



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА**

Теория функционала плотности как инструмент изучения механизмов каталитических реакций на примере димеризации этилена на цеолите Zn/H-ZSM-5.



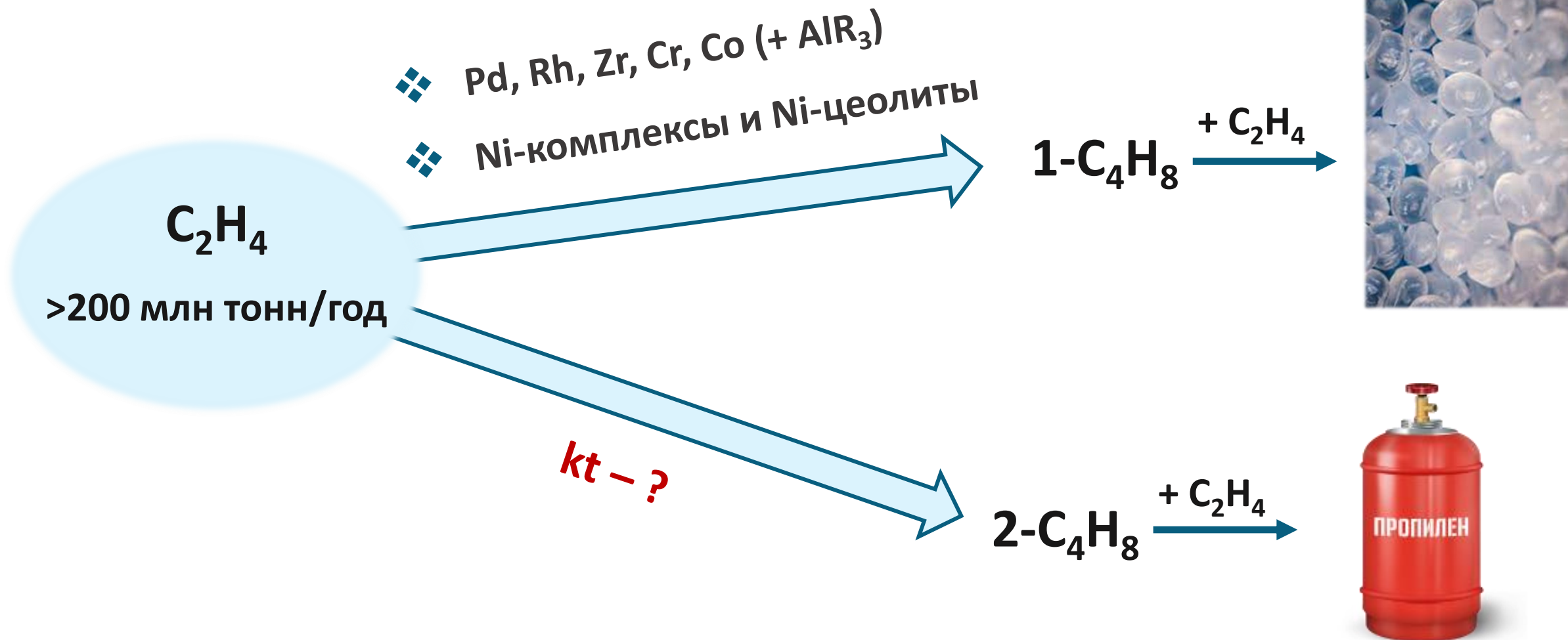
Колганов Александр Александрович

**м.н.с, аспирант 4 курса
Институт Катализа СО РАН**

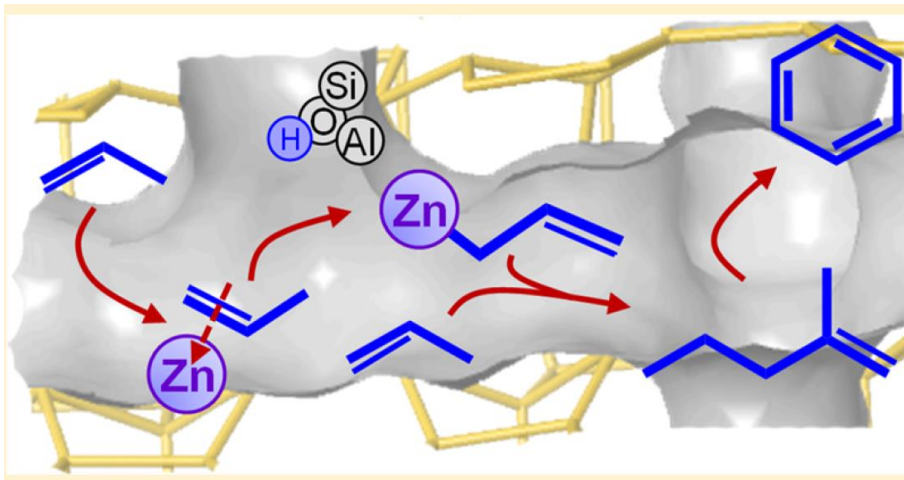
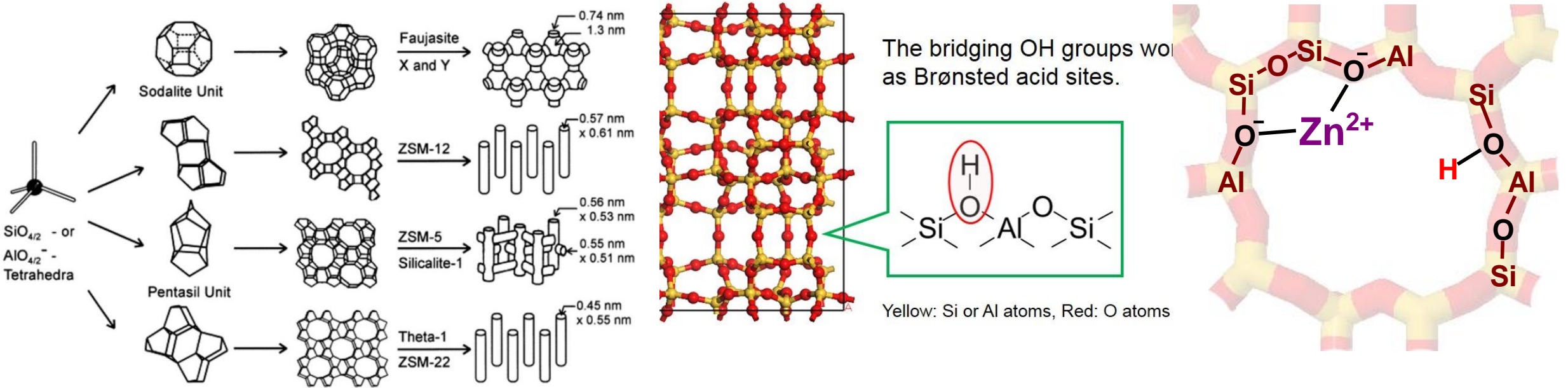
Содержание доклада

- Введение. Актуальность исследования.
- Расчёты методом функционала плотности для интерпретации спектральных данных
- Расчёты механизмов димеризации этилена

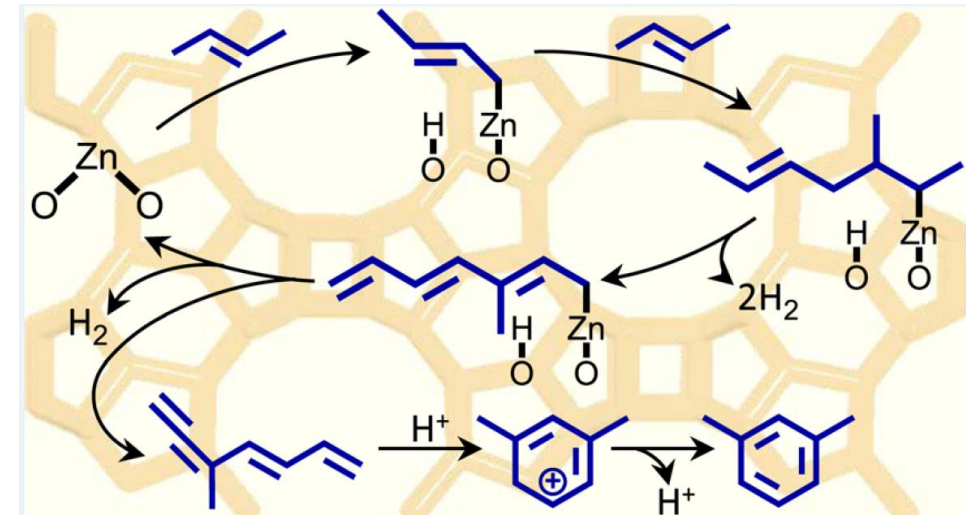
Актуальность исследования



Исследуемая система – цинксодержащий цеолит $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$



Gabrienko et al., JPCC, 2020

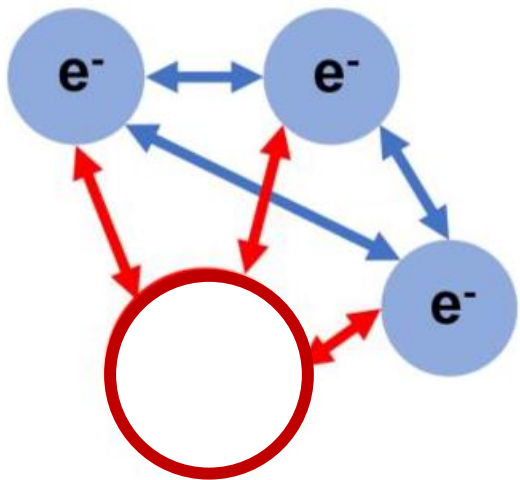


Lashchinskaya et al., ACS Catal, 2020

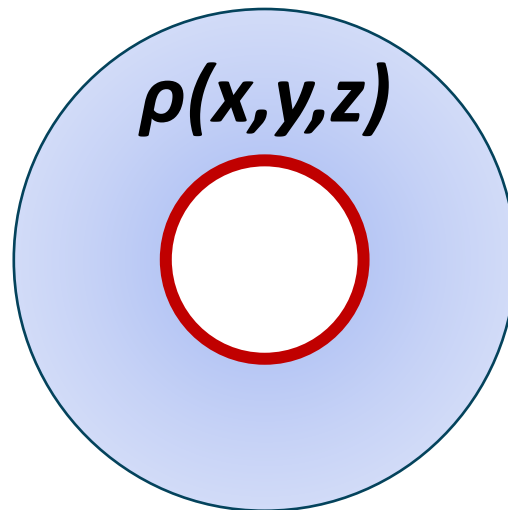
Метод – теория функционала плотности

Задача N электронов

Электронная плотность



Теоремы
Хоэнберга-Кона

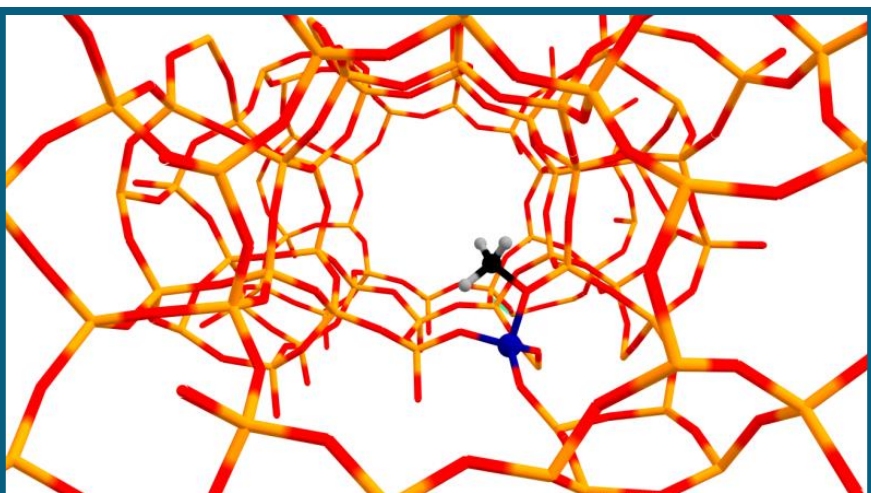


Уравнения
Кона-Шэма



Энергия
Геометрии
Спектральные
характеристики

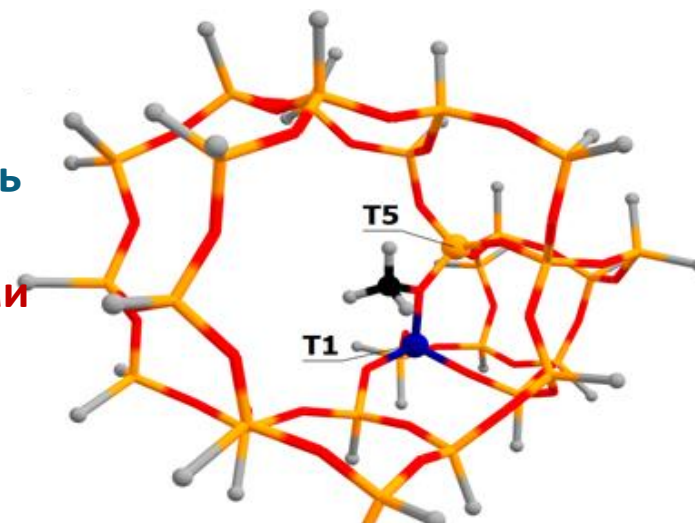
Периодическая модель



Лучшая
“модельная” точность

Ограничены расчётами
на уровне GGA

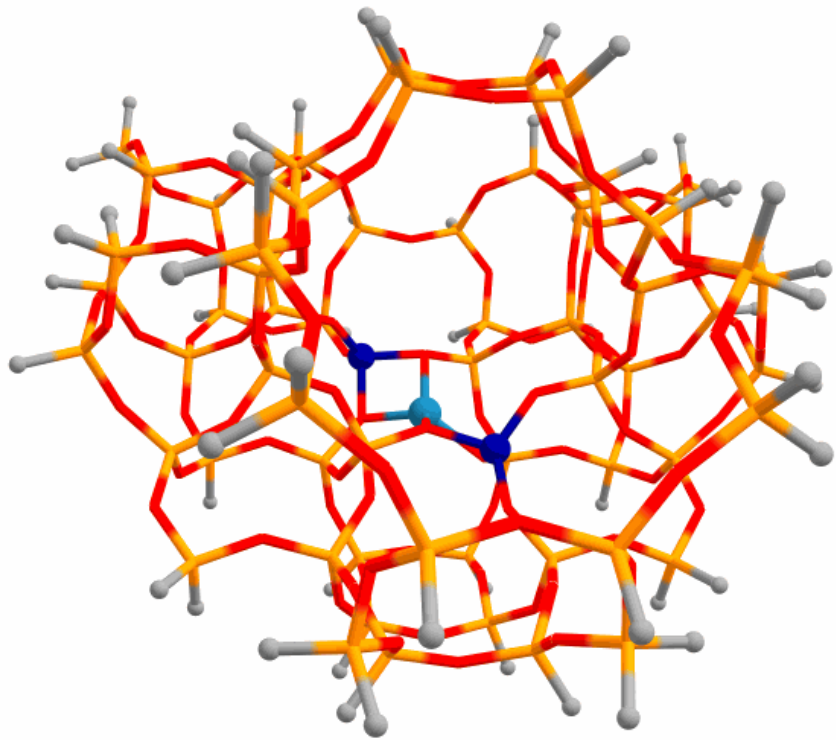
Цеолитный кластер



Возможность
использовать hGGA
функционалы и пост-
ХФ методы

Плохая “модельная”
точность

Модели и методы



Кластерная модель цеолита ZSM-5
(56 T-атомов)

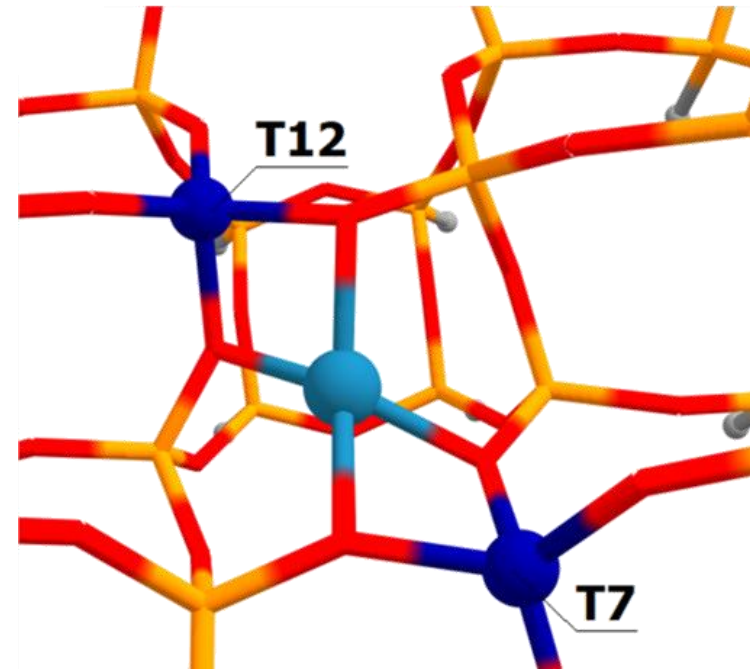
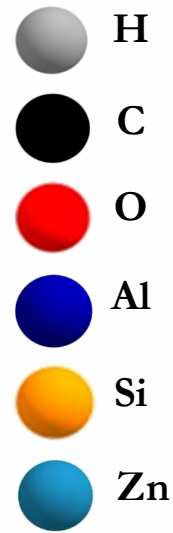
Геометрии, энергии, колебания:

PBE0/6-31G* - атомы цеолитного каркаса (Si, O, Al, H_{краевые})

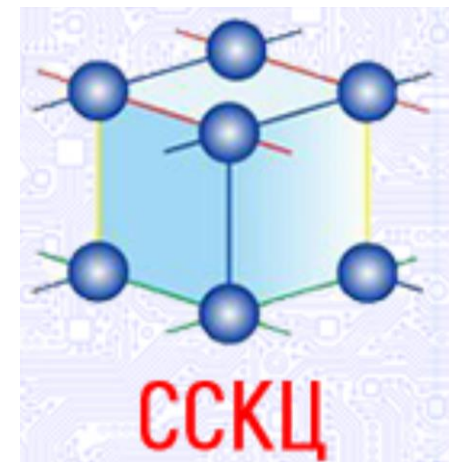
PBE0/def2-tZVP - внекаркасные атомы (Zn, C, H)

Химические сдвиги углерода-¹³C: **TPSS0/cc-pVTZ**

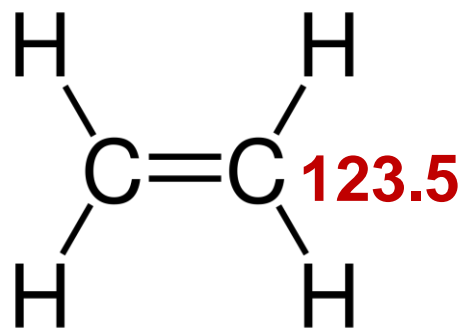
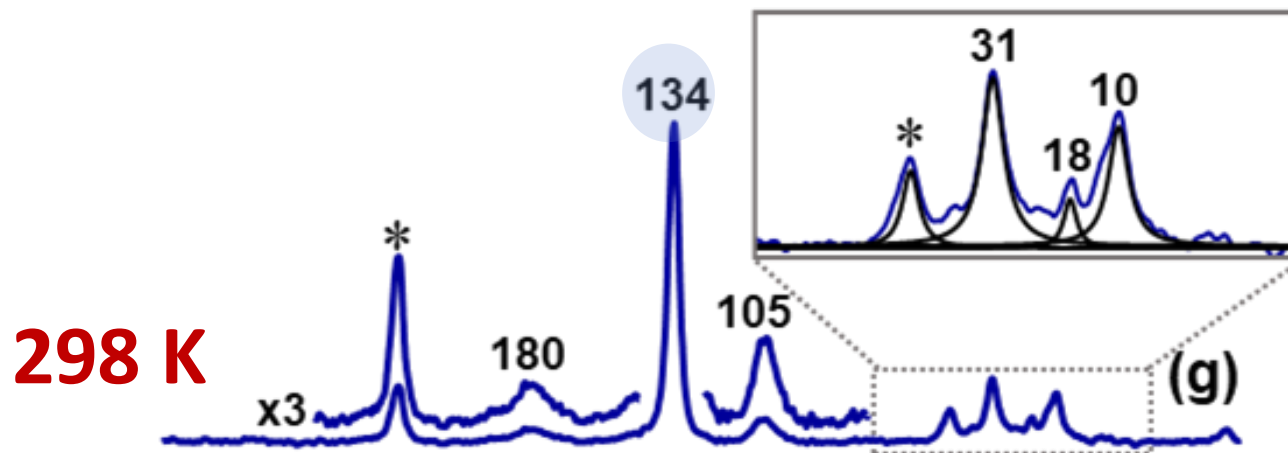
Поиск переходного состояния: **CI-NEB**



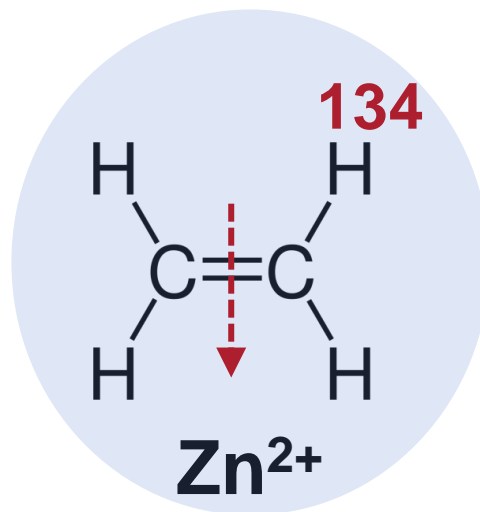
Катион Zn²⁺ в цеолите ZSM-5



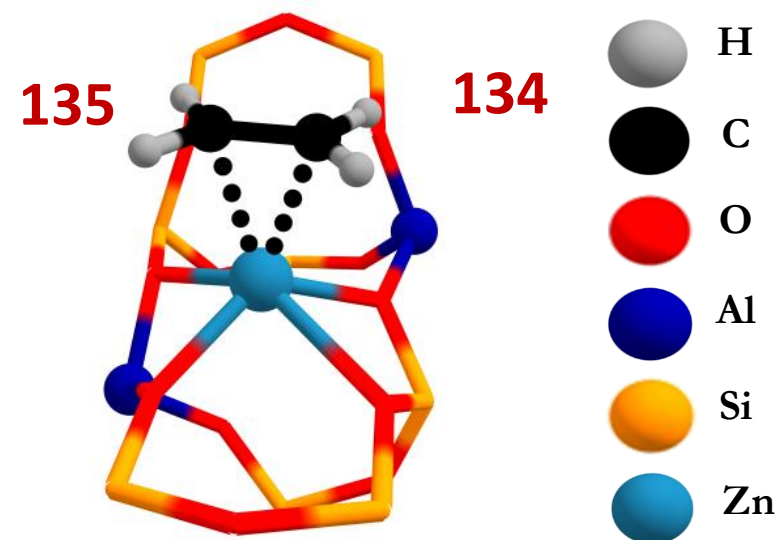
Превращение этилена на $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$: ^{13}C MAS ЯМР



Газ,
физ.адс.

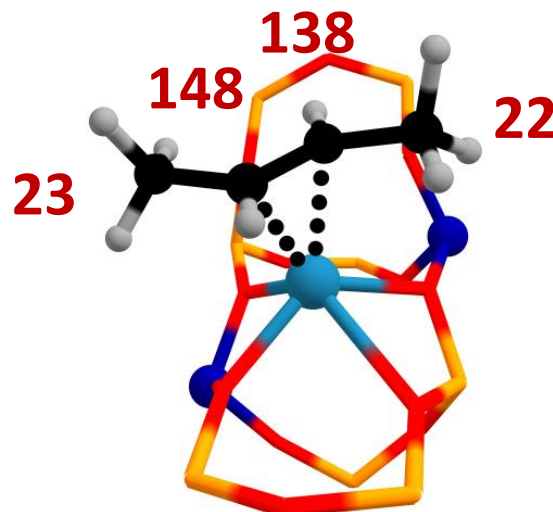
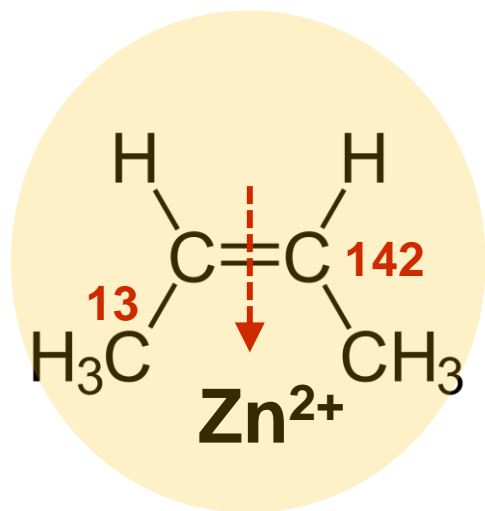
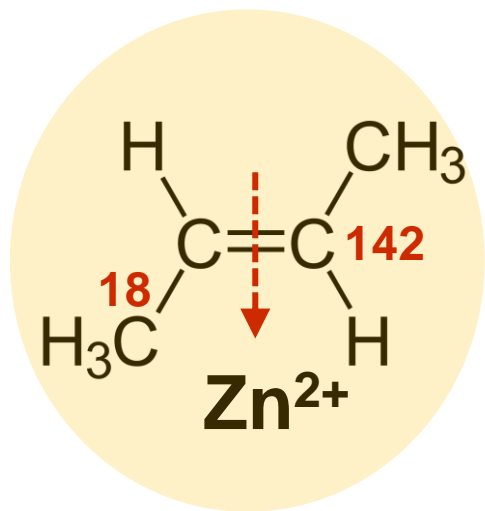
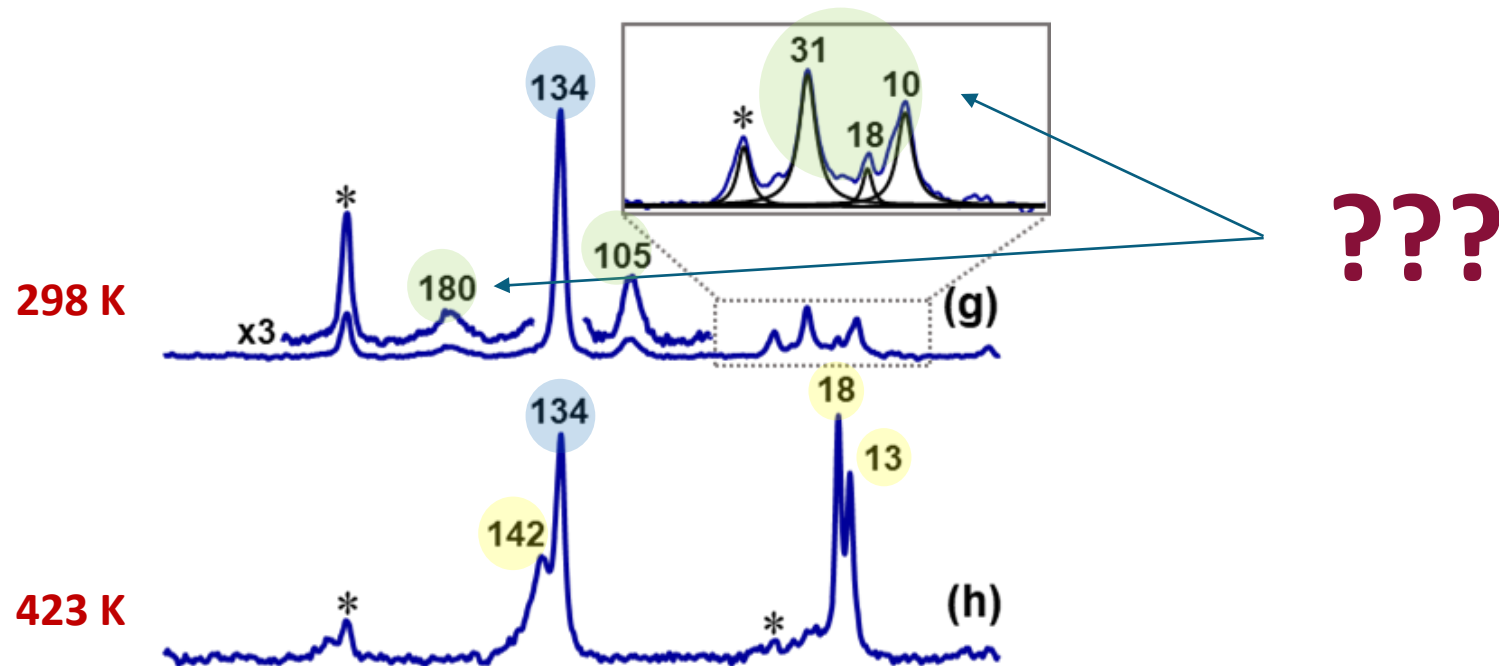


π -КОМПЛЕКС



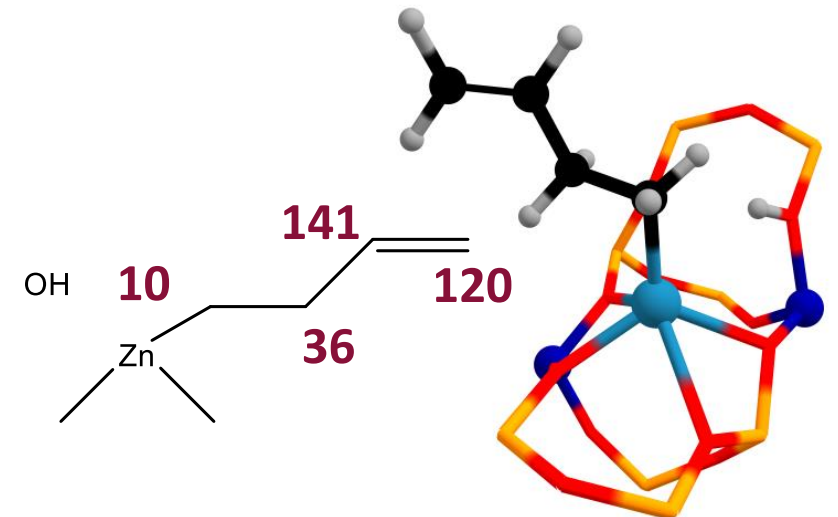
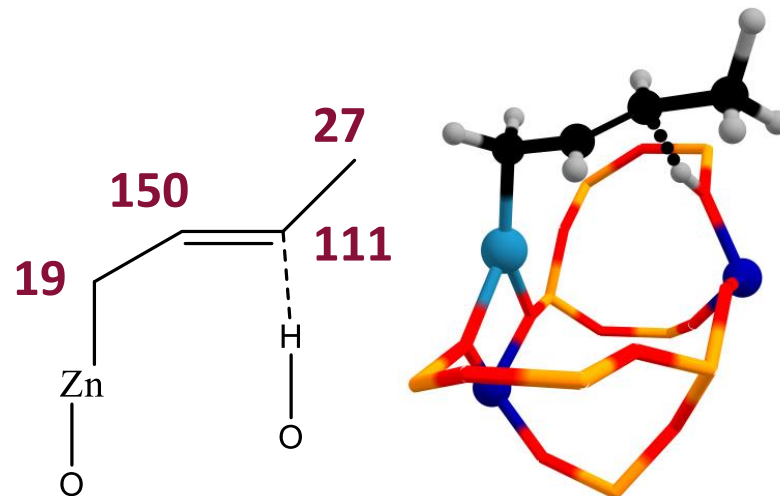
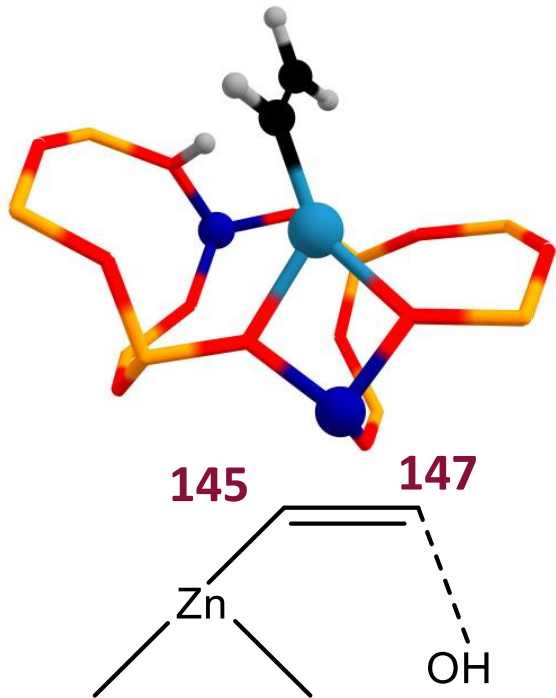
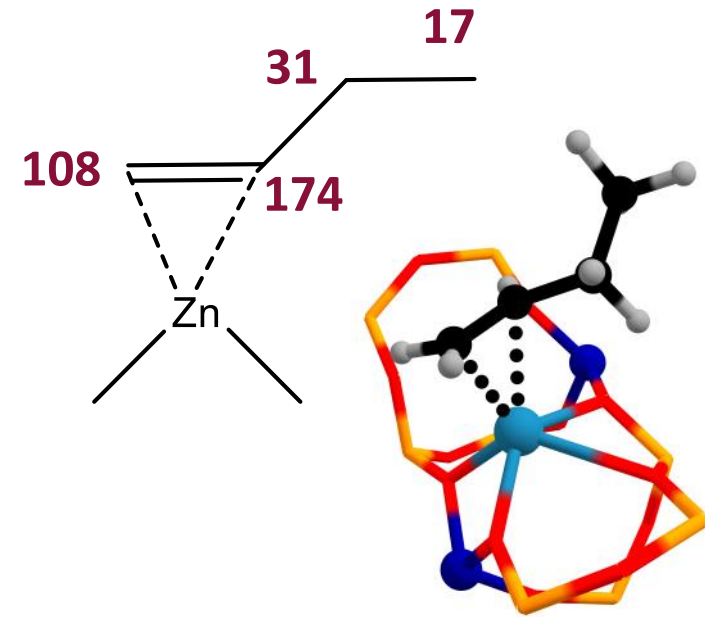
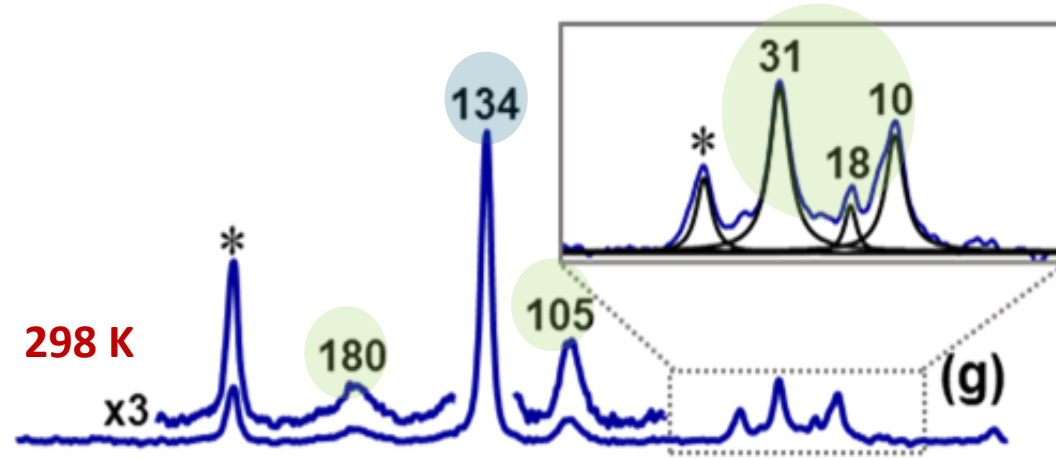
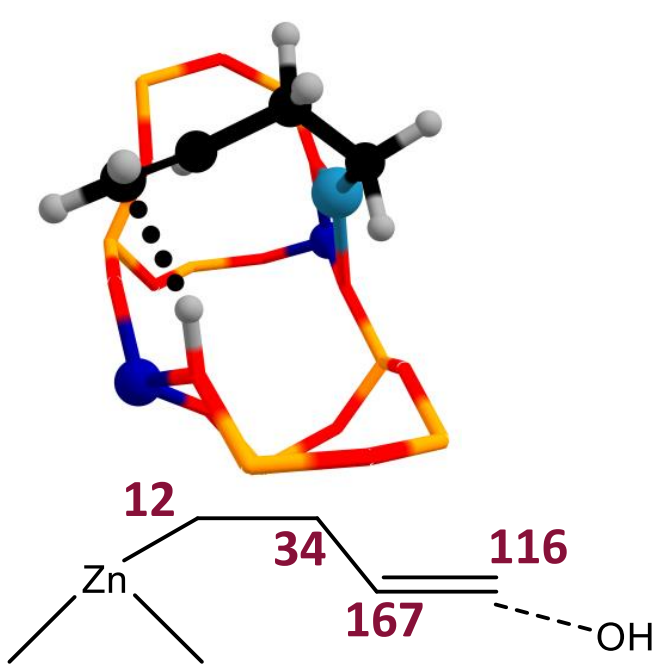
π -КОМПЛЕКС:
расчёт

Превращение этилена на $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$: ^{13}C MAS ЯМР

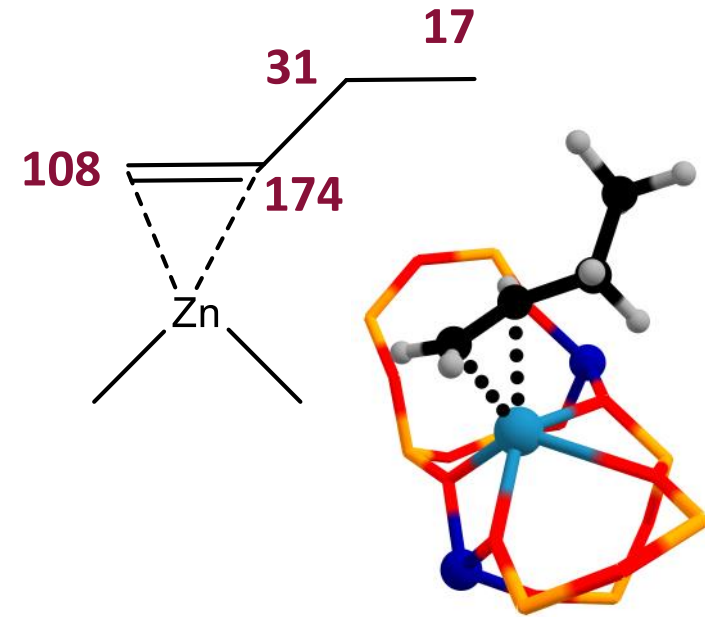
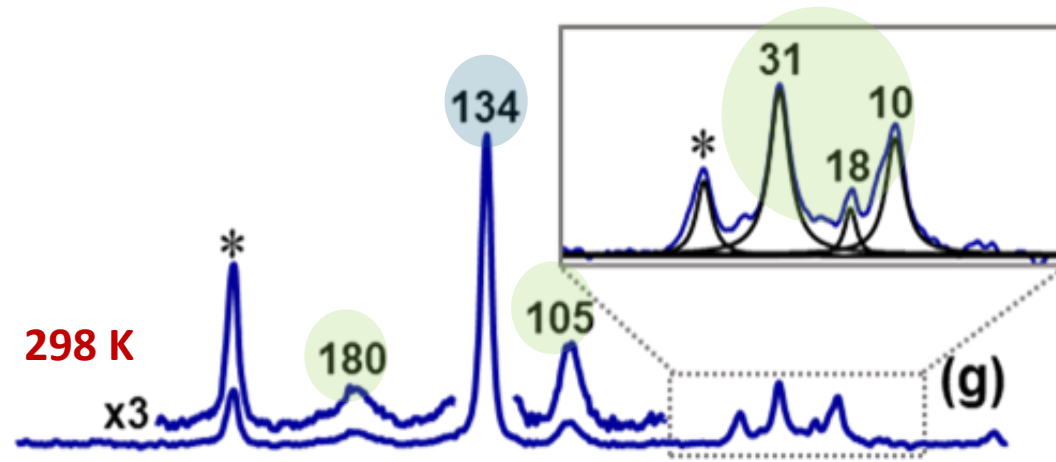
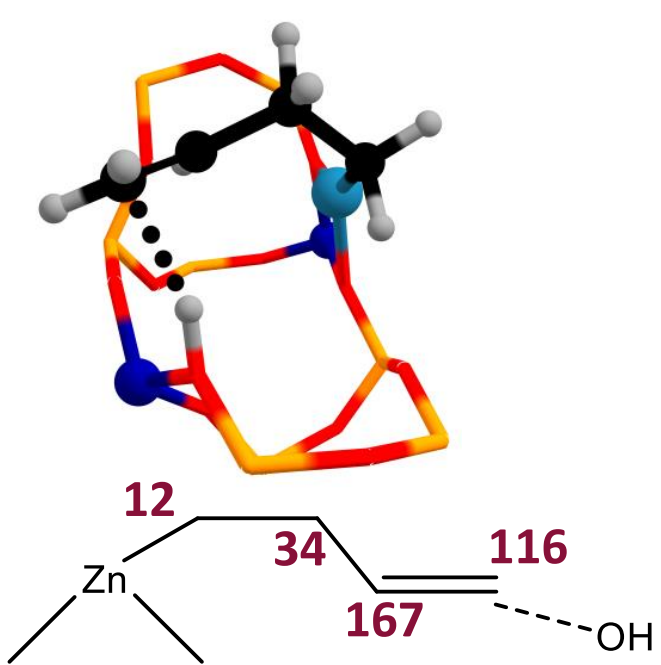


π -комплекс:
расчёт

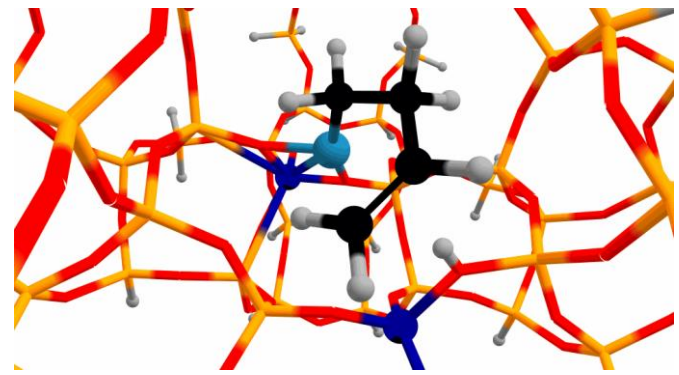
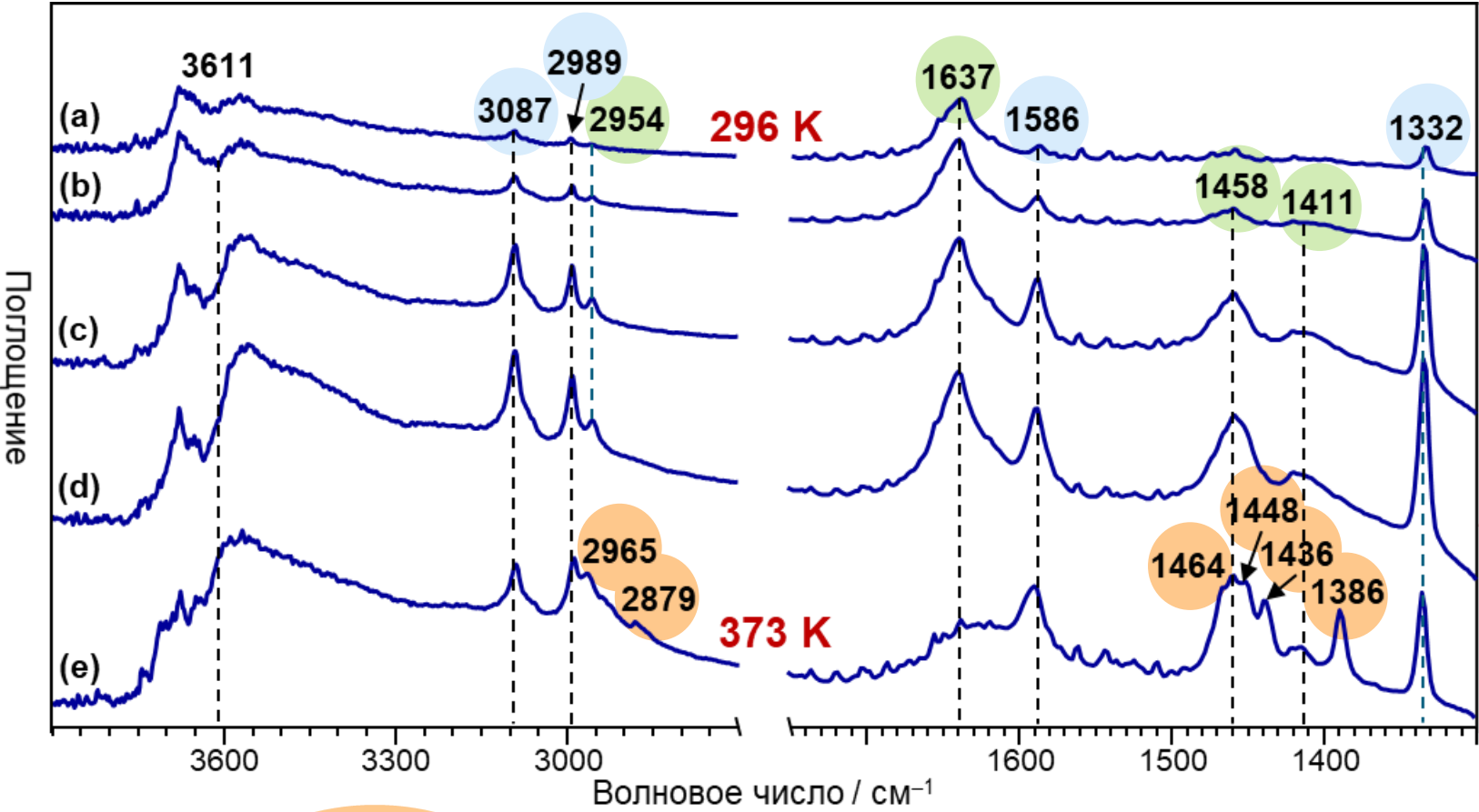
Расчёт химических сдвигов предполагаемых интермедиатов



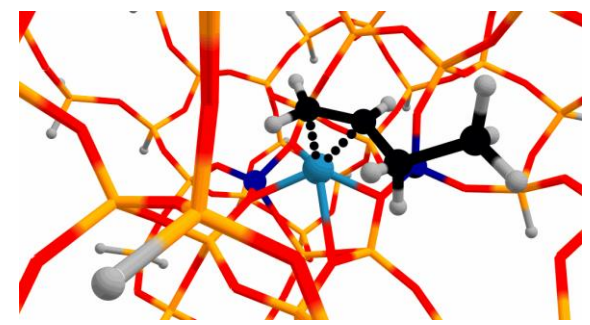
Расчёт химических сдвигов предполагаемых интермедиатов



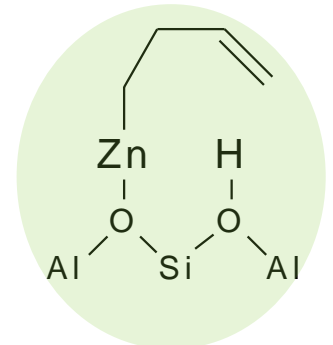
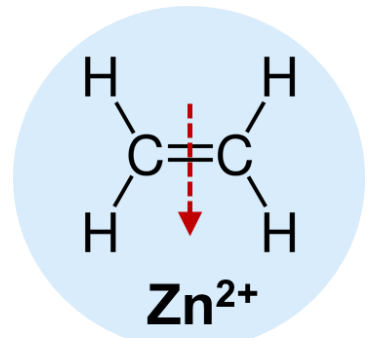
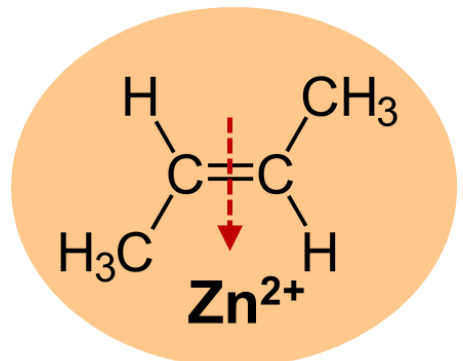
Превращение этилена на Zn²⁺/H-ZSM-5: ИКС



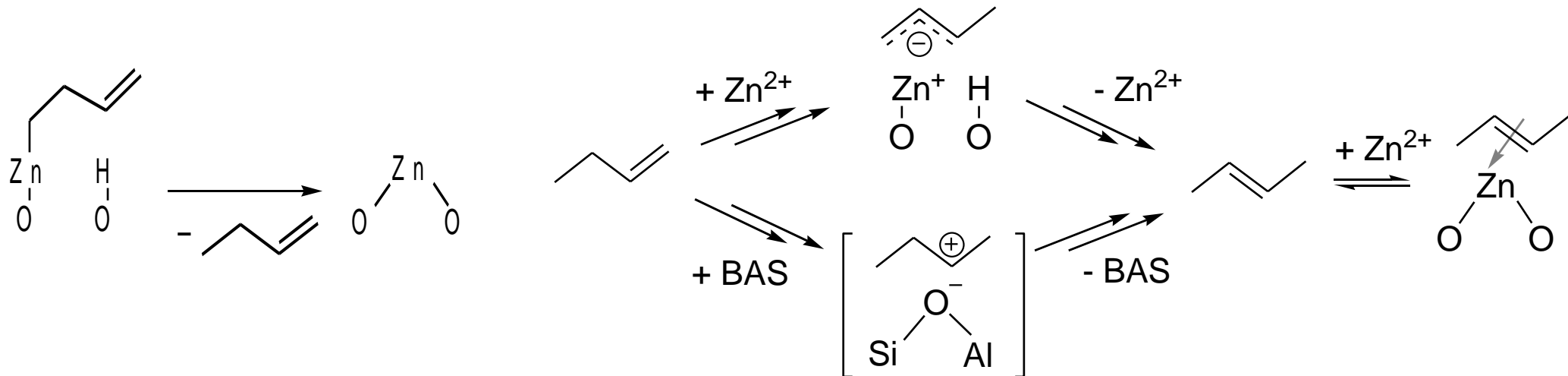
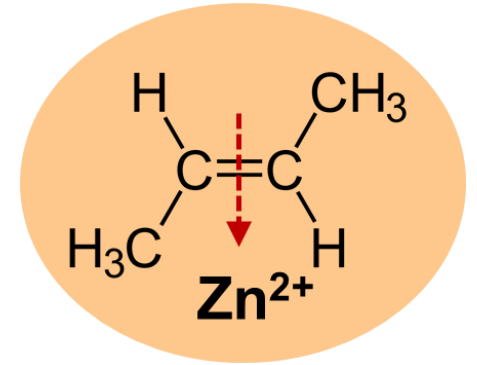
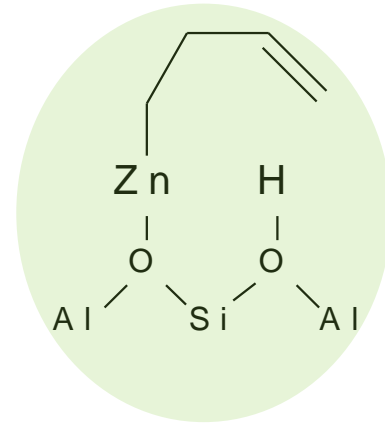
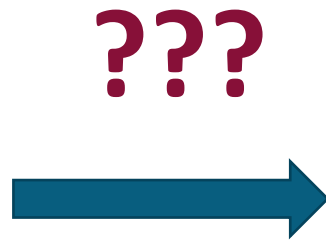
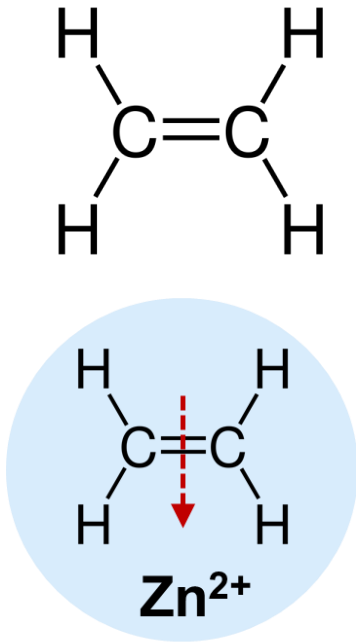
бут-3-ен-10-цинк
 $\nu_{C=C} = 1633 \text{ см}^{-1}$



π-комплекс бутена-1
 $\nu_{C=C} = 1563 \text{ см}^{-1}$

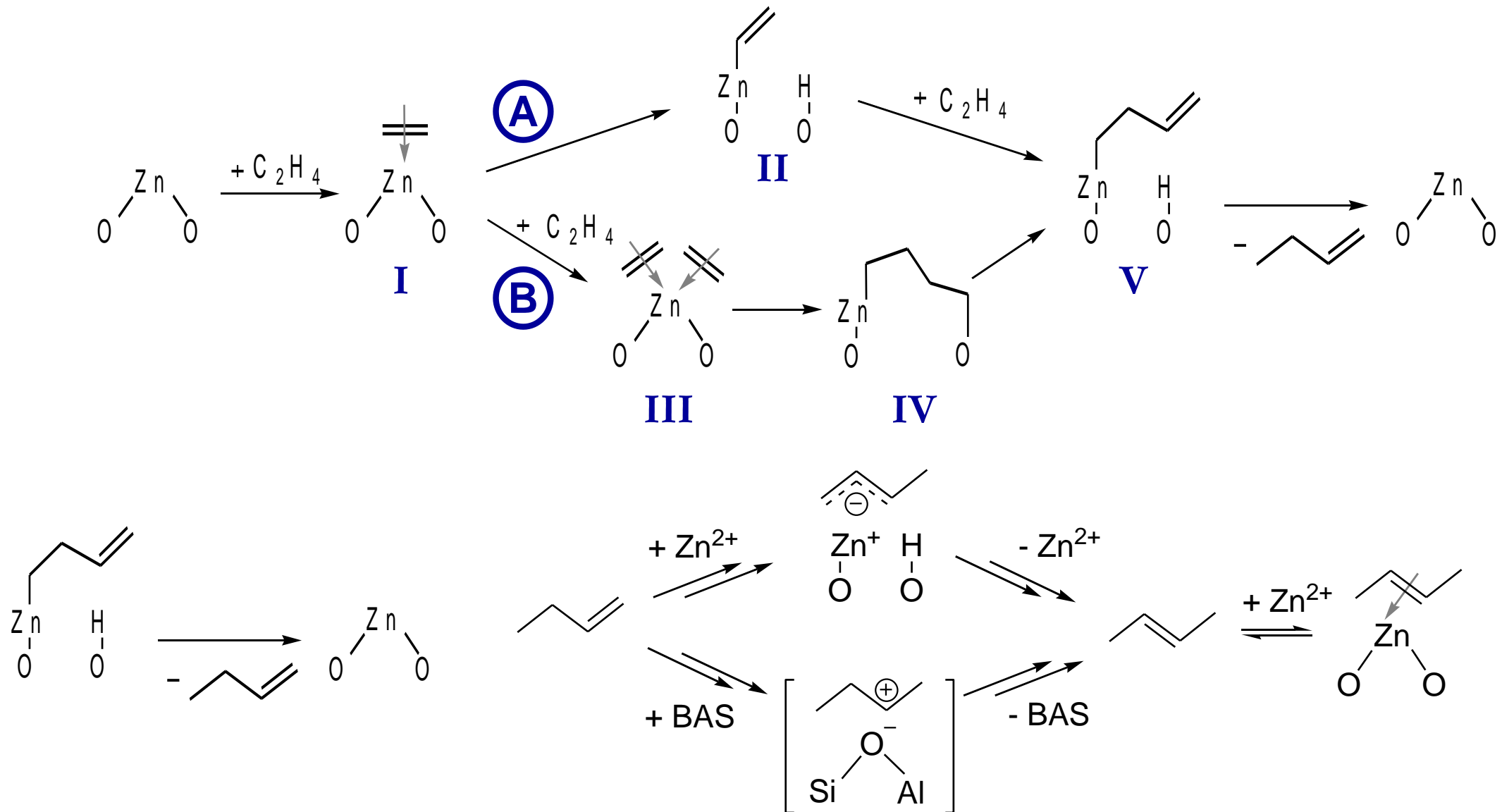


Димеризация этилена Zn^{2+}/H -ZSM-5

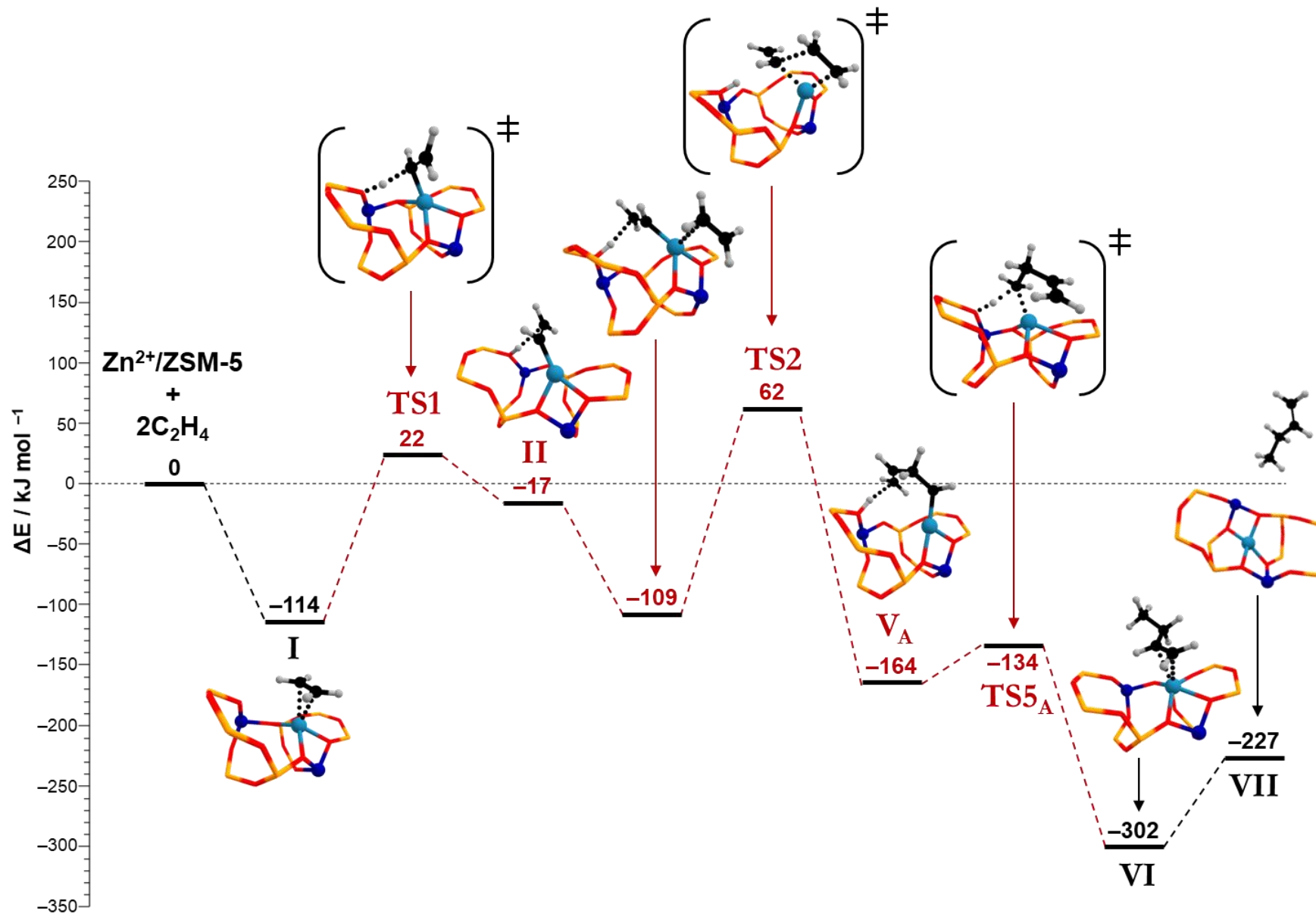
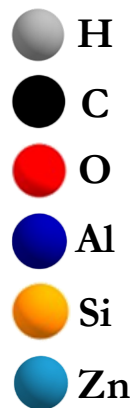


Lashchinskaya et al., ACS Catal, 2020

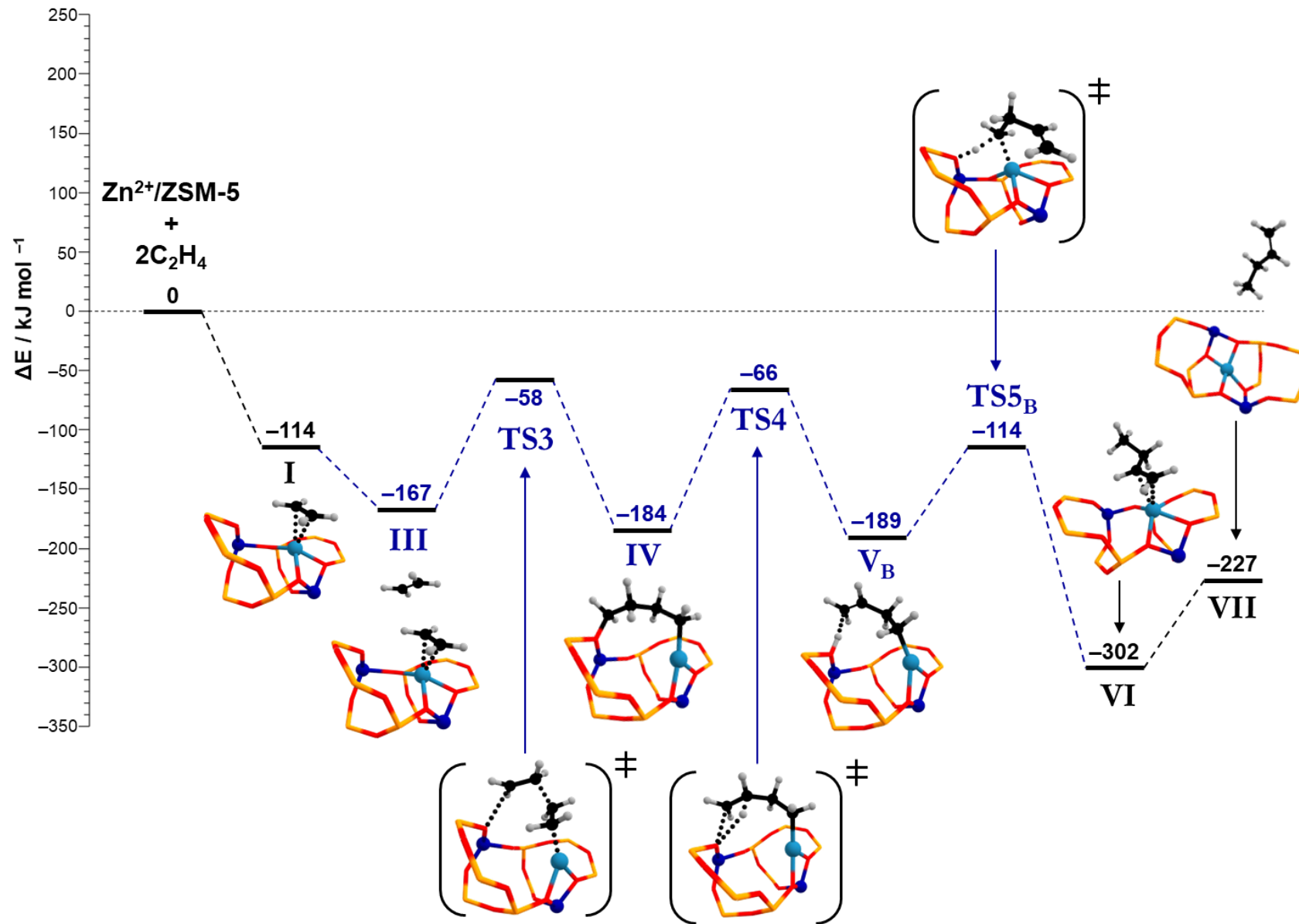
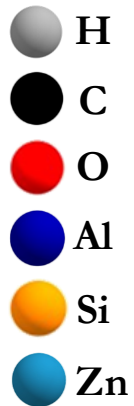
Димеризация этилена Zn^{2+}/H -ZSM-5



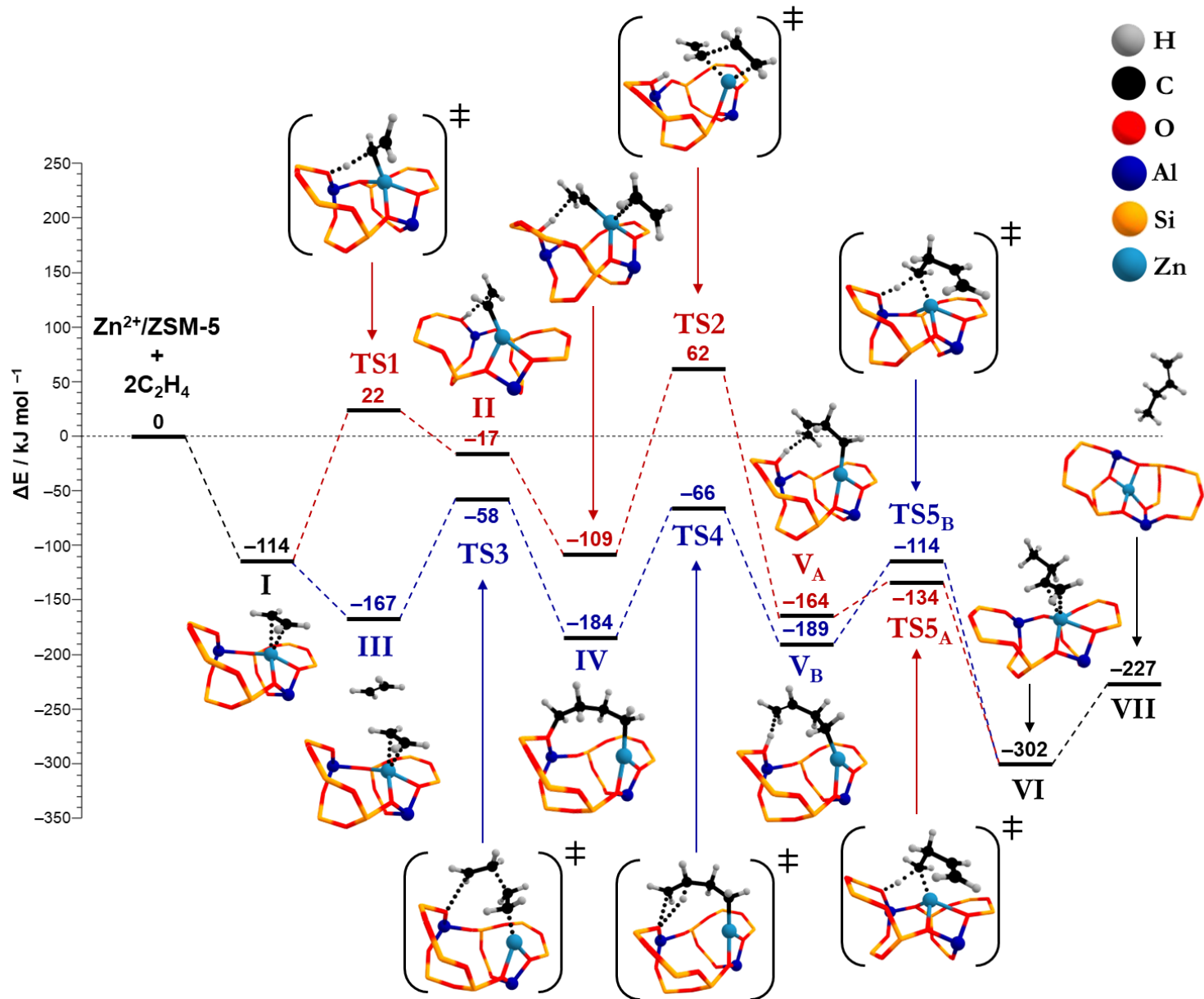
Расчёт механизмов димеризации этилена: путь А



Расчёт механизмов димеризации этилена: путь Б

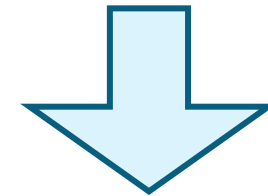


Расчёт механизмов димеризации этилена: сравнение



Путь А: $E_a = 136\text{--}171$ кДж/моль

Путь В: $E_a = 109\text{--}118$ кДж/моль



Путь В энергетически более предпочтителен

Основные результаты работы

1. Метод DFT был применён для интерпретации данных ^{13}C CP/MAS ЯМР и ИКС. Были идентифицированы основные поверхностные **интермедиаты димеризации**: π -комплекс этилена с центрами Zn^{2+} и бут-3-ен-1-илцинк.

2. Расчет путей реакции методом DFT показал, что преимущественно реакция протекает по следующему пути: **(i)** адсорбция этилена на Zn-центре с образованием π -комплекса; **(ii)** адсорбция второй молекулы этилена; **(iii)** образование мостикового C_4 -интермедиата, связанного с атомами Zn и O цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$; **(iv)** депротонирование мостикового фрагмента с образованием бут-3-ен-1-илцинка; **(v)** десорбция бут-3-ен-1-илцинка в виде бутена-1, который подвергается быстрой изомеризации в бутен-2 на БКЦ и/или Zn-центрах.

1 *The Journal of Physical Chemistry*

Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn²⁺-Modified
ZSM-5 Zeolite

Manuscript ID: jp-2022-01101r.R1

Accepted on 25 March 2022

Благодарности


 ЦКП ССКЦ СО РАН

 Surfsara

 д.х.н. А.Г. Степанов, З.Н. Лащинская. к.х.н. А.А. Габриенко, к.х.н. С.С. Арзуманов,

Prof. E.A. Pidko

 Грант РФФИ №21-73-10013

 Министерство науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект №АААА-А21-121011390053-4)