

На правах рукописи



Лашинская Зоя Николаевна

**Исследование механизмов превращения C_2-C_4 алкенов
на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag,
методами ЯМР и ИК-спектроскопии**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Габриенко Антон Алексеевич

Официальные оппоненты:

Пестряков Алексей Николаевич
доктор химических наук, профессор
ФГАОУ ВО Национального
исследовательского Томского
политехнического университета

Казанцев Максим Сергеевич
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник ФГБУН
Новосибирского института органической
химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 13 ноября 2024 г. в 14:00

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090,
г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»,
адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

“8 ” июля 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Легкие алкены (C_2-C_4), являющиеся продуктами парового крекинга сжиженного природного газа и нефти, представляют собой доступное и дешевое сырье для химической промышленности. Одними из возможных путей дальнейшей переработки легких алкенов являются олигомеризация и ароматизация. Более высокомолекулярные алкены, получаемые в процессе олигомеризации, находят широкое применение в качестве компонентов топлив, а также в роли добавок при производстве полимеров. Ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы (фракция БТК), используются в производстве различных видов пластика, резины, косметических и лекарственных средств.

В качестве перспективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов активно исследуются цеолиты – кристаллические микропористые алюмосиликаты, обладающие рядом уникальных свойств. Во-первых, развитая внутренняя поверхность цеолитов, представляющая собой систему микропор с определенной топологией, обеспечивает проявление молекулярно-ситового эффекта. Во-вторых, замена структурного атома кремния на алюминий в цеолитах приводит к появлению сильных брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) вида $Si-O(H)-Al$. В-третьих, пост-синтетическое модифицирование цеолитов позволяет вводить в них различные металлсодержащие центры катионной или оксидной природы, являющиеся льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ). Таким образом, металл-модифицированные цеолиты являются бифункциональными материалами вследствие наличия как БКЦ, так и ЛКЦ.

Было показано, что введение металлсодержащих центров (Zn, Ga, Cu, Ag, Ni, In и др.) в цеолиты приводит к значительному улучшению их каталитических свойств применительно к превращению легких алкенов. В частности, металлсодержащие цеолиты обеспечивают более высокую конверсию алкена и более высокую селективность по димерам или

углеводородам фракции БТК по сравнению с превращением алкенов на H-формах цеолитов. Однако до настоящего времени продолжаются споры относительно роли металлсодержащих центров в превращении алкенов. Неизвестно, какие именно центры, БКЦ или ЛКЦ, осуществляют превращение алкенов в олигомеры и ароматические углеводороды. Также выдвигается гипотеза о синергетическом действии БКЦ и ЛКЦ, требующая экспериментального подтверждения. Отсутствие исчерпывающих данных о свойствах различных типов активных центров применительно к превращению алкенов и о механизмах каталитических реакций затрудняет применение металл-модифицированных цеолитов в промышленности.

Для разработки катализаторов переработки легких алкенов в ценные химические продукты на основе металл-модифицированных цеолитов необходимо проводить комплексные и систематические исследования механизмов реакций с применением современных экспериментальных и теоретических методов. Метод спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образца под магическим углом (ЯМР ВМУ) является мощным инструментом для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций. Использование реагентов, селективно меченных изотопом ^{13}C по различным положениям в молекуле, позволяет надежно устанавливать структуры поверхностных интермедиатов и продуктов реакции. Метод ИК-Фурье спектроскопии (ИКС) отличается высокой чувствительностью и малой продолжительностью эксперимента (быстрой регистрацией спектров), что способствует получению информации о короткоживущих интермедиатах и начальных стадиях превращения, а также об особенностях взаимодействия адсорбированных частиц с активными центрами катализатора. Следовательно, методы ЯМР ВМУ и ИКС могут дать комплементарную информацию о механизмах превращения легких алкенов на металлсодержащих цеолитах. В дополнение к экспериментальным методам, квантово-химические расчеты могут предоставлять информацию о геометрии

адсорбированных молекул, их спектральных и энергетических характеристиках, а также о структурах переходных состояний и величине активационного барьера для отдельных стадий каталитической реакции.

Целью данной работы является установление механизмов превращения C_2-C_4 алкенов на цеолитах BEA и ZSM-5, модифицированных Zn, Cu, Ag, с использованием методов ЯМР ВМУ и ИКС. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5 с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС;
- 2) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5, модифицированном либо преимущественно катионами Cu^{2+} , либо оксо-кластерами $[Cu_3O_3]^{2+}$, с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма наблюдаемых превращений, а также влияния природы медных центров на механизм наблюдаемых реакций;
- 3) Изучение интермедиатов и путей превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма превращения пропилена, а также роли центров Ag^+ в селективной ароматизации алкена. Изучение состояния Ag-центров в цеолитах в ходе превращения алкенов;
- 4) Изучение интермедиатов и путей превращения бутена-1 на цеолите H-BEA, модифицированном либо катионами Zn^{2+} , либо частицами ZnO, с использованием метода ^{13}C ЯМР ВМУ. Установление механизма превращения бутена-1, роли цинковых центров различной природы и БКЦ в стадиях олигомеризации и ароматизации;
- 5) Изучение интермедиатов и путей превращения изобутена на цеолитах H-ZSM-5 и H-BEA, модифицированных либо катионами Zn^{2+} , либо частицами ZnO, с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС. Установление механизма превращения изобутена, роли цинковых

центров различной природы и БКЦ в стадиях олигомеризации и ароматизации;

- б) Изучение превращения этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ с использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ, ИКС и квантово-химических расчетов. Установление механизма и определение энергетических характеристик для возможных путей димеризации этилена с участием центров Zn^{2+} .

Научная новизна

Впервые изучено влияние природы Zn-центров (Zn^{2+} , ZnO) и Cu-центров (Cu^{2+} , $[Cu_3O_3]^{2+}$) на превращение C_3-C_4 алкенов на Zn- и Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA, что было достигнуто благодаря использованию образцов цеолитов, селективно модифицированных одним типом металлсодержащих центров.

Путем использования методов ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии получены экспериментальные подтверждения образованию аллильных частиц в ходе олигомеризации пропилена на Cu- и Ag-модифицированных цеолитах ZSM-5 и при олигомеризации бутенов на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA.

Результаты работы показали, что центры $[Cu_3O_3]^{2+}$ в Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 осуществляют окисление пропилена в акролеин. Было показано, что ключевыми интермедиатами реакции окисления являются поверхностные частицы медь-аллила.

Впервые предложен механизм ароматизации пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5 с участием центров Ag^+ . Показано, что центры Ag^+ участвуют в поглощении выделяющегося водорода.

Впервые было показано, что цеолит ZSM-5, модифицированный катионами Zn^{2+} , способен осуществлять селективную димеризацию этилена в бутен-2. С использованием комплекса спектроскопических и теоретических

методов был установлен механизм димеризации этилена с участием Zn-центров.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты данной работы вносят заметный вклад в понимание фундаментальных аспектов каталитического действия металл-модифицированных цеолитов и предоставляют необходимую информацию для дальнейшей разработки активных и селективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов.

Методология и методы исследования

Исследование механизмов превращения C_2-C_4 алкенов на металл-модифицированных цеолитных катализаторах проводилось с помощью комплекса методов: спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле с вращением образца под магическим углом, ИК-Фурье спектроскопия, квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов и экспериментальных методик, применением оборудования высокого класса точности, а также детальным анализом полученных данных с учетом имеющихся в литературе сведений. Достоверность полученных данных и выводов на их основе также подтверждается их опубликованием в ведущих рецензируемых изданиях в области физической химии и катализа.

Результаты диссертационной работы были представлены автором на всероссийских и международных научных конференциях:

- 1) 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (16–19 мая 2021, Новосибирск);

- 2) Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (11–15 октября, 2022, Томск);
- 3) VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (16–18 мая 2023, Омск);
- 4) The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (3–7 июля 2023, Новосибирск).

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Механизмы ароматизации и окисления пропилена на Cu-содержащих цеолитах ZSM-5; влияние природы медных центров (Cu^{2+} , $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$) на механизм реакций;
- 2) Механизм ароматизации пропилена на Ag-содержащем цеолите ZSM-5;
- 3) Механизмы олигомеризации и ароматизации бутенов на Zn-содержащих цеолитах ZSM-5 и BEA; влияние природы цинковых центров (Zn^{2+} , ZnO) на механизм реакций;
- 4) Механизм димеризации этилена в бутен-2 на Zn-содержащем цеолите ZSM-5 с участием центров Zn^{2+} .

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в международных рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора

Автором был проведен поиск и анализ литературных данных по теме диссертации. Автор принимала непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, а также в приготовлении образцов и проведении экспериментов методами ЯМР ВМУ и ИКС. Обсуждение полученных данных и подготовка результатов к публикации проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 138 страниц. Диссертация содержит 53 рисунка, 12 таблиц и 8 уравнений. Список цитируемой литературы включает 212 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы; изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертационной работы, методы исследования и положения, выносимые на защиту; описан личный вклад автора и структура диссертации.

В **Главе 1** содержится обзор литературы по теме работы. Описаны каталитические свойства металлсодержащих цеолитов применительно к превращению легких алкенов. Рассмотрены подходы к пост-синтетическому модифицированию цеолитов металлсодержащими центрами. Приводятся и анализируются существующие представления о механизмах олигомеризации и ароматизации алкенов с участием БКЦ цеолитов. Далее обсуждаются литературные данные о механизмах превращения алкенов с участием металлсодержащих центров в цеолитах. Внимание уделяется стадии образования π -комплекса алкена с металлсодержащими центрами, а также механизмам удлинения углеводородной цепи, которые классифицированы по типу ключевого поверхностного интермедиата: алкил, винил, аллил и металлацикл. Кратко рассмотрены особенности методов ЯМР ВМУ и ИКС. В заключении к литературному обзору сформулированы существующие проблемы и подходы к их решению.

В **Главе 2** описаны характеристики использованных образцов цеолитов BEA и ZSM-5. Приведены методики модифицирования образцов цеолитов центрами Zn^{2+} , ZnO , Cu^{2+} , $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ и Ag^+ . Собраны данные физико-

химических методов о природе металлсодержащих центров, а также о концентрации данных центров и БКЦ в используемых образцах. Описана методика приготовления образцов для проведения экспериментов методами ЯМР ВМУ и ИКС, включающая в себя активацию образцов цеолитов и адсорбцию реагентов. Приведены параметры записи спектров ЯМР ВМУ и ИК-спектров. Представлены используемые методы квантово-химических расчетов и кластерные модели цеолитов. Описаны методики проведения экспериментов методами газовой хроматографии / масс-спектрометрии (ГХ/МС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В **Главе 3** изложены результаты исследования превращения пропилена на образцах цеолита ZSM-5, селективно модифицированных различными Cu- и Ag-центрами – Cu²⁺/H-ZSM-5, CuO/H-ZSM-5 и Ag/H-ZSM-5. Для того чтобы выявить влияние Cu- и Ag-центров на превращение алкена, методами ЯМР ВМУ и ИКС было также изучено превращение пропилена на цеолите H-ZSM-5 в сопоставимых условиях.

Раздел 3.1 посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5 методами ЯМР ВМУ и ИКС. Было получено, что при 296 К протекает интенсивная олигомеризация пропилена, которой предшествует образование π -комплекса пропилена с БКЦ. Далее осуществляется процесс сопряженной полимеризации, на что указывает обнаружение характерных ключевых интермедиатов – алкил-замещенных циклопентенильных катионов. В конечном счете, продуктами реакции являются ароматические углеводороды и C₁–C₄ алканы. Полученные результаты согласуются с литературными данными и позволяют сравнивать спектральные характеристики превращения алкена на модифицированных цеолитах с реакцией на не модифицированной H-форме цеолита.

Раздел 3.2 посвящен исследованию превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5. Получено, что образцы цеолитов Cu²⁺/H-ZSM 5 и CuO/H-ZSM-5 превращают пропилен схожим образом, через

образование одинаковых промежуточных частиц. Специфические сигналы в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ (Рисунок 1: 19, 88 и 112 м.д.) и полосы поглощения в ИК-спектрах (Рисунок 1: 1379, 1406, 1430, 1438, 1455, 1545, 1567 cm^{-1}) свидетельствуют об образовании π -комплекса пропилена с медными центрами, что предотвращает превращение алкена на БКЦ по путям олигомеризации и сопряженной полимеризации при 296–673 К. Было обнаружено образование поверхностных аллилмедных частиц (Рисунок 1: 95–100 м.д., 1505 cm^{-1}). Основным продуктом окисления пропилена при 573 К является акролеин (Рисунок 1: 130, 145 и 200 м.д., 1649 cm^{-1}), в то время как при 773 К преобладают продукты ароматизации – бензол и толуол (123 и 19 м.д., 1625 и 1467 cm^{-1}).

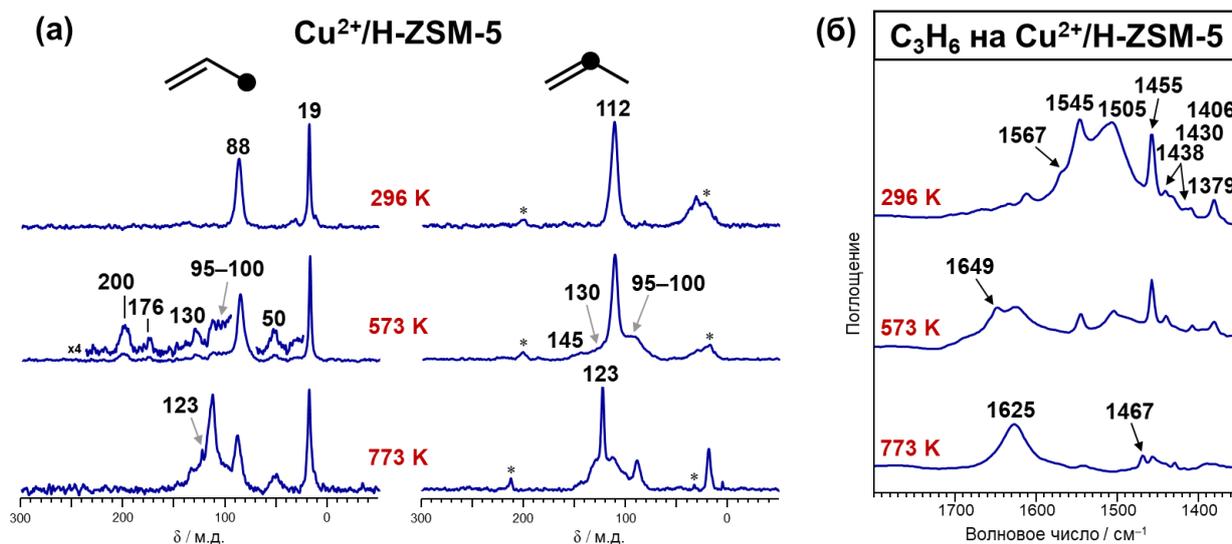


Рисунок 1 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (а) и ИК-спектры (б) для пропилена, адсорбированного на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–773 К; звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение

^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Предложен механизм превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах по путям ароматизации и окисления, ключевыми интермедиатами в котором являются аллилмедные частицы (Рисунок 2). Показано, что образование аллильных интермедиатов и олигомеризация пропилена по аллильному пути могут осуществляться как центрами Cu^{2+} , так и $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$. Специфическая роль медных оксо-кластеров, по-видимому, заключается в окислении аллильных интермедиатов до акролеина и далее, при повышении температуры, до оксидов углерода. БКЦ медьсодержащих цеолитов, вероятно, участвуют в процессах дегидроциклизации и крекинга олигомеров пропилена.

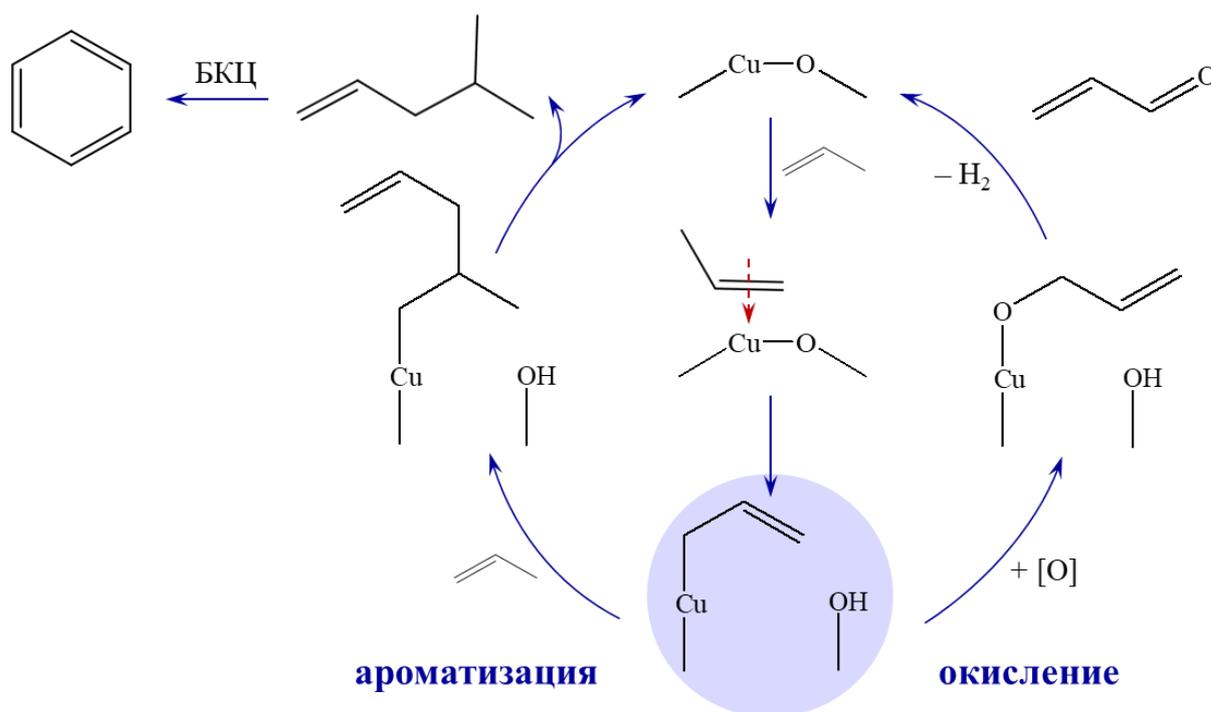


Рисунок 2 – Механизм превращения пропилена на медьсодержащем цеолите ZSM-5; символом $-\text{Cu}-\text{O}-$ обозначены центры $\text{Cu}^{2+}(\text{OZ}^-)_2$, где OZ^- – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса ($\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$) и оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$; символом $-\text{O}-\text{H}$ обозначен БКЦ (группа $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$); символом $[\text{O}]$ обозначен окислитель, которым является центр $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$

Раздел 3.3 посвящен исследованию ароматизации пропилена на серебрясодержащем цеолите ZSM-5. По сдвигу сигнала группы $=\text{CH}_2$ в спектрах ЯМР ВМУ и по смещению полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ в ИК-спектрах установлено,

что пропилен образует π -комплекс с центрами Ag^+ , причем методом ИКС наблюдается образование трех π -комплексов (полосы $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на 1576, 1587, 1595 cm^{-1}), вероятно, относящихся к адсорбции пропилена на различно расположенных в структуре цеолита центрах Ag^+ . Было получено, что превращение пропилена в олигомеры и ароматические углеводороды начинается только при 623 К и протекает с промежуточным образованием аллильных частиц (Рисунок 3), детектируемых методами ЯМР ВМУ и ИКС.

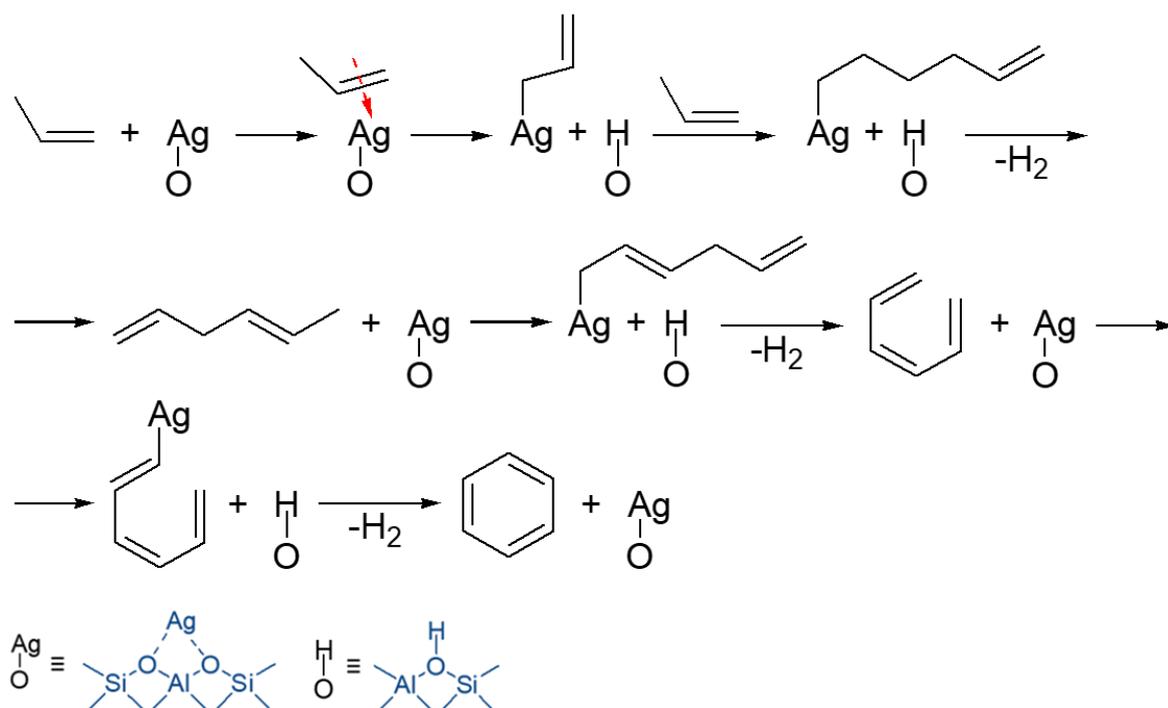


Рисунок 3 – Возможный механизм ароматизации пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с участием центров Ag^+

Отличительной особенностью превращения пропилена на Ag/H-ZSM-5 является отсутствие легких алканов среди продуктов реакции. Показано, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, по всей видимости, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов.

В **Главе 4** изложены результаты исследования превращения легких алкенов (бутен-1, изобутен, этилен) на образцах цеолитов ZSM-5 и BEA, модифицированных Zn-центрами.

Раздел 4.1 посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения бутена-1 на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$. Получено, что при 296 К на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, модифицированном катионами Zn^{2+} , происходит изомеризация бутена-1 в бутен-2, который образует π -комплекс с центрами Zn^{2+} (Рисунок 4: 13, 18 и 140 м.д.). Стабилизация алкена на Zn -центрах приводит к малой степени превращения бутена в олигомеры при 296–473 К (Рисунок 4: 27–30 и 120 м.д.). Также было установлено образование карбанионных аллильных и полиеновых интермедиатов из бутена на цинковых центрах (Рисунок 4: 175 и 90 м.д.). Показано, что конечными продуктами являются ароматические углеводороды (130 и 20 м.д.), а также легкие алканы и метилцинк (–20 м.д.).

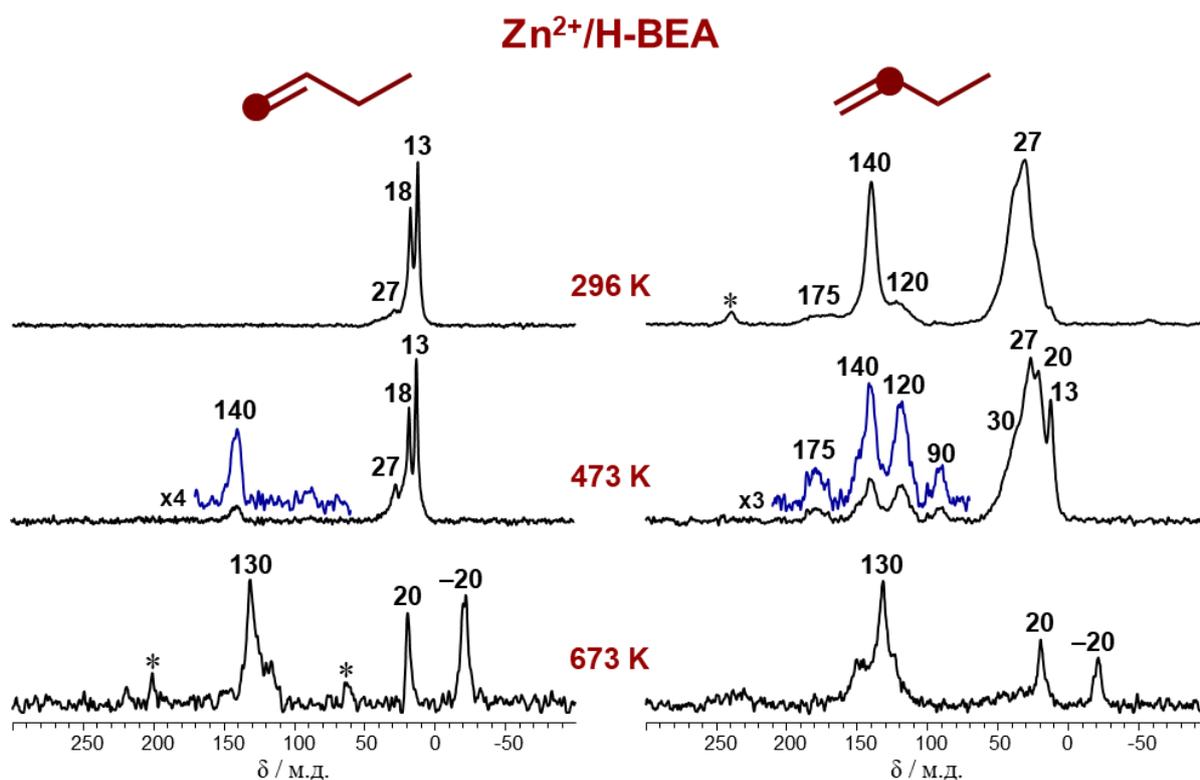


Рисунок 4 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для (1- ^{13}C)бутена-1 и (2- ^{13}C)бутена-1, адсорбированных на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 минут при 296–673 К; звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена

Установлено, что на цеолите ZnO/H-BEA, содержащем небольшие оксидные кластеры ZnO, реализуются два параллельных пути превращения бутена-1: сопряженная полимеризация на БКЦ и ароматизация с участием частиц ZnO. Значительный вклад первого процесса, по всей видимости, обусловлен высокой концентрацией БКЦ в данном образце, а также низкой стабильностью π -комплекса бутена-2 и аллилцинковых частиц, образующихся на центрах ZnO. На ZnO/H-BEA сопряженная полимеризация вносит заметный вклад в образование ароматических соединений, а также приводит к образованию C₁–C₄ алканов.

Раздел 4.2 посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения изобутена на цеолитах Zn²⁺/ZSM-5 и ZnO/H-BEA. Получено, что отличительной особенностью реакции изобутена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 является образование прочного π -комплекса алкена с центрами Zn²⁺, который начинает в заметной степени превращаться в олигомеры только при 523 К.

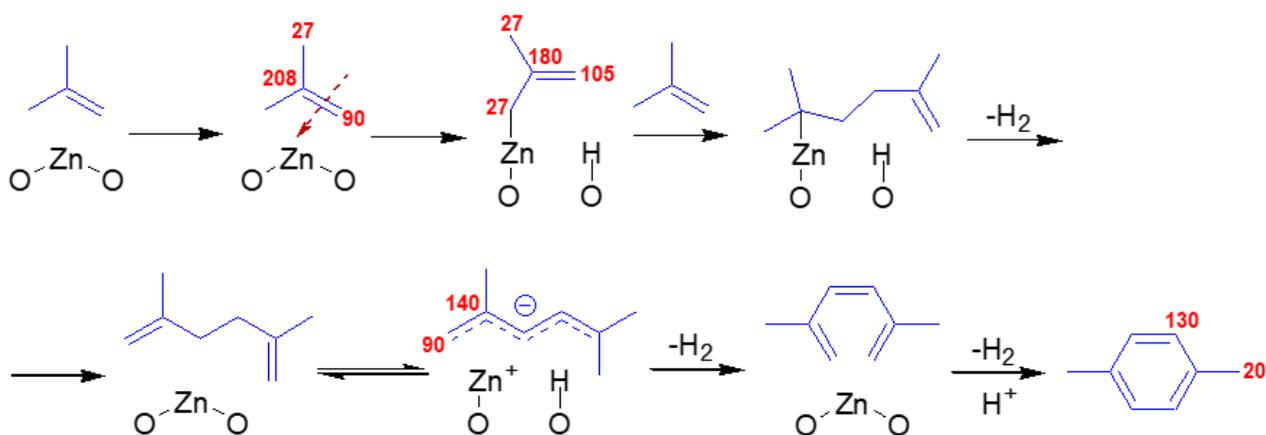


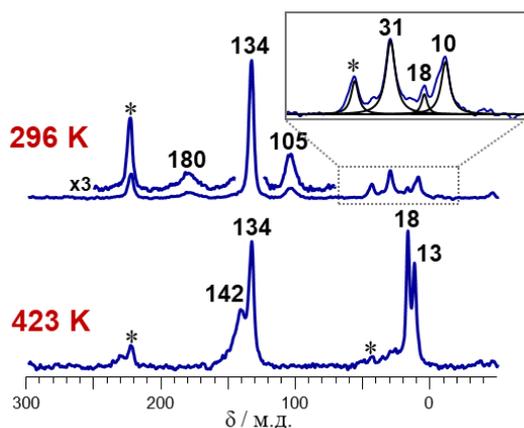
Рисунок 5 – Предполагаемый механизм олигомеризации и ароматизации изобутена на цеолитах Zn²⁺/ZSM-5 и ZnO/H-BEA; красным цветом отмечены химические сдвиги (¹³C) в спектрах ЯМР ВМУ, соответствующие приведенным структурам; символом O–Zn–O обозначены центры Zn²⁺(OZ⁻)₂, где OZ⁻ – отрицательно заряженный центр цеолитного каркаса, Si–O–Al, для цеолита Zn²⁺/ZSM-5 и частицы ZnO для цеолита ZnO/H-BEA; символом O–H (H⁺) обозначен БКЦ (группа Si–O(H)–Al)

Было установлено, что при 296 К на $Zn^{2+}/ZSM-5$ происходит изомеризация двойной связи в изобутене, вероятно, с участием детектируемого интермедиата – 2-метил- σ -аллилцинк. Показано, что на цеолите $ZnO/H-BEA$ первой стадией превращения изобутена является интенсивная олигомеризация при 296 К. Для обоих цеолитов $Zn^{2+}/ZSM-5$ и $ZnO/H-BEA$ при 523–623 К обнаруживаются делокализованные карбанионные частицы, предшествующие образованию ароматических углеводородов в качестве конечных продуктов реакции. Причем интермедиаты сопряженной полимеризации не наблюдаются. На основании эволюции обнаруженных интермедиатов с температурой был предложен механизм ароматизации изобутена и его олигомеров с участием цинковых центров и БКЦ (Рисунок 5).

Раздел 4.3 посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$. С помощью применения методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС выявлено, что этилен образует π -комплекс с центрами Zn^{2+} (Рисунок 6: 134 м.д., 1586 и 1332 cm^{-1}). Было получено, что при 373–473 К происходит димеризация этилена в бутен-2, стабилизированный на Zn -центрах (Рисунок 6: 142, 18 и 13 м.д., 1386, 1436, 1448 и 1464 cm^{-1}).

Предложено, что интермедиат димеризации этилена в бутен-2, характеризуемый сигналами на 180, 105, 31 и 10 м.д. и полосами поглощения на 1411, 1458 и 1637 cm^{-1} , представляет собой бут-3-ен-1-илцинк (Рисунок 6). Таким образом, димеризация этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$, по всей видимости, протекает с участием цинковых центров.

(а) $(1-^{13}\text{C})\text{C}_2\text{H}_4$ на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$



(б) C_2H_4 на $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$

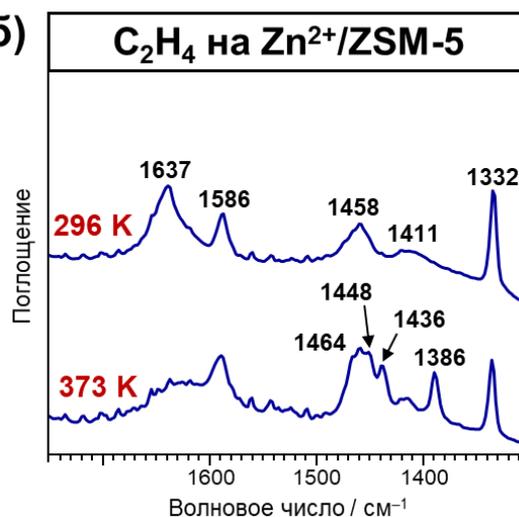


Рисунок 6 – Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (а) и ИК-спектры (б) для этилена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296–423 К; звездочкой (*) обозначены боковые полосы вращения

На основании полученных спектроскопических данных и анализа литературы было предложено два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка – с участием винилцинковых частиц (Рисунок 7, путь **A**) и через образование мостикового C_4 -интермедиата (Рисунок 7, путь **B**). Квантово-химические в рамках теории функционала плотности показали, что путь **B** является более энергетически предпочтительным вследствие того, что активационные барьеры всех стадий, ведущих к образованию бут-3-ен-1-илцинка, для этого пути ниже.

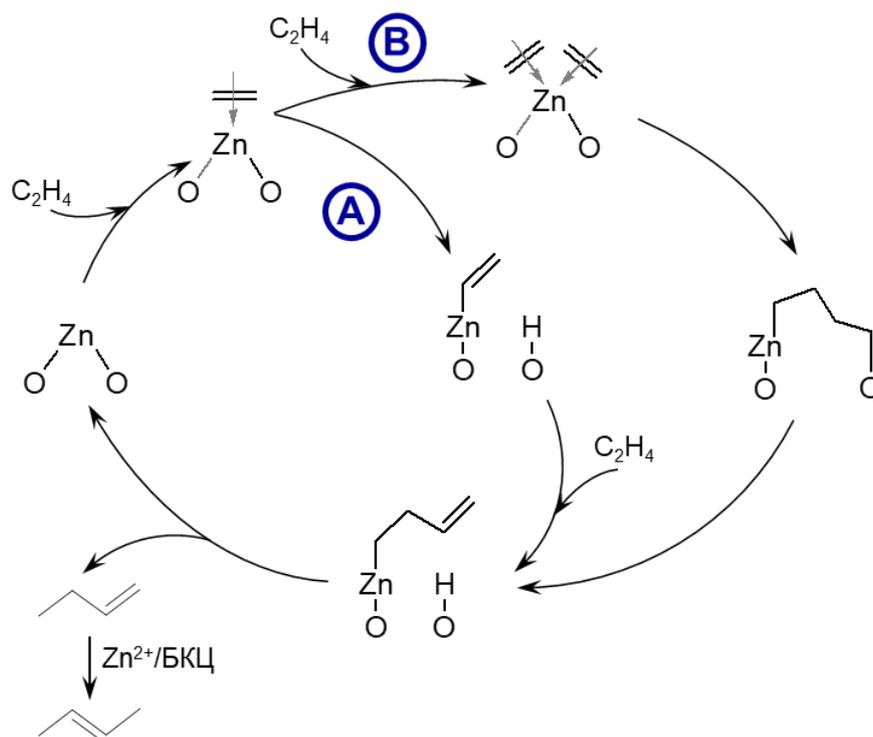


Рисунок 7 – Возможные пути димеризации этилена на $Zn^{2+}/ZSM-5$: через образование винилцинковых частиц (путь **A**) и через образование мостикового интермедиата (путь **B**); символом $O-Zn-O$ обозначен центр Zn^{2+} в цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$; символом $O-H$ обозначен БКЦ (группа $Si-O(H)-Al$)

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. С использованием методов ^{13}C ЯМР ВМУ и ИКС получены доказательства того, что введение Zn, Cu и Ag в цеолиты ZSM-5 и BEA приводит к изменению механизма олигомеризации и ароматизации $\text{C}_3\text{--C}_4$ алкенов по сравнению с превращением на H-формах цеолитов. Показано, что интермедиатами олигомеризации и ароматизации алкенов являются π -комплексы алкенов с металлсодержащими катионными центрами и металл-аллильные частицы. Предложено, что Zn-, Cu- и Ag-содержащие центры осуществляют диссоциацию связи C–H в π -комплексе с последующим встраиванием второй молекулы алкена по связи металл-углерод в металл-аллильной частице. Ароматизация олигомерных алкенов может проходить с участием как металлсодержащих, так и брэнстедовских кислотных центров.
2. Обнаружено, что в зависимости от температуры превращение пропилена на Cu-модифицированном цеолите ZSM-5 может проходить преимущественно по пути окисления в акролеин (573–673 К) или ароматизации в толуол (> 673 К). Получено, что как катионные центры Cu^{2+} , так и оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ осуществляют диссоциацию связи C–H в пропилене с образованием аллилмедных частиц, которые являются ключевыми интермедиатами олигомеризации и окисления. Предложено, что окисление аллильных интермедиатов может происходить с участием оксо-кластеров меди $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$.
3. Предложен механизм ароматизации пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 с участием центров Ag^+ через образование карбанионных аллильных частиц. Получено, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов. Показано, что частицы Ag^0 , образующиеся при восстановлении центров Ag^+ , неактивны в превращении пропилена.

4. Показано, что на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ олигомеризация и ароматизация бутена и изобутена осуществляются преимущественно с участием центров Zn^{2+} через образование карбанионных интермедиатов. В то же время, на цеолите $ZnO/H\text{-BEA}$ превращение бутенов происходит с участием как Zn -центров, так и БКЦ. С применением квантово-химических расчетов получено, что отличие в свойствах цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ объясняется разной стабильностью π -комплексов бутенов с катионами Zn^{2+} и частицами ZnO .
5. Показано, что цеолит $ZSM\text{-}5$, модифицированный катионными центрами Zn^{2+} , способен осуществлять селективную димеризацию этилена в бутен-2. Установлено, что интермедиатами превращения этилена являются π -комплекс этилена с центрами Zn^{2+} и бут-3-ен-1-илцинк. С использованием квантово-химических расчетов показано, что возможны два пути димеризации этилена: во-первых, образование цинк-винильного фрагмента и встраивание второй молекулы этилена по связи $Zn\text{-}C$, во-вторых, синхронное раскрытие связей $C=C$ в двух молекулах этилена с образованием мостиковых димерных частиц $Zn\text{-(}CH_2)_4\text{-}O$. Получено, что наиболее энергетически выгодным является второй реакционный путь.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Kolganov, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Which Species, Zn^{2+} Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient for Olefin Aromatization? ^{13}C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 14224–14233.
2. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutene Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolite: Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C – 2021. – Vol. 125. – № 28. – P. 15343–15353.
3. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn^{2+} -Modified ZSM-5 Zeolite // The Journal of Physical Chemistry C – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.
4. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // Microporous and Mesoporous Materials – 2023. – Vol. 350. – P. 112448.
5. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ^{13}C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // ACS Catalysis – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 10248–10260.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Степанову Александру Григорьевичу, к.х.н. Габриенко Антону Алексеевичу и к.х.н. Арзуманову Сергею Суменовичу за помощь в освоении навыков исследовательской работы, обсуждение полученных результатов и поддержку в ходе выполнения диссертационной работы. Автор выражает благодарность Токтареву Александру Викторовичу (ИК СО РАН) за синтез образцов H-BEA, ZnO/H-BEA и Ag/H-ZSM-5 и к.х.н. Яшник Светлане Анатольевне (ИК СО РАН) за синтез образцов Cu^{2+} /H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5. Также автор выражает благодарность к.х.н. Просвирину Игорю Петровичу (ИК СО РАН) за анализ образцов методом РФЭС, к.х.н. Шашкову Михаилу Вадимовичу (ИК СО РАН) за проведение анализов методом ГХ/МС и к.х.н. Колганову Александру Александровичу (ИК СО РАН) за помощь в проведении квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты проводились с использованием ресурсов информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета.

ЛАЩИНСКАЯ Зоя Николаевна

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ C_2 – C_4 АЛКЕНОВ НА ЦЕОЛИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zn, Cu, Ag, МЕТОДАМИ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Автореф. дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 17.06.2024. Заказ № 39. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630900, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5
<http://www.catalysis.ru>