

# Применение индексного метода глобальной оптимизации\* при решении обратных задач химической кинетики

М.В. Тихонова<sup>1</sup>, В.В. Рябов<sup>2</sup>

БашГУ<sup>1</sup>, ННГУ им. Лобачевского<sup>2</sup>

Построение математических моделей и решение обратных задач физической химии связаны с минимизацией отклонения между расчетными и экспериментальными данными. Для этого требуется многократное решение вычислительно трудоёмких прямых задач. Для изучения механизмов сложных химических реакций металлокомплексного катализа, исследуемых в ИНК РАН, и определения их кинетических параметров в рамках данной работы предложено использовать параллельный индексный метод глобальной оптимизации, разрабатываемый в ННГУ им. Лобачевского. Метод использует редукцию размерности на основе кривых Пеано и информационно-статистический подход, дополненный схемой построения множественных отображений (вращаемые развёртки), позволяющих эффективно использовать сотни процессоров. Также для ускорения поиска используется смешанная локально-глобальная стратегия и другие модификации индексного метода.

## 1. Введение

Построение математических моделей сложных химических реакций предполагает наличие в них неизвестных кинетических параметров (константы скоростей, энергии активации и частота столкновений реагирующих молекул элементарных стадий), которые можно найти, решая задачу минимизации отклонения между расчётными данными (прямая задача) и данными натурных экспериментов. Таким образом, возникает задача идентификации математической модели (обратная задача химической кинетики), которая в общем случае является задачей глобальной оптимизации.

Многие физико-химические задачи предполагают значительный объем вычислений, обеспечивающих, тем не менее, достаточно низкую точность. Именно к таким задачам относятся обратные задачи изучения механизмов сложных химических реакций, представляющие собой оптимизационные задачи циклического решения множества прямых задач – систем дифференциальных и алгебраических уравнений. Для кинетики сложных химических реакций характерно наличие быстро и медленно меняющихся переменных. Так как стадии реакций протекают с различными скоростями, то решение прямых кинетических задач осложняются жесткостью систем дифференциальных уравнений, описывающих механизмы этих реакций. В связи с этим актуальным является решение обратных задач с использованием эффективных численных методов глобальной оптимизации на высокопроизводительных многопроцессорных вычислительных системах (суперкомпьютерах).

## 2. Постановка задачи

Прямая кинетическая задача для изотермической нестационарной модели в закрытой системе представляет собой задачу Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i, \quad i = 1..M; \quad F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} w_j; \quad (1)$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{|\beta_{ij}|}; \quad (2)$$

\* Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № НШ-64729.2010.9).

с начальными условиями:  $t=0, x_i(0)=x_i^0$ , где  
 $x_i$  – концентрации веществ (*мольные доли*), участвующих в реакции;  
 $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  
 $S_{ij}$  – стехиометрическая матрица;  $w_j$  – скорость  $j$ -ой стадии ( $l/\mu$ );  
 $k_j, k_{-j}$  – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции ( $l/\mu$ ) соответственно;  
 $\alpha_{ij}$  – отрицательные элементы  $S_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  – положительные элементы  $S_{ij}$ .

Поскольку часть констант  $k_j, k_{-j}$ , как правило, неизвестны, возникает задача идентификации математической модели или обратная кинетическая задача, которая представляет собой задачу минимизации функционала отклонения между расчетными и экспериментальными данными:

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^M |x_{ij}^p - x_{ij}^e| \rightarrow \min, \quad (3)$$

где

$x_{ij}^p$  – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, (*мольные доли*);  
 $x_{ij}^e$  – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, (*мольные доли*);  
 $n$  – количество точек эксперимента.

Так как при поиске констант скоростей элементарных стадий они могут попасть в область, где система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию, может оказаться жесткой, для решения прямой задачи используется метод Мишельсена с автоматическим выбором шага [1].

Поскольку выходные данные модели ( $x_{ij}^p$ ) зависят нелинейно от значений констант  $k_j, k_{-j}$ , задача (3) является в общем случае задачей многоэкстремальной оптимизации.

При наличии заданных отрезков варьирования констант  $k_j, k_{-j}$  (входных параметров), при условии липшицевости функционала  $F$  и при заданной точности  $\varepsilon$  требуемой оценки глобального оптимума такая задача является NP-трудной (с ростом числа входных параметров вычислительные затраты растут экспоненциально).

Для решения задачи (3), помимо тривиального равномерного перебора и методов Монте-Карло, существует целый ряд эффективных в том или ином смысле методов, использующих априорную информацию о целевой функции (липшицевость) и поисковую информацию (значения функции в точках испытаний, выбранных на предыдущих шагах). Для большинства подобных методов характерно построение неравномерного покрытия области поиска, более плотного в окрестности глобального оптимума.

Для нахождения энергии активации и частоты столкновений реагирующих в элементарной стадии молекул используется уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}, \quad (4)$$

где  $k$  – приведенная константа скорости элементарной стадии,  $l/\mu$ ;  
 $E$  – энергия активации,  $Дж/моль$ ,  
 $R$  – универсальная газовая постоянная,  $Дж/(моль \cdot K)$ ,  
 $A$  – частота столкновений реагирующих молекул,  
 $T$  – температура,  $K$ .

## 2.1 Реакция карбоалюминирования олефинов и ацетиленов

Для применения новой методики идентификации была выбрана математическая модель реакции каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов с помощью триалкилаланов в присутствии комплексов переходных металлов. Эта реакция получила применение в лабораторной практике ИНК РАН как эффективный способ построения новых Me-C (метил-углерод), Et-C (этил-углерод) и C-C (углерод-углерод) связей [2].

В ИНК РАН г. Уфы предложен ряд схем, описывающих реакции каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов при различных катализаторах.

### 2.1.1 Et-C связи

Для исследования Et-C связи предложено две кинетические схемы:

- 10 – стадийная схема с обратимой 1-й элементарной стадией (таблица 1);
- 12 – стадийная схема с обратимой 1-й элементарной стадией (таблица 3).

Приоритетная задача – выбрать наиболее вероятную схему.

**Таблица 1.** 10-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$ .

1.	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$	$w_1 = k_1x_1x_2 - k_{-1}x_3$
2.	$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4 + A_5$	$w_2 = k_2x_2x_3$
3.	$A_4 + A_6 \xrightarrow{k_3} A_7$	$w_3 = k_3x_4x_6$
4.	$A_2 + A_7 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_8$	$w_4 = k_4x_2x_7$
5.	$A_4 \xrightarrow{k_5} A_9 + A_{10}$	$w_5 = k_5x_4$
6.	$A_6 + A_{10} \xrightarrow{k_6} A_{11}$	$w_6 = k_6x_6x_{10}$
7.	$A_2 + A_{11} \xrightarrow{k_7} A_4 + A_{12}$	$w_7 = k_7x_2x_{11}$
8.	$A_7 \xrightarrow{k_8} A_{13} + A_{14}$	$w_8 = k_8x_7$
9.	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_9} A_{15}$	$w_9 = k_9x_6x_{14}$
10.	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_{10}} A_4 + A_{16}$	$w_{10} = k_{10}x_2x_{15}$

где  $w_j$  – скорость  $j$ -й элементарной стадии,  $l/ч$ ;

$x_i$  – концентрация  $i$ -го вещества (соответствует  $A_i$ ), *мольная доля*;

$k_j$  – приведенная константа скорости  $j$ -й элементарной стадии,  $l/ч$ .

В качестве  $A_i$  выступают вещества, приведённые в таблице 2.

**Таблица 2.** Список веществ 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов

$A_1 = L_2ZrCl_2, L_2=Cp$	$A_9 = C_2H_6$
$A_2 = AlEt_3$	$A_{10} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlEt_2$
$A_3 = L_2ZrClEtClAlEt_2$	$A_{11} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2(R)CH_2CHAlEt_2$
$A_4 = L_2ZrEtClAlEt_3$	$A_{12} = EtAlCH_2CH_2CHRCH_2$
$A_5 = ClAlEt_2$	$A_{13} = H_2CCEtR$
$A_6 = CH_2CHR$	$A_{14} = L_2ZrHClAlEt_3$
$A_7 = CH_2CHEtRL_2ZrClAlEt_3$	$A_{15} = L_2ZrCH_2CH_2(R)ClAlEt_3$
$A_8 = CH_2CHEtRAlEt_2$	$A_{16} = Et_2AlCH_2CH_2R$

**Таблица 3.** 12-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$ .

1.	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$	$w_1 = k_1x_1x_2 - k_{-1}x_3$
2.	$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4 + A_5$	$w_2 = k_2x_2x_3$
3.	$A_4 + A_6 \xrightarrow{k_3} A_7$	$w_3 = k_3x_4x_6$
4.	$A_2 + A_7 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_8$	$w_4 = k_4x_2x_7$
5.	$A_4 \xrightarrow{k_5} A_9 + A_{10}$	$w_5 = k_5x_4$
6.	$A_6 + A_{10} \xrightarrow{k_6} A_{11}$	$w_6 = k_6x_6x_{10}$
7.	$A_2 + A_{11} \xrightarrow{k_7} A_4 + A_{12}$	$w_7 = k_7x_2x_{11}$
8.	$A_7 \xrightarrow{k_8} A_{13} + A_{14}$	$w_8 = k_8x_7$
9.	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_9} A_{15}$	$w_9 = k_9x_6x_{14}$
10.	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_{10}} A_4 + A_{16}$	$w_{10} = k_{10}x_2x_{15}$
11.	$A_6 + A_{15} \xrightarrow{k_{11}} A_{17}$	$w_{11} = k_{11}x_6x_{15}$
12.	$A_{17} \xrightarrow{k_{12}} A_{14} + A_{18}$	$w_{12} = k_{12}x_{17}$

В качестве  $A_i$  выступают вещества, приведённые в таблице 4.

**Таблица 4.** Список веществ 12-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов

$A_1 = L_2ZrCl_2$ $L_2=Cp$	$A_{10} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlEt_2$
$A_2 = AlEt_3$	$A_{11} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2(R)CH_2CHAlEt_2$
$A_3 = L_2ZrClEtClAlEt_2$	$A_{12} = EtAlCH_2CH_2CHRCH_2$
$A_4 = L_2ZrEtClAlEt_3$	$A_{13} = H_2CCEtR$
$A_5 = ClAlEt_2$	$A_{14} = L_2ZrHClAlEt_3$
$A_6 = CH_2CHR$	$A_{15} = L_2ZrCH_2CH_2(R)ClAlEt_3$
$A_7 = CH_2CHEtRL_2ZrClAlEt_3$	$A_{16} = Et_2AlCH_2CH_2R$
$A_8 = CH_2CHEtRAlEt_2$	$A_{17} = L_2ZrCH_2CHRCH_2CH_2RClAlEt_3$
$A_9 = C_2H_6$	$A_{18} = H_2CCRCH_2CH_2R$

Натурный эксперимент по проведению реакции каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов проводился при температуре 22°C и начальных концентрациях (мольные доли):

$$x_1=0.009, x_2=0.541, x_6=0.450.$$

В ходе эксперимента наблюдались концентрации пяти веществ и выдавались их процентные соотношения, приведённые в таблице 5.

**Таблица 5.** Соотношения концентраций наблюдаемых веществ

Время (с.) \ концентрация (%)	A6	A8	A12	A14	A16
0	100	0	0	0	0
0.25	36	15	15	8	26
1.25	30	27	20	3	20
2.75	31	33	16	1	19
5	23	34	15	16	12
8	33	28	19	5	15
24	6	33	29	26	6

### 2.1.2 Ме-С связи

Для исследования Ме-С связи предложено две кинетические схемы:

1. 8 – стадийная схема с катализатором  $Cp_2ZrCl_2$  (таблица 6);
2. 12 – стадийная схема с катализатором  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$  (таблица 8).

Приоритетная задача – найти энергии активации элементарных стадий предложенных схем при различных катализаторах.

**Таблица 6.** 8-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$

1.	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$	$w_1 = k_1 x_1 x_2 - k_{-1} x_3$
2.	$A_2 + A_3 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} A_4 + A_5$	$w_2 = k_2 x_2 x_3 - k_{-2} x_4 x_5$
3.	$A_4 + A_6 \xrightarrow{k_3} A_7$	$w_3 = k_3 x_4 x_6$
4.	$A_2 + A_7 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_8$	$w_4 = k_4 x_2 x_7$
5.	$A_7 \xrightarrow{k_5} A_{13} + A_{14}$	$w_5 = k_5 x_7$
6.	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_6} A_{15}$	$w_6 = k_6 x_6 x_{14}$
7.	$A_6 + A_{15} \xrightarrow{k_7} A_{14} + A_{18}$	$w_7 = k_7 x_6 x_{15}$
8.	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{K_8} A_4 + A_{16}$	$w_8 = k_8 x_2 x_{15}$

В качестве  $A_i$  выступают вещества, приведённые в таблице 7.

**Таблица 7.** Список веществ 8-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$

$A_1 = L_2ZrCl_2$ $L_2=Cp$	$A_{10} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlMe_2$
$A_2 = AlMe_3$	$A_{11} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2(R)CH_2CHAlMe_2$
$A_3 = L_2ZrClMeClAlMe_2$	$A_{12} = MeAlCH_2CH_2CHRCH_2$
$A_4 = L_2ZrMeClAlMe_3$	$A_{13} = H_2CCMeR$
$A_5 = ClAlMe_2$	$A_{14} = L_2ZrHClAlMe_3$
$A_6 = CH_2CHR$	$A_{15} = L_2ZrCH_2CH_2(R)ClAlMe_3$
$A_7 = CH_2CHMeRL_2ZrClAlMe_3$	$A_{16} = Me_2AlCH_2CH_2R$
$A_8 = CH_2CHMeRAlMe_2$	$A_{17} = L_2ZrCH_2CHRCH_2CH_2RClAlMe_3$
$A_9 = C_2H_6$	$A_{18} = H_2CCRCH_2CH_2R$

**Таблица 8.** 9-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

1.	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$	$w_1 = k_1 x_1 x_2 - k_{-1} x_3$
2.	$A_3 + A_6 \xrightarrow{k_2} A_{19}$	$w_2 = k_2 x_3 x_6$
3.	$A_2 + A_{19} \xrightarrow{k_3} A_3 + A_8$	$w_3 = k_3 x_2 x_{19}$
4.	$A_{19} \xrightarrow{k_4} A_1 + A_8$	$w_4 = k_4 x_{19}$
5.	$A_{19} \xrightarrow{k_5} A_{13} + A_{20}$	$w_5 = k_5 x_{19}$
6.	$A_6 + A_{20} \xrightarrow{k_6} A_{21}$	$w_6 = k_6 x_6 x_{20}$
7.	$A_6 + A_{21} \xrightarrow{k_7} A_{18} + A_{20}$	$w_7 = k_7 x_6 x_{21}$
8.	$A_{21} \xrightarrow{K_8} A_1 + A_{16}$	$w_8 = k_8 x_{21}$
9.	$A_2 + A_{21} \xrightarrow{K_9} A_3 + A_{16}$	$w_9 = k_8 x_2 x_{21}$

В качестве  $A_i$  выступают вещества, приведённые в таблице 9.

**Таблица 9.** Список веществ 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

$A_1 = L_2ZrCl_2, \quad L_2 = CpMe_5$	$A_{12} = MeAlCH_2CH_2CHRCH_2$
$A_2 = AlMe_3$	$A_{13} = H_2CCMeR$
$A_3 = L_2ZrClMeClAlMe_2$	$A_{14} = L_2ZrHClAlMe_3$
$A_4 = L_2ZrMeClAlMe_3$	$A_{15} = L_2ZrCH_2CH_2(R)ClAlMe_3$
$A_5 = ClAlMe_2$	$A_{16} = Me_2AlCH_2CH_2R$
$A_6 = CH_2CHR$	$A_{17} = L_2ZrCH_2CHRCH_2CH_2RClAlMe_3$
$A_7 = CH_2CHMeRL_2ZrClAlMe_3$	$A_{18} = H_2CCRCH_2CH_2R$
$A_8 = CH_2CHMeRAlMe_2$	$A_{19} = L_2ZrC H_2CHMeRCiClAlMe_2$
$A_9 = C_2H_6$	$A_{20} = L_2ZrHClClAlMe_2$
$A_{10} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlMe_2$	$A_{21} = L_2ZrC H_2C H_2RCiClAlMe_2$
$A_{11} = L_2Zr(Cl)CH_2CH_2(R)CH_2CHAlMe_2$	

Натурные эксперименты по проведению реакций каталитического карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализаторов  $Cp_2ZrCl_2$  и  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$  проводились при трех температурах (15°C, 22°C и 30°C) и начальных концентрациях (мольные доли):

$$x_1=0.009, x_2=0.541, x_6=0.450.$$

В ходе эксперимента наблюдались концентрации пяти веществ ( $A_6, A_8, A_{13}, A_{16}, A_{18}$ ) и выдавались их процентные соотношения.

## 2.2 Постановка задачи многоэкстремальной оптимизации

Алгоритмы, развиваемые Нижегородской научной школой многоэкстремальной оптимизации, предполагают следующую постановку задачи<sup>1</sup>:

$$\begin{aligned} \varphi^* = \varphi(y^*) &= \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \\ D &= \{ y \in R^N : a_i \leq y_i \leq b_i, 1 \leq i \leq N \}, \end{aligned} \quad (5)$$

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

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

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

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

исходную задачу можно редуцировать к следующей одномерной задаче:

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

Рассматриваемая схема редукции размерности сопоставляет многомерной задаче с липшицевой минимизируемой функцией одномерную задачу, в которой целевая функция удовлетворяет равномерному условию Гельдера (см. [4]), т.е.

$$| \varphi(y_D(x')) - \varphi(y_D(x'')) | \leq K |x' - x''|^{1/N}, \quad x', x'' \in [0, 1],$$

где  $N$  есть размерность исходной многомерной задачи, а коэффициент  $K$  связан с константой Липшица  $L$  исходной задачи соотношением  $K \leq 4L \sqrt{N}$ .

Различные варианты индексного алгоритма для решения одномерных задач и соответствующая теория сходимости представлены в работах [3], [5].

## 3. Индексный метод глобальной оптимизации

### 3.1 Редукция размерности и множественные отображения

Редукция многомерных задач к одномерным с помощью разверток имеет такие важные свойства, как непрерывность и сохранение равномерной ограниченности разностей функций при ограниченности вариации аргумента. Однако при этом происходит потеря части информации о близости точек в многомерном пространстве, так как точка  $x \in [0, 1]$  имеет лишь левых и правых соседей, а соответствующая ей точка  $y(x) \in R^N$  имеет соседей по  $2^N$  направлениям. А при использовании отображений типа кривой Пеано близким в  $N$ -мерном пространстве образам  $y', y''$  могут соответствовать достаточно далекие прообразы  $x', x''$  на отрезке  $[0, 1]$ . Как результат, единственной точке глобального минимума в многомерной задаче соответствует несколько (не более  $2^N$ ) локальных экстремумов в одномерной задаче, что, естественно, ухудшает свойства одномерной задачи.

Сохранить часть информации о близости точек позволяет использование множества отображений

$$Y_L(x) = \{ y^1(x), \dots, y^L(x) \} \quad (6)$$

вместо применения единственной кривой Пеано  $y(x)$  (см. [4], [7]). Каждая кривая Пеано  $y^i(x)$  из  $Y_L(x)$  может быть получена в результате поворота развертки вокруг начала координат. При этом найдется отображение  $y^i(x)$ , которое точкам многомерного пространства  $y', y''$ , которым при исходном отображении соответствовали достаточно далекие прообразы на отрезке  $[0, 1]$ , будет сопоставлять более близкие прообразы  $x', x''$ .

Максимальное число различных поворотов развертки, отображающей  $N$ -мерный гиперкуб на одномерный отрезок, составляет  $2^N$ . Использование всех из них является избыточным. В

<sup>1</sup> Здесь применяются общепринятые обозначения для задач многоэкстремальной оптимизации. Следует помнить, что в приложении к задачам химической кинетики роль вектора  $x$  играет вектор кинетических параметров  $k_j, k_{-j}$ .

используемой схеме (см. [7]) преобразование развертки осуществляется в виде поворота на угол  $\pm\pi/2$  в каждой из координатных плоскостей. Число подобных пар поворотов определяется числом координатных плоскостей пространства, которое равно  $C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2}$ , а общее число

преобразований будет равно  $N(N-1)$ . Учитывая исходное отображение, приходим к заключению, что данный способ позволяет строить до  $N(N-1)+1$  развертки для отображения  $N$ -мерной области на соответствующие одномерные отрезки.

### 3.2 Параллельный индексный метод и локально-глобальная стратегия

Использование множества отображений  $Y_L(x) = \{y^1(x), \dots, y^L(x)\}$  приводит к формированию соответствующего множества одномерных многоэкстремальных задач

$$\min \{ \varphi(y^l(x)) : x \in [0, 1], 1 \leq l \leq L \}. \quad (7)$$

Каждая задача из данного набора может решаться независимо, при этом любое вычисленное значение  $z = \varphi(y^i)$ ,  $y^i = y^i(x^i)$  функции  $\varphi(y)$  в  $i$ -й задаче может интерпретироваться как вычисление значения  $z = \varphi(y^s)$ ,  $y^s = y^s(x^s)$  для любой другой  $s$ -й задачи без повторных трудоемких вычислений функции  $\varphi(y)$ . Подобное информационное единство позволяет решать исходную задачу (5) путем параллельного решения индексным методом  $L$  задач вида (7) на наборе отрезков  $[0, 1]$ . Каждая одномерная задача решается на отдельном процессоре. Для организации взаимодействия на каждом процессоре создается  $L$  очередей, в которые процессоры помещают информацию о выполненных итерациях.

Подробное описание решающих правил параллельного индексного алгоритма глобальной оптимизации приведено в работе [6].

*Локально-адаптивный алгоритм* является модификацией индексного метода глобального поиска, состоящей в том, что, начиная с некоторого шага, при выборе точек итераций используется дополнительная информация – текущие оценки плотности вероятности для расположения точки искомого оптимума. Оценки плотности определяются по значениям функционалов задачи, вычисленных в точках выполненных итераций. Таким образом, плотность переоценивается после каждой итерации, причем максимумы плотности соответствуют окрестностям точек текущих оптимальных значений. Подробно решающие правила локально-адаптивного метода приведены, например, в [6]. Существенным параметром этого метода является целое число  $0 \leq \alpha \leq 30$ , влияющее на характер сходимости. При  $\alpha=0$  поиск носит глобальный характер, при  $\alpha=30$  – локальный.

*Смешанный алгоритм* является модификацией индексного метода глобального поиска, состоящей в том, что, начиная с некоторого шага итерации, определяемые правилами индексного метода, чередуются с итерациями, определяемыми правилами локально-адаптивного алгоритма. Частота чередования является параметром метода.

## 4. Результаты вычислений

По экспериментальным данным поставлены 8 численных экспериментов, в результате которых были найдены константы скоростей стадий для 4-х схем реакции и для различных температур, в случае Me-C связей.

Поскольку данные натуральных экспериментов содержат погрешности, достичь значений функционала  $F$ , достаточно близких к нулю, часто не удаётся. Однако численные оценки глобального оптимума, полученные модифицированным индексным методом, позволяют решить значительную часть поставленных задач.

Характерное время получения численных оценок глобального оптимума, приведённых в работе, – 2-3 недели (для одной реакции) последовательным индексным методом, тогда как параллельный метод при запуске на 90-150 вычислительных ядрах (при текущей схеме распараллеливания) позволяет получать аналогичные оценки за считанные часы.



## 4.1 Et-C связи

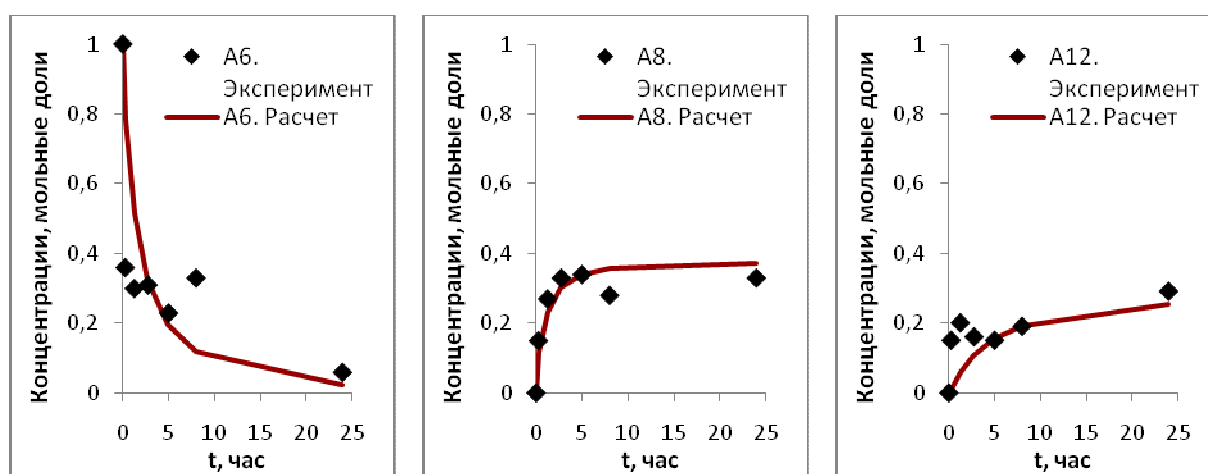
Оценки констант скоростей элементарных стадий для 10-ти и 12-ти стадийных схем реакции карбоалюминирования в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  приведены в таблице 10 и 11, соответственно.

Сопоставления расчета эксперименту представлены на рисунках 1 и 2, соответственно.

**Таблица 10.** Константы скоростей элементарных стадий для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $l/ч$

$k_1 =$	6215.977	$k_4 =$	9517.975	$k_7 =$	5023.656	$k_{10} =$	197.410
$k_2 =$	3582.618	$k_5 =$	311.589	$k_8 =$	3387.914	$k_{11} =$	6261.753
$k_3 =$	5165.258	$k_6 =$	8.304	$k_9 =$	2778.785		

Значение функционала в этой точке равно  $F = 3.040$ .

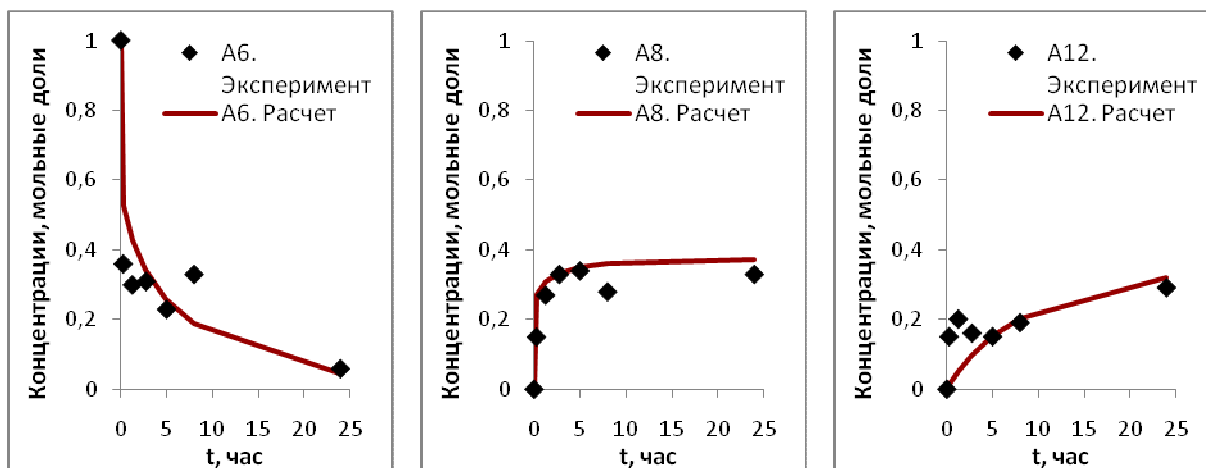


**Рис. 1.** Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$

**Таблица 11.** Константы скоростей элементарных стадий для 12-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$ ,  $l/ч$

$k_1 =$	6215.977	$k_4 =$	9517.975	$k_7 =$	5023.656	$k_{10} =$	197.410	$k_{13} =$	6261.753
$k_2 =$	3582.618	$k_5 =$	311.589	$k_8 =$	3387.914	$k_{11} =$	8608.858		
$k_3 =$	5165.258	$k_6 =$	8.304	$k_9 =$	2778.785	$k_{12} =$	8280.793		

Значение функционала в этой точке равно  $F = 2.336$ .



**Рис. 2.** Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для 12-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$

Таким образом, 12-ти стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  с константами скоростей стадий из таблицы 11 описывает экспериментальные данные лучше, чем 10-ти стадийная схема на том же наборе констант для соответствующих стадий.

#### 4.2 Me-C связи

Из уравнения Аррениуса (5) методом наименьших квадратов была построена прямая зависимость  $\ln k$  от  $1/T$ :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8)$$

из которой рассчитывались энергии активации и фактор частоты.

Константы скоростей  $k_i$ , энергии активации  $E_A$ , и частоты  $A$  столкновений реагирующих молекул элементарных стадий для 8-ми и 9-ти стадийных схем реакции карбоалюминирования в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  и  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$  приведены в таблице 12 и 13, соответственно.

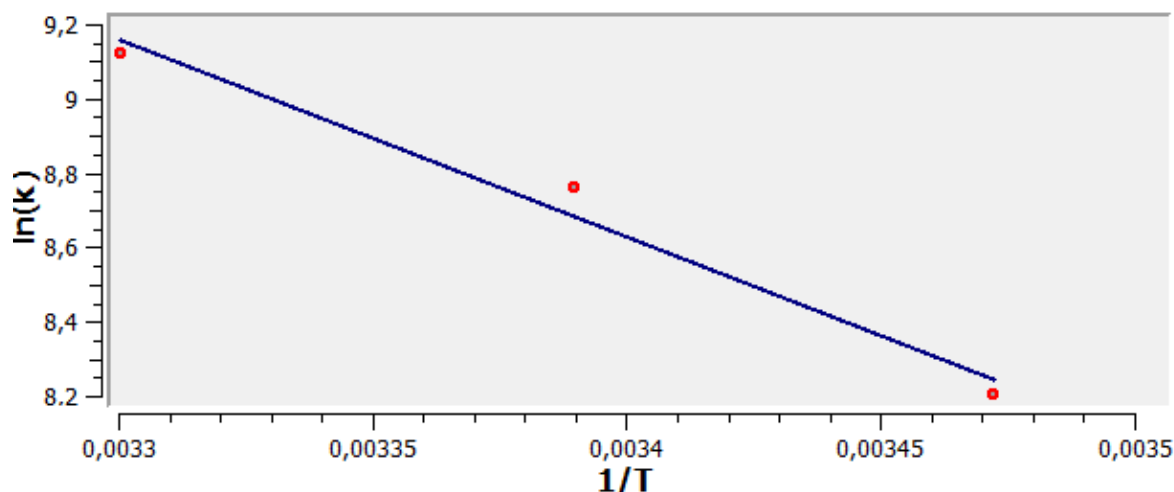
**Таблица 12.** Константы скоростей  $k_i$ , энергии активации  $E_A$ , и частоты  $A$  столкновений реагирующих молекул элементарных стадий для 8-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $Cp_2ZrCl_2$

№ стадии	$k_i$ , 1/ч			$E_A$ , ккал	$A$ , 1/ч
	15°C	22°C	30°C		
1 прямая	3651.282	963.296	6213.230	6.642	2.348E+08
2 прямая	5301.671	1223.001	5755.712	1.428	3.823E+04
5 прямая	2641.762	9064.790	6318.821	9.808	9.960E+10
6 прямая	3.825	3.520	5304.723	84.650	2.375E+64
7 прямая	5812.840	5284.581	8269.808	4.154	7.607E+06
8 прямая	452.127	198.221	2740.944	21.341	4.153E+18
1 обратная	2581.947	7485.201	4862.523	7.066	7.869E+08
2 обратная	7697.298	1150.064	8596.040	1.896	1.079E+05

**Таблица 13.** Константы скоростей  $k_i$ , энергии активации  $E_A$ , и частоты  $A$  столкновений реагирующих молекул элементарных стадий для 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

№ стадии	$k_i$ , 1/ч			$E_A$ , ккал	$A$ , 1/ч
	15°C	22°C	30°C		
2 прямая	24.882	1094.217	1096.353	43.075	2.671E+34
3 прямая	5012.975	2963.111	8005.526	5.643	7.498E+07
4 прямая	6382.100	9440.219	9000.231	3.896	6.309E+06
5 прямая	554.666	1018.228	1972.817	14.648	7.506E+13
7 прямая	4311.682	7464.450	7793.124	6.749	6.357E+08
8 прямая	4818.578	1245.889	6315.464	3.595	1.553E+06
9 прямая	6772.312	6884.311	9357.148	3.776	4.782E+06
1 обратная	5377.660	7635.653	9823.151	6.936	1.024E+09

Зависимость (8) для для 1-й обратной стадии 9-ти стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$  приведена на рисунке 3.



**Рис. 3.** Зависимость  $\ln k$  от  $1/T$  для 1-й прямой элементарной стадии 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

Схемы реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов, представленные в таблицах 6 и 8, имеют структурно-одинаковые 1-ю и 2-ю элементарные стадии, отличающиеся только используемым катализатором. Сравнивая значения энергий активации из таблиц 12 и 13 для этих стадий, можно сделать вывод: энергия активации первой обратной стадии для обеих схем имеет сравнительно одинаковое количественное значение, но при использовании катализатора  $Cp_2ZrCl_2$  для осуществления 2-й элементарной стадии молекулы должны преодолеть меньший энергетический барьер, чем при использовании катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ .

## 5. Заключение

Применение параллельного индексного метода глобальной оптимизации позволяет получать хорошие численные оценки констант скоростей элементарных стадий реакции (и сопутствующих величин), что продемонстрировано на примере реакции карбоалюминирования олефинов и ацетиленов, за приемлемое время (применяемые ранее методики требовали нескольких месяцев вычислений и частичного ручного контроля с применением эвристик). Однако и в рамках данного исследования пока остаются открытыми такие вопросы, как выбор диапазонов изменений искомых кинетических констант (область поиска глобального оптимума) и учёт

структурных связей между задачами (например, для одной и той же реакции при разных температурах кинетические константы растут с ростом температуры). Один из возможных способов учёта таких связей – построение агрегированной задачи, что, однако, может привести к появлению функциональных ограничений и увеличению размерности в разы.

## Литература

1. Тихонова М.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсена для жестких систем дифференциальных уравнений // Ж. Средневолжского математического общества. Т.12. №2. 2010. С. 26–33.
2. Parfenova L. V., Gabdrakhmanov V. Z., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr  $\pi$ -complexes // J. Organomet. Chem. V. 694. №. 23. 2009. P. 3725–3731.
3. Стронгин Р.Г. Поиск глобального оптимума. М.: Знание, 1990.
4. Стронгин Р.Г. Параллельная многоэкстремальная оптимизация с использованием множества разверток // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. Т.31. №8. 1991. С. 1173–1185.
5. Strongin R.G., Sergeyev Ya.D. Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.
6. Баркалов К.А. Ускорение сходимости в задачах условной глобальной оптимизации. Нижний Новгород: изд-во Нижегородского гос. ун-та, 2005.
7. Баркалов К.А., Рябов В.В., Сидоров С.В. Использование кривых Пеано в параллельной глобальной оптимизации // Материалы Девятой международной конференции-семинара "Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах", Владимир, 2009. С. 44–47.
8. Баркалов К.А., Рябов В.В., Сидоров С.В. О некоторых способах балансировки локального и глобального поиска в параллельных алгоритмах глобальной оптимизации // Ж. Вычислительные методы и программирование. Т.11. 2010. С. 382–387.