

УДК 544.431

Математическая модель реакции метилирования первичных аминов диметилкарбонатом в виде дифференциальных уравнений с учётом активной поверхности катализатора

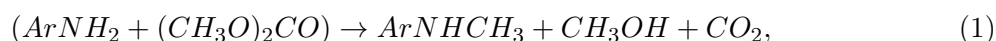
А.Ф. Муллаянова¹, Ю.Ю. Маякова¹, К.Ф. Коледина^{1,2}, И.М. Губайдуллин^{1,2}

Институт нефтехимии и катализа РАН¹, Уфимский нефтяной технический
университет²

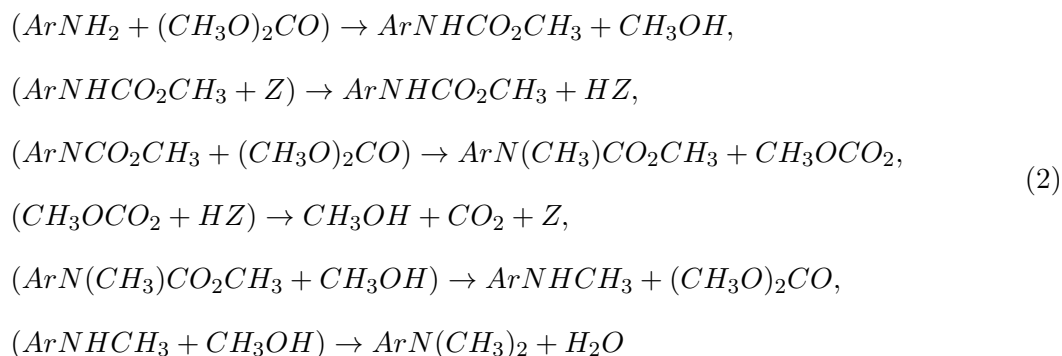
Аннотация: В данной работе строится математическое описание реакции метилирования первичных аминов, с помощью реагента "зеленой химии" диметилкарбоната. Кинетическая модель, построенная на основе закона действующих масс. В качестве управляющих параметров рассмотрены температура и начальные значения концентраций.

Ключевые слова: диметилкарбонат, кинетическая модель, метод Розенброка

В Институте нефтехимии и катализа РАН разрабатываются высокоэффективные и селективнодействующие металлокомплексные катализаторы для осуществления реакций метилирования аминов с помощью реагента «зеленой химии» диметилкарбоната (ДМК)[1]. "Зеленая химия" – это новое направление в химии, главная цель которого состоит в предотвращении загрязнения окружающей среды вредными веществами. Данная тематика является актуальной и перспективной для изучения, так как до сих пор не существует достаточно разработанных схем химических превращений, на основе которых можно было решить оптимизационные задачи, с целью получения экологически чистых продуктов [2]. В данной работе в качестве объекта исследования рассматривается реакция метилирования первичных аминов ДМК.



Реакция протекает по следующим стадиям:



По (2) составлена система дифференциальных уравнений для реакций с учетом матриц

стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= -r_1, \\ \frac{dx_2}{dt} &= -r_1 - r_3 + r_5, \\ \frac{dx_3}{dt} &= r_1 - r_2, \\ \frac{dx_4}{dt} &= r_1 + r_4 - r_5 + r_6, \\ \frac{dx_5}{dt} &= -r_2 + r_4, \\ \frac{dx_6}{dt} &= r_2 - r_3, \\ \frac{dx_7}{dt} &= r_2 - r_4, \\ \frac{dx_8}{dt} &= r_3 - r_5, \\ \frac{dx_9}{dt} &= r_3 - r_4, \\ \frac{dx_{10}}{dt} &= r_4, \\ \frac{dx_{11}}{dt} &= r_5 + r_6, \\ \frac{dx_{12}}{dt} &= r_6, \\ \frac{dx_{13}}{dt} &= r_6\end{aligned}\tag{3}$$

где

$$\begin{aligned}r_1 &= k_1 x_1 x_2, \\ r_2 &= k_2 x_3 x_5, \\ r_3 &= k_3 x_2 x_6, \\ r_4 &= k_4 x_7 x_9, \\ r_5 &= k_5 x_4 x_8, \\ r_6 &= k_6 x_4 x_{11},\end{aligned}\tag{4}$$

Для нахождения концентраций веществ по заданным параметрам используется метод Розенброка, основанный на приведении жестких дифференциальных уравнений [3].

$$\frac{dy}{dt} = f(x, t),\tag{5}$$

в разностной форме типа:

$$(I - \alpha \Delta A - \beta \Delta^2 A^2) \frac{y_{i+1} - y_i}{\Delta} = f(y_i + \gamma \Delta f(y_i))\tag{6}$$

где Δ - шаг интегрирования, α, β, γ - некоторые параметры.

$$A = \frac{\partial df(y_i)}{\partial dy}\tag{7}$$

Если рассматривается не одно уравнение (5), а система N уравнений (с неизвестным вектором y), то A является матрицей размера $N * N$, составленной из частных производных

(якобианом). Если осуществить разложение в ряд Тейлора в точке y_i , и подставив его, то после несложных преобразований, можно вычислить конкретные значения параметров α , β , γ которые превращают (6) в верное равенство. Таким образом, алгоритм Розенброка основан на следующих действиях, выполняемых на каждом i -м шаге интегрирования: Вычисляется матрица производных (7) в точке y_i . Следующая точка y_{i+1} находится из матричного уравнения (6). Исходя из этого, алгоритм Розенброка является одношаговым и безытерационным.

Для определения кинетических параметров по заданным концентрациям был выбран генетический алгоритм. Генетический алгоритм — это эвристический алгоритм поиска, используется для решения задач оптимизации и моделирования путем случайного подбора.

На данном этапе работе составляется программный продукт для решения прямой и обратной задачи при различных начальных параметрах.

Литература

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. 2014. Т. 50, вып. 6. С. 808-813
2. Арико Ф., Тундо П. Диметилкарбонат-современный "зеленый" реагент и растворитель // Успехи химии. 2010. Т. 79. №. 6. С. 532-543.
3. Бахвалов Н. С. Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения) // Москва: Наука, 1975. 632 с

MSC 92E99

A mathematical model of the reaction of methylation of primary amines with dimethylcarbonate in the form of differential equations taking into account the active surface of the catalyst

A.F. Mullayanova ¹, Y.Y. Mayakova ¹, K.F. Koledina ^{1,2}, I.M. Gubaidullin ^{1,2}

The Russian Academy of Sciences Institute of Petrochemistry and Catalyst ¹, Ufa State Petroleum technical University ²

Abstract: In this paper, we construct a mathematical description of the reaction of methylation of primary amines using the reagent of green chemistry of dimethyl carbonate. The kinetic model constructed on the basis of the law of mass action. As control parameters are considered temperature and initial concentrations.

Keywords: dimethyl carbonate, kinetic model, the method of Rosenbrock

References

1. Khusnutdinov R. I., Chadneva N. A., Mayakova Y. Y. Sintez alkilmetilovih efirov i alkilmetilkarbonatov pri vzaimodeistvii spirtov s dimetilkarbonatom v prisutstvii kompleksov W i Co [Synthesis alkylation and alkalicarbonate esters by the interaction of alcohols with dimethyl carbonate in the presence of complexes W and Co] // Zhurnal organicheskoi himii [Journal of Organic Chemistry]. 2014., V.50, No 6. P. 808-813.
2. Ariko F., Tundo P. Dimetilkarbonat - sovremenii zelenii reagent i rastvoritel [Dimethylcarbonate is a modern green reagent and solvent] // Uspehi himii [Advances in Chemistry]. 2010. V.79. No. 6. P. 532-543.
3. Bahvalov N. S. Chislennii metodi (analiz, algebra, obiknovennii differentsialnii uravneniya [Numerical methods (analysis, algebra, ordinary differential equations)] // Moskva [Moscow], Publishing of the "Nauka", 1975. P. 632.