

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Хіміко – технологічний факультет

Кафедра кібернетики хіміко - технологічних процесів

«На правах рукопису»

УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Бойко Т. В.

(підпис)

“ ____ ” _____ 2016 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 8.05020202 – Комп’ютерно – інтегровані технологічні процеси
і виробництва

на тему: Комп’ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу
несиметричних ефірів

Виконав: студент VI курсу, групи ХА-41м

Ващук Дмитро Володимирович

(підпис)

Науковий керівник к.т.н., доц. Бойко Тетяна Владиславівна

(підпис)

Рецензент д.т.н., професор, завідувач кафедри фізичної хімії НТУУ «КПІ»

Чигиринець Олена Едуардівна

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з праць
інших авторів без відповідних
посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ – 2016 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»**

Хіміко – технологічний факультет

Кафедра кібернетики хіміко – технологічних процесів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 8.05020202 – Комп'ютерно – інтегровані технологічні процеси
і виробництва

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Т. В. Бойко

(підпис)

« ____ » _____ 2016 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Ващуку Дмитру Володимировичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Комп'ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів,

науковий керівник дисертації к.т.н, доц. Бойко Тетяна Владиславівна,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від « 8 » квітня 2016 р. № 1314-с

2. Термін подання студентом дисертації 16 червня 2016 року

3. Об'єкт дослідження комп'ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів

4. Предмет дослідження комп'ютерно – інтегровані технології дослідження кінетики процесів органічного синтезу

5. Перелік завдань, які потрібно розробити вивчити процеси каталітичного синтезу, процеси етерифікації та відновлення, провести експериментальні дослідження, за результатами експерименту провести кінетичну

ідентифікацію параметрів, отримати математичну модель ідеального витіснення, оформити пояснювальну записку.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу опис процесу органічного синтезу, схема лабораторної установки, аналіз результатів

7. Орієнтовний перелік публікацій

- 1) Ващук Д.В. Скорецька І.І., Бойко Т.В., Безносик Ю.О. «Модельовання кінетики процесу окиснення альдегідів та кетонів» Сборник статей научно-информационного центра «Знание» по материалам IX международной заочной научно-практической конференции: «Развитие науки в XXI веке» г. Харьков: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). – Д. : научно-информационный центр «Знание», 2015. –110-114с.
- 2) Bugaieva. L.; Beznosyk. Y.; Boiko. T.; Vashchuk. D.; Skoretska. I. Modeling of kinetics of aldehydes and ketones oxidation. SSCHE16 — 43st International Conference of SSCHE, May 23 - 27, 2016, Tatranské Matliare, Slovak Republic. – p. 92. - ISBN: 978-80-89597-35-2, EAN: 9788089597352.

9. Дата видачі завдання 4 вересня 2014р.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Розробка календарного плану	12.10.14	виконано
2	Літературний огляд	02.02.15	виконано
3	Проведення експериментів	01.11.15	виконано
4	Обробка даних експерименту	24.12.15	виконано
5	Параметрична ідентифікація кінетичних параметрів	23.03.16	виконано
6	Модельовання реактору	30.04.16	виконано
7	Аналіз отриманих результатів	22.05.16	виконано
8	Оформлення магістерської дисертації	25.05.16	виконано
9	Попередній захист	16.06.16	виконано

Студент

(підпис)

Д. В. Ващук

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Т. В. Бойко

РЕФЕРАТ

магістерської дисертаційної роботи на тему

«Комп'ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів»

Пояснювальна записка містить: 111 стор., 31 рис., 16 табл., 3 дод., 16 посилань.

Проблема ідентифікації кінетичних моделей є однією з кардинальних в будь-якій області хімії - фізичній, органічній, біологічній. Це пояснюється, зокрема, тим, що вирішення цієї проблеми багато в чому визначає стан і рівень розвитку теорії реакційної здатності хімічних сполук, яка дозволяє в свою чергу прогнозувати перебіг різних процесів і встановлювати шляхи спрямованого синтезу нових хімічних речовин із заданими властивостями. Проблема ідентифікації кінетичних моделей має і важливе практичне значення, бо як швидке і ефективно впровадження нових процесів в промисловості, так і проектування окремих хімічних виробництв неможливо без встановлення структури і динаміки хімічного перетворення, причому чим детальніше вивчена кінетика хімічної реакції і, тим точніші результати всіх наступних промислових прогнозів. Однак не дивлячись на своє значення для визначення механізму хімічної реакції, ця проблема залишається досі вивченої недокінця.

Предмет дослідження – комп'ютерно-інтегровані технології дослідження кінетики процесів органічного синтезу

Об'єкт - комп'ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів.

Мета роботи: розроблення математичної моделі кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів для різних каталізаторів та алгоритму проектування реакторів для промислового впровадження.

Наукова новизна.

Застосування промислових гететоренних цеолітних каталізаторів, що володіють високою вибірковістю. Врахування побічних продуктів реакції при проведенні параметричної ідентифікації. Застосування сучасних методів математичного моделювання кінетики хімічних реакторів, тестування розроблених алгоритмів та сходження результатів обчислень з відомими результатами натурних експериментів. Проведення комплексного дослідження кінетики органічного синтезу на основі параметричної ідентифікації

Практичне значення результатів. Співставлення результатів, отриманих за розрахунками за моделлю та експериментальних досліджень, показало можливість використання розроблених моделей для практичних задач.

АНІСОВИЙ АЛЬДЕГІД, ЕТЕРИФІКАЦІЯ, ЦЕОЛІТ, КАТАЛІЗАТОР,
МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ, ПАРАМЕТРИЧНА ІДЕНТИФІКАЦІЯ,
АДЕКВАТНІСТЬ, РЕАКЦІЯ МЕСРВЕЙНА – ПОННДОРФА – ВЕРЛЕЯ

РЕФЕРАТ

магистерской диссертационной работы на тему
**«Компьютерное моделирование кинетики процессов органического
синтеза несимметричных эфиров»**

Пояснительная записка содержит: 111 стр., 31 рис., 16 табл., 3 прилож., 16 ссылок.

Проблема идентификации кинетических моделей является одной из кардинальных в любой области химии - физической, органической, биологической. Это объясняется, в частности, тем, что решение этой проблемы во многом определяет состояние и уровень развития теории реакционной способности химических соединений, которая позволяет в свою очередь прогнозировать течение различных процессов и устанавливать пути направленного синтеза новых химических веществ с заданными свойствами. Проблема идентификации кинетических моделей имеет и важное практическое значение, так как быстрое и эффективное внедрение новых процессов в промышленности, так и проектирования отдельных химических производств невозможно без установления структуры и динамики химического превращения, причем чем подробнее изучена кинетика химической реакции и, тем более точные результаты всех последующих промысловых прогнозов. Однако несмотря на свое значение для определения механизма химической реакции, эта проблема остается до сих пор изученной недоконца.

Предмет исследования – компьютерно - интегрированные технологии исследования кинетики процессов органического синтеза.

Объект - компьютерное моделирование кинетики процессов органического синтеза несимметричных эфиров.

Цель работы: разработка математической модели кинетики процессов органического синтеза несимметричных эфиров для различных катализаторов и алгоритма проектирования реакторов для промышленного внедрения.

Научная новизна.

Применение промышленных гетерогенных цеолитных катализаторов, обладающих высокой избирательностью. Учет побочных продуктов реакции при проведении параметрической идентификации. Применение современных методов математического моделирования кинетики химических реакторов, тестирование разработанных алгоритмов и восхождение результатов вычислений с известными результатами натуральных экспериментов. Проведение комплексного исследования кинетики органического синтеза на основе параметрической идентификации.

Практическое значение результатов. Сопоставление результатов, полученных по расчетам по модели и экспериментальных исследований, показало возможность использования разработанных моделей для практических задач.

АНИСОВЫЙ АЛЬДЕГИД, ЭТЕРИФИКАЦИИ, ЦЕОЛИТ, КАТАЛИЗАТОР, МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ, ПАРАМЕТРИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ, АДЕКВАТНОСТЬ, РЕАКЦИЯ МЕЕРВЕЙНА - ПОННДОРФА - ВЕРЛЕЯ

ABSTRACT

Master's thesis on the subject

“Computer modeling kinetics of the process of organic synthesis of asymmetrical esters“

Explanatory note: 111 pages, 31 figs, 16 tables, 3 app., 16 references.

The problem of identification of kinetic models is one of the fundamental in any field of chemistry - physical, organic, biological. This is because, in particular, the solution of this problem largely determines the state and level of development of the theory of the reactivity of chemical compounds, which allows in turn to predict the course of various processes and set the way for the directed synthesis of new chemicals with given characteristics. The problem of identification of kinetic models has important practical significance, because the rapid and effective implementation of new industrial processes and designing of chemical plants is impossible without establishing the structure and dynamics of chemical transformations, and the more detailed the kinetics of chemical reactions and, the more accurate the results of all the following industrial forecasts. However, despite its importance in determining the mechanism of a chemical reaction, this problem is still in the process of studying.

Scope of the study: computer-integrated technologies of research of kinetics of processes of organic synthesis

Subject matter of the study: computer simulation of kinetics of processes of organic synthesis of unsymmetrical esters

Objective of the study: development of a mathematical model of kinetics of processes of organic synthesis of asymmetrical esters for various catalysts and algorithm design for industrial reactors introduction.

Scientific newness

The use of industrial heterogeneous zeolite catalysts which have high selectivity.

Accounting of side products of the reaction during the carrying out parametric identification. The use of modern methods of mathematical modeling of the kinetics of chemical reactors, testing the developed algorithms and the convergence of calculation results with known results of field experiments. A comprehensive study of the kinetics of organic synthesis based on parametric identification.

Practical meaning of results. The comparison of the results obtained by model calculations and experimental investigations showed the possibility of using the developed models to practical problems.

ANISALDEHYDE, ESTERIFICATION, ZEOLITE, THE CATALYST,
MATHEMATICAL MODEL, PARAMETRIC IDENTIFICATION,
THE ADEQUACY, MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY (MPV) REDUCTION

Зміст

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	12
ВСТУП	13
РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ.....	18
1.1 Загальна характеристика процесів органічного синтезу несиметричних ефірів і їх розповсюдженість в хімічній промисловості....	18
1.1.1 Властивості несиметричних ефірів і їх застосування	18
1.1.2 Відновлення несиметричних ефірів органічного синтезу за механізмом Меєрвейном – Понндорфом - Верлеєм.....	20
1.1.5 Різновиди цеолітних каталізаторів.....	22
1.2 Аналіз кінетичних моделей органічного синтезу несиметричних ефірів.....	28
1.3 Вимоги до комп'ютерного моделювання кінетики процесів	33
1.4 Постановка задачі дослідження.....	40
1.5 Висновки за розділом 1	42
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	43
2.1 Характеристика експериментальної установки	43
2.2 Методики проведення експериментальних досліджень	47
2.2.1 Методика темплатного синтезу для несиметричних ефірів..	47
2.2.2 Методика синтезу цеолітів ВЕА.....	48
2.2.3 Методика каталітичних досліджень синтезу несиметричних ефірів	49
2.3 Аналіз результатів.....	49
2.4 Висновки за розділом 2	53

	11
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ.....	54
3.1 Висунення гіпотез про кінетику процесу	54
3.2 Побудова кінетичної моделі процесу	58
3.3 Параметрична ідентифікація кінетичних констант	61
3.4 Оцінка адекватності кінетичних моделей за розподілом - Снедекора	62
3.5 Висновки за розділом 3	65
РОЗДІЛ 4 МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ	66
4.1 Розроблення математичної моделі реактора ідеального витіснення для проведення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів.....	66
4.2 Обґрунтування вибору програмного середовища	69
4.3 Розроблення програмного забезпечення реактора ідеального витіснення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів	70
4.4 Висновки за розділом 4.	71
ВИСНОВКИ.....	73
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	74
Додатки	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МПВ – Меєрвейна – Пондорфа – Верлея

РІВ – реактор ідеального витіснення

ВСТУП

Проблема ідентифікації кінетичних моделей є однією з кардинальних в будь-якій області хімії - фізичній, органічній, біологічній. Це пояснюється, зокрема, тим, що вирішення цієї проблеми багато в чому визначає стан і рівень розвитку теорії реакційної здатності хімічних сполук, яка дозволяє в свою чергу прогнозувати перебіг різних процесів і встановлювати шляхи спрямованого синтезу нових хімічних речовин із заданими властивостями. Проблема ідентифікації кінетичних моделей має і важливе практичне значення, бо як швидке і ефективно впровадження нових процесів в промисловості, так і проектування окремих хімічних виробництв неможливо без встановлення структури і динаміки хімічного перетворення, причому чим детальніше вивчена кінетика хімічної реакції і, тим точніші результати всіх наступних промислових прогнозів. Однак не дивлячись на своє значення для визначення механізму хімічної реакції, ця проблема залишається досі вивченою недокінця.

Побудова і аналіз кінетичної моделі є один з етапів ідентифікації механізму складної хімічної реакції. Кінетична модель включає стадійну схему реакції, рівняння швидкості кожної елементарної стадії, залежність кінетичних параметрів від температури, чисельні значення параметрів.

Кінетична модель є основою математичного моделювання хімічних реакцій. Щоб побудувати будь-яку модель, необхідно знати її основні елементи, основні закони, які модель повинна відобразити, алгоритм побудови. Таким чином, для побудови кінетичної моделі потрібно знати хімічні речовини і елементарні стадії, які є її основними елементами, основним законом є закон діючих мас, а алгоритмом побудови - методи виведення кінетичних рівнянь і методи пошуку кінетичних констант.

Завдання чисельного визначення параметрів кінетичних моделей відноситься до класу обернених задач ідентифікації механізмів складних хімічних реакцій, основна складність яких - недостатня інформативність

вимірювань. Гіпотетичні схеми про механізми реакцій включають велику кількість речовин і реакцій між ними. Математичний опис реакцій являє собою систему диференціальних рівнянь, число невідомих яких дорівнює числу речовин, що беруть участь в реакції. У той же час безпосередньому виміру доступна тільки частина з цих речовин, тому виникає зворотна задача визначення параметрів системи диференціальних рівнянь (констант швидкостей хімічних реакцій), що відтворюють частину її рішень. Наслідком недостатньої інформативності може стати не єдиний розв'язок оберненої задачі.

Кінетичні вимірювання задаються всередині деякого інтервалу точності, що визначається величиною похибки вимірювань. Рішенням оберненої задачі визначення кінетичних параметрів стає деяка область, варіація кінетичних констант всередині якої зберігає необхідну якість опису вимірювань.

Класична постановка задачі математичної обробки експерименту вирішує цю задачу методом максимальної правдоподібності і шляхом визначення статистичних довірчих інтервалів. В цьому випадку необхідне знання статистичного закону розподілу похибки вимірювань, яке для реальних систем, як правило, відсутнє.

Інша постановка розрахунку області невизначеності констант була зроблена Л. В. Канторовичем. Вона не вимагає знання інформації про статистичні властивості розподілу похибки вимірювань. Необхідно тільки знання величини гранично допустимої похибки експерименту. Така інформація, як правило, присутній у експериментатора.

Зворотна задача кінетики зустрічається в двох постановках:

1. Відомий механізм реакції і є експериментальні дані по кінетиці хімічних реакцій. Чисельні значення частини або всіх параметрів реакції не відомі. Потрібно знайти такі значення параметрів реакції, щоб отримані кінетичні криві кращим чином апроксимували експериментальні дані.

2. Є лише експериментальні кінетичні криві. Невідомі механізм і параметри реакції. Необхідно вибрати такий механізм реакції, кінетичну модель і її параметри, які задовольняли б експерименту.

Як видно, обидва типи оберненої задачі відносяться до задачі ідентифікації математичної моделі. Однак, якщо в першому випадку ідентифікують лише параметри кінетичної моделі (ідентифікація у вузькому сенсі), то в другому - структуру рівнянь моделі і її параметри (ідентифікація в широкому сенсі). У цій постановці зворотна задача є задачею побудови математичної моделі кінетики хімічних реакцій.

Відзначимо, що з двох цих типів обернених задач найбільш часто зустрічається перший. Вирішення другого завдання зазвичай зводиться до вирішення першого завдання для всіх передбачуваних гіпотетичних механізмів. При цьому вибирається той механізм, в який відхилення розрахункових даних від даних експерименту найменше. Хоча більш суворе обґрунтування вибору механізму реакції вимагає додаткового аналізу хімічної системи і проведення додаткових експериментів, в загальному випадку наявність методики вирішення першого завдання без застосування подальших математичних методів вирішити і друге завдання.

Послідовність етапів при побудові математичної моделі кінетики хімічної реакції наступна:

1-й етап. Кінетична модель ґрунтується на певних експериментальних даних, які повинні бути ретельно сплановані. Експериментальні дані по кінетиці хімічних реакцій отримують на лабораторних установках, використовуючи, як правило, один з основних методів постановки кінетичних експериментів - диференційний або інтегральний. Метод називають диференціальним, якщо при проведенні дослідів швидкість реакції визначається безпосередньо. Якщо ж в ході дослідів визначається кількість речовини, що прореагувала за якийсь проміжок часу або на якій-небудь ділянці апарату, то метод називають інтегральним, (яка вимірюється в

експерименті концентрація є інтегралом від швидкості реакції). Як інтегральний, так і диференціальний методи можна реалізувати на різних апаратах і різними методами. Для зручності подальшого викладу приймемо, що для більшості речовин системи експериментальні дані реалізовані у вигляді $C_j = C_j(t)$.

2-й етап. Формулювання гіпотези про можливий механізм реакції спирається на досягнутий рівень знань про природу і механізм хімічних реакцій. При цьому часто в механізм реакції включають лише ті елементарні стадії, в результаті яких утворюється стійкий і легко ідентифікуються речовини. Такий механізм прийнято називати формальним (феноменологічним).

3-й етап. Відповідно до сформульованої гіпотезою математичну модель кінетики зазвичай записують у формі, що відповідає отриманим експериментальним даним, тобто або у вигляді залежності швидкості реакції від концентрацій, або у вигляді диференціальних рівнянь.

4-й етап. Порівнюють розрахункові (модельні) і експериментальні результати. Кількісна міра цього порівняння є критерієм адекватності. Існують різноманітні критерії адекватності, однак найбільш вживаним є критерій виду.

Де n — число речовин, за якими проводиться порівняння; N - кількість експериментальних точок на кінетичній кривій.

5-й етап. Для вирішення завдання мінімізації функції багатьох змінних запропоновано значну кількість методів. Порівняння їх не дозволяє апіорі стверджувати, що якийсь метод свідомо кращий за інший. При виборі відповідного методу для вирішення конкретного завдання необхідно враховувати такі фактори, як характер мінімізується, точність попередньої оцінки параметрів, загальне число змінних, за якими проводиться порівняння, і т.д.

РОЗДІЛ 1 ОСОБЛИВОСТІ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСІВ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ НЕСИМЕТРИЧНИХ ЕФІРІВ

1.1 Загальна характеристика процесів органічного синтезу несиметричних ефірів і їх розповсюдженість в хімічній промисловості

Ефіри карбонових кислот — рідини, малорозчинні у воді, але добре розчиняються у спирті. Особлива будова молекул складних ефірів (у них немає, наприклад, гідроксильних груп) зумовлює відсутність водневих зв'язків, а отже, і відсутність асоційованих молекул, характерних для спиртів і кислот. Тому складні ефіри киплять при нижчих температурах, ніж відповідні їм кислоти.

1.1.1 Властивості несиметричних ефірів і їх застосування

Ефіри погано розчинні у воді (при змішуванні утворюються два шари: верхній шар являє собою насичений розчин води в ефірі і містить при температурі 18°C 1,2% води і 98,8% ефіру; нижній шар, що є насиченим розчином ефіру у воді, містить 93,5% води і 6,5% ефіру), володіють приємним фруктовим запахом, мають меншу густину, ніж вода, добре розчинні в органічних розчинниках і самі розчиняють багато органічних сполук.

Ефіри стійкі до дії лугів і лужних металів. Ця властивість дозволяє використовувати їх в якості розчинників.

Прості ефіри легко окислюються навіть киснем повітря, утворюючи вибухонебезпечні пероксиди і гідропероксиди. Це слід враховувати при одержанні, і дектифікації, зберіганні і застосуванні ефірів. Характерною властивістю є їх здатність утворювати аксонієві солі з концентрованими кислотами.

Хімічні властивості даних сполук досить інертні. Багато з них не піддаються гідролізу — зворотної реакції, яка відбувається з участю води і приводить до утворення двох молекул спирту.

Застосування ефірів полягає в активному використанні даних сполук в якості хімічних розчинників. У простих ефірах легко розчиняються такі сполуки, як смоли, лаки, барвники, жири. Похідні фенолу застосовуються в косметичній промисловості в якості консервантів і антиоксидантів. Крім того, ефіри додаються до миючих засобів. Серед даних сполук виявлені представники, що володіють вираженою інсектицидною дією.

Ефіри використовуються в якості фруктових есенцій в харчовій промисловості, на основі ароматичних спиртів — у парфумерній промисловості [1].

При органічному синтезі несиметричних ефірів важливу роль відіграє каталізатор.

За принципом фазового стану реагентів та каталізаторів розрізняють гомогенний каталіз (каталізатор та реагенти знаходяться в одній фазі) та гетерогенний каталіз (каталізатор та реагенти знаходяться в різних фазах)

Гомогенні каталітичні процеси, в яких і каталізатор і реагуючі речовини знаходяться в одній однорідному середовищі - газової або рідкої - застосовуються в промисловості порівняно рідко.

Гомогенні каталітичні процеси мають ряд переваг перед традиційними гетерогенними: високу загальну активність і низькі температури і, як наслідок, високу селективність та ін. Однак вони мають і ряд суттєвих недоліків. Перш за все, як правило, вони не технологічні. Це пояснюється тим, що здійснення таких процесів вимагає введення в технологічний процес складної стадії відділення каталізатора від реагентів і продуктів, забруднення отриманої продукції каталізатором, втрати каталізатора, що збільшує трудомісткість, металомісткість і ускладнює створення безперервного процесу.

У гомогенному каталітичному процесі швидкість каталізуються реакції прямо пропорційна кількості каталізатора. У гетерогенному каталізі основне значення має не кількість, а поверхня каталізатора. Активність останнього

визначають зміною швидкості каталізуються реакції, віднесеної до одиниці поверхні каталізатора. Створення каталізаторів з найбільш розвиненою поверхнею є найбільш важливою сходинкою у технології їх приготування. Гетерогенні каталізатори позбавлені недоліків, які мають гомогенні, тому використання гетерогенних каталізаторів для процесів тонкого органічного синтезу є досить актуальним на сьогодні.

Для гетерогенного каталізу характерними є кілька стадій, найбільш важливими з яких є:

- дифузія початкових речовин до поверхні каталізатора та їх адсорбція на цій поверхні;
- десорбція продуктів реакції;
- відведення продуктів реакції від поверхні каталізатора у глибину відповідної фази за рахунок дифузії.

Швидкість каталітичної реакції визначається швидкістю найповільнішої стадії, як правило, дифузією чи адсорбцією. Зміна умов проходження реакції (температура, тиск та ін.) може змінити контролюючу стадію [2].

1.1.2 Відновлення несиметричних ефірів органічного синтезу за механізмом Меєрвейном – Понндорфом - Верлеєм

Вибіркове відновлення карбонільних з'єднань до спиртів в присутності алкоголятів зазвичай називають відновлення по Меєрвейну – Понндорфу – Верлею (МПВ). Даний механізм застосовується при лабораторному органічному синтезі

За даним методом алифатичні і ароматичні альдегіди і кетони відновлюються до відповідних спирти із високою конверсією. Реакцію зазвичай проводять шляхом кип'ятіння розчину карбонільного з'єднання в розчині ізопропілового спирту в присутності ізопропілата алюмінію.

Припускають, що МПВ реакція здійснюється через утворення

комплексу між ізопропілатом алюмінію і карбонільним з'єднанням, гідридне переміщення, елімінування ацетону із комплексу і алкоголіз змішаного алкоголята (Рис. 1.1):

Рисунок 1.1 – Механізм відновлення карбонільних сполук за
Меєрвейном – Понндорфом - Верлейом

Це перетворення, яке є зворотним¹, можна представити наступним загальним рівнянням:

За даним методом аліфатичні та ароматичні альдегіди і кетони відновлюються у відповідні спирти. Реакцію зазвичай проводять шляхом кипіння розчину карбонільного з'єднання в ізопропиловому спирті в присутності ізопропіляту алюмінію.

Відновлення за Меєрвейном-Пандорфом-Верлеєм — метод відновлення альдегідів та кетонів за допомогою спиртів алюмінію. В процесі реакції спирт окиснюється до відповідного карбонільного з'єднання [7].

Зараз відомо декілька прикладів використання цеолітів в реакції, що протікає за механізмом МПВ. Роботи [4-5], в яких наведені ці приклади, реакція відбувається в газовій фазі над цеолітами.

В статті [7] опубліковано результати дослідження селективності відновлення 4-тетра-бутилциклогексанона до цис-4-тетра-бутилциклогексанолу на цеолітному катализаторі структурної групи ВЕА. Ця реакція відновлення має комерційне застосування, так як цис-ізмери масштабно застосовуються в парфумерній промисловості.

Відновлення альдегідів та кетонів може протікати в м'яких умовах та використовуватися без ризику відновлення або окиснення інших функціональних груп [9].

Істотною перевагою гетерогенного каталізу за механізмом МПВ над гомогенним катализом є те, що катализатори можуть бути легко відділені від

¹ Зворотня реакція називається окисненням по Опенауєру [7]

рідкої реакційної суміші. Однак лише у декілька прикладів гетерогенного каталізу за вищезгаданим механізмом були опубліковані.

В якості катализатора для реакції відновлення циклогексанолу за Меервейном-Пандорфом-Верлеєм у статті [7] був використаний цеоліт структурної групи BEA.

Цеолітвмісні катализатори мають ряд переваг в порівнянні з іншими катализаторами:

- цеоліти відрізняються більш високою активністю;
- вони володіють виключно високою селективністю; при однаковому ступені перетворення бензини, отримані на цеолітних катализаторах, відрізняються більш високим вмістом олефінів і ароматичних вуглеводнів;
- ступінь перетворення на цеолітах за один прохід при тому ж часу контакту вище, а перетворення не супроводжується глибоким крекінгом (з утворенням газу і коксу);
- стабільність цеолітів вище; цеолітвмісні катализатори менш чутливі до домішок металів.

Використання цеолітних катализаторів в хімічній промисловості є актуальною задачею сьогодення, оскільки вони володіють високою активністю та селективністю, сприяють підвищенню стабільності в умовах високих температур.

1.1.5 Різновиди цеолітних катализаторів

Ряд катализаторів був розроблений для заміни гомогенних катализаторів, які сприйнятливі до вологи і підлягають повторному використанню. За останні десятиліття відзначається збільшення числа доповідей гетерогенних катализаторів для реакції відновлення, пропонуючи простоту використання, обробки та утилізації, на відміну від гомогенних катализаторів. Ці катализатори

можуть бути з кислотними чи основними льюїськими центрами за своєю природою. Цеолітні каталізатори можуть призвести до дегідратації спирту, щоб дати побічні продукти, такі як ефір і олефін, і альдольну конденсацію [10].

Реакція перетворення циклогексанону в циклогексанол [10]:

Група Ван Веккум [10] була першою, що повідомила, що бета цеоліти (BEA*) дали відмінні результати з точки зору активності та селективності для стереоселективного відновлення циклогексанону. Транс відношення продукту циклогексанону становить >95:5. Це має важливе промислове значення, як цис-ізомер використовується в якості проміжного продукту в синтезі ароматів. Активність зростає зі збільшенням температури активації, що свідчить про те, що активність бета каталізаторів для відновлення пов'язано з утворенням льюїсових кислотних центрів. Під час дегідроксілювання при високих температурах утворилися центри частково гідралізованого алюмінію та внекаркасного алюмінію. Передбачається, що обидва типи алюмінію сприяють Льюїсовому кислотному каталізатору на основі цеоліту. Глибокошарове прожарювання цеоліту BEA дало більш активний каталізатор, ніж дрібношарове прожарювання. Спектроскопія показала, що кількість алюмінію, частково приєднана до рамки цеоліту збільшується під час глибокошарового прожарювання. Отже, було запропоновано, що каталітична активність в реакції відновлення цеолітним каталізатором типу бета пов'язана з частково прикріпленим алюмінієм. Інтенсивне прожарювання призводить до утворення мезопор в кристалічній структурі. Це призводить до зменшення довжини дифузії для реагентів таким чином, що підвищення швидкості реакції спостерігається для зразків приготувані на пару. Повторне використання каталізатора стало можливим після реактивації при 500 °C;

Стереоселективність в циклогексанолі може бути налаштована шляхом зміни розміру катіона. Стереоселективність була > 99%, коли присутні більші

катіони лужних металів, такі як Rb і Cs, але стереоселективність знизилася до 95% в Li.

Стереоселективність бета-цеоліту, пояснювалася скоординованою взаємодією карбонільної групи кетона і відновлюючого спирту з тим же самим алюмінієвим центром. Це дозволяє формувати шестичленний перехідний стан, в якому може відбутися гідрид передачі.

Бортновський і ін. [10] досліджували ряд H-бета-цеолітів, прожарюваних при різних температурах і пропареними в м'яких або жорстких умовах. При відновленні циклогексанону, найбільша активність спостерігалася для зразків, оброблених при 600 °C в потоці кисню при 14% об'єму водяної пари. Підвищення температури пропарювання від 600 °C до 700 °C привело до зниження каталітичної активності, а також зниження селективності цис-спирту. Експеримент показав, при 600 °C пропарюванні зразок має рівномірний розподіл алюмінію по всьому цеоліту, а зразок оброблений при 700 °C був поверхнево збагаченим алюмінієм. Цеоліти обмінені з Na і Cs демонстрували також дуже високу активність відновлення, хоча частина Al була видалена з цеоліту в процесі іонного обміну. Активність пов'язувалася з наявністю внекаркасних AlO_x зустрічних катіонів всередині пор катіонних ділянок бета-цеолітів, а не частково-каркасних атомів Al. Ці іони внекаркасних AlO_x рахуються наявністю кислотних центрів Льюїса.

1.1.5.1 Цеолітний каталізатор Ti-ZeoliteBeta

Алюміній-титан бета (Si/Ti 69) також є хорошим каталізатором для відновлення циклічних карбонільних сполук [10]. Висока селективність 98 % цис-спиртів спостерігалася при відновленні циклогексанону, хоча частота зворотного відновлення циклогексанону була нижчою (2.26 моль моль⁻¹Ti h⁻¹), ніж для Al-бета (>12 моль⁻¹Al h⁻¹). Ацетофенон і 2-трет-бутидциклогексанон не може бути відновлений через стеричне відштовхування об'ємних груп поряд з

карбонільними. Через гідрофобну природу, Ti-бета, каталізатор був дуже стійкий до води;

Коли відновлення циклогексанону проводили в газовій фазі [10], цис-спирту утворилося менше, ніж в рідкій фазі. Селективність цис-спирту знизилася з 99 % в рідкій фазі до 51-62 % в газовій фазі. Крім того, утворені спирти були дегідратовані з отриманням циклогексанону, що становить 15-20% від загальної продукції. Підвищення парціального тиску 2-пропанолу вплинуло на внутрішньопорову концентрації спирту; у свою чергу, підвищилася конверсія та селективність по відношенню до цис-спирту. Використання спиртів, таких як циклогексанол або 2-гексанол, які адсорбуються сильніше, ніж 2-пропанол, також збільшують селективність по відношенню до цис-спирту. Вода не впливає на швидкість каталізу відновлення, але селективність до спирту зросла з 62% до 87 % при 85 °C. Це означає, що вода, як і спирт, підвищує гідроліз проміжних продуктів Ti цис-алкоксидів, тим самим сприяючи його десорбції від каталітичної ділянки і запобігає дегідратації комплексів алкоксидів в алкени.

1.1.5.2 Цеолітний каталізатор типу Sn-ZeoliteBeta

Corma та співавтори [10] повідомили, що Sn-бета є більш активним, ніж будь який інший з Ti- або Al-бета у відновленні циклогексанону. Лише 1 – 2% маси SnO₂ можуть бути включені в рамки бета-цеоліту. Спектрографічні дослідження адсорбованого циклогексанону показали, що Sn-бета взаємодіє більш сильно з карбонільними сполуками, ніж Ti-бета. Він також є більш селективним, ніж Al-бета. Присутність брентстедової кислотності в Al-бета призводить до додаткової взаємодії з циклогексаноном, який проявляється наявністю різних широких карбонільних груп.

Відновник повинен бути легко доступний і забезпечувати хороший потенціал для відновлення. Найбільш ефективні відновники є 2-пропанол і 2-бутанол, порівняно з циклопентанолом, метилциклогексанолом і

фенилетанолом. У міру того як розмір пори бета цеоліту не перешкоджає дифузії цих молекул в пори, різна активність пояснюється геометричними обмеженнями, пов'язаних з атомами кисню рамки для утворення перехідного стану на активному центрі Sn. Sn-бета каталізує відновлення з високою стереоселективністю. Відновлення циклогексанону з 2-пропанолу дає тільки цис-спирт. Завдяки своїй гідрофобній природі, Sn-бета показав достатню активність навіть при ~10 % маси присутності води.

1.1.5.3 Цеолітний каталізатор типу Zr-ZeoliteBeta

Включення цирконію в бета-цеоліт також дав матеріал з чудовими характеристиками для стереоселективного відновлення ряду альдегідів і кетонів [10]. Каталізатор готували за допомогою фторидів гідротермального синтезу з додаванням стружки з деалюмінірованого бета-цеоліту. Вміст до 1.3 % цирконію було включено в структуру діоксиду кремнію зі збереженням кристалічності.

В таблиці 1.1 наводиться порівняння каталітичної діяльності різних каталізаторів бета-цеоліту для МПВ відновлення циклогексанону. Zr-бета каталізатор показав високу активність з циклогексанолом в якості єдиного продукту реакції. Термодинамічно менш сприятливий, цис-ізомер був сформований з 99 %-ою селективністю, що показує, що реакція відбувається в каналах структури цеоліту, де стеричні обмеження сприяли протіканню реакції через менш громіздкий перехідний стан. Висока активність може бути пов'язана з відповідною кислотністю і відповідним лігандом взаємозамінним Zr-бета [10].

Таблиця 1.1 – Результати відновлення циклогексанону з використанням різних типів цеолітних бета каталізаторів

Al-Zr-бета, як правило, перевершує Al-Sn-бета, а також кращий і більш селективний каталізатор, ніж мезопористийщеплений каталізатор, Zr(OPr)₄-SBA. Цикло-пентанон не так легко відновлюється, ніж циклогексанон,

використовуючи 2-пропанол. Сполучення між карбонільними групами подвійним зв'язком в 2-циклогексена-1 зменшило швидкість відновлення. Арільні замісники уповільнюють відновлення порівняно з кетонами з алкільними замісниками.

Порівняно з Sn-бета, Zr-, бета показує ще більш високу стійкість до вологи (Таблиця 1.2). Zr-бета зберіг майже 50 % своєї активності в присутності 9.1 % води, продуктивність, яка може бути отримана з Sn-бета тільки через поверхню гідрофобізації на додатковій стадії. Ніякого вилуговування не спостерігалось із Zr-бета-каталізаторами, і хороша активність зберігалася протягом декількох стадій каталітичного тестування. Залежно від реакційної системи, повна каталітична активність може бути відновлена лише шляхом промивання з 2-пропанолом або висушування використаного каталізатора.

Таблиця 1.2 – Конверсія циклогексанолу при використанні Sn та Zr цеолітних каталізаторах типу бета в присутності води [10]

Відновлення відрізняється своєю відмінною хемоселективністю, і переважне відновлення функціональних можливостей. Крім традиційних алюмінієвих алкоксидів, гетерогенні каталізатори, такі як бета-цеоліти є дуже активними каталізаторами для реакції відновлення. Цеолітні матеріали, пропонують високу активність у поєднанні зі стереоселективністю. Крім того, Al, вбудовані Ti, Sn і Zr в бета-цеоліт розширили спектр доступних матеріалів. Нові гетерогенні каталізатори можуть бути використані в дійсно каталітичних кількостях, і часто бувають регенерованими. Висока термостабільність бета-цеоліту дозволяє повторно прожарювати з метою видалення органічних домішок. Крім того, Sn і Zr в бета-цеолітах є досить водостійкими, що полегшує навантажувально-розвантажувальні роботи. У той час як обмежений простір в порах цеолітів призводить до формування селективності, яку можна використовувати перевагою для деяких реакцій, інші каталізатори були розроблені, щоб мати справу з більш великими молекулами. По ряду

просторово-ускладнених молекул, існує необхідність у вивченні відповідних відновників для реакції відновлення. Ці відновники в ідеалі повинні бути економічно життєздатними, екологічними і легко доступними [10].

1.2 Аналіз кінетичних моделей органічного синтезу несиметричних ефірів

При фотолізі ароматичних сполук азидів в аеробному середовищі взаємодія триплетних нітренив з молекулярним киснем призводить до утворення лабільних частинок – нітрузооксидів. Метою цієї роботи є побудова схеми хімічних перетворень реакції загибелі ізомерних форм 4-N,N-диметиламінофенилнітрузооксиду методами кінетичного моделювання. Розрахунок кінетичних параметрів реакції здійснюється при рішенні зворотної кінетичної задачі з використанням технології паралельних обчислень.

При фотолізі ароматичних азидів в аеробному середовищі взаємодія триплетних нітренив з молекулярним киснем призводить до утворення лабільних частинок – нітрузооксидів [11]:

Передбачуваний механізм реакції представлений на рисунку 1.2

цис – транс

Рисунок 1.2 – Передбачуваний механізм реакції загибелі ізомерних форм - N,N-диметиламінофенил нітрузооксиду

Для встановлення механізму реакції пропонується побудова кінетичної моделі передбачуваної схеми реакції з наступним виключенням стадій з найменшими значеннями констант швидкостей стадій. Кінетична модель будується шляхом вирішення зворотної та прямої кінетичних задач, а для прискорення обчислень застосовується паралельний генетичний алгоритм [11].

Прийmemo наступні позначення (табл. 1.3):

Таблиця 1.3 – Позначення речовин для побудови кінетичної моделі

Тоді стадії реакції і вирази для швидкостей згідно закону діючих мас будуть виглядати наступним чином (Таблиця 1.4)

Таблиця 1.4 – Стадії реакції і відповідні вирази для швидкостей

Система диференційних рівнянь (1.1), що виражає зміну концентрацій компонентів реакції із врахуванням часу:

Початкові умови:

Система (1.1 – 1.2) є прямою кінетичною задачею.

Досліджуваними речовинами реакції є цис- $C_8H_{10}N_2O_2$, транс- $C_8H_{10}N_2O_2$ та $ArNO$ ($C_8H_{10}N_2O$).

Мінімізуема в результаті рішення зворотної кінетичної задачі функція 1.3 являє собою середньоквадратичне відхилення чисельно знайденої оптичної щільності (A^{calc}) компонента від експериментально отриманої (A^{exp}) по всіх тимчасових точок (N) спостережуваних компонентів ($M=3$) поточного експерименту:

Константи швидкостей реакції k_1, k_2, \dots, k_{12} — шукані змінні.

Проведено ряд обчислювальних експериментів з пошуку констант швидкостей стадій. Розрахунки ускладнювалися жорсткістю системи (порядки значень констант відрізняються \sim на $10^6 - 10^8$), тому в якості методу розв'язання системи диференціальних рівнянь обраний метод Розенброка для жорстких систем [11].

Рішення зворотної кінетичної проводилося вже зарекомендували себе в задачах хімічної кінетики генетичним алгоритмом [6] у системі Octave з використанням параметра `UseParallel` в опції `gaoptimset`.

На сьогоднішній день опрацьовані 5 наборів експериментальних даних з 10. Отримані кінетичні параметри (таблиця 1.5). Розмірності констант:

Таблиця 1.5 – Кінетичні параметри реакції загибелі ізомерних форм
- диметиламінофенил нітрузооксиду N

На рисунку 1.2 представлений експеримент з найбільш адекватно описом експериментальних даних з розрахунковими. Аналізуючи дані графіка можна зробити висновок про те, що характер зміни концентрацій компонентів є адекватним, тоді як відхилення розрахункових даних від експериментальних для деяких кінетичних кривих (для даного випадку це криві x_1) ще досить велика, тому необхідно уточнення кінетичних констант, а можливо і додавання нових стадій в схему хімічних перетворень.

Рисунок 1.2 – Кінетичні криві витрати реагентів x_1 (цис- $C_8H_{10}N_2O_2$), x_2 (транс- $C_8H_{10}N_2O_2$) та утворення продукту x_4 ($ArNO$ ($C_8H_{10}N_2O$))

Використання паралельної реалізації генетичного алгоритму (ГА) дозволило скоротити час розрахунків приблизно в 2 рази (рисунок 1.2, час у секундах). Розрахунки проводилися на персональному 4-х ядерном комп'ютері Intel Core i5.

Таким чином, в результаті даного дослідження побудована математична модель процесу загибелі ізомерних форм 4-N,N-диметиламінофенилнітрузооксиду, що вимагає, додаткового вивчення. Розрахунок кінетичних параметрів реакції здійснювався при вирішенні зворотної кінетичної задачі з використанням технології паралельних обчислень, що дозволило істотно скоротити час проведення розрахунків.

Ідентифікація кінетичних параметрів неоднорідних завдань дифузії у наномультиматеріалах з використанням градієнтних методів

Дослідження дифузійної кінетики багатошарових нанокомпозитів і тонких наноплівочок дає можливість створення на базі матеріалів з відомими властивостями матеріалів і середовищ з новими властивостями. Це вимагає створення нових методів і моделей ідентифікації параметрів переносу в таких

наноструктурах з урахуванням інтерфейсних взаємодій між наночастинами. Актуальними є також дослідження згущених магнітних багатошарових плівок з почерговою агрегацією наночастинок з високо- і низькопровідними матеріалами (магнетити і рідкоземельні елементи (тербий, діспрозіум і т.д.).

Математична модель з урахуванням двосторонніх градієнтних взаємодій.

Розглядається мультикомпонентне наносередовище, що складається з n подвійного наночастинок двох матеріалів з різними властивостями. Дифузія атомів компонентів 1 і 2 між суміжними шарами, викликана наявністю змінних в часі градієнтів концентрацій на інтерфейсних межах, що призводить до хімічного змішування границь розділу (Рис. 1.3).

Рисунок 1.3 - Схематизація елемента градієнтної взаємодії компонентів між суміжними наночастинами середовища

Концентраційні профілі для такої багатоконпонентної системи виходять з системи рівнянь переносу на підставі закону Фіка в комбінації з крайовими умовами зовнішнього наночастинок і системою інтерфейсних умов між послідовними шарами. Математична модель такого перенесення описується у вигляді такої змішаної крайової задачі. На областях концентрації $U_{1k}(t, z)$, $U_{2k}(t, z)$ задовільняє системі рівнянь в частинних похідних:

Початкові умови:

Граничні умови між тонкими шарами по z :

Інтерфейсні умови між тонкими шарами по z :

Постановка прямої задачі ідентифікації. Розглянемо пряму крайову задачу ідентифікації коефіцієнтів дифузії в параметричних та функціональних постановках.

Постановка неоднорідних спряжених задач ідентифікації. У відповідності до краєвої задачі та краєвої задачі для приросту вводимо для розгляду неоднорідну спряжену задачу параметричної ідентифікації

Умови при $t = T$

Для аналітичного рішення неоднорідної спряженої задачі параметричної ідентифікації використано метод з використанням інтегрального перетворення.

Рішення кожної k – ої задачі функціональної ідентифікації з використанням кінцевих інтегральних перетворень Фур'є має вигляд:

Результати чисельного аналізу і ідентифікації розподілу коефіцієнтів дифузії для двох компонент (Fe і Dy) з використанням запропонованої моделі функціональної ідентифікації показані на Рис. 1.4 – 1.7 для різних поверхонь спостережень γ_{k1} із загальною тривалістю спостереження 48 год. Досліджувана товщина нанокompозита становила 20 нм. Як дані спостережень використовувалися результати (Рис. 1.4) для багатокompонентних (Fe / Dy) наноплівки.

Нанокompозитне середовище розбивалася на 200 дифундуючих наночарів по 0.1 нм, що включають відповідні поверхні спостережень, що забезпечило ефективну пошарову реалізацію методики ідентифікації. На Рис.1.5 (діаграма ліворуч) для поверхні спостереження, що відповідає значенню координати товщини середовища $z = 7$ нм, показана еволюція функціональної залежності в часі коефіцієнта дифузії $D_{11k_1}^n$, відновленої по регуляризаційній процедурі ідентифікації. Тут представлені групи ітерацій, які суттєво впливають на збіжність рішення U_{1k_1} до його експериментального сліду $f_{1k_1}(\tau, \gamma_{k1})$, візуалізація якого показана на Рис. 1.6. В якості початкового наближення для ідентифікації функціональної залежності компоненти коефіцієнта дифузії взято $D_{11m}^0(t) = 1.48 \cdot 10^{-7}$ м/с². У міру проходження ітерацій функціональна залежність $D_{11k_1}^n(t)$ змінюється по всьому тимчасовому

діапазону. Для останньої групи ітерацій (Рис. 1.6) досягається досить стійка картина профілю залежності, яка забезпечує максимальне наближення модельного рішення $U_{11k_1}^n(\tau, \gamma_{k_1})$ до експериментального сліду $f_{1k_1}(\tau, \gamma_{k_1})$.

Рисунок 1.4 – Експериментальні Fe/Dy профілі

Рисунок 1.5 – Відновлення функціональної залежності компонентів D_{11m}

D_{22m} коефіцієнтів дифузії від часу на кожній ітерації

Рисунок 1.6 – Ітераційне наближення концентраційних профілів U_{1m} та U_{2m} до експериментального рішення

На Рис. 1.7 показано еволюцію зменшення значення функціональної невязки між значеннями рішень і слідів на кожній групі ітерацій.

Рисунок 1.7 – Еволюція зменшення нев'язок на кожній ітерації

Обґрунтовано постановки прямих і обернених задач функціональної ідентифікації масопереносу в неоднорідному мультикомпонентному середовищі.

Реалізована з використанням методології оптимального управління складними багатокомпонентними системами і інтегральних перетворень методика функціональної ідентифікації коефіцієнтів дифузії і виконано їх відновлення як залежностей від часу для Fe / Dy-наномультименту.

1.3 Вимоги до комп'ютерного моделювання кінетики процесів

Комп'ютерне моделювання – метод розв'язування задачі аналізу або синтезу складної системи, що ґрунтується на використанні її комп'ютерної

моделі. Сутність комп'ютерного моделювання полягає у відшукуванні кількісних і якісних результатів із залученням наявної моделі.

Комп'ютерна модель складної системи має якомога повніше відбивати всі основні фактори й взаємозв'язки, що характеризують реальні ситуації, критерії та обмеження. До того ж модель має бути настільки універсальною (щоб охоплювати якнайширше коло близьких за призначенням об'єктів) настільки й простою (щоб сприяти виконанню необхідних досліджень із мінімальними витратами).

Комп'ютерне моделювання (обчислювальний експеримент) має істотні переваги перед натурним експериментом. По-перше, не потрібно проводити експеримент на реальних фізичних, економічних чи інших об'єктах, тому затрати на різні комп'ютерні експерименти набагато менші, ніж на натурні експерименти. Масштаби експериментів можна вибрати на свій розсуд, при цьому є можливість проведення багатократних дослідів із поступовими змінами вхідних даних задачі. По-друге, проведення реальних експериментів у деяких галузях науки небезпечне (екологія, ядерна фізика) або неможливе (астрофізика). По-третє, у процесі побудови математичних моделей для проведення обчислювального експерименту і під час їхнього дослідження можна проаналізувати і зрозуміти характеристики досліджуваного об'єкта.

При моделюванні кінетики хімічних реакцій можуть бути рішені дві основні задачі: пряма кінетична задача (ПКЗ) та зворотна кінетична задача (ЗКЗ).

При рішенні ПКЗ на основі відомого механізму хімічної реакції, кінетичних коефіцієнтів та умов проведення експерименту необхідно визначити зміну концентрацій компонентів реакційної системи по часу.

При рішенні ЗКЗ на основі відомих експериментальних даних по зміні концентрацій компонентів в часі при різних умовах проведення експерименту потрібно визначити кінетичні константи та механізм реакції.

При рішенні задачі розробник зштовхується з рядом проблем, основні з яких наступні:

- задані механізми гіпотетичні, тому в самій постановці задачі заложена неоднозначність моделі, невизначеність в константах швидкостей реакцій;
- експериментальних даних, як правило, недостатньо для однозначного визначення всіх констант;
- значення шуканих констант залежить від виду критерію, по якому порівнюються розрахункові та експериментальні концентрації, (тобто від формулювання цільової функції);
- при вимірюванні декількох величин похибки у визначенні одних можуть бути зіставлені з величинами інших, що призводить до поганої обумовленості рішення задачі.

У випадку складних механізмів хімічних перетворень, задача може бути розв'язана в два етапи:

- попередня оцінка кінетичних констант окремих реакцій;
- уточнення кінетичних констант із використанням методів оптимізації.

Наведемо декілька головних вимог до комп'ютерного моделювання:

- Стійкість алгоритму – здатність виконувати обчислення і отримувати кінцевий результат із заданою точністю при зміні параметрів алгоритму і вхідних даних в деякій області, яка називається областю стійкості.
- Збіжність – це властивість алгоритму шляхом зміни його параметрів виконувати обчислення зі скільки завгодно малою похибкою для заданого класу вхідних даних.
- Коректність обчислювального методу – це властивість безперечного існування розв'язку задачі та забезпечення стійкості обчислювального алгоритму, що реалізує цей метод.

При моделюванні процесів кінетики повинні виконуватися наступні умови:

- модель повинна бути адекватна оригіналу, у тому розумінні, що повинна достатньою точністю відображати характеристику оригіналу, яка цікавлять дослідника;
- модель повинна усувати проблеми, пов'язані з фізичним виміром якихось сигналів або характеристик оригіналу.

Моделювання може здійснюватися із двома головними цілями:

- для вивчення механізму явищ (пізнавальна мета);
- для керування об'єктом, тобто виробітку по моделі оптимальних керованих впливів.

Завдання пошуку кінетичних констант хімічної реакції - складна обчислювальна задача, вирішення якої знаходиться в прямій залежності від продуктивності обчислювального середовища і від використовуваних алгоритмів.

Проведено аналіз існуючих комп'ютерних програм за розрахунками кінетичних констант хімічних реакцій. У зв'язку з найближчими аналогів були розглянуті наступні системи:

- 1) Chemical Kinetics Simulator (IBM);
- 2) MATLAB (MathWorks);
- 3) Dynafit (BioKin);
- 4) Chemkin (ReactionDesign);
- 5) ChemOffice (PerkinElmer);
- 6) Khimera (KintechLab).

Перший з розглянутих програмних продуктів, Chemical Kinetics Simulator (CKS), створений компанією IBM ще в 1996 р. Програмний комплекс (ПК) CKS є, з одного боку, досить обмеженим засобом моделювання хімічних реакцій, а з іншого - програмою з продуманим інтерфейсом, що включає

систему інтуїтивно зрозумілого введення стадій хімічних реакцій. На Рис. 1.8 представлені екранні форми, що ілюструють можливості ПК СКС.

Рисунок 1.8 - Головне вікно і вікно введення стадії ПК СКС

Основне призначення ПК СКС - математичне моделювання протікання хімічної реакції, рішення прямої задачі хімічної кінетики. Константи швидкостей стадій реакцій можуть бути залежними або незалежними від температури, а самі стадії - прямими і зворотними, але в будь-якому випадку кінетичні константи задаються вручну. Програма підтримує:

- 1) завантаження і збереження введених схем хімічних реакцій в форматі файлу (* .rxn);
- 2) систему черг для послідовного розрахунку схем в певному порядку;
- 3) побудова різних графіків залежностей, які визначаються типом моделювання.

Однак, незважаючи на зручне введення і візуалізацію розв'язання прямої задачі, використовуючи ПК СКС, не можна вирішити зворотну задачу хімічної кінетики. Крім того, не передбачено розпаралелювання прямої задачі, що позначається на часі побудови кінетичної моделі. Відсутність можливості розв'язання оберненої кінетичної задачі обмежує застосування ПК СКС в комплексі з іншими програмними продуктами.

Наступним розглянутим програмним продуктом є ПК MATLAB компанії MathWorks. MATLAB є не стільки програмою, скільки системою модулів, що представляє собою потужне і універсальний засіб вирішення різних прикладних задач.

Кожен окремий модуль цього ПК забезпечує вирішення завдань з певної області і може розглядатися як незалежна програма. Існують і аналоги цієї системи:

MathCAD, MAPLE, SciLab, FreeMath. Перевагами MATLAB в порівнянні з цими пакетами є велика довідкова система, велика кількість довідкової літератури, в тому числі російськомовної, щодо зручне середовище

програмування, наявність версій під операційні системи Linux і Windows і засобів ефективного розпаралелювання обчислень.

Готових модулів з розрахунку оберненої задачі хімічної кінетики в MATLAB поки не існує. При цьому існує можливість використання готових бібліотек, серед яких є алгоритми розв'язання систем диференціальних рівнянь, пошуку мінімуму критерію відповідності розрахункових і натурних даних і ін. Основним недоліком системи MATLAB є її висока вартість. Академічну ліцензію на базовий комплект можна придбати за \$ 1000, комерційну версію - за \$ 6000, за кожен додатковий модуль необхідно доплачувати. Серед безкоштовних аналогів даної системи найповнішої по функціональності є система SciLab.

Звернемося до наступної програми з розрахунку кінетичних констант - Dynafit, розробленої фірмою BioKin. Інтерфейс програми розділений на дві частини: Input і Output. У вкладці Input виробляється введення схеми реакції, позначення кінетичних констант і побудова тимчасової осі з експериментальними даними. Основна мета Dynafit - це пошук початкових значень кінетичних констант методом найменших квадратів. Як формат введення даних використовується символічна нотація, тоді як параметри і схема перетворень задаються не в графічному, а в текстовому вигляді, відповідно до певних правил. Подібна схема введення може бути незручна непідготовленому користувачеві, але в подальшому може бути використана як засіб швидкого редагування нових схем.

Результатом роботи програми можуть бути вихідні характеристики використовуваного алгоритму і зміни концентрацій в часі (Рис. 1.9). Програма має хорошу довідкову систему. Ліцензування програми для освітніх установ безкоштовно, також є безкоштовна 30-денна пробна ліцензія. Вартість комерційної ліцензії Dynafit починається від \$ 2300. На сайті розробника немає інформації про методи вирішення жорстких систем диференціальних рівнянь, а також про використання технології розпаралелювання.

Рисунок 1.9 - Результати роботи програми Dynafit

На ринку програмного забезпечення в даній області існують також багатоцільові програмні продукти, що охоплюють широкий спектр хімічних задач. Серед них можна виділити наступні продукти: Chemkin (ReactionDesign), ChemOffice (PerkinElmer), Khimera (KintechLab). Програмний комплекс Chemkin надає кошти за рішенням ряду завдань: прогнозування і оптимізація процесів, що протікають в реакторах; розрахунок і моделювання поршневих двигунів; розрахунок полум'я; аналіз невизначеностей; аналіз ходу реакції; завдання осадження парів і ін. Програмний комплекс ChemOffice дозволяє проводити візуалізацію і побудову моделей реакцій. Програма Khimera орієнтована на кінетичне моделювання і може бути застосована в розрахунках термодинамічних властивостей реакції, станів рівноваги, поверхневої дифузії та ін.

У контексті єдиної інформаційно-аналітичної системи при аналізі розглянутих програмних продуктів особлива увага приділялася способам зберігання даних. ПК CKS, Dynafit, Chemkin обмежуються зберіганням інформації в файлах спеціального виду, як правило, призначених для зберігання параметрів моделей або результатів розрахунку. MATLAB залишає за програмістом право вибору реалізації зберігання даних, надаючи різні сервісні функції. Спеціалізовані бази даних використовуються в продуктах ChemOffice і Khimera.

У Khimera в якості бази даних пропонується власне інтегроване крос-платформенне рішення під назвою KintechDB, в якій містяться дані про термодинамічних властивостях речовин, про механізми протікання реакції, а також прав доступу до наявної інформації. Також є можливість мережевого використання KintechDB. У KintechDB міститься інформація про більш ніж 4000 речовин, 6100 реакцій і 55 механізмів.

Комплекс програмних рішень з побудови та візуалізації хімічних реакцій ChemOffice має центральну мережеву базу даних, доступ до якої можливий з будь-якого продукту комплексу. У базі даних міститься більше

500 000 реакцій. Подібне рішення є самим гнучким в плані організації інформаційних потоків. База даних виступає сервісом, надаючи інформацію за запитами програмних продуктів і користувачів. Є також можливість онлайн-пошуку реакції.

Таким чином, на сьогоднішній день є програмні продукти, спеціалізуються не тільки на рішенні широкого кола завдань хімічної промисловості (ChemOffice, Chemkin, Khimera, MATLAB), але і спеціалізовані програми по розрахунку кінетичних констант (Dynafit, CKS). Ці програми, як правило, зручні для вирішення певного кола завдань. Основний недолік програм полягає в тому, що вони не використовують наявні інформаційні технології в повній мірі, що, в свою чергу, позначається на швидкості обчислень, надійності та зручності візуалізації.

1.4 Постановка задачі дослідження

Комп'ютерне моделювання хімічних реакторів доказало свою актуальність та перспективність, оскільки дозволяє виконати розрахунок матеріальних, теплових балансів та здійснити пошук найкращих режимів функціонування.

Важливе значення при виборі умов проведення хіміко – технологічного процесу мають питання визначення швидкості хімічного перетворення, що вивчається хімічною кінетикою. Кінетичні рівняння, що містять необхідну інформацію про основні закономірності хімічного перетворення, є першоосновою математичної моделі хімічного реактору.

Раніше не розглядалися задачі пов'язані з невизначеністю кінетичних параметрів. Моделювання складних хімічних процесів засновано на номінальному значенні кінетичних параметрів

Моделювання хімічного реактора є найважливішим завданням при моделюванні всього процесу в цілому. Основою моделювання реактора є

хімічна кінетика. Кінетичні рівняння є першоосною математичної моделі хімічного реактора і виходять при вирішенні прямих і обернених задач хімічної кінетики.

Предмет дослідження – комп'ютерно-інтегровані технології дослідження кінетики процесів органічного синтезу

Об'єкт — комп'ютерне моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів

Мета роботи: розроблення математичної моделі кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів для різних каталізаторів та алгоритму проектування реакторів для промислового впровадження.

Поставлена мета досягається при вирішенні наступних завдань:

- проведення аналізу утворених продуктів органічного синтезу при різних цеолітних каталізаторах та оцінка конверсії продукту;
- дослідження кінетики процесів органічного синтезу;
- дослідження методів та методик проведення експерименту;
- аналіз методів моделювання зворотної задачі (параметричної ідентифікації);
- розробка програмного модуля для розв'язання прямої та зворотної задачі хімічної кінетики процесів органічного синтезу
- проведення комп'ютерного моделювання процесу органічного синтезу;
- аналіз адекватності моделі;
- аналіз та подальша оптимізація розрахунку зворотної задачі кінетики;
- розробка програмного модуля проточного реактору та його оптимізація.

Наукова новизна.

1. Застосування промислових гетерогенних цеолітних каталізаторів, що володіють високою вибірковістю.
2. Врахування побічних продуктів реакції при проведенні параметричної ідентифікації.

3. Застосування сучасних методів математичного моделювання кінетики хімічних реакторів, тестування розроблених алгоритмів та сходження результатів обчислень з відомими результатами натурних експериментів.
4. Проведення комплексного дослідження кінетики органічного синтезу на основі параметричної ідентифікації

1.5 Висновки за розділом 1

Заміна гомогенних каталізаторів на гетерогенні для процесів тонкого органічного синтезу є актуальним завданням сьогодення. Альтернативою для реакції відновлення карбонільних сполук (кетонів чи альдегідів) з використанням вторинних спиртів в якості відновників можуть бути цеоліти з вбудованими гетероатомами, наприклад, Sn-BEA, Zr-BEA, для яких характерна присутність льюїсовських кислотних центрів (ЛКЦ).

РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Експеримент проводився на лабораторному реакторі ідеального витіснення з мішалкою при сталому температурному режимі 95 °С. Відновлення анісового альдегіду відбувалося за допомогою механізмом Меєрвейна – Понндорфа – Верлея, який використовується для відновлення карбонільних сполук. Після чого утворений анісовий спирт етерифікувався у відповідний ефір. У цій послідовній реакції використовувався один цеолітний каталізатор, який і був розроблений саме для таких реакцій. В ході експерименту знімали пробу через певні проміжки часу. Реагенти і продукти реакції аналізували за допомогою газового хроматографа Кристаллюкс 4000. Досліджено методику темплатного синтезу для створення цеолітних каталізаторів.

2.1 Характеристика експериментальної установки

Перед здійсненням самої реакції, спочатку потрібно підготувати каталізатори, які попередньо активували при 600°С протягом 2 годин. Як правило, для МПВ відновлення, 1 ммоль субстрату і 5мл 2-бутанолу (65 ммоль) поміщали в двогорлу 25 мл круглодонну колбу, забезпечену мембраною. Колбу нагрівали до температури кипіння (82° С) в масляній ванні, і каталізатор (100 мг) додавали до реакційної суміші.

Спочатку анісовий альдегід (n-метоксібензальдегід) (1) відновлюється до анісового спирту (n-метоксібензиловий спирт) (2), після чого він етерифікується і утворюється 4-метоксибензил 1-метилпропіл ефір (3).

В реакторі одночасно відбувається відновлення анісового альдегіду до анісового спирту з подальшою його етерифікацією у ефір за участі одного каталізатора.

Реакція, наведена на рисунку 2.1 протікає за механізмом Меєрвейна – Понндорфа – Верлея (далі – МПВ) [10].

Рисунок 2.1 - Механізм досліджуваної реакції

Експериментальна установка складається із лабораторного реактора (1) довжиною 1 м, в якому міститься одна трубка діаметром 4мм (2), до реактора під'єднана колба (3) в якій містить реакційна суміш із каталізаторами. Також в реактор через спеціально пробку підведена голка для відводу проб (4). В якості мішалки (5) використовується «таблетка», що складається з магніту, покритого інертним тефлоновим покриттям. Може використовуватись декілька разів. Також установка містить регулятор обертів мішалки (даний експеримент проводиться при кількості обертів 100 на хвилину).

Після того, як установка вмикається, для дослідження знімають проби через певні діапазони часу (15 хв, 30 хв, 1 година, 2 години, 4 години, 6 годин, 10 годин і т.д.).

Після закінчення реакції каталізатор відділяється центрифугуванням.

Експериментальна установка наведена на рисунку 2.2.

Рисунок 2.2 – Вигляд експериментальної установки отримання 4-метоксібензил 1-метилпропил етеру:

1 – лабораторний реактор; 2 – трубка; 3 – колба; 4 – голка для відводу проб; 5 – мішалка.

Для МПВ відновлення 4-трет-butylcyclohexanone було використано 5 ммоль субстрату, 5 мл 2-бутанолу і 50 мг каталізатора.

В якості каталізатора виступають екстраширокопроисті цеоліти типу BEA (beta або β) в які інкорпоровано метал олово (Sn-BEA) або цирконій (Zr-BEA) (питома поверхня близько 300 м²/г) або складні оксиди на основі магнію і алюмінію приготовані шляхом розкладу гідроталькіт ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) і з вбудованим оловом в кристалічну решітку (питома поверхня близько 100-120 м²/г). Вміст інкорпорованого металу до 2%.

Для активації каталізатора необхідно прокалювати його протягом 2 годин при температурі 600°C в автоклаві. Реактор перемішування попередньо також прогрівається до 95°C.

Реагенти і продукти реакції аналізували за допомогою газового хроматографа Кристаллюкс 4000, МетаХром, Росія з ПД детектором і капілярною колонкою з використанням мезитилену у якості внутрішнього стандарту.

Хроматографія - це метод розділення і визначення речовин, заснований на розподілі компонентів між двома фазами - рухомою і нерухомою. Нерухомою (стаціонарної) фазою служить тверде пористе речовина (часто його називають сорбентом) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. Рухома фаза являє собою рідину або газ, що протікає через нерухому фазу, іноді під тиском.

Компоненти аналізованої суміші (сорбат) разом з рухомою фазою пересуваються уздовж стаціонарної фази. Її зазвичай поміщають в скляну або металеву трубку, звану колонкою. В залежності від сили взаємодії з поверхнею сорбенту (за рахунок адсорбції або по якій-небудь іншій механізми) компоненти будуть переміщатися уздовж колонки з різною швидкістю. Одні компоненти залишаться в верхньому шарі сорбенту, інші, в меншій мірі взаємодіють з сорбентом, виявляться в нижній частині колонки, а деякі і зовсім покинуть колонку разом з рухомою фазою (такі компоненти називаються неутримуючими, а час їх утримування визначає "мертвий час" колонки). Таким чином відбувається швидке розділення складних сумішей компонентів.

Для аналізу відібраних проб використовується автоматизований газовий хроматограф 4-го покоління «Кристаллюкс-4000М» (рисунок 2.3).

Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» повністю автоматизований, починаючи від введення проби та закінчуючи обробкою хроматографічної інформації (за допомогою вбудованого програмного забезпечення NetChrom, яка призначена для автоматизації роботи хроматографів), в тому числі тут реалізовані функції автоматичного регулювання температури термостатів, витрат газу-носія і допоміжних газів, автоматичного підпалу детекторів і контролю горіння полум'я в процесі роботи; вимірювання сигналів детекторів за допомогою 24-розрядного АЦП [10].

Хроматограф «Кристаллюкс-4000М» оснащений електронним регулятором тиску, за допомогою якого задається витрата газу-носія через капілярну колонку. Скидання проби з капілярного інжектора здійснюється за допомогою електронного регулятора витрати газу і пастки, яка служить також буфером тиску для испареної проби. Передбачена автоматична відсічення буфера при виключенні приладу за допомогою клапана скидання.

Можливо підтримка оптимального газового режиму капілярної колонки шляхом програмування потоку газу-носія по тиску, лінійної швидкості або масовій витраті.

Тиск на вході газів стабілізується за допомогою електронних регуляторів тиску.

Рисунок 2.3 - Хроматограф «Кристаллюкс-4000М»

Аналітичний блок має 2 незалежних канали розподілу і обробки інформації і складається з термостата колонок, змінного аналітичного модуля і блоку електронного управління потоками газів (див. рисунок 2.4).

Рисунок 2.4 - Термостат хроматографа «Кристаллюкс-4000М»

Хроматограф складається з аналітичного блоку і станції управління, контролю і обробки хроматографічної інформації, в якості якої використовується персональний комп'ютер і програма «Netchrom (Рис.2.5) [1].

Рисунок 2.5 - Вікно результатів програми NetChrom

Програма «NetChrom V 2.1» призначена для автоматизації роботи хроматографів. Програма дозволяє виробляти на одному комп'ютері типу IBM PC одночасну обробку сигналів і управління від одного до восьми хроматографів. Підключення хроматографів здійснюється до послідовного інтерфейсу RS-232C або інтерфейсу USB.

Програма забезпечує управління і обробку хроматографічних сигналів комбінованого комплексу.

Також в програмі NetChrom можна переглянути паспорт хроматограми (рисунок 2.6). Тут наведена інформація щодо типу хроматографа, часу відбору проби, типу модулів детекторів та коментарій, в яку можна вказати назву введеної проби, час, коли її було відібрано та інше.

Рисунок 2.6 - Вікно перегляду паспорту хроматограми

На рисунку 2.7 наведено вікно перегляду параметрів хроматографа. Тут відображається температура колонки та детектора у градусах Цельсія, температура випаровувача, теплопровідність газів та тиск в атмосферах.

Рисунок 2.7 - Вікно перегляду параметрів хроматографа

Аналіз проби триває близько 15 хв (в залежності від розміру та складності молекули, що аналізується). Після чого відбувається підготовка до наступної проби (триває в середньому 3 хвилини).

2.2 Методики проведення експериментальних досліджень

2.2.1 Методика темплатного синтезу для несиметричних ефірів

Темплатним синтезом називають процеси, які дозволяють управляти структурою утвореної фази, яка задається з допомогою своєрідного шаблону – темплату. З використанням такого підходу можна, наприклад, отримати нанокompозит, який містить наночастинки певної форми і розміру. Це можливо при використанні пористих оксидних або полімерних матриць з упорядкованим розташуванням пор певного розміру і геометричної форми. При цьому пориста матриця є темплатом, яка визначає не тільки форму і розміри наночастинок, але і їх просторове розташування. Нанокompозити, отримані таким способом, які містять магнітні або напівпровідникові

наночастинки певного розміру і форми, впорядковано розташовані в просторі мають потенційне застосування в якості середовищ для запису інформації [7].

Темплат, або шаблон є центром, навколо якого організуються основні структурні одиниці матриці, і формується каркас. В якості темплату можуть бути використані міцели, утворені органічними молекулами поверхнево-активних речовин (ПАР) у розчинах. Видалення темплату призводить до утворення порожнини такого ж розміру й форми, як органічна міцела. Схема темплатного синтезу наведена на рисунку 2.8.

Рисунок 2.8 – Схема темплатного синтезу

Темплат, що використовувався при синтезі цеолітних бета катализаторів для утворення несиметричних ефірів описується наступною методикою:

1 моль диметилгексадециламіну розчиняли в суміші ацетонітрил – діоксан (1:1) і по краплях доливали до розчину 3 моль 1,4-дихлорметилбензолу у 250 мл розчину ацетонітрил – діоксан (1:1). Реакційну суміш витримували при перемішуванні протягом 1 доби за температури 80 °С, охолоджували, випаровували, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували. Одержано ~ 0,62 моль C_{16-Ph} (62%). 0.5 моль C_{16-Ph} та 0.25 моль 1,3-ди-(4-піперидино)-пропану розчиняли в суміші ацетонітрил – діоксан (1:1) та нагрівали за температури кипіння протягом 24 годин. Утворений осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим ефіром і висушували [7].

2.2.2 Методика синтезу цеолітів ВЕА

Синтез цеолітів структурного типу ВЕА проводили за модифікованою методикою, описаною нище:

Розраховану кількість гідроксиду натрію і органічного темплату розчиняли в 12,5 мл води. Джерело алюмінію (ізопропоксид алюмінію) додавали після 30 хв. перемішування. Потім з інтервалом в 30 хв. в реакційну

суміш вводили джерело олова ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) чи цирконію ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), тетраетилортосилікат і додаткову кількість етилового спирту. Реакційну суміш витримували в герметичній ємності протягом 12 – 14 год при температурі $65\text{ }^\circ\text{C}$ і перемішували, потім поміщали в сталевій автоклав з герметичним тефлоновим вкладишем, в якому проводили гідротермальну обробку протягом 10 – 20 діб при $150\text{ }^\circ\text{C}$ і постійному перемішуванні зі швидкістю 60 об/хв. Утворений після гідротермальної обробки осад відфільтровували, промивали 2 рази водою, спиртом і висушували при кімнатній температурі протягом доби, прожарювали для видалення темплату 5 год. при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

Адсорбційні властивості матеріалів досліджували методом низькотемпературної адсорбції азоту при 77 К, використовуючи аналізатор пористих матеріалів «Soptomatic-1990».

2.2.3 Методика каталітичних досліджень синтезу несиметричних ефірів

Цеолітний каталізатор (100 мг) після активації ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 2 год) додавали у вихідний розчин *n*-methoxybenzaldehyde (1.25 ммоль) в 2-бутанол (4 г). Реакційну суміш нагрівають до $95\text{ }^\circ\text{C}$ при активному перемішуванні. По закінченні реакції (4 год) каталізатор відділяли центрифугуванням. Хід реакції аналізували за допомогою газового хроматографа (Кристаллюкс 4000М, MetaChrom, Росія), оснащеного ПІД детектором і капілярною колонкою (50 мм x 0,32 мм). Реагент і продукт було виявлено на підставі збігу часів утримування з тими, особливо чистого стандартам. Число оборотів розраховувалося як число молей прореагованого *n*-метоксибензальдегід поділеного на число молей Sn [10].

2.3 Аналіз результатів

Каталітичні властивості одержаних цеолітів досліджували в процесах відновлення 2-бутанолом п-метоксибензальдегіду та 3-гідроксифуранальдегіду до відповідних спиртів з подальшою етерифікацією останніх з утворенням ефірів.

На першій стадії процесу відновлення анісового ефіру до відповідного спирту спостерігається відновлення останнього за реакцією Меєрвейна-Понндорфа-Верля. В якості відновника виступає 2-бутанол, який окислюється до 2-бутанону. В подальшому утворений спирт **2** взаємодіє з надлишком 2-бутанолу з утворенням ефіру **3**. Для всіх досліджуваних цеолітів основним продуктом процесу відновлення п-метоксибензальдегіду є ефір **3**. Варто зазначити, що завдяки наявності високої концентрації сильних кислотних центрів Бренстеда спостерігається практично миттєве перетворення утвореного спирту **2** в ефір **3**. Варто відзначити, що високий вміст кислотних центрів Бренстеда також сприяє утворенню побічних продуктів, селективність яких зростає зі збільшенням концентрації центрів такого типу.

В ряду цеолітів спостерігається збільшення величини конверсії з 18% до 80% за 10 годин. При цьому, спостерігається поглиблення процесу утворення побічних продуктів, селективність за якими може досягати до 25%. Варто відзначити, що при незначному зростанні концентрації кислотних центрів Льюїса з 150 мкмоль/г до 180 мкмоль/г відбувається зростання майже у 2 рази каталітичної активності матеріалу, а саме, конверсія анісового альдегіду складає 40 % та 80% за 10 годин, відповідно. Вірогідно, на наявність та величину каталітичної активності таких матеріалів суттєвим чином впливає наявність цирконію у кристалічній решітці одержаного цеоліту. Хоч у літературі і показано можливість одержання каталітично-активних Al-BEA в даній реакції, проте у наших дослідженнях AlSn-BEA та AlZr-BEA проявили більш високу каталітичну активність в порівнянні з ієрархічним Al-BEA, що свідчить на користь гіпотези про більш суттєвий вплив наявності елемента

четвертої групи (Sn, Zr) в порівнянні з алюмінієм на каталітичні властивості матеріалів в процесі відновлення анісового альдегіду 2-бутанолом. Додатковим підтвердженням цієї гіпотези може свідчити факт відсутності конверсії анісового альдегіду при використанні цеоліту AlSn, який характеризується наявністю значної кількості кислотних центрів Льюїса та Бренстеда алюмінію. Збільшення концентрації цирконію зі зростанням довжини гідрофільної частини, вірогідно, пояснюється внесенням додаткової кількості заряду темплатом, механізм якого запропоновано раніше.

Разом зі збільшенням конверсії альдегіду спостерігалось зменшення селективності по цільовому продукту **3**.

Для реакції (2.3) розрахунки проводились для різних каталізаторів.

В таблицях 2.1 - 2.4 зведено експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для різних каталізаторів.

Таблиця 2.1 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу AlZrBEA11SD2 та AlZrBEA12SD3

Таблиця 2.2 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу SnAlBEA11SD9 та SnAlBEA14SD9

Таблиця 2.3 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу AlZrBEA12SD9 та AlZrBEA12SD3

Таблиця 2.4 – Експериментальні значення концентрацій анісового альдегіду та ефіру для цеолітних каталізаторів типу SnAlBEA13SD9

З використанням отриманих експериментально концентрацій було побудовано графічну інтерпретацію концентрацій різних компонентів реакції відновлення анісового альдегіду до відповідного ефіру за механізмом Меєрвейна-Понндорфа-Верлея від часу протікання реакції (Рис. 2.9 – 2.15). Також було побудовано графічну інтерпретацію ступеня перетворення (конверсії) від часу для різних каталізаторів (Рис. 2.16).

Рисунок 2.9 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу
 AlZrBEA11SD2

Рисунок 2.10 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу
 AlZrBEA16SD9

Рисунок 2.11 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу
 AlZrBEA12SD9

Рисунок 2.12 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу
 AlZrBEA12SD3

Рисунок 2.13 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу
 SnAlBEA11SD9

Рисунок 2.14 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу SnAIBEA14SD9

Рисунок 2.15 - Графічна інтерпретація експериментально отриманих концентрацій анісового альдегіду та ефіру від часу для каталізатора типу SnAIBEA13SD9

Рисунок 2.16 - Графічна інтерпретація ступеня перетворення анісового альдегіду від часу для різних каталізаторів

Із наведених графіків можна сказати, що серед досліджуваних каталізаторів найбільш активним для даної реакції є цеолітний каталізатор AlZrBEA11SD2, ступінь перетворення анісового альдегіду складає 93.84 %. При проведенні експерименту, каталізатори показали різну активність. Із врахуванням ефективності процесу, реакції де анісовий альдегід прореагував менше 40 % , а саме при каталізаторах типу AlZrBEA12SD3, AlZrBEA12SD9, SnAIBEA13SD9 в подальших розрахунках досліджувати не будемо.

2.4 Висновки за розділом 2

В ході експериментальних досліджень було досліджено синтез цеолітних каталізаторів структурного типу BEA, експериментальну установку для синтезу несиметричного ефіру, для експерименту було взято анісовий альдегід з подальшою його етерифікацією. При аналізі результатів було виявлено, що найбільшу активність проявляють цеолітні каталізатори із вбудованими атомами алюмінію та цирконію, конверсія ефіру становила 93.84%. Тому для досягнення кращих результатів та створення автоматизованого розрахунку проведемо розрахунок констант швидкості для кожного цеолітного каталізатора.

РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ КІНЕТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ

Побудова і аналіз кінетичної моделі є один з етапів ідентифікації механізму складної хімічної реакції. Кінетична модель включає стадійну схему реакції, рівняння швидкості кожної елементарної стадії, залежність кінетичних параметрів від температури, чисельні значення параметрів.

Кінетична модель є основою математичного моделювання хімічних реакцій.

Послідовність етапів при побудові математичної моделі кінетики хімічної реакції наступна:

Отримання експериментальних даних; формулювання гіпотези про механізм протікання реакції; отримання математичної моделі кінетики хімічної реакції; формулювання критерію адекватності моделі; відшукування параметрів моделі кінетики хімічних реакцій, які мінімізують критерій адекватності; прийняття отриманої моделі.

3.1 Висунення гіпотез про кінетику процесу

На підставі наявних відомостей про процес (стаціонарний режим при сталій температурі 95°C) та взявши до уваги результати експериментальних досліджень, як показано на Рис. 2.9 – 2.15, можна запропонувати наступний механізм досліджуваної реакції (Рис.2.1) відповідно із наступним стехіометричним рівнянням [12]:

або в загальному вигляді

Позначимо:

C_{A_0} — початкова концентрація вихідного реагенту А.

C_B, C_C — початкові концентрації отриманих продуктів В та С. Так як на початку реакції продукти В та С відсутні, то $C_{B_0} = C_{C_0} = 0$.

C_A — концентрація основного вихідного реагенту А в любий момент часу t (поточна концентрація).

$$X = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \text{ — ступінь перетворення основного вихідного продукту А в}$$

любий момент часу (при $C_{A_0} = 0.235$).

Дана реакція реакція відбувається на цеолітних пористих катализатора типу ВЕА при сталому температурному режимі ($T = 95^\circ\text{C}$) в стаціонарному стані.

Даний катализатор складається із пористих зерен із розвинутою внутрішньою поверхнею, площа якої значно перевищує площу зовнішньої поверхні. Реакція протікає всередині зерна катализатора, куди вихідна речовина переноситься завдяки дифузії. Наявність в реальному зерні катализатора широких транспортних макропор і множини відходящих від них тонких капілярів, що обумовлює різний механізм дифузії в макропорах та капілярах. В макропорах відбувається молекулярна дифузія, що характеризується коефіцієнтом молекулярної дифузії. В тонких капілярах коефіцієнт дифузії знижується із-за зіткнення молекул зі стінками пор. Швидкість дифузії речовин всередині зерна катализатора прийнято характеризувати ефективним коефіцієнтом дифузії D_e [15].

Пори реальної частинки катализатора неоднакові по розмірах і, пересікаючись один з одним утворюють запутану мережу. Тому пористе зерно слід розглядати як квазігомогенне середовище. Таку модель зерна катализатора прийнято називати квазігомогенною. Швидкість реакції характеризується ефективною кінетичною функцією $W(C, T)$, що виражає залежність швидкості реакції в одиниці об'єму пористого зерна катализатора від концентрацій реагентів та температури в даній точці [15]:

де F — питома активна поверхня; W_f — швидкість реакції на одиницю активної поверхні.

Таким чином, в пористому зерні каталізатора протікає два елементарних процеси: дифузія речовин в порах зерна та їх хімічне перетворення. Якщо для простоти знехтувати гідродинамічним потоком, що виникає внаслідок зміни об'єму реакційної суміші, то для опису сумісного протікання дифузії і хімічної реакції можна скористатися рівнянням дифузії [15]:

Будемо рахувати, що зерно каталізатора має форму шару радіусом r . Оскільки зерно каталізатора шароподібної форми володіє центральною симетрією, то використаємо наступне рівняння [15]:

де r — координата по радіусу шару.

Оскільки дана реакція відбувається в стаціонарному режимі ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$), отримаємо [15]:

Рівняння теплового балансу [15]

де λ_z — коефіцієнт теплопровідності зерна.

Систему рівнянь (3.6 -3.7) потрібно доповнити граничними умовами. Із умов центральної симетрії зерна каталізатора шароподібної форми слідує граничні умови при $r = 0$ [15].

На зовнішній поверхні каталізатора ($r = R$) граничні умови визначаються наступними припущеннями. Кількість речовини та теплоти, що підводяться до зерна каталізатора внаслідок масо- та теплообміну між реакційним потоком та поверхнею, повинні прирівнюватися відповідно потокам речовини та теплоти, які направлені в середину зерна завдяки наявності дифузії та теплопровідності. Тоді при $r = R$ [15]:

де C_0 , T_0 — концентрація реагента та температура в потоці;
 β — коефіцієнт масовіддачі від потоку до поверхні зерна каталізатора;
 α — коефіцієнт тепловіддачі від потоку до поверхні каталізатора

Враховуючи, що на зерні каталізатора протікає ізотермічний режим при умові рівності концентрації та температури в реакційному потоці і у поверхні зерна каталізатора. При такій постановці задачі стаціонарний процес на зерні каталізатора описується наступною системою рівнянь з граничними умовами [15]:

Каталітична реакція на твердому пористому каталізаторі являється багатостадійним процесом. Тому виділяють наступні основні стадії процесу [16]:

1. Дифузія вихідних речовин із ядра потоку через пограничний шар до зовнішньої поверхні частинки каталізатора;
2. Дифузія вихідних речовин всередину частинки через пори каталізатора;
3. Адсорбція реагентів на поверхню каталізатора;
4. Власне хімічна реакція;
5. Десорбція продуктів реакції;
6. Дифузія продуктів реакції через пори до зовнішньої поверхні каталізатора;
7. Дифузія продуктів реакції від зовнішньої поверхні каталізатора в ядро потоку.

Кожна стадія процесу здійснюється з певною швидкістю та характеризується певним опором. В стаціонарному стані екстенсивні швидкості всіх стадій процесу, визначаються похідною ($dy/d\tau$), де y — екстенсивна повнота реакції, однакові, так як в іншому випадку на будь якій стадії відбувалося б накопичення речовини та порушення стаціонарності процесу. Однак стадії характеризуються своїми опором.

Коли одна із складових опорів процесу перевищує інші і виявляється домінуючою. Стадія процесу, опір якої є домінуючим в багатостадійному процесі, називають лімітуючою стадією. Кінетика лімітуючої стадії визначає кінетику всього багатостадійного процесу [16].

Оскільки енергія активації досліджуваної реакції складає 43 ккал/моль, то за [16], якщо енергія активації складає більше 20 – 30 ккал/моль, то реакція проходить в кінетичній області, а реакціям в дифузійній області – нище 7ккал/моль.

Константа швидкості k експоненціально збільшується з ростом температури, в той час як коефіцієнти масовіддачі на дифузійних стадіях і залежать від температури дуже слабо. Отже, якщо зі збільшенням температури спостерігається різке зростання швидкості процесу, то він протікає в кінетичній області.

Тому лімітуючою стадією даної реакції буде власне хімічна реакція і стаціонарний процес буде описуватися наступним рівнянням [16]:

де W_i — швидкість реакції по i -ій речовині, F — доступна поверхня каталізатора, $\frac{dc_i}{dt}$ — екстенсивна швидкість реакції.

3.2 Побудова кінетичної моделі процесу

Математичний опис реакції (3.2) представляє собою реакцію системи трьох кінетичних диференційних рівнянь [12]:

Знаходження кінетичних констант проводилося за методом Адамса:

Метод Адамса — група методів чисельного інтегрування звичайних диференційних рівнянь, які дозволяють обчислювати таблицю наближених значень розв'язку за даними в початкових точках.

В однокрокових методах для обчислення значення u_{n+1} використовується значення тільки u_n і для підвищення точності при фіксованому кроці необхідно проводити обчислення великої кількості допоміжних величин. Це є причиною того, що для багатьох задач застосування формул Рунге-Кутти неможливе внаслідок надто великого обсягу обчислень. Тому часто раціональніше переходити до багатокрокових методів, які дають можливість,

використовуючи значення $f(x_i, y_i)$, що обчислені на попередніх кроках, отримати прийнятну точність. Серед k-крокових методів найчастіше використовують методи інтегрування на сітці з постійним кроком, які називаються скінченно-різницевиими схемами.

Мінімізація кінетичних констант проводилося за методом Левенберга-Маркварда:

Алгоритм Левенберга - Марквардта є найбільш поширеним алгоритмом для мінімізації квадратичних відхилень. Алгоритм вдало поєднує в собі метод найшвидшого спуску (тобто мінімізації уздовж градієнта) і метод Ньютонна (тобто використання квадратичної моделі для прискорення пошуку мінімуму функції). Від методу найшвидшого спуску алгоритм запозичив стабільність роботи, від методу Ньютонна - прискорену збіжність в околицях мінімуму.

Передбачається, що в якості критерію оптимізації використовується середньоквадратична помилка моделі на навчальній вибірці. Алгоритм полягає в послідовному наближенні заданих початкових значень параметрів до шуканого локального оптимуму.

Алгоритм відрізняється від методу сполучених градієнтів тим, що використовує матрицю Якобі моделі, а не градієнт вектора параметрів. Від алгоритму Гаусса-Ньютонна цей алгоритм відрізняється тим, що використовує параметр регуляризації.

Задана навчальна вибірка - безліч пар вільної змінної $x \in X^M$ (входи мережі) і залежною змінною $y \in Y^M$. Задана функціональна залежність, яка була регресійну модель $y = f(w, x_n)$, безперервно диференціюється в області $W \cdot X$. Параметр w являється вектором вагових коефіцієнтів. Потрібно знайти таке значення вектора w , яке б приносило локальний мінімум функції помилк

Перед початком роботи алгоритму задається початковий вектор вагових коефіцієнтів w .

1. На кожному кроці ітерації цей вектор замінюється на вектор Δw .

Для оцінки приросту використовується лінійне наближення функції де J – яacobіан функції $f(w, x_n)$ в точці w . Матрицю J наочно можна представити у вигляді

Тут вектор вагових коефіцієнтів w . Приріст в точці w , що доставляє мінімум E_D рівне нулю. Тому для знаходження подальшого приросту Δw прирівнюємо нулю вектор частинних похідних E_D по w .

Перетворюючи і диференціюючи цей вираз

отримаємо

Таким чином, щоб знайти значення Δw потрібно вирішити систему лінійних рівнянь

Так як число обумовленості матриці $J^T J$ є квадрат числа обумовленості матриці J , то матриця $J^T J$ може виявитися істотно виродженою. Тому Марквардом введений параметр регуляризації

2. λ – одинична матриця. Цей параметр призначається на кожній ітерації алгоритму. Якщо значення помилки E_D убуває швидко, мале значення λ зводить цей алгоритм до алгоритму Гаусса-Ньютона.
3. Алгоритм зупиняється в тому випадку, якщо приріст Δw в подальшій ітерації менше заданого значення, або якщо вектор вагових коефіцієнтів доставляє помилку E_D , меншу заданої величини, або якщо вичерпано число циклів навчання НС. Значення вектора w на останній ітерації вважається потрібним.

Недолік алгоритму - значне зменшення швидкості апроксимації при збільшенні параметра λ .

Константи швидкостей прямої та зворотної реакції k_1, k_2, k_3, k_4 , які являються коефіцієнтами в системі (3.13) знайдемо за допомогою обчислювального модуля розробленого в програмному середовищі MathCAD.

3.3 Параметрична ідентифікація кінетичних констант процесу органічного синтезу несиметричних ефірів

Розробити обчислювальний модуль призначений для комп'ютерного розрахунку зворотної задачі хімічної кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів.

Вихідними даними для розрахунку є:

- Розподіл концентрацій у часі для заданого типу реакції C_i , кмоль/м³.

Результатами розрахунку є:

- Константи швидкості для заданого типу реакції K_i ,

Для розробки програмного модуля було обрано середовище РТС Matcad 14.0 M035.

Алгоритм ідентифікації кінетичних констант, наступний:

1. Зчитування експериментальних даних із файлу;
2. Присвоєння даних;
3. Присвоєння початкових умов;
4. Початкове наближення констант;
5. Запис кінетичної моделі процесу ;
6. Роз'язання системи диференціальних рівнянь методом Адамса.
7. Мінімізація отриманих констант методом Левенберга-Маркварда;

8. Виведення результатів.

Фрагмент документу MathCAD параметричної ідентифікація кінетичних констант для цеолітного каталізатора марки AlZrBEA11SD2 наведено на Рис. 3.1.

Рисунок 3.1 – Фрагмент документу MathCAD параметричної ідентифікації кінетичних констант

Розрахунок зворотної задачі кінетики для цеолітних каталізаторів інших типів наведено у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Визначені константи швидкості для різних марок целітних каталізаторів

Аналізуюючи дані, то можна сказати, що розраховані кінетичні параметри досить точно моделюють процес. Лише константи швидкості марки каталізатора AlZrBEA12S3 дали неправильний результат, оскільки середньоквадратична похибка складає 2.824. Така велика похибка спричинена невдалим проведенням експерименту реакції.

Розглянутий програмний модуль дозволяє користувачу швидко та якісно зробити розрахунки за даною математичною моделлю.

Отже, використавши програмне середовище Matcad був створений програмний модуль для розрахунку зворотної задачі хімічної кінетики.

Повний розрахунок в середовищі наведений в додатку А.

3.4 Оцінка адекватності кінетичних моделей за розподілом Фішера - Снедекора

Оскільки потрібно визначити наскільки суттєвою є похибка моделювання ідентифікації кінетичних параметрів, то скористаємося розподілом за Фішером – Снедекора. Нехай похибки вимірювання ε

підкоряються нормальному закону з нульовим математичним очікуванням $M_\varepsilon = 0$ та дисперсією s_y^2 . В цьому випадку потрібно перевірити гіпотезу про те, що похибка моделювання з дисперсією S та вимірювань s_y^2 взяті із одної вибірки, тоді різниця між цими величинами несуттєва. Це питання вирішується за розподілом Фішера – Снедекора.

Нехай із генеральних сукупностей X та Y , що мають нормальний розподіл, добути незалежні вибірки, обсяг яких n_1 та n_2 ; за цими вибірками знайдені виправлені дисперсії s_x^2 та s_y^2 . Потрібно за заданого рівня значущості α перевірити нульову гіпотезу, яка полягає в тому, що генеральні дисперсії розглянутих сукупностей рівні між собою [13]:

Інакше кажучи, потрібно перевірити, значно (істотно) чи незначно розрізняються виправлені дисперсії (зазвичай).

За критерієм перевірки нульової гіпотези H_0 візьмемо випадкову величину F — відношення більшої виправленої дисперсії до меншої, що має за справедливості за нульової гіпотези розподіл Фішера – Снедекора зі ступенями вільності i , де n_1, n_2 — відповідно обсяги вибірок, за якими обчислені більша і менша виправлені дисперсії.

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії до меншої та позначимо її F_p (F розрахункове). Критичні токи знайдемо за таблицею розподілу Фішера – Снедекора залежно від вигляду конкуруючої гіпотези H_1 : при знаходимо за рівнем значущості $\alpha/2$ (удвічі менші від заданого) і числами ступенів вільності k_2 і k_1 . Потім порівнюємо F_p і $F_{кр}$: якщо $F_p < F_{кр}$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу; якщо $F_p > F_{кр}$, то нульову гіпотезу відкидають [13].

Перевіримо на адекватність модель із розрахованими концентраціями для цеолітного каталізатора марки AlZrBEA11SD2.

Визначимо виправлені вибіркові дисперсії s_x^2 та s_y^2 :

Таблиця 3.3 – Значення концентрацій анісового альдегіду отриманих при експерименті та в процесі розрахунку прямої задачі хімічної кінетики

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії S_y^2 до меншої S_x^2 :

Згідно з таблицею за рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності $k_1 = n_2 - 1 = 6$ (число ступенів вільності більшої дисперсії) і $k_2 = n_1 - 1 = 6$ находимо табличне значення критерію $F_T(0.05, 6, 6) = 4.28$.

Оскільки, якщо $F_p < F_T$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу про рівність генеральних дисперсій. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються незначно, отже розрахована константа швидкості хімічної реакції вірно і дана модель є адекватною.

Таблиця 3.4 – Значення концентрацій ефіру отриманих при експерименті та в процесі розрахунку прямої задачі хімічної кінетики

Знайдемо відношення більшої виправленої дисперсії S_y^2 до меншої S_x^2 :

Згідно з таблицею за рівнем значущості $\alpha = 0.05$, і числами ступенів вільності $k_1 = n_2 - 1 = 6$ (число ступенів вільності більшої дисперсії) і $k_2 = n_1 - 1 = 6$ знаходимо табличне значення критерію.

Оскільки, якщо $F_p < F_T$, то немає підстав відкидати нульову гіпотезу про рівність генеральних дисперсій. Інакше кажучи, виправлені дисперсії відрізняються незначно, отже розрахована константа швидкості хімічної реакції вірно і дана модель є адекватною.

Проведемо аналогічні розрахунки на адекватність для інших каталізаторів та зведемо результати у таблицю 3.5-3.6.

Таблиця 3.5 – Результати перевірки на адекватність для всіх типів цеолітних каталізаторів для анісового альдегіду за критерієм Фішера – Снедекора

Таблиця 3.6 – Результати перевірки на адекватність для всіх типів цеолітних катализаторів для ефіру за критерієм Фішера - Снедекора

Провівши розрахунки на адекватність за критерієм Фішера, то лише моделі марки катализатору SnAIBEA13SD9 та AIZrBEA16SD9 не адекватні.

Кінетична модель процесу із врахуванням знайдених констант швидкості для цеолітного катализатора марки AIZrBEA11SD2 буде мати наступний вигляд:

На базі розробленої кінетичної моделі та результатів її параметричної ідентифікації був розроблений алгоритм для пошуку констант хімічної кінетики.

3.5 Висновки за розділом 3

Запропоновано кінетичний механізм для реакції утворення ефіру. Здійснено параметричну ідентифікацію кінетичних параметрів за результати проведених експериментальних досліджень. Пошук кінетичних констант здійснено у програмному середовищі MathCAD за допомогою вбудованої функції для вирішення диференціальних рівнянь та вибрано метод Адамса. Після чого була проведена мінімізація кінетичних параметрів за допомогою методу Левенберга-Маркварда. Була здійснена перевірка на адекватність отриманих констант за критерієм Фішера – Снедекора.

Оскільки перевірка на адекватність гарні результати актуальним завданням є розроблення автоматизованого комп'ютерного моделювання реакторів ідеального витіснення та перемішування зі знайденими константами швидкостями.

РОЗДІЛ 4 КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

4.1 Розроблення математичної моделі реактора ідеального витіснення для проведення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів

Розробити та реалізувати обчислювальний модуль призначений для комп'ютерного перевірконого розрахунку основних технологічних параметрів стаціонарного режиму реактора ідеального витіснення та розподілу концентрацій реагентів по довжині фільтру та у часі (реакційна суміш – у трубному просторі, а теплоносій – в між трубному) з метою аналізу впливу вихідної концентрації на профіль характеристики $[x_A(l), T(l), T_T(l)]$

В таблиці 4.1 наведені вихідні параметри для розрахунку РІВ

Таблиця 4.1 – Вихідні параметри для розрахунку реактора

Результатами розрахунку є:

1. Основні технологічні параметри реактору:
 - Питома об'ємна теплоємність зовнішнього теплоносія, кДж/(кг*К);
 - Питома площа поверхні теплопередачі F_d , м²/м;
 - Площа поперечного перерізу потоку реакційної суміші S , м²;
 - Лінійна швидкість реакційної суміші u , м/с;
2. Розподіл концентрації анісового альдегіду по довжині реактора. Графічне представлення у вигляді 2D графіка.
3. Розподіл концентрації анісового спирту по довжині реактора. Графічне представлення у вигляді 2D графіка.
4. Розподіл концентрації ефіру по довжині реактора. Графічне представлення у вигляді 2D графіка.

Для розв'язання задачі необхідно послідовно виконати наступне:

1. Скласти математичний опис.
2. Вибрати обґрунтовано чисельний метод.
3. Побудувати алгоритм.
4. Розробити обчислювальний модуль в середовищі MathCad.

5. Провести необхідні розрахунки.
6. Провести аналіз результатів.
7. Зробити висновки.

Отже, будемо керуватися послідовністю розв'язування кожухотрубчастого рів за рекомендаціями які наведені вище.

За рекомендаціями [14] зробимо наступні припущення:

- Приймається поршневий рух без перемішування поперек потоку;
- Рівномірний розподіл концентрації речовини направленому перпендикулярному русі;
- Час перебування всіх частинок в зоні ідеального витіснення однаковий і рівний відношенню об'єму зони витіснення до об'єму витрати рідини:

де V — об'єму зони витіснення;

ϑ — об'єм витрати рідини.

Побудова математичної моделі реактора ідеального витіснення проведемо для реального трубчастого реактора. Для цього необхідно записати шукану модель у вигляді диференційного рівняння, що описує розподілення речовини в реакційній суміші як за рахунок гідродинамічних факторів, так і за рахунок хімічного перетворення.

В загальному такий математичний опис побудований на основі типової моделі ідеального витіснення (2.12) за рахунок впливу швидкості хімічної реакції, представимо алгебраїчною сумою [14]:

Рівняння (4.13) є математичним описом хімічного реактора ідеального витіснення в загальному виді.

Для стаціонарного режиму роботи реактора, коли $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, рівняння (4.2) описує статику процесу хімічного перетворення і після заміни $\omega_r = -\omega_{rA}$ (вихідна речовина зменшується) приймає такий вигляд [14]:

Рівняння матеріального балансу для реактора ідеального витіснення в загальному випадку має вигляд [14]:

В статичному ізотермічному режимі процес РІВ достатньо описати лише рівнянням покомпонентного матеріального балансу [14]:

де u — середня лінійна швидкість потоку в РІВ; l — координата довжини реактора.

Враховуючи, що $dl/U = dt$, запишемо:

де τ — час перебування, що у даному випадку є аналогом довжини апарату.

Математична модель реактора ідеального витіснення для процесу органічного синтезу несиметричних ефірів представлено у системи звичайних диференціальних рівнянь з відповідними граничними умовами:

де l — координата довжина реактора, м;
 u — лінійна швидкість реакційної суміші, м/с;
 k — константа швидкості, 1/с;
 C_A — концентрація компонента А, кмоль/м³;
 C_B — концентрація компонента В, кмоль/м³;
 C_C — концентрація компонента С, кмоль/м³;

Початкові умови: $C_A(0) = C_{A0}$, $C_B(0) = C_{B0}$, $C_C(0) = C_{C0}$

Граничні умови: $l=0$.

Розглянемо далі метод та середовище розв'язування диференційного рівняння, що описує модель ідеального витіснення та обґрунтуємо його вибір.

4.2 Обґрунтування вибору програмного середовища

Для розрахунку розглянутої вище математичної моделі було використано програмне середовище MathCAD 15.0, оскільки даний пакет надає користувачу зручне обчислювальне середовище, що поєднує в одній оболонці математичне ядро, текстовий процесор, могутню графічну систему обробки результатів і засоби комунікації.

Математичний опис РІВ являє собою систему звичайних диференціальних рівнянь першого порядку.

Оскільки наша система представлена у вигляді системи диференціальних рівнянь, то скористаймося одним з найпростіших, але водночас одним із найточнішим чисельним методом, а саме методом Ейлера з постійним кроком інтегрування.

Сутність методу полягає в тому, що похідна замінюється відношенням кінцевих різниць, що значно спрощує розрахунки. Тоді чисельне інтегрування обчислюється за рекурентним співвідношенням:

де h — крок інтегрування;

$F(x, y)$ — права частина диференційного рівняння;

y_i - попереднє наближення шуканої величини.

Для узгодження розмінностей у вихідній інформації всі величини було представлено в системі СІ.

В роботі наведено алгоритм програми, а також програмний код модуля в додатку В та С відповідно.

4.3 Розроблення алгоритму розрахунку реактора ідеального витіснення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів

Вихідними даними для розрахунку реактора ідеального витіснення є:

Константи швидкості реакції k , $1/c$:

Довжина реактора $L = 1\text{ м}$.

Концентрація речовин на вході:

Температура реакційної суміші $t_{m0} = 368\text{ К}$.

Температура зовнішнього теплоносія на вході $t_{t0} = 370\text{ К}$.

Питома об'ємна теплоємність реакційної суміші

Питома масова теплоємність зовнішнього теплоносія
 $C_{pt} = 1.634 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$.

Густина зовнішнього теплоносія

Об'ємна витрата реакційної суміші

Об'ємна витрата зовнішнього теплоносія

Внутрішній діаметр трубки

Кількість трубок в реакторі

Алгоритм розрахунку наступний:

1. Введення основних кінетичних та технологічних параметрів.
2. Перевірочний розрахунок основних технологічних параметрів процесу.
3. Створення математичної моделі реактору.

4. Розв'язування математичної моделі реактору.

5. Виведення результатів.

Для розрахунку реактора ідеального витіснення за методом Ейлера використаємо програмне середовище MathCAD, в якому виконаємо розрахунок системи диференціальних рівнянь за допомогою вбудованих функцій. Повний розрахунок в середовищі наведений в додатку С. Результат обчислень за моделлю наведено у таблиці 4.2:

Таблиця 4.2 – Розподіл концентрації анісового альдегіду, анісового спирту та ефіру по довжині реактора

Відобразимо графічну інтерпретацію результатів:

Рисунок 4.3 – Ступінь перетворення анісового альдегіду по довжині реактора

Рисунок 4.4 – Розподіл концентрації анісового альдегіду (C_a), анісового спирту (C_b) та ефіру (C_c) по довжині реактора (l).

Залежність по ступені перетворення для анісового альдегіду по довжині реактору для всіх каталізаторів наведено на Рис.4.5.

Рисунок 4.5 – Результати комп'ютерного моделювання залежності ступеня перетворення анісового альдегіду від довжини реактора для різних марок каталізаторів

Розглянутий алгоритм дозволяє швидко та якісно зробити розрахунки за даною математичною моделлю.

Отже, використавши програмне середовище Matcad був алгоритм для розрахунку математичної моделі реактора ідеального витіснення.

4.4 Висновки за розділом 4.

На базі розробленої кінетичної моделі та результатів її параметричної ідентифікації розроблений алгоритм для комп'ютерного моделювання реактору ідеального витіснення для процесу органічного синтезу. Аналізуючи

результати, то можна сказати, що концентрація анісового альдегіду на виході із реактора складає 0.072 кмоль/м^3 , тобто прореагував 69.275% . Вихід ефіру при цьому склав 0.124 кмоль/м^3 . Результати будуть більш ефективнішими, якщо довжина реактора буде складати 3м , але більш практичніше буде застосування каскаду із трьох таких реакторів, анісовий альдегід тоді прореагує на 94.99% (0.012 кмоль/м^3), а вихід ефіру буде рівним 0.169 кмоль/м^3 .

ВИСНОВКИ

В даній дисертації був розглянутий процес моделювання кінетики органічного синтезу несиметричних ефірів за реакцією відновлення Меєрвейна – Пондорфа – Верлея. Було вирішено наступні задачі:

- Проведено критичний літературний огляд за темою магістерської дисертації, доведена актуальність розробки нових каталізаторів та дослідження їх властивостей методом комп'ютерного моделювання.
- Проведено синтез нових цеолітних каталізаторів для процесу синтезу несиметричних ефірів за методикою темплатного синтезу.
- Проведено експериментальні дослідження синтезованих цеолітних каталізаторів (AlZrBEA11SD2, AlZrBEA12SD3, SnAlBEA11SD9, SnAlBEA14SD9, AlZrBEA12SD9, AlZrBEA12SD3, SnAlBEA13SD9).
- Для аналізу якості синтезованих цеолітних каталізаторів були побудовані були побудовані дифрактограми, піки яких визначалися автоматизованим хроматографом «Кристаллюкс – 4000М» в який вбудована програма NetChrom для обробки даних.
- На основі отриманих експериментальних даних запропоновано механізм реакції із врахуванням проміжного продукту для моделювання кінетики процесів органічного синтезу несиметричних ефірів.
- Побудовано кінетичну модель із врахуванням проміжного продукту для процесу синтезу несиметричних ефірів.
- Здійснено параметричну ідентифікацію констант швидкості хімічних реакцій за розробленим механізмом із використанням об'єднання методів послідовних наближень та методу мінімізації (метод Адамса, метод Левенберга - Макварда) з вмістом атомів Al, Zr та Sn.
- Здійснено оцінку адекватності кінетичних моделей для всіх типів каталізаторів. Всі отримані моделі адекватні.
- На основі адекватних математичних моделей кінетики розроблено алгоритм проектування реактору для проведення процесу органічного синтезу несиметричних ефірів.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для хим. спец. вузов [Текст] / Стромберг А.Г., Семченко Д.П. – под ред. А.Г Стромберга – 3-е изд., исп. и доп. – М.: Высшая школа, 1999. – 527с.
2. Creighton E.J. Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA / E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. - *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 1997, 457 – 472.
3. M. Huang A molecular View of heterogeneous catalysis, proceedings of the first Francqui Colloquim, 19 – 20 February / M. Huang, P.A. Zielinski, J. Moulod and S. Kaliaguine, Brussels, 1994R.. 118 ,1994,33.
4. M. Berkani, J.L. Lemberon, M. Marczewski and G. Perot,. *Catal. Lett.* 31 1995 405.
5. E.J. Creighton, S.D. Ganeshie, R.S. Downing and H. Van . Bekkum, J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995 1859
6. Стромберг А. Г. Физическая химия: учеб. для хим. спец. вузов – А. Г. Стромберг, Д.П. Семченко / под ред. А.Г Стромберга. – 3-е изд., испр. и доп. – М.:Высшая Школа, 1999. – 527 с.
7. Creighton, E.J. S.D. Ganeshie, R.S. Downing, H. van Bekkum. (1997). Stereoselective Meerwein–Ponndorf–Verley and Oppenauer reactions catalysed by zeolite BEA. *Journal of Molecular Catalysis* . 1 (A), 457 – 472.
8. Ващук Д.В. Скорецька І.І. ,Бойко Т.В., Безносик Ю.О. «Моделювання кінетики процесу окиснення альдегідів та кетонів» Сборник статей научно-інформаційного центра «Знання» по матеріалам ІХ міжнародної заочної научно-практичної конференції: «Развитие науки в XXI веке» г. Харьков: сборник со статьями (уровень стандарта, академический уровень). – Д. : научно-информационный центр «Знание», 2015. –110-114с.

9. Программа для численного моделирования кинетики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://goo.gl/O2L63S>
10. G. K. Chuah Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts / G. K. Chuah, S. Jaenicke, Y.Z. Zhu and S. H. Liu. – Current Organic Chemistry, 2006.
11. Григорьева Н.Г., Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Хазипова А.Н., Галяутдинова Р.Р. Разработка кинетической модели димеризации α -метилстирола на цеолите типа у // Химическая промышленность. 2004. № 9. С. 31.
12. Кафаров, В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств. [Текст] / В. В. Кафаров, М. В. Глебов Учебное пособие для вузов. – М. : Высшая школа, 1991. – 400с.
13. Брановицька С.В. Обчислювальна математика та програмування: Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології. [Текст] / Брановицька С. В., Медведєв Р. Б., Фіалков Ю. Я. – Підручник. – К.: ІВЦ Видавництво «Політехніка», 2004. – 220с.
14. Бондарь А. Г. Математическое моделирование в химической технологии. [Текст] / Бондарь А. Г. Учебное пособие для вузов. – К. : Высшая школа, 1973. – 280с.
15. Пинаев Г.Ф. Основы теории химико – технологических процессов. [Текст] / Пинаев Г. Ф., Печковский В. В. Под общ. ред. В. В. Печковского. – Минск, «Вышэйшая школа», 1973. – 336 с.
16. Царева З.М. Теоретические основы химической технологии [Текст] / Царева З.М., Орлова Е.И. – Киев: «Вища школа», 1986. – 271с.