

УДК 541.186, 519.876.5, 542.943, 542.978, 547.841

ПАРАЛЛЕЛЬНАЯ УСЛОВНАЯ ГЛОБАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М. В. Тихонова¹, В. В. Рябов², С. И. Спивак³, И. М. Губайдуллин¹

Рассматривается применение методов условной глобальной оптимизации к решению ряда обратных кинетических задач с сужением области допустимых решений. На примере реакции ингибированного окисления *n*-декана показано, как с использованием функциональных ограничений можно учитывать взаимосвязь между физико-химическими величинами, а также структурную зависимость между различными механизмами реакции. В настоящей статье для решения задачи идентификации применяется параллельный индексный метод глобальной условной оптимизации, неоднократно опробованный ранее на моделях реакций металлокомплексного катализа в безусловном варианте. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 12-07-00324) и Минобрнауки (соглашение № 14.В37.21.0393), а также при поддержке гранта НШ-1960.2012.9. Статья рекомендована к публикации Программным комитетом Международной научной конференции “Параллельные вычислительные технологии” (ПавТ-2013; <http://agora.guru.ru/pavt2013>).

Ключевые слова: обратная кинетическая задача, условная глобальная оптимизация, индексный метод, вращаемые развертки, параллельные алгоритмы.

1. Введение. Обратная кинетическая задача состоит в определении констант скоростей элементарных стадий, входящих в механизм сложной химической реакции, на основе экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ [1]. Обратная кинетическая задача представляет собой задачу глобальной минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными:

$$\varphi(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^H \left| \frac{x_{kij}^{\text{calc}} - x_{kij}^{\text{exper}}}{x_{kij}^{\text{exper}}} \right| \rightarrow \min, \quad y = (\ln k_{(j)}, \ln k_{(-j)}). \quad (1)$$

Здесь y — вектор минимизируемых параметров; $k_{(j)}$, $k_{(-j)}$ — приведенные константы скоростей прямой и обратной j -й элементарной стадии соответственно; j и $-j$ — индексы прямой и обратной элементарной стадии; x_{kij}^{calc} — расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи на векторе кинетических констант y (мольные доли); x_{kij}^{exper} — экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ (мольные доли); H — количество наблюдаемых веществ; n — количество точек эксперимента; P — количество экспериментов.

Основная трудность состоит в том, что измерению, как правило, доступна только часть участвующих в реакции веществ. Следствием такой недостаточной информативности является неединственность решения обратной задачи.

Поскольку в реальной практике нет возможности получить дополнительную информацию об изменении концентрации достаточного количества реагентов, в настоящей статье предлагается сузить круг получаемых решений обратной кинетической задачи за счет более полного использования информации о взаимосвязях между физико-химическими величинами и структурной зависимости между различными механизмами реакций и осуществлять минимизацию расхождения между расчетными и экспериментальными данными в связке с дополнительными ограничениями, т.е. решать так называемую задачу условной

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), просп. Октября, 141, 450075, г. Уфа; М. В. Тихонова, аспирант, e-mail: margarita.vl2011@gmail.com; И. М. Губайдуллин, ст. науч. сотр., e-mail: irekmars@mail.ru

² Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, 603950, г. Нижний Новгород; мл. науч. сотр., e-mail: vasily.v.rjabov@gmail.com

³ Институт нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН), просп. Октября, 141, 450075, г. Уфа; профессор, зав. лабораторией; Башкирский государственный университет (БашГУ), ул. Заки Валиди, 32, 450074, г. Уфа, зав. кафедрой, e-mail: s.spivak@bashnet.ru

глобальной минимизации

$$\varphi(y) \longrightarrow \min, \quad g_i(y) \leq 0, \quad 1 \leq i \leq M,$$

где M — число ограничений, накладываемых на задачу, g_i — i -е ограничение.

Для каждого химического эксперимента могут задаваться различные ограничения и экспертные оценки физико-химических величин, поэтому повышение информативности задачи для идентификации моделей требует индивидуального подхода для каждой исследуемой химической реакции.

Применение методики условной оптимизации осуществлялось на примере реакции ингибированного окисления *n*-декана, исследуемой в Башкирском государственном университете.

В настоящей работе для решения обратных кинетических задач с учетом ограничений применяется параллельный индексный метод глобальной условной оптимизации, разрабатываемый в Нижегородском государственном университете им. Лобачевского [2, 3]. Метод использует редукцию размерности на основе кривых Пеано и информационно-статистический подход, дополненный схемой построения множественных отображений (вращаемые развертки) с адаптивно растущим уровнем детализации [4], позволяющие эффективно использовать сотни процессоров. Для ускорения поиска используется ряд модификаций.

1.1. Параллельный индексный метод условной глобальной оптимизации. Алгоритмы, разрабатываемые Нижегородской научной школой многоэкстремальной оптимизации, предполагают следующую постановку задачи:

$$\begin{aligned} \varphi^* = \varphi(y^*) &= \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \\ g_j(y) &\leq 0, \quad 1 \leq j \leq M, \\ D &= \{ y \in R^N : a_i \leq y_i \leq b_i, 1 \leq i \leq N \}, \end{aligned} \tag{2}$$

где целевая функция $\varphi(y)$ удовлетворяет условию Липшица с соответствующей константой L , а именно $|\varphi(y_1) - \varphi(y_2)| \leq L \|y_1 - y_2\|$, $y_1, y_2 \in D$.

Используя кривые типа развертки Пеано $y(x)$, однозначно отображающие отрезок $[0, 1]$ на N -мерный гиперкуб $P = \{y \in R^N : -2^{-1} \leq y_i \leq 2^{-1}, 1 \leq i \leq N\} = \{y(x) : 0 \leq x \leq 1\}$, исходную задачу можно редуцировать к следующей одномерной задаче: $\varphi(y_D(x^*)) = \min \{ \varphi(y_D(x)) : x \in [0, 1] \}$.

Для решения редуцированной одномерной задачи используется эффективный алгоритм с индексной схемой учета ограничений [5] и рядом модификаций [4, 6, 7].

1.2. Индексная схема учета ограничений и ε -резервирование. Итерация в каждой точке состоит в последовательной проверке ограничений $g_j(y(x))$, которая заканчивается либо обнаружением нарушенного ограничения, либо вычислением критерия $\varphi(y(x))$. Номер последней вычисленной функции в точке x называется ее индексом и обозначается $1 \leq iz(x) \leq M + 1$. Результатом итерации в точке является пара (iz, z) , где z — значение последней вычисленной функции.

Данная схема допускает частичную вычислимость функций задачи (2), а также не приводит к катастрофическому росту константы Липшица в недопустимой области (как это происходит в методе штрафных функций). Она подробно описана в многочисленных работах, например в [5].

Индексная схема учета ограничений обладает одним недостатком: на границе допустимой области (где одно или несколько ограничений активны) строится неоправданно плотное покрытие точками итераций. Для устранения этого недостатка используется так называемое ε -резервирование с адаптивной оценкой резервов [7]. Важным параметром для такой модификации является достаточно малое число q , которое обычно берут равным 0.01 или 0.1 (чем оно ближе к нулю, тем ближе алгоритм к исходной реализации).

2. Реакции ингибированного окисления *n*-декана. На кафедре физической химии и химической экологии Башкирского государственного университета исследуется реакция ингибированного окисления органических соединений при различных ингибиторах и ингибирующих композициях на примере окисления *n*-декана. Ранее с помощью индексного метода глобальной оптимизации была решена классическая (без учета ограничений) обратная кинетическая задача реакции (1), в которой в качестве ингибитора выступал пара-оксидифениламин (ПОДА) [8]. Применялась классическая схема ингибированного окисления органических соединений [9, 10], включающая в себя восемь ключевых элементарных стадий (табл. 1).

Дальнейшее исследование реакции проводилось при использовании ингибирующей композиции состава ПОДА и *n*-децилового спирта. Такая ингибирующая композиция позволяет усиливать ингибирующее действие ПОДА благодаря известному эффекту регенерации ингибитора в акте обрыва цепи [11]. В этом случае механизм реакции ингибированного окисления усложняется в связи с появлением стадий (i'_2) , $(1')$, $(2')$, $(8')$ (рис. 1).

3. Постановка задачи. Исследование реакции ингибированного окисления *n*-декана, осложненного стадиями регенерации ингибитора (рис. 1), требует учета констант скоростей элементарных стадий ме-

Таблица 1
Классическая схема
ингибированного окисления

(i_1)	$i \rightarrow 2r^\bullet$
(i_2)	$r^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + rH$
(1)	$R^\bullet + O_2 \rightarrow R^\bullet O_2$
(2)	$R^\bullet O_2 + RH \rightarrow R^\bullet + ROOH$
(6)	$R^\bullet O_2 + R^\bullet O_2 \rightarrow ROOR + O_2$
(7)	$R^\bullet O_2 + InH \rightarrow In^\bullet + ROOH$
$\leftarrow 7)$	$In^\bullet + ROOH \rightarrow R^\bullet O_2 + InH$
(8)	$In^\bullet + R^\bullet O_2 \rightarrow ROOIn$

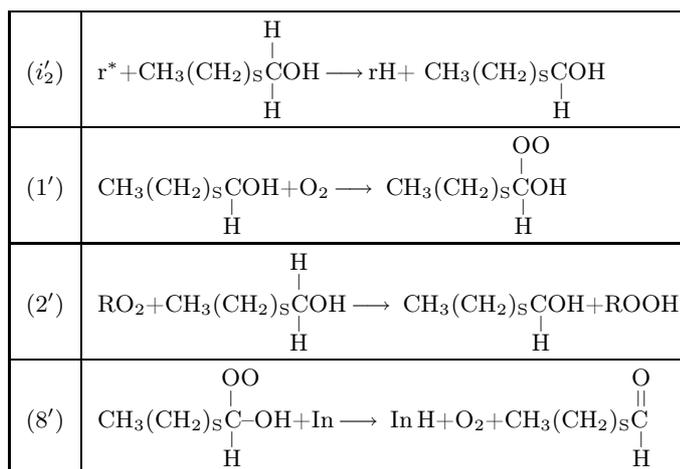


Рис. 1. Дополнительные стадии механизма реакции

ханизма модельной реакции с ингибитором ПОДА, описываемого стадиями (i_1) –(8) (табл. 1). Поэтому общие стадии обоих механизмов (i_1) –(8) должны описываться одними и теми же кинетическими параметрами. В связи с явлением регенерации ингибиторов концентрация InH в окисляющихся спиртах должна быть больше, чем в классической схеме ингибированного окисления. Ввиду структурной взаимосвязи между двумя механизмами, задачу математического моделирования процесса ингибированного окисления n -декана целесообразно рассматривать как задачу условной минимизации, т.е. с учетом дополнительных ограничений. Введем некоторые обозначения:

– набор кинетических параметров классического механизма (табл. 1) охарактеризуем вектором y^{PODA} :
 $y^{PODA} = (k_{(i_1)}, k_{(i_2)}, k_{(1)}, k_{(2)}, k_{(6)}, k_{(7)}, k_{(8)}, k_{(\leftarrow 7)})$;

– набор кинетических параметров расширенного механизма (табл. 1 и рис. 1) в присутствии ингибирующей связки обозначим через вектор y : $y = (y^{PODA}, k_{(i'_2)}, k_{(1')}, k_{(2')}, k_{(8')})$;

– функционал $g(y^{PODA})$ – критерий отклонения экспериментальных и расчетных данных (1) для механизма модельной реакции окисления n -декана, описываемого стадиями (i_1) –(8);

– g_{\min} – минимум функционала g , полученный на наборе констант из [8];

– функционал $\varphi(y)$ – критерий отклонения экспериментальных и расчетных данных (1) для исследуемого в настоящей работе механизма с ингибирующей композицией.

Требуется найти набор констант скоростей элементарных стадий y , который минимизирует функционал $\varphi(y)$, т.е. описывает механизм реакции ингибированного окисления n -декана с добавлением спирта. При этом должно сохраняться удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных для механизма модельной реакции с ингибитором ПОДА, т.е. отклонение от уже найденного минимума g_{\min} не должно превышать заданного значения ε :

$$g(y^{PODA}) \leq g_{\min} + \varepsilon. \quad (3)$$

Более высокая по ходу реакции концентрация ингибитора InH в реакции со спиртом по сравнению с модельным механизмом задается следующим неравенством:

$$r(y) = \sum_{m=1}^M ([InH](t_m, y) - [InH](t_m, y^{PODA})) \geq 0, \quad (4)$$

где M – число моментов времени t_m для сравнения концентраций.

Одной из важнейших кинетических особенностей ингибированного окисления является наличие индукционного периода, поэтому дополнительное условие накладывается и на длину индукционного периода. Метод автоматизированного определения длины индукционного периода реакции описан в работе [8]. Сумма относительных отклонений рассчитанных в ходе решения прямых кинетических задач [8] длин индукционных периодов от экспериментальных по всем экспериментам не должна превышать 10%:

$$d(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \frac{|T_k^{\text{calc}}(y) - T_k^{\text{exper}}(y)|}{T_k^{\text{exper}}(y)} \leq 0.1. \quad (5)$$

Таким образом, обратная кинетическая задача идентификации модели радикально-цепного окисления *n*-декана в присутствии ингибирующей композиции формулируется как задача условной глобальной минимизации:

$$\varphi(y) \rightarrow \min, \quad g(y^{\text{PODA}}) - g_{\min} - \varepsilon \leq 0, \quad -r(y) \leq 0, \quad d(y) - 0.1 \leq 0, \quad y = (\ln k_{(j)}, \ln k_{(-j)}). \quad (6)$$

4. Вычислительные эксперименты на кластере ННГУ. Вектор параметров *y* задачи (6) задается в виде логарифмов констант скоростей элементарных стадий, чтобы немного упростить структуру минимизируемого функционала: уменьшить эффект “широкого плато”, который негативно сказывается на алгоритмах липшицевой оптимизации.

В полученной задаче условной оптимизации целевая функция и ограничения являются многоэкстремальными, как это показано на одномерных сечениях (рис. 2 и 3), сделанных относительно найденной оптимальной точки (зафиксированы оптимальные значения всех параметров, кроме *y*₁). Рис. 2 также иллюстрирует частичную вычислимость целевой функции, которая допускается в индексном методе.

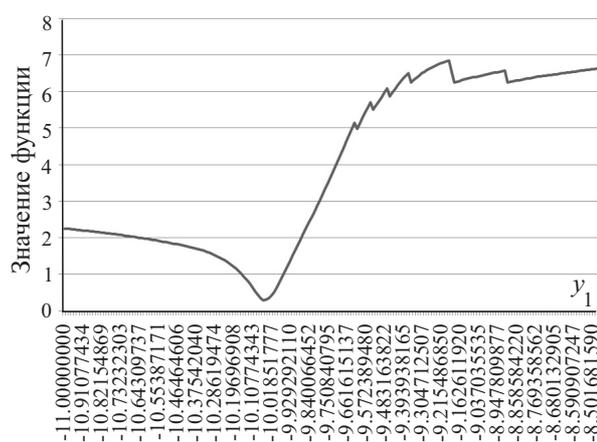
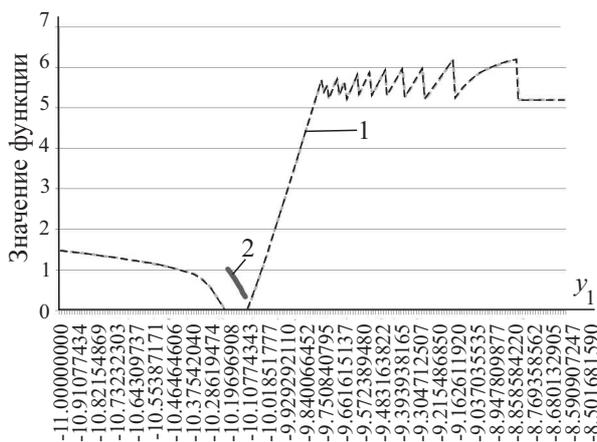


Рис. 2. Кривая 1: ограничение $g_0(y)$; кривая 2: целевая функция $\varphi(y)$ в допустимой области (сечение по y_1)

Рис. 3. Сечение целевой функции $\varphi(y)$ при отсутствии функциональных ограничений

Вычисления выполнены на новом кластере ННГУ, содержащем 16 вычислительных узлов. Характеристики каждого узла: два 4-ядерных процессора Intel Xeon L5630 2.13 ГГц (8 ядер на узел, всего 128); 24 Гб оперативной памяти DDR3 (3 Гб на ядро).

Кластер работает под управлением операционной системы Windows Server 2008. Теоретическая пиковая производительность кластера (без учета GPU) составляет 2176 Гигафлоп. Параметры индексного метода глобальной оптимизации: надежность $r = 2.5$, число вращаемых разверток равно количеству вычислительных ядер, максимальный уровень детализации разверток $m = 15$, параметр адаптивного ε -резервирования $q = 0.1$, условие остановки по числу итераций — 500 000, условие остановки по точности $\varepsilon = 0.001$. При любом количестве вычислительных ядер параллельный индексный метод находит оценку оптимума задачи (6), приведенную в табл. 3, хотя во всех случаях алгоритм завершает работу по максимальному числу итераций. Эффективность использования вычислительных ресурсов иллюстрируют табл. 2 и рис. 4.

Полученные данные свидетельствуют, что существуют резервы для наращивания эффективности параллелизма в технической реализации индексного метода, поскольку теоретические оценки избыточности [5] для классического параллельного индексного метода (без модификаций) говорят о том, что идеально достижимая алгоритмическая эффективность распараллеливания — 83% и выше (избыточность — не более 17%).

5. Сужение области допустимых решений обратной кинетической задачи. Применение методов условной оптимизации для решения обратных кинетических задач эффективно как с точки зрения скорости расчета, поскольку позволяет избегать вычисления критерия в точках, в которых не выполняется какое-либо из ограничений, так и с точки зрения адекватности построения модели, так как отбрасываются заведомо некорректные решения. Таким образом, область допустимых решений обратной кинетической задачи значительно сужается. На рис. 5 приведен пример сужения области допустимых решений обратной кинетической задачи для реакции окисления *n*-декана при рассмотрении условий (3) и (5).

6. Результаты вычислений. Для построения математических моделей реакции ингибированного окисления *n*-декана проведен ряд вычислительных экспериментов по решению обратных кинетических

Таблица 2

Время решения обратной задачи на кластере ННГУ

Кол-во разверток	4	4	4	8	12	16	20
Кол-во ядер	1	2	4	8	12	16	20
Время, сек.	60274	45922	20772	13738	8734	12011	6056
Ускорение		1.31	2.9	4.39	6.9	5.02	9.95
Эффективность		65.5%	72.5%	54.9%	57.5%	31.4%	49.8%
Кол-во разверток	30	40	50	60	70	80	90
Кол-во ядер	30	40	50	60	70	80	90
Время, сек.	5785	4731	7245	2900	3490	1986	2085
Ускорение	10.42	12.74	8.32	20.78	17.27	30.35	28.9
Эффективность	34.7%	31.9%	16.6%	34.6%	24.7%	37.9%	32.1%

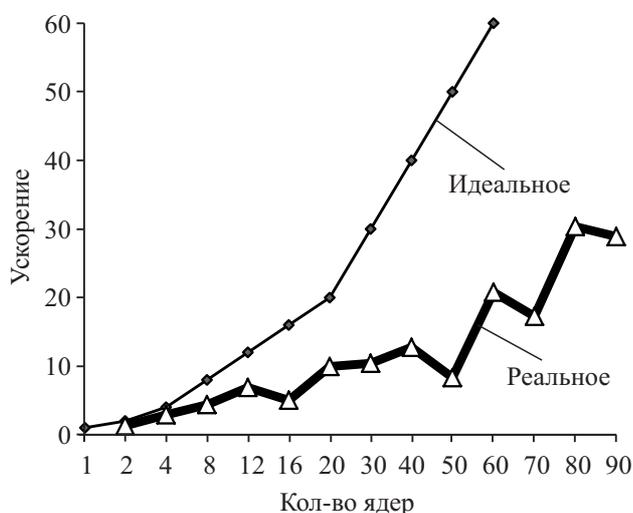


Рис. 4. Ускорение параллельного индексного метода на данной задаче

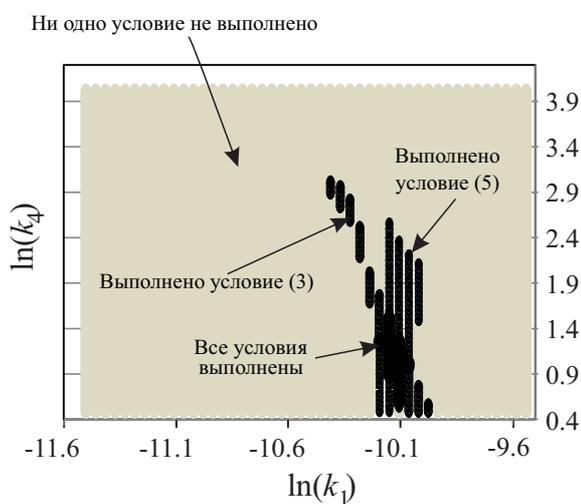


Рис. 5. Область допустимых решений с учетом ограничений

задач. Область поиска кинетических параметров ограничивалась исходя из экспертной информации о порядках величин констант скоростей элементарных стадий для сохранения радикально-цепного режима протекания реакции.

На каждой итерации решения обратной кинетической задачи проводилась проверка выполнения ограничений (3)–(5). В качестве g_{\min} бралось значение функционала (1), рассчитанного для классического механизма реакции ингибированного окисления (табл. 1), которое составило 0.48. Допускалось отклонение функционала g на 30% от найденного минимума, таким образом, $\varepsilon = 0.6$.

В результате решения задачи (6) был определен оптимальный набор констант скоростей элементарных стадий (табл. 3). Важным требованием, предъявляемым к искомому решению обратной кинетической задачи, является соответствие констант литературным данным о порядке их величин. При этом в различных литературных данных величины констант различаются в пределах порядка. Это допущение было заложено в виде границ области поиска варьируемых параметров. В табл. 3 представлено сопоставление найденных кинетических констант литературным данным [9, 10].

Значение функционала (1) в этой точке составило 0.304. Суммарное относительное отклонение рассчитанных длин периодов индукции по условию (5) составило 9%. На рис. 6 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных данных для двух исследуемых механизмов.

Значение функционала g на найденном наборе параметров (табл. 3) составило 0.577. Таким образом, достигнуто выполнение условия (3). Кинетические кривые (рис. 7) иллюстрируют выполнение условия (4). Вместе с тем наблюдается замедление расходования ингибитора $\ln H$ с ростом начальной концентрации спирта. Условие (5) выполняется с точностью 0.012.

Таблица 3
 Константы скоростей элементарных стадий реакции
 ингибированного окисления n-декана
 с добавлением спиртов

Номер		Константы скоростей элементарных стадий	
		Рассчитанные индексным методом	Литературные данные
$k_{(i_1)}$	1 / s	4.14×10^{-5}	1.28×10^{-4}
$k_{(i_2)}$	1 / (mol·s)	1.02×10^9	10^9
$k_{(1)}$	1 / (mol·s)	1.02×10^9	10^9
$k_{(2)}$	1 / (mol·s)	3.04	8.8
$k_{(6)}$	1 / (mol·s)	1.34×10^6	10^6
$k_{(7)}$	1 / (mol·s)	6.52×10^5	10^5
$k_{(-7)}$	1 / (mol·s)	2.70×10^2	10^3
$k_{(8)}$	1 / (mol·s)	5.77×10^6	10^6
$k_{(i'_2)}$	1 / (mol·s)	2.08×10^9	10^{10}
$k_{(1')}$	1 / (mol·s)	4.85×10^8	10^9
$k_{(2')}$	1 / (mol·s)	1.11	—
$k_{(8')}$	1 / (mol·s)	$3.28 \cdot 10^4$	—

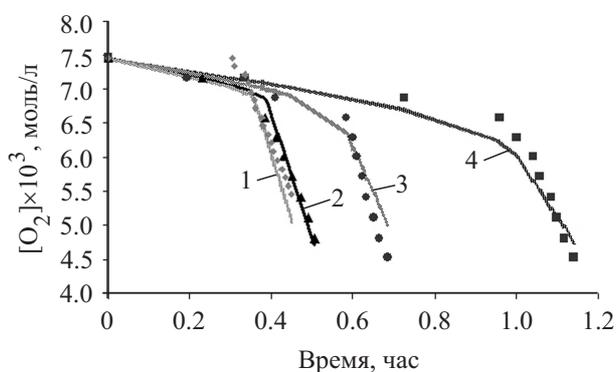


Рис. 6. Кинетические кривые расходования кислорода O_2 при окислении n-декана в присутствии ПОДА (1) и ПОДА+спирт: 2) $[(CH_3)_2CHOH]=0.1$ моль/л, 3) $[(CH_3)_2CHOH]=0.5$ моль/л, 4) $[(CH_3)_2CHOH]=1.0$ моль/л. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчет

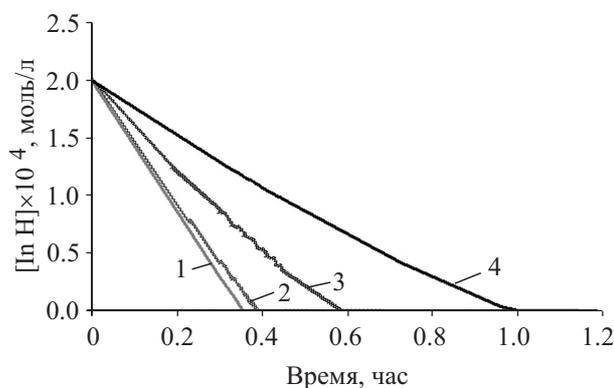


Рис. 7. Сравнение кинетических кривых расходования ингибитора In H при окислении n-декана в присутствии ПОДА (1) и ПОДА+спирт: 2) $[(CH_3)_2CHOH]=0.1$ моль/л, 3) $[(CH_3)_2CHOH]=0.5$ моль/л, 4) $[(CH_3)_2CHOH]=1.0$ моль/л

7. Заключение. В данной работе предложена и опробована методика решения обратных кинетических задач как задач условной глобальной оптимизации, которая позволяет идентифицировать механизмы двух реакций, не формулируя задачу как двухкритериальную и не решая две обратные кинетические задачи по отдельности. При этом дополнительно учитывается информация о длине индукционного периода в экспериментальных данных. Исследована эффективность распараллеливания индексного метода с модификациями на данной задаче. Непосредственным результатом работы стало восстановление полной кинетической картины модельной реакции ингибированного окисления n-декана в присутствии ингиби-

тора пара-оксидифениламина, а также более сложной реакции окисления органических соединений в присутствии ингибирующей композиции пара-оксидифениламина и *n*-децилового спирта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яблонский Г.С., Спивак С.И. Математические модели химической кинетики. М: Знание, 1977.
2. Губайдуллин И.М., Рябов В.В., Тихонова М.В. Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики // Вычислительные методы и программирование. 2011. **12**. 137–145.
3. Рябов В.В., Тихонова М.В., Губайдуллин И.М. Методы глобальной оптимизации и исследование эффективности химических реакций карбоалюминирования олефинов // Тр. XI Всероссийской конференции “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”. Нижний Новгород, 2011. 278–281.
4. Сидоров С.В., Рябов В.В. Параллельные алгоритмы глобальной оптимизации и использование разверток растущего уровня детализации // Вестник ННГУ. Серия “Математическое моделирование и оптимальное управление”. 2011. № 3. 127–133.
5. Strongin R.G., Sergeyev Ya.D. Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Dordrecht: Kluwer, 2000.
6. Баркалов К.А., Рябов В.В., Сидоров С.В. Параллельные вычисления в задачах многоэкстремальной оптимизации // Вестник ННГУ. Серия “Математическое моделирование и оптимальное управление”. 2009. № 6. 171–177.
7. Баркалов К.А. Ускорение сходимости в задачах условной глобальной оптимизации. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского гос. ун-та, 2005.
8. Тихонова М.В., Гарифуллина Г.Г., Герчиков А.Я., Спивак С.И. Математическая модель реакции радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии ингибитора // Башкирский химический журнал. 2012. **19**, № 4. 144–147.
9. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. Черноголовка, 1996.
10. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. Минск: Наука и техника. 1975.
11. Гарифуллина Г.Г., Герчиков А.Я., Осипова С.А. Регенерация ингибитора добавками многоатомных спиртов в окисляющемся декане // Башкирский химический журнал. 1997. **4**, № 3. 64–65.

Поступила в редакцию
24.04.2013
