

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Тема работы

Включения бора в каркас AlPO-11 согласно твердотельной ^{11}B и ^{27}Al ЯМР спектроскопии и расчётами из первых принципов

2. Аннотация

Различные алюмофосфаты (AlPO-*n*) представляют собой класс цеолитоподобных пористых соединений, построенных из чередующихся тетраэдров AlO_4 и PO_4 , демонстрируют многообещающие результаты в качестве катализаторов и носителей. Их кислотно-основные свойства можно изменять путём замены центров алюминия и фосфора на различные гетероатомы, среди которых большой интерес представляет бор. Возможность включения бора в каркас AlPO, по-видимому, затруднена, поскольку доступны лишь очень ограниченные сведения об успешном синтезе VAPO (борзамещенный AlPO). В данной работе мы исследуем VAPO-11, полученный гидротермальным синтезом, используя твердотельные методы ЯМР-спектроскопии ^{27}Al , ^{11}B вместе с квантовохимическими вычислениями. Бор в данном случае имеет только тетраэдрическую координацию; доля атомов бора, включённого в каркас, очень низка и не соответствует его содержанию в исходном составе. В образце также присутствует внекаркасный тригональный бор. Расчёты методом DFT позволяют нам предположить, что бор замещает небольшую часть позиции Al1 дегидратированного каркаса AlPO-11.

3. Состав коллектива (на момент выполнения работы)

Папуловский Евгений Сергеевич, ИК СО РАН, н.с., к.х.н.

Яковлев Илья Вадимович, ИК СО РАН, м.н.с., к.ф.-м.н.

Лапина Ольга Борисовна, ИК СО РАН, в.н.с., д.х.н.

4. Финансовая поддержка

Грант РФФИ 23-13-00151: «Развитие метода ЯМР кристаллографии для исследования бифункциональных катализаторов, содержащих металлические и кислотные центры, являющихся перспективными катализаторами переработки возобновляемого сырья растительного происхождения для производства химических продуктов и моторных топлив», руководитель: Лапина О.Б., 2023-2025

5. Научное содержание работы:

5.1 Постановка задачи

Одним из перспективных подходов для переработки эфиров жирных кислот (непищевые масла, отходы пищевого производства) является каталитическая гидроочистка этих соединений с получением топлив и других ценных химических соединений. В этом процессе себя хорошо зарекомендовали бифункциональные катализаторы, обладающие гидрирующей способностью металлических центров, входящих в состав интерметаллидов переходных металлов и необходимыми для протекания реакции кислотными центрами. Для эффективного целенаправленного синтеза таких катализаторов необходимо знание механизмов формирования активных центров и наличие возможности управления их

активностью и содержанием, что необходимо для нахождения оптимального баланса между различными центрами.

Цель данного проекта состоит в разработке молекулярного дизайна бифункциональных катализаторов гидродеоксигенации (ГДО) переработки возобновляемого сырья растительного происхождения, на основе металлических центров наночастиц Ni_xP_y , закрепленных на оригинальных носителях с регулируемой кислотностью — структурных аналогов алюмофосфатных цеолитов $AlPO-n$, $n = 5, 11, 41$.

5.2 Современное состояние проблемы (на момент начала работы)

Для решения поставленной задачи планируется провести целый комплекс различных исследований. Также впервые для создания молекулярного дизайна сложного многокомпонентного бифункционального катализатора будет применен метод ЯМР кристаллографии, представляющий собой комбинацию state-of-the-art современных методов многоядерной ЯМР спектроскопии и DFT расчетов.

В качестве носителей будут использованы алюмофосфаты $AlPO-n$ $n = 5, 11, 41$, модифицированные атомами кремния ($SAPO-n$, $n = 5, 11, 41$) и бора с кремнием ($BSAPO-n$, $n = 5, 11, 41$), что позволит управлять их кислотными свойствами. В качестве активного компонента катализатора выбран фосфид никеля Ni_2P . Катализатор в такой комбинации носитель ($BSAPO-n$) + активный компонент (Ni_xP_y) в литературе на данный момент еще не рассматривался и, тем более, не был исследован в процессе ГДО биомассы.

Строение синтезированных носителей $SAPO-n$, $BSAPO-n$ будет исследовано методом ЯМР кристаллографии, сочетающим экспериментальный и теоретический подходы. В экспериментальной части будет использована многоядерная 1H , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P ЯМР спектроскопия в ее современных вариантах.

Большое внимание будет уделено теоретической части работы. Создание моделей носителей с регулируемой кислотностью на основе структуры $AlPO-n$, функционализированной гетероатомами (Si , B , $Si + B$), является сложной многовариантной задачей, поскольку подразумевает оценку строения и кислотности носителя в присутствии модификаторов в разных положениях в решетке и при их разном соотношении. DFT расчеты будут проведены в периодическом приближении.

Сопоставление экспериментальных ЯМР данных и результатов DFT расчетов позволит установить строение носителя. Сопоставление теоретических и экспериментальных оценок кислотностей позволит сделать рекомендации по молекулярному дизайну катализатора и целенаправленному синтезу носителей с требуемой кислотностью.

Не менее важной задачей является определение строения и гидрирующей способности фосфида никеля в составе катализатора. Здесь также планируется сочетание DFT расчетов с ЯМР экспериментами. Теоретическую оценку баланса между гидрирующими и кислотными центрами предполагается провести с использованием простейшей реакции гидродеоксигенации CH_3COOCH_3 . Параллельно будут проведены каталитические испытания на реальных катализаторах $(Ni_xP_y)/(SAPO-n)$ и $(Ni_xP_y)/(BSAPO-n)$ в процессах одностадийной ГДО метилпальмитата $CH_3(CH_2)_{14}COOCH_3$ и метиллаурата $CH_3(CH_2)_{10}COOCH_3$.

Как итог, в данной работе будет разработана методология применения ЯМР-кристаллографии для исследования бифункциональных катализаторов. Впервые будут синтезированы бифункциональные катализаторы $(Ni_xP_y)/(BSAPO-n)$ и разработаны рекомендации по целенаправленному синтезу активного катализатора в реакции ГДО метиловых эфиров жирных кислот.

К концу реализации проекта планируется установить на молекулярном уровне строение целого ряда бифункциональных катализаторов, в которых металлический центр будет представлен наночастицами фосфида никеля, а в качестве кислотных центров будут использованы кислотные центры носителей SAPO-11, SAPO-41, SAPO-5, BSAPO-11, BSAPO-41, BSAPO-5. Методом ЯМР-кристаллографии для каждой системы будет установлено строение активных центров (как металлических, так и кислотных), будет определен баланс между этими типами центров и установлено максимально возможное для каждой системы количество активных центров, удовлетворяющих балансу, что позволит на молекулярном уровне создать оптимальную модель строения катализатора. Это будет принципиально новый подход для молекулярного моделирования бифункциональных катализаторов, основанный на фундаментальном исследовании, но в приложении к актуальным индустриально важным процессам.

Дизайн катализатора будет проводиться с учётом необходимых промышленных параметров (активность, селективность, выход). Однако, оптимизация методов приготовления и улучшение таких параметров как стабильность уже лежит за рамками данного проекта, поскольку проект очень насыщен и предполагает огромный объем работы для всех участников. В приложении же к промышленным процессам, необходимо будет добавлять специалистов технологов — и уже на базе результатов данного проекта ставить цели для нового проекта.

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Исходная структура AlPO-11 взята из статьи J.W. Richardson et al. (Acta Crystallogr. Sect. B44, p. 367-373, 1988). Расчёты геометрии структуры велись программным пакетом VASP. Электрон-ионное взаимодействие вычислялось в приближении проекционных присоединенных волн (PAW), которое учитывало как валентные, так и остовные электроны, используя обобщённое градиентное приближение (GGA) с обменно-корреляционным функционалом Perdew, Burke и Ernzerhof (PBE). Взаимодействия Ван-дер-Ваальса были учтены методом Ткаченко-Шефера. Для интегрирования зоны Бриллюэна использовался набор k -точек $2 \times 2 \times 4$, расставленный по методу Монкхорста-Пака. Сходимость электронной релаксации была 10^{-6} эВ, оптимизация структуры прекращалась, если разница между двумя шагами ионной релаксации была менее 10^{-5} эВ.

Расчёты параметров ЯМР проводились методом GIPAW в программном пакете CASTEP 23.1. Использовались приближение обобщённой аппроксимации градиента и функционал PBE, в то время как для взаимодействия остова и валентных электронов использовались ультрамягкие псевдопотенциалы, поставляемые с программным пакетом. Расчёты велись с отсечкой энергии в 517 эВ в том же наборе k -точек.

Расчёты выполнены на кластерах ИВЦ СО РАН и НГУ.

5.4 Полученные результаты

В опубликованной работе был синтезирован AlPO-11 . Согласно имеющимся различным механизмам замещения, замещение проходит по типу SM1c , где ионы B^{3+} занимают позиции Al^{3+} .

Были рассчитаны три структуры, B1, B2 и B3, в которых замещался бором алюминий в позициях Al1, Al2 и Al3 и симулированы спектры ^{27}Al , по параметрам, вычисленным методом GIPAW. Согласно экспериментальным данным ^{11}B ЯМР, тетраэдрически координированный бор, встроенный в решётку, присутствует в структуре. Однако, несмотря на высокое содержание бора в исходной структуре, очень мало бора встраивается в решётку, около 1%. Такое низкое содержание бора не позволило определить изменения в спектрах ^{27}Al MAS ЯМР и наблюдать спектры, предсказанные квантовохимическими вычислениями.

Расчёты DFT показали разницу в энергии при замещении бором Al1 в решётке AlPO-11 , что может наблюдаться при более высоком содержании бора.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Расчёт параметров ЯМР или геометрии больших структур невозможно проводить на обычном ПК, но осуществимо на кластере, имеющем множество узлов.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Yakovlev I.V., Toktarev A.V., Shubin A.A., Papulovskiy E.S., Cherepanova N.E., Lapina O.B., *Incorporation of Boron into the AlPO-11 Framework According to ^{11}B and ^{27}Al Solid-State NMR Spectroscopy and First-Principles Calculations*, Applied Magnetic Resonance, 2023, V 54, p 957-969, DOI: 10.1007/s00723-023-01581-4