# 化工过程分析与模拟

杨鑫
化学化工学院
重庆理工大学
第一实验楼A203
cheyangxin@cqut.edu.cn

## 化工过程数值计算

- 简介
- 数据处理：插值、拟合
- 数值积分
- 线性方程组的求解
- 非线性方程（组）的求解
- 常微分方程求解
- 最优化

## 数值积分

## 积分问题-停留时间分布

- 在t = 0的时刻，在一容器入口处突然向流进容器的流体脉冲注入一定量的示踪剂，同时在容器出口处测量流出物料中示踪剂浓度随时间的变化，实验数据如下表：

| t/s | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 | 120 | 140 | 160 | 180 | 200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C(kmol/m³)×10³ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.4 | 5.5 | 16.2 | 11.1 | 1.7 | 0.1 | 0 |

- 计算流体在容器中的平均停留时间以及扩散准数。
- 数学模型：

平均停留时间

$$t_m = \frac{\int_0^\infty Ctdt}{\int_0^\infty Cdt}$$

方差

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty Ct^2dt}{\int_0^\infty Cdt} - t_m^2$$

扩散特征数为

$$\left(\frac{D_L}{uL}\right) = \frac{\sigma^2}{2t_m^2}$$

## 数值积分 numerical integration

- 由微积分学基本定理,当f(x)在[a,b]上连续时,存在原函数F(x)。由Newton-Leibnits公式

$$I=\int_a^b f(x)dx = F(b)-F(a)$$

- 有时, 用上面的方法计算定积分有困难
  - 不易求f(x)的原函数F(x)
  - f(x)的原函数表达式很复杂(计算量大)
  - f(x)用列表给出(观测所得数据表)
- 数值积分,即用数值方法计算定积分的近似值.
- 积分中值定理 $\int_a^b f(x)dx=(b-a)f(\xi)$



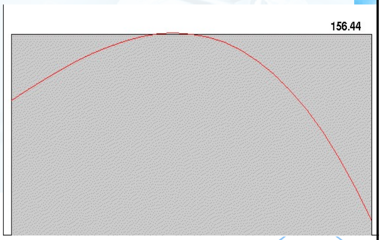
## 数值积分方法

- 矩形法：用来计算一维定积分的近似值

$$I=\int_a^b f(x)dx = F(b)-F(a)$$

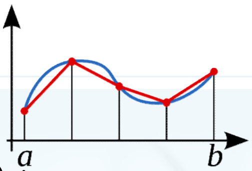
- 将积分区间I = [a,b] 分割成许多足够小的分区间的总和, 使得能够假设积分函数f 在各个小区间[xi,xi+1]上的取值变化不大。
- 在每个分区间上取一个代表性的点（称为节点），并将分区间的长度乘以积分函数在这一点上的值，以近似得到函数在这一段小区间上的积分。

- 几何意义：
- 取一个矩形，用它的面积来代替积分函数的曲线在这一小段区间上围出来的面积。将所有这样的矩形面积加起来，就近似地等于函数在这个区间上的定积分。






## 数值积分方法




- 梯形法：将矩形用梯形代替
- 辛普森法则（Simpson’s rule）：
  - 将积分曲线f(x)视为抛物线，以二次曲线逼近的方式取代矩形或梯形积分公式，以求得定积分的数值近似解。
- 牛顿 - 柯特斯法
- 蒙特·卡罗方法mento-carlo
  - 针对多维积分，上述的方法可能失效，mento-carlo方法可以解决多维积分的方法。
  - 蒙特·卡罗方法（Monte Carlo method），也称统计模拟方法，是二十世纪四十年代中期由于科学技术的发展和电子计算机的发明，而被提出的一种以概率统计理论为指导的一类非常重要的数值计算方法。是指使用随机数（或更常见的伪随机数）来解决很多计算问题的方法。蒙特·卡罗方法的名字来源于摩纳哥的一个城市蒙地卡罗，该城市以赌博业闻名，而蒙特·卡罗方法正是以概率为基础的方法。



## Mworks求解：trapz

- trapz：梯形数值积分
- **函数库: TyMath**
- Q = trapz(X,Y)
- 根据 X 指定的坐标或标量间距对 Y 进行积分。
- 如果 X 是标量间距，则 trapz(X,Y) 等于 X*trapz(Y)。

- 例： 计算积分sin(x),x=[0,pi]
- x=[0:pi/100:pi;] ;
- y=sin.(x);
- Q=trapz(x,y) #或者说使用 z = pi/100*trapz(y)
- 结果Q=1.99934
- 矩形法：z=sum(y(1:length(y)-1)*pi/100)

## Mworks求解：ty_integral/integral

- ty_integral或integral:数值积分
- 函数库: TyMath
- q= ty_integral(fun,xmin,xmax) #推荐使用，优化后的
- q,e = integral(fun,xmin,xmax)
  - 使用全局自适应积分
  - 默认误差容限在 xmin 至 xmax 间
  - 以数值形式为函数 fun 求积分。
- 例：计算积分1/(x^3-2*x-5)，积分区间为[0,2]。
- fun(x)=1 ./(x.^3-2*x-5) #定义函数
- q=ty_integral(fun,0,2)
- 结果：
- q=-0.4605
- 需要注意：
  - 针对数字的运算，.+ .- .* .\这些都需要在前面加个空格，因为防止和小数点混淆；
  - 如果之前跟之前定义的函数名称重复，需要关闭命令行窗口再重启

## 数值积分

- 课堂练习：
- 计算停留时间分布的积分问题（trapz）
- 计算函数的积分 $f(x)=e^{-x^2}(lnx)^2$。
- 区间为0-Inf

# 线性方程组求解

## 线性方程组问题

- 对林德—弗兰克法制氧机做物料衡算。以空气为原料经深冷分离生产高纯氧和氮的装置称作制氧机。
- 由于空气经过预处理，进入制氧机的原料中仅含有氧、氮和氩。为建模方便，以$x_{11}$、$x_{12}$和$x_{13}$分别表示空气流中氧、氮和氩的摩尔分率，以$x_{21}$、$x_{22}$和$x_{23}$表示氧气流中氧、氮和氩的摩尔分率，以$x_{31}$、$x_{32}$和$x_{33}$表示氮气流中氧、氮和氩的摩尔分率，以$F_1$、$F_2$和$F_3$表示空气流、氧气流和氮气流的摩尔流率，kmol / h。


- 对每个组分进行衡算得：

$$O_2:\quad F_1x_{11}=F_2x_{21}+F_3x_{31}$$
$$N_2:\quad F_1x_{12}=F_2x_{22}+F_3x_{32}$$
$$Ar:\quad F_1x_{13}=F_2x_{23}+F_3x_{33}$$

- 每股流应符合：$\sum_j x_{ij}=1$

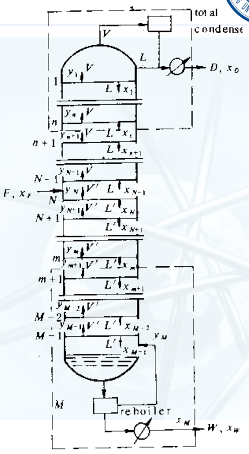
$$Air:\quad x_{11}+x_{12}+x_{13}=1$$
$$O_2:\quad x_{21}+x_{22}+x_{23}=1$$
$$N_2:\quad x_{31}+x_{32}+x_{33}=1$$

- 共有变量12个，方程数6 个
- 通常还需指定6个设计变量才能求解：氧气纯度及产量，氮气纯度、空气组成等

## 线性方程组问题

在精馏塔计算中，根据物料平衡、能量平衡、相平衡等建立了MESH方程后，计算出各塔板上的各组分的浓度。根据建立的ME方程，经过处理，得到以下线性方程组：

$$B_{i,1}x_{i,1}+C_{i,1}x_{i,2}=D_1$$
$$A_{i,2}x_{i,1}+B_{i,2}x_{i,2}+C_{i,2}x_{i,3}=D_2$$
$$A_{i,3}x_{i,2}+B_{i,3}x_{i3}+C_{i,3}x_{i,4}=D_3$$
$$A_{i,j}x_{i,j-1}+B_{i,j}x_{ij}+C_{i,j}x_{i,j+1}=D_j$$
$$A_{i,n-1}x_{i,n-2}+B_{i,n-1}x_{i,n-1}+C_{i,n-1}x_{i,n}=D_{n-1}$$
$$A_{in}x_{i,n-1}+B_{i,n}x_{in}=D_n$$




## 线性方程组问题

- 许多化工及实际工程问题的计算中往往直接或间接地涉及到解线性方程组的问题。
- 大量的物、热衡算及分离装置的平衡级模拟都需要求解线性方程组，如很多单元设备的物料、能量衡算方程，精馏塔逐板计算，集中参数过程模拟(相平衡和化学平衡计算，多级塔的模拟等)及**稳态流程模拟**(化工系统的物热计算）。
- 这些代数方程组有两个明显的特点：
  - 数量大，可达数千个方程式，如轻烃分离中的轻烃回收流程(4个精馏塔、1个吸收塔和1个反应器)包括2000多个代数方程式：又如大型联合化工企业的数学模型可高达10万个方程式。
  - 稀疏性，即每个方程式仅含有很少的非零元素，或者说方程组的系数矩阵是个稀疏矩阵。

## 线性方程组

- 线性方程组形式：

$$\begin{cases} a_{1,1}x_1+a_{1,2}x_2+\cdots+a_{1,n}x_n=b_1 \\ a_{2,1}x_1+a_{2,2}x_2+\cdots+a_{2,n}x_n=b_2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ a_{m,1}x_1+a_{m,2}x_2+\cdots+a_{m,n}x_n=b_m \end{cases}$$

- a，b：已知的常数
- x：要求的未知数
- 线性方程组的线性代数形式：$\mathbf{Ax}=\mathbf{b}$

$$A=\begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,n} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \cdots & a_{2,n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m,1} & a_{m,2} & \cdots & a_{m,n} \end{bmatrix},\quad \mathbf{x}=\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix},\quad \mathbf{b}=\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{bmatrix}$$

- $A$：$m\times n$矩阵，x：含有$n$个元素列向量，b：含有$m$个元素列向量

## 线性方程组

线性方程组Ax = b，按照系数矩阵A分类：

- 低阶稠密矩阵(阶数 < 150)
- 大型稀疏矩阵(矩阵中零元素较多)
- 三对角矩阵(非零元素集中于主对角线及相邻两对角线上)

线性方程组解的判断

齐次线性方程组：AX=0

- A的秩=n（方程组中未知数个数），方程组只有0解
- A的秩<n，方程组有无穷多解
- A的秩>n，方程组无解

Matlab求秩：rank(A)

非齐次线性方程组：AX=b →增广矩阵 B=[A b]

- A的秩=B的秩=n，方程组有唯一解
- A的秩=B的秩<n，方程组有无穷多解
- A的秩<B的秩，方程组无解

## 线性方程组的解法

- 克莱姆法则：当矩阵的维数较高时，计算行列式的计算复杂度随维数的增长非常快，对于一个的矩阵，用初等的方法计算其行列式，需要的计算时间是 $O(n!)$（n的阶乘）。
- 变换矩阵：对增广矩阵使用 Gauss-Jordan 消元法来求解线性方程组并计算逆矩阵
- 直接法：高斯消去法Gauss, LU分解
- 适合于低阶稠密矩阵和三对角矩阵
- 迭代法：牛顿法、共轭梯度法
- 适合于低阶稠密矩阵和大型稀疏矩阵

## 高斯消去法

通过消去和回代两个过程就可以直接求出方程组的解。以一个3元方程为例，说明高斯消去法的计算步骤。

设一个3元方程组，以矩阵形式表示为：

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} t_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix} \quad (1)$$

高斯消去法的步骤为：

1、用 $a_{11}$ 除方程组的第一个方程得：

$$\begin{pmatrix} 1 & a'_{12} & a'_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} t'_1 \\ t_2 \\ t_3 \end{pmatrix} \quad (2)$$

2、方程组（2）的第二行减去第一行×$a_{21}$，得：

$$\begin{pmatrix} 1 & a'_{12} & a'_{13} \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \\ t_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

同法将（3）第三行减去第一个方程×$a_{31}$ 得：

$$\begin{pmatrix} 1 & a'_{12} & a'_{13} \\ 0 & a'_{22} & a'_{23} \\ 0 & a'_{32} & a'_{33} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \\ t'_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

在进行上述1、2两步运算时，称第一行为枢轴行，$a_{11}$ 称为主元。

## 高斯消去法

3、相继以第二行和第三行为枢轴行，分别以 $a_{22}$、$a_{33}$ 为主元，进行同样的计算得

$$\begin{pmatrix} 1 & a'_{12} & a'_{13} \\ 0 & 1 & a'_{23} \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} t'_1 \\ t'_2 \\ t'_3 \end{pmatrix} \quad (5)$$

其系数矩阵是一个上三角阵, 为简单起见，虽然系数矩阵已改变，仍用'表示。

4、回代求出最后解

方程组（5）即为下列线性方程组：

$$\left.\begin{aligned} x_1+a'_{12}x_2+a'_{13}x_3&=t'_1 \quad (6\text{-}1) \\ x_2+a'_{13}x_3&=t'_2 \quad (6\text{-}2) \\ x_3&=t'_3 \quad (6\text{-}3) \end{aligned}\right\} (6)$$

由方程（6-3）直接得出 $x_3$，将此值代入方程（6-2），可得 $x_2$，同理可得 $x_1$，这一过程称为回代。

## 高斯消去法

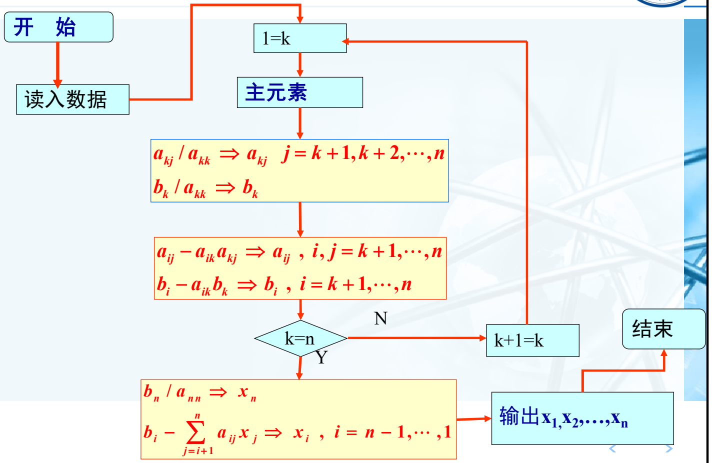
4、回代求出最后解

方程组（5）即为下列线性方程组：

$$\begin{aligned} x_1+a'_{12}x_2+a'_{13}x_3&=t'_1 \quad (6\text{-}1) \\ x_2+a'_{13}x_3&=t'_2 \quad (6\text{-}2) \qquad (6) \\ x_3&=t'_3 \quad (6\text{-}3) \end{aligned}$$

则由方程（6-3）直接得出 $x_3$，将此值代入方程（6-2），可得 $x_2$，同理可得 $x_1$，这一过程称为回代。

## 高斯法计算流程图




## Mworks的线性代数部分函数

| 函数名 | 简介 |
|---|---|
| inv | 矩阵求逆 |
| pinv | Moore-Penrose 伪逆 |
| \ | 求解关于 x 的线性方程组 Ax = B |
| / | 求解关于 x 的线性方程组 xA = B |
| lsqminnorm | 线性方程的最小范数最小二乘解 |
| linsolve | 对线性方程组求解 |
| lscov | 存在已知协方差的最小二乘解 |
| lsqnonneg | 求解非负线性二乘问题 |
| sylvester | 求解关于 X 的 Sylvester 方程 AX + XB = C |

| 函数名 | 简介 |
|---|---|
| rref | 简化的行阶梯形矩阵（Gauss-Jordan 消元法） |
| opnorm | 矩阵范数 |
| cond | 逆运算的条件数 |
| rcond | 条件数倒数 |
| condskeel | 相对条件数 |
| condeig | 逆运算的条件数 |
| det | 矩阵行列式 |
| null | 矩阵的零空间 |
| orth | 适用于矩阵范围的标准正交基 |
| rank | 矩阵的秩 |
| tr | 对角线元素之和 |
| subspace | 两个子空间之间的角度 |
| norm | 计算范数 |
| normest | 2-范数估值 |
| vecnorm | 向量范数 |

## Mworks的线性代数部分函数

| 函数名 | 简介 |
|---|---|
| transpose | 转置向量或矩阵 |
| ' | 复共轭转置 |
| adjoint | 复共轭转置 |
| * | 矩阵乘法 |
| ^ | 矩阵幂 |
| sqrt | 矩阵平方根 |
| exp | 矩阵平方根 |
| log | 矩阵对数 |
| funm | 计算常规矩阵函数 |
| kron | Kronecker 张量积 |
| cross,× | 叉积 |
| dot,· | 点积 |

| 函数名 | 简介 |
|---|---|
| eigvals | 返回A的特征值 |
| eigvecs | 返回A的特征向量 |
| eigen | 计算 A 的特征值分解 |
| balance | 对角线缩放以提高特征值准确性 |
| svd | 计算 A 的奇异值分解 (SVD) |
| svdvals | 按降序返回 A 的奇异值 |
| svdsketch | 计算低秩矩阵草图的 SVD |
| ordeig | 拟三角矩阵的特征值 |
| ordschur | 矩阵 A = ZTZ' 的 Schur 分解 F 重新排序 |
| polyeig | 多项式特征值问题 |
| hessenberg | 矩阵的 Hessenberg 形式 |
| schur | Schur 分解 |

## 线性方程组求解

$$\begin{cases} 6X_1 - X_2 - 3X_3 = 10 \\ 2X_1 - 5X_2 + 2X_3 = -3 \\ 2X_1 + 4X_2 + 4X_3 = 20 \end{cases}$$

- 求解线性方程组AX=b
- Mworks 求解:
  - 矩阵除法：A\b
  - 矩阵求逆：inv(A)*b
  - 简化的行阶梯形矩阵（Gauss-Jordan 消元法）：rref
  - 线性方程求解：linsolve
  - A=[6 -1 -3; 2 -5 2; 2 4 4]
  - b=[10;-3;20]
  - X=A\b
  - 2.733944954128441
  - 2.2477064220183487
  - 1.3853211009174315

X=inv(A)*b

2.7339449541284404
2.2477064220183487
1.3853211009174313

< 24 >

## Mworks求解：rref

- rref：简化的行阶梯形矩阵（Gauss-Jordan 消元法）
- 函数库: TyMath
- R,p = rref(A) 使用 Gauss-Jordan 消元法和部分主元消元法返回简化行阶梯形的 A 以及非零主元列 p
- 对增广矩阵使用 Gauss-Jordan 消元法来求解线性方程组并计算逆矩阵。这些方法主要用于学术研究，因为有更高效和数值稳定的方法来计算这些值。
- 线性方程组 Ax=b，此增广矩阵表示B=[A b]其中额外的列对应于 b。

- A=[6 -1 -3; 2 -5 2; 2 4 4]
- b=[10;-3;20]
- B=[A b]
- X,p=rref(B)
- X

B=

| | | | |
|---|---|---|---|
| 6 | -1 | -3 | 10 |
| 2 | -5 | 2 | -3 |
| 2 | 4 | 4 | 20 |

X=

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1.0 | 0.0 | 0.0 | 2.73394 |
| 0.0 | 1.0 | 0.0 | 2.24771 |
| 0.0 | 0.0 | 1.0 | 1.38532 |

## Mworks求解：linsolve

- Linsolve：对线性方程组求解
- 函数库: TyMath
- X = linsolve(A,b) 使用以下方法之一求解线性方程组 AX = b
- 当 A 是方阵时，linsolve 使用 LU 分解和部分主元消去法；
- 对于所有其他情况，linsolve 使用 QR 分解和列主元消去法。

- A=[6 -1 -3; 2 -5 2; 2 4 4]
- b=[10;-3;20]
- X=linsolve(A,b)
- X结果：
- 2.733944954128441
- 2.2477064220183482
- 1.3853211009174315

## 小结

- 学会用Mworks/Syslab求解化工中的数值积分问题
- 学会用Mworks/Syslab求解化工中的线性方程组问题
- 课后练习求解停留时间分布例题
- 课后练习用高斯消去法编程
- 自学数值微分

27