

Studium povrchových komplexů v heterogenní katalýze

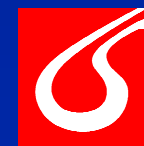
David Karhánek

Ing. Petr Kačer, PhD., Ing. Marek Kuzma



Ústav organické technologie, VŠCHT Praha

21. 04. 2005



Katalytické hydrogenace

Přístup k výzkumu:

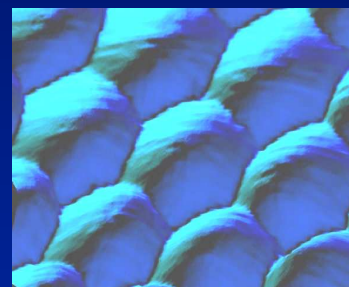
Konkurenční kinetická měření

- relativní adsorptivity (K_A/K_B) a reaktivity (r_A/r_B) substrátů



Fyzikálně-chemické metody

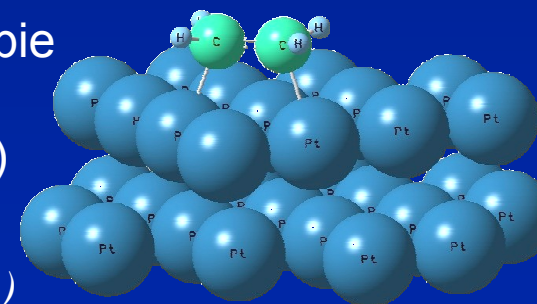
- FT-IR, MAS-NMR, TPD, LEED
- SEM, TEM, STM, XRD, ...



Pt(111)

Molekulární modelování

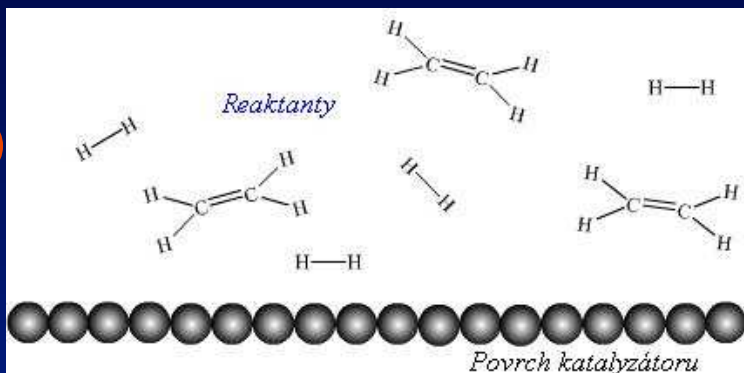
- odhad geometrie, IR vibrace, adsorpční enthalpie
- vazebné energie, struktura tranzitního stavu
- a) molekulární dynamika (stat. termodynamika)
- b) kvantová mechanika (Schr. rovnice)



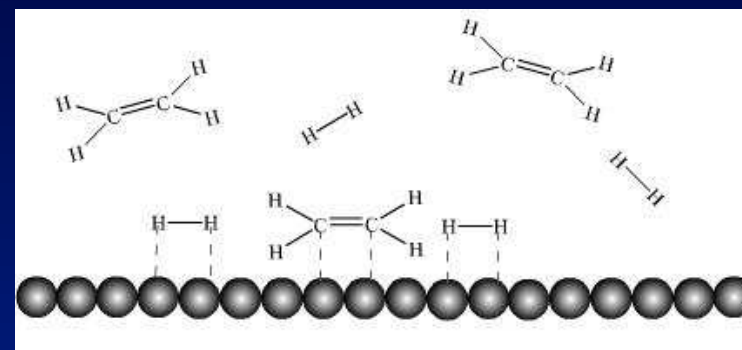
Katalytické hydrogenace: Adsorpce

Mechanismus: Horiuti - Polányi (1934)

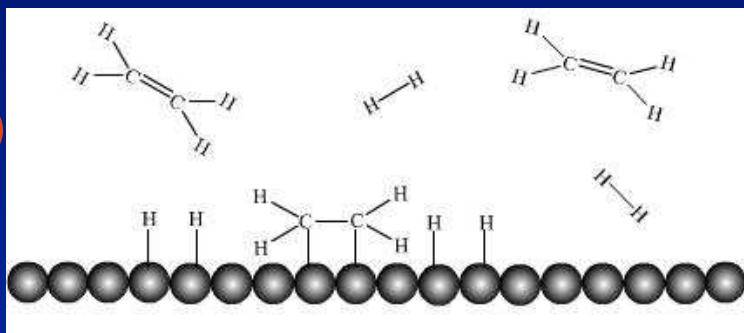
1



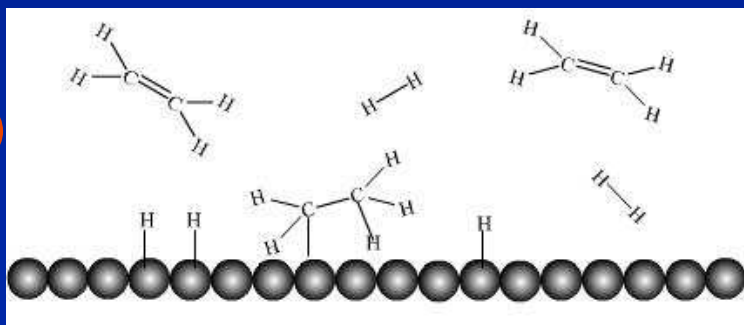
2



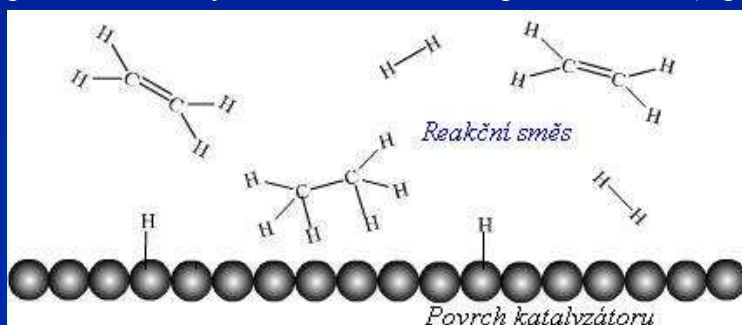
3



4



5

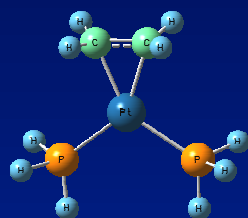


Povrchový komplex:

- změna geometrie adsorptivu:
 - *distorze substituentů z roviny C=C dvojné vazby*
 - *prodloužení vazby C=C*
- změna geometrie adsorbentu:
 - *relaxace a rekonstrukce v místě aktivního centra*
- změna hybridizace, IR, NMR parametrů
- posun el. hustoty z π -vazeb směrem k povrchu kovu (d -pás)

Aplikace kvantové chemie

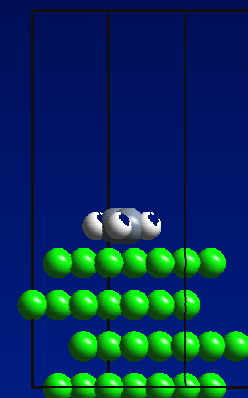
$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t)$$



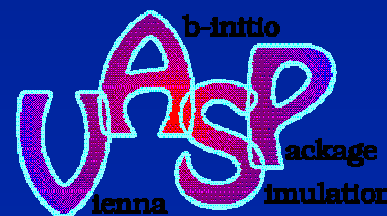
Molekulární struktury
(cluster):



Gaussian® 03W

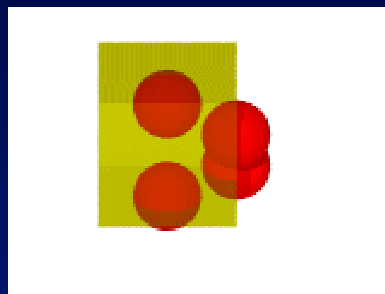
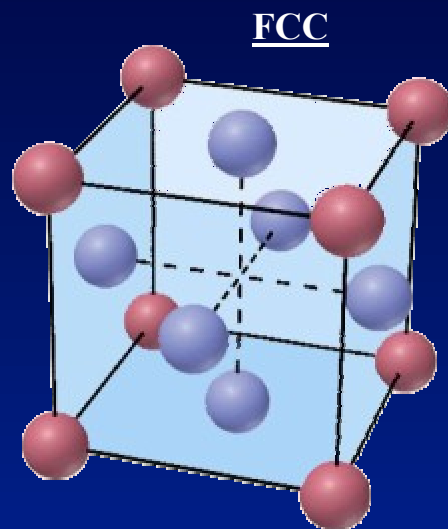


Periodické struktury
(slab):



Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)

Krystal a povrchové roviny platiny



Mřížková konstanta

$$a = 3,9865 \text{ \AA (vyp.)}$$

$$a = 3,9242 \text{ \AA (exp.)}$$

Popis periodické
stuktury:

FCC Pt bulk

3.9865

0.5 0.5 0.0

0.0 0.5 0.5

0.5 0.0 0.5

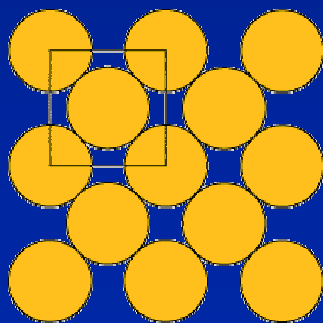
1

cartesian

0 0 0

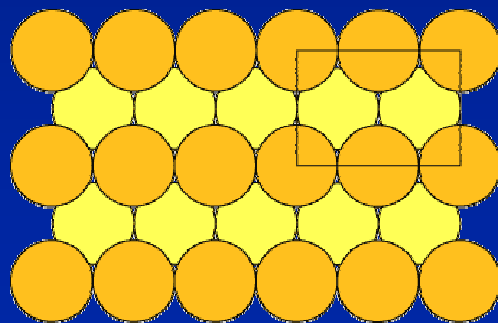
Povrchová energie:

Rovina 100



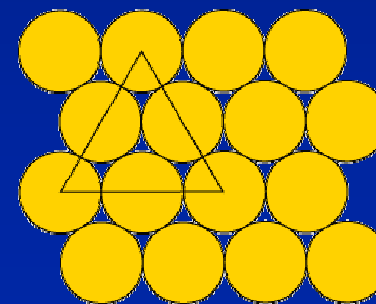
$$\sigma = 0,1145 \text{ eV/\AA}^2$$

Rovina 110



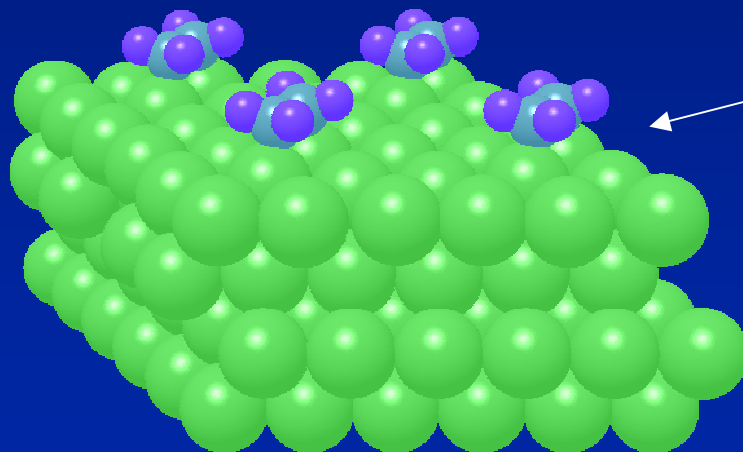
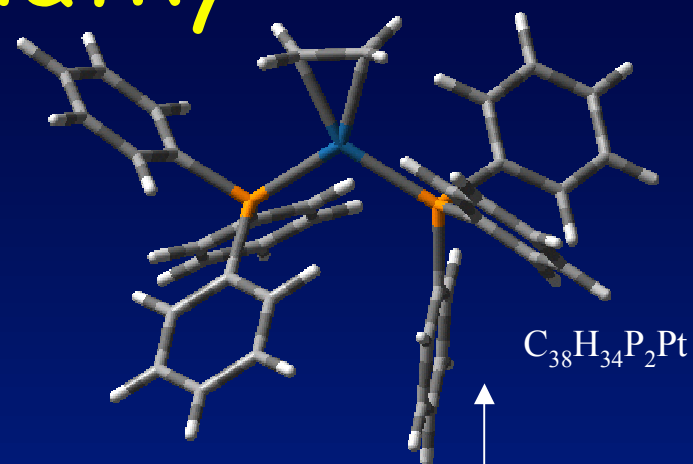
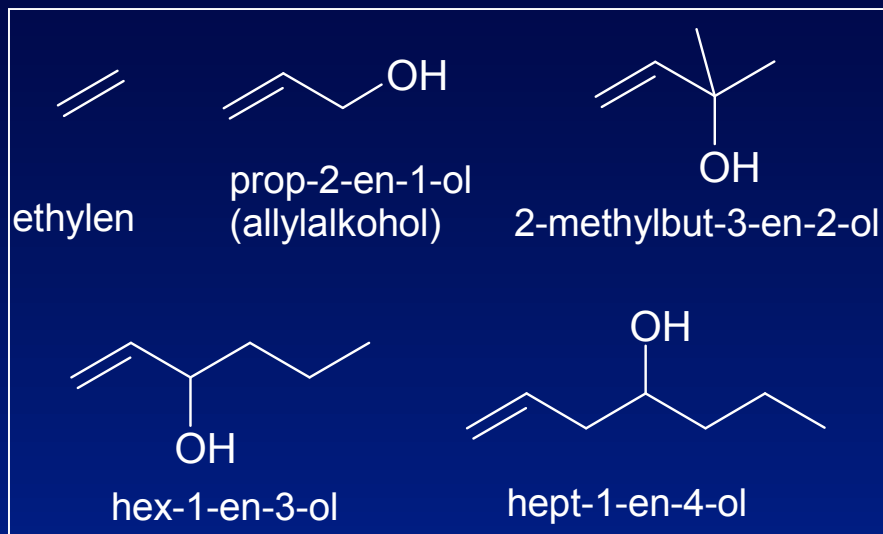
$$\sigma = 0,1150 \text{ eV/\AA}^2$$

Rovina 111

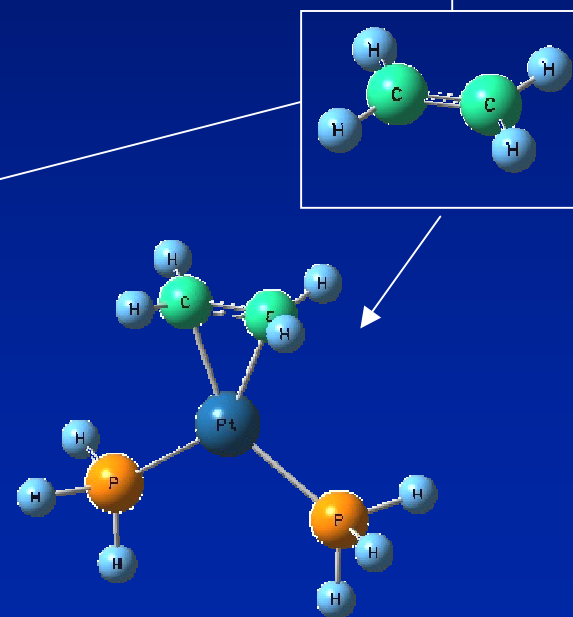


$$\sigma = 0,0943 \text{ eV/\AA}^2$$

Modelové látky

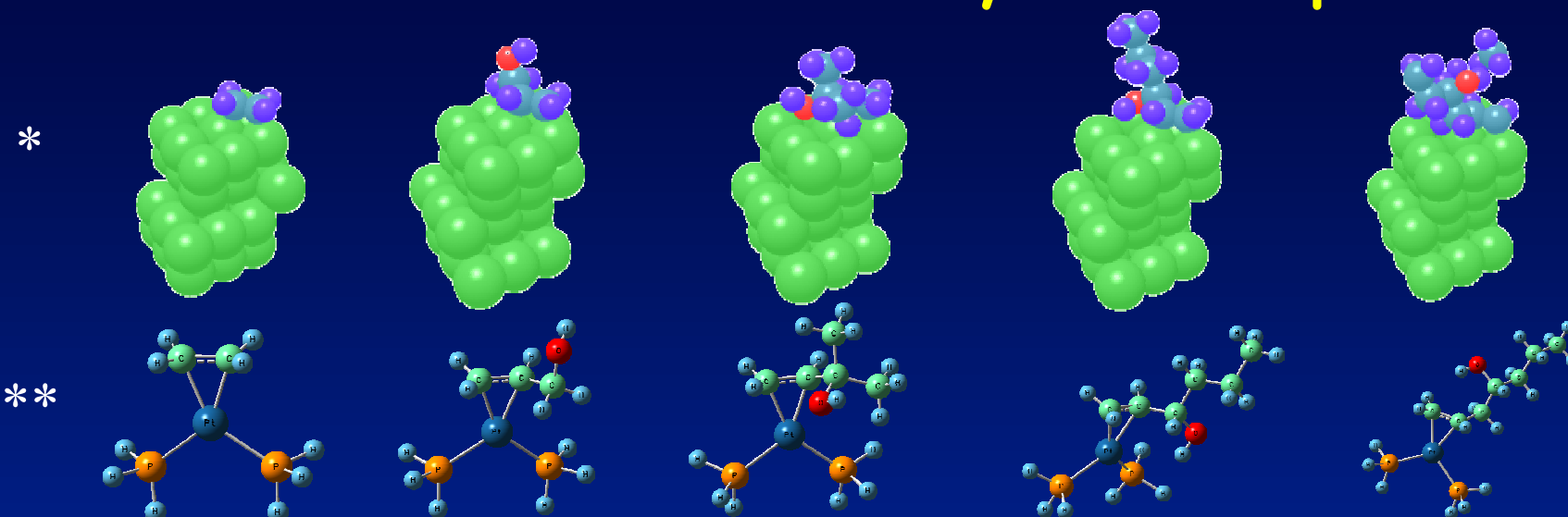


Di- σ -ethylen @ c(3x3)-Pt(111), $[C_2H_4Pt_{36}]_\infty$



Ethylen-bis(trifosfin)platina, $C_2H_{10}P_2Pt$

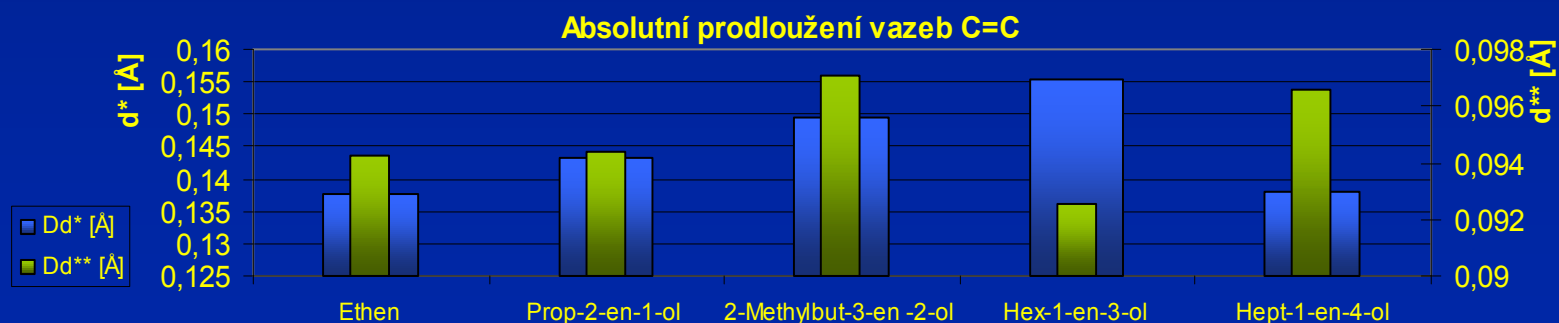
Geometrie adsorbovaných komplexů



	Ethen	Prop-2-en-1-ol	2-Methylbut-3-en -2-ol	Hex-1-en-3-ol	Hept-1-en-4-ol
$\Delta d(\text{C}=\text{C})^*$ [Å]	0,1377	0,1432	0,1496	0,1552	0,1380
$\Delta d(\text{C}=\text{C})^{**}$ [Å]	0,0943	0,0944	0,0971	0,0925	0,0966

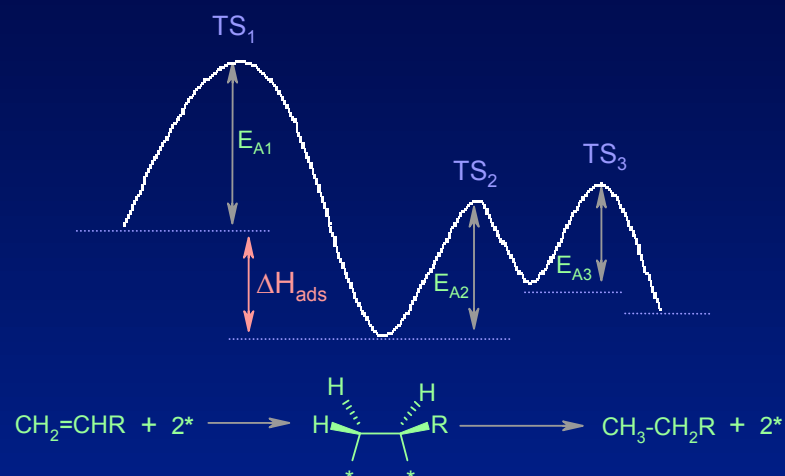
* ... v di- σ adsorbovaném stavu

** ... v di- σ koordinovaném stavu



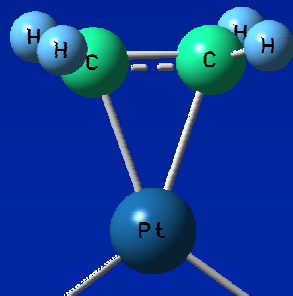
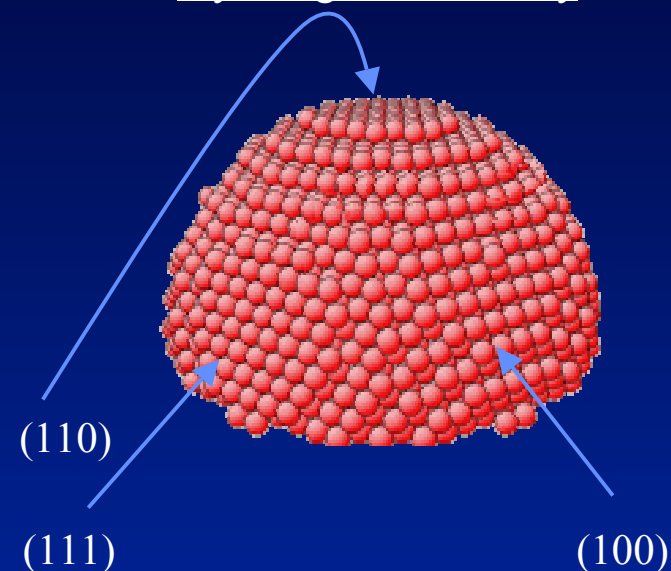
Adsorpční energie

Energetický profil hydrogenace

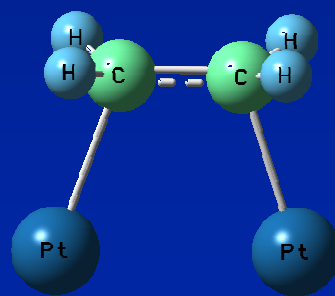


$$\Delta H_{ads} = E_{\text{komplex}} - (E_{\text{kov}} + E_{\text{olefin}})$$

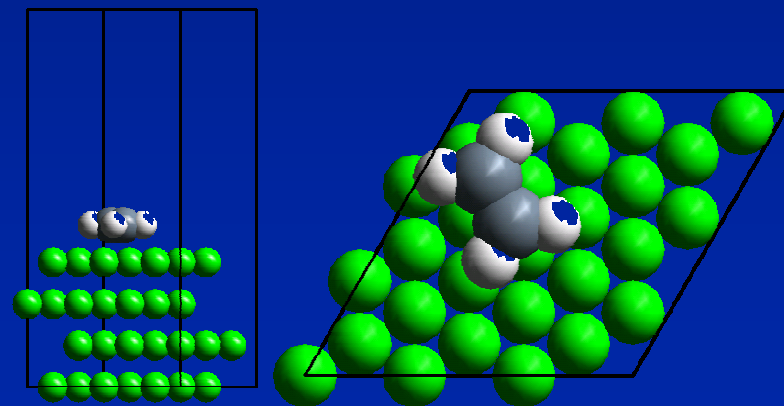
Exponované krystalografické roviny



Organokovová sloučenina

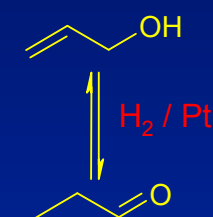
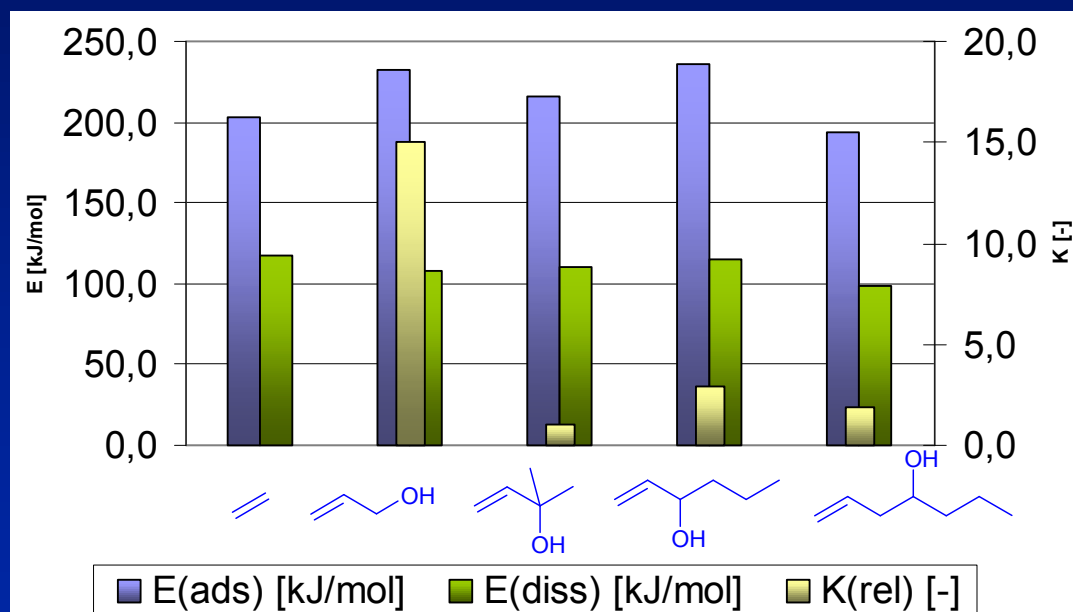


Povrchový komplex



Adsorpční vs. disociační energie

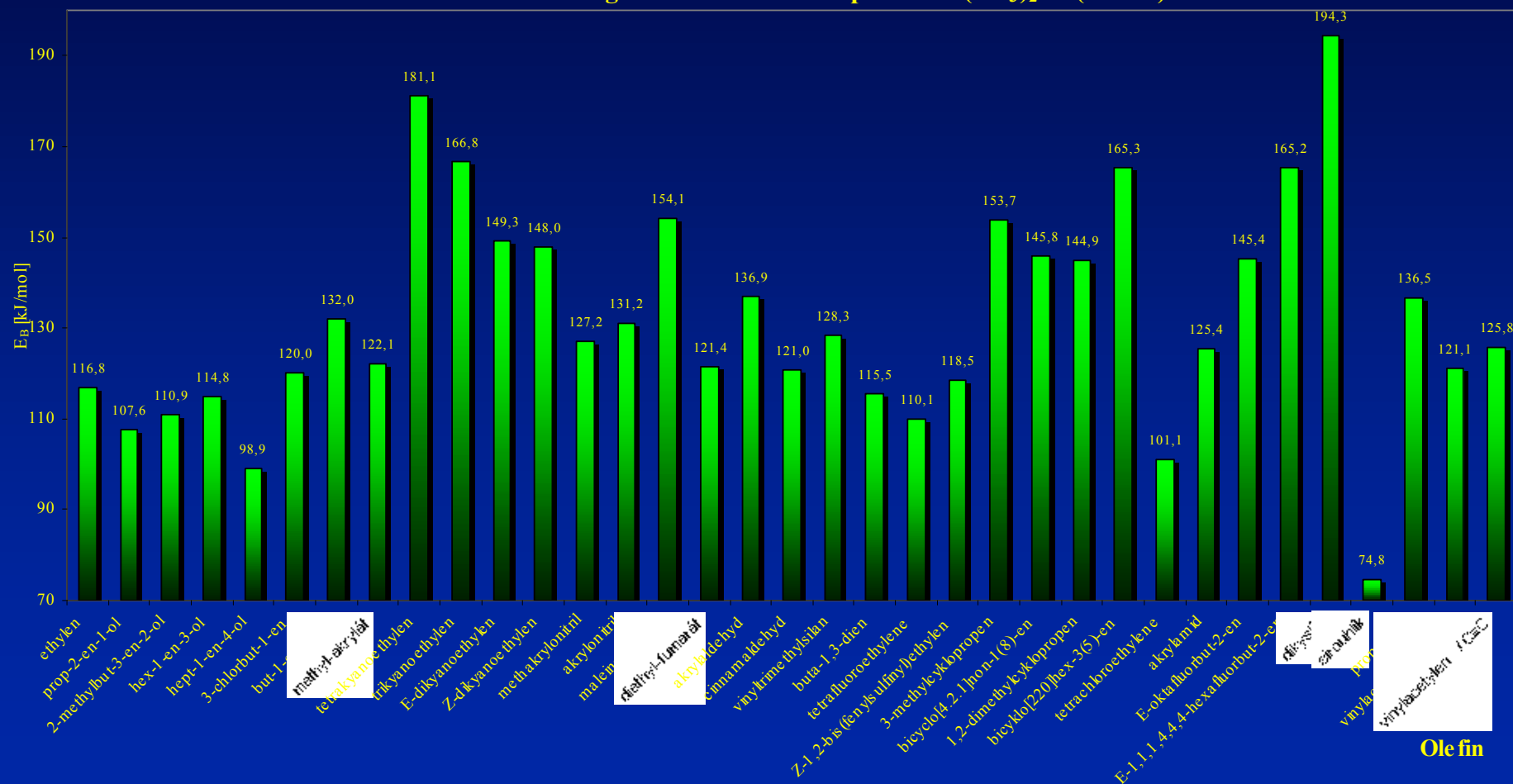
	E_{ads} [kJ/mol]	E_{diss} [kJ/mol]	K_{rel} [-]
Ethen	-203,6	116,8	-
Prop-2-en-1-ol	-232,1	107,6	15,0
2-Methylbut-3-en-2-ol	-216,1	110,9	1,0
Hex-1-en-3-ol	-235,5	114,8	2,9
Hept-1-en-4-ol	-193,6	98,9	1,9



- E_{ads} ... adsorpční teplo di- σ adsorbátu na buňce c(3x3) povrchu platiny Pt(111)
 E_{diss} ... disociační energie di- σ vazby v komplexu (olefin)Pt(PH₃)₂
 K_{rel} ... relativní adsorpční koeficient adsorptivu oproti standardu na 5%-Pt/C katalyzátoru

Disociační (vazebné) energie

Vazebné energie Pt-olefin v komplexech $(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{olefin})$



Vliv metody na přesnost výpočtu

Koordinovaný olefin	E_{diss} [kJ/mol]	E_{diss} [kJ/mol]	E_{ads} [kJ/mol]	E_{ads} [kJ/mol]
	B3LYP / 6-31G(d)	MP2 / 6-31G(d)	GGA-PAW / Γ -point	GGA-PAW / k(2x2x1)
Ethen	51,8	116,8	-203,6	-123,4
Prop-2-en-1-ol	29,7	107,6	-232,1	-97,9
2-Methylbut-3-en-2-ol	29,5	110,9	-216,1	-85,4
Hex-1-en-3-ol	37,1	114,8	-235,5	-94,5
Hept-1-en-4-ol	26,3	98,9	-193,6	-68,4

Koordinovaný olefin	ν (C=C) [cm ⁻¹]	ν (C=C) [cm ⁻¹]
Ethen	1212,7	1187,5
Prop-2-en-1-ol	1216,2	1173,0
2-Methylbut-3-en-2-ol	1229,9	1169,5
Hex-1-en-3-ol	1220,6	1185,4
Hept-1-en-4-ol	1220,5	1199,1

Závěr

- Modelovány geometrie adsorbovaných struktur nenasycených látek na povrchu Pt(111)
- Vyhodnoceno tepelné zabarvení této chemisorpční reakce
- Nalezena skupina organokovových sloučenin, která ads. struktury dostatečně aproximuje
- Zvýšením přesnosti výpočtu \Rightarrow reálnější hodnoty geometrie a adsorpční enthalpie
- Srovnání s experimentálními daty \Rightarrow vyjádření rovnice LFER (Linear Free Energy relationship)
- Použité metody umožňují predikovat výsledek chemisorpce směsi látek a odhadnout tak selektivitu katalytické reakce