

Построение кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов на основе параллельных вычислений

Ю.С. Лаврентьева

Институт нефтехимии и катализа РАН

Предложена методика распараллеливания вычислительного процесса при решении обратной задачи химической кинетики для реакции циклоалюминирования олефинов, реализующая сочетание трех уровней: распараллеливание по экспериментальной базе, использование внутреннего параллелизма задачи и распараллеливание численных методов решения задачи. На основе разработанной методики с использованием интерфейса MPI создан комплекс программ построения кинетической модели реакции. Произведен вычислительный эксперимент и сделаны физико-химические выводы о реакционной способности веществ, участвующих в реакции. Проведен анализ параллелизма и сделаны выводы об эффективности использования MPI для решения поставленной задачи.

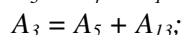
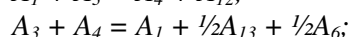
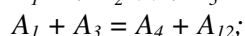
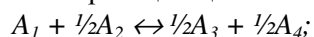
1. Введение

При изучении механизмов сложных химических реакций для определения реакционной способности тех или иных веществ экспериментатору необходимо проводить лабораторный эксперимент при разных начальных данных об исходных реагентах и в разных условиях проведения эксперимента. В результате происходит накопление большого объема информации о реакции, которую необходимо в короткие сроки обработать, проанализировать и на ее основе построить кинетическую модель реакции. При этом большую роль играет скорость проведения расчетов, поскольку, по словам основоположника математического моделирования химической кинетики М.Г. Слинько, для того, чтобы кинетическая модель служила опорой для экспериментатора, она должна быть построена не более чем за 4 месяца [1]. При проведении вычислительного эксперимента стандартными методами с использованием персональных вычислительных машин на построение кинетических моделей подобных реакций в лабораториях Института нефтехимии и катализа РАН уходило более двух лет. Возникла необходимость оптимизации вычислительного процесса, для чего было предложено использование параллельных вычислений. Разработанный программный комплекс, реализующий расчет параметров кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов на основе использования технологии параллельных вычислений, планируется включить в информационно-аналитическую систему, разработанную в лаборатории математической химии ИНК РАН для расчета и построения кинетических моделей промышленно значимых химических реакций [2].

2. Реакция циклоалюминирования олефинов

В Институте нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН) ведется активное исследование сложных реакций с участием металлокомплексных катализаторов, которые являются безопасной и универсальной альтернативой распространенным в настоящее время термическим реакциям синтеза высших алюминийорганических соединений. Одной из ключевых реакций металлокомплексного катализа является реакция циклоалюминирования олефинов.

В лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН, в группе под руководством к.х.н., доцента Рамазанова И.Р., ведутся исследования по определению реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования [3]:



$$\begin{aligned}
A_5 + A_1 &= A_8 + A_{13}; \\
A_5 + A_9 &= A_{10}; \\
A_1 + A_{10} &= A_3 + A_{11}; \\
A_6 + 2A_1 &= 2A_4 + A_7; \\
A_7 &= A_3 + A_5.
\end{aligned}
\tag{1}$$

Построение кинетических моделей любых химических реакций требует решения двух фундаментальных задач:

- 1) экспериментальное исследование химического объекта;
- 2) математическая обработка экспериментальных данных с целью идентификации модели [4].

На этапе математической обработки экспериментального материала производится постановка и решение прямой и обратной кинетических задач.

Прямая кинетическая задача - это задача расчета состава реагирующей смеси по заданной кинетической модели. Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики состоит из системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
\frac{dX_i}{dt} &= F_i, i = 1..M; \quad F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} W_j; \\
W_j &= P_j * \prod_{i=1}^M (X_i)^{\alpha_{ij}} - Q_j * \prod_{i=1}^M (X_i)^{\beta_{ij}}, \\
P_j &= P_j^0 * \exp\left(-\frac{E_j^P}{RT}\right), \quad Q_j = Q_j^0 * \exp\left(-\frac{E_j^Q}{RT}\right)
\end{aligned}
\tag{2}$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \tag{3}$$

где x_i – концентрации (мольные доли) веществ, участвующих в реакции; M – количество веществ; N – количество стадий; α_{ij} и β_{ij} – соответственно, положительные и отрицательные элементы стехиометрической матрицы; ω_j – скорость j -ой стадии, 1/с; P_j и Q_j – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно, 1/с; E_j^P , E_j^Q – энергии активации прямой и обратной реакции, соответственно, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/(моль·К); T – температура, К.

Обратная кинетическая задача – это задача восстановления по экспериментальному материалу вида кинетической модели и ее параметров. Поиск кинетических констант осуществляется многократным решением прямой кинетической задачи и минимизацией критерия отклонения экспериментальных и расчетных данных:

$$F = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M |X_{ij}^R - X_{ij}^E|, \tag{4}$$

где X_i^R – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ; X_{ij}^E – экспериментальные данные по наблюдаемым веществам; K – количество точек эксперимента; M – количество наблюдаемых веществ, участвующих в реакции.

Скорости стадий реакции (1) на основе закона действующих масс имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
\omega_1 &= P_1 X_1 X_2^{0.5} - Q_1 X_3^{0.5} X_4^{0.5}; \\
\omega_2 &= P_2 X_1 X_3; & \omega_3 &= P_3 X_3 X_4; \\
\omega_4 &= P_4 X_3; & \omega_5 &= P_5 X_5 X_1; \\
\omega_6 &= P_6 X_5 X_9; & \omega_7 &= P_7 X_1 X_{10}; \\
\omega_8 &= P_8 X_6 X_1^2; & \omega_9 &= P_9 X_7.
\end{aligned}
\tag{5}$$

Таким образом, математическая модель исследуемого процесса представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, включающую 10 уравнений для определения концентраций компонентов реакции вида (2) с 10 кинетическими параметрами P_1, \dots, P_9, Q_1 .

3. Параллельные вычисления при решении обратной задачи определения кинетических параметров реакции циклоалюминирования

В работе [5] предложена методология решения обратных задач химической кинетики с использованием технологии параллельных вычислений, согласно которой распараллеливание вычислительного процесса для рассматриваемых задач может быть осуществлено на трех уровнях:

- 1) использование внутреннего параллелизма задачи;
- 2) распараллеливание по экспериментальной базе;
- 3) распараллеливание численного метода решения обратной задачи.

Распараллеливание вычислительного процесса по экспериментальной базе для реакции циклоалюминирования олефинов представляет собой решение прямой и обратной кинетической задач параллельно для данных при разных температурах или по разным наборам экспериментальных данных при одинаковых температурах, при этом рассматривается 864 независимо протекающих реакций (рис. 1).

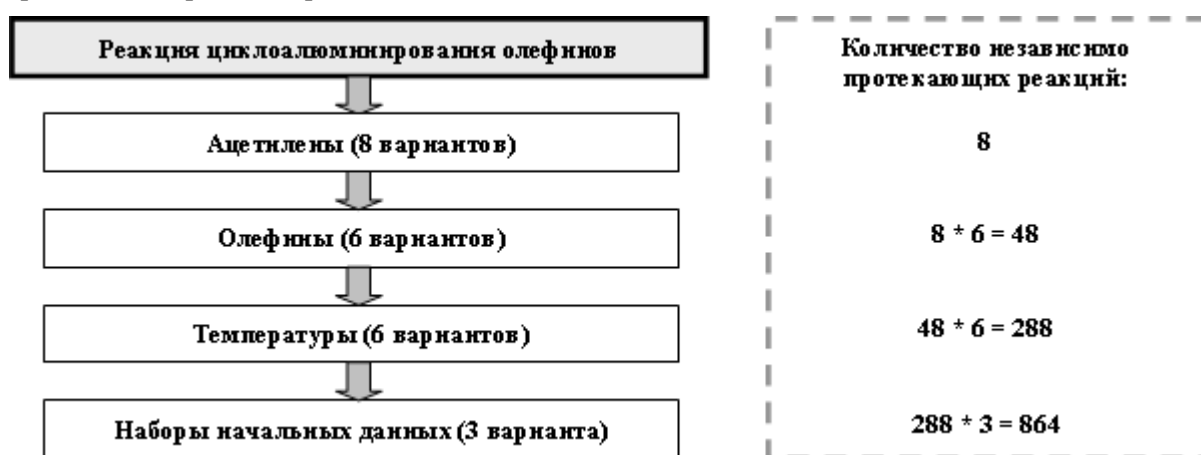


Рис. 1. Независимо протекающие стадии реакции циклоалюминирования олефинов

Распараллеливание вычислительного процесса по экспериментальной базе осуществляется по принципу процессорной фермы (или стратегии «главный – подчиненные»), при которой один процессор-главный считывает данные из базы и распределяет их между процессорами-подчиненными, а затем собирает посчитанные результаты и заносит их в базу данных.

Рассматриваемый процесс также обладает внутренним параллелизмом, который заключается в том, что общая схема реакции включает 9 протекающих параллельно стадий (см. схему реакции (4)). При осуществлении вычислительного процесса решение обратной задачи осуществляется независимо для параллельно протекающих стадий, что позволяет существенно сократить время расчета.

Наконец, распараллеливание численного метода решения обратной задачи осуществляется на основе принципа геометрического параллелизма, который заключается в декомпозиции расчетной области по числу работающих процессов (процессоров многопроцессорной вычислительной системы) (рис. 2). При этом область изменения кинетических параметров задается априорно (т.е. представляется экспериментаторами на основе лабораторных исследований).

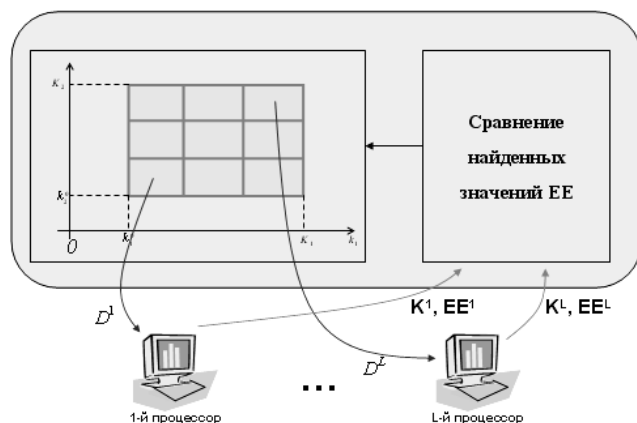


Рис. 2. Решение обратной задачи с использованием принципа геометрического параллелизма

4. Вычислительный эксперимент и основные результаты

На основе разработанных алгоритмов создан программный комплекс, реализующий с использованием технологии параллельных вычислений расчет кинетических параметров реакции циклоалюминирования олефинов (CYCLOAL). Программный комплекс написан на языке программирования C++ с использованием интерфейса передачи сообщений MPI и протестирован на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Структура разработанного программного комплекса представлена на рисунке 3.

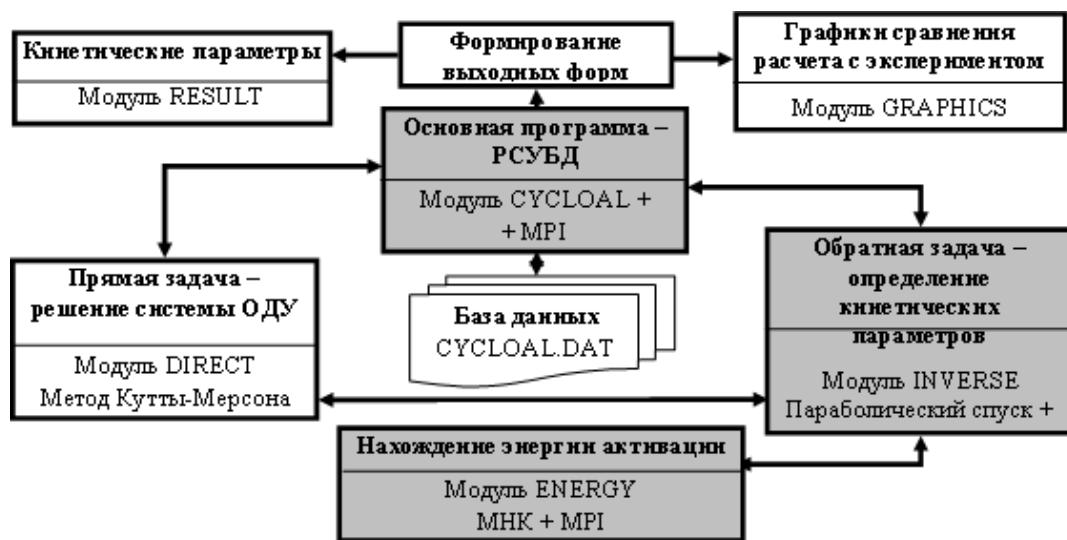


Рис. 3. Структура программного комплекса CYCLOAL

С использованием разработанного программного комплекса CYCLOAL найдены кинетические константы и энергии активации для всех параллельно протекающих стадий реакции циклоалюминирования олефинов (таблица 1).

Таблица 1. Кинетические параметры для реакции циклоалюминирования олефинов (олефин октен-1)

T, °C	k ₁	k ₂	k ₃	k ₄	k ₅	k ₆	k ₇	k ₈	k ₉	k ₁₀
18	62,42	0,05	3,28	1,61	0,21	196,63	30,49	0,67	0,45	0,05
25	156,98	0,80	23,84	3,04	3,04	8750,0	963,00	3,42	0,87	1,17
30	263,86	0,05	35,65	26,85	5,41	844,37	361,95	23,24	9,71	1,06
40	97,15	3,91	67,26	215,65	10,00	1313125	1020,7	13,29	10,93	10,61
50	488,17	9,21	176,04	799,54	24,45	2991,7	1560,0	36,01	61,43	53,24
E _{ак} , kkal/mol	9,69	31,55	23,60	38,97	27,32	17,81	25,67	23,44	28,45	43,48

По результатам численного эксперимента построена кинетическая модель реакции и сделано несколько практически важных выводов относительно механизма реакции циклоалюминирования олефинов. Так, слабая тенденция роста константы скорости седьмой стадии в случае октина-4 с увеличением температуры может быть связана с большими стерическими (пространственными) затруднениями, возникающими на стадии переметаллирования. Кроме того, было показано, что реакционная способность октина-1 выше, чем у октина-4, что может быть вызвано большей поляризацией связей в октине-1.

Проведен анализ зависимости скорости стадий реакции циклоалюминирования олефинов от времени (рис. 4).

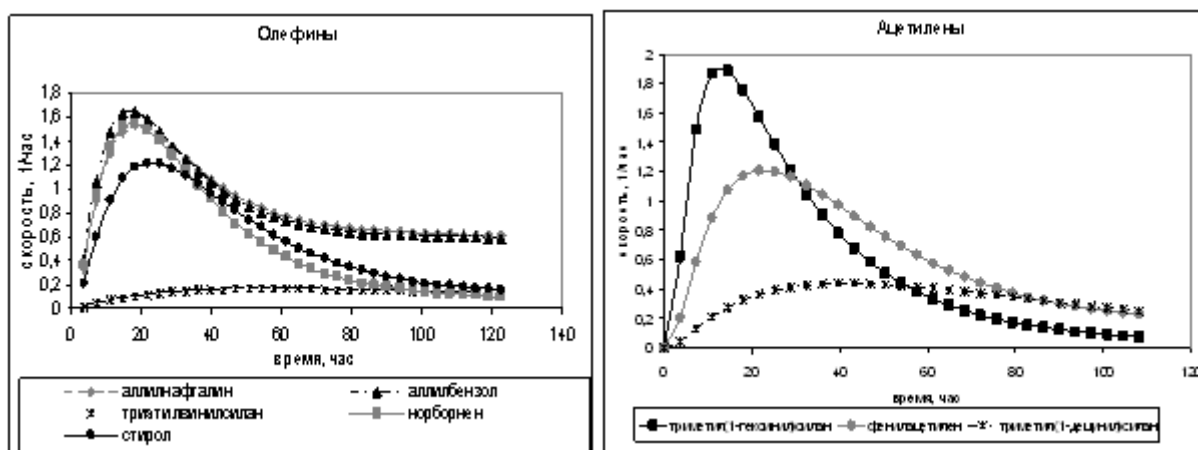


Рис. 4. Зависимость скоростей отдельных стадий реакции циклоалюминирования от времени

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что в начальный момент реакции происходит накопление каталитически активных компонентов, которое приводит к увеличению скорости стадий реакции. По мере протекания реакции, концентрации реагентов уменьшаются, вследствие чего наблюдается максимум на графиках зависимости скорости реакции от времени.

Рассмотрена также зависимость скорости протекания реакции от температуры (рис. 5).

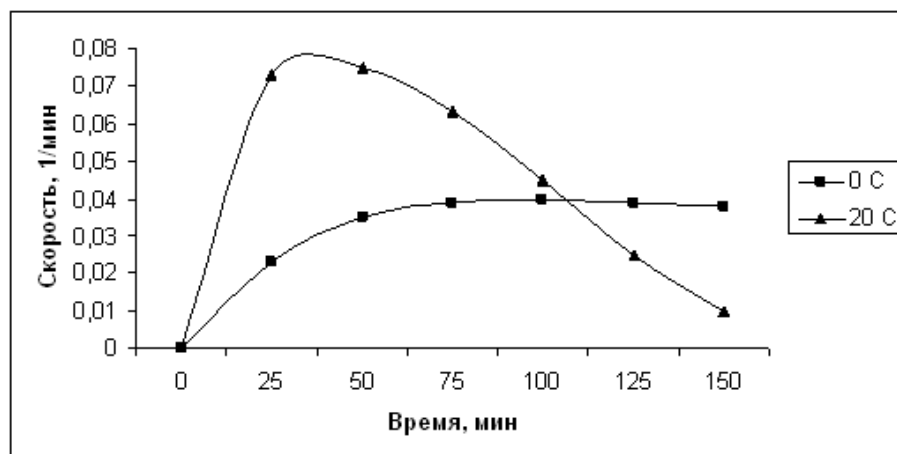


Рис. 5. Зависимость скорости реакции от температуры в случае октина-1

Таким образом, численным расчетом подтверждено экспериментально наблюдаемое явление смещения максимума к начальному моменту времени с увеличением температуры и увеличение скорости реакции, что подтверждает адекватность построенных математических моделей.

Анализ эффективности параллелизма для решения поставленной задачи показал, что оптимальным является использование 11-13 процессоров суперкомпьютера, а при увеличении числа работающих процессоров эффективность распараллеливания значительно снижается (рис. 6). По всей видимости, снижение эффективности работы программы вызвано тем, что при числе

процессоров <13 время межпроцессорных взаимодействий значительно меньше времени расчета каждым процессором, а при увеличении числа процессоров эти значения становятся сопоставимыми. Причиной этому по всей вероятности является то, что парадигма программирования для вычислительных систем с распределенной памятью (MPI) используется на системах гибридной архитектуры.

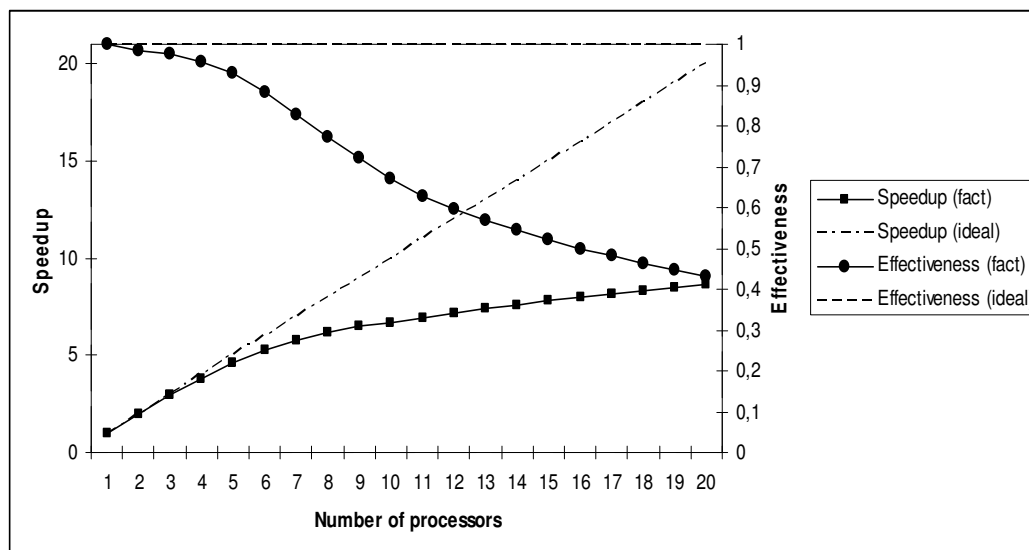


Рис.6. Ускорение и эффективность параллелизма программы

На следующем этапе исследования планируется провести вычислительный эксперимент по сравнению использования MPI и сочетания MPI+OpenMP для решения поставленной задачи с целью повышения эффективности работы программного комплекса.

5. Выводы

Реализована методология применения параллельных вычислений к решению обратной кинетической задачи для реакции каталитического циклоалюминирования олефинов. На основе вычислительного эксперимента построена кинетическая модель реакции и сделано несколько практически важных выводов о реакционной способности участвующих в реакции веществ. Проведен анализ эффективности параллелизма, на основе которого сделан вывод о необходимости оптимизации разработанного программного комплекса использованием сочетания парадигм MPI и OpenMP.

Литература

1. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов: Новосибирск, Ин-т катализа им. Борескова СО РАН, 2004. 488 с.
2. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Системы управления и информационные технологии. 2008. № 1.1 (31). С. 150-153.
3. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентанты, катализируемой Cr_2ZrCl_2 : ДАН, 2001.Т. 381, №3.
4. Царева З.М., Орлова Е.А. Теоретические основы химтехнологии: Киев: ВШ, 1986. 271 с.
5. Линд Ю.Б. Математическое моделирование обратных задач физической химии на основе параллельных вычислений // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук:Уфа, 2010. 179 с.