

化学工程与工艺专业 专业实验指导书

昆明理工大学化学工程教研室

二零一五年十月

目 录

实验一	连续均相管式循环反应器中的返混实验.....	1
实验二	圆盘塔中二氧化碳吸收的液膜传质系数测定.....	6
实验三	三元液-液平衡数据的测定.....	13
实验四	流化床基本特性的测定.....	19
实验五	乳化型液膜分离法脱除废水中的污染物.....	29
实验六	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合.....	35
实验七	萃取精馏法制无水乙醇.....	39
实验八	反应精馏法制备乙酸乙酯.....	45

实验一 连续均相管式循环反应器中的返混实验

在工业生产上,对某些反应为了控制反应物的合适浓度,以便控制温度、转化率和收率,同时需要使物料在反应器内由足够的停留时间,并具有一定的线速度,而将反应物的一部分物料返回到反应器进口,使其与新鲜的物料混合再进入反应器进行反应。在连续流动的反应器内,不同停留时间的物料之间的混和称为返混。对于这种反应器循环与返混之间的关系,需要通过实验来测定。

在连续均相管式循环反应器中,若循环流量等于零,则反应器的返混程度与平推流反应器相近,由于管内流体的速度分布和扩散,会造成较小的返混。若有循环操作,则反应器出口的流体被强制返回反应器入口,也就是返混。返混程度的大小与循环流量有关,通常定义循环比 R 为:

$$R = \frac{\text{循环物料的体积流量}}{\text{离开反应器物料的体积流量}}$$

循环比 R 是连续均相管式循环反应器的重要特征,可自零变至无穷大。

当 $R=0$ 时,相当于平推流管式反应器。

当 $R=\infty$ 时,相当于全混流反应器。

因此,对于连续均相管式循环反应器,可以通过调节循环比 R ,得到不同返混程度的反应系统。一般情况下,循环比大于 20 时,系统的返混特性已经非常接近全混流反应器。

返混程度的大小,一般很难直接测定,通常是利用物料停留时间分布的测定来研究。然而测定不同状态的反应器内停留时间分布时,我们可以发现,相同的停留时间分布可以有不同的返混情况,即返混与停留时间分布不存在一一对应的关系,因此不能用停留时间分布的实验测定数据直接表示返混程度,而要借助于反应器数学模型来间接表达。

一、实验目的

- (1) 了解连续均相管式循环反应器的返混特性。
- (2) 分析观察连续均相管式循环反应器的流动特征。
- (3) 研究不同循环比下的返混程度,计算模型参数 n 。

二、实验原理

停留时间分布的测定方法有脉冲法,阶跃法等,常用的是脉冲法。当系统达到稳定后,在系统的入口处瞬间注入一定量 Q 的示踪物料,同时开始在出口流体中检测示踪物料的浓度变化。

由停留时间分布密度函数的物理含义,可知

$$f(t)dt = V \cdot C(t)dt / Q \quad (1)$$

$$Q = \int_0^{\infty} VC(t)dt \quad (2)$$

$$\text{所以 } f(t) = \frac{VC(t)}{\int_0^{\infty} VC(t)dt} = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} \quad (3)$$

由此可见 $f(t)$ 与示踪剂浓度 $C(t)$ 成正比。因此，本实验中用水作为连续流动的物料，以饱和 KCl 作示踪剂，在反应器出口处检测溶液电导值。在一定范围内， KCl 浓度与电导值成正比，则可用电导值来表达物料的停留时间变化关系，即 $f(t) \propto L(t)$ ，这里 $L(t) = L_t - L_{\infty}$ ， L_t 为 t 时刻的电导值， L_{∞} 为无示踪剂时电导值。

由实验测定的停留时间分布密度函数 $f(t)$ ，有两个重要的特征值，即平均停留时间 \bar{t} 和方差 σ_t^2 ，可由实验数据计算得到。若用离散形式表达，并取相同时间间隔 Δt ，则：

$$\bar{t} = \frac{\sum tC(t)\Delta t}{\sum C(t)\Delta t} = \frac{\sum t \cdot L(t)}{\sum L(t)} \quad (4)$$

$$\sigma_t^2 = \frac{\sum t^2 C(t)}{\sum C(t)} - (\bar{t})^2 = \frac{\sum t^2 L(t)}{\sum L(t)} - \bar{t}^2 \quad (5)$$

若用无因次对比时间 θ 来表示，即 $\theta = t / \bar{t}$ ，

无因次方差 $\sigma_{\theta}^2 = \sigma_t^2 / \bar{t}^2$ 。

无因次方差 σ_{θ}^2 与模型参数 n 存在关系为：

$$n = \frac{1}{\sigma_{\theta}^2} \quad (6)$$

三、实验装置及操作步骤

1. 实验装置

连续均相管式循环反应器中的返混实验装置如图 1 所示。

实验装置由管式反应器和循环系统组成。循环泵开关在仪表屏上控制，流量由循环管阀门控制，流量直接显示在仪表屏上，单位是：升/小时。实验时，进水从转子流量计调节流入系统，稳定后在系统的入口处（反应管下部进样口）快速注入示踪剂（0.5~1 ml），由系统出口处电导电极检测示踪剂浓度变化，并显示在电导仪上，并可由记录仪记录。

电导仪输出的毫伏信号经电缆进入 A/D 卡，A/D 卡将模拟信号转换成数字信号，由计算机集中采集、显示并记录，实验结束后，计算机可将实验数据及计算结果储存或打印出来。

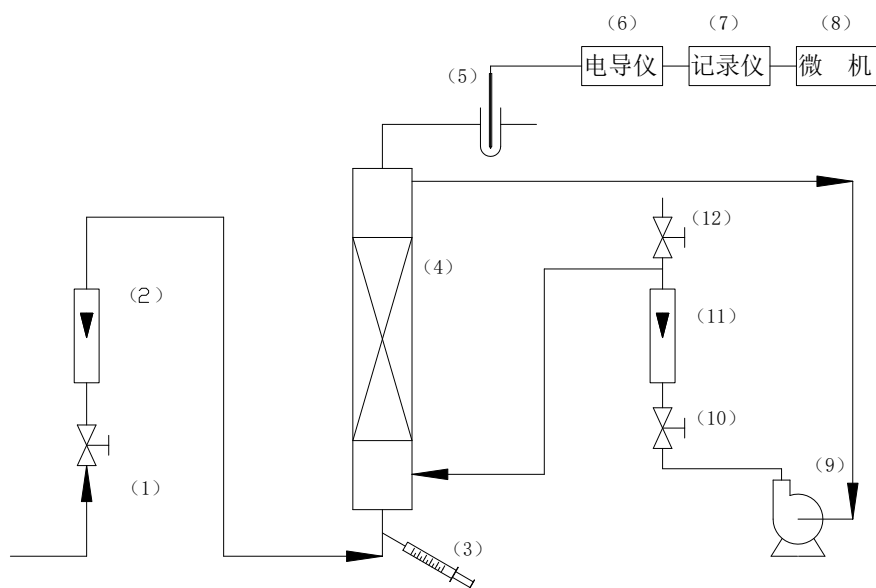


图 1 连续均相管式循环反应器中的返混实验装置

- (1) 进水阀 (2) 进水流量计 (3) 注射器 (4) 填料塔
 (5) 电极 (6) 电导仪 (7) 记录仪 (8) 微机
 (9) 循环泵 (10) 循环流量计 (11) 放气阀

2. 实验步骤及方法

(1) 开车步骤

1) 通水，开启水源，让水注满管式反应器，并从塔顶温度流出，调节进水流量为 15 L/h，保持流量稳定。

2) 通电，开启电源开关。

①开电脑、打印机，打开“管式循环反应器数据采集”软件，准备开始；

②开电导仪并调整好，以备测量；

③循环时，开泵，用循环阀门调节流量。不循环时，关泵，关进循环阀门。

(2) 进样操作

1) 待系统稳定后，用注射器迅速注入示踪剂（建议 0.5~1 mL），同时点击软件上“开始”图标。

2) 当电脑记录显示的曲线在 2 min 内觉察不到变化时，即认为终点已到。

（出峰时间约 10~20 min）

3) 点击“结束”，以组号作为文件名保存文件，打印实验数据；

4) 改变条件重复 1)~3) 步

(3) 结束步骤

1) 关闭电脑、打印机；

2) 关闭仪器，电源，水源，实验结束。

3. 操作要点

- (1) 实验循环比做三个， $R=0, 3, 5$ ；注入示踪剂要小于 1ml；
- (2) 调节流量稳定后方可注入示踪剂，整个操作过程中注意控制流量；
- (3) 为便于观察，示踪剂中加入了颜料。抽取时勿吸入底层晶体，以免堵塞。
- (4) 示踪剂要求一次迅速注入；若遇针头堵塞，不可强行推入，应拔出后重新操作；
- (5) 一旦失误，应等示踪剂出峰全部走平后，再重做。

4. 预习思考题

- (1) 测定停留时间分布有哪些方法？本实验采用哪种方法？
- (2) 何谓返混？返混的起因是什么？限制返混的措施有哪些？
- (3) 管式循环反应器有何特征？
- (4) 采用脉冲示踪法应该注意哪些事项？

四、实验内容和要求

1. 实验内容

- (1) 用脉冲示踪法测定循环反应器停留时间分布；
- (2) 改变循环比，确定不同循环比下的系统返混程度；
- (3) 观察循环反应器的流动特征。

2. 实验要求

控制系统的进口流量 15 L/h，采用不同循环比， $R=0, 3, 5$ ，通过测定停留时间的方法，借助不同循环比来考察系统的返混程度。

五、数据记录

实验前应确定并记录的内容：反应器名称、反应器尺寸、示踪剂名称、选定注入量、室温、水温等；

实验记录表（自己设计）

六、实验报告要求

1. 实验预习报告

要求：阐明实验原理、任务、目的、装置流程；写清实验步骤、注意事项、所要采集的数据；回答预习思考题、设计实验数据记录表。

2. 实验数据处理与报告

- (1) 选择一组实验数据，用离散方法计算平均停留时间、方差，从而计算无因次方差和模型参数，要求写清计算步骤；
- (2) 与计算机计算结果比较，分析偏差原因；

(3) 列出数据处理结果表;

(4) 讨论实验结果。

3. 实验讨论题

(1) 何谓循环比? 循环反应器的特征时什么?

(2) 计算出不同条件下系统的平均停留时间, 分析偏差原因;

(3) 计算模型参数 n , 讨论不同条件下系统的返混程度大小;

(4) 讨论一下如何限制返混或加大返混程度。

实验二 圆盘塔中二氧化碳吸收的液膜传质系数测定

传质系数的实验测定方法一般有两类，即静力法和动力法。动力法是在一定的实验条件下，在气液两相都处于逆向流动状态下，测定其传质系数。本实验基于动力法，又与动力法不完全相同。其差异在于液相是处于流动状态，而气相在测试时处在不流动的封闭系统中。实验结果与 Stephens-Morris 总结的圆盘塔中 K_L 的准数关联式相吻合，不足的是只适合在常压（0.1MPa）测试条件下进行。

一、实验目的

- (1) 掌握气液吸收过程液膜传质系数的实验求取方法。
- (2) 根据实验数据关联圆盘塔的液膜传质系数与液流速率之间的关系式。

二、实验原理

圆盘塔是一种小型实验室吸收装置：Stephens 和 Morris 根据 Higbien 的不稳定传质理论，用水吸收纯 CO_2 气体，实验测得的结果是一致的，且与塔高无关，消除了设备液膜控制时，因波纹现象所产生的端末效应。

- (1) Sherwood 及 Hollowag，将有关填充塔液膜传质系数数据整理成如下形式：

$$\frac{K_L}{D} \left(\frac{\mu^2}{g\rho^2} \right)^{1/3} = a \cdot \left(\frac{4\Gamma}{\mu} \right)^m \cdot \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.5} \quad (1)$$

式中： $\frac{K_L}{D} \left(\frac{\mu^2}{g\rho^2} \right)^{1/3}$ ——修正修伍德准数 Sh；

$\frac{4\Gamma}{\mu}$ ——雷诺数 Re；

$\frac{\mu}{\rho D}$ ——许密特准数 Sc；

m ——系数，在 0.78 - 0.54 之间变化。

而 Stephens-Morris 总结圆盘塔中 K_L 的准数关系式为

$$\frac{K_L}{D} \left(\frac{\mu^2}{g\rho^2} \right)^{1/3} = 3.22 \times 10^{-3} \left(\frac{4\Gamma}{\mu} \right)^{0.7} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{0.5} \quad (2)$$

在实验范围内，Stephens-Morris 与 Sherwood-Hollowag 的数据极为吻合。

(2) 基于双膜理论:

$$N_A = K_L \cdot F \cdot \Delta c_m = K_G \cdot F \cdot \Delta p_m \quad (3)$$

$$1/K_L = H/k_g + 1/k_L \quad (4)$$

$$k_g = \frac{D_G \cdot p}{RTZ_G(p_B)_m} \quad (5)$$

当采用纯 CO₂ 气体时, 因为 $(p_B)_m \rightarrow 0$, 所以 $k_g \rightarrow \infty$, 即 $K_L = k_L$ 。

式中: k_L —— 液膜传质分系数, $\frac{\text{mol}}{\text{hm}^2} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$;

N_A —— CO₂ 吸收速度, mol/h;

F —— 吸收表面积, m²;

$$F = 40 \times (2\pi d^2 / 4 + \pi d \delta) \quad (6)$$

Δc_m —— 液相浓度的平均推动力, mol/m³。

三、实验装置

采用圆盘塔测定液膜传质系数的装置如图 1 所示。设备特点如下:

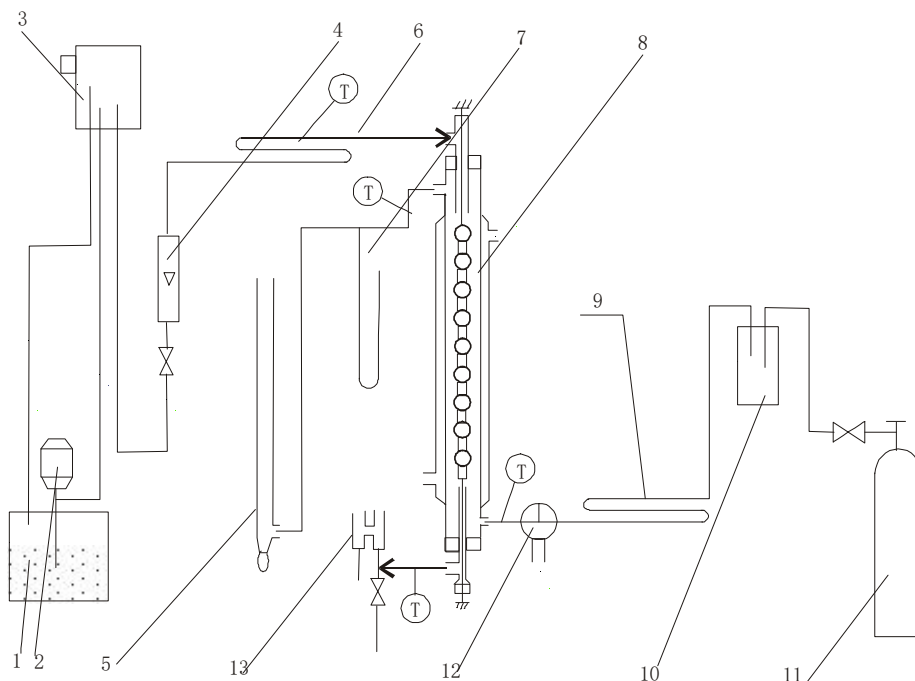


图 1 圆盘塔实验装置

- 1—贮液罐; 2—水泵; 3—高位槽; 4—流量计; 5—皂膜流量计;
6—加热器; 7—U 型测压管; 8—圆盘塔; 9—加热器; 10—水饱和器;
11—钢瓶; 12—三通玻璃活塞; 13—琵琶形液封器

液相的流向：贮液罐中的吸收液经泵打至高位槽，多余的液体由高位槽溢流口回流到贮液罐，借以维持高位槽液位稳定。由高位槽流出的吸收液由调节阀调节，经转子流量计计量和恒温加热系统加热至一定温度，进入圆盘塔塔顶的喷口，沿圆盘流下并在圆盘的表面进行气液传质。出圆盘塔的吸收液由琵琶形液封溢口排出。液相进出圆盘塔顶、塔底的温度由玻璃水银温度计测得。

气相的流向：纯度在 99.8% 以上的 CO_2 由高压钢瓶放出，经减压阀调节进入水饱和器和恒温加热系统，通过三通考克切换进入圆盘塔底部。 CO_2 在塔中与自上而下的吸收液逆流接触，之后从塔顶部出来经 U 型压力计至皂膜流量计排空。

圆盘塔塔内套径为 30 mm、塔外径为 55 mm、塔高 710 mm。圆盘塔中的圆盘为素瓷材质，圆盘塔内系一根不锈钢丝串连四十个相互垂直交叉的圆盘而成。每一圆盘的尺寸为直径 $d=14.3$ mm，厚度 $\delta=4.3$ mm，平均液流周边数 $l = (2\pi d^2 / 4 + \pi d \delta) / d$ ，吸收面积 $F = 40 \times (2\pi d^2 / 4 + \pi d \delta)$ ，圆盘间用 502 胶水（或环氧树脂）粘结在不锈钢丝上。

四、实验操作指导

1. 开车步骤

- (1) 系统用 CO_2 置换 3~5 min；
- (2) 开启高位槽进水泵；
- (3) 根据设置操作温度开启超级恒温槽、气、液加热温控表。

2. 实验步骤

(1) 系统的气体置换：调节减压阀。切换三通考克使气体进入塔底自下而上由塔顶出来，经皂膜流量计后排空。先将 CO_2 钢瓶减压阀关闭，开启钢瓶总阀，缓慢开启减压阀使气体有一个稳定的流量，一般经 10 min 置换，即可着手进行测定。

(2) 开启超级恒温槽，调节接触温度计至操作温度值，由水泵将恒温水注入圆盘塔的隔套层，使恒温水不断地循环流动。

(3) 开启高位槽进水泵，当吸收液由高位槽溢流口开始溢出时方可进行下述操作。

(4) 调节转子流量计的阀门，使吸收液的流量稳定在设置值上。

(5) 调节气体和液体温度控制装置，使气体和液体温度稳定在操作温度值上，其气、液温度间的误差不大于 ± 1 $^\circ\text{C}$ 。

(6) 调节琵琶形液封器，使圆盘塔中心管的液面保持在喇叭口处。

(7) 液相的流量、温度和气相温度和圆盘塔水隔套中的恒温水温度达到设定值，稳定数分钟后，即可进行测定，每次重复做三个数据。

(8) 实验操作是在常压下以 CO₂ 的体积变化来测定液膜传质系数。当皂膜流量计鼓泡，皂膜至某一时刻时，即切换三通考克的导向，(CO₂ 直接排空)，此时塔体至皂膜流量计形成一个封闭系统，随着吸收液液膜不断更新，塔内 CO₂ 的体积也随之变小，皂膜流量计中的皂膜开始下降，依据原设置的要求将体积变化 ΔV 所用的时间 Δs 记录下来，同时记录下各处的温度。测试一点后即将三通阀恢复至初始状态 (CO₂ 进入塔体)。

(9) 改变液体流量，继续如上的操作，上下行共做 9~10 次。

3. 停车步骤

(1) 关闭水泵及钢瓶气源，仪表温度设置为室温。

(2) 切断总电源。

五、思考题

1. 本实验中 CO₂ 流量的变化对 K_L 有无影响，为什么？
2. 若液流量小于设置的下限或大于设置的上限将会产生什么后果？

六、数据处理及计算方法

1. 液流速率 $\Gamma(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$ 的计算

$$\Gamma = \frac{\rho L}{l} \quad (7)$$

式中：ρ——液体的密度，kg/m³；

L——液体的流量，m³/h；

l——平均液流周边，m。

$$l = (2\pi d^2/4 + \pi d\delta)/d \quad (8)$$

2. 气体吸收速率 $N_A(\text{mol} \cdot \text{h}^{-1})$ 的计算

$$N_A = pV_{\text{CO}_2} / SRT \quad (9)$$

式中：p——吸收压力，Pa；

V_{CO₂}——CO₂ 吸收量，m³；

S——吸收时间，h；

R——气体常数，R=8.314；

T——吸收温度，K。

3. 液相浓度的平均推动力 $\Delta c_m(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ 的计算

$$\Delta c_m = \frac{\Delta c_t - \Delta c_0}{\ln \frac{\Delta c_t}{\Delta c_0}}$$

$$\Delta c_t = C_{CO_2,i}^* - c_{CO_2,i} \quad (10)$$

$$\Delta c_0 = C_{CO_2,0}^* - c_{CO_2,0}$$

式中： $c_{CO_2,i}^*, c_{CO_2,i}$ ——塔顶液相中 CO_2 的平衡浓度与实测浓度， $c_{CO_2,i}^* = H_i P_{CO_2,i}$

$c_{CO_2,0}^*, c_{CO_2,0}$ ——塔底液相中 CO_2 的平衡浓度与实测浓度， $c_{CO_2,0}^* = H_i P_{CO_2,0}$

H_i, H_0 —— CO_2 在塔顶与塔底水中的溶解度系数 ($mol / Pa \cdot m^{-3}$)，

$P_{CO_2,i}, P_{CO_2,0}$ ——塔顶与塔底气流中 CO_2 的分压

$$P_{CO_2} = P - P_{H_2O} \quad P_a$$

$$H = \frac{P_{H_2O}}{M \cdot K} \quad (11)$$

M——吸收剂的分子量；

K——亨利系数，(Pa) (见附表)。

液体中进出口的 CO_2 实际浓度为：

$$c_{CO_2,i} = 0, \quad c_{CO_2,0} = N_A / L$$

七、实验内容及要求

1. 实验要求

(1) 液流量 2~12 L/h，流量由小到大（上行）再由大到小（下行）分别取 10 个实验点（上下行实验点不允许重叠）。

(2) 秒表记录皂膜流量计的皂膜下降每 20 毫升的吸收时间，每次在同一个液流量下测 3 次，相互之间的误差应小于 0.5 s。

2. 实验的内容及记录

实验数据记录表

室温 _____

被吸收气体 _____

吸收液体 _____

大气压 _____

水饱和分压 _____

序号	液体流量 /L/h	CO ₂ 吸收量 /mL	吸收速率 $\Delta V = \frac{ml}{S}$	吸收时间 (S)				液相温度/°C		气相温度/°C		夹套水温/°C	
				S ₁	S ₂	S ₃	\bar{S}	进	出	进	出	进	出
1													
2													
3													

八、实验结果与讨论

- (1) 以一组实验数据为例，计算液相传质系数及液流速率。
- (2) 绘制 $\lg K_L - \lg \Gamma$ 图，并整理出 K_L 与 $\Gamma(kg \cdot m^{-1} \cdot h^{-1})$ 的关系式。
- (3) 实验结果分析讨论。

附表： 二氧化碳与水的有关物性数据

温度/°C	CO ₂ 在水中的亨利系数 $K \times 10^{-6}/Pa$	水的密度 $\rho / (kg \cdot m^{-3})$	水的饱和蒸气压 p / Pa
10	105.30	999.7	1223.20
11	108.86	999.6	1307.52
12	112.49	999.5	1396.90
13	116.19	999.4	1491.73
14	119.94	999.2	1592.28
15	123.77	999.1	1698.41
16	127.64	998.9	1811.06
17	131.58	998.8	1930.10
18	135.58	998.6	2055.78
19	139.64	998.4	2188.65
20	143.73	998.2	2329.50
21	147.90	998.0	2476.99
22	152.11	997.8	2633.53
23	156.37	997.6	2798.72
24	160.69	997.3	2972.68
25	165.04	997.1	3156.09
26	169.46	996.8	3349.07
27	173.90	996.6	3552.43
28	178.39	996.3	3766.56

29	182.94	996.0	3991.33
30	187.52	995.7	4228.07
31	192.13	995.4	4476.78
32	196.79	995.1	4738.125
33	201.48	994.8	5012.77
34	206.22	994.4	5301.25
35	210.98	994.1	5604.22

实验三 三元液-液平衡数据的测定

在化学工业中，蒸馏、萃取、吸收过程的工艺和设备设计都需要准确的液-液平衡数据，平衡数据的获得目前尚依赖于实验测定。此数据对提供最佳化的操作条件，减少能源消耗和降低成本等，都具有重要的意义。尽管有许多体系的平衡数据可以从资料中找到，但这往往是在特定温度和压力下的数据。随着科学的迅速发展，以及新产品，新工艺的开发，许多物系的平衡数据还未经前人测定过，这都需要通过实验测定以满足工程计算的需要。准确的平衡数据还是对这些模型的可靠性进行检验的重要依据。

一、实验目的

- (1) 测定醋酸-水-醋酸乙烯在 25 °C 下的三元液液平衡数据。
- (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，有两种不同的方法。一种方法是配置一定的三元混合物，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。这种方法可以直接测出平衡连接线数据，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接线数据。这时只需要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 1 为 HAc-H₂O-VAc 的三元相图示意。

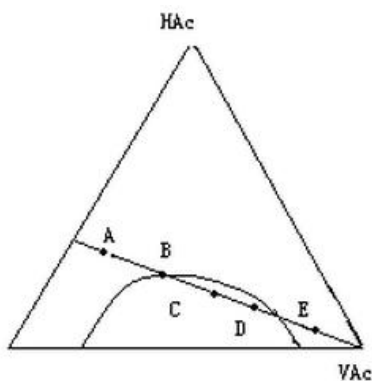


图 1 HAc-H₂O-VAc 的三元相图示意

三、实验装置

(1) 木制恒温箱（其结构如图 2 所示）的作用原理是：由电加热器加热并用风扇搅动气流，使箱内温度均匀，温度有半导体温度计测量，并由恒温控制器控制加热温度。实验前先接通电源进行加热，使温度达到 25°C，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。

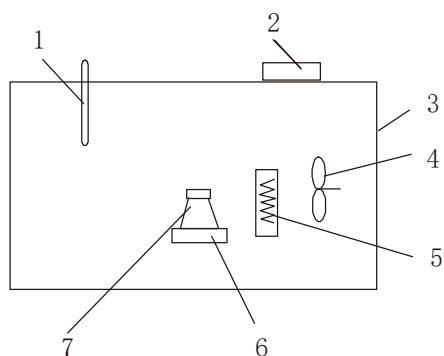


图 2 实验恒温装置示意图

1-半导体温度计；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

(3) 实验用的物料包括醋酸、醋酸乙烯酯及去离子水，它们的物理常如下表：

品名	沸点	密度
醋酸	118	1.049
醋酸乙烯酯	72.5	0.9312
水	100	0.997

四、预习与思考

- (1) 请指出图 1 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) 拟用浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 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？

五、实验操作指导

1. 实验准备

按 P15 页配样表制备实验溶液：用 50ml 的滴定管 2 根，按配样瓶的序号及配样表的数据，分别将水、醋酸乙烯酯加入到下口瓶中，然后用移液管移取醋酸后加入到上瓶中，盖好盖子。共配 4 个样让学生选择。

2. 实验装置的操作

- (1) 插上电源。
- (2) 按上装置的电源按钮，指示灯亮，电源接通。
- (3) 设定装置控制温度，一般设定温度：25°C。加热至恒温。
- (4) 将样品瓶放入恒温箱中，按动 4 个开磁力搅拌的按钮，搅拌开始。搅拌 15 分钟，静止 15 分钟。
- (5) 用 2 个 1ml 的洗净干燥针筒，分别从样品瓶的上口及下支口取样。上层样取 1.0ml，下层样取 0.5ml，在分析天平上称重后，分别快速打入事先已加入约 10ml 水的 2 个锥形瓶中，将锥形瓶摇动后，分别称出两个空针筒的重量，抽样后针筒的重量与空针筒的重量差即为样品的重量。
- (6) 用 0.1mol 的标准 NaOH 溶液滴定，中性红或酚酞作指示剂，记录终点时所消耗的 NaOH 的体积。
- (7) 按公式计算出上、下层的醋酸的组成。
- (8) 由下层的醋酸含量查下层 HAc—VAc 关系图，得到醋酸乙酯的含量从而计算出水的含量；由上层的醋酸含量查上层 HAc—H₂O 关系图，得到上层平衡样中水的含量。从而计算出 VAc 的含量。
- (9) 实验结束，关掉磁力搅拌器，关掉电源。

3. 注意事项

- (1) 本实验装置只提供加热装置。
- (2) 设定控制的温度应高于室温 10°C 以上，否则由于设备运行时的发热，影响温度的控制。
- (3) 将针头插入下口瓶支口硅橡胶上时，应慢插入慢拔出。
- (4) 取好上层样后应接着取下层样，以免影响溶液组成的平衡。
- (5) 抽样后的针筒及空针筒的重量应及时称，否则会影响实验数据的精度。
- (6) 指示剂用中性红比较好，溶液的颜色从红色变到黄色，但平衡样中醋酸的浓度较多时，指示剂变色迟缓。

(7) 针筒及针头应及时清洗。

六、数据记录

1. 三元溶液配制表

锥形瓶	VAc (ml)	H ₂ O (ml)	HAc (ml)
1	13	10	7
2	13	12	6
3	17	10	4
4	13	15	3

配样方法：在干燥洁净的液液平衡配样瓶中，用 2 支滴定管按上表格中的数据分别加入水和醋酸乙烯酯，然后用 10ml 的移液管加入醋酸。

2. 三元液液平衡实验数据记录表

上层油相	针筒初读数 (g)		滴定初读数 (mL)	
	针筒末读数 (g)		滴定末读数 (mL)	
	样品质量 (g)		滴定体积 (mL)	
下层水相	针筒初读数 (g)		滴定初读数 (mL)	
	针筒末读数 (g)		滴定末读数 (mL)	
	样品质量 (g)		滴定体积 (mL)	

3. 三元液液平衡两相溶液组成表

	液相取样 质量 m/g	滴定 NaOH 溶液体积 $\Delta V/\text{mL}$	$x_{\text{HAc}}/\text{wt}\%$	$x_{\text{H}_2\text{O}}/\text{wt}\%$	$x_{\text{VAc}}/\text{wt}\%$
上层油相					
下层水相					

七、数据处理（包括计算过程举例）

(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中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，质量分数输入计算机，得出两相的计算值（以摩尔分数表示）及实验值（以摩尔分数表示）进行比较。具体计算方法见本实验附录。

八、实验结果与讨论

- (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) 试述作出本实验系统液液平衡相图的方法。

九、主要符号说明

K—平衡常数
 γ —活度系数；
 x—液相摩尔分数；
 ρ —密度。

附录1 HAc-H₂O-VAc 三元液液平衡溶解度数据表 (298K)

No	HAc	H ₂ O	VAc	No	HAc	H ₂ O	VAc
1	0.05	0.017	0.933	7	0.35	0.504	0.146
2	0.10	0.034	0.866	8	0.30	0.605	0.095
3	0.15	0.055	0.795	9	0.25	0.680	0.070
4	0.20	0.081	0.719	10	0.20	0.747	0.053
5	0.25	0.121	0.629	11	0.15	0.806	0.044
6	0.30	0.185	0.515	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，应用非线性型最小二乘法。可求出对二元活度系数关联式的参数。由于 Wilson 方程对部分互溶体系不适用，因此关联液液平衡常用 NRTL 或 UNIQUAC 方程。

当已计算出 HAc- H₂O, HAc- VAc, VAc - H₂O 三对二元体系的 NRTL 或 UNIQUAC 参数后，用可用 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，即可计算平衡液相的组成。

另溶液的总组成为 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，其中液相占 Mmol，液相 b 占 (1-M) mol。

对 j 组分进行物料衡算：

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

若将 x_{iA} 、 x_{iB} ， x_{if} 在三角坐标中标绘，则三点应在一条直线上。此直线称为共轭线。

根据液液热力平衡关系式：

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

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

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

将式 (2) 代入式 (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 $\sum x_{iA} = 1$ 及 $\sum x_{iB} = 1$

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

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

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

经整理得

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

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 , 然后求解式 (4) 中的 M 值。
- (2) 求得 M 后, 有式 (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) 若满足判据 $\left| \frac{\gamma_{iA} x_{iA}}{\gamma_{iB} x_{iB}} - 1 \right| \leq \varepsilon$

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, 直到满足判据要求。

实验四 流化床基本特性的测定

流化床反应器是一种利用气体或液体通过颗粒状固体层而使固体颗粒处于悬浮运动状态，并使固体颗粒具有某些流体特征的一种床型，它是流态化现象的具体应用，已在化工、能源、冶金、轻工、环保、核工业等部门得到广泛应用。化工领域中，加氢、烯烃氧化、丙烯氨氧化、费-托合成及石油的催化裂化等均采用了该技术。因此，它是极为重要的一种操作过程。

流化床反应器的重要特征是细颗粒催化剂在上升气流作用下作悬浮运动，固体颗粒剧烈地上下翻动。这种运动形式使床层内流体与颗粒充分搅动混和、物料连续、结构紧凑、传质速度快、传热效率高、床层温度分布均匀，避免了固定床反应器中的热点现象，但操作中会造成固体磨损、床层粒子返混严重、反应中转化率不高等现象。

一、实验目的

1. 通过冷模观察聚式和散式流态化的实验现象，建立起对流态化过程的感性认识。
2. 了解流化床的压降分布原理，通过冷模测定流化床的特定曲线。
3. 通过冷模观察得到临界流化速度和带出速度，并计算出费劳德数 Fr 、膨胀比和流化数。
4. 掌握流化床液体停留时间分布的测定方法及实验结果分析。

二、实验原理

1. 流化现象

流体从床层下方流入，通过图 1 中虚线所示的分布板而进入颗粒物料层时，随着流体流速 u_0 的不同，会出现不同的流化现象（图 1）。

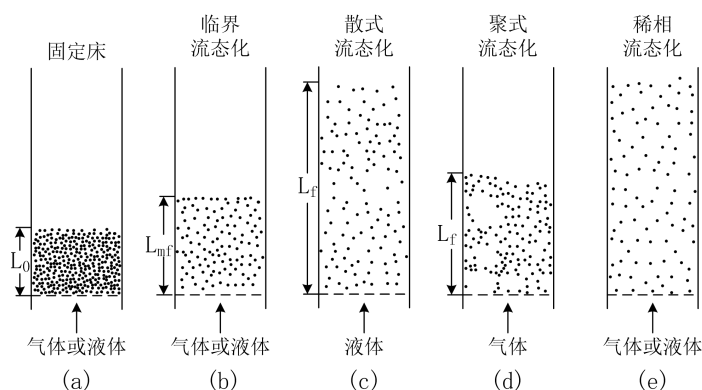


图1 流化现象

(1) 固定床阶段

流体流速较低时，固体颗粒静止不动，即未发生流化，床层属于固定床阶段（图 1 (a)），阻力随流体流速增大而增大。

(2) 临界流化阶段

流体流速继续增大，颗粒在流体中的浮力接近或等于颗粒所受重力及其在床层中的摩擦力时，颗粒开始松动悬浮，床层体积开始膨胀，当流速继续增大，几乎所有的粒子都会悬浮在床层空间，床层属于初始流化或临界流化阶段（图 1 (b)）。此时的流速称为临界流化速度或最小流化速度 u_{mf} 。

(3) 流化阶段

对于液固流化床，当液速 $u_f > u_{mf}$ 时，由于液体与固体粒子的密度相差不大，此种床层从开始膨胀直到气力输送，床内颗粒的扰动程度是平缓的加大的，床层的上界面较为清晰，即床层膨胀均匀且波动较小，床层属于散式流化阶段（图 1 (c)）。散式流态化一般发生在液-固系统。

对于大多数气固流化床，当气速 $u_f > u_{mf}$ 时，床层发生搅动，气体鼓泡现象开始出现。从开始流态化开始，床层的波动逐渐加剧，但其膨胀程度却不大。因为气体与固体的密度差别较大，气体要将固体颗粒推起来比较困难，所以只有小部分气体在颗粒间通过，大部分气体则汇成气泡穿过床层，而气泡穿过床层时造成床层波动，它们在上升过程中逐渐长大和相互合并，到达床层顶部则破裂而将该处的颗粒溅散，使得床层上界面起伏不定。床层内的颗粒则很少分散开来各自运动，而多是聚结成团地运动，成团地被气泡推起或挤开。气泡的聚并引起床层的剧烈波动，床层中形成很多以气泡为主的稀相空间（床层上部）和以颗粒为主的密相空间（床层下部），床层属于聚式流化或鼓泡流化阶段（图 1 (d)）。聚式流态化一般发生在气-固系统，这也是目前工业上应用较多的流化床形式。

也可按费劳德数 Fr 的大小判断流化类型，即

$$Fr = \frac{u_f^2}{gd_p} \tag{1}$$

费劳德数 $Fr < 1$ 为均匀的散式流化， $Fr > 1$ 为不均匀的聚式流化。

(4) 稀相流化阶段

如果继续加大流体的流速，固体颗粒与流体间的力平衡被打破，床层上界面消失，大部分颗粒被流体带走，床层属于稀相流化（气力输送）阶段（图 1 (e)），能把固体颗粒带走的流体流速称为粒子的带出速度或最大流化速度 u_t 。

2. 流化床压力降

图2是均匀砂粒的流态化实验曲线，当流体流速较低时，压降与

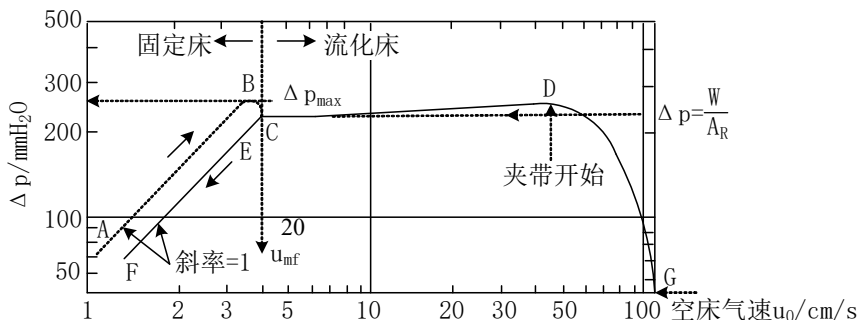


图2 床层压降与气速的关系

流速在对数坐标图上近似成正比，随着流速的增大，直到最大压力降 Δp_{\max} （虚线AB），此时为固定床。 Δp_{\max} 略大于床层静压，因为粒子流化除克服静压外，还要克服静止状态下粒子之间的静摩擦力（使床层空隙率由固定床空隙率变化到临界床层空隙率 ϵ_{mf} ）。粒子完全松动后，流速增加，压降值不再增加，反而又恢复到与静压相等，这时，系统中粒子与流体间达到力平衡，处于完全流化状态。图中C点为临界流化点，对应的流速即为临界流化速度 u_{mf} 。流化阶段，流速增大但床层压降基本保持不变（如图CD实线所示）。当流速超过D点所对应的流速后，粒子开始被流体夹带“出局”，这时如果不连续补充粒子，固体颗粒将会随着流速的增大，完全被带出反应器，床层压力降急剧下降（如图中DG）。D点所对应的流速为最大流化速度，亦称粒子带出速度 u_t 。若逐渐降低流态化床层流体的流速，床层高度亦逐渐降低，到达临界点C点时，床层停止流化。继续降低流速，压力降则沿EF实线（而不是BA虚线下降）。

在流态化状态下，流体向上运动产生的曳力应等于固体粒子的重力W，即

$$A_R \Delta p = W \quad (2)$$

而

$$\begin{aligned} W &= (A_R L_{mf}) (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_f) g \\ &= (A_R L_f) (1 - \epsilon_f) (\rho_s - \rho_f) g \end{aligned} \quad (3)$$

联立式（2）和（3），得床层阻力计算式

$$\begin{aligned} \Delta p &= L_{mf} (1 - \epsilon_{mf}) (\rho_s - \rho_f) g \\ &= L_f (1 - \epsilon_f) (\rho_s - \rho_f) g \end{aligned} \quad (4)$$

式中： Δp ——床层压力降，Pa；

A_R ——床层横截面积；

L_{mf} 、 L_f ——临界流化床层高度和流化床层高度，m；

ϵ_{mf} 、 ϵ_f ——临界流化床和流化床的空隙率；

ρ_s 、 ρ_f ——固体颗粒和流体的密度， kg/m^3 ；

g ——重力加速度， 9.81 m/s^2 。

流化床压力降也可以从固定床在临界流速下的压力降来求得，因为流化床压力降在流化段保持不变，可以通过其与固定床的交点C来计算。固定床在C点的压力降可由下式计算：

$$\Delta p = f_m \frac{\rho_f u_{mf}^2}{d_s} \left(\frac{1 - \epsilon_{mf}}{\epsilon_{mf}^3} \right) L_{mf} \quad (5)$$

式中：参数——床层在临界状态下的参数；

f_m ——临界状态下的摩擦系数。

3. 流化床操作条件

(1) 临界流化速度

常采用一些经验公式进行估算：

$$\text{对小颗粒 (Re}_{mf} < 20) \quad u_{mf} = \frac{(\rho_s - \rho_f)gd_p^2}{1650\mu} \quad (6)$$

$$\text{对大颗粒 (Re}_{mf} > 1000) \quad u_{mf} = \left[\frac{(\rho_s - \rho_f)gd_p}{24.5\rho_f} \right]^{1/2} \quad (7)$$

通过经验式计算常有一定偏差在条件满足的情况下常常通过实验直接测定颗粒的临界流化速度。由图2可知，当流体流速很小时，固体颗粒在床层中固定不动，这时的床层压降与流速在双对数坐标纸上成正比，此时为固定床阶段。而到达B点后颗粒在气流的作用下开始松动，但气压略有下降，流体速度继续增加，床层压降保持不变，床层高度逐渐增加，固体颗粒悬浮在流体中，并随气流上下流动，此为流化床阶段，在B点的流速就是临界流化速度 u_{mf} 。

(2) 最大流化速度

当流体速度大于固体粒子在流体中的沉降速度时，粒子将被流体带出床层，这个速度称为最大流化速度或粒子的带出速度 u_t ，它是流化床流速的上限。此时如不连续补充固体颗粒，床层迅速消失，所以在压力降图上曲线急剧下降（图2中的GH段）。颗粒在流体中沉降，受到重力、浮力和流体与颗粒相对运动而产生的阻力的作用。

当球形颗粒作等速沉降运动时，粒子流化时在空间的受力平衡为

$$\frac{\pi}{6}d_p^3\rho_s = C_D \frac{\pi}{4}d_p^2 \frac{u_t^2\rho_f}{2g} + \frac{\pi}{6}d_p^3\rho_f \quad (8)$$

由式（8）可得到颗粒的最大流化速度

$$u_t = \sqrt{\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_f)}{3\rho_f C_D}} \quad (9)$$

球形单颗粒在不同雷诺数下的最大流化速度见表1。

表1 颗粒的最大流化速度

流型	阻力系数	带出速度
层流 ($Re < 0.4$)	$C_D = \frac{24}{Re}$	$u_t = \frac{(\rho_s - \rho_f)gd_p^2}{18\mu} \quad (10)$
过渡流 ($0.4 < Re < 500$)	$C_D = \frac{10}{\sqrt{Re}}$	$u_t = \left[\frac{4(\rho_s - \rho_f)^2 g^2}{225\rho_f\mu} \right]^{1/3} d_p \quad (11)$

$$\text{湍流 } (500 < Re < 2 \times 10^5) \quad C_D = 0.43 \quad u_t = \left[\frac{3.1(\rho_s - \rho_f)gd_p}{\rho_f} \right]^{1/2} \quad (12)$$

式中：Re——雷诺数， $Re = d_p \rho_f u_t / \mu$ ；

d_p ——颗粒当量直径，m；

ρ_f ——流体密度， kg/m^3 ；

ρ_s ——颗粒密度， kg/m^3 ；

μ ——流体粘度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ；

u_t ——最大流化速度，m/s；

u_{mf} ——临界流化速度，m/s。

最大流化速度除了可用经验式计算外，也可通过实验直接测定。由图2可知，如果再加大流速到一定值时，流化状态就会被破坏，图2中D点对应的流速就为最大流化速度 u_t 。

(3) 膨胀比

流化床的床高 L_f 与静床层的高度 L_0 之比，称为膨胀比，即：

$$R = L_f / L_0 \quad (13)$$

(4) 流化数

流化床实际采用的流化速度 u_f 与临界流化速度 $u_{m, f}$ 之比称为流化数，即：

$$K = u_f / u_{m, f} \quad (14)$$

4. 流化床液体停留时间分布

当流体在稳定流速下流经设备时，都存在不同程度的返混，致使各质点在设备内的停留时间不同。描述物料返混特性的数学模型很多，较为简单实用的是一维扩散模型。

一维扩散模型的数学表达式为：

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial l^2} - \frac{\partial c}{\partial l} = \frac{\partial c}{\partial \tau} \quad (15)$$

式中：Pe——模型参数，称为彼克列数。

式(15)的定解条件：实验采用脉冲法在设备入口处加入示踪剂，在设备出口处检测示踪剂浓度，闭式容器得出下列定解条件：

取 $c = f(l, \tau)$

初始条件： $c(l, \tau) = 0$

边界条件： $c(0, \tau) = c(\tau)$

$c(\infty, \tau) = \text{有限量}$

经 Laplace 变换, 解式 (15) 得:

$$E(\theta) = \left(\frac{Pe}{2\pi\theta^3} \right) e \times p \left[-\frac{Pe}{4\theta} (1-\theta)^2 \right] \quad (16)$$

确定模型参数 Pe 的方法有多种, 如矩量法, 传递函数法、拟合法等, 本实验采用矩量法。需知下面两个数学定义:

(1) 平均停留时间-浓度 $c(\tau)$ 的一阶原点距

$$M_1 = \frac{\int_0^{\infty} c(\tau)\tau d\tau}{\int_0^{\infty} c(\tau)d\tau} = \hat{t} \quad (17)$$

(2) 方差-浓度 $c(\tau)$ 的二阶中心距

$$\begin{aligned} M_2 &= \frac{\int_0^{\infty} c(\tau)(\tau - \hat{t})d\tau}{\int_0^{\infty} c(\tau)d\tau} \\ &= \frac{\int_0^{\infty} c(\tau)\tau^2 d\tau}{\int_0^{\infty} c(\tau)d\tau} - \hat{t}^2 = \sigma_{\tau}^2 \end{aligned} \quad (18)$$

式中: \hat{t} —— 平均停留时间或数学期望;

σ_{τ}^2 —— 方差或散度。

结合式 (16)、(17) 可导出下列方程:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma_{\tau}^2}{\hat{t}^2} = \frac{2}{Pe} - 2 \left(\frac{1}{Pe} \right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (19)$$

通过实验测得 $c(\tau)$ 与 τ 的关系数据, 然后由式 (17) 求得 \hat{t} , 由式 (18) 求得 σ_{τ}^2 , 通过式 (19) 求出模型参数 Pe 的值。

三、实验装置与流程

实验装置与流程如图 3 所示。

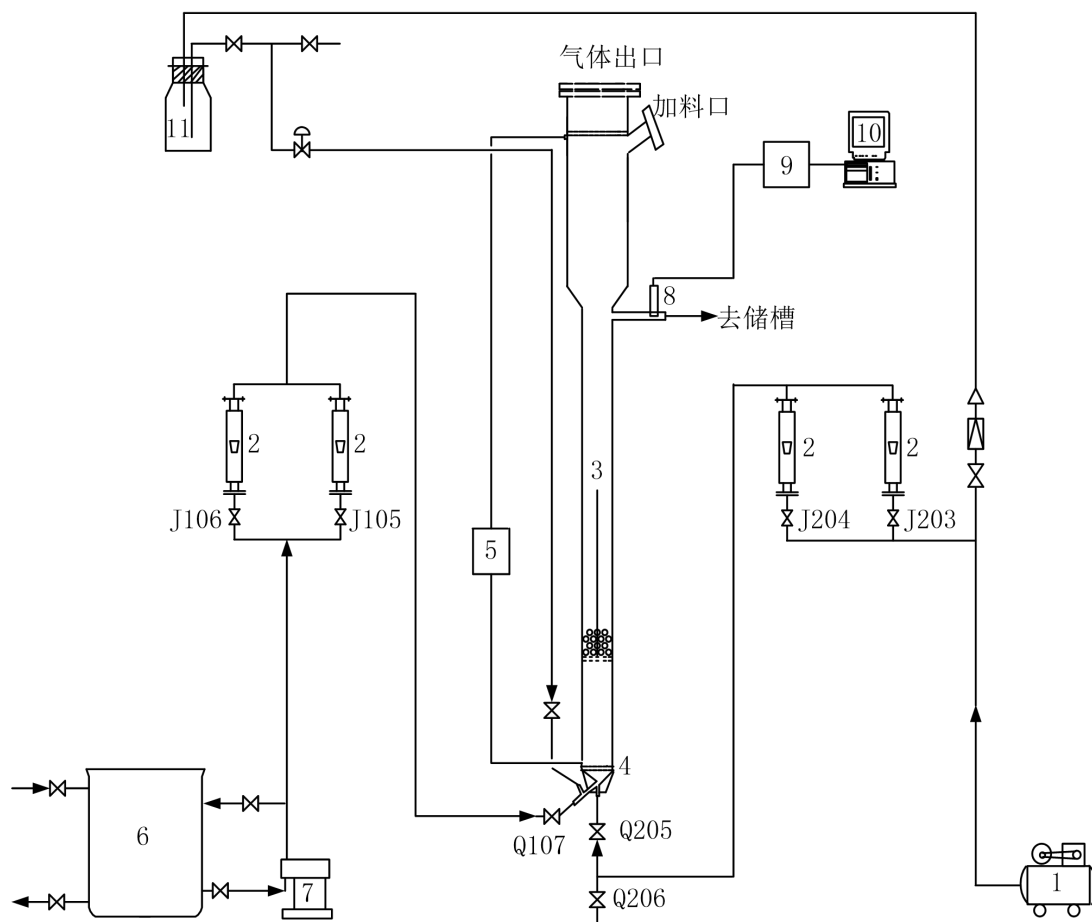


图3 流化床实验流程图

1-空气压缩机；2-转子流量计；3-流化床；4-气液再分布板；5-差压变送器；
6-液体储槽；7-进料泵；8-电极；9-电导率仪；10-计算机；11-示踪剂瓶

四、实验步骤及方法

1. 气固流化床测定

(1) 关闭液相入口阀门 Q107、放空阀门 Q206、截止阀 J203，打开 J204、Q205。

(2) 开启控制面板上的差压变送器，缓慢开大截止阀 J203，调节转子流量计 FI04 (1.6-16 m³/h) 为 2~4 m³/h，观察流化床内催化剂床层变化，床层稳定后，记录床层压降、床层高度和气体流量。

(3) 继续缓慢增加空气流速，每次增加 1~2 m³/h，稳定后记录床层压降、床层高度及气体流量。持续增加气体流速，当即将超出 FI04 (1.6~16 m³/h) 量程时，打开 J203，关闭 J204，切换 FI03 (6~60 m³/h)，注意观察床层变化，重复上述步骤，一般测取 12~15 个点。

(4) 当流化床床层高度升高时，为临界流化速度 (u_{mf})，当流化床床层高度超出溢流口，为最大流化速度 u_i ，流态化被破坏，即可停止实验。关闭差压变送器，其他阀门复位。

2. 液固流化床测定

(1) 向液体储槽内加入自来水，至 2/3 液位，液位高于泵。

(2) 加装示踪剂，将预先配制好的饱和 KCl 溶液加入示踪剂罐内液位 2/3 处，并压紧上盖。

(3) 将计算机与装置连接好，启动计算机，运行 BYCIC 计算机测控系统，显示操作界面。

(4) 关闭气相入口阀门 Q205、截止阀 J105，打开 Q107、放净阀门 Q206 及 J106（开至最大）。开启“水泵”电源开关，并按泵调速的“Run”，旋转“频率”旋钮，有频率显示，水泵有运转声，转子流量计浮子浮起，则可进行正常通水操作。缓慢向右旋转“频率”旋钮，固定频率值（控制流量），观察流化床内催化剂床层变化，床层稳定后，开启电导率仪、电磁阀、差压变送器，点击操作界面“实时采集”下的“开始实验”，稳定后 6 min 后，点击“停止实验”，再点击“保存数据”，同时记录泵调速、流量及床层高度。

(5) 继续向右旋转“频率”旋钮，稳定后点击“开始实验”，6 min 后，点击“停止实验”，再点击“保存数据”，同时记录泵调速、流量及床层高度。当超出 FI01（40~400 L/h）量程时，打开 J105，关闭 J106，切换 FI02（160~1600 L/h），重复上述步骤，一般测取 6~7 个点。

(6) 注意观察床层变化，当流化床床层高度升高时，为临界流化速度 (u_{mf})，当流化床床层高度超出溢流口，为最大流化速度 u_t ，流态化被破坏，即可停止实验。关闭水泵、空压机、差压变送器及电导率仪，其他阀门复位。打开放净阀门 Q206，把残余水放净。

五、实验数据及处理

1. 基本参数

设备参数	固体颗粒基本参数	水的物性数据	空气的物性数据
流化床内径: mm	固体种类: 球形氧化铝	水温: °C	室温: °C
1#静床层高度 L_0 : mm	平均粒径 d_p : 2-5 mm	粘度: Pa·s	粘度: Pa·s
2#静床层高度 L_0 : mm	颗粒密度 ρ_s : 2200 kg/m ³	密度: kg/m ³	密度: kg/m ³
3#静床层高度 L_0 : mm	堆积密度 ρ_b : kg/m ³		

2. 气固流化床系统

流化床: 3 号装置; 金属筛网高度: mm; 溢流口高度: mm

序号	流量 /m ³ /h	流速 /m/s	压差 /kPa	柱高 /mm	床高 /mm	费劳德数	膨胀比	流化数	现象
1									
2									
3									

4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

3. 液固流化床系统

流化床： 号装置；金属筛网高度： mm；溢流口高度： mm

序号	泵调速	流量/ L/h	流速/ m/s	柱高 /mm	床高 /mm	费劳德数	膨胀比	流化数	现象
1									
2									
3									
4									
5									
6									

由计算机测控系统操作界面的历史记录读取以下数据：

序号	起始时间	终点时间	平均停留时间 \hat{t}	方差 σ_t^2	Pe	无因次方差 σ_0^2
1						
2						
3						
4						
5						
6						

典型实例计算：

六、实验结果及讨论

1. 分析讨论流化态过程所观察的现象，与理论进行比较。并说明固定床和流化床的不同特点。
2. 在双对数坐标上作出 $\Delta P-u$ 的关系曲线，分析讨论实验结果。
3. 由经验式计算临界流化速度和最大流化速度，并与实验值进行比较分析。根据气固和液固流化床的费劳德数、膨胀比、流化数的数值分析实验结果。
4. 由停留时间分布测定结果分析流化床的流动状况。

七、实验报告要求

1. 实验预习报告

- (1) 要求：阐明实验目的、实验原理（简述，但内容要全面）、实验流程、实验步骤及方法。
- (2) 范围：指导书一至四的内容。

2. 实验报告

- (1) 要求：数据处理，列出结果表，计算值需做典型实例计算，如流速、费劳德数、膨胀比、流化数和无因次方差；分析实验结果。
- (2) 范围：在预习报告后完成指导书五和六的内容，形成完整的实验报告。

实验五 乳化型液膜分离法脱除废水中的污染物

一、实验目的

- (1) 了解两种不同的乳化型液膜（I型和II型）传质机理。
- (2) 掌握影响液膜传质速率的影响因素及其影响效果。
- (3) 掌握液膜分离技术的操作过程。
- (4) 用液膜分离技术脱除废水中的污染物——以分离稀醋酸—水溶液为例

二、实验原理

所谓液膜，即是分隔两液相的第三种液体，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。

根据液膜的形状，可分为乳状液膜和支撑型液膜。

乳化液膜是一种双重乳状液体体系，它由两个不混溶相形成乳液，然后再分散在第三相（连续相）中而成。在这一体系中，膜溶液以薄膜形式存在并隔开料液相和反萃相，使萃取与反萃取过程在膜的两侧同时进行并相互偶合。乳化液膜由于其表面积大（约为 $60\text{m}^2/\text{l}$ ），厚度薄（约 $10\ \mu\text{m}$ ），因而传质速度快，处理量大。

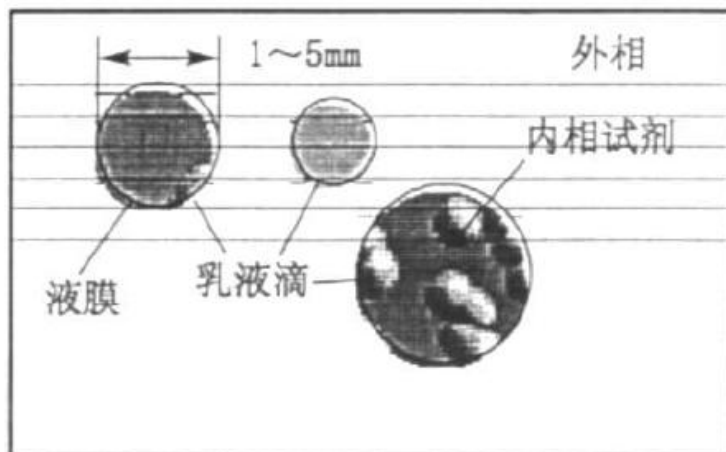


图1 乳化型液膜工作原理示意图

膜体系的分类：

(1) 按液膜的组成不同，可分为油包水型和水包油型。油包水型，就是内相和外相是水溶液，而膜是油质的；水包油型，就是外相和内相是油质的，而膜是水质的，图2是这两种膜的示意图：

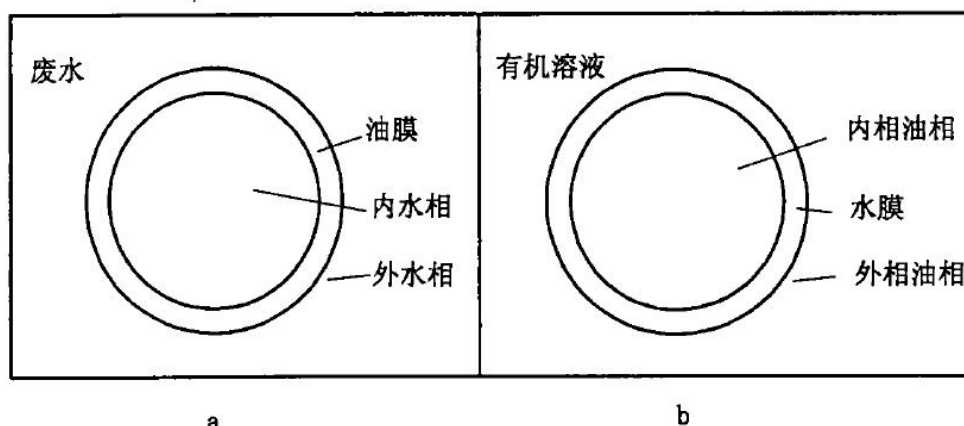


图 2 油膜和水膜示意图
a —油膜 b—水膜

(2) 按传质机理不同，液膜还可分为有载体输送的液膜和无载体输送的液膜两种。

无载体输送的液膜（促进 I 型）指把活性剂加到有机溶剂或水中所形成的液膜。这种液膜是利用溶质或溶剂的渗透浓度差进行物质分离，渗透浓度差越大，分离效果越好。它可以用来分离物理、化学性质相似的碳氢化合物，从水溶液中分离无机盐以及从废水中去除有机物等。

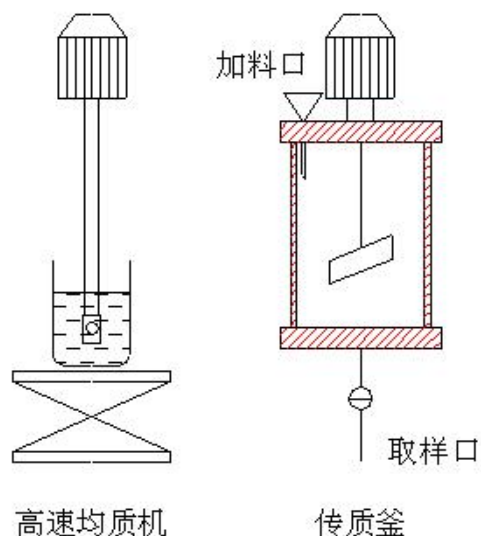
有载体输送的液膜（促进迁移 II 型）是由表面活性剂、溶剂和载体组成。其选择性分离效果主要取决于所加入载体的性能，载体在液膜的两个界面之间来回穿梭传递迁移物质，通过载体和被迁移物质的选择性反应，可以极大地提高被迁移物质在液膜中的有效溶解度，特别是通过不断地给载体输送能量，可以实现从低浓区向高浓区连续地迁移物质。

选择不同的膜体系，就可对溶液中的溶质进行高选择性的分离，特别是对稀溶液，它能使溶质在内相中得到高度浓缩而被分离、回收。

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。

采用液膜分离有如下优点：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。



三、装置、流程及试剂

1. 装置及仪器

本实验装置包括 1 台高速分散均质机和 1 台可控硅直流调速搅拌釜。用高速分散均质机制备乳化液膜制备；用可控硅直流调速搅拌釜（传质釜）进行传质分离实验。实验中，将煤油乳化为液膜，分离稀醋酸—水溶液，用 NaOH 水溶液作为内相。

此外还需配备：

台秤（精确到0.1g）：1台；	洗耳球：1只。
电光天平（精确到0.0001g）：1台；	锥形瓶：（250ml 3只）；
秒表：1只；	5ml刻度取样试管：20只；
500ml、250ml量筒各一个；100ml量筒2个；	5ml碱式精密滴定管：一个；
1000ml容量瓶：2个；	2ml移液管（2只）；5ml移液管（2只）
其它：玻璃棒（1根），烧杯250ml（4只）	

2. 实验流程参考图

(1) 有机相不需破乳分离回收的实验流程

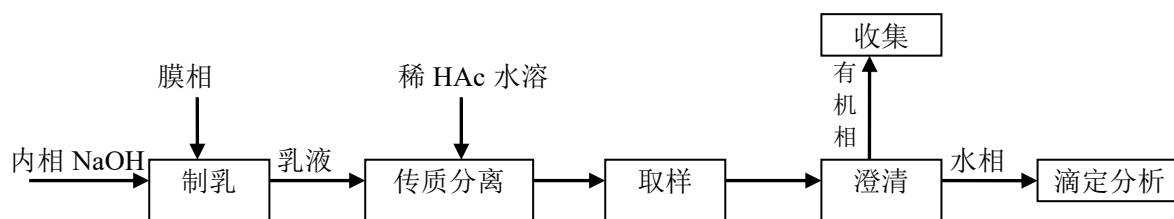


图3 乳化型液膜分离脱出废水中污染物的实验流程(有机相不需破乳分离回收)

(2) 有机相需破乳分离回收的实验流程

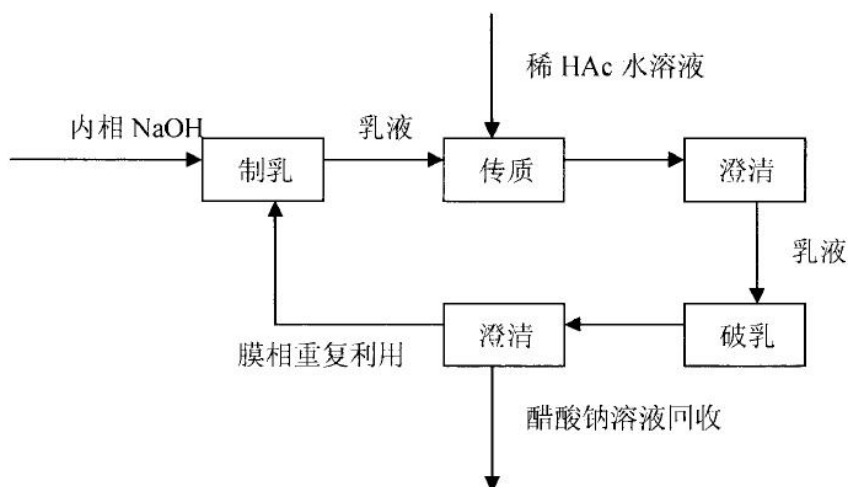


图4 乳化型液膜分离脱出废水中污染物的实验流程(有机相需破乳分离回收)

3. 试剂

制膜试剂：煤油（工业级，500g），表面活性剂（分析纯），液体石蜡（工业级，500g），磷酸三丁酯 TBP（化学纯）；

内相试剂：NaOH（分析纯，1 瓶）

料液：冰醋酸（化学纯，1 瓶）；去离子水，1 桶；

酚酞指示剂（1 瓶）

四、实验分析方法

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

五、操作要点及注意事项

操作要点

1. 制乳过程

（1）制液膜 1# 100 克，组成：煤油 82%，表面活性剂 8%，液体石蜡 10%；

制液膜 2# 100 克，组成：煤油 79%，表面活性剂 8%，液体石蜡 10%，磷酸三丁酯 TBP 3%；

（2）在 250ml 烧杯中加入液膜 1#（组数为单数的同学）或 2#（组数为双数的同学）100ml，然后在高速分散均质机 10000-12000rpm 的转速下滴加内相 1.5mol/L 的 NaOH 水溶液 100ml（约 1 分钟加完），在此转速下搅拌 6 分钟，待成稳定乳状液后停止搅拌，待用；

注意：高速分散均质机最高转速为 24000 转/分钟，要求转速为 12000 转/分钟，而转速调节旋钮上并无刻度，可粗略估计调节至转速为 0 和转速最大时夹角的中间位置。

2. 传质分离过程

（1）在 1000ml 容量瓶中配制 0.1mol/L 醋酸水溶液（外相），并用 0.05mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定其确切浓度，滴定结果记录于后面的数据表格中；然后在传质釜中加入此外相溶液 350ml，在 300r/m 的搅拌速度下用小漏斗缓缓加入上述乳液 70ml，进行传质实验；在一定时间下用小试管从传质釜下方取料液进行分析，测定外相 HAc 浓度随时间的变化，并作出浓度随时间变化曲线。全部样品取好后，停止搅拌。放出釜中料液，用去离子水洗净待用；

（2）待所取样品油水分层完全后，用 2ml 移液管取下层澄清水相，分析样品中的醋酸含量，将分析过程和结果记录于后面的数据表格中。

（3）在固定搅拌速率的条件下，调整处理比（料液体积/ 乳液体积）进行传质分离实验，考察不同处理比（料液体积/ 乳液体积）下的传质速率差别，并分析原因；

（4）在一固定分离时间、固定液膜及处理比下，调节搅拌速率，考察不同搅拌速率下的液膜分离效率的区别，并分析原因。

（5）用液膜 2#（组数为单数的同学）或液膜 1#（组数为双数的同学）膜相，重复上述 1）操作步骤（但只要在一个传质分离时间条件下进行）。分析比较不同液膜组成的传质速率，并分析原因。

注意事项:

- (1) 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;
- (2) 在制乳过程中应注意油相和水相的加料次序和加入速度,并控制好制乳时间;
- (3) 在传质过程中,要控制好搅拌转速,既要确保乳液的稳定性,又要保证水乳两相比较好的分散;
- (4) 在料液取样的过程中,应遵循先密后疏的取样次序,并保证取样液体一定的分层静置时间;

六、实验准备、实验内容、实验报告及相关要求

1. 实验准备工作及要求:

- (1) 查阅资料,掌握酸碱滴定的分析方法;了解液膜分离的相关理论知识并回答以下问题。

并回答以下问题:

- 1) 影响液膜传质速率的因素有那些?如何影响?
- 2) 造成液膜破损的因素有那些,请加以列举?
- 3) 传质搅拌转速的选择依据是什么?过高和过低各有什么后果?
- 4) 根据实验现象和结果,讨论液膜分离与液液萃取有什么异同?

(2) 根据实验条件,配制液膜1#和含载体的液膜2#、内相、外相以及分析用的NaOH溶液,使含量满足实验要求。

- (3) 根据实验条件,计算内相、膜相和外相的加入量。
- (4) 标定分析用的NaOH溶液的浓度(约0.05mol/L),以备滴定HAc的浓度。
- (5) 准备实验记录本,预先绘制好原始数据记录表,以防数据遗漏。

(6) 完成预习报告

包括实验原理、实验设备、实验方案及步骤、预先设计好原始数据记录表等内容。

2. 实验内容及要求

HAc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。本研究着重考察促进迁移I型或II型传质,并考察传质时间、流动载体、处理比、搅拌速率等因素对传质的影响。具体操作是以外相中HAc浓度 C_{HAc} 和醋酸脱除率 η 为实验指标,考察传质时间、流动载体、处理比、搅拌速率等因素对实验指标的影响。

3. 报告要求

(1) 实验数据处理

- 1) 实验原始数据;
- 2) 计算外相中HAc浓度 C_{HAc} 和醋酸脱除率 η ;
- 3) 绘制 C_{HAc} 和 η 对时间t的分布图;
- 4) 绘制 C_{HAc} 和 η 对处理比的分布图;

- 5) 绘制 C_{HAc} 和 η 对搅拌速率的分布图。
- 6) 列出不同液膜对应的 C_{HAc} 和 η 实验结果表。

(2) 实验结果分析讨论

针对上述的实验结果进行分析讨论。

附录 实验数据处理方法

- (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_{HAc} - 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。

实验六 甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

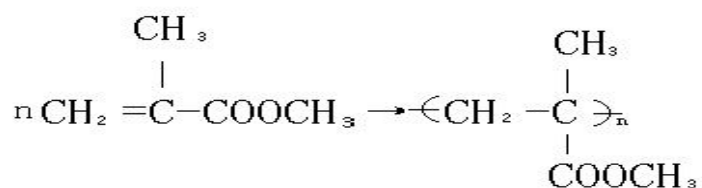
一、目的要求

- 1、了解本体聚合的原理，
- 2、熟悉有机玻璃的制备方法。

二、原理

聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA），俗称有机玻璃。有机玻璃广泛用在工业、农业、军事、生活等的各个领域，如飞机、汽车的透明窗玻璃、罩盖等。在建筑、电气、医疗卫生、机电等行业也广泛使用，如制造光学仪器、电器、医疗器械、透明模型、装饰品、广告铭牌等。每年全世界要消耗数以百万吨的有机玻璃及其制品。工业上制备有机玻璃主要采用本体、悬浮聚合法，其次是溶液和乳液法。而有机玻璃的板、棒、管材制品通常都用本体浇铸聚合的方法来制备。如果直接做甲基丙烯酸甲酯的本体聚合，则由于发热而产生气体只能得到有气泡的聚合物。如果选用其它聚合方法（如悬浮聚合等）由于杂质的引入，产品的透明度都远不及本体聚合方法。因此，工业上或实验室目前多采用浇注方法。即：将本体聚合迅速进行到某种程度（转化率 10% 左右）做成单体中溶有聚合物的粘稠溶液（预聚物）后，再将其注入模具中，在低温下缓慢聚合使转化率达到 93 ~ 95% 左右，最后在 100 °C 下聚合至反应完全。其反应方程式如下：

甲基丙烯酸甲酯在过氧化苯甲酰引发剂存在下进行如下聚合反应：



本实验采用本体聚合法制备有机玻璃。本体聚合是在没有介质存在的情况下只有单体本身在引发剂或光、热等作用下进行的聚合，又称块状聚合。体系中可以加引发剂，也可以不加引发剂。按照聚合物在单体中的溶解情况，可以分为均相聚合和多相聚合两种：聚合物溶于单体，为均相聚合，如甲基丙烯酸甲酯，苯乙烯等的聚合；聚合物不溶于单体，则为多相聚合，如氯乙烯，丙烯腈的聚合。本体聚合的产物纯度高、工序及后处理简单，但随着聚合的进行，转化率提高，体系黏度增加，聚合热难以散发，系统的散热是关键。同时由于黏度增加，长链游离基末端被包埋，扩散困难使游离基双基终止速率大大降低，致使聚合速率急剧增加而出现所谓自动加速现象或凝胶效应，这些轻

则造成体系局部过热，使聚合物分子量分布变宽，从而影响产品的机械强度；重则体系温度失控，引起爆聚。结果产品内有气泡或空心。在甲基丙烯酸甲酯聚合过程中甚至会使反应进入爆炸聚合阶段（爆聚），所以反应必须严格控制温度。为克服这一缺点，现一般采用两段聚合：第一阶段保持较低转化率，这一阶段体系粘度较低，散热尚无困难，可在较大的反应器中进行；第二阶段转化率和粘度较大，可进行薄层聚合或在特殊设计的反应器内聚合。本实验是以甲基丙烯酸甲酯（MMA）进行本体聚合，生产有机玻璃平板。聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）由于有庞大的侧基存在，为无定形固体，具有高度透明性，比重小，有一定的耐冲击强度与良好的低温性能，是航空工业与光学仪器制造工业的重要原料。以 MMA 进行本体聚合时为了解决散热问题，避免自动加速作用而引起的爆聚现象，以及单体转化为聚合物时由于比重不同而引起的体积收缩问题，工业上采用高温聚合，预聚至约 10% 转化率的粘稠浆液，然后浇模，分段升温聚合，在低温下进行下一步聚合，安全度过危险期，最后脱模制得有机玻璃平板、或有机玻璃棒。

图 1 为甲基丙烯酸甲酯在过氧化苯甲酰引发剂存在下聚合反应的变化规律。

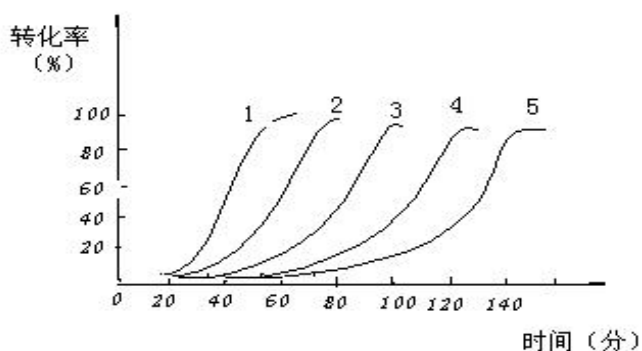


图 1 甲基丙烯酸甲酯本体聚合时间与转化率曲线

引发剂，用量是：1，2%；2，1%；3，0.5%；4，0.25%；5，0.125%

图中曲线表明：聚合反应开始前有一段诱导期，聚合速率为零，体系无粘度变化。在转化率超过 20% 之后，聚合速率显著加快，而转化率达 80% 之后，聚合速率显著减小，最后几乎停止聚合。需要升高温度才能使之完全聚合。聚合配方中引发剂的含量，应视制备的模具厚度而定，一般情况如下

厚度/mm	1~1.5	2~3	4~6	8~12	14~20	30~45
偶氮二异丁腈/%	0.06	0.06	0.06	0.025	0.020	0.005

由于甲基丙烯酸甲酯单体比重只有 0.4 克 / 厘米³，而其聚合物比重为 1.7 克 / 厘米³，故有较大的体积收缩，因而生产上一般先做成甲基丙烯酸甲酯的预聚体，然后再进行浇模，这样一则可以减

少体积收缩，二则预聚体具有一定粘度，在采用夹板式模具时不会产生液漏现象。本实验要求制备透明的有机玻璃棒。

三、主要试剂和仪器：

甲基丙烯酸甲酯 偶氮二异丁睛（AIBN）（或者其它过氧化类引发剂） 试管 恒温水浴 玻璃烧杯

四、实验安全操作规程及注意事项：

1. 本实验所用试剂甲基丙烯酸甲酯属易燃品，有一定毒性，且具有恶臭气味；
2. 所用引发剂为易爆、有毒、有害；
3. 根据上述物性特征，在使用时，要按一定安全操作规程进行：
 - （1）使用引发剂时，要轻拿轻放，因引发剂有一定吸湿性，易结块严禁用力撞击；
 - （2）使用试剂及药品时，严禁烟火、明火接触；
 - （3）在实验过程中，因单体有一定恶臭味，要做好个人防护，为防止单体在升温过程中大量挥发，最好在恒温水浴的温度已达反应温度时，再加单体；
 - （4）为防止爆聚，一定要控制好反应温度及反应时间，通常反应温度越高，反应速度越快，反应时间越短。最好反应温度不宜超过 82°C ($80^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)。第一阶段的反应参考对应的时间在 20~35 分钟，判定第一阶段结束的指标为观察粘度变化，当用玻璃棒轻点反应液出现拉丝的现象，即达到第一阶段反应完成（转化率 15~20%）。

五、实验参考条件

1. 甲基丙烯酸甲酯的加入量可用刻有刻度的烧杯量取，以毫升计（约 40ml）；
2. 引发剂的加入量约 0.15~0.2g；
3. 反应温度分两个阶段，参考第一阶段为 80°C ，第二阶段为 55°C 。

六、实验准备要求

1. 通过预习了解相应的本体聚合的反应原理；
2. 掌握反应操作过程的一些程序及要求、注意事项；
3. 制定本组实验的具体方案，包括试剂、引发剂的选用及配比；
4. 制定详细的实验步骤，实验的操作控制条件；
5. 制定本组实验的记录程序，准备好记录表格；
6. 明确各组员在实验过程中的职责；
7. 按学校要求完成实验预习报告；
8. 协调好实验结果分析工作。

七、实验结果分析与讨论：

1. 对实验结果进行分析；
2. 根据结果分析，对实验中出现的**问题、现象**进行比较；
3. 找出本组实验的**成功经验和失败教训**。

八、思考讨论问题：

1. 为什么反应分**二步**进行？
2. 反应后期出现**大量气泡**的原因。

实验七 萃取精馏法制无水乙醇

一、实验目的

1. 熟悉萃取精馏塔的结构、流程及各部件的结构作用；
2. 掌握萃取精馏的原理，萃取精馏塔的正确操作；
3. 掌握以乙二醇为萃取剂进行萃取精馏制取无水乙醇；
4. 了解与常规精馏的区别，掌握萃取精馏法所适宜的物系；
5. 掌握乙醇水混合物的气相色谱分析方法，学会求取液相分析物校正因子及计算含量的方法和步骤。

二、实验原理

精馏是化工工艺过程中重要的单元操作，是化工生产中不可缺少的手段。而萃取精馏是精馏操作的特殊形式，在被分离的混合物中加入某种添加剂，以增加原混合物中两组分间的相对挥发度（添加剂不与混合物中任一组分形成恒沸物），从而使混合物的分离变得容易。所加入的添加剂为挥发度很小的溶剂（萃取剂），其沸点高于原溶液中各组分的沸点。

萃取精馏方法对相对挥发度较低的混合物来说是有效的，例如：异辛烷—甲苯混合物相对挥发度较低，用普通精馏方法不能分离出较纯的组分，当使用苯酚做萃取剂，在近塔顶处连续加入后，则改变了物系的相对挥发度，由于苯酚的挥发度很小，可和甲苯一起从塔底排出，并通过另一普通精馏塔将萃取剂分离。又例：水—乙醇用普通精馏方法只能得到最大浓度 95.5% 的乙醇，当采用乙二醇做萃取剂时能破坏共沸状态，乙二醇和水在塔底流出，则水被分离出来。再如甲醇—丙酮有共沸组成，用普通精馏方法只能得到最大浓度 87.9% 的丙酮共沸物，当采用极性介质水做萃取剂时，同样能破坏共沸状态，水和甲醇在塔底流出，则甲醇被分离出来。

共沸物系，在加入溶剂后，溶剂分子与物系中各组分分子发生不同的作用，主要是改变了各组分分子间的作用力，从而改变了组分的活度。其中分子间的作用力可分为物理作用、氢键与络合作用。

(1) 物理作用主要是范德华力。它包括取向力、诱导力和色散力。取向力即极性分子的永久偶极矩之间的静电力，它和分子偶极矩的大小以及温度有关；诱导力是极性分子的永久偶极矩在电场作用下对邻近分子进行极化，从而使邻近分子产生一个诱导偶极矩；而色散力则是因分子的正负电荷中心瞬间相对位置发生变化，产生瞬间偶极矩，使周围分子极化，被极化的分子反过来加剧瞬时偶极矩变化幅度，产生色散力。

(2) 氢键作用是分子中的氢原子与一个电负性极大的原子以共价键结合，电负性大的原子将共

用电子对强烈吸引过来，使氯原子的原子核几乎“裸露”出来，这个带正电的核又与另一个分子中电负性较大的原子以一种分子间力相结合，这就形成了氢键。

(3) 络合物的形成是由含有孤对电子的分子或离子，与具有空的电子轨道的中心原子或离子之间，发生电子转移，形成配位键，生成络合物。加入的溶剂分子与共沸物组分分子以范德华力、氢键、络合等分子间力相作用，对不同组分分子的作用力（或称约束力）大小不同，约束力大的组分活度系数 γ 降低，约束力小的组分活度系数 γ 相对增大，从而改变了被分离物系组分间的相对挥发度。

在溶剂作用下的萃取精馏过程中，组分间的物理作用、氢键作用和络合作用是同时存在的，但不同体系中各种作用的大小是不同的。如乙醇-水体系中加入乙二醇溶剂，氢键起主要作用；甲基环己烷-甲苯体系中加入苯酚，色散力起主要作用。

萃取精馏的操作条件是比较复杂的，萃取剂的用量、料液比例、进料位置、塔的高度等等都有影响。可通过实验或计算得到最佳值。对于萃取精馏，选择一种适用的溶剂应遵循以下原则：

(1) 萃取精馏的溶剂具有尽可能大的选择性，即加入后能有效地使原组分的相对挥发度向分离要求方向转变；

(2) 萃取精馏溶剂具有较好的溶解性，能与原物系充分混合，以保证足够小的溶剂比和精馏塔板效率；

(3) 萃取精馏溶剂不能与被分离组分发生化学反应；

(4) 萃取精馏溶剂应具有较强的热稳定性和化学稳定性；

(5) 萃取精馏溶剂应具有较低的比热和蒸发潜热，降低精馏中的能耗；

(6) 萃取精馏溶剂应具有较小的摩尔体积，减小塔釜体积和塔体持液量；

(7) 萃取精馏溶剂粘度不宜太大，便于物料的输送，达到良好的传质、传热效率；

(8) 萃取精馏溶剂应尽可能无毒、无腐蚀性，利于环保，且价格经济容易得到。

乙醇-水二元体系能够形成恒沸物（在常压下，恒沸物乙醇的质量分数 95.57%，恒沸点 78.15℃），用普通的精馏方法难以完全分离。本实验利用乙二醇为萃取剂，进行萃取精馏的方法分离乙醇-水二元混合物制取无水乙醇。

由化工热力学研究，压力较低时，原溶液组分 1（轻组分）和 2（重组分）的相对挥发度可表示为

$$\alpha_{12} = \frac{p_1^s \gamma_1}{p_2^s \gamma_2} \quad (1)$$

加入萃取剂 S 后，组分 1 和 2 的相对挥发度 $(\alpha_{12})_s$ 则为：

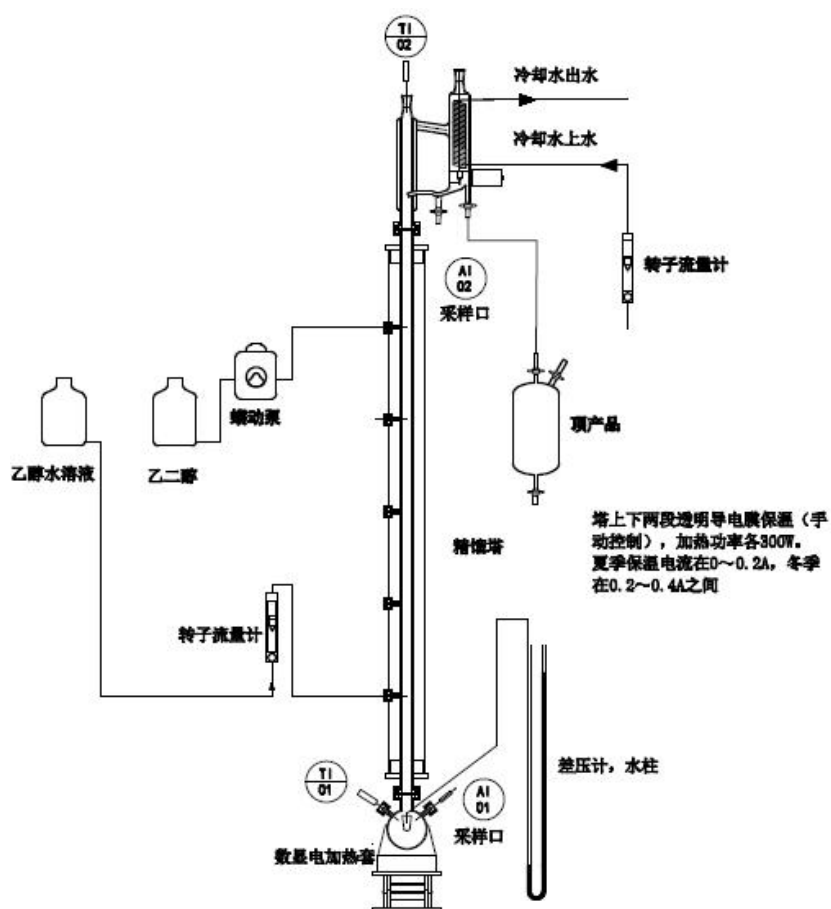
$$(\alpha_{12})_S = \left(\frac{p_1^s}{p_2^s} \right)_{TS} \cdot \frac{(\gamma_1)_S}{(\gamma_2)_S}$$

式中： $(p_1^s / p_2^s)_{TS}$ ——加入萃取剂 S 后，三元混合物泡点下，组分 1 和 2 的饱和蒸汽压之比；

$(\alpha_{12})_S / \alpha_{12}$ ——叫做溶剂 S 的选择性，因此，萃取剂的选择性是指溶剂改变原有组分间相对挥发度的能力。 $(\alpha_{12})_S / \alpha_{12}$ 越大，选择性越好。

三、实验装置与试剂

1. 实验装置



本装置用以制取高纯度乙醇，萃取玻璃塔在塔壁开有五个侧口，可供改变加料位置或作取样口用，塔体全部由玻璃制成，塔外壁采用新保温技术制成透明导电膜，使用中通电加热保温以抵消热损失，在塔的外部还罩有玻璃套管，既能绝热又能观察到塔内气液流动情况。另外还配有玻璃塔釜、塔头及其温度控制、温度显示、回流控制部件构成整体装置。萃取塔具体参数如下表：

表 1 玻璃精馏塔规格

	塔釜	塔体	塔头
萃取塔	500mL	内径 20mm，塔高 1.4m，开有五侧口，供进料和取样用，透明镀膜保温	回流比调节

萃取过程中，利用液体势能差为动力进行进料，用转子流量计计量进料流量，作为萃取剂，乙二醇从塔体上方进料，乙醇溶液则根据其浓度在塔体下方选择合适进料位置，塔顶采出液用气相色谱分析其乙醇浓度，塔釜液主要含有乙二醇、少量水和乙醇。

2. 实验试剂

乙醇：化学纯，纯度 95%

乙二醇：化学纯，水含量<0.3%

去离子水

四、萃取精馏实验操作步骤

1. 前期准备

按照装置流程图安装好试验设备，特别是玻璃法兰接口，要将各塔节连接处放好垫片，轻轻对正，小心地拧紧带螺纹的压帽（不要用力过猛以防损坏）调整塔体使整体垂直，此后调节升降台距离，使加热包与塔釜接触良好（注意，不能让塔釜受压），以后再连接好塔头（注意，不要固定过紧使它们相互受力）最后接好塔头冷却水出入口胶管。将进料瓶和转子流量计连接，乙二醇从塔体上最上端侧口进料，乙醇水溶液从塔体下端侧口进料；

2. 加料

首先向萃取塔塔釜内加入少许沸石，以防止釜液爆沸，然后向塔釜内装入乙二醇 60mL；向乙二醇原料罐加入 500mL 分析纯乙二醇，向另一原料罐内加入 500mL 的乙醇水混合液，乙醇 61%，水 39%（wt%）。

3. 升温

开启总电源开关，开启仪表电源，观察各测温点指示是否正常。

开启萃取塔釜加热电源开关，调节电流给定旋钮，开始加热时可稍微调大约 2.5A，然后边升温边调整，当塔顶有冷凝液时，将釜加热功率调小为 1~2 A。

塔釜液体开始沸腾时，打开上下段保温电源，顺时针方向调节保温电流 0.1~0.4A 之间。

4. 萃取精馏

调节转子流量计，使得乙二醇进料速度维持在 2.1mL/min（转子流量计读数值为 20mL/min），乙醇水溶液进料速度维持在 1.0mL/min（转子流量计读数值为 1.2mL/min）。当塔顶开始有液体回流

时，打开回流比电源，调节回流比为 2，并开始用量筒收集塔顶流出产品，并计时，要随时检查进出物料的平衡情况，调整加料速度或蒸发量，此外还要调节釜液排出量，大体维持液面稳定。釜液排出方法：开启真空泵，渐开阀门 V4，然后打开萃取塔釜与回收塔釜间硅胶管上的 T 型夹，使萃取塔釜内液体流入到回收塔釜内。

5. 停止试验

先关闭进料阀门，停止进料，然后关闭加热电源以及保温电源，停止加热。待塔顶没有回流时，关闭冷凝水。取出塔中各部分液体进行称量，并作出物料衡算。

6. 可调换其他实验条件，比如调节回流比，乙二醇和乙醇水溶液的进料速度和比例，重复步骤 4、5、6。

五、实验参考条件

1. 釜底加热电流由仪表或手动控制，一般为 1~2A，塔釜加热温度为 150~195℃左右。
2. 实验中乙醇流量一般为 1~2ml/min。
3. 上部塔身保温加热电流用仪表或手动来调节，一般为 0.10~0.12A。
4. 下部塔身保温加热电流用仪表或手动来调节，一般为 0.13~0.25A。
5. 回流比一般为 2~4。
6. 在塔釜温度达到 160℃左右时，开始慢慢调节保温加热电流，可以适当高一点。

六、实验准备要求

1. 通过预习，掌握相应萃取精馏原理。
2. 掌握萃取精馏装置原理的结构、操作程序及要点。
3. 制定自己所属实验组的反应体系组成、配方。
4. 制定自己所属实验组的实验操作条件和操作程序。
5. 制定自己所属实验组的实验记录程序，准备好记录表格。
6. 明确各组员在实验过程中的职责。
7. 按学校要求完成实验预习报告。
8. 协调好实验结果分析检测工作。

七、实验注意事项

1. 釜加热功率设定过低，蒸汽不易上升到塔头，釜加热过高，蒸发量大，易造成液泛。还要再次检查是否给塔头通入冷却水，此操作必须升温前进行，不能在塔顶有蒸汽出现时再通水，这样会造成塔头炸裂。

2. 保温电流不能过大，过大会造成过热，使加热膜受到损坏，另外，还会造成因塔壁过热而变

成加热器，回流液体不能与上升蒸汽进行气液相平衡的物质传递，反而会降低塔分离效率。

3. 塔顶产品量取决于塔的分离效果（理论塔板数、回流比和溶剂比）及物料衡算结果，不能任意提高；

4. 加热控制宜微量调整，操作要认真细心，平衡时间应充分。

八、色谱分析

1. 按要求调节气相色谱载气。

2. 开启气相色谱仪主开关。

3. 打开柱温、汽化器、检测器加热开关，柱温设定为 140°C（可以根据出峰分离情况来调节）。

4. 设定气化室温度为 140°C，检测器温度为 150°C。

5. 色谱柱、汽化器、检测器的温度都稳定后，完成气相色谱工作站的启动。

6. 采用面积校正归一法测定塔顶乙醇的浓度。

7. 要求每个物系测定三次。

九、故障处理

1. 开启电源开关指示灯不亮，并且没有交流接触器吸合声，则保险坏或电源线没有接好。

2. 开启仪表等各开关时指示灯不亮，并且没有继电器吸合声，则分保险坏，或接线有脱落的地方。

3. 控温仪表、显示仪表出现四位数字，则告知热电偶有断路现象。

4. 仪表正常但电流表没有指示，可能保险坏或固态变压器，固态继电器坏。

5. 仪表显示温度为负值，热电偶接线反相。

十、实验数据处理及结果讨论

1. 学生记录萃取实验条件、结果数据及表格。

2. 试验中为提高乙醇产品的纯度，降低水含量，应注意哪些问题？

3. 分析影响乙醇回收率的因素？

4. 塔顶产品采出量如何确定？

实验八 反应精馏法制备乙酸乙酯

一、实验目的

1. 了解反应精馏是既服从质量作用定律又服从相平衡规律的复杂过程，是反应和分离过程的复合，了解反应精馏技术比常规反应技术在成本和操作上的优越性。
2. 了解玻璃精馏塔的构造和原理，掌握反应精馏操作的原理和步骤，学习反应精馏玻璃塔的使用和操作。
3. 学习用反应工程原理和精馏塔原理，对精馏过程做全塔物料衡算和塔操作的过程分析。
4. 根据化学平衡原理和反应精馏原理，学习体验反应精馏配方、反应条件、精馏条件的制定及其相互影响。
5. 了解与常规精馏的区别，掌握反应精馏法所适宜的物系。
6. 应用气相色谱分析进行定量和定性分析，学会求取液相分析物校正因子及计算含量的方法和步骤。

二、实验原理

1. 反应精馏原理

反应精馏是随着精馏技术的不断发展与完善而发展起来的一种新型分离技术。通过对精馏塔进行特殊改造或设计后，采用不同类型的催化剂，可以使某些反应在精馏塔中进行，并同时进行产物和原料的精馏分离，是精馏技术中的一个特殊领域。

在反应精馏操作过程中，由于化学反应与分离同时进行，产物通常被分离到塔顶，从而使反应平衡被不断破坏，造成反应平衡中的原料浓度相对增加，使平衡向右移动，故能显著提高反应原料的总体转化率，降低能耗。同时，由于产物与原料在反应中不断被精馏塔分离，能得到较纯的产品，减少了后续分离和提纯工序的操作和能耗。此法在酯化、醚化、酯交换、水解等化工生产中得到应用，而且越来越显示其优越性。

反应精馏过程不同于一般精馏，它既有精馏的物理相变之传递现象，又有物质变性的化学反应现象。两者同时存在，相互影响，过程更加复杂。在普通的反应合成、酯化、醚化、酯交换、水解等过程中，反应通常在反应釜内进行，而且随着反应的不断进行，反应原料的浓度不断降低，产物的浓度不断升高，反应速度回会越来越慢。同时，反应多数是放热反应，为了控制反应温度，也需要不断地用水进行冷却，造成水的消耗。反应后的产物一般需要进行两次精馏，先把原料和产物分

开，然后再次精馏提纯产品。而在反应精馏过程中，由于反应发生在塔内，反应放出的热量可以作为精馏的加热源，减少了精馏的釜加热蒸汽。而在塔内进行的精馏，也可以使塔顶直接得到较高浓度的产品。

由于多数反应需要在催化剂存在下进行，一般分均相催化和非均相催化反应精馏。均相催化反应精馏一般用浓硫酸等强酸作催化剂，具有使用方便等优点，但设备腐蚀严重，造成在工业应用中对设备要求高，生产成本大等缺点。非均相催化反应精馏一般采用离子交换树脂，重金属盐类和丝光沸石分子筛等固体催化剂，可以装填在塔板上或用纤维布等包裹，分段装填在精馏塔内。一般说来，反应精馏对下列两种情况特别适用：

(1) 可逆平衡反应，如酯化或醚化反应。一般情况下，反应受平衡影响，转化率最大只能是平衡转化率，而实际反应中只能维持在低于平衡转化率的水平。因此，产物中不但含有大量的反应原料，而且往往为了使其中一种价格较贵的原料反应尽可能完全，通常会有一种物料大量过量，造成后续分离过程的操作成本提高和难度加大。而在精馏塔中进行反应，往往因为生成物中有低沸点或高沸点物质存在，而多数会和水形成最低共沸物，可在精馏塔顶连续不断的从系统中排出，使塔中的化学平衡发生变化，永远达不到化学平衡，从而导致反应不断进行，不断向右移动，最终的结果是反应原料的总体转化率超过平衡转化率，大大提高了反应效率和能量消耗。同时由于在反应过程中也发生了物质分离，也就减少了后续工序分离的步骤和消耗，在反应中也可以采用近似理论反应比的配料组成，既降低了原料的消耗，又减少了精馏分离产品的处理量。

(2) 异构体混合物的分离。通常因它们的沸点接近，靠精馏方法不易分离提纯，若异构体中某组分能发生化学反应并能生成沸点不同的物质，这时可在过程中得以分离。

本实验为乙醇和乙酸的酯化反应，属于第一种情况。酸是有效的催化剂，常用硫酸，因为其催化作用不受塔内温度限制，在全塔内都能进行催化反应，反应随酸浓度增高而加快。

本实验是以乙酸和乙醇为原料，在浓硫酸催化剂作用下生成乙酸乙酯的可逆反应。反应的化学方程式为：



2. 反应精馏塔结构与原理

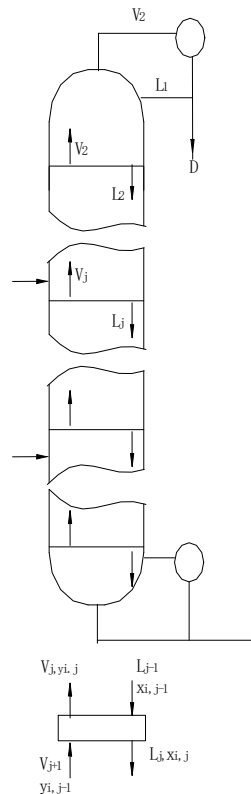
反应精馏塔用玻璃制成。直径 20~25mm，塔总高约 1400mm，填料高度约 1300mm，塔内装 $\phi 2.5 \times 2.5$ 不锈钢 θ 网环型填料 (316L)。塔身分两段，上面是精馏段，下面是提馏段，长度各为 700mm。全塔有 5 个取样口，也可以当进样口使用。取样口在常压操作时使用，里面用硅胶垫密封，每取样 20 次以上应根据密封情况，检查是否需要更换。塔身外壁镀有半导体金属膜，用于控制塔身的散热，

并尽可能保持塔身和环境为绝热状态，保温电流能使塔身的半导体加热保温。加热温度的设定需要根据实验物系的性质决定，由仪表来控制加热的温度，加热电流可以用仪表或手动来调节，通常可以设定保温的温度比塔内的温度低 5~12°C。塔内蒸汽到达塔顶后被冷凝器冷凝，顶气相的温度由仪表显示。塔顶冷凝采用自来水，冷凝液体进入塔顶回流头，采用摆动式回流比控制器操作，一部分液体被从右面采出进入到塔顶储罐，另一部分进入到塔内回流。回流比由仪表面板的回流比控制器控制，此控制系统由塔头上摆锤、电磁铁线圈、回流比计数拨码电子仪表组成。在精馏塔内，乙酸浓度从上段向下段移动（越来越小），与向塔上段移动的乙醇（越来越小）接触，在不同填料高度上均发生反应，生成酯和水。塔顶乙酸浓度最高，并形成过量，而塔釜或底部乙醇浓度也最高，并对乙酸过量，塔内此时有 4 组分乙醇、乙酸、水和乙酸乙酯。由于乙酸在气相中有缔合作用，除乙酸外，其它三个组分形成三元或二元共沸物。水-乙酸乙酯，水-乙醇共沸物沸点较低，约为 64°C 左右，醇和酯的共沸物能不断地从塔顶排出。反应中控制塔釜温度不超过 95°C，这样反应产生的水就不断流到塔釜，若控制反应原料比例为近似理论比，可使乙酸和乙醇几乎全部转化最后塔顶不断得到浓度较高的乙酸乙酯水混合物，而塔釜不断排出反应生成的水。

连续运行是用连续反应精馏实验的 500ml 玻璃釜，用釜底的电热板加热，能看到釜底有足够的上升气体，但不能造成压力波动过大。塔釜温度传感器在釜内，釜内液体的温度为自动控制，并在仪表上实时显示。在釜右侧有物料连续排出口，釜内的物料可以连续排出。当液面超过排出口时，物料会自动流到右面的储罐内，从而保持塔内液位的恒定，而储罐内的液体可以每隔固定时间间歇排出，从而保持塔连续操作。为了保证釜内传热和传质，在釜内壁增加了汽化中心，可以防止爆沸的产生。同时加热面和加热板完全接触，也提高了加热效率，并防止局部过热，为了使加热温度分布更均匀，塔釜不是直接在电热丝上加热，而是通过一个铝板，将加热量分散后再加热。

间歇运行是用于间歇反应精馏实验的 500ml（或 250ml）玻璃釜。原料乙醇和乙酸、催化剂一次性加入到塔釜，塔加热方式同连续反应精馏一样。塔釜温度传感器在釜内，釜内液体的温度为自动控制，并在仪表上实时显示。

全塔物料总平衡如图所示



$2 \leq j \leq n, i=1, 2, 3, 4$

(1) 气液平衡方程

$$K_{i,j} \cdot X_{i,j} - Y_{i,j} = 0 \quad (2)$$

每块板上组成的总和应符合下式:

$$\sum_{i=1}^n Y_{i,j} = 1; \sum_{i=1}^n X_{i,j} = 1 \quad (3)$$

(2) 反应速率方程

$$R_{i,j} = K_j \cdot P_j \left(\frac{X_{i,j}}{\sum Q_{i,j} \cdot X_{i,j}} \right)^2 \times 10^5 \quad (4)$$

式(4)指原料中各组分的浓度相等条件下才能成立, 否则应予修正。

(3) 热量衡算方程

对平衡级上进行热量衡算, 最终得到下式:

$$L_{j-1}h_{j-1}-V_jH_j-L_jh_j+V_{i+1}H_{j+1}+F_jH_{Tj}-Q_j+R_jH_{Tj}=0 \quad (5)$$

式中： F_j —j 板进料流量， h_j —j 板上液体焓值， H_j —j 板上气体焓值，

H_{Tj} —j 板上反应热焓值， L_j —j 板下降液体量， $K_{i,j}$ —i 组分的汽液平衡常数，

P_j —j 板上液体混合物体积（持液量），

$R_{i,j}$ —单位时间 j 板上单位液体体积内 i 组分反应量，

V_j —j 板上升蒸汽量， $i_{i,j}$ —j 板上组分 i 的液相摩尔分数，

$Y_{i,j}$ —j 板上组分 i 的气相摩尔分数， $Z_{i,j}$ —j 板上 i 组分的原料组成，

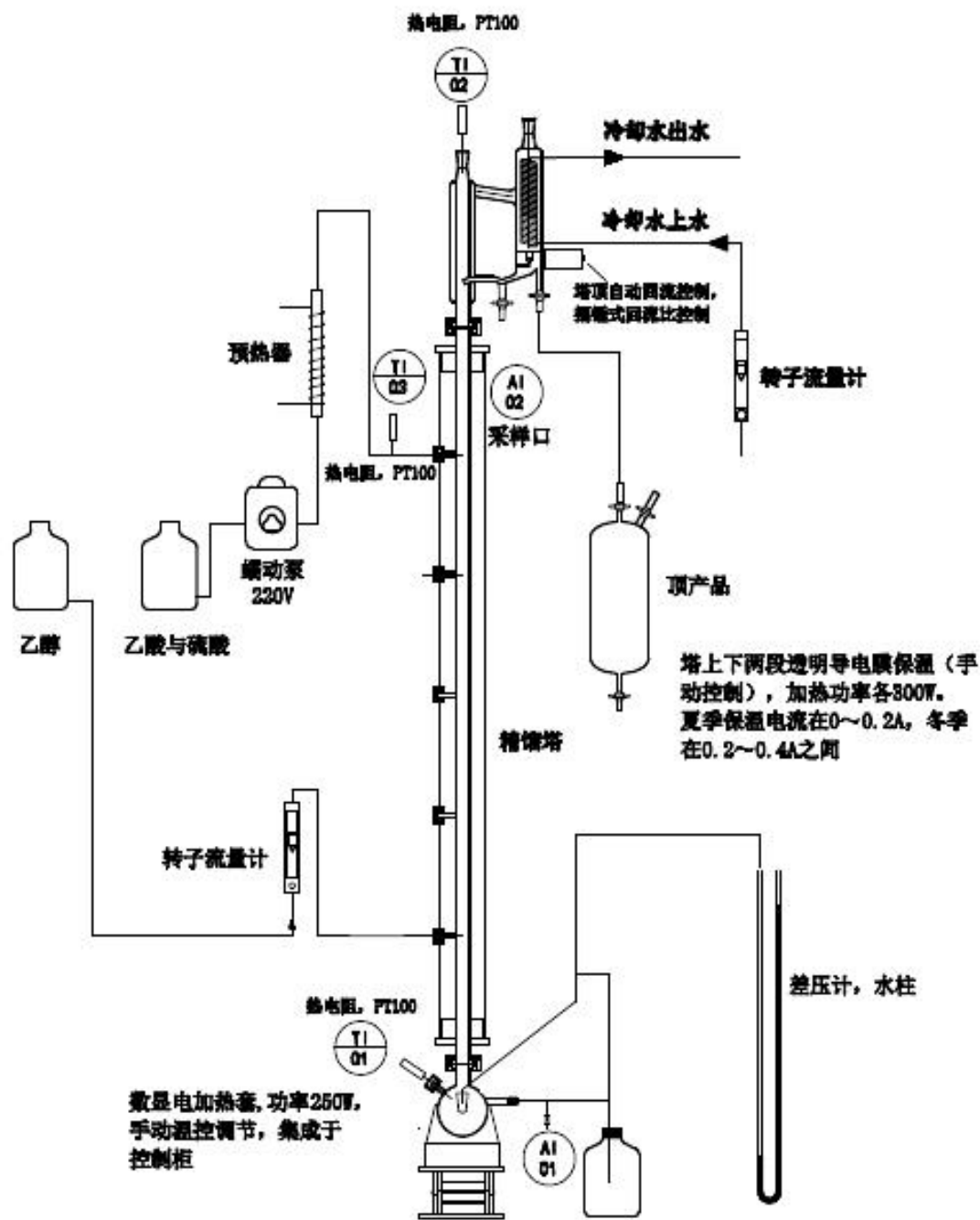
$\theta_{i,j}$ —反应混合物 i 组分在 j 板上的体积， Q_j —j 板上冷却或加热的热量。

三、装置、流程及试剂

1. 装置

玻璃精馏塔，天平，烧杯，量筒，胶头滴管，三角烧瓶，分液漏斗，气相色谱（TCD），色谱工作站。

2. 实验流程参考图



3. 试剂

无水乙醇（分析纯），含量 99.0%；冰乙酸（分析纯），含量 99.0%；
 乙酸乙酯（分析纯），含量 99.0%；浓硫酸（化学纯），含量 > 98.0%

四、实验注意事项

1. 按要求调节气相色谱载气。
2. 开启气相色谱仪主开关。
3. 打开柱温、汽化器、检测器加热开关，柱温设定为 140°C（可以根据出峰分离情况来调节）。

4. 设定气化室温度为 140℃，检测器温度为 150℃。
5. 色谱柱、汽化器、检测器的温度都稳定后，完成气相色谱工作站的启动。
6. 检查反应精馏系统所有阀门、开关是否处于关闭状态；检查进料系统各管线是否连接正常。
7. 打开塔顶冷却水，打开控制柜加热开关，分别打开塔釜、精馏段、提馏段加热控制温度仪表，并设定记录实验开始的时间，记录各种实验数据。
8. 分别准确称取 33、8、40、20 克左右的蒸馏水、分析纯乙醇、分析纯乙酸、分析纯乙酸乙酯，混合后用气相色谱分析，并最少分析三次，用于计算每个组分的校正因子。
9. 塔釜内蒸汽开始上升时，注意观察塔壁慢慢被润湿，在蒸汽到达塔顶时，注意观察回流头液体回流。
10. 在塔顶开始回流后，保持全回流 15min，使塔内填料被充分润湿。打开回流比开关，设置回流比。
11. 在塔釜温度开始从 74℃左右突然开始升高时，反应可能接近终点。在塔釜内的液面不能足够循环时，可以停止采出，把回流比关闭，使塔为全回流操作，关闭塔身保温加热电流，将仪表温度设定为室温。
12. 关闭塔釜加热仪表，将加热电流调节到零。将塔顶储罐的产品倒入到烧杯里，加入 100ml 蒸馏水充分震荡，然后加入到分液漏斗中静置分离 20~30min，然后将上部的产品乙酸乙酯准确称重，分别用色谱进行分析。最少重复两次。
13. 等待 15min 使塔内液体完全流回到釜内，待釜液温度降低到 40℃时，可以打开塔釜，将釜内液体准确称重，并用色谱进行分析。
14. 注意将产品废液收集到废液瓶，清洗玻璃仪器并摆放整齐，结束全部实验。

五、实验参考条件

1. 乙酸的用量可以按照理论值计算出来，一般乙醇和乙酸的摩尔比为 1.03~1.05: 1.0，实验中乙醇流量一般为 2~5ml/min。
2. 反应随硫酸浓度增高而加快，浓度范围在 0.2~1.0% (wt)。
3. 釜底加热电流由仪表或手动控制，一般为 1~2A，塔釜加热温度为 95℃左右。
4. 塔身加热电流用仪表或手动来调节，一般为 0.15~0.3A，精馏段和提馏段加热保温温度为 80℃左右。
5. 回流比一般为 3~5。
6. 在塔釜温度达到 60℃左右时，开始慢慢调节保温加热电流，精馏段为 0.15A 左右、提馏段 0.20A 左右。

六、实验准备要求

1. 通过预习，掌握相应化学反应原理和反应精馏原理。
2. 掌握反应精馏装置原理的结构、操作程序及要点。
3. 制定自己所属实验组的反应体系组成、配方。
4. 制定自己所属实验组的实验操作条件和操作程序。
5. 制定自己所属实验组的实验记录程序，准备好记录表格。
6. 明确各组员在实验过程中的职责。
7. 按学校要求完成实验预习报告。
8. 协调好实验结果分析检测工作。

七、实验结果分析与讨论

1. 对实验结果（包括塔釜、塔顶）进行相应分析。
2. 根据结果分析，对整个实验过程进行讨论。

计算乙酸转化率、乙酸乙酯产率和乙酸乙酯收率可参考下式：

乙酸转化率

$$= \frac{(\text{原料乙酸量} - \text{顶产品乙酸量} - \text{釜液相乙酸量} - \text{顶水相乙酸量})}{\text{原料乙酸量}}$$

乙酸乙酯产率

$$= \frac{(\text{顶产品乙酯量} + \text{釜液相乙酯量} + \text{顶水相乙酯量})}{\text{原料乙酸加入量}} \frac{M_{\text{乙酸}}}{M_{\text{乙酯}}}$$

$$\text{乙酸乙酯收率} = \frac{\text{顶产品乙酯量}}{\text{原料乙酸加入量}} \frac{M_{\text{乙酸}}}{M_{\text{乙酯}}}$$

八、参考讨论内容

1. 根据实验过程和实验结果分析讨论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？
2. 举例说明怎样对反应精馏塔做物料衡算？
3. 从工艺和能耗两方面分析反应精馏与常规反应和精馏相比，有什么优点？

