

УДК 004.942

Математическое моделирование каталитической активности металлосиликатных материалов в реакции разложения пероксида водорода

© Л. В. Сайфуллина¹, Р. Р. Талипова², И. М. Губайдуллин³, С. И. Спивак⁴, Б. И. Кутепов⁵

Аннотация. В результате данного исследования проведена первичная оценка активности металлосиликатных катализаторов в реакции разложения перекиси водорода. Выявлены образцы, проявляющие наибольшую активность в реакции. Оптимизационная задача была решена методами имитации отжига, генетическим алгоритмом, а также методом наименьших квадратов.

Ключевые слова: математическое моделирование, катализатор, каталитическая активность, кинетическая модель.

1. Введение

В настоящее время изучение процессов жидкофазного гетерогенно-каталитического окисления органических соединений в присутствии металлзамещенных силикатных материалов является весьма актуальным и перспективным. Титаносиликаты среди них являются наиболее стабильными и активными катализаторами реакций окисления ароматических углеводородов и олефинов в присутствии различных окислителей.

В лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН ведутся работы по синтезу микро/мезопористых титаносиликатных материалов и изучению их каталитической активности в реакции окисления фенола и его производных водными растворами пероксида водорода.

Возникает необходимость разработки инструмента для математического моделирования данного каталитического процесса, который включает в себя не только программное обеспечение, но и методы накопления и хранения информации, составляющих основы баз данных. Это, в свою очередь, позволяет анализировать большие массивы экспериментальной информации, полученной в различных условиях (производство, химическая лаборатория). Такие возможности сочетают в себе интерактивные приложения, работающие в сети Интернет, которые обычно размещены в специализированных Web-лабораториях.

Целью данной работы является математическое моделирование каталитической активности титаносиликатных материалов в реакциях окисления фенолов водными растворами пероксида водорода на базе Web-лаборатории математической химии mathchem.ru.

¹ Аспирант 1-го года обучения лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; leniza.sayfullina@gmail.com.

² Н.с. лаборатории приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; greg-0711@rambler.ru.

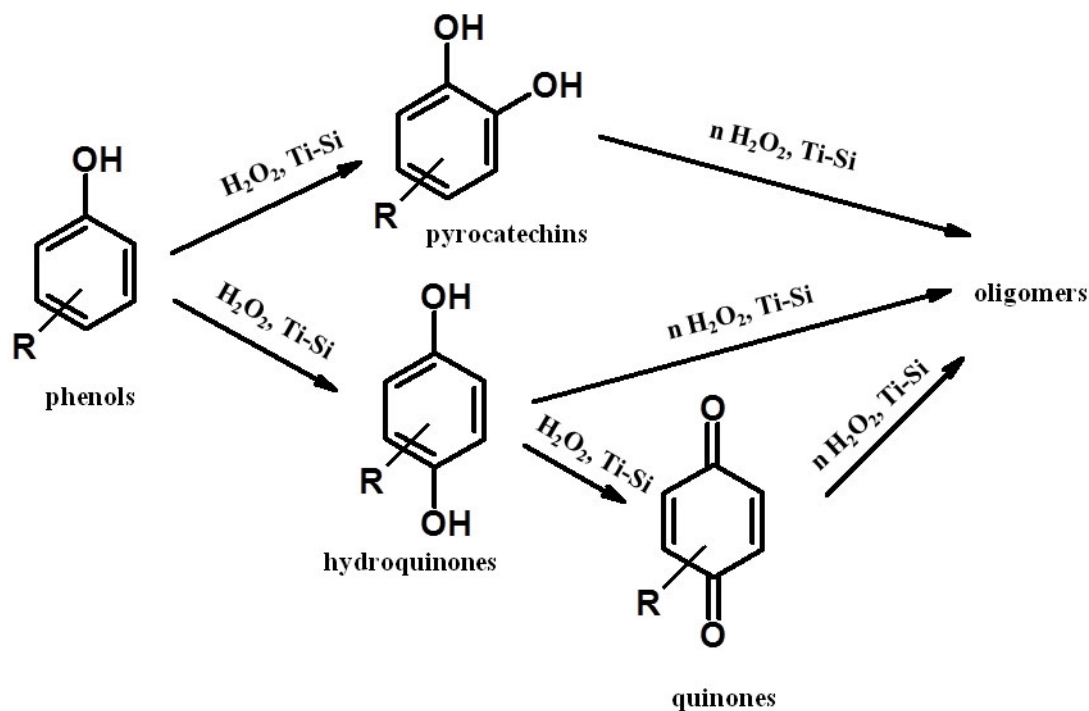
³ С.н.с. лаб. математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; irekmars@mail.ru.

⁴ Зав. каф. математического моделирования, Башкирский государственный университет, г. Уфа; s.spivak@bashnet.ru.

⁵ Зав. лаб. приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; kutepoff@inbox.ru.

2. Объект исследования

Реакция окисления фенолов водными растворами пероксида водорода в присутствии титаносиликатов является сложной последовательно-параллельной с образованием в качестве целевых продуктов реакции гидрохинона и пирокатехина, которые в условиях реакции претерпевают дальнейшие превращения (рис. 2.1)



Р и с у н о к 2.1

Схема превращений

Известно, что для первоначальной оценки активности титаносиликатных катализаторов в реакциях окисления органических соединений можно использовать реакцию разложения H_2O_2 в отсутствие субстрата [1]. Далее, образцы титаносиликатов, проявившие активность в разложении H_2O_2 , исследовать в реакции окисления фенолов водными растворами H_2O_2 .

Согласно литературным данным [2], реакция разложения раствора H_2O_2 удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по H_2O_2 :



Первичные данные кинетических экспериментов, предоставленные экспериментаторами лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН, представляют собой наборы концентраций раствора пероксида водорода при разных значениях времени реакции и различных температурах проведения реакции. Реакция проводилась в присутствии 15-ти различных катализаторов, отличающихся между собой значениями удельной поверхности, способами приготовления и составом вещества.

3. Математическое описание и методы исследования

Составим кинетическое уравнение реакции (2.1), интегрирование которого приводит к аналитическому решению, имеющему экспоненциальный вид, где константа скорости реакции выражается уравнением Аррениуса.

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad (3.1)$$

$$t = 0 : C = C_0,$$

$$C = C_0 e^{-kt}$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.2)$$

На основе составленного математического описания был разработан алгоритм программы расчета кинетических параметров реакции, а также его программная реализация. Так как уравнение на изменение концентрации (3.1) имеет аналитическое решение, то в качестве алгоритма решения задачи выбрано двукратное применение метода наименьших квадратов (МНК). На первом этапе для каждого катализатора были найдены константы скоростей при различных температурах, и, таким образом, построена зависимость $k = k(T)$. Затем для каждого конкретного катализатора на основе уравнения Аррениуса (3.2) были вычислены кинетические параметры реакции k_0 и E .

Как отмечалось выше, реакция (2.1) является одностадийной, и нахождение кинетических параметров реакции возможно методом наименьших квадратов, однако этот метод неприменим к общей схеме превращения 2.1. В связи с этим, решение обратной задачи также проводилось такими оптимизационными методами, как генетический алгоритм и метод имитации отжига. Применение генетического алгоритма в обратных задачах химической кинетики получило широкое распространение ввиду несложности его распараллеливания на многопроцессорных системах, тогда как метод имитации отжига в данных задачах требует дальнейшего развития.

Имитация отжига (simulated annealing) представляет собой эвристическую процедуру поиска, которая допускает случайные переходы, что ведет к более дорогостоящим (и соответственно, худшим) решениям. Это выглядит как шаг назад, но позволяет удержать поиск от заикливания на оптимальном локальном решении. Идея имитации отжига является аналогией физического процесса остывания расплавленных материалов и сопутствующего перехода в твердое состояние [3].

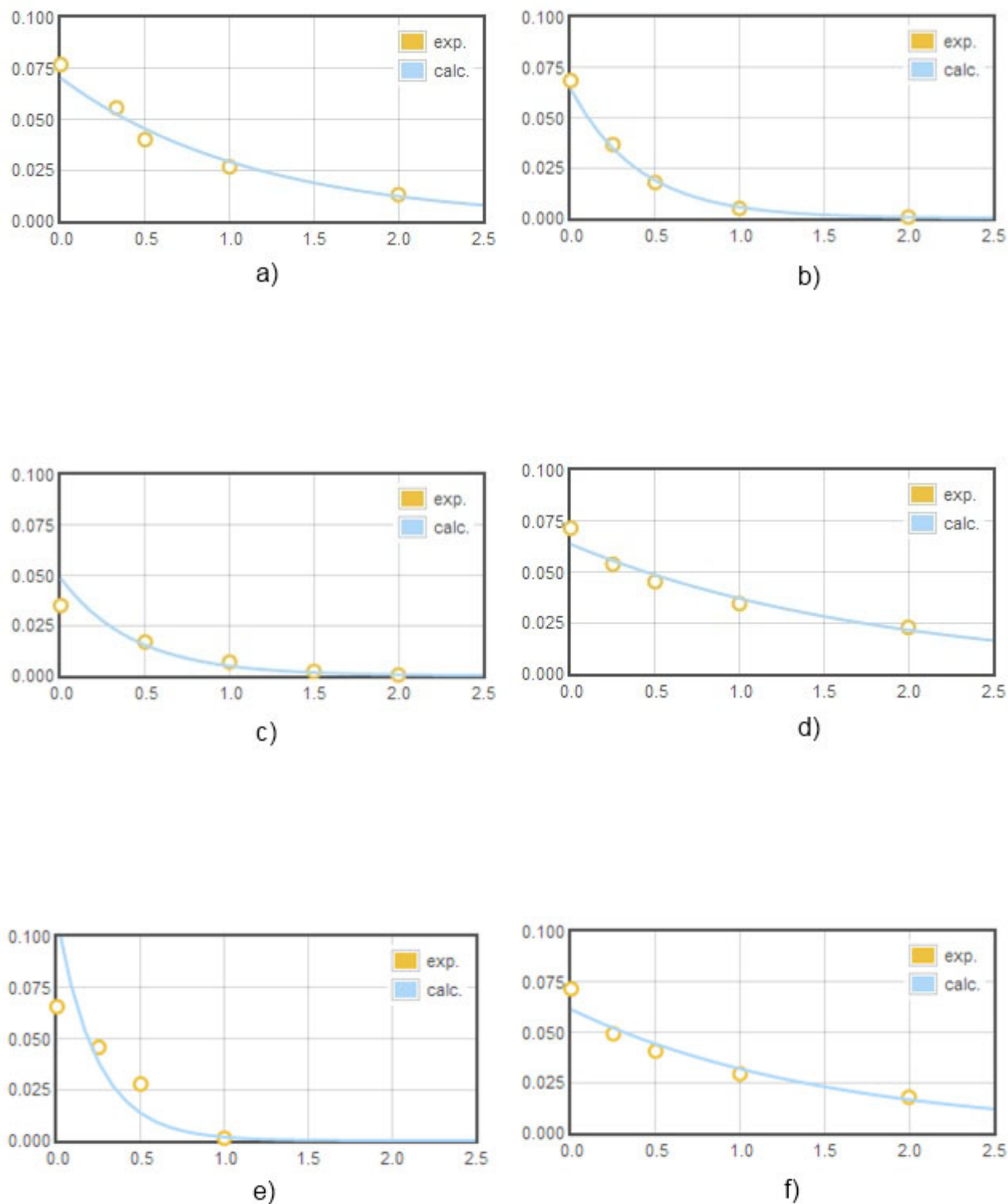
Решение обратной кинетической задачи сводится к прогону серии прямых задач и минимизации параметра F – критерия отклонения расчетных и экспериментальных данных:

$$F = \frac{1}{P} \sum_{k=1}^P \sum_{i=1}^N |x_{ki}^{calc} - x_{ki}^{exp}| \rightarrow min$$

где x^{calc} – расчетные значения концентраций раствора перекиси водорода, получаемые в результате решения прямой кинетической задачи, мольные доли; x^{exp} – экспериментально полученные значения концентраций наблюдаемых веществ, мольные доли; N – количество точек эксперимента; P – количество экспериментов.

4. Результаты и их обсуждение

На основе составленного математического описания проведен вычислительный эксперимент, в результате которого получены кинетические кривые для 15-ти катализаторов при различных температурах (рис.4.1).

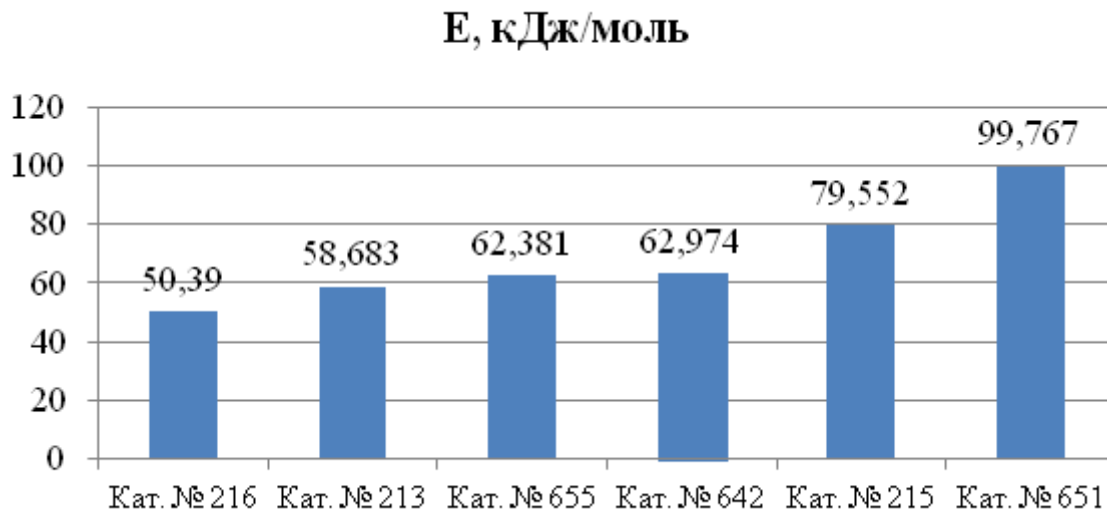


Р и с у н о к 4.1

Кинетические кривые изменения концентрации раствора H_2O_2 для катализаторов при различных температурах. По оси x – время, час, по оси y – концентрация раствора H_2O_2 ,

мольные доли. а) катализатор № 213, $T = 75^\circ \text{C}$, б) катализатор № 215, $T = 75^\circ \text{C}$, в) катализатор № 216, $T = 70^\circ \text{C}$, г) катализатор № 651, $T = 50^\circ \text{C}$, д) катализатор № 642, $T = 75^\circ \text{C}$, е) катализатор № 655, $T = 50^\circ \text{C}$.

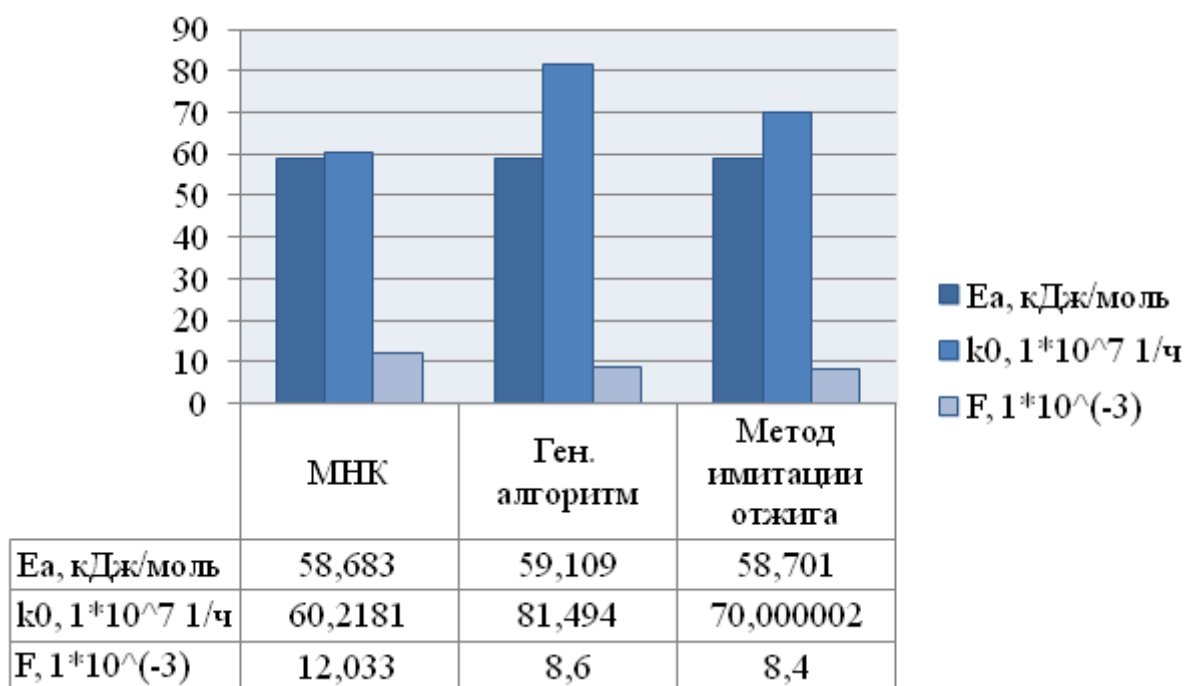
Также найдены кинетические параметры реакции для 6-ти силикатных образцов. Построен ряд активности катализаторов реакции разложения пероксида водорода, выявлены наиболее активные образцы (рис. 4.2).



Р и с у н о к 4.2

Диаграмма сравнения расчетных энергий активаций реакции в присутствии различных катализаторов

На рисунке 4.3 показано сравнение вычисленных кинетических параметров E , k_0 и значений функционала минимизации F на примере катализатора № 213 ($S_{уд.} = 402 \text{ м}^2/\text{г}$). Наименьшее значение функционала достигается при использовании метода имитации отжига по схеме отжига Коши. В качестве начального приближения использовался набор: $E = 50 \text{ кДж/моль}$ (данное значение энергии активации предложено экспериментаторами), $k_0 = 7 \cdot 10^8 \text{ 1/ч}$ (среднее значение предэкспоненциальных множителей, полученных методом наименьших квадратов (МНК) и генетическим алгоритмом).



Р и с у н о к 4.3

Диаграмма сравнения расчетных энергий активаций реакции в присутствии различных катализаторов

Программа расчета кинетических параметров реакции разложения раствора пероксида водорода интегрирована в Web-лабораторию математической химии mathchem.ru как отдельный программный модуль под названием «Разложение H_2O_2 ».

5. Заключение

В результате данного исследования проведена первичная оценка активности металлосиликатных катализаторов в реакции разложения перекиси водорода. Выявлены образцы, проявляющие наибольшую активность в реакции.

Оптимизационная задача была решена методами имитации отжига, генетическим алгоритмом, а также методом наименьших квадратов. Проведен сравнительный анализ методов. Наименьшее значение функционала минимизации расчетных и экспериментальных данных достигается при использовании метода имитации отжига по схеме отжига Коши.

Таким образом, изучив реакцию разложения перекиси водорода, можно приступить к оптимизационной задаче общей схемы превращения окисления фенолов, а именно, максимизации выхода продуктов реакции, выбора наиболее эффективного катализатора и других технологических показателей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трухан Н.Н., *Исследование реакций селективного окисления органических соединений пероксидами в присутствии титан- и ванадий-содержащих мезопористых силикатных катализаторов*, Дис. ... канд. хим. наук, Новосибирск, 2003.

2. Позин М. Е., *Перекись водорода и перекисные соединения*, Госхимиздат, М., 1957.
3. Thomas Weise., *Global optimization algorithms – Theory and application*, 2009.

Mathematical modeling of catalytic activity of metallosilicate materials in the decomposition reaction of hydrogen peroxide

© L. Sayfullina⁶, R. Talipova⁷, I. Gubaydullin⁸, S. Spivak⁹, B. Kutepov¹⁰

Abstract. As a result of this study, the initial assessment activity metallosilicate catalysts in the decomposition of hydrogen peroxide was carried out. The specimens that show the greatest activity in the reaction were indicated. An optimization problem was solved by means of simulated annealing, genetic algorithm, as well as the method of least squares.

Key Words: mathematical modeling, catalyst, catalytic activity, kinetic model.

⁶ The first year post-graduate student of Mathematical chemistry laboratory, Institute of petrochemistry and catalysis of RAS, Ufa; leniza.sayfullina@gmail.com.

⁷ Research associate of Catalyst preparation laboratory, Institute of petrochemistry and catalysis of RAS, Ufa; greg-0711@rambler.ru.

⁸ Senior associate of Mathematical chemistry laboratory, Institute of petrochemistry and catalysis of RAS, Ufa; irekmars@mail.ru.

⁹ Head of Mathematical modeling chair, Bashkir State University, Ufa; s.spivak@bashnet.ru.

¹⁰ Head of Catalyst preparation laboratory, Institute of petrochemistry and catalysis of RAS, Ufa; kutepoff@inbox.ru.