

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ



IX ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА V-Ti КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова

Пропилен является одним из важнейших крупнотоннажных продуктов переработки природного газа и нефтепродуктов. Он выделяется из продуктов крекинга, пиролиза, а также термического и каталитического дегидрирования пропана. Каталитическое дегидрирование пропана является наиболее прямым и селективным путем для получения пропилена. Однако, основной проблемой, ограничивающей промышленное применение этого метода, является необходимость использования высоких температур, поскольку дегидрирование пропана является эндотермической реакцией. Это вызывает интенсивное осаждение кокса и образование нежелательных побочных продуктов, отравляющих катализатор. В связи с этим активно развивается метод окислительного дегидрирования пропана над различными катализаторами [1]. Титан-ванадиевые системы являются хорошо известными катализаторами для широкого спектра окислительных реакций. При исследовании системы V_2O_5/TiO_2 (анатаз) было показано, что катализатор представляет собой сложную динамическую систему, структура которой (геометрическая и, следовательно, электронная) сильно зависит от реакционных условий [2].

Квантово-химические методы нашли широкое применение в изучении механизмов реакций. Они дополняют экспериментальные результаты или вовсе позволяют получить информацию, которая не может быть получена в ходе эксперимента.

Для системы V_2O_5/TiO_2 квантово-химические расчеты показали, что на поверхности катализатора могут одновременно сосуществовать различные структуры, а так же в работах [3,4] указывается на значительное влияние носителя на структуру оксида ванадия. К сожалению, большинство исследований проводилось с использованием упрощенных кластерных моделей, в которых активный центр моделировался в виде одного атома ванадия в кислородном окружении. Для исследования изменения структуры V-содержащих частиц необходимо использовать модели с периодическими граничными условиями.

Таким образом, цель представленной работы заключается в исследовании морфологии и анализа электронного состояния катализаторов V_2O_5/TiO_2 методами квантовой химии в периодическом подходе, в том числе в условиях протекания реакции дегидрирования пропана.

Решение поставленной задачи проводилось с использованием квантово-химического пакета программ Vienna Ab Initio Simulation Package в рамках теории функционала плотности (PBE функционал, базис плоские волны) [5]. Катализатор был представлен как бесконечная структура с периодической симметрией.

На первом этапе работы было проведено моделирование взаимодействия различных форм V_2O_5 (мономерные и полимерные структуры, отдельные кристаллиты) с поверхностью носителя TiO_2 (анатаз).

Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант № 18-33-00431.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

1. Shee D., Rao T.V.M., Deo G. // Catal.Today. 2006. V. 118. P. 288.
2. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. // J. Am. Chem. Soc. 2014. P. 136.
3. Grybos R., Witko M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111 P. 4216.
4. Kaichev V.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311 P. 59.
5. G. Kresse and J. Hafner. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47 P. 558.