

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ПРИ ПОСТРОЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СЛОЖНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

И.А.Ицкович, С.И.Спивак.

При решении [1] задачи об определении скоростей по линейно независимым маршрутам реакций [2] на основе экспериментальных данных о скоростях превращений веществ был применен метод выравнивания по П.Л.Чебышеву [3]. При этом использовалась идея Л.В.Канторовича [4] об обработке экспериментальных данных методами линейного программирования. Достоинством метода выравнивания по П.Л.Чебышеву при реализации его в виде задачи линейного программирования является возможность наложения ограничений на область решений исходной задачи. Методы линейного программирования позволяют также решить задачу о чувствительности системы к ошибкам эксперимента и об учете различной достоверности экспериментальных данных. Анализ этих вопросов будет проводиться в данной работе.

Математически задача определения величин скоростей по линейно независимым маршрутам реакций есть задача решения m /количество веществ/ линейных алгебраических уравнений с n /количество линейно независимых маршрутов/ неизвестными:

$$\sum_{j=1}^n \nu_j R_j = W_i, \quad 1 \leq i \leq m, \quad /1/$$

где (R_1, \dots, R_n) - вектор скоростей по маршрутам реакций;

(W_1, \dots, W_m) - вектор скоростей образований веществ;

$N = \|\nu_{ij}\|_{m,n}$ - матрица стехиометрических коэффициентов;

причем $m > n$.

Поскольку система /1/, вообще говоря, несовместна, введем величины отклонений:

$$\tau_i(R) = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j - W_i, \quad 1 \leq i \leq m, \quad /2/$$

которые будем рассматривать как компоненты вектора $\tau = (\tau_1, \dots, \tau_m)$

в m - мерном векторном пространстве. Пусть $\|\tau\|$ - норма вектора τ .

Естественно, что $\|\tau\|$ зависит от выбора величин R_j .

Поставим задачу А: найти вектор R , обращающий в минимум $\|\tau(R)\|$.

В m - мерном пространстве можно по-разному вводить норму, и в зависимости от этого мы получим различные решения.

Если норма евклидова, $\|\tau\| = \sqrt{\sum_{i=1}^m \tau_i^2}$, то задача А сводится

к разысканию минимума суммы квадратов отклонений - эта задача решается хорошо известным методом наименьших квадратов [5]. При об-

работке экспериментальных данных химической кинетики этим методом неоднократно были получены абсурдные решения [6]. В настоящей работе мы введем норму равенством:

$$\|\eta\| = \max_{1 \leq i \leq m} |\eta_i| \quad /3/$$

и будем минимизировать $\|\eta\|$ как функцию R_j .

Введя дополнительную переменную λ , образуем систему неравенств

$$|\eta_i(R_1, \dots, R_n)| \leq \lambda \quad /4/$$

и будем искать минимальное λ , удовлетворяющее системе /4/. Систему /4/ запишем в виде системы линейных неравенств:

$$\begin{aligned} \eta_i(R) &\leq \lambda, \\ -\eta_i(R) &\leq \lambda. \end{aligned}$$

Задача А может быть сформулирована теперь как задача линейного программирования:

Найти $\min \lambda$ при условиях:

$$-\sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j + \lambda \geq -W_i, \quad /5/$$

$$\sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j + \lambda \geq W_i, \quad \lambda \geq 0. \quad /6/$$

Относительно знака R_j пока никаких предположений не высказывается.

Задача А имеет допустимый вектор. Чтобы убедиться в этом, возьмем произвольные $\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_n$, в параметр λ выберем из условия

$$\lambda \geq \max_{1 \leq i \leq m} |\eta_i(\bar{R})|.$$

Совокупность чисел $(\bar{R}_1, \dots, \bar{R}_n, \lambda)$ удовлетворяет всем ограничениям задачи А, целевая функция задачи А ограничена снизу, /т.к. $\lambda \geq 0$ /, поэтому задача А имеет решение.

Для анализа решения задачи А напомним двойственную задачу Б, /см. например, [7]/.

Найти $\max \sum_{i=1}^m W_i(u_i - v_i)$ при условиях:

$$\sum_{i=1}^m \nu_{ij}(u_i - v_i) = 0, \quad /7/$$

$$\sum_{i=1}^m (u_i + v_i) \leq 1, \quad /8/$$

$$u_i \geq 0; v_i \geq 0 \quad \left[\begin{array}{l} 1 \leq i \leq m \\ 1 \leq j \leq n \end{array} \right] \quad /9/$$

Здесь u_i - оценки ограничений /6/, а v_i - оценки ограничений /5/.

Заметим, что совместность системы /1/ равносильна тому, что

в задаче $\min \lambda = 0$. Пусть $\min \lambda = \hat{\lambda} > 0$. Тогда оценки u_i и v_i для одного и того же i не могут быть одновременно положительными. Если для какого-то i $u_i > 0$ и $v_i > 0$, то соответствующие неравенства из /5/, /6/ выполняются как равенства /условия дополняющей нежесткости/. Сложив левые и правые части этих равенств, мы получим, $\hat{\lambda} = 0$, что находится в противоречии с нашим предположением $\hat{\lambda} > 0$.

Если $\min \lambda = \hat{\lambda} > 0$, то вместо двойственной задачи можно записать, следуя А.Г.Аганбегяну и К.А.Багриновскому [8], взаимную к ней:

$$\begin{aligned} \text{найти } \min \sum_{i=1}^m (u_i + v_i) \quad & \text{при условиях:} \\ \sum_{i=1}^m v_i (u_i - v_i) &= 0, \\ \sum_{i=1}^m W_i (u_i - v_i) &= \hat{\lambda}, \\ u_i \geq 0; \quad v_i &\geq 0. \end{aligned}$$

Из этой записи, очевидно, следует, что в оптимальном плане либо $u_i = 0$, либо $v_i = 0$ в зависимости от знака $u_i - v_i$.

Величины W_i найдены из эксперимента и заданы с некоторой степенью точности. Изменение величин W_i влечет за собой изменение минимального значения λ , так как по I-й теореме двойственности эти величины связаны соотношением

$$\hat{\lambda} = \sum_{i=1}^m W_i (\hat{u}_i - \hat{v}_i) = \sum_{i=1}^m W_i \hat{z}_i. \quad /10/$$

Отсюда можно заключить, что

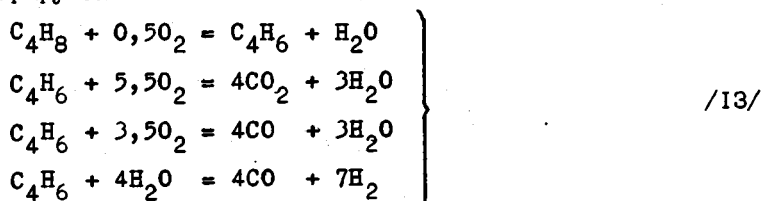
$$\frac{\partial \hat{\lambda}}{\partial W_i} = \hat{z}_i. \quad /11/$$

Следовательно, величина \hat{z}_i характеризует изменение в малом величины $\hat{\lambda}$ в зависимости от изменения W_i :

$$\Delta \hat{\lambda} \approx \hat{z}_i \Delta W_i. \quad /12/$$

Формула /12/ позволяет учесть изменения правых частей.

При обработке экспериментальных данных М.М.Андрушкевича по окислительному дегидрированию н-бутиленов в дивинил на хромкальций-никельфосфатном катализаторе [9] возникла задача о вычислении скоростей по маршрутам:



Системе /13/ соответствовала следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}
 - R_1 &= W_1, \\
 R_1 - R_2 - R_3 - R_4 &= W_2, \\
 - 0,5R_1 - 5,5R_2 - 3,5R_3 &= W_3, \\
 7R_4 &= W_4, \\
 4R_3 + 4R_4 &= W_5, \\
 4R_2 &= W_6
 \end{aligned}
 \tag{14/}$$

где $W_1 \dots W_6$ - экспериментально определяемые скорости превращения н-бутиленов, дивинила, кислорода, водорода, окиси и двуокиси углерода соответственно. Из физических соображений система /14/ решалась при ограничении $R_j \geq 0$ ($1 \leq j \leq 4$).

Программа, использованная нами для решения задачи линейного программирования [10] на ЭВМ "М-20", предусматривает выдачу решений как прямой, так и двойственной задач. Нами была решена система /14/ для 146 различных вариантов вектора W . В [1] приведены значения решений прямой задачи для нескольких вариантов исходных данных и их сравнения с решениями, полученными по методу наименьших квадратов. Значения двойственных переменных во всех 146 вариантах получились следующие:

$$\begin{aligned}
 u_1 = 0; v_1 = 0,421; u_2 = 0; v_2 = 0,368; u_3 = 0,105; v_3 = 0, \\
 u_4 = 0; v_4 = 0,053; u_5 = 0; v_5 = 0; u_6 = 0,053; v_6 = 0.
 \end{aligned}
 \tag{15/}$$

Оценки не изменяются при изменении правых частей. Для того, чтобы определить область возможных измерений правых частей, следует из ограничений задачи А выделить те, которые при подстановке в них решения обращаются в равенство. Так как в /15/ пять чисел отличны от нуля, то таких ограничений будет пять [7]. Таким образом мы составим систему из пяти уравнений с пятью неизвестными $R_1 \dots R_4, \lambda$. В нашем примере это будет следующая система:

$$\begin{aligned}
 R_1 + \lambda &= -W_1, \\
 -R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + \lambda &= -W_2, \\
 -0,5R_1 - 5,5R_2 - 3,5R_3 + \lambda &= W_3, \\
 -7R_4 + \lambda &= -W_4, \\
 4R_2 + \lambda &= W_6.
 \end{aligned}
 \tag{16/}$$

Пусть M - матрица системы /16/. Тогда

$$M^{-1}W = (R_1 \dots R_4 \lambda) > 0.
 \tag{17/}$$

Изменяя W в пределах выполнения соотношения /17/, мы будем получать одинаковые решения двойственной задачи [7]. Во всех рассчитанных нами вариантах соотношение /17/ выполняется, т.е. вектор оценок (u, v) для нашей задачи остается неизменным. Другими словами изменение скорости н-бутиленов на единицу влияет на ошибку описания в 4 раза больше, чем изменение на единицу скорости кислорода, или в 8 раз больше, чем изменение на единицу скорости водо-

рода. Значения двойственных переменных показывают, что на точность описания системы в первую очередь влияют экспериментальные ошибки при измерении скорости превращения *n*-бутиленов и дивинила, меньше кислорода, еще меньше водорода и двуокиси углерода, почти не влияет окись углерода.

Достоверность экспериментальных данных о скоростях образований различных веществ различна. Возникает задача об учете различной достоверности. Для этого предлагается обобщить задачу выравнивания по П.Л.Чебышеву следующим образом.

Равыскивается вектор $(R_1 \dots R_n)$, удовлетворяющий системе ограничений:

$$\left| \sum_{j=1}^n v_{ij} R_j - W_i \right| \leq \lambda_i, \quad 1 \leq i \leq m, \quad /18/$$

и минимизирующий следующую линейную форму:

$$z_i = \sum_{i=1}^m \delta_i \lambda_i, \quad /19/$$

где δ_i — какие-то коэффициенты, характеризующие достоверность различных экспериментальных данных.

Чем точнее определяется W_i , тем более, очевидно, следует брать δ_i , ибо тем более должно быть его влияние в целевой функции.

Задача /18/ - /19/ также представляет собой задачу линейного программирования, и ее решение не представляет никакой трудности по сравнению с исходной задачей.

Поступила в редакцию 15.2.1970 г.

Л и т е р а т у р а

1. С.И.Спивак, В.И.Тимошенко, М.Г.Слинько, "Применение метода выравнивания по П.Л.Чебышеву при построении кинетической модели сложной химической реакции", ДАН СССР /в печати/.
2. М.И.Темкин, ДАН СССР, 152 № 1, 156, 1963.
3. С.И.Зуховицкий, Л.И.Авдеева, Линейное и выпуклое программирование, М., "Наука", 1968.
4. Л.В.Канторович, Сиб. мат. журнал, 3, № 5, 701, 1962.
5. И.С.Березин, Н.П.Хидков, "Методы вычислений" М.Физматгиз, т.1. 1960.
6. J.R.Kittrell, W.G.Hunter, C.C.Watson, A.I. Chem. B. Journal, II, N6, 1051, 1965.
7. Д.Б.Юдин, Е.Г.Гольштейн, Задачи и методы линейного программирования, М., "Советское радио", 1964.
8. А.Г.Аганбегян, К.А.Багриновский, Математические методы в

экономике", Новосибирск, "Наука", стр. 3-7, 1968.

9. М.М.Андрушкевич, Р.А.Буянов, В.И.Тимошенко, С.И.Спивак, "кинетика процесса окислительного дегидрирования н-бутиленов, на хром-кальцийникельфосфатном катализаторе" Кинетика и катализ /в печати/

Ю.Р.А.Звягина, Оптимальное планирование, Новосибирск, "Наука", вып. I, стр. 5, 1964.