

doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1128-1135

УДК 519.688, 004.942

## Численный алгоритм поиска оптимального состава реагирующей смеси на основе кинетической модели реакции

Евгения Викторовна Антипина<sup>1</sup>✉, Светлана Анатольевна Мустафина<sup>2</sup>,  
Андрей Федорович Антипин<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076, Российская Федерация

<sup>3</sup> Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак, 453103, Российская Федерация

<sup>1</sup> [stepashinaev@ya.ru](mailto:stepashinaev@ya.ru)✉, <https://orcid.org/0000-0002-8458-9638>

<sup>2</sup> [mustafina\\_sa@mail.ru](mailto:mustafina_sa@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

<sup>3</sup> [andrejantipin@ya.ru](mailto:andrejantipin@ya.ru), <https://orcid.org/0000-0002-9151-4167>

### Аннотация

**Введение.** Представлены результаты разработки алгоритма поиска оптимальных начальных концентраций веществ химической реакции. Алгоритм сочетает комбинацию методов оптимизации с теоретическими основами моделирования химических реакций в части построения их кинетических моделей. Математическое описание динамики концентраций реагирующих веществ во времени представлено в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, начальные условия которой заданы значениями начальных концентраций реагентов. **Метод.** В общем виде сформулирована задача определения оптимального состава реагирующей смеси. Задача содержит ограничения, накладываемые на значения начальных концентраций веществ и на их начальную суммарную концентрацию. Для решения поставленной задачи применены методы штрафов и Хука–Дживса. Описана функция штрафов, позволяющая свести исходную задачу к задаче без ограничений.

**Основные результаты.** Сформулирован пошаговый алгоритм поиска оптимальных начальных концентраций химической реакции. Проведен вычислительный эксперимент для каталитической реакции аминотилирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина. Приведена кинетическая модель реакции, на основе которой сформулирована оптимизационная задача поиска значений начальных концентраций реагентов для получения наибольшего выхода целевого продукта в конце реакции. Вычислены оптимальные начальные концентрации исходных веществ для разной продолжительности реакции и при различных значениях температуры.

**Обсуждение.** Разработанный численный алгоритм определения оптимальных начальных концентраций реагентов учитывает физико-химические особенности поставленной задачи и может быть применен при исследовании сложных химических реакций, содержащих большое количество начальных и промежуточных веществ. Его применение позволяет на этапе компьютерного эксперимента определить закономерности протекания химической реакции, не прибегая к проведению лабораторного опыта, что существенно экономит материальные и временные затраты исследователя.

### Ключевые слова

оптимальные начальные концентрации, метод штрафов, метод Хука–Дживса, кинетическая модель реакции

### Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002).

**Ссылка для цитирования:** Антипина Е.В., Мустафина С.А., Антипин А.Ф. Численный алгоритм поиска оптимального состава реагирующей смеси на основе кинетической модели реакции // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23, № 6. С. 1128–1135. doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1128-1135

## Numerical algorithm for finding the optimal composition of the reacting mixture on the basis of the reaction kinetic model

Evgenia V. Antipina<sup>1</sup>, Svetlana A. Mustafina<sup>2</sup>, Andrey F. Antipin<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup> Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076, Russian Federation

<sup>3</sup> Sterlitamak branch of Ufa University of Science and Technology, Sterlitamak, 453103, Russian Federation

<sup>1</sup> stepashinaev@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8458-9638>

<sup>2</sup> mustafina\_sa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>

<sup>3</sup> andrejantipin@ya.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9151-4167>

### Abstract

The results of developing an algorithm for searching for optimal initial concentrations of substances in a chemical reaction are presented. The algorithm combines a combination of optimization methods with the theoretical foundations of modeling chemical reactions in terms of constructing their kinetic models. A mathematical description of the dynamics of the concentrations of reactants over time is presented in the form of a system of ordinary differential equations the initial conditions of which are specified by the values of the initial concentrations of the reactants. The problem of determining the optimal composition of the reacting mixture is formulated in general terms. The problem contains restrictions imposed on the values of the initial concentrations of substances and on their initial total concentration. To solve the problem, the penalty method and the Hooke–Jeeves method were used. A penalty function is described that allows one to reduce the original problem to a problem without restrictions. A step-by-step algorithm for searching for optimal initial concentrations of a chemical reaction is formulated. A computational experiment was carried out for the catalytic reaction of aminomethylation of thiols using tetramethylmethanediamine. A kinetic model of the reaction is presented on the basis of which an optimization problem is formulated to find the values of the initial concentrations of reagents to obtain the highest yield of the target product at the end of the reaction. The optimal initial concentrations of the starting substances were calculated for different reaction durations and at different temperatures. The developed numerical algorithm for determining the optimal initial concentrations of reagents takes into account the physicochemical features of the problem and can be used in the study of complex chemical reactions containing a large number of initial and intermediate substances. Its use makes it possible to determine the patterns of a chemical reaction at the stage of a computer experiment, without resorting to laboratory experiments, which significantly saves the material and time costs of the researcher.

### Keywords

optimal initial concentrations, penalty method, Hooke–Jeeves method, reaction kinetic model

### Acknowledgements

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (scientific code FZWU-2023-0002).

**For citation:** Antipina E.V., Mustafina S.A., Antipin A.F. Numerical algorithm for finding the optimal composition of the reacting mixture on the basis of the reaction kinetic model. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2023, vol. 23, no. 6, pp. 1128–1135 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2023-23-6-1128-1135

### Введение

В настоящее время математическое моделирование каталитических процессов широко применяется для решения практических задач химической технологии [1–8]. Определить значения концентраций реагирующих веществ в любой момент времени возможно с помощью кинетической модели химической реакции. Модель включает в себя перечень реагентов, отдельных стадий их превращения, уравнение скоростей стадий, зависящих от концентраций реагентов и температуры. В качестве условий протекания химической реакции, подлежащих оптимизации для получения заданного уровня количественных и качественных показателей процесса, можно рассматривать температуру, давление, состав реакционной смеси, скорость ее подачи, длительность процесса и т. д.

Практически значимой задачей исследования каталитических реакций является определение показателей процесса в зависимости от начального состава реакционной смеси. Изменяя начальные концентрации реагентов, можно добиться наибольшего выхода продуктов реакции, изменить интенсивность протекания или повысить экономические показатели эффективности процесса.

Математическое описание изменения концентраций реагирующих веществ во времени можно представить в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений, начальные условия которой определяют начальный состав реагирующей смеси. Решение данной системы представляет собой решение прямой кинетической задачи. Путем формализации задачи поиска начальных концентраций химической реакции можно на основе ее кинетической модели определить оптимальное соотношение реагентов, не прибегая к проведению многократных лабораторных экспериментов, что существенно экономит материальные и временные ресурсы исследователя.

Задача определения оптимальных начальных концентраций реагентов имеет ряд особенностей.

**Нелинейность модели динамики процесса, обусловленная экспоненциальной зависимостью констант скоростей от температуры,** ограничивает применимость некоторых методов оптимизации, например, линейного программирования [3, 4, 9].

**Наличие промежуточных веществ** приводит к увеличению размерности системы дифференциальных уравнений, описывающей протекание процесса, поскольку количество уравнений модели задается количеством веществ реакционной смеси. Это создает

трудности в применении метода динамического программирования ввиду ресурсоемких вычислений [5–7].

**Наличие ограничений на значения начальных концентраций веществ** ведет к применению численных методов поиска условного экстремума.

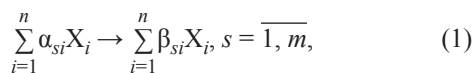
**Наличие ограничения на начальную суммарную концентрацию веществ.** В процессе поиска начальных концентраций необходимо контролировать выход их суммы за пределы заданного значения.

В работе [10] приведен алгоритм расчета оптимальных начальных концентраций веществ химических реакций на основе эвристического метода искусственных иммунных систем. Однако недостатком данного алгоритма является отсутствие этапа проверки выполнения условия равенства суммы рассчитанных начальных концентраций заданному значению. Алгоритм применим только для реакций, в которых содержатся два исходных вещества, тогда как в большинстве случаев сложные химические превращения включают в себя три и более исходных веществ.

Цель настоящей работы — разработка численного алгоритма определения оптимального состава сложной каталитической реакции, состоящей из трех и более веществ. Алгоритм должен учитывать перечисленные физико-химические особенности задачи. Для учета ограничений, накладываемых на значения начальных концентраций веществ и на их суммарную концентрацию предложено применить метод штрафов [11–15], который позволяет перейти к задаче поиска безусловного экстремума, а затем решить задачу без ограничений с помощью метода Хука–Дживса [16–20].

### Постановка задачи

Пусть механизм сложной химической реакции представлен  $m$  стадиями



где  $X_i$  — вещества, участвующие в реакции;  $\alpha_{si}, \beta_{si}$  — стехиометрические коэффициенты веществ.

Опишем динамику концентраций веществ  $X_i$  реакции (1) системой дифференциальных уравнений вида:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{s=1}^m \gamma_{si} w_s, i = \overline{1, n}, \quad (2)$$

с начальными условиями

$$x_i(0) = x_i^0, \quad (3)$$

где  $x_i$  — концентрация  $i$ -го вещества;  $t \in [0, t_1]$  — время реакции;  $\gamma_{is} = \beta_{is} - \alpha_{is}$ ;  $w_s$  — скорость  $s$ -й стадии реакции.

Скорость стадии определим согласно закону действующих масс:

$$w_s(\mathbf{x}, T) = k_s(T) \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_{si}}, \quad (4)$$

где  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  — вектор концентраций веществ;  $T$  — температура реакции;  $k_s(T)$  — константа скорости

$s$ -й стадии реакции (1), рассчитываемая по уравнению Аррениуса:

$$k_s(T) = k_s^0 \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right), s = \overline{1, m}, \quad (5)$$

где  $k_s^0$  — предэкспоненциальный множитель;  $E_s$  — энергия активации  $s$ -й стадии;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Пусть значения концентраций веществ выражены в мольных долях. Тогда в начальный момент времени будет выполнено соотношение

$$\sum_{i=1}^n x_i^0 = 1. \quad (6)$$

При этом существуют следующие ограничения на значения начальных концентраций веществ:

$$0 \leq x_i^0 \leq 1, i = \overline{1, n}. \quad (7)$$

Рассмотрим задачу оптимизации функции вида:

$$F(\mathbf{x}^0) = \varphi(\mathbf{x}(t_1)), \quad (8)$$

где  $\varphi(\mathbf{x}(t_1))$  — непрерывно-дифференцируемая функция;  $\mathbf{x}(t_1)$  — вектор концентраций веществ в конце реакции.

Задача оптимизации начальных концентраций каталитической реакции (1) заключается в поиске вектора начальных концентраций веществ  $\mathbf{x}^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ , при котором, с учетом условий (6), (7), функция (8) достигнет минимального значения.

### Алгоритм поиска оптимального начального состава реакционной смеси

Задача оптимизации начальных концентраций (1)–(8) является задачей поиска условного экстремума функции (8), поскольку имеются условия (6), (7), ограничивающие область поиска решения. Исходя из этого, применим метод штрафов, позволяющий свести сформулированную задачу к задаче без ограничений.

Рассмотрим вспомогательную функцию

$$G(\mathbf{x}^0) = F(\mathbf{x}^0) + J(\mathbf{x}^0, q^k) \rightarrow \min, \quad (9)$$

где  $J(\mathbf{x}^0, q^k)$  — функция штрафов;  $q^k$  — параметр штрафа;  $k$  — номер итерации.

Значение функции штрафов  $J(\mathbf{x}^0, q^k)$  равно нулю, если ограничения (6), (7) выполняются. В противном случае  $J(\mathbf{x}^0, q^k) > 0$ . Если ограничения (6), (7) нарушены и  $q^k \rightarrow \infty$  при  $k \rightarrow \infty$ , то функция штрафов  $J(\mathbf{x}^0, q^k) \rightarrow \infty$  при  $k \rightarrow \infty$ .

Введем в рассмотрение функции:

$$f(\mathbf{x}^0) = 1 - \sum_{i=1}^n x_i^0, p_i(\mathbf{x}^0) = -x_i^0, g_i(\mathbf{x}^0) = x_i^0 - 1, i = \overline{1, n}.$$

Тогда условия (6), (7) запишем в следующем виде:

$$f(\mathbf{x}^0) = 0, p_i(\mathbf{x}^0) \leq 0, g_i(\mathbf{x}^0) \leq 0, i = \overline{1, n}.$$

Для ограничения типа равенств  $f(\mathbf{x}^0) = 0$  применим квадратичный штраф, а для типа неравенств  $p_i(\mathbf{x}^0) \leq 0$ ,

$g_i(\mathbf{x}^0) \leq 0, i = \overline{1, n}$  используем квадрат срезки. В результате получим функцию штрафов для задачи (1)–(8) в виде:

$$J(\mathbf{x}^0, q^k) = \frac{q^k}{2} \left( [f(\mathbf{x}^0)]^2 + \sum_{i=1}^n [\max\{0, p_i(\mathbf{x}^0)\}]^2 + \sum_{i=1}^n [\max\{0, g_i(\mathbf{x}^0)\}]^2 \right). \quad (10)$$

Для решения задачи оптимизации (1)–(5), (10) без ограничений применим метод Хука–Дживса. Процедура поиска решения оптимизационной задачи с помощью данного метода включает в себя два этапа: исследующий поиск и ускоряющий поиск по образцу [17]. Найденный вектор начальных концентраций  $\mathbf{x}^0 = (x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ , при котором функция (9) принимает наименьшее значение, является начальным для следующей итерации метода штрафов.

Перечислим шаги алгоритма определения оптимальных начальных концентраций химической реакции.

Шаг 1. Задать параметры для метода штрафов: номер текущей итерации  $k = 0$ , начальное значение штрафа  $q^0$ , параметр для увеличения штрафа  $r$  (рекомендуется выбрать число от 4 до 10 [17]), константу  $\varepsilon_1 > 0$  для окончания работы алгоритма.

Шаг 2. Задать параметры метода Хука–Дживса: начальный вектор концентраций  $\mathbf{x}_0^0 = (x_{01}^0, x_{02}^0, \dots, x_{0n}^0)$ ; величины шагов по координатным направлениям  $h_1, h_2, \dots, h_n$ ; константу  $\varepsilon_2 > 0$  для окончания работы метода Хука–Дживса ( $h_i \geq \varepsilon_2, i = \overline{1, n}$ ); ускоряющий множитель  $\lambda > 0$ ; параметр уменьшения шага  $p$ .

Шаг 3. Принять, что  $\mathbf{y} = \mathbf{x}_k^0$ . Установить номер текущей координаты вектора начальных концентраций равным 1:  $i = 1$ .

Шаг 4. Решить прямую кинетическую задачу с начальными условиями  $\mathbf{x}_k^0 = (x_{k1}^0, x_{k2}^0, \dots, x_{kn}^0)$ . Вычислить значение целевой функции  $G(\mathbf{x}_k^0)$ .

Шаг 5. Решить прямую кинетическую задачу с начальными условиями  $\mathbf{x}_{k+}^0 = (x_{k1}^0, \dots, x_{ki}^0 + h_i, \dots, x_{kn}^0)$ . Вычислить значение целевой функции  $G(\mathbf{x}_{k+}^0)$ .

Шаг 6. Проверить, является ли шаг  $h_i$  удачным. Если  $G(\mathbf{x}_{k+}^0) < G(\mathbf{x}_k^0)$ , то положить  $\mathbf{x}_k^0 = \mathbf{x}_{k+}^0$  и перейти к шагу 10. Иначе перейти к шагу 7.

Шаг 7. Решить прямую кинетическую задачу с начальными условиями  $\mathbf{x}_{k-}^0 = (x_{k1}^0, \dots, x_{ki}^0 - h_i, \dots, x_{kn}^0)$ . Вычислить значение функции  $G(\mathbf{x}_{k-}^0)$ .

Шаг 8. Проверить условие, является ли шаг  $h_i$  удачным в противоположном направлении. Если  $G(\mathbf{x}_{k-}^0) < G(\mathbf{x}_k^0)$ , то положить  $\mathbf{x}_k^0 = \mathbf{x}_{k-}^0$  и перейти к шагу 10. Иначе перейти к шагу 9.

Шаг 9. Если шаг  $h_i$  неудачный в обоих направлениях, то оставить вектор начальных концентраций  $\mathbf{x}_k^0$  без изменений.

Шаг 10. Если рассмотрены все координаты ( $i = n$ ) то проверить, является ли исследующий поиск удачным. Если  $G(\mathbf{x}_k^0) < G(\mathbf{y})$ , т. е. произошло уменьшение значения целевой функции, то исследующий поиск прошел успешно, и следует перейти к шагу 11. В противном случае перейти к шагу 12.

Шаг 11. Провести поиск по образцу. Принять, что  $\mathbf{z} = \mathbf{x}_k^0, \mathbf{x}_k^0 = \mathbf{z} + \lambda(\mathbf{z} - \mathbf{y})$  и перейти к шагу 3.

Шаг 12. Проверить условие окончания работы алгоритма метода Хука–Дживса. Если для всех  $i (i = \overline{1, n})$  выполнено неравенство

$$h_i \leq \varepsilon_2, \quad (11)$$

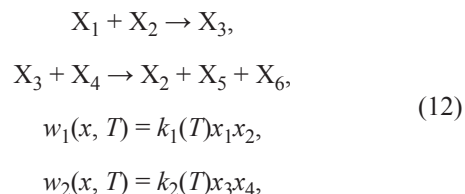
то перейти к шагу 13. В противном случае уменьшить значение шага  $h_i = \frac{h_i}{p}$  для тех  $i$ , для которых не выполнено неравенство (11), и перейти к шагу 3.

Шаг 13. Проверить условие окончания поиска решения. Если  $J(\mathbf{x}_k^0, q^k) > \varepsilon_1$ , то определить  $q^{k+1} = rq^k, k = k + 1$  и перейти к шагу 3. Иначе остановить поиск решения. В качестве решения задачи определения оптимальных начальных концентраций реакции принять последний вектор  $\mathbf{x}_k^0$ .

### Вычислительный эксперимент

Используя предложенный в разделе «Алгоритм поиска оптимального начального состава реакционной смеси» алгоритм, вычислим оптимальные начальные концентрации реагентов для реакции аминотилирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина. Экспериментальные исследования данной реакции проведены в Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук (РАН) в лаборатории гетероатомных соединений. Математическое описание реакции получено на основе экспериментальных данных в Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) в лаборатории математической химии.

Схема реакции аминотилирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина и соответствующие уравнения скоростей стадий имеют вид [21]:



где  $X_1$  —  $N_2(CH_3)_4$ ;  $X_2$  — Sm;  $X_3$  —  $N_2(CH_3)_4 \cdot [Sm]$ ;  $X_4$  —  $HSC_5H_{11}$ ;  $X_5$  —  $(CH_3)_2NSC_5H_{11}$ ;  $X_6$  —  $(CH_3)_2NH$ ;  $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_6)$  — вектор концентраций веществ реакции (моль/л);  $\mathbf{k} = (k_1, k_2)$  — вектор констант скоростей стадий (л/(моль·ч)), рассчитываемых по уравнению Аррениуса.

Динамику концентраций веществ реакции аминотилирования тиолов опишем системой обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -w_1, & \frac{dx_4}{dt} &= -w_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -w_1 + w_2, & \frac{dx_5}{dt} &= w_2, \\ \frac{dx_3}{dt} &= w_3 - w_4, & \frac{dx_6}{dt} &= w_2, \end{aligned} \quad (13)$$



с начальными условиями

$$x_1(0) = x_1^0, x_2(0) = x_2^0, x_4(0) = x_4^0, x_i(0) = 0, i = 3, 5, 6. \quad (14)$$

Кинетические параметры данной реакции приведены в работе [21].

Исходные вещества реакции синтеза аминотетирования тиолов:  $X_1, X_2, X_4$ . Пусть концентрации веществ выражены в мольных долях. Тогда будут выполнены условия:

$$0 < x_i^0 < 1, i = 1, 2, 4, \quad (15)$$

$$x_1^0 + x_2^0 + x_4^0 = 1. \quad (16)$$

Начальные концентрации остальных веществ равны нулю.

Найдем вектор начальных концентраций  $\mathbf{x}^0 = (x_1^0, x_2^0, x_4^0)$  веществ  $X_1, X_2, X_4$  который удовлетворяет условиям (15), (16) и обеспечивает в конце реакции максимальное значение концентрации продукта  $X_5$ :

$$F(\mathbf{x}^0) = x_5(t_1) \rightarrow \max. \quad (17)$$

Для решения поставленной задачи на языке программирования Delphi написана программа, реализующая разработанный алгоритм. Для получения численного решения прямой кинетической задачи применен метод Рунге–Кутты 4-го порядка.

В ходе решения задачи (12)–(17) проведена серия вычислительных экспериментов для различных значений температур и разной продолжительности реакции (табл. 1). Алгоритм применен со следующими параметрами: начальное значение штрафа  $q^0 = 1$ , параметр для увеличения штрафа  $r = 10$ , начальный вектор концентраций  $\mathbf{x}_0^0 = (0, 0, 0)$ , шаги по координатным направлениям  $h_1 = h_2 = h_4 = 0,1$ , ускоряющий множитель  $\lambda = 1$ , параметр уменьшения шага  $p = 2$ , параметры завершения вычислений  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 10^{-4}$ .

Из табл. 1 видно, что с увеличением времени реакции повышается значение концентрации целевого продукта  $x_5$ , что связано с увеличением времени контактирования реагентов. С повышением температуры значение концентрации  $x_5$  в конце реакции также возрастает, так как повышается интенсивность химических превращений.

Динамика концентрации целевого вещества  $x_5$  при найденных начальных концентрациях показана на рисунке.

Решим прямую кинетическую задачу при других начальных концентрациях реагентов (табл. 2). На основании полученных расчетов видно, что найденные с помощью алгоритма начальные концентрации исходных веществ обеспечивают наибольшее значение концентрации целевого продукта реакции  $X_5$ , что свидетельствует о корректной работе алгоритма.

Таблица 1. Результаты решения задачи поиска оптимальных начальных концентраций реакции аминотетирования тиолов, мольная доля

Table 1. Results of solving the problem of finding the optimal initial concentrations of the reaction of aminomethylation of thiols, mole fraction

$T, K$	$t_1, ч$	$x_1^0$	$x_2^0$	$x_4^0$	$x_5(t_1)$
300	1	0,389	0,216	0,395	0,280
	2	0,422	0,153	0,425	0,358
330	1	0,456	0,076	0,468	0,430
	2	0,474	0,046	0,480	0,459

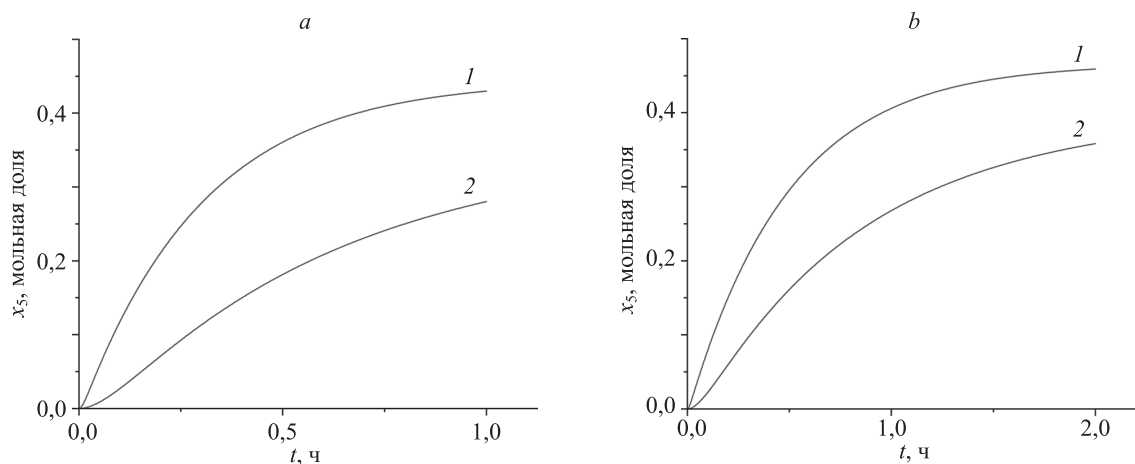


Рисунок. Динамика концентрации  $x_5$  для  $t_1$ : 1 ч (a) и 2 ч (b) при температурах 330 К (кривая 1) и 300 К (кривая 2)

Figure. Dynamics of  $x_5$  concentration  $t_1$ : 1 hour (a) and 2 hour (b) at temperatures 330 K (curve 1) and 300 K (curve 2)

Таблица 2. Значение концентрации  $x_5$  при различных наборах начальных концентраций исходных веществ, мольная доля  
 Table 2. The value of the concentration  $x_5$  for different sets of initial concentrations of the starting substances, mole fraction

$T, K$	$t_1, ч$	$x_1^0$	$x_2^0$	$x_4^0$	$x_5(t_1)$
300	1	0,389	0,216	0,395	0,280
		0,400	0,200	0,400	0,279
		0,300	0,200	0,500	0,252
		0,500	0,200	0,300	0,249
		0,500	0,100	0,400	0,222
		0,400	0,100	0,500	0,225
		0,450	0,100	0,450	0,227
	2	0,422	0,153	0,425	0,358
		0,400	0,200	0,400	0,351
		0,300	0,200	0,500	0,296
		0,500	0,200	0,300	0,295
		0,500	0,100	0,400	0,329
		0,400	0,100	0,500	0,332
		0,450	0,100	0,450	0,339
330	1	0,456	0,076	0,468	0,430
		0,400	0,200	0,400	0,381
		0,300	0,200	0,500	0,300
		0,500	0,200	0,300	0,300
		0,500	0,100	0,400	0,396
		0,400	0,100	0,500	0,399
		0,450	0,100	0,450	0,425
	2	0,474	0,046	0,480	0,459
		0,400	0,200	0,400	0,391
		0,300	0,200	0,500	0,300
		0,500	0,200	0,300	0,300
		0,500	0,100	0,400	0,400
		0,400	0,100	0,500	0,400
		0,450	0,100	0,450	0,439

### Заключение

Разработанный численный алгоритм может быть использован для определения оптимальных начальных концентраций каталитических реакций. Алгоритм основан на применении метода штрафов, с помощью которого осуществлен переход к задаче без ограничений, и метода Хука–Дживса для решения задачи безусловной оптимизации. Алгоритм учитывает такие особенности задачи, как наличие ограничений на значения начальных концентраций веществ и ограничения на начальную суммарную концентрацию веществ. Это позволяет применять его для сложных химических ре-

акций, состоящих из большого количества начальных и промежуточных веществ.

Проведен вычислительный эксперимент для реакции аминотетирования тиолов с помощью тетраметилметандиамина. Определены оптимальные начальные концентрации реагентов для реакции продолжительностью 1 и 2 часа при разных значениях температуры. Сравнение полученных значений концентрации целевого продукта реакции со значениями, вычисленными при других начальных концентрациях, показало, что рассчитанные с помощью алгоритма наборы начальных концентраций реагентов обеспечивают достижение наибольшего значения концентрации целевого продукта реакции.

## Литература

## References

- Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Lapteva T.V., Ryzhova A.A., Ignat'ev A.N. Method of automated synthesis of optimal heat exchange network (HEN) based on the principle of fixation of variables // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, V. 54, N 2, P. 258–276. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020189>
- Lindborg H., Eide V., Unger S., Henriksen S.T., Jakobsen H.A. Parallelization and performance optimization of a dynamic PDE fixed bed reactor model for practical applications // *Computers & Chemical Engineering*, 2004, V. 28, N 9, P. 1585–1597. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2003.12.009>
- Sahinidis N.V., Grossmann I.E. Reformulation of the multiperiod MILP model for capacity expansion of chemical processes // *Operations Research*, 1992, V. 40, N 1-supplement-1, P. 127–144. <https://doi.org/10.1287/opre.40.1.S127>
- Royce N.J. Linear programming applied to production planning and operation of a chemical process // *Operational Research Quarterly* (1970–1977), 1970, V. 21, N 1, P. 61–80. <https://doi.org/10.2307/3007719>
- Biegler L.T. Integrated optimization strategies for dynamic process operations // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, V. 51, N 6, P. 910–927. <https://doi.org/10.1134/S004057951706001X>
- Dadebo S.A., Mcauley K.B. Dynamic optimization of constrained chemical engineering problems using dynamic programming // *Computers & Chemical Engineering*, 1995, V. 19, N 5, P. 513–525. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(94\)00086-4](https://doi.org/10.1016/0098-1354(94)00086-4)
- Pan Y., Fei Z.-S., Zhao L., Liang J. Dynamic optimization for chemical process based on improved iterative dynamic programming algorithm // *Journal of East China University of Science and Technology*, 2013, V. 39, N 1, P. 61–65.
- Antipina E.V., Mustafina S.A., Antipin A.F. Algorithm of solving a multiobjective optimization problem on the basis of a kinetic chemical reaction model // *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2021, V. 57, N 6, P. 668–674. <https://doi.org/10.3103/S8756699021060029>
- Santos L.-R., Villas-Bôas F., Oliveira A.R.L., Perin C. Optimized choice of parameters in interior-point methods for linear programming // *Computational Optimization and Applications*, 2019, V. 73, N 2, P. 535–574. <https://doi.org/10.1007/s10589-019-00079-9>
- Антипина Е.В., Антипин А.Ф. Алгоритм расчета оптимальных начальных концентраций веществ химических реакций // *Вестник Технологического университета*, 2017, Т. 20, № 13, С. 84–87.
- Smith S., Mayne D.Q. Exact penalty algorithm for optimal control problems with control and terminal constraints // *International Journal of Control*, 1988, V. 48, N 1, P. 257–271. <https://doi.org/10.1080/00207178808906173>
- Gugat M., Zuazua E. Exact penalization of terminal constraints for optimal control problems // *Optimal Control Applications and Methods*, 2016, V. 37, N 6, P. 1329–1354. <https://doi.org/10.1002/oca.2238>
- Gao X., Zhang X., Wang Y. A simple exact penalty function method for optimal control problem with continuous inequality constraints // *Abstract and Applied Analysis*, 2014, V. 2014, P. 752854. <https://doi.org/10.1155/2014/752854>
- Malisani P., Chaplais F., Petit N. An interior penalty method for optimal control problems with state and input constraints of nonlinear systems // *Optimal Control Applications and Methods*, 2016, V. 37, N 1, P. 3–33. <https://doi.org/10.1002/oca.2134>
- Pan L.P., Teo K.L. Linear-nonquadratic optimal control problems with terminal inequality constraints // *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 1997, V. 212, N 1, P. 176–189. <https://doi.org/10.1006/jmaa.1997.5489>
- Бушуев А.Ю., Рязузов С.С. Оптимизация конструкции твердотопливного модельного газогенератора // *Математическое моделирование и численные методы*, 2019, № 4(24), С. 3–14. <https://doi.org/10.18698/2309-3684-2019-4-314>
- Пантелеев А.В., Летова Т.А. Методы оптимизации в примерах и задачах: учебное пособие. М.: Высшая школа, 2005. 544 с.
- Фицов В.В. Программная методика оценки эффективности аппаратного состава серверов системы глубокой инспекции пакетов с использованием модернизированного метода Хука–Дживиса // *Труды учебных заведений связи*, 2021, Т. 7, № 1, С. 132–140. <https://doi.org/10.31854/1813-324X-2021-7-1-132-140>
- Сергеев А.И., Крылова С.Е., Шамаев С.Ю., Мамуков Т.Р. Алгоритмы параметрического синтеза, применяемые при проек-
- Ziyatdinov N.N., Emel'yanov I.I., Lapteva T.V., Ryzhova A.A., Ignat'ev A.N. Method of automated synthesis of optimal heat exchange network (HEN) based on the principle of fixation of variables. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2020, vol. 54, no. 2, pp. 258–276. <https://doi.org/10.1134/S0040579520020189>
- Lindborg H., Eide V., Unger S., Henriksen S.T., Jakobsen H.A. Parallelization and performance optimization of a dynamic PDE fixed bed reactor model for practical applications. *Computers & Chemical Engineering*, 2004, vol. 28, no. 9, pp. 1585–1597. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2003.12.009>
- Sahinidis N.V., Grossmann I.E. Reformulation of the multiperiod MILP model for capacity expansion of chemical processes. *Operations Research*, 1992, vol. 40, no. 1-supplement-1, pp. 127–144. <https://doi.org/10.1287/opre.40.1.S127>
- Royce N.J. Linear programming applied to production planning and operation of a chemical process. *Operational Research Quarterly* (1970–1977), 1970, vol. 21, no. 1, pp. 61–80. <https://doi.org/10.2307/3007719>
- Biegler L.T. Integrated optimization strategies for dynamic process operations. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol. 51, no. 6, pp. 910–927. <https://doi.org/10.1134/S004057951706001X>
- Dadebo S.A., Mcauley K.B. Dynamic optimization of constrained chemical engineering problems using dynamic programming. *Computers & Chemical Engineering*, 1995, vol. 19, no. 5, pp. 513–525. [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(94\)00086-4](https://doi.org/10.1016/0098-1354(94)00086-4)
- Pan Y., Fei Z.-S., Zhao L., Liang J. Dynamic optimization for chemical process based on improved iterative dynamic programming algorithm. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2013, vol. 39, no. 1, pp. 61–65.
- Antipina E.V., Mustafina S.A., Antipin A.F. Algorithm of solving a multiobjective optimization problem on the basis of a kinetic chemical reaction model. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2021, vol. 57, no. 6, pp. 668–674. <https://doi.org/10.3103/S8756699021060029>
- Santos L.-R., Villas-Bôas F., Oliveira A.R.L., Perin C. Optimized choice of parameters in interior-point methods for linear programming. *Computational Optimization and Applications*, 2019, vol. 73, no. 2, pp. 535–574. <https://doi.org/10.1007/s10589-019-00079-9>
- Antipina E.V., Antipin A.F. Algorithm for calculating the optimal initial concentrations of chemical reactions substances. *Bulletin of the Technological University*, 2017, vol. 20, no. 13, pp. 84–87. (in Russian)
- Smith S., Mayne D.Q. Exact penalty algorithm for optimal control problems with control and terminal constraints. *International Journal of Control*, 1988, vol. 48, no. 1, pp. 257–271. <https://doi.org/10.1080/00207178808906173>
- Gugat M., Zuazua E. Exact penalization of terminal constraints for optimal control problems. *Optimal Control Applications and Methods*, 2016, vol. 37, no. 6, pp. 1329–1354. <https://doi.org/10.1002/oca.2238>
- Gao X., Zhang X., Wang Y. A simple exact penalty function method for optimal control problem with continuous inequality constraints. *Abstract and Applied Analysis*, 2014, vol. 2014, pp. 752854. <https://doi.org/10.1155/2014/752854>
- Malisani P., Chaplais F., Petit N. An interior penalty method for optimal control problems with state and input constraints of nonlinear systems. *Optimal Control Applications and Methods*, 2016, vol. 37, no. 1, pp. 3–33. <https://doi.org/10.1002/oca.2134>
- Pan L.P., Teo K.L. Linear-nonquadratic optimal control problems with terminal inequality constraints. *Journal of Mathematical Analysis and Applications*, 1997, vol. 212, no. 1, pp. 176–189. <https://doi.org/10.1006/jmaa.1997.5489>
- Bushuev A.Yu., Ryzhova S.S. Optimization of solid fuel model gas generator design. *Mathematical Modeling and Computational Methods*, 2019, no. 4(24), pp. 3–14. (in Russian). <https://doi.org/10.18698/2309-3684-2019-4-314>
- Pantelev A.V., Letova T.A. *Optimization Methods in the Examples and Problems*. Moscow, Vysshaja shkola Publ., 2005, 544 p. (in Russian)
- Fitsov V. Software methodology for estimating the efficiency of the hardware composition of deep packet inspection system using the modernized Hooke–Jeeves method. *Proceedings of Telecommunication Universities*, 2021, vol. 7, no. 1, pp. 132–140. (in Russian). <https://doi.org/10.31854/1813-324X-2021-7-1-132-140>

- тировании гибких производственных систем на основе компьютерного моделирования // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2021. Т. 23. № 2. С. 106–114. <https://doi.org/10.37313/1990-5378-2021-23-2-106-114>
20. Кожевникова П.В., Кунцев В.Е., Чувашов А.А. Математическая модель расчета источников информации при построении функции принадлежности в задачах оценки достоверности запасов углеводородов // Вестник Астраханского государственного технического университета. Серия: Управление, вычислительная техника и информатика. 2023. № 1. С. 98–104.
21. Новичкова А.В. Численный анализ реакционной способности олефинов и алюминийорганических соединений на основе кинетических моделей частных и общих реакций: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Уфа: БашГУ, 2015. 110 с.
19. Sergeev A.I., Krylova S.E., Shamaev S.Yu., Mamukov T.R. Parametric synthesis algorithms in the design of flexible manufacturing systems based on computer modeling. *Izvestia of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 106–114. (in Russian). <https://doi.org/10.37313/1990-5378-2021-23-2-106-114>
20. Kozhevnikova P.V., Kuntsev V.E., Chuvashov A.A. Mathematical model for calculation of data sources in building membership function in problems of estimating reliable hydrocarbon reserves. *Vestnik of Astrakhan state technical university. Series: Management, computer science and informatics*, 2023, no. 1, pp. 98–104. (in Russian).
21. Novichkova A.V. *Numerical analysis of olefins and organoaluminum compounds reactivity based on kinetic models of specific and general reactions*. Dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences. Ufa, BashSU, 2015, 110 p. (in Russian)

#### Авторы

**Антипина Евгения Викторовна** — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076, Российская Федерация, [sc 57214879770](https://orcid.org/0000-0002-8458-9638), <https://orcid.org/0000-0002-8458-9638>, [stepashinaev@ya.ru](mailto:stepashinaev@ya.ru)

**Мустафина Светлана Анатольевна** — доктор физико-математических наук, профессор, проректор по развитию филиальной сети, Уфимский университет науки и технологий, Уфа, 450076, Российская Федерация, [sc 6603592002](https://orcid.org/0000-0002-6363-1665), <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>, [mustafina\\_sa@mail.ru](mailto:mustafina_sa@mail.ru)

**Антипин Андрей Федорович** — кандидат технических наук, доцент, доцент, Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак, 453103, Российская Федерация, [sc 55904921400](https://orcid.org/0000-0002-9151-4167), <https://orcid.org/0000-0002-9151-4167>, [andrejantipin@ya.ru](mailto:andrejantipin@ya.ru)

#### Authors

**Evgenia V. Antipina** — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076, Russian Federation, [sc 57214879770](https://orcid.org/0000-0002-8458-9638), <https://orcid.org/0000-0002-8458-9638>, [stepashinaev@ya.ru](mailto:stepashinaev@ya.ru)

**Svetlana A. Mustafina** — D.Sc. (Physics & Mathematics), Vice Rector, Ufa University of Science and Technology, Ufa, 450076, Russian Federation, [sc 6603592002](https://orcid.org/0000-0002-6363-1665), <https://orcid.org/0000-0002-6363-1665>, [mustafina\\_sa@mail.ru](mailto:mustafina_sa@mail.ru)

**Andrey F. Antipin** — PhD, Associate Professor, Sterlitamak branch of Ufa University of Science and Technology, Sterlitamak, 453103, Russian Federation, [sc 55904921400](https://orcid.org/0000-0002-9151-4167), <https://orcid.org/0000-0002-9151-4167>, [andrejantipin@ya.ru](mailto:andrejantipin@ya.ru)

*Статья поступила в редакцию 23.08.2023*  
*Одобрена после рецензирования 31.10.2023*  
*Принята к печати 28.11.2023*

*Received 23.08.2023*  
*Approved after reviewing 31.10.2023*  
*Accepted 28.11.2023*



Работа доступна по лицензии  
Creative Commons  
«Attribution-NonCommercial»