

Моделирование реакционной способности алкенов в реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием*.

А.В. Новичкова¹, Ю.О. Бобренёва², К.Ф. Коледина³, И.М. Губайдуллин¹

Институт нефтехимии и катализа РАН¹, Башкирский государственный университет²,
Уфимский государственный университет экономики и сервиса³

Проведен расчет кинетических параметров сложной химической реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием путем решения обратных задач. На основе кинетической модели решена многопараметрическая вычислительная задача по определению реакционной способности олефинов на всем временном интервале проведенных натуральных химических опытов. Для решения обратной задачи был выбран генетический алгоритм. Данный метод распараллелен с использованием технологий MPI.

1. Введение

Реакция гидроалюминирования (ГА) непредельных соединений – одна из наиболее характерных и часто применяемых для алюминийорганических соединений (АОС) [1]. Гидроалюминирование олефинов с помощью АОС до сих пор находит широкое применение в органическом и металлоорганическом синтезе, а так же для получения высших АОС. Исследованию механизма этой реакции посвящено много работ [2,3], но предложенные механизмы носят в основном гипотетический характер. В виду сложности проведения натуральных химических опытов реакции с участием металлоорганических соединений, недостаточной информативности экспериментальных данных и содержания большого количества стадий, изучение реакций ГА олефинов методами математического моделирования с использованием технологии параллельных вычислений является актуальной задачей. Значительных результатов в исследовании реакции достигли в Институте нефтехимии и катализа РАН. В настоящей работе исследована реакционная способность обобщенной реакции ГА олефинов в присутствии триизобутилалюминия (ТИБА) решением многопараметрических вычислительных задач на основе разработанных нами кинетических моделей.

2. Математическое описание модели

На основании частных реакций с АОС и олефинами реакции гидроалюминирования олефинов [4,5] был предложен механизм протекания обобщенной реакции ГА олефинов триизобутилалюминием (ТИБА) [6].

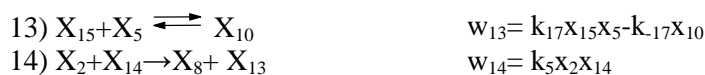
Схема реакции:

- 1) $X_{15} + X_{14} \rightleftharpoons X_{18} + X_9$
- 2) $X_{18} + X_9 \rightarrow X_{10} + X_{13}$
- 3) $X_{10} + X_9 \rightarrow X_2 + X_{13} + X_{11}$
- 4) $2X_2 \rightleftharpoons X_1$
- 5) $X_2 + X_3 \rightarrow X_4 + X_5$
- 6) $X_1 + X_5 \rightarrow X_8 + X_2$
- 7) $X_2 + X_5 \rightarrow X_8$
- 8) $X_8 + X_3 \rightarrow X_4 + 2X_5$
- 9) $X_4 + X_5 \rightarrow X_7 + X_6$
- 10) $X_1 + X_{14} \rightarrow X_8 + X_2 + X_{13}$
- 11) $X_7 + X_5 \rightarrow X_2$
- 12) $X_7 + X_9 \rightarrow X_{10}$

Кинетические уравнения:

- $$w_1 = k_{20}X_{15}X_{14} - k_{-20}X_{18}X_9$$
- $$w_2 = k_{14}X_{18}X_9$$
- $$w_3 = k_8X_{10}X_9$$
- $$w_4 = k_{-1}X_2^2 - k_1X_1$$
- $$w_5 = k_9X_2X_3$$
- $$w_6 = k_2X_1X_5$$
- $$w_7 = k_3X_2X_5$$
- $$w_8 = k_{12}X_8X_3$$
- $$w_9 = k_{10}X_4X_5$$
- $$w_{10} = k_4X_1X_{14}$$
- $$w_{11} = k_{11}X_7X_5$$
- $$w_{12} = k_{15}X_7X_9$$

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №12-07-31029).



Здесь $X_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$, $X_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$, $X_3 = CH_2CHR$, $X_4 = Cp_2ZrCl(CH_2CH_2R)$, $X_5 = HAlBu_2$ - ДИБАГ, $X_6 = Bu_2Al(CH_2CH_2R)$, $X_7 = Cp_2ZrHCl$, $X_8 = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$, $X_9 = ClAlBu_2$ - ДИБАХ, $X_{10} = [Cp_2ZrHCl \cdot ClAlBu_2]$, $X_{11} = Cl_2AlBu$, $X_{13} = C_4H_8$, $X_{14} = AlBu_3$, $R = C_3H_{11}$, C_6H_{13} , C_7H_{15} , C_8H_{17} , $Bu = C_4H_9$, $Cp = C_5H_5$, $X_{15} = Cp_2ZrCl_2$, $X_{18} = Cp_2ZrClBu$.

При изучении обобщенной реакции гидроалюминирования олефинов с ТИБА был проведен ряд экспериментов с участием различных олефинов: гептен, октен, нонен, децен. Для каждого олефина ставились эксперименты при нескольких температурах.

На основе закона действующих масс с учетом матрицы стехиометрических коэффициентов составлена математическая модель в виде системы обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (СОНДУ):

$$\begin{cases} dx_1 / dt = w_4 - w_6 - w_{10} \\ dx_2 / dt = w_3 - 2w_4 - w_5 - w_7 + w_{10} + w_{11} - w_{14} \\ dx_3 / dt = -w_5 - w_8 \\ dx_4 / dt = w_5 + w_8 - w_9 \\ dx_5 / dt = w_5 - w_6 - w_7 + 2w_8 - w_9 - w_{11} - w_{13} \\ dx_6 / dt = w_9 \\ dx_7 / dt = w_9 - w_{11} - w_{12} \\ dx_8 / dt = w_6 + w_7 - w_8 + w_{10} + w_{14} \\ dx_9 / dt = w_1 - w_2 - w_3 - w_{12} \\ dx_{10} / dt = w_2 - w_3 + w_{12} + w_{13} \\ dx_{11} / dt = w_3 \\ dx_{12} / dt = w_2 + w_3 + w_{10} + w_{14} \\ dx_{13} / dt = -w_1 - w_{10} - w_{14} \\ dx_{14} / dt = -w_1 - w_{13} \\ dx_{15} / dt = w_1 - w_2 \end{cases} \quad (1)$$

Для решения системы дифференциальных уравнений был выбран метод Розенброка, а для решения обратной задачи (нахождение кинетических констант) - генетический алгоритм. Генетический алгоритм - это эвристический алгоритм поиска, используемый для решения задач оптимизации и моделирования путем случайного подбора, комбинирования и вариации искоемых параметров с использованием механизмов, напоминающих биологическую эволюцию. Алгоритм является разновидностью эволюционных вычислений, с помощью которых решаются оптимизационные задачи с использованием методов естественной эволюции, таких как наследование, мутации, отбор и скрещивание.

СОНДУ имеет 15 неизвестных, что определяет целесообразность использования при решении этой задачи технологии параллельных вычислений.

3. Реализация программы

Генетические алгоритмы в ходе работы оперируют с хромосомами - бинарными строками, представляющими собой закодированные параметры оптимизации. Одна популяция состоит из большого числа хромосом, соответственно, необходимо в каждом поколении много раз вычислять целевую функцию, а поскольку эти вычисления друг от друга не зависят, то именно этот этап алгоритма очень хорошо поддается распараллеливанию. К тому же, именно этап вычисления функции приспособленности является самым ресурсоемким в алгоритме, что делает его распараллеливание еще более необходимым. Функция приспособленности показывает,

насколько хорошо данный индивид отвечает цели поставленной оптимизационной задачи.

На этапе генерации новой популяции с помощью оператора селекции выбираются два индивида, которые будут участвовать в скрещивании - обмене бинарных составляющих родительских хромосом. Выбор двух индивидов основан на значениях функции приспособленности для родительского поколения. Таким образом, индивиды с большим значением функции приспособленности имеют большую вероятность принять участие в формировании новой популяции.

На этапе мутации каждый ген (бинарная составляющая) каждого индивида с какой-то определенной алгоритмом вероятностью мутирует - меняет свое значение. Мутация вводит в популяцию некоторое разнообразие и предупреждает потери, которые могли бы произойти вследствие исключения какого-нибудь значимого гена в результате скрещивания. К тому же, мутация обеспечивает поиск новых экстремумов, что повышает надежность нахождения глобального экстремума.

Параллельная реализация генетического алгоритма была выполнена с помощью библиотек MPI. MPI - это библиотека функций, обеспечивающая взаимодействие параллельных процессов с помощью механизма передачи сообщений [7].

Алгоритм решения задачи с помощью многопроцессорной системы строится по схеме «мастер-рабочий». Для реализации использовался компилятор языка Си.

Обмен данными осуществляется на этапе селекции, при этом время автономной работы процессоров значительно превосходит время межпроцессорного взаимодействия, что обуславливает эффективность распараллеливания. При решении задачи последовательно, общее время расчета составило 36 часов, а используя алгоритм распараллеливания на 4-х ядерном ПК - 10,5 часов, т.е время расчета сократилось в 3,4 раза.

4. Результаты вычислительного эксперимента

С помощью разработанного комплекса программ, для общей реакции ГА олефинов с ТИБА, решена обратная кинетическая задача и найдены численные значения кинетических констант скоростей стадий и энергий активации (табл. 1 - 3) для всех рассматриваемых экспериментов.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными (рис. 1), поэтому построенную кинетическую модель можно считать адекватной.

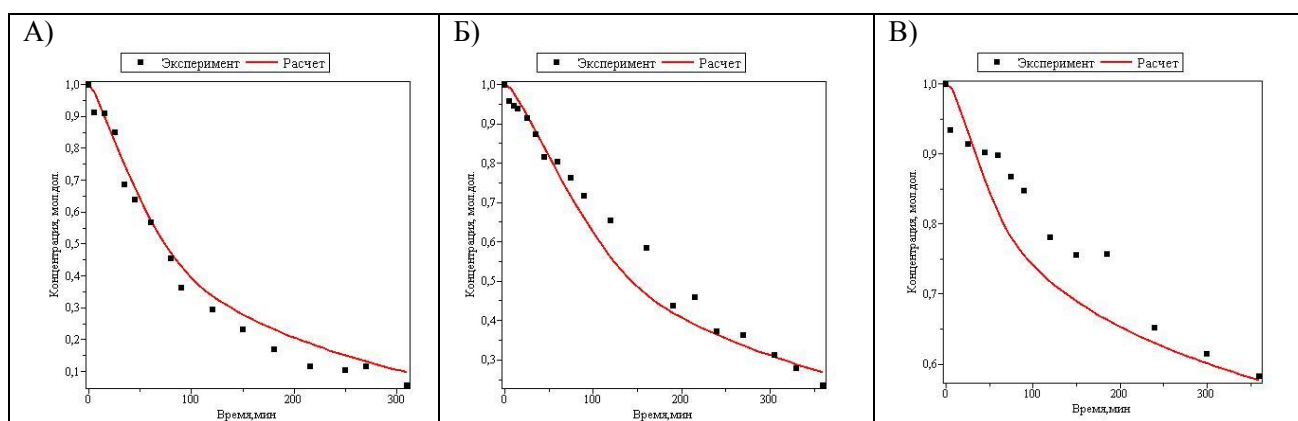


Рис. 1. График изменения концентрации октана в зависимости от времени в реакции ГА олефинов с ТИБА при температурах а) 20°C, б) 10°C, в) 0°C.

Таблица 1. Кинетические параметры для общей реакции ГА с ТИБА ($[k_i]=[1/\text{мин}]$, $[E_i]=[\text{ккал/моль}]$)

Т°С	20	10	0	Еа
k1	0,415	0,32	0,24	4,36
k-1	30,88	20,17	12,77	7,02
k2	3,4	2,29	1,54	6,3
k3	148,26	93,31	58,28	7,43
k4	0,18	0,14	0,11	3,92
k5	58,5	30,41	5	19,67
k8	131,02	68,73	34,39	10,64
k11	420,3	201,61	110	10,65
k14	311,3	136,18	91,18	9,72
k15	1,6	0,14	0,051	27,27
k17	0,9E-5	0,41E-5	0,18E-5	12,8
k-17	20	10	3,5	13,89
k20	157,7	81,4	41,4	10,64
k-20	149,2	70,94	35	11,53

Таблица 2. Кинетические константы для стадий с олефинами в общей реакции ГА с ТИБА ($[k_i]=[1/\text{мин}]$)

Т°С	олефин	гептен	октен	нонен	децен
20	k9	179,69	209,44	222,83	236,22
	k10	256,29	374,37	614,08	853,79
	k12	0,8	1	5,65	30,3
10	k9	95	100	102	121
	k10	139,54	219,54	299,54	359,54
	k12	0,55	0,6	1,6	3,6
0	k9	44,4	65,4	68,4	79,4
	k10	80	136,48	146,48	166,48
	k12	0,3	0,35	0,7	1

Таблица 3. Энергии активации для стадий с олефинами в общей реакции ГА с ТИБА ($[E_i]=[\text{ккал/моль}]$)

	гептен	Октен	нонен	децен
E₉	11,13	9,23	9,36	8,65
E₁₀	9,25	8,02	11,4	12,99
E₁₂	7,82	8,35	33,8	23,9

Внедрение в реакцию олефина возможно по двум направлениям: взаимодействием с комплексом X_2 или с тригидридным комплексом X_8 . Анализируя **таблицу 3**, следует отметить, что для октена ($E=9,23$ ккал/моль и $E=8,35$ ккал/моль соответственно) практически равновероятно протекание обеих стадий, для гептена ($E=11,13$ ккал/моль и $E=7,92$ ккал/моль) преобладает взаимодействие с комплексом X_8 , так как в этом случае энергия активации ниже, в то время как для нонена ($E=9,36$ ккал/моль и $E=33,8$ ккал/моль) и децена ($E=8,65$ ккал/моль и $E=23,9$ ккал/моль) вероятнее всего взаимодействие с комплексом X_2 .

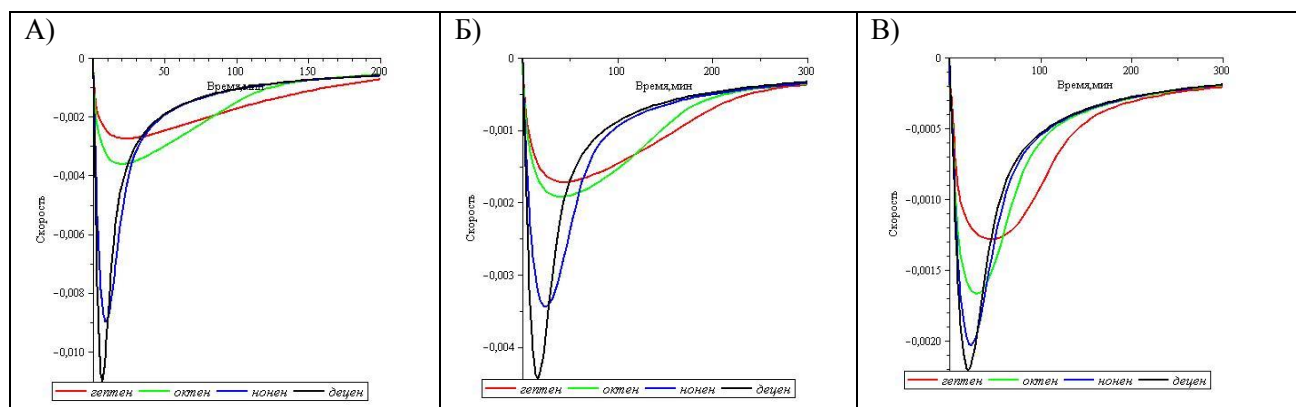


Рис. 2. График скорости расходования олефинов при а) 20°С, б) 10°С, в) 0°С

Согласно **рис. 2**, можно сделать вывод, что реакционная способность увеличивается в ряду олефинов: гептен < октен < нонен < децен. Данное свойство наблюдается при всех рассмотренных температурах.

5. Заключение

Таким образом, разработан комплекс программ, использующий алгоритм параллельных вычислений при построении кинетической модели обобщенной реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием, позволяющий ускорить расчет в 3,4 раза. Построенная модель химической реакции хорошо согласуется с экспериментальными данными. На основании полученных результатов был сделан вывод, что наибольшей реакционной способностью из всех исследуемых олефинов обладает децен. В дальнейшем планируется максимально ускорить процесс решения задачи, привязав MPI-процессы к ядрам.

Литература

1. Толстикова Г.А., Юрьев В.П. // *Алюминийорганический синтез*. М.: Наука, 1979. – С. 5.
2. Parfenova L.V., Vil'danova R.F., Pechatkina S.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. New effective reagent $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlEt_2]_2$ for alkene hydrometallation // *J. Organomet. Chem.* – 2007. – V.692. № 16. – P.3424-3429.
3. 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 olefin hydroalumination by $halbu_2$ and $albu_3$ in the presence of cp_2zrcl_2 catalyst // *International Journal of Chemical Kinetics*. 2007. Т. 39. № 6. С. 333-339.
4. Новичкова А.В., Масков Д.Ф., Бобренёва Ю.О., Губайдуллин И.М. Построение и оптимизация кинетических моделей реакции синтеза N-(адамантил)ацетамида на основе информационно-аналитической автоматизированной системы «CHEMKINOPTIMA» (ИААС)// *Башкирский химический журнал*. 2013. Т. 20. № 3. С. 63-70.
5. Новичкова А.В., Бобренёва Ю.О. Информационно-аналитическая система интервального анализа кинетических параметров реакции гидроалюминирования олефинов// *Труды международной конференции Информационные технологии интеллектуальной поддержки принятия решений*. Уфа: РИК УГАТУ, 2013, Т.1, с.138-143
6. Коледина К.Ф. Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов: автореф. дис. ... кандидата физико-математических наук. Башкирский государственный университет, Уфа, 2011.
7. Антонов А.С. Параллельное программирование с использованием технологий MPI// *Учебное пособие*. - М.:Изд-во МГУ, 2004. - 71 с.