УДК 510.676, 519.7 Дата подачи статьи: 13.01.22, после доработки: 17.03.22
DOI: 10.15827/0236-235X.138.273-278 2022. Т. 35. № 2. С. 273–278

Оценка эффективности условий проведения химических реакций

Н.В. Звягинцев [1], *аспирант, n.zvyagintsev@gmail.com*
В.А. Биллиг [1], *к.т.н., доцент, старший научный сотрудник, профессор, Vladimir-Billig@yandex.ru*

[1] *Тверской государственный технический университет, кафедра программного обеспечения, г. Тверь, 170026, Россия*

В статье рассматривается задача оценки эффективности условий проведения химических реакций с учетом таких факторов, как наличие примесей, стоимость катализаторов, и ряда других, влияющих на стоимость технологического процесса.

Для оценки эффективности химической реакции авторы предлагают вначале независимо оценить эффективность каждого фактора, участвующего в реакции, а затем с учетом полученных результатов построить суммарную оценку.

Поскольку природа факторов различна, для сравнения их влияния вводится понятие бонусов, которые начисляются каждому фактору. Бонусы начисляются за получение основного продукта, а также за минимизацию побочного продукта.

На примере таких факторов, как давление и температура, влияющих на условия протекания реакции, показана целесообразность введения понятия «мягкое значение условия», при котором затраты на выполнение условия минимальны. С учетом этих предположений оценка эффективности каждого фактора строится как нечеткая мера эффективности – монотонная функция со значениями из интервала [0, 1].

Один из подходов, применяемых для оценки значимости того или иного фактора, основан на возможности применения методов интеллектуального анализа данных. Этот метод предполагает возможность накопления достаточно репрезентативной БД.

Суммарная оценка эффективности строится как взвешенная сумма оценок каждого из факторов.

Проверка корректности предлагаемого подхода проводилась на данных реального эксперимента, где фиксировались факторы, влияющие на протекание химической реакции, а также количество целевого и побочного продуктов, полученных в ее результате.

Ключевые слова: *математическая модель химической реакции, оценка оптимальных условий химических реакций, интеллектуальный анализ данных, применение нечеткой логики в химии.*

В настоящее время активно разрабатываются и применяются математические и компьютерные модели *химических реакций* (ХР), на основе которых можно прогнозировать возможность протекания тех или иных ХР, а также подбирать оптимальные условия для них. При использовании этих моделей возникает задача оценки эффективности условий проведения ХР с учетом таких факторов, как наличие примесей, стоимость катализаторов, а также других, влияющих на стоимость технологического процесса. Так как факторы, влияющие на протекание реакций, имеют различную природу, их крайне сложно сравнивать при оценке эффективности условий ХР.

Один из подходов, применяемых для оценки значимости того или иного фактора, основан на возможности применения методов интеллектуального анализа данных. Эти методы предполагают возможность накопления достаточно репрезентативной БД.

Пусть имеется ХР, в результате которой при взаимодействии исходных веществ $S_1, S_2, \ldots, S_n$ и выполнении ряда условий $\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k$ образуются продукты $P_1, P_2, \ldots, P_m$. Как правило, при протекании ХР образуются один основной продукт и один или несколько побочных. Под условиями понимаются параметры, при которых протекает ХР – температура, давление, состав катализаторов.

Важнейшей характеристикой полноты протекания ХР является выход продукта – отношение количества продукта к его теоретически возможному значению:

$$\eta_k = \frac{N_k}{N_k^T}, \quad (1)$$

где N_k – фактическое количество вещества продукта, полученного в результате реакции; $N^T{}_k$ – максимально возможное количество вещества продукта, которое теоретически можно получить в результате реакции.

Примем, что для конкретной реакции при заданном наборе исходных веществ имеется отображение набора условий реакции на вектор выходов продуктов:

$$\{\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_k\} \to \{w_1, w_2, \ldots, w_n\}. \quad (2)$$

Данное отображение может быть получено разными способами:

– как результат измерений при проведении экспериментов;

– задано аналитической функцией, построенной на основе теоретических выкладок;

– как результат математического моделирования процесса протекания ХР.

Пусть отображение (2) получено некоторым способом. Встает вопрос о том, как оценить его эффективность и как приписать ему некую оценку оптимальности, позволяющую выделить среди множества отображений те, которые имеют максимальные оценки эффективности реакции. Возможность построения таких оценок позволит подбирать оптимальные условия протекания ХР.

В данной работе для оценки эффективности ХР предлагается вначале независимо оценить эффективность каждого фактора, а затем построить суммарную оценку, учитывающую эффективность каждого из них.

В этом случае удается оценить значимость факторов, используя такие методы, как построение ассоциативных правил и правил, извлекаемых из построения деревьев классификации, другие алгоритмы. В работах [1, 2] авторы также использовали такой подход, получая оценки значимости факторов на основе как содержащей экспериментальные данные, так и построенной модельной БД. Применяемый комплекс алгоритмов позволял получать оценки и на качественном, и на количественном уровне.

В данной работе предлагается другая методика оценки эффективности ХР, учитывающая различные условия ее протекания (например, давление и температура). Этот подход ближе к методам нечеткой логики.

Предложения по построению оценок проиллюстрированы следующим примером отображения (2), полученного на основе экспериментальных данных, заимствованным из работы [3] (табл. 1).

В таблице 1 представлены результаты шести экспериментов, полученные за одинаковое время. Во втором и третьем столбцах отражается выход целевого и побочного продуктов, в четвертом и пятом – условия протекания реакции: температура и давление соответственно.

Таблица 1

Экспериментальные данные: продукты и условия протекания реакции

Table 1

Experimental data: reaction products and conditions

Эксперимент	η_{tar}	η_{side}	T	P
1	0.69	0.03	438.15	30
2	0.79	0.01	458.15	30
3	0.78	0.10	478.15	30
4	0.93	0.04	498.15	30
5	0.56	0.36	498.15	20
6	0.69	0.05	498.15	40

Оценка эффективности условий протекания реакции

Данная оценка является важной задачей и представляет значительный интерес при управлении химическими производствами и выборе режимов технологических процессов. Очевидно, что выбор наиболее эффективных условий является задачей принятия решений при нечеткой исходной информации. Так, сложно сформулировать, эффективно ли проводить реакцию с меньшим выходом целевого продукта при меньшей температуре либо с большим выходом продукта при более высокой температуре, затрачивая ресурсы на нагрев. Кроме того, условия протекания имеют различную физическую природу, измеряются в различных единицах, и их сравнение крайне затруднительно. В ряде работ оценивалась эффективность влияния отдельных факторов на конечный результат. В работах [4, 5] оценивалось влияние такого фактора, как температура.

В работах [6, 7] для управления химическими процессами и оценки их эффективности применялся аппарат нечеткой логики.

В данной работе предложен иной подход к оценке эффективности.

Для каждого продукта и каждого условия ХР введем нечеткую меру эффективности – монотонную функцию со значениями из интервала [0, 1]. Над нечеткими мерами можно определить операции сложения и умножения, понимая сложение как взятие максимума из двух мер, а умножение как взятие минимума [7–9]. Сохраняя понимание эффективности условия как нечеткой меры, предложим способ построения общей оценки эффективности ХР на основе частных оценок:

$$\varepsilon_s = F(\varepsilon_{tar}, \ldots, \varepsilon_T, \varepsilon_p), \ \varepsilon_s \in [0, 1]. \quad (3)$$

Будем рассматривать суммарную эффективность ХР как возможность получения бонусов – за получение продукта ХР, за минимизацию затрат для достижения условий протекания реакции.

Оценка эффективности полноты протекания ХР

Важнейшей характеристикой полноты протекания ХР является выход продуктов.

При протекании ХР в зависимости от условий образуется некоторое количество целевого и побочных продуктов, при этом на практике получается значительно меньше вещества, чем это теоретически возможно. Так что, η_k принадлежит интервалу [0, 1], поэтому выход целевого продукта можно использовать в качестве меры эффективности по целевому продукту:

$$\varepsilon_{tar} = \eta_{tar}. \quad (4)$$

На образование побочных продуктов расходуется субстрат, и к тому же возникает необходимость удаления побочного продукта, что снижает эффективность протекания реакции. С учетом сказанного построим функцию ε_{side}, задающую оценку эффективности по побочному продукту:

$$\varepsilon_{side} = 1 - \eta_{side}. \quad (5)$$

Эффективность ε_{tar} и ε_{side} можно интерпретировать как бонусы за получение основного продукта и за минимизацию побочного.

Оценки эффективности условий протекания реакции

Построение оценки эффективности для продуктов (основных и побочных) вполне естественно: чем больше на выходе основного продукта и чем меньше побочного, тем выше должна быть суммарная эффективность ХР.

Рассматривая условия протекания ХР, следует скорее говорить о затратах на поддержание нужных условий: чем выше температура, давление, требуемое для проведения реакции, тем выше затраты и, соответственно, ниже общая эффективность. Чтобы разумным образом задать оценку эффективности того или иного условия, введем понятие мягкого условия [10].

Мягкое значение условия – это такое значение, при котором затраты на выполнение условия минимальны, что означает максимальную эффективность.

Например, если ХР может протекать при нормальной комнатной температуре, то значение комнатной температуры и представляет мягкое условие. Для условия V наряду с параметром V_s, задающим мягкое значение, введем еще два параметра – $V_{\min}$ и $V_{\max}$ – минимально и максимально допустимые значения условия. Для этих значений естественно предположить, что затраты будут максимальными, а эффективность минимальной. Понятно, что выполняется естественное соотношение

$$V_{\min} \le V_s \le V_{\max}. \quad (6)$$

Тем самым сформулированы требования к функции ε. На интервале $[V_{\min}, V_s]$ функция монотонно возрастает от 0 до 1, а на интервале $[V_s, V_{\max}]$ монотонно убывает от 1 до 0.

Простейшим вариантом такой функции является треугольная функция:

$$\varepsilon_P(P) = \begin{cases} 0, \text{ если } P < P_{\min}, \\ (P - P_{\min})/(PS - P_{\min}), \text{ если } P_{\min} \le P < P_S, \\ (P_{\max} - P)/(P_{\max} - P_S), \text{ если } P_S \le P \le P_{\max}, \\ 0, \text{ если } P > P_{\max}. \end{cases} \quad (7)$$

Следует отметить, что оценка эффективности для основного и побочного продуктов – это частный случай треугольной функции. На рисунке 1 представлен график функции для условий $P_{\min} = -2$ атм, $P_{\max} = 10$ атм, $P_s = 1$ атм.

Учитывая специфику условия, мера может быть задана более сложной функцией. Не приводя доводов, учитывающих специфику организации температурного режима, зададим функцию для температуры:

$$\varepsilon_T(T) = \begin{cases} 0, \text{ если } T < T_{\min}, \\ 2(T - T_{\min})^2/(T_S - T_{\min})^2, \\ \quad \text{если } T_{\min} \le T < (T_{\min} + T_S)/2, \\ 1 - 2(T_S - T)^2/(T_S - T_{\min})^2, \\ \quad \text{если } (T_{\min} + T_S)/2 < T \le T_S, \\ 1 - 2(T_S - T)^2/(T_{\max} - T_S)2\ , \\ \quad \text{если } T_S \le T < (T_{\max} + T_S)/2, \\ 2(T_{\max} - T)^2/(T_{\max} - T_S)^2, \\ \quad \text{если } (T_{\max} + T_S)/2 \le T < T_{\max}, \\ 0, \text{ если } T \ge T_{\max}. \end{cases} \quad (8)$$

Несмотря на сложную форму записи (8), функция задает гладкую колоколообразную функцию, подобную гауссиане, для случая, когда мягкие условия симметричны относительно краевых значений. На рисунке 2 показан график такой функции для случая $T_{\min} = 100$ K, $T_{\max} = 500$ K, $T_S = 300$ K.

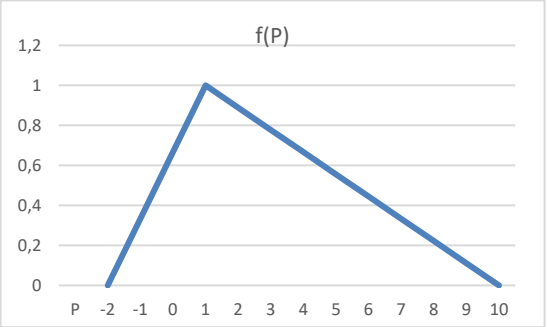

Рис. 1. График функции эффективности для давления (7)

Fig. 1. A graph of the pressure efficiency function (7)

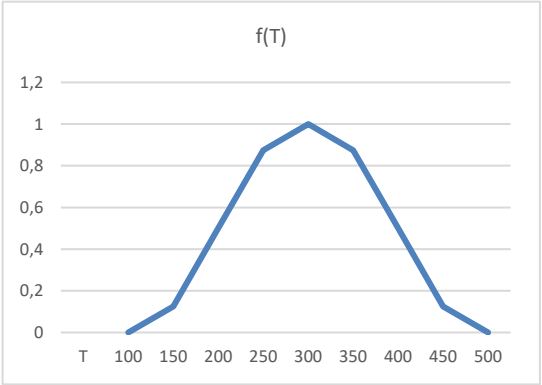

Рис. 2. График функции эффективности для температуры (8)

Fig. 2. A graph of the temperature efficiency function (8)

Построение суммарной оценки эффективности ХР

Учитывая, что в предлагаемом подходе эффективность получения продуктов и условий можно рассматривать как нечеткую меру, суммарную эффективность можно определить как минисвязную функцию:

$$\varepsilon_s^{\min} = \min\left(\varepsilon_{tar}, ..., \varepsilon_T, \varepsilon_P\right). \quad (9)$$

В данном случае такой подход не позволяет учесть вклад каждого фактора, поэтому разумнее суммарную эффективность определить как среднее значение всех факторов:

$$\varepsilon_s^s = \begin{cases} \varepsilon_{tar} + ... + \varepsilon_T + \varepsilon_P, \\ \quad \text{если } \varepsilon_{tar} + ... + \varepsilon_T + \varepsilon_P < 1, \\ 1, \text{ если } \varepsilon_{tar} + ... + \varepsilon_T + \varepsilon_P > 1. \end{cases} \quad (10)$$

В этом случае общая эффективность находится в пределах [0, 1].

Исходя из предложенного подхода интерпретации эффективности как получение бонусов, можно предложить вычислять эффективность как средневзвешенное значение полученных бонусов.

Тогда

$$\overline{\varepsilon}_s = \frac{a_{tar} * \varepsilon_{tar} + a_{side} * \varepsilon_{side} + a_T * \varepsilon_T + A_P * \varepsilon_P}{a_{tar} + a_{side} + a_T + a_P}. \quad (11)$$

Коэффициент a – это число бонусов, назначаемых за единицу эффективности.

Такой подход позволяет ранжировать вклад различных факторов в общую эффективность. Например, можно использовать параметры a_{tar} = 100, а a_{side} = a_T = a_P = 50, существенно увеличив вклад целевого продукта в общую эффективность.

В таблице 2 отражены результаты оценки эффективности для условий из таблицы 1. В первом столбце таблицы задан номер эксперимента. В следующих четырех столбцах представлены данные об эффективности отдельных факторов – выхода целевого и побочного продуктов, температуры и давления. В трех последних – данные о суммарной эффективности эксперимента, рассчитанные соответственно по формулам (9)–(11).

Использование оценки эффективности в соответствии с формулой (10) для большого количества параметров не работает. Оценка (9)

Таблица 2

Оценка эффективности условий проведения реакций

Table 2

Evaluation of the effectiveness of reaction conditions

Эксперимент	ε_{tar}	ε_{side}	ε_T	ε_P	ε_S^{min}	ε_S^s	$\overline{\varepsilon}_s$
1	0.69	0.96	0.18	0.26	0.18	1.00	0.56
2	0.79	0.92	0.08	0.26	0.08	1.00	0.58
3	0.78	0.89	0.02	0.26	0.02	1.00	0.55
4	0.93	0.95	0.00	0.26	0.00	1.00	0.61
5	0.56	0.64	0.00	0.51	0.00	1.00	0.46
6	0.69	0.94	0.00	0.00	0.00	1.00	0.46

с точки зрения информативности уступает оценке по формуле (11). Результат оценки по формуле (11) четко отображает влияние на эффективность выхода целевого и побочного продуктов, но с выбранными параметрами (a_{tar} = 100, a_{side} = a_T = a_P = 50) практически не учитывает влияние давления. Очевидно, подбор параметров решает данную проблему.

Заключение

В статье предложена методика оценки эффективности протекания ХР с учетом ключевых характеристик, по которым можно судить об эффективности: выхода продуктов, температуры, давления. Предложенная методика с назначением бонусов позволяет учитывать вклад характеристик с различным физическим смыслом и различными единицами измерения. Наиболее приемлемой суммарной оценкой является средневзвешенная оценка эффективности отдельных факторов. Проблема весов может быть решена либо на основе экспертных знаний, либо с использованием результатов работы комплекса алгоритмов интеллектуального анализа данных.

Литература

1. Биллиг В.А., Звягинцев Н.В. Алгоритмы Data Mining при поиске эффективных условий проведения химических реакций // Вестн. ТвГУ. Сер.: Прикладная математика. 2021. № 4. С. 29–42. DOI: 10.26456/vtpmk625.
2. Биллиг В.А., Звягинцев Н.В. Комплекс алгоритмов Data Mining в исследовании процесса протекания химических реакций // Математические основы информатики и информационно-коммуникационных систем: Сб. тр. 2021. С. 118–124. DOI: 10.26456/mfcsics-21-19.
3. del Rıo I., Ruiz N., Claver C., van der Veen L.A., van Leeuwen P.W.N.M. Hydroxycarbonylation of styrene with palladium catalysts – the influence of the mono- and bidentate phosphorus ligand. J. of Molecular Catalysis A: Chemical, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 39–48. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00359-9.
4. Смирнова А.И., Дягилева А.Б. Оценка влияния температуры на эффективность очистки сточных вод композиционным коагулянтом-флокулянтом на основе нефелинового сырья // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 2. С. 256–263. DOI: 10.31857/S0044461821020146.
5. Юленец Ю.П., Марков А.В., Краснобородько Д.А. Повышение эффективности реакторов для блочной полимеризации изопрена // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 988–995. DOI: 10.31857/S0044461820070099.
6. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Марков Е.П. Системный анализ процессов химической технологии: метод нечетких множеств. М.: Юрайт, 2018. 360 с.
7. Sarmasti Emami M.R. Fuzzy logic applications in chemical processes. JMCS, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 339–348. DOI: 10.22436/JMCS.001.04.11.
8. Орловский С.А. Проблемы принятия решений при нечеткой исходной информации. М.: Наука, 1981. 208 с.
9. Кофман А. Введение в теорию нечетких множеств; [пер. с франц.]. М.: Радио и связь, 1982. 431 с.
10. Кольцов Н.И., Федотов В.Х. Использование нечеткой логики для построения адекватных кинетических моделей химических реакций // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 9. С. 50–53.

Software & Systems
DOI: 10.15827/0236-235X.138.273-278

Received 13.01.22, Revised 17.03.22
2022, vol. 35, no. 2, pp. 273–278

Evaluation of the effectiveness of chemical reaction conditions

N.V. Zvyagintsev [1], *Postgraduate Student, n.zvyagintsev@gmail.com*
V.A. Billig [1], *Ph.D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher, Professor, Vladimir-Billig@yandex.ru*

[1] *Tver State Technical University, Software Department, Tver, 170026, Russian Federation*

Abstract. The paper considers the problem of evaluating the effectiveness of chemical reaction conditions taking into account such factors as the presence of impurities, the cost of catalysts, and some other factors affecting the cost of a technological process.

In order to evaluate the effectiveness of a chemical reaction, this paper proposes first to independently evaluate the effectiveness of each factor involved in a reaction, and then build a summary estimate that takes into account the effectiveness of each factor.

Since the nature of factors is different, the authors introduce the concept of bonuses awarded to each factor in order to be able to compare the influence of factors. Bonuses are awarded for receiving the main product, as well as for minimizing a by-product.

Using the example of such factors as pressure and temperature that affect the reaction condition, the paper shows the expediency of introducing a concept of "soft condition". A soft condition value is a value at which the costs of its implementation are minimal. Taking into account these assumptions, the evaluation of the effectiveness of each factor is constructed as a fuzzy measure of efficiency – a monotone function with values from the interval [0,1].

One of the approaches for assessing the significance of a particular factor is based on the possibility of using data mining methods. This method assumes the possibility of accumulating a sufficiently representative database.

The total efficiency score is constructed as a weighted sum of the estimates of each factor.

The accuracy of the proposed approach was verified on the real experiment data while recording both factors affecting the course of the chemical reaction and the amount of target and by-product obtained as a result of the reaction.

Keywords: chemical reaction mathematical model, assessment of optimal conditions of chemical reactions, data mining methods, fuzzy logic in chemistry.

References

1. Billig V.A., Zvyagintsev N.V. Data Mining algorithms in search of effective conditions for conducting chemical reactions. *Herald of Tver State University. Ser. Appl. Math*., 2021, no. 4, pp. 29–42. DOI: 10.26456/vtpmk625 (in Russ.).
2. Billig V.A., Zvyagintsev N.V. A set of Data Mining algorithms in the study of the process of chemical reactions. Proc. *Conf. Mathematical Foundations of Computer Science and Information and Communication Systems*, 2021, pp. 118–124. DOI: 10.26456/mfcsics-21-19 (in Russ.).
3. del Rıo I., Ruiz N., Claver C., van der Veen L.A., van Leeuwen P.W.N.M. Hydroxycarbonylation of styrene with palladium catalysts – the influence of the mono- and bidentate phosphorus ligand. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2000, vol. 161, no. 1-2, pp. 39–48. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00359-9.
4. Smirnova A.I., Dyagileva A.B. Evaluation of the effect of temperature on the efficiency of wastewater treatment with a composite coagulant-flocculant based on nepheline raw materials. *Russ. J. of Applied Chemistry*, 2021, vol. 94, no. 2, pp. 252–258. DOI: 10.31857/S0044461821020146 (in Russ.).
5. Yulenets Yu.P., Markov A.V., Krasnoborod'ko D.A. Rising the efficiency of the isoprene bulk polymerization apparatuses. *Russ. J. of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 7, pp. 1027–1033. DOI: 10.31857/S0044461820070099 (in Russ.).
6. Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Markov E.P. *System Analysis of Chemical Technology Processes: The Method of Fuzzy Sets*. Moscow, 2018, 360 p. (in Russ.).
7. Sarmasti Emami M.R. Fuzzy logic applications in chemical processes. *JMCS*, 2010, vol. 1, no. 4, pp. 339–348. DOI: 10.22436/JMCS.001.04.11.
8. Orlovskiy S.A. *Problems of Decision-Making with Fuzzy Initial Information*. Moscow, 1981, 208 p. (in Russ.).
9. Jones A., Kaufmann A., Zimmermann H.-J. *Fuzzy Sets Theory and Applications*. NY, Masson Publ., 1986, 403 p. DOI: 10.1007/978-94-009-4682-8. (French ed.: Paris, 1977, 235 p.).
10. Koltsov N.I., Fedotov V.H. Using fuzzy logic to construct adequate kinetic models of chemical reactions. *Chemistry and Chemical Technology*, 2013, vol. 56, no. 9, pp. 50–53 (in Russ.).

Для цитирования

Звягинцев Н.В., Биллиг В.А. Оценка эффективности условий проведения химических реакций // Программные продукты и системы. 2022. Т. 35. № 2. С. 273–278. DOI: 10.15827/0236-235X.138.273-278.

For citation

Zvyagintsev N.V., Billig V.A. Evaluation of the effectiveness of chemical reaction conditions. *Software & Systems*, 2022, vol. 35, no. 2, pp. 273–278 (in Russ.). DOI: 10.15827/0236-235X.138.273-278.