

УДК 541.9

ПРИМЕНЕНИЕ ХЕМОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ КЛАССИФИКАЦИИ МЕТАЛЛОВ ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Винокуров В.А., Берберов А.Б., Чудаков Я.А., Афонин Д.С., Гущин П.А.

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва, e-mail: ali-berberov@mail.ru

Впервые хемометрические методы применены для кластеризации и категоризации металлов на основе их потенциальной каталитической активности в реакции гидрогенизации монооксида углерода. Использованы следующие методы: рентгено-флуоресцентный анализ, метод главных компонент (МГК), метод независимых компонент (МНК). Совместное применение хемометрических методов и принципа «изоэлектронного строения» позволило предположить, что биметаллическая композиция молибдена и серебра (с молярным соотношением 3:2) может продемонстрировать повышенную каталитическую активность в реакции гидрогенизации монооксида углерода по сравнению с чистыми молибденом и серебром. Успешный синтез молибден-серебряных интерметаллидов и их тестирование в реакции гидрогенизации монооксида углерода может подтвердить применимость хемометрических методов, принципа «изоэлектронного строения», теории «кооперативного катализа» для разработки новых каталитических систем для различных процессов.

Ключевые слова: хемометрика, метод главных компонент, метод независимых компонент, гидрогенизация, каталитическая активность, монооксид углерода

APPLICATION OF CHEMOMETRIC METHODS FOR CLASSIFICATION OF METALS BY THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CARBON MONOOXIDE HYDROGENATION

Vinokurov V.A., Berberov A.B., Chudakov Y.A., Afonin D.S., Guschin P.A.

Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)», Moscow, e-mail: ali-berberov@mail.ru

For the first time chemometric approach is used for clusterization and categorization of metals based on their potential catalytic activity in Fischer-Tropsch synthesis. Following methods were used: X-ray fluorescence analysis, PCA, ICA. Using chemometric methods along with «isoelectronicity principle» prompts suggestion that bimetallic composition of Mo and Ag (with mole ratio 3:2) may demonstrate higher activity in Fischer-Tropsch synthesis in comparison with pure Mo and Ag. Successful synthesis of silver-molybdenum intermetallics and their testing in a Fischer-Tropsch process can prove the applicability of chemometric methods, principle of «isoelectronic structure», theory of «cooperative catalysis» for development of new catalytic systems for different processes.

Keywords: chemometrics, principal component analysis, independent component analysis, hydrogenation, catalytic activity, carbon monoxide

Хемометрика нашла многочисленные приложения в самых разных смежных и далеких от химии областях, например: в многомерном статистическом контроле процессов [5], в анализе изображений [3], в биологических приложениях [7]. Она применяется в физической химии для исследования кинетики [2], в органической химии для предсказания активности соединений по их структуре (QSAR – quantitative structure activity relationship) [4], в химии полимеров [6], в теоретической и квантовой химии [1].

В то же время нам не известны исследования по применению хемометрических методов для обнаружения новых полиметаллических составов, обладающих каталитической активностью, или для оптимизации состава существующих полиметаллических систем.

Нами поставлена цель найти новый подход к разработке биметаллических катализаторов на основе методов хемометрики. Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи:

- выбрать модельную гетерогенно-каталитическую реакцию;
- ранжировать металлы, применяемые в качестве катализаторов для этой реакции;
- кластеризовать металлы с применением хемометрических методов;
- проанализировать графики счетов в получившихся моделях с целью обнаружения скрытых зависимостей и новых перспективных комбинаций металлов.

При выборе модельной реакции руководствовались следующими соображениями:

- реакция должна быть простой в исполнении и представлять экономический интерес;

– металлы, используемые в качестве катализаторов, можно однозначно ранжировать по каталитической активности;

– по составу продуктовой смеси можно судить об активности катализатора.

Этим требованиям соответствует реакция гидрогенизации монооксида углерода. Экономический потенциал реакции подтверждается тем, что на ее основе функционирует процесс Фишера – Тропша, представленный крупными действующими производствами в Катаре (Shell), Малайзии (Shell), ЮАР (Sasol).

В качестве металлов, обладающих каталитической активностью в данной реакции, известны металлы VIIIb группы, причем средняя молекулярная масса продуктов уменьшается в ряду используемых металлов: Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd [8].

Нами составлен перечень из 20 различных металлов, включающий как каталитически активные, так и неактивные металлы. Для каждого анализируемого металла из базы данных Национальной лаборатории Лоренса Беркли (Университет Калифорнии, США) загружен соответствующий рентгенофлуоресцентный спектр.

Отобранные спектры проанализированы традиционным методом главных компонент. Определение числа значимых компонент для PCA и ICA моделирования проведено с помощью метода «ICA-by-Blocks». В результате компьютерной реализации указанного метода получен график в координатах «взаимная корреляция – число значимых компонент» (рис. 1).

На основании графика (рис. 1) установлено, что число значимых компонент в системе равно числу металлов в анализируемом наборе (20). Для определения этого числа находили точку пересечения прямой, параллельной оси абсцисс, с ординатой 0,9, что соответствует 95% правильности идентификации значимой компоненты и согласуется с предложенными ранее в литературе рекомендациями.

С применением классического метода главных компонент построена плоскость в координатах ГК1-ГК2, на которой невозможно очертить кластеры металлов по их каталитической активности (рис. 2).

Для лучшей классификации образцов металлов использованы новые алгоритмы метода независимых компонент: MILCA и SNICA. Применение указанных алгоритмов способствовало существенному увеличению производительности кластеризации и улучшению ее качества. На рис. 3 и 4 представлены графики, полученные с помощью алгоритмов MILCA и SNICA соответственно.

На полученных графиках отчетливо видно кластерное распределение металлов по их каталитической активности в процессе гидрогенизации монооксида углерода:

– в пространстве вне кластеров локализованы неактивные металлы;

– кластер 1 содержит металлы, традиционно являющиеся катализаторами процесса и обладающие хорошей активностью;

– кластер 2 представляет наибольший интерес, т.к. в нем расположены металлы, которые потенциально могут выступать как катализаторы реакций процесса гидрогенизации монооксида углерода, но ранее не использовавшиеся в данном качестве.

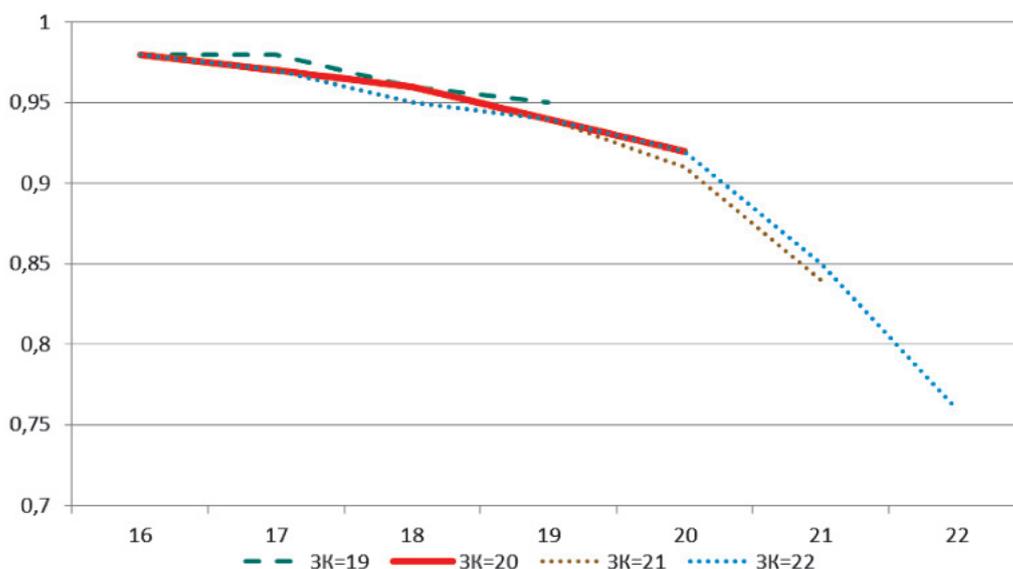


Рис. 1. Определение числа значимых компонент в системе

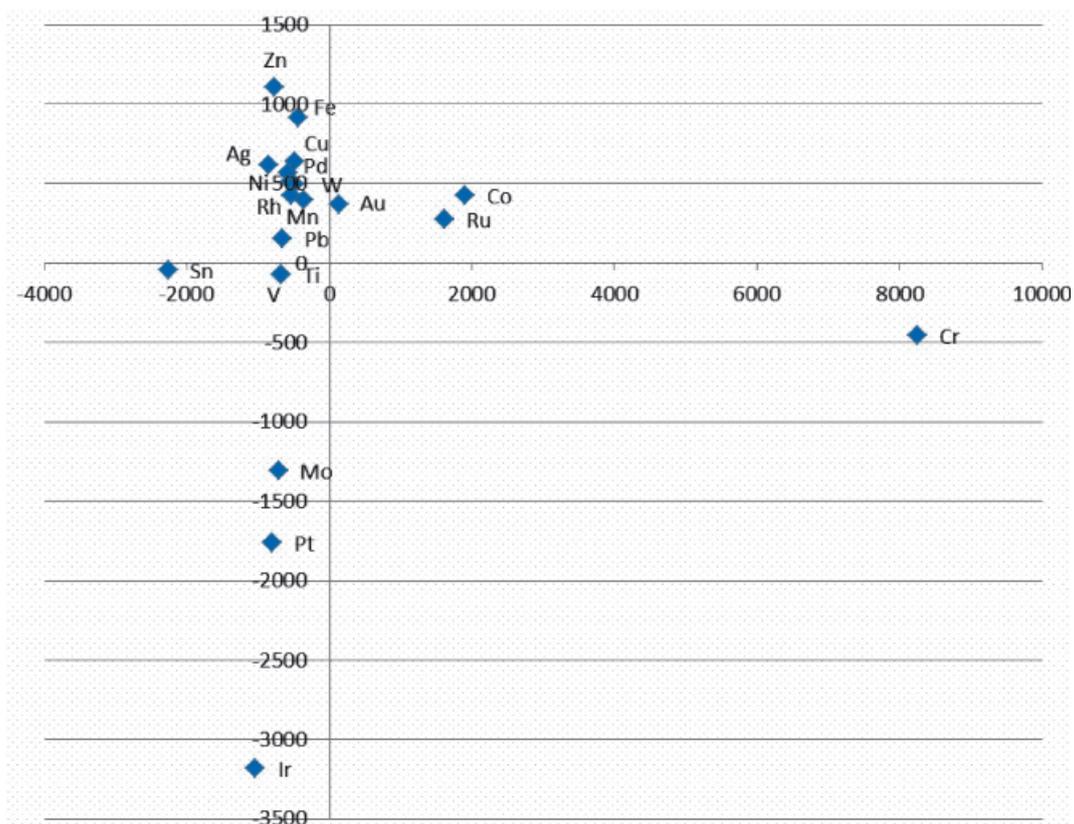


Рис. 2. График счетов PCA модели металлов



Рис. 3. Кластеры металлов, полученные с использованием алгоритма MILCA



Рис. 4. Кластеры металлов, полученные с использованием алгоритма SNICA

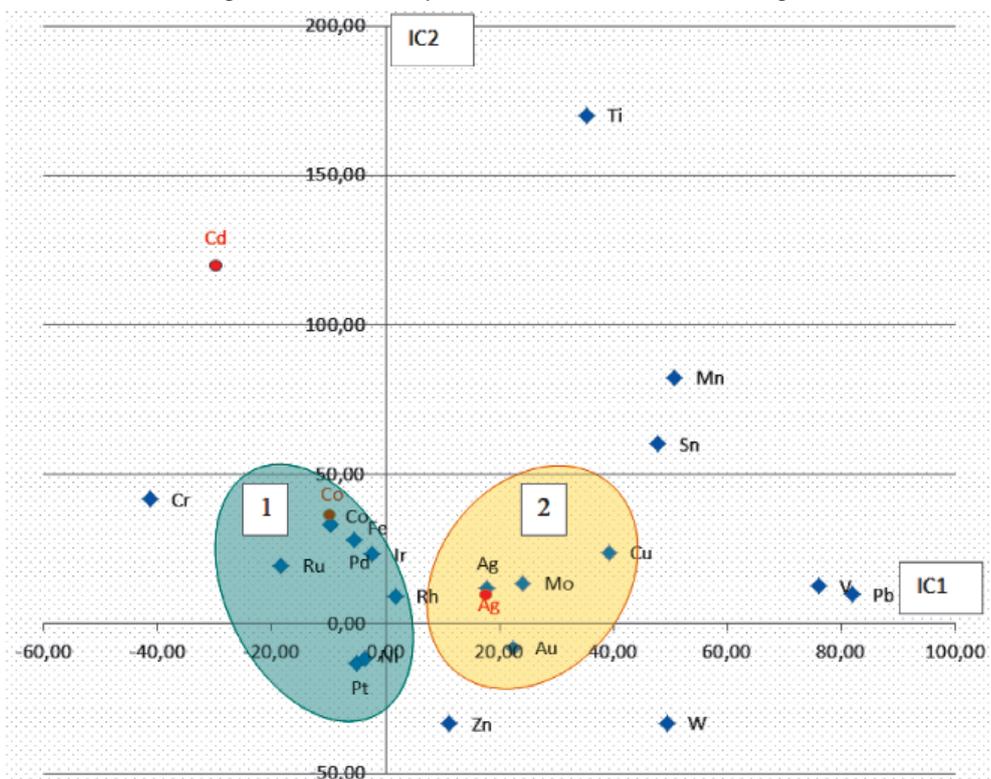


Рис. 5. Валидация ICA модели, полученной с использованием алгоритма MILCA

Лучшая модель получена с использованием алгоритма MILCA метода независимых компонент. Валидация полученной модели проведена с помощью включения в ее состав образцов реальных металлов. Для валидации модели из каждого кластера выбрано по одному металлу, для каждого из которых снят рентгенофлуоресцентный спектр. Локализация полученных спектров на графике счетов привела к попаданию каждого спектра в соответствующий кластер (рис. 5), что подтверждает надежность полученной ICA модели.

Как отмечено ранее, металлы из кластера 1 широко известны своей каталитической активностью в процессе гидрогенизации монооксида углерода, а для металлов из пространства вне кластеров маловероятно проявление каталитических свойств даже при их комбинировании. В связи с этим особый интерес для изучения возможной каталитической активности в реакции гидрогенизации монооксида углерода представляют металлы из кластера 2.

Для определения пары металлов из кластера 2, комбинация которых может продемонстрировать повышенные значения каталитической активности, был использован следующий принцип.

Сделано предположение, что каталитическая активность металла в реакции гидрогенизации монооксида углерода является функцией электронной структуры его наночастиц. В связи с этим поставлена задача нахождения такой комбинации металлов, которая при формировании смешанного нанокластера демонстрировала бы электронную структуру, схожую со структурой наночастиц рутения – металла, использование которого в качестве катализатора приводит к максимальной средней молекулярной массе продуктов.

Замечено, что такие металлы, как молибден и серебро, располагаются в периодической таблице Менделеева недалеко от рутения – обладающего максимальной каталитической активностью. Было принято решение объединить эти металлы (Mo и Ag) с целью получения структуры, обладающей изоэлектронным строением со структурой рутения. Молярное соотношение между металлами определяется на основании того, что атом молибдена имеет на 2 электрона меньше, чем атом рутения, а атом серебра – на 3 электрона больше. Таким образом, в комбинированной структуре количество вещества молибдена должно быть в 1,5 раза больше количества вещества серебра, что

обеспечит строение, изоэлектронное структуре рутения. Отметим, что аналогичный принцип проявляется в структуре кубического нитрида бора (BN). Атомы бора и азота имеют соответственно на 1 электрон меньше и больше, чем атом углерода, и общее количество электронов в системе B–N равно их количеству в структуре алмаза. По этой причине кубический нитрид бора BN является сверхтвердым веществом, близким по твердости к алмазу.

Таким образом, на основе хемометрической обработки спектров металлов и использования принципа изоэлектронного строения была определена перспективная комбинация металлов – 3 атома Mo + 2 атома Ag, что соответствует массовому соотношению 57,16% Mo + 42,84% Ag.

При успешном выполнении синтеза молибден-серебряных интерметаллидов и их тестировании в условиях процесса гидрогенизации монооксида углерода можно будет сделать вывод о применимости хемометрических методов, принципа «изоэлектронного строения», теории «кооперативного катализа» для разработки новых каталитических систем в будущем.

Исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках задания № 13.74.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Список литературы

1. Грибов Л. Математические методы и ЭВМ в аналитической химии. – М., 1989.
2. Родионова О.Е., Померанцев А.Л. Об одном методе решения обратной кинетической задачи по спектральным данным при неизвестных спектрах компонент // Кинетика и катализ. – 2004. – № 45. – P. 485–497.
3. Geladi P., Esbensen K. Regression on multivariate images: principal component regression for modeling, prediction and visual diagnostic tools // Journal of Chemometrics. – 1991. – № 5. – P. 97.
4. Koh H.L., Yau W.P., Ong P.S., Hegde A. Current trends in modern pharmaceutical analysis for drug discovery // Drug Discov. Today. – 2003. – № 8. – P. 889–897.
5. Nomikos P., MacGregor J.F. Monitoring batch processes using multiway principal component analysis // American Inst. Chem. Engin. J. – 1994. – № 40. – P. 1361.
6. Pomerantsev A.L., Rodionova I.E. Hard and soft methods for prediction of antioxidants' activity based on the DSC measurements // Chemom. Intell. Lab. Syst. – 2005. – № 79. – P. 73–83.
7. Schaeferling M., Schiller S., Paul H., Kruschina M., Pavlickova P., Meerkamp M., Giammasi C., Kambhampati D. Application of self-assembly techniques in the design of biocompatible protein microarray surfaces // Electrophoresis. – 2002. – № 23. – P. 3097.
8. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂ – CO mixtures over the group VIII metals: II. The kinetics of the methanation reaction over supported metals // Journal of Catalysis. – 1975. – № 37. – P. 462–473.