

УДК 541.186, 519.876.5

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕКСНОГО МЕТОДА ГЛОБАЛЬНОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПРИ РЕШЕНИИ ОБРАТНЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

И. М. Губайдуллин¹, В. В. Рябов², М. В. Тихонова³

Построение математических моделей и решение обратных задач физической химии связаны с минимизацией отклонения между расчетными и экспериментальными данными, что требует многократного решения вычислительно трудоемких прямых задач. Для изучения механизмов сложных химических реакций металлокомплексного катализа и определения их кинетических параметров предложено использовать параллельный индексный метод глобальной оптимизации. Метод использует редукцию размерности на основе кривых Пеано и информационно-статистический подход, дополненный схемой построения множественных отображений (вращаемые развертки), позволяющих эффективно использовать сотни процессоров. Для ускорения поиска используется смешанная локально-глобальная стратегия и другие модификации индексного метода. Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № НШ-64729.2010.9). Статья рекомендована к публикации Программным комитетом Международной научной конференции «Параллельные вычислительные технологии» (ПАВТ-2011; <http://agora.guru.ru/pavt2011>).

Ключевые слова: химическая кинетика, обратная задача, карбоалюминирование, глобальная оптимизация, вращаемые развертки, black-box optimization, смешанная стратегия, параллельные алгоритмы.

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 расчетными и экспериментальными данными. 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, довольно 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 осложняется 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

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i, \quad i = 1, \dots, M, \quad F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} w_j; \quad w_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}$$

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 —

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, 450075, г. Уфа; ст. науч. сотр., e-mail: irekmars@mail.ru

² Нижегородский государственный университет им Н.И. Лобачевского, факультет вычислительной математики и кибернетики, просп. Гагарина, 23, 603950, г. Н. Новгород; мл. науч. сотр., e-mail: vasily.v.ryabov@gmail.com

³ Башкирский государственный университет, факультет математики и информационных технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450074, г. Уфа; магистрант, e-mail: tiny_daisy@mail.ru

скорость j -й стадии, $1/\text{ч}$; k_j и k_{-j} — приведенные константы скорости прямой и обратной реакций, $1/\text{ч}$; α_{ij} — отрицательные элементы матрицы S_{ij} ; β_{ij} — положительные элементы матрицы S_{ij} .

Поскольку часть констант k_j и 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:

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

Здесь 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 полунявный метод с автоматическим выбором шага [1].

Поскольку выходные данные модели x_{ij}^p зависят нелинейно от значений констант k_j и k_{-j} , задача (1) является в общем случае задачей многоэкстремальной оптимизации.

Для решения задачи (1), 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

$$k = A e^{-Ea/RT}, \quad (2)$$

где k — приведенная константа скорости элементарной стадии, $1/\text{ч}$; E — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); A — частота столкновений реагирующих молекул; T — температура, К.

Таблица 1

10-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов 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	$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_2} A_4 + A_5$	$w_2 = k_2 x_2 x_3$
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	$A_4 \xrightarrow{k_5} A_9 + A_{10}$	$w_5 = k_5 x_4$
6	$A_6 + A_{10} \xrightarrow{k_6} A_{11}$	$w_6 = k_6 x_6 x_{10}$
7	$A_2 + A_{11} \xrightarrow{k_7} A_4 + A_{12}$	$w_7 = k_7 x_2 x_{11}$
8	$A_7 \xrightarrow{k_8} A_{13} + A_{14}$	$w_8 = k_8 x_7$
9	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_9} A_{15}$	$w_9 = k_9 x_6 x_{14}$
10	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_{10}} A_4 + A_{16}$	$w_{10} = k_{10} x_2 x_{15}$

Таблица 2

Список веществ 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов

A_1	=	L_2ZrCl_2 , $\text{L}_2 = \text{Cp}$
A_2	=	AlEt_3
A_3	=	$\text{L}_2\text{ZrClEtClAlEt}_2$
A_4	=	$\text{L}_2\text{ZrEtClAlEt}_3$
A_5	=	ClAlEt_2
A_6	=	CH_2CHR
A_7	=	$\text{CH}_2\text{CHEtRL}_2\text{ZrClAlEt}_3$
A_8	=	$\text{CH}_2\text{CHEtRAlEt}_2$
A_9	=	C_2H_6
A_{10}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2$
A_{11}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{CH}_2\text{CHAlEt}_2$
A_{12}	=	$\text{EtAlCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2$
A_{13}	=	H_2CCEtR
A_{14}	=	$\text{L}_2\text{ZrHClAlEt}_3$
A_{15}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{ClAlEt}_3$
A_{16}	=	$\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{R}$

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

Таблица 3

12-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cr_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	$A_{17} \xrightarrow{k_{12}} A_{14} + A_{18}$	$w_{12} = k_{12}x_{17}$

Таблица 4

Список веществ 12-стадийной схемы карбоалюминирования реакции олефинов

A_1	=	$\text{L}_2\text{ZrCl}_2, \text{L}_2=\text{Cp}$
A_2	=	AlEt_3
A_3	=	$\text{L}_2\text{ZrClEtClAlEt}_2$
A_4	=	$\text{L}_2\text{ZrEtClAlEt}_3$
A_5	=	ClAlEt_2
A_6	=	CH_2CHR
A_7	=	$\text{CH}_2\text{CHEtRL}_2\text{ZrClAlEt}_3$
A_8	=	$\text{CH}_2\text{CHEtRAlEt}_2$
A_9	=	C_2H_6
A_{10}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlEt}_2$
A_{11}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{CH}_2\text{CHAlEt}_2$
A_{12}	=	$\text{EtAlCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2$
A_{13}	=	H_2CCEtR
A_{14}	=	$\text{L}_2\text{ZrHClAlEt}_3$
A_{15}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{ClAlEt}_3$
A_{16}	=	$\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
A_{17}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{RClAlEt}_3$
A_{18}	=	$\text{H}_2\text{CCRCH}_2\text{CH}_2\text{R}$

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

2.1.1. Et-C связи. Для исследования Et-C связей были предложены две кинетические схемы: 10-стадийная схема с обратимой первой элементарной стадией (табл. 1) и 12-стадийная схема с обратимой первой элементарной стадией (табл. 3). Приоритетная задача — выбрать наиболее вероятную схему. В табл. 1 и 3 приняты следующие обозначения: w_j — скорость j -й элементарной стадии, 1/ч; x_i — концентрация i -го вещества (соответствует A_i , мольная доля), k_j — приведенная константа скорости j -й элементарной стадии, 1/ч. В табл. 1 в качестве A_i выступают вещества, приведенные в табл. 2, а в табл. 3 в качестве A_i выступают вещества, приведенные в табл. 4.

В лабораторных условиях реакция каталитического карбоалюминирования олефинов проводилась при температуре 22° С 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, приведенные в табл. 5.

2.1.2. Me-C связи. Для исследования Me-C связей предложены две кинетические схемы: 8-стадийная схема с катализатором Cr_2ZrCl_2 (табл. 6) и 9-стадийная схема с катализатором $(\text{CrMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$ (табл. 8). Приоритетная задача — найти энергии активации элементарных стадий предложенных схем при различных катализаторах. В качестве A_i выступают вещества, приведенные в табл. 7 и 9, соответственно для табл. 6 и 8.

В лабораторных условиях реакции каталитического карбоалюминирования олефинов в присутствии катализаторов Cr_2ZrCl_2 и $(\text{CrMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$ проводились при трех значениях температуры (15° С, 22° С и 30° С) 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 зада-

Таблица 5

Соотношения концентраций наблюдаемых веществ

Время, с	Концентрация (%)				
	A_6	A_8	A_{12}	A_{14}	A_{16}
0.00	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
5.00	23	34	15	16	12
8.00	33	28	19	5	15
24.00	6	33	29	26	6

Таблица 6

Восьмистадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов 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	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_8} A_4 + A_{16}$	$w_8 = k_8 x_2 x_{15}$

Таблица 7

Список веществ 8-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2

A_1	=	L_2ZrCl_2 , $\text{L}_2=\text{Cp}$
A_2	=	AlMe_3
A_3	=	$\text{L}_2\text{ZrClMeClAlMe}_2$
A_4	=	$\text{L}_2\text{ZrMeClAlMe}_3$
A_5	=	ClAlMe_2
A_6	=	CH_2CHR
A_7	=	$\text{CH}_2\text{CHMeRL}_2\text{ZrClAlMe}_3$
A_8	=	$\text{CH}_2\text{CHMeRAlMe}_2$
A_9	=	C_2H_6
A_{10}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlMe}_2$
A_{11}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{CH}_2\text{CHAlMe}_2$
A_{12}	=	$\text{MeAlCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2$
A_{13}	=	H_2CCMeR
A_{14}	=	$\text{L}_2\text{ZrHClAlMe}_3$
A_{15}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{ClAlMe}_3$
A_{16}	=	$\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
A_{17}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{RClAlMe}_3$
A_{18}	=	$\text{H}_2\text{CCRCH}_2\text{CH}_2\text{R}$

Таблица 8

Десятистадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$

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	$A_2 + A_{21} \xrightarrow{k_9} A_3 + A_{16}$	$w_9 = k_8 x_2 x_{21}$

Таблица 9

Список веществ 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$

A_1	=	L_2ZrCl_2 , $\text{L}_2=\text{CpMe}_5$
A_2	=	AlMe_3
A_3	=	$\text{L}_2\text{ZrClMeClAlMe}_2$
A_4	=	$\text{L}_2\text{ZrMeClAlMe}_3$
A_5	=	ClAlMe_2
A_6	=	CH_2CHR
A_7	=	$\text{CH}_2\text{CHMeRL}_2\text{ZrClAlMe}_3$
A_8	=	$\text{CH}_2\text{CHMeRAlMe}_2$
A_9	=	C_2H_6
A_{10}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AlMe}_2$
A_{11}	=	$\text{L}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{CH}_2\text{CHAlMe}_2$
A_{12}	=	$\text{MeAlCH}_2\text{CH}_2\text{CHRCH}_2$
A_{13}	=	H_2CCMeR
A_{14}	=	$\text{L}_2\text{ZrHClAlMe}_3$
A_{15}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{ClAlMe}_3$
A_{16}	=	$\text{Me}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
A_{17}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{RClAlMe}_3$
A_{18}	=	$\text{H}_2\text{CCRCH}_2\text{CH}_2\text{R}$
A_{19}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CHMeRClAlMe}_2$
A_{20}	=	$\text{L}_2\text{ZrHClClAlMe}_2$
A_{21}	=	$\text{L}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{RClClAlMe}_2$

чи:

$$\varphi^* = \varphi(y^*) = \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \quad D = \{ y \in \mathbb{R}^N : a_i \leq y_i \leq b_i, 1 \leq i \leq N \}. \quad (3)$$

Здесь целевая функция $\varphi(y)$ удовлетворяет условию Липшица с соответствующей константой L , а именно $|\varphi(y_1) - \varphi(y_2)| \leq L \|y_1 - y_2\|$, $y_1, y_2 \in D$. В (3) применяются общепринятые обозначения для задач многоэкстремальной оптимизации. Следует помнить, что в приложении к задачам химической кинетики роль вектора y играет вектор кинетических параметров k_j и k_{-j} .

Используя кривые типа развертки Пеано $y(x)$, однозначно отображающие отрезок $[0, 1]$ на N -мерный гиперкуб $P = \{ y \in \mathbb{R}^N : -2^{-1} \leq y_i \leq 2^{-1}, 1 \leq i \leq N \} = \{ y(x) : 0 \leq x \leq 1 \}$, 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 [4], т.е. $|\varphi(y_D(x')) - \varphi(y_D(x''))| \leq K|x' - x''|^{1/N}$, $x', x'' \in [0, 1]$, где N — 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 $y(x) \in \mathbb{R}^N$ имеет соседей по 2^N направлениям. Отметим, что при использовании отображений типа кривой Пеано близким в N -мерном пространстве образам y' и y'' могут соответствовать достаточно далекие прообразы x' и 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

$$Y_L(x) = \{y^1(x), \dots, y^L(x)\} \tag{4}$$

вместо применения единственной кривой Пеано $y(x)$ [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' и y'' , которым при исходном отображении соответствовали достаточно далекие прообразы на отрезке $[0, 1]$, будет сопоставлять более близкие прообразы x' и x'' .

Максимальное число различных поворотов развертки, отображающей N -мерный гиперкуб на одномерный отрезок, составляет 2^N . Использование всех из них является избыточным. В применяемой схеме [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 равно $N(N-1)$. Учитывая исходное отображение, приходим к заключению, что данный способ позволяет строить до $N(N-1) + 1$ разверток для отображения N -мерной области на соответствующие одномерные отрезки.

3.2. Параллельный индексный метод и локально-глобальная стратегия. Использование множества отображений (4) приводит к формированию соответствующего множества одномерных многоэкстремальных задач

$$\min \{ \varphi(y^l(x)) : x \in [0, 1], \}, \quad 1 \leq l \leq L. \tag{5}$$

Каждая задача из данного набора может решаться независимо, при этом любое вычисленное значение $z = \varphi(y')$, $y' = y^i(x')$ функции $\varphi(y)$ в i -й задаче может интерпретироваться как вычисление значения $z = \varphi(y')$, $y' = y^s(x'')$ для любой другой s -й задачи без повторных трудоемких вычислений функции $\varphi(y)$. Подобное информационное единство позволяет решать исходную задачу (3) путем параллельного решения индексным методом L задач вида (5) 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. Используемая схема не содержит какого-либо единого управляющего процессора, что увеличивает надежность выполняемых вычислений.

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

Таблица 10
 Константы скоростей элементарных стадий для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 , 1/ч

$k_1 = 6215.977$	$k_2 = 3582.618$	$k_3 = 5165.258$	$k_4 = 9517.975$
$k_5 = 311.589$	$k_6 = 8.304$	$k_7 = 5023.656$	$k_8 = 3387.914$
$k_9 = 2778.785$	$k_{10} = 197.410$	$k_{11} = 6261.753$	
Значение функционала в этой точке равно $F = 3.040$			

Таблица 11
 Константы скоростей элементарных стадий для 12-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 , 1/ч

$k_1 = 6215.977$	$k_2 = 3582.618$	$k_3 = 5165.258$	$k_4 = 9517.975$
$k_5 = 311.589$	$k_6 = 8.304$	$k_7 = 5023.656$	$k_8 = 3387.914$
$k_9 = 2778.785$	$k_{10} = 197.410$	$k_{11} = 6261.753$	$k_{12} = 8280.793$
$k_{13} = 6261.753$			
Значение функционала в этой точке равно $F = 2.336$			

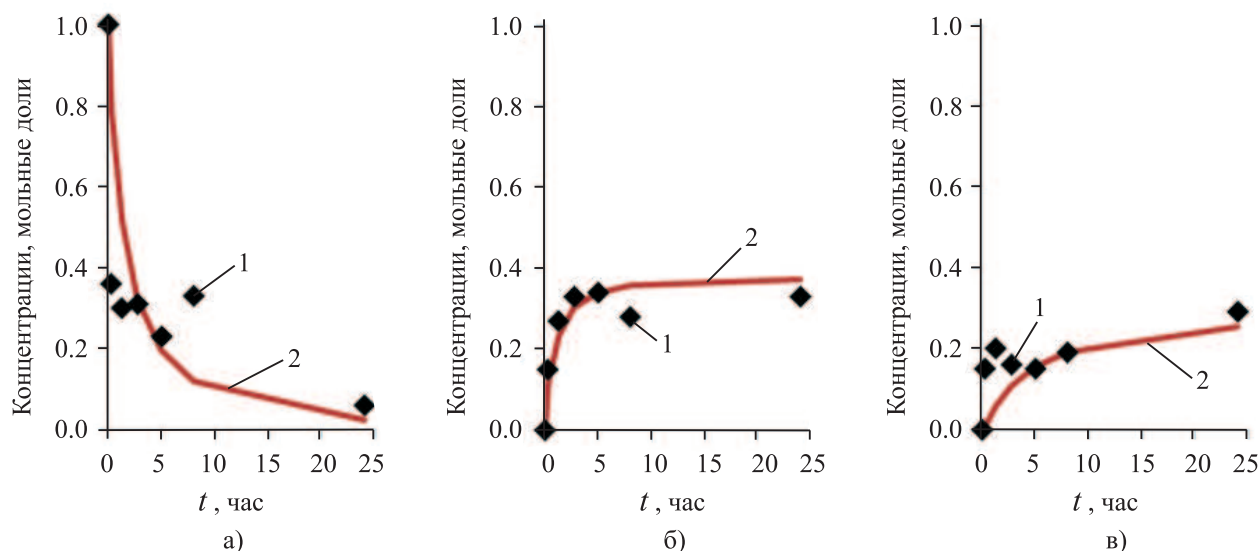


Рис. 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для 10-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 : а) A_6 , б) A_8 , в) A_{12} . Обозначение линий: 1 — эксперимент, 2 — расчет

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. В работе [8] показано значительное преимущество такой стратегии.

4. Результаты вычислений. Для случая Me-C связей по экспериментальным данным поставлены восемь численных экспериментов, в результате которых были найдены константы скоростей стадий для четырех схем реакции и для различных значений температуры. Поскольку данные натуральных экспериментов содержат погрешности, достичь значений функционала F , достаточно близких к нулю, часто не удается. Однако численные оценки глобального оптимума, полученные модифицированным индексным методом, позволяют решить значительную часть поставленных задач.

Характерное время получения численных оценок глобального оптимума, приведенных в работе, составляет две-три недели (для одной реакции) последовательным индексным методом, тогда как парал-

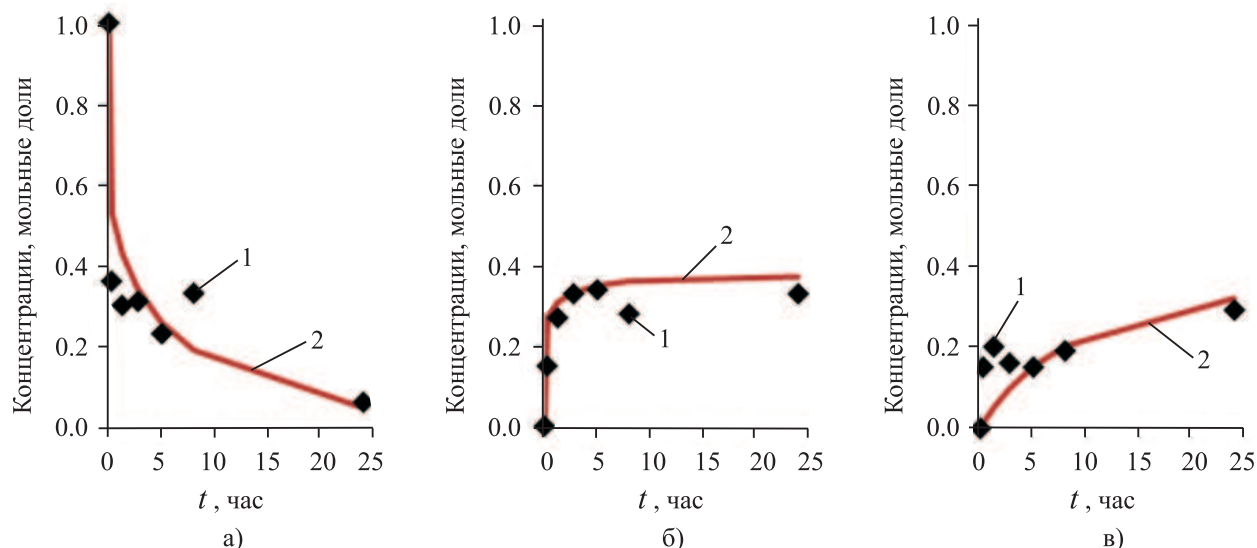


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для 12-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 : а) A_6 , б) A_8 , в) A_{12} . Обозначение линий: 1 — эксперимент, 2 — расчет

лельный метод при запуске на 90–150 вычислительных ядрах (при текущей схеме распараллеливания) позволяет получать аналогичные оценки за считанные часы.

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 в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2

№ стадии	$k_i, 1/\text{ч}$			$E_A, \text{ккал}$	$A, 1/\text{ч}$
	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

4.1. Et-C связи. Оценки констант скоростей элементарных стадий для 10- и 12-стадийных схем реакции карбоалюминирования в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 приведены в табл. 10 и 11 соответственно.

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

Таким образом, 12-стадийная схема реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 с константами скоростей стадий из табл. 11 описывает экспериментальные данные лучше, чем 10-стадийная схема на том же наборе констант для соответствующих стадий.

4.2. Me-C связи. Из уравнения Аррениуса (2) методом наименьших квадратов можно построить прямую зависимость $\ln k$ от $1/T$:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}, \tag{6}$$

из которой рассчитывались энергии активации и фактор частоты.

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 в присутствии катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$

№ стадии	k_i , 1/ч			E_A , ккал	A , 1/ч
	15° С	22° С	30° С		
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

Константы скоростей k_i , энергии активации E_A и частоты A столкновений реагирующих молекул элементарных стадий для 8- и 9-стадийных схем реакции карбоалюминирования в присутствии катализаторов Cp_2ZrCl_2 и $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$ приведены в табл. 12 и 13 соответственно.

Зависимость (6) для первой обратной стадии 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$ приведена на рис. 3.

Схемы реакции карбоалюминирования олефинов, представленные в табл. 6 и 8, имеют структурно одинаковые первую и вторую элементарные стадии, отличающиеся только используемым катализатором. Сравнивая значения энергий активации из табл. 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 второй элементарной стадии молекулы должны преодолеть меньший энергетический барьер, чем при использовании катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$.

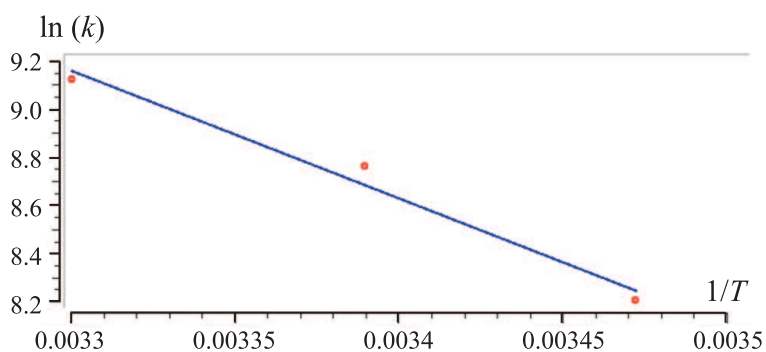


Рис. 3. Зависимость $\ln k$ от $1/T$ для первой обратной элементарной стадии 9-стадийной схемы реакции карбоалюминирования олефинов в присутствии катализатора $(\text{CpMe}_5)_2\text{ZrCl}_2$

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, 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 искомым кинетических констант (область поиска глобального оптимума) и учет структурных связей между задачами (например, для одной и той же реакции при разных температурах кинетические константы растут с ростом температуры). Один из возможных способов учета таких связей — построение агрегированной задачи, что, однако, может привести к появлению функциональных ограничений и увеличению размерности в разы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тихонова М.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Численное решение прямой кинетической задачи методами Розенброка и Мишельсена для жестких систем дифференциальных уравнений // Журн. Средневолжского матем.

- общества. 2010. **12**, № 2. 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 π -complexes // J. Organomet. Chem. 2009. **694**, N 23. 3725–3731.
 3. *Стронгин Р.Г.* Поиск глобального оптимума. М.: Знание, 1990.
 4. *Стронгин Р.Г.* Параллельная многоэкстремальная оптимизация с использованием множества разверток // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. 1991. **31**, № 8. 1173–1185.
 5. *Strongin R.G., Sergeyev Ya.D.* Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 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 // Тр. IX Междунар. конференции-семинара “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”. Владимир, 2009. 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 // Вычислительные методы и программирование. 2010. **11**, № 2. 189–194.

Поступила в редакцию
07.03.2011
