

Распараллеливание расчета кинетической модели селективного гидрирования ацетилена на кластере золота*

Н.М.Байназарова¹, К.Ф.Коледина^{1,2}, Д.А.Пичугина³

Институт нефтехимии и катализа РАН¹, Уфимский государственный нефтяной технический университет², Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова³

Процесс производства этилена один из крупнотоннажных и динамично развивающихся в нефтехимической промышленности. Наиболее широко распространен метод селективного гидрирования ацетилена на катализаторах, несмотря на это, вопрос выбора наиболее активного и стабильного катализатора актуален. В данной работе представляются предварительные этапы разработки кинетической модели реакции селективного гидрирования ацетилена на кластере золота. Анализ разработанной математической модели показал, что задача является жесткой, но наличие внутреннего параллелизма механизма позволяет разделить модель на условные три части: по образующимся на катализаторе комплексам: π -, ди- σ - и μ -типа соответственно, что позволит упростить вычислительный эксперимент.

Ключевые слова: селективное гидрирование, кинетическая модель, этилен, катализатор.

1. Введение

Процесс производства этилена один из крупнотоннажных и динамично развивающихся в нефтехимической промышленности. Одним из эффективных способов очистки олефиновой фракции от примеси ацетилена, которая быстро загрязняет катализаторы Циглера-Натта, является селективное гидрирование тройной C=C до двойной C=C связи в углеводороде. Используемые в настоящее время катализаторы имеют ряд недостатков, такие как, низкая активность, побочные реакции полного гидрирования с образованием этана, побочные процессы олигомеризации, приводящие к образованию «зеленого масла»[1,2].

Особый интерес вызывают каталитические системы на основе нанодисперсного золота. Экспериментальные данные не позволяют однозначно установить зависимость активности и селективности катализаторов от строения активного центра, а также влияние носителя на каталитические свойства золота.

Следовательно, становится особенно актуальной проблема установления детального механизма каталитической реакции гидрирования ацетилена до этилена и построение ее кинетической модели.

Целью работы является математическое моделирование реакции селективного гидрирования этин-этиленовой смеси в присутствии катализатора Au₁₂. Для этого необходимо: сконструировать математическое описание процесса протекания реакции гидрирования ацетилена; исследовать кинетические закономерности гидрирования ацетилена на кластере золота; провести численный анализ изменения концентраций исходных реагентов, промежуточных веществ и продуктов в ходе реакции.

Детальный механизм, установленный квантово-химическими расчетами [2] состоит из большого количества стадий.

Так как координация углеводородов на поверхности катализатора проходит с образованием следующих комплексов π -, ди- σ - и μ -типа[1,2], то реакцию условно можно разделить на три группы, в каждой из которых происходит относительно независимый процесс. Тогда в

*Работа частично поддержана грантами РФФИ № 15-07-01764А, 16-37-00063 мол_а.

рассматриваемой задаче можно выделить внутренний параллелизм и вести расчет по каждой из групп отдельно (Рис. 1).

<p>I группа:</p> $\text{Au}_{12} + \text{C}_2\text{H}_{2(r)} \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(\mu)_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)} \rightarrow 2 \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(\mu)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(r)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_1(ад)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_1(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_1(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\mu)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_1(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_1(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_1(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_1(ад) \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3(r) + \text{Au}_{12}$
<p>II группа:</p> $\text{Au}_{12} + \text{C}_2\text{H}_{2(r)} \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(2\sigma)_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)} \rightarrow 2 \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2(r) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(r)(\pi)_2(ад)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_2(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_2(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3(r)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_2(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад)$ $\text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} \text{C}_{(ад)} + \text{CH}_4(r)$
<p>III группа:</p> $\text{Au}_{12} + \text{C}_2\text{H}_{2(r)} \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(\pi)_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{H}_{2(ад)} \rightarrow 2 \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)}$ $\text{Au}_{12} \text{C}_2\text{H}_2(\pi)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2(r) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(r)(\pi)_2(ад)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} + \text{Au}_{12} \text{H} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_2(ад) + \text{Au}_{12} \text{H}_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_2-\text{CH}_3_2(ад) + \text{Au}_{12}$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3_2(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} \text{CH}_3-\text{CH}_3(r)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\pi)_2(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад)$ $\text{Au}_{12} \text{CH}_2=\text{CH}_2(2\sigma)_{(ад)} \rightarrow \text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад)$ $\text{Au}_{12} =\text{CH}-\text{CH}_3(ад) \rightarrow \text{Au}_{12} \text{C}_{(ад)} + \text{CH}_4(r)$

Рис. 1. Разделение на группы по внутреннему параллелизму

Рассчитанные значения кинетических параметров (констант скоростей и энергий активации) методом функционала плотности с функционалом PBE и псевдопотенциалом SBK представлены в таблице 1. Расчет проводился на суперкомпьютерном комплексе МГУ [1]. Погрешность расчетов квантово-химическими методами составила 10%.

Таблица 1. Значения констант скоростей для реакции гидрирования ацетилен-этиленовой смеси (Т = 357°К): А – квантово-химический расчет; Б - вычислительный эксперимент.

Стадия	А, сек ⁻¹	Б, сек ⁻¹	Стадия	А,сек ⁻¹	Б, сек ⁻¹	Стадия	А, сек ⁻¹	Б, сек ⁻¹
1	12.0*10 ¹⁸	8.0*10 ¹²	11	6.0*10 ⁴	6.0*10 ⁴	21	1.4*10 ³	1.4*10 ³
2	8.0*10 ¹²	5.0*10 ⁷	12	1.0*10 ¹²	1.0*10 ¹²	22	0.2*10 ⁻¹	0.2*10 ⁻¹
3	8.0*10 ⁹	4.0*10 ⁵	13	2.0*10 ⁻⁴	2.0*10 ⁻⁴	23	0.9	0.9
4	3.0*10 ²	6.0*10 ²	14	29	29	24	1.6*10 ⁻²⁴	1.6*10 ⁻²⁴
5	15.5*10 ⁶	14.5*10 ⁷	15	8.0*10 ⁻⁷	8.0*10 ⁻⁷	25	2.5*10 ⁻²⁹	2.5*10 ⁻²⁹
6	21.6*10 ⁸	21.6*10 ⁸	16	8.8*10 ⁶	8.8*10 ⁶	26	3.0*10 ²	1.0*10 ⁻³
7	32.2*10 ⁹	32.2*10 ⁹	17	0.3	0.3	27	1.6*10 ²	0.1*10 ⁻²
8	9.7*10 ⁸	9.7*10 ⁸	18	3.6*10 ⁴	3.6*10 ⁴	28	2.0*10 ²	0.1*10 ⁻¹
9	7.2*10 ⁻⁷	7.2*10 ⁻⁷	19	0.9	0.9	29	10	0.2*10 ⁻²
10	0.1*10	0.1*10	20	0.2	0.2			

2. Математическая модель реакции селективного гидрирования ацетилена на кластере золота

Согласно схеме химических превращений (Рис.1.) с использованием разработанной в лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН информационно-аналитической системы обратных задач химической кинетики [3,4,5] разработана математическая модель в виде систем обыкновенных нелинейных уравнений (СОНДУ)[4]:

$$\begin{cases}
 dx_1 / dt = -w_1 - w_2 - w_3; & dx_2 / dt = w_1 - w_6; \\
 dx_3 / dt = w_2 - w_8; & dx_4 / dt = w_3 - w_{10}; \\
 dx_5 / dt = -w_4; & dx_6 / dt = w_4 - w_5; \\
 dx_7 / dt = 2w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{10} - w_{20} - w_{15} - w_{16} - w_{17} - w_{19} - w_{18}; \\
 dx_8 / dt = w_6 - w_7; & dx_9 / dt = w_7 - w_{11} - w_{12} - w_{15}; \\
 dx_{10} / dt = w_8 - w_9 + w_{10}; & dx_{11} / dt = w_9 - w_{13} - w_{14} - w_{18} - w_{24}; \\
 dx_{12} / dt = w_{11} + w_{13}; & dx_{13} / dt = w_{12} - w_{17}; \\
 dx_{14} / dt = w_{14} - w_{20} - w_{23}; & dx_{15} / dt = w_{15} - w_{16} + w_{17}; \\
 dx_{16} / dt = w_{16} - w_{21}; & dx_{17} / dt = w_{18} - w_{19} + w_{20}; \\
 dx_{18} / dt = w_{19} - w_{22}; & dx_{19} / dt = w_{21} + w_{22}; \\
 dx_{20} / dt = w_{23} + w_{24} - w_{25}; & dx_{21} / dt = w_{25}; \\
 dx_{22} / dt = w_{25}; & \\
 dx_{23} / dt = -(w_1 + w_2 + w_3) - w_4 + w_{11} + w_{13} + w_{21} + w_{22} \\
 + w_6 + w_7 + w_8 + w_9 + w_{10} + w_{15} + w_{17} + w_{18} + w_{19} + w_{20}; &
 \end{cases} \quad (1)$$

где w_j – скорости отдельных стадий (моль/л*сек⁻¹) согласно закону действующих масс [4] согласно схеме химических превращений (Рис. 1);

$$\begin{aligned}
 w_1 &= k_1 x_1 x_{23} - k_{26} x_2 & w_9 &= k_9 x_7 x_{10} & w_{17} &= k_{17} x_7 x_{13} \\
 w_2 &= k_2 x_1 x_{23} - k_{27} x_3 & w_{10} &= k_{10} x_4 x_7 & w_{18} &= k_{18} x_7 x_{11} \\
 w_3 &= k_3 x_1 x_{23} - k_{28} x_4 & w_{11} &= k_{11} x_9 & w_{19} &= k_{19} x_7 x_{17} \\
 w_4 &= k_4 x_5 x_{23} - k_{29} x_6 & w_{12} &= k_{12} x_9 & w_{20} &= k_{20} x_7 x_{14} \\
 w_5 &= k_5 x_6^2 x_{23} & w_{13} &= k_{13} x_{11} & w_{21} &= k_{21} x_{16} \\
 w_6 &= k_6 x_2 x_7 & w_{14} &= k_{14} x_{11} & w_{22} &= k_{22} x_{18} \\
 w_7 &= k_7 x_7 x_8 & w_{15} &= k_{15} x_7 x_9 & w_{23} &= k_{23} x_{14} \\
 w_8 &= k_8 x_3 x_7 & w_{16} &= k_{16} x_7 x_{15} & w_{24} &= k_{24} x_{11} \\
 & & & & w_{25} &= k_{25} x_{20}
 \end{aligned} \tag{2}$$

где $x_1 = C_2H_2(\epsilon)$, $x_2 = C_2H_2(\mu)_{(ad)}$, $x_3 = C_2H_2(2\sigma)_{(ad)}$, $x_4 = C_2H_2(\pi)_{(ad)}$, $x_5 = H_2$, $x_6 = H_2(ad)$, $x_7 = H(ad)$, $x_8 = CH=CH_2(\mu)_{(ad)}$, $x_9 = CH_2=CH_2(\mu)_{(ad)}$, $x_{10} = CH=CH_2(2\sigma)_{(ad)}$, $x_{11} = CH_2=CH_2(2\sigma)_{(ad)}$, $x_{12} = CH_2=CH_2(\epsilon)$, $x_{13} = CH_2=CH_2(\pi)_{1(ad)}$, $x_{14} = CH_2=CH_2(\epsilon)(\pi)_{2(ad)}$, $x_{15} = CH_2-CH_3_{1(ad)}$, $x_{16} = CH_3-CH_3_{1(ad)}$, $x_{17} = CH_2-CH_3_{2(ad)}$, $x_{18} = CH_3-CH_3_{2(ad)}$, $x_{19} = CH_3-CH_3(\epsilon)$, $x_{20} = CH-CH_3(ad)$, $x_{21} = C(ad)$, $x_{22} = CH_4(\epsilon)$, $x_{23} = Au_{12}$.

Начальные данные (моль/л)[1]:

$$x_1(0) = 0,01, \quad x_5(0) = 0,05, \quad x_{12}(0) = 0,93, \quad x_{23}(0) = 0,01; \quad x_i(0) = 0, \quad i = 1, \dots, 23, \quad i \neq 1, 5, 12, 23.$$

Тогда, зная значения констант скоростей k_i , необходимо решить СОНДУ и определить значения концентраций веществ x_j , то есть решить прямую задачу. Под прямой задачей мы понимаем изменение концентраций компонентов на основе заданной кинетической модели, согласно закону действующих масс представляет собой задачу Коши[6]:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_i}{dt} &= \sum_{j=1}^N S_{ij} \cdot w_j, \quad i = \overline{1, M}; \\
 w_j &= k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}; \\
 x_i(0) &= x_i^0,
 \end{aligned} \tag{3}$$

где x_i - концентрации веществ (мольные доли), участвующих в реакции; M - количество веществ; N - количество стадий; S_{ij} - стехиометрическая матрица; w_j - скорость j -ой стадии (моль/л*сек⁻¹); k_j, k_{-j} - приведенные константы скорости прямой и обратной реакции (l/ϵ), соответственно; α_{ij} - отрицательные элементы S_{ij} , β_{ij} - положительные S_{ij} .

Причем необходимо наблюдать поведение концентрации ключевых веществ: ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), этан (C_2H_6) и катализатор золота (Au_{12}). Так для ацетилена необходимо добиться максимального превращения в этилен, для этилена - не допущения дальнейшего гидрирования до этана, для золота - происходит ли образование побочных веществ, так называемого «зеленого масла», которое негативно влияет на качество катализатора. Соблюдение вышеперечисленных требований приводит к решению обратной задачи. Под обратной задачей мы понимаем восстановление на основе натуральных закономерностей вида кинетической модели и ее параметров[6].

3. Вычислительный эксперимент

Распараллеливание вычислительного процесса для данной задачи может быть осуществлено на двух уровнях: 1) использование внутреннего параллелизма задачи; 2) декомпозиция алгоритма решения обратной задачи.

По внутреннему параллелизму задачи механизм можно разбить на три группы и вести расчет параметров отдельно на каждом рабочем процессоре, с соблюдением требований на ключевые вещества[7]. Затем определенные или уточненные параметры возвращаются на

главный процессор, и проводится расчет общего механизма. Описанная методология приведена на рис. 2.

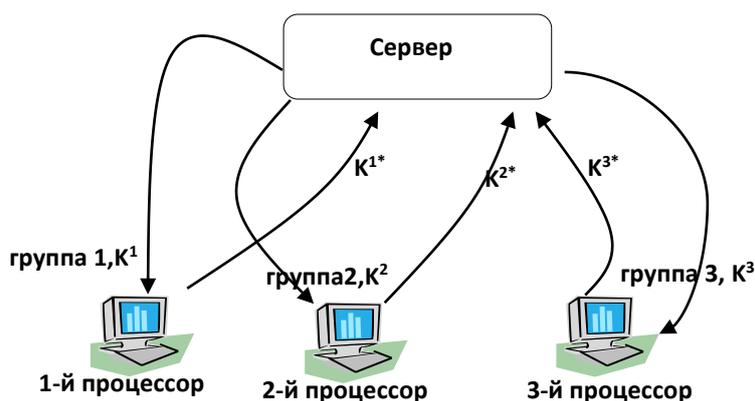


Рис. 2. Методология распараллеливания.

На первом уровне распараллеливания каждое подмножество процессоров относят к различным коммуникаторам в соответствии с внутренним параллелизмом задачи, который заключается в возможности независимого решения задачи для выделенных групп реакций. Второй уровень предполагает декомпозицию расчетной области на подобласти соответственно числу процессоров. Для двух констант строится двумерная плоскость (для n констант – n -мерная). Область делится на количество подобластей, равное количеству процессоров и передается каждому из них. Каждый процессор решает обратную задачу только в своей подобласти. Определив значения констант и минимизируемый функционал, каждый процессор передает значения своему коммуникатору, который исключает подобласти, в который функционал имеет наибольшие значения. И снова из новой области формирует подобласти по количеству процессоров. И так до тех пор, пока не определятся константы, наилучшим образом описывающие эксперимент. Такая последовательность действий позволит упростить вычислительный эксперимент и сократить время расчета.

Разработан программный комплекс в среде Matlab. Решение прямой задачи велось неявным методом Рунге-Кутты (метод Радо ПА)[8,9]. Решение обратной задачи велось генетическим алгоритмом. Также было распараллелено количество запусков алгоритма. Тестовая машина имеет следующую конфигурацию: AMD Phenom II X4 940, nVidia GeForce gts 450.

Последовательно-параллельное проведение вычислительных экспериментов позволило определить (уточнить) кинетические параметры. В таблице 1 приведены уточненные константы скоростей стадий.

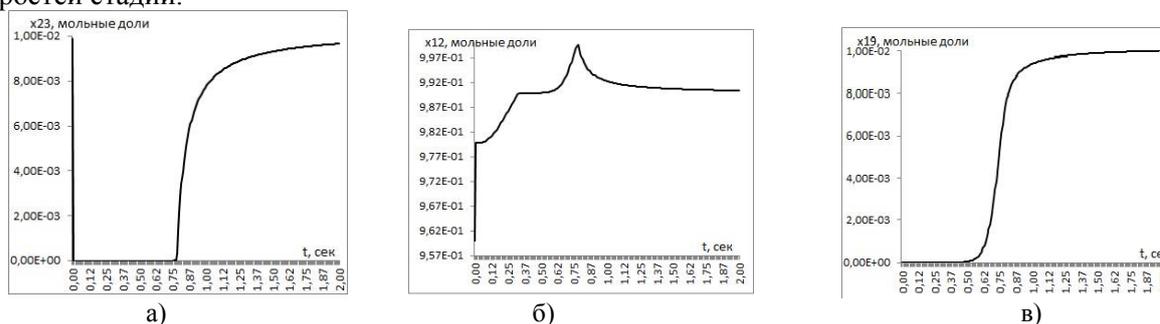


Рис.3. Изменение концентрации: а) золота; б) этилена; в) этана.

Так на рис. 3.(а) представлено изменение концентрации золота. Видно, что через определенный промежуток времени концентрация выходит на начальное значение, что соответствует физико-химическим требованиям.

На рис. 3.(б) представлено изменение концентрации целевого продукта - этилена. На рисунке видно, что идет накопление этилена, но затем этилен, скорее всего, расходуется на образование этана.

На рис. 3(в) представлено изменение концентрации этана, накопление которого в данной реакции нежелательно.

4. Заключение

Проведено математическое описание сложной реакции селективного гидрирования ацетилена на кластере золота, выписана математическая модель. Проведена постановка обратной задачи. Построена методология распараллеливания вычислительного эксперимента. Проведен расчет и сделаны физико-химические выводы по ключевым веществам. Т.о. разделение сложного механизма на подгруппы и параллельная работа с каждой из них позволила описать сложную реакцию селективного гидрирования ацетилена и построить ее предварительную кинетическую модель.

Литература

1. Николаев С. А., Смирнов В. В., Васильков А. Ю., Подшибихин В. Л. Синергизм каталитического действия наноразмерных золото-никелевых катализаторов в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 3, с. 1–5.
2. Пичугина Д. А., Николаев С. А., Мухамедзянова Д. Ф., Кузьменко Н. Е.. Квантово-химическое моделирование адсорбции этилена и ацетилена на кластерах золота. // Журнал физической химии, 2014. Т. 88. № 6, с. 1–6.
3. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. Программный комплекс для решения обратных задач химической кинетики и его реализация в виде виртуального испытательного стенда. // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 7. С. 385-398.
4. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галаятдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризация-метилстирола на цеолите типа Y // Химическая промышленность. 2004. № 9. С. 31.
5. Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., Akhmetov I.V., Gubaidullin I.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. New synthesis of pyrrole-2-carboxylic and pyrrole-2,5-dicarboxylic acid esters in the presence of iron-containing catalysts // Russian Journal of Organic Chemistry. 2010. Т. 46. № 7. С. 1053-1059.
6. Яблонский Г.С., Спивак С.И.. Математические модели химической кинетики. – М.: Знание, 1977. – 64 с.
7. Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Сафин Р.Р. Автоматизированная система структурной и параметрической идентификации кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе базы данных кинетических исследований. // Системы управления и информационные технологии. 2014. Т. 58. № 4. С. 10-16.
8. Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Линд Ю.Б. Современные технологии высокопроизводительных вычислений при моделировании детального механизма реакции каталитического гидроалюминирования. // Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2011. № 6. С. 10.
9. Gubaydullin I., Koledina K., Sayfullina L. Mathematical modeling of induction period of the olefins hydroalumination reaction by diisobutylaluminumchloride catalyzed with Cp_2ZrCl_2 . // Engineering Journal. 2014. Т. 18. № 1. С. 13-24.

Parallelization of calculation the kinetic model of selective hydrogenation of acetylene on a gold clusters[†]

N.M.Baynazarova¹, K.F.Koledina^{1,2}, D.A.Pichugina³

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences¹, Ufa State Petroleum Technological University², M.V. Lomonosov Moscow State University³

The ethylene production is one of the large-tonnage and fastest growing process in the petrochemical industry. The most prevalent method is the selective hydrogenation of acetylene on the catalysts. crucial issue is selecting the most active and stable catalyst. In this paper we provided preliminary stages of developing a kinetic model of selective hydrogenation of acetylene on a gold catalyst. Analysis of the developed mathematical model showed that the task is stiff, but there is an internal parallelism of mechanism. It's allow to split a model into conventional three parts on the catalyst complexes: π -, di- σ - and μ -type, respectively, which will simplify the computational experiment.

Keywords: the selective hydrogenation, kinetic model, ethylene, catalyst

References

1. Nikolaev S. A., Smirnov V. V., Vasil'kov A. Yu., Podshibikhin V. L..Sinergizm kataliticheskogo deystviya na norazmernykh zoloto-nikelevykh katalizatorov v reaktsii selektivnogo gidrirovaniya atsetilena v etilen. // Kinetika I kataliz. 2010.T. 51. № 3, s. 1–5.
2. Pichugina D. A., Nikolaev S. A., Mukhamedzyanova D. F., Kuz'menko N. E.. Kvantovokhimicheskoe modelirovanie adsorbtsii etilena I atsetilena na klasterakh zolota. // Zhurnal fizicheskoy khimii, 2014. T. 88. № 6, s. 1–6.
3. Koledina K.F., Gubaydullin I.M.Programmnyy kompleks dlya resheniya obratnykh zadach khimicheskoy kinetiki i ego realizatsiya v vide virtual'nogo ispytatel'nogo stenda. // Nauka I obrazovanie: nauchnoe izdanie MGTU im. N.E. Bauman. 2013. № 7. S. 385-398.
4. Grigor'eva N.G., Dzhemilev U.M., Kutepov B.I., Balaev A.V., Gubaydullin I.M., Khazipova A.N., Galyautdinova R.R. Razrabotka kineticheskoy modeli dimerizatsiia-metilstirola na tselolite tipaY // Khimicheskaya promyshlennost'. 2004. № 9. S. 31.
5. Khusnutdinov R.I., Baiguzina A.R., Mukminov R.R., Akhmetov I.V., Gubaidullin I.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. New synthesis of pyrrole-2-carboxylic and pyrrole-2,5-dicarboxylic acid esters in the presence of iron-containing catalysts // Russian Journal of Organic Chemistry. 2010. T. 46. № 7.C. 1053-1059.
6. Yablonskiy G.S., Spivak S.I.. Matematicheskie modeli khimicheskoy kinetiki. – M.: Znanie, 1977. – 64 s.
7. Gubaydullin I.M., Koledina K.F., Safin R.R. Avtomatizirovannaya sistema strukturnoy I parametricheskoy identifikatsii kineticheskikh modeley khimicheskikh reaktsiy s uchastiem metalloorganicheskikh soedineniy na osnove bazy dannykh kineticheskikh issledovaniy. // Sistemy upravleniya I informatsionnye tekhnologii. 2014. T. 58. № 4. S. 10-16.
8. Gubaydullin I.M., Koledina K.F., LindYu.B. Sovremennye tekhnologii vysokoproizvoditel'nykh vychisleniy primodelirovaniy detal'nogo mekhanizma reaktsii kataliticheskogo gidroalyuminirovaniya. // Nauka i obrazovanie: nauchnoe izdanie MGTU im. N.E. Bauman. 2011. № 6. S. 10.
9. Gubaydullin I., Koledina K., Sayfullina L. Mathematical modeling of induction period of the olefins hydroalumination reaction by diisobutylaluminumchloride catalyzed with Cp_2ZrCl_2 . // Engineering Journal. 2014. T. 18. № 1.C. 13-24.

[†] The work is supported of part by grants of RFBI № 15-07-01764 A, 16-37-00063 мол_a.