

Идентификация моделей радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии ингибиторов параллельными методами условной глобальной оптимизации*

В.В. Рябов¹, М.В. Тихонова²

ННГУ им. Лобачевского¹, Институт нефтехимии и катализа РАН²

Данная работа предлагает новые методики идентификации параметров математических моделей сложных химических реакций на примере реакции радикально-цепного окисления органических соединений в присутствии ингибитора. Для учета ряда взаимосвязей между физико-химическими величинами, а также структурной зависимости между различными механизмами реакции обратная кинетическая задача решается как задача условной глобальной минимизации. В настоящей работе для решения задачи идентификации применяется параллельный индексный метод глобальной условной оптимизации, разрабатываемый в ННГУ им. Лобачевского и неоднократно опробованный ранее на моделях реакций металлокомплексного катализа.

1. Введение

Разработка математической модели химической реакции обычно сводится к определению неизвестных кинетических параметров по экспериментальным данным, то есть решается так называемая обратная кинетическая задача.

Практически любая обратная задача, как отмечается в работах академика А.Н. Тихонова, является некорректной.

Понятие корректной постановки задачи включает в себя три требования, которым должно удовлетворять решение поставленной задачи [1]:

- 1) существование решения;
- 2) единственность решения;
- 3) устойчивость решения к изменениям в исходных данных.

Точного решения обратной кинетической задачи обычно не существует из-за погрешности, с которой измеряются значения концентраций в химическом эксперименте. Концентрации некоторых веществ не измеряются из-за технологических ограничений, поэтому недостаточная информативность эксперимента часто приводит к неединственности решения. Одна из причин нарушения третьего условия – чувствительность констант скоростей реакций к температуре, особенно для стадий с большой энергией активации.

Поскольку в реальной практике нет возможности получить дополнительную информацию об изменении концентрации достаточного количества реагентов, в данной работе предлагается сузить круг получаемых решений обратной кинетической задачи за счет более полного использования информации о взаимосвязях между физико-химическими величинами и структурной зависимости между различными механизмами реакций. Для каждого химического эксперимента экспертные оценки физико-химических величин различаются, поэтому повышение информативности задачи для идентификации моделей требует индивидуального подхода для каждой исследуемой химической реакции.

Окислительно-восстановительные реакции представляют значительный интерес в органической химии. Получение продуктов окисления органических соединений является ценным крупнотоннажным производством важных кислородсодержащих соединений, таких как ацетон, фенол и др. Окисление органических соединений относится к классу вырожденно-разветвленных цепных реакций, механизм которых достаточно хорошо изучен [2, 3]. В то же время, далеко не все элементарные стадии этого механизма охарактеризованы кинетическими

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-07-00324), а также при поддержке гранта НШ-1960.2012.9.

константами скорости, что связано с методическими сложностями регистрации малых концентраций и крайне малым временем жизни промежуточных частиц (атомов и радикалов).

В связи с необходимостью подавления нежелательных эффектов в окислительно-восстановительных реакциях применяют ингибиторы, тормозящие окисление и порчу продуктов. В случае добавок ингибиторов или ингибирующих композиций описание механизма значительно усложняется, поскольку число элементарных стадий и промежуточных частиц увеличивается. Важно учитывать, что моделирование «усложненных» химических реакций должно проходить в согласовании с кинетическими параметрами исходного механизма. В таком случае задачу идентификации расширенной модели целесообразно решать в связке с исходной как задачу условной оптимизации.

В настоящей работе для решения задачи идентификации применяется параллельный индексный метод глобальной условной оптимизации, разработанный в ННГУ им. Лобачевского и неоднократно опробованный ранее на моделях реакций металлокомплексного катализа [4, 5]. Метод использует редукцию размерности на основе кривых Пеано и информационно-статистический подход, дополненный схемой построения множественных отображений (вращаемые развёртки) с адаптивно растущим уровнем детализации [6], позволяющих эффективно использовать сотни процессоров. Для ускорения поиска используется ряд модификаций.

2. Реакция радикально-цепного окисления *n*-декана

Детальный анализ кинетики и восстановления механизма реакций радикально-цепного окисления реакций в настоящей работе проведен на примере модельной реакции ингибированного окисления *n*-декана. Для разработки алгоритмов и создания программных модулей в качестве базового эксперимента выбраны экспериментальные результаты [3] по изучению окисления *n*-декана, ингибированного добавками классического ингибитора окисления - параоксидифениламина (ПОДА). При этом рассмотрена классическая схема ингибированного окисления (табл. 1), состоящая из ключевых элементарных стадий [1, 2]. В качестве инициатора И в работе [3] использовался пероксид дикумила, RH – субстрат окисления *n*-декана, InH – ингибитор, ROOH - гидроперекись.

Таблица 1. Классическая схема ингибированного окисления

Номер стадии	Химическое уравнение
(i1)	$I \rightarrow 2r^\bullet$
(i2)	$r^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + rH$
(1)	$R^\bullet + O_2 \rightarrow RO_2^\bullet$
(2)	$RO_2^\bullet + RH \rightarrow R^\bullet + ROOH$
(6)	$RO_2^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow ROOR + O_2$
(7)	$RO_2^\bullet + InH \rightarrow In^\bullet + ROOH$
(←7)	$In^\bullet + ROOH \rightarrow RO_2^\bullet + InH$
(8)	$In^\bullet + RO_2^\bullet \rightarrow ROOIn$

В окисляющихся спиртах скорость расходования ингибитора гораздо ниже, чем скорость образования радикалов. Связано это с явлением регенерации ингибиторов в реакциях обрыва цепей [2]. В углеводородах возможно вызвать регенерацию ингибитора, добавляя в окисляющийся субстрат спирт. В настоящей работе рассматривается окисление *n*-декана (RH), ингибированного композицией состава ПОДА (InH) и *n*-децилового спирта (R'OH). В этом случае механизм реакции ингибированного окисления (табл. 1) усложняется и дополняется несколькими элементарными стадиями (табл. 2).

Таблица 2. Дополнительные стадии регенерации ингибитора с добавлением спирта

Номер стадии	Химическое уравнение
(i2')	$r + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2C^\bullet(OH) + rH$
(1')	$O_2 + (CH_3)_2C^\bullet(OH) \rightarrow (CH_3)_2COHOO^\bullet$
(2')	$RO_2^\bullet + (CH_3)_2CHOH \rightarrow ROOH + (CH_3)_2C^\bullet(OH)$
(8')	$In^\bullet + (CH_3)_2COHOO^\bullet \rightarrow O_2 + InH + (CH_3)_2CO$

В лабораторных условиях (табл. 3) реакция ингибированного окисления *n*-декана с добавлением в окисляющийся субстрат спирта проводилась при различных концентрациях ингибитора. В ходе эксперимента наблюдалось поглощение кислорода O₂ и выдавалась его концентрация (моль/л) в отдельные моменты времени.

Таблица 3. Лабораторные условия проведения реакций ингибированного окисления *n*-декана

Условие проведения реакции	Классическая схема с ПОДА	Схема с ПОДА + спирт		
		Опыт №6	Опыт №29	Опыт №30
Объем V, мл	7	7		
t, °C	135	140		
[RH], моль/л	5.13			
[O ₂], моль/л	7.510-3			
[InH], моль/л	210-4			
[I], моль/л	3.8810-4			
[(CH ₃) ₂ СНОН], моль/л.	–	0.1	0.5	1.0
Длина индукционного периода, мин	18	20	33	54

В работе [7] с применением индексного метода глобальной оптимизации были удовлетворительно воспроизведены известные константы скоростей элементарных стадий, а также рассчитаны ранее неизвестные, описывающие механизм реакции с ингибитором ПОДА. Основной задачей для расширенной схемы реакции ингибированного окисления *n*-декана с добавлением спиртов является нахождение кинетических параметров дополнительных стадий (i²'), (1'), (2'), (8') на основе найденных констант таблицы 2.

3. Постановка задачи

В предыдущих работах [4, 5] обратная кинетическая задача решалась как задача глобальной минимизации критерия отклонения экспериментальных и расчетных данных:

$$\varphi(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^H \frac{|x_{kil}^{расч} - x_{kil}^{эксн}|}{x_{kil}^{эксн}} \rightarrow \min, \quad (1)$$

$$y = (\ln k_{(j)}, \ln k_{(-j)}), \quad (2)$$

где y – вектор минимизируемых параметров; $k_{(j)}$, $k_{(-j)}$ – приведенные константы скоростей прямой и обратной j -й элементарной стадии, $1/\nu$, соответственно; $j, -j$ – индекс прямой и обратной элементарной стадии; x_{kil}^p – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи на векторе кинетических констант y , мольные доли; x_{kil}^e – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, мольные доли; H – количество наблюдаемых веществ; n – количество точек эксперимента; P – количество экспериментов. Вектор параметров (2) задачи (1) задается в виде логарифмов констант скоростей элементарных стадий, чтобы немного упростить структуру минимизируемого функционала: уменьшить эффект “широкого плато”, который негативно сказывается на алгоритмах липшицевой оптимизации.

Исследование реакции ингибированного окисления *n*-декана, осложненного стадиями регенерации ингибитора (табл. 1 + табл. 2), требует учета констант скоростей элементарных стадий классического механизма (табл. 1), а именно, общие стадии обоих механизмов должны описываться одними и теми же кинетическими параметрами. В связи с явлением регенерации ингибиторов концентрация InH в окисляющихся спиртах должна быть больше, чем в классической схеме ингибированного окисления.

Ввиду структурной взаимосвязи между двумя описанными механизмами, задачу математического моделирования процесса ингибированного окисления *n*-декана целесообразно решать как задачу условной оптимизации.

Введем некоторые обозначения:

- набор кинетических параметров классического механизма (табл. 1) охарактеризуем вектором $y^{classic}$:

$$y^{classic} = (\ln k_{(i1)}, \ln k_{(i2)}, \ln k_{(1)}, \ln k_{(2)}, \ln k_{(6)}, \ln k_{(7)}, \ln k_{(8)}, \ln k_{(\leftarrow 7)}).$$

- набор кинетических параметров расширенного механизма со стадиями регенерации ингибитора (табл. 1 + табл. 2) обозначим через вектор y :

$$y = (y^{classic}, \ln k_{(i2)}, \ln k_{(1)}, \ln k_{(2)}, \ln k_{(8)})$$

- $g(y)$ – функционал обратной кинетической задачи (1) для классического механизма реакции ингибированного окислений *n*-декана (табл. 1);
- g_{min} – минимум функционала g , полученный на наборе констант из таблицы 4.
- $F(y)$ – функционал обратной кинетической задачи (1) для расширенного механизма со стадиями регенерации ингибитора (табл. 1 + табл. 2).

Требуется найти набор констант скоростей элементарных стадий y , который минимизирует функционал $F(y)$, то есть описывает механизм реакции ингибированного окисления *n*-декана в окисляющихся спиртах (табл. 1 + табл. 2). При этом нужна гарантия, что описание классического механизма не ухудшится, то есть отклонение $g(y^{classic})$ от уже найдено минимума g_{min} не превысит заданного ε :

$$g(y^{classic}) \leq g_{min} + \varepsilon, \quad (3)$$

Учет соотношения концентрации ингибитора InH в исследуемых механизмах задается следующим неравенством:

$$g_H(y) = \sum_{m=1}^M ([InH](t_m, y) - [InH]^{classic}(t_m, y^{classic})) \geq 0, \quad (4)$$

где M – некоторое количество моментов времени t_m для сравнения концентраций.

Для автоматизированной выборки адекватных решений накладывается дополнительное условие на длину индукционного периода. Период индукции – одна из важных кинетических особенностей самоускоряющихся реакций. Период индукции какого-то вещества (или нескольких веществ) определяется в [1] как интервал времени, отсчитанный с момента, когда реакция начала протекать в режиме прогрессирующего самоускорения и до момента, при котором это самоускорение резко усиливается.

Сумма относительных отклонений рассчитанных в ходе решения прямых кинетических задач индукционных периодов $T_k^{расч}$ от экспериментальных $T_k^{эксн}$ по всем P экспериментам не должно превышать 10%:

$$g_T(y) = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \frac{|T_k^{расч}(y) - T_k^{эксн}(y)|}{T_k^{эксн}(y)} \leq 0.1. \quad (5)$$

Для вычисления условия (5) обратной кинетической задачи автоматизирован лабораторный способ определения индукционного периода как пересечения двух касательных, проведенных в начальный t_0 и конечный t_N момент времени протекания реакции (рис. 1).

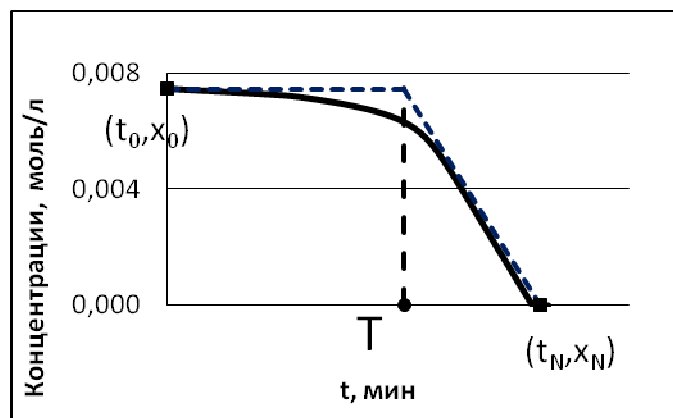


Рис. 1. Лабораторный способ определения периода индукции

Тогда период индукции T будет вычисляться из формулы:

$$T = \frac{x(0) - x(t_N) + x'(t_N) \cdot t_N}{x'(t_N) - x'(t_0)}. \quad (6)$$

Таким образом, обратная кинетическая задача идентификации моделей ингибированного радикально-цепного окисления *n*-декана формируется как задача условной глобальной оптимизации:

$$\begin{aligned} F(y) &\rightarrow \min, \\ g(y) - g_{\min} - \varepsilon &\leq 0, \\ -g_H(y) &\leq 0, \\ g_T(y) - 0.1 &\leq 0. \end{aligned} \quad (7)$$

4. Параллельный индексный метод условной глобальной оптимизации

Алгоритмы, развиваемые Нижегородской научной школой многоэкстремальной оптимизации, предполагают следующую постановку задачи:

$$\begin{aligned} \varphi^* &= \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \\ g_j(y) &\leq 0, \quad 1 \leq j \leq M, \\ D &= \{ y \in R^N : a_i \leq y_i \leq b_i, \quad 1 \leq i \leq N \}, \end{aligned} \quad (8)$$

где целевая функция $\varphi(y)$ удовлетворяет условию Липшица с соответствующей константой L , а именно

$$|\varphi(y_1) - \varphi(y_2)| \leq L \|y_1 - y_2\|, \quad y_1, y_2 \in D.$$

Функции $g_j(y)$ также удовлетворяют условию Липшица с константами L_j .

Используя кривые типа развертки Пеано $y(x)$, однозначно отображающие отрезок $[0, 1]$ на N -мерный гиперкуб P

$$P = \{ y \in R^N : -2^{-1} \leq y_i \leq 2^{-1}, \quad 1 \leq i \leq N \} = \{ y(x) : 0 \leq x \leq 1 \},$$

исходная задача редуцируется к одномерной:

$$\varphi(y_D(x^*)) = \min \{ \varphi(y_D(x)) : x \in [0, 1] \}.$$

Для решения редуцированной одномерной задачи используется эффективный алгоритм с индексной схемой учёта ограничений [8] и рядом модификаций [6, 9, 10].

4.1 Индексная схема учёта ограничений и ε -резервирование

Итерация в каждой точке состоит в последовательной проверке ограничений $g_j(y(x))$, которая заканчивается либо обнаружением нарушенного ограничения, либо вычислением критерия $\varphi(y(x))$. Номер последней вычисленной функции в точке x называется её *индексом* и обозначается $1 \leq iz(x) \leq M+1$. Результатом итерации в точке является пара (iz, z) , где z – значение последней вычисленной функции.

Данная схема допускает частичную вычислимость функций задачи (8), а также не приводит к катастрофическому росту константы Липшица в недопустимой области (как это происходит в методе штрафных функций). Она подробно описана во множестве работ, например, в [8].

Индексная схема учёта ограничений обладает одним недостатком: на границе допустимой области (где одно или несколько ограничений активны) строится неоправданно плотное покрытие точками итераций. Для борьбы с этим эффектом используется так называемое ε -резервирование с адаптивной оценкой резервов [10]. Важным параметром для данной модификации является достаточно малое число q , которое обычно берут равным 0.01 или 0.1 (чем оно ближе к нулю, тем ближе алгоритм к исходной реализации).

5. Вычислительные эксперименты на кластере ННГУ

В полученной задаче условной оптимизации целевая функция и ограничения являются многоэкстремальными, как это показано на одномерных сечениях (рис. 2 и рис. 3), сделанных относительно найденной оптимальной точки (зафиксированы оптимальные значения всех параметров, кроме y_1). Рисунок 2 также иллюстрирует частичную вычислимость целевой функции, которая допускается в индексном методе.

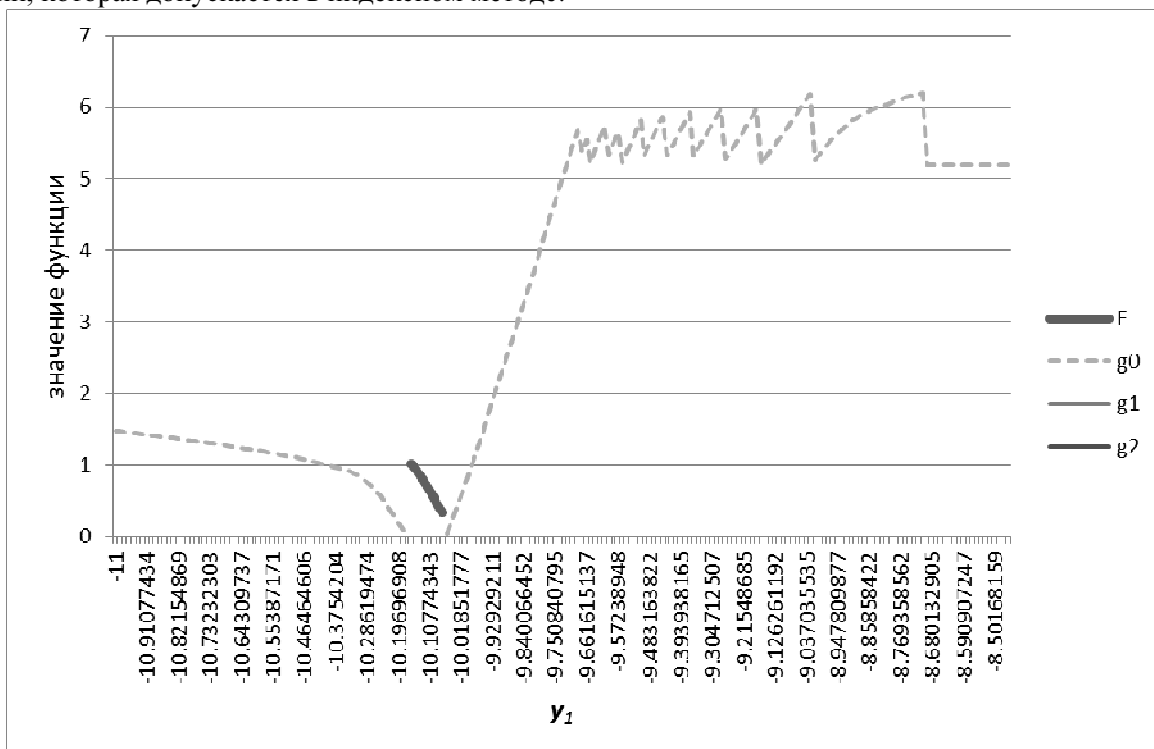


Рис. 2. Ограничение $g_0(y)$ и целевая функция $F(y)$ в допустимой области. Сечение по y_1 .

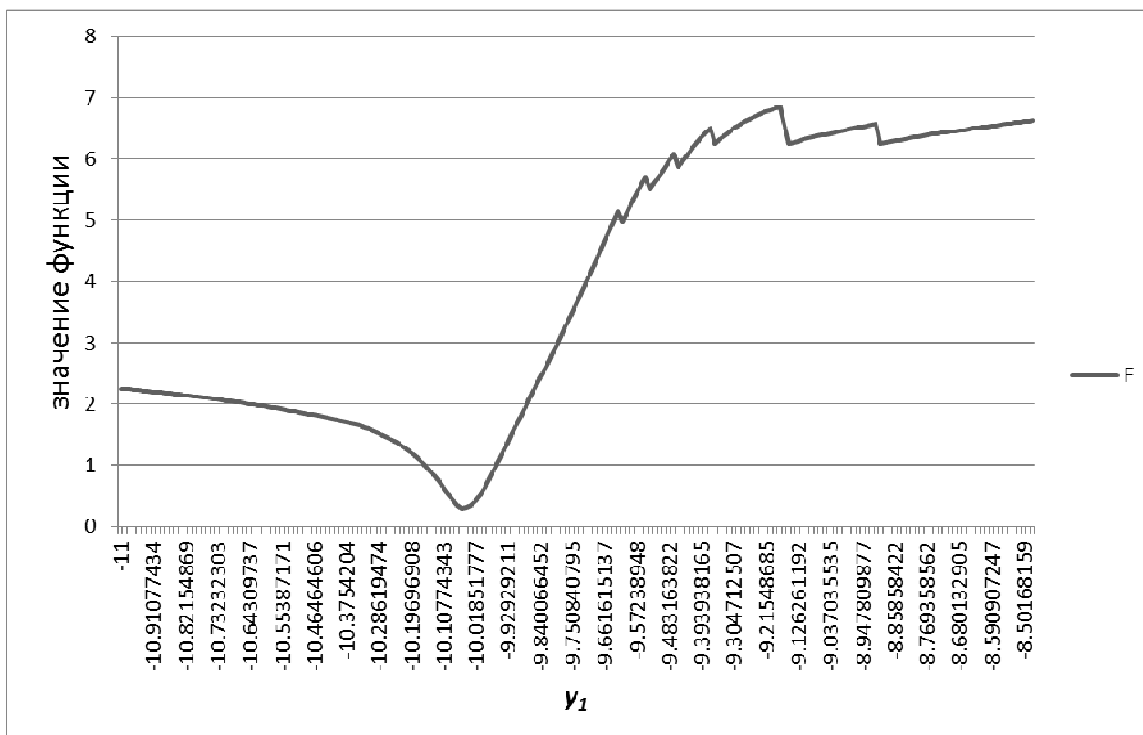


Рис. 3. Сечение целевой функции $F(y)$ при отсутствии функциональных ограничений

Вычисления выполнены на новом кластере ННГУ, содержащем 16 вычислительных узлов. Характеристики каждого узла:

- два 4-ядерных процессора Intel Xeon L5630 2,13 ГГц (8 ядер на узел, всего – 128);
- 24 Гб оперативной памяти DDR3 (3 Гб на ядро);

Кластер работает под управлением операционной системы Windows Server 2008. Теоретическая пиковая производительность кластера (без учёта GPU) составляет 2176 Гигафлоп.

Параметры индексного метода глобальной оптимизации: надёжность $\tau=2.5$, число вращаемых разверток равно количеству вычислительных ядер, максимальный уровень детализации разверток $m=15$, параметр адаптивного ϵ -резервирования $q=0.1$, условие остановки по числу итераций – 500 000 (пятьсот тысяч), условие остановки по точности $\epsilon=0.001$.

При любом количестве вычислительных ядер параллельный индексный метод находит оценку оптимума задачи (6), приведенную в таблице 5, хотя во всех случаях алгоритм завершает работу по максимальному числу итераций. Эффективность использования вычислительных ресурсов иллюстрируют таблица 4 и рисунок 4.

Таблица 4. Время решения обратной задачи на кластере ННГУ

Кол-во развёрток	4	4	4	8	12	16	20
Кол-во ядер	1	2	4	8	12	16	20
Время, сек.	60274	45922	20772	13738	8734	12011	6056
Ускорение		1.31	2.9	4.39	6.9	5.02	9.95
Эффективность		65.5%	72.5%	54.9%	57.5%	31.4%	49.8%

Кол-во развёрток	30	40	50	60	70	80	90
Кол-во ядер	30	40	50	60	70	80	90
Время, сек.	5785	4731	7245	2900	3490	1986	2085
Ускорение	10.42	12.74	8.32	20.78	17.27	30.35	28.9
Эффективность	34.7%	31.9%	16.6%	34.6%	24.7%	37.9%	32.1%

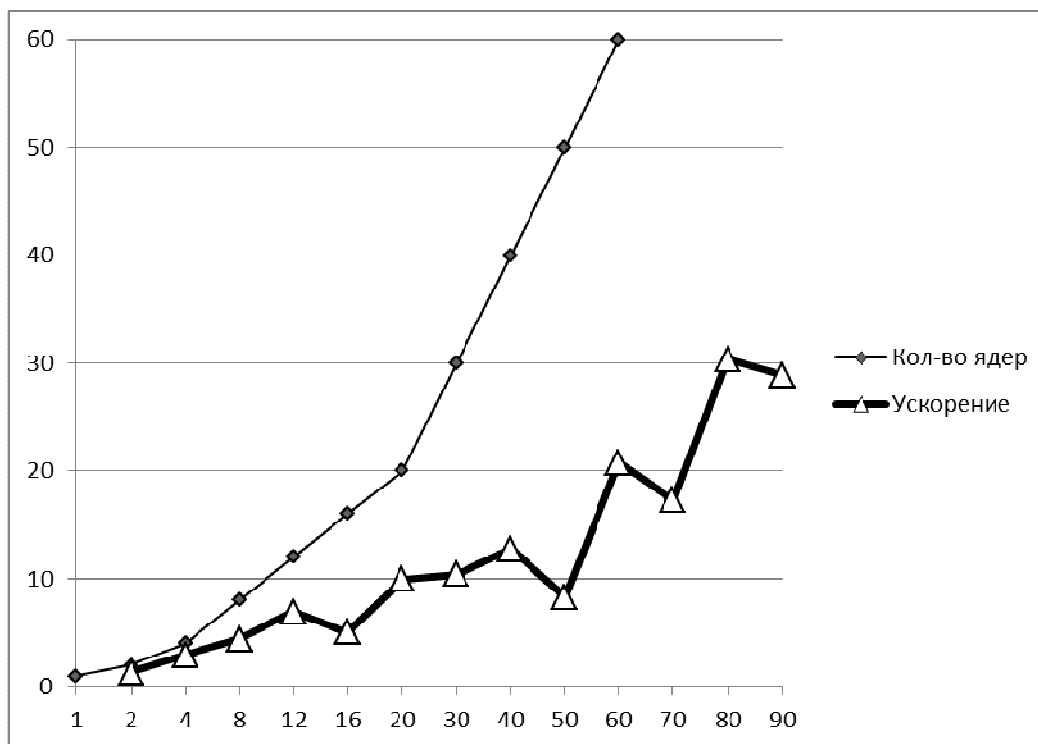


Рис. 4. Ускорение параллельного индексного метода на данной задаче

Полученные данные свидетельствуют о том, что существуют резервы для наращивания эффективности параллелизма в технической реализации индексного метода, поскольку теоретические оценки избыточности [8] для классического параллельного индексного метода (без модификаций) говорят о том, что идеально достижимая алгоритмическая эффективность распараллеливания – 83% и выше (избыточность – не более 17%).

6. Результаты моделирования реакции ингибированного окисления н-декана

Для построения математических моделей реакции ингибированного окисления н-декана проведен ряд вычислительных экспериментов по решению обратных кинетических задач. Область поиска кинетических параметров ограничивалась, исходя из экспертной информации о порядках величин констант скоростей элементарных стадий для сохранения радикально-цепного режима протекания реакции.

На каждой итерации решения обратной кинетической задачи проводилась проверка выполнения ограничений (2), (3). В качестве g_{min} бралось значение функционала (1), рассчитанного для классического механизма реакции ингибированного окисления (табл.1), которое составило 0.48. Допускалось отклонение функционала g на 30% от найденного минимума, таким образом, $\varepsilon = 0.6$.

В результате решения задачи (1)-(3) был определен оптимальный набор констант скоростей элементарных стадий (табл. 5). Важным требованием, предъявляемым к искомому решению обратной кинетической задачи, является не противоречие констант литературным данным о порядке их величин. При этом в различных литературных данных величины констант различаются в пределах порядка. Это допущение было заложено в виде границ области поиска варьируемых параметров. В таблице 5 представлено сопоставление найденных кинетических констант литературным данным [1, 2].

Значение функционала (1) в этой точке составило 0.304. Суммарное относительное отклонение рассчитанных длин периодов индукции по условию (5) составило 9%. На рисунке 5 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных данных для двух исследуемых механизмов (рис. 5).

Таблица 5. Константы скоростей элементарных стадий реакции ингибированного окисления *n*-декана с добавлением спиртов

Номер	Константы скоростей стадий	
	Рассчитанные индексным методом	Литературные данные для 135°C
$k_{(i1)}$, 1/с	$4.14 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
$k_{(i2)}$, л/(моль•с)	$1.02 \cdot 10^9$	10^9
$k_{(1)}$, л/(моль•с)	$1.02 \cdot 10^9$	10^9
$k_{(2)}$, л/(моль•с)	3.04	10
$k_{(6)}$, л/(моль•с)	$1.34 \cdot 10^6$	10^6
$k_{(7)}$, л/(моль•с)	$6.52 \cdot 10^5$	10^5
$k_{(\leftarrow 7)}$, л/(моль•с)	$2.70 \cdot 10^2$	10^3
$k_{(8)}$, л/(моль•с)	$5.77 \cdot 10^6$	10^6
$k_{(i2')}$, л/(моль•с)	$2.08 \cdot 10^9$	10^{10}
$k_{(1')}$, л/(моль•с)	$4.85 \cdot 10^8$	10^9
$k_{(2')}$, л/(моль•с)	1.11	-
$k_{(8')}$, л/(моль•с)	$3.28 \cdot 10^4$	-

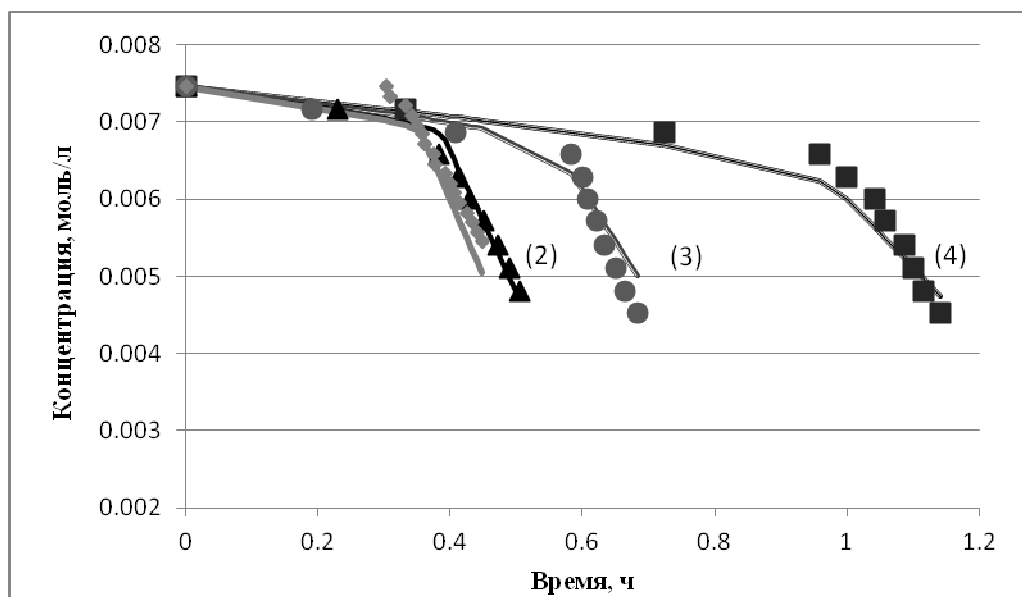


Рис. 5. Кинетические кривые расходования кислорода O_2 при окислении *n*-декана в присутствии ПОДА (1) и ПОДА+спирт: (2) - $[(CH_3)_2CHOH] = 0.1$ моль/л, (3) - $[(CH_3)_2CHOH] = 0.5$ моль/л, (4) - $[(CH_3)_2CHOH] = 1.0$ моль/л. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчет.

Значение функционала g на найденном наборе параметров (табл. 5) составило 0.577. Таким образом, достигнуто выполнение условия (3). Кинетические кривые (рис. 6) иллюстрируют выполнение условия (4). Вместе с тем наблюдается замедление расходования ингибитора InH с ростом начальной концентрации спирта. Условие (5) выполняется с точностью 0.012.

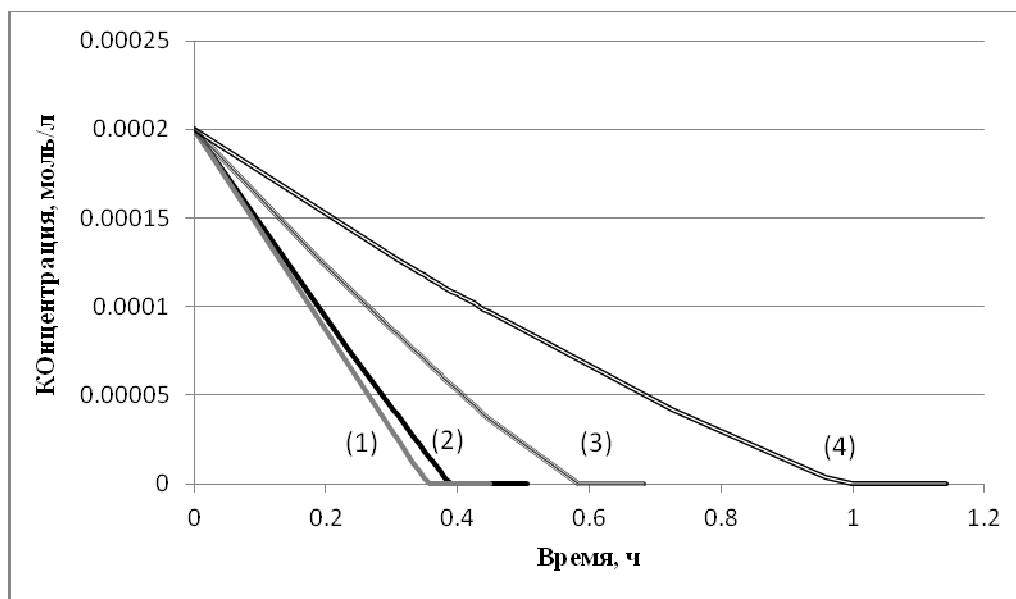


Рис. 6. Сравнение кинетических кривых расходования ингибитора *InH* при окислении н-декана в присутствии ПОДА (1) и ПОДА+спирт: (2) - $[(\text{CH}_3)_2\text{CНОН}] = 0.1$ моль/л, (3) - $[(\text{CH}_3)_2\text{CНОН}] = 0.5$ моль/л, (4) - $[(\text{CH}_3)_2\text{CНОН}] = 1.0$ моль/л.

Заключение

В настоящей работе разработана методика решения обратных кинетических задач как задач условной глобальной оптимизации, которая позволяет идентифицировать механизмы двух реакций, не формулируя задачу как двухкритериальную. Дополнительно учитывается информация об индукционном периоде. Исследована эффективность распараллеливания индексного метода с модификациями на данной задаче. Непосредственным результатом работы стало восстановление полной кинетической картины модельной реакции ингибированного окисления н-декана, а также более сложной реакции окисления органических соединений с добавлением в окисляющийся субстрат спирта.

Литература

1. Денисов Е.Т., Азатян В.В. Ингибирование цепных реакций. // Черноголовка, 1996. –268 с.
2. Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. // Минск. Наука и техника, 1975. – 335 с.
3. Гарифуллина Г.Г., Герчиков А.Я., Осипова С.А.. Регенерация ингибитора добавками многоатомных спиртов в окисляющемся декане. // Башкирский химический журнал. 1997. Т.4. №3.С. 64-65.
4. Губайдуллин И.М., Рябов В.В., Тихонова М.В. Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики. // Вычислительные методы и программирование, 2011. Т.12. С. 137-145.
5. Рябов В.В., Тихонова М.В., Губайдуллин И.М. Методы глобальной оптимизации и исследование эффективности химических реакций карбоалюминирования олефинов // Труды XI Всероссийской конференции "Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах", Нижний Новгород, 2011. С. 278-281.
6. Сидоров С.В., Рябов В.В. Параллельные алгоритмы глобальной оптимизации и использование развёрток растущего уровня детализации // Вестник ННГУ, серия "Математическое моделирование и оптимальное управление", №3, 2011. С. 127-133.

7. Тихонова М.В., Гарифуллина Г.Г., Герчиков А.Я., Спивак С.И. Программный комплекс математической идентификации кинетической модели ингибированного окисления кумола. - Обратные задачи химии. // Сборник статей научно-практической конференции. - Бирск: БирГСПА, 2011. С. 311-317
8. Strongin R.G., Sergeyev Ya.D. Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
9. Баркалов К.А., Рябов В.В., Сидоров С.В. Параллельные вычисления в задачах многоэкстремальной оптимизации. // Вестник ННГУ, 2009. №6. С. 171-177.
10. Баркалов К.А. Ускорение сходимости в задачах условной глобальной оптимизации. Нижний Новгород: изд-во Нижегородского гос. ун-та, 2005.