

# ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ ПРИ ПОСТРОЕНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Ю.Б. Линд, А.В. Аристархов, И.М. Губайдуллин

Разработан комплекс программ на основе параллельных алгоритмов для построения кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов, включающий методы решения обратной кинетической задачи и нахождения областей неопределенности кинетических параметров.

Program system on the basis of parallel algorithms of kinetic model construction for reaction of olefins hydroalumination has been developed. It includes methods of inverse chemical problem solution and search of uncertainty domains of kinetic parameters.

## Введение

Изучение механизмов сложных химических реакций предполагает, прежде всего, построение кинетической модели реакции. Построение кинетических моделей реакций требует решения двух фундаментальных задач:

- 1) экспериментальное исследование химического объекта;
- 2) математическая обработка экспериментальных данных с целью идентификации модели на основе решения прямой и обратной кинетических задач.

Поскольку кинетические измерения задаются внутри некоторого интервала точности, определяемого величиной погрешности измерений, решением обратной задачи определения кинетических параметров становится некоторая область, вариация кинетических констант внутри которой сохраняет требуемое качество описания измерений.

## Реакция гидроалюминирования олефинов

Реакция гидроалюминирования непредельных соединений – одна из наиболее характерных и часто применяемых для алюминийорганических соединений (АОС) [1]. В лабораториях Института нефтехимии и катализа РАН под руководством директора института, чл.-корр. РАН У.М. Джемилева проводится экспериментальное изучение гидроалюминирования  $\alpha$ -олефинов изобутилаланами, катализируемое  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , с идентификацией промежуточных интермедиатных металлокомплексов, образующихся в ходе этой реакции [2].

В реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , из обобщенного механизма на основании экспериментальных расчетных данных были выделены отдельные стадии для АОС –  $\text{HAlBu}_2$  (диизобутилалюминийгидрид, сокращенно ДИБАГ),  $\text{ClAlBu}_2$  (диизобутилалюминийхлорид – ДИБАХ),  $\text{AlBu}_3$  (триизобутил-алюминий – ТИБА) и олефинов. Так была предложена схема №1 (табл. 1).

Таблица 1 – Детализация схем превращений реакции гидроалюминирования олефинов алкилаланами		
Схема №1	Схема №2	Обозначения
I ДИБАГ $X_1 + 2X_5 \rightarrow 2X_8$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$	$X_1 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]_2$ , $X_2 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$ , $X_3 = \text{CH}_2\text{CHR}$ ,
II ТИБА $X_1 + 2X_{14} \rightarrow 2X_8 + 2X_{13}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_{12} \rightarrow X_2 + X_{13}$ $X_2 + X_{14} \rightarrow X_5 + X_{12}$	$X_4 = \text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$ , $X_5 = \text{HAlBu}_2$ , $X_6 = \text{Bu}_2\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$ , $X_7 = \text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ , $X_8 = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$ ,
III ДИБАХ $X_2 + 2X_9 \rightarrow X_8 + X_{11} + X_{13}$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_{12} \rightarrow X_2 + X_{13}$ $X_2 + X_9 \rightarrow X_5 + X_{10}$ $X_9 + X_{10} \rightarrow X_{11} + X_{12}$	$X_9 = \text{ClAlBu}_2$ , $X_{10} = [\text{Cp}_2\text{ZrHCl} \cdot \text{ClAlBu}_2]$ , $X_{11} = \text{Cl}_2\text{AlBu}$ , $X_{12} = [\text{Cp}_2\text{ZrHBu} \cdot \text{ClAlBu}_2]$ , $X_{13} = \text{C}_4\text{H}_8$ , $X_{14} = \text{AlBu}_3$ ,
IV ОЛЕФИНЫ $X_2 + 2X_3 \rightarrow X_4 + X_6$	$X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $X_2 + X_5 \leftrightarrow X_8$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$ $X_2 + X_3 \rightarrow X_6 + X_7$ $X_5 + X_7 \rightarrow X_2$	$X_{15} = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , $X_{16} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2 \cdot (\text{ClAlBu}_2)_2]$ , $X_{17} = [\text{Cp}_2\text{ZrH}_2 \cdot \text{HAlBu}_2 \cdot \text{ClAlBu}_2]$ , $X_{18} = \text{Cp}_2\text{ZrClBu}$ , $X_{19} = \text{ClBuAl}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R})$ , $\text{Bu} = \text{C}_4\text{H}_9$ , $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ .

В дальнейшем на основании уточняющих лабораторных, вычислительных и квантово-химических экспериментов была детализирована каждая из отдельных стадий [3]. То есть, были выявлены новые промежуточные вещества и добавлены новые элементарные стадии. Это отражено в схеме №2 (см. табл. 1).

### Математическое описание механизма реакции гидроалюминирования олефинов

Математическая обработка экспериментального материала для построения кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов включает следующие этапы:

1. решение обратной кинетической задачи, т.е. нахождение кинетических констант и энергий активации для всех стадий реакции;
2. нахождение областей неопределенности кинетических констант.

Обратная задача химической кинетики – задача восстановления на основе экспериментальных данных параметров кинетической модели, математическое описание которой представляет собой задачу Коши

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i - x_i \cdot F_z}{z}; \quad i=1, \dots, M;$$

$$F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} \cdot W_j; \quad W_j = k_j \prod_{i=1}^M x_i^{\mu_j},$$

$$\frac{dz}{dt} = F_z = \sum_{i=1}^M F_i$$
(1)

с начальными условиями:

$$t = 0, \quad x_i = x_i^0, \quad z = I,$$
(2)

где  $x_i$  – концентрации (мольные доли) веществ, участвующих в реакции;  $z$  – число молей реакционной смеси;  $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  $S_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты;  $W_j$  – скорость  $j$ -ой стадии, 1/с;  $k_j$  – приведенные константы скорости реакции, 1/с;  $\mu_j$  – порядок реакции;  $t$  – время, с.

Решение обратной задачи сводится к минимизации некоторого функционала отклонения расчетных значений от экспериментальных данных:

$$F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n |X_{ij}^{calc} - X_{ij}^{exp}|$$
(3)

где  $X_{ij}^{calc}$  – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ;  $X_{ij}^{exp}$  – экспериментальные данные по наблюдаемым веществам;  $N$  – количество точек эксперимента;  $n$  – количество наблюдаемых веществ.

Подлежащие определению константы скорости реакции зависят от температуры и выражаются уравнением Аррениуса:

$$k = k^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$
(4)

где  $k_i$  – константа скорости  $i$ -й стадии;  $k_i^0$  – предэкспоненциальный множитель, размерность которого совпадает с размерностью  $k_i$ ;  $E_a$  – энергия активации, кал/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кал/(моль\*К);  $T$  – температура, К. Из уравнения (4) по найденным наборам кинетических констант при заданных температурах находится энергия активации, на основании которой производится уточнение полученных численно значений кинетических констант.

Сложность при решении обратной кинетической задачи состоит в том, что измеряются не все компоненты решения, а только их часть, т.е. в недостаточной информативности эксперимента. В результате экспериментальные данные одинаково хорошо описывают целые области пространства кинетических параметров.

При решении поставленной задачи в качестве критерия соответствия расчета измерениям используется система неравенств, которая характеризует вариацию экспериментальных данных в пределах их погрешности [4]:

$$\sum_{i=1}^N |X_{ij}^{calc} - X_{ij}^{exp}| \leq \varepsilon_i, \quad j = \overline{1, n},$$
(5)

где  $\varepsilon_i$  – предельно допустимая погрешность измерений.

Интервал неопределенности по параметру  $k_q$  есть отрезок, вариация константы внутри которого сохраняет совместность системы (5):

$$d_q = [\min k_q, \max k_q], \quad q = \overline{1, Q},$$
(6)

где  $Q$  – количество констант.

### Параллельные вычисления при решении обратной задачи определения кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов

Обратные задачи изучения механизмов сложных химических реакций относятся к физико-химическим задачам, связанным с минимизацией критерия отклонения результатов расчета от данных натурального эксперимента, которые предполагают значительный объем вычислений, обеспечивающих, тем не менее, достаточно низкую точность. Также большое значение при решении реальных задач имеет время, потраченное

на выполнение расчетов. Член-корреспондент РАН М.Г. Слинько в одной из своих последних публикаций писал: «Чтобы кинетическая модель могла служить опорой для решения практических вопросов, предварительная кинетическая модель должна быть получена не более, чем за месяц, а полная модель не более, чем за 4 месяца» [5]. В соответствии с вышесказанным, актуальным является решение этих задач с использованием современных вычислительных технологий, таких как параллельные вычисления на высокопроизводительных многопроцессорных вычислительных системах (суперкомпьютерах).

Существуют разные способы организации параллельных вычислений. Наиболее простым способом организации параллельных вычислений является распараллеливание по экспериментальной базе, т.е. организация однотипных вычислений для разных наборов начальных данных. Лучше всего подходят для распараллеливания задачи, обладающие внутренним параллелизмом, например, включающие протекающие параллельно процессы или определяемые независимо друг от друга свойства. Наиболее эффективным и трудоемким способом распараллеливания является распараллеливание численных методов решения задач.

Таким образом, распараллеливание вычислительного процесса для рассматриваемых задач может быть осуществлено на трех уровнях:

1. использование внутреннего параллелизма задачи;
2. распараллеливание по экспериментальной базе;
3. распараллеливание численного метода решения обратной задачи.

Авторами предложено сочетание всех трех уровней распараллеливания [6]. Распараллеливание вычислительного процесса по экспериментальной базе для реакции гидроалюминирования олефинов представляет собой решение прямой и обратной кинетической задач параллельно для данных при разных температурах или по разным наборам экспериментальных данных при одинаковых температурах, при этом рассматривается более 350 независимо протекающих реакций.

Распараллеливание вычислительного процесса по экспериментальной базе осуществляется по принципу процессорной фермы (или стратегии «управляющий – рабочие»), при которой один процессор-управляющий считывает данные из базы и распределяет их между процессорами-рабочими, а затем собирает посчитанные результаты и заносит их в базу данных.

Рассматриваемый процесс также обладает внутренним параллелизмом, который заключается в том, что общая схема реакции включает протекающие параллельно стадии, причем некоторые из них повторяются для реакций I-IV (см. табл. 1). При осуществлении вычислительного процесса решение обратной задачи осуществляется независимо для параллельно протекающих стадий, что позволяет существенно сократить время расчета.

Наконец, для распараллеливания численного метода решения обратной задачи наиболее эффективным оказался генетический алгоритм [6]. Данный алгоритм включает следующие стадии (рис. 1):



Рис. 1. Генетический алгоритм решения обратной задачи

Разработанный алгоритм предполагает параллельное решение обратной задачи путем распределения точек, из которых затем осуществляется покоординатный спуск, по процессорам многопроцессорной вычислительной системы.

При распараллеливании решения задачи нахождения двумерных проекций областей неопределенности кинетических параметров также используется стратегия «управляющий – рабочие» [4]. При этом процессор-управляющий, владея информацией о начальной точке, принадлежащей искомой области, которая получена решением обратной задачи, передает всем процессорам-исполнителям координаты по оси  $OX$ , каждому следующему процессору с некоторым шагом  $h$  вдоль координатного направления  $x$  с ординатой исходной точки. Каждый процессор-исполнитель находит верхнее и нижнее значение области по оси  $OY$  и передает их процессору-управляющему. Для примера на рис. 2 показана область, которую необходимо найти, начальная точка –  $XY$ . Процессор с номером  $n$  должен найти и передать процессору-управляющему значение  $OY''(n)$  и  $OY'(n)$ . После того как все процессоры передают свои пары координат, им задаются следующие значения ординат, для которых необходимо найти следующие границы области.

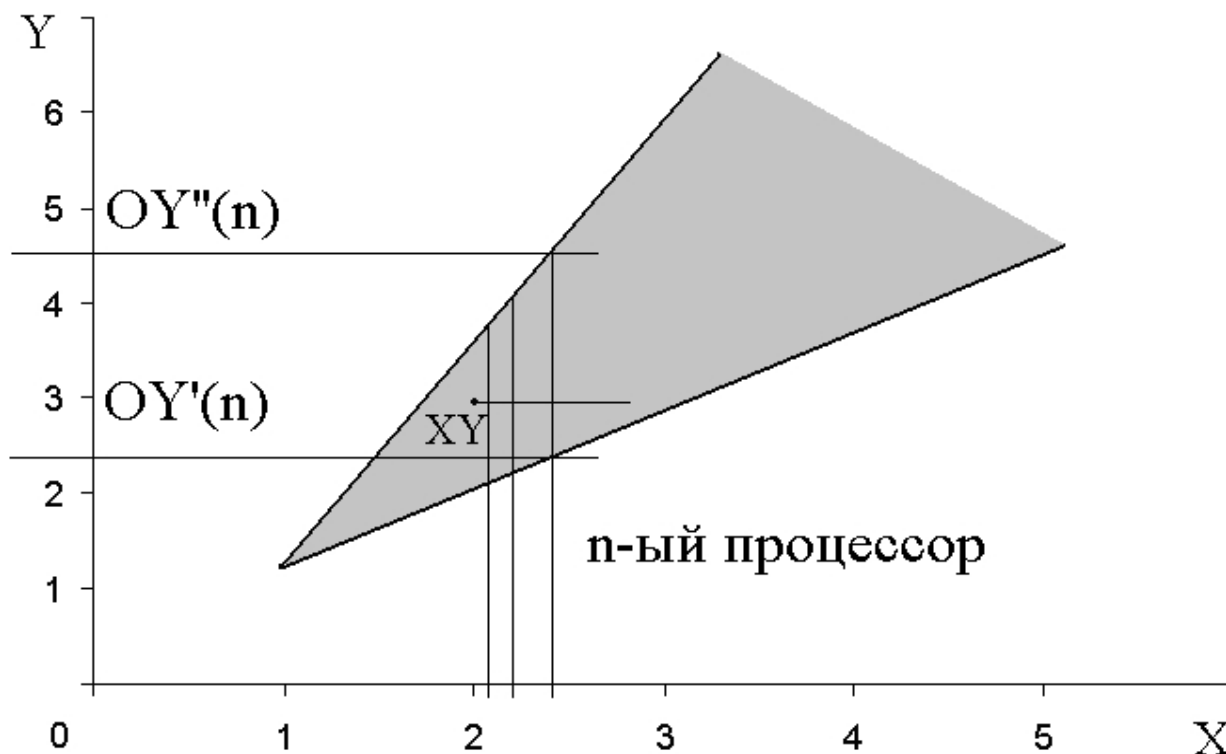


Рис. 2. Нахождение области неопределенности

#### Вычислительный эксперимент и основные результаты

Программные комплексы, реализующие с использованием технологии параллельных вычислений расчет кинетических параметров частных реакций гидроалюминирования олефинов алкилаланами (Gidroal) и нахождение областей неопределенности кинетических параметров (Oblast), написаны на языке программирования C++ с использованием интерфейса передачи сообщений MPI. Разработанные программные комплексы протестированы на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (использовалось количество процессоров от 1 до 30).

Произведен анализ эффективности параллелизма разработанных алгоритмов: рассчитано время выполнения программ на разном количестве процессоров суперкомпьютера, а также ускорение и эффективность [4, 6]. На основании проведенного анализа можно сделать вывод о том, что наиболее эффективным для решения поставленной задачи является использование 17-20 процессоров МВС-100К.

С использованием разработанного программного комплекса Gidroal найдены кинетические константы и энергии активации для всех параллельно протекающих стадий реакции гидроалюминирования олефинов (табл. 2-5) [6].

Таблица 2 – Значения кинетических параметров реакции ДИБАГ				
$T, ^\circ C$	$k_1, \text{мин}^{-1}$	$k_2, \text{мин}^{-1}$	$k_6, \text{мин}^{-1}$	$k_7, \text{мин}^{-1}$
-65	0.73	5.60	6.45	1.57
-60	0.91	7.31	8.07	2.21
-55	1.12	9.42	10.00	3.04

$E_{ai}$ , ккал/моль	3.8	4.9	4.0	5.9
-------------------------	-----	-----	-----	-----

Таблица 3 – Значения кинетических параметров реакции ДИБАХ

T, °C	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_6$ , мин <sup>-1</sup>	$k_8$ , мин <sup>-1</sup>	$k_9$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{10}$ , мин <sup>-1</sup>
-40	1.96	18.88	15.77	7.37	0.008	0.08
-20	3.75	41.98	49.26	20.35	0.05	0.17
-10	5.00	59.82	81.58	31.92	0.08	0.23
$E_{ai}$ , ккал/моль	3.8	4.9	6.7	5.9	7.9	4.4

Таблица 4 – Значения кинетических параметров реакции ТИБА

T, °C	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_6$ , мин <sup>-1</sup>	$k_7$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{10}$ , мин <sup>-1</sup>	$k_{11}$ , мин <sup>-1</sup>
-40	1.96	18.88	15.77	1.72	0.08	0.05
-30	2.75	28.62	28.54	4.28	0.11	0.08
-20	3.75	41.98	49.26	9.85	0.17	0.14
$E_{ai}$ , ккал/моль	3.8	4.9	6.7	10.2	4.4	6.2

Таблица 5 – Значения кинетических параметров реакции с  $\square$ -олефинами

T, °C	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_3$ ( $k_4$ ), мин <sup>-1</sup>				$k_5$ , мин <sup>-1</sup>	$k_6$ , мин <sup>-1</sup>	$k_7$ , мин <sup>-1</sup>
			гептен-1	октен-1	нонен-1	децен-1			
5	7.39	96.98	0.039	0.035	0.028	0.036	71.73	162.42	61.16
7	7.76	103.02	0.041	0.038	0.031	0.039	75.49	177.04	69.75
10	8.34	112.64	0.045	0.042	0.035	0.043	81.40	201.04	84.75
12	8.75	119.41	0.047	0.044	0.037	0.046	85.52	218.49	96.25
$E_{ai}$ , ккал/ моль	3.8	4.9	4.2	5.2	6.4	5.9	4.0	6.7	10.2

По результатам численного эксперимента построена кинетическая модель реакции и сделано несколько важных выводов относительно механизма реакции гидроалюминирования олефинов. Так, в реакции гидрометаллирования олефинов лимитирующими оказались равновероятные стадии взаимодействия мономерного комплекса с алкенами. Самой быстрой оказалась стадия перехода мономерного комплекса в неактивный тригидридный комплекс, причем равновесие смещено в сторону тригидридного комплекса, особенно при низких температурах. По-видимому, высокая скорость гидрометаллирования обеспечивается существованием обратной реакции перехода тригидридного комплекса в активный по отношению к олефинам мономер.

Разработанный программный продукт успешно внедрен в практику лабораторий ИНК РАН.

С использованием разработанного программного комплекса Oblast найдены интервалы неопределенности для реакции гидроалюминирования олефинов (для  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0.1$ ) (табл. 6-8) [4].

Таблица 6 – Интервалы неопределенности для ДИБАГ, t=-40°C

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.35; 4.98]
$k_6$	15.781	[4.71; 21.14]
$k_2$	4.975	[3.92; 12.92]
$k_7$	1.724	[1.02; 4.92]

Таблица 7 – Интервалы неопределенности для ДИБАХ, t=-40°C

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.49; 4.42]
$k_8$	0.14	[0.04; 0.16]
$k_9$	0.08	[0; 3.21]
$k_{10}$	0.08	[0; 2.14]
$k_6$	15.781	[4.32; 18.78]
$k_2$	4.975	[4.41; 15.22]
$k_7$	1.724	[1.43; 6.69]

Таблица 8 – Интервалы неопределенности для ТИБА, t=-40°C

Константа скорости	Начальные данные	Интервал неопределенности
$k_1$	3.959	[1.84; 4.99]
$k_{11}$	0.05	[0.01; 0.07]
$k_{10}$	0.08	[0; 3.18]
$k_6$	15.781	[5.73; 24]
$k_2$	4.975	[3.90; 11.22]
$k_7$	1.724	[1.09; 4.87]

Результаты для некоторых пар кинетических констант для реакции гидроалюминирования олефинов представлены на рисунке 3:

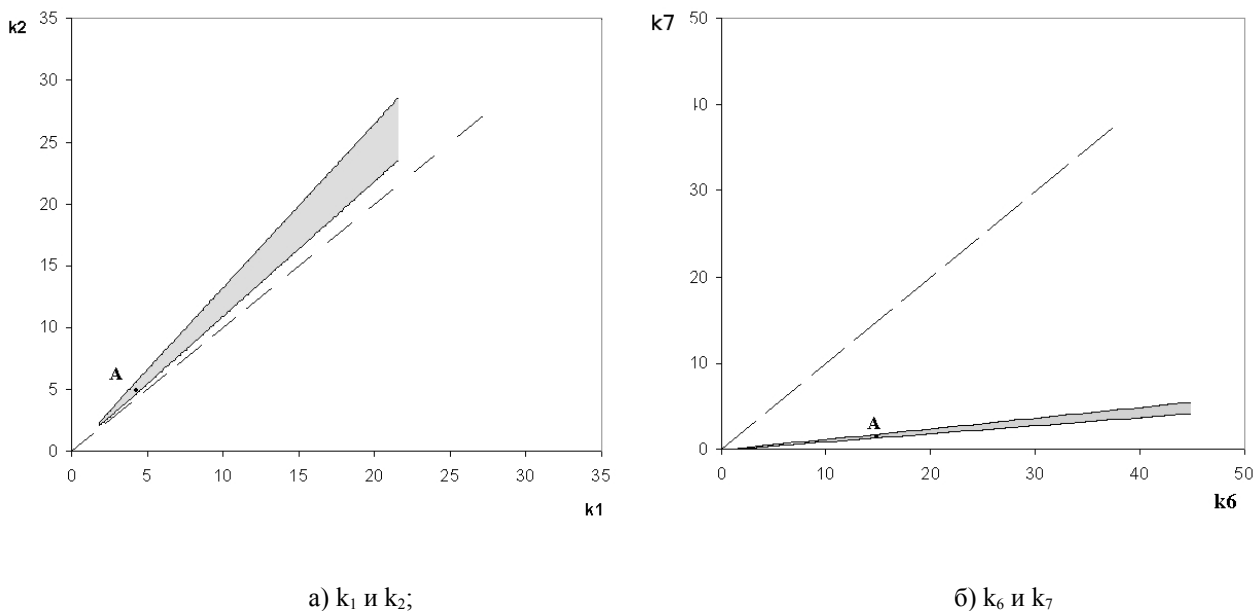


Рис. 3 – Области неопределенности для констант в реакции ТИБА при  $t = -40^\circ\text{C}$

Некоторые из найденных интервалов (см. табл. 6-8) включают точку 0. Было показано, что приравнивание этих констант нулю сохраняет хорошее описание эксперимента, что говорит о том, что данные стадии с участием констант  $k_{10}$  в случае ТИБА (попытка исключить стадию с константой  $k_{11} \approx 0.01$  не увенчалась успехом) и  $k_9, k_{10}$  в случае ДИБАХ можно исключить из кинетической схемы реакции.

Кинетические уравнения будут выглядеть следующим образом:

Для ТИБА:



Для ДИБАХ:



### Выводы

Разработана и реализована методология применения параллельных вычислений к решению задачи построения кинетической схемы реакции каталитического гидроалюминирования олефинов. На основе разработанной методологии построена и исследована кинетическая модель реакции гидроалюминирования олефинов; выделена кинетическая схема с минимальным числом стадий, описывающая заданные массивы измерений. Разработанные программные продукты успешно применяются в лабораториях Института нефтехимии и катализа РАН.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов, Г.А. Толстиков "Металлокомплексный катализ в алюминийорганическом синтезе" // Успехи химии, 1990, т. 59, №12, с. 1972-2002.
2. У.М. Джемилев, А.Г. Ибрагимов, О.С. Вострикова, Г.А. Толстиков, Л.М. Зеленова "Катализированное комплексами Zr взаимодействие (i-Bu)2AlCl с олефинами" // Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1981, №3, с. 476.
3. L.V. Parfenova, R. F. Vil'danova, S. V. Pechatkina, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev "Zr,Al-complexes as New Reagents for Olefin Hydrometallation" // J. Organomet. Chem., 2007, v. 692, p. 3424-3429.

4. А.В. Аристархов "Области неопределенности при решении обратных задач определения параметров математических моделей химической кинетики" // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Уфа, 2010, 103 с.
5. М.Г. Слинко "Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов", Новосибирск, Ин-т катализа им. Борескова СО РАН, 2004, 488 с.
6. Ю.Б. Линд "Математическое моделирование обратных задач физической химии на основе параллельных вычислений" // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Уфа, 2010, 179 с.