

Моделирование реакционной способности химических реакций на основе многоядерных вычислительных систем*

И.В. Ахметов, И.М. Губайдуллин, Р.Р. Сафин

Обратные задачи химической кинетики относятся к таким физико-химическим задачам, которые предполагают значительный объем вычислений. В настоящее время активно внедряются вычислительные системы с многоядерными процессорами, преимуществами которых являются доступность и легкость использования, что расширяет возможности их применения в научных исследованиях. В данной работе предложен параллельный метод решения обратных кинетических задач на многоядерных системах.

1. Введение

Каталитические реакции синтеза ароматических и гетероциклических соединений, таких как N-бензилиденбензиламин и метиловый эфир 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты обладают широким спектром применения. N-бензилиденбензиламин известен как индикатор количественного определения литийорганических соединений титриметрическим методом и является исходным соединением для синтеза ряда гетероциклов. Метиловый эфир 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты представляет большой интерес для получения порфиринов и лекарственных препаратов [1].

Для изучения механизмов вышеуказанных реакций необходимо построить кинетические модели, решение обратных кинетических задач для которых усложнено тем обстоятельством, что данный этап разработки кинетической модели является наиболее трудоемким и требует больших временных затрат.

Применение параллельных вычислений становится все более востребованным методом математической обработки экспериментальных данных в связи с увеличивающейся сложностью получения детальной информации о химических реакциях.

Обратные задачи химической кинетики относятся к таким физико-химическим задачам, которые предполагают значительный объем вычислений. Использование высокопроизводительных вычислительных систем принципиально изменило возможности анализа сложных химических процессов: стал доступным детальный анализ достаточно сложных кинетических моделей с большим количеством экспериментальной информации; во много раз сократилось время построения кинетических моделей; повысилась точность решений.

В настоящее время предложены решения обратных кинетических задач с применением параллельных вычислений на кластерных системах и графических процессорах. Активно внедряются вычислительные машины с многоядерными процессорами, преимуществами которых являются доступность и легкость использования, что расширяет возможности их применения в научных исследованиях.

В данной работе предложен метод поиска кинетических параметров, использующий технологию параллельных вычислений на многоядерных системах, для построения кинетических моделей химических реакций металлокомплексного катализа с целью сокращения сроков изучения и освоения новых каталитических процессов.

2. Кинетические модели реакций синтеза ароматических и гетероциклических соединений

Для понимания физико-химической сущности каталитической реакции, последующего математического моделирования каталитического процесса и определения условий его про-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 02.740.11.0631) и поддержана грантом РФФИ 12-07-00324

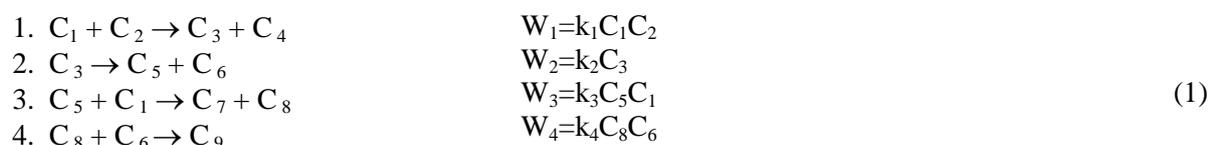
мышленной реализации необходима, прежде всего, разработка его кинетической и математической моделей [2].

Основополагающей, базисной основой моделирования каталитических процессов являются, прежде всего, детальные исследования физико-химической сущности химических реакций, поскольку полученные в натуральных и уточненные в вычислительных экспериментах количественные характеристики позволят построить кинетические модели, которые станут надежной основой последующих разработок.

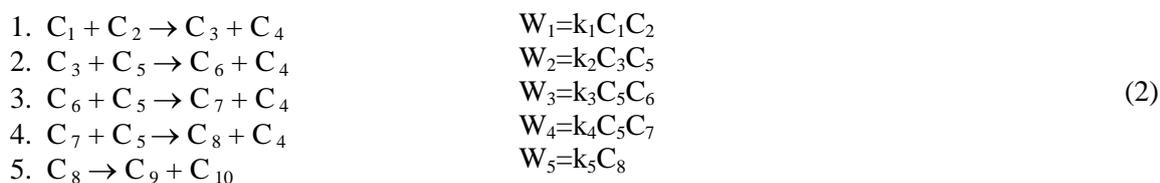
Кинетическая модель процесса представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции: давления, температуры, концентраций реагентов и др. Подобные зависимости определяются на основе экспериментальных данных, полученных в области изменения параметров реакции, охватывающей практически все ведения процесса в промышленных условиях. Построенная таким образом кинетическая модель является первым уровнем модели каталитического реактора и базисом для решения статических и динамических задач, возникающих при разработках технологических процессов.

Разработка кинетических моделей, приведенная в данной работе, основана на экспериментальных данных по синтезу ароматических соединений (на примере бензилиденбензиламина) и гетероциклических соединений (на примере метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты), полученных в лаборатории химии углеводов ИНК РАН. В ходе экспериментов разработан новый метод введения в соединения пиррольного ряда карбоксильной группы по оригинальной методике, основанной на взаимодействии пирролов с системой $\text{CCl}_4\text{-CH}_3\text{OH}$ -катализатор.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов их математической обработки [3] предложены следующие схемы химических превращений в реакциях синтеза ароматических и гетероциклических соединений под действием металлокомплексных катализаторов и соответствующие им кинетические уравнения (1)-(2):



C_i – концентрации компонентов, моль/л: $\text{C}_1 = \text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ – бензиламин, $\text{C}_2 = \text{CCl}_4$ – четыреххлористый углерод, $\text{C}_3 = \text{C}_7\text{H}_8\text{NCl}$ – хлорбензиламин, $\text{C}_4 = \text{CHCl}_3$ – хлороформ, $\text{C}_5 = \text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ – 1-фенилметанимин, $\text{C}_6 = \text{HCl}$ – хлористый водород, $\text{C}_7 = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ – бензилиденбензиламин, $\text{C}_8 = \text{NH}_3$ – аммиак, $\text{C}_9 = \text{NH}_4\text{Cl}$ – хлористый аммоний; k_j – кинетическая константа скорости j -ой реакции, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ ($j=1, 3, 4$), ч^{-1} ($j=2$).



где C_i – концентрации компонентов, моль/л: $\text{C}_1 = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ – 2-ацетилпиррол, $\text{C}_2 = \text{CCl}_4$ – четыреххлористый углерод, $\text{C}_3 = \text{C}_7\text{H}_6\text{NOCl}_3$ – 2-ацетил-5-трихлорметилпиррол, $\text{C}_4 = \text{HCl}$ – соляная кислота, $\text{C}_5 = \text{CH}_4\text{O}$ – метанол, $\text{C}_6 = \text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$ – 2-ацетил-5-дихлор(метокси)метанпиррол, $\text{C}_7 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ – 2-ацетил-5-диметокси(хлор)метанпиррол, $\text{C}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ – 2-ацетил-5-триметоксиметанпиррол, $\text{C}_9 = \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ – метиловый эфир 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты, $\text{C}_{10} = \text{CH}_3\text{OCH}_3$ – формальдегид; k_j – кинетическая константа скорости j -ой реакции, $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ ($j=1, 2, 3, 4$), ч^{-1} ($j=5$).

В (1) и (2) W_j – скорость j -ой реакции, моль/(л·ч).

Кинетические уравнения схемы превращений (1)–(2) проанализированы в рамках закона действующих масс. Корректным описанием лабораторного реактора с мешалкой является модель идеального смешения [4].

Суммарный баланс изотермического реактора идеального смешения для i -того компонента в элементе объема реактора (ΔV) для варианта, когда молярная плотность газа или жидкости (или суммарная концентрация C , кмоль/м³) изменяется во времени, т.е. когда реакция протекает с изменением числа молей, определяется за счет изменения:

- было в момент времени (t): $C_i(t) \cdot \Delta V = C(t) \cdot X_i(t) \cdot \Delta V$
- стало в момент времени ($t+\Delta t$): $C_i(t+\Delta t) \cdot \Delta V = C(t+\Delta t) \cdot X_i(t+\Delta t) \cdot \Delta V$
- изменилось за время (Δt) за счет химических реакций: $\left(\sum_{j=1}^J v_{ij} W_j \right) \cdot \Delta V \cdot \Delta t$,

где $X_i = C_i/C$ – концентрация i -того компонента в молярных долях.

Тогда, материальный баланс изотермического реактора идеального смешения описывается уравнением:

$$C(t) \cdot X_i(t) \cdot \Delta V - C(t+\Delta t) \cdot X_i(t+\Delta t) \cdot \Delta V + \left(\sum_{j=1}^J v_{ij} W_j \right) \cdot \Delta V \cdot \Delta t = 0$$

или

$$C(t) \cdot X_i(t) - C(t+\Delta t) \cdot X_i(t+\Delta t) + \left(\sum_{j=1}^J v_{ij} W_j \right) \Delta t = 0.$$

В пределе, при Δt , стремящемся к нулю, получим систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(CX_i)}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} W_j \quad (3)$$

с начальными условиями – $t = 0$: $X_i = X_i^o$, $C = C_o$.

Система уравнений (3) замыкается условием нормировки по компонентам реакционной среды: $\sum_{i=1}^I X_i = 1$.

При кинетических исследованиях экспериментальные данные получают, как правило, в изотермических условиях при постоянном давлении. Для газофазных реакций молярная плотность газа (C_o) может быть рассчитана из уравнения состояния, например, уравнения Менделеева-Клапейрона для идеальных газов: $PV = \frac{m}{M} RT = nRT$ или $P = C_o RT$, $C_o = P/(RT)$, где

$$C_o = \frac{m}{MV} = \frac{n}{V}.$$

Начальная молярная плотность жидкости (C_o) постоянна при любых температурах.

Тогда, разделив (3) на C_o , получим систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{d(\bar{N}x_i)}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j \quad (4)$$

где $\bar{N} = C/C_o$ – относительное изменение числа молей реакционной среды, $\omega_j = W_j / C_o$ – приведенные скорости химических реакций.

Суммируя уравнения (4) с учетом условия нормировки, получим:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N = \sum_{j=1}^J \omega_j \sum_{i=1}^I v_{ij} \quad (5)$$

Продифференцировав уравнения (5), получим:

$$x_i \frac{d\bar{N}}{dt} + N \frac{dx_i}{dt} = F_i = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j \quad (6)$$

Умножим (5) на X_i и вычтем из (6). Тогда, с учетом правой части уравнения (5), получим систему дифференциальных уравнений материального баланса периодического реактора идеального смешения (7)-(8):

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{V_0} \sum_{j=1}^J \delta_j \omega_j, \quad \delta_j = \sum_{i=1}^I v_{ij} \quad (7)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{F_i - X_i F_N}{\bar{N}} \quad (8)$$

с начальными условиями: при $t=0 - X_i = X_i^0, \bar{N} = 1,$

где $\bar{N} = C/C_0$ – относительное изменение числа молей реакционной смеси; C и C_0 – мольная плотность и ее начальное значение, моль/л; $X_i = C_i/C$ – концентрации компонентов, мольные доли; V_0 – объем реакционного пространства, л; $\omega_j = W_j/C_0$ – приведенные скорости реакций, ч^{-1} ; J – число стадий химического превращения; I – количество компонентов.

Правые части систем уравнений (7)-(8) для реакций синтеза ароматических и гетероциклических соединений имеют следующий вид:

– Синтез бензилиденбензиламина реакцией бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$F_1 = -\omega_1 - \omega_3; F_2 = -\omega_1; F_3 = \omega_1 - \omega_2; F_4 = \omega_1; F_5 = \omega_2 - \omega_3; F_6 = \omega_2 - \omega_4; F_7 = \omega_1; F_8 = \omega_3 - \omega_4; F_9 = \omega_4; F_n = \omega_2 - \omega_4.$

– Синтез метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

$F_1 = -\omega_1; F_2 = -\omega_1; F_3 = \omega_1 - \omega_2; F_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4; F_5 = \omega_2 - \omega_3 - \omega_4; F_6 = \omega_2 - \omega_3; F_7 = \omega_1 - \omega_4; F_8 = \omega_4 - \omega_5; F_9 = \omega_5; F_{10} = \omega_5; F_n = \omega_5.$

3. Метод решения обратных кинетических задач с использованием многоядерных систем

Расчет кинетических параметров химической реакции в присутствии металлокомплексного катализатора – длительный процесс. Для ускорения решения обратной задачи химической кинетики была разработана программа на языке C++ с технологией многопоточного программирования OpenMP [5].

Созданный программный комплекс реализует расчеты с помощью многопоточности, в которой мастер-поток создает набор управляемых потоков и распределяет задачу между ними. Вычисления выполняются параллельно в системе с несколькими ядрами.

Описание задач, выполняемых параллельно несколькими потоками, и данных, используемых в этих задачах, осуществляется с помощью специальных директив языка программирования [6].

Количество создаваемых потоков необязательно совпадает с количеством ядер. Это регулируется при помощи вызова специальной библиотеки, а также переменных окружения.

При решении обратной кинетической задачи генерируется набор из n исходных констант скоростей стадий, основанный на методах регрессионного анализа. Существует 2^n вариантов изменения набора констант в сторону увеличения или уменьшения на шаги Δ_i , равные заданному проценту от предыдущих значений для всех кинетических констант, т.е.: $K^m = K^{m-1}(1 + \Delta_i/100)$, где K^m и K^{m-1} – значения новых констант и констант, полученных на предыдущем шаге расчетов.

В табл.1 и табл.2 приведены все возможные варианты изменения набора констант для синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $n=4$ и синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты при $n=5$.

Набор с наиболее удовлетворяющими решениями выбирается как исходный набор констант скоростей стадий. Для нового набора констант выполняют такие же операции, что и для предыдущего.

Процесс поиска оптимальных кинетических параметров останавливают при достижении заданной точности.

В качестве критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных выбран следующий функционал:

$$EE = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |X_{ij}^p - X_{ij}^e| \rightarrow \min, \quad (9)$$

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; M – количество веществ реакции.

Таблица 1. Вариации четырех констант для реакции синтеза бензилиденбензиламина

№	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	№	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
1	+	+	+	+	9	+	-	+	+
2	+	+	+	-	10	+	-	-	+
3	+	+	-	-	11	+	-	+	-
4	+	-	-	-	12	+	+	-	+
5	-	+	+	+	13	-	+	-	+
6	-	-	+	+	14	-	+	+	-
7	-	-	-	+	15	-	+	-	-
8	-	-	-	-	16	-	-	+	-

Таблица 2. Вариации пяти констант для реакции синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

№	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	№	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
1	+	+	+	+	+	17	-	+	+	+	+
2	+	+	+	+	-	18	-	+	+	+	-
3	+	+	+	-	+	19	-	+	+	-	+
4	+	+	+	-	-	20	-	+	+	-	-
5	+	+	-	+	+	21	-	+	-	+	+
6	+	+	-	+	-	22	-	+	-	+	-
7	+	+	-	-	+	23	-	+	-	-	+
8	+	+	-	-	-	24	-	+	-	-	-
9	+	-	+	+	+	25	-	-	+	+	+
10	+	-	+	+	-	26	-	-	+	+	-
11	+	-	+	-	+	27	-	-	+	-	+
12	+	-	+	-	-	28	-	-	+	-	-
13	+	-	-	+	+	29	-	-	-	+	+
14	+	-	-	+	-	30	-	-	-	+	-
15	+	-	-	-	+	31	-	-	-	-	+
16	+	-	-	-	-	32	-	-	-	-	-

Для всех комбинаций набора констант (см. табл. 1 и 2) решается прямая кинетическая задача: уравнения (7)-(8). Схема метода решения прямых задач с учетом распараллеливания на все доступные ядра приведена на рис. 1.

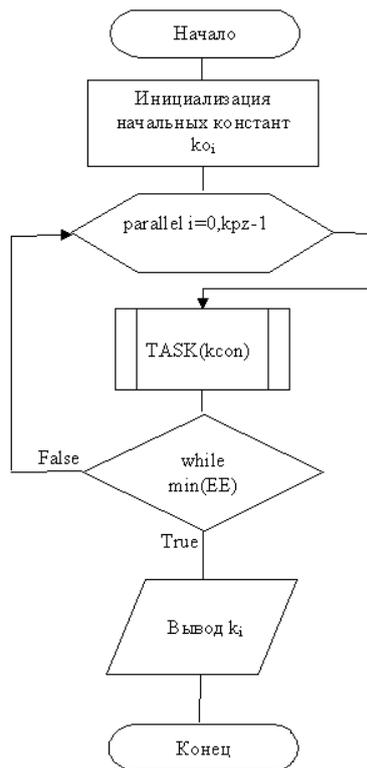


Рис.1. Алгоритм метода решения обратной кинетической задачи на основе многоядерных систем

При распараллеливании алгоритма решения обратной кинетической задачи время расчетов на 2 ядрах для достижения заданной точности решения сокращается на 35-40%, а на 4 ядрах – на 50-55%.

Зависимости времени расчетов прямых кинетических задач для двух исследованных реакций представлены на рис.2 и рис.3.

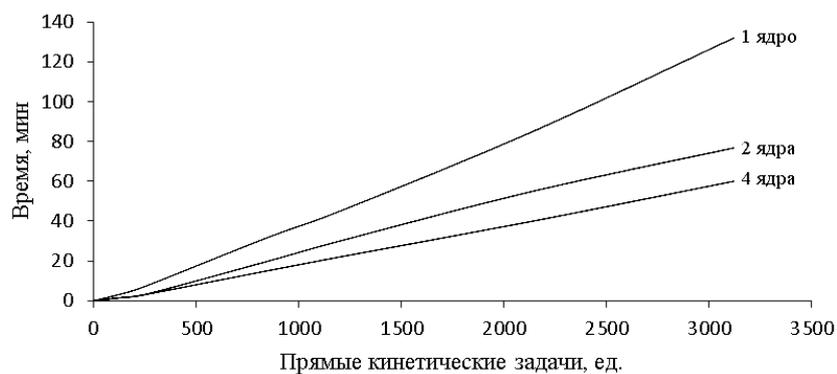


Рис.2. Зависимость времени расчетов прямых кинетических задач на многоядерных системах для синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

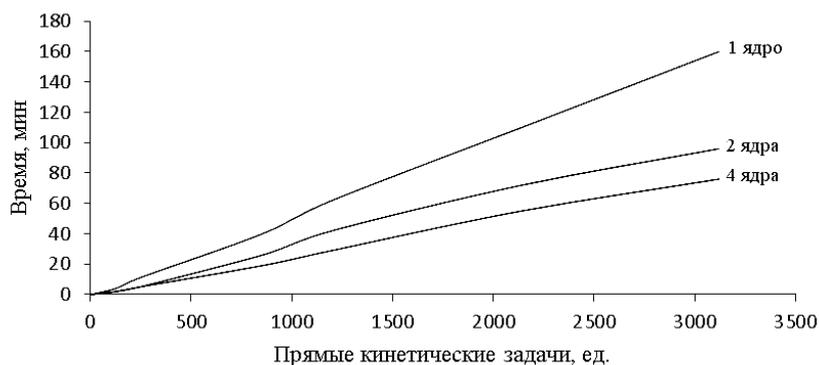


Рис.3. Зависимость времени расчетов прямых кинетических задач на многоядерных системах для синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

Для решения обратных кинетических задач разработан программный комплекс KinMP, тестирование которого проведено на 4-ядерном компьютере ИНК РАН с процессором AMD Phenom II X4 940 Black 3.0 ГГц.

При увеличении в ходе расчетов количества ядер процессора от 1 до 4 произведено измерение времени выполнения программы при решении обратных кинетических задач для реакций синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис.4) и синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты (рис.5).

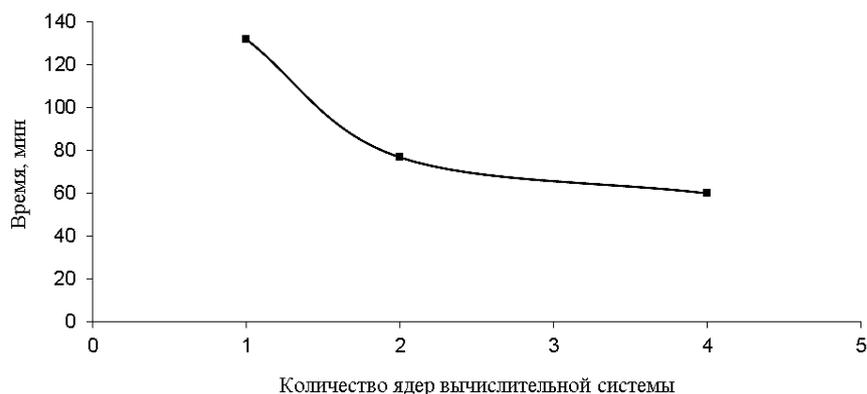


Рис.4. Зависимость времени выполнения программы от количества ядер для реакции синтеза бензилиденбензиламина

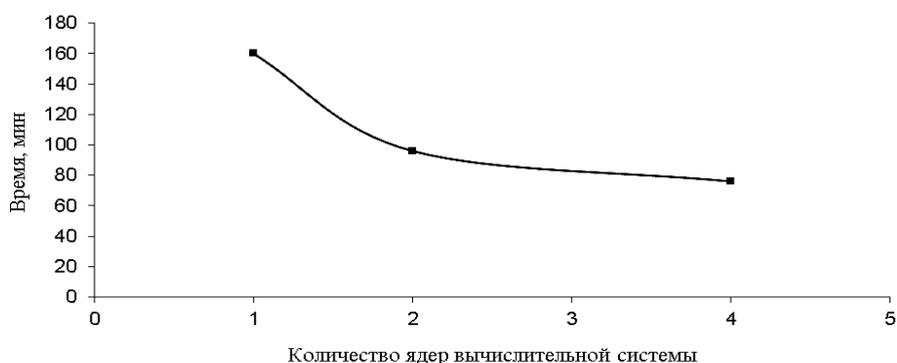


Рис.5. Зависимость времени выполнения программы от количества ядер для реакции синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

Рассчитано получаемое ускорение и эффективность выполнения программы для реакций синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рис.6, рис.8) и метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты (см. рис.7, рис.9).

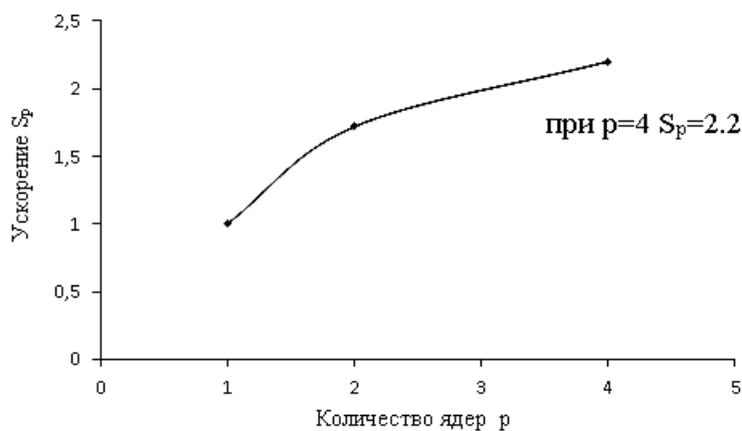


Рис.6. Зависимость ускорения выполнения программы от количества ядер для синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

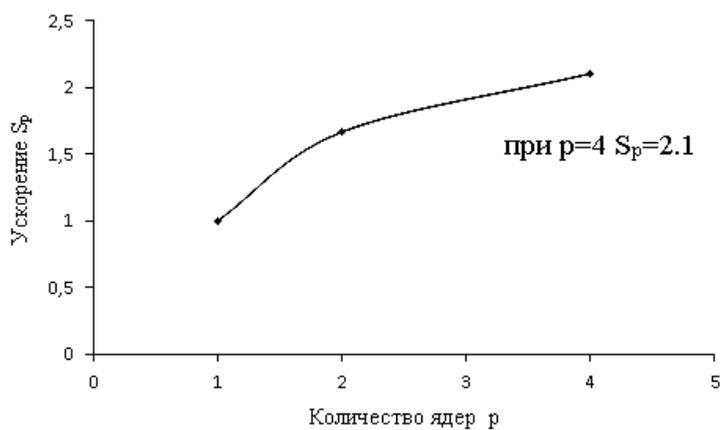


Рис.7. Зависимость ускорения выполнения программы от количества ядер для синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

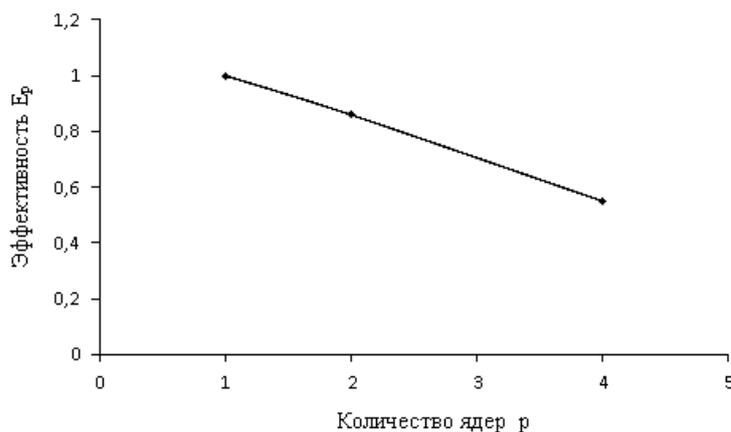


Рис.8. Зависимость эффективности выполнения программы от количества ядер для синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

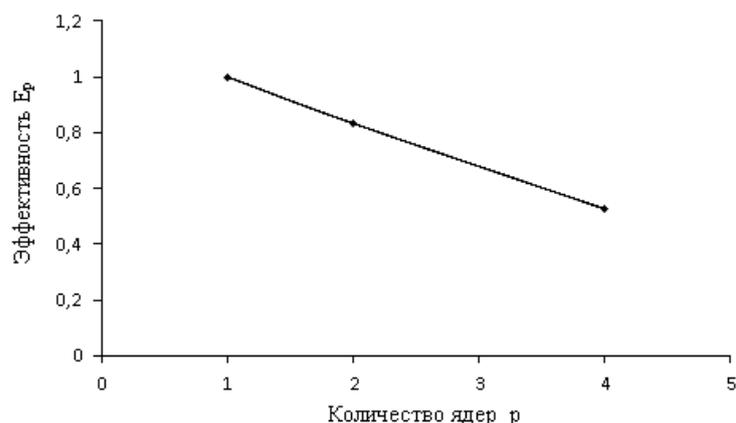


Рис.9. Зависимость эффективности выполнения программы от количества ядер для синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

При расчете кинетических параметров и использовании четырех ядер для реакции синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получено ускорение в 2.2 раза, а для синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты – 2.1.

4. Результаты вычислительных экспериментов

Численные значения найденных констант скоростей стадий и энергий активации для синтеза бензилиденбензиламина и синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты (МЭАПКК) приведены соответственно в табл.3 и табл.4. В реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты лимитирующей оказалась совокупность стадий 2, 3 и 4. Наиболее энергоемкой является первая стадия – алкилирование 2-ацетилпиррола.

Таблица 3. Кинетические параметры для синтеза бензилиденбензиламина

Кинетические константы при температуре 23°C, ч ⁻¹		E _i , ккал/моль
K ₁	1.5×10^{-2}	10.6
K ₂	4.7	7.7
K ₃	13.4	1.6
K ₄	0.6	0.4

Таблица 4. Кинетические параметры для синтеза метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

Кинетические константы при температуре 105°C, ч ⁻¹		E _i , ккал/моль
K ₁	4.9×10^{-2}	23.8
K ₂	4.3×10^{-3}	3.6
K ₃	4.1×10^{-2}	4.4
K ₄	7×10^{-4}	9.7
K ₅	6.4	3.1

5. Заключение

Таким образом, разработан алгоритм использования многоядерных вычислительных систем для решения обратных задач химической кинетики. Метод реализован в виде программного комплекса, который включает в себя базу данных кинетических исследований, последова-

тельные и параллельные алгоритмы решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, реализованные на одноядерных и многоядерных вычислительных системах.

Разработана информационно-аналитическая система, успешное применение которой при построении кинетических моделей реакций синтеза ароматических и гетероциклических соединений показало универсальность предлагаемого системного подхода решения обратных кинетических задач.

Система позволяет пользователям достаточно легкую адаптацию при разработке кинетических моделей различных реакций за счет формирования новых блоков в базе экспериментального данных, выбора или добавления новых методов обработки данных, построения математических моделей исследуемых объектов разной сложности.

5.1 Основные результаты и выводы

1. Предложен новый метод параллельных вычислений на многоядерных системах при построении кинетических моделей химических реакций металлокомплексного катализа.

При решении обратной кинетической задачи генерируется набор из n исходных констант скоростей стадий, основанный на методах регрессионного анализа.

2. На основе разработанного подхода построены кинетические модели для реакций: синтеза бензилиденбензиламина взаимодействием бензиламина с четыреххлористым углеродом под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты. Показано, что использование четырехъядерной системы позволяет в 2,1-2,2 раза ускорить вычислительный процесс.

Литература

1. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И. Синтез N-бензилиденбензиламина из бензиламина при действии железосодержащих катализаторов в CCl_4 // Журнал органической химии. 2012. С. 1063-1065.
2. Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 96 с.
3. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Джемилев У.М. Новый метод синтеза эфиров 2-пирролкарбоновой и 2,5-пирролдикарбоновой кислот реакцией пирролов с CCl_4 и алифатическими спиртами под действием Fe-содержащих катализаторов // Журнал органической химии. 2010. С.1054-1060.
4. Губайдуллин И.М. Информационно-аналитическая система решения многопараметрических обратных задач химической кинетики // Дисс. ... доктора физико-математических наук. Уфа, 2012. 243 с.
5. Гергель В.П. Теория и практика параллельных вычислений. М.: БИНОМ, 2010. 423 с.
6. Воеводин В.В., Воеводин Вл.В. Параллельные вычисления. СПб: БХВ-Петербург, 2002. 608 с.