

На правах рукописи

Асанова Наталия Васильевна

**МЕТОДЫ И АЛГОРИТМЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ В
УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

*05.13.01 – Системный анализ, управление и обработка информации
(промышленность)*

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Волгоград - 2011

Работа выполнена в Волгоградском государственном техническом университете

Научный руководитель кандидат технических наук, доцент
Волчков Валерий Матвеевич.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Бутенко Людмила Николаевна
доктор технических наук, профессор
Гермашев Илья Васильевич

Ведущая организация Астраханский государственный
технический университет

Защита состоится «4» июля 2011 в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.028.04 при Волгоградском государственном техническом университете по адресу: 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, ауд. 209.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Волгоградского государственного технического университета.

Автореферат разослан “3” июня 2011 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Водопьянов В. И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Оптимизация управления технологическими процессами играет важную роль в решении задач увеличения эффективности производства.

Важной составляющей интеллектуального аппарата, обеспечивающего процессы управления является разработка математических моделей, что обычно сводится к определению неизвестных параметров состояния объекта по экспериментальным данным, то есть решается, так называемая, обратная задача. Линейные обратные задачи были полностью решены с теоретической точки зрения в конце XIX века, из нелинейных до 1970 года был решён только один класс задач — задача обратного рассеяния, что вызвано большой сложностью таких задач.

Как отмечается в работах академика А.Н. Тихонова, практически любая обратная задача является некорректной. Математический термин **некорректно поставленная задача**, иногда заменяемый часто словами *плохая* или *слабая обусловленность*, происходит от определения, данного Жаком Адамаром. Он полагал, что математические модели физических явлений должны иметь следующие свойства

1. Решение существует
2. Решение единственно
3. Решение устойчиво. (имеется в виду вычислительная устойчивость, то есть малые изменения входных данных не приводят к заметным изменениям решения).

Плохая обусловленность задач восстановления аналитических зависимостей по экспериментальным данным может быть вызвана различными причинами. Так для линейных моделей это слишком большое число параметров в многомерной модели, что устраняется использованием методов понижающих размерность задачи. Для нелинейных моделей, описывающих реальные технические системы, чаще имеем не избыток параметров, а недостаток информации о процессе. Что обусловлено следующими факторами:

1. Все параметры имеют важный физический смысл и не могут быть удалены из модели без существенной потери точности последней.
2. Для получения дополнительных данных необходимы дорогостоящие, либо трудноосуществимые, физические эксперименты;
3. Имеются принципиальные ограничения, не позволяющие провести измерения в той области, которая была бы интересной с точки зрения планирования эксперимента.

Основным методом решения некорректных задач является так называемая регуляризация, то есть добавление некоторой дополнительной информации к обычно принимаемым условиям. Наиболее известными разновидностями ме-

тогда регуляризации является последовательное байесовское оценивание и регуляризация Тихонова. Применимость этих процедур сильно зависит от конкретной области исследования.

В данной работе в качестве прикладной области исследования было выбрана задача восстановления кинетических параметров химической реакции. Так как грамотное моделирование химических процессов повышает эффективность химических производств, а так же повышает их экологическую безопасность.

Несмотря на то, что задача восстановления кинетики химических реакций не нова, в большинстве работ посвященных данной тематике, не учитываются проблемы описанные выше. Среди работ, в которых мы видим понимание выше указанных проблем можно отметить работы В.Г. Горского, а также ряд современных программных продуктов, например CISP, COMSOL MULTIPHYSICS, CHEMKIN от Reaction Design Software позволяющих восстанавливать константы химических реакций по экспериментальным данным. Но в этих работах акцентируется только особенности задач восстановления кинетики химических реакций, общих методов решения не предложено, вплоть до того, что соответствующий модуль COMSOL MULTIPHYSICS, работающий в каких-то задачах и проваливающийся в других был убран из последней версии программы.

Особое значение в этом плане имеют исследования д.ф-м н. Померанцева А.Л., в которых акцентированы эти проблемы и предложены некоторые пути решения обозначенных выше проблем, основанные на последовательном байесовском оценивании задачи. Однако, такой подход приводит к требованию большого массива экспериментальных данных, что не всегда возможно из-за трудоемкости их получения.

Применение стандартных методов теории регуляризационных алгоритмов Тихонова осложняется разнородностью моделей обратных задач химической кинетики.

В данной работе исследуется влияние внешних факторов на причины слабобой обусловленности задач восстановления аналитических зависимостей по экспериментальным данным, и предлагаются меры по ее преодолению, основанные на современных методах количественного описания экспертных представлений и предпочтений.

Цель диссертационного исследования: состоит в разработке эффективных методов восстановления аналитических зависимостей по экспериментальным данным в условиях неопределенности

Достижение этой цели связывается с решением следующих задач.

1. Выявление причин и параметров, влияющих на надежность восстановления зависимостей по экспериментальным данным
2. Разработка метода формирования ограничений в задаче оптимизации с применением теории качеств, для учета слабо формализованной экспертной информации
3. Разработка метода отыскания размытого экстремума в задачах многопараметрической оптимизации.
4. Разработка алгоритмов и их программная реализация для решения задачи восстановления аналитических зависимостей на примере решения обратной задачи химической кинетики.
5. Решение ряда реальных задач химической кинетики с использованием разработанных методов и их программной реализации.

Удовлетворительное решение отмеченных задач удастся получить за счёт использования экспертной информации, что подразумевает активное использование системного подхода: т.е. совокупность связанных с ним более сложных охватывающих его систем.

Научная новизна:

Разработана новая методика восстановления аналитических зависимостей по экспериментальным данным в условиях неопределенности, включающая в себя:

1. формирование ограничений в задаче оптимизации с применением функциональных средних, обобщенных проф. Г.И. Брызгалиным в теории качеств, для учета слабо формализованной информации в виде экспертных оценок;
2. метод отыскания «размытого экстремума» (В.М. Волчков) в задачах многопараметрической оптимизации на основе алгоритма Нелдера – Мида для решения задачи поиска параметров восстанавливаемой аналитической зависимости

Практическая ценность. Разработанные представления и созданный в рамках данной работы программный пакет восстановления кинетики химических реакций использованы для исследований новых химических соединений, и разработки новых технологических процессов химической технологии, используемых в исследованиях аспирантов и магистров кафедр «Технология органического и нефтехимического синтеза» и «Органическая химия» ВолгГТУ. Разработанный пакет используется в учебном процессе при подготовке специалистов химического профиля, в рамках математических циклов на различных этапах обучения.

Методы исследования.

методы оптимизации (градиентные и дискретные), нелинейный регрессионный анализ, процедуры учета слабо формализуемой экспертной информации согласно разработанной за последние десятилетия кафедрой прикладной математики ВолгГТУ теорией качеств и связанные с нею представлениями об экспертных оценочных величинах, а также методы разработки программных систем на основе международного стандарта Rational Unified Process.

Публикации. По материалам исследования опубликовано 7 печатных работ, список которых приведен в конце автореферата.

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы были представлены на IX, XI международных конференциях «Наукоемкие химические технологии» (г. Волгоград 2004г., г. Самара, 2006 г.), международном симпозиуме «Advanced Science in Organic Chemistry» (г.Судак, 2006г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Москва 2007 г.), на XVII международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (г. Кострома 2004 г.) и регулярно докладывались на научно-технических конференциях ВолгГТУ в 2003- 2011гг.

Работа выполнена на кафедре прикладной математики Волгоградского государственного технического университета, коллектив которой вместе с автором настоящей работы свыше 10 лет проводит совместную работу с кафедрами химического направления, в процессе которой было выполнено большое количество задач восстановления кинетики химических реакций по экспериментальным данным,(под руководством д.х.н. проф.А. И. Рахимова, д.х.н. проф. Ю.В. Попова, д.х.н. проф. Ю. Л. Зотова, к.т.н. доцента Е.В. Шишкина) по направлению 61.45.31. «Совершенствование действующих и создание новых химико-технологических процессов производства органических веществ».

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка используемой литературы и приложения. Объем основной части, включая таблицы и рисунки, а так же список литературы из 103 наименований, составляет 110 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи исследования. Дано краткое описание содержание всех глав, а так же обзор современных подходов к решению задачи восстановления кинетики химических реакций по экспериментальным данным.

В **первой** главе диссертации рассмотрена задача восстановления параметров по экспериментальным данным. Проведен анализ специфических особенностей моделей решения обратных задач на примере на пример восстанов-

ления параметров химической кинетики и их роль при отыскании оценок неизвестных параметров.

Настоящая работа, является результатом многолетнего сотрудничества с кафедрами химического направления ВолгГТУ, в процессе которой было выполнено большое количество задач восстановления кинетики химических реакций по экспериментальным данным.

Надо сказать, что эти задачи относятся к классу математически некорректных (по Тихонову) обратных задач, которые в своё время послужили основой развития целого направления в математике – теории некорректных задач. В нашем случае эти проблемы связаны со следующими факторами:

1. Неустойчивость решений, обусловленная недостатком информации о химическом процессе
2. Невозможность вычленения химического процесса из фонового физического процесса
3. Большая чувствительность кинетических параметров к изменению температуры при больших энергиях активации

Несмотря на то, что задача определения кинетических параметров является не новой и ей посвящено большое количество работ, редко обращается внимание на учет этих факторов. Среди работ, в которых мы видим аналогичный подход к проблеме можно отметить работы Горского В.Г, а так же современные разработки фирм Cheminform SAINT-PETERSBURG и COMSOL MULTIPHYSICS. Но в этих работах акцентируется только первый фактор, общих методов решения не предложено, вплоть до того, что соответствующий модуль COMSOL MULTIPHYSICS, работающий в каких-то задачах и проваливающийся в других был убран из последней версии программы.

Особое значение в этом плане имеют исследования д.ф-м н. А. Л. Померанцева, в которых акцентированы эти проблемы и предложены некоторые пути решения указанных выше проблем.

В начале диссертации, на простых примерах поясняется, что плохая обусловленность есть следствие объективного недостатка информации спровоцированного выше названными причинами, последующие выводы и обобщения будут использованы для решения реальных нелинейных задач. В нелинейных задачах, в которых отсутствует аналитическое решение отклонение от экспериментальных данных оценивается по численному решению системы дифференциальных уравнений.

Рассмотрим простейшую классическую задачу. Пусть химическая реакция первого порядка, в которой исходное вещество A превращается в вещество B содержит один неизвестный параметр k :



Отыскание значения k по экспериментальным данным проблемы не представляет. Но для моделирования константа k мало информативна, т. к. меняется с изменением температуры, согласно уравнения Аррениуса:

$$k := k_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

где k_0 - частотный множитель, а E – энергия активации. В простейшем случае нахождение k_0 и E есть решение системы нелинейных уравнений, но поскольку константы имеют большие значения, то существенную роль будет играть диапазон изменения температур. Если он велик $\approx 200^\circ$, то (рис.1 а) задача сводится к решению системы уравнений, которая хорошо обусловлена и линии уровня невязки решения уравнений представляют собой почти правильные окружности. В реальной ситуации диапазон T часто бывает невелик и задача отыскания параметров становится плохо обусловленной. Линии уровня невязки представляют собой вытянутые эллипсиды (1 б), в нелинейных задачах это сильно вытянутые банановидные фигуры, все что лежит на дне оврага оказывается практически равноценными решениями.

Выход за узкий диапазон температур как правило невозможен так как это меняет суть всего процесса. Небольшие сдвиги в экспериментальных данных приводят к тому, что прямая резко сдвигается и результат сильно отличается от исходного.

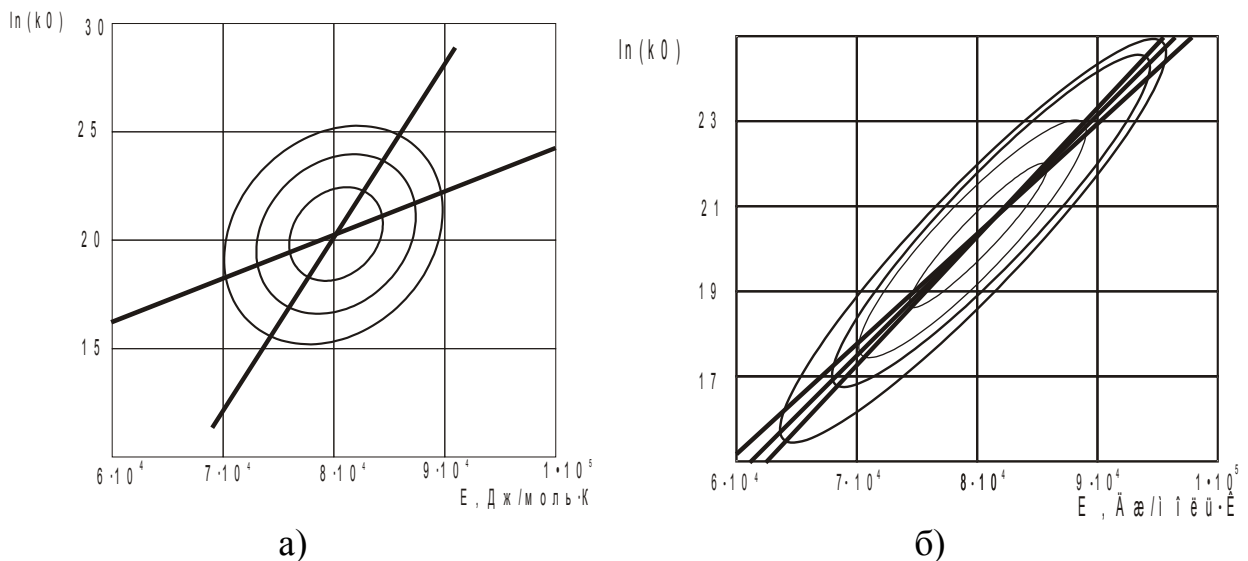


Рисунок. 1. а)линии уровня невязки для хорошо обусловленной задачи б)линии уровня невязки для слабо обусловленной задачи

Слабая обусловленность может возникнуть и в случае недостатка информации о внутренних особенностях технологического процесса, который является объективным фактором, а не просто нежеланием провести дополнительные эксперименты.

Эти положения иллюстрируются на простейшем примере двух последовательных реакций первого порядка:



реагент A превращается в продукт P через промежуточное вещество B . В данном случае кинетический анализ зависит от реакционных способностей веществ A и B . Пусть имеются экспериментальные данные относительно изменения концентрации вещества P , и система соответствующих дифференциальных уравнений имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 * A \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 * A - k_2 * B \\ \frac{dP}{dt} &= k_2 * B \end{aligned} \quad (4)$$

Ее решение:

$$P(t) = -A_0 \left(1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 * e^{-k_1 * t} - k_1 * e^{-k_2 * t}) \right) \quad (5)$$

Функционал меры отклонения теоретических значений от экспериментальных, порождаемый методом наименьших квадратов:

$$SS(k_1, k_2) = \sum_i (P(t_i) - P_{\text{exp}}(t_i))^2 \quad (6)$$

Для оценки обусловленности задачи отыскания минимума меры рассогласования (6), была построена информационная матрица Фишера. Линии уровня функционала порождаемого методом наименьших квадратов представлен на следующем рисунке:

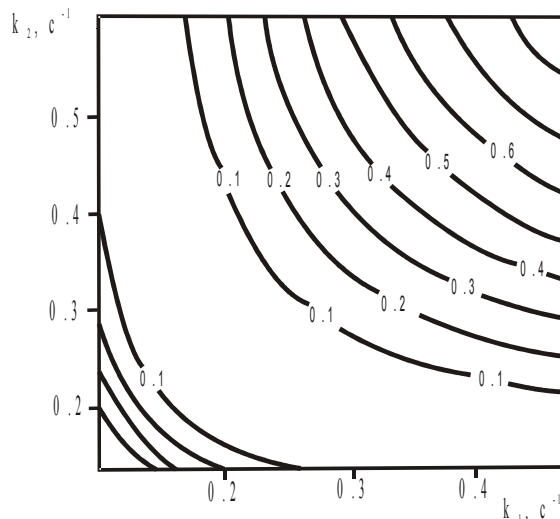


Рисунок 2. Линии уровня поверхности порождаемой функционалом (6).

Видно, что линии уровня представляют собой сильно вытянутые «банановидные» фигуры, что говорит о плохой обусловленности задачи, мерой которой может служить определитель матрицы Фишера. Для данного примера этот определитель имеет порядок 10^{-15} .

Теперь рассмотрим случай, когда в реакции (3) контролируется не только изменение концентрации продукта P , но и изменение концентрации промежуточного вещества B .

Концентрация B от времени выражается следующей зависимостью

$$B(t) = A_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (7)$$

Функционал порождаемый методом наименьших квадратов:

$$SS(k_1, k_2) = \sum_i [(P(t_i) - P_{\text{exp}}(t_i))^2 + (B(t_i) - B_{\text{exp}}(t_i))^2] \quad (8)$$

В этом случае определитель матрицы Фишера имеет порядок „.....“. Линии уровня функционала (8) в данном случае являются менее вытянутыми. Таким образом с появлением дополнительной информации о процессе обусловленность задачи существенно улучшилась (рис. 3).

Однако, очень часто в реальной практике нет возможности получить дополнительную информацию об изменении концентрации достаточного количества реагентов. Тогда приходится пользоваться слабо формализованной экспертной информацией. Для более чёткого представления такой информации, мы рекомендуем использовать методы теории качеств, рассмотренные во второй главе.

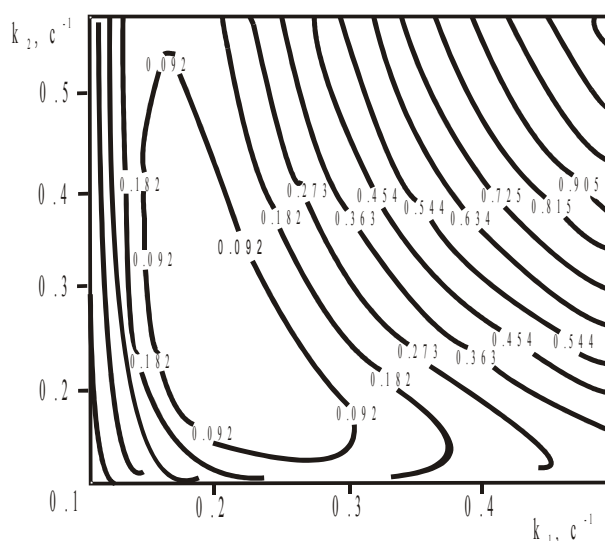


Рисунок.3 Линии уровня поверхности порождаемой функционалом (8).

Еще одной проблемой, которая приводит к плохой обусловленности, связана с тем, что химическая реакция протекает на фоне некоторых внешних физических процессов. Так, например, нередко реакция сопровождается выделением тепла. Кроме того, в таких реакциях иногда измеряется не изменение концентрации одного из веществ, а скорость отвода тепла, и использование такой косвенной информации сильно снижает обусловленность задачи восстановления кинетических параметров.

В некоторых задачах влияние физических процессов настолько велико, что не просто вносит дополнительную неопределенность в задачу, а полностью меняет химическую модель процесса. Проиллюстрируем это на примере двухстадийной реакции, протекающей в реакторе идеального смешения и описываемой в чистом виде двумя уравнениями:



Скорость реакции контролировали по количеству образовавшегося хлористого водорода, который десорбировали из реакционной массы в токе сухого воздуха и подавали на нейтрализацию раствором гидроксида натрия известной концентрации. Такой способ контроля скорости реакции необратимо сдвигает равновесие во второй стадии, существенно затрудняя обработку экспериментальных данных.

Еще одна серьезная проблема возникает, когда в исследуемой реакции присутствует тепловой эффект, как часто бывает в экспериментах по восстановлению кинетики реакций на катализаторах. В таких случаях эксперимент, как правило, выполняется в прямоточном реакторе. Для поддержания постоянной температуры часто используют тепловые рубашки реактора, но избежать неравномерности температур по сечению и по длине реактора (хотя бы и небольшой) практически не удастся, и потому фактически измеренные экспериментальные данные соответствуют некоторой осредненной температуре, которая отличается от той, для которой будут выполняться вычисления при восстановлении кинетических констант. Это незначительное отклонение в температуре при больших энергиях активации резко изменяет ситуацию и приводит к тому, что мы вообще не можем найти удовлетворительное решение. Переход же на двумерную задачу влечет за собой увеличение числа параметров, что, несмотря на повышение точности модели отрицательно сказывается на обусловленности задачи.

Таким образом для понимания причин плохой обусловленности обратной задачи всегда необходимо учитывать влияние внешней надсистемы.

Прежде чем перейти к решению поставленных задач уточним формальную постановку задачи восстановления параметров процесса. Математическая модель такой задачи выглядит следующим образом.

$$\bar{y} = B(\bar{t}, \bar{\delta}, \bar{v}, \bar{\theta}) \quad (10)$$

где $\bar{t} = |t_1, t_2, \dots, t_m|^T$ - вектор входных переменных, $\bar{y} = |y_1, y_2, \dots, y_k|^T$ - вектор наблюдаемых переменных, $\bar{\theta}$ - вектор неизвестных параметров, B - некоторый оператор преобразующий переменные и параметры $\bar{t}, \bar{\delta}, \bar{v}, \bar{\theta}$ в \bar{y} .

Причем оператор B известен нам не до конца и представляет собой набор альтернативных структур сформированных согласно некоторым представлени-

ям о механизме физического или химического процесса, основанных на результатах экспериментального изучения и другой доступной информации. Таким образом, мы должны отыскать не только вектор неизвестных параметров подлежащих определению, но еще и задачу структурной идентификации модели.

Как было показано выше если отыскание вектора неизвестных параметров ведется только по экспериментальным данным (типа метода наименьших квадратов) с мерой рассогласования (11), то задача часто является плохо обусловленной.

$$SS(\bar{\theta}) = \sum_1^N [\bar{y}(\bar{t}) - \bar{\eta}(\bar{t}, \bar{\theta}, \bar{\beta})]^T [\bar{y}(\bar{t}) - \bar{\eta}(\bar{t}, \bar{\theta}, \bar{\beta})] \quad (11)$$

где векторная функция $\bar{\eta}(\bar{t}, \bar{\theta}, \bar{\beta})$ является решением замкнутой системы кинетических уравнений (10), относительно текущих концентраций или степеней завершенности стадий реакции.

Эта плохая обусловленность формально выражается в следующем:

1. решение задачи может быть неединственным
2. решение задачи неустойчиво к малым изменениям входных данных или мультиколлинеарность.

Поскольку основной причиной слабой обусловленности в обратных задачах химической кинетики является недостаток информации о протекающих процессах, то необходимо знать по каким параметрам она возникает.

Для количественной характеристики неустойчивости может использоваться минимальное собственное число, отношение крайних собственных чисел, или же определитель информационной матрицы.

Для решения слабо обусловленных задач можно использовать регуляризационные алгоритмы Тихонова. Но этот метод труден для формализации и передачи химикам, поэтому мы решили воспользоваться методом теории качеств Брызгалина Г.И, который хорошо зарекомендовал себя при работе с различными группами прикладников. Согласно этим представлениям, как показано далее в работе, восстановление параметров системы сводится к минимизации функционала более общего по сравнению с (11), этот функционал строится как некоторое качество системы в виде функционального среднего который включает в себя экспертные оценки.

Вторая глава

В начале главы изложены понятия определенных, случайных и оценочных величин, частного и единого качеств (основанных на понятии функционального среднего), шкалы и критериев оценивания качеств, разработанных на кафедре прикладной математики ВолгГТУ. Основная часть второй главы посвящена возможностям применения методов теории качеств к задачам восстанов-

ления аналитических зависимостей по экспериментальным данным при наличии слабо формализованной информации о процессе.

Каждому из подлежащих оценке выходных параметров системы сопоставляется функция частного качества, это дает возможность численно представить не только количественную меру рассогласования с экспериментальными данными, но и экспертные оценки степени её приемлемости. Смысл в том, что вводимая шкала качеств даёт возможность представить числом как словесно оцениваемые границы *вполне приемлемых, удовлетворительных и неприемлемых* значений каждого конкретного параметра, так и промежуточные значения приемлемости посредством специально подбираемых функций, отражающих предпочтения специалистов-прикладников (экспертов).

Выразив таким образом в шкале качеств нежесткие ограничения на каждый из параметров (посредством подбираемых совместно с экспертами функций частных качеств, далее строим из них общее (единое) качество системы в виде функционального среднего. Вид функции это среднего также подбирается на основе требований экспертов относительно влияния каждого частного качества в каждом диапазоне значений приемлемости шкалы качеств на единое качество системы. Затем посредством расчётов по созданным программам производится выбор того варианта из множества слабо обусловленных решений, который характеризуется наибольшим значением единого качества.

Достоверность полученных результатов при таком подходе зависит от адекватности используемых экспертных оценок и подбираемых при моделировании качеств описанных выше функций. Построенная модель требует, как правило, доводки и дополнительной проверки. Это не уменьшает ценности предлагаемого подхода, поскольку экспертные оценки получают достаточно психологически чёткое представление по множеству всех задействованных частных качеств и могут уточняться в процессе работы.

В данном исследовании для задач восстановления параметров процесса при построении общего качества системы в основном использовались функциональные средние в форме Колмогорова – Нагуно с осредняющими функциями в виде

$$Q = -\ln(1/n(e^{-q_0} + e^{-q_1} + \dots + e^{-q_n})) \quad (12)$$

$$Q = \exp(1/n(\ln(q_0) + \ln(q_1) + \dots + \ln(q_n))) \quad (13)$$

Среди частных качеств в правой части функционала естественно присутствует и мера рассогласования с экспериментальными данными в виде (11), остальные частные качества формируются по экспертным оценкам. Если слагаемые связанные с экспертными оценками отсутствуют, то

$$Q=q_0 \quad (14)$$

и задача сводится к минимизации функционала q_0 по экспериментальным данным.

Выбор этих двух осреднений основан на том, что они создают больше возможностей для варьирования чувствительности к изменению частных качеств, чем средние взвешенные арифметические. Так, в случае (12), увеличение какого-либо одного частного качества, не приводит к чрезмерному увеличению общесококачества. Использование (13), напротив, адекватно в случаях, когда основной акцент необходимо делать на том, чтобы сильное уменьшение качества по любому частному параметру не приводило к катастрофическому снижению качества всей системы. Иные виды осреднения использовались, например, в работах В.Я. Абрамова, В.П. Багмутова, В.М. Волчкова, Д.Б. Зотьева, Н.А. Кидалова, С.Д. Копейкина, В.И. Кудряшова, В.П. Нагибина, Н.П. Садовниковой, Д.И. Цветкова и др.

На примере простой реакции, разобранный в первой главе, показано, что общий функционал, построенный по этим правилам, обладает лучшей обусловленностью, чем функционал, порождаемый методом наименьших квадратов. Исследовались две последовательные реакции первого порядка (3), и известным является только изменение концентрации продукта. Как было показано выше, данная задача является плохо обусловленной

Переформулируем эту задачу, используя дополнительную экспертную информацию и понятия теории качеств. Экспертами были выделены следующие свойства системы, которым впоследствии были сопоставлены функции частного качества.

| Свойство системы | Неприемлемые значения | Приемлемые значения | | Функция частного качества |
|--|-------------------------|--------------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| | | Нормально | Превосходно | |
| Дисперсия | более $1 \cdot 10^{-6}$ | $[1 \cdot 10^{-7}, 1 \cdot 10^{-6}]$ | $[0, 1 \cdot 10^{-7}]$ | $q_1 = 1 - SS(k_1, k_2)$ |
| Численная характеристика диапазона k_1 | менее 0 | $[0, 0.15]$ | $[0.15, 0.25]$ | $q_2 = 1 - k_1^4$ |
| | и более 1 | $[0.25, 0.3]$ | | |
| «Близость» констант | менее 0.3 и более 3 | $[0.3, 0.8]$ и $[1.5, 2]$ | $[0.8, 1.5]$ | $q_3 = 1 - \sqrt{(k_2 - k_1)^2}$ |

В качестве осредняющего был выбран функционал вида (13):

$$q(k_1, k_2) = \exp(1/n(\ln(q_1) + \ln(q_2) + \ln(q_3))) \quad (15)$$

Оценкой вектора констант $\bar{K} = (\tilde{k}_1, \tilde{k}_2)$ будем называть такое значение вектора \bar{K}' , что

$$\bar{K}' = \underset{\theta \in \Omega_\theta}{\text{Arg sup}} q(k_1, k_2) \quad (16)$$

Для внешней по отношению к модели качества оценки обусловленности задачи (15), была построена информационная матрица Фишера. Так как информационная матрица, в данном случае переменна и зависит от искомых параметров k_1 и k_2 , то и число обусловленности $Cond$, будет зависеть от этих констант.

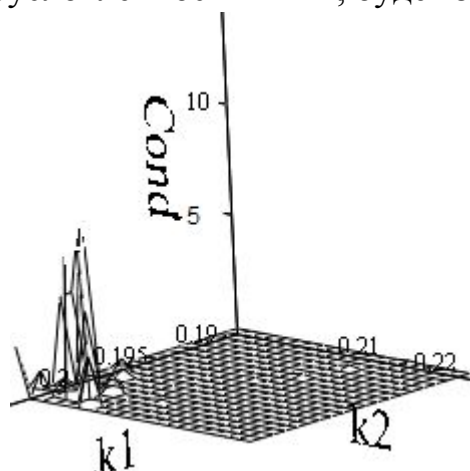


Рисунок 4 График зависимости $Cond$ информационной матрицы для задачи (16) от k_1 и k_2 .

Из графика видно, что в окрестностях экстремума число обусловленности $Cond$ информационной матрицы задачи (16) близко к единице, в частности в точке экстремума $Cond(0.2, 0.21) = 1.09$. Следовательно, данная задача расценивается как хорошо обусловленная и может быть найдено ее устойчивое решение..

Еще одной проблемой решенной в данной главе является невозможность учета точных значений внешних констант, например из-за неравномерности температур в реакторе, которая особенно остро проявляется, когда энергия активации достаточно велика. В данной работе показывается, с чем именно могут быть связаны эти проблемы и предлагается метод их решения, который мы называем экстремумом с «размытой точкой экстремума» (или просто «размытый экстремум»).

Поясним эту проблему на простом примере реакции первого порядка $A \xrightarrow{k} B$, кинетика которого описывается простым дифференциальным уравнением

$$\frac{dC_A(t)}{dt} = -kC_A(t) \quad C(0) = C_0 \quad (17)$$

решение которого получается непосредственно в виде

$$C_A(t) = C_0 \exp(-k \cdot t) \quad (18)$$

Здесь $C_A(t)$ — концентрация вещества A , зависящая от времени t ; C_0 — начальная концентрация вещества A , и k — константа скорости реакции. В эксперименте, как правило, измеряется продукт $B(t)$, концентрация которого равна $C_0(1 - \exp(-k \cdot t))$.

Эта простая схема выбрана всего лишь из соображений наглядности. Все приведенные ниже рассуждения справедливы и в более общем случае, когда рассматриваются несколько реакций с достаточно сложной кинетикой (включая и кинетику типа Ленгмюра), для которой дифференциальные кинетические решения не допускают аналитического решения (естественно, предполагается, что принципиальная схема реакции должна адекватно соответствовать экспериментальным данным).

В приведенных выше кинетических соотношениях константа скорости реакции, в достаточно общем случае, может быть описана соотношением Аррениуса

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \quad (19)$$

где E – энергия активации, k_0 – частотный множитель, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Задача состоит в том, чтобы по серии экспериментальных данных восстановить кинетические константы k_0 и E . Для этого требуется иметь экспериментальные данные при различных (хотя бы трех) температурах. Предположим, что истинными значениями кинетических констант являются $k_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ и $E = 6 \cdot 10^4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Если бы эксперимент был проведен в идеальных условиях, когда во всем объеме реакционной массы удалось бы поддерживать постоянную температуру, то для такого идеально выполненного эксперимента проблем для решения приведенной выше простой обратной кинетической задачи, не возникает.

Используя обычный метод наименьших квадратов, то есть, составляя сумму квадратов отклонений n экспериментальных и теоретических данных

$$S1(k_0, E) = \frac{1}{3n} \sum_{i=1}^n \left[\begin{aligned} & \left(C(k_0, E, 390, \tau_i) - C_{\text{exp}}(390.i) \right)^2 + \\ & \left(C(k_0, E, 410, \tau_i) - C_{\text{exp}}(410.i) \right)^2 + \\ & \left(C(k_0, E, 420, \tau_i) - C_{\text{exp}}(420.i) \right)^2 \end{aligned} \right], \quad (20)$$

и разыскивая ее минимум (любым стандартным методом), получаем достаточно приличный результат, при котором экспериментальные данные описываются со средним квадратичным отклонением $\approx 0.32\%$.

Но поскольку в реальных условиях значения температур соответствуют некоторым осредненным температурам, то при таком подходе к решению задача (даже если она оказывается хорошо обусловленной) нахождение единых параметров для E и k_0 для всех температур оказывается явно не удовлетворительным, что показано на рисунке 5 (а). В этом случае даже экспериментальные данные описываются с большой погрешностью на уровне 6-7 %, а значения искомых параметров определяются с еще большей погрешностью.

Поскольку мы в такой ситуации знаем, что значения представленных экспериментаторами температур, не очень надежны, можно переформулировать цель оптимизации, попытавшись формально определить не единственные значения кинетических констант (например, энергии активации E), а некоторый набор (E_1, E_2, E_3) в достаточно малой окрестности, которые обеспечивают минимальное значение соответственно каждой из сумм в функционале (20). Можно условно назвать эту задачу поиском экстремума в некоторой «размытой» окрестности искоемых параметров.

Альтернативным вариантом является попытка найти единственные значения кинетических констант (k, E), но варьируя значения температур в малых окрестностях заданных экспериментатором значений (в этом случае параметрами оптимизации являются T_1, T_2, T_3 , мало отличающиеся от заданных экспериментальных температур T_1^e, T_2^e, T_3^e).

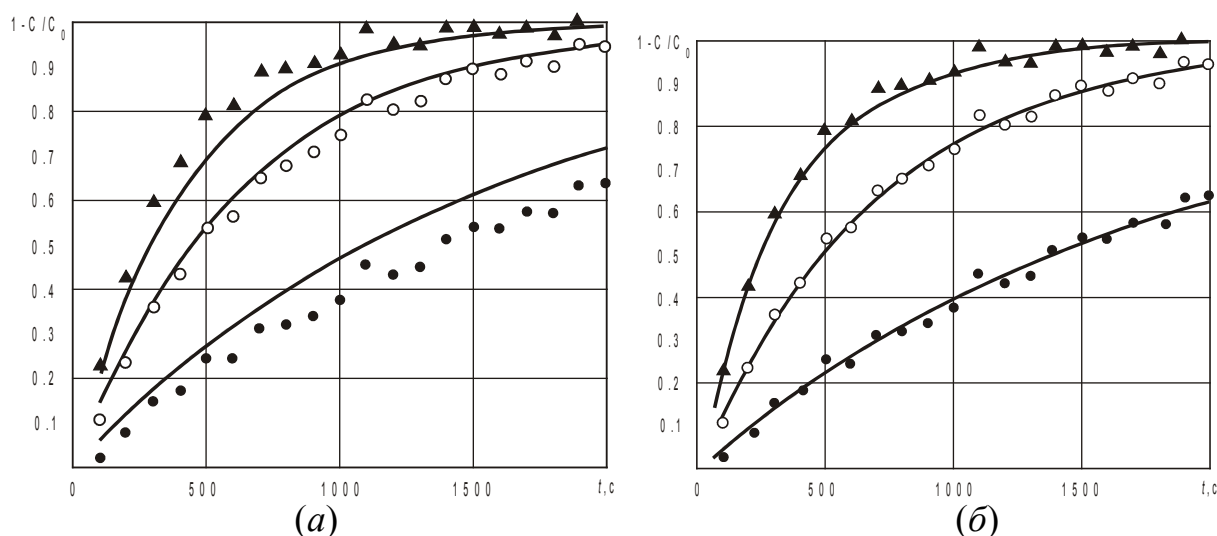


Рисунок 5. Результаты восстановления кинетических констант для тестового примера: (а) – для единственных значений оптимальных параметров k_0 и E ; (б) – при варьировании энергии активации в малой окрестности

Поясним сказанное для первого подхода. Будем разыскивать не единые параметры E и k_0 для всех температур, а отдельные значения энергии активации для каждой из температур

$$S3(k_0, E1, E2, E3) = \frac{1}{3n} \sum_{i=1}^n \left[\begin{aligned} & \left(C(k_0, E1, 390, \tau_i) - C_{\text{exp}}(385, i) \right)^2 + \\ & \left(C(k_0, E2, 410, \tau_i) - C_{\text{exp}}(408, i) \right)^2 + \\ & \left(C(k_0, E3, 420, \tau_i) - C_{\text{exp}}(425, i) \right)^2 \end{aligned} \right] \quad (21)$$

но при условии, что E_1, E_2, E_3 незначительно отличаются между собой (то есть лежат в малой окрестности) и каждое из этих значений обеспечивает минимум отдельных сумм в последнем выражении.

То есть в соответствии с выше изложенными представлениями будем разыскивать минимум функционала в виде некоторого общего качества Q системы из частных качеств q_1 и q_2 . Качество q_1 призвано оценить приемлемость реализованной близости между значениями E_1, E_2, E_3 , с тем чтобы обеспечить их пребывание в как можно меньшей ε -окрестности некоторого их среднего значения E . Эту близость можно охарактеризовать, например, функцией

$$\delta E(E_1, E_2, E_3) = \frac{|E_1 - E_2| + |E_1 - E_3| + |E_2 - E_3|}{3 \cdot \max(E_1, E_2, E_3)}, \quad (22)$$

Качество этой близости (т.е. отклонения величины δE от нуля) будем задавать в виде

$$q_1(E_1, E_2, E_3, \varepsilon) = 1 - \left(\frac{\delta E(E_1, E_2, E_3)}{\varepsilon} \right)^2, \quad (23)$$

Последнее означает, что значение $\delta E = 1$ считается «превосходным», качество этого отклонения уменьшается до нуля при $\delta E = \varepsilon$, и дальнейшее увеличение δE считается неприемлемым.

Точно также, введем качество q_2 для отклонения экспериментальных и расчетных значений $S3(k_0, E_1, E_2, E_3)$, определяемым выражением (20). Для этого качества можно принять зависимость

$$q_2(k_0, E_1, E_2, E_3) = \exp(-3 \cdot S3(k_0, E_1, E_2, E_3)), \quad (24)$$

где $S3$ определяется выражением (6).

Единое качество Q построим как функциональное среднее, выбрав в качестве функции осреднения $\exp(q)$, что дает

$$Q(k_0, E_1, E_2, E_3) = \ln \left(\frac{\exp(q_1(k_0, E_1, E_2, E_3, \varepsilon)) + \exp(q_2(k_0, E_1, E_2, E_3))}{2} \right), \quad (25)$$

Требуется найти такие значения параметров, которые обеспечивают максимум общего качества Q . В результате получены следующие значения кинетических констант $k_0 = 6.253 \cdot 10^4$, $E_1 = 6.051 \cdot 10^4$ Дж/(моль · К), $E_2 = 6.01 \cdot 10^4$ Дж/(моль · К), $E_3 = 5.927 \cdot 10^4$ Дж/(моль · К). Среднеквадратичное отклонение от экспериментальных данных при этих значениях параметров составляет 0.37%.

Все приведенные выше рассуждения были проиллюстрированы на простом тестовом примере, для которого известно аналитическое решение для зависимости концентрации от времени и в последующем использованы отыска-

ния кинетических параметров процесса диспропорционирования циклогексиламина (ЦГА) до дициклогексиламина (ДЦГА).

В общем случае система кинетических уравнений не допускает каких-либо аналитических решений и потому для вычисления концентраций, входящих в выражения типа $S^3(k_0, E_1, E_2, E_3)$ при каждом параметров требуется решить систему дифференциальных уравнений. В таком случае явное вычисление производных не представляется возможным и потому лучше использовать дискретные методы оптимизации типа метода Нелдера-Мида.

Чтобы реализовать изложенные выше представления об отыскании параметров в «размытой» окрестности, необходимо строить такую окрестность в каждой вершине симплекса метода Нелдера-Мида и за значение функционала в вершине симплекса принимать значения в окрестности вершины которые обеспечивают минимум каждой из сумм в функционале (21).

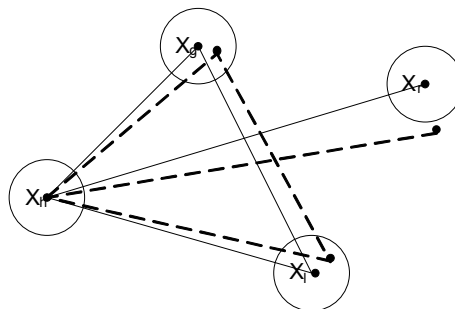


Рисунок 6. Схема обобщенного метода Нелдера-Мида

Такое обобщение было реализовано в программной системе описанной в третьей главе. Описанная выше методика использовалась для решения ряда практических задач описанных в четвертой главе.

Третья глава посвящена рассмотрению вопросов, связанных с программной реализацией разработанных подходов

Проектирование системы велось в соответствии с международным стандартом разработки программного обеспечения Rational Unified Process с использованием унифицированного языка моделирования UML.

Программный комплекс реализован с использованием среды разработки Borland Delphi 7 и может функционировать в операционных системах OS Windows 98/2000/XP.

Структура комплекса включает следующие компоненты: подсистему постановки задачи, подсистему параметрической идентификации задач химической кинетики, подсистему отыска-

ния «размытых» аррениусовских параметров, подсистему идентификации плохой обусловленности задач химической кинетики, подсистему работой с базой данных, компонент базы данных (Рис 7).

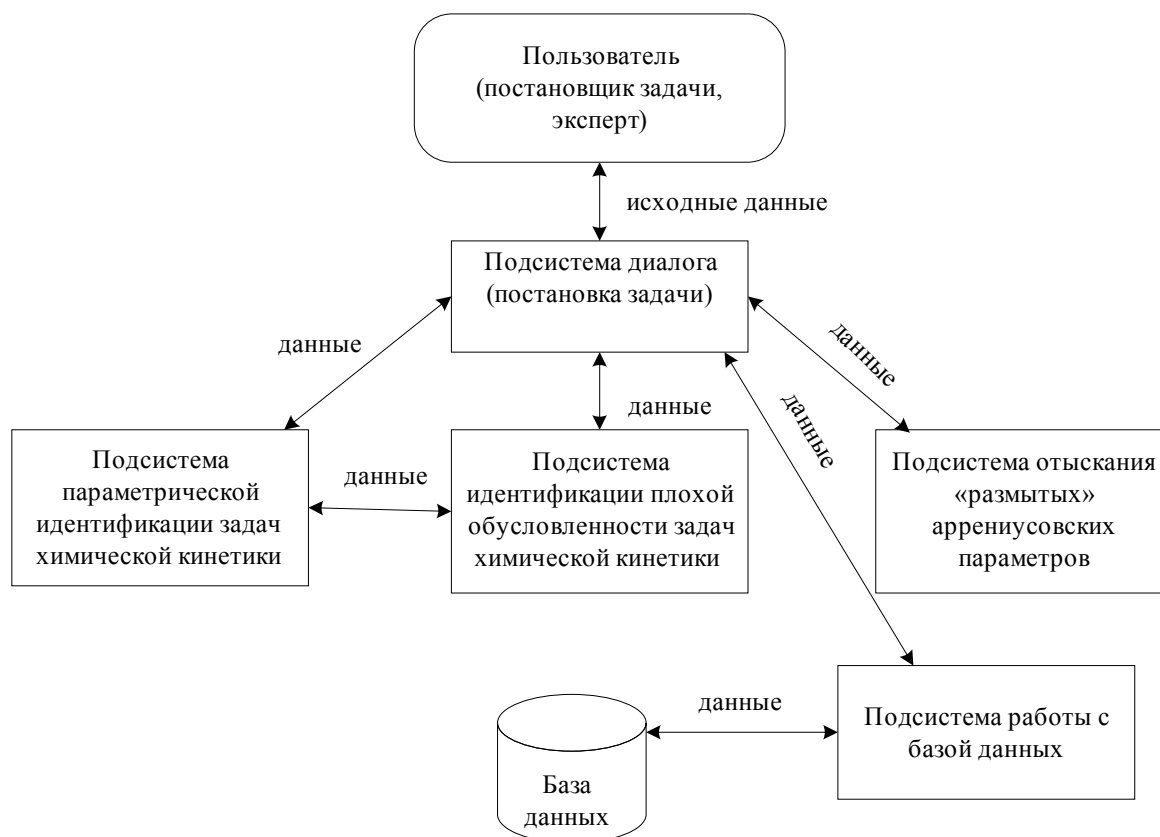


Рисунок 7. Структура программного комплекса восстановления кинетических параметров химической реакции.

В четвертой главе приведены результаты функционирования программного комплекса при решении конкретных задач восстановления кинетики химических реакций.

В процессе работы над диссертацией, с использованием методов и алгоритмов, описанных в главах 1 и 2 и реализованных в программном комплексе описанном в главе 3 были решены следующие задачи:

1. Исследование кинетики восстановительного метилирования нитробензола. Экспериментальная часть исследования была выполнена С. Е. Латышовой под руководством доцента кафедры ТОНС ВолгГТУ к.х.н. Е. В. Шишкина. Для решения данной задачи использовались алгоритмы и методы теории качеств.
2. Изучение кинетики процесса диспропорционирования ДГА до ЦГА. Экспериментальная часть исследования была выполнена ТХАНЬ под руководством доцента кафедры ТОНС ВолгГТУ к.х.н. Е. В. Шишкина. В этой

работе использовался метод отыскания «размытых» аррениусовских параметров.

3. Восстановление кинетики N-замещенных адамантилсодержащих имида-илхлоридов в реакциях с фенолом в неполярном растворителе. Экспериментальная часть исследования была выполнена В. А. Васильевым под руководством доцента кафедры ТОНС ВолгГТУ к.х.н. Е. В. Шишкина. В процессе отыскания констант данных химических реакций потребовалось учесть влияние фоновых физических процессов.

Результаты вычислений были дополнительно проверены в системе MathCAD 14.

В заключении приводятся основные результаты работы.

В приложении - экранные формы программной системы восстановления кинетики химических реакций.

ОБЩИЕ ЗАКЛЮЧЕНИЯ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы учета дополнительно вносимой экспертной информации. Показано, что внесение не вполне чёткой информации опытных экспертов, математически представленной средствами теории качеств, существенно улучшает обусловленность задачи и позволяет получать более устойчивые результаты.
2. Разработан и апробирован метод размытого экстремума для алгоритма Нелдера-Мида в задачах многопараметрической оптимизации. Показано, что для ряда задач, в которых сложно учесть влияние температуры, экстремум с «размытой» экстремальной точкой позволяет находить удовлетворительные векторы искомых параметров.
3. В соответствии с международными стандартами проектирования автоматизированных систем создан программный комплекс, реализующий разработанные в диссертационной работе методы.
4. Развитые представления использовались для решения ряда прикладных задач, совместно с кафедрами химико-технологического направления ВолгГТУ.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Некоторые вопросы математического моделирования и оптимизации химико-технологических процессов / Н. В. Асанова [и др.] // Математиче-

- ские методы в технике и технологиях. ММТТ-17: сб. тр. XVII Междунар. науч. конф. Секция 2 / Костром. гос. технол. ун-т и др. - Кострома, 2004. - Т.2. - С. 47-50.
2. Асанова, Н. В. Определение кинетических параметров химического процесса / Н. В. Асанова, В. М. Волчков // Методы и алгоритмы прикладной математики в технике, медицине и экономике: матер. IV Междунар. н.-пр. конф, Новочеркасск, 23 янв. 2004 / ЮРГТУ (Новочеркас. политехн. ин-т). - Новочеркасск, 2004. - Ч.2. - С. 31-33.
 3. Волчков, В. М. Особенности решения обратных задач химической кинетики / В. М. Волчков, Н. В. Асанова // Изв. ВолгГТУ. Серия "Реология, процессы и аппараты химической технологии": межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. - Волгоград, 2007. - Вып.1, № 11. - С. 55-57.
 4. Асанова, Н.В. Плохая обусловленность обратных задач химической кинетики / Н.В. Асанова, В. М. Волчков // Проблемы информатики в образовании, управлении, экономике и технике: сб. ст. VII всерос. науч.-техн. конф., 28-29 ноября 2007 г. / Приволжский Дом знаний [и др.]. - Пенза, 2007. - С. 28-30.
 5. Реакционная способность адамантилсодержащих имидаилхлоридов / Н. В. Асанова [и др.] // *Advanced Science of Organic Chemistry. ASOC CRIMEA 06: abstracts of International Symposium, Sudak, Crimea, June 26-30, 2006* / НАН Украины и др.- Судак (Украина), 2006.- С. С-026.
 6. Схема превращения и кинетическая модель процесса жидкофазного окисления хлорпарафина ХП-30 воздухом в присутствии кобальтосодержащего катализатора / Н. В. Асанова [и др.] // Изв. ВолгГТУ. Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов». Вып. 8 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. - №2. – С. 73-76.
 7. Обратная задача химической кинетики при больших энергиях активации / Н. В. Асанова [и др.] // Изв. ВолгГТУ. Серия «Актуальные проблемы управления, вычислительной техники и информатики в технических системах». Вып. 11 : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. - №4(77). – С. 15-22.