

DOI: 10.15643/mmcct-2023-24

Моделирование кинетики гетерогенной реакции синтеза метил-*трет*-бутилового эфира с учетом процесса диффузии

А. А. Усманова^{1*}, К. Ф. Коледина^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

*Email: aausmanova@yandex.ru

Приводится кинетическая модель реакции синтеза метил-трет-бутилового эфира на зерне цеолитного катализатора с учетом процесса диффузии. Для процессов имеются экспериментальные данные при различных температурах, соотношениях веществ, а также времени протекания реакций.

Ключевые слова: математическое моделирование, гетерогенная реакция, метод конечных разностей, диффузия, кинетика, массообмен в зерне катализатора.

При моделировании гетерогенных химических реакций, состоящих из химических реакций, стадий переноса реагирующих веществ к поверхности и отвода продуктов реакции от реакционной поверхности, требуется учет процессов массопереноса в слое катализатора, а также массообмен между газовой фазой и зерном катализатора.

В работе [1] разработан метод синтеза алкил-*трет*-бутиловых эфиров межмолекулярной дегидратацией трет-бутилового спирта с алифатическими первичными спиртами C₁–C₁₀ с использованием в качестве катализатора цеолита HY с иерархической структурой, а также каталитической системы на основе CuBr₂, нанесенного на цеолит HY. Математическое описание кинетики таких процессов представляет собой нелинейные системы обыкновенных дифференциальных уравнений большой размерности [1]. Поэтому актуальным является разработка методов моделирования кинетики и диффузии на зерне катализатора для многостадийных химических процессов.

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, т.е. задачу Коши [2]:

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^J v_{ij} \omega_j$$

при $i = 1, \dots, I$, с начальными условиями $x_i(0) = x_i^0$;

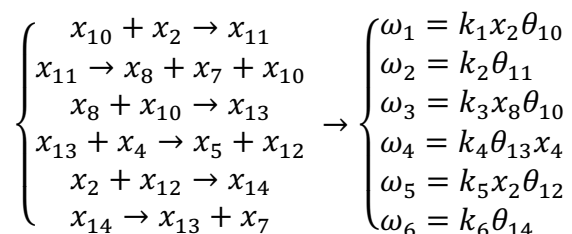
где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий, x_i – концентрации веществ участвующих в реакции, мольные доли; I – количество веществ; ω_j – скорость j -й стадии, 1/с.

Принимается, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят с этой поверхностью в состояние теплового равновесия [3]. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов реакции. В уравнение изменения скоростей стадий вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами:

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

где θ_i – доля поверхности катализатора, занятая i -м компонентом; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (v_{ij}) ; β_{ij} – положительные элементы (v_{ij}) ; k_j^0, k_{-j}^0 – предэкспоненциальные множители, 1/с.

Рассматривается процесс синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) под действием НУ с иерархической структурой. Схема химических превращений и соответствующие кинетические уравнения имеют следующий вид:



где x_{10} – НУ, x_2 – $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, x_{11} – $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2\text{Y}$, x_8 – CH_2 , x_7 – H_2O , x_{13} – $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, x_4 – MeOH , x_5 – $(\text{CH}_3)_3\text{COMe}$, x_{12} – H , x_{14} – $(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2$ (нумерация веществ из общей схемы для всех эфиров), ω_i – скорость реакции, k_i – константа скорости, x_i – концентрация вещества, моль/л, θ_i – доля поверхности катализатора, занятая i -м компонентом.

Математическая модель кинетики имеет вид [3]:

$$\begin{cases} \frac{dx_2}{dt} = -\omega_1 - \omega_5 \\ \frac{dx_4}{dt} = -\omega_4 \\ \frac{dx_5}{dt} = \omega_4 \\ \frac{dx_7}{dt} = \omega_2 + \omega_6 \\ \frac{dx_8}{dt} = \omega_2 - \omega_3 \end{cases}$$

Начальные данные при $T = 160^\circ\text{C}$: $x_2 = 3.91 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$; $x_4 = 15.65 \frac{\text{л}}{\text{моль}}$; $\theta_{10} = 2$ гр.; $x_i = 0$ при $i = 5 \dots 8$; $\theta_i = 0$ при $i = 11 \dots 14$.

Исходя из условия стационарности [4]: $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega_4 = \omega_5 = \omega_6$ и постоянства общего числа поверхностных участков: $\theta_{10} + \theta_{11} + \theta_{12} + \theta_{13} + \theta_{14} = 1$, можно найти концентрации промежуточных образований θ_i :

$$\theta_{11} = \frac{k_1 x_2 \theta_{10}}{k_2}; \theta_{12} = \frac{k_1 \theta_{10}}{k_5}; \theta_{13} = \frac{k_1 x_2 \theta_{10}}{k_4 x_4}; \theta_{14} = \frac{k_1 x_2 \theta_{10}}{k_6};$$

$$\theta_{10} = 1 / \left(\frac{k_1 x_2}{k_2} + \frac{k_1}{k_5} + \frac{k_1 x_2}{k_4 x_4} + \frac{k_1 x_2}{k_6} \right).$$

Построение кинетической модели состоит из прямой и обратной задачи. Для расчета использовался пакет прикладных программ MatLab. Прямая задача представляет из себя жесткую систему дифференциальных уравнений, поэтому решение находится с помощью одношагового метода ode23s, использующий модифицированную формулу Розенброка 2-го порядка. [5]

Заключительный этап построения кинетической модели состоит в определении кинетических констант скоростей реакций для найденной модели на основе экспериментальных данных о скорости химических превращений. Универсального метода решения обратной задачи не существует. Так или иначе ее решение находят, перебирая по программе серию прямых задач и минимизируя выбранный критерий отклонения расчетных и экспериментальных данных. Для расчета использовался генетический алгоритм – метод решения оптимизационных задач, основанный на биологических принципах естественного отбора и эволюции [6]. Определение констант осуществлялось путём минимизации функционала:

$$EE = \sum_{i=1}^I \sum_{p=1}^P |x_{i,p}^{\text{эксп}} - x_{i,p}^{\text{расч}}| \rightarrow \min$$

где I, P – количество компонентов и опытов для каждого компонента; $x^{\text{эксп}}$ и $x^{\text{расч}}$ – экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов.

Математическая модель массопереноса на зерне катализатора с учетом кинетики [7], с использованием метода конечных разностей, имеет следующий вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_p \frac{x_{i,2}^j - x_{i,2}^{j-1}}{\tau} = D_2 \left(\frac{x_{i+1,2}^j - 2x_{i,2}^j + x_{i-1,2}^j}{h^2} + \frac{1}{h} \cdot \frac{x_{i,2}^j - x_{i-1,2}^j}{2h} \right) + (-\omega_1 - \omega_5) \\ \varepsilon_p \frac{x_{i,4}^j - x_{i,4}^{j-1}}{\tau} = D_4 \left(\frac{x_{i+1,4}^j - 2x_{i,4}^j + x_{i-1,4}^j}{h^2} + \frac{1}{h} \cdot \frac{x_{i,4}^j - x_{i-1,4}^j}{2h} \right) + (-\omega_4) \\ \varepsilon_p \frac{x_{i,5}^j - x_{i,5}^{j-1}}{\tau} = D_5 \left(\frac{x_{i+1,5}^j - 2x_{i,5}^j + x_{i-1,5}^j}{h^2} + \frac{1}{h} \cdot \frac{x_{i,5}^j - x_{i-1,5}^j}{2h} \right) + \omega_4 \\ \varepsilon_p \frac{x_{i,7}^j - x_{i,7}^{j-1}}{\tau} = D_7 \left(\frac{x_{i+1,7}^j - 2x_{i,7}^j + x_{i-1,7}^j}{h^2} + \frac{1}{h} \cdot \frac{x_{i,7}^j - x_{i-1,7}^j}{2h} \right) + \omega_2 + \omega_6 \\ \varepsilon_p \frac{x_{i,8}^j - x_{i,8}^{j-1}}{\tau} = D_8 \left(\frac{x_{i+1,8}^j - 2x_{i,8}^j + x_{i-1,8}^j}{h^2} + \frac{1}{h} \cdot \frac{x_{i,8}^j - x_{i-1,8}^j}{2h} \right) + \omega_2 - \omega_3 \end{array} \right.$$

С граничными данными: $r = 0: \partial x_i / \partial r = 0$; $r = R_3: x_i = X_i^p$.

Примем для модельной реакции: $\varepsilon_p = 0.5$; $D_i = 1$, $i = 2 \dots 8$; $R_3 = 20$; $k_2 = 0.8$; $k_3 = 0.13$; $k_4 = 0.4$; $k_5 = 0.000006$; $k_6 = 0.000005$.

Смоделируем полученную систему в среде Matlab.

Графики на рис. 1 показывают расход и образование компонентов $x_2 - (\text{CH}_3)_3\text{COH}$ и $x_5 - (\text{CH}_3)_3\text{COMe}$ в зависимости от времени реакции и радиуса зерна катализатора.

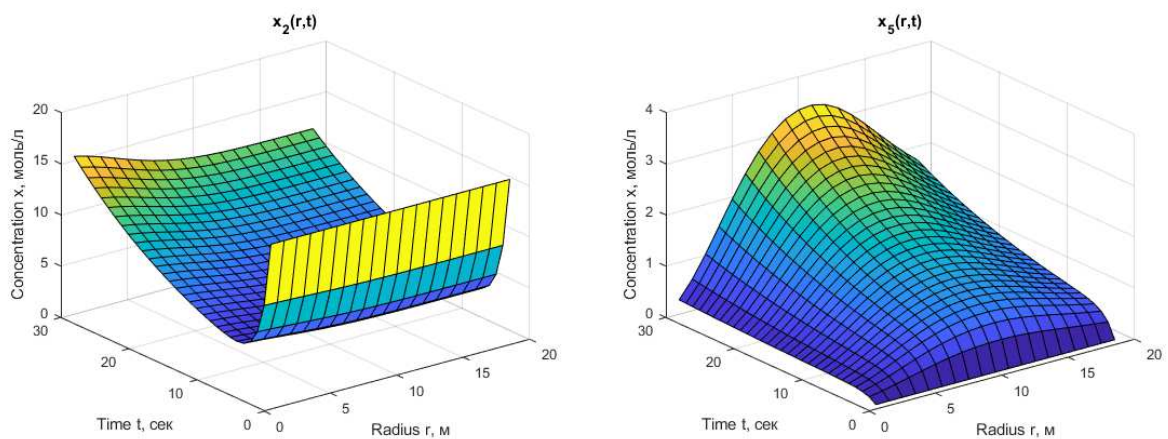


Рис. 1. Процессы расходования и образования компонентов x_2 и x_5 с учетом массопереноса в зерне катализатора.

Таким образом, разработаны алгоритм и программа решения сложных систем уравнений в частных производных для моделирования кинетики и диффузии на зерне катализатора многостадийной химической реакции с применением условия стационарности и метода конечных разностей для гетерогенной реакции. Разработанная программа позволяет получить зависимости концентраций компонентов от времени реакции и радиуса зерна катализатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0078).

Литература

1. Байгузина А. Р., Галлямова Л. И., Хуснутдинов Р. И. // *Вестн. Башкирск. ун-та*. **2020**. Т. 25. №4. С. 748–755.
2. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. // *Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана*. **2013**. № 7. С. 385.
3. Вэйлас С. *Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов*. М.: Химия, **1967**. 416 с.
4. Алиев А.М., Бахманов М.Ф., Агаев Ф.А., Агаев В.Ш., Шабанова З.А., Сафаров А.Р. // *Журн. физ. хим.* **2018**. Т. 92, № 4. С. 552–559.
5. Русецкий К. И. Исследование методов решения обыкновенных дифференциальных уравнений в системе динамического моделирования MatLab Simulink / К. И. Русецкий, Р. А. Волон; науч. рук. И. В. Новаш // *Актуальные проблемы энергетики 2019 [Электронный ресурс] : материалы студенческой научно-технической конференции / сост. : И. Н. Прокопеня, Т. А. Петровская. – Минск : БНТУ, 2019. – С. 5–7.*
6. Панченко Т.В. *Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие / под ред. Ю. Ю. Тарасевича. – Астрахань : Издательский дом «Астраханский университет», 2007. – 87 с.*
7. Усманова А. А., Коледина К. Ф. Математическое моделирование многостадийной химической реакции на зерне катализатора с учетом диффузии с применением метода конечных разностей // *Интеллектуальные информационные технологии и математическое моделирование: 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.*