

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Усманова Арина Александровна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТРЕТ-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С УЧЕТОМ
ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ**

Направление 02.06.01 – Компьютерные и информационные науки
Профиль подготовки Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2024

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Коледина Камила Феликсовна

д.ф.-м.н., доцент

с.н.с. лаборатории математической химии

ИНК УФИЦ РАН

Рецензенты:

Губайдуллин Ирек Марсович

д.ф.-м.н., профессор

в.н.с., зав. лабораторией математической

химии ИНК УФИЦ РАН

Коледин Сергей Николаевич

к.ф.-м.н., доцент

кафедры информационные технологии и

прикладная математика УГНТУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «19» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

При рассмотрении каталитических процессов важно исследовать влияние катализатора на кинетику. Актуальным является кинетическое моделирование новых лабораторных процессов, так как это позволит в дальнейшем реализовать их в промышленности.

Гетерогенная реакция синтеза метил-трет-бутилового эфира предоставлена Институтом нефтехимии и катализа РАН профессором Хуснутдиновым Р.И. Под его руководством проводилась разработка метода синтеза алкил-трет-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией трет-бутилового спирта с алифатическими первичными спиртами C_1-C_{10} с использованием в качестве катализатора цеолита HY с иерархической структурой (HY_{mmmm}), а также каталитической системы на основе $CuBr_2$, нанесенного на цеолит HY_{mmmm} . Данные подходы показали хороший выход целевых продуктов. Для внедрения процесса в производство необходима разработка кинетической модели с учетом процессов адсорбции и десорбции на поверхности катализатора. Ранее в исследованиях по математическому моделированию процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира не учитывали катализатор при построении кинетической модели при установлении скоростей. Поэтому целью настоящего исследования является построение кинетической модели реакции каталитического синтеза метил-трет-бутилового эфира с использованием цеолитного катализатора HY, с детальным представлением сложной реакции, в которых участвуют исходные вещества, промежуточные компоненты и продукты реакции и установлению кинетических параметров, путем решения обратной задачи восстановления значений кинетических параметров в виде задачи глобальной оптимизации, с учетом процессов торможения парами воды.

Для апробации предложенной методологии и для изучения влияния катализатора на кинетику химических процессов рассматривается гомоконденсация ацетона в мезитилен с использованием в качестве катализатора мезопористого аморфного титаносиликата Ti-Si. Данная реакция предоставлена Институтом нефтехимии и катализа РАН д.х.н. Григорьевой Н.Г. и Институтом нефтехимпереработки к.х.н. Коржовой Л.Ф. Под их руководством были

исследованы каталитические свойства мезопористого аморфного титаносиликата Ti-Si в условиях гомоконденсации ацетона. Конверсия ацетона составляла 13-52%_{масс.} и селективность по мезитилену 52-70%_{масс.} В связи с тем, что иные работы по математическому моделированию процесса гомоконденсации ацетона имеют недостатки, такие как отсутствие стадии образования мезитилена и адсорбционных параметров в модели при установлении скоростей, то целью настоящего исследования является построение кинетической модели реакции гомоконденсации ацетона до мезитилена в присутствии мезопористого аморфного титаносиликата, с детальным представлением сложной реакции в виде совокупности стадий, в которых участвуют исходные вещества и продукты реакции, экспериментальному определению скорости химического превращения и установлению кинетических параметров, путем решения обратной задачи в виде задачи глобальной оптимизации, с учетом процессов торможения парами воды.

В связи с необходимостью учета влияния катализатора и процессов торможения при моделировании каталитических процессов реакции, актуальным является построение кинетических моделей получения синтеза метил-трет-бутилового эфира с использованием цеолитных катализаторов H_Y_{mmm} и CuBr₂/H_Y_{mmm} с учетом торможения, связанного с адсорбцией и десорбцией компонентов на поверхности катализатора, и построение кинетической модели гетерогенно-каталитической конденсации ацетона для получения мезитилена с учетом процессов торможения парами воды.

Цель работы

Разработка кинетических моделей для реакций синтеза метил-трет-бутилового эфира и синтеза мезитилена с учетом процессов торможения для выявления оптимальных условий получения ключевых веществ.

Задачи исследования

- 1) Построение математической и кинетической модели с учетом торможения, связанного с адсорбцией и десорбцией компонентов на поверхности катализатора, для реакций синтеза метил-трет-бутилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов H_Y_{mmm} и CuBr₂/H_Y_{mmm}.
- 2) Сравнительный анализ эффективности катализаторов H_Y и CuBr₂(10%)/H_Y на основе разработанной кинетической модели;

- 3) Построение математической и кинетической модели с учетом торможения парами воды для каталитической гомоконденсации ацетона в мезитилен в присутствии мезопористого аморфного титаносиликата Ti-Si.
- 4) Численное решение системы дифференциальных уравнений и расчет кинетических параметров при решении обратной задачи методом генетического алгоритма. Распараллеливание вычислительного процесса.
- 5) Верификация и валидация моделей.

Научная новизна

- 1) Разработка кинетической модели гетерогенной каталитической реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира в присутствии цеолитных катализаторов HY_{mmm} и $\text{CuVr}_2/\text{HY}_{\text{mmm}}$, с учетом торможения в модели, связанного с адсорбцией и десорбцией компонентов на поверхности катализатора.
- 2) Разработка кинетической модели гетерогенной каталитической реакции гомоконденсации ацетона в мезитилен в присутствии мезопористого аморфного титаносиликата Ti-Si, с учетом процесса торможения парами воды.

Практическая значимость работы

Программные продукты реализации кинетических моделей каталитических процессов синтеза метил-трет-бутилового эфира, гомоконденсации ацетона в мезитилен, зарегистрированы в Реестре программ для ЭВМ «РОСПАТЕНТ» и внедрены в практику работы Института нефтехимии и катализа РАН.

Личный вклад автора

Автором разработана математическая и кинетическая модели реакций с учетом процессов торможения, проведен анализ полученных результатов. Разработаны программные продукты расчета кинетических параметров каталитических реакций с учетом влияния торможения скорости процессами адсорбции на катализаторе и компонентами реакции. Результаты исследования опубликованы и подготовлены к публикации в научной печати.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов обеспечивается базированием работы на фундаментальных законах математики и химии. Достоверность подтверждается адекватным описанием экспериментально наблюдаемых изменений концентраций реагентов во времени расчетными значениями. Оценка достоверности

генетического алгоритма аппроксимации с использованием на основе известных теоретических критериев.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих Международных и Всероссийских конференциях: Международная научная молодежная школа-семинар “Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ” имени Е.В. Воскресенского (Саранск, 2022 г.); Международная научная конференция ИИТ&ММ-2022 (пос. Дивноморское, Краснодарский край, 2022 г.); Международная научная конференция «Уфимская осенняя математическая школа» (Уфа, 2022 г.); Российской научная конференция с международным участием, посвященной памяти Семёна Израилевича Спивака (Уфа, 2023 г.); 17-я международная конференция ПаВТ 2023, Санкт-Петербург, Россия, 28–30 марта 2023 г.; Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (Саранск, 2023 г.); 17-я международная конференция ПаВТ 2024, Челябинск, Россия, 2–4 апреля 2024 г.; Механизмы каталитических реакций (MCR-XII). XII Международная конференция. 17-21 июня 2024 г., Владимир, Россия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Расчеты прямой задачи каталитической реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира показали, что целевой продукт реакции метил-трет-бутиловый эфир – $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$ образуется с большим выходом в случае катализатора CuBr_2/HY , что подтверждается экспериментальными данными. Разработана схема химических превращений, включающую реакции адсорбции и десорбции компонент на поверхности катализатора. Разработана кинетическая модель и определены параметры модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Представленная модель позволяет также оценить влияние температуры на каталитическую активность катализаторов HY и CuBr_2/HY , и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ.

2. Предложена схема химических превращений каталитической гомоконденсации ацетона в мезитилен, включающая 2 обратимые и 8 необратимых стадий, оценено влияние воды на скорости протекания стадий. Расчитаны

параметры модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность Ti-Si, и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ с увеличением содержания реакционной воды. Полученные параметры модели могут быть использованы при проектировании реакционных узлов промышленных схем получения МЗН.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей, из них 2 – в центральных научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендуемых ВАК РФ, 4 – в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Материал диссертационной работы изложен на 98 страницах машинописного текста. Состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы, включающего 97 наименований, и содержит 11 таблиц и 29 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, поставлены цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава посвящена литературному обзору современных методов моделирования математических моделей гетерогенных химических реакций в присутствии катализаторов, рассматриваемых объектов на основе, которых применяется моделирование кинетики, программной реализации математических моделей, а также описана постановка задачи.

В п. 1.1 описана важность и актуальность математического моделирования каталитических химических реакций, разновидности каталитических реакций

В п. 1.2 рассматривается применение ключевых продуктов реакции в промышленности и жизни и актуальность использования в наше время.

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) является продуктом взаимодействия метанола и изобутилена. Это бесцветная прозрачная жидкость с ароматическим запахом, используется в качестве добавки к моторным топливам, повышающей

октановое число бензинов (антидетонатор), при этом выступает как нетоксичный, компонент и как оксигенат (носитель кислорода), способствующий более полному сгоранию топлива и предотвращению коррозии металлов.

Мезитилен — бесцветная, легко воспламеняющаяся жидкость. Мезитилен применяется в органическом синтезе как растворитель и как реагент, а также широко используется в химии красителей.

П. 1.3 посвящен кинетике химических реакций, а именно описаны уравнения, на основе которых были построены математические модели рассматриваемых реакций. Среди них закон действующих масс, основной постулат химической кинетики (Гульдберг, Вааге, 1867): скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$, протекающей слева направо, закон действующих масс запишется в виде:

$$\omega = k \cdot x_A^a \cdot x_B^b, \quad (1)$$

где ω – скорость химической реакции, k – константа скорости реакции, x – концентрации компонентов.

Физический смысл константы скорости: константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. Показатели степеней a и b называют порядком реакции по компонентам А и В соответственно. Сумму порядков по всем компонентам называют общим порядком реакции или просто порядком реакции $n = a + b$. Порядок реакции может быть любым числом: целым, дробным и даже отрицательным.

Математическое описание химической кинетики для обеих реакций представляет из себя систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, то есть задачу Коши.

Математическое описание для реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира представлено в уравнении (2). Изменение состава реакционной смеси каталитической реакции сопровождается изменением количества молей – N (3).

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j, i = 1, \dots, I, t = 0, x_i(0) = x_i^0; \quad (2)$$

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{dt}, N(0) = 1; \quad (3)$$

где x_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; t – время, мин; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; I – количество веществ; ω_j – скорость j -й стадии, 1/с; N – мольная скорость подачи смеси и ее значение на выходе, моль/мин;

В данной работе рассматриваются гетерогенные процессы, в которых исходные вещества находятся в разных фазах и отличаются друг от друга агрегатным состоянием, где между исходными веществами присутствует поверхность раздела, на которой и протекает гетерогенная реакция. В связи с этим для того, чтобы записать скорость гетерогенной реакции в целом следует учитывать скорость каждой элементарной стадии. Скорость реакции описывается по закону действующих поверхностей – скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций поверхностных (промежуточных) веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

В реакции синтеза МТБЭ в схеме химических реакций добавлен учет катализатора, с помощью которого образуются промежуточные вещества, то есть происходит адсорбция и десорбция на поверхности катализатора, то необходимым считается, в уравнение изменения скоростей стадий, введения доли поверхности катализатора, занятой реагентами – уравнение (4), где доли поверхности находятся с помощью уравнения (5). Согласно шведскому ученому Сванте Август Аррениус, температура оказывает влияние на скорость реакции и константы скорости реакции от температуры описывается уравнением (6).

$$\omega_j = k_j \prod_{i=1}^I (x_i)^{|\alpha_{ij}|} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \prod_{i=1}^I (\theta_i)^{\beta_{ij}} \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}}; \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^I \theta_i = 1; \quad \theta_i = \frac{b_i \cdot x_i}{1 + \sum_{i=1}^I b_i \cdot x_i} \quad (5)$$

$$k_j(T) = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right); \quad (6)$$

где x_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; θ_i – доля поверхности, занятая i -м компонентом; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}); β_{ij} – положительные

элементы (v_{ij}) ; k_j, k_{-j} – константы скорости j -й стадии, 1/с; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/с; E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль*К) или 0,002 ккал/(моль К); T – температура, К;

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики для синтеза мезитилена при гомоконденсации ацетона в связи с проведением эксперимента и учетом в формуле удельной массовой скорости подачи сырья – уравнение (7). Изменение состава реакционной смеси каталитической реакции сопровождается изменением количества молей – N (8). Мольный расход реакционной смеси формируется из мольных расходов компонентов.

$$\frac{dx_i}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j, i = 1, \dots, I; \tau = 0, x_i(0) = x_i^0 \quad (7)$$

$$\frac{dN}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = \sum_{i=1}^I \frac{dx_i}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)}; \quad N(0) = N^0; \quad (8)$$

где x_i – концентрация реагентов реакции, мол. дол.; Q_m – удельная массовая скорость подачи сырья, ч⁻¹; v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; I – количество веществ; ω_j – скорость j -й стадии, ч⁻¹.

Ввиду того, что на скорость реакции влияет образующаяся в ходе конденсации вода, кинетические уравнения дополняются соответствующим знаменателем – уравнение (9), а именно добавляется константа адсорбции и концентрация реагента, которые влияют на торможение реакции.

$$w_j = \frac{k_j \cdot \prod_{i=1}^I \left(\frac{x_i}{N}\right)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^I \left(\frac{x_i}{N}\right)^{\beta_{ij}}}{1 + k_{J+1} x_l}, \quad k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (9)$$

где E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль; R – 2 ккал/(моль К); T – температура, К; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}) , β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}) , k_j – константа скорости j -й стадии, ч⁻¹, k_j^0 – предэкспоненциальные множители, ч⁻¹, k_{J+1} – константа адсорбции, x_l – концентрация l -го реагента, приводящего к торможению реакции.

В п. 1.4 описан алгоритм для решения прямой и обратной задачи в системе прикладных программ MatLab. Описана прямая задача для расчета концентраций веществ, которая представляет из себя жесткую систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений. Она используется при решении обратной кинетической задачи с учетом минимизации функционала расчетных концентраций веществ и их экспериментальных данных для нахождения констант скоростей реакций, с применением генетического алгоритма глобальной оптимизации - метод решения оптимизационных задач, основанный на биологических принципах естественного отбора и эволюции. Условием выхода из алгоритма являлось минимальное изменение значения функционала (10):

$$A(k_j) = \frac{EE(k_j)}{n} \cdot 100\%; \quad EE(k_j) = \sum_{i=1}^I \sum_{p=1}^P \frac{|x_{i,p}^{эксн} - x_{i,p}^{расч}|}{x_{i,p}^{эксн}} \rightarrow \min, \quad (10)$$

где $n = \sum_i P(i)$ - сумма опытов для каждого компонента; P - количество опытов для каждого компонента; $x_{i,p}^{эксн}$ и $x_{i,p}^{расч}$ - экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов.

Глава 1.5 посвящена диффузионным процессам в кинетической области.

Математическое исследование каталитических систем требует учета, наряду с кинетикой, процессов массопереноса на зерне и в слое катализатора. Гетерогенная реакция состоит из стадий переноса реагирующих веществ к поверхности, на которой происходит реакция, самой реакции и отвода продуктов от реакционной поверхности. В общем случае необходимо моделировать кинетику, то есть саму реакцию и диффузию, то есть перенос реагирующих веществ.

Уравнение массообмена в зерне катализатора имеет вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p \frac{dx_i}{dt} &= D_i^{эфф} \left(\frac{\partial^2 x_i}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial x_i}{\partial r} \right) - \sum_j v_{ij} \omega_j; \\ t = 0 &\Rightarrow x_i(r) = x_i^{нач}(r); \\ r = 0 &\Rightarrow \frac{\partial x_i}{\partial r} = 0; \\ r = R &\Rightarrow x_i = x_i^p. \end{aligned} \quad (11)$$

Глава вторая посвящена информационной системе, отображающей структуру и функции системы, а также потоки информации и материальных объектов, связывающих эти функции для получения конечного продукта -

кинетической модели для обеих реакций с использованием методологии функционального моделирования IDEF0.

На рисунке 1 представлена функциональная модель, которая обобщает все необходимые инструменты для построения кинетической модели, в которые включены:

- входящие параметры – это то, что необходимо для начала процесса, а именно: экспериментальные данные, начальные данные и стехиометрическая матрица;
- механизмы – это то, посредством чего производится обработка данных, а именно: среда разработок MatLab, в которой происходит алгоритмизация и вычислительный процесс поставленной задачи, а также инструмент Microsoft Excel, позволяющая обработать полученные кинетические параметры, построить графики;
- контроль – в него включены описание уравнений, директивы, технологии и их спецификации, а именно: уравнения Задачи Коши, кинетической скорости с учетом изменения количества молей, метод конечных разностей, уравнение Аррениуса, метод ode23s, метода оптимизации GA, функционал минимизации;
- исходящий параметр – это поставленная задача, для которой строится функциональная модель, а именно *кинетическая модель*.

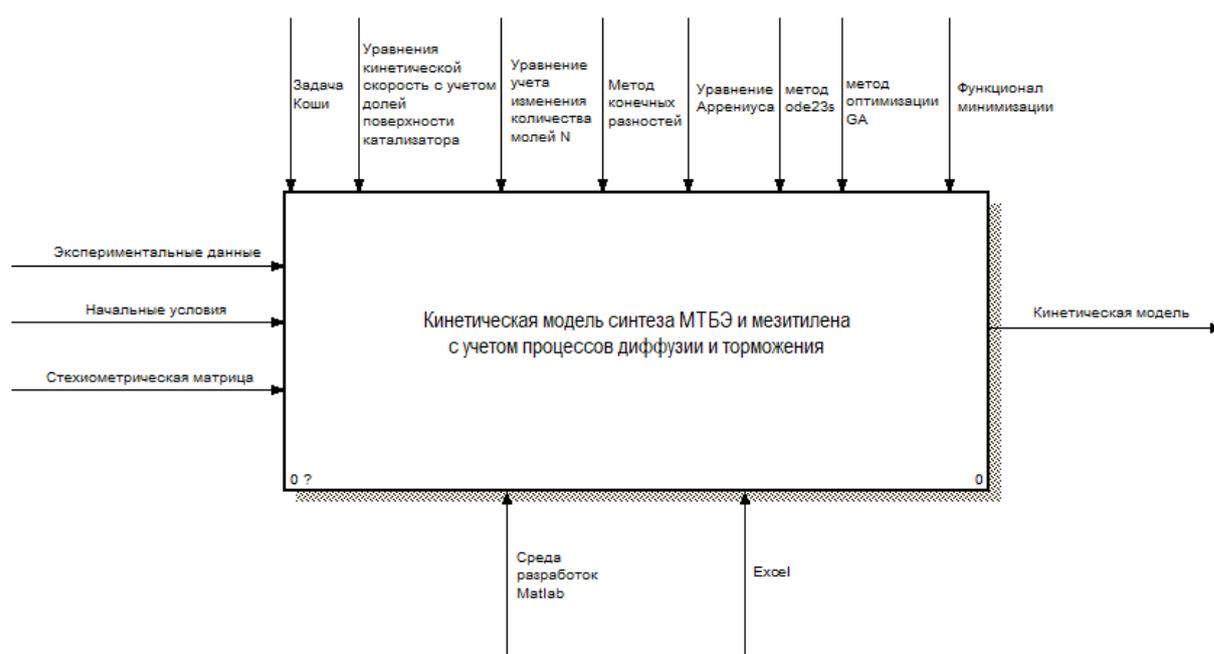


Рисунок 1. Общая функциональная модель информационной системы расчета кинетических параметров каталитических реакций с учетом влияния торможения скорости процессами адсорбции на катализаторе и компонентами реакции

На рисунке 2 представлена функциональная модель, которая разделена на последовательные подпроцессы для достижения конечной цели. Сначала происходит формирование математического описания, в котором используются уравнения для построения системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ). Полученная СОНДУ попадает в блок, где происходит решение прямой задачи для поиска концентраций в среде разработок Matlab методом ode23s. Блок прямой задачи применяется в блоке для решения обратной задачи для поиска констант скоростей реакций методом генетического алгоритма. После чего идет блок нахождения кинетических параметров с помощью уравнения Аррениуса и используя найденные параметры, используя Excel визуализируем кинетическую модель в виде графиков зависимостей концентраций от времени контакта и графиков влияния температуры на каталитическую активность катализаторов. Для синтеза метил-трет-бутилового эфира отдельно еще используется блок для построения модели с учетом процесса диффузии с использованием метода конечных разностей.

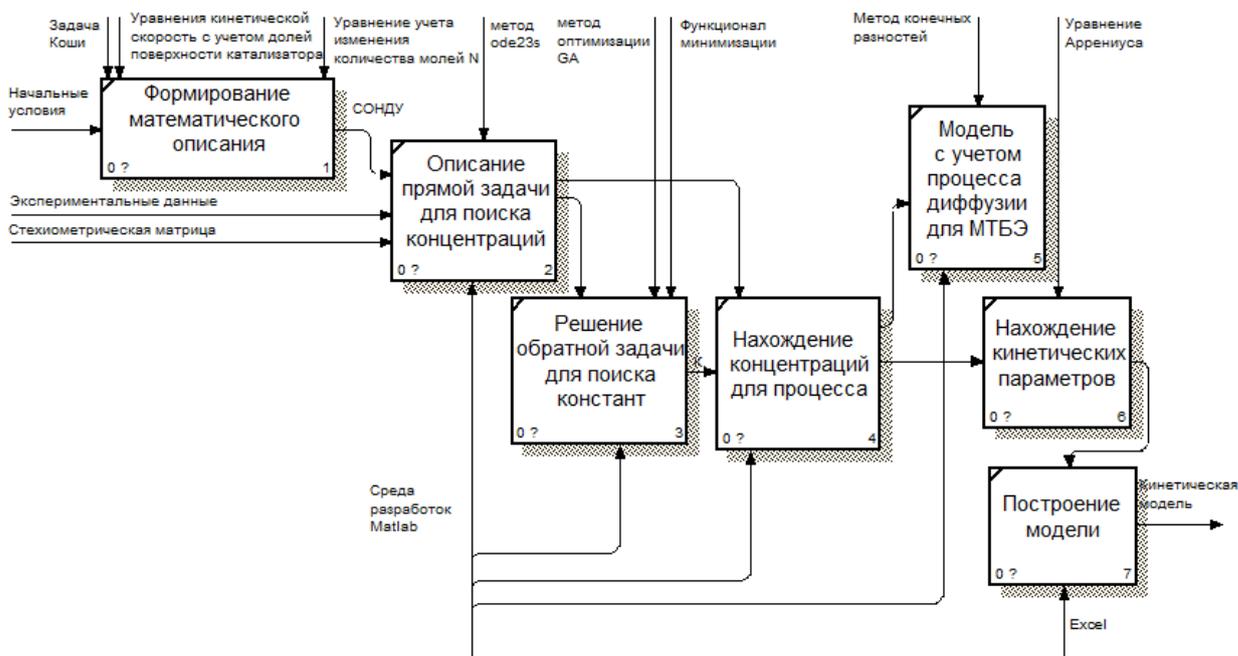


Рисунок 2. Функциональная модель, подразделенная на функции информационной системы расчета кинетических параметров каталитических реакций с учетом

влияния торможения скорости процессами адсорбции на катализаторе и компонентами реакции

В третьей главе рассматривается кинетическая модель реакции синтеза метил-трет-бутиловых эфиров (МТБЭ) межмолекулярной дегидратацией трет-бутанола с метанолом с использованием в качестве катализатора цеолита НУ с иерархической структурой (H_Y_{mmm}), а также каталитической системы на основе CuBr_2 , нанесенного на цеолит H_Y_{mmm} .

Описана экспериментальная часть, на основе которой производилось построение кинетической модели синтеза МТБЭ и представлена разработанная схема химических превращений каталитического синтеза МТБЭ (табл. 1). Реакция является гетерогенно-катализируемой и описывается моделью Ленгмюра-Хиншельвуда, поэтому в схеме учитываются процессы адсорбции и десорбции на поверхности катализатора, где X_i – это исходные компоненты реакции и продукты, Z_i – промежуточные компоненты.

Таблица 1. Стадии химических превращений и кинетические уравнения каталитического синтеза МТБЭ

N	Стадия
1	$\text{H}_Y (Z_1) + (\text{CH}_3)_3\text{COH} (X_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH}_2Y (Z_2)$
2	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2Y (Z_2) \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 (X_2) + \text{H}_2\text{O} (X_3) + \text{H}_Y (Z_1)$
3	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 (X_2) + \text{H}_Y (Z_1) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}_Y (Z_3)$
4	$(\text{CH}_3)_3\text{C}_Y (Z_3) + \text{MeOH} (X_4) \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COMe} (X_5) + \text{H}_Y (Z_1)$

Согласно данной схеме в первой стадии происходит адсорбция исходного трет-бутилового спирта $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ на поверхность катализатора с образованием компонента $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2Y$. Далее происходит десорбция получившегося вещества на изобутилен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$, воду и высвобождением доли поверхности катализатора. На третьей стадии происходит адсорбция изобутилена на поверхность катализатора в результате чего образуется $(\text{CH}_3)_3\text{C}_Y$. К полученному компоненту добавляется метанол MeOH и происходит образование МТБЭ - $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$ и высвобождение катализатора. Предложенная схема химических превращений является основой разрабатываемой кинетической модели.

На основании описанной кинетики выпишем кинетические уравнения скоростей химических реакций (12):

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_1 = \frac{k_1 x_1 \theta_1}{N^2} \\ \omega_2 = \frac{k_2 \theta_2}{N} \\ \omega_3 = \frac{k_3 x_2 \theta_1}{N^2} \\ \omega_4 = \frac{k_4 x_4 \theta_3}{N^2} \end{array} \right. \quad (12)$$

Используя формулы (1)-(2) построим систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений зависимостей концентраций компонентов от t (13):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = \omega_4 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{dt} = -\omega_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \\ \frac{dx_3}{dt} = \omega_2 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = -\frac{dx_4}{dt} \end{array} \right. \quad (13)$$

Исходя из условия квазистационарности можно найти доли поверхности катализатора θ_i . Для данной системы тоже есть возможность упрощения (14):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = \omega_3 - \omega_4 \end{array} \right. \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{d\theta_1}{dt} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_4 \\ \frac{d\theta_2}{dt} = \omega_1 - \omega_2 \\ \frac{d\theta_3}{dt} = -\left(\frac{d\theta_1}{dt} + \frac{d\theta_2}{dt} \right) \end{array} \right. \quad (14)$$

Для представленной схемы химических превращений (Таблица 1) и математической модели (4)-(6) исследована кинетика реакции для двух катализаторов: гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит НУ (НУ_{mmm}) и нанесенный катализатор состава CuBr₂/НУ_{mmm}.

Начальные данные:

- для катализатора НУ при $T = 140^\circ\text{C}, 150^\circ\text{C}, 160^\circ\text{C}$: $x_1 = 0.2$ мол. дол; $x_4 = 0.8$ мол. дол.; $\theta_1 = 1$; $x_i = 0$ при $i = 2, 3, 5$; $\theta_i = 0$ при $i = 2, 3$;

- для катализатора CuBr₂/НУ при T = 100°C, 140°C, 160°C: $x_1 = 0.2$ мол. дол.; $x_4 = 0.8$ мол. дол.; $\theta_1 = 1$; $x_i = 0$ при $i = 2, 3, 5$; $\theta_i = 0$ при $i = 2, 3$;

В таблице 2 и таблице 3 приведены энергетические параметры модели, а именно константы скоростей реакций, энергии активаций и предэкспоненциальные множители, а также относительная ошибка сравнения экспериментальных данных с расчетными. Значения энергий активации для цеолита НУ без добавки CuBr₂ получились выше, что указывает на меньшую активность данного катализатора в образовании метил-трет-бутилового эфира.

Таблица 2. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на НУ

Номер стадии	k_j (140 °C), 1/мин	k_j (150 °C), 1/мин	k_j (160 °C), 1/мин	E_j , ккал/моль	lnk_j^0 , 1/мин
1	0.0097	0.015	0.02	12.96	11.07
2	0.024	0.029	0.036	7.15	4.92
3	0.39	0.65	0.657	9.40	10.51
4	0.547	0.69	0.956	9.97	11.45
А (отн.ошибка)	0.3 %	1.5 %	7 %		

Таблица 3. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на CuBr₂/НУ

Номер стадии	k_j (100 °C), 1/мин	k_j (140 °C), 1/мин	k_j (160 °C), 1/мин	E_j , ккал/моль	Lnk_j^0 , 1/мин
1	0.0022	0.006	0.019	10.92	8.43
2	0.062	0.084	0.163	4.70	3.45
3	0.222	0.25	0.857	6.15	6.59
4	0.01	0.039	0.055	9.41	8.04
А (отн.ошибка)	0.7 %	1 %	1.3 %		

Полученные кинетические параметры позволяют воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности экспериментальных данных. На рисунке 3 приведены кинетические зависимости расходования трет-бутанола с использованием катализатора НУ и CuBr₂/НУ.

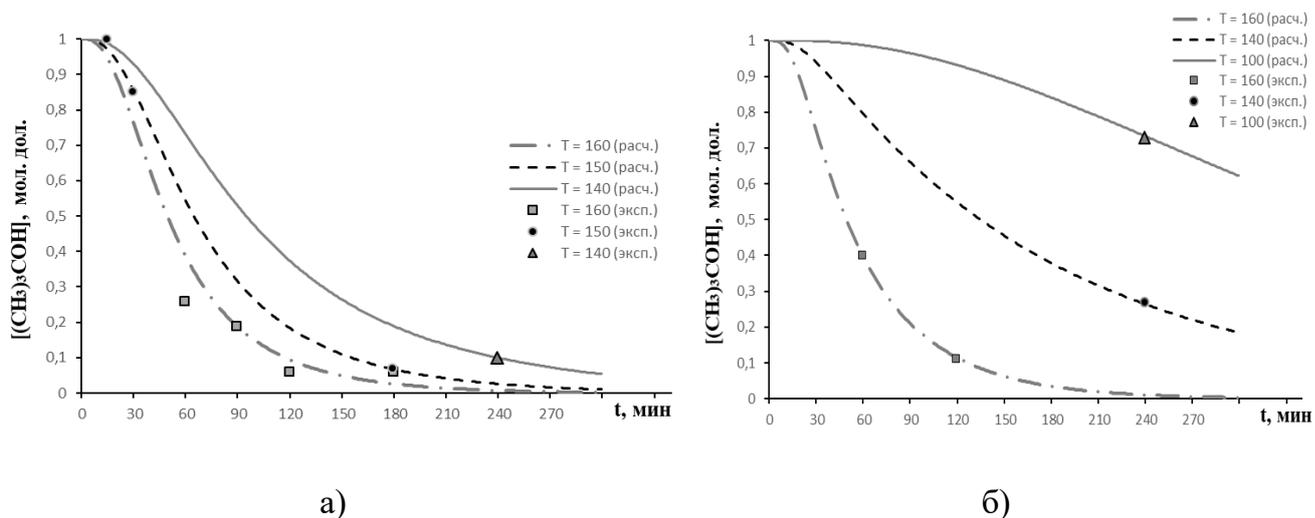


Рисунок 3. Кинетические зависимости изменения концентраций трет-бутанола (X_1) в присутствии катализаторов H_2Y (а) и $\text{CuBr}_2/\text{H}_2\text{Y}$ (б) (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

Аналогично, на рисунке 4 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) образования метил-трет-бутилового эфира с использованием катализаторов H_2Y и $\text{CuBr}_2/\text{H}_2\text{Y}$.

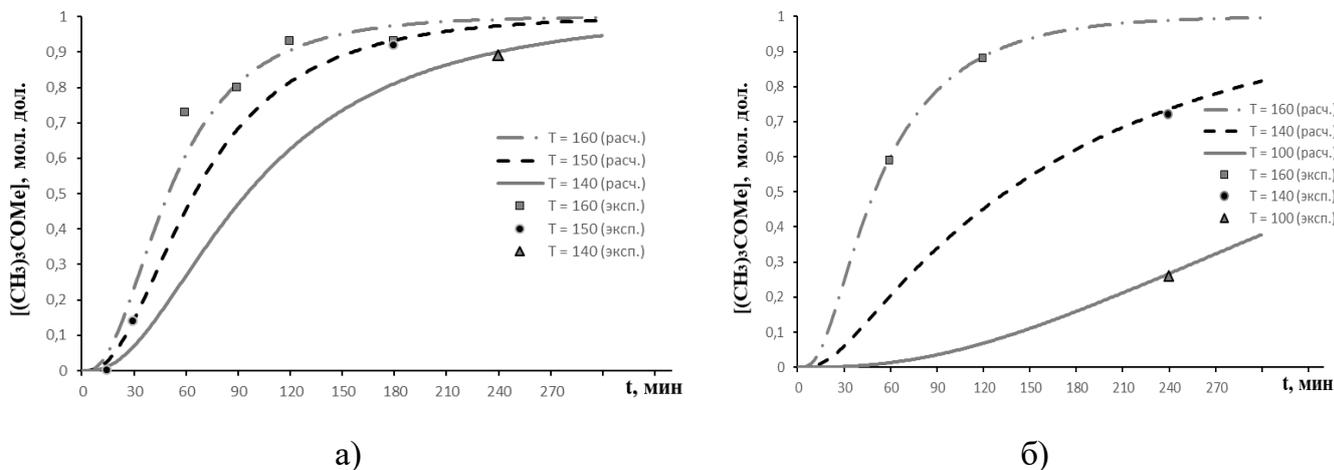


Рисунок 4. Кинетические зависимости изменения концентраций МТБЭ (X_5) в присутствии катализаторов H_2Y (а) и $\text{CuBr}_2/\text{H}_2\text{Y}$ (б) (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность катализатора H_2Y , а именно на содержание трет-бутанола и метил-трет-бутилового спирта в реакционной массе (рис. 5), что свидетельствует об адекватности предложенной модели процесса.

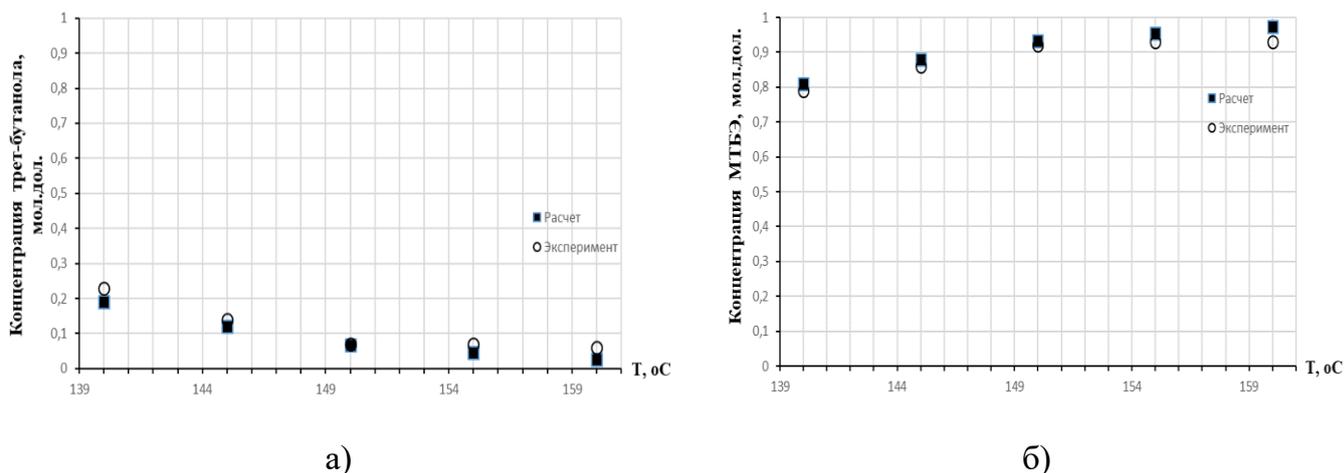


Рисунок 5. Влияние температуры на содержание трет-бутанола (а) и МТБЭ (б) в реакционной массе на катализаторе НУ в момент времени 180 мин.

В четвертой главе рассматривается кинетическая модель каталитической гомоконденсации ацетона в мезитилен (МЗН), описана экспериментальная часть, на основе которой производилось построение кинетической модели синтеза МЗН и представлена разработанная схема химических превращений (табл. 4).

Таблица 4. Стадии химических превращений каталитического синтеза МЗН

Номер стадии	Стадия
1, 9	$2 \text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
2, 10	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightleftharpoons \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
3	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{12} (\text{X}_4) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
4	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) + \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{16} (\text{X}_5) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
5	$2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{16} (\text{X}_5) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
6	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} (\text{X}_{10}) \rightarrow \text{C}_{15}\text{H}_{20} (\text{X}_6) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$
7	$2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} (\text{X}_1) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 (\text{X}_7) + \text{C}_4\text{H}_8 (\text{X}_8)$
8	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} (\text{X}_2) + \text{C}_4\text{H}_8 (\text{X}_8) \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{16} (\text{X}_9) + \text{H}_2\text{O} (\text{X}_3)$

Полученные результаты и сделанные допущения экспериментальным путем позволяют представить стадии химических превращений реакции гомоконденсации АЦ в присутствии катализатора Ti-Si следующим образом: обратимые реакции конденсации АЦ в ОМ (стадии 1 и 9) и фороны (стадии 2 и 10), необратимая соконденсация АЦ с ОМ в МЗН (стадия 3), вторичные реакции, приводящие к образованию побочных продуктов (стадии 4-8) (табл. 4).

На основании описанной кинетики с учетом процесса торможения парами воды (7)-(8) кинетические уравнения скоростей химических реакций

каталитического синтеза МЗН и СОНДУ зависимостей концентраций компонентов

от Q_m имеют вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} w_1 = \frac{k_1 x_1^2}{N^2(1+k_{11}x_3)} - \frac{k_9 x_2 x_3}{N^2}, \\ w_2 = \frac{k_1 x_1 x_2}{N^2(1+k_{11}x_3)} - \frac{k_{10} x_{10} x_3}{N^2}, \\ w_3 = \frac{k_3 x_1 x_2}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \\ w_4 = \frac{k_4 x_1 x_{10}}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \\ w_5 = \frac{k_5 x_2^2}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \\ w_6 = \frac{k_6 x_2 x_{10}}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \\ w_7 = \frac{k_7 x_1^2}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \\ w_8 = \frac{k_8 x_2 x_8}{N^2(1+k_{11}x_3)}, \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_1}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = -2w_1 - w_2 - w_3 - w_4 - 2w_7, \\ \frac{dx_2}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = -w_1 - w_2 - w_3 - 2w_5 - w_6 - w_8, \\ \frac{dx_3}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_1 + w_2 + 2w_3 + 2w_4 + 2w_5 + 2w_6 + w_8, \\ \frac{dx_4}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_3, \\ \frac{dx_5}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_4 + w_5, \\ \frac{dx_6}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_6, \\ \frac{dx_7}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_7, \\ \frac{dx_8}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_7 - w_8, \\ \frac{dx_9}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_8, \\ \frac{dx_{10}}{d\left(\frac{1}{Q_m}\right)} = w_2 - w_4 - w_6, \end{array} \right. \quad (14)$$

где k_j ($j=1, \dots, 10$) – константы скоростей стадий, согласно таблице 3; k_{11} – константа адсорбции; x_i ($i=1, \dots, 10$) – концентрации компонентов реакции, согласно обозначениям, принятым в таблице 4.

В таблице 5 представлены численные значения кинетических констант k_j и адсорбционной константы k_{11} при температурах 250 °С, 300 °С, 350 °С, а также величины энергий активации E_j и теплоты адсорбции воды Q , найденные при решении обратной кинетической задачи.

Таблица 5. Параметры кинетической модели гомоконденсации АЦ в МЗН на Ti-Si

Номер стадии	k_j (250 °C), ч ⁻¹	k_j (300 °C), ч ⁻¹	k_j (350 °C), ч ⁻¹	E_j , ккал/моль
1	0.315	0.746	1.40	9.75
2	3.18	5.24	10.6	7.81
3	9.95	16.2	25.1	6.02
4	0.2	0.728	1.73	14.1
5	101	102	102.8	0.12
6	73.1	80.1	89.7	1.33
7	0.058	0.15	0.4	12.6
8	38.1	38.8	40	0.31
9	0.155	0.17	0.18	0.98
10	0.0005	0.02	0.05	30.5
Адсорбционная константа k_{11}	13.3	13.4	14.9	$Q = 0,70$ ккал/моль

На рисунке 7 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) расходов ацетона, образования мезитилена, промежуточного и побочного продуктов. Представленная модель позволяет также оценить влияние температуры на каталитическую активность Ti-Si, а именно на содержание ацетона и мезитилена в реакционной массе, показано на рисунке 8.

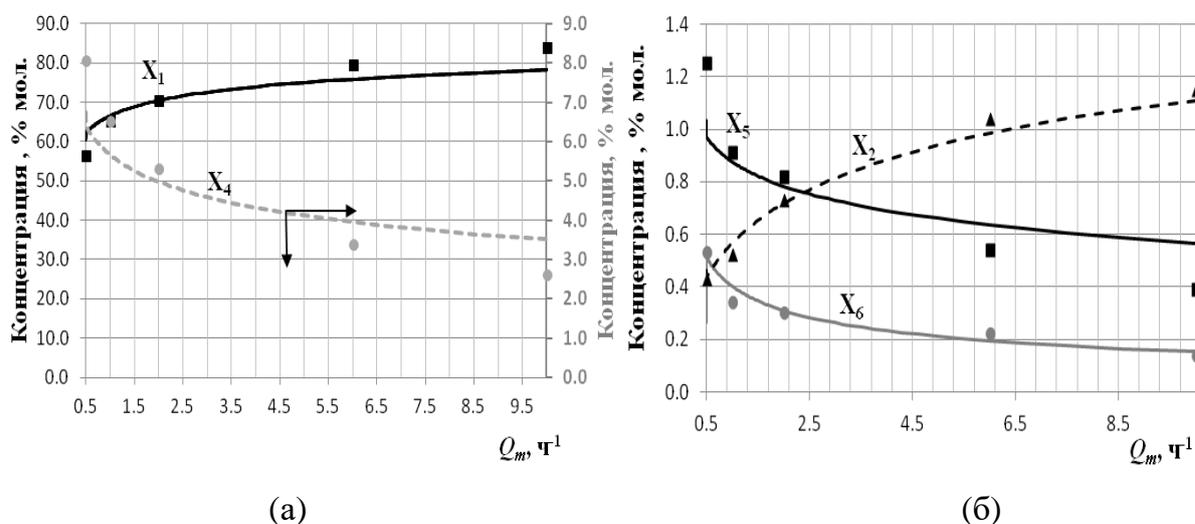


Рисунок 7. Кинетические зависимости изменения концентраций АЦ (X_1) и МЗН (X_4) – (а); ОМ (X_2), $\Sigma C_{12}H_{16}$ (X_5) и $\Sigma C_{15}H_{20}$ (X_6) – (б); при $T=250$ °C в

присутствии Ti-Si (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

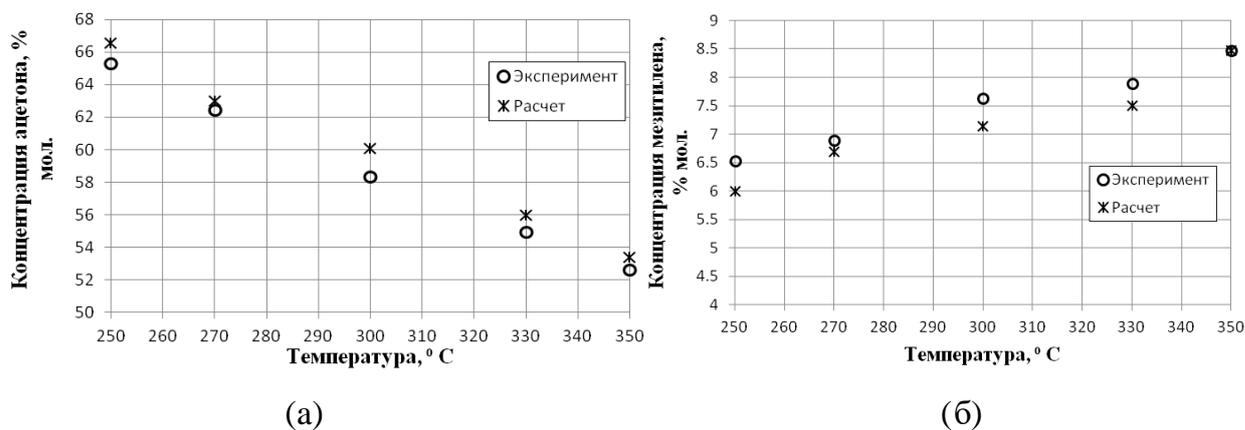


Рисунок 8 Влияние температуры на содержание АЦ и МЗН в реакционной массе при конденсации АЦ на катализаторе Ti-Si: (а) и (б) – 1 ч⁻¹.

ВЫВОДЫ

1. Разработана функциональная модель, подразделенная на функции информационной системы расчета кинетических параметров каталитических реакций с учетом влияния торможения скорости процессами адсорбции на катализаторе и компонентами реакции, позволяющая получить визуальное представление о поставленной схеме работы и упорядочить процессы поставленной задачи исследования.
2. Разработана кинетическая модель каталитического синтеза метил-трет-бутилового эфира с учетом диффузионного торможения и определены кинетические параметры модели в присутствии катализаторов: цеолита НУ и каталитической системы CuBr₂/НУ. Представленная модель позволяет оценить влияние температуры на каталитическую активность катализаторов НУ и CuBr₂/НУ, и наблюдать изменение скоростей расходования (образования) ключевых веществ (ТБС и МТБЭ). В соответствии с данной моделью цеолит НУ без добавки CuBr₂ проявил низкую активность в образовании метил-трет-бутилового эфира.
3. Разработана кинетическая модель каталитического синтеза мезитилена с учетом торможения компонентом реакции – воды с использованием катализатора мезопористого аморфного титаносиликата Ti-Si. Представленная модель позволяет оценить влияние воды на скорости протекания стадий, влияние температуры на каталитическую активность Ti-Si, и наблюдать изменение

скоростей расходования (образования) ключевых веществ (АЦ, ОМ и МЗН) с увеличением содержания реакционной воды. Полученные параметры модели могут быть использованы при проектировании реакционных узлов промышленных схем получения МЗН.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК и входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus

1. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Математическое моделирование химической реакции на зерне катализатора с применением метода конечных разностей // Вестник башкирского университета, 2022. – Т. 27. – №3. – С. 603-608.
2. Olga S. Yazovtseva, Irek M. Gubaydullin, Elizaveta E. Peskova, Arina A. Usmanova, Andrey N. Zagoruiko. MPI-based Computational Algorithm for Modeling a Cylindrical Catalyst Grain during Oxidative Regeneration // Communications in Computer and Information Science. 2023. – V. 1868. – p. 336–350
3. В.Ю. Кирсанов, Л.Ф. Коржова, С.Г. Карчевский, Н.Г. Григорьева, А.А. Усманова, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, М.Р. Аглиуллин, Б.И. Кутепов. Кинетическая модель каталитической гомоконденсации ацетона в мезитилен // Нефтехимия, 2024 – т.64. – №1
4. V. Yu. Kirsanov, N. G. Grigor'eva, B. I. Kutepov, L. F. Korzhova, S. G. Karchevskii, A. A. Usmanova, K. F. Koledina, I. M. Gubaidullin. A Kinetic Model of Catalytic Homocondensation of Acetone into Mesitylene // Petroleum Chemistry, 2024. – V. 63. – P. 1311-1321
5. Olga Yazovtseva, Irek Gubaydullin, Elizaveta Peskova, Arina Usmanova. Parallel algorithm for computer simulation of the burning sulphurous sedimentations out from a cylindrical catalyst grain // Communications in Computer and Information Science. 2024
6. Усманова А.А., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. Кинетическая модель синтеза метил-трет-бутиловых эфиров под действием цеолитных катализаторов H_Y и CuBr₂/H_Y // Физическая химия, 2024 – №11

Свидетельства о регистрации электронного ресурса

1. Расчет констант скоростей, концентраций веществ и поверхностных концентраций процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира под действием цеолита HY: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / Усманова А.А., Коледина К.Ф. // ФСИС (Роспатент) №2022681159, дата рег. 10.11.2022г.
2. Расчет кинетических параметров каталитического синтеза мезитилена: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / Усманова А.А., Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коржова Л.Ф., Кирсанов В.Ю. // ФСИС (Роспатент) №2023665690, дата рег. 19.06.2023 г.

Материалы международных конференций

1. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Математическое моделирование многостадийной гетерогенной реакции с учетом кинетики на поверхности цеолитного катализатора. X Международная научная молодежная школа-семинар “Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ” имени Е.В. Воскресенского. Саранск, 14-18 июля 2022
2. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Математическое моделирование многостадийной химической реакции на зерне катализатора с учетом диффузии с применением метода конечных разностей. Труды Международной научной конференции ИИТ&ММ-2022 (пос. Дивноморское, Краснодарский край, 26-29 августа 2022 г) / Донской государственный технический университет; под ред. В.В. Долгова. – Ростов-на-Дону: ДГТУ, 2022 – 283 с.
3. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Моделирование многостадийной гетерогенной реакции на поверхности цеолитного катализатора. Материалы международной научной конференции «Уфимская осенняя математическая школа» (г. Уфа, 28 сентября – 1 октября 2022 г.). Том 2 / отв. редактор З.Ю. Фазуллин. - Уфа: РИЦ БашГУ, 2022. - 472 с.
4. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Моделирование кинетики гетерогенной реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира с учетом процесса диффузии. Математические методы в химии и химической технологии: сборник научных статей участников Российской научной конференции с международным участием, посвященной памяти Семёна Израилевича

- Спивака (г. Уфа, 2–3 февраля 2023 г.). / Отв. ред. Д. Ш. Сабиров. – СПб.: Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2023. – 122 с.
5. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Параллельная реализация алгоритма оптимизации обратной задачи кинетики каталитического синтеза метил-трет-бутилового эфира. Параллельные вычислительные технологии (г. Санкт-Петербург 28–30 марта 2023 г.)
 6. Усманова А.А., Коледина К.Ф. Математическая модель каталитического синтеза метил-трет-бутилового эфира. Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании [Электронный ресурс]: Сборник материалов XVI Международной научной конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании» (Саранск, 17-20 августа 2023 г.) / ред.кол.: В.Ф. Тишкин(отв. ред.) [и др.]. – Саранск: СВМО, 2023 – 290 с.
 7. Usmanova A.A., Koledina K.F. Computer Analysis of the Kinetics of the Catalytic Synthesis of Methyl Tert-Butyl Ether Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-XII). XII International Conference. / June 17-21, 2024, Vladimir, Russia