

УДК 519.688

Автоматизированная система исследования и анализа механизмов химических реакций

© Д. Ф. Масков¹, И. М. Губайдуллин²

Аннотация. В работе представлено описание разработанного программного комплекса. Приведены основные направления проектирования, проблемы при автоматизации процесса исследования кинетики сложных химических реакций. Показаны вычислительная архитектура, схема взаимодействия вычислительных блоков, методы увеличения производительности. Описана логическая модель хранилища данных изученных химических реакций, его взаимодействие с автоматизированной системой.

Ключевые слова: исследование, кинетика, программа, база данных, численные методы.

1. Введение

Исследование кинетики сложных химических реакций - процесс разработки кинетических моделей на основе большого объема экспериментальной информации, полученной при вариации реакционных параметров: температуры, давления, состава реагирующих веществ. Фактически, построение кинетической модели сводится к целенаправленному химическому эксперименту и его математической обработке, реализованной на базе решения систем дифференциальных уравнений, методов решения прямых и обратных задач. При этом возникает ряд трудностей: 1. невозможность измерения всех компонентов реакции приводит к недостаточной информативности проведенного химического эксперимента и, как следствие, множественности решения прямой задачи с серьезными затратами вычислительных ресурсов; 2. накапливаемый опыт разработки кинетических моделей ведет к увеличению числа методов и алгоритмов решения дифференциальных уравнений, прямых и обратных задач, что необходимо учитывать при эффективном поиске кинетических параметров; 3. кинетические модели изученных химических реакций необходимо должным образом хранить для последующей простой выборки и анализа. Эффективный процесс исследования механизмов химических реакций должен опираться на качественное решение приведенных выше задач: необходимо проанализировать доступные вычислительные ресурсы, учесть опыт внедрения аналогичных систем и пожелания химиков-аналитиков. Автоматизация процесса исследования позволит уделить больше внимания творческим задачам и предоставит большой простор для вычислительных экспериментов.

2. Анализ требований

АС продолжает работы ИНК РАН по автоматизации процесса расчета механизмов сложных химических реакций, поэтому наряду с общими требованиями, предъявляемыми к системе, необходимо указать и конкретные - на основе опыта разработки аналогичных систем - «ИАС ММХК»[1], «АСОД ХК»[2]. Детальный анализ этих систем выявил основные минусы проектирования:

¹Институт Нефтехимии и Катализа РАН, г. Уфа; DenisMaskov@mail.ru

²Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; irekmars@mail.ru.

1. невозможность оперирования высшим уровнем математического моделирования физико-химических процессов химических технологий: внутри зерна катализатора, внутри слоя катализатора;

2. невозможность выполнения независимых от машины клиента ресурсоемких расчетов на стороне сервера, что приводит к высокой вычислительной нагрузке;

3. трудоемкое расширение существующей базы данных новыми сущностями вследствие жесткой логической структурой, что вызывает трудности при создании единого хранилища данных изученных реакций;

4. трудоемкое распараллеливание процесса решения прямых задач с использованием новых высокопроизводительных платформ и средств программирования.

На основе вышеприведенного и учитывая общие требования к системе можно сформулировать основные направления проектирования АС:

1. организация взаимосвязи кинетического моделирования на базе натуральных экспериментов и на основе диффузии и теплопереноса: исследование внутренней и внешней диффузионной области, кинетика при изменении температуры;

2. организация трехуровневой сетевой вычислительной архитектуры с возможностью выполнения ресурсоемких расчетов на многоядерных ЭВМ и высокопроизводительных графических картах;

3. разработка метода распараллеливания решения прямой задачи, типовой для разных вычислительных платформ;

4. развитие банка алгоритмов и методов решения прямых и обратных задач, дифференциальных уравнений;

5. модификация структуры базы данных согласно теории и детального исследования процесса разработки кинетических моделей.

3. Этапы проектирования

Основные функции системы:

- 1) верификация исходных данных по критериям кинетического расчета;
- 2) поиск кинетических параметров;
- 3) надежное хранение данных реакции;
- 4) вывод результатов расчета.

Представленные функции планируется реализовать последовательным подключением программных блоков: «Прием и верификация данных», «Расчет кинетических параметров», «Анализ результатов» (схема 1).

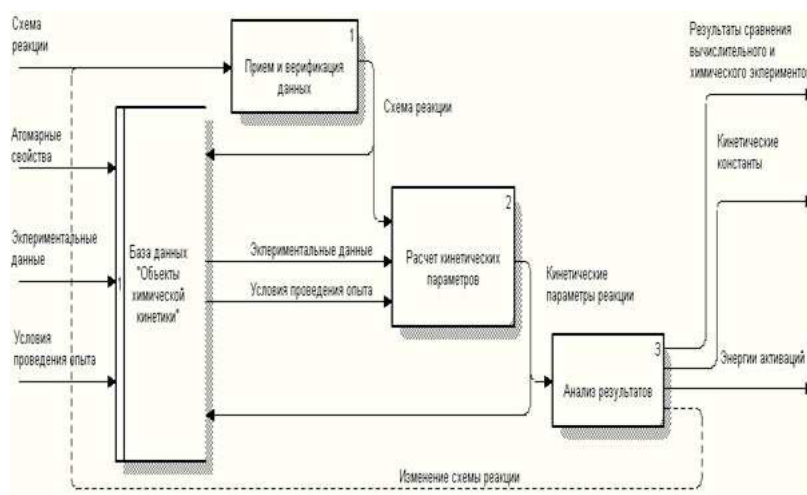


Схема 1 - Функциональная схема АС

Верификация данных предполагает соответствие гипотезы о механизме реакции закону сохранения масс. В зависимости от результатов сравнения происходит или расчет кинетических параметров, или изменение схемы реакции. Поиск кинетических параметров основан на системном подходе: в зависимости от целей исследования (чистая механика химических реакций, с учетом влияния катализатора, открытость и закрытость системы) выбирается соответствующее математическое описание объекта (СОНДУ, СОНДУ в частных производных, дифференциальные уравнения на основе разных физико-химических законов), численный метод и алгоритм реализации. В качестве основы вычислительного процесса используется опыт решения аналогичных задач, реализованный на основе банка алгоритмов и методов, и техника параллельного расчета на высокопроизводительных платформах. Полученные результаты могут быть проанализированы в удобном для анализа виде: графики, таблицы, 3D-модели («Анализ результатов»). Работа каждого программного модуля сопровождается сохранением данных в базе данных «объекты химической кинетики», исполненной в современной объектно-ориентированной СУБД PostgreSQL [3].

4. Вычислительная архитектура

В системе «АС» планируется организовать трехуровневую вычислительную архитектуру. Архитектура предполагает наличие следующих компонентов: клиентское приложение (терминал), сервер приложений (сервер задач) и сервер («База данных»).

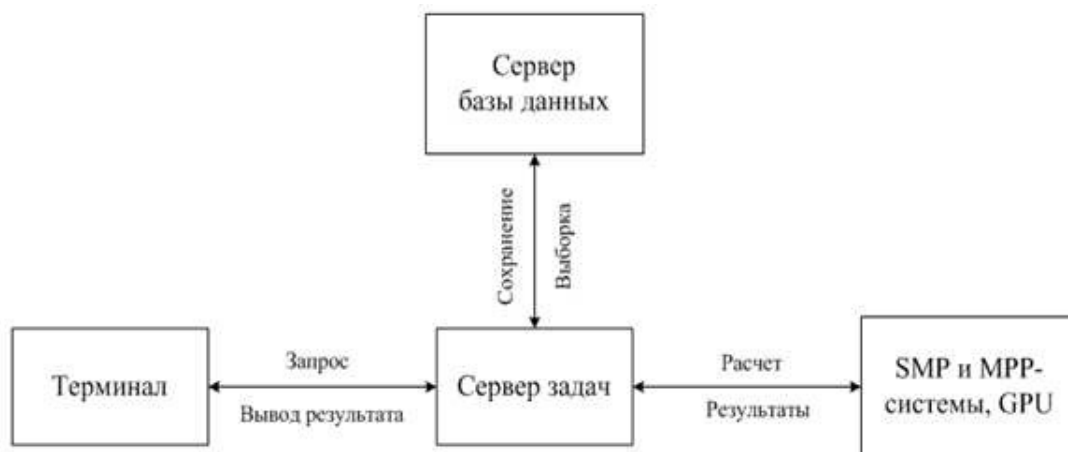


Схема 2 - Структурная схема вычислительной архитектуры

Посредством терминала пользователем системы «АС» (химик-экспериментатор) вводятся исходные данные кинетической задачи, выбирается метод, алгоритм и критерии эффективности, т.е. формируется запрос на решение. Сервер задач обрабатывает запрос и, анализируя предоставленные данные, принимает решение об организации вычислительного процесса: использовать мощности одно- и многоядерных процессоров, кластерных платформ, или производительность графических карт. Эти решения вырабатываются подключением специальных библиотек программного обеспечения, при этом тонкости расчета кинетической задачи возлагаются на химика-экспериментатора. По окончании расчета полученные результаты отсылаются серверу задач, который после согласования с клиентом сохраняет их на сервере базы данных. Сервер базы данных хранит кинетические модели всех изученных ранее химических реакций, что является удобным инструментом анализа. Представленная трёхуровневая вычислительная архитектура обладает такими достоинствами как: масштабируемость, конфигурируемость, высокая безопасность и надежность данных [4]. Простое подключение современных высокопроизводительных платформ делает архитектуру типовой для последующего расширения новыми методами распараллеливания.

4.1. Метод распараллеливания кинетической задачи

Исследование механизма сложной химической реакции сводится к циклическому решению множества обратных задач. Как следствие, поиск кинетических констант реакции требует серьезных затрат вычислительных ресурсов, и в среднем при определении механизма типовой реакции, прямая задача решается несколько миллионов раз [5]. Распараллеливание прямой задачи возможно по блокам экспериментальных данных, замеренных при разных температурах. Предлагаемая модель распараллеливания вычислительного процесса приведена на схеме 3.

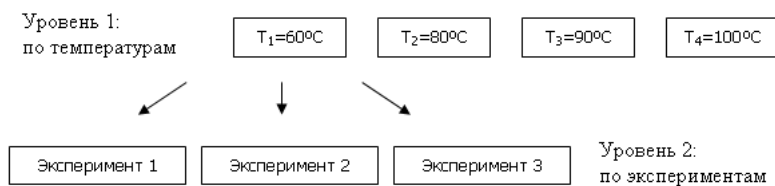


Схема 3 - Распределенный процесс обработки частной реакции

Как видно из схемы, разделение задач на первом уровне происходит по температурной составляющей экспериментальных данных, число температур которых ограничено, а на втором обрабатывается либо сразу серия экспериментов, либо каждый эксперимент по отдельности. Таким образом, имея достаточное количество вычислительных потоков возможно построение эффективного вычислительного процесса поиска приемлемых значений кинетических констант. Приведенная схема распараллеливания решения прямой задачи позволяет добиться кратного прироста производительности. В качестве платформ увеличения производительности в АС планируется использовать: регистры SSE одно- и многопроцессорных ЭВМ, графические карты, кластеры.

4.2. Расчет кинетических параметров

В качестве основы программного модуля «Расчет кинетических параметров» используется концепция, заложенная в программу - координатор обработки данных системы АСОД ХК [2]. Программный модуль включает: центр вычислений (координация и взаимодействие различных вычислительных блоков), библиотеки кинетических функций, методы решения прямых и обратных задач, различные варианты минимизируемых функционалов (схема 4). Все вычислительные блоки делятся на 4-ре категории:

1. Математическое описание - реализует кинетические зависимости, подставляемые в правые части СОНДУ (системы нелинейных дифференциальных и алгебраических уравнений, с учетом массы катализатора, законы действующих масс и Ленгмюра-Хиншельвуда). Включает так же в себя химический транслятор, преобразующий данные стехиометрической матрицы в функциональные зависимости. На текущий момент реализованы модели «Закона действующих масс» и «Ленгмюра-Хиншельвуда»

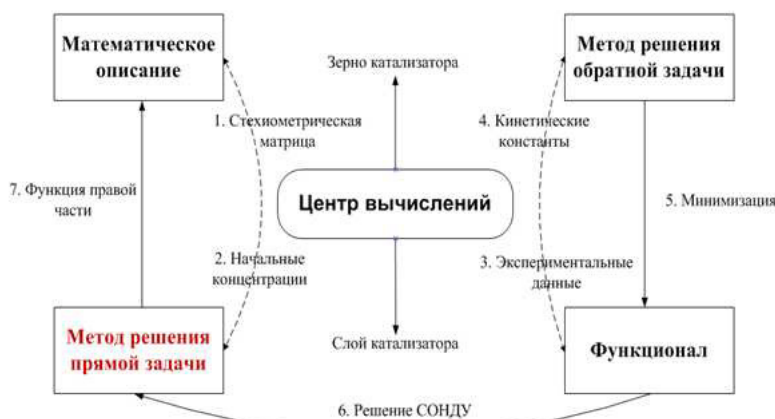


Схема 4 - Взаимодействие вычислительных блоков

2. Метод решения прямой задачи - является универсальным блоком для решения СОНДУ, не зависящий от текущего контекста (химическая кинетика) и может использоваться для любых других задач. Например, для исследования процессов на зерне и в слое катализатора. На основе функции правой части и начальных данных строится сетка значений с указанным шагом на отрезке. Реализованы: «Рунге-Кутта», Розенбрука и Мишельсона.

3. Функционал - минимизируемый функционал, используемый при решении обратной задачи. Сравнивает данные, полученные вычислительным и химическим экспериментами. Реализованы: «сумма абсолютных разностей», «среднеквадратичное отклонение»

4. Метод решения обратной задачи - на основе начальных значений кинетических констант осуществляет поиск новых с целью минимизации указанного функционала. Реализованы: «Покоординатный спуск», «Параболический спуск», «Случайный поиск», «Метод имитации отжига».

Вычислительный модуль работает следующим образом: для каждого из блоков указываются начальные параметры. Центр вычислений (вычислительной ядро) итеративно обращается к методу решения обратной задачи. Запрашивается значение функционала, на основе которого происходит обращение к методу решения прямой задачи. Метод решения прямой задачи использует функцию правых частей из блока математического описания. На каждой итерации вариация значений кинетических констант производится до достижения определенной степени точности. После определения в рамках выбранного функционала кинетических констант начинается второй этап исследования, на котором происходит расчет энергий активации и уточнение полученных кинетических констант. Поиск энергий активации производится методом наименьших квадратов на основе значений кинетических констант, полученных для экспериментов, проведенных при разных температурах. Значения энергий активации позволяют найти базовый набор кинетических констант, который описывает систему химических превращений, в целом, лучше, чем при использовании любого набора, полученного для отдельного опыта. Требование взаимосвязи кинетических моделей 1-го (натурные эксперименты) и высших (зерно, слой катализатора) уровней математического моделирования физико-химических процессов заставило дополнить структуру используемого программного обеспечения. Наряду с разработанными ранее вычислительными блоками - появилось связь с уровнем обработки зерна и слоя катализатора (схема 4). Расчет зерна и слоя катализатора происходит при найденных общих для стадий кинетических константах и энергий активации с перерасчетом прямой задачи при заданных начальных условиях (температура, концентрации веществ).

5. Базы данных

База данных «объекты химической кинетики» предназначена для хранения схем реакции, экспериментальных данных и кинетических параметров сложных химических реакций. База данных является составной частью системы АС и содержит все необходимые сведения для проведения вычислительных экспериментов. Проектирование структуры осуществлено согласно теории баз данных (удовлетворяет ограничениям третьей нормальной формы [6]) и детального исследования процесса разработки кинетических моделей. Структура базы данных поделена на четыре логических блока (схема 5):

1. сведения о реакциях
2. данные об участвующих в реакциях веществах

3. сведения по условиям и результатам проведения химических экспериментов
4. кинетические параметры

Данные исследуемых реакций включают в себя название (таблица «Реакция»), различные предполагаемые схемы реакций (таблицы «Схема реакции», «Стадия реакции», «Схема стадии»), на основе которых происходит автоматическое формирование стехиометрической матрицы, необходимой для задания системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений. На основании схемы стадий и структуры веществ (таблицы «Вещество», «Атомы веществ», «Атом») осуществляется расчет атомарно-молекулярных матриц, которые необходимы для проверки закона сохранения масс.

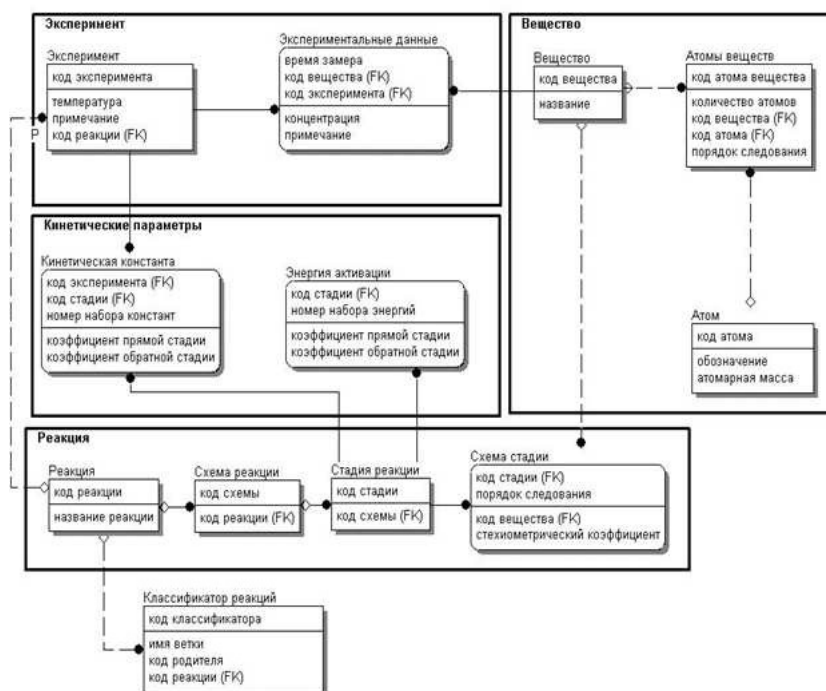


Схема 5 - Структура база данных «объекты химической кинетики»

Организационная структура базы данных предполагает постоянное обращение к ней на этапе поиска оптимального решения и сохранение полученных результатов в хранилище данных для последующего анализа и выработки рекомендаций химику-экспериментатору. В базу данных на первоначальном этапе заносятся сведения об условиях проведения химического эксперимента, экспериментальных данных и атомарных свойствах наблюдаемых в ходе реакции веществ (схема 5). Таким образом, происходит заполнение исходными данными логических блоков «Эксперимент» и «Вещество» базы данных «объекты химической кинетики» (схема 5). После проверки закона сохранения масс автоматизированной системой («Прием и верификация данных», схема 1), в базу данных заносится предполагаемая схема реакции. Рассчитанные автоматизированной системой кинетические параметры реакции («Расчет кинетических параметров») после согласования с химиком-экспериментатором («Анализ результатов») также заносятся в базу, в логический блок «Кинетические параметры». Таким образом, формируется хранилище данных со всей необходимой информацией по изучаемым химическим реакциям. Возможность использования базы в качестве хранилища данных накладывает

ряд таких ограничений на выбор инструмента как высокий уровень надежности, производительности и безопасности хранения данных. Клиент-серверная архитектура взаимодействия автоматизированной системы и хранилища данных предполагает наличие соответствующей возможности в выбранном инструменте. Кроме того, программирование базы должно отвечать принятым стандартам ANSI SQL для последующего простого расширения. С учетом приведенных ограничений и наличия лицензии GNU, выбор был остановлен на объектно-реляционной системе управления базами данных «PostgreSQL» [3].

6. Выводы

Разработан программный комплекс, который существенно автоматизирует процесс исследования механизмов сложных химических реакций. Комплекс позволяет оперировать математическими моделями как 1-го уровня (натурных эксперимент), так и высших уровней представления (зерно, слой катализатора) физико-химических процессов химических технологий. Разработана типовая модель оптимизации вычислительного процесса (архитектура, метод распараллеливания), что позволяет просто подключать новые платформы и средства программирования. Дополнен банк алгоритмов и методов решения прямых и обратных задач, дифференциальных уравнений, модифицирована структура базы данных и органично спроектировано хранилище изученных ранее реакций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Система управления и информационные технологии № 1.1(31). - 2008. - С. 150 -153.
2. Файзуллин Р.М., Балаев А.В. Автоматизированная система исследования кинетики сложных химических реакций. Вестник Башкирского университета. 2008. Т.13.№3(1). С.835-840.
3. Дж. Уорсли, Дж. Дрейк. PostgreSQL для профессионалов. Изд-во: СПб: Питер, 2003, 496 с.
4. М. Фаулер. Архитектура корпоративных программных приложений. Изд-во: Вильямс, 2007, 544с.
5. Спивак С.И., Губайдуллин И.М., Вайман Е.В. Обратные задачи химической кинетики. Уфа РИО БашГУ, 2003, 110 с.
6. Дж. Боуман, С. Эмерсон, М. Дарновски Практическое руководство по SQL. Изд-во: СПб: Питер, 2002, 325с.

Automated system for research and analysis of mechanisms of chemical reactions

© D. F. Maskov³, I. M. Gubaydullin⁴

Abstract. The paper includes description of developed software complex. Adduces main directions of design, problems in automation of researching of kinetics of complex chemical reactions. Shows computing architecture, interaction scheme of computing units, a method of increasing productivity. Describes logical model of storehouse of the data of studied chemical reactions, its interaction with the automated system.

Key Words: research, kinetics, program, database, numerical methods

³Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa city; DenisMaskov@mail.com

⁴chief researcher of laboratory of mathematical chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS, Ufa; irekmars@mail.ru