

郑远扬◎著

*Chemical Engineering
Dynamics*



化工动态学

Chemical Engineering Dynamics

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

化工动态学

郑远扬 著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从化工动态学的应用及建立过程机理数学模型的依据出发,对液体管路和容器、气体管路和容器、混合、传热、蒸馏、吸收和反应器的动态模型和特性作了系统论述,并详细介绍了炼油催化裂化装置,包括反应-再生系统、分馏系统和吸收-解吸系统的机理动态数学模型,还对利用稳态和动态测定数据进行参数估计的方法作了介绍。

本书可供石化、化工和轻工等企业的工程技术人员参考,亦可供高等院校有关专业师生作教材及教学科研参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

化工动态学/郑远扬著. —北京:中国石化出版社, 2011. 3
ISBN 978-7-5114-0715-3

I. ①化… II. ①郑… III. ①化工过程-动态
IV. ①TQ021

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 244630 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、
抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所
有,侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 5.375 印张 136 千字

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

定价:20.00 元

目 录

绪论	(1)
第一章 化工过程的数学描述	(4)
§ 1-1 化工过程数学模型的类型	(4)
§ 1-2 建立机理数学模型的依据和统一的衡算式 ...	(5)
§ 1-3 建模过程中几个一般性问题	(12)
§ 1-4 过程的稳定性分析	(18)
第二章 液体管路和容器的动态特性	(23)
§ 2-1 液体管路的动态数学模型	(23)
§ 2-2 敞开式液体容器的动态特性	(32)
§ 2-3 密闭式液体容器的动态特性	(35)
第三章 气体管路和容器的动态特性	(39)
§ 3-1 气体调节阀的特点	(39)
§ 3-2 气体容器的动态数学模型	(40)
§ 3-3 气体容器内压强的调节变化动态特性	(41)
§ 3-4 气体流量的调节变化动态特性	(44)
§ 3-5 气动调节阀系统的动态特性	(46)
第四章 混合过程的动态特性	(51)
§ 4-1 单级全混流混合罐的动态数学模型	(51)
§ 4-2 单级混合罐的脉冲响应、阶跃 响应和停留时间分布函数	(54)
§ 4-3 串联全混釜	(57)
第五章 传热过程的动态特性	(60)
§ 5-1 测温元件的动态特性	(60)
§ 5-2 夹套式换热器的动态数学模型	(63)
§ 5-3 套管换热器的动态数学模型	(66)

§ 5-4	换热器动态数学模型的一种简化处理办法	(70)
§ 5-5	器壁导热的动态数学模型	(74)
第六章	精馏过程的动态特性	(77)
§ 6-1	二元系板式精馏塔动态数学模型	(77)
§ 6-2	多元系板式精馏塔的通用动态数学模型	(83)
§ 6-3	板式精馏塔动态模型的降阶简化	(86)
第七章	吸收过程的动态特性	(88)
§ 7-1	填料吸收塔的动态数学模型	(88)
§ 7-2	填料吸收塔动态方程式的求解	(91)
第八章	化学反应器的动态特性	(95)
§ 8-1	全混流反应器的动态数学模型	(95)
§ 8-2	全混流化学反应器的稳定性分析	(99)
§ 8-3	管式反应器的动态数学模型	(102)
第九章	实例——催化裂化装置的动态数学模型	(107)
§ 9-1	提升管反应器的动态数学模型	(107)
§ 9-2	再生器的动态数学模型	(114)
§ 9-3	催化裂化分馏塔的动态数学模型	(118)
§ 9-4	催化裂化吸收解吸系统的动态数学模型	(123)
第十章	动态数学模型中的参数估计	(131)
§ 10-1	利用稳态测定数据进行参数估计——最小二乘估计	(131)
§ 10-2	利用动态测定数据进行参数估计——矩匹配	(133)
§ 10-3	参数估计中软仪表的应用	(138)
第十一章	化工参数的动态测定	(143)
§ 11-1	积分法——反应速度常数的测定	(143)
§ 11-2	微分法——管件阻力系数的测定	(145)
§ 11-3	时间常数法——流化床浸没	

管给热系数的测定	(146)
§ 11-4 正规状态法——导热系数的测定	(147)
附录一 Laplace 变换	(150)
附录二 化学反应速度的表述	(155)
参考文献	(160)

绪 论

化工动态学 (Chemical Engineering Dynamics) 的任务是研究化工单元操作的动态 (不稳定状态) 特性。它着眼于化工单元操作的时变行为, 研究化工过程在时空域中的变化规律和动态因果关系, 回答在操作条件变化时, 整个操作随着时间的推移, 可能发生的变化。化工过程动态学考察的动态过程主要有: 化工连续生产中的开、停工过程, 由于内部操作条件改变或外部干扰所引起的波动过程, 操作的调节、控制过程, 以及间歇过程等。

研究化工单元操作的动态特性, 其主要目的有以下四个方面:

1. 为化工过程控制系统的开发、改进和研究提供依据

从某种意义上说, 化工过程动态学的发展, 是与化工过程控制工程的发展和需要密切联系的。人们早就发现, 由于过程控制系统的设计者没有考虑到化工过程本身各个变量间的相互作用和影响, 因而, 早期不少化工过程控制系统在实际应用上很不成功。基于这个因素, 由 D. P. Campbell 所著的第一本化工动态学专著《Process Dynamics》在 1958 年问世。此后, 许多实践经验表明, 良好的化工过程控制系统, 是建立在对化工过程动态特性深入认识的基础上, 只有认识和掌握被控对象的动态特性, 才能不盲目而有成效地把控制理论用于化工过程控制系统上; 特别是现代控制理论的发展, 要将其应用于化工过程, 需要更多的过程动态学的知识。可以这样说, 化工动态学为控制理论在化工生产中的实际应用提供条件, 是控制理论联系化工生产实际的结合点, 也是提高化工过程控制水平的一个关键因素。

2. 用于开发化工过程仿真器

化工过程仿真器 (模拟培训系统) 系由计算机、接口、显示

仪表及模拟调节装置所组成,用以再现一个化工生产过程,以使操作人员置身于生产装置仪表操作室的环境中,在不影响生产、不受生产条件限制的条件下,进行实际有效的训练,特别是那些在正常生产过程中无法碰到,而操作人员又必须掌握的,如开、停工及事故处理等方面的技能。

为了再现生产装置的一切操作过程,从开工、正常操作调节、操作方案改变直到事处理及停工,就必须建立相应各单元操作的动态数学模型。如果所开发的动态数学模型较为严格,则仿真器除可用于模拟培训外,还可用于过程研究,用于考察化工过程的操作特性,寻求最优设计方案,最优操作方案或控制方案。

3. 提供化工参数测定估计方案

在一定的动态条件下,测定化工过程某些变量随时间而变化的数据,从而确定有关参数,有时要比在稳态条件下测定快速、经济和方便。常用的动态过程多为间歇过程和外部人为干扰。基于化工过程动态学的知识,就可确定有关需要测定的变量以及估计化工参数的相应计算方法。

4. 为改进和强化化工过程服务

稳态操作并不是化工生产过程唯一操作方式,有些单元操作在持续动态条件下远比稳态操作更有效,脉冲萃取和可控循环精馏就是这方面的典型例子;这是又一个强化化工过程的途径。当然,要使动态操作具有工业应用的可行性,就必须透彻地研究有关单元操作的动态特性。

研究化工单元操作的动态特性,必须先建立各单元操作的动态数学模型;只有在此基础上,才能谈及分析、研究和应用。所以,化工过程动态学的主要任务就是针对应用目的和各单元操作的特点,建立单元操作的动态数学模型。

建立化工单元操作动态数学模型的途径有二,即机理分析和经验辨识。尽管在实际应用上,经常是二者互相结合,互为补充,但最根本的,还是应当从物理和化学的基本原理出发,从机理分析入手,获取机理模型,这是研究化工过程动态学的本质方

法，也是本书讨论的重点。

本书首先是针对化工过程控制和仿真器两方面的应用目的而写的。即从这两方面的需要出发，以化学工程的基本概念和理论为依据，对主要化工单元操作的动态特性进行考察，讨论建立化工单元操作动态机理模型的方法，通过所建立的动态模型，分析其动态特性。当然，对化工动态学其他方面的应用需求，也尽可能予以反映。

本书内容分为四个部分。第一部分属于总论性质，主要讨论从机理分析出发，建立化工单元操作动态数学模型的依据和方法，以及在建模过程中需要注意的一些事项。第二部分为分论，分章讨论各个化工单元操作的动态模型和动态特性，所涉及的单元操作，除了流体流动和贮存、混合、传热、精馏及吸收等主要物理过程外，对化学反应过程亦给予较大篇幅。在第二部分中，为适应从事化工过程控制系统研究和开发的读者之需要，并尽可能将所建立的动态数学模型转换为传递函数或状态变量向量的形式，并在此基础上对其动态特性进行分析讨论。第三部分，作为前两部分的应用实例，将著者所开发的炼油催化裂化装置动态数学模型予以全面介绍；目的是使读者了解如何利用机理建模的基本原理和方法，结合生产装置的具体情况和数学模型的应用目的，开发石油化工装置机理动态数学模型的思路；该机理动态模型已广泛用于催化裂化装置先进控制系统和模拟培训系统，并取得显著的经济效益和社会效益。本书的第四部分，简要介绍机理动态模型中的参数估计，以及利用动态过程测定化工参数中的一些方法。

第一章 化工过程的数学描述

§ 1-1 化工过程数学模型的类型

数学模型就是用数学关系式来描述实际系统的性态，并将数学关系式中的自变量、因变量和参数与实际系统中的物理量和化学量关联起来。数学模型是对客观实际系统观察结果的定量综合，用以再现或代替系统本身，并且通过这个数学表达式，从各方面来探讨系统本身的特性和问题。

对于化工单元操作来说，按照着眼点不同，而有如下的一些分类。

1. 稳态模型与动态模型

稳态模型用以描述化工单元操作在平稳操作时的特性，此时，系统的特性不随着时间的变化而变化。动态模型则用以描述化工单元操作在不稳定操作时的特性，此时，系统的特性随着时间的变化而变化。

2. 机理模型与经验模型

机理模型是依据化学工程基本原理建立的模型，尽管在多数情况下，模型的某些参数或系数不可能预先给定，但可通过实际系统的实测数据估计得到。经验模型则是所谓“黑匣子”模型，建立模型时只以实际系统的有效数据为依据，而没有已知的先验信息。

3. 确定性模型和随机模型

在确定性模型中，有关自变量、因变量和参数都为确定的数，在使用模型时，其输入、输出均为确定的值。在随机模型中，变量为随机的量，在应用时，不知道这些变量的精确值，只知道该变量取某个值的概率。

4. 集中参数模型和分布参数模型

集中参数模型是描述空间差异被忽略的系统(称集中参数系统),自变量只有时间一项,而因变量在整个系统中都是均匀的。分布参数模型则用以描述具有空间差异的系统(称分布参数系统),因变量不但随时间而变化(在动态情况下),而且随其在系统中的空间位置的不同而变化。

本书主要讨论动态、确定性、机理模型,并视化工单元操作的本身特点及模型应用情况,采用集中参数模型或分布参数模型。

§ 1-2 建立机理数学模型的 依据和统一的衡算式

1. 建模依据

前已述及,化工单元操作的机理模型是依据化学工程的基本原理而建立的,所以又称传递现象模型,其建模的基本依据就是守恒定律。

(1) 质量守恒

即物质不灭定律:物质既不能产生,也不能消失。

(2) 能量守恒

即热力学第一定律:自然界一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,它可以从一种形式转变为另一种形式,但能量既不能创造,也不能消灭。或者也可以表述为:系统能量的增加等于流入该系统的热量减去系统对外所作的功。

(3) 动量守恒

即牛顿第二定律:系统的动量变化率与作用在该系统上的力相等。或者也可以表述为:物体的质量与加速度的乘积等于作用在该物体上力的总和。

依据守恒定律,即可建立衡算式。依据质量守恒定律建立的衡算式称为物料衡算,如果只针对某个组分,则为组分物料衡

算, 衡算量可以为质量, 亦可以为物质的量(用摩尔为单位)。依据能量守恒定律建立的衡算式称为能量衡算, 如只考虑热量(焓)则称热(焓)衡算。依据动量守恒定律建立的衡算式称为动量衡算, 或称力衡算。

建立衡算式的通用办法是: 按照单元操作的具体情况, 规定一个划定体积, 以这个划定体积为对象, 依据守恒定律建立衡算式, 即有

$$\left[\begin{array}{l} \text{衡算量的} \\ \text{累积速率} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内进} \\ \text{入的衡算量} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{单位时间内离开的衡算量} \end{array} \right] \quad (1-1)$$

式中, 衡算量就是衡算的对象, 对物料衡算而言, 为质量或物质的量; 对热衡算则为焓; 对动量衡算则为动量。单位体积内所含的衡算量称为特征密度, 这在描述衡算量的累积速率这一项时是必须的。而单位时间内通过单位面积的衡算量称为通量。

表 1-1 为不同衡算式的衡算量及特征密度的表达式。

表 1-1 衡算量和特征密度

衡算式	衡算量	特征密度 Γ
物料衡算	质量	ρ
	物质的量	C_T
	i 组分的物质的量	C_i
热(焓)衡算	焓	$c_p \rho T$ (或 H)
动量衡算	动量	ρu

表中 Γ ——特征密度;

ρ ——密度;

C_T ——摩尔密度;

C_i —— i 组分摩尔浓度;

c_p ——定压比热容;

T ——绝对温度;

u ——速度;

H ——焓。

2. 衡算量流动的特点和类型

从式(1-1)可以看出,建立衡算式必须首先从化工单元操作的特点和实际情况,确定衡算量的流动情况。一般来说,在化工单元操作内,有以下三种流动形态。

(1) 传送流(Convective Flow)

系由于流体的流动而使衡算量从一处运移到另一处,即衡算量是依附于流体质点上,随流体运动而运动的。定义单位时间通过单位面积的衡算量为通量,以 J 表示,则对传送流来说,其通量为

$$J = \Gamma u \quad (1-2)$$

(2) 传导流(Conductive Flow)

系由于在物质内部空间存在着特征密度的梯度而引起衡算量的运移,该运移在物质无宏观运动的情况下亦能存在。传导流的通量与特征密度的梯度成正比,其方向与特征密度梯度的方向相反:

$$J = -\delta \text{grad} \Gamma \quad (1-3)$$

式中 δ ——比例常数,称为扩散系数。

表1-2 为不同衡算量的传导流通量及其扩散系数。

表1-2 传导流通量及扩散系数

衡算量	传导流通量	通量计算式名称	扩散系数名称
质量	$-D_m \text{grad} \rho$		扩散系数
组分的物质的量	$-D \text{grad} C_i$	Fick 定理	扩散系数
热(焓)	$-a \text{grad}(\rho_p T)$	Fourier 定理	导温系数, $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$
动量	$-\nu \text{grad}(\rho u)$	Newton 定理	运动黏度 $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

(3) 传递流(Transfer Flow)

在化工单元操作中,经常会出现两个相的相互接触,在两相接触过程中,衡算会从一个相转移到另一个相,这种衡算量通过相界面的运移过程,称为传递流。在相界面,特征密度的变化是不连续的,衡算量运移的推动力为相界面与相内主体间的特征密度差 $\Delta\Gamma$,传递流的速率则与推动力 $\Delta\Gamma$ 及相界面面积 ΔA_1 成正比,即

$$I = k(\Delta A_1)(\Delta\Gamma) \quad (1-4a)$$

如按单位划定体积计,则有

$$\frac{I}{\Delta V} = k\Omega(\Delta\Gamma) \quad (1-4b)$$

式中 k ——传递系数;

Ω ——单位划定体积的相界面积, $\Omega = \Delta A_1 / \Delta V$ 。

除了以上三种流动形态外,在化工单元操作中,还会有另一种特定的过程存在。其特点是,衡算量在划定体积内形成或消耗时,它并不通过划定体积界面或相界面。例如,划定体积内存在有化学反应,则有的组分会生成,有的组分会消失;又如划定体积内有电加热元件,此时传入的热量并未通过划定体积的界面。定义在单位时间、单位体积内所形成(或消失)的衡算量为源(Source)。其值如为正,表示产生;其值如为负,表示消失。也有的称产生为源,消失为汇(Sink)。各种不同情况下源的计算见表1-3。

表 1-3 不同情况下的源

衡 算 量	源 G
质量	
物质的量	$\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^m (\nu_{ji} r_j)$
组分的物质的量	$\sum_{j=1}^m (\nu_{ji} r_j)$

续表

衡 算 量	源 G
焓	$\sum_{j=1}^m [r_j(-\Delta H_j)] + Q_f$
动量	$-\text{grad}(p + \rho g z)$

注: ν_{ji} —— j 反应中 i 组分的化学计量系数;

r_j —— j 反应的反应速率;

m ——系统内反应个数;

n ——系统内组分个数

ΔH_j —— j 反应的反应热;

Q_f ——系统内的其他热源在单位时间和单位体积内所提供的热量;

p ——压强;

g ——重力加速度;

z ——海平面垂直方向的坐标。

3. 分布参数系统统一的衡算式

在讨论了衡算量的流动形态以后, 即可据以列出衡算式。在分布参数系统中, 可在空间取一微元的划定体积 ΔV , 包围该划定体积的封闭表面积称划定面积 ΔA , 在该划定面积上的任一微元面积 dA , 为一向量, 其方向为该微元面积法线的方向, 取外向为正, 如图 1-1 所示。对比划定体积, 考虑到衡算量的不同流动形态。依式(1-1)可有

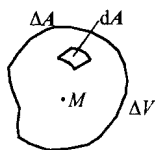


图 1-1 空间中划定体积

$$\left[\begin{array}{c} \text{衡算量的} \\ \text{累积速率} \end{array} \right] = - \left[\begin{array}{c} \text{单位时间} \\ \text{净流出的} \\ \text{衡算量} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{单位时间由} \\ \text{相界面传入} \\ \text{的衡算量} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{单位时间} \\ \text{产生的} \\ \text{衡算量} \end{array} \right] \quad (1-5)$$

将前面讨论的各项, 分别代入式(1-5), 得到

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_{\Delta V} \Gamma dV = - \left[\iint_{\Delta A} (\Gamma \mathbf{u}) \cdot d\mathbf{A} + \iint_{\Delta A} (-\delta \text{ grad } \Gamma) \cdot d\mathbf{A} \right]$$

$$+ k(\Delta A_1)(\Delta \Gamma) + \iiint_{\Delta V} G dV$$

对上式各项均除以 ΔV ，且考虑到当划定体积缩小至某一点 M ，即 $\Delta V \rightarrow 0$ 时，有

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\iint_{\Delta A} (\Gamma \mathbf{u} - \delta \text{grad} \Gamma) \cdot d\mathbf{A}}{\Delta V} = \text{div}(\Gamma \mathbf{u} - \delta \text{grad} \Gamma)$$

于是得到

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\Gamma \mathbf{u}) + \text{div}(\delta \text{grad} \Gamma) + k\Omega(\Delta \Gamma) + G \quad (1-6)$$

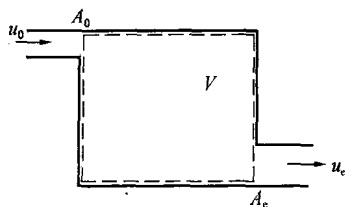
此即分布参数系统统一的衡算式，亦称通用的微分衡算式。如用直角坐标体系，则可写成

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\nabla \cdot (\Gamma \mathbf{u}) + \delta \nabla^2 \Gamma + k\Omega(\Delta \Gamma) + G \quad (1-7)$$

从式(1-6)可以看出，作为化工单元操作动态数学模型的衡算式，对分布参数系统而言，为一组偏微分方程式，而每个偏微分方程式所含的项数，最多为 5 项。具体到每个化工单元操作，微分方程式中所含项数可能少于 5 项，这取决于在该化工单元操作中衡量的运动情况。

4. 集中参数系统统一的衡算式

对于集中参数系统，系统内空间差异被忽略，即认为系统内物料是充分混合的，系处于全混流状态，系统内各处温度、压力、组成和物性等变量均与空间位置无关，保持均匀并与出口相同。由于系统内不存在特征密度的梯度，因而也没有传导流这一



项，式(1-6)变为

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\text{div}(\Gamma \mathbf{u}) + k\Omega(\Delta \Gamma) + G \quad (1-8)$$

将整个系统作为划定体积，

图 1-2 集中参数系统划定体积 如图 1-2 所示，按式(1-8)对

整个划定体积积分：

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = \iiint_V (\operatorname{div} \Gamma \mathbf{u}) dV + \iiint_V (k\Omega \Delta \Gamma) dV + \iiint_V G dV$$

代入 Gauss 定理：

$$\iiint_V (\operatorname{div} \Gamma \mathbf{u}) dV = \iint_A (\Gamma \mathbf{u}) \cdot d\mathbf{A}$$

得到

$$\iiint_V \frac{\partial \Gamma}{\partial t} dV = \iint_A (\Gamma \mathbf{u}) \cdot d\mathbf{A} + \iiint_V (k\Omega \Delta \Gamma) dV + \iiint_V G dV$$

由于系统划定体积内是混合良好的，传递流及源不随空间位置而变化；且传递流只发生于进口和出口截面处，于是有

$$V \frac{d\Gamma}{dt} = A_o \mathbf{u}_o \Gamma_o - A_e \mathbf{u}_e \Gamma + kA_1 \Delta \Gamma + VG$$

或

$$V \frac{d\Gamma}{dt} = Q_o \Gamma_o + Q_e \Gamma + kA_1 \Delta \Gamma + VG \quad (1-9a)$$

如有多个进口和出口，则可写为

$$V \frac{d\Gamma}{dt} = \sum Q_o \Gamma_o + \sum Q_e \Gamma + kA_1 \Delta \Gamma + VG \quad (1-9b)$$

式中 A ——进、出口截面面积；

$\mathbf{u}$ ——进、出口物流流速；

Q ——流量， $Q = A\mathbf{u}$ ；

A_1 ——系统划定体积内总相界面积， $A_1 = V\Omega$ ；

下角注 o 代表进口，角注 e 代表出口；其他符号同前。

式(1-9)即为集中参数系统动态衡算式的通用表达式，可以看出，对集中参数系统，化工单元操作的动态模型，为一组常微分方程式。

从数学概念上讲，所谓系统的状态就是关于系统过去和现在信息的最少量，它能使人们预料过去对将来的影响；而用于描述系统状态的基本因变量就是状态变量。或者可以这样说，状态变量就是如已知 $t = t_0$ 时刻该变量的值，即可由输入变量确定任意 t