

# ПАРАЛЛЕЛИЗМ В СТРУКТУРНОЙ И ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

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

Работа посвящена разработке программной системы Complex-Macro для структурной и параметрической идентификации кинетических моделей химических реакций. Система Complex-Macro включает в себя совокупность подсистем. Подсистема Direct-Complex-Macro предназначена для решения прямых кинетических задач с различными математическими моделями химических реакций. Поддерживается ряд численных методов интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) в нормальной форме Коши, в частности, используется библиотека для решения жестких систем ОДУ с максимально возможной точностью. Подсистема Back-Complex-Macro позволяет решать обратные кинетические задачи одним из двух способов: с построением и без построения аппроксимации фронта (множества) Парето. Подсистема Structure-Complex-Macro служит для построения модели химической реакции аппроксимирующим методом или методом сетевого оператора.

Задачи параметрической и структурной идентификации предполагают большой объем однотипных вычислений и имеют высокую вычислительную сложность. Для решения этих задач приходится использовать параллельные вычисления. Программная система Complex-Macro предполагает использование параллельных вычислительных систем различной архитектуры - многопроцессорные системы с общей и распределенной памятью, графические процессорные устройства (ГПУ), гетерогенные системы.

В работе представлены структура программной системы, подлежащие распараллеливанию задачи, методы их распараллеливания. С использованием разработанного фрагмента системы решены две вычислительно-сложные многопараметрические задачи: разработка кинетических моделей реакций гидро-, карбо- и циклоалюминирования олефинов; задача выбора эффективных сокатализаторов с целью прогнозирования максимального выхода целевых продуктов [1].

## 1. Введение

В настоящее время мировая промышленность ежегодно производит десятки тысяч тонн алюминийорганических соединений (АОС), большая часть которых используется в качестве сокатализаторов в полимеризационных процессах для получения полиэтилена, полипропилена, полиизопренового каучука и т.д.

В Институте нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) ведутся исследования и разработка оригинальных двухкомпонентных нейтральных каталитических систем, состоящих из соединений металла переменной валентности (титана или циркония) и АОС, которые называются металлокомплексными катализаторами. Промышленное использование указанных катализаторов предполагает знания поведения реагирующей системы при изменении внешних условий (температуры, давления, концентрации реагентов и т.п.), что позволяет оптимизировать режим протекания реакции с целью обеспечения его безопасности и максимизации выхода продукта. Другими словами, для управления технологической установкой, в которой происходит каталитический синтез, требуется кинетическая модель химической реакции в присутствии металлокомплексных катализаторов. Такие же модели необходимы для повышения эффективности известных и конструирования новых катализаторов.

Проблема состоит в том, что химические реакции в присутствии металлокомплексных катализаторов представляют собой весьма сложные, быстро протекающие и далеко не полностью изученные процессы. Поставить и провести натурные (лабораторные) химические эксперименты в широком интервале изменений условий проведения реакции - очень затратный, а иногда и опасный процесс. Поэтому необходимо прогнозировать поведения химической реакции во всех возможных условиях. Прогнозирование быстрореагирующих реакций необходимо выполнять за доли секунды. На основе результатов проведенных химических опытов необходимо, в первую очередь, решить, вообще говоря, многокритериальную оптимизационную обратную задачу и построить адекватную математическую модель реакции. Для сложных реакций металлокомплексного катализа эта модель включает в себя от 8 до 60 параметров, иногда отличающихся друг от друга на 20 и более порядков. Во-вторых, на основе построенной кинетической модели реакции, варьируя концентрации исходных реагентов, а также температуру, давление и объем реагирующих веществ, необходимо решить вторую многопараметрическую задачу - найти оптимальные, согласованные между собой значения управляющих параметров модели, а также состав и количество катализаторов, которые обеспечивают максимальный выход полезных конечных продуктов [1].

## 2. Прямая задача химической кинетики

Математическая модель прямой задачи химической кинетики имеет вид системы ОДУ в нормальной форме Коши

$$\dot{X} = F(X, A), t \in [0; T], X(0) = X^0, \quad (1)$$

где  $X=(x_1, x_2, \dots, x_{|X|})$  представляет собой  $(|X| \times 1)$ -вектор мольных долей реагирующих веществ;  $A=(a_1, a_2, \dots, a_{|A|})$  - заданный  $(|A| \times 1)$ -вектор, компоненты которого имеют смысл констант скоростей соответствующих реакций;  $F(\cdot; \cdot)$  - заданная  $(|X| \times 1)$ -векторная функция;  $T$  - длительность реакции. Определена область допустимых значений  $\Omega_A \in R^{|A|}$  вектора параметров  $A$ . Известно, что система (1) в общем случае является жесткой или сверхжесткой.

Разрабатываемая подсистема Direct-Complex-Masgo содержит расширяемый набор  $|D|$  программных модулей  $D=(d_1, d_2, \dots, d_{|D|})$ , с помощью каждого из которых может быть решена задача (1). Кроме того, подсистема включает в себя расширяемый набор  $|E|$  модулей,  $E=(e_1, e_2, \dots, e_{|E|})$  позволяющих вычислить меру близости двух выбранных пользователем из базы данных (БД) системы решений  $X^1(t), X^2(t)$  задачи (1). Например, модуль  $e_1$  реализует вычисление меры

$$\max_{i \in [1:|X|], j \in [1:\hat{j}]} |x_i^1(t_j) - x_i^2(t_j)| \quad (2)$$

где  $t_j, j \in [1:\hat{j}]$  - моменты времени, в которые получены решения.

При разработке модулей  $e_1, e_2, \dots, e_{|E|}$  исходим из того, что указанные моменты времени могут быть различными для решений  $X^1(t), X^2(t)$ , вообще говоря, необходима аппроксимация одного или обоих этих решений.

Подсистема Direct-Complex-Masgo предоставляет пользователю следующие возможности.

1. Выбор из БД системы требуемой модели вида (1).
2. Выбор одного из программных модулей  $d_1, d_2, \dots, d_{|D|}$ .
3. Решение задачи (1) с помощью этого модуля.
4. Сохранение результатов в БД вместе со всей информацией, идентифицирующей данный вычислительный эксперимент.
5. Изображение результата решения на экране монитора в виде графика.
6. Выбор из БД решений  $X^1(t), X^2(t)$ .
7. Выбор одного из программных модулей  $e_1, e_2, \dots, e_{|E|}$ .
8. Сравнение решений  $X^1(t), X^2(t)$  между собой с помощью соответствующей меры.
9. Отображение результатов сравнения на экране монитора.

Схемы распараллеливания задачи (1) зависят от используемого метода интегрирования системы ОДУ.

При использовании явных методов интегрирования, целесообразна схема распараллеливания на основе декомпозиции системы (1) по числу процессоров в параллельной ЭВМ. В случае использования неявных методов (что является типичной ситуацией в силу возможной жесткости системы (1)), (используется распараллеливание) решения соответствующей системы нелинейных алгебраических уравнений [2].

### 3. Параметрическая идентификация (обратная параметрическая задача химической кинетики)

Наряду с информацией, указанной в постановке задачи (1), полагаем заданным набор экспериментально полученных значений  $\tilde{X}=(\tilde{x}_i(t_{k_i})), k_i \in [1:|K_i|]$  компонентов вектора  $X(t)$ ;  $t_{k_i} \in [0:T]$ . Отметим, что данное определение вектора  $\tilde{X}$  означает, что значения разных компонентов вектора  $X(t)$  могут быть известны в различные моменты времени и число этих моментов может быть различным, в том числе, равным нулю (когда экспериментальные данные для этой компоненты отсутствуют). Кроме того, это определение не предполагает совпадение моментов времени  $t_{k_i}$  с моментами времени  $t_j$ , в которые получены решения задачи (1).

Определен набор  $\Phi=(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|})$  функционалов, представляющих собой меры соответствия решения  $X(t)$  экспериментальным точкам  $\tilde{X}$ ;  $\varphi_i=\varphi_i(X, \tilde{X}, A)$  для всех  $i \in [1:|\Phi|]$ . Полагаем, что в число функционалов  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$  входят также регуляризирующие функционалы, использование которых в общем случае необходимо в силу известной некорректности обратной задачи химической кинетики [3].

Обратную задачу рассматриваем как многокритериальную, и условно записываем в виде

$$\min_{A \in \Omega_A} \varphi_i(X, \tilde{X}, A) = \varphi_i(X, \tilde{X}, A') \quad (3)$$

где  $A'$  - искомый вектор оптимальных значений варьируемых параметров  $A$ . Запись (3) понимаем в том смысле, что все функционалы  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$  подлежат минимизации.

Функционал  $\varphi_1=\varphi_1(X, \tilde{X}, A)$  имеет, например, вид

$$\varphi_1 = \varphi_1(X, \tilde{X}, A) = \max_{i \in [1:|X|], k_i \in [1:|K_i|]} |x_i(t_{k_i}, A) - \hat{x}_i(t_{k_i})| \rightarrow \min \quad (4)$$

Подсистема Back-Complex-Macro содержит два решателя:

- решатель MCS (MultiCriteria Solver), предназначенный для решения задачи многокритериальной оптимизации (3) без предварительного построения аппроксимации фронта (множества) Парето;
- решатель PFS (Pareto Front Solver), предназначенный для построения аппроксимации фронта (множества) Парето задачи (3) и решения на этой основе данной задачи.
- Основой обеих решателей является расширяемый набор следующих программных модулей:
- набор  $O = (o_1, o_2, \dots, o_{|O|})$  для решения задачи глобальной условной оптимизации (например, реализация одного или нескольких современных генетических алгоритмов, алгоритма роя частиц, иммунного алгоритма и т.д.);
- набор  $C = (c_1, c_2, \dots, c_{|C|})$  различных скалярных свертков (например, скалярная аддитивная свертка, свертка Гермейера, свертка Джоффсона и т.д.);
- набор  $P = (p_1, p_2, \dots, p_{|P|})$  для решения задачи Парето-аппроксимации (например, реализация алгоритма на основе ЛП  $\square$  поиска, алгоритма NGSA-II, алгоритма SPEA-2 и т.д).

Решатель MCS предоставляет пользователю следующие функции.

1. Выбор из набора  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$  некоторого числа используемых функционалов.
2. Выбор из набора  $c_1, c_2, \dots, c_{|C|}$  одной из скалярных свертков.
3. Выбор из набора  $o_1, o_2, \dots, o_{|O|}$  одной из программ глобальной оптимизации.
4. Решение с помощью последней программы задачи глобальной минимизации заданной скалярной свертки выбранных функционалов.
5. Представление результата решения пользователю и сохранение его в БД системы вместе со всей информацией, идентифицирующей данный вычислительный эксперимент.

Решателя PFS. Предполагается, что данный решатель предоставляет пользователю следующие основные функции.

1. Выбор из набора  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$  некоторого числа используемых функционалов.
2. Выбор из набора  $p_1, p_2, \dots, p_{|P|}$  одной из программ Парето-аппроксимации.
3. Построение с помощью последней программы фронта (множества) Парето для задачи многокритериальной оптимизации выбранных функционалов.
4. Представление результата пользователю для анализа и принятия решения.
5. Сохранение результата решения в БД системы вместе с аппроксимацией фронта (множества Парето) и всей информацией, идентифицирующей данный вычислительный эксперимент.

Обратная параметрическая задача химической кинетики представляет собой основную задачу, которую призван решать программный комплекс Complex-Macro. В силу этого обстоятельства, а также в силу высокой вычислительной сложности задачи, подсистема Back-Complex-Macro предполагает широкое использование параллельных вычислений при реализации модулей  $o_1, o_2, \dots, o_{|O|}$ , предназначенных для решения задачи глобальной условной оптимизации, а также модулей  $p_1, p_2, \dots, p_{|P|}$ , ориентированных на построение Парето-аппроксимации. Имеется в виду использование параллельных вычислительных систем с распределенной памятью (кластеры), систем с общей памятью, графических процессорных устройств, гетерогенных вычислительных систем.

При реализации модулей  $o_1, o_2, \dots, o_{|O|}$  используем многоагентные алгоритмы глобальной оптимизации. Схемы распараллеливания таких алгоритмов зависят от архитектуры целевой параллельной ЭВМ. Так для MIMD вычислительных систем, как с общей, так и с распределенной памятью, целесообразно использование островной модели параллелизма, когда популяция разбивается на число подпопуляций, равное числу узлов параллельной ЭВМ. Для ГПУ используем ту же островную модель параллелизма, а также глобальную синхронную и асинхронную модели [4].

Параллельная реализация модулей  $p_1, p_2, \dots, p_{|P|}$  также предполагает использование многоагентных алгоритмов построения паретовской аппроксимации [5] и указанных выше схем распараллеливания этих алгоритмов.

#### 4. Структурная идентификация (обратная структурная задача химической кинетики)

Математическая модель обратной структурной задачи химической кинетики имеет вид системы ОДУ (1), где  $F(X, A)$  - неизвестная  $(|X| \times 1)$  -векторная функция. Аналогично обратной параметрической задаче кинетики, задан набор экспериментально полученных значений  $\tilde{X} = (\tilde{x}_i(t_{k_i})), k_i \in [1:|K_i|]$  компонентов вектора  $X(t)$ ;  $t_{k_i} \in [0:T]$ . Аналогично предыдущему пункту задан также набор  $\Phi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|})$

функционалов, формализующих близость решения  $X(t)$  экспериментальным точкам  $\tilde{X}$ ;  $\varphi_i = \varphi_i(F, \tilde{X})$  для всех  $i \in [1:|\Phi|]$ .

1) Ставится задача - найти вектор функцию  $F(X, A)$ , принадлежащую заданному классу функций  $\sum_F (X, A)$ , которые удовлетворяют условию

$$\min_{F \in \sum_F, A \in \Omega_A} \Phi(F, \tilde{X}) = \Phi(\hat{F}', \tilde{X}) \quad (5)$$

где  $\hat{F}' = \hat{F}'(X, A)$  - искомая оптимальная вектор функция  $F(X, A)$ . Как и ранее запись (5) понимаем в том смысле, что желательна минимизация всех функционалов  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$ .

Как этого требует метод сетевого оператора Дивеева А.И. [6], класс функций  $\sum_F (X, A)$  определяют следующие множества:

- набор компонентов вектора переменных  $X$ ,
- набор компонентов вектора параметров  $A \in \Omega_A$ ,
- множество унарных операторов  $Q_1 = (q_{1,1}, q_{1,2}, \dots, q_{1,|Q_1|})$ ,
- множество бинарных операторов  $Q_2 = (q_{2,1}, q_{2,2}, \dots, q_{2,|Q_2|})$ .

2) Ставится задача аппроксимации вектор-функции  $\hat{F}'(X, A)$  функцией  $F(X, A)$ , принадлежащей заданному классу  $\sum_F (X, A)$ .

Подсистема Structure-Complex-Macro включает в себя два решателя:

- решатель NОWS (NetWork Operator Solver), реализующий метод сетевого оператора Дивеева А.И.,
- решатель AS (Approximation Solver), обеспечивающий решение задачи аппроксимации функции

$$\hat{F}'(X, A) \text{ функцией } \hat{F}'(X, A)$$

Решатель NОWS предоставляет пользователю следующие функции.

1. Выбор из набора  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{|\Phi|}$  некоторого числа используемых функционалов.
2. Выбор из набора  $Q_1 = \{Q_1\}$  требуемого множества унарных операторов.
3. Выбор из набора  $Q_2 = \{Q_2\}$  требуемого множества бинарных операторов.
4. Выбор из набора  $c_1, c_2, \dots, c_{|C|}$  одной из скалярных сверток.
5. Решение методом сетевого оператора задачи (5) и использованием в качестве минимизируемого критерия оптимальности заданной скалярной свертки выбранных функционалов.
6. Представление результата решения пользователю и сохранение его в БД системы вместе со всей информацией, идентифицирующей данный вычислительный эксперимент.

Решатель AS предоставляет пользователю следующие функции.

1. Выбор из набора  $\{\sum_F (X, A)\}$  требуемого класса аппроксимирующих функций.
2. Аппроксимация функции  $\hat{F}'(X, A)$  функцией  $F(X, A)$ , принадлежащей выбранному классу функций  $\sum_F (X, A)$ .
3. Представление результата решения пользователю и сохранение его в БД системы вместе со всей информацией, идентифицирующей данный вычислительный эксперимент.

Решение обратной структурной задачи химической кинетики также требует высоких вычислительных затрат. Поэтому предполагается параллельная реализация метода сетевого оператора Дивеева А.И. на параллельных вычислительных системах указанных выше классов. Специфика метода делает целесообразным в данном случае использование глобальной модели параллелизма [6].

### 5. Реализация решателя MCS на графических процессорных устройствах

Одной из реализаций решателя MCS, предназначенного для обратной задачи химической кинетики, является решатель MCS-GPSOMCS, использующий GPU. Решатель реализует популяционный метаэвристический метод оптимизации роом частиц (PSO). Достоинством метода является возможность эффективной глобальной оптимизации функций с высокой размерностью и сложным ландшафтом (овражность, многоэкстремальность), что и обусловило его выбор для использования в данном решателе [4, 7].

В качестве модельной системы рассматриваем процесс гидроалюминирования олефинов. Процесс состоит из четырех частных реакций ДИБАГ(R2), ДИБАХ(R3), ТИБА(R4), олефины(R5) и общей реакции R1 [8]. Экспериментальные данные  $\tilde{X}_j$  получены для наборов температур  $t_j$ ;  $j = 1, 2, 3$ . Математическая модель каждой реакции представляет собой ОДУ вида (1), параметризованную вектором констант скоростей

соответствующих реакций  $A=A(\tau)$ . Функционалы  $\phi_i$  являются собой меры близости вычисленных  $X$  и экспериментальных решений  $\tilde{X}$  для реакций  $R_i$  соответственно;  $i \in [1:5]$ . Полученную многокритериальную задачу оптимизации сводим к однокритериальной путем аддитивной скалярной свертки частных критериев оптимальности. Результирующий скалярный функционал имеет смысл взвешенной суммарной невязки решений прямых задач  $R_i$ ,  $i \in [1:5]$  при векторе констант скоростей  $A(\tau)$ . Особенностью задачи является то обстоятельство, что компоненты векторов  $A(\tau_1)$ ,  $A(\tau_2)$ ,  $A(\tau_3)$  должны удовлетворять уравнению Аррениуса [1].

Каждое вычисление значения функционала  $\phi_i$  требует интегрирование системы ОДУ вида (1) и в силу ее жесткости занимает значительное время даже при невысокой размерности этой системы;  $i \in [1:5]$ . Для повышения производительности решателя применяем распараллеливание вычислительного процесса на уровне алгоритма глобальной оптимизации рою частиц. Используем островную модель параллелизма. Каждый из суброев эволюционируют на своем мультипроцессоре графического процессора, периодически обмениваясь своими лучшими или худшими частицами с другим суброем - (являющимся соседом данного суброя в соответствии с используемой топологии соседства суброев).

Решатель MCS-GIPSOMCS реализован на технологии Nvidia CUDA и поддерживает вычисления на нескольких графических процессорах.

## 6. Заключение

Ранее, при использовании последовательных методов решения рассматриваемых задач, построение кинетической модели химической реакции с участием металлокомплексного катализа требовало полтора, а иногда и три года. Использование даже не завершённой системы Complex-Macro позволяет сократить время разработки кинетической модели реакции до 5 – 7 месяцев. При этом удалось исследовать не только жесткие химические системы, но и на основе кинетической модели реакции циклоалюминирования установить ряд активности олефиновых и ацетиленовых соединений. Система позволила установить, что реакционная способность олефинов убывает в ряду октен-1 → аллилбензол → норборнен → аллилнафталин → стирол → триэтилвинилсилан. Кроме того, с помощью системы Complex-Macro было показано, что реакционная способность октина-1 выше, чем у октина-4 (что может быть вызвано большей поляризацией связей в октине-1). Показано, что реакционная способность ацетиленов убывает в ряду октин-1 → фенилацетилен → октин-4 → триэтил (1-децинил) силан.

Вычислительный эксперимент, выполненный с помощью системы Complex-Macro, позволил установить оптимальный режим проведения реакции циклоалюминирования: исходные концентрации взаимодействия октана-1 с  $AlEt_3$  и  $Cr_2ZrCl_2$  равны 0,4, 0,4 и 0,02 моль/л соответственно; температура реакции - 430С; время реакции - ~ 9 мин. Натурная проверка оптимальности указанного режима выявила хорошее согласие найденных в вычислительном и натурном экспериментах данных.

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

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризации  $\alpha$ -метилстирола на цеолите типа Y // Химическая промышленность. 2004. №9. С.31-36.
2. Фельдман Л.П., Святный В.А. Параллельные алгоритмы моделирования динамических систем, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями. Научные труды ДонГТУ. Вып. 6.– Донецк: ДонГТУ, 1999. – 330с.
3. Леонов А.С. Решение некорректно поставленных обратных задач. -М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – 336 с.
4. Карпенко А.П., Селиверстов Е.Ю. Глобальная оптимизация методом роя частиц. Обзор // Информационные технологии, 2010, № 2, с. 25-34.
5. Карпенко А.П., Митина Е.В., Семенихин А.С. Популяционные методы аппроксимации множества парето в задаче многокритериальной оптимизации. Обзор // Наука и образование: электронное научно-техническое издание, 2012, 4, (<http://www.technomag.edu.ru/doc/363023.html>).
6. Дивеев А.И., Софронова Е.А. Метод структурно-параметрического синтеза систем автоматического управления // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия инженерные исследования. 2005, № 2 (12). С.26-30.
7. Карпенко А.П., Селиверстов Е.Ю. Глобальная безусловная оптимизация рою частиц на графических процессорах архитектуры CUDA // Наука и образование: электронное научно-техническое издание, 2010, 4, (<http://technomag.edu.ru/doc/142202.html>).
8. Парфенова Л.В. Механизмы реакций гидро-, карбо- и циклометаллирования алкенов с помощью алюминийорганических соединений. // Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. Уфа. 2012. 302 с.
9. И.М. Губайдуллин, В.Б. Маничев, Л.Ф. Нурисламова. Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики // Журнал СВМО. -2012. - Т4, №4. С. 26-33

10. Лаврентьева Ю.С., Губайдуллин И.М., Кадикова Р.Н., Рамазанов И.Р. Исследование реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования на основе ее кинетической модели // Вестник Башкирского университета. 2011. Т. 16, №3. С. 668-671.
11. Тихонова М.В., Губайдуллин И.М., Лаврентьева Ю.С., Масков Д.Ф. Распараллеливание агрегированных обратных кинетических задач математического моделирования реакций металлокомплексного катализа // Системы управления и информационные технологии. 2011.