

DOI: 10.15643/mmcct-2023-16

Детализированные кинетические модели каталитических реакций – основа интервальной многокритериальной оптимизации

К. Ф. Коледина

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Email: koledinakamila@mail.ru

При оптимизации условий промышленных процессов необходимо учитывать возможные возмущения в значениях варьируемых параметров. Предлагается постановка задачи интервальной многокритериальной оптимизации на основе детализированных кинетических моделей.

Ключевые слова: интервальная многокритериальная оптимизация, детализированная кинетическая модель, двусторонний метод.

В основе оптимизационных задач лежит математическая модель, которая для задач химической кинетики представляет собой кинетическую модель. Адекватность решения задач оптимизации определяется адекватностью кинетической модели каталитической реакции [1]. Разработка математического описания для детализированных кинетических моделей каталитических реакций зависит от рассматриваемого процесса и наличия достаточной экспериментальной информации. Для любой кинетической модели справедливы закон сохранения вещества (общая масса системы неизменна), концентрация каждого компонента в любой момент времени неотрицательна. Уравнения химической кинетики, составленные для описания реакций – система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) для модели изотермической нестационарной реакции, протекающей без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе по закону действующих масс:

$$\frac{dy_i}{dt} = \varphi_i(y_i, k_j), \quad i=1, \dots, I, \quad j=1, \dots, J, \quad (1)$$

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (2)$$

$$y_i(0) = y_i^0, \quad t \in [0, t^*],$$

где y_i – концентрация веществ химической реакции, моль/л; t^* – время реакции, мин; φ_i – функции правых частей по скорости стадий реакции; I – количество веществ химической реакции; J – количество стадий химической реакции; k_j – константы скоростей стадий; k_j^0 – предэкспоненциальные множители; E_j – энергии активации стадий, ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная, 2 кал/(моль×К); T – температура, К.

При создании моделей сложных гетерогенных каталитических реакций использование кинетических уравнений в рамках закона действующих масс уже не позволяет адекватно описывать качественные и количественные закономерности протекания процесса. Необходимо использовать более сложные кинетические уравнения в виде зависимостей Ленгмюра–Хиншельвуда, учитывающие адсорбцию компонентов на поверхности катализатора. Принимается, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят с этой поверхностью в состояние теплового равновесия. Такое состояние называется хемосорбированным. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов реакции. В уравнение изменения скоростей стадий (2) из СОНДУ (1) вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами.

СОНДУ (1) представляет собой прямую кинетическую задачу. Для решения прямой кинетической задачи широко применяются методы Розенброка [2]. Численный многошаговый метод Гира переменного порядка основан на использовании линейных многошаговых методов, удовлетворяющих дополнительному требованию жесткой устойчивости [3].

Таким образом, при исследовании сложных каталитических реакций математическими методами требуется разработка детализированных кинетических моделей. Такие модели являются основой оптимизации условий проведения химических процессов. Разработка математического описания каталитических реакций зависит от типа рассматриваемого процесса.

Исследования Спивака С.И. [4] посвящены применению и развитию методов Канторовича Л.В. к решению обратных задач химической кинетики. Спиваком С.И. рассматривались вопросы неопределенности в экспериментальных или промышленных данных (experimental uncertain), а также учет влияния экспериментальной неопределенности на параметрическую чувствительность. Для промышленных данных особенно актуальным становится понятие неопределенности ввиду больших объемов реакционной массы. При разработке кинетических моделей сложных каталитических

реакций на основе кинетических моделей отдельных, выделенных реакций рассчитываются интервалы неопределенности кинетических параметров.

При расчете задачи с интервальными значениями температуры процесса $T \in (\underline{T}, \overline{T})$, константы скоростей стадий будут иметь интервальные значения по (2) $k_j \in (\underline{k}_j, \overline{k}_j)$. Тогда для решения системы дифференциальных уравнений (1) возможно применение двустороннего метода решения интервальной задачи [5, 6]. Для каждого компонента y_i можно ввести зависимость от границ кинетических параметров: y_i изотонна по параметру k_j , если $\frac{\partial \varphi_i}{\partial k_j} > 0$ и антитонна по k_j , если $\frac{\partial \varphi_i}{\partial k_j} < 0$, иначе φ_i не зависит от k_j [7].

Постановка и решение оптимизационной задачи требует определение критериев оптимальности. Также необходимо определить варьируемые параметры и ограничения на них. Процессом в оптимизационной задаче является химическая реакция. В химической технологии в качестве таких параметров могут выступать: температура реакции, давление, начальные концентрации реагентов, тип катализатора, время проведения реакции. Ограничения на варьируемые параметры определяются природой процесса и техническими возможностями. Наличие нескольких взаимонезависимых критериев оптимальности позволяет поставить задачу многокритериальной интервальной оптимизации (МКИО). Задача МКИО состоит в максимизации критериев оптимальности в области определения варьируемых параметров.

Таким образом, интервальная многокритериальная оптимизация условий проведения на основе кинетической модели актуальна как для лабораторных, так и для промышленных процессов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078).

Литература

1. Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Щаднева Н.А., Губайдуллин И.М. // *Журн. физ. х.* **2017**. Т.91, № 3. С. 422.
2. Rosenbrock H.H. // *Comput. J.* 5, 1963, Pp.329.
3. Gear C.V. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Englewood Cliffs: Pentice-Hall, **1971**. P. 252.
4. Спивак С.И., Кантор О.Г., Юнусова Д.С., Кузнецов С.И., Колесов С.В. // *Докл. АН.* **2015**. Т. 464. № 4. С. 437.
5. Bukhtoyarov S.E., Emelichev V.A. // *J. Appl. Ind. Math.* 2003, 10 (2), Pp. 3.
6. Koledina K., Gubaydullin I., Koledin S. Parameter Analysis of Stability of the Pareto Front for Optimal Conditions of Catalytic Processes // *Lobachevskii J. Math.* **2021**. Vol. 42, No. 12. Pp. 2834.
7. Михайлов В.Б., Румянцев В.В. // *Математическое моделирование.* **2012**. Т. 24, № 9. С. 113.