УДК 519.63

Математическая модель каталитического синтеза метил-трет-бутилового эфира*

Усманова А.А.[1], Коледина К.Ф.[1,2]

Институт нефтехимии и катализа РАН[1],
Уфимский государственный нефтяной технический университет[2]

Аннотация: В статье на основе экспериментально разработанной схемы химических превращений построена математическая модель синтеза метил-трет-бутилового эфира межмолекулярной дегидратацией трет-бутанола с метанолом с использованием цеолитного катализатора HY с иерархической структурой. Математическая модель основана на законе действующих поверхностей с учетом процессов адсорбции и десорбции на поверхности катализатора. Решение обратной задачи в виде задачи глобальной оптимизации позволило определить кинетические константы.

Ключевые слова: математическое моделирование, метил-трет-бутиловый эфир, межмолекулярная дегидратация, модель Ленгмюра–Хиншелвуда, глобальная оптимизация.

1. Постановка задачи

В данной работе рассматривается синтез метил-трет-бутиловых эфиров трет-бутанола с метанолом. В качестве катализатора был выбран гранулированный микро-, мезо- и макропористый цеолит состава αNa 0.94% HY (HY_{mmm}) [2].

Построение кинетической модели состоит из прямой и обратной задачи. Для расчета использовался пакет прикладных программ MATLAB. Прямая задача представляет собой жесткую систему дифференциальных уравнений, ее решение находится с помощью специализированного одношагового метода ode23s, использующего модифицированную формулу Розенброка 2-го порядка [3]. Для решения обратной кинетической задачи применен генетический алгоритм глобальной оптимизации – метод решения оптимизационных задач, основанный на биологических принципах естественного отбора и эволюции [4].

2. Результаты и их обсуждение

Математическое описание прямой задачи нестационарной химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными [5] – задачу Коши для уравнения (1) с начальными условиями при $\tau = 0$:

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^{J} \nu_{ij}\omega_j, \quad x_i(0) = x_i^0, \quad i = \overline{1, I}. \tag{1}$$

Здесь x_i – концентрация реагентов реакции, мольные доли; τ – условное вре-

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

мя контакта, с; ν_{ij} – стехиометрические коэффициенты; J – количество стадий; I – количество веществ; ω_j – скорость j-ой стадии, 1/с.

В работе принято предположение, что в гетерогенном катализе компоненты адсорбируются на поверхности катализатора и приходят в состояние теплового равновесия с этой поверхностью [6]. По окончании реакции происходит десорбция образованных продуктов реакции. В связи с этим в уравнение изменения скоростей стадий вводится учет доли поверхности катализатора, занятой реагентами, в результате процессов адсорбции и десорбции:

$$\omega_j = k_j \cdot \prod_{i=1}^{I} (x_i)^{|\alpha_{ij}|} \cdot \prod_{i=1}^{I} (\theta_i)^{|\alpha_{ij}|} - k_{-j} \cdot \prod_{i=1}^{I} (x_i)^{\beta_{ij}} \cdot \prod_{i=1}^{I} (\theta_i)^{\beta_{ij}}, k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right). \quad (2)$$

Здесь x_i – концентрация вещества, моль/л; θ – доля поверхности, занятая i-ым компонентом; α_{ij} – отрицательные элементы матрицы (ν_{ij}); β_{ij} – положительные элементы (ν_{ij}); k_j, k_{-j} – константа скорости j-ой стадии, 1/с; k_j^0 – предэкспоненциальные множители, 1/с; E_j – энергии активации прямой и обратной реакций, кал/моль; R – 2 кал/(моль К); T – температура, К;

На основании описанной кинетики (1)-(2) кинетические уравнения скоростей химических реакций каталитического синтеза МТБЭ имеют вид (3), где вещества с концентрациями x_i – постоянные, а с θ_i – промежуточные, получаемые в связи с адсорбцией и десорбцией постоянных веществ на катализаторе:

$$\begin{cases} X_{10} + X_2 \to X_{11} \\ X_{11} \to X_8 + X_7 + X_{10} \\ X_8 + X_{10} \to X_{12} \\ X_{12} + X_4 \to x_5 + X_{10} \end{cases} \to \begin{cases} \omega_1 = k_1 x_2 \theta_{10} \\ \omega_2 = k_2 \theta_{11} \\ \omega_3 = k_3 x_8 \theta_{10} \\ \omega_4 = k_4 x_4 \theta_{12} \end{cases} \quad (3)$$

X_{10} – HY; X_2 – $(CH_3)_3COH$; X_{11} – $(CH_3)_3COH_2Y$; X_8 – CH_2; X_7 – H_2O; X_{12} – $(CH_3)_3CY$; X_4 – MeOH; X_5 – $(CH_3)_3COMe$; (нумерация веществ из общей схемы для всех эфиров); k_i – константа скорости.

СОНДУ зависимостей концентраций компонентов от τ имеют вид:

$$\begin{cases} \dfrac{dx_2}{d\tau} = -\omega_1 \\ \dfrac{dx_4}{d\tau} = -\omega_4 \\ \dfrac{dx_5}{d\tau} = \omega_4 \\ \dfrac{dx_7}{d\tau} = \omega_2 \\ \dfrac{dx_8}{d\tau} = \omega_2 - \omega_3 \end{cases} \quad (4)$$

Начальные данные при $T = 160°$ С: $x_2 = 3.91$ л/моль; $x_4 = 15.65$ л/моль; $\theta_{10} = 1$; $x_i = 0$ при $i = \overline{5,8}$; $\theta_i = 0$ при $i = 11, 12$.

Исходя из условия квазистационарности можно найти концентрации промежуточных образований θ_i [6]:

$$\begin{cases} \dfrac{d\theta_{10}}{d\tau} = -\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 + \omega_{14} \\ \dfrac{d\theta_{11}}{d\tau} = \omega_1 - \omega_2 \\ \dfrac{d\theta_{12}}{d\tau} = \omega_3 - \omega_4 \end{cases} \tag{5}$$

Определение значений кинетических параметров ведется на основе решения обратной задачи – решается задача оптимизации для функционала отклонения экспериментальных данных концентраций компонент от расчетных значений. Условием выхода из алгоритма являлось минимальное изменение значения функционала. Функционал минимизации имеет вид (6) [7]:

$$EE\left(k_j\right) = \sum_{i=1}^{I} \sum_{p=1}^{P} \frac{\left|x_{i,p}^{exp} - x_{i,p}^{calc}\right|}{x_{i,p}^{exp}} \to min, \tag{6}$$

где P – количество опытов для каждого компонента; $x_{i,p}^{exp}$ и $x_{i,p}^{calc}$ – экспериментальные и рассчитанные значения концентраций компонентов.

Найденные при решении обратной кинетической задачи численные значения кинетических констант k_j при температуре 160^0C в таблице 1.

Номер стадии	$k_j\left(160°C\right), 1/c$
1	0.0335
2	0.71
3	0.277
4	0.006

Таблица 1. Параметры кинетической модели получения МТБЭ на HY

На рис. 1 приведены кинетические зависимости (экспериментальные и расчетные) расходования трет-бутанола, образования метил-трет-бутилового эфира.

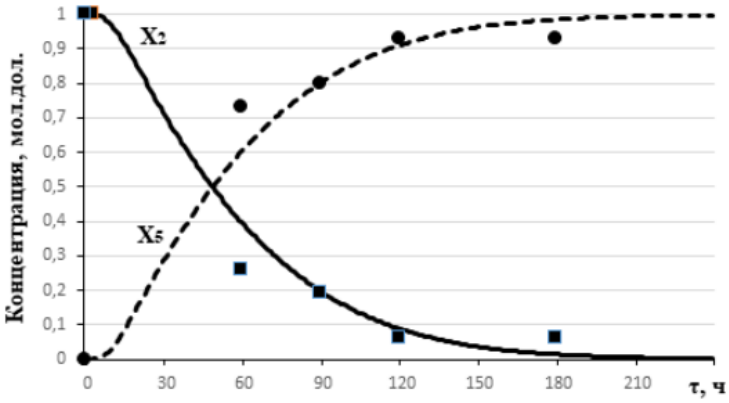

Рис. 1. Кинетические зависимости изменения концентраций трет-бутанола (X_2) и МТБЭ (X_5) при $T = 160°$C в присутствии HY (сплошные линии – расчетные данные, маркеры – экспериментальные данные).

Сравнение расчетных и экспериментальных данных показывает, что кинетическая модель (3)-(5) с параметрами, указанными в таблице 1, позволяет воспроизвести результаты опытов в пределах погрешности экспериментальных данных.

3. Заключение

Представлена кинетическая модель синтеза МТБЭ и определены параметры модели с использованием генетического алгоритма глобальной оптимизации при решении обратной задачи. Полученные параметры модели могут быть использованы при проектировании реакционных узлов промышленных схем получения МТБЭ.

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. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender Nama, Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure // RSC Adv. 2017. Vol.7. No.52. P. 32581–32590. https://doi.org/10.1039/C7RA04742H

3. Rosenbrock H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations // Comput. J.5, 1963. P. 329-330.

4. Панченко Т.В. Генетические алгоритмы: учебно-методическое пособие // под ред. Ю. Ю. Тарасевича. — Астрахань : Издательский дом «Астраханский университет», 2007. 87 с.

5. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М. // Наука и образование: Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2013. № 7. 385 с.

6. Вэйлас С. Химическая кинетика и расчеты промышленных реакторов. М.: Химия, 1967. 416 с.

7. Коледина К.Ф., Губайдуллин И.М., Коледин С.Н., Байгузина А.Р., Галлямова Л.И., Хуснутдинов Р.И. Кинетика и механизм синтеза бензилбутилового эфира в присутствии медьсодержащих катализаторов // Журнал физической химии. 2019. Т.93. № 11. С. 1668-1673.

MSC 544.421

Mathematical model of the catalytic synthesis of methyl-tert-butyl ether

A.A. Usmanova[1], K.F. Koledina[1,2]

Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS[1], Ufa State Oil Technical University[2]

Abstract: A mathematical model has been constructed based on an experimentally developed scheme of chemical transformations in the synthesis of methyl tert-butyl ether by intermolecular dehydration of tert-butanol with methanol using a HY zeolite catalyst with a hierarchical structure [1]. The mathematical model is based on the law of active surfaces, taking into account the processes of adsorption and desorption on the catalyst surface. The solution of the inverse problem in the form of a global optimization problem made it possible to determine the kinetic constants.

Keywords: mathematical modeling, methyl tert-butyl ether, intermolecular dehydration, Langmuir–Hinshelwood model, global optimization.

References

1. Baiguzina A.R., Galliamova L.I., Khusnutdinov R.I. Synthesis of alkyl tert-butyl ethers in the presence of zeolite catalysts // Bulletin of the Bashkir University. 2020. Vol.25. No.4. P. 748-755.

2. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender Nama, Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure // RSC Adv. 2017. Vol.7. No.52. P. 32581–32590. https://doi.org/10.1039/C7RA04742H

3. Rosenbrock H.H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations // Comput. J.5. 1963. P. 329-330.

4. Panchenko T.V. Genetic algorithms: teaching aid / ed. Yu. Yu. Tarasevich. - Astrakhan: Astrakhan University Publishing House, 2007. 87 p.

5. Koledina K.F., Gubaidullin I.M. // Science and education: Scientific publication of the Moscow State Technical University. N.E. Bauman. 2013. No.7. 385 p.

6. Valas S. Chemical kinetics and calculations of industrial reactors. Moscow: Chemistry, 1967. 416 p.

7. Koledina K.F., Gubaidullin I.M., Koledin S.N., Baiguzina A.R., Galliamova L.I., Khusnutdinov R.I. Kinetics and mechanism of the synthesis of benzylbutyl ether in the presence of copper-containing catalysts // Journal of Physical Chemistry. 2019. Vol.93. No.11. P. 1668-1673.