

УДК 544.43

Поиск кинетических параметров для редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола

© В. А. Вайтiev¹, Е. В. Степашина², С. А. Мустафина³

Аннотация. В работе найдены константы скоростей стадий и значения энергий активации для редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола. Сравнение численного решения прямой кинетической задачи для исходной и сокращенной схем реакций показывает адекватное воспроизведение исходного механизма. Средняя относительная погрешность не превышает 11 %.

Ключевые слова: α -метилстирол, обратная задача, химическая кинетика.

1. Введение

Кинетические модели, основанные на детальных механизмах сложных химических реакций, как правило, представляют собой системы дифференциальных уравнений, в которых число неизвестных равно числу участвующих в реакции веществ. Гипотетические схемы сложных химических реакций содержат большое количество веществ и реакций между ними. Однако непосредственному измерению доступна только часть из этих веществ. При этом для анализа механизма реакции порой требуется точное описание поведения лишь нескольких веществ, и для выявления их динамики не все стадии являются важными. В связи с этим возникает необходимость в замене исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющей динамику концентраций выбранных веществ.

В результате редукции кинетической схемы механизм реакции описывается другой схемой реакции, содержащей меньше веществ и стадий, чем в исходной схеме. Поэтому построение математических моделей редуцированных схем реакций влечет за собой необходимость решения задачи идентификации математической модели реакции, то есть обратной задачи химической кинетики.

2. Постановка задачи

Решение обратной кинетической задачи тесно связано с формулировкой прямой кинетической задачи, то есть разработкой математического описания для расчета состава реакционной смеси и скоростей стадий реакции на основе кинетической модели.

Обратная кинетическая задача представляет собой задачу минимизации функционала отклонения между расчетными и экспериментальными данными:

$$F = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^n |x_{ij}^P - x_{ij}^E| \rightarrow \min, \quad (2.1)$$

¹ Аспирант кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; vladimirvaytiev@yandex.ru.

² Старший преподаватель кафедры математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак; stepashinaev@ya.ru.

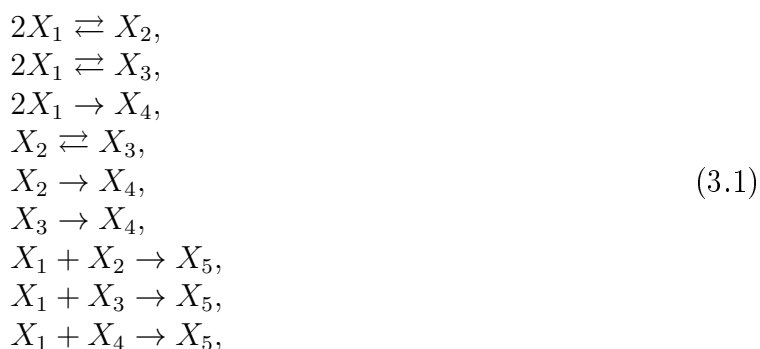
³ Заведующий кафедрой математического моделирования, Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, г. Стерлитамак.

где x_{ij}^P – расчетные значения концентраций веществ, x_{ij}^E – значения концентраций веществ, полученные экспериментальным путем, k – количество точек эксперимента, n – количество веществ.

Процедура решения обратной задачи состоит в поиске констант, минимизирующих функционал (2.1). Для минимизации функционала (2.1) будем использовать метод Хука-Дживса, который представляет собой комбинацию исследующего поиска с циклическим изменением переменных и ускоряющего поиска по образцу. Алгоритм метода Хука-Дживса на каждом шаге содержит две основные процедуры: исследующий поиск в окрестности данной точки для определения направления убывания целевой функции и перемещение в направлении убывания. Для определения значений энергий активации по стадиям реакции воспользуемся методом наименьших квадратов.

3. Вычислительный эксперимент

Получим кинетические параметры промышленно значимой редуцированной схемы реакции димеризации α -метилстирола в присутствии цеолитного катализатора NaHY. Продукты данной реакции (линейные и циклические димеры) находят практическое применение в качестве пластификаторов, модификаторов полимеров, каучуков, в производстве синтетических масел и др. Совокупность химических превращений, описывающих данную реакцию, представляется следующей схемой стадий:



где X_1 – α -метилстирол, X_2 – α -димер, X_3 – β -димер, X_4 – циклический димер, X_5 – тримеры.

Согласно закону действующих масс кинетические уравнения, соответствующие схеме химических превращений (3.1), можно выразить уравнениями:

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= k_1 C_1^2 - k_{10} C_2, \\
 \omega_2 &= k_2 C_1^2 - k_{11} C_3, \\
 \omega_3 &= k_3 C_1^2, \\
 \omega_4 &= k_4 C_2 - k_{12} C_3, \\
 \omega_5 &= k_5 C_3, \\
 \omega_6 &= k_6 C_2 C_1, \\
 \omega_7 &= k_7 C_1 C_3, \\
 \omega_8 &= k_8 C_1 C_4, \\
 \omega_9 &= k_9 C_2 C_4,
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

где $\omega_i(t, x)$ – скорость i -й стадии (кмоль/(м³·ч)), $i = \overline{1, 9}$; $C = (C_1, \dots, C_5)$ – вектор концентраций компонентов (кмоль/м³); $k = (k_1, \dots, k_{12})$ – вектор кинетических констант скоростей j -й реакции (м³/(кмоль·ч)) ($j = \overline{1, 12}$).

Таблица 4: Кинетические параметры процесса димеризации α -метилстирола в присутствии катализатора NaHУ при температуре 373К.

№	$k_s(373K),$ м ³ /(кг _{кат} · ч)	$E_i,$ кДж/моль	№	$k_s(373K),$ м ³ /(кг _{кат} · ч)	$E_i,$ кДж/моль
1	61,357	196	7	0,019308	247
2	8,9534	263	8	41,556	194
3	7,7916	259	9	0,03662	115
4	1,1693	238	10	0,04547	279
5	0,11922	275	11	0,0995	204
6	0,12041	127	12	0,05132	138

Значения кинетических констант и энергии активации (табл. 4) были рассчитаны в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН (г. Уфа) с учетом наличия цеолитного катализатора. Константа скорости j -й реакции рассчитывается через выбранную опорную температуру $T_{оп} = 373K$ по формуле:

$$k_j(T) = k_j(T_{оп}) \exp\left(\frac{E_j}{RT_{оп}} \left(1 - \frac{T_{оп}}{T}\right)\right). \quad (3.3)$$

Кинетическая модель процесса димеризации α -метилстирола с учетом изменения реакционного объема в ходе протекания реакции представляется системой:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_n(x, T)}{N}, \quad \text{где } F_i = \sum_{j=1}^9 \gamma_{ij} W_j, \quad i = \overline{1, 5}; \quad (3.4)$$

$$\frac{dN}{dt} = F_n(x, T), \quad \text{где } F_n = \sum_{j=1}^9 W_j \sum_{i=1}^5 \gamma_{ij},$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, 5}; \quad N(0) = 1, \quad (3.5)$$

где N – переменный реакционный объем, (γ_{ij}) – матрица стехиометрических коэффициентов ($i = \overline{1, 5}, j = \overline{1, 9}$).

Функции $F_n(\mathbf{x}, T), F_i(\mathbf{x}, T)$ ($i = \overline{1, 5}$), с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов, имеют вид:

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{x}, T) &= -2W_1(\mathbf{x}, T) - 2W_2(\mathbf{x}, T) - 2W_3(\mathbf{x}, T) - \\ &\quad - W_7(\mathbf{x}, T) - W_8(\mathbf{x}, T) - W_9(\mathbf{x}, T), \\ F_2(\mathbf{x}, T) &= W_1(\mathbf{x}, T) - W_4(\mathbf{x}, T) - W_5(\mathbf{x}, T) - W_7(\mathbf{x}, T), \\ F_3(\mathbf{x}, T) &= W_2(\mathbf{x}, T) + W_4(\mathbf{x}, T) - W_6(\mathbf{x}, T) - W_8(\mathbf{x}, T), \\ F_4(\mathbf{x}, T) &= W_3(\mathbf{x}, T) + W_5(\mathbf{x}, T) + W_6(\mathbf{x}, T) - W_9(\mathbf{x}, T), \\ F_5(\mathbf{x}, T) &= W_7(\mathbf{x}, T) + W_8(\mathbf{x}, T) + W_9(\mathbf{x}, T), \\ F_n(\mathbf{x}, T) &= -W_1(\mathbf{x}, T) - W_2(\mathbf{x}, T) - W_3(\mathbf{x}, T) - \\ &\quad - W_7(\mathbf{x}, T) - W_8(\mathbf{x}, T) - W_9(\mathbf{x}, T). \end{aligned}$$

Сокращенная схема данной реакции имеет вид [1]:



Составим кинетическую модель реакции (3.6). Скорости стадий реакции (3.6) выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned}
\omega_1 &= k_1 C_1^2 - k_7 C_2, \\
\omega_2 &= k_2 C_1^2 - k_8 C_3, \\
\omega_3 &= k_3 C_1^2, \\
\omega_4 &= k_4 C_2 - k_9 C_3, \\
\omega_5 &= k_5 C_2, \\
\omega_6 &= k_6 C_3,
\end{aligned} \tag{3.7}$$

где $C = (C_1, C_2, C_3, C_4)$ – вектор концентраций компонентов, $k = (k_1, \dots, k_9)$ – вектор кинетических констант скоростей стадий реакции (3.6).

Тогда схема реакции (3.6) описывается кинетической моделью

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{F_i(x, T) - x_i F_n(x, T)}{N}, \quad \text{где} \quad F_i = \sum_{j=1}^6 \gamma'_{ij} W_j, \quad i = \overline{1, 4}; \tag{3.8}$$

$$\frac{dN}{dt} = F_n(x, T), \quad \text{где} \quad F_n = \sum_{j=1}^6 W_j \sum_{i=1}^4 \gamma'_{ij},$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, 4}; \quad N(0) = 1, \tag{3.9}$$

где N – переменный реакционный объем, (γ'_{ij}) – матрица стехиометрических коэффициентов сокращенной схемы реакции ($i = \overline{1, 4}, j = \overline{1, 6}$), функции $F_n(\mathbf{x}, T), F_i(\mathbf{x}, T)$ ($i = \overline{1, 4}$) имеют вид:

$$\begin{aligned}
F_1(\mathbf{x}, T) &= -2W_1(\mathbf{x}, T) - 2W_2(\mathbf{x}, T) - 2W_3(\mathbf{x}, T), \\
F_2(\mathbf{x}, T) &= W_1(\mathbf{x}, T) - W_4(\mathbf{x}, T) - W_5(\mathbf{x}, T), \\
F_3(\mathbf{x}, T) &= W_2(\mathbf{x}, T) + W_4(\mathbf{x}, T) - W_6(\mathbf{x}, T), \\
F_4(\mathbf{x}, T) &= W_3(\mathbf{x}, T) + W_5(\mathbf{x}, T) + W_6(\mathbf{x}, T), \\
F_n(\mathbf{x}, T) &= -W_1(\mathbf{x}, T) - W_2(\mathbf{x}, T) - W_3(\mathbf{x}, T).
\end{aligned}$$

Рассчитанные кинетические параметры сокращенной схемы реакции α -метилстирола представлены в табл. 5.

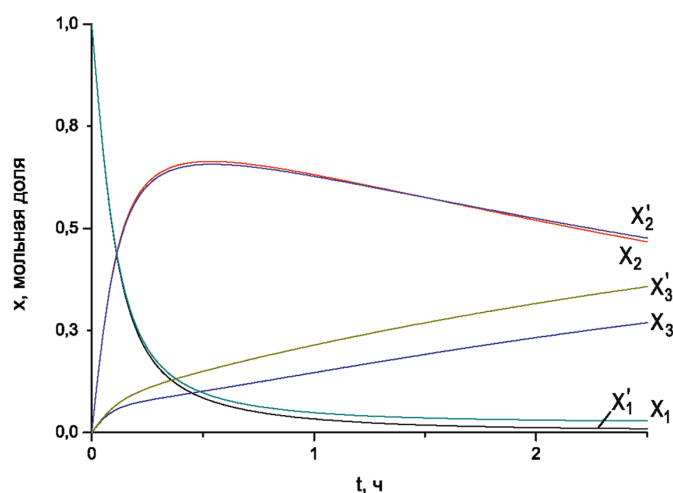
4. Результаты и выводы

В результате решения обратной кинетической задачи получены значения энергий активации E_j и констант k_{0j} ($j = \overline{1, 9}$) (табл. 5), на основе которых решена прямая кинетическая задача. Относительная разница между расчетными и экспериментальными значениями концентраций веществ составила не более 11%, что укладывается в погрешность измерений при проведении эксперимента. На рис. 4.1 представлена динамика концентраций целевых веществ сокращенной схемы и концентраций этих же веществ в исходной

Таблица 5: Кинетические параметры сокращенной схемы реакции димеризации α -метилстирола в присутствии катализатора NaHY при температуре 373K.

№	$k_s(373K),$ $\text{м}^3/(\text{кг}_{\text{kat}} \cdot \text{ч})$	$E_i,$ кДж/моль	№	$k_s(373K),$ $\text{м}^3/(\text{кг}_{\text{kat}} \cdot \text{ч})$	$E_i,$ кДж/моль
1	62,788	197,56	6	0,70168	320,9
2	6,037	231,4	7	0,001207	301,25
3	9,055	263,3	8	0,008467	242,35
4	1,092	311,9	9	0,004678	184
5	0,0012	573,3			

схеме при температуре $T = 353K$. Как видно из рисунка, сокращение схемы реакции (3.1) не изменило общую динамику изменения концентраций веществ во времени.



Р и с у н о к 4.1

Динамика концентраций целевых веществ реакции димеризации α -метилстирола при $T = 353K$ (X_i – вещества исходной схемы, X_i' – вещества сокращенной схемы, $i = 1, 2, 3$).

Относительные погрешности векторов концентраций веществ X_1, X_2, X_3, X_4 для сокращенной схемы реакции димеризации α -метилстирола, полученной при температуре $T = 353K$ составили: $\delta(x_1') = 1,35\%$, $\delta(x_2') = 1,68\%$, $\delta(x_3') = 10,24\%$, $\delta(x_4') = 7,93\%$.

Отсюда видно, что точность описания динамики концентраций целевых веществ схемой реакции (3.6) находится в пределах погрешности количественного анализа, поэтому редуцированная схема реакции (3.6) является эквивалентной схеме реакции (3.1) меньшей размерности, что позволяет использовать ее при других задачах, основанных на анализе кинетической модели схемы реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степашина Е. В., Мустафина С. А., “Формирование математической модели каталитических процессов с переменным реакционным на основе теоретико-графового подхода”, *Известия Томского политехнического университета*, **320**:3 (2012), 31–36.

Search the kinetic parameters for the reduced scheme of the reaction of dimerization α -methylstyrene.

© V. A. Vaitiev⁴, E. V. Stepashina⁵, S. A. Mustafina⁶

Abstract. In this paper the rate constants of the stages and activation energies for the reduced scheme dimerization reaction α -methylstyrene is found. A comparison of the numerical solution of the direct kinetic problem for the original and reduced reaction schemes shows an adequate reproduction of the original mechanism. The average relative error does not exceed 11 %.

Key Words: α -methylstyrene, inverse problem, chemical kinetics.

⁴Graduate student of chair of the mathematical Modelling, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; vladimirvaytiev@yandex.ru.

⁵The senior teacher of chair of the mathematical Modelling, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak; stepashinaev@ya.ru.

⁶Head of chair of the mathematical Modelling, Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak.