

УДК 021.8 + 025.1  
ББК 78.34

## **РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ ОПТИМИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**Майков И.Л.<sup>1</sup>, Зайченко В.М.<sup>2</sup>**

*(Учреждение Российской академии наук  
Объединенный Институт высоких температур РАН,  
Москва)*

*Разработан алгоритм решения оптимизационных задач химической кинетики на основе метода Хука и Дживса, использующий одномерную минимизацию вдоль координатных направлений. Алгоритм включает два типа поиска – исследующий поиск и поиск по образцу с введением ограничений. Одномерная оптимизация проводится на основе алгоритма Брента. Для вычисления целевой функции решается система жестких дифференциальных уравнений с использованием алгоритм DIFSUB.*

Ключевые слова: математическое моделирование, оптимизация, химическая кинетика, нелинейное программирование, методы поиска.

---

<sup>1</sup> Игорь Леонидович Майков, доктор физико-математических наук, в.н.с. (maikov\_i@mail.ru).

<sup>2</sup> Виктор Михайлович Зайченко, доктор технических наук, зав. лаб. (zaitch@oivtran.ru).

## 1. Введение

Вопросам математического и технико-экономического анализа эффективности химико-технологических систем термической конверсии биомассы (древесных и сельскохозяйственных отходов, торфа) для получения газообразных продуктов переработки возобновляемых источников энергии, сегодня уделяется особое внимание [9]. Разработка подходов к моделированию подобных технологий, методов оптимизации и соответствующего программного обеспечения позволит выбирать эффективные схемные решения и соответствующее оборудование. Алгоритмы решения таких оптимизационных задач нужно рассматривать как часть алгоритмов, включаемых в систему управления химико-технологических систем, что накладывает жесткие условия на их быстродействие и компьютерные ресурсы в связи с необходимостью многократного и быстрого решения локальных задач оптимизации.

При количественном изучении кинетики химических реакций приходится решать следующую задачу оптимизации (далее ЗО) [4, 5].

известна схема реакции и экспериментальные кинетические кривые некоторых или всех компонентов; при этом константы скоростей ряда (или всех) стадий неизвестны. Требуется найти численные значения констант таким образом, чтобы они приводили к удовлетворительному описанию эксперимента.

Т.е. математически задача сводится к отысканию значений параметров (констант скоростей), которые минимизируют сумму квадратов отклонений вычисленных величин концентраций от их экспериментальных (опытных) аналогов. Таким образом, определение констант скоростей химических реакций является частным случаем более общей математической задачи – требуется минимизировать или максимизировать некоторую функцию, называемую целевой функцией, которая характеризует некоторое свойство при определенных ограничениях. Подобные

задачи оптимизации, сформулированные математически, могут быть объединены под общим названием задача нелинейного программирования [7]. Методы решения таких задач весьма разнообразны и не все из них нашли применение для исследования кинетики сложных химических реакций в связи со специфической задачей.

В работе для решения ЗО рассматриваются методы оптимизации, не использующие производные. Эти методы обычно называют методами поиска [1, 7]. В типичном методе поиска направления минимизации полностью определяются на основании последовательных вычислений целевой функции. Как правило, при решении задач нелинейного программирования при отсутствии ограничений градиентные методы и методы, использующие вторые производные, сходятся быстрее, чем прямые методы поиска [7]. Тем не менее, применяя методы, использующие производные, для решения ЗО приходится сталкиваться с главной проблемой: в задачах с достаточно большим числом переменных довольно трудно или даже невозможно получить производные в виде аналитических функций, необходимых для градиентного алгоритма или алгоритма, использующего производные второго порядка. Хотя вычисление аналитических производных можно заменить вычислением производных с помощью разностных схем, возникающая при этом ошибка, особенно в окрестности экстремума, может ограничить применение подобной аппроксимации [1, 7]. Во всяком случае, методы поиска не требуют регулярности и непрерывности целевой функции и существования производных.

В работе рассмотрены алгоритмы поиска для решения ЗО (метод циклического покоординатного спуска и его модификации, метод Хука и Дживса, метод Розенброка [7]). Выбор этих алгоритмов в качестве базовых для исследования продиктован возможностью включения в алгоритмы ограничений, а также особенностями построения этих алгоритмов, характерными для

большинства алгоритмов поиска. Проведены численные расчеты типичной задачи химической кинетики.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим кратко математическую модель типичной задачи химической кинетики – разложение вещества по  $N$  каналам. Разложение по  $i$ -му каналу можно представить в виде [2, 3]

$$(1) \quad \frac{dz_i}{dt} = -k_i \exp\left(-\frac{E_i}{T(t)}\right) z_i^{n_i},$$
$$z_i(0) = 1.$$

где  $z_i$  – концентрация  $i$ -го компонента,  $t$  – время,  $T(t)$  – заданная функция времени,  $k_i$ ,  $E_i$ ,  $n_i$  – параметры оптимизации. Дополнительно добавляется параметр оптимизации  $\eta_i$  – доля  $i$ -го компонента.

Экспериментальная кинетическая кривая имеет вид

$$(2) \quad y(t_j) = y_j,$$

где  $j$  –  $j$ -ая экспериментальная точка.

Тогда функцию ошибок можно представить в виде

$$(3) \quad f = \sum_{j=1}^M \left( y_j - \sum_{i=1}^N \eta_i z_i(k_i, E_i, n_i) \right)^2,$$

где  $M$  – количество экспериментальных точек.

Введем вектор  $\mathbf{x}(\eta_i, k_i, E_i, n_i) = \mathbf{x}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ . Сформулируем следующую оптимизационную задачу:

найти такие  $\mathbf{x}$ , при которых целевая функция (3) достигает минимума

$$(4) \quad f(\mathbf{x}) \rightarrow \min,$$

причем на параметры  $\eta_i$ ,  $k_i$ ,  $E_i$ ,  $n_i$  накладываются дополнительные ограничения: все параметры положительные,  $\eta_i < 1$ ,  $n_i > 1$ .

### 3. Предварительный анализ

В общем случае функция  $f$  зависит от  $4N-1$  переменных (т.к.  $\sum_{i=1}^N \eta_i = 1$ ). Как видно из постановки задачи (4), для вычисления функции  $f$  при заданном векторе  $\mathbf{x}(\eta_i, k_i, E_i, n_i)$  требуется решение задачи Коши (1) для системы  $N$  уравнений ( $z_i$  определяется из решения дифференциального уравнения (1)). Система (1) представляет собой жесткую систему уравнений [6], что физически соответствует разложению по разным каналам с существенно различными  $E_i$  (энергия активации). Т.е. для решения задачи (4) необходимо дополнительно иметь эффективный алгоритм решения системы жестких уравнений. В работе использовался линейный многошаговый метод с автоматическим выбором шага, реализованным в алгоритме DIFSUB [8].

По существу методы поиска заключаются в следующем: при заданном векторе  $\mathbf{x}$  определяется допустимое направление  $\mathbf{d}$ , и функция  $f$  минимизируется вдоль направления  $\mathbf{d}$  одним из методов одномерной оптимизации. Применение методов одномерной оптимизации в методе поиска позволяет ввести ограничения на переменные для решения задачи (4) условной оптимизации. В работе использовался алгоритм Брента [6], в основе которого лежит комбинация методов золотого сечения и последовательной параболической интерполяции.

### 4. Алгоритмы методов поиска

Метод циклического покоординатного спуска. В этом методе в качестве направлений поиска используются координатные векторы. Метод осуществляет поиск вдоль направлений  $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$ , где  $\mathbf{d}_j$  – вектор, все компоненты которого, за исключением  $j$ -ой, равны нулю. При поиске по направлению  $\mathbf{d}_j$  меняется только переменная  $x_j$ , в то время как все остальные переменные остаются зафиксированными.

Общая схема метода:

1. Определение в качестве  $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$  координатных направлений. Выбор нулевого приближения  $\mathbf{x}^{(k)}$  ( $k=0$ ). Задание  $\mathbf{y}_1=\mathbf{x}^{(k)}$ .

2. Решение оптимизационной задачи  $f(\mathbf{y}_j+\beta\mathbf{d}_j)$  для определения  $\beta_j$ . Присвоение  $\mathbf{y}_{j+1}=\mathbf{y}_j+\beta_j\mathbf{d}_j$ . Если  $j<n$ , то  $j=j+1$  и переход к п.2, если  $j=n$ , то переход к п.3.

3. Задание  $\mathbf{x}^{(k)}=\mathbf{y}_{n+1}$ . Проверка условия  $|f(\mathbf{x}^{(k+1)})-f(\mathbf{x}^{(k)})|<\varepsilon$ .

Если условие выполняется – выход, в противном случае –  $k=k+1$  и переход к п. 2

Метод циклического покоординатного спуска с ускоряющим шагом. Метод циклического покоординатного спуска при минимизации дифференцируемой функции сходится к точке с нулевым значением градиента. В отсутствие дифференцируемости метод может остановиться в неоптимальной точке [7], что объясняется наличием оврага, вызванного недифференцируемостью. Эта трудность может быть преодолена поиском вдоль направления  $\mathbf{d}=\mathbf{x}^{(k+1)}-\mathbf{x}^{(k)}$  и вычисления  $\mathbf{x}^{(k+1)}=\mathbf{x}^{(k+1)}+\beta\mathbf{d}$ , где  $\beta$  – ускоряющий коэффициент. Обычно эмпирическим путем устанавливается, что такой шаг делается на каждой  $p$ -й итерации. Такая модификация метода циклического покоординатного спуска может ускорять сходимость, в частности когда последовательность точек образует зигзагообразную траекторию вдоль дна оврага.

Метод Хука и Дживса. Метод Хука и Дживса [7] осуществляет два типа поиска – исследующий поиск и поиск по образцу.

Общая схема метода:

1. Определение в качестве  $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$  координатных направлений. Выбор нулевого приближения  $\mathbf{x}^{(k)}$  ( $k=0$ ). Задание  $\mathbf{y}_1=\mathbf{x}^{(k)}$ .

2. **Исследующий поиск.** Решение оптимизационной задачи  $f(\mathbf{y}_j+\beta\mathbf{d}_j)$  для определения  $\beta_j$ . Присвоение  $\mathbf{y}_{j+1}=\mathbf{y}_j+\beta_j\mathbf{d}_j$ . Если  $j<n$ , то  $j=j+1$  и переход к п.2, если  $j=n$ , то переход к п.3.

3. **Поиск по образцу.** Задание  $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{y}_{n+1}$ . Проверка условия  $|f(\mathbf{x}^{(k+1)}) - f(\mathbf{x}^{(k)})| < \varepsilon$ . Если условие выполняется – выход, если нет, то задать  $\mathbf{d} = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)}$ . Решение оптимизационной задачи  $f(\mathbf{x}^{(k+1)} + \lambda \mathbf{d})$  для определения  $\lambda$  и вычисления  $\mathbf{y}_1 = \mathbf{x}^{(k+1)} + \lambda \mathbf{d}$ , присвоение  $k=k+1$  и переход к п. 2.

Метод Розенброка. На каждой итерации процедура осуществляет итеративный поиск вдоль  $n$  линейно независимых и ортогональных направлений. Когда получена новая точка в конце итерации, строится новое множество ортогональных векторов с использованием процедуры Грамма-Шмидта [7].

1. Определение в качестве  $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_n$  координатных направлений. Выбор нулевого приближения  $\mathbf{x}^{(k)}$  ( $k = 0$ ). Задание  $\mathbf{y}_1 = \mathbf{x}^{(k)}$ .

2. Решение оптимизационной задачи  $f(\mathbf{y}_j + \beta \mathbf{d}_j)$  для определения  $\beta_j$ . Присвоение  $\mathbf{y}_{j+1} = \mathbf{y}_j + \beta_j \mathbf{d}_j$ . Если  $j < n$ , то  $j=j+1$  и переход к п.2, если  $j=n$ , то переход к п.3.

3. Задание  $\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{y}_{n+1}$ . Проверка условия  $|f(\mathbf{x}^{(k+1)}) - f(\mathbf{x}^{(k)})| < \varepsilon$ . Если условие выполняется – выход, если нет, то построение нового множества линейно независимых и взаимно ортогональных направлений  $\mathbf{d}_j^{new}$  в соответствии с

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_j &= \begin{cases} \mathbf{d}_j, & \text{if } \beta_j = 0, \\ \sum_{i=j}^n \beta_i \mathbf{d}_i, & \text{if } \beta_j \neq 0, \end{cases} \\
 (5) \quad \mathbf{b}_j &= \begin{cases} \mathbf{a}_j, & \text{if } j = 1, \\ \mathbf{a}_j - \sum_{i=1}^{j-1} (\mathbf{a}_j^T \mathbf{d}_i^{new}) \mathbf{d}_i^{new}, & \text{if } j \geq 2, \end{cases} \\
 \mathbf{d}_j^{new} &= \frac{\mathbf{b}_j}{\|\mathbf{b}_j\|}.
 \end{aligned}$$

и переход к п. 2 с использованием в качестве  $\mathbf{d}_j$  нового базиса  $\mathbf{d}_j^{new}$ .

*Замечание.* Во всех методах (кроме метода циклического покоординатного спуска) существует возможность выхода параметров за наложенные ограничения при минимизации вдоль какого-то направления (например, поиск по образцу в методе Хука и Дживса или последовательная минимизация вдоль  $i$ -го направления в методе Розенброка).

Рассмотрим в качестве примера введение ограничений в методе Хука и Дживса. При решении оптимизационной задачи  $f(\mathbf{x}^{(k+1)} + \lambda \mathbf{d})$  при поиске по образцу для определения  $\lambda$  необходимо определить ограничения на  $\lambda$  ( $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$ ) через заданные ограничения на параметры  $\mathbf{x}_{\min}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ . Это можно сделать, используя следующую процедуру

1. Определение вектора  $\Delta = \mathbf{x}^{(k+1)} - \mathbf{x}^{(k)} = (\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n)$ .
2. Присвоение  $i=1, \lambda_{\min} = 10^{10}, \lambda_{\max} = -10^{10}$
3. Если  $\Delta_i < 0$ , то  $\lambda_{\min} = \min\left(\frac{x_i^{k+1} - \alpha_i}{\text{abs}(\Delta_i)}, \lambda_{\min}\right)$ , если  $\Delta_i > 0$ , то

$$\lambda_{\max} = \max\left(\frac{\alpha_i - x_i^{k+1}}{\text{abs}(\Delta_i)}, \lambda_{\max}\right).$$

4. Если  $i=n$ , то выход, в противном случае –  $i=i+1$  и переход к п. 3.

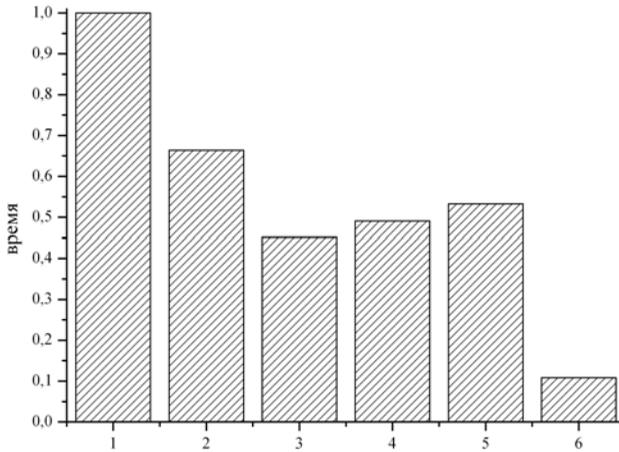
## 5. Результаты и обсуждение

В качестве исходных данных для решения  $\text{З0}$  использовались экспериментальные данные по разложению измельченной древесины березы [3], (количество экспериментальных точек  $M=177$ ). Предполагалась четырехканальная схема разложения (т.е.  $N=4$ , количество параметров оптимизации –  $n=15$ ). В качестве начального приближения использовалось решение оптимизационной задачи по одному каналу,  $\eta_i=0,25$ ,  $i=1..4$ .

Для различных методов оптимизации определялось время достижения критерия выхода

$$(6) \quad f = \sum_{j=1}^M \left( y_j - \sum_{i=1}^4 \eta_i z_i(k_i, E_i, n_i) \right)^2 < \varepsilon = 10^{-3}.$$

Результаты расчетов с использованием различных методов поиска приведены на рис. 1, время расчетов нормировалось на время расчета по методу циклического покоординатного спуска.

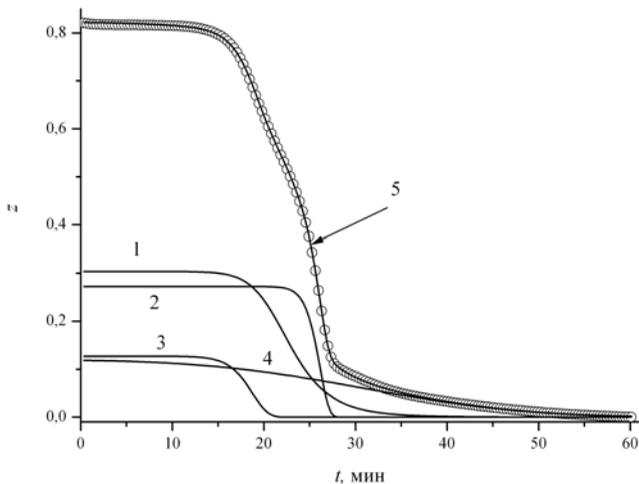


*Рис. 1. Безразмерное время расчета оптимизационной задачи: 1– метод циклического покоординатного спуска, 2–5–метод циклического покоординатного спуска с ускоряющим шагом ( $2-\beta=0,5$ ;  $3-\beta=1$ ;  $4-\beta=2,5$ ;  $5-\beta=5$ ), 6–метод Хука и Дживса*

Результаты расчета параметров представлены в таблице 1 и на рис. 2.

*Таблица 1. Параметры оптимизации*

$i$	$k_i$	$E_i$	$n_i$	$\eta_i$
1	$1,525 \cdot 10^{11}$	18250,8	2,5538	0,2919
2	$3,968 \cdot 10^{26}$	41540,7	1,0002	0,2773
3	$3,857 \cdot 10^{16}$	23831,1	1,5275	0,1303
4	0,0399	2543,9	1,0002	0,1223



*Рис. 2. Экспериментальные (точки) и расчетные кривые: 1,2,3,4 – разложение по  $i$ -му каналу ( $i=1..4$ ). Кривая 5 – суммарное разложение ( $1+2+3+4=5$ )*

Как видно из рис.2 наблюдается удовлетворительное соответствие между экспериментальными точками и кривой 5, вычисленной по оптимальным параметрам (табл. 1).

Метод циклического покоординатного спуска с ускоряющим шагом уменьшает время счета. В расчетах ускоряющий шаг использовался после каждой итерации. Но выбор параметра ускорения остается произвольным, т.е. для каждой конкретной экспериментальной кривой будет свой параметр ускорения, устанавливаемый эмпирически. Метод Розенброка не дал удовлетворительных результатов. Основная причина этого состоит в том, что при построении системы ортогональных векторов с использованием процедуры Грамма-Шмидта (5) возникают и накапливаются ошибки из-за существенной разницы величин

параметров оптимизации (см. табл.1 –параметры различаются на 28 порядков). По-видимому, аналогичное поведение будет наблюдаться и для других алгоритмов прямого поиска (например, метод деформируемого многогранника [7]), в которых необходимо выполнение операций над векторами (вычисление центра тяжести в методе деформируемого многогранника).

Наименьшее время достижения оптимальных параметров дает метод Хука и Дживса. Это связано с тем, что в исследуемом поиске выполняется циклический поиск вдоль направлений координатных векторов (величины параметров оптимизации не оказывают влияния на сходимость метода), а поиск по образцу снимает взаимозависимость переменных.

В работе дополнительно исследовались вышеперечисленные прямые методы с использованием постоянных шагов по направлениям, вместо одномерной минимизации. Такие методы оказались неэффективными (временя расчета на порядки больше). Это опять же связано с огромной разницей в величинах параметров оптимизации, т.к. априори неизвестно, какие из параметров будут иметь наибольшие значения, какие – наименьшие, и вопрос выбора величины шага для конкретного параметра остается открытым.

## **6. Заключение**

В работе показано, что разработанный алгоритм решения оптимизационных задач химической кинетики на основе метода Хука и Дживса обладает наибольшей эффективностью по сравнению с другими методами поиска. Это связано, в первую очередь, с тем, что параметры оптимизации имеют величины, отличающиеся на несколько десятков порядков, что приводит к значительным ошибкам при реализации других алгоритмов поиска.

Представленные результаты показывают возможность проведения оптимизационных расчетов задач химической кинетики со сложными схемами превращений.

Работа выполнялась в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ № 16.516.11.6011.

### **Литература**

1. БАЗАРА М., ШЕТТИ К. *Нелинейное программирование. Теория и алгоритмы*. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 583 с.
2. ДИРЕКТОР Л.Б., ЗАЙЧЕНКО В.М., КОСОВ В.Ф., МАЙКОВ И.Л., СИНЕЛЬЩИКОВ В.А., СОКОЛ Г.Ф. *Определение константы скорости образования пироуглерода в потоке бутана // Известия Академии наук. Энергетика*. 2009, №3, с. 79-87.
3. МАЙКОВ И.Л., СИНЕЛЬЩИКОВ В.А., ФЕДЮХИН В.Ф. *Исследование термического распада органического сырья растительного происхождения*. Труды пятой российской национальной конференции по теплообмену. 25-29 октября 2010г. Москва. Том 3. С.262-264
4. ПОЛАК Л.С. ГОЛЬДЕНБЕРГ М.Я. ЛЕВИЦКИЙ А.А. *Вычислительные методы в химической кинетике*. –М.: Наука, 1979. – 280 с.
5. *Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике*. Под редакцией Полака Л.С. –М.: Наука, 1969. – 279 с.
6. ФОРСАЙТ Д., МАЛЬКОЛЬМ М., МОУЛЕР К. *Машинные методы математических вычислений*. – М.: Мир, 1980. – 280 с.
7. ХИММЕЛЬБЛАУ Д. *Прикладное нелинейное программирование*. Пер. с англ. – М.: Мир, 1975. – 536 с.

8. GEER C.W. *DIFSUB for solution of ordinary differential equation* // Communication of the ACM. V.14, №3, 1971. P.341-354.
9. ZAICHENKO V.M., KOSOV V.V., KOSOV V.F., SINELSCHIKOV V.A. *Torrefaction and synthesis gas production*// The Proceedings of 19th European Biomass Conference and Exhibition. 6-11 June 2011. Berlin. Germany. P. 2011-2014.

## **SOLVING OPTIMIZATION AND CONTROL PROBLEMS OF HYBRID POWER SYSTEMS IN STRUCTURE OF THE DISTRIBUTED GENERATION**

**Igor Maikov**, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Moscow, professor (*maikov\_i@mail.ru*).

**Victor Zaitchenko**, Joint Institute for High Temperatures of RAS, Moscow, professor (*zaitch@oivtran.ru*).

*Abstract: An algorithm for solving optimization problems of chemical kinetics on the basis of Hooke and Jeeves, which uses a one-dimensional minimization along coordinate directions of. The algorithm consists of two types of search – exploring search and pattern-matching search with restrictions. The one-dimensional optimization algorithm is based on Brent. To calculate the objective function solves a system of stiff differential equations using an algorithm DIFSUB are solved.*

**Keywords:** mathematical modeling, optimization, chemical kinetics, nonlinear programming, methods of retrieval.