

Е.Ф. Морозов, В.Н. Станишевский, С.Г. Ермолаева,
В.И. Соболев, Р.А. Решто

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ
ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРОЛА

Оптимизация процесса имеет целью определить такие его параметры и показатели, при которых достигаются результаты, наилучшие по избранному критерию. При получении фурфурола с учетом комплексного использования сырья такими критериями являются выход фурфурола из единицы абсолютно сухого сырья и качество целлюлозного, определяемое содержанием в нем полисахаридов. Кроме того, необходимо учитывать также экономические показатели, зависящие в частности от расхода кислоты и пара на единицу получаемого продукта.

Получение фурфурола из растительного пентозансодержащего сырья так называемым прямым методом представляет из себя весьма сложный многостадийный процесс, зависящий от ряда факторов. Механизм протекания этих процессов изучен недостаточно, что затрудняет управление ими. Взаимодействие температуры, количества катализатора, гидродинамических факторов и т.д. обуславливает сложность этой системы и делает ее в значительной степени вероятностной.

Получение фурфурола методом обработки пентозансодержащего сырья в присутствии катализатора перегретым паром при атмосферном давлении по своей термодинамической сущности и характеру протекающих процессов можно отнести к группе прямых методов получения фурфурола, применяемых в промышленности и позволяющих в более простом экспериментальном оформлении создать математическую модель процесса.

Для выявления оптимальных режимов получения фурфурола использовались методы математического планирования эксперимента и последующая статистическая обработка результатов.

В качестве сырья использовались березовые опилки, имеющие следующую характеристику:

Влажность	5,57 %
Насыпной вес	161,25 г/л
Содержание легкогидролизующих полисахаридов	21,12%
Содержание трудногидролизующих полисахаридов	49,9%
Содержание пентозанов	26,13%
Содержание потенциального фурфурола	16,8%

Смачивание сырья проводилось на специально сконструированной установке распыленной кислотой в вихревом потоке, что обеспечивало достаточно высокую степень равномерности распределения катализатора между частицами сырья и хорошую воспроизводимость результатов при проведении опытов. Опытная установка представляла собой вертикальный цилиндрический реактор, выполненный из медной трубки, снабженный патрубками для подачи перегретого пара в нижней части и отвода фурфуролсодержащих паров вверху. Для компенсации теплотерь реактор обогревался внешней нихромовой спиралью, находящейся в слое теплоизоляции. Установка снабжена устройством для автоматической регулировки температуры пара, подаваемого в реактор, и термометрами для контроля за температурой в реакторе. Фурфуролсодержащие пары конденсировались в системе холодильников и анализировались на содержание фурфурола и уксусной кислоты с помощью газожидкостной хроматографии. В целлюлозигнине стандартными методами определялось содержание полисахаридов.

На основании априорных сведений и проведенных ориентировочных опытов были выбраны следующие входные параметры и их значения на верхнем и нижнем уровне для матрицы эксперимента типа [1,2] табл. 1.

Табл. 1. Значения и интервалы варьирования входных параметров

Объект	Температура, °С, X_1	Время, мин, X_2	Модуль по моногидрату, X_3
Верхний уровень (+)	220	10	0,018
Нижний уровень (-)	180	6	0,008
Основной уровень (0)	200	8	0,013
Интервал варьирования	20	2	0,005

Выходными параметрами оптимизации были выбраны выход фурфурола (Y_1 , %) и содержание трудногидролизуемых полисахаридов в целлюлозигнине (Y_2 , %).

В первой части опытов был реализован полный факторный эксперимент с постановкой двух параллельных опытов, средние значения выходных параметров приведены в табл. 2.

Проведенный статистический анализ полученных данных показал, что:

а) гипотеза об однородности дисперсий подтверждается. Так, табличный критерий Кохрена $G_{\text{табл.}} = 0,68$; $G_{\text{max}(y_1)} = 0,29$, а $G_{\text{max}(y_2)} = 0,33$;

б) значимость коэффициентов уравнения регрессии определялась с помощью t -критерия Стьюдента по формуле

$$[b_i] = t S \{ \hat{b}_i \} . \quad (1)$$

Табл. 2. Матрица эксперимента типа 2^3

№	X_0	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	\bar{y}_1	\bar{y}_2
1	+	-	-	-	+	+	+	-	4,615	44,80
2	+	+	-	-	-	-	+	+	5,875	38,80
3	+	-	+	-	-	+	-	+	5,035	42,15
4	+	+	+	-	+	-	-	-	5,885	37,30
5	+	-	-	+	+	-	-	+	5,640	39,95
6	+	+	-	+	-	+	-	-	6,225	32,45
7	+	-	+	+	-	-	+	-	5,790	38,85
8	+	+	+	+	+	+	+	+	6,040	30,50

Так, значимость $b_i(y_1) = 1,86 \cdot 0,021 = 0,039$; $b_i(y_2) = 1,86 \cdot 0,33 = 0,615$; а уравнения имеют вид:

$$y_1 = 5,64 + 0,37X_1 + 0,047X_2 + 0,29X_3 - 0,10X_1 X_2 - 0,15X_1 X_3 - 0,06X_2 X_3 + 0,06X_1 X_2 X_3, \quad (2)$$

$$y_2 = 38,1 - 3,34X_1 - 0,9X_2 - 2,66X_3 - 0,625X_1 X_3; \quad (3)$$

в) проверка гипотезы об адекватности проводилась с использованием F - критерия Фишера. Так, для y_2 $F = \frac{S_{ад}}{S} = \frac{4,075}{1,835} = 2,23$, что меньше табличного значения $F_T = 8,8$, следовательно, модель адекватна.

Анализируя коэффициенты регрессии (2) и (3), которые оценивают степень влияния данного параметра (у линейных членов) или их взаимодействие (при парных оценках) на y_1 и y_2 , можно сделать выводы о механизме действия некоторых факторов. Так, доминирующим фактором для двух выходных параметров являются температура пара, а затем модуль по моногидрату. Среди парного взаимодействия первое место занимает также температура пара и модуль по моногидрату.

Задача оптимизации режимов получения фурфурола в нашем случае может быть решена с приемлемой точностью с помощью сравнительно простого алгоритма — сравнения вариантов различных сочетаний значений факторов X_1 , X_2 и X_3 режима получения фурфурола по вычис-

ленным значениям параметров оптимизации Y_1 при ограничении по Y_2 . В пределах интервала варьирования переменных X_1, X_2 и X_3 (от -1 до +1) задачу решали для нескольких вариантов значения содержания трудногидролизуемых полисахаридов в целлюлозине (Y_2), для каждого из которых были вычислены оптимальные значения выхода фурфурола Y_{1max} . Все вычисления были проделаны на электронной вычислительной машине типа "Проминь-М". Интервалы разбивания на $n=20$ участков с перебором $(n+1)^3 = 9281$ вариантов. Оптимальные режимы получения фурфурола сведены в табл. 3.

Во второй серии опытов для изучения стационарной области уравнения отклика было реализовано ортогональное центральное композиционное планирование по матрице, приведенной в табл. 4.

Табл. 4. Матрица ортогонального центрального композиционного планирования

№	X_1	X_2	X_3	\bar{Y}_1	\bar{Y}_2
9	-1,215	0	0	4,875	37,95
10	+1,215	0	0	6,355	32,55
11	0	-1,215	0	5,025	39,10
12	0	+1,215	0	6,080	32,40
13	0	0	-1,215	4,765	43,70
14	0	0	+1,215	5,740	29,60
15	0	0	0	5,080	36,95

Табл. 3. Оптимальные режимы процесса

№	Y_2 огр.	Y_1 max	X_1	X_2	X_3	Q_{max}	$t^\circ C$	Время, мин.	Модуль по моно- гидрату
1	32,1	6,30	+1,0	-1,0	+1,0	49,0	220	6	0,018
2	33,0	6,20	+1,0	-1,0	+0,66	49,3	220	6	0,016
3	34,0	6,15	+1,0	-1,0	+0,28	49,8	220	6	0,014
4	35,0	6,10	+1,0	-1,0	-0,09	50,4	220	6	0,012
5	40,0	5,60	-1,0	+1,0	+0,54	51,7	180	10	0,010

Статистический анализ полученных данных показал, что опыты воспроизводимы, модель адекватна а математическая модель процесса имеет вид:

$$y_1 = 3,57 + 0,44 X_1 + 0,15 X_2 + 0,32 X_3 + 0,10 X_1 X_2 - 0,15 X_1 X_3 - 0,06 X_2 X_3 + 0,97 X_1^2 + 0,96 X_2^2 + 0,75 X_3^2 ; \quad (4)$$

$$y_2 = 33,56 - 3,02 X_1 - 1,4 X_2 - 3,49 X_3 + 0,62 X_1 X_3 + 1,32 X_1^2 + 1,60 X_2^2 + 1,98 X_3^2 . \quad (5)$$

Для анализа технологического режима уравнения (2,4) и (3,5) были исследованы на оптимум аналитически. Исследования показали, что эффект "изменения среднего" для первой пары уравнений положителен, следовательно, уравнения отклика имеют минимум.

Анализ также показал, что в центральной области входных параметров выход фурфурола и содержание трудногидролизуемых полисахаридов минимально. Максимальный выход фурфурола достигает $Y_1 = 6,87\%$ в координатах технологического режима ($X_1 = +1; X_2 = -1; X_3 = +1$), при этом содержание полисахаридов $Y_2 = 32,5\%$.

Максимальное содержание трудногидролизуемых полисахаридов достигается в координатах технологического режима ($X_1 = -1; X_2 = -1; X_3 = -1$) и составляет $Y_{2\max} = 47,0\%$, при этом $Y_1 = 5,46\%$.

При введении понятия функции желательности ведения технологического процесса целесообразно сравнить полученные показатели с их теоретически возможными значениями, которые могут быть определены по формуле

$$Q = \sqrt{y_1^x y_2^x} \rightarrow \max, \quad (6)$$

где $y_1^x = y_1 / y_{1\text{ теоретич}}$;

$y_2^x = y_2 / y_{2\text{ теоретич}}$.

Результаты Q_{\max} приведены в таблице 3 для полного факторного анализа. Для нелинейной математической модели процесса (4 и 5) функция желательности имеет следующие значения: для координат ($X_1 = +1; X_2 = -1; X_3 = +1$) $Q_{\max} = 49,0\%$, а для координат ($X_1 = -1; X_2 = -1; X_3 = -1$) $Q_{\max} = 54,0\%$.

Полученная математическая модель, хотя и не раскрывает физической сущности процесса, однако в заданных интервалах варьирования технологических факторов описывает режимы с достаточно высокой

достоверностью, что подтверждается результатами контрольных опы-
тов, проведенных по расчетным режимам.

Литература

1. Лабораторный практикум по курсу "Теоретические основы планирования экспериментальных исследований". М., 1969. 2. Л.П. Рузинов. Статистические методы оптимизации химических процессов. М., 1972.