

高等学校教学参考书

化学反应工程学基础 数学模拟法

李启兴 唐玉华 编
程光钺 谭立业

人民教育出版社

0018

高等学校教学参考书

化学反应工程学基础
数 学 模 拟 法

李启兴 唐玉华 编
程光钺 谭立业

人民教育出版社

高等学校教学参考书
化学反应工程学基础
数学模拟法

李启兴 唐玉华 编
程光铎 谭立业

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 13.75 字数 310,000
1981 年 11 月第 1 版 1982 年 11 月第 1 次印刷
印数 00,001—8,300
书号 13012·0694 定价 1.25 元

序 言

1977年在武汉召开的“综合大学及师范院校化学类教材会议”上,考虑到新编写的“化学工程基础”教材中增加了化学反应工程学的基本内容,为了适应教学上的需要,确定由我们编写一本反映这一新学科的有关基础知识的教学参考书。

化学反应工程是一门基于化学反应、传递过程和高度数学化的新学科,由于所涉及的面广而问题又复杂,因而化学工程中的传统研究方法——“经验归纳法”已不能准确地反映化学反应工程的基本规律,随着学科的不断发 展,代之而起的研究方法是六十年代发展起来的数学模拟法。当前,数学模拟法已成为近代化学工程研究中的一种重要方法。因此本书主要对这种方法的有关基本知识加以介绍。

全书的内容包括:数学模拟法概述,实验数据的测定方法及实验设计,化学反应工程中的各种数学模型(包括动力学模型、传递过程模型)和化学反应工程的放大,以及化学反应装置及化工系统的最佳化简介。在数学模拟法中最关键的一步是数学模型的建立,考虑到进行该项工作需要许多有关的数学知识,所以,在最后一章中对建立模型所用的数学方法作了介绍。

正是基于以上的目的要求和考虑,我们不顾自己学识的浅薄,写出了本书的初稿。初稿完成后,特请浙江大学陈甘棠教授审阅,提出了不少宝贵的意见,根据审阅意见,编者作了认真的修改。在此,特向陈甘棠教授表示感谢。

修改后的稿本又曾于1979年底在四川大学召开的“综合大学及师范院校化学反应工程讨论会”上作为资料较系统地使用。与会同志提了建议。会后,又承北京大学、吉林大学、南开大学、复旦大学、中山大学、武汉大学、南京大学、西北大学、山东大学、湘潭大学、兰州大学、新疆大学、北京师范大学、吉林师范大学、福建师范大学、河北师范大学、上海师范大学、甘肃师范大学、上海师范学院、西南师范学院、华南师范学院、江西师范学院、四川师范学院、青岛海洋学院等校与会教师审议,提了很多宝贵意见,特此致谢。

本书第一章由唐玉华编写,第二章原为郝孝庄编写,郝孝庄同志已准备了部分材料,后因故改由程光钺、李启兴、唐玉华合编,第三章由李启兴编写,第四章由谭立业编写,第五章由程光钺编写。全稿由李启兴、唐玉华负责整理。

由于编者水平有限,书中的缺点、错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

1981年10月

目 录

第一章 总论1	
§ 1-1 化学反应工程学概述.....1	
一、化学反应工程学的发展概况.....1	
二、化学反应工程学的基本任务和研究方法.....3	
§ 1-2 数学模拟法简介.....4	
一、概述.....4	
二、数学模拟过程的步骤.....6	
三、数学模型的建立.....7	
1. 数学模型的种类.....7	
2. 建立数学模型的步骤.....9	
四、数学模拟法的优越性.....11	
五、数学模拟法的手段.....12	
第二章 建立模型的实验方法15	
§ 2-1 引言.....15	
§ 2-2 动力学数据的测定.....15	
一、动力学实验的安排.....16	
二、动力学研究方法的选择.....17	
1. 间歇物系反应动力学研究方法 (即静态法).....17	
2. 流动物系反应动力学研究方法.....18	
三、实验室动力学研究用的反应器.....23	
1. 固定床积分和微分反应器.....23	
2. 无梯度催化反应器.....24	
3. 脉冲式微型催化反应器.....28	
4. 原颗粒扩散反应器.....29	
四、气液相反应的反应速度的实验测定与动力学区域 的判别.....32	
§ 2-3 有效扩散系数的测定.....34	
§ 2-4 固定床中有效导热系数 λ_0 的测定.....35	
一、固定床内传热过程分析.....35	
二、实验装置.....37	
§ 2-5 实验设计简介.....38	
第三章 化学反应工程学的数学模型43	
§ 3-1 化学反应动力学的数学模型.....43	
一、化学反应动力学的研究范围.....44	
二、反应速度和反应速度式.....44	
1. 反应速度的定义及其表达式.....44	
2. 反应级数.....47	
3. 反应速度常数.....48	
三、动力学模型的表达式.....49	
1. 等温、定容的均相过程.....51	
2. 变容和变温的均相过程.....51	
3. 界面反应的速度式——非均相催化反应的动 力学方程式.....59	
§ 3-2 传递过程的模型.....63	
一、流动与连续反应器.....63	
1. 流动型式.....63	
2. 连续流动过程的停留时间分布.....66	
3. 流动模型.....69	
4. 非理想流动模型.....71	
5. 流体的混合状况.....82	
二、非均相固定床中的传递模型.....86	
1. 非均相催化反应动力学方程式.....86	
2. 催化剂粒内的传递过程.....87	
3. 外扩散过程的速度方程式.....89	
4. 非均相固定床中的流体流动.....89	
5. 非均相固定床中的传热.....91	
6. 非均相固定床中的传质.....96	
三、流化床的传递模型.....97	
1. 临界流化速度的确定.....97	
2. 最大流化速度及流化床操作速度的确定.....99	
3. 流化床的传热.....100	
4. 流化床中各部分的动态.....102	
§ 3-3 化学反应工程中的放大.....107	
一、非均相固定床催化反应器的数学模型.....109	
1. 原颗粒问题.....109	
2. 填充床催化反应器.....110	
3. 反应器热稳定性的分析.....116	
二、流化床反应器的数学模型和放大.....122	
1. 流化床反应器的数学模型.....122	
2. 两相模型.....122	
3. 鼓泡床模型.....124	
4. 其它模型.....125	
5. 流化床反应器的开发与放大.....125	
第四章 化学反应装置最佳化和化工系统	

工程简介	130	3. t 分布	163
§ 4-1 引言	130	4. F 分布	164
§ 4-2 化学反应装置的最佳化	130	三、参数估计	165
一、概述	130	1. 母体与子样	165
二、反应条件的最佳化	132	2. 子样的均值与方差	165
1. 最佳反应温度	132	3. 点估计	166
2. 最佳反应压强	134	4. 区间估计	169
3. 最佳反应物组成	135	四、统计假设检验	171
三、反应装置的最佳化模型	138	§ 5-2 数据的预处理	173
1. 可逆放热反应器的最佳化	138	一、数据分布的统计分析	173
2. 复杂反应过程的最佳化	139	二、因子显著性检验	176
3. 反应装置的最佳化模型	140	三、插值	180
4. 应用实例	141	§ 5-3 模型函数的选择	182
§ 4-3 化工系统工程学简介	146	一、化直法	183
一、概述	146	二、典型函数对比法	184
二、化工系统数学模型的建立	147	三、比较算法	185
三、化工系统的最佳化	150	§ 5-4 模型的参数估计	188
四、化工系统的动态特性及最佳化控制	152	一、一元线性模型	188
第五章 建立模型的数学方法	155	二、多元线性模型	193
§ 5-1 数理统计的准备知识	155	三、非线性模型	197
一、随机变量及其描述	155	1. 变换为线性函数的参数估计	197
1. 分布函数与密度函数	155	2. 不变换为线性函数的参数估计	201
2. 数学期望与方差	157	§ 5-5 模型的鉴别与筛选	204
二、几种重要分布	159	一、诊断参数法	204
1. 正态分布	159	二、相关系数法	205
2. χ^2 分布	162	三、方差分析法	208

第一章 总 论

§ 1-1 化学反应工程学概述

一、化学反应工程学的发展概况

化学工业区别于其它工业的主要特征就是在其生产过程中不仅要处理物理变化,而且要处理化学变化。各种各样的原料经过物理处理过程,在各种各样的条件下进行化学变化的结果,生产出各种各样的产物来,再经过物理处理过程从中提出人们需要的目的产物。

在当代,化学作为一门研究分子之间、分子内部运动规律的学科愈来愈趋向于微观发展,但是,化学应用到生产实践中,则不可避免地涉及到宏观规模的问题^[1]。自第二次世界大战以后,世界进入了一个新的发展时期,对各项化学产品在品种、数量和质量上都提出了愈来愈高的要求。化学工业出现了一些新的特点:一个特点是随着石油化学工业的迅速发展,出现了大量新的、复杂的化学反应(其中发展特别快的是催化反应);另一个特点是为了降低生产成本,提高劳动生产率,化工生产日趋综合化、最佳化、自动化,其生产规模也逐渐加大。由于这些特点,大大地推动了包括基础研究在内的各项工作,促进了化学工程的理论研究向前发展。

在长期的生产实践中,人们发现,同一个“一级反应”,在实验室条件下,可以得到86.5%的转化率,但在完全相同的温度、压力、反应时间的条件下,在生产规模的连续搅拌釜里只能得到67%的转化率,而在使用两个串联的搅拌釜时,在完全相同的条件下,则可以得到75%转化率。可见,同一个化学反应,即使反应条件完全相同,由于反应器的规模不同,或是反应器的类型不同,反应的结果很不相同。这是什么原因造成的呢?这主要的是在生产规模条件下进行的化学反应过程其影响因素是错综复杂的,它不仅受一般化学热力学、动力学因素的制约,而且,种种的物理过程如流体的流动与混合的情况、传热的情况、扩散传质的情况等将大大地影响到反应的结果。因而,在实际过程中,必须把化学反应和这些因素统一起来加以研究和处理,这就是研究生产规模下的化学反应过程的新学科——化学反应工程学的基本出发点。

化学反应工程学的概念是在近二十年来逐渐形成的,但论其起源,却应追溯到本世纪三十年代。

二十~三十年代,当石油化学工业刚兴起时,提出了“单元操作”、“单元过程”等概念(若干个化工单元操作和化工单元过程组成的生产流程称为化工生产过程)。单元操作如流体的输送、蒸馏、干燥等,专管物理工序。“单元过程”如磺化、水解、加氢等则专管化学反应工序,二者各自分头发展。但随着实践,人们的认识逐渐深化,1937年丹克勒(Damköhler)提出了流动因素和边界层现象对化学反应的影响,一般都认为这是化学动力学发展到“工程技术”阶段的标志。自此以后,对于反应器内化学因素和物理因素相互作用的研究日益增长。

四十年代,进行了三个重要的过程开发研究工作:(1)流化床催化裂化过程;(2)丁苯橡胶

的乳液聚合;(3)曼哈顿计划(原子弹计划)。其中,特别是曼哈顿计划中的气体扩散法提炼浓缩铀工厂的放大设计成功,给予当时化学工程界以极大推动。此后,在四十年代后期,纷纷注意研究单元操作理论,并对单元设备的操作性能赋予越来越复杂的数学表达式;所以,化工应用数学的研究亦相当普遍。在这段时间,还发表了不少专著。1947年,霍根(Hougen)和瓦特逊(Watson),出版了关于反应动力学的书,同年,在弗兰克-卡明涅茨基(Франк-Каменецкий)所著的“化学动力学中的扩散和传热”一书中,就流动、扩散和热现象对化学反应的影响作了重要的论述。所有这些,都对化学反应工程学的产生奠定了基础。

五十年代中,在长期的实践中人们认识到大多数的“单元操作”所遵循的基本规律有共同之处,它们都属于广义的“速率过程”,因此归纳为动量传递、质量传递和热量传递,在我国称之为“三传”。而“单元过程”,长期以来则力图从经典的化学动力学和实验经验中寻求化学反应与反应装置之间的相互关系。但是,人们在长期的实践中发现,化学反应在实践中应用的问题仅仅在化学热力学、动力学中找不到完整的答案,因为这种实践都有宏观的特征,脱离不了一个“规模”的问题。任何一个化学反应在工业实践中不可避免地伴随着“三传”,因此,要解决这些问题,必须将化学反应与“三传”同时合并起来考虑和分析。另外,在五十年代,又提出了一些重要的基本概念,如关于“返混”的概念、关于“反应器稳定性”的概念、关于“微观混合”的概念、关于伴有反应的传质过程的概念等等,这些概念指明了进一步研究的方向,推动了反应工程学的发展。这时期,对化学反应本身的研究,尤其重要的是对化学反应动力学的研究和传递过程方面的研究已积累了一定的经验和理论,再加上从五十年代起,高速电子计算机投入使用,解决了许多过去人们不能解决的繁重的工程计算问题,这也就有了把化学反应规律与工业装置中的传递过程的规律综合起来进行解析和处理的可能。于是,在五十年代末,根据不同化学反应的特性,结合不同型式反应装置的性能进行解析和处理,系统地加以归纳,就形成了一门新的学科——化学反应工程学。

1957年在荷兰首都举行的第一次欧洲化学反应工程会议上,正式提出了“化学反应工程学”的概念。1960年召开了第二次欧洲化学反应工程会,从那以后,欧洲化学反应工程学术讨论会每四年举行一次。1970年第一次国际化学反应工程讨论会在美国首都华盛顿举行,以后每两年举行一次。在这些会议上,报告和发表了许多有价值的论文;讨论了化学反应工程学这个重要的学科分支的作用、地位和发展方向;正确评价了这门学科在化学工业生产中的重要性,从而有力地推动了这门学科的迅速发展。

近二十多年来,化学反应工程这门新学科的发展非常注目,它为许多问题提供了解释、方法和理论,这些理论和方法在实践中又得到了进一步的完善和发展,成为指导生产实践的有力工具。目前,化学反应工程学已渗入不同的生产领域,例如,催化反应工程应用于石油化工;聚合反应工程应用于高分子化工;高温反应工程应用于冶炼工业;生物化学(反应)工程应用于生命科学中研究肾的生物功能、设计人工肾,以及在能源问题和环境工程中,都各有特色,并具有广阔的前景。

化学反应工程学既具有高度综合性,又具有广泛的基础性。它是在其它科学发展的基础上发展起来的,而它的发展又为其它领域提供了有参考价值的知识,促进了其它学科的发展。与

它邻接或成其基础的主要学科和技术以及化学反应工程所联系的实践对象如图 1.1-1 所示。

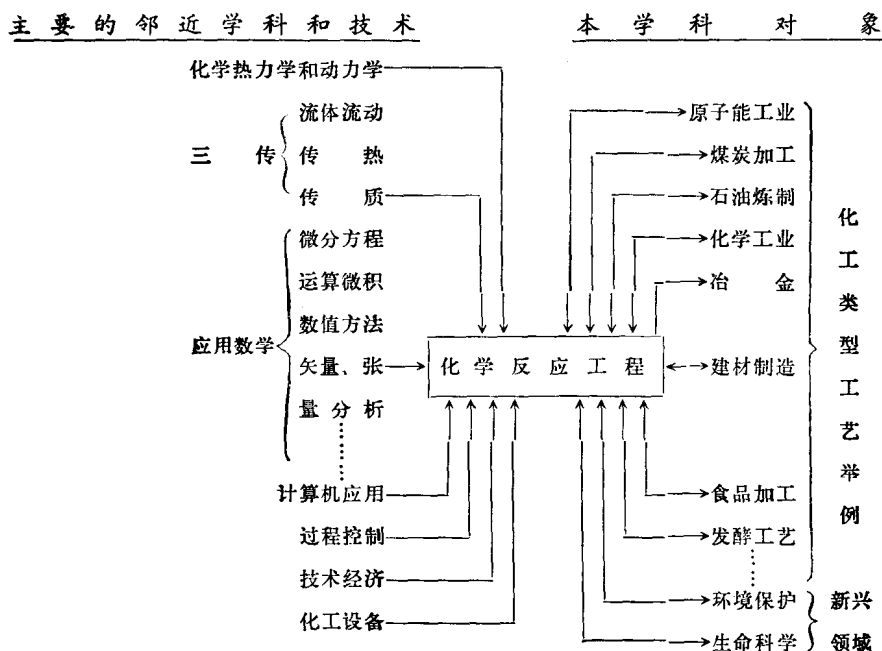


图 1.1-1 化学反应工程和其它学科和技术的关系

二、化学反应工程的基本任务和研究方法

化学反应工程学是化学工程的一个重要分支学科；它是一门实践、实验和数学分析相结合的学科；它也是把化学（化学热力学、化学动力学、催化反应）、化学工艺（反应流程、设备和条件）、传递工程（流体流动、混合、传热、传质）以及工程控制等方面的有关知识统一起来加以研究的新学科^[2]。

化学反应工程的基本任务是：

- (1) 通过深入的研究，掌握化学反应和传递过程相互作用的基本规律，从而改进和强化现有的反应技术和设备；
- (2) 开发新的技术和设备；
- (3) 指导和解决反应过程开发中的放大问题；
- (4) 实现化学反应器的最优化设计和化学反应过程的最优化控制。

早期，研究化工单元操作的传统方法是经验归纳法。经验归纳法是将实验数据用因次分析和相似方法整理而获得经验关联式。这种方法在管道内流体流动的压力降、对流给热以及没有化学反应的气-液两相间的传质等方面都得到了广泛的应用。但对于化学反应工程，由于所涉及的问题是极其复杂的，其复杂性表现在多影响因素和这些因素之间的关联作用，表现在变量的非线性关系和由于传热、传质和流动以及化学反应的复杂性所导致的各种分布（如浓度分布、温度分布、速度分布以及物料的停留时间分布）。大量的工业实践已证明：不可能在满足系统几何相

似及时间相似的同时,满足化学相似的条件^[3]。因此,化学工程学中的传统研究方法——“因次分析”和“相似方法”已不能用以反映化学反应工程的基本规律,必须有与之相适应的新的研究方法。

化学反应工程学的主要研究方法为:将所考查、分析、研究的问题,经过深入的实践和透彻的理论的研究,在对化工过程本身的规律有深刻认识的基础上,用简单明确的数学语言(即数学模型)加以描述,同时,提出需要了解的问题,通过数学公式解(用数学方法或应用电子计算机)获取定量的答案。这种方法发展到六十年代即为广泛使用的数学模拟法。这种方法起源于反应工程领域,反过来它的研究和进展又推动了化学反应工程学学科的研究,使之成为近代化学工程研究中的一种重要方法。有关这种方法的内容,将在本书各章中详细加以介绍。

§ 1-2 数学模拟法简介

一、概 述

任何一种化工产品从实验室研究的成果放大到工业规模的生产,大都要经历三个阶段:探索性实验阶段(基础研究阶段);中间试验研究阶段(开发领域或应用研究阶段);工业化设计阶段(最后工业化阶段)。

(1) 探索性实验研究:一般在小型装置中进行,有时也在实验室内用金属装置做规模放大一些的试验(称为模试)。它的主要任务是,弄清化学反应体系的基本行为和性质。例如,弄清主、副反应的相互关系,微观反应动力学历程及其速率控制,……;提出和验证选定的方案和基本工艺条件;测定必要的物理数据,热力学数据和动力学数据,催化剂的比表面积和空隙率数据,气液平衡数据,……;测量传递过程的影响等。其中,测量传递过程的影响是特别重要的,因为常说的“放大效应”就是由此产生的。在反应器放大时,由于传递过程的影响,不同程度地阻抑或掩盖了真实反应过程的表现,因而在实验室中建立相应的模型装置(常温或高温),测量其中物料的流动、混合、停留时间分布、滞留量、相界面及各种内部构件对总反应速率及选择性的影响,是十分重要的。掌握了这些,就更能有把握地选定和设计较大的装置。所以,搞好动力学试验和传递过程试验是放大技术中的两项基本工作。

由于实验室中的装置小、流量少,重复试验比较容易,所以它的研究一般是既经济而又方便的。这一项工作进行得充分和深入,对工业化很有好处:中间试验的层次可以减少,甚至略去;放大倍数可以提高。为了要达到上述目的,在制定小试的方案任务时就应以工程问题的规律和方法为着眼点,先通过少数几个实验以获得初步信息,然后进行信息加工,决定下一个实验条件,使其在做少量试验的情况下就能获得较好的实验结果。

(2) 中间试验研究:中间试验是从实验室研究过渡到工业化的关键阶段。其目的一般认为是要求长期运转获得合格产品并评价工艺路线和生产流程的合理性及催化剂的优越性,还要考核设备结构强度、材质、测试、控制仪表、安全以及三废处理等方面的问题。在设计放大方面,现在又赋予中试新任务:检验实验室研究确立的初步的数学模型,提出修改意见或修正模型参数,

使之更符合反应器性能及过程的规律性。

当前,国外普遍地十分重视中间试验研究,中间试验有的被誉之为工业化的摇篮。目前,虽然由于化工理论不断取得进展及电子计算技术的飞跃发展,也有一些不经中间试验,而由小试验用数学模型法直接一步放大为工业装置的例子,但这种情况报导得并不很多。个别化工品种,如其基本化学体系,文献报导比较深入或通过小试验研究得比较彻底,有关化学反应工程学的问题也获得满意解决,那末,直接一步放大是可能的^[4]。但在大多数情况下,中间试验在工业化开发研究中仍起着决定性的作用。电子计算机的过程模拟并不能完全代替中间试验。比如说,一些未知杂质的积累和影响以及腐蚀问题非通过中间试验不可,不做必要的中间试验,常常会导致放大错误。

在数学模拟放大过程中往往也要有一个中间工厂试验阶段,它的主要作用是为模型的参数提供必要的的数据,检验和校核建立起来的数学模型。同时传递过程模型只有在中试和工业装置上经过检验才能最后建立。只有某些比较成熟的设备,经过多次实践的检验,证明模型对过程的描述已经足够准确以后,才能应用这类设备时省去中试,实现试验微型化和工厂大型化的目标。

由于科学原理的不断阐明,工业技术不断的进步,目前国外有不少公司的中间装置已采用了电子计算机,在中间试验的研究中也广泛使用过程色谱仪-电子计算机联合工作系统,使中间试验研究计划大大提前。同时,由于目的的转移和技术的进步,中间厂日趋小型化已是一种普遍动向。国外从1965年开始报导所谓“微型中间厂”(micropilot plant)^[5]。其特点为:规模小,成本低,精度高,自动化。这种微型装置的规模可以小到把它放在一张试验台上进行操作,一般设备容量仅5~5000毫升,处理量为40~5000毫升/小时。它和小型试验的区别在于:装置虽小,但能组成较完整的工艺流程;能做到长时间连续控制运转,从而起到大型中间装置的同样作用;可以提供精确的工业化设计数据;有的甚至将它直接与电子计算机相连,以实现自动化操作和数据处理,这样,其费用则大大降低,开发周期缩短。据称,一种新产品从酝酿到实现工业化,一般需要7~10年或更长时间,但采用微型装置来进行过程放大,一般可以缩短至3~5年左右。然而,任何事物总是一分为二的,此种微型中间厂由于其规模太小,也有它的缺点:某些因素如微量杂质的影响、腐蚀情况等,难以充分考察出来;由于精确度要求高,其计量和控制也较为困难等。

(3) 工业化阶段:此阶段的任务是确定工业化规模的生产消耗定额、设备尺寸、机械强度、起动投产等等问题。

从前,从小试到工业化生产一般都要经过若干次中间试验,每次中试规模比前一次放大一定的倍数,即所谓“逐级放大”。三十~五十年代,放大的方法主要是根据牛顿(Newton)的“相似理论”建立起来的“相似放大方法”和依靠经验来摸索工艺条件的“经验放大法”。这两种方法虽都具有一定的优越性,但放大的倍数都不很高,通常只能放大十几倍至几十倍,结果造成中试周期长、投资大。往往一个产品还未工业化,另一个新的产品,又研制出来了,因此,这两种方法都不是理想的放大方法。

由于化学反应工程学的深入发展和电子计算技术在石油化工中的广泛使用,六十年代发展了“数学模拟放大”技术。它是实践知识、理论研究和计算技术三方面都发展到一定阶段相互结合才出现的新生事物,被认为是目前较为满意的反应器的放大方法。

所谓“数学模拟放大”就是根据化学反应工程学的原理,通过必要的实验工作,求取化学反应体系的反应动力学数据,并结合传动、传热、传质原理,在一系列近似假定之下,对反应器内所发生的过程进行数学的描叙(一组或几组代数方程、微分方程、偏微分方程或差分方程),这就是数学模型。然后按照数学模型在电子计算机上进行数值计算或在计算机上改变模型各种参数作模拟实际装置的“数学实验”(又叫“模拟实验”)。这样,就可以求出在各种不同条件下反应装置的各种行为,从而进行工程放大和实现化工生产的最佳操作和控制。这种方法叫“数学模拟法”。对于此法用于过程开发和工程放大,已有成功的实例,特别是一些现象比较明确的设备如固定床反应器、搅拌釜式反应器等。它可以实现高倍数放大,同时,按模型进行“模拟试验”可以方便地了解各种条件下设备内部的情况,包括温度和反应物浓度的分布以及设备所表现的宏观结果,从而可以定量地寻求过程的最佳条件。因此,“数学模拟放大”是当前化学工程学中发展极快的一个领域。

“数学模拟放大”中所建立起来的数学模型,不只用于化学反应过程的放大,也应用到化学工程学中的其它领域。由于数学模型在生产放大过程中不断受到实际情况的检查和校核,它是可以很准确地描述实际的生产过程的。所以,最终可以把数学模型储存在电子计算机中,可以在电子计算机上进行广泛的“模拟试验”,以代替中间工厂试验。因而,在建厂的初期就可以根据过程的数学模型,按要求确定过程的目标函数,然后确定最佳方案。例如,从经济角度去研究这个生产,可以决定在经济上来说是最佳的方案。而在生产过程中,又可借助“模拟试验”研究操作中波动的影响,提出最适宜调节方案,找出造成生产事故的各种可能性及危害程度,确定相应的措施,从而实现生产过程的最佳化操作和最佳化控制。

二、数学模拟过程的步骤

数学模型最终是用于过程模拟,化工过程的数学模拟是二十世纪六十年代发展起来的一种新方法。应用这种方法时,首先要明确所需模拟的对象,它的范围以及要求达到的目的,然后再建立模型,在电子计算机上进行模拟计算。以图 1.2-1 所示的过程为例,如研究一个反应系统,

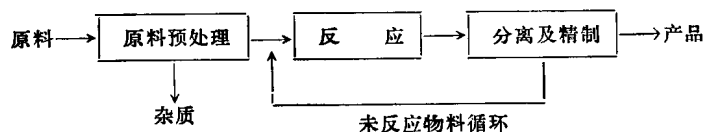


图 1.2-1

根据不同的要求,可以以反应器为目标建立模型,也可以以与反应部分有关的单元设备(其中包括换热器等)为目标而建立一个反应系统模型,也可以以反应和分离两个部分为目标建立统一的模型等等。所以,模拟的范围有的小到只是一个单元操作,大的可以是包括整个过程或系统。另外,目的不同,模型亦异。例如,对于同一个反应系统,如目的在于研究各项因素对收率的影响,

则主要牵涉到的是温度、压力、浓度、流速与容积等因素;如目的在于确定最经济的操作条件,那末模型中就需包括有关经济核算方面的表达方式才行。

数学模拟过程的步骤大致如图 1.2-2 所示:

第一步:提出问题,将问题明朗化,并抓住主要矛盾。

第二步:从有关资料和基本原理中找寻这一问题的已知规律,以奠定这一过程的理论基础。如果没有现成的理论可循,或者有好几种理论,就要做一些假定或选择。

第三步:收集计算中必须用到的有关基础数据,如平衡常数、比热、重度、粘度、……。如果这些数据不够,有时需补充试验测定。

第四步:建立数学模型。这是比较困难和关键的步骤。通过解析将次要因素忽略,并把那些在过程中变化不大的变数当成常数,用平均值代替。

第五步:选择计算方法。

第六步:编制计算程序。

第七步:在电子计算机上解算。

第八步:将计算结果整理成图或表。

第九步:用计算结果与中、小型实验在相同条件下测得的结果核对,以验证数学模型建立得正确与否。如果不符,就需要重新调整数学模型或某些原始数据,然后再计算,以至理论模型与实验结果相符合。

一个成熟的数学模型往往需要这样反复几次才能得到。有了这样的数学模型,才能根据模拟的对象和目的进行模拟试验。

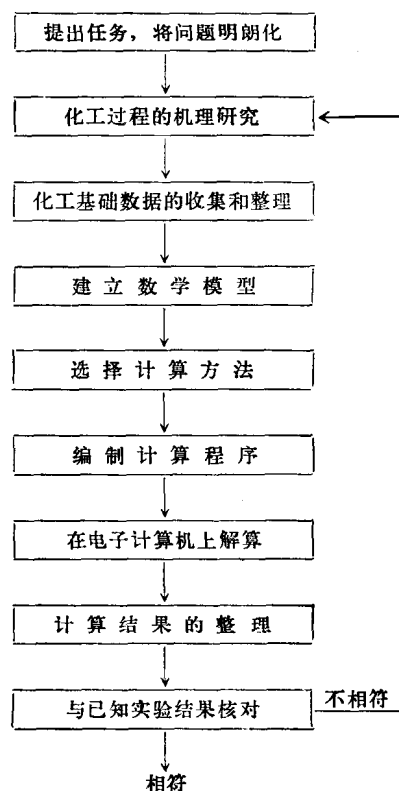


图 1.2-2 数学模拟过程的步骤

三、数学模型的建立

图 1.2-3 是将数学模型应用于过程开发的一种示意^[6]。由图可以看出,过程开发自始至终都是与数学模型紧密联系的。

数学模型的建立是数学模拟法中最复杂、最关键的一步,也是最困难的部分,是整个模拟过程的核心,有了数学模型,才有可能对过程进行数学模拟。

1. 数学模型的种类

根据模型性质和建立数学模型的方法不同,对数学模型可以作不同的分类。按模型的由来可分为:由过程机理推导而得的“机理模型”(又称为理论解析模型),由经验数据归纳而得的“经

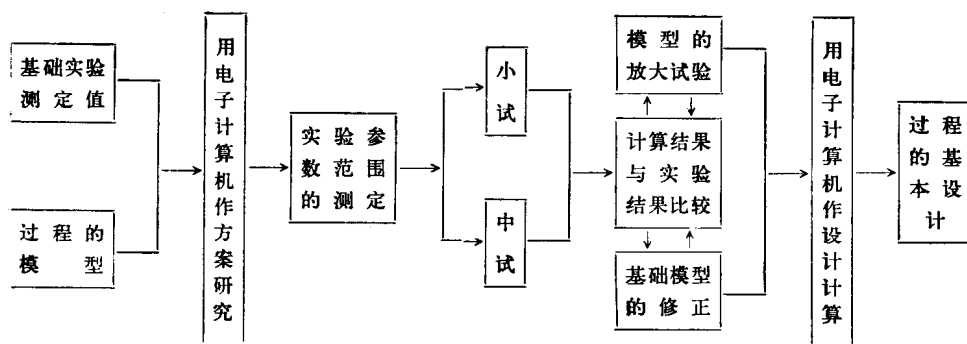


图 1.2-3 数学模型用于过程开发的示意图

验模型”和介于二者之间的“混合模型”。

“机理模型”是从分析化工过程的物理和化学本质的机理出发，利用化学工程学的基本理论建立的系统的数学描述方程式，这种数学方程式往往是相当复杂的，但具有明确的物理意义。这种模型的优点是：科学性严明，充分利用基础理论研究的成果来探索新的过程，而不必要先有真实过程装置，对于从理论上指导实际生产有重大意义。缺点是：必须对化工过程机理有较深入的分析，要求比较全面的基础数据，而这些往往是缺乏的；而且由于实际过程的影响因素太多，几何结构形状复杂，往往必须做各种简化，这也影响最后结果的准确性。

“经验模型”是一种以小型实验、中间试验或生产装置上的实测数据为基础的模型。根据测定结果，撇开过程的本质不管，直接对这些数据进行数理统计分析，得到各参变数之间的函数关系。这种模型又分为下列两种情况：一种是利用正常操作数据作统计分析。根据大量生产操作测定数据，通过回归分析可以找出自变量与因变量之间函数关系。但因为正常生产数据的工艺条件变化不大，测量也不甚准确，往往不易找出其固有的规律。另一种是试验设计法，即通过有计划地做一些因子试验，然后测定这些因子变化引起的因变量变化，通过数理统计归纳出函数关系。这种方法若利用生产装置进行，往往要影响正常生产，但可以找到较为精确一点的函数关系。

“经验模型”的优点是：不必做大量基础理论研究，得出模型较简便，因为直接从实践中来，故不必担心理论与实际的差距。缺点是：“就事论事”，“知其然而不知其所以然”，过程实质被掩盖起来，往往对较复杂的系统抓不住实质问题，使模型奏效差。同时，因必须先有实际系统才能应用这种方法，故对新的过程开发不大适用，除非先建立试验装置。

“混合模型”是通过理论分析，确定参数之间的函数关系形式，再通过正常操作或试验数据来确定此函数式中各系数的大小，也就是把机理模型法和经验模型法结合起来而得到的一种模型。

经验的模型只有在实测范围内才是有效的，因而不能外推或外推幅度不大，这种模型在放大方面的应用和在控制方面的应用都是有局限的。而理论模型可以用于外推，且应用广泛，因此，通常在条件许可的范围内，总是尽可能建立机理的模型。然后，再有目的地通过“实践”来检验和校正。

前已述及，所需模拟对象不同，模型大小不同；目标不同，模型亦异；用途不同，所需建立的模

型也不同。例如,对于用于反应器的放大的数学模型主要应包括:进行化学反应动力学的测定,建立化学过程动力学模型;对大型反应器进行流动、混合、传热、传质的研究,建立传递过程模型。化学反应是一个微观过程,其规律一般不随设备尺寸而异,因此,反应动力学数据可以在实验室内在小型装置中进行测定,对实测的动力学数据分析处理,给予恰当的数学描述,即得动力学模型。传递过程模型是要恰当地反映出流动、混合、传热、传质等对反应结果的影响。因传热、传质总是伴随着流动而产生的,所以,传递过程模型的关键又是流动模型。

2. 建立数学模型的步骤

一个完整的数学模型的工作步骤应包括:模型的建立;模型参数的估计;模型的鉴别。

(1) 模型的建立:模型建立的主要方法是推演或选择。选择是按过程性质在已有模型中选择一种或数种予以组合。理想排挤模型和理想混合模型是描述流动反应器的两种基本模型,在此基础上,又发展了扩散模型和多级模型。在化学过程中幂函数型多用于均相反应,双曲型多用于非均相催化反应。这些模型在组合时都可根据过程性质进行选择。模型的推演系根据过程的物理的和化学的规律寻求适当的数学公式。

一般而言,要建立一个数学模型,首先应确定模型的对象以及使用的目的,通过实验测定或收集可靠的实验数据。一个体系的数学模型,一般指的是表征该体系的诸参变量间的数学关系,也就是通过数学语言(给出数学方程及求解条件等)来描述这些参量间的相互关系。因此模型的建立首先应对一个体系用物理的语言加以描述,然后才用数学的语言表达,得出模型函数式。

这种描述通常有两种方法:一种方法是把实际系统所有因素全部不加取舍都考虑在内,但是,对过程之各影响因素的关系详尽地予以描绘既是不现实的,也是不必要的。之所以不现实,一方面是因为对过程还不能做到完全了解,另一方面因为数学知识和计算手段也有限。而实际过程相当复杂,特别是复杂的几何形状(如气-固催化反应器中的催化剂颗粒和搅拌反应釜的釜体、搅拌桨叶、折流板、传热面等)构成了极其复杂的而且在很多场合几乎是无法确定的边界条件。所以,要进行严格的数学处理是极为困难的。之所以不必要,是由于模型方法只求在有限意义和目的下与实际过程的等效性,并不无目的地追求普遍性。如定态模型只描述过程在定态下的特征,动力学模型只描述一定操作条件下的动力学规律。

描述的另一种方法是实际系统合理简化,对各种因素取主舍次,简化成能够进行描述,抽象为一个数学模型。只有通过简化,才能将复杂的实际过程和有限的数学手段调和起来。简化是一个重要环节。通过对过程物理实质的概括和合理的简化,首先用简明的物理图象加以描绘,然后用数学的语言表达,得出数学方程的函数关系,即模型函数。所以,只有对化工过程机理本质有较深入的研究,确切的理解,对于其内在规律性有较完善的资料,才能提得出恰如其分的简化图象。

数学模型的特征是“简化”,没有简化就不能成其为“模型”。其模型的优劣也取决于对过程简化的合理性。合理性是相对的,一个过程有几种模型,哪一种才最合理,这就要求考虑下面几条原则:

(i) 简化而不丢失真实性;

- (ii) 简化而能满足应用的要求;
- (iii) 简化而能适应当前实验条件,以便进行模型鉴别和参数估计;
- (iv) 简化而能适应现有计算机能力。

然后作出全面的判断。

(2) 模型参数的估计: 模型是指描述一个实际系统的各个参数及变量之间的数学关系, 故模型参数的估计是一个重要的问题。首先应合理地选择用以描绘模型的适当的参数, 然后进行参数估计。所谓模型参数估计, 是指在选定模型函数后, 如何根据实验数据来求取该函数中所含参数的值。一个模型可能包含若干个模型参数。这些参数除个别可以根据过程机理推导而得外, 大部分通过下面二类方法得到:

一类是用现阶段的实验技术独立进行测定, 如反应速度常数、活化能、流化床模型中气泡相与乳化相间气体的分配; 另一类则难以测定或不能独立测定, 如流化床反应器中气泡相和乳化相相间交换量, 其数值一般要通过模型计算的总结果和实验结果相比较, 反推而得。

虽然模型参数值的选取视模型的具体情况的不同可采用不同的方法, 但是, 其根本原则是一致的, 那就是选取参数值, 以使得模型的计算值与实验值最相接近。为了定量地表示这种相接近的程度, 常定义某种目标函数。目标函数一方面是参数的函数, 另一方面, 它又定量地表征模型计算值与实验值之差。因此, 参数估计问题就是寻求一组参数以使得目标函数值最小。

(3) 模型的鉴别: 按对过程的机理分析, 有时对同一过程可以获得二个或二个以上的模型, 表现为若干个可能模型之间的“竞争”, 因而存在一个如何鉴别这些模型, 对这些模型进行筛选, 最后确定一个适宜的模型的问题。

筛选与鉴别并无严格的区分, 一般说来, 如果是从众多的模型中用一些简便的、甚至原始的但都是行之有效的办法, 淘汰一些明显不合适的模型, 选出一个或少数几个最合理、最有效的模型, 那末, 这一评选的过程常称为模型的筛选。至于模型的鉴别, 则经常是指考察给定的模型的本身是否合理以及它是否能有效地模拟所研究的体系。对机理的模型, 是鉴别哪一种反应机理反映了该化学反应的真实过程。而对经验的模型, 则是鉴别哪一种经验方程式已足够可靠, 不致与实验数据偏离过大。总之, 筛选主要是比较几个模型的优劣, 而鉴别则主要是考察指定的模型与实际体系是否贴切。

筛选与鉴别并无一个机械的步骤可遵循, 常常与参数估计结合起来进行。

在模型的筛选和参数估计中有时会发现模型的误差太大, 以致模型的取舍把握不大, 或者是实验的数据不足, 这时就应通过“实验设计”来进行补充, 或者对下步实验安排提出合理的建议和要求。只有实验方法准确、整理数据的方法科学、试验设计合理, 才能很好地进行模型的筛选和鉴别。

模型鉴别的方法很多, 方差分析、残差分析以及经典的最小二乘法都是可以用来有效地进行鉴别。近代的回归系统分析方法和信息论用于模型鉴别和参数的估计也具有重要的意义。

模型来源于实践, 而又高于实践; 反过来, 它又不断接受实践的检验。检验的主要对象是: 简化假定的合理性, 数学表达式是否准确无误, 参数估计是否可靠, 参数是否发生变化, 以及环境的

影响等。例如,在整个开发放大过程中,数学模型就是在实践的检验中不断演进完善和发展的,这种情形如图 1.2-4 所示^[2]。

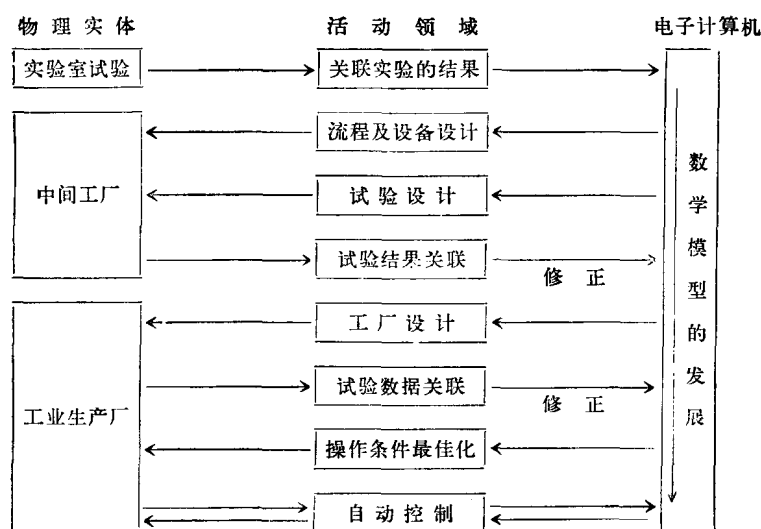


图 1.2-4

根据小试验及化学工程资料作出的数学模型(初级模型),在中间厂的设计及中间试验的合理安排(采用“试验设计”法)方面,就用来指导中间试验。反过来,中试结果进行电子计算机关联后,与初级模型比较,又可以修正数学模型使之适用化。修正后的模型可以用来指导大厂设计,使设计最佳化。但工厂开工后实际生产状况总是与原来计算有差别,于是又可以利用实际生产数据进一步修正模型,而最后修正的模型则可以用来指导生产操作及用于电子计算机控制生产过程。

四、数学模拟法的优越性

数学模拟法可以解决反应器或生产中的许多问题,诸如反应器放大的设计计算,从反应过程的静态及动态特征寻求反应器的适宜设计、操作及控制,也可探求已有反应器的技术改造途径和方案,或是对已有设备的操作进行检验。对于一些不易从小型装备中测定其动力学规律的复杂反应,如轻柴油裂解等,可以借助数学模拟法从大型设备的生产数据中求得其动力学规律。

数学模拟法被认为是目前较为满意的方法。因为:

(1) 用数学模型来作试验研究可省略大量物质装备及物料,比起用实际生产或中间试验模型作研究,不论人力还是物力都要节省得多。例如德国 Lurgi 低压法合成甲醇^[2]使用“数学模拟放大”法,在小试的基础上提出了数学模型和电子计算机的计算程序,两年以后建成了根据数学模型计算的中间工厂,并使中间工厂的实际数据与数学模型的计算结果相吻合,当年,就用这一数学模型设计了 4000 吨/年的工业生产厂,一年以后建成并投入生产,开车二天后达到正常运转。而一般经验放大法则需十年或更长时间。又如,美国 Goodrich 公司由丙烯二聚制异戊二烯应