

Тайна каталитического эффекта памяти

© Ю.С. Мардашев¹, В.Н. Горячева², М.А. Гришина¹

¹ МПГУ, Москва, 119991, Россия.

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

Под каталитическим эффектом памяти понимается отклик на модификацию поверхности катализатора субстратом во время приготовления конкретного образца. Под откликом понималось увеличение выхода продукта. Однако ожидаемый эффект не всегда оправдывался, ибо чаще падала общая активность. Для сложных реакций необходимо исследовать эволюцию селективности, что требует использования метода бинарных систем отношений. Ранее доминировал унарный подход, при котором не учитывается связь с другими термодинамически возможными реакционными путями. Современная физика принимает во внимание бинарные системы вещественных отношений или системы комплексных отношений. Цель настоящего сообщения заключается в объяснении непопулярности каталитического эффекта памяти, ибо катализ является в большей мере инженерной наукой. Технолог более заинтересован в общей активности, которая, как правило, антибатна селективности.

Ключевые слова: катализ, память, системы бинарных отношений.

Каталитический эффект памяти в катализе был экспериментально открыт в середине прошлого века Хедвалом [1]. Проблемы «памяти» в адсорбции и катализе исследовались в работах А.А. Баландина и В.В. Патрикеева [2].

Эффект памяти для твердых тел известен давно. Сущность его составляет изменение свойств твердых материалов под внешним воздействием, например,ковка, ударное воздействие, облучение ионных кристаллов УФ-светом, потоком γ -лучей или электронов. В последнем случае в кристаллах остаются точечные дефекты, так называемые F-центры. В работе Г.Д. Казаковой [3] при исследовании эффектов каталитической памяти найдено, что под воздействием субстрата на поверхности ионного образца образуются «ямки травления». Было высказано предположение, что эти участки являются причиной «каталитической памяти».

Первоначально эффект рассматривался с позиций принятого среди экспериментаторов унарного способа субстанционального описания явлений и процессов. В настоящее время при описании физико-химических систем возможны два теоретико-методологических подхода. Один из них называется реляционным, второй — редуccionным. Теоретическая физика склоняется к реляционному миропониманию [4, 5].

Первый подход предполагает рассмотрение конкретной системы через призму отношений составляющих его объектов (в простейшем случае — парных отношений). Структурирование систем этих отношений есть выявление тенденций, т.е. трендов. Этот подход использовал Д.И. Менделеев при построении таблицы «Периодическая система элементов».

Второй подход предполагает уменьшение доли всех возможных взаимодействий, оставив одно — главенствующее, под влиянием которого формируется модельный образ сложной системы. Данный подход использован в теории Дебая — Хюккеля, где главенствующую роль играет кулоновское взаимодействие «центрального иона» со своей «ионной атмосферой».

Для эффекта памяти в катализе при выявлении тенденции (тренда) необходимо следить за ходом изменения селективности, а не общей активности. Унарность предполагает, что исследуемые объекты (процессы) можно рассматривать на базе одного множества. Например, малая добавка к определенному гетерогенному катализатору инертного к данной реакции вещества-промотора, способствует активации. Появилась классификация промоторов: структурообразующий, электронный и т. д.

Практическая сторона проблемы заставляет исследователя ограничиться подбором не наилучшего, а подходящего (пригодного) промотора.

Будем придерживаться упрощенного понимания активности как количества продукта на единицу поверхности (или, учитывая склонность выделения из величины общей поверхности, долю активной поверхности) и оценивать активность как выход целевого продукта на единицу мольной доли активного компонента в конкретном объеме каталитического микрореактора. Очевидно, что проведение грамотного эксперимента в проточной системе предполагает постоянство температуры, скорости подачи вещества, а также отсутствие градиентов.

Для сопоставления активности между сериями катализаторов необходимо использовать методы сравнения бинарных систем вещественных отношений (БСВО) [3]. Если в первом приближении для химиков, описывающих какой-либо феномен, БСВО достаточно, то при более глубоком изучении механизма придется использовать бинарную систему комплексных отношений [4, 5], иначе сложно разобраться в тонких кинетических закономерностях даже для одной элементарной реакции, а их в механизме конкретной реакции может быть несколько. При этом придется столкнуться с эффектом передачи дальнего действия (эффект ЭПР [3]), что естественно усложняет задачу.

Бинарность основана на сопоставлении свойств (взаимодействий), при этом множество субстанций сопоставляется со множеством отношений конкретных пар, троек и т. д.

В принципе подход БСВО успешно использовал Д.И. Менделеев при конструкции Периодической системы.

В частности, реляционный метод был рассмотрен в теории Дебая — Хюккеля, где, однако, не учитывалось взаимодействие вещества с растворителем, что в последующем привело к доработке теории [6]. Бинарность предполагала рассматривать отношения ионов и молекул растворителя, что было учтено в теории Самойлова [7].

Бинарность мышления каталитиков XX века заиклилась на понятии «активность», главным образом, как о количестве продукта, получаемого на выходе из реактора в единицу времени. Для настоящего состояния развития химии время можно считать одномерным. Явления каталитической химии проявляются как эффект селективного ускорения одной из нескольких термодинамически возможных реакций. При этом воздействии модификатора избирательно ускоряется конкретная реакция [8].

Под селективностью понимается способность катализатора ускорять один из термодинамических возможных путей реакции.

Различают дифференциальную S_g и интегральную S_u селективности.

Дифференциальная селективность равна скорости образования соответствующего продукта, деленную на суммарную скорость превращения всех продуктов.

Например, если рассматривать теоретически возможные пути окисления метана, то в одном реакторе могут происходить следующие реакции:



В первой реакции показано полное окисление метана до углекислого газа, во втором мягкое окисление — до формальдегида.

Рассмотрим случай окисления CH_4 до формальдегида.

Если $V_{\text{CH}_2\text{O}}$ — скорость образования формальдегида, то можно селективность по CO_2 записать в виде формулы

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CH}_2\text{O}} + V_{\text{CO}}}, \quad (3)$$

где V_x — скорости образования продуктов реакции; x — продукт реакции; S_{CO_2} — селективность по CO_2 .

Под интегральной селективностью понимается отношение общего количества соответствующего продукта, образовавшегося при конкретном изменении степени превращения субстрата, к теоретически возможному, когда образование других продуктов не имеет места.

В наших исследованиях принято упрощенное качественное выявление селективности, через отношение количества образовавшегося к моменту времени t при данной температуре продукта « i » к общему количеству образовавшихся продуктов

$$S_i = \frac{A_i}{\sum A_i} . \quad (4)$$

С учетом того, что условия экспериментов предполагают одинаковую скорость пропускания реагентов через 1 см^3 катализатора (одинаковую объемную скорость), можно полагать, что S_i качественно характеризует селективность процесса окисления СН_4 относительно продукта « i ».

Сопоставление свойств катализатора в отношении процесса окисления через селективность переводит характеристики каталитических свойств разных катализаторов в иное пространство, нежели традиционно используемое сопоставление по каталитическим активностям [9]. Это обусловлено тем обстоятельством, что скорости реакции относительно продуктов могут иметь сложную взаимосвязь, включая диффузные и корреляционные факторы, изучение которых предполагает использование сложной методики и не обязательно напрямую приводит к практическому использованию.

Оценка селективности по формуле (2) дает информацию о каталитических свойствах данного катализатора. Существенно, что информация о селективности позволяет использовать каскадный способ увеличения количественного извлечения из катализата полезного продукта [10, 11]. Теоретические интерпретации предполагают изучение влияния температуры и скорости потока на селективность.

Необходимо отметить, что использование селективности при сопоставлении свойств катализаторов относительно определенного химического процесса предполагает, что протекающие в нем реакции относятся к классу соразмерных [6], в химическом прочтении квазистационарных [7], иначе описание потеряет образность и связь с физическим пониманием времени.

Так, например, можно рассмотреть исследованные [12] катализаторы на основе золота. Как видно из табл. 1, при замене носителя существенно изменяется и селективность.

Таблица 1

**Зависимость селективности образования $\text{СН}_2\text{О}$
от вида носителя**

Носитель	FePO_4	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	BaTiO_3
$S(\text{СН}_2\text{О}), \%$	97,2	85,0	26,2	13,1	11,3	0,4

Управление селективностью процесс сложный, еще не до конца освоенный практикой (но освоенный эволюцией живого процесса). Как уже упоминалось, одной БСВО недостаточно, потребуются еще тернарные, а возможно, еще и большей «арности» системы отношений. Следует учитывать увеличение сложности химической науки: появление таких понятий, как химические волны [8].

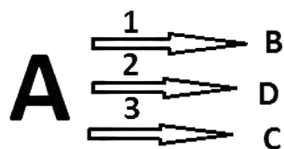


Рис. 1. Схема реакции

В данной работе под бинарностью вещественных отношений понимается бинарность в отношении селективности в действии данной серии катализаторов. Иначе говоря, когда мы рассматриваем каталитическую систему, реагирующую по схеме (рис. 1).

Селективность по отношению к маршруту (схеме) 1 предполагает, что при данных условиях выход продукта «В» преобладает над выходом продуктов «D» или «С».

Исследования на базе БСВО допускают, что серия из (трех и более) катализаторов разбивается на три серии модифицированных субстратом продуктами, либо нейтральными молекулами. Обозначим образцы K_1M , K_2M , K_3M ... и т. д. Здесь K_1M означает образец №1 модифицированный, далее по аналогии.

Затем сопоставляются активности (по выходу продукта) для всех возможных маршрутов.

Расчет селективности осуществляется по формуле

$$S = \frac{Y_m - Y_T}{Y_T}, \quad (5)$$

где Y_m — активность для модификатора; Y_T — активность для тест-модификатора.

Например, ранее исследовались образцы носителей для железного катализатора [12], оксиды титана, циркония и алюминия в реакции окисления метана. Модифицирование этих носителей показало, что происходит относительное изменение селективности по формальдегиду. Результаты представлены в табл. 2.

В других работах [13, 14] в реакции дегидрирования в качестве модификатора использовались определенный спирт и Т-бензол.

Ясно, что не всегда S больше нуля, что требует исследования причин, однако работы в этом направлении, по независящим от авторов обстоятельствам, были приостановлены. Однако, при воздействии модификатора, удалось установить его тормозящее влияние на ход реакции [15].

**Каталитические свойства модифицированных оксидов
(относительно немодифицированных контактов)
при $T = 923 \text{ K}$, $\text{CH}_4:\text{O}_2=1:1$, $V_{\text{об.}} = 7400 \text{ час}^{-1}$**

Катализатор	Модификатор	Выход CH_2O , %	Селективность CH_2O , %	Селективность CO_2 , %	Конверсия CH_4 , %
TiO_2	Изопропанол(I)	0,48	0,87	0,93	0,57
	Ацетон(II)	1,12	1,04	0,97	0,96
	Кверцетин(III)	0,38	0,81	1,20	0,43
ZrO_2	Изопропанол(I)	0,40	0,88	0,98	0,56
	Ацетон(II)	1,03	1,07	0,97	0,94
	Кверцетин(III)	0,22	0,52	1,13	0,38
Al_2O_3	Изопропанол(I)	0,25	0,02	1,06	0,27
	Ацетон(II)	2,00	1,10	0,99	0,88
	Кверцетин(III)	0,25	0,44	1,03	0,24

Добавим, что каталитическая или адсорбционная «память» по содержанию информационно связаны с теорией распознавание образов (РО), разрабатываемой академиками РАН В.Л. Матросовым и Ю.И. Журавлевым. В практическом приложении методология РО имеет для химии большое значение, ибо любое твердое вещество содержит в себе информацию о способе его получения. Кроме того, например, кристалл содержит информацию о внешних условиях своего формирования. Среди всех химических дисциплин РО наиболее тесно связано с аналитической химией, что отмечено как в учебной, так и в научной литературе. Математический формализм эффектов «ПАМЯТИ» находится в зачаточном состоянии, что не затрудняет использование компьютерного моделирования [16].

Теория РО подробно изложена в отечественной литературе [17 — 19]. Методология РО в учебной практике естественных факультетов педагогических вузов оказывается полезной как в плане интерпретации численного, так и натурального эксперимента.

Определенные работы по выявлению критических концентраций буфера для удерживания постоянного значения рН были поставлены на химическом факультете МПГУ [20].

Суть этой работы заключалась в визуализации изменения рН в зависимости от концентраций буфера. На экране дисплея фиксируется критическая концентрация буфера, после которой рН не меняется. Учащийся может расширить эксперимент, вводя другие значения для параметров расчета, отличных от приведенных в справочнике. В работах [20, 21] проведена визуализация наблюдения, что значительно расши-

рует познавательную сторону эксперимента. Работа легко осуществима при использовании программ на «Бейсике» или «Паскале», а так же с помощью табличного процессора Excel, возможности которого для моделирования показаны в [22]. Соответствующие формулы для моделирования можно найти в [23 — 25]. Преподаватели химических дисциплин должны шире использовать информационные технологии в учебном процессе.

В заключение отметим, что модификация поверхности катализатора молекулами субстрата ведет к понижению общей активности и смещению отношений селективности для сложных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Hedvall J.A., ed. *Handbuch der katalyse*. vol. VI: Heterogene katalyse. Wien., Springer-Verlag, 1943, 578 s.
- [2] Патрикеев В.В., Баландин А.А., Клабуновский Е.И., Мардашев Ю.С., Максимова Г.И. Селективность действия адсорбента, сформированного в присутствии бактерий в отношении оптических изомеров. *Докл. АН СССР*, 1960, т. 132, №4, с. 850 — 852.
- [3] Казакова Г.Д. *Физико-химические свойства высокодисперсного золота на фторидных подложках*. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 1982, 245 с.
- [4] Schwab G.-M. *Handbuch der Katalyse: Band 6: Heterogene Katalyse III*. Wien, Springer-Verlag, 1943. 57 s.
- [5] В.В. Шуликовская. *Настоящие путешественники во времени*. Ижевск, ООО НИЦ «Бон Анца», 2008, 384 с.
- [6] Шадрин Г.А., Крысенков С.А., Мардашев Ю.С. Методика изложения химической эволюции с позиции теории колебаний. *Наука и школа*, 2008, №5, с. 54.
- [7] Sachdev Subir, Keimer Bernhard. Quantum criticality. *Phys. Today*, 2011, vol. 64(2), pp. 29 — 38.
- [8] Горшков В.И., Кузнецов И.А. *Основы физической химии*. Москва, БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011, 407 с.
- [9] Киперман С.Л. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе*. Москва, Химия, 1964, 352 с.
- [10] Тимонова О.А., Иванников Д.И., Мардашев Ю.С. Учет фактора «инфляции» при проведении процесса окисления метана в проточно-циркуляционной системе. *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2009, т. 52, Вып. 4, с. 116 — 117.
- [11] Тимонова О.А. (Соколова О.А.), Каменев А.В., Казиев Г.З., Мардашев Ю.С. Повышение эффективности процесса мягкого каталитического окисления метана. *Нефтехимия*, 2008, т. 48, №4. с. 322 — 323.
- [12] Соколова О.А. *Регулирование селективности катализаторов окисления метана на основе соединений элементов подгрупп железа и меди*. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2008, 230 с.
- [13] Mardashev Yu.S. *Zeit. Phys. Chem*, 1967. vol. 236, pp. 133 — 137.
- [14] Ю.С. Мардашев, С.А. Крысенков, Г.А. Шадрин. Объединенная концепция Мак-Клэра и Кобозева в случае химически реагирующих систем. *Биофизика*, 2012, т. 57, №6 с. 1058 — 1061.
- [15] Горячева В.Н., Бондарев Ю.М., Ерофеев Б.В., Мардашев Ю.С. Железомедные катализаторы на фторидных подложках в реакции дегидрирования циклогексана. *Изв. АН БССР. Сер. хим. наук*, 1983, №3, с. 8 — 9.

- [16] Иванников Д.И. О некоторых особенностях использования теории распознавания образов при математическом моделировании химических мембран. *XLV Всероссийская конференция по проблемам информатики, физики и химии*. Секция математики и информатики, УДН, 2009, с. 119 — 121.
- [17] Вапник В.Н., Черноненкис А.Я. *Теория распознавания образов*. Москва, Мир, 1978, 411 с.
- [18] Матросов В.Л. Корректные алгебры ограниченной емкости над множествами некорректных алгоритмов. *Докл. АН СССР*, 1980, №1, с. 25 — 30.
- [19] Иванников Д.И. *Объединенный научный журнал*, 2007, №10, с. 66.
- [20] Мардашев Ю.С., Шляхова М.А., Серебров Е.Л. Нанохимический аспект информатики. *Наука и школа*, 2006, № 3, с. 11.
- [21] Мардашев Ю.С., Серебров Е.Л. Нанохимический аспект информатики. *Научные труды МПГУ, сер. Естественных наук*, 2005, с. 339.
- [22] Матросов В.Л., Горелик В.А., Жданов С.А., Кулясов С.М. Теоретические основы информатики. Москва, Изд-во Academia, 2005, 352 с.
- [23] Эберт К., Эдерер Х. *Компьютеры. Применение в химии*. Москва, Мир, 1988, 416 с.
- [24] Мариничев. А.Н., Турбович М.Л. *Справочник. Физико-химические расчеты на микро-ЭВМ*. Ленинград, Химия, 1990, с. 256.
- [25] Отто М. *Современные методы аналитической химии*. Москва, Техносфера, 2006, 416 с.

Статья поступила в редакцию 26.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Мардашев Ю.С., Горячева В.Н., Гришина М.А. Тайна каталитического эффекта памяти. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/784.html>

Мардашев Юрий Сергеевич закончил Московский государственный университет. Д-р хим. наук, профессор кафедры «Физическая и аналитическая химия» МПГУ. e-mail: mardashewMPGU@yandex.ru

Горячева Валентина Николаевна родилась в 1952 г., окончила химический факультет МГПИ им. В.И. Ленина. Канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор свыше 13 научных работ в области катализа и исследования гетерогенных катализаторов. e-mail: Vanigor2009@vandex.ru

Гришина Мария Александровна окончила МПГУ в 2012 г. Инженер кафедры «Физическая и аналитическая химия» МПГУ. Область научных интересов — катализ, топливные элементы. e-mail: katiwilh@yandex.ru