

УДК 544.421

## Математическое моделирование процесса каталитического синтеза трет-бутиловых эфиров с применением цеолитных катализаторов с учётом процесса диффузии\*

Мугалимова Р. С.<sup>1</sup>, Коледина К. Ф.<sup>1,2</sup>

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН<sup>1</sup>,  
Уфимский государственный нефтяной технический университет<sup>2</sup>

В настоящее время загрязнение окружающей среды приобрело глобальный масштаб. Особо остро стоит вопрос о выбросах отработанных газов автомобильным транспортом. Одним из способов решения проблемы представляется улучшение качества бензина путем повышения октанового числа. С целью снижения токсичности выхлопов в состав бензина вводятся оксигенаты (например, метил-трет-бутиловый (МТБЭ), этил-трет-бутиловый (ЭТБЭ), метил-трет-амиловый (МТАЭ)).

В настоящее время в промышленности активно используются термостойкие природные кислотные катализаторы. Предпочтительным представляется использование цеолитных катализаторов в силу возможности плавного регулирования их кислотно-основных свойств.

В настоящей работе исследованы процессы синтеза метил-трет-бутилового, этил-трет-бутилового и пропил-трет-бутилового эфиров.

Для метил-трет-бутилового эфира рассматриваются два различных процесса синтеза: под действием смешанного катализатора ( $CuBr_2/HY$ ), а также под действием только цеолитного катализатора (HY) [1]. Синтез этил-трет-бутилового и пропил-трет-бутилового эфиров рассматривается под действием смешанного катализатора (HY,  $CuBr_2/HY$ ). Для всех процессов имеются экспериментальные данные при различных температурах, соотношениях веществ, а также времени протекания реакций. По имеющимся данным проводится анализ по определению наиболее выгодных условий для выхода максимального количества целевого продукта, также исследуется диффузия в реагентов в цеолитах.

Сам цеолит HY является высокодисперсным гранулированным, высокой степени кристалличности с развитой системой транспортных пор и иерархической пористой структурой, не содержащий связующих веществ. Цеолит HY обладает высокой термической и гидротермальной стабильностью и имеет трехмерную систему полостей, сообщающихся между собой, а также имеет открытую широкопористую структуру, благодаря чему полости этого цеолита доступны для большинства реагирующих молекул [2].

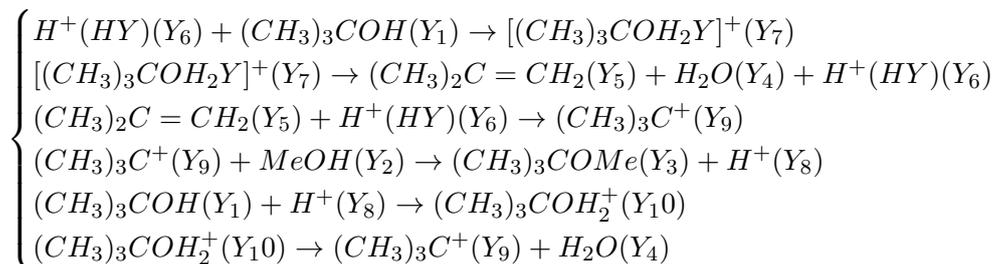
Особенности диффузии реагентов в цеолитах, используемых в качестве катализаторов, обуславливаются их кристаллической структурой. Внутренняя диффузия в кристаллах цеолита описывается с помощью классического подхода.

Математическое моделирование на зерне катализатора с учетом кинетики и диффузии

---

\*Работа выполнена по теме «Разработка новых теоретических подходов и программного обеспечения для моделирования сложных химических процессов и поиска соединений с заданными физико-химическими свойствами» (Регистрационный номер: АААА-А19-119022290011-6)

рассмотрим на примере следующей химической реакции:



Кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1 y_6 y_1 \\ w_2 &= k_2 y_7 \\ w_3 &= k_3 y_5 y_6 \\ w_4 &= k_4 y_9 y_2 \\ w_5 &= k_5 y_1 y_8 \\ w_6 &= k_6 y_{10} \end{aligned}$$

где  $w_l, l = 1...6$  – скорость  $l$ -й стадии, моль/л·с;  $k_i$  – константа скорости для  $i$ -й стадии, [1/с, л/моль·с];  $y_i$  – концентрация  $i$ -го вещества, моль/л.

Тогда математическая модель кинетики будет иметь вид системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [10]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d}{dt}(y_1) = -w_1 - w_5 \\ \frac{d}{dt}(y_2) = -w_4 \\ \frac{d}{dt}(y_3) = w_4 \\ \frac{d}{dt}(y_4) = w_2 + w_6 \\ \frac{d}{dt}(y_5) = w_2 - w_3 \\ \frac{d}{dt}(y_6) = -w_1 + w_2 - w_3 \\ \frac{d}{dt}(y_7) = w_1 - w_2 \\ \frac{d}{dt}(y_8) = w_4 - w_5 \\ \frac{d}{dt}(y_9) = w_3 + w_6 - w_4 \\ \frac{d}{dt}(y_{10}) = w_5 - w_6 \end{array} \right.$$

с начальными условиями:

$$y_2(0) = y_2^0; y_4(0) = y_4^0; y_{10}(0) = y_{10}^0; y_i(0) = 0; i = 3, 5, 7 - 8, 11 - 14.$$

С учетом построенной кинетической модели реакций разработана математическая модель массопереноса на зерне катализатора. Полученная система приведена в форму решателя для ПС MATLAB, рассчитаны изменения концентраций компонентов  $Y_i$  исходной реакции в зависимости от времени реакции и зерна катализатора.

## Литература

1. Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. Синтез алкил-трет-бутиловых эфиров в присутствии цеолитных катализаторов. Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25, № 4. С. 748-755.
2. Шавалеева Н.Н. Синтез и свойства гранулированных ультрастабильных цеолитов  $Y$ , не содержащих связующих веществ. Дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2016. 110 с.

3. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. Москва. Из-во: Химия. 1967. 416 с.
4. Левеншпиль О. Инженерная химия гетерогенного катализа. Москва: Химия. 1984. 650 с.
5. Загоруйко А.Н. Основы математического моделирования каталитических реакторов. Новосибирск: Химия. 2015. 64 с.
6. Миньков Л.Л., Шрагер Э.Р. Основные подходы к численному решению одномерных уравнений газовой динамики: учеб. пособие. Томск: STT, 2016. 136 с.
7. Мороз Л.И., Масловская А.Г. Решение дифференциальных задач методом конечных элементов. Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2019.
8. Слабнов В. Д. Численные методы. Санкт-Петербург: Лань, 2020. 392 с.
9. Toppinen S., Rantakyla T.-K., Salmi T., Aittamaa J. Kinetics of the liquid-phase hydrogenation of benzene and some monosubstituted alkylbenzenes over a nickel catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. Vol. 35. pp. 1824-1833.
10. Коледина К.Ф., Коледин С.Н., Щаднева Н.А., Губайдуллин И.М. Кинетика и механизм каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом // *Журнал физической химии.* 2017. Т. 91, № 3. С. 422-428.
11. Зайнуллин Р.З., Коледина К.Ф., Ахметов А.Ф., Губайдуллин И.М. Кинетика каталитического риформинга бензина // *Кинетика и катализ.* 2017. Т. 58, № 3. С. 292–303.
12. Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. Синтез алкил-трет-бутиловых эфиров в присутствии цеолитных катализаторов. *Вестник Башкирского университета.* 2020. Т. 25, № 4. С. 748-755.
13. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н. Идентификация условий каталитической реакции по многоцелевой оптимизации // *Математическое моделирование процессов и систем: Коллективная монография по материалам пленарных докладов X Международной научно-практической конференции (27–31 октября 2020 г., г. Стерлитамак).* С. 149-166.
14. Грачев Г.А., Бесков В.С., Ионе К.Г., Малиновская О.А., Слинько М.Г. Сравнение эффективных коэффициентов диффузии в пористых катализаторах, измеренных различными методами // *Кинетика и катализ.* 1971. Т. 12, № 5. С. 1301-1305.
15. Слинько М.Г., Баснер М.Е. О наблюдаемой кинетике сложной реакции с линейной кинетической моделью в области внутренней и внешней диффузии // *Кинетика и Катализ.* 1971. Т. 12, № 3. С. 744-748.

MSC2020 544.421

**Mathematical modeling of the process of catalytic  
synthesis of tert-butyl esters using zeolite catalysts,  
taking into account the diffusion process**

R. S. Mugalimova<sup>1</sup>, K. F. Koledina<sup>1,2</sup>

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS<sup>1</sup>,  
Ufa State Petroleum Technological University<sup>2</sup>