

УДК 541.127

## Построение кинетических моделей химических реакций на основе многоядерных систем

© И. В. Ахметов<sup>1</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2</sup>

**Аннотация.** Построена кинетическая модель реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах. Решены следующие задачи: разработка и анализ математической модели; определение численных значений кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные; распараллеливание обратной задачи. В результате вычислительного эксперимента найдены кинетические параметры. На основе стандарта OpenMP разработан пакет прикладных программ для решения обратных задач химической кинетики. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-07-00324).

**Ключевые слова:** кинетическая модель, обыкновенные нелинейные дифференциальные уравнения, вычислительный эксперимент, многоядерные системы, OpenMP

### 1. Введение

Обратные задачи химической кинетики относятся к таким физико-химическим задачам, которые предполагают значительный объем вычислений [1]. Сегодня уже предложены решения данной проблемы с использованием различных методов распараллеливания: кластерные системы и видеокарты [2]-[3]. В то же время доступ к суперкомпьютерам в наше время ограничен. С другой стороны возрастает распространенность вычислительных машин с многоядерными процессорами, что увеличивает их применение в научных исследованиях. Использование многоядерных систем в физико-химических расчетах является на сегодня весьма актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка методологии построения кинетических моделей с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах. В качестве объекта исследования выбрана реакция получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты. При решении поставленной проблемы возникают следующие задачи: построение и анализ математической модели; определение численных значений кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные; распараллеливание обратной задачи химической кинетики.

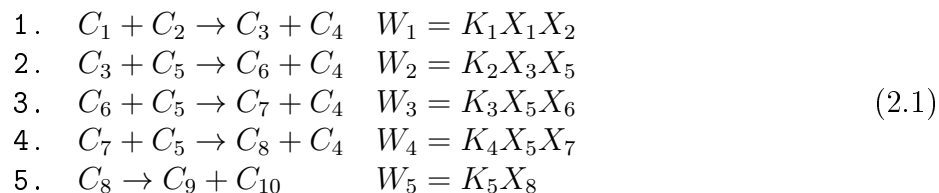
### 2. Математическое описание

На основе анализа экспериментальных данных предложен следующий механизм протекания реакции образования метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

<sup>1</sup> Аспирант лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; ilnurav@mail.ru

<sup>2</sup> Старший научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; irekmars@mail.ru

[4]:



где  $C_i$  — концентрации компонентов, моль/л:  $C_1$  —  $C_6H_7NO$ ,  $C_2$  —  $CCl_4$ ,  $C_3$  —  $C_7H_6NOCl_3$ ,  $C_4$  —  $HCl$ ,  $C_5$  —  $CH_4O$ ,  $C_6$  —  $C_8H_9Cl_2NO_2$ ,  $C_7$  —  $C_9H_{12}ClNO_3$ ,  $C_8$  —  $C_{10}H_{15}NO_4$ ,  $C_9$  —  $C_8H_9NO_3$ ,  $C_{10}$  —  $C_2H_6O$ ;  $K_j$  — кинетическая константа  $j$ -ой реакции ( $j = 1-5$ ).

Кинетические уравнения схемы превращений (2.1) проанализированы в рамках закона действующих масс. Корректным описанием лабораторного реактора является модель идеального смешения, уравнения материального баланса которой представляются системой (2.2)-(2.3):

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \delta_j \omega_j, \quad \delta_j = \sum_{i=1}^{10} \nu_{ij}, \tag{2.2}$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{F_i - X_i F_N}{\bar{N}}, \quad F_i = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \nu_{ij} \omega_j. \tag{2.3}$$

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 ( $i = 1-10$ );  $\omega_j = W_j/C_0$  — приведенные скорости реакций, 1/ч;  $W_j$  — скорость  $j$ -ой стадии, моль/(л·ч) ( $j = 1-5$ ).

Правые части системы (2.2)-(2.3) имеют вид:

$$F_1 = -\omega_1, F_2 = -\omega_1, F_3 = \omega_1 - \omega_2, F_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4, F_5 = \omega_2 - \omega_3 - \omega_4, F_6 = \omega_2 - \omega_3, F_7 = \omega_3 - \omega_4, F_8 = \omega_4 - \omega_5, F_9 = \omega_5, F_{10} = \omega_5, F_{11} = F_N = \omega_5.$$

### 3. Алгоритм распараллеливания

Расчет кинетических параметров реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты — длительный процесс. Для ускорения решения обратной задачи была разработана программа на языке Фортран с многопоточным кодом OpenMP.

OpenMP (OpenMulti-Processing) — открытый стандарт для распараллеливания программ. Описывает совокупность директив компилятора, библиотечных процедур и переменных окружения, которые предназначены для программирования многопоточных приложений на многопроцессорных системах с общей памятью.

При решении обратной кинетической задачи генерируется набор из  $n$  исходных констант скоростей стадий. Существует  $2^n$  вариантов изменения набора данных в сторону увеличения или уменьшения на заданный шаг. В таблице 1 приведены все возможные варианты изменения набора констант при  $n = 5$ .

Таблица 1. Варианты изменения набора констант при  $n = 5$ 

№/ $K_j$	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$
1	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	-
3	+	+	+	-	+
4	+	+	+	-	-
5	+	+	-	+	+
6	+	+	-	+	-
7	+	+	-	-	+
8	+	+	-	-	-
9	+	-	+	+	+
10	+	-	+	+	-
11	+	-	+	-	+
12	+	-	+	-	-
13	+	-	-	+	+
14	+	-	-	+	-
15	+	-	-	-	+
16	+	-	-	-	-
17	-	+	+	+	+
18	-	+	+	+	-
19	-	+	+	-	+
20	-	+	+	-	-
21	-	+	-	+	+
22	-	+	-	+	-
23	-	+	-	-	+
24	-	+	-	-	-
25	-	-	+	+	+
26	-	-	+	+	-
27	-	-	+	-	+
28	-	-	+	-	-
29	-	-	-	+	+
30	-	-	-	+	-
31	-	-	-	-	+
32	-	-	-	-	-

Для всех комбинаций набора решается прямая кинетическая задача. Решение прямых задач распараллеливается на все доступные ядра [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:  $EE = |X_{расч} - X_{эксп}|$ .

#### 4. Результаты вычислительного эксперимента

При распараллеливании решения обратной кинетической задачи на 2 ядра расчеты выполняются быстрее на 35 – 40%, на 4 ядра – на 50 – 55%.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показано в таблице 2. Разработанная модель адекватно описывает экспериментальные наблюдения: расхождение расчетных и экспериментальных изменений концентраций во времени не превышает 7%.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных.

а) Температура опыта 105 °С

Время, ч	Опыт( $X_1$ )	Расчет( $X_1$ )	Опыт( $X_9$ )	Расчет( $X_9$ )
4	100	78,98	0	21,02
4,5	70	70	30	30
5	59,6	60,54	40,4	39,45
6	43	43	57	57

б) Температура опыта 110 °С

Время, ч	Опыт( $X_1$ )	Расчет( $X_1$ )	Опыт( $X_9$ )	Расчет( $X_9$ )
3	92,9	82,71	7,7	17,29
4	38	62,18	62	37,82
6	29	29	71	71

в) Температура опыта 115 °С

Время, ч	Опыт( $X_1$ )	Расчет( $X_1$ )	Опыт( $X_9$ )	Расчет( $X_9$ )
3	62,6	62,6	37,4	37,4
4	26,2	26,2	73,8	73,8
6	0	3,09	100	96,91

Система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (2.2)-(2.3) решалась с помощью модифицированного метода Кутты-Мерсона пятого порядка точности. Численные значения найденных констант и энергий активации приведены в таблице 3. Константы  $K_i$  (ч<sup>-1</sup>) являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени и связаны с истинными константами  $k_i$  (л · моль<sup>-1</sup> · ч<sup>-1</sup>) соотношениями:  $K_i = k_i \cdot C_o$  ( $i = 1 - 4$ ),  $K_5 = k_5$ .

Таблица 3. Найденные кинетические параметры

Кинетические константы	105 °С	110 °С	115 °С	$E_i$ , ккал/моль
$k_1$	0,049	0,058	0,111	23,8
$k_2$	0,0043	0,0045	0,005	3,57
$k_3$	0,041	0,044	0,048	4,41
$k_4$	0,0007	0,0009	0,001	9,68
$k_5$	6,37	6,86	7,076	3,07

Выводы:

1. Разработан метод построения кинетических моделей с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах.
2. Построена кинетическая модель реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты.
3. Осуществлено распараллеливание обратной кинетической задачи, при использовании 4 ядер было достигнуто 2-кратное ускорение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слинко М.Г., *Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов*, Ин-т катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск, 2004, 488 с.
2. 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), 44-49.
3. Юнусов А.А., Губайдуллин И.М., Файзуллин М.Р., “Анализ алгоритмов решения задач химической кинетики с использованием GPGPU”, *Журнал Средневолжского математического общества*, **12:3** (2010), 146-151.
4. 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*, **46:7** (2010), 1054-1060.
5. Антонов А.С., *Параллельное программирование с использованием технологии OpenMP*, Изд-во МГУ, М., 2009, 77 с.

## Development of kinetic models using parallel computing on multicore systems

© I. V. Akhmetov<sup>3</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>4</sup>

**Abstract.** It was developed of kinetic model of reaction of 5-acetyl-2-pyrrole carbonic methyl ether production using parallel computing on multicore systems.

Following tasks:

- Development and analysis of mathematical models;
- Determination of the numerical values of the kinetic parameters describing the experimental data;
- Paralleling the inverse problem.

As a result of computer simulation found kinetic parameters. Based on the OpenMP standard software package designed for the solution of inverse problems of chemical kinetics. This work are supported by RFBR grant (project № 12-07-00324).

**Key Words:** kinetic model, ordinary nonlinear differential equations, computational experiment, multicore systems, OpenMP

<sup>3</sup> Graduate, Institute of Petrochemical and Catalysis, Ufa; ilnur-av@mail.ru

<sup>4</sup> Senior Researcher, Institute of Petrochemical and Catalysis, Ufa; irekmars@mail.ru