

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМНЫХ ПАРАМЕТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С ПЕРЕМЕННЫМ РЕАКЦИОННЫМ ОБЪЕМОМ

Е.В. Антипина, С.А. Мустафина, А.Ф. Антипин

Башкирский государственный университет, г. Уфа

Статья посвящена разработке методов поиска оптимального температурного режима каталитической реакции с переменным реакционным объемом. В работе в общем виде сформулирована задача теоретической оптимизации каталитической реакции, в которой управляющим параметром является температура реакции, фазовыми переменными – значения концентраций веществ и относительное изменение числа молей реакционной среды. Для поиска численного решения поставленной задачи оптимального управления с ограничением на управляющий параметр предложен алгоритм, основанный на методе дифференциальной эволюции. Работа алгоритма апробирована на каталитической реакции синтеза бензилиденбензиламина. Описана математическая модель реакции с учетом изменения реакционного объема в ходе протекания реакции, на основе которой сформулирована задача поиска оптимального температурного режима с целью получения максимальной концентрации продукта реакции – бензилиденбензиламина. Получены оптимальный температурный профиль и оптимальные концентрации реагентов.

**Ключевые слова:** теоретическая оптимизация, оптимальный температурный режим, каталитическая реакция, дифференциальная эволюция, задача оптимального управления.

Одним из способов повышения эффективности промышленного производства является применение методов математического моделирования, которые позволяют определять оптимальные условия проведения каталитических процессов, а их программная реализация создает основу для разработки цифровых двойников химико-технологических процессов. Первый этап поиска оптимальных режимных параметров каталитического процесса (теоретическая оптимизация) осуществляется на основе кинетической модели химической реакции и позволяет определить предельные показатели процесса, опираясь на его физико-химические закономерности. Кинетическая модель химической реакции представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, правые части которых являются показательными функциями от управления [1]. Число уравнений кинетической модели определяется количеством участвующих в реакции

веществ. Для детального изучения закономерностей протекания каталитического процесса требуется учитывать поведение большого количества промежуточных веществ, что увеличивает размерность кинетической модели реакции и усложняет решение задач оптимального управления. Поэтому решение оптимизационных задач для каталитических процессов является трудоемким и представляет научный и практический интерес.

Большинство работ, посвященных решению задач оптимального управления химико-технологических процессов, опирается на применение принципа максимума, методов вариационного исчисления и динамического программирования [2-5]. Однако их численная реализация требует высоких вычислительных и временных затрат. Поэтому для решения задач теоретической оптимизации каталитического процесса целесообразно воспользоваться методами эволюционного моделирования, которые за небольшое время позволяют найти приближенное решение оптимизационной задачи [6-11]. Одним из таких методов является метод дифференциальной эволюции, имитирующий в своей работе циклическую процедуру смены поколений живых организмов с приобретением и сохранением наилучших качеств. Особенностью данного метода является использование различий между индивидами (значениями параметра управления), реализованное линейным оператором, называемым «дифференциация». Алгоритмы метода дифференциальной эволюции можно легко модифицировать с изменением количества фазовых переменных, что позволяет их применять и легко настраивать при решении оптимизационных задач для различных каталитических реакций.

### Постановка задачи

Пусть динамика протекания каталитической реакции с учетом изменения реакционного объема описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [1]:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(t, x, N, u), \quad i = \overline{1, n}, \quad (1)$$

$$\frac{dN}{dt} = f_{n+1}(t, x, N, u), \quad (2)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (3)$$

$$N(0) = N^0, \quad (4)$$

где  $x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))^T$  – вектор значений концентраций веществ,  $t$  – время,  $N(t)$  – переменный реакционный объем,  $u$  – вектор управляющих параметров,  $U$  – множество допустимых значений управления,  $f_i(t, x, N, u)$

– функции, непрерывные вместе со своими частными производными ( $i = 1, n + 1$ ).

В качестве параметра управления рассмотрим температуру реакции  $T(t)$ , допустимые значения которой задаются неравенством

$$T_1 \leq T(t) \leq T_2. \quad (5)$$

Тогда задача теоретической оптимизации формулируется следующим образом для каталитической реакции, описываемой системой дифференциальных уравнений (1), (2) с начальными условиями (3), (4), определить оптимальный температурный режим  $T(t) \in U$ , который обеспечивает достижение максимума (минимума) критерия оптимальности

$$J(x, N, T) \rightarrow \max(\min), \quad (6)$$

в качестве которого могут выступать максимальный выход продуктов реакции, минимальное содержание побочных продуктов, конверсия исходных веществ и т.д.

### **Алгоритм теоретической оптимизации каталитической реакции**

Сформулируем алгоритм поиска теоретического оптимального температурного режима каталитической реакции с переменным реакционным объемом, используя метод дифференциальной эволюции. Суть метода состоит в последовательной смене поколений индивидов, математическим аналогом которых являются вектора, элементы которых подвергаются действиям операторов мутации и скрещивания [11-15]. При переходе к следующему поколению последовательно рассматривается каждый индивид текущей популяции (вектор-мишень) и принимается решение о его переходе в новую популяцию [16, 17].

Рассмотрим задачу поиска максимума критерия оптимальности (6).

В качестве популяции индивидов размером  $l$  рассмотрим набор  $m$ -мерных векторов температуры:

$$T^i = (T_1^i, T_2^i, \dots, T_m^i), \quad i = \overline{1, l}. \quad (7)$$

Значение фитнес-функции, определяющее уровень приспособленности особи, соответствует значению критерия оптимальности (6), вычисленного для вектора температуры  $T^i$ . Для вычисления значения фитнес-функции необходимо решить прямую кинетическую задачу, то есть найти численное решение системы дифференциальных уравнений (1), (2) с начальными условиями (3), (4).

Алгоритм теоретической оптимизации каталитической реакции состоит из следующих шагов:

#### **1. Создание начальной популяции.**

Начальная популяция генерируется путем заполнения набора векторов (7) случайными числами из множества допустимых значений температуры (5).

2. Установка первой особи в качестве особи-мишени ( $z:=1$ ).
3. Вычисление значения фитнес-функции для каждого индивида (решение прямой кинетической задачи).

4. Мутация.

Из текущей популяции выбираются две случайные особи  $T^a$ ,  $T^b$ , и особь с наибольшим значением фитнес-функции  $T^c$  причем  $a \neq z$ ,  $b \neq z$ ,  $c \neq z$ . Создается новая особь-мутант по правилу

$$T^{mut} = T^c + q (T^a - T^b),$$

где  $q \in [0.5; 1]$  – параметр оператора мутации.

5) Скрещивание.

Для каждой координаты особи-потомка генерируется случайное число  $r \in [0, 1]$ . Вектор-потомок создается по следующему правилу:

$$T_j^{pot} = \begin{cases} T_j^{mut}, & r \leq sc, \\ T_j^z, & r > sc, \end{cases}$$

где  $sc \in [0, 1]$  – параметр оператора скрещивания.

- 6) Вычисление значения фитнес-функции особи-потомка (решение прямой кинетической задачи).

7) Обновление популяции.

В популяцию помещается либо особь-мишень, либо особь-потомок, в зависимости от того, какой из особей соответствует наибольшее значение фитнес-функции.

Если в качестве особи-мишени рассмотрены все вектора из текущей популяции, то перейти на шаг 8, иначе перейти к следующему вектору-мишени  $z:=z+1$  и на шаг 3.

8) Проверка условия окончания поиска.

Если изменение значения фитнес-функции не превышает заданной малой величины  $\epsilon$ , то остановить поиск решения, иначе перейти на шаг 2. Из последней популяции выбрать вектор с наибольшим значением фитнес-функции, который будет представлять собой приближенное решение задачи поиска оптимального температурного режима каталитической реакции.

Особенностями сформулированного алгоритма являются:

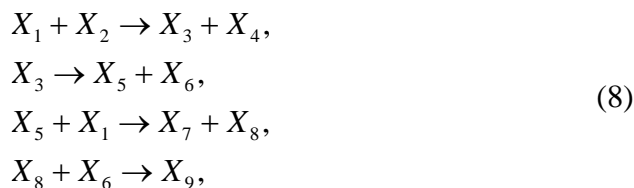
- 1) включение блоков решения прямой кинетической задачи для определения значения фитнес-функции;

- 2) поиск оптимальной температурной кривой на всем временном интервале осуществляется путем модификации вектора температуры, а не путем последовательного перехода от точки к точке решения задачи на каждой итерации алгоритма.

### Вычислительный эксперимент

Найдем теоретический оптимальный температурный режим для реакции синтеза бензилиденбензиламина на основе метода дифференциальной эволюции.

Бензилиденбензиламин известен как индикатор количественного определения литийорганических соединений титриметрическим методом и является исходным соединением для синтеза ряда гетероциклов [18]. Схема реакции синтеза бензилиденбензиламина реакцией бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  имеет вид [19]:



где  $X_1$  – бензиламин ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ),  $X_2$  – четыреххлористый углерод ( $\text{CCl}_4$ ),  $X_3$  – хлорбензиламин ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}$ ),  $X_4$  – хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ),  $X_5$  – 1-фенилметанимин ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ ),  $X_6$  – хлористый водород ( $\text{HCl}$ ),  $X_7$  – бензилиденбензиламин ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ ),  $X_8$  – аммиак ( $\text{NH}_3$ ),  $X_9$  – хлористый аммоний ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Кинетические уравнения скоростей стадий описываются согласно закону действующих масс:

$$\begin{aligned} w_1(C, T) &= k_1(T)C_1C_2, \\ w_2(C, T) &= k_2(T)C_3, \\ w_3(C, T) &= k_3(T)C_1C_5, \\ w_4(C, T) &= k_4(T)C_6C_8, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $C_i$  – значение концентрации  $i$ -го вещества (моль/л,  $i = \overline{1, 9}$ ),  $k_j$  – константа скорости  $j$ -й стадии реакции (л/(моль·ч),  $j = 1, 3, 4$ ; 1/ч,  $j=2$ ), рассчитываемая исходя из уравнения Аррениуса.

В работе [20] разработана математическая модель реакции синтеза бензилиденбензиламина в реакторе с мешалкой, которая учитывает изменение числа молей в ходе протекания химической реакции. Система дифференциальных уравнений материального баланса периодического реактора идеального смешения имеет вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_n(x, T)}{N}, \quad F_i = \sum_{j=1}^4 v_{ij} W_j, \quad i = \overline{1, 9}, \quad (10)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_n(x, T) = \frac{1}{V_0} \sum_{j=1}^4 W_j \sum_{i=1}^9 v_{ij}, \quad (11)$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, 9}, \quad N(0) = 1, \quad (12)$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, мольная доля ( $i = \overline{1, 9}$ ),  $N = C/C_0$  – относительное изменение числа молей реакционной среды,  $C$  и  $C_0$  – мольная плотность и ее начальное значение, моль/л,  $V_0$  – объем реакционного пространства, л,  $(v_{ij})$  – матрица стехиометрических коэффициентов ( $i = \overline{1, 9}$ ,  $j = \overline{1, 4}$ ),  $W_j = w_j / C_0$  – приведенная скорость  $j$ -й стадии реакции, 1/ч.

Необходимо определить оптимальный температурный режим  $T = T(t)$  каталитической реакции (8), которая описывается системой дифференциальных уравнений (10), (11) с начальными условиями (12), чтобы в конечный момент времени ( $t_{end} = 8$  ч) достигалась максимальная концентрация целевого продукта реакции – бензилиденбензиламина:

$$J(x, N, T) = x_7(t_{end}) \rightarrow \max. \quad (13)$$

Допустимые значения температуры задаются неравенством:

$$285 \text{ K} \leq T(t) \leq 373 \text{ K}. \quad (14)$$

Численные значения кинетических констант реакции синтеза бензилиденбензиламина приведены в работе [20] при  $T=293$  К и равны (1/ч):  $K_1 = 1,5 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 4,7$ ,  $K_3 = 13,4$ ,  $K_4 = 0,6$ . Константы  $K_i$  ( $i = \overline{1, 4}$ ) являются приведенными величинами, с помощью которых определяются значения истинных констант  $k_i$  из соотношений:  $k_i = K_i / C_0$ ,  $i = 1, 3, 4$ ;  $k_2 = K_2$ .

Значения энергий активации стадий реакции равны (ккал/моль):  $E_1 = 10,6$ ,  $E_2 = 7,7$ ,  $E_3 = 1,6$ ,  $E_4 = 0,4$  [20].

Численное решение задачи теоретической оптимизации (8)-(14) найдено с помощью программы, реализующей на языке Delphi разработанный алгоритм на основе метода дифференциальной эволюции.

Прямая кинетическая задача решена предиктор-корректорным методом Адамса второго порядка с начальными условиями:

$$x_1(0) = 0,33, x_2(0) = 0,67, x_i(0) = 0, i = \overline{3, 9}, N(0) = 1. \quad (15)$$

В таблице приведены результаты расчетов с различными параметрами алгоритма дифференциальной эволюции.

Из таблицы 1 видно, что наибольшее значение критерия оптимальности (13) достигается при следующих значениях параметров алгоритма: размер популяции  $l = 60$ , параметр оператора мутации  $q = 0,8$ , параметр оператора скрещивания  $sc = 0,9$ . Параметр окончания поиска решения  $\varepsilon = 10^{-4}$ . Время решения задачи составило 5 мин 35 с.

Таблица 1

Зависимость значения критерия оптимальности от параметров алгоритма

№	$l$	$q$	$sc$	$J(x, N, T)$
1	40	0,5	0,1	0,2131
2	40	0,5	0,9	0,2132
3	40	0,5	0,5	0,2138
4	40	0,8	0,1	0,2131
5	40	0,8	0,9	0,2138
6	40	0,8	0,5	0,2137
7	50	0,5	0,1	0,2132
8	50	0,5	0,9	0,2130
9	50	0,5	0,5	0,2136
10	50	0,8	0,1	0,2137
11	50	0,8	0,9	0,2136
12	50	0,8	0,5	0,2139
13	60	0,5	0,1	0,2135
14	60	0,5	0,9	0,2135
15	60	0,5	0,5	0,2137
16	60	0,8	0,1	0,2139
17	60	0,8	0,9	0,2144
18	60	0,8	0,5	0,2141

### Результаты и обсуждение

В результате вычислительного эксперимента для реакции синтеза бензилиденбензиламина определен оптимальный температурный режим (рис. 1) и соответствующие ему значения концентраций веществ.

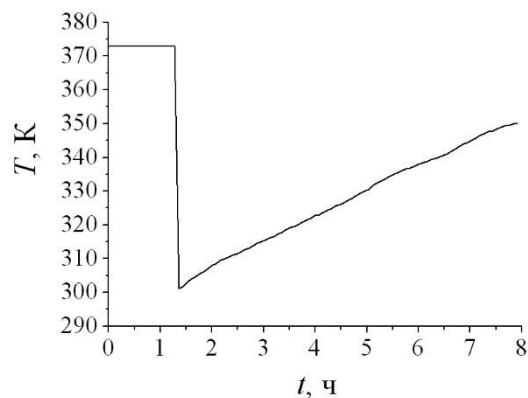
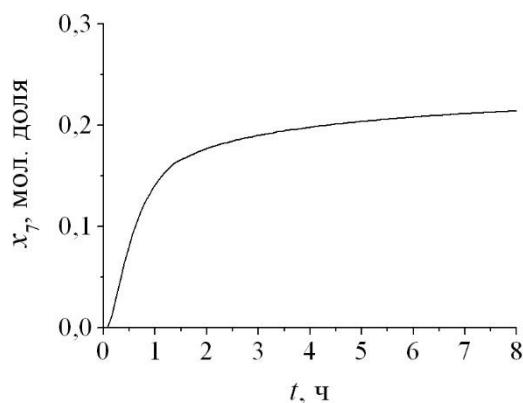


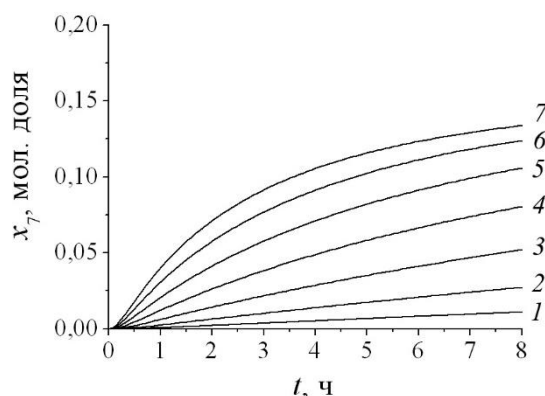
Рис. 1. Оптимальный температурный режим реакции синтеза бензилиденбензиламина

Расчет оптимального температурного режима реакции (8) показал, что необходимо удерживать температуру на максимально допустимом уровне 373 К в течение 1,3 ч. Затем следует вести процесс при температуре 301 К, постепенно увеличивая ее до 350 К. При этом максимальная концентрация целевого продукта  $X_7$  составит 0,214 мольных долей (рис. 2).



Р и с . 2. Изменение концентрации бензилиденбензиламина при оптимальной температуре

На рис. 3 приведены результаты решения прямой кинетической задачи для системы (10)-(11) при некоторых постоянных допустимых значениях температуры.



Р и с . 3. Динамика концентрации бензилиденбензиламина при изотермических условиях (1 –  $T=285$  К, 2 –  $T=300$  К, 3 –  $T=315$  К, 4 –  $T=330$  К, 5 –  $T=345$  К, 6 –  $T=360$  К, 7 –  $T=373$  К)

Из рисунка видно, что оптимальное значение концентрации целевого вещества  $X_7$  (0,214 мольных долей) в конечный момент времени выше вычисленных значений при изотермических условиях. Поэтому можно сделать вывод о корректной работе разработанного алгоритма.



Таким образом, разработанный алгоритм на основе метода дифференциальной эволюции можно использовать для решения задач теоретической оптимизации каталитических реакций. Преимуществом алгоритма является отсутствие высоких требований к техническим характеристикам компьютера и небольшое время вычислений. Поиск решения задачи оптимального управления осуществляется путем модификации набора векторов значений параметра управления (температуры реакции), из которых сохраняются возможные решения с наибольшим значением критерия оптимальности.

С помощью программы, реализующей сформулированный алгоритм, проведен вычислительный эксперимент для реакции синтеза бензилиденбензиламина в присутствии железосодержащих катализаторов. Кинетическая модель данной реакции является нелинейной и учитывает изменение числа молей реакционной среды. Для реакции синтеза бензилиденбензиламина решена задача оптимального управления с ограничением на управляющий параметр – температуру. Определены оптимальные концентрации веществ и теоретический оптимальный температурный режим, обеспечивающий максимальное значение концентрации продукта реакции (бензилиденбензиламина) в конечный момент времени протекания реакции.

Разработанный алгоритм теоретической оптимизации каталитической реакции носит универсальный характер, поскольку его можно легко модифицировать при замене механизма каталитической реакции, а также для решения других задач оптимального управления химико-технологических процессов путем замены управляющего параметра и критерия оптимальности.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

#### **Список литературы:**

1. Антипина Е.В., Антипин А.Ф. Алгоритм расчета оптимальных начальных концентраций веществ химических реакций // Вестник Технологического университета. 2017. Т. 20. № 13. С. 84-87.
2. Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И. Синтез оптимальных систем простых ректификационных колонн с рекуперацией тепла // Доклады Академии наук. 2015. Т. 461. № 2. С. 189-192.
3. Biegler L.T. Integrated Optimization Strategies for Dynamic Process Operations // Theoretical Foundations Chemical Engineering. 2017. V. 51. N 6. P. 910-927.
4. Santos L., Villas-Boas F., Oliveira A.R.L., Perin C. Optimized choice of parameters in interiorpoint methods for linear programming // Computational. Optimization and Applications. 2019. V. 73. P. 535-574.

5. Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И., Лаптева Т.В., Рыжова А.А., Игнатьев А.Н. Метод автоматизированного синтеза оптимальных систем теплообмена на основе принципа закрепления переменных // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 144-162.
6. Карпенко А.П. Эволюционные операторы популяционных алгоритмов глобальной оптимизации // Математика и математическое моделирование. 2018. № 1. С. 59-89.
7. Sakharov M.K., Karpenko A.P. Adaptive load balancing in the modified mind evolutionary computation algorithm // Supercomputing Frontiers and Innovations. 2018. V. 5. N 4. P. 5-14.
8. Sheng W., Shan P., Mao J., Zheng Y. An adaptive memetic algorithm with rank-based mutation for artificial neural network architecture optimization // IEEE Access. 2017. N 5. P. 18895–18908.
9. Андрусенко А.С., Ямченко Ю.В., Карпенко А.П., Соколянский В.В. Роевая модификация классического генетического алгоритма глобальной оптимизации // Естественные и технические науки. 2016. № 5. С. 111-117.
10. Mirjalili S., Lewis A. The whale optimization algorithm // Advances in Engineering Software. 2016. N 95. P. 51-67.
11. Mafarja M., Aljarah I., Heidari A.A., Hammouri A.I., Faris H., Al-Zoubi A.M., Mirjalili S. Evolutionary population dynamics and grasshopper optimization approaches for feature selection problems // Knowledge-Based Systems. 2018. N 145. P. 25-45.
12. Chen Y.P., Li Y., Wang G., Zheng Y.F. A novel bacterial foraging optimization algorithm for feature selection // Expert Systems with Applications. 2017. N 83. P. 1-17.
13. Денисов И.В., Кипер А.В., Седов В.А., Седова Н.А., Лисовский Н.В. Расчет параметров макроизгибного отвода оптического излучения из волоконных световодов // Радиотехника. 2021. Т. 85. № 2. С. 18-26.
14. Tran B., Xue B., Zhang M. Genetic programming for feature construction and selection in classification on high-dimensional data // Memetic Computing. 2016. N 8. P. 3-15.
15. Wang S., Li Y., Yang H., Liu H. Self-adaptive differential evolution algorithm with improved mutation strategy // Soft Computing. 2018. N 22. P. 3433-3447.
16. Mohamed A.W., Mohamed A.K. Adaptive guided differential evolution algorithm with novel mutation for numerical optimization // International Journal of Machine Learning and Cybernetics. 2019. N 10. P. 253–277.
17. Xue B., Yao X. A survey on evolutionary computation approaches to feature selection // IEEE Transactions on Evolutionary Computation. 2016. N 20. P. 606-626.
18. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И. Синтез N-бензилиденбензиламина из бензиламина при действии железосодержащих катализаторов в CCl<sub>4</sub> // Журнал органической химии. 2012. Т. 48. № 8. С. 1063-1065.
19. Mustafina S., Antipin A., Antipina A., Mustafina S., Odinkova E., Tuchkina L., Kolyazov K. Numerical algorithm for finding optimal initial

concentrations of chemical reactions // ПУМ Engineering Journal. 2020. N 21. P. 167-174.

20. Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Сафин Р.Р. Математическое моделирование и оптимизация реакций синтеза ароматических соединений // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2015. Т. 11. № 2. С. 53-58.

*Об авторах:*

АНТИПИНА Евгения Викторовна – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник научно-инновационного управления, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак, e-mail: stepashinaev@ya.ru

МУСТАФИНА Светлана Анатольевна – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа, e-mail: mustafina\_sa@mail.ru

АНТИПИН Андрей Федорович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры прикладной информатики и программирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак, e-mail: andrejantipin@ya.ru

## **THEORETICAL OPTIMIZATION OF REGULAR PARAMETERS OF A CATALYTIC REACTION WITH A VARIABLE REACTION VOLUME**

**E.V. Antipina, S.A. Mustafina, A.F. Antipin**

Bashkir State University, Ufa

The article is devoted to the development of methods for finding the optimal temperature regime for a catalytic reaction with a variable reaction volume. In this work, the problem of theoretical optimization of a catalytic reaction is formulated in general terms, in which the control parameter is the reaction temperature, the phase variables are the concentrations of substances and the relative change in the number of moles of the reaction medium. To search for a numerical solution of the formulated problem of optimal control with a constraint on the control parameter, an algorithm based on the differential evolution method is proposed. The operation of the algorithm was tested on the catalytic reaction of the synthesis of benzylidenebenzylamine. A mathematical

model of the reaction is described taking into account the change in the reaction volume during the course of the reaction, on the basis of which the problem of finding the optimal temperature regime in order to obtain the maximum concentration of the reaction product, benzylidenebenzylamine, is formulated. The optimal temperature profile and optimal concentrations of reagents were obtained.

**Keywords:** *theoretical optimization, optimal temperature regime, catalytic reaction, differential evolution, optimal control problem.*