

УДК 519.876.5

**Ю.С. Лаврентьева, Л.Р. Абзалилова, И.М. Губайдуллин**

Институт нефтехимии и катализа РАН

**ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
РЕАКЦИЕЙ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ  
И АЦЕТИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ ЧИСЛЕННОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Рассмотрена каталитическая реакция циклоалюминирования олефинов и ацетиленов, построена ее кинетическая модель. Спроектирована и внедрена база данных кинетических исследований. Составлено математическое описание реакции. Решены прямая и обратная кинетические задачи. Разработан комплекс программ для исследования реакционной способности олефиновых и ацетиленовых соединений. Произведен вычислительный эксперимент для количественной оценки реакционной способности ряда олефинов и ацетиленов.

**Ключевые слова:** прямая и обратная задачи, кинетическая модель, кинетические параметры, реакционная способность.

**Yu.S. Lavrentyeva, L.R. Abzalilova, I.M. Gubaidulin**

Institute of petrochemistry and catalysis of the Russian Academy of Sciences

**OPTIMUM CONTROL OF CATHOLIC REACTION  
OF TSIKLOALYUMINIROVANIYA OF OLEFINS  
AND ACETYLINUMS ON THE BASIS OF NUMERICAL  
MODEL OPERATION**

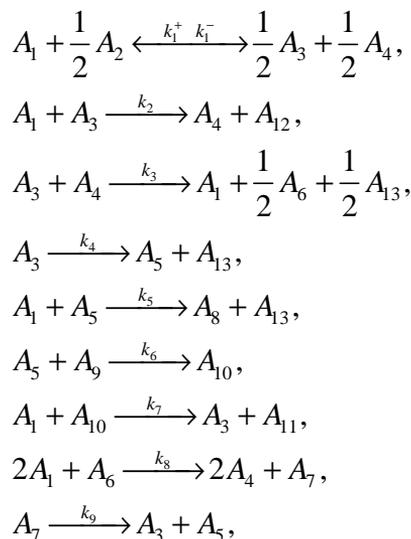
The catalytic reaction of a tsikloalyuminirovaniye of olefins and Acetylinums is considered, its kinetic model is constructed. The database of kinetic researches is designed and introduced. The mathematical description of reaction is made. Direct and inverse kinetic tasks are solved. The complex of programs for research of reactivity of olefinic and acetylene connections is developed. Computing experiment is made for the quantitative assessment of reactivity of a number of olefins and Acetylinums.

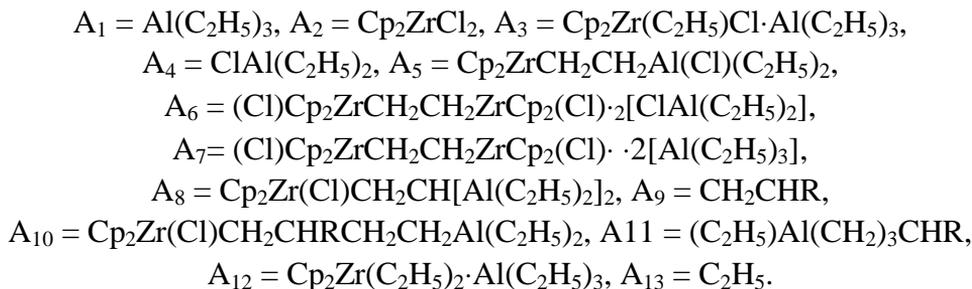
**Keywords:** direct and inverse tasks, kinetic model, kinetic parameters, reactivity.

В Институте нефтехимии и катализа РАН (ИНК РАН) путем параллельного проведения натурального и вычислительного эксперимента ведутся активные исследования сложных реакций с участием металлокомплексных катализаторов, которые являются безопасной и универ-

сальной альтернативой распространенным в настоящее время термическим реакциям синтеза высших алюминийорганических соединений. Одной из ключевых реакций металлокомплексного катализа является реакция циклоалюминирования олефинов и ацетиленов [1]. В результате изучения механизма циклоалюминирования олефинов и ацетиленов с помощью  $AlEt_3$  в [3] были предложены схемы механизмов формирования молекул пятичленных АОС (ключевыми интермедиатами являются цирконациклопентаны и биметаллические Al, Zr-комплексы). Авторам этих работ не удалось выделить и идентифицировать промежуточные каталитически активные комплексы, участвующие в образовании АЦП [2]. В лаборатории каталитического синтеза Института нефтехимии и катализа под руководством У.М. Джемилева впервые экспериментально изучен механизм реакции циклометаллирования олефинов  $AlEt_3$  с образованием АЦП в присутствии катализатора  $Cr_2ZrCl_2$  методом динамической спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  [4, 5]. На основании экспериментальных данных ими была предложена обобщенная схема механизма реакции циклометаллирования олефинов и ацетиленов [1].

Задачами настоящей работы являются построение кинетической модели реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов  $AlEt_3$  в присутствии  $Cr_2ZrCl_2$  и определение оптимальных условий проведения реакции. Схема превращений, соответствующая схеме предложенной в [1], имеет вид:





Построение кинетических моделей любых химических реакций требует решения следующих задач: 1) составления математического описания; 2) решения уравнений математического описания; 3) проектирования и создания базы данных кинетических исследований; 4) разработки программных комплексов численного решения математического описания; 5) идентификации и проверки адекватности модели; 6) выбора наилучшей модели (из класса моделей) 7) проведения вычислительных экспериментов с целью определения кинетических параметров [6]. Для решения этих задач производятся 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 нестационарной химической кинетики состоит из системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_i}{dt} &= F_i; \quad i = 1, \dots, M; \\
 F_i &= \sum_{j=1}^N S_{ij} \omega_j; \omega_j = P_j \prod_{i=1}^M x_i^{|\alpha_{ij}|} - Q_j \prod_{i=1}^M x_i^{|\beta_{ij}|}, \\
 P_j &= P_j^0 \exp\left(-\frac{E_j^P}{RT}\right), \quad Q_j = Q_j^0 \exp\left(-\frac{E_j^Q}{RT}\right)
 \end{aligned} \tag{1}$$

с начальными условиями:

$$x_i(0) = x_i^0, \tag{2}$$

где  $x_i$  – концентрации (мольные доли) веществ, участвующих в реакции;  $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  – соответственно, положительные и отрицательные элементы стехиометрической матрицы;  $\omega_j$  – скорость  $j$ -й стадии, 1/с;  $P_j$  и  $Q_j$  – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции, соответственно, 1/с;  $E_j^P$ ,  $E_j^Q$  – энергии активации прямой и обратной реакции, соответ-

венно, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 кДж/(моль·К);  $T$  – температура, К.

Обратная кинетическая задача – это задача восстановления по экспериментальному материалу вида кинетической модели и ее параметров. Поиск кинетических констант осуществляется многократным решением прямой кинетической задачи и минимизацией критерия отклонения экспериментальных и расчетных данных:

$$F = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^M |x_{ij}^R - x_{ij}^E|, \quad (3)$$

где  $x_{ij}^R$  – расчетные значения концентраций наблюдаемых веществ;  $x_{ij}^E$  – экспериментальные данные по наблюдаемым веществам;  $K$  – количество точек эксперимента;  $M$  – количество наблюдаемых веществ, участвующих в реакции.

Скорости стадий рассчитываются на основе закона действующих масс и имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \omega_1 &= P_1 x_1 x_2^{0,5} - Q_1 x_3^{0,5} x_4^{0,5}; \\ \omega_2 &= P_2 x_1 x_3; & \omega_3 &= P_3 x_3 x_4; \\ \omega_4 &= P_4 x_3; & \omega_5 &= P_5 x_5 x_1; \\ \omega_6 &= P_6 x_5 x_9; & \omega_7 &= P_7 x_1 x_{10}; \\ \omega_8 &= P_8 x_6 x_1^2; & \omega_9 &= P_9 x_7. \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, математическая модель исследуемого процесса представляет собой систему обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений, включающую 10 уравнений для определения концентраций компонентов реакции вида (1) с 10 кинетическими параметрами  $P_1, \dots, P_9, Q_1$ .

На основе разработанных алгоритмов создан программный комплекс, реализующий с использованием технологии параллельных вычислений расчет кинетических параметров реакции циклоалюминирования олефинов (CYCLOAL) [5]. Программный комплекс написан на языке программирования C++ с использованием интерфейса передачи сообщений MPI и тестирован на суперкомпьютере МВС-100К Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН. Структура разработанного программного комплекса представлена на рис. 1.

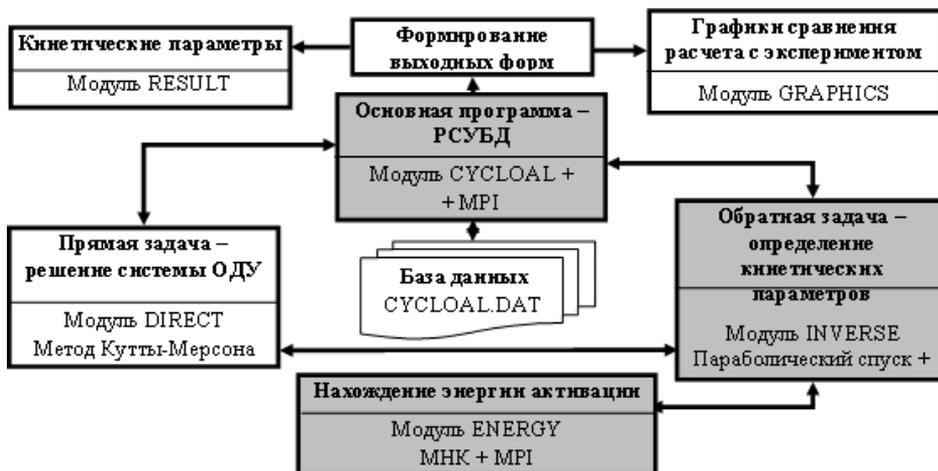


Рис. 1. Структура программного комплекса CYCLOAL

С использованием разработанного программного комплекса CYCLOAL найдены кинетические константы и энергии активации для всех параллельно протекающих стадий реакции циклоалюминирования олефинов (таблица).

Кинетические параметры для реакции циклоалюминирования олефином октен-1

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
18	62,42	0,05	3,28	1,61	0,21	196,63	30,49	0,67	0,45	0,05
25	156,98	0,80	23,84	3,04	3,04	8750,0	963,00	3,42	0,87	1,17
30	263,86	0,05	35,65	26,85	5,41	844,37	361,95	23,24	9,71	1,06
40	97,15	3,91	67,26	215,65	10,00	1313125	1020,7	13,29	10,93	10,61
50	488,17	9,21	176,04	799,54	24,45	2991,7	1560,0	36,01	61,43	53,24
$E_{\text{ак}}, \text{kcal/mol}$	9,69	31,55	23,60	38,97	27,32	17,81	25,67	23,44	28,45	43,48

По результатам численного эксперимента построена кинетическая модель реакции и сделано несколько практически важных выводов относительно механизма реакции циклоалюминирования олефинов. Так, слабая тенденция роста константы скорости седьмой стадии в случае октина-4 с увеличением температуры может быть связана с большими стерическими (пространственными) затруднениями, возникающими на стадии переметаллирования. Кроме того, было показано, что реакционная способность октина-1 выше, чем у октина-4, что может быть вызвано большей поляризацией связей в октине-1.

Проведен анализ зависимости скорости стадий реакции циклоалюминирования олефинов от времени (рис. 2).

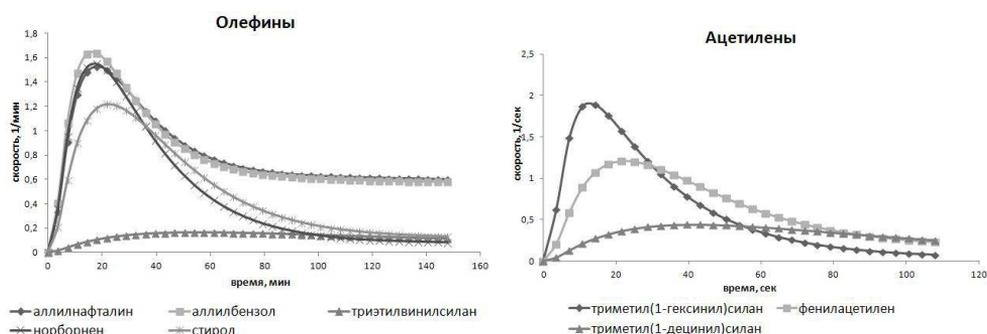


Рис. 2. Зависимость скоростей отдельных стадий реакции циклоалюминирования от времени

На основании полученных зависимостей можно сделать вывод о том, что в начальный момент реакции происходит накопление каталитически активных компонентов, которое приводит к увеличению скорости стадий реакции. По мере протекания реакции концентрации реагентов уменьшаются, вследствие чего наблюдается максимум на графиках зависимости скорости реакции от времени.

Рассмотрена также зависимость скорости протекания реакции от температуры (рис. 3).

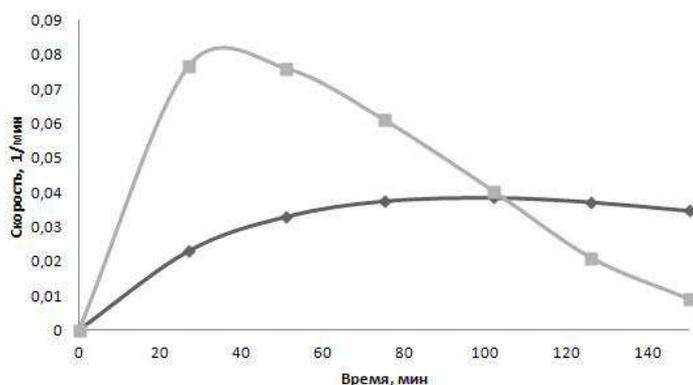


Рис. 3. Зависимость скорости реакции от температуры в случае октина-1:  $\square$  — 10 $^{\circ}$ С,  $\blacktriangle$  — 20 $^{\circ}$ С

Таким образом, численным расчетом подтверждено экспериментально наблюдаемое явление смещения максимума к начальному моменту времени с увеличением температуры и увеличение скорости

реакции, что подтверждает адекватность построенных математических моделей.

С помощью построенной кинетической модели были рассчитаны времена полупревращения олефина октен-1 при различных температурах и начальных концентраций исходных веществ. На рис. 4 представлена зависимость времени полупревращения олефина октен-1 от температуры, из которой видно, что температура 40 °С является оптимальной для проведения реакции циклоалюминирования, так как дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному увеличению скорости реакции.

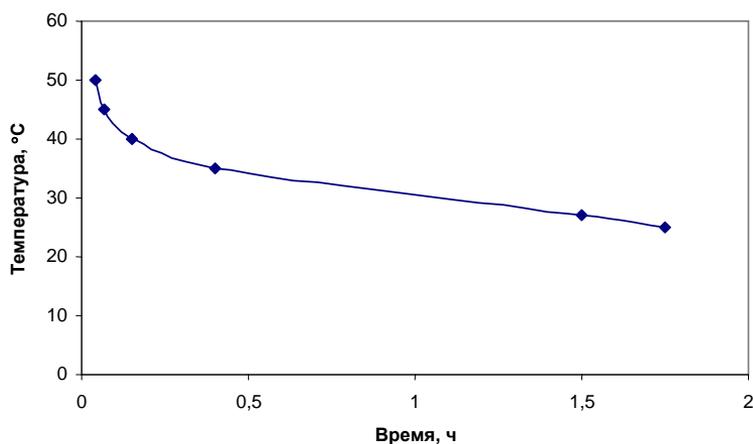


Рис. 4. Зависимость времени полупревращения олефина октен-1 от температуры

Построенная кинетическая модель была использована для изучения зависимости времени полупревращения олефина от начальной концентрации  $\text{Et}_3\text{Al}$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Начальная концентрация  $\text{Et}_3\text{Al}$  варьировалась от 2 до 6 ммоль/мл, а для  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  – от 0,025 до 0,4 ммоль/мл при фиксированной начальной концентрации олефина 2 ммоль/мл. Установили, что оптимальное соотношение концентраций олефина и  $\text{Et}_3\text{Al}$  составляет 1:1, а уменьшение концентрации  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  с 0,1 до 0,05 ммоль/мл приводит к резкому увеличению времени полупревращения олефина в 4 раза.

С целью экспериментального подтверждения найденных нами закономерностей реакции циклоалюминирования было проведено взаимодействие октена-1 с  $\text{Et}_3\text{Al}$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ , взятых в концентрации 2, 2 и 0,1 ммоль/мл соответственно при температуре 40 °С. Полученное

экспериментально время полупревращения олефина (11 мин) примерно соответствует вычисленному нами значению (9 мин).

Таким образом, построенная нами кинетическая модель реакции циклоалюминирования олефинов и ацетиленов адекватно описывает реакционную способность октена-1 и позволяет прогнозировать выход продукта в зависимости от температуры и начальных концентраций реагентов. На основании вычислительного эксперимента сделан вывод о том, что реакцию оптимально проводить при температуре 40 °С и начальных концентрациях исходных веществ:  $\text{AlEt}_3$  – 2,0 ммоль/мл;  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  – 0,1 ммоль/мл; олефин – 2,0 ммоль/мл, что было впоследствии подтверждено экспериментально.

### Библиографический список

1. Механизм реакции циклоалюминирования алкенов триэтилалюминием в алюмациклопентанты, катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  / А.В. Балаев, Л.В. Парфенова, С.В. Русаков, И.М. Губайдуллин, С.И. Спивак, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев // ДАН. – 2001. – Т. 381, № 3.

2. Kinetic Model of Olefins Hydrometallation by  $\text{HAlBu}_2^i$  and  $\text{AlBu}_3^i$  in the Presence  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  Catalyst / L.V. Parfenova, A.V. Balaev, I.M. Gubaidullin, L.R. Abzalilova, S.V. Pechatkina, L.M. Khalilov, S.I. Spivak, U.M. Dzhemilev // Int. J. Chem. Kinet. – 2007. – Vol. 39, № 6. – P. 333–339.

3. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium-Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometallation Processes Involving C-H Activation / E.I. Negishi, D.Y. Kondakov, D. Choueiri, K. Kasai, T. Takahashi // J. Amer. Chem. Soc. – 1996. – Vol. 118, № 40. – P. 9577–9588.

4. Рамазанов И.Р., Кадикова Р.Н., Джемилев У.М. Катализируемое  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  циклоалюминирование ацетиленовых спиртов и пропаргиламинов под действием  $\text{Et}_3\text{Al}$  // Изв. АН. Сер. Химия. – 2011. – № 1. – С. 96–102.

5. Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Механизмы реакций алюминийорганических соединений с алкенами и алкинами, катализируемых комплексами циркония // Успехи химии. – 2012. – С. 524–548.

6. Губайдуллин И.М., Спивак С.И. Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики // Системы управления и информационные технологии. – 2008. – № 1.1(31). – С. 150–153.

## References

1. Balaev A.V., Parfenova L.V., Rusakov S.V., Gubaidullin I.M., Spivak S.I., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mekhanizm reaktsii tsikloaliuminirovaniia alkenov trieti-laliuminiem v aliumatsiklopentanty, kataliziruemoi Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> [The mechanism of response of a tsikloalyuminirovaniye of alkenes trieti-lalyuminiy in alyumatsiklopentant, the catalyzed Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] DAN, 2001, vol. 381, no. 3.

2. Parfenova L.V., Balaev A.V., Gubaidullin I.M., Abzalilova L.R., Pechatkina S.V., Khalilov L.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. Kinetic Model of Olefins Hydrometallation by HAlBu<sup>i</sup><sub>2</sub> and AlBu<sup>i</sup><sub>3</sub> in the Presence Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> Catalyst. Int. J. Chem. Kinet, 2007, vol. 39, no. 6, pp. 333-339.

3. Negishi E.I., Kondakov D.Y., Choueiri D., Kasai K., Takahashi T. Multiple Mechanistic Pathways for Zirconium- Catalyzed Carboalumination of Alkynes. Requirements for Cyclic Carbometallation Processes Involving C-H activation. J. Amer. Chem. Soc, 1996, vol. 118, no. 40, pp. 9577-9588.

4. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Dzhemilev U.M. Kataliziruemoie Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> tsikloaliuminirovanie atsetilenovykh spirtov i propargilaminov pod deistviem Et<sub>3</sub>Al [The catalyzed Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> tsikloalyuminirovany acetylene alcohols and propargilamin under the influence of Et<sub>3</sub>Al]. *Izvestiia Akademii Nauk. Khimiia*, 2011, no. 1, pp. 96-102.

5. Parfenova L.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. Mekhanizmy reaktsii aliuminiorganicheskikh soedinenii s alkenami i alkinami, kataliziruemykh kompleksami tsirkoniia [Mechanisms of responses the alyuminiyorganicheskikh of the connections with alkenes and alkynes catalyzed by zirconium complexes]. *Uspekhi khimii*, 2012, pp. 524-548.

6. Gubaidullin I.M., Spivak S.I. Informatsionno-analiticheskaiia sistema obratnykh zadach khimicheskoi kinetiki [Information and analytical system of the reverse tasks of chemical kinetics]. *Sistemy upravleniia i informatsionnye tekhnologii*, 2008, no. 1.1(31), pp. 150-153.

## Сведения об авторах

**Лаврентьева Юлия Сергеевна** (Уфа, Россия) – аспирант лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (450075, г. Уфа, пр. Октября, 141, e-mail: uliyalavr@mail.ru).

**Абзалилова Лия Рашитовна** (Уфа, Россия) – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории ма-

тематической химии Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (450075, г. Уфа, пр. Октября, 141, e-mail: abzalilova.liya@gmail.com).

**Губайдуллин Ирек Марсович** (Уфа, Россия) – доктор физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории математической химии ИНК РАН, Института нефтехимии и катализа Российской академии наук (450075, г. Уфа, пр. Октября, 141, e-mail: irekmars@mail.ru).

### **About the authors**

**Lavrentieva Julia Sergeevna** (Ufa, Russian Federation) is postgraduate student of Laboratory of Mathematical Chemistry Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences (450075, Ufa, October pr., 141, e-mail: uliyalavr@mail.ru).

**Abzalilova Liya Rashitovna** (Ufa, Russian Federation) is Ph.D. in Physical and Mathematical Sciences, Associate Researcher of Laboratory of Mathematical Chemistry Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences (450075, Ufa, October pr., 141, e-mail: abzalilova.liya@gmail.com).

**Gubaidullin Irek Marsovich** (Ufa, Russian Federation) is Doctor in Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher of Laboratory of Mathematical Chemistry INC RAS, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences (450075, Ufa, October pr., 141, e-mail: irekmars@mail.ru).

Получено 12.12.2014