

文章编号:1000-582X(2009)05-0589-04

混合制冷工质临界参数的最优化算法

王辉涛, 王 华

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:为了计算混合制冷工质的真实临界参数,采用热力系统平衡稳定性的 Helmholtz 自由能判据,建立了多元混合工质临界参数的热力学计算模型,提出了求解混合工质真实临界参数的非线性控制方程组的具有约束条件的最优化算法。经过对一些混合工质临界参数的实例计算结果与文献报导的实测数据的对比分析表明,该算法具有稳定收敛、预测精度较高的优点。当采用混合物中各纯组份的临界参数的线性组合来赋初值时,该算法具有很快的计算速度和较好的精度,完全可以满足工程实际计算、筛选及研发新混合工质的需要。

关键词:多元混合物;制冷工质;临界参数;非线性方程组;最优化算法

中图分类号:TK123

文献标志码:A

An optimization algorithm for calculating the critical parameters of multicomponent mixture refrigerants

WANG Hui-tao, WANG Hua

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

Abstract: Aiming to calculate the true critical parameters of refrigerant mixtures, the Helmholtz free energy stability criterion for thermal systems is adopted to establish a calculation thermodynamic model of the true critical parameters. A novel optimization algorithm for calculating critical governing nonlinear equations also is developed. By comparing the calculated values and the reported experimental results, the optimization algorithm is shown to be stable and precise. If the linear combination of component critical parameters are used to as the iteration starting values, this algorithm is time-saving and precise, and it can meet the calculation needs of engineering applications, working fluids selection, and explorations for new mixture working fluids.

Key words: multicomponent mixtures; refrigerants; critical parameters; nonlinear equations; optimization algorithm

混合工质同任何纯工质一样,有确定的临界热物性参数。物质的很多性能与其临界参数有十分紧密的关系,正确计算混合工质的临界参数有着十分重要的意义。国际上较多地研究了二元及三元

混合工质的临界参数^[1-3],Gibbs 采用热力学第二定律分析了多元混合工质临界状态的热力学行为^[4-7],但由于导出的非线性方程组在工质种类多于 3 时,其计算量将变得十分庞大,所以该方法很

收稿日期:2009-01-08

基金项目:云南省自然科学基金资助项目(2007E0014Z)

作者简介:王辉涛(1967-),男,昆明理工大学博士研究生,主要从事工程热物理,低温热能高效利用研究。

王华(联系人),男,昆明理工大学教授,博士生导师,(E-mail) wanghuaheat@hotmail.com。

少用来计算物质种类超过 3 的多元混合工质的临界参数。Heidemann 和 Khalil 利用多元函数的 Peano 型余项 Taylor 展开式分析了 Helmholtz 自由能 A 值的变化^[8-10], 得出了便于进行数值计算的临界参数非线性方程组, 采用内外嵌套循环的算法求解临界温度与临界压力。在迭代过程中, 由于该方法搜索到的可行方向不能使方程组中各方程协同地趋于零, 该方法存在计算速度较慢的缺点。在迭代初值设置不恰当的情况下, 可能导致变量在搜索过程中超出状态方程容许的范围, 造成计算失败。笔者在详细分析各变量变化行为的物理规律基础上, 提出了采用具有约束条件的最优化算法来求解临界参数控制性非线性方程组, 从原理上确保了计算的稳定收敛性。

1 多元混合工质临界参数的算法

考察热力过程平衡及其稳定性通常采用 Helmholtz 自由能 A 判据^[11], 即: “等温等容只有体积为外参量的封闭体系, Helmholtz 自由能 A 为严格极小的态是体系的稳定平衡态”。

$$\text{此时} \quad A = A_{(n_1, n_2, \dots, n_N)}, \quad (1)$$

式(1)中: A 为 Helmholtz 自由能, kJ; V 为体积, m^3 ; T 为温度, K; n_i 为 i 组份的摩尔数, kmol。

平衡态为 $A_{(n_1^0, n_2^0, \dots, n_N^0)}$, 假设对系统在平衡态 $n^0 = (n_1^0, n_2^0, \dots, n_N^0)$ 附近施加一物质摩尔数的扰动 $\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_N)$, 利用多元函数的 Peano 型余项 Taylor 展开公式计算虚拟扰动后的 A 值。

$$\begin{aligned} A = & A^0 + \sum_{i=1}^N \frac{\partial A}{\partial x_i} \cdot \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 A}{\partial x_i \partial x_j} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j + \\ & \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\partial^3 A}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k + \\ & \frac{1}{24} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^4 A}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k \cdot \Delta n_l + \\ & \sum_{k=5}^m \frac{1}{k!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k=1}^N \frac{\partial^k x}{\partial x_{i_1} \partial x_{i_2} \dots \partial x_{i_k}} \prod_{l=1}^k \Delta n_{i_l} + R_m \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中: x_i 为 i 组份的摩尔浓度; R_m 为展开式的 m 阶余项。

物质的临界状态是汽液两相平衡状态的极限点(终止点), 在此状态汽液两相的所有热物性参数全部变为一致。所以, 临界点也是混合物由两相混合态到均相系(含超临界状态)的起始点。临界点自然满足汽液相平衡的约束条件, 按 Gibbs 的说法, 在临界点处应满足下列关系式的要求:

$$\delta A = \left[\frac{\partial A}{\partial n_i} \right] \cdot \Delta n = \sum_{i=1}^N \mu_i \cdot \Delta n_i = 0, \quad (3)$$

式(3)中 μ_i 为 i 组份的化学势, kJ/kmol。

$$\delta^2 A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial^2 A}{\partial x_i \partial x_j} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j = 0. \quad (4)$$

$$\delta^3 A = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\partial^3 A}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k = 0. \quad (5)$$

$$\delta^4 A = \frac{1}{24} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\partial^4 A}{\partial x_i \partial x_j \partial x_k \partial x_l} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k \cdot \Delta n_l > 0 \quad (\text{临界状态的稳定条件}). \quad (6)$$

$$\text{因} \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} = R_M T \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right)_{T,V}, \quad f_i = x_i p \phi_i; \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V} = \frac{R_M T}{n_i p} \left\{ \left[\frac{\partial (p x_i)}{\partial x_j} / \phi_i \right]_{T,V} + \left[\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} \right]_{T,V} \right\}, \quad (8)$$

式(7)、(8)中: R_M 为通用气体常数 ($R_M = 8.3143 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$); p 为压力, Pa; f_i 为 i 组份的逸度, Pa; ϕ_i 为 i 组份的逸度系数。

一阶微分平衡方程(3)可以同解变形为:

$$\sum_{i=1}^N \ln(x_i p \phi_i) \cdot \Delta n_i = 0. \quad (9)$$

二阶微分方程(4)可以同解变形为:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N D_{ij} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j = 0, \quad (10)$$

$$\text{其中} D_{ij} = \frac{1}{x_i} \cdot \left\{ \left[\frac{\partial (p x_i)}{\partial x_j} / \phi_i \right]_{T,V} + \left[\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} \right]_{T,V} \right\}. \quad (11)$$

$$\text{令} Q_{ijk} = \frac{\left[\frac{\partial^2 (p x_i)}{\partial x_j \partial x_k} \right]_{T,V}}{p \phi_i} - \frac{\left[\frac{\partial (p x_i)}{\partial x_j} \right]_{T,V} \cdot \left[\frac{\partial (p \phi_i)}{\partial x_k} \right]_{T,V}}{(p \phi_i)^2} - \frac{\left[\frac{\partial \ln \phi_i}{\partial x_j} \right]_{T,V} \cdot \left[\frac{\partial p}{\partial x_k} \right]_{T,V}}{p^2} + \frac{\left[\frac{\partial^2 \ln \phi_i}{\partial x_j \partial x_k} \right]_{T,V}}{p}. \quad (12)$$

方程(5)可以同解变形为:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N Q_{ijk} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k = 0. \quad (13)$$

以上各式中, 压力 p 的函数关系由所选用的以温度 T 和比容 v 为自变量的状态方程确定, 组份 i 的逸度系数 ϕ_i 也可以由状态方程计算得出, 如在选用 PR 状态方程时, 有下列的关系式^[11]:

$$p = \frac{R_M T}{v_m - b_m} - \frac{a_m}{v_m(v_m + b_m) + b_m(v_m - b_m)}. \quad (14)$$

$$A = \frac{\alpha_m p}{R_M^2 T^2}, \quad B = \frac{b_m p}{R_M T}. \quad (15)$$

采用 Vander Waals covolume 混合规则:

$$\alpha_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \quad (16)$$

$$\alpha_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}, \quad (17)$$

式(17)中 k_{ij} 为混合体系中的二元相互作用系数,由实验数据回归得出。

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (18)$$

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \cdot$$

$$\left[\frac{2 \sum_j x_j \alpha_{ij}}{\alpha_m} - \frac{b_i}{b_m} \right] \cdot \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B}, \quad (19)$$

式(19)中 Z 为压缩因子。

对混合工质临界参数 (T_c, v_c) 的计算就是对方程组(9)、(10)、(13)进行数值求解,求出混合工质的临界温度 T_{cm} 和临界比容 v_{cm} 后,再根据状态方程就可以算出临界压力 p_{cm} 。

该方程组的变量个数为 $(2+n)$, 为不定解非线性方程组,即扰动向量 $\Delta \mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ 的元素有 $(n-1)$ 个自由变量,任意确定一组扰动向量 $\Delta \mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_N)$ 中的 $(n-1)$ 个元素值(要求非零),即给定 n_1, n_2, \dots, n_{N-1} 的值,非线性方程组(9)、(10)、(13)就闭合了。

对(9)、(10)、(13)构成的非线性方程组求解的数值方法有很多,如 Newton 法、拟 Newton 法。尤其是不用每次都进行逆阵运算的逆 Broyden 秩 1 方法。Heidemann 和 Khalil^[10] 采用的就是内外层嵌套循环的计算方法:内层循环是在固定临界温度 T_{cm} 的情况下,通过迭代对满足方程(10)的临界比容 v_{cm} 进行求解。这种方法除了有收敛速度比较慢的缺点外,当初值给定不恰当时,很容易导致迭代计算过程失败。经过多次数值实验,笔者采用最优化算法,该算法计算速度较快,同时性能比较稳定。

$$\left. \begin{aligned} \text{令 } F_1 &= \sum_{i=1}^N \ln(x_i p \phi_i) \cdot \Delta n_i, \\ F_2 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N D_{ij} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j, \\ F_3 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N Q_{ijk} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

设混合物中临界比容最小的工质的临界比容为 v_{cmin} , 临界比容最大的工质的临界比容为 v_{cmax} , 在迭代过程中变量 v 必须满足:

$$v_{cmin} \leq v \leq v_{cmax} \quad (21)$$

式(21)的等价形式为:

$$v_{cmax} - v_{cmin} - |2v - v_{cmin} - v_{cmax}| \geq 0. \quad (22)$$

设混合物中临界温度最低的工质的临界温度为 T_{cmin} , 临界温度最高的工质的临界温度为 T_{cmax} 。在迭代过程中变量 T 还必须满足:

$$T_{cmax} - T_{cmin} - |2T - T_{cmin} - T_{cmax}| \geq 0. \quad (23)$$

将求解临界温度与临界比容的非线性方程组转化为下列有约束条件下的最优化问题:

$$\min F = F_1^2 + F_2^2 + F_3^2. \quad (24)$$

$$\text{s. t(1)} \quad v_{cmax} - v_{cmin} - |2v - v_{cmin} - v_{cmax}| \geq 0. \quad (25)$$

$$\text{s. t(2)} \quad T_{cmax} - T_{cmin} - |2T - T_{cmin} - T_{cmax}| \geq 0. \quad (26)$$

对式(24)-(26)最优化问题采用内点罚函数法^[12]求解,采用如下障碍函数:

$$G(v, T) = F_1^2 + F_2^2 + F_3^2 + \left[\frac{r}{v_{cmax} - v_{cmin} - |2v - v_{cmin} - v_{cmax}|} \right]^2 + \left[\frac{r}{T_{cmax} - T_{cmin} - |2T - T_{cmin} - T_{cmax}|} \right]^2. \quad (27)$$

r 是一个很小的正数,求解 $\min G(v, T)$ 最优化问题可以采用修正的最小二乘法 Marquardt 这类比较简单的算法,具体计算步骤见文献[12]。

只要 r 设置在合理的范围内,由于障碍函数(27)中惩罚项的作用,在优化搜索过程中,变量会被严格控制在约束条件 s. t(1)、s. t(2) 限制的范围内,从原理上确保了算法的稳定性。

2 计算结果

PR 状态方程是形式简单的立方型状态方程,由文献[13-15]可见当用于计算非极性有机工质的热物性时,PR 方程具有满意的预测精度。笔者采用该算法结合 PR 状态方程与 Vander Waals covolume 混合规则计算了文献[16]中 R170a+R290a 混合工质的临界参数,采用混合物中各纯组份的临界参数的线性组合来赋初值 (T_{c0}, v_{c0}) 。2 种组份工质基本热物性参数值见表 1,计算结果与文献[16]中的实测值进行了比较(详见表 2),吻合较好。

表 1 R170a 与 R290a 纯工质的基本物性常数^[17]

工质	$m/(\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1})$	p_c/kPa	T_c/K	ω
R170a	30.070	4 884	305.4	0.098
R290a	44.097	4 246	369.8	0.152

说明: m 为工质的千摩尔质量, kg/kmol ; p_c 为临界压力, kPa ; T_c 为临界温度, K ; ω 为偏心因子。

表 2 R170a+R290a 二元混合工质的临界温度与临界压力的计算值与实测值比较^[16]

x_1	文中计算值		文献[16]实测值		$\delta T/\%$	$\delta p/\%$
	T_c/K	p_c/kPa	T_c/K	p_c/kPa		
0.120 2	363.98	4 450.3	363.96	4 447	0.005 5	0.074
0.239 8	358.85	4 640.9	358.00	4 647	0.237 4	0.131
0.359 8	352.52	4 810.7	352.45	4 798	0.019 9	0.077
0.480 3	343.73	4 954.1	344.06	4 960	0.095 9	0.119
0.580 7	337.76	5 028.7	337.91	5 030	0.044 4	0.026
0.660 3	333.84	5 069.8	333.05	5 061	0.237 2	0.174
0.738 9	327.18	5 087.4	327.48	5 076	0.091 6	0.225
0.820 5	321.33	5 073.1	321.38	5 065	0.015 6	0.160
0.899 7	313.96	5 020.9	314.10	5 017	0.044 6	0.078

说明: x_1 为 R170a+R290a 二元混合体系中 R170a 的摩尔浓度; δp 为计算的临界压力与实测值的相对误差,%; $\delta p = \frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}}{p_{\text{exp}}}$; δT 为计算的临界温度与实测值的相对误差,%; $\delta T = \frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{T_{\text{exp}}}$ 。

3 结 论

1) 使用 Helmholtz 自由能 A 判据可以得出便于利用状态方程进行具体计算的临界参数的控制性方程。

2) 对于多元混合工质的临界参数的计算应采用 Helmholtz 自由能 A 的 Peano 型余项 Taylor 展开式的二阶及三阶微分项来建立临界参数控制性非线性方程组进行计算。

3) 对 Helmholtz 自由能 A 的 Peano 型余项 Taylor 展开式中二阶及三阶微分方程组采用最小二乘法 Marquardt 最优化算法来求解具有约束条件的多元混合工质的临界参数,该方法具有稳定收敛的优点,同时其计算速度较快,精度也满足工程应用的要求。

参考文献:

- [1] RYO A. Calculation of the critical point for mixtures using mixture models based on Helmholtz energy equations of state[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 263(1): 102-108.
- [2] DAIMLER N J G, FERNANDO G S, NESTOR L D R, et al. Calculation of critical points for multicomponent mixtures containing hydrocarbon and nonhydrocarbon components with the PC-SAFT equation of state[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 265(1/2):192-204.
- [3] FREITAS L, PLATT A, HENDERSON N. Novel approach for the calculation of critical points in binary mixtures using global optimization [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 225(1/2):29-37.
- [4] SEGURA H, SEITGENS D, MEJIA A, et al. An accurate direct technique for parameterizing cubic equations of state; part II. specializing models for predicting vapor pressures and phase densities [J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 265(1/2):155-172.
- [5] DAN V N. Calculation of critical points using a reduction method [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 228/229(2):223-231.
- [6] PEDRO A, MART' M A. Modeling of critical lines and regions for binary and ternary mixtures using non-cubic

and cubic equations of state [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(1):1-26.

- [7] RATAJCZAK B, BARTKOWIAK M S, COASNE B, et al. An apparent critical point in binary mixtures of m-nitrotoluene with n-alkanes; experimental and simulation study[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2007, 353(47/51):4565-4569.
- [8] DAIMLER N J G, FERNANDO G S, JACINTO A H, et al. Application of the simulated annealing technique to the calculation of critical points of multicomponent mixtures with cubic equations of state[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 264(1/2):164-173.
- [9] ILYA P, JAIME W, HUGO S. Prediction of the critical locus in binary mixtures using equation of state I. cubic equations of state, classical mixing rules, mixtures of methane-alkanes[J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 164(1):13-47.
- [10] HEIDEMANN R A, KHALIL A M. The calculation of critical points [J]. Aiche Journal, 1980, 26(5): 769-779.
- [11] 苏长荪,谭连城,刘桂玉. 高等工程热力学[M]. 北京:高等教育出版社,1987.
- [12] 陈宝林. 最优化理论与算法[M]. 北京:清华大学出版社,2005.
- [13] BROWN J S. Predicting performance of refrigerants using the Peng-Robinson equation of state [J]. International Journal of Refrigeration, 2007, 30(8): 1319-1328.
- [14] MARCELO F A, MARCELO C. Critical points of hydrocarbon mixtures with the Peng-Robinson, SAFT and PC-SAFT equations of state [J]. Fluid Phase Equilibria, 2007,257(1):78-101.
- [15] JAUBERT J N, FABRICE M. VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 224(2): 285-304.
- [16] HORSTMANN S, FISCHER K, GMEHLING J. Experimental determination of critical data of mixtures and their relevance for the development of thermodynamic models[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(24): 6908-6913.
- [17] MIKA M A. Correlation of liquid densities of some halogenated organic compounds[J]. Fluid Phase Equilibria, 1997, 141(1/2):1-14.

(编辑 李胜春)