ПАРАЛЛЕЛЬНЫЙ ИНТЕРВАЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ПОСТРОЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЧАСТНЫХ РЕАКЦИЙ

К.Ф. Коледина, Л.Ф. Нурисламова, И.М. Губайдуллин

Проблема идентификации кинетических моделей сложных реакций имеет важное научное и практическое значение. Быстрое и эффективное внедрение новых процессов в промышленности, так и проектирование отдельных химических производств невозможно без установления структуры и динамики химического превращения, причем чем детальнее изучена кинетика химической реакции, тем точнее результаты всех последующих промышленных прогнозов.

В Институте нефтехимии и катализа РАН ведется активное исследование сложных реакций с участием металлокомплексных катализаторов. Исследования таких сложных механизмов в ИНК РАН ведутся методом динамической ЯМР-спектроскопии, квантовохимическими расчетами и методами кинетического анализа с применением современных информационно-аналитических систем (ИАС). Математическое моделирование химических процессов с помощью ИАС позволяет сократить сроки разработки кинетических моделей сложных реакций металлокомплексного катализа исследования и освоения новых процессов, а это, в свою очередь в несколько раз ускорить путь от лаборатории к заводу.

Реакция гидроалюминирования (ГА) непредельных соединений – одна из наиболее характерных и часто применяемых реакций металлокомплексного катализа для алюминийорганических соединений (АОС). Реакция протекает с АОС диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ, ClAlBui2), диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ, HAlBui2), триизобутилалюминием (ТИБА, AlBui3). По протеканию реакции ГА олефинов было предложено несколько механизмов. Первоначально рассматривался обобщенный механизм протекания реакции на основании итоговых уравнений. Затем удалось выделить частные реакции с АОС и олефинами (гептен, октен, нонен, децен) в виде итоговых уравнений. Кинетическая модель реакции представлена в работе Л.Р. Абзалиловой1. Далее проводились работы по детализации реакций до элементарных стадий. На основании квантово-химических расчетов была предложена первая2, а затем и более подробная вторая детализация частных реакций, благодаря которой был выписан детализированный механизм протекания общей реакции ГА олефинов алкилаланами, катализируемой в присутствии ДИБАХ. В работе Колединой3 представлена кинетическая модель частных реакций по первому, второму этапу детализации и обобщенной реакции ГА с ДИБАХ.

Таблица 1. Механизмы протекания каталитической реакции гидроалюминирования олефинов

	СХЕМА 1 ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ (I ДЕТАЛИЗАЦИЯ)	СХЕМА 2 ЧАСТНЫЕ РЕАКЦИИ (II ДЕТАЛИЗАЦИЯ)	СХЕМА 3 ОБЩАЯ РЕАКЦИЯ
ДИБАГ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$	$X_9+X_{15} \rightleftharpoons 2X_{11}+X_{18}$ $X_9+X_{18} \rightarrow X_{10}+X_{13}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$ $2X_2 \rightleftharpoons X_1$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$ $X_3+X_8 \rightarrow X_4+2X_5$ $X_4+X_5 \rightarrow X_6+X_7$ $X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_7+X_9 \rightarrow X_{10}$ $X_6+X_{11} \rightleftharpoons X_9+X_{19}$ $X_5+X_{15} \rightleftharpoons X_{10}$ $X_5+X_{10} \rightleftharpoons X_2+X_9$
ТИБА	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_{14} \rightarrow X_5+X_{12}$ $X_{12} \rightarrow X_2+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_{14} \rightarrow X_8+X_{13}$ $X_1+X_{14} \rightarrow X_2+X_8+X_{13}$	
ДИБАХ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_{11}+X_{12}$ $X_{12} \rightarrow X_2+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_9 \rightarrow X_5+X_{10}$ $X_1+X_9 \rightarrow X_8+X_{10}$ $X_9+X_{10} \rightarrow X_2+X_{11}+X_{13}$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$	
ОЛЕФИНЫ	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_2+X_3 \rightarrow X_6+X_7$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_2+X_5 \rightleftharpoons X_8$	$X_1 \rightleftharpoons 2X_2$ $X_2+X_3 \rightarrow X_4+X_5$ $X_4+X_5 \rightarrow X_6+X_7$ $X_5+X_7 \rightarrow X_2$ $X_1+X_5 \rightarrow X_2+X_8$ $X_2+X_5 \rightarrow X_8$ $X_3+X_8 \rightarrow X_4+2X_5$	

Где X_1= $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$, X_2= $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$, X_3= CH_2CHR, X_4= $Cp_2ZrCl(CH_2CH_2R)$, X_5= $HAlBu_2$ - ДИБАГ, X_6= $Bu_2Al(CH_2CH_2R)$, X_7= Cp_2ZrHCl, X_8= $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$, X_9= $ClAlBu_2$ - ДИБАХ, X_{10}= $[Cp_2ZrHCl \cdot ClAlBu_2]$, X_{11}= Cl^2AlBu, X_{12}= $[Cp_2ZrHBu \cdot ClAlBu_2]$, X_{13}= C_4H_8, X_{14}= $AlBu_3$ - ТИБА, X_{15}= Cp_2ZrCl_2, X_{16}= $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot 2(ClAlBu_2)]$, X_{17}= $[Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$, X_{18}=$Cp_2ZrClBu$, X_{19}=$ClBuAl(CH_2CH_2R)$, X_{20}=$Cp_2ZrHBu \cdot ClAlBu_2$, Bu=C_4H_9, Cp=C_5H_5.

Мы имеем группу механизмов, каждый из которых состоит из нескольких реакций, определять кинетические параметры, по которым можно параллельно. Т.е. задачу по каждой реакции будет решать отдельный процессор. Управляющий компьютер передает компьютерам-работникам отдельную реакцию. Каждый процессор решает задачу по своей реакции и возвращает кинетические параметры (энергии активации и константы скорости). Далее управляющий компьютер выделяет набор общих констант. Для каждой константы из этого набора происходит решение обратной задачи, при этом участвуют только те механизмы, где эта константа представлена. При поиске значения общей константы все остальные константы остаются неизменными, т.е. фиксируются. Последовательно перебирая весь набор общих констант, получаем в итоге набор, одинаково хорошо описывающий все механизмы превращений. Далее фиксируя общие константы, определяем значения независимых констант.

При таком подходе решения задачи приходилось корректировать полученные значения констант (для одинаковых стадий в разных механизмах кинетические параметры должны быть одинаковыми: допускается отклонение 10%) и заново решать задачу, поскольку константы найденные для первой детализации плохо описывали эксперимент с такими же константами для второй детализации либо для общей реакции гидроалюминирования олефинов (разность между рассчитанными и экспериментальными значениями была большая). Операции корректировки значений и запуска программы выполнялись вручную, что существенно усложняло решение задачи и на поиск констант могли уходить месяцы. Поэтому была предложена следующая методика: при решении обратной задачи для нахождения констант определять не фиксированные значения констант и энергий активаций, а некоторую область значений, удовлетворяющую критерию разности эксперимента и расчетных данных. Исследования в этой области велись Аристарховым4 и Ахматсафиной5.

Кроме того, ранее не были построены кинетические модели общей реакции ГА олефинов с ДИБАГ и ТИБА.

Во всех частных и обобщенных реакциях присутствуют одинаковые стадии. Поэтому при определении кинетических параметров реакции ГА с ДИБАГ и ТИБА, нужно учитывать ранее определенные константы, ведя параллельный расчет, и при необходимости варьировать их, но уже во всех реакциях.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Абзалилова Л.Р., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Математическое моделирование реакции гидроалюминирования олефинов // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2005. – Т. 12, вып. 2. – С. 277-278.
2. Вильданова Р. Ф. Новые гидрометаллирующие реагенты на основе комплексов L2ZrH2 и XnAlR3-n и механизм их действия // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Уфа. – 2007. – 88 с.
3. Губайдуллин И.М., Коледина К.Ф., Спивак С.И. Последовательно параллельное определение кинетических параметров // Журнал СВМО. –2009. –Т.11. –№2. – С.14-24.
4. Аристархов А.В., Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Определение областей пространства кинетических параметров для частной реакции гидроалюминирования олефинов под действием HAlBui2 // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 3(I). – С. 840-842.
5. Ахматсафина Э.Р., Спивак С.И., Губайдуллин И.М.. Определение интервала неопределенности для кинетических констант реакции циклоалюминирования олефинов // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13, № 3(I). – С. 852-855.