

УДК 544.431:519.876.5

Оптимальное управление и чувствительность оптимума в задачах химической кинетики

© С. Н. Коледин¹, К. Ф. Коледина²

Аннотация. В работе рассмотрена задача оптимального управления химическими реакциями на основе кинетической модели с использованием показателей экономической эффективности процесса в качестве критериев оптимизации - производительность, прибыль и рентабельность. Кинетическая модель, построенная на основе закона действующих масс, является фундаментальным знанием о химическом процессе. Объектом исследования работы является каталитическая реакция спиртов с диметилкарбонатом. В качестве управляющих параметров рассмотрены температура и начальные значения концентраций катализатора, которые для конкретной реакции имеют ограничения по некоторым физико-химическим условиям. Так как заранее неизвестны конечные концентрации веществ, то задача является задачей со свободным правым концом. Рассмотрена оценка чувствительности оптимального режима к изменению управляющих воздействий.

Ключевые слова: кинетическая модель, оптимальное управление, экономическая оценка, чувствительность оптимального решения

1. Введение

Разработка химических реакторов методом математического моделирования основана на всестороннем изучении и познании технологического процесса. На начальном этапе необходим структурный (системный) анализ объекта (реакции) с выделением ключевых веществ, предположением о схеме протекания реакции и т.д. Результатом исследования задачи химической кинетики (ЗХК) является кинетическая модель реакции, включающая в себя кинетические уравнения, закономерность изменения концентраций веществ во времени, значения кинетических параметров, физико-химические выводы по реакции [1]. Кинетическая модель, выписанная на основе закона действующих масс, является фундаментальным знанием о химическом процессе. На основе кинетической модели и критерия оптимизации возможна постановка задачи оптимального управления, определение самых лучших в некотором смысле условий, не принимая во внимание возможность их реализации [2]. Прежде чем перейти к вопросам реализации оптимального режима необходимо оценить чувствительность оптимального решения к изменению управляющих воздействий. И только затем, с учетом дополнительных данных, возможно проектирование самого реактора, с возвратом и уточнением предыдущих уровней.

2. Задача оптимального управления в химической кинетике

Уравнения химической кинетики описываются системой (2.1) [3].

$$\frac{dx_i}{dt} = \phi_i(\nu, k_j, x_i(t), u(t)), i = 1 \dots I, j = 1 \dots J \quad (2.1)$$

¹ Аспирант лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН; koledinsrg@gmail.com

² Научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, доцент кафедры информатики и ИКТ Уфимского государственного нефтяного технического университета; koledinakamila@mail.ru

с начальными условиями: при $t=0$, $x_i(0) = x_i^0$; где t - время, мин; ν - матрица стехиометрических коэффициентов; J - количество стадий, $x_i(t)$ - концентрации веществ участвующих в реакции, моль/л; I - количество веществ; k_j - константы скоростей стадий (приведенные), 1/мин, $u(t) = (u^1(t), u^2(t), \dots, u^r(t)) \in U$ - допустимые управления.

Так для каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом (кинетическая модель и значения кинетических параметров $k_j, j = 1 \dots 7$ приведены в работе [7]) система (2.1) примет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -k_1 * x_3(t) * x_1(t) - k_4 * x_1(t) * x_{12}(t) - k_5 * x_1(t) * x_{12}(t) - \\ - k_6 * x_1(t) * x_{11}(t), \\ \frac{dx_2}{dt} = -k_2 * x_2(t) * x_{10}(t) - (k_3 * x_2(t) * x_{10}(t) - k_8 * x_9(t) * x_{12}(t)), \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_1 * x_3(t) * x_1(t), \\ \frac{dx_4}{dt} = k_6 * x_1(t) * x_{11}(t) + k_4 * x_1(t) * x_{12}(t), \\ \frac{dx_5}{dt} = k_5 * x_1(t) * x_{12}(t), \\ \frac{dx_6}{dt} = k_2 * x_2(t) * x_{10}(t) + k_4 * x_1(t) * x_{12}(t), \\ \frac{dx_7}{dt} = k_7 * x_8(t) * x_9(t), \\ \frac{dx_8}{dt} = k_4 * x_1(t) * x_{12}(t) + k_5 * x_1(t) * x_{12}(t) + k_6 * x_1(t) * x_{11}(t) - \\ - k_7 * x_8(t) * x_9(t), \\ \frac{dx_9}{dt} = k_2 * x_2(t) * x_{10}(t) + k_3 * x_2(t) * x_{10}(t) - k_8 * x_9(t) * x_{12}(t) - \\ - k_7 * x_8(t) * x_9(t), \\ \frac{dx_{10}}{dt} = k_1 * x_3(t) * x_1(t) - k_2 * x_2(t) * x_{10}(t) - (k_3 * x_2(t) * x_{10}(t) - \\ - k_8 * x_9(t) * x_{12}(t)) + k_7 * x_8(t) * x_9(t), \\ \frac{dx_{11}}{dt} = k_2 * x_2(t) * x_{10}(t) - k_6 * x_1(t) * x_{11}(t), \\ \frac{dx_{12}}{dt} = k_3 * x_2(t) * x_{10}(t) - k_8 * x_9(t) * x_{12}(t) - k_4 * x_1(t) * x_{12}(t) - \\ - k_5 * x_1(t) * x_{12}(t), \\ \frac{dx_{13}}{dt} = 4 * k_1 * x_3(t) * x_1(t), \\ \frac{dx_{14}}{dt} = k_1 * x_3(t) * x_1(t) \end{array} \right. \quad (2.2)$$

с начальными условиями: при $t=0$, $x_i(0) = x_i^0, i=1,2,3$; $x_i(0) = 0, i=4, \dots, 14$. Где x_1, x_2, x_3 - концентрации исходных реагентов (гексанол $C_6H_{13}OH$, диметилкарбонат $(MeO)_2CO$, октакобальтокарбонил $Co_2(CO)_8$), x_4 ($C_6H_{13}OMe$), x_5 ($C_6H_{13}CO_2Me$) - концентрации целевых продуктов.

Где

$$k_j = k_j^0 * \exp\left(\frac{-Ea_j}{RT}\right), \quad (2.3)$$

где k_j^0 - предэкспоненциальный множитель, Ea_j - энергия активации (ккал/моль), R - универсальная газовая постоянная (0,002 ккал/(моль*К)), T - температура, К.

Тогда (2.1) (и, соответственно, (2.2)) в постановке задачи оптимального управления является моделью объекта управления. Управлением в ЗХК может быть температура, выбор катализатора, концентрация катализатора, давление и т.д. В рассматриваемой задаче в качестве управления рассмотрим температуру, которая, для конкретной реакции имеет ограничения по некоторым физико-химическим условиям [4]. Тогда задача определяет условный экстремум по управлению.

Обычно функционалом качества управления в ЗХК является максимум выхода продукта [5]. Однако, в работе [6] отмечается, что наиболее общей постановкой оптимальной

задачи служит выражение критерия оптимальности в виде некоторой экономической оценки. Такой оценкой в ЗХК может быть интегральное значение некоторого экономического критерия (рентабельность, прибыль, производительность) [7] (2.4).

$$I = \frac{1}{t_1} \int_0^{t_1} R(\eta_i, x_i(t, u), \mu) dt; \quad (2.4)$$

где R - функция оптимизации, η_i - веса веществ, μ - дополнительные затраты, t_1 - время окончания процесса.

Тогда задача определения оптимальных управлений может быть сформулирована следующим образом [8].

Среди всех допустимых управлений $u = u(t)$, найти управление, которое переводит фазовую точку из заранее заданного положения $x_i^0 = x_i(t_0)$ в некоторое положение $x_i^1 = x_i(t_1) \in [0; \sum_{i=1...I} x_i^0]$, и при этом придает функционалу (2.4) наибольшее значение.

Здесь, $x_i(t)$ - решения уравнения (2.1) или (2.2), с начальными условиями $x_i(t_0) = x_i^0$ при заданном управлении $u = u(t)$. Так как заранее неизвестны конечные концентрации веществ, то задача является задачей со свободным правым концом.

Тогда, возможно применение принципа максимума для задачи (2.1), (2.4).

Так, для оптимизации химических реакций, проводимых в лабораторных условиях, в качестве критериев оптимизации возможно использование следующих показателей экономической эффективности процесса:

1) Производительность – объем выпускаемой продукции в единицу времени. Оценку достижения максимальных значений производительности можно проводить и по изменению конверсии исходного реагента в случае, когда количество полученного продукта прямо пропорционально конверсии рассматриваемого вещества [7]. Тогда оптимальные значения времени, конверсии и соответствующие значения производительности определяются по формуле (2.5).

$$R : B = N * C_{x_i}^0 * \xi_{x_i}(t, u) * M_{x_i} \quad (2.5)$$

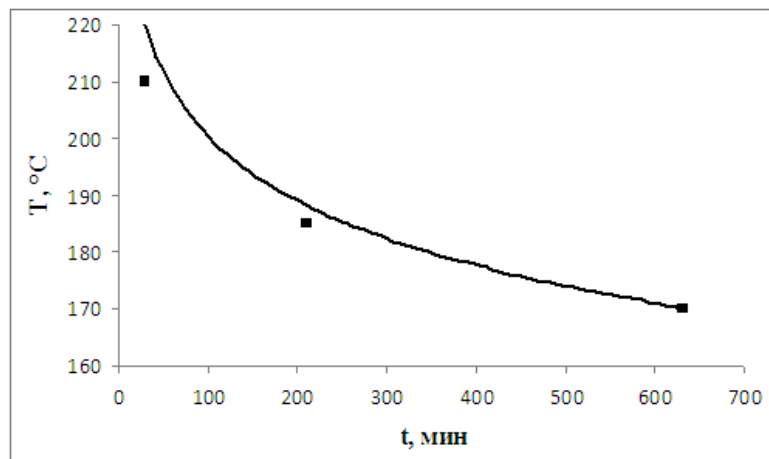
где B – производительность процесса [г/(моль*сут)]; N – количество циклов в сутки [сут-1]; $C_{x_i}^0$ – начальное значение исходного реагента [мольные доли]; ξ_{x_i} – конверсия исходного реагента; M_{x_i} – молярная масса исходного реагента [г/моль].

Причем максимальное значение производительности не всегда соответствует максимальной конверсии, так как для достижения максимальной конверсии необходимо затратить больше времени, что приводит к уменьшению N .

Так, для рассматриваемого примера (2.2) функционал качества управления (2.4) в виде производительности (2.5) будет иметь вид (время реакции 200 мин):

$$I = \frac{1}{200} \int_0^{200} N * C_{x_2}^0 * \xi_{x_2}(t, T) * M_{x_2} dt; \quad (2.6)$$

Тогда оптимальный температурный профиль, обеспечивающий максимальную производительность имеет вид рис. 2.1.



Р и с у н о к 2.1

Оптимальный температурный профиль реакции спиртов с диметилкарбонатом при максимальной производительности

2) Прибыль. Очевидно, что прибыль зависит от разности между ценой продукта и его себестоимостью, а также от производительности. В общем случае в себестоимости необходимо учитывать стоимость реагентов, некоторые переменные затраты (электроэнергия на поддержание заданной температуры и др.), постоянные затраты. Тогда значение прибыли определяется по формуле (2.7).

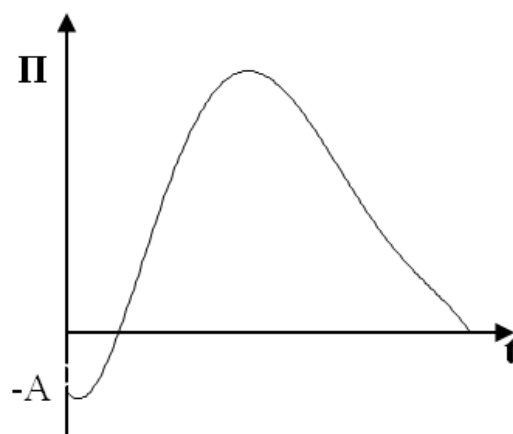
$$R : \Pi = \sum_{prod=1}^P x_{prod}(t, u) * \eta_{prod} - \sum_{source=1}^S x_{source}(t, u) * \eta_{source} - \psi(t, u) - A, \quad (2.7)$$

где Π – прибыль (норм.); x_{prod} – концентрации продуктов реакции, [мольные доли]; x_{source} – концентрации исходных реагентов, [мольные доли]; η – веса компонентов (норм.); $\psi(t)$ – переменные затраты (норм.); A – постоянные затраты (норм.); P – количество продуктов; S – количество исходных реагентов.

Так, для рассматриваемого примера (2.2) функционал качества управления (2.4) в виде прибыли (2.7) будет иметь вид:

$$I = \frac{1}{200} \int_0^{200} (x_4(t, T) * \eta_4 + x_5(t, T) * \eta_5 - x_1(t, T) * \eta_1 - x_2(t, T) * \eta_2 - x_3(t, T) * \eta_3 - \psi(t, T) - A) dt; \quad (2.8)$$

Тогда изменение прибыли имеет вид рис. 2.2. В начальный момент времени прибыль равна постоянным расходам и расходам на реагенты, то есть имеет отрицательное значение. Далее с появлением целевых продуктов прибыль увеличивается, но дальнейший рост переменных затрат, наоборот снижает прибыль.



Р и с у н о к 2.2

Зависимость прибыли от времени проведения реакции

3) Рентабельность. Рентабельность определяется как отношение суммы прибыли к объему капиталовложений. Тогда рентабельность процесса можно определить по формуле (2.9).

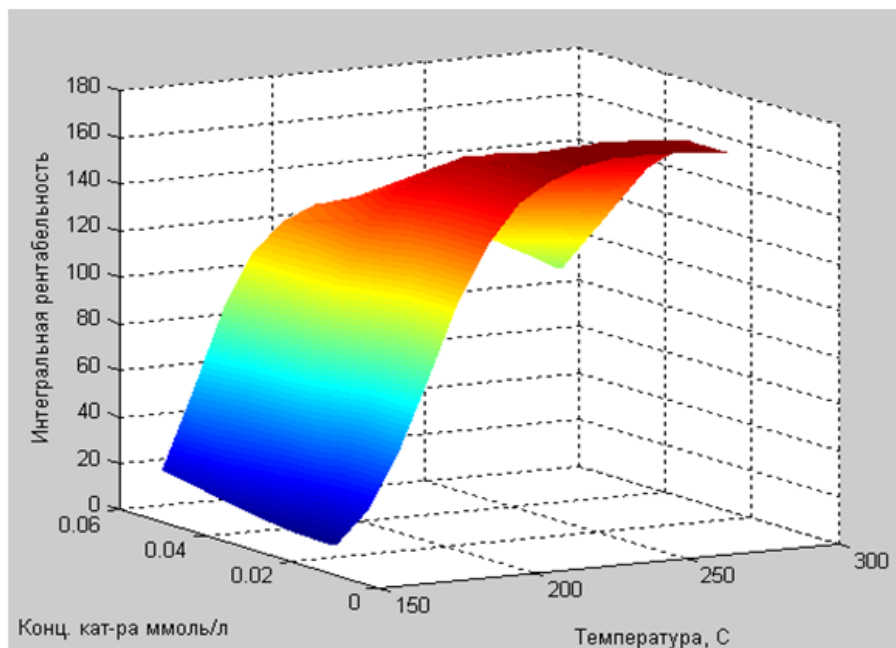
$$R : P = \frac{\sum_{prod=1}^P x_{prod}(t, u) * \eta_{prod}}{\sum_{source=1}^S x_{source}(t, u) * \eta_{source} + \psi(t, u) + A} \quad (2.9)$$

Так, для рассматриваемого примера (2.2) функционал качества управления (2.4) в виде рентабельности (2.9) будет иметь вид:

$$I = \frac{1}{200} \int_0^{200} \frac{x_4(t, T) * \eta_4 + x_5(t, T) * \eta_5}{x_1(t, T) * \eta_1 + x_2(t, T) * \eta_2 + x_3(t, T) * \eta_3 + \psi(t, T) + A} dt; \quad (2.10)$$

Рентабельность всегда неотрицательна. Но с увеличением переменных затрат показатель рентабельности проходит через максимум.

Причем оценку приведенных критериев можно производить с учетом нескольких управляющих воздействий, например температура и начальное количество катализатора. Тогда график изменения интегрального значения показателя будет иметь вид (рис. 2.3). На рис. 2.3 приведено изменение рентабельности для каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом, рассмотренной в работе [7].



Р и с у н о к 2.3

Изменение рентабельности в области изменения управляющих воздействий (температура и концентрация катализатора)

Таким образом, при оптимальном управлении химическими реакциями возможно использование показателей экономической эффективности процесса в качестве критериев оптимизации.

3. Чувствительность оптимального решения в задачах химической кинетики

При практической реализации полученного оптимального режима возможны отклонения от найденного закона. Поэтому важно оценить чувствительность найденного оптимального решения к изменению управляющих воздействий [9]. Оценки размеров окрестности ρ , в которой допустимо изменение значений управляющих воздействий при изменении критерия оптимальности не более чем на $|\Delta I|$ имеет вид (3.1) [6]:

$$\rho = \sqrt{\frac{2|\Delta I|}{\left|\frac{\partial^2 I}{\partial u^2}\right|}}. \quad (3.1)$$

Задача оценки ρ сводится к численному решению задачи оптимального управления с параллельной оценкой чувствительности решения [10].

Таким образом, в работе рассмотрено оптимальное управление химическими реакциями, на основе кинетики, с использованием показателей экономической эффективности процесса в качестве критериев оптимизации. Постановка задачи оптимального управления приведена на основе кинетической модели реакции. Рассмотрена оценка чувствительности оптимального режима к изменению управляющих воздействий.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-07-01764 А «Оптимальное управление химическими реакциями металлокомплексного катализа».

Дата поступления 30.11.2016

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. Ф. Коледина, И. М. Губайдуллин, “Кинетика и механизм каталитических реакций гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями”, *Журнал физической химии*, **90**:5 (2016), 671–678.
2. S. A. Mustafina, T. A. Mikhailova, T. G. Mustafin, “Optimal parameters of the α -methylstyrene oligomerization reaction in the presence of a zeolite catalyst”, *International Journal of Chemical Sciences*, **13**:2 (2015), 1071–1075.
3. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, С. И. Спивак, “Последовательно-параллельное определение кинетических параметров”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **11**:2 (2009), 14–25.
4. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, С. И. Спивак, “Структурная и параметрическая идентификация кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе информационно-вычислительной аналитической системы”, *Химическая промышленность сегодня*, 2014, № 1, 18–27.
5. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, Р. Р. Сафин, “Автоматизированная система структурной и параметрической идентификации кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе базы данных кинетических исследований”, *Системы управления и информационные технологии*, **58**:4 (2014), 10–16.
6. А. И. Бояринов, В. В. Кафаров, *Методы оптимизации в химической технологии*, Химия, М., 1975, 564 с.
7. К. Ф. Коледина, С. Н. Коледин, И. М. Губайдуллин, Р. Р. Сафин, И. В. Ахметов, “Информационная система построения кинетической модели каталитической реакции, планирование экономически оптимального химического эксперимента”, *Системы управления и информационные технологии*, **61**:3 (2015), 79–84.
8. Л. С. Понтрягин, В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Е. Ф. Мищенко, *Математическое теория оптимальных процессов*, Наука, М., 1983, 392 с.
9. В. Д. Лукин, А. В. Новосельский, *Циклические адсорбционные процессы*, Химия, М., 1989, 256 с.
10. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, Ю. Б. Линд, “Современные технологии высокопроизводительных вычислений при моделировании детального механизма реакции каталитического гидроалюминирования олефинов”, *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана*, **6** (2011), 10.

Optimal control and optimum sensitivity in problems of chemical kinetics

© S. N. Koledin³, K. F. Koledina⁴

Abstract. The paper considers the problem of optimal control of chemical reactions on the basis of kinetic model using indicators of economic efficiency of the process as an optimization criteria - productivity, profit and profitability. Kinetic model, built on the basis of the law of mass action is a fundamental knowledge of the chemical process. The object of the research work is the catalytic reaction of alcohols with dimethyl carbonate. As the temperature control parameters are considered and the initial value of catalyst concentrations, which for a particular reaction have restrictions on certain physico-chemical conditions. As previously unknown to the final concentrations of substances, the problem is a problem with free right end. The authors of an estimate of the sensitivity of the optimal mode to change control actions.

Key Words: kinetic model, optimal control, economic evaluation, the sensitivity of the optimal solution

³ Postgraduate student of Mathematical Chemistry Laboratory Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences; koledinsrg@gmail.com

⁴ Researcher of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences; associate professor of Computer Science and ICT Department, Ufa State Petroleum Technological University; koledinakamila@mail.ru