

УДК 519.876.5

Последовательно-параллельное определение кинетических параметров

© И. М. Губайдуллин¹, К. Ф. Коледина², С. И. Спивак³

Аннотация. В работе выявлен внутренний параллелизм исследуемого объекта, предложена модель распараллеливания вычислительного процесса, систематизирована задача в информационно-аналитическую систему обратных задач химической кинетики.

Ключевые слова: информационно-аналитическая система, внутренний параллелизм, кинетическая модель, база данных кинетических исследований.

1. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики

В настоящее время, с целью изучения закономерностей металлокомплексного катализа, в Институте нефтехимии и катализа РАН, под руководством чл.-корр. РАН Джемилева У.М., проводятся исследования механизмов сложных реакций цикло-, гидро- и карбометаллирования олефинов. Исследования представляют собой комплекс следующих методов 1.1. Первое - динамическая ЯМР спектроскопия (установление структуры промежуточных биметаллических комплексов, ответственных за образование целевых алюмациклопентанов) [1]. Второе - квантово-химические расчеты (определение геометрических и энергетических параметров переходных состояний) [2]. Третье - современные информационные технологии математического моделирования кинетики сложных химических реакций (построение кинетических моделей на основе решения обратных задач химической кинетики) [3]. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики (ИАС ОЗХК) состоит из входных (экспериментальные данные, предложенные механизмы протекания реакции), выходных (расчетные данные по каждому веществу, кинетические параметры) информационных потоков, методов (методы решения прямой и обратной задачи), технических средств обработки информации (однопроцессорные, многопроцессорные компьютеры, суперкомпьютеры). Все три метода дополняют друг друга и позволяют получать достоверные результаты.

С интенсивным развитием технологии параллельных вычислений [4] (появление суперкомпьютеров и параллельных алгоритмов) расширяется перечень методов обработки для ИАС ОЗХК. С одной стороны, возникает возможность параллельного изучения самого объекта - разбиение общей задачи на несколько независимых подзадач, с другой стороны, возможность использования параллельных алгоритмов для численного решения систем уравнений математических моделей объектов. В данной работе рассматриваются принципы внутреннего параллелизма в обратных задачах химической кинетики и различные уровни распараллеливания.

¹ Доцент, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; irekmars@mail.ru.

² С.н.с, аспирант, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; irekmars@mail.ru.

³ Заведующий лабораторией «Математической химии» ИНК РАН, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; irekmars@mail.ru.



Р и с у н о к 1.1

Объект исследования

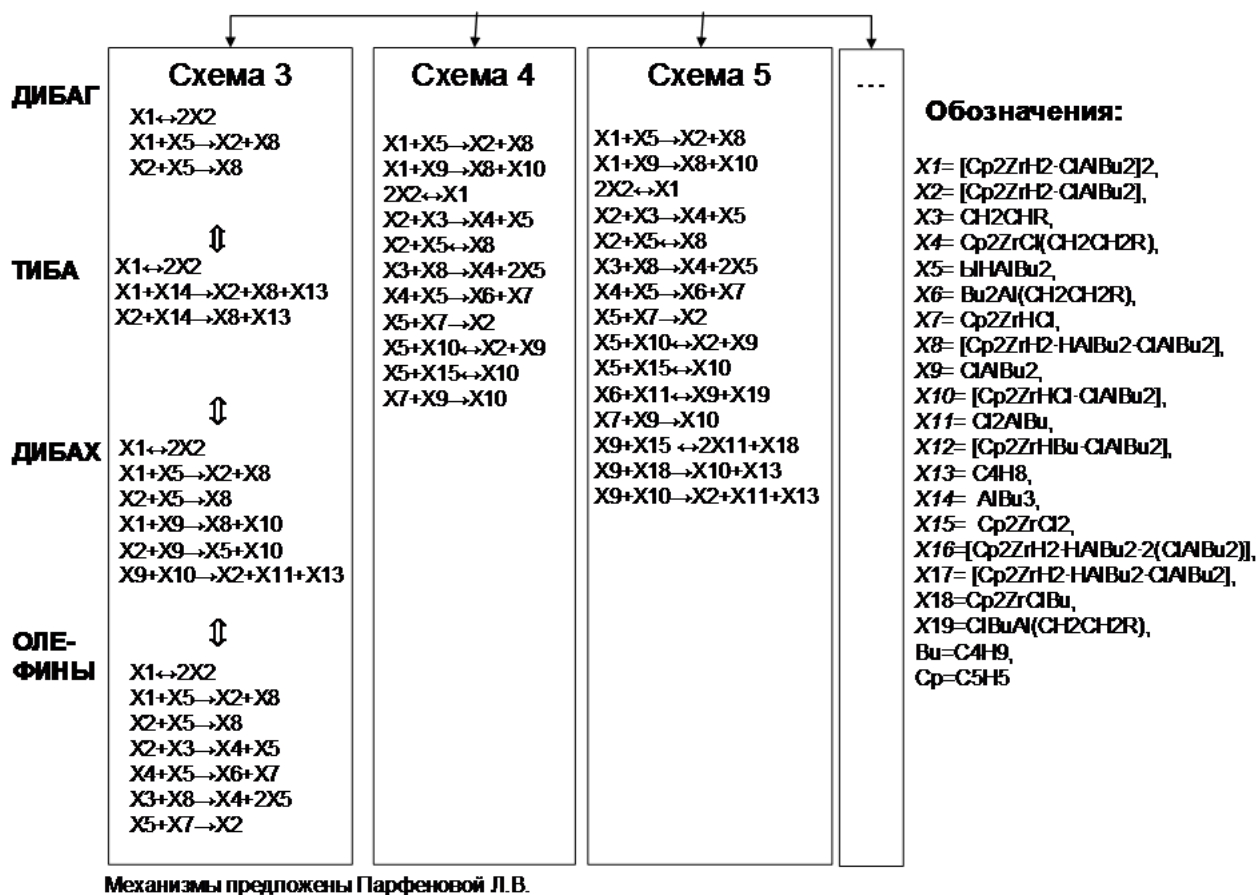
2. Внутренний параллелизм исследуемого объекта

При первоначальной постановке эксперимента сложной химической реакции трудно определить окончательно верный механизм, по которому происходит реакция. Поэтому химики-экспериментаторы на основании экспериментальных, теоретических данных предлагают первоначальный вариант механизма реакции, который, в дальнейшем, на основании дополнительных исследований, таких как квантово-химические расчеты, уточняется.

Реакция гидроалюминирования олефинов является одной из ключевых в системе реакций металлокомплексного катализа. Наши исследования являются частью исследований по установлению механизма реакции. В институте получают и экспериментальную информацию, и ведутся квантово-химические исследования, в результате которых были предложены следующие механизмы протекания реакции [5] (2.1)

На схеме 2.1 представлен второй этап детализации реакции. Были сделаны выводы, что не только мономер реагирует с АОС, но и сам димер вступает в реакцию с алкеном (вторая стадия). Проанализировав полученные стадии, объединив некоторые из них, были предложены обобщенные схемы 5, 6 реакции гидроалюминирования олефинов.

Таким образом, приходится работать с несколькими механизмами, обрабатывать большое число экспериментов, поэтому возникает необходимость создания специальных баз данных, которые будут включать в себя все эти схемы протекания реакции и экспериментальные данные.



Р и с у н о к 2.1

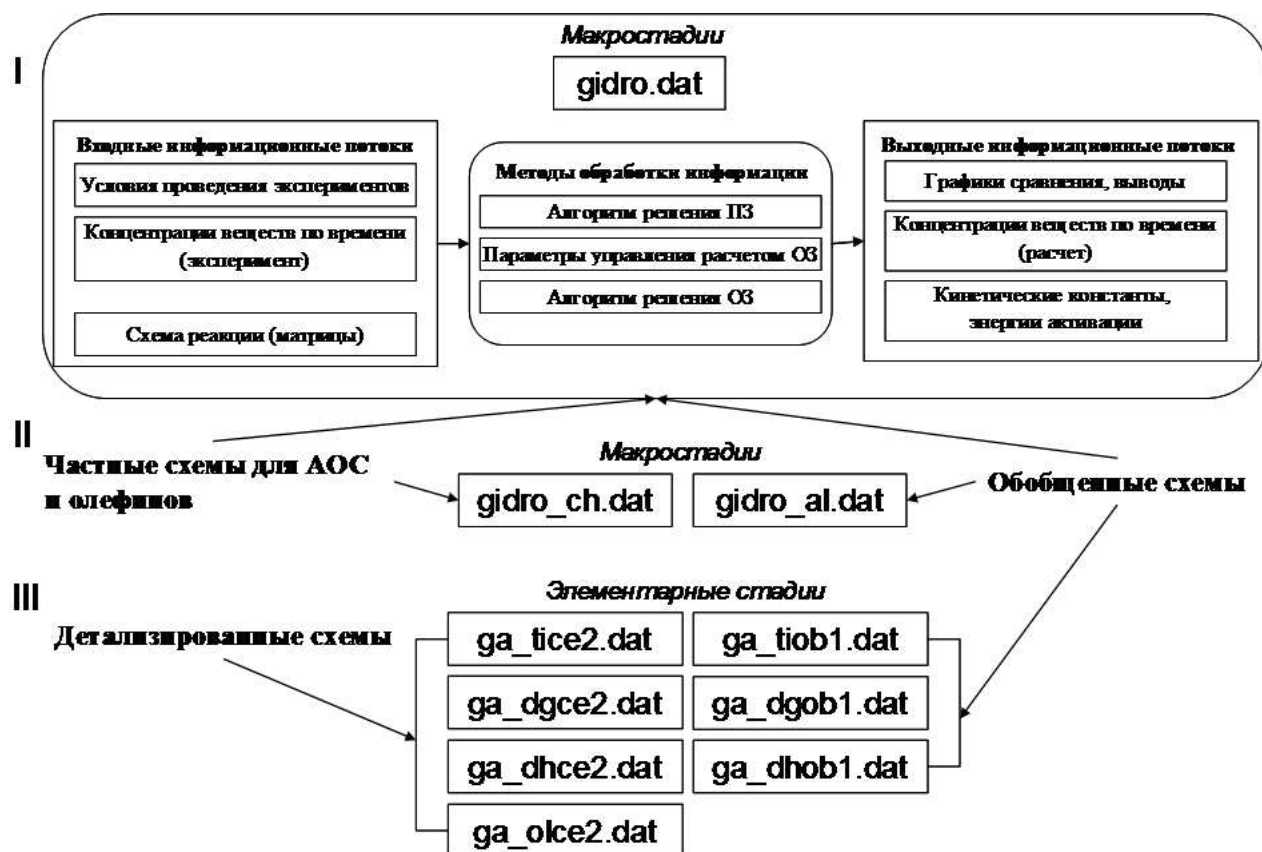
Механизмы реакции гидроалюминирования олефинов

3. Базы данных кинетических исследований

На 3.1 представлена база данных кинетических исследований, которая представляет собой входные, выходные информационные потоки и методы обработки информации.

Входные информационные состоят из схем протекания реакций (в виде матриц) и экспериментальных данных: условия проведения эксперимента, концентрации наблюдаемых веществ по времени. В методах обработки информации содержатся база алгоритмов решения задач, параметры управления расчетом. Выходные информационные потоки представляют собой различное отображение расчетных значений концентраций веществ по времени и значения кинетических параметров (констант скоростей и энергий активации).

В начале, при исследовании реакции был создан один файл с данными для общей и частных схем по АОС и олефинам. Но это вызывало неудобства при расчетах, так как нельзя было одновременно решать задачу и для частных схем, и для обобщенных схем (I 3.1). Далее он был разбит на две базы - с частными схемами и обобщенными (II 3.1). Однако, дальнейшее детализирование схем, множество вариантов механизмов для каждого АОС и олефинов заставили разделить базу на четыре, по трем АОС и олефинам [6]. Это позволяет вести параллельный расчет по этим реакциям и использовать ранее полученные результаты (III 3.1).



Р и с у н о к 3.1

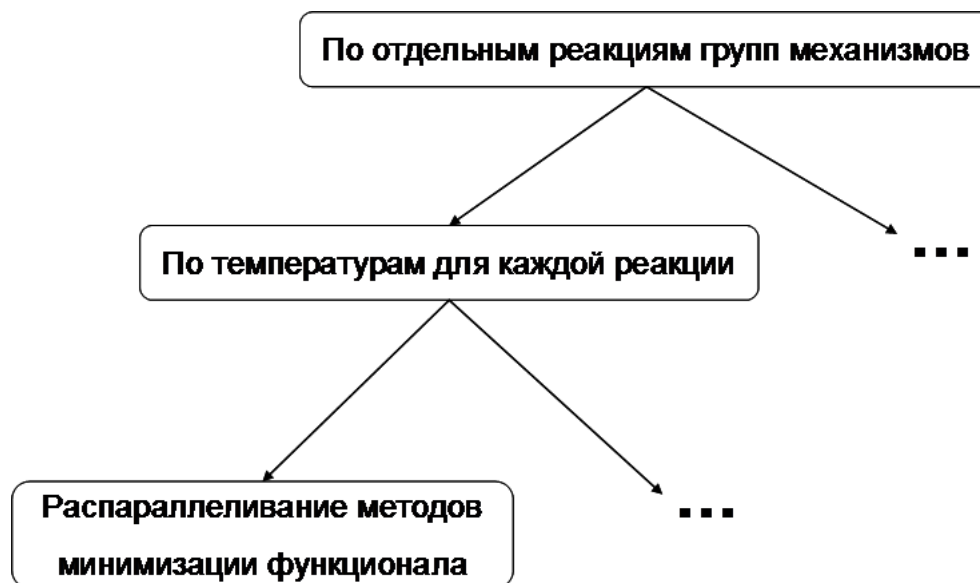
База данных кинетических исследований

4. Распараллеливание вычислительного процесса определения кинетических параметров сложных химических реакций

На 4.1 представлен общий принцип распараллеливания вычислительного процесса построения кинетической модели химической реакции[4].

Математическое моделирование на основании предложенной схемы позволяет сделать дополнительные выводы о тех или иных стадиях и о самом механизме в целом. Кроме того, для сложных реакций характерно разбиение на несколько более простых, для упрощения поиска верного механизма. Таким образом, на каком то этапе математик имеет дело с множеством механизмов, как общей схемы, так и частных реакций. При обработке этих механизмов необходимо учитывать кинетические параметры общих стадий, которые не должны в общем случае зависеть от механизма. Поэтому возникает необходимость распараллеливания по отдельным реакциям групп механизмов. Это первый уровень распараллеливания (4.2).

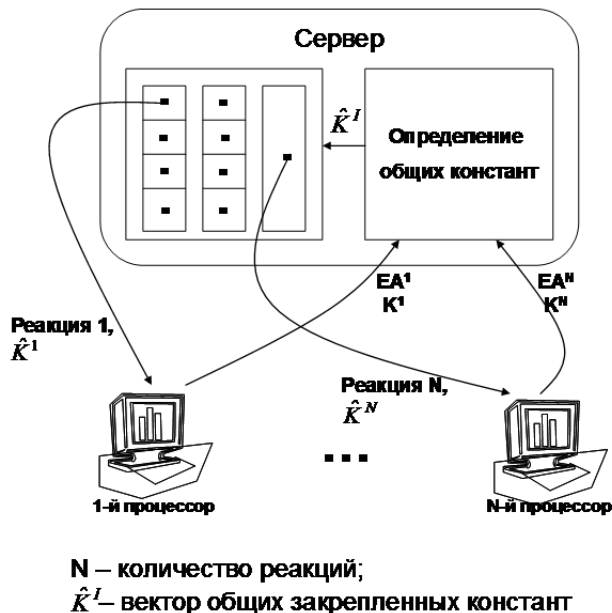
Мы имеем группу механизмов, каждый из которых состоит из нескольких реакций, определять кинетические параметры, по которым можно параллельно. Т.е. задачу по каждой реакции будет решать отдельный процессор. Управляющий компьютер передает компьютерам-работникам отдельную реакцию.



Р и с у н о к 4.1

Модель распараллеливания вычислительного процесса определения кинетических параметров сложной реакции

Уровень 1: распараллеливание по реакциям группы механизмов



Р и с у н о к 4.2

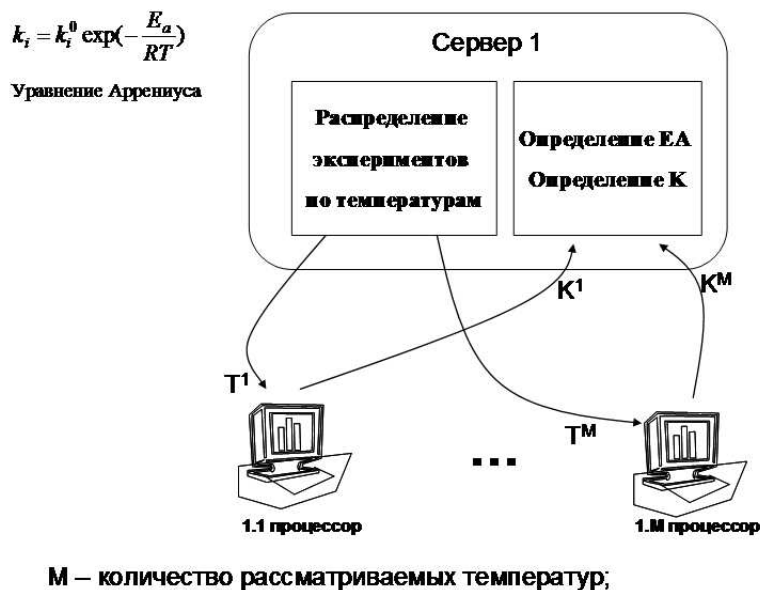
Первый уровень распараллеливания

Каждый процессор решает задачу по своей реакции и возвращает кинетические параметры (энергии активации и константы скорости). Далее управляющий компьютер выделяет набор общих констант. 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. Далее фиксируя общие константы, определяем значения независимых констант.

Далее рассмотрим, как решает свою задачу каждый из процессоров. Который уже на следующем уровне сам является управляющим (сервером) (4.3).

Уровень 2: распараллеливание реакции по температурам



Р и с у н о к 4.3

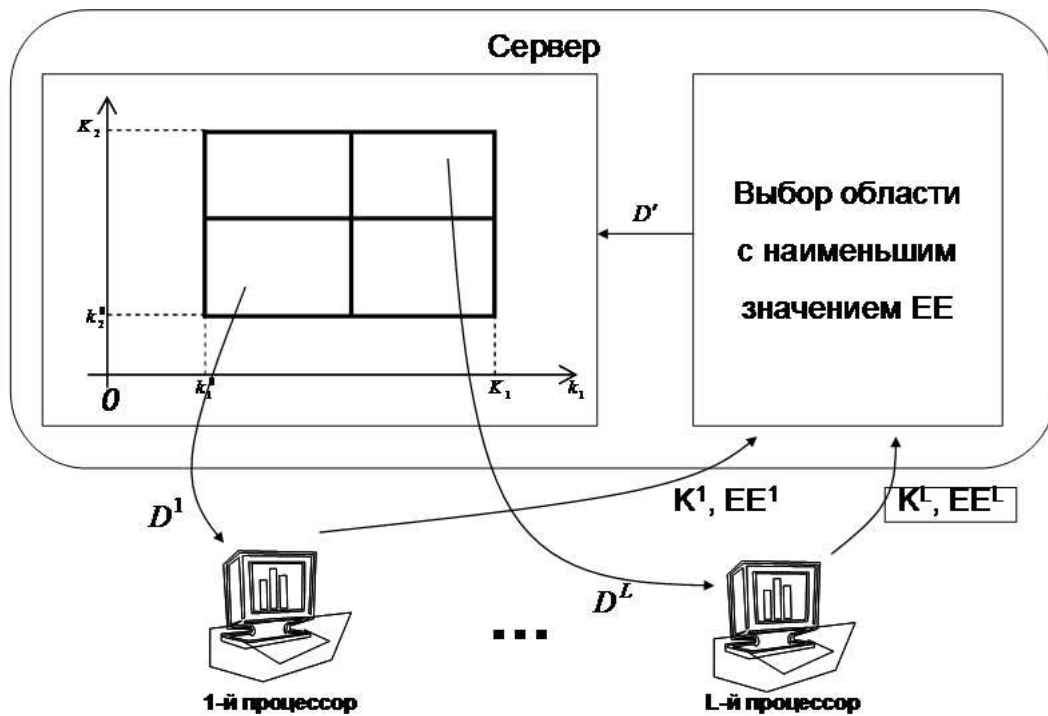
Второй уровень распараллеливания

Сервер по своей реакции распределяет каждую температуру по отдельным процессорам. Т.е. каждый процессор решает обратную задачу для своего эксперимента. Далее, определив свои константы скоростей, процессор передает их серверу.

Сервер, имея для каждой константы несколько значений при разных температурах, решает систему уравнений, составленную из уравнения Аррениуса по каждой константе при разных температурах методом наименьших квадратов, получает значения энергий активации для каждой стадии. А далее из того же уравнения Аррениуса можно определить каждую из констант скоростей для любой температуры. На следующем уровне происходит распараллеливание самого метода минимизации функционала.

Нами рассмотрено два метода минимизации функционала. Первый - многомерный метод «половинного деления» с распределением точек по равномерной сетке (4.4).

Данный метод предполагает априорное знание области изменения кинетических параметров. Пространство параметров (многомерный прямоугольный параллелепипед) разбивается надвое по каждой координате, всего получается 2^k многомерных прямоугольных параллелепипедов (k - количество кинетических констант).



L – количество подобластей ($L=2^k$, где k – количество констант)

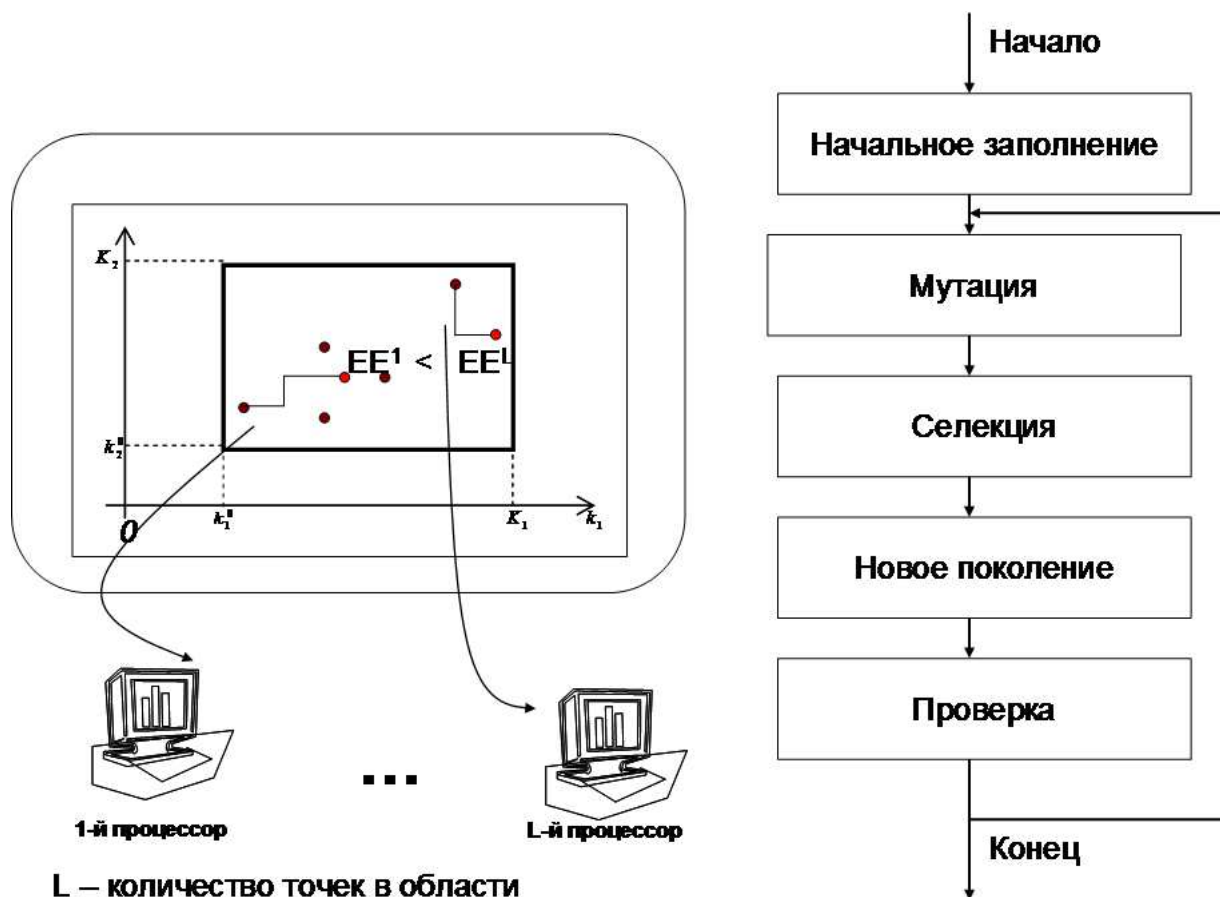
Р и с у н о к 4.4

Многомерный метод половинного деления с нахождением значений функционала в узлах равномерной сетки

Далее в каждом таком параллелепипеде действует один процессор многопроцессорной вычислительной системы (ВС), накладывая равномерную сетку на отведенное ему подпространство и вычисляя значения минимизируемого функционала в узлах этой сетки. Далее производится сравнение полученных значений и выявление наименьшего из них, в результате чего у каждого процессора появляется информация о наименьшем значении функционала в отведенном ему подпространстве. После сравнения полученных значений выбирается подпространство с наименьшим значением функционала, и процедура повторяется с новыми границами пространства и более подробной сеткой.

Число используемых процессоров в данном методе - $2k$, но оно может быть кратно увеличено за счет распределения получаемых подпространств между несколькими процессорами. Преимуществом данного метода является быстрая сходимость, а основным недостатком - большая вероятность отбрасывания глобального минимума. Второй - генетический алгоритм с последующим покоординатным спуском (4.5).

Данный метод, как и предыдущий, предполагает априорное знание области изменения кинетических параметров. При этом в пространстве параметров происходит псевдослучайное распределение точек по числу процессоров (или кратно ему), из которых каждый процессор осуществляет покоординатный спуск к ближайшему локальному минимуму. Далее производится сравнение полученных значений с отбрасыванием 75% больших, вместо которых осуществляется расстановка новых точек по нормальному распределению вокруг оставшихся точек с повторением вышеуказанной процедуры.



Р и с у н о к 4.5

Генетический алгоритм с минимизацией функционала методом покоординатного спуска

Число используемых процессоров в данном методе - $2k$, но оно может быть кратно увеличено за счет распределения кратно большего числа точек между процессорами. Преимуществом данного метода является отсутствие отбрасывания областей, потенциально могущих содержать глобальный минимум, а основным недостатком - достаточно низкая скорость сходимости.

5. Кинетическая модель сложной химической реакции

На 5.1 представлена схема превращений частных реакций гидроалюминирования второго этапа детализации. Кинетические параметры стадий реакции. На 5.2 - расчетные и экспериментальные значения концентраций веществ по времени.

Сравнивая скорости прямой и обратной 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 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.

В реакции гидрометаллирования олефинов двумерным комплексом лимитирующими оказались равновероятные стадии взаимодействия мономерного комплекса с алкенами (ДИБАГ, ДИБАХ, ТИБА).

Результаты второй детализации удовлетворяют условиям того что, обратная константа намного больше прямой для первой стадии. И изменение концентрации по ДИБАГ описывается лучше, чем в первой детализации.

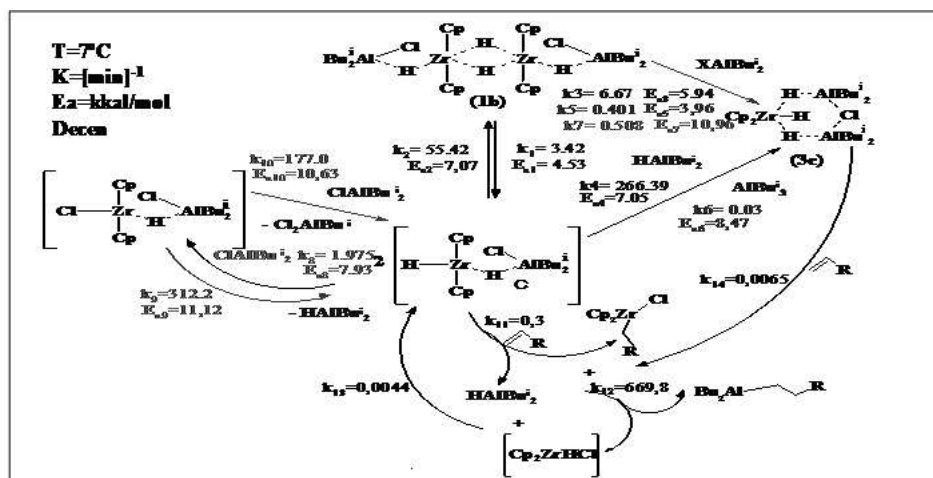


Таблица. Значения кинетических параметров стадий реакций ($[k_i] = \text{мин}^{-1}$, $[E_{a_i}] = \text{ккал/моль}$).

| T | k_1 | k_2 | k_3 | k_4 | k_5 | k_6 | k_7 | k_8 | k_9 | k_{10} |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|----------|
| -65 | 0,2 | 0,7 | 0,17 | 3,48 | 0,03 | 0,0002 | 0,0005 | 0,014 | 0,311 | 0,239 |
| -60 | 0,28 | 0,99 | 0,22 | 4,53 | 0,04 | 0,0003 | 0,001 | 0,022 | 0,584 | 0,437 |
| -40 | 0,66 | 4,3 | 0,78 | 20,73 | 0,1 | 0,001 | 0,01 | 0,112 | 5,561 | 3,763 |
| -20 | 1,44 | 14,3 | 2,14 | 68,99 | 0,2 | 0,006 | 0,103 | 0,43 | 37,06 | 23,07 |
| -10 | 2,02 | 24,4 | 3,35 | 117,5 | 0,25 | 0,01 | 0,262 | 0,79 | 85,88 | 51,53 |
| 7 | 3,42 | 55,4 | 6,67 | 266,4 | 0,4 | 0,03 | 1,098 | 1,975 | 312,2 | 177,0 |
| E_{a_1} | 4,53 | 7,07 | 5,94 | 7,05 | 3,96 | 8,47 | 12,345 | 7,93 | 11,12 | 10,63 |

| Олефин | T | k_{11} | k_{12} | k_{13} | k_{14} | |
|-----------|--------|----------|----------|----------|----------|--------|
| Гексен | 5 | 0,17 | 660,0 | 0,42 | 0,0009 | |
| | 7 | 0,28 | 678,3 | 0,5 | 0,0011 | |
| | 12 | 0,35 | 695,0 | 0,73 | 0,0023 | |
| E_{a_i} | | 14,2 | 1,085 | 12,0 | 22,167 | |
| | Окстен | 10 | 0,31 | 720,5 | 0,625 | 0,002 |
| | | 12 | 0,37 | 786,8 | 0,725 | 0,003 |
| E_{a_i} | | 13,7 | 7,03 | 11,85 | 27,42 | |
| | Нонен | 5 | 0,18 | 745,1 | 0,42 | 0,001 |
| | | 12 | 0,31 | 802,9 | 0,73 | 0,0019 |
| E_{a_i} | | 11,3 | 1,738 | 12,04 | 13,05 | |
| | Децен | 5 | 0,28 | 229,2 | 0,42 | 0,002 |
| | | 7 | 0,29 | 400,0 | 0,5 | 0,0025 |
| E_{a_i} | | 8,21 | 23,48 | 12,05 | 11,22 | |

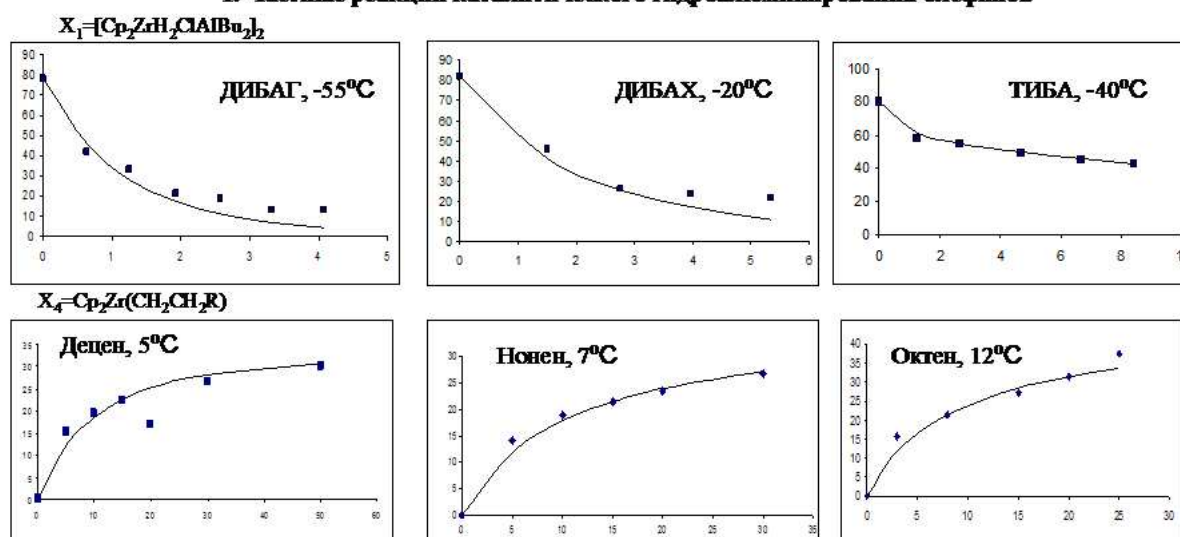
Р и с у н о к 5.1

Кинетическая модель частных реакций каталитического гидроалюминирования олефинов по второму этапу детализации

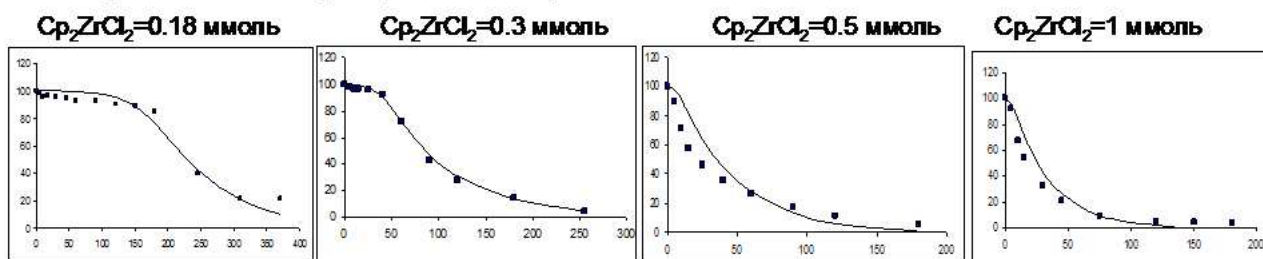
На 5.2 также представлены первоначальные результаты моделирования общей схемы реакции в присутствии диизобутилалюминийхлорида при различных концентрациях циркониевого катализатора. При концентрациях 0.18 ммоль и 0.3 ммоль наблюдается индукционный период, определение характеристик которого происходит в настоящее время.

Таким образом, в работе выявлен и исследован внутренний параллелизм рассматриваемой задачи построения механизма сложной химической реакции, с помощью детализации частных реакций. На основе двойной детализации частных реакций определены кинетические константы общего механизма, в том числе для экспериментов с индукционным периодом. Разработаны методы поиска глобального минимума функционала невязки с использованием технологии параллельных вычислений (метод многомерного половинного деления с распределением точек по равномерной сетке; генетический алгоритм с мутацией методом покоординатного спуска). Разработана информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики с использованием технологий последовательных и параллельных вычислений.

1. Частные реакции каталитического гидроалюминирования олефинов



2. Общая схема каталитического гидроалюминирования олефинов в присутствии диизобутилалюминийхлорида (октан, T=-20°C)



Р и с у н о к 5.2

Сравнение расчетных и экспериментальных данных

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М. Синтез и превращения металлоциклов. Сообщение 22. Исследование механизма катализируемого Cr_2ZrCl_2 циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в алюминациклопентаны методом спектроскопии ЯМР // Изв. АН, Сер. хим.-2000.-№12.- С. 2086-2093
2. Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Хурсан С.Л., Джемилев У.М. DFT-исследование механизма гидроалюминирования олефинов $HAIBu_2$, катализируемого Cr_2ZrCl_2 . I. Моделирование образования интермедиатов в реакции $HAIBu_2$ с Cr_2ZrCl_2 // Organometallics.- 2009.- Т. 28.- №. 4.- С. 968-977.
3. 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
4. Воеводин Вл.В. Решение больших задач в распределенных вычислительных средах // Автоматика и телемеханика, 2006. - №5, с. 32-45.
5. Вильданова Р.Ф. Новые гидрометаллирующие 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.

6. Соколинский Л.Б. Организация параллельного выполнения запросов в многопроцессорной машине баз данных с иерархической архитектурой // Программирование. - 2001. №6. С.13-29.

Serial-parallel determining of kinetic parameters

© I. M. Gubaidullin⁴, K. F. Koledina⁵, S.I.Spivak⁶

Abstract. Revelation of inner parallelism in prototype system, proposition of model of computational process parallelization, task of systematizing in information-analytic system of inverse problem of chemical kinetics in work.

Key Words: information-analytic system, inner parallelism, kinetic model, kinetic research databases.

REFERENCES

1. Khalilov L. M., Parfenova L. V., Rusakov S. V., Ibragimov A. G., Dzhemilev U. M. Synthesis and transformation metalocycles. Message 22. Study on mechanism of cycloalumination of olefins by triethylaluminum in aluminocyclopentanes by method of NMR spectroscopy in the presence of Cp₂ZrCl₂ catalyst. // Proceedings of the Academy of Sciences, Ser. chem.-2000.-№12.- P. 2086-2093
2. Pankratyev E. Y., Tyumkina T. V., Parfenova L. V., Khalilov L. M., Khursan S. L., Dzhemilev U. M. "DFT Study on Mechanism of Olefin Hydroalumination by XAlBu₂ in the Presence of Cp₂ZrCl₂ Catalyst. I. Simulation of Intermediate Formation in Reaction of HAlBu₂ with Cp₂ZrCl₂ // Organometallics.- 2009.- V. 28.- N. 4.- P. 968-977.
3. Gubaidullin I.M., Spivak S.I. Information-analytical system of inverse problems of chemical kinetics // Management systems and information technology, 2008, №1.1(31). - P. 150-153
4. Voevodin V.I. The solution of large problems in distributed computing environments // Automation and Remote Control, 2006. - №5, P. 32-45.
5. Vildanova R.F. New hydrometallurgical reagents based complexes L₂ZrH₂ and XnAlR_{3-n} and mechanism of their action: abstract diss. ... doc. chem. sciences. Уфа, 2007. -25 p.
6. Sokolinskii L.B. Organization of parallel query execution in a multiprocessor machine database with a hierarchical architecture // Programming. - 2001. N6. P.13-29.

⁴Associate professor, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Science, Ufa; irekmars@mail.ru

⁵Senior researcher, postgraduate student, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Science, Ufa; irekmars@mail.ru

⁶Head of a laboratory «Mathematical chemistry» IPC RAS, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Science, Ufa; irekmars@mail.ru