

УДК 004.75:549.67

Расчет материального баланса для кристаллизации цеолитов и математическое моделирование ионного обмена на них

© Г. И. Сахибгареева¹, О. С. Травкина², О. Ю. Кирьянова³,
Р. З. Куватова⁴, И. М. Губайдуллин⁵

Аннотация. В данной статье приводятся основные предпосылки создания информационно-аналитической системы расчета материального баланса для кристаллизации цеолитов. Данное приложение позволяет хранить информацию о проведенных экспериментах, проводить подготовительную работу по планированию синтеза. Кроме того, возможна обработка данных процесса ионного обмена на цеолитах в формате отдельного приложения. Данная программа используется для описания закономерностей поведения цеолитов при различных технических режимах.

Ключевые слова: цеолиты, ионный обмен, системы управления базами данных, информационно-вычислительная аналитическая система, материальный баланс

1. Введение

В лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН накоплены большие массивы данных, получаемые в ходе экспериментов по определению оптимального состава реакционной смеси на основе расчета материального баланса для кристаллизации цеолитов, изучения влияния природы и количества вводимых в цеолиты различных катионов металлов путем ионного обмена при различных начальных параметрах. Фактически неоднократно решается задача оптимизации, в результате решения которой накапливаются данные об оптимальных условиях проведения натурального эксперимента. Кроме того, аналитически определяются специфичные особенности процесса ионного обмена.

Применение математического аппарата и информационных технологий при подготовке эффективных катализаторов необходимо для оптимизации работы с экспериментальной базой по следующим причинам:

1. Рост экспериментальных данных требует эффективного и компактного хранения информации с контролируемым к ней доступом;
2. Предварительная автоматизированная обработка данных позволит получить наиболее оптимальные условия проведения реакции, тем самым сократив человеческие трудозатраты и расход материалов, применяемых в эксперименте;

¹ Студент, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа; Sahibgareeva.gulfina@yandex.ru

² Научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; simchanka@mail.ru

³ Аспирант лаборатории математической химии, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; olga.kiryanova27@gmail.com

⁴ Аспирант лаборатории приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа; kuvatova2010@mail.ru

⁵ Старший научный сотрудник лаборатории математической химии Института нефтехимии и катализа РАН, профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа; irekmars@mail.ru

3. Необходимо целостное хранение данных натуральных и вычислительных экспериментов;

4. Проводимые подготовительные расчеты имеют однотипный, рутинный характер. Поэтому проведение автоматического расчета позволит ускорить и оптимизировать непосредственный натуральный эксперимент.

Все выше перечисленные задачи могут быть реализованы в виде информационно-вычислительных аналитических систем (ИВАС). Поэтому для процесса получения эффективных катализаторов с использованием ионного обмена реализована ИВАС «обмен ионов» (ИВАС ОИ) [1]. Данная система включает в себя специализированную базу данных для удобного хранения экспериментальных данных методы обработки информации в виде математического описания и, методики проведения вычислений.

2. Задача определения материального баланса

Согласно закону сохранения массы количество исходных реагентов, взятых для производства материала, должно быть равно количеству полученных продуктов, которые, в свою очередь, включают готовый продукт и побочные продукты. На практике масса полученных продуктов всегда меньше массы исходных реагентов, поскольку каждое производство сопровождается материальными потерями различного происхождения (несовершенство технологического процесса, физические потери и др.).

Материальный баланс – это соотношение между количествами исходных материалов полученного готового продукта и отходами производства, материальными потерями [2]. Материальный баланс может быть составлен как в отношении всего технологического процесса, так и в отношении каждой отдельной стадии или производственной операции. Он может охватывать все материалы (суммарный баланс) или каждый отдельный компонент.

Материальный баланс имеет большое практическое значение, так как в нем отражается качество технологического процесса. На основании уравнения материального баланса рассчитывают выход, трату, расходные коэффициенты и расходные нормы.

В рассматриваемом случае потребовалось рассчитать химический состав маточного раствора и твердой фазы, количество исходных реагентов и выход продукта, получаемого после синтеза [3].

Для расчетов необходимы следующие данные:

- Химическая формула цеолита (стехиометрические коэффициенты компонентов):
 $Y_1Na_2O \cdot Y_2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot Y_3SiO_2$

- Состав реакционной смеси (стехиометрические коэффициенты компонентов)
 $X_1Na_2O \cdot X_2K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot X_3SiO_2 \cdot X_4H_2O$

- Состав силиката (значения концентрации химических веществ, входящих в силикат)

$C'_{(Na_2O)}$ - концентрация Na_2O в силикате, г/л;

$C_{(SiO_2)}$ - концентрация SiO_2 в силикате, г/л;

$C'_{(H_2O)}$ - концентрация H_2O в силикате, г/л;

- Состав алюмината (значения концентрации химических веществ, входящих в алюминат)

$C''_{(Na_2O)}$ - концентрация Na_2O в алюминате, г/л;

$C_{(Al_2O_3)}$ - концентрация Al_2O_3 в алюминате, г/л;

$C''_{(H_2O)}$ - концентрация H_2O в алюминате, г/л;

- Дополнительный источник кремния (потери при прокаливании, процентное содержание оксида кремния)

ППП – потери при прокаливании, %;

$\omega(SiO_2)$ – массовая доля SiO_2 в источнике кремния, %;

$\omega(Na_2O)$ – массовая доля Na_2O в источнике кремния, %;

• $V(PC)$ – объем реакционной смеси, мл;

• W – масса продукта, которая должна получиться после синтеза, г.

Задачу можно разделить на 3 этапа, которые представлены ниже.

2.1. Расчет необходимого количества веществ, участвующих в реакции

Расчет для объема смеси с содержанием 100 мл алюмината (V'):

$$m(Al_2O_3) = C_{Al_2O_3} \cdot \frac{V'}{1000},$$

$$m''(Na_2O) = C''_{Na_2O} \cdot \frac{V'}{1000},$$

$$m''(H_2O) = C''_{H_2O} \cdot \frac{V'}{1000},$$

$$n(Al_2O_3) = \frac{m(Al_2O_3)}{M(Al_2O_3)},$$

$$n(Na_2O) = \frac{m(Na_2O)}{M(Na_2O)},$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)},$$

где

$n(Al_2O_3)$ – количество вещества Al_2O_3 в алюминате;

$n(Na_2O)$ – количество вещества Na_2O в алюминате;

$n(H_2O)$ – количество вещества H_2O в алюминате.

Расчет количества вещества для реакционной смеси:

$$n(Na_2O) = X_1 \cdot n(Al_2O_3),$$

$$n(K_2O) = X_2 \cdot n(Al_2O_3),$$

$$n(SiO_2) = X_3 \cdot n(Al_2O_3),$$

$$n(H_2O) = X_4 \cdot n(Al_2O_3),$$

где

$n(X_i)$ – количество соответствующего вещества в реакционной смеси;

$M(X_i)$ – молекулярная масса соответствующего вещества;

Расчет массы Na_2O :

$$a = n(Na_2O) - n^2(Na_2O) - \frac{\omega(Na_2O) \cdot m(SiO_2)}{M(Na_2O)},$$

$$m(Na_2O) = M(Na_2O) \cdot a.$$

Расчет объема силиката, мл:

$$V'' = \frac{m(Na_2O) \cdot 1000}{C'_{Na_2O}}.$$

Расчет массы SiO_2 , г:

$$m(SiO_2) = M(SiO_2) \cdot \frac{n(SiO_2) - (C(SiO_2) \cdot V''}{1000 \cdot M(SiO_2)},$$

$$C = \frac{m(SiO_2) \cdot 100}{\omega(SiO_2)}.$$

Расчет массы KOH , г:

$$m(KOH) = n(K_2O) \cdot 2M(KOH),$$

$$n'''(H_2O) = \frac{C - m(SiO_2)}{M(H_2O)}.$$

2.2. Расчет кристаллообразующих компонентов (в пересчете на оксиды) до кристаллизации

$$m(Al_2O_3) = \frac{V' \cdot C_{Al_2O_3}}{1000},$$

$$\Sigma m(SiO_2) = \frac{C \cdot \omega(SiO_2)}{100} + \frac{C(SiO_2) \cdot V''}{1000},$$

$$\Sigma m(Na_2O) = \frac{C''(Na_2O) \cdot V'}{1000} + \frac{C'(Na_2O) \cdot V''}{1000} + m(NaOH) \cdot \chi(Na_2O),$$

$$\Sigma m(K_2O) = m(KOH) \cdot \chi(K_2O),$$

$$\Sigma m(H_2O) = \frac{C''(H_2O) \cdot V'}{1000} + \frac{C'(H_2O) \cdot V''}{1000} + (c - m(SiO_2)) +$$

$$+ (m(NaOH) - m(NaOH) \cdot \chi(Na_2O)) + (m(KOH) - m(KOH) \cdot \chi(K_2O)) + V(H_2O),$$

где

$\chi(K_2O)$ - мольная доля K_2O в растворе;

$\chi(Na_2O)$ - мольная доля Na_2O в растворе.

Расчет массы твердой фазы до синтеза проводится по следующей формуле:

$$S = m(Al_2O_3) + \Sigma m(SiO_2) + \Sigma m(Na_2O) + \Sigma m(K_2O).$$

2.3. Теоретический расчет химического состава маточного раствора и твердой фазы

Для маточного раствора:

$$m_1''(SiO_2) = m(SiO_2) - m'(SiO_2),$$

$$p_1(SiO_2) = \frac{m'(SiO_2) \cdot 1000}{\Sigma m(H_2O)},$$

$$m_2''(Na_2O) = \Sigma m(Na_2O) - m'(Na_2O),$$

$$p_2(Na_2O) = \frac{m''(Na_2O) \cdot 1000}{\Sigma m(H_2O)},$$

$$m_3''(K_2O) = \Sigma m(K_2O) - m'(K_2O),$$

$$p_3(K_2O) = \frac{m''(K_2O) \cdot 1000}{\Sigma m(H_2O)},$$

где

$m''(SiO_2)$ - масса SiO_2 в маточном растворе, г;
 $p_1(SiO_2)$ - концентрация SiO_2 в маточном растворе, г/л;
 $m''(Na_2O)$ - масса Na_2O в маточном растворе, г;
 $p_2(Na_2O)$ - концентрация Na_2O в маточном растворе, г/л;
 $m''(K_2O)$ - масса K_2O в маточном растворе, г;
 $p_3(K_2O)$ - концентрация K_2O в маточном растворе, г/л.

Масса компонентов в маточном растворе вычисляется следующим образом:

$$Q = m''(SiO_2) + m''(Na_2O) + m''(K_2O).$$

Для твердой фазы:

$$m'_1(SiO_2) = \frac{m(SiO_2) \cdot Y_3}{X_4},$$

$$\omega_1(SiO_2) = \frac{m'_1(SiO_2) \cdot 100}{q},$$

$$m'_2(Na_2O) = \frac{m(Na_2O) \cdot Y_1}{X_2},$$

$$\omega_2(Na_2O) = \frac{m'_2(Na_2O) \cdot 100}{q},$$

$$m'_3(K_2O) = \frac{m(K_2O) \cdot Y_2}{X_3},$$

$$\omega_3(K_2O) = \frac{m'_3(K_2O) \cdot 100}{q},$$

где

$m'_1(SiO_2)$ - масса SiO_2 в маточном растворе, г;
 $\omega_1(SiO_2)$ - массовая доля SiO_2 в твердой фазе, %;
 $m'_2(Na_2O)$ - масса Na_2O в маточном растворе, г;
 $\omega_2(Na_2O)$ - массовая доля Na_2O в твердой фазе, %;
 $m'_3(K_2O)$ - масса K_2O в маточном растворе, г;
 $\omega_3(K_2O)$ - массовая доля K_2O в твердой фазе, %.

Масса компонентов твердой фазы определяется как

$$q = S - Q,$$

где q - теоретическая масса твердой фазы, г.

Выход продукта (масса твердой фазы цеолита):

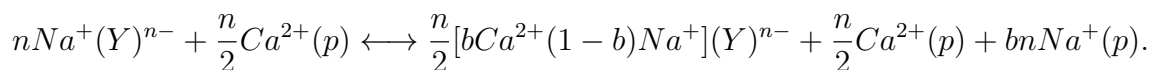
$$\frac{W}{q} \cdot 100\%.$$

3. Постановка задачи

В Институте нефтехимии и катализа РАН совместно с ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» разработан способ прямого синтеза высокомолекулярных цеолитов типа Y, позволяющий получать образцы цеолитов в натриевой форме [4], [5]. Но закономерности ионного обмена и синтеза H-форм высокомолекулярных фожазитов со степенью обмена Na^+ на H^+ выше 98% в них не изучены.

Экспериментальные исследования ионного обмена проводились на цеолите NaY в изотермическом стеклянном реакторе периодического действия при интенсивном перемешивании реакционной смеси с помощью стеклянной мешалки. В ходе кинетических экспериментов исследовано влияние температуры, концентрации Ca^{2+} в растворе и продолжительности обмена на скорость удаления Na^+ из цеолита. Также анализировалась степень обмена Na^+ на Ca^{2+} .

В общем виде процесс ионного обмена можно описать схемой реакции:



Математическое описание процесса ионного обмена представляется в виде системы обыкновенных нелинейных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = b \cdot s \cdot (y_1 - x_1) + k \cdot c_1 \cdot y_2, \\ \frac{dy_1}{dt} = b \cdot s \cdot (x_1 - y_1) + k \cdot c_1 \cdot y_2, \\ \frac{dy_2}{dt} = b \cdot s \cdot (y_1 - x_1) - k \cdot c_1 \cdot y_2, \\ \frac{dc_1}{dt} = -k \cdot c_1 \cdot y_2, \\ \frac{dc_2}{dt} = k \cdot c_1 \cdot y_2, \end{cases} \quad (3.1)$$

где x_1 – концентрация Na в растворе (г/мл), x_2 – концентрация металла в растворе (г/мл), y_1 – концентрация Na в макропорах (г/мл), y_2 – концентрация металла в макропорах (г/мл), c_1 – концентрации Na в цеолите (% мас), c_2 – концентрации металла в цеолите (% мас), b – степень массообмена (%), s – удельная поверхность зерна в цеолите (m^2/g), k – константа скорости реакции (c^{-1}).

Начальные данные: $x_1(0)$, $x_2(0)$, $y_1(0)$, $y_2(0)$, $c_1(0)$, $c_2(0)$ – концентрации веществ в начальный момент времени. Таким образом возникает задача – решить прямую задачу для данной системы. Полученные уравнения адекватно описывают результаты эксперимента и могут в дальнейшем использоваться для определения показателей процесса ионного обмена в зависимости от его условий без проведения новых экспериментальных исследований.

Представленные выше алгоритмы позволяют анализировать и принимать решение по созданию эффективных катализаторов. Кроме того, данные алгоритмы являются частью единой системы, которая позволяет хранить всю рабочую информацию о проведенных вычислительных и натуральных экспериментах.

4. Описание информационно-аналитической системы

Основной предпосылкой разработки системы, использующей базу данных, является стремление объединить все обрабатываемые в лабораториях данные в единое целое и обеспечение к ним контролируемого доступа. Применение технологий баз данных позволяет хранить, структурировать и извлекать информацию оптимальным для пользователя (в данном случае химика-экспериментатора) образом. Также это даёт возможность быстрого

сравнительного анализа различных наборов экспериментальных данных. Для обеспечения этих функций применяются специализированные средства - системы управления базами данных (СУБД).

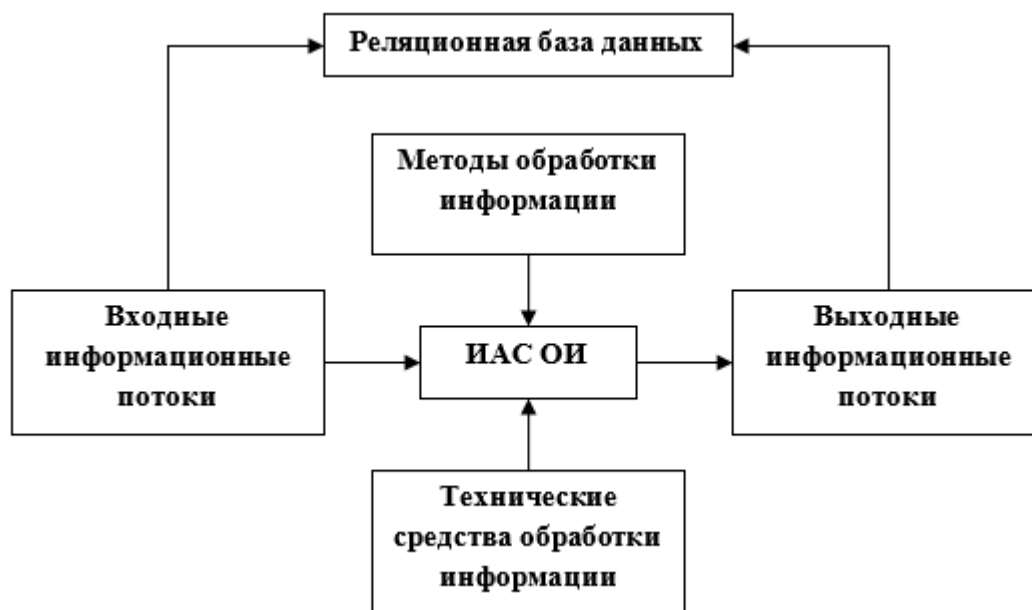
Создание ИВАС с постоянно растущей базой данных экспериментов, включающей методы обработки экспериментальных данных, позволит экспериментатору планировать и проводить целенаправленный эксперимент по синтезу образца цеолита, зная оптимальный состав реакционной смеси, который обеспечит максимальный выход продукта. После этого дальнейшие расчеты позволят провести целенаправленный эксперимент ионного обмена цеолита с определенной (заданной) степенью обмена.

Разработка ИВАС ОИ велась в процессе обработки данных по расчету материального баланса для кристаллизации и экспериментальных данных по ионному обмену на катионах Ca^{2+} .

Накопленные экспериментальные данные позволили приступить к формированию базы данных по исследованию цеолитов и разработке приложения для описания закономерностей поведения данных веществ при различных технических режимах. В качестве основы была выбрана объектно-реляционная модель базы данных, она является более удобной и простой в применении, так как информацию о реакциях химики-экспериментаторы Института нефтехимии и катализа РАН предоставляют в виде таблиц [6].

В процессе работы были обработаны наборы экспериментальных данных для различных цеолитов и типов металла.

Таким образом, при анализе экспериментальных данных предлагается использовать ИВАС, структура которой приведена на рис. 4.1 [7], [8].



Р и с у н о к 4.1

Структура информационно-вычислительной аналитической системы «обмен ионов»

Ниже представлено более подробное описание каждого элемента ИВАС.

К входным информационным потокам относятся:

- состав реакционной смеси, химическая формула цеолита;
- концентрации веществ, входящих в силикат и алюминат;
- масса продукта, которая должна получиться после синтеза;
- условия проведения эксперимента: тип раствора, режим протекания процесса, температура, объем реакционной смеси;

- валентность и атомарная масса металла, участвующего в реакции;
- концентрации веществ в начальный момент времени;
- концентрации веществ в фиксированные моменты времени (на основе замеров, проведенных во время эксперимента);

К методам обработки информации относятся:

- алгоритм обработки данных по расчету материального баланса;
- алгоритм обработки экспериментальных данных ионного обмена;

К выходным информационным потокам относятся:

- необходимое количество исходных реагентов для кристаллизации цеолитов;
- состав маточного раствора и твердой фазы;
- максимально возможный выход продукта;
- расчетные значения концентраций всех веществ, участвующих в реакции в любой момент времени;
- графики изменения концентраций веществ, участвующих в обмене;
- график изменения степени обмена.

К техническим средствам обработки информации относятся:

- экспериментальная установка (для химиков-экспериментаторов);
- вычислительные системы: персональный компьютер (для математиков, программистов).

5. Выводы

В результате проведенной исследовательской работы была разработана информационно-вычислительная аналитическая система, предназначенная для обработки экспериментов по расчету материального баланса для цеолитов и ионному обмену на них, позволяющая установить особенности натурального эксперимента. Разработана реляционная база данных для хранения и обработки информации по экспериментам в составе ИВАС ОИ.

В процессе работы были обработаны наборы экспериментальных данных для различных цеолитов и типов металла. Такая обработка данных дает возможность экспериментатору планировать и проводить целенаправленный эксперимент с известным оптимальным составом реакционной смеси. Программа позволяет рассчитать количество исходных реагентов и максимальный выход продукта, получаемого после синтеза. Также возможно получить более точные параметры по синтезу образца цеолита с определенной (заданной) степенью обмена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, Р. Р. Сафин, “Автоматизированная система структурной и параметрической идентификации кинетических моделей химических реакций с участием металлоорганических соединений на основе базы данных кинетических исследований”, *Системы управления и информационные технологии*, **58:4** (2014), 10–16.
2. В. С. Бесков, *Общая химическая технология: Учебник для вузов.*, ИКЦ Академкнига, М., 2005, 452 с.

3. О. Ю. Забейворота, К. К. Горшунова, И. И. Кирьянов, Б. И. Кутепов, И. М. Губайдуллин, “Программа расчета химического состава маточного раствора и твердой фазы "ZEOLITEPC-14" для Института нефтехимии и катализа РАН”, *Хроники объединенного фонда электронных ресурсов Наука и образование.*, **1:3** (58) (2014), 44.
4. М. Л. Павлов, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов, И. Н. Павлова, Р. А. Басимова, А. Н. Хазипова, “Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ.”, 2010, № RUS 2456238.
5. М. Л. Павлов, Р. А. Басимова, Б. И. Кутепов, У. М. Джемилев, О. С. Травкина, С. И. Мячин, А. В. Прокопенко, “Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой частоты.”, 2009, № RUS 2412903.
6. И. М. Губайдуллин, Л. В. Сайфуллина, М. Р. Еникеев, “Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики: учеб. пособие Уфа”, *Изв. вузов. Математика.*, 2011, 90.
7. И. М. Губайдуллин, С. И. Спивак, “Информационно-аналитическая система обратных задач химической кинетики”, *Системы управления и информационные технологии.*, 2008, № 1.1(31), 150–153.
8. И. М. Губайдуллин, К. Ф. Коледина, С. И. Спивак, “Последовательно-параллельное определение кинетических параметров”, *Журнал Средневолжского математического общества.*, **11:2** (2009), 14–25.

Дата поступления 12.08.2016

Calculation of the material balance for crystallization of zeolites and mathematical modelling of ion exchange

© G. I. Sakhigareeva ⁶, O. S. Travkina ⁷, O. U. Kiryanova ⁸, R. Z. Kuvatova ⁹, I. M. Gubaidullin ¹⁰

Abstract. The main prerequisites for development of information and data processing system for calculation of material balance for zeolites' crystallization are listed. This software allows to store information about experiments and to make preliminary calculations for synthesis. Moreover, the calculation of ion exchange on zeolites is also allowed in the designed information and data processing system. This application is used for the description of zeolites' behavior at different technical modes.

Key Words: zeolites, ion exchange, database management system, information and data processing system, material balance

⁶ Student, Ufa State Technological Petroleum University, Ufa, Sahibgareeva.gulfina@yandex.ru

⁷ Researcher, Laboratory of catalyst preparation, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa, simchanka@mail.ru

⁸ Postgraduate student, Laboratory of mathematical chemistry, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa, olga.kiryanova27@gmail.com

⁹ Postgraduate student, Laboratory of catalyst preparation, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa, kuvatova2010@mail.ru

¹⁰ Senior Researcher of Mathematical Chemistry Laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa; professor of Petroleum and Gas Technology Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa; irekmars@mail.ru