

РЕШЕНИЕ АГРЕГИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ ИНДЕКСНЫМ МЕТОДОМ ГЛОБАЛЬНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ

М.В. Тихонова, В.В. Рябов

Введение

При изучении механизмов сложных химических реакций металлокомплексного катализа возникают проблемы как физико-химические, так и математические. Физико-химические проблемы сводятся к трудности или невозможности измерения характеристик промежуточных соединений, что может инициировать неоднозначность параметров построенной математической модели: кинетических констант скоростей, энергий активаций и частот столкновения реагирующих молекул. Таким образом, возникает задача идентификации математической модели, которая в общем случае является задачей глобальной оптимизации и подразумевает циклическое решение множества прямых задач – систем обыкновенных нелинейных дифференциальных и алгебраических уравнений – для подбора оптимального набора параметров.

Для изучения механизмов реакций металлокомплексного катализа, исследуемых в Институте нефтехимии и катализа (ИНК) РАН г. Уфы, и определения их кинетических параметров было предложено использовать параллельный индексный метод глобальной оптимизации, разрабатываемый в ННГУ им. Лобачевского [1].

При отдельной идентификации математической модели для различных температур, при которых проводится натурный эксперимент, возникает проблема выбора диапазонов изменений искомых кинетических констант (область поиска глобального оптимума) и проблема учета структурных связей между соответствующими обратными задачами химической кинетики. Для одной и той же реакции при разных температурах, согласно закону Аррениуса [2], константы скоростей элементарных стадий растут с ростом температуры. Один из возможных способов учета таких связей - построение агрегированной обратной кинетической задачи.

Реакция карбоалюминирования олефинов

Реакция каталитического карбоалюминирования олефинов получила применение в лабораторной практике ИНК РАН как эффективный способ построения новых Me-C (метил-углерод), Et-C (этил-углерод) и C-C (углерод-углерод) связей [3].

Для исследования Me-C типа связи в ИНК РАН г. Уфы были предложены две вероятные схемы механизмов реакции в присутствии различных катализаторов L_2ZrCl_2 , где в качестве лиганда L выступают $Cr=C_5H_5$ (таблица I) и $CrMe_5=(C_5H_5)Me_5$ (таблица II).

В качестве A_i выступают вещества, приведённые в таблице III.

Таблица I. Схема 1 реакции карбоалюминирования олефинов, катализируемой Cp_2ZrCl

1)	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons{k_1} A_3$	$w_1 = k_1 x_1 x_2 - k_{-1} x_3$
2)	$A_2 + A_3 \xrightleftharpoons{k_2} A_4 + A_5$	$w_2 = k_2 x_2 x_3 - k_{-2} x_4 x_5$
3)	$A_4 + A_6 \xrightarrow{k_3} A_7$	$w_3 = k_3 x_4 x_6$
4)	$A_2 + A_7 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_8$	$w_4 = k_4 x_2 x_7$
5)	$A_7 \xrightarrow{k_5} A_{13} + A_{14}$	$w_5 = k_5 x_7$
6)	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_6} A_{15}$	$w_6 = k_6 x_6 x_{14}$
7)	$A_6 + A_{15} \xrightarrow{k_7} A_{14} + A_{18}$	$w_7 = k_7 x_6 x_{15}$
8)	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_8} A_{14} + A_{16}$	$w_8 = k_8 x_2 x_{15}$

Таблица II. Схема 2 реакции карбоалюминирования олефинов, катализируемой $(CpMe_3)_2ZrCl$

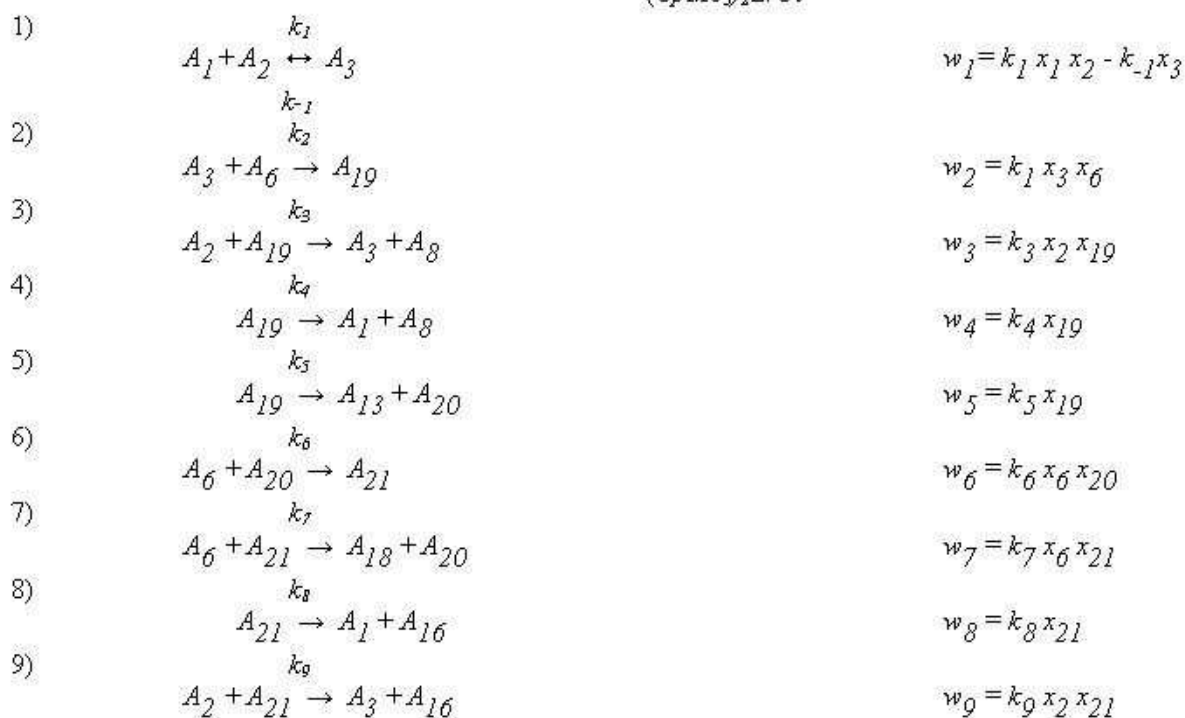
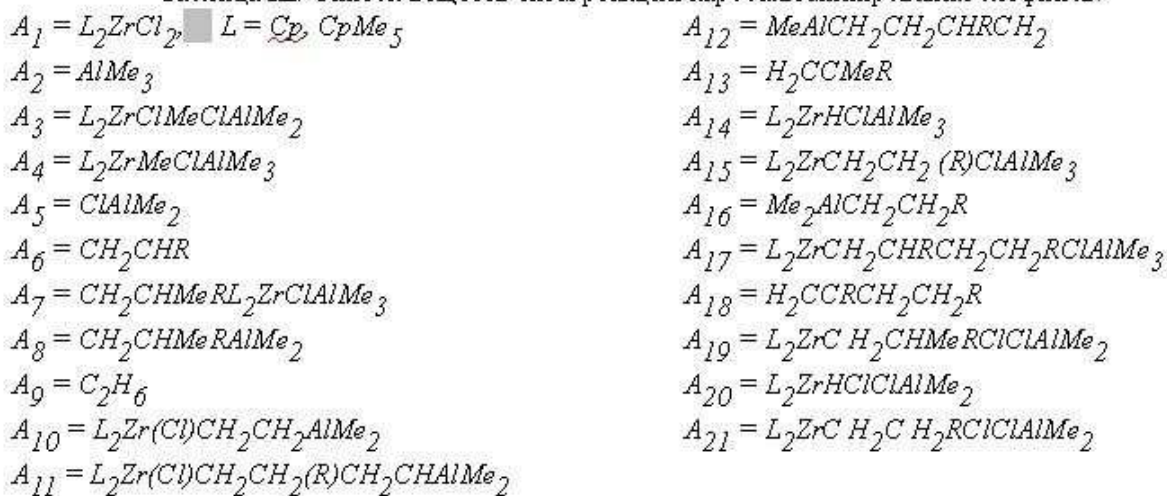


Таблица III. Список веществ схем реакций карбоалюминирования олефинов.



В лабораторных условиях реакция каталитического карбоалюминирования олефинов проводилась в присутствии катализаторов L_2ZrCl_2 ($L = Cp, CpMe_3$) при трех температурах (15°C, 22°C и 30°C) и начальных концентрациях (мольные доли):

$$x_1=0.009, x_2=0.541, x_6=0.450.$$

В ходе эксперимента наблюдались концентрации пяти веществ ($A_6, A_8, A_{13}, A_{16}, A_{18}$) и выдавались их процентные соотношения.

Математическое описание кинетических задач

Прямая кинетическая задача представляет собой систему уравнений химической кинетики - систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (ОДУ) для изотермической нестационарной модели без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе на основе закона действующих масс [2]. Правые части полиномиального типа, зависят от параметров - констант скоростей элементарных стадий, входящих в механизм сложной химической реакции.

Обратная задача состоит в определении этих параметров на основе экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ - переменных исходной системы [1].

$$\varphi(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^H (x_{ki}^p - x_{kil}^j) \rightarrow \min, y = (k_j, k_{-j}) \quad (1)$$

где k_j, k_{-j} - приведенные константы скоростей прямой и обратной элементарной стадии, l/q , соответственно ($k_j, k_{-j} > 0$); x_{ki}^p - расчетные значения процентных соотношений концентраций наблюдаемых веществ, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи на наборе констант y ; x_{kil}^j - экспериментально полученные значения процентных соотношений концентраций наблюдаемых веществ; H - количество наблюдаемых веществ; n - количество точек эксперимента; P - количество экспериментов.

Поскольку выходные данные модели x_{kil}^j зависят нелинейно от значений констант k_j, k_{-j} , задача (1) является в общем случае задачей многоэкстремальной оптимизации.

Определение энергетических барьеров элементарных стадий

Энергию активации и частоту столкновений реагирующих в элементарной стадии молекул вычисляют по результатам измерения влияния температуры на константу скорости реакции. В нешироких интервалах умеренных температур, в которых обычно производятся кинетические измерения, энергия активации не зависит от температуры.

Зависимость константы скорости стадии химической реакции k от температуры T определяется уравнением Аррениуса:

$$k = \frac{A \cdot e^{-E_a}}{R \cdot T} \quad (2)$$

где k - приведенная константа скорости элементарной стадии, l/q ; E_a - энергия активации, Дж/моль, R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); A - частота столкновений реагирующих молекул, размерность совпадает с k ; T - температура, К.

Если экспериментальные данные представить в координатах $\ln k = f(1/T)$, тангенс угла наклона полученной прямой линии окажется равным $-E_a/R$:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (3)$$

Из параметров $a = -E_a/R$ и $b = \ln(A)$ прямой (3) рассчитываются энергии активации E_a и фактор частоты стадии A .

По существующим методикам [4] эта прямая строится методом наименьших квадратов по имеющимся при различных температурах константам скоростей элементарных стадий, которые находятся путем раздельного решения обратных кинетических задач.

Построение агрегированной обратной задачи

Если учет структурных связей осуществлять внутри вычислительной системы путем непосредственного объединения обратных кинетических задач, соответствующих различным температурам, в одну, это влечет за собой увеличение размерности многоэкстремальной задачи в P раз, где P - количество экспериментов при различных температурах. Общая размерность задачи равна PN , где N - суммарное количество констант скоростей элементарных стадий, прямых и обратных, размерность одной обратной кинетической задачи для одной температуры.

Во избежание этого, в рамках данной работы глобальный минимум предлагается искать не по константам скоростей, а по параметрам E_a и $\ln(A)$ прямой зависимости (3). Фактор частоты A для простых молекул имеет величину порядка 10^{13} - 10^{15} , для сложных - значительно меньшую [2]. Эмпирические значения энергии активации E_a для различных реакций лежат в пределах 0 — 100.15 ккал/моль, для реакций металлокомплексного катализа в пределах 2 – 40 ккал/моль.

В результате, для конкретной реакции, не зависимо от количества температур, при которых проводился натурный эксперимент, размерность многоэкстремальной задачи будет оставаться постоянной и равной $2N$. Таким образом, семейство отдельных обратных задач (1) преобразуется к одной агрегированной обратной задаче вида:

$$\varphi(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^H (x_{ki}^p - x_{kil}^j) \rightarrow \min, \quad (4)$$

$$y = (y_j, y_{j+N}), y_j = E_a, y_{j+N} = \ln(A_j), j = \overline{1, N}$$

Параллельный индексный метод глобальной оптимизации

Алгоритмы, развиваемые нижегородской научной школой многоэкстремальной оптимизации, предполагают следующую постановку задачи (Здесь применяются общепринятые обозначения для задач многоэкстремальной оптимизации. Следует помнить, что в приложении к задачам химической кинетики роль вектора y играет вектор параметров $E_{aj}, \ln(A)_j$ из (4)):

$$\begin{aligned} \varphi^* = \varphi(y^*) &= \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \\ D &= \{ y \in R^N : a_i \leq y_i \leq b_i, 1 \leq i \leq N \}, \end{aligned} \quad (5)$$

где целевая функция $\varphi(y)$ удовлетворяет условию Липшица с соответствующей константой L , а именно

$$| \varphi(y_1) - \varphi(y_2) | \leq L \| y_1 - y_2 \|, \quad y_1, y_2 \in D.$$

Используя кривые типа развёртки Пеано $y(x)$, однозначно отображающие отрезок $[0, 1]$ на единичный N -мерный гиперкуб, линейно приводимый к гиперпараллелепипеду D , исходную задачу можно редуцировать к следующей одномерной задаче:

$$\varphi(y(x^*)) = \min \{ \varphi(y(x)) : x \in [0, 1] \}.$$

Рассматриваемая схема редукции размерности сопоставляет многомерной задаче с липшицевой минимизируемой функцией одномерную задачу, в которой целевая функция удовлетворяет равномерному условию Гельдера (см. [6]), т.е.

$$| \varphi(y(x')) - \varphi(y(x'')) | \leq K |x' - x''|^{1/N}, \quad x', x'' \in [0, 1],$$

где N есть размерность исходной многомерной задачи, а коэффициент K связан с константой Липшица L исходной задачи соотношением:

$$K \leq 4L\sqrt{N}.$$

Различные варианты индексного алгоритма для решения одномерных задач и соответствующая теория сходимости представлены в работах [5], [7].

Параллельная версия индексного метода основана на построении множественных отображений Пеано, получаемых путём сдвига или вращения гиперкубов друг относительно друга (сдвиговые и вращаемые развёртки), что позволяет заодно и улучшать сходимость алгоритма за счёт более точной адаптивной оценки неизвестной константы Гельдера K в процессе вычислений. Целым рядом преимуществ обладает схема построения вращаемых развёрток, предложенная в работе [10] и позволяющая использовать до $N(N-1) + 1$ вычислительных ядер.

Смешанная стратегия с Локальной адаптацией

Локально-адаптивный алгоритм является модификацией индексного метода глобального поиска, состоящей в том, что, начиная с некоторого шага, при выборе точек итераций используется дополнительная информация: текущие оценки плотности вероятности для расположения точки искомого оптимума. Оценки плотности определяются по значениям функционалов задачи, вычисленных в точках выполненных итераций. Таким образом, плотность переоценивается после каждой итерации, причем максимумы плотности соответствуют окрестностям точек текущих оптимальных значений. Подробно решающие правила локально-адаптивного метода приведены, например, в [9]. Существенным параметром этого метода является целое число $0 \leq \alpha \leq 30$, влияющее на характер сходимости. При $\alpha=0$ поиск носит глобальный характер, при $\alpha=30$ – локальный.

Смешанный алгоритм является модификацией индексного метода глобального поиска, состоящей в том, что, начиная с некоторого шага итерации, определяемые правилами индексного метода, чередуются с итерациями, определяемыми правилами локально-адаптивного алгоритма. Частота чередования является параметром метода.

Смешанная стратегия с Локальным уточнением рекордов

Поскольку поиск глобального оптимума занимает длительное время, значительный интерес представляет также оценка локального оптимума, в области притяжения которого найден последний рекорд. Для получения такой оценки можно использовать один из методов локального спуска. В рамках данной работы использованы два метода. Покоординатный спуск с численной оценкой градиента, опробованный ранее в работе [1], оказался слишком затратным для овражных функций, к которым относится и целевая функция (4) в силу жесткости системы ОНДУ. Одним из самых эффективных методов для минимизации такого рода функций является метод Хука-Дживса [9]. Он относится к прямым методам (или методам нулевого порядка), т.е. использует в ходе работы только значения целевой функции, не требуя ее дифференцируемости. Это хорошо согласуется с требованием липшицевости целевой функции в задаче (5).

В дополнение к этому, точки траектории спуска могут быть отображены, используя кривую Пеано, на одномерный отрезок и использованы для адаптивной оценки константы Гельдера K , которая используется

в глобальном алгоритме в ходе решения задачи (5). Это также должно положительно сказываться на сходимости глобального поиска. Таким образом, локальный спуск и алгоритм построения глобального покрытия области поиска используют поисковую информацию, полученную друг у друга.

Сравнение смешанных стратегий

В ходе исследований выявлено, что для овражной функции, каковой зачастую является целевая функция (4), покоординатный спуск с численной оценкой градиента работает неприемлемо длительное время: более недели, производя более 300-400 тысяч испытаний (по времени – более месяца) до выхода по точности. В то же время метод Хука-Дживса позволяет достичь локального оптимума не более, чем за 7-8 тысяч испытаний при точности $\varepsilon=0.001$, и не более 2 тысяч – при $\varepsilon=0.01$.

Для более полного подтверждения эффективности локально-глобальной стратегии с уточнением методом Хука-Дживса использован аппарат построения операционных характеристик, предложенный В.А. Гришагиным [5]. Операционная характеристика метода – это кривая, показывающая зависимость числа решённых задач (ось ординат) из определённого класса от числа испытаний (ось абсцисс). На рисунке 1 приводятся операционные характеристики глобального алгоритма и двух смешанных стратегий, построенные на классе из 100 многоэкстремальных функций Гришагина [5]. Точность решения задачи равна 0.01 по каждой координате, равно как и точность в условии останова метода Хука-Дживса. Обе стратегии показывают сопоставимые результаты даже на функциях, не являющихся овражными.

Операционные характеристики

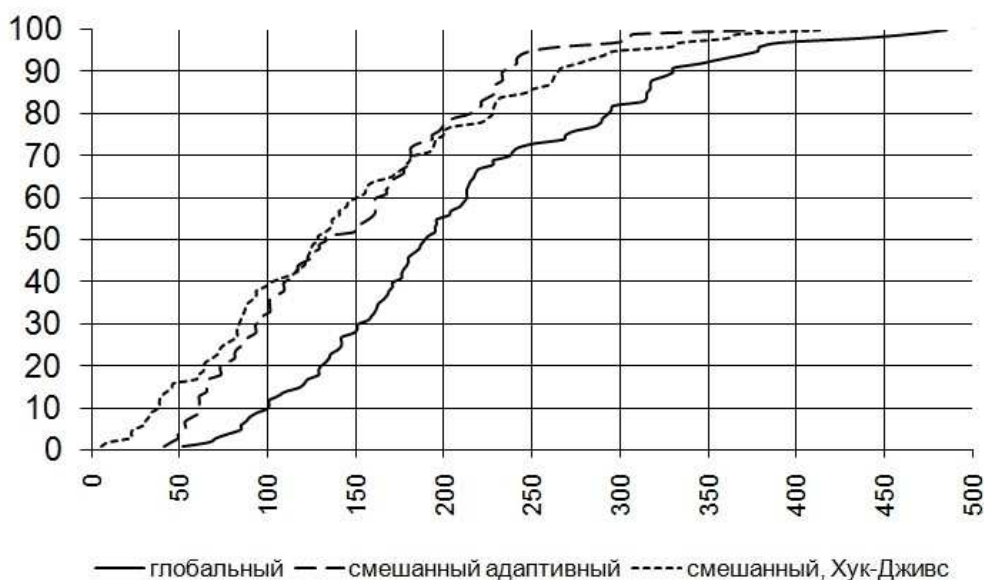


Рис. 1 Операционные характеристики алгоритмов со смешанными локально-глобальными стратегиями

Результаты идентификации математических моделей

По экспериментальным данным проведен ряд вычислительных экспериментов, в результате которых найдены кинетические параметры элементарных стадий предложенных схем реакции карбоалюминирования олефинов для исследования $Me-C$ связи. Поскольку данные натуральных экспериментов содержат погрешности, достичь значений функционала F , достаточно близких к нулю, часто не удаётся.

Характерное время получения численных оценок глобального оптимума, приведённых в работе, для одной реакции параллельным индексным методом при запуске на 90-150 вычислительных ядрах составляет около 16-20 часов.

Предварительные оценки констант скоростей k_i , энергий активаций E_a , и частот A столкновений реагирующих молекул элементарных стадий для схемы 1 и 2 реакции карбоалюминирования в присутствии катализаторов L_2ZrCl_2 ($L = Cp$ и $CpMe_3$) приведены в таблице IV и таблице V, соответственно. Оптимальные значения функционала F на этих наборах точек рассчитаны для агрегированных задач.

Таблица IV. Кинетические параметры элементарных стадий схемы 1 реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2

№ стадии	k_i , 1/ч	E_a , ккал/моль	A , 1/ч
----------	-------------	-------------------	-----------

	15°C	22°C	30°C		
1 прямая	1.91E-02	3.30E-02	5.96E-02	13.06	1.72E+08
2 прямая	3.40E+02	4.94E+02	7.41E+02	8.97	2.33E+09
3 прямая	1.78E+03	2.51E+03	3.65E+03	8.27	3.57E+09
4 прямая	1.88E+10	3.14E+10	5.48E+10	12.33	4.69E+19
5 прямая	4.28E+06	5.54E+06	7.33E+06	6.18	2.20E+11
6 прямая	7.43E+05	8.37E+05	9.53E+05	2.86	1.11E+08
7 прямая	5.49E+07	6.06E+07	6.75E+07	2.38	3.57E+09
8 прямая	5.91E+03	7.40E+03	9.46E+03	5.42	7.99E+07
1 обратная	3.20E+01	4.32E+01	6.00E+01	7.21	9.94E+06
2 обратная	2.60E+07	3.06E+07	3.65E+07	3.94	2.63E+10
$\varphi = 2.766$					

Применение смешанной стратегии с локальным уточнением методом Хука-Дживса даже в последовательном случае позволяет получать хорошие оценки глобального оптимума функции (4) менее, чем за неделю (7-10 тысяч испытаний), хотя глобальный алгоритм продолжает свою работу гораздо дольше фактически для того, чтобы убедиться в том, что найденный оптимум действительно является глобальным.

При этом локальное уточнение запускалось 3-4 раза (на самом деле локальных оптимумов может быть гораздо больше, чем 3-4). Этот факт подтверждает многоэкстремальность целевой функции F и оправданность применения методов именно глобальной оптимизации.

Таблица V. Кинетические параметры элементарных стадий схемы 2 реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

№ стадии	$k_i, 1/ч$			$E_a, \text{ ккал/моль}$	$A, 1/ч$
	15°C	22°C	30°C		
1 прямая	3.09E+04	3.86E+04	4.92E+04	5.36	3.78E+08
2 прямая	3.04E+01	4.60E+01	7.21E+01	9.94	1.14E+09
3 прямая	6.50E+04	7.70E+04	9.25E+04	4.05	7.99E+07
4 прямая	2.34E-02	5.88E-02	1.60E-01	22.14	1.75E+15
5 прямая	2.88E+03	3.44E+03	4.17E+03	4.28	5.27E+06
6 прямая	7.04E-02	1.16E-01	1.98E-01	11.88	7.99E+07
7 прямая	6.38E+05	10.08E+05	16.57E+05	10.98	1.49E+14
8 прямая	6.88E+07	7.48E+07	8.19E+07	2.00	2.30E+09
9 прямая	3.85E+00	5.75E+00	8.88E+00	9.60	7.99E+07
2 обратная	1.01E+04	1.23E+04	1.51E+04	4.66	3.60E+07
$\varphi = 1.831$					

Заключение

Применение методики агрегирования обратной задачи для оценки кинетических параметров в случае, когда натурный эксперимент проводится при различных температурах, позволяет осуществлять учет структурных связей между задачами, поскольку константы скоростей элементарных стадий рассчитываются непосредственно из уравнения Аррениуса.

Хотя при последовательном решении отдельных обратных задач для каждой температуры [1] для реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализаторов $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ значение целевой функции было меньше и составляло $\varphi = 1.15$, а для Cp_2ZrCl_2 – $\varphi = 1.96$, для некоторых элементарных стадий энергии активации получить не удавалось, поскольку они попадали в отрицательные области. Кроме того, вычисление значений энергий активаций также происходило с определенной погрешностью, накладываемой методом наименьших квадратов.

Таким образом, несмотря на увеличение времени получения оценки глобального оптимума, построение агрегированных задач дает заведомо адекватные с физической точки зрения результаты.

Применение новой локально-глобальной стратегии позволяет учесть овражность целевой функции, даёт возможность взаимного использования поисковой информации в глобальном и локальном алгоритмах. Эффективность такой стратегии показана также и на классе тестовых функций Гришагина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. И.М. Губайдуллин, В.В. Рябов, М.В. Тихонова. Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики. // Вычислительные методы и программирование. - 2011. - Т.12. - С. 137-145.
2. З.М. Царева, Е.И. Орлова. Теоретические основы химической технологии. – К: Вища шк. Головное издательство, 1986. - С. 35.
3. L.V. Parfenova, V.Z. Gabdrakhmanov, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev. On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr π -complexes. // J. Organomet. Chem. - 2009. - V.694. - №. 23. - P. 3725-3731.
4. С.И. Спивак, И.М. Губайдуллин, Е.В. Вайман. Учебное пособие. – Уфа: Изд-е Башкирск. Ун-та, 2003. -С. 37.
5. Стронгин Р.Г. Поиск глобального оптимума. М.: Знание, 1990.
6. Стронгин Р.Г. Параллельная многоэкстремальная оптимизация с использованием множества разверток // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. Т.31. №8. 1991. С. 1173–1185.
7. R.G. Strongin, Ya.D. Sergeyev Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
8. К.А. Баркалов Ускорение сходимости в задачах условной глобальной оптимизации. Нижний Новгород: изд-во Нижегородского гос. ун-та, 2005.
9. С.Ю. Городецкий, В.А. Гришагин Нелинейное программирование и многоэкстремальная оптимизация. Нижний Новгород: изд-во Нижегородского гос. ун-та. – 2007. – С. 406-407.
10. К.А. Баркалов, В.В. Рябов, С.В. Сидоров Параллельные вычисления в задачах многоэкстремальной оптимизации. // Вестник ННГУ. – 2009. – №6. – С. 171-177.