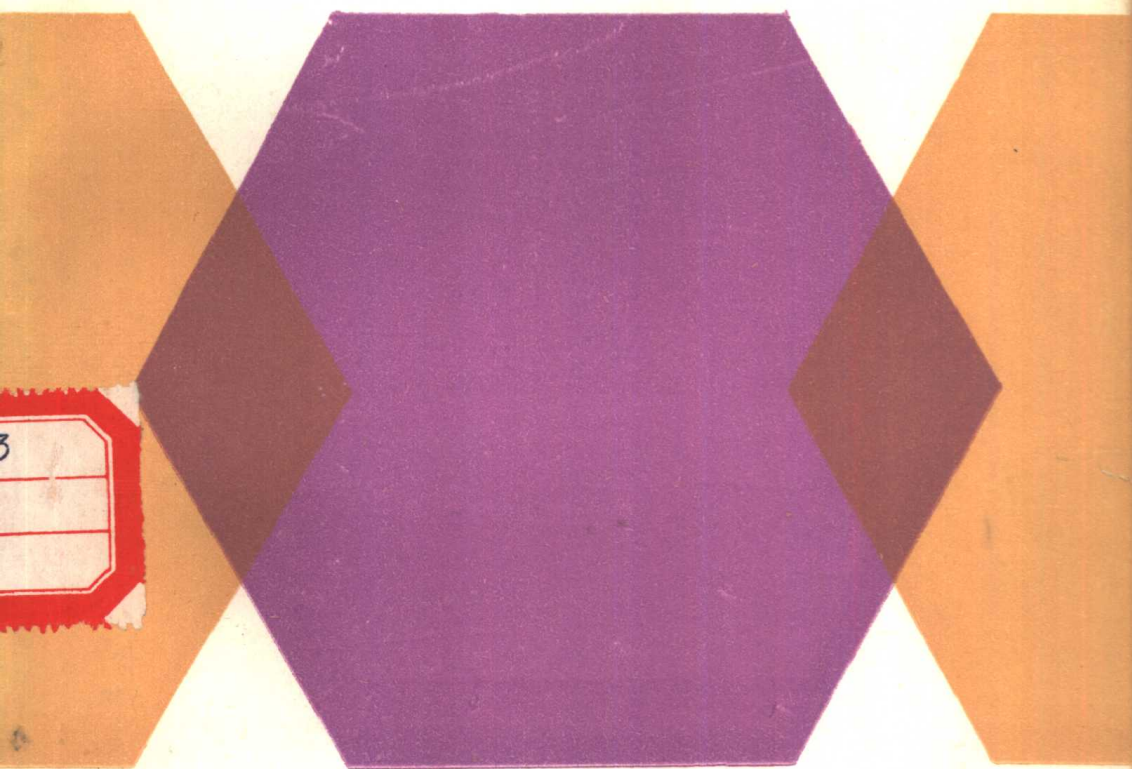


● 高等学校教学参考书

反应过程的 数模放大实析

张庆云 编



高等教育出版社

本书是配合现行的《无机化学基础》、《化工基础》教材而编写的教学参考书。全书共分五章，内容包括化学工业反应过程的开发放大简介；乙苯丙烯共氧化反应过程的概述；氧化反应过程数学模型的建立；共氧化反应过程数学模型的建立；共氧化反应装置的最佳化。

本书以乙苯丙烯共氧化过程的开发为实例，对反应过程的数模放大进行了较深入、广泛的论述。本书可供综合性大学、高等师范院校化学系学生教学参考，亦可供化工教师、化学应用科研工作者参考。

无机化学基础参考书
反应过程的数模放大实例
张庆云 编

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张5 插页1 字数120 000

1988年11月第1版 1988年11月第1次印刷

印数0 001—1,500

ISBN7-04-000568-9/O·206

定价 1.55元

目 录

第一章 化学反应过程的开发放大简介	(1)
§ 1 化学反应过程的开发放大	(1)
§ 2 化学反应装置的放大方法	(3)
§ 3 化学反应装置的数学模型	(5)
§ 4 化学反应动力学数学模型的研究	(11)
§ 5 化学反应装置的流动模型	(16)
§ 6 化学反应装置的最佳化	(20)
第二章 乙苯丙烯共氧化反应过程概述	(28)
§ 1 工艺路线的确定	(28)
§ 2 乙苯丙烯共氧化反应过程简介	(30)
§ 3 脱水反应过程的试验及其结果	(32)
第三章 氧化反应过程数学模型的建立	(46)
§ 1 氧化反应工艺条件的确定	(46)
§ 2 氧化反应动力学数学模型	(53)
§ 3 氧化反应器的流动模型	(70)
§ 4 氧化反应器的数学模型	(78)
第四章 环氧化反应过程数学模型的建立	(89)
§ 1 环氧化反应工艺条件的确定	(89)
§ 2 环氧化反应动力学的数学模型	(91)
§ 3 环氧化反应器的流动模型	(110)
§ 4 环氧化反应过程的数学模型	(123)
第五章 共氧化反应装置的最佳化	(128)
§ 1 共氧化生产过程综合工艺指标的确定	28)
§ 2 综合工艺指标与设备费用关系的分析	(133)
§ 3 生产过程中的可变工艺参数	(136)
§ 4 最佳化计算	(146)
结束语	(153)
参考文献	(155)

第一章 化学反应过程的开发放大简介

§ 1 化学反应过程的开发放大

1-1 开发放大过程的概述

社会主义四个现代化建设要求化学工业、特别是石油化学工业迅速开发更多的新产品和新工艺过程。一个新工艺过程能不能实现工业规模的生产；它的开发期限有多长，以及所能达到的技术水平如何？其影响因素不仅有技术方面的，而且也有社会方面的（如市场对原料供应的可能性及其对产品需求的迫切程度等）和经济方面的（如经济效益的大小等），但就技术方面的因素而言，起决定作用的往往是：

1. 是否有足够的有效催化剂；
2. 放大技术，特别是反应过程的放大技术水平；
3. 是否有能够满足过程特殊要求（如高温、高压、腐蚀等）的设备材料；
4. 能否设计并制造出相应精度和容量的机器和设备；
5. 检测仪表和自动控制的技术水平 等等。

由此可见，单技术方面的因素就是一个复杂的多行业跨学科的问题，其中第2项放大技术则主要是化学工程学所应解决的问题。它贯穿于从小试直到完成工业化生产的整个开发过程，包括各级放大的方案论证和设备设计、具体试验和试验结果的处理、应用等。

在开发放大过程中，必须牢牢掌握过程的实质，注意由于量

的扩大而引起的质的差异。特别是在化学反应过程的开发中，由于错综复杂的物理过程和化学过程交织在一起，甚至还有部分未被认识的客观规律（例如杂质的影响）存在其中，以致放大的把握性不大，而不得不采用逐步放大的方法。然而每级放大前后的操作结果（如浓度分布、温度分布、速度分布以及返混程度等）也未必一样，放大后都将会伴有技术上和质量上的差异。因此，即使是操作参数，也有可能作相应的调整。总之，过程的开发是一项既费时间、又费人力物力的细致工作。放大技术是科学理论和实践经验相结合、质和量相结合的工程科学，它的发展已大大推动了过程的开发。

1-2 化学反应工程和开发放大步骤

在过程开发中，化学反应过程常常是最关键的部分。人们经过长期的实践，根据不同化学反应的特点，综合不同型式反应装置的性能进行解析和处理，逐步建立了一门新的学科——化学反应工程学，它为了解决化学反应过程这一复杂而棘手的问题提供了有关理论和方法。

化学反应工程学所涉及的问题是相当广泛的。它是把化学（热力学、动力学、催化剂）、化学工艺（生产流程、设备和工艺条件）、传递工程（流动、混合、传热、传质）以及工程控制等方面的有关内容统一起来来研究化学反应过程客观规律的一门边缘学科，其中反应动力学和传递过程是它的两大支柱。它们之间的相互作用构成了化学反应的最终结果，这种相互作用的规律也就是反应工程的核心，它的每一成就，都将使反应过程的解析和反应技术的开发水平得以进一步提高。

一个过程的开发放大，其具体步骤将会由于政治、经济条件和技术水平的不同而有所区别，但大体上可用框图示意于图1-1之中。

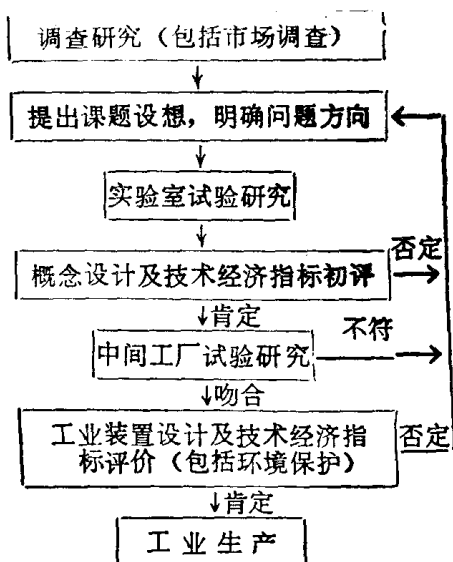


图1-1 过程开发步骤示意框图

§ 2 化学反应装置的放大方法

2-1 经验放大法

经验放大是建立在小型试验或模型中间试验实测数据和操作经验基础上的放大方法，其特点是由于种种原因，对反应过程的客观规律掌握得不够深刻完整，因而只能靠经验逐级放大，每级放大的倍数常在50倍以内，不能过大，而且，每级放大以后还需对前一级的参数作必要的修正。经验放大虽然费时较长，但过去不少工业生产，尤其是对于某些尚难以进行理论解析的生产过程（如高粘度聚合体系等），基本上还是靠经验放大。实践证明，只要集中多方面的经验，在一定放大倍数内进行放大，也能够获得成功。只是开发周期较长，人力、物力消耗较大。

2-2 相似模拟放大法

这是建立在相似原理和因次分析基础上的一种放大方法。其放大步骤为：

1. 根据对所研究过程的深入了解，确定哪些是既必要、又充分的影响因素；
2. 根据相似转换或因次分析的方法确定有关的相似准数；
3. 通过实验测定和数据处理得出表示各相似准数之间关系的准数方程式；
4. 根据准数方程进行放大设计。

这种相似模拟法多年来被广泛而成功地应用于各种物理过程。但对于伴有化学反应的过程，由于存在着要保持物理过程相似，就难以保持化学反应过程相似的现实问题，因而只有某些能够作简化处理的特殊反应过程才能采用该法进行放大。例如，对扩散控制的过程（化学反应速度很快，过程速度取决于扩散速度），反应准数的相似降为次要参数，可视作纯物理过程进行处理。

相似模拟法在化学反应领域中应用的局限性是很大的，因此，研究化学反应过程时，很少重视和应用这种方法。

2-3 部分解析放大法

部分解析法是一种半经验、半理论的放大方法。它是建立在对反应过程的某些部分进行解析的基础上，确定各影响因素之间的主次关系，并以数学形式对反应过程作出部分描述，然后在小试中进行试验验证，经过必要的修正后，再确定方案进行放大设计的。对于许多还难以进行全面的理论解析的过程，运用部分解析法来进行反应技术的开发放大乃是切合实际的有效方法，因而应用较广。

2-4 数学模拟放大法

这是一种建立在对过程的实质（包括物理的和化学的）具有深刻而又确切认识的基础上，用数学方程（代数方程或微分方程）即所谓“数学模型”的形式来进行描述，并通过数学手段及电子计算机求解的放大方法。

数学模拟过程的核心是建立数学模型。这项工作也是该法中最复杂、最困难的部分。只要能建立起正确的数学模型，借各种计算工具（特别是电子计算机）之助，总是能算出结果来的，且模型愈精确，可以成功地放大的倍数也愈大。它也是一种比较切实可行的方法。

数学模拟放大的步骤，大体上可用框图表示如下(见图1-2)：

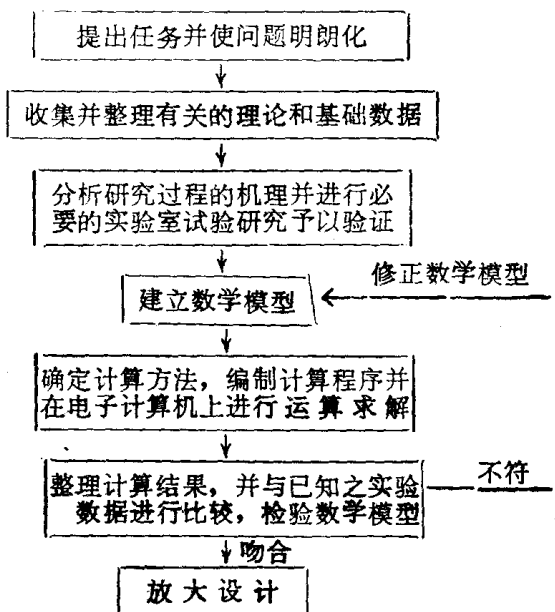


图1-2 数学模拟放大的步骤示意图

§ 3 化学反应装置的数学模型

3-1 数学模型的种类

根据建立数学模型的方法不同，可以获得不同种类的模型。例如，由分析过程的机理而导出的“机理模型（理论解析模型）”，由归纳经验数据而导出的“经验模型”，由机理分析和归纳经验数据相结合而导出的“混合模型”等。

1. 机理模型

从分析研究对象的物理过程和化学过程的机理出发，并利用化学工程学的基本理论，建立描述该过程的数学方程式，即为机理模型。这种模型虽然比较复杂，但它的物理意义比较明确，而且可以充分利用基础理论研究的成果来开发新的过程，不必先有生产过程的真实装置。同时，它还具有严谨的科学性，因此所建立的模型适于外推。在条件许可的情况下，总是希望能建立机理模型。

建立机理模型要求对过程的机理有比较深刻的了解，并掌握比较全面可靠的基础数据（这往往是比较缺乏的）。对那些影响因素太多、太复杂的过程，还必须根据实际需要和可能，对过程作一定的简化处理，以建立既可靠又实用的数学模型。当然，这样处理的结果必然会引起模型与真实情况之间的差异，但只要在允许的误差范围内，其模型还是被认为是正确的。而且在建立模型时，很重要的一个过程也就在“善于简化”。

2. 经验模型

这是将模型试验的、中间试验的或生产装置上的实测数据（并不分析过程的本质）进行数理统计分析，找出各参变量之间的函数关系而建立起来的模型。建立这种模型较为简便，不必做大量的基础理论研究工作，而是把直接从实践中得来的大量实测数据，经过“去粗取精，去伪存真，由此及彼，由表及里”的改造制作，找出反应过程内部的规律性，用回归分析等数理统计方法，确定几个特定变量之间的函数关系，并建立适宜的数学方程式；或者根据一个或几个变量来预测（或控制）另一个变量的值，以及所能达到的精确度；或者找出主要因素和次要因素以及各因素之间的关系，等等。这种方法所用的数据是在正常操作的条件下精心测量的，对实验过程或生产过程的进行没有影响，同时也不必担心理论与实践之间所存在的差别。但是，这种方法要

找到能真正反映过程实质的内在规律较困难，其原因是所测量的各组数据之间的变化范围受生产条件制约不可能太大，而且投料粗放，测试精度稍差，因此建立起来的模型不能外推或外推幅度甚小。

由于该法要有大量的实测数据作基础，所以对新过程的开发，除非先建立起实验装置，否则不能采用。

3. 混合模型

混合模型是通过对过程的理论分析以后，确定各参数之间函数关系的形式，再通过正常操作或试验的实测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建立数学方程式。

数学模型根据所要模拟的对象、目标、用途以及模型的大小不同而异。例如，对于化学反应装置放大的数学模型而言，它应包括：进行化学反应动力学测定，建立过程的动力学模型；对反应装置进行流动、混合、传热和传质的研究，建立传递过程的模型。因为化学反应本身是一个微观过程，其本征规律是不随设备尺寸的大小而改变的，所以反应本征动力学规律可以在小型试验装置中进行测定，然后对所测定的动力学数据进行分析处理，并给予确切的数学描述，便可获得本征动力学模型。至于传递过程模型，则要求能真实地反映流动、混合、传热和传质对反应速率的影响；而传热和传质过程又总是受流动过程的强烈影响，因此，传递过程模型的基础是过程的流动模型。

3-2 建立数学模型的原则

如前所述，建立数学模型是数学模拟法中最复杂最关键的一步，也是最困难的一步。这就要求我们对所研究的课题进行详尽的分析，把复杂众多的影响因素分成若干部分（如化学反应部分、传热部分和传质部分，等等），分别加以研究处理，以建立局部的模型。最后再通过联立每个局部模型的数学方程，把它们统一

在一个总的模型之中。这样做将会对建立整个过程的数学模型带来很大的方便。

在建立数学模型的过程中，还常常会碰到被描述的对象复杂性与描述手段的局限性之间存在着矛盾。这就要求对实际过程进行一定的选择和简化，经过具体分析后，忽略一些次要因素，突出主要因素；或者把那些在过程中变化不大的变量看作常数，也可用平均值进行计算，以减少变量的数目，从而简化数学模型及其计算的工作量。这是一个很重要的环节，也是建立较为复杂过程的数学模型的一个特征。模型的优劣并不决定于是否对实际过程进行了简化，而是取决于对过程简化得是否合理。在对过程进行简化时，则要求它不仅能满足实际应用的要求，而且还不失其真实性，同时还要能适应试验条件和现有计算条件（如计算机的运算能力）的限制。

在建立数学模型的过程中，另一个值得注意的问题是模型参数的选择。模型参数是否选择得恰当，对模型的繁简影响很大。在实际工作中，为了使数学模型简单实用，模型参数的数量应越少越好。

在一个数学模型中可能包含若干个模型参数，它们的数值除个别的可以根据过程的机理导出外，大多数均需通过实验进行独立测定或通过对模型的总结与实验数据相比较反推而得。但不论方法如何，它们为寻求一组参数以使目标函数（例如模型计算值与实验值之差的平方和）数值最小的根本原则却是一致的。

在建立数学模型的过程中，有时同一个过程可能获得两个或两个以上的模型，这时就需要运用数学分析的方法（如方差分析、残差分析、回归分析等）来进行鉴别，以确定哪一个模型是最适宜的、能较好地模拟所研究的对象的真实行为。

基础数据的收集和实验测定是数学模拟放大的最基本的工作之一。只有根据准确的基础数据才有可能导出正确的数学模型。

如果作为依据的基础数据不可靠或误差较大，则无论对它进行怎样精细的分析和处理，也是不可能获得可靠的数学模型的。

3-3 建立数学模型的步骤

建立数学模型是整个数学模拟放大过程的核心。在建立数学模型的过程中，首先应确定模拟的对象以及模型使用的目的，收集（或实验测定）并整理有关数据，用物理图象（或物理语言）对研究对象进行明确的描述，然后用数学语言（数学方程及求解条件等）予以表达，得出数学函数式。而上述工作，又必须建立在对过程的机理有深入的研究、确切的理解，较完善地掌握其内在规律的基础之上。这样才能对实际过程进行合理的简化，取主舍次，直至能用简明的物理图象加以描述，并抽象为一个模型函数。如果要把影响实际过程的所有因素不加取舍地统统都囊括其中，这是不现实的，也是没有必要的。因为对实际过程还很难做到完全了解，而且数学知识和计算手段也是有限的，我们只能要求数学模型在有限意义和目的下与实际过程有“等效性”，而不能无目的地追求其普遍性。

数学模型的确立，都要经过适当的推演或选择。所谓模型的推演系根据过程的物理规律和化学规律寻找适当的数学公式，而模型的选择则是按过程的性质在已有的模型中选择一种模型或数种模型予以组合。例如，幂数型函数多用于均相反应过程，而双曲线型函数则多用于非均相催化反应，等等。

在模型函数被确定以后，即可根据实验数据求取该模型函数所包含的各个待定系数之值——“模型参数估计”，然后便可获得数学模型。

3-4 数学模型的鉴别验证

对于同一个实际过程，若从不同的角度出发，有可能得到不同的模型。例如，同一个化学反应从不同的机理出发，就会有不同的反应动力学模型出现。在这些模型中究竟哪一个模型是最合

理的最佳模型？即使只有一个模型，则这个模型是否合理，它的计算值是否与实验数据相吻合？当模型的计算值与实验数据之间出现差异时，又如何判断这种差异是由于模型不佳所致，还是由于实验数据本身的误差（如测定误差）所致？如果是由于模型不佳所致，这种误差在何种程度下才是所允许的？若模型不符合要求，又应如何修正？等等。所有这些问题，我们均广泛地把它们称之为模型的鉴别验证。

例如，在确定了模型函数中的参数估计值以后，就应该联系该参数的物理意义考虑其符号（正、负）、数量级以及随条件而变化的规律性等方面的情况是否合理。若不合理，则可把相应的模型筛选掉。例如，在化学反应过程中，反应速度常数的对数值通常应该与反应温度的热力学温度的倒数成直线关系，即 $\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$ ，直线斜率为负值，且与活化能 E 直接有关。如

如果在实际工作中得不到相应的直线关系，或直线斜率为正值，或反应速度常数及活化能的数量级与所提出的假定相距甚远，等等，则该模型就很难成立。同时应该注意的是参数估计值的置信区间以及参数估计值之间的相互影响问题。如果一个参数估计值为负值时，必须在整个置信区间内它都是处于负数区域之中，这时该参数才能被确认为小于零的数值。否则，相应的模型也是难以成立的。

在一般情况下，较实用的模型函数形式都是比较复杂的，欲判定它是否与实际过程相符，则常在模型参数估计之前，根据模型在极限情况下的性质进行一次初步鉴别验证。这是因为在极限情况下的模型函数往往可以简化成比较简单的形式，用它的计算值与实验数据相比较较为方便。例如，判定一个化学反应的动力学模型是否与实际过程相符，即可根据反应的起始条件对模型函数进行简化。因为在反应开始时，生成物的浓度往往是等于零

的。但是，这种判定方法只利用了部分实验数据，而没有充分利用全部已经掌握的信息，因此在不少情况下还不能有效地对模型进行鉴别验证。为了克服这一缺点，可利用“诊断参数”来进行鉴别。所谓“诊断参数”法是从模型函数中导出一些参数（称“内蕴诊断参数”或专门定义一些参数（称“非内蕴诊断参数”），并根据全部实验数据对模型进行简化，以及足够准确的鉴别验证。由于被确定的诊断参数的函数关系要比整个模型的函数关系简单得多，所以用它来对模型进行鉴别验证就要方便得多。例如，对双曲线型反应动力学模型，其内蕴诊断参数常可通过将响应值的因子由分压变换为摩尔分数而导得。这样，所导得的内蕴参数便与总压成直线关系，于是便可用此诊断参数对总压作图，或进行线性回归作为对模型进行鉴别验证的依据。

方差分析和残差分析是用来检验模型回归效果优劣的普遍采用的行之有效的方法，据此可较精确地判定模型是否适用，从而确定模型的取舍或修正。

§ 4 化学反应动力学数学模型的建立

4-1 化学反应动力学试验

化学反应动力学的数学模型指的是描述化学反应速度与物质的浓度和反应温度之间关系的数学表达式。它反映了反应过程的实质和基本规律。因此，在描述化学反应装置的行为时，动力学模型是不可缺少的。

精确可靠的动力学数据的收集或实验测定是建立动力学模型的基础。为了获得可靠的实验数据，必须精心安排准确的测定技术（用以测定组分、流量、温度、压强等的数值）和确定理想的试验方案（包括试验装置和试验条件等）。

化学反应的实验室研究，其主要目的是在于采用各种型式的

反应器进行动力学试验并测定基础数据（其中包括排除宏观影响因素，测定真实的反应速度以及化学热力学和化学动力学的基础数据），并据此建立动力学方程式；测定总反应速度，并进一步分析总反应速度方程与真实反应速度的关系。也就是说，反应动力学的研究，要测定在不同条件下与反应过程各参数（如接触时间、反应物的初始浓度、反应温度、反应压强等）有关的反应产物生成量（反应深度的量度），以获取相应的函数关系，从而解决反应速度和反应机理问题。

在安排动力学试验时，通常是把接触时间作为自变的基本参量，并根据改变接触时间时的试验结果进行分析，对动力学关系作出假设，然后再改变其余各参数进行试验，以验证所作假设的正确性。动力学试验结果是否可靠，与在整个试验过程中试验条件的稳定程度以及测量精度直接有关。因此，当一个个别试验转入另一个试验时，就需要考虑新的稳定态的建立及其达到稳定态所需的时间问题。

对于催化反应，催化剂活性的恒定性及其重现性是催化反应动力学研究中特别重要的问题。维持催化剂活性的恒定性及重现性是全部催化动力学试验的基本条件之一，否则将会导致动力学规律的错误结论。

在测定气-固相催化反应的真实反应速度时，首先要排除内外扩散的影响。这就要求在进行预备性试验时，要安排为了确定无内外扩散影响的工艺条件的试验项目。例如，若要确定有无外扩散的影响，可在反应器内放入不同质量的催化剂 W_1 、 W_2 ，并在同一温度条件下改变反应物的物质的量流率 F_A （组成不变）进行反应，测定转化率 x_A 随 W/F_A 的变化关系，并作 x_A-W/F_A 图。上述两组数据落在同一曲线上的 W/F_A 的值，即为无外扩散影响的反应区，动力学试验就应该控制在这个区域内进行。如果两组数据均能良好地落在同一曲线上，则表明在这两种情况下，

尽管有流速的区别，但并不影响反应速度，据此即可认为在此条件下进行反应已不存在外扩散的影响。确定内扩散影响是否存在的方法，可用改变催化剂的粒度，在恒定的 W/F_{A_0} 的条件下测定转化率 x_A 的变化规律，并作 x_A-d_p （粒径）图，其 x_A 值不随 d_p 改变的区域即为无内扩散影响区，在进行动力学试验时，所用之催化剂粒度 d_p 只能比这个区间的最大粒度小，不能超过，否则便不能达到排除内扩散影响的要求。

在安排动力学试验时，还必须考虑到各种可能存在的有毒杂质的影响，并预先对原料进行细致的净化。因为即使是极少量的杂质也有可能使催化剂中毒或变性、或引起副反应而掩盖真实的动力学规律，同时也会增加分析试验结果的困难程度。

总之，进行动力学试验时，要求试验结果具有足够的精确度、试验条件具有较好的稳定性和重现性、催化剂能保持稳定的活化状态且不存在任何附加的影响因素，等等。这些都是必需具备的基本条件。

由于化学反应是一个微观过程，因此研究动力学规律的装置可以是各种类型的反应器，而不致影响动力学规律的变化。

4-2 反应动力学数学模型的建立

化学反应本身是反应过程的主体，它的特性是第一性的，而反应动力学就是用来描述这种特性的基本手段。

反应动力学数学模型的建立是以实验数据为基础的。但是不论在什么类型的反应装置中进行动力学试验，其反应速度的数值通常总不能由实验直接测得，而需要用其他有关的测定数据经过一定的换算才能获得。例如，在间歇操作的反应器中进行动力学研究时，可在恒温槽中测定在某一温度下反应物浓度 c 与反应时间 τ 的对应值，经过适当的数学处理后，再与理论分析的结果相验证，从而获得在该反应温度下的动力学方程式。

常见的反应动力学模型的数学表达式大致有以下三种形式：

1. 幂数型函数, 如 $(-r_A) = k c_A^a c_B^b \dots$ 。这是一种机理模型, 由质量作用定律而得。均相反应的动力学方程式多采用这种函数形式。它也可以作为经验模型的函数形式, 应用于较复杂的反应过程。

2. 双曲线型函数, 如 $(-r_A) = \frac{k p_A p_B \dots}{1 + K_A p_A + K_B p_B + \dots}$ 。大多数是机理模型, 特别适用于非均相催化反应动力学模型的描述。

3. 级数型函数, 如 $(-r_A) = b_0 + b_1 c_A + b_2 c_B + b_3 c_A^2 + b_4 c_B^2 + b_5 c_A c_B + \dots$ 。此函数纯属经验模型, 它实际上是未知的复杂函数泰勒级数展开式的前几项。项数的多少, 意味着该式对函数的逼近程度, 就这一点而言, 当然是项数愈多愈好。

在上述三式中, c_A , c_B , p_A , p_B 分别表示反应物 A 和 B 的浓度和分压, 而 k , K , a , b 等都是模型的参数, 需经过动力学试验予以确定。

建立动力学数学模型的方法, 根据对实验数据的处理方法不同可分为:

1. 积分法 利用积分法建立数学模型的步骤可大致描述如下,

(1) 在试验装置中测定恒温情况下的反应物浓度 c 与反应时间 τ 的对应值;

(2) 假设被研究的反应过程是一级或二级……反应, 并写出与此假设相对应的动力学方程式;

(3) 将上式积分, 并整理成反应物浓度 c (或反应物分压 p) 与反应时间 τ 之间成直线关系的数学式;

(4) 用实验所得之 $c-\tau$ (或 $p-\tau$) 数据按 (3) 所得的直线关系式作图。若所得之图形为直线, 则说明所假设的反应级数是正确的 (否则即要重新作出假设, 再按上述步骤作图验证)。根据所得直线的斜率即可确定反应速度常数 k 值, 从而获得在该温度