

WEB-ТЕХНОЛОГИИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОСИЛИКАТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Л.В. Сайфуллина

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 (ИНК) 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.

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. 1).

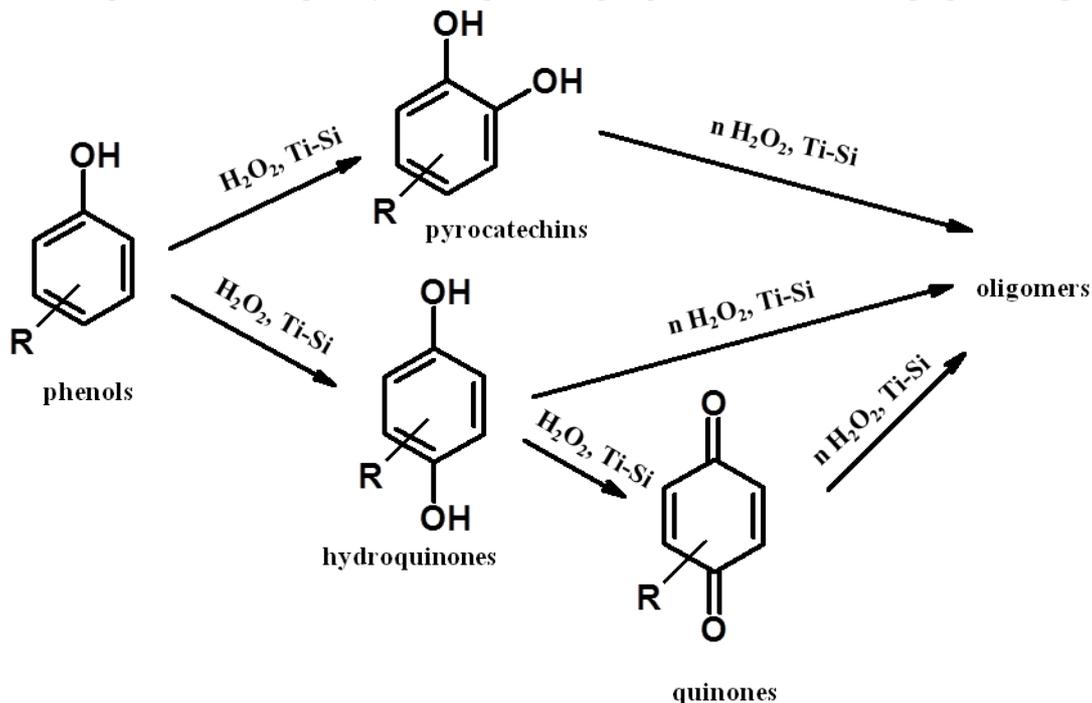


Рис. 1. Схема превращений

Известно, что для первоначальной оценки активности титаносиликатных катализаторов в реакциях окисления органических соединений можно использовать реакцию разложения H₂O₂ в отсутствие субстрата [1]. Далее, образцы титаносиликатов, проявившие активность в разложении H₂O₂, исследовать в реакции окисления фенолов водными растворами H₂O₂.

Согласно литературным данным [2], реакция разложения H₂O₂ удовлетворительно описывается уравнением первого порядка по H₂O₂:



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 и различных температурах проведения реакции. Реакция проводилась в присутствии 15-ти различных катализаторов, отличающихся между собой значениями удельной поверхности, способами приготовления и составом вещества.

После изучения механизма реакции согласно макроскопическому подходу к решению проблем химической кинетики можно переходить к составлению кинетической модели реакции, а затем и к математической обработке данных.

Математическое описание и методы исследования

Составим кинетическое уравнение реакции (1), интегрирование которого приводит к аналитическому решению, имеющему экспоненциальный вид, где константа скорости реакции выражается уравнением Аррениуса.

$$\left. \begin{array}{l} -\frac{dC}{dt} = kC, \\ \text{при } t = 0 \quad C = C_0 \end{array} \right\} \Rightarrow C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

На основе составленного математического описания был разработан алгоритм программы расчета кинетических параметров реакции, а также его программная реализация. Так как уравнение на изменение концентрации (2) 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) были вычислены кинетические параметры реакции k_0 и E .

Как отмечалось выше, реакция (1) является одностадийной, и нахождение кинетических параметров реакции возможно методом наименьших квадратов, однако этот метод неприменим к общей схеме превращения (рис. 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:

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

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.

Результаты и их обсуждение

Для реализации составленного математического описания была разработана программа расчета кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода. Программа интегрирована в Web-лабораторию математической химии mathchem.ru, архитектура которой описана в статье [4], как отдельный программный модуль под названием «Разложение H_2O_2 ».

Интерфейс программного модуля содержит 4 вкладки: «Основная информация» - описательный блок, который несет в себе информацию о названии исследуемой модели, схему химических уравнений и источники литературы; «Расчеты» - вычислительный блок, в котором имеются необходимые элементы управления для исследования, определяющие поведение модели: выпадающий список для выбора катализатора, переключатели температуры проведения реакции, а также динамический график для наглядного представления расчетных и экспериментальных данных, разработанный с использованием JQuery-библиотеки Flot [5]; «Калькулятор молярности» - блок, предназначенный для быстрого перевода единиц измерения из массовых в мольные химиками-экспериментаторами; «Адекватность модели» - блок, на данном этапе находящийся в разработке, несущий информацию об оценке адекватности построенной модели (рис.2).

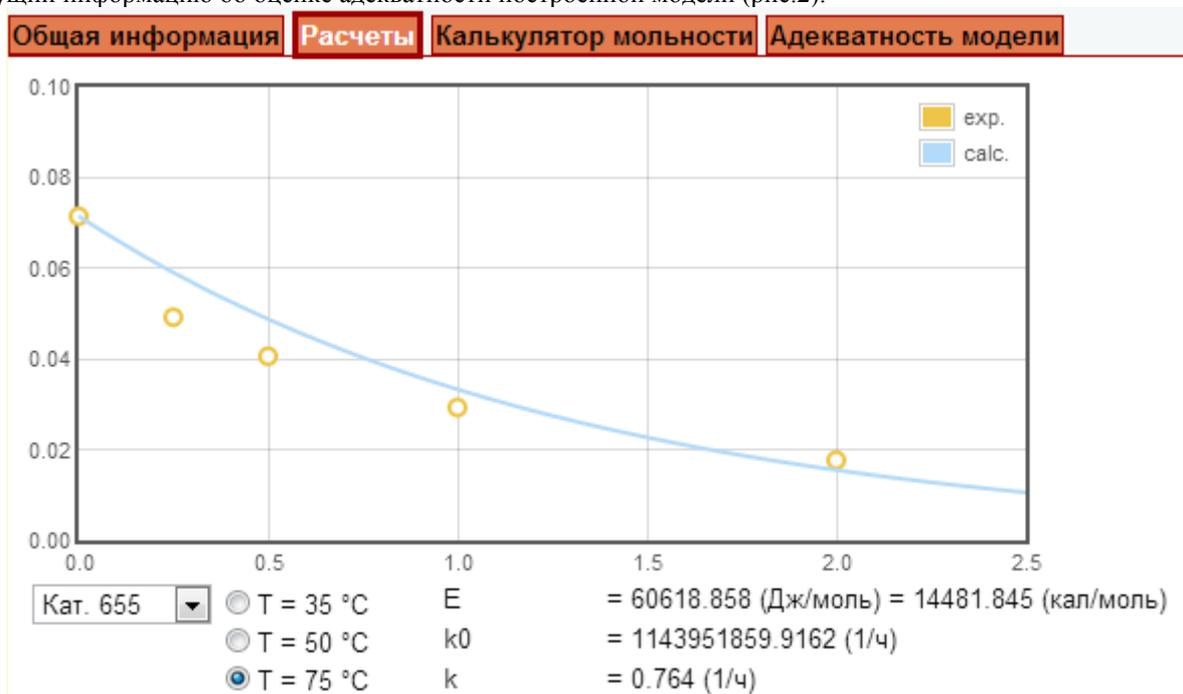


Рис. 2. Интерфейс программного модуля

Весь экспериментальный материал, а также расчетные данные для более удобного использования в последующих расчетах были внесены в базу данных кинетических исследований (БДКИ), спроектированную в лаборатории математической химии ИНК РАН [6]. Структура базы данных поделена на четыре логических блока: 1) сведения о реакциях; 2) данные об участвующих в реакциях веществах; 3) сведения по условиям и результатам проведения химических экспериментов; 4) кинетические параметры. Последний блок заполняется по результатам вычислительного эксперимента.

На основе составленного математического описания проведен вычислительный эксперимент, в результате которого получены кинетические кривые для 15-ти катализаторов при различных температурах (рис.3).

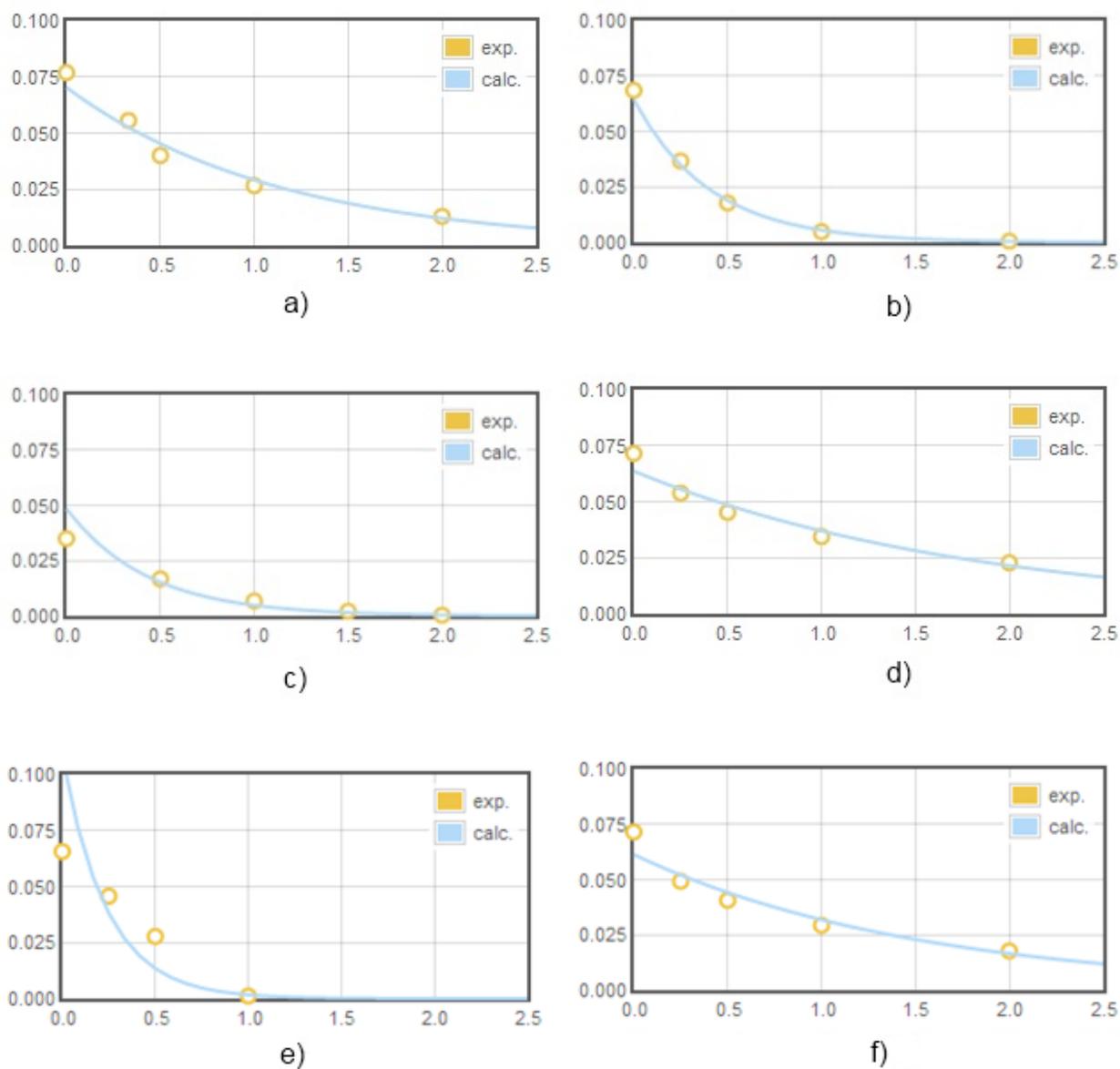


Рис. 3.

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, $T = 75^\circ C$, б) катализатор № 215, $T = 75^\circ C$, в) катализатор № 216, $T = 70^\circ C$, д) катализатор № 651, $T = 50^\circ C$, е) катализатор № 642, $T = 75^\circ C$, ф) катализатор № 655, $T = 50^\circ C$.

Также найдены кинетические параметры реакции для 6-ти силикатных образцы. Построен ряд активности катализаторов реакции разложения пероксида водорода, выявлены наиболее активные образцы (рис. 4).

E, кДж/моль

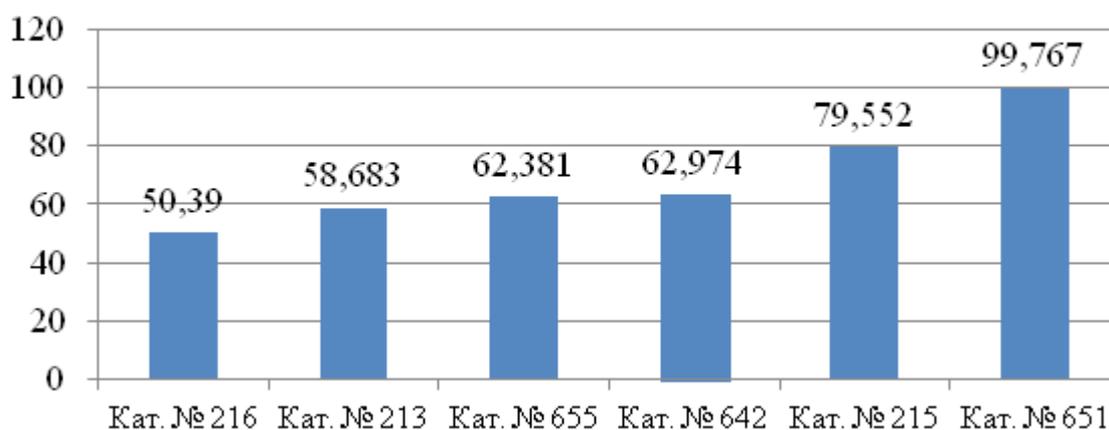


Рис. 4. Диаграмма сравнения расчетных энергий активаций реакции в присутствии различных катализаторов

На рисунке 5 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).

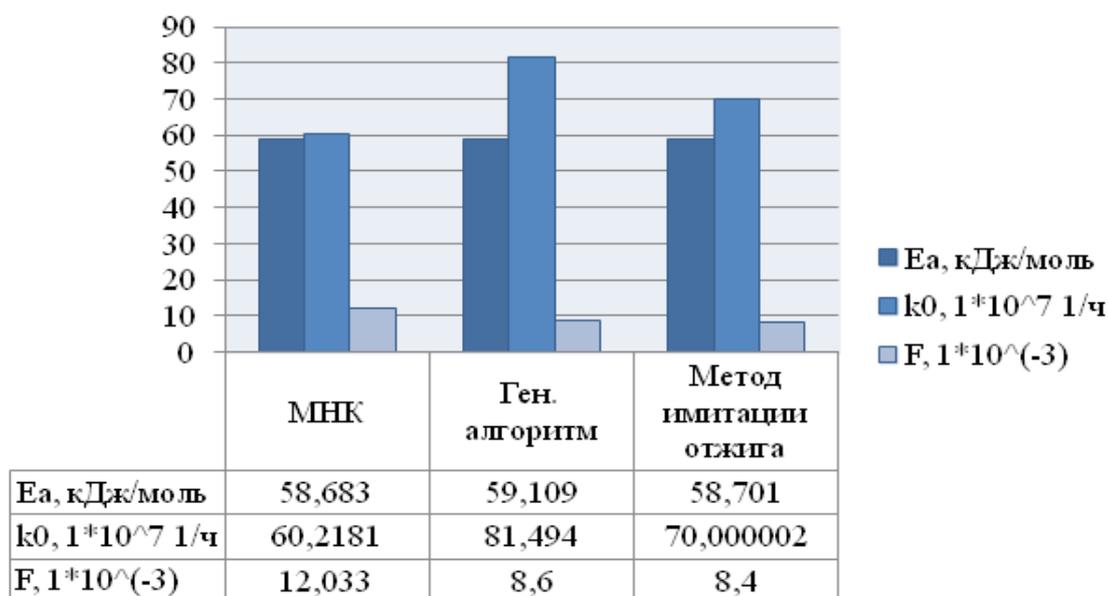


Рис. 5. Кинетические параметры реакции, найденные различными алгоритмами

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 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.

Разработан программный модуль для моделирования каталитической активности металлосиликатов в реакции разложения перекиси водорода, предоставляющей доступ удаленному пользователю к программному обеспечению.

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.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Н.Н. Трухан Исследование реакций селективного окисления органических соединений пероксидами в присутствии титан- и ванадий-содержащих мезопористых силикатных катализаторов, Дис. ... канд. хим. Наук, Новосибирск, с.129.
2. М.Е. Позин Перекись водорода и перекисные соединения, М.: Госхимиздат, 1957. с. 477.
3. Weise Thomas Global optimization algorithms – Theory and application, url: <http://www.it-weise.de> 2009.
4. Балаев А.В., Губайдуллин И.М., Сайфуллина Л.В. WEB-моделирование процесса окислительной регенерации катализаторов // Наука и образование. - № 12, декабрь 2012 г. <http://technomag.edu.ru/doc/507309.html>.
5. <http://www.flotcharts.org/>
6. Масков Д.Ф., Губайдуллин И.М. Проектирование базы данных кинетических исследований // Вестник Омского университета. 2012. № 2 (64). С. 182-184.