

化学反应器数学模拟法放大

上海化工学院化机系编

上海科学技术情报研究所

81.1
115.2
C.2

毛主席语录

坚持政治挂帅，加强党的领导，大搞群众运动，实行两参一改三结合，大搞技术革新。

“三个臭皮匠，合成一个诸葛亮”，这就是说，群众有伟大的创造力。中国人民中间，实在有成千成万的“诸葛亮”，每个乡村，每个市镇，都有那里的“诸葛亮”。我们应该走到群众中间去，向群众学习，……

卑贱者最聪明，~~高贵者~~最愚蠢

化学反应器数学模拟法放大

上海化工学院化机系编

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 2.75 字数: 64,000

1974年12月第1版 1974年12月第1次印刷

印数: 1—4,700

代号: 151634·217 定价: 0.35 元

(只限国内发行)

前 言

归结化学工程学的任务,就是将化学实验室研究的成果成功地、迅速地扩大到工业规模生产的问题。这种化工放大问题,存在于化工过程开发工作的始终。随着化学工业的发展,不论是日趋巨大的大型企业,还是为数众多的中小工厂,都对化工放大提出了更高的要求。

进入六十年代以来,用数学模拟法进行化学反应器放大成功的实例日益增多。数学模拟法放大的基础,是在长期生产和科学研究的实践中积累起来的关于化学反应器的知识,而近年来计算技术的进展则是给这种方法提供了有效的手段。

与其他一些放大方法相比,数学模拟法更多地考虑到过程内在的规律性,便于得到定量的结果,有可能可靠地实现高倍数放大。尤其是,这种方法的应用,可以向着减少中间试验层次和加速工业化的目标过渡。因此,数学模拟法被公认为是一种非常有前途的放大方法。但是,直到目前,将数学模拟法成功地应用于工业实践的事例还不是很多。这种现状说明我们对很多过程的规律性认识得还远远不够,以致于还不能用简明的数学语言描绘这些过程。

因此,本书旨在介绍将数学模拟法用于反应器放大的方法及目前发展的状况,着重于从过程的角度介绍关于建立数学模型的一些基本思想和基本观点,希望能在阅读本书后对数学模拟法应用于反应器放大的轮廓粗有了解,对建立过程的数学模型初具概念。至于数学模拟的手段,如计算机及软件系统等则很少涉及。由于本书编写者缺少这方面的实际经验,查阅文献资料也嫌不够全面,恐难以达到预期目的。书中错误缺点亦在所难免,希望得到广大读者批评指正。

编 者

目 录

前言

第一章 概述..... (1)

一、相似方法.....(1)

二、经验和半经验方法.....(1)

三、数学模拟方法.....(4)

参考文献

第二章 数学模拟法与模型..... (6)

一、模拟法.....(6)

二、数学模拟与模型.....(6)

三、模型的建立.....(7)

四、数学模拟法在反应器放大中的地位.....(10)

参考文献

第三章 传递过程模型..... (11)

一、流动模型.....(11)

二、管式固定床反应器传递过程模型.....(14)

三、流化床反应器传递过程模型.....(18)

参考文献

第四章 化学反应动力学模型..... (22)

一、反应动力学规律的实验测定.....(23)

二、数据处理.....(24)

三、经过“规划”的实验.....(27)

参考文献

第五章 数学模拟法应用实例..... (31)

一、实例一.....(31)

二、实例二.....(33)

三、实例三.....(35)

四、实例四.....(37)

参考文献

第一章 概 述

随着化学工业的发展,不断出现新的化学产品、过程和设备。这些新发展在小型实验装置中检定了方向、技术和经济的合理性后就要求迅速可靠地应用于大型工业装置中。这就是所谓“工程放大”。

初看起来,工程放大有时只是几何尺寸的变化,但是实际上这种几何尺寸的变化影响到过程的全局。随着尺寸的增大,某些在小型实验装置中属于次要的矛盾会上升,并转化为主要的、突出的矛盾。

就反应器来说,化学反应本身的规律——温度、浓度、时间等之间的关系是微观的,一般来说,并不随宏观的设备尺寸而变化。但是设备尺寸的增大,则在反应器内造成温度分布、浓度分布和物料停留时间分布等等,从而影响到反应器总的性能。

在放大过程中要把握住各个有关因素在几何尺寸变化时的变化规律。有时这种变化规律可以根据以前的工业实践和已有的理论作出可靠的预计,有时则不能作出这种预计或没有足够把握作出这种预计,这就要求进行逐级的中间规模试验,以揭示或检验这些规律,这就是常称的“中间试验。”

中间试验是一个相当耗费人力、物力和时间的工作,因而希望在不影响放大效果的前提下,尽可能地避免中试或减少中试的层次。为此,提出了工程放大的各种方法。概括说起来有:相似方法,经验和半经验方法,数学模拟方法。

一、相似方法

相似放大是广泛应用的一种方法,其工作步骤大致如下:

(1) 根据对过程的理解和掌握,确定有关的影响因素;

(2) 根据相似转换或因次分析,由这些有关因素确定实验模型和大型装置之间的相似条件;

(3) 根据相似条件,构造实验模型,从模型试验结果预计大型装置的性能。

相似方法有效性的基础是合理地确定有关的影响因素。这些因素既是必要的(不过多),又是充分的(不过少),这取决于对过程的正确理解。最后解决问题的途径仍然是实验。相似方法仅仅是提示我们如何组织实验罢了。

这种方法曾经成功地应用于造船、水利、航空等工业部门,在化工方面亦曾有效地用于解决一些简单设备中的流动阻力、传热等问题。但是对于化学反应器来说,这种方法是无效的,因为实践和理论都已证明^[1,2],实验反应器模型不可能在满足几何相似、物理相似的同时满足化学相似条件。当然,这丝毫也不排斥在关联化学反应器的一些基本数据方面,仍广泛应用相似方法的概念,如固体催化剂与流体的传热、传质数据等^[3,4]。

二、经验和半经验方法

早期化学工业中,反应器主要凭借经验方法,通过逐级增大的实验规模或中间工厂摸索反应器的特性。这种方法在化学工业的历史上曾起过一定作用,但今天看来显然已不再值得推荐。

后来,常采用半经验方法。这种方法并不是盲目的,而是具有一定理论指导的。从长期的工业实践和基础研究中已经总结出相

当丰富的反应器理论,即化学反应工程学。借助于化学反应工程学的原理,就开始逐步摆脱纯经验的束缚。

反应器涉及到三个领域:

(1) 化学反应的特征——化学反应动力学的领域;

(2) 大型反应器的传递过程特征(流动、传热、传质等等)——化学工程学的领域;

(3) 流体流动、混和、传热、传质等宏观动力学因素对反应的影响——化学反应工程学的领域。

化学反应工程学着重研究各种宏观动力学因素^[5,6]对反应结果的影响。宏观动力学因素的含义甚为广泛,即包罗了反应器内一切影响过程的物理(非化学)因素。宏观动力学因素对工业反应器各种行为的影响显著。而对化学实验室内的反应器,通常可以把这些因素的影响消除了或降至很小,致使反应可在较“理想”的条件下进行。所以宏观动力学因素的影响就成了反应器放大的关键。在化

	间歇操作 搅拌釜
一级反应, 转化率 90%	1
99%	1
二级反应, 90%	1
99%	1

业已揭示,反应器内的物料即使有完全相同的返混程度,然而由于物料间不同程度的混和(其两种极限情况为分子级均匀和完全分离)对反应结果仍有影响。

又如,气固非均相催化系统中传热传质影响的研究,可以确定在什么条件下传热传质阻力可以忽略不计,因而催化剂上实际反应条件(温度、浓度)可看作和气体主体中的温度、浓度一致,因而就可把该非均相系统中的反应作为均相反应(拟均相反应)来处理;反之,也可确定在什么条件下会产生多大的温度和浓度差,它们对反应速度和选择性会有多大的影响。

学反应工程学发展的初期^[7],当时的条件还不允许对反应器内进行的复杂过程作出综合性研究,因此通常将化学反应划分为若干简单的典型类型,如均相与非均相、快速与慢速(相对于传质速率)、单一的和伴有竞争副反应的、强放热和弱放热等等,然后对各类反应进行单因素的研究,就各种简化的设备类型导出定性、半定量以至定量的结果。

例如,在返混的研究中得出连续反应器中两种不同性质的混和:同一时刻进入反应器的物料间的混和及不同时刻进入反应器的物料间的混和,后者称为返混。并且已经就极限的返混情况(理想排挤和理想混和)以及极限情况之间的各种过渡情况研究了返混对反应结果的影响。如已了解到反应级数越高,或转化率要求越高,返混影响就越严重。对零级反应,返混不产生影响。譬如,间歇搅拌釜所需反应器体积为1,各种不同返混情况下所需反应器的体积如下:

单级连续 操作搅拌釜	串联三级连续 操作搅拌釜
4.9	1.6
22	2.5
10	2.2
100	3.8

此外,对于强放热反应的研究已经证实,由于生产条件不可避免地发生变化而可能会发生温度的失控现象,并且已经确定为使反应器自动稳定操作(自衡)而应当满足的条件。

再如,从最佳化角度进行的研究,已经确定各种类型的竞争反应所要求的最佳温度序列,等等。

复杂过程的放大,不可能不分主次,同时兼顾各种因素,必须略去各种次要因素,全力抓住主要矛盾。利用上述这些成果,就可以在小试验充分揭露化学反应特征的基础上,判断何种因素在该具体条件下可以忽略而何

种因素必须认真对待。然后, 根据各种类型大型反应器已知的流动、传热、传质的大致特征, 作出正确的反应器选型和尺寸估计。这种判断、选型、估计将在各级中间试验中经受检验, 并得到修正。

这样, 小试验的任务应当不仅仅是为了单纯进行反应动力学的细致测定, 应当不是单纯地确定工艺条件, 而是应当同时充分揭露反应的特征, 为以后判断、选型、估计提供依据。然而对反应特征的揭露, 极重要的一环就是找出在一定条件下过程的控制因素, 并以此寻求放大的途径。

例如, 判别一气固相催化反应过程是外扩散控制、内扩散控制抑或反应控制, 可以采用常用的简单实验测定。在小型固定床反应器中, 保持同样的气固接触时间, 改变气速(相应改变催化剂层高度), 观察转化率随气速的变化, 可以看出外扩散是否对反应速率有重大影响。也可从两个不同床高的反应器, 改变其空间速率, 加以比较, 来判断是否为外扩散控制。可以通过改变温度及催化剂粒度, 观察表观活化能与真实活化能的差别, 以确定是否由内扩散控制^[8]。

外扩散控制	表观活化能 $\rightarrow 0$,
内扩散控制	表观活化能 $= \frac{1}{2}$ 真实活化能;
反应控制	表观活化能 = 真实活化能;

从表观反应级数与真实反应级数的差别, 也可看出:

外扩散控制	表观级数 $\rightarrow 1$ 级
内扩散控制	零级反应, 表观为 $\frac{1}{2}$ 级, 1 级反应, 仍表观为 1 级, 2 级反应, 表观为 1.5 级, 3 级反应, 表观为 2 级,
反应控制	表观级数 = 真实级数。

对控制因素的判别, 有利于反应器选型及操作条件选择, 也有助于放大。如可以有针对性地改变气速、粒度、反应温度等, 以改进反应速率及选择性。

减低外扩散阻力, 提高反应速率的问题, 也不能一概而论, 必须根据具体情况作具体分析。以碳氢化合物的催化氧化为例^[9], 如苯的气相氧化、邻二甲苯的气相氧化^[10] 等反应, 这类反应的历程大体如下:

① 外扩散 $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^*$ (CH_4 和 CH_4^* 分别表示气相中及催化表面处的碳氢化合物)

② 氧的化学吸附 $\text{O}_2 + \text{L} \rightarrow \text{LO}$ (L 表示催化剂表面活性中心)

③ 氧化反应 $\text{CH}_4^* + \text{LO} \rightarrow \text{P} + \text{L}$ (P

表示产品),
其中第二步氧的化学吸附是控制步骤。如果氧吸附的速率跟不上, 那就有更多的催化剂表面处于还原态, 就有更多的碳氢化合物被燃烧为水及二氧化碳, 降低反应的选择性。为了使催化剂表面更多地处于氧化态, 要求把过程人为地保持在扩散控制范围内, 以提高其选择性。

用空气氧化碱性溶液中的硫醇^[11], 在小型间歇实验反应器中, 连续通入空气, 发现当气量及搅拌器转速超过一定值以后, 流动条件与反应速率无关, 转为反应控制。大型连续操作反应器的设计, 可参照通常搅拌釜放大的原则, 诸如单位体积液体同等功率消耗等进行放大设计。

又如, 间歇试验结果, 用于大型连续操作反应器时, 如何决定反应器级数? 对硫醇氧化反应的研究表明^[11], 通常可看作反应速率对硫醇为零级, 对氧为一级。空气本来就是过量的。根据上述返混对零级过程没有影响的结论, 一级反应器已经足够。但是如果要求将溶液中硫醇含量进一步降低, 如降至 0.2 公斤硫/米³ 以下, 这时反应末期动力学的重要性就显示出来, 即反应速率表现为对硫醇是一级, 对氧是零级。为了减小反应器总体积, 就有必要考虑采用多级设备。

又如二甲苯空气氧化(以醋酸钴四水化合物为催化剂)制对苯二甲酸。如果工业装置准备采用鼓泡塔, 先考察过程控制步骤。在小型试验中发现^[12], 收率达 90% 以上, 所需反应时间为 5~6 小时。传质过程所需时间, 通常以秒计, 最多以分计, 因而这显然是一个缓慢反应, 鼓泡不会是一个敏感因素, 这就给设备放大提供了有利条件。

进一步实验发现, 反应实际上分为三个时期: 前期为诱导期, 耗氧极少, 反应缓慢; 中期氧化剧烈; 后期氧化又复缓慢, 耗氧很少。反应中期有可能转为传质控制, 或传质有一定影响。在这基础上, 工业部门提出连续工业反应器可考虑由三个串联反应器组成^[12]; 首尾两个仅用少量空气鼓泡, 不必用搅拌器, 亦不必讲究气体分布装置。

同样, 中试亦应当不仅仅是为了证明长期运转和获得合格产品的可能性, 更重要的是应当对已有的判断、选型、估计作出检验和修正。

例如, 某单位在空塔中进行了固体连续逆流洗涤的试验^[13]。在小试和中试中, 为了确保试验的成功, 采取了各种“安全”的“预防”措施, 结果小试和中试都能连续运转, 并达到预期的洗涤效果, 但对放大却感到束手无策。这是因为未能通过小试和中试掌握过程的敏感因素及其影响程度, 积累对设备规律的认识, 因而终于造成这种中试“成功”、但

放大缺乏依据的局面。

看来并不值得推荐这样的试验方法。相反, 有时应在试验中有意识地设计各种非理想的因素, 或人为造成与理想情况的偏离, 然后观察允许偏离范围。这种在试验中有意识设计的“扰动”, 称为扰动试验。严格说来, 只存在理想排挤和理想返混这两种流动的极限情况, 其具有完全确定的流型及停留时间的分布, 且有把握放大。实际反应器的流动, 多少总与这两者有些偏离, 如大型搅拌釜内的流动就是这样。在偏离不大时, 造成偏离的原因常常并不是很重要的, 重要的是偏离的大小。因此, 可以在实验设备中模拟这种偏离, 确定所能允许的偏离范围。在这以后, 放大问题就转化为如何保证大型设备中的偏离也不超过这个范围。在实验反应器中, 可通过降低搅拌器转速造成一定偏离, 但这样会使流体流型与工业反应器很不相符。因此宜于采用如图 1 所示那样的串联实验反应器^[14], 以控制两釜间的交换量, 即可模拟不同程度的不完全返混, 并借此测得偏离的影响。此例说明设计扰动是试验中应注意考虑的。

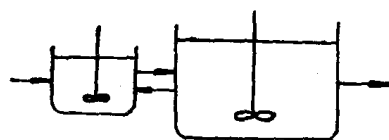


图 1 模拟偏离的串联实验反应器

这种在理论指导下进行判断和估计的放大方法是简便有效的, 特别是对于中小型企业。对大型工厂, 由于要求更高的放大可靠性, 同时在最佳设计和最佳控制方面也提出了更高的要求, 因此这种方法的局限性就更为明显了。

三、数学模拟方法

大型化要求放大过程超越定性的、半定量的估计而进入定量的数学描述, 计算机的广泛应用则对这种要求提供了条件。数学模

拟法是解决这一问题的一种有效方法。

实际过程往往是很复杂的,但在对过程的本质和规律已有一定程度认识的基础上,就可以对实际过程作出各种程度不同的简化假定,而过程由一幅简化了的图象来反映。当然这一简化图象应该既不失实际过程的真旨,而又便于用数学方法来表达和求解。表达这一简化图象的数学方程式称为数学模型。这样,就用数学方法来“模拟”一个实际过程。通过计算机的计算,就可以定量地实现反应器的工程放大。

数学模拟法可以实现高倍数放大,可以定量地寻求过程最佳条件,计算快速,可以省去繁复的逐级放大试验,因此,认为是很有前途的。

参 考 文 献

- [1] Boreskov, G. K. and Slin'ko, M. G., Proceedings of the Third European Symposium on Chemical Reaction Engineering, p. 257, Amsterdam (1964).
- [2] Дьяконов, Г. К., "Вопросы Теории подобия в области физико-Химических процессов", Изд. АН СССР (1956).
- [3] Satterfield, C.N. and Sherwood, T. K., "The Role of Diffusion in Catalysis", Addison-Wesley, Inc. (1963).
- [4] Haddley, D. and Heggs, P. J., Trans. Inst. Chem. Eng., **46**, T251 (1968).
- [5] Франк-Каменецкий, Д. А., "Диффузия и теплопередача в химической кинетике", Изд. АН СССР (1947).
- [6] van Krevelen, D. W., Chem. Eng. Sci., **8**, 5 (1953).
- [7] Rietema, K. (ed.), "Chemical Reaction Engineering", Pergamon (1957).
- [8] Levenspiel, Octive, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and sons, Inc. (1962).
- [9] Luft, G., Römer, R und Röder, H., Chem-Ing-Tech., **45**, Nr. 19, 596 (1973).
- [10] Calderbank, P. H. and Caldwell A. D., Adv. Chem. Ser., **109**, 38 (1972).
- [11] van der Vusse, J. G., Chem. Eng. Sci., **8**, 72 (1958).
- [12] 上海染化七厂提供的资料(1973).
- [13] 某研究部门提供的资料(1973).
- [14] Shinnar. R. and Katz, S., Adv. Chem. Ser., **109**, 56 (1972).

第二章 数学模拟法与模型

一、模拟法

凡是通过研究一种类型的系统(或过程,下同),借以达到探索另一种类型系统规律的目的,这就是通常理解的模拟法^[1]。

模拟法的基础显然在于自然界的统一性。列宁曾精辟地阐明了自然界各不同领域一些现象之间存在着类似性。他指出:“自然界的统一性显示在关于各种现象领域的微分方程式的‘惊人的类似’中”(《唯物主义与经验批判主义》人民出版社1971年重印本,第289页)。这种类似,是模拟法合理性的依据。

例如,化工中熟悉的传热与传质的类似^[2],是借传热过程来模拟传质过程。

又如,在流体力学与电学这两个不同的领域里,有许多类似的现象,如流场与电场,流体流动与电流。由于这些现象之间的某些类似关系,所以存在着互相模拟的可能。如电学中克希霍夫第一定律与流体连续性方程之间的类似,第二定律与流体回路阻力之间的类似,而比奥·沙伐定律则适用于说明流体的无旋流动。至于欧姆定律,则反映了电流与流体流动、热流动、物质流动之间一定的类似关系。根据这种类似,很久以前就有用网络分析模拟实际系统的例子,如用直流电模拟一些化工过程,如填充床内的传热与传质^[3],色谱柱内的吸附^[4]等。这些模拟中,电流用作模拟热流和物质流,电阻模拟传热传质阻力,电位则与温度、浓度相当。对各种动力系统,电感、电阻、电容则可用于模拟质量、阻尼、弹性系统^[5]等。

又如,通过一些宏观现象的研究,来模拟

某些微观现象^[6]。在化工中,也可看到结晶、粉体聚结,与聚合反应间存在某些类似。

又如,用气液系统来模拟一些气固系统,如用多级接触塔设备来模拟多层流化床^[7]等。

又如,各种模拟计算机实际上是以计算机的参变量来模拟过程的参变量,等等。

从这些例子可以看出,进行模拟必须具备两方面的条件:

(1) 必须对被模拟的系统具备一定程度的认识,否则就无法选择或设计恰当的模拟系统;

(2) 必须具备足够的模拟手段(即可提供恰当的模拟系统)。

为了模拟不同的对象,必须找到各种不同性质的模拟系统。这种用实物进行的模拟在应用中会有不少限制,特别是很多实际系统,不易找到恰当的模拟方法。

上面所列举的一些模拟的例子,主要是指物理模拟,或实物模拟。

二、数学模拟与模型

概括起来说,任何一个实际系统,都可以用一定的数学语言(数学方程式及求解条件——初始和边界条件)加以描述。问题在于是否已对该系统了解到这样的程度,以致于可以列出这种方程式及求解条件,以及可以求解。

因此,用数学方法来模拟实际系统,按理是没有任何限制的,即数学方法可以模拟任何实际系统,至少在原则上来说是如此。

计算技术的成就给数学模拟法提供了可能。很多过去认为是无法求解的方程式,计

计算机可以在短时间内提供数值解。计算系统作为模拟手段是很有利的^[8,9]。解决了这个模拟手段问题之后,剩下的就是如何将一个实际系统用一定的数学语言来描述了。

系统的数学描述有两种方法。一种是把实际系统的有关因素不加取舍,全部考虑在内,列出解析式及各种求解条件。对很多实际系统,或是过于复杂,难于列出这些方程或条件;或是这些方程用计算机求解尚嫌过于复杂,所以这种方法一般是不现实的。另一种方法则是将实际系统合理简化,将各种因素取主舍次,抽象为一个模型(或称数学模型)。

“模型”的含义甚为广泛。仅在化工中,“模型”一词就有若干不同的含义,如实验模型,用于相似方法的模型试验;设计模型,用于设备和管路的设计等。这些模型,都是指实物。然而目前由于数学模拟法概念已得到广泛应用,“模型”通常被理解为数学模型。概括地说,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^[1]。建立了这样的模型,对这些数学关系的研究就好比是在研究某个实际系统。通常,这种研究是通过计算机进行的。改变参变量进行计算,就可以了解到不同条件下该系统的各种行为,就好似对该系统作各种条件试验。所不同的是试验不是在某种实验装置上进行,而是在计算机上进行。这种试验称为模拟试验。

数学模拟法放大,就是通过这种模型研究来预计大型设备的行为,实现工程放大。数学模拟法放大仅仅是数学模拟法的一种应用。目前,这种方法被认为是最值得推广的一种模拟方法,当然也不排斥在个别情况下某种实物模拟可能是更为可取的。

这种方法的工作步骤大致如下:

(1) 进行化学反应动力学的测定,建立化学过程动力学模型;

(2) 对大型反应器进行流动、传热、传质的研究,建立传递过程模型;

(3) 将上述两种模型通过计算机进行数

值运算,或通过计算机作模型试验,确定最佳设计方案和最佳控制方案;

(4) 在中试装置和工业装置中检验模型,并使模型得到修正。

可以看出,数学模拟法的关键在于建立可靠的模型。而模型的提炼和抽象则依借生产斗争和科学实验对系统的认识。

三、模型的建立

数学模型作为实际过程的数学描述,可以将实验装置、中间装置或者甚至是大型装置的实测数据,通过数学回归,获得纯经验的数学关系,这就是所谓经验的模型。亦可以由过程机理出发推导而得,并经实验的验证,这就是所谓机理的模型。经验的模型只在实测范围内才是有效的,因而不能用于外推。这类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。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。

机理模型如果只是作为对实际过程直接的数学描述,那就和数学分析法无异。传统的数学分析法,简单地说,就是描述客观过程的数学方程在恰当的边界条件下求解。然而化工过程的复杂性,限制了这种方法的有效应用。这种复杂性通常不在于描述过程的数学方程。因为化学反应器内进行的过程,除化学反应以外不外是流动、传热和传质。从原则上来说,描述这些过程的基本方程是现成的,也是很单纯的,如奈维·斯托克斯流动微分方程用以描述流动现象,傅里叶导热微分方程、费克扩散微分方程用以描述传热和传质现象。至于化学反应,则用质量作用定律或各种速率方程加以描绘。复杂性亦不在于方程组本身的庞杂,因为大型计算机的应用在很大程度上排除了这种障碍。真正的困难在于复杂的几何形状构成了极为复杂的,而且在很多场合几乎是无法确定的边界条件。往往在化工方面属于基本的、简单的设

备,要进行严格的数学处理却是极为复杂的。例如,简单的管式固定床反应器中流体在外形不规则的催化剂颗粒间隙中流动。不规则的催化剂颗粒的全部外表面构成了流动的边界,这是外形非常复杂而又无法预先确定的通道。又如简单的搅拌反应釜,釜体、搅拌桨叶、折流板、传热面等亦都构成非常复杂的流动边界。

例如,要解决这类简单反应器中的流体返混问题,沿用传统的数学分析方法,通过严格的数学描述解析求解,显然是不现实的。要解决这个问题,可依借建立适当的数学模型,设法回避真实流动过程的解析求解。根据对固定床内流动过程的理解,将流体通过颗粒状固体时的流动、混和、甚至分子扩散等各种因素,综合、归纳、概括为一个流动模型,即在理想排挤流动上迭加上一个扩散型的轴向混和。这种模型称为扩散模型。它适用于一些类似的流动过程。在这个模型中,用有效扩散系数 D_e 来反映返混程度。虽然实际上这种扩散的概念是虚拟的,就象湍流扩散也是借用扩散的概念来描述动量传递过程一样。关于搅拌反应釜内的混合情况,可将搅拌釜视为理想混和的流动,或在轴向混和流动中添加某些死角、短路和混和不充分性的修正。这种类型的简化和概括构成了过程的简化模型。对于这样的简化模型,不难经数学表达而得出数学模型。

从上述简单的实例可以看出,数学模型的建立是通过过程的简化,绕过数学上看来难以克服的障碍。显然,数学模型建立过程中的这种简化处理有别于数学分析法中数学上的近似处理。模型的主要特征是对客观过程物理实质的概括和合理的简化。这种概括和简化首先可以用物理的语言加以描述,继之则用数学的语言予以表达。由此可见,数学模型的建立固然要求有数学表达的能力,但首先在于对客观过程确切的理解,以便提出恰如其分的过程简化图象。这种理解是建

立在生产实践和科学实验的基础之上的。这种理解是否确切也唯有通过生产实践和科学实验才能得到检验。

数学模型的特征是简化,其成功的关键则在于简化的合理性。合理性是相对的。对同一设备中进行的同一过程往往可以建立由简至繁,甚至具有不同特征的一系列数学模型,至于究竟哪一个才是合理的简化,这就要从下列各方面作出全面的判断。

(1) 简化而不失真

如果模型虽简化但失真,显然是无效的。造成这种情况的原因主要是对过程的物理实质理解得还不确切。例如早期的研究曾试图对复杂的气固流化床催化反应器建立简单的返混模型(轴向扩散型或多级理想混和型),由返混和停留时间分布确定反应的结果,但都遭到失败。其主要原因是没有注意到流化床中除流动的不均匀性外还存在着气固接触的不均匀性。由于聚式流化床中存在浓、稀两相,所以气体的停留时间就完全不同于气体与固体催化剂之间的接触时间,而反应结果则是取决于后者。用返混和停留时间分布来描述气相催化反应显然是无效的,因为这个模型失真。模型必须在本质上是真实的,或者至少在一特定条件下是等效的或当量的。扩散模型中应用有效扩散系数 D_e 的概念,正是这种等效的例子。

同样是在气固流化床反应器中,如果进行的是固相加工过程,则通常可以应用简单的返混模型,求得固体物料的停留时间分布,以确定反应结果,而可不必注意床内存在两相的问题。其原因是用返混模型来描述固相加工过程一般已经足够。

(2) 简化而满足应用的要求

模型的简繁影响其精确程度。要求怎样的精确程度,这是模型应用目的所决定的。例如,催化裂化反应的动力学模型,如果仅仅是用于较粗略的工程放大,那么下面那个粗糙的动力学模型已经足够^[10]。

燃料油→汽油→气体产品

例如这个简单的动力学模型已经可以告诉我们：这是一个联串反应。为了提高反应的选择性，应尽量使反应器内的流动接近理想排挤过程；又可根据前一反应和后一反应的温度关系，确定适宜的反应温度等。反之，如果要求确定不同原料组成对过程条件和产品分配的影响，或者要确定过程的最佳设计和最佳操作，那就需要更为精细的动力学模型。又如，管式固定床催化反应器的传递过程模型，如果用于大型装置的最佳设计，那就应当采用较为复杂的二维模型，同时考虑到轴向和径向的传递过程，而用于过程控制，则用一维（只考虑轴向传递）模型较为适宜，因为这样利于计算机的快速运算。在低转化率的反应器计算中可以采用简化的流动模型，因为只要其停留时间分布大体相符就已足够；反之，在高转化率过程的计算中，要求较精确的模型，特别是对于停留时间分布的始端。甚至对于不同的应用目的，应从不同的角度着眼建立模型，例如上述轴向扩散模型显然适用于解决管式固定床反应器中的返混现象，但却完全不适于用来解决流动阻力问题。上面说到的流化床反应器作为气相催化反应器或作为固相加工反应器时建立的不同模型也可说明这一点。

(3) 简化使之能适应实验条件

模型的可靠性必须经受实验的检验。模型参数必须经由实验求取。在粗略的实验条件下，试图去建立精细的模型往往是徒劳的。例如，聚合反应动力学的推导过程一般都假定聚合反应的速率常数对不同的聚合度是等同的。这个假定虽嫌过于粗略，但却是与目前粗略的聚合物分子量分布测定技术相适应的^[10]。如果不同聚合度时取不同的速率常数，其与上述那种粗略的假定相比较，差别将首先反映在聚合物分子量分布上。在没有精细的分子量分布测定技术的条件下，按速率常数随聚合度而变的假定去建立模型是没有实

际意义的。又如在气固流化床反应器的模型研究方面，亦曾建立过具有六个参数的两相模型，但这些模型参数是无法通过实验直接测得的。这样，多参数的模型只能用于数据的关联，对于预测放大显然是不实用的。

(4) 简化使之能适应计算机的能力

模型建立以后，其应用都和计算机密切相关。然而尽管现代化的大型计算机速度和容量都在不断增大，但对于复杂的实际工作毕竟还是有限制的。在建立模型的过程中应当兼顾到计算精确程度的要求和计算机的能力，特别是在实际工作中不可能都采用大型计算机，而是更多地应用中小型计算机，这样就更应考虑这个问题。

在讨论模型建立的始终，我们一直没有离开过“简化”这一概念。事实上，这一概念的应用是由来已久，并渗入到科学技术的各个领域的。例如研究物体在空间运动时，常可把运动物体看作是一个质点，这样就可应用质点运动学的规律而使问题大为简化。“质点”这一概念对于力学是基本的。虽然，严格说来，我们所感觉到的一切物体都不能看作是体积无限小的质点。然而，即使是对于巨大的天体的运动，我们还是可以沿用质点力学的规律来予以描述^[11]。这里，显然作了一个重要的简化，但这样做证明是合理的。因为天体的体积虽然巨大，然而在广阔无边的宇宙空间运动，其体积相对来说是渺小到可以忽略不计的程度。在化学工程中，这样的例子也颇为常见，如把两相传质过程的阻力看作是集中在相界面处的两层薄膜上，虽然早就知道实际过程并非如此。但是双膜的概念却构成了一个极易处理的简化模型——双膜假说，这个模型至今还在被应用。

模型是对实际过程物理本质的提炼。模型是对实际过程科学的抽象，而“……一切科学的（正确的、郑重的、非瞎说的）抽象，都更深刻、更正确、更完全地反映着自然。”

四、数学模拟法在反应器放大中的地位

数学模拟法并不是其他几种放大方法的对立物,而是其他几种方法的提高与延续。它要求我们对过程和设备有更深入的理解和掌握,以便从定性,半定量的估计进入到定量的数学描述。它并不是什么使我们得以绕过目前放大中遇到的困难的新方法。如果说当前放大中的一系列困难是由于对过程和设备缺乏正确的理解,那么数学模拟法放大无疑是对这种理解提出了更高的要求。计算机尽管可以进行高速运算,但它也仅仅是人类计算手段的延长,绝不应神化其作用。计算机不能取代生产斗争和科学实验对过程客观规律的探索,更不能无中生有地孕育出最佳设计和控制方案,尽管计算机可以在探索这些规律的过程中起到重要的协助和促进作用。

数学模拟法放大亦不直接取消中试,或代替中试。相反,根据化工设备的特点,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以后,才能在以后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。实际上目前亦只有少数几种简单的、情况比较清楚的反应器类型,如固定床

反应器,多级搅拌反应釜等能够可靠地直接放大。

因而,数学模拟法放大至少在目前首先是向我们提出了更高的要求,而不是提供了放大的捷径。

参 考 文 献

- [1] McLeod, Jr., J. H., *Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, Vol. 12, 387, Mc Graw-Hill (1971).
- [2] Chilton, T. H. and Colburn, A. P., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1183 (1934).
- [3] 朱葆琳、王学松, *燃料学报*, **2**, 225 (1957)
- [4] 丁景群、朱葆琳, *化工学报*, No. 1, 46 (1960).
- [5] R. J. N., *Mc Graw-Hill Encyclopedia of Science and Technology*, Vol. 12, 340, Mc Graw-Hill (1960).
- [6] Grad, H., in Drobot, S. (ed.), "*Mathematical Models in Physical Science*", Prentice-Hall, Inc. (1963).
- [7] Gelperin, N. L. and Einstein, V. G., in Davidson, J. F. et al (ed.), "*Fluidization*", p. 541, Academic Press (1971).
- [8] Crowe, C. M., Hamielec, A. E. and Shannon, P. T., "*Chemical Plant Simulation*", Prentice-Hall, Inc. (1971).
- [9] Franks, R. G. F., "*Modeling and Simulation in Chemical Engineering*", John Wiley and Sons, Inc. (1972).
- [10] Shinnar, R. and Katz, S., *Adv. Chem. Ser.*, **109**, 56 (1972).
- [11] Einstein, A., *The Journal of the Franklin Institute*, **221**, 313 (1936).

第三章 传递过程模型

反应器传递过程模型的任务是要恰当地反映出流动、混和、传热、传质等传递过程对反应结果的影响。传递过程模型的关键是流动模型,因为一方面流动现象是在放大过程中最不易确定的因素,大型装置和小型实验设备中的流动情况往往会有较大出入;另一方面传热和传质总是流动所伴生的现象。只有在流动模型确定以后,才能正确考虑传热、传质等过程。

一、流动模型

实际设备中的流动现象一般是很复杂的,但是就反应器放大的角度考虑,我们的任务显然并不苛求于了解流动的一切细节。如前所述,通常不是从流动的全分析着手,而是概括流动过程的主要特征。

物理意义明确、数学表达简便、典型、极限的情况,是理想排挤流动和理想混和流动^[1]。这是两种理想的极限情况。虽然实际设备中的流动未必会严格符合这两种模型所作的描述,但它们是复杂模型的基础。在这两种模型的基础上,按实际过程作如下几种处理:

(1) 某些设备中的流动情况与上述理想情况的偏离极小,因此实际上可以应用上述两种描述极限情况的模型。例如长径比很大、流体流速很高的填充床内的流动可看作是理想排挤,又如剧烈搅拌的反应釜内的流动可看作是理想混和。

(2) 某些设备中的流动情况与这两种极限情况仅有不大的偏离。这时可以这两种模型为基础,但要作若干修正。这些修正如下:

对理想排挤流动作较小的修正方法有两

种。一种是在实际流动之上添加一个以费克定律描述的扩散项,这就是常称的扩散模型^[2]。这是一个单参数(有效扩散系的 D_e)的模型。另一种是将实际流动视为多级、串联、每级理想混和设备内的流动,这就是常称的多级理想混和模型(各个理想混和设备的容积相同,其总和等于实际设备容积)^[3]。它亦是一种单参数模型,其参数为当量级数 N 。通常对理想排挤较小的修正,意味着 N 的数值相当高。扩散模型和多级理想混和模型,通常适用于模拟较细长设备内的流动。

看来可能生产这样的问题:采用这样的数学模型,留下了一个待定的参数 D_e 或 N ,这些参数综合了流动的特征,其数值必须由实验测定。如果前述的数学分析法能够奏效,似乎无需这样的测定工作。然而事实上,即使数学分析法中的数学困难可以解决,为了确定构成边界的催化剂颗粒直径、粒度分布、外形、表面状态等等,需要大量的实验测定工作。应用单参数模型,只需测定一个综合参数如 D_e 或 N ,而且其测定可以应用相似方法进行模型实验和数据关联。因为这些测定仅仅涉及物理过程,并不存在化学相似的问题。至今,这类数据已积累很多。

除上述扩散模型和多级模型外,尚可将实际流动视为多级串联、每级理想混和、级际一定量混和^[4]。这是一种更为一般的多级模型。上述多级模型是本模型的一个特例。这种模型亦可用于模拟与理想情况偏离较大的流动。这种模型有两个参数:级数及级际返混量,因而是双参数模型。

对理想混和模型的较小修正,是将实际设备视为串联的或并联的两个理想混和器内的返混情况^[5]。

