

简单计量系数反应方程

胡山鹰, 李明恒, 李有润, 沈静珠

(清华大学化工系, 过程工程与生态工业研究中心, 北京 100084)

摘要: 对反应路径综合问题提出了简单计量系数反应方程的概念, 通过对反应原子矩阵的数学变换可以直接枚举出物理意义明确的所有简单计量系数反应方程, 从中即可容易地筛选出所需的反应路径方案. 为进一步解决更为复杂的反应路径综合问题奠定了基础.

关键词: 反应路径综合; 废物最小化; 简单计量系数反应; 原子矩阵

中图分类号: TQ021.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2004)06-0544-05

1 前言

废物最小化是实现清洁生产乃至生态工业的重要步骤. 近年来, 各种用于减少废物生成的过程集成技术得到了较大的发展. 源减少在污染预防的体系层次中占据十分重要的地位, 合理组织反应路径对减少污染物的排放起着至关重要的作用.

化学家提出的反应路径综合方法, 归纳起来基本可以分为逻辑中心法和信息中心法^[1]. 逻辑中心法按照逻辑推演出所有能够转化成目标产物的中间体, 对产生的中间体重复推演过程, 直至形成综合树. 这类方法包括矩阵综合法和符号三角形法^[2]. 信息中心法把许多可以获得的结构子单元通过某些标准反应汇集起来, 如果能形成目标产物, 说明反应路径可以实现原料到目标分子的转化. 这类方法包括几何综合法^[3,4]和自由能图法^[5-8].

20世纪90年代以来, 化学工程师提出了考虑环境影响的反应路径综合研究. Crabtree等^[9]提出了环境可接受的反应(Environmentally Acceptable Reactions, EAR's)的综合观点, 第一次将考虑环境因素的过程集成技术用于反应路径综合领域.

Pistikopoulos等^[10]提出了MEIM(Methodology for Environmental Impact Minimization), 即环境影响最小的评价方法, 并将其应用到了反应路径综合研究中. Stefanis等^[11,12]提出用一种基于原子平衡的有指导性的枚举方法来穷举所有可能的简单反应.

对此我们提出了一组废物最小化方法(Methodology for Waste Minimization, MWM), 用以解决过程工程中同时考虑经济和环境的反应路径综合问题. 对多产品联产问题, 可以将多个反应同时进行综合, 实现目标废物为零的生态工业生产模式, 将一个过程的废物或副产物作为另一过程的原料使用. 本工作首先提出了新的概念—简单计量系数反应方程, 在此基础上构成了反应路径的双层优化法和物质封闭循环的反应路径综合方法.

2 简单计量系数反应方程

反应网络综合问题一般是在所需的产品、给定的原料和可能的中间产品及副产品等化学物质之间寻找可行的且经济上和环境中最优的反应路径. 很显然, 反应路径数量和体系物种数之间至少

收稿日期: 2003-11-19, 修回日期: 2004-02-23

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 29836140)

作者简介: 胡山鹰(1965-), 男, 江西省上饶县人, 博士, 教授, 化学工程专业.

是一个组合爆炸的关系,而实际上由于反应方程中各分子的系数是可变的,满足原子平衡的反应方程有无限多个,因而这些反应方程大部分并不都具有实际意义.为此,本研究提出了简单计量系数反应方程的概念,可使体系的方程数量极大地减少.

2.1 原子矩阵和原子平衡方程

原子矩阵和原子平衡方程是反应路径综合涉及到的两个概念,原子平衡是一个反应方程需要满足的最基本的条件.为了生成目标产物,有必要根据化学推理选择一系列的反应物质以及可能产生的副产物,组成这些物质的原子(或者是官能团)将在整个原子空间形成平衡.为叙述方便,下文的原子或者官能团均以原子代替.

原子向量是一个列向量,它的第 i 个元素表示该化学物质的分子包含了第 i 种原子的个数.所有的原子向量组成的矩阵称为整个反应体系的原子矩阵.

考察一个包含 $s+1$ 种化学物质及 ε 种原子的反应体系,其原子平衡方程可以用矩阵表示为

$$A_{\varepsilon \times (s+1)} \mu_{s+1} = 0, \quad (1)$$

其中: $A_{\varepsilon \times (s+1)}$ 为反应体系的原子矩阵, μ_{s+1} 为各化学物质的计量系数组成的向量.

将目标产物的计量系数定为 1,并置为计量系数向量的最后 1 个.设整个体系的原子矩阵的秩为 r ,即反应体系的自由度为 $s-r$.有 $s-r$ 种物质的计量系数是独立的,它们可以通过其它物质的计量系数和原子平衡方程来确定.因此,式(1)可以写成

$$\begin{bmatrix} A_{r \times r} & \alpha_{r+1} & \cdots & \alpha_s & \alpha_{s+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_r \\ \mu_{r+1} \\ \vdots \\ \mu_s \\ 1 \end{bmatrix} = 0, \quad (2)$$

其中: $A_{r \times r}$ 为 r 种物质的原子向量组成的一个方阵,为满秩阵, μ_r 为与 $A_{r \times r}$ 相应的计量系数向量, μ_{r+1}, \dots, μ_s 分别为对应于 $s-r$ 种物质的计量系数, $\alpha_{r+1}, \dots, \alpha_s$ 分别为对应于 $s-r$ 种物质的原子向量, α_{s+1} 为组成目标产物的原子向量.

上式可以简化为

$$\mu_r = -(A_{r \times r})^{-1} (\alpha_{r+1} \mu_{r+1} + \dots + \alpha_s \mu_s + \alpha_{s+1}). \quad (3)$$

在反应路径优化计算中,需对一个反应方程中反应物和生成物的个数进行限制,这可以通过设置 0/1 变量来实现^[10].令 I_i, II_i 为 0/1 变量, ξ 为一个很小的正数,那么一个反应方程中的生成物和反应物可以分别由下式得出的非零 I_i 和 II_i 确定:

$$(2 \times I_i - 1)(\mu_i - \xi) \geq 0, \quad i=1, 2, \dots, s, \quad (4) \quad (1 - 2 \times II_i)(\mu_i + \xi) \geq 0, \quad i=1, 2, \dots, s. \quad (5)$$

用 N_R 和 N_P 分别表示反应方程中反应物和生成物的最大个数,对生成物和反应物个数的约束为

$$\sum_i I_i \leq N_P, \quad (6) \quad \sum_i II_i \leq N_P. \quad (7)$$

2.2 简单计量系数反应方程

如果反应体系的原子矩阵的秩小于其物种个数减 1,即 $r < s$,仅仅由原子平衡矩阵为限制条件得到的反应方程将有无限多个,但这些反应方程并不都具有实际意义.考察 1 个简单的例子.设一个反应体系包含 C, O₂, CO, CO₂ 四种物质,该体系的原子平衡方程可以表示为

$$\begin{matrix} \text{C-原子} \\ \text{O-原子} \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \end{bmatrix} = 0, \quad (8)$$

其中 v_1, \dots, v_4 代表四种物质在反应方程式中的计量系数. 该体系的物种数为 4, 原子矩阵的秩为 2.

根据该原子平衡方程, 可以写出以下几个反应方程式: (1) $\text{C} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$, (2) $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, (3) $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, (4) $\text{C} + 0.81\text{O}_2 \rightarrow 0.38\text{CO} + 0.62\text{CO}_2$. 其中, (1)~(3) 满足一个共同的性质: 如果有一个物质的系数确定为 1, 其它物质的系数就都能确定下来了, 称这样的方程为简单计量系数反应方程 (Simple Stoichiometric Reactions, SSR). 通过观察可以发现, 几乎所有应用于工业实际的反应都可以归纳为这种类型. 而反应(4)中, 如果 C 的计量系数确定为 1, 其它物质的计量系数是可以随意变动的, 因此不是简单计量系数反应方程, 但是可以通过式(1)~(3)中的任何两个的线性加和表示出来, 称这两个反应为一个反应体系的独立反应方程.

如果两个反应方程的计量系数形成的系数向量线性无关, 称这两个方程是相互独立的. 独立反应方程一定是简单计量系数反应方程; 任何 r 个线性无关的简单计量系数反应方程均可作为一个反应体系的独立反应方程, 它们的线性加和可以表示整个体系所有的反应方程.

综上所述可知, 简单计量系数反应为反应方程式中的反应物和生成物组成的原子矩阵的自由度为 1 满足原子平衡的反应. 简单计量系数反应极大地减少了反应方程的个数, 减少了反应路径集成的搜索空间和工作量. 对于一个含有 s 种物质、原子矩阵的秩为 r 的反应体系, 简单计量系数反应的最大个数小于 C_s^{r+1} . 产生所有简单计量系数反应方程的方法是通过枚举满秩阵 $A_{r \times r}$ 再进行矩阵变换得出. 表 1 为简单计量反应方程的最大数目随反应体系物种数和原子矩阵的秩变化的关系.

表 1 简单计量系数反应方程的最大数目
Table 1 The maximum number of simple stoichiometric reactions

Rank	Species number				
	11	12	13	14	15
3	165	220	286	364	455
4	330	495	715	1001	1365
5	462	792	1287	2002	3003
6	462	924	1716	3003	5005

事实上, 由于许多 $r+1$ 种物质的组合不能构成反应(原子不能平衡), 最大简单计量反应方程数远远小于表中所列的数据. 对于单个目标产物的生产, 由于该目标产物的计量系数不为零, 简单计量系数反应的最大个数为 C_{s-1}^r . 此外, 还可以通过对每个方程中的反应物和生成物的总数进行限制以及其它一些规则(如某些物质不能与另一种物质同时作为反应物和生成物出现)来对简单计量系数反应进行进一步的筛选和简化.

3 实例分析

该案例为一个生产 1-奈基-N-甲基氨基甲酸酯(或甲胺甲酸萘酯)的例子^[10], 选择的反应物和可能的副产品包括氧气、氢气、氯化氢、萘基甲酰氯、甲基甲酰胺、水、甲基胺、光气(碳酰氯)、异氰酸甲酯和奈酚等. 整个体系原子矩阵可以表示为

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 & 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 5 & 2 & 5 & 0 & 3 & 1 & 4 \\ 2 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{C-原子} \\ \text{H-原子} \\ \text{O-原子} \\ \text{N-原子} \\ \text{Cl-原子} \\ \text{X-原子} \end{matrix} \quad (9)$$

式中 X 代表奈基(C₁₀H₇-), 各列向量代表: 1 O₂, 2 H₂, 3 HCl, 4 C₁₀H₇COCl, 5 CH₃CH₂ON, 6 H₂O, 7 CH₃NH₂, 8 COCl₂, 9 HCOCN, 10 C₁₀H₈O, 11 CH₃NHCOOC₁₀H₇.

该体系 $s=11, r=6$, 只有 1 个目标产物. 根据上述方法, 采用 C 语言编程, 在奔腾 133 机器上, 用不到 1 s 的时间, 求得了该反应体系所有的简单计量系数反应, 并且包括了文献列举出的所有最优解和次优解, 说明这种处理方法是行之有效的.

从理论上分析, 该反应体系的简单计量系数反应的最大个数 $C_{10}^6 = 210$ 个. 摒弃重复的反应方程后, 仅有 26 个简单计量系数反应. 其中出现目标产物且反应方程式中物质总数少于 6 个的简单计量系数反应方程只有 10 个, 如表 2 所示. 用 \square 表示的是文献给出的最优解和次优解.

由此可见, 通过该方法进行反应的初步筛选, 不仅可以做到速度快, 而且可以大大缩小反应路径综合的范围, 减少后续优化计算的工作量.

表 2 该例简单计量系数反应集合

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
0	0	1	-1	0	0	-1	0	0	0	1
0	1	0	0	-1	0	0	0	0	-1	1
0	0	-1	-1	0	0	0	1	-1	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	-1	-1	1
0	0	2	0	0	0	-1	-1	0	-1	1
0	0	0	-1	0	0	-0.5	0.5	-0.5	0	1
0	0	0	-2	0	0	-1	1	0	1	1
-0.5	0	0	0	-1	1	0	0	0	-1	1
0	1	-1	-1	-1	0	0	1	0	0	1
0	0.5	0	-1	-0.5	0	-0.5	0.5	0	0	1

4 结论

对反应路径综合问题提出了简单计量系数反应的概念, 利用原子矩阵平衡关系, 对于一步反应的问题可以容易地找出所需的反应路径方案, 无需通过数学规划方法求解. 对于更为复杂的多步反应路径综合问题, 将进一步提出双层优化法.

参考文献:

- [1] Ishida N, Stephanopoulos G, Westerberg A W. A Review of Process Synthesis [J]. AIChE J., 1981, 27(3): 321-351.
- [2] Hendrickson J B. A Systematic Characterization of Structures and Reactions for Use in Organic Synthesis [J]. J. Am. Chem. Soc., 1971, 93: 6847-6854.
- [3] May D, Rudd D F. Development of Solvay Clusters of Chemical Reactions [J]. Chem. Eng. Sci., 1976, 31: 59-69.
- [4] Rudd D F. Accessible Designs in Solvay Cluster Synthesis [J]. Chem. Eng. Sci., 1976, 31: 701-703.
- [5] Rotstein E, Resasco D, Stephanopoulos G. Studies on the Synthesis of Chemical Reaction Paths—I. Reaction Characteristics in the (ΔG , T) Space and a Primitive Synthesis Procedure [J]. Chem. Eng. Sci., 1982, 37(9): 1337-1352.
- [6] Fornari T, Rotstein E, Stephanopoulos G. Studies on the Synthesis of Chemical Reaction Paths—II. Reaction Schemes with Two Degrees of Freedom [J]. Chem. Eng. Sci., 1989, 44(7): 1569-1579.

- [7] Fornari T, Stephanopoulos G. Synthesis of Chemical Reaction Path Synthesis: Economic and Specification Constraint [J]. Chem. Eng. Comm., 1994b, 129: 159–182.
- [8] Fornari T, Stephanopoulos G. Synthesis of Chemical Reaction Path Synthesis: The Scope of Group Contribution Methods [J]. Chem. Eng. Comm., 1994a, 129: 135–137.
- [9] Crabtree E W, E-Halwagi M M. Synthesis of Environmentally Acceptable Reactions [J]. AIChE Symposium Series, 1994, 90(303): 105–116.
- [10] Pistikopoulos E N, Stefanis S K, Livingston A G. A Methodology for Minimum Environmental Impact Analysis [J]. AIChE Symposium Series, 1994, 90(303): 139–150.
- [11] Stefanis S K, Buxton A, Livingston A G, et al. A Methodology for Environmental Impact Minimization: Solvent Design and Reaction Path Synthesis Issues [J]. Comput. Chem. Eng., 1996, 20: S1419–S1424.
- [12] Buxton A, Livingston A G, Pistikopoulos E N. Reaction Path Synthesis for Environmental Impact Minimization [J]. Comput. Chem. Eng., 1997, 21: 959–964.

Simple Stoichiometric Reactions

HU Shan-ying, LI Ming-heng, LI You-run, SHEN Jing-zhu

(Center for Industrial Ecology, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: It is a key step for reducing waste generation in chemical processes to design optimal reaction paths. In this paper, a new conception of simple stoichiometric reaction is proposed for the reaction path synthesis problem. A simple stoichiometric reaction is the reaction in which the freedom of atomic matrix formed by reactants and resultants is 1 and also fulfils the atomic balance equations. The simple stoichiometric reactions greatly reduce the number of reaction equations, so as to reduce lots of search space in reaction path synthesis. All simple stoichiometric reactions can be obtained by mathematical transformation for atomic matrix of a reaction system, and the best one is then easily to be chosen. This conception is an important basis for much more complex problems.

Key words: reaction path synthesis; waste minimization; simple stoichiometric reaction; atom matrix