

第六届世界石油会议 报告论文集

第七卷

第二分册

中国工业出版社

第六届世界石油会议报告论文集

第七卷 储运、工程和材料

第二分册 储运、工程和材料

石油工业部石油科学技术情报研究所图书编辑室编辑（北京北郊六铺炕）

中国工业出版社出版（北京佟麟阁路丙10号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ · 印张 $9 \frac{1}{2}$ · 字数 207,000

1965年7月北京第一版·1965年7月北京第一次印刷

印数 0001—1,210 · 定价（科五）1.10元

*

统一书号：15165·3939（石油-344）

中譯本編輯說明

第六屆世界石油會議于 1963 年 6 月在西德法蘭克福市召開。有 35 個國家參加了專業報告會，共提供 277 篇報告。

這個報告集的中譯本是根據第六屆世界石油會議 (Sixth World Petroleum Congress) 報告論文資料翻譯的。除個別報告論文未列入外，絕大部分均選入本報告集中。

為了便於廣大讀者閱讀，我們盡量將同一專業的報告論文併入同一分冊。

中譯本分 8 卷（計分 17 個分冊），將陸續編輯出版。

第一卷——地質、地球物理（分一、二、三、四分冊）；

第二卷——鑽井、采油（分一、二分冊）；

第三卷——油、氣加工（分一、二分冊）；

第四卷——石油化學（分一、二分冊）；

第五卷——石油產品組成及分析（分一、二分冊）；

第六卷——油品的應用（分一、二分冊）；

第七卷——儲運、工程和材料（分一、二分冊）；

第八卷——石油工業經濟。

* * *

本報告論文集是第七卷第二分冊，內容包括油、氣儲運、工程和材料方面的報告論文 15 篇。

本報告論文集可供我國石油科學研究人員、工程技術人員及院校師生參考。

目 錄

中譯本編輯說明

大型計算机在煉厂模化中的应用·····	J. W. J. 柯尼希 (1)
有限段模型在分析和設計連續式化学反应器中的应用·····	R. J. 阿德列等 (6)
将系統工程概念应用于高度放热反应过程的設計·····	L. A. 达姆等 (25)
油罐的設計应力、腐蝕經驗及更新应力·····	L. 馬尔克威等 (34)
煉油厂中冷却水的腐蝕問題·····	P. C. 卡瓦尔荷等 (45)
解决含硫化鉄油层水的矿场輸水管綫腐蝕問題的意見·····	K. 赫因利希 (57)
大型油輪停泊力的分析·····	B. F. 沙林 (66)
意大利制高压腐蝕气体钻井用自动密封整体接头钻杆·····	G. 馬努西 (77)
奧氏体不銹鑄鋼在高溫石油化学装置上的应用·····	J. F. 小梅生等 (81)
正确認識裝置的运用条件和制造单元可能的最高效率·····	P. 貝替埃等 (91)
一种新式合金鋼对天然气处理問題的貢獻·····	A. 諾爱 (98)
鋼与石油工业·····	J. W. 斯特雷桑 (110)
計算机設計煉油厂·····	R. R. 胡赫期等 (120)
观察油輪通过馬拉开波浅滩“下坐”所得到的經濟效果·····	J. C. 佛威季 (130)
煉厂管理中綫性规划的应用·····	雅克·戴·盖南等 (139)

大型计算机在炼厂模化中的应用

(用綫性规划作炼厂规划)

J. W. J. 柯尼希

【摘要】文章論述了現代运筹学和綫性规划在石油炼厂的长远规划和近期规划中的应用；討論了与此密切有关的大型计算机（数字计算机）的最佳利用問題。列举了与一般规划方法相比的优点（訊息較丰富，因而改进了规划分析，此外，采用这种方法比較經濟）。最后归納了可能的使用范围。已經有很多文献論述过的数学理論和公式的推算，这里未予考虑。

近年来具有决定性意义的是無論在炼厂的炼油规划还是在炼油設備的技术措施〔1〕方面，都在采用現代化的数学方法和快速的大型计算机；在技术措施方面常常遇到寻找某种可能的解法的问题，而現代运筹学完全有可能对一个模型的多种解法进行比较，从中找出最好的（或者是相当良好的）解法。

要找出这样多的解法（它們并不总是都要逐項計算的）并加以比較，找到最佳解法，对于大型模型來說是一項曠日持久的吃力工作，用人工計算，即使傾以全力也不大可能解决。运筹学，主要是綫性规划在实践中的有效利用取决于电子自动数据处理装置的技术发展及其成本。今天，大型计算机已发展到完全能將綫性规划合理运用在大型炼厂体系，甚至于大型联合企业（如生产，运输和銷售）中的地步。

綫性规划 (L. P.) 模型

它的任务是将炼厂加工过程中的技术經濟关系及其范畴、处理能力等（如原油蒸餾能力、原油处理能力、市场对发动机燃料的需要情况）用直綫方程式的形式表达出来，用公式表示大致如下：

$$a_1x_1 + a_2x_2 + \cdots + a_nx_n = K$$

式中 x_j ——方程式的未知数（如原油蒸餾运行方式）；

a_j ——未知数系数（如原油中残渣燃料油的收率）；

K ——常数（如固定残渣燃料油的需要）。

当然，一座炼厂中会有許多关系由于遵循着非綫性規律，不能用上述直綫方程式表示。但是，如果这些关系是凸綫性的（絕大多数是这种情况），就可以通过不同的方法將它們变成接近于直綫形。对于凹綫形問題，綫性规划是根本不适用的（但是正在发展解决这个问题的現代方法）。通常，炼厂中有 95% 的函数是直綫性的，4% 是非直綫的，但是凸綫性的、凹綫性的只有 1% 左右，可是有若干重要的关系却属于这 1% 之內。

L. P. 模型等于所有直线的或可转变为直线的方程式之和。但是只有通过插入一个目的函数，并在该函数中评价方程式系中的未知数，这个模型才会有意义；这个函数中的许多未知数有一个经济系数（原油加工费用，原油价格，产品利润等）。因此，方法的任务是逐一计算这个直线方程式的模型（导出出一个最佳解法），使目的函数具有一个最大值或者最小值。正常情况下，一座炼油厂希望利润最大，成本最少。如果在正常情况下要获得最大利润，则应在函数：利润 - 收入 + 所有费用之和 = 0 中取利润为最大值。每座炼厂都有无数解直线方程式系的可能性，因为这个方程式系包括的未知数比方程式多，但是只有一个最佳的，即利润为最大的解法（在特殊情况下可能有较多的但很接近的解法）。

我们试以原油蒸馏作为例子来说明解答的可能性。原油蒸馏装置在同一时间要处理三种不同的原油，蒸馏装置后面有一个汽油重整装置和一个柴油脱馏装置。如果重整装置在五个不同的温度范围内进行处理，就会产生不同的数质量的产物；粗柴油脱硫装置（催化加氢）可以通过反应器中温度的变化调整三种含硫量。这里只是从生产可能性中勾出一个小的几乎在所有炼厂中都可给出的片断。现在，全部原油就可以同汽油重整装置的五种运行方式和加氢精制的三种运行方式组合起来。此外，还可以在用一种或多种原油的蒸馏装置中通过切割的变化来改变蒸馏量，并将这个蒸馏运行方式和它后面所接装置的运行方式组合起来，此外还可以用不同的方式将不同原油的蒸馏切割的运行方式联合起来，使之与深度加工的装置并列。如果假设只有三种原油，五种重整装置运行方式和三种加氢装置运行方式，而不考虑用移动切割点的方式来改变蒸馏量，就可得出 1519 种组合可能性，它们之间并可重新用直线方式组合起来。这个简单的例子就已说明，在一座炼油厂中最佳化的可能性是非常之多的。

就规划来说，一座现代化炼厂可用 100 个到 280 个方程式和大约 250 到 500 个未知数相当精确地描绘出来；较大的模型往往用公式表示，这要比纠缠于整个规划不可靠性基本填入数据准确，或者说在数学上他具有过多的方程式。

最近一些文献^[2, 3, 4]很详尽地介绍了公式化技术。数学方法在文献中有很突出的叙述^[5]这里就不再讨论了。

惯用规划与 L. P. 规划的比较

很明显，这样一座大型炼厂的模型不是人工计算所能胜任的。对于按照线性规划法（如单工法）进行最佳化的工作（假如最佳化的对象是一个比较广泛的草图），一个普通的规划计算者需要工作几个月的时间，而现代化的数字计算机却只要几个小时^[6]，对于较小的补充草案（参数分析）只要几分钟。用人工计算还会带来不可避免的误差。

但这是否说，所有惯用加工规划过去所提供的都是很不充分的结果呢？当然不是这样；否则炼油工业就不会有像今天的这样水平。一个老练的规划计算者根本不用数学上精确的最佳化法，他是按照直观方法工作的，即在多次解算的长期经验的基础上，根据大量可能给他带来最大利润的解答，并对之进行相互比较，确定出最佳答案进行工作的（采用这种方法时，绝大多数场合下是选择几项利润较少的产品作为基点，而把其余的产品照此调整）。经验表明，惯用规划绝大多数是相当接近于最佳值的，也就是说，实际上实行的是

一种比較好的答案；因而不大可能有錯誤的規劃。L. P. 規劃的第二個优点是有可能最后从好的慣用解法走向最佳解法。經驗一再表明，当一座煉厂的經濟体系是錯綜复杂和有大量流入量的时候，上述最后步骤是可以带来很大利益的，而一般的規劃者却看不到这一点。

这样，通过采用 L. P. 法将使一座煉油企业节余大約 600 万 DM/a[4]。除了这个以外，随着時間的消逝，L. P. 模型的相当高的发展費用和操作費用几乎是不足挂齿的。

与慣用規劃相比，L. P. 規劃的第三个优点是訊息深度和幅度有显著扩大。除了最佳的加工規劃以外，还会給經濟体系带来大量有价值的分析数据，这些数据用慣用規劃是根本得不到的。这里指的大致是評价全部限制利潤的因素（例如加热炉能力的提高能带来多少額外利潤等），以及所有在最佳情况下不能利用的操作可能性（将另一种原油投入生产的費用以及煉厂由此而能取得多大的利潤等）。

很明显，L. P. 加工規劃只能等于它的最坏的輸入数据，它不可能正确計算錯誤的基本数据。例如，将輕燃料油的純利錯誤假設为 1965，那末在 L. P. 解答中的影响将完全和在慣用規劃中一样。但是 L. P. 規劃可以簡單而又精确地說明錯誤价值对加工規劃的影响，而一个一般的規劃計算者却不可能对此說明。恰巧是在規劃数据很不可靠的时候，研究影响深度和体制的灵敏度才有价值。

归納起来可以这样說：

如果在精确的最佳規劃中使用电子計算机，則 L. P. 法比較快，誤差也較少。

L. P. 寻找的是絕對的而不是相对的最佳值。

L. P. 通过广泛的評价得到很多各方面的經濟情报。

L. P. 还可額外得到迄今以来尚未得到过的經濟情报。

L. P. 研究不可靠計劃数据的影响很簡單。

L. P. 在今天还比慣用規劃法昂貴。

L. P. 要求有經過專門訓練的专业人員。

权衡对成本的优点后建議在大型企业（如石油厂）中采用。但是只有在 L. P. 工具是基于快速計算的高效率計算机时，才能显出所有的优点。

煉厂的长期规划和短期规划

以上主要談論了煉厂中的加工規劃，为完善起見，还应提到 L. P. 的另一大的使用范围，即投資規劃。投資規劃会自动导致动态模型，因为投資的时刻具有首要的意义。动态 L. P. 模型有它自己的問題，因为煉厂模型的規模要乘以不連續动态观察時間空間的数目，从而出現計算机能量的困难。由于提高模型的規模会导致过长的計算時間（也就是成本），到目前为止，动态观察加工規劃还未被推广。人們宁可象开头所述那样，在考虑不同时期的不同基数（如市场要求、价格、成本等）的条件下，运动地通过将靜态模型串联起来的方法設計机构。所謂运动是表示每一个時間周期的靜态模型在最佳化中的作用是独立的，这就是說可以順序解算。但是靜态模型最佳值之和很明显是和一個动态最佳值不相等的，因此运动法只是动态法的一个近似形式。

如果上面談論的是煉厂煉油規劃，現在我們进一步考虑整个煉厂范围的中期和长期規

划，但是沒有考虑被所有偶然性和事故等因素影响的每天生产活动。不过事实上在炼厂使用 L. P. 法的最初时期，因为计算机很小，只用于研究和計算每日生产活动中的較小的专门問題，例如在遵守所有詳細記載的条件下研究和計算由 20 种成份組成的汽化燃料的混合。这方面到今天仍是 L. P. 的一个重要的使用領域，因为将許多不同的成份在短時間內最佳混合起来是慣用法所不可能解决的問題。如果說到最佳化，則要問这里最佳化的对象是什么。如果想使利潤或成本最佳化，得到的結果将会是不作规划的成份过剩或者数量不正确。因此只可能以长期规划作为目标，并将汽化燃料混合的偏差降至最小。对低于或超过最佳混合值加以合理的經濟评价是符合目的的。

这就是說，炼厂规划的一部分是从属于总的规划的。由此而提出下面的問題是合乎邏輯的，是否将炼厂规划隶属于一个較大体系，作为它的一部份是最适合的^[7]。答案是肯定的：是。一座炼厂是生产单位，而不是企业；炼厂中的优点可以被运输中的缺点抵消掉，因此尽可能制定出可包括大部份或者整个企业的綜合模型的要求自身会遇到这样的危险，即必須大大簡化炼厂模型。这里和混合短期模型一样，也同样会出现变更目的函数的問題。有这样一句話：一座企业的部份所有最佳情况大多数并不是企业本身的最佳值。因此完善的炼厂规划要求有一个綜合的体系和一个全面规划，但一个綜合的体系往往是效率較高的计算机。

炼厂领导根据自动制定的规划做出决定

基本論題：“沒有规划也比用最坏的基数好”适用于常用规划，也适用于 L. P. 规划。企业领导在将来必須根据运筹法用机械方法得出规划結果，才能得出决定这种常听到的意見是沒有根据的。企业领导决定所要求的是基数(提供的数据)；这里必須依靠企业方向和高瞻远瞩的目光。由数据所得到的最佳炼厂結果只有在遵从所提条件下(价格，市场需要，原油供应能力等)才是最佳的。这个結果可能是錯誤的；但这不应归咎于最佳化的方法(它的誤差极限例如在用近似法时是准确的給出的)，而往往应归咎于所提供的数据。L. P. 結果能很好影响企业领导的政策，并且是从两个方面：

1. 它們的决定是根据最佳 L. P. 规划决定的和进行规划的，或者
2. 由于輸入数据的錯誤政策而抛弃已得結果，要求审查基数。

在第二种情况下，一个用同样方法改变的基图也可以得到另一种最佳的结果。

企业模型大約包含 3000 到 7000 个数据，在这个总数中包括：企业领导的全部政策和所有规划数据是不可靠的以及企业已給的可能性(如設備)。

企业领导的責任就在于改进政策，尽可能减小不可靠性和扩建或改善厂方所給的可能性。

当机构有 300—500 个輸入量是变动的时候就不再有可能会洞察計算过程和数学上解答的方法，这种意見肯定是正确的，因此看上去就产生了一个未加控制的机构。但是这个缺点不是由 L. P. 炼厂模型人工造成的，而是在于問題的本质。可呈現的不清楚性只有在制造模型时，通过分析才能弄清楚。最佳化法严格遵守着数学定律，因此是可以控制的；經常受到怀疑的是基数——而这个問題早已存在于所有运筹学之前。

为完善起見还必须指出，L. P. 规划工作要求具有数学、經濟和实践的炼厂知識的人

員，也就是要求企业能信得过的人；但是企业领导者必須將这种信任付与用過慣用工具
的规划专家。在任何情況下，如果用大型計算机作自动数据处理时，正确使用数据的可靠
性都要比任何慣用法来得高。

L. P. 规划在炼厂中使用可能性的归納

最后再简单重复一下 L. P. 在一座炼油厂中的使用范围：上面已經討論了制定較长时
間加工规划、投資研究和混合范围中日期問題的解决等这些問題。这里再說明一下达到
最小成本或最大利潤，在特殊情況下达到与长远目标最小偏差的可能性。比較稀少的是追
寻最少時間消耗的目的（不一定仅是一个經濟目的），这在紧急修理工作（这时炼厂或主要
部份要停工）时是可以理解的。最少儲存位置也是用 L. P. 可以解决的問題。

回到經濟的最重要的用途上，还要提一下利息核算，审查过去生产周期的不經濟原
因，抛弃炼厂的最小因素（合理化）或者研究地区变化对跨地区生产机构的影响。因此我
們就完整地說明了 L. P. 和大型計算裝置在炼油厂中使用的可能性，虽然有相当把握可以
說，到現在为止由于成本的原因，还没有一个炼厂采用所有这些可能性。当然，除了 L. P.
之外还有許多其它用之也可以适应“炼厂”〔8〕問題的运筹技术，但是到目前 为止，L. P.
法由于操作比較簡單，使用范围广，而被視為是最优良的。人們估計，目前所有炼厂加工
者中大約有 50—60% 在从事綫性规划。尽管要求綜合的企业模型，但綫性规划在炼厂中
的意义仍然有显著增长（因为它的应用范围还未被完全采用）——而有利于炼油工业。

参 考 文 献

- 〔1〕 John E. Chenevey “What is Linear Programming…… and how do You put it to work?” The Oil and Gas Journal, Vol 58, No. 10/14, 1960.
- 〔2〕 Charles R. Nichols “How to formulate a Linear-Programming Model for Refinery Simulation” The Oil and Gas Journal, Vol. 57, No. 7, 1959.
- 〔3〕 E.W. Mills “What Refinery Simulation involves at Phillips” The Oil and Gas Journal, Vol. 58, No. 27, 1960.
- 〔4〕 Bernard Schwoerer “Operations Research in der Mineralölverarbeitung. Ein praktisches Beispiel für die Anwendung der Methode der linearen Programmierung.” Blick durch die Wirtschaft, 13. Januar 1962.
- 〔5〕 H.E. Zellnik, N.E. Sondak, R.S. Davis “Gradient Search Optimisation” Chemical Engineering Progress, Vol. 58, No.2, 1962.
- 〔6〕 (No Author Listed) World's most powerful Computer now working Overseas Engineer (U.K.) Febr. 1963, Page 9 (EP 5279) .
- 〔7〕 W.P. Drews, L.A. Rapoport “Mathematical Approach to long Range Planning” Havard Business Review, May-June 1962.
- 〔8〕 Saul I. Gass “Linear Programming, Methods and Applications” Mc Graw - Hill Book Co. Inc., New York 1958.

有限段模型在分析和设计 连续式化学反应器中的应用

R.J. 阿德列 W.M. 朗 J. 路茲 H. 万恩斯坦

【摘要】連續式化学反应器的数学模型实际推演是凭借于把反应器看作是一些次級系統——如反应速度、发生热的速度、混合状态等的組合。根据此观点，各个次級系統可以分別地在實驗室中进行研究，并且易于把分別取得的研究結果加以組合，因而有可能在构成此过程以前就获得它的模型。

由于混合状态常常是研究得很不充分的次級系統，因此特地把它独立出来进行研究。总结了工程的处理方法，其中包括扩散模型、停留時間模型及有限段模型。扩散模型当推演成計算形式时，則与有限段模型相似。停留時間分布模型在确定由于对混合状态了解不够确切而引起的最大誤差时是有用的。

有限段模型被认为是一种适合描述混合状态的实用方法。提出了两个确定参数的方法。詳細地叙述了最新发展的有限段模型。应用的实例包括有較简单的管式反应器及較复杂的流化床反应器。当应用有限段模型来預示靜态的与动态的行为时，本文只提出了对管式反应器的靜态行为的實驗論証。

引言

現代工程設計及十分复杂的自动控制，有賴于当一个过程在它付諸实现以前就能預示它的行为。这种預示的可能性是通过模型——一般是应用表征所研究系統的行为的数学模型而达到的。从管理的观点来看，数学模型是一个作出主要决定时的有价值的輔助工具。从工程的观点来看，利用模型可以作出更接近于最惠条件的設計，可以縮減半工业試驗的工作量，可以更有把握地放大，而且对动态控制來說，模型更是非常有价值的。

所有上述的好处都是大家知道的，但是在实践中由于对每个新的过程或装置要得出专用的模型时需要耗費大量的時間和工程上的努力，因此这些好处常常被抵消。对于化学反应器，由于这些过程所固有的复杂性，这种情况就更为明显。

本文討論連續式化学反应器的数学模拟。从概念上簡要地考察了模拟的性质，并討論到把化学反应器看作是一个許多次級系統的組合是有效的。这个分析揭示出混合状态經常是一个研究得很不够的次級系統。討論并总结了各种模拟混合状态的方法。然后，本文較詳尽地把有限段模拟作为一个适用性广的实用工程方法而加以討論。描述了决定这些模型的参数的技巧并且給出了如何应用的实例。

本文不是定論，但却推荐并說明了一个表征連續式化学反应器的行为的实用方法。

用再分的方法进行模拟

过程模型的两个必需的性质必须在最初予以陈述。首先，它们必须在一个过程的构成以前就能得到。其次，它们必须能像反映静态行为一样地反映动态行为。第一个要求在很久以前就已为我们所熟悉，而第二个要求则是比较近期的事。然而所有这两个要求在近来都由于以下一些进展而更显重要：

1. 出现了通常称为系统工程近似法 (Systems engineering approach)，它把过程的控制与最惠设计作为一个整体来考虑。
2. 寻找最惠条件的形式数学技巧 (Formal mathematical techniques) 的发展，例如动态程序 (dynamic programming)，最大值原理等等。
3. 高速电子计算机的应用使得有可能经济地进行基于较详尽和复杂的模型上的计算。

在化学及石油加工工业，这类模型尤其是难以取得。热、物质和动量的传递，能量的转化，化学与物理变化，以及混合常常联结到一起。从数学的观点看，这些过程常常是多参数的、分配的 (distributed) 及非线性的。单独用直接试验法 (direct testing) 是无效的，因为阐明一个模型所需要进行的试验次数常达 10^{10} — 10^{100} 次，这实际上是一件不可能完成的困难任务。这一点在附录 A 中有详细的讨论。不可能直接试验的第二个明显原因是：在过程构成以前，不可能进行模拟。

数学模型的发展根本上是一个对需要的模型结构的探索，也就是对有效而又方便的数学关系的探索。一个实用的和有条理的探索方法在于把过程分成若干个虚拟的次级系统，这些次级系统并不需要对应于某些区域 (regions) 或物理上可分的部分。分割 (division) 应当这样进行以使次级系统尽可能是：1) 已经为过去的经验所了解的，2) 虽不了解但是与其他次级系统的相互影响甚微。对于每个不了解的次级系统再单独地研究和进行试验。用一个包括参数的结构来简洁地描述每个次级系统。这样，整个模型以一个各种关系的组合体的形式被确定了。互相联结的特性及这些关系的形式决定这个模型的结构。

有很多的情况乍看来似乎是很难解决的，但是却可以有成效地分割这些系统以把混合状态作为一个虚拟的次级系统分出去。

通常，对混合状态有强烈影响的只有像流速和几何形状等少数的因素。然而，混合状态对可能存在的大多数速度过程如传质和化学反应等过程有影响。这个概念在图 1 表示得更为清楚。图 1 表明如何把一个绝热的化学反应器分割成几个合适的次级系统。反应是放热的，输入 (input) 有流速 v ，温度 Θ_0 ，及反应物的浓度 c 。输出 (output)

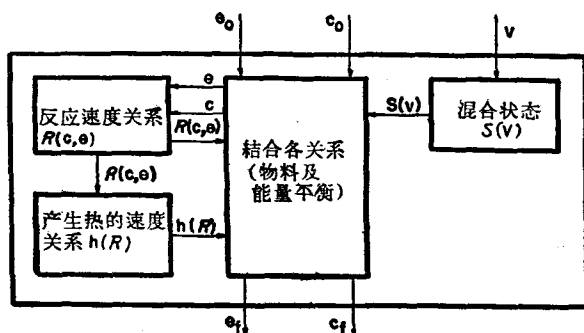


图 1 化学反应器的次级系统

有出口温度 Θ_f 和出口浓度 c_f 。为了使它简明起见，用了许多理想化的概念，因此此例只

能看作是概念性的。

图1的每个方框代表一个次级系统,对这些次级系统进行模拟比把它们看作是一个整体来模拟要容易得多。这是因为每个次级系统包括较少的输入变数而且次级系统一般是我們较熟悉的。例如,结合物料平衡和能量平衡的关系是我們十分了解的。产生热量的速度是一个熟悉的热力学问题;如果数据不是现成可用的或是不能估算的,至少成熟的经验方法是了解的。同样,反应速度是一个熟悉的动力学问题;我們已知温度的影响可以单独估计并且能用阿累尼乌斯(Arrhenius)公式很近似地计算。研究浓度的影响的试验方法一般是比较完善的。混合状态可能是图1的次级系统中最不熟悉的一个,在这个领域的研究仅是最近十年的事[22]。

这样分成次级系统的办法就可能应用局部的知识来解决模拟的问题。“再分”(Sub-division)的第二个重要特点是:很多次级系统例如反应速度及产生热的速度是以单位体积为基础来下定义的,因此它们独立于反应器的尺寸;在实验室中可以在任何便利的规模上对它们进行研究。混合状态次级系统一般可以在很大范围内按照无因次准则进行估算。因此,这个次级系统也有可能实验室中进行研究。

混 合 状 态

模拟混合状态的方法可以分成四种主要方法。第一,通过纳维尔-司托克斯(Navier-Stokes)方程式表示的理论水动力学的基本方法。这当然不可能是一种实用的工程上解决的方法,原因是会遇到巨大的数学上的困难,尤其是当流体是处于湍流状态时。第二个方法是对混合假设一个扩散机理,采用足够大的扩散系数来表征湍流混合及非均匀速度以及分子扩散的影响。这个方法曾经广泛地被用来近似地表示管式反应器的轴向混合,并且在文献[5,12,18,20,25]中有很好的论述。第三个方法是假设一个由试验决定的或估算的停留时间分布(residence time distribution)。论述这个有趣的方法的只有少数的文献[10,17,29,33]。第四个方法采用完全混合与活塞式流动的级数的综合来近似地描述混合状态。首先以有限段模型这一名称来描述这个方法的是拉皮德氏(1960年),虽然文献中还提到了某些早先的研究者[3,4,5,8,21,24,26]。

在下一节考虑有限段模型之前,先指出扩散模型和停留时间模型的某些特性是适宜的。

1. 扩散模型

扩散模型解法(diffusion approach)是以如下的反应组分的微分平衡来表征:

$$-u \frac{\partial c}{\partial z} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + D_r \left[\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right] - \mathcal{R}(c, \theta) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1)$$

以以下形式为起始及边界条件:

$$\begin{aligned} c(z, r, 0) &= f(r, z), & \frac{\partial c}{\partial z}(\infty, r, t) &= 0 \\ c(0, r, t) &= g(r, t), & \frac{\partial c}{\partial r}(z, R, t) &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

对每个关键组分都需要一个像(1)类型的方程式。此外,如果反应不是等温的,则

还需要一个类似方程式 (1) 的热平衡方程式。这类结合的非线性边界值方程式即使是数字上的解决也是一个十分困难的繁重工作, 迄今在文献上还从未发表过与类似的热平衡结合起来的方程式 (1) 的解答这一事实也证明了这一点。

如果管式反应器相当长, 则径向梯度倾向于较小; 在此条件下, 方程式 (1) 可简化成无因次形式:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} - q \quad (3)$$

式中

$$C = \frac{c}{c_0}, \quad Z = \frac{zu}{D_z}, \quad T = \frac{tu^2}{D_z}, \quad q = \frac{D_z}{c_0 u^2} \mathfrak{R}(c, \Theta) \quad (4)$$

方程式 (3) 一般地必须用数字来解。以中心差 (central difference) 来代入这些导数即得

$$\frac{\partial C_i}{\partial T} \approx \frac{1}{(\Delta Z)^2} [C_{i+1} - 2C_i + C_{i-1}] - \frac{1}{2\Delta Z} [C_{i+1} - C_{i-1}] - q_i \quad (5)$$

重新排列一下可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial T} \approx & C_{i+1} \left[\frac{1}{(\Delta Z)^2} - \frac{1}{2\Delta Z} \right] + C_i \left[\frac{-2}{(\Delta Z)^2} \right] + \\ & + C_{i-1} \left[\frac{1}{(\Delta Z)^2} + \frac{1}{2\Delta Z} \right] - q_i \end{aligned} \quad (6)$$

表征扩散模型的有限差形式 (finite difference form) 的方程式 (6) 有一个有趣的物理的解释, 它是以串联的完全搅混反应器的说法来解释的。由方程式 (4) 中 Z 的定义得:

$$\Delta Z = \frac{\Delta zu}{D_z} = \frac{l u}{N D_z} \quad (7)$$

式中 l 是反应器的长度, N 为长度为 ΔZ 的从 l 中能得到的段数。可以认为 N 值相当大, 例如至少是 10, 足以保证方程式 (5) 和 (6) 是扩散模型方程式 (3) 的很好的近似。按照方程式 (7) 重写一下方程式 (4) 中的 T , 得到以 ΔZ 表示的 T

$$T = \frac{vt}{V/N} \Delta Z \quad (8)$$

最后, 代入 (6) 得

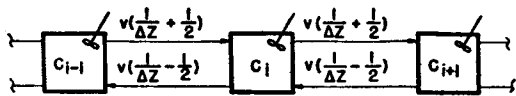
$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial X_i} = & C_{i+1} \left[\frac{1}{\Delta Z} - \frac{1}{2} \right] + C_i \left[\frac{-2}{\Delta Z} \right] + C_{i-1} \left[\frac{1}{\Delta Z} + \frac{1}{2} \right] - \\ & - K \mathfrak{R}(C_i, \Theta_i) \end{aligned} \quad (9)$$

式中

$$X_i = \frac{vt}{V/N}, \quad K = \frac{V/N}{c_0 v}$$

当 $\Delta Z \ll 2$, 方程式 (9) 与图 2 所示串联的完全搅混反应器的第 i 段的不稳定状态物料平衡相同。这种表示式只限于 $i=2, 3, \dots, N-1$ 。

有限差近似法 (Finite difference approximation) 的完整说明包括当 $i=1$ 及 $i=N$ 时的特有的方程式, 它们是与微分边界条件相当的有限差。

扩散模型的有限差形式 ($\Delta Z \leq 2$)

$$\frac{\delta C_i}{\delta X_i} = C_{i+1} \left[\frac{1}{\Delta Z} - \frac{1}{2} \right] + C_i \left[\frac{-2}{\Delta Z} \right] + C_{i-1} \left[\frac{1}{\Delta Z} + \frac{1}{2} \right] - K \mathcal{R}(C_i, \Theta_i)$$

$$N = \frac{1}{\Delta Z} \frac{1u}{D} \quad i=2, 3, \dots, N-1$$

图 2 扩散模型的有限差形式的物理表示法

通过反应器时的逗留时间的变化。具体地在无因次座标，停留时间分布是

$$Y = Y(X)$$

式中 YdX 是进入的或离开的流体的分率，此流体的无因次停留时间最小为 X ，但不大于 $(X + dX)$ 。此处之 $X = vt/V$ ，其中 v 是体积流量， t 是有因次的時間， V 是反应器的体积。停留时间可用瞬时示踪法由实验容易地确定^[9,13]。参看图 10 停留时间分布的实验值例子。

停留时间分布可以被看作是在反应器内的混合的部分描述。丹克华兹引用了分割度 (degree of segregation) 的概念而使这一点更清楚了^[10]。

茨瓦特令指出对任何一个停留时间分布都有两个混合的极端情况存在^[33]。这两个充分肯定的情况——称为完全隔离及最大混合——规定了（在一定意义上）可能的混合状态变化的两个极端。这些研究者指出：对于简单的不可逆反应 $A \rightarrow B$ ，在所有可能的混合状态中，完全隔离与最大混合产生转化的极限值。

万恩斯坦^[29]对可逆反应 $A \rightleftharpoons B$ 曾得到类似的结果。对于更复杂的反应或非等温情况，其他的混合条件可能产生最大的或最小的转化率。万恩斯坦曾指出如何找到（近似地）与任何停留时间分布相适应的混合状态以求得可能的最高及最低转化率。此方法是建立在含有一个连续参数的可变的微型混合模型 (variable micromixing model) 的基础上。这个模型的结构对于任何一个选定的参数，停留时间分布都是不变的。但是，当参数是变化时，此模型表征包括完全隔离及最大混合两种极限情形在内的无限个混合状态（但不是全部）。图 3 是一个这种类型的模型。

这个模型包含两个活塞式流动反应器，第一个是完全隔离的流动，第二个是最大混合的流动。在不同点上的流率以 $Y(X)$ 表示， $Y(X)$ 为应与之相对应的停留时间分布。在这个模型中的参数是 X^* ，它可以在 $0 \leq X^* < \infty$ 范围内连续地变化。当 $X^* = \infty$ 时，模型变成完全隔离的流动。当 $X^* = 0$ 时，模型变成最大混合的流动。这样，模型确定了一连串的混合状态，并使这些混合状态依次地与一个连续的参数标尺 (parametric scale) 相对应。

图 3 列出的模型的特殊形式是有物理意义的；所有停留时间小于 X^* 的进入的流体都是处

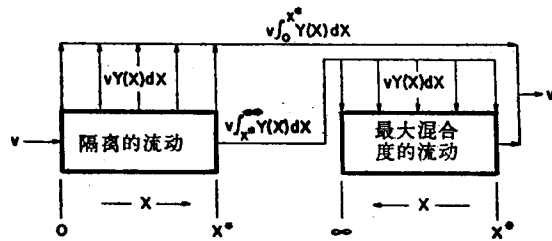


图 3 可变的微型混合模型—连续的变化

于完全隔离状态：具有大于 X^* 的停留时间的所有流体在 $X = X^*$ 以前经历过完全隔离流动而后过渡到最大混合流动。

由这个模型所规定的与一个混合状态相结合的化学转化可以不难地根据茨华特令指出的方法从物料平衡和热平衡算出^[33]。所以利用若干个这样的模型就可以近似地找到与某个给定的停留时间分布相对应的所有的混合状态，并由此可求得产生最大及最小转化率的混合状态。在某些情况下，在最大和最小转化率之间的演变是缓和的。在另一些情况下，尤其是对于包括有付反应和大的热效应的复杂动力学时，这个演变是大的。一个演变大的例子列于图 4。所研究的反应是二级反应，不可逆和放热的。反应在绝热条件下进行。比较了对应于五个连续的带搅拌的箱式反应器 (CSTR's)、一个 CSTR 及活塞式流动的三种不同的停留时间分布。“高传热率”和“低传热率”这两个名词表示模型中最大混合区的两种不同热的处理方法。高传热率意味着在模型的最大混合区的内部和外部的两股平行的物流间的热传导是无限的。低传热率意味着没有传导。有趣的是返混的影响的巨大及相对的最大值和最小值都是可能的。同时，在某些条件下（低传热率， $X^* = 0$ ），五个 CSTR's 能具有比一个体积相同的活塞式流动反应器更好的性能。

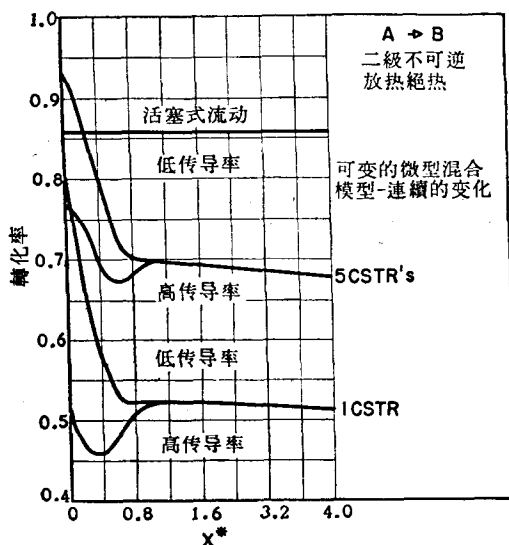


图 4 转化率对可变的分子级混合参数 X^*

这些方法在反应器模拟中会有相当重要的意义。由于可变的微型混合模型完全独立于几何形状，因此它们是十分灵活的。当任何混合模型在具有与反应器相同的停留时间分布时能在允许误差范围内正确地预示操作情况的条件下，可变微型混合模型能印证它们。

有限段模型

有限段模型是完全混合段与活塞式流动段的综合体。这个概念是很灵活的，它可以构成各种结构来近似表述许多流动系统中的混合。一些主要的流体特征例如轴向和径向的部分混合，相对的死角区域和短路都可以容易地表述。有限段模型的结构可以用两种不同的方法获得：模拟扩散模型或直接模拟物理系统。

第一个方法就在于以有限差 (finite differences) 形式地代替扩散模型中的空间导数。这已在第 3 节 1 中说明，而图 2 或方程式 (9) 实际上是有限段模型的一种型式。然而，一个有限段模型的更好形式是令 $\Delta Z = 2$ 时获得。于是方程式 (9) 可简化为

$$\frac{\partial C_i}{\partial X_i} = -C_i + C_{i-1} - K\mathfrak{R}(C_i, \Theta_i) \quad (10)$$

此式具有串联的 CSTR's (在段与段之间只有向前方向的流动) 的物理意义。图 5 说明了这一点。这种形式的一个主要优点是基于此模型的物料平衡和热平衡方程式被简化成起始

值的特性。这意味着有可能在此模型(图5)的基础上依次逐个地来解方程式,而以前则需要同时解所有的方程式。其他人也作过同样的评论[3, 4, 11, 24]。

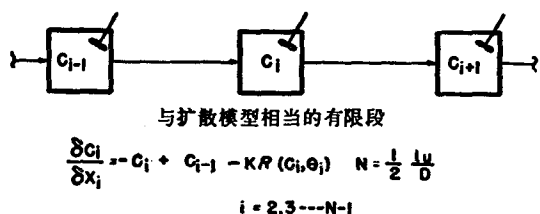


图5 与扩散模型相当的有限段模型

周边区与中心区之间只有有限的相互交换。在图6中以 $a_1 c_1 a_2 c_2$ 表示的中心区在轴向具有明显的返混。每个以 b_1 或 b_2 表示的周边区在它自己内部是比较好地混合,但是互相之间并没有混合的直接途径。

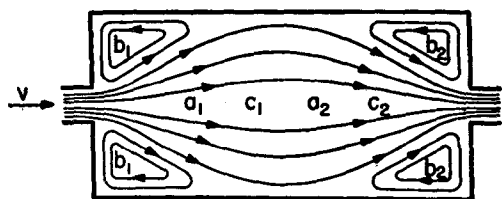


图6 短管式反应器中的主要流动特征

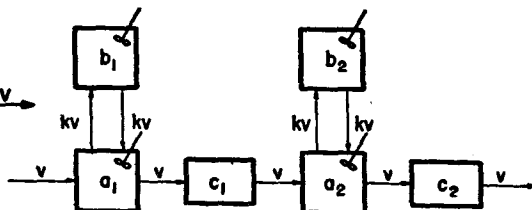


图7 短管式反应器的有限段模型

列于图7的有限段模型表述了这些主要的流动特性。完全混合与活塞式流动轮流交替的单元 $a_1 c_1 a_2 c_2$ 表述此中心区。完全混合的单元 b_1 和 b_2 表述周边区。由一个单独的“a”单元,一个单独的“b”单元及一个单独的“c”单元组成的这一特定模型的基本构成单位可以重复用任何次数。这个有限段模型要求四个参数:

F_a ——以中心区内完全混合的单元代表的体积占反应器总体积的分数;

F_b ——周边区代表的体积占反应器总体积的分数;

k ——在中心区和每个周边区间的相互交换为主流的倍数;

N ——串联的基本构成单位的数目。

这里推演的模型的形式专门适用于末端效应重要的短管及分隔成很多区的带隔板的管子。

参数的计算

尽管有限段模型及其参数具有物理意义,预计模型参数值的通用方法和关系式尚未解决。目前计算这些参数的最实用的方法是由停留时间分布的试验数据取得。这些数据可以直接由被模拟的系统获得,或者在有利的条件下由在一个按照无因次相似准则建立起来的较小的物理模型上的试验取得。

引述了两种如何确定模型参数的方法。两种方法的基础都是使一个分析方程式适合于

由实验确定的停留时间分布曲线。因为实验所得曲线的末端一般是不大可靠的，因此这些方法比较侧重于依靠前一部分的数据。

停留时间分布方程式可以不难地对有限段模型运用线性方法推演出。对于在上一节中叙述的四个参数有限段模型，停留时间分布是

$$Y = Y(X) \quad (11)$$

为了计算方便起见，此式没有以一个直接关联的方程式的形式来表示^[2]。相反，Y与X之值是利用以下的变换式来求得

$$X = x(1 - F_c) + F_c \quad Y = \frac{y}{(1 - F_c)} \quad (12)$$

($F_c = 1 - F_a - F_b$)，此二式以停留时间分布的解析方程式中的变数x与y为变数。

$$y = \sum_{m=1}^N \frac{1}{(m-1)!} [A_{Nm} x^{m-1} e^{-r_1 x} + B_{Nm} x^{m-1} e^{-r_2 x}] \quad (13)$$

其中A, B, r_1 和 r_2 是常数，由模型参数k和N和比值 F_a/F_b 的代数函数确定。附录B中有一个这些代数函数的细表。

方程式(13)是上一节中删去活塞式流动单元“c”的模型的停留时间分布(即图7所示的模型——译者)。“c”单元的影响由变换方程式(12)来引入。在由试验数据计算停留时间分布方程式的参数时，这种排列是最方便的。

后面将要用到的方程式(13)的拉普拉斯变换式是由下式得到

$$\bar{y}(s) = \left[\frac{\gamma(s + \delta)}{(s + r_1)(s + r_2)} \right]^N \quad (14)$$

式中 γ , δ , r_1 及 r_2 是原始模型参数的简单代数函数。这些函数也列于附录B。

1. x-面方法

这个方法是在x-面上来考虑数据和方程式(14)。对于最小停留时间和最可能的停留时间这两点保证有准确的吻合。

这个方法的步骤如图8所示。在时间 $t = 0$ 的进口处加入少量示踪物，由此作出示于平面1的出口浓度与时间相对应的数据。这些数据如平面2所示作在无因次的X与Y坐标上。然后用变换方程式(12)把等于 F_c 的“无效的时间”(dead time)除去，于是如平面3所示把这些数据变换为y对x座标。此时，没有无效时间的停留时间方程式系按照最小平方准则去处理数据。完成这点的便利的方法是将此方程式以斜率为零通过这些数据的顶峰。这两个条件提供了这些参数间的两个互蕴的关系式，并且缩减了对最好的一组参数的寻找的维数(dimensionality)。

例如，如果使用方程式(13)，这个方法确定对每个允许N值的k值及 $f_a = F_a/(1 - F_c)$ 之值。然后根据使在数据的y值与方程式的y值之间的平均平方偏差为最小的原则来选择最好的N值。

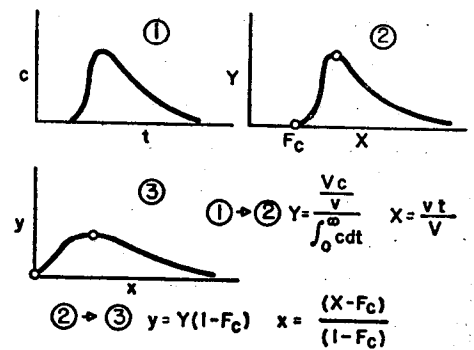


图8 x-面方法