

Последовательно-параллельное определение кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами

К.Ф. Коледина, М.Р. Файзуллин, Д.Ф. Масков, И.М. Губайдуллин

Изучение сложного механизма металлокомплексного катализа предполагает декомпозицию общей схемы на отдельные итоговые или элементарные стадии. Последовательно-параллельное определение кинетических параметров в выделенных стадиях и уточнение на их основе общего механизма позволяет сократить сроки вычислительных экспериментов. Механизмы с разными алкилаланами могут содержать одинаковые стадии. В вычислительном эксперименте происходит использование в каждой независимой схеме констант из других схем. На последнем этапе происходит приемлемое уточнение истинных констант скорости.

1. Химическая постановка задачи

Каталитическое гидроалюминирование олефинов широко применяется в металлоорганическом синтезе как эффективный способ синтеза алюминийорганических соединений (АОС) заданной структуры [1].

Реакция гидроалюминирования - сложный многостадийный процесс. Она включает последовательные и параллельные стадии. Исследования таких сложных механизмов в ИНК РАН ведутся методом динамической ЯМР-спектроскопии, квантовохимическими расчетами и методами кинетического анализа с применением современных информационно-аналитических систем (ИАС) [2]. В таблице 1 представлены схемы протекания процесса, которые были предложены в ходе исследования каталитической реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами.

Из обобщенного механизма гидроалюминирования олефинов алкилаланами катализируемого Cr_2ZrCl_2 на основании экспериментальных, а затем и расчетных данных были выделены отдельные стадии для АОС - HAiBu_2 (диизобутилалюминийгидрид, ДИБАГ), ClAlBu_2 (диизобутилалюминийхлорид, ДИБАХ), AlBu_3 (триизобутилалюминий, ТИБА) и олефинов. Так была предложена схема №1.

Однако в дальнейшем, на основании квантовохимических расчетов были уточнены каждая из отдельных стадий. То есть были выявлены промежуточные вещества и добавлены новые элементарные стадии. Например, была добавлена обратимая стадия перехода димера в мономер, которая ранее не учитывалась. Поэтому для каждого АОС и олефина появилась первая стадия $X_1 \leftrightarrow 2X_2$. Это отражено в схеме №2.

Дальнейшие экспериментальные исследования структуры промежуточных комплексов, их реакционной способности и дополнительные квантовохимические расчеты позволили уточнить схему №2: разбить некоторые стадии, добавить новые, выявить новые промежуточные вещества. Так, например, было обнаружено, что не только мономер вступает в реакцию с АОС, но и димер может параллельно реагировать с алкилаланом - появилась новая стадия $X_1 + X_5 \rightarrow X_8 + X_2$. Химики-экспериментаторами была предложена схема №3.

Далее, после анализа элементарных стадий схемы №3 были предложены два детальных механизма реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами - схема №4 и №5.

Таблица 1. Последовательное определение схем превращений реакций

СХЕМА № 1	СХЕМА № 2	СХЕМА № 3	СХЕМА № 4	СХЕМА № 5
ДИБАГ $X_1 + 2X_5 \rightarrow 2X_8$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_1 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8$ $X_2 + X_5 \rightarrow X_8$	$X_1 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8$ $X_1 + X_9 \rightarrow X_8 + X_{10}$ $2X_2 \leftrightarrow X_1$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_3 + X_8 \rightarrow X_4 + 2X_5$ $X_4 + X_5 \rightarrow X_6 + X_7$ $X_5 + X_7 \rightarrow X_2$ $X_5 + X_{10} \leftrightarrow X_2 + X_9$ $X_5 + X_{15} \leftrightarrow X_{10}$ $X_7 + X_9 \rightarrow X_{10}$	$X_1 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8$ $X_1 + X_9 \rightarrow X_8 + X_{10}$ $2X_2 \leftrightarrow X_1$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_3 + X_8 \rightarrow X_4 + 2X_5$ $X_4 + X_5 \rightarrow X_6 + X_7$ $X_5 + X_7 \rightarrow X_2$ $X_5 + X_{10} \leftrightarrow X_2 + X_9$ $X_5 + X_{15} \leftrightarrow X_{10}$ $X_7 + X_9 \rightarrow X_{10}$ $X_9 + X_{15} \leftrightarrow 2X_{11} + X_{18}$ $X_9 + X_{18} \rightarrow X_{10} + X_{13}$ $X_9 + X_{10} \rightarrow X_2 + X_{11} + X_{13}$
ТИБА $X_1 + 2X_{14} \rightarrow 2X_8 + 2X_{13}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_{12} \rightarrow X_2 + X_{13}$ $X_2 + X_{14} \rightarrow X_5 + X_{12}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_1 + X_{14} \rightarrow X_2 + X_8 + X_{13}$ $X_2 + X_{14} \rightarrow X_8 + X_{13}$		
ДИБАХ $X_2 + 2X_9 \rightarrow X_8 + X_{11} + X_{13}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_{12} \rightarrow X_2 + X_{13}$ $X_2 + X_9 \rightarrow X_5 + X_{10}$ $X_9 + X_{10} \rightarrow X_{11} + X_{12}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_1 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8$ $X_2 + X_5 \rightarrow X_8$ $X_1 + X_9 \rightarrow X_8 + X_{10}$ $X_2 + X_9 \rightarrow X_5 + X_{10}$ $X_9 + X_{10} \rightarrow X_2 + X_{11} + X_{13}$		
ОЛЕФИНЫ $X_2 + 2X_3 \rightarrow X_4 + X_6$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_6 + X_7$ $X_5 + X_7 \rightarrow X_2$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_1 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8$ $X_2 + X_5 \rightarrow X_8$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$ $X_4 + X_5 \rightarrow X_6 + X_7$ $X_3 + X_8 \rightarrow X_4 + 2X_5$ $X_5 + X_7 \rightarrow X_2$		

Для схем №1 и №2 построено математическое описание и найдены кинетические параметры. В настоящее время ведется параллельное построение кинетических моделей для схем №3, №4, №5 с целью определения оптимальных значений констант скоростей протекания стадий и энергий активации. Происходит постоянное сравнение результатов этих расчетов и выбор тех решений, которые наиболее точно описывают экспериментальные данные.

Наряду с нахождением параметров для общей схемы происходит поиск кинетических констант для отдельных реакций с АОС.

Для каждой обобщенной реакции гидроалюминирования олефинов при участии АОС была выделена стадия образования мономерного комплекса из димерного с участием самого АОС и стадия с участием олефина. Найденные по этим выделенным стадиям кинетические параметры использовались при построении математической модели обобщенного механизма гидроалюминирования олефинов.

Для собственной выделенной стадии с АОС определяются кинетические параметры. Параллельно решается задача для общей выделенной стадии с олефинами. Полученные константы подставляются в обобщенную реакцию и определяются параметры для остальных стадий. Этот цикл повторяется до тех пор, пока разница между расчетными и экспериментальными данными не будет соответствовать заданной точности.

Далее полученные константы для общей стадии с олефинами применяются при решении обратной задачи для общей схемы с другим алюминийорганическим соединением по аналогичному алгоритму. Причем эти константы могут не удовлетворять этой реакции, поэтому возможна их дальнейшая корректировка. В конечном счете, будет получен набор констант, значения которых удовлетворяют обеим реакциям. Однако начинать решение можно с реакции с любым алюминийорганическим соединением. Поэтому возможно вести сразу три параллельных расчета:

- расчет, где ключевой является реакция с ДИБАГ;
- расчет, где ключевой является реакция с ТИБА;
- расчет, где ключевой является реакция с ДИБАХ.

Задача определения кинетических параметров заданной реакции сводится к циклическому решению множества прямых и обратных задач. Ввиду отсутствия полного набора исходных данных и погрешности экспериментов возникает проблема неоднозначности полученных решений. Неоднозначность решения приводит к большим вычислительным затратам. Соответственно, возникает необходимость использования технологий распараллеливания вычислительных процессов [3, 4] решения прямых и обратных задач химической кинетики.

Предлагаемая модель распараллеливания вычислительного процесса рассматривает три подхода:

- по отдельным механизмам реакции (частные реакции);
- по группам экспериментальных данных, полученных при одинаковых температурах;
- для одной температуры по разным наборам экспериментальных данных.

2. Методология обработки экспериментальных данных

Разделим алгоритмическую составляющую вычислительного процесса на две части: обработка выделенной частной реакции либо их совокупности в целом. На рисунке 1 представлена схема построения вычислительного процесса для одной реакции (частной реакции). В качестве координатора этого процесса выбирается произвольный узел, который берет на себя обязательства по распределению задач среди остальных элементов вычислительного кластера. Разделение задач на первом уровне происходит по температурной составляющей экспериментальных данных, а на втором обрабатывается каждым узлом сети либо сразу серии экспериментов, либо каждый эксперимент по отдельности. Таким образом, имея достаточное количество вычислительных узлов, можно построить эффективный вычислительный процесс поиска оптимальных значений кинетических параметров.

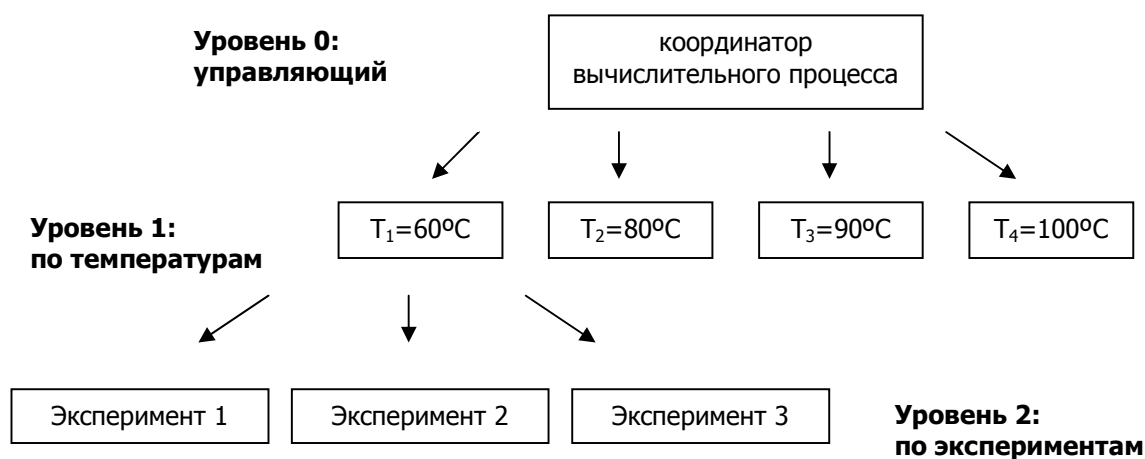


Рис. 1. Распределенный процесс обработки частной реакции

При обработке группы механизмов реакций возможно выявление одинаковых (общих) стадий. В связи с этим возникает необходимость синхронизации значений кинетических констант общих

стадий при обработке каждого из механизмов. Происходит вычисление кинетических констант общей стадии только для одного соединения и подстановка найденных значений в аналогичные стадии механизмов реакции других соединений. При этом подстановка может привести к получению некорректного результата, что выдвигает требование поиска констант, удовлетворяющих механизмам реакции всех соединений данной группы. На рисунке 2 представлена общая схема обработки совокупности различных механизмов реакции. На первом шаге каждый из механизмов обрабатывается индивидуально с целью получения значений всех кинетических констант, включая общие. На втором шаге выделяется общий набор констант. На третьем шаге для каждой константы из этого набора происходит решение обратной задачи, при этом участвуют только те механизмы, где эта константа представлена. При поиске значения общей константы все остальные константы остаются неизменными, т.е. фиксируются. Последовательно перебирая весь набор общих констант, получаем в итоге набор, одинаково хорошо описывающий все механизмы превращений. На четвертом шаге необходимо в связи с изменениями общих констант произвести подстройку остальных кинетических констант. Затем повторяются третий и четвертый шаги до достижения приемлемого описания процессов химического превращения веществ.

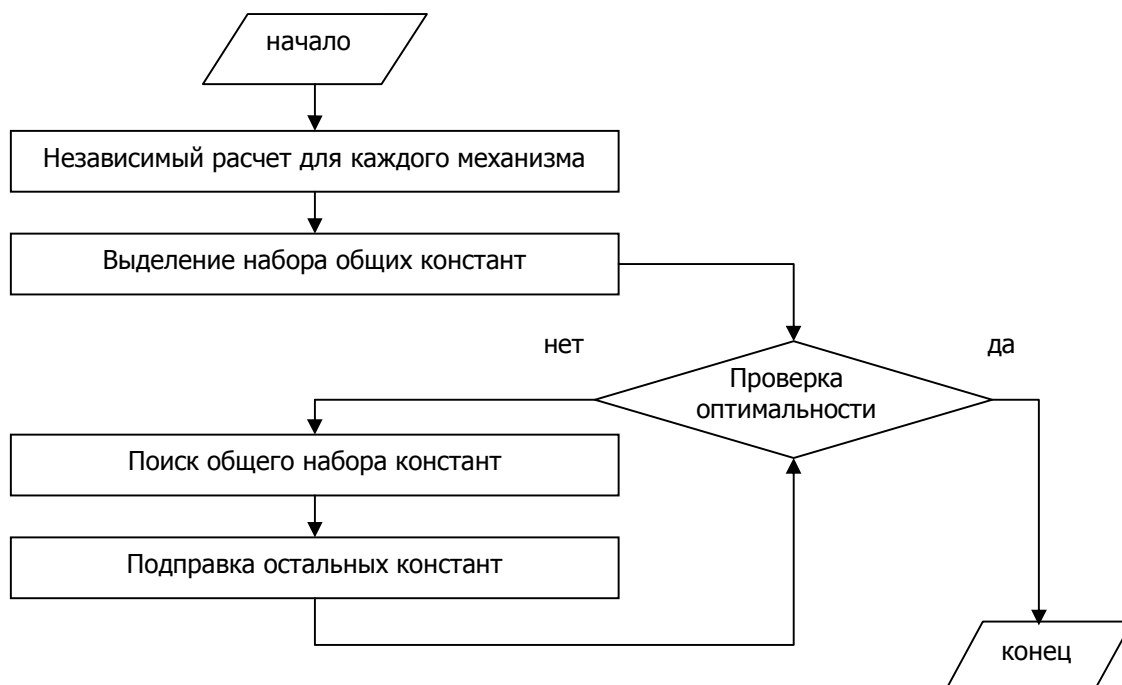


Рис. 2. Схема решения проблемы поиска общего набора кинетических констант

В соответствии с изложенным выше алгоритмом была произведена декомпозиция реакции гидроалюминирования олефинов по АОС и выделенным стадиям.

3. Техническая постановка задачи

Схема распараллеливания частной реакции (рис.1) предполагает параллельную обработку экспериментальных данных при заданной температуре. Основные вычислительные мощности при изучении механизма сложной реакции, тратятся на решение прямой задачи при заданных константах скорости, т.е. на решение системы нелинейных дифференциальных уравнений при заданных начальных параметрах. Решение системы уравнений проводится численными методами, точность решения которых позволяет устанавливать фиксированный шаг интегрирования и минимизировать число условных переходов в алгоритме, что в свою очередь разрешает

использовать векторизацию [5]. Таким образом, есть возможность обрабатывать серию экспериментов по нескольким температурам для одной реакции одновременно на одном узле сети.

Схема распараллеливания группы реакций (рис.2) предполагает параллельную обработку нескольких механизмов реакций на разных узлах сети. При условии использования приведенной выше схемы распараллеливания частной реакции, затраты на пересылку данных между узлами компьютерной сети минимальны. Для реализации межпроцессорного взаимодействия использована свободно поставляемая библиотека MPI.

4. Техническая часть

4.1. Арифметический конвейер

Конвейерная архитектура разработана для минимизации числа обращений к памяти при выполнении серии несвязанных операций. Ускорение выполнения несвязанных арифметических операций достигается интенсифицированием потока данных из памяти.

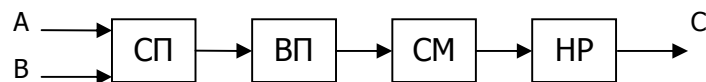


Рис. 3. Арифметический конвейер

где СП - сравнение порядков;

ВП – выравнивание порядков (сдвиг мантиссы с меньшим порядком для выравнивания с мантиссой с большим порядком);

СМ - сложение мантиссы;

НР - нормализация результата

Пусть нужно сложить два вектора А и В, содержащих по n элементов с плавающей запятой. Примем, что время выполнения каждого из этапов одинаково и равно максимальному значению $\tau=140$ нс. Получим конвейер из четырех операционных блоков. Первый результат на выходе конвейера будет получен через $140 \times 4 = 560$ нс, но все последующие результаты будут выдаваться через каждые 140 нс.

Общее время сложения двух векторов с помощью этого конвейера:

$$T_k = (n + m - 1) \cdot \tau,$$

где τ – максимальное значение время выполнения операционного блока; n – размер вектора; m – число операционных блоков

$$S = \frac{T_0}{T_k},$$

где S – прирост производительности; T_0 – время выполнения последовательного счета; T_k – время выполнения конвейерного счета

Таблица 2. Этапы работы конвейера.

Этап	1	2	3	4	5	...	N	n+1	n+2	n+3
СП	a_1b_1	a_2b_2	a_3b_3	a_4b_4	a_5b_5		a_nb_n			
ВП		a_1b_1	a_2b_2	a_3b_3	a_4b_4		$a_{n-1}b_{n-1}$	a_nb_n		
СМ			a_1b_1	a_2b_2	a_3b_3		$a_{n-2}b_{n-2}$	$a_{n-1}b_{n-1}$	a_nb_n	
НР				c_1	c_2		c_{n-3}	c_{n-2}	c_{n-1}	c_n

Есть существенный недостаток конвейерной архитектуры и связан он с условными переходами. В том случае, когда переход по условию предсказан неверно, весь конвейер приходится очищать от

ненужных команд и в срочном порядке начинать готовить к исполнению новые, находящиеся еще в памяти и совсем по другому адресу. При этом ядро CPU просто исполняет холостой цикл, так как ни подготовленных данных, ни команд к нему не поступает. Чем длиннее конвейер, тем больше работы идет насмарку и тем дольше придется ждать, пока он будет "вычищен" от не пригодившихся команд и снова заполнен нужными. К тому же высокая частота работы процессора приводит к тому, что с момента ошибки в предсказании перехода до момента ее обнаружения "лишней" работы процессор успеет сделать больше. Поэтому нужно стараться максимально больше минимизировать число условных переходов в алгоритме.

4.2. Реализация арифметического конвейера

Арифметического конвейер реализован на базе расширенного набора инструкций процессора – SSE (поточковые SIMD расширения). Основной тип данных, с которыми работает SSE, – упакованные числа с плавающей запятой одинарной точности. Каждый регистр содержит 128 бит, в одном 128-битном регистре размещается четыре числа одинарной точности. Это стандартные 32-битные числа с плавающей запятой, используемые числовым процессором. SSE содержит восемь независимых от процессора 128-битных регистров.

Нужно заметить, что современные компиляторы задействуют инструкции SSE, но работают только с одним 32-битным числом регистра¹. Одновременное использование четырех 32-битных чисел 128-битного регистра, обеспечивает кратный прирост производительности даже по сравнению с современными компиляторами: от 2 до 4 раз.

Схема решения прямой задачи, отражающая использование четырех чисел регистра приведена ниже:

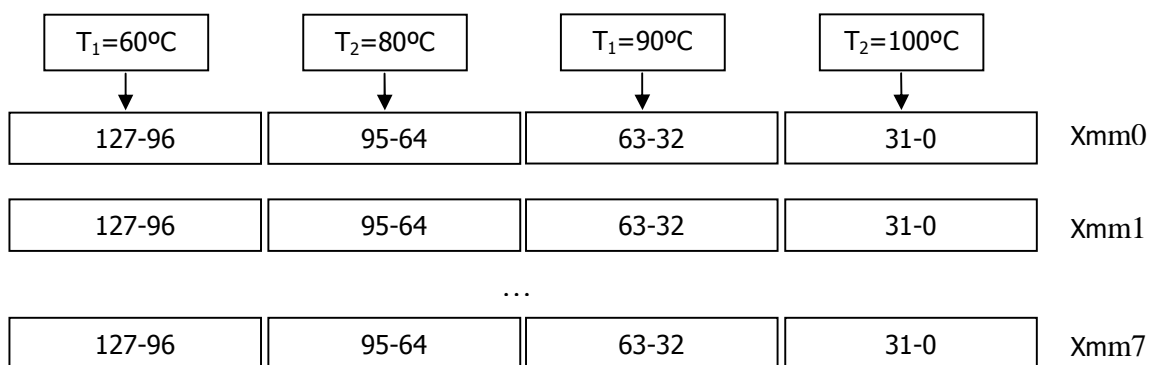


Рис. 4. Схема работы с регистрами SSE одинарной точности

Увеличение быстродействия достигается за счет большого объема обрабатываемых данных. Основным недостатком данной схемы является ограничение по точности полученного результата, т.к. работа выполняется с числами одинарной точности.

На одном процессоре может обрабатываться до четырех температур, т.к. одна регистровая операция работает сразу с четырьмя числами. Каждый процессор содержит собственный набор расширений SSE, таким образом, на многопроцессорных машинах возможно использование нескольких блоков, по четыре температуры каждый. Что еще больше увеличит производительность.

¹ По результатам анализа ассемблерного листинга программы, откомпилированной с ключом оптимизации под регистры SSE

Повысить точность можно, используя дополнительный тип данных регистров SSE – числа с плавающей запятой двойной точности. Дополнительный тип данных, с которыми работает SSE – 64-битные числа с плавающей запятой. В одном 128-битном регистре содержится два таких числа. В этом случае схема решения прямой задачи примет вид (см. рис. 5).

Использование данной схемы не дает кратного прироста производительности, но позволяет получить более точный результат. Производительность по сравнению с последовательным алгоритмом увеличивается примерно в 1,5-2,0 раза. На многопроцессорных машинах производительность, как и в случае с числами одинарной точности, увеличивается.

Приведенные выше схемы распараллеливания обладают рядом недостатков:

- необходимость минимизации числа условных переходов в алгоритмах;
- необходимость использования фиксированного шага интегрирования при решении задач численными методами;
- необходимость переписывания критических по времени участков кода на ассемблере (в нашем случае необходимость переписывания численного метода Кутта-Мерсона с автоматическим выбором шага 4-го порядка точности)

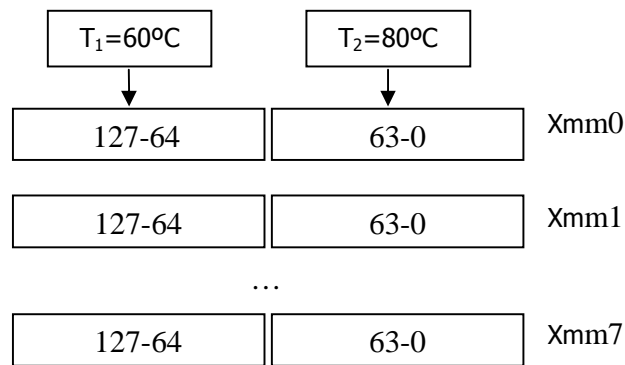


Рис. 5. Схема работы с регистрами SSE двойной точности

5. Результаты применения технологии распараллеливания

5.1. Вводная часть

Неоднозначность исходных данных накладывает неопределенность на полученные результаты решения прямой задачи (системы уравнений). Для определения эффективности и минимальных критериев быстродействия используемой схемы распараллеливания нужен надежный алгоритм, результаты работы которого заранее известны и не вызывают никаких сомнений. В тоже время, структура алгоритма должна максимально соответствовать выбранному численному методу решения прямой задачи (Кутта-Мерсона). В качестве такого алгоритма выбран расчет числа Пи.

Современные компиляторы используют описанную выше технологию, поэтому необходимо провести сравнение результата, как по быстродействию, так и погрешности решения.

5.2. Алгоритм поиска числа Пи

Число Пи можно определить следующим образом:

$$\int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = \text{arctg}(1) - \text{arctg}(0) = \pi / 4$$

Вычисление интеграла заменим на вычисление суммы:

$$\int_0^1 \frac{dx}{1+x^2} = \frac{4}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{1}{1+x_i^2}$$

Суммирование ряда даст число Пи с заданной точностью (определяется типом используемого числа в регистре). Соответствующие результаты при числе итераций $n = 10^7$, прямом счете в случае компилятора и обратном счете при использовании ассемблера приведены ниже¹:

Таблица 3. Результаты работы неоптимизированной под регистры SSE программы

Способ	Результат	Время выполнения программы (мс)
Компиляция без SSE	3.099413	196,433
Ассемблер	3.156808	201,979

Таблица 4. Результаты работы программы с регистрами SSE одинарной точности компилятора Intel² и написанной на ассемблере программы

Способ	Результат	Время выполнения программы (мс)
Компиляция с SSE	3.099413	96,902
Ассемблер	3.156808	103,979

Таблица 5. Результаты работы программы с регистрами SSE двойной точности компилятора Intel и написанной на ассемблере программы

Способ	Результат	Время выполнения программы (мс)
Компиляция с SSE	3.14159267666991	106,322
Ассемблер	3.14159265358944	136,221

Погрешность расчета составляет при использовании чисел одинарной точности:

-1,4% при использовании регистров SSE компилятором

-0,4% при использовании регистров SSE ассемблером

Нужно заметить, что надежность работы алгоритма отдельная тема и в зависимости от направления счета (прямой и обратный счет), результаты будут разными. В дальнейшем планируется провести исследования в этой области, скорее всего, будет выполнен первоначальный прогон прямой задачи для выявления граничного числа итераций и определения направления счета.

По скорости – примерно сопоставимы, что делает реальными дальнейшие работы в этом направлении с четырьмя числами одинарной точности регистров SSE.

¹ Замеры проведены средствами Intel Vtune Profile Analyzer

² Используемый компилятор Intel Visual Fortran 10.0.1

6. Выводы

Таким образом, используя два подхода в технологии параллельного программирования: учет внутреннего параллелизма объекта исследования и оптимизация используемого численного метода, получены следующие результаты по первому этапу детализации реакции гидроалюминирования олефинов (Рис. 6, Таблица 6).

Сравнивая скорости прямой (k_1) и обратной (k_2) реакции образования мономерного комплекса можно сделать вывод, что в интервале температур $-60 - -50^\circ\text{C}$ равновесие смещено в сторону димерной формы, но с увеличением температуры доля мономера в смеси возрастает.

Самой быстрой оказалась реакция перехода мономера (k_6) в неактивный тригидридный комплекс (НТК). Равновесие смещено в сторону НТК, особенно при низких температурах.

Высокая скорость гидрометаллирования обеспечивается существованием обратной реакции перехода НТК в активный по отношению к олефинам мономер (k_7). В реакции гидрометаллирования олефинов димерным комплексом лимитирующими оказались равновероятные стадии взаимодействия мономерного комплекса с алкенами.

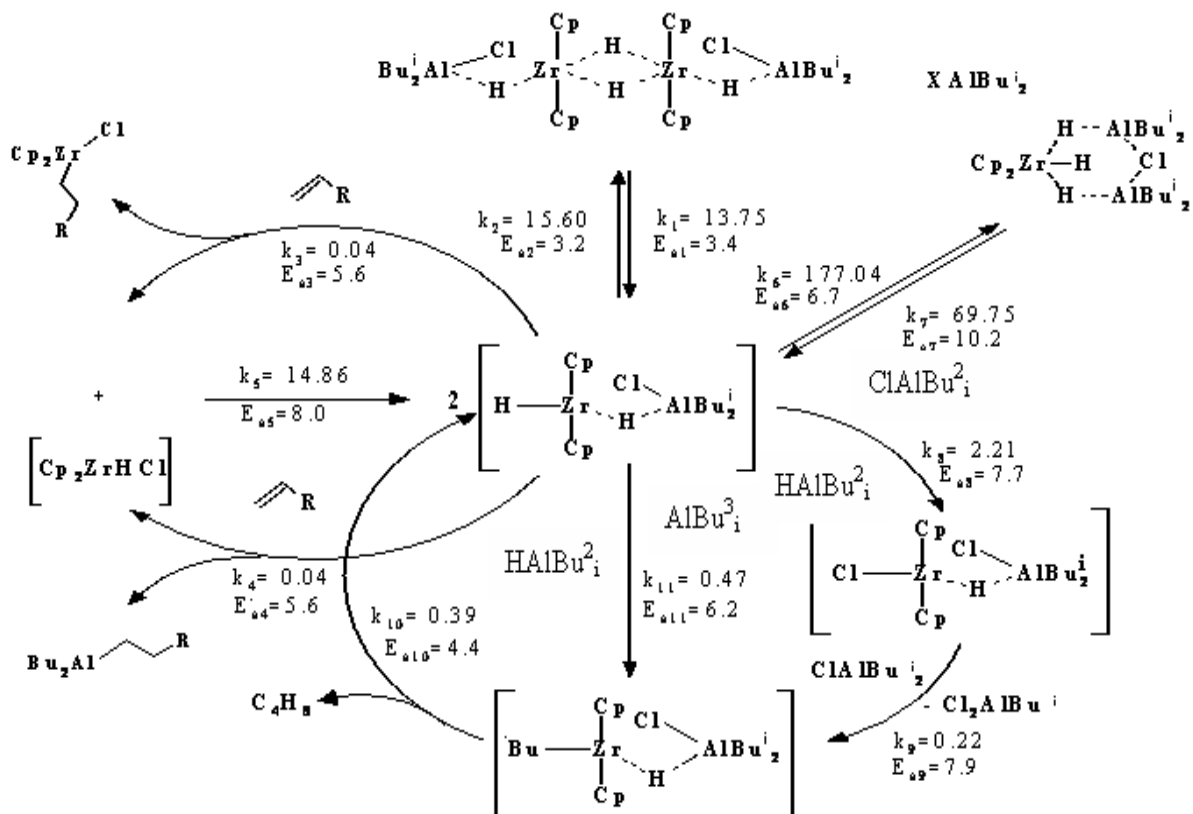


Рис. 6. Кинетические параметры частной реакции каталитического гидроалюминирования олефинов для первого этапа детализации при температуре 7°C .

Таблица 6. Значения кинетических параметров стадий реакции каталитического гидроалюминирования олефинов для первого этапа детализации ($[k_i]$ = мин⁻¹, $[E_{ai}]$ = ккал/моль)

$T, ^\circ\text{C}$	k_1	k_2	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}	k_{11}
-60	1.97	2.63	0.15	4.08	0.22	0.03	0.003	0.03	0.01
-40	3.96	4.97	0.80	15.77	1.72	0.14	0.08	0.08	0.05
-20	7.11	8.52	3.16	49.26	9.85	0.51	0.05	0.17	0.14
7	13.75	15.60	14.86	177.04	69.75	2.21	0.22	0.39	0.47
30	21.96	23.98	44.72	439.82	280.76	6.27	0.65	0.71	1.09
50	31.27	33.17	102.59	873.4	802.18	13.75	1.47	1.12	2.05
E_{ai}	3.4	3.2	8.0	6.7	10.2	7.7	7.9	4.4	6.2

В настоящее время химиками-экспериментаторами предложен механизм второго этапа детализации рассматриваемой реакции. Проводятся вычислительные эксперименты, с целью определения кинетических параметров.

Литература

1. Parfenova L.V., Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Pechatkina S.V., Abzalilova L.R., Spivak S.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Kinetic Model of Olefins Hydroalumination by HAlBui_2 and AlBui_3 in Presence of Cp_2ZrCl_2 Catalyst// Int. J. Chem. Kinet.- 2007.- V.39.- No. 6.- P.333-339.
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. Гергель В.П. – Теория и практика параллельных вычислений. Бином. Лаборатория знаний. 2007, 424с
4. Воеводин В.В. – Решение больших задач в распределенных вычислительных средах. Автоматика и Телемеханика. 2007, N5, 32-45с
5. Цилькер Б.Я., Орлов С.А. – Организация ЭВМ и систем. Изд-во: СПб: Питер, 2006, 672с