

ОЦЕНКА ЧИСЛА ЛОКАЛЬНЫХ ЭКСТРЕМУМОВ В ЗАДАЧАХ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. I. СТАЦИОНАРНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

В.И.Выков, Г.С.Яблонский

Под теоретической оптимизацией каталитического процесса в литературе [1,2] понимается определение оптимального управления на основе заданной кинетической модели.

Стационарная кинетическая модель, соответствующая представлениям теории стационарных реакций М.И.Темкина, согласно [3] для линейных детальных механизмов представляется в виде:

$$z^{(q)} = k_q \frac{\sum_{i=1}^n D_{i\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^n D_{i\alpha}} \prod_{i=1}^M c_i^{|\mu_{iq}|} - k_{-q} \frac{\sum_{i=1}^n D_{i\beta}}{\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^n D_{i\alpha}} \prod_{i=1}^M c_i^{|\mu_{iq}|}, \quad /1/$$

где $z^{(q)}$ - скорость реакции по q -му маршруту; $k_q(T)$ и $k_{-q}(T)$ - константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях соответственно; T - температура; c_i - концентрации реагентов; μ_{iq} - стехиометрические коэффициенты; $\sum D_{i\alpha}$ и $\sum D_{i\beta}$ - суммы весов каркасов деревьев, врастающих в вершину с номером α и номером β соответственно; n - общее число вершин; M - число реагентов.

Определение каркаса в терминах теории графов и описание способа его построения даются в работе [3]. Для нас важно лишь отметить, что $D_{i\alpha}$, $D_{i\beta}$ представляют собой суммы произведений c_j и $k_i(T)$, так что

$$z(c, T) = \frac{f_1(c, k(T))}{f_2(c, k(T))}, \quad /2/$$

где f_1 , f_2 - некоторые суммы различных произведений $\prod k_i c_j$. Константы скорости $k_i(T)$ имеют аррениусовский вид

$$k_i(T) = k_i^0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right). \quad /3/$$

Задача теоретической оптимизации процесса по стационарной кинетической модели понимается как задача определения абсолютного экстремума скорости реакции $z(c, T)$. В качестве управляющего параметра будем рассматривать температуру T .

Покажем, что анализ числа локальных экстремумов $z(c, T)$ переменного T может быть проведен с помощью алгоритма, базирующего-

ся на оценке числа корней некоторого алгебраического уравнения.

Выразим все k_i через некоторую константу, например k_1 , в виде:

$$k_i = g_i(k_1)^{E_i}, \quad /4/$$

где

$$g_i = k_i^0 (k_1^0)^{-E_i}, \quad E_i = \frac{E_i}{E_1}.$$

Тогда функции f_1 и f_2 представляются как трансцендентные полиномы относительно k_1 :

$$f_1 = G_1(k_1), \quad f_2 = G_2(k_1). \quad /5/$$

Замена

$$(k_1)^{1/E_1} = x$$

сводит эти полиномы к алгебраическим многочленам $F_1(x)$ и $F_2(x)$ со степенями, образованными некоторыми суммами энергий активации E_i , и коэффициентами, составленными из C_i и g_i .

Все экстремумы $z(c, T)$ определяются из условия $dz/dT = 0$ при $T \in (0, \infty)$, т.е.

$$f_2(c, k(T)) \frac{\partial f_1(c, k(T))}{\partial T} - f_1(c, k(T)) \frac{\partial f_2(c, k(T))}{\partial T} = 0,$$

или, что то же с учетом /3,5/,

$$f(x) = F_2(x) \frac{dF_1(x)}{dx} - F_1(x) \frac{dF_2(x)}{dx} = 0. \quad /6/$$

Выписанное выражение является алгебраическим уравнением относительно x . Оценка числа положительных корней указанного многочлена $f(x)$ может быть получена на основании теоремы Декарта: число положительных корней /именно такие корни нас и интересуют/ многочлена $f(x)$, засчитываемых каждый столько раз, какова его кратность, равно числу перемен знаков в системе коэффициентов этого многочлена или меньше этого числа на четное число раз. При этом коэффициенты, равные нулю, не учитываются [4]. Следует заметить, что один из корней полинома /6/ будет обязательно равен нулю, причем с кратностью, не меньшей единицы. Однако такой корень нас не интересует.

Определение кратности корня может быть проведено по известной схеме последовательного деления [4]. Необходимо отметить, что вид полинома /6/ не зависит от выбора базовой константы k_1 , относительно которой, согласно /4/, мы выражаем все остальные k_i . Это легко видеть, так как число перемен знаков в системе коэффициентов $f(x)$ определяется лишь соотношениями энергий активации E_i , входящих в показатели полинома $f(x)$ в виде некоторых сумм, и не зави-

сит от константы базовой константы.

При исследовании конкретного кинетического уравнения нет необходимости, проводя замены /4,5/, выписывать в явном виде соответствующий многочлен $f(x)$ /6/. Для оценки числа возможных локальных экстремумов достаточно сделать в выражении для $\chi(T)$ упорядочение по E_i . Действительно, как показано выше,

$$F_1(x) = \sum_i a_i x^{\alpha_i} \quad F_2(x) = \sum_j b_j x^{\beta_j}.$$

Тогда условие /6/ означает, что

$$\begin{aligned} & (\sum_i a_i \alpha_i x^{\alpha_i}) \sum_j b_j x^{\beta_j} - (\sum_j b_j \beta_j x^{\beta_j}) \sum_i a_i x^{\alpha_i} = \\ & = \sum_{i,j} a_i b_j \alpha_i x^{\alpha_i + \beta_j} - \sum_{i,j} a_i b_j \beta_j x^{\alpha_i + \beta_j} = \\ & = \sum_{i,j} a_i b_j (\alpha_i - \beta_j) x^{\alpha_i + \beta_j} = 0. \end{aligned} \quad /7/$$

Таким образом, вопрос о числе локальных экстремумов $\chi(T)$ сводится к построению полинома /7/ и подсчету числа перемен знаков в системе его коэффициентов $a_i b_j (\alpha_i + \beta_j)$, упорядоченной по убыванию показателей $\alpha_i + \beta_j$.

В общем случае $a_i, b_j \geq 0$. Однако если $a_i, b_j > 0$ /например, в предположении, что стадия, скорость которой равна скорости по Q -му маршруту, является необратимой/, алгоритм упрощается. Тогда число перемен знаков в системе коэффициентов алгебраического уравнения /7/ определяется лишь соотношением параметров α_i и β_j , представляющих собой суммы E_i . В этом случае для оценки числа локальных экстремумов функции $\chi(T)$, определенной в /2/, необходимо:

- 1/ представить числитель и знаменатель в виде суммы слагаемых, показатели которых равны соответственно α_i и β_j ;
- 2/ выписать все возможные разности $(\alpha_i - \beta_j)$;
- 3/ упорядочить их по убыванию соответствующих показателей степеней $(\alpha_i + \beta_j)$ членов уравнения /7/.

В случае совпадения некоторых показателей из $\alpha_i + \beta_j$ в систему знаков заносится знак суммы соответствующих коэффициентов при подобных членах.

Число перемен знака в системе коэффициентов $f(x)$ не зависит от направления упорядочения степеней в $f(x)$. Однако общепринятыми является расположение членов полинома $f(x)$ по убыванию степеней x .

Если верхней оценкой числа экстремумов функции $\chi(T)$ является нечетное число, то соотношение между верхними оценками для чисел мак-

симумов и минимумов определяется знаком старшего члена в /7/: при положительном старшем члене минимумов может быть на единицу больше, чем максимумов, а в противном случае наоборот.

Когда на управляющий параметр - температуру T наложено ограничение, например $T_* \leq T \leq T^*$, то при оценке числа максимумов $\gamma(T)$ необходимо учитывать возможность достижения $\max \gamma(T)$ из границе допустимой области. В качестве примеров рассмотрим кинетические модели реакции синтеза винилхлорида [5].

А. Одномаршрутный механизм

$$\gamma = \frac{k\rho_1\rho_2}{1+k_1\rho_1+k_2\rho_2}, \quad /8/$$

где ρ_1 , ρ_2 - парциальные давления ацетилена и хлористого водорода соответственно.

$$k = \exp\left(2.34 + \frac{5400}{RT}\right),$$

$$k_1 = \exp\left(-11.0 + \frac{8200}{RT}\right),$$

$$k_2 = \exp\left(-9.26 + \frac{9800}{RT}\right).$$

Система коэффициентов полинома /7/ в данном случае выписывается следующим образом:

$$5400 - 9800; \quad 5400 - 8200; \quad \wedge 5400 - 0.$$

/Знаком \wedge здесь и далее отмечается место перемены знака/. Очевидно, что /8/ имеет не более одного максимума.

Б. Двухмаршрутный механизм /с тремя наборами констант, с одинаковой точностью описывающих эксперимент/.

$$\gamma = \frac{(k_1k_3+k_2k_4k_{-1}+k_2k_4k_3\rho_2)\rho_1\rho_2}{k_{-1}+k_3\rho_2+k_1\rho_1+k_2k_{-1}\rho_2+k_2k_3\rho_2^2} = \frac{f_1}{f_2}.$$

Система показателей слагаемых соответственно для f_1 и f_2 примет вид /для трех наборов констант/:

	I	II	III
f_1	$E_1 + E_3$ 8600	9930	7850
	$E_2 + E_4 + E_{-1}$ 3800	3000	9000
	$E_2 + E_4 + E_3$ 4200	830	6650

f_2	E_{-1}	5900	2800	9900
	E_3	6300	630	7750
	E_1	2300	9300	300
	$E_{-1} + E_2$	1600	-500	5100
	$E_2 + E_3$	2000	-2670	2750

Формируя полином /7/ и упорядочивая его по степеням, получаем следующую систему коэффициентов $\alpha_i; -\beta_j$:

- I. 8600-6300 ; 8600-5900 ; 8600-2300 ; 8600-2000 ; \wedge 4200-6300 ; \wedge 8600-1600 ; \wedge 3800-6300 ; 4200-5900 ; 3800-5900 ; \wedge 4200-2300 ; 4200-2000 ; 3800-2300 ; 3800-2000 ; 4200-1600 ; 3800-1600.

В данном случае 4 переменны знака, т.е. число максимумов не превосходит двух.

II. Для второго набора констант соответствующая система коэффициентов имеет вид:

- 9930-9300 ; 9930-2800 ; \wedge 3000-9300 ; \wedge 9930- 630 ; \wedge 830-9300 ; \wedge 9930+ 500 ; 9930+2670 ; 3000-2800 ; 830-2800+3000-630 ; 3000+ 500 ; 830-630 ; 830+500+3000+2670 ; 830+2670.

Здесь также имеется 4 переменны знака, значит максимум не более двух.

III. Выписывая аналогично предыдущему систему коэффициентов для третьего набора констант, имеем:

- 9000-9900 ; 7850-9900 ; 6650-9900+9000-7550 ; \wedge 7850-7550 ; \wedge 6650-7550 ; \wedge 9000-5100 ; 7850-5100 ; 9000-2750+6650-5100 ; 7850-2750 ; 6650-2750 ; 9000- 300 ; 7850-300 ; 6650-300 .

Здесь 3 переменны знака, однако, как и раньше, $\gamma(T)$ может иметь два максимума, так как старший член соответствующего полинома $f(x)$ в /7/ отрицателен.

Описанный алгоритм дает верхнюю оценку числа локальных экстремумов, которая может служить объективным критерием возможности окончания поиска глобального оптимума. До сих пор в литературе при анализе подобного класса задач такими оценками не пользовались [6], а критерием окончания поиска служили характеристики машинного счета /общее время решения задачи, время нахождения одного локального экстремума и т.д./ либо величины, полученные из некоторых интуитивных соображений.

Предлагаемый алгоритм, очевидно, может быть применен и тогда , когда выражение для скорости реакции $\gamma(c, T)$ является эмпирическим, лишь бы только $\gamma(c, T)$ представлялась в форме /2/.

Поступила в ред.-изд.
отдел 23.XI.1972 г.

Л и т е р а т у р а

1. Г.К.Боресков, М.Г.Слинько. Математическое моделирование каталитических процессов. Теоретические основы химической технологии. I, № I, стр. 7, 1967.

2. М.Г.Слинько. Моделирование химических процессов. В сб. "Моделирование и оптимизация каталитических процессов". Наука, М., 1965, стр.3.

3. М.В.Клибанов, М.Г.Слинько, С.И.Спивак, В.С.Тимошенко. Применение теории графов к построению механизма и кинетических уравнений сложной химической реакции. Сб. "Управляемые системы". Новосибирск, 1970, вып.7, стр.64.

4. А.Г.Курош. Курс высшей алгебры. Наука, М., 1968.

5. М.Г.Слинько, А.И.Гельбштейн, Г.С.Яблонский, Б.Л.Каменко, Г.Г.Щеглова. Математическое моделирование процесса газофазного гидрохлорирования ацетилена в неподвижном слое катализатора. Сб. "Моделирование химических процессов и реакторов". Доклады IV Всесоюзной конференции по химическим реакторам. Новосибирск, 1971, т.1, стр. 141.

6. Г.М.Островский, Ю.М.Волин. Методы оптимизации химических реакторов. Химия, М., 1967.