

## Розділ 7. Математичне моделювання та оптимізація хіміко-технологічних процесів

### 7.1. Факторний аналіз

Комп'ютерні засоби та інформаційні технології дозволили значно підвищити можливості й віддачу такого всеохоплюючого методу пізнання та творення, як моделювання об'єктів, явищ та процесів, як тих, що існують у природі, так і тих, що створюються людиною штучно.

У процесі виробничої та інтелектуальної еволюції людина навчилася моделювати велику кількість об'єктів і явищ. З часом збільшується кількість та відбувається ускладнення об'єктів, які досліджуються; об'єкти ускладнюються, і натурне моделювання стає не вигідним, не економічним. Тому для дослідження об'єктів починають застосовувати математику. Математичні рівняння дають можливість описувати і досліджувати більш складні об'єкти і явища – від найпростіших механізмів до хімічних процесів та логічних міркувань. При цьому все це виконується без побудови макетів, без проведення натурних експериментів, що дорого коштують.

Застосування математичних моделей – рівнянь, нерівностей, формул, за допомогою яких описують об'єкти – і є математичне моделювання. Для реалізації складних математичних моделей недостатньо аналітичного апарату досліджень, а потрібні ефективні чисельні методи. Використання чисельних методів для реалізації математичних моделей на ЕОМ потребує механізму їх перенесення на комп'ютер, тобто потребує такого засобу, за допомогою якого б комп'ютер “зрозумів” як розв'язувати задачі. Реалізувати великий потенціал математичного моделювання неможливо без потужних засобів автоматизації обчислень, якими є сучасні комп'ютери. Так, без комп'ютерів неможливо було б детально промоделювати складні хіміко-технологічні процеси при розробці джерел атомної енергії, розрахувати, розв'язати багато інших хімічних задач.

“Налаштування” комп'ютера користувачем на розв'язання якоїсь задачі дослідження конкретного об'єкта і означає створення комп'ютерної моделі об'єкта. Використання такої моделі для визначення стану, поведінки, параметрів, характеристик хімічного об'єкта дослідження являє собою процес комп'ютерного моделювання.

Комп'ютерне моделювання – це самостійний науковий напрям, що не завжди зводиться до простої автоматизації обчислень, реалізації математичних моделей. Сучасні можливості засобів комп'ютерного моделювання вражаючі, вони допомагають робити нові відкриття у галузі природничих наук, зокрема хімії та хімічної технології, здійснювати моніторинг оточуючого середовища при рішенні екологічних проблем суспільства.

Завдяки появі потужних комп'ютерів і розвитку інформаційних технологій створюються методи та засоби комп'ютерного моделювання, здатні розв'язувати складні та надскладні практичні задачі.

Приставаючи до виконання експерименту в лабораторії, хіміки завжди визначають програму дій, що називається **плануванням дослідів**. Мета любого експерименту полягає в отриманні певного об'єму нової інформації про досліджувану речовину або про певний хіміко-технологічний процес її отримання. У ході виконання дослідів використовується дороге обладнання, реактиви. Для того, щоб експеримент проходив оптимально, необхідно звести до мінімуму всі витрати на його здійснення. Тому, складаючи програму експериментальних досліджень, ми наперед плануємо кількість дослідів та умови їх проведення.

У 1950-х роках на проблеми оптимального планування експерименту звернули увагу математики. Як продукт їх праці з'явилися зручні та економічні плани дослідів для знаходження рівнянь регресії, що описують складні багатофакторні хіміко-технологічні процеси. Поступово розвинулась та сформулась математична теорія планування експерименту.

Необхідно відмітити, що перші спроби використання математичних методів для оптимального планування дослідів були зроблені англійським математиком Р.Фішером на початку 20-х років ХХ ст. Але швидкими темпами теорія планування стала розвиватись після 1951 року в зв'язку з появою робіт Д.Бокса та К.Уілсона. Значний вклад в розвиток методів оптимального планування дослідів внесли роботи вчених В.Налімова, Ю.Адлера та Г.Круга.

Використання комп'ютерів на різних етапах планування дослідів та обробки експериментальних даних дозволяють уникнути стомлюючих розрахунків та виключають можливість виникнення помилок у розрахунках. Рівняння регресії, що одержується на основі планування дослідів, використовується в подальшому для оптимізації технологічних процесів та властивостей матеріалів.

Незалежні змінні величини, що впливають на перебіг хіміко-технологічного процесу називають **впливаючими факторами**. Так, впливаючими факторами можуть бути **температура, тиск, склад вихідної реакційної суміші** і т.д. Дані величини при плануванні експерименту позначають малими літерами  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Фактори, які характеризуються певними цифровими значеннями (температура, тиск, концентрація), називаються **кількісними**. Фактори, які не характеризуються цифровими значеннями (наявність або відсутність каталізатору), називаються **якісними**.

Перебіг хіміко-технологічного процесу кількісно характеризується однією або декількома величинами (наприклад продуктивністю обладнання, собівартістю продукції і т.д.), що в теорії планування експерименту називають **функціями відгуку** та позначають малими літерами  $y_1, y_2, \dots, y_n$ . Функції відгуку залежать від впливаючих факторів.

Геометричний образ, що відповідає функції відгуку, називають **поверхнею відгуку** (рис.7.1.1), а координатний простір, по осях якого відкладені впливаючі фактори – **факторним простором**.

Для зручності поверхня відгуку може бути зображена на площині в координатах  $x_1$  та  $x_2$  лініями, що відповідають постійним значенням функції

відгуку. Це робиться аналогічно до зображення рельєфу на географічних картах.

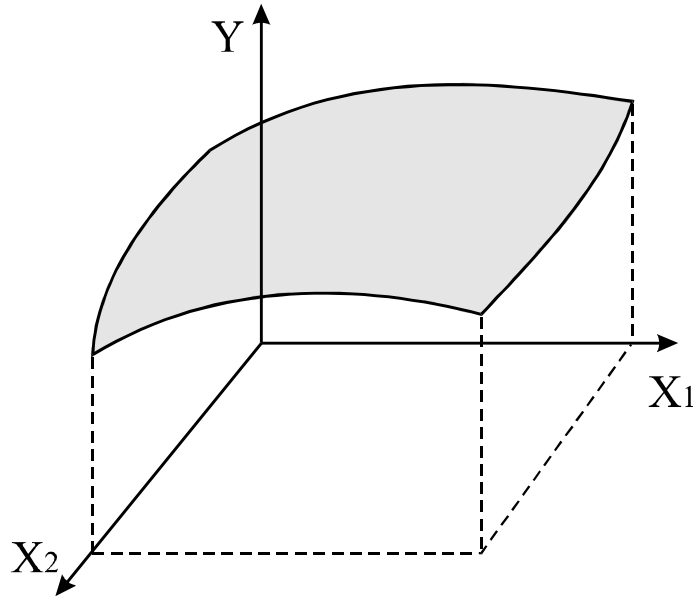


Рис.7.1.1.Поверхня відгуку та її проекція на факторний простір

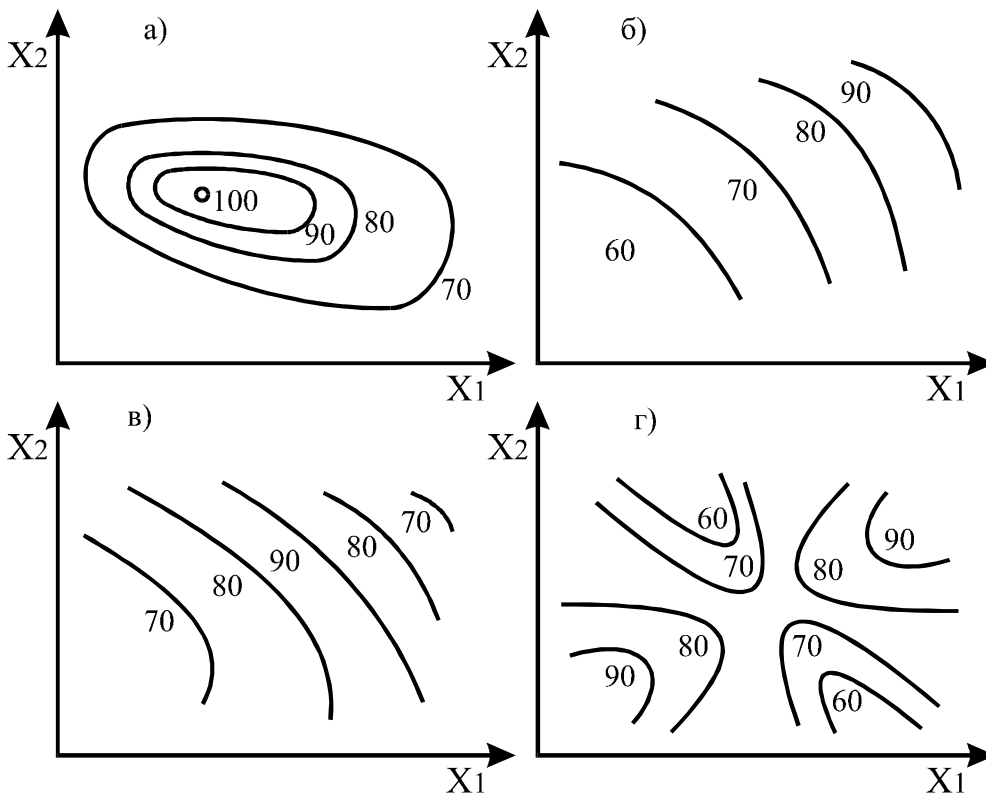


Рис.7.1.2.Типи поверхонь відгуку

На рис.7.1.2 зображені деякі типи поверхонь відгуку. В якості прикладу функції відгуку беремо ступінь чистоти продукту хімічної реакції  $A \rightarrow B$ , що надано у відсотках. На рис.7.1.2.а. поверхня відгуку має вигляд “**вершини**” та відповідає області значень факторів, де знаходиться максимум величини  $y$ .

Аналогічний вигляд мають лінії постійного рівня у випадку мінімуму функції  $y$  (тип “западина”).

Поверхня, що зображена на рис.7.1.2.б, характеризує повільне зростання функції відгуку зі збільшення значень факторів  $x_1$  та  $x_2$ . Такий тип поверхонь називають “стаціонарним зростанням” (протилежний випадок – “стаціонарне зменшення”).

Поверхня, що наведена на рис.7.1.2.в називається “хребтом”. Її вершина відповідає найбільшим значенням функції відгуку. Аналогічно розташована лінія постійних значень функції відгуку у випадку типу поверхні “яр”, що відповідає мінімальним значенням функції відгуку.

На рис.7.1.2.г зображено поверхню, що називається “сідлом”. На двох ділянках даної поверхні ми спостерігаємо зростання функції відгуку, а на двох інших - її зменшення.

Слід зауважити, що на практиці зустрічаються поверхні відгуку більш складної форми, які являють собою комбінацію наведених типів поверхонь.

## 7.2.Метод контурно-графічного аналізу

При вивченні поверхні відгуку у ряді випадків можна обійтися без складання математичного опису функції відгуку, використавши можливості методу контурно-графічного аналізу. Його суть полягає у певному розташуванні дослідів у факторному просторі та одержанні додаткової інформації шляхом лінійної інтерполяції експериментальних даних, побудові на факторній площині (або в двовимірному просторі) ліній постійного рівня функції відгуку.

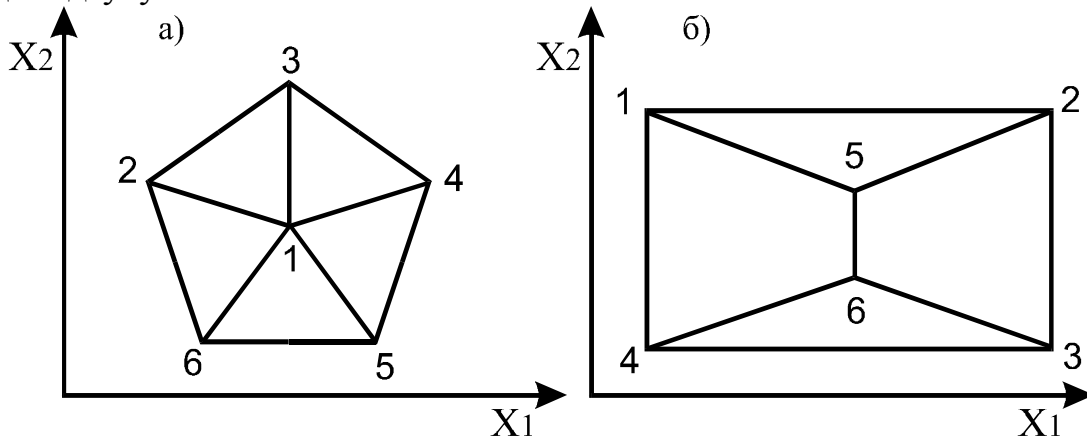


Рис.7.2.1.Схеми дослідів для контурно-графічного аналізу, що запропоновані П.Берчем (а) та В.Клейманом (б)

Експериментальні точки розташовують таким чином, щоб вони охопили всю область факторного простору, що представляє певний інтерес для дослідника. Схема, що була запропонована П.Берчем, припускає постановку шести дослідів (рис.7.2.1.а). Один з них проводиться в центрі досліджуваної області, а другі – у вершинах п'ятикутника. Схема В.Клеймана (рис.7.2.1.б)

потребує постановки чотирьох дослідів у вершинах прямокутника та двох дослідів на його осі симетрії.

В дійсності, схеми Берча та Клеймана не вичерпують усіх можливих варіантів розташування експериментальних точок у факторному просторі. Слід також звернути увагу на те, що відстань між двома експериментальними точками не повинна бути великою, щоб у випадках великої кривизни та складної форми поверхні відгуку лінійна інтерполяція не накладала значні похибки на результат дослідження.

На рис.7.2.2 показано, як здійснюється контурно-графічний аналіз із використанням схеми Клеймана. В якості об'єкту дослідження вибрано хіміко-технологічний процес  $A + B \rightarrow C$ , де концентрації компонентів  $A$  та  $B$  – постійні величини,  $x_1$  та  $x_2$  – впливаючі фактори температури та тиску відповідно; функція відгуку  $y$  – вихід продукту  $C$  (у %).

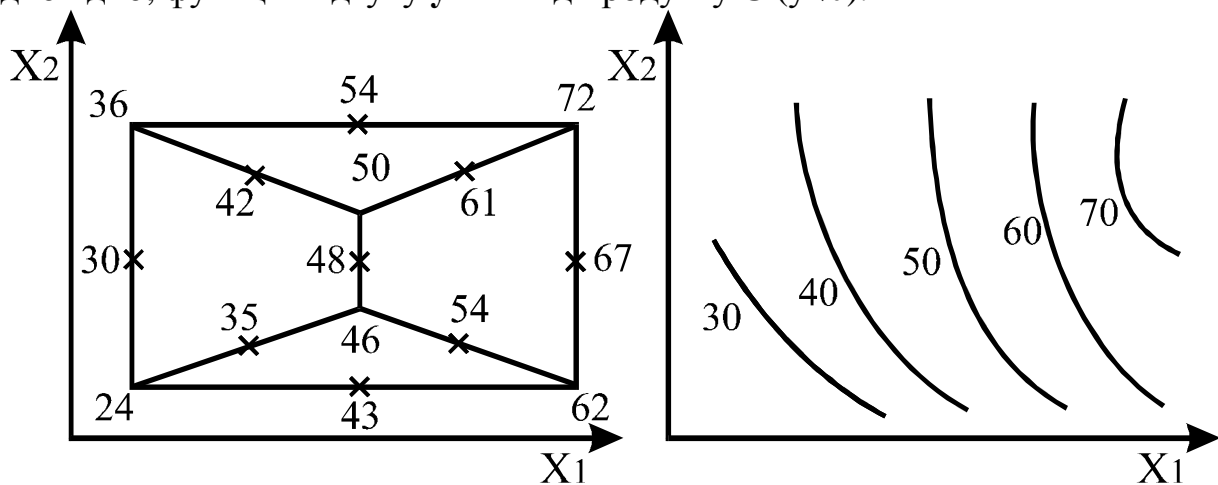


Рис.7.2.2.Здійснення контурно-графічного аналізу за схемою Клеймана

Спочатку проводимо вихідну серію дослідів. Потім з'єднуємо лінійними відрізками точки та за допомогою лінійної інтерполяції знаходимо значення функції відгуку в середині відрізків. Далі проводимо лінії через точки з однаковими значеннями функції відгуку.

Контурно-графічний аналіз за схемою Берча здійснюють аналогічно. Можливий варіант перекриття факторного простору декількома прямокутниками (поглиблення експерименту).

Розглянуті методи можна використовувати при побудові двовимірних розрізів поверхонь відгуку. Для цього вибирають два фактори, а значення всіх інших факторів підтримують постійними при проведенні дослідів.

### 7.3.Перевірка відтворюваності дослідів

Перед тим, як приступити до планування експерименту, необхідно впевнитися у відтворюваності дослідів (результати дослідів, які проводяться в однакових умовах повинні мати близькі значення). Для цього проводять декілька серій паралельних дослідів. Умови реалізації дослідів кожної серії – однакові, а різних серій – відрізняються один від одного. Всі дослідів проводять

у тій області зміни впливаючих факторів, які розглядаються. Число дослідів для всіх паралельних серій повинна бути однаковою (табл.7.3.1).

Таблиця 7.3.1. Експеримент для перевірки відтворюваності дослідів

Номер серії	Результати паралельних дослідів	Середнє значення	Оцінка дисперсії
1	$Y_{11} Y_{12} \dots Y_{1k}$	$Y^*_1$	$S_1^2$
2	$Y_{21} Y_{22} \dots Y_{2k}$	$Y^*_2$	$S_2^2$
3	$Y_{31} Y_{32} \dots Y_{3k}$	$Y^*_3$	$S_3^2$
...	....	....	....
j	$Y_{j1} Y_{j2} \dots Y_{jk}$	$Y^*_j$	$S_j^2$
...	....	....	....
N	$Y_{N1} Y_{N2} \dots Y_{Nk}$	$Y^*_N$	$S_N^2$

Для кожної серії паралельних дослідів розраховують середнє арифметичне значення функції відгуку  $Y^*_j$ :

$$Y^*_j = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k Y_{ji} \quad (7.3.1)$$

де  $j$  – номер серії,  $k$  – число паралельних дослідів, проведених при однакових умовах.

Потім розраховують для кожної серії паралельних дослідів величину, яку називають оцінкою дисперсії відтворюваності  $S_j^2$ :

$$S_j^2 = \frac{1}{k-1} \sum (Y_{ji} - Y^*_j)^2 \quad (7.3.2)$$

Серед усіх оцінок дисперсії знаходять найбільшу ( $\max S_j^2$ ). Знаходимо відношення найбільшої з оцінок дисперсії до суми оцінок дисперсії:

$$G_p = \frac{\max S_j^2}{\sum_{j=1}^n S_j^2} \quad (7.3.3)$$

Величина  $G_p$  називається розрахунковим значенням *критерію Кохрена*. Досліди вважаються відтворюваними, якщо виконується вимога:  $G_p < G$  (де  $G$  – граничне значення критерію Кохрена, який вибирається з відповідних таблиць). Для знаходження  $G$  необхідно знати число  $N$  оцінок дисперсій та число ступенів вільності  $f$  (де  $f = k-1$ ).

При великих значеннях оцінок дисперсії намагаються досягти відтворюваності шляхом виявлення та усунення джерел нестабільності досліду, а також шляхом використання більш точних приладів для вимірювання.

У випадках, коли забезпечити відтворюваність дослідів неможливо, математичні методи планування не використовуються.

### 7.4. Повний факторний експеримент

Під математичним описом хіміко-технологічного процесу слід розуміти систему рівнянь, яка пов'язує функцію відгуку з впливаючими факторами. У найпростішому випадку це може бути одне рівняння. Даний математичний опис називають **математичною моделлю** хіміко-технологічного процесу.

За допомогою математичних методів моделювання досліду можливо одержати математичну модель хіміко-технологічного процесу навіть при відсутності інформації про механізм його перебігу.

Переваги метода повного факторного експерименту:

- дає якісну і кількісну інформацію про вплив кожного з факторів на перебіг технологічного процесу;
- дозволяє розрахувати значення функції відгуку при заданому режимі проведення технологічного процесу;
- математичне рівняння використовують для подальшої оптимізації технологічного процесу.

Як недолік методу слід зауважити на неможливість використання якісних впливаючих факторів.

Математичні моделі хіміко-технологічних процесів, які одержують за допомогою повного факторного експерименту називають **математично-статичними**.

Метод повного факторного експерименту дає можливість здійснити математичний опис хіміко-технологічного процесу в області факторного простору навколо обраного центру плану (точка з координатами  $x_{01}, x_{02}, \dots, x_{0n}$ , де  $n$  – число впливаючих факторів  $i=1, n$ ). Для цього початок координат факторного простору переносять в дану точку та вводять нові змінні величини:

$$X_i = \frac{x_i - x_{0i}}{\Delta x_i} \quad (7.4.1)$$

де  $\Delta x_i$  – обраний масштаб по відповідній осі;  $x_{0i}$  – координата центру плану;  $x_i$  – значення  $i$ -фактору.

Величини  $X_i$  не мають розмірності і називаються **кодованими змінними**.

Загальне число дослідів  $N$ , необхідних для проведення факторного експерименту визначається за формулою:

$$N=2^n \quad (7.4.2)$$

де  $n$  – число впливаючих факторів.

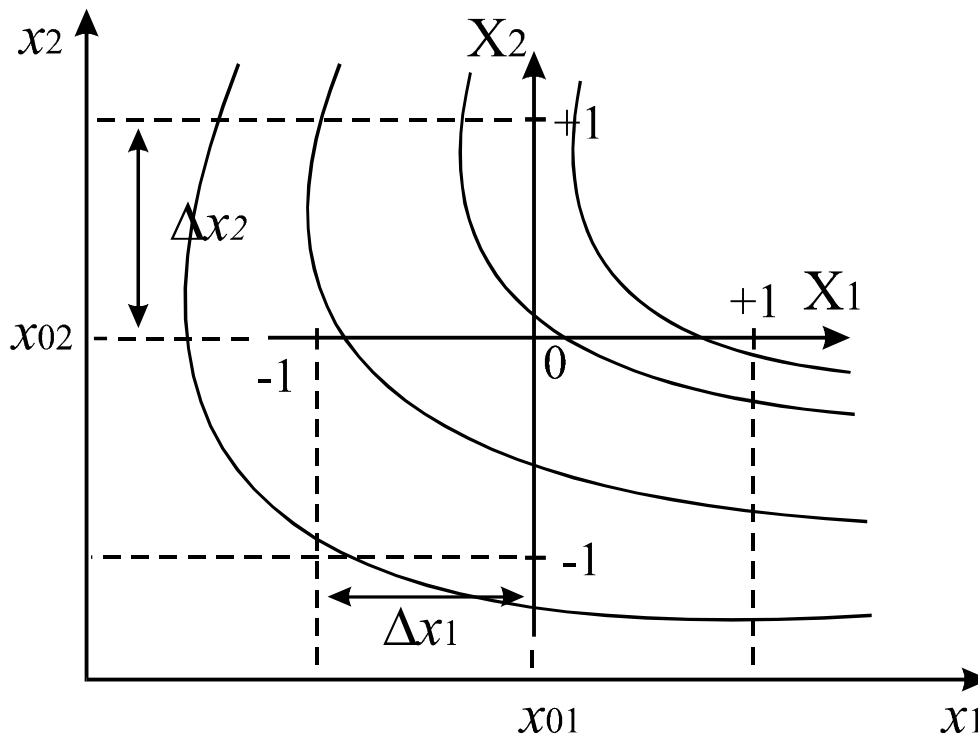


Рис.7.4.1.Вибір кодovаних змінних

Усі фактори під час експерименту комбiнуються на двох рівнях:  $-1$  та  $+1$ . Перед виконанням дослідів складають матрицю планування, яка містить повний набір можливих комбiнацій рівнів варіювання факторів (тому метод має назву – повний факторний експеримент). Наприклад, для проведення повного двофакторного досліді необхідно і достатньо виконати чотири досліді (таблиця 7.4.1).

Таблиця 7.4.1.Повний факторний дослід.

номер досліді	фактори		функція відгуку
	$X_1$	$X_2$	
1	$-1$	$-1$	$Y_1$
2	$+1$	$-1$	$Y_2$
3	$-1$	$+1$	$Y_3$
4	$+1$	$+1$	$Y_4$

Основні принципи побудови матриці планування:

1. рівні варіювання першого фактору послідовно змінюються від досліді до досліді;
2. частота зміни рівнів варіювання кожного наступного фактору вдвоє менша за попереднього.

За допомогою повного факторного досліді шукають математичний опис хіміко-технологічного процесу у вигляді рівняння регресії:

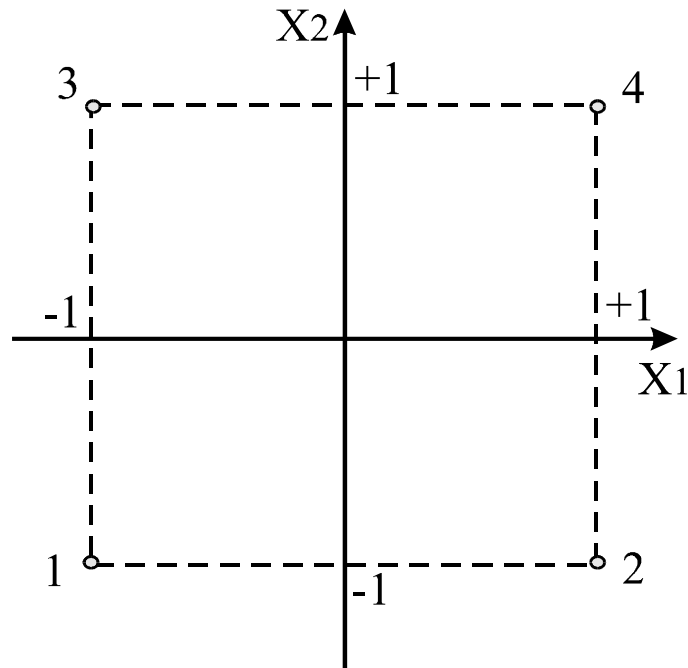


Рис.7.4.2. Досліди повного двофакторного експерименту

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_n X_n + b_{12} X_1 X_2 + \dots + b_{(n-1)n} X_{n-1} X_n \quad (7.4.3)$$

До його складу входять вільний член  $b_0$ , члени у вигляді добутків коефіцієнтів регресії  $b_i$  на  $X_i$  та члени, які містять парні добутки кодованих змінних. Таким чином ми одержуємо неповне квадратичне рівняння.

На основі результатів повного факторного експерименту розраховують коефіцієнти регресії за формулами:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j \quad b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{ji} y_j \quad b_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N X_{jl} X_{jm} y_j \quad (l \neq m) \quad (7.4.4)$$

де  $i$  – номер фактору;  $j$  – номер дослідів.

Деякі з коефіцієнтів регресії можуть бути **незначимими**. Для того, щоб визначити значимість коефіцієнтів, необхідно попередньо розрахувати оцінку дисперсії, з якою вони визначаються:

$$S_b^2 = \frac{S_y^2}{N} \quad (7.4.5)$$

де  $S_b^2$  – оцінка дисперсії визначення коефіцієнтів регресії;  $S_y^2$  – середня оцінка дисперсії відтворюваності дослідів;  $N$  – число дослідів повного факторного експерименту.

Вважається, що коефіцієнт є **значимим**, якщо виконується вимога:

$$|b_i| \geq S_b \times t \quad (7.4.6)$$

де  $t$  – значення критерію Стюдента (табличне значення).

Слід зауважити, що за результатами повного факторного дослідів всі коефіцієнти визначаються з однаковою похибкою. Якщо перевірка показала, що коефіцієнт регресії незначимий, то відповідний член виключають з рівняння регресії.

Одержане рівняння регресії необхідно перевірити на адекватність – здатність добре описувати досліджувану поверхню відгуку та прогнозувати результати дослідів. Для перевірки адекватності рівняння регресії розраховують значення **оцінки дисперсії адекватності** за формулою:

$$S_{ад}^2 = \frac{1}{N - B} \sum (y_{ej} - y_{pj})^2 \quad (7.4.7)$$

де **B** – число значимих коефіцієнтів регресії;  $Y_{ej}$ ,  $Y_{pj}$  – експериментальні та розрахункові значення функції відгуку в **j**-ому досліді; **N** – загальна кількість дослідів.

Знаходимо розрахункове значення критерію Фішера:

$$F_p = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2} \quad (7.4.8)$$

Рівняння вважається адекватним, якщо виконується вимога:  $F_p \leq F$  (де **F** – критичне значення критерію Фішера). Критичне значення критерію Фішера залежить від числа ступенів вільності системи, яке розраховується як **N – B**.

**Задача.** Дати математичний опис хіміко-технологічного процесу **A → B**. Вихід кінцевого продукту **B** (%) позначимо як **Y** (функція відгуку). На перебіг процесу впливають фактори: температура реакційної суміші в апараті -  $X_1$  (°C), тиск -  $X_2$  (атм). Базисні рівні впливаючих факторів:  $x_{01}=500$ ,  $x_{02}=300$ . Інтервали варіювання на відповідних рівнях:  $\Delta x_1=20^\circ\text{C}$ ,  $\Delta x_2=10$  атм.

Переходимо до кодованих змінних:

$$X_1 = (x_1 - 500)/20, \quad X_2 = (x_2 - 300)/10.$$

Вимоги проведення дослідів, матриця планування, результати серій паралельних дослідів наведені в таблиці 7.4.2.

Таблиця 7.4.2. Матриця планування та результати повного факторного дослідів

паралельні дослідів							
N	$X_1$	$X_2$	паралельні дослідів			$Y^*_j$	$S_j^2$
			$Y_{j1}$	$Y_{j2}$	$Y_{j3}$		
1	-1	-1	27,6	28,2	27,5	27,77	0,143
2	+1	-1	52,7	53,2	52,6	52,7	0,210
3	-1	+1	17,3	17,6	17,4	17,43	0,023
4	+1	+1	64,2	63,9	63,9	64,0	0,030

1) Розраховуємо середні значення функції відгуку серій паралельних дослідів

$$Y^*_{1} = (27,6 + 28,2 + 27,5)/3 = 27,77$$

Аналогічно розраховуємо  $Y^*_{2}$ ,  $Y^*_{3}$ ,  $Y^*_{4}$ .

2) Визначаємо оцінку дисперсії відтворюваності серій паралельних дослідів:

$$S_1^2 = (0,17^2 + 0,43^2 + 0,27^2)/2 = 0,143$$

Аналогічно розраховуємо  $S_2^2$ ,  $S_3^2$ ,  $S_4^2$ .

3) Знаходимо критерій Кохрена:

$$G_p = 0,21/0,406 = 0,5172$$

Граничне значення критерію Кохрена ( $G$ ) для  $f=2$  та  $N=4$  складає  $G=0,768$ .

Досліди відтворювані, так як виконується вимога  $G_p \leq G$

4) Розраховуємо коефіцієнти регресії:

$$b_0 = (27,77+52,7+17,43+64,0)/4 = 40,475$$

$$b_1 = (-27,77+52,7-17,43+64,0)/4 = 17,875$$

$$b_2 = (-27,77-52,7+17,43+64,0)/4 = 0,2417$$

$$b_{12} = (27,77-52,7-17,43+64,0)/4 = 5,41$$

5) Перевіряємо значимість коефіцієнтів:

$$S_y^2 = \sum S_j^2/N = 0,1015 \quad S_b^2 = S_y^2/N = 0,0254$$

Критерій Стюдента дорівнює:  $t=4,3$  (для  $f=2$ ).  $S_b * t = 0,685$

Коефіцієнти вважаються значимими, якщо виконується вимога  $|b| > 0,685$ . Як бачимо коефіцієнт є незначимим (фактор, при якому він стоїть не впливає на перебіг процесу) і його виключаємо із рівняння регресії

6) Запишемо рівняння регресії, що описує хіміко-технологічний процес:

$$Y = 40,475 + 17,875X_1 + 5,41X_1X_2$$

7) Знаходимо за допомогою одержаного рівняння розрахункові значення функції відгуку:

$$Y_{p1} = 40,475 + 17,875*(-1) + 5,41*(-1)*(-1) = 28,01$$

$$Y_{p2} = 40,475 + 17,875*(+1) + 5,41*(+1)*(-1) = 52,94$$

$$Y_{p3} = 40,475 + 17,875*(-1) + 5,41*(-1)*(+1) = 17,19$$

$$Y_{p4} = 40,475 + 17,875*(+1) + 5,41*(+1)*(+1) = 63,76$$

8) Підставляючи необхідні значення впливаючих факторів (температури та тиску) в рівняння регресії можливо розрахувати необхідні значення функції відгуку (концентрації кінцевого продукту **B**) влюбій точці факторного простору.

### **7.5.Метод крутого сходження**

Одержане за допомогою повного факторного експерименту рівняння регресії використовують не тільки для побудови математичної моделі хіміко-технологічного процесу, але і для його оптимізації. **Оптимізацією** процесу називають цілеспрямований пошук найкращих, у певному розумінні, умов його проведення.

Величина, що характеризує рівень оптимізації, називається **критерієм оптимальності** або **цільовою функцією**. Якість хіміко-технологічного

процесу, як правило, виражається не однією, а декількома величинами – **показниками**. Бажано, щоб усі показники одночасно досягали своїх найкращих значень, але як правило, це неможливо.

Для здійснення оптимізації, необхідно володіти певними **ресурсами**. Наприклад, для збільшення виходу цільового продукту хімічної реакції ми повинні мати можливість варіювати в певних межах значеннями таких величин, як температура реакційної суміші, початкова концентрація реагентів та інші. Оптимізація здійснюється в умовах обмежень на ресурси оптимізації, деякі початкові та кінцеві параметри процесу.

Задача оптимізації формулюється у вигляді: Задано критерій оптимальності...

$$Y_1 = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

та обмеження на інші кінцеві параметри ...

$$m_2 \leq Y_2 \leq M_2$$

$$m_3 \leq Y_3 \leq M_3$$

$$\dots\dots\dots$$

$$m_k \leq Y_k \leq M_k$$

m – нижня границя

M – верхня границя

Задано обмеження на ресурси оптимізації:

$$x_{1min} \leq x_1 \leq x_{1max}$$

$$x_{2min} \leq x_2 \leq x_{2max}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$x_{nmin} \leq x_n \leq x_{nmax}$$

Необхідно знайти такі значення ресурсів оптимізації ( $x_1^*$ ,  $x_2^*$ , ...,  $x_n^*$ ), при яких критерій оптимальності досягає свого екстремального значення.

Д.Бокс та К.Уілсон запропонували використовувати для оптимізації результати повного факторного експерименту.

Серед усіх функцій відгуку, що описують об'єкт оптимізації, вибирається одна з найбільш вагомих та приймають її в якості критерію оптимальності  $Y_1$ . Після цього накладаються обмеження на інші функції відгуку та фактори. Один з найбільш впливаючих факторів приймається за базовий і розраховують для нього добуток відповідного коефіцієнта регресії (метод повного факторного експерименту) на крок варіювання. Наприклад, для першого фактору цей добуток має вигляд  $b_1 \times \Delta x_1$ . Після цього для базового фактору обирається крок (інтервал) варіювання  $\Delta x_1^*$ , з яким буде здійснюватись оптимізація. З метою більш точного знаходження координат оптимізації, приймають, що  $\Delta x_1^* \leq \Delta x_1$ . Тоді розраховується відношення:

$$g = \frac{\Delta x_1^*}{b_1 \times \Delta x_1} \quad (7.5.1)$$

Для всіх інших факторів крок варіювання при оптимізації розраховується за формулою:

$$\Delta x_i^* = g \times b_i \times \Delta x_i \quad (7.5.2)$$

Рух до оптимуму починають з центру плану, що був використаний для одержання рівняння регресії. Значення факторів  $x_1, x_2, \dots, x_n$  на кожному етапі оптимізації знаходять шляхом додавання  $\Delta x_i^*$  до відповідних попередніх значень. Тому оптимізацію за методом Бокса та Уілсона називають методом крутого сходження.

Особливості даного методу:

- 1) Рух з центру плану починається у бік найбільш швидко зростаючого критерію оптимальності. Це відбувається завдяки тому, що інтервали оптимізації  $\Delta x_i^*$  пропорційні коефіцієнтам регресії  $b_i$ .
- 2) Якщо здійснюється пошук мінімуму критерію оптимальності, то нові значення факторів  $x_1, x_2, \dots, x_n$  розраховуються шляхом віднімання  $\Delta x_i^*$ .
- 3) Рух до екстремуму закінчується при виконанні наступних вимог:
  - а) значення факторів або функцій відгуку вийшли за межі накладених обмежень;
  - б) досягнуто критерій оптимальності.
- 4) Під час крутого сходження на поверхні відгуку спочатку знаходять локальний екстремум  $Y_1$  у напрямку руху (рис.7.5.1). Якщо існує декілька екстремумів функцій відгуку необхідно навколо даного екстремуму здійснити новий факторний експеримент та реалізувати пошук нового оптимуму методом крутого сходження.

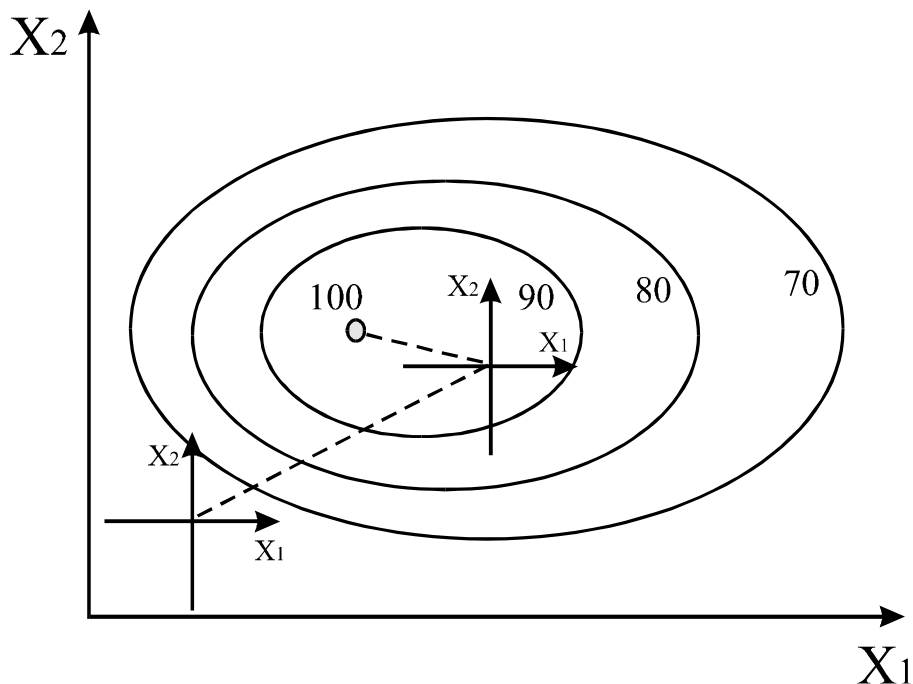


Рис.7.5.1. Оптимізація методом крутого сходження

## 7.6. Симплексні методи в хімії

Для оптимізації хіміко-технологічних процесів широко використовується симплексний метод. Симплексом називають правильний багатогранник з  $n+1$  вершинами, де  $n$  - число впливаючих факторів. При кількості факторів, що дорівнює двом, симплекс являє собою правильний трикутник (рис.7.6.1).

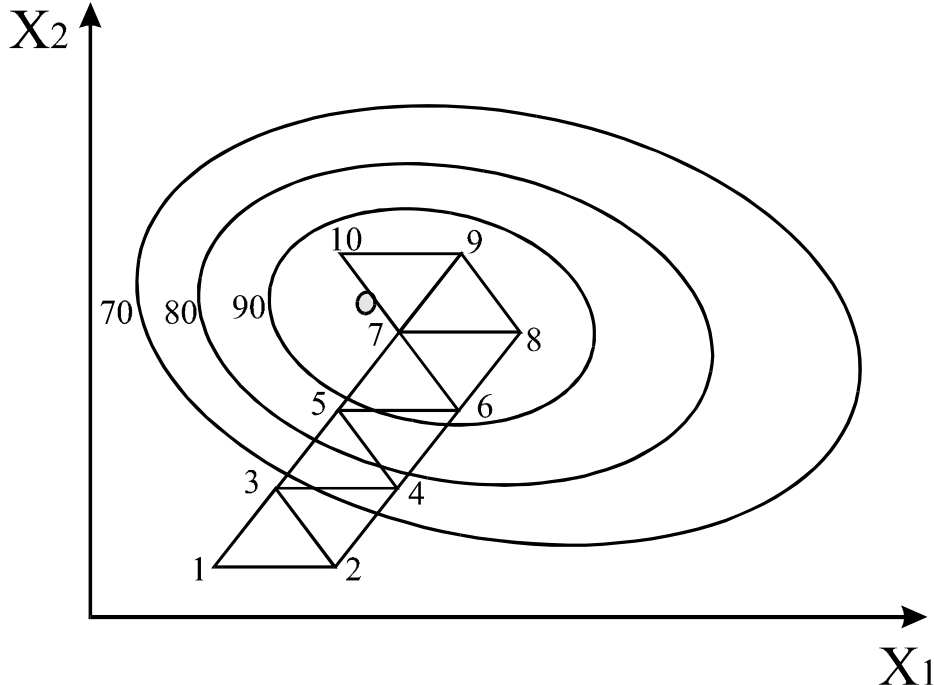


Рис.7.6.1. Оптимізація симплексним методом

Початкова серія дослідів відповідає вершинам вихідного симплексу (т.1,2,3). Порівнюючи між собою результати дослідів в даних точках, знаходимо серед них “найгірший” з точки зору обраного критерію оптимальності. Нехай, самим “невдалим” є дослід в т.1. Даний дослід ми вилучаємо з симплексу, замість нього вводимо дослід в т.4, що розташований симетрично до т.1 відносно протилежної сторони трикутника. Далі процедуру порівняння нового симплексу проводимо знову, вилучаючи “невдалий” дослід і замінюючи його новими. Так ми одержуємо нові симплекси, що описують залежність між впливаючими факторами та функціями відгуку. Якщо досягнуто екстремум критерію оптимальності, подальше проходження симплексу закінчується. Це визначає, що новий крок повертає дослідника в попередню точку факторного простору (т.8 і т.10).

Необхідно відмітити, що симплексний метод є локальним методом пошуку екстремуму. Це означає, що в разі існування в факторному просторі, що розглядається, декількох екстремумів критерію оптимальності, даний метод дозволяє знайти той з них, що розташований ближче до точки вихідного симплексу. Тому, якщо існує декілька екстремумів, оптимізацію необхідно здійснювати з нової точки факторного простору з наступним порівнянням знайдених критеріїв оптимальності до вимог проведення хіміко-технологічного процесу.

У процесі оптимізації необхідно враховувати ті обмеження, що накладаються на впливаючі фактори та функції відгуку. При використанні симплексного методу дублювання дослідів є необов'язковим. Похибка в окремому досліді може тільки уповільнити процес оптимізації.

Симплексний метод широко використовується при вивченні властивостей сумішей, що залежать від концентрації компонентів суміші. В даному випадку факторний простір являє собою правильний симплекс.

$$\sum_{i=1}^q X_i = 1 \quad (7.6.1)$$

з  $q$  – вершинами в  $(q-1)$ -вимірному просторі (де  $X_i$  - відносний вміст  $i$ -го компоненту суміші). Прикладом такої задачі є визначення залежності температур кристалізації сплавів трикомпонентних систем від складу. При цьому припускається, що досліджувана властивість (Тпл.) є неперервною функцією аргументу та може бути з певною точністю задана поліномом ступеня від  $q$  – змінних.

Поліном ступеня  $n$  від  $q$  змінних в загальному випадку має  $C_{q+n}^n$  коефіцієнтів, але в нашій задачі змінні  $X_i$  пов'язані між собою співвідношенням  $\sum X_i = 1$ , тому ми одержуємо поліном ступеня  $n$  від  $q-1$  змінних, що відповідає кількості коефіцієнтів  $C_{q+n-1}^n$ . Коефіцієнти поліному являють собою лінійну комбінацію значень, що спостерігаються у вузлах симплексної ґратки, та розраховуються за результатами дослідів. Кількість коефіцієнтів поліному відповідає кількості точок симплексної ґратки. Деякі  $\{q,n\}$ – ґратки наведені на рис.7.6.2.

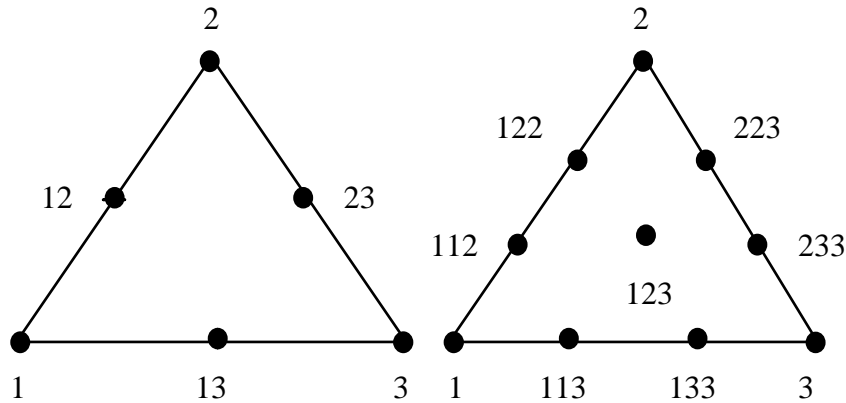


Рис.7.6.2.Симплексні ґратки:

а)  $\{3,2\}$ – квадратична ґратка, б)  $\{3,3\}$ – кубічна ґратка

Розглянемо більш детально метод математичного планування на симплексі з використанням  $\{3,3\}$ –ґратки. В даному випадку, крім експериментальних значень температур топлення чистих компонентів та двох сплавів в кожній бінарній системі, ми повинні мати значення температури топлення потрійного сплаву, що розташований в центрі симплексного трикутника (рис.7.6.2.б.).

Матриця планування для {3,3}-кубічної ґратки наведена в таблиці, де “відгук” - значення температур топлення відповідних сплавів.

Поліном, що описує кубічну ґратку має вигляд:

$$Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{23} X_2 X_3 + b_{13} X_1 X_3 + q_{12} X_1 X_2 (X_1 - X_2) + q_{23} X_2 X_3 (X_2 - X_3) + q_{13} X_1 X_3 (X_1 - X_3) + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (7.6.2)$$

Таблиця 7.6.1. Матриця планування.

№	план			відгук	№	план			відгук
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>			x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	
1	1	0	0	y <sub>1</sub>	6	0	1/3	2/3	y <sub>233</sub>
2	0	1	0	y <sub>2</sub>	7	2/3	1/3	0	y <sub>112</sub>
3	0	0	1	y <sub>3</sub>	8	2/3	0	1/3	y <sub>113</sub>
4	1/3	2/3	0	y <sub>122</sub>	9	0	2/3	1/3	y <sub>223</sub>
5	1/3	0	2/3	y <sub>133</sub>	10	1/3	1/3	1/3	y <sub>123</sub>

Коефіцієнти поліному розраховуються за формулами:

$$b_1 = Y_1, \quad b_2 = Y_2, \quad b_3 = Y_3,$$

$$b_{12} = 9/4 * (Y_{112} + Y_{122} - Y_1 - Y_2) \text{ аналогічно розраховують } b_{13} \text{ та } b_{23},$$

$$q_{12} = 9/4 * (3 * Y_{112} - 3 * Y_{122} - Y_1 + Y_2), \text{ аналогічно розраховують } q_{13} \text{ та } q_{23},$$

$$b_{123} = 27 * Y_{123} - 27/4 * (Y_{112} + Y_{122} + Y_{223} + Y_{233} + Y_{113} + Y_{133}) + 9/2 * (Y_1 + Y_2 + Y_3)$$

Поліном із розрахованими коефіцієнтами використовується для визначення залежності:  $Y = f(X)$ . Для цього необхідно підставити значення впливаючих факторів  $X_1, X_2, X_3$  до рівняння регресії.

Шляхом нанесення відповідних значень функції відгуку на факторний простір та з'єднання між собою точок з однаковими значеннями функції відгуку, будується проекція поверхні відгуку на факторній площині за допомогою ліній постійного рівня.

### 7.7. Метод латинських квадратів та прямокутників

В хіміко-технологічних дослідженнях знайшов використання метод латинських квадратів та прямокутників (ОЛКП). Його математична основа базується на схемі ортогональних латинських квадратів, що була запропонована Р.Фішером. При такому плануванні кількість впливаючих факторів, що вивчаються дорівнює кількості рівнів варіювання кожного з факторів або менше за неї. Для випадку, коли число факторів більше за число

## Розділ 7. Математичне моделювання та оптимізація хіміко-технологічних процесів

рівнів кожного з факторів, розроблені схеми ортогональних латинських прямокутників.

Перевагами даного методу є:

1. використання якісних та кількісних впливаючих факторів;
2. інтервали варіювання впливаючих факторів довільні;
3. можливість вивчення впливу кожного окремого фактору на кінцеві параметри
4. вивчення впливу факторів на декілька кінцевих параметрів.

Як недолік методи ОЛКП слід відмітити неможливість прогнозу значень функції відгуку від факторів системи.

Основною ознакою ортогональних планів є сполучення кожного рівня будь-якого з факторів однаково кількість разів з усіма рівнями інших факторів. Схему ортогонального плану умовно позначають:  $n \times m$ , де  $n$  – число факторів,  $m$  – число рівнів варіювання.

Найбільш зручні для використання схеми планування:  $3 \times 3$ ,  $4 \times 4$ ,  $4 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $8 \times 4$ ,  $9 \times 3$ .

Число дослідів для реалізації плану ортогональних квадратів та прямокутників дорівнює добутку числа факторів на число рівнів варіювання, за винятком плану  $4 \times 3$ , де число дослідів 18, а не 12.

Таблиця 7.7.1.Схема планування для трьох факторів (А, В, С) на трьох рівнях.

№	А	В	С	№	А	В	С
1	1	1	1	6	2	1	3
2	1	2	3	7	3	3	3
3	1	3	2	8	3	1	2
4	2	2	2	9	3	2	1
5	2	3	1				

Прим. Цифри на схемі плану визначають номери рівнів варіювання відповідних факторів.

Нумерація рівнів у загальному випадку довільна. Якщо необхідно використати менше число факторів, ніж приведено в схемі, слід вилучити "зайві" стовпчики, залишивши всю іншу схему планування без зміни. Один із "зайвих" стовпчиків у схемі планування можна використовувати для розподілу серії дослідів на менші блоки, що дозволяє здійснювати досліди з іншими факторами. Розподіл серії дослідів на окремі блоки часто буває необхідним при великій кількості дослідів, що важко здійснити одночасно. Розподіл на блоки проводять таким чином, щоб в кожному з них містилось однаково число рівнів кожного з факторів.

Ефект певного рівня фактору дорівнює різниці двох величин: середнього значення кінцевого параметру ( $Y_{j\text{сер}}$ ) в усіх випадках, коли фактор знаходиться на  $j$ -му рівні, та середнього значення кінцевого параметру для всієї серії дослідів ( $Y_{\text{сер}}$ ).

Значення ефекту можна одержати із знаком (+) або (–) в залежності від того, збільшує або зменшує розглянутий рівень фактору кінцевий параметр  $Y$  по відношенню до середнього значення  $Y_{\text{сер}}$ . Число розрахованих ефектів дорівнює добутку числа факторів на число рівнів варіювання.

За розрахованими ефектами можливо побудувати графік залежності кінцевого параметру  $Y$  від кожного з досліджуваних впливаючих факторів. Дані залежності несуть певне змістове навантаження та дозволяють визначити оптимальний рівень кожного фактора на фоні середніх значень інших факторів. Сполучення таких оптимумів дозволяє здійснити вибір оптимальних умов проходження хіміко-технологічного процесу.

Якщо досліди виконувати ретельно, то за допомогою ортогональних планів можна одержати відповідь на питання про оптимальні умови проведення процесу. Якщо криві "ефект – впливаючий фактор" мають стрибкоподібний характер, то це вказує на те, що результати дослідів недостатньо достовірні. Як правило, при цьому і абсолютні величини ефектів незначні

При проведенні дослідів на одному середовищі оцінка дисперсії розраховується за формулою:

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^m (Y_i - Y_{\text{сер}})^2}{k - 1} \quad (7.7.1)$$

Довірча оцінка  $\eta$  для любого з ефектів визначається за формулою:

$$\eta = t \times S_y \times \sqrt{\frac{1}{p}} \quad (7.7.2)$$

де  $p$  – константа, що дорівнює числу дослідів поділеному на число рівнів кожного фактору;  $t$  – критерій Стюдента при кількості ступенів вільності ( $k-1$ ).

Якщо абсолютна величина ефекту перевищує  $\eta$ , то він є значимим, в протилежному випадку – незначимим.

Незначимість усіх ефектів для будь-якого з факторів викликається наступним:

- 1) вибрано надто малі інтервали між рівнями варіювання впливаючих факторів;
- 2) проведено недостатню кількість паралельних дослідів при великих значеннях дисперсії ( $S_y^2$ );
- 3) фактор, що розглядається, фактично не впливає на даний хіміко-технологічний процес.

Планування дослідів з використанням методу ОЛКП дає можливість при невеликій кількості дослідів досконало вивчити умови перебігу хіміко-технологічних процесів.

## 7.8. Використання матричних методів в хімії

Метою даної теми є огляд матричних методів, що використовуються при обробці кінетичних даних та при моделюванні кінетики хімічних реакцій.

Вихідним пунктом для більшості кінетичних досліджень - є складання схем можливого перебігу реакцій. При невеликому числі задіяних у ній компонентів даний процес не викликає труднощів. Із зростанням числа елементарних стадій зростають і труднощі при їх складанні. Настає момент, коли необхідно дати відповідь на питання – чи можливо крім наявних елементарних стадій знайти інші, що відповідають сумарній стехіометрії реакції. Тому задача дослідження полягає у вивченні всіх можливих елементарних стадій, що відповідають певним наборам ідентифікованих компонентів.

Перше обмеження, яке необхідно виконати – закон Ломоносова-Лавуазьє (закон збереження маси). Фактично, це є вимога розв'язати систему лінійних рівнянь. Для коректного складання системи лінійних рівнянь, що описують хімічну реакцію, необхідно представити систему у вигляді матричного добутку:

$$[A] \times [S] = 0 \quad (7.8.1)$$

У прямокутній матриці  $[A]$  кожний рядок описує атом, а кожний стовпчик – молекулу. У векторному стовпчику матриці  $[S]$  число елементів дорівнює числу стовпчиків у матриці  $[A]$  і кожний елемент являє собою невідомий стехіометричний коефіцієнт відповідної молекули в рівнянні, що описує сумарне перетворення. Умовно рахують, що дані елементи додатні для продуктів реакції та від'ємні – для реагуючих речовин. В подальшому матрицю  $[A]$  будемо називати стехіометричною.

Наприклад, якщо в реакційній суміші встановлено наявність таких речовин як  $\text{HI}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{I}_2$ , то можливі елементарні реакції між ними будуть представлені матрицею  $[A]$ :

атом	число відповідних атомів у молекулі			
	$\text{HI}$	$\text{Cl}_2$	$\text{HCl}$	$\text{I}_2$
H	1	0	1	0
Cl	0	2	1	0
I	1	0	0	2

а вектор-стовпчик матриці  $[S]$ :

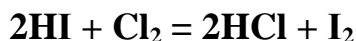
$$[A] = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad [S] = \begin{pmatrix} G_1 \\ G_2 \\ G_3 \\ G_4 \end{pmatrix} \quad (7.8.2,3)$$

де  $G_1$  – відповідні стехіометричні коефіцієнти, які необхідно знайти ( $G_1$  – для  $\text{HI}$ ,  $G_2$  –  $\text{Cl}_2$ ,  $G_3$  –  $\text{HCl}$ ,  $G_4$  –  $\text{I}_2$ ).

Для визначення  $[S]$  у відповідності до рівняння (7.8.1) необхідно перемножити матриці  $[A]$  і  $[S]$ , та прирівняти елементи одержаного вектор-стовпчика до нуля:

$$\begin{cases} \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_3 = 0 \\ 2\mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0 \\ \mathbf{G}_1 + 2\mathbf{G}_4 = 0 \end{cases} \quad (7.8.4)$$

У системі трьох рівнянь з чотирма невідомими для пошуку рішення одна заміна повинна бути обрана довільно. Нехай  $G_4 = 1$ . Тоді розрахунки системи (7.8.4) дають результат:  $G_1 = -2$ ,  $G_2 = -1$ ,  $G_3 = 2$ , що описує реакцію:



Необхідно відмітити, що встановлюючи коефіцієнт  $G_4$  додатнім, ми приписуємо речовину  $\text{I}_2$  до продуктів реакції. Для знаходження інших наборів  $G$ , що узгоджується з ідентифікованими компонентами, необхідно помножити попередній набір  $G$  на додатне або від'ємне число.

Особливу увагу приділяють випадкам, коли всі розраховані значення  $G$  дорівнюють нулю. Це відповідає системі, в якій ідентифіковані компоненти не відповідають сумарній стехіометрії реакції. Перевіримо дане припущення.

Досліджуємо систему, що складається з компонентів:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ .

Стехіометрична матриця має вигляд:

атом	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$
N	2	1	0	0
H	8	3	2	0
C	1	0	0	1
O	3	1	1	1

$$[A] = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & 0 \\ 8 & 3 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 3 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad [S] = \begin{bmatrix} \mathbf{G}_1 \\ \mathbf{G}_2 \\ \mathbf{G}_3 \\ \mathbf{G}_4 \end{bmatrix} \quad (7.8.5,6)$$

переходить у систему

$$\begin{cases} 2\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 = 0 \\ 8\mathbf{G}_1 + 3\mathbf{G}_2 + 2\mathbf{G}_3 = 0 \\ \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_4 = 0 \\ 3\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_3 + \mathbf{G}_4 = 0 \end{cases} \quad (7.8.7)$$

Нехай  $G_4 = 1$ , тоді  $G_1 = -1$ ,  $G_3 = 2$ , але неможливо розрахувати значення  $G_2$  (не виконується рівняння 2 системи). Єдиним розв'язком даної системи є випадок, коли всі значення  $G$  дорівнюють нулю.

При заміні в системі компоненту  $\text{CO}$  на  $\text{CO}_2$  (вносяться відповідні зміни до стехіометричної матриці) одержуємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} 2\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_2 = 0 \\ 8\mathbf{G}_1 + 3\mathbf{G}_2 + 2\mathbf{G}_3 = 0 \\ \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_4 = 0 \\ 3\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_3 + 2\mathbf{G}_4 = 0 \end{cases} \quad (7.8.8)$$

при  $G_4 = 1$  отримуємо  $G_1 = -1$ ,  $G_3 = 1$ ,  $G_2 = 2$ , що відповідає реакції:



Розрахувавши ступінь вільності ми можемо встановити напрямок перебігу реакцій. Ступінь вільності знаходять як різницю між числом задіяних молекул (кількість невідомих) та числом атомів (кількість рівнянь). В першому випадку ступінь вільності дорівнює одиниці, що вказує на можливість перебігу двох паралельних реакцій: прямої та зворотної, в другому – нулю (можлива лише пряма реакція розкладу карбонату амонію). Дана різниця легко знаходиться, якщо рівняння незалежні, що не завжди має місце в дійсності. Тому при розрахунках ступеня вільності особливу увагу звертають на визначення числа незалежних рівнянь у схемі реакції. Комз дав рішення даної проблеми, що базується на перевірці рангу реакційної матриці. Використання алгоритму Гаусса-Жордана дає можливість одночасно знайти кількість ступіней вільності та можливі елементарні акти, що сполучені з системою експериментально ідентифікованих компонентів.

Метод Гаусса-Жордана є загальним методом обертання квадратичних матриць або рішення систем лінійних рівнянь. На першому етапі перевіряється рівність нулю коефіцієнтів кожного рівняння. Нехай,  $i$ -те рівняння на даний момент перевірено. Помножимо його член на константу та одержане еквівалентне рівняння додамо до залишившихся  $n-1$  рівнянь. Константу підбираємо таким чином, щоб в усіх даних  $n-1$  рівняннях  $i$ -тий член скоротився. Таким чином, ми одержуємо нову еквівалентну систему рівнянь, в кожному з яких ми маємо одне невідоме та сталий член. Для мінімізації похибок, порядок в системі рівнянь зручно модифікувати таким чином, щоб рівняння з найбільшим із перевірених коефіцієнтів стало першим у системі.

Для пояснення розглянемо систему з набором ідентифікованих компонентів:  $\text{HI}, \text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{I}_2$ . При  $G_4 = 1$  система (7.8.4) має вигляд:

$$\begin{cases} \mathbf{G}_1 + \mathbf{G}_3 = 0 \\ 2\mathbf{G}_2 + \mathbf{G}_3 = 0 \\ \mathbf{G}_1 = -2 \end{cases} \quad (7.8.9), \text{ що пов'язана з матрицею:}$$

$$\begin{cases} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.10.1) \\ \left| \begin{array}{cccc} 0 & 2 & 1 & 0 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.10.2) \\ \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & -2 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.10.3) \end{cases} \quad (7.8.10)$$

Помножимо рівняння (7.8.10.1) на  $-1$ , додамо одержані рівняння до (7.8.10.3), що дасть нову, еквівалентну попередній систему:

$$\begin{cases} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.11.1) \\ \left| \begin{array}{cccc} 0 & 2 & 1 & 0 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.11.2) \\ \left| \begin{array}{cccc} 0 & 0 & -1 & -2 \end{array} \right| \rightarrow (7.8.11.3) \end{cases} \quad (7.8.11)$$

Наступний етап полягає у використанні аналогічної послідовності операцій до (7.8.11.2), але в нашому випадку в цьому нема потреби, так як елементи другого стовпчика рівнянь (7.8.11.1) та (7.8.11.3) нульові. Додаємо вираз (7.8.11.3) до рівнянь (7.8.11.1) та (7.8.11.2) так, щоб скоротити член третього стовпчика. Внаслідок даних перетворень одержуємо матрицю:

$$\begin{cases} \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 0 & -1 & -2 \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \end{array} \right| \end{cases} \quad (7.8.12), \text{ що трансформується в } \quad (7.8.12)$$

Розв'язком системи (7.8.12) буде:  $G_1 = -2$ ,  $G_2 = -1$ ,  $G_3 = 2$ .

Метод Гаусса-Жордана також розповсюджується на матричні рівняння, що містять однакову або більшу кількість рядків, ніж стовпчиків. В такому випадку розрахунок дає матрицю, що містить таку ж або меншу ніж стовпчиків кількість ненульових рядків. Ранг матриці (або кількість незалежних рівнянь) дорівнює різниці між числом стовпчиків та рядків (числом молекул і числом атомів, з яких складаються дані молекули).

Більшість випадків використання методу Гаусса-Жордана приводить до реакційної матриці, що трансформується в матрицю з меншою кількістю ненульових рядків, ніж стовпчиків. Дана ситуація можна проілюструвати на прикладі фотохлорування метану. В експериментальній суміші наявні компоненти:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , які описується реакційною матрицею:

	$\text{CH}_4$	$\text{Cl}_2$	$\text{HCl}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CCl}_4$
C	1	0	0	1	1	1	1
H	4	0	1	3	2	1	0
Cl	0	2	1	1	2	3	4

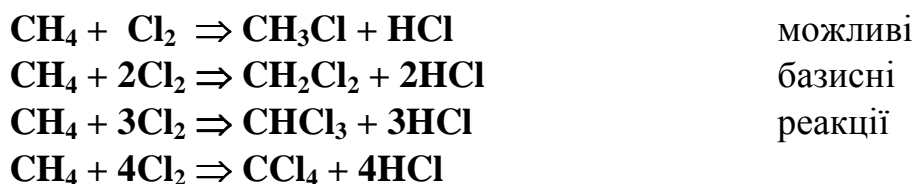
Дана реакційна матриця трансформується в систему:

$$\begin{cases} \left| \begin{array}{ccccccc} 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -2 & -3 & -4 \end{array} \right| \end{cases} \quad (7.8.13)$$

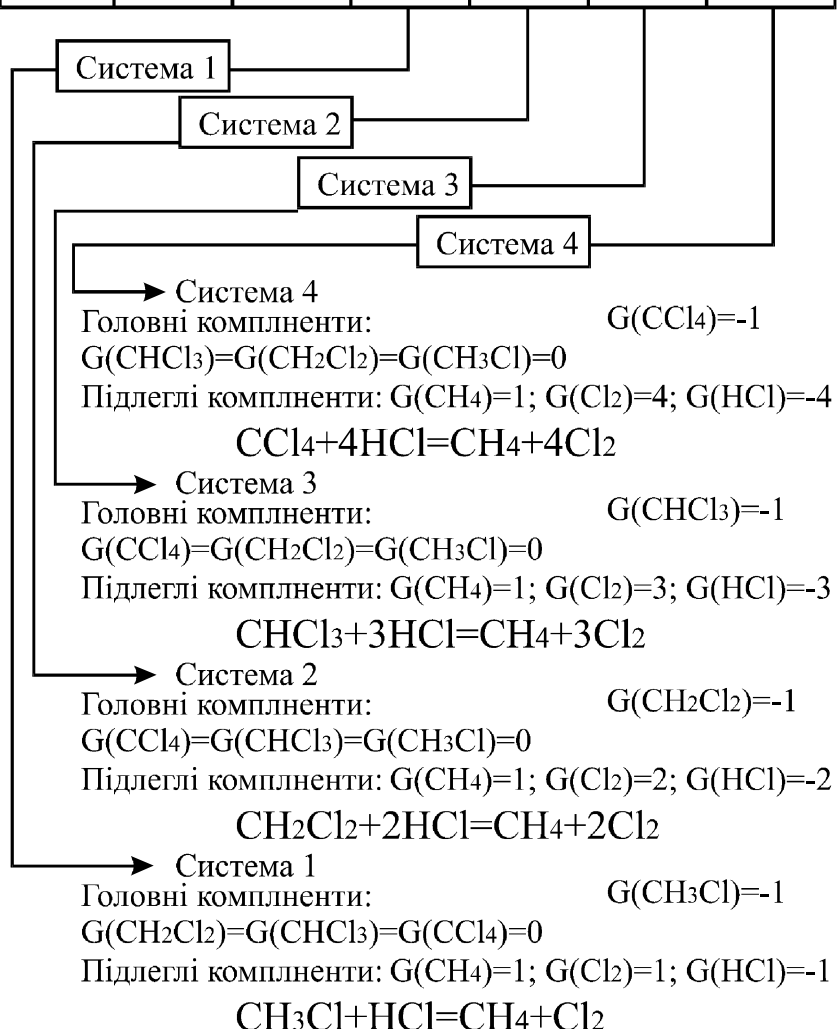
Дана система має (7-4) ступенів вільності, тобто описується 4-ма видами незалежних рівнянь. Дані рівняння називаються базисними. Люба реакція, що пов'язана з початковою системою, може бути одержана за допомогою лінійної комбінації базисних реакцій. Для кожного типу систем базис знаходять таким шляхом. Останні чотири стовпчика реакційної матриці, що одержується в результаті використання алгоритму Гаусса-Жордана, послідовно піддають перевірці. В розглядаємому стовпчику для компонента, що описується, встановлюють коефіцієнт  $G = -1$ , а для трьох інших компонентів (три з

## Розділ 7. Математичне моделювання та оптимізація хіміко-технологічних процесів

чотирьох вихідних) дані коефіцієнти встановлюють рівними нулю. Тоді коефіцієнти перших трьох вихідних компонентів просто вилучають з стовпчика, що пов'язаний із досліджуваним продуктом.



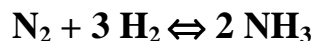
CH <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub>	HCl	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>
1	0	0	1	1	1	1
0	1	0	1	2	3	4
0	0	1	-1	-2	-3	-4



Компоненти, що описуються останніми чотирма стовпчиками називаються головними, так як встановлення  $G = -1$  для одного з них робить їх вихідними. Інші три величини є похідними від величини, що встановлена головним коефіцієнтом. Тому їх називають підлеглими.

### 7.9. Оптимізація хіміко-технологічного процесу синтезу аміаку математичними методами (модельна задача)

Серед великої кількості хімічних реакцій, що здійснює людина в лабораторії та промисловості, хімічне рівняння



посідає важливе місце. Для оптимізації процесу необхідно визначити основні фактори, що впливають на кількісний вихід продукту.

З рівняння реакції бачимо, що вона проходить з різкою зміною об'єму (в 2 рази). Відповідно до принципу Ле-Шательє, проведення даного процесу необхідно здійснювати при високих тисках. Дана реакція є екзотермічною. Відповідно вихід аміаку буде більшим при невисоких значеннях температури.

Оскільки при тих термодинамічних вимогах, при яких стан хімічної рівноваги найбільш сприяє виходу аміаку, азот та водень вступають в реакцію тільки в присутності каталізатору, то проблема пошуку ефективного каталізатору має першочергове значення. На даному етапі використовують каталізатор на основі оксидів феруму(II), алюмінію та калію.

Тепер ми бачимо в якому напрямку необхідно шукати оптимальні умови проведення синтезу аміаку. Так, найбільш впливовими факторами при здійсненні хімічної реакції є температура, тиск, склад реакційної суміші та наявність каталізатору. Серед них каталізатор є якісним фактором, так як він не має числового визначення. Тому планування та оптимізацію проведення процесу синтезу аміаку доцільно розділити на два етапи:

1. моделювання перебігу процесу на основі методу повного факторного експерименту з використанням кількісних впливаючих факторів: температури, тиску та складу реакційної суміші;
2. включення в процес оптимізації якісного фактору (каталізатора) на основі методу ортогональних латинських квадратів та прямокутників.

**1-ий етап.** Вводимо позначення:

$Y$  – вихід аміаку в відсотках (функція відгуку) при разовому проходженні суміші крізь реакційний реактор;

$x_1$  – температура реакційної суміші ( $^{\circ}\text{C}$ );

$x_2$  – тиск у реакційному апараті (атм);

$x_3$  – концентрація  $\text{N}_2$  на вході в контактний апарат (кмоль/ $\text{м}^3$ ).

Встановлюємо вимоги проведення повного трифакторного експерименту:

Характеристика плану	$x_1$	$x_2$	$x_3$
Базовий рівень	500	300	0.25
Інтервал варіювання	20	10	0.05
Верхній рівень	520	310	0.30
Нижній рівень	480	290	0.20

## Розділ 7. Математичне моделювання та оптимізація хіміко-технологічних процесів

Вводимо кодовані змінні та складаємо матрицю планування повного трифакторного експерименту:

$$x_1 = \frac{x_1 - 500}{20} \quad x_2 = \frac{x_2 - 300}{10} \quad x_3 = \frac{x_3 - 025}{025}$$

Матриця планування та результати повного 3-х факторного дослідю.

№	Фактори			Результати паралельних дослідів, $y_{jk}$			$y_{je}$	$S_j^2$	$y_{jp}$
	$X_1$	$X_2$	$X_3$						
1	-1	-1	-1	27,5	28,1	27,4	27,67	0,143	25,476
2	+1	-1	-1	52,3	53,1	53,7	52,70	0,160	54,896
3	-1	+1	-1	16,2	16,7	16,4	16,43	0,060	18,624
4	+1	+1	-1	64,2	63,8	63,9	63,97	0,040	61,764
5	-1	-1	+1	7,3	7,5	7,7	7,50	0,040	9,703
6	+1	-1	+1	50,1	49,6	49,7	49,80	0,070	47,156
7	-1	+1	+1	12,5	12,8	12,6	12,63	0,023	10,436
8	+1	+1	+1	60,1	60,3	59,2	59,87	0,340	58,256

1) Знаходимо середнє значення результатів паралельних дослідів:

$$y_{je} = \frac{1}{k} \sum y_{jk} \Rightarrow y_{1e} = \frac{1}{3} \cdot (27,5 + 28,1 + 27,4) = 27,67 \text{ і т.д.}$$

2) Знаходимо оцінку дисперсії серій паралельних дослідів:

$$s_j^2 = \frac{1}{(k-1)} \sum_{i=1}^k (y_{ji} - y_{je})^2 \Rightarrow s_1^2 = \frac{0,17^2 + 0,27^2 + 0,43^2}{2} = 0,143$$

Аналогічно знаходимо інші значення  $S_2^2, \dots, S_n^2$ .

3) Знаходимо розрахункове значення критерію Кохрена:

$$G_p = \frac{\max S_j^2}{\sum s_j^2} = \frac{0,34}{0,876} = 0,388$$

4) Знаходимо граничне значення критерію Кохрена (G):

$$f = k - 1 = 2 \text{ для } N=8 \text{ та } f = 2 \quad G = 0,431$$

5) Перевіряємо відтворюваність дослідів:

так як  $G_p < G$  ( $0,388 < 0,431$ ), то досліді – відтворювані.

6) Знаходимо коефіцієнти регресії при впливаючих факторах:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ji} y_{ji}$$

$$b_1 = \frac{1}{8} (-27,67 + 52,7 - 17,43 + 63,97 - 7,5 + 49,8 - 12,63 + 59,87) = 20,14$$

Аналогічно розраховуємо коефіцієнти  $b_2 = 2,03$  та  $b_3 = -3,996$

7) Знаходимо коефіцієнти при парних добутках факторів:

$$b_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ji} x_{jk} y_{je}$$

$$b_{12} = \frac{1}{8} \cdot (27,67 - 52,7 - 16,43 + 63,97 + 7,5 - 49,8 - 12,63 + 59,87) = 3,43$$

Аналогічно розраховуємо коефіцієнти  $b_{13} = 2,12$  та  $b_{23} = 1,896$

8) Знаходимо вільний член регресії:

$$b_0 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N Y_{je}$$

$$b_0 = 1/8 * (27,67 + 52,7 + 16,43 + 63,97 + 7,5 + 49,8 + 12,63 + 59,87) = 36,32$$

9) Оцінка дисперсії, з якою визначаються коефіцієнти регресії становить:

$$S_y^2 = \frac{1}{N} \sum_j S_j^2 = 1/8 \cdot 0,876 = 0,1095$$

$$S_b^2 = S_y^2 / N = 0,1095 / 8 = 0,014$$

при  $f_y = k - 1 = 2$  критерій Стюдента  $t = 4,3$

Коефіцієнт вважається значимим, якщо  $|b_i| \geq S_b * t = 0,51$

Як бачимо, значимі всі коефіцієнти, так як виконується вимога  $b_1, b_2, \dots, b_0 > 0,51$

Тоді загальний вигляд регресії, що описує процес:

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{23} X_2 X_3 + b_{13} X_1 X_3$$

10) Знаходимо розрахункові значення функції відгуку  $Y_{jp}$ :

$$Y_{1p} = 36,32 - 20,26 - 1,9 + 3,87 + 3,43 + 2,12 + 1,896 = 25,476$$

Аналогічно розраховуються значення  $Y_{2p}, \dots, Y_{8p}$ .

Результати заносимо у таблицю планування.

Підстановка значень факторів  $X_1, X_2, X_3$  до рівняння регресії дає можливість розрахувати відповідні значення функції відгуку (виходу аміаку). Аналіз матриці планування показує, що найбільш оптимальним є дослід під номером 4. Для подальшого процесу оптимізації слід спиратися на довірчі інтервали в області факторного простору:

$$x_1 = 520^\circ\text{C}, x_2 = 310 \text{ атм}, x_3 = 0,62 \text{ кмоль/м}^3.$$

Повний факторний експеримент показав, що найбільш впливовим фактором є температура. При його варіюванні ми спостерігаються найбільш різкі зміни функції відгуку. Його вплив підсилює другий фактор (тиск). Найменше впливає на процес третій фактор, що відповідає за вміст компонентів у суміші (але це не суттєво, так як процес – циклічний).

**2-ий етап.** Подальший процес оптимізації будемо проводити з використанням методу ОЛКП. Процес попередніх розрахунків показав, що найбільш впливовими факторами є температура та тиск. Залучаємо до процесу оптимізації якісний фактор – каталізатор (точніше масовий вміст FeO в каталізаторі), зафіксувавши на постійному рівні значення фактору  $x_3$  (концентрацію). Використовуємо матрицю ортогональних планів  $3*3$ .

Вводимо позначення факторів та здійснюємо вибір рівнів:

Фактор	Рівень		
$X_1$ (температура)	500	520	540
$X_2$ (тиск)	300	310	315
$X_3$ (мас.% FeO)	26	30	40

Схема планування 3\*3 та результати дослідів мають вигляд:

№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>j</sub>	№	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y <sub>j</sub>
1	500	300	26	25	6	520	300	40	32
2	500	310	40	18	7	540	315	40	40
3	500	315	30	57	8	540	300	30	64
4	520	310	30	62	9	540	310	26	29
5	520	315	26	41					

1) Знаходимо середнє значення функції відгуку для всієї серії дослідів:

$$Y_{\text{сеп}} = 1/N \sum_{j=1}^N Y_j = 40.89$$

2) Знаходимо ефект певного фактору на відповідних рівнях.

Ефект першого фактору на першому рівні:

$$\text{еф}_{1/1} = Y_j - Y_{\text{сеп}} = \frac{25+18+57}{3} - 40,89 = -7,56 \quad \text{і так далі.}$$

Фактор	рівень/ефект		
X <sub>1</sub> (температура)	500 / -7,56	<b>520</b> / +4,11	540 / +3,44
X <sub>2</sub> (тиск)	300 / -0,56	310 / -4,56	<b>315</b> / +5,11
X <sub>3</sub> (%FeO)	26 / -9,22	<b>30</b> / +20,1	40 / -10,9

З представленої таблиці ми бачимо, що найбільш оптимальними умовами здійснення хіміко-технологічного процесу синтезу аміаку є: температура – 520°C, тиск – 315 атм, мас.%FeO в каталізаторі – 30 мас.%. Враховуючи значення вмісту компонентів у вихідній суміші, що визначено за допомогою методу повного факторного досліді, задача оптимізації – досягнута.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Каліткін Н.М. Чисельні методи в хімії. –М.:Наука, 1978, -512с.
2. Вернен Г., Шанон М. ЕОМ допомагає хімії. –Л.:Хімія, 1990, -383с.
3. Джонсон К. Чисельні методи в хімії. –М.:Мир, 1983, -504с.
4. Саутін С.Н., Пунін А.Е. Світ комп'ютерів та хімічна технологія. –Л.:Хімія, 1991, -142с.
5. Спірідонов В.П., Лопаткін А.А. Математична обробка фізико-хімічних результатів. –М.:МДУ, 1968, -233с.
6. Ерберт К., Едерер Х. Комп'ютери. Використання в хімії. –М.:Мир, 1985, -416с.
7. Д'яконов В.П. Довідник по алгоритмам та програмам на мові BASIC для персональних ЕОМ. –М.:Наука, 1987, -239