

Тема работы:

Квантово-химический расчёт механизмов активации метана на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$

Состав коллектива:

Колганов Александр Александрович, аспирант четвертого курса Института катализа СО РАН, м.н.с. отдела физико-химических методов исследования.

E-mail: kolganov@catalysis.ru

Габриенко Антон Алексеевич, к.х.н., с.н.с. группы ЯМР спектроскопии каталитических превращений углеводородов.

E-mail: gabrienko@catalysis.ru, a.gabrienko@g.nsu.ru

Аннотация

Установление механизмов превращения метана в ценные химические продукты на Cu -модифицированных цеолитах является важной задачей, как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Одним из важных вопросов является роль различных Cu -центров в активации метана. В данной работе мы методом DFT исследовали активацию метана на катионах Cu^{2+} в цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$. Проведённые в рамках работы DFT-расчёты показали, что на катионах Cu^{2+} происходит гетеролитический разрыв связи C–H метана с образованием медь-метила и брэнстедовского кислотного центра. В ряде случаев может происходить дальнейшее образование метильного радикала, который далее стабилизируется каркасом цеолита в виде поверхностного метоксида. Таким образом, на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ была показана возможность активации метана с участием катионных центров Cu^{2+} .

Постановка задачи:

Расчёт механизмов активации метана на катионах меди цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$.

Современное состояние научной проблемы.

Метан, будучи основным компонентом природного газа, является перспективным, но малоиспользуемым сырьем в химической промышленности. Среди огромного множества различных систем, предназначенных для конверсии метана, значительное внимание привлекают цеолиты, модифицированные переходными металлами (медь, железо, цинк, серебро). Понимание принципов каталитического действия активных центров медьсодержащих цеолитов – важный шаг к дальнейшему улучшению их селективности, активности и стабильности. Основным объектом научных интересов учёных являются внекаркасные медькислородные кластеры. В то же время в литературе не было информации о возможной роли катионов меди Cu^{2+} в данной реакции. Потому, в данной работе были рассмотрены механизмы активации метана на катионах меди Cu^{2+} в цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$.

Детали расчётов.

Ячейка цеолита ZSM-5 была представлена кластером из 40 Т-атомов. Концевые атомы кислорода были заменены на атомы водорода на расстояниях 1.5 и 1.6 Å от атомов кремния и алюминия, соответственно. Декартовы координаты этих атомов оставались неизменными во время оптимизации геометрии.

Все расчёты молекулярных цеолитных кластеров были проведены в программном пакете ORCA 5.0.1 с использованием ресурсов ИВЦ НГУ. Оптимизация геометрии кластеров была проведена с использованием функционала PBE0-D3BJ. Для атомов цеолитного каркаса (Si, Al, O, H_{краевые}) использовался базисный набор 6-31G(d), тогда как более крупный набор def2-tZVP использовался для внекаркасных атомов (Cu, C, H).

Результаты

Мы провели исследование механизма активации метана на цеолите, содержащем катионы Cu²⁺. В качестве точки отсчёта была выбрана система «цеолит и находящаяся на бесконечности молекула метана». Результаты показали, что «карбениевый» путь (CH₃^{δ+}–H^{δ-}) активации характеризуется более высоким энергетическим барьером по сравнению с «алкильным» путем (CH₃^{δ-}–H^{δ+}). К тому же продукт реакции, гидрид меди, менее стабилен по сравнению с медь-метилом. Таким образом, теоретически получено, что активация метана на центре Cu²⁺ должна происходить через «алкильный» механизм с образованием медь-метила.

Идентификация подобной частицы, медь-метила, методами спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ¹H или ¹³C, невозможна из-за расположения метильного фрагмента в непосредственной близости от парамагнитного центра меди(II). Кроме того, ранее полученные спектры ¹³C ВМУ ЯМР для метана-¹³C на цеолите Cu-ZSM-5 показывают образование только метоксидных поверхностных частиц. Образование медь-метила потенциально можно обнаружить методом ИК-спектроскопии. Однако, в экспериментальном ИК-спектре данные частоты не были обнаружены. Как следствие, мы предполагаем, что идёт дальнейшее окисление медь-метила до метанола остаточными количествами воды/кислорода в цеолите.

Мы также провели моделирование дальнейшего превращения медь-метила. В случае присутствия в непосредственной близости второго центра Cu²⁺ возможен отрыв метильного радикала с одновременным восстановлением катиона меди Cu²⁺ до Cu⁺. Данная реакция характеризуется небольшой энергией активации. Метильный радикал при этом стабилизируется атомом кислорода каркаса цеолита с образованием поверхностного метоксида, при этом второй медный центр так же восстанавливается до Cu⁺. Таким образом, нами был показан механизм активации метана на центрах Cu²⁺ с образованием

поверхностных метоксидов, которые ранее были обнаружены в спектрах ^{13}C ЯМР для метана на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$.

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ.

Кластер был использован для квантово-химических расчётов для оптимизации геометрии цеолитных кластеров, которые требуют значительных вычислительных ресурсов, в особенности оперативной памяти. Подобные вычисления можно проводить только с использованием суперкомпьютеров подобных кластеру ИВЦ НГУ. Таким образом эффект от использования кластера значительный, без него нельзя получить подобного рода результаты.