

# Параллельный глобальный поиск оптимальных условий протекания реакции карбоалюминирования олефинов\*

В.В. Рябов<sup>1</sup>, М.В. Тихонова<sup>2</sup>

ННГУ им. Лобачевского<sup>1</sup>, Институт нефтехимии и катализа РАН<sup>2</sup>

Данная статья продолжает цикл работ по исследованию реакции каталитического карбоалюминирования олефинов с использованием параллельного индексного метода глобальной оптимизации. В предыдущих работах идентифицированы кинетические и энергетические параметры реакции путем минимизации разности выходных данных математической модели и данных, полученных из химических экспериментов. В рамках нового исследования решается задача максимизации нескольких конечных продуктов, концентрации которых зависят от начальных данных и условий протекания реакции.

## 1. Введение

Все химико-технологические процессы протекают при определенных значениях технологических параметров, изменение которых может привести не только к снижению количества и качества выпускаемой продукции, но и к тяжелым авариям, взрывам и пожарам на производстве. Такие технологические параметры, как температура, давление, концентрация реагирующих веществ, влияют на равновесное состояние системы, в которой протекают обратимые химические реакции. Поэтому технологам важно знать оптимальные условия проведения химико-технологического процесса с целью повышения производительности аппарата.

## 2. Постановка задачи поиска оптимальных условий

Оценка эффективности проведения сложных химических реакций связана с выделением определенного свойства реакции (например, максимум выхода продукта, длина периода индукции и др.). Для этого требуется многократное решение вычислительно трудоемких прямых задач при различных параметрах, характеризующих условия проведения реакций и исходные концентрации реагирующих веществ. Таким образом, возникает многопараметрическая задача глобальной оптимизации, требующая значительного объема вычислений, в связи с чем, актуальным является использованием эффективных численных методов, использующих параллельные вычисления.

### 2.1 Прямая кинетическая задача

Прямая кинетическая задача для изотермической нестационарной модели без изменения объема в закрытой системе на основе закона действующих масс представляет собой задачу Коши для системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений с полиномиальными правыми частями степени не выше 3:

$$\frac{dx_i}{dt} = Q_i, \quad i = 1..M; \quad Q_i = \sum_{j=1}^N S_{ij} w_j; \quad (1)$$

$$w_j = k_j \prod_{i=1}^M (x_i)^{\alpha_{ij}} - k_{-j} \prod_{i=1}^M (x_i)^{\beta_{ij}}, \quad (2)$$

\* Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № НШ-1960.2012.9).

с начальными условиями:  $t=0$ ,  $x_i(0)=x_i^0$ , где  $x_i$  – концентрации веществ (мольные доли), участвующих в реакции;  $M$  – количество веществ;  $N$  – количество стадий;  $S_{ij}$  – стехиометрическая матрица;  $w_j$  – скорость  $j$ -ой стадии ( $l/\text{ч}$ );  $k_j$ ,  $k_{-j}$  – приведенные константы скорости прямой и обратной реакции ( $l/\text{ч}$ ) соответственно;  $\alpha_{ij}$  – отрицательные элементы  $S_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  – положительные элементы  $S_{ij}$ .

Зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры  $T$  определяется уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где  $k$  – приведенная константа скорости элементарной стадии,  $l/\text{ч}$ ;  $E$  – энергия активации, Дж/моль,  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К),  $A$  – частота столкновений реагирующих молекул,  $T$  – температура, К.

В нешироких интервалах умеренных температур, в которых обычно производятся кинетические измерения, энергия активации и частота столкновений реагирующих молекул не зависит от температуры.

## 2.2 Задача максимизации выхода продукта

Для оценки эффективности проведения реакции используют такие показатели, как скорость реакции (интенсивность ее протекания), степень превращения (конверсия, прореагировавшая доля исходного вещества), выход продукта и селективность (мера того, насколько полно реакция осуществляется в направлении получения целевого продукта) [1]. Для расчета таких показателей, необходимо иметь достаточно точное распределение концентраций и скоростей стадий реакций во времени.

Одним из рациональных принципов управления химическими процессами является максимизация выхода продукта в зависимости от условий проведения реакции и концентраций исходных веществ.

Поскольку в реальных промышленных установках исходные реагенты берутся в значительно большем количестве, чем при лабораторных исследованиях, то в математическом описании задачи поиска оптимальных условий [9] предлагается вместо непосредственных концентраций исходных веществ брать их отношение к базовому катализатору:

$$\varphi(y) = \Phi(y) = \max_t (x_{\text{прод}}(x_{\text{кат}}, y)) \rightarrow \max, \quad (4)$$

$$y = (C_{\text{исх}}, T),$$

где  $\Phi$  – максимум концентрации исследуемого продукта (моль/л);  $T$  – температура, при которой протекает реакция (К);  $t$  – время проведения реакции (ч);  $x_{\text{кат}}$  – базовая концентрация катализатора (моль/л);  $x_{\text{прод}}$  – концентрация исследуемого продукта химической реакции (моль/л),  $C_{\text{исх}}$  – вектор отношений концентраций исходных веществ химической реакции к концентрации катализатора.

В зависимости от числа целевых продуктов для каждой химической реакции может возникнуть несколько задач оптимизации.

## 3. Реакция карбоалюминирования олефинов

Одной из ключевых реакций металлокомплексного катализа является реакция карбоалюминирования олефинов, которая получила применение в лабораторной практике как эффективный способ построения новых Me-C (металл-углеродных) и C-C (углерод-углеродных) связей. Использование циркония Zr в качестве катализатора этой реакции позволяет в мягких условиях с высокой селективностью функционализировать непредельные соединения. До настоящего времени не было проведено систематического исследования влияния структуры катализатора и условий проведения процесса на селективность реакции.

Для исследования Me-C типа связи в ИНК РАН г. Уфы было предложено описание двух механизмов реакции карбоалюминирования [2], катализируемых циркониевыми катализаторами  $L_2ZrCl_2$  (рис. 1).

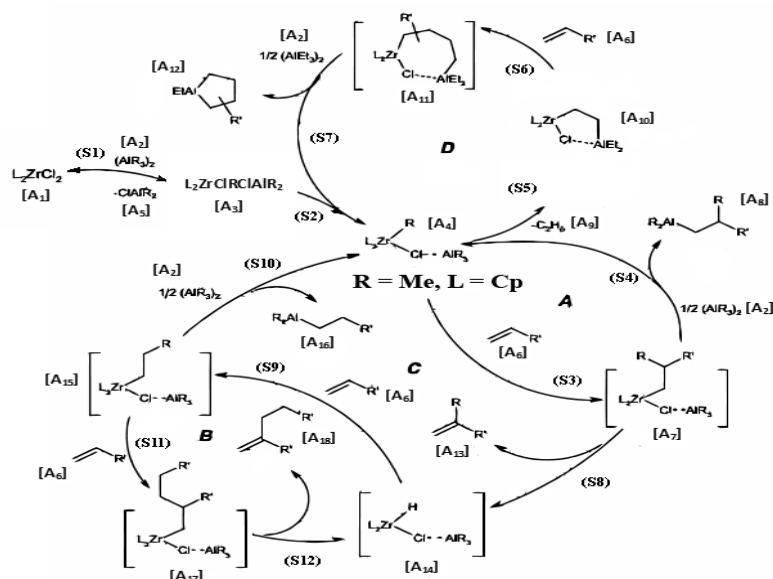


Рис. 1. Реакция карбоалюминирования олефинов, катализируемая  $Cp_2ZrCl_2$

В качестве лиганда  $L$  используется  $Cp$  (таблица 1, схема 1) и  $CpMe_5$  (таблица 1, схема 2), где  $Cp=C_5H_5$ . В качестве  $A_i$  выступают вещества, представленные в таблице 2. Исходными веществами реакции являются  $A_2$ ,  $A_6$  и катализатор  $A_1$ , продуктами –  $A_8$ ,  $A_{18}$ ,  $A_{16}$ . Остальные вещества являются промежуточными, образующимися во время протекания реакции.

Таблица 1. Реакция карбоалюминирования, катализируемая  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$

	Схема 1 в присутствии катализатора $Cp_2ZrCl_2$	Схема 2 в присутствии катализатора $(CpMe_5)_2ZrCl_2$
1)	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A_3$
2)	$A_2 + A_3 \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} A_4 + A_5$	$A_3 + A_6 \xrightarrow{k_2} A_{19}$
3)	$A_4 + A_6 \xrightarrow{k_3} A_7$	$A_2 + A_{19} \xrightarrow{k_3} A_3 + A_8$
4)	$A_2 + A_7 \xrightarrow{k_4} A_4 + A_8$	$A_{19} \xrightarrow{k_4} A_1 + A_8$
5)	$A_7 \xrightarrow{k_5} A_{13} + A_{14}$	$A_{19} \xrightarrow{k_5} A_{13} + A_{20}$
6)	$A_6 + A_{14} \xrightarrow{k_6} A_{15}$	$A_6 + A_{20} \xrightarrow{k_6} A_{21}$
7)	$A_6 + A_{15} \xrightarrow{k_7} A_{14} + A_{18}$	$A_6 + A_{21} \xrightarrow{k_7} A_{18} + A_{20}$
8)	$A_2 + A_{15} \xrightarrow{k_8} A_{14} + A_{16}$	$A_{21} \xrightarrow{k_8} A_1 + A_{16}$
9)		$A_2 + A_{21} \xrightarrow{k_9} A_3 + A_{16}$

Таблица 2. Список веществ, участвующих в реакции карбоалюминирования

$A_1 = L_2ZrCl_2$ , $L = CpMe_5$ или $Cp$	$A_{13} = H_2CCMeR+$
$A_2 = AlMe_3$	$A_{16} = Me_2AlCH_2CH_2R+$
$A_3 = L_2ZrClMeClAlMe_2$	$A_{18} = H_2CCRCH_2CH_2R+$

$A_6 = CH_2CHR$	$A_{19} = L_2ZrC H_2CHMeRCIClAlMe_2$
$A_8 = CH_2CHMeRAlMe_2+$	$A_{20} = L_2ZrHCIClAlMe_2$
	$A_{21} = L_2ZrC H_2C H_2RCIClAlMe_2$

В предыдущих работах [7, 8] в результате решения обратных кинетических задач (рис. 2) по восстановлению на основе экспериментального материала видов кинетических моделей реакции были определены кинетические и энергетические параметры для обоих механизмов (таблицы 3 и 4).

Таблица 3. Кинетические параметры реакции, катализируемой  $Cp_2ZrCl_2$

№ стадии	1 →	2 →	3 →	4 →	5 →	6 →	7 →	8 →	1 ←	2 ←
$E$ , ккал/моль	13.06	8.97	8.27	12.33	6.18	2.86	2.38	5.42	7.21	3.94
$A$ , 1/ч	$1.72 \cdot 10^8$	$2.33 \cdot 10^9$	$3.57 \cdot 10^9$	$4.69 \cdot 10^{19}$	$2.20 \cdot 10^{11}$	$1.11 \cdot 10^8$	$3.57 \cdot 10^9$	$7.59 \cdot 10^7$	$9.94 \cdot 10^6$	$2.63 \cdot 10^{10}$

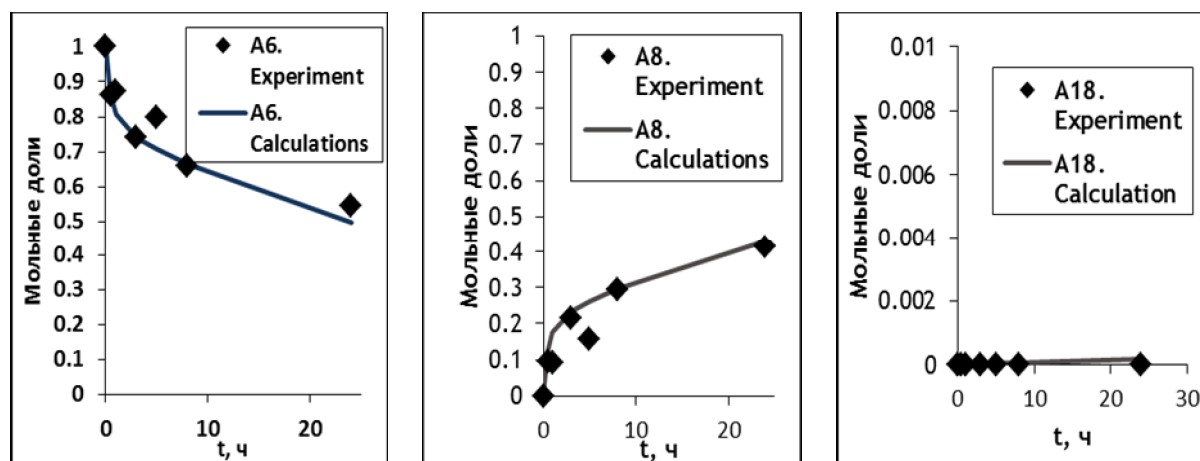


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных реакции карбоалюминирования олефинов, катализируемой  $(CpMe_3)_2ZrCl_2$  при 30°C

Таблица 4. Кинетические параметры реакции, катализируемой  $(CpMe_3)_2ZrCl$

№ стадии	1 →	2 →	3 →	4 →	5 →	6 →	7 →	8 →	9 →	1 ←
$E$ , ккал/моль	5.36	9.94	4.05	22.14	4.28	11.88	10.98	2	9.6	4.66
$A$ , 1/ч	$3.78 \cdot 10^8$	$1.14 \cdot 10^9$	$7.99 \cdot 10^7$	$1.75 \cdot 10^5$	$5.27 \cdot 10^6$	$7.99 \cdot 10^7$	$1.49 \cdot 10^4$	$2.30 \cdot 10^9$	$7.99 \cdot 10^7$	$3.60 \cdot 10^7$

Таким образом, зная механизм, кинетические и энергетические параметры химической реакции, можно оценить эффективность ее проведения в направлении какого-либо продукта путем рассмотрения различных условий ее протекания:

$$\begin{aligned}
 \varphi_8 &= \max_t(x_8(x_1, y)) \rightarrow \max, \\
 \varphi_{16} &= \max_t(x_{16}(x_1, y)) \rightarrow \max, \\
 \varphi_{18} &= \max_t(x_{18}(x_1, y)) \rightarrow \max, \\
 y &= (c_2, c_6, t, T).
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

## 4. Эффективные алгоритмы многоэкстремальной оптимизации

Алгоритмы, развиваемые Нижегородской научной школой многоэкстремальной оптимизации, предполагают следующую постановку задачи:

$$\begin{aligned} \varphi^* = \varphi(y^*) &= \min \{ \varphi(y) : y \in D \}, \\ D &= \{ y \in R^N : a_i \leq y_i \leq b_i, 1 \leq i \leq N \}, \end{aligned} \quad (6)$$

где целевая функция  $\varphi(y)$  удовлетворяет условию Липшица с соответствующей константой  $L$ , а именно

$$| \varphi(y_1) - \varphi(y_2) | \leq L \| y_1 - y_2 \|, \quad y_1, y_2 \in D.$$

Используя кривые типа развертки Пеано  $y(x)$ , однозначно отображающие отрезок  $[0, 1]$  на  $N$ -мерный гиперкуб  $P$

$$P = \{ y \in R^N : -2^{-1} \leq y_i \leq 2^{-1}, 1 \leq i \leq N \} = \{ y(x) : 0 \leq x \leq 1 \},$$

исходную задачу можно редуцировать к следующей одномерной задаче:

$$\varphi(y_D(x^*)) = \min \{ \varphi(y_D(x)) : x \in [0, 1] \}.$$

Рассматриваемая схема редукции размерности сопоставляет многомерной задаче с липшицевой минимизируемой функцией одномерную задачу, в которой целевая функция удовлетворяет равномерному условию Гельдера (см. [7]), т.е.

$$| \varphi(y_D(x')) - \varphi(y_D(x'')) | \leq K |x' - x''|^{1/N}, \quad x', x'' \in [0, 1],$$

где  $N$  есть размерность исходной многомерной задачи, а коэффициент  $K$  связан с константой Липшица  $L$  исходной задачи соотношением  $K \leq 4L \sqrt{N}$ .

Различные варианты индексного алгоритма для решения одномерных задач и соответствующая теория сходимости представлены в работах [3], [5].

Параллельная версия индексного метода основана на построении множественных отображений Пеано, получаемых путем сдвига или вращения гиперкубов друг относительно друга (сдвиговые и вращаемые развертки), что позволяет заодно и улучшать сходимость алгоритма за счет более точной адаптивной оценки неизвестной константы Гельдера  $K$  в процессе вычислений. Целым рядом преимуществ обладает схема построения вращаемых разверток, предложенная в работе [6] и позволяющая использовать до  $N(N-1) + 1$  вычислительных ядер.

## 5. Поиск оптимальных условий проведения химического процесса

Для оценки оптимальных условий проведения реакции потребовалось решать задачи глобального поиска (5) для каждой из двух предложенных схем реакции и для каждого продукта. В результате решения шести задач определен оптимальный температурный режим реакции и начальные концентрации, при которых выход исследуемых продуктов реакции был максимален (таблица 5).

Реакция каталитического карбоалюминирования олефинов протекает в нешироком интервале температур от 15 до 35 °С. В качестве базовой концентрации катализатора для всех расчетов бралась концентрация, при которой проходило лабораторное исследование – 0.2 ммоль при объеме реакционной смеси 1.9 мл.

Таблица 4. Оптимальные условия проведения реакции карбоалюминирования олефинов

	Схема 1 в присутствии катализатора $Cp_2ZrCl_2$			Схема 2 в присутствии катализатора $(CpMe_3)_2ZrCl_2$		
	Продукты реакции			Продукты реакции		
Условия проведения	$A_8$	$A_{16}$	$A_{18}$	$A_8$	$A_{16}$	$A_{18}$
Температура, °С	35	35	35	35	35	35
Концентрация Базового катализатора $x_1$ , моль/л	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105	0.105

<b>Отношение</b> $x_2/x_1$	100 : 1	5.85 : 1	0.1 : 1	100 : 1	6.1 : 1	24.76 : 1
<b>Отношение</b> $x_6/x_1$	87.7 : 1	4.7 : 1	100 : 1	100 : 1	21.6 : 1	100 : 1
<b>Максимум</b> <b>выхода про-</b> <b>дукта, моль/л</b>	<b>0.2475</b>	<b>8·10<sup>-5</sup></b>	<b>0.4945</b>	<b>0.3746</b>	<b>0.1197</b>	<b>0.00135</b>

Из полученных результатов видно, что на выход каждого продукта сильное влияние оказывает выбор катализатора. Если для максимизации веществ  $A_8$ ,  $A_{16}$  эффективнее использовать катализатор  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ , то для получения максимума вещества  $A_{18}$  – катализатор  $Cp_2ZrCl_2$ .

Таким образом, многокритериальную задачу имеет смысл рассматривать только для максимизации веществ  $A_8$ ,  $A_{16}$  с использованием катализатора  $(CpMe_5)_2ZrCl_2$ . Для решения такой двухкритериальной задачи можно, например, применять метод Стронгина-Маркина, который сводит двухкритериальную задачу размерности  $N$  к однокритериальной задаче размерности  $2N$  (независимо от числа критериев) и позволяет получить приближенное покрытие множества Парето-оптимальных точек. Однако такой подход требует более длительных вычислений и может быть применен в дальнейших исследованиях.

Стоит отметить, что последовательное решение задачи максимизации (на примере вещества  $A_8$ ) с относительной точностью  $\varepsilon=0.0001$  занимает более 7 суток 6 часов на процессоре Intel Core i7 (2.8 ГГц). Размерность задачи оптимизации ( $N=3$ ) позволяет индексному методу использовать до 6 вычислительных ядер, что позволяет получить результат за 30 часов (с коэффициентом ускорения 5.8).

## 6. Заключение

В результате данного исследования проведена первичная оценка оптимальных условий протекания реакции каталитического карбоалюминирования олефинов при различной структуре катализатора. При этом увеличение температуры способствует увеличению выхода всех продуктов, а использование соответствующего катализатора может быть рекомендовано химикам-технологам для максимизации конкретного продукта.

Алгоритмы нижегородской научной школы глобальной оптимизации подходят для широкого класса задач. Индексный метод глобальной оптимизации (и его модификации) продолжает с успехом применяться: на этот раз для решения задачи увеличения выхода продуктов в зависимости от условий проведения сложных химических реакций. Таким образом, эффективные методы глобальной оптимизации позволяют решать всю цепочку исследовательских задач, начиная с идентификации математической модели реакции и заканчивая максимизацией выхода продукта, выбором наиболее эффективного катализатора и других технологических показателей.

## Литература

1. Царева З.М., Орлова Б.И. Теоретические основы химической технологии. – К: Вища шк. Головное издательство, 1986. - С. 35.
2. Parfenova L.V., Gabdrakhmanov V.Z., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. On study of chemoselectivity of reaction of trialkylalanes with alkenes, catalyzed with Zr  $\pi$ -complexes // J. Organomet. Chem. V. 694. № 23. 2009. P. 3725-3731.
3. Стронгин Р.Г. Поиск глобального оптимума. М.: Знание, 1990.
4. Стронгин Р.Г. Параллельная многоэкстремальная оптимизация с использованием множества разветок // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. Т.31. №8. 1991. С. 1173-1185.
5. Strongin R.G., Sergeyev Ya.D. Global optimization with non-convex constraints. Sequential and parallel algorithms. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2000.

6. Баркалов К.А., Рябов В.В., Сидоров С.В. Параллельные вычисления в задачах многоэкстремальной оптимизации. // Ж. Вестник ННГУ, 2009. №6. С. 171-177.
7. Губайдуллин И.М., Рябов В.В., Тихонова М.В. Применение индексного метода глобальной оптимизации при решении обратных задач химической кинетики. // Ж. Вычислительные методы и программирование, 2011. Т.12. С. 137-145.
8. Тихонова М.В., Рябов В.В. Решение агрегированных обратных задач химической кинетики параллельным индексным методом глобальной оптимизации. // Научный сервис в сети Интернет: суперкомпьютерные центры и задачи: Труды Международной суперкомпьютерной конференции (19-24 сентября 2011 г., г. Новороссийск). М.: Изд-во МГУ, 2011. С. 572-579.
9. Рябов В.В., Тихонова М.В., Губайдуллин И.М. Методы глобальной оптимизации и исследование эффективности химических реакций карбоалюминирования олефинов. // Материалы XI Всероссийской конференции “Высокопроизводительные параллельные вычисления на кластерных системах”, Нижний Новгород. 2011. С. 278-281.