

МНОГОЯДЕРНОСТЬ В ОБРАТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ

И.В. Ахметов

Построена кинетическая модель реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах.

Решены следующие задачи:

- разработка и анализ математической модели;
- определение численных значений кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные;
- распараллеливание обратной задачи.

В результате вычислительного эксперимента найдены кинетические параметры. На основе стандарта OpenMP разработан пакет прикладных программ для решения обратных задач химической кинетики.

Введение

Обратная кинетическая задача – задача восстановления вида кинетической модели и ее параметров на основе экспериментальных данных. По утверждению члена-корреспондента РАН М.Г. Слинко [1], полная кинетическая модель может быть получена за 4 месяца. Таким образом, обратные задачи химической кинетики относятся к таким физико-химическим задачам, которые предполагают значительный объем вычислений. Сегодня уже предложены решения данной проблемы с использованием различных методов распараллеливания: кластерные системы и видеокарты [2-3]. В то же время доступ к суперкомпьютерам в наше время ограничен. С другой стороны возрастает распространенность вычислительных машин с многоядерными процессорами, что увеличивает их применение в научных исследованиях. Использование многоядерных систем в физико-химических расчетах является на сегодня весьма актуальной задачей.

Целью настоящей работы является разработка методологии построения кинетических моделей с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах. В качестве объекта исследования выбрана реакция получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты. При решении поставленной проблемы возникают следующие задачи: построение и анализ математической модели; определение численных значений кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные; распараллеливание обратной задачи химической кинетики.

1. Математическое описание

Кинетическая модель включает в себя математическое описание реакции в виде нелинейных дифференциальных уравнений для концентраций участвующих в реакции веществ. На основе анализа экспериментальных данных предложен следующий механизм протекания реакции образования метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты [4]:

1. $C_1 + C_2 \rightarrow C_3 + C_4$	$W_1 = K_1 X_1 X_2$
2. $C_3 + C_5 \rightarrow C_6 + C_4$	$W_2 = K_2 X_3 X_5$
3. $C_6 + C_5 \rightarrow C_7 + C_4$	$W_3 = K_3 X_5 X_6$
4. $C_7 + C_5 \rightarrow C_8 + C_4$	$W_4 = K_4 X_5 X_7$
5. $C_8 \rightarrow C_9 + C_{10}$	$W_5 = K_5 X_8$

(1)

где C_i – концентрации компонентов, кмоль/м^3 : $C_1 = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, $C_2 = \text{CCl}_4$, $C_3 = \text{C}_7\text{H}_6\text{NOCl}_3$, $C_4 = \text{HCl}$, $C_5 = \text{CH}_4\text{O}$, $C_7 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$, $C_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$, $C_9 = \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$, $C_{10} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, – кинетическая константа скорости j -ой реакции.

Кинетические уравнения схемы превращений (1) проанализированы в рамках закона действующих масс. Корректным описанием лабораторного реактора является модель идеального смешения, уравнения материального баланса которой представляются системой (2)-(3):

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \delta_j \omega_j, \quad \delta_j = \sum_{i=1}^{10} \nu_{ij} \quad (2)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{F_i - X_i F_N}{\bar{N}}, \quad F_i = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \nu_{ij} \omega_j \quad (3)$$

с начальными условиями при $t=0$:

$$X_i = X_i^0, \quad \bar{N} = 1$$

где

$$\bar{N} = C/C_0$$

это относительное изменение числа молей реакционной смеси; C и C_0 – молярная плотность и ее начальное значение, моль/л; $X_i=C_i/C$ – концентрации компонентов (молярные доли); $\omega_j=W_j/C_0$ – приведенные скорости реакций, ν^j ; W_j – скорость j -ой стадии, моль/(л•ч).

Правые части системы (2)-(3) имеют вид:

$$F_1 = -w_1; \quad F_2 = -w_1; \quad F_3 = w_1 - w_2; \quad F_4 = w_1 + w_2 + w_3 + w_4; \quad F_5 = w_2 - w_3 - w_4; \\ F_6 = w_2 - w_3; \quad F_7 = w_3 - w_4; \quad F_8 = w_4 - w_5; \quad F_9 = w_5; \quad F_{10} = w_5; \quad F_{11} = F_M = w_5.$$

2. Алгоритм распараллеливания

Расчет кинетических параметров реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты – длительный процесс. Для ускорения решения обратной задачи была разработана программа на языке Фортран с многопоточным кодом OpenMP [5].

OpenMP (OpenMulti-Processing) — открытый стандарт для распараллеливания программ. Описывает совокупность директив компилятора, библиотечных процедур и переменных окружения, которые предназначены для программирования многопоточных приложений на многопроцессорных системах с общей памятью.

При решении обратной кинетической задачи генерируется набор из n исходных констант скоростей стадий. Существует $2n$ вариантов изменения набора данных в сторону увеличения или уменьшения на заданный шаг. В таблице 1 приведены все возможные варианты изменения набора констант при $n=5$.

Таблица 1. Варианты изменения набора констант при $n=5$

№\K _i	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
1	+	+	+	+	+
2	+	+	+	+	-
3	+	+	+	-	+
4	+	+	+	-	-
5	+	+	-	+	+
6	+	+	-	+	-
7	+	+	-	-	+
8	+	+	-	-	-
9	+	-	+	+	+
10	+	-	+	+	-
11	+	-	+	-	+
12	+	-	+	-	-
13	+	-	-	+	+
14	+	-	-	+	-
15	+	-	-	-	+
16	+	-	-	-	-
17	-	+	+	+	+
18	-	+	+	+	-
19	-	+	+	-	+
20	-	+	+	-	-
21	-	+	-	+	+
22	-	+	-	+	-
23	-	+	-	-	+
24	-	+	-	-	-
25	-	-	+	+	+
26	-	-	+	+	-
27	-	-	+	-	+
28	-	-	+	-	-
29	-	-	-	+	+
30	-	-	-	+	-
31	-	-	-	-	+
32	-	-	-	-	-

Для всех комбинаций набора решается прямая кинетическая задача. Решение прямых задач распараллеливается на все доступные ядра [6] (Рисунок 1).

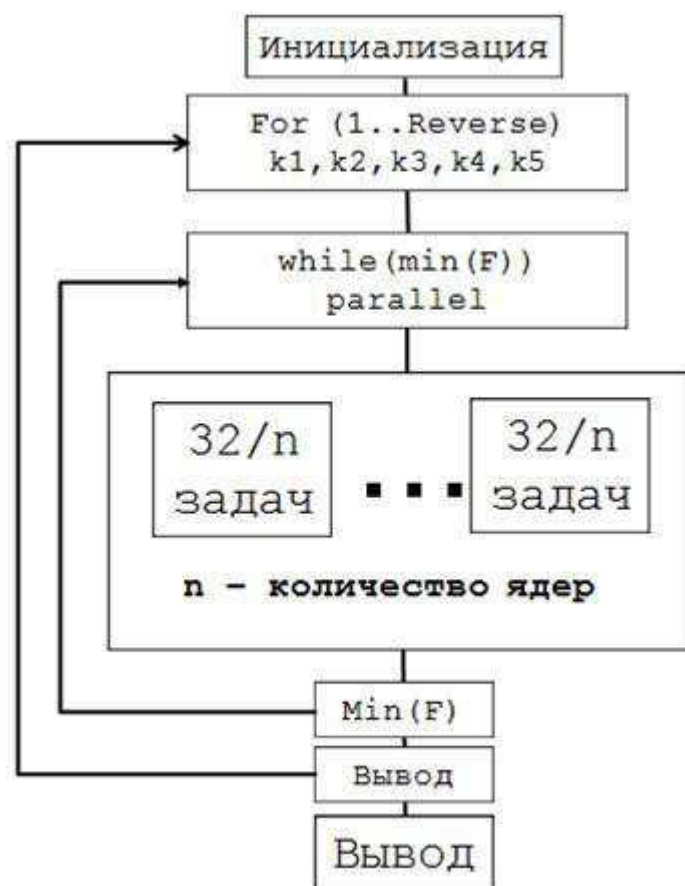


Рис. 1. Алгоритм распараллеливания

Набор с наиболее удовлетворяющими решениями выбирается как исходный набор констант скоростей стадий. Для нового набора констант выполняют такие же операции, что и для предыдущего. Процесс поиска оптимальных кинетических параметров останавливают при достижении заданной точности.

В качестве критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных выбран следующий функционал: $F = |X_{расч} - X_{опыт}|$.

3. Результаты вычислительного эксперимента

При распараллеливании решения обратной кинетической задачи на 2 ядра расчеты выполняются быстрее на 35-40%, на 4 ядра – на 50-55%. Достижимое ускорение времени выполнения расчетов представлено на рисунке 2.

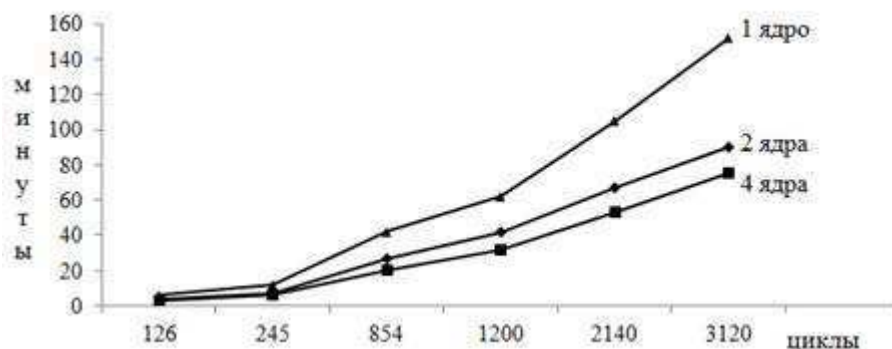


Рис. 2. Выполнение расчетов на многоядерных системах

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показано в таблице 2. Разработанная модель адекватно описывает экспериментальные наблюдения: расхождение расчетных и экспериментальных изменений концентраций во времени не превышает 7%.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Время, ч	X ₁		X ₉	
	Опыт	Расчет	Опыт	Расчет
105°C				
4	100	78,98	0	21,02
4,5	70	70,0	30,0	30,0
5	59,6	60,54	40,4	39,45
6	43	43,0	57,0	57,0
110°C				
3	92,9	82,71	7,7	17,29
4	38	62,18	62	37,82
6	29	29,0	71	71,0
115°C				
3	62,6	62,6	37,4	37,4
4	26,2	26,2	73,8	73,8
6	0	3,09	100	96,91

Система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (2)-(3) решалась с помощью модифицированного метода Кутты-Мерсона [7] пятого порядка точности. Численные значения найденных констант и энергий активации приведены в таблице 3. Константы $K_1(\text{ч}^{-1})$ являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени и связаны с истинными константами $k_1(\text{л моль}^{-1} \text{ч}^{-1})$ соотношениями: $k_1(\text{л моль}^{-1} \text{ч}^{-1})$.

Таблица 3. Найденные кинетические параметры

$K_i, \text{ч}^{-1}$	105°C	110°C	115°C	E_i ккал/моль
k_1	0,049	0,058	0,111	23,8
k_2	0,0043	0,0045	0,005	3,57
k_3	0,041	0,044	0,048	4,41
k_4	0,0007	0,0009	0,001	9,68
k_5	6,37	6,86	7,076	3,07

Выводы:

1. Разработан метод построения кинетических моделей с использованием параллельных вычислений на многоядерных системах.
2. Построена кинетическая модель реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты.
3. Осуществлено распараллеливание обратной кинетической задачи, при использовании 4 ядер было достигнуто 2-кратное ускорение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Слинко М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Ин-т катализа им. Борескова СО РАН. Новосибирск. – 2004. 488 с
2. Линд Ю.Б., Губайдуллин И.М., Мулюков Р.А. Методология параллельных вычислений для решения задач химической кинетики и буровой технологии // Системы управления и информационные технологии. 2009. №2/36. С. 44-49.
3. Юнусов А.А., Губайдуллин И.М., Файзуллин М.Р. Анализ алгоритмов решения задач химической кинетики с использованием GPGPU // Журнал СВМО. 2010. Т. 12, №3. С. 146-151.
4. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Мукминов Р.Р., Ахметов И.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И., Джемилев У.М. Новый метод синтеза эфиров 2-пирролкарбоновой и 2,5-пирролдикарбоновой кислот реакцией пирролов с CS_2 и алифатическими спиртами под действием Fe-содержащих катализаторов // Журнал органической химии. 2010. Т. 46, вып. 7. С. 1054-1060.
5. <http://ru.wikipedia.org/wiki/OpenMP>
6. Антонов А.С. "Параллельное программирование с использованием технологии OpenMP: Учебное пособие". -М.: Изд-во МГУ, 2009. - 77 с.
7. Augustin S.C. // Simulation. 1974. V.22. № 3. P.90-92.