



# **ТРУДЫ РОМАНОВСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ**

Главный редактор А. А. Москвин

**Выпуск 1.1**

**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА**

---

Санкт-Петербург — Великая Пустыня  
2020

УДК 544.53  
ББК 35.11  
Т78

**Труды Романовской обсерватории** / гл. ред. А. А. Москвин. —  
Т78 Вып. 1.1 : Химическая кинетика лучевого катализа. — СПб., 2020. —  
28 с. — (Серия «Химия»).

ISBN 978-5-00125-294-8

DOI: 10.25990/genomespb/b70q-cj53

В выпуске 1.1 Трудов рассматривается селективный лучевой катализ — перспективное направление химии и химической кинетики. Селективный лучевой катализ — это активация молекулы электромагнитным излучением резонансного характеристического спектра, возбуждающего и сопровождающего реакцию. Представлено обоснование, методы исследований и проблемы разработки селективного лучевого катализа.

УДК 544.53  
ББК 35.11

## Предисловие к выпуску 1.1

Великая Пустыня. Есть такое место в России. Прежде тут было тридцать деревень, а теперь лишь одичалые поля да леса. За прошедшие тридцать три года на этой земле не родилось ни одного человека. И вот шумит в зелёной дымке пустыня, пречистый край, где никогда не бывало никакой войны, ни разу не била пушка, не топтал просёлков солдатский строй — храм природы, и посередь него высится башней Романовская обсерватория, где наблюдаешь, трудишься, слушаешь, как звучит, наступает на урочище симфония длиной в весну и лето. Музыка без дирижёра, свободная неповторяющаяся, с необъяснимыми волнами, с приливами и отливами в два дыхания наполняется, раскатывается на весь зелёный простор, нарастает и, не напрягаясь, притихает. Чистые земные голоса расселись в облюбованных местах, рассыпались привольно в тишине времени, выводя соло то одной, то другой пташкой. Все молодые, юные от счастья, упоённые жизнью прямо сейчас, сей миг. Потом прилетают ласточки, вьют гнездо над телескопом. Каждая травинка, каждая букашка — живой центр, каждая ощущает своё. Множество взаимозакрывающихся миров и Я посередине.

Главное здание Романовской обсерватории было построено в 1915 году, памятник русской архитектуры, архитектор М. А. Соколов. Башня «Четвёртое октября» сооружена в 2012 году. До ближайшего посёлка восемь километров, до асфальта — тридцать три, до железной дороги восемьдесят восемь километров езды, а напрямик сильному и смелому по лесам да болотам три дня пути в медвежьем безлюдье. Свет прожектора с башни Романовской обсерватории и вечерний звон колокола притягивают в глухомань отшельников. Два православных монаха построили неподалёку свои скиты, но иночество их длилось недолго — один удалился в монастырь на гору Афон в Грецию греться, другой просто тихо исчез. Изредка стучатся в двери главного входа, чтобы войти на землю обсерватории, не то любопытствующие, не то паломники или просто заблудившиеся. Их гостеприимно принимают, потчуют чаем, проводят экскурсию по обсерватории и дарят книги, созданные здесь. Это избранные стихи поэта одиночества «Давно неведомая даль моё зовёт воображение», трилогия походов Алёши Берестнёва: «Питерщик в Пустыне», «Пустынник в Белом Доме», «Симфония предчувствия. Космологическая экоэма».

Романовская обсерватория — место, где хочется учиться у дерева. Независимое жизнеобеспечение, внутренняя свобода Я, не скованная, не ограниченная самоощущением страха, припиленности к чужим плоскостям воли.

Романовская обсерватория — замок свободного творчества, в этом её главное предназначение. Только новые прорывные научные и гуманитарные идеи, устремлённые к всемогуществу Разума, должны и будут разноситься светом и звуком из Романовской башни. Научный абсолютизм — всё, что не служит науке, подлежит уничтожению, за исключением того, что науке прислуживает.

Труды Романовской обсерватории, выпуск 1: Химическая кинетика лучевой активации (серия «Химия»), 2018, были посвящены проблеме создания и развития нового направления в химической технологии – бесконтактной избирательной лучевой активации химических процессов. Познакомиться с выпуском 1 представляется возможным во многих университетах и ведущих научно-исследовательских химических центрах России, а также в интернете, например <http://elib.dvfu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls000876541>. По результатам обсуждений в 2020 г. издано это второе издание, уточнённое и дополненное Выпуск 1.1: Химическая кинетика лучевого катализа.

Главный хранитель Романовской обсерватории  
Александр Аркадьевич Москвин

Большинство современных химических технологий основано на проведении гетерогенных каталитических процессов. В настоящее время эффективность гетерогенного катализа доведена до границ, допускаемых экономической целесообразностью и физико-химическими закономерностями. Применение гетерогенного катализа в химической технологии достигло пределов, за которыми просматривается целесообразность изыскания и разработки, опираясь на методы и сведения, наработанные в кинетике, принципиально новых способов активации химических реакций. Интерес обусловлен стремлением к преодолению тех неустранимых особенностей гетерогенного катализа, которые в нём заложены и уже сдерживают дальнейшее развитие, а именно:

- использование катализатора неотъемлемо связано с его вводом и выводом из реактора, с его отравлением, с поддержанием условий, при которых катализатор сохраняет свою активность. Для этого требуются реакторы больших объёмов, обеспечивающие необходимый температурный режим и давление. Такое оборудование обычно материалоемко и инерционно в управлении;
- с целью интенсификации процессы стремятся проводить в кинетической области, где скорость и направление реакции предопределяются активностью катализатора. При этом возникают требования к гидродинамике потоков, к пористой структуре катализаторов, а это в свою очередь диктует условия по реакционному пространству и ограничивает производительность аппарата;
- большое значение имеет избирательность процесса — те параметры, при которых работа катализатора обеспечивает оптимальный выход целевого продукта. Как правило, катализатор постепенно утрачивает избирательность, его приходится заменять свежим контактом, что также ограничивает систему по производительности;
- отработанные катализаторы являются опасными отходами химического производства и требуют утилизации или захоронения.

Недостатки, ограничивающие возможности гетерогенного катализа можно исключить заменой катализа на бесконтактные способы активации химической реакции. В данной статье приводится обоснование разработки

процессов с селективной активацией реакций. Это направление назрело и может стать весьма перспективным в развитии химической технологии.

## 1. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ РАЗРАБОТКИ СЕЛЕКТИВНОЙ АКТИВАЦИИ

Химические реакции происходят с молекулами. Влияние катализаторов на направление и скорость реакций показывает, что и катализатор активирует процесс на молекулярном уровне. Следовательно, способы селективной активации целесообразно изыскивать на молекулярном уровне. Энергия активации бесконтактно может быть сообщена молекуле энергетическими волнами. Энергия для активации должна поглощаться избирательно, для чего очевидно, эта энергия должна соответствовать тем условиям, при которых приготовленные к проведению реакции молекулы будут её поглощать и возбуждаться для перестройки в молекулы конечного продукта. Из этого следует, что для селективной активации реакции необходимо использовать энергетические волны с частотами, соответствующими характеристическим частотам энергии связи молекул, при которых происходит реакция. Активирующая волна должна отзываться резонансом на энергетических уровнях молекул и приводить их в реакционное состояние. При этом, чем точнее параметры волны угодят параметрам возбуждения молекул, вступающих в реакцию, чем больше таких волн попадает в цель, тем меньше предпосылок для потерь энергии на тепловое рассеяние и уход процесса по другому пути, и тем выше будет достигнут выход продукта по инициируемой реакции.

В химической технологии применяются два типа энергетических волн — упругие волны и электромагнитные.

Среди упругих волн, следует рассмотреть ультразвуковые волны, как наименее опасные для окружающей среды и здоровья человека и имеющие примеры промышленного применения. Ультразвук ускоряет химические процессы, главным образом, за счёт кавитационных короткоживущих микрозон с очень высокой температурой и давлением. Такие условия активируют механохимические процессы, невозможные в «классических» реакторах. Ультразвук может быть использован при проведении реакции второго порядка, когда кроме активированного состояния орбиталей необходим ещё контакт с другой вступающей в реакцию молекулой. На катализаторах такой контакт происходит на его активных центрах в поверхностном слое. При ультразвуковой обработке для контактов могут подойти кавитационные микрозоны. Однако, ультразвуковая кавитация возникает в средах и избирательное воздействие на активность определённых молекул, очевидно, не оказывает, поэтому для избирательной активации на молекулярном уровне следует отдать предпочтение электромагнитному излучению.

## **2. ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ АКТИВАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Электромагнитное излучение подразделяется по частотам (Гц), следующим образом: радиоволновое  $10^3$ – $10^9$ , микроволновое  $10^9$ – $10^{12}$ , инфракрасное  $10^{12}$ – $10^{15}$ , ультрафиолетовое  $10^{15}$ – $10^{18}$ , рентгеновское  $10^{18}$ – $10^{21}$ , гамма-излучение  $10^{21}$ – $10^{23}$ .

Радиоволновые излучения не являются ионизирующими, т. е. эти излучения, включая и СВЧ, не могут привести к отрыву электрона от атома. Воздействие СВЧ сводится к тепловому разогреву и не может изменять химическую кинетику реакции. СВЧ возбуждают колебания и вращение целых молекул, но не изменяют их строение. Энергия фотона СВЧ составляет в eV около 0,00001 (при 2450 МГц), что недостаточно для разрыва водородных (0,04–0,44), ковалентных (4,51), С-Н (3,82), С-С и ионных связей (7,6) в молекуле.

Энергии волн ближнего инфракрасного излучения и видимого света достаточно для разрыва водородных связей  $\approx 10^{14}$ – $10^{15}$  Гц. Ультрафиолетовое, рентгеновское и гамма-излучение являются ионизирующим излучением, вызывающим отрыв электронов и образование радикалов. Разрыв ковалентных связей  $\approx 10^{16}$  Гц. Очевидно, что селективную лучевую активацию химических реакций могут вызывать ионизирующие электромагнитные волны из ультрафиолетового, рентгеновского и гамма спектра. По соображениям санитарной безопасности наиболее подходящим является ультрафиолет. Инфракрасное излучение, как будет показано в следующих разделах, тоже может послужить причиной селективной лучевой активации на колебательных подуровнях электронных орбиталей, образующих химические связи.

## **3. ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И КАТАЛИЗА В ЦЕЛЯХ РАЗРАБОТКИ ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА**

В настоящее время существует множество надёжных, доведённых до совершенства физико-химических методов исследования химической кинетики и катализа, основанных на анализе спектров электромагнитных волн различной природы. В спектроскопии накоплен огромный опыт, на который можно опереться в предстоящей работе. Для разработки лучевого катализа необходимо решение обратной задачи — перейти от наблюдения за спектрами молекул, участвующих в реакции, к воздействию на них электромагнитным излучением соответствующего резонансного характеристического спектра, возбуждающего и сопровождающего реакцию.

Какие же волны имеют предпосылки к возбуждению селективной активации и инициируют реакцию? Каким методам следует отдать предпочтение для решения обратной задачи при проведении исследований? Рассмотрим основные из них.

### **3.1. Ядерный магнитный резонанс ЯМР**

Резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер, происходит в диапазоне коротких волн. Длина волн около 7 м. Частоты резонанса протонов, используемых в ЯМР, не влияют на механизм химической реакции.

### **3.2. Электронный парамагнитный резонанс ЭПМР**

Резонансное поглощение электромагнитного излучения неспаренными электронами происходит в диапазоне СВЧ излучения. Длина волны 2,2–300 мм, источником может быть магнетрон [1]. Влияние спина электрона на химические связи известно, однако, оно незначительно по сравнению с энергиями переходов электронов на орбиталях.

### **3.3. Микроволновая спектроскопия**

Используется при изучении внутреннего вращения молекул. Диапазон  $10^9$ – $10^{12}$  Гц (в волновых числах  $0,03$ – $33$  см<sup>-1</sup>). В области СВЧ наблюдаются переходы между различными вращательными уровнями молекул. Микроволновую спектроскопию называют также радиоспектроскопией газов, поскольку в твёрдых телах и жидкостях наблюдение вращательных и вращательно инверсионных спектров невозможно [2]. Вращательный спектр поглощения молекул зависит от конфигурации, различают типы линейных, сферических, симметричных и асимметричных волчков. Электронная поляризация относительно ядра атома и атомная поляризация на нагрев практически не влияют, т.к. время релаксации данных видов поляризации меньше периодов колебания СВЧ. В литературе есть обширные сведения о вращательных спектрах молекул. Нагрев СВЧ происходит изнутри равномерно по всему объёму, здесь имеет место возрастание энтропии, что обратно направлено катализу. Этот фактор наряду с недостаточной энергией фотонов, очевидно, обрекает на безрезультатность попытки использования микроволновой спектроскопии для решения обратной задачи.

### **3.4. ИК спектроскопия**

ИК спектроскопия даёт возможность охарактеризовать поверхностные соединения и катализаторы. Применение ИК спектроскопии положило начало революции в науке о катализе [3]. Существует более полусотни



методов исследования поверхности каталитически активных материалов. ИК спектроскопия является одним из широко распространённых методов исследования **активации** адсорбированных углеводородов и природы активных центров гетерогенных катализаторов [4]. Традиционно для этой цели используют величины низкочастотных сдвигов полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных молекул. Они отражают изменение силовых постоянных химических связей молекул при адсорбции на поверхности гетерогенного катализатора. Это позволяет судить о величине ослабления той или иной химической связи, вызванной адсорбцией. Такой подход не вызывает возражений, однако причины ослабления химических связей не всегда ясны. Для изучения механизма активации молекул углеводородов в качестве основного параметра рассматриваются интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах адсорбированных углеводородов [5]. Каждое колебание является колебательным движением всей молекулы, но у больших молекул могут затрагиваться лишь какие либо фрагменты. ИК-спектры многоатомных молекул представляют сложную картину, складывающуюся в понятие — характеристическая частота. Длина ИК-волны 2–30 мкм.

Волны ИК спектра, соответствующие характеристическим частотам, отражающим изменение силовых постоянных химических связей молекул, имеют предпосылки к селективной активации, возбуждающей и сопровождающей реакцию.

### 3.5. СКР спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния КР — метод объёмного анализа при исследовании поверхностных процессов. КР работает с образцами до 30 нм без снижения интенсивности рассеянного света. Применение импульсных методов получения спектров КР с периодом не более  $10^{-12}$  с при исследованиях химической кинетики, позволило идентифицировать формы промежуточных соединений, не регистрируемых другими методами адсорбционной спектроскопии. Значительны успехи при использовании спектроскопии КР в исследовании состояния молекул в растворе, а также в определении каталитически активных поверхностных частиц. В настоящее время стало возможным изучение химических процессов в газовой фазе с помощью особого метода спектроскопии КР — когерентного антистоксова комбинационного рассеяния КАРС.

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния КР имеет уникальные возможности при исследовании катализа: это например, относится к наблюдению колебаний всей молекулы относительно поверхности, колебаний атомов тяжёлых металлов нанесённой фазы, обнаружению начальных стадий формирования структуры катализаторов и промежуточных соединений каталитических реакций. СКР спектроскопия позволяет

отслеживать механизм отравления катализаторов крекинга [6, 7, 8]. Использование лазеров дало толчок к изучению спектров КР катализаторов. Одной из областей, где КР успешно применяется, стал катализ.

Методы и аппаратура спектроскопии СКР могут оказаться полезными для решения обратной задачи при проведении исследований лучевой активации.

Таблица 1

**Сравнение характеристик различных методов  
молекулярной спектроскопии**

	ИК спектро- скопия	Спектроско- пия энергетиче- ских потерь электронов	Спектроско- пия КР	Спектроскопия усиленного по- верхностью КР
Область спектра, см <sup>-1</sup> *	30–4000	100–4000	10–4000	50–4000
Разрешение, см <sup>-1</sup>	0,1–10	30–100	1–10	1–10
Чувствитель- ность	0,01 монослоя (≤1 нмоля)	0,01 монослоя	0,01 монослоя (≤1 нмоля)	0,01 монослоя
Правила отбора	Известны	Известны	Известны оце- ночные	Частично известны
Вид образца	Любой, интер- ференция при ≤1000 см <sup>-1</sup>	Гладкие поверхности	Любой	Шероховатые поверхности
Условия	В некоторых требуется вакуум	Вакуум	Нет ограничений	Нет ограничений

\* Длина волны в мкм равна 10000/частота в см<sup>-1</sup>. 1 эВ = 8088 см<sup>-1</sup>. Катализаторы тёмного цвета спектроскопией не исследовать из-за поглощения излучения.

### 3.6. Цветометрия, УФ-спектроскопия, рентгенография

Оптическая спектроскопия длина волны видимого спектра: 380–760 нм = 0,38–0,76 мкм,  $3,8 \times 10^{14}$ – $7,6 \times 10^{14}$  Гц, энергия 158–300 кДж/моль.

УФ-спектроскопия: длина волны от 10 до 730 нм. В УФ спектроскопии поглощают все органические вещества, интервал 190–730 нм. В длинах менее 190 нм поглощают кислород и азот.

УФ спектроскопия может оказаться пригодной для исследований селективной активации, как работающая в спектре ионизирующего облучения, энергетически соответствующего разрыву ковалентных связей.

Рентгенография: длина волны 0,01–10 нм. Энергия соответствует энергиям переходов молекулярных орбиталей, например, для силикатов. РХ-лучи опасны для здоровья.

## 4. ХИМИЧЕСКИЙ ЛАЗЕР И СЕЛЕКТИВНАЯ АКТИВАЦИЯ

Химические лазеры — разновидность лазеров, источником энергии для которых служат химические реакции между компонентами рабочей среды (смеси газов). Лазерные переходы происходят между возбуждёнными колебательно-вращательными и основными уровнями составных молекул продуктов реакции. Накачка химических лазеров происходит посредством протекания в их активной среде химических реакций. При этом инверсия населённостей возникает либо непосредственно у продуктов реакции, либо у специальных введённых примесей с подходящей структурой энергетических уровней. Химические лазеры отличаются широким спектром генерации в ближней ИК-области, большой мощностью непрерывного и импульсного излучения [9, 10, 11]. Химический лазер продолжительного (непрерывного) действия состоит из источника химически активных центров, системы смешения свободных радикалов или атомов с другим компонентом, реакция с которым даёт возбуждённые молекулы, реактора, где создаётся лазерная среда, и оптического резонатора. Кроме того нужны — быстрая подача исходных и откачка отработанных реагентов.

### 4.1. Химический кислородно-иодный лазер

Инфракрасный химический лазер. Выходная мощность в непрерывном режиме достигает единиц мегаватт. Работает на длине волны 1,315 мкм, соответствующей переходу атомарного иода. В лазер подаётся газообразный хлор, молекулярный иод, раствор перекиси водорода и гидроксида калия. В результате химической реакции раствора с хлором (помимо тепла и хлорида калия) образуется кислород в возбуждённом состоянии со средним временем жизни 45 минут. Этот т. н. синглетный кислород передаёт энергию возбуждения молекулам иода, впрыснутым в газовый поток, их резонансная частота находится близко к резонансной частоте синглетного кислорода, поэтому передача энергии при столкновениях происходит быстро и эффективно. Затем в области оптического резонатора лазера происходят генерации на возбуждённом иоде на длине волны 1,315 мкм. Лазер работает при сравнительно низких давлениях газа, но скорость его потока во время реакции должна приближаться к скорости звука и даже к сверхзвуковой, поэтому отвод тепла не вызывает неразрешимых проблем. Продукты реакции — хлорид калия, вода и кислород, следы хлора и иода удаляются из отработанной смеси галогеновым скруббером.

Химический лазер является практическим подтверждением возможности селективной активации реакции резонансным ИК излучением.

## 5. ВЫВОДЫ. ВЫБОР МЕТОДА

Лучевой катализ — это активация молекулы электромагнитным излучением соответствующего резонансного характеристического спектра, возбуждающего и сопровождающего реакцию.

Волны ИК спектра, соответствующие характеристическим частотам, отражающим изменение силовых постоянных химических связей молекул, имеют предпосылки к лучевому катализу. Методы и аппаратура ИК и СКР спектроскопии для решения обратной задачи предпочтительны.

Лучевая ИК активация может подкрепляться и энергетически усиливаться ионизацией ультрафиолетовым излучением.

Волны СВЧ воздействуют на полярные молекулы или ионы вещества и преобразуют электрическую энергию в тепловую, что приводит к возрастанию энтропии, и обратно направлено катализу. Этот фактор наряду с недостаточной энергией фотонов, очевидно, обрекает на безрезультатность попытки использования СВЧ вместо катализаторов.

Создание и развитие нового направления в химии — лучевого катализа назрело. Цель лучевого катализа — осуществлять химические реакции таким образом, чтобы наибольшую долю энергии направить на колебательные уровни молекул с наименьшим переходом в поступательную энергию. Неравновесное возбуждение молекул.

Селективная активация уже нашла своё применение в химическом лазере. Наступает время освоения селективной активации в химической технологии.

## Литература

1. Галкин А. А., Гринберг О. Я., Дубинский А. А. // Приборы и техника эксперимента. 1977, № 4, с 284–284.
2. Шавишкова С. Ю. Исторические этапы развития микроволновой техники для научных исследований и промышленных процессов: Дисс. ... д. т. н. Уфа, 2009.
3. Киселёв А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
4. Субботина И. Р. Новые подходы к использованию ИК-спектроскопии для изучения механизма превращений углеводородов на кислотных гетерогенных катализаторах. Дисс. ... д. т. н. М., 2010.
5. Бурейко С. Ф. Кинетическая спектроскопия процессов протонного обмена в системах с водородной связью. Реф. дисс. ... д. ф.-м. н. СПб., 2003.
6. Стенсел Дж. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе. М.: Мир, 1994.
7. Волькенштейн М. В., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972.
8. Граселли Дж., Снейвилли М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. М.: Мир, 1984.
9. Елецкий А. В. Химический лазер / под ред А. М. Прохорова // Физическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 5.
10. Башкин А. С., Игошин В. И., Ораевский А. Н., Щеглов В. А. Химические лазеры. М.: Наука 1982.
11. Химические лазеры / под ред. Р. Гросса, Дж Бота. М.: Мир, 1980.

**1. НАЧАЛЬНЫЕ ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА**

Первоочередной интерес для разработки лучевого катализа представляют гомогенные реакции первого порядка, поскольку в известных каталитических аналогах там отсутствуют активные поверхностные слои. В специальной литературе [1] уже сейчас наблюдается перенос терминологии гомогенного кислотного катализа на твёрдые кислотные катализаторы с апеллированием к квантовой механике;

- силикагель — слабая кислота, Н-комплекс со смещением полос  $\nu_{\text{OH}}$  менее  $400 \text{ см}^{-1}$  дают одну компоненту  $\nu_{\text{OH}}^{\text{B.C}}$ ;
- фосфат алюминия — средней силы кислота, эта компонента распадается на компоненты А, В;
- цеолит — сильная кислота, здесь три компоненты А, В, и С.

Закономерности для гомогенных сред подтверждаются и для случая взаимодействия оснований с ОН-группами на поверхности катализаторов [2]. В работе [1] проведено систематическое исследование спектроскопическими методами динамики водородного обмена и характера межмолекулярных взаимодействий для молекулярных систем. Протонный обмен — образование молекулами комплекса с Н-связью, собственно перехода протонов по Н-связям и, наконец, разрушение этого комплекса



Это относительно простой процесс, который может служить моделью многих сложных физико-химических процессов и иметь большое значение для теории. Исследование строения комплексов с Н-связями, динамики процессов Н-обмена и образование водородно-связанных ионных пар при межмолекулярном переходе протона проводилось по оптическим спектрам в ИК, УФ и видимом спектральных диапазонах. В большинстве случаев процессы исследовались в разбавленных растворах в инертных и сравнительно малополярных растворителях. Кинетические исследования осуществлялись и в газе, и в растворе. ИК спектры поглощения получены на спектрофотометрах НІТАСНІ 270-3-, UR-20 (Carl Zeiss, Jena), ИКС-29 и фурье-спектрометре Nicolet 205, в УФ-диапазоне и видимой области применялся спектрофотометр Spekord UV-Vis (Carl Zeiss, Jena). Результаты в основном получены на концентрированных

растворах и чистых жидкостях (подходит для лазерного луча). Объекты исследования карбоновые кислоты, спирты, фенолы, амины, амидины, пиразолы и др. Для кислотного и кислотно-основного катализа основным источником активации углеводов является поляризация адсорбированных молекул, которая происходит в результате присоединения протонов к исходным молекулам или при адсорбции молекул на кислотно-основных парах. Доказано, что блокирование активного протона приводит к существенному уменьшению скорости реакции. В данном случае при замене катализатора на лучевой катализ прежний механизм реакции, очевидно, сохранится.

## **2. РАЗРАБОТКА ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА НА ПРИМЕРЕ ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АБСОРБЦИИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Конкретной целью для исследований может стать замена катализатора на лучевой катализ в первом технологическом этапе очистки нефтепродуктов — при окислении серосодержащих соединений. Здесь интересна жидкофазная окислительная абсорбция десульфурации нефтепродуктов. В водно-щелочных растворах единственным продуктом окисления меркаптидов являются соответствующие дисульфиты. Реакция имеет первый временной и концентрационный порядок по меркаптиду натрия и по катализатору. Катализатор окисления меркаптидов — дисульфоталоцианид кобальта. Характеристические полосы в ИК спектрах для меркаптанов (тиолов) — сернистых аналогов спиртов, которые могут быть использованы для лучевой активации десульфурации, установлены [3, 4]. Кинетические характеристики реакций и физико-химические свойства известны. Таким образом, имеются определённые сведения для того, чтобы приступить к созданию методики проведения экспериментов и составлению требований к исследовательской установке.

## **3. ТРЕБОВАНИЯ К УСТАНОВКЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АБСОРБЦИИ ДЕСУЛЬФУРАЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

При разработке лучевой активации следует, опираясь на наблюдения за спектрами молекул, участвующих в реакции, переходить к воздействию на них излучением соответствующим резонансным характеристическим спектрам реакции, для чего необходимо:

- создать интенсивный ИК излучатель со спектром соответствующим характеристическим частотам молекул реагента;
- построить реактор ИК облучения с локализованной зоной реакции,

- предусмотреть возможность УФ облучения зоны реакции,
- эти устройства заключить в традиционную установку для изучения химической кинетики реакции.

#### **4. СОЗДАНИЕ ИЛИ ВЫБОР ИНТЕНСИВНОГО ИК И УФ ИЗЛУЧАТЕЛЯ СО СПЕКТРОМ, СООТВЕТСТВУЮЩИМ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМ ЧАСТОТАМ МОЛЕКУЛ РЕАГЕНТА**

**Лазер.** С начала 70-х гг. в качестве стабильных источников возбуждения применяются лазеры. Плотность мощности излучения исследовательского лазера достигает значений, при которых начинается процесс испарения вещества. В исследованиях катализаторов чаще всего используются лазеры непрерывного или импульсного действия: аргоновый, аргоно-криптоновый и гелий-неоновый. Эти лазеры могут быть дополнены лазерами на красителях, что позволяет расширить интервал частот возбуждения видимого диапазона. В качестве стандартного применяется импульсный Nd-YAG-лазер, иттрий-алюминиевый гранат. Излучение лазера обычно линейно поляризовано. Линейная поляризация вызывает изменение интенсивности света рассеянного дифракционными решётками монохроматора. Поэтому в наборе оптических систем на входе в монохроматор должен быть деполяризатор. Преимущества лазера перед электроннолучевой обработкой — нет рентгеновского излучения.

В соответствии со схемой установки, для лучевого катализа вещество необходимо облучать мощным источником с характеристическими частотами, соответствующими спектрам возбуждённых молекул, участвующих в реакции. Для получения представления о характеристических частотах серосодержащих соединений, загрязняющих нефтепродукты, были рассмотрены в первую очередь ИК спектры виниловых эфиров, сульфидов, сульфоксидов и КР спектры арилвиниловых эфиров [5].

Какие лазеры могут дать излучения соответствующие характеристическим частотам виниловых сульфидов и сульфоксидов?

Для винилсульфидов неплоскостные колебания и валентные колебания C-S составляют 860, 880  $\text{см}^{-1}$ . Полосы 600–750  $\text{см}^{-1}$  а также 850–900  $\text{см}^{-1}$  — это колебания связи C-S-C. Для активации этих связей серийных лазеров, излучающих в требуемом диапазоне частот в продаже не обнаружено.

Для виниловых сульфоксидов валентному колебанию S-O группы 1050–1060  $\text{см}^{-1}$  соответствует полоса области 9,5–16,8 мкм. Источником в таком диапазоне могут быть серийные углекислотные лазеры, например: GEM Select-50, Select-100.

Поиск источников для активации водородных связей привёл к следующему: связи R-OH активизируются в полосе излучения 2950–3620  $\text{см}^{-1}$ ,

что соответствует длинам волн 2,76–3,4 мкм. Здесь по диапазону подходит лазер на монооксиде углерода (CO) 2,5–4,2 мкм, 4,8–8,3 мкм [6], лазер на фтористом водороде 2,7–2,9 мкм, на фториде дейтерия 3,6–4,2 мкм, лазер из ФИЗТЕХа фирмы АИБИ до 4 мкм.

Фирма АИБИ прислала спектр лазера, который нас заинтересовал как возможный источник для резонансной протонизации (см. рис. 1). Как видно лазерный спектр не является непрерывным — он дискретен. Наибольшая светимость приходится на 3212 нм. Есть ещё пики на 3205 и 3222 нм, в то время как характеристическая длина волны фотона по Швецу для протонизации составляет 2980 нм.

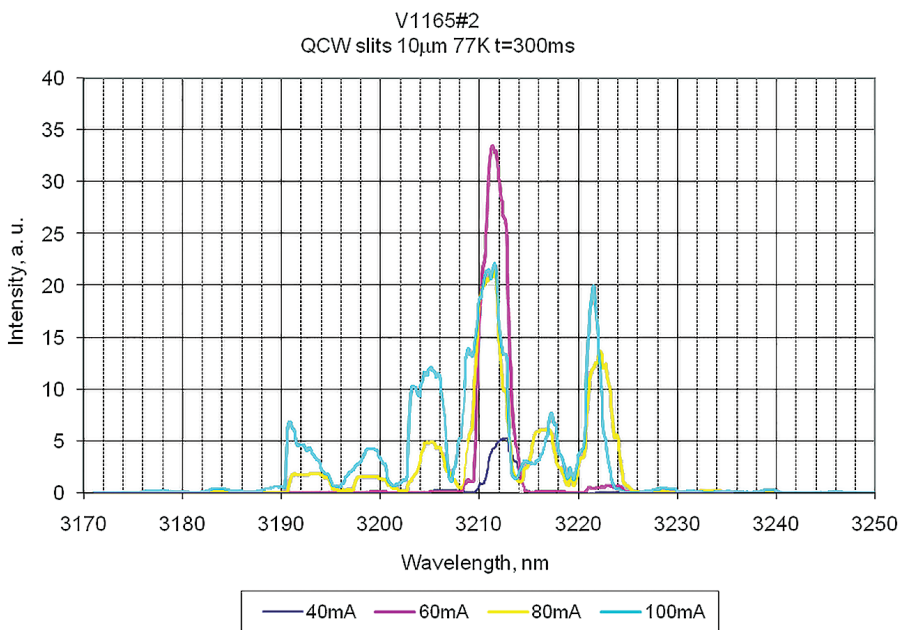


Рис. 1. Спектр лазера системы Opote2.2.1. фирма АИБИ

**Светодиод.** В качестве источника активирующего излучения интересно рассмотреть также светодиод или светоизлучающий диод (СД, СИД, LED англ. *Light-emitting diode*) — полупроводниковый прибор с электронно-дырочным переходом или контактом металл-полупроводник, создающий оптическое излучение при пропускании через него электрического тока. Излучаемый свет лежит в узком диапазоне спектра, его спектральные характеристики зависят, в том числе от химического состава



использованных в нём полупроводников. Лучшие излучатели относятся к прямозонным полупроводникам (то есть таким, в которых разрешены прямые оптические переходы зона-зона), типа  $A^{III}B^V$  (например, GaAs или InP) и  $A^{II}B^{VI}$  (например, ZnSe или CdTe). Варьируя состав полупроводников, можно создавать светодиоды для всевозможных длин волн от ультрафиолета (GaN) до среднего инфракрасного диапазона (PbS).

Для виниловых сульфоксидов валентному колебанию S-O ( $1050\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ ) соответствует полоса области  $9,5\text{--}16,8\text{ мкм}$ . Источником в таком диапазоне может быть полупроводниковый лазерный диод на соли свинца.

Энергии связи SH и C-SH соответствует длина волн  $54,3\text{--}69,6\text{ нм}$ , что находится в диапазоне УФ излучения. В таком диапазоне работают полупроводниковые лазерные диоды. Лазерами с такими спектрами занимается фирма Хамамацу.

**Ионизирующий электронный излучатель.** Энергия для активации химической реакции может доставляться не только фотоном, но и другими частицами. Наиболее интересен для поставленной цели электрон. Значение энергии активации, выраженное через Дебройлевскую длину волны, м

$$\lambda = h / (2m_e E)^{0,5},$$

$m_e$  — масса туннелирующей частицы, здесь электрона  $9,1 \cdot 10^{-31}\text{ кг}$ .

Таблица 1

**Волновые характеристики электронов,  
соответствующих энергии связи и активации SH; C-SH**

Вид связи	Энергия связи, E		Длина волны, $\lambda$ нм	Энергия активации, E		Длина волны, $\lambda$ нм
	кДж/ моль	Дж/ молекула		кДж/ моль	Дж/ молекула	
SH	360	$5,8 \cdot 10^{-19}$	10,2	5,5	$0,91 \cdot 10^{-22}$	250
C-SH	280,6	$4,52 \cdot 10^{-19}$	11,5	23,0	$3,81 \cdot 10^{-22}$	116

Как показал обзор ни лазер, ни светодиод, ни электроннолучевая обработка, не дают возможности сразу найти излучения с готовым подходящим для активации характеристическим спектром. Каталитические реакции протекают последовательно в несколько стадий, и при этом характеристические спектры возбуждённых молекул постадийно изменяются. Соответствие спектра излучателя частоте активации реакции — крайне редкое удачное совпадение. Например, такое совпадение сделало возможным создание химического кислородно-иодного лазера, где активирующая резонансная частота синглетного кислорода находится близко

к длине волны реакции перехода атомарного иода 1,315 мкм. Можно идти по пути сборки интенсивных лазерных и светодиодных излучателей с характеристическим активирующим спектром. Такое направление разработки лучевой активации подразумевает создание для каждой конкретной реакции определённого конкретного активирующего излучателя.

Есть и другой путь, на наш взгляд более перспективный и универсальный — заражать реакцией смесь реакционных начальных продуктов, облучая спектром, создаваемым во время акта химической реакции. От одной молекулы два фотона близнеца, три, сто, биллион — фотонный умножитель. Построить усилитель электромагнитного излучения ИК–УФ частот, как были разработаны в своё время и получили широкое распространение усилители радиочастотного излучения. В нашем обзоре подходящих фотонных усилителей ИК–УФ частот либо других устройств, обращающих спектр поглощения в спектр облучения с усиленной мощностью, не обнаружено, однако, задача поставлена и условия для её решения выполнимы. Создание фотонного усилителя ИК–УФ частот можно начать на базе фотоэлектронных умножителей и лазеров на свободных электронах.

**Абсолютно чёрное тело как излучатель ИК спектра.** Для исследовательской установки интересно рассмотреть возможность использования в качестве излучателя нагретое абсолютно чёрное тело. Исследовав условия лучевой активации десульфурации нефтепродуктов на спектре, полученном от абсолютно чёрного тела, далее можно будет осмысленно и целеустремлённо составлять требуемый спектр характеристических частот на более мощных лазерных или других источниках для промышленного применения.

Нагревание абсолютно чёрного тела вызывает излучение с непрерывным диапазоном частот. Длина волны ( $m$ ), при которой энергия излучения абсолютно чёрного тела максимальна, определяется законом смещения Вина:

$$\lambda_{\max} = \frac{0,0028999}{T},$$

где  $T$  — температура (К).

Мощность излучения абсолютно чёрного тела:

$$j = \sigma T^4,$$

где  $j$  — мощность на единицу площади излучающей поверхности, Вт/м<sup>2</sup>,  $\sigma$  — постоянная Стефана—Больцмана,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>).

В таблице 2 представлены значения температуры абсолютно чёрного тела, при которой максимальная энергия излучения соответствует характеристическим частотам для колебаний ковалентных связей C-S и S-O и протонизации, здесь же приведены и соответствующие плотности мощностей.

Таблица 2

**Характеристики абсолютно чёрного тела, как излучателя  
для исследования активации десульфурации нефтепродуктов**

Колебания связи	Длина волны, мкм	Температура max, К	Плотность мощности излучения,* Вт/м <sup>2</sup>	Поверхность, излучающая 5 мВт**, см <sup>2</sup>
S-O	16,8	172,6	55,7	0,898
C-S	9,5	305,2	490,7	0,105
Протонизация	2,785	1043,1	67100	0,000745

\* Для сравнения плотность мощности светодиодного лазера фирмы АИБИ ≈ 230000000 Вт/м<sup>2</sup>

\*\* 5 мВт — мощность лазера фирмы АИБИ,

**Конструкционные предложения по использованию абсолютно чёрного тела как излучателя ИК в исследовательской установке.** Как показывают приведённые выше расчёты, температура разогрева абсолютно чёрного тела вполне приемлема для её достижения и точного регулирования. Разогревая зачёрнённую сажей поверхность от 172 до 1315 °С, можно создавать ИК излучение с непрерывным спектром с заданным максимумом волны от 2,7 до 3450 мкм, а используя дифракционные решетки придавать дискретность, соответствующую характеристическим линиям. Большие плотности излучения, создаваемые в лазерах можно компенсировать большими площадями излучения чёрного тела (см. табл. 2). Конструктивно излучатель абсолютно чёрного тела может быть выполнен в виде цилиндрической поверхности, на оси которой размещается исследовательский реактор. Между реактором и цилиндром оставляется зазор, чтобы свести к минимуму разогрев реактора за счёт конвекции и теплопроводности. В идеале в зазоре должен быть вакуум. Другой вариант конструктивного решения — рефлектор фокусирующий ИК излучение абсолютно чёрного тела в зону реакции.

## 5. ВЫВОДЫ

Первоочередной интерес для разработки лучевого катализа представляют реакции первого порядка,

Конкретной целью для исследований предлагается разработка лучевого катализа на примере жидкофазной окислительной абсорбции десульфурации нефтепродуктов.

При разработке лучевой активации следует переходить к воздействию на молекулы излучением соответствующим резонансным характеристическим спектрам реакции, для чего необходимо:

- создать интенсивный ИК излучатель со спектром, соответствующим характеристическим частотам молекул реагента;
- построить реактор ИК облучения с локализованной зоной реакции;
- предусмотреть возможность УФ облучения зоны реакции;
- эти устройства заключить в традиционную установку для исследований кинетики реакции.

Как показал обзор, ни лазер, ни светодиод, ни электроннолучевая обработка, не дают с готового подходящего для активации излучения. Здесь для каждой конкретной реакции требуется составление индивидуального излучателя с определённым характеристическим спектром.

Есть и другой универсальный путь развития технологии лучевого катализа — фотонный множитель. Создать усилитель электромагнитного излучения характеристических ИК–УФ частот.

Для исследований можно использовать в качестве излучателя нагретое абсолютно чёрное тело, и по полученным результатам составлять более мощные лазерные или другие источники для промышленного применения.

## Литература

1. *Бурейко С. Ф.* Кинетическая спектроскопия процессов протонного обмена в системах с водородной связью: Реф. дисс. ... д. ф.-м. н. СПб., 2003.
2. *Паукитис Е. А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. М.; Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1992.
3. *Швец А. А.* Синтез бис-спиросочленённых производных оксида с участием азометин-илидов: Реф. дисс. ... к. т. н. Ростов-на-Дону: Хим. фак. Южного федерального ун-та, 2010.
4. *Беккер Г., Бергер В., Домике Г.* Органикум практикум по органической химии. Т. 2. М.: Мир, 1979.
5. Атлас спектров ароматических и гетероциклических соединений / под ред. В. А. Коптюга; Новосибирский институт орг. химии СО АН СССР. Вып. 23.
6. *Бубякин Г. Б., Елецкий А. В., Папуловский В. Ф., Ионин А. А., Козлов А. Ю., Селезнев Л. В., Синицын Д. В.* Криогенный щелевой лазер на окиси углерода // Успехи физических наук. Квант. Электроника. 2009. №39 (3). С. 229–234.

История поисков катализаторов для химических реакций всегда была связана с полуэмпирическими исследованиями. Несмотря на убедительные теоретические обоснования, окончательный выбор катализатора для конкретного процесса всегда оставался и остаётся за практическими экспериментальными подтверждениями по активности и селективности, по отравляемости и по износоустойчивости контакта.

Определение ключевых и оптимальных параметров для лучевого катализа химической реакции также, очевидно и неизбежно будет связано с полуэмпирическим подбором активирующих спектров и режимов облучения. Попытка построения точной модели, не использующей никаких «подгоночных» параметров, практически бессмысленна, потому что получающиеся отображения вообще нельзя будет сопоставить с экспериментом. Отчасти, это объясняется тем, что в современной ИК-спектроскопии предел точности для длин связей, по-видимому, составляет  $10^{-2}\text{Å}$ , для валентных углов  $2-3^\circ$ , для силовых постоянных  $3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . В настоящее время задачи восстановления параметров моделей по экспериментальным данным относятся к категории некорректно поставленных. Теории и методы расчёта, базирующиеся на принятых в науке о строении вещества нынешних моделях молекул, могут быть только полуэмпирическими.

## **1. ПРОБЛЕМЫ ВЫБОРА МОДЕЛИ**

Есть болезнь «механикус». Она заключается в том, что субъект не только не знает, как решить задачу, но и как её правильно поставить, и при этом убеждён, что все проблемы сами собой отпадут, если воспользоваться суперкомпьютером. Без мощной вычислительной техники, конечно, не обойдёшься, но вся история превращения фундаментальных знаний в инженерные приёмы показывает, что путь простого интенсивного математического развития не является рациональным. Требуется совокупность разного рода приближений, моделей. Необходимо выявление причинно-следственных связей, что крайне затруднительно делать, пользуясь только чёрными ящиками. К сожалению, именно к этой категории и относятся столь распространённые и подкупающие простотой ввода в компьютер информации *ab initio* расчёты ИК и СКР спектров [1],

на которых неизбежно будут обосновываться исследования лучевого катализа. Лучевой катализ предъявляет и новые требования к соответствующей теории, которая должна обеспечить не только интерпретацию спектра, но и прогноз хода химических реакций, передачи энергии внутри молекулярного пространства, войти в состав экспертных систем нового поколения. Предстоит создание сложного виртуального молекулярного мира, возможное только с развитием базовых положений физической теории, увязанных большим массивом вычислительных алгоритмов. Никакие *ab initio* подходы не позволяют работать с системами 1000 атомов и более. Без расчётов на полуэмпирической основе здесь не обойтись. Не реализованы в программном виде расчёты спектров внутреннего вращения в молекулах при универсальной постановке задачи. Имеющиеся программные комплексы не позволяют учитывать зависимость интенсивностей линий в СКР от длины волны облучения. Нет банков силовых и ЭО параметров молекул. Пройдено ещё только начало пути к инженерному уровню состояния методов прогноза разнообразных характеристик нанообъектов. Предстоит создание молекулярных устройств (накопители энергии, преобразователи информации, молекулярные машины и др.). Без детального на уровне максимального приближения к реальности моделей, изучения внутримолекулярных движений атомов достижение успеха в этом направлении ожидать не следует.

Существует постоянное противоречие между методами локальных экспериментов, соответствующих исследовательским возможностям, и целенаправленным изысканием объяснений причин существования структур, недостижимых для современной локальной квантовой теории. Сейчас в ИК-спектроскопии основным методом исследования является выдвижение гипотезы, построение основанной на ней математической модели с расчётом какого-либо контрольного параметра и проведение эксперимента, подтверждающего этот параметр. Однако, даже и в относительно упрощённых случаях полученный результат может интерпретироваться двояко или трояко и зависит от первоначальных условий, заданных исследователем [2]. Неизбежный при решении подобных задач субъективизм, проявляющийся в выборе, как молекулярной модели, так и начальных значений её параметров, приводит к возможности существования множества взаимодополняющих решений и к нарушению требования доказательности. Сравнения результатов измерений одних и тех же молекулярных параметров, но на основе разных методов и моделей, имеют смысл лишь для выявления области разброса значений параметров, вызванного, если пренебречь собственно погрешностями эксперимента, особенностями моделей и постановкой и решением обратных задач. «Согласованные» для разных методов и моделей решения не есть более точные. Могут существовать взаимодополняющие, но не сводимые одна

к другой теории и модели, пригодные для интерпретации одних и тех же экспериментов (свидетельство множественности взаимозакрывающихся миров [2]).

## 2. ГНОСЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Для полного описания микросистемы нужно указать значение координат и импульсов. Все измеряемые характеристики отвечают классической физике, однако вычислять их значения её методами не представляется возможным. Значение квантовой теории заключается в том, что она с помощью своего формализма позволяет эти классические характеристики вычислять. Здесь вступают в действие квантовые приёмы расчётов, принцип дополнительности, принцип неопределённости.

«Принцип неопределённости Гейзенберга — есть только один частный и простейший случай, проявляющийся в широчайшем спектре явлений в разных отраслях общего правила, которое связано с разграничением объекта и средства наблюдения, свойственной самой идее наблюдения» Н. Бор [3]. Глубокий анализ любого понятия и его непосредственное применение взаимно исключают друг друга. (полёт мысли и полёт света, воображение и реализация [2]). Пытаясь проанализировать наши переживания, мы перестаём их испытывать. Для психологических опытов прослеживается аналогия с наблюдениями за атомами — в этом заключается принцип дополнительности. «Дополнительной к истине является ясность» Н. Бор [3].

Нельзя ли обойтись без относительности и неопределённости, возведённых в принципы познания, чтобы достичь практических результатов при разработке лучевой активации? Очевидно, можно, если придерживаться принципа: «всякая модель, невозможная для понимания, мертва или создаёт мертворожденное» [2]. Когда цель определена верно — она достижима и определяется она верно тогда, когда достижима.

Существует два варианта квантовой теории — матричная В. Гейзенберга и дифференциальная Э. Шрёдингера. Квантовая задача может быть сформулирована как на матричном, так и на операторном языке. Существуют два вида движения микрочастиц — финитные квантованные и неквантованные. В первом случае употребляется свойство конечномерных матриц иметь дискретный набор собственных векторов и чисел, во втором нет. Полуэмпирика и *ab initio* (с самого начала) — разные подходы к решению исследовательских задач. Компьютерным моделированием сейчас с увлечением подменяют действующие законы природы, но это тупик.

Нужно ли всегда решать общее уравнение состояний молекулы, чтобы сравнить с практическим результатом? Для случая с лучевым катализом не нужно. Есть другой путь, на наш взгляд более перспективный

и универсальный — заражать реакцией смесь реакционных начальных продуктов, облучая спектром, создающимся во время акта химической реакции. От одной молекулы два фотона близнеца, три, сто, миллиард — фотонный умножитель. Создать усилитель электромагнитного излучения ИК–УФ частот, как были созданы в своё время и получили широкое распространение усилители радиочастотного излучения. Задача поставлена и условия для её решения выполнимы. Таким образом можно уклониться от гносеологических проблем квантовой теории и перейти к рассмотрению непосредственно физико-химических вопросов лучевого катализа.

### **3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

Лучевой катализ — это активация молекулы электромагнитным излучением соответствующего резонансного характеристического спектра, возбуждающего и сопровождающего реакцию. Разработка лучевого катализа подразумевает переход от определения резонансного характеристического спектра реакции к обратной задаче — к воздействию на молекулы излучением этого спектра. При этом на характеристические частоты поглощения, возникающие вследствие перестройки молекул при протекании реакции, возлагается миссия стать причиной активации подобной же реакции обращением этих частот из поглощения в частоты излучения. Такая задача может быть осуществима, если причиной активации являются только и именно только эти излучения, но, как известно, абсолютно обратимых процессов в природе не бывает — они существуют лишь в идеале — в воображении. Поэтому, при практической реализации идеи лучевого катализа следует иметь в виду те «подводные камни и мели», которые уже известны в спектроскопии гетерогенного катализа, и быть готовым к ещё неизведанным.

#### **3.1. Ферми-резонансное вырождение**

Воспроизведение резонансного излучения, активирующего молекулы к реакции, может усложняться резонансными излучениями, вызывающими вырождение. Природа усложнения заключается в сильном Ферми-резонансном взаимодействии валентного и деформационных колебаний фрагмента Х-О-Н [4].

#### **3.2. Давыдовский резонанс**

Между колебательными состояниями молекул, находящихся в кристалле, кроме случайных вырождений внутримолекулярных уровней (резонанс Ферми) возможно межмолекулярное резонансное взаимодействие, приводящее к дополнительному расщеплению полос в спектре. Природа такого эффекта впервые была рассмотрена Давыдовым [5].



### 3.3. Обратимые фазовые переходы

При изучении свойств твёрдых катализаторов методами колебательной спектроскопии приходится сталкиваться с изменениями в ИК и КР спектрах, происходящими не из-за дефектности, вызванной нестехиометричностью структуры кристалла, а из-за обратимых фазовых переходов. Проявления несовершенств кристаллов многообразно и часто встречается в гетерогенных катализаторах. Теория влияния дефектов имеет большое значение для понимания каталитического действия большинства гетерогенных каталитических реакций.

### 3.4. Изомеризация

Любая сложная молекулярная система имеет изомеры, даже бензол: призмат, бициклопропинил, всего бывает до сотни, но реально встречаются 2–3, редко до 4–5 изомеров.

### 3.5. Влияние ИК-лазерного излучения на газофазные реакции

Энергия ИК кванта мала по сравнению с энергиями химических связей, а скорости вращательной, колебательной и поступательной релаксации велики. Поэтому влияние ИК CO<sub>2</sub>-лазерного излучения на химическую реакцию будет различным в зависимости от интенсивности и длительности воздействия, давления газа, строения молекул и типа реакций. Существует конкуренция между распадом колебательно-возбуждённых молекул и их дезактивацией в столкновении с буферным газом [6].

## 4. МАССООБМЕН И СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ПРИ ЛУЧЕВОМ КАТАЛИЗЕ

Гетерогенные каталитические реакции протекают на активных центрах, расположенных на поверхности катализаторов, обычно имеющих развитую пористую структуру. Скорость процесса определяется самой медленной из его стадий. Если скорость доставки реагентов из ядра потока к порам, к активным центрам и обратно в поток превышает скорость реакции на активных центрах, то такой процесс идёт в кинетической области. Скорость химических превращений при этом задаётся скоростью реакции масс реагентов, находящихся на активных центрах катализатора.

Лучевой катализ происходит одновременно во всём объёме реакционной зоны и не требует доставки реагентов к поверхности активных центров и обратно, поэтому процесс всегда проходит в кинетической области. Таким образом, в соответствии с законом действующих масс скорость процесса с лучевым катализом будет значительно превышать скорость гетерогенного каталитического процесса. Это означает, что

лучевой катализ резко интенсифицирует химические процессы: там, где при гетерогенном катализе был отвод тепла — будет перегрев, где реакция идёт с уменьшением количества молекул — будет схлопывание реактора, где молекул становится больше — будет взрыв, где процесс эндотермичен — будет заморозка.

Химический процесс с лучевым катализом уже не провести в классической округлой ёмкости внутри этажерки, опутанной трубопроводами, здесь нужна быстрая подача исходных и откачка отработанных реагентов. Аппарат с лучевым катализом будет работать при сравнительно низких давлениях газа, но скорость его потока во время реакции должна приближаться к скорости звука и даже к сверхзвуковой. Такая техника давно не вызывает неразрешимых проблем: химический лазер, реактивный двигатель, труба Вентури.

## Литература

1. *Грибов Л. А.* Колебания молекул. М.: РАН Институт геохимии и аналитической химии им. Вернадского, 2009.
2. *Москвин А. А.* Симфония предчувствия. Космологическая экоэма. СПб.: Реноме, 2018.
3. *Бор Н.* Атомная физика и человеческое познание. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961.
4. *Паукитис Е. А.* Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1992.
5. *Коптев Г. С., Пентин Ю. А.* Расчёт колебаний молекул. М.: Изд. МГУ, 1977.
6. *Петров А. К.* Газофазные химические реакции под действием инфракрасного лазерного излучения: Дисс. ... к. т. н. Новосибирск, 1985.

# Содержание

Предисловие к выпуску 1.1 .....	3
---------------------------------	---

*А. А. Москвин*

## **Химическая кинетика лучевого катализа.**

<b>Обоснование</b> .....	5
1. Выбор направления разработки селективной активации .....	6
2. Оценка применимости различных видов электромагнитного излучения для селективной активации химических реакций .....	7
3. Оценка применимости физико-химических методов исследования химической кинетики и катализа в целях разработки лучевого катализа .....	7
4. Химический лазер и селективная активация .....	11
5. Выводы. Выбор метода .....	12
Литература .....	12

*А. А. Москвин*

## **Химическая кинетика лучевого катализа.**

<b>Направления исследований</b> .....	13
1. Начальные темы исследований лучевого катализа .....	13
2. Разработка лучевого катализа на примере жидкофазной окислительной абсорбции десульфурации нефтепродуктов .....	14
3. Требования к установке для исследований лучевого катализа жидкофазной окислительной абсорбции десульфурации нефтепродуктов .....	14
4. Создание или выбор интенсивного ИК и УФ излучателя со спектром, соответствующим характеристическим частотам молекул реагента .....	15
5. Выводы .....	19
Литература .....	20

*А. А. Москвин*

## **Химическая кинетика лучевого катализа.**

<b>Проблемы разработки</b> .....	21
1. Проблемы выбора модели .....	21
2. Гносеологические проблемы .....	23
3. Физико-химические проблемы .....	24
4. Массообмен и скорость процесса при лучевом катализе .....	25
Литература .....	26

*Ваши отзывы ждем по электронному адресу:  
aam.creative@gmail.com*

*Научное издание*

Серия «Химия»

## **ТРУДЫ РОМАНОВСКОЙ ОБСЕРВАТОРИИ**

Главный редактор  
кандидат технических наук  
Александр Аркадьевич Москвин

Выпуск 1.1  
**ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
ЛУЧЕВОГО КАТАЛИЗА**

*Книга издана в авторской редакции*

Технический редактор *А. Б. Левкина*  
Дизайн обложки *Т. Б. Тиунова*  
Оригинал-макет *А. Л. Афанасьев*

Подписано в печать 16.10.2020. Формат 60×90<sup>1/16</sup>.  
Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,75. Тираж 30 экз.  
Заказ № 220С.

Отпечатано в типографии  
издательско-полиграфической фирмы «Ренومه»,  
192007, Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, д. 40.  
Тел./факс (812) 766-05-66. E-mail: [book@renomespb.ru](mailto:book@renomespb.ru)  
ВКонтакте: [http://vk.com/renome\\_spb](http://vk.com/renome_spb)  
[www.renomespb.ru](http://www.renomespb.ru)