УДК 661.721.41:544.478-03:544.18

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ СО НА Zn-Cu-Al-КАТАЛИЗАТОРЕ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСЧЕТОВ

А.В. Кравцов, Е.В. Попок, Е.М. Юрьев

Томский политехнический университет

E-mail: evgen-san@inbox.ru

Исследованы основные подходы к рассмотрению механизма адсорбции СО на низкотемпературных Zn-Cu-Al катализаторах синтеза метанола. С помощью квантово-химических методов расчета проведен анализ механизма синтеза, учитывающий образование положительно заряженного хемосорбированного комплекса. Исследованы структуры активных центров катализаторов. Рассчитаны энергии связи между адсорбированной молекулой СО и активным центром катализатора.

## Ключевые слова:

Метанол, поверхностный механизм синтеза, квантово-химические методы расчетов, активный центр, адсорбция, энергия связи. **Кеу words:** 

Methanol, surface mechanism of synthesis, quantum-theory methods, active center, adsorption, binding energy.

Метанол — один из наиболее широко распространенных химических продуктов в мире, используемых в нефтяной и газовой промышленности как ингибитор гидратообразования при добыче и транспортировке нефти и газа. Кроме того, метанол применяется для получения химических продуктов, перерабатываемых в полимерные материалы, красители, растворители, лекарственные препараты и прочие вещества. Метанол по своим физико-химическим свойствам позволяет использовать его не только непосредственно в качестве топлива [1].

На современных установках синтез метанола проводится с использованием катализаторов двух типов: высокотемпературные - цинк-хромовые и низкотемпературные – цинк-медные. Цинк-хромовые катализаторы термически более стабильны, но обладают меньшей активностью по сравнению с низкотемпературными цинк-медными. При использовании высокоактивных Zn-Cu-Al-каталитических систем происходит снижение селективности синтеза метанола по сравнению с Zn-Cr катализаторами. Однако срок службы и термическая стабильность Zn-Cu-Al катализаторов значительно выше [2]. Поэтому возникает необходимость сохранения селективности и создания условий по ингибированию побочного процесса синтеза углеводородов по реакции Фишера-Тропша на металлических центрах катализатора, образовавшихся в условиях термического распада Zn-Cu-кластеров.

Описание этого процесса с использованием различных физико-химических подходов позволяет учесть механизм формирования активного центра на поверхности Zn-Cu-Al-катализатора и режимы активации кластера. Использование метода математического моделирования позволяет также решить проблему тестирования катализаторов различных марок для синтеза метанола. Поэтому основной целью данной работы является обоснование механизма синтеза метанола на поверхности Zn-Cu-Al катализаторов с помощью квантово-химических расчетов. С помощью полученных результатов планируется составить математическую модель процесса синтеза метанола, а полученные термодинамические значения будут использованы для нахождения констант скоростей реакций, протекающих на поверхности катализатора. Составленная таким образом математическая модель позволит решить основные вопросы существующих промышленных установок синтеза метанола: прогнозирование работы установки и тестирование катализаторов различных производителей.

При составлении математической модели процесса было решено опираться на общепринятую многоуровневую схему построения структуры математических моделей химических процессов, предложенную М.Г. Слинько [3]. На первом этапе проводится выяснение механизма процесса, на основе которого составляется кинетическая модель процесса и модель переноса вещества в слое катализатора. Следующим шагом является составление математической модели реактора и технологической схемы в целом.

В настоящее время в научной литературе рассматриваются два варианта элементарных механизмов, имеющих место при синтезе метанола на Zn-Cu-Al катализаторах. Первый подход основан на том, что синтез метанола предваряется реакциями ударного замещения воды диоксидом углерода [4]. Адсорбированная на первом этапе механизма молекула воды впоследствии замещается на поверхности катализатора приходящей из газовой фазы молекулой СО<sub>2</sub>, молекула воды при этом переходит в газовую фазу. Далее происходит взаимодействие адсорбированного  $CO_2$  с водородом, в результате чего образуется конечный продукт метанол. Для данного механизма характерна следующая схема превращения основных веществ, где [Me] – металлический центр на поверхности катализатора:

 $[Me]H_2O \xrightarrow{+CO_2} [Me]H_2O \cdot CO_2 \xrightarrow{-H_2O} [Me]CO_2$  $\xrightarrow{+H_2} [Me]CO_2 \cdot H_2 \xrightarrow{+2H_2} [Me]CH_3OH + H_2O$ 

Второй подход основан на том, что основным веществом синтеза является молекула СО, которая, адсорбируясь на активном центре слабо восстановленного катализатора, образует положительно заряженный хемосорбированный комплекс Ме-СО [5, 6, 10]. Диффузия атомов водорода под воздействием высокого давления возрастает, вследствие чего они «растворяются» в приповерхностном слое катализатора и при взаимодействии с его поверхностью приобретают эффективный отрицательный заряд. В ходе последовательных стадий (рис. 1) связь Ме-СО насыщается отрицательно заряженными атомами водорода, в результате чего происходит разрыхление этой связи и отщепление конечного продукта – метанола. Основной побочной реакцией является образование углеводородов по реакции Фишера-Тропша на динамично возникающих в процессе эксплуатации металлических центрах Zn-Cu-Al-катализатора, которые в промышленном синтезе метанола непрерывно пассивируются СО<sub>2</sub>, присутствующим в исходном синтез-газе в концентрации около 8 об. %.



Рис. 1. Поверхностный механизм синтеза метанола

Для подтверждения предложенных механизмов проводились соответствующие лабораторные исследования. Эксперименты с меченым атомом кислорода [7] показали, что источником атома кислорода в молекуле метанола является углекислый газ или вода. В то же время спектроскопические анализы говорят об образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса Me–CO [5].

В данной работе проведен анализ механизма, учитывающего образование поверхностных соединений на катализаторе. Этот механизм позволяет учесть физико-химические свойства поверхности катализатора и наиболее точно прогнозировать его промышленную эксплуатацию.

У исследователей нет четкого представления по поводу структуры активного центра катализатора. На основе ЭПР-исследований авторами работы [8] указывается, что в структуре катализатора находятся фрагменты  $Cu^{2+}-O-M-O-Cu^{2+}$ , которые вероятно и являются активными центрами синтеза. Некоторые авторы [6] говорят о внедрении атомов меди в кристаллическую решетку оксида цинка. Для выяснения структуры активного центра и обоснования выбранного механизма нами были проведены подтверждающие квантово-химические расчеты.

В качестве метода расчета для данной работы был выбран метод DFT – Density Functional Study [9]. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP). Данная модель подходит для расчетов гетерогенных систем, и позволяет с достаточной точностью рассчитать необходимые энергетические параметры. Базисом был избран набор 6–311G\*\* [10].

Основным критерием, подтверждающим возможность существования данной поверхностной структуры, была выбрана энергия связи между активным центром катализатора и адсорбированной молекулой угарного газа. Эта энергия вычислялась из разницы общей энергии адсорбированной структуры и суммы общих энергий молекулы СО и активного центра:

$$E_{\rm cb} = E_{\rm Clst-CO} - (E_{\rm Clst} + E_{\rm CO}),$$

где  $E_{\rm cb}$  – энергия связи между кластером и адсорбированной молекулой CO;  $E_{\rm Clst-CO}$  – общая энергия кластера с адсорбированной молекулой CO;  $E_{\rm Clst}$  – общая энергия кластера;  $E_{\rm CO}$  – общая энергия молекулы CO.

Расчет проводился для температуры 543 К и давления 6 МПа, т. к. эти значения являются средними для реакции синтеза метанола.

Для расчетов энергий молекул были выбраны оптимизированные структуры, представленные на рис. 2. Геометрические параметры оптимизированных структур приведены в табл. 1. В ходе оптимизации не было получено ни одной мнимой частоты колебаний, что доказывает их стационарность.

**Таблица 1.** Геометрические параметры оптимизированных структур

Структура	Геометрические параметры
a	$\begin{array}{l} r(O_{(1)}-C)=1,1129 \ \text{\AA},\ r(Zn-C)=1,9923 \ \text{\AA},\\ r(O_{(2)}-Zn)=1,7043 \ \text{\AA},\ r(O_{(2)}-Cu)=1,8142 \ \text{\AA},\\ r(Zn-Cu)=3,3471 \ \text{\AA},\\ \angle(Zn-C-O_{(1)})=179,179^\circ,\ \angle(C-Cn-O_{(2)})=174,225^\circ,\\ \angle(C-Zn-Cu)=167,231^\circ,\ \angle(Cu-Zn-O_{(2)})=18,544^\circ,\\ \angle(Cu-O_{(2)}-Zn)=144,073^\circ,\ \angle(Zn-Cu-O_{(2)})=17,383^\circ. \end{array}$
б	$\begin{array}{l} r(O_{(1)}-C)=1,1199 \text{ \AA}, \ r(Cu-C)=1,852 \text{ \AA}, \\ r(O_{(2)}-Cu)=1,8098 \text{ \AA}, \ r(O_{(2)}-Zn)=1,7434 \text{ \AA}, \\ r(Zn-Cu)=3,2549 \text{ \AA}, \\ \angle(Cu-C-O_{(1)})=179,746^\circ, \ \angle(C-Cu-O_{(2)})=174,269^\circ, \\ \angle(C-Cu-Zn)=162,550^\circ, \ \angle(C-Cu-O_{(2)})=174,269^\circ, \\ \angle(Cu-O_{(2)}-Zn)=132,669^\circ, \ \angle(Cu-Zn-O_{(2)})=24,119^\circ. \end{array}$
В	$ \begin{array}{l} r(O_{(1)}-C)=1,1435 \ \ \ \dot{A}, \ \ r(Zn-C)=2,5227 \ \ \dot{A}, \\ r(O_{(3)}-Zn)=1,8799 \ \ \dot{A}, \ \ r(O_{(3)}-Cu_{(2)})=1,821 \ \ \dot{A}, \\ r(O_{(4)}-Cu_{(2)})=1,827 \ \ \dot{A}, \ \ r(O_{(4)}-Cu_{(1)})=1,8327 \ \ \dot{A}, \\ r(O_{(2)}-Cu_{(1)})=1,8217 \ \ \dot{A}, \ \ r(O_{(2)}-Zn)=1,8795 \ \ \dot{A}, \\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ $
Γ	$ \begin{array}{l} r(O_{(1)}-C)=1,1494\ \mbox{\AA},\ r(Cu_{(1)}-C)=1,8439\ \mbox{\AA},\\ r(O_{(2)}-Cu_{(1)})=1,9906\ \mbox{\AA},\ r(O_{(2)}-Cu_{(2)})=1,7981\ \mbox{\AA},\\ r(O_{(3)}-Cu_{(2)})=1,81\ \mbox{\AA},\ r(O_{(3)}-Cu)=1,8648\ \mbox{\AA},\\ r(Zn-O_{(4)})=1,8319\ \mbox{\AA},\ r(O_{(4)}-Cu_{(1)})=1,8075\ \mbox{\AA},\\ \angle(Cu_{(1)}-C-O_{(1)})=174,597^\circ,\ \angle(C-Cu_{(1)}-O_{(2)})=97,422^\circ,\\ \angle(C-Cu_{(1)}-O_{(4)})=171,854^\circ,\ \angle(O_{(2)}-Cu_{(2)}-O_{(3)})=95,228^\circ,\\ \angle(Cu_{(1)}-O_{(2)}-Cu_{(2)})=170,63^\circ,\ \angle(Cu_{(2)}-O_{(3)}-Zn)=96,667^\circ,\\ \angle(O_{(3)}-Zn-O_{(4)})=165,728^\circ,\ \angle(Cu_{(1)}-O_{(4)}-Zn)=101,023^\circ. \end{array} $



Рис. 2. Оптимизированные структуры для расчета энергий молекул

В периодической литературе [5, 11] встречаются противоположные мнения о том, на каком из атомов металлов происходит адсорбция молекулы СО, поэтому энергия кластера при адсорбции СО была рассчитана как на для атома цинка, так и для атома меди. Одновременная адсорбция молекулы СО на каждом металле невозможна энергетически, и поэтому данная форма не бралась во внимание.

Также в литературе встречается упоминание о структуре активного центра, состоящего их шести атомов [8], т. е. из структуры Cu<sup>2+</sup>–O–M–O–Cu<sup>2+</sup>. Исходя из этого представления, предложена форма активного центра катализатора, рис. 3.



**Рис. 3.** Шестиатомный активный центр катализатора синтеза метанола

Важной задачей являлось выяснение возможности адсорбции молекулы СО как на атоме цинка, так и на атоме меди. Коллектив авторов [11] говорит об адсорбции молекулы СО на отдельных атомах цинка или меди, но это утверждение представляется сомнительным, т. к. вероятность полного разрушения кристаллической решетки оксидного катализатора крайне мала.

Для вычисления энергии связи адсорбированной молекулы СО была рассчитана энергия отдельной молекулы СО и свободного активного центра при тех же значениях давления и температуры, в том числе с применением метода расчета, использованного для адсорбированных форм, табл. 2.

Как видно из табл. 1, наиболее прочной связью обладает трехатомный кластер с адсорбированной на меди молекулой СО (рис. 2,  $\delta$ ) – 308,46 кДж/моль. Если в качестве активного металла выступает атом цинка (рис. 2, *a*), энергия связи уменьшается на 25,1 кДж/моль – значение достаточное, чтобы утверждать, что активным металлом является атом меди. Энергия связи адсорбированной молекулы СО на поверхности шестиатомных кластеров (рис. 2, *в*, *г*) более чем в 2 раза меньше, и поэтому можно утверждать, что данные структуры энергетически невыгодны.

Эноргия	Вид активного центра, рис. 2				
Энергия	а	б	В	Г	
<i>E</i> <sub>CO</sub> , a.e.	-113,3000	-113,3000	-113,3000	-113,3000	
E <sub>CLST</sub> , a.e.	-3494,7903	-3494,7903	-5286,0201	-5286,0201	
E <sub>CLST-CO</sub> , a.e.	-3608,1982	-3608,2078	-5399,3252	-5399,3643	
E <sub>CLST+CO</sub> , a.e.	-3608,0903	-3608,0903	-5399,3201	-5399,3201	
<i>Е</i> <sub>св</sub> , а.е.	0,1079	0,1175	0,0051	0,0442	
Е <sub>св</sub> , ккал/моль	67,679	73,675	3,180	27,720	
Е <sub>св</sub> , кДж/моль	283,36	308,46	13,31	116,06	

Таблица 2. Результаты расчета общей энергетики структур

Таким образом, в ходе данного исследования с помощью квантово-химических методов был проведен подтверждающий расчет адсорбции молекулы СО на низкотемпературном катализаторе синтеза метанола. В ходе расчета было показано, что наиболее вероятным активным центром катализатора является трехатомный кластер, содержащий атомы меди, цинка и кислорода (рис. 2, *б*). Наиболее вероятным активным металлом в кластере является атом меди, т. к. связь адсорбированной

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Секунова М.В. Метанол важный сырьевой ресурс при производстве топлив // Мир нефтепродуктов. 2007. № 4. С. 4–8.
- Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Мортиков Е.С., Капустин В.М. Производство метанола: современное состояние промышленности и тенденции развития // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 7. – С. 3–8.
- Слинько М.Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. – 96 с.
- Кравцов А.В., Новиков А.А., Коваль П.И. Компьютерный анализ технологических процессов. – Новосибирск: Наука, 1988. – 216 с.
- Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода // Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник. – Иваново: Наука, 1980. – С. 33–40.
- Weigel J., Koeppel R., Baiker A. Surface species in CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper/zirconia: on the methanol synthesis mechanism // Langmuir. – 1996. – № 12. – P. 5319–5329.

на меди молекулы СО больше остальных. Это не исключает возможность адсорбции молекулы СО на цинке, т. к. энергия этой связи достаточно велика — 283,36 кДж/моль, но все же меньше, чем в случае адсорбции на меди. Поэтому для составления математической модели был выбран трехатомный кластер с адсорбцией молекулы СО на меди.

## Выводы

Проанализированы основные подходы к рассмотрению адсорбции СО на низкотемпературных Zn-Cu-Al-каталитических системах синтеза метанола. С помощью квантово-химических методов расчета проанализирован механизма синтеза, основанный на образовании на поверхности катализатора положительно заряженного хемосорбированного комплекса. В качестве активного центра катализатора выбраны наиболее часто встречающиеся в литературе структуры, состоящие из трех и шести атомов. По значениям энергий связей, полученных при расчете, показано, что наиболее энергетически выгодным является трехатомный активный центр, энергия связи которого 308,46 кДж/моль.

- Takeuchl A., Katzer J. Mechanism of methanol formation // Journal of Physical Chemistry. 1981. V. 52. № 85. P. 937–939.
- Алтынников А.А., Ануфриенко В.Ф., Розовский А.Я. Обнаружение кластеров ионов меди в оксидных Cu-Zn-Al катализаторах синтеза метанола по данным ЭПР // Кинетика и катализ. – 1999. – Т. 40. – № 1. – С. 129–133.
- Gokhale A.A., Kandoi S., Greely J.P., Mavrikakis M., Dumesic J.A. Molecular-level description of surface chemistry in kinetic models using density functional theory // Chemical Engineering Science. – 2004. – V. 59. – № 22–23. – P. 4679–4691.
- Полищук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Издво ТПУ, 2006. – 146 с.
- Hye-Won Lim, Myung-June Park, Suk-Hwan Kang, Ho-Jeong Chae, Jong Wook Bae, Ki-Won Jun. Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V. 23. – № 48. – P. 10448–10455.

Поступила 26.01.2011 г.