

# DFT study of zeolite MFI substituted with magnesium for the activation of methane

Brian D. Montejo-Valencia, PhD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Ana G Méndez recinto de Gurabo, Puerto Rico, montejob1@uagm.edu

*Abstract— Methane gas reserves (CH<sub>4</sub>) have been growing exponentially in the United States due to the discovery of new shale gas deposits. CH<sub>4</sub> is currently burned to produce synthesis gas, but new alternatives are being sought for its use. This paper discusses the feasibility of Mg-MFI catalyst synthesis for CH<sub>4</sub> conversion. A DFT analysis was performed to quantify the effect of the distribution of aluminum atoms in the ring of zeolite MFI exchanged with magnesium (Mg). Our results indicate that the most stable substitution of Al in Mg-MFI is achieved at the T11-T2 crystallographic sites of zeolite. Furthermore, the adsorption energies of CH<sub>4</sub> in Mg-MFI reached values of up to -111 kJ/mol, being the strongest adsorption energies reported so far for a zeolite. After the adsorption, the activation of CH<sub>4</sub> occurs leading to the formation of an acid Brønsted site in the  $\alpha$  ring and the formation of a bond between the methyl (CH<sub>3</sub>) and Mg. Our results show that the activation of CH<sub>4</sub> requires high reaction energies that are in the range between 154 to 266 kJ/mol, suggesting that Mg-MFI would not be a good catalyst for reactions that require CH<sub>4</sub> activation.*

**Keywords**– Zeolites, MFI, DFT, Mg-MFI, Methane, Shale gas.

Digital Object Identifier (DOI):  
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.81>  
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

# Análisis DFT de zeolita MFI sustituida con magnesio para la activación de metano

Brian D. Montejo-Valencia, PhD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Ana G Méndez recinto de Gurabo, Puerto Rico, montejob1@uagm.edu

**Resumen—** Las reservas de gas metano ( $\text{CH}_4$ ) han venido creciendo exponencialmente en los Estados Unidos debido al descubrimiento de nuevos yacimientos de gas de esquisto. En la actualidad el  $\text{CH}_4$  es quemado para producir gas de síntesis, pero se están buscando nuevas alternativas para su uso. En este trabajo se analiza la viabilidad de la síntesis del catalizador Mg-MFI para la conversión del  $\text{CH}_4$ . Se realizó un análisis DFT para cuantificar el efecto de la distribución de los átomos de aluminio (Al) en el anillo o de la zeolita MFI intercambiada con magnesio (Mg). Nuestros resultados indican que la sustitución más estable de Al en Mg-MFI se logra en los sitios cristalográficos T11-T2 de la zeolita. Además, las energías de adsorción de  $\text{CH}_4$  en Mg-MFI alcanzaron valores de hasta -111 kJ/mol, siendo las energías de adsorción más fuertes reportadas hasta el momento para una zeolita. Posterior a la adsorción, ocurre la activación del  $\text{CH}_4$  que lleva a la formación de un sitio ácido de Brønsted en el anillo o y la formación de un enlace entre el metil ( $\text{CH}_3$ ) y el Mg. Los resultados muestran que la activación de  $\text{CH}_4$  requiere de energías de reacción altas que están en el rango entre 154 a 266 kJ/mol, sugiriendo que Mg-MFI no sería un buen catalizador para reacciones que requieran la activación de  $\text{CH}_4$ .

**Palabras clave –** Zeolitas, MFI, DFT, Mg-MFI, metano, gas de esquisto.

## I. INTRODUCCION

Las reservas de gas de esquisto (Gas Natural) cuyo componente principal es el metano ( $\text{CH}_4$ ) han venido creciendo exponencialmente en los Estados Unidos. De acuerdo con la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA) las reservas de metano en los EE.UU han alcanzado los 11.8 trillones de pies cúbicos[1] y es ahora la principal fuente de hidrocarburos [2]. La Fig. 1 muestra la Energía producida en EE. UU por fuente, donde se destaca que desde el año 2010 la producción de energía a partir de gas natural superó a la energía producida a partir de carbón o petróleo.

El uso de  $\text{CH}_4$  como materia prima es un desafío debido a la alta estabilidad de la molécula, que se ve reflejada en su alta energía de disociación del enlace C-H (438.8 kJ/mol) [3]. Además, es difícil de alcanzar una alta selectividad hacia un producto deseado debido a la alta reactividad del radical metil ( $\text{CH}_3$ ) formado después de la disociación del  $\text{CH}_4$ . En la actualidad el  $\text{CH}_4$  se utiliza para formar gas de síntesis (Rx 1) a temperaturas superiores de 1000 K para luego ser convertido a diferentes hidrocarburos y/o alcoholes.[4]

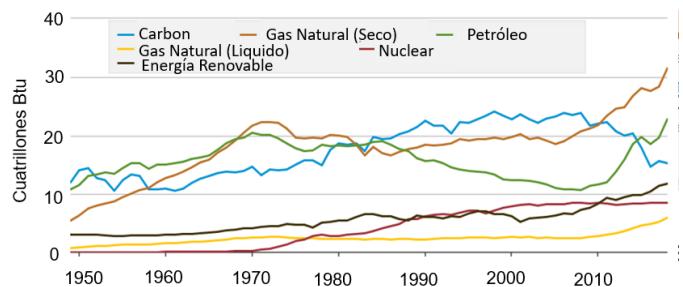


Fig. 1 Producción de energía en EE. UU por fuente. Fuente: Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA).

Debido a las altas reservas de este gas, el interés hacia encontrar nuevas rutas catalíticas más selectivas para la conversión de  $\text{CH}_4$  ha aumentado. Un enfoque que se ha venido estudiando es la activación de  $\text{CH}_4$  utilizando zeolitas intercambiadas con metales. Por ejemplo, la zeolita MFI sustituida con Zn, ha mostrado que puede activar metano a temperaturas moderadas de 500 K.[4] Varios estudios teóricos y experimentales se han enfocado en tratar de entender a nivel molecular como estos catalizadores pueden activar el  $\text{CH}_4$  usando pruebas de caracterización como espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). [5], [6].

Sustituciones de la zeolita MFI con otros metales como cobre (Cu) y hierro (Fe) también se han estudiado para la activación de  $\text{CH}_4$  [5]–[7]. La sustitución de Cu se puede dar de dos maneras: Mediante la formación de “oxoclusters”  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$  o mediante la sustitución sencilla de  $\text{Cu}^{2+}$  en los anillos de MFI (Cu-MFI) [8], [9]. La barrera energética obtenida para la disociación de metano en  $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$  (82 kJ/mol) es menor que la obtenida en Cu-MFI (129 kJ/mol).

Otros estudios se han enfocado en determinar como la distribución de los aluminios en el anillo de la zeolita afecta sus propiedades catalíticas [10]. Por ejemplo, Grunder y compañeros de trabajo determinaron como la distribución de aluminio en la zeolita MFI afectaba la acides de Brønsted para la activación de cierto tipo de alcanos [11], [12]. Estudios pasados también se han enfocado en determinar en qué posiciones cristalográficas los aluminios son sustituidos mediante el uso de técnicas de caracterización como RMN y mediante simulaciones usando la teoría del funcional de la densidad (DFT) por sus siglas en inglés [8], [13].

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.81>

ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

Aunque se han realizado múltiples estudios para entender como la distribución de aluminios afecta las propiedades catalíticas de diferentes tipos de zeolitas, solo pocos han analizado como la distribución de aluminios afecta la capacidad de activar el CH<sub>4</sub>. Por ejemplo, las zeolitas Cu-MOR y Zn-MFI fueron analizadas para la activación de CH<sub>4</sub> reportando barreras energéticas de 63 kJ/mol y 87 kJ/mol para las sustituciones optimas de aluminio [14], [15].

Sin embargo, investigaciones sobre la sustitución de otros metales diferentes a Cu, Zn, y Fe son nulas en la literatura, por lo que planteamos en este artículo analizar la sustitución de magnesio Mg en la zeolita MFI y determinar su factibilidad para la activación del CH<sub>4</sub>.

## II. METODOLOGÍA

La Fig. 2 muestra la celda unitaria de la zeolita MFI, la cual presenta una simetría ortorrómbica y cuyos parámetros geométricos son  $a = 20.09 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.738 \text{ \AA}$  y  $c = 13.142 \text{ \AA}$ . Se analizó la sustitución de Mg en el anillo  $\alpha$  (Fig. 3) de MFI el cual ha sido reportado como el anillo más activo catalíticamente [15]. Dos átomos de aluminio fueron sustituidos en el anillo para estabilizar la carga del Mg<sup>+2</sup> en la sustitución [16]. Se analizaron sistemáticamente todas las combinaciones posibles para el remplazo de dos átomos de Si por átomos de Al. La única restricción que se impuso fue la de la regla de Loewenstein, que especifica que no se pueden tener dos sustituciones seguidas de Al.

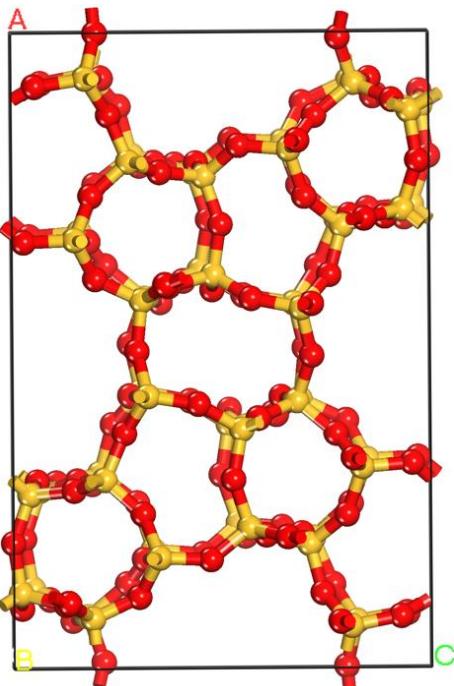


Fig. 2. Celda Unitaria de la zeolita MFI.

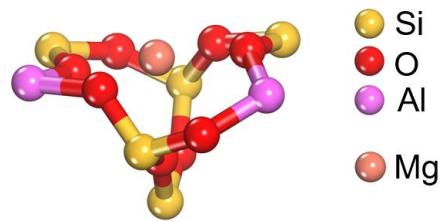


Fig. 3. Anillo con la sustitución de dos Al y un Mg.

Las energías de reacción para la activación de CH<sub>4</sub> se obtuvieron usando calculaciones periódicas de DFT. Las calculaciones se hicieron usando el paquete computacional VASP 5.4 [17], [18] con el gradiente de aproximación generalizado Perdew-Burke-Ernzrhof (PBE) [19], [20]. Potenciales estándar PAW fueron usados para todos los elementos (Si, O, Mg, Al, C, H) [18], [21]. Las interacciones por dispersión fueron tomadas en consideración con el método DFT – D3 [22]. La zona de Brillouin se restringió al punto G. La energía del “cutoff” se fijó en 500 eV. Se realizó una optimización total de los átomos dejando los parámetros de la celda unitaria fijos. Se asumió una convergencia en las corridas cuando la fuerza en todos los átomos fuera menor a 0.05 eV/ Å.

## III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Las energías relativas del anillo  $\alpha$  de MFI con respecto a la sustitución de aluminio más estable se muestran en la Fig. 4. La sustitución mas estable es en el sitio T11-T2 seguido por T7-T1. La sustitución mas inestable es para T7-T5 y tiene una energía de 80 kJ/mol mayor que la obtenida para T11-T2. Haciendo una comparación de las estructuras optimizadas con la sustitución, se destaca que el Mg siempre se encuentra localizado en el centro del anillo  $\alpha$  coordinado con 4 oxígenos.

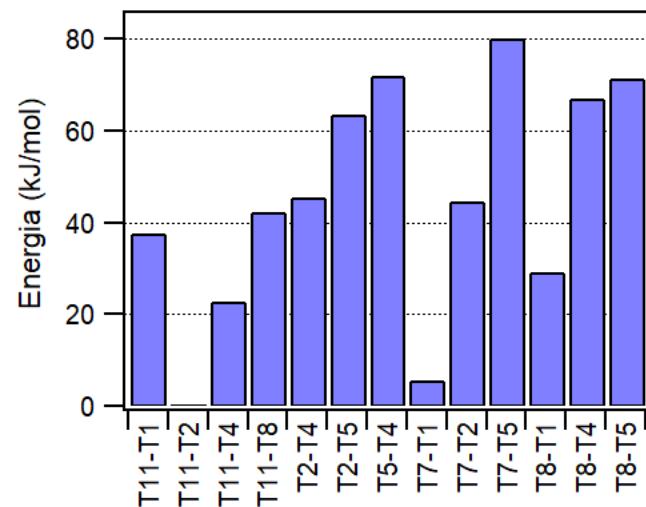


Fig. 4. Energías relativas para la sustitución de aluminio en diferentes sitios.

Las distancias obtenidas para los enlaces Mg-O son comparables con las obtenidas por otros autores para la sustitución de Fe y Cu en MFI[15]. Se destaca que para la sustitución en T11-T2 la cual tiene la configuración energética más estable, las dos distancias Mg-Al son casi iguales con valores de 2.874 y 2.857 Å. Además, los ángulos O-Al-O formados en esta configuración son similares con valores de 89° en T11 y 91° en T2. Por lo tanto, la adición de átomos de Al en los sitios T11-T2 nos lleva a obtener una configuración simétrica, en contraste con las configuraciones no simétricas obtenidas para las configuraciones menos estables. La Fig. 5 muestra la geometría optimizada para la sustitución en T11-T2.

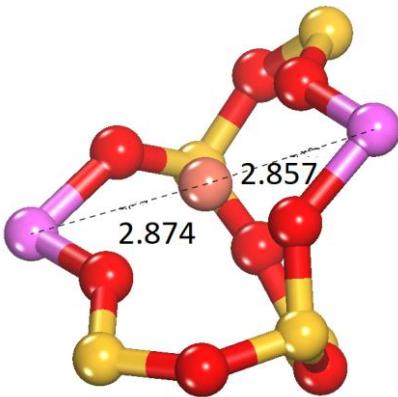


Fig. 5. Geometría optimizada para la sustitución en T11-T2

La activación de metano requiere de dos pasos elementales: (1) adsorción de CH<sub>4</sub> y (2) el desprendimiento de un átomo de hidrógeno para formar el metil (CH<sub>3</sub>), así como el sitio de Brønsted (Al-OH) en la zeolita. La Fig. 6 muestra en detalle el mecanismo para la activación del CH<sub>4</sub>. El complejo B está formado por el CH<sub>4</sub> adsorbido en la zeolita mientras que el complejo C lo compone el CH<sub>4</sub> disociado en la zeolita.

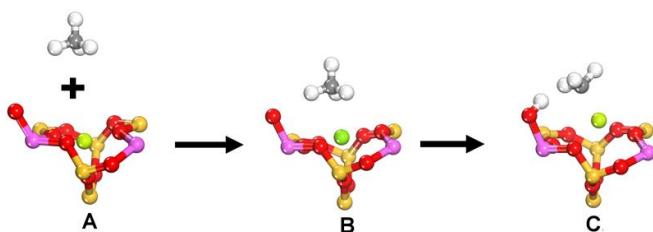


Fig. 6. Mecanismo para la activación de CH<sub>4</sub>

Las energías de adsorción de CH<sub>4</sub> se muestran en la Fig. 7. Todas las energías obtenidas son negativas, indicando un proceso favorable y exotérmico. La adsorción más fuerte se logra mediante la sustitución de T8-T5 seguida de T7-T5 con valores de -111 kJ/mol y -105 kJ/mol respectivamente. La adsorción más débil se logra mediante las sustituciones T11-T4 y T5-T4 ambas con valores de -44 kJ/mol. Los valores obtenidos se pueden comparar con los valores reportados en la

literatura para la adsorción de CH<sub>4</sub> en otras zeolitas como Cu-MFI (-22 kJ/mol) y Zn-MFI (-48 kJ/mol) [4], [9].

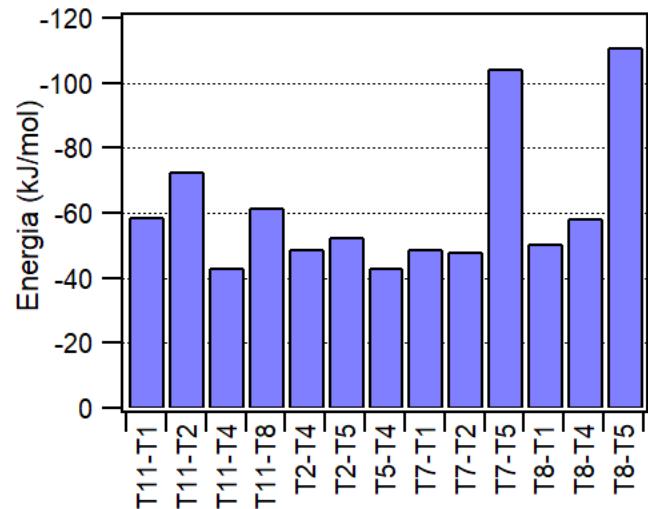


Fig. 7. Energías de adsorción de CH<sub>4</sub>.

El rango de energías de adsorción de CH<sub>4</sub> en Mg-MFI (-44 kJ/mol - -111 kJ/mol) es bastante amplio y varía significativamente dependiendo de la posición de los aluminios en la zeolita. Hasta donde se sabe, ningún otro estudio ha reportado energías de adsorción de CH<sub>4</sub> tan fuertes como las obtenidas en esta investigación. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados obtenidos en las simulaciones, la síntesis experimental de esta zeolita (Mg-MFI) podría llevar a la creación de un material óptimo para la adsorción de CH<sub>4</sub>.

Analizando las geometrías obtenidas para la adsorción de CH<sub>4</sub> en Mg-MFI, se concluye que los parámetros geométricos del anillo  $\alpha$  en el complejo B son bien similares a los obtenidos para el anillo  $\alpha$  en el complejo A. Por otro lado, al analizar las distancias obtenidas en el complejo B entre el carbono del CH<sub>4</sub> y el Mg de la zeolita (C-Mg), se puede notar una directa relación de las distancias C-Mg con las energías de adsorción del CH<sub>4</sub>. Por ejemplo, la energía de adsorción más fuerte (-111 kJ/mol) corresponde a la distancia del enlace C-Mg más corta (2.56 Å). Por lo tanto, la energía de adsorción de CH<sub>4</sub> es más fuerte a medida que la distancia C-Mg disminuye.

Posterior a la adsorción del CH<sub>4</sub> en Mg-MFI, se procede a la activación de este en el paso B → C mostrado en la Fig. 6. Las energías de activación se presentan en la Fig. 8, las cuales varían desde 154 kJ/mol a 266 kJ/mol para T7-T2 y T11-T2 respectivamente. Todas las energías obtenidas son positivas indicando que este paso del mecanismo es una reacción endotérmica que requiere de la adición de energía para que se lleve a cabo. Es importante destacar, que para la sustitución de

Al más estable (T11-T2) se obtiene la energía de activación de CH<sub>4</sub> mas alta (266 kJ/mol).

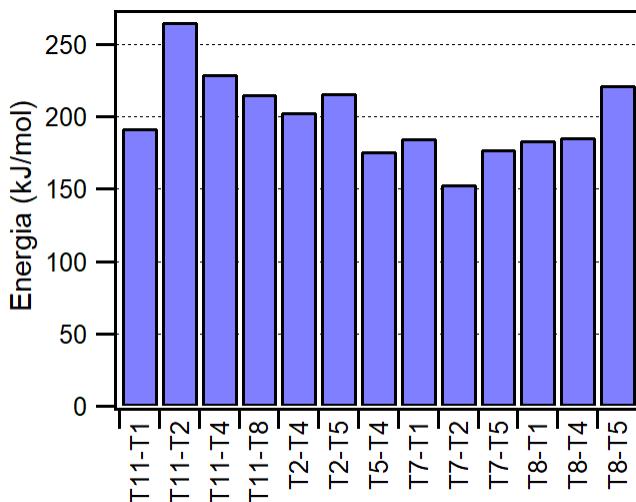


Fig. 8. Energías de disociación de CH<sub>4</sub>.

Las energías de disociación obtenidas son mayores a las obtenidas por otros autores para otros catalizadores. Por ejemplo, Albarracín y compañeros de trabajo obtuvieron energías de disociación entre 60 a 150 kJ/mol para Zn-MFI [15] mientras que Montejo y compañeros de trabajo obtuvieron una energía de disociación de 52 kJ/mol para Cu-MFI [9]. Por lo tanto, la incorporación de Mg a la zeolita MFI no sería una opción viable para la síntesis de un catalizador que se quiera usar para la activación de CH<sub>4</sub>.

En el CH<sub>4</sub> activado (Complejo C), la distancia entre los átomos C y Mg disminuye para todas las configuraciones, resultando en la formación de un enlace entre los dos átomos. Para todas las configuraciones de Al, la distancia del enlace Mg-C fue en promedio 2.08 Å, sugiriendo que esta distancia es independiente de la localización de los Al. Esta distancia obtenida es similar a la obtenida experimentalmente por Haaland y compañeros de trabajo de 1.93 Å para Zn-MFI[15].

La formación del enlace Mg-C causa que el átomo de Mg pierda coordinación con uno de los átomos del oxígeno en el anillo  $\alpha$ , lo que se ve reflejado en el aumento de la distancia Mg-O. Por ejemplo, para la sustitución de Al en T11-T1, la distancia Mg-O aumenta de 2.09 a 3.18 Å.

#### IV. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio DFT sistemático para analizar el efecto de la distribución de Al en el anillo  $\alpha$  de la zeolita Mg-MFI. Los resultados demuestran que la configuración más estable de Mg-MFI en el anillo  $\alpha$  es obtenida cuando los átomos de Al están en los sitios cristalográficos T11-T2 de la

zeolita. Los resultados indican que las energías de adsorción de CH<sub>4</sub> en Mg-MFI están en el rango entre -44 a -111 kJ/mol, y que hasta donde se sabe, ningún otro estudio ha reportado energías de adsorción más fuertes. Además, los resultados también demuestran que las energías de activación de CH<sub>4</sub> obtenidas usando Mg-MFI son muy altas [154 - 266 kJ/mol] indicando que este catalizador no es apto para reacciones que involucren la activación de CH<sub>4</sub>. Este trabajo contribuye al diseño racional de materiales catalíticos para la activación de CH<sub>4</sub>, que puede proveer a los experimentalistas ideas para la síntesis de zeolitas altamente activas para este tipo de reacciones.

#### V. FUTUROS TRABAJOS

Como futuros trabajos se podrían hallar los estados de transición para la disociación de CH<sub>4</sub>, y así cuantificar las barreras energéticas para este paso. Además, se podría realizar un procedimiento similar para determinar las energías de reacción usando la sustitución de otros metales divalentes como Mn, Be y Co en las 13 configuración de Al en la zeolita MFI.

#### VI. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación uso recursos computacionales del “National Energy Research Scientific Computing Center” el cual es apoyado por la oficina de Ciencia del Departamento de Energía de los Estados Unidos bajo el contrato no. DE-AC02-05CH11231, y las facilidades computacionales del instituto de nanomateriales funcionalizados apoyado por la NSF bajo la propuesta no. EPS-1002410.

#### VII. REFERENCIAS

- [1] U.S. Energy Information Administration. Coal-Bed Methane: Reserves.”
- [2] E. McFarland, “Unconventional chemistry for unconventional natural gas,” *Science*, vol. 338, no. 6105, pp. 341–342, 2012.
- [3] C. Hammond, S. Conrad, and I. Hermans, “Oxidative methane upgrading,” *ChemSusChem*, vol. 5, no. 9, pp. 1668–1686, 2012.
- [4] B. Wang, S. Albarracín-Suazo, Y. Pagán-Torres, and E. Nikolla, “Advances in methane conversion processes,” *Catal. Today*, vol. 285, pp. 147–158, 2017.
- [5] J. Xu *et al.*, “Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: Insight from solid-state NMR and theoretical calculations,” *Chem. Sci.*, vol. 3, no. 10, pp. 2932–2940, 2012.
- [6] M. He, J. Zhang, X. L. Sun, B. H. Chen, and Y. G. Wang, “Theoretical Study on Methane Oxidation Catalyzed by Fe/ZSM-5: The Significant Role of Water on Binuclear Iron Active Sites,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 48, pp. 27422–27429, 2016.
- [7] A. A. Arvidsson, V. P. Zhdanov, P. A. Carlsson, H. Grönbeck, and A. Hellman, “Metal dimer sites in ZSM-5 zeolite for methane-to-methanol conversion from first-principles kinetic modelling: Is the [Cu-O-Cu]<sup>2+</sup> motif relevant for Ni, Co, Fe, Ag, and Au?,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 7, pp. 1470–1477, 2017.
- [8] T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, and T. Tatsumi, “Control of the Al Distribution in the Framework of ZSM-5 Zeolite and Its Evaluation by Solid-State NMR Technique and Catalytic Properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 27, pp. 15303–15315, 2015.
- [9] B. D. Montejo-Valencia, Y. J. Pagán-Torres, M. M. Martínez-

- Iñesta, and M. C. Curet-Arana, "Density functional theory (DFT) study to unravel the catalytic properties of M-exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid," *ACS Catal.*, vol. 7, no. 10, pp. 6719–6728, 2017.
- [10] B. Beagley, J. Dwyer, F. R. Fitch, R. Mann, and J. Walters, "Aluminum distribution and properties of faujasites. Basis of models and zeolite acidity," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 9, pp. 1744–1751, 1984.
- [11] R. Gounder and E. Iglesia, "Catalytic consequences of spatial constraints and acid site location for monomolecular alkane activation on zeolites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 5, pp. 1958–1971, 2009.
- [12] P. Sazama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto, and S. Bordiga, "Effect of aluminium distribution in the framework of ZSM-5 on hydrocarbon transformation. Cracking of 1-butene," *J. Catal.*, vol. 254, no. 2, pp. 180–189, 2008.
- [13] S. Sklenak *et al.*, "Aluminium siting in the ZSM-5 framework by combination of high resolution  $^{27}\text{Al}$  NMR and DFT/MM calculations," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 8, pp. 1237–1247, 2009.
- [14] Z.-J. Zhao, A. Kulkarni, L. Vilella, J. K. Norskov, and F. Studt, "Theoretical insights into the selective oxidation of methane to methanol in copper-exchanged mordenite," *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 3760–3766, 2016.
- [15] S. C. Albarracín-Suazo, Y. J. Pagán-Torres, and M. C. Curet-Arana, "DFT Study on the Effect of Aluminum Position in Zn-Exchanged MFI on Methane Activation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 26, pp. 16164–16171, 2019.
- [16] J. Dědeček, Z. Sobáfk, and B. Wichterlová, "Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 54, no. 2, pp. 135–223, 2012.
- [17] G. Kresse and J. Hafner, "Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 20, pp. 14251–14269, 1994.
- [18] G. Kresse and D. Joubert, "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 3, pp. 1758–1775, 1999.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996.
- [20] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple- ERRATA," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 18, p. 1396, 1997.
- [21] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 154104, 2010.