

# 化工专业技术实验 指导书

（化学工程与工艺、化工材料专业）

（第三版）

化工技术实验中心

2017-3

# 目 录

目 录.....	1
实验一 反应精馏法制乙酸乙酯.....	2
实验二 共 沸 精 馏.....	9
实验三 色谱法测定无限稀释溶液的活度系数.....	15
实验四 乙醇脱水反应研究实验.....	20
实验五 仪表自动控制.....	29
实验六 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐.....	39

# 实验一 反应精馏法制乙酸乙酯

## 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。
2. 掌握反应精馏的操作。
3. 能进行全塔物料衡算和塔操作的过程分析。
4. 了解反应精馏与常规精馏的区别。
5. 学会分析塔内物料组成。

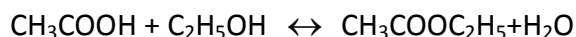
## 二、实验原理

反应精馏是精馏技术中的一个特殊领域。在操作过程中，化学反应与分离同时进行，故能显著提高总体转化率，降低能耗。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。二者同时存在，相互影响，使过程更加复杂。因此，反应精馏对下列两种情况特别适用：（1）可逆平衡反应。一般情况下，反应受平衡影响，转化率只能维持在平衡转化的水平；但是，若生成物中有低沸点或高沸点物质存在，则精馏过程可使其连续地从系统中排出，结果超过平衡转化率，大大提高了效率。（2）异构体混合物分离。通常因它们的沸点接近，靠一般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。

对醇酸酯化反应来说，适于第一种情况。但由于该反应为典型的可逆反应，且反应速度非常缓慢，该反应若无催化剂存在，单独采用反应精馏也达不到高效分离的目的，故一般都用催化反应方式。酸是有效的催化剂，常用硫酸。反应随酸浓度增高而加快，浓度在 0.2~1.0%(wt)。此外，还可使用离子交换树脂，重金属盐类和丝光沸石分子筛，杂多酸等固体催化剂。

本实验是以乙酸和乙醇为原料，在催化剂作用下生成乙酸乙酯的可逆反应。反应的方程式为：



实验的进料有两种方式：一是直接从塔釜进料；另一种是在塔的某处进料。前者

有间歇和连续式操作；后者只有连续式。若用后一种方式进料，即在塔上部某处加带有酸催化剂的乙酸，塔下部某处加乙醇。釜沸腾状态下塔内轻组分逐渐向上移动，重组分向下移动。具体地说，乙酸从上段向下段移动，与向上段移动的乙醇接触，在不同填料高度上均发生反应，生成酯和水。塔内此时有 4 组分，乙醇、乙酸、乙酸乙酯和水。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（如表 1 所示）。水—酯，水—醇共沸物沸点较低，醇和酯能不断地从塔顶排出。若控制反应原料比例，可使某组分全部转化。因此，可认为反应精馏的分离塔也是反应器。若采用塔釜进料的间歇式操作，反应只在塔釜内进行。由于乙酸的沸点较高，不能进入到塔体，故塔体内共有 3 组分，即水、乙醇、乙酸乙酯。

表 1 反应系统组分共沸物温度及组成（1atm）

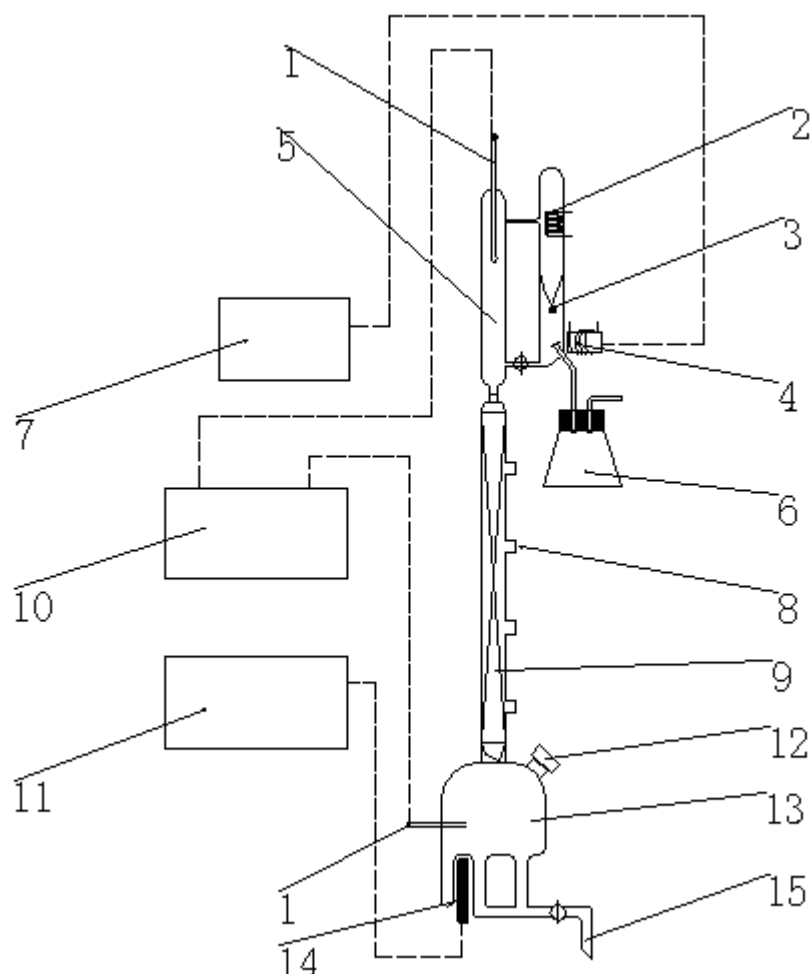
共沸物	摩尔组成	共沸温度/℃
乙醇/乙酸乙酯	0.462/0.538	71.81
乙醇/水	0.904/0.096	78.17
乙酸乙酯/水	0.688/0.312	70.38
乙醇/乙酸乙酯/水	0.112/0.579/0.309	70.23

### 三、实验装置及试剂

实验装置如图 2 所示。

反应精馏塔用玻璃制成。直径 20mm，塔高 1500mm，填料装填高度 1400/1200mm，塔内填装  $\phi 3 \times 3\text{mm}$  不锈钢  $\theta$  环填料(316L)。塔外壁镀有金属膜，通电流使塔身加热保温。塔釜为一玻璃容器，并有电加热器加热。采用 XCT-191，ZK-50 可控硅电压控制釜温。塔顶冷凝液体的回流采用摆动式回流比控制器操作。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。

实验试剂：乙醇、乙酸、磷钨酸和蒸馏水。



1 测温热电阻 2 冷却水 3 摆锤 4 电磁铁 5 塔头 6 馏出液收集瓶  
7 回流比控制器 8 取样口 9 塔体 10 数字式温度显示器 11 控温仪  
12 加料口 13 塔釜 14 电加热器 15 卸料口

图 2 反应精馏流程及装置

## 四、实验步骤

### 间歇操作

- 1) 将乙醇、乙酸各 75g，催化剂磷钨酸装入塔釜内，开启釜加热系统。开启塔身保温电源。开启塔顶冷凝水。
- 2) 当塔顶回流比分配器摆锤上有液体出现时，进行全回流操作。15 分钟后，设定回流比为 3:1，开启回流比控制电源。
- 3) 20 分钟后，用微量注射器在塔身三个不同高度取样，应尽量保证同步。分别将 0.2  $\mu\text{l}$  样品注入色谱分析仪，记录结果。注射器用后应用蒸馏水清洗，以

备后用。

4) 重复第 3 步操作。

5) 关闭塔釜及塔身加热电源及冷凝水。对馏出液及釜残液进行称重和色谱分析  
(当持液全部流至塔釜后才取釜残液), 关闭总电源。

## 五、实验数据记录及处理

自行设计实验数据记录表格。

1. 自实验开启电源开始, 每 10 分钟记录塔顶及塔釜温度;
2. 实验过程中, 两次塔身取样分析 (每次在塔的不同高度同时取三个样, 依次分析), 分别记录气相色谱分析;
3. 实验结束, 对塔顶产品及塔釜残液分别称重分析, 要求塔顶及塔釜液体至少进行两次气相色谱分析;
4. 根据记录数据, 进行全塔物料衡算, 计算原料乙酸转化率, 塔顶产物乙酸乙酯收率;
5. 根据塔身取样分析结果, 绘制塔内组分浓度分布曲线。

## 六、实验结果讨论

讨论实验条件对原料乙酸的转化率, 产物乙酸乙酯收率等的影响; 运用所学的分离工程、反应工程及热力学理论, 解释自己的实验结果。

## 七、思考题 (选五题作答)

1. 试查文献找出除乙酸乙酯反应精馏外, 还有哪些产品能用反应精馏法制的?
2. 简述磷钨酸催化剂的特点及应用范围。
3. 连续反应精馏制备乙酸乙酯应怎样操作? 简单叙述流程。
4. 采用固体催化剂时, 实验室和工业塔怎么装填?
5. 怎样提高连续酯化反应的收率?
6. 不同回流比对产物分布影响如何?
7. 加料摩尔比应保持多少为最佳?
8. 用实验数据能否进行该反应精馏过程的动力学模拟计算? 如果数据不充分, 还要测定哪些数据?

## 反应精馏法制乙酸乙酯实验记录（举例）

实验人：

同组人：

实验日期：

地点：

实验设备编号：

色谱编号：

实验室温度：

实验室压力：

### 1. 物料称重

	锥形瓶重/g	物料重/g
原料乙酸		
原料乙醇		
塔顶馏出液		
塔釜馏出液		

催化剂加入量：\_\_\_\_\_

### 2. 实验记录（实验开始，每十分钟记录塔顶、塔釜温度，随时记录异常现象）

时间	塔顶温度/℃	塔釜温度/℃	备注

### 3. 色谱分析条件:

气相色谱分析条件		质量相对校正因子	
汽化温度/℃		乙酸	
检测温度/℃		乙醇	
柱箱温度/℃		水	
柱前压 1 /MPa		乙酸乙酯	
柱前压 2 /MPa		进样量/μl	0.2
桥电流/mA			
衰减			

### 4. 色谱分析结果

分析物料	样品号	组分	保留时间 min	峰面积	峰面积 百分含量%
第一次取样	1				
	2				
	3				
第二次取样	1				
	2				



	3				
塔顶馏出液	1				
	2				
塔釜馏出液	1				
	2				

记录表格不足可增附页

## 实验二 共 沸 精 馏

### 一、实验目的：

1. 通过实验加深对共沸精馏过程的理解。
2. 熟悉精馏设备的构造，掌握精馏操作方法。
3. 能够对精馏过程做全塔物料衡算。
4. 学会使用气相色谱分析气、液两相组成。

### 二、实验原理：

精馏是利用不同组份在汽—液两相间的分配，通过多次汽液两相间的传质和传热来达到分离的目的。对于不同的分离对象，精馏方法也会有所差异。例如，分离乙醇和水的二元物系。由于乙醇和水可以形成共沸物，而且常压下的共沸温度和乙醇的沸点温度极为相近，所以采用普通精馏方法只能得到乙醇和水的混合物，而无法得到无水乙醇。为此在乙醇—水体系中加入第三种物质，该物质被称为共沸剂。共沸剂具有能和被分离系统中的一种或几种物质形成最低共沸物的特性。在精馏过程中共沸剂将以共沸物的形式从塔顶蒸出，塔釜则得到无水乙醇。这种方法就称作共沸精馏。

乙醇—水体系加入共沸剂苯以后可以形成四种共沸物。现将它们在常压下的共沸温度、共沸组成列于表 1。

为了便于比较，再将乙醇、水、苯三种纯物质常压下的沸点列于表2。

表 1 乙醇、水、苯形成的共沸物性质

共沸物（简记）	共沸点℃	共沸物组成，t%		
		乙醇	水	苯
乙醇—水—苯（T）	64.85	18.50	7.40	74.10
乙醇—苯（ABz）	68.24	32.70	0.0	67.63
苯—水（BWz）	69.25	0.0	8.83	91.17
乙醇—水（AWz）	78.15	95.57	4.43	0.0

表 2 乙醇、水、苯的常压沸点

物质名称（简记）	乙醇（A）	水（W）	苯（B）
沸点温度（℃）	78.30	100.00	80.20

从表1和表2列出的沸点看，除乙醇—水二元共沸物的共沸点与乙醇沸点相近之外，其余三种共沸物的沸点与乙醇沸点均有10℃左右的温度差。因此，可以设法使水和苯以共沸物的方式从塔顶分离出来，塔釜则得到无水乙醇。

整个精馏过程可以用图1来说明。图中A、B、W分别为乙醇、苯和水的英文字头； $AB_z$ 、 $AW_z$ 、 $BW_z$ 代表三个二元共沸物，T表示三元共沸物。图中的曲线为25℃下乙醇、水、苯三元混合物的溶解度曲线。该曲线下方为两相区，上方为均相区。图中标出的三元共沸组成点T是处在两相区内。

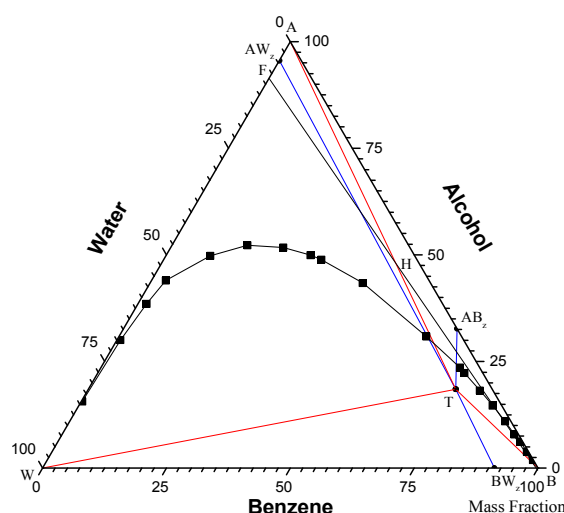


图 1

以T为中心，连接三种纯物质A、B、W及三个二元共沸点组成点 $AB_z$ 、 $AW_z$ 、 $BW_z$ ，将该图分为六个小三角形。如果原料液的组成点落在某个小三角形内。当塔顶采用混相回流时精馏的最终结果只能得到这个小三角形三个顶点所代表的物质。故要想得到无水乙醇，就应该保证原料液的组成落在包含顶点A的小三角形内，即在 $\Delta ATAB_z$ 或 $\Delta ATA W_z$ 内。从沸点看，乙醇—水的共沸点和乙醇的沸点仅差0.15℃，就本实验的技术条件无法将其分开。而乙醇—苯的共沸点与乙醇的沸点相差10.06℃，很容易将它们分离开来。所以分析的最终结果是将原料液的组成控制在 $\Delta ATAB_z$ 中。

图1中F代表未加共沸物时原料乙醇、水混合物的组成。随着共沸剂苯的加入，原料液的总组成将沿着FB连线变化，并与AT线交于H点，这时共沸剂苯的加入量称作理论共沸剂用量，它是达到分离目的所需最少的共沸剂量。

上述分析只限于混相回流的情况，即回流液的组成等于塔顶上升蒸汽组成的情况。而塔顶采用分相回流时，由于富苯相中苯的含量很高，可以循环使用，因而苯的用量

可以低于理论共沸剂的用量。分相回流也是实际生产中普遍采用的方法。它的突出优点是共沸剂的用量少，共沸剂提纯的费用低。

### 三、装置及试剂

#### 1. 装置

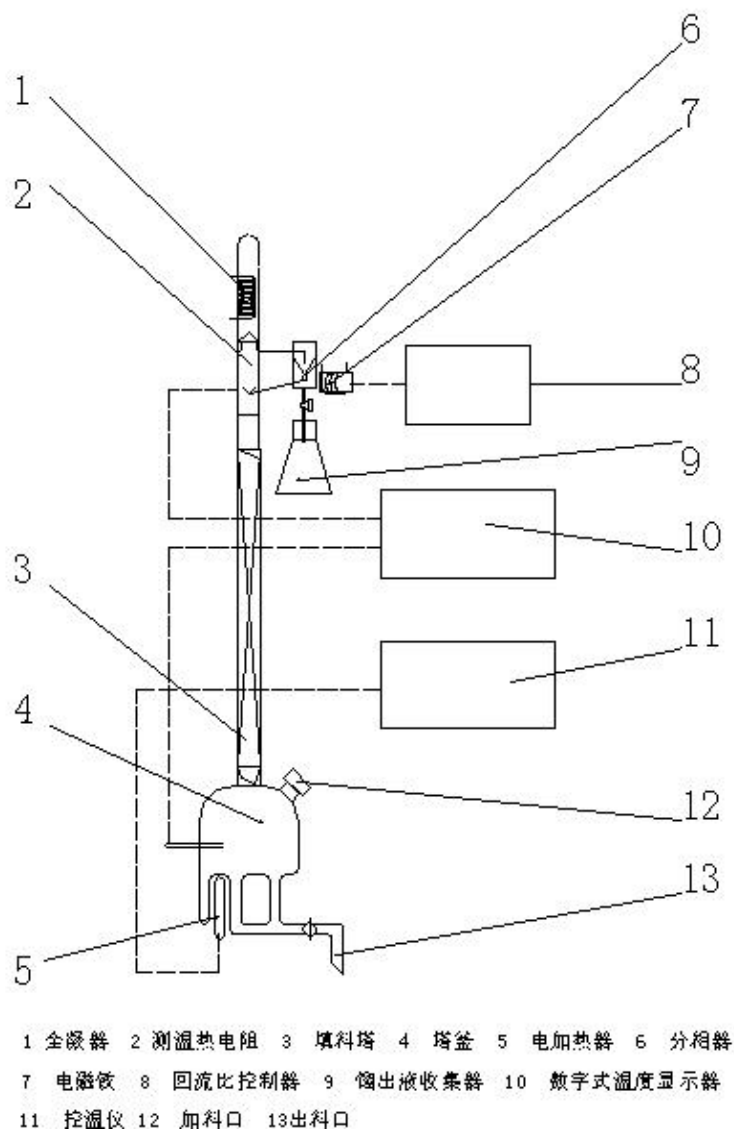


图2 共沸精馏实验装置

本实验所用的精馏塔为内径 $\Phi 20$  mm的玻璃塔。内装三角螺旋高效散装填料。填料层高度1.2 m。

塔釜为一只结构特殊的三口烧瓶。上口与塔身相连；侧口用于投料和采样；下口为出料口；釜侧玻璃套管插入一只测温热电阻，用于测量塔釜液相温度，釜底玻璃套管装有电加热棒，采用电加热，加热釜料，并通过一台自动控温仪控制加热温度，使

塔釜的传热量基本保持不变。塔釜加热沸腾后产生的蒸汽经填料层到达塔顶全凝器。为了满足各种不同操作方式的需要，在全凝器与回流管之间设置了一个特殊构造的容器。在进行分相回流时，它可以用作分相器兼回流比调节器；当进行混相回流时，它又可以单纯地作为回流比调节器使用。这样的设计既实现了连续精馏操作，又可进行间歇精馏操作。

此外，需要特别说明的是在进行分相回流时，分相器中会出现两层液体。上层为富苯相、下层为富水相。实验中，富苯相由溢流口回流入塔，富水相则采出。当间歇操作时，为了保证有足够高的溢流液位，富水相可在实验结束后取出。

## 2. 试剂

实验试剂为：含水乙醇、苯。试剂中各组分的含量采用色谱分析得到。

# 四、实验步骤

## 方法一：间歇精馏

1. 称取60 g 含水乙醇和一定量的苯（通过共沸物的组成计算，参考量为30 g），加入塔釜中，并分别对原料乙醇和苯进行色谱分析，确定其组成。
2. 向全凝器中通入冷却水，并开启釜电加热系统，调节加热电流慢慢升至0.4 A（注意不要使电流过大，以免设备突然受热而损坏）。待釜液沸腾，开启塔身保温电源，调节保温电流，上段为0~0.4 A，下段为0.05~0.2 A，以使填料层具有均匀的温度梯度，保证全塔处在正常的操作范围内。
3. 每隔20 min记录一次加热电流、保温电流、塔顶温度、塔釜温度。每隔10 min取塔釜气相样品分析组成。
4. 当塔头有液体出现，全回流30 min稳定后，调节回流比进行混相回流操作，回流比为5:1，运行20 min后，将回流比调至3:1。
5. 待分相器内液体开始溢流，并分成两相，上层为苯相，下层为水相，且能观察到三元共沸物在苯相苯中以水珠形态穿过，溶于水相中，此时，调节回流比为1:3。
6. 待塔釜中乙醇含量大于99.6%，且无苯存在时，停止加热，取出釜液，称重、分析组成。
7. 将塔顶馏出液用分液漏斗分离，分别称重，依次用气相色谱仪分析富水相、富苯相组成。

8. 分析以上产品后，填料内的持液回流至塔釜内，将其取出，称重、分析组成。
9. 切断设备的供电电源，关闭冷却水，将实验用品放回原位，结束实验。

#### **方法二：连续精馏：**

1. 称取40~50 g 95%的乙醇和一定量的苯（参考量为20~25 g）加入塔釜中。
2. 开启塔釜电加热系统，慢慢调节加热电流为0.3~0.5 A，并向全凝器中通冷却水。  
当塔头开始出现液滴时，全回流20 min。
3. 将95%的乙醇和苯（按三元共沸物的配比）从塔加料口加入塔中。乙醇的进料流量（参考值为50~100 ml/h），苯的加入量应根据塔顶水相和塔釜乙醇的纯度确定。当塔顶分相器内液体开始回流时，停止加入原料苯，保持适宜的回流比（参考值为3:1~5:1）。
4. 用气相色谱分析塔釜出料乙醇和塔顶排出水的组成，计算单位时间内共沸剂苯的损失量，以确定连续补加苯的量。
5. 在精馏完一定量的有水乙醇后，停止加料。待塔内无原料后，取出精制后乙醇。
6. 将塔顶馏出液用分液漏斗分离。并依次用气相色谱仪分析富水相、富苯相以及产品组成，并分别称重。
7. 切断电源，关闭冷却水，将实验用品放回原位，结束实验。

### **五、数据处理**

1. 作全塔物料衡算，并对共沸物形成的富水相和富苯相进行分析和衡算，求出塔顶三元共沸物的组成。画出25°C下乙醇-水-苯三元物系的溶解度曲线。在图上标明共沸物的组成点
2. 画出加料线、剩余曲线、塔釜塔顶温度随时间变化曲线，并对精馏过程作简要的说明。

### **六、思考题**

1. 如何计算连续精馏中共沸剂的最小加入量？
2. 需要测出哪些量才可以作全塔的物料衡算？具体的衡算方法是什么？
3. 将计算出的三元共沸物组成与文献值比较，求出其相对误差，并分析实验过程中产生误差的原因。
4. 连续精馏中，如果共沸剂加入量超过最小共沸量，会对精馏产物造成什么影响？

响？试分析说明。

5. 除无水乙醇共沸精馏外，查文献说明，还有哪些物系，可以用共沸精馏方法分离？

6. 均相和非均相连续共沸精馏的共同点和区别是什么？试分别阐述。

## 七、参考文献

- [1] E A Coulson, et al. Laboratory Distillation Practice, L. George News Ltd. 1958
- [2] Erich Krell. Handbook of Laboratory Distillation, Amsterdam, Elsevier, 1982
- [3] 陈洪钊. 基本有机化工分离工程. 北京: 化学工业出版社, 1985
- [4] F G Shinskey. Distillation Control for Productivity and Energy Conservation 2nd ed. New York, Mc Graw-Hill Book co, 1984 2nd
- [5] Hoanh N Pham, et al. Chemical Engineering Science 1990, 45(7), 1823

## 实验三 色谱法测定无限稀释溶液的活度系数

### 一、实验目的

1. 用气液色谱法测定苯和环己烷在邻苯二甲酸二壬酯中的无限稀释活度系数。
2. 通过实验掌握测定原理和操作方法。熟悉流量、温度和压力等基本测量方法。
3. 了解气液色谱仪的基本构造及原理。

### 二、基本原理

采用气液色谱测定无限稀释溶液活度系数，样品用量少，测定速度快，仅将一般色谱仪稍加改装，即可使用。目前，这一方法已从只能测定易挥发溶质在难挥发溶剂中的无限稀释活度系数，扩展到可以测定在挥发性溶剂中的无限稀释活度系数。因此，该法在溶液热力学性质研究、气液平衡数据的推算、萃取精馏溶剂评选和气体溶解度测定等方面的应用，日益显示其重要作用。

当气液色谱为线性分配等温线、气相为理想气体、载体对溶质的吸附作用可忽略等简化条件下，根据气体色谱分离原理和气液平衡关系，可推导出溶质  $i$  在固定液  $j$  上进行色谱分离时，溶质的校正保留体积与溶质在固定液中无限稀释活度系数之间的关系式。根据溶质的保留时间和固定液的质量，计算出保留体积，就可得到溶质在固定液中的无限稀释活度系数。

实验所用的色谱柱固定液为邻苯二甲酸二壬酯。样品苯和环己烷进样后汽化，并与载气  $H_2$  混合后成为气相。

当载气  $H_2$  将某一气体组分带过色谱柱时，由于气体组分与固定液的相互作用，经过一定时间而流出色谱柱。通常进样浓度很小，在吸附等温线的线性范围内，流出曲线呈正态分布，如图所示。

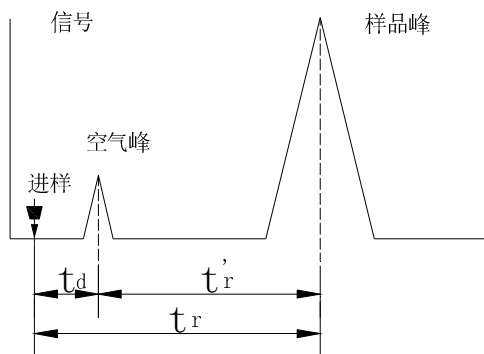


图 1 色谱流出曲线图



设样品的保留时间为 $t_r$ （从进样到样品峰顶的时间），死时间为 $t_d$ （从惰性气体空气进样到其峰顶的时间），则校正保留时间为：

$$t'_r = t_r - t_d \quad (1)$$

校正保留体积为：

$$V'_r = t'_r \overline{F_c} \quad (2)$$

式中， $\overline{F_c}$ ——校正到柱温、柱压下的载气平均流量， $\text{m}^3/\text{s}$

校正保留体积与液相体积 $V_l$ 关系为：

$$V'_r = K V_l \quad (3)$$

而

$$K = \frac{c_i^l}{c_i^g} \quad (4)$$

式中， $V_l$ ——液相体积， $\text{m}^3$ ；

$K$ ——分配系数；

$c_i^l$ ——样品在液相中的浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$ ；

$c_i^g$ ——样品在气相中的浓度  $\text{mol}/\text{m}^3$ ；

由式（3）、（4）可得：

$$\frac{c_i^l}{c_i^g} = \frac{V'_r}{V_l} \quad (5)$$

因气相视为理想气体，则

$$c_i^g = \frac{p_i}{RT_c} \quad (6)$$

而当溶液为无限稀释时，则

$$c_i^l = \frac{\rho_l x_i}{M_l} \quad (7)$$

式中， $R$ ——气体常数

$\rho_l$ ——纯液体的密度， $\text{kg}/\text{m}^3$ ；

$M_l$ ——纯液体的分子量；

$x_i$ ——样品 i 的摩尔分率；

$p_i$ ——样品的分压，Pa；

$T_c$ ——柱温，K。

气液平衡时，则

$$p_i = p_i^0 \gamma_i^0 x_i \quad (8)$$

式中， $p_i^0$ ——样品 i 的饱和蒸气压，Pa；

$\gamma_i^0$ ——样品 i 的无限稀释活度系数。

将式（6）、（7）、（8）代入式（5），得：

$$V'_r = \frac{V_l \rho_l R T_c}{M_l p_i^0 \gamma_i^0} = \frac{W_l R T_c}{M_l p_i^0 \gamma_i^0} \quad (9)$$

式中， $W_l$ ——固定液标准质量。

将式（2）代入式（9），则

$$\gamma_i^0 = \frac{W_l R T_c}{M_l p_i^0 t'_r F_c} \quad (10)$$

式中  $\overline{F_c}$  可用（11）求得：

$$\overline{F_c} = \frac{3}{2} \left[ \frac{\left( \frac{p_b}{p_0} \right)^2 - 1}{\left( \frac{p_b}{p_0} \right)^3 - 1} \right] \left[ \frac{(p_0 - p_w) T_c}{p_0 T_a} F_c \right] \quad (11)$$

式中， $p_b$ ——柱前压力，Pa；

$p_0$ ——柱后压力，Pa；

$p_w$ ——在  $T_a$  下的水蒸气压，Pa；

$T_a$ ——环境温度，K；

$T_c$ ——柱温，K；

$F_c$ ——载气在柱后的平均流量,  $\text{m}^3/\text{s}$ 。

这样, 只要把准确称量的溶剂作为固定液涂渍在载体上装入色谱柱, 用被测溶质作为进样, 测得 (10) 式右端各参数, 即可计算溶质  $i$  在溶剂中的无限稀释活度系数。

### 三、实验流程

本实验流程如图 1 所示:

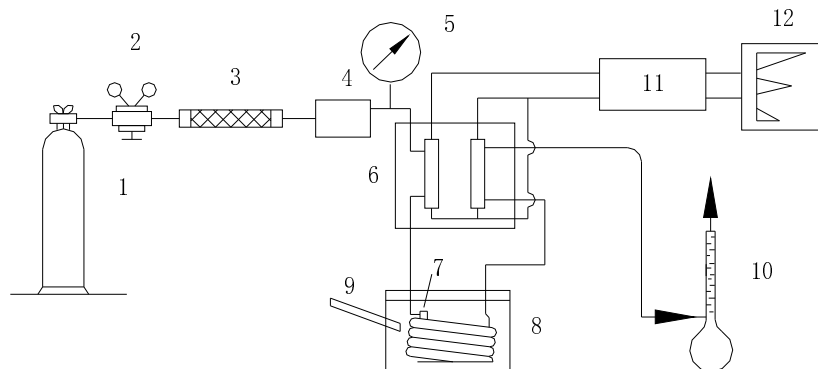


图1 色谱法测  $\gamma_i^0$  实验流程图

1—氢气钢瓶; 2—减压调节阀; 3—净化干燥器; 4—稳压阀; 5—标准压力表; 6—热导池  
7—气化器; 8—恒温箱; 9—温度计; 10—皂膜流量计; 11—电桥; 12—记录仪

### 四、实验步骤

1. 色谱柱的制备: 准确称取一定量的邻苯二甲酸二壬酯 (固定液) 于蒸发皿中, 并加适量丙酮以稀释固定液。按固定液与担体之比为 15: 100 来称取白色担体。将固定液均匀地涂渍在担体上。将涂好的固定相装入色谱柱中, 并准确计算装入柱内固定相的质量。

2. 打开  $\text{H}_2$  钢瓶, 色谱仪中的气路通  $\text{H}_2$ 。检漏后, 开启色谱仪。色谱条件为: 柱温  $60^\circ\text{C}$  汽化温度  $120^\circ\text{C}$ , 桥电流  $100\text{mA}$ 。当色谱条件稳定后用皂膜流量计来测载气  $\text{H}_2$  在色谱柱后的平均流量, 即气体通过肥皂水鼓泡, 形成一个薄膜并随气体上移, 用秒表来测流过  $10\text{ml}$  的体积, 所用的时间, 控制在  $20\text{ml}/\text{min}$  左右, 需测三次, 取平均值。用标准压力表测量柱前压。

3. 待色谱仪基线稳定后, 用  $10\ \mu\text{l}$  进样器准确取样品环己烷  $0.2\ \mu\text{l}$ , 再吸入  $6\ \mu\text{l}$  空气, 然后进样。用色谱工作站来测定空气峰最大值到环己烷峰最大值之间的时间  $t_r'$ 。再分别取  $0.4\ \mu\text{l}$ 、 $0.6\ \mu\text{l}$ 、 $0.8\ \mu\text{l}$ 、 $1.0\ \mu\text{l}$  环己烷, 重复上述实验。每种进样量至少重复三次, 取平均值。

4. 用苯作溶质，重复第 3 项操作。

5. 实验完毕后，先关闭色谱仪的电源，待检测器的温度降到 70℃左右时再关闭气源。

## 五、实验结果及计算

记录实验结果。由不同进样量时苯和环己烷的校正保留时间，用作图法分别求出苯和环己烷进样量趋于零时的校正保留时间。根据该校正保留时间，由式(10)和(11)分别计算苯和环己烷在邻苯二甲酸二壬酯中的无限稀释活度系数，并与文献值比较，求出相对误差。

## 六、思考题

(1) 活度系数在化工计算中有什么应用？举例具体说明。

(2) 写出三个能用于环己烷在邻苯二甲酸二壬酯中活度系数的经验计算公式。

(3) 如果溶剂也是易挥发性物质，本法是否适用？

(4) 苯和环己烷分别与邻苯二甲酸二壬酯所组成的溶液，对拉乌尔定律是正偏差还是负偏差？它们中哪一个活度系数较小？为什么？

(5) 影响实验结果准确度的因素有哪些？

## 实验四 乙醇脱水反应研究实验

### 一、实验目的

1. 掌握乙醇脱水实验的反应过程和反应机理、特点，了解针对不同目的产物的反应条件对正、副反应的影响规律和生成的过程。
2. 学习气固相管式催化反应器的构造、原理和使用方法，学习反应器正常操作和安装，掌握催化剂评价的一般方法和获得适宜工艺条件的研究步骤和方法。
3. 学习动态控制仪表的使用，如何设定温度和加热电流大小，怎样控制床层温度分布。
4. 学习气体在线分析的方法和定性、定量分析，学习如何手动进样分析液体成分。了解气相色谱的原理和构造，掌握色谱的正常使用和分析条件选择。
5. 学习微量泵和蠕动泵的原理和使用方法，学会使用湿式流量计测量流体流量。

### 二、实验仪器和药品

乙醇脱水固定床反应器，气相色谱及计算机、工作站，精密微量液体泵。

ZSM-5 型分子筛乙醇脱水催化剂，分析纯乙醇，95%乙醇，蒸馏水。

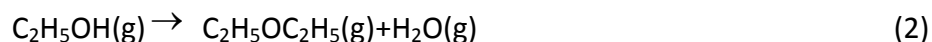
### 三、实验原理

乙烯是重要的基本有机化工产品。乙烯主要来源于石油化工，但是由乙醇脱水制乙烯在南非、非洲、亚洲的一些国家中仍占有重要地位。我国的辽源、苏州、兰州、南京、新疆等地的中小型化工企业由乙醇脱水制乙烯的工艺主要采用  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂，虽然其活性及选择性较好，但是反应温度较高，空速较低，能耗大。

乙醇脱水生成乙烯和乙醚，是一个吸热、分子数增不变的可逆反应。提高反应温度、降低反应压力，都能提高反应转化率。乙醇脱水可生成乙烯和乙醚，但高温有利于乙烯的生成，较低温度时主要生成乙醚，有人解释这大概是因为反应过程中生成的碳正离子比较活泼，尤其在高温，它的存在寿命更短，来不及与乙醇相遇时已经失去质子变成乙烯。而在较低温度时，碳正离子存在时间长些，与乙醇分子相遇的机率增多，生成乙醚。有人认为在生成产物的决定步骤中，生成乙烯要断裂 C—H 键，需要的活化能较高，所以要在高温才有利于乙烯的生成。

乙醇在催化剂存在下受热发生脱水反应，既可分子内脱水生成乙烯，也可分子间

脱水生成乙醚。现有的研究报道认为，乙醇分子内脱水可看成单分子的消去反应，分子间脱水一般认为是双分子的亲核取代反应，这也是两种相互竞争的反应过程，具体反应式如下：



目前，在工业生产方面，乙醚绝大多数是由乙醇在浓硫酸液相作用下直接脱水制得。但生产设备会受到严重腐蚀，而且排出的废酸会造成严重的环境污染。因此，研究开发可以取代硫酸的新型催化体系已成为当代化工生产中普遍关注的问题。目前，在这方面的探索性研究已逐渐引起人们的注意，大多致力于固体酸催化剂的开发，主要集中在分子筛上，特别是 ZSM-5 分子筛。

乙醇脱水生成乙烯和乙醚的反应转化率，不但受到催化剂和工艺条件的限制，更受到热力学平衡的限制。为了提高反应的转化率和选择性，国内外开发了很多乙醇脱水制乙烯和乙醚的新催化剂。

1997 年赵本良等研究了“杂多酸催化剂催化乙醇脱水制乙烯”的反应过程。研究了杂多酸作为催化剂催化乙醇脱水生成乙烯的气固相反应、催化剂的制备条件和反应工艺条件。结果表明，杂多酸催化剂具有选择性好、反应温度低和收率高等优点。

1989 年潘履让等研究了用 NKC-03A 为催化剂，乙醇脱水制乙烯的活性位和失活规律。研究发现，脱水反应的主要活性位是中等强度的 B 酸。在醇脱水过程中，L 酸可向 B 酸转化，催化剂的稳定性与 B 酸含量直接相关，因此，控制催化剂表面 B 酸含量对提高催化剂稳定性有着重要作用。

NKC-03A 催化剂是新型的乙醇脱水制乙烯催化剂，它主要由 H-NaZSM-5 分子筛组成，该催化剂的特点是反应初始温度低(250℃)，比  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  低 100℃，空间速度为 1~2 小时<sup>-1</sup>，是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 2~4 倍，乙烯选择性可达 97~99%，该催化剂已在工业生产中推广使用。

1997 年王文国等研究了 BZSM-5 分子筛催化乙醇脱水制乙醚的反应过程，研究发现 ZSM-5 原粉用硼酸进行改性后制得的催化剂，对于乙醇的转化率和乙醚的选择性都有较大的影响，还探讨了反应温度、空速、乙醇浓度等对催化性能的影响。

2000 年陈玉成等以无水乙醇为原料，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作催化剂下，通过分别测定在 360℃ 与 380℃ 两种温度下的乙烯的含量。来验证 A、B、ΦPOOT 提出的反应速度方程式及

求出活化能的大小。

A、B、Φ POOT 研究了在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  上乙醇脱水的动力学, 导出了一级反应速度方程式:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y \quad (3)$$

式中:

$v_0$  —— 乙醇的加料速度(毫克分子 / 分)

$y$  —— 乙醇转化率(%)

$$\alpha = \frac{Kbs}{2 + \delta(1+b_2) + b_2 + b_3} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{1-b_1+b_2+b_3}{2 + \sigma(1+b_2) + b_2 + b_3} \quad (5)$$

$K$  —— 反应速度常数(毫克分子 / 米<sup>2</sup> · 分)

$b_i$  —— 级分  $i$  的吸附平衡常数(下标 1、2、3 相应于乙醇、水、乙烯)。

$S$  —— 催化剂表面积(米<sup>2</sup>)

$\sigma$  —— 原料中含水量(克分子水 / 克分子醇)

由  $v_0 \ln \frac{1}{1-y} \sim v_0 y$  作图, 可得一系列等温直线, 其截距为  $\alpha$ , 由  $\lg \alpha \sim 1/T$  作图,

得一直线, 其斜率  $k = -\frac{E}{4.575}$ , 可求得  $E$ 。因  $\alpha$  正比于  $K$  (因过程为强吸附, 故又可看成恒数项) 故 Appe—Huyc 方程式:

$$\lg K = \beta + \frac{k}{T} \quad (6)$$

2006 年顾志华等研究了乙醇脱水反应在不同温度条件下可生成不同产物, 作者用定压热容计算了两类不同反应的反应热、吉布斯自由能、化学平衡常数, 从理论上分析了两种主要反应在不同温度条件下进行的程度及相互竞争的趋势, 并通过实验对理论分析进行了验证。

表一

名称	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$I$	$\Delta a$ J/ (mol.K)	$\Delta b \times 10^{-3}$ J/ (mol.K <sup>2</sup> )	$\Delta c \times 10^{-6}$ J/(mol.K <sup>3</sup> )	$\Delta d \times 10^{-9}$ J/(mol.K <sup>4</sup> )
反应 (1)	39.34	-6.406	29.74	-73.08	45.64	-8.26
反应 (2)	-16.21	-17.011	20.99	-63.46	70.86	-26.86

研究发现，通过对反应热力学函数的计算分析可了解到乙醇脱水制乙烯、制乙醚是热效应相反的两个过程，升高温度有利于脱水制乙烯（吸热反应），而降低温度对脱水制乙醚更为有利（微放热反应），所以要使反应向要求的方向进行，必须要选择相适应的反应温度区域，另外还应该考虑动力学因素的影响。

作者得到了化学反应平衡常数的关联式：

$$\ln K_p = -(\Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \Delta b/2\Delta T^2 - 1/6\Delta cT^3 - 1/12\Delta dT^4 - IRT)/RT \quad (7)$$

由此，可计算不同温度下，反应的化学平衡常数。

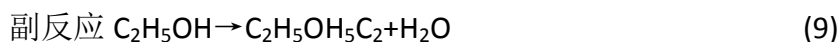
不同反应温度下，反应（1）、（2）的反应热可以用下表估算

表二

反应温度 K	反应（1） $\Delta H_1$ (kJ/mol)	反应（2） $\Delta H_2$ (kJ/mol)
373	46.09	-11.70
423	46.46	-11.43
473	46.73	-11.22
523	46.92	-11.03
573	47.02	-10.88
623	47.05	-10.75

本实验采用 ZSM-5 分子筛为催化剂，在固定床反应器中进行乙醇脱水反应研究，反应产物随着反应温度的不同，可以生成乙烯和乙醚。温度越高，越容易生成乙烯，温度越低越容易生成乙醚。实验中，通过改变反应温度和反应的进料速度，可以得到不同反应条件下的实验数据，通过对气体和液体产物的分析，可以得到反应的最佳工艺条件和动力学方程。

反应机理如下：

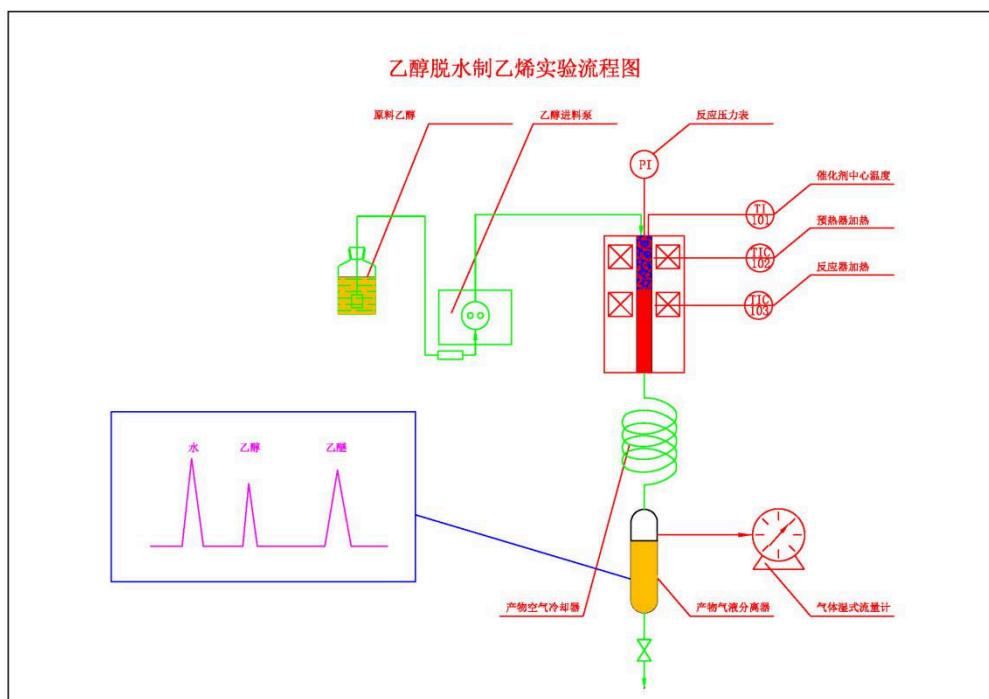


在实验中，由于两个反应生成的产物乙醚和水留在了液体冷凝液中，而气体产物乙烯是挥发气体，进入尾气湿式流量计计量总体积后排出。

对于不同的反应温度，通过计算不同的转化率和反应速率，可以得到不同反应温度下的反应速率常数，并得到温度的关联式。

本实验中采用乙醇为原料，以 ZSM-5 分子筛为催化剂，制备乙烯的工艺流程如下：





#### 四、实验步骤

1. 在反应器底部放入少量岩棉，然后放入 10~20cm 高的瓷环，准确量取瓷环高度并记录，瓷环应预先在稀盐酸中浸泡，并经过水洗、高温烧结，以除去催化活性。
2. 用量筒量取 20ml 催化剂，然后用天平称量出催化剂重量（约 30g），并记录。
3. 将称量好的催化剂，缓慢、全部加入到反应器中，并轻微震动，然后记录催化剂高度，确定催化剂在反应器内装填高度。
4. 在催化剂上方继续加入瓷环，一直到反应管顶部，然后将反应器顶部密封。将反应管放入到加热炉中，连接乙醇和水的进口，拧紧卡套。（1~4 步本次实验省略）
5. 按照实验要求，将反应器加热温度设定为 150~350℃，预热器温度设定为 120~160℃（可以根据反应器温度调节）。
6. 在温度达到并稳定在设定值后，开始加入乙醇。乙醇的加料速度分别为 0.4、0.8、1.2ml/min。
7. 反应进行 10-20min 后，正式开始实验。先打开玻璃分离器下的阀门，放出分离器内的液体，然后关闭阀门，同时记录湿式流量计读数，开始实验。应每隔 10min 记录反应温度、炉内温度、预热温度、液体流量、湿式流量计流量等实验条件。
8. 每个流量下反应约 30min 左右，可以由每组学生自己确定。然后放出分离器内的

液体，并同时计量湿式流量计读数。用天平对液体产物准确称重，用色谱分析二次含量。

9. 改变乙醇的加料速度为 0.8, 1.2ml/min, 重复上述实验步骤, 则得到不同乙醇的加料速度时原料转化率、产物乙烯收率、副产物乙醚生成速率等, 并根据动力学模型, 可以得到反应速率常数。

## 五、实验数据记录及处理

1. 在实验中, 应每隔一定时间记录反应器和预热器加热温度、催化剂床层温度。如有必要, 也可以轻轻拉动反应器内的测温热电偶, 测定催化剂床层的温度分布。
2. 实验中, 每次完成一个流量下的实验时, 应记录实验前后产物湿式流量计的体积, 同时称量反应时间内得到的液体产物的质量, 并用气相色谱进行分析。
3. 至少分析两次所得液体产物的组成, 采用面积归一化法校正因子校正所得的含量, 对液体进行物料恒算。
4. 根据记录的数据, 计算出原料乙醇的转化率, 产物乙烯收率和选择性, 副产物乙醚收率和选择性。

## 六、实验结果讨论

讨论原料乙醇的转化率, 产物乙烯收率、选择性, 副产物乙醚收率、选择性等参数随反应进料速度变化的规律, 并列表、作图表示。并用所学的反应工程理论和催化剂理论, 解释自己的实验结果。

## 七、问答题

1. 改变哪些实验条件, 可以提高乙醇的反应转化率?
2. 对整个反应过程进行物料衡算时, 如果出现不平衡分析可能的原因。
3. 试论述釜式和管式反应器合成乙烯的区别? 两者各有什么优点?
4. 查询 2010 年后三篇乙醇脱水反应文献, 给出使用催化剂及研究结果简单综述。
5. 谈谈在实验中得到的一些体会和对实验的建议。

## 乙醇脱水实验记录（举例）

实验人： 同组人：

实验日期： 地点：

实验设备编号： 色谱编号：

实验室温度： 实验室压力：

实验中使用及可能产生的化学品性质/ Table 1 Properties of Chemicals in Experiment

	化学品/Chemicals	主要性质/Properties	危险性/ Hazard
1	乙醇/Ethanol		
2	乙烯/Ethylene		
3	乙醚/Diethyl ether		
4	水/Water		

### 5. 实验条件：

预热器温度 /°C	
反应器炉内温度 /°C	
反应压力 MPa	
进料速率 mL/min	

### 6. 色谱分析条件：

气相色谱 1 分析条件		质量相对校正因子	
柱固定相	GDX-104	水	$f_1=1$
汽化温度/°C		乙醇	$f_2=$
检测温度/°C		乙醚	$f_3=$
柱箱温度/°C		进样量/ $\mu$ l	0.2
柱前压 1 /MPa			
柱前压 2 /MPa			
桥电流/mA	100		
衰减	2		

## 7. 反应记录

加料 速率 mL/min	时间	预热 温度	炉内 温度	反应 温度	湿式流量 计读数/L	样品质量
						空瓶:
						瓶+料:
						空瓶:
						瓶+料:
						空瓶:
						瓶+料:

## 8. 色谱分析记录

### 校正因子测定表

分析次数	组分	保留时间 /min	峰面积	峰面积 百分含量%
1	水			
	乙醇			
2	水			
	乙醇			
称量组分质量	乙醇：                        水：			

液相副产品分析结果表

加料速率 mL/min	分析次数	组分	保留时间 min	峰面积	峰面积 百分含量%
	1				
	2				
	1				
	2				
	1				
	2				

记录表格不足可增附页

## 实验五 仪表自动控制

### 一、实验目的

- 1、学习 AI 型控制仪表的使用和接线，了解该类型仪表的控制原理。
- 2、学习温度传感器的分类和选型原则、学习补偿导线和热电偶的连接。
- 3、学习控温仪表各控制参数的意义和使用设置。
- 4、学习交流接触器、电子继电器的原理和连线使用。
- 5、学习用仪表来进行反应器的控温和测温电路连接和操作。
- 6、通过对不同电路的调试和数据测量，初步掌握仪表自控技术。

### 二、实验原理

仪表自动控制在现代化工业生产中是极其重要的，它可以减少大量的手工操作，尤其是在化工生产和实验中使操作人员远离工作条件恶劣、危险的环境，还可以使大量的重复性、简单的手工操作由仪器仪表自动控制装置完成。并可在极大的程度上提高实验和工业生产上的操作精度及数据测量的准确性，可完成数据的远程传输。

热电偶（Thermocouple）是根据热电效应测量温度的传感器，是温度测量仪表中常用的测温元件。各种热电偶的外形常因需要而极不相同，但是它们的基本结构却大致相同，通常由热电极、绝缘套保护管和接线盒等主要部分组成，通常和显示仪表、记录仪表及电子调节器配套使用。

热电偶测温的基本原理是两种不同成份的材质导体组成闭合回路，当两端存在温度梯度时，回路中就会有电流通过，此时两端之间就存在电动势——热电动势，这就是所谓的塞贝克效应(Seebeck effect)。两种不同成份的均质导体为热电极，温度较高的一端为工作端，温度较低的一端为自由端，自由端通常处于某个恒定的温度下。根据热电动势与温度的函数关系，制成热电偶分度表；分度表是自由端温度在  $0^{\circ}\text{C}$  时的条件下得到的，不同的热电偶具有不同的分度表。

当有两种不同的导体或半导体 A 和 B 组成一个回路，其两端相互连接时，只要两结点处的温度不同，一端温度为  $T$ ，称为工作端或热端，另一端温度为  $T_0$ ，称为自由端（也称参考端）或冷端，回路中将产生一个电动势，该电动势的方向和大小与导体的材料及两接点的温度有关。这种现象称为“热电效应”，两种导体组成的回路称为“热电偶”，这两种导体称为“热电极”，产生的电动势则称为“热电动势”

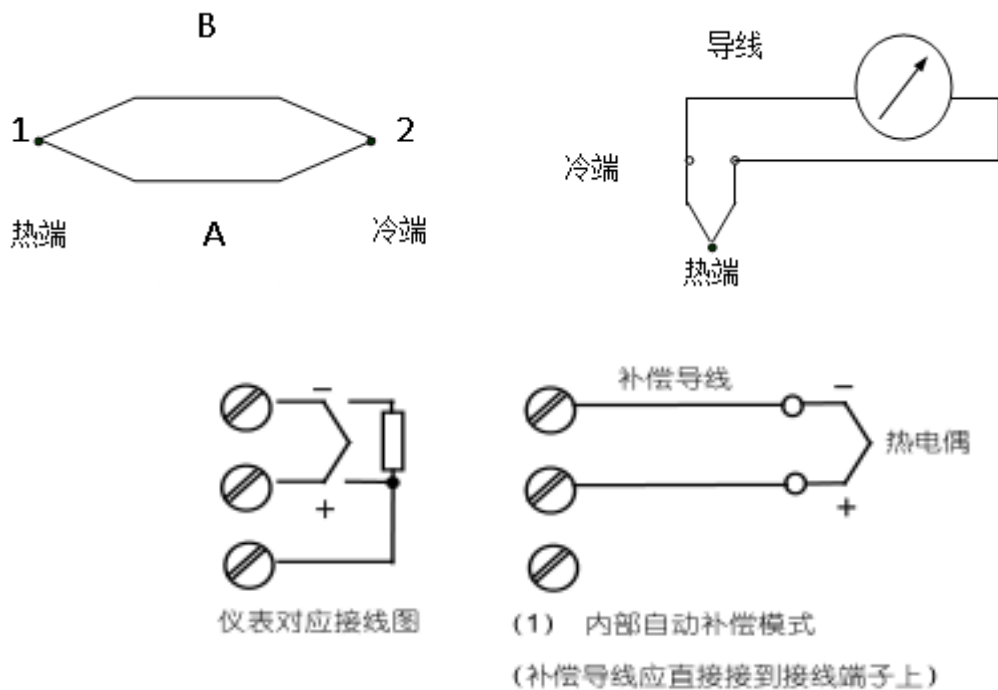


图 1：热电偶接线原理图

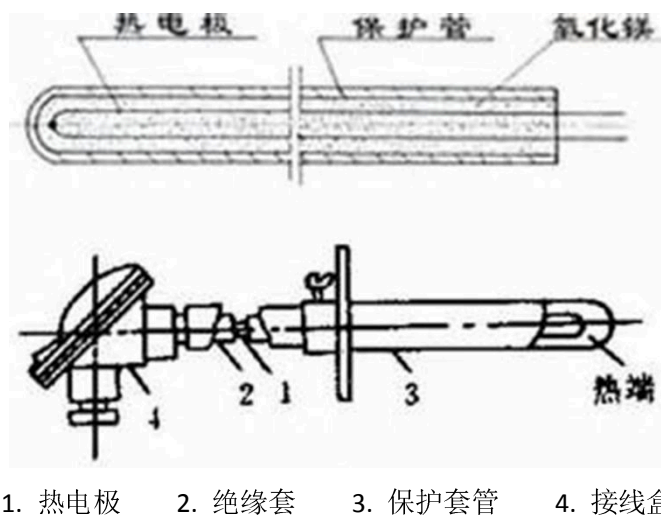


图 2：不同热电偶结构图

### (一) 热电阻工作原理

热电阻是利用金属的电阻值随温度变化而变化的特性来进行温度测量。其电阻值与温度关系如下式：

$$R_t = R_{t0}[1 + \alpha(t - t_0)]$$

$$\Delta R_t = \alpha R_{t0} \cdot \Delta t$$

式中： $R_t$  — 温度为  $t$  °C 时的电阻值。

$R_{t_0}$  — 温度为  $t_0$  ( 通常为 0°C ) 时的电阻值。

$\alpha$  — 电阻温度系数。

$\Delta t$  — 温度的变化值。

$\Delta R_t$  — 电阻值的变化量。

热电偶与热电阻相比有以下不同之处：

- 1、 热电偶所测量的是电势，可进行远距离传输。而热电阻在远距离传输时，导线电阻会随着传输距离的增加而增大，使测量误差加大。
- 2、 热电偶所测量的是一个点的温度，而热电阻所测量的是一个面上的平均电阻，也可以说是一个面上的平均温度。
- 3、 热电偶的测量精度低于热电阻的测量精度(热电阻的测量精度是由金属本身的纯度所决定的)。
- 4、 一般说来，热电偶多用于测量高温，热电阻则多用于测量低温。

本实验就是仪表自动控制在化工生产和实验中非常重要的一个分支——温度的仪表自动控制。

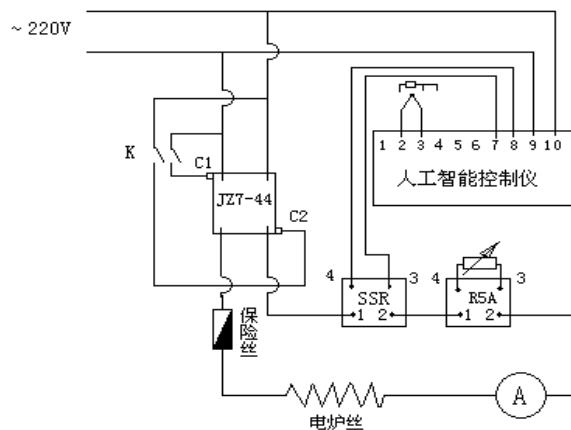


图 3：仪表控制电路图

位式控制属于非线性控制系统，控制的物理量只有：开关、通断、有无之差别，当温度回落到要求的启动值时、启动加热，温度上升到工艺要求温度值时、停止加热，区域可以自由设定。位式控制具有接线简单、可靠性高成本低廉的优点，但调节速度较慢，过冲量较大。



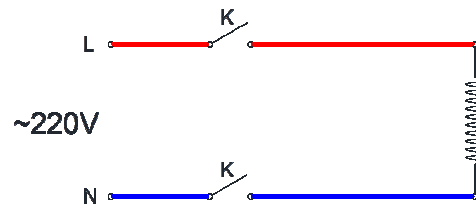


图 4：最简单的位式控制电路

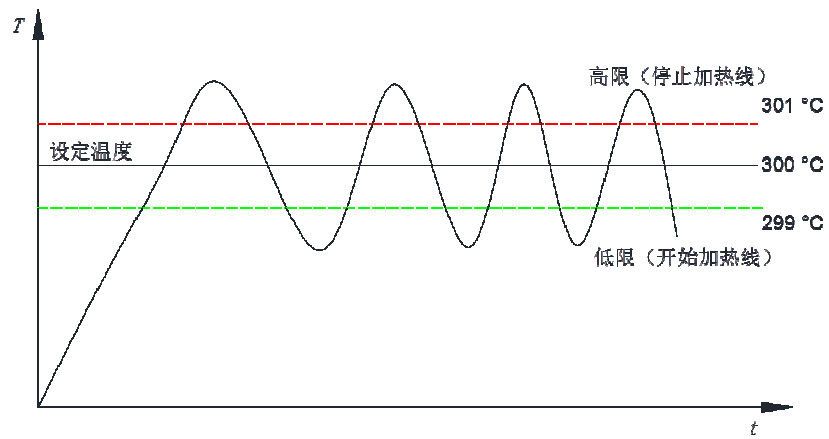


图 5：位式控制结果图

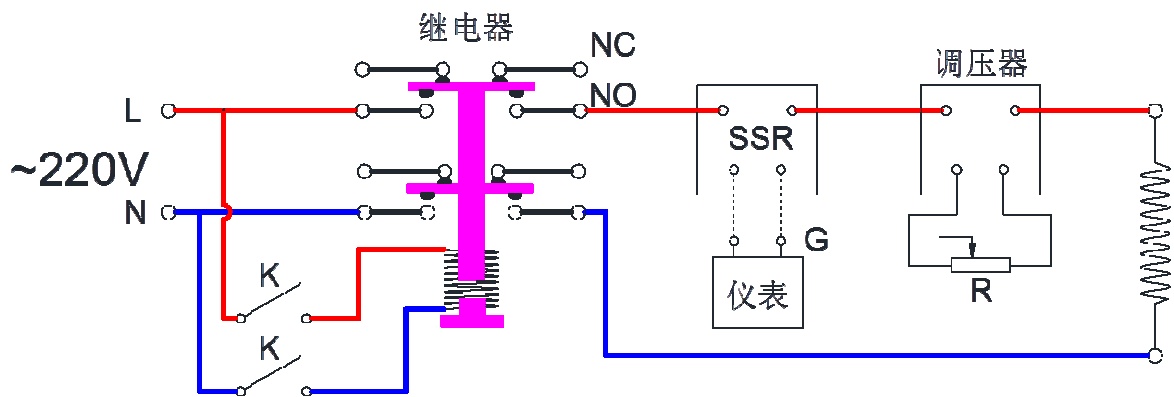


图 6：仪表 PID 控制电路图

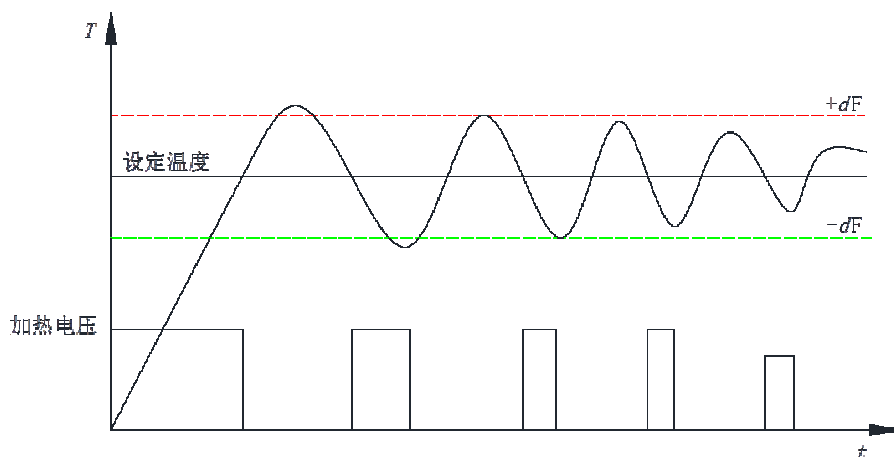


图 7: PID 控制结果图

## (二) 继电器工作原理:

继电器（英文名称：**relay**）是一种电控制器件，是当输入量（激励量）的变化达到规定要求时，在电气输出电路中使被控量发生预定的阶跃变化的一种电器。它具有控制系统（又称输入回路）和被控制系统（又称输出回路）之间的互动关系。通常应用于自动化的控制电路中，它实际上是用小电流去控制大电流运作的一种“自动开关”。故在电路中起着自动调节、安全保护、转换电路等作用。

继电器的触点有三种基本形式:

- 1、动合型（常开）（H 型）线圈不通电时两触点是断开的，通电后，两个触点就闭合。以合字的拼音字头“H”表示。
- 2、动断型（常闭）（D 型）线圈不通电时两触点是闭合的，通电后两个触点就断开。用断字的拼音字头“D”表示。
- 3、转换型（Z 型）这是触点组型。这种触点组共有三个触点，即中间是动触点，上下各一个静触点。线圈不通电时，动触点和其中一个静触点断开和另一个闭合，线圈通电后，动触点就移动，使原来断开的成闭合，原来闭合的成断开状态，达到转换的目的。这样的触点组称为转换触点。用“转”字的拼音字头“Z”表示。

按继电器的工作原理或结构特征分类:

- 1) 电磁继电器: 利用输入电路内电路在电磁铁铁芯
- 2) 固体继电器: 指电子元件履行其功能而无机械运动构件的，输入和输出隔离的一种继电器。
- 3) 温度继电器: 当外界温度达到给定值时而动作的继电器。
- 4) 舌簧继电器: 利用密封在管内，具有触电簧片和衔铁磁路双重作用的舌簧动

作来开，闭或转换线路的继电器

5) 时间继电器：当加上或除去输入信号时，输出部分需延时或限时到规定时间才闭合或断开其被控线路继电器。

6) 高频继电器：用于切换高频，射频线路而具有最小损耗的继电器。

7) 极化继电器：有极化磁场与控制电流通过控制线圈所产生的磁场综合作用而动作的继电器。继电器的动作方向取决于控制线圈中流过的的电流方向。

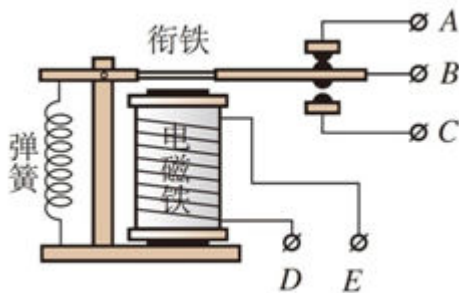


图 8：继电器工作原理

(三) 中间继电器工作原理：

中间继电器有常开、常闭两组触点。电磁线圈不通电时，电磁铁 T 不吸合，此时触点 B, B' 导通，称为常闭触点。触点 A, A' 不导通称为常开触点。（如图 9）反之，电磁线圈通电时，电磁铁 T 吸合，触点 B, B' 的状态由闭合变为打开不导通，而触点 A, A' 的状态由打开变为闭合而导通。（如图 10）

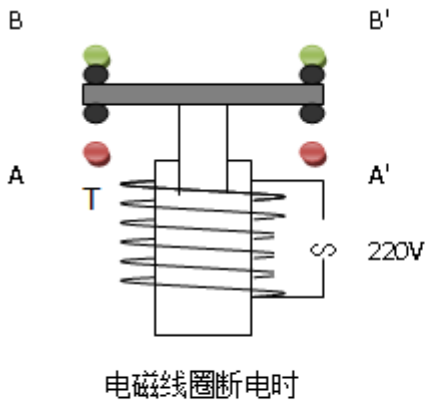


图 9

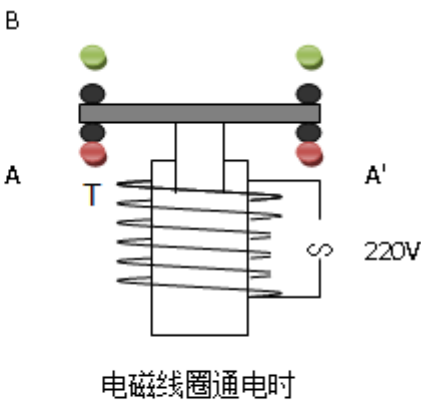


图 10

可控硅工作原理：

由控制仪表向 G1, G2 两极输出触发信号，用信号的大小来控制可控硅的开

启程度，用来调节控制回路的电压大小，完成自动控制的目的。（如图 11）

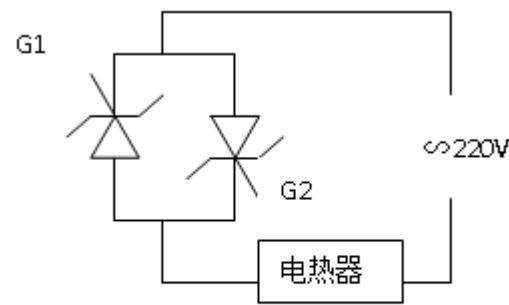


图 11

（四）SSR 固态继电器工作原理：

SSR（solid state relays）交流固态继电器是一种无触点通断电子开关，为四端有源器件。其中两个端子为输入控制端，另外两端为输出受控端。中间采用光电隔离，作为输入输出之间电器隔离（浮空）。在输入端加上直流或脉冲信号，输出端就能从关断状态转变成导通状态（无信号时呈阻断状态），从而控制较大负载。整个器件无活动部件及触点。可实现相当于常用的机械式电磁继电器一样的功能。（见图 12）

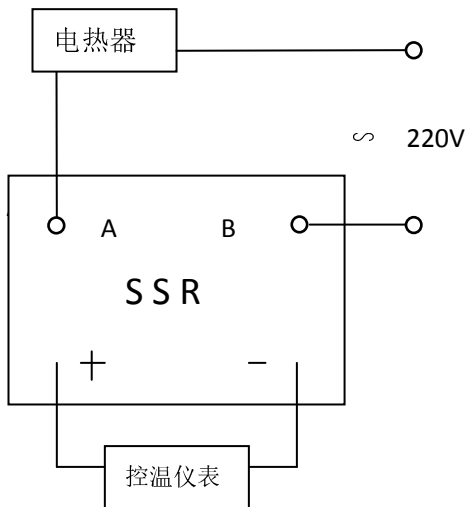


图 12

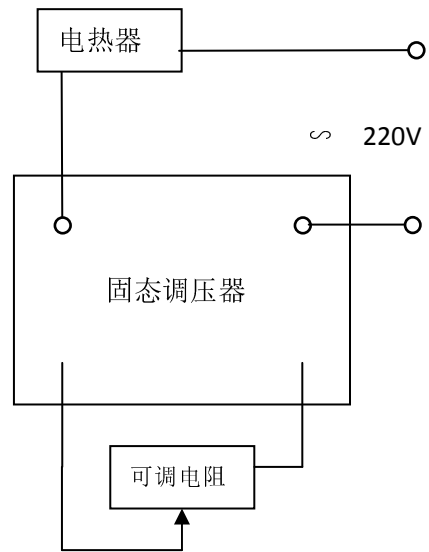


图 13

（五）固态调压器原理

固态调压器其内部集移相触发电路，阻容吸收回路，双向可控硅于一体，通过电位器手动调节以改变阻性负载上的电压，来达到调节输出功率的目的。（如图 13）。

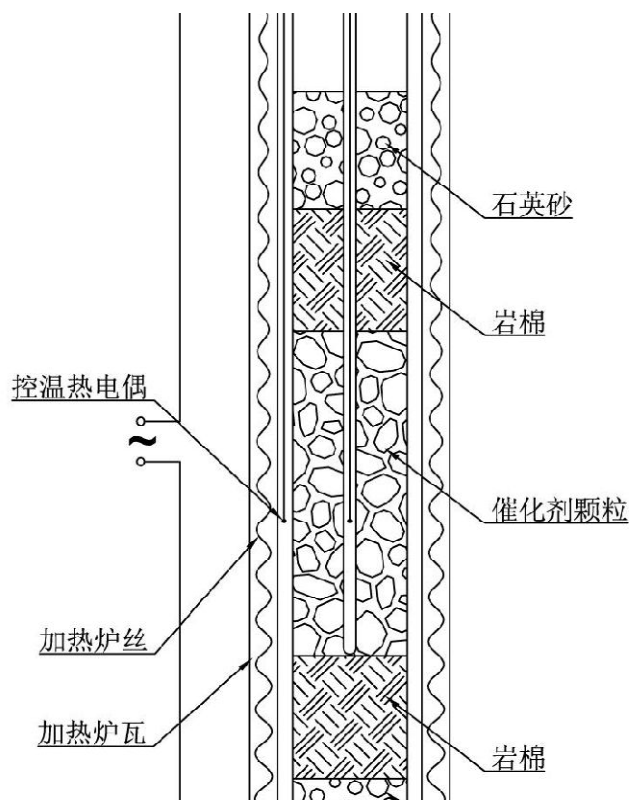


图 14：管式反应器催化剂装填原理

### 三、实验仪器

控温仪表，测温仪表，测温元件（热电偶，热电阻），中间继电器，固态继电器（SSR），固态调压器，可控硅一组，电流表，开关，保险丝，导线，工具，电加热管式反应器等。

### 四、实验步骤

1. 检查工具箱内的工具：一般有万用电表、电烙铁、焊锡、焊锡膏、剥线钳、扁口钳、十字螺丝刀、试电笔、绝缘胶布等工具和电工材料。
2. 每组 2 名成员，分组确定后，首先到指定的实验位置，再检查应配有一个工具箱、一个管式反应器、电线及必须的电子元件等。
3. 控温仪表为 AI-708 型，热电偶为 E 型，用来控制反应器中段加热，使用加热测温的热电偶，放在反应管外壁和电加热炉瓦之间的位置。该仪表输入信号为反应器的加热控制热电偶。
4. 测温仪表为 AI-702 型，只能用来测量温度。实验中用来测量管内催化剂的床层温度。一般反应器都是用一个仪表控制反应管外壁温度，同时用另一台仪表，测量催化剂床层内的真实温度。

5. 根据指导教师提供的仪表、电器元件及电加热炉等、通过学习教材的原理，把电源开关、继电器、控温仪表、测温仪表、热电偶、电子继电器、电子调压器和管式反应器连接在一起，组装成仪表自动控制加热系统。
6. 组装完毕后，检查无误，需经指导教师检查后方可通电。
7. 设置控制仪表参数和温度，为安全期间，一般实验中反应温度不超过  $150^{\circ}\text{C}$ 。
8. 设定好控制温度，然后开始加热，记录控制温度和反应器内温度的测升温曲线(每间隔 2 分钟进行一次记录)，当反应器内温度，达到设定温度后（温度波动不超过  $\pm 1$ ），再记录 10 分钟，准备下一步实验。
9. 在反应温度恒定 10 分钟后，拉动反应器内的测温热电偶，每次拉出高度 0.5cm，同时记录下温度值，测出反应器内催化剂床层的轴向温度分布（共测 20 个点）。
10. 设定温度为  $150^{\circ}\text{C}$ ，改变控制参数 Ctrl、dF、Ctl 观察位式控制和模糊控制的区别及效果，并每间隔 2 分钟记录选取，至少记录 20 分钟时间，观察不同控制方式对温度的影响。
11. 实验完毕后，拆除控制电路。所用仪表、元器件、工具等放回原处，实验报告经老师过目后，方可离开。

## 五、实验报告

1. 画出继电器的工作原理，并简单的描述工作过程。
2. 画出电子继电器和控温仪表之间的连线图，列出改变或设定了那些控制仪表参数？每个参数的意义。
3. 画出给反应器升温时，控制温度和管内温度随时间的变化曲线，并简单分析俩条曲线产生差别的原因。
4. 对所测数据进行处理，做出表格，并画出升温、恒温曲线，轴向温度分布曲线，做误差分析。

## 六、思考题（任选 5 题）

1. 热电偶为什么要进行冷端补？冷端补偿有几种方式？
2. 如果为冷端补偿温度为  $20^{\circ}\text{C}$ ，测量仪表显示的温度为  $30^{\circ}\text{C}$ ，则测量点的真实温度是多少？
3. 什么叫位式控制？位式控制需要设定几个温度？

4. 什么叫 PID 控制？需要设定几个温度？
5. 简要描述 PID 控制中，P、I、D 三个字母的含义。
6. 简述继电器的工作原理。
7. 电子继电器如何工作和使用？
8. 热电偶和铂电阻在温度测量中，有什么主要区别？
9. 压缩制冷和报警控制中，通常用位式，为什么？

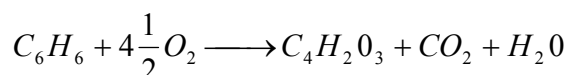
## 实验六 正丁烷氧化制顺丁烯二酸酐

### 一、实验目的及要求：

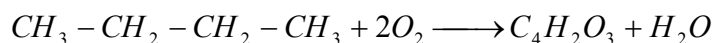
1. 学习固定床反应器的流程布置及一般控制原理，了解气固相催化反应中温度和气体空速（单位时间单位催化剂通过原料气的量）变化对反应过程的影响。
2. 学习使用气相色谱分析气体含量，并学会用色谱对气体定性和定量分析的方法，掌握气体校正因子的计算和气体真实含量的计算。
3. 掌握自动化控制仪表在实验中的应用，学会不同仪表的使用和温度设置。了解气体质量流量计的原理和使用，并掌握气体流量的测试方法。
4. 了解气体六通阀的原理，了解气体自动进样分析的管路连接方式，了解色谱工作站的部分使用。

### 二、实验原理

1、苯氧化法：国内以此方法为主，通常采用  $V-P-Ti-O$  催化剂，在固定床或流化床反应器于  $380\sim 450^{\circ}C$  下反应。该方法工艺路线成熟，原料易得，是国内应用比较普遍的方法，但是由于在苯的六个碳中有两个变成  $CO_2$ ，对原料浪费较大，在国际上开始被正丁烷氧化代替。



2、碳四馏分氧化法



丁烷是碳四馏分中最廉价又容易获得的原料，它与空气混合氧化生产成本较低，采用  $V-O-P$  催化剂，由于能充分利用原料，且原料的重量收率较高，近年来该法发展迅速，工业上已有替代苯氧化法的趋势。

但是，由于近年国际市场石油价格变动较大，丁烷气的价格也变化较大，使该工艺在原料材料价格上不占优势。同时，由于丁烷气在空气中的爆炸极限只有 1.8%，在用固定床进行生产时，反应放热剧烈，反应器体积和操作空速要求较高，生产的工艺要求和技术比苯直接氧化法高，现在国际上使用流化床反应器，可以使原料气浓度在丁烷的爆炸上限范围，即 40%以上，但该反应器对催化剂强度和活性要求较高，在我国尚未投入生产。



### 三、实验流程及仪器设备

本实验由原料气配气系统，反应器控温系统，催化反应器，产物吸收及气相色谱分析系统组成。具体介绍如下：

1、原料气配气系统由液化丁烷气罐、空气压缩机、空气储罐、丁烷气体及空气质量流量计、原料气混合罐组成。

空气首先由压缩机压缩到空气储气罐里，然后经过减压阀到空气流量计，流量计的读数由显示仪控制，一般为 1000ml/min 左右，注意流量计的读数是指气体在标准状态下的体积，不是实际测定状态下的体积或质量流量，流量计的读数和气体温度、压力没有太大关系。可以换算摩尔或质量。

丁烷经过减压阀也到质量流量计，并根据实验的条件，一般控制和空气的体积比为 1.6%以下，以免发生爆炸危险。丁烷气体质量流量计的读数需乘以 0.29，才是丁烷的标准体积。

丁烷和空气分别进入混合罐的上部，并在罐内进行混合，当混合气体的压力达到 0.2Mpa 时，才能开始实验。配好的反应原料气从罐的下部出来，分别进入到稳压阀、压力表和气体六通阀，然后进入每个反应器的转子流量计，可以根据实验要求调节进入反应器的流量。

#### 2、反应器控温系统

反应器采用三段加热系统控制，每段加热功率 1000W，分别控制反应器上段、中段和下段。反应器上段加热主要起对原料气进行预热，反应器中段温度被用来控制床层中段的催化剂温度，下段加热主要是防止产物顺丁烯二酸酐在出口和反应器底部凝结堵塞。三段均采用人工智能仪表控制，只需要设定一个温度，使用方便，控制精度高，加热电流不大于 1.5A。

#### 3、反应器

反应器由不锈钢制造，内径 20mm，长度为 500mm。反应器底部装有支撑作用的瓷环，然后在中部装填催化剂，装填量 20 毫升（堆体积），催化剂上部再装入瓷环，用于对原料气加热。反应管插入三个加热炉，分别给反应管的上、中、下三台仪表控制，为了达到最好的恒温区，三块仪表的温度通常设置相同，一般和反应所需要的温度一样。

为了准确测定催化剂的温度，在开始装填催化剂的时候，首先在反应器中心插入

一根一端封死的  $\phi 3\text{mm}$  金属管。准确测量催化剂在反应器内的起始高度，然后慢慢震荡加入用量筒准确测量体积的催化剂，并用天平称量重量。在催化剂加入完毕后，再测量出催化剂在反应器内的高度。金属管内可以插入热电偶，用于测量催化剂床层的中心温度，当热电偶在床层上下移动时，可以测定催化剂床层的轴向温度分布，并确定床层的热点温度和位置。

#### 4、产物吸收

丁烷气通过催化剂床层时被空气氧化，部分变成产物顺丁烯二酸，还有少量的变成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ ，产物和没有反应的气体一起从反应器下部流出，进入到水吸收瓶，吸收瓶加入少量蒸馏水，产物中的顺丁烯二酸酐被水吸收，变成顺丁烯二酸，没有反应的气体经过六通阀，可以分析丁烷含量，然后经过湿式气体流量计，记录尾气总体积后排入大气中。

#### 5、色谱在线分析

混合好的原料气和反应完毕的气体，均分别通过不同的六通阀进入气相色谱进行分析，色谱柱为 GDX104，检测室温度  $100^\circ\text{C}$ ，柱前压  $0.05\sim 0.06\text{Mpa}$ ，色谱出峰的顺序为空气 ( $\sim 0.2\text{min}$ )，水 ( $\sim 0.4\text{min}$ )，丁烷 ( $1.4\sim 1.7\text{min}$ )，由于水对结果没有太大的影响，且尾气里的水多数是由于吸收饱和，含量不高，故为了方便数据处理，一般把空气和水峰放在一起。丁烷的含量采用归一法处理，因为原料气用质量流量计配制，可以作为标准气体来分析，用原料分析进样，可以得到原料气在色谱的分析结果，由此计算出丁烷相对空气的校正因子，然后，将几次分析得到的校正因子平均。将用尾气分析阀进样得到数值用校正因子计算，可得到尾气里丁烷的真实含量。

### 四、操作步骤

1. 将空气压缩机电源接通，开始给空气储气罐加压，当压力  $0.1\text{Mpa}$  时，打开空气质量流量计，调节流量为 1000 左右。打开丁烷气罐，调节丁烷气流量约 40~50，使空气和丁烷气混合进入混合罐，注意丁烷气的体积含量不能超过爆炸极限 1.8%。
2. 打开主电源，然后分别打开上、中、下三段加热电源，再打开显示仪表电源。按仪表使用说明，调节三段的加热温度，保持每段的加热电流不得超过 1.5A。
3. 打开氢气发生器，分别调节色谱两个柱前压为  $0.05\sim 0.06\text{Mpa}$ ，按实验要求设定相应的温度，在色谱基线稳定以后，调节基线到  $0.00\text{mv}$ 。
4. 对上、下段加热仪表，使用人工智能仪表控制，调整温度到需要的数值即可。

5. 反应器中段装填催化剂，使用程序仪表控制。按“设定”键，设定灯开始闪亮，此时可通过上下光标键调节温度值到需要的数值，然后再按设定键即可完成。
6. 当混合罐达到压力后，调节反应器前的转子流量计到气体在水里鼓泡。
7. 当反应器每段温度都达到设定值后，再稳定一段时间，然后开始正式实验。将吸收瓶清洗干净，然后加入适量的水，使出气管能在水中鼓泡即可。记录尾气流量计的读数，记录开始实验的时间，以吸收瓶开始换上的时间为准。
8. 每个温度条件下实验持续 25~30 分钟，在 25~30 分钟内应分析原料和尾气含量各两次，并记录各段温度和热点温度。实验结束时换下吸收瓶，记录尾气流量计的读数，前后的差值即 25~30 分钟内渡过反应器的尾气（原料）气体体积。吸收瓶内的酸溶液用稀碱滴定。
9. 改变反应器各段的温度，当温度稳定时，再重复上述步骤。
10. 色谱分析采用六通阀进样，一般阀应逆时针放置在取样位置，在点击工作站开始后，同时向顺时针方向转动阀，使分析样品进入色谱，20 秒以后再将阀转到取样位置，准备下一次进样。

## 五、实验数据记录

实验中应对所有数据进行准确和详细的记录，包括空气质量流量计流量，丁烷质量流量计流量，原料气混合罐气体压力（0.6Mpa 应停止配气），反应器上段、中段、下段加热温度，催化剂床层中心温度，实验开始和结束时间，尾气湿式气体流量计的读数，产物滴定消耗的碱体积和碱浓度。

## 六、实验数据处理及结果分析

- 1、原料气丁烷浓度计算：

$$C_{A0} = \frac{\text{丁烷质量流量计读数} \times 0.29}{\text{空气质量流量计读数} + \text{丁烷质量流量计读数} \times 0.29}$$

- 2、丁烷相对空气校正因子计算：

$$\text{原料气丁烷浓度计算} = \frac{\text{色谱分析原料丁烷气面积} \times f}{\text{色谱分析空气面积} + \text{色谱分析原料丁烷气面积} \times f}$$

可得：

$$f = \frac{\text{原料气丁烷浓度} \times \text{色谱分析空气面积}}{\text{色谱分析原料丁烷气面积} - \text{色谱分析原料丁烷气面积} \times \text{原料丁烷气浓度}}$$

3、尾气丁烷浓度  $C_A$  计算:  $C_A = \frac{\text{色谱分析尾气丁烷气面积} \times f}{\text{色谱分析空气面积} + \text{色谱分析尾气丁烷气面积} \times f}$

4、正丁烷转化率计算:  $X = \frac{\text{原料混合气丁烷量} - \text{尾气丁烷量}}{\text{原料混合气丁烷量}} \times 100\%$

5、顺酐收率计算:  $Y = \frac{\frac{\text{碱用量(ml)} \times \text{碱浓度(N)}}{1000} \times \frac{M_{\text{顺酐}}}{2}}{\frac{\text{尾气取样总体积(L)}}{22.4(\text{L/Mol})} \times \text{原料气丁烷浓度} \times M_{\text{丁烷}}} \times 100\%$

6、顺酐选择性计算:  $S = Y/1.69X$

## 七、实验中的注意事项

1. 丁烷在空气中的爆炸极限为 1.8%，故实验中应严格注意原料气的配置浓度，切勿在爆炸极限内进行实验。实验中不得使用明火，要保持实验室通风良好，不得关闭门窗。

2. 每次实验均应该分析原料和尾气含量，以求取丁烷校正因子，应取平均值。注意产物滴定时，应加 1~2 滴指示剂，因为反应转化率不同，每次滴定的碱溶液差别很大，注意不要滴定过量。

3. 实验结束时，应先关闭加热电流，然后继续通原料气，以免催化剂被闷坏。色谱载气应等待检测器温度下降到 70℃ 以下再停止。

## 八、实验中的问题及思考

1. 为什么在用质量流量计准确配置原料气浓度后，仍然用色谱分析原料的浓度？
2. 如何利用质量流量计读数计算气体的摩尔浓度？
3. 如何计算气体的校正因子？如何计算气体的准确浓度？
4. 如何测定反应温度？如何确定反应器热点温度？有什么意义？
5. 六通阀在线分析的原理是什么？画图说明。

