

序贯实验设计方法译文集

化学工业部化工科研计算机应用中心站 译

化学工业出版社

本译文集选编了70年代以来国外有关序贯实验设计方法方面的论文20篇，主要内容分四部分。第一部分为序贯实验设计方法的全面介绍，包括实验测定的质量、最佳序贯判别与估算、为建立模型所进行的实验的有效性、序贯实验设计方法的整个过程。第二、三部分为序贯判别和序贯估算有关的导出基础、基本原理和设计准则的分析。第四部分为具有特殊关系的关键算法的讨论。

本书可供化学工程科研、设计人员以及环保、卫生、生化、医药、气象等方面的技术人员阅读，也可供大专院校有关专业师生参考。

3P80/09

序贯实验设计方法

(译文集)

化学工业部

化工科研计算机应用中心站 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京顺义燕华营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张12字数266千字印数1—2.910

1983年10月北京第1版1983年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3523定价1.25元

译 序

科学技术是生产力中最为活跃、不断发展的因素。近数十年来，科学技术日益广泛地渗透到人类活动的各个领域，人们惟有采用科学的方法来指导自己的实践，才能提高工作效率，进行创造性的劳动。

科学研究和实验是大量花费人力、物力的工作。如果说以往在传统的研究工作中，往往是通过投入更多的人力、物力，来加速研究工作的进程和提高实验的成效，那么当今一些较复杂的实验研究工作，如果继续按此办法进行，则非但花费将变得不胜负担，而更甚的是有时不可能达到预期的目的。因此，必须用更科学的方法来进行科学研究和实验，也就是通过质的改进来提高科研效率，加速科学发展。这不仅需要及时更新实验仪器和技巧、改善科研组织管理，而更重要的是要不断提高研究人员的技术素质。这对研究者如何规划实验研究的进程，提出了更高的要求 and 新的挑战。实验设计作为一门崭新的学科，向科技工作者展示了用科学的方法来进行科学实验的思想和方法。

直到现在，很多实验研究工作者还在继续沿用传统的工作方式，把注意力集中在追求数据的数量和正确性上（当然这是十分重要的）。但是，殊不知还有实验点的位置，对实验的结果起着多么重要的作用！因此，他们往往完成了成千上万次观测，却并非所有观测都能对最后结果起同等重要的作用。相反，相同的任务，只要对实验点规划得当，实际上

仅需通过为数不多的关键性实验观测，就能顺利地完成了。尤其是在模型化的研究工作中，以上问题更为突出。例如，非均相催化反应是化工类型生产过程中的重要反应类型，建立反应动力学模型又是正确设计反应器、改进和研制催化剂等不可缺少的工作之一。但是这一工作往往需要花费大量劳动，有时甚至被认为得不偿失。这种状况急需加以改变。序贯实验设计是解决这类问题的有效途径之一，它是模型化工作中的新动向，在文献中提出以后，引起了模型化工作者的广泛兴趣，并迅速用于实际工作中，取得了显著的效果。

我们于1978年以后开展了该方法的研究，获得了成效。为了及时向广大科技工作者介绍这一新技术，特选编了本译文集。

本译文集共分四部分内容。

第一部分是对序贯实验设计方法的全面介绍。第一篇为综述性文章，详细讨论了在建立非均相催化反应模型的工作中，应该如何把握住实验测定的质量，同时提出实验点位置的问题，指出不良的实验设计，不可能用精湛的实验技巧或高级的数据处理方式加以弥补，唯有采用正确的实验设计方法才能解决。序贯实验设计方法是当前新开发的行之有效的途径，包括最佳序贯判别和最佳序贯估算两方面内容。接着几篇文章都从不同实践角度提出问题，说明为建立模型所进行的实验的有效性，除了有正确一致的测定来加以保证外，十分重要的是实验点的位置；用实例说明了不良的实验设计会给出模糊的判别、低劣的置信度，甚至相互矛盾或错误的结果，这时数据量再大，精度再高，也是无济于事的。通过各方面的对比指出序贯实验设计方法的效果，全面地介绍了序贯实验设计方法的整个过程。还指出利用本方法对已

经完成的实验数据进行处理，可以充分揭示这些实验结果中的规律性，也有其实际意义。

第二、三两部分分别对序贯判别和序贯估算过程作了深入的阐述。对有关的导出基础，基本原理，尤其是序贯实验设计的关键——设计准则作进一步分析，对如何正确使用于各种不同的实际情况进行了讨论，以帮助读者完成合适的选择和根据本身任务的特点正确设计实验。

第四部分是对关键算法的讨论，为了避免与其它文献资料重复，这里对一般算法的内容从略，而仅涉及有特殊关系的少数算法。

全书译文共20篇，其中大部分都是70年代以后的文献，材料较新。编译中尽量考虑内容的系统性，以便于读者理解和实际应用本方法。

序贯实验设计方法的应用范围十分广泛，不仅对化工类型的实验设计，而且对环保卫生、生化、医药、气象等其它领域也是有效的。在编译过程中，有些译文的部分内容考虑其实际意义不大，或重复过多，作了某些删节，在译文中就不一一注明了。限于编译者水平，虽然作了很大努力，但谬误之处在所难免，欢迎批评指正。

本译文集第一至十五篇和十八至二十篇为黄自兴同志译出，第十六、十七篇系刘德明同志译出。全文由吴锡军同志校订，并由宋锡琴同志进行了整理和加工。

译者

1981年6月

于南京化学工业公司

目 录

译序	
一、非均相催化反应模型的判别和参数估算	1
二、甲醇合成反应动力学模型的分析	45
三、使用模型拟合和判别算法的经验	76
四、设计BOD实验中的有关问题	99
五、统计的实验设计：BOD实验的设计	113
六、用统计法设计中间装置和 实验室实验（I）	129
七、用统计法设计中间装置和 实验室实验（II）	145
八、在反应网络研究中采用统计多响应 实验设计法	160
九、建立化学工程动力学模型的技术	175
十、序贯判别法在正丁烯脱氢动力学研究中的 应用	200
十一、对Box-Hill模型判别法明显失误的 分析	211
十二、二元汽-液平衡实验的分析与 设计（I）：参数估算和一致性检验	225
十三、二元汽-液平衡实验的分析与 设计（II）：实验的设计	245
十四、根据联合置信域的形状精确估算参数的	

一、非均相催化反应模型的判别 和参数估算

G. F. Froment

范 围

化学工业中，大吨位产品的生产很重要的一部分是以气-固相催化反应为基础的。关于这类反应的动力学研究，是更精确地进行反应器设计和深入了解催化现象的基础。这就说明了为什么催化动力学始终是化学工程的重要领域之一，以及为什么在开发新催化剂和改进老催化剂时，始终需要进行动力学研究的原因。

在动力学研究中，虽然物理化学知识和某些关于模型型式的假设已限定了可能的模型型式，但是对速率方程(模型)的确切型式事先并不知道。当然，对于速率系数和吸附系数的值(亦即模型参数的值)同样是不知道的。

因此，动力学研究主要包括两部分：模型判别和参数估算。显然，两者均以实验数据为基础。由于获得精确的实验数据最为重要，因此，本文第一部分将简要地介绍实验反应器。在第二部分中对动力学分析方法(微分法和积分法)加以说明。然后，对参数估算进行详细讨论。最后，再对设计

最佳实验的最新方法加以评论和说明。

结论及其意义

在动力学实验中，为了测量真正的化学反应速率，必须采取许多措施（其中有些也许是相互矛盾的）。如果测量被物理现象所歪曲，动力学分析就会变得过于麻烦和包括过多的参数，以致不能得到可靠的结果。

速率方程应建立在对过程真正物理化学性质研究的基础之上，而不是纯经验的拟合。

本文对动力学分析的方法予以说明，强调指出，参数估算应与广泛的统计检验同时进行。在动力学分析中，为了能用线性回归法估算参数，往往要对方程进行重排，但是，这样做实际上是违反统计分析的某些前提的。实例表明，当数据准确时对估算无甚影响。但目前尚不清楚，当数据不太精确时偏差究竟有多大，以及是否会使模型判别得出错误的结论。从另一方面来说，随着计算机应用的日益广泛，将估算化为线性问题的做法已愈来愈没有必要了。

可以预期，将现代化方法应用于非线性代数方程和微分方程的参数估算能使动力学分析取得重大进展，对于复杂反应的分析（这种分析目前非常落后，常被不必要地简化）和催化剂失活动力学的分析来说尤其是这样。当实验因对不同变量的效应认识不足和设计得不好时，即使实验数据再准确，也无法保证进行成功的动力学分析。

最近提倡的设计（旨在最佳判别和最佳参数估算的）实验的序贯法能节省大量实验，大大提高模型的适用性和估算的精确度。这类方法对于实验次数有限的中间试验来说，应该尤其重要。此外，序贯法还揭示出在可操作区边缘进行实

验的重要性，从而对实验者提出了另一个要求。

1. 实验反应器

只有一个流体相的非均相催化反应的动力学实验，一般在单程操作的流动反应器（通常为管式）中进行。为了尽量简化说明，将流动看成是完全有序的，并具有均匀的速度（活塞流）。这就要求速度足够高，反应管与催化剂颗粒的直径之比至少为10，以免沿壁产生过多的沟流（因管壁处的孔隙率比床层中心高）。但是，为了避免出现径向的温度和浓度梯度，而使数据分析复杂化，管径又不宜过大。当反应热效应大时，采用较小的管径一粒径比来避免径向梯度，也许比设法完全排除沟流效应更为重要。Kondelik和Boyarinov(1966)考虑了单流体相固定床反应器分析中的这两种效应，并且证实了这一点。

同样，应避免出现轴向亦即流动方向上的温度梯度。虽然计算机已能在某种程度上处理非等温条件，但是只有在等温数据的基础上来确定速率方程的函数型式才是方便的。然而，对于热效应大的那些反应，要达到等温条件是不容易的。应注意使外壁的热阻极小（例如，对于强放热反应，可使用熔盐来降低外壁的热阻）。但这种效果仍是有限的，因为这时控制因素已变为内壁的热阻，而这种热阻是不能随意减小的，它实际上受过程条件的限制。如还不能达到等温，则只能稀释催化床了。但过度的稀释同样须加避免，应该使所有流体的流线都碰到相同数目的催化剂颗粒。

活塞流管式反应器一般用积分法亦即在转化率为较大时进行操作。上述操作条件可通过选择适当的催化剂量 W （公斤）来达到，此量相对于入口处基准组分A的流速 F_{A0} （公

斤分子/小时)而言应是相当大的。改变比值 $\frac{W}{F_{AO}}$, 可使转化率 x 在很大的范围内变化。从这类反应器中基准组分 A 的连续性方程:

$$F_{AO}dx = r_A dW$$

可以看出, 为了求得反应速率, 必须将转化率对相同温度下的 $\frac{W}{F_{AO}}$ 数据进行微分。对于整个反应器而言:

$$\frac{W}{F_{AO}} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{r_A} \quad (1)$$

活塞流反应器同样可用微分法操作。在这种情况下, 催化剂用量较少, 因此转化率是有限的, 这时 A 的浓度几乎不变。于是, A 的连续性方程便变为:

$$F_{AO}\Delta x = r_A W \quad (2)$$

r_A 可直接从转化率的测量值得到。当然, 在这种情况下需要采用非常精确的分析方法。此外, 转化率小到什么程度才能满足要求, 始终是需要讨论的一个问题。在动力学研究中, 为了能用微分法或无梯度法进行操作, 而又不消耗过多的反应物, 反应气体有时要循环使用。这种循环有时也可在内部进行, 如图 1a 所示 (Taibl, 1969)。很清楚, 在这种情况下, 整个催化床的反应物浓度均能达到均匀, 相当于全混时的条件, 速率同样可由 (2) 式求得。

图 1b 示出使流体达到完全混合的另一种方法。在该反应器中, 催化剂是装在筐内的, 筐可在容器内旋转。当必须在高温和高压下操作时 (石油化工和石油精炼过程经常要求

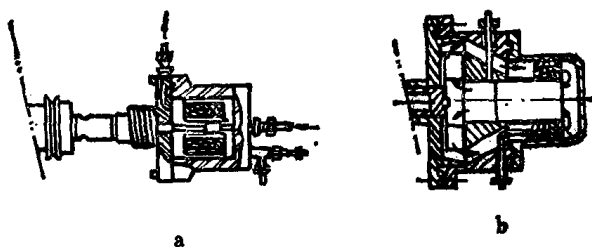


图 1 用于动力学研究的循环反应器和
旋转筐反应器

这样), 对循环反应器或旋转筐反应器的机械性能都有严格的要求。当温度为 400°C 以上时, 轴承将不可避免地出现问题。Bennett(1972) 和 Berty(1973) 对已被证明为可靠的几类无梯度反应器作了介绍和比较。

最近, Weekman(1974) 全面地讨论了动力学研究中所使用的几类反应器的相对优缺点。传递现象对反应会产生严重的干扰, 应特别注意在动力学研究中尽可能地排除其干扰 (Carberry 1964, 1969)。

流体和固体间的传递阻力可通过充分湍动来消除。对于管式反应器, 就要求有足够高的流速, 但这在实验装置中是不那么容易实现的, 因为为了避免消耗过多的反应物或做到等温操作, 往往限制催化剂的重量。对于旋转筐反应器, 必须具有高的旋转速度。

颗粒内部的传递阻力同样会歪曲真正的反应速率。在存在这种效应的情况下, 要确定反应本身的动力学方程是一项困难的工作。实际上, 只要将催化剂颗粒压碎, 便可使内部的传递阻力减小。如果工业反应器采用的催化剂, 其内部阻

力是明显的，则实验室中应对几种粒径的催化剂进行测定，但对孔径分布呈双峰的催化剂，这样做可能还不能解决问题。

Mears(1971) 已定量地对如何消除催化反应器中上述各种传热和传质阻力，以及对具有两个流体相的固定床反应器进行评论。最后，在动力学研究中不应忽视催化剂因烧结、中毒或积炭而渐渐失活的情况。如果失活不可避免，且与基本的工业操作有关，则对于这种现象需特别注意，并应作为动力学研究的一部分，定量地加以说明。后面将对这项工作进行较详细的讨论。

2. 动力学分析

可用如下两种方法对实验数据进行动力学分析：(1)微分法，它以速率为基础；(2)积分法，它以转化率对 $\frac{W}{F_{AO}}$ 的

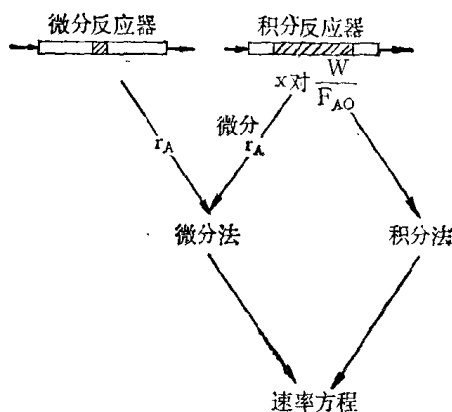


图 2 微分和积分动力学分析法以及微分和积分反应器之间的相互关系

数据和方程(1)为基础。只要对转化率— $\frac{W}{F_{AO}}$ 曲线微分求得速率,就可用微分法对积分反应器中得到的结果进行分析,见图2 (Froment, 1970)。下面将对这两种方法加以讨论和说明。但首先应指出,在推导速率方程时,要遵循Langmuir-Hinshelwood或Hougen-Watson通式。对于所谓合适的建立模型的方法就不在这里进行了。建立的模型应尽可能地说明物理化学现象,而又不偏到纯经验的拟合中去。只有这样,才有可能避免大量不必要的计算,得到通用的关系式,并向较好地了解催化剂方面取得进展。

2.1. 单 一 反 应

2.1.1 微分动力学分析法

应用微分法进行动力学分析的一个典型实例是Hougen和Watson(1947)对异辛烷加氢反应的研究。他们考虑了所有可能的机理和速率控制步骤,导出18个可能的速率方程,分别用它们来拟合实验数据。判别时,以动力学参数和吸附参数必须为正值为前提。据此,可从18个可能的模型中剔除16个。然后,根据拟合的情况,在第17个和第18个模型之间加以选择。多年后,有人对他们的方法提出了批评,指出这种方法缺少统计检验,而且从统计角度来看不严格 (Chou, 1958)。

由于Franckaer和Froment(1964)对乙醇脱氢反应的研究是大家熟悉的一个例子,因此用他们的实验数据来说明微分法。他们在一个管式积分反应器中进行了约300次实验。在大多数实验中,进料是由含13.5%克分子水的二元共沸乙醇—水组成的,这种进料被称为纯进料。而有些实验则用

所谓混合进料进行，内含乙醇、水和反应产物乙醛。下面我们将会明白这样做的理由。转化率 $-\frac{W}{F_{AO}}$ 图是在1、3、4、7、10个大气压、温度为225~285℃，并采用两种进料的条件下绘出的。用Newton插值公式对这些数据进行数值微分来得到速率。不存在明显的副反应。这里考虑三个可能的速率方程：

$$r_A = \frac{k_A(p_A - p_R p_S / K)}{1 + \frac{K_A}{K} p_R p_S + K_R p_R + K_S p_S + K_W p_W} \quad (3)$$

$$r_A = \frac{k K_A (p_A - p_R p_S / K)}{(1 + K_A p_A + K_R p_R + K_S p_S + K_W p_W)^2} \quad (4)$$

$$r_A = \frac{k_R K K_R \left(\frac{p_A}{p_S} - \frac{p_R}{K} \right)}{1 + K_A p_A + K K_R \frac{p_A}{p_S} + K_S p_S + K_W p_W} \quad (5)$$

其中角标A代表乙醇，R代表乙醛，S代表氢，W代表水。

方程(3)是假定A非离解吸附，逆反应为二级，正反应为一级，并且A的吸附为速率控制步骤的情况下导出的动力学方程。方程(4)是假定双位上的表面反应为速率控制步骤时导出的动力学方程。假定单位上的表面反应为速率控制步骤，则导出的动力学方程中分母不要乘方。方程(5)是解吸决定整个过程反应速率时的动力学方程。注意：在这些方程中都考虑到水可能被吸附。

竞争模型间的判别，可以参数必须为正值和拟合的程度为基础，并辅以统计检验。此外，对于微分法，Yang和

Hougen(1950) 提出了一个判别的有力工具, 即总压对初始速率的依赖关系。现在这仅是所谓内蕴参数法之一 (Kittrell, 1970)。例如, 当纯 A 送进一个积分反应器时, 在进口处观测初始速率, 此处 $p_R = p_S = 0$ 。于是, 方程 (3)、(4)、(5) 便简化为:

$$r_{AO} = k_A p_{AO} \quad (6)$$

$$r_{AO} = \frac{k K_A p_{AO}}{(1 + K_A p_{AO})^2} \quad (7)$$

$$r_{AO} = k_R \quad (8)$$

显然, 只要检查一下上述关系式, 就可发现哪一步是速率控制步骤, 亦即哪个模型是与实验观测相符的模型。由图 3 可见, 对于 Franckaerts 和 Froment 的数据, 模型 (7) 必须保留。更严格的检验应对 (7) 进行重排:

$$\sqrt{\frac{p_{AO}}{r_{AO}}} = \frac{1}{\sqrt{k K_A}} + \frac{K_A}{\sqrt{k K_A}} p_{AO} \quad (9)$$

于是, 可得到图 4 中的直线。尽管我们除了用初始条件下的数据外, 还应使用全部实验数据来进行检查, 但是到此阶段判别已经完成。现在, 可开始最后的估算了。

很明显, 由图 4 中直线的截距和斜率可求出 k 和 K_A , 但最好使用回归法。鉴于方程 (9) 中 $\sqrt{\frac{p_{AO}}{r_{AO}}}$ 对 $\frac{1}{\sqrt{k K_A}}$ 和 $\frac{K_A}{\sqrt{k K_A}}$ 呈线性, 因而可通过线性回归来求 k 和 K_A 。在进行回归的同时, 应对参数以及方程与实验数据拟合的情况作统计检验。其它的参数 K_R 、 K_S 和 K_W , 可由进料中除 A 外还包含 R、S 或 W 的情况下所得到的初始速率数据来确定, 也可

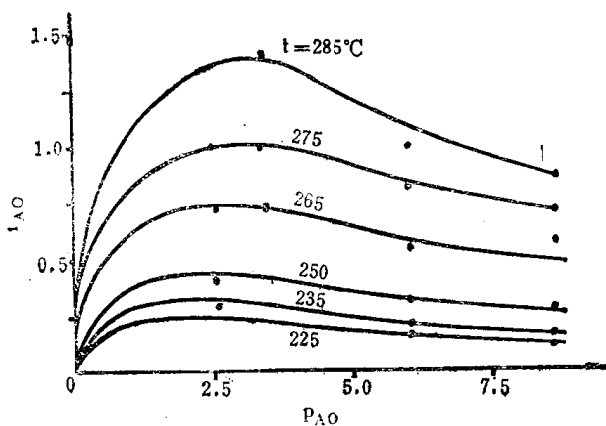


图 3 初始速率数据 (乙醇脱氢反应)

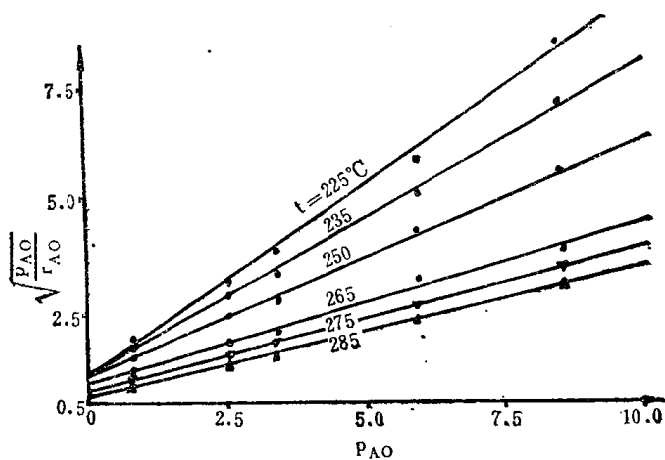


图 4 经重排后的初始速率数据 (乙醇脱氢反应)

直接由全部 $\frac{W}{F_{AO}}$ 上的数据和完整的方程 (4) 来确定。为了用简单的方法确定全部参数, 对 (4) 象 (7) 那样重排, 得:

$$\zeta = a + bp_A + cp_R + dp_S + ep_W \quad (10)$$

其中

$$\zeta = \sqrt{\frac{p_A - \frac{p_R p_S}{K}}{r_A}}; \quad a = \frac{1}{\sqrt{kK_A}}; \quad b = \frac{K_A}{\sqrt{kK_A}};$$

$$c = \frac{K_R}{\sqrt{kK_A}}; \quad d = \frac{K_S}{\sqrt{kK_A}}; \quad e = \frac{K_W}{\sqrt{kK_A}};$$

将(4)写成对 a 、 b 、 c 、 d 和 e 呈线性的形式, 再通过线性回归对它们进行估算, 从而算出参数 k 、 K_A 、 K_R ……, 当 ζ 的误差服从正态分布 ($\mu=0$ 和 $\sigma^2=\text{常数}$) 时, 可得到 a 、 b 、 c 、 d 和 e 的精确置信区间, 并可对回归系数的显著性进行检验 (例如 t 检验), 以及通过 F 检验来检验回归本身是否适合。当 ζ 的方差不是常数时, 回归应以加权的最小二乘方准则为基础。Franckaerts 和 Froment 发现 K_W 是不显著的和小的, 因此可从方程中去掉而不会影响其余参数的值。如果实验限于使用纯进料 (只包括反应组分 A), 则由化学计量关系必然得到 $p_R=p_S$, 这样, 正规方程组包括了两个完全相同的方程, 而没有解, 这个问题容易被疏忽, 应加以注意。显然, 在求 K_R 和 K_S 时, 都要使用 $p_R \neq p_S$ (亦即混合进料中包含数量不等的 A 和 R (或 S), 或者包含数量不等的 A 、 R 和 S) 的情况下所得之实验结果。表 1 示出 Franckaerts 和 Froment (1964) 实验程序结构图以及各组数据在动力学分析中的用途。

将(7)重排成(9)或将(4)重排成(10), 然后用重排后的形式估算参数, 这在统计上是不严格的。实际上, 在线性回归时求极小是实验的和计算的 ζ 值之间的残差方和。在计算置信区间时, 要求误差服从正态分布 ($\mu=0$ 和