

УДК 541.128

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ФУНКЦИИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СОСТАВА

### I. ОКИСЛЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ, ДЕГИДРИРОВАНИЯ И КРЕКИНГА

*Фролов Ю. А., Кутолин С. А., Комарова С. Н.,  
Котлевская Н. Л.*

Компьютерным моделированием найдены правила расчета параметров каталитических реакций как функции электронного строения редкоземельных окислов. Найденные правила позволяют с максимальной ошибкой 20–30 отн. % рассчитать кинетические характеристики исследуемых каталитических реакций в квазиатомном приближении строения катализатора.

Накоплен богатый эмпирический опыт [1] в области использования чистых окислов редкоземельных элементов в качестве катализаторов. Тем не менее в литературе нет сведений, позволяющих в явном виде установить связь между кинетическими характеристиками химического процесса и электронным строением и составом катализатора.

Методом модельно-статистического прогноза [2, 3] на примере окислов редкоземельных соединений [4] была проиллюстрирована реальная возможность расчета физико-химических свойств редкоземельных окислов как функции строения валентной полосы подрешетки редкоземельного элемента. Энергия валентной полосы, аппроксимируемая полиномами Чебышева, коэффициенты которого служили аргументами решающего правила расчета физико-химических свойств редкоземельного окисла, рассчитывалась для объема элементарной ячейки редкоземельного атома [5] или иона [4] в конденсированном состоянии.

Полученные решающие правила для расчета физико-химических свойств окислов РЗЭ оказывались инвариантными с точностью до постоянных в линейном уравнении, но содержали аргументы, характеризующие заполнение только *s*- и *d*-полос редкоземельного элемента. Это являлось следствием используемого квазиатомного приближения, когда число атомов не превышает числа атомов в объеме элементарной ячейки окисла. Используемый метод квазиатомного приближения позволил получить на ЭВМ универсальный критерий каталитической активности [6] модельной реакции разложения перекиси водорода как функции электронного строения элементов в конденсированном состоянии. На основании изложенного представлялось целесообразным находить методом компьютерного моделирования решающих правил. Они определялись для вычисления энергии активации, логарифма предэкспоненциального члена, скорости реакции и выхода целевого продукта реакций окисления, дегидрирования и крекинга. Для каталитически активных чистых окислов РЗЭ их находили не только как функции температуры синтеза и удельной поверхности катализатора, но также электронного строения и состава катализатора.

Искомые целевые функции конструировали на ЭВМ ЕС-1024 по методике [7], а в качестве аргументов использовались 13 коэффициентов Чебышева  $X_i$ , описывающие соответственно инвариантное, линейное, квадратичное изменения энергии валентности полосы *s*-,  $d_0$ -,  $d_1$ -,  $d_2$ -редкоземельного атома [5] или иона [4], где 0, 1, 2 — значение магнитных квантовых чисел. Доля атомов в окисле состава  $A_nO_m$  для катионной и

«Информационные» значения аргументов (коэффициентов Чебышева) для окислов редкоземельных элементов-катализаторов химических реакций (числа в числителе — значения коэффициентов Чебышева для атомов, в знаменателе для ионов РЗЭ в окислах)

$X_1$	La	Ce	Nd	Sm	Gd
1	0,119/-0,502	0,130/-0,922	-0,08/0,42	-0,033/0,278	-0,21/0,14
3	0,003/-0,02	0,003/-0,04	-0,003/0,02	-0,002/0,01	-0,01/0,01
7	0,079/-0,17	0,088/-0,34	0,037/0,20	0,095/0,10	-0,06/0,02
9	0,000/-0,01	0,000/-0,01	0,000/0,00	0,000/0,00	-0,00/0,00
10	-0,034/0,03	-0,02/-0,02	-0,05/-0,03	0,03/-0,08	-0,12/-0,13
11	0,007/0,00	0,005/0,01	0,009/0,01	-0,003/0,02	0,02/0,03
12	-0,002/0,00	-0,002/0,00	-0,003/0,00	0,000/-0,01	-0,01/-0,01
13	-0,14/-5,44	-0,679/-10,3	-1,77/-1,63	0,27/-2,45	-3,54/0,00

Таблица 2

Сопоставление значений энергии активации  $E_a$ , ккал/моль, по результатам моделирования  $E_a^p$  и  $E_a^{оп}$  данным эксперимента [1]

Окисел	Окисление СО		Крекинг <i>n</i> -бутана		Дегидрирование циклогексана		Дегидрирование тетралина		
	$X_{14}$	$E_a^p/E_a^{оп}$	$X_{14}$	$E_a^p/E_a^{оп}$	$X_{14}$	$E_a^p/E_a^{оп}$	$X_{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E_a^p/E_a^{оп}$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9	16,5/16,0	17,0	26,4/26,0	—	—	21	502	53/51
CeO <sub>2</sub>	3,5	17,9/15,0	38	21,9/19,0	34	38/35	—	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	17,7/16,7	22,2	28/27	22	46/44	24	594	46/45
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,2	16,7/14,5	33	27/32	33	45/54	16	503	45/43
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4	18,7/18,3	20	31/31	20	53/46	38	505	40/43

Таблица 3

Сопоставление значений предэкспоненциального множителя, выхода, скорости реакции по данным моделирования и эксперимента [1]

Окисел	Крекинг <i>n</i> -бутана		Дегидрирование тетралина		Выход бензола			Скорость дегидрирования тетралина			
	$X_{14}$	$\lg k_0^p/\lg k_0^{оп}$	$X_{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\lg k_0^p/\lg k_0^{оп}$	$X_{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$B_p/B_{оп}$	$X_{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$Y_p/Y_{оп}$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	12,23/13,82	8	507	13,7/13,6	17	549	5,1/5,5	21	488	32/28
CeO <sub>2</sub>	—	15,36/16,02	—	—	—	34	572	39/40	—	—	—
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	10,3/10,1	24	594	13/13	22	538	9/8	—	—	—
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	10/9	16	503	12,5/12	33	545	14/10	16	489	33/34
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	9/8	38	505	13,3/14	20	590	36/40	38	520	39/31

анионной подрешетки составляла соответственно величины:  $n/m$  и  $m/n$ , удельная поверхность окисла описывалась аргументом  $X_{14}$ , а температура синтеза аргументом  $X_{15}$ . Эмпирический материал (см. табл. 1–3), касающийся кинетики окисления монооксида углерода, крекинга *n*-бутана, дегидрирование циклогексана (процесс) в бензол и тетралина в нафталин, заимствованы из [1] и относили к объемным скоростям изучаемых реакций, не превышающим величины порядка 1–10 ч<sup>-1</sup>, стандартной методикой подготовки катализаторов в виде чистых окислов РЗМ.

Компьютерным моделированием были получены следующие линейные регрессионные уравнения. Энергия активации дегидрирования циклогексана:

$$E_a, \text{ ккал/моль} = 37,1 - 87,05(n/m)X_1 + 0,192X_{14}$$

Энергия активации дегидрирования тетралина:

$$E_a, \text{ ккал/моль} = 29,97 + 17,27nX_1 + 91,41nX_3 + 98,02nX_9 + 88,67nX_{11} + 0,11X_{14} + 0,03X_{15}$$

Энергия активации крекинга *n*-бутана:

$$E_a, \text{ ккал/моль} = 41,82 - 17,25(n/m)X_1 + 11,46(n/m)X_4 - 9,47m/n$$

Энергия активации окисления окиси углерода:

$$E_a, \text{ ккал/моль} = 17,71 - 14,27X_{12} - 0,27X_{14}^1$$

Логарифм предэкспоненциального множителя дегидрирования тетралина:

$$\lg k_0, [\text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}] = 11,81 + 5,38nX_1 - 0,13nX_{10} + 0,07X_{14}$$

Логарифм предэкспоненциального множителя крекинга *n*-бутана:

$$\lg k_0, [\text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^2] = 3,79 + 14,38(n/m)X_1 + 4,86m/n$$

Выход бензола при дегидрировании циклогексана. Если  $X_{14} \leq 40,06$ , то  $B, \text{ масс. \%} = -278,58 + 0,52X_{14} - 1030,86X_{12} + 109,73X_3$ , если  $X_{14} > 30,06$ , то  $B, \text{ масс. \%} = -282,65 + 0,54X_{15} + 51,84X_2 - 16,63X_{10} + 0,16X_{14}^1$

Скорость дегидрирования тетралина в нафталин,  $Y$ , мкмоль/м<sup>2</sup>·ч. Если  $X_3 \leq -0,019$ , то  $Y = -883,18 + 1,85X_{15} - 65,32X_1 - 0,99X_{14} - 706,35X_{12}$ ; если  $X_3 \geq -0,019$  и  $X_{14} \geq 27,40$ , то  $Y = -329,85 + 0,74X_{15} + 5,02X_{13} + 20,29X_1$ ; если  $X_3 \geq -0,019$  и  $X_{14} \leq 27,40$ , а  $X_{15} \geq 505,99$ , то  $Y = -2,90 - 18,18X_{13} + 129,61X_1 + 143,45X_8^1$

Необходимые аргументы для расчета прогнозируемых величин приведены в табл. 1–3. Не все, а только некоторые из аргументов (коэффициенты Чебышева) оказались «информационными» для описания моделируемых величин. По преимуществу, это те же аргументы, которые являются информационными для описания физико-химических свойств редкоземельных окислов [4, 5], иначе говоря, между физико-химическими и каталитическими свойствами окислов редкоземельных металлов существует такая симбатная связь, как между причинами и следствиями их вызывающими в принципе симметрии Кюри. И в том и в другом случае положение *s*- и *d*-полос редкоземельного элемента, величина и положение энергии Ферми являются необходимыми и достаточными характеристиками для количественного описания как физико-химических, так и каталитических свойств редкоземельных окислов.

Примечателен тот факт, что моделирование кинетических величин на основании аргументов (коэффициентов Чебышева) для атомов и ионов редкоземельных элементов приводит к получению уравнений, инвариантных между собой до величины постоянного слагаемого в регрессионном уравнении, но с одинаковыми значениями по смыслу величинами аргументов (коэффициентов Чебышева). Как показывают результаты расчета моделируемых кинетических величин, они удовлетворительно согласуются с литературными данными, максимальная ошибка прогнозируемых величин не выше 20–30 отн. %.

Сопоставление литературных и расчетных кинетических величин между собой по критерию Колмогорова – Смирнова позволяет утверждать с большой вероятностью, что наблюдаемые расхождения являются случайными в отношении моделируемого теоретического закона, или по крайней мере с точностью до постоянного множителя инвариантного ему, что свидетельствует в пользу квазиатомного приближения метода модельно-статистического прогноза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Минаев Х. М., Ходаков Ю. С., Антошин Г. В., Марков М. А. Редкие земли в катализе. М.: Наука, 1972.
2. Кутолин С. А. В кн.: Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении. Киев: Наук. думка, 1977, с. 31.
3. Кутолин С. А., Котюков В. И. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, № 4, с. 918.
4. Кутолин С. А., Котюков В. И., Кожарова С. Н., Смирнова Е. Г. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 35.
5. Кутолин С. А., Чернобровкин Д. И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981.
6. Кутолин С. А., Фролов Ю. А. Ж. физ. химии, 1982, т. 56, № 4, с. 1003.
7. Пустыльник Е. И. Статистические методы анализа и обработки наблюдений. М.: Наука, 1968.

Новосибирский институт инженеров  
железнодорожного транспорта

Поступила в редакцию  
27.IX.1982

<sup>1</sup> Использованы коэффициенты Чебышева  $X_i$  для ионов РЗМ-окислов, в остальных случаях  $X_i$  приведены для атомов.