

文章编号:1671-6833(2004)03-0009-05

一级连串反应系统灵敏度分析

徐海升, 杨许召, 赵建宏, 王留成, 宋成盈

(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 应用化工系统灵敏度分析的方法, 针对等体积串联釜模型描述的以中间生成物为目的产物的
一级连串反应 $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$, 研究了速度常数比 K 变化和操作偏离最佳点对产品收率的影响规律. 结
果表明: 系统回收效率越高, K 值变化及操作偏离最佳点对产品收率影响越小; 对于回收效率较高的工
业连串反应过程, 一阶灵敏度系数和二阶灵敏度系数均随串联段数 N 值的增加而减小, 因此, 选用 PFR
时, 系统操作灵敏度最低; 一、二阶灵敏系数越大, 越应该伴随系统参数变化及时准确跟踪最佳点操作,
这是保证收率提高的有效途径.

关键词: 一级连串反应; 多釜串联模型; 灵敏度分析

中图分类号: TQ 021.8 **文献标识码:** A

0 引言

以中间生成物为目的产物的一级连串反应是工业上常见的一类复杂反应^[1], 如氯化苯合成、烷基苯合成、以硝基苯为原料的对氨基苯酚的电解合成^[2]等均属于此类反应. 当对这类反应进行最优设计时, 由于模型参数(例如速度常数比 K) 可能因实验参数估值不准, 或者在生产过程中发生某种变化(例如催化剂失活), 便造成了参数的某种不确定性. 而对于设计变量(或者叫控制变量), 由于过程系统在实际操作控制过程中, 不可能毫无偏离的保持在设计最优值上; 或者由于系统参数(如未反应物的回收率、 K 、 m) 发生某种变化而控制没有及时调整追踪最佳点, 这样设计变量也存在着某种不确定性. 当工程上按照最佳设计方案进行操作之前, 如何预测上述两种不确定性对最佳收率的影响规律, 是工程设计人员必须了解的问题之一, 而有关此类问题报道甚少^[3]. 本文采用化工系统灵敏度分析的方法, 对多釜串联模型描述的一级连串反应工业过程系统进行系统地分析, 讨论了模型参数和最佳设计变量偏离给定值和最佳值时, 对产品收率的影响规律, 得到了对工业设计具有重要参考价值的结论, 同时为此类反

应的最优设计或控制提供一套有效的工程计算方法.

1 一级连串反应过程最佳工艺条件方程

对于以中间产物作为目的产品的一级连串反应 $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ 系统, 当采用等体积多级串联釜描述反应过程系统规律时, 收率最大对应的最佳工艺条件方程为^[3~5]:

$$\left(m \frac{C_{AN}^*}{C_{A0}} - 1 \right) \frac{d \left(\frac{C_{RN}}{C_{A0}} \right)}{d \left(\frac{C_{AN}^*}{C_{A0}} \right)} - m \left(\frac{C_{RN}}{C_{A0}} \right) = 0 \quad (1)$$

$$C_{RN} = \frac{1}{1-K} [(1 + KC_{AN}^{-1/N} - K)^{-N} - C_{AN}] \quad (2)$$

R 的收率方程为

$$Y_R = \frac{\Psi C_R}{1 - m C_{AN}} \quad (3)$$

当用摩尔分率表示时, 即取 $C_{A0} = 1$, 并把式(2)代入式(1)中, 得

$$[(1-K) C_{AN}^{\frac{1}{N}} + K]^{N+1} - m(1-K) C_{AN}^{\frac{N+1}{N}} - K = 0 \quad (4)$$

式中, $K = k_2/k_1$; N 为等体积串联釜的段数; m 和

收稿日期: 2004-04-01; 修订日期: 2004-06-18

基金项目: 河南省重点科技攻关资助项目(0323023800)

作者简介: 徐海升(1945-), 男, 河南省唐河县人, 郑州大学教授, 主要从事反应工程、精细化工及有机电合成等方面研究.

Ψ 分别为 A 和 R 的分离回收效率; C_{AN} 与 C_{RN} 分别为第 N 段反应釜出口 A 与 R 的浓度; 当 $C_{A0}=1$ 时, C_{AN} 就表示 A 的未转化率, C_{RN} 就表示 R 的单程收率; “*” 表示最佳值.

2 K 值变化对收率的影响

对于用代数方程组描述的一级连串反应过程的最优化问题, 是在过程方程式 (2) 的约束下, 求目标函数式 (3) 达到最大或最小, 即

$$g = (C_{AN}, C_{RN}, K)$$
$$= C_{RN} - \frac{1}{1-K} [(1 + KC_{AN}^{-1/N} - K)^{-N} - C_{AN}]$$
$$= 0 \tag{5}$$

$$J = Y_R = F(C_{AN}, C_{RN}, m, \Psi) = \frac{\Psi C_{RN}}{1 - m C_{AN}} \rightarrow \max \tag{6a}$$

或
$$J = f(C_{AN}, C_{RN}, m, \Psi) = - \frac{\Psi C_{RN}}{1 - m C_{AN}} \rightarrow \min \tag{6b}$$

为了便于问题讨论, 本文取式 (6b) 作为目标函数, 依据目标函数对参数的一阶灵敏度系数定义可得^[9]

$$\left(\frac{\partial J}{\partial K} \right)_{\bar{K}} = \frac{\partial f}{\partial K} - \frac{\partial f}{\partial C_{RN}} \left(\frac{\partial g}{\partial C_{RN}} \right)^{-1} \frac{\partial g}{\partial K} \tag{7}$$

式中: $\left(\frac{\partial J}{\partial K} \right)_{\bar{K}}$ 表示在给定 K 值下, 目标函数对 K 的一阶灵敏度系数, 计算 $\left(\frac{\partial J}{\partial K} \right)_{\bar{K}}$ 随 K 值的变化的数据就可以获得收率随参数 K 的变化规律.

把式 (5) 和 (6b) 代入式 (7) 中, 且各偏导数均在给定参数 \bar{K} 和最优值处取值 C_{AN}^* , 则有:

$$\left(\frac{\partial J}{\partial K} \right)_{\bar{K}} = \frac{\Psi}{(1-K)^2 (1 - m C_{AN}^*)} \left\{ \left(1 + K C_{AN}^{*\frac{1}{N}} - K \right)^{-N-1} \cdot \right.$$

$$\left. \left[(N - NK - K) C_{AN}^{*\frac{1}{N}} + NK + K - N - 1 \right] + C_{AN}^* \right\} \tag{8}$$

由式 (4) 可知, Ψ 不影响最优工艺条件, 因此, 本文皆假定 $\Psi=0.95$ (一般工业过程均能达到). 这样可依据式 (4) 和式 (8) 求取 m 分别为 0, 0.4, 0.9, 0.99, N 分别为 1, 2, 5, ∞ 时, 各给定 \bar{K} 值下的一阶灵敏度系数之值, 结果见于表 1 和图 1 中. 由图 1 和表 1 数据可知:

(1) 无论 m 与 N 为何值, 一阶灵敏度系数随 K 值增加而减小; 当 K 值较小时, 其变化对收率影响大 (见表 1 及图 1(a)、(c)); K 值较大时, 影响较小; 当 K 值足够大时, 一阶灵敏度系数随 N 值变化甚微 (见表 1 及图 1(b)、(d)).

(2) 当 m 与 K 值都较小时, 如 $m=0, k \leq 0.05$; $m=0.4, k \leq 0.10$ (见图 1 的(a)、(b) 及表 1), 一阶灵敏度系数随 N 值的增加而降低, 此时选用多段 CSTR 串联或 PFR 操作, 收率受 K 值变化影响较小. 但当 m 值尽管较小而 K 值较大时, 如 $m \leq 0.4, K < 0.1$ (见图 1 的(c)、(d) 及表 1), 由于一阶灵敏度系数随 N 值的增加而增加, 此时选择单段 CSTR 操作, 收率受 K 值变化影响较小.

(3) 由图 1(e)、(f) 及表 1 可以看出, 随 m 值的增加, 一阶灵敏度系数随 N 值的增加而迅速减小, 直至当 $m \geq 0.90$ (一般工业连串反应过程均可满足) 时, 各对应 K 值下均满足一阶灵敏度系数随 N 的增加而减小, 因此随着串联釜段数的增加, K 值变化对收率影响变小, 当然选择 PFR 收率影响最小.

(4) 无论 N, K 为何值, 随着 m 值的提高, 一阶灵敏度系数均减小, 因此提高系统回收效率是减小 K 值影响的有效途径.

表 1 目标函数对 K 的一阶灵敏度系数

Tab. 1 First order sensitivity coefficients of objective function to K

K	$m=0$				$m=0.4$				$m=0.9$				$m=0.99$			
	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=\infty$	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=\infty$	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=\infty$	$N=1$	$N=2$	$N=5$	$N=\infty$
0.05									1.09	0.98	0.88	0.81	0.40	0.35	0.31	0.29
0.10									0.71	0.65	0.60	0.56	0.27	0.24	0.22	0.20
0.20	0.70	0.77	0.79	0.80	0.67	0.70	0.70	0.70	0.45	0.42	0.40	0.37	0.19	0.17	0.15	0.140
0.30	0.47	0.53	0.56	0.58	0.47	0.49	0.51	0.52	0.34	0.32	0.30	0.29	0.15	0.13	0.12	0.11
0.40	0.35	0.39	0.43	0.45	0.35	0.38	0.40	0.41	0.27	0.26	0.25	0.24	0.12	0.11	0.10	0.09
0.54	0.27	0.31	0.34	0.37	0.28	0.31	0.32	0.34	0.23	0.22	0.21	0.21	0.11	0.10	0.09	0.08
0.60	0.22	0.26	0.28	0.31	0.23	0.26	0.27	0.28	0.20	0.19	0.19	0.18	0.10	0.09	0.08	0.08
0.70	0.18	0.21	0.24	0.26	0.20	0.22	0.23	0.25	0.18	0.17	0.17	0.16	0.09	0.08	0.07	0.07
0.80	0.16	0.18	0.21	0.23	0.17	0.19	0.20	0.22	0.16	0.16	0.15	0.15	0.08	0.07	0.07	0.06
0.90	0.14	0.16	0.18	0.20	0.15	0.17	0.18	0.19	0.14	0.14	0.14	0.14	0.08	0.07	0.06	0.06

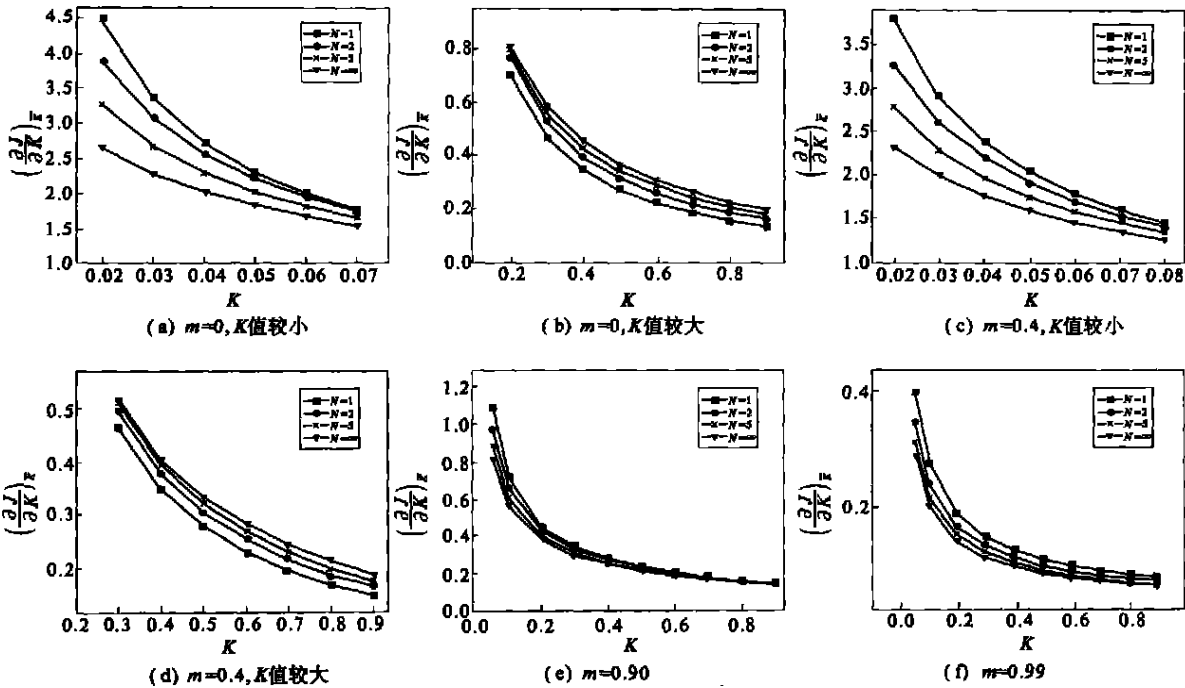


图1 目标函数对K的一阶灵敏度系数

Fig. 1 First order sensitivity coefficients of objective function to K

3 偏离最佳操作点对收率的影响

由于目标函数对 C_{AN}^* 的一阶灵敏度系数为零,按照泰勒展开公式,在忽略二阶以上高阶量时:

$$\Delta J = J^* - J = \left(\frac{\partial J}{\partial C_{AN}} \right)_{C_{AN}^*} \Delta C_{AN} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 J}{\partial^2 C_{AN}} \right)_{C_{AN}^*} (\Delta C_{AN})^2$$
 (9)

把 $\left(\frac{\partial^2 J}{\partial^2 C_{AN}} \right)_{C_{AN}^*}$ 叫做目标函数对 C_{AN} 的二阶灵敏度

系数,由式(6)可得

$$\left(\frac{\partial^2 J}{\partial^2 C_{AN}} \right)_{C_{AN}^*} = - \left[\frac{\Psi}{1 - mC_{AN}} \left(\frac{\partial^2 C_{RN}}{\partial C_{AN}^2} \right) + \frac{2m\Psi}{(1 - mC_{AN})^2} \frac{\partial C_{RN}}{\partial C_{AN}} + \frac{2m^2\Psi}{(1 - mC_{AN})^3} C_{RN} \right]$$
 (10)

再由式(2)求得 $\frac{\partial^2 C_{RN}}{\partial C_{AN}^2}$ 与 $\frac{\partial C_{RN}}{\partial C_{AN}}$,并连同式(2)代入式(10)中化简,得

$$\left(\frac{\partial^2 J}{\partial^2 C_{AN}} \right)_{C_{AN}^*} = \frac{\Psi K(N+1)}{N(1 - mC_{AN})} C_{AN}^{\frac{2N+1}{N}} (1 + KC_{AN}^{\frac{1}{N}} - K)^{-N-2} - \frac{2\Psi m}{(1 - K)(1 - mC_{AN})^2} [(1 + KC_{AN}^{\frac{1}{N}} - K)^{-N-1} \cdot (m - mK + KC_{AN}^{\frac{1+N}{N}}) - 1]$$
 (11)

同样取 $\Psi=0.95$,依据式(4)求得当 m 分别为 0, 0.4, 0.8, 0.9, 0.98, N 值分别为 1, 2, 5, ∞ 时在给定 K 值下对应的 C_{AN}^* ,进而由式(11)求出个不同

条件下二阶灵敏度系数随 C_{AN}^* 变化的数据,示于图2.由图2可知:

(1) 无论 m, N 为何值,二阶灵敏度系数随 C_{AN}^* 变化均有一最小值.可以证明:当 $m=0$ 时,极小值对应于 $C_{AN}^* \rightarrow 1$;当 $m=1$ 时,极小值对应于 $C_{AN}^* \rightarrow 0$.显然,这两种特殊情况工业生产中遇见的机会不多.对于工业生产中的连串反应,一般 m 值均较高,但又不可能等于 1,若操作的最佳点恰好落在极小值附近,这时操作即使不能及时跟踪 C_{AN}^* ,也不致于对收率产生显著的影响.然而遗憾的是,大多数连串反应的最佳操作点很少落在该区域内.例如,以铁为触媒的氯化苯生产过程,苯回收率约 99%,反应器为装有填料的塔式结构,可近似认为属 PFR,苯的最佳未转化率为 73%^[7];氯甲苯光氯化制氯化苯工业过程,氯甲苯回收率约为 99%,氯甲苯的最佳未转化率为 80%^[8].这就意味着,实际生产中的一级连串反应的二阶灵敏度系数还比较大,因此,及时随反应参数变化调整跟踪最佳操作点,是提高收率的一个重要措施.

(2) 无论 m 为何值,二阶灵敏度系数均随 N 增加而减小,因此,在工艺许可的情况下,应尽可能选择多釜串联,最好选择 PFR 才能保证操作偏离最佳点时,收率受影响较小.若选用单段 CSTR 操作,偏离最佳操作点,收率受影响最大.

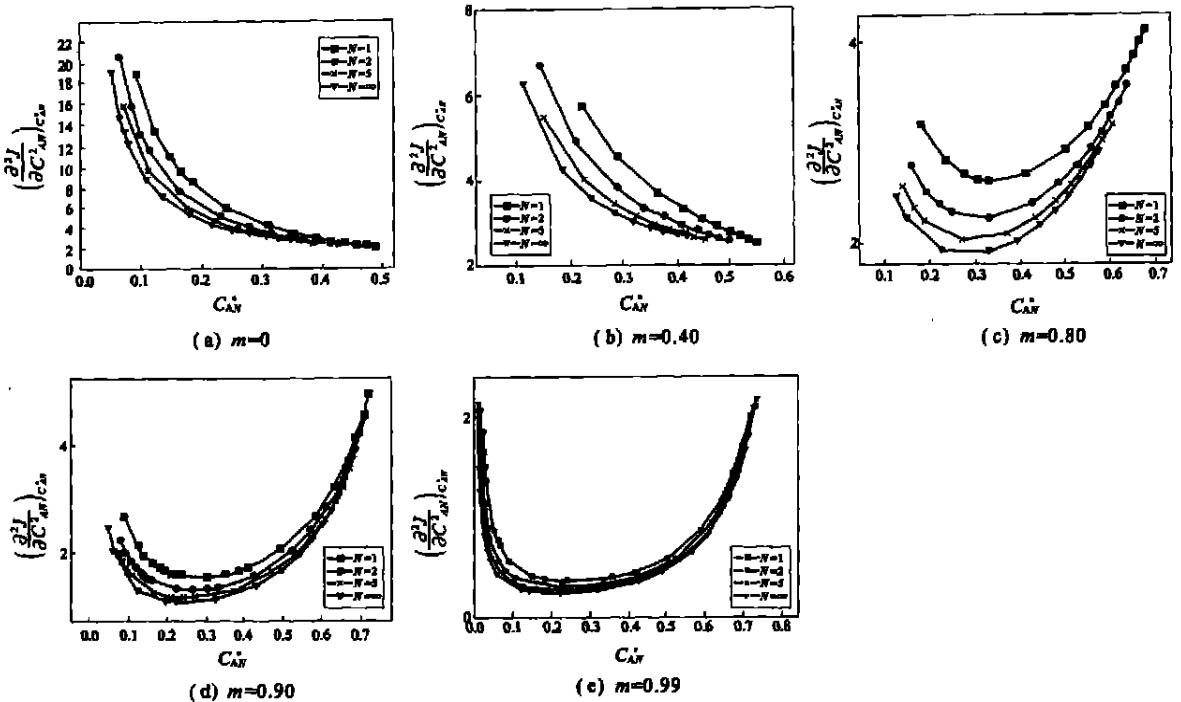


图 2 目标函数对二阶灵敏度系数

Fig. 2 Second-order sensitivity coefficients of objective function to C_A^*

(3) 无论 N 为何值,二阶灵敏度系数随 m 值的提高而降低,因此,提高系统的回收效率,可使偏离最佳点操作对收率的影响大大降低.

4 结论

通过研究以中间生成物为目的产物的一级连串反应系统 K 值变化以及操作偏离最佳点对收率的影响规律,得到如下结论:

(1) 未反应物 A 回收效率愈高, K 值变化以及操作偏离最佳点对产品收率的影响愈小,由于此时一、二阶灵敏度系数均随着 N 值的增加而变小,因此选择 PFR 最宜.

(2) 随着 m 值的提高,一阶灵敏度系数和二阶灵敏度系数均降低,所以提高未反应物 A 的回收效率是提高产品收率并获得低灵敏度操作系统的有效方法.对于一阶灵敏度系数和二阶灵敏度系数均较大的系统,应该根据系统参数的变化及时追踪最佳点操作,才能得到高的产品收率.

参考文献:

- [1] 李绍芬.反应工程.第二版[M].北京:化学工业出版社,2000.25~35.
- [2] 许文林,丁平,袁渭康.硝基苯电解还原制备对氨基苯酚过程优化研究[J].化学工程,1994,22(4):35~41.
- [3] 刘大壮,徐海升.反应过程工艺条件优化[M].北京:化学工业出版社,1993.171~187.
- [4] LIU Da-zhuang, XU Hai-sheng, WANG An-zhong. Optimization of consecutive reactions with recovery and reuse of unconverted reactant[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, (26): 376~378.
- [5] BUTT J B. Reaction Kinetics and Reactor Design[M]. Englewood: Cliffs NJ Prentice-Hall, 1980.227~240.
- [6] 张能力.化工系统工程[M].北京:化学工业出版社,1981.203~204.
- [7] 邵泽城.氯化苯工业生产中氯化温度的寻优探讨[J].化学工程,1984,12(5):66.
- [8] 吴金城.工程研究与技术开发[J].化工设计与开发,1982,(1):4~6.

Sensitivity Analysis of Consecutive First-Order Reaction Systems

XU Hai-sheng, YANG Xu-zhao, ZHAO Jian-hong, WANG Liu-cheng, SONG Cheng-ying

(College of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract For consecutive first-order reactions $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ described by isovolumic CSTR in series model, R

being desired reaction product the method of sensitivity analysis of chemical systems is used to study the effects of the variation of K the ratio of reaction velocity constant , and the deviation of operating point from the optimum on the yield of product . The conclusions are : As the recovery efficiency of the system increases the effect of the variation of K value and the deviation of operating point from the optimum on the yield of product decreases ; For the consecutive reaction industrial processes with high recovery efficiency , first order sensitivity coefficient and second order sensitivity coefficient decrease with the increase of N value , series number , thus the operating sensitivity of the PFR system is the lowest ; The greater the first order sensitivity coefficient and second order sensitivity coefficient become the more necessary it is to trace the optimum operating point with the variation of systematic parameters accurately to operate at all time , which is the efficient approach to improve the yield of product .

Key words : consecutive first order reaction ; isovolumic CSTR in series model ; sensitivity analysis

(上接第 8 页)

Study on Separation and Purification of Trans -1,2-cyclohexanediol

ZHOU Cai -rong , HAO Hong -ying , QIANG Li -ming , AN Na , JIANG Deng -gao

(College of Chemical Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450002, China)

Abstract : Trans -1,2-cyclohexanediol which has heat sensitivity , high boiling point and high coagulating point is separated and purified with batch distillation under vacuum . The distillation is made by changing pressure and reflux ratio strategy . The optimal operating condition is acquired . The operating condition with changing pressure and changing reflux ratio of batch distillation under vacuum which purifies raw trans -1,2-cyclohexanediol is that the beginning time of overall reflux is 4h and the bottom temperature 180~185℃, the changing vacuum 0.086~0.092 MPa , the changing reflux ratio 5→8→12. The production ratio of trans -1,2-cyclohexanediol is over 87% and the product purity is beyond 98% under the above operation condition . The product 's color gets much whiter .

Key words : trans -1,2-cyclohexane ; distillation ; purify