

УДК 517.958:537.84

Численный анализ реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования

© Ю. С. Лаврентьева¹, И. М. Губайдуллин², Р. Н. Кадикова³,
И. Р. Рамазанов⁴

Аннотация. Получена количественная информация о поведении реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования путем проведения вычислительного эксперимента на однопроцессорных вычислительных системах. Мольные соотношения начальных данных катализатора и триэтилалюминия, а также температуры проведения изотермической реакции, варьировались в определенной последовательности. Численно подтверждены результаты натуральных экспериментов. Сделаны прогнозы поведения реакции в областях, трудно реализуемых на лабораторных установках.

Ключевые слова: натуральный и вычислительный эксперимент, сравнение изменений скоростей стадий, интервалы поиска кинетических параметров

При изучении реакционной способности тех или иных веществ необходимо проводить натуральный эксперимент при разных начальных данных об исходных реагентах и при разных условиях проведения эксперимента.

Как известно, на подготовку и проведение натурального эксперимента уходит много времени и средств. Иногда приходится для каждого опыта разрабатывать специальную измерительную аппаратуру и методику измерения, чтобы получить качественную и количественную информацию о поведении изучаемого объекта.

В Институте нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН) ведутся исследования сложных реакций, катализируемых металлокомплексными катализаторами, путем параллельного проведения натурального и вычислительного эксперимента [1]. Вычислительный эксперимент проводится с использованием информационно-аналитической системы (ИАС), разработанной в лаборатории математической химии. ИАС включает математические модели прямой и обратной кинетических задач, методы и алгоритмы их решения, а также систему управления базой данных кинетических исследований [2]. Прямая кинетическая задача - это задача расчета состава реагирующей смеси по заданной кинетической модели. Математическое описание прямой задачи состоит из системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ):

$$\begin{aligned} \frac{dX_i}{dt} &= F_i, i = 1...M; \\ F_i &= \sum_{j=1}^N S_{ij} w_j; \\ w_j &= P_j * \prod_{i=1}^M (X_i)^{abs(\alpha_{ij})} - Q_j * \prod_{i=1}^M (X_i)^{abs(\beta_{ij})} \\ P_j &= P_j^0 * \exp\left(-\frac{E_j^P}{RT}\right) \\ Q_j &= Q_j^0 * \exp\left(-\frac{E_j^Q}{RT}\right) \end{aligned}$$

¹Аспирант, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа; uliyalavr@mail.ru.

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

³Аспирант, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа

⁴Старший научный сотрудник лаборатории каталитического синтеза, Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа

с начальных условиями: при $t=0$, $X_i(0) = X_i^0$,

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 ($1/c$); P_j, Q_j — приведенные константы скорости прямой и обратной реакции ($1/c$) соответственно; E_j^P, E_j^Q — энергии активации прямой и обратной реакции (кДж/моль) соответственно; R — газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T — температура, К; a_{ij} — отрицательные элементы S_{ij} , b_{ij} — положительные элементы S_{ij} .

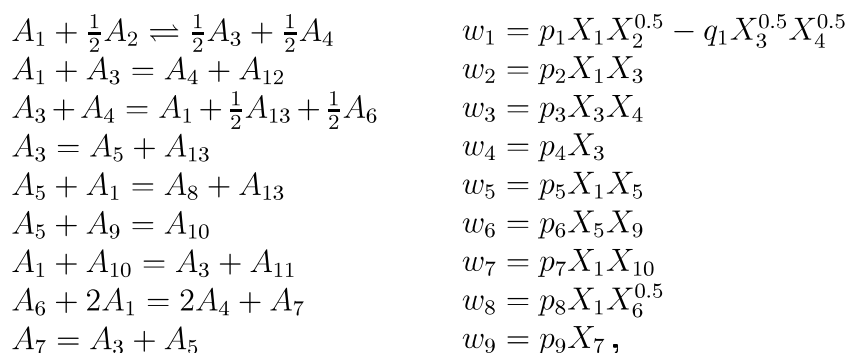
Обратная кинетическая задача — это задача восстановления по экспериментальному материалу вида кинетической модели и ее параметров.

Поиск кинетических констант осуществляется многократным решением прямой кинетической задачи и минимизацией критерия отклонения (ЕЕ) экспериментальных X_{ij}^E и расчетных X_{ij}^R данных.

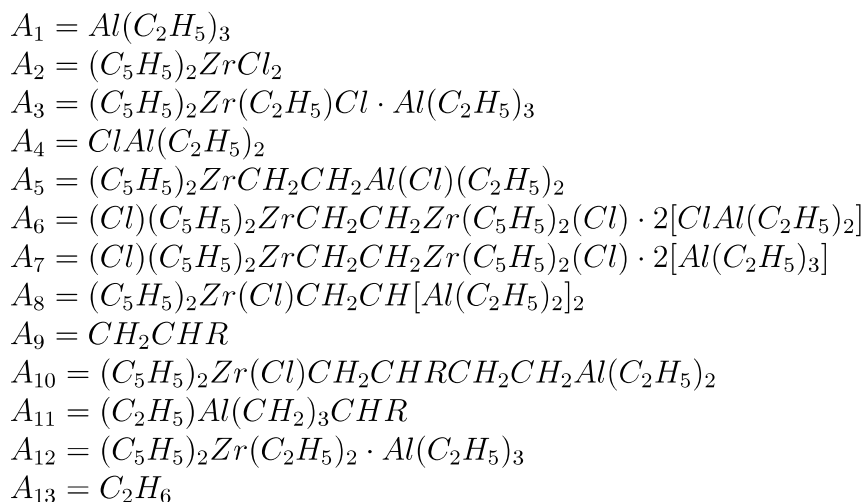
$$EE = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M abs(X_{ij}^E - X_{ij}^R)$$

где K — количество точек замеров, M — количество веществ.

В лаборатории каталитического синтеза ИНК РАН, в группе под руководством к.х.н., доцента Рамазанова И.Р., ведутся исследования по определению реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений в реакции циклоалюминирования. В качестве предварительной схемы вышеуказанной реакции взята схема из работы [3]:



В качестве A_i выступают вещества:



В данной работе были определены кинетические параметры только при одной температуре ($25^\circ C$) и рассмотрена реакция циклоалюминирования с тремя олефинами (гексен-1, стирол, винилтриэтилсилан). Для построения полной кинетической модели необходимо

определить энергии активации всех отдельных стадий, т.е. получить зависимость скорости реакции от температуры. Обратная задача была решена на основе натурального эксперимента при температурах 0° , 18° , 25° , 30° , 40° , 50°C для различных олефинов (октен-1, аллил-нафталин, стирол, аллилбензол, норборнен, триметилвинилсилан) и ацетиленов (октин-1, фенилацетилен, октин-4).

Отправной точкой при решении обратной задачи методом параболического спуска являлись значения констант при 25°C [4], полученные в работе [3]. В таблице 1 приведены найденные значения кинетических констант при всех рассматриваемых температурах.

	18°C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	E.ak [kcal/mol]
k1	62.427	156.980	263.856	97.151	488.170	9.685
k2	0.045	0.798	0.0498	3.913	9.208	31.546
k3	3.279	23.840	35.652	67.264	176.043	23.569
k4	1.610	3.044	26.851	215.645	799.536	38.973
K5	0.209	3.035	5.413	9.999	24.445	27.318
k6	196.628	8750.00	844.371	1313125	2991.713	17.813
k7	30.491	963.00	361.950	1020.716	1560.023	25.667
k8	0.670	3.424	23.240	13.287	36.006	23.444
K9	0.448	0.871	9.714	10.930	61.432	28.447
k10	0.048	1.171	1.056	10.609	53.242	43.482

Таблица 1. Кинетические параметры для реакции циклоалюминирования с олефином октен-1

Сравнение расчетных с экспериментальными данными представлены на рисунке 1:

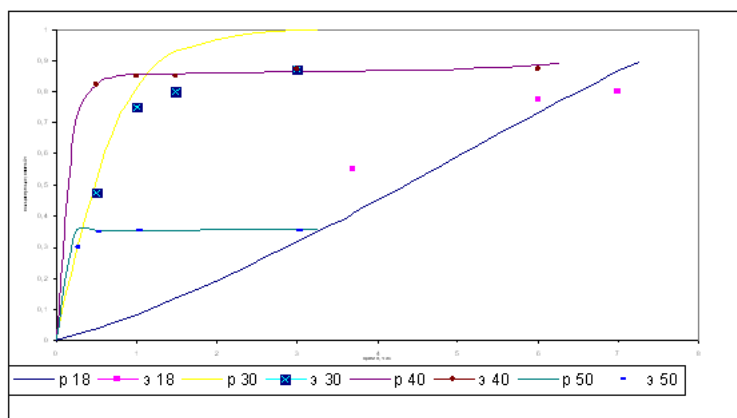


Рисунок 1.

Графики соответствий экспериментальных данных и расчетных значений продукта циклоалюминирования $(C_2H_5)Al(CH_2)_3CHR$ (октен-1)

На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Слабая тенденция роста k_7 в случае октин-4 с увеличением температуры может быть связана с большими стерическими (пространственными) затруднениями, возникающими на стадии переметаллирования.

2. Реакционная способность октин-1 выше, чем у октин-4, что может быть вызвано большей поляризацией связей в октин-1.

На рисунке 2 представлены графики зависимостей скоростей 6 и 7 стадий от времени, из которых можно сделать вывод о том, что в начальный момент времени реакции происходит накопление каталитически активных компонентов, которое приводит к увеличению скорости 6 и 7 стадий. По мере протекания реакции, концентрации реагентов уменьшаются, вследствие чего наблюдается максимум на графике зависимости скорости от времени.

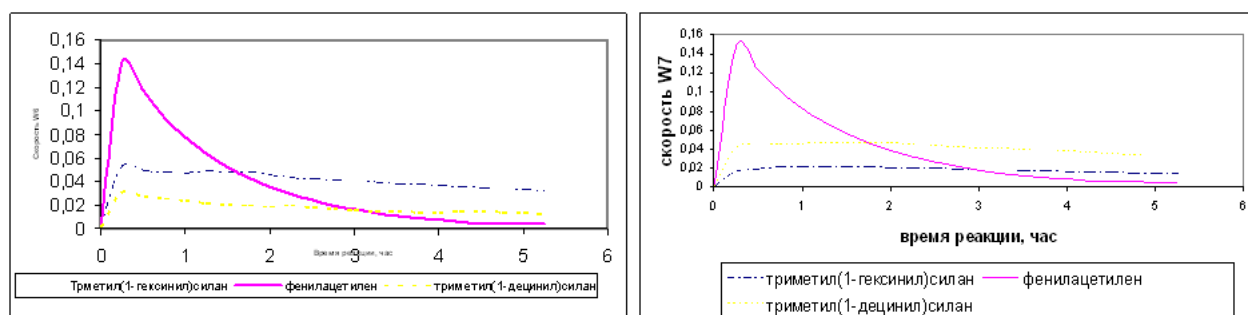


Рисунок 2

На рисунке 3 представлены графики зависимостей скоростей 6 стадии от времени для разных олефинов и ацетиленов. В таблицах 2, 3 приведены значения точек максимума.

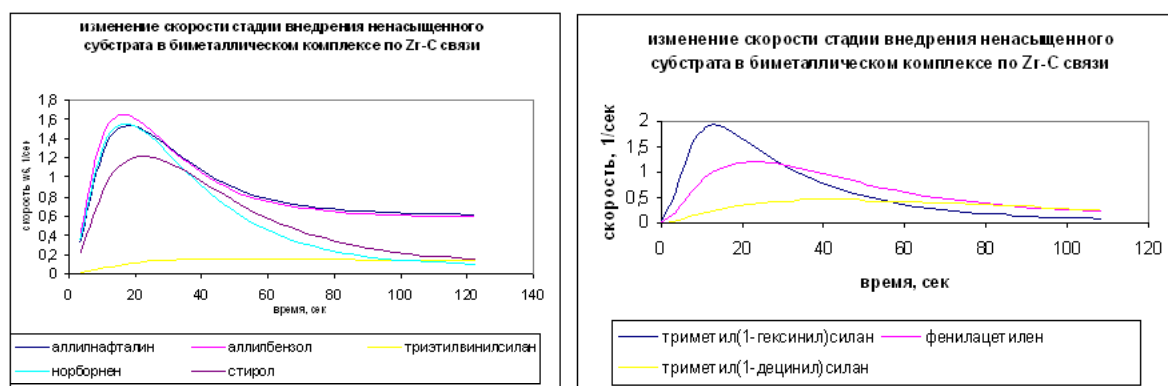


Рисунок 3

40°C	Аллилнафталин	Аллилбензол	Триэтилвинил силан	Норборнен	стирол
Время, сек	18	18	57,6	18	21,6
Скорость, с ⁻¹	1,529	1,641	0,164	1,551	1,218

Таблица 2

40°C	Триметил(1-гексинил)силан	фенилацетилен	Триметил(1-децинил)силан
Время, сек	14,4	21,6	43,2
Скорость, с ⁻¹	1,887	1,207	0,441

Таблица 3

Рассмотрим изменения скорости 6 стадии для различных температур на примере октин-1. С увеличением температуры наблюдается смещение максимума к начальному моменту времени и увеличение скорости реакции (рисунок 4).

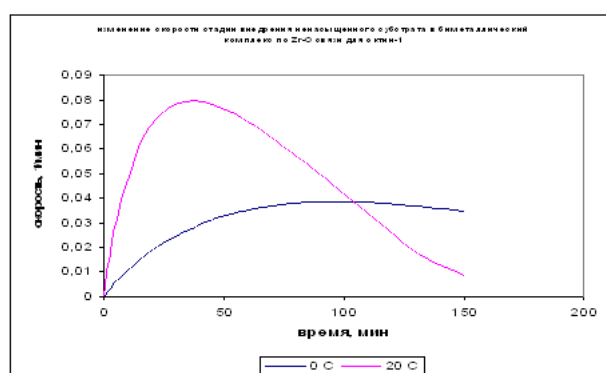


Рисунок 4

При решении обратной задачи приходилось решать прямую задачу с точностью 10^{-3} , что было вызвано необходимостью решения системы дифференциальных уравнений за разумное время.

Полученные значения констант были взяты в качестве начальных приближений для адаптации к рассматриваемым задачам численных методов решения жестких систем дифференциальных уравнений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. З.М. Царева, Е.А. Орлова Теоретические основы химтехнологии - Киев: ВШ, 1986г. - 271с.
2. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики// Системы управления и информационные технологии, 2008, 1.1(31). - С. 150-153
3. А.В.Балаев, Л.В.Парфенова, С.В.Русаков, И.М.Губайдуллин, С.И.Спивак, Л.М.Халилов, У.М.Джимелев. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентаны, катализируемой Cp_2ZrCl_2 // ДАН, 2001, том 381, №3.

4. А.Я. Розовский Гетерогенные химические реакции (кинетика и макрокинетика) М.: Наука, 1980. 324с.

Дата поступления 05.05.2010

Numerical analysis of the reactivity of olefinic and acetylenic compounds in the cycloaluminum reaction.

© Y. S. Lavrent'eva⁵, I. M. Gubaidullin⁶, R. N. Kadikova⁷, I. R. Ramazanov⁸

Abstract. Quantitative information about the behavior and reactivity of olefinic and acetylenic compounds in the cycloaluminum reaction is obtained. Numerical experiments is conducted on single-processor computer systems. Molar ratio of the initial data of the catalyst and triethylaluminium and the temperature of the isothermal reaction varied in a certain sequence. The results of experiments are confirmed numerically. Reaction behavior predictions in the areas difficult produced in laboratory settings is done.

Key Words: natural and computer experiment, a comparison of changes in the stage rates, the search intervals of the kinetic parameters

REFERENCES

1. Tsarev Z.M., Orlova E.A. Theoretical basis Chimtehnologiya - Kiev: HS, 1986. - 271s.
2. Gubaidullin I.M., Spivak S.I. Information-analytical system of inverse problems of chemical kinetics // Control Systems and Information Technology, 2008, 1.1 (31). - S. 150-153
3. Balaev A.V., Parfenova L.V. Gubaidullin I.M., Rusakov S.V., Spivak S.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. The Mechanism of Cp₂ZrCl₂-Catalyzed Alkene Cycloaluminum with Triethylaluminum to Give Alumacyclopentanes.// J. Doklady Physical Chemistry, 2004, V. 381, №3.
4. Rozovsky A.Y. Heterogeneous chemical reactions (kinetics and microkinetics), Moscow: Nauka, 1980. 324s.

⁵Postgraduate, Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS, Ufa; uliyalavr@mail.ru.

⁶Chief researcher of the Mathematical chemistry laboratory, the Institute of petrochemistry and catalysis, RAS, Ufa; irekmars@mail.ru.

⁷Postgraduate, Institute of Petrochemistry and Catalysis, RAS, Ufa

⁸Chief researcher of the catalytic synthesis laboratory, the Institute of petrochemistry and catalysis, RAS, Ufa