

Отчёт о проделанной работе с использованием оборудования ИВЦ НГУ

1. Тема работы

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.

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 BAPO (борзамещенный AlPO). В данной работе мы исследуем AlPO-5, AlPO-11 и AlPO-41 с включениями кремния и бора, используя твердотельные методы ЯМР-спектроскопии вместе с квантовохимическими вычислениями.

3. Состав коллектива (на момент выполнения работы)

Лапина О.Б., ИК СО РАН, в.н.с., д.х.н.

Шаманаев И.В., ИК СО РАН, н.с., к.х.н.

Яковлев И.В., ИК СО РАН, н.с, к.ф.-м.н

Папуловский Е.С., ИК СО РАН, н.с., к.х.н.

Шубин А.А., ИК СО РАН, в.и., к.ф.-м.н.

Токтарев А.В., ИК СО РАН, н.с.

4. Финансовая поддержка

Грант РНФ 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 планировалось провести целый комплекс различных исследований. Также впервые для создания молекулярного дизайна сложного многокомпонентного бифункционального катализатора был применен метод ЯМР кристаллографии, представляющий собой комбинацию state-of-the-art современных методов многоядерной ЯМР спектроскопии и DFT расчетов.

В качестве носителей планировалось использовать 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 позволило 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 $SAPO-n$, $BSAPO-n$ планировалось исследовать методом ЯМР кристаллографии, сочетающим экспериментальный и теоретический подходы. В экспериментальной части была использована многоядерная 1H , ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si и ^{31}P ЯМР спектроскопия в ее современных вариантах.

Большое внимание было 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 были проведены в периодическом приближении.

Сопоставление экспериментальных ЯМР данных и результатов DFT расчетов позволило установить строение носителя. Сопоставление теоретических и экспериментальных оценок кислотностей позволило 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 планировалось сочетание DFT расчетов с ЯМР экспериментами. Теоретическую оценку баланса между гидрирующими и кислотными центрами предполагалось провести с использованием простейшей реакции гидродеоксигенации CH_3COOCH_3 . Параллельно были проведены каталитические испытания на реальных катализаторах $(Ni_xP_y)/(SAPO-n)$ и

$(\text{Ni}_x\text{P}_y)/(\text{BSAPO-n})$ в процессах одностадийной ГДО метилпальмитата $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$ и метиллаурата $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$.

Как итог, в данной работе была разработана методология применения ЯМР-кристаллографии для исследования бифункциональных катализаторов. Впервые были синтезированы бифункциональные катализаторы $(\text{Ni}_x\text{P}_y)/(\text{BSAPO-n})$ и разработаны рекомендации по целенаправленному синтезу активного катализатора в реакции ГДО метиловых эфиров жирных кислот.

К концу реализации проекта планировалось 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 было установлено строение активных центров (как металлических, так и кислотных), был определен баланс между этими типами центров и установлено максимально возможное для каждой системы количество активных центров, удовлетворяющих балансу, что позволило на молекулярном уровне создать оптимальную модель строения катализатора. Это был принципиально новый подход для молекулярного моделирования бифункциональных катализаторов, основанный на фундаментальном исследовании, но в приложении к актуальным industriально важным процессам.

Дизайн катализатора проводился 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 было добавлять специалистов технологов — и уже на базе результатов данного проекта ставить цели для нового проекта.

5.3 Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

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.

Исходная структура AlPO-5 была взята из [1]. Параметры исходной ячейки: пространственная группа $R\bar{6}cc$, $a = 13.718(1) \text{ \AA}$, $c = 8.4526(5) \text{ \AA}$.

Исходная структура AlPO-41 была взята из [2]. Параметры исходной ячейки: $P112_1$, $a = 9.7179(1) \text{ \AA}$, $b = 13.7915(1) \text{ \AA}$, $c = 8.3591(1) \text{ \AA}$, $\gamma = 110.6(1)^\circ$.

Исходная структура AlPO-11 была взята из [3]. Параметры исходной ячейки: $Ibm2$, $a = 13.5336$, $b = 18.4821$, $c = 8.3703 \text{ \AA}$.

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.

[1] Klap G. et al., *Absolute configuration and domain structure of $AlPO_4-5$ studied by single crystal X-ray diffraction*, Microporous Mesoporous Mater, 2000, Vol. 38, № 2–3, p 403–412.

[2] Kirchner R.M., Bennett J.M., *The structure of calcined $AlPO_4-41$: A new framework topology containing one-dimensional 10-ring pores*, Zeolites, 1994, Vol. 14, № 7, p 523–528.

[3] Richardson J.W., Pluth J.J., Smith J. V., *Rietveld profile analysis of calcined $AlPO_4-11$ using pulsed neutron powder diffraction*, Acta Crystallogr. Sect. B. International Union of Crystallography, 1988. Vol. 44, № 4, p.367–373.

5.4 Полученные результаты

Методом DFT, используя Vienna ab-initio simulation package (VASP), создали модель периодической ячейки, определяя ЯМР параметры каждого ядра, при помощи метода GIPAW, реализованного в программе CASTEP. По полученным из модели параметрам моделировали теоретические спектры. Критерием правильности модели является совпадение экспериментального спектра и теоретического. Эта процедура проводилась для всех ядер, входящих в систему: ^{27}Al , ^{11}B , ^{31}P , 1H , ^{29}Si . При необходимости определялись и теоретические параметры ЯМР для ^{17}O . Методом ЯМР кристаллографии были исследованы исходные структуры, монопромотированные, бипромотированные, а также процессы адсорбции на них воды и CO .

Исходные алюмофосфаты $AlPO_4-5$, $AlPO_4-11$, $AlPO_4-41$ состоят из чередующихся тетраэдров AlO_4 и PO_4 в соответствии с их известными структурами. Спектры ^{27}Al MAS ЯМР и ^{31}P MAS ЯМР дегидратированных образцов полностью совпадают с теоретическими. Между собой спектры различаются числом неэквивалентных центров алюминия (1Al в $AlPO_4-5$, 3Al в $AlPO_4-11$, 5Al в $AlPO_4-41$) и фосфора.

Важная информация по отнесению линий ЯМР в спектре со структурными параметрами и о процессах адсорбции была получена при исследовании адсорбции воды. Сравнительный анализ результатов, полученных нами методом ЯМР кристаллографии, и литературных данных и показывает, что несмотря на различия в топологии и размерах пор, все три системы $AlPO_4-5$, 11, 41 на начальной стадии адсорбции H_2O характеризуются следующими общими чертами:

– взаимодействие воды с каркасом приводит к изменению локальной симметрии каркаса и к деформациям тетраэдров AlO_4/PO_4 ;

– изменения химических сдвигов в MAS спектрах ЯМР ^{27}Al и ^{31}P являются прямыми индикаторами перестроек каркаса и позволяют судить о степени гидратации и изменении типа координации;

– квантовохимические расчёты, связывают наблюдаемые в ЯМР изменения с конкретными геометрическими параметрами, например, с сокращением поперечных параметров решётки в AlPO-5 или с образованием Al(6) в AlPO-11 и AlPO-41;

– различия в геометрии и распределении центров адсорбции H₂O приводят к небольшим, но заметным различиям в характере адсорбции: в AlPO-5 наблюдается постепенное заполнение пор, тогда как в AlPO-11 и AlPO-41 возможны более сложные сценарии, когда адсорбция воды сопровождается появлением множественных координационных состояний и фазовых переходов.

Важно отметить, что в AlPO₄-11, ровно 1/5 из 20 позиций алюминия в элементарной ячейке становятся координированными октаэдрически, дальнейшая адсорбция воды не влияет на их спектры ²⁷Al MAS ЯМР, которые становятся критерием стабильности решетки.

Аналогичный сценарий наблюдается и для решетки AlPO₄-41. Значимым отличием является наблюдение тонких структурных изменений, обусловленных разницей в распределении активных центров и особенностями пористой структуры. Квантовохимические расчёты помогли установить, каким образом распределение координационных состояний алюминия в каркасе влияет на раннюю стадию адсорбции воды, поэтому спектры ²⁷Al MAS ЯМР влажных образцов являются критерием оценки стабильности решетки в дальнейших исследованиях. Исследования, выполненные для модифицированных бором и кремнием систем AlPO-5, 11, 41 (BAPO-5, 11, 41; SAPO-5, 11, 41; BSAPO-5, 11, 41), демонстрируют, что начальная стадия адсорбции воды характеризуется слабым начальным захватом молекул, после которого при достижении определённого порового давления происходит резкое увеличение заполнения пор — процесс, часто описываемый как «ступенчатая» адсорбция.

Применение метода ЯМР-кристаллографии для монозамещенных и бизамещенных систем с подключением методов ²⁹Si, ¹¹B и ¹H позволило определить места локализации промоторов, оценить кислотность. Синтез образцов с обогащением по кремнию на 90% сделало видимым один атом кремния в ячейке, что позволило иметь одинаковый масштаб при сопоставлении экспериментальных данных и квантовохимических моделей.

В данной работе важно было понять влияние места локализации кремния в разных алюмофосфатах и влияние геометрических факторов на кислотность носителей. В SAPO-5 кремний замещает любой атом алюминия, однако Бренстедовская кислотность центров различна и зависит от направления OH групп по отношению к каналам. Было показано, что OH-группы, ориентированные в большое кольцо, имеют меньшую кислотность, чем OH-группы, ориентированные в малое кольцо. Эти результаты были получены как экспериментально, так и теоретически по энергии отрыва протона.

В SAPO-11 методом ЯМР-кристаллографии на ядрах ²⁹Si, и ¹H показано, что кремний локализован преимущественно в позиции P1_1 (с незначительными вкладами от P2_3, P3_1 и P3_4). Теоретическая оценка кислотности показывает, что перечисленные центры характеризуются близкой кислотностью, и также как и в SAPO-5, в SAPO-11 наиболее кислые OH-группы направлены в средние и малые поры, OH-групп в большой поре больше, но они менее кислые. Эти же выводы справедливы и для SAPO-41.

В образцах BAPO-5, 11 и 41 бор встраивается в очень малом количестве, чуть больше содержание в BAPO-5 и совсем низкое в BAPO-41. Однако при введении двух промоторов бора и кремния, содержание бора существенно увеличивается. Анализ спектров ^{29}Si и ^{11}B позволяет сделать заключение, что существует связь между бором и кремнием, т.е. в алюмофосфатной решетке Si и B встраиваются рядом.

Квантовохимические оценки по адсорбции CO в SAPO-5 и BSAPO-5, показывают, что энергия адсорбции в образцах с бором на 15 кДж/моль меньше, из чего следует, что в BSAPO-5 кислотность Бренstedовских центров ниже, чем в SAPO-5. Аналогичные результаты были получены также для SAPO-41 и BSAPO-41. При увеличении содержания кремния в спектрах ^{29}Si ЯМР образцов SAPO появляются сигналы от ассоциатов кремния в области -110 м.д., но при совместном введении с бором SiO_2 ассоциаты исчезают, и увеличивается доля бор-кремниевых изолированных центров, что приводит к увеличению кислотности. Кислотность зависит и от соотношения бора к кремнию, если бора меньше, то увеличения кислотности не наблюдается.

Метод ЯМР-кристаллографии позволил получить уникальные результаты, показывающие дуалистическую роль бора. При очень низком содержании кремния (1 атом на ячейку), бор, заместивший находящийся рядом с кремнием атом алюминия, приводит к уменьшению кислотности. При относительно высоком содержании кремния в SAPO, когда формируются ассоциаты кремния SiO_2 , введение бора приводит к увеличению Бренstedовской кислотности. Этот эффект в образцах BSAPO происходит за счет сильного взаимодействия бора с кремнием и преимущественном образовании мелких кластеров Si-B, локализованных в большой поре, что увеличивает содержание Бренstedовских центров, тем самым увеличивая кислотность образца.

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

Ilya V. Yakovlev, Evgeniy S. Papulovskiy, Aleksandr A. Shubin, Aleksandr V. Toktarev, Olga B. Lapina, *Hydration and Hydrolysis of Boron-Substituted Aluminophosphate BAPO-5 According to Solid-State NMR and DFT Calculations*, Applied Magnetic Resonance, 2024, V 55, p 1245–1261, DOI: 10.1007/s00723-024-01673-9

Ilya V. Yakovlev, Aleksandr A. Shubin, Evgeniy S. Papulovskiy, Alexander V. Toktarev, and Olga B. Lapina, *Repulsive Lateral Interaction of Water Molecules at the Initial Stages of Adsorption in Microporous AlPO₄-11 According to ^{27}Al NMR and DFT*, Langmuir, 2024, 40, p 6384–6393, DOI: 10.1021/acs.langmuir.3c03969

Ilya V. Yakovlev, Aleksandr V. Toktarev, Aleksandr A. Shubin, Evgeniy S. Papulovskiy, Olga B. Lapina, *NMR Spectroscopic and Theoretical Analysis of Boron Incorporation into the AlPO-41*

Framework Facilitated by Silicon, Applied Magnetic Resonance, 2025, V 56, p 1031–1043, DOI: 10.1007/s00723-025-01770-3

Ilya V. Yakovlev, Aleksandr V. Toktarev, Evgeniy S. Papulovskiy, Natalia E. Cherepanova, Aleksandr A. Shubin, Olga B. Lapina, *Distribution of Si sites in silicoaluminophosphates SAPO-5 and SAPO-11 according to solid-state NMR spectroscopy and DFT calculations*, Microporous and Mesoporous Materials, 2026, 401, 113940, DOI: 10.1016/j.micromeso.2025.113940