

АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ РЕАКЦИИ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ С ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙХЛОРИДОМ

Н.М. Байназарова, К.Ф. Коледина, Л.Ф. Нурисламова

Разработана программа для исследования, моделирования кинетики химических реакций. Разработка модели осложняется тем, что система, лежащая в основе процесса, часто является сложной и время анализа входных параметров модели и определения самих этих параметров занимает большую часть в процессе описания химического процесса. Путем неоднократного запуска параллельного генетического алгоритма определены значения констант скоростей и энергий активаций для реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом. Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-07-00324 и № 12-07-31029).

1. Введение

Химическая технология рассматривает множество всевозможных химических промышленных процессов, которые происходят в разных условиях, проводятся по различным механизмам. В основе каждого промышленного химического процесса лежит конкретная химическая реакция (или ряд реакций). Скорость реакции и определяет характер всего процесса в целом, а отсюда – и особенность построения, создания того или иного механизма реакции. Ввиду того, что обычно реакции проводят в сложных условиях и с использованием дорогостоящих химических реагентов, количество экспериментальных опытов ограничено. Математическое моделирование – именно тот инструмент, который позволяет предсказать результаты протекания процесса в заданных условиях и более того определить оптимальные условия проведения промышленного процесса.

Разработана программа для исследования, моделирования кинетики химических реакций. С помощью программы химик-экспериментатор может проводить тщательный анализ сложных механизмов реакций, оптимизировать и усовершенствовать их. Разработка модели осложняется тем, что система, лежащая в основе процесса, часто является сложной и время анализа входных параметров модели и определения самих этих параметров занимает большую часть в процессе описания химического процесса. Одним из путей уменьшения времени расчетов и повышения эффективности решения задач химической кинетики является распараллеливание алгоритмов и использование многопроцессорных вычислительных систем.

В данной работе построена кинетическая модель протекания реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом. Произведена оценка предэкспоненциальных множителей и энергий активаций всех реакций, протекающих в процессе гидроалюминирования. Моделирование системы данной реакции позволило оценить значения кинетических параметров для общей схемы реакции гидроалюминирования олефинов. Был проведен анализ чувствительности констант скоростей реакции, чтобы получить более полное представление о механизме химического процесса.

2. Математическая постановка задачи

Уравнения химической кинетики представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений [1]

$$\frac{dx}{dt} = f(x, k), x(0) = x_0, t \in [0, t_k] \quad (2.1)$$

где x, x_0 – векторы текущих и начальных концентраций реагентов, f – вектор-функция кинетических зависимостей, которые строятся в соответствии с принятым механизмом химических превращений, k – вектор констант скоростей элементарных реакций.

Поскольку часть констант, а чаще весь вектор k неизвестен, возникает задача идентификации математической модели или обратная кинетическая задача, которая представляет собой задачу минимизации функционала отклонения между расчетными и экспериментальными данными:

$$F = \max \frac{x_j^e - x_j^c}{x_j^e} \rightarrow \min, j = \overline{1, N} \quad (2.2)$$

где x_j^c – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, (мольные доли); x_j^e – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, (мольные доли); N – количество точек эксперимента.

Так как при поиске констант скоростей элементарных стадий они могут попасть в область, где система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию, может оказаться жесткой, для решения прямой задачи используется неявный метод Рунге-Кутты (метод Радо ПА).

Установление адекватности предполагаемой модели основано на том, как основательно был проведен поиск параметров в допустимом диапазоне. Определение оптимальных параметров модели осложняется нелинейностью модели, потенциально большим числом уравнений и параметров, плохим качеством данных, а также отсутствием жестких границ для диапазона параметров. Основательный поиск параметров необходим для избежания неправильных выводов об эффективности предлагаемого механизма. Поэтому перед решением обратной задачи проводится анализ чувствительности входных параметров модели к выходным – анализ возможных значений констант скорости реакции и их влияние на значение концентраций наблюдаемых веществ.

3. Математическая модель реакции гидроалюминирования олефинов

Нами была рассмотрена частная реакция гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом [2]. На схеме 3.1 представлен второй этап детализации частных реакций с АОС и олефинами реакции гидроалюминирования олефинов.

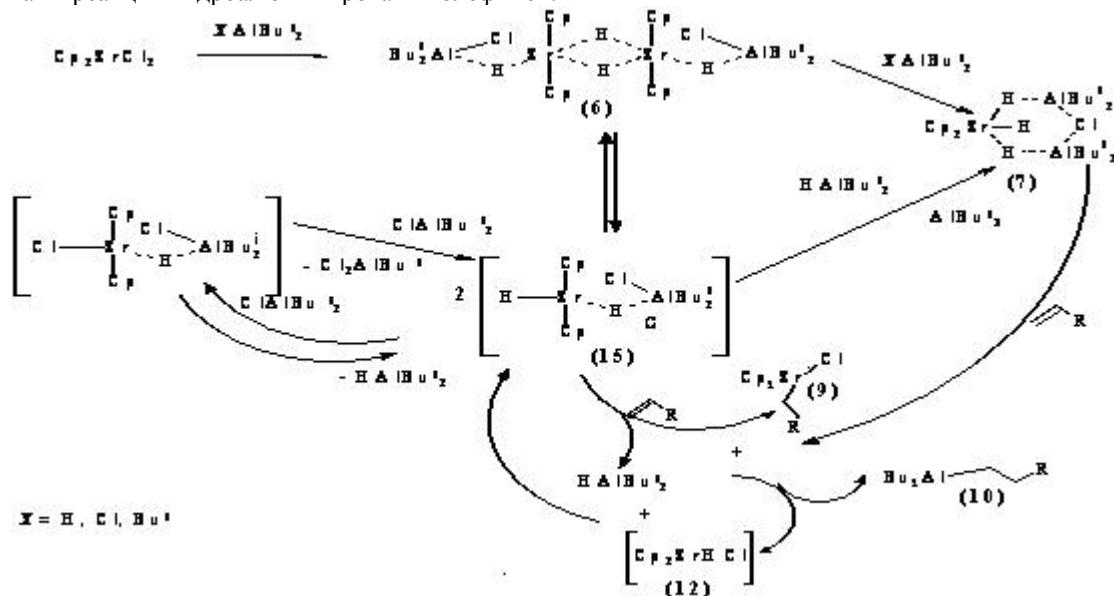


Схема 3.1. Второй этап детализации частных реакций с АОС и олефинами реакции гидроалюминирования олефинов

На основании схемы 3.1, последовательность химических превращений и соответствующие кинетические уравнения для реакции (6) (15) → (7) под действием диизобутилалюминийхлорида имеют следующий вид:

Таблица 1. Механизм протекания реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом.

1. $X_1 = 2 * X_2$
2. $X_2 + X_5 = X_3 + X_6$
3. $X_1 + X_5 \rightarrow X_4 + X_6$
4. $X_6 + X_5 \rightarrow X_2 + X_8 + X_7$
5. $X_2 + X_3 \rightarrow X_4$
6. $X_1 + X_3 \rightarrow X_4 + X_2$

где

$$X_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2, X_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2], X_3 = HAlBu_2,$$

$$X_4 = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2], X_5 = [ClAlBu_2], X_6 = [Cp_2ZrHCl \cdot ClAlBu_2],$$

$$X_7 = [Cl_2AlBu], X_8 = Cl_2AlBu.$$

Для гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом система дифференциальных уравнений, выписанная по (2.1) имеет вид:

Таблица 2. Система ДУ для гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= -k_1 x_1 + k_2 x_2^2 - k_5 x_1 x_5 - k_3 x_1 x_3 \\ \frac{dx_2}{dt} &= 2k_1 x_1 - 2k_2 x_2^2 - k_6 x_2 x_5 + k_7 x_3 x_6 + k_8 x_6 x_5 - k_4 x_2 x_3 + k_3 x_1 x_3 \\ \frac{dx_3}{dt} &= k_6 x_2 x_5 - k_7 x_3 x_6 - k_4 x_2 x_3 - k_3 x_1 x_3 \\ \frac{dx_4}{dt} &= k_5 x_1 x_5 = k_4 x_2 x_3 + k_3 x_1 x_3 \\ \frac{dx_5}{dt} &= -k_6 x_2 x_5 + k_7 x_3 x_6 - k_5 x_1 x_5 - k_8 x_5 x_6 \\ \frac{dx_6}{dt} &= k_6 x_2 x_5 - k_7 x_3 x_6 + k_5 x_1 x_5 - k_8 x_6 x_5 \\ \frac{dx_7}{dt} &= k_8 x_6 x_5 \\ \frac{dx_8}{dt} &= k_8 x_6 x_5 \end{aligned}$$

где x_i – концентрации соответствующих веществ X_i ,

$x_1(0) = 0.086$; $x_4(0) = 0.034$; $x_5(0) = 0.88$; $x_i(0) = 0, i = 2, 3, 4, 6, 7, 8$ - начальные данные для температуры $T = -400\text{C}$.

4. Анализ чувствительности кинетических кривых к изменению констант скоростей реакции

Важным этапом при моделировании различных химических процессов является анализ чувствительности механизма реакции к изменению констант скоростей отдельных стадий.

Локальный анализ чувствительности, состоящий в вычислении коэффициентов чувствительности первого порядка, дает возможность оценить, насколько сильно исследуемая функция зависит от изменений того или иного параметра; какие параметры главные в модели, а изменения каких из них оказывают незначительные влияния на механизм. Также анализ чувствительности помогает в замене исходной системы системой меньшей размерности, в каком-то смысле эквивалентной исходной, сохраняющей при этом изменение концентраций целевых веществ, т.е. позволяет осуществить редукцию.

Классический анализ чувствительности основан на чувствительности выходных данных модели относительно параметров модели, определяемых как частные производные, представленные через разложения в ряд Тейлора [3]:

$$x_i(t, k + \Delta k) = x_i(t, k) + \sum_{j=1}^m \frac{dx_i}{dk_j} \Delta k_j + \dots \quad (4.1)$$

где частные производные $\frac{dx_i}{dk_j}$ известны как локальные коэффициенты чувствительности концентрации к параметрам k_j в момент времени t .

Вышеперечисленные ОДУ (2.1) могут быть продифференцированы по параметрам модели k_j , обозначая

$$u_{ji}(t, k) = \frac{\partial x_j}{\partial k_i},$$

Получаем систему уравнений для u_{ji} :

$$\frac{du_{ji}}{dt} = \frac{\partial f_j}{\partial k_i} + \sum_{l=1}^n \frac{\partial f_j}{\partial x_l} u_{li} \quad (4.2)$$

Системы уравнений (2.1) и (4.2) следует решать совместно, при следующих начальных условиях:

$$x_j(0) = x_j^0, u_{ji}(0) = 0. \quad (4.2')$$

На рис (4.1) приведена зависимость от времени чувствительности концентрации вещества X_2 к изменению наиболее значимых констант для данной реакции. Концентрация X_2 обладает наибольшей

чувствительностью (с положительным знаком критерия) к изменению k_5 и несколько меньшей по абсолютной величине (но при обратном по знаку значении критерия) чувствительностью к изменению k_6 . Изменения констант k_1, k_2 и k_7 оказывают наименьшее влияние на концентрацию вещества X_2 .

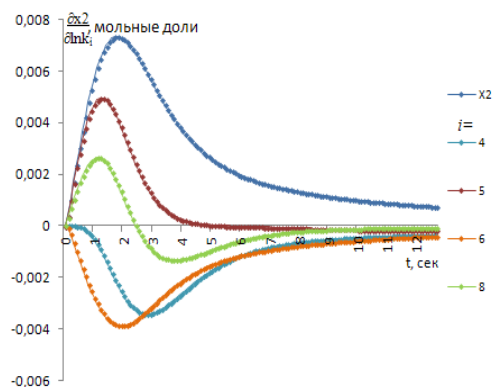


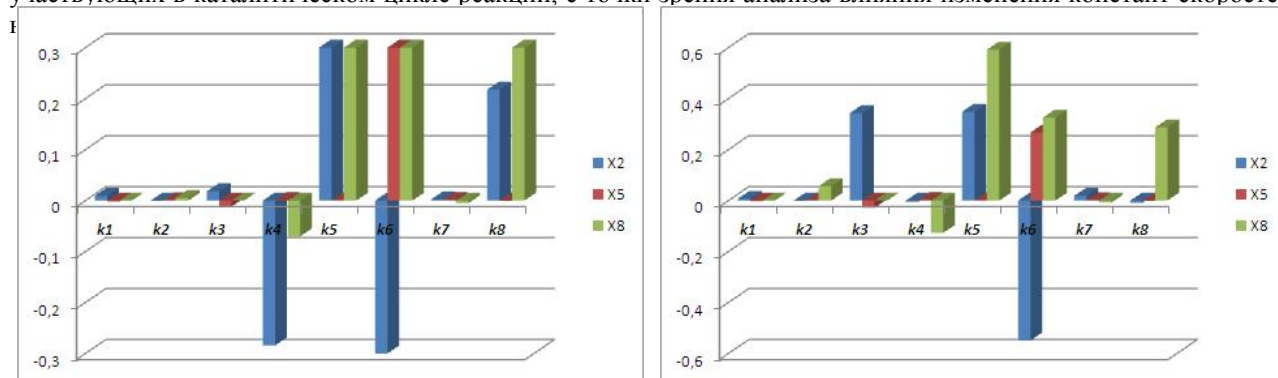
Рис. 4.1. Зависимость от времени чувствительности концентрации к изменению констант.

Аналогичные выводы можно сделать, проанализировав матрицу чувствительности $S_{ji} = \frac{\partial \ln x_j(t, k)}{\partial \ln k_i}$ (4.3) (табл. 2) [4]. Чем больше абсолютное значение соответствующего элемента S_{ji} , тем большее влияние оказывает данная константа на данное вещество.

Таблица 3. Матрица чувствительности для реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом.

$\delta x_j / \delta \ln k_i$, м. ол. доли * 10 ⁻³	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8
k1	-0.099	0.078	0.529	0,47	-1.079	0.074	0.503	0.503
k2	0.002	-0.002	-0,007	-0,001	0,013	-0.002	-0.006	-0.006
k3	-0.03	0.001	0.001	0,003	-0,007	0.001	-0.174	0.003
k4	-0.018	-1,182	-5.143	2.115	5.159	-0.897	-2.131	-2.131
k5	-14.644	4.864	30.52	18.659	-92.592	5.765	43.414	43.414
k6	0.275	-3.589	22.451	-1.159	-41.387	3.198	19.095	19.095
k7	0	0.057	-0.239	0.006	0.407	-0.059	-0.174	-0.174
k8	0.01	2.411	17.792	1.932	-44.467	-5.020	24.743	24.742

На рис. 4.2 приведены относительные коэффициенты чувствительности для трех важных веществ, участвующих в каталитическом цикле реакции, с точки зрения анализа влияния изменения констант скоростей



а) $t = 1.8$

б) $t = 2.44$

Рис. 4.2. Коэффициенты чувствительности для веществ X_2, X_5, X_8

Из рис. 4.2 видно, какая стадия оказывает наибольшее влияние на вещество в данный момент времени и степень влияния на это вещество по сравнению с другими веществами. Со временем влияние изменения констант становится незначительным.

На основании анализа чувствительности модели выделенной реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом следует важный физико-химический вывод. Первую стадию процессов можно считать необратимой при использовании разработанной кинетической модели, так как влияние константы k_2 , отвечающей за обратимость, несущественно. Обратимая стадия оказывает незначительное влияние на весь процесс реакции, поэтому предстоит задача рассмотрения других возможных детализированных схем реакций гидроалюминирования олефинов с другими алюминийорганическими соединениями.

5. Результаты вычислительных экспериментов

Для решения обратной задачи поиска констант скоростей реакции использовался генетический алгоритм. В качестве критерия минимизации рассматривался функционал (2.2), минимизирующий отклонения экспериментальных данных от расчетных по всем температурам, при которых проводился эксперимент. Выбранная реализация генетического алгоритма использует конкурентный элитизм.

Начальный набор популяции $k_i, i=1, \dots, 8$ генерировался для каждой температуры отдельно с учетом правила: с ростом температуры на 10 0C значения констант скоростей реакции увеличиваются в 2-4 раза. Генетический алгоритм запускался несколько раз для более точной оценки параметров. Выбор значений констант основывался на анализе чувствительности наиболее значимых параметров модели.

Применительно к данной задаче наиболее требовательной к объему вычислений частью генетического алгоритма является расчет фитнес-функции. Поэтому именно эта часть была распараллелена, благодаря возможности асинхронного запуска ядер параллельно генерировались новые особи. Также было распараллелено количество запусков алгоритма. Тестовая машина имеет следующую конфигурацию: AMD Phenom II X4 940, nVidia GeForce gts 450.

В результате решения поставленной задачи был определен оптимальный набор констант скоростей элементарных стадий.

Таблица 4. Константы скоростей выделенной реакции с диизобутилалюминийхлоридом.

Т, 0С	-40	-20	-10	Энергия активации, ккал/моль
k				
$k_1, [1/мин]$	0,66	1,44	2,02	4,53
$k_2, [л/(моль \cdot мин)]$	4,3	14,3	24,4	7,07
$k_3, [л/(моль \cdot мин)]$	0,11	0,436	0,79	7,93
$k_4, [л/(моль \cdot мин)]$	5,54	37,36	85,35	11,12
$k_5, [л/(моль \cdot мин)]$	0,01	0,08	0,184	12,35
$k_6, [л/(моль \cdot мин)]$	3,75	23,26	51,2	10,63
$k_7, [л/(моль \cdot мин)]$	20,69	68,95	117,5	7,05
$k_8, [л/(моль \cdot мин)]$	0,78	2,14	3,35	5,94

На рис. 5.1 представлено сопоставление расчетных и экспериментальных данных для трех температур, где точками обозначены экспериментальные данные, кривые — расчетные значения.

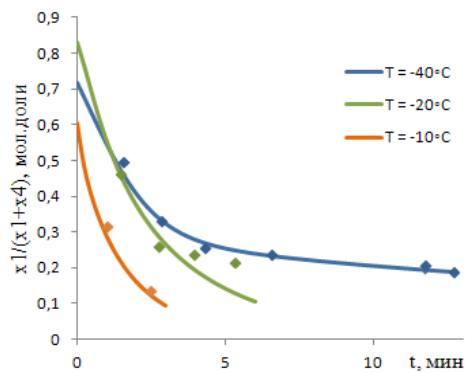


Рис 5.1. Графики соответствия экспериментальных данных и расчетных значений для гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом

6. Заключение

Была построена кинетическая модель реакции гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом. Путем неоднократного запуска параллельного генетического алгоритма определены значения констант скоростей и энергий активаций, согласующиеся с литературными данными. На основе анализа чувствительности были выявлены особенности механизма реакции: первую стадию процесса можно считать необратимой при использовании разработанной кинетической модели, так как влияние константы k_2 , отвечающей за обратимость, несущественно. Применение параллельного генетического алгоритма при решении обратной задачи химической кинетики позволило сократить время счета приблизительно в 2.5 раза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Л.С. Полак и др.. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике.–М.: Наука, 1969
2. Tamas Turanyi. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry, Elsevier, Hungary, 1997.
3. И.М. Губайдуллин, Ю.Б. Линд, К.Ф. Коледина Методология распараллеливания при решении многопараметрических задач химической кинетики //Вычислительные методы и программирование. 2012. Т. 13, №1. С. 236-244
4. Santhoji Katare, M.Caruthers James, W.Nicholas Delgass and Venkat Venkatasubramanian // An Intelligent System for Reaction Kinetic Modeling and Catalyst Design // Ind. Eng. Chem. Res.2004, 43: 3484-3512.