

ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ МЕТОД РОЯ ЧАСТИЦ В ОБРАТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ

И.М. Губайдуллин, А.П. Карпенко, Е.Ю. Селиверстов, М.В. Тихонова

Введение

Построение кинетических моделей и решение обратных задач физической химии связаны с минимизацией отклонения между расчетными значениями и данными натурных экспериментов. Для этого требуется многократное решение вычислительно трудоемких прямых кинетических задач.

При изучении механизмов сложных химических реакций возникают проблемы как физико-химического, так и математического характера. Физико-химические проблемы обусловлены тем, что сложно измерить характеристики интермедиатов – промежуточных соединений, что может инициировать математическую неоднозначность решения обратных задач определения кинетических параметров.

В связи с этим актуальным является решение обратных кинетических задач с использованием эффективных численных методов глобальной оптимизации на высокопроизводительных вычислительных системах.

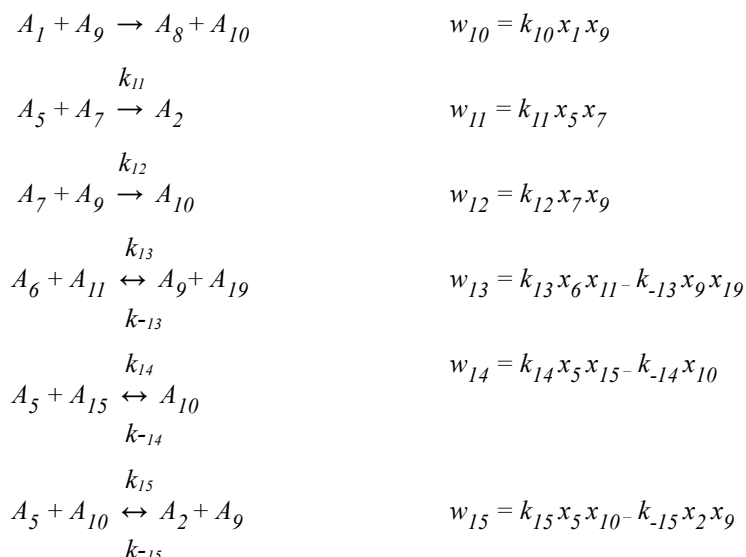
Реакция гидроалюминирования олефинов

Реакция гидроалюминирования олефинов является одной из ключевых в системе реакций металлокомплексного катализа. Значительные результаты в исследовании реакции гидроалюминирования олефинов достигнуты в Институте нефтехимии и катализа (ИНК) РАН г. Уфы [1]. Каталитическое гидроалюминирование олефинов нашло широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе как эффективный способ синтеза практически важных алюминийорганических соединений заданной структуры.

В рамках исследования общего механизма реакции в ИНК РАН была предложена обобщенная схема химических превращений (таблица 1).

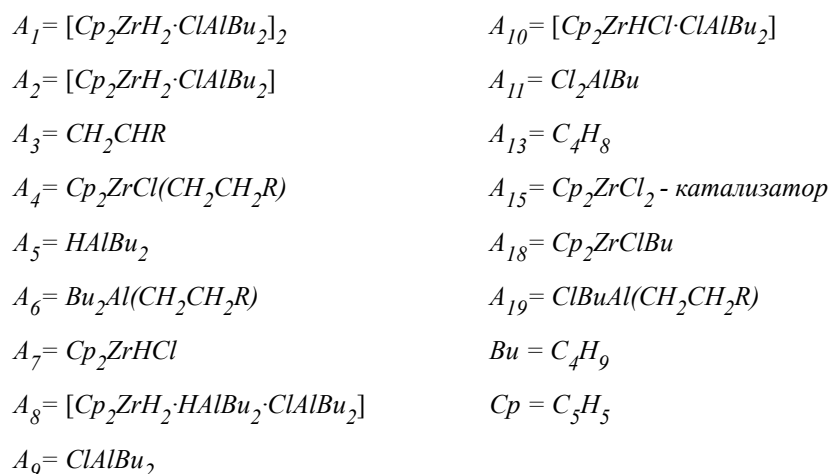
Таблица 1. Общий механизм реакций гидроалюминирования олефинов

Схема стадии	Скорость стадии
$A_9 + A_{15} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_{11} + A_{18}$	$w_1 = k_1 x_9 x_{15} - k_{-1} x_{11} x_{18}$
$A_9 + A_{18} \xrightarrow{k_2} A_{10} + A_{13}$	$w_2 = k_2 x_9 x_{18}$
$A_9 + A_{10} \xrightarrow{k_3} A_2 + A_{11} + A_{13}$	$w_3 = k_3 x_9 x_{10}$
$2A_2 \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} A_1$	$w_4 = k_4 x_2^2 - k_{-4} x_1$
$A_2 + A_3 \xrightarrow{k_5} A_4 + A_5$	$w_5 = k_5 x_2 x_3$
$A_1 + A_5 \xrightarrow{k_6} A_2 + A_8$	$w_6 = k_6 x_1 x_5$
$A_2 + A_5 \xrightarrow{k_7} A_8$	$w_7 = k_7 x_2 x_5$
$A_3 + A_8 \xrightarrow{k_8} A_4 + 2A_5$	$w_8 = k_8 x_3 x_8$
$A_4 + A_5 \xrightarrow{k_9} A_6 + A_7$	$w_9 = k_9 x_4 x_5$
k_{10}	



Здесь x_i – концентрации веществ A_i (мольные доли), участвующих в реакции; w_j – приведенные скорости элементарных стадий (1/ч); k_j, k_{-j} – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции (1/ч) соответственно. В качестве веществ A_i выступают вещества, приведенные в таблице 2.

Таблица 2. Вещества общего механизма реакции гидроалюминирования олефинов



В лаборатории структурной химии ИНК РАН г. Уфы проводятся экспериментальные исследования реакции каталитического гидроалюминирования олефинов в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 при различных температурах и начальных концентрациях (мольных долях): $x_3=0.451$, $x_9=0.541$, $x_{15}=0.008$. В ходе эксперимента наблюдались концентрации двух веществ (A_3 и A_{19}) и регистрировались их процентные соотношения.

Математическое описание кинетических задач

Прямая кинетическая задача состоит в решении системы уравнений химической кинетики – системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений для изотермической нестационарной модели без изменения объема реакционной смеси в закрытой системе на основе закона действующих масс [2]. Правые части полиномиального типа зависят от параметров – констант скоростей элементарных стадий, входящих в механизм сложной химической реакции.

Обратная задача состоит в определении переменных исходной системы (кинетических параметров) на основе экспериментальных данных о концентрациях участвующих в реакции веществ. Обратные кинетические задачи изучения механизмов сложных химических реакций представляют собой оптимизационные задачи циклического решения множества прямых задач [2]. Функционал отклонения экспериментальных данных от расчетных имеет следующий вид:

$$F = \frac{1}{Q} \sum_{q=1}^Q \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^M |x_{ij}^{расч} - x_{ij}^{эксн}|, \quad (1)$$

где Q, n, M – числа экспериментов, экспериментальных точек и веществ соответственно,

$x_{ij}^{эксн}$, $x_{ij}^{расч}$ – экспериментальные и расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ.

Метод оптимизации роем частиц

Для изучения механизмов сложных химических реакций металлокомплексного катализа и определения их кинетических параметров в рамках данной работы на примере реакции гидроалюминирования олефинов предложено использовать параллельный метод роя частиц.

Метод роя частиц относится к классу поведенческих эволюционных методов глобальной оптимизации. Поведенческие методы основаны на моделировании коллективного поведения самоорганизующихся живых или неживых систем, состоящих из простых агентов. Ключевыми идеями поведенческих методов являются децентрализованность, взаимодействие агентов, простота поведения агентов. В методе оптимизации роем частиц агентами являются частицы в пространстве параметров задачи оптимизации. Частицы характеризуются вектором положения и скорости и меняют их на каждой итерации, основываясь на наилучшем достигнутом данной частицей экстремуме и информации о наиболее оптимальных частицах в рое. Применение поведенческих методов оптимизации для решения кинетической задачи обусловлено нетривиальной целевой функцией и высокой размерностью, что особенно важно при оптимизации модели, агрегирующей реакции при различных температурах.

Рассмотрим задачу глобальной безусловной минимизации функции $F(k)$ в n -мерном арифметическом пространстве R^n :

$$\min F(k) = F(k^*), k \in R^n. \quad (2)$$

Множество частиц обозначим $S = \{P_i, i \in [1 : L]\}$ где L – число частиц в рое (размер популяции). В момент времени t_i (на итерации i) координаты частицы P_i определяются n -мерным вектором $k_{i,t}$, а скорость – $v_{i,t}$. Используется следующая принципиальная схема итераций:

$$k_{i,t+1} = k_{i,t} + v_{i,t}, \quad (3)$$

$$v_{i,t+1} = \chi (v_{i,t} + \Phi \cdot (Z_{i,t}^g - k_{i,t})), \quad (4)$$

где

$$Z_{i,t}^g = \frac{U[0, \Phi_1] \times k_{i,t}^b + U[0, \Phi_2] \times k_{g,t}^g}{\Phi}. \quad (5)$$

Здесь $U[a,b]$ представляет собой n -мерный вектор псевдослучайных чисел, равномерно распределенных в интервале $[a,b]$; $k_{i,t}^b$ – вектор координат частицы P_i с наилучшим значением целевой функции $F(k)$ за все время поиска; $k_{g,t}^g$ – вектор координат соседней с данной частицы с наилучшим за время поиска значением целевой функции; $\chi, \Phi, \Phi_1, \Phi_2$ – константы, свободные параметры алгоритма. Значения свободных параметров и топология соседства частиц выбираются исходя из класса целевой функции [3].

В основе применяемого параллельного метода роя частиц GIPSO лежит островная модель параллелизма [4]. Весь рой из N частиц делится на m островов по L частиц в каждом (по числу вычислительных устройств в системе) и частицы, принадлежащие каждому из островов, обрабатываются на своем процессоре. Суброй обрабатывается независимо и обмениваются частицами с наилучшими результатами после некоторого числа итераций I . Достоинством островной модели параллелизма является возможность эффективной реализации на графических процессорах (ГП) архитектуры CUDA [5]. Вычислительный поток обрабатывает одну частицу, вычислительный блок – один суброй. Один запуск на графическом процессоре сети из вычислительных блоков соответствует одному сезону итераций, после чего на хост-процессоре осуществляется миграция частиц между суброями с применением стратегии миграции «репликация», нацеленной на ускорение сходимости метода. Таким образом, общее число итераций в методе GIPSO равно $I \cdot S$, а число частиц $m \cdot L$.

Результаты идентификации математической модели

По экспериментальным данным был проведен ряд вычислительных экспериментов по решению 20-мерной обратной кинетической задачи реакции гидроалюминирования олефинов.

Использовались экспериментальные данные для температур 10°C. Число экспериментальных точек для реакций равнялось 11. Пределы изменения приведенных скоростей реакции w_j в общем случае изначально неизвестны и задаются одинаковыми значениями. Тем не менее, требуется ограничить параметры w_j снизу, так как близкие к нулю значения приводят к ухудшению сходимости процесса интегрирования. В качестве метода интегрирования выбран неявный метод Мишельсена с переменным шагом, обеспечивающий работу с жесткими системами дифференциальных уравнений.

Для идентификации математической модели применялась условная однокритериальная

оптимизация методом роя частиц. В качестве целевой функции F использовалось суммарное отклонение расчетных данных от экспериментальных (1). Задача условной оптимизации сводится к задаче безусловной оптимизации применением метода штрафных функций (внутренней точки).

Определение наборов констант скоростей реакций проводилось последовательной и параллельной реализациями метода роя частиц. Как параллельная, так и последовательная реализации обеспечивают получение адекватных значений целевой функции, согласующихся с результатами экспериментов.

Суммарное отклонение (1) для эксперимента и результаты расчета констант скоростей при температуре 10 °С приведены в таблице 3. Сопоставление экспериментальных и расчетных концентрация для наблюдаемых веществ в реакции гидроалюминирования при температуре 10°С представлено на рисунке 1.

Проведено сравнение эффективности (таблица 4) последовательной версии алгоритма роя частиц и нескольких параллельных алгоритмов роя частиц. Эксперимент проводился для следующих алгоритмов:

- алгоритм PSO – последовательная версия;
- алгоритм GPSO – параллельный алгоритм PSO с числом островов $m=1$;
- алгоритм GIPSO – параллельный алгоритм PSO с числом островов $m>1$.

Для вычислительного эксперимента применялся центральный процессор с тактовой частотой 3 ГГц (с автоматическим векторизатором SSE2) и графический процессор NVidia 8800 GTS512 (16 мультипроцессоров, 128 потоковых процессоров, тактовая частота 1.67 ГГц). Оценивалось время решения задачи оптимизации T и то же время T^* , нормированное по общему числу частиц

$$T^* = \frac{T}{L * m} \quad (6)$$

Для алгоритмов GPSO и GIPSO вычисляется ускорение. Величина ускорения при реализации на графическом процессоре определяется отношением времени работы последовательного алгоритма с одним вычислительным потоком $T_{\text{послед}}^*$ (при $L=m=1$) к нормированного времени работы параллельного алгоритма

$$S = \frac{T_{\text{послед}}^*}{T_{\text{пар}}^*} = \frac{T_{\text{послед}}}{(T/L * m)} = \frac{T_{\text{послед}} * L * m}{T} \quad (7)$$

Недостатком реализации метода GIPSO на графическом процессоре является сложность целевой функции с точки зрения графического процессора. Например, неявный метод интегрирования Мишельсена требует вычисления матрицы Якоби и решения системы алгебраических уравнений методом Гаусса. Последовательная реализация целевой функции приводит к сильной дивергенции потока управления и снижению производительности.

Таблица 3. Расчетные константы скоростей элементарных стадий реакции при 10°С

	Константа скорости стадии, 1/ч		Константа скорости стадии, 1/ч
k_1	5.283E+02	k_{11}	6.928E+04
k_2	2.638E+04	k_{12}	6.638E+04
k_3	9.502E+04	k_{13}	1.097E+01
k_4	3.022E+04	k_{14}	5.701E+04
k_5	7.250E+03	k_{15}	1.604E+04
k_6	1.967E+04	k_{-1}	7.158E+04
k_7	1.991E+03	k_{-4}	9.906E+04
k_8	5.650E+04	k_{-13}	8.584E+04
k_9	9.432E+04	k_{-14}	5.825E+03
k_{10}	6.483E+04	k_{-15}	9.418E+04
$F = 0.345$			

Таблица 4. Сравнительная эффективность модификаций метода роя частиц

Алгоритм	Частиц,	Роев,	Итераций,	Сезонов,	Время работы,	Нормированное	Ускорение,
----------	---------	-------	-----------	----------	---------------	---------------	------------

	L	m	I	S	T , с	время, T^* , с	S
PSO	16	1	40	1	5200	325	-
GPSO	4	1	40	1	420	105	1
GPSO	16	1	40	1	426	53	3.9
GPSO	32	1	40	1	600	19	5.6
GIPSO	8	2	20	2	450	56	3.7
GIPSO	16	2	20	2	500	16	6.7
GIPSO	32	2	20	2	688	11	9.8

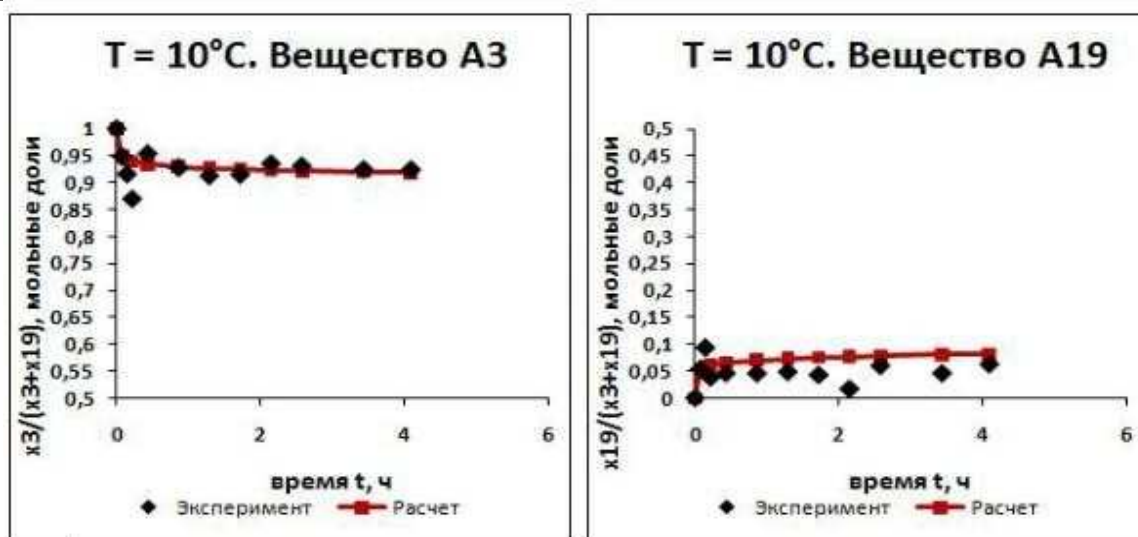


Рис. 1 Сопоставление расчетных и экспериментальных данных

Заключение

Для решения обратной задачи химической кинетики на примере реакции гидроалюминирования олефинов был применен метод глобальной условной оптимизации роом частиц. Получены хорошие показатели отклонений расчетных данных от экспериментальных. Показана эффективность применения высокопроизводительных графических процессоров для решения задачи оптимизации: ускорение на ГП среднего класса достигает десяти. По сравнению с другими применяемыми методами глобальной оптимизации сильно сокращено время расчета при сохранении точности решения, что позволяет перейти к решению задач большей размерности.

Перспективой развития метода решения кинетической задачи является повышение эффективности реализации путем распараллеливания на двух уровнях – не только на уровне метода оптимизации, но и на уровне целевой функции.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Л.В. Парфенова, С.В. Печаткина, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев. Исследование механизма гидроалюминирования олефинов алкилаланами, катализируемого Cr_2ZrCl_2 // Изв. РАН, Сер.хим. – 2005. – Т. 2. – С. 311-322.
2. И.М. Губайдуллин, В.В. Рябов, М.В. Тихонова. Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики // Вычислительные методы и программирование. - 2011. - Т.12. - С. 137-145.
3. A. Banks, J. Vincent, C. Anyakoha. A review of particle swarm optimization. Part I: background and development // Natural Computing. - 2008. - Т. 6. - С. 467-484.
4. M. Belal. Parallel models for particle swarm optimizers / M. Belal, T. El-Ghazawi // IJICIS. — 2004/01. — Т. 1. — С. 100–111.
5. А.П. Карпенко, Е.Ю. Селиверстов. Глобальная оптимизации роом частиц на графических процессорах архитектуры CUDA // Информационные технологии. - 2010. - №2. - С. 25-34.