

Финальный отчет по проекту МПП за 2009-2010 гг

«Механизм активации С–Н связи в реакции окисления метана на цеолите Fe ZSM-5»

Парфенов Михаил Владимирович, Староконь Евгений Владимирович

Введение

Согласно современным представлениям активация окисляемых молекул углеводородов протекает путем диссоциативного взаимодействия С–Н связи с активным кислородом катализатора по так называемому механизму отрыва водорода. Однако ряд экспериментальных фактов не укладывается в существующую теорию. Для объяснения этих противоречий в литературе предлагаются альтернативные теории, например окисление по механизму прямого включения кислорода в связь С–Н, окисление через 5-ти координированный атом углерода [1] и др. Отсутствие количественных экспериментальных данных по этому вопросу, не позволяет ни подтвердить, ни опровергнуть выдвигаемые предположения.

Для установления механизма активации С–Н связи необходимо провести идентификацию первичных поверхностных продуктов после взаимодействия молекулы с активным кислородом. Такая идентификация невозможна в условиях катализа, когда первичные продукты могут быстро подвергаться дальнейшим превращениям. Принципиальную возможность для этого открывают низкотемпературные стехиометрические реакции алканов с анион-радикалами O^- на цеолитах FeZSM-5, называемых в этой системе α -кислородом (O^-_α) [2-4]. α -Кислород образуется путем окисления закисью азота (N_2O) специфических комплексов двухвалентного железа Fe^{2+} (т.н. альфа-центры) стабилизированных в матрице цеолита ZSM-5:



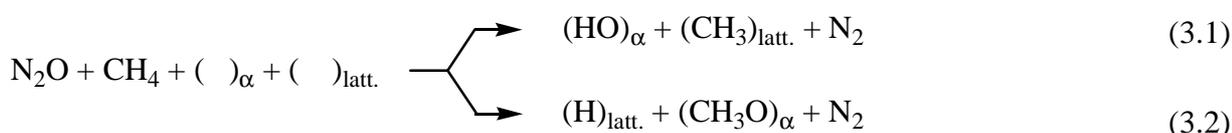
Показано, что именно α -кислород ведет каталитическое окисление бензола в фенол (350-450°C) с селективностью, близкой к 100% [5]. Аналогично радикалам O^- на оксидах V и Mo [6-8], α -кислород обладает высокой реакционной способностью и уже при комнатной температуре способен окислять углеводороды, включая метан [3, 9-12]. Кроме того O^-_α термически стабилен до температуры 250°C, а его концентрация может на 2-3 порядка превышать концентрацию O^- на оксидных катализаторах, что делает цеолиты FeZSM-5 уникальной системой для выяснения механизма активации С–Н связей.

Основная задача данного проекта заключалась в ответе на вопрос: какой именно фрагмент метана (H или CH_3) связывается с α -кислородом. Ранее, с использованием

адсорбционных методов и FTIR-спектроскопии, была исследована стехиометрическая реакция метана с предварительно полученным α -кислородом [9, 10]. Однако эти работы не дают ответ на основной вопрос данного проекта, так как в условиях исходного избытка O_{α}^{-} с ним связываются как водород, так и метильная группа:



Основной подход, использованный в данном проекте заключается в исследовании стадии активации молекул метана условиях дефицита α -кислорода. В этом случае с O_{α}^{-} будет связываться лишь один из фрагментов окисляемой молекулы, тогда как другой будет адсорбироваться на цеолите:



Условия дефицита можно создать, проводя реакцию CH_4 с α -кислородом в ходе его генерации из N_2O . Важно, что с помощью метода ИКС можно надежно различить эти два случая: появление п.п. 3675 см^{-1} обусловленных $(OH)_{\alpha}$ -группами будет свидетельствовать о связывании водорода (ур. 3.1), а их отсутствие – о связывании метильной группы (ур. 3.2).

Цель работы

Целью работы является установление механизма первичной активации C–H связи метана в реакции с активным кислородом цеолита Fe ZSM-5, то есть ответ на вопрос какой именно фрагмент метана (H или CH_3) связывается с O_{α}^{-} в начальный момент времени.

Результаты и обсуждение

Разработка методики получения цеолита FeZSM-5 с повышенной концентрацией α -центров

Одна из задач данного проекта состояла в получении цеолита, отвечающего двум основным условиям:

а) Концентрация α -центров на образце должна достигать значений 6×10^{19} центров/г (т.е. 100 $\mu\text{моль/г}$), что значительно превышает максимальное значение, описанное в научной литературе. Причем следует избегать присутствия на цеолите значительного количества неактивного железа (т.е. железа не в составе α -центров). Это может привести к возникновению нежелательных побочных реакций при окислении метана.

б) В ИК-спектрах полученного образца должна отсутствовать п.п. 3670 см^{-1} . Наличие этой полосы, обусловленной ОН-группами вне решеточного Al, будет мешать дальнейшему определению концентрации $(\text{OH})_{\alpha}$ -групп с близкой п.п. (3675 см^{-1}).

С этой целью мы провели испытания серии ZSM-5 цеолитов, отличающихся происхождением исходного цеолита (коммерческие и синтезированные нами), содержанием Al, Fe, способом нанесения железа (на стадии синтеза и пропитка по влагоемкости), методикой высокотемпературной активации. Оптимальный образец был получен следующим образом. На коммерческий цеолит ZSM-5 (Zeolyst), нанесли 2 масс.% Fe методом пропитки по влагоемкости и просушили при 110°C в муфельной печи. Затем цеолит подвергли стандартной предобработке, которая включала в себя попеременный прогрев при 550°C в вакууме и в атмосфере кислорода при давлении 2 торр. Такая обработка позволяет обеспечить тщательную очистку образца от органических примесей.

Затем цеолит и активировали путем прогрева в вакууме при 900°C . После активации образец выдерживали в присутствии 2 торр O_2 при 550°C в течение 1 часа, чтобы провести полное окисление той части железа, которая способна окисляться молекулярным кислородом и, следовательно, не входит в состав α -центров. Последнее обстоятельство имеет важное значение для измерения количества α -кислорода.

Полученный образец демонстрирует концентрацию S_{α} на уровне 6×10^{19} центров/г (100 мкмоль/г), что в несколько раз превышает концентрацию в ранее исследованных образцах и открывает возможность для более точных экспериментальных исследований. Доля железа в активном состоянии составила около 30%. Степень кристалличности полученного цеолита, по данным рентгенофазного анализа, составляла более 90%.

Разработка методики экстракции и хроматографического анализа продуктов окисления CH_4 α -кислородом на FeZSM-5

Идентификация первичных продуктов реакции, находящихся на поверхности катализатора, дает важную информацию для понимания механизмов гетерогенных каталитических реакций. Зачастую такую идентификацию невозможно провести с использованием стандартных физико-химических методов из-за ряда объективных причин (недостаточная для спектральных методов концентрация поверхностных продуктов, перекрывание сигналов продуктов с сигналами катализатора и т.п.). В этом случае существенную помощь может оказать применение метода экстракции первичных продуктов каталитической реакции и последующий их анализ традиционными методами (ГХ, МС, ЯМР).

Такой подход по-видимому впервые был применен в работах Соболева и соавторов при исследовании реакции стехиометрического окисления бензола [11] и, впоследствии, метана [12] поверхностным α -кислородом на цеолите FeZSM-5. Позднее метод экстракции был использован в работах Knops-Gerrits [13] и Groothaert [14], исследовавших окисление CH_4 поверхностным кислородом на FeZSM-5 и CuZSM-5. Во всех работах для экстракции продуктов окисления метана использовали воду или водный ацетонитрил (1:1). Полнота извлечения метанола в расчете на израсходованный метан составила 60-64%. Детального исследования процедуры экстракции при этом не проводилось.

Неполнота экстракции могла быть связана либо с превращением части метана в некоторый неизвлекаемый с поверхности продукт, либо с несовершенством методики экстракции и последующего хроматографического анализа. В том и в другом случаях это предполагает необходимость дальнейшего исследования, так как именно понимание механизма первичного взаимодействия с активным кислородом может быть важным шагом для дальнейшего продвижения в селективном окислении метана в метанол.

Анализ продуктов

Хроматографический анализ экстракта проводили на газовом хроматографе Кристалл 2000M, оборудованном автоматическим жидкостным дозатором и капиллярной колонкой HP Plot U, предназначенной для анализа легкокипящих кислородсодержащих органических веществ. Выполненные нами калибровки показывают, что точный количественный анализ метанола возможен при его содержании выше 20 ppm (0.5 $\mu\text{моль/г}$). При более низких концентрациях точность анализа снижается.

Анализ показал, что основными продуктами, экстрагированными после стехиометрической реакции метана с O_α при 25°C, являются метанол, диметиловый эфир, ДМЭ, и метилэтиловый эфир (МЭЭ) (следовые количества).

Образование метанола подтверждено также методами ЯМР и хромато-масс-спектрометрии. При использовании вместо метана его дейтерированного аналога - CD_4 , в экстрагенте основным продуктом является CD_3OH .

Подбор органических растворителей

Из большого числа растворителей мы отобрали три, отвечающих всем требованиям: $t_{\text{кип}} = 50\text{-}100^\circ\text{C}$, инертность, полярность, смешиваемость с водой, отсутствие примесей в хроматограммах в области времени удерживания метанола. Были выбраны следующие растворители: вода дистиллированная; ацетонитрил (НПК Криохром, ОСЧ, содержание воды не более 0.03%); тетрагидрофуран (ТГФ) (ЗАО Вектон, 99.9+%); этанол (Мариинский спиртовой комбинат, 96%). Этанол в экспериментах с безводными растворителями был

предварительно абсолютизирован перегонкой над натрием с получением безводного этанола с чистотой 99.9%.

Экстракция безводными растворителями

Результаты экстракции безводными растворителями приведены в таблице 1. Видно, что в случае безводного ТГФ в продуктах экстракции обнаруживается главным образом ДМЭ, количество которого соответствует 7% от количества прореагировавшего метана. Экстракция метанола при этом составила не более 2%.

Безводный ацетонитрил также экстрагирует лишь небольшое количество метанола (2%). По-видимому, образование метанола происходит вследствие гидролиза небольшими количествами примесной воды, присутствующей в ацетонитриле (0.03%). Количество экстрагированного ДМЭ соответствует 6% от прореагировавшего метана.

Абсолютизированный этанол экстрагирует значительное количество метанола (45%), что может быть обусловлено природой этого растворителя, способного, по-видимому, вытеснять метоксильные группы с образованием метанола:



Таблица 1. Экстракция безводными растворителями

Растворитель	Экстрагированные продукты окисления,			
	ДМЭ		Метанол	
	μмоль/г	% от X(CH ₄)	μмоль/г	% от X(CH ₄)
ТГФ	1.7	7	1	2
Ацетонитрил	1.5	6	0.5	1
Этанол	1.5	6	22.5	45

Влияние концентрации воды и продолжительности экстракции на количество экстрагируемых продуктов

Необходимость присутствия воды для извлечения метанола с цеолита Fe ZSM-5 отмечалась в литературе [10, 12], однако детального исследования роли воды не проводилось. Для выяснения оптимальной концентрации воды на количество экстрагируемых продуктов окисления метана были приготовлены растворы на основе ацетонитрила, с различным содержанием воды. Выбор в качестве экстрагента ацетонитрила обусловлен его высокой чистотой, а также тем, что его использование описано в ряде работ [10, 13-14].

Одновременно с влиянием воды была исследована и кинетика экстракции – зависимость концентрации экстрагируемых веществ в растворе от времени. Для этого из

экстракта над образцом через 1, 6, 16 и 26 мин с момента заливки отбирали пробы раствора и проводили хроматографический анализ. Видно (Рис. 1), что, во-первых, величина экстракции метанола достигает своего максимального значения уже практически в первые минуты, то есть процесс экстракции кинетически не затруднен. Во-вторых, величина экстракции метанола существенно зависит от количества воды в ацетонитриле. Так, если в безводном ацетонитриле экстрагируется лишь очень незначительное количество CH_3OH , составляющее 2% от прореагировавшего метана, то при добавлении 0.2 об.% воды, экстрагируется уже 10%. Дальнейшее увеличение концентрации H_2O до 50% не приводит к росту концентрации метанола в экстракте. Кроме того, при значительных концентрациях H_2O , пик воды в хроматограмме начинает перекрываться с пиком ДМЭ, что ухудшает точность его анализа. Таким образом, оптимальная концентрация воды в ацетонитриле равна 10%. Такой растворитель хорошо извлекает продукты окисления CH_4 - метанол и диметилвый эфир.

С целью достижения максимально полного извлечения продуктов с поверхности было проведено несколько последовательных циклов экстракции по методике, описанной выше. Экстракцию проводили различными водосодержащими растворителями (Рис. 2.).

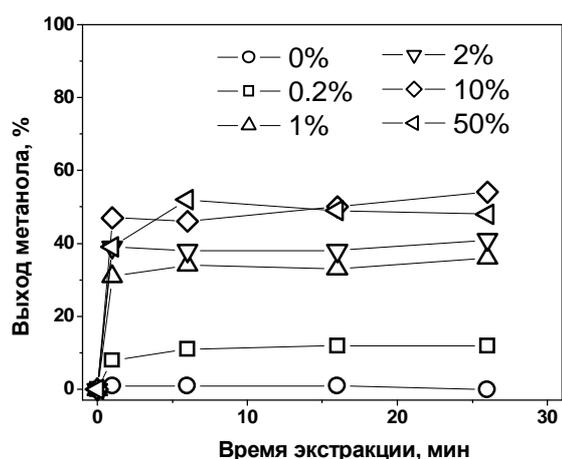


Рис. 1. Влияние концентрации воды в ацетонитриле и продолжительности экстракции на выход метанола.

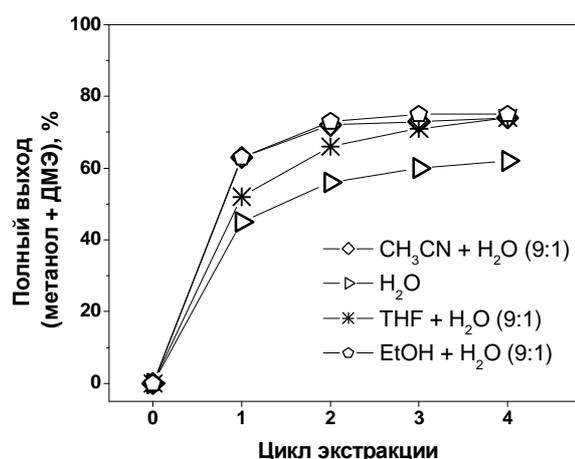


Рис. 2. Влияние количества экстракций и природы растворителя на суммарный выход метанола и ДМЭ

Смеси всех растворителей с водой экстрагируют с цеолита два продукта: метанол и ДМЭ. Общий выход продуктов окисления метана (метанол + ДМЭ) в случае чистой воды составляет 62%, а в случае водных ТГФ, этанола и ацетонитрила около 75%. При этом, для всех растворителей при каждой последующей экстракции количество экстрагируемого метанола становится все меньше.

Результаты, полученные при использовании в качестве экстрагента сверхкритической CO_2 , оказались близки с полученными жидкофазной экстракцией водосодержащими растворителями. В этом случае экстракция проводилась в проточном режиме. При

использовании сухого CO_2 в продуктах экстракции был обнаружен только ДМЭ в количестве около 5% от прореагировавшего метана. Добавка небольшого количества воды (0.5 мл. на 0.7 г цеолита) способствует экстракции метанола, количество которого близко к получаемому при использовании жидкофазной экстракции ($Y(\text{CH}_3\text{OH}) = 55\%$). Таким образом, использование сверхкритической CO_2 не имеет очевидных преимуществ перед жидкофазной экстракцией и сопряжено со значительными техническими сложностями.

Реакция метана с N_2O на цеолите FeZSM-5 при 25°C

Исследование методом FTIR-спектроскопии

Реакцию метана с N_2O на FeZSM-5 цеолите было решено проводить при максимально низкой температуре, чтобы избежать сползания образующихся первичных продуктов окисления и их трансформации во вторичные продукты. Наши предварительные оценки показали, что образование O_α из N_2O а, следовательно, и реакция с CH_4 возможны уже при комнатной температуре, однако требуют повышенного давления закиси азота и продолжительны по времени.

После стандартной тренировки при 550°C в области ОН-колебаний (Рис. 3-(1)) можно видеть три п.п.: 3610 cm^{-1} (мостиковые ОН-группы), 3740 cm^{-1} (Si-OH), а также слабую п.п. 3670 cm^{-1} (внерешеточные Al-OH). В области СН-колебаний видимых п.п. не наблюдается.

Проведение реакции смеси 100 торр CH_4 с N_2O (1:1) при 25°C в течение 70 часов сопровождается появлением в области ОН-колебаний интенсивной п.п. 3675 cm^{-1} (Рис. 3-(2)), обусловленной $(\text{OH})_\alpha$ -группам. В области СН-колебаний можно видеть появление четырех слабых сигналов. Две очень слабые п.п. 2823 cm^{-1} и 2920 cm^{-1} , очевидно относятся к $(\text{OCH}_3)_\alpha$ -группам [9]. Более интенсивными являются п.п. 2838 cm^{-1} и 2942 cm^{-1} , отнесение которых вызывает некоторые трудности.

Нам не удалось найти в научной литературе п.п. удовлетворительно соответствующих наблюдаемым в эксперименте. Довольно близкие п.п. (2836 cm^{-1} и 2949 cm^{-1}) имеет водородно-связанный диметиловый эфир, адсорбированный на HZSM-5 [15, 16], однако две другие п.п. (2897 cm^{-1} и 2993 cm^{-1}), также обычно присутствующие в спектрах ДМЭ у нас не видны. Не совсем понятен в этом случае и механизм образования ДМЭ, который подразумевает атаку радикалами $\cdot\text{CH}_3$ метоксильных групп, что маловероятно.

Прогрев откачанного образца после реакции смеси 100 $\text{N}_2\text{O} + \text{CH}_4$ при 100°C как в статическом вакууме, так и в присутствии O_2 (2 торр) не сопровождается ни изменением спектров (не показано) ни выделением каких-либо продуктов в газовую фазу. Последующий нагрев образца в вакууме при 200°C в течение часа приводит к заметному уменьшению полос поглощения 2838 cm^{-1} и 2942 cm^{-1} и увеличению п.п., относящихся к $(\text{OCH}_3)_\alpha$ -группам.

Таким образом, можно сделать предварительное заключение, что неизвестный поверхностный продукт при нагревании превращается в $(\text{OCH}_3)_\alpha$ -группы.

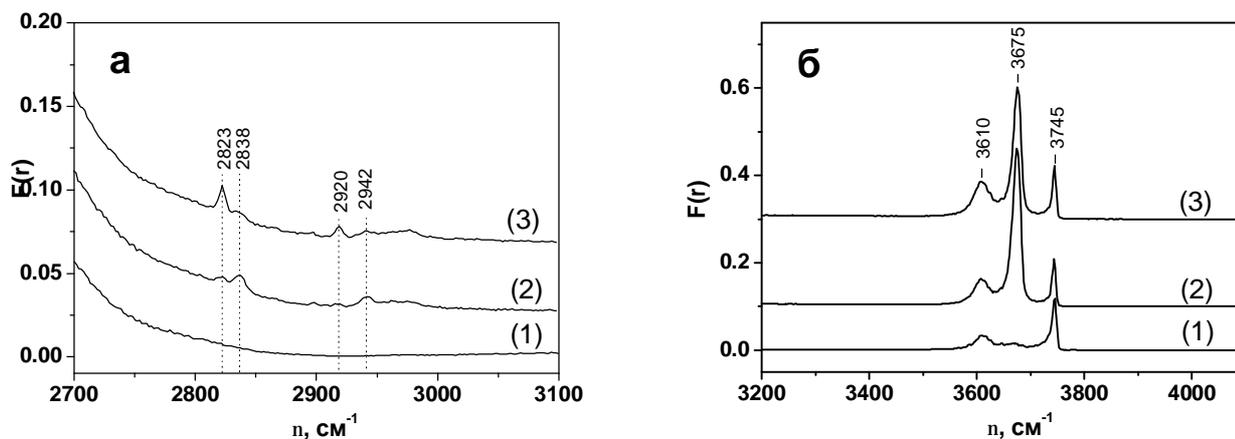


Рис. 3. FTIR-спектры образца 2%Fe/ZSM-5 области СН-колебаний (а) и ОН-колебаний (б) при 25°C. (1) – образец предобработанный при 550°C; (2) – после реакции смеси 100 N₂O + CH₄ (1:1) при 25°C за 70 часов и кратковременного вакуумирования; (3) последующее вакуумирование 1 час при 200°C.

Можно предположить, что появление полос поглощения 2838 см^{-1} и 2942 см^{-1} , связано не с тем, что реакция проводилась в условиях дефицита поверхностного кислорода, а с тем, что O_α получался при низкой температуре и/или при относительно высоком давлении N₂O. Для проверки данного предположения мы провели два сравнительных эксперимента в которых метан стехиометрически реагировал с предварительно полученным на поверхности O_α . В первом случае α -кислород был получен из 50 торр N₂O при 25°C, а во втором - стандартным образом: из 3 торр N₂O при 230°C (Рис 4).

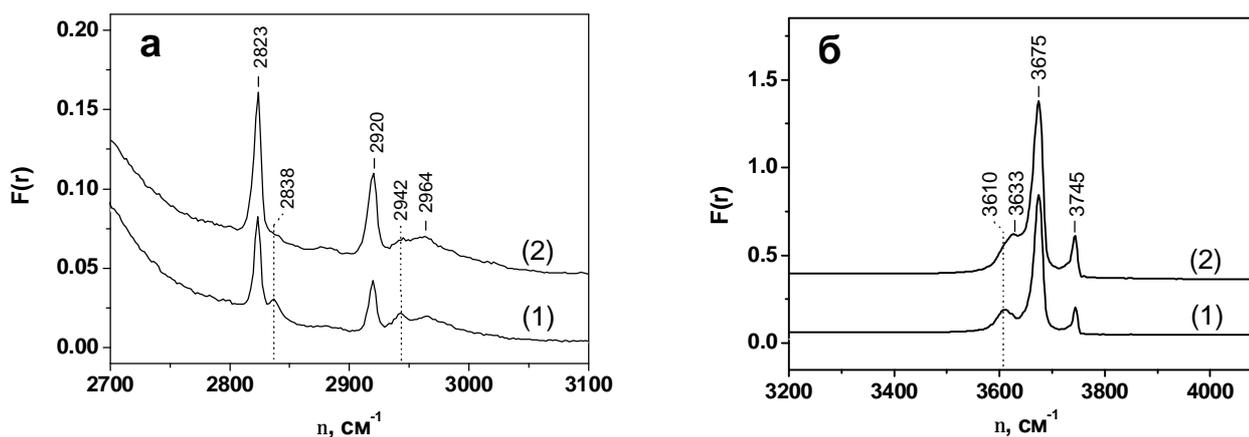


Рис. 4. FTIR-спектры образца 2%Fe/ZSM-5 области СН-колебаний (а) и ОН-колебаний (б) после стехиометрической реакции с CH₄ при 25°C.

- (1) – O_α получен разложением 50 торр N₂O при 25°C за 70 ч;
 (2) – O_α получен разложением 3 торр N₂O при 230°C за 1 ч;

Видно, что в первом случае действительно появляются те же п.п. 2838 см^{-1} и 2942 см^{-1} , практически отсутствующие при стандартном получении O_α . Интересно, что в спектрах ОН-

групп где O_{α} получали при 25°C отсутствует плечо 3635 см^{-1} наблюдаемое в случае стандартной посадки α -кислорода.

Таким образом, учитывая, что реакция метана с α -кислородом при 25°C в момент его посадки сопровождается появлением интенсивной полосы поглощения от $(\text{OH})_{\alpha}$ -групп, в то время как п.п. от $(\text{OCH}_3)_{\alpha}$ -групп (и других OCH_3 -групп) практически отсутствуют мы можем сделать заключение, что первичное взаимодействие метана с α -кислородом протекает по механизму отрыва водорода:



Дальнейшие превращения метильного радикала пока менее ясны. Возможность того что метильные радикалы остаются на поверхности в относительно свободном состоянии и поэтому не видны в FTIR-спектрах по-видимому можно исключить, так как прогрев такого образца в присутствии O_2 не сопровождается ни расходом кислорода ни приводит к изменениям в спектрах. В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что образовавшиеся $\cdot\text{CH}_3$ -радикалы довольно прочно стабилизируются на льюисовских кислотных центрах цеолита. По всей видимости, такие структуры не будут давать интенсивных полос поглощения в интересующей нас области ИК-спектра.

Исследование продуктов взаимодействия смеси метана с N_2O на FeZSM-5 при 25°C методами экстракции и ТПД.

Спектральные исследования реакции смеси метана с N_2O на FeZSM-5 цеолите были дополнены экспериментами по экстракции и ТПД. При термодесорбции после проведения реакции в газовую фазу выделилось около $1.3 \cdot 10^{19}$ молек/г CO и CO_2 (21 $\mu\text{моль/г}$), а также некоторое количество H_2 и воды (Рис. 5).

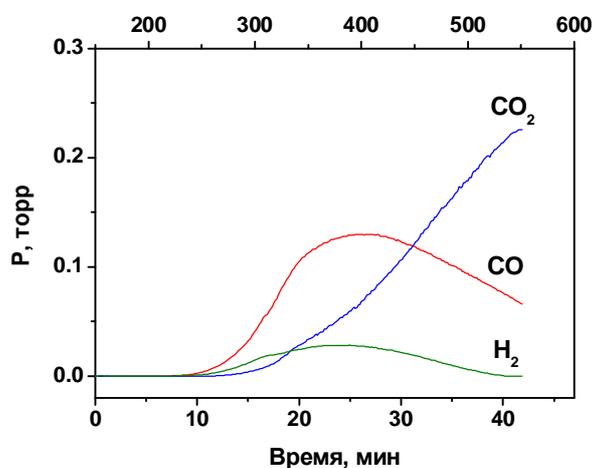


Рис. 5. Кривые ТПД образца 2%Fe/ZSM-5 после реакции смеси 100 торр CH_4 с N_2O (1:1) при 25°C .

Кривые выделения CO и H₂ в газовую фазу имеют максимум, что свидетельствует об их окислении в процессе ТПД, вероятно, присутствующей на цеолите фазой оксида железа. Точное количество образующейся H₂O оценить не удастся вследствие специфики работы на вакуумной установке. Образования заметных количеств легких алканов C₂-C₃ при ТПД не наблюдалось.

Экстракцию проводили как безводным ацетонитрилом, так и его раствором АЦН + вода (9:1). Безводным ацетонитрилом экстрагируется только ДМЭ в количестве $1.1 \cdot 10^{18}$ молек/г (1.75 μ моль/г), а его раствором с водой как ДМЭ ($8.6 \cdot 10^{17}$ молек/г или 1.4 μ моль/г), так и метанол ($2.4 \cdot 10^{18}$ молек/г или 4 μ моль/г). Обращает на себя внимание, что количества ДМЭ в экстрактах довольно высоки и сопоставимы с экспериментами по стехиометрической реакции метана с O_α, в то же время количество экстрагированного метанола существенно ниже (см. Таб. 1). Причем конверсия метана в случае реакции смеси CH₄ + N₂O была примерно вдвое ниже, чем в стехиометрическом варианте. Таким образом, отнесение п.п. 2838 см⁻¹ и 2942 см⁻¹ к адсорбированному ДМЭ в настоящее время не может быть исключено.

Заключение

Получен цеолит FeZSM-5 с повышенной до 100 μ моль/г концентрацией активных центров. С использованием такого цеолита была отработана методика экстракции продуктов окисления метана водосодержащими растворителями. Методика позволяет извлечь до 75% продуктов окисления метана (диметиловый эфир + метанол). Оставшиеся 25% углеродсодержащих продуктов прочно связаны с поверхностью цеолита и не экстрагируются ни действием органических элюентов, ни сверхкритическим CO₂.

Дан ответ на основной вопрос поставленный в работе о механизме первичного взаимодействия метана с α-кислородом. Показано, что в начальный момент времени происходит отрыв водорода от метана с образованием (HO_α)-групп. Метильный радикал подвергается дальнейшим превращениям, по-видимому, с образованием ДМЭ и некоторых поверхностных продуктов, не дающих сигналов в области СН-колебаний FTIR-спектров. В дальнейшем исследование превращений метильного радикала будет продолжено. По результатам проведенной работы готовится к публикации статья.

Использованная литература

1. A.F. Shestakov, A.E. Shilov. J. Mol. Catal., 105 (1996) 1.
2. K.A. Dubkov, N.S. Ovanesyan, A.A. Shteinman, E.V. Starokon, G.I. Panov, J. Catal., 207 (2002) 341.
3. G.I. Panov, V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, V.N. Parmon, N.S. Ovanesyan, A.E. Shilov, A.A. Shteinman, React Kinet. Catal. Lett., 61(2) (1997) 251.

4. C.D. Pirngruber, J.-D. Grunwaldt, P.K. Roy, J.A. van Bokhoven, O. Safonova, P. Glatzel, *Catal. Today*, 126 (2007) 127.
5. V.S. Chernyavsky, L.V. Pirutko, A.K. Uriarte, A.S. Kharitonov, G.I. Panov. *J. Catal.*, 245 (2007) 466-470.
6. H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford. *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4117.
7. V.V. Nikisha, B.V. Shelimov, V.A. Shvets, A.P. Griva, V.B. Kazansky. *J. Catal.*, 28 (1973) 239.
8. M. Che, A.J. Tench. Characterization and reactivity of mononuclear oxygen species on oxide surfaces. *Adv. Catal.*, 31 (1982) 77-133.
9. G.I. Panov, K.A. Dubkov, Ye.A. Paukshtis, in G. Centi et al. (Eds.), *Catalysis by unique metal structures in solid matrices*. Kluwer Publishers, 2001, p. 149-163.
10. К.А. Дубков, Е.А. Паукштис, Г.И. Панов, *Кинетика и катализ*, 42 (2001) 230-236.
11. V.I. Sobolev, A.S. Kharitonov, Ye.A. Paukshtis, G.I. Panov, *J. Mol. Catal.* 84 (1993) 117–124
12. V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, O.V. Panna, G.I. Panov *Catal. Today* 24 (1995) 251.
13. P.P. Knops-Gerrits, W.A. Goddard III, *J. Mol. Catal. A*. 166 (2001) 135–145
14. M.H. Groothaert, P.J. Smeets, B.F. Sels, P.A. Jacobs, R.A. Schoonheydt, *J.A.C.S.* 127 (2005) 1394.
15. S.M. Campbell, X-Z Jiang, R. F. Howe, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 91
16. T.R. Forester, R.F. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5076