



УДК 528

ПРЕДЛОЖЕННАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

PROPOSED KINETIC MODEL FOR THE CATALYTIC OXIDATION OF METHANOL

Гасанов А.А.

Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
alakbar48-48@mail.ru

Назарова А.И.

Азербайджанский государственный университет
нефти и промышленности
aygunnazarova93@gmail.com

Аннотация. Разработаны кинетические модели, соответствующие двум предложенным механизмам реакции, рассчитаны и оценены их параметры. Проверена адекватность обеих моделей и их правдоподобность.

Ключевые слова: окисления, метанол, кинетическая модель, катализатор.

Gasanov A.A.

Azerbaijan State University Oil and Industry
alakbar48-48@mail.ru

Nazarova A.I.

Azerbaijan State University Oil and Industry
aygunnazarova93@gmail.com

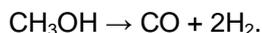
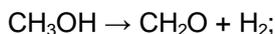
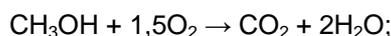
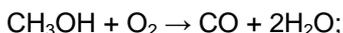
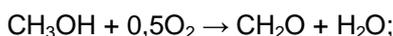
Annotation. Kinetic models corresponding to the two proposed reaction mechanisms have been developed, and their parameters have been calculated and evaluated. The adequacy of both models and their plausibility were tested.

Keywords: oxidation, methanol, kinetic model, catalyst.

Для оптимизации химико-технологического процесса и создания его промышленного аналога необходимо знание параметров кинетической модели реакции, лежащей в основе процесса. Для расчета этих параметров нами была составлена математическая модель.

Ранее [1] уже были проанализированы экспериментальные данные, полученные в ходе исследования реакции прямого окисления метанола в формальдегид на серебряном катализаторе. Были выдвинуты два предположения о механизме протекания реакции. Для обоих механизмов проведен стехиометрический анализ, позволяющий установить уравнения химических инвариантов, стехиометрические числа и уравнения скоростей. При выводе кинетических моделей использовали условия квазистационарности концентраций промежуточных образований и квазиравновесия адсорбционно-десорбционных стадий.

Кинетическая модель, соответствующая первому механизму, имеет следующий вид:
I механизм



$$w_1 = \frac{k_1 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}, w_2 = \frac{k_2 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}, w_3 = \frac{k_3 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}, w_4 = \frac{k_4 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}, w_5 = \frac{k_5 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}.$$

где w_i – скорость по маршрутам, $i = 1 - 5$;

$$k_1 = r_4 K_{p_1} (K_{p_1} K_{p_2})^{0,5}, k_2 = r_5 K_{p_1} K_{p_2}, k_3 = \frac{r_7 (K_{p_1} K_{p_2})^{0,5}}{K_{p_1}}, k_4 = r_9 K_{p_1}; k_5 = r_{10} / K_{p_{11}};$$

$$A = 1 + K_{p_1} P_{\text{O}_2} + (K_{p_1} K_{p_2})^{0,5} P_{\text{O}_2}^{0,5} + K_{p_3} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{p_3} P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2} + K_{p_{11}}^{-1} P_{\text{CH}_2\text{O}} + K_{p_{12}}^{-1} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{p_{13}}^{-1} P_{\text{CO}_2} + K_{p_{14}}^{-1} P_{\text{CO}} + K_{p_{15}}^{-1} P_{\text{H}_2}.$$

Кинетические уравнения скоростей по веществам определялись по соотношению:

$$r_j = (B_u)^T w_i,$$

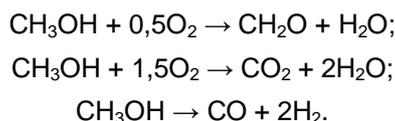
где r_j – скорости по веществам; $j = 1 - 7$; A – молекулярная матрица; $(B_u)^T$ – транспонированная матрица итоговых уравнений.



Таким образом, скорости по веществам имеют вид:

$$\begin{aligned} r_{\text{CH}_3\text{OH}} &= -w_1 - w_2 - w_3 - w_4 - w_5, \\ r_{\text{O}_2} &= -0,5w_1 - 1,5w_2 - w_3, \\ r_{\text{CH}_2\text{O}} &= w_1 + w_4, \\ r_{\text{CO}_2} &= w_2, \\ r_{\text{CO}} &= w_3 + w_5, \\ r_{\text{H}_2} &= w_4 + 2w_5. \end{aligned}$$

Кинетическая модель, соответствующая второму механизму имеет вид:
II механизм



$$\begin{aligned} w_1 &= \frac{k_1 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5} - k_2 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 P_{\text{O}_2}}{A}, \\ w_2 &= \frac{k_3 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2} - k_4 P_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 P_{\text{O}_2}^{1,5}}{A}, \\ w_3 &= \frac{k_5 P_{\text{CH}_3\text{OH}} - k_6 P_{\text{CH}_3\text{OH}} P_{\text{O}_2}^{0,5}}{A^2}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} k_1 &= r_4 (K_{p_1} K_{p_2})^{0,5}, \quad k_2 = \frac{r_4 K_{p_1} K_{p_2}}{r_5}, \\ k_3 &= r_6 K_{p_1}, \quad k_4 = \frac{r_6 K_{p_1}}{r_7}, \quad k_5 = r_{11} K_{p_1}, \quad k_6 = \frac{r_4 K_{p_3} r_{11} (K_{p_1} K_{p_2})^{0,5}}{r_5}. \end{aligned}$$

$$A = 1 + K_{p_1} P_{\text{O}_2} + K_{p_3} P_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{p_{13}}^{-1} P_{\text{CH}_2\text{O}} + K_{p_{14}}^{-1} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{p_{15}}^{-1} P_{\text{CO}} + K_{p_{16}}^{-1} P_{\text{CO}_2} + K_{p_{17}}^{-1} P_{\text{H}_2}.$$

Кинетические уравнения скоростей по веществам имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} r_{\text{CH}_3\text{OH}} &= -w_1 - w_2 - w_3, \\ r_{\text{O}_2} &= -0,5w_1 - 1,5w_2, \\ r_{\text{CH}_2\text{O}} &= w_1, \\ r_{\text{H}_2\text{O}} &= w_1 + 2w_2, \\ r_{\text{CO}_2} &= w_2, \\ r_{\text{CO}} &= w_3, \\ r_{\text{H}_2} &= 2w_3. \end{aligned}$$

Неизвестные параметры, входящие в кинетические модели, оценивались по результатам эксперимента. Реакционная система содержит один ключевой компонент – метанол. Концентрации остальных компонентов рассчитывались по уравнениям химических инвариантов.

Математическая модель лабораторного безградиентного реактора в изотермических условиях имеет вид:

$$V_C \frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = V_{\text{вх}} C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - V_{\text{вых}} C_{\text{CH}_3\text{OH}} + V_K r_i^b(\bar{C}, T, \bar{\Theta}),$$

где $r_i^b(\bar{C}, T, \bar{\Theta})$ – вектор скоростей по веществам; V_C, V_K – свободный объем реактора и объем казвензатора соответственно, $V_{\text{вх}}, V_{\text{вых}}$ – Входная и выходная объемные скорости реакционной смса, $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^0, C_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – входная и текущая концентрации метанола.

Константы адсорбционно-десорбционных равновесий K_{p_i} и кинетические константы, входящие в модели, представляются в виде:

$$K_{p_i} = \exp\left(\frac{\Delta H_i}{RT} - \frac{\Delta S_i}{R}\right); \quad r_i = \exp\left(\ln K_{O_i} - \frac{E_i}{RT}\right).$$

где R – универсальная газовая постоянная; $\ln K_{O_i}$ – предэкспоненциальные множители, E_i – энергии активации, ΔH_i – изменение энтальпии, T – температура.



Оценка параметров в кинетических моделях осуществлялась методом наименьших квадратов, согласно которому оптимальные оценки параметров рассчитывались путем минимизации функционала:

$$\phi(\theta) = \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N (y_{ij}^{pac} - y_{ij}^{экс})^2.$$

где N – число откликов, M – число опытов.

Минимизация функционала осуществлялась методом Махуардта, алгоритм которого приведен в [2]. Полученные оценки параметров обеих моделей реакции окисления метанола в формальдегид на серебряном катализаторе приведены в таблице.

Оценка параметров кинетических моделей.

Модель I			Модель II		
параметр		оценка	параметр		оценка
K _{P1}	ΔH ₁	9872,7	K _{P1}	ΔH ₁	7223,8
	ΔS ₁	6,78		ΔS ₁	7,74
K _{P2}	ΔH ₂	7767,2	K _{P2}	ΔH ₂	8154,6
	ΔS ₂	4,74		ΔS ₂	6,14
K _{P3}	ΔH ₃	8532,0	K _{P3}	ΔH ₃	5536,1
	ΔS ₃	7,72		ΔS ₃	5,7
r ₄	ln K _{O4}	11,02	r ₄	ln K _{O4}	10,7
	E ₄	10725,6		E ₄	9862,1
r ₅	ln K _{O5}	9,78	r ₅	ln K _{O5}	14,6
	E ₅	7256,8		E ₅	11036,2
r ₆	ln K _{O6}	12,06	r ₆	ln K _{O6}	11,2
	E ₆	5526,74		E ₆	12132,5
r ₇	ln K _{O7}	10,8	r ₇	ln K _{O7}	16,5
	E ₇	6236,1		E ₇	9337,2
r ₉	ln K _{O9}	14,8	r ₁₁	ln K _{O11}	15,2
	E ₉	8969,2		E ₁₁	8872,5
r ₁₀	ln K _{O10}	12,7	K _{P13}	ΔH ₁₃	3222,6
	E ₁₀	9989,5		ΔS ₁₃	12,4
K _{P11}	ΔH ₁₁	2532,6	K _{P14}	ΔH ₁₄	1017,3
	ΔS ₁₁	8,09		ΔS ₁₄	12,89
K _{P12}	ΔH ₁₂	978,1	K _{P15}	ΔH ₁₅	2672,7
	ΔS ₁₂	14,7		ΔS ₁₅	13,4
K _{P13}	ΔH ₁₃	3332,6	K _{P16}	ΔH ₁₆	1786
	ΔS ₁₃	11,8		ΔS ₁₆	17,5
K _{P14}	ΔH ₁₄	3216,2	K _{P17}	ΔH ₁₇	4446,8
	ΔS ₁₄	13,2		ΔS ₁₇	17,28
K _{P15}	ΔH ₁₅	2596,8			
	ΔS ₁₅	10,5			

Для проверки адекватности кинетических моделей использовали критерий Фишера [3], позволяющий определить значимость различия дисперсий двух нормальных выборок. Задаваясь уровнем значимости α=0.05, проверяли выполнение условия:

$$F_{1-\alpha}(f_1, f_2) < F_{1-\alpha}^{kp}(f_1, f_2),$$

где F_{1-α}(f₁, f₂) – табличные значения F – распределения со степенями свободы f₁ и f₂.

Проведенная проверка показала, что обе модели адекватно описывают экспериментальные данные. Поэтому для определения наиболее вероятной структуры кинетической модели проводили последовательное планирование дискриминирующих экспериментов. При этом за меру расхождения моделей, являющейся критерием оптимальности, приняли критерий обобщенного правдоподобия. Алгоритм этого критерия подробно изложен в [4] и нами использовался при идентификации структуры кинетической модели. Для определения максимума критерия правдоподобия использовался метод сканирования в пространстве трех переменных.

Как показали результаты дискриминации структуры моделей, наиболее правдоподобным в реакции окисления метанола в формальдегид в изучаемых условиях на серебряном катализаторе является второй механизм.

Рассчитанные значения параметров кинетической модели, полученной на основе второго механизма, позволяют провести оптимизацию как для реакторного узла, так и для всего процесса в целом.

**Литература:**

1. Гасанов А.А. Азерб. хим. журн., 2005. – № 3. – С. 55.
2. Цахтагтинский Т.Н., Бахманов М.Ф., Келбалиев Г.И. Методы оптимизации химической технологии с программами для ЭВМ. – Баку : Элм, 1986. – С. 280.
3. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование. – М. : Мир, 1975. – С. 190.
4. Мехралиев А.Ч. Дисс. ... канд. техн. наук. – Баку : ИТПХТ АН Аз.Р., 1990. – 130 с.

References:

1. Gasanov A.A. Azerbaijan chem. journal, 2005. – № 3. – P. 55.
2. Tsakhtakhtinsky T.N., Bakhmanov M.F., Kelbaliev G.I. Methods of optimizing chemical technology with computer programs. – Baku : Elm, 1986. – P. 280.
3. Himmelblau D. Applied non-linear programming. – M. : Mir, 1975. – P. 190.
4. Mekhraliev A.Ch. Diss. ... cand. tech. Sciences. – Baku : ITPChT AN Az.R., 1990. – 130 p.