

Методология распараллеливания при решении многопараметрических обратных задач химической кинетики

И.М. Губайдуллин¹, Ю.Б. Линд², К.Ф. Коледина¹

Башкирский государственный университет¹, ООО «БашНИПИнефть»²

Разработана единая информационно-аналитическая система решения обратных задач химической кинетики (ИАС) на основе технологии параллельных вычислений. ИАС реализована для построения кинетических моделей промышленно значимых реакций металлокомплексного катализа, и с ее использованием получены следующие результаты: количественно оценена зависимость индукционного периода от количества катализатора для реакции гидроалюминирования алкенов, а также реакционная способность олефиновых и ацетиленовых соединений в реакциях циклоалюминирования олефинов; определены оптимальная температура проведения реакции циклоалюминирования олефинов и соотношения исходных реагентов для максимального выхода целевого продукта.

1. Введение

В Учреждении Российской академии наук Институте нефтехимии и катализа (ИНК) РАН работает известная научная школа по металлокомплексному катализу и металлоорганическому синтезу, созданная членом-корреспондентом РАН У.М. Джемилевым. В рамках этой школы открыты перспективы для создания нетрадиционных химических технологий получения новых материалов, катализаторов, сокатализаторов, светочувствительных покрытий для космической и радиоэлектронной промышленности. Особое внимание уделяется идентификации механизмов реакций металлокомплексного катализа [1,2].

Участвующие в реакциях металлокомплексного катализа вещества часто имеют сложную структуру и представляют собой большие макромолекулярные комплексы. Натурные эксперименты для таких процессов проводятся в несколько взаимосвязанных этапов с расщеплением на независимые частные реакции. Для полного понимания природы взаимодействия веществ, участвующих в реакциях металлокомплексного катализа, необходимо рассмотреть большое количество олефинов, ацетиленов, алленов, спиртов и т.д. Спектр температур при этом меняется от минус 65°C до 150°C с интервалом в 3°C. Кроме того при моделировании процессов металлокомплексного катализа приходится рассматривать многочисленные варианты предполагаемых механизмов, которые включают в себя большое количество параллельных стадий, как в виде итоговых уравнений, так и в виде уравнений элементарных стадий. Параллельное изучение подобных сложных механизмов на основе натуральных и вычислительных экспериментов требует обработки большого количества информации. Определение параметров кинетических моделей, варьирование входных данных при проведении вычислительных экспериментов на основе этих моделей относится к классу многопараметрических задач. На современном этапе такие задачи целесообразно решать с использованием технологии параллельных вычислений, позволяющей обрабатывать большие объемы данных и вести параллельный расчёт при решении обратных задач химической кинетики на многопроцессорных вычислительных системах для независимых между собой реакций.

2. Единая информационно-аналитическая система (ИАС) решения многопараметрических обратных задач химической кинетики (ОЗХК)

При изучении механизмов сложных химических реакций методами математического моделирования можно выделить четыре взаимосвязанных процесса (подсистемы):

1) Постоянное накопление экспериментальных и расчетных данных разного характера, требующих упорядочения, структурирования, классификации и грамотного хранения, которое приводит к необходимости разработки базы данных кинетических исследований.

2) Повышение сложности решаемых задач, влекущее за собой необходимость разработки новых способов обработки информации, таких как принципы математического моделирования, численные методы, способы алгоритмизации и непосредственно программирование.

3) Обновление технических средств обработки информации, увеличение скорости вычислений и объемов хранения данных, чему в полной мере соответствуют технологии параллельных вычислений.

4) Внедрение автоматических систем научного исследования непосредственно в химические лаборатории, в производство и обучение химика использованию современных компьютерных информационных технологий.

Все вышеперечисленные процессы являются компонентами единой информационно-аналитической системы.

Таким образом, для решения многопараметрических обратных задач химической кинетики необходимо создать единую систему, которая включала бы базу данных кинетической информации, расчет изменения концентраций компонентов реакции во времени, минимизацию функционала отклонения расчетных значений от экспериментальных данных, определение энергий активации отдельных стадий. Совокупность этих подсистем и структура связей между ними для построения кинетических моделей порождает информационно-аналитическую систему обратных задач химической кинетики [3].

Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики состоит из четырех основных блоков: 1) входные информационные потоки кинетических измерений; 2) выходные информационные потоки кинетических исследований; 3) методы обработки кинетической информации; 4) технические средства обработки кинетических данных (персональный компьютер или суперкомпьютер) (рис. 1).

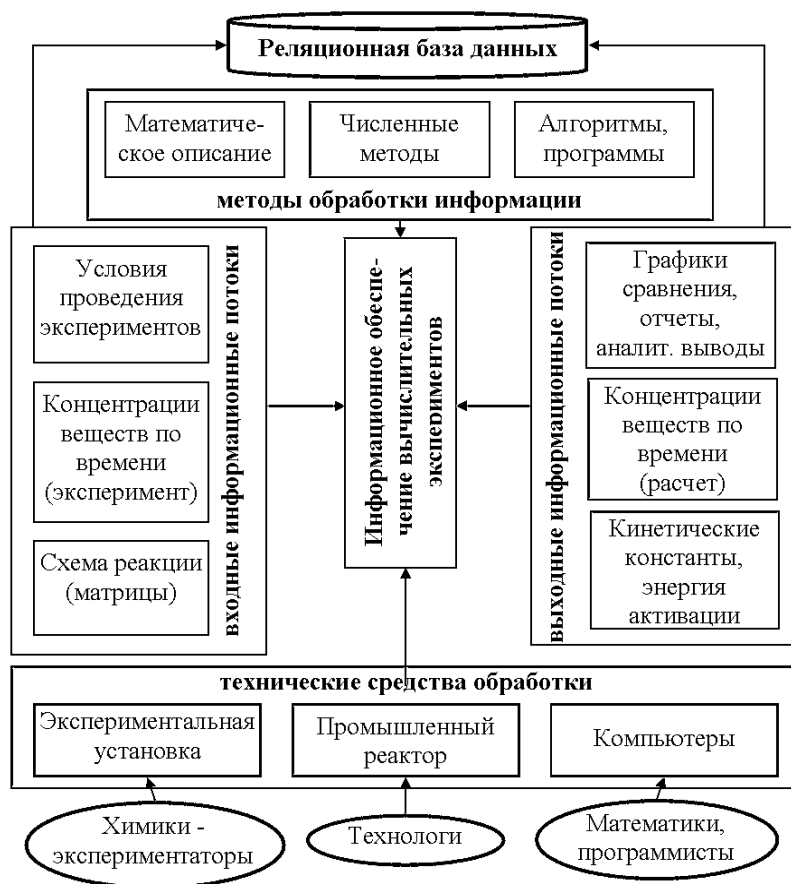


Рис. 1. Структура информационно-аналитической системы обратных задач химической кинетики

Математические методы ИАС ОЗХК делятся на две основные группы: 1) методы решения прямой кинетической задачи, т.е. расчет зависимости концентраций участвующих в реакции веществ от времени – это решение системы обыкновенных нелинейных дифференциальных и алгебраических уравнений; 2) методы решения многопараметрических обратных задач химической кинетики, т.е. нахождение глобального минимума функционала разности расчетных и экспериментальных значений концентраций веществ, наблюдаемых в ходе реакции.

Информационно-аналитическая система, в зависимости от сложности химических реакций и количества определяемых параметров, осуществляет автоматический выбор метода, как при решении прямой задачи, так и при решении обратной задачи химической кинетики (рис. 2).

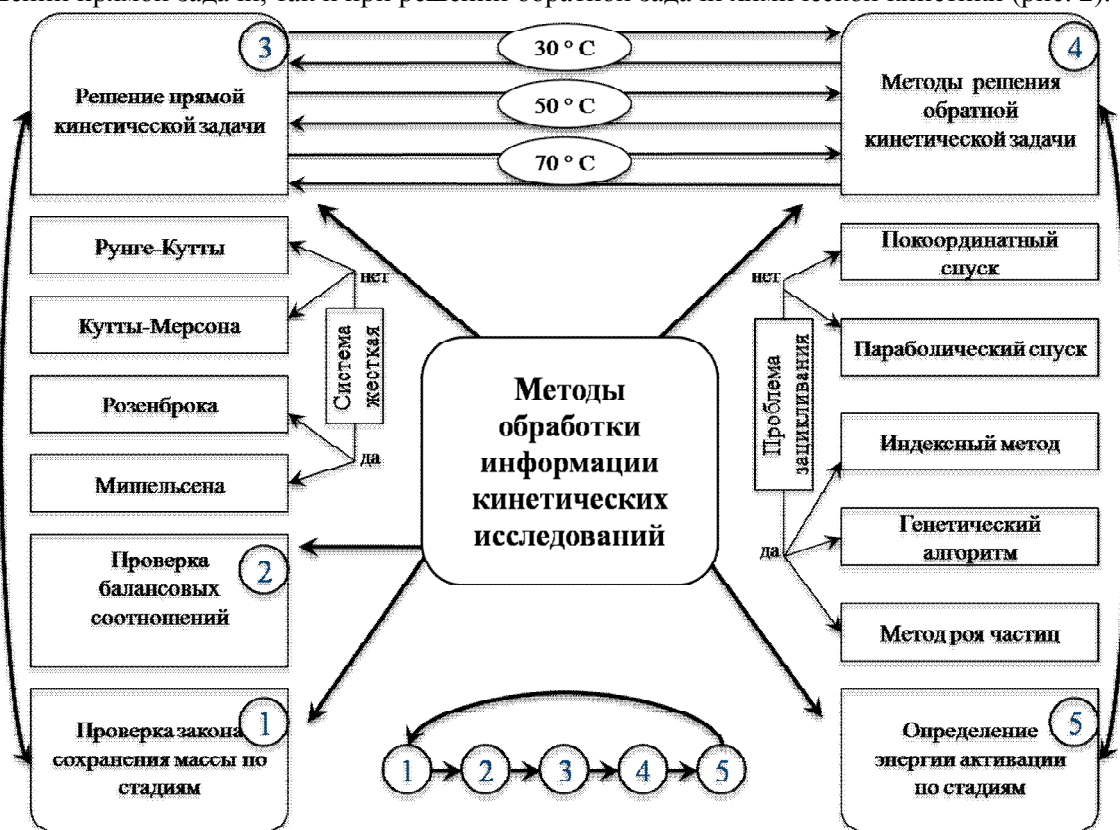


Рис. 2. Методы решения прямой и обратной кинетической задачи в зависимости от сложности химической системы

Для решения прямой задачи, в зависимости от степени ее жесткости, используются как явные, так и неявные численные методы решения систем нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ). При использовании метода Розенброка балансные соотношения для реакции выполняются с более высокой точностью, в то время как при использовании метода Мисельсена получаются более гладкие зависимости скоростей отдельных стадий от времени. При этом оба метода дают более точное решение системы дифференциальных уравнений, чем явный метод Кутты-Мерсона.

Универсального метода решения обратной задачи не существует. Ее решение чаще всего находят, перебирая по определенному алгоритму серию прямых задач и минимизируя выбранный критерий отклонения расчетных и экспериментальных данных. На современном этапе большой популярностью пользуется генетический алгоритм, основу которого составляет заимствованная из биологии идея селекции. Несмотря на то, что сходимость генетического алгоритма теоретически не обоснована, его практическое применение во всех известных случаях приводило к положительным результатам [4].

Набор используемых методов обработки взаимодействует с базой данных кинетических измерений при помощи разработанной многопользовательской системы управления базой

данных кинетических исследований (рис. 3). При этом предусмотрена параллельная организация вычислительного процесса при вводе новых данных кинетических измерений.



Рис. 3. Система управления базой данных кинетических исследований

3. Технологии параллельных вычислений при решении многопараметрической обратной задачи химической кинетики

Решение многопараметрических задач состоит в циклическом чередовании натурального и вычислительного эксперимента. Натурный эксперимент требует больших материальных и энергетических затрат, особенно для сложных реакций, и его информативность напрямую зависит от качества и скорости проведения вычислительного эксперимента. Объем данных вычислительного эксперимента зависит от следующих факторов:

- для каждой реакции необходимо обработать несколько предполагаемых схем химических превращений, чтобы выбрать лучшую схему;
- для каждой реакции проводится несколько экспериментов (обычно более 5) при разных условиях; учитывая, что эксперименты имеют погрешности, обрабатываются все и выбираются 2 (или 3) лучших, по которым расчетные значения наиболее близки к экспериментальным данным;
- каждый из кинетических параметров определяется неоднозначно вследствие недостаточной информативности эксперимента.

Если учесть, что размерность системы ОДУ (в том числе жестких) достигает 30 уравнений, то при решении обратной задачи необходимо решать более 3 миллионов системы нелинейных ОДУ (рис. 4), что определяет целесообразность использования при решении этой задачи технологии параллельных вычислений.

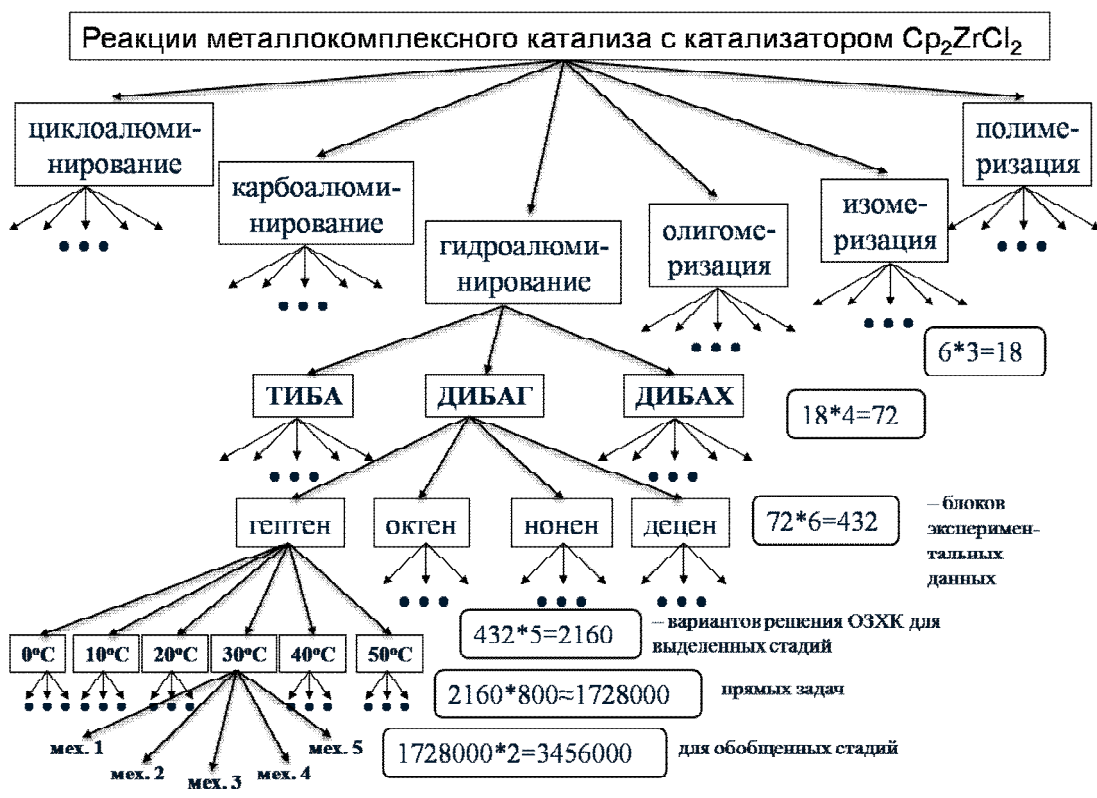


Рис. 4. Число решаемых прямых задач при построении кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов

Для организации вычислительного процесса предложена трехуровневая модель распараллеливания, объединяющая распараллеливание по экспериментальной базе, в соответствии с внутренним параллелизмом задачи и на основе декомпозиции метода решения обратной задачи (рис. 5) [5].

Распараллеливание вычислительного процесса

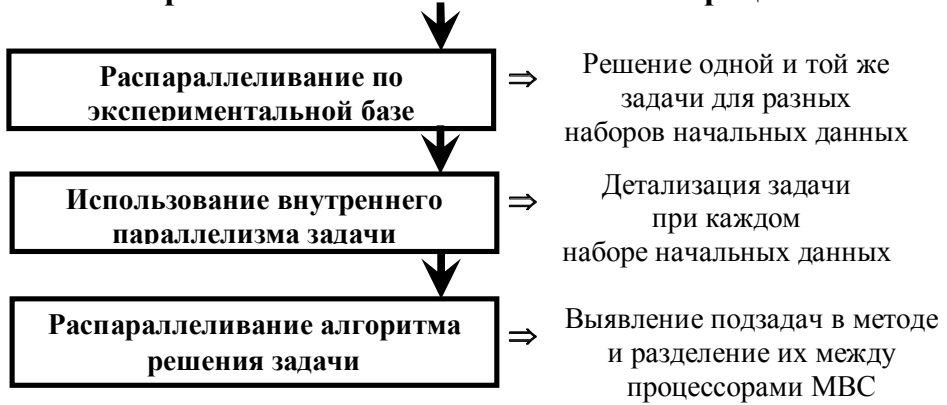


Рис. 5. Трехуровневая модель распараллеливания вычислительного процесса при решении обратной задачи

На первом уровне всё множество процессоров многопроцессорной вычислительной системы разбивается на подмножества для решения обратной задачи при конкретном наборе начальных данных. При этом организация взаимодействия с базой данных осуществляется по принципу master-slave, при котором выбирается один управляющий процессор, имеющий доступ к базе данных и выполняющий распределение данных между всеми рабочими процессорами.

Многим реальным многопараметрическим задачам, для решения которых необходимо использовать ЭВМ, свойственен естественный внутренний параллелизм, то есть возможность в

той или иной форме распараллелить действия, связанные с решением задачи на качественном уровне. Поэтому на втором уровне распараллеливания каждое подмножество процессоров относят к различным коммуникаторам (областям связи) в соответствии с внутренним параллелизмом задачи, который для рассматриваемой задачи заключается в возможности независимого решения задачи для выделенных, частных, детализированных и общих реакций. При этом некоторые кинетические параметры частных реакций используются и в обобщенных механизмах реакции. Распараллеливание на основе использования внутреннего параллелизма задачи при построении кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов (гексен-1, гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1) с алюминийорганическими соединениями изобутилаланами (HAlBui2, ClAlBui2, AlBui3) иллюстрирует рис. 6.

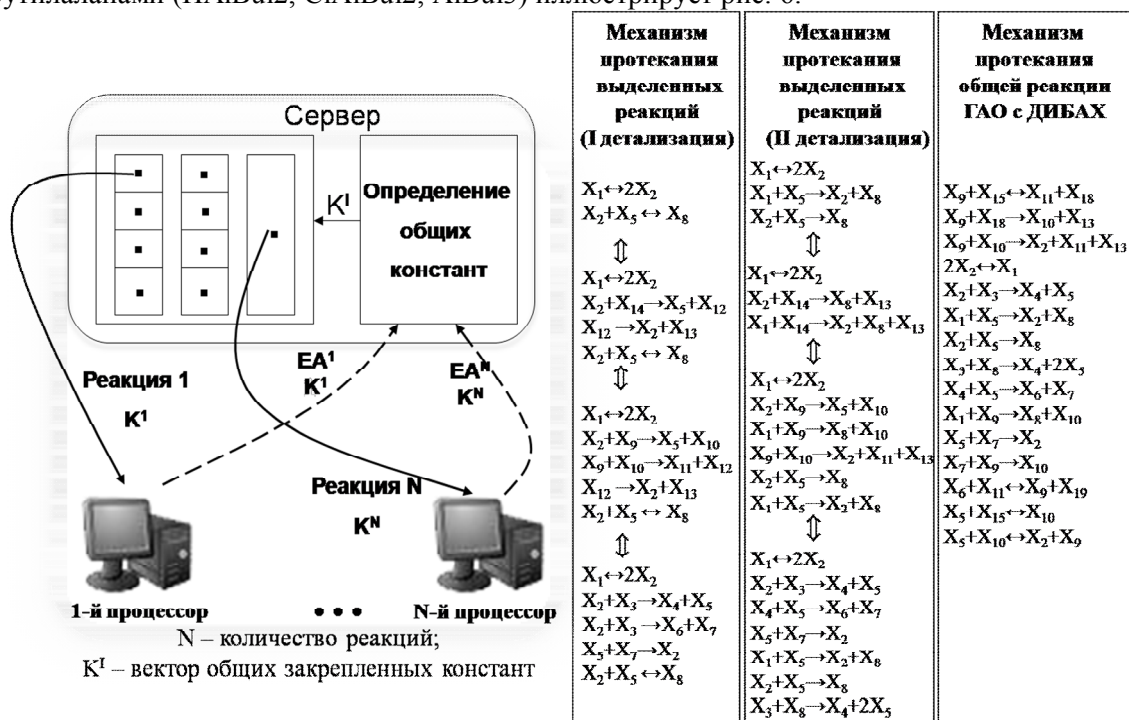


Рис. 6. Второй уровень распараллеливания решения обратной задачи химической кинетики

Третий уровень распараллеливания включает декомпозицию алгоритма решения обратной задачи по числу процессоров, входящих в созданные процессорные коммуникаторы. Для параллельного решения обратной задачи химической кинетики использован показавший наибольшую эффективность генетический алгоритм (рис. 7). Распараллеливание осуществляется на этапе начального заполнения, когда распределенные случайным образом в пространстве параметров точки, координатами которых являются значения кинетических констант, равномерно распределяются по процессорам, каждый из которых реализует дальнейшие шаги для всех доставшихся ему точек.

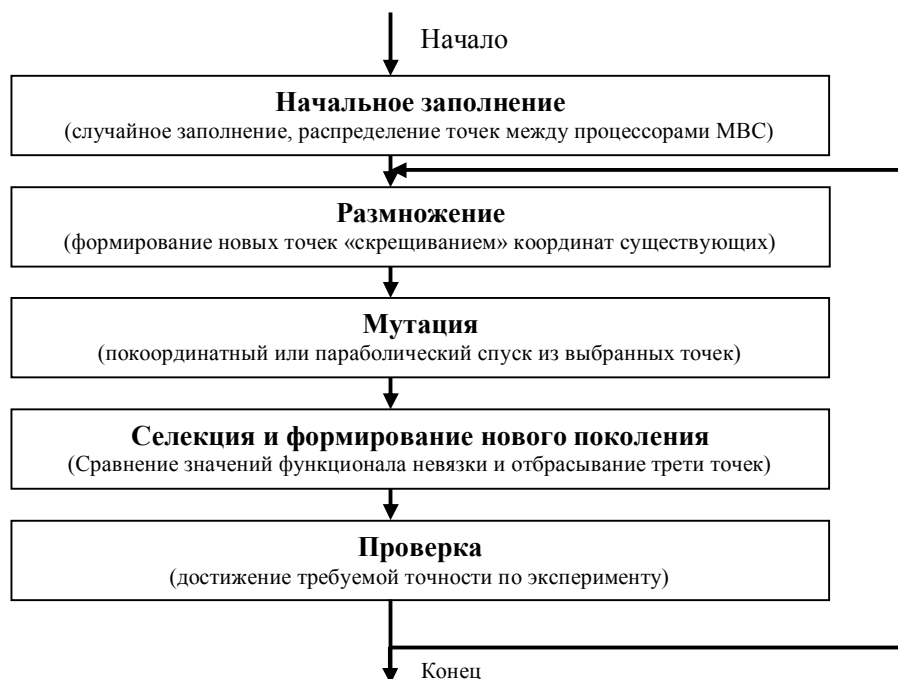


Рис. 7. Параллельная реализация генетического алгоритма

Обмен данными осуществляется на этапе селекции; при этом время автономной работы процессоров значительно превосходит время межпроцессорного взаимодействия, что обуславливает эффективность распараллеливания.

4. Вычислительный эксперимент: решение двухуровневых многопараметрических задач для сложных реакций металлокомплексного катализа

Разработанная ИАС ОЗХК реализована в виде программного комплекса, осуществляющего расчет кинетических параметров сложных химических реакций. ПК написан на языке С с использованием интерфейса передачи сообщений MPI. При решении обратной задачи для реакции гидроалюминирования олефинов по всем экспериментальным данным общее время расчета составило: на персональном компьютере – 360 часов, на суперкомпьютере MVC-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (с использованием 120 процессоров) – 15 минут.

С использованием разработанного ПК построено свыше 15 кинетических моделей. Основное внимание уделялось рассмотрению двух сложных реакции металлокомплексного катализа в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 : реакции гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями и реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов триэтилалюминием в алюминачиклопентаны и алюминачиклопентены.

Последовательно-параллельное проведение циклических натуральных и вычислительных экспериментов с помощью разработанного ПК позволило для общей реакции гидроалюминирования олефинов с ДИБАХ определить численные значения кинетических констант скоростей стадий для всех рассматриваемых экспериментов. На рис. 8 представлена кинетическая модель обобщенной реакции каталитического ГА олефинов с помощью ДИБАХ.

Из рис. 8 видно, что первоначально Cr_2ZrCl_2 взаимодействует с молекулой ClAlBu_2 с образованием Cr_2ZrClBu ($E=31$ ккал/моль). Эта стадия обладает наибольшим активационным барьером. В начальный момент времени наблюдается низкая скорость межлигандного обмена между исходными веществами (катализатор и ДИБАХ), благодаря чему в реакции ГА олефинов с ДИБАХ наблюдается индукционный период – время, необходимое на образование комплекса (2), который является ключевым и отвечает за гидрометаллирование олефинов. При увеличении начального количества катализатора увеличивается скорость межлигандного

обмена, что ускоряет образование комплекса (2), для которого включается каталитический цикл, что приводит к уменьшению индукционного периода реакции ГА олефинов с ДИБАХ.

Реакция димеризации комплекса (2) ($E=7,02$ ккал/моль) и взаимодействие его с молекулой ДИБАГ ($E=7$ ккал/моль) практически равновероятны. Но для ГА олефинов с ДИБАХ ДИБАГ не является исходным веществом, а образуется в ходе реакции в малых количествах. Поэтому более вероятна димеризация комплекса (2), в результате чего образуется комплекс (1). Соединение (2) находится в мономер-димерном равновесии с циклопентадиенильным комплексом (1). Комплексы (2) и (1) могут взаимодействовать с молекулой ДИБАГ с образованием тригидридного комплекса (8).

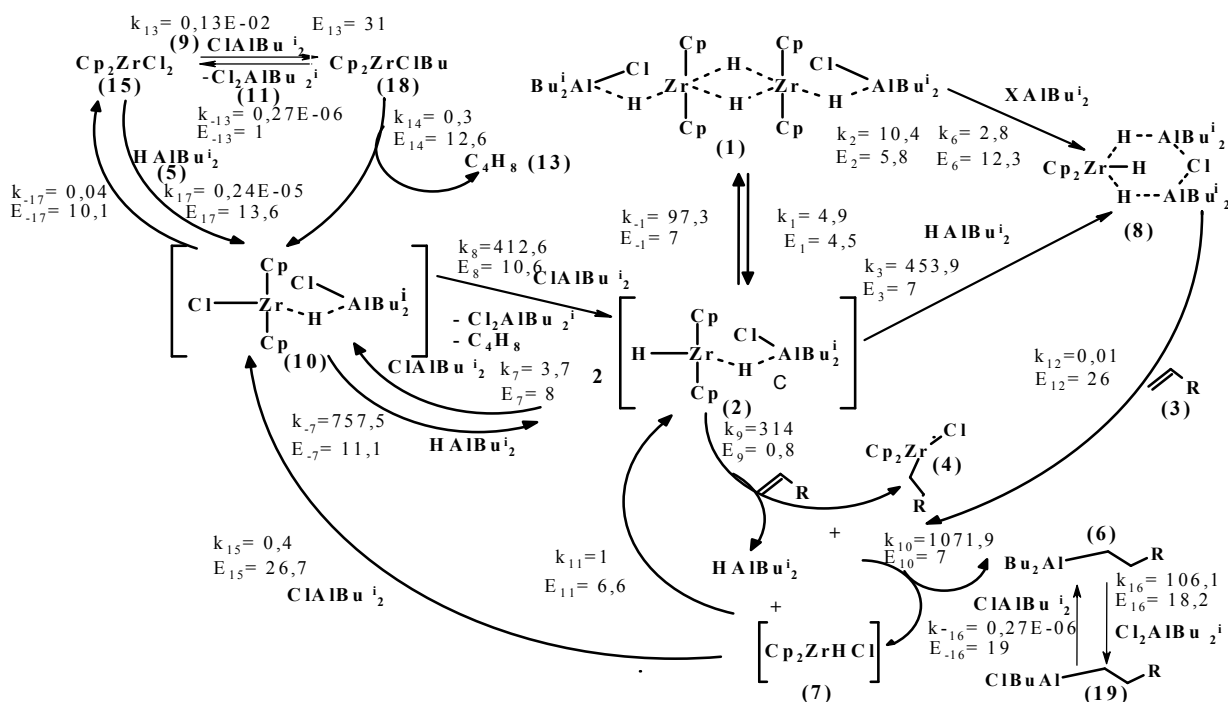


Рис. 8. Кинетическая модель обобщенной реакции каталитического гидроалюминирования алкенов ДИБАХ (октен-1, $T=20^\circ\text{C}$, $X_{\text{кт}} = 0,18$ ммоль)

Принимая во внимание активационные барьеры реакций взаимодействия комплекса (7) с ДИБАГ ($E = 6,62$ ккал/моль) и ДИБАХ ($E = 26,7$ ккал/моль), можно сделать вывод, что более вероятно протекание реакции Cr_2ZrHCl с HAlBu_2 , что приводит к образованию мономера $[\text{Cr}_2\text{ZrH}_2\cdot\text{ClAlBu}_2]$.

Гидрометаллирующая активность комплексов уменьшается в ряду (7) ($E = 6,6$ ккал/моль) > (2) ($E = 7$ ккал/моль) > (8) ($E = 26$ ккал/моль). Тогда в каталитическом процессе скорость будет определять эффективная концентрация и взаимное отношение компонентов (7), (2), (8).

В обобщенной реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемой Cr_2ZrCl_2 , кинетическая кривая расходования и накопления наблюдаемых веществ имеет s-образный вид. В начале процесса наблюдается очень медленное развитие реакции (индукционный период), которое сменяется затем периодом ускоренного развития. Контролировать процесс протекания индукционного периода важно для предупреждения взрыва в реакторе, для получения максимального выхода полезного продукта или для образования минимального количества побочного продукта. С этой целью были проведены вычислительные эксперименты для определения зависимости индукционного периода реакции от количества катализатора (рис.9).

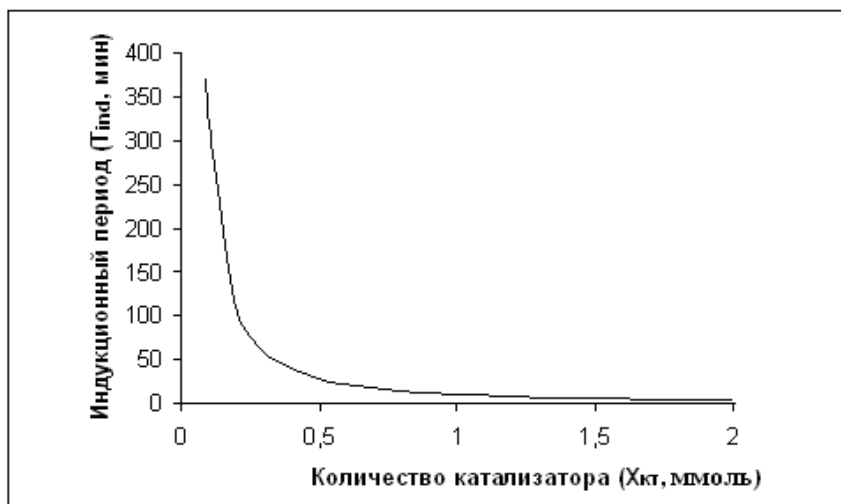


Рис. 9. Зависимость индукционного периода (T_{ind}) от количества катализатора (для $0,09 \leq X_{кт} \leq 2$ ммоль)

Как видно из рис. 9, имеет место высокая параметрическая чувствительность индукционного периода реакции к начальному количеству катализатора. С увеличением количества катализатора индукционный период уменьшается, что является закономерным и подтверждает адекватность построенной кинетической модели. Количество катализатора, превышающее 2 ммоль, не оказывает существенного влияния на индукционный период реакции.

На основе построенной кинетической модели для реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов триэтилалюминием в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 поставлен многопараметрический вычислительный эксперимент. Путем варьирования условий проведения реакций, а также мольных соотношений исходных продуктов и катализатора исследовались реакционные способности олефинов и ацетиленов. На рис. 10 представлена зависимость времени полупревращения олефина октен-1 от температуры, из которой видно, что температура 40°C является оптимальной для проведения реакции циклоалюминирования, так как дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному сокращению времени протекания реакции.

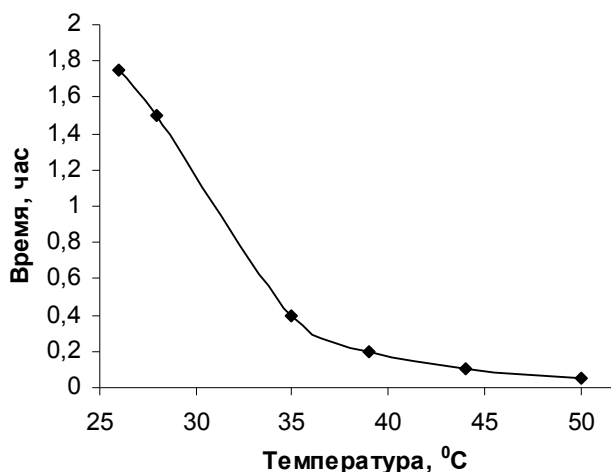


Рис. 10. Зависимость времени полупревращения олефина октен-1 от температуры

Построенная кинетическая модель была использована для изучения зависимости времени полупревращения олефина от начального количества Et_3Al и Cp_2ZrCl_2 . Установлено, что оптимальное соотношение количества олефина и Et_3Al составляет 1:1, а уменьшение

количества Cr_2ZrCl_2 с 0.1 до 0.05 ммоль приводит к резкому уменьшению времени полупревращения олефина в 4 раза.

Проведенные эксперименты в лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН подтвердили численно установленные закономерности для реакции циклоалюминирования по взаимодействию октена-1 с Et_3Al и Cr_2ZrCl_2 , взятых в количествах 2.2 и 0.1 ммоль соответственно, при температуре 40°C . Полученное экспериментально время полупревращения олефина (11 минут) примерно соответствует рассчитанному значению (9 минут).

Таким образом, построенная кинетическая модель реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов адекватно описывает реакционную способность октена-1 и позволяет прогнозировать выход продукта в зависимости от температуры и начального количества реагентов. На основании вычислительного эксперимента сделан вывод о том, что реакцию оптимально проводить при температуре 40°C и начальном количестве исходных веществ: Et_3Al – 2.0 ммоль; Cr_2ZrCl_2 – 0.1 ммоль; олефин – 2.0 ммоль, что было впоследствии подтверждено экспериментально.

С помощью построенной кинетической модели реакции циклоалюминирования для исследования реакционной способности различных олефинов и ацетиленов была рассмотрена зависимость скорости стадии внедрения олефина или ацетилена от времени (рис. 11).

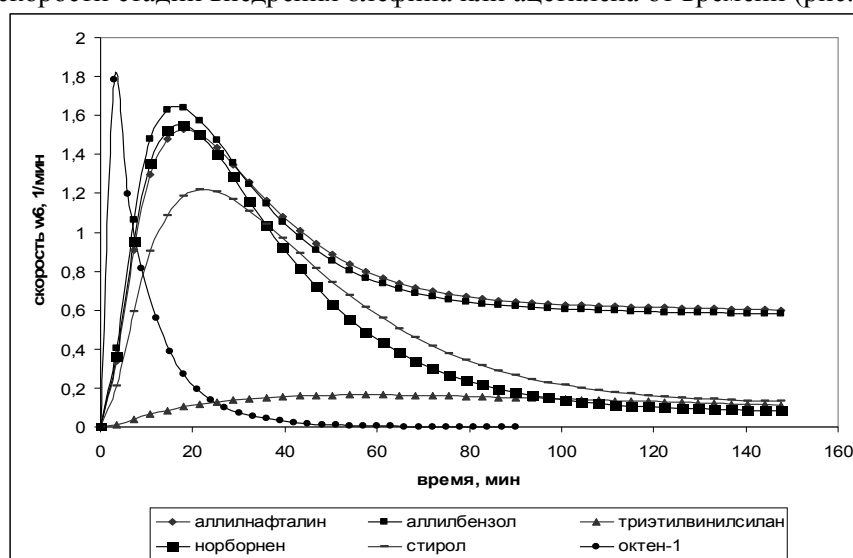


Рис. 11. Зависимость скорости стадии внедрения олефинов от времени, $T=40^\circ\text{C}$

Установлен следующий ряд активности олефинов и ацетиленовых соединений (по убыванию). Олефины: октен-1 < аллилбензол < норборнен < аллилнафталин < стирол < триэтилвинилсилан. Ацетилены: октин-1 < фенилацетилен < октин-4 < триэтил(1-децинил)силан.

5. Заключение

Таким образом, для решения многопараметрических обратных задач химической кинетики разработана единая информационно-аналитическая система, которая включает в себя базу данных кинетических исследований, последовательные и параллельные алгоритмы решения прямой и обратной кинетических задач, реализованные на однопроцессорных и многопроцессорных вычислительных системах.

Решены две конкретные многопараметрические задачи химической кинетики:

1) Идентифицированы сложные механизмы металлокомплексного катализа. Построены кинетические модели, позволяющие постадийно объяснить основные пути прохождения реакций циклоалюминирования и гидроалюминирования олефинов и ацетиленов в присутствии катализатора Cr_2ZrCl_2 .

2) Исследованы промышленно значимые физико-химические параметры (индукционные периоды реакции, реакционные способности отдельных соединений), определены оптимальные условия проведения реакции циклоалюминирования.

Разработанная информационно-аналитическая система позволяет разным пользователям формировать новые блоки в базе данных экспериментального материала, выбирать или добавлять новые методы обработки данных, строить математические модели исследуемых объектов разной сложности. Созданная методология позволяет формировать новые динамические информационно-аналитические системы для смежных областей науки и техники и решать сложные многопараметрические задачи.

Литература

1. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Спивак С.И., Губайдуллин И.М., Джемилев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 // ДАН. – 2001. – Т. 381, №3. – С. 364-367.
2. Parfenova L.V., Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Abzalilova L.R., Pechatkina S.V., Khalilov L.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. Kinetic Model of Olefins Hydrometallation by HAlBui_2 and Al Bui_3 in the Presence Cp_2ZrCl_2 Catalyst // Int. J. Chem. Kinet. – 2007. – V. 39, № 6. – P. 333-339.
3. 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.
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. Линд Ю.Б., Губайдуллин И.М., Мулюков Р.А. Методология параллельных вычислений для решения задач химической кинетики и буровой технологии // Системы управления и информационные технологии. – 2009. – №2(36). – С. 44-50.