

# 改进Marquardt法在催化反应动力学 模型非线性参数估值中的应用

曾 乐\* 刘 庆

( 郑州工学院化工系 )

**提 要:** 本文简述了Gauss—Newton法、改进Gauss—Newton法、Marquardt法和改进Marquardt法的异同,着重讨论了不重复解线性方程组的改进Marquardt法及在催化反应动力学模型非线性参数估值方面的应用。文中举出的实例为一氧化碳变换反应幂函数型动力学模型的参数估值。文中还讨论了阻尼因子的选择问题,对Fletcher选择阻尼因子方法作了适当改造。计算实践表明,不重复解线性方程组的改进Marquardt法明显优于Marquardt法,有进一步推广应用的价值。

**关键词:** 参数估值, 改进马夸特法, 催化反应动力学, 阻尼因子

## 1 引 言

随着电子计算机的普及和计算技术的发展,数学模型化方法在化学工程各领域得到了愈来愈广泛的引用,模型的参数估值—作为建立数学模型的一个组成部分,也愈显重要。对于化学工程中出现的众多非线性数学模型,传统的线性化处理方法已难于适应。因为线性化处理往往破坏原模型的随机误差分布,所得到的参数估值已不可能是原模型的最佳估值<sup>[1,2]</sup>。此外,对复杂的多参数非线性模型进行线性变换处理常常比较困难,甚至是不可能的。因此,非线性参数估值方法的推广应用具有实际意义。

催化反应工程中的动力学模型大多是非线性的,不论它们是机理模型,还是经验模型,或是介于两者之间的混合模型,都有一个模型参数估值的问题,并且又几乎都是最小二乘问题。求解这类非线性最小二乘问题常用的最优化方法有Gauss—Newton法(G—N法)、改进G—N法、Marquardt法(M法)、改进M法等。在上述方法中,G—N法及改进G—N法对估值的初值要求较苛刻,当初值选取不当时可能造成迭代发散,使估值过程失败。M法虽放宽了对初值的要求,使迭代过程容易收敛,但其选择阻尼因子的运算较大。改进M法已出现多种,都是力图既保持M法的优点,又减少局部运算量,或者改进阻尼因子选择方案,达到减少全局运算的目的。

本文采用不重复解线性方程组的改进M法<sup>[3]</sup>进行催化动力学方程的参数估值,并对阻尼因子的选择方法作了适当改进。实践表明,这是行之有效的。

\*现在湖南大学环境工程系工作。

收到日期: 1988. 10. 26.

## 2 算法原理简述

下面将从G—N法出发,引出改进M法的迭代公式。从中也可以看出G—N法、改进G—N法、M法与改进M法的异同。

非线性最小二乘问题的目标函数可表示为:

$$F(\bar{X}) = \sum_{i=1}^m f_i^2(\bar{X}) \quad (1)$$

式中 $\bar{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T$ 为 $n$ 维列向量。所定任务是要求出 $F(\bar{X})$ 的极小值点 $\bar{X}^*$ 。

设 $\bar{X}^{(k)}$ 为 $\bar{X}^*$ 的一个近似点,为了求得下一个近似点 $\bar{X}^{(k+1)}$ ,在 $\bar{X}^{(k)}$ 附近用线性函数逼近的方法可得出:

$$\nabla F(\bar{X}^{(k)}) = 2(J^{(k)})^T f(\bar{X}^{(k)}) \quad (2)$$

$$\nabla^2 F(\bar{X}^{(k)}) = 2(J^{(k)})^T J^{(k)} \quad (3)$$

其中  $f(\bar{X}) = (f_1(\bar{X}), f_2(\bar{X}), \dots, f_m(\bar{X}))^T$ ,

$$J = \left( \frac{\partial f_i(\bar{X})}{\partial x_j} \right), \quad \begin{matrix} i = 1, 2, \dots, m, \\ j = 1, 2, \dots, n \end{matrix}$$

$J$ 为 $f(\bar{X})$ 的Jacobi矩阵。

将式(2)和(3)代入一般无约束极值的Newton公式<sup>[4]</sup>:

$$\bar{X}^{(k+1)} = \bar{X}^{(k)} - [\nabla^2 F(\bar{X}^{(k)})]^{-1} \nabla F(\bar{X}^{(k)}) \quad (4)$$

$$\text{并令 } A_K = (J^{(k)})^T J^{(k)} = (a_{ij})_{n,n} \quad (5)$$

$$\text{和 } G_k = -(J^{(k)})^T f(\bar{X}^{(k)}) = (g_i)_n \quad (6)$$

即可得出G—N法的计算公式:

$$\bar{X}^{(k+1)} = \bar{X}^{(k)} + \bar{P}_k \quad (7)$$

$$\bar{P}_k = A_K^{-1} G_K \quad (8)$$

上式中 $\bar{P}_k$ 为 $n$ 维列向量 $(P_1^{(k)}, P_2^{(k)}, \dots, P_n^{(k)})^T$ 。

$$\text{若令 } \bar{X}^{(k+1)} = \bar{X}^{(k)} + \lambda_k \bar{P}_k \quad (9)$$

上式中 $\bar{P}_k$ 仍为式(8)求得,  $\lambda_k$ 为步长,满足一元函数

$$\varphi^{(k)}(\lambda_k) = F(\bar{X}^{(k)} + \lambda_k \bar{P}_k) \quad (10)$$

达极小。式(8)、(9)、(10)就构成改进G—N法的计算公式。

若在式(8)中分别用单位矩阵 $I$ 和正定矩阵 $L_K L_K^T$ 引入阻尼因子 $\mu_k$ ,即

$$\bar{P}_k = (A_K + \mu_k I)^{-1} G_K \quad (11)$$

$$\text{和 } \bar{P}_K = (A_K + \mu_K L_K L_K^T)^{-1} G_K \quad (12)$$

由式(7)和(11)就构成M法的计算公式,而式(7)和(12)则构成改进M法的计算公式。

$L_K$ 与 $A_K$ 有如下关系:

$$A_K = L_K D_K L_K^T \quad (13)$$

其中

$$L_K = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ l_{21}^{(k)} & 1 & \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ l_{n1}^{(k)} & l_{n2}^{(k)} & \ddots & 1 \end{pmatrix}, \quad D_K = \begin{pmatrix} d_1^{(k)} & & 0 \\ & d_2^{(k)} & \\ & & \ddots \\ 0 & & & d_n^{(k)} \end{pmatrix}$$

显见,式(13)实质上是对 $A_K$ 进行三角分解。由式(5)可知, $A_K$ 是对称非负定的。不妨假定它是正定的,否则可以给 $A_K$ 的所有主对角线元素加上某一小常数 $\beta > 0$ ,即以 $A_K + \beta I$ 代替 $A_K$ 。这样总能使 $A_K$ 满足正定条件而不致影响迭代结果。

求 $L_K$ 、 $D_K$ 、 $P_K$ 等矩阵中元素的递推公式为:

$$d_i^{(k)} = a_{ii}^{(k)} - \sum_{m=1}^{i-1} (l_{im}^{(k)})^2 d_m^{(k)}, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

$$l_{ij}^{(k)} = \frac{1}{d_i^{(k)}} (a_{ij}^{(k)} - \sum_{m=1}^{j-1} l_{im}^{(k)} l_{jm}^{(k)} d_m^{(k)}), \quad (i > j) \quad (15)$$

$$y_i^{(k)} = g_i^{(k)} - \sum_{m=1}^{i-1} l_{im}^{(k)} y_m^{(k)}, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (16)$$

$$\begin{cases} P_n^{(k)} = \frac{y_n^{(k)}}{d_n^{(k)} + \mu_k}, \\ P_i^{(k)} = \frac{y_i^{(k)}}{d_i^{(k)} + \mu_k} - \sum_{m=i+1}^n l_{im}^{(k)} P_m^{(k)}, \quad (i=n-1, \dots, 1) \end{cases} \quad (17)$$

式(14)~(17)亦就是不重复解线性方程组的改进M法迭代公式。在M法中,每迭代一次可能要多次改变 $\mu_k$ ,则要计算多次 $P_K$ 也就是要多次解线性方程组(11),这必然增加计算量;而在改进M法中,改变 $\mu_k$ 时,也要求 $P_K$ ,但此时只需要重复计算式(17),无需重新分解 $A_K$ ,因而减少了计算量。

对比求(12)与(11)可以看出改进M法与M法的区别,在于用正定矩阵 $L_K L_K^T$ 替代了单位矩阵 $I$ 。这不仅调整了 $A_K$ 的主对角线元素,而且调整了 $A_K$ 的全部元素。计算实例表明,这种调整使改进M法比M法有更快的收敛速度。此外可以证明,由于矩阵 $L_K L_K^T$ 的正定性,改进M法具有与M法相似的性质<sup>[3,6]</sup>。

不重复解线性方程组的改进M法计算框图见图1<sup>[6]</sup>所示。其中 $\hat{x}^{(0)}$ 为待估参数的初始值 $h$ ,为求Jacobi矩阵的差分步长, $\mu_0$ 为 $\mu_K$ 的初值, $\mu_{c1}$ 和 $\mu_{c2}$ 为 $\mu_K$ 的两个控制量, $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_2$ 为迭代控制精度, $K_{max}$ 为迭代次数控制量。

如果将图1中分解 $A_k$ 和求 $\bar{P}_k$ 的内容(方框\*1和\*2)换成一般的消元或迭代求解线性方程组的方法,图1就变为Marquardt法计算框图。

### 3 阻尼因子的选择

在阻尼因子最小二乘法中,阻尼因子的选择至关重要。原则上总是希望选择的 $\mu_k$ 既不增加太多的计算量,又能保证满足 $F(\bar{X})$ 下降性质。若 $\mu_k$ 充分大, $\bar{P}_k$ 便接近于 $F(\bar{X})$ 的负梯度方向,此时算法虽放宽了对初始 $\bar{X}$ 值的要求,但收敛速度变慢,因此,在保证方向收敛的前提下应尽量选小一点的 $\mu_k$ 。

本文算法框图中阻尼因子 $\mu_k$ 的选择办法是在Fletcher法<sup>[4,5]</sup>的基础上作了适当改造。改造后可保持Fletcher法的优点,又简化了选择 $\mu_k$ 的计算。为了方便讨论,把图1中 $F(\bar{X}^{(k+1)}) < F(\bar{X}^{(k)})$ 不成立时的迭代循环称为“内圈迭代”,而把满足上述条件时的迭代循环称为“外圈迭代”。由前面的讨论可知, M法与改进M法在相同外圈迭代步中的计算量是相近的,但在内圈迭代步中就大不相同,改进M法比M法要少,内圈迭代次数越多,这种差异就越明显。图1中采取的方法是让每次外圈迭代都以较小的 $\mu_k$ 开始,目的是多用内圈迭代而少用外圈迭代,或说是让每一外圈迭代使 $F(\bar{X})$ 尽可能快地收敛。计算实践亦表明,若迭代步中存在一 $\mu_k$ 序列能同时满足 $F(\bar{X})$ 收敛,则往往序列能使 $F(\bar{X})$ 的收敛程度最大,即使 $F(\bar{X}^{(k+1)})$ 相对 $F(\bar{X}^{(k)})$ 下降最多。当外圈迭代步开始的 $\mu_k$ 太小,不能满足 $F(\bar{X})$ 收敛时,总可以反复运用内圈迭代逐步加大 $\mu_k$ ,使之满足 $F(\bar{X})$ 收敛。这样做就充分利用了改进M法不重复解线性方程组的特点。

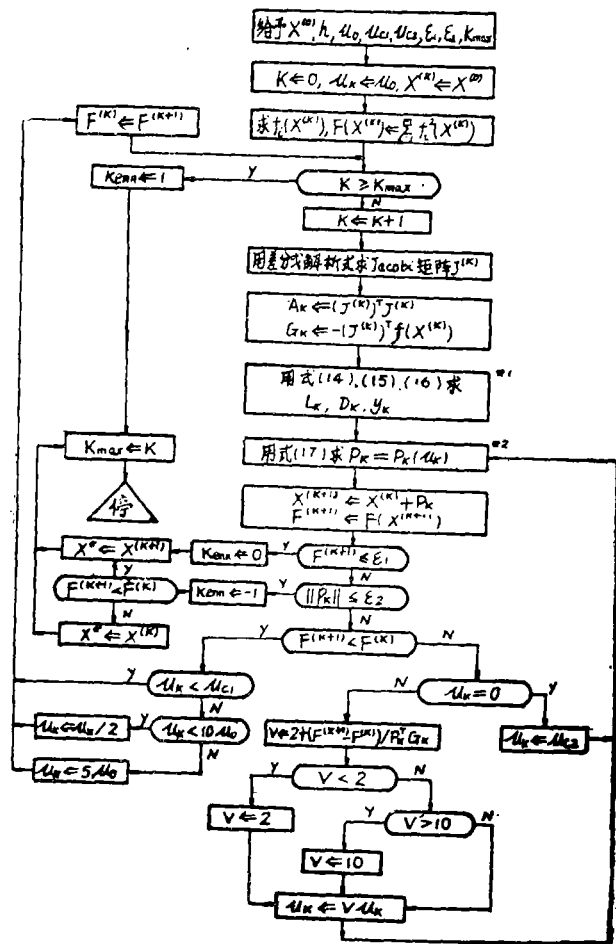


图1、不重复解线性方程的改进Marquardt法框图

笔者在大量试算的基础上选定阻尼因子 $\mu_K$ 的初始值在控制量分别为 $\mu_0 = 0.01$ ,  $\mu_{c1} = \mu_{c2} = 0.0001$ 。

## 4 应用实例

催化动力学模型参数估值的基本准则是要使模型的计算值与实测值尽可能地接近<sup>[7]</sup>。通常是以模型的某一计算值与相应的实测值的残差平方和为目标函数,从使目标函数最小出发来估计参数值,这一过程都是先给定一组初始参数值,计算出目标函数值,然后用最优化方法按一定途径修正参数值,使目标函数下降,通过反复迭代和不断修正,当达到目标函数最小时的一组参数值即为所确定的参数值。

上面以一氧化碳变换反应动力学方程的参数估值为例讨论。

常压下一氧化碳变换反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 的幂函数型动力学方程可表示为

$$\gamma = k y_{\text{CO}}^{x_1} y_{\text{H}_2\text{O}}^{x_2} y_{\text{CO}_2}^{x_3} y_{\text{H}_2}^{x_4} (1 - \beta) \quad (18)$$

$$k = k_0 E \times P(-E/RT) \quad (19)$$

式中 $\gamma$ 为反应速率; $k$ 为速率常数; $k_0$ 为频率因子; $E$ 为正反应活化能; $y_i$ 为反应器出口 $i$ 组分湿基摩尔分率; $\beta = y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2} / (K_P y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}})$ ,为考虑逆反应的校正项,其中 $K_P$ 为平衡常数; $x_1, x_2, x_3, x_4$ 为各组分幂指数; $T$ 为反应的绝对温度; $R$ 为气体常数。在(18)、(19)两式中, $x_1 \sim x_4, k_0, E$ 为待估参数,在等温条件下 $k$ 也为待估参数。

在平推流等温积分管式反应器中进行某中温变换催化剂一氧化碳变换反应的本征动力学测试<sup>[8]</sup>。为准确求取各参数,测试工作安排成等温和变温两个阶段。两个阶段的测定数据均列于表1。其中, $y'_{i,0}$ 和 $y'_{i,1}$ 分别表示反应器进口和出口 $i$ 组分的干基摩尔分率; $A_0$ 表示进口汽气比; $v'_{i,0}$ 表示进口干气流量(标升/小时); $t$ 为反应温度( $^{\circ}\text{C}$ )。

现以反应器出口 $\text{CO}_2$ 干基摩尔分率的实测值 $y'_{\text{CO}_2}$ 和模型计算值 $\hat{y}'_{\text{CO}_2}$ 的残差平方和为目标函数,

$$\text{即} \quad S = \min \sum_{j=1}^m (y'_{\text{CO}_2,j} - \hat{y}'_{\text{CO}_2,j})^2 \quad (21)$$

用FORTRAN语言按图1所示的改进M法编制程序,在微机上实现了优化估值。

用等温实验数据对式(18)估值的结果为:

$$\gamma = 3.0797 \times 10^{-6} y_{\text{CO}}^{0.7177} y_{\text{H}_2\text{O}}^{0.3558} y_{\text{CO}_2}^{-0.5951} y_{\text{H}_2}^{-0.0018} (1 - \beta), \frac{\text{Kmol}}{\text{Kg} \cdot \text{s}} \quad (22)$$

将式(19)代入式(18)可得:

$$\gamma = k_0 E \times P(-E/RT) y_{\text{CO}}^{x_1} y_{\text{H}_2\text{O}}^{x_2} y_{\text{CO}_2}^{x_3} y_{\text{H}_2}^{x_4} (1 - \beta) \quad (23)$$

此即变温阶段的估值模型,其中 $X_1 \sim X_4$ 为等温实验数据估值求得。用变温实验数据对式(23)中的 $E$ 和 $k_0$ 进行非线性估值得到。

表1 实验数据与计算结果

催化剂质量: 0.6061 g, 粒度: 0.28~0.45mm

等 温 实 验 数 据								按式(22)计算		
序号	t/°C	y'/CO <sub>2</sub>	y'/CO <sub>2</sub>	y'/H <sub>2</sub>	A <sub>0</sub>	v <sub>0</sub> /'	y'/CO <sub>2</sub>	$\hat{y}'_{CO_2}$	f <sub>r</sub>	f
1	400.38	.11483	.06571	.12969	.6077	8.5136	.11083	.11040	.0039	.00043
2	399.90	.14394	.10355	.16257	.6081	8.5654	.14524	.14627	.0071	.00103
3	400.06	.17851	.16012	.20161	.6082	8.6081	.20295	.19867	.0211	.00428
4	400.46	.22843	.22173	.25799	.6078	8.5786	.25714	.1814	.0039	.00100
5	400.59	.23568	.23663	.26618	.6469	8.6214	.26926	.27278	.0131	.00352
6	400.28	.11404	.12324	.12880	.7337	8.2853	.16287	.15991	.0181	.00296
7	400.38	.14245	.07561	.16089	.7320	8.4218	.12998	.12756	.0187	.00242
8	400.11	.18680	.21345	.21098	.7417	8.4215	.25034	.24959	.0030	.00075
9	400.46	.22978	.17492	.25952	.7408	8.5077	.22509	.22172	.0150	.00337
10	400.05	.23585	.17675	.26637	.8036	8.4836	.23075	.22596	.0208	.00479
11	399.88	.11231	.16764	.12685	.9049	8.5501	.20439	.19993	.0218	.00446
12	399.96	.15589	.21823	.17607	.9043	8.3160	.25090	.25281	.00076	.00191
13	400.46	.18311	.07871	.20681	.9036	8.5432	.14249	.14193	.0040	.00056
14	400.26	.23162	.12264	.26160	.9048	8.5340	.18396	.18324	.0039	.00072
15	400.38	.22315	.11784	.25203	1.0239	8.6284	.18236	.18002	.0128	.00234
16	400.46	.11199	.20921	.12648	1.1468	8.5645	.24381	.23917	.0191	.00464
17	399.96	.14941	.18836	.16875	1.1480	8.4710	.21678	.22758	.0498	.01080
18	400.13	.18753	.12224	.21180	1.1468	8.5222	.17355	.17935	.0334	.00580
19	400.38	.24443	.08542	.27606	1.1461	8.6223	.15668	.16221	.0353	.0055
20	399.96	.18682	.2093	.20110	1.1451	8.5307	.24637	.25158	.0089	.00221
								S=3.196×10 <sup>-4</sup>		
变 温 实 验 数 据								按式(24)计算		
序号	t/°C	y'/CO <sub>2</sub>	y'/CO <sub>2</sub>	y'/H <sub>2</sub>	A <sub>0</sub>	v <sub>0</sub> /'	y'/CO <sub>2</sub>	$\hat{y}'_{CO_2}$	f <sub>r</sub>	f
1	351.21	.14610	.07882	.16501	.8012	8.5386	.09713	.09988	.0283	.00275
2	373.57	.14610	.07882	.16501	.8009	8.5386	.11050	.11128	.0071	.00078
3	393.43	.14610	.07882	.16501	.8009	8.5386	.12626	.12430	.0155	.01196
4	401.47	.14610	.07882	.16501	.8014	8.5386	.13001	.12996	.0004	.00005
5	423.81	.14610	.07882	.16501	.8018	8.5386	.14849	.14607	.0163	.00242
6	443.38	.14610	.07882	.16501	.8061	8.5386	.16050	.15985	.0040	.00065
7	460.15	.14610	.07882	.16501	.8026	8.5386	.16963	.16979	.0009	.00016
8	480.20	.14610	.07882	.16501	.8025	8.5389	.17364	.17792	.0265	.00398
								S=3.14×10 <sup>-5</sup>		

$$\gamma = 71.963 \exp\left(-\frac{82575}{RT}\right) y_{CO}^{0.7177} y_{H_2O}^{0.8358} y_{CO_2}^{-0.5951} y_{H_2}^{-0.0018} (1-\beta)$$

$$\frac{K_{mol}}{Kg \cdot s}$$

(24)

上述估值得出的模型计算值 $\hat{y}'_{CO_2}$ 以及残差 $f(=y'_{CO_2} - \hat{y}'_{CO_2})$ 和相对误差 $f_{yy}(=f/y'_{CO_2})$ 均列入表1。

估值模型的F检验<sup>[9]</sup>结果列入表2,其中 $F_\alpha$ 是具有 $(1-\alpha)$ 置信概率的F检验统计量标准值。由表2可见估值得出的方程均满足 $F_c > 10F_\alpha$ ,

表2 参数估值方程的F检验

估值所得方程式	残差平方和 $S \times 10^4$	复相关系数 $R^2$	F 检验值 $F_c$	$F_\alpha$ 表值 $\alpha = 0.01$
式(22)	3.196	0.99259	382.81	4.69
式(24)	0.341	0.99379	404.08	13.27

$R^2 > 0.9$ ,因此可以认为求得的模型是高度显著的,即这种催化剂的本征动力学可用式(24)表示。

为了比较改进M法与M法的收敛速度快慢及对初值的适当性,曾以相同的实验数据(18套)、相同的初值、相同的 $\mu_k$ 选择方法,在同一微机上用FORTRAN语言分别以M法的改进M法进行参数估值,得到了十分相近的估值结果和检验精度( $F_c$ 和 $R^2$ ),M法耗机时152分钟,而改进M法只耗53分钟。这说明在初值适应性方面两种方法等效,而收敛速度则以改进M法为快。

## 5 结 语

用不重复解线性方程组的改进M法对催化反应动力学方程进行非线性参数估值是可行的。该法既保持了M法的优点(放宽了对初值的要求),又减少了计算量,特别可取的是比M法的收敛速度快,颇有推广应用的價值。

文中对阻尼因子选择方案的改造,保持了Fletcher法的优点,简化了计算,尤为适应不重复解线性方程组的改进M法。

## 参 考 文 献

- [1] 江体乾编著,“化工数据处理”,化学工业出版社,(1984)。
- [2] R.P.L.Absil, J.B.Butt and J.S.Dranoff, J.Catal., 87, 530—535(1984)。
- [3] 詹重禧,西北大学学报,2—3, 79(1976)。
- [4] 席少霖,赵凤治编著,“最优化计算方法”,上海科学技术出版社,(1982)。
- [5] 王德人编,非线性方程组解法与最优化方法”,高等教育出版社,(1979)。
- [6] 曾乐,郑州工学院硕士研究生论文(1986)。
- [7] 李绍芬编著“化学与催化反应工程”,化学工业出版社,(1986)。
- [8] 曾乐,刘庆,化肥与催化,1, 1—6,(1988)。
- [9] 朱炳辰等,化肥工业,5, 2(1980)。

## The application of modified marquardt algorithm to the nonlinear estimates of catalytic kinetic model parameters

Zeng Le\* Liu Qing

( Dept.of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute Of Technology )

**Abstract.** In this paper the similarities and differences among Gauss-Newton, modified Gauss-Newton, Marquardt and modified Marquardt algorithms were introduced in brief. The modified Marquardt algorithm Without repeatedly solving linear equations and its application to the nonlinear estimates of catalytic rate equation Parameters were emphatically discussed, taking the Parameter estimates of the watzr-gas shift reaction rate equation for example. The selecter-gas shift reaction rate equation for rxample. The selection method of damping factors suggested in the Paper is alittle different from the Fletcher method. The calculation Practice has indicated that theemodified Marquardt algorithm without repeatedly solving linear equations is suPerior to other nonlinear least square methods such as Gauss-Newton and Marquardt algorithms, and can bewidely used in the Paramteer estimation.

**keywords.** Parameter estimation, Modified Marquardt algorithm, Catalytic kinetic model, Damping factor.

\*Present address: Department of Environmental Engineering, Hunan University, changsha.