

Решение задачи планирования химического эксперимента на основе генетических алгоритмов

Е.В. Антипина¹, С.А. Мустафина¹, А.Ф. Антипин¹, С.И. Мустафина¹

¹Башкирский государственный университет, Заки Валиди 32, Уфа, Россия, 450076

Аннотация. Работа посвящена решению задачи планирования эксперимента в химии и химической технологии. Сформулирована постановка задачи поиска оптимального соотношения исходных веществ реакции. Для решения поставленной задачи предложен генетический алгоритм. Алгоритм апробирован на примере реакции аминометилирования тиолов с использованием тетраметилметандиамина, для которой вычислены оптимальные начальные концентрации реагентов с целью получения максимального выхода целевого продукта реакции.

1. Введение

При решении задач химии и химической технологии зачастую необходимо проводить дорогостоящие и сложные эксперименты. Чтобы сократить материальные и временные затраты натурального эксперимента при исследовании химического процесса целесообразно воспользоваться методами математического моделирования, которые на этапе вычислительного эксперимента позволяют выявить основные закономерности его протекания. Одной из таких задач является задача планирования эксперимента в химии. Применение методов математического моделирования дает возможность определить оптимальные соотношения концентраций реагентов для получения наибольшего выхода целевого продукта реакции и, как следствие, значительно удешевить себестоимость синтеза веществ.

Задача поиска оптимальных начальных концентраций реагентов представляет собой задачу оптимального управления, где управляющим параметром является вектор начальных концентраций исходных веществ. Однако решения задач оптимального управления, найденные с помощью большинства численных методов, зависят от выбора начального приближения задачи [1, 2]. Преодолеть данную трудность возможно с помощью метаэвристических методов, в частности, генетических алгоритмов. Их важным преимуществом, по сравнению с другими оптимизационными методами, является независимость найденного решения от начального приближения [3, 4, 5]. Кроме того, в процессе их работы возможно преодоление точки локального экстремума целевой функции, поэтому по сравнению с классическими оптимизационными методами они позволяют находить качественные решения.

2. Постановка задачи

Сформулируем в общем виде задачу поиска оптимальных начальных концентраций исходных веществ химической реакции.

Пусть динамика концентраций веществ химической реакции описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [6, 7]

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x(t), T), \quad (1)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, n}, \quad (2)$$

где $x(t) = (x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))$ – вектор концентраций реагирующих веществ, $t \in [0, t_{end}]$ – промежуток времени функционирования системы, T – температура протекания реакции [4].

Начальные концентрации веществ заданы некоторым соотношением:

$$x_1(0) : x_2(0) : \dots : x_n(0) = \alpha_1 : \alpha_2 : \dots : \alpha_n. \quad (3)$$

Необходимо определить такое соотношение начальных концентраций исходных веществ (3), при котором достигается экстремум критерия оптимальности

$$Q(x) = \sum_{i=1}^n \lambda_i x_i(t_{end}) \rightarrow extr, \quad (4)$$

который выражает максимальный выход продуктов реакции (для положительных значений λ_i) или минимальное содержание примесей (для отрицательных значений λ_i) в конечный момент времени протекания реакции.

3. Генетический алгоритм для поиска оптимальных начальных концентраций реагентов

Генетические алгоритмы решения оптимизационных задач имитируют в своей работе процесс эволюции живых организмов, который заключается в последовательной смене поколений популяций. При этом в следующее поколение переходят наиболее приспособленные особи [8, 9].

В качестве математического аналога популяции будем рассматривать наборы начальных концентраций веществ:

$$x^j(0) = (x_1^j(0), x_2^j(0), \dots, x_n^j(0)), \quad j = \overline{1, P}, \quad (5)$$

где P – размер популяции.

Каждый вектор представляет собой аналог особи, а элемент вектора – геном. Функцией приспособленности является критерий оптимальности (4). Для ее вычисления необходимо решить прямую кинетическую задачу, то есть найти решение системы дифференциальных уравнений (1) с начальными условиями (2).

Основные этапы работы генетического алгоритма:

1) Создание начальной популяции концентраций исходных веществ. Случайным образом генерируется набор векторов (5). Для каждой особи вычисляется значение функции приспособленности, то есть находится численное решение дифференциальных уравнений (1) с начальными условиями из набора (5).

2) Селекция. Из текущей популяции с помощью оператора селекции выбираются две особи для последующего скрещивания.

3) Кроссовер (скрещивание). Формируется новая особь-потомок путем применения одного из оператора кроссовера.

4) Мутация. Сгенерированная на предыдущем шаге особь подвергается действию одного из операторов мутации с целью преодоления попадания решения в точку локального экстремума.

5) Обновление популяции. Из текущей популяции выбирается наименее приспособленная особь и заменяется особью-потомком. Далее переход на шаг 2, пока не будет достигнуто условие окончания поиска. Особь с наилучшим значением функции приспособленности из последней популяции будет представлять собой оптимальный набор начальных концентраций реагентов химической реакции.

4. Вычислительный эксперимент

Вычислим оптимальное соотношение начальных концентраций для реакции аминотетилирования тиолов с использованием тетраметилметандиамина, обеспечивающее максимальный выход продукта реакции. Азот- и серосодержащие органические соединения

широко применяются как эффективные средства защиты растений, антиокислительные, противокоррозионные, противоизносные присадки к топливам и маслам. В институте нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН (г. Уфа) в лаборатории гетероатомных соединений проведены экспериментальные исследования реакции аминотетелирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина [10]. Схема данной реакции представляется последовательностью стадий:



где $X_1=N_2(CH_3)_4$, $X_2=Sm$, $X_3=N_2(CH_3)_4 \cdot [Sm]$, $X_4=HSC_5H_{11}$, $X_5=(CH_3)_2NSC_5H_{11}$, $X_6=(CH_3)_2NH$.

Кинетические уравнения скоростей стадий согласно закону действующих масс имеют вид:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= k_1 x_1 x_2, \\ \omega_2 &= k_2 x_3 x_4, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_6)^T$ – вектор концентраций веществ (мольная доля), $\mathbf{k} = (k_1, k_2)$ – вектор кинетических констант реакции (л/(моль·ч)), которая рассчитывается исходя из уравнения Аррениуса:

$$k_j = k_{0j} \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), j = 1, 2,$$

где k_{0j} – предэкспоненциальный множитель (л/(моль·ч)), E_j – энергия активации j -й стадии (ккал/моль), T – температура протекания реакции (К), R – универсальная газовая постоянная (кал/(К·моль)).

Кинетическая модель реакции аминотетелирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1, \\ \frac{dx_2}{dt} = -\omega_1 + \omega_2, \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_1 - \omega_2, \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_2, \\ \frac{dx_5}{dt} = \omega_2, \\ \frac{dx_6}{dt} = \omega_2. \end{cases} \quad (8)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, i = \overline{1,6}. \quad (9)$$

Исходными веществами реакции являются X_1 , X_2 , X_4 . Концентрации данных веществ в начальный момент времени связаны соотношением

$$x_1(0) + x_2(0) + x_4(0) = 1.$$

Начальные концентрации остальных веществ равны нулю.

Необходимо найти соотношение начальных концентраций $x_1(0) : x_2(0) : x_4(0)$ реагентов X_1 , X_2 , X_4 , обеспечивающее максимальный выход продукта реакции X_5 в конечный момент времени протекания реакции, то есть

$$G(\mathbf{x}, T) = x_5(t_{end}) \rightarrow \max.$$

Задача решена при следующих параметрах генетического алгоритма: оператор селекции – турнирный отбор, оператор кроссовера – арифметический кроссовер, оператор мутации – случайная мутация, максимальный размер популяции – 3000, размер популяции – 60, количество особей в популяции – 450. Температура протекания реакции – 333 К, время

протекания реакции – 1 ч. Решение системы дифференциальных уравнений (8) с начальными условиями (9) определяли методом Рунге-Кутты четвертого порядка.

По результатам проведенных расчетов установлено, что максимальный выход продукта реакции (6) достигается при следующем наборе начальных концентраций исходных веществ:

$$x_1(0) : x_2(0) : x_4(0) = 0,457 : 0,071 : 0,472$$

Максимальный выход продукта реакции X_5 при этом составит 0,435 мольных долей.

На рисунке 1 приведено изменение концентрации во времени продукта реакции X_5 при оптимальных значениях начальных концентраций.

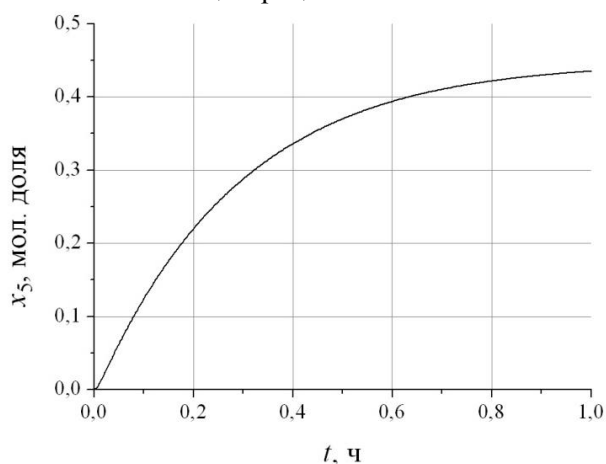


Рисунок 1. Изменение во времени концентрации целевого вещества X_5 .

5. Заключение

Таким образом, разработанный генетический алгоритм для поиска соотношения начальных концентраций исходных веществ дает возможность на этапе вычислительного эксперимента решить задачу планирования эксперимента в химии. При этом будет найдено решение оптимизационной задачи при любом наборе значений начальных концентраций веществ, поскольку работа генетических алгоритмов не зависит от начальной точки поиска решения.

6. Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-47-020068 и проекта, выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

7. Литература

- [1] Biegler, L.T. Integrated Optimization Strategies for Dynamic Process Operations / L.T. Biegler // Theor. Found. Chem. Eng. – 2017. – Vol. 51(6). – P. 910-927.
- [2] Пантелеев, А.В. Методы оптимизации в примерах и задачах / А.В. Пантелеев, Т.А. Летова – М.: Высшая школа, 2005. – 544 с.
- [3] Holland, J.N. Adaptation in Natural and Artificial Systems / J.N. Holland – Ann Arbor, Michigan: Univ. Michigan Press, 1975. – 232 p.
- [4] Wright, A. Genetic algorithms for real parameter optimization / A. Wright // Foundat. Genet. Algorithm. – 1991. – Vol. 1. – P. 205-218.
- [5] Степашина, Е.В. Оптимизация финансовых показателей предприятия на основе нейросетевой модели / Е.В. Степашина // Информационные системы и технологии. – 2014. – № 5. – С. 34-42.
- [6] Sedova, N.A. Analysis of emergency level at sea using fuzzy logic approaches / N.A. Sedova, V.A. Sedov, R.I. Bazhenov // Advances in Intelligent Systems and Computing. – 2018. – Vol. 658. – P. 314-322.

- [7] Антипина, Е.В. Численный алгоритм идентификации кинетической модели химической реакции / Е.В. Антипина, С.А. Мустафина, А.Ф. Антипин // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22, № 9. – С. 13-17.
- [8] Пантелеев, А.В. Применение генетических алгоритмов с бинарным кодированием к задаче поиска оптимального управления непрерывными детерминированными системами / А.В. Пантелеев, Д.В. Метлицкая // Научный вестник МГТУ ГА. – 2010. – № 157. – С. 34-41.
- [9] Антипина, Е.В. Поиск оптимального температурного режима химической реакции на основе генетического алгоритма / Е.В. Антипина, С.А. Мустафина, А.Ф. Антипин // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – № 3. – С. 14-23.
- [10] Хайруллина, Р.Р. N,N,N',N'-тетраметилметандиамин – эффективный реагент для аминометилирования тиолов / Р.Р. Хайруллина, Б.Ф. Акманов, Т.В. Тюмкина, Р.В. Кунакова, А.Г. Ибрагимов // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48, № 2. – С. 189-193.

Solving the problem of planning a chemical experiment based on genetic algorithms

E.V. Antipina¹, S.A. Mustafina¹, A.F. Antipin¹, S.I. Mustafina¹

¹Bashkir State University, Zaki Validi 32, Ufa, Russia, 450076

Abstract. The article is devoted to solving the problem of experiment planning in chemistry and chemical technology. The problem of finding the optimal ratio of the initial reaction substances is formulated. A genetic algorithm is proposed to solve the problem. The algorithm was tested for the thiol aminomethylation reaction using tetramethylmethanediamine, for which the optimal initial concentrations of the reagents were calculated in order to obtain the maximum yield of the target reaction product.