

УДК 66:51-7; 66:007; 66:001.891.57

## ПЛАНИРОВАНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРИНЯТИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А.М.Алиев, Э.М.Мамедов, У.А.Абасова, Г.С.Алиев, Г.А.Кулиева, Л.А.Ибрагимова

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф.Нагиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр. Г.Джавида, 113; e-mail:chemproblem@mail.ru*

*В статье приведены результаты разработки программных модулей, предназначенных для моделирования, оптимизации и автоматического управления химико-технологических экспериментов. Программные средства были применены при исследовании таких гетерогенно-каталитических процессов, как процесс получения ацетона прямым газофазным окислением пропилена на металлцеолитном катализаторе и процесс окислительного превращения метанола в муравьиную кислоту на модифицированных цеолитных катализаторах. Построены регрессионные уравнения для этих процессов.*

**Ключевые слова:** автоматизация каталитических процессов, диалоговые системы планирования, вычислительные эксперименты, моделирование, оптимизация, принятие решения.

Ускорению сроков и сокращению объемов разработки новых химико-технологических процессов во многом способствуют автоматизация и оптимальная организация экспериментальных исследований с применением ПЭВМ. Первое, из этих взаимозависимых между собой направлений, связано с созданием на основе ПЭВМ замкнутых систем управлений для автоматизированной обработки измерительной информации и прямого цифрового управления работой экспериментальной установки в реальном масштабе времени по командам с ПЭВМ [1]. Для второго направления характерно применение методов планирования активного эксперимента с использованием оптимальных композиционных планов [2, 3]. На основе этих методов в последние годы созданы и нашли свое применение ряд программ и программных комплексов; однако проблема их рационального выбора при решении конкретных задач все еще остается открытой. Как правило, один и тот же метод необоснованно используется для решения большинства задач без должной оценки точности получаемых результатов и возможности достижения тех же целей применением иных методов планирования эксперимента. Кроме того, не в полной мере используют-

ся возможности ПЭВМ для автоматизации процедуры выбора приемлемой для конкретного случая метода постановки экспериментов, формирования исходной матрицы планирования, обработки результатов и других возможных операций с ориентацией на работу исследователя, не имеющего специальной подготовки и знаний по математике и программированию. Лучшим путем решения указанной проблемы является создание диалоговых систем с пакетом прикладных программ (ППП), при работе с которой исследователь освобождается от изучения языков программирования. Такая система не только предлагает пользователю набор программных модулей для решения широкого круга задач, но и помогает ему произвести правильный выбор метода решения задачи, оценку точности получаемых результатов, контролировать и предупредить появление ошибок и т.п. [4-6].

В настоящей работе приведены результаты разработки диалоговой системы с ППП по оптимальным методам планирования эксперимента. Система ориентирована на ее использование с персональным компьютером (ПК) и обеспечивает проведение следующих основных операций:

1. Формирование исходной матрицы планирования эксперимента, ее экспертная

оценка и выдача на экран монитора или непосредственно в систему управления установкой информации о режимах ее функционирования;

2. Прием количественных и качественных показателей об исследуемом процессе, соответствующих поставленной серии опытов, и их обработка;

3. Нахождение уравнений регрессионной модели процесса и проверка ее адекватности экспериментальным данным;

4. Выбор критерия оптимизации и нахождение оптимальной области протекания процесса.

Разработанный ППП выполнен по модульному принципу, что позволяет совершенствовать и расширять его вводом новых программ. Все входящие в ППП программы написаны на языке Vizual Beysik.

На первом этапе работа ППП начинается с составления плана проведения факторного эксперимента. Пользователем в диалоговом режиме выполняются операции по вводу в ПК число факторов  $n$ , значения их нулевых уровней  $z$  и интервалов варьирования  $\Delta z$ , а так же величины кода  $K$ , определяющий желаемый вариант плана. В зависимости от задачи предусматривается возможность формирования плановой матрицы с максимальным числом факторов  $n \leq 7$  для полного факторного эксперимента ПФЭ, дробного факторного эксперимента ДФЭ, а так же центрального ортогонального композиционного плана ЦОКП и рототабельного центрального композиционного плана РЦКП. В последних двух случаях к ядру плана дополнительно определяются величины звездных плеч и число экспериментов в центре плана.

Целесообразность работы по выбранному плану подтверждается пользователем. Сформированная матрица планирования заносится в память ПК и в случае сопряжения ПК с управляемой химико-технологической установкой - на цифровые регуляторы этой установки.

В дальнейшем пользователю предоставляется возможность постановки и проведения на установке экспериментов по заданному плану. В противном случае про-

граммой делается повторное построение плана эксперимента при тех же или измененных начальных условиях.

На втором этапе ППП применяется для обработки результатов, полученных в эксперименте. На этом этапе пользователем вводятся в ПК значения функции отклика исследованного процесса в той же последовательности, которая была рекомендована ПК при их проведении. В тех случаях, когда ПК включена в систему цифрового управления экспериментальной установкой, в которой используются хроматографические методы анализа продуктов реакции, в ППП предусмотрена дополнительная программа обработки хроматографической информации; последняя обеспечивает прием в реальном масштабе времени хроматографической информации, определения качественных и количественных показателей состава анализируемых продуктов, выбор и занесение в память ПК процентного содержания искомого компонента в продуктах реакции, воспринимаемого в последующих расчетах в качестве значения функции отклика оптимизируемого процесса.

По введенным в ПК экспериментальным данным находят регрессионное уравнение модели исследуемого процесса с использованием одной из четырех возможных программ обработки; выбор необходимой программы обработки обусловлен типом заданного плана проведения эксперимента. Для обработки результатов экспериментов, поставленных по плану ПФЭ, ДФЭ, ЦОКП или РЦКП, используются соответствующие разработанные программы. С их помощью осуществляется вычисление коэффициентов соответствующих уравнений регрессий, проверяется значимость коэффициентов по критерию Стьюдента и оценивается степень воспроизводимости поставленных опытов; при этом полученное регрессионное уравнение со значимыми коэффициентами проверяется на адекватность по критерию Фишера.

Если полученное уравнение описывает процесс неадекватно, то пользователю предоставляется возможность достроить осуществленный план до композиционного плана более высокого порядка и осуще-

ствить дополнительную серию экспериментов. При этом ядро вновь построенного композиционного плана может не совпадать с ранее осуществленным планом эксперимента. При подтверждении адекватности модели производится дальнейшая обработка данных программами оптимизации с целью нахождения оптимальных условий протекания исследуемого процесса. Наиболее простой вид уравнений регрессии, которую обрабатывают программы оптимизации, является отрезок ряда Тейлора:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i \neq j}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \dots$$

При линейном виде модели для нахождения оптимального решения применяются: метод крутого восхождения по поверхности отклика и симплексный метод [7]. Последний метод позволяет за конечное число итераций находить оптимальное решение для большинства задач; при этом тип ограничений (равенство или неравенство) не сказывается на возможности применения алгоритма. Предварительными исследованиями установлено, что оба эти метода могут быть использованы при решении оптимизационных задач; однако, симплексный метод менее эффективен при решении задачи с малым числом переменных. Метод крутого восхождения по поверхности отклика дает эффект при выборе оптимального шага в направлении градиента. При этом целесообразно, чтобы этим фактором была переменная, в наибольшей степени влияющая на целевую функцию.

Для нахождения оптимальных значений в случае регрессионного уравнения второго порядка используются входящие в ППП программы, которые реализуют алгоритмы метода случайного поиска, метода покоординатного спуска, метода движения по каноническим поверхностям [2, 3, 7]. В ППП включена и программа, предназначенная для поиска максимума нелинейной функции переменных градиентным методом.

Алгоритм поиска на основе градиентного метода составлен с учетом ограничений:

$$f(\bar{z}) = 0,$$

$$\bar{z} \in Q \{z_{i \min} \leq \bar{z} \leq z_{i \max}, 1 \leq i \leq n\}, \quad (2)$$

где,  $\bar{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$  - вектор управляемых параметров [3].

Данный алгоритм осуществляет движение к оптимуму в направлении наибольшего изменения функции  $F$ , т.е. в направлении градиента оптимизируемого критерия. В качестве критерия оптимальности применяется функционал следующего вида:

$$F = \sum_{i=1}^n [f_i^{\mathcal{O}}(\bar{z}) - f_i^P(\bar{z})]^2 \quad (3)$$

(1) Если  $\bar{z}^{(k)}$  вектор, полученный на  $k$ -м шаге итерации, то направления поиска определяется как:

$$\Delta \bar{z}^{(k)} = - \frac{\text{grad} F(\bar{z}^{(k)})}{\|\text{grad} F(\bar{z}^{(k)})\|} \quad (4)$$

В этом случае алгоритм градиентного метода запишется в следующем виде:

$$\bar{z}^{(k+1)} = \bar{z}^{(k)} + F(\bar{z}^{(k)}) \Delta \bar{z}^{(k)} \quad (5)$$

где  $\|\text{grad} F(\bar{z}^{(k)})\|$  - норма градиента функции.

Для повышения стабильности метода используется и следующее приближение, учитывающее еще линейный поиск в направлении  $\Delta \bar{z}^{(k)}$ :

$$\bar{z}^{(k+1)} = \bar{z}^k + \alpha \cdot \Delta \bar{z}^{(k)} \quad (6)$$

где  $\alpha > 0$  - постоянная, которая определяет длину шага и выбор, осуществляемый комбинированным способом. Поиск заканчивается при одновременном выполнении условий:

$$\left| \frac{F(\bar{z}^{(k+1)}) - F(\bar{z}^{(k)})}{F(\bar{z}^k)} \right| \leq \varepsilon \quad (7)$$

$$\frac{\|\bar{z}^{(k+1)} - \bar{z}^{(k)}\|}{\|\bar{z}^{(k)}\|} \leq \Delta \varepsilon \quad (8)$$

Если условия (7)-(8) выполнены, то проверяется принадлежность  $\bar{z}^{(k+1)} \in Q$ . В случае, если  $\bar{z}^{(k+1)} \notin Q$ , то соответствующая координата фиксируется на той границе, за которую она вышла, и производится повторный спуск по поверхности  $f(\bar{z}) = 0$ , но уже в пространстве размерностью на единицу меньше.

В случае, когда все координаты вектора  $\bar{z}^{(k+1)}$  одновременно выходят за границы, задача считается решенной и в качестве оптимальной точки берется соответствующая вершина  $Q$ .

Последовательность выбора программ обработки экспериментальных данных определяется структурным кодом. С его помощью пользователь создает «вычислительную цепочку» вызываемых программ. Структурный код имеет целое число IML, где первая цифра указывает на линейный или квадратичный вид регрессионной модели, вторая – на один из возможных методов обработки данных активного эксперимента, а третья – на один из возможных методов оптимизации.

Работа созданного ППП применялась для постановки и обработки экспериментальных данных по моделированию и оптимизации процессов получения ацетона прямым газофазным окислением пропилена на металлцеолитном катализаторе.

Эксперименты проводились на сопряженной с ПК проточной установке с неподвижным слоем катализатора. В качестве

управляемых параметров экспериментальной установки были выбраны: температура реактора  $z_1$ , исходные мольные скорости пропилена  $z_2$ , воды  $z_3$  и кислорода  $z_4$ . По данным предварительно проведенных исследований были заданы:  $z_1^0 = 115^\circ\text{C}$ ,  $z_2^0 = 0,0375$  моль/час,  $z_3^0 = 0,04$  моль/час,  $z_4^0 = 0,0625$  моль/час и  $\Delta z_1 = 5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta z_2 = 0,0125$  моль/час,  $\Delta z_3 = 0,01$  моль/час,  $\Delta z_4 = 0,0125$  моль/час.

Эксперименты были поставлены в соответствии с ротатбельным центральным композиционным РЦКП планом ( $k=3$ ). После их проведения в ЭВМ вводились значения функции отклика системы  $y$  выхода ацетона, определенного с использованием данных хроматографических анализов продуктов реакции. Нами выбиралось в качестве модели процесса регрессионное уравнение второго порядка, а в качестве методов обработки данных эксперимента – соответственно РЦКП и метод движения по каноническим осям. Получено, что исследуемый процесс описывается следующим регрессионным уравнением:

$$y = 28,47 + 1,57x_2 + 1,09x_3 + 1,08x_4 + 1,30x_1^2 + 0,9x_2^2 + 1,16x_3^2 + 0,96x_4^2$$

При этом максимум выхода ацетона составляет 28.12% моль при условиях: температуры реактора  $115^\circ\text{C}$ , мольных скоростей пропилена, воды и кислорода, соответственно равных 0.0267, 0.0353 и 0.0554 моль/час. По данным контрольных экспериментов, проведенных в указанных оптимальных условиях, выход ацетона составил 28.4% моль.

Разработанные методы были применены также для моделирования и оптимизации процесса окислительного превращения метанола в муравьиную кислоту на модифицированных цеолитных катализаторах.

С учетом данных лабораторных исследований, на первом этапе были поставлены эксперименты для нахождения оптимальной области протекания процесса. На этом этапе было применено разработанное

программное обеспечение, реализующее различные алгоритмы оптимального планирования эксперимента. Эксперименты проводились при атмосферном давлении в стационарной области активности катализатора. В качестве управляемых параметров установки была выбрана: температура -  $T$ , объемная скорость -  $V$ , парциальное давление метанола  $P_{\text{CH}_3\text{OH}}$ , парциальное давление кислорода  $P_{\text{O}_2}$ , мольное соотношение метанол:кислород:азот. Для исследования нулевые уровни интервалы варьирования управляемых параметров были приняты равными соответственно

$$70 \leq T \leq 130^\circ\text{C}; \quad 850 \leq V \leq 3250 \text{ h}^{-1};$$

$$0,1 \leq P_{\text{O}_2} \leq 0,7 \text{ atm}; \quad 0,07 \leq P_{\text{CH}_3\text{OH}} \leq 0,47 \text{ atm},$$

$\text{CH}_3\text{OH}:\text{O}_2:\text{N}_2 - 1:1:2$ . Эксперименты были поставлены и проведены в соответствии с избранным ротатбельным централь-

композиционном плане. После их проведения в ПК вводились значения функции отклика  $W$  – величина скорости образования муравьиной кислоты с использованием данных хроматографических анализов продуктов реакции. Оптимальная величина скорости образования муравьиной кислоты 45.5% достигается при температуре 110<sup>0</sup>, мольном соотношении метанол : кислород : азот – 1:1:2. Контрольные эксперименты, поставленные при найденных значениях управляемых параметров, приводят к величине  $W_{F.A.}$ , находящейся в близком согласии с данными оптимизации.

Для описания уравнения регрессии данного процесса было произведено планирование по схеме полного факторного эксперимента (ПФЭ). Необходимое количество опытов при числе факторов 4 было равно 16. Коэффициенты уравнения регрессии были найдены по известной методике [2]. Были составлены матрицы планирования, моментов, а также обратная матрица моментов. Пользуясь планом, вначале вычисляли коэффициенты линейного уравнения регрессии. Используя результаты поставленных экспериментов, получено следующее уравнение регрессии для каталитического процесса окисления метилового спирта в муравьиную кислоту:

$$\bar{y} = 25,3 + 1,9x_1 + 3,1x_2 + 1,4x_3 - 2,4x_4$$

Коэффициент при  $x_4$  имеет отрицательное значение. Это объясняется тем, что объемная скорость, которая равна обратной величине времени контакта, способствует уменьшению количества выхода целевого компонента. Аналогичным образом были вычислены коэффициенты взаимодействия. Проверив значимость этих коэффициентов критерием Стьюдента, пришли к выводу, что они незначимые и исключены из уравнения регрессии, что не отражается на адекватности уравнения.

В найденной оптимальной области протекания процесса был поставлен ряд

экспериментов с использованием различных размеров гранул каталитической системы. Эксперименты проводились со следующими размерами гранул катализатора: 0.25-0.63 мм. Результаты показали, что скорость образования муравьиной кислоты с изменением размера гранул катализатора не меняется. Это указывает на отсутствие влияния внутренне-диффузионных факторов на скорость процесса.

Для определения влияния внешне-диффузионного фактора на скорость протекания процесса были проведены опыты при оптимальных условиях с разными объемными скоростями реакции. При этом было установлено, что изменение ее скорости в интервале 850-3100 час<sup>-1</sup> не влияет на скорость образования целевого продукта. Последнее свидетельствует, что на процесс не оказывают влияние внешне-диффузионные факторы.

Были проведены исследования кинетических закономерностей в широких диапазонах варьирования управляемых параметров пилотной установки. Характер зависимостей скорости образования  $W_{F.A.}$ , селективности  $S$  и конверсии  $X$  процесса от управляемых параметров близок к аналогичным зависимостям, полученных на лабораторной установке, и достаточно хорошо описывается теоретически. Расхождения между экспериментальными и теоретически найденными зависимостями не превышают 6%, что подтверждает адекватность разработанной кинетической модели и при использовании реакторов большего объема.

Разработанный вычислительный комплекс носит универсальный характер и может быть применен для численного и аналитического моделирования, а также при автоматическом управлении химико-технологическими процессами, что позволяет значительно сократить объем и время проводимых исследований.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.М., Касимов Р.М., Мамедов Э.М., Расулов В.А. Методы и средства оптимальной организации автоматизированного эксперимента по подбору активных катализаторов. //Азербайджанский химический журнал. 2000. №3. С. 37-40.  
*Aliiev A.M., Kasimov R.M., Mamedov E.M., Rasulov V.A. Metodi i sredstva optimalnoy organizatsii avtomatizirovannogo eksperimenta po podboru aktivnikh katalizatorov //Azerbaydjanskiy khimicheskiy jurnal. 2000. №3. s. 37-40.*
2. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 319 с.  
*Akhazarova S.L., Kafarov V.V. Optimizatsiya eksperimenta v khimii i khimicheskoy texnologii. M.: Visshaya shkola. 1985. 319 s.*
3. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1985. 448 с.  
*Kafarov V.V. Metodi kibernetiki v khimii i khimicheskoy texnologii. M.: Khimiya, 1985.448 s.*
4. Гортман Т.Н., Клушин Д.В. Основы компьютерного моделирования химико-технологических процессов. Москва. ЦКЦ «Академкнига». 2006. 415 с.  
*Gortman T.N., Klushin D.V. Osnovi kompyuternogo modelirovaniya khimiko-*
- texnologicheskikh prosesov. Moskva. SKS «Akademkniga». 2006. 415 s.*
5. Мустафина, С. А. Автоматизация-моделирования и оптимизации каталитических процессов. /Компьютерные учебные программы и инновации. - М. 2006. №-8. С.106-109.  
*Mustafina S.A. Avtomatizatsiya modelirovaniya i optimizatsii kataliticheskikh prosesov. //Kompyuternie uchebnie proqrammi i inno vasii. M., 2006. №8. s.106-109.*
6. Соболев С.И. Управление потоками заданий в распределительных неоднородных вычислительных средах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.ф.-м.н., МГУ им М.Ф.Ломоносова. М.: 2008. 41 с.  
*Sobolev S.I. Upravlenie potokami zadaniy v raspredelitelnykh neodnorodnykh vychislitelnykh sredax. Avtoreferat dissertatsii na soiskanie uchenoy stepeni k.f.-m.n., MGU im.M.F.Lomonosova. M.: 2008. 41 s.*
7. Бондарь А.Г., Статюхина Г.А. Планирование эксперимента в химической технологии. М.:Высшая школа. 1976. 184 с.  
*Bondar A.G., Statyukhina G.A. Planirovanie eksperimenta v khimicheskoy texnologii, M.: Visshaya shkola. 1976. 184 s.*

**KİMYA PROSESLƏRİNİN TƏDQİQİNDƏ PLANLAŞDIRMA, MODELƏŞDİRMƏ  
VƏ QƏRARIN QƏBUL OLUNMASI**

**A.M.Əliyev, E.M.Məmmədov, U.A.Abasova, Q.S.Əliyev, G.Ə.Quliyeva, L.A.İbrahimova**

*Məqalədə kimya-texnoloji təcrübələrinin modelləşdirilməsi, optimallaşdırılması və avtomatik idarə edilməsi üçün nəzərdə tutulan proqram modullarının işlənilib hazırlanmasının nəticələri verilmişdir. Proqram vəsaitləri propilenin qaz fazada metalseolit katalizator üzərində birbaşa oksidləşməsi nəticəsində asetonun alınması və metanolun modifikasiya olunmuş seolit katalizator üzərində qarışqa turşusuna oksidləşməsi prosesləri kimi heterogen-katalitik proseslərə tətbiq olunub. Bu proseslər üçün reqressiya tənlikləri qurulub.*

**Açar sözlər:** : katalitik proseslərin avtomatik idarə edilməsi, modelləşdirmə, hesablama eksperimentləri, optimallaşdırılma.

**PLANNING, MODELING AND DECISION-MAKING WHEN EXAMINING  
CHEMICAL PROCESSES**

**A.M.Aliyev, E.M.Mammadov, U.A.Abasova, G.S.Aliyev, G.A.Guliyeva, L.A.İbrahimova**

*The article deals with the results of the development of software modules designed for modeling, optimization and automatic control of chemical- technological experiments. Software tools have been applied in the study of heterogeneous catalytic processes such as the process of obtaining acetone direct gas phase oxidation of propylene on the metal-zeolite catalyst and the oxidative conversion of methanol to formic acid on the modified zeolite catalysts. Regression equations for these processes have been worked out.*

**Keywords:** automation of catalytic processes, interactive planning systems, computing experiments, simulation, optimization, decision-making.

*Поступила в редакцию 28.02.2014.*