

# Оптимизация химических реакций по экономическим критериям на основе кинетики процесса

К.Ф. Коледина<sup>а,б</sup>, С.Н. Коледин<sup>а,б</sup>, И.М. Губайдуллин<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, проспект Октября, 141, Уфа, Россия

<sup>б</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия

## Аннотация

В работе рассматривается постановка и решение обратной кинетической задачи, методика оптимизации химических реакций по экономическим критериям на основе кинетической модели процесса. В качестве показателей рассмотрены выход целевого продукта, производительность, прибыль и рентабельность.

*Ключевые слова:* диметилкарбонат; кинетическая модель; теоретическая оптимизация; экономические критерии; метод Хука-Дживса.

## 1. Введение

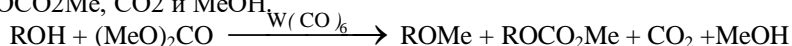
«Зелёная химия» — научное направление в химии, к которому можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду. «Зелёная химия» предполагает использование малотоксичных и нетоксичных исходных реагентов.

Следует выделить 12 принципов зеленой химии, разработанные учеными Анастасом П. и Уорнером Дж. [1] которыми руководствуются ученые:

1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и утилизировать отходы;
  2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт;
  3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды;
  4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться;
  5. Вспомогательные вещества при производстве (растворители, экстрагенты) лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным;
  6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты и их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении;
  7. Исходные соединения и расходуемые материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно;
  8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.);
  9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным);
  10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты;
  11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов;
  12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.
- Реакция взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом (ДМК) отвечает многим этим принципам. ДМК — эффективный заменитель токсичных метилгалогенидов (MeX, X=I, Br, Cl) и фосгена (3,4 принципа). Его получают с использованием CO<sub>2</sub> в качестве исходного реагента. Для реакций с участием ДМК требуется только каталитическое количество комплексов переходных металлов, в результате чего не образуются отходы (10 принцип). Согласно литературным источникам, реакционная способность ДМК умеренная [2-6]. Для того, чтобы снизить энергетические затраты осуществления реакции (6 принцип), используются катализаторы. В результате образуются алкилметилловые эфиры спиртов и алкилметилкарбонаты с селективностью 95-98% (2, 6, 9 принципы).

Реакция является новой, она реализована только в лабораторных условиях. Для исследования ее механизма необходимо разработать математическую модель и по итогам построенной математической модели провести оптимизацию.

Реакция ДМК со спиртом в присутствии катализатора W(CO)<sub>6</sub> приводит к образованию четырех продуктов: R<sub>2</sub>OMe, ROCO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub> и MeOH.



## 2. Математическая модель

Математическая модель задач химической кинетики представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ) с начальными данными, то есть задачу Коши (1) [7].

$$\frac{dx_i}{d\tau} = \frac{C_k}{V_p} \sum_{j=1}^J v_{ij} w_j, i = 1, \dots, I,$$

$$w_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j^+}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_j^-}{RT}\right) \cdot \prod_{i=1}^I (x_i)^{\beta_{ij}} \quad (1)$$

с начальными условиями: при  $\tau = 0, x_i(0) = x_i^0$ ;

где  $v_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты;  $C_k$  – количество катализатора, моль;  $V_p$  – объем реакционной смеси, л;  $J$  – количество стадий,  $x_i$  – концентрации веществ участвующих в реакции, моль/л;  $I$  – количество веществ;  $w_j$  – скорость  $j$ -ой стадии, 1/с;  $E_j^+, E_j^-$  – энергии активации прямой и обратной реакций, ккал/моль;  $R$  – газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль\*К) или 0,002 ккал/(моль\*К);  $T$  – температура, К;  $\alpha_{ij}$  – отрицательные элементы матрицы  $(v_{ij})$ ,  $\beta_{ij}$  – положительные элементы  $(v_{ij})$ ,  $k_j^0, k_{-j}^0$  – предэкспоненциальные множители, 1/с.

Решение прямой задачи представляет собой решение СОНДУ с начальными данными и заданными кинетическими параметрами до некоторого времени  $t^*$ .

Такие СОНДУ задач химической кинетики в основном являются жесткими. Поэтому для их численного решения применялись – неявный метод Розенброка [8] в среде Maple и многошаговый метод Гира переменного порядка в Matlab.

Обратная задача представляет собой восстановление значений констант скоростей из условия соответствия расчетных значений экспериментальным данным по функционалу (2)

$$\sum_{p=1}^P \sum_{i=1}^I |x_{pi}^r - x_{pi}^e| \rightarrow \min \quad (2)$$

где  $x_{pi}^e$  и  $x_{pi}^r$  – экспериментальные и расчетные значения концентраций реагентов,  $I$  – количество веществ,  $P$  – количество точек замера по времени наблюдаемых веществ в ходе реакции.

Решение обратной задачи велось в среде Matlab с использованием генетического алгоритма и метода прямого поиска Хука-Дживса [9].

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1. приведена кинетическая модель (схема протекания реакции и соответствующие энергии активации стадий для количества катализатора 0,003 моль) каталитической реакции ДМК со спиртами в присутствии  $W(CO)_6$ .

На графиках рис. 2 приведены соответствующие найденным параметрам кинетические кривые соответствия расчетных значений и экспериментальных данных.

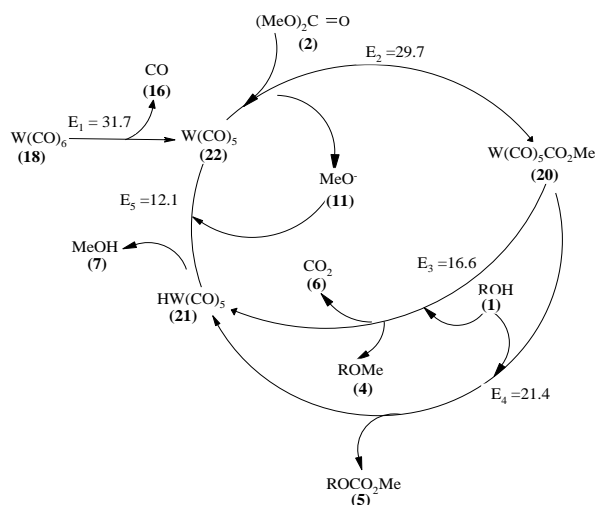


Рис. 1. Кинетическая модель реакции спиртов с ДМК в присутствии гексакарбонила вольфрама (энергии активации представлены для количества катализатора 0,003 моль).

На основании разработанной кинетической модели проведена теоретическая оптимизацию процесса. Отличительной особенностью работы является применение экономических критериев на уровне лабораторных экспериментов.

В общем случае критерий оптимизации химического процесса имеет вид (3) [10-11]:

$$R(x, x^0, t^*, \eta, \mu, T) \rightarrow \max \quad (3)$$

где R – функция оптимизации,  $\eta$  – вектор весов веществ,  $\mu$  – дополнительные затраты,  $t^*$  – время проведения реакции, T – температура проведения реакции.

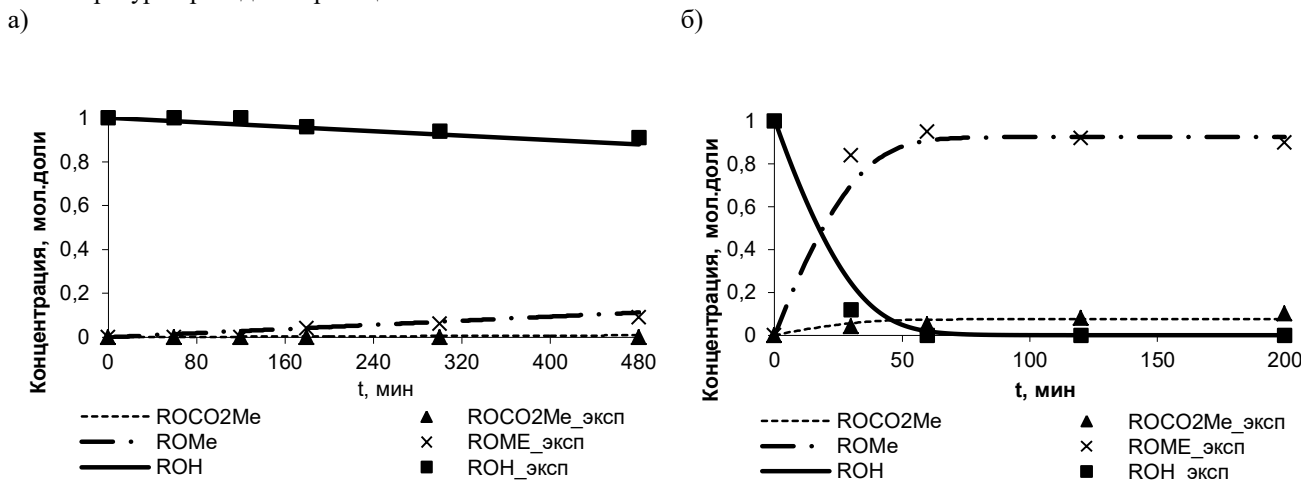


Рис. 2. График соответствия экспериментальных данных (точки) и расчетных значений (линии) изменения концентрации наблюдаемых субстратов по схеме химических превращений в присутствии  $W(CO)_6$  при: а) количестве 0,001 моль,  $T=160^\circ C$ ; б) 0,003 моль,  $T=200^\circ C$ .

Для оптимизации химических реакций, проводимых в лабораторных условиях, в качестве критериев оптимизации возможно использование следующих показателей экономической эффективности процесса:

1) Производительность – объем выпускаемой продукции в единицу времени (4).

$$R: V = N * C_{x_1^0} * \xi_{x_1^0}(t^*, T) * M_{x_1} \rightarrow \max \quad (4)$$

где V – производительность процесса [г/(моль\*сут)]; N – количество циклов в сутки [сут-1];  $C_{x_1^0}$  – начальное значение исходного реагента [мольные доли];  $\xi_{x_1^0}$  – конверсия исходного реагента;  $M_{x_1}$  – молярная масса исходного реагента [г/моль].

2) Прибыль. Прибыль зависит от разности между ценой продукта и его себестоимостью, а также от производительности (5).

$$R: \Pi = \sum_{prod=1}^{Pr} x_{prod}(t^*, T) * \eta_{prod} - \sum_{source=1}^{Sr} x_{source}(t^*, T) * \eta_{source} - \psi(t^*, T) - A \rightarrow \max \quad (5)$$

где  $x_{prod}$  – концентрации продуктов реакции;  $x_{source}$  – концентрации исходных реагентов;  $\eta$  – веса компонентов (нормированные);  $\psi(t)$  – переменные затраты (нормированные); A – постоянные затраты (нормированные); Pr – количество продуктов; Sr – количество исходных реагентов,  $\Pi$  – нормированная прибыль.

3) Рентабельность. Рентабельность определяется как отношение суммы прибыли к объему капиталовложений (6).

$$R: P = \frac{\sum_{prod=1}^{Pr} x_{prod}(t^*, T) * \eta_{prod}}{\sum_{source=1}^{Sr} x_{source}(t^*, T) * \eta_{source} + \psi(t^*, T) + A} \rightarrow \max \quad (6)$$

где P – нормированная рентабельность.

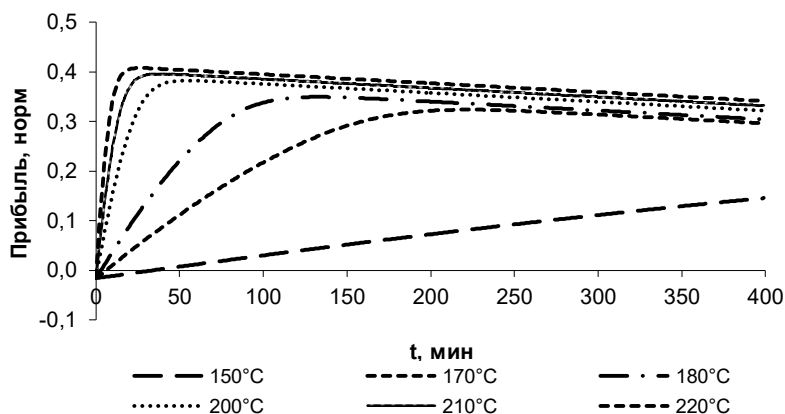
При допущении времени простоя между циклами в 1 час (60 мин.), значения максимальной производительности процесса и производительности при максимальном выходе целевого продукта X5 приведены в таблице 1 для реакции с гексакарбониллом вольфрама по (4).

Таким образом, видно, что при максимально возможной конверсии ДМК не достигается экономически оптимальное решение, так как меньшему значению конверсии соответствует меньшее время реакции, что ведет к увеличению общей производительности.

**Таблица 1.** Показатели конверсии ДМК, времени, производительности при условии максимального выхода продукта и максимальной производительности в диапазоне температур

Т, °С	Карбонил вольфрама				
	Максимальная производительность			Максимальный выход $ROMe$ ( $\xi X_2=0,26$ )	
	Конверсия $(MeO)_2CO$	Время реакции, мин	В, г/(моль*сут)	Время реакции, мин	В, г/(моль*сут)
160	0,180	220	721	440	583
180	0,220	80	1763	140	1459
200	0,235	33	2836	50	2652
220	0,250	18	3597	22	3558

Значение прибыли определяется по формуле (5). Веса веществ зависят от стоимости реагентов на рынке по данным <http://www.acros.com> и <http://www.sigmaaldrich.com>. Тогда график изменения прибыли от времени при разных значениях температуры имеет вид (рис. 3).



**Рис. 3.** Изменение прибыли от времени при различных значениях температуры (количество катализатора 0,003 моль), в присутствии  $W(CO)_6$ .

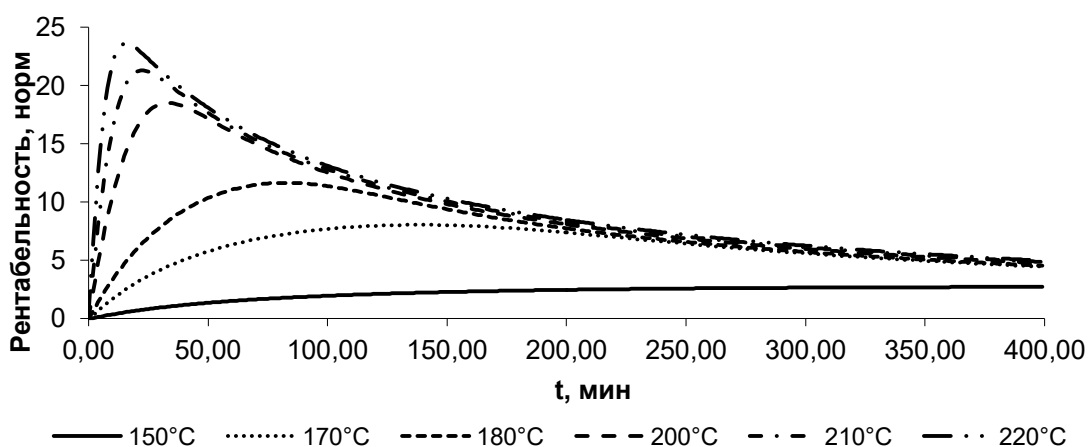
На рисунке 3 наблюдаются следующие закономерности:

а) Существует область температур с положительными значениями прибыли, причем чем больше температура, тем максимум по прибыли наступает раньше (170-220°C). Стоит отметить, что уменьшение значения прибыли происходит более резко, чем выше температура. Это происходит вероятно потому, что при высокой температуре конверсия реакции наступает быстрее. При полном расходовании одного из реагентов (спирт) значение конверсии второго реагента увеличиваться не может и прибыль уменьшается за счет переменных затрат (например, на поддержание температуры).

б) При температуре 150°C значение прибыли уходит в отрицательную область, но также можно наблюдать максимум прибыли (или минимум убытка).

Изменение рентабельности процесса от времени по изображено на рисунке 4.

По рисунку 4 видно, что рентабельность выходит на максимум и со временем уменьшается, что объясняется затратами на поддержание заданной температуры. С увеличением температуры максимальное значение рентабельности наступает раньше. Кроме того, значение рентабельности для кобальтового катализатора больше чем для вольфрамового.



**Рис. 4.** Изменение рентабельности по времени в диапазоне температур (количество катализатора 0,003 моль) в присутствии  $W(CO)_6$ .

Каждая кривая для прибыли рентабельности, а также производительности и выхода целевого продукта проходит через максимум. По точкам максимумов строим оптимальный профиль температур, поставив в соответствие каждому

рассматриваемому моменту времени температуру, при которой достигается максимум целевого критерия. Тогда оптимальный профиль температур для всех показателей примет вид (рис. 5).

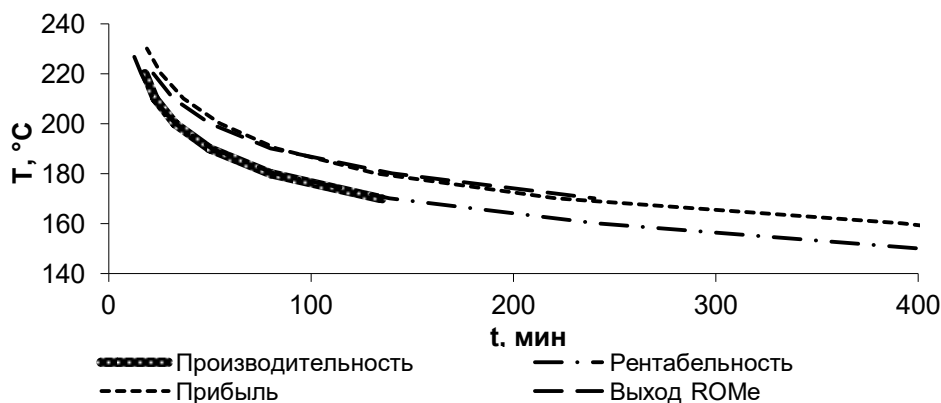


Рис. 5. Температурные профили реакции для различных экономических показателей для катализатора  $W(CO)_6$ .

Приведенные температурные профили реакции характеризуют оптимальные условия проведения реакции (температуру и время реакции). По итогам работы приведен общий температурный профиль для всех целевых показателей.

Построенный общий температурный профиль (рис. 5) для вольфрамового катализаторов однозначно свидетельствует о высокой корреляции между производительностью и рентабельностью, а также между выходом и прибылью. Таким образом, при изменении входящих условий в экономических показателях (цены продукта) можно говорить о том, что температурные профили не изменятся. При изменении дополнительных показателей (постоянные и переменные расходы) возможно расхождение, однако, разработанная методика оценки экономической эффективности процесса может быть применена.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе рассмотрена каталитическая реакция спиртов с диметилкарбонатом в присутствии гексакарбонила вольфрама. Приведена постановка и решение обратной кинетической задачи, методика оптимизации химических реакций по экономическим критериям на основе кинетической модели процесса. В качестве показателей рассмотрены выход целевого продукта, производительность, прибыль и рентабельность. Сделан вывод, что для реакции спиртов с ДМК в присутствии  $W(CO)_6$  наблюдается корреляции между производительностью и рентабельностью, а также между выходом и прибылью.

#### Литература

- [1] Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice/ P. T. Anastas, J. C. Warner - New York : Oxford University Press, 1998. – 30p.
- [2] Tundo, P. New developments in dimethylcarbonate chemistry / P. // Tundo Pure and Applied Chemistry. – 2001. - Vol.73. - P. 1117-1120.
- [3] Хуснутдинов, Р.И. Синтез алкилметиловых эфиров и алкилметилкарбонатов при взаимодействии спиртов с диметилкарбонатом в присутствии комплексов W и Co / Р.И. Хуснутдинов, Н.А.Щаднева, Ю.Ю. Маякова // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, вып. 6.- С. 808-813.
- [4] Коледина, К.Ф. Кинетика и механизм каталитической реакции спиртов с диметилкарбонатом / К. Ф. Коледина, С. Н. Коледин, Н. А. Щаднева, И. М. Губайдуллин // Журнал физической химии. – 2017. - Т. 91, № 3. - С. 422 – 428.
- [5] Коледин, С.Н. Кинетическая модель каталитической реакции взаимодействия спиртов с диметилкарбонатом в присутствии различных катализаторов / С.Н. Коледин, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин // Материалы V Всерос. науч.-практ. конф., приуроченной к 110-летию со дня рождения академика А.Н. Тихонова, 17-19 ноября 2016 г., г. Стерлитамак. Часть I. Отв. ред. С.А. Мустафина. Стерлитамак: Стерлитамакский филиал БашГУ. - 2016. – С.159-165.
- [6] Коледин, С.Н. Кинетика реакции в исследовании экономической эффективности химического производства/ С.Н. Коледин, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин // Математическое моделирование процессов и систем. Материалы III Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участ. г. Стерлитамак, 4-6 декабря. – 2014. - С.30-32.
- [7] Коледина, К.Ф. Информационная система построения кинетической модели каталитической реакции, планирование экономически оптимального химического эксперимента / К.Ф. Коледина, С.Н. Коледин, И.М. Губайдуллин, Р.Р. Сафин, И.В. Ахметов // Системы управления и информационные технологии. – 2015. - №3(61). – С. 79-84.
- [8] Коледина, К. Ф. Кинетика и механизм каталитических реакций гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями / К. Ф. Коледина, И. М. Губайдуллин // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90, № 5. - С. 671–678.
- [9] Хук, Р. Прямой поиск решения для числовых и статических проблем / Р.Хук, Т.А. Дживс. - М.: Мир, 1961. - 219 с.
- [10] Коледин, С.Н. Определение оптимальных условий каталитических процессов на основе экономических критериев / С.Н. Коледин, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак // Химическая промышленность сегодня. - 2016. - №10. - С. 24-35.
- [11] Коледин, С.Н. Оптимальное управление и чувствительность оптимума в задачах химической кинетики/ С.Н. Коледин, К.Ф. Коледина // Журнал СВМО. - 2016. - Т. 18. № 3. - С. 137-144.