

УДК 519.62, 519.876.5

Планирование экономически оптимального химического эксперимента на основе кинетической модели каталитической реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом

© С. Н. Коледин¹, К. Ф. Коледина²

Аннотация. В работе представлено математическое моделирование реакции синтеза алкилметиловых эфиров и алкилметилкарбонатов, посредством реагентов, неопасных для окружающей среды («зеленая химия»). На основе кинетической модели проведен анализ режимов проведения процесса и построен профиль температур, позволяющий определить оптимальные условия проведения реакции.

Ключевые слова: каталитическая реакция, кинетические уравнения, диметилкарбонат, зеленая химия, профиль температур.

1. Введение

В институте нефтехимии и катализа РАН в лаборатории «Химия углеводов» ведутся исследования реакции синтеза алкилметиловых эфиров и алкилметилкарбонатов, посредством реагентов, неопасных для окружающей среды («зеленая химия») [1]. Рассматриваемые продукты реакции имеют широкое применение в практике: в качестве растворителей, в качестве интермедиатов синтеза лекарственных препаратов, гербицидов, антифризов и так далее [?]. Для обеспечения максимального выхода продукта с минимальными затратами (реагенты, катализаторы, энергии и так далее) необходимо исследовать вышеуказанную реакцию в широком интервале соотношений исходных реагентов и условий проведения реакции (температуры, давления, время проведения и так далее). Очевидно, проведение натуральных химических опытов при разных условиях требует значительных материальных и энергетических затрат. Также, не маловажен безопасный объём труда экспериментаторов. Эти проблемы, на современном этапе эффективно решаются использованием имитационного компьютерного моделирования. Основой, которого является математическая модель химических превращений исследуемого химического процесса - кинетическая модель. Кинетическая модель с одной стороны позволяет подробно изучить реакцию, практически в любых условиях (особенно в тех, при которых невозможно осуществлять химический эксперимент) с разными входными данными, с другой стороны, вычислительными экспериментами можно установить оптимальные условия проведения реакции, с целью максимизации выхода продуктов [2].

2. Постановка задачи

Сотрудниками лаборатории «Химия углеводов» на основе натуральных химических экспериментов исследован механизм реакции при различных условиях и предложена возможная схема химических превращений (таблица 1).

¹ Аспирант ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН; koledinsrg@gmail.com

² Научный сотрудник ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН; koledinakamila@mail.com

Таблица 1. Механизм и кинетические уравнения реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом

№	Стадии	Кинетические уравнения
1	$2X_1 + X_3 \rightarrow 2X_8$	$w_1 = k_1 x_3 x_1^2$
2	$X_2 + X_8 \rightarrow X_4 + X_9 + X_{10}$	$w_2 = k_2 x_8 x_2$
3	$X_9 \rightarrow X_6 + X_{11}$	$w_3 = k_3 x_9$
4	$X_{10} + X_{11} \rightarrow X_7 + X_{12}$	$w_4 = k_4 x_{11} x_{10}$
5	$X_1 + X_{12} \rightarrow X_8$	$w_5 = k_5 x_{12} x_1$
6	$X_2 + X_8 \rightarrow X_5 + X_{10} + X_{11}$	$w_6 = k_6 x_8 x_2$

Где $X_1 = ROH$, $X_2 = (MeO)_2CO$, $X_3 = Co_2(CO)_8$, $X_4 = ROMe$, $X_5 = ROCO_2Me$, $X_6 = CO_2$, $X_7 = MeOH$, $X_8 = HCo(CO)_4RO$, $X_9 = MeOCO_2$, $X_{10} = HCo(CO)_4$, $X_{11} = MeO$, $X_{12} = Co(CO)_4$.

С использованием информационно-вычислительной аналитической системы [3], [4], разработана математическая модель каталитической реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом (2.1):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -k_1 x_3 x_1^2 - k_5 x_{12} x_1, \\ \frac{dx_2}{dt} = -k_2 x_8 x_2 - k_6 x_8 x_2, \\ \frac{dx_3}{dt} = -k_1 x_3 x_1^2, \\ \frac{dx_4}{dt} = k_2 x_8 x_2, \\ \frac{dx_5}{dt} = k_6 x_8 x_2, \\ \frac{dx_6}{dt} = k_3 x_9, \\ \frac{dx_7}{dt} = k_4 x_{11} x_{10}, \\ \frac{dx_8}{dt} = k_1 x_3 x_1^2 + k_5 x_{12} x_1 - k_6 x_8 x_2 - k_2 x_8 x_2, \\ \frac{dx_9}{dt} = k_2 x_8 x_2 - k_3 x_9, \\ \frac{dx_{10}}{dt} = k_2 x_8 x_2 - k_4 x_{11} x_{10} + k_6 x_8 x_2, \\ \frac{dx_{11}}{dt} = k_3 x_9 - k_4 x_{11} x_{10} + k_6 x_8 x_2, \\ \frac{dx_{12}}{dt} = k_4 x_{11} x_{10} - k_5 x_{12} x_1. \end{array} \right. \quad (2.1)$$

При $t=0$: $x_1 = x_1^0$; $x_2 = x_2^0$; $x_3 = x_3^0$;

3. Организация вычислительного процесса

Математическая модель (2.1) представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, то есть задачу Коши. Тогда под прямой задачей будем понимать определение неизвестных концентраций веществ в зависимости от времени при заданных константах скоростей (k_i). Под обратной задачей будем понимать определение таких констант скоростей, решение СОНДУ с которыми приводит к значениям x_j , максимально близко похожих на экспериментальные данные. Каждая обратная задача это множество прямых задач, с заданными константами скоростей.

Среди методов решения СОНДУ широко распространены схемы Рунге-Кутты, но не все схемы Рунге-Кутты подходят для решения жестких задач, а СОНДУ задач химической кинетики в большинстве являются жесткими. Наличие итераций сильно усложняет использование этих схем, так как к проблемам устойчивости добавляется проблема сходимости итерационного процесса. Альтернативой, которая обходит эту трудность, являются

методы Розенброка [5]. Формально эти схемы неявные, но итераций в них не возникает и число арифметических действий для перехода на новый временной слой фиксировано и заранее известно (как в явных схемах). За это безусловное преимущество эти схемы получили название явно-неявных, или полужявных. Численный метод Розенброка решения СОНДУ реализован в системах Maple и MatLab, поэтому его и будем использовать для решения прямой задачи.

Обратная кинетическая задача относится к некорректно поставленным задачам, так как не удовлетворяет ни одному из требований корректно поставленной задачи: существование решения, единственность решения, устойчивость решения к малым изменениям в исходных данных [6]. Обратная задача химической кинетики не удовлетворяет ни одному из этих требований. Из-за неточных исходных данных, так как экспериментальные значения определяются с погрешностью, нарушается первое требование. Решение задачи также находится с некоторой погрешностью - нарушение второго требования. Наконец, вследствие особенностей методов численного решения задачи может быть нарушено и третье требование. Нет универсального метода решения обратной задачи. Обычно на практике ее решение находят перебором по определенному алгоритму серии прямых задач с целью минимизировать выбранный критерий отклонения расчетных и экспериментальных данных

$$F(\eta) = \min \quad (3.1)$$

где η - разность (невязка) между экспериментальными и расчетными концентрациями компонентов.

Большое значение при решении обратной задачи имеет правильный выбор вида функции $F(\eta)$. Методы математической статистики дают обоснованный вид этой функции только в том случае, когда известен закон распределения погрешности измерений. При нормальном законе распределения

$$F(\eta) = \sum_{p=1}^P \sum_{i=1}^I (x_{pi}^E - x_{pi}^P) = \min. \quad (3.2)$$

где x_{pi}^E и x_{pi}^P - экспериментальные и расчетные значения концентраций компонентов, I - количество веществ, P - количество точек замера.

Нами обратная задача решается генетическим алгоритмом [7]. В программном комплексе MatLab реализован генетический алгоритм, поэтому его будем использовать для решения обратной задачи. Допустимым значением отклонения расчетных значений от экспериментальных данных принята погрешность экспериментальных данных, возникающая из-за погрешности установки для проведения химических опытов.

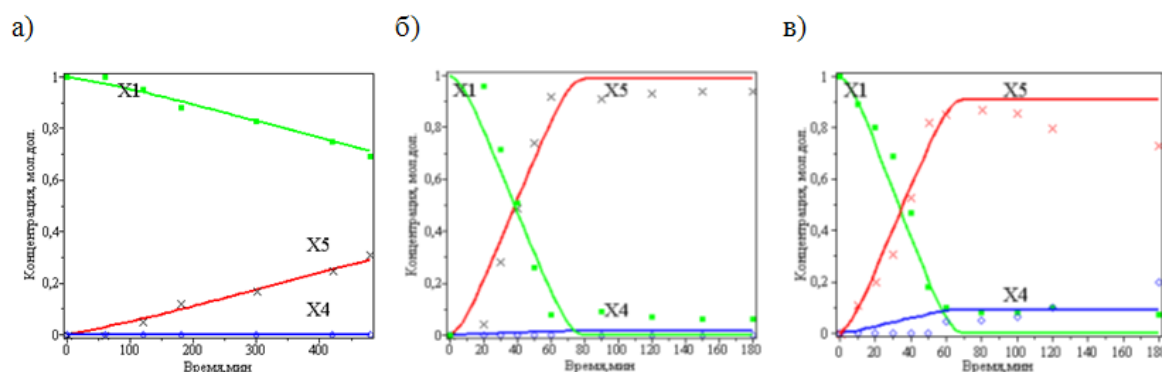
4. Кинетическая модель реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом

После обработки экспериментальных данных и решения обратной задачи, найдены значения констант скоростей стадий для заданных температур. Из уравнения Аррениуса определены энергии активации, по методу наименьших квадратов. Рассчитанные значения параметров приведены в табл. 3.

Таблица 2. Кинетические параметры стадий реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом ($k_i = [\text{мин}^{-1}]$, $E_a = [\text{ккал/моль}]$)

№	Реакция	Т, °С	k_i					Ea
			150	160	170	180	200	
1	$2ROH + Co_2(CO)_8 \rightarrow 2H^+Co(CO)_4RO^-$		0,5	1	2	4	5	19
2	$(MeO)_2CO + H^+Co(CO)_4RO^- \rightarrow ROMe + MeOCO_2^- + H^+Co(CO)_4$		0,0005	0,01	0,02	0,12	1	57,6
3	$MeOCO_2^- \rightarrow CO_2 + MeO^-$		12	20	35	50	100	16,9
4	$H^+Co(CO)_4 + MeO^- \rightarrow MeOH + Co(CO)_4$		4	5,5	7	120	130	32,2
5	$ROH + Co(CO)_4 \rightarrow H^+Co(CO)_4RO^-$		5,5	7	9	150	180	32,3
6	$(MeO)_2CO + H^+Co(CO)_4RO^- \rightarrow ROCO_2Me + H^+Co(CO)_4 + MeO^-$		1	2	3,1	8	10	19,1

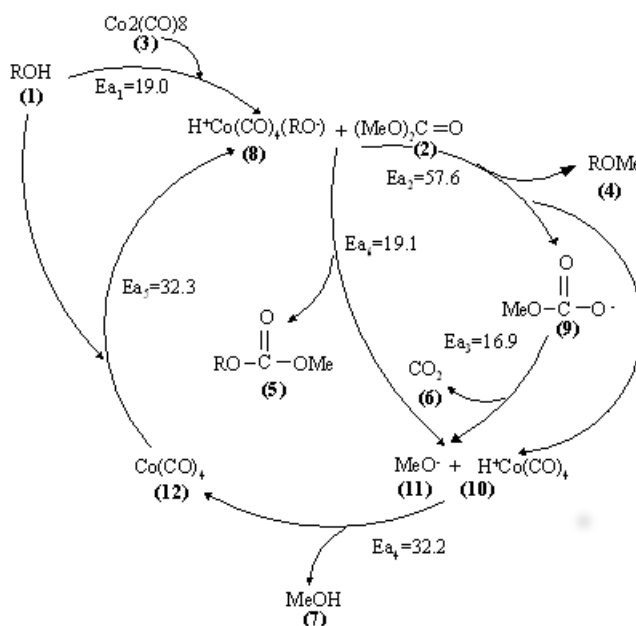
На 4.1 показано соответствие расчетных значений концентраций наблюдаемых веществ экспериментальным данным, при заданном наборе параметров.



Р и с у н о к 4.1

Соответствие расчетных значений экспериментальным данным реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом: а) Т=150 °С, б) Т=180 °С, в) Т=200 °С

На 4.2 приведена кинетическая модель рассматриваемой реакции.



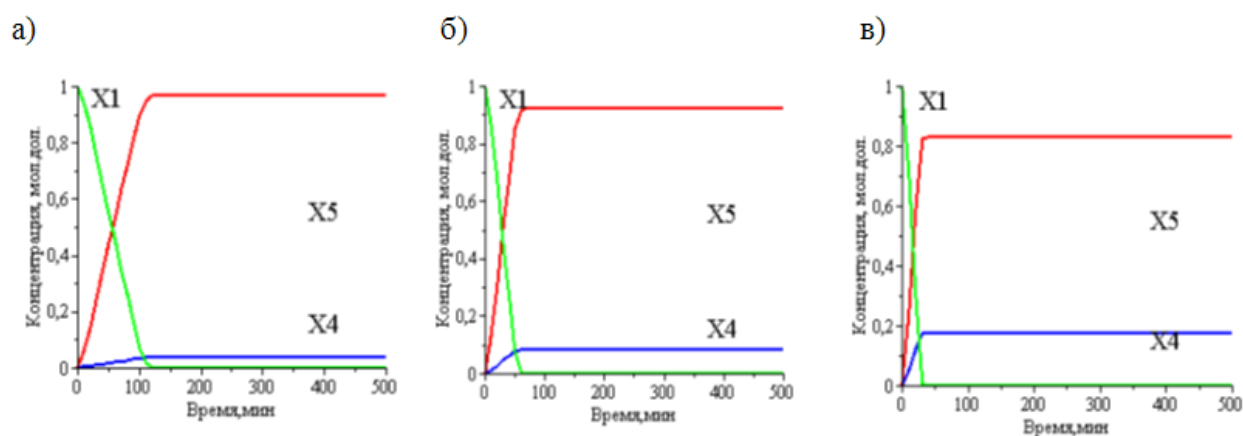
Р и с у н о к 4.2

Кинетическая модель реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом

По 4.2 видно, что спирты при взаимодействии с кобальтовым катализатором образуют комплекс (8), реакция которого с исходным диметилкарбонатом может пойти по двум направлениям: либо с образованием комплекса (9) и побочного продукта (4), либо по пути образования комплексов (10) и (11) и целевого продукта (5) - алкилметилового эфира. Принимая во внимание активационные барьеры стадий можно сделать вывод, что более вероятно протекание реакции с образованием комплекса(5) ($E_a=19,1$ ккал/моль), чем с образованием (4) ($E_a=57,6$ ккал/моль). Такая закономерность наблюдается и в эксперименте. Так по 4.1 видно, что только при температуре 200°C , в заданный промежуток времени появляется комплекс (4) после 60 мин. реакции, а комплекс (5) появляется в самом начале реакции, даже при более низких температурах. Но в любом случае, обе эти стадии приводят к образованию (10) и (11), которые в свою очередь образуют комплекс (12), взаимодействие которого с исходным спиртом приводит к замыканию каталитического цикла.

5. Вычислительный эксперимент. Результаты

На основе кинетической модели реакции можно провести вычислительный эксперимент и проанализировать поведение реакции при любых условиях, даже для тех, для которых не поставлен химический эксперимент. Так, зная энергии активации и, соответственно значения предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса можно определить константы скоростей для любой температуры и, соответственно, решить прямую задачу для этих констант скоростей и посмотреть, как себя ведут любые вещества в реакции. Так из рис. 1 видно, что с увеличением температуры идет рост выхода целевого продукта X5. Однако, при температуре 200°C продукт X5 уже не достигает максимального значения 1, как при 180°C , так как начинает образовываться побочный продукт X4. Поэтому нами был проведен вычислительный эксперимент с целью определения значения температуры, при котором начинает образовываться X4 и более которого не имеет смысла поднимать температуру (5.1).

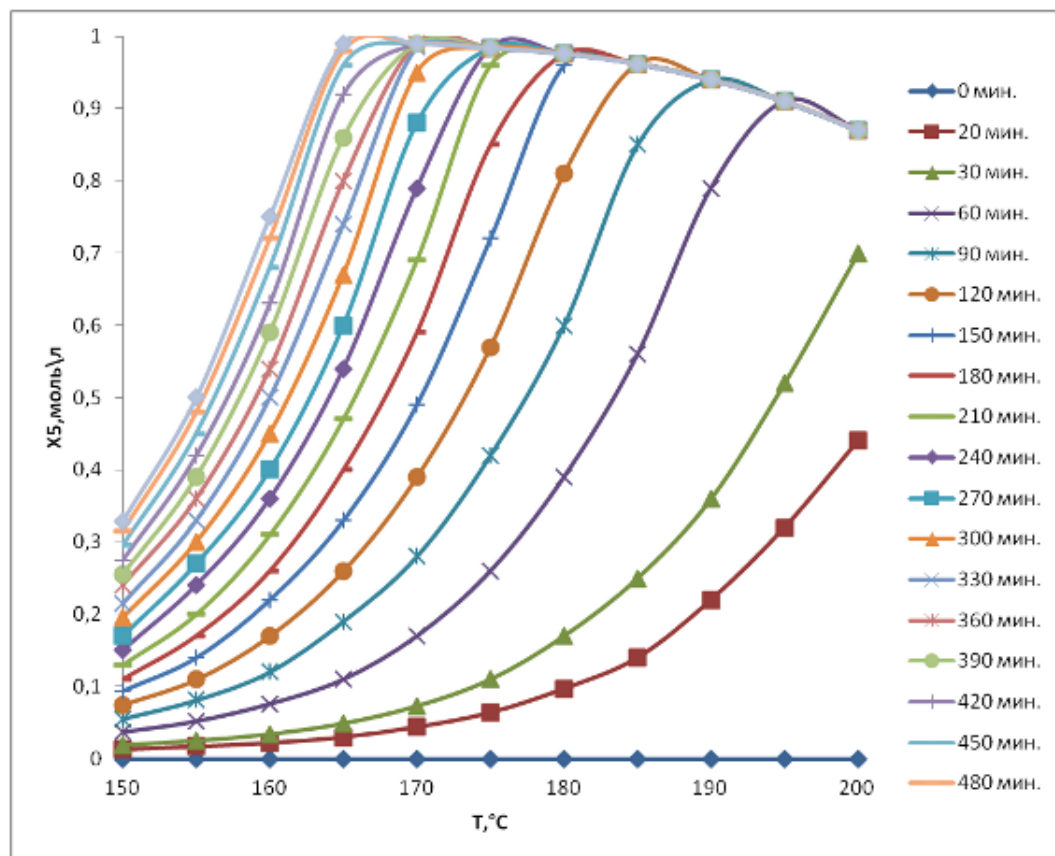


Р и с у н о к 5.1

Расчетные значения изменения концентраций наблюдаемых веществ реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом: а) $T=184^\circ\text{C}$, б) $T=194^\circ\text{C}$, в) $T=204^\circ\text{C}$

По 5.1 видно, что при $T=184^\circ\text{C}$ уже начинает образовываться побочный продукт X4. С увеличением температуры его становится только больше, а при температуре 204°C он занимает практически 20% из всего выхода продуктов, тем самым уменьшая выход целевого X5. Дальнейшие исследования были направлены на определение оптимального

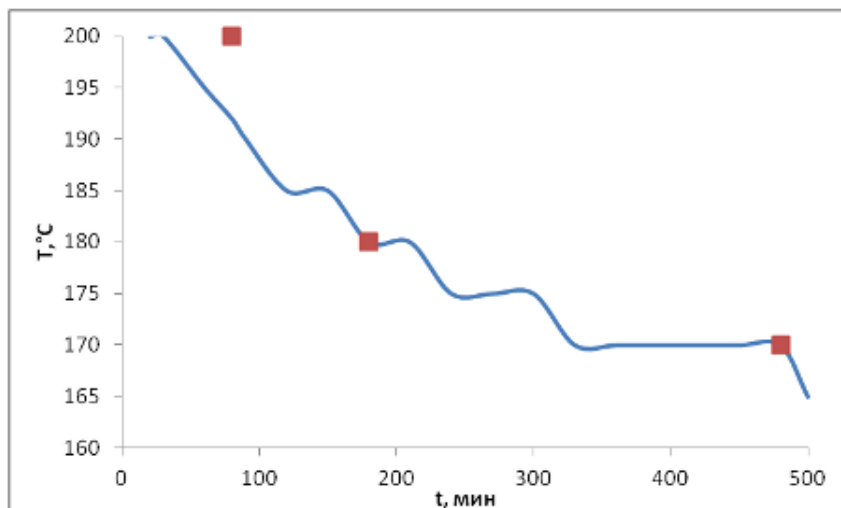
времени для максимального выхода продукта при различных условиях. Из 5.1 видно, что изменение выхода продукта в одно и то же время при различных температурах проходит через точку максимума. То есть для каждой температуры можно определить оптимальное время, при котором выход продукта будет максимальным и после которого реакцию необходимо остановить и, возможно, запустить рецикл. Иначе дальнейшее проведение реакции, поддержание температуры будет экономически нецелесообразно [8].



Р и с у н о к 5.2

Изменение выхода продукта реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом в одно и то же время при различных температурах

На 5.2 каждая кривая это изменение концентрации X_5 в одно и то же время при разных температурах. Видно, что каждая кривая проходит через максимум. По точкам максимумов строим оптимальный профиль температур, поставив в соответствие каждому рассматриваемому моменту времени температуру, при которой достигается максимум выхода продукта (5.3).



Р и с у н о к 5.3

Условия максимального выхода продукта $ROCO_2Me$ (сплошная линия - расчетные значения, точки - экспериментальные данные)

По 5.3 видно, что, для любой температуры можно определить оптимальное время проведения реакции и, наоборот, для любого заданного времени подобрать оптимальную температуру. Для подтверждения адекватности разработанной кинетической модели химикам-экспериментаторам, авторам работы [1], было предложено провести натуральный химический эксперимент при следующих условиях: $T=175^\circ\text{C}$, $T=190^\circ\text{C}$. Проведенные химические опыты полностью подтвердили вычислительный эксперимент. Так, при $T=175^\circ\text{C}$ максимальный выход целевого продукта наблюдался на 5 ч. проведения эксперимента, а при $T=190^\circ\text{C}$ на 2 ч., что соответствует расчетным значениям (5.3).

Таким образом, математическое моделирование химических реакций, построение кинетической модели, позволяет определить оптимальные условия проведения реакции и тем самым планировать химический эксперимент, с целью получения необходимых значений выхода продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-07-01764 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., "Синтез алкилметиловых эфиров и алкилметилкарбонатов при взаимодействии спиртов с диметилкарбонатом в присутствии комплексов W и Co", *Журнал органической химии*, **50:6** (2014), 808-813.
2. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазилова А.Н., Галяутдинова Р.Р., "Разработка кинетической модели димеризации α -метилстирола на цеолите типа Y", *Химическая промышленность сегодня*, 2004, № 9, 31-36.
3. Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Спивак С.И., "Структурная и параметрическая идентификация кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе информационно-вычислительной аналитической системы", *Химическая промышленность сегодня*, 2014, № 11, 18-27.

4. Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Спивак С.И., “оследовательно-параллельное определение кинетических параметров”, *Журнал средневоложского математического общества*, **11**:2 (2009), 14-25.
5. Альшин А. Б., Альшина Е. А., Калиткин Н. Н., Корягина А. Б., “Схемы Розенброка с комплексными коэффициентами для жестких и дифференциально- алгебраических систем”, *Журнал вычислительной математики и математической физики*, **46**:8 (2006), 1392-1414.
6. 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: электронное научно-техническое издание*, 2013, № 7, 385-398.
7. Gubaydullin I., Koledina K., Sayfullina L., “Mathematical modeling of induction period of the olefins hydroalumination reaction by diisobutylaluminiumchloride catalyzed with $\text{Cp}^*2\text{ZrCl}_2$ ”, *Engineering journal*, **18**:1 (2014), 13-24.
8. Коледин С.Н., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., “Кинетика реакции в исследовании экономической эффективности химического производства”, *В сборнике: Математическое моделирование процессов и систем сборник трудов III всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Ответственный редактор С.А. Мустафина.*, 2014, 30-34.

Scheduling economically optimal chemical experiment based on a kinetic model of the catalytic reaction of alcohols with dimethyl carbonate

© S. N. Koledin³, K. F. Koledina⁴

Abstract. A mathematical modeling of the synthesis reaction alkylmetilovyh esters and alkylmetilkarbonatov by reagents, non-hazardous for the environment («green chemistry»). On the basis of the analysis of the kinetic model of the process conditions and temperature profile is built, which allows to determine the optimal reaction conditions.

Key Words: the catalytic reaction, kinetic equation, dimethyl carbonate, green chemistry, temperature profile

³ Postgraduate FSBIS Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS; koledinsrg@gmail.com

⁴ Scientific employee FSBIS Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS; koledinakamila@mail.com