

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(21) 202091855 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки  
2021.04.07

(22) Дата подачи заявки  
2018.07.09

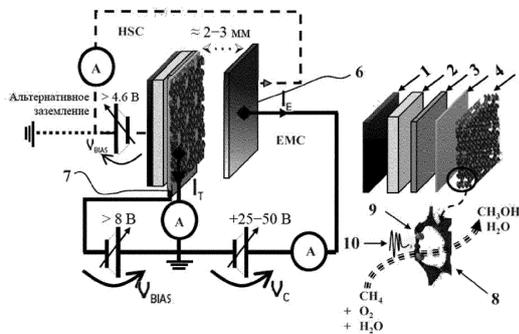
(51) Int. Cl. C25B 3/02 (2006.01)  
C07C 29/48 (2006.01)  
B01J 37/02 (2006.01)  
B01J 29/072 (2006.01)  
B01J 35/00 (2006.01)  
B01J 29/46 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

(31) 62/629,132  
(32) 2018.02.12  
(33) US  
(86) PCT/FI2018/050539  
(87) WO 2019/155113 2019.08.15  
(71) Заявитель:  
ТРАННЕЛ ЛТД, ОЙ (FI)

(72) Изобретатель:  
Або-Хашема Халед А.Х. (FI)  
(74) Представитель:  
Нилова М.И. (RU)

(57) Способ получения метанола из метана, в котором горячие электроны, генерируемые под действием внешнего электрического поля в процессе, происходящем в многослойной гетероструктуре, содержащей нанопористый слой, приводят к превращению метана в метанол. Структура генерирует горячие электроны посредством пространственного усиления электрического поля и удаляет горячие дырки, которые образуются при выходе горячих электронов. Эта комбинация усиливает гетерогенный катализ реакции превращения.



202091855  
A1

202091855  
A1

# СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к получению спиртов из углеводородов посредством превращения, управляемого горячими электронами, в условиях окружающей среды и с возможностью масштабирования. В частности, настоящее изобретение относится к способу и многослойной гетероструктуре, содержащей нанопористый слой, для генерации горячих электронов под действием внешнего электрического поля.

Настоящее изобретение заполняет давний пробел в энергетической отрасли.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

«Валоризация» метана, т.е. крупномасштабное прямое каталитическое превращение метана в метанол (DMTM) в экономически целесообразных и экологически безвредных условиях, считается одной из ключевых задач современного катализа. По словам лауреата Нобелевской премии сэра Дерекка Бартона данная задача представляет собой «Святой Грааль в химии». В то время как метан является инертным соединением и, в силу того, что он является газом, не подлежит транспортировке, универсальность метанола, который имеет в  $\approx 1000$  раз более высокую плотность, чем метан, в качестве химического сырья совершенно уникальна. Кроме того, метанол полностью смешивается с большинством реакционных растворителей по сравнению с плохой растворимостью метана из-за его газообразных свойств. Примеры различных химических реагентов, в которые метанол может быть превращен в промышленных масштабах, показаны на **Фиг. 1**.

Природный газ представляет собой наиболее распространенный в мире нефтехимический ресурс, основным компонентом которого является метан (до  $\approx 95-97\%$ , в зависимости от происхождения). Запасы природного газа оцениваются примерно в 197–208.4 триллиона кубических метров (т.е.  $\approx 7000$  триллионов кубических футов), и эта цифра, вероятно, будет продолжать расти с открытием новых месторождений. Это в дополнение к большей ресурсной базе нетрадиционных источников, таких как сланцевый газ, оцениваемый в  $\approx 215$  триллионов кубических метров (т.е.  $\approx 7600$  триллионов кубических футов), газ в плотных породах, метан угольных пластов и гидраты метана, которую сложнее и дороже эксплуатировать, чем традиционные месторождения. Большинство этих распространенных энергетических ресурсов простаивает без экономически целесообразных путей выхода на рынок, потому что (1) природный газ имеет слишком низкую плотность ( $0.75 \text{ кг/м}^3$  при

20°C), чтобы его можно было транспортировать в газообразной форме или хранить в наземных сооружениях, подобных тем, которые используются для нефти; и (2) не все месторождения природного газа являются экономически целесообразными для эксплуатации, особенно удаленные небольшие месторождения, оборот которых не оправдывает капиталовложения, требующие больших фиксированных затрат для проектов по добыче природного газа. Даже на эксплуатируемых месторождениях природного газа (ПГ) улавливают только 71% ПГ, 16% сжигают по техническим причинам и 13% сжигают из-за ограничения производственных мощностей по причине затрат на отбор газа (природный газ на сумму  $\approx 14$  миллиардов долларов неизбежно сжигают каждый год во всем мире, «сожженные деньги»).

Более того, поскольку емкости для хранения метана в его естественном газообразном состоянии очень ограничены, расточительное сжигание метана становится неизбежным. Таким образом, при отсутствии лабиринта трубопроводов как средства транспортировки, ограниченного географическими барьерами, соображениями безопасности и экономическими соображениями, природный газ должен быть переведен в жидкую форму, пригодную для транспортировки. В настоящее время не существует промышленной экономически эффективной технологии прямого превращения природного газа в жидкую форму. Это вынудило отрасль выбрать два далеких от идеала экономически требовательных способа, а именно: способ получения сжиженного природного газа (СПГ) и многоступенчатое не прямое превращение метана в метанол посредством получения синтез-газа.

СПГ представляет собой природный газ (метан), сжиженный путем охлаждения до  $-162^\circ\text{C}$  ( $-260^\circ\text{F}$ ) при давлении 20 атм, и, следовательно, его плотность в  $\approx 624$  раза выше (т.е.  $\approx 468$  кг/м<sup>3</sup>). Это позволяет транспортировать природный газ в жидком виде в места, недоступные для трубопроводных систем. Данный способ получения СПГ требует массивной инфраструктуры, где на разработку заводов по сжижению газа обычно уходит 10 лет от концепции до получения, включая 4 года на строительство площадки, а затраты обычно окупаются в течение 20 лет. То есть для того, чтобы завод СПГ был экономически выгодным, предприятие должно иметь выделенный и достаточный ресурс природного газа для отгрузки не менее 20 лет. Более того, способ сжижения природного газа не создает никакой добавленной стоимости, поскольку СПГ будет повторно газифицирован (т.е. преобразован обратно в газ) на приемном терминале.

Альтернативный и более дорогой способ получения СПГ представляет собой косвенное превращение метана (природного газа) в метанол (жидкость) путем сжигания и риформинга метана в синтез-газ, который представляет собой смесь водорода, монооксида углерода и диоксида углерода. Затем данные газовые продукты подвергают риформингу с водяным паром для достижения соотношения  $\text{CO}/\text{H}_2$  1:2 и объединения с образованием метанола. Получение синтез-газа представляет собой многоступенчатый способ, требующий дорогостоящей подготовки сырья, реакторов и сепарационных установок, а сами реакции проводят в жестких агрессивных условиях при высокой температуре (до  $900^\circ\text{C}$ ) и давлении (до 100 атм). Были предприняты всевозможные попытки найти идеальные катализаторы, но, несмотря на множество неподтвержденных притязаний в литературе, катализаторы, по-видимому, не предлагали значимых преимуществ в доходности, за исключением снижения жесткости технологических условий. Получение синтез-газа экономически целесообразно только в очень больших масштабах, в результате чего малые и средние месторождения природного газа становятся неэффективными. Получение метанола на основе синтез-газа в настоящее время является единственным промышленным способом превращения метана в метанол. Однако этот способ имеет посредственные характеристики, а именно, выход метанола и селективность способа составляют 5.5% и 80% соответственно. Это представляет собой стандарт производительности, который любой перспективный способ прямого превращения метана в метанол должен превзойти, чтобы быть экономически целесообразным. Сообщалось о некоторых хороших результатах, но они не воспроизводились; таким образом, плохая воспроизводимость является одной из наиболее серьезных проблем в контролируемом частичном окислении метана.

Дополнительная трудность при использовании катализаторов для частичного окисления метана заключается в том, что в отличие от  $\text{CO}_2$ , который имеет квадрупольный момент и может быть захвачен как физически, так и химически в различных растворителях и пористых твердых телах, метан является абсолютно неполярным. Поэтому он очень слабо взаимодействует с большинством материалов. Когда в качестве катализаторов были использованы оксиды металлов, метан существенно не адсорбировался на данных оксидах, как это происходит в случае классической каталитической последовательности, которая начинается с недиссоциативной или диссоциативной адсорбции реагента на катализаторе. Вместо этого молекулы метана сталкиваются с поверхностью, в результате чего реакция становится неселективной. Кроме того, обширные скрининговые исследования показали, что растворимость метана в жидких растворителях, включая ионные жидкости, слишком мала. Следовательно, системы, в которых используются катализаторы в водной фазе,

страдают от массообменных и диффузионных ограничений. Это противоположно основе, используемой в природе, где в случае метанотрофов метан легко растворяется в липидной мембране и, таким образом, эффективно захватывается и окисляется данными организмами.

Также были предприняты попытки превратить метан при температуре  $\approx 700^\circ\text{C}$  в жидкие ароматические соединения (например, бензол, толуол и ксилол (БТК)) посредством неокислительной дегидроароматизации метана (MDA). Большинство инноваций в данном направлении были сосредоточены на использовании пара для удаления кокса (углеродистых отложений), который образуется во время реакции и забивает слой катализатора, а также на использовании плотных керамических каталитических протон-проводящих мембран для извлечения водорода, что в противном случае привело бы к ингибированию реакции по отрицательной обратной связи. Выход, скорость конверсии и технико-экономическая целесообразность дегидроароматизации метана по-прежнему сомнительны, и, кроме того, бензол не является таким универсальным и эффективным химическим сырьем, как метанол.

Метанол, как жидкое топливо, не требует охлаждения при температуре окружающей среды или дорогостоящей инфраструктуры высокого давления и может быть использован существующими установками для хранения и распределения. Однако экономическая выгода от прямого превращения метана в метанол выходит за рамки создания целесообразных путей выхода на рынок за счет эффективного и действенного преобразования природного газа в транспортабельный продукт и, таким образом, устранения барьеров между спросом и предложением природного газа. Прямое превращение метана в метанол также снизит экономический входной барьер для коммерциализации малых и средних и удаленных месторождений природного газа, которые в настоящее время технологически и экономически неэффективны. Дополнительным преимуществом будет увеличение технико-экономической ценности метана, помимо его текущего основного использования в качестве дешевого топлива. Метан как инертное соединение сам по себе не является полезным химическим сырьем. Зато метанол представляет собой наиболее универсальное синтетическое топливо и химическое сырье. Метанол (но не метан) подходит для подачи в камеры реактора в качестве исходного материала для различных химических реакций и в качестве прекурсора для других типов жидкого топлива. Если прямое превращение метана в метанол станет успешной разработкой при новой низкой стоимости, ожидается, что метанол заменит

существующие более дорогие исходные соединения, такие как этилен и пропилен, для получения химических реагентов, включая уксусную кислоту, ацетальдегид, этанол, этиленгликоль, стирол и этилбензол, а также различные синтетические углеводородные продукты. Кроме того, метанол также является отличным носителем водородного топлива. Отсутствие С–С связей в метаноле способствует его превращению в чистый водород с эффективностью от 80 до 90%.

Прямое превращение метана в метанол (DMTM) в условиях окружающей среды, начиная с эффективной функционализации метана, долгое время считали невозможной реакцией. Настоящее изобретение относится к способу прямого превращения метана в метанол для преодоления тройных ограничений по времени, стоимости и эффективности существующего способа превращения метана в жидкость. Технико-экономическое улучшение способа превращения метана в метанол в соответствии с настоящим изобретением по сравнению с существующим способом показано на **Фиг. 2**.

Настоящее изобретение заполняет неочевидный пробел, существующий в уровне техники, в почти несвязанных областях биохимии, физики твердого тела, квантовой физики и химии. Настоящее изобретение относится к новым активированным горячими электронами ферментоподобным каталитическим карманам в подложке для реакций селективного окисления/восстановления (окислительно-восстановительных реакций) на примере селективного окисления метана до метанола в условиях окружающей среды и способом, имитирующим аналогичный способ в природе. Данные каталитические карманы встроены в определенные типы цеолитов или углеродсодержащих несущих материалов, которые напоминают поликристаллическую (мультикристаллическую) природу цеолитных мембран и анизотропную внутреннюю структуру систем пор цеолитов. Существующие современные технологии не способны воспроизводить эффективность и селективность одностадийного окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ , как это происходит в природе с помощью ферментов метанмонооксигеназы (ММО) в условиях окружающей среды. Следовательно, настоящее изобретение обладает потенциалом преодолеть неспособность известного уровня техники соответствовать промышленным стандартам для указанного превращения.

Несмотря на кажущуюся (но очевидную) неосуществимость эффективного синтетического прямого превращения метана в метанол, природа нашла не одно, а три способа прямого превращения метана в метанол. Природе удалось получить из метана метанол в качестве основного продукта, что продемонстрировано в двух биологических системах

(управляемых растворимой метанмонооксигеназой (sММО) и мембрансвязанной метанмонооксигеназой (pММО), обнаруженных в метанотрофных бактериях), и одной космологической системе. Влияние космического излучения на образование метанола из метана в межзвездном пространстве (ISM) было воспроизведено в лаборатории путем облучения электронами смеси  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_4$ , где атом водорода туннелирует из метана посредством вибрационно-усиленного туннелирования. В трех указанных природных способах происходит эффективный разрыв двух химических связей: связи, удерживающей два атома кислорода вместе, и чрезвычайно прочных связей углерод–водород (C–H) в метане. Мы наткнулись на возможность того, что три способа, принятые природой для прямого превращения метана в метанол, могут иметь общий знаменатель. То есть перенос атомов при прямом превращении метана в метанол, принятым природой, осуществляется посредством квантового туннелирования, а не посредством обычной активации или теплового возбуждения. Фактически, скорость туннелирования атома водорода увеличивается с понижением температуры, что неосуществимо при классическом рассмотрении, за исключением того, что мы имеем дело с квантовой механикой, где некоторую роль играет рассеяние (функция температуры) туннелированных частиц.

Биологически катализируемая реакция превращения метана в метанол, к которой промышленность стремится в течение десятилетий, показана на **Фиг. 3**.

Все попытки использования метанотрофов (также известных как метанофилы) в промышленности потерпели неудачу. Цельноклеточный биокатализ оказался неумолимо ограничен низкопроизводительными элементарными процессами с ограничениями массопереноса. Более того, метанмонооксигеназы не поддаются стандартным методам иммобилизации, также фермент оказался устойчив ко всем попыткам культивирования в промышленных целях. Это связано с тем фактом, что и растворимая метанмонооксигеназа (sММО), и мембрансвязанная метанмонооксигеназа (pММО) являются мультимерными/мультисубъединичными ферментами подложки. Растворимая ММО и мембрансвязанная ММО выполняют одну и ту же функцию, то есть координируют реакционную способность четырех субстратов (углеводорода, кислорода, электронов и протонов) для получения метанола из метана. Тем не менее, они различаются структурно, механически и, что еще более сложно, они различаются конфигурацией активного центра и металлическими кофакторами. Активный центр растворимой ММО содержит биядерный железный центр, соединенный атомом кислорода (Fe–O–Fe), а активный центр мембрансвязанной ММО использует медь. Мы, как и остальная часть научного сообщества,

были ошеломлены концепцией, что природа может использовать два разных иона металла, железо и медь, для одной и той же каталитической задачи. В классической реакции ММО используются два эквивалента восстановленной формы никотинамидадениндинуклеотида (NAD(P)H) для разрыва O–O связи O<sub>2</sub>. Затем один атом кислорода восстанавливается до воды посредством двуэлектронного восстановления, а второй атом кислорода встраивается в метан с получением метанола.

Реакция прямого превращения метана в метанол представляет собой ключ к истинной валоризации природного газа. Так, энергетическая/химическая промышленность занимается данным вопросом в течение нескольких десятилетий без реального промышленного успеха, если не считать поддержки академического интереса к проблеме. Известный уровень техники включает значительное число опубликованных в литературе синтетических работ, которые привели к успешному структурному моделированию активного центра ММО. Аналогия между активными центрами Fe- обменных и Cu- обменных цеолитов и предполагаемыми активными центрами растворимой метанмонооксигеназы (sММО) показана на **Фиг. 4**. Тем не менее, указанные биомодели серьезно уступали в характеристиках их природному аналогу, то есть ММО, до той степени, при которой данные биомодели не работали или почти не работали. Эта прошлая неудача вызвана в основном с тем, что активный центр ММО является не обычным, а скорее «энтатическим» центром. Он назван так из-за его «напряженного» состояния «необычной» энергии, когда происходит переключение между множественными спиновыми и валентными состояниями активного металла, что, казалось, невозможно воспроизвести искусственно. Настоящее изобретение придает указанным биомоделям то «необычное» состояние энергии, наделяя эти биомодели источником высокоэнергетичных электронов. Таким образом, настоящее изобретение преобразует указанные неэффективные биомодели в мощный катализатор, способный соперничать даже с природным ферментом.

Реакция  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$  описывается как фантазийная реакция, т.к. она требует обеспечения двух противоположных одновременных тепловых условий, что физически невозможно. Низкая «окружающая» температура способствует образованию метанола в качестве конечного продукта, а высокая температура (несколько сотен градусов Цельсия) позволяет преодолеть высокий энергетический барьер активации. Для преодоления данного энергетического барьера активации требуется введение в реакцию высокой тепловой энергии (обычно > 500°C). Однако введение данной тепловой энергии неизбежно приведет к смещению термодинамики реакции в сторону побочных реакций (например,  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$

→ CO + 3H<sub>2</sub> и, в конечном итоге, стехиометрической реакции: CH<sub>4</sub> + 2 O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O) по сравнению с целевой реакцией CH<sub>4</sub> + ½ O<sub>2</sub> → CH<sub>3</sub>OH. Еще не был создан синтетический катализатор, который мог бы снизить энергию активации настолько, чтобы реакция протекала при комнатной температуре с приемлемой скоростью. Более того, существует дилемма по спину; это связано с тем, что CH<sub>4</sub> и CH<sub>3</sub>OH обладают синглетными основными состояниями, тогда как реакция запрещена по спину, когда O<sub>2</sub>, преобладающим спиновым состоянием которого является триплетное состояние, используется в качестве терминального окислителя. Это вызвало единичные попытки, основанные на концепции реактивности с двумя состояниями (TSR), когда реагенты проходят через спиновую инверсию/переход с использованием распространенных в земной коре переходных металлов первого переходного ряда и радикал-ионов оксидов элементов, которые демонстрируют, без исключения, высокоспиновые плотности на терминальном атоме кислорода. Было показано, что в растворимой ММО природа использует оксокластеры высоковалентного железа(IV), содержащиеся в так называемом соединении Q, известном как самый мощный окислитель в природе, для осуществления процессов активации C–H связи, где фрагменты оксо-Fe(IV) меняют спиновые состояния между S = 1 и S = 2. Несмотря на данные попытки биоимитации природы, на сегодняшний день ни один синтетический катализатор не может эффективно превращать метан (CH<sub>4</sub>) и кислород (O<sub>2</sub>) непосредственно в метанол (CH<sub>3</sub>OH) при низкой температуре. Более 100 лет селективное окисление данного простого алкана оставалось нерешенным.

Окисление метана представляет собой чрезвычайно сложную химию для проведения в лабораторных условиях вследствие того, что связь C–H в CH<sub>4</sub> обладает самой высокой среди органических субстратов энергией связи, равной 104 ккал/моль (435 кДж/моль). Метан с его совершенной тетраэдрической структурой представляет собой крайне термодинамически стабильный алкан с электронной конфигурацией, подобной благородному газу. Он имеет пренебрежимо малое (если не отрицательное) сродство к электрону, большую энергию ионизации (12.5 эВ), огромную щель ВЗМО–НСМО (высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО)) и чрезвычайно высокое значение рК. В молекуле CH<sub>4</sub> одна s-орбиталь водорода понижается по энергии (стабилизируется) и связывается с s-орбиталью углерода. Остальные три атома водорода связаны с p-орбиталями. Заполнены только связывающие орбитали (без участия разрыхляющих орбиталей), поэтому молекула очень стабильна. До 2008 года CH<sub>4</sub> считался самой слабой протонной кислотой в газовой фазе, пока не было

обнаружено, что ион  $\text{LiO}^-$  немного более слабая кислота (более сильное основание), чем метан.

Хотя существует несколько сообщений об активации связи C–H в метане, то есть о превращении метана в метильные производные при низкой температуре, такие методы все еще далеки от практического применения. Когда реакцию проводят при более низкой температуре, обычно это компенсируют более высоким давлением, использованием структур оксидов металлов, которые позволяют образовывать так называемые «высокорреакционные  $\alpha$ -кислородные поверхностные центры», которые формируются в Fe-центрах Fe-цеолитов, или катализаторов с аналогичными реакционными кислородными центрами в небольших оксокластерах металлов.

Каталитические карманы ММО структурно характеризуются диметаллическим центром, соединенным кислородом, и функционально характеризуются различными состояниями спина и степенями окисления металлического центра. Указанные структурные и функциональные характеристики были целью настоящего изобретения для создания эффективного синтетического аналога данной биологической системы для производства метанола из метана. Однако мы не поддались искушению связать структуру с функцией, которая главным образом основана на классической механике или электростатике, потому что ММО представляет собой нетрадиционный фермент, структура и функция которого тесно не связаны. Это основано на двух явлениях. Во-первых, кинетический изотопный эффект (КИЕ) дейтерия ММО-катализируемой реакции составляет 50–100, что, возможно, представляет самый большой наблюдаемый эффект для биологических систем. То есть, в отличие от классических ферментативных реакций, ММО-катализируемая реакция не зависит от температуры. Другими словами, это туннельный фермент, который катализирует реакцию, которая протекает не классическим образом (через энергетический барьер), а скорее туннелирует через, под или минуя барьер, что делает реакцию независимой от температуры. Во-вторых, представители близкородственных ферментов (например, бутанмонооксигеназа) и аналогичные синтетические структуры не способны выполнять функцию, осуществляемую ММО. Нам казалось, что белковая основа ММО создана таким образом, чтобы использовать вибрации, основанные не только на активном центре, но, скорее, на динамике всего белка, для передачи высокой энергии в определенном направлении, чтобы способствовать переносу протона из метана (через туннелирование) с одновременным добавлением ОН-группы с образованием метанола. В этом случае ожидается, что фермент будет обладать электронной волновой функцией с молекулярными

орбиталями фермента, сильно локализованными в биядерном активном центре. Такая совместная локализация граничных молекулярных орбиталей фермента с каталитическими центрами фермента задокументирована. Структура, разработанная в соответствии с настоящим изобретением, включает биметаллические центры, соединенные кислородом, которые структурно аналогичны каталитическим центрам ММО. Однако само по себе это не могло воспроизвести функцию фермента. Для этого настоящее изобретение относится к электронному средству для создания облака горячих электронов, распространяющегося через указанные каталитические центры на молекулярную орбиталь метана для ослабления связи С–Н, достаточного для ее разрыва. Это тот же эффект, который производит фермент посредством вибрационно-усиленного туннелирования в качестве механизма ферментативного переноса водорода.

Эти горячие электроны затем используются для управляемой горячими электронами восстановительной активации каталитических карманов, состоящих из атомов металла с  $d$ - $O$  в мостиковом положении, предпочтительно в  $Cu$ -обменных или  $Fe$ -обменных цеолитах или аналогичных углеродсодержащих пористых несущих материалах. Данные активированные синтетические карманы имитируют каталитическое действие аналогичных карманов фермента метанмонооксигеназы (ММО), который однозначно, селективно, напрямую и эффективно превращает метан (газ) в метанол (жидкость) в условиях окружающей среды. Указанная каталитическая функция захватила энергетическую отрасль с 1920-х годов в связи с появлением промышленных устремлений, основанных на прямом превращении метана в метанол (DMTM). Тем не менее, данную захватывающую реакцию нельзя было по-настоящему воспроизвести ни с одним из синтетических катализаторов. Это оставило промышленность с длительным многостадийным синтезом Фишера-Тропша (F–T), разработанным Францем Фишером и Гансом Тропшем в 1923 году, как единственным отработанным в промышленных масштабах способом получения метанола из метана «дорого». В синтезе Фишера-Тропша метан должен быть сначала сожжен и преобразован в  $CO$  и  $H_2$  для производства метанола.

Настоящее изобретение заполняет пробел, который существовал в технологиях известного уровня техники, которые не способны воспроизводить эффективность и селективность одностадийного окисления  $CH_4$  в  $CH_3OH$ , как это происходит в природе с помощью ферментов метанмонооксигеназы (ММО) в условиях окружающей среды. Следовательно, настоящее изобретение обладает потенциалом преодолеть неспособность известного уровня техники соответствовать промышленным стандартам для указанного превращения.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

$\mu$ -кислород: (произносится как "мю" кислород) описывает координационный комплекс, в котором один атом кислорода (то есть лиганд (L)) связывает два металла (M). Иногда за символом «мю»,  $\mu$ , следует нижний индекс, обозначающий количество металлов, связанных с мостиковым лигандом. В нашем случае  $\mu_2$  обозначается просто как  $\mu$  (M- $\mu$ -M).

$\eta$  ('эта'):  $\eta$ -символ обозначает гапность лиганда, которая представляет собой количество атомов (обозначенных надстрочным индексом после « $\eta$ ») в лиганде, связанных с металлоцентром. В данном случае, когда метан рассматривается как лиганд, координированный к металлоцентру в данной гетероструктуре, связывание метана имеет тип  $\eta^2$  или  $\eta^3$  (то есть посредством координации 2 или 3 атомов водорода). Это осуществляется посредством агостического взаимодействия, когда два электрона, участвующие в образовании  $\sigma$ -связи C-H, заселяют пустую d-орбиталь переходного металла.

$\alpha$ -кислород,  $O_\alpha$  или ( $\alpha$ -кислород): представляет собой каталитический поверхностный хемосорбированный анион-радикал кислорода ( $O^-$ ) ( $(O)_{ad}$ , также известный как адатом) с преимущественной ориентацией в активных поверхностных металлических центрах (например,  $(Fe^{II})_\alpha$ ), сформированных в пористых материалах, легированных металлами (например, углеродсодержащем носителе, таком как некоторые металообменные цеолиты).  $\alpha$ -кислородные центры образуются, когда кислородные вакансии способствуют диссоциативной адсорбции  $O_2$ , что приводит к образованию одновалентного кислорода  $O^-$ . Для сравнения, частицы двухвалентного кислорода,  $O^{2-}$  и  $O_2^{2-}$ , также известные как  $\beta$ -кислород, связываются с частично восстановленными  $\beta$ -центрами катионов, которые более селективны в реакциях окислительной димеризации метана (ОСМ) до этилена, чем в реакциях частичного окисления метана до метанола.  $\beta$ -центры образуются при уменьшении кислородных вакансий, например, за счет легирования перовскита галогенид-ионами, которые затем частично замещают  $O^{2-}$  или занимают кислородные вакансии.

$\alpha$ -кислородные центры традиционно образуются путем повторного окисления  $(Fe^{II})_\alpha$  комплексов, которые химически стабилизированы в металлообменной матрице цеолита. Данное повторное окисление  $(Fe^{II})_\alpha$  в цеолитах молекулами  $O_2$  термодинамически невыгодно даже при 700-900°C. Тем не менее, молекулы оксида диазота справились с этой

окислительной задачей посредством разложения оксида диазота на обработанном паром цеолите или термически обработанном (200-250°C) цеолите, образуя очень активные радикальные формы кислорода ( $\alpha$ -кислород,  $O_\alpha$ ):  $[(Fe^{II})_\alpha + N_2O \rightarrow Fe^{III}-O^-]_\alpha + N_2$ ].

Судя по успешному превращению метана в метанол,  $\alpha$ -кислород в настоящем изобретении, вероятно, образуется в условиях окружающей среды под действием баллистических импульсов высокоэнергетичных электронов.

$\tau$  ('тау'): обозначает время жизни горячих электронов

$e^{hot}$ : представляет собой горячий электрон

$e_{aq}^-$ : представляет собой гидратированный электрон

M/P–M/I/Z: представляет собой катодную гетероструктуру, организованную послойным осаждением в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне: металл/полупроводник p-типа – металл/изолятор/цеолит или цеолитоподобный углеродсодержащий материал, где полупроводником p-типа может быть любой материал с широкой запрещенной зоной.

$NiO_x$  обозначает нестехиометрическую смесь  $NiO$  и  $Ni_2O_3$  с избыточным кислородом, подтвержденным большим отношением  $Ni_2O_3$  к  $NiO$  (т.е. большим отношением  $Ni^{3+}$  к  $Ni^{2+}$ ). Избыток атомов кислорода в  $NiO_x$  создает вакансии в обычно занятых катионных позициях  $Ni$ , что приводит к поведению, более похожему на поведение полупроводников p-типа.

Управляемое горячими электронами квазихимическое зацикливание: в настоящем изобретении термин «химическое зацикливание» применяется к использованию металла с переменными степенями окисления (такого как железо или медь), легированного в пористый материал (например, цеолиты), для переноса кислорода из воздуха или воды для частичного окисления метана. В этой циклической окислительно-восстановительной схеме восстановительный путь опосредуется горячими электронами, а окислительный путь опосредуется перекисью водорода, гидроксильным радикалом и/или супероксидными анионами, образующимися при взаимодействии между настраиваемыми по энергии горячими электронами и водой. Термин «химическое зацикливание» используется в настоящем изобретении для описания циклического процесса, в котором кислород

доставляют косвенно через кислородосодержащий материал-носитель, такой как оксид металла, или кислород кристаллической решетки окислительно-восстановительного катализатора. В основном, в традиционной реакции «химического зацикливания» частицы металла рециркулируют между компартментом, где протекают реакции окисления, и компартментом, где протекают реакции восстановления. То есть частицы металла окисляются кислородом воздуха с образованием оксида металла, который транспортируется в пламенную печь для окисления топлива с образованием  $\text{CO}_2$  и превращаются обратно в чистый металл для завершения одного цикла и перезапуска другого. Таким образом, промежуточные продукты в химических циклических реакциях представляют собой в основном оксиды металлов. Концепция химического зацикливания основана на втором законе термодинамики, применительно к уменьшению необратимости процесса и, следовательно, к повышению энергетической эффективности процесса.

Термин переходный металл охватывает d-элементы (например, Fe и Cu) и f-элементы, такие как Ce, которые проявляют переменные степени окисления.

## **СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ**

Согласно первому аспекту настоящего изобретения предложен способ превращения метана в метанол, включающий следующие стадии: обеспечение структуры, включающей многослойный катод, имеющий заднюю и фронтальную стороны, причем указанный катод содержит следующие слои в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне: проводящий металлический слой, слой с широкой запрещенной зоной, катодный проводящий слой, необязательный изоляционный слой и пористый несущий слой, включающий каталитические центры, содержащие переходный металл; анод, расположенный на расстоянии от фронтальной стороны катода и обращенный к ней; первый узел, гальванически связанный с катодным проводящим слоем, и второй узел, гальванически связанный с анодом; приложение первого напряжения смещения к первому узлу и второго напряжения смещения ко второму узлу, генерирующих горячие электроны; направление указанных горячих электронов к пористому носителю, подачу потока, содержащего метан, к пористому носителю и извлечение метанола из потока, выходящего из пористого носителя.

В предпочтительном варианте реализации способа структура содержит дополнительный электрический контур, содержащий узел, гальванически связанный с задним проводящим металлическим слоем, и к данному узлу прикладывают отрицательное напряжение

смещения, вызывая перемещение дырок, при этом отрицательное напряжение смещения обеспечивается источником напряжения, отрицательный конец которого соединен с задним проводящим металлическим слоем, а положительный конец соединен с нулевым потенциалом или анодом.

В другом предпочтительном варианте реализации способа металл в каталитических центрах, содержащих переходный металл, представляет собой Fe, Cu или их смеси, и где атомы переходных металлов в указанных центрах попарно соединены посредством атома кислорода в ходе операции.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения предложено устройство для превращения метана в метанол, при этом устройство содержит многослойный катод, имеющий заднюю и фронтальную стороны, причем указанный катод содержит следующие слои в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне: проводящий металлический слой, слой с широкой запрещенной зоной, катодный проводящий слой, необязательный изоляционный слой и пористый несущий слой, включающий каталитические центры, содержащие переходный металл; анод, расположенный на расстоянии от фронтальной стороны катода и обращенный к ней; средство для подачи потока, содержащего углеводород, к пористому носителю; и средство для извлечения продукта из потока, выходящего из пористого носителя.

В предпочтительном варианте реализации устройства в соответствии с настоящим изобретением устройство дополнительно содержит электрический контур, содержащий по меньшей мере один катодный вывод, гальванически связанный с катодным проводящим слоем, и по меньшей мере один анодный вывод, гальванически связанный с анодом.

В другом предпочтительном варианте реализации устройства в соответствии с настоящим изобретением устройство дополнительно содержит дополнительный электрический контур, содержащий узел, гальванически связанный с проводящим металлическим слоем.

Дополнительные предпочтительные варианты реализации настоящего изобретения определены в зависимых пунктах формулы изобретения.

## **КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ**

**Фигура 1** представляет собой таблицу примеров различных химических реагентов, в которые метанол может быть превращен в промышленных масштабах,

**Фигура 2** представляет собой компиляцию способов известного уровня техники для превращения метана в метанол и сравнение со способом прямого превращения настоящего изобретения,

**Фигура 3** иллюстрирует реакцию прямого превращения метана в метанол, катализируемую метанмонооксигеназой,

**Фигуры 4А–С** иллюстрируют аналогию между активными центрами Fe-обменных и Cu-обменных цеолитов и предполагаемыми активными центрами мембрансвязанной (pMMO) и растворимой (sMMO) метанмонооксигеназы,

**Фигура 5** иллюстрирует стерический контроль селективности окисления метана до метанола в настоящем изобретении с учетом того, насколько пространственно требовательным является ОН-радикальный отрыв одного атома Н от метанола в отличие от аналогичного способа с молекулой метана, заключенной внутри пространственно ограниченных активных карманов цеолита,

**Фигура 6** демонстрирует общий вариант реализации настоящего изобретения,

**Фигура 7** представляет собой схематическое изображение установки для превращения метана в метанол согласно настоящему изобретению,

**Фигура 8** иллюстрирует возможный способ масштабирования способа настоящего изобретения,

**Фигура 9** демонстрирует характеризацию продукта реакции способа настоящего изобретения с помощью спектроскопии ЯМР, где показано, что  $\text{CH}_3\text{OH}$  является единственным продуктом в жидкой фазе.

**Фигура 10** демонстрирует вариант реализации настоящего изобретения, в котором плоская геометрия электродов на **Фигурах 6–8** заменена на трубчатую цилиндрическую геометрию в форме колонны.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение подробно описано ниже со ссылкой на прилагаемые чертежи.

**Фигуры 1–2** обсуждались выше в связи с уровнем техники.

**Фигура 3** представляет собой схематическое изображение реакции прямого превращения метана в метанол, катализируемой метанмонооксигеназой, которая, как было доказано, является непромышленным ферментом.

**Фигуры 4А–С** демонстрируют аналогию между активными центрами Fe-обменных и Cu-обменных цеолитов и предполагаемыми активными центрами мембрансвязанной (pMМО) и растворимой (sMМО) метанмонооксигеназы, а именно:

**Фигура 4А** представляет собой изображение Cu-обменного цеолита морденита (MOR), показывающее схематическую структуру и расположение кластера вида  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ , предсказанные с помощью теории функционала плотности (DFT). Модель цеолита содержит парные (тип I) и изолированные (тип II) атомы Al, расположенные в устье пор бокового кармана (SP). «Протонный» кластер стабилизируется двумя анионными центрами благодаря узлам решетки типа  $\text{Al}_{\text{SP}}^1$  на входе в боковой карман морденита, поэтому внекаркасные кислородные анионы, ответственные за начальную активацию C–H связи, обращены в сторону основного канала морденита. Активный центр представляет собой внекаркасный кластер кольцевого типа с активным центром и формулой  $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ , в котором положительный заряд уравнивается двумя Al-узлами каркаса цеолита, аналогично активному центру, который был предложен для мембрансвязанной ММО. Димедные и полиядерные центры типа  $\text{Cu}_x\text{O}_y$  ( $x = 1-5$ ) также были предложены в качестве возможных каталитических центров, ответственных за превращение метана.

**Фигура 4В** демонстрирует Fe-обменный цеолит типа ZSM-5 ( $\alpha$ -кислород), наиболее вероятно включающий феррильный ион ( $\text{FeO}^{2+}$ ), который аналогичен активному центру растворимой ММО.

**Фигура 4С** представляет собой схематическое изображение гидроксилазного компонента ММО-ди- $\mu$ -оксоалмазного ядра ( $\text{Fe}_2(\mu\text{-O})_2$ ), где два одиночных атома кислорода (удерживаемые из  $\text{O}_2$ ) являются мостиковыми лигандами, обозначенными символом  $\mu$ .

Настоящее изобретение реализует структуру для генерации высокоэнергетических электронов (так называемых горячих электронов) с более длинным временем жизни, чем описано в современном и известном уровне техники, путем обеспечения пространственного усиления электрического поля и включения структуры, которая «вычищает» «горячие» дырки, которые образуются с уходом высокоэнергетических электронов. Таким образом предотвращается электронно-дырочная рекомбинация, что позволяет более устойчиво генерировать горячие электроны в усиленном электрическом поле, которые играют индукционную роль в каталитическом окислении метана до метанола.

Комбинация пространственного усиления индукции горячих электронов под действием электрического поля и способности поглощать дырки позволила использовать горячие электроны для существенного усиления гетерогенного катализа, который является основным объектом настоящего изобретения.

Горячие электроны ( $e^{\text{hot}}$ ), как было показано в уровне техники, обладают «нетепловой» кинетической энергией, которая намного выше температуры кристаллической решетки (отсюда и термин «горячие»), но все же они не находятся в тепловом равновесии со своими атомами металла. Термин «горячие электроны» обозначает неравновесный ансамбль высокоэнергетических носителей (вблизи уровня Ферми). Неравновесный статус горячих электронов (неравновесные электронные ансамбли) впервые был описан в полупроводниках. С тех пор эта характеристика горячих электронов наблюдалась в металлах и сверхпроводящих системах.

Горячие электроны (также известные как энергетические электроны), генерируемые в настоящем изобретении, используют для запуска прямого превращения метана в метанол.

Генерация горячих электронов происходит, когда внешнюю энергию (например, фотоэнергия от источника света, такого как лазер или электрическое поле) нагнетают непосредственно в систему с пороговой скоростью, которая выше, чем скорость потока энергии из этой системы (например, вследствие наличия «диэлектрического» изолятора или вакуума на пути электрического тока). Еще одним источником этой внешней энергии, которая запускает генерацию горячих электронов, является избыточная энергия экзотермической химической реакции, которая при высвобождении на поверхность вызывает неадиабатическое электронное возбуждение, в результате чего возникает поток

энергетичных электронов с энергией 1–3 эВ в коротком (фемтосекундном) временном масштабе до того, как колебание атома адиабатически рассеет энергию (в пикосекундах). В процессе генерации горячих электронов кинетическая энергия части носителей увеличивается, «нагревается», и распределение горячих электронов по скоростям значительно отклоняется от равновесной максвелловской формы. Эти энергетичные электроны теперь будут иметь достаточно энергии для туннелирования через энергетический барьер на гетерогенном переходе (например, переходе металл/изолятор или металл/полупроводник), который невозможно было бы преодолеть или пересечь в классическом понимании. Если данные туннелированные электроны ударяются о край зоны проводимости изоляционного слоя, они получают энергию в электрическом поле этой зоны проводимости. Однако они также теряют часть энергии из-за неупругого рассеяния в диэлектрическом слое, электрическая плотность которого высока. Эти горячие электроны следуют туннельному механизму Фаулера-Нордгейма, который можно рассматривать как многоступенчатый прямой туннель через ловушки в диэлектрическом слое. Фактически перенос заряда в диэлектриках регулируется ловушками, где кислородные вакансии (в оксиде кремния) действуют как ловушки для электронов. Во внешнем электрическом поле, когда плотность ловушек велика, а расстояние между ними невелико, захваченные электроны (или дырки) могут туннелировать между соседними ловушками без ионизации в зону проводимости. Поскольку эти соседние ловушки имеют разные уровни энергии, туннелирование электронов между этими ловушками сопровождается неупругими процессами (рассеянием) для компенсации разницы энергий. Поэтому для данной цели лучше всего, чтобы горячие электроны полностью обходили диэлектрический слой. Если изоляционный слой достаточно тонкий, обычно несколько нанометров, то горячие электроны могут обходить диэлектрическую зону проводимости и попадать на следующий край зоны проводимости последующего слоя (прямое туннелирование), и, проходя через электрическое поле этой зоны проводимости, они получают гораздо более высокую кинетическую энергию. Некоторые расчеты длин волн де Бройля для частиц и экспериментальные данные показали, что энергетичные электроны могут туннелировать на большие расстояния (10–30 Å) во временном масштабе, равном 10 фс, в биологических и химических системах. Еще большее расстояние туннелирования было предложено в биологических системах с энергетическими диапазонами, аналогичными тем, которые обнаруживаются в устройствах на базе горячих электронов. В 1941 году Альберт Сент-Дьёрди предположил, что электроны перемещаются между окислительно-восстановительными ферментами, иммобилизованными в мембранах, с использованием энергетических диапазонов, аналогичных тем, которые обнаруживаются в

полупроводниках. Ситуация резко изменилась в 1966 году, когда ДеВо и Шанс продемонстрировали, что цитохром фотосинтетической бактерии *Chromatium vinosum* окисляется с периодом полураспада 2 мкс после возбуждения импульсным рубиновым лазером в кинетике, которая может быть объяснена только туннелированием электронов более чем на 30–70 Å в зависимости от энергии электронов и реальной высоты энергетического барьера.

С 1960-х годов широко используемый способ уровня техники представляет собой генерацию туннельных электронов через изоляционные барьеры из оксидов металла при приложении напряжения к различным катодным структурам разнообразных переходов, включая металл/диэлектрик/металл (M/I/M), металл/изолятор/полупроводник (M/I/S) и полупроводник/металл/полупроводник (S/M/S).

Горячие электроны, образующиеся через эти переходы, затем могут быть «поток», направленным в вакуум, изолирующим жидкости или водные растворы электролитов. Металлический проводник/изолятор/раствор электролита (C/I/E) или (M/I/E) представлял собой другой вариант перехода, о котором также давно сообщалось, где раствор электролита наносили поверх тонкой оксидной металлической пленки, нанесенной на металлический катод. Фактически, способность части электронов в области критической плотности (из области энергий вблизи энергии Ферми) упруго туннелировать от металлического катода через изолятор (без потери энергии в процессе туннелирования, если изолятор достаточно тонкий) в различные материалы впервые была продемонстрирована в августе 1960 года.

Двух- или трехслойные гетеропереходные структуры (гетероструктуры) используют для генерации горячих электронов, где различные свойства материалов, то есть разные запрещенные зоны, возникают друг на друге в многочисленных слоях с чередующимися материалами. В зависимости от выравнивания валентных зон и зон проводимости на границе раздела возникают ступеньки. Различные параметры, такие как тип используемого проводника (металл или легированный полупроводник), состав используемых полупроводниковых соединений или изолятора, толщина слоев или концентрации легирующих примесей, в принципе, позволяют проектировать любые желаемые профили потенциалов и зонные структурные свойства гетероструктурного устройства. Другая переменная, которую часто упускают из виду, представляет собой тип материала носителя горячих электронов, который создает переход после туннелирования горячих электронов

через слой оксида металла, что влияет на время жизни (часто обозначается символом  $\tau$ ) горячих электронов. Например, в меди и золоте  $\tau$  сильно увеличено, скажем, в отличие от алюминия. Большая плотность состояний d-зоны ниже энергии Ферми  $E_F$  ответственна за данное сильное увеличение  $\tau$  из-за эффективного электронного экранирования (экранирования ядер). Динамическое поведение свободного носителя (горячего электрона и/или горячей дырки) под действием приложенных полей частично определяется электронной структурой материала носителя, а частично тем, как носитель деформирует или поляризует данный материал носителя.

С изобретением в 1970-х годах таких методов выращивания, как молекулярно-лучевая эпитаксия и осаждение металлоорганических соединений из газовой фазы (MOCVD), стало возможным выращивать слои гетероструктур в атомном масштабе.

Практические применения энергетичных электронов в основном ограничиваются электронами с избыточной энергией, немного превышающей уровень Ферми, которые можно приблизительно рассматривать как независимые частицы. Этот тип горячих электронов с «более низкой энергией» (которые можно назвать «теплыми» электронами) обладает гораздо более длинным временем жизни, чем «истинные» горячие электроны с более высокой энергией, которые являются слишком короткоживущими. Итак, горячие электроны с меньшей энергией нашли несколько применений. Среди них – энергонезависимые (NV) твердотельные карты флэш-памяти, где толщина оксида металла (изолятора) в 7-8 нм является минимальной, поэтому микросхема флэш-памяти может сохранять заряд в плавающих затворах не менее 20 лет, в то время как толщина 4.5 нм вызывает потерю заряда на 20% за 4.4 минуты. Также стоит упомянуть другие возможности применения горячих электронов с более низкой энергией в таких областях, как сканирующая туннельная микроскопия, фотодетектирование и создание светоизлучающих диодов.

В то время как горячие электроны с более низкой энергией характеризуются более длинным временем жизни, горячие электроны с более высокой энергией являются короткоживущими с биэкспоненциальным распадом в фемтосекундном временном масштабе из-за процессов рассеяния и рекомбинации заряда. Эти горячие электроны сначала существуют в состоянии нетеплового равновесия, а затем переходят в фазу быстрой термализации под действием эффекта рассеяния и электрон-электронных процессов. Впоследствии горячие электроны уравниваются кристаллической решеткой, и в случае, когда горячий электрон является

продуктом светоиндуцированного поверхностного плазмона (т.е. несжимаемых колебаний электронов в металлических наноструктурах), установление данного равновесия происходит посредством электрон-фононных (e-p) процессов. Генерация указанных горячих электронов в известном уровне техники сопровождается сверхбыстрой временной релаксацией, распадом, захватом возбужденного состояния и рекомбинацией заряда в фемтосекундном временном масштабе и в нанометровом пространственном масштабе. Указанные процессы мешали предыдущим «промышленным» поискам практического применения «высокоэнергетичных» горячих электронов, которые теряют свою энергию слишком быстро, чтобы их можно было использовать или «обуздать». Это относится к попыткам использовать высокоэнергетичные горячие электроны в качестве энергетических реагентов, которые катализируют химические реакции и разрывают химические связи посредством нетепловой передачи энергии, что является темой настоящего изобретения. Например, большинство фотогенерированных горячих электронов в переходных солнечных элементах термализованы и, таким образом, не могут быть прямым источником фототока, но могут быть использованы в качестве вторичного источника фотонов (посредством излучательной рекомбинации, а не безызлучательного распада) и таким образом способствуют дополнительной генерации фототока. Аналогично, большинство практических применений высокоэнергетичных горячих электронов основано на квазитепловых ансамблях (как в случае с эффектом Ганна).

Из-за их чрезвычайно короткого срока службы в уровне техники применение «энергетичных» горячих электронов не получило широкого распространения в промышленности. Настоящее изобретение преодолевает это ограничение за счет использования пространственного усиления индукции горячих электронов под действием электрического поля и способности поглощать дырки для образования горячих электронов.

На каждый горячий электрон, туннелирующий с поверхности, остается положительная «горячая» дырка в металле, где они накапливаются с непрерывной генерацией горячих электронов. Определенная часть дырок рекомбинирует на поверхности с электронами зоны проводимости (поверхностная рекомбинация), что приводит к потерям посредством поверхностной рекомбинации. Хотя эти горячие дырки пространственно отделены от горячих электронов с помощью барьера Шоттки, они все же могут получить достаточно энергии для туннелирования через указанную границу (как только будут выполнены критерии импульса для пересечения барьера Шоттки типа металл-изолятор) или чтобы пройти через барьер посредством эмиссии. Оказавшись в слое диэлектрического изолятора,

горячие дырки будут захвачены, где  $O^-$  является основной составляющей центров захвата дырок. То есть дырки будут захвачены кислородным мостиком между двумя атомами в кристаллической решетке кремния. С этого момента дырки скачкообразно перемещаются между соседними атомами кислорода с независимой от электрического поля подвижностью.

В аналогичных биологических системах было установлено скачкообразное перемещение дырок на расстояние  $20 \text{ \AA}$  (многоступенчатое туннелирование). Это приводит к кислородным вакансиям, имеющим несколько зарядовых состояний вплоть до пяти в случае оксидов с высокой диэлектрической проницаемостью, таких как диоксид гафния ( $HfO_2$ ). Если в металле, генерирующем горячие электроны, есть примеси, горячие дырки также могут быть захвачены в данном металле (где дырки локализованы на обычном анионе). В противном случае горячие дырки также могут быть самозахвачены при взаимодействии с ионными колебаниями, что повлияет на их кажущуюся массу и может эффективно иммобилизовать горячую дырку (самозахват). Конечным результатом будет постоянное смещение атомов и разрушение тонкого изоляционного слоя оксида металла. Самозахват вызывает локализацию энергии, которая может привести к процессам образования дефектов. Захват и самозахват часто происходят в сочетании с энергетическим барьером между состояниями самозахвата и несамозахвата при взаимодействии такого внутреннего самозахвата с захватом и локализацией, связанной с дефектами или разупорядочением. Это позволяет избежать коротких замыканий и генерации горячих электронов высокой энергии. Добавьте к этому потери энергии при рекомбинации горячих электронов/горячих дырок.

Чтобы избежать рассеивания энергии из-за горячих дырок, настоящее изобретение предпочтительно использует нестехиометрический оксид никеля типа  $NiO_x$  в качестве заднего полупроводника p-типа, характеризующегося широкой запрещенной зоной, для вытягивания дырок из металла под действием дополнительного эффекта Штарка. Хорошо зарекомендовавшие себя теоретические расчеты и экспериментальные работы подтвердили характеристики  $NiO_x$  как изолятора, который обеспечивает сильный сдвиг зоны проводимости и слабый сдвиг валентной зоны с Si, а за счет уменьшения высоты барьера Шоттки его можно использовать для селективного переноса дырок при одновременном блокировании переноса электронов. Также использовали  $IrO_2$ , чтобы позволить радикалам кислорода удалять захваченные дырки. Однако этот выборочный захват дырок мог удалить только часть захваченных дырок. Это, вероятно, отчасти связано с стремлением  $IrO_2$  (и,

вероятно, NiO<sub>x</sub>) к равновесию зарядов и недоступностью дырок, пойманных в глубокие ловушки.

Согласно предпочтительному варианту реализации настоящего изобретения NiO<sub>x</sub> используется в усиленном электрическом поле (в отличие от пассивного применения NiO<sub>x</sub> в известном уровне техники) для эффективного перемещения сформированных дырок из системы к катоду и, таким образом, обеспечивает более высокий уровень эффективности всего способа генерации горячих электронов с целью нетеплового разрыва C–H связи в метане как обязательного шага на пути частичного окисления метана до метанола. В присутствии молекул воды в реакционной среде горячие электроны, если они попадают в зону проводимости воды, могут превращаться в гидратированные электроны. Тот же тип частиц образуются при водном радиолизе и фотолизе. Гидратированные электроны (обозначенные символом e<sup>-</sup><sub>aq</sub>) имеют более длинный период полураспада (в наносекундном масштабе), чем период полураспада горячих электронов, который находится в пикосекундном масштабе с более коротким временем жизни для высокоэнергетичных горячих электронов. Гидратированные электроны считаются наименьшим возможным анионоподобным химическим соединением; они являются высокореакционноспособными восстановителями даже по отношению к самой воде и растворенному кислороду с образованием радикал-иона супероксида (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), гидроксильных радикалов (•OH) и перекиси водорода (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Перекись водорода представляет собой известный окислитель метана до метанола. Кроме того, гидроксильный радикал является единственным оксирадикалом с достаточно большой энергией образования связи для разрыва C–H связи в метане и, таким образом, выполнения чистой химии метанмонооксигеназы:



Стоит отметить, что гидратированные электроны могут иметь ту же сущность, что и сольватированные электроны, но они различаются по уровню энергии и динамике. Наблюдение за сольватированными электронами восходит к Хэмфри Дэви, который в своей лабораторной книге 1808 года описал «красивый металлический вид» и «прекрасный синий цвет», наблюдаемый при нагревании кристаллов калия в присутствии паров аммиака. Спустя столетие К. Краус в 1908 г. приписал данное наблюдение равновесной диссоциации  $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ , когда щелочной металл растворяют в жидком аммиаке  $\text{M} + a\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{M}(\text{NH}_3)_{a-x} + \text{e}^-(\text{NH}_3)_x]$ . Требуется значительно большее количество молекул аммиака ( $\approx 32\text{--}40$ ) для медленной сольватации данного электрона, в то время как горячий электрон может быть быстро гидратирован только тремя молекулами воды.

Хотя настоящее изобретение демонстрирует эффективность способа окисления метана при использовании горячих электронов, любое успешное селективное окисление метана, где метанол является конечным продуктом, должно предусматривать средства для предотвращения дальнейшего окисления метанола. Стерический контроль окисления метана и придание нестабильности переходному комплексу между метанолом и каталитическим переходным металлом были истолкованы как вероятные средства, используемые как природой, так и в настоящем изобретении, чтобы сделать окисление метана селективным по отношению к метанолу.

**Фигуры 5 i-iii** демонстрируют принцип стерического контроля селективности окисления метана до метанола в настоящем изобретении с учетом того, насколько пространственно требовательным является ОН-радикальный отрыв одного атома Н от метанола в отличие от аналогичного способа с молекулой метана внутри пространственно ограниченных активных карманов цеолита.

На **Фигуре 5i** изображена схематическая поверхность потенциальной энергии для реакции между ОН-радикалом и метанолом, причем все энергии даны в кДж/моль относительно реагентов. *P* обозначает предреакционный водородно-связанный комплекс, образованный ОН-радикалом и молекулой метанола. TS–Н и TS–М представляют собой переходные состояния, расположенные на барьерах переходных состояний, образованных перемещающимся ОН-радикалом, отщепляющим либо атом Н гидроксильной группы (TS–Н), либо один из атомов Н метильной группы (TS–М) соответственно. Макроскопические коэффициенты скорости  $k_{1,1}$  и  $k_{-1,1}$  соответствуют образованию и повторной диссоциации предреакционного комплекса, а  $k_{1,2}$  соответствует отрыву водорода через любое из двух переходных состояний. Предреакционный водородно-связанный комплекс характеризуется слабым ( $-20,5$  кДж/моль) комплексом с водородными связями. При комнатной температуре и выше данный слабосвязанный комплекс имеет слишком короткое время жизни, чтобы обеспечить значительное отщепление атома водорода в метаноле посредством туннелирования. Таким образом, указанный механизм окисления метанола более выражен при очень низкой температуре, как и в случае с низкотемпературными условиями для космических молекулярных облаков.

**Фигура 5 ii** представляет собой схематическое изображение очень слабой связи  $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$ , где водородная связь между ОН и  $\text{OHCH}_3$  равна  $1.806 \text{ \AA}$ , в предреакционном

водородно-связанном комплексе для окисления метанола. Расстояния между атомами указаны в ангстремах.

**Фигура 5 iii** представляет собой схематическое изображение  $\text{CH}_4$ , координированного с центром, содержащим переходный металл, чтобы показать размеры связей по сравнению с таковыми в метаноле. Между метаном и переходным металлом, катализирующим окисление метана, существует как минимум две координационные линии. Показан оптимизированный по геометрии способ координации  $\text{CH}_4$  с центром, содержащим переходный металл, с двумя возможными способами координации для связывания метана с центром, содержащим переходный металл (М), либо с двумя координационными атомами водорода  $\eta^2\text{-H}_2$  либо с водородом и атомом углерода  $\eta^2\text{-C,H}$ .

В предреакционном комплексе  $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$ ,  $\text{OH}$  перемещается и отщепляет один из атомов  $\text{H}$  метильной группы или атом  $\text{H}$  реакционной гидроксильной группы. Это приводит к предположению, что  $\text{OH}$ -радикальное окисление метанола до формальдегида требует больших пространственных затрат, чем окисление метана до метанола. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными о том, что когда окисление метанола осуществляется на цеолите, данный цеолит должен иметь поры среднего или большого размера и подвергаться обработке для изменения его геометрических параметров и для модификации кислотных и/или окислительно-восстановительных каталитических свойств. Следовательно, размер пор цеолита или размер каталитических ячеек становится инструментом для повышения селективности реакции в пользу метанола в качестве основного или единственного продукта в жидкой фазе.

Не существует термодинамического или химического способа окисления, при котором окисление метана, начиная с разрыва очень стабильной  $\text{C-H}$  связи, прекращается с образованием метанола. Катализатор, который может быть использован для гидроксирования очень прочной  $\text{C-H}$  связи метана, также окисляет метанольный продукт, возможно, до конечных продуктов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . В целом, метанол легче окисляется (до формальдегида), чем метан до метанола. Если ВЗМО нового соединения (например, метанола) имеет более высокую энергию, чем ВЗМО  $\text{C-H}$  связи (в метане), то новое соединение будет более реакционноспособным как нуклеофил (т.е. более восприимчивым к электрофильному присоединению) и его легче окислить далее. Это действительно так. В метаноле данная орбиталь является разрыхляющей с неподеленной парой (несвязывающей парой) на кислороде. Это делает донорную орбиталь в метаноле ближе (чем в метане) к

акцепторной  $d_{\sigma^*}$  орбитали, которая является низшей  $\alpha$ -спиновой (т.е.  $m_s = +1/2$ ) свободной орбиталью, образованной гибридизацией d-орбитали Fe и p-орбитали атома O в  $FeO^{2+}$ . Чем меньше энергетическая щель между донорной и акцепторной орбиталями, тем более осуществимо донорно-акцепторное взаимодействие. Это делает метанол более легко окисляемым, чем метан – под действием  $FeO^{2+}$ . Однако, когда в конце маршрута реакции происходит образование метанола, железо на данном этапе находится не в своем высокоспиновом состоянии, а в низкоспиновом, нестабильном окислительном Fe(I) состоянии, и комплекс метанол-Fe существует в виде  $[Fe(CH_3OH)]^+$ . Данное кратковременное состояние не способствует дальнейшему окислению метанола перед его десорбцией с поверхности металла. В случае ММО, на основе предыдущей вычислительной работы, был предложен ингибирующий фактор в виде стерического препятствия для метанола, который является более объемным и более полярным, чем метан, чтобы сделать реакцию селективной для окисления метана. В настоящем изобретении используются хорошо известные цеолитные структуры, которые создают стерическое препятствие для метанола, аналогичное тому, которое существуют в ММО.

Цеолиты в основном известны как микро- и нанопористые алюмосиликаты с различным соотношением Si : Al. Данные цеолиты структурно состоят из тетраэдров, соединенных вместе через общие вершины для формирования трехмерной сети. Тетраэдры состоят из «Т» атома в центре, такого как Si или Al, связанного с четырьмя атомами кислорода по углам. Тетраэдры организованы таким образом, чтобы создать множество известных в настоящее время типов каркасов, каждый из которых имеет уникальную топологию и трехбуквенный код, присвоенный Международной ассоциацией по цеолитам (IZA). Канал цеолита и размер пор определяются размером кольца, который представляет собой число связанных Т атомов (с атомами кислорода между Т атомами), образующих кольцо. Эти поры состоят из 6-, 8-, 9-, 10-, 12-, 14-, 18- и 20-членных колец.

Также существует несколько неалюмосиликатных материалов, таких как алюмофосфатные цеолиты и германатные цеолиты (например, SBN, материал UCSB-9, изобретенный Калифорнийским университетом, Санта-Барбара, с формулой  $[(CH_3NH_3)_8][Ga_8Ge_{12}O_{40}]$  – «Санта-Барбара 9»). Было показано, что соединение «Санта-Барбара 9» обладает отличной способностью избирательно улавливать метан. Примерами цеолитных структур с одномерными каналами и диаметром, оптимальным для молекул метана, являются цеолит ZON (ZAPO-M1 – формула:  $[(C_4H_{12}N^+)_8][Zn_8Al_{24}P_{32}O_{128}]$ -ZON, где  $C_4H_{12}N^+$  = тетраметиламмоний; изобретен в 1995 году) и цеолит FER (феррьерит – формула:

[Mg<sup>2+</sup><sub>2</sub>Na<sup>+</sup><sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>[Al<sub>6</sub>Si<sub>30</sub>O<sub>72</sub>]-FER; изобретен в 1978 г.). Для селективного окисления метана цеолиты часто легируют переходными металлами (Ce, Cu или Fe (Ce-, Cu- или Fe-обменные цеолиты (так называемые «цеолиты, легированные металлами»)), что оказалось многообещающим. Поскольку Si имеет заряд 4+, а Al имеет заряд 3+, изоморфное замещение Si на Al приводит к отрицательно заряженному каркасу, который компенсируется катионами. Это является источником ионообменной способности цеолитов.

Каркасы цеолитов демонстрируют геометрическое свойство, называемое «окном гибкости», которое изменяет размер «окна» при взаимодействии с гостевыми молекулами. В каркасах цеолитов атомы кислорода рассматриваются как не испытывающие воздействия внешних сил сферические соединения, которые, как предполагается, действуют как свободно вращающиеся, не испытывающие воздействия внешних сил сферические соединения, вокруг которых могут вращаться многогранные структурные элементы. Система сочленений и стержней образует периодические рамы. За пределами окна гибкости искажения каркаса могут быть геометрическими. Данный стерический эффект сводится к минимуму в цеолитах, когда повышается динамическая гибкость, например, за счет включения элемента германия. В таких случаях молекулы с кинетическим диаметром больше, чем устье пор цеолитов, могут адсорбироваться и диффундировать через данный «гибкий» цеолит.

Каркасные структуры цеолита могут содержать связанные полости, каналы и ячейки с эффектом удержания, где наноразмерные ячейки действуют как нанореакторы. Цеолиты, легированные Fe или Cu, продемонстрировали некоторые характеристики, аналогичные таковым для активного центра ММО, включая три- или диметаллический центр, соединенный атомом кислорода. Аналогия между данными цеолитами и ММО распространяется на стерическое препятствие, затрудняющее сближение более крупной молекулы метанола и оксокислородного ядра для использования выгодного электронного состояния, которое имеет решающее значение для реакций окисления. Например, усеченный октаэдр, известный как β-ячейка фюзитных алюмосиликатных каркасов, может быть сконструирован таким образом, чтобы препятствовать тесному контакту метанола с каталитическим центром. Внешнее окно гибкости может быть ограничено не только при сжатии, но и при расширении, поскольку бета-ячейки в максимально увеличенном каркасе не обладают гибкостью для адаптации объемного содержимого, такого как метанол, особенно в присутствии менее объемных молекул, таких как молекулы воды. В нашем

случае молекулы метана представляют собой менее громоздкие молекулы, которые могли бы успешно конкурировать с метанолом за то, чтобы занять эти ячейки. После образования метанола его будет нелегко разместить внутри указанных ячеек и десорбировать из нестабильного метанол-Fe комплекса, где Fe находится в форме нестабильной степени окисления Fe(I). Кроме того, метанол сталкивается со стерическими ограничениями при прохождении через 8-членные окна цеолитов и цеотипов с небольшими порами, то есть в цеолитоподобных материалах с аналогичной кристаллической структурой, точно настроенными свойствами, но с другим химическим составом. В каркасе содалитового цеолита (SOD) стерические препятствия предотвращают попадание метанола в 6-членные окна, и, таким образом, молекула располагается (как физически адсорбированная, а не хемосорбированная) в более открытой ячейочной области структуры. Си-обменный морденит (MOR) имеет непересекающиеся 12-членные каналы (12-членные кольца) с 8-членными карманами (8-членные кольца) и был использован для селективного превращения метана в метанол. Несмотря на свои большие поры, было постулировано, что Си-обменный морденит имеет те же стерические ограничения, что и гидрофобная полость, образованная субъединицами типа  $pmoA$  и  $pmoC$  мембрансвязанной метанмонооксигеназы. Данный стерический эффект, возможно, больше усилен в цеолитах с небольшими порами, таких как цеолиты типа AEI, CHA, AFX, чем в цеолитах со средними порами, таких как Fe-обменный цеолит типа ZSM-5 (MFI), или цеолитах с большими порами, таких как Си-обменный морденит.

Помимо стерического эффекта цеолиты также демонстрируют эффект удержания. Основная идея этого эффекта заключается в том, что орбитали молекулы внутри ячейки цеолита не распространяются по всему пространству, как это происходит в газовой фазе. Например, цеолит типа ZSM-5 со средним размером 10-членного кольца, как известно, обладает ярко выраженными стерическими эффектами и просеивающими свойствами для молекул, имеющих кинетический диаметр  $> 6.9 \text{ \AA}$ . Так как кинетический диаметр метана составляет  $\approx 3.7 \text{ \AA}$ , молекула метана должна легко адсорбироваться и диффундировать через данный цеолит. Однако, когда метан достигает сайта металлической частицы, расположенного на стенке кольца, он начинает страдать от ограниченного пространства из-за нанопористой природы цеолита. Это заставляет связь между метаном и активным каталитическим металлом принимать изогнутую структуру, которая ослабляет адсорбцию метана и увеличивает вероятность его активации. То есть, чем меньше угол типа  $\angle$  кислород-металл-углерод, тем слабее энергия связи. Предполагается, что этот эффект удержания более выражен в метаноле, кинетический диаметр которого  $> 3.7 \text{ \AA}$ , а дипольный

момент (D), в отличие от метана, который является неполярным, составляет 1.70. Тем не менее, в известном уровне техники, в то время как вновь образованный метанол пространственно находится под эффектом удержания цеолита и может иметь пространственные препятствия для дальнейшего окисления, каким-то образом он остается адсорбированным на стенках каналов и не высвобождается спонтанно. Таким образом, десорбция метанола является лимитирующей стадией, что очевидно из эксперимента, показывающего, что метан был введен в реакцию при 60°C, а затем температура была повышена до 200°C для получения метанола посредством обработки водой. Таким образом, наиболее эффективная стратегия предотвращения дальнейшего окисления метанола представляет собой выведение его из системы, как только он образуется. В настоящем изобретении используются горячие электроны, которые обладают способностью нетермически стимулировать десорбцию адсорбированных «полярных» молекул на поверхности металлов. Это происходит за счет скачкообразного перемещения горячих электронов и их взаимодействия с  $\pi$ -орбиталью (которая отсутствует в метане, но существует в метаноле) адсорбированной молекулы. Электрон-электронное кулоновское отталкивание и колебательная передача энергии достаточно велики, чтобы превысить энергию десорбции. Они также могут вызывать возбуждение внутренних колебательных и/или вращательных мод десорбированной молекулы.

Если дальнейшее окисление метанола посредством каталитических центров подавляется за счет коллективного эффекта цеолитных структурно обусловленных стерических препятствий, эффекта удержания каталитических центров и нетермической десорбции метанола с поверхности цеолита, вызванной горячими электронами, то можно ожидать, что чрезмерное окисление будет опосредовано гидроксильными радикалами, генерируемыми горячими электронами. Однако ОН-радикальный отрыв одного атома Н от метанола является слишком сложным с пространственной точки зрения (Фиг. 5), чтобы происходить в ограниченных ячейках цеолитов.

ОН-радикальное окисление метанола начинается с образования водородно-связанного комплекса между гидроксильным радикалом и метанолом с образованием  $\text{OH}\cdots\text{OHCH}_3$  (он же предреакционный комплекс). Этот комплекс должен быть достаточно долгоживущим с точки зрения повторной диссоциации для увеличения вероятности туннелирования для отщепления атома водорода от метана. Однако при комнатной температуре и выше, как и в случае настоящего изобретения, данный слабосвязанный комплекс имеет слишком короткое время жизни, чтобы обеспечить значительное отщепление атома водорода от

метанола посредством туннелирования. Это объясняет, почему указанный механизм окисления метанола более выражен при очень низких температурах, как и в случае с температурными условиями для космических молекулярных облаков, где обнаруживают продукты окисления метанола.

Если комплекс вида  $\text{OH}\cdots\text{ONCH}_3$  живет достаточно долго, то гидроксильный радикал перемещается, отщепляя атом водорода от гидроксильной группы или метильной группы метанола с образованием  $\text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  соответственно, и последующим образованием формальдегида ( $\text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$  или  $\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ).

Структура предреакционного комплекса ( $\text{OH}\cdots\text{ONCH}_3$ ) является очень рыхлой (Фиг. 5), с одной водородной связью, где разделение  $\text{OH}$  и  $\text{ONCH}_3$  составляет 1.806 Å. Более того, пространственное расположение электронных облаков в соответствующих связях, а также требования ротационного характера приводят к предположению, что  $\text{OH}$ -радикальное окисление метанола до формальдегида является более сложным в пространственном отношении, чем окисление метана до метанола. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными о том, что, когда окисление метанола осуществляется на цеолите, данный цеолит должен иметь поры среднего или большого размера и подвергаться обработке для изменения его геометрических параметров и для модификации его кислотных и/или окислительно-восстановительных свойств. Следовательно, размер пор цеолита или размер каталитических ячеек становится инструментом для повышения селективности реакции в пользу метанола в качестве основного, а в некоторых случаях и единственного продукта.

Структуры цеолитов оставляют пространство для маневра для повышения селективности окисления метана до метанола. Упорядоченный каркас (F) цеолита называется кристаллической решеткой; на его внешней поверхности или в его каналах, полостях или ячейках расположены дополнительные каркасные (EF) сайты, которые образуются во время синтеза или обработки после синтеза, и «катионные» частицы носителя, способные к обмену, которые уравнивают отрицательный заряд каркаса. Дополнительные каркасные сайты способствуют стабилизации каркаса, а также содержат дополнительные каталитически активные центры. Участки дополнительных каркасных сайтов также могут сузить размер цеолитных каналов или входов в данные каналы, тем самым улучшая эффект селективности.

Настоящее изобретение относится к нано/микросреде, где спин-кроссовер, индуцированный в металле (SCO), происходит за счет передачи энергии при прямом воздействии импульсно генерируемых горячих электронов. Это должно обеспечить средство для переключения степени окисления металла между низшей и высшей степенями и переключение спиновых состояний металла во время и между импульсами горячих электронов, что отражает (но не имитирует) сценарий переключения степеней окисления и спиновых состояний железа в активном центре мембрансвязанной ММО. Этот вывод основан на том факте, что соединения металлов претерпевают изменение электронной конфигурации и спин-кроссовер (SCO) в ответ на внешнее воздействие, такое как тепло, свет, давление, излучение, температура или изменения магнитного поля. Таким образом, настоящее изобретение относится к управляемому горячими электронами квазихимическому закликиванию, где имеют место циклическая окислительно-восстановительная схема и переключение степеней окисления и спиновых состояний металла. Это достигается посредством опосредованного горячими электронами восстановительного пути, в то время как окислительный путь опосредуется перекисью водорода, гидроксильным радикалом и/или супероксидными анионами, образующимися при взаимодействии между настраиваемыми по энергии горячими электронами и водой.

В альтернативном варианте реализации изобретения отсутствует изоляционный слой, поэтому гетероструктура становится типа металл/полупроводник p-типа – металл/цеолит вместо металл/полупроводник p-типа–металл/изолятор/цеолит. Тем не менее, при напряжении смещения  $> 5.2$  В был измерен ток эмиссии в пределах  $8 \text{ мкА/см}^2$ , что предположительно отражает работу выхода электрона с поверхности цеолитного композита. Это означает, что генерация горячих электронов продолжалась и при отсутствии изоляционного слоя. Хотя это было в высшей степени неожиданно, это может быть частично объяснено в тусклом свете, предлагаемом некоторой разрозненной литературой, связанной с координационной химией и электронными структурами. Когда комплекс переходного металла входит в полость цеолита, он образует в полостях цеолита двойной электрический слой с электрическим полем, существующим между двойным электрическим слоем. Данное электрическое поле изменяет энергетические уровни и химическое поведение комплексов переходных металлов, где молекулярная орбиталь металлокомплекса не может распространяться на все пространство, а вместо этого ограничивается размером ячейки цеолита. Электрическое поле, действующее внутри матрицы цеолита, вызывает изменение положений уровней ВЗМО и НСМО комплексов металлов в различных цеолитах, в то время как каркас цеолита по своей природе действует

как изолятор. Алюмосиликатные цеолиты считаются изоляторами с широкой запрещенной зоной около 7 эВ, что немного ниже, чем у  $\text{SiO}_2$  (т.е. 8.9 эВ). В алюмосиликатном каркасе цеолита Si имеет заряд  $4^+$ , а Al имеет заряд  $3^+$ . Таким образом, изоморфное замещение Si на Al приводит к образованию отрицательно заряженного каркаса, который отталкивает электроны, в зависимости от компенсации заряда, осуществляемой легированными катионами. Это должно привести к формированию аналога барьера Шоттки на переходе, что приведет к генерации «энергетичных» горячих электронов, которые способны накапливать энергию выше барьера и, таким образом, туннелировать через него. Этот эффект, управляемый решеткой цеолита, в сочетании с неоднородным электрическим полем, индуцированным внутренней анизотропной структурой цеолита, объясняет генерацию горячих электронов в гетероструктуре типа металл/полупроводник p-типа – металл/цеолит, представленной в данном варианте реализации настоящего изобретения.

Ожидается, что отсутствие слоя оксида металла (т.е. изоляционного слоя) будет оказывать прогрессивное положительное влияние на технико-экономический потенциал изобретения, связанный с массовым производством. Таким образом, вместо использования пластин, подобных тем, которые используются в компьютерной индустрии, можно использовать слои цеолитов или более дешевых подходящих углеродсодержащих несущих пористых материалов, нанесенные на проводящие сплавы металлов, такие как сталь или более дешевые материалы (например, алюминий). Например, это происходит посредством способов выращивания тонких плёнок на подложке (RGS), уже доступных для получения солнечных элементов, где для стабилизации краев пленок используются различные технологии (например, выращивание полупроводниковых плёнок с ориентированными краями (EFG), струнная лента (SR) и технология дендритного полотна). Таким образом, можно избежать высоких затрат, связанных с производством пластин, заменив этапы резки пластин непрерывным получением тонкой фольги или тонкого листа непосредственно из расплава металла.

В открытых литературных источниках хорошо задокументировано, что наличие острых концов/выступов на поверхности вызывает геометрический коэффициент усиления (обозначается  $\beta$ ) эмиссии электронов. Эмиссия электронов представляет собой отрыв электронов с поверхности металла посредством квантово-механического туннелирования под действием электрического поля, управляемого моделью Фаулера–Нордгейма. Чем больше  $\beta$ , тем выше концентрационное поле и, следовательно, ниже эффективное пороговое напряжение для эмиссии. Таким образом, анизотропная поверхность

(шероховатость поверхности) с острыми выступами должна обладать способностью создавать усиления электромагнитного поля вокруг своих выступов на поверхности (по отношению к нижней ограничивающей поверхности). Это приводит к увеличению количества горячих электронов на данных концах/выступах.

Известны способы настройки шероховатости поверхности и геометрии структуры для создания неоднородного электрического поля (в отличие от однородного электрического поля, когда используется планарный изоляционный слой с однородной толщиной) для усиления генерации горячих электронов. Более того, существуют недостатки в устройствах на базе горячих электронов, которые обусловлены неоднородным электрическим полем, которое создает локализованную напряженность поля на острых концах поверхности материала, испускающего горячие электроны. Формы и геометрические конфигурации данных концов подвержены деформациям, малейшие из которых будут оказывать существенное влияние на плотность эмиссии горячих электронов. Даже если данные деформации не являются результатом производственных дефектов, они неизбежно появляются в процессе эксплуатации, когда заряженные загрязняющие вещества притягиваются к данным концам и сталкиваются с ними, вызывая повреждения, которые изменяют топологию самих концов. Это, безусловно, снижает эффективность и срок службы этих устройств.

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что неоднородное электрическое поле, которое индуцирует генерацию горячих электронов, создается внутри структуры цеолита (в большей степени, чем на поверхности) из-за неоднородности внутренних каналов цеолита. То есть энергетические электроны совмещены с каталитическими центрами в ячейках цеолитов. Это отражает «энтатический» центр ММО, характеризующийся «напряженным» состоянием «необычной» энергии, при котором активируется молекула метана.

Электроды с улучшенной геометрией за счет выступов (обозначенных наноконусами) на поверхности порождают неоднородное электрическое поле с более высокими концентрационными полями на краях, создавая разницу в энергиях Ферми между нижней ограничивающей поверхностью металла и концами наноконусов. Это создает барьер типа Шоттки, который по своей природе чувствителен к разнице энергий Ферми между нижней ограничивающей поверхностью металла и концами наноконусов. Следовательно, горячие электроны могут быть сгенерированы с интенсивностью, которая обратно

пропорциональна коническому радиусу наноконуса, и после достижения порогового значения конического радиуса, которое зависит от типа используемого металла.

В настоящем изобретении неоднородное электрическое поле индуцируется с использованием несущего материала (например, цеолитов) с внутренней гетерогенной структурой. Эти внутренние гетерогенные структуры расположены ближе к электроду, чем отдаленные выступы на поверхности, и поэтому имеют пространственное преимущество для воздействия на электрическое поле. Из-за физических, химических и геометрических характеристик используемых цеолитов, легированных металлами, характерное внутреннее структурное удержание приводит к необычному поведению электронов и дырок с серьезными последствиями с точки зрения превращения метана в метанол.

Для эмиттеров туннельных электронов тонкого изоляционного слоя хорошо известно, что изоляционный слой «I» должен быть тонким (несколько нанометров) и однородным, что создает сложности при производстве. Более того, в ходе операции деградация данного изоляционного слоя (разрыв связи Si–O–Si) становится неизбежной из-за электростатического напряжения, рассеяния электронов, захвата дырок и механической нагрузки ввиду объемного расширения (от Si до SiO<sub>2</sub> в случае границы раздела Si/SiO<sub>2</sub>). Указанные недостатки устранены в настоящем изобретении, в котором оксидный изоляционный слой действует как вспомогательный, но не как первичный элемент, который вызывает пространственное накопление заряда в одной области до тех пор, пока не будет достигнут порог туннельной проводимости, при приложении внешнего электрического поля. Следовательно, возможно исключить слой оксида металла из гетероструктуры, описанной в основном варианте реализации настоящего изобретения, без ухудшения функциональности изобретения, что устраняет указанные трудности в будущем способе производства настоящего изобретения.

Общий вариант реализации настоящего изобретения показан на **Фиг. 6**. Он демонстрирует структуру и способ селективного превращения метана в метанол в условиях окружающей среды и с возможностью масштабирования посредством электронного моделирования способа, аналогичного тому, который осуществляется в природе ферментом метанмонооксигеназой, а также астрофизически наблюдаемого способа аналогичного превращения. Фигура представляет собой схематическое изображение компонентов, соединений и контуров; показаны параметры толщины слоев, напряжений и размеров.

Слоистая структура катода показана на правой стороне **Фиг. 6** в покомпонентном виде со слоями, обозначенными цифрами ниже:

- 1** представляет слой проводящего металла, предпочтительно Al,
- 2** представляет собой слой для перемещения дырок, предпочтительно p-NiO<sub>x</sub> (предпочтительно толщиной ≈ 40 нм), или альтернативный полупроводник p-типа, или материалы с широкой запрещенной зоной,
- 3** представляет собой слой элементарного (металлического) Si (предпочтительная толщина ≈ > 20 нм),
- 4** представляет собой изоляционный слой, например SiO<sub>2</sub> (предпочтительная толщина ≈ 4 нм) или любой истинный изолятор (то есть промежуточное положение уровня Ферми). Это может быть диэлектрический оксид металла с высоким κ «высоким каппа», благодаря чему можно использовать более толстый слой,
- 5** представляет собой слой пористого несущего материала, предпочтительно цеолит, легированный переходным элементом, таким как медь, церий, или железо-обменный цеолит, предпочтительная толщина которого > 500 нм (например, ZSM-5, MOR, FAU и т.д.). Альтернативно, могут быть использованы углеродсодержащие материалы, такие как нанотрубки, графен и цилиндрические фуллерены с плоской или трубчатой/цилиндрической геометрией,
- 6** представляет собой анодную пластину, предпочтительно изготовленную из меди или медного сплава, или композитного материала с хорошей проводимостью, предпочтительно расположенную на расстоянии ≈ 2–3 мм от пористого несущего материала,
- 7** представляет собой продолжение металлического слоя за пределы активной площади для обеспечения механических электрических соединений,
- 8** представляет собой увеличенную часть активного центра (каталитического кармана) в пористом носителе, демонстрируя ограниченный атом металла **9** с μ-кислородным мостиком и входящий горячий электрон **10**, а также входящие исходные материалы и выходящие продукты.

Далее на **Фиг. 6** **EMC** обозначает контур эмиссии электронов; **HSC** обозначает контур перемещения дырок, который в альтернативном варианте реализации настоящего изобретения может иметь конфигурацию с заземлением; **A** обозначает амперметры; **V<sub>c</sub>** представляет собой напряжение коллектора (анода); **V<sub>bias</sub>** представляет собой напряжение смещения; **I<sub>T</sub>** представляет собой ток передачи; **I<sub>e</sub>** представляет собой ток эмиссии, который достигает анода.

Таким образом, в общем варианте реализации настоящего изобретения используют электрическое устройство, в котором анод представляет собой металлическую пластину, а компоненты катодной гетероструктуры организованы послойным осаждением в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне испускающего горячие электроны конца устройства: металл-полупроводник р-типа/металл-диэлектрик-цеолит (MP/MIZ). Компонент металл-диэлектрик-цеолит (контур эмиссии электронов (EMC)) предназначен для генерации электронов, в то время как компонент металл-полупроводник р-типа (контур перемещения дырок (HSC)) предназначен для перемещения «горячих дырок», которые остаются на поверхности металла при испускании горячего электрона вне устройства. Металлический слой преимущественно выходит за пределы активной площади для обеспечения механических электрических соединений. Металлическая пластина, которая работает как анод, обычно на несколько миллиметров больше, чем активная площадь излучения энергетичных электронов, и полностью ее покрывает, чтобы свести к минимуму количество испускаемых электронов, которые покидают анод (он же коллектор). Контур эмиссии электронов и контур перемещения дырок могут иметь общий анодный электрод, но они должны быть смещены относительно друг друга или же контур перемещения дырок, вместо того, чтобы быть замкнутым, должен быть заземленным.

В предпочтительном варианте реализации, настоящее изобретение обеспечивает управляемую горячими электронами восстановительную активацию каталитических карманов из атомов металла с  $\mu$ -кислородными мостиками в Cu- или Fe-обменных цеолитах. Металлообменные цеолиты могут представлять собой любые общедоступные цеолиты, например, цеолиты с небольшими порами, таких как цеолиты типа AEI, CHA, AFX; цеолиты со средними порами, такие как Fe-обменный цеолит типа ZSM-5 (MFI), и цеолиты с большими порами, такие как Cu-обменный морденит.

В альтернативных вариантах реализации настоящего изобретения атомы металлов с  $\mu$ -кислородными мостиками могут быть закреплены (диспергированы или внедрены) в различные углеродсодержащие материалы, такие как нанотрубки, графен и цилиндрические фуллерены. Хотя плоская геометрия находит применение, трубчатые геометрии также могут быть использованы в различных вариантах реализации изобретения для максимизации площади поверхности взаимодействия. Если метан сначала превращается в промежуточные метокси-соединения или метильный комплекс металла, закрепленный в металле, до второй стадии образования метанола, то энергетическая

стабильность данных привитых «закрепленных» частиц различается в зависимости от материалов, используемых для поддержки атомов металлов с  $\mu$ -кислородными мостиками. Чем менее энергетически устойчив закрепленный промежуточный продукт, тем выше скорость образования метанола. Таким образом, многие изменения и модификации могут быть внесены в настоящее изобретение специалистами в данной области техники без отступления от сущности и объема настоящего изобретения. Поэтому следует понимать, что иллюстрированный вариант реализации настоящего изобретения представлен исключительно в качестве примера и не ограничивает настоящее изобретение, как определено формулой изобретения.

Электрооборудование подключено к системе в четырех точках: к задней стороне испускающего горячие электроны конца устройства; к фронтальной части устройства; к границе раздела металлических слоев в катодной гетероструктуре устройства, испускающего горячие электроны; и к анодному электроду.

В случае если задний слой представляет собой Al, то образовавшийся естественным образом оксид алюминия на задней стороне устройства предпочтительно удаляют 5%-ной фтороводородной кислотой (HF). Чтобы обеспечить хороший электрический контакт с металлической подложкой, смачивающий слой алюминиды титана для алюминиевых контактов предпочтительно наносят распылением в соответствии, например, с патентом EP 0 788 145. В качестве альтернативы, смачивающий слой из титана (Ti) или хрома (Cr) с типичной толщиной 10 нм, за которым следует слой золота (Au) (толщиной 100 нм), может быть нанесен методом физического осаждения из газовой фазы (PVD). На алюминиевые контакты предпочтительно наносят смачивающий слой из алюминиды титана.

Изготовление тонкого слоя оксида металла в гетероструктуре могут начинать с толстого слоя оксида (0.75 мкм),  $1.4 \times 1.6 \text{ см}^2$ , выращенного путем влажного термического окисления при  $1000^\circ\text{C}$ , для использования в качестве стабильной подложки для электрического контакта с устройствами. Затем данный толстый слой оксида может быть обратно протравлен во фтороводородной кислоте, содержащей буферные добавки (bHF), чтобы открыть активные площади размером  $1 \times 1 \text{ см}^2$  (всего 20 устройств с активной площадью  $1 \times 1 \text{ см}^2$  каждая на пластине диаметром 100 мм или 611 устройств на пластине диаметром 450 мм). Маскирование может быть произведено посредством стандартной фотолитографии. Тонкий оксид металла может быть выращен в сухом кислороде при  $800^\circ\text{C}$  и отожжен при той же температуре в течение 20 минут в азоте. В результате получают оксид

высокого качества с толщиной  $\approx 4\text{--}6$  нм. Другие слои в гетероструктуре могут быть нанесены путем физического осаждения из газовой фазы. Полупроводниковую пленку р-типа (т.е. р-NiO<sub>x</sub> в одном из вариантов реализации настоящего изобретения) толщиной около 40 нм получают посредством нанесения покрытия методом центрифугирования при 4000 об/мин в течение 15 секунд. После этого образец сушат на плитке при 275°C в течение 15 минут с последующим спеканием при 400°C на воздухе при 1 атм в трубчатой печи (например, Mellen SC12.5R). Для очистки и разложения органических веществ в р-NiO<sub>x</sub> выполняют обработку кислородной плазмой в течение  $\approx 5$  минут (кислородно-плазменный очиститель мощностью 200 Вт). Тонкую пленку цеолита формируют методом локального осаждения с получением толщины около 500 нм. В альтернативных вариантах реализации настоящего изобретения тонкая пленка цеолита может быть сформирована методом центрифугирования и гидрофобного покрытия, которое дает более толстую пленку цеолита (7–10 микрон).

Толщину слоев могут варьировать. Однако толщина изоляционного слоя, который представляет собой материал из оксида металла в предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения, должна быть не более 7 нм. Если используют оксид кремния, толщина  $\approx 4$  нм обеспечивает наилучшие характеристики в отношении генерации горячих электронов. Такая малая толщина представляет собой серьезную проблему для настоящего изобретения, в то время как, с одной стороны, желательно максимально увеличить площадь поверхности устройства; а с другой стороны, производство высококачественного, не имеющего дефектов, тонкого слоя оксида кремния на большой площади, возможно, представляет собой непреодолимые трудности. Следовательно, для устройства, испускающего горячие электроны, можно использовать площадь поверхности 1 см<sup>2</sup>. Это все еще большая область по сравнению с аналогичными типичными устройствами в полупроводниковой промышленности, где активная площадь обычно составляет несколько квадратных миллиметров. Общая активная площадь в одной сборке может составлять около 20 см<sup>2</sup> от 20 таких устройств, сгруппированных на пластине диаметром 100 мм, или 611 см<sup>2</sup> аккумулярованных активных площадей на пластине диаметром 450 мм (аналогично тонким кремниевым пластинам солнечных батарей). В одном из вариантов реализации настоящего изобретения слой оксида кремния может быть заменен диэлектрическим материалом с «высоким каппа» и «высоким к», таким как TiO<sub>2</sub>, оксид бария (BaO) и керамический изолятор, что позволяет получить более толстый изоляционный слой и, таким образом, изготовить большую активную площадь. Это регулируется соотношением:

$$C = \frac{k\epsilon_0 A}{t}$$

где  $C$  представляет собой емкость конденсатора,  $A$  представляет собой площадь конденсатора,  $k$  представляет собой относительную диэлектрическую проницаемость материала (3.9 для диоксида кремния),  $\epsilon_0$  представляет собой диэлектрическую проницаемость вакуума, а  $t$  представляет собой толщину оксидного изоляционного слоя. Использование диэлектрического материала с «высоким  $k$ » дает возможность увеличить толщину слоя без уменьшения  $C$ .

Для сравнения, площадь поверхности электрохимической ячейки, описанной в документе US 2014/0124381 A1, составила 30 см<sup>2</sup>, где метан окисляется до метанола на аноде электрохимической ячейки с использованием оксигидроксида металла (MOOH) в качестве катализатора. Данный катализатор получают путем объединения катионов оксидов металлов с гидроксильными анионами, которые переходят от катода к аноду через электролитную мембрану. В указанном известном уровне техники, а также в настоящем изобретении масштабирование активной площади может быть выполнено с использованием стеков из нескольких устройств.

Источник питания смещения создает напряжение смещения ( $V_{BIAS}$ ) во всем устройстве. Значение напряжения смещения должно быть больше значения работы выхода электрона с поверхности металла, с которой должны испускаться электроны. Например, для кремния и платины работа выхода электрона составляет 4.85 эВ и 5.65 эВ соответственно. Следовательно, напряжение смещения для платины будет выше, чем для кремния. Напряжение смещения от 6–10 В продемонстрировало хорошую эффективность эмиссии электронов в нашем устройстве. Основным вариантом реализации настоящего изобретения включает в себя одно напряжение смещения, а в другом варианте реализации настоящего изобретения используют два напряжения смещения: для компонента, испускающего горячие электроны, и компонента, отвечающего за перемещение дырок, с двумя путями смещения для генерации электронов. Другой источник напряжения обеспечивает положительное напряжение коллектора ( $V_C$ ), которое может достигать 70 В; предпочтительно в диапазоне 20–40 В, при этом напряжение прикладывается пропорционально расстоянию между анодом и катодной структурой. При каждом перепаде напряжения после определенной временной задержки амперметры измеряют ток передачи и ток эмиссии:  $I_T$  и  $I_E$  соответственно. Ток через изолятор, который испускается в вакуум, то есть в «газообразное» пространство за пределами твердого материала, обозначают как

ток эмиссии ( $I_E$ ), а ток через изолятор в контур устройства, но который не испускается, обозначают как ток передачи. ( $I_T$ ). Суммарный ток представляет собой  $I = I_T + I_E$ . Однако это верно только в том случае, если эффективность эмиссии горячих электронов очень высока и если измерения проводят в сверхвысоком вакууме, чтобы избежать рассеяния горячих электронов молекулами газа, и, таким образом, испускаемые электроны успешно достигают коллектора (анода). В противном случае суммарный ток будет почти равен току передачи. Пластина коллектора предназначена для создания электрического поля для усиления накопления и генерации горячих электронов.

Конструкция выполнена таким образом, что поверхность цеолита находится под большим прямым смещением. Таким образом, испускаемые электроны туннелируют через границу раздела изолятор (т.е. оксид металла)-цеолит и притягиваются к анодному электроду (Cu коллектор), который смещен положительно по отношению к поверхности цеолита. В другом контуре дырки притягиваются к полупроводнику p-типа (или материалу с широкой запрещенной зоной), который смещен отрицательно по отношению к металлическому слою в гетероструктуре, испускающему горячие электроны.

В настоящем изобретении возможность дальнейшего окисления метанола до других продуктов не наблюдалась. Следовательно, способ, описанный в настоящем изобретении, соответствует избирательности ММО в природе. Было искушение приписать этот удачный и неожиданный результат внутреннему стерическому контролю селективности окисления метана до метанола, налагаемому структурными и электронными характеристиками легированного металлом углеродсодержащего материала, используемого в настоящем изобретении, в отношении молекулярной и электронной конфигурации метана и метанола.

**Фиг. 7** представляет собой схематическое изображение одного из вариантов реализации настоящего изобретения. На схематическом чертеже показан проточный реактор периодического действия, имеющий конфигурацию плоского электрода, показанную на **Фиг. 6**. Реакция начинается и заканчивается включением-выключением электрического поля.

Способ, описанный в настоящем изобретении для прямого превращения метана в метанол, может быть увеличен в масштабе посредством стекинга устройств для прямого превращения метана в метанол, как схематично проиллюстрировано на **Фиг. 8**. По аналогии с масштабируемыми солнечными модулями типа перовскит/диселенид галлия-индия-меди

$\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS), масштабируемая схема межсоединений с возможностью увеличения до квадратного метра, тонкая пленка в многопереходной модульной архитектуре может быть применена к электрохимическому устройству для прямого превращения метана в метанол, как описано выше. Электронные чернила, предназначенные для печати с использованием обычных печатных машин, также могут быть использованы. Изготовление большой площади однородно тонкого оксидного слоя представляет собой непреодолимые трудности. Однако слой оксида кремния, используемый в общем варианте реализации настоящего изобретения в качестве изоляционного слоя, может быть заменен диэлектрическим материалом с «высоким каппа» «высоким к», таким как  $\text{TiO}_2$ , что позволяет получить более толстый слой изолятора и, следовательно, может быть изготовлена большая активная площадь. Это менее сложно, чем сделать аналогичное с более тонким слоем, который должен быть однородным и не имеющим дефектов. Однако преимущество настоящего изобретения состоит в том, что однородность оксидного изоляционного слоя не является решающим требованием, как в случае с известным уровнем техники. Кроме того, в одном варианте реализации настоящего изобретения полностью отсутствовал оксидный изоляционный слой, но эмиссия горячих электронов по-прежнему наблюдалась. В данном конкретном варианте реализации настоящего изобретения изготовление устройств с гораздо большей площадью должно быть более практически осуществимым.

## ПРИМЕРЫ

Приведенные ниже примеры являются исключительно иллюстративными и не ограничивают применимость настоящего способа оксигенации метана.

### Пример 1

Схематическое изображение установки для превращения метана в метанол в качестве одного из вариантов реализации настоящего изобретения показано на **Фиг. 7**. На схематическом чертеже показан проточный реактор периодического действия, в котором реакция начинается и заканчивается включением-выключением электрического поля. В экспериментальной установке устройство, испускающее горячие электроны, помещалось на горячую пластину, откалиброванную с помощью термопары, так, чтобы температура достигала 25°C или 45°C. Газовую фазу получали как смесь состава  $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$  в соотношении 60%:20%:20% соответственно. Газовую смесь загружали в газонепроницаемые шприцы **11** объемом 50 мл. Шприцы загружали в шприцевые насосы, и газ подавали с разной скоростью. Максимальная скорость потока, подаваемая используемым насосом (шприцевой насос Harvard Apparatus, модель PHD 22/2000), составляла 3.68 мл/с с возможностью увеличения указанной скорости потока в несколько раз в обновленной системе. Газ в выпускной трубке проходил через конденсатор и держался на льду, чтобы минимизировать испарение метанола. Часть жидкости отбирали для ЯМР анализа.

**Фиг. 8** показывает возможность масштабирования способа настоящего изобретения с использованием нескольких блоков согласно варианту реализации настоящего изобретения на **Фиг. 7**, т.е. на основе стекинга каталитических устройств на базе горячих электронов. Каталитические устройства сначала собирают горизонтально в один рабочий блок. Например, рабочий блок диаметром 4 дюйма (100 мм) вмещает 20 устройств с активной площадью 1 см<sup>2</sup> каждое, при этом области на краях пластины, а также зазоры между устройствами не используются. Пластина диаметром 300 мм (12 дюймов) и пластина диаметром 450 мм (17.7 дюйма) рассчитана на 254 и 611 устройств соответственно. Затем рабочие блоки можно расположить вертикально друг над другом, чтобы максимально увеличить суммарную активную площадь до квадратных метров активных площадей. Регуляторы массового расхода (**MFC**) предусмотрены, как показано, для управления входными потоками. Рабочий блок **12** вмещает ряд горизонтально собранных устройств, а блок конденсации и разделения **13** предназначен для извлечения продукта. Для

непрореагировавшего исходного материала может быть предусмотрен, как показано, рециркуляционный трубопровод **14**.

Характеризация продуктов окисления  $\text{CH}_4$ , показывающая, что  $\text{CH}_3\text{OH}$  является единственным продуктом в жидкой фазе, представлена на **Фиг. 9**, демонстрирующей  $^1\text{H}$  спектр ЯМР конденсата продуктов окисления, вышедших из реакционной ячейки (устройства для прямого превращения метана в метанол). Жидкие продукты были охарактеризованы с использованием ЯМР спектрометра Varian INOVA 500 МГц.  $^1\text{H}$  ЯМР  $\text{CH}_3\text{OH}$  в 0.1%  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  использовали в качестве стандарта. Тетраметилсилан (ТМС) использовали в качестве внутреннего стандарта для калибровки химического сдвига  $^1\text{H}$  по горизонтальной оси. В отличие от спектра, показанного на **Фиг. 9**, сигнал воды (когда он не подавлен) обычно слишком велик, чтобы присутствовать на шкале, и, таким образом, он обычно вырезается, чтобы сделать сигналы растворенных веществ видимыми на шкале. Хотя интенсивности сигналов в нашем спектре ЯМР не являются количественными, и поскольку резонансные сигналы как воды, так и метанола находятся на шкале, спектр явно указывает на присутствие воды и метанола в сопоставимых количествах.

### Пример 2

**Фиг. 10** представляет собой трубчатую «цилиндрическую» геометрию в противоположность плоской геометрии электродов устройства для прямого превращения метана в метанол из Примера 1. Устройство имеет спиральный центральный анод **15** с горизонтальными трубами для подачи газа **16**. Катодная гетероструктура **17** типа металл-полупроводник р-типа/металл-диэлектрик-цеолит или типа металл-полупроводник р-типа/металл-цеолит с цеолитом или цеолитоподобным материалом на внутренней стороне (обозначенным гофрированной линией) предусмотрена в трубчатой конфигурации, окружающей центральный анод на расстоянии около 2 см. Предусмотрены вход **18** для газовой смеси и рециркуляционный трубопровод **19** для непрореагировавшего исходного материала. Конденсированный продукт извлекают на выходе **20**.

Данная геометрия была разработана в соответствии с общим ожиданием более симметричного распределения реагирующей газовой смеси внутри устройства (в отличие от асимметричного распределения в прямоугольном устройстве). Однако неожиданно, при одинаковой площади поверхности для плоской и трубчатой геометрии последняя геометрия показала усиленное излучение энергетичных электронов. Это было выведено из способности увеличивать расстояние между катодом и анодом, что в противном случае

было бы нефункциональным или менее функциональным в прямоугольном устройстве, и все же получить функциональное устройство, которое давало бы аналогичный качественный  $^1\text{H}$  спектр ЯМР (Фиг. 9) конденсата продуктов окисления, вышедшего из устройства (реакционной ячейки). Возможно, данное функциональное улучшение связано с новыми параметрами, введенными в цилиндрическую «трубчатую» геометрию, например, аксиальное магнитное поле играет жизненно важную роль в разряде Пеннинга и токе дуги, которые могли усилить эмиссию горячих электронов.

Преимущество настоящего изобретения состоит в том, что неоднородное электрическое поле, которое индуцирует генерацию горячих электронов, создается внутри структуры цеолита вокруг каталитических активных центров из-за неоднородности внутренних каналов цеолита, которые могут дополнять эту неоднородность в топологии поверхности. Напротив, в известном уровне техники неоднородное электрическое поле, которому приписывалось усиление эмиссии горячих электронов, вводилось только на поверхность.

Неоднородность электрического поля была дополнительно усилена за счет использования спирального центрального анода. Альтернативным изменением могло быть изменение контура электрического поля анода посредством введения полимерных столбиков, треугольных выступов или выступов с острыми краями. Следует понимать, что ожидается, что ни один параметр в системе не будет действовать независимо, а скорее во взаимодействии с другими параметрами из-за чрезвычайной чувствительности электрокинетической системы к нескольким параметрам конструкции, толщине верхнего слоя, расстоянию между электродами, топологической неоднородности и геометрии электродов и т.п. Это приводит к области неожиданных возможностей, все в рамках сущности и объема настоящего изобретения, для эмпирической оптимизации управляемого горячими электронами частичного окисления метана до метанола, а также других применимых окислительных реакций.

#### Различные реакции оксигенации

Устройство и способ, описанные в настоящем изобретении, работают при переменных «взаимосвязанных» параметрах, которые могут быть изменены специалистами в данной области техники в пределах объема настоящего изобретения для производства различных коммерчески переменных продуктов оксигенации или побочных продуктов, таких как формальдегид. Изменяемые параметры включают:

молярное соотношение кислорода и воды;  
скорость потока, использование внутренних геометрических перегородок для увеличения времени пребывания реагентов;  
использование различных типов углеродсодержащего несущего материала, включая графен и углеродные нанотрубки;  
легирование цеолитов цезием (Cs) (широко известное как цезиация) для улучшения излучательной способности или различными щелочными металлами, характеризующимися очень низкой работой выхода электрона;  
использование условий, отличных от условий окружающей среды;  
частичное заполнение внутренних структур цеолитов катализаторами из наночастиц.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ превращения метана в метанол, включающий стадии:

- обеспечение структуры, содержащей:

многослойный катод, имеющий заднюю и фронтальную стороны, причем указанный катод содержит следующие слои в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне: проводящий металлический слой, слой с широкой запрещенной зоной, катодный проводящий слой, необязательный изоляционный слой и пористый несущий слой, включающий каталитические центры, содержащие переходный металл; анод, расположенный на расстоянии от фронтальной стороны катода и обращенный к фронтальной стороне катода;

первый узел, гальванически связанный с катодным проводящим слоем, и второй узел, гальванически связанный с анодом;

- приложение первого напряжения смещения к первому узлу и второго напряжения смещения ко второму узлу, генерирующих горячие электроны;

- направление указанных горячих электронов к пористому носителю,

- подачу потока, содержащего метан, к пористому носителю, и

- извлечение метанола из потока, выходящего из пористого носителя.

2. Способ по п.1, в котором структура содержит дополнительный электрический контур, содержащий узел, гальванически связанный с задним проводящим металлическим слоем, и к данному узлу прикладывают отрицательное напряжение смещения, вызывая перемещение дырок, при этом отрицательное напряжение смещения обеспечивают источником напряжения, отрицательный конец которого соединен с задним проводящим металлическим слоем, а положительный конец соединен с нулевым потенциалом или анодом.

3. Способ по п.1 или 2, в котором металл в каталитических центрах, содержащих переходный металл, представляет собой Fe, Cu или их смеси, и где атомы переходных

металлов в указанных центрах попарно соединены посредством атома кислорода в ходе операции.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором проводящий металлический слой представляет собой слой алюминия.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором слой с широкой запрещенной зоной представляет собой слой  $\text{NiO}_x$ .

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором катодный проводящий слой представляет собой слой кремния или алюминия.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором необязательный изоляционный слой представляет собой слой диоксида кремния или оксида алюминия.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором слой пористого несущего материала представляет собой слой цеолита.

9. Способ по любому из пп. 1–7, в котором слой пористого несущего материала содержит по меньшей мере один материал, выбранный из группы, состоящей из углеродных нанотрубок, графена и фуллеренов.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором непрореагировавший углеводород извлекают из потока, выходящего из пористого носителя, и возвращают в поток, подаваемый к пористому носителю.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором структура дополнительно содержит по меньшей мере один катодный вывод, гальванически связанный с катодом, и по меньшей мере один анодный вывод, гальванически связанный с анодом.

12. Устройство для превращения метана в метанол, включающее:

- многослойный катод, имеющий заднюю и фронтальную стороны, причем указанный катод содержит следующие слои в следующем порядке от задней стороны к фронтальной стороне: проводящий металлический слой, слой с широкой запрещенной зоной, катодный проводящий слой, необязательный изоляционный

слой и пористый несущий слой, включающий каталитические центры, содержащие переходный металл;

- анод, расположенный на расстоянии от фронтальной стороны катода и обращенный к фронтальной стороне катода;
- средство для подачи потока, содержащего углеводород, к пористому носителю;
- средство для извлечения продукта из потока, выходящего из пористого носителя.

13. Устройство по п.12, дополнительно содержащее электрический контур, содержащий по меньшей мере один катодный вывод, гальванически связанный с катодным проводящим слоем, и по меньшей мере один анодный вывод, гальванически связанный с анодом.

14. Устройство по п.13, дополнительно содержащее дополнительный электрический контур, содержащий узел, гальванически связанный с проводящим металлическим слоем.

15. Устройство по любому из пп.12–14, в котором металл в каталитических центрах, содержащих переходный металл, представляет собой Fe, Cu или их смеси, и где атомы переходных металлов в указанных центрах попарно соединены посредством атома кислорода.

16. Устройство по любому из пп.12–15, в котором проводящий металлический слой представляет собой слой алюминия.

17. Устройство по любому из пп.12–16, в котором слой с широкой запрещенной зоной представляет собой слой  $NiO_x$ .

18. Устройство по любому из пп.12–17, в котором катодный проводящий слой представляет собой слой кремния или алюминия.

19. Устройство по любому из пп.12–18, в котором необязательный изоляционный слой представляет собой слой диоксида кремния или оксида алюминия.

20. Устройство по любому из пп.12–19, в котором слой пористого несущего материала представляет собой слой цеолита.

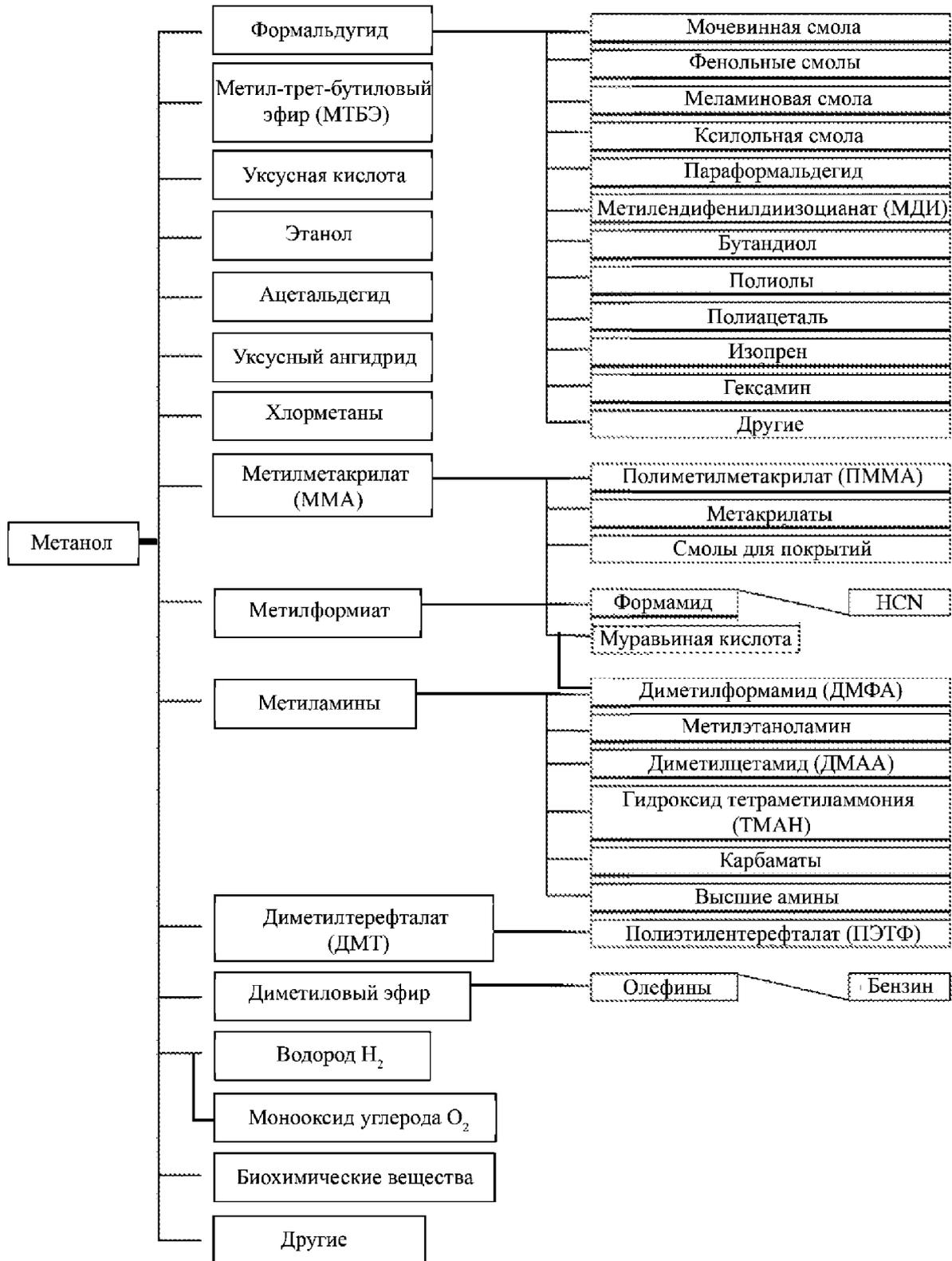
21. Устройство по любому из пп.12–19, в котором слой пористого несущего материала включает по меньшей мере один материал, выбранный из группы, состоящей из углеродных нанотрубок, графена и фуллеренов.

22. Устройство по любому из пп.12–21, в котором многослойный катод является плоским.

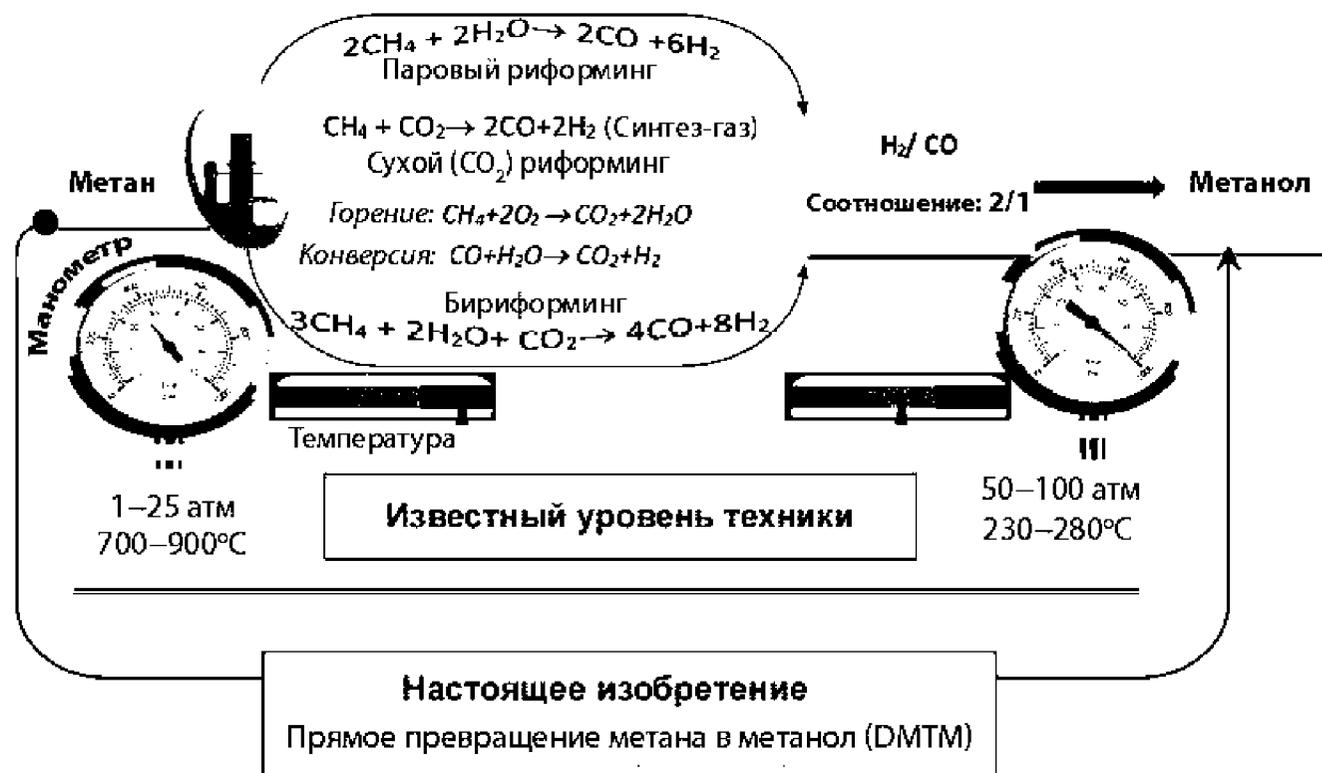
23. Устройство по любому из пп.12–21, в котором многослойный катод является цилиндрическим.

24. Устройство по любому из пп.12–21, в котором первое и второе напряжения смещения различны.

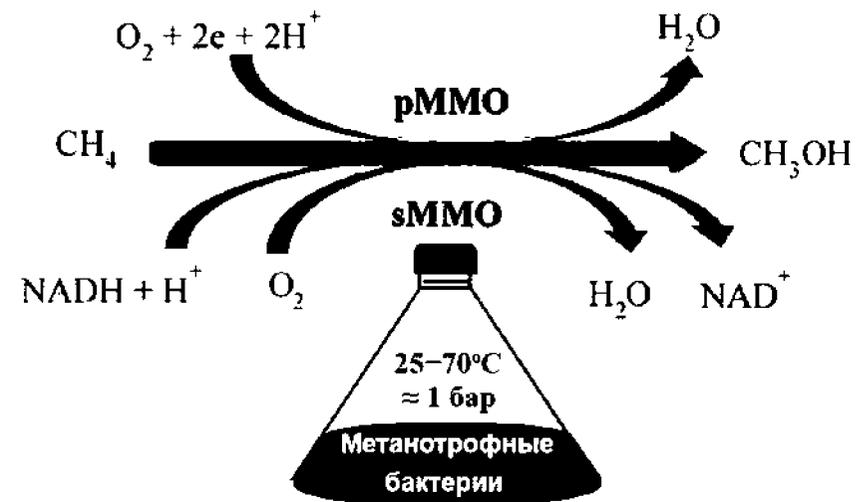
Фиг. 1



Фиг. 2

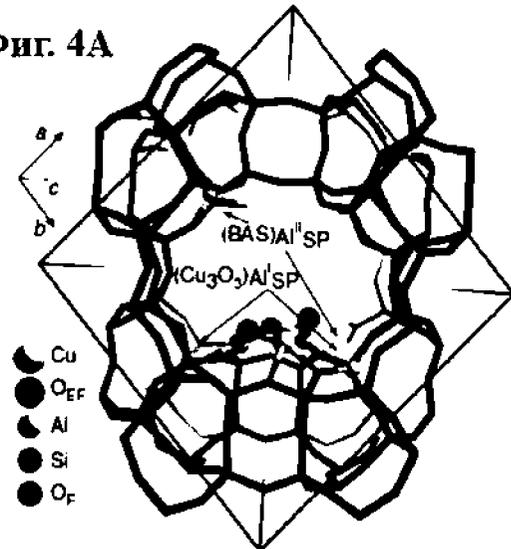


Фиг. 3

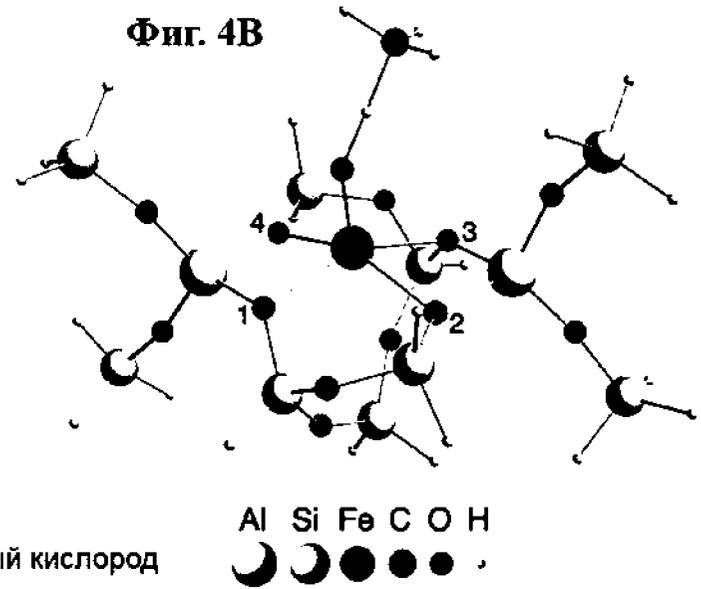


sMMO – Растворимая метанмонооксигеназа  
pMMO – Мембрансвязанная метанмонооксигеназа

Фиг. 4А

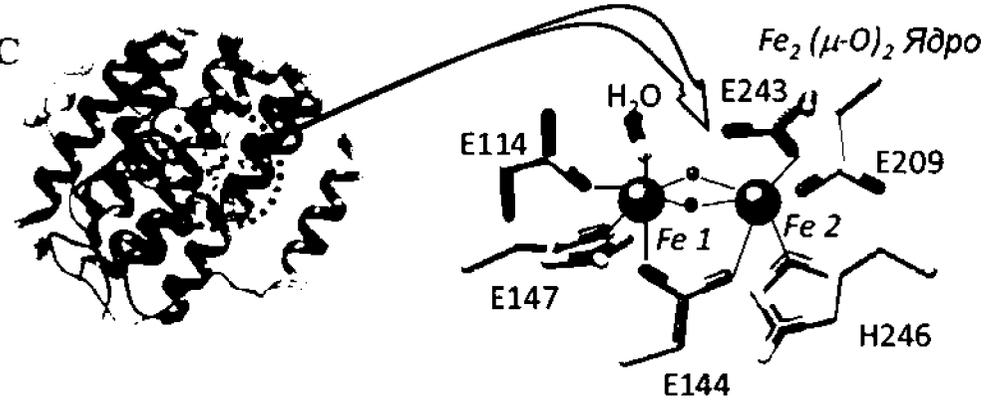


Фиг. 4В

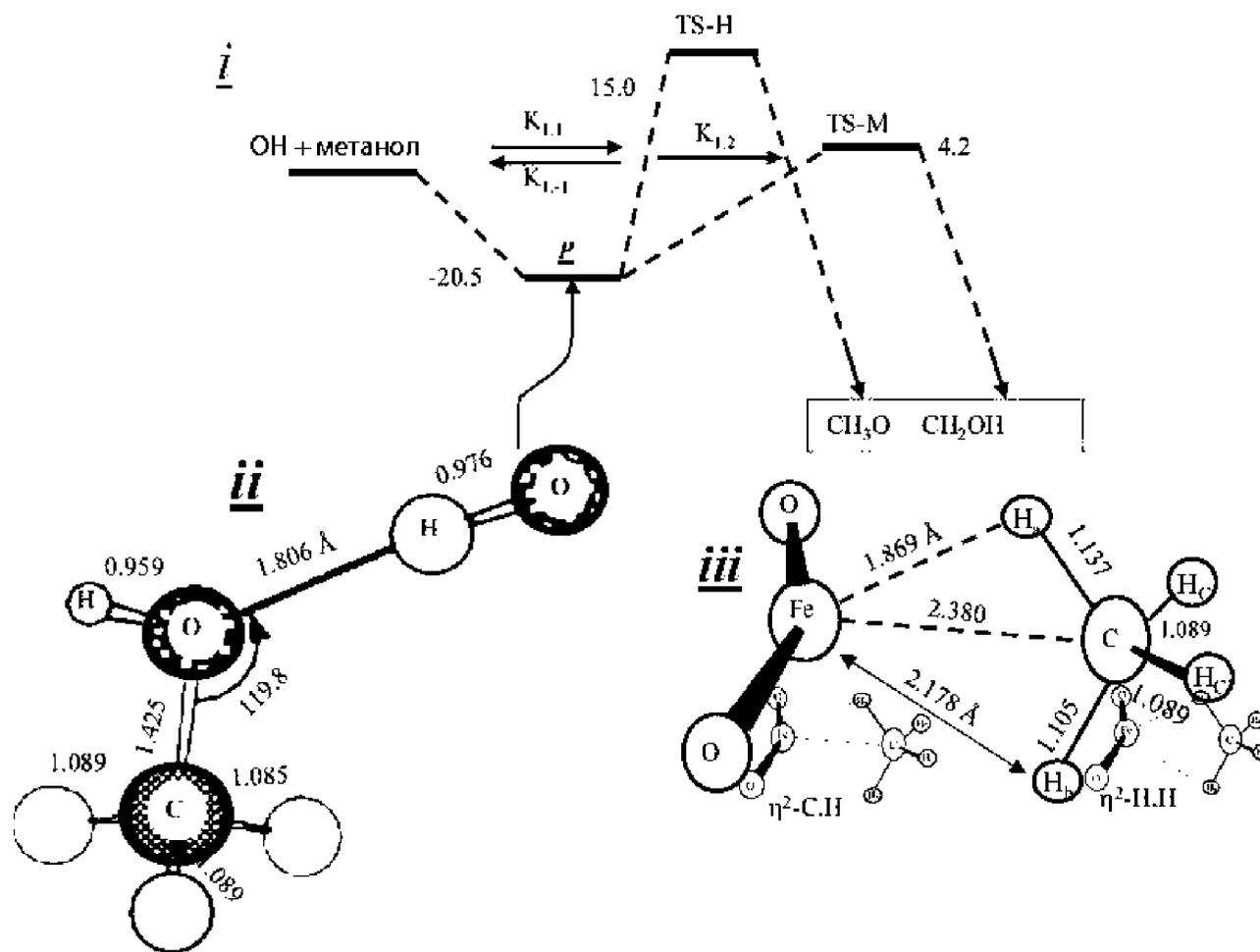


O<sub>EF</sub> = Внекаркасный кислород; O<sub>F</sub> = Каркасный кислород  
 SP = Боковой карман; BAS = Общая кислотность Бренстеда

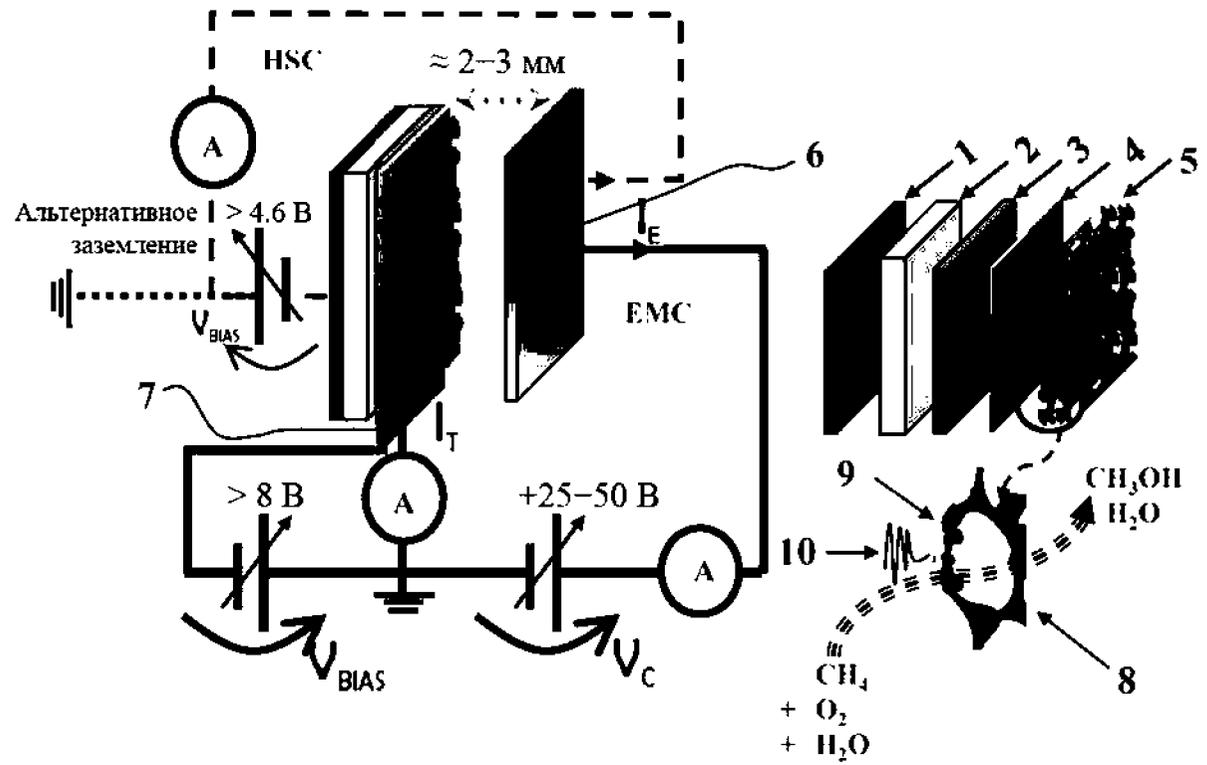
Фиг. 4С



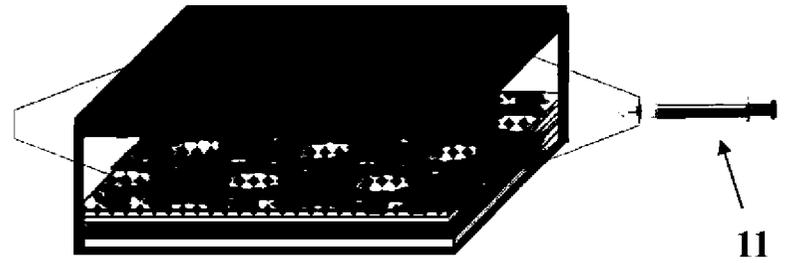
Фиг. 5



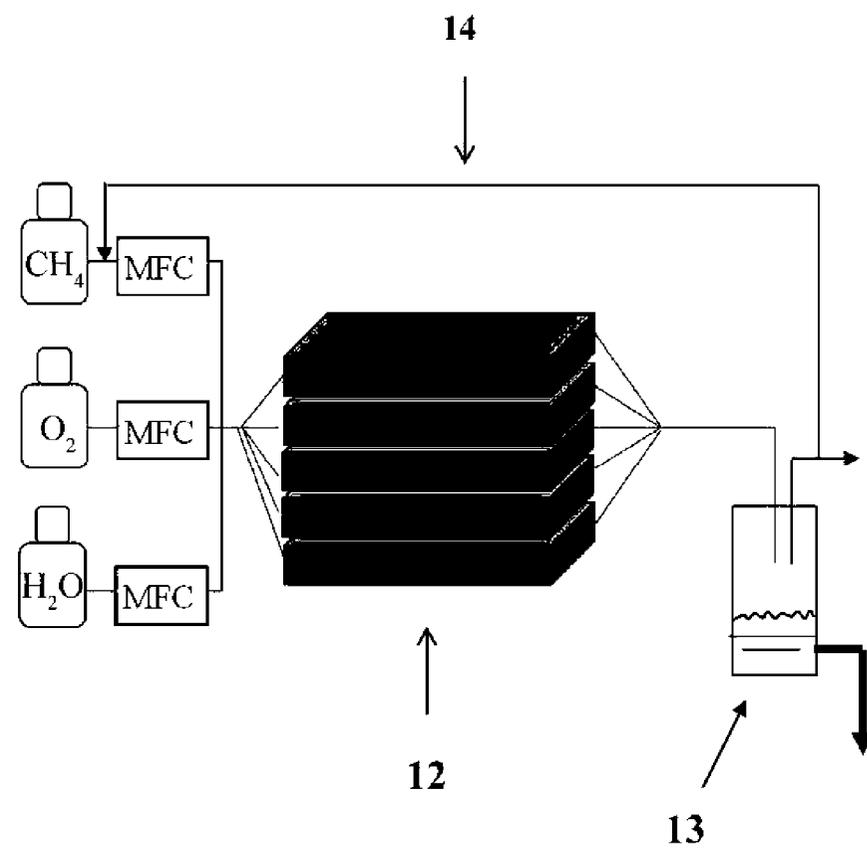
Фиг. 6



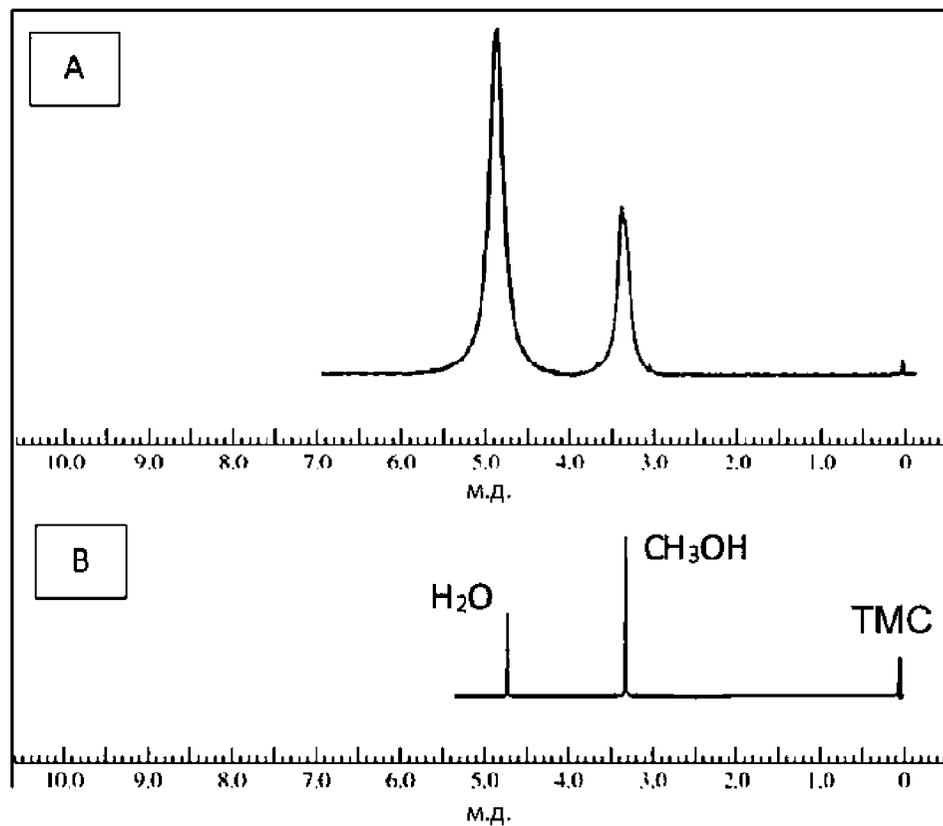
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10

