

反应动力学案例在化工过程分析与合成课程教学中的应用研究^{*}

梁志武, 黄杨强, 高红霞

(湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410082)

[摘要] 化工过程分析与合成是化工及相关专业的重要核心课程, 将理论与前沿实验案例相结合是该课程教学过程中需解决的重要问题, 也是工艺流程创新、优化与计算的重要基础。结合网络教学平台, 将前沿基础研究案例与反应动力学的知识和过程系统优化部分进行有机融合, 有助于学生熟练掌握化工过程分析与合成的理论, 同时提高学生对实际问题的把控能力。此举使理论教学更加生动, 更易调动起学生的学习积极性并提高学生解决实际问题的能力, 能为后续的工程实践应用打下坚实的基础。

[关键词] 化工过程分析与合成; 反应动力学; 单纯形法; 案例教学; 互联网教学; 化工创新设计

Study on the Case Teaching of Reaction Kinetics in the Course of Analysis and Synthesis for Chemical Engineering Process

Liang Zhiwu, Huang Yangqiang, Gao Hongxia

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University,
Changsha, Hunan 410082)

Abstract: Analysis and synthesis for chemical engineering process is an important course of chemical engineering or related major. Combing chemical process analysis and synthesis theory and process with advanced experimental cases is an important problem to be solved in this course, it is also the base of technological process innovation, optimization and calculation. Combing the teaching platform of the Internet with the introduction of basic kinetic research cases, organically integrate the knowledge of reaction dynamics with the optimization of process system, is helpful to make students master the theory of chemical process analysis and synthesis, and improve their ability to control practical problems. This will make the chemical process analysis and synthesis theory teaching more vivid, easier to mobilize the enthusiasm of students and improve their ability to solve practical problems, and laying a solid foundation for the subsequent engineering design.

[作者简介] 梁志武(1965-),男,教授,副院长,教育部高等学校化工类专业教学指导委员会委员。

[通信作者] 梁志武, E-mail: zwliang@hnu.edu.cn。

^{*} 基金项目: 湖南大学化工卓越工程师培养计划项目。

Key words: Analysis and synthesis for chemical engineering process; Reaction kinetics; Simplex method; Case teaching; Internet teaching; Innovative design of chemical engineering

化工过程分析与合成是化学工程与工艺专业的一门重要专业课程,主要是基于化工过程系统,进行分析、设计、优化、合成和仿真,目的是建立最优化的化工过程系统。在“六卓越一拔尖”计划2.0的背景下,该课程应持续建设,以满足新工科对专业课程建设的要求。笔者基于多年的教学实践,结合湖南大学化学化工学院化学工程与工艺专业的实际情况,通过优化教学过程和引入前沿基础研究案例,将反应动力学的知识与过程系统优化部分进行有机融合,以期使学生熟练掌握化工过程分析与合成的基本理论,提高学生对实际问题的把控能力,为其后续在化工设计等课程中进行化工工艺流程优化设计与计算和参加化工创新设计训练及学科竞赛打下基础。同时,为有效应对2020年发生的新冠肺炎疫情,我们还需积极做好该课程网络远程教学的预案。本文将介绍反应动力学案例在化工过程分析与合成课程教学中的应用,并介绍如何利用“雨课堂”工具,进一步结合翻转课堂、网络同步授课的功能实现辅助教学。

一、化工过程系统的优化

实际化工过程系统的优化主要包括结构优化和参数优化两类问题。结构优化主要是指流程方案的优化,如化工系统中常见的利用冷、热物流匹配的方式降低相关公用工程能耗的问题就属于结构优化问题;参数优化是指在流程结构给定的条件下,通过确定设计参数或操作参数,使系统的某个技术指标达到最佳,如精馏塔设计中选择适宜的回流比、化学反应过程中调节合适的反应温度及反应压力等都属于参数优化问题^[1]。由于过程系统具有复杂性,在进行优化处理之前,我们往往要先明确优化目标并确定优化问题的变量及自由度情况;在得到相应的数学模型之后,再运用合适的最优化方法求解得到系统的最优化条件。

二、无约束多变量问题寻优

在寻求使目标函数达到最优的决策的过程中,如果对决策变量及状态变量无任何附加限制,

则称为无约束最优化。同时,根据最优化问题中变量的数目,最优化方法可分为单变量最优化和多变量最优化方法。本文主要针对无约束多变量问题寻优展开讨论。无约束多变量问题寻优的方法主要包括最速下降法和单纯形法。最速下降法在使用过程中涉及梯度及导数的计算,比较复杂;而单纯形法因原理简单,应用十分广泛,并且被MATLAB编译成优化包嵌入优化模块内部进行,可以直接使用。

单纯形是指在 n 维空间中,由 $n+1$ 个顶点构成的最简单的图形,如二维空间中的三角形、三维空间中的四面体等。单纯形的概念就是对 n 维空间中的 $n+1$ 个顶点的函数值进行比较,舍弃其中最坏的点,代之以新的点,从而构成一个新的单纯形,并逐步逼近极小值点。点替换的过程中涉及重心、反射、扩张及压缩点,从而得到往不同方向发展的单纯形。传统教材上给出的单纯形例题大多是陈旧的换热器网络的合成,如设计由三个逆流换热的换热器组成的换热器网络,使总传热面积最小^[2]。该例题虽然实现了与化工原理知识的有机结合,但是与现有换热器设计中的有关要求有一定距离,因此难以调动学生的积极性。

三、无约束多变量寻优案例教学:动力学模型参数回归

利用现代化的教学辅助工具“雨课堂”,可以方便地实现翻转课堂功能。教师在课堂上介绍完无约束多变量寻优的基本知识之后,可以在下次课开始之前,利用“雨课堂”发布试题,并将动力学模型参数回归的案例推送至学生手机,通知学生完成预习;在下次课上随机选择四名同学进行解题,并将解答情况记入平时成绩,以激发学生的学习积极性。

以甲苯为原料生产苯甲酸的案例为例,若在一等温分批式全混釜反应器中发生如图1所示的甲苯氧化化学反应^[3],设该反应的各步反应速率

与氧气浓度无关,但与液相反应物浓度呈一级指数关系,已知某温度和催化剂组成下得到的实验数据如表 1 所示(其中 $c_{1,i}$ 和 $c_{2,i}$ 分别代表反应物

甲苯和中间产物苯甲醛在 t_i 时刻的浓度),试确定图 1 中各步反应速率常数数值。

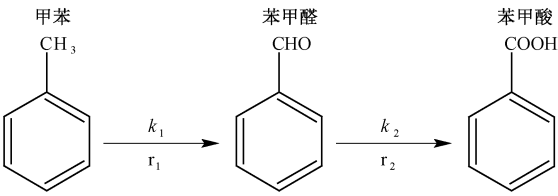


图 1 甲苯氧化反应路径图

表 1 反应物甲苯和中间产物苯甲醛浓度随时间的变化

i	t_i (min)	$c_{1,i}$ (mol/L)	$c_{2,i}$ (mol/L)
1	0	1.000	0.000
2	5	0.848	0.155
3	10	0.679	0.327
4	15	0.503	0.426
5	20	0.425	0.477
6	50	0.137	0.571

精对苯二甲酸 (purified terephthalic acid, PTA)是生产聚酯纤维和塑料的重要原料,主要用于生产最重要的聚酯产品——聚对苯二甲酸乙二酯。目前,PTA 主要采用对二甲苯 (p-xylene, PX)空气氧化法生产^[4]。2007 年厦门 PX 项目事件从博弈到妥协再到充分合作,成为政府和民众互动的经典范例,这也从另一个角度说明了该反应的重要性。在化工过程分析与合成课程教学中,我们以实验室前期相关研究为基础,将由两个甲基氧化的连串复杂反应生产 PTA 的过程简化为以甲苯为原料,通过一个连串氧化反应得到苯甲酸的反应过程,并结合相关实验数据设计了上述案例,将课堂知识运用与化工基础研究前沿有机结合起来,以期开拓学生的思维,促进学生对专业问题的思考。

四、动力学模型参数回归问题解决与课堂环节的设计

课程开始时,我们先带领学生回顾前期学习的知识,并针对单纯形法的相关要点,巩固和加深

学生的理解;然后针对教学案例进行建模,判断优化问题的属性,并选择合适的寻优方法。这是基于学习产出的成果导向教育所要求的能力,具体是指掌握动量、质量、热量传递、化工热力学及化学反应工程的基本理论与知识,能正确分析传递过程及反应工程在化学工业和其他过程工业中的作用,具备将专业知识应用于解决复杂工程问题的相关能力^[5]。笔者在近几年的教学实践中发现,学生对建模问题掌握得不够扎实,因此教师在课堂上要引导学生正确建立相关数学模型。

在本案例的教学中,我们需要通过抽丝剥茧判断问题的属性。一个合适的动力学方程应当能准确地描述反应进程,因此利用合适的动力学模型求解得到的实验数据应该与实验数据相吻合。需要注意的是,所建立的模型应是本征反应动力学模型而非宏观反应动力学模型。由前期反应工程课程知识可知,通过消除反应器的内外扩散影响可以得到反应的本征动力学模型,因此在排除内外扩散影响的前提下,目标函数为各浓度的计

算值与实验值的相对偏差的百分数的平方和,即:

$$\min S(k_1, k_2) = \min \left(\sum_{i=2}^6 \left(\frac{c_{1,i}^{\text{cal}} - c_{1,i}^{\text{exp}}}{c_{1,i}^{\text{exp}}} \times 100 \right)^2 + \sum_{i=2}^6 \left(\frac{c_{2,i}^{\text{cal}} - c_{2,i}^{\text{exp}}}{c_{2,i}^{\text{exp}}} \times 100 \right)^2 \right) \tag{1}$$

式(1)中各取样时间点的组分浓度实验值 $c_{1,i}^{\text{exp}}$ 和 $c_{2,i}^{\text{exp}}$ 采用实验数据,各取样时间点的组分浓度计算值 $c_{1,i}^{\text{cal}}$ 和 $c_{2,i}^{\text{cal}}$ 由各组分的物料衡算关系式确定,即:

$$\begin{cases} \frac{dc_1^{\text{cal}}}{dt} = -k_1 c_1^{\text{cal}} \\ \frac{dc_2^{\text{cal}}}{dt} = k_1 c_1^{\text{cal}} - k_2 c_2^{\text{cal}} \\ t = 0, c_1^{\text{cal}} = 1.00, c_2^{\text{cal}} = 0 \end{cases} \tag{2}$$

式(2)即动力学方程,是根据案例的相关假设条件建立的。笔者所在实验室针对该氧化反应的长期研究发现,对于带苯环类物质的液相氧化反应,反应物浓度呈一级指数关系,同时由于反应过程中保证氧气的供应,因此该反应过程可以假设为一 级反应。需要注意的是,在处理化工问题的过程中,一般是先假设动力学模型,再利用数学方法得到该模型的参数,从而判断假设模型的优劣。如果在假设模型的最优条件下得到的计算结果与实验结果仍然存在很大的偏差,我们就需要重新考虑假设模型是否合适及假设是否合理,必要时对模型进行修正。

通过求解式(2)的常微分方程组,我们可以得到各取样时间点的组分浓度计算值。简单的常微分方程可以利用高等数学的相关知识(如分离变量法及常数系数齐次线性微分方程等)进行求解。然而,对于一般的常微分方程组,得到其解析解往往是比较困难的,此时我们可以借助化工数学课程的相关知识求取常微分方程组的数值解。利用经典的四阶龙格库塔公式求得的常微分方程(组)的数值解精度很高,在处理非刚性问题时可以用来替换解析解^[6]。至此,我们就建立了该问题的最优化模型。通过分析发现,该问题是关于动力学参数 k_1 和 k_2 的无约束多变量寻优问题,因此可以利用单纯形法进行求解。

在确定最优化方法后,我们就可以利用“雨课堂”随机抽取 3~4 位学生,让他们利用学过的知识在课堂上或通过在线操作进行求解。求解过程如下:先假定 k_1 和 k_2 的初值分别为 0.05 和 0.01,据此构建初始单纯形,得到三组 k 值分别为 $\bar{k}^{(1)}$ 、 $\bar{k}^{(2)}$ 、 $\bar{k}^{(2+1)}$,通过求解常微分方程组得到计算时间点的浓度值 $c_{1,i}^{\text{cal}}$ 和 $c_{2,i}^{\text{cal}}$;然后利用目标函数得到三组初值对应的函数值 S ,并进行大小比较,确定 $\bar{x}^{(h)}$ 、 $\bar{x}^{(g)}$ 、 $\bar{x}^{(l)}$ (h 代表最坏点, g 代表居中点, l 代表最优点);最后利用如图 2 中所示的单纯形法原理,寻找合适方向上的点替换第一组中最差(函数值最大)的点 $\bar{x}^{(h)}$,此过程中需要利用重心点 $\bar{x}^{(2+2)}$ 定位,并在选取的方向上将反射点 $\bar{x}^{(2+3)}$ 对应的函数值与 $f(\bar{x}^{(h)})$ 、 $f(\bar{x}^{(g)})$ 、 $f(\bar{x}^{(l)})$ 进行比较,决定是选用反射点 $\bar{x}^{(2+3)}$ 、扩张点 $\bar{x}^{(2+4)}$ 还是压缩点 $\bar{x}^{(2+5)}$ (图中未显示)。

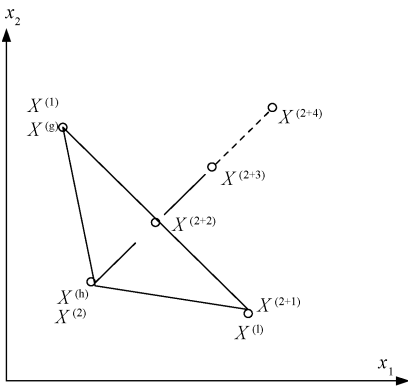


图 2 单纯形法原理图

求解过程中,教师可以与学生进行互动讨论,从而进一步加强学生对单纯形法的掌握。经过 74 次迭代,我们可以得到动力学参数的收敛结果: $\bar{k}^* = (0.040 \ 1 \ 0.0129)^T$, $\min S = 353.16$ 。将计算结果与实验结果进行比较,如图 3 所示。

由图 3 可知,假设的动力学模型用于该反应过程是比较合理的。相对于最速下降法求解无约束多变量问题,单纯形法的求解过程简单,数学原理易懂,而且绕开了复杂的矩阵运算与求导过程,是一种行之有效的模型求解方法。该方法的缺点是计算过程中迭代次数多,运算量大。MATLAB 软件中提供了一种求解此类问题的普适化的运算

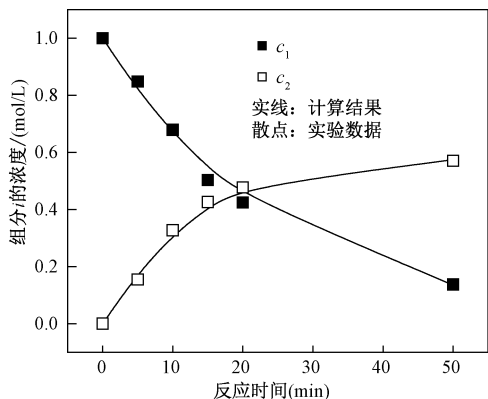


图3 计算结果与实验结果比较

程序包,所用到的函数语句 `fminsearch` 就是利用了单纯形法的数学原理^[7]。在实际教学过程中,学生需要参与全部教学环节,因此学习热情和积极性很高。同时,结合网络教学平台,教学可以在传统教室中与互联网平台上同步进行,这种教学方式新颖,效果很好。

五、结论

化工过程分析与合成课程主要培养学生对实际化工问题的分析与优化能力,由于传统课堂教学中缺乏对前沿基础研究问题的探讨,学生难以学以致用。笔者将化工过程分析的理论与其所在

实验室研究中涉及的连串氧化反应案例中的动力学参数估计融合起来进行教学,同时利用网络平台工具开展在线教学,不仅拓展了学生的视野,使学生熟练掌握了化工过程分析与合成的理论,而且提高了学生对化工过程工艺设计的创新、优化与计算能力。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

- [1] 张卫东,孙巍,刘君腾. 化工过程分析与合成[M]. 北京: 化学工业出版社,2011:6.
- [2] 邓正龙. 化工中的优化方法[M]. 北京: 化学工业出版社,2000:4.
- [3] 王勤波. 对二甲苯氧化过程中的反应结晶规律研究[D]. 杭州: 浙江大学,2006.
- [4] 郭亚琴,向丽娟. 精对苯二甲酸生产工艺的发展研究[J]. 化工管理,2019(33):194.
- [5] 熊远钦,罗潇,陈浪,等. 基于工程化教育的毕业实习环节“OBE”教学探索[J]. 广州化工,2018,46(10):133-135.
- [6] 周爱月,李士雨. 化工数学[M]. 北京: 化学工业出版社,2011:3.
- [7] 黄华江. 实用化工计算机模拟:MATLAB在化学工程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2004.

《化工高等教育》期刊优秀论文评选工作正在开展

《化工高等教育》创刊于1984年,是经国家新闻出版总署批准,由教育部主管、华东理工大学主办,是面向高等教育领域的管理人员、高等教育理论与实践研究者、一线教师公开发行的教育类学术期刊,是中国化工教育协会会刊。

为贯彻落实党的十九大精神和全国教育大会精神,提高石油和化工教育教学水平,展示我国石油和化工教育领域取得的优秀教学成果,中国化工教育协会日前下发了《关于开展第五届中国石油和化工教育教学成果认定工作的通知》(中化教协发[2020]10号)。为响应中国化工教育协会号召并调动化工高等教育领域广大同仁的积极性与创造性,《化工高等教育》编委会将从论文选题、文献综述、论文逻辑结构、学术规范、创新性、推广价值等方面评选出本刊已出版的若干篇优秀论文,并向中国化工教育协会推荐6篇论文。敬请广大作者与读者关注!