

研究简报

基于目标函数瞬时值的反应器网络综合方法

陈启石

(中原工学院能源与环境学院, 河南 郑州 450007)

关键词: 目标函数瞬时值; 反应器网络综合; 过程集成

中图分类号: TQ 02118

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 10-2539-04

Approach to reactor network synthesis based on
instantaneous value of objective function

CHEN Qishi

(School of Energy and Environment, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou 450007, Henan, China)

Abstract: Reactor network synthesis is one of the key parts of chemical process synthesis. However, the solution procedures are very complicated. The concept of instantaneous value of objective function, and a geometrical method using the corresponding area of the curve of instantaneous value for reactor network synthesis were proposed. The application of the approach was illustrated with one case study involving complex reaction. The results were compared with the ones from references. It could be seen that the optimal reactor network could be obtained by using the approach, without solving the complicated large-scale nonlinear programming problem. This approach is straightforward by using the geometrical method for reactor network synthesis.

Key words: instantaneous value of objective function; reactor network synthesis; process integration

引 言

反应器网络综合就是在给定反应动力学和设计目标下找出最优的反应器类型、个数、大小和连接形式。现有的反应器网络综合方法主要有可得区法^[1-5]、目标类方法^[6-7]、超结构优化法^[8-10]、分布参数法^[11-12]和分区法^[13-15]等。可得区法是一种几何方法, 用该法可以得到全局最优解, 因此受到很大的重视。但是维数超过三维时, 构造和使用可得区就很难了。对于其他类方法, 尽管克服了维数的

限制, 但都属于大规模非线性最优化问题, 求解十分困难。为了克服这些局限, 本文运用可得区理论, 根据目标函数的瞬时值曲线进行反应器网络综合, 避免了这些缺点。

1 方法

根据可得区理论, 最优反应器网络可由可得区边界所对应的反应器组合而成^[1], 而可得区边界所对应的反应器仅有平推流反应器 (PFR)、全混流反应器 (CSTR) 和微分侧流反应器 (DSR)^[4]。

2006-07-17 收到初稿, 2007-03-06 收到修改稿。

联系人: 陈启石 (1968—), 男, 副教授。

基金项目: 河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目 (豫教高 [2005] 461 号)。

Received date: 2006-07-17.

Corresponding author: CHEN Qishi, associate professor.

E-mail: cqs@zzti.edu.cn

Foundation item: supported by the Support Program for the Young Backbones of the College Teachers in Henan Province ([2005] 461).

Hildebrandt 等^[5]认为可得区边界上的 DSR 总可以用 CSTR 达到, 因此, 任何维数的可得区边界所对应的反应器仅有 PFR 和 CSTR, 最优的反应器网络必然是 PFR、CSTR 以及旁通的组合。基于这一结果, 作者以 PFR 和 CSTR 为基础进行反应器网络综合。

一般情况下, 反应器设计和优化的目标函数可表示为 $f(c_A, c_B, c_C, \dots)$ 的形式, 如着眼组分的浓度、选择性和收率, 它表示该目标函数与反应器系统出口各组分浓度之间的关系。本文所讨论的反应器系统为定态、恒温、均相、恒容过程。定态过程是指系统中各参数不随时间而变的过程。对于 PFR 反应器, $c_A, c_B, c_C, \dots$ 是反应时间 t 的函数, 因此

$$r_f = \frac{df(c_A, c_B, \dots)}{dt} = \frac{\partial f}{\partial c_A} \frac{dc_A}{dt} + \frac{\partial f}{\partial c_B} \frac{dc_B}{dt} + \dots$$

$$= \frac{\partial f}{\partial c_A} r_A + \frac{\partial f}{\partial c_B} r_B + \dots \quad (1)$$

其中, r_A, r_B 等分别表示各物质的生成速率, 是 t 的函数, 因此 r_f 也是 t 的函数。假定物质 A 为着眼组分, 则对于 PFR 反应器必然有

$$\frac{df(c_A, c_B, \dots)}{dc_A} = \frac{r_f}{r_A} \quad (2)$$

显然, r_f/r_A 也可以表达为 t 的函数。既然 $c_A, c_B, c_C, \dots$ 是反应时间 t 的函数, 那么总可以得到 r_f/r_A 的关于 c_A (或 A 的转化率 x_A) 的函数。因此积分式 (2) 可得

$$f(c_A, c_B, \dots) - f(c_{A,0}, c_{B,0}, \dots) = \int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{r_f}{r_A} dc_A \quad (3)$$

$f(c_{A,0}, c_{B,0}, c_{C,0}, \dots)$ 为反应器入口处的目标函数。

式 (2) 和式 (3) 中的 r_f/r_A 是 PFR 出口 c_A (或 A 的转化率 x_A) 某一确定值时的值, 称之为 PFR 反应器的目标函数瞬时值。

对于 CSTR 反应器, 可以构造出函数

$$g(c_A) = f(c_A, c_B, \dots) - f(c_{A,0}, c_{B,0}, \dots) \quad (4)$$

可得

$$f(c_A, c_B, \dots) - f(c_{A,0}, c_{B,0}, \dots) = \frac{g(c_A)}{c_A - c_{A,0}} (c_A - c_{A,0}) \quad (5)$$

不难证明, $g(c_A)/(c_A - c_{A,0})$ 也是 c_A (或 x_A) 的函数, 称之为 CSTR 的目标函数瞬时值。

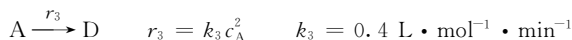
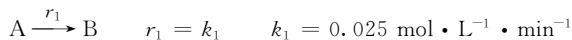
可以看出 PFR 和 CSTR 的目标函数瞬时值均是 c_A (或 x_A) 的一元函数, 因此不论目标函数是几元函数, 都可以在平面坐标系中绘制出它们的瞬

时值函数曲线。根据式 (3) 和式 (5), 可以通过比较这两类瞬时值曲线所对应的相应面积的大小来判断采用何种反应器。这样反应器网络综合就可以在平面坐标系进行。用可得区法时, 目标函数 $f(c_A, c_B, c_C, \dots)$ 影响着可得区的维数, 若它是三元或三元以上函数, 则可得区必在三维以上空间^[3], 因此可得法就受到维数的限制。

2 案例研究

通过国内外反应器网络综合文献中常用的 Trambouze 反应来说明该方法的应用, 并将结果与文献中的结果进行比较。

Trambouze 反应的已知条件如下



反应初始浓度为 $c_{A,0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{B,0} = c_{C,0} = c_{D,0} = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 为着眼组分, C 为目标产物。目标函数为反应系统出口 c_C 和选择性 S_C 。

2.1 目标函数瞬时值公式

由反应动力学不难得出 A 和 C 的生成速率

$$r_A = -r_1 - r_2 - r_3 = -k_1 - k_2 c_A - k_3 c_A^2 \quad (6)$$

$$r_C = r_2 = k_2 c_A \quad (7)$$

对于 PFR, 由式 (3) 结合式 (6) 和式 (7) 可以得到目标函数 c_C 的瞬时值为

$$\varphi_{\text{PFR}} = \frac{dc_C}{dc_A} = \frac{r_C}{r_A} = -\frac{k_2 c_A}{k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2} \quad (8)$$

则反应器出口 c_C 为

$$c_C = \int_{c_A}^{c_{A,0}} (-\varphi_{\text{PFR}}) dc_A \quad (9)$$

同理, 对于 CSTR, 由式 (4) 和式 (5) 结合组分 A、C 的物料衡算方程可得 CSTR 出口处 c_C 的瞬时值

$$\varphi_{\text{CSTR}} = -\frac{k_2 c_A}{k_1 + k_2 c_A + k_3 c_A^2} \quad (10)$$

则 c_C 为

$$c_C = (-\varphi_{\text{CSTR}})(c_{A,0} - c_A) \quad (11)$$

选择性的计算公式为

$$S = \frac{c_C - c_{C,0}}{c_{A,0} - c_A} \quad (12)$$

由式 (12)、式 (9) 以及式 (11) 可以得到 PFR 和 CSTR 反应器选择性的计算公式

$$S_{PFR} = \frac{c_C}{c_{A,0} - c_A} = \frac{1}{c_{A,0} - c_A} \int_{c_A}^{c_{A,0}} (-\varphi_{PFR}) dc_A \quad (13)$$

$$S_{CSTR} = \frac{1}{c_{A,0} - c_A} (-\varphi_{CSTR})(c_{A,0} - c_A) \quad (14)$$

2.2 优化

图 1 中曲线 EDHG 为该反应目标函数 c_C 瞬时值的负值曲线 $-\varphi_{PFR} \sim c_A$ 和 $-\varphi_{CSTR} \sim c_A$ 。E 点为进料点，D 点为曲线上的最高点，在此点， $c_A = 0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，转化率 $x_A = 75\%$ 。

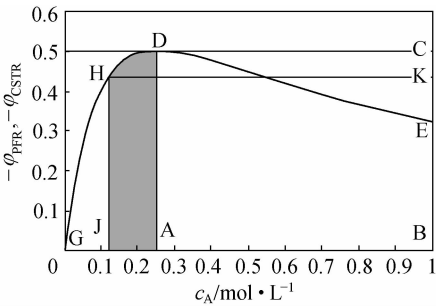


图 1 目标函数 c_C 的瞬时值曲线

Fig. 1 Curves of instantaneous value of c_C

由式 (9) 知，PFR 出口 c_C 等于曲线 EDHG 以下 $c_{A,0}$ 和 c_A 之间曲边梯形的面积；根据式 (13)，出口 S_{PFR} 等于此面积除以 $(c_{A,0} - c_A)$ 。根据式 (11)，CSTR 出口的 c_C 等于曲线 EDG 上以 c_A 处的纵坐标 $-\varphi_{CSTR}$ 为高，以 $c_{A,0} - c_A$ 为长的矩形的面积，根据式 (14)，CSTR 出口 S_{CSTR} 等于此矩形的面积再除以 $(c_{A,0} - c_A)$ ，即等于此矩形的高 $-\varphi_{CSTR}$ 。显然，通过比较这两类反应器出口 c_C 所对应的面积的大小，便可以推断出在某一出口浓度（或转化率）下采用何种反应器网络可以获得最优的 c_C 值和选择性 S 。

首先优化出口 c_C 。当出口为曲线 EDG 上的 D 点时，CSTR 出口 c_C 等于矩形 ABCD 的面积，而 PFR 出口的 c_C 则等于曲边梯形 ABED 的面积，显然，前者的面积大于后者的面积，因此用 CSTR 优于 PFR，不难看出在 ED 段都是如此。同理可知，在 D 点以后用 PFR 要优于 CSTR。因此，如果必须采用单个反应器，则当 $x_A \leq 75\%$ 时用 CSTR，当 $x_A > 75\%$ 时用 PFR。当 $x_A = 100\%$ （G 点）时，将出口 x_A 为 75% 的 CSTR 串联一个 PFR，其 c_C 等于图形 GBCDHG 的面积，是所能采用的反应器网络中最大的面积。因此，使 c_C 最大的反应器网络为 CSTR ($x_A = 75\%$) + PFR， $c_{C,max} = 0.472 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。和优化 c_C 的步骤相同，可以得到一定转化率范围内使选择性 S 最优的反

应器网络。优化结果列于表 1，表 2 则是本文结果与文献结果的比较。

表 1 Trambouze 反应优化结果

Table 1 Summary of results for Trambouze reaction

x_A	Synthesis for maximum S		Synthesis for maximum c_C	
	Network (x_A)	Objective	Network (x_A)	Objective /mol · L ⁻¹
$\leq 75\%$	CSTR(75%)	$S_{max} = 0.5$	CSTR	$c_C < 0.472$
$> 75\%$	CSTR(75%) + PFR	$S < 0.5$	CSTR(75%) + PFR(100%)	$c_C = 0.472$

表 2 Trambouze 反应优化结果与文献结果的比较

Table 2 Comparison of results for Trambouze reaction with results from references

Approach	Objective S	Optimal network (τ)/min
Proposed approach	0.5	CSTR(7.5)
Attainable region ^[1]	0.5	CSTR(7.5)
Balakrishna & Biegler ^[6]	0.5	CSTR(7.5)
Lakshmanan & Biegler ^[7]	0.5	CSTR(7.5)
Distribution-parameter ^[12]	0.5	multiple solutions

3 结 论

在可得区理论的基础上，提出了用目标函数瞬时值曲线进行反应器网络综合的方法，方法特点在于利用平面坐标系中目标函数瞬时值曲线所对应的面积来表示某一转化率时的目标函数值，并通过这些面积直观地判断最优网络。本方法避免了求解大规模的非线性最优化问题，能够得到和国内外各种方法中最好结果相同的结果，而且也可以一次得到当转化率变化时最优网络的变化情况，使得反应器网络综合的效率得以提高。

案例中的最优反应器网络没有出现并联结构，这是由于文中的目标函数选择性、收率和浓度的等值线（或等值面）不封闭的缘故；封闭时，则可能出现并联结构^[1]。鉴于这 3 个目标函数在反应器设计和网络综合中是最常用的，限于篇幅，本文没有考虑其他目标函数的优化。因此，如何使本方法能够适用于任意目标函数，这正是后续研究所要做的工作。此外，该方法是一种作图法，在具体应用时，每一个反应器网络综合问题都需要人工作图并进行判断，尽管可以用计算机进行辅助作图，但工作效率仍会受到影响，因此建立与该方法对应的数值法并利用计算机模拟将会大大提高优化工作的效率。

符 号 说 明

c ——浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

f ——目标函数

k ——反应速率常数

r ——反应速率或物质的生成速率, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

S ——选择性

t ——反应时间, s

x ——转化率

τ ——平均停留时间, min

φ ——目标函数瞬时值

下角标

0——初始状态

A, B, C, D——参与反应的物质

References

- [1] Glasser D, Hildebrandt D. A geometric approach to steady flow reactors: The attainable region AND optimization in concentration space. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26** (9): 1803-1810
- [2] Feinberg M. Optimal reactor design from a geometric viewpoint (II): Critical sidestream reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, **55**: 2455-2479
- [3] Glasser D, Hildebrandt D A, Godorr S. The attainable region for segregated, maximum mixed, and other reactor models. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, **33** (5): 1136-1144
- [4] Feinberg M. Recent results in optimal reactor synthesis via attainable region theory. *Chem. Eng. Sci.*, 1999, **54**: 2535-2543
- [5] Hildebrandt D, Glasser D. The attainable region and optimal reactor structure. *Chem. Eng. Sci.*, 1990, **45** (8): 2161-2168
- [6] Balakrishna S, Biegler L T. Constructive targeting approach for the synthesis of chemical reactor networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31** (1): 300-312
- [7] Lakshmanan A, Biegler L T. Synthesis of optimal chemical reactor networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35** (4): 1344-1353
- [8] Balakrishna S, Biegler L T. A unified approach for the simultaneous synthesis of reaction, energy, and separation systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32** (7): 1372-1382
- [9] Lakshmanan A, Biegler L T. Synthesis of optimal chemical reactor networks simultaneous mass integration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35** (12): 4523-4536
- [10] Schweiger C A, Floudas C A. Optimization framework for the synthesis of chemical reactor networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38** (3): 744-766
- [11] Hua Kailing (花 开 玲), Li Yourun (李 有 润), Hu Shanying (胡 山 鹰), Shen Jingzhu (沈 静 珠). Reactor network synthesis general model with three-distribution-parameter. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2002, **53** (2): 184-189
- [12] Hua Kailing (花 开 玲). Distribution parameter general network model for reactor network synthesis [D]. Beijing: Tsinghua University, 2002
- [13] Zhao Wen (赵 文), Zhou Chuanguang (周 传 光), Han Fangyu (韩 方 煜), Li Chengyue (李 成 岳). Synthesis of reactor network for waste minimization (I): Geometry expression of reaction and mixing process. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2001, **52** (1): 35-39
- [14] Zhao wen (赵 文), Zhou Chuanguang (周 传 光), Han Fangyu (韩 方 煜), Li Chengyue (李 成 岳). Synthesis of reactor network for waste minimization (II): Region-dividing tactics of attainable region. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2001, **52** (1): 40-45
- [15] Zhang Zhishan (张 治 山), Zhao Wen (赵 文), Zhou Chuanguang (周 传 光), Yuan Xigang (袁 希 钢). Shortcut calculation within partition method of reactor network synthesis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2004, **55** (1): 69-73