

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

«Механизмы активации метана на медьсодержащих цеолитах»

Габриенко Антон Алексеевич

Введение

Метан является дешевым и доступным химическим сырьем. Интерес к рациональному использованию метана, то есть его переработка в ценные химические продукты, вызван перспективой истощения запасов легко извлекаемых и перерабатываемых нефтей и наличием огромных (но неиспользуемых в химической промышленности) запасов природного метана. Как следствие, активация и превращение метана в более ценные химические вещества, такие как метанол, уксусная кислота или ароматические соединения, является одной из важных проблем каталитической науки.¹⁻²

Медьсодержащие цеолиты привлекают внимание исследователей, так как данный тип каталитических систем потенциально может воспроизвести строение и реакционную способность активных центров природных ферментов, содержащих медные кластеры, способные окислять метан в метанол с высокой селективностью.³ Данный факт открывает широкие возможности для рациональной переработки метана, так как образование метанола из метана – это путь для совместной ароматизации метана с более высокомолекулярными алканами.⁴

К настоящему моменту были разработаны как гомогенные,⁵⁻⁷ так и гетерогенные⁸ катализаторы на основе меди. Однако было обнаружено, что в каждом из случаев активными в реакции превращения метана является лишь небольшая часть Cu-центров катализаторов. Свойства Cu-центров, по-видимому, связаны с их составом и строением. Так, к примеру, вопрос о строении активных Cu-центров ферментов остается невыясненным до сих пор. Предполагается, что активными являются либо димерные центры меди,⁹⁻¹⁰ либо центры, содержащие три атома меди.¹¹

Исследование медьсодержащих цеолитов продемонстрировало, что возможно образование разных по своему составу и строению Cu-центров. С использованием спектроскопических методов были обнаружены и идентифицированы такие типы Cu-центров, как димеры состава $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ или бис- $[\text{Cu}-\mu-(\text{O})_2-\text{Cu}]^{2+}$, изолированные катионы Cu^{2+} и Cu^+ , оксидные кластеры состава CuO и Cu_2O , цепочечные структуры.¹²⁻¹⁶ Детальное изучение медьсодержащих цеолитов показало, что катализаторы, приготовленные различными способами, могут содержать различные типы Cu-центров и демонстрировать разную активность в таких реакциях, как разложение NO , восстановление NO углеводородами.¹⁷⁻¹⁹

Несмотря на большое количество данных, полученных для медьсодержащих цеолитов, до сих пор не проведено комплексное систематическое исследование свойств и эффективности (активности) различных Cu-центров применительно к реакции активации и превращения метана в метанол или ароматические углеводороды. Были предприняты лишь первые шаги на пути к выяснению роли конкретных Cu-центров, входящих в состав медьсодержащих цеолитов, в активации и превращения метана в метанол.^{8, 20-21} Однако уже на начальном этапе исследований выдвигаются различные гипотезы относительно активности тех или иных Cu-центров. К примеру, высказывается предположение, основывающееся на полученных спектроскопических данных и результатов каталитических экспериментов, что активными являются оксидные кластеры, содержащие три атома меди.²⁰ Авторы другого исследования обнаружили, что активными в реакции окисления метана являются димерные центры $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$.²¹

Таким образом, предлагаемый проект, задачей которого является систематическое изучение свойств и эффективности (активности) различных Cu-центров медьсодержащих цеолитов в отношении реакции активации и превращения метана, представляется чрезвычайно актуальным и интересным как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель работы

Данный проект направлен на выяснение механизма активации метана на медьсодержащих цеолитных катализаторах с целью установления путей его превращения в более ценные химические продукты.

Основные задачи

В рамках данного проекта предполагается установление механизмов активации и превращения метана на медьсодержащих высоко-кремнеземистых цеолитах типа ZSM-5, содержащих различные по строению и составу центры меди. Предполагается синтез цеолитов, обладающих различными Cu-центрами (изолированные катионы Cu^+ , Cu^{2+} , мостиковые центры, наноразмерные оксидные кластеры и т.д.) и установление их эффективности в отношении образования поверхностных интермедиатов различной природы (метоксидов или металл-алкилов), способных образовывать химически полезные продукты (метанол, уксусная кислота, ароматические углеводороды).

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

Методы синтеза цеолитов, содержащих медь в различных состояниях, известны.¹⁷⁻¹⁹ Предполагается использовать данные методы в настоящем проекте для синтеза цеолитов, содержащих медь в различных состояниях (Cu-центры): изолированные катионы, мостиковые структуры типа $\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}$, цепочки типа $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$, оксидные кластеры различной конфигурации (Cu_2O_2 , Cu_3O_3) и т.д. Контроль состава и строения получаемых Cu-центров будет осуществляться методами спектроскопии ЭПР и оптической спектроскопии

(УФ-вид.). Таким образом, на первом этапе предполагается осуществить синтез необходимых образцов медьсодержащих цеолитов, имеющих в своем составе Cu-центры различной структуры и состава.

На втором этапе предполагается использование метода спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле (MAS ЯМР). Возможности метода будут использованы для проведения высокотемпературных *in situ* исследований свойств различных Cu-центров и брэнстедовских кислотных центров относительно их способности активировать метан. Будет проводиться мониторинг поверхностных интермедиатов, образующихся из метана, при взаимодействии с различными Cu-центрами, и будет изучена реакционная способность обнаруженных интермедиатов по отношению к различным молекулам-реагентам. Как следствие, использование указанных подходов позволит исследовать свойства и эффективность (активность) различных Cu-центров в реакции активации и превращения метана на медьсодержащих цеолитах. Конкретно, будет установлена природа и строение промежуточных соединений, образующихся из метана при его активации на Cu-модифицированных цеолитах, содержащих различные Cu-центры, будут выявлены пути их взаимопревращений на поверхности и установлена их роль в механизме активации и превращения метана.

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Для выполнения данного проекта в Институте катализа имеется следующее экспериментальное оборудование: вакуумная установка для активации образцов цеолитов (остаточное давление 5×10^{-5} торр) с последующей адсорбцией газообразных реагентов; ЯМР спектрометр Bruker Avance-400, оснащенный датчиками для регистрации спектров MAS ЯМР с возможностью нагрева образцов непосредственно внутри спектрометра. В наличие имеются все необходимые реагенты для синтеза образцов цеолитов и проведения ЯМР экспериментов.

Использованная литература

1. J. H. Lunsford, Catal. Today, 2000, 63, 165–174.
2. H. Schwarz, Angew. Chem.-Int. Edit., 2011, 50, 10096–10115.
3. M. Bordeaux, A. Galarneau and J. Drone, Angew. Chem.-Int. Edit., 2012, 51, 10712–10723.
4. M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov and V. N. Parmon, Angew. Chem.-Int. Edit., 2008, 47, 4559–4562.
5. J. A. Labinger and J. E. Bercaw, Nature, 2002, 417, 507–514.
6. R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, G. Voss and T. Masuda, Science, 1993, 259, 340–343.

7. R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, *Science*, 1998, 280, 560–564.
8. R. Palkovits, M. Antonietti, P. Kuhn, A. Thomas and F. Schuth, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2009, 48, 6909-6912.
9. R. A. Himes, K. Barnese and K. D. Karlin, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2010, 49, 6714–6716.
10. R. L. Lieberman and A. C. Rosenzweig, *Nature*, 2005, 434, 177–182.
11. S. I. Chan, Y.-J. Lu, P. Nagababu, S. Maji, M.-C. Hung, M. M. Lee, I. J. Hsu, P. D. Minh, J. C. H. Lai, K. Y. Ng, S. Ramalingam, S. S. F. Yu and M. K. Chan, *Angew. Chem.-Int. Edit.*, 2013, 52, 3731–3735.
12. M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, 1989, 18, 213–216.
13. B. Modén, P. Da Costa, B. Fonfé, D. K. Lee and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2002, 209, 75–86.
14. G. P. Ansell, A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex and A. P. Walker, *Appl. Catal. B-Environ.*, 1993, 2, 81–100.
15. J. O. Petunchi, G. Sill and W. K. Hall, *Appl. Catal. B-Environ.*, 1993, 2, 303–321.
16. Z. R. Ismagilov, S. A. Yashnik, V. F. Anufrienko, T. V. Larina, N. T. Vasenin, N. N. Bulgakov, S. V. Vosel and L. T. Tsykoza, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 226, 88–93.
17. S. Yashnik and Z. Ismagilov, *Appl. Catal. B-Environ.*, 2015, 170–171, 241–254.
18. S. A. Yashnik, Z. R. Ismagilov and V. F. Anufrienko, *Catal. Today*, 2005, 110, 310–322.
19. S. A. Yashnik, A. V. Salnikov, N. T. Vasenin, V. F. Anufrienko and Z. R. Ismagilov, *Catal. Today*, 2012, 197, 214–227.
20. S. Grundner, M. A. C. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez and J. A. Lercher, *Nat. Commun.*, 2015, 6.
21. K. Narsimhan, V. K. Michaelis, G. Mathies, W. R. Gunther, R. G. Griffin and Y. Román-Leshkov, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137, 1825–1832.