

МАКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

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

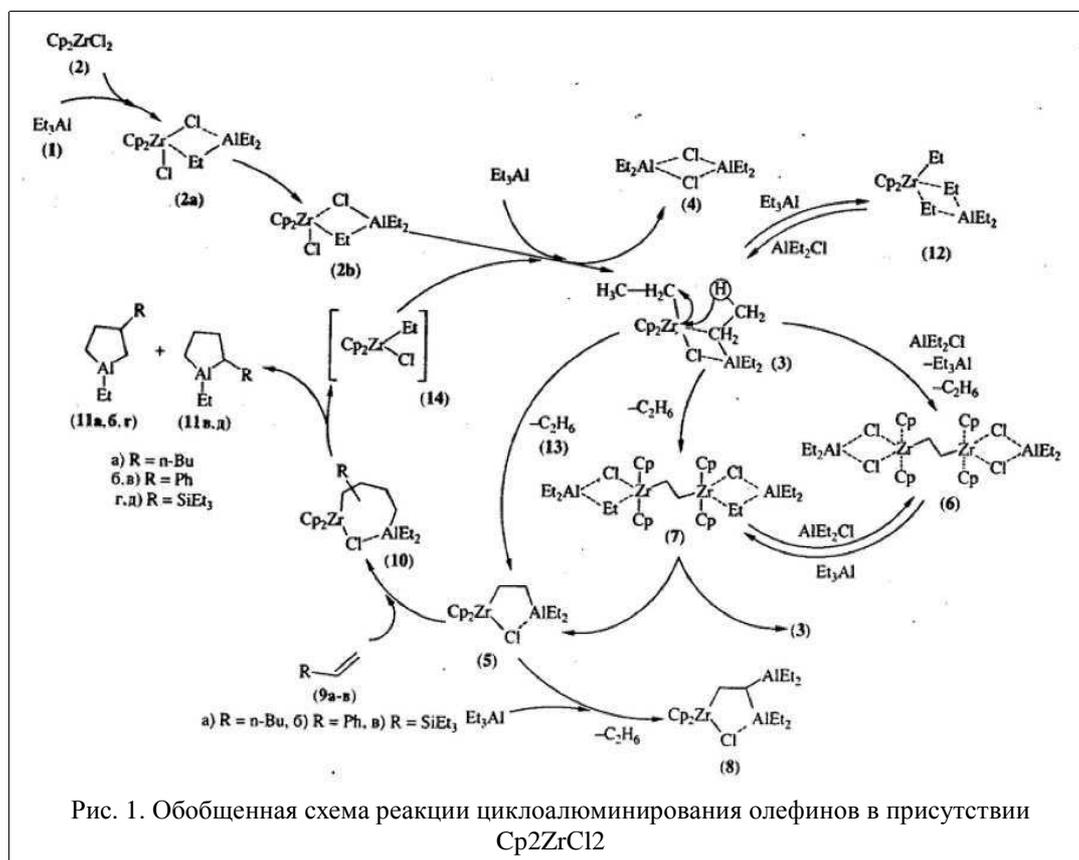
Введение

В литературе практически отсутствуют сведения о кинетических параметрах реакций, идущих с образованием низкомолекулярных продуктов в условиях металлокомплексного катализа.

В работе, посвященной изучению механизма этилмагнирования олефинов, исследованы кинетические закономерности протекания реакции, но константы образования и распада промежуточных соединений не определены. Попытка установления констант отдельных стадий взаимопревращения биметаллических комплексов, образующихся в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$, предпринята В. Камински в 1975 г. Полученные значения констант вызывают сомнения, поскольку их размерность не соответствует молекулярности рассматриваемых стадий. Позже в работе [1] была проведена доработка кинетической модели реакции путем добавления в механизм двух элементарных стадий, а также первая попытка определить кинетические параметры. В связи с развитием технологий в области высокопроизводительных вычислений целью данной исследовательской работы стало уточнение полученных в работе [1] кинетических параметров реакции циклоалюминирования олефинов путем привлечения параллельных вычислений.

Реакция циклоалюминирования олефинов

Кинетическая модель реакции циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии Cp_2ZrCl_2 разработана на основании экспериментально обоснованной схемы процесса (схема 1).



Блок экспериментальных данных содержал данные по изменению во времени концентраций комплексов, образующихся в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$.

Математическое описание реакции циклоалюминирования

На основании рисунка 1 схема химических превращений и соответствующие ей кинетические уравнения представляются системой

1.	2A1 + A2 = A3 + A4	W1 = k1X12X2 - k10X3X4 ,
2.	A1 + A3 = A4 + A12	W2 = k2X1X3,
3.	2A3 + 2A4 = 2A1 + A13 + A6	W3 = k3X32X42

$$\begin{array}{lll}
4. & A_3 = A_5 + A_{13} & W_4 = k_4 X_3 \\
5. & A_5 + A_1 = A_8 + A_{13} & W_5 = k_5 X_1 X_5 \\
6. & A_5 + A_9 = A_{10} & W_6 = k_5 X_5 X_9 \\
7. & A_1 + A_{10} = A_3 + A_{11} & W_7 = k_7 X_1 X_{10}, \\
8. & A_6 + 2A_1 = 2A_4 + A_7 & W_8 = k_8 X_{12} X_6, \\
9. & A_7 = A_3 + A_5 & W_9 = k_9 X_7.
\end{array} \quad (1)$$

Здесь в качестве параметров A_i фигурируют следующие химические вещества:

$$\begin{array}{ll}
A_1 = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, & A_8 = \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2, \\
A_2 = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2, & A_9 = \text{CH}_2\text{CHR}, \\
A_3 = \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl} \bullet \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, & A_{10} = \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CHRCH}_2\text{CH}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, \\
A_4 = \text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2, & A_{11} = (\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{CH}_2)_3\text{CHR}, \\
A_5 = \text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{Al}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_5)_2, & A_{12} = \text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \bullet \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \\
A_6 = (\text{Cl})\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{ZrCp}_2(\text{Cl}) \bullet 2[\text{ClAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2], & A_{13} = \text{C}_2\text{H}_6, \\
A_7 = (\text{Cl})\text{Cp}_2\text{ZrCH}_2\text{CH}_2\text{ZrCp}_2(\text{Cl}) \bullet 2[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3], &
\end{array}$$

где W_j - скорость j -ой стадии ($j=1..9$), X_i - мольная доля i -го компонента (соответствует A_i), k_j - константа скорости j -ой реакции.

Тогда уравнения материального баланса процесса циклоалюминирования олефинов триэтилалюминием в присутствии Cp_2ZrCl_2 приобретают вид

$$\frac{d(NX_i)}{dt} = F_i = \sum_{j=1}^9 v_{ij} W_j, \quad (i=1..13), \quad (2)$$

Или, учитывая условия нормировки компонентов газовой фазы ($SX_i=1$), получим:

$$\begin{aligned}
\frac{dN}{dt} &= F_N = \sum_{j=1}^9 y_j W_j, \\
y_j &= \sum_{i=1}^{13} v_{ij}, \\
\frac{dX_i}{dt} &= \frac{F_i - X_i F_N}{N}
\end{aligned}$$

с начальными условиями $t=0$: $X_i = X_{i0}$, $N=1$, где $(N=C/C_0)$ - относительное изменение числа молей реакционной смеси; C , C_0 - начальная и текущая мольная плотность (суммарная концентрация, М/л), X_i - концентрация компонента (мольные доли).

Правые части (2) с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов имеют вид (3):

$$\begin{array}{ll}
F_1 = -2W_1 - W_2 + 2W_3 + 2W_5 - W_7, & F_2 = -W_1, \\
F_3 = W_1 - W_2 - 2W_3 - W_4 + W_7 + W_9, & F_4 = W_1 - W_2 - 2W_3 + 2W_8, \\
F_5 = W_4 - W_5 - W_6 + W_9, & F_6 = W_3 - W_8, \\
F_7 = W_8 - W_9, & F_8 = W_5, \\
F_9 = -W_6, & F_{10} = W_6 - W_7, \\
F_{11} = W_7, & F_{12} = W_2, \\
F_{13} = W_3 + W_4 + W_5.
\end{array} \quad (3)$$

С помощью математического описания процесса (2)-(3) решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических констант скоростей стадий при температуре 250С.

Общего метода решения обратных кинетических задач не существует. В любом случае поиск констант осуществляется решением прямой кинетической задачи - системы обыкновенных дифференциальных уравнений (2)-(3) при выборе по какому - либо алгоритму численных значений кинетических констант и минимизации критерия отклонения экспериментальных и расчетных данных.

В качестве критерия минимизации отклонения расчетных данных от экспериментальных выбран функционал [2]

$$\Phi = \frac{1}{Q} \sum_{q=1}^Q \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^M |x_{ij}^{расч} - x_{ij}^{эксп}|, \quad (4)$$

где Q , n , M - числа экспериментов, экспериментальных точек и веществ соответственно, $x_{ij}^{эксп}$, $x_{ij}^{расч}$ - экспериментальные и расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ.

Для минимизации функционала (4) в работе использовался параллельный метод роя частиц.

Метод оптимизации роем частиц

Метод роя частиц – это популяционный метод глобальной безусловной нелинейной оптимизации [3].

Рассмотрим задачу минимизации целевой функции $\Phi(Y)$ в n -мерном арифметическом пространстве R^n
 $\min \Phi(Y) = \Phi(Y^*), Y \in R^n$.

Популяция частиц образует множество $S = \{P_i, i \in [1:L]\}$, где L – число частиц в рое (размер популяции). С каждой частицей в дискретный момент времени $t=0,1,2,\dots$ связаны n -мерные векторы координат $Y_{i,t}$ и скоростей $V_{i,t}$. Итерации в каноническом методе роя частиц происходят по схеме

$$Y_{i,t+1} = Y_{i,t} + V_{i,t+1}, \quad (6)$$

$$V_{i,t+1} = \chi(V_{i,t} + \phi \otimes (Z_{i,t}^g - Y_{i,t})), \quad (7)$$

где

$$Z_{i,t}^g = \frac{U[0, \phi_1] \otimes Y_{i,t}^b + U[0, \phi_2] \otimes Y_{i,t}^g}{\phi}. \quad (8)$$

Вектор $U[a, b]$ является вектором из n псевдослучайных чисел из интервала $[a, b]$. $Y_{i,t}^b$ – вектор координат частицы P_i с наилучшим значением целевой функции $\Phi(Y)$ за все время поиска; $Y_{g,t}$ – вектор координат соседней с данной частицей с наилучшим за время поиска значением целевой функции.

В основе параллельного метода роя частиц лежит разбиение всего роя S на M суброев S_i , $i \in [1:M]$. Число частиц в каждом рое S_i положим одинаковым: $N = M_i = \frac{L}{M}$. Суброи обрабатываются независимо на протяжении “сезона”, состоящего из T_{mig} итераций. По окончании каждого из сезонов выполняется процедура миграции частиц между суброями, которая может осуществляться с использованием различных стратегий.

Константы $L, M, N, \chi, \phi_1, \phi_2$ относят к свободным параметрам алгоритма. Параметры назначают априори либо определяют динамически в адаптивных модификациях алгоритма. В используемой параллельной реализации константы L, N, M выбирались экспериментальным путем для обеспечения оптимальной скорости сходимости метода и параллельной эффективности.

Графовые модели параллельного алгоритма и системы

Рассмотрим задачу по отображению алгоритма на параллельную вычислительную систему. Систему удобно представить в виде неориентированного графа с вычислительными узлами в вершинах и коммуникационными связями в ребрах.

Для задачи оптимизации в исследовании используются многомодульные графические системы. Графические процессоры относятся к параллельным системам с разделяемой памятью и отличаются от распространенных кластерных и SMP систем ярко выраженной иерархической структурой вычислительных устройств и памяти. Введем формальную модель графической системы в виде невзвешенного графа $GS = (VS, ES)$, описывающего иерархию вычислительных устройств VS . Ребра ES имеют смысл допустимых коммуникаций и передач управления. Помимо графа системы имеет смысл рассматривать модель ее памяти. Эта модель формализует доступность различных видов памяти для различных вершин графа системы.

Уровни графа системы, изображенного на рис.2, составляют следующие вычислительные устройства:

- хост-система H ;
- графические карты (модули) G ;
- мультипроцессоры MP ;
- скалярные процессоры SP .

Ограничимся рассмотрением систем, гомогенных с первого уровня графа. Обозначим число вычислительных устройств C_G, C_{MP}, C_{SP} соответственно.

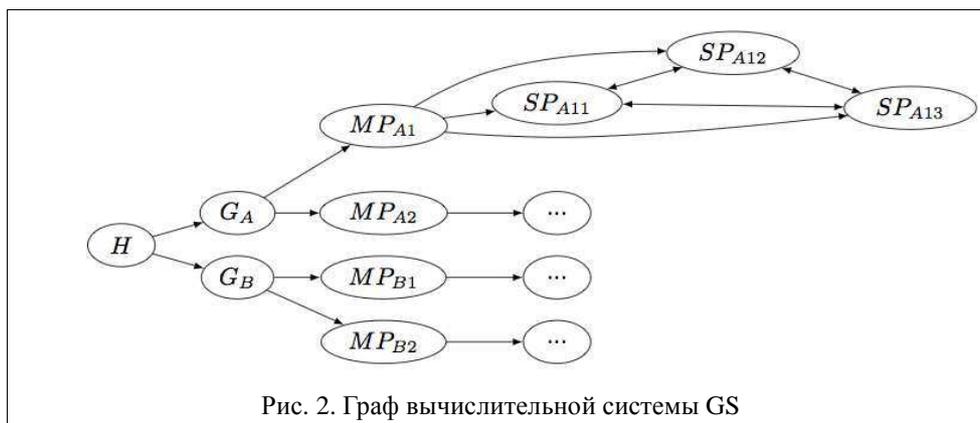


Рис. 2. Граф вычислительной системы GS

В качестве формального представления моделей параллельных алгоритмов также широко используется графовое представление. Различают следующие виды графовых моделей алгоритма [8].

- Граф зависимостей. Вершинами являются вычислительные задачи (операции), ребрами – зависимости задач.
- Итерационный граф зависимостей. Конечное множество итераций представлено в виде вершин графа, соединенных ребрами – зависимостями по данным.
- Граф потока управления. Граф представляет итерации циклического алгоритма. Узлами графа являются операции, ребрами – зависимости по данным внутри итерации и между итерациями.
- Граф задачи. Вершинами графа являются задачи, ребрами – коммуникации между задачами. Как правило, вершины и ребра графа задачи имеют веса, имеющие смысл вычислительной сложности и стоимости коммуникации соответственно.

Существует возможность преобразования одной графовой модели алгоритма в другую. В качестве формальной модели метода роя частиц выбран граф потока управления, хорошо подходящий для описания итерационных алгоритмов. Введем невзвешенный ориентированный граф алгоритма $GA=(VA, EA)$, где VA – множество операций, EA – множество зависимостей данных.

Построим граф потока управления для последовательного метода роя частиц D . Граф изображен на рис. 3.

Перечислим операции алгоритма:

- A – инициализация частиц внутри суброя;
- B_i – итерация последовательного метода роя частиц;
- C – выбор наилучшей частицы в суброе

Сплошными ребрами обозначены внутриитерационные зависимости по данным. Внеитерационная связь e связана с переносом информации между итерациями о текущем состоянии и наилучших частицах в рое.

Модификации последовательного метода роя частиц могут принципиально отличаться структурой графа. Например, известные алгоритмы с различными топологиями соседства [4] имеют графовые модели, являющиеся подграфами D . В топологии соседства gbest подграф B_i представляет собой клику, в топологии lbest – кольцо.

В основе параллельного метода роя частиц могут лежать модели мастер-подчиненный, островная и диффузионная модель. В работе ограничимся рассмотрением островной модели параллелизма, как наиболее адекватной архитектуре ГПУ. Для параллельного метода роя частиц, основанного на островной модели параллелизма, построим графовую модель A , изображенную на рис. 4.

Выделим основные операции в параллельном алгоритме:

- P – инициализация суброев;
- D_i – оптимизация суброя последовательным методом; вершина является редуцированным графом последовательного алгоритма;
- Q – определение стратегии миграции частиц между суброями;
- R – миграция частиц.

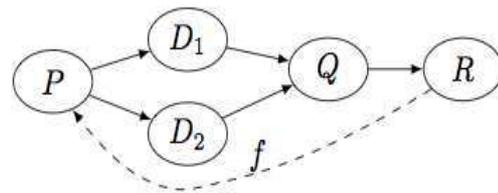
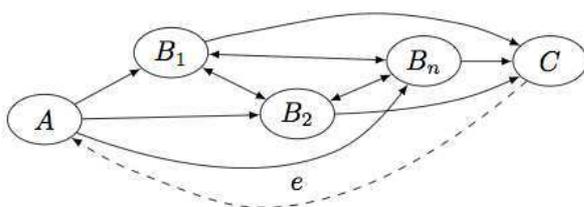


Рис. 4. Граф потока управления алгоритма A

Рис. 3. Граф потока управления алгоритма D

По приведенным графовым моделям системы и алгоритма возможно построить ряд отображений алгоритма на архитектуру параллельной системы. Отображения получают статически, основываясь на изоморфизме графа системы и графа задачи алгоритма. При этом граф потока управления алгоритма преобразуется в граф задачи удалением внеитерационных связей. Заметим, что для некоторых разновидностей алгоритма и систем решение не является строгим.

Основное ограничение, определяющее набор возможных отображений, накладывает иерархия памяти графической системы, не наблюдаемая явно в применяемой графовой модели. Такие ограничения формализованы в виде нелинейных уравнений на множестве свободных параметров параллельного алгоритма. Для более полного учета особенностей архитектуры системы имеет смысл применять аналитическую [7] или графовую модель памяти.

Решением задачи отображения алгоритма A на систему G является двудольный граф $M=(VM, EM)$. Множество вершин состоит из объединения долей $VM=VA \cup VS$. Ребро $EM=(VA \rightarrow VS)$ определяет назначение задачи VA на выполнение вычислительному устройству VS .

В островной модели параллелизма на отдельные мультипроцессоры параллельной системы назначаются задачи D_i . По окончании сезона данные о лучших и худших частицах формируют стратегию миграции в задаче Q на хост-системе. Задачи инициализации P и миграции R в общем случае также являются распараллеливаемыми и при некоторых отображениях выполняются на графическом процессоре.

В работе рассматриваются две вычислительные системы:

- графическая система NG_1 из одного модуля NVidia 8800 GTS;
- графическая система NG_2 из трех модулей NVidia Tesla C1060

Для системы NG_1 определено отображение M_1

$$EM_1=(A_i \rightarrow SP_{Ail}; C_i \rightarrow SP_{Ail}; B_{ij} \rightarrow SP_{Aij}; P \rightarrow H; Q \rightarrow H; R_i \rightarrow SP_{il}), \quad (9)$$

где $i \in [1:M]$, $j \in [1:N]$.

Отображение M_2 для многомодульной системы NG_2 несколько отличается и имеет вид

$$EM_2=(A_i \rightarrow SP_{k1}; C_i \rightarrow SP_{k1}; B_{ij} \rightarrow SP_{kj}; P_i \rightarrow H; Q \rightarrow H; R_i \rightarrow H), \quad (10)$$

где $i \in [1..M]$, $j \in [1..N]$, $k \in [1:N \cdot G]$,

$$VM_k=(VA \rightarrow VS), k \in [1:2]. \quad (11)$$

Отображение M_2 рассматривается в трех вариантах, отличающихся $G \in \{1: C_G\}$.

Особенности работы CUDA с несколькими графическими модулями приводят к необходимости распараллеливания хост-программы на потоки с помощью pthreads, поэтому для строгости модели следует рассматривать хост-систему H как параллельную. В таком случае отображение для системы NG_2 включает ребро с вершиной P_i .

Экспериментальные результаты

Для решения обратной кинетической задачи реакции циклоалюминирования применяется метод роя частиц. Особенности настройки метода оптимизации продемонстрированы в предыдущих работах [6]. Для экспериментального тестирования применялись следующие значения параметров: число сезонов 4, число итераций $T_{mig}=10$, число используемых графических карт $G=1..3$ для архитектуры. Размер роя N и число роев M варьировались в пределах 8..32 и 1..24 соответственно.

На системе NG_1 изменение времени вычислений при изменении общего числа частиц $N \cdot M$ происходит линейно. В таблице 1 приведены средние T и приведенные на одну частицу $T_1 = \frac{T}{N}$ времена оптимизации.

Для системы NG_2 рассматривались зависимости ускорения алгоритма от числа роев M и от числа частиц в рое N . При малом числе роев ($M < 24$) ускорение составляет $S \approx 1$, наблюдается слабый линейный рост времени вычисления при увеличении числа частиц N . На рис. 5 приведен график зависимости ускорения от числа роев при фиксированном $N=32$. За последовательную версию алгоритма условно принято отображение алгоритма с $G=1$. При увеличении числа роев свыше 24 отмечается быстрое увеличение ускорения. Это обусловлено более полной загрузкой мультипроцессоров (20 мультипроцессоров на одном графическом модуле в системе NG_2). Также отметим, что отображение с $G=3$ имеет более высокую параллельную эффективность.

На рис. 6 изображен график зависимости приведенного времени вычислений T_1 от числа частиц N при различных размерах роя M . Видно, что существует область насыщения мультипроцессоров при $N \geq 24$, в которой изменение размерности задачи (прежде всего числа частиц N) слабо влияет на время вычислений. При увеличении числа роев $M \geq 30$ наблюдается существенное сокращение приведенного времени вычислений. Следовательно, существует возможность без увеличения временных затрат обеспечить более точный поиск экстремума с роями большего размера.

На основе отображений M_1 , M_2 алгоритмов на вычислительные системы сформированы программы и получены результаты, показывающие хорошую параллельную эффективность отображений M_1 , M_2 для различных вычислительных систем. Метод оптимизации позволяет найти значения кинетических констант k , согласующиеся с другими вычислительными экспериментами [2]. Значение функционала (3) при этом достигает $\Phi^* = 6.02$ при числе итераций $T_{mig}=10$ и $\Phi^* = 3.14$ при 60 итерациях в одном сезоне метода.

Таблица 1. Сравнение производительности алгоритма для системы NG_1

N	M	T , с	T_1 , с
8	8	18.7	0.29

32	8	43.6	0.17
32	16	87	0.17
32	32	204	0.20

Исходная система (1) исследовалась при отсутствии олефина $A_9 = CH_2CHR$ при соотношении начальных концентрация веществ $Al(C_2H_5)_3$ и Cr_2ZrCl_2 1:1. Путем решения обратной кинетической задачи было проведено уточнение констант скоростей элементарных стадий реакции циклоалюминирования олефинов, взятых из статьи [1]. В результате первого уточнения были получены следующие приведенные константы: $k_1=1000$ 1/ч, $k_2=0.022$ 1/ч, $k_3=0.025$ 1/ч, $k_4=0.971$ 1/ч, $k_5=651.979$ 1/ч, $k_8=1000$ 1/ч, $k_9=387.675$ 1/ч, $k_{-1}=0.816$ 1/ч. На рисунке 7 представлено сопоставление экспериментальных и расчетных данных. Расчет проводился при использовании уточненных констант, полученных в результате оптимизации методом роя частиц, а также при использовании «исходных» констант [1]. Кинетическая модель с новыми константами скоростей элементарных стадий (значение функционала (4) $\Phi=3.08$) в 1.38 раз точнее описывает реакцию циклоалюминирования по сравнению с кинетической моделью на основе исходных констант [1] ($\Phi=4.26$).

Заключение

Для решения обратной задачи химической кинетики на примере реакции циклоалюминирования олефинов был применен метод глобальной условной оптимизации роем частиц для обработки экспериментальных данных с начальными концентрациями веществ, взятыми в соотношении 1:1. В результате проведенных вычислительных экспериментов была построена новая кинетическая модель, которая в 1.38 раз точнее описывает реакцию циклоалюминирования по сравнению с исходной кинетической моделью [1]. Следующим этапом является исследование системы при наличии олефина. Перспективой развития подхода является применение более развитых графовых моделей параллельной системы и алгоритма роя частиц, учитывающих неявные ограничения, накладываемые на граф системы. Важно создание эффективных эвристических алгоритмов отображения графовых моделей с учетом специфики иерархической архитектуры графических процессоров. Интересным направлением является также структурная метаоптимизация с целью поиска оптимального отображения для выбранного алгоритма и параллельной системы.

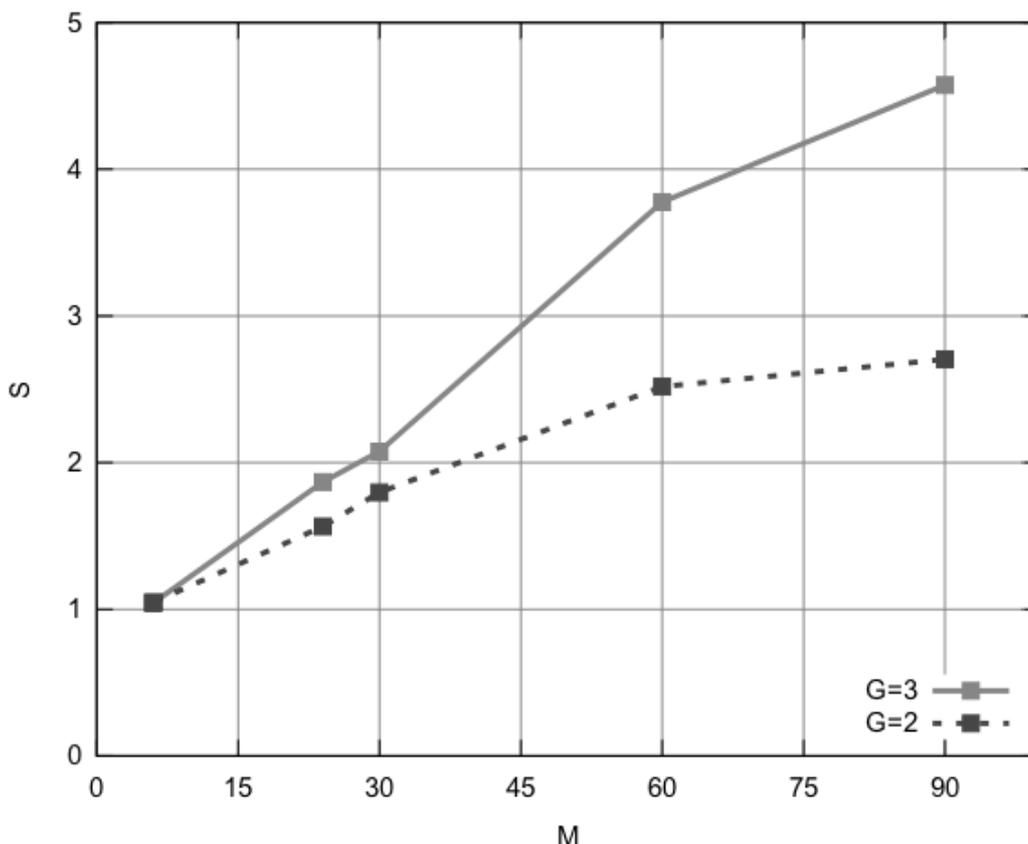


Рис. 5. Ускорение алгоритма для системы NG_2

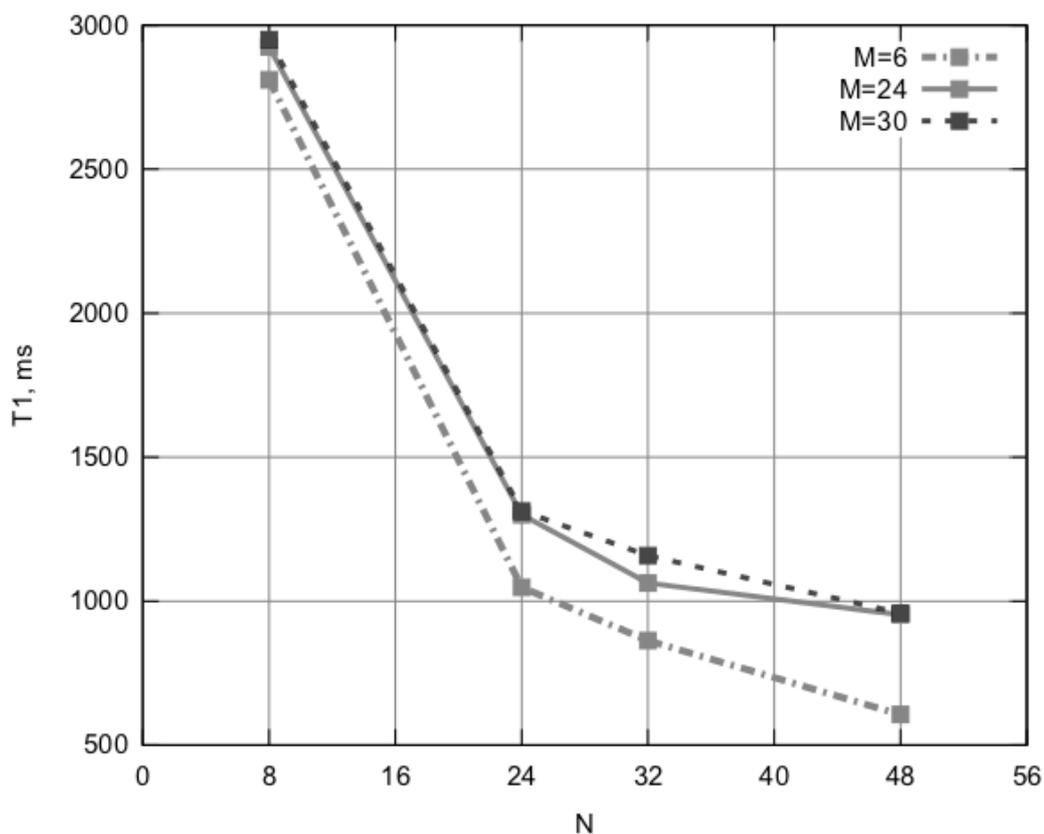


Рис. 6. Приведенное время вычислений T_1 для системы NG_2

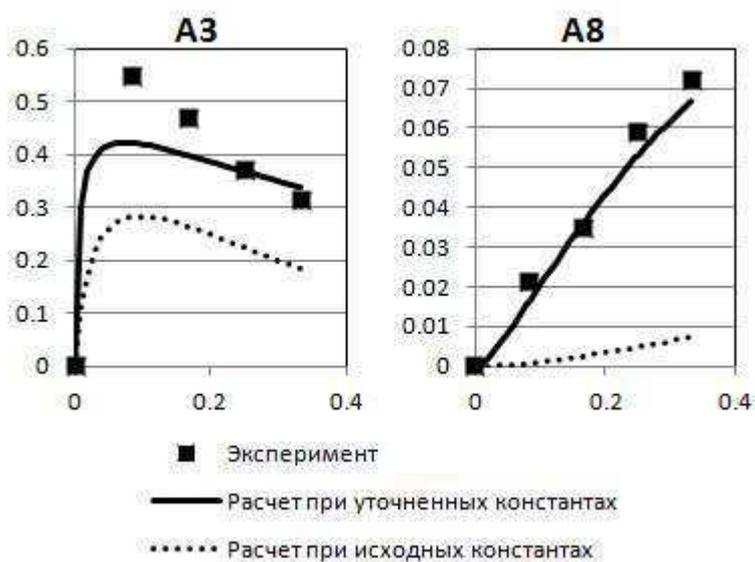


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 12-07-00324.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Балаев А.В., Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Русаков С.В., Спивак С.И., Халилов Л.М., член-корреспондент РАН Жемилев У.М. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой Cr_2ZrCl_2 // ДАН. 2011. Т. 381, №3. С. 364-367..

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. Jordan, J. Social interaction in particle swarm optimization, the ranked fips, and adaptive multi- swarms / J. Jordan, S. Helwig, R. Wanka // GECCO '08: Proceedings of the 10th annual conference on Genetic and evolutionary computation.— New York, NY, USA: ACM, 2008.— Pp. 49–56.
5. А.П. Карпенко, Е.Ю. Селиверстов. Глобальная оптимизации роом частиц на графических процессорах архитектуры CUDA // Информационные технологии. - 2010. - №2. - С. 25-34.
6. И. Губайдуллин, А. Карпенко, Е. Селиверстов, М. Тихонова. Параллельный метод роя частиц в обратных кинетических задачах // Научный сервис в сети Интернет: масштабируемость, параллельность, эффективность: Труды Всероссийской суперкомпьютерной конференции. — Издательство МГУ, 2011. — С. 244–248.
7. Hong, S. An analytical model for a gpu architecture with memory-level and thread-level parallelism awareness / S. Hong, H. Kim // Proceedings of the 36th annual international symposium on Computer architecture. — ISCA '09. — New York, NY, USA: ACM, 2009. — Pp. 152–163.
8. Sinnen, O. Task scheduling for parallel systems / O. Sinnen. — Wiley-Interscience, 2007. — Vol. 60.