

КРАТКАЯ АННОТАЦИЯ РАБОТЫ

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

Староконь Евгений Владимирович, Парфенов Михаил Владимирович

Введение

Окисление углеводородов по С–Н связям относится к числу важнейших каталитических реакций. Согласно современным представлениям активация окисляемых молекул протекает путем диссоциативного взаимодействия С–Н связи с активным кислородом катализатора по так называемому механизму отрыва водорода. Такой механизм является общепризнанным не только в гетерогенном и гомогенном катализе, но также в биологическом окислении монооксигеназами, и в искусственных системах, моделирующих эти ферменты.

Однако существует ряд экспериментальных фактов, не укладывающихся в существующую теорию. Так, в некоторых случаях окисление не приводит к изомеризации молекул «радикальных часов», изомеризация окисляемых молекул порой не может быть объяснена существованием радикального интермедиата. 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. Однако количественные экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют, что не позволяет подтвердить или опровергнуть выдвигаемые предположения.

Недавно нами были получены результаты, убедительно свидетельствующие о том, что реакционная способность метана более чем на порядок превышает реакционную способность водорода в отношении поверхностного радикального кислорода O^- на цеолите Fe ZSM-5. Учитывая, что энергии связей С–Н и Н–Н практически одинаковы (439 и 436 кДж/моль соответственно) такое различие в скорости окисления представляется довольно необычным и дает еще один аргумент в пользу необходимости пересмотра сложившегося представления о механизме окисления алканов.

Для экспериментальной проверки механизма активации С–Н связи необходимо провести идентификацию 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 могли бы открыть низкотемпературные стехиометрические реакции алканов с анион-радикалами O^- , которые предварительно создаются путем адсорбции N_2O или O_2 на поверхности оксидов Mo или V [2-5]. Благодаря

высокой реакционной способности, радикалы O^- могут взаимодействовать с метаном и другими углеводородами не только при комнатной, но и при значительно более низких температурах. Однако на оксидах из-за малой концентрации O^- (10^{15} – 10^{17} ат. $O^-/г$), образуется лишь очень небольшое количество поверхностных продуктов, что делает невозможным их идентификацию с помощью спектральных методов, а тем более количественное определение каждого продукта.

Новые возможности в этом плане открывают цеолиты FeZSM-5. Их особенность состоит в наличии специфических комплексов двухвалентного железа Fe^{2+} (альфа-центры), стабилизированных в матрице цеолита. α -Центры окисляются N_2O с образованием анион-радикалов O^- [6-8], называемых в этой системе α -кислородом (O^-_α):



Именно α -кислород ведет каталитическое окисление бензола в фенол (350 – $450^\circ C$) с селективностью, близкой к 100% [9]. Аналогично радикалам O^- на оксидах V и Mo, α -кислород обладает высокой реакционной способностью. А так как он термически стабилен до температуры $250^\circ C$ и его концентрация может на 2-3 порядка превышать концентрацию O^- на оксидных катализаторах, это делает цеолиты FeZSM-5 уникальной системой для выяснения механизма активации C–H связей.

Ранее в ряде работ были исследованы стехиометрические реакции метана и других углеводородов с предварительно посаженным на поверхность α -кислородом [10-12]. Реакция протекает при комнатной температуре по диссоциативному механизму с образованием гидроксильных и метоксильных групп, давая стехиометрическое отношение $CH_3 : O^-_\alpha$, близкое к 1 : 2:



Образование поверхностных групп $(OH)_\alpha$ и $(OCH_3)_\alpha$ хорошо регистрируется методом ИКС (см. Рис. 1а и 1б). Экстракция продуктов окисления метана дает метанол.

Однако эти результаты не позволяют ответить на главный вопрос данного проекта: какой именно фрагмент метана (H или CH_3) связывается с α -кислородом. В условиях исходного избытка O^-_α они оба связываются с ним.

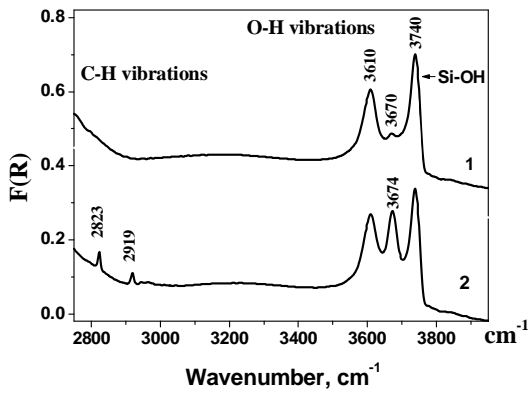


Рис. 1а. ИК-спектры цеолита FeZSM-5 до (1) и после (2) взаимодействия CH_4 с O_α^- [12]

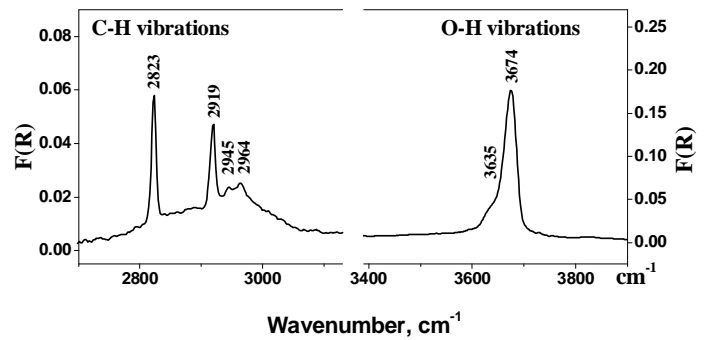


Рис. 1б. Разностный ИК-спектр на основе Рис. 1а

Основная идея данного проекта заключается в том, чтобы исследовать стадию активации молекул метана в условиях дефицита α -кислорода. В этом случае с O_α^- будет связываться лишь один из фрагментов окисляемой молекулы, тогда как другой будет связываться с неактивным кислородом решетки. Условия дефицита можно создать, проводя реакцию CH_4 с α -кислородом в ходе его посадки из N_2O (ур. 4). При этом в силу высокой реакционной способности, O_α^- будет быстро реагировать с метаном, связывая либо водород, либо углеродную часть молекулы:



Такой способ проведения реакции можно условно назвать «предкаталитичеким», так как для замыкания каталитического цикла не хватает лишь последней стадии – десорбции полученного продукта с поверхности.

Важно, что метод ИКС надежно различает эти два случая, так как разработанная нами методика получения FeZSM-5 позволяет исключить наложение п.п. собственных OH-групп цеолита на $(\text{OH})_\alpha$ -группы, образующиеся на α -центрах (3674 cm^{-1} , рис. 1). Появление $(\text{OH})_\alpha$ -групп при 3674 cm^{-1} будет свидетельствовать о связывании водорода (ур. 3.1), а их отсутствие — о связывании метильной группы (ур. 3.2). Этот результат будет дополнен экстракцией метанола, количество которого является важной характеристикой для корректного описания реакции.

Если окажется, что в системе одновременно действуют оба механизма, оценка их вклада будет сделана на основе сопоставления спектральных результатов реакции метана ($\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$) с результатами реакции водорода ($\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$). Так как, независимо от происхождения атомов Н, $(\text{OH})_\alpha$ -группы являются идентичными [12, 13], сопоставление интенсивностей сигнала 3674 см^{-1} в том и в другом случаях позволит оценить долю реакции по каждому из механизмов.

Цель работы

Целью работы является установление механизма активации С–Н связи метана в реакции с активным кислородом цеолита Fe ZSM-5.

Основные задачи

Можно выделить три основные задачи.

Разработка методики получения цеолита FeZSM-5 с повышенной концентрацией активных α -центров - до 6×10^{19} центров/г, это обеспечит концентрацию O_α^- порядка 0.1 ммоль/г и позволит в дальнейшем провести надежный анализ структуры образующихся продуктов.

Разработка эффективной методики экстракции с цеолита поверхностных продуктов окисления метана. Это позволит провести количественный анализ продуктов реакции.

Проведение реакции CH_4 с O_α^- в «предкаталитических» условиях, близких к условиям реального катализа и наблюдение за составом образующихся при этом продуктов с использованием FTIR-спектроскопии, газовой хроматографии, хромато-масс-спектрометрии. Это должно ответить на ряд важных вопросов, связанных с механизмом активации С–Н связей. В частности, какой из фрагментов диссоциирующей молекулы метана преимущественно связывается с активным кислородом: водород или алкильная группа. Зависит ли вклад каждого из механизмов от условий реакции.

Предполагаемые подходы к решению задач (этапы исследований)

1. На первом этапе будет осуществлен целенаправленный поиск цеолитного катализатора отвечающего двум условиям: а) образец должен иметь высокую концентрацию α -центров (до 0.1 ммоль/г или 6×10^{19} центров/г); б) в ИК-спектрах полученного образца должна отсутствовать п.п. 3670 см^{-1} . С этой целью будет протестирован ряд цеолитов со структурой ZSM-5, отличающихся способом синтеза и содержанием алюминия, найдена оптимальная концентрация нанесенного Fe и метод его введения, определен наиболее эффективный способ активации полученного FeZSM-5.

2. Для анализа продуктов окисления метана будет разработана и применена методика экстракции продуктов с поверхности цеолита. Для этого будет использовано два подхода: экстракция органическими растворителями и экстракция сверхкритическим CO_2 . Затем будет проведен количественный анализ экстрагированных веществ методами газовой хроматографии и хромато-масс спектрометрии.
3. Окисление метана α -кислородом в процессе его низкотемпературной посадки путем разложения N_2O при 25-200°C (условия дефицита O_α) и определение состава и структуры поверхностных интермедиатов, а также продуктов экстракции с цеолита, позволит идентифицировать фрагмент предпочтительного связывания с O_α^- при диссоциации метана (H или CH_3).

Имеющийся научный задел; экспериментальное оборудование

Авторы данного проекта принимали непосредственное участие в следующих научных работах по этой тематике.

1. Исследование структуры α -центра и природы α -кислорода методом Мессбауэровской спектроскопии в сочетании с адсорбционными измерениями, показавшее, что α -кислород представляет собой анион-радикальную частицу O^- [6, 14]. Радикальный характер O_α^- независимо подтвержден в ряде работ других авторов (например, в работе [8]) и в настоящее время является общепризнанным.

2. Изучение кинетики низкотемпературных (до - 100°C) стехиометрических реакций α -кислорода с молекулами H_2 и D_2 . Для данных реакций определены энергии активации, константы скоростей, предэкспоненциальные факторы и кинетические изотопные эффекты [15].

3. Исследование кинетики и механизма низкотемпературного изотопного обмена α -кислорода с O_2 [16]. Реакция гетерообмена O_α^- с дикислородом в области температур 20-130°C является очень удобным способом определения концентрации α -кислорода без его разрушения.

4. Непосредственным заделом, подтверждающим выполнимость данного проекта, является предварительный опыт (специально проведенный нами при подготовке данной заявки) по окислению метана на FeZSM-5 в условиях посадки O_α . Результаты показаны на рис. 2. Исходная реакционная смесь (0,4 торр) содержит N_2O и CH_4 в отношении 1 : 1. После открывания реактора (момент А) происходит разложение N_2O с синхронным и эквивалентным уменьшением давления метана за счет его реакции с O_α . Это подтверждает

ожидаемую стехиометрию 1 : 1 и говорит о том, что в условиях дефицита α -кислорода, действительно, лишь один из фрагментов CH_4 связывается с O_α . Задача дальнейшего исследования — выяснить, какой именно это фрагмент (H или CH_3), что будет делаться с использованием разработанных нами подходов, описанных выше.

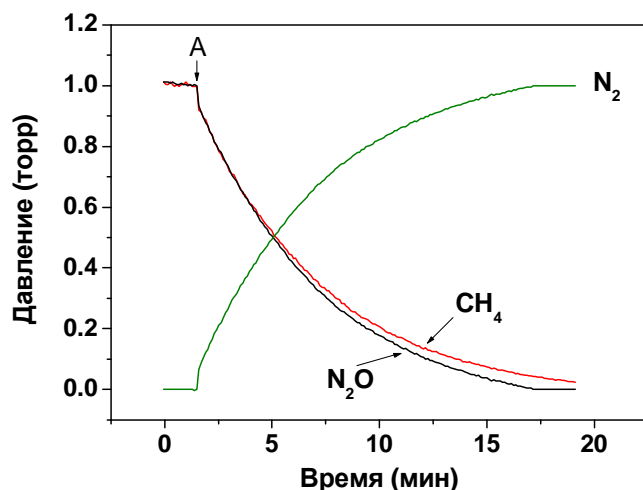


Рис. 2. Реакция $\text{CH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ на FeZSM-5 при 200°C (A – момент открывания реактора).

У авторов проекта есть все необходимое оборудование для выполнения поставленных задач. Все адсорбционные и кинетические эксперименты, а также подготовка образцов для последующих спектроскопических исследований, будут проведены на адсорбционно-каталитической вакуумной установке, оборудованной масс-спектрометром MKS Instrument, датчиками температуры и прецизионными датчиками абсолютного давления "Baratron", позволяющими контролировать давление в области 0,001-100 торр.

ИК-спектроскопические исследования будут проведены на Фурье спектрометре Shimadzu 8300 с использованием специального герметичного реактора-кюветы.

Экстракция поверхностных продуктов сверхкритическом CO_2 будет проведена совместно с С.И. Аборневым на установке, предназначенной для хроматографического анализа в сверхкритическом CO_2 , которая будет адаптирована для проведения наших экспериментов.

Хроматографический анализ будет проведен на хроматографе «Кристалл 2000М», оснащенном капиллярной колонкой HP-PLOT U, предназначенной для анализа легкокипящих продуктов.

Хромато-масс-спектрометрический анализ будет выполнен использованием спектрометра Varian "Saturn 2000" совместно с В.А. Уткиным.

Использованная литература

1. A.F. Shestakov, A.E. Shilov. *J. Mol. Catal.*, 105 (1996) 1.
2. H.F. Liu, R.S. Liu, K.Y. Liew, R.E. Johnson, J.H. Lunsford. *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4117.
3. V.V. Nikisha, B.V. Shelimov, V.A. Shvets, A.P. Griva, V.B. Kazansky. *J. Catal.*, 28 (1973) 239.
4. N.I. Lipatkina, V.A. Shvets, V.B. Kazansky. *Kinet. Katal.*, 19 (1978) 979.
5. M. Che, A.J. Tench. Characterization and reactivity of mononuclear oxygen species on oxide surfaces. *Adv. Catal.*, 31 (1982) 77-133.
6. K.A. Dubkov, N.S. Ovanesyan, A.A. Shteinman, E.V. Starokon, G.I. Panov, *J. Catal.*, 207 (2002) 341.
7. 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.
8. C.D. Pirngruber, J.-D. Grunwaldt, P.K. Roy, J.A. van Bokhoven, O. Safonova, P. Glatzel, *Catal. Today*, 126 (2007) 127.
9. V.S. Chernyavsky, L.V. Pirutko, A.K. Uriarte, A.S. Kharitonov, G.I. Panov. *J. Catal.*, 245 (2007) 466-470.
10. M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, N.H. Watkins, G.I. Panov. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 875-880.
11. P.P. Knops-Gerrits, W.A. Goddard III, *J. Mol. Catal.*, 166 (2001) 135.
12. К.А. Дубков, Е.А. Паукштис, Г.И. Панов, *Кинетика и катализ*, 42 (2001) 230-236.
13. 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.
14. E.V. Starokon, K.A. Dubkov, L.V. Pirutko, G.I. Panov, *Topics in Catal.*, 23 (2003) 137-143.
15. К.А. Дубков, Е.В. Староконь, Е.А. Паукштис, А.М. Володин, Г.И. Панов, *Кинетика и катализ*, 45 (2004) 218-224.
16. M.V. Parfenov, E.V. Starokon, S.V. Semikolenov and G.I. Panov, *J. Catal.* 263 (2009) 173-180.