

Использование параллельных распределенных вычислений для определения областей пространства кинетических параметров

И.М. Губайдуллин, А.В. Аристархов, С.И. Спивак

В работе дается математическое описание для решения прямой кинетической задачи. Рассматривается алгоритм решения обратной задачи с целью определения кинетических параметров и вычислительный алгоритм для нахождения областей пространства кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные, предусматривающий распараллеливание задачи на этапе нахождения областей неопределенности. Алгоритм реализован на языке программирования Fortran с использованием библиотеки обмена сообщениями MPI. Приводятся результаты расчетов в виде областей по парам кинетических констант.

1. Введение

Каталитическое гидроалюминирование олефинов нашло широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе как эффективный метод региоселективного восстановления и функционализации непредельных соединений, который позволяет в мягких условиях получать важные циклические и ациклические алюминийорганические соединения заданной структуры. Важные данные о механизме таких реакций можно извлечь из результатов изучения кинетики их протекания.

Результат реакции существенно зависит от условий (катализатор, температура и т.д.). Для оценки эффективности процесса необходимо знание констант скоростей элементарных реакций. Прямое измерение констант скоростей невозможно. Константы могут определяться путем решения обратной задачи по имеющимся замерам концентраций реактантов. К сожалению, значения замеров известны с достаточно большой ошибкой, определяемой погрешностью измерений. Высокая стоимость компонентов, участвующих в реакции, не позволяет проводить большое число экспериментов, чтобы применить традиционную статистическую обработку результатов. Также сложность задачи заключается и в том, что измеряются не все компоненты решения, а только их часть – недостаточная информативность эксперимента. Результатом чего является неединственность решения обратной задачи. Описывают экспериментальные данные одинаково хорошо целые области пространства кинетических параметров. Эти области отличаются от классических доверительных интервалов, поскольку в реальных системах для определения доверительных интервалов необходима информация о статистическом законе распределения погрешности измерения, которая, как правило, в реальных системах отсутствует. В то же время из анализа условий проведения эксперимента, как правило, можно получить информацию о предельно допустимых величинах погрешности измерений. При использовании методов наименьших квадратов используется предположение о нормальном распределении погрешности, однако нам не известны работы, которые подтверждают гипотезу о нормальности для реальных кинетических измерений. Нами при решении поставленной задачи в качестве соответствия расчету измерению используется система неравенств, которая характеризует вариацию экспериментальных данных в пределах величины их погрешности. Такая постановка вопроса принадлежит Канторовичу Л. В. [1].

В настоящей работе предложен алгоритм для нахождения областей пространства кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные, приводятся результаты расчетов в виде областей по парам кинетических констант.

2. Постановка задачи

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

ленной реализации, необходимо прежде всего детально исследовать кинетику рассматриваемой каталитической реакции.

Кинетическая модель процесса представляет собой совокупность элементарных стадий реакции и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции: давления, температуры, концентраций реагентов и др. Эти зависимости определяются на основе экспериментальных данных в области изменения параметров реакции, включая их возможные значения в промышленных условиях.

Заключительный этап построения кинетической модели состоит в определении кинетических параметров скоростей реакции для найденной модели на основе экспериментальных данных о скоростях химических превращений.

Кроме того, в зависимости от цели описания и конкретных условий кинетическая модель содержит ряд дополнительных физико-математических предположений. К ним относятся: обратимость и равновесность стадий, стационарность или нестационарность состава поверхности по отношению к реакционной среде и другие предположения. В зависимости от характера приближения одному и тому же механизму реакции могут соответствовать разные кинетические модели в разных областях изменения условий и параметров.

Кинетическая модель является первым уровнем модели любого реактора. На основе кинетической модели решаются следующие задачи: выбор катализатора (сопоставление их избирательности, активности и эксплуатационных свойств); определение оптимальных размеров и структуры зерен катализатора и его необходимое количество; определение состава всех побочных продуктов, образующихся в ходе процесса; изучение динамики процесса, определение устойчивости стационарных состояний; выбор типа реактора.

2.1 Кинетическая модель реакции гидроалюминирования олефинов

Полученные экспериментальные данные по изучению реакции гидроалюминирования олефинов легли в основу кинетической модели. Последовательность химических превращений для реакции имеет следующий вид [2]:



где

$$\begin{aligned} A_1 &= [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]_2; \\ A_2 &= [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]; \\ A_3 &= AlBu_3^i; \\ A_4 &= HAlBu_2^i; \\ A_5 &= [Cp_2ZrHBu^i \cdot ClAlBu_2^i]; \\ A_6 &= CH_2 = CMe_2; \\ A_7 &= [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2^i \cdot ClAlBu_2^i]; \\ Cp &= C_5H_5. \end{aligned}$$

Соответствующие ей кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 X_1 - k_2 X_2^2 \\ W_2 &= k_3 X_2 X_3 \\ W_3 &= k_4 X_5 \\ W_4 &= k_5 X_2 X_4 - k_6 X_7 \end{aligned} \quad (2)$$

где W_j - скорость j-ой стадии; k_j - константа скорости j-ой реакции; X_1, X_2, \dots, X_7 концентрации веществ A_1, A_2, \dots, A_7 соответственно.

Уравнения материального баланса рассматриваемых реакций представлены в виде системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} F_1 = \frac{dX_1}{dt} = -W_1 \\ F_2 = \frac{dX_2}{dt} = 2W_1 - W_2 + W_3 - W_4 \\ F_3 = \frac{dX_3}{dt} = -W_2 \\ F_4 = \frac{dX_4}{dt} = W_2 - W_4 \\ F_5 = \frac{dX_5}{dt} = W_2 - W_3 \\ F_6 = \frac{dX_6}{dt} = W_3 \\ F_7 = \frac{dX_7}{dt} = W_4 \end{array} \right. \quad (3)$$

Прямая кинетическая задача – это расчет состава многокомпонентной реагирующей смеси и скорости реакции на основе заданной кинетической модели с известными параметрами. Математически решение прямой кинетической задачи означает решение системы дифференциальных уравнений (3) при заданных начальных концентрациях и значениях констант скоростей стадий.

Классическая постановка обратных задач состоит в поиске констант минимизирующих критерий соответствия экспериментальных данных. При решении обратной задачи в качестве критерия минимизации был выбран функционал:

$$EE = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m |y_{ij}^p - y_{ij}^{\text{э}}| \quad (4)$$

где y_{ij}^p и $y_{ij}^{\text{э}}$ расчетные и экспериментальные значения концентраций компонентов; n – число измеряемых концентраций; m – число замеров каждого компонента.

В ходе реакции измеряются не все компоненты, а только их часть - X_1 и X_3 , в результате чего обратная задача имеет неединственное решение. Описывают экспериментальные данные одинаково хорошо целые области пространства кинетических параметров. При решении поставленной задачи, в качестве соответствия расчета измерению используется система неравенств:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m |X_{1j}^{\text{э}} - X_{1j}^p| \leq \varepsilon_1 \\ \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m |X_{3j}^{\text{э}} - X_{3j}^p| \leq \varepsilon_3 \end{array} \right. \quad (5)$$

где ε_1 и ε_3 характеризуют погрешности при измерении X_1 и X_3 .

3. Программная реализация

Нахождение областей пространства кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные, требует большого объема вычислений. Эффективным средством решения таких ресурсоёмких задач является использование технологии параллельных вычислений на распределенных системах кластерного типа. Для проведения расчётов используется суперкомпьютер Уфимского государственного авиационного университета, имеющий классическую для подобных систем массивно-параллельную архитектуру. Основу суперкомпьютера УГАТУ составляют 266 blade-серверов IBM на базе 532 четырёхъядерных процессоров Intel Xeon.

Распараллеливание подзадач между процессорами ведется по одной из наиболее часто используемых схем – схема «менеджер-исполнитель» (manager-worker scheme). Для управления распределением нагрузки в системе выделяется отдельный процессор-менеджер, которому доступна информация обо всех имеющихся подзадачах; остальные процессоры системы являются исполнителями, которые для получения вычислительной нагрузки обращаются к процессору-

менеджеру; порождаемые в ходе вычислений новые подзадачи передаются обратно процессору-менеджеру и могут быть получены для решения при последующих обращениях процессоров-исполнителей; завершение вычислений происходит в момент, когда процессоры-исполнители завершили решение всех переданных им подзадач, а процессор-менеджер не имеет каких-либо вычислительных работ для выполнения.

Для нашей задачи нахождения области процессор-менеджер владеет информацией о начальной точке, принадлежащей искомой области, которая получена решением обратной задачи. Нам необходимо найти область для пары констант, каждая точка которой описывает измерение с заданным уровнем точности. Процессор-менеджер передает всем процессорам-исполнителям координаты по оси OX , каждому следующему процессору с некоторым шагом h вдоль координатного направления x с ординатой исходной точки. Каждый процессор-исполнитель находит верхнее и нижнее значение области по оси OY и передает их процессору-менеджеру. Для примера на рис. 1, показана область (она отмечена серым цветом), которую необходимо найти, начальная точка – $X\dot{Y}$. Процессор с номером n должен найти и передать процессору-менеджеру значение $OY'(n)$ и $OY''(n)$. После того как все процессоры передадут свои пары координат, им задаются следующие значения ординат, для которых им необходимо будет найти следующие границы области.

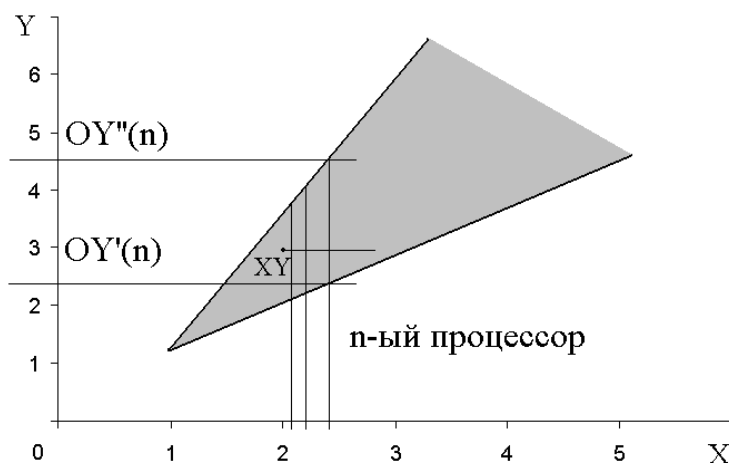


Рис. 1. Пример построения области

Изложенный выше алгоритм реализован комплексом программ на алгоритмическом языке Fortran с использованием библиотеки обмена сообщениями MPI.

4. Результаты расчетов

Для частной реакции гидроалюминирования олефинов под действием $AlBu_3^i$ были найдены области по парам констант. На рис. 2 представлена область для пары констант k_4 и k_2 при фиксированных остальных.

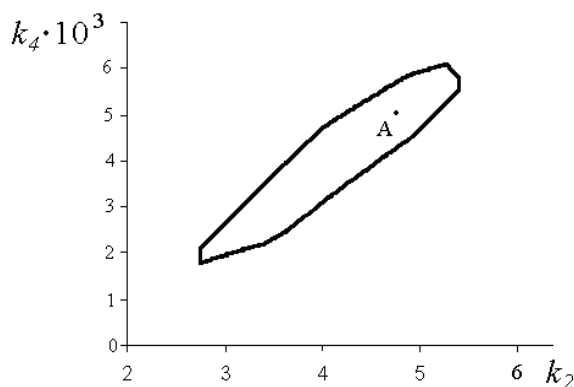


Рис. 2. Фазовая плоскость для констант k_4 и k_2

Точка А – начальная точка, полученная решением обратной задачи.

5. Заключение

Разработана параллельная реализация алгоритма нахождения областей пространства кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные. Найдены области по некоторым константам для частной реакции гидроалюминирования олефинов.

Сравнивая скорости прямой и обратной реакции образования мономера A_2 из комплекса A_1 , можно сделать вывод, что в интервале температур $-60 \div 50^\circ\text{C}$ равновесие смещено в сторону димерной формы, однако, с увеличением температуры доля мономера в смеси возрастает. Самой быстрой оказалась стадия перехода мономера A_2 в неактивный тригидридный комплекс A_7 , а равновесие $A_2 \leftrightarrow A_7$ сильно смещено в сторону тригидридного комплекса, особенно при низких температурах. На рис. 3 представлена область для пары констант k_5 и k_6 этой реакции.

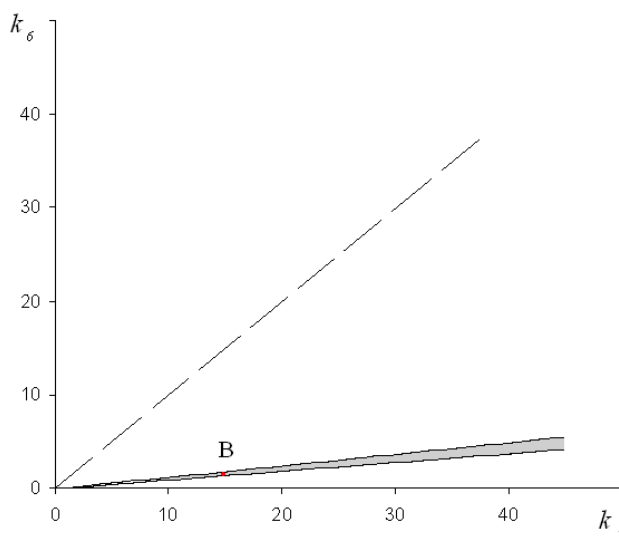


Рис. 3. Фазовая плоскость для констант k_5 и k_6

Ранее, без использования технологии параллельных вычислений решение такого рода задач было невозможно, из-за необходимости большого объема вычислений. К настоящему моменту работа завершена не полностью, планируется провести анализ масштабируемости, расчет показателей эффективности.

Литература

1. Канторович Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений // Сибирский Математический Журнал. – 1962. – Т. 3, №. 5. – С. 701-709.
2. Вильданова Р.Ф. Новые гидроталлирующие реагенты на основе комплексов L_2ZrH_2 и X_nAlR_{3-n} и механизм их действия: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Уфа, 2007. -25 с.