

反应器网络综合优化方法的研究进展

陈启石 冯 霄

(西安交通大学环境与化学工程学院, 西安 710049)

摘要:反应器网络综合优化方法在选择反应器类型和反应工艺条件时,比传统的方法表现出了很大的优势。综述了各类反应器网络综合优化方法的基本原理和研究进展,并分析了它们的优缺点。这些方法有基于过程特征的方法,包括可得区法和导数分析法;超结构优化法;目标类方法,包括目标法、构造目标法和构造 MINLP 法;以及经验推断法和分布参数法等。最后分析了这方面研究的发展趋势。

关键词:反应器系统;反应器网络;过程综合;最优过程设计

中图分类号:TQ021.8

文献标识码:A

Advances in methods of reactor network synthesis and optimization

CHEN Qi-shi, FENG Xiao

(School of Environment and Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Methods of reactor network synthesis and optimization show great advantages compared with traditional measures when they are used to select reactor types and reaction conditions. Fundamental principles and developments of various methods of reactor network synthesis and optimization are summarized. Merits and shortcomings of these methods are analyzed. Such methods include approaches based on process characteristics such as attainable region approach and derivative analytic approach, approaches based on superstructure optimization and approaches based on targets such as targeting approach, constructive targeting approach and constructive MINLP approach. There are also empirical deduction methods and distributed parameter methods. Research trends in this field are also analyzed.

Key words: reactor system; reactor network; process synthesis; optimal process design

在化工系统中,反应器是整个过程最有影响的单元装置,对后续过程的设计和运行有直接的影响,常常决定着整个工艺流程的性质,也决定着生产的经济性和对环境的影响。反应器的不同类型及其连接方式、反应器内部的结构、混合方式、进料的安排、原料的循环以及对反应热效应的处理是影响反应器性能的关键,而这些正是反应器网络的综合优化问题,所以反应器网络综合在反应器设计中具有十分重要的意义。

传统的反应器设计,一是依靠经验,二是经过实验室反复实验和模拟进行的,但这样所得到的结果远达不到最优。20 世纪 80 年代以来,许多学者从过程系统工程方面开展了反应器网络综合的研究,

取得了很大的进展^[1-3]。

1 基于过程特征的方法

这类方法是在充分认识反应过程特征的基础上进行优化的方法,比通过求解一个复杂的数学规划问题来优化的方法要直观易懂,包括可得区法和导数分析法。

1.1 可得区法

可得区法是 Glasser 和 Hildebrandt^[4,5]以 Horn 的可得区概念为基础发展起来的。他们把反应器看作是仅仅发生反应和混合两个过程的系统,据此将可得区定义为:从给定的进料点,由任意可能的反应器系统,经稳态操作所能达到的所有输出变量的集合。

收稿日期:2001-12-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29836140)

作者简介:陈启石,男,1968 年生,西北大学化工系讲师,在职博士生;冯霄,女,1953 年生,博士后,教授,博士生导师,主要从事化工系统工程方面的研究。

在反应器内,过程的几何特征为:如果两股物流混合,则其状态点必定位于两物流状态点的连线上;理想平推流反应器(PFR)轨线上的任一点,反应速率向量必与轨线相切;在理想全混流反应器(CSTR)的迹线上,进料和出口物流的混合向量必与反应速率向量共线。依据这些几何特征提出了可得区的必要条件和构造方法。

反应和混合系统可得区的必要条件是:①可得区必须包括进料点;②可得区是一个凸区域;③在可得区的边界上,所有的反应向量必与之相切或指向区域的内部或为零;④在可得区的补区域内(由反应计量式所确定的空间中),不存在某一反应向量,当其反向延长时,可与可得区相交。

由以上必要条件构造可得区,然后在可得区上绘制目标函数的等值线,这样就能很容易地找到最优值和它所对应的点。由于从进料点到可得区内任一点的路径与一个或几个反应器网络相对应,所以找到了最优点也就找到了最优反应器网络。

由于可得区是一个凸区域,因而该方法能得到全局最优解;另外,它是一个几何方法,直观简洁。我们认为该方法是目前最为可靠的方法。但是,该方法对于三维以上的优化问题,很难应用。因此把可得区法和其他不受维数限制的方法,如下文将要提到的超结构法、目标类方法结合起来,是一个重要的研究趋势。目前,对于高维空间中可得区的性质、边界的研究也取得了很大的进展^[6~8],如果能在此基础上进一步研究可得区边界上各部分所对应的反应器网络,这将为构造反应器网络超结构提供可靠的依据。

1.2 导数分析法^[9]

该方法是根据反应过程的动力学特征来确定最优反应器网络,即由目标函数的瞬时值对某个基准物的导数的正负号来确定最优的反应器网络:如果为正,说明返混对提高目标函数有利,CSTR是最优反应器;如果为负,说明返混对提高目标函数不利,PFR是最优反应器;如果导数时正时负,则最优反应器网络是这两种反应器的组合。

以上这种两种方法不依靠复杂的数学模型和计算技术,而是从认识反应动力学的特性入手来进行优化,因而不是“黑箱”式方法;同时它又不光凭着经验去推导,所以此类方法简单易懂可靠,应具有前途。对于导数分析法,目前仅仅考虑了返混策略,即反应器网络中何时需要返混,何时不需要返混。但是,使反应器网络最优的策略有:旁通、侧线进料和

返混等等,因此,该方法所得的解远不能保证最优,还有待于进一步开发。

2 超结构优化法

该方法不受维数的限制,同时又能够兼顾各种优化策略。使用时首先建立反应器网络的超结构,然后再建立数学模型并求解。

2.1 超结构的选取

该方法的好坏主要取决于超结构的选取,若选取得当,则可以得到最优解,并且数学模型简单。超结构应当包含结构单元之间的各种连接方式,如串联、并联和串-并联等;同时也应考虑到所有可能的优化策略,如循环、旁通、侧流及不同的进料方式,最重要的是超结构中应包含最优的反应器网络。

各种超结构的不同,主要体现在选用不同类型的反应器作为基本结构单元。Kokossis和Floudas^[10,11]的超结构中含有CSTR和PFR;用一串等大小的sub-CSTR来近似PFR,以消除数学模型中PFR的微分方程,反应器单元的存在与否用整数变量来表示。这个方法可以处理等温及非等温下任意反应动力学问题,但其数学模型是一个庞大、复杂、非凸的混合整数非线性规划问题(MINLP)。根据可得区理论^[5],对于二维以下优化问题,最优的反应器网络中仅有PFR和CSTR,而对于三维以上优化问题,其最优反应器网络中还应包含DSR(微分侧流反应器),因而这种方法的解与最优解相距甚远,甚至二维优化问题也会得到局部最优解。Schweiger与Floudas^[12]将可得区理论的成果用于构造超结构,其超结构中基本反应器单元选用CSTRs和CFR(cross-flow reactor)。CFR可以看作是PFR、MMR(maximum mixed reactor)和SFR(segregated flow reactor)的一般形式,因此它比前面的超结构更具有代表性;其数学模型没有整数变量,从而使问题简化,但它依然是非线性和非凸的,因此当选择不同初值时,仍有可能得到不同的局部最优解。以上这些方法太复杂,不能有效地将反应器网络与整个工艺过程同时优化。Pahor等人^[13,14]以CSTR和RR(循环反应器)作为超结构中基本反应器单元,RR用一系列具有单股循环流的微分PFR表示。这种方法的优点是它的数学模型较小并具有较低的非线性,易于求解;此外,它的超结构可扩展到包含反应、换热和分离等过程在内的整个过程的综合优化问题。

2.2 数学模型的建立及求解

一旦建立起超结构,接着就要建立数学模型。

数学模型限制条件是:超结构中所有单元的物质和能量的平衡方程以及逻辑限制条件;用整数变量表示某个单元或路径是否存在。

该方法的数学模型往往是复杂、非凸的 MINLP 问题,含有极多的方程组和太多的变量(有时可达数千个),求解十分困难,并且可能得到局部最优解。目前,一些随机优化法为解决这个困难提供了参考。在化学工程领域,这类方法主要包括模拟退火法(简称 SA)和遗传算法(简称 GA)等。对于反应器网络综合的 MINLP 问题,文献中多采用模拟退火法进行求解。下面介绍 SA 用于反应器网络优化问题。

SA 是通过类比晶体的物理退火过程的统计力学机理而提出来的。用 SA 求解时,把目标函数类比为退火系统的能量,把变量的状态类比为晶体的分子的分布,用假温度(artificial temperature)TSA 来类比退火系统的温度。另外,在逐步逼近最优值的过程中,按一定的概率接受使目标函数变劣的解,这样就可避免局部最优解。

由于该方法可找到最优解,并且算法简单,因此可用于寻找最优的反应器网络结构。Marcoulaki 和 Kokossis^[15]先建立反应器网络超结构,然后用 SA 法求解。在此方法中,反应器网络结构及每一个结构的操作条件均用 SA 法进行优化,求解过程非常耗时。Cordero 等人^[16]也先提出反应器网络的超结构,然后用模拟退火法优化网络结构,用非线性规划法优化网络结构的最优操作条件,如果求解这个非线性规划的方法得当,则求解过程是有限步收敛的,因此这个方法比前者运算得快。

对一些大规模的复杂系统的 MINLP 问题,SA 法是一个强有力的方法,可以得到全局最优解,而且与初始条件无关。但这个方法有如下一些缺点:首先该方法不能保证有限步收敛或经过有限步计算就可得到最优解,因而运算效率很差;其次该方法是一个随机搜索技术,目标函数的值仅仅在可行点上才有意义,因此该方法适合于无约束或具有不等式约束的优化问题,但实际上,化工过程往往是一个具有大量等式约束的问题。由于以上缺点,该方法的应用受到了很大的限制。为了克服以上缺点,Choi 等人^[17]把决定性优化法(deterministic approach)和 SA 法结合起来。前者是有限步收敛,且对等式约束也适用,但不适用于大规模非凸的非线性优化问题;而后者是有限步不收敛,难以应用于具有等式约束的反应器网络综合问题,把两者结合起来可使运算速度较快。

超结构法的最大优点是它能够同时得到目标函数最优值、最优反应器网络结构和操作条件;还可以处理等温及非等温下任意反应动力学问题,而不像可得区法那样受维数的限制;反应器可在包括分批和半分批式操作的所有反应器类型间选择,这就能保证所得到的反应器网络是非常优秀的。但是,它的解受初始超结构的影响,如果超结构中并没有真正的最优结构,则不可能得到最优解,这时需要扩大超结构的内涵,但是这样做会使其数学模型的复杂性大大增加。

3 目标类方法

为了解决超结构法所面临的困难,人们认为找到与反应器类型及网络结构无关的反应器系统的性能指标的极限——反应系统的目标是很有必要的。由于反应器的设计方程中往往有许多非凸项,所以有了这个目标,在反应器网络综合时,就有信心找到最优解。找到了反应器系统的目标,就可以寻找最优反应器网络。目标法也是由 Horn 的可得区概念发展而来的,但它不受维数的限制。这类方法目前有目标法、构造目标法和构造 MINLP 法。

3.1 目标法

Achenie 和 Biegler^[18]用两室混合模型来表示反应器网络,用两室间的停留时间分布函数(RTD)和微观混合函数来模拟混合态。通过解一个最优化问题来寻找反应系统的目标,即以反应系统的目标为目标函数,以 RTD 和微观混合函数为决策变量,限制条件是质量平衡方程式及对决策变量的限制。当最优 RTD 确定后,再确定最优反应器网络。这种方法分别用最大混合反应器和分离反应器表示微观混合的极端情况,但这两种类型的反应器却在可得区内部^[19]。由可得区理论可知:最优反应器网络是由可得区边界上的反应器组成,因此该方法所得的结果不见得最优。另外,该方法的解是最优 RTD 和微观混合函数值,由这些数值还不能直接得到反应器类型及结构的详细情况。

3.2 构造目标法

为了克服目标法上述缺点,Balakrishna 和 Biegler^[20]把目标法和可得区的一些性质结合起来提出了构造目标法。该方法的基本思想是在一串迭代过程中产生可行域,扩展可行域有两个方法,即以递归的方式扩展可行域和以两混合室为基础在优化的每一阶段加上一个反应室。它的解以 RTD 的形式给出。这一扩展可行域的过程就是寻找反应系统目

标的过程。

该方法能自动发现改善反应器的目标函数,求解过程总在凸区域内进行,不局限于维数或其他附加限制条件的限制,并且数学模型简洁,易于求解;该方法也能够很容易地扩展到反应、能量和分离等多个系统的综合优化过程中去^[21,22]。但是,如果目标函数是一个非单调函数,就会得到局部最优解,这是因为某一反应器虽然不能改善目标函数,但却可能使可行域扩大。

3.3 构造 MINLP 法

鉴于构造目标法的上述缺点,Lakshmanan 等人^[23]把构造目标法和超结构法结合起来,提出一种新的反应器网络综合优化方法,利用可得区的一些性质以保证所构造的超结构拥有最优的网络结构。

在构造目标时,通过反应器模块在每一步考虑多个反应器路径。一个反应器模块(reactor module)由一个 DSR 和一个 CSTR 组成。模块中反应路径的存在与否由二元变量来确定。优化时,反应器模块连续的添加到前一个模块上,其超结构是通过解一系列不断改进的 MINLP 问题以逐步构造的方式形成。若添加一个模块能改善目标函数,则考虑进一步扩展,否则就找到了最优反应器网络。这个不断添加模块的过程就是寻找反应系统目标的过程。

该方法具有如下优点:(1)该模型所能提供的待选结构很丰富;如旁通、串联和并联均有,甚至具有变组成的侧流(来源于 PFR 的侧线出口)的 DSR 也考虑在内^[24],因而此方法可以得到最优网络结构。(2)对于目标函数为非单调函数的优化问题也可用,这是因为该方法用反应器模块来考虑各种反应器路径,在每一阶段都确定最优结构,但是并未舍弃其他反应器路径,一直到最后阶段才考虑这个路径是否存在。而在构造目标法中,当某一反应器不能改善目标函数时就去掉这一反应器,但这一反应器有可能出现在最优反应器网络结构中。(3)该方法不受维数的限制,是一个通用方法,当需要利用可得区的其他性质时,该方法很容易调节。此方法也可以很容易地与换热网络和质量交换网络综合技术结合起来去同时优化综合废物最小化过程^[2,25]。

尽管该方法具有上述优点,但它依然属于 MINLP 问题,因此具有规模大、非凸非线性、多峰和存在离散变量等缺点,属于复杂的优化问题,求解十分困难。

4 经验推断法

使用上述方法时,需要详细准确的反应动力学,

但是实际上所具有的动力学往往是一些经验或半经验式,所以,应用起来就有困难。Jacobs 和 Jansweijer^[26,27]用已有的经验知识来分析化学反应,推导反应器内温度和返混策略,然后用这些策略来选择反应器,克服了上述困难。

该方法的基本步骤为:首先找到全部反应模式(reaction pattern),一个反应模式把所需的反应产物和原料中的反应物联系起来;对于复杂反应,其模式是具有分枝的“树”,所需的产物在“树”的根部,原料中的组分在“树叶”上。复杂反应模式含有多个小反应模式(简称 SRP)。一个 SRP 中所有的反应分枝均应消耗同样的组分,同时其他反应分枝则被忽略。然后,根据 SRP 的类型,用已有的反应工程方面的知识推断反应器内的温度水平和返混策略;再用这些策略来决定合适的反应器。这些经验知识可在一般手册中查到,将其整理为一定形式的判断规则。所得到的温度策略是关于反应器内温度的定性陈述,如“尽可能地高”,“尽可能地低”等。对于返混策略,也是关于反应器内组分浓度的定性陈述,如“在反应相中选择性地移去某一组分”等。

该方法不需要详细的化学反应动力学,因而可用于的缺乏数据的过程设计的早期阶段;所得结论可直接用于选择工业反应器,或改造现有的反应器;而可得区法、超结构法等得到的结论还需工程师的解释才能应用。该方法缺点是它的结论只是一些定性的陈述,还远不是最优解。

5 分布参数法

花开玲等人对于等温反应系统建立了反应器网络的三参数模型,用此模型进行优化^[28]。该模型考虑了3种优化反应器网络的策略,即侧线进料、旁通和循环;并分别用3个分布参数来表示这些策略。侧线进料一般是沿反应器连续地加入第2种原料;循环策略表示返混程度,因而决定反应器类型;旁通策略表示停留时间分布和实现网络结构的并联。我们认为这3类参数在很大程度上都能影响浓度和停留时间,所以由这3类分布参数表达的通用模型就能有效地描述反应器网络的特征。

基于这个通用模型,可以直接构造出求解反应器网络综合优化问题的数学模型。该方法不受维数的限制,没有引入复杂的概念,因而容易理解和应用;还可以扩展到反应之后的分离和能量系统的集成。但是目前仅限于等温系统。

6 研究展望

上述各个方法均有其适应范围和优缺点,目前尚没有一种普遍适应的方法。针对具体问题,综合各种方法的优点,避免其缺点,以发展相应的方法是以后的必然趋势。例如,利用可得区边界上各部分所对应的反应器这一理论成果,以及经验推断法和导数分析法的结论,去建立反应器网络超结构,然后再用模拟退火法等方法进行优化,则其方法比现有的方法必然更简洁可靠。

在以上各优化方法中,使反应器网络最优的策略有 4 个:返混(循环)、旁通、侧流和调节温度。但实际的策略不止这 4 个,例如适时地将某一组分分离、冷却、加热等,这些策略可以克服化学反应热力学的限制,使得结果更优。如何综合上述所有策略进行反应器网络优化,是今后研究的一个重点。

此外,由于日益严重的生态、水源、能源和环境问题,人们认识到,单纯追求经济效益的化工生产和以末端治理为主的污染控制策略已经不能适应当今社会发展的需要,在化工过程生命周期中,考虑环境因素越早,减少环境影响的机会就越大^[29,30]。反应器网络综合处于反应器开发的早期阶段,因此如何在反应器网络综合过程中同时考虑能源、水、环境和经济效益是以后研究的重要趋势。

参考文献

- [1] Mehta V, Kokossis A. Development of novel multiphase reactors using a systematic design framework[J]. *Comput Chem Eng*, 1997, 21: S325 ~ S330
- [2] Lakshmanan A, Rooney W C, Biegler L T. A case study for reactor network synthesis: The vinyl chloride process[J]. *Comput Chem Eng*, 1999, 23: 479 ~ 495
- [3] 马宝歧,熊国华. 基本有机物工学[M]. 西安:西北大学出版社, 1993. 220
- [4] Glasser D, Hildebrandt D. A geometric approach to steady flow reactors: The attainable region and optimization in concentration space[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987, 26: 1803 ~ 1810
- [5] Hildebrandt D, Glasser D. Geometric of the attainable region generated by reaction and mixing: With and without constraints[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990, 29: 49 ~ 58
- [6] Feinberg M, Hildebrandt D. Optimal reactor design from a geometric viewpoint(I): Universal properties of the attainable region[J]. *Chem Eng Sci*, 1997, 52(10): 1637 ~ 1655
- [7] Feinberg M. Optimal reactor design from a geometric viewpoint(II): Critical sidestream reactors[J]. *Chem Eng Sci*, 2000, 55: 2455 ~ 2479
- [8] Feinberg M. Optimal reactor design from a geometric viewpoint(III): Critical CFSTRs[J]. *Chem Eng Sci*, 2000, 55: 3553 ~ 3565
- [9] 胡仰栋,华贲,韩方煜. 基于导数分析确定最优反应工艺(I): 简单反应体系[J]. *青岛化工学院学报*, 2000, 21(2): 143 ~ 155
- [10] Kokossis A C, Floudas C A. Optimization of complex reactor networks (I): Isothermal operation[J]. *Chem. Eng Sci*, 1990, 45(3): 595 ~ 614
- [11] Kokossis A C, Floudas C A. Optimization of complex reactor networks (II): Nonisothermal operation[J]. *Chem Eng Sci*, 1994, 49(7): 1037 ~ 1051
- [12] Schweiger C A, Floudas C A. Optimization framework for the synthesis of chemical reactor networks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(3): 744 ~ 766
- [13] Pahor B, Kravanja Z, Bedenik N I. Synthesis of chemical reactor networks in overall process flowsheets within the multilevel MINLP approach[J]. *Comput Chem Eng*, 2001, 25: 765 ~ 774
- [14] Pahor B, Irsic N, Kravanja Z. MINLP synthesis and modified attainable region analysis of reactor networks in overall process schemes using more compact reactor superstructure[J]. *Comput Chem Eng*, 2000, 24: 1403 ~ 1408
- [15] Marcoulaki E C, Kokossis A C. Scoping and screening complex reaction networks using stochastic optimization[J]. *AIChE J*, 1999, 45(9): 1977
- [16] Cordero J C, Davin A, Floquet P. Synthesis of optimal reactor networks using mathematical programming and simulated annealing[J]. *Comput Chem Eng*, 1997, 21: S47 ~ S52
- [17] Choi S H, Ko J W, Manousiouthakis V. A stochastic approach to global optimization of chemical processes[J]. *Comput Chem Eng*, 1999, 23: 1351 ~ 1356
- [18] Achenie I. K. E., Biegler L. T. Developing targets for the performance index of a chemical reactor networks: Isothermal systems[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1988, 27(10): 1811 ~ 1821
- [19] Glasser D, Hildebrandt D, Godorr S. The attainable region for segregated, maximum mixed, and other reactor models[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1994, 33(5): 1136 ~ 1144
- [20] Balakrishna S, Biegler L T. Constructive targeting approach for the synthesis of chemical reactor networks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(1): 300 ~ 312
- [21] Balakrishna S, Biegler L T. Targeting strategies for the synthesis and energy integration of nonisothermal reactor networks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(9): 2152 ~ 2164
- [22] Balakrishna S, Biegler L T. A unified approach for the simultaneous synthesis of reaction, energy, and separation systems[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1993, 32(7): 1372 ~ 1382
- [23] Lakshmanan A, Biegler L T. Synthesis of optimal chemical reactor networks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(4): 1344 ~ 1353
- [24] Hopley F R. Optimal reactor structures: On teaching and a novel optimal structure[D]. Johannesburg, South Africa: University of Witwatersrand, 1995
- [25] Lakshmanan A, Biegler L T. Synthesis of optimal chemical reactor networks simultaneous mass integration[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(12): 4523 ~ 4536
- [26] Jacobs R, Jansweijer W. A knowledge-based method for the automatic derivation of reactor strategies[J]. *Comput Chem Eng*, 2000, 24: 1803 ~ 1813
- [27] Jacobs R, Jansweijer W. A knowledge-based system for the reactor selection[J]. *Comput Chem Eng*, 2000, 24: 1781 ~ 1801
- [28] Hua K, Li Y, Hu S, Shen J. Three-distribution-parameter general model for reactor network synthesis[J]. *Comput Chem Eng*, 2000, 24: 217 ~ 223
- [29] Kohlbrand H T. From waste treatment to pollution prevention and beyond: Opportunities for the next 20 years[J]. *AIChE Symposium Series*, 1998, 94(320): 117 ~ 121.
- [30] Rossiter A P. Waste Minimization through Process Design[M]. New York: McGraw-Hill, 1995