

基于EGO优化算法的乙醇偶合制备C4烯烃反应中催化剂的最佳工艺条件研究

乔佳慧, 王福胜*, 张怡航, 杨康

太原师范学院, 数学与统计学院, 山西 晋中

收稿日期: 2023年2月3日; 录用日期: 2023年3月10日; 发布日期: 2023年3月17日

摘要

随着现代科技的飞速发展, C4烯烃被广泛应用于化工产品及医药中间体的生产。能源供给呈现多元化态势, 在众多新型能源中, 乙醇是生产制备C4烯烃的理想原料, 探索乙醇催化偶合制备C4烯烃的工艺条件具有重要的现实意义和经济价值。针对2021年高教社杯全国大学生数学建模竞赛B题的研究, 基于给定的若干组实验数据, 本文以乙醇为平台化合物, 使用Co/SiO₂-HAP作为催化剂, 基于给定的若干组实验数据, 构建Kriging代理模型, 最后利用EGO优化算法, 通过MATLAB编程数值计算, 获得乙醇催化偶合制备C4烯烃的最佳工艺条件。而且可以利用本文构建的数学模型, 通过优化计算获得最佳的实验方案, 从而大量减少实验次数, 节约成本。

关键词

C4烯烃, Co/SiO₂-HAP催化剂, EGO优化算法, Kriging代理模型, 数学模型

Study on the Optimum Technological Conditions of Catalyst for the Synthesis of C4 Olefin Byethanol Coupling Based on EGO Optimization Algorithm

Jiahui Qiao, Fusheng Wang*, Yihang Zhang, Kang Yang

School of Mathematics and Statistics, Taiyuan Normal University, Jinzhong Shanxi

Received: Feb. 3rd, 2023; accepted: Mar. 10th, 2023; published: Mar. 17th, 2023

*通讯作者。

文章引用: 乔佳慧, 王福胜, 张怡航, 杨康. 基于 EGO 优化算法的乙醇偶合制备 C4 烯烃反应中催化剂的最佳工艺条件研究[J]. 建模与仿真, 2023, 12(2): 1144-1150. DOI: 10.12677/mos.2023.122108

Abstract

With the rapid development of modern science and technology, C4 olefins are widely used in the production of chemical products and pharmaceutical intermediates. Energy supply presents a trend of diversification. Among many new energy sources, ethanol is the ideal raw material for the production and preparation of C4 olefin. It is of great practical significance and economic value to explore the technological conditions for the preparation of C4 olefin by ethanol catalytic coupling. Aiming at the research on question B of the National College Students' mathematical modeling competition of the higher education society cup in 2021, based on the given groups of experimental data, In this paper, ethanol was used as platform compound and Co/SiO₂-HAP catalyst was used as catalyst. Based on the given experimental data, Kriging proxy model was constructed. Finally, EGO optimization algorithm was used and numerical calculation was performed by MATLAB programming to obtain the optimal technological conditions for the preparation of C4 olefins by ethanol catalytic coupling. Moreover, the mathematical model constructed in this paper can be used to obtain the best experimental scheme through optimization calculation, thus greatly reducing the number of experiments and saving costs.

Keywords

C4 Olefin, Co/SiO₂-HAP Catalyst, EGO Optimization Algorithm, Kriging Proxy Model Mathematical Model

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

C4 烯烃作为重要的化工原料,被广泛应用于化工产品及医学的生产。但随着化石能源产量的日益短缺以及其对环境的污染加剧,寻找清洁能源迫在眉睫。以现有技术而言,将乙醇作为清洁能源,用于生产制备 C4 烯烃[1]。在制备过程中,乙醇的转化率和 C4 烯烃的选择性会受到温度、催化剂组合(即:Co 负载量、Co/SiO₂ 和 HAP 装料比、乙醇浓度的组合)的影响。因此,通过数学建模探索乙醇催化偶合制备 C4 烯烃的最佳工艺条件具有重大的现实意义和经济价值[2]。

本文使用 SiO₂-HAP 作为乙醇制备 C4 烯烃反应的催化剂,并在其表面负载具有脱氢活性的 Co 金属,通过调变 Co 的负载量和与 SiO₂-HAP 的比例调节催化剂表面的酸、碱度,同时对混料方式、反应温度等条件进行优化,以提高 C4 的选择性。根据有限组催化反应数据,结合多种表征手段,通过数学建模探究影响催化剂性能的本质因素[3]。

2. 构建数学模型

2.1. 符号说明(表 1)

Table 1. Symbol description

表 1. 符号说明

符号	说明	单位
x_1	Co 负载量	wt%

Continued

x_2	Co/SiO ₂ 和 HAP 装料比	---
x_3	乙醇浓度	ml/min
x_4	温度	°C
y	C4 烯烃收率	%
μ	待定系数	---
σ^2	高斯过程的均值	---
$s(x)$	标准差	---
s^2	方差	---
EI	数学期望	---

2.2. 反应原理

Co/SiO₂-HAP 催化乙醇转化具有良好的性能, 生成的产物中除了 C4 烯烃和 C4-C₁₂OH 高碳醇, 还有 C2 烯烃、乙醛、丙醛等产物, 其中乙醛参与了 C4-C₁₂OH 的形成过程。随着 C4 烯烃选择性的增加, 乙醛也参与了 C4 烯烃的生成过程。

乙醇转化为 C4 烯烃的过程中可能存在以下反应路径: 乙醇首先在碱性位及 Co 活性位脱氢生成乙醛, 乙醛在酸碱活性位的共同作用下进行羟醛缩合生成醇醛, 醇醛随后脱水生成巴豆醛, 巴豆醛经 MPV 反应加氢生成巴豆醇, 生成的巴豆醇存在两种反应途径: 一种是直接脱水生成 1,3-丁二烯, 另一种是经加氢后生成丁醇, 丁醇脱一分子水生成 1-丁烯。在整个反应过程中, 合适的金属、酸、碱活性位的数目可以减少副产物的生成, 增加 C4 烯烃选择性。

2.3. EGO 优化算法原理

很多实际问题的数学模型都可归结为最优化模型[4] [5]。EGO 优化算法主要用于求解没有目标函数解析表达式的最优化问题[6]。首先根据目标函数在其自变量的有限个样本点的函数值, 建立 Kriging 代理模型, 对原问题的目标函数进行近似[7]。根据 Kriging 代理模型的预测函数与误差函数构造出 EI 准则[8], 利用 EGO 优化算法, 进行多次迭代选取更新点进行计算, 最终找到原问题的近似最优解。

假设 N 个样本点为 $\{x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}\}$, 其目标函数值为 $\{y^{(1)}, y^{(2)}, \dots, y^{(N)}\}$, Kriging 代理模型如下所示:

$$\bar{f}(x) = \mu + c(x),$$

其中 μ 是高斯过程的均值, $c(x)$ 是误差项, 并符合均值为 0 方差为 σ^2 的正态分布。Kriging 代理模型认为任意两个点的误差项都是相关联的, 协方差为

$$\text{Corr}[c(x^i), c(x^j)] = e^{\left(-\sum_{k=1}^n \theta_k |x_k^i - x_k^j| \rho^k\right)},$$

其中 n 是自变量的个数, ρ^k ($k=1, 2, \dots, n$) 是待定系数[9]。

从协方差的表达式中可以看出, 当任意两个点 $x^{(i)}$ 和 $x^{(j)}$ 距离很近时, 它们的相关系数接近于 1, 而当两个点距离较远时, 它们的相关系数接近于 0。也就是说 Kriging 代理模型中某一点的目标函数值受其附近点的函数值影响较大, 受其较远点的函数值影响较小。最终我们可以得到任意点 x 的预测值:

$$\bar{y}(x) = \bar{\mu} + r^T R^{-1} (y - \bar{\mu}),$$

$$\text{预测值的方差: } s^2(x) = \sigma^2 \left[1 - r^T R^{-1} r + \frac{(1 - 1^T R^{-1} r)^2}{1^T R^{-1} 1} \right],$$

$$\text{待定系数 } \mu \text{ 和 } \sigma^2 \text{ 的估算值: } \bar{\mu} = \frac{1^T R^{-1} y}{1^T R^{-1} 1}, \quad \bar{\sigma}^2 = \frac{(y - 1\bar{\mu})^T R^{-1} (y - 1\bar{\mu})}{n}.$$

因此, Kriging 代理模型不仅给出了任意测试点的预测值, 还给出了预测误差[10]。

EI 准则是对一个更新点的选取, 可以进行局部搜索和全局搜索, 对于未知点 x , 我们可以将其看成一个符合均值为 $\bar{y}(x)$, 标准差为 $s(x)$ 的正态分布的随机变量, 即:

$$Y(x) \sim N(\bar{y}(x), s(x)).$$

近似最优解可以看作一个随机变量 $I(x) = \max(f_{\max} - Y(x), 0)$, 数学期望

$$EI(x) = \int_{-\infty}^{f_{\max}} (f_{\max} - Y) \frac{1}{\sqrt{2\pi}S(x)} e^{-\frac{\bar{y}(x) - Y}{s(x)}} dY. \text{ EI 准则在选取预测点时将选择期望最小, 方差最小的组合点.}$$

EGO 优化算法正是通过这种方法来选择最优点。标准的 EGO 优化算法见表 2:

Table 2. Standard EGO algorithm flow
表 2. 标准 EGO 算法流程

标准 EGO 算法流程
Require: 初始样本点(x, y)
Ensure: 最优解(x _{max} , y _{max})
1: while 不满足停机准则 do
2: 用样本点集合(x, y)构 Kriging 代理模型
3: $x^{(\mu)} = \operatorname{argmax} EI(x)$
4: 计算更新点 $x^{(\mu)}$ 的真实目标值 $y(x^{(\mu)})$
5: $x \leftarrow x \cup :x^{(\mu)}$
6: $y \leftarrow y \cup :y(x^{(\mu)})$
7: $y_{\max} \leftarrow \max(y)$
8: $x_{\max} \leftarrow x \in X : y(x) = y_{\max}$
9: end while

2.4. 数据分析

2.4.1. 温度对于乙醇转化率和 C4 烯烃选择性的影响

我们对每种催化剂组合展开分析, 研究乙醇转化率、C4 烯烃选择性与温度的关系; 通过观察实验数据发现不同装料方式对乙醇转化率和 C4 烯烃选择性有明显影响。对两种装料方式分别做出乙醇转化率与温度、C4 烯烃选择性与温度的折线图如下由折线图可知: 不论选择装料方式 I 还是装料方式 II, 乙醇转化率和 C4 烯烃选择性与温度都呈正相关, 且温度在 400 度时, 乙醇转化率与 C4 烯烃选择性都达到最大, 见图 1, 图 2:

装料方式I时乙醇转换率与温度的关系

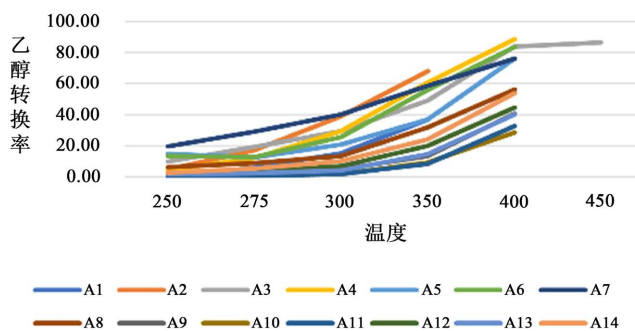


Figure 1. The relationship between ethanol conversion rate and temperature during charging method I

图 1. 装料方式 I 时乙醇转换率与温度的关系

装料方式II乙醇转换率与温度的关系

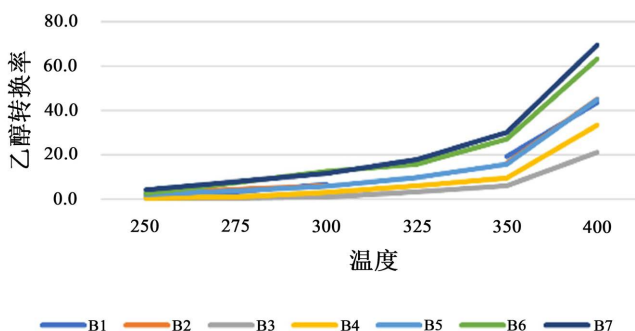


Figure 2. The relationship between ethanol conversion rate and temperature in charging method II

图 2. 装料方式 II 时乙醇转换率与温度的关系

2.4.2. 催化剂组合及温度对乙醇转化率以及 C4 烯烃选择性大小的影响

在 A3、A12、A13、A14 这四组催化剂组合中，Co 负载量均为 1 wt%且乙醇浓度为 1.68 ml/min，分析 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比对乙醇转化率、C4 烯烃选择性和 C4 烯烃收率的影响，见图 3：

400°时Co的负载量为1wt%，乙醇浓度为1.68ml/min,C4收率随Co/SiO₂:HAP的变化

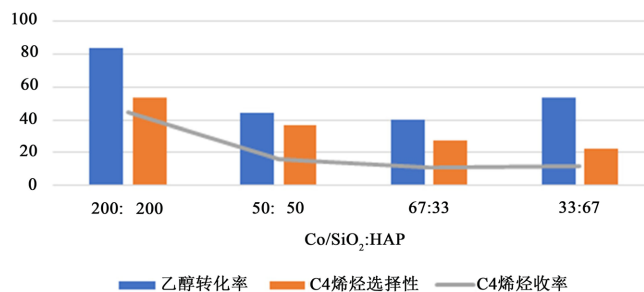


Figure 3. Standard test numerical calculation results at 400°C degrees celsius

图 3. 400°C 时标准试验数值计算结果

由图可知, 在 Co 负载量均为 1 wt%且、乙醇浓度为 1.68 ml/min 时, 且 Co/SiO₂ 和 HAP 的装料比为 1:1 时[11], 乙醇转化率、C4 烯烃的选择性以及 C4 烯烃收率都较大, 且 Co/SiO₂ 和 HAP 的装料比为 200:200 时最大。

综上所述, 当温度为 400 度且 Co/SiO₂ 和 HAP 的装料比为 1:1 时, 乙醇转化率最大, C4 烯烃选择性最大。

2.5. Kriging 代理模型

2.5.1. 当温度没有限定范围时

由 2.4 的数据分析, 为了获得 C4 烯烃的选择性最大, 我们不妨假设 Co/SiO₂ 和 HAP 装料比为 1:1。在此前提下, 筛选相关实验数据, 作为 Kriging 代理模型的样本点。选取 4 个决策变量分别为: Co 的负载量、Co/SiO₂:HAP 的比值、乙醇的浓度、温度, 并分别记为 x_1 , x_2 , x_3 , x_4 。并以乙醇转化率、C4 烯烃选择、C4 烯烃收率分别构建 3 个目标函数(注: 目标函数无解析表达式), 其目标函数值分别记为 y_1 , y_2 , y_3 。最后获得 3 个 Kriging 代理模型, 使用标准 EGO 优化算法, 通过 MATLAB 编程, 进行数值计算获得结果见表 3:

Table 3. Standard test numerical calculation results

表 3. 标准试验数值计算结果

结果	装料方式	Co/SiO ₂ :HAP	Co 的负载量	乙醇的浓度	温度
乙醇转化率最大	I	82.84	1.28	1.09	403.20
	II	59.63	0.93	2.05	397.70
C4 烯烃选择性最大	I	152.56	0.99	1.84	392.40
	II	34.98	0.99	2.01	390.02
C4 烯烃收率最大	I	65.31	1.12	0.41	394.95
	II	60.81	0.98	2.03	390.71

由表 2 可以看出: 针对装料方式 I, 以 C4 烯烃选择性最大为目标的最佳催化剂组合为 Co/SiO₂:HAP = 1:1 且均为 152.56 mg、Co 负载量为 0.99 wt%、乙醇浓度为 1.84 ml/min、温度为 392.4℃。针对装料方式 II, 以 C4 烯烃选择性最大为目标的最佳催化剂组合为 Co/SiO₂:HAP = 1:1 且均为 34.98 mg、Co 的负载量为 0.99 wt%、乙醇浓度为 2.01 ml/min、温度为 390.02℃。特别值得强调的是, EGO 优化方法计算所获得的最佳温度值与试验数据分析结果的最优温度值(400℃)相吻合。

2.5.2. 当温度控制在 350℃之内

在温度低于 350℃时, 在 2.5.1 的数学模型的基础上, 添加约束条件: $0 \leq t \leq 350$ 。重新构建带约束的 Kriging 代理模型, 使用约束 EGO 优化算法编程计算, 获得结果见表 4。

Table 4. Calculation results of standard test values within 350℃

表 4. 350℃之内标准试验数值计算结果

结果	装料方式	Co/SiO ₂ :HAP	Co 的负载量	乙醇的浓度	温度
乙醇转化率最大	I	160.21	0.93	1.06	343.81
	II	63.24	0.92	1.86	342.08

Continued

C4 烯烃选择性最大	I	104.50	0.96	1.63	340.34
	II	64.60	0.95	2.05	339.98
C4 烯烃收率最大	I	62.00	1.05	1.76	345.22
	II	62.27	0.93	1.78	329.90

由表 3 可以看出：当温度控制在 350℃ 以内时，针对装料方式 I，以 C4 烯烃选择性最大为目标的最佳催化剂组合为 Co/SiO₂:HAP = 1:1 且均为 104.5 mg、Co 负载量为 0.96 wt%、乙醇浓度为 1.63 ml/min、温度为 340.34℃。针对装料方式 II，以 C4 烯烃选择性最大为目标的最佳催化剂组合为 Co/SiO₂:HAP = 1:1 且均为 64.6 mg、Co 的负载量为 0.95 wt%、乙醇浓度为 2.05 ml/min、温度为 339.98℃。

3. 结论

工业化的化学实验每次实验通常需要花费大量的人力物力，受实验条件以及资金的限制，实际工作中不可能进行大量的化学实验。本文对于乙醇偶合制备 C4 烯烃反应中催化剂的工艺条件，根据若干已有的实验数据，针对两种装料方式，分别构建 Kriging 代理模型进行近似，利用 EI 准则选取更新点，基于 EGO 优化算法进行数值计算，获得催化剂组合的最佳工艺条件；而且利用本文构建的数学模型，通过数值计算获得最佳的实验方案，从而大量减少实验次数，节约成本。

致 谢

作者非常感谢相关文献对本文的启发以及审稿专家提出的宝贵意见。

基金项目

山西省高等学校大学生创新创业训练计划项目(重点)，山西省高等学校教学改革创新项目(J2021552)，太原师范学院教学改革重点项目(JGLX2105)，太原师范学院大学生创新创业训练重点项目(CXCY2108)。

参考文献

- [1] 2021 年高教社杯全国大学生数学建模竞赛题目 B 题[EB/OL]. <http://www.mcm.edu.cn/>, 2021-09-12.
- [2] 姜启源, 谢金星, 叶俊. 数学建模(第五版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2018.
- [3] 吕绍沛. 乙醇偶合制备丁醇即 C4 烯烃[D]. [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2018: 2-49.
- [4] 黄健. 基于遗传算法和非线性规划的设备预防维修周期优化模型[J]. 数学理论与应用, 2017, 37(2): 88-96.
- [5] 王洁, 王波. 基于最小二乘法的 GM(1,1)模型在我国蔬菜产量预测中的应用研究[J]. 数学理论与应用, 2016, 36(4): 116-124.
- [6] 程远胜. 并行 EGO 算法研究及其应用[D]. [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2018: 16-83.
- [7] 何嫁梁. 基于 Kriging 代理模型的多目标优化策略及其在氧化反应中的应用[D]. [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2012: 38-51.
- [8] 柯贤斌. 关于 Kriging 模型的构造及其优化算法研究[D]. [硕士学位论文]. 西安: 西安电子科技大学, 2015: 1-16.
- [9] 刘昕, 吴天祥, 赵群丽, 朱俊杰, 吴彩云. 基于 Kriging 代理模型对产不饱和脂肪酸的酒曲微生物混菌比例优化[J]. 酿酒科技, 2016(9): 23-27.
- [10] 万安华. 一道 2020 年全国大学生数学竞赛题的多种推广[J]. 大学数学, 2021, 37(3): 99-104.
- [11] 韩忠华. Kriging 模型及代理优化算法研究进展[J]. 航空学报, 2016, 37(11): 3197-3225.