

Параллельные вычисления при построении кинетической модели синтеза бензилиденбензиламина

И.В. Ахметов^а, И.М. Губайдуллин^{а,б}

^а Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, ул. Космонавтов 1, Уфа, Россия

^б Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, пр. Октября 141, Уфа, Россия

Аннотация

В данной работе разработана кинетическая модель реакции синтеза бензилиденбензиламина. Найдены оптимальные константы скорости стадий и энергии активации. При поиске кинетических параметров использовалась технология параллельных вычислений OpenMP. Определено эффективное число потоков, при котором решение обратных задач наиболее результативно.

Ключевые слова: кинетическая модель; константы скорости; обратная задача; параллельные вычисления; OpenMP

1. Введение

Каталитическая реакция синтеза ароматического соединения N-бензилиденбензиламина обладает широким спектром применения. N-бензилиденбензиламин известен как индикатор количественного определения литийорганических соединений титриметрическим методом и является исходным соединением для синтеза ряда гетероциклов [1].

Для изучения механизма вышеуказанной реакции необходимо построить кинетическую модель, решение обратных кинетических задач для которой усложнено тем обстоятельством, что данный этап разработки кинетической модели является наиболее трудоемким и требует больших временных затрат.

Применение параллельных вычислений становится все более востребованным методом математической обработки экспериментальных данных в связи с увеличивающейся сложностью получения детальной информации о химических реакциях.

Обратные задачи химической кинетики относятся к таким физико-химическим задачам, которые предполагают значительный объем вычислений [2]. Использование высокопроизводительных вычислительных систем принципиально изменило возможности анализа сложных химических процессов: стал доступным детальный анализ достаточно сложных кинетических моделей с большим количеством экспериментальной информации; во много раз сократилось время построения кинетических моделей; повысилась точность решений.

В настоящее время предложены решения обратных кинетических задач с применением параллельных вычислений на кластерных системах и графических процессорах. Активно внедряются вычислительные машины с многоядерными процессорами, преимуществами которых являются доступность и легкость использования, что расширяет возможности их применения в научных исследованиях [3, 4].

В данной работе предложен метод поиска кинетических параметров, использующий технологию параллельных вычислений на многоядерных системах, для построения кинетических моделей химических реакций металлокомплексного катализа с целью сокращения сроков изучения и освоения новых каталитических процессов.

2. Кинетическая модель

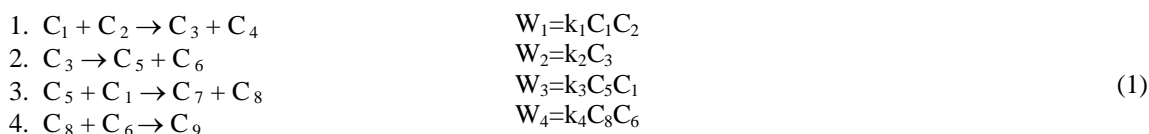
Для понимания физико-химической сущности каталитической реакции, последующего математического моделирования каталитического процесса и определения условий его промышленной реализации необходима, прежде всего, разработка его кинетической и математической моделей [5].

Основополагающей, базисной основой моделирования каталитических процессов являются, прежде всего, детальные исследования физико-химической сущности химических реакций, поскольку полученные в натуральных и уточненные в вычислительных экспериментах количественные характеристики позволят построить кинетические модели, которые станут надежной основой последующих разработок.

Кинетическая модель процесса представляет собой совокупность элементарных стадий, реакций и уравнений, характеризующих зависимость скорости химического превращения от параметров реакции: давления, температуры, концентраций реагентов и др. Подобные зависимости определяются на основе экспериментальных данных, полученных в области изменения параметров реакции, охватывающей практически ведения процесса в промышленных условиях. Построенная таким образом кинетическая условия модель является первым уровнем модели каталитического реактора и базисом для решения статических и динамических задач, возникающих при разработках технологических процессов.

Разработка кинетических моделей, приведенная в данной работе, основана на экспериментальных данных по синтезу бензилиденбензиламина, полученных в лаборатории химии углеводородов ИНК РАН. В ходе экспериментов разработан новый метод введения в соединения пиррольного ряда карбоксильной группы по оригинальной методике, основанной на взаимодействии пирролов с системой CCl_4-CH_3OH -катализатор.

На основе анализа экспериментальных данных и результатов их математической обработки предложена следующая схема химических превращений и соответствующие ей кинетические уравнения (1)-(2):



C_i – концентрации компонентов, моль/л: $C_1 = C_7H_9N$ – бензиламин, $C_2 = CCl_4$ – четыреххлористый углерод, $C_3 = C_7H_8NCl$ – хлорбензиламин, $C_4 = CHCl_3$ – хлороформ, $C_5 = C_7H_7N$ – 1-фенилметанимин, $C_6 = HCl$ – хлористый водород, $C_7 = C_{14}H_{13}N$ – бензилиденбензиламин, $C_8 = NH_3$ – аммиак, $C_9 = NH_4Cl$ – хлористый аммоний; k_j – кинетическая константа скорости j -ой реакции, л·моль⁻¹·с⁻¹ ($j=1, 3, 4$), с⁻¹ ($j=2$), W_j – скорость j -ой реакции, моль/(л·с).

Кинетические уравнения схемы превращений (1) проанализированы в рамках закона действующих масс. Корректным описанием лабораторного реактора с мешалкой является модель идеального смешения:

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{V_0} \sum_{j=1}^J \delta_j \omega_j, \quad \delta_j = \sum_{i=1}^I v_{ij} \quad (2)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{F_i - X_i F_N}{\bar{N}} \quad (3)$$

с начальными условиями: при $t = 0$, $X_i = X_i^o$, $\bar{N} = 1$, 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; V_0 – объем реакционного пространства, л; $\omega_j = W_j/C_0$ – приведенные скорости реакций, с⁻¹; J – число стадий химического превращения; I – количество компонентов.

Правые части систем уравнений (2)-(3) имеют следующий вид:

$$F_1 = -\omega_1 - \omega_3; F_2 = -\omega_1; F_3 = \omega_1 - \omega_2; F_4 = \omega_1; F_5 = \omega_2 - \omega_3; F_6 = \omega_2 - \omega_4; F_7 = \omega_1; F_8 = \omega_3 - \omega_4; F_9 = \omega_4; F_n = \omega_2 - \omega_4.$$

3. Применение параллельных вычислений

Для параллельного решения обратной задачи химической кинетики наиболее эффективным является генетический алгоритм, основу которого составляет заимствованная из биологии идея селекции, то есть преимущественного размножения наиболее приспособленных особей [6]. Практическое применение генетического алгоритма во всех известных случаях приводило к положительным результатам [7]. Показано, что генетический алгоритм, в отличие от градиентных методов минимизации, является универсальным методом для поиска оптимума независимо от сложности функций [7]. Последовательность операций, составляющих основу генетического алгоритма, следующая.

На первом шаге алгоритма случайным образом создается начальная популяция, состоящая из N особей (N точек в пространстве кинетических параметров, каждая точка имеет m координат – значений параметров). На этапе мутации особи популяции изменяются в соответствии с заранее определенной операцией мутации, в качестве которой был взят покоординатный/параболический спуск из точек пространства. На этапе селекции из всей популяции выбирается определенная ее доля, которая останется «в живых» на этом этапе эволюции. Вероятность выживания особи зависит от значения функции приспособленности для этой особи; в качестве функции приспособленности выступает функционал невязки. Доля выживших s является параметром генетического алгоритма, и по итогам отбора из N особей популяции в итоговую популяцию войдут sN особей. В рассматриваемом случае $s=1/2$. При формировании нового поколения используется скрещивание – чтобы произвести потомка, нужны два родителя. Для формирования новой точки в пространстве параметров в качестве родителей выбирается одна точка из «выживших» и одна из «погибающих», и скрещивание производится путем выбора $m/2$ координат от первой точки и оставшихся – от второй; при этом потомок наследует черты обоих родителей. Особи для размножения выбираются из всей популяции, а не из выживших на первом шаге элементов с целью исключения возможности дегенерации популяции. Этот набор действий повторяется итеративно, так моделируется «эволюционный процесс», продолжающийся несколько жизненных циклов (поколений), пока не будет выполнен критерий остановки алгоритма, в качестве которого выступает любое из условий:

- 1) нахождение глобального либо субоптимального решения;
- 2) исчерпание числа поколений, отпущенных на эволюцию;
- 3) исчерпание времени, отпущенного на эволюцию.

Распараллеливание вычислительного процесса производится на стадии начального заполнения, когда заданные псевдослучайно точки в пространстве параметров равномерно распределяются по потокам. Мутация осуществляется каждым потоком независимо; обмен данными производится на этапе селекции. При этом время автономной работы процессов значительно превышает время межъядерных взаимодействий, что обуславливает эффективность данного алгоритма (рис. 1).

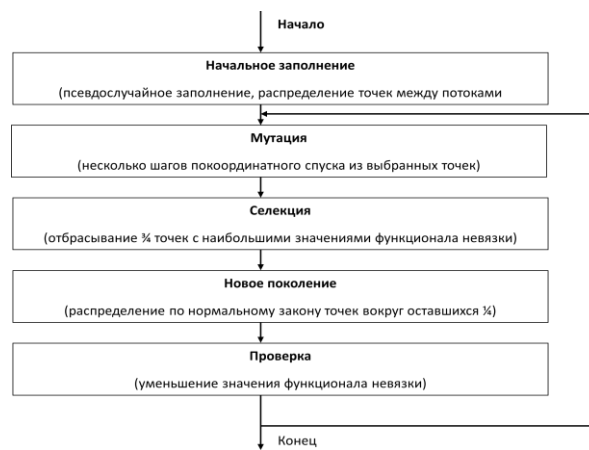


Рис. 1. Генетический алгоритм.

4. Результаты вычислительных экспериментов

Численные значения найденных констант скоростей стадий и энергий активации для синтеза бензилиденбензиламина представлены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические параметры для синтеза бензилиденбензиламина

Кинетические константы при температуре 23°C, ч ⁻¹		E _i , ккал/моль
k ₁	1.5×10 ⁻²	10.6
k ₂	4.7	7.7
k ₃	13.4	1.6
k ₄	0.6	0.4

Оценка эффективности распараллеливания при тестировании программы на вычислительном кластере показала, что параллельная программа работает достаточно эффективно при увеличении числа потоков. При решении обратной задачи для реакции синтеза бензилиденбензиламина по всем экспериментальным данным общее время расчета составило: на 1 ядре – 60 часов, с использованием 18 потоков – 3,5 часа (рис. 2 и рис. 3).

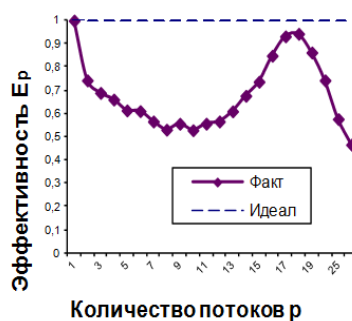


Рис. 2. Эффективность.

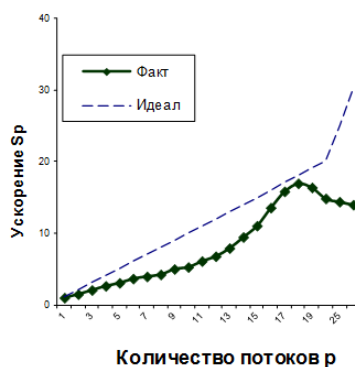


Рис. 3. Ускорение.

Адекватность построенной модели с использованием параллельных вычислений показана сравнением расчетных и экспериментальных данных выхода целевого продукта – бензилиденбензиламина (рис. 4)

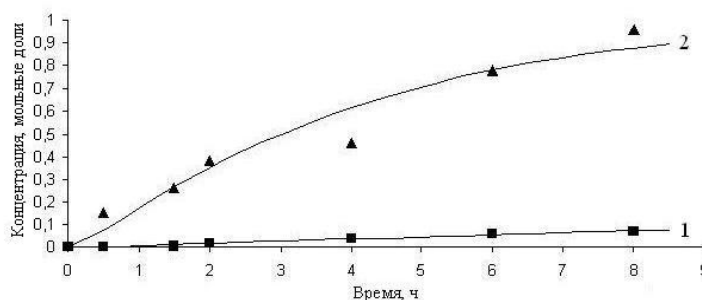


Рис. 4. Сравнение расчета и эксперимента при температурах 85 °C(2) и 23 °C(1).

5. Заключение

Таким образом, разработан алгоритм использования многоядерных вычислительных систем для решения обратных задач химической кинетики. Метод реализован в виде программного комплекса, который включает в себя базу данных кинетических исследований, последовательные и параллельные алгоритмы решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений, реализованные на одноядерных и многоядерных вычислительных системах.

Разработана информационно-аналитическая система, успешное применение которой при построении кинетических моделей реакций синтеза ароматических и гетероциклических соединений показало универсальность предлагаемого системного подхода решения обратных кинетических задач.

Система позволяет пользователям достаточно легкую адаптацию при разработке кинетических моделей различных реакций за счет формирования новых блоков в базе экспериментальных данных, выбора или добавления новых методов обработки данных, построения математических моделей исследуемых объектов разной сложности.

На основе разработанного подхода построена кинетическая модель для реакции синтеза бензилиденбензиламина. Показано, что с использованием информационной системы вычислительный процесс возможно ускорить примерно в 18 раз.

Литература

- [1] Хуснутдинов, Р.И. Синтез N-бензилиденбензиламина из бензиламина при действии железосодержащих катализаторов в CCl_4 / Р.И. Хуснутдинов, А.Р. Байгузина, Р.И. Аминов // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48 (8) – Вып. 8 – С. 1063-1065.
- [2] Ахметов, И.В. Математическое моделирование сложных химических реакций в присутствии металлокомплексных катализаторов на основе многоядерных вычислительных систем / И.В. Ахметов, Ю.О. Бобренёва, И.М. Губайдуллин, А.В. Новичкова // Системы управления и информационные технологии. – 2013. – Т. 52, № 2.1. – С. 111-115.
- [3] Ахметов, И.В. Многоядерность в обратных кинетических задачах / И.В. Ахметов // В сборнике: Научный сервис в сети Интернет: поиск новых решений Труды Международной суперкомпьютерной конференции. – 2012. – С. 656-661.
- [4] Ахметов, И.В. Разработка кинетических моделей реакций синтеза ароматических и гетероциклических соединений на основе многоядерных вычислительных систем / И.В. Ахметов // В сборнике: Параллельные вычислительные технологии 2013 (ПаВТ'2013) Труды международной научной конференции. Ответственные за выпуск: Л.Б. Соколинский, К.С. Пан. – 2013. – С. 268-277.
- [5] Слинько, М.Г. Моделирование химических реакторов / М.Г. Слинько. – Новосибирск: Наука, 1968. – 96 с.
- [6] Никитин, А.В. Эволюционная модель оптимизации модульной ассоциативной памяти для машин потока данных на основе генетического алгоритма / А.В. Никитин, Л.И. Никитина // Программирование. – 2002. – №.6. – С. 31-42.
- [7] Чернышев, О. Сравнительный анализ решения задач оптимизации генетическими и градиентными методами / О. Чернышев, А. Борисов // Transport and Telecommunication. – 2007. – V. 8, № 1. – P. 40-52.