

В СРЕДНЕВОЛЖСКОМ МАТЕМАТИЧЕСКОМ ОБЩЕСТВЕ

УДК 519.876.5

Метод поиска интервалов неопределенности кинетических констант химической реакции

© Э. Р. Ахматсафина¹

Аннотация. В работе рассматривается задача поиска интервалов неопределенности для кинетических констант химической реакции циклоалюминирования олефинов с использованием параллельных вычислительных систем. Описан и обоснован метод распараллеливания для решения задачи поиска интервалов неопределенности. Приведены результаты расчетов.

Ключевые слова: интервалы неопределенности, кинетические константы, циклоалюминирование олефинов, параллельные вычисления.

1. Введение

Традиционно, алюминийорганические соединения широко применяются для осуществления таких реакций как термическое гидроалюминирование олефинов, диенов и ацетиленов, восстановление карбонильных соединений, сложных эфиров и нитрилов. В ряду этих исследований к числу наиболее крупных достижений отечественной и мировой науки последних лет в области химии алюминийорганических соединений следует отнести открытие реакции каталитического циклоалюминирования непредельных соединений (*Реакция Джемилева*) с помощью простейших триалкил- и алкилгалогеналанов с участием Ti - и Zr -содержащих комплексных катализаторов, позволяющей синтезировать ранее неописанные классы трех-, пяти- и макроциклических алюминачарбоциклов.

Изучение механизмов сложных реакций металлокомплексного катализа, к которым относятся реакции циклоалюминирования, на сегодняшний день представляет огромный практический интерес. При этом возникают как физико-химические, так и математические проблемы. Физико-химические проблемы сводятся к тому, что очень трудно, а иногда практически не представляется возможным на существующем оборудовании измерить характеристики промежуточных соединений реакции, из чего следует математическая неоднозначность решения обратных задач определения кинетических констант. Математические проблемы предполагают значительный объем вычислений при поиске этой многомерной области для констант. Для повышения эффективности решения данной задачи целесообразно использовать высокопроизводительные параллельные вычислительные системы.

Целью исследования является описание метода поиска интервалов неопределенности кинетических констант с использованием многопроцессорных технологий, поиск интервалов неопределенности констант скоростей для реакции циклоалюминирования олефинов, физико-химическая интерпретация полученных результатов. Для проведения

¹Аспирант, Учреждение РАН Институт нефтехимии и катализа, г. Уфа; elzaahmat@mail.ru.

расчётов использовался суперкомпьютер Уфимского государственного авиационно-технического университета.

2. Постановка задачи и схема поиска областей неопределенности

Классическая постановка задач математической обработки эксперимента восходит к работам Лежандра и Гаусса и состоит в поиске таких значений параметров математического описания, при которых минимизируется какой-либо критерий соответствия расчета измерениям. Определение точки, соответствующей глобальному минимуму критерия — достаточно сложная вычислительная задача. Возникает вопрос: чем константы, соответствующие минимуму критерия, предпочтительнее констант, соответствующих некоторой окрестности критерия, если при этом сохраняется достаточная точность описания эксперимента, сопоставимая с его погрешностью? Этот вопрос об определении области в пространстве параметров, каждая точка внутри которого достаточно хорошо описывает измерения, был поставлен Л.В. Канторовичем [1] как решение системы неравенств:

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J (x_{ij}^{\text{э}} - x_{ij}^{\text{п}}) \leq \varepsilon_i. \quad (2.1)$$

Величины ε_i в системе неравенств (2.1) есть характеристики предельно допустимой погрешности эксперимента, информация о величине которой, как правило, присутствует. И тогда выполнение условий (2.1) означает, что модель описывает измерения в пределах, обусловленных величиной максимально допустимой погрешности измерений, что совершенно естественно.

Рассмотрение многомерной области для констант скоростей начнем с одномерного и двумерного случаев. Для одномерного случая область представляет собой интервал неопределенности. Определим интервал неопределенности как отрезок, вариация константы внутри которого сохраняет совместность системы неравенств (2.1). Для определения интервала по k_i константе необходимо решить две задачи математического программирования: найти $\min k_i$ и $\max k_i$ при выполнении ограничений (2.1).

В начальный момент времени нам известна начальная точка, принадлежащая искомому интервалу — точка, полученная в решении обратной задачи. Необходимо найти интервал по каждой из констант, беря начальную точку за исходную в поиске. Предлагается следующий алгоритм. Пусть ищется интервал неопределенности по k_i константе. Чтобы найти границы искомого интервала, нужно зафиксировать все константы, кроме k_i . Для этой константы выберем достаточно большой отрезок (например, $[0; 2k_i]$), содержащий исходную точку, покроем его равномерной сеткой с определенным достаточно малым шагом. В узлах сетки получим различные значения k_i константы, в каждом из узлов проверим выполнение системы неравенств (2.1). Если неравенства верны, то данный узел принадлежит искомому интервалу. Определяя наименьшее и наибольшее значения принадлежащих интервалу узлов, получаем значения границ интервала неопределенности по k_i константе. Аналогичным образом поступаем для поиска границ двумерной области — области по паре констант.

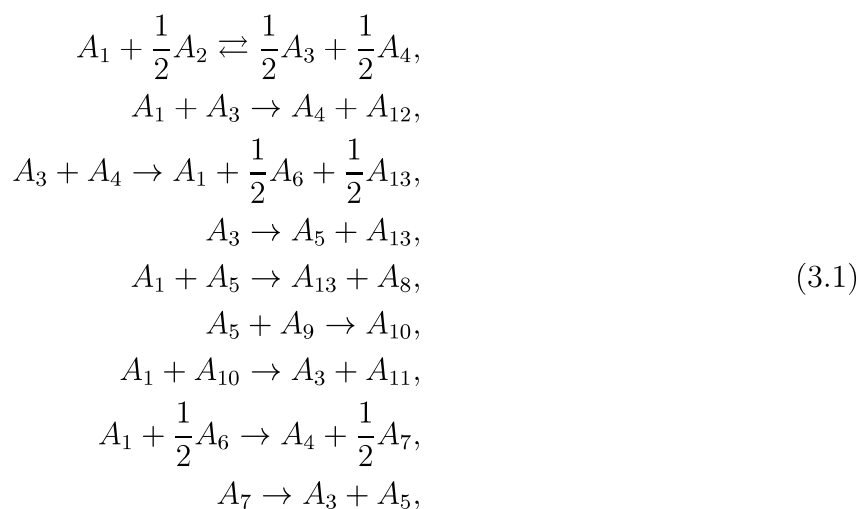
Оценим объем вычислений. Для определенности сначала будем искать двумерные области. Плоскость по паре констант покрываем сеткой — равномерной прямоугольной. Для нахождения интервалов неопределенности кинетических констант потребуется такой объем вычислений: прямую задачу придется решать $P = C_n^m \cdot q$ раз, где n — общее количество констант, m — количество констант, по набору которых получаем срез области,

q – количество узлов сетки, которой покрывается n -мерный куб. Например, количество констант $n = 10$, сетка двумерная 1000 на 1000 узлов, тогда потребуется $P = C_{10}^2 \cdot 1000000 = 45000000$ вычислений. Пусть одна прямая задача (одно вычисление) считается примерно 0.01 секунды. Тогда для поиска двумерной области придется затратить приблизительно 450000 секунд. Это составляет 125 часов или 5.2 дня. А если увеличить количество узлов сетки, если констант будет больше, если увеличить размерность области? Время расчетов увеличится на порядки! Поэтому решено было попробовать перейти на кластеры — использовать многопроцессорные вычисления для существенного ускорения расчетов по времени.

3. Объект исследования

Объектом исследования является разработанная на основании экспериментально обоснованной схемы процесса кинетическая модель реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии Cp_2ZrCl_2 [2].

Для этой реакции схема химических превращений имеет вид (3.1), соответствующая ей система уравнений (3.2)



где $A_1 = Al(C_2H_5)_3$, $A_2 = Cp_2ZrCl_2$, $A_3 = Cp_2Zr(C_2H_5)Cl$, $A_4 = ClAl(C_2H_5)_2$, $A_5 = Cp_2ZrCH_2CH_2Al(Cl)(C_2H_5)_2$, $A_6 = (Cl)Cp_2ZrCH_2CH_2ZrCp_2(Cl) \cdot 2[ClAl(C_2H_5)_2]$, $A_7 = (Cl)Cp_2ZrCH_2CH_2ZrCp_2(Cl) \cdot 2[Al(C_2H_5)_3]$, $A_8 = Cp_2Zr(Cl)CH_2CH[Al(C_2H_5)_2]_2$, $A_9 = CH_2CHR$, $A_{10} = Cp_2Zr(Cl)CH_2CHRCH_2CH_2Al(C_2H_5)_2$, $A_{11} = (C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$, $A_{12} = Cp_2Zr(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)$, $A_{13} = C_2H_6$, $Cp = C_5H_5$, R – олефин.

$$\begin{aligned}
\frac{dX_1}{dt} &= -W_1 - W_2 + W_3 - W_5 - W_7 - W_8, & \frac{dX_8}{dt} &= \frac{1}{2}W_8 - W_9, \\
\frac{dX_2}{dt} &= -\frac{1}{2}W_1, & \frac{dX_9}{dt} &= W_5, \\
\frac{dX_3}{dt} &= \frac{1}{2}W_1 - W_2 - W_3 - W_4 + W_7 - W_9, & \frac{dX_{10}}{dt} &= -W_6, \\
\frac{dX_4}{dt} &= \frac{1}{2}W_1 + W_2 - W_3 + W_8, & \frac{dX_{11}}{dt} &= W_6 - W_7, \\
\frac{dX_5}{dt} &= \frac{1}{2}W_3 + W_4 + W_5, & \frac{dX_{12}}{dt} &= W_7, \\
\frac{dX_6}{dt} &= W_4 - W_5 - W_6 + W_9, & \frac{dX_{13}}{dt} &= W_2.
\end{aligned} \tag{3.2}$$

где $W_1 = k_1X_1X_2^{\frac{1}{2}} - k_{10}X_3^{\frac{1}{2}}X_4^{\frac{1}{2}}$, $W_2 = k_2X_2X_3$, $W_3 = k_3X_3X_4$, $W_4 = k_4X_3$, $W_5 = k_5X_1X_5$, $W_6 = k_6X_6X_9$, $W_7 = k_7X_1X_{10}$, $W_8 = k_8X_1X_6^{\frac{1}{2}}$, $W_9 = k_9X_7$ – скорости стадий; X_1, \dots, X_{13} – концентрации веществ A_1, \dots, A_{13} .

Были найдены следующие приведенные значения кинетических констант реакции для соотношения $Cp_2ZrCl_2 : AlEt_3 = 1 : 10$ (таблица 1)

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
k_i	165.556	1.121	26.478	4.061	4.843	90.344	373.523	26.792	1.986	0.179

Таблица 1: Найденные значения кинетических констант

В нашем случае измеряемыми компонентами являются $X_2, X_3, X_5, X_7, X_8, X_{12}$, поэтому система неравенств (2.1) приобретает вид:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{2j}^{\text{э}} - X_{2j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_2, & \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{7j}^{\text{э}} - X_{7j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_7, \\
\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{3j}^{\text{э}} - X_{3j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_3, & \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{8j}^{\text{э}} - X_{8j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_8, \\
\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{5j}^{\text{э}} - X_{5j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_5, & \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |X_{12j}^{\text{э}} - X_{12j}^{\text{п}}| &\leq \varepsilon_{12},
\end{aligned} \tag{3.3}$$

где ε_i задаются из условий анализа экспериментальных данных, но не более 15% от экспериментальных значений.

4. Программная реализация

Для решения поставленной задачи использовалась разработанная в Институте нефтехимии и катализа РАН информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики (ИАС ОЗХК). Вся информация, относящая к эксперименту,

сведена в базу данных, которая организована следующим образом: входная информация: количество веществ, стадий, констант, точность численного решения прямой кинетической задачи численным методом Кутта-Мерсона, начальные данные концентраций, набор экспериментальных данных концентраций измеряемых веществ по разным температурам; выходная информация: рассчитанные константы скоростей стадий, энергия активации, левые и правые границы интервалов для пар констант.

Прямая кинетическая задача решается методом Кутта-Мерсона. Алгоритм решения системы $\dot{x} = f(x)$ данным методом требует пятикратного вычисления правых частей $f(x)$:

$$\begin{aligned} F_1 &= f(x_k) \cdot h, \\ F_2 &= f\left(x_k + \frac{F_1}{3}\right) \cdot h, \\ F_3 &= f\left(x_k + \frac{F_1 + F_2}{6}\right) \cdot h, \\ F_4 &= f\left(x_k + \frac{F_1 + 3F_3}{8}\right) \cdot h, \\ x_{k+1} &= x_k + \frac{F_1 - 3F_3 + 4F_4}{2}, \\ F_5 &= f(x_{k+1}) \cdot h, \\ x_{k+1}^* &= x_k + \frac{F_1 + 4F_4 + F_5}{6}, \end{aligned}$$

где $h = \tau_{k+1} - \tau_k$ – шаг интегрирования, x_k – значения переменных в начале интервала интегрирования $[\tau_k, \tau_{k+1}]$. В конце интервала интегрирования τ_{k+1} получается два решения: x_{k+1} – методом Рунге-Кутты с точностью $O(h_4)$ и x_{k+1}^* – методом Кутта-Мерсона с точностью $O(h_5)$.

Систему (3.2) решали методом перебора вдоль границ при условии выполнения системы (3.3). Распараллеливание вычислений осуществлялось средствами библиотеки MPI (Message Passing Interface) с использованием языка программирования Fortran. Для проведения расчётов использовался суперкомпьютер Уфимского государственного авиационно-технического университета.

5. Результаты расчетов

С использованием созданного программного комплекса [3] найдены области неопределенности кинетических констант реакции циклоалюминирования олефинов (таблица 2).

Основной вывод по полученным интервалам заключается в том, что начальная точка, вокруг которой находился интервал, не является геометрическим центром этого интервала. Кроме того, были построены фазовые плоскости по некоторым константам при разных значениях ε .

6. Заключение

Определены кинетические параметры реакции, наилучшим образом описывающие экспериментальные данные, полученные при различных начальных концентрациях

№	Константа	Область при $\varepsilon = 5\%$	Область при $\varepsilon = 10\%$
k_1	165.555	[164; 167]	[154.5; 176.6]
k_2	1.121	[1.1; 1.2]	[1.1; 1.2]
k_3	26.478	[25.6; 33.7]	[25.6; 36.4]
k_4	4.061	[3.9; 4.4]	[3.8; 4.6]
k_5	4.843	[4.6; 5.1]	[4.6; 5.3]
k_6	90.344	[85.4; 100.1]	[82.3; 101.4]
k_7	373.523	[370.6; 381.2]	[365.3; 382.4]
k_8	26.792	[17.3; 29.6]	[10.0; 70.5]
k_9	1.986	[1.6; 2.1]	[1.43; 2.25]
k_{10}	0.179	[0.166; 0.185]	[0.162; 0.185]

Таблица 2: Интервалы неопределенности кинетических констант

компонентов и температурах протекания реакции. Создан метод и алгоритм распараллеливания в обратных задачах химической кинетики. Разработан комплекс прикладных программ для расчета областей неопределенности кинетических параметров с использованием многопроцессорных технологий. Проведен вычислительный эксперимент для анализа данных реакции циклоалюминирования олефинов, построены фазовые плоскости для констант исследуемой реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канторович Л.В. О некоторых новых подходах к вычислительным методам и обработке наблюдений. // Сиб. мат. журн., 1962, Т. 3, № 5. с. 701-709.
2. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 . // Доклады Академии Наук, 2001, Т. 381, № 3. с. 364-367.
3. Э.Р. Ахматсафина, И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак. Метод поиска интервалов неопределенности кинетических констант химической реакции с использованием параллельных вычислительных систем. Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2010): Труды международной научной конференции (Уфа, 29 марта — 2 апреля 2010 г.) [Электронный ресурс] — Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. — с. 387–394.

Search methods of intervals of the uncertainty for kinetic constants of chemical reactions

© E.R. Akhmatsafina²

Abstract. This work considers the problem of search the intervals of uncertainty for the kinetic constants of chemical reaction of cycloaluminatation of olefines using parallel computing systems. Described and proved the method of parallelization for the decision of a problem of search of intervals of uncertainty. The results of calculations are resulted.

Key Words: uncertainty interval, the kinetic constants, cycloaluminatation of olefines, parallel computing.

²Post graduate student, Establishment of the Russian Academy of Sciences Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa; elzaahmat@mail.ru.