仪表显示窗内的数值在增加或减小。当仪表读数达到需设置时即完成操作，数十秒后仪表将自动工作。对于程序升温仪表，按住“RUN”键，当显示窗出现 RUN 时，仪表开始工作。气体流量设置时程序升温表相同。例欲控制气体流量为 100SCCM（每分钟标准毫升）应按以下步骤设定：按一下仪表的“<”键，则仪表显示出“c01”，此时按仪表“^”“v”键，将窗口内的数值设为 100，再按一下仪表“u”键，则仪表显示出“t01”，此值

代表流量值 100 运行的时间，如需稳定控制流量，则将该值设为“9000”，再按下“↺”键，仪表显示“c02”，将该值设“100”，仪表设置完成，该次设置表示气体流量计将会在 100SCCM 值运行 9000 分钟，如需时间更长可再设定“t02”为 9000，“c03”为 100。

6 中间取样：当实验运行一定时间后如需对气体产物取样分析，可直接旋转六通阀，用气相色谱进行分析。

液体取样时可打开气液分离器下端的截止阀取样，经过对液体产物的分析，可以对液体产物进行物料衡算并由进料量可算出转化率、收率等。

（三）、设备正常停车

当实验结束时可以先关闭液体进料泵，并继续通气，关闭加热仪表，使反应器温度缓缓降低，当温度下降到催化剂活性温度以下时，同时缓缓调节稳压阀，当反应器压力降至常压时，可以将气体流量计关闭并卸开反应器，按与安装相反的步骤操作即可。关闭气体进料阀及各电源开关。

如果需要活化的实验，实验完毕后活化催化剂。

反应器不可以长时间干烧。

（四）、设备非正常停车

如果在实验中遇到紧急情况时，可以采用紧急停车的办法。比如，遇到火灾、电器故障、危险气体泄露等，均可以直接关闭设备总电源，而不会影响设备的再次使用，同时各仪表的操作参数可以自动记录下来，并保持原设置。

（五）、设备日常维护

由于设备是精密的实验仪器，在日常使用中，应该每隔一定时间进行正常维护。一般每间隔 3-6 个月，应该用干净的干布，擦拭仪表和电子元件的表面，注意，不能使用含有任何有机溶剂的东西，以免对电器造成伤害。

仪表的表面，每隔一定时间，可以用少量的洗碗用清洗剂浸泡洁净的布，然后把布的水分拧干，再用来擦拭仪表的表面和设备的外表面。在外表面干净以后，应用不含洗涤剂的干净布，蘸水把洗涤剂擦干净。

反应器在使用一段时间或更换新的催化剂进行实验时，应用石油醚、正庚烷、乙醇等有机溶剂清洗内部，并烘干。

产品储罐在更换实验物系或长时间使用后，也可以用上述方法清洗。

四、思考题

1. 反应转化率的提高和那些因素有关系？
2. 应如何提高反应的选择性？
3. 甲苯歧化反应为何在临氢下进行？
4. 实验中，哪些简化的处理方法可能造成实验误差？应怎样进一步改进？
5. 在二甲苯的异构化反应中，三种二甲苯的平衡混合物，间二甲苯的含量总是最高的，低温时更明显，而对二甲苯的平衡浓度最高只能达到（ ）
A. 20%左右 B. 25%左右 C. 23%左右 D. 30%左右
6. C8 芳烃的异构化的目的是增加下列哪种有机物（ ）
A. 邻二甲苯 B. 对二甲苯 C. 间二甲苯 D. 乙苯
7. 关于芳烃转化，下列哪种说法错误（ ）
A. 经典的甲苯歧化的产品是苯和二甲苯
B. 芳烃的转化反应（脱烷基反应除外）都在酸性催化剂存在下进行
C. 不同来源的 C8 芳烃异构化产物中，对二甲苯的浓度不同
D. 我国仅有少量甲苯用于脱烷基制苯

实验十一 合成氨工艺仿真

一、实验目的

1. 熟悉合成氨装置的工艺原理、工艺流程。
2. 掌握合成氨装置的仿真操作方法。

二、流程简述

该合成氨仿真软件是针对天然气的蒸汽转化法制取合成氨原料气而设计的，模拟的是某化工厂 30 万吨/年合成氨装置。工艺内容包括转化、净化两个工段。

(一)、转化工段

1 原料气脱硫

天然气首先在原料气预热器（141-C）中被低压蒸汽预热，流量由 FR30 记录，温度由 TR21 记录，压力由 PRC1 调节，预热后的天然气进入活性碳脱硫槽（101-DA、102-DA 一用一备）进行初脱硫。然后进用蒸汽透平驱动的单缸离心式压缩机（102-J），压缩到所要求的操作压力。

压缩机设有 FIC12 防喘振保护装置，当在低于正常流量的条件下进行操作时，它可以可以把某一给定量的气体返回气水冷器（130-C），冷却后送回压缩机的入口。经压缩后的原料天然气在一段炉（101-B）对流段低温段加热到 230℃（TIA37）左右与 103-J 段间来氢混合后，进入 Co-Mo 加氢和氧化锌脱硫槽（108-D），经脱硫后，天然气中的总硫含量降到 0.5ppm 以下，用 AR4 记录。

2 原料气的一段转化

脱硫后的原料气与压力为 3.8MPa 的中压蒸汽混和，蒸汽流量由 FRCA2 调节。混合后的蒸汽和天然气以分子比 4: 1 的比例通过一段炉（101-B）对流段高温段预热后，送到 101-B 辐射段的顶部，气体从一根总管被分配到八根分总管，分总管在炉顶部平行排列，每一根分总管中的气体又经猪尾管自上而下地被分配到 42 根装有触媒的转化管中，原料气在一段炉（101-B）辐射段的 336 根触媒反应管进行蒸汽转化，管外由顶部的 144（仿真中为 72）个烧嘴提供反应热，这些烧嘴是由 MIC1~MIC9 来调节的。经一段转化后，气体中残余甲烷在 10%（AR1_4）左右。

3 转化气的二段转化

一段转化气进入二段炉（103-D），在二段炉中同时送入工艺空气，工艺空气来自空气压缩机（101-J），压缩机有两个缸。从压缩机 101-B 最终出口管送往二段炉的空气量由 FRC3 调节，工艺空气可以由于电动阀 SP3 的动作而停止送往二段炉。工艺空气在电动阀 SP3 的后面与少量的中压蒸汽汇合，然后通过 101-B 对流段预热。蒸汽量由 FI51 计量，由 MIC19 调节，这股蒸汽是为了在工艺空气中断时保护 101-B 的预热盘管。开工旁路（LLV37）不通过预热盘，以避免二段转化触媒在用空气升温时工艺空气过热。

工艺气从 103-D 的顶部向下通过一个扩散环而进入炉子的燃烧区，转化气中的 H₂ 和空气中的氧燃烧产生的热量供给转化气中的甲烷在二段炉触媒床中进一步转化，出二段炉的工艺气残余甲烷含量（AR1_3）在 0.3% 左右，经并联的两台第一废热锅炉（101-CA/B）回收热量，再经第二废热锅炉（102-C）进一步回收余热后，送去变换炉 104-D。废锅炉的管侧是来自 101-F 的锅炉水。102-C 有一条热旁路，通过 TRC10 调节变换炉 104-D 的进口温度（370℃ 左右）。

4 变换

变换炉 104-D 由高变和低变两个反应器，中间用蝶形头分开，上面是高变炉，下面是低变炉。低变炉底部有蒸汽注入管线，供开车时以及短期停车时触媒保温用。从第二废热锅炉（102-C）来的转化气约含有 12-14% 的 CO，进入高变炉，在高变触媒的作用下将部分 CO 转化成 CO₂，经高温变换后 CO 含量降到 3%（AR9）左右，然后经第三废热锅炉（103-C）回收部分热能，传给来自 101-F 的锅炉水，气体从 103-C 出来，进换热器（104-C）与甲烷化炉进气换热，从而得到进一步冷却。104-C 之前有一放空管，供开车和发生事故时高变出口气放空用的，由电动阀 MIC26 控制。103-C 设置一旁路，由 TRC11 调节低变炉入口温度。进入低变炉在低变触媒的作用下将其余 CO 转化为 CO₂，出低变炉的工艺气中 CO 含量约为 0.3%（AR10）左右。开车或发生事故时气体可不进入低变炉，它是通过关闭低变炉进气管上的 SP4、打开 SP5 实现的。

5 蒸汽系统

合成氨装置开车时，将从界外引入 3.8MPa、327℃ 的中压蒸汽约 50T/H。辅助锅炉和废热锅炉所用的脱盐水从水处理车间引入，用并联的低变出口气加热器（106-C）和甲烷化出口气加热器（134-C）预热到 100℃ 左右，进入除氧器（101-U）脱氧段，在脱氧段用低压蒸汽脱除水中溶解氧后，然后在储水段加入二甲基酮肟除去残余溶解

氧。最终溶解氧含量小于 7PPb。

除氧水加入氨水调节 PH 至 8.5-9.2，经锅炉给水泵 104-J/JA/JB 经并联的合成气加热器（123-C），甲烷化气加热器（114-C）及一段炉对流段低温段锅炉给水预热盘管加热到 295℃（TI1_44）左右进入汽包（101-F），同时在汽包中加入磷酸盐溶液，汽包底部水经 101-CA/CB、102-C、103-C 一段炉对流段低温段废热锅炉及辅助锅炉加热部分汽化后进入汽包，经汽包分离出的饱和蒸汽在一段炉对流段过热后送至 103-JAT，经 103-JAT 抽出 3.8MPa、327℃中压蒸汽，供各中压蒸汽用户使用。103-JAT 停运时，高压蒸汽经减压，全部进入中压蒸汽管网，中压蒸汽一部分供工艺使用、一部分供凝汽透平使用，其余供背压透平使用，并产生低压蒸汽，供 111-C、101-U 使用，其余为伴热使用在这个工段中，缩合/脱水反应是在三个串联的反应器中进行的，接着是一台分层器，用来把有机物从液流中分离出来。

6 燃料气系统

从天然气增压站来的燃料气经 PRC34 调压后，进入对流段第一组燃料预热盘管预热。预热后的天然气，一路进一段炉辅锅炉 101-UB 的三个燃烧嘴(DO121、DO122、DO123)，流量由 FRC1002 控制，在 FRC1002 之前有一开工旁路，流入辅锅的点火总管(DO124、DO125、DO126)，压力由 PCV36 控制；另一路进对流段第二组燃料预热盘管预热，预热后的燃料气作为一段转化炉的 8 个烟道烧嘴(DO113-DO120)、144 个顶部烧嘴(DO001-DO072)以及对流段 20 个过热烧嘴(DO073-DO092)的燃料。去烟道烧嘴气量由 MIC10 控制，顶部烧嘴气量分别由 MIC1-MIC9 等 9 个阀控制，过热烧嘴气量由 FIC1237 控制。

(二)、净化工段

1 脱碳

变换气中的 CO₂ 是氨合成触媒（镍的化合物）的一种毒物，因此，在进行氨合成之前必须从气体中脱除干净。工艺气体中大部分 CO₂ 是在 CO₂ 吸收塔 101-E 中用活化 aMDEA 溶液进行逆流吸收脱除的。从变换炉（104-D）出来的变换气（温度 60℃、压力 2.799MPa），用变换气分离器 102-F 将其中大部分水分除去以后，进入 CO₂ 吸收塔 101-E 下部的分布器。气体在塔 101-E 内向上流动穿过塔内塔板，使工艺气与塔顶加入的自下流动的贫液（解吸了 CO₂ 的 aMDEA 溶液，40℃（TI_24））充分接触，脱除工艺气中所含 CO₂，再经塔顶洗涤段除沫层后出 CO₂ 吸收塔，出 CO₂ 吸收塔 101-E 后的净化气去往净化气分离器 121-F，在管路上由喷射器喷入从变换气分

分离器(102-F)来的工艺冷凝液(由 LICA17 控制),进一步洗涤,经净化气分离器(121-F)分离出喷入的工艺冷凝液,净化后的气体,温度 44℃,压力 2.764MPa,去甲烷化工序(106-D),液体与变换冷凝液汇合液由液位控制器 LICA26 调节去工艺冷凝液处理装置。

从 CO₂ 吸收塔 101-E 出来的富液(吸收了 CO₂ 的 aMDEA 溶液)先经溶液换热器(109-CB1/2)加热、再经溶液换热器(109-CA1/2),被 CO₂ 汽提塔 102-E(102-E 为筛板塔,共 10 块塔板)出来的贫液加热至 105℃(TI109),由液位调节器 LIC4 控制,进入 CO₂ 汽提塔(102-E)顶部的闪蒸段,闪蒸出一部分 CO₂,然后向下流经 102-E 汽提段,与自下而上流动的蒸汽汽提再生。再生后的溶液进入变换气蒸发器(105-CA/B)、蒸汽蒸发器(111-C),经煮沸成汽液混合物后返回 102-E 下部汽提段,气相部分作为汽提用气,液相部分从 102-E 底部出塔。

从 CO₂ 汽提塔 102-E 底部出来的热贫液先经溶液换热器(109-CA1/2)与富液换热降温后进贫液泵,经贫液泵(107-JA/JB/JC)升压,贫液再经溶液换热器(109-CB1/2)进一步冷却降温后,经溶液过滤器 101-L 除沫后,进入溶液冷却器(108-CB1/2)被循环水冷却至 40℃(TI1_24)后,进入 CO₂ 吸收塔 101-E 上部。

从 CO₂ 汽提塔 102-E 顶部出来的 CO₂ 气体通过 CO₂ 汽提塔回流罐 103-F 除沫后,从塔 103-F 顶部出去,或者送入尿素装置或者放空,压力由 PICA89 或 PICA24 控制。分离出来的冷凝水由回流泵(108-J/JA)升压后,经流量调节器 FICA15 控制返回 CO₂ 吸收塔 101-E 的上部。103-F 的液位由 LICA5 及补入的工艺冷凝液(VV043 支路)控制。

2 甲烷化

甲烷化系统的原料气来自脱碳系统,该原料气先后经合成气一脱碳气换热器(136-C)预热至 117.5℃(TI104)、高变气一脱碳气换热器(104-C)加热到 316℃(TI105),进入甲烷化炉(106-D),炉内装有 18m³、J-105 型镍催化剂,气体自上部进入 106-D,气体中的 CO 和 CO₂ 与 H₂ 反应生成 CH₄ 和 H₂O。系统内的压力由压力控制器 PIC5 调节。甲烷化炉(106-D)的出口温度为 363℃(TIAI1002A),依次经锅炉给水预热器(114-C),甲烷化气脱盐水预热器(134-C)和水冷器(115-C),温度降至 40℃(TI139),甲烷化后的气体中 CO(AR2_1)和 CO₂(AR2_2)含量降至 10ppm 以下,进入合成气压缩机吸收罐 104-F 进行气液分离。

3 冷凝液回收系统

自低变 104-D 来的工艺气 260°C (TI130), 经 102-F 底部冷凝液猝冷后, 再经 105-C, 106-C 换热至 60°C , 进入 102-F, 其中工艺气中所带的水分沉积下来, 脱水后的工艺气进入 CO_2 吸收塔 101-E 脱除 CO_2 。102-F 的水一部分进入 103-F, 一部分经换热器 E66401 换热后进入 C66401, 由管网来的 327°C (TI143) 的蒸汽进入 C66401 的底部, 塔顶产生的气体进入蒸汽系统, 底部液体经 E66401, E66402 换热后排出。

三、实验内容

- 1 转化工段冷态开车、正常操作和正常停车等现象和过程
- 2 净化工段冷态开车、正常操作和正常停车等现象和过程

四、思考题

1. 合成氨反应是 ()
A. 可逆放热反应 B. 放热反应 C. 吸热反应 D. 可逆吸热反应
2. 氨合成压力提高, 新鲜氢氮气压缩功耗 ()。
A. 增大 B. 减小 C. 不变 D. 无关
3. 氨合成时, 惰性气体的存在会降低 H_2 、 N_2 气的分压, 对反应 ()
A. 平衡有利, 速度不利 B. 平衡不利, 速度有利
C. 平衡和速度都不利 D. 平衡和速度都有利
4. 氨合成时, 采用 () 方法可提高平衡氨含量
A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 低温高压
5. 工业合成氨时, 必须除去原料气中的杂质, 其主要原因是 ()。
A. 减少副反应 B. 提高 N_2 、 H_2 的浓度
C. 防止催化剂中毒 D. 有利于平衡移动
6. 能够使合成氨反应进行的程度增大的措施是 ()。
A. 升高温度 B. 降低压强 C. 使用催化剂 D. 不断移去 NH_3
7. 以下关于甲烷化的说法中, 错误的是 ()
A. 甲烷化反应的平衡常数随温度的升高而下降。
B. 甲烷化反应速率随温度升高和压力增加而加快。
C. 甲烷化是甲烷转化的逆反应。
D. 甲烷化催化剂的镍含量比甲烷转化低。

8 氨合成时使用铁催化剂，必须将其还原成（ ）后，才能有催化活性。

- A. α -Fe B. Fe_3O_4 C. Fe_2O_3 D. FeO

9. 合成塔中既受高温又受高压的管线是（ ）。

- A. 合成塔出口管 B. 热电偶中层保护管
C. 热电偶内层保护管 D. 合成塔进口管

10. 氨合成的惰性气体是指（ ）。

- A. CH_4 和 N_2 B. CH_4 和 Ar C. CH_4 和 O_2 D. H_2 和 CH_4

实验十二 甲醇工艺仿真

一、实验目的

1. 熟悉甲醇生产装置的工艺原理、工艺流程。
2. 掌握甲醇生产装置的仿真操作方法。

二、流程简述

根据西北某化工厂甲醇项目开发，包含合成和精制两个工段。合成工段仿真系是对低压甲醇合成装置中管束型副产蒸汽合成系统的甲醇合成工段进行模拟的，所采用工艺为 ICI 公司的低压法制甲醇工艺；精制工段采用四塔精馏工艺。

(一)、甲醇合成工段工艺

1 合成回路工艺

来自前端净化工序的新鲜补充气和氢回收装置回收甲醇回路弛放气所得到的氢气及前端工序来的 CO_2 经过压缩机入口分离器 F630A01 后，进入甲醇合成气压缩机 J630A01/1。

来自合成气压缩机 J630A01/1 的气体经保护床预热器 C630A01 加热后进入保护床 D630A01。气体通过第一床除去无机硫。氧气在第二床的除氧催化剂上和氢气及一氧化碳反应，主要产物是水蒸汽。气体中的 COS 和水蒸汽在第三床的水解催化剂上生成 H_2S 。然后气体进入最后一床的脱硫催化剂，硫化物在此被脱除。出保护床 D630A01 的游离氧小于 300ppmv，总硫小于 20ppbv。

出保护床 D630A01 的气体进入压缩机段间水冷器 C630A02 中冷却并在压缩机段间分离器 F630A03 中分离出可能的冷凝液。分离了冷凝液的气体进入合成气压缩机 J630A01/2。

出合成气压缩 J630A01/2 的气体 and 来自循环机入口分离器 F630A02 的循环气混合后（缸内混合）进入合成气压缩机 J630A01/2 的循环段。

来自甲醇合成气循环机的 8.84MPag (G, EOR) 的气体在 72.6℃ (EOR) 下送入进出口换热器 C400A01 壳侧。在此换热器中，经过与甲醇合成塔 D400A01 中的出口气换热，壳侧的工艺气被加热到 235℃ (EOR)。甲醇合成塔 D400A01 入口工艺气的温度由换热器 C400A01 的旁路气来控制。工艺气经 C400A01 壳侧进入甲醇合成塔 D400A01 后，在甲醇催化剂上发生反应，甲醇浓度增加到 10.862%（体积，

EOB)。

通过汽包 F400A01 的压力来控制甲醇合成塔 D400A01 内催化剂床层的温度。汽包 F400A01 带有排污系统(排污罐, F400A04)和排污管线。进出口换热器 C400A01 冷侧的旁路也用于开车和停车时合成塔的温度控制。出甲醇合成塔 D400A01 的反应气体进入进出口换热器 C400A01 的管侧,通过预热上面提到的合成塔进口气,出口反应气冷却到 121℃(EOB)。甲醇开始冷凝。气体离开 C400A01 后进入空冷器 C400A04,工艺气被冷却到大约 70℃(EOB)。大部分甲醇在此冷凝。气体离开 C400A04 后,进入水冷器 C400A02,在此气体被进一步冷却到 40℃(EOB)。小部分甲醇在此冷凝。液体甲醇在甲醇高压分离器 F400A02 中分离出来。从甲醇高压分离器 F400A02 出来的大部分循环气被送至循环缸入口分离器 F630A02 入口后,随后进入 J630A01/2 循环缸。从甲醇高压分离器 F400A02 出来的另一部分循环气作为弛放气被送至弛放气水洗塔,随后送至氢回收装置 Y620A01-Y620A07。甲醇高压分离器 F400A02 出来的液体甲醇经过粗甲醇过滤器 F400A05A/B 后在甲醇闪蒸槽 F400A03 中减压至 0.5MPa(g)(EOB), 44℃(EOB)、0.5MPa(g)的粗甲醇被送至界区。来自甲醇闪蒸槽 F400A03 的闪蒸气用氢回收水洗塔来的甲醇溶液洗涤后送出界区用作燃料气。弛放气中的甲醇经过氢回收装置回收后作为甲醇溶液送去甲醇闪蒸槽 F400A03 的顶部。

氢回收装置的返氢和新鲜补充气及 CO₂ 混合后进入合成气压缩机入口分离器 F630A01。氢回收装置的尾气被送出界区作为燃料气。界区外来的锅炉给水和汽包 F400A01 的循环水混合后进入锅炉给水泵 J400A01A/B,再甲醇合成塔 D400A01 冷侧锅炉给水部分汽化,实时地将换热板工艺侧产生的热量移走。两相的汽水混合物从合成塔 D400A01 冷侧的顶部流出,在汽包 F400A01 中得到分离。饱和蒸汽被送出界外。

2 氢回收装置工艺

本装置采用膜分离技术,从弛放气中提取回收率大于 85%的氢气。装置按照预处理量为 20518Nm³/h 来设计,操作弹性为 50%~10%。本装置主要分两大部分:一是原料气的预处理。弛放气首先进入水洗塔,洗去其中的甲醇,然后经气液分离器将雾沫夹带中的液体分离后,进入套管加热器,预热到 47℃ 左右(目的是达到膜分离的最佳温度,并使之远离露点,防止入膜后在膜表面凝结出水)。二是气体的分离。经水洗、气液分离和预热后的原料气即可进入膜分离器,经分离后便可得到所要求性能

指标的氢气（即渗透气），回收率 85%以上。

来自合成系统的弛放气由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 CH_4 、 H_2O 、 Ar 、 CH_3OH 、 C_2H_6 气组成，其末期表压为 8.07MPa（初期表压为 7.7MPa），通过膜分离装置将其中的氢气分离出来。弛放气首先经薄膜调节阀 HV-620A01，然后进入洗甲醇塔，气体在洗甲醇塔 E620A01 中与高压水泵打进的脱盐水在填料层中逆流接触，气相中的甲醇气（ CH_3OH ）被水吸收后变成甲醇水，由塔底排出。脱甲醇后的气体（原料气）由塔顶排出后进入气液分离器，使水洗过程中产生的雾沫夹带得到分离。水洗目的主要是净化弛放气，除掉其中的甲醇，水洗后气体的甲醇含量应低于 200ppm。由于水洗过程气液两相平衡，使得塔顶出来的原料气中水含量处于饱和状态。在气液分离器 F620A01 以后的管路及膜分离器中遇冷降温会出现水雾，进入膜分离器后会造成膜分离器性能下降。因此，气液分离器排出来的气体必须经过加热处理。加热器 C620A01 为一列管式换热器，热源为 0.5MPa 饱和蒸汽。原料气在换热器中被加热到（正常/最大）45/60℃左右，此时原料气中的水含量远离饱和点，可防止原料气进入膜分离器后产生水雾，影响分离性能。

经过水洗、加热后的原料气送入膜分离器中进行分离，分离器组由 7 根 $\Phi 200 \times 3000\text{mm}$ 中空纤维膜分离器组成，采用并/串联形式连接。每根分离器均可用阀门切断或接通，根据不同的处理量改变回收氢气的纯度和回收率。原料气进入膜分离器后，中空纤维膜对氢气有较高的选择性。靠中空纤维膜内、外两侧分压差为推动力，通过渗透、溶解、扩散、解吸等步骤而实现分离。使中空纤维膜内侧形成富氢区气流，而外侧形成了惰性气流。前者称为渗透气，后者称为尾气。渗透气经压缩重返合成系统，尾气供合成氨工区使用。原料气压力为末期表压为 8.07MPa（初期表压为 7.7MPa）。渗透气表压为 2.35MPa。原料气与渗透气之间的压差需保持在 9MPa 以下，压差是膜分离器重要操作指标之一，压差过大会使中空纤维膜遭到破坏。在本装置中，由于原料气与渗透气的压差不会超过 9MPa，故可不考虑由于压差过大造成中空纤维膜的破坏。原料气经过七根膜分离后，其中 85% 以上氢气被分离出来，剩余尾气中氢气含量较少，通过膜分离器的尾部薄膜调节阀 HV-620A03 排出，供合成甲醇工区使用。

(二)、甲醇精制流程

从甲醇合成工段来的粗甲醇通过粗甲醇预热器（C405A01）进入预塔（E405A01），经 E405A01 分离后，塔顶气相为二甲醚、甲酸甲酯、二氧化碳、甲醇等蒸汽，经二级冷凝后，不凝气通过火炬排放，冷凝液中补充脱盐水返回 E405A01 作为回流液，

塔釜为甲醇水溶液，经 J405A01AB 增压后用加压塔（E405A02）塔釜出料液在 C405A05 中进行预热，然后进入 E405A02。

经 E405A02 分离后，塔顶气相为甲醇蒸汽，与常压塔（E405A03）塔釜液换热后部分返回 E405A02 打回流，部分采出作为精甲醇产品，经 C405A07 冷却后送中间罐区产品罐，塔釜出料液作为 E405A03 塔的进料。

在 E405A03 中甲醇与轻重组分以及水得以彻底分离，塔顶气相为甲醇蒸汽，经冷凝后冷凝液部分返回 E405A03 打回流，部分采出作为精甲醇产品送中间罐区产品罐，塔下部侧线采出杂醇油。塔釜出料液为含微量甲醇的水，经 J405A07AB 增压后送污水处理厂。

三、实验内容

- 1 甲醇合成工段冷态开车过程、正常操作过程、正常停车过程、常见事故的处理
- 2 甲醇精制工段冷态开车过程、正常工况过程、正常停车过程、常见事故的处理

四、思考题

1. 合成甲醇反应是（ ）。
A. 可逆放热反应 B. 放热反应 C. 吸热反应 D. 可逆吸热反应
2. 能够使合成甲醇反应进行程度增大的措施是（ ）。
A. 升高温度 B. 降低压强 C. 使用催化剂 D. 不断移去 CH_3OH
3. 甲醇合成时，提高压力，对甲醇合成反应（ ）。
A. 平衡和速度都有利 B. 平衡有利，速度不利
C. 平衡不利，速度有利 D. 平衡和反应速度都不利
4. 甲醇合成时，增加空速可使气体与催化剂的（ ）。
A. 接触时间增强，出塔气中甲醇含量增大
B. 接触时间缩短，出塔气中甲醇含量降低
C. 接触时间增强，出塔气中甲醇含量下降
D. 接触时间缩短，出塔气中甲醇含量增大
5. 甲醇合成时，采用（ ）方法可提高平衡时甲醇含量
A. 高温高压 B. 高温低压 C. 低温低压 D. 低温高压
6. 甲醇合成时，惰性气体的存在会降低 H_2 、 CO 气的分压，对反应（ ）

- A. 平衡有利，速度不利
- C. 平衡和速度都不利

- B. 平衡不利，速度有利
- D. 平衡和速度都有利

实验十三 水煤浆加压造气仿真工艺

一、实验目的

1. 熟悉水煤浆加压造气过程的工艺原理、工艺流程。
2. 掌握水煤浆加压造气工艺的仿真操作方法。

二、流程简述

根据气化炉出口高温水煤气废热回收方式的不同，水煤浆气化的工艺流程可分为急冷式、废热锅炉式及混合式三种。急冷流程是高温水煤气与大量冷却水直接接触，水煤气被急速冷却，并除去大部分煤渣。同时水迅速蒸发进入气相，煤气中的水蒸气含量达到饱和状态。对于要求将煤气中一氧化碳全部变换为氢气的合成氨厂，适宜采用急冷流程，这样在急冷室可以得到变换过程所需的水蒸气。本软件采用急冷式冷却。

水煤浆气化急冷简略流程如下：

浓度为 65% 左右的水煤浆，经过振动筛除去机械杂质，进入煤浆槽，用煤浆泵加压后送到德士古喷嘴。由空分来的高压氧气，经氧缓冲罐，通过喷嘴，对水煤浆进行雾化后进入气化炉。氧煤比是影响气化炉操作的重要因素之一，通过自动控制系统控制。气化炉是一种衬有耐火材料的压力容器，由反应室和直接连在反应室底部的急冷室组成。

水煤浆和氧气喷入反应室后，在压力为 4.0MPa 左右，温度为 1300-1500℃ 的条件下，迅速完成气化反应，生成以氢气和一氧化碳为主的水煤气。气化反应温度高于煤灰熔点，以便实现液态排渣。为了保护喷嘴免受高温损坏，设置有喷嘴冷却水系统。

离开反应室的高温水煤气进入急冷室，用由碳洗涤塔直接进行急速冷却，温度降到 210-260℃，同时急冷水大量蒸发，水煤气被水蒸气饱和，以满足一氧化碳变换的需要。气化反应过程产生的大部分煤灰及少量未反应的碳，以灰渣的形式从生成物中除去。根据粒度大小的不同，灰渣以两种方式排出，粗渣在急冷室中沉淀，通过水封锁渣罐，定期与水一同排出。细渣以黑水的形式从急冷室中连续排出。设备带有锁渣罐循环泵的渣罐循环系统，有利于将煤渣排入锁渣罐。

离开气化炉的水煤气，依次通过文丘里洗涤器及洗涤塔，用灰处理工段送来的灰水及变换工段的工艺冷凝液进行洗涤，彻底除去煤气中的细末及未反应的碳粒。净化后的水煤气离开洗涤塔，送到一氧化碳变换工序。为了保证气化炉的安全操作，设置

压力为 7.6MPa 的高压氮气系统。

三、实验内容

- 1 水煤浆加压造气工艺正常操作过程
- 2 水煤浆加压造气工艺正常工况维持
- 3 水煤浆加压造气工艺冷态开车过程
- 4 水煤浆加压造气常见事故处理过程

四、思考题

1. 下面哪种硫化物不会在煤的气化过程中产生？（ ）
A. H_2S B. SO_2 C. COS D. CS_2
2. 下面哪种含氮化合物不会在煤的气化过程中产生？（ ）
A. NH_3 B. N_2O_3 C. HCN D. NO
3. 以下关于水蒸气在煤气化中作用的说法，错误的是（ ）
A. 分解吸收热量，降低炉温，防止结渣。
B. 水蒸气的分解可改善煤气的质量，提高煤气热值。
C. 水蒸气气量过大，炉温较高， CO_2 还原反应速率下降。
D. 生产中通过控制空气被水蒸气所饱和的温度来调节水蒸气用量。
4. 下面哪个选项不是提高气化压力产生的结果？（ ）
A. 氧耗量下降。 B. 水蒸气消耗量增加，分解率下降。
C. 气化炉生产能力提高。 D. 净煤气产率增加。
5. 以下关于水煤浆加压气化法的叙述中，错误的是（ ）
A. 氧耗低。 B. 安全可靠，容易在高压下操作。
C. 碳转化率高，可以使用各种煤。 D. 无废水生成。

实验十四 变压吸附实验

利用多孔固体物质的选择性吸附分离和净化气体或液体混合物的过程称为吸附分离。吸附过程得以实现的基础是固体表面过剩能的存在，这种过剩能可通过范德华力的作用吸引物质附着于固体表面，也可通过化学键合力的作用吸引物质附着于固体表面，前者称为物理吸附，后者称为化学吸附。一个完整的吸附分离过程通常是由吸附与脱附循环操作构成，由于实现吸附和脱附操作的工程手段不同，过程分变压吸附和变温吸附，变压吸附是通过调节操作压力（加压吸附、减压脱附）完成吸附与脱附的操作循环，变温吸附则是通过调节温度（降温吸附，升温脱附）完成循环操作。变压吸附主要用于物理吸附过程，变温吸附主要用于化学吸附过程。本实验以空气为原料，以碳分子筛为吸附剂，通过变压吸附的方法分离空气中的氮气和氧气，达到提纯氮气的目的。

一、实验目的

1. 了解和掌握连续变压吸附过程的基本原理和流程；
2. 了解和掌握影响变压吸附效果的主要因素；
3. 了解和掌握碳分子筛变压吸附提纯氮气的基本原理；
4. 了解和掌握吸附床穿透曲线的测定方法和目的。

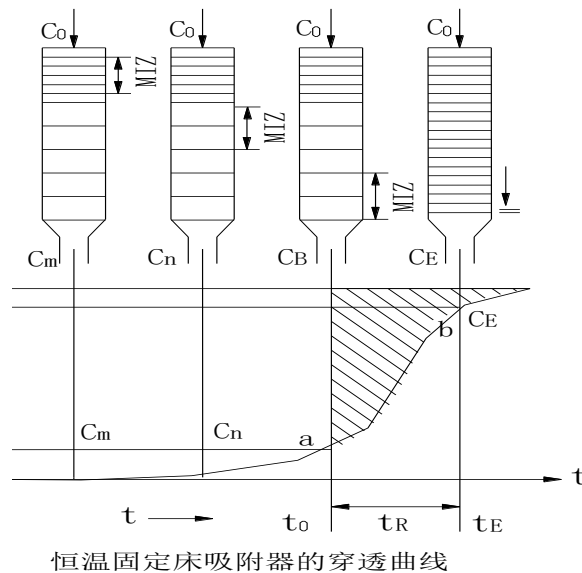
二、实验原理

物质在吸附剂（固体）表面的吸附必须经过两个过程：一是通过分子扩散到达固体表面，二是通过范德华力或化学键合力的作用吸附于固体表面。因此，要利用吸附实现混合物的分离，被分离组分必须在分子扩散速率或表面吸附能力上存在明显差异。

碳分子筛吸附分离空气中 N_2 和 O_2 就是基于两者在扩散速率上的差异。 N_2 和 O_2 都是非极性分子，分子直径十分接近（ O_2 为 $0.28nm$ ， N_2 为 $0.3nm$ ），由于两者的物性相近，与碳分子筛表面的结合力差异不大，因此，从热力学（吸收平衡）角度看，碳分子筛对 N_2 和 O_2 的吸附并无选择性，难于使两者分离。然而，从动力学角度看，由于碳分子筛是一种速率分离型吸附剂， N_2 和 O_2 在碳分子筛微孔内的扩散速度存在明显差异，如： $35^\circ C$ 时， O_2 的扩散速度比 N_2 快 30 倍，因此当空气与碳分子筛接触时， O_2 将优先吸附于碳分子筛而从空气中分离出来，使得空气中的 N_2 得以提纯。由于该

吸附分离过程是一个速率控制的过程，因此，吸附时间的控制（即吸附—脱附循环速率的控制）非常重要。当吸附剂用量、吸附压力、气体流速一定时，适宜的吸附时间可通过测定吸附柱的穿透曲线来确定。

所谓穿透曲线就是出口流体中被吸附物质（即吸附质）的浓度随时间的变化曲线。典型的穿透曲线如下图所示，由图可见吸附质的出口浓度变化呈 S 形曲线，在曲线的下拐点（a 点）之前，吸附质的浓度基本不变（控制在要求的浓度之下），此时，出口产品是合格的。越过下拐点之后，吸附质的浓度随时间增加，到达上拐点（b 点）后趋于进口浓度，此时，床层已趋于饱和，通常将下拐点（a 点）称为穿透点，上拐点（b 点）称为饱和点。通常将出口浓度达到进口浓度的 95% 的点确定为饱和点，而穿透点的浓度应根据产品质量要求来定，一般略高于目标值。

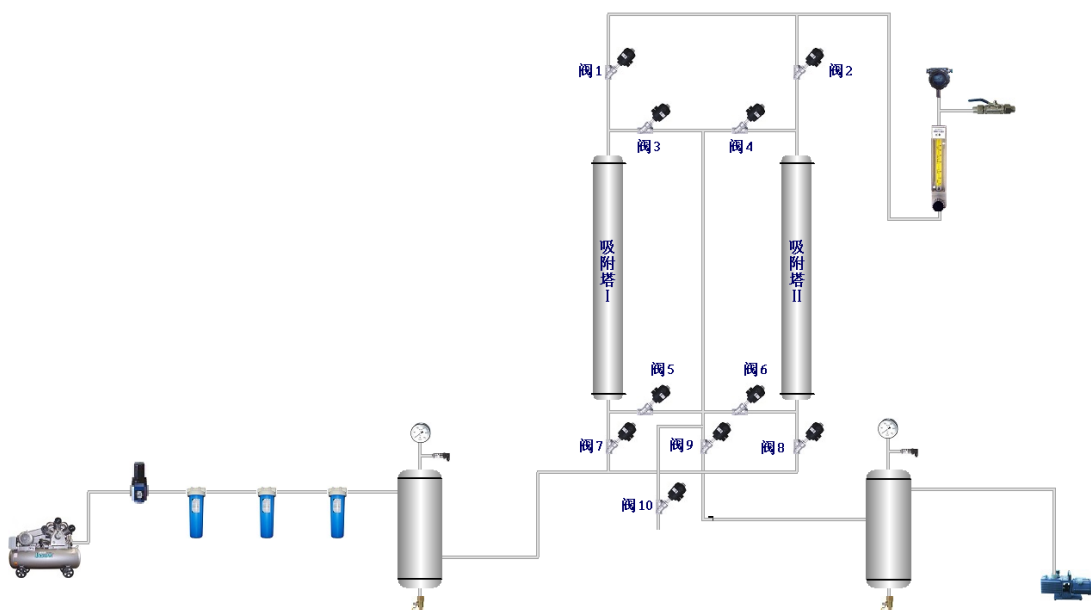


为确保产品质量，在实际生产中吸附柱有效工作区应控制在穿透点之前，因此，穿透点（a 点）的确定是吸附过程研究的重要内容。利用穿透点对应的时间（ t_0 ）可以确定吸附装置的最佳吸附操作时间和吸附剂的动态吸附量，而动态吸附容量是吸附装置设计放大的重要依据。

动态吸附容量的定义为：从吸附开始直至穿透点（a 点）的时段内，单位重量的吸附剂对吸附质的吸附量（即：吸附质的质量/吸附剂质量或体积）

$$\text{动态吸附容量 } G = \frac{V \times t_0 \times (c_0 - c_B)}{W}$$

三、实验装置及流程

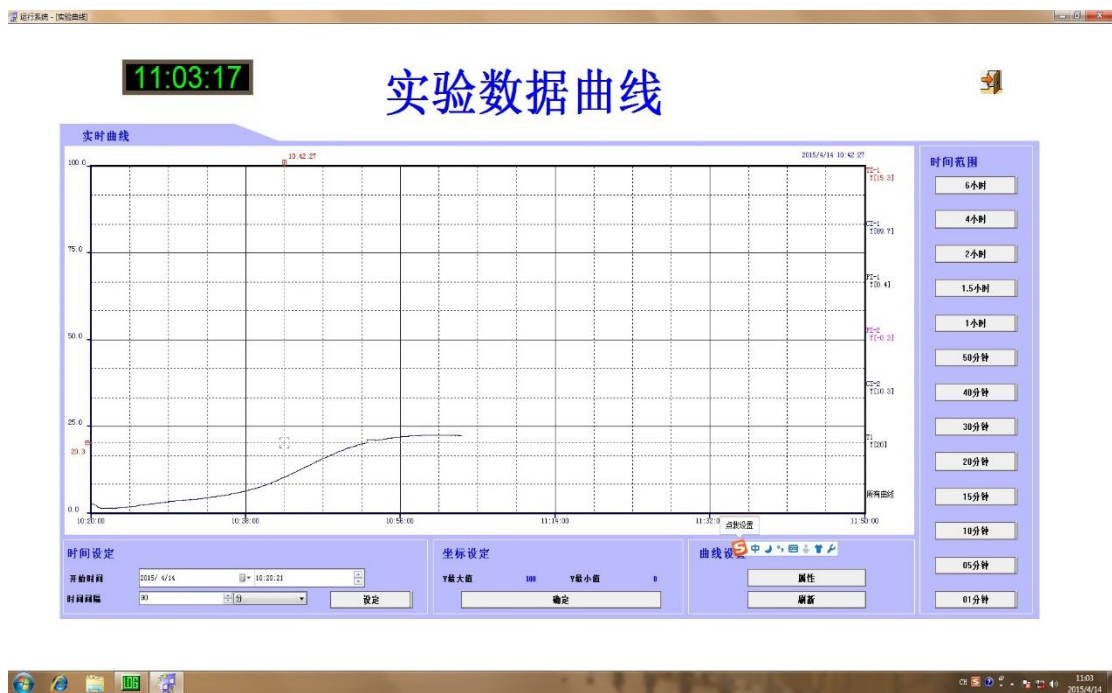


四、实验步骤

- 1) 检查压缩机，真空泵油是否充足，如不足适量添加。
- 2) 开启总电源，启动压缩机。
- 3) 调节压缩机出口稳压阀，使输出压力稳定在 0.4MPa。
- 4) 在计算机界面上设置好相关时间，点击开始按钮。
- 5) 调节流量计，控制好出气流量。
- 6) 观察出气的浓度变化以及两个吸附塔交替工作状态。
- 7) 穿透曲线测定方法：系统运行一段时间后，当系统自动切换到塔 1 工作状态时，点击结束按钮，再点击塔 1 吸附按钮。此时开始测量塔 1 的穿透曲线，可在实验曲线页面观察曲线变化情况。
- 8) 根据时间和浓度的曲线确定穿透时间。
- 9) 计算相应的动态吸附量。（每个塔填料质量大约为 1.7kg）
- 10) 改变条件，重复实验。
- 11) 结束实验后，停止压缩机，关闭设备总电源。

五、实验数据（以下数据仅供参考）

- （1）实验数据整理

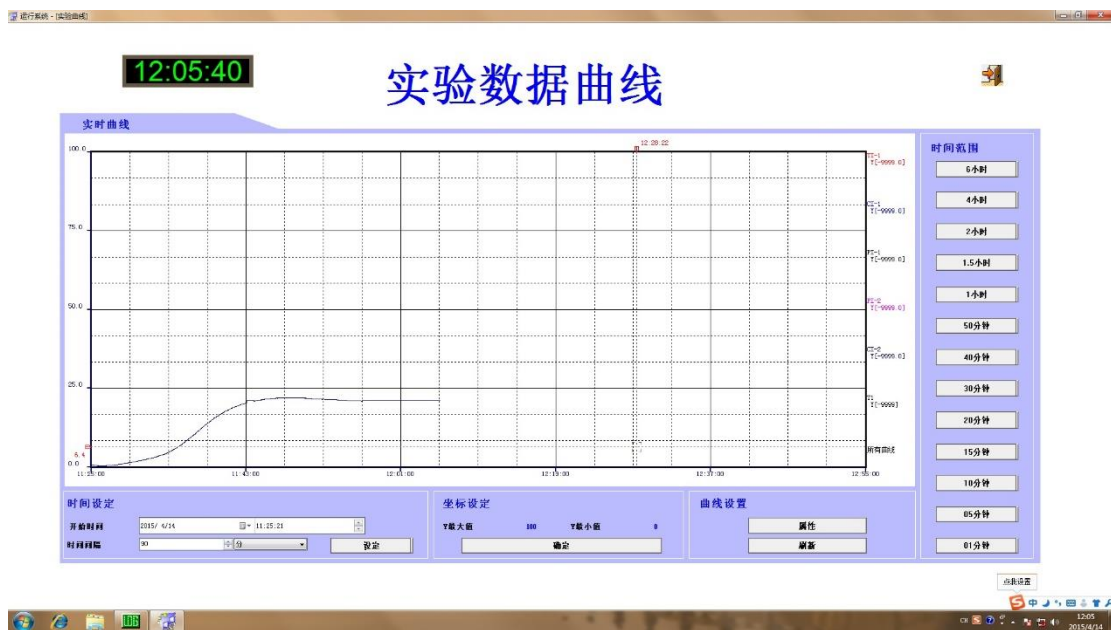


时间	温度(℃)	氮气浓度 (%)	压力 (MPa)	真空(kPa)
10:20:40	15.8	98.0	0.40	-0.2
10:35:10	15.2	95.0	0.40	-0.2
10:39:00	15.4	93.0	0.40	-0.3
10:42:10	15.3	90.0	0.40	-0.3
10:43:00	15.3	89.1	0.40	-0.3
10:45:30	15.3	86.0	0.40	-0.3
10:47:10	15.3	84.1	0.40	-0.3
10:50:10	15.4	81.1	0.40	-0.3
10:56:10	15.3	78.0	0.40	-0.3

表 1 穿透曲线测定数据

吸附温度 T/℃: 15.3_ 压力 P/MPa: 0.4_ 气体流量 V/L/h: 50_

吸附时间/s	出口氧含量/%	吸附时间/s	出口氧含量/%
1. 10:20:40	2.0	6. 10:45:30	14.0
2. 10:35:10	5.0	7. 10:47:10	15.9
3. 10:39:00	7.0	8. 10:50:10	18.9
4. 10:42:10	10.0	9. 10:56:10	22.0
5. 10:43:00	10.9	10.	

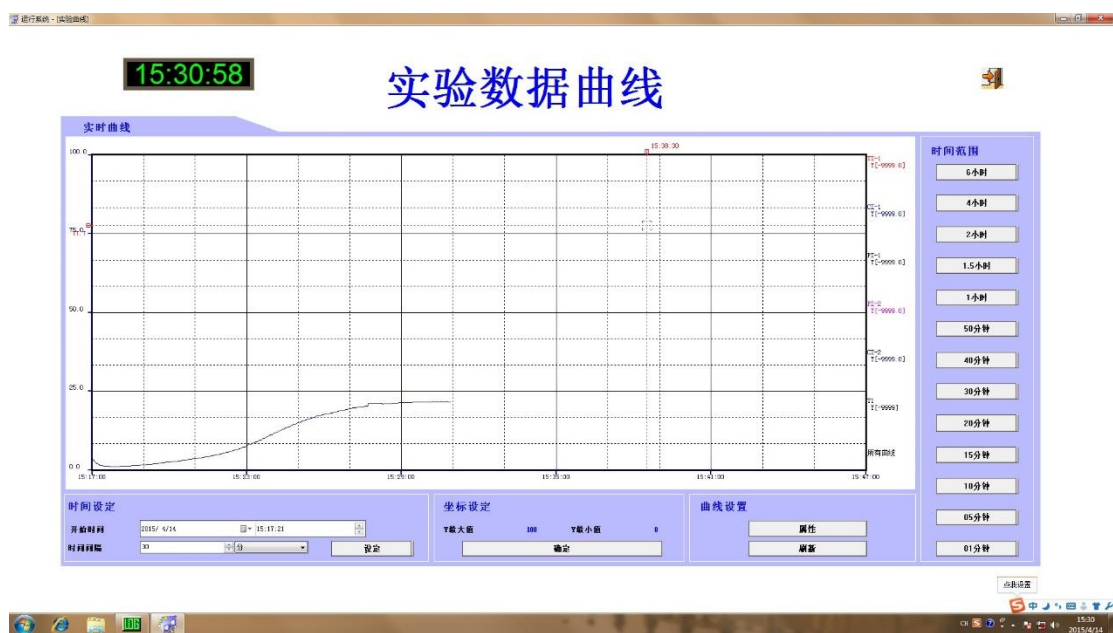


时间	温度(℃)	氮气浓度 (%)	压力 (MPa)	真空 (kPa)
11:25:00	15.5	98.0	0.40	-0.2
11:33:30	15.5	96.0	0.40	-0.2
11:34:50	15.5	94.1	0.40	-0.2
11:36:00	15.4	91.8	0.40	-0.2
11:36:50	15.4	90.0	0.40	-0.2
11:37:40	15.4	88.1	0.40	-0.2
11:46:40	15.5	85.9	0.40	-0.2
11:46:40	15.6	83.8	0.40	-0.2
11:46:40	15.6	79.0	0.40	-0.2
11:46:40	15.5	78.2	0.40	-0.2

表 2 穿透曲线测定数据

吸附温度 T/℃: 15.5 压力 P/MPa: 0.4 气体流量 V/L/h: 100

吸附时间/s	出口氧含量/%	吸附时间/s	出口氧含量/%
1. 11:25:00	2.0	6. 11:37:40	11.9
2. 11:33:30	4.0	7. 11:46:40	14.1
3. 11:34:50	5.9	8. 11:46:40	16.2
4. 11:36:00	9.2	9. 11:46:40	21.0
5. 11:36:50	10.0	10. 11:46:40	21.8



时间	温度(℃)	氮气浓度 (%)	压力 (MPa)	真空 (kPa)
15:17:00	15.8	97.4	0.40	-0.5
15:21:15	15.8	96.1	0.40	-0.2
15:22:25	15.8	94.0	0.40	-0.2
15:23:05	15.8	92.0	0.40	-0.2
15:23:40	15.7	90.1	0.40	-0.2
15:24:10	15.8	88.0	0.40	-0.2
15:24:40	15.8	86.1	0.40	-0.2
15:25:45	15.8	82.9	0.40	-0.2
15:26:45	15.7	81.0	0.40	-0.2
15:29:25	15.8	78.5	0.40	-0.2

表 3 穿透曲线测定数据

吸附温度 T/℃: 15.8 压力 P/MPa: 0.4 气体流量 V/L/h: 200

吸附时间/s	出口氧含量/%	吸附时间/s	出口氧含量/%
1. 15:17:00	2.6	6. 15:24:10	12.0
2. 15:21:15	3.9	7. 15:24:40	13.9
3. 15:22:25	6.0	8. 15:25:45	7.1
4. 15:23:05	8.0	9. 15:26:45	9.0
5. 15:23:40	9.9	10. 15:29:25	21.5

(2) 实验数据整理

- 根据实验数据，在同一张图上标绘两种气体流量下的吸附穿透曲线。
- 若将出口氧气浓度为（5.0%-10%任选）的点确定为穿透点，根据穿透曲线确定

不同操作条件下穿透点出现的时间 t_0 , 记录于下表 4。

表 4 (穿透点出口氧气 10%)

吸附压力/MPa	吸附温度/℃	实际气体流量/L/h	穿透时间/min
0.4	15.3	50	21 分 20 秒
0.4	15.5	100	11 分 50 秒
0.4	15.8	200	6 分 40 秒

c) 根据表 4 计算不同条件下的动态吸附容量:

$$G = \frac{V_N \times \frac{32}{22.4} \times t_0 \times (y_o - y_B)}{W}$$

$$V_N = \frac{T_0 \times P}{T \times P_0} \times V$$

表 5 不同条件下的动态吸附容量计算结果

吸附压力 (MPa)	吸附温度 (℃)	实际气体流量 (L/h)	穿透时间 (S)	动态吸附容量 氧气/吸附剂 g
0.4	15.3	50	1280	334.1
0.4	15.5	100	710	370.4
0.4	15.8	200	400	416.9

符号说明

A—吸附柱的截面积, cm^2 ;

C_0 —吸附质的进口浓度, g/L ;

C_B —穿透点处, 吸附质的出口浓度, g/L ;

G—动态吸附容量 (氧气质量/吸附剂质量), g/g ;

P—实际操作压力, MPa;

P_0 —标准状态下的压力, MPa;

T—实际操作温度, K;

T_0 —标准状态下的温度, K;

V—实际气体流量, L/min ;

V_N —标准状态下的气体流量, L/min ;

t_0 —达到穿透点的时间, min;

y_0 —空气中氧气的浓度，%；

y_B —穿透点处，氧气的出口浓度，%；

W —碳分子筛吸附剂的质量，g。

六、思考题

1. 按吸附剂再生方法，将吸附分离循环过程分为两类（ ）
A. 恒压吸附、变温吸附 B. 变压吸附、变温吸附
C. 变压吸附、恒温吸附 D. 恒压吸附、恒温吸附
2. 变压吸附循环过程是压力下吸附及（ ）
A. 升压脱附 B. 降压脱附 C. 升温脱附 D. 降温脱附
3. 变压吸附实验中，当其它条件不变，增大气体流量时，则穿透时间会（ ）
A. 缩短 B. 增长 C. 不变 D. 不确定
4. 有利于吸附的条件是（ ）
A. 降温加压 B. 降温减压 C. 升温加压 D. 升温减压
5. 变压吸附属于（ ）
A. 物理吸附 B. 化学吸附

实验十五 三元液 - 液平衡数据的测定

液液平衡数据是液液萃取塔设计及生产操作的主要依据，平衡数据的获得目前尚依赖于实验测定。

一、实验目的

- (1) 测定醋酸 - 水 - 醋酸乙烯在 25℃ 下的液液平衡数据；
- (2) 用醋酸 - 水、醋酸 - 醋酸乙烯两对二元系的汽液平衡数据以及醋酸 - 水二元系的液液平衡数据，求得的活度系数关联式常数，并推算三元液液平衡数据，与实验数据比较；
- (3) 通过实验，了解三元系统液 - 液平衡数据测定方法，掌握实验技能，学会三角形相图的绘制。

二、实验原理

三元液液平衡数据的测定，有不同的方法。一种方法是配制一定的三元混合物，在恒定温度下搅拌，充分接触，以达到两相平衡。然后静止分层，分别取出两相溶液分析其组成，这种方法可直接测出平衡联结线数据，但分析常有困难。

另一种方法是先用浊点法测出三元系的溶解度曲线，并确定溶解度曲线上的组成与某一物性(如折光率、密度等)的关系，然后再测定相同温度下平衡结线数据，这时只需根据已确定的曲线来决定两相的组成。对于醋酸-水-醋酸乙烯这个特定的三元系，由于分析醋酸最为方便，因此采用浊点法测定溶解度曲线，并按此三元溶解度数据，对水层以醋酸及醋酸乙烯为坐标进行标绘，对油层以醋酸及水为坐标进行标绘，画成曲线，以备测定结线时应用，然后配制一定的三元混合物，经搅拌，静止分层后，分别取出两相样品，分析其中的醋酸含量，由溶解度曲线查出另一组分的含量，并用减量法确定第三组分的含量。



图 2 - 6 HAc - H₂O - VAc 的三元相图

三、实验装置

(1) 木制恒温箱其结构图 2-7 所示。作用原理是：由电加热器加热并用风扇搅动气流，促使箱内温度均匀，温度由半导体温度计测量，并由恒温控制器控制加热温度。实验前应先接通电源进行加热，使温度达到 25℃，并保持恒温。

(2) 实验仪器包括电光分析天平，具有侧口的 100mL 三角磨口烧瓶及医用注射器等。

(3) 实验用物料

包括醋酸、醋酸乙烯和去离子水，它们的物理常数如下：

品名	沸点 (°C)	密度 ρ (g/cm ³)
醋酸	118	1.049
醋酸乙烯	72.5	0.9312
水	100	0.997

四、实验步骤

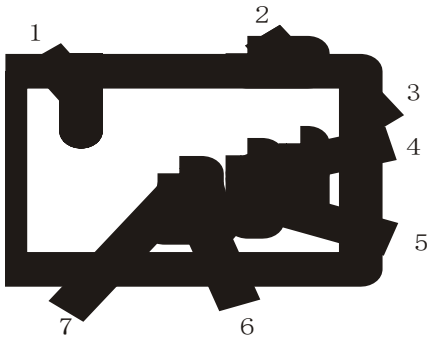


图 2-7 实验恒温装置示意图

1 - 导体温度计；2 - 恒温控制器；3 - 木箱；
4 - 风扇；5 - 电加热器；6 - 电磁搅拌器；7 - 三角烧瓶

测定平衡结线，根据相图，配制在部分互溶区的三元溶液约 30g，预先计算称取各组分的质量，用密度估计其毫升数。取一干燥的 100ml 底部有支口的三角瓶，将下部支口用硅橡胶塞住，用分析天平称取枝质量，然后加入醋酸、水、醋酸乙烯后分别称重，计算出三元溶液的浓度。将此盛有部分互溶液的三角瓶放入已调节至 25℃ 温度的恒温箱，用电磁搅拌 20min，静止恒温 10~15min，使其溶液分层达到平衡。

将已静止分层的三角瓶从恒温箱中取出，用针筒分别取油层及水层，分别利用酸碱中和法分析其中的醋酸含量，由溶解度曲线查出另一组成，于是就可算出第三组分的组成。

五、实验数据处理

(1) 在三角形相图中, 将本实验附录中给出的醋酸 - 水 - 醋酸乙烯三元体系的溶解度数据作成光滑的溶解度曲线, 将测得的数据标绘在图上;

(2) 将温度、溶液的 HAc、H₂O、VAc 质量分率输入计算机, 得出两液相的计算值(以摩尔分率表示)及实验值(以摩尔分率表示)进行比较。具体计算方法见本实验附录。

六、结果及讨论

(1) 温度和压力对液液平衡的影响如何?

(2) 分析实验误差的来源。

(3) 试述作出实验系统液液平衡相图的方法。

(1) 请指出图 2-6 溶液的总组成点在 A. B. C. D. E. 点会出现什么现象?

(2) 何谓平衡联结线, 有什么性质?

(3) 本实验通过怎样的操作达到液液平衡?

(4) 自拟用 0.1N NaOH 滴定法测定实验系统共轭两相中醋酸组成的方法和计算式。

取样时应注意哪些事项, H₂O 及 VAc 的组成如何得到?

H 主要符号说明

K - 平衡常数; x - 液相摩尔分数; γ - 活度系数; ρ - 密 附录 1 HAc - H₂O - VAc 三元系液液平衡溶解度数据表 (278K)

No	HAc	H ₂ O	VAc
1	0.05	0.017	0.933
2	0.10	0.034	0.866
3	0.15	0.055	0.795
4	0.20	0.081	0.719
5	0.25	0.121	0.629
6	0.30	0.185	0.515
7	0.35	0.504	0.146

8	0.30	0.605	0.095
9	0.25	0.680	0.070
10	0.20	0.747	0.053
11	0.15	0.806	0.044
12	0.10	0.863	0.037

附录 2 三元液液平衡的推算

若已知互溶的两对二元汽液平衡数据以及部分互溶对二元的液液平衡的数据，应用非线性最小二乘法，可求出各对二元活度系数关联式的参数。由于 Wilson 方程对部分互溶系统不适用，因此关联液液平衡常采用 NRTL 或 UNIQUAC 方程。

当已计算出 HAc - H₂O, HAc - VAc, VAc - H₂O 三对二元系的 NRTL 或 UNIQUAC 参数后，可用 Null 法求出。

在某一温度下，已知三对二元的活度系数关联式参数，并已知溶液的总组成，可计算平衡液相的组成。

令溶液的总组成为 x_{if} ，分成两液层，一层为 A，组成为 x_{iA} ，另一层为 B，组成为 x_{iB} ，设混合物的总量为 1mol，其中液相 A 占 M mol，液相 B 占 (1- M)mol。

对 j 组分进行物料衡算：

$$x_{if} = x_{iA}A + (1 - M)x_{iB} \quad (1)$$

若将 x_{iA}, x_{iB}, x_{if} 在三角形坐标上标绘，则三点应在一根直线上。此直线称为共轭线。

根据液液平衡的热力学关系式：

$$x_{iA}\gamma_{iA} = x_{iB}\gamma_{iB}$$

$$x_{iA} = \frac{\gamma_{iB}}{\gamma_{iA}} \cdot x_{iB} = K_i x_{iB} \quad (2)$$

式中 $K_i = \frac{\gamma_{iB}}{\gamma_{iA}}$

将(2)代入 (1)

$$x_{if} = MK_i x_{iB} + (1 - M)x_{iB} = x_{iB}(1 - M + MK_i)$$

$$x_{iB} = \frac{x_{if}}{1 + M(K_i - 1)} \quad (3)$$

由于 $\Sigma x_{iA} = 1$ 及 $\Sigma x_{iB} = 1$

$$\text{因此} \quad \Sigma x_{iB} = \Sigma \frac{x_{if}}{1 + M(K_i - 1)} = 1$$

$$\Sigma x_{iA} = \Sigma K_i x_{iB} = 1$$

$$\Sigma x_{iB} - \Sigma x_{iA} = \Sigma \frac{x_{if}}{1 + M(K_i - 1)} - \Sigma \frac{K_i x_{if}}{1 + M(K_i - 1)} = 0$$

经整理得

$$\Sigma \frac{x_{if}(K_i - 1)}{1 + M(K_i - 1)} = 0 \quad (4)$$

对三元系可展开为: .

$$\frac{x_{1f}(K_1 - 1)}{1 + M(K_1 - 1)} + \frac{x_{2f}(K_2 - 1)}{1 + M(K_2 - 1)} + \frac{x_{3f}(K_3 - 1)}{1 + M(K_3 - 1)} = 0$$

γ_{iA} 是 A 相组成及温度的函数, γ_{iB} 是 B 相组成及温度的函数。 x_{if} 是已知数, 先假定两相混合的组成。由式 (2) 可求得 K_1 、 K_2 、 K_3 , 式 (4) 中只有 M 是未知数, 因此是个一元函数求零点的问题。

当已知温度, 总组成, 关联式常数, 求两相组成的 x_{iA} 及 x_{iB} 的步骤如下:

(1) 假定两相组成的初值 (可用实验值作为初值), 求 K_i , 解式 (4)

$$\Sigma \frac{x_{if}(K_i - 1)}{1 + M(K_i - 1)} = 0 \quad \text{中的 } M \text{ 值。}$$

(2) 求得 M 后, 由式 (3) 得 x_{iB} , 由式 (2) 得 x_{iA} ;

$$x_{iB} = \frac{x_{if}}{1 + M(K_i - 1)}$$

$$x_{iA} = K_i x_{iB}$$

(3) 判据

$$\text{若} \quad \left| \frac{\gamma_{iA} x_{iA}}{\gamma_{iB} x_{iB}} - 1 \right| \leq \varepsilon$$

则得计算结果，若不满足，则由上面求出的 x_{IA}, x_{IB} 求出 K_3 ，反复迭代，直至满足判据要求。

实验数据处理：

序号	Vac/ml	H2O/ml	Hac/ml
1	13	10	7
2	12	12	6
3	17	10	4
4	13	15	3

空瓶质量/g	总质量/g	试剂质量/g	上层消耗 NaOH 量/ml	下层消耗 NaOH 量/ml
65.6	93.39	27.79	22	20
69.73	98.12	28.39	16	18
66.91	94.97	28.06	12	12
66.42	94.63	28.21	8	10

以 1 号瓶为例进行计算：

上层为油相，故溶液密度按醋酸乙烯的密度来取

醋酸的浓度： $C_1 = C_{NaOH} V_{NaOH} / V_{HAC} = 22 \times 0.1 / 0.5 = 4.4 \text{ mol/l}$

醋酸的质量： $m_1 = 4.4 \times 10^{-3} \times 60 = 0.264 \text{ g}$

上层油中醋酸的质量分数： $w_1 = 0.264 / 0.9312 = 0.284$

同理 2 号瓶 $c_2 = 3.2$ $m_2 = 0.192$ $w_2 = 0.206$

3 号瓶 $c_3 = 2.4$ $m_3 = 0.144$ $w_3 = 0.155$

4 号瓶 $c_4 = 1.6$ $m_4 = 0.096$ $w_4 = 0.103$

下层水相，按水的密度来取

1 号瓶 $c_1 = 4$ $m_1 = 0.240$ $w_1 = 0.241$

2 号瓶 $c_2 = 3.6$ $m_2 = 0.216$ $w_2 = 0.217$

3 号瓶 $c_3 = 2.4$ $m_3 = 0.144$ $w_3 = 0.144$

4 号瓶 $c_4 = 2$ $m_4 = 0.120$ $w_4 = 0.120$

根据水相和油相中醋酸的含量关系，分别计算两相中其它两组份的含量见下表：

序号	上层			下层		
	HAC	H ₂ O	VAc	HAC	H ₂ O	VAc
1	0.176	0.083	0.741	0.277	0.628	0.095
2	0.190	0.092	0.718	0.234	0.688	0.078
3	0.085	0.024	0.891	0.178	0.767	0.055
4	0.060	0.008	0.932	0.067	0.923	0.010

根据上表数据作出三元液液相图：

