



TAM SAYILI VE SÜREKLİ OPTİMİZASYON PROBLEMİ İLE REAKSİYON AĞ MODELLERİNİN KÜÇÜLTÜLMESİ

¹Emrullah ERTÜRK , ²Erdal AYDIN , ³Hasan ŞILDIR 

¹Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE
²Koç Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Biyoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE
³Gebze Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE
¹e.erturk@gtu.edu.tr, ²eyadin@ku.edu.tr, ³hasansildir@gtu.edu.tr

Geliş/Received: 12.07.2021; Kabul/Accepted in Revised Form: 09.12.2021)

ÖZ: Bu çalışmada, reaksiyon ağı küçültmesi için tam sayılı ve kesikli bir optimizasyon (MINLP) problemi formüle edilmiştir. Bu problem, tahmin hatasını enküçüklemek için geleneksel sürekli değişkenlere ek olarak reaksiyon hız sabitlerinin mevcudiyeti için iki değerli değişkenler tanımlamaktadır. Bu iki değerli değişkenler bağlantı kısıtı ile uygulanmaktadır. Başlangıç koşulları ve çalışma koşullarının model küçültmeye olan etkisi araştırılmıştır. Bu bağlamda, ticari ve ücretsiz çözücü programların hesaplama süreleri ve sonuçları karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Önerilen yöntem literatürde bulunan deneysel olarak türetilmiş reaksiyon ağına uygulanmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlarında kayda değer ağ küçültülmesi sağlanmıştır. Küçültülmüş model önemli ölçüde az reaksiyon ve parametre sayısı ile tatmin edici kestirim doğruluğu sunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tam Sayılı ve Kesikli Optimizasyon, Reaksiyon Ağı Küçültme, Veri Odaklı Modelleme

Reaction Network Reduction with Mixed-Integer Nonlinear Programming

ABSTRACT: In this study, a Mixed-Integer Nonlinear programming (MINLP) problem is formulated for reaction network model reduction. The MINLP problem introduces binary variables for the existence of rate constants in addition to traditional continuous variables to minimize the prediction error. Such binary variables are implemented through linking constraints. Both the impact of initial conditions and operating conditions are investigated on the model reduction. Commercial and free solver comparisons are also provided in terms of computational time and results. The methodology is implemented on an experimentally-derived reaction pathway from the literature. A significant network reduction is achieved under different operating temperatures and initial conditions. The reduced model provides a satisfactory prediction accuracy with significantly low number of reactions and parameters.

Keywords: Integer and Discrete Optimization, Reaction Network Reduction, Data-Driven Modeling

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kimyasal üretim süreçleri diferansiyel ve cebirsel eşitlikler ile ifade edilir. Bu denklem tipleri, içerdiği fiziksel gerçeklik bakımından birincil prensip, ampirik ve hibrit modeller olarak sınıflandırılabilir. Birincil prensip modelleri teorik olarak temel düzeydeki süreci yöneten etkileri açıkça içermesi bakımından geniş bir operasyon penceresinde güvenilir tahminler vermektedir. Diğer taraftan, bu denklem takımlarının oluşturulması için gerekli olan teorik bilgi ve deneysel verinin karmaşıklığı, bu yöntem kullanılarak modellerin elde edilmesinin önündeki en büyük engeldir. Ayrıca, çoğu zaman içerdikleri parametrelerinin tespit edilmesi ve denklemlerin çözülmesi hesapsal olarak zordur. Alternatif olarak, deneysel gözlemlerle elde edilen veriler gerçekleşen olayları temel alan ve doğrudan verilere dayalı

ampirik modeller süreci bir kara kutu gibi değerlendirip girdiler ve çıktılar arasında ilişkiler kurar. Özellikle, gelişmiş sensör ve hesapsal yeteneklerin sayesinde çok sayıda uygulama bu alanda hayata geçirilmiştir. Bununla birlikte, bu yaklaşım elde edilen verilere fazla bağımlı olması ve temel düzeyde fiziksel gerçeklik içermemesi sebebiyle harici operasyon koşullarında beklenen performansı gösterememektedir. Ek olarak, çok sayıda parametrenin tanımlandığı ampirik modellerde hem öğrenme hem de test bölgesinde kayda değer tahmin hataları elde edilebilmektedir. Hem birincil prensip modellerin hem de ampirik modellerin faydalarının entegre edildiği hibrit modeller ise daha güvenilir ve pratik olarak geliştirilmesi daha mümkün yaklaşımlar sunabilmektedir.

Reaksiyon süreçlerini tanımlayan durum değişkenlerinin yanında, fiziksel etkileşimleri ifade eden parametrelerin çokluğu, doğru ve güvenilir modellerin elde edilmesini zorlaştırmaktadır. Denklemlerde tanımlanan çok sayıdaki parametreler modelin oluşturulamamasına veya gereğinden fazla kompleks olmasına sebep olur (Gábor ve Banga, 2015). Hesapsal yükü ilgili sorunlara ek olarak, aşırı uydurma sebebiyle, parametre ve girdi koşullarındaki küçük değişiklikler sonucunda bile büyük tahmin değişiklikleri gözlenebilmektedir. Ayrıca bu sonuçlar teorik olarak mümkün olmayan çıktılar da içerebilir.

Çıkarımı kritik olan önemli alanlardan biri reaksiyon ağı modelleridir. Reaksiyon ağı modellerinin kompleks yapısı araştırma çalışmalarını daha küçük fakat benzer tahmin performansına sahip modeller geliştirmeye yöneltmiştir. Bu modellerin doğası gereği birden fazla parametre setleri içermeleri ve konveks olmayan yapıları matematiksel zorluklar oluşturmaktadır (Craciun ve Pantea, 2008). Bu sebeple, genel olarak daha az parametrelili ve süreç davranışını tahmin eden modellerin çıkarımı daha gürbüz tahminlerin elde edilmesinde büyük önem taşımaktadır.

Reaksiyon süreç modellerinin çıkarımı, sadeleştirilmesi ve küçültülmesinde farklı yaklaşımlar bulunmaktadır. Model sadeleştirilmesinde parametre ve değişkenler atılmadan matematiksel düzenlemelerle iyileştirme uygulanmaktadır. Denklemler üzerinde ölçeklendirme düzenlemesi yapılarak değişkenler birimsizleştirilmekte ve matematiksel olarak daha sade model eşitlikleri elde edilmektedir (Krantz, 2007). Model bozunumu yönteminde parçalar halinde incelenebilen alt model grupları oluşturulmaktadır. Bu yaklaşımda model denklemlerinde değişikliğe gidilmeden tek seferde hesaplanması gereken eşitlik sayısı azaltılmaktadır. Gruplama yönteminde yüksek boyutlu bir değişken vektörü daha küçük boyutlara sahip temsili bir vektör ile ifade edilerek küçültülmüş model (KM) elde edilmektedir (Okino ve Mavrovouniotis, 1998). Zaman ölçeklerinden yararlanım metodunda dinamik sistem farklı zaman aralıklarında incelenerek hızlı-yavaş tepkili terimleri tespit etmeyi amaçlamaktadır. Bu ayırmadan faydalanarak hızlı cevaplı değişkenler kararlı hale ulaştığı varsayımı yapılabilmektedir. Aynı şekilde yavaş tepkili terimler ise sabit kabul edilerek model küçültülmesi sağlanabilmektedir. Parametrelerin sistem cevabına olan etkilerini inceleyen tekil değer ayrışması (TDA) analizi kullanılarak etkisi az olan parametrelerin atılması yoluyla da kompleks modeller küçültülebilmektedir. Atılması planlanan parametreler modelin hassasiyet hedeflerine göre belirlenmektedir. Bir diğer küçültme yöntemi ise optimizasyon yaklaşımıyla küçültmedir. Optimizasyon probleminde küçültülmek istenen model parametre ve değişkenlerine iki değerli değişkenler atanarak deneysel ölçümlerle modelin ürettiği değerler arasındaki farkı enküçükleme amaçlanmaktadır (Snowden ve diğ., 2017). Makine öğrenmesi ve yapay sinir ağları kimyasal süreçlerde meydana gelen değişimleri tahmin eden matematiksel modeller oluşturabilmektedir. Çok karmaşık reaksiyon ağları bu yöntemle daha küçük denklem takımlarıyla ifade edilebilmektedir (Lee ve diğ., 2018; Zander ve diğ., 1999).

Bu çalışmada tam sayılı ve sürekli optimizasyon problemi (MINLP) kullanılarak model küçültme yapılmıştır. MINLP'de alışlagelmiş hız sabitlerine ek olarak onların varlıklarını/yokluklarını tarif eden ikili değişkenler tanımlanmıştır. Bu ikili değişkenler bağlayıcı kısıtlar olarak MINLP denklemlerinde yer alarak, sadece var olarak hesaplanan hız sabitlerinin değerlerinin sıfırdan farklı olmasını mümkün kılmaktadır. MINLP formülü ile ilgili detaylar sonraki bölümde verilmiştir. Söz konusu teorik yaklaşım deneysel olarak elde edilmiş karışık bir kimyasal ağ üzerinde uygulanmıştır. Farklı sıcaklık ve başlangıç koşullarında yöntem sonucu elde edilen küçültülmüş modelin tahmin performansı ve oluşan model yapıları vaka çalışması bölümünde aktarılmıştır. Son bölüm ise değerlendirmeyi içermektedir.

YÖNTEM (METHOD)

Dinamik modeller matematiksel olarak diferansiyel ve cebirsel denklem takımlarıyla ifade edilirler ve reaksiyon modellemesinde sıklıkla kullanılır. Tipik bir denklem:

$$\begin{aligned}\frac{dx(t, \theta)}{dt} &= f(t, x(t, \theta), \theta) \\ y(x, \theta) &= g(x(t, \theta), \theta) \\ x(t_0) &= x_0\end{aligned}\quad (1)$$

burada $x \in R^{N_x}$ durum değişkeni vektörüdür ve reaksiyon süreçlerinde genellikle kimyasalların konsantrasyonudur; $f: R^{1 \times N_x \times N_\theta} \rightarrow R^{N_x}$ fonksiyonu reaksiyon hızlarını ifade etmektedir; N_θ elemana sahip θ parametre vektörüdür; $g: R^{N_x \times N_\theta} \rightarrow R^{N_y}$ fonksiyonu sistemin gözlemlenebilir, ölçülebilir durum değişkenlerini ifade eden cebirsel denklemlerdir. Başlangıç zamanı t_0 ve başlangıç koşulu $x(t_0) = x_0$ olarak verilmiştir.

Alışlagelmiş veri bazlı modelleme yöntemlerinde doğrusal olmayan optimizasyon problemi (NLP) model parametrelerini karar değişkeni olarak alarak model tahmini ile ölçümler arasındaki farkı azaltmaya çalışır. Bu yöntemlerde tüm karar değişkenleri ve onlarla ilgili alt/üst limitler sürekli değişkenlerden oluştuğu için ağ yapısında bir değişiklikten ziyade, var olan ağ yapısına uygun parametreleri bulmayı hedeflemektedir. Bunun aksine, modeldeki terimlerin varlığını/yokluğunu tarif etmek için ikili değişkenlere de ihtiyaç vardır ve sonuçta tam sayılı ve sürekli optimizasyon problemi (MINLP) elde edilir:

$$\begin{aligned}\text{enküçükle} \quad & r(c, y) \\ & \text{öyle ki} \\ & h(c, y) = 0 \\ & g(c, y) \leq 0 \\ & c \in C \subseteq \mathfrak{R}^N \\ & y \in Z\end{aligned}\quad (2)$$

İki numaralı problemde verilen r amaç fonksiyonudur ve genel olarak maliyet, kar, ürün miktarı, tahmin hatası gibi proses çıktıları eniyelenir; c sürekli değişken vektörüdür; y ise tam sayıdır; h fonksiyonu eşitlik kısıttır, kütle ve enerji dengeleri için tanımlanmaktadır. g ise eşitsizlik kısıttır, çevre kısıtları, gerekli saflık miktarı gibi uyulması gereken koşullar için kullanılır (Floudas, 1995).

MINLP problemleri kimya mühendisliğinde ekipman ve proses tasarımı, üretim planlaması ve birçok alanda kullanılmaktadır (Edgar ve diğ., 2001). Model küçültme çalışmasında c değişken vektörü parametreler için kullanılırken, y tam sayı vektörü iki değerli değişkenlerden oluşmaktadır ve ağdaki reaksiyonların varlığını/yokluğunu tarif etmektedir. Bu iki değerli değişkenler bağlantı/bağlayıcı kısıtı tanımlanarak modelde bulunması gereken reaksiyonların tespiti için kullanılmaktadır.

Model küçültme için kullanılan MINLP problemi Denklem 3'te görülmektedir:

$$\begin{aligned}
& \text{enküçükle} \\
& \quad \underset{k,b}{\sum} \|x - \hat{x}\| \\
& \text{öyle ki} \\
& \quad \frac{d\hat{x}}{dt} = f(x, k, t) \\
& \quad \hat{x}(t_0) = x_0 \\
& \quad k_i - k_i b_i = 0, i = 1, \dots, 12 \\
& \quad \sum_{i=1}^{12} b_i = \mu \\
& \quad 0 \leq k_i \leq 1, i = 1, \dots, 12 \\
& \quad b \in \{0,1\}
\end{aligned} \tag{3}$$

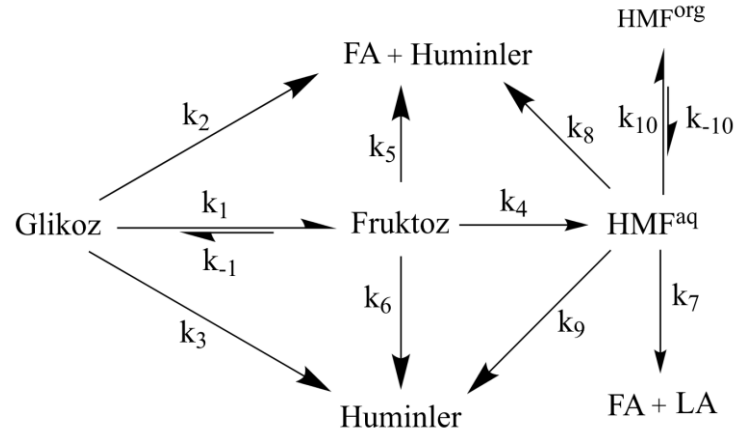
\hat{x} küçültülmüş modelin tahminlerini; x ise ölçümleri ifade etmektedir, küçültülmüş modelin ölçülmüş veriler ile olan farkı hedef fonksiyonunda tanımlanmıştır. k reaksiyon hız sabiti vektörüdür, $x(t_0) = x_0$ eşitliği durum değişkenlerinin başlangıç koşullarını tanımlamaktadır. b ikili değişkeni ifade eder, tüm reaksiyonlar için tanımlanmıştır ve doğrudan modelin içerisine eklenmemiştir. Bağlayıcı eşitlik kısıt olarak denklemlere eklenmiştir. Bu kısıt reaksiyonun tanımlanmadığı durumda ilgili hız sabitinin sıfır olmasını sağlamaktadır. Bu şekilde daha dar bir aralıkta çalışan çözücü için hesapsal olarak bir üstünlük elde etmesi sağlanmıştır. μ ise küçültülmüş modelde istenen toplam hız sabiti sayısını içermektedir.

Bu çalışmada literatürden alınan model küçültüldüğü için deneysel veriler elimizde bulunmamaktadır. Bu nedenle sentetik olarak oluşturulan veriler ile Denklem 3'te tanımlanmış MINLP problemi kullanılarak karmaşık olan reaksiyon ağ modellerinin küçültülmüş halleri farklı sıcaklıklar ve başlangıç konsantrasyonları için hesaplanmıştır. Ek olarak, MINLP problem çözümünde kullanılan farklı çözücü programların performansları değerlendirilmiştir. MINLP problemleri Pyomo kütüphanesi (Hart ve diğ., 2012) arayüzü ile programlanmış DICOPT ve BONMIN kullanılarak çözülmüştür.

VAKA ÇALIŞMASI (CASE STUDY)

Küçültülmüş Model (KM) Hesaplamalarında Kullanılan Referans Model (Reference Model Used for Reduced Model (RM) Calculations)

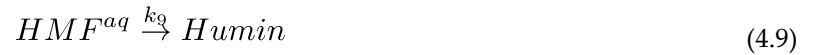
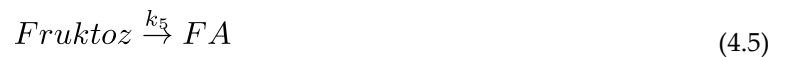
5-hidroksimetilfurfural (HMF) sentez reaksiyon ağ modeli bu çalışmada temel model olarak kullanılmıştır. İlgili çalışmada potansiyel platform kimyasalı olarak kullanılacak HMF'nin NaCl-H₂O/THF iki fazlı ortamında yenilenebilir bir kaynak olan glikozdan sentezi araştırılmış ve oluşturulan kompleks ağdaki reaksiyon hız sabitleri farklı sıcaklıklar için deneysel olarak tespit edilmiştir ve çok sayıda parametre içeren kapsamlı bir reaksiyon ağı önerilmiştir. İlgili reaksiyon ağı Şekil 1'de gösterilmiştir (Tang ve diğ., 2017):



Şekil 1. NaCl-H₂O/THF ortamında AlCl₃ katalizörüyle glikozdan HMF sentez reaksiyon ağı.

Figure 1. AlCl₃ catalysed HMF synthesis reaction network from glucose in NaCl-H₂O/THF medium

Bu ağda, izomerizasyon reaksiyonuyla glikozdan fruktoz oluşmakta ve dehidrasyon sonrasında HMF elde edilmektedir. k_1 ve k_{-1} tersinir izomerizasyon reaksiyonu hız sabitleridir. k_4 dehidrasyon reaksiyonunun hız sabitidir. Glikozun bozunması sonucunda sırasıyla Formik Asit (FA) ve humin gibi yan ürünlerin oluşum reaksiyon hız sabitleri k_2 ve k_3 'tür. Fruktoz, k_5 reaksiyon hızı ile FA'ya ve k_6 ile Humin yan ürünlerine bozunmaktadır. İki fazlı ortamda gerçekleşen reaksiyonda k_{10} ve k_{-10} HMF'nin kütle transfer hızıdır. HMF'nin rehidrasyonu ile Levülinik Asit (LA) ve FA sentez reaksiyon hızı k_7 'dir. Şekil 1'de makalede önerilen reaksiyon ağı ve Denklem 4'te reaksiyonlar verilmiştir (Tang ve diğ., 2017):



Tang ve diğ. (2017), önerdikleri reaksiyon ağı modeli için deneylerini 403K, 413K, 423K ve 433K olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta gerçekleştirmişlerdir. Bu sıcaklıklar da k_{10} ve k_{-10} dışındaki hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Ek olarak, $k_{10}, k_{-10} \gg k_{i=-1\dots 9}$ ve $\frac{k_{10}}{k_{-10}} \approx K_{eq} = 3,51$ olarak bildirilmiştir. Bu nedenle $k_{10} = 3,51 \times k_{-10}$ ve $k_{-10} = k_4 \times 10$ olarak hesaplanmış, bu hız sabitleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Önerilen hız sabitleri (Tang ve diğ., 2017)*Table 1. Proposed rate constants*

Hız Sabiti ($\times 10^{-5}$ dak $^{-1}$)	Sıcaklık (K)			
	403	413	423	433
k_{-1}	16.000	23.000	35.000	65.000
k_1	23.000	52.000	89.000	172.000
k_2	14.000	29.000	49.000	92.000
k_3	0.009	0.030	2.000	3.000
k_4	34.000	101.000	202.000	465.000
k_5	25.000	39.000	71.000	112.000
k_6	14.000	25.000	29.000	56.000
k_7	0.300	0.700	1.000	2.000
k_8	3.000	6.000	10.000	17.000
k_9	0.001	0.010	0.400	2.000
k_{10}	1193.400	3545.100	7090.000	16321.500
k_{-10}	340.000	1010.000	2020.000	4650.000

Önerilen ağ ve belirlenen hız sabitleri kullanılarak önerilen modelin eşitlikleri Denklem 5'te verilmiştir:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_{-1}x_2 - (k_1 + k_2 + k_3)x_1 \quad (5.1)$$

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1x_1 - (k_{-1} + k_4 + k_5 + k_6)x_2 \quad (5.2)$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_4x_2 + k_{-10}x_4 - (k_7 + k_8 + k_9 + k_{10})x_3 \quad (5.3)$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_4x_3 - k_{-10}x_4 \quad (5.4)$$

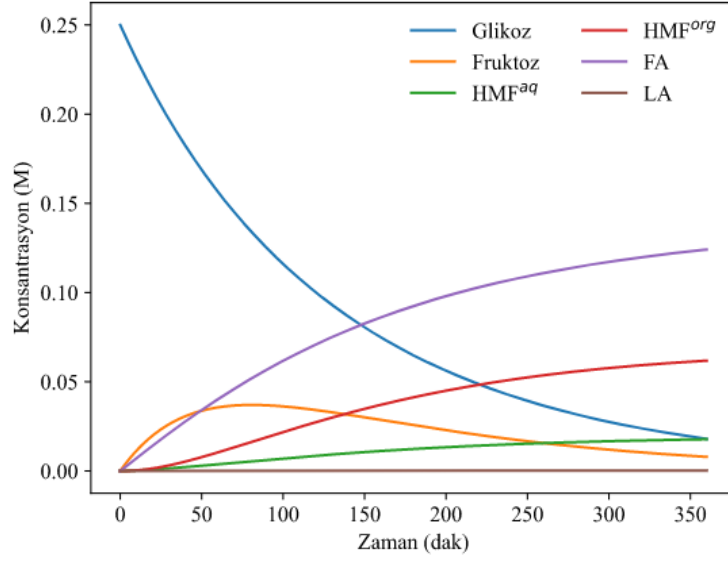
$$\frac{dx_5}{dt} = k_2x_1 + k_5x_2 + (k_7 + k_8)x_3 \quad (5.5)$$

$$\frac{dx_6}{dt} = k_7x_3 \quad (5.6)$$

Denklem 5'te x_1 : Glikoz, x_2 : Fruktoz, x_3 : HMF^{aq}, x_4 : HMF^{org}, x_5 : FA ve x_6 : LA'dır. Hümin bir polimer grubunu ifade etmektedir ve kaynak çalışmada matematiksel olarak ifade edilmemiştir.

Dinamik modellerin oluşturulabilmesi ve doğrulanabilmesi için bileşenlerin konsantrasyon değerlerinin zamana göre ölçülmesi gerekmektedir. Bu çalışmada Denklem 4 referans alınmıştır ve bu denklemin çözümü ile elde edilen sentetik veriler deneysel ölçüm yerine kullanılmıştır. Bu doğrultuda, çeşitli başlangıç koşulları (BK) ve sıcaklıklarda 360 dakikalık simülasyonlar yapılmıştır. Simülasyonların belli noktalarındaki çözüm değerleri optimizasyon probleminde sentetik olarak yaratılmış ölçüm noktası kullanılmıştır.

Tang ve diğ. (2017), çalışmalarında başlangıçta sadece 0.25M glikozun olduğu senaryoyu incelemişlerdir. Raporlanan hız sabitleri ve 413K'deki konsantrasyon profili Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. 413K'de Denklem 4'ün çözümü

Figure 2. Solution of Equation 4 at 413K

Denklem 4'ün karışık ve yüksek etkileşimli yapısı sebebiyle doğru çıkarımı için çok sayıda veri gerekmektedir. Ek olarak, bu verilerin toplandığı deneysel koşulların ağ yapısının şekillenmesinde önemli etkisi mevcuttur. Teorik olarak, özellikle doğrusal olmayan modellerde, parametre duyarlılıkları lokal davranış gösterebilir. Diğer bir deyişle, çalışma bölgeleri parametrelerin farklı hassaslık etkisi göstermesine sebep olabilir. Dolayısıyla, duyarlılığın düşük olduğu bölgelerde ya da koşullarda toplanan verilerde istatistiksel olarak az katkı sağlayan terimlerin tespit edilmesi mümkündür. Bu sebeple farklı çalışma koşullarını yansıtan sıcaklık ve başlangıç koşullarının ağ çıkarımına etkisi incelenmiştir. Ek olarak, söz konusu optimizasyon problemi hesapsal olarak da karışık ve farklı çözümlerin etkisi incelenmiştir.

Farklı Sıcaklıklarda KM Elde Edilmesi (RM at Different Temperatures)

Endotermik reaksiyonlarda sıcaklıkla doğru orantılı olarak birim zamanda tepkimeye giren madde miktarı artmaktadır (Fogler, 2016). Tang ve diğ. (2017), 4 farklı sıcaklıkta yaptığı çalışma ile glikozdan HMF sentezinin sıcaklık artışıyla hızlandığı görülmüştür. Artan dönüşüm hızı sonucunda süreç daha kısa sürede kararlı hale ulaşmaktadır.

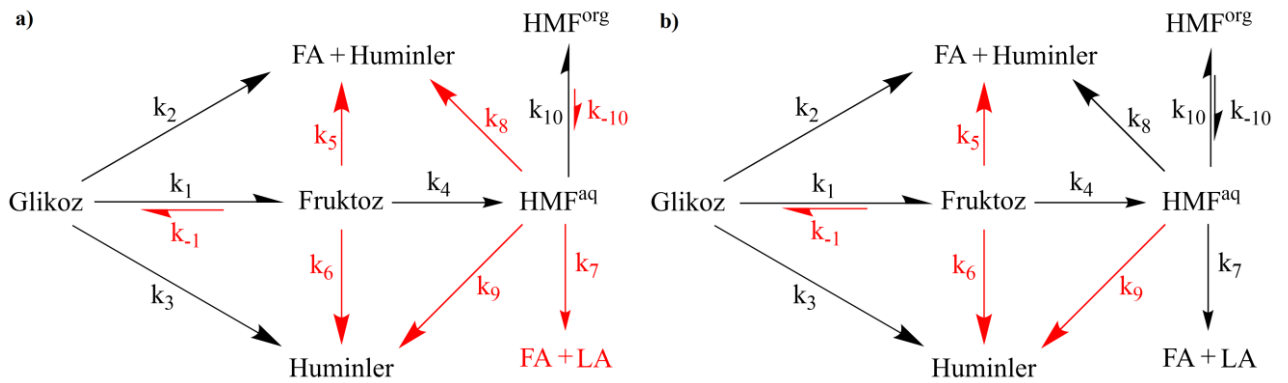
4 farklı sıcaklıkta ve başlangıçta sadece 0.25M glikoz ile elde edilen sentetik veriler kullanılarak KM'ler elde edilmiştir. 403K, 413K ve 423K için KM'ler 5 reaksiyon (KM5R) içermektedir. 433K sıcaklıktaki KM 8 reaksiyon (KM8R) içermektedir. Çizelge 2'de bu modellerin yeni hız sabitleri verilmiştir.

Çizelge 2. Farklı sıcaklıklarda elde edilen KM parametreleri

Table 2. Reduced Model (RM) parameters at different temperatures

Reaksiyon Hız Sabiti ($\times 10^{-5} \text{ dak}^{-1}$)	Sıcaklık (K)			
	403	413	423	433
k_{-1}	0.00	0.00	0.00	0.00
k_1	13.89	30.04	47.68	129.07
k_2	18.28	38.64	68.31	113.08
k_3	2.07	7.44	16.80	18.53
k_4	40.73	103.36	189.69	538.96
k_5	0.00	0.00	0.00	0.00
k_6	0.00	0.00	0.00	0.00
k_7	0.00	0.00	0.00	1.87
k_8	0.00	0.00	0.00	34.93
k_9	0.00	0.00	0.00	0.00
k_{10}	165.69	192.86	303.35	1000.00
k_{-10}	0.00	0.00	0.00	264.77

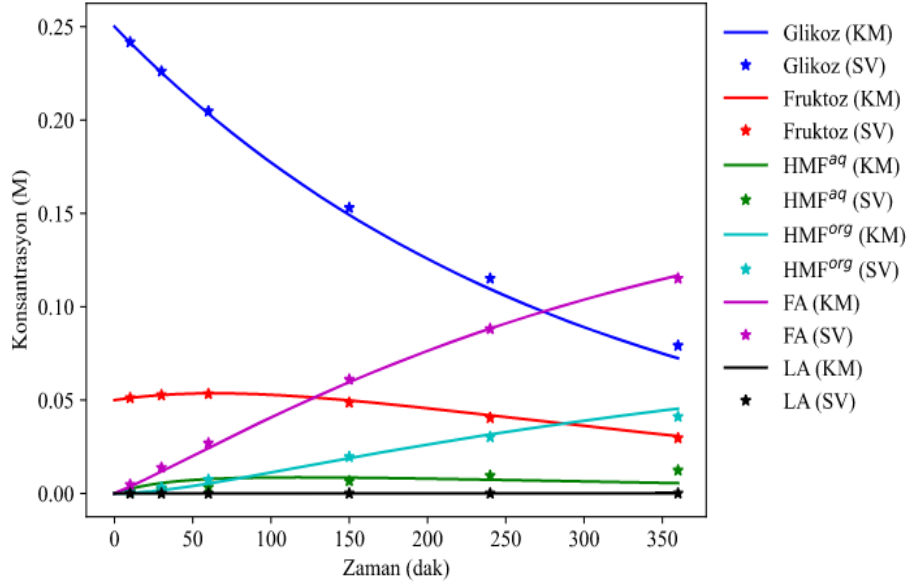
403, 413 ve 423K'de MINLP çözümü aynı reaksiyon sabitlerini KM'ye dahil etmiştir. Bu da farklı sıcaklıklarda aynı reaksiyon modelinin süreci başarılı bir şekilde tarif edebileceğini ve reaksiyon mekanizmasının kayda değer şekilde değişmediğinin göstergesidir. Daha yüksek sıcaklık (433K) için ise sekiz reaksiyonlu küçültülmüş modelin (KM8R) belirlenmesi istenmiştir ve KMR8'in KM5R'deki reaksiyonların tamamını içerdiği tespit edilmiştir. Şekil 3'te KM5R ve KM8R'nin ağ yapısı gösterilmiştir. MINLP tarafından dahil edilmeyen reaksiyonlar kırmızı ile gösterilmiştir.



Şekil 3. KM ağ çizimleri a) 403K, 413K ve 423K için elde edilen KM5R ağı, b) 433K için elde edilen KM8R ağı

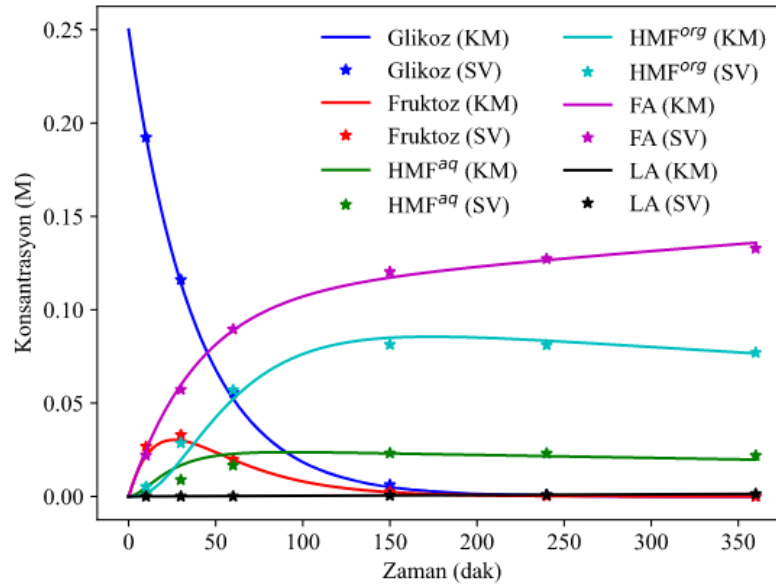
Figure 3. RM networks a) RM5R network generated for 403K, 413K and 423K b) RM8R network generated for 433K

MINLP problemi yöntemiyle elde edilen reaksiyon ağ modellerinin, bütün reaksiyonları içeren model ile elde edilen sentez verilerini tahmin etme performansını incelemek için, hesaplanan yeni parametreler ve aynı başlangıç konsantrasyonu ile Denklem 5 çözülmüştür. Şekil 4'te 403K için sentez verileri (SV) yıldız ile; küçültülmüş model (KM) konsantrasyon profili eğri olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 403K’de MINLP problemiyle elde edilen KM5R ağının sentetik verileri (SV) tahmin performansı
Figure 4. Synthetic data prediction performance of RM5R reduced with MINLP at 403K

Şekil 5’de 433K için KM8R ağının konsantrasyon profili çizilmiştir.



Şekil 5. 433K’de MINLP problemiyle elde edilen KM8R ağının sentetik verileri (SV) tahmin performansı
Figure 5. Synthetic data prediction performance of RM8R reduced with MINLP at 433K

Şekil 4 ve 5’te kayda değer ölçüde küçültülmüş modellerin SV’yi kabul edilebilir bir hata ile tahmin ettiği gözlenmiştir.

BK’nın KM’ye Etkisi (Effect of Initial Conditions to RM)

Farklı başlangıç konsantrasyonları bileşiklerin dinamik profillerini değiştirmektedir. Dolayısıyla, parametre ve değişkenler farklı duyarlılıkta çözümü etkilemektedir. Ayrıca, reaksiyon hız sabitleri ve konsantrasyonlar da elde edilen profillerde farklı seviyede etkiye sahiptir. MINLP problem çözümünde

kullanılan algoritma ve yazılımlar parametre ve değişkenlerin sistem cevabına olan etkisine duyarlıdır. Başlangıçta reaksiyon ortamında bulunmayan bileşenlerin bu nedenle sisteme etkileri daha az olmaktadır. Etkisi az olan reaksiyon hız sabitlerinin, model küçültme hesaplamalarında silinmesi modelin göreceli olarak daha az hata ile çıkarım yapmasına olanak sağlamaktadır. Bu nedenle çözücü programlar model küçültmeye bu değişkenleri dahil etmeyerek başlamaktadır (Hannemann-Tamás ve diğ., 2013).

Çizelge 3. Sentetik verilerin üretilmesinde kullanılan başlangıç konsantrasyonları

Table 3. Initial concentrations (IC) used for generation of synthetic data

Konsantrasyon (M)	Başlangıç Konsantrasyonu (BK)			
	BK ₁	BK ₂	BK ₃	BK ₄
Glikoz	0.25	0.25	0.25	0.25
Fruktoz	0.00	0.05	0.00	0.05
HMF ^{aq}	0.00	0.00	0.00	0.00
HMF ^{org}	0.00	0.00	0.05	0.05
FA	0.00	0.00	0.00	0.00
LA	0.00	0.00	0.00	0.00

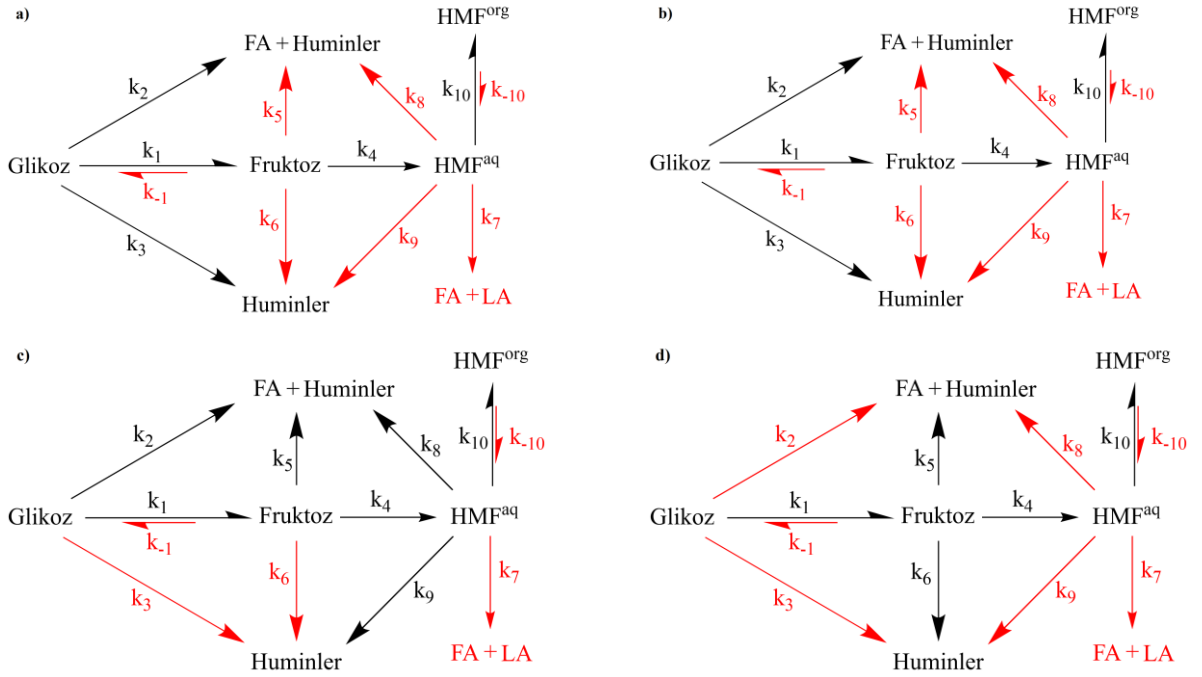
Bu çalışmada kullanılan başlangıç konsantrasyon değerleri Çizelge 3'de verilmiştir. BK₁, yukarıda belirtildiği gibi, Tang ve diğ. (2017), çalışmasında kullanılan değerlerdir. BK₂'de glikoza ek olarak fruktoz eklenmiştir. Fruktoz HMF sentezindeki en önemli ara üründür, bu nedenle reaksiyon ortamında HMF ve fruktozun olduğu koşullardaki model küçültme çalışması yapılmıştır. Tercih edilen konsantrasyonların düşük tutulma sebebi ise ana ham madde olarak glikozun korunmak istenmesidir. BK₃'de HMF'nin başlangıçta bulunması durumunda oluşan sistemin model küçültmeye olan etkisi araştırılmak istenmiştir. BK₄'de ise daha fazla kimyasal tür tanımlanmıştır.

403K'de ve 4 BK Denklem 5'e uygulanarak MINLP problemi çözümlenerek KM'ler oluşturulmuştur. BK₁ ve BK₂ için KM5R ağında k_1, k_2, k_3, k_4 ve k_{10} reaksiyon sabitleri, BK₃ için KM7R ağında $k_1, k_2, k_4, k_5, k_8, k_9$, ve k_{10} reaksiyon sabitleri, BK₄ için KM5R ağında k_1, k_4, k_5, k_6 ve k_{10} reaksiyon hız sabitleri bulunmaktadır. İlgili reaksiyon hız sabitleri Çizelge 4'de verilmiştir.

Şekil 6a, 6b, 6c ve 6d'de sırasıyla BK₁, BK₂, BK₃ ve BK₄ için küçültülmüş ađ modelleri verilmiştir. Tang ve diğ. (2017), önerdiği reaksiyon ağında bulunup küçültülmüş reaksiyon ađ modellerinde olmayan reaksiyonlar kırmızı renkte gösterilmiştir.

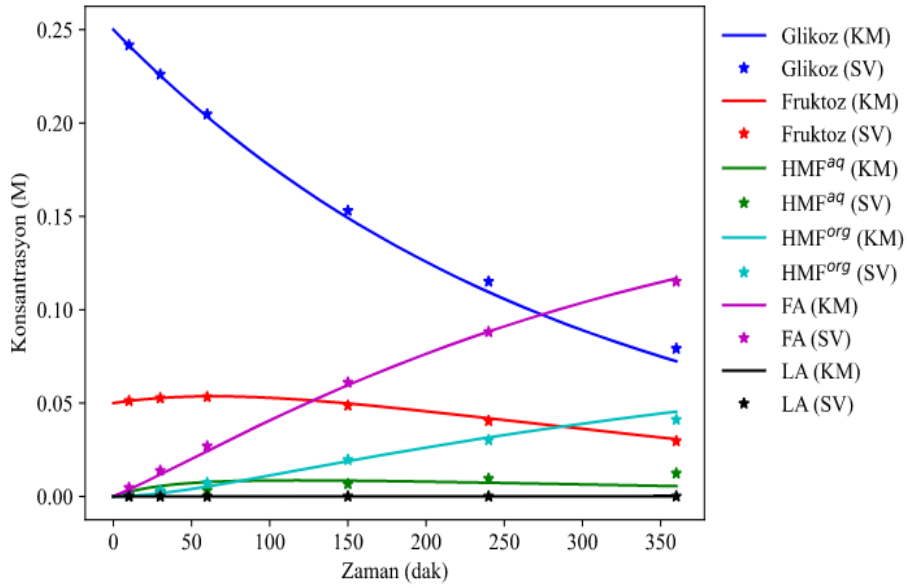
Çizelge 4. 403K sıcaklıkta farklı başlangıç konsantrasyonlarında KM hız sabitleri*Table 4. RM rate constants at different initial concentrations (IC) and 403K*

Reaksiyon Hız Sabiti ($\times 10^{-5}$ dak $^{-1}$)	Başlangıç Konsantrasyonu (BK)			
	BK ₁	BK ₂	BK ₃	BK ₄
k_{-1}	0.00	0.00	0.00	0.00
k_1	13.89	6.73	20.87	32.38
k_2	18.28	21.26	13.67	0.00
k_3	2.07	4.38	0.00	0.00
k_4	40.73	33.26	62.95	33.94
k_5	0.00	0.00	17.27	75.50
k_6	0.00	0.00	0.00	14.80
k_7	0.00	0.00	0.00	0.00
k_8	0.00	0.00	28.72	0.00
k_9	0.00	0.00	40.79	0.00
k_{10}	165.69	168.02	27.86	48.52
k_{-10}	0.00	0.00	0.00	0.00

**Şekil 6.** a) BK₁ ve 403K için elde edilen KM5R ağı, b) BK₂ ve 403K için elde edilen KM5R ağı, c) BK₃ ve 403K için elde edilen KM7R ağı, d) BK₄ ve 403K için elde edilen KM5R ağı*Figure 6. a) RM5R network reduced for IC₁ and 403K, b) RM5R network reduced for IC₂ and 403K, c) RM7R network reduced for IC₃ and 403K, d) RM5R network reduced for IC₄ and 403K*

KM'nin Harici Operasyon Koşullarındaki Tahmin Performansı (RM Prediction Performance at Different Conditions)

MINLP yöntemi model küçültmede reaksiyon sayısını belirlemeye olanak sağlamaktadır. Önceki bölümlerde yapılan çalışmalarda KM'lerin değerlendirilmesinde kullanılan veriler aynı zamanda onların elde edilmesinde de kullanılmıştır. Dolayısıyla KM'lerin elde edildikten sonra, elde edilme sürecinde kullanılmayan veriyi tarif etme yeteneği onların farklı süreç koşullarındaki davranışları için önemli bir karşılaştırmadır. Diğer bir deyişle, KM'ler farklı koşullar için de kullanılabilir olmaktadır. Bu ihtiyaç dikkate alınarak 403K ve BK₁ koşullarında model küçültme yapılarak KM8R ağı oluşturulmuştur. Farklı BK'ler için yeni modeller üretmek yerine, sıcaklığı değiştirmeden bu bir modelin değişen BK'daki performansı incelenmiştir. Elde edilen KM8R ağının BK₂ için oluşturduğu konsantrasyon profili Şekil 7'da verilmiştir.



Şekil 7. 403K ve BK₁ verileri ile elde edilen KM8R ağının BK₂ için tahmin grafiği

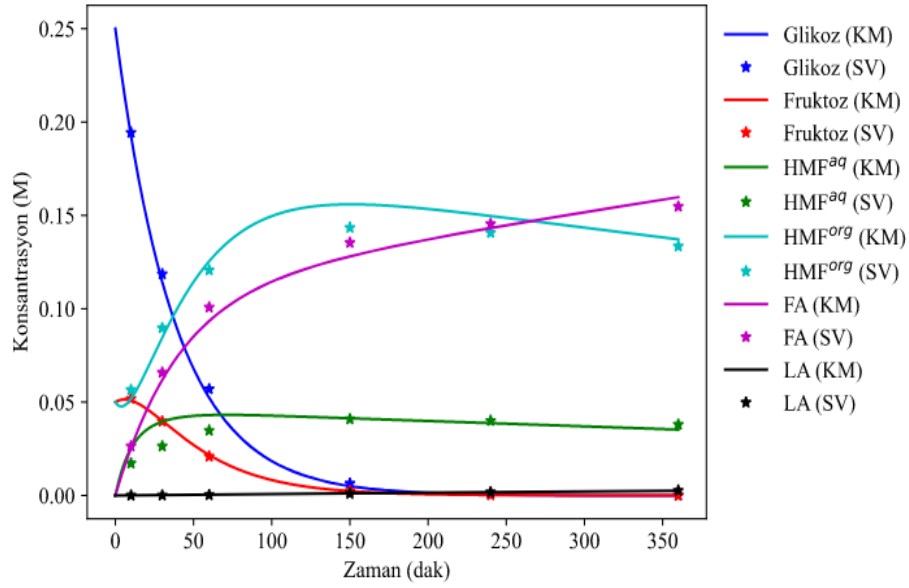
Figure 7. BK₂ prediction plot of KM8R network obtained for BK₁ at 403K

Tang ve diğ. (2017), çalışmasında 433K de bulunan hız sabitleri daha büyüktür. Bundan dolayı reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşerek kararlı hale yaklaşmaktadırlar. 433K'daki BK₁ kullanılarak KM8R ağı oluşturulmuştur. Elde edilen KM8R ağının BK₄ ve 433K'deki performansı Şekil 8'de gösterilmiştir. MINLP problemi ile elde edilen küçültülmüş model ağları farklı konsantrasyonlarda da kullanılabileceği görülmektedir.

Hesaplamalarında farklı başlangıç konsantrasyonu kullanılan KM8R ağı bileşenlerin zamansal değişimini tahmin etmekte yüksek doğruluk göstermiştir. MINLP problemi yöntemiyle elde edilen küçültülmüş modeller farklı konsantrasyon şartlarında da kullanılabilmektedir.

Çözücünün KM'ye Etkisi (Effect of MINLP Solver to RM)

Matematiksel formülasyon olarak farklı sınıflara ayrılan optimizasyon problemleri gelişmiş ve özelleşmiş programlar aracılığıyla çözülmektedir. Örneğin doğrusal ve doğrusal olmayan problemler farklı çözücü yazılımlar aracılığıyla çözülmektedir. Bu nedenle doğru çözücü programın kullanılması ve bu programa uygun bir şekilde problemin kurulması gerekmektedir.



Şekil 8. 433K ve BK₁ kullanılarak elde edilen KM8R ağının BK₄ tahmin grafiği
Figure 8. BK₄ prediction plot of KM8R network obtained for BK₁ at 433K

Bu çalışmada DICOPT ve BONMIN çözücü programları kullanılmıştır. DICOPT (*Discrete and Continuous OPTimizer*), Duran ve Grossmann tarafından 1986 yılında önerilen dış yaklaşım (OA) algoritmasını kullanan ücretli MINLP çözücü programıdır (Duran ve Grossmann, 1986). BONMIN (*Basic Open-source Nonlinear Mixed INteger programming*), birden fazla algoritma ile çözüm yapabilen ücretsiz ve açık kaynaklı bir çözüm programıdır. Varsayılan ayarlarında, ortaya çıkışı 1960'a uzanan basit dal ve sınır (BB) yöntemini kullanarak çözüm yapmaktadır (Land ve Doig, 1960). Bu çalışmada çözücü programları karşılaştırmak adına varsayılan ayarları kullanılarak çözüm yapılmış ve çözüm süreleri ölçülmüştür.

Pyomo kütüphanesi ile optimizasyon problemi çözülmesi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada yazılan problem kullanılan çözücünün formülasyon formatına dönüştürülmektedir. İkinci aşamada ise çözücünün problemi çözmesi gerçekleşmektedir. Probleme bulunan değişken, parametre ve sınırların sayısı her iki aşamanın da sürelerini arttırmaktadır.

413K ve BK₁ için MINLP problemi oluşturulmuş ve kurulan problem DICOPT ve BONMIN ile Linux Mint 20.04 64-Bit işletim sisteminde çözülmüştür. Süre ölçümleri Python programlama dilinde dahili olarak bulunan zaman fonksiyonu kullanılarak yapılmıştır. Çözüm süreleri tespit edilirken hesaplamalar 4 kere tekrarlanarak sürelerin ortalaması alınmıştır. Kaydedilen sürelerin ortalamaları saniye olarak Çizelge 5'de görülmektedir.

Çizelge 5. 413K ve BK₁ için model küçültme hesaplamaları için çözücü programların harcadığı süreler

Table 5. Solver run times for model reduction calculations for BK₁ at 413K

Çözümleme Süresi (s)	KM'deki hız sabiti sayısı		
	12	8	5
DICOPT	0.9	4.1	2.9
BONMIN	27.4	100.1	3.0

Pyomo kütüphanesinin problemi yeniden formüle etmesi 0.21 saniye sürmektedir. Varsayılan ayarlarda yapılan çözümleme işlemlerinde DICOPT çok sayıda parametrenin olduğu optimizasyon

problemi çözümünde daha hızlı sonuca ulaşmıştır. Hesapların tekrarlanması sonucunda elde edilen küçültülmüş modellerde ve reaksiyon hız sabitlerinde bir değişiklik görülmemiştir. Bu durum elde edilen çözümlerin kabul edilebilir kararlılıkta olduğunu göstermektedir. Varsayılan algoritmalar haricinde BONMIN içerisinde bulunan dış yaklaşım (OA) algoritması test edilmiş fakat çözüme ulaşamamıştır. Bu durum çözücü algoritmalarda kullanılan seçeneklerin doğru olarak belirlenmesi gerektiğinin bir göstergesidir.

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Matematiksel modeller mühendislikteki hesaplamalı analiz çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. İçerdikleri denklemlerin karmaşıklığı, tasarım ve kontrol çalışmalarında hesapsal sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmada, karmaşık modellerin getirdiği problemleri aşabilecek aynı zamanda sürecin dinamik davranışını da en iyi şekilde tahmin edebilecek alternatif model çıkarma metodlarından birisi olan model küçültme yöntemi, yenilikçi bir MINLP problemi formülasyonu kullanılarak örnek bir reaksiyon ağ modeline uygulanmıştır.

Uygulamada baz alınan reaksiyon ağ modeli göreceli olarak karmaşık olsa da çok daha karışık modeller içeren biyolojik sistemlere de aynı yöntem uygulanabilmektedir. MINLP problemi yöntemi esnek ve çeşitli model ağlarına uyarlanabilir olması endüstriyel uygulamalarda avantaj sağlamaktadır. Problem için ücretli veya ücretsiz çözücü programlar da mevcuttur.

MINLP problem çözümü sonucunda elde edilen modeller farklı sayıda reaksiyon elde edilebilmektedir. Gerçek modelle kıyaslandığında daha küçük olan bu modeller ile kabul edilebilir bir hata seviyesinde sistemin davranışını tahmin edilebildiği gözlenmiştir. MINLP problem formülasyonunda kullanılan sınırlar elde edilecek modelin şekillenmesini sağlamaktadır. Yapılan farklı sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonlar ile elde edilen küçültülmüş modellerin harici başlangıç konsantrasyonlarında dahi yüksek doğrulukta tahmin sunabildiği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bonami, P., Belotti, P., Forrest, J. J., Ladanyi, L., Laird, C., Lee, J., Waechter, A., "Basic Open-source Nonlinear Mixed INteger programming", <https://www.coin-or.org/Bonmin/>, ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2021.
- Craciun, G., Pantea, C. 2008, "Identifiability of chemical reaction networks". *Journal of Mathematical Chemistry*, 44(1), 244–259.
- Duran, M. A., Grossmann, I. E., 1986, "An outer-approximation algorithm for a class of mixed-integer nonlinear programs". *Mathematical Programming*, 36(3), 307–339.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., Lasdon, L. S., 2001, "Optimization of Chemical Processes", McGraw-Hill, New York, ABD.
- Floudas, C. A., 1995, "Nonlinear and Mixed-Integer Optimization", Oxford University Press, New York, ABD
- Fogler, H. S., 2016, "Elements of Chemical Reaction Engineering", Prentice Hall, Boston.
- Gábor, A., Banga, J. R., 2015, "Robust and efficient parameter estimation in dynamic models of biological systems", *BMC Systems Biology*, 9(1), 74.
- Grossmann, I. E., Viswanathan, J., Vecchiotti, A., Raman, R., Kalvelagen, E., "DICOPT", https://www.gams.com/latest/docs/S_DICOPT.html, ziyaret tarihi: 15 Mayıs 2021.
- Hannemann-Tamás, R., Gábor, A., Szederkényi, G., Hangos, K. M., 2013, "Model complexity reduction of chemical reaction networks using mixed-integer quadratic programming". *Computers & Mathematics with Applications*, 65(10), 1575–1595.

- Hart, W. E., Laird, C., Watson, J.-P., Woodruff, D. L., 2012, "Pyomo – Optimization Modeling in Python", Advances in Modeling Agricultural Systems, Springer, Boston, US.
- Krantz, W. B., 2007, "Scaling Analysis in Modeling Transport and Reaction Processes", John Wiley & Sons Inc, Hoboken, NJ, USA.
- Land, A. H., Doig, A. G., 1960, "An Automatic Method of Solving Discrete Programming Problems", *Econometrica*, 28(3), 497.
- Lee, J. H., Shin, J., Realf, M. J., 2018, "Machine learning: Overview of the recent progresses and implications for the process systems engineering field", *Computers and Chemical Engineering*, 114, 111–121.
- Okino, M. S., Mavrovouniotis, M. L., 1998, "Simplification of Mathematical Models of Chemical Reaction Systems". *Chemical Reviews*, 98(2), 391–408.
- Snowden, T. J., van der Graaf, P. H., Tindall, M. J., 2017, "Methods of Model Reduction for Large Scale Biological Systems: A Survey of Current Methods and Trends", *Bulletin of Mathematical Biology*, 79(7), 1449–1486.
- Tang, J., Zhu, L., Fu, X., Dai, J., Guo, X., Hu, C., 2017, "Insights into the Kinetics and Reaction Network of Aluminum Chloride-Catalyzed Conversion of Glucose in NaCl–H₂O/THF Biphasic System", *ACS Catalysis*, 7(1), 256–266.
- Zander, H.-J., Dittmeyer, R., Wagenhuber, J., 1999, "Dynamic Modeling of Chemical Reaction Systems with Neural Networks and Hybrid Models", *Chemical Engineering & Technology*, 22(7), 571–574.