

Исследование кинетики и механизмов сложных химических реакций методами математического моделирования

А.И. Ибрагимова

Кафедра математического моделирования,
Башкирский государственный университет
Уфа, Россия
e-mail: jeff.willter@yandex.ru

Г.М. Шарипова

Кафедра физической химии и химической
экологии,
Башкирский государственный университет
Уфа, Россия
e-mail: gulnaz-sharipova@list.ru

М.В. Сахибгареева

Уфа, Россия
e-mail: margarita.vl2011@gmail.com

Аннотация¹

В данной работе описываются возможности авторского программного комплекса для исследования кинетики и механизмов сложных химических реакций. Главными особенностями ПК является использование технологий параллельных вычислений и численных методов, позволяющих решать прямые и обратные идентификационные задачи. ПК был с успехом применен для исследования механизмов и восстановления констант скоростей стадий реакций ингибированного окисления 1,4-диоксана, реакции взаимодействия урацила с пероксидом водорода в водных растворах. В настоящее время исследуется синтез гидрированных фуранов.²

1. Введение

Построение математических моделей сложных химических реакций предполагает наличие в них неизвестных кинетических параметров, таких как констант скоростей и энергий активации, которые можно найти, решая задачу минимизации отклонения между расчетными данными и данными натурных экспериментов. Таким образом, возникает задача

идентификации математической модели, которая в общем случае является задачей глобальной оптимизации и подразумевает под собой циклическое решение множества прямых задач – систем дифференциальных и алгебраических уравнений.

Для математической идентификации кинетических моделей исследуемых химических реакций был использован разработанный авторами программный комплекс «ХимКинОптим» [2], который позволяет решать прямые задачи полувывным методом Мишельсена с автоматическим выбором шага интегрирования и обратные задачи химической кинетики при помощи индексного метода глобальной оптимизации [1].

Целью работы является демонстрация практического применения программного комплекса на примере синтеза гидрированных фуранов по реакции Принса.

2. Прямая и обратная задачи химической кинетики

Построение кинетических моделей любых химических реакций требует решения двух фундаментальных задач: 1) экспериментальное исследование химического объекта; 2) математическая обработка экспериментальных данных для идентификации модели [1].

На этапе математической обработки экспериментального материала производится постановка и решение прямой и обратной кинетических задач.

Прямая кинетическая задача - это задача расчета состава реагирующей смеси по заданной кинетической модели. Математическое описание прямой задачи в закрытой системе на основе закона действующих масс состоит из системы

¹Труды четвертой международной конференции "Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений", 17 - 19 мая, Уфа, Россия, 2016

²Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №15-07-01764 «Оптимальное управление химическими реакциями металлокомплексного катализа» и при поддержке проекта (код проекта: 299, 2014 г.), используемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (ДУ) [1]:

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i, i = 1..M; \quad F_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} W_j; \quad (1)$$

$$W_j = P_j * \prod_{i=1}^M (C_i)^{a_{ij}} - Q_j \prod_{i=1}^M (C_i)^{b_{ij}},$$

с начальными условиями: $x_i(0) = x_i^0$, (2)

где C_i – концентрации веществ, участвующих в реакции, *мольные доли*; M – количество веществ; N – количество стадий; a_{ij} и b_{ij} – положительные и отрицательные элементы стехиометрической матрицы, соответственно; W_j – скорость j -ой стадии, $l/\text{ч}$; P_j и Q_j – приведенные константы скорости прямой и обратной стадии, соответственно, $l/\text{ч}$.

Обратная кинетическая задача – это задача восстановления по экспериментальному материалу вида кинетической модели и ее параметров (констант скоростей, энергий активации и частот столкновений реагирующих молекул элементарных стадий). Поиск кинетических констант осуществляется многократным решением прямой кинетической задачи и минимизацией критерия отклонения экспериментальных и расчетных данных:

$$\phi(k_j, k_{-j}) = \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^H |c_{kil}^p - c_{kil}^e| \rightarrow \min \quad (3)$$

где k_j, k_{-j} – приведенные константы скоростей прямой и обратной элементарной стадии, $l/\text{ч}$, соответственно ($k_j, k_{-j} > 0$); c_{kil}^p – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи (1)-(2) на наборе констант u , *мольные доли*; c_{kil}^e – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, *мольные доли*; H – количество наблюдаемых веществ; n – количество точек эксперимента.

Для минимизации функционала (3) применялся индексный метод глобальной оптимизации [1].

3. Программный комплекс «ХимКинОптим»

Программный комплекс «ХимКинОптим» специально разработан для исследования кинетики сложных реакций, начиная от этапа подготовки механизмов и до оптимизации условий проведения химических процессов с целью увеличения выхода продуктов. Данный программный комплекс был использован нами для вычисления прямых и обратных задач по исследованию реакции ингибированного окисления 1,4-диоксана и реакции взаимодействия урацила с пероксидом водорода в водных растворах. Программный комплекс позволил нам оформить исследуемые схемы механизмов путем ввода экспериментальных данных и проведения

расчетов. Для вычисления прямой задачи в программе использовался метод Мишельсена, для обратной – индексный метод при помощи параллельных вычислений. В результате чего инструменты графического интерфейса позволили нам сформировать и экспортировать графики итоговых расчетов и отчеты по проделанным вычислениям.

4. Ранее исследованные химические системы

Программный комплекс был апробирован на различных модельных системах.

Экспериментальной базой для исследования механизмов служили результаты, полученные при изучении а) окисления 1,4-диоксана, ингибированного добавками 5-амино-6-метилурацила [6]; б) реакции взаимодействия кетонной и енольной форм урацила с пероксидом водорода [4,5].

Построены кинетические модели химических реакций путем обработки данных химических экспериментов и измерений концентраций некоторых веществ, участвующих в реакциях, в рамках дискретного временного ряда. Разработка кинетических моделей исследуемых реакций с различным числом элементарных стадий осуществлялась в предположении, что наличие или отсутствие некоторых стадий поможет получить лучшее приближенное математическое описание натурального эксперимента. В частности, с применением индексного метода глобальной оптимизации построена кинетическая модель реакции взаимодействия кетонной и енольной форм урацила с пероксидом водорода в водной среде. Теоретически было получено подтверждение экспериментальному выводу о том, что наличие примеси ионов железа в растворе приводит к возникновению двух каналов реакции – радикальному и молекулярному. С использованием методов математического моделирования проведен анализ этого механизма и восстановлены кинетические кривые промежуточных продуктов и константы скорости ключевых стадий [5]. Изучена реакция радикально-цепного окисления 1,4-диоксана в присутствии ингибитора 5-амино-6-метилурацила. Решена прямая задача кинетики и впервые получена полная кинетическая картина реакции, включающая изменения концентраций для всех участников реакции, концентрации которых экспериментальным путем получить невозможно. Решена также и обратная кинетическая задача, в ходе которой получены константы скорости всех элементарных стадий. При этом в результате решения прямой кинетической задачи было получено удовлетворительное совпадение с экспериментом как теоретических кинетических кривых поглощения кислорода, так и результирующей зависимости скорости ингибированного процесса от начальной концентрации 5-амино-6-метилурацила, которая имеет экстремальный характер [6].

5. Исследование синтеза гидрированных фуранов по реакции Принса

Программный комплекс позволяет проводить анализ механизма не только реакции радикально-цепного окисления.

Авторами работ [7,8] удалось осуществить синтез гидрированных фуранов по реакции Принса реакцией взаимодействия ряда терминальных олефинов с формальдегидом и его алифатическими гомологами. Так как рассматриваемая реакция описана впервые, вполне понятен интерес к особенностям схемы образования её продуктов. По результатам кинетических исследований и квантовохимических расчетов авторами предложены три схемы получения фуранов в среде трифторуксусной кислоты: 1) путем присоединение мономера альдегида к олефину (Таблица 1); 2) путем присоединение димера альдегида к олефину (Таблица 2); 3) путем присоединение мономера альдегида к олефину с промежуточным образованием диоксолана (Таблица 3). Список веществ, участвующих в реакциях приведен в таблице 4. Целью исследования является определение, какая из предложенных схем является наиболее вероятной и лучше описывает экспериментальный материал.

Таблица 1. Схема 1

(1) $A_1 + A_2 \leftrightarrow A_3 + A_4$
(2) $A_3 + A_5 \rightarrow A_6$
(3) $A_4 + A_6 \rightarrow A_2 + A_7$
(4) $A_3 + A_7 \leftrightarrow A_8$
(5) $A_4 + A_8 \leftrightarrow A_2 + A_9$
(6) $A_2 + A_9 \leftrightarrow A_4 + A_{10}$
(7) $A_{10} \leftrightarrow A_{11} + A_{12}$
(8) $A_{11} \leftrightarrow A_{13}$
(9) $A_{12} + A_{13} \leftrightarrow A_{14}$
(10) $A_{12} + A_{14} \leftrightarrow A_{15} + A_{16}$

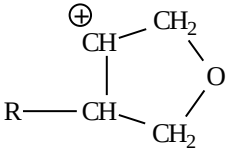
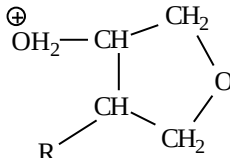
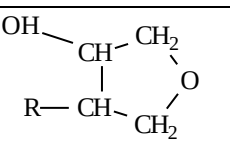
Таблица 2. Схема 2

(1) $A_2 + A_{17} \rightarrow A_4 + A_{18}$
(2) $A_{18} \rightarrow A_{12} + A_{19}$
(3) $A_5 + A_{19} \rightarrow A_{20}$
(4) $A_4 + A_{20} \rightarrow A_2 + A_9$
(5) $A_2 + A_9 \leftrightarrow A_4 + A_{10}$
(6) $A_{10} \leftrightarrow A_{11} + A_{12}$
(7) $A_{11} \leftrightarrow A_{13}$
(8) $A_{12} + A_{13} \leftrightarrow A_{14}$
(9) $A_{12} + A_{14} \leftrightarrow A_{15} + A_{16}$

Таблица 3. Схема 3

(1) $A_1 + A_2 \rightarrow A_3 + A_4$
(2) $A_3 + A_4 \rightarrow A_{21}$
(3) $A_2 + A_{21} \rightarrow A_{12} + A_{22}$
(4) $A_2 + A_{12} \leftrightarrow A_4 + A_{16}$
(5) $A_{16} + A_{22} \leftrightarrow A_2 + A_{12} + A_{23}$
(6) $A_5 + A_{23} \rightarrow A_{24}$
(7) $A_{12} + A_{24} \rightarrow A_{16} + A_{25}$
(8) $A_3 + A_{25} \rightarrow A_{26}$
(9) $A_{26} \leftrightarrow A_{27}$
(10) $A_{27} \leftrightarrow A_{28}$
(11) $A_{12} + A_{28} \leftrightarrow A_{16} + A_{29}$

Таблица 4. Список веществ

A ₁	CH ₂ O
A ₂	CF ₃ COOH
A ₃	CH ₂ OH ⁺
A ₄	CF ₃ COO ⁻
A ₅	R-CH=CH ₂
A ₆	R-CH-CH ₂ -CH ₂ -OH ⁺
A ₇	R-CH=CH-CH ₂ -OH
A ₈	R-CH=CH-CH ₂ -OH-CH ₂ -OH ⁺
A ₉	R-CH=CH-CH ₂ -O-CH ₂ -OH
A ₁₀	R-CH=CH-CH ₂ -OH-CH ₂ -O ₂ H ⁺
A ₁₁	R-CH=CH-CH ₂ -O=CH ₂ ⁺
A ₁₂	H ₂ O
A ₁₃	
A ₁₄	
A ₁₅	

A ₁₆	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$
A ₁₇	HO-CH ₂ -O-CH ₂ -OH
A ₁₈	$\text{H}_2\text{O}^{\oplus}$ -CH ₂ -O-CH ₂ -OF
A ₁₉	$\text{CH}_2=\text{O}^{\oplus}$ -CH ₂ -OF
A ₂₀	$\text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}$
A ₂₁	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
A ₂₂	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
A ₂₃	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \oplus \\ \qquad \text{O} \\ \text{CF}_3-\text{C}-\text{O}=\text{CH}_2 \end{array}$
A ₂₄	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \oplus \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
A ₂₅	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
A ₂₆	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \oplus \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$
A ₂₇	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{CH} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \diagdown \\ \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{O}=\text{C}-\text{CF}_3 \end{array}$
A ₂₈	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{COCF}_3 \\ \qquad \diagup \\ \text{CH} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \diagdown \qquad \oplus \\ \text{R}-\text{CH} \qquad \text{O}-\text{H} \\ \qquad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$
A ₂₉	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{COCF}_3 \\ \qquad \diagup \\ \text{CH} \qquad \text{CH}_2 \\ \qquad \diagdown \qquad \diagup \\ \text{R}-\text{CH} \qquad \text{O} \\ \qquad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$
R	C ₅ H ₁₁

6. Результаты вычислительного эксперимента

При построении математических моделей обсуждаемых схем превращений воспользовались экспериментальными результатами, полученными при изучении реакции взаимодействия гептена-1 с формальдегидом [8].

Нами был проведен ряд вычислительных экспериментов по решению прямой и обратной задач химической кинетики. При этом удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных кинетических кривых расщепления формальдегида удалось получить только при использовании схемы 1 (рис. 1). Набор констант скоростей элементарных стадий приведен в таблице 5.

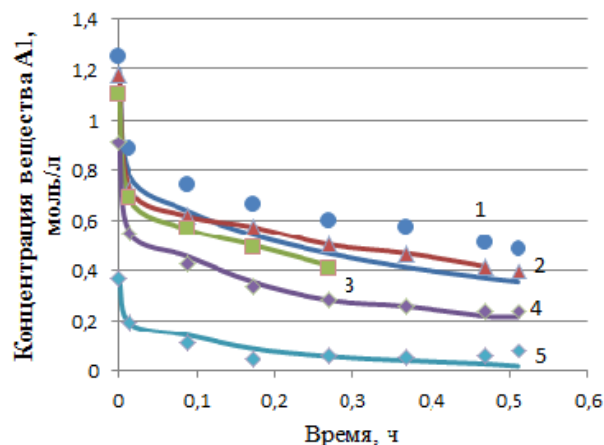


Рис.1. Экспериментальные и рассчитанные кинетические кривые расходования формальдегида, $[\text{CH}_2\text{O}]$ моль/л = 1) 1.20, 2) 1.18, 3) 1.10, 4) 0.91, 5) 0.37. Линии – рассчитанные кинетические кривые. Точки – экспериментальные данные.

Таблица 5. Рассчитанные значения констант скоростей для схемы 1.

Константа	Значение, М ⁻¹ с ⁻¹
k ₁	0,00217163
k ₂	0,00368431
k ₃	0,00002955
k ₄	0,00236190
k ₅	0,00000012
k ₆	0,00000016
k ₇ ,	0,847106
k ₈	26693900
k ₉	2327260
k ₁₀	7822580
k ₋₁	0,08249980
k ₋₄	757700000
k ₋₅	2000000000
k ₋₆	2950,97
k ₋₇	3,55638
k ₋₈	9,10889
k ₋₉	26090,3
k ₋₁₀	4195,81

7. Заключение

В результате проделанной работы можно заключить, что применение метода математического моделирования в рамках программного продукта «ХимКинОптим» позволяет проводить анализ механизмов сложных химических реакций на базе минимального количества экспериментальных данных и восстанавливать при этом полную кинетическую картину исследуемых реакций, включая изменение во времени концентраций ненаблюдаемых промежуточных продуктов. Исследование синтеза фуранов по реакции Принса еще не завершено, но по предварительным полученным результатам можно сделать промежуточный вывод, что предложенная схема 1 лучше описывает экспериментальный материал.

Список используемых источников

1. Губайдуллин И.М., Рябов В.В., Тихонова М.В. «Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики», *Вычислительные методы и программирование*, 2011, 12:137-145.
2. М. В. Сахибгареева, С. И. Спивак, И. М. Губайдуллин. “ChemKinOptima” для комплексного математического моделирования и оптимизации кинетики многостадийных химических процессов: свидетельство о государственной регистрации электронного ресурса”. *ФИПС (Роспатент)*, 2015.
3. Царева З.М., Орлова Е.И. «Теоретические основы химической технологии». – К: Вища шк. *Головное издательство*, 1986, 35.
4. Герчиков А.Я., Ахатова Г.Р., Сафарова И.В. «Урацилы как ингибиторы радикально-цепного окисления органических соединений», *Бутлеров. сообщ.* 2011. 25(6):22.
5. А. Я. Герчиков, Г. Р. Ахатова, Г. М. Шарипова, А. Г. Мустафин, М. В. Сахибгареева, С. И. Спивак. «Кинетика и механизм реакции урацила с пероксидом водорода в водных растворах. Математическая модель реакции», *Кинетика и катализ*, 2015, 56(5):571-576.
6. A. Ya. Gerchikov, G. R. Akhatova, G. M. Sharipova, A. G. Mustafin, M. V. Sakhibgareeva, and S. I. Spivak. «Investigation of the Mechanism of the Inhibited Oxidation of 1,4_Dioxane by Mathematical Modeling», *Kinetics and Catalysis*, 2015, 56(3): 301–304.
7. Талипов Р.Ф. «Новые подходы к синтезу (3-замещенных гидрированных фуранов и роль олигомеров формальдегида в схеме образования продуктов реакции Принса», Автореф. дисс. . докт. хим. Наук, Уфа, 1998, 38.
8. Талипов Р.Ф., Стариков А.С., Горина И.А., Акманова Н.А., Сафаров М.Г. «Синтез ди- и тетрагидрофуранов по реакции Принса в среде трифторуксусной кислоты», *Журнал органической химии*. 1993, 29(5):1024.