

Научное содержание работы за 2023-2025 гг.

Состав коллектива

Руководитель

к.х.н. Габриенко Антон Алексеевич

с.н.с. Института катализа СО РАН

старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН НГУ

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

Члены коллектива, которым нужен доступ к кластеру

1) Габриенко Антон Алексеевич

К.х.н., с.н.с. Института катализа СО РАН

старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН НГУ

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

2) Лащинская Зоя Николаевна

К.х.н., н.с. Института катализа СО РАН

ассистент кафедры физической химии ФЕН НГУ

e-mail: lashchinskaya@catalysis.ru, zlashch@gmail.com

Название работы

Изучение свойств металлсодержащих цеолитов применительно к каталитическим превращениям углеводородов: активные центры и механизмы реакций

Постановка задачи

В рамках выполнения работы методами теории функционала плотности (DFT) будет изучено взаимодействие активных центров металлсодержащих цеолитов с углеводородными частицами, являющимися реагентами или предполагаемыми интермедиатами различных превращений, а также молекулами-зондами. Будут получены энергетические и спектральные (ИК, ЯМР) характеристики адсорбционных комплексов, образующихся из углеводородных частиц на поверхности металлсодержащих цеолитов. Сопоставление расчетных данных с экспериментальными позволит прояснить, каким образом и на каких именно центрах происходит адсорбция и последующее превращение углеводородных частиц. Будут

рассчитаны возможные реакционные пути превращения легких алканов и алкенов на металлосодержащих цеолитах с целью определения наиболее энергетически выгодных маршрутов реакции.

В качестве исследуемых образцов будут изучаться цеолиты ZSM-5 и BEA, содержащие катионные или оксидоподобные частицы таких металлов, как Zn, Cu, Ag, In, Ga, Ni. В качестве реагентов будут изучаться C_1 – C_4 алканы, C_2 – C_4 алкены и их производные, например, аллильные частицы, бензол и его метилзамещенные производные, а также алкилфосфины.

Современное состояние проблемы, научная новизна

Цеолиты, модифицированные катионными или оксидоподобными частицами различных переходных металлов (Zn, Cu, In, Ga, Ni и др.) являются перспективными катализаторами для переработки углеводородного сырья. Эффективность таких материалов связывают с их бифункциональностью за счет наличия как сильных бренстедовских кислотных центров (БКЦ, группы OH), так и металлосодержащих льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) [1]. Однако до сих пор остается неясным, какие роли играют различные типы центров в активации и превращении углеводородов, а также имеет ли место синергетический эффект разных центров. Литературные данные о механизмах превращения углеводородов на металлосодержащих цеолитах разрозненны и немногочисленны. Одна из проблем, связанных с интерпретацией экспериментальных данных по адсорбции и превращению углеводородов на металлосодержащих цеолитах состоит в том, что в реальных системах, как правило, присутствует смесь различных активных центров [2]. Поэтому, возникает вопрос, какие именно центры, БКЦ или ЛКЦ, в каких именно позициях цеолитного каркаса, осуществляют те или иные превращения углеводородов [3]. Квантово-химические расчеты позволяют рассматривать различные активные центры по отдельности. Следовательно, моделирование возможных вариантов расположения металлосодержащих центров и углеводородных частиц и сравнение полученных энергетических и спектральных характеристик с экспериментальными данными позволят проанализировать, какие активные центры стабильны и доступны для углеводородных частиц и какими свойствами они обладают. Систематическое исследование механизмов превращения углеводородов на металлосодержащих цеолитах не только важно с фундаментальной точки зрения, но и позволит выйти на новый уровень в дизайне каталитических систем для эффективной переработки углеводородного сырья.

[1] Ono Y. Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // Catal. Rev.-Sci. Eng. 1992. Vol. 34(3). P. 179–226.

[2] Gabrienko A.A. et al. Different Efficiency of Zn^{2+} and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis. 2017. Vol. 7(3). P. 1818–1830.

[3] Knott B.C. et al. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research // ACS Catal. 2018. Vol. 8(2). P. 770–784.

Аннотация отчета

За период 2023-2025 гг. с использованием ресурсов кластера ИВЦ НГУ проведено исследование возможных реакционных путей для превращения изобутана на In-модифицированном цеолите ZSM-5, определены теплоты адсорбции пропилена на цеолите ZSM-5, содержащем разные катионные центры.

С использованием метода теории функционала плотности (PBEh-3c) установлено, что активация связи C–H на центрах $[\text{In}=\text{O}]^+$ в цеолите ZSM-5 проходит по алкильному пути с образованием поверхностных частиц $[\text{C}_4\text{H}_9\text{--In--OH}]^+$. Также показано, что для изобутена предпочтительными для адсорбции являются центр $[\text{In}=\text{O}]^+$, поскольку энергия адсорбции для таких центров составляет $-90 \div -120$ кДж/моль, а для бренстедовских кислотных центров данный параметр составляет -80 кДж/моль. Данный результат объясняет характер превращений изобутена на цеолите In/ZSM-5, наблюдаемый экспериментально методами ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, когда алкен одновременно взаимодействует с центрами $[\text{In}=\text{O}]^+$ и бренстедовскими кислотными центрами.

Методами квантовой химии произвели расчёт энтальпии адсорбции алкена ΔH_{ads} на центрах H^+ , Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} или Co^{2+} в цеолите ZSM-5. Установлено, что стабильность π -комплекса, образующегося при адсорбции молекулы алкена, сильно зависит от природы катионного центра. Показано, что имеется зависимость между величинами энтальпии адсорбции пропилена и сдвига частоты колебания связи $\text{C}=\text{C}$ ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$): большим значениям сдвига $\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$ соответствуют большие теплоты адсорбции.

Результаты работы

Методология расчетов

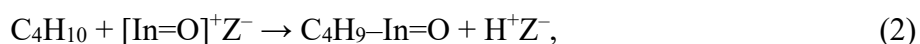
Для расчётов в рамках теории функционала плотности цеолит ZSM-5 представлялись в виде кластерных моделей, содержащих количество Т-атомов (40–90), достаточное для описания локального окружения активного центра (бренстедовского кислотного центра, катиона металла) и оптимальное с точки зрения вычислительных затрат. Координаты атомов Si и O в элементарной ячейке цеолитов ZSM-5 и бета, необходимые для построения кластеров, брали

из базы цеолитных структур (Database of Zeolite Structures). Терминальные координационно ненасыщенные атомы О замещались в кластерах на атомы Н, при этом длина связи Si–Н составляла 1,47 Å. Положения атомов Н (их декартовы координаты) фиксировались во время оптимизации геометрии кластера, чтобы избежать нереалистичных искажений структуры цеолита.

Квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности проводились с использованием программного пакета ORCA 5.0.1, 5.0.4, гибридного обменно-корреляционного функционала PBE0, дисперсионной поправки D3BJ, базисных наборов 6-31G* и def2-TZVP. Также использовали комплексный метод PBEh-3с. Поиск и оптимизация переходных состояний осуществлялась с помощью процедуры NEB-TS, встроенной в ORCA. Для найденных переходных состояний проверялось наличие только одной мнимой частоты колебания вдоль координаты реакции. Обработка вычислительных результатов и визуализация получаемых структур проводились с использованием программы ChemCraft. Расчет колебательных частот ω (в терминах волновых чисел, см^{-1}) различных углеводородных молекул и фрагментов, включая переходные состояния, осуществлялся с использованием колебательного анализа с частичным гессианом (Partial Hessian Vibrational Analysis). Данный метод анализа включён в программный пакет ORCA.

Превращение изобутана и изобутена на In-содержащем цеолите ZSM-5

Согласно экспериментальным данным, полученным методами ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, активация изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{ZSM-5}$ может осуществляться двумя альтернативными способами, которые описываются уравнениями



где Z^- – это центр Si–O[−]–Al каркаса цеолита. Для анализа экспериментальных данных провели квантово-химические расчеты методом DFT (ORCA 5.0.4, PBEh-3с, NEB-TS). Рисунок 1 показывает рассчитанные энергетические профили для реакции алкана по двум направлениям, А и Б, которые соответствуют уравнениям 1 и 2. Видно, что диссоциация связи С–Н в метильной группе изобутана на центрах InO^+ по пути А, т. е. с образованием частицы $[\text{C}_4\text{H}_9-\text{In}-\text{OH}]^+$, является высоко экзотермической реакцией и имеет энергию активации 137,6 или 154,1 кДж/моль в зависимости от локального окружения активного центра в каркасе цеолита. Путь Б, ведущий к частице $\text{C}_4\text{H}_9-\text{In}=\text{O}$, – реакция эндотермическая, для которой активационный барьер составляет 210,7 или 244,7 кДж/моль. Таким образом, метод DFT предсказывает, что путь А является термодинамически и кинетически более вероятным.

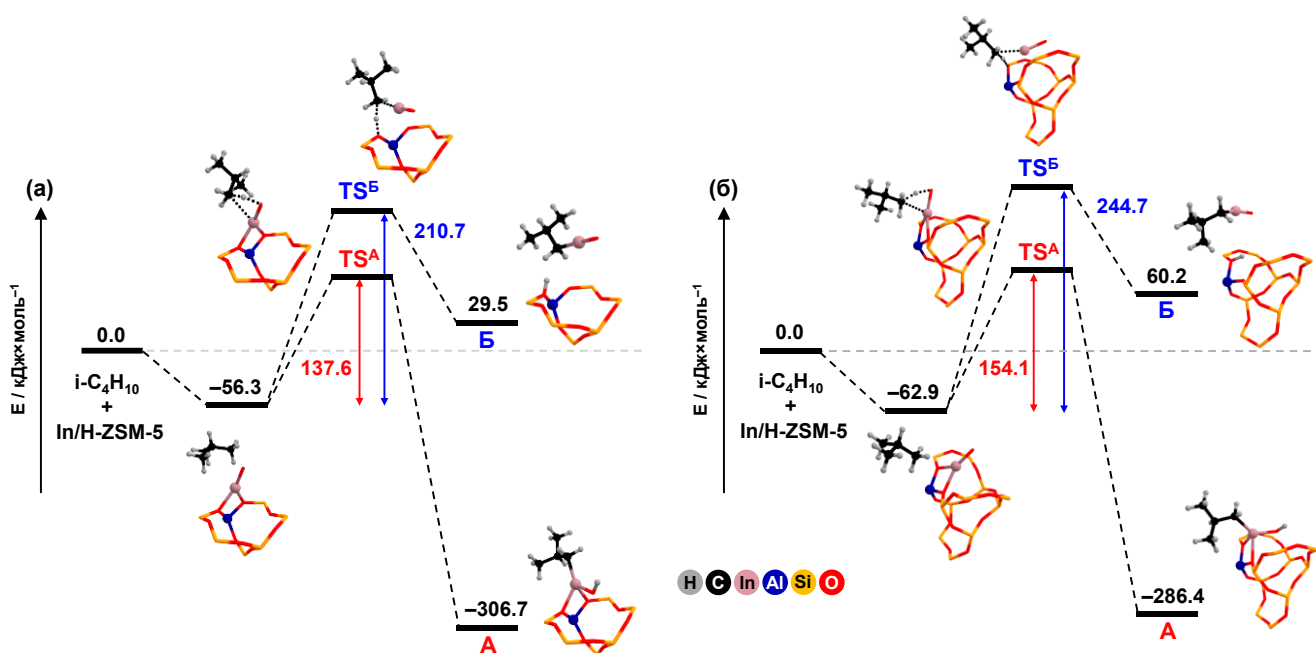


Рисунок 1 – Диссоциация связи C–H в метильной группе изобутана на центрах InO^+ , путь А соответствует уравнению 1, а путь Б – уравнению 2; указаны относительные электронные энергии каждой из стадий (кДж/моль)

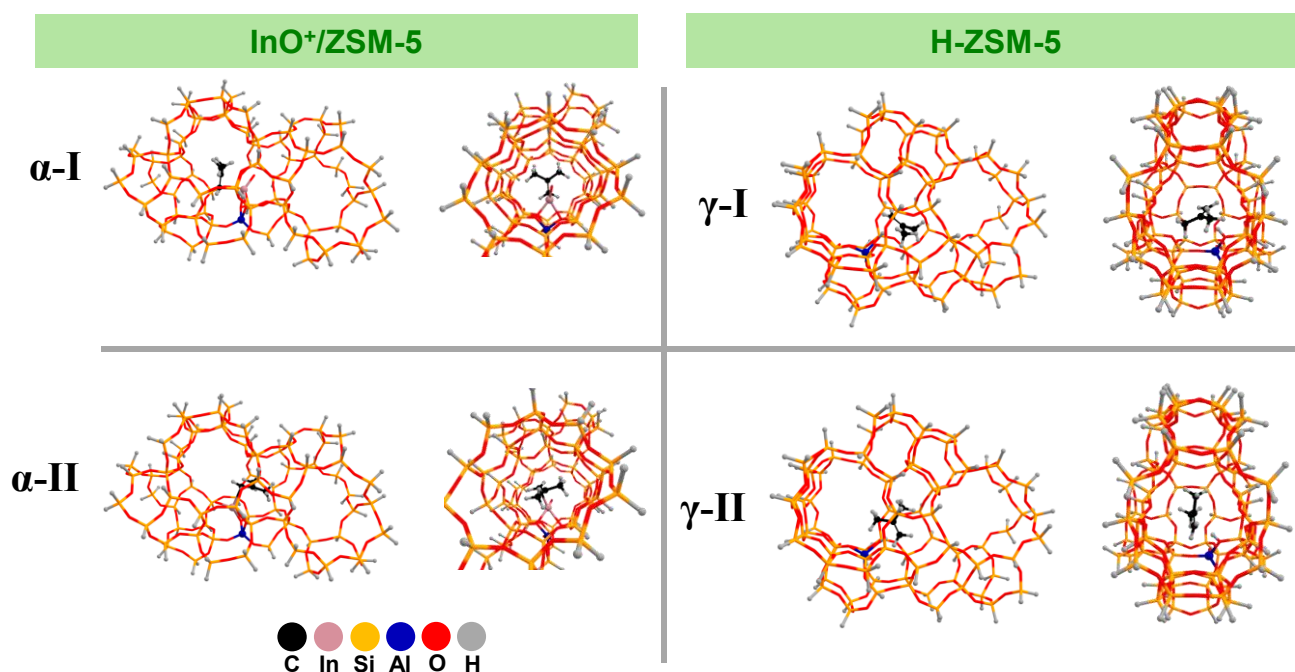


Рисунок 2 – Адсорбционные комплексы изобутена на центре InO^+ или брønстедовском кислотном центре в цеолите ZSM-5 (оптимизированные структуры)

Проведены квантово-химические расчёты методом DFT (ORCA 5.0.4, PBEh-3c) для молекул изобутена, адсорбированных на центр InO^+ и брønстедовский кислотный центр в цеолите ZSM-5 (Рисунок 2). Показано, что предпочтительными для адсорбции алкена являются центр InO^+ , поскольку энергия адсорбции для таких центров составляет $-90 \div -120$

кДж/моль (Таблица 2). В случае адсорбции изобутена на бренстедовском кислотном центре энергия адсорбции равна –80 кДж/моль. Такой результат объясняет характер превращений изобутена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, наблюдаемый экспериментально методами ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии, когда алкен одновременно взаимодействует с центрами InO^+ и бренстедовскими кислотными центрами.

Таблица 2 – Энергия адсорбции изобутена на центре InO^+ и бренстедовском кислотном центре в цеолите ZSM-5

Адсорбционный центр	Расположение в цеолите	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$
InO^+	$\alpha\text{-I}$	–122,2
	$\alpha\text{-II}$	–43,9
	β	–111,7
	γ	–96,8
	δ	–89,4
БКЦ	$\alpha\text{-I}$	–82,0
	$\alpha\text{-II}$	–76,2
	$\beta\text{-I}$	–51,0
	$\beta\text{-II}$	–46,0
	$\gamma\text{-I}$	–15,3
	$\gamma\text{-II}$	–65,4
	$\delta\text{-I}$	–80,8
	$\delta\text{-II}$	–79,1

Адсорбция пропилена с катионными центрами в цеолите ZSM-5

Экспериментально обнаружено, что алкены образуют стабильные π -комплексы при адсорбции на металл-модифицированные цеолиты. Данные комплексы обнаруживаются методом ИК-спектроскопии по характерному красному сдвигу частоты колебания связи $\text{C}=\text{C}$. Интересно проверить наличие зависимости частотного сдвига и теплоты адсорбции алкена. Для решения этой задачи использовали метод DFT. Объектом исследования выбрали пропилен и цеолит ZSM-5, содержащий центры H^+ (БКЦ), Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} или Co^{2+} . Методами квантовой химии произвели расчёт энтальпии адсорбции алкена ΔH_{ads} на указанных центрах.

Молярная энтальпия адсорбции $\Delta H_{\text{ads}}(T)$ (Дж $\times$ моль $^{-1}$) рассчитывалась как

$$\Delta H_{ads}(T) = \Delta E^{el} + \Delta E^{ZPV} + \Delta E^{therm} - p\Delta V, \quad (3)$$

где T – температура (298 К), R – газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж} \times \text{моль}^{-1} \times \text{К}^{-1}$), ΔE^{el} – изменение электронной энергии системы при адсорбции, ΔE^{ZPV} – поправка на уровень нулевых колебаний, ΔE^{therm} – термическая поправка. Член $p\Delta V$ в уравнении 3 равен $-RT$ для процесса адсорбции, так как он эквивалентен ΔnRT , а $\Delta n = -1$. Рисунок 3 показывает примеры оптимизированных структур для разных адсорбционных комплексов пропилена.

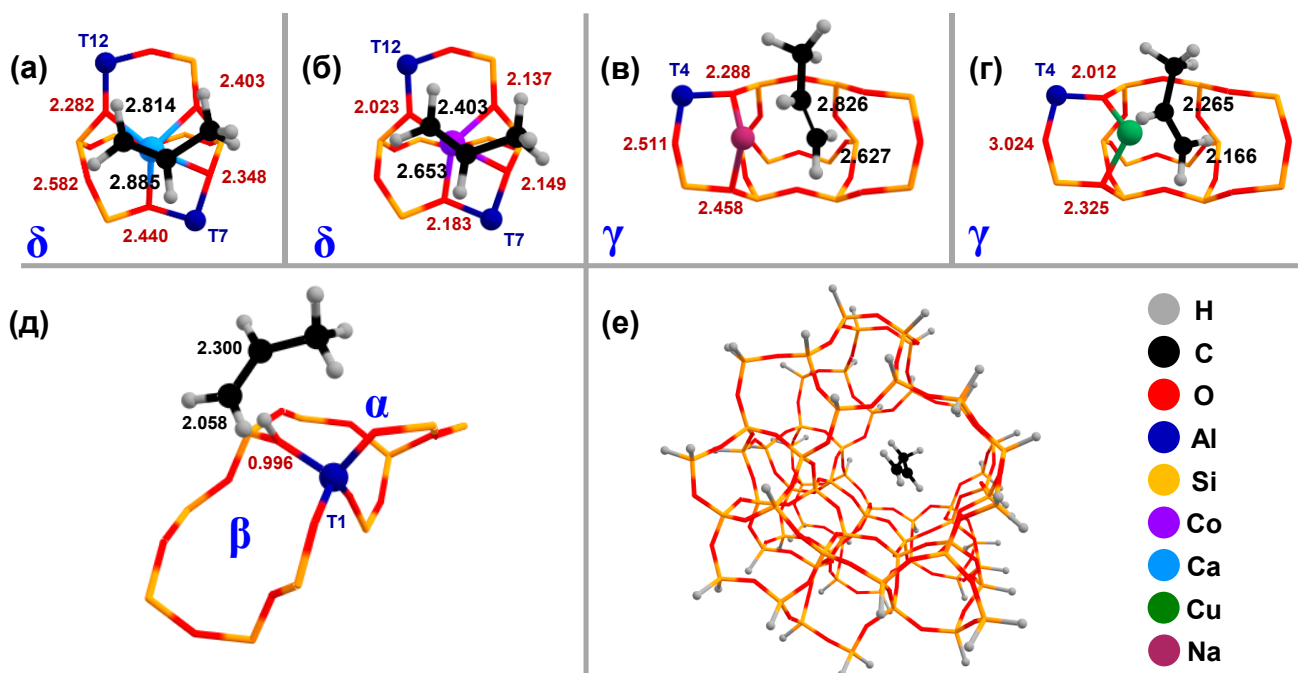


Рисунок 3 – Оптимизированные модели адсорбционных комплексов (π -комплексов) пропилена с ионами Ca^{2+} (а), Co^{2+} (б) Na^+ (в) и Cu^+ (г), стабилизированными на центрах типа γ и δ в структуре цеолита ZSM-5; адсорбционный комплекс с БКЦ (д) и физадсорбированный пропилен (е)

Анализ полученных данных (Таблица 3) показывает, что стабильность образующегося π -комплекса сильно зависит от природы катионного центра. Большие величины ΔH_{ads} , по модулю, для адсорбции пропилена на ионах Zn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} , свидетельствуют об относительно высокой стабильности образующихся π -комплексов. Интересно также отметить, что при адсорбции пропилена на центрах Cu^{2+} и Cu^+ в цеолите ZSM-5 наблюдается заметная разница величин ΔH_{ads} , π -комплекс с Cu^+ существенно более стабильный.

Рисунок 4 показывает график в координатах $-\Delta H_{ads}$ и $\Delta \nu_{C=C}$ на основе данных об энтальпии адсорбции пропилена (Таблица 3) и сдвига частоты колебания связи $\text{C}=\text{C}$ (литературные данные). Видно, что простой линейной корреляции между двумя параметрами нет, хотя наблюдается тенденция увеличения теплоты адсорбции для больших значений сдвига $\Delta \nu_{C=C}$.

Однако точки для π -комплексов пропилена с ионами Cu^+ , Ag^+ , Co^{2+} и Zn^{2+} образуют на представленном графике «плато», а результат для Cu^{2+} выбивается из общей картины, поскольку имеет относительно невысокое значение $-\Delta H_{\text{ads}}$ при таком большом сдвиге $\Delta \nu_{\text{C}=\text{C}}$. Таким образом, можно заключить, что изменение частоты колебания связи $\text{C}=\text{C}$ в пропилене при взаимодействии с катионными центрами в цеолите ZSM-5 не является простым (надёжным) параметром для описания стабильности π -комплексов.

Таблица 3 – Рассчитанные энтальпии адсорбции ΔH_{ads} для пропилена на катионных центрах в цеолите ZSM-5 (при 298 K)

Катион/центр каркаса	$\Delta H_{\text{ads}} / \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$
Физадсорбция	–45,4
$\text{H}^+/\alpha, \beta$ (БКЦ)	–79,5
Na^+/γ	–91,5
Ag^+/γ	–145,8
Zn^{2+}/δ	–149,8
Cu^{2+}/δ	–113,7
Cu^+/γ	–152,5
Co^{2+}/δ	–142,7
Ca^{2+}/δ	–120,1

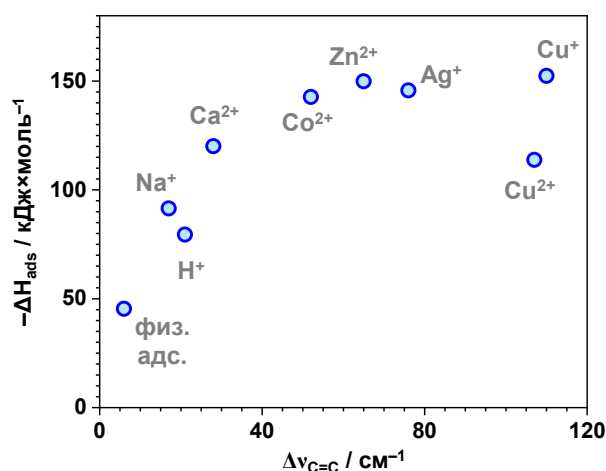


Рисунок 4 – Корреляция между экспериментально наблюдаемым сдвигом полосы колебания двойной связи $\text{C}=\text{C}$ ($\Delta \nu_{\text{C}=\text{C}}$) и рассчитанной методом DFT теплотой адсорбции ($-\Delta H_{\text{ads}}$) для пропилена на цеолитах, содержащих различные катионные центры

Финансовая поддержка работы

Работа выполнялась в рамках грантов РНФ 21-73-10013 и 22-13-00029, а также проекта АААА-А21-121011390053-4 государственного задания Института катализа СО РАН.

Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ

Кластер ИВЦ НГУ использовался для квантово-химических расчётов с целью оптимизации геометрии цеолитных кластеров, определения колебательных частот углеводородных частиц, поиска переходных состояний каталитических реакций, что требует 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.

Перечень публикаций

1. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Stepanov, A.G. Isobutane Activation and Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolites: Insights from Solid-State NMR, FTIR Spectroscopy, and DFT Calculations // The Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – Vol. 128. – № 39. – P. 16532–16550. DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c05632, IF = 3.2.
2. Gabrienko, A.A., Kvasova, E.S., Kolokolov, D.I., Gorbunov, D.E., Nizovtsev, A.S., Lashchinskaya, Z.N., Stepanov, A.G. Understanding Alkene Interaction with Metal-Modified Zeolites: Thermodynamics and Mechanism of Bonding in the π -Complex // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – № 11. – P. 5083–5097. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04611, IF = 4.7.