

Реляционная система управления базой данных для реакции гидроалюминирования олефинов в присутствии циркониевого катализатора, реализующая динамическое распределение данных между процессорами многопроцессорной вычислительной системы*

И.М. Губайдуллин, Ю.Б. Линд, Э.Р. Ахматсафина, С.И.Спивак

Задачей данной работы является разработка базы данных и реляционной системы управления базой данных, реализующей динамическое распределение данных между процессорами многопроцессорной вычислительной системы, для изучения сложных механизмов реакций гидроалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 . Разработанную базу данных и систему управления этой базой планируется использовать для определения кинетических параметров механизма гидроалюминирования олефинов. Полученные результаты будут использованы для изучения общего механизма циркониевого катализа, находящего широкое применение в промышленности и фармацевтике.

Введение

Реакция термического гидроалюминирования олефинов, открытая более 50 лет назад [1], широко используется как в лабораторной практике, так и в промышленности. Применение металлокомплексных катализаторов в данной реакции позволило осуществить гидроалюминирование олефинов в мягких условиях с высокой регио- и стереоселективностью. При этом в отличие от термического гидроалюминирования в условиях использования металлокомплексных катализаторов удастся вовлечь в эту реакцию моно-, ди- и тризамещенные, а также циклические и функционально замещенные олефины [2].

Недавно в лаборатории структурной химии Института нефтехимии и катализа РАН было проведено экспериментальное изучение гидроалюминирования α -олефинов изобутилаланами XAlBu_2 ($\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Bu}^i$), катализируемое Cp_2ZrCl_2 , с идентификацией промежуточных интермедиатных металлокомплексов, образующихся в ходе этой реакции.

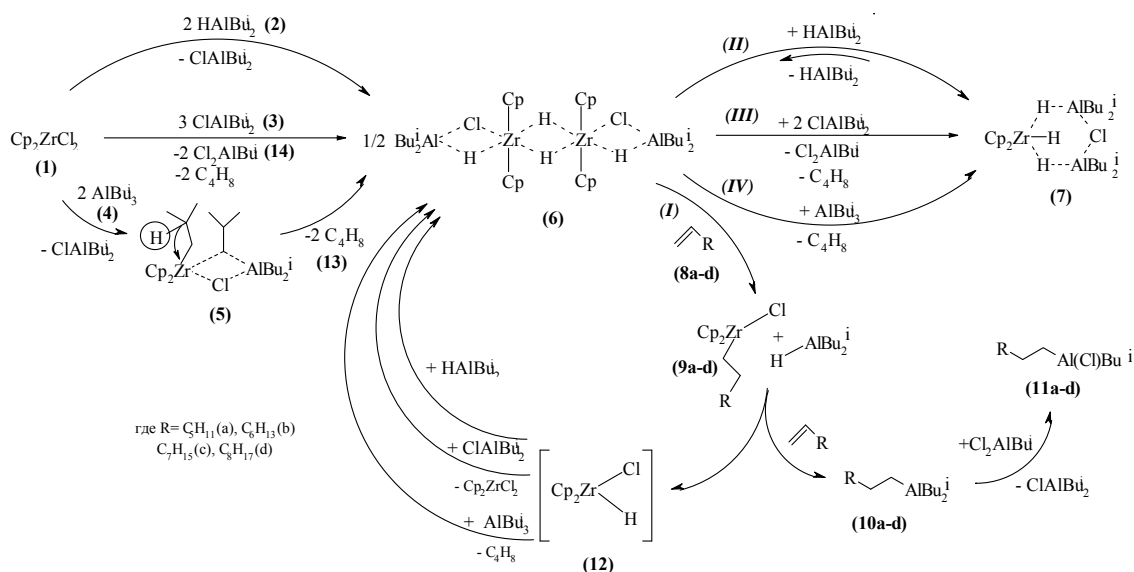


Схема 1. Обобщенный механизм гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cp_2ZrCl_2

* Работа выполнена в рамках Госконтракта № 5116р/7434

Сочетание таких экспериментальных методов, как динамическая спектроскопия ЯМР и метод встречного синтеза позволили при изучении гидроалюминирования олефинов предложить наиболее вероятный механизм этой реакции (Схема 1) [3]. Было показано, что реакция гидроалюминирования представляет собой многостадийный процесс, включающий как последовательные, так и параллельные реакции.

Целью данной работы является разработка базы данных (БД) и реляционной системы управления базой данных (РСУБД), реализующей динамическое распределение данных между процессорами многопроцессорной вычислительной системы, для изучения сложных механизмов реакций гидроалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 . Полученная база данных и система управления этой базой используются для определения кинетических параметров сложного механизма гидроалюминирования олефинов, применяемого в органическом и металлоорганическом синтезе (Схема 1), и будут использованы для изучения общего механизма циркониевого катализа, находящего широкое применение в промышленности и фармацевтике. Кинетические параметры определяли решением обратной задачи химической кинетики (ОЗХК) [4].

1. Концептуальная модель базы данных ОЗХК

Первый этап проектирования БД заключается в описании объектов (сущностей), определении их атрибутов и установлении связей между сущностями. Для БД ОЗХК выделены следующие объекты:

Реакция	
Код реакции	Текст
Название	Текст
Подреакция	Текст

Схема химических превращений	
Код схемы	Текст
Количество I вещества	Число
Количество II вещества	Число
Количество N вещества	Число

ПЗХК (Прямая задача химической кинетики)	
Код ПЗХК	Текст
Код реакции	Текст
Код схемы	Текст
Код ХЭ	Число
Критерий отклонения расчетных и экспериментальных данных ЕЕ	Число
Сумма начальных концентраций реакционной смеси	Число
Кинетические константы	Число
Код динамики	Число

Условия проведения химического эксперимента	
Код химического эксперимента	Число
Температура	Число
Объем реакционной смеси	Число
Давление	Число

Динамика проведения ХЭ	
Код динамики	Число
Время	Число
Мольная доля I вещества	Число
Мольная доля II вещества	Число
Мольная доля III вещества	Число
Мольная доля N вещества	Число

Вычислительный эксперимент (ВЭ)	
Код ВЭ	Число
Время	Число
Мольная доля I вещества	Число
Мольная доля II вещества	Число
Мольная доля N вещества	Число

Энергия активации (ЕА)	
Код ЕА	Текст
Код реакции	Текст
Код схемы	Текст
Количество узлов метода наименьших квадратов	Число
Код I ОЗХК, T1, K1(i)	Число
Код I ОЗХК, T1, K1(i)	Число
Код I ОЗХК, T1, K1(i)	Число
Код I ОЗХК, T1, K1(i)	Число
Дисперсия адекватности	Число
Энергия активации и предэкспоненциальные множители	Число

ОЗХК	
Код ОЗХК	Текст
Код реакции	Текст
Код схемы	Текст
Параметр изменения констант	Число
Набор случайных чисел	Числа
ЕЕ1	Число
ЕЕ2	Число
ЕЕ3	Число
Параметры параболы	Числа
Минимум ЕЕ	Число
Новые константы	Числа

Сущности вступают во взаимоотношения, называемые связями. Наиболее распространены связи «многие-ко-многим» и «один-ко-многим». Для БД ОЗХК прямая задача химической кинетики (ПЗХК) – расчет концентраций по известным кинетическим параметрам, и ОЗХК связаны с сущностью «Условия проведения химического эксперимента» связью «один-ко-многим»: в одну ПЗХК или ОЗХК входит несколько химических экспериментов.

Связи между сущностями предоставлены на рисунках 1-2.

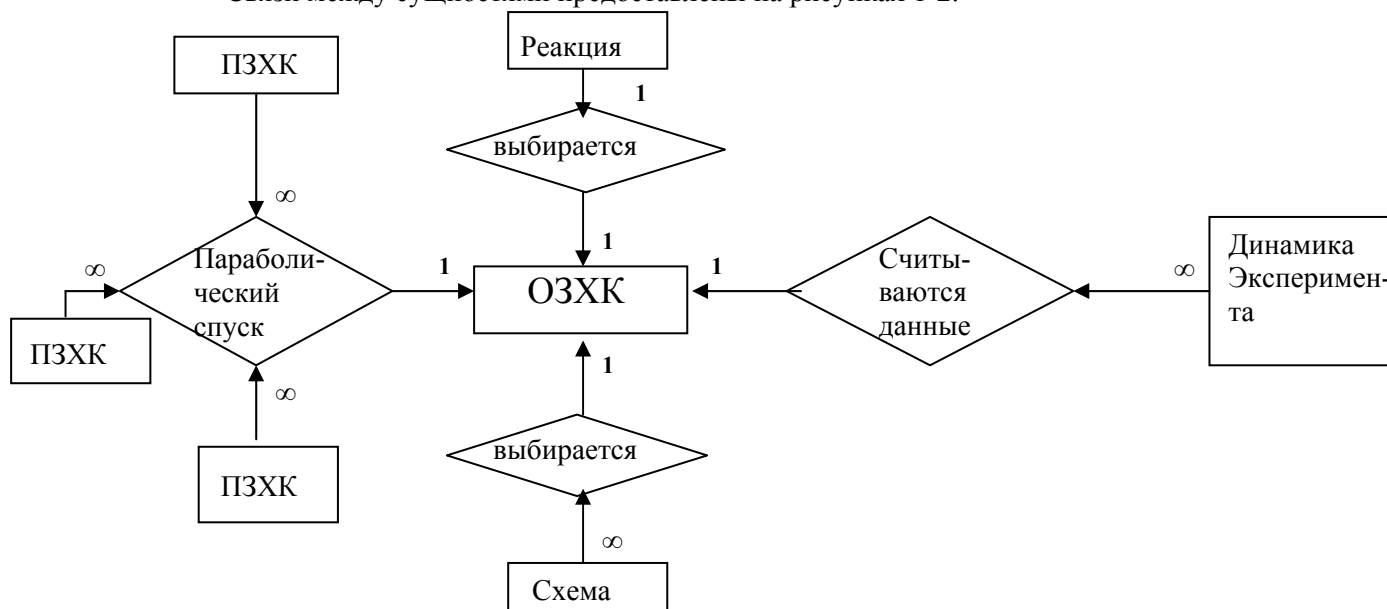


Рис. 1 Связи между сущностями для обратной задачи химической кинетики

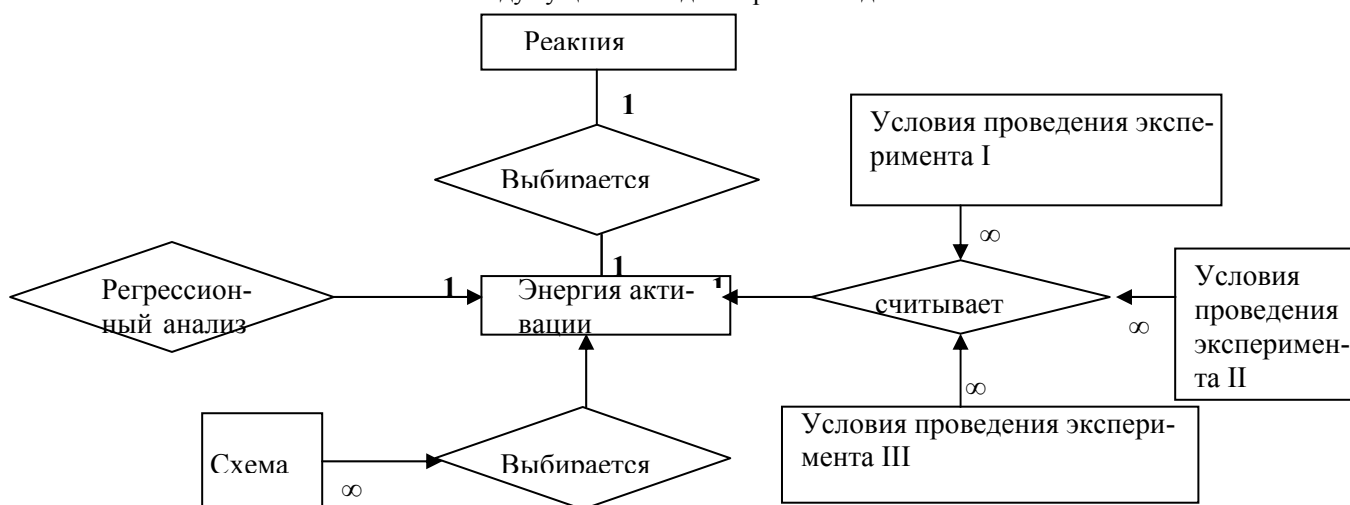


Рис. 2 Связи между сущностями для расчета энергии активации

2. Логическая модель реляционной базы данных ОЗХК

На основе концептуальной модели ОЗХК была построена логическая модель. Для реляционной модели данных каждая сущность преобразовывается в набор отношений (таблиц), построенных по определенным строго заданным правилам. Заданы 8 таблиц: Реакция, Схема, Условия ХЭ, Динамика ХЭ, ПЗХК, вычислительный эксперимент, ОЗХК, Энергия активации. Для каждой сущности указан один столбец в качестве первичного ключа. Заданы первичные ключи Реакция, Схемы, Условия ХЭ, Динамика, вступающих в связи как «один-ко-многим». Таблицы ПЗХК, ОЗХК и Энергия активации для связи с другими таблицами имеют внешние ключи: **Код реакции**, **Код схемы**, **Код условия проведения эксперимента** и **Код динамики эксперимента**. На рис. 3 представлена логическая модель для ПЗХК.

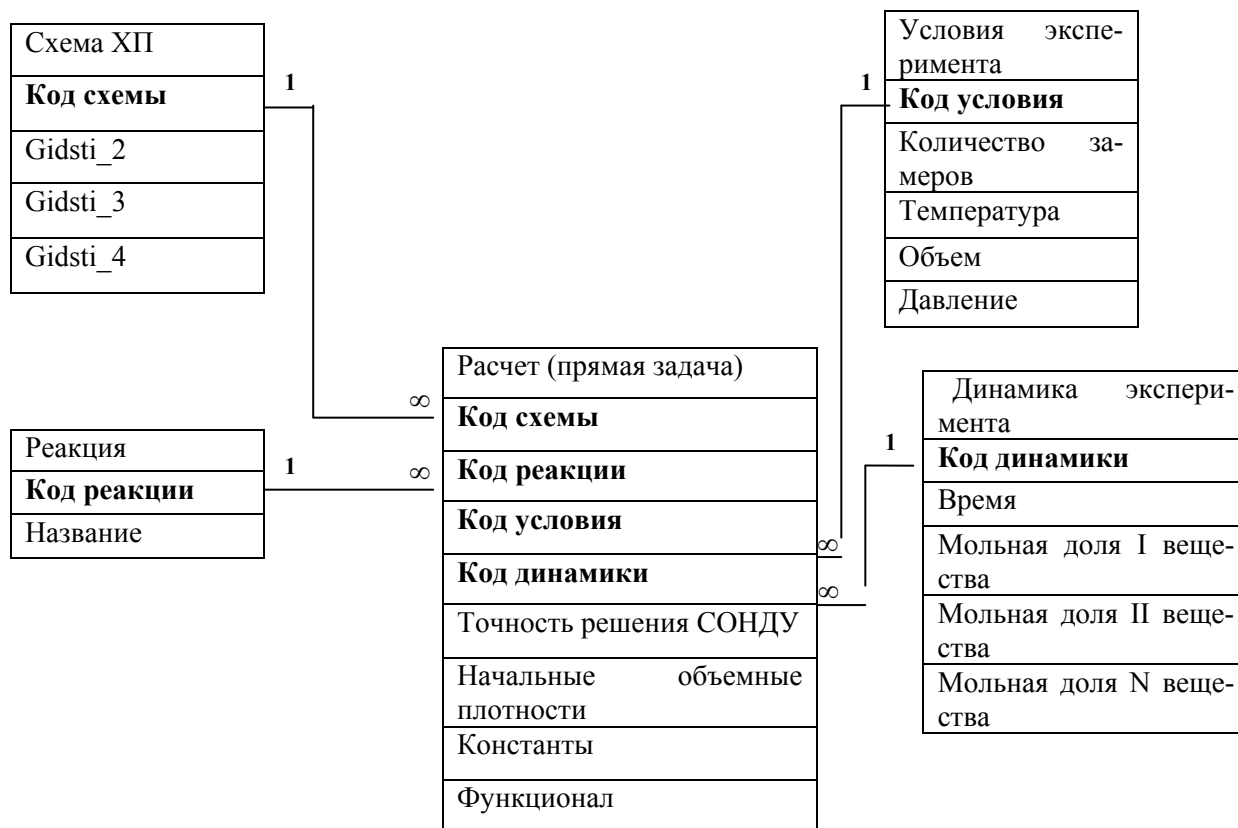


Рис. 3 Логическая модель для ПЗХК

3. Реляционная система управления базой данных ОЗХК

Выбор реляционной модели базы данных диктуется тем, что пользователи представляют данные в виде таблиц (матриц). С другой стороны, реляционная модель – единственная наиболее существенная разработка в истории развития баз данных [5].

Реляционная система управления связывает базу данных с методами обработки информации, которые состоят из математического описания конкретного процесса, алгоритмов и пакетов программ (Рис. 4). Вид и структура пакета программ также зависит от технических средств. Программные модули предусматривают возможность их использования как для отдельного компьютера, так и в связке персональный компьютер – суперкомпьютер. В зависимости от поставленных задач, выходные ИП образуют несколько уровней. Основным (нулевым) уровнем выходных ИП являются рассчитанные концентрации реагирующих веществ по времени, значения кинетических параметров: констант скорости и энергий активации отдельных стадий сложной химической реакции. Далее формируются первые, вторые и последующие уровни выходных ИП. Вид и форма этих уровней для каждого исследуемого механизма зависят от сложности и характера протекания реакций.

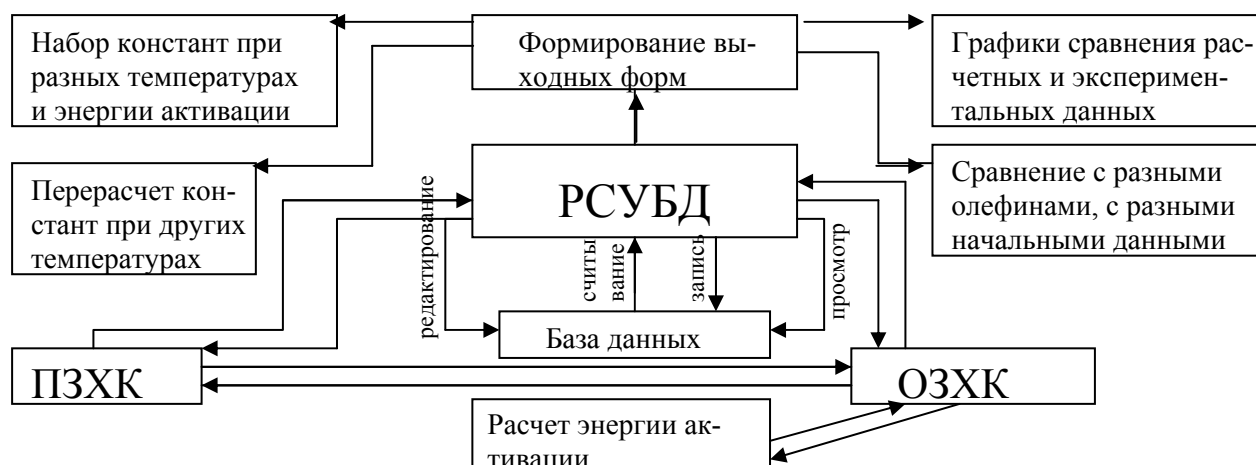


Рис. 4 Реляционная система управления базой данных

Химиками-экспериментаторами были представлены концентрации наблюдаемых веществ для трех реакций: 1) гидроалюминирование олефинов диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ); 2) диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ); 3) триизобутилалюминием (ТИБА). Каждая реакция изучалась с 4 олефинами: гептен, октен, нонен, децен. Для каждого олефина рассматривались реакции с 5-6 вариантами температур. Таким образом, изменение во времени концентраций наблюдаемых веществ представляет собой $3 \cdot 4 \cdot 6 = 72$ блока.

Блок данных для расчета кинетических параметров имеет следующие структуры. Все данные состоят из записей. В каждой записи на первом месте стоит количество элементов в этой записи (переменная целого типа), а далее сами элементы (переменные вещественного типа). Каждый элемент имеет свой номер в данной записи. Такое представление диктуется удобством программирования. При работе программы данные, записанные в виде массивов, считываются и присваиваются соответствующим идентификаторам, используя номера элементов в массиве.

База данных изучения кинетики сложных реакций гидроалюминирования олефинов (GIDROAL) реализована в стандарте расширения dat. Подпрограмма реляционной системы управления базой данных (RSUBD_IAS) реализована на языке fortan-77. Подпрограмма работы с БД, реализующая получение и динамическое распределение данных между процессорами MBC (VXINFP_P) реализована на языке fortan-77 с использованием интерфейса межпроцессорного взаимодействия MPI и стандарта расширения dat.

4. Экспериментальная часть

Все вычисления при поиске кинетических констант начинаются со считывания всех необходимых входных данных из созданной БД.

Параллельная обработка данных основана на принципе процессорной фермы [6]: один процессор-мастер работает с БД, т.е. производит считывание из нее всех необходимых параметров, распределение данных между всеми процессорами-рабочими (включая себя), сбор результатов и занесение их в БД.

Распределение данных между процессорами производится при помощи функций MPI_Send/MPI_Recv, MPI_Bcast, MPI_Scatter/MPI_Scatterv библиотеки MPI, т.е. каждому процессору предоставляется определенный набор данных, характеризующих эксперимент при конкретных АОС, олефине и температуре. Далее все процессоры производят необходимые действия (решают прямую кинетическую задачу, решают обратную задачу) и отправляют полученные результаты (при помощи функций MPI_Send/MPI_Recv, MPI_Gather/MPI_Gatherv библиотеки MPI) процессору-мастеру, который заносит их в БД.

Поскольку время работы каждого процессора намного превосходит время обращения к БД, то такая реализация взаимодействия MBC с БД оправдана, т.к. она помогает избежать оши-

бок, возникающих при одновременном доступе к одному и тому же объекту нескольких процессоров.

Заключение

Проведено проектирование базы данных исследования сложных механизмов химической реакции.

Построены концептуальная и логическая модели реляционной базы данных для решения обратных задач химической кинетики. На основе реляционной базы данных разработана система управления БД.

Разработана кинетическая модель частных реакций каталитического гидроалюминирования олефинов, а именно, реакции перехода димерного комплекса $[L_2ZrH_2 \cdot ClAlBu^i_2]_2$ через стадию образования мономерной формы в неактивный тригидридный комплекс и реакции $[L_2ZrH_2 \cdot ClAlBu^i_2]_2$ с олефинами. Проведена оценка констант и энергий активации промежуточных стадий.

GIDROAL.dat и RSUBD_IAS внедрены в лабораториях «Структурной химии» и «Приготовление катализаторов» в институте нефтехимии и катализа РАН. Программы будут использованы при разработке информационно-аналитической системы решения обратных задач химической кинетики, а также при изучении механизмов карбо- и циклоалюминирования олефинов.

Литература

1. Ziegler K., Gellert H., Martin H., Nagen K., Schneider J. // *Liebigs Ann. Chem.* 1954. В.589. P.91.
2. Negishi E. // *Pure Appl. Chem.* 1981. V.53. P. 2333.
3. Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. №2. С. 311.
4. Слинько М.Г. Основы и принципы моделирования каталитических процессов.– Новосибирск: ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, 2004.– 488 с.
5. Дейт К.Дж. Введение в системы баз данных: Пер. с англ. — 7-е изд. — Киев: Диалектика, 2001. — 784 с.
6. Линд Ю.Б., Губайдуллин И.М., Парфенова Л.В., Рамазанов М.Д, Спивак С.И. О применении параллельных вычислительных технологий при нахождении кинетических параметров общего механизма Zr катализа в реакциях карбо-, гидро- и циклометаллирования олефинов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 // *Сб. трудов Международной научной конференции "Параллельные вычислительные технологии 2007"*. Челябинск, 2007. С. 128-133.