

УДК 541.183

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОРЕ ЦЕОЛИТА ТИПА NaX

Д.А. Фирсов, А.М. Толмачев, Н.Г. Крюченкова

(кафедра физической химии; e-mail: tolmach@phys.chem.msu.ru)

На основе теории функционала плотности проведены квантово-химические расчеты изменения энергетических и структурных характеристик молекул метанола, бензола и пропана при их адсорбции в поре цеолита типа NaX и на фрагменте полости. Наиболее энергетически выгодным является расположение молекул бензола, спирта и пропана вблизи катиона Na, при этом молекула спирта образует водородную связь с кислородным мостиком цеолита. При адсорбции двух молекул спирта они также локализуются у катиона Na с образованием межмолекулярной водородной связи. Проведено сравнительное моделирование катализа реакции дегидрирования пропана в полости и на фрагменте полости цеолита типа NaX, а также проанализировано влияние пространственных факторов на результаты моделирования.

Ключевые слова: цеолиты, NaX, метанол, бензол, пропан, DFT, квантовохимическое моделирование, адсорбция, катализ.

Цеолиты представляют большой интерес для многих химических и нефтехимических процессов, являясь катализаторами различных реакций. Они играют важную роль как сорбенты в процессах разделения жидких и газовых смесей. Это стимулирует интерес к детальным исследованиям свойств молекул, адсорбированных в полости цеолита, однако детальное теоретическое описание этих взаимодействий стало возможным лишь в последнее время.

В предыдущих работах [1–2] мы исследовали адсорбцию метанола, этанола и бензола в модельных порах активированного угля методами квантовой химии. В настоящей работе аналогичные расчеты проведены для молекул метанола, бензола и пропана, адсорбированных в поре цеолита типа NaX и на алюмосиликатном фрагменте поры с катионом Na.

Для расчетов мы выбрали метод теории функционала плотности (DFT). В настоящее время это один из наиболее эффективных методов, позволяющих рассчитывать структурные и энергетические свойства относительно больших систем. Мы использовали функционал B3LYP, который в соответствии с литературными данными [3] дает хорошие результаты для конденсированных систем с полярными молекулами [4]. Отличительной особенностью этого функционала является то, что члены, отвечающие за хартри-фоковский обмен и обобщенное градиентное приближение GGA, удачно компенсируют ошибки друг дру-

га, благодаря чему точность решения выше, чем при использовании традиционного метода Хартри–Фока.

Для моделирования мы взяли фрагмент структуры цеолита типа NaX состава $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$, где была оставлена только одна большая полость, «обрезанная» посередине каналов и дополненная атомами водорода. Внутрь получившейся полости помещали молекулы адсорбата. Кроме того, для оценки влияния всей полости нами был выполнен расчет как в полости, так и на фрагменте полости состава $\text{NaAl}_8\text{Si}_6\text{O}_{14}\text{H}_6$ с натрием в третьей кристаллографической позиции.

Для расчетов была использована программа PC GAMESS [5], представляющая собой вариант пакета GAMESS [6]. Стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии систем были найдены с использованием метода теории функционала плотности в варианте B3LYP с базисом 6-311G*.

Оптимизацию геометрии проводили без наложения ограничений по симметрии, фиксируя однако взаимное расположение атомов полости цеолита. Во всех случаях были найдены геометрические конфигурации, соответствующие минимумам на поверхностях потенциальной энергии.

При проведении расчетов задавали различные исходные положения молекулы бензола, одной или двух молекул метанола, однако во всех случаях находили для каждой системы одно и то же равновесное распо-

Таблица 1

Характеристики метанола в газовой фазе и в адсорбированном состоянии

Значение длин связей и углов	Газовая фаза	Активный уголь	Фрагмент полости	Цеолит NaX
Связь C–O,	1,41	1,41	1,41	1,42
Связь C–H,	1,10	1,10	1,11	1,11
Связь O–H,	0,97	0,97	1,00	1,00
Угол C–O–H, град.	107,1	107,4	109,0	109,1
Угол H _(CH₃) –C–O, град.	112,9	112,9	113,4	113,6
Угол H–C–H, град.	107,9	107,9	108,1	108,1
Значение зарядов на атомах, ат. ед.				
C	–0,276	–0,281	–0,307	–0,312
O	–0,620	–0,638	–0,633	–0,651
H _(CH₃) (среднее)	0,163	0,161	0,186	0,192
H _(OH)	0,407	0,414	0,442	0,453

ложение, соответствующее минимуму энергии. Относительная ошибка данного метода составляет менее 0,01 для длин связей и 0,1° для углов.

В табл. 1, 2 для сравнения приведены данные об адсорбции на активном угле [1]. Изменения структурных и энергетических характеристик молекул метанола значительно сильнее выражены в случае адсорбции на фрагменте и особенно в полости цеолита, что связано с большей полярностью связи адсорбат–адсорбент. Наиболее сильно эти изменения выражены для подвижных групп C–O–H. Кроме того, заметно принципиальное отличие: сумма зарядов на атомах при адсорбции на активном угле отрицательная (метанол «стягивает» на себя электронную плотность), а на цеолите – положительная (электронную плотность «стягивает» адсорбент).

При анализе изменения энергий для адсорбции двух молекул адсорбатов необходимо учитывать вклад энергий взаимодействия адсорбат–адсорбат и ограниченность ячейки. В случае метанола ограничение размеров модельной поры еще не проявляется, а энергия межмолекулярного взаимодействия за счет образования водородной связи резко увеличивает суммарную энергию адсорбции. Наши расчеты показали, что длина водородной связи в адсорбированном димере метанола (по сравнению с димерами в газовой фазе) увеличивается на 0,13 , а энергия образо-

вания димеров соответственно уменьшается. Однако внутримолекулярные геометрические характеристики молекул метанола мало отличаются от значений, полученных при адсорбции мономера.

Анализ геометрии адсорбционных комплексов показал, что наиболее энергетически выгодным является такое расположение молекул спирта, при котором они образуют водородные связи с кислородными мостиками цеолита (рис. 1). При адсорбции двух молекул спирта они также образуют межмолекулярную водородную связь (рис. 2).

Таблица 2

Характеристики димеров метанола в газовой фазе и в адсорбированном состоянии

Параметры	Газовая фаза	Адсорбция в угольной поре	Адсорбция на цеолите типа NaX
Длина водородной связи,	2,56	2,62	2,69
Угол O–H–O, град.	174	172	168
Энергия димера, кДж/моль	27,1	25,4	24,2

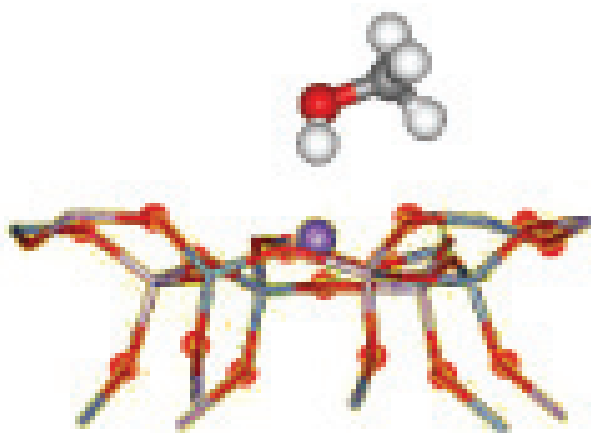


Рис. 1. Положение молекулы метанола в полости цеолита типа NaX (показан фрагмент полости, атомы кислорода фрагмента показаны шариками)

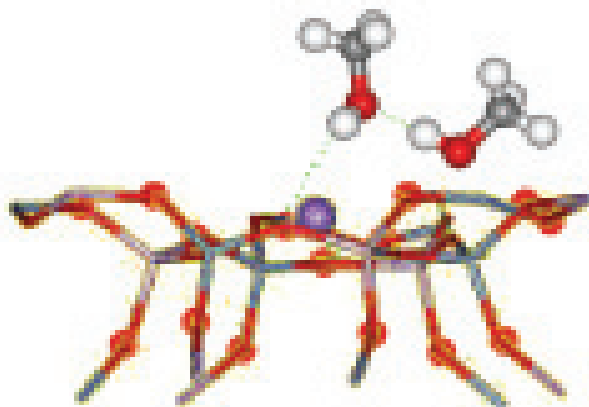


Рис. 2. Положение димера метанола в полости цеолита типа NaX (показан фрагмент полости, атомы кислорода фрагмента показаны шариками)

В табл. 3 приведены аналогичные данные для адсорбции молекулы бензола в порах активного угля и в полости цеолита типа NaX. Для более «жесткой» молекулы бензола изменения структуры не очень заметны, однако и в этом случае при адсорбции в полости цеолита выражены более ярко.

Анализ изменения геометрических характеристик при переходе от расчета на фрагменте к расчету в полости показывает, что, во-первых, эти изменения незначительны, однако в большинстве случаев длина внутримолекулярных связей при таком переходе несколько увеличивается. Это согласуется с изменением энергетических характеристик, показывающим более прочную связь в адсорбционном комплексе в случае учета полости целиком и ослабление внутримолекулярных связей. Из этой закономерности выпадает длина связи С–Н в пропане (табл. 4), что, по

нашему мнению, можно объяснить проявлением стерических факторов внутри полости цеолита. Интересно отметить, что, как видно из табл. 3, в случае циклической молекулы бензола наблюдается упрочение связей (уменьшение длин связей С–С) в цикле за счет взаимодействия атомов углерода с катионом Na (рис. 3).

Таким образом, квантово-химические расчеты подтверждают справедливость квазихимической модели [7], в которой образование адсорбционных комплексов связывается с изменением структурно-энергетических характеристик адсорбатов.

Представляет интерес выяснить, насколько изменения структурно-энергетических характеристик молекул при адсорбции в полости цеолита по сравнению с адсорбцией на фрагменте полости влияют на каталитическую активность реакций, поскольку такие расчеты обычно проводятся на небольшом фрагменте полости.

Таблица 3

Сравнение характеристик молекул бензола в газовой фазе и в адсорбированном состоянии

Параметр	Газовая фаза	Бензол на угле	Бензол на цеолите типа NaX
Длина связи С–С,	1,39	1,38	1,37
Длина связи С–Н,	1,09	1,11	1,19
Заряд на С, ат. ед.	–0,169	–0,165	–0,151
Заряд на Н, ат. ед.	0,169	0,163	0,159

Таблица 4

Сравнение характеристик пропана в полости цеолита типа NaX и на алюмосиликатном фрагменте

Параметр	Расчет на фрагменте	Расчет в полости цеолита
Длина связи С–С,	1,53	1,54
Длина связи С–Н,	1,11	1,09
Заряд на $C_{(CH_3)}$, ат. ед.	–0,156	–0,154
Заряд на $H_{(CH_3)}$, ат. ед.	0,052	0,051

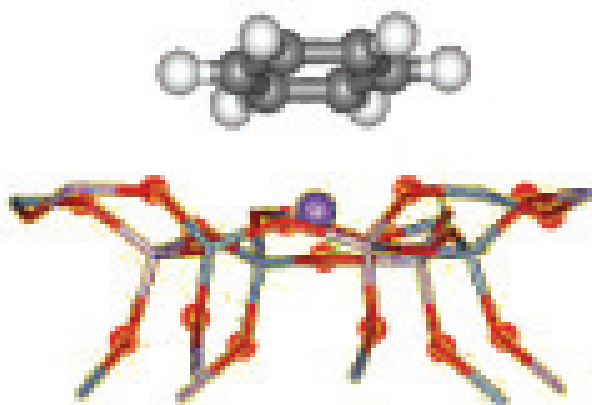


Рис. 3. Положение молекулы бензола в полости цеолита типа NaX (показан фрагмент полости, атомы кислорода фрагмента показаны шариками)

В этой связи нами было проведено соответствующие расчеты для реакции дегидрирования пропана



Механизм и энергетика этой реакции хорошо изучены как экспериментально [8], так и теоретически [9], однако в теоретических расчетах этой и подобных реакций всегда использовался небольшой алюмосиликатный фрагмент. Нас интересовало, насколько важен при теоретическом рассмотрении подобных реакций учет того факта, что реакция протекает в полости цеолита, насколько пространственные факторы и учет дополнительных межатомных взаимодействий повлияют на энергию активации.

Для ответа на этот вопрос нами были проведены две серии расчетов. В первой серии мы использовали полость цеолита типа NaX (как описано выше) целиком, во второй – был вырезан алюмосиликатный фрагмент, аналогичный использованному в литературных данных. Остальные параметры расчета (функционал, базис) для обеих серий совпадали.

На рис. 4 представлены результаты, полученные для этих двух серий расчетов (схематически представлена структура найденного переходного состояния). Видно, что учет полного окружения реакционного центра приводит к не очень сильному, но

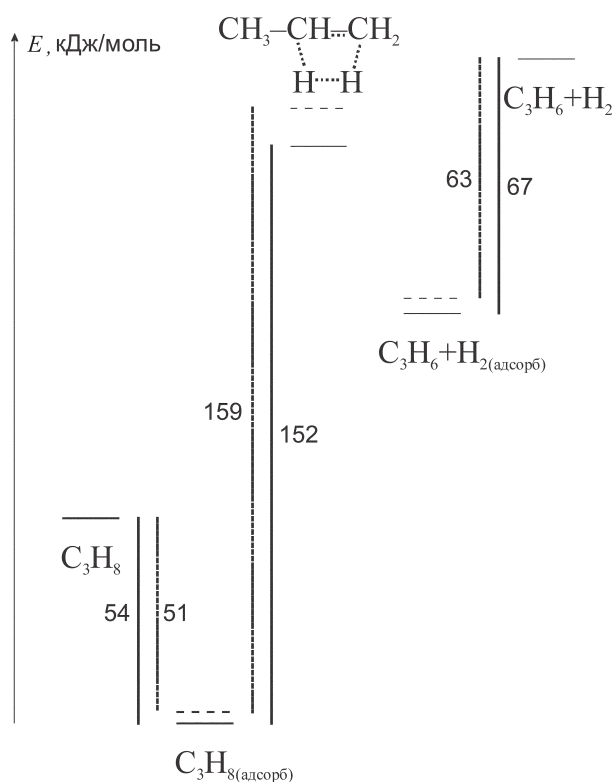


Рис. 4. Схема реакции дегидрирования пропана на фрагменте полости (пунктирные линии) и в полости цеолита типа NaX (сплошные линии).

все же заметному уменьшению энергии активации реакции от 159 до 152 кДж и соответственно к увеличению константы скорости и скорости реакции (с учетом относительных ошибок расчета, оцениваемых в пределах 1 кДж, и температуры реакции) в 3–5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фирсов Д.А., Толмачев А.М., Фролов В.В., Егоров Е.Н. // ЖФХ. 2007. **81**. № 12. С. 2258.
2. Толмачев А.М., Фирсов Д.А., Анучин К.М., Кузнецова Т.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. **45**. № 2. С. 177.
3. Cramer C.J. // Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. 2nd ed. Wiley, 2004. P. 281.
4. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. **98**. P. 5648.
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. **14**. P. 1347.
6. Granovsky A.A. URL <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
7. Tolmachev A.M. // Langmuir. 1991. N 7. P. 1400.
8. Puente G., Sedran U.A. // J. Catal. 1998. **179**. P. 36.
9. Fercaciu D., Lukinskas P. // J. Phys. Chem. A 2002. **106**. P. 1619.

Поступила в редакцию 22.04.08

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF ADSORPTION AND CATALYTIC PROPERTIES IN NaX ZEOLITE PORE

D.A. Firsov, A.M. Tolmachev, N.G. Kryuchenkova

(Division of Physical Chemistry)

Using Density Functional Theory method quantum-chemical calculations of energy and structure characteristics changes for methanol, benzene and propane adsorbed in NaX zeolites pore and on zeolite fragment were performed. The most energy stable structure is the one where benzene, alcohol or propane molecule is located near Na cation, and at the same time alcohol molecule creates hydrogen bond with oxygen bridge in zeolite. In case of two alcohol molecule adsorption they also are located near Na cation creating intramolecular hydrogen bond. Comparative modeling of the catalysis of the propane dehydration reaction in NaX zeolite cavity and on zeolite fragment was performed and influence of steric factors on the modeling results is analysed.

Key words: zeolites, NaX, methanol, benzene, propane, DFT, quantum-chemical modeling, adsorption, catalyze.

Сведения об авторах: Фирсов Денис Аркадьевич – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (495) 939-5243; Толмачев Алексей Михайлович – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (tolmach@phys.chem.msu.ru); Крюченкова Наталья Григорьевна – науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ (495) 939-5243.