

УДК 541.127

Разработка кинетической модели реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты

© И. В. Ахметов¹, И. М. Губайдуллин², А. В. Балаев³

Аннотация. Разработана кинетическая модель реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты, включающая 5 стадий химического превращения. Проведен численный анализ по сравнению двух видов кинетических уравнений: в рамках закона действующих масс и в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда. Решена обратная кинетическая задача и определены численные значения кинетических параметров, описывающие экспериментальные данные в пределах погрешности количественного анализа.

Ключевые слова: обыкновенные дифференциальные уравнения, кинетическая модель, закон действующих масс, зависимости Ленгмюра-Хиншельвуда, константы скорости реакции, энергии активации, адсорбционные параметры.

1. Введение

Пирролкарбоновые кислоты представляют большой интерес как исходные соединения для получения порфиринов и лекарственных препаратов [1, 2]. Так, производные 2-пирролкарбоновых кислот проявляют противовирусные свойства, в частности, они активны по отношению к вирусам классической чумы птиц [3], а натриевые соли 2-арил-5-пирролкарбоновых кислот обладают противосудорожной активностью [4].

Построение и анализ кинетической модели есть один из этапов идентификации механизма сложной химической реакции. По определению М.Г.Слинько [5], кинетическая модель включает стадийный механизм реакции, уравнения скорости каждой стадии химического превращения и численные значения кинетических параметров, позволяющих воспроизвести экспериментальные данные в пределах погрешности количественного анализа.

Настоящая работа посвящена построению кинетической модели реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты (МЭАПКК) и сравнению двух кинетических уравнений на основе закона действующих масс (ЗДМ) и кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда (Л-Х).

При построении модели необходимо решение следующих задач: построение и анализ математической модели; определение численных значений кинетических параметров, описывающих экспериментальные данные.

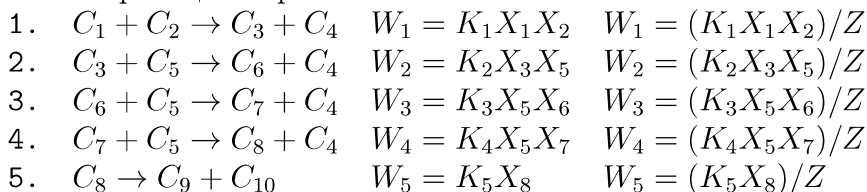
¹Аспирант лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; ilnurav@mail.ru

²Старший научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; irekmars@mail.ru

³Ведущий научный сотрудник лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; avbalaev@gmail.com.

2. Кинетическая модель

На основе анализа экспериментальных данных предложен следующий механизм протекания реакции образования МЭАПКК:



где C_i — концентрации компонентов, моль/л: C_1 — C_6H_7NO , C_2 — CCl_4 , C_3 — $C_7H_6NOCl_3$, C_4 — HCl , C_5 — CH_4O , C_6 — $C_8H_9Cl_2NO_2$, C_7 — $C_9H_{12}ClNO_3$, C_8 — $C_{10}H_{15}NO_4$, C_9 — $C_8H_9NO_3$, C_{10} — C_2H_6O ; K_j — кинетическая константа j -ой реакции ($j = 1-5$).

Кинетические уравнения схемы превращений проанализированы в виде двух функциональных зависимостей: в рамках закона действующих масс (ЗДМ — второй столбец), а также в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда (Л-Х — третий столбец). Предполагается, что имеет место линейное торможение химических реакций стадией образования адсорбционных комплексов, т.е. $Z = 1 + b_1 X_1 + b_2 X_9$, где b_n — константы образования адсорбционных комплексов ($n = 1, 2$).

Построена кинетическая модель реакции получения МЭАПКК. Кинетическая модель включает в себя математическое описание реакции в виде нелинейных дифференциальных уравнений для концентраций участвующих в реакции веществ.

Корректным описанием лабораторного реактора является модель идеального смешения [6], уравнения материального баланса которой представляются системой (2.1)-(2.2):

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = F_N, \quad F_N = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \delta_j \omega_j, \quad \delta_j = \sum_{i=1}^5 \nu_{ij}, \quad (2.1)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{F_i - X_i F_N}{\bar{N}}, \quad F_i = \frac{1}{V_o} \sum_{j=1}^5 \nu_{ij} \omega_j, \quad (2.2)$$

с начальными условиями при $t = 0$: $X_i = X_i^0$, $\bar{N} = 1$; где $\bar{N} = C/C_0$ — относительное изменение числа молей реакционной смеси; C и C_0 — мольная плотность и ее начальное значение, моль/л; $X_i = C_i/C$ — концентрации компонентов, мольные доли ($i = 1-10$); $\omega_j = W_j/C_0$ — приведенные скорости реакций, 1/ч; W_j — скорость j -ой стадии, моль/(л·ч) ($j = 1-5$).

Правые части системы (2.1),(2.2) имеют вид:

$$F_1 = -\omega_1, F_2 = -\omega_1, F_3 = \omega_1 - \omega_2, F_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4, F_5 = \omega_2 - \omega_3 - \omega_4, F_6 = \omega_2 - \omega_3, F_7 = \omega_3 - \omega_4, F_8 = \omega_4 - \omega_5, F_9 = \omega_5, F_{10} = \omega_5, F_{11} = F_N = \omega_5.$$

3. Результаты и выводы

Сравнение расчетных и экспериментальных данных для двух вариантов кинетических уравнений приведено в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, разработанная модель адекватно описывает экспериментальные наблюдения: расхождение расчетных и экспериментальных изменений концентраций во времени не превышает 7 %.

Таблица 1. Сравнение расчетных и экспериментальных данных для двух кинетических уравнений на основе закона действующих масс и кинетики Ленгмюра-Хиншельвуда:

а) Температура опыта 105 °С

Время, ч	Опыт(X_1)	ЗДМ(X_1)	Л-Х(X_1)	Опыт(X_9)	ЗДМ(X_9)	Л-Х(X_9)
4	100	78,98	78,94	0	21,02	21,06
4,5	70	70	70	30	30	30
5	59,6	60,54	60,57	40,4	39,45	39,43
6	43	43	43	57	57	57

б) Температура опыта 110 °С

Время, ч	Опыт(X_1)	ЗДМ(X_1)	Л-Х(X_1)	Опыт(X_9)	ЗДМ(X_9)	Л-Х(X_9)
3	92,9	82,71	82,46	7,7	17,29	17,54
4	38	62,18	61,87	62	37,82	38,13
6	29	29	29	71	71	71

в) Температура опыта 115 °С

Время, ч	Опыт(X_1)	ЗДМ(X_1)	Л-Х(X_1)	Опыт(X_9)	ЗДМ(X_9)	Л-Х(X_9)
3	62,6	62,6	62,6	37,4	37,4	37,4
4	26,2	26,2	26,2	73,8	73,8	73,8
6	0	3,09	2,72	100	96,91	97,28

Полученные результаты показывают, что наблюдается высокая сходимость расчетных и экспериментальных данных для любой из температур: 105 °С, 110 °С, 115 °С. Однако при повышении температуры до 115 °С, т.е. в условиях предполагаемой практической реализации процесса, кинетические уравнения в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда более точно описывают данные эксперимента.

В работе использовалась разработанная в нашем институте информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики (ИАС ОЗХК) [7].

Система обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (2.1)-(2.2) решалась с помощью модифицированного метода Кутта-Мерсона [8] пятого порядка точности.

Решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических параметров (констант скоростей стадий и энергий активации). В ходе поиска было найдено несколько наборов констант, одинаково хорошо описывающих измерения. Для достижения однозначности в определении констант были обработаны измерения при различных температурах. Коррекция константы при разных температурах с использованием закона Аррениуса позволила выделить единственный набор констант, описывающий весь экспериментально исследованный интервал изучения температуры.

Константы таблицы 2 k_i (1/ч) являются некоторыми приведенными величинами, которые имеют размерность обратного времени и связаны с истинными константами K_i (л/(моль · ч)) соотношениями: $k_i = K_i \cdot C_0$ ($i = \overline{1,4}$), $k_5 = K_5$.

Численные значения найденных кинетических и адсорбционных констант, энергий активации и теплот адсорбции для кинетических уравнений в виде зависимостей Ленгмюра-Хиншельвуда приведены в таблице 2.

Таблица 2. Численные значения кинетических параметров реакции получения метилового эфира 5-ацетил-2-пирролкарбоновой кислоты для кинетических уравнений в виде зависимостей Лэнгмюра-Хиншельвуда.

Кинетические константы	105 °С	110 °С	115 °С	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
Адсорбционные константы	105 °С	110 °С	115 °С	Q_i , ккал/моль
b_1	0,24	0,26	0,34	10
b_2	0,66	0,68	0,93	9,89

Построенная кинетическая модель реакции позволила определить, что лимитирующей стадией процесса является алкилирование 2-ацетилпиррола с помощью CCl_4 , т.е. первая стадия схемы превращений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel E., Richert K., Benninghaus T., Muller M., Cross A.D. Пат. 5179120 (1993). США.
2. Kleinspehn G.G., Corwin A.H. // J. Am. Chem. Soc. 1960, 82 (11), 2750.
3. Коробченко Л.В., Владыко Г.В., Боренко Е.И., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Сергеева М.П., Трофимов Б.А. // Хим.-фарм. журнал. 1992. Т.57. С.11-12.
4. Собенина Л.Н., Михалева А.И., Бахарева Е.В., Васильева Н.Н., Пушечкина Т.Я., Казимировская В.Б., Сергеева С.Е., Коростова С.Е., Нестеренко Р.Н., Голованова Н.И., Половникова Р.И. // Хим.-фарм. ж. 1992, 6, 26.
5. Слинько М.Г. // Кинетика и катализ. 2000. Т.41. № 6. С.933-946.
6. Слинько М.Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: изд-во Ин-та катализа им. Борескова СО РАН, 2004, 488.
7. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Системы управления и информационные технологии. 2008, 1.1(31), 150.
8. Augustin S.C./ Modified Mersons investigation algorithm with saves two evaluation at each step // Simulation. 1974. V. 22. № 3. P. 90-92.

Development of kinetic model of reaction of 5-acetyl-2-pyrrole carbonic methyl ether

© I. V. Akhmetov⁴, I. M. Gubaydullin⁵, A. V. Balaev⁶

Abstract. It was developed of kinetic model of reaction of 5-acetyl-2-pyrrole carbonic methyl ether production which includes 5 stages of chemical conversions. It was made digital analysis of two types of kinetic equations comparison: law of mass action and Langmuir-Hinshelwood relations. It was solved inversed kinetic problem and was estimated kinetic parameters, which described experimental data in the limits of quantities analysis inaccuracy.

Key Words: ordinary differential equations, kinetic model, law of mass action, Langmuir-Hinshelwood relations, reaction rate constants, activation energies, adsorption parameters.

⁴Graduate student, Institute of Petrochemical and Catalysis, Ufa; ilnur-av@mail.ru

⁵Senior Researcher, Institute of Petrochemical and Catalysis, Ufa; irekmars@mail.ru

⁶Leader Researcher, Institute of Petrochemical and Catalysis, Ufa; avbalaev@gmail.com.