

**Univerzita Karlova**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: **Chemie**  
Studijní obor: **Chemie v přírodních vědách**



**Jaroslav Vacek**

Teoretické studium dehydratace ethanolu katalyzované kyselými centry v zeolitech

Theoretical Investigation of ethanol dehydration catalyzed by acid sites in zeolites

Bakalářská práce

Školitel: **prof. RNDr. Petr Nachtigall, Ph.D.**

Praha, 2018

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 14.5.2018

.....  
Jaroslav Vacek

**Poděkování:**

V první řadě bych rád poděkoval prof. RNDr. Petru Nachtigalovi Ph.D. za laskavé a metodické vedení a za jeho vynaloženou trpělivost a čas. Dále chci poděkovat Mgr. Miroslavu Položiji, který mi velice pomohl s provedením výpočtů. Chci poděkovat i ostatním členům naší skupiny za pomoc a dobré rady. V neposlední řadě bych rád poděkoval svému bratrovi, který po mě práci ochotně četl a pomohl s její korekcí. Musím poděkovat i své rodině za nehynoucí a všestrannou podporu při studiu.

## Obsah:

1 Úvod .....	5
2 Motivace a cíle.....	6
3 Teoretický úvod .....	6
3.1 Zeolity .....	6
3.2 Výpočetní chemie.....	8
3.2.1 Metody HF a post-HF.....	8
3.2.2 DFT.....	10
3.2.2 Báze .....	12
3.3 Hyperplocha potencionální energie (HPE) .....	13
4 Metody .....	16
4.1 Modely.....	16
4.2 Relativní energie.....	18
5 Výsledky.....	21
5.1 Konverze ethanolu katalyzovaná kyselými zeolity .....	21
5.2 Výsledky získané s klastrovým modelem .....	21
5.3 Periodický model 3D zeolitu.....	29
2.3 Periodický model 2D zeolitu.....	32
6 Diskuze.....	34
6.1 Závěry plynoucí z klastrového modelu .....	34
6.2. Závěry plynoucí z periodických modelů .....	35
7 Závěr .....	37
Bibliografie .....	38

# 1 Úvod

Zeolity jsou významnou skupinou katalyticky aktivních hlinitokřemičitanů. Jsou běžně používány jako katalyzátory při zpracování ropy. Mohou být použity i pro jiné reakce, například pro dehydrataci ethanolu, kterou lze také označit za deoxygenaci ethanolu. V této práci byly použity oba tyto termíny zaměnitelně. Experimentálně bylo zjištěno, že produkty reakce jsou diethylether a ethylen. Tato reakce představuje potenciální způsob zpracování ethanolu jako biopaliva. Diethylether a ethylen jsou žádanými molekulami a mají široké využití. Jejich výroba z ethanolu je potenciálně zajímavá.

V rámci experimentální studie (1) z roku 2018 bylo zjištěno, že reakční podmínky ovlivňují složení a poměr produktů deoxygenace ethanolu. Za zvýšené teploty a za nízkých tlaků stoupá podíl ethylenu ve směsi produktů. Diethylether je preferovaný produkt za vysokých tlaků a za nižších teplot. Cílem této práce bylo objasnění mechanismu reakce a vysvětlení změny v selektivitě katalyzátoru za různých podmínek. Tato práce je koncipována jako navazující teoretická studie.

Metody výpočetní chemie poskytují teoreticky podloženou představu o geometrii a energii molekulárních systémů. S jejich pomocí je možné zkoumat mechanismus chemických reakcí a jejich energetické bariéry a bilance, které umožňují reakci popsat a pochopit. Na základě výpočetní chemie je možné učinit i závěry o průběhu a selektivitě chemické reakce. Tato práce je teoretickým výzkumem deoxygenace ethanolu na kyselém zeolitu MFI.

## 2 Motivace a cíle

Světové zásoby ropy se neustále ztenčují. Nalezení nových ložisek ropy může tento problém nanejvýš oddálit. Je proto vyvíjeno velké úsilí, aby byly nalezeny nové zdroje paliva, zejména pro dopravní prostředky. Jednou z perspektivních možností je využití biopaliv, především ethanolu. Ethanol není vhodné použít přímo jako palivo pro spalovací motor vzhledem k jeho vysokému obsahu kyslíku. Byly zkoumány různé způsoby, jak ethanol transformovat na sloučeniny s nižším obsahem kyslíku. Jednou z možností je kyselá katalyzovaná dehydratace ethanolu. Produktem dehydratace ethanolu je ethylen nebo diethylether (DEE). Ethylen je významný a žádaný syntetický prekurzor, který má široké průmyslové uplatnění. Diethylether je také možné chemicky dále zpracovat nebo jej již lze využít jako součást paliv.

Dehydrataci ethanolu je možné katalyzovat například kyselým zeolitem. Reakce katalyzovaná kyselými zeolity probíhá za mírně zvýšené teploty (řádově 400 až 500 K). Zeolity jsou z ekologického hlediska nezávadné a je snadné je oddělit od produktů, katalyzátor regenerovat a používat jej opakovaně. Jedním z běžně dostupných a průmyslově využívaných katalyzátorů pro kyselou katalyzovanou procesy je zeolit ZSM-5. Tento zeolit lze připravit jak v tradiční třídimenzionální formě (3D) tak i ve formě dvojdimenzionálních (2D) lamel a je tedy možné srovnat katalytické aktivity 3D a 2D zeolitů.

Hlavním cílem práce je prozkoumat a pochopit mechanismus reakce a následně navrhnout optimální zeolit a ideální reakční podmínky pro studovanou reakci.

## 3 Teoretický úvod

Předmětem výzkumu této práce byl reakční mechanismus deoxygenace (dehydratace) ethanolu na kyselém zeolitu. Výzkum byl proveden *in silico* za využití metod výpočetní chemie. Tato úvodní sekce má za úkol nastínit základní pojmy spojené se zeolity, výpočetní chemií a energetickým průběhem chemických reakcí.

### 3.1 Zeolity

Zeolity jsou pevné mikroporézní krystalické látky, jejichž struktura je tvořena tetraedry  $TO_4$ , kde T je čtyř- nebo třímocný kationt v tetraedrickém uspořádání. Zeolity mohou existovat v čistě křemíkové formě, ale obvykle je část atomů křemíku nahrazena jiným atomem (heteroatomem), kterým je zejména hliník, případně bór, titan, galium, germanium či cín. Nejběžnějším heteroatomem je hliník a hlinitokřemičitany jsou i nejčastější formou průmyslově využívaných zeolitů. Zeolity se vyskytují

v přírodě, ale mohou být i syntetické. V přírodě se vyskytuje jen 67 různých struktur zeolitů, ale synteticky bylo připraveno více jak 200 dalších struktur. Teoreticky byly předpovězeny miliony různých zeolitických struktur, není však jasné, kolik z nich bude možné reálně připravit. Zeolity využívané jako katalyzátory jsou většinou syntetické. Poměr Si a Al ve struktuře zeolitů se pohybuje od 1 (důsledek Löwnsteinova pravidla) do  $\infty$ . (2) (3)

Jednotlivé struktury zeolitů se od sebe liší tvarem, velikostí a počtem kanálů. Kanály prochází zeolitem v jednom až ve třech směrech. Různí se i to, zda se kanály orientované v různých směrech kříží. Tyto vlastnosti ovlivňují jednak katalytickou aktivitu a selektivitu zeolitu a jednak transport molekul kanálovým systémem. Aktivitu ale ovlivňuje i množství hliníku přítomného ve struktuře. (2)

Katalytická aktivita zeolitu rezultuje zejména z přítomnosti trojmocného kationtu (typicky hliníku) ve struktuře zeolitu. Trojmocný kov vytváří záporný náboj zeolitové mříže. Přítomnost záporného náboje na tetraedru  $AlO_4^-$  musí být kompenzována přítomností mimomřížkového kationtu. Náboj může být kompenzován kovovým iontem nebo protonem. Zeolity obsahující proton jako mimomřížkový kationt označujeme jako kyselé zeolity a vzniklou Si-(OH)-Al skupinu označujeme jako Brønstedovskou skupinu. Právě přítomnost Brønstedovského protonu je z katalytického hlediska klíčová. Tento kyselý vodík může vstupovat do katalyzovaných reakcí, kyselý proton na zeolitovém skeletu je hlavní aktivní místo pro katalýzu. (4)

Přítomnost kanálu v zeolitu zvyšuje aktivní povrch zeolitů. Kanály mohou být tvořeny až 20 tetraedry  $TO_4$ . Počet tetraedrů tvořící jednotlivé kanály determinuje do značné míry jejich průměr, kanály se však mohou lišit i svým tvarem. Průměr kanálů je různý, obvykle však nepřevyšuje 1 nm. Velikost a tvar kanálu určují, které molekuly mohou difundovat ke katalyticky aktivním centřům na povrchu vnitřních kanálů. (4)

Molekuly se mohou adsorbovat v zeolitových kanálech. Mezi stěnami kanálu a molekulou vždy působí disperzní síly. Na adsorpci některých, zvláště polárních molekul se mohou významně podílet i Brønstedovské protony (nebo jiné mimomřížkové kationty) lokalizované na stěně kanálů zeolitu. Adsorpce molekul na mimomřížkových kationtech zeolitu je často selektivní a zeolity jsou proto používány jako adsorbenty pro separaci plynů a to i v průmyslovém měřítku. (4)

Zeolity tvoří trojrozměrné (3D) krystaly různých velikostí, v závislosti na podmínkách syntézy. Bylo připraveno asi 15 samostatných zeolitických struktur, u nichž byla velikost jedné dimenze zásadním způsobem omezena, nanejvýš na 2–3 nm. To odpovídá jedné až dvěma jednotkovým celám. Takovéto struktury označujeme jako dvojdimenzionální (2D) zeolity. (4) (2)

Veškeré 2D zeolity jsou syntetického původu. 2D zeolity jsou obvykle připraveny jako lamelární materiály, přičemž jednotlivé lamely jsou v těsné blízkosti (na vzdálenost van der Waalsových poloměrů). Tyto lamely je možné od sebe oddělit, například za použití některých surfaktantů. V přítomnosti vhodného surfaktantu mohou být jednotlivé lamely odděleny a prostor mezi lamelami je možné vyplnit vhodnými organickými či anorganickými sloučeninami. Tyto sloučeniny mohou vytvořit propojení mezi jednotlivými lamelami, a fixovat tak vzdálenost lamel na požadovanou hodnotu. Přitom ponechávají velkou část prostoru mezi vrstvami volnou. Přesná povaha těchto „pilířů“ není dosud zcela známá. Výsledná struktura je stabilní i po odstranění organického rozpouštědla. (2)

Při použití krystalů běžných 3D zeolitů je v řadě případů rychlost katalýzy určována rychlostí difuze. Molekuly pronikají kanály zeolitu určitou rychlostí. Katalyticky aktivní místa uprostřed krystalu nejsou tak využitelná jako ty u povrchu. Výhodou 2D zeolitů je jejich velký poměr povrch/objem. Takřka veškeré katalytické děje na 2D zeolitu probíhají na vnějším povrchu lamel. 2D zeolity tak mohou katalyzovat i reakce větších molekul. (2)

## 3.2 Výpočetní chemie

### 3.2.1 Metody HF a post-HF

Výpočetní chemie je obor teoretické chemie, který využívá počítačové simulace jako nástroj pro výzkum chemických problémů. Pro výzkum chemických reakcí a jejich mechanismů je nezbytné znát elektronovou strukturu zkoumaných systémů. Elektronová struktura se získá řešením Schrödingerovy rovnice. Z chemického hlediska je obvykle postačující stacionární Schrödingerova rovnice, která má tvar:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1)$$

kde  $\Psi$  je vlnová funkce popisující daný systém,  $E$  je energie daného systému a  $\hat{H}$  je Hamiltonův operátor celkové energie (Hamiltonián), který má (v nerelativistickém přiblížení) tento tvar:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2)$$

kde  $\hat{T}_e$  je operátor kinetické energie elektronů,  $\hat{T}_n$  je operátor kinetické energie jader,  $\hat{V}_{en}$  je operátor potenciální energie mezi elektrony a jádry,  $\hat{V}_{ee}$  je operátor potenciální energie mezi elektrony a  $\hat{V}_{nn}$  je operátor potenciální energie mezi jádry. (5)



Schrödingerova rovnice je analyticky řešitelná jen pro atom vodíku a několik dalších systémů obsahující jen dvě nabitě pohyblivé částice. Ostatní systémy není možné řešit kvůli takzvanému „problému tří těles“. Ten se týká všech systémů, obsahujících tři a více pohyblivých těles, která navzájem interagují. V těchto případech nelze v pohybových rovnicích separovat integrační proměnné. Tyto rovnice je tak možné řešit jen aproximativně.

Pro řešení Schrödingerovy rovnice zavádíme Bornovu–Oppenheimerovu aproximaci (BOA). Vztahuje se takřka na všechny aplikace kvantově-chemických metod. V rámci Bornovy–Oppenheimerovy aproximace separujeme proměnné popisující pohyb jader od proměnných popisujících pohyb elektronů. Pro takto vyjádřený Hamiltonián hledáme samostatně vlnovou funkci popisující jádra atomů a vlnovou funkci popisující elektrony. Z chemického hlediska je často postačující zkoumat elektronovou strukturu systému pro vybrané geometrie jader. Zkoumáme tedy vlnovou funkci elektronů v poli stacionárních jader. Elektronový Hamiltonián, ve kterém jako proměnné vystupují pouze souřadnice elektronů, má tvar:

$$\hat{H}^{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} \quad (3)$$

Tato aproximace je oprávněná, neboť i jádro vodíku je skoro 2000x hmotnější než elektron. Lze proto jaderné a elektronové vlnové funkce separovat, aniž bychom zaváděli do výpočtů významnou chybu. (5) (6)

Ani po zavedení Bornovy–Oppenheimerovy aproximace není Schrödingerova rovnice obecně řešitelná. Problém v elektronovém Hamiltonianu představuje repulzní člen  $\hat{V}_{ee}$ . Je třeba zavést další aproximaci, model nezávislých elektronů (MNE). V rámci této aproximace řešíme pohyby každého elektronu zvlášť, přítomnost ostatních elektronů je reprezentována pouze průměrnou elektronovou hustotou, v jejímž poli se elektron pohybuje. Hamiltonián má po zavedení MNE tento tvar:

$$\hat{H}^{el} = \sum_{i=1}^n \hat{H}^{ef}, \quad (4)$$

kde  $n$  je počet elektronů systému a  $\hat{H}^{ef}$  je operátor celkové energie  $n$ -tého elektronu v poli průměrné (efektivní) nábojové hustoty ostatních elektronů.

Historicky nejvýznamnější metoda výpočetní chemie se jmenuje Hartree – Fockova metoda (HF). Ústřední myšlenka HF je nahradit dvouelektronovou část Hamiltoniánu (interakce mezi elektrony) efektivně jednoelektronovým Hamiltoniánem. V rámci metody HF aplikujeme Bornovu–Oppenheimerovu aproximaci a model nezávislých elektronů. Metoda HF proto vůbec nezahrnuje korelační energii, která je způsobená synchronizací pohybu jednotlivých elektronů. Korelovaný pohyb elektronů je energeticky výhodnější, neboť dochází k menší vzájemné repulzi elektronů. Model

nezávislých elektronů popsaný výše nám dovoluje hledat celkovou mnohoelektronovou vlnovou funkci ve tvaru součinu jednoelektronových vlnových funkcí:

$$\Psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \prod_N \varphi_N(x_N), \quad (5)$$

kde  $\Psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)}$  je výsledná mnohoelektronová vlnová funkce,  $N$  je celkový počet elektronů a  $\varphi_N(x_N)$  je  $n$ -tá jednoelektronová vlnová funkce – molekulový orbital. Pro splnění antisymetrizační podmínky vyjadřujeme mnohoelektronovou vlnovou funkci ve tvaru Slaterova determinantu:

$$\Psi_{(x_1, x_2, \dots, x_N)} = \left( \frac{1}{\sqrt{N!}} \right) \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (6)$$

kde  $\chi_N(x_N)$  je  $n$ -tý spinorbital. Přestože metoda HF zcela zanedbává korelační energii poskytuje přesnou výměnnou energii. (5) (6) (7)

Na základě HF metody byla navržena řada dalších metod, které dopočítávají korelační energii v následujícím výpočetním kroku. Označují se jako post-HF metody. Vynikají velkou přesností, jsou však výpočetně náročné. Náročnost výpočtů na úrovni HF rostou úměrně  $n^4$ , kde  $n$  je počet elektronů systému. Nejjednodušší post-HF metoda je tzv. poruchová metoda zahrnující poruchové členy do druhého řádu (označuje se MP2) a její výpočetní náročnost je úměrná  $n^5$ . Za nejspolehlivější post-HF metodu dnes považujeme metodu spřažených klastrů (anglicky Coupled cluster - CC) jejíž výpočetní náročnost roste dokonce úměrně  $n^7$ .

### 3.2.2 DFT

Alternativní přístup k metodám HF a post-HF je metoda teorie funkcionálu hustoty (Density functional theory - DFT), hlavní myšlenka metod DFT je výpočet energie jako funkcionálu elektronové hustoty. Výpočet energie jako funkcionálu elektronové hustoty je možný, jak dokazují dva Hohenbergovy-Kohnovy teorémy. První Hohenbergův-Kohnův teorém dokazuje, že energie systému je jednoznačně determinována elektronovou hustotou. Druhý Hohenbergův-Kohnův teorém dokazuje, že takto získaná energie podléhá variačnímu principu.

Zásadním pokrokem v DFT bylo navrzení jednoduchého lokálního funkcionálu (local density approximation – LDA) a způsob řešení ve smyslu Kohnových–Shamových (KS) rovnic. Tento přístup je inspirován metodou HF a vychází z definice tzv. systému neinteragujících elektronů. Energie jednotlivých elektronů se potom počítá jako funkcionál elektronové hustoty. Korelační a výměnná energie je zahrnuta ve funkcionálu elektronové hustoty. Energie je pak vyjádřena takto:

$$E[\rho(\vec{r}_1)] = T_{ni}[\rho(\vec{r}_1)] + V_{ne}[\rho(\vec{r}_1)] + V_{ee}[\rho(\vec{r}_1)] + E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] , \quad (7)$$

kde  $T_{ni}[\rho(\vec{r}_1)]$  je kinetická energie neinteragujících elektronů,  $V_{ne}[\rho(\vec{r}_1)]$  je potenciální energie interakce jader a elektronů,  $V_{ee}[\rho(\vec{r}_1)]$  je potenciální energie mezi elektrony a  $E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)]$  je funkcionál korelační a výměnné energie. První tři členy lze řešit v rámci modelu neinteragujících elektronů přesně. Poslední člen je problematický, protože přesný tvar funkcionálu není znám. (8) (6)

Nalezení vhodného tvaru funkcionálu  $E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)]$  je klíčové pro úspěšnost celé metody. DFT poskytuje vynikající výsledky i v případě, že funkcionál  $E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)]$  aproximujeme.

Náročnost výpočtů se tím zásadně sníží. Nejjednodušší z těchto aproximací je již zmíněná LDA.

Aproximace LDA je založena na modelu uniformního elektronového plynu, jehož elektronová hustota má v každém bodě v prostoru konstantní hodnotu. Energie v určitém bodě  $r$  závisí pouze na nábojové hustotě v bodě  $r$ . Celkovou korelační a výměnnou energii pak dostaneme takto:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] = \int \rho(\vec{r}_1) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}_1)] dr, \quad (8)$$

kde  $\varepsilon_{xc}$  je korelační a výměnná energie vyjádřená jako funkce nábojové hustoty v uniformním elektronovém plynu. (9) (8) (6)

Pokročilejší a přesnější metoda se jmenuje GGA (Generalized gradient approximation). V rámci této metody nezávisí korelační a výměnná energie v bodě  $r$  jen na lokální energetické hustotě, ale i na gradientu elektronové hustoty v daném bodě. Tímto způsobem se výpočty korelační a výměnné energie zpřesní. Mezi metody GGA patří i metoda PBE (zkratka odvozena od jmen autorů Perdew-Burke-Ernzerhof), která byla použita pro výpočty v této práci. (9)

Funkcionál B3LYP se řadí mezi tzv. hybridní funkcionály. Tato metoda používá korelační energii získanou z DFT funkcionálu LYP (Lee-Yang-Parr). Výměnná energie je částečně vzata z metody HF. Tato metoda je přesnější než PBE, ale výpočetně náročnější. (10)

Pro popis molekul v pórech zeolitu a pro výpočty spojené s adsorpcí je kritická role disperzních interakcí. V současné době existují nové, nelokální DFT funkcionály, které zahrnují do celkové energie i vliv disperze. Jsou však výpočetně náročné. Z praktického hlediska je tak výhodné použít empirický

výraz pro disperzi, například Grimmerovu disperzní korekci. Tato metoda je empirického charakteru, ale poskytuje dobré výsledky a jen málo navyšuje náročnost výpočtů.

Při použití empirické disperze má celková energie  $E_{DFT-D}$  tento tvar:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{dis} , \quad (9)$$

kde  $E_{DFT}$  je energie získaná příslušným funkcionálem DFT a  $E_{dis}$  je energie empirické disperze která je dána rovnicí:

$$E_{dis} = -s_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_{\sigma}^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}), \quad (10)$$

kde  $s_{\sigma}$  je globální škálovací faktor, závislý pouze na použitém funkcionálu,  $N_{at}$  je počet atomů,  $C_{\sigma}^{ij}$  je disperzní koeficient pro pár atomů  $ij$ ,  $R_{ij}$  je vzdálenost atomů  $ij$ , a  $f_{dmp}$  je funkce vypínající disperzní korekci pro příliš malé  $R_{ij}$ . (10)

DFT je velmi efektivní přístup k řešení Schrödingerovy rovnice. Mnohoelektronová vlnová funkce, nezbytná pro řešení HF a post-HF metod je v případě systémů s uzavřenou elektronovou strukturou  $3n$  dimenzionální ( $n$  je počet elektronů). Funkce elektronové hustoty má jen tři (prostorové) rozměry. Náročnost výpočtů roste jen s  $n^3$ , kde  $n$  je počet elektronů systému. S pomocí DFT je tak možné provádět i výpočty na velkých systémech, řádově až o tisících atomů. DFT poskytuje dostatečně přesnou hodnotu korelační energie, neposkytuje však tak přesnou výměnnou energii jako například metoda HF.<sup>5</sup>

### 3.2.2 Báze

Přesnost kvantově chemických výpočtů nezávisí jen na použité metodě, ale i na použité bázi.

Vycházíme z předpokladu, že výsledná mnohoelektronová vlnová funkce je dána součinem jednoelektronových vlnových funkcí. Termínem báze označujeme soubor funkcí, jejichž lineární kombinací získáváme jednotlivé molekulové orbitály. (6) (7)

Pro modelování konečně velkých systémů se jedná o atomární orbitály (orbitály vodíkového typu) centrované na jednotlivých atomech systému. Matematicky správný popis těchto orbitalů je pomocí Slaterových orbitalů, který je ale výpočetně náročný. Výhodnější je popis pomocí lineární kombinace několika Gaussových funkcí. Pro účely chemických výpočtů to je velmi dobrá aproximace. (6)

Ideální báze je nekonečná. Taková báze umožňuje dosažení nejpřesnějších výsledků v rámci dané metody. Použití takové báze není v reálných výpočtech možné. Obecně platí, že čím větší báze, tím přesnější výsledky. (6)

Pro periodické (nekonečné) modely vycházíme z definice jednotkové cely systému, která se opakuje ve všech rozměrech do nekonečna. Jednotková cela je definována třemi vektory. Pro popis báze v rámci periodického systému jsou použity planární vlny. Jedná se o periodicky se opakující vlnové funkce popisující valenční elektrony atomů v každé jednotkové cele. Stejně jako jednotková cela i planární vlny se opakují do nekonečna. Vnitřní elektrony, které se aktivně nepodílí na chemické vazbě, jsou popsány pomocí pseudopotenciálu.

### 3.3 Hyperplocha potencionální energie (HPE)

HPE je funkce závislosti energie molekulového systému na poloze jednotlivých atomů. Pro nelineární molekuly je HPE  $3N-6$  dimenzionální (počet vibračních stupňů volnosti pro nelineární molekuly,  $N$  je počet atomů). Tato funkce je graficky znázornitelná jen pro jednoduché molekuly. Matematicky ale není problém pracovat s funkcí o libovolném počtu dimenzí. S rostoucí dimenzionalitou funkce výrazně narůstá náročnost výpočtů. Proto se kompletní HPE počítá jen pro malé systémy. Pro větší systémy zkoumáme jen tu část HPE která je relevantní pro studovaný problém. (6)

Stacionární bod je definován jako bod, kde jsou první derivace energie podle všech proměnných, rovny nule. Má-li funkce  $f$  v bodě  $x$  stacionární bod, potom platí:

$$\nabla f(x) = \vec{0} \quad (11)$$

Lze rozlišit více druhů stacionárních bodů. Jedním z typů stacionárních bodů je lokální nebo globální minimum. Tyto body (a jim odpovídající geometrie systému) odpovídají stabilním formám systému. Důležité jsou rovněž sedlové body, odpovídající tranzitním stavům. (6) (11) (12)

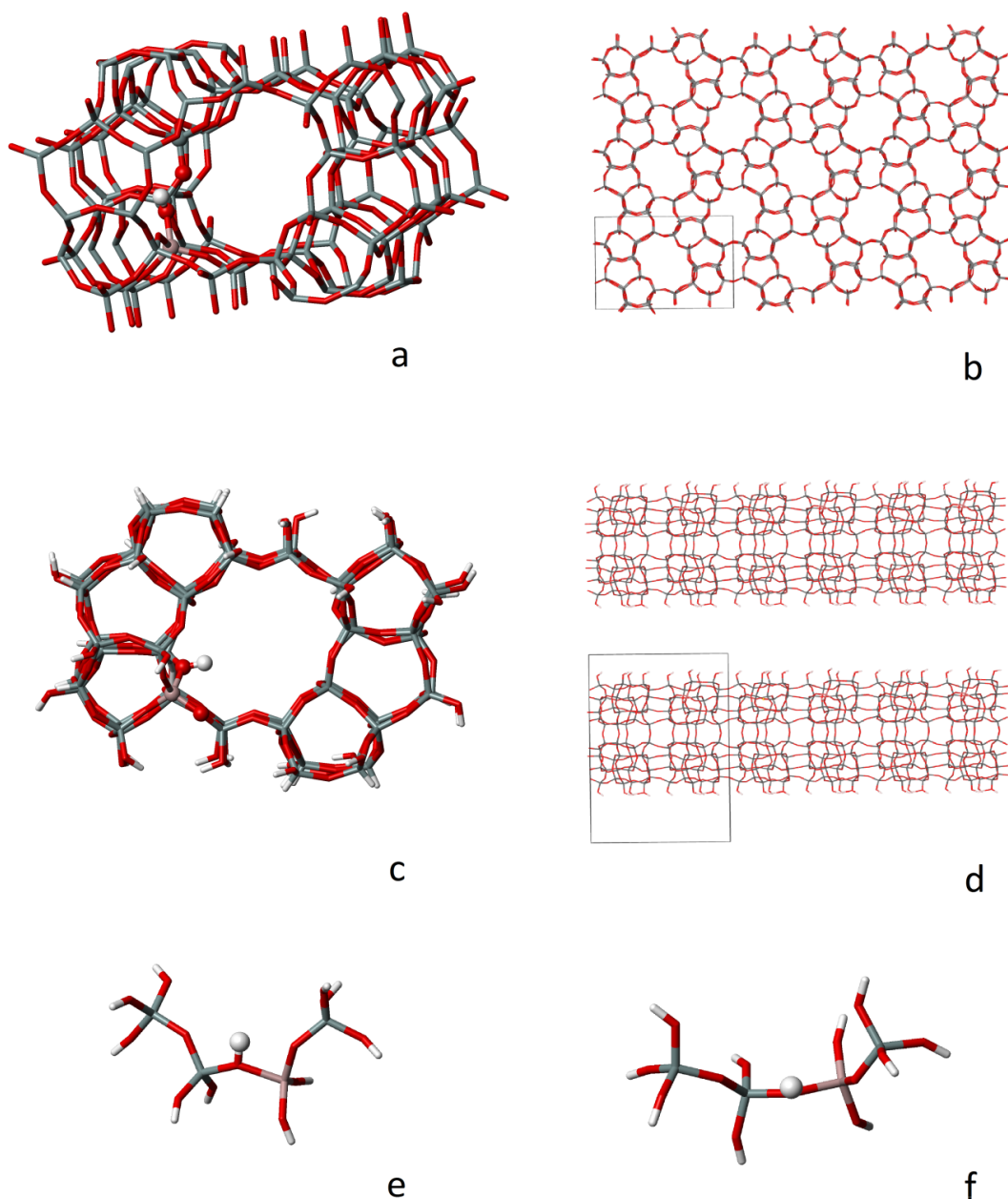
Sedlový bod funkce více proměnných je definován jako bod, kde je součin druhých derivací menší než nula. Zároveň platí, že sedlový bod je stacionární bod funkce, kde je Hessian (determinant Hessovy matice) menší než nula:

$$\det(H) < 0 \quad (12)$$

Tranzitnímu stavu spojujícímu na HPE dvě lokální minima odpovídají sedlové body prvního řádu. Pro tranzitní stav platí, že je pouze jedna druhá derivace energie podle souřadnic atomů záporná.

V kontextu kvantově chemických výpočtů to znamená, že se pro daný stav provede vibrační analýza. Tranzitní stav je potom takový stav, který má jen jednu zápornou vibraci. Tato vibrace odpovídá průběhu reakce. Tranzitní stav je geometrické uspořádání spojené s chemickými reakcemi, kdy systém přechází z jednoho lokálního minima do druhého. Dále se na HPE definuje reakční koordináta, to znamená reakční cesta spojující dvě sousední minima a to tak, že jednotlivé body na reakční koordinátě mají nejnižší možnou energii. Tranzitní stav je pak takový bod reakční koordináty, který leží nejvýše v energii. Nalezením tranzitního stavu získáme mnoho informací o reakčním mechanismu a o velikosti aktivační bariéry reakce. (6) (11) (12)

Jak již bylo řečeno, bylo by velice nákladné počítat celou HPE. Navíc její velká část je z chemického hlediska nezajímavá. Výpočty se potom redukuje na nalezení relevantních stacionárních bodů.



**Obrázek 1:** Modely zeolitu ZSM-5 použité v této studii. Jednotková cela zeolitu ZSM-5 použitá v periodických modelech 3D formy s hliníkem v pozici T12; katalyticky aktivní centrum (Brønstedovská skupina) je zvýrazněno (a). Struktura zeolitu ZSM-5 z pohledu podél směru hlavního kanálu (b). Jednotková cela 2D formy zeolitu ZSM-5 s hliníkem v pozici T6; katalyticky aktivní centrum je zvýrazněno (c). Struktura 2D ZSM-5 zeolitu z pohledu kolmého na směr hlavního kanálu; silanolové skupiny na vnějším povrchu 2D zeolitu jsou dobře patrné (d). Dva různé pohledy na klastrový model označený 4T; struktura je odvozena ze struktury získané pomocí periodického modelu (e,f). V obrázku je použito následující barevné schéma: červená (O), šedá (Si), růžová (Al) a bílá (H).

## 4 Metody

### 4.1 Modely

Deoxygenace ethanolu byla studována na zeolitu ZSM-5 (hlinitokřemičitan se strukturou MFI). Reakce byla studována pro dvě formy tohoto zeolitu – pro standardní 3D zeolit a pro 2D lamelární formu zeolitu. Lokalizace a aktivita Brønstedovského vodíku závisí na pozici mřížkového hliníku. V této práci byla reakce studována na 3D zeolitu ZSM-5 s hliníkem v pozici T12, pro který ale neexistuje 2D forma. Pro srovnání 2D a 3D formy byl proto použit 2D zeolit ZSM-5 s hliníkem v pozici T6, který má Brønstedovský vodík lokalizován na externím povrchu 2D zeolitu (obrázek 1).

Výpočty byly provedeny s periodickými a s klastrovými modely. Periodické modely využívají translační symetrie krystalických látek. V rámci periodického modelu je definována jednotková cela, která se periodicky opakuje ve všech třech směrech. Náročnosti výpočtů s periodickými modely závisí na velikosti jednotkové cely, jak na jejím objemu, tak na počtu elektronů. V případě periodického modelu zeolitu ZSM-5 má jednotková cela vektory:  $a = 20.09 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.738 \text{ \AA}$  a  $c = 13.142 \text{ \AA}$ , objem cely činí  $5211.282 \text{ \AA}^3$ . Složení cely je  $\text{Si}_{95}\text{AlO}_{192}\text{H}$ , celkem 289 atomů zeolitové mříže a atomy reaktantů (Obrázek 1a a 1b). V případě periodického modelu 2D formy zeolitu ZSM-5 má jednotková cela vektory  $a = 20.241 \text{ \AA}$ ,  $b = 32 \text{ \AA}$  a  $c = 13.514 \text{ \AA}$ . Objem cely činí  $8753.1796 \text{ \AA}^3$ , její složení je  $\text{Si}_{95}\text{AlO}_{200}\text{H}_{17}$ , dohromady 321 atomů (obrázek 1c a 1d) (13). V obou případech se jedná o výpočetně náročné úlohy, a proto byly výpočty prováděny pouze na úrovni GGA funkcionalů (viz kapitola 3.2.2), jmenovitě s funkcionalem PBE. Velikost modelu spolu s relativně malým efektem periodických okrajových podmínek zajišťuje vysokou míru spolehlivosti a umožňuje zahrnutí disperzní energie, která je pro procesy probíhající v zeolitických kanálech klíčová.

Velikost obou jednotkových cel popsaných výše určitým způsobem limituje rozsah zde diskutované práce. Lokalizace tranzitních struktur pomocí periodického modelu by byla výpočetně příliš náročná a rovněž použití hybridních funkcionalů, které poskytují přesnější energetiku chemických procesů, by bylo výpočetně příliš náročné. Z těchto důvodů byl studovaný proces v první řadě popsán pomocí jednoduchého klastrového modelu (obr. 1e a 1f). Pomocí klastrového modelu byly získány představy o strukturách jednotlivých reakčních intermediátů a tranzitních stavů. Dále sloužily výsledky získané klastrovým modelem ke korekcím reakčních energií z periodického modelu.

Klastrový model byl vytvořen z části jednotkové cely zeolitu ZSM-5 (T12), kde Brønstedovská skupina Si-O(H)-Al je lokalizována na intersekcí hlavního a vedlejšího kanálu zeolitu. Klastrový model byl tvořen celkem třemi atomy křemíku a jedním atomem hliníku, navzájem propojenými atomy kyslíku, které jsou umístěny na hraně kanálové intersekcce a které obsahují Brønstedovskou O(H) skupinu.



Atomy kyslíky na okrajích tohoto klastrového modelu byly nahrazeny silanolovými skupinami a to tak, že koncové vodíkové atomy jsou umístěny ve směru odpovídající O-Si vazby v periodickém modelu. Klastrový model lze popsat sumárním vzorcem  $\text{Si}_3\text{AlO}_3\text{H}(\text{OH})_{10}$ .

Pro výpočty na klastrovém modelu byly použity DFT funkcionály PBE a B3LYP s bází TZVP (14) (6). Pro všechny stacionární body nalezené na klastrovém modelu, byla provedena vibrační analýza. Všechny výpočty provedené v rámci klastrového modelu byly provedeny za pomoci programu Gaussian 09 (10). Klastrový model poskytuje přibližnou informaci o geometrii reakčních intermediátů a tranzitních stavů, nerespektuje však sterická omezení daná topologií konkrétního zeolitu a rovněž vliv okrajových podmínek malého klastrového modelu může vést k chybám v nábojových distribucích. Stejně tak není s tímto modelem možné získat informace o efektu disperzí sil.

V návaznosti na studium klastrového modelu byly provedeny výpočty s periodickým modelem. Pro výpočty s periodickým modelem byla využita přibližná znalost geometrie minim, což urychlilo konvergenci výpočtů. S periodickými modely byly nalezeny všechny předpokládané reakční intermediáty. Periodický model poskytl věrohodné hodnoty disperzní energie a realistický popis sterických efektů. Klastrový model neobsahuje celý zeolitický kanál, neposkytuje tudíž dobrou představu o sterických efektech. Finální hodnoty energií reportované níže byly získány kombinací obou modelů, jak je vysvětleno v následující části.

Pro geometrické optimalizace intermediátů na klastrovém modelu byla zafixována geometrie všech kyslíků silanolových skupin. Geometrie atomů křemíku, hliníku a kyslíku, které je spojují, nebyla nijak omezena, stejně jako geometrie reaktantů a Brønstedovský vodík. Takto byla zachována původní geometrie klastru, determinovaná geometrií zeolitu ZSM-5 s hliníkem v pozici T12. Pro optimalizaci geometrie minim na periodických modelech nebyl pohyb atomů nijak omezen. Objem a tvar jednotkové cely byl ale po celou dobu výpočtů zafixován. Použité jednotkové cely byly již zoptimalizovány na úrovni funkcionálu PBE dříve.

## 4.2 Relativní energie

Energie jednotlivých minim a tranzitních stavů je přehlednější uvádět jako relativní energie vztažené vůči energii reaktantů v plynné fázi a zeolitu bez adsorbovaných molekul:



kde  $Z$  představuje zeolit,  $R$  představuje molekulu (nebo molekuly) reaktantu a  $Z/R'$  je komplex vzniklého reakčního intermediátu a zeolitu. V rámci klastrového modelu a funkcionálu PBE pro tuto reakci bude mít relativní energie  $\Delta E_{kl}^{PBE}$  tento tvar:

$$\Delta E_{kl}^{PBE} = E_{kl}^{PBE}[Z/R'] - (E_{kl}^{PBE}[Z] + E_{kl}^{PBE}[R]), \quad (14)$$

kde  $E_{kl}^{PBE}[Z/R']$  je elektronová energie komplexu zeolit-reaktant,  $E_{kl}^{PBE}[Z]$  je elektronová energie modelu zeolitu a  $E_{kl}^{PBE}[R]$  je elektronová energie molekuly (nebo molekul) reaktantu v plynné fázi. Zcela analogicky jsou definovány relativní energie pro klastrový model a funkcionál B3LYP –  $\Delta E_{kl}^{B3LYP}$ .

Relativní energie získané pomocí periodického modelu jsou analogicky definovány jako  $\Delta E_{per}^{PBE}$ . Molekuly reaktantu byly optimalizovány ve stejně definované jednotkové cele jako zeolit. To prakticky znamená, že i diskrétní molekuly reaktantů byly počítané jako model s periodickými okrajovými podmínkami.

Jak již bylo řečeno, takto získané energie obsahují jen elektronovou složku celkové energie systému. Každý systém má ale určitou vibrační energii, a to i při teplotě 0 K. Pro popis této vibrační složky energie je nutné provést vibrační analýzu daného systému, která vyžaduje výpočet druhých derivací energie podle souřadnic jednotlivých atomů, což je výpočetně náročné. Proto byla tato analýza provedena jen na klastrovém modelu. Energii zahrnující i vibrační energii nulového bodu označujeme jako ZPVE (Zero point vibrational energy). Korekce relativních energií na energii nulového bodu  $\Delta ZPVE_{kl}^{PBE}$  je počítána takto:

$$\Delta ZPVE_{kl}^{PBE} = ZPVE_{kl}^{PBE}[Z/R'] - (ZPVE_{kl}^{PBE}[Z] + ZPVE_{kl}^{PBE}[R]) \quad (15)$$

kde  $ZPVE_{kl}^{PBE}[Z/R']$  je vibrační energie pro komplex zeolit-reaktant,  $ZPVE_{kl}^{PBE}[Z]$  je vibrační energie zeolitu a  $ZPVE_{kl}^{PBE}[R]$  je vibrační energie reaktantu. Jejich rozdíl,  $\Delta ZPVE_{kl}^{PBE}$ , představuje příspěvek vibrační energie pro jednotlivé vibrační intermediáty a je možné ho použít i pro korekci výsledků získaných na periodickém modelu.

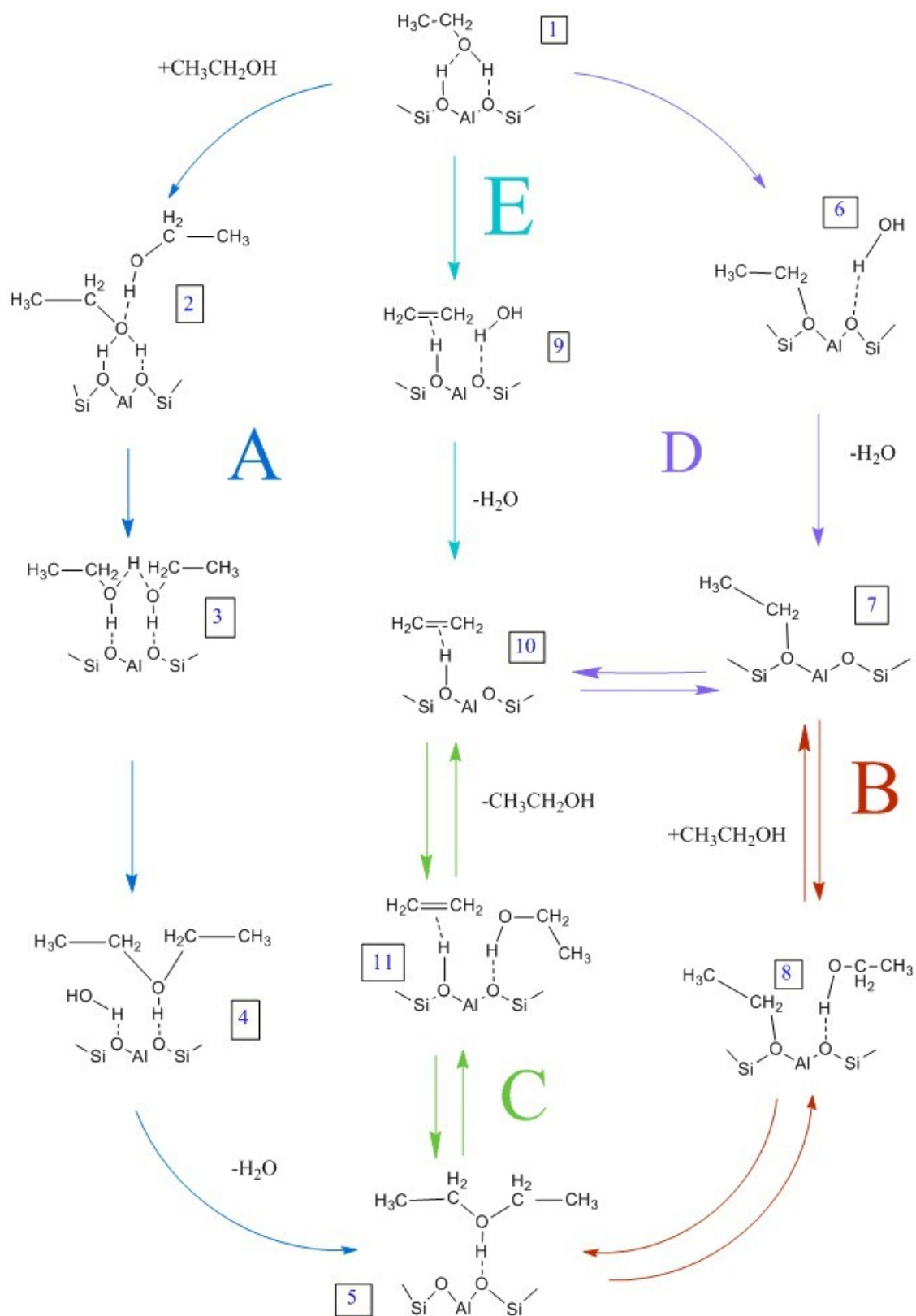
Výsledky získané pomocí klastrového modelu je možné využít nejen ke korekci na energie nulového bodu, ale je možné korigovat výsledky z periodického modelu na použití spolehlivějšího funkcionálu DFT. Zavádíme proto korekční člen  $\Delta\Delta E_{kl}^{B3LYP}$ , který definujeme takto:

$$\Delta\Delta E_{kl}^{B3LYP} = \Delta E_{kl}^{B3LYP} - \Delta E_{kl}^{PBE}, \quad (16)$$

kde  $\Delta E_{kl}^{B3LYP}$  a  $\Delta E_{kl}^{PBE}$  jsou relativní energie stacionárních bodů na HPE (rovnice 14) vypočtené pomocí B3LYP a PBE funkcionálů. Relativní energie získané pomocí periodického modelu zahrnující korekce na B3LYP a korekce na energie nulových bodů  $\Delta U$  má pak tento tvar:

$$\Delta U = \Delta E_{per}^{PBE} + \Delta ZPVE_{kl}^{PBE} + \Delta\Delta E_{kl}^{B3LYP} \quad (17)$$

Hodnoty relativních energií  $\Delta U$  jsou nejspolehlivější výsledky nalezené v rámci této práce a jsou dále používány pro popis studovaných reakcí.



**Obrázek 2** Schéma reakčního mechanismu deoxygenace (dehydratace) ethanolu na kyselém zeolitu. Reakční intermediáty jsou označeny arabskými čísly 1 až 11. Ve schématu jsou barevně vyznačeny uvažované reakční cesty, které jsou označeny písmeny A až E. Vstupuje-li do reakce další molekula, nebo naopak, pokud reakci molekula opouští, je tak uvedeno u šipek označujících směr reakce.

## 5 Výsledky

### 5.1 Konverze ethanolu katalyzovaná kyselými zeolity

Deoxygenace ethanolu na kyselém zeolitu může probíhat několika způsoby, které jsou schematicky znázorněné na obrázku 2. Jednotlivé reakční cesty jsou označeny písmeny **A-E** a jednotlivé reakční intermediáty jsou označeny arabskými číslicemi **1-11**. Reakce se mohou zúčastňovat dvě molekuly ethanolu (reakční cesty označené **A**, **B** a **C**) nebo může nejdříve dojít ke konverzi jediné molekuly ethanolu (reakční cesty **D** a **E**). Všechny předpokládané reakční mechanismy začínají adsorpcí ethanolu na zeolitu, která vede ke vzniku reakčního intermediátu **1**, který je vytvořen adsorpcí ethanolu na Brønstedovském vodíku. Vytvořený intermediát je velice stabilní (adsorpční energie vypočtená s klastrovým modelem na úrovni B3LYP je  $-60 \text{ kJmol}^{-1}$ ) a je možné jej považovat za částečně protonovaný ethanol, ze kterého je v dalším kroku odštěpena molekula vody.

Odštěpení molekuly vody z ethanolu může probíhat dvěma způsoby: přímé odtržení vody a tvorba ethoxyintermediátu **6** (reakční cesta **D**) nebo přenosem vodíku z ethanolové  $\text{CH}_3$  skupiny na kyslík zeolitu za současného odtržení OH skupiny **9** (**E**). V obou případech dochází v následném kroku k desorpci vody. Ethoxyintermediát **7** vzniklý na reakční cestě **D** může v následném kroku přejít na ethylen vázaný na Brønstedovský proton **10**.

Ostatní reakční dráhy zahrnují konverzi dvou molekul ethanolu. Reakční cesta **A** začíná adsorpcí druhé molekuly ethanolu na již adsorbovanou molekulu ethanolu, při které vzniká intermediát **2**. Protože Brønstedovský vodík již interaguje s první molekulou ethanolu, je druhá molekula vázána na kyslík prvního ethanolu. Intermediát **2** může přecházet na intermediát **3**, který je energeticky výhodnější. Ethanol jsou vázány rovnocenně a sdílejí prostřední vodík. Z intermediátu **3** se může uvolnit voda a vzniknout diethylether vázaný na Brønstedovském vodíku a voda **4**. Následnou desorpcí vody vzniká diethylether vázaný na Brønstedovském vodíku **5**. Reakční cesta **B** začíná adsorpcí druhé molekuly ethanolu v sousedství již vzniklého ethoxy-intermediátu **8**. Ten se dále může přeměnit na adsorbovaný diethylether **5**. Adsorbovaný diethylether **5** může desorbovat nebo může dále reagovat – reakční cesta **C**. Diethylether se může rozložit na molekulu ethanolu a molekulu ethylen, reakční intermediát **11**. Všechny tyto reakční cesty byly uvažovány v našem modelu a získané výsledky jsou popsány v následujících kapitolách.

### 5.2 Výsledky získané s klastrovým modelem

Pomocí klastrového modelu byla nalezeny struktury všech reakčních intermediátů **1-11** definovaných v obrázku 1 a dále struktury šesti klíčových tranzitních stavů. Tranzitní stavy nejsou na obrázku 1 explicitně uvedeny, jejich označení vychází z označení reakčních intermediátů výchozího a konečného

stavu reakčního kroku (například TS pro reakci **3** → **4** je označen TS<sub>3-4</sub>). Tranzitní stavy pro adsorpční a desorpční kroky nebyly hledány, předpokládáme, že tyto kroky nejsou aktivovány nebo jsou jejich aktivační energie blízké desorpční energii. Relativní energie reakčních intermediátů a tranzitních stavů (vzhledem k energii ethanolu - jedné nebo dvou molekul - v plynné fázi a energie samotného modelu katalyzátoru) jsou shrnuty v Tabulce 1. Relativní energie jsou uvedeny na úrovni PBE a B3LYP a to bez a se zahrnutím energií nulových bodů spočtených s PBE funkciónálem. Vzhledem k malé velikosti použitého modelu je efekt disperzní korekce nevýznamný a není proto u klastrových výpočtů zahrnut.

**Tabulka 1:** Relativní energie na klastrovém modelu pro různé metody (v kJ mol<sup>-1</sup>).

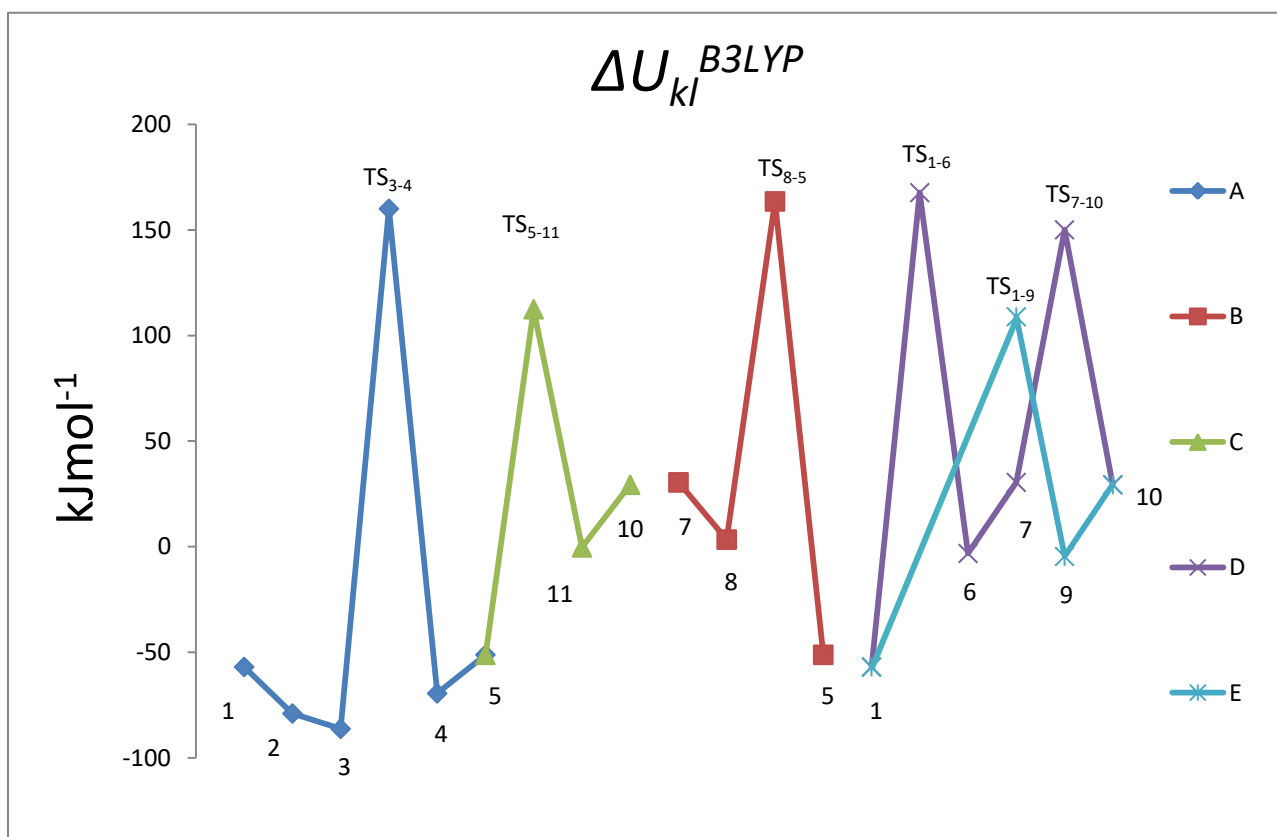
	$\Delta E_{kl}^{PBE}$	$\Delta E_{kl}^{B3LYP}$	$\Delta U_{kl}^{PBE}$	$\Delta U_{kl}^{B3LYP}$
1	-76	-60	-73	-57
2	-106	-88	-97	-79
3	-119	-93	-111	-86
4	-97	-76	-90	-69
5	-64	-50	-65	-51
6	-18	-8	-13	-3
7	32	35	28	30
8	-7	3	-8	3
9	2	2	-5	-5
10	51	45	35	29
11	8	11	-3	0
TS <sub>3-4</sub>	120	159	120	160
TS <sub>1-6</sub>	153	173	147	168
TS <sub>7-10</sub>	149	171	128	150
TS <sub>8-5</sub>	158	178	143	164
TS <sub>5-11</sub>	94	130	76	113
TS <sub>1-9</sub>	86	121	74	109

Relativní energie uvedené v Tabulce 1 ukazují význam korekce na energii nulového bodu a rovněž ukazují rozdíly v popisu systému na úrovni standardního GGA funkcionálu PBE a hybridního funkcionálu B3LYP. Funkcionál B3LYP obecně poskytuje spolehlivější výsledky pro reakční energie než funkcionál PBE. Proto budeme v dalším textu diskutovat relativní energie  $\Delta U_{kl}^{B3LYP}$ , tedy B3LYP energie korigované o energie nulového bodu spočtené na úrovni PBE. Rozdíl mezi metodou PBE a B3LYP je asi  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Je proto důležité provádět korekci na B3LYP pro periodický model, na kterém byly výpočty provedeny pouze na úrovni PBE.

Je zřejmé, že různé intermediáty mají různou stabilitu. Relativní energie intermediátu **1**, který odpovídá adsorpci jednoho ethanolu, indikuje, že je tento proces energeticky výhodný. Adsorpce druhé molekuly ethanolu je také výhodná, dokonce je zřejmé, že intermediát **3** je nejstabilnější intermediát na všech úrovních teorie.

Vznik diethyletheru a vody je energeticky výhodný, jak je zřejmé z relativní energie intermediátu **5**. Aby vznikla molekula ethenu je naopak potřeba energii dodat, jak je patrné z relativní energie intermediátu **10**. Reakční energie pro vznik jedné molekuly diethyletheru a vody ze dvou molekul ethanolu v plynné fázi činí  $-13 \text{ kJ mol}^{-1}$  a energie pro vznik jedné molekuly ethylenu a vody z jedné molekuly ethanolu je  $58 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Pro posouzení jednotlivých reakčních drah je klíčová energetická bilance tranzitních stavů. Pro lepší pochopení energetické bilance jednotlivých reakčních drah (**A** až **E**) jsou hodnoty  $\Delta U_{kl}^{B3LYP}$  zobrazeny v obrázku **3**.



**Obrázek 3:** Graf relativních energií  $\Delta U_{kl}^{B3LYP}$  pro jednotlivé intermediáty vyneseny v kontextu jednotlivých reakčních drah. Intermediáty jsou označeny čísly pod bodem grafu, tranzitní stavy jsou označeny příslušnými čísly nad bodem grafu. Uvedené barevné křivky odpovídají průběhu jednotlivých reakčních drah. Reakční dráhy jsou rozděleny do tří skupin. Dvojice křivek nalevo (A a C) zahrnuje reakční dráhy obsahující konverzi dvou molekul ethanolu. Uprostřed leží dráha B, která také zahrnuje konverzi dvou molekul ethanolu. Skupina křivek napravo (D a E) zahrnuje reakční dráhy obsahující konverzi jedné molekuly ethanolu.

V grafu byly reakční dráhy rozděleny do tří skupin. První skupina, **A** a **C**, představuje dvě navazující reakční dráhy. Reakční dráha **A** začíná postupnou adsorpcí dvou ethanolů, která vede ke vzniku intermediátů **1** až **3**. Relativní energie těchto intermediátů odpovídá adsorpční energii ethanolu, je proto zřejmé, že se jedná o exotermní proces. Relativní energie tranzitního stavu  $TS_{3-4}$  je  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Relativní energie intermediátu **4** je  $-69 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jeho vznik z reaktantu **3** je ale endotermní proces, vyžadující dodání  $17 \text{ kJ mol}^{-1}$  energie. Vznik intermediátu **5** vyžaduje dodání dalších  $18 \text{ kJ mol}^{-1}$  energie.

Reakční dráha **C** začíná intermediátem **5**. Následuje tranzitní stav  $TS_{5-11}$ , jehož relativní energie je  $113 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Intermediát **11** leží svojí relativní energií právě na nule, k jeho vzniku je nutné dodat  $51 \text{ kJ mol}^{-1}$  energie (vzhledem k energii adsorbovaného ethanolu). Následuje finální intermediát **10**,



který leží v relativní energii o něco výše ( $29 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Je pravděpodobné, že reakční dráha **B** může probíhat i v opačném směru, obzvláště v případě přebytku intermediátu **10**.

Druhou skupinu tvoří pouze reakční dráha **B**. Je důležité poznamenat, že intermediáty **10** a **7** leží takřka na stejné energetické hladině a zahrnují stejný počet atomů. Tranzitní stav, který je odděluje,  $TS_{7-10}$  má relativní energii  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  (aktivační bariéra je  $120 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Je proto možné, že intermediáty **7** a **10** jsou ve vzájemné rovnováze. Reakční dráha **B** pokračuje adsorpcí druhé molekuly ethanolu a vznikem intermediátu **8**. Následující tranzitní stav,  $TS_{8-5}$ , má relativní energii  $164 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Reakční dráha končí intermediátem **5**, který je zároveň počátečním intermediátem reakční dráhy **C**.

Poslední skupina reakčních drah je tvořena reakčními dráhami **D** a **E**. Obě tyto reakční dráhy zahrnují konverzi jediné molekuly ethanolu přímo na ethylen a vodu. Reakční dráha **D** začíná adsorbovaným etanolem, **1**, a pokračuje odtržením molekuly vody a vznikem ethoxyintermediátu **6**. Relativní energie tranzitního stavu  $TS_{1-6}$ ,  $168 \text{ kJ mol}^{-1}$ , je nejvyšší ze všech nalezených tranzitních stavů. Dráha **D** pokračuje desorpcí vody a vznikem intermediátu **7**, který se může přeměnit na ethylen, na intermediát **10**. Přeměna ethoxyintermediátu na ethylen probíhá přes tranzitní stav  $TS_{7-10}$ , který je popsán v předešlém odstavci. Reakční dráha **E** představuje přímou konverzi ethanolu **1** na vodu a ethylen **9**. Tento proces zahrnuje jen jeden tranzitní stav,  $TS_{1-9}$ , jehož relativní energie je  $109 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Hodnota relativní energie pro nalezené tranzitní stavy sama o sobě nestačí, abychom mohli reakční dráhy srovnat. Důležitý je rozdíl energie intermediátu a energie tranzitního stavu, který označujeme jako aktivační energii, tedy energii, kterou musí systém mít, aby mohlo dojít k reakci. Velikost aktivační energie ovlivňuje kinetiku a pravděpodobnost průběhu reakce. Obecně lze tvrdit, že čím menší je aktivační energie, tím rychleji a snáze reakce za daných podmínek probíhá. Pro lepší srovnání jednotlivých reakčních drah byly z energií  $\Delta U_{kl}^{B3LYP}$  vypočteny velikosti jednotlivých aktivačních bariér  $\Delta U_{kl,B3LYP}^\ddagger$ .

**Tabulka 2:** Aktivační energie pro jednotlivé reakční dráhy

$\Delta U_{kl,B3LYP}^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$		
Reakční dráha	Tranzitní stav	$\Delta U_{kl,B3LYP}^\ddagger$
A	TS <sub>3-4</sub>	246
B	TS <sub>8-5</sub>	161
B	TS <sub>5-8</sub>	215
C	TS <sub>5-11</sub>	164
C	TS <sub>11-5</sub>	113
D	TS <sub>1-6</sub>	225
D	TS <sub>7-10</sub>	120
D	TS <sub>10-7</sub>	121
E	TS <sub>1-9</sub>	166

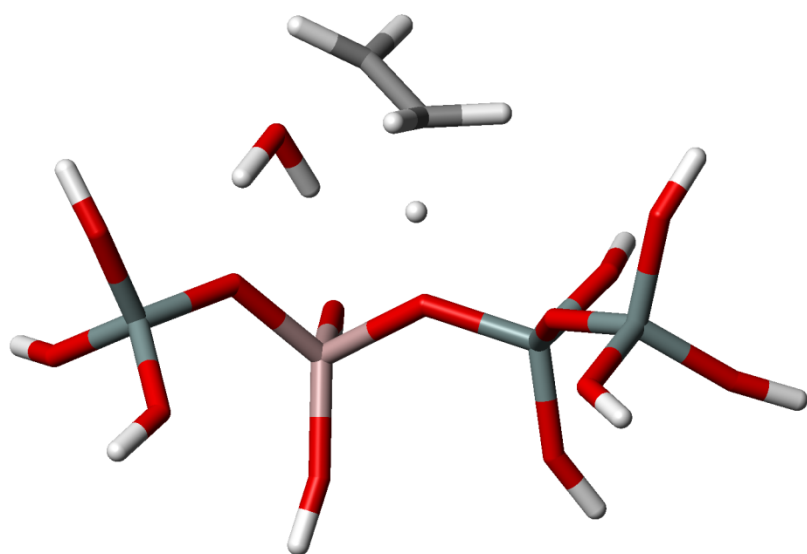
Reakce může probíhat bimolekulárním mechanismem (**A**) nebo monomolekulárním mechanismem (**D** a **E**). Pro rychlost bimolekulární reakce **A** je zásadní zastoupení reaktantu **3**. Jeho energetická výhodnost pravděpodobně způsobí jeho značné zastoupení v systému, což může vést k vyšší pravděpodobnosti průběhu reakční dráhy **A**. Aktivační energie tranzitního stavu TS<sub>3-4</sub> je nejvyšší z nalezených aktivačních energií, 246 kJ mol<sup>-1</sup>. Kvůli vysoké aktivační energii lze ale předpokládat, že se reakční mechanismus **A** bude na reakci podílet jen málo, jeho význam bude růst s rostoucím tlakem a teplotou. Diethylether je termodynamicky preferovaný produkt, při jeho vzniku ze dvou molekul ethanolu v plynné fázi se uvolní – 13 kJ mol<sup>-1</sup> energie. Pro vznik ethylenu za stejných podmínek je naopak nutné 58 kJ mol<sup>-1</sup> energie dodat.

Mononukleární reakční mechanismy **D** a **E** vychází ze stejného reaktantu **1**, jedná se proto o konkurující procesy. Srovnáním jejich aktivačních energií zjistíme, že reakční dráha **E** je mnohem pravděpodobnějším procesem. Aktivační energie pro **E** činí 166 kJ mol<sup>-1</sup>, zatímco první reakční krok na dráze **D** má aktivační energii 225 kJ mol<sup>-1</sup>. Lze proto předpokládat, že reakční mechanismus **E** bude silně preferovaný a to za všech podmínek.

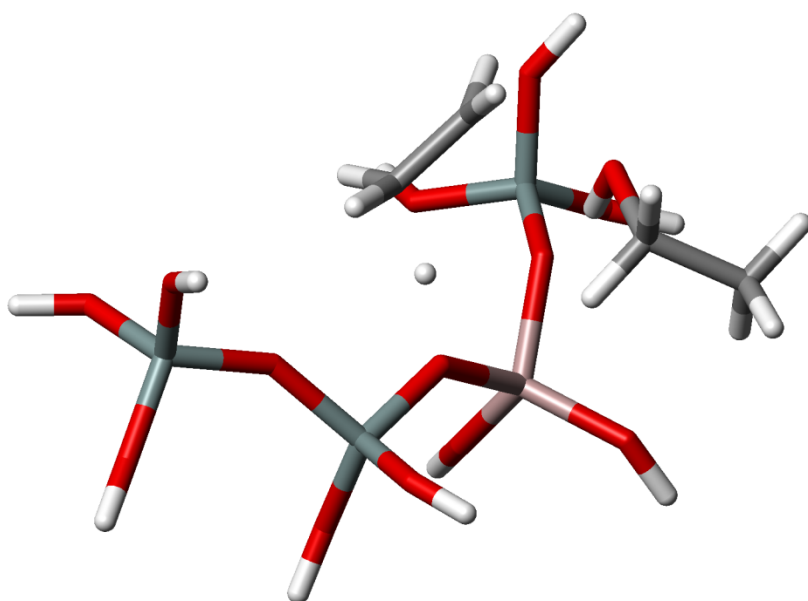
Reakční dráha **E** je mnohem pravděpodobnější, než reakční dráha **A** a **D**, většina ethylenu bude vznikat reakčním mechanismem **E**. Část vzniklého ethylenu **10** se může přeměnit na ethoxyintermediát (**7**). Aktivační energie pro reakci **10** → **7** činí 121 kJ mol<sup>-1</sup>. Vznikem intermediátu **7** je umožněn průběh reakční dráhy **B**, která zahrnuje jen jeden tranzitní stav s aktivační energií 160 kJ mol<sup>-1</sup>. Lze proto předpokládat, že reakční dráha **B** bude přispívat ke vzniku diethyletheru

v systému. Konverze ethylenu na diethylether může probíhat i mechanismem **C**. Reakce **11** → **5** má v tomto směru ještě nižší aktivační energii, jen  $113 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Je proto zřejmé, že reakční mechanismus **C** je výhodnější, než konkurenční mechanismus **B**, neboť zahrnuje pouze jeden tranzitní stav (na místo dvou), a má i nižší aktivační energii.

Rozhodující bude reakce **E**, která bude hlavním mechanismem konverze ethanolu na ethylen. Poměr ethylenu a diethyletheru jako produktů reakce bude podmíněn rovnováhou reakčních mechanismů **B** a **C**, přičemž mechanismus **C** může snadno probíhat obousměrně. Vyšší tlak bude zjevně zvýhodňovat tvorbu diethyletheru. Za nízkých teplot a vysokých tlaků se bude zvyšovat pravděpodobnost reakční dráhy **A**, která vede přímo ke vzniku diethyletheru. Jak již bylo řečeno, diethylether je termodynamicky výhodnější produkt. Za vyšších teplot vzroste vliv entropie. Uspořádané polymolekulární intermediáty (např.: **3**) se budou v systému vyskytovat jen minimálně. Vzniklý ethylen bude snadno desorbovat ze systému a opouštět ho jako produkt, což povede ke snížení výtěžku diethyletheru. Desorbční energie ethylenu činí  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vzniklý ethylen se za vyšší teploty může snadno uvolnit a k jeho konverzi na diethylether nedochází. Desorbovaný ethylen může být nahrazen ethanolom, což vede k uvolnění energie  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pokud se k ethylenu neadsorbuje další molekula ethanolu **11**, uvolní se jen  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



a

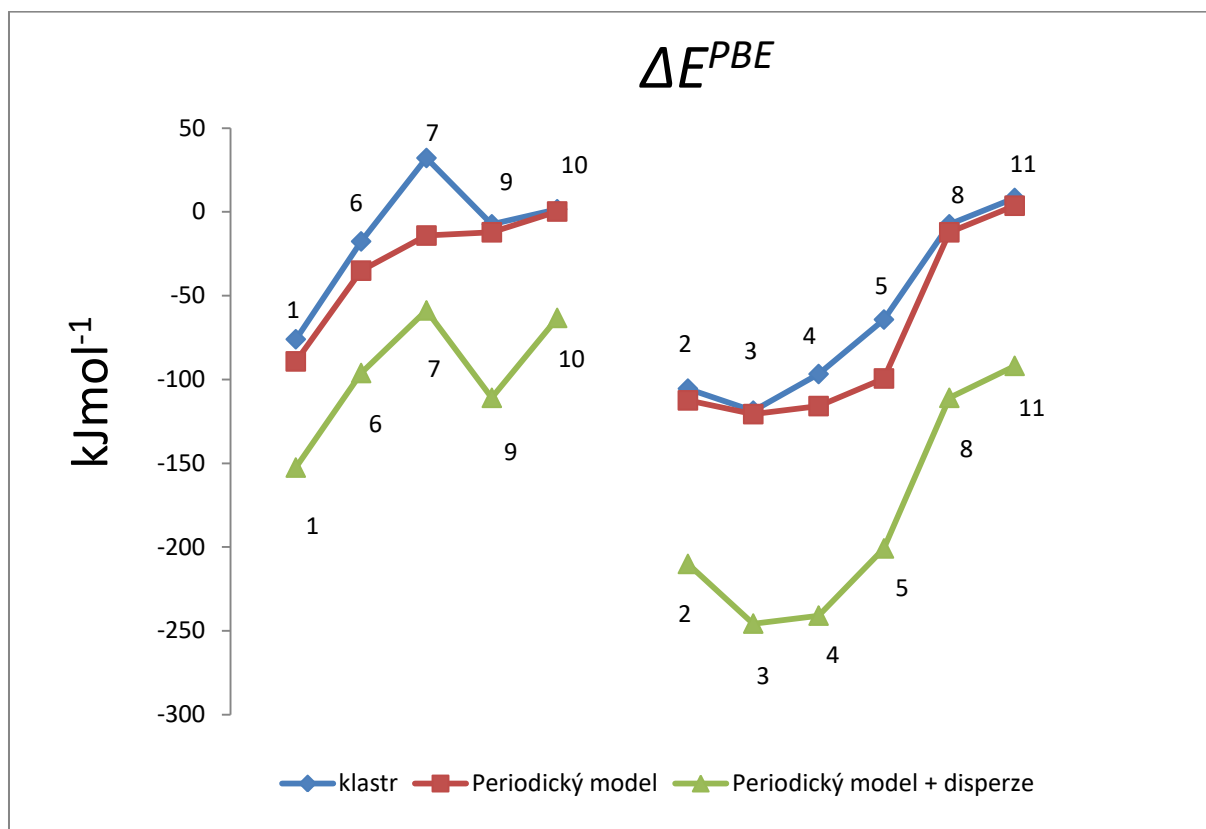


b

**Obrázek 4:** Dva klíčové tranzitní stavy nalezené na klastrovém modelu. Tranzitní stav  $TS_{1,9}$  rozhodující pro reakční mechanismus E představuje přímou konverzi ethanolu na ethylen (a). Tranzitní stav  $TS_{5,11}$  je zásadní pro reakční mechanismus C a představuje konverzi ethylenu a ethanolu na diethylether a vodu (B).

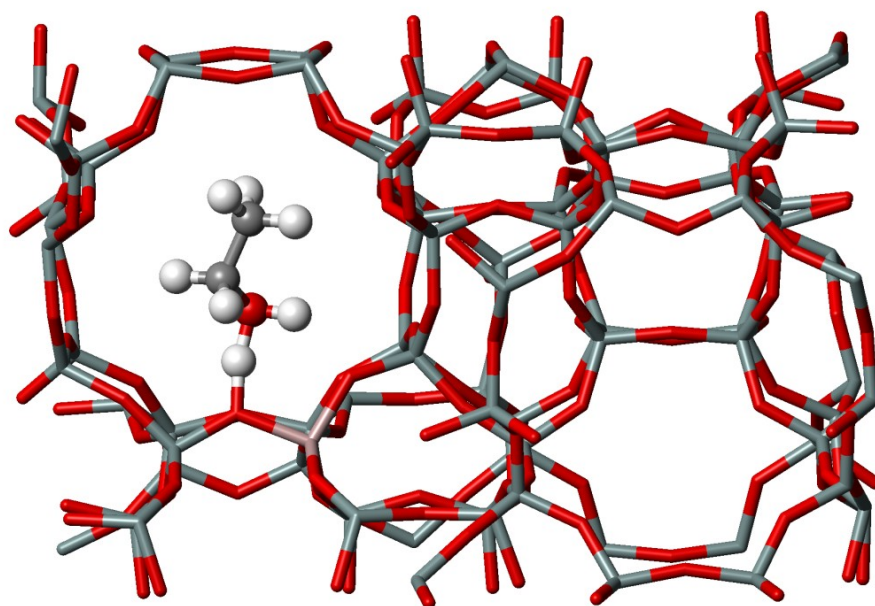
### 5.3 Periodický model 3D zeolitu

Dalším krokem výzkumu byly výpočty na periodickém modelu. Klastrový model byl vytvořen z části jednotkové cely zeolitu ZSM-5 (T12). Na periodickém modelu zeolitu ZSM-5 (T12) byla nalezena všechna minima **1** až **11** a srovnání výsledků získaných pomocí klastrového a periodického modelu na úrovni funkcionálu PBE je zobrazeno na obrázku 5.

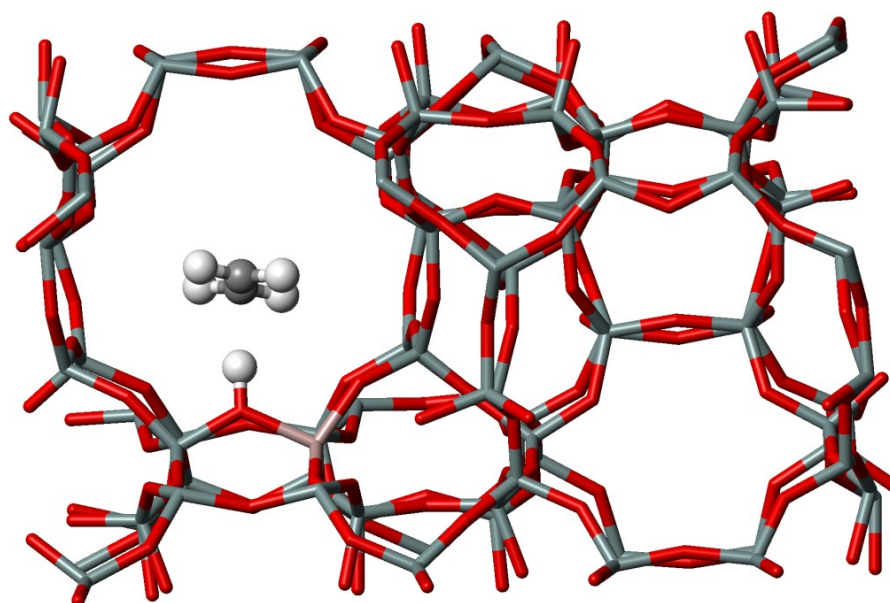


**Obrázek 5:** Graf relativní energie  $\Delta E^{PBE}$  pro klastrový a periodický model zeolitu ZSM-5 (T12), energie získaná s periodickým modelem je uvedena s i bez příspěvku disperze. Na grafu je vynesena relativní energie všech nalezených minim, které jsou rozděleny do dvou skupin. První skupina (vlevo) obsahuje energii intermediátů zahrnující pouze jednu molekulu ethanolu. Druhá skupina představuje reakční intermediáty zahrnující dvě molekuly ethanolu.

Na obrázku 5 jsou relativní energie nalezených minim rozděleny do dvou skupin. První skupina (vlevo) zahrnuje pouze intermediáty zahrnující jeden adsorbovaný ethanol a rezultující intermediáty. Modrá a červená křivka představují relativní energie získané s klastrovým a periodickým modelem. Je evidentní, že výsledky z klastrového modelu jsou velmi blízké výsledkům z periodického modelu bez zahrnutí disperze, s výjimkou intermediátu 7. Klastrový model tedy nepředstavuje příliš spolehlivý model pro tento intermediát. Zelená křivka představuje energii získanou z periodického modelu, ale s příspěvkem disperze. Je patrné, že tento model je posunutý v energii výrazně níže, což je vlivem disperze.



a



b

**Obrázek 6:** Dva významné reaktanty zobrazené ve fragmentu jednotkové cely zeolitu ZSM-5 (T12). Část zeolitickej mříže byla odstraněna pro lepší viditelnost reakčního centra, interagující molekuly a Brønstedovský vodík jsou zvýrazněny. Počáteční intermediát **1**, představující adsorbovaný ethanol na aktivním centru (a). Intermediát představující adsorbovaný ethylen, **2** (b).

Druhá skupina zahrnuje pouze intermediáty obsahující dvě molekuly ethanolu nebo jejich deriváty. I zde si relativní energie na periodickém modelu (červená) a na klastru (modrá) dobře odpovídají. Můžeme pozorovat jisté energetické rozdíly u minim 4 a 5, celkově ale modely evidentně dobře korespondují. Energie periodického modelu s příspěvkem disperze (zelená) jsou opět výrazně posunutá níže v energii vlivem disperze. Lze konstatovat, že energetický příspěvek disperze je pro druhou skupinu minim celkově větší. I tak je ale zřejmé, že je rozdíl mezi periodickým a klastrovým modelem konzistentní a že si tyto dobře odpovídají. Díky dobré korespondenci mezi periodickým a klastrovým modelem je oprávněné předpokládat, že závěry plynoucí z popisu pomocí klastrového modelu, jsou platné i pro periodický model. Je zároveň patrné, že je třeba použít periodický model, neboť zahrnuje příspěvek disperzní energie a vliv sterických efektů na energii.

**Tabulka 3:** Relativní energie periodického modelu zeolitu ZSM-5 (T12).

Intermediát	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	
	$\Delta E_{per}^{PBE}$	$\Delta U_{per}^{B3LYP}$
1	-153	-134
2	-210	-184
3	-246	-213
4	-241	-214
5	-201	-188
6	-96	-82
7	-59	-60
8	-111	-100
9	-63	-69
10	-27	-49
11	-153	-134

V tabulce 3 jsou uvedeny hodnoty relativní energie na úrovni funkcionálu PBE a korigované energie  $\Delta U$ , které zahrnují korekci na funkcionál B3LYP a energii nultého vibračního modu. Dále budeme diskutovat pouze energie  $\Delta U$ , které lze považovat za spolehlivější.

Z Tabulky 3 lze vyvodit, že energie všech nalezených intermediátů mají nižší relativní energii, v porovnání s klastrovým modelem. Jak již bylo řečeno, snížení energie je důsledkem příspěvku disperzní energie, který činí na periodickém modelu řádově -60 až -140  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Jak je zřejmé z obrázku 5, klastrový a periodický model dobře korespondují. Relativní energie minim nalezené na periodickém modelu jsou takřka totožné jako na klastrovém modelu, jsou ale posunutá níže v energii.

Jak již bylo diskutováno výše, pro reakci jsou významné reakční dráhy **B**, **C** a **E**, přičemž reakční dráha **E** vede ke zniku ethylenu v systému a reakční dráhy **B** a **C** umožňují jeho následnou konverzi na diethylether. Relevantní jsou tak především relativní energie minim **1**, **5**, a **7** až **11**, které jsou intermediáty těchto reakčních drah. Desorpční energie pro ethylen, která ovlivňuje složení výsledných produktů, činí na periodickém modelu  $98 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Desorpcí ethenu a adsorpcí ethanolu se ale uvolní  $36 \text{ kJ mol}^{-1}$ , adsorpcí druhé molekuly ethanolu se uvolní  $85 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tvorba intermediátu **11** je energeticky výhodnější než desorpce ethylenu a následná adsorpce ethanolu, což je opačný výsledek než na klastrovém modelu. Lze proto očekávat, že tvorba diethyletheru reakčním mechanismem **C** bude preferovaná reakční dráha, zvláště za nižších teplot.

### 2.3 Periodický model 2D zeolitu

Pro srovnání vlastností 3D a 2D zeolitu byl použit periodický model 2D zeolitu ZSM-5(T6). Na modelu byla nalezena všechna minima, až na nepodstatné minimum **2**. Energie vypočítané na úrovni funkcionálu PBE byly korigovány na relativní energii  $\Delta U_{per}^{B3LYP}$ .

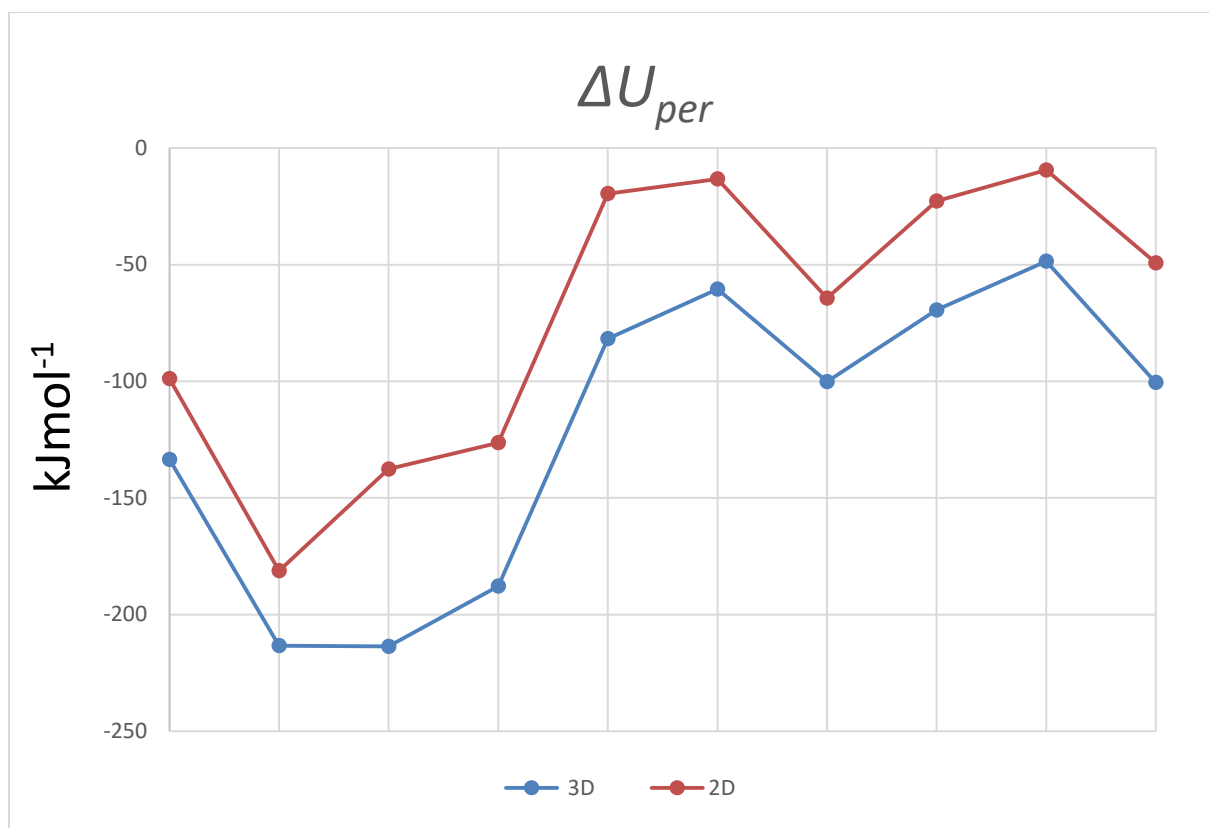
**Tabulka 4:** Relativní energie pro 2D zeolitu ZSM-5 (T6).

Intermediát	$\Delta E / \text{kJ mol}^{-1}$	
	$\Delta E_{per}^{PBE}$	$\Delta U_{per}^{B3LYP}$
1	-118	-99
3	-214	-181
4	-165	-138
5	-139	-126
6	-34	-20
7	-12	-13
8	-75	-64
9	-17	-23
10	12	-9
11	-41	-49

Z tabulky 4 plyne energetická bilance jednotlivých intermediátů na povrchu 2D zeolitu. Relativní energie všech nalezených intermediátů na 2D zeolitu je energeticky vyšší, než ekvivalentní intermediáty na 3D zeolitu. Například adsorpce jedné molekuly **1** je na 3D zeolitu o  $35 \text{ kJ mol}^{-1}$  výhodnější, než 2D zeolitu. I na 2D zeolitu je diethylether termodynamicky preferovaný produkt. Desorpční energie pro ethylen na 2D zeolitu činí  $59 \text{ kJ mol}^{-1}$ , je-li ethen nahrazen ethanolom naopak

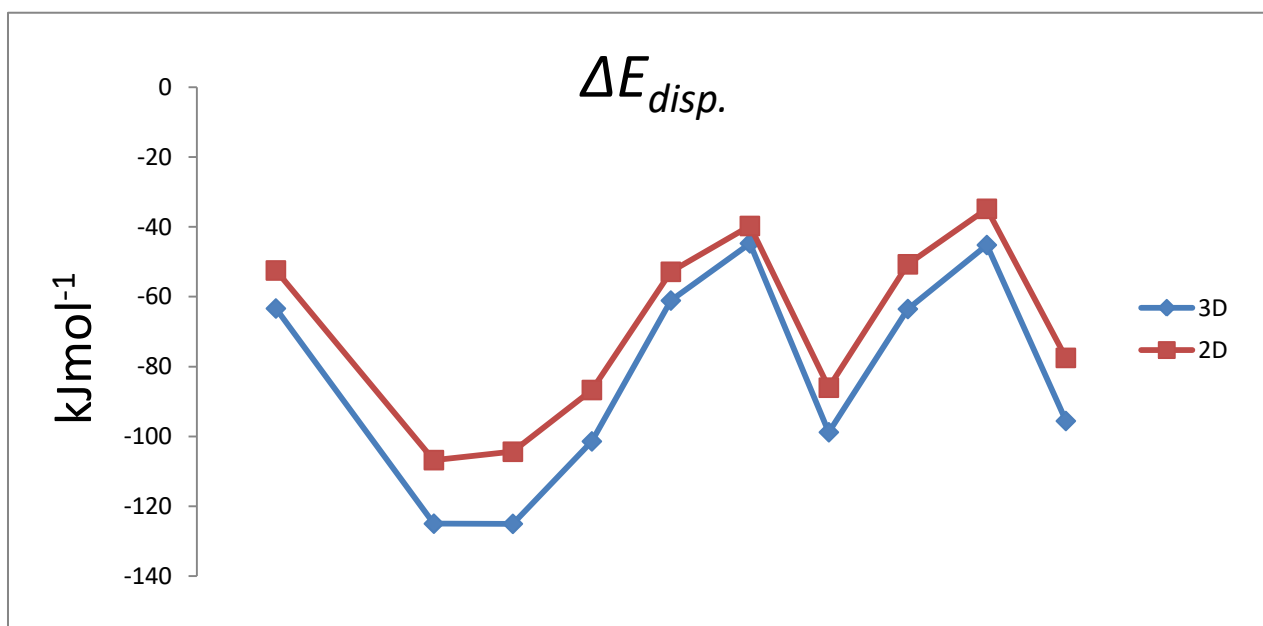


se uvolní  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vznik Intermediátu **11**, adsorpce ethanolu k adsorbovanému ethanolu, doprovází uvolnění  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Na 2D zeolitu je energeticky stejně výhodné desorbovat ethylen a nahradit ho ethanolem, jako vytvoření intermediátu **11**, na rozdíl od 3D zeolitu. Intermediát **11** je zásadní pro vznik diethyletheru. Pro srovnání 2D a 3D formy zeolitu byla jejich relativní energie  $\Delta U_{per}^{B3LYP}$  vyneseny do grafu na obrázku 7.



**Obrázek 7:** Graf korigovaných relativních energií reakčních intermediátů pro 3D zeolit ZSM-5 (T12) a 2D zeolit ZSM-5 (T6). Reakční intermediáty jsou uvedeny v pořadí podle svých čísel, reakční intermediát 2 není uveden. Pro oba modely je započítán příspěvek disperzní energie.

Je patrné, že intermediáty 2D zeolitu mají vyšší relativní energii než intermediáty 3D zeolitu. Rozdíl mezi jejich energiemi se pohybuje mezi  $32$  až  $76 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Největší rozdíl je mezi energiemi intermediátu, který představuje adsorbovaný diethylether a vodu. Pro 3D zeolit je nejstálejší intermediát **4**, pro 2D zeolit mají oba intermediáty stejnou energii. Výrazný energetický rozdíl se týká i intermediátu **5**, kde činí  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$  a intermediátu **6**, kde činí  $62 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ostatní intermediáty mezi sebou mají konzistentní rozdíl, řádově  $30$  až  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Rozdíl v energii 3D a 2D zeolitu je částečně způsoben příspěvkem disperzní energie. Pro srovnání příspěvku disperzní energie 2D a 3D zeolitu byly tyto příspěvky vyneseny do grafu na obrázku 8.



**Obrázek 8:** Graf příspěvků disperzní energie k energii jednotlivých reakčních intermediátů pro 3D zeolit ZSM-5 (T12) a 2D zeolit ZSM-5 (T6). Reakční intermediáty jsou uvedeny v pořadí podle svých čísel, reakční intermediát 2 není uveden.

Z obrázku **8** plyne, že příspěvek disperzní energie je na 3D zeolitu opravdu vyšší, než na 2D zeolitu. Nejvyšší je tento rozdíl pro intermediát **4**, kde činí 21 kJ mol<sup>-1</sup>, nejnižší je pro intermediát **7**, kde se rovná pouze 5 kJ mol<sup>-1</sup>.

## 6 Diskuze

### 6.1 Závěry plynoucí z klastrového modelu

Na klastrovém modelu bylo nalezeno 11 reakčních intermediátů a 6 tranzitních stavů, které byly rozděleny do 6 reakčních cest. Každá reakční cesta byla zkoumána zvlášť, v úvahu byla brána jak hodnota relativní energie tranzitního stavu, tak velikost aktivační energie pro danou reakci. Byly předpokládány tři mechanismy konverze ethanolu (**A**, **D** a **E**). Reakční dráha **A** představuje bimolekulární mechanismus, zatímco **D** a **E** jsou mononukleární mechanismy.

Rychlost a pravděpodobnost průběhu reakčního mechanismu **A** závisí na výskytu reaktantu **3**, které je energeticky nejvýhodnější ze všech nalezených intermediátů. To bude mít pozitivní vliv na zastoupení tohoto intermediátu v systému. Reaktant **3** je vysoce uspořádaný, bude proto pravděpodobnější za nízkých teplot. Zároveň na jeho populaci bude příznivě působit vysoký tlak. Zvýšený tlak v systému bude zároveň upřednostňovat diethylether jako produkt. Aktivační bariéra pro reakci **3** → **4** je ale poměrně vysoká (246 kJ mol<sup>-1</sup>) a bude omezovat pravděpodobnost průběhu reakční dráhy **A**.

Reakční dráha **D** má také velmi vysokou energetickou bariéru, reakce **1** → **6** má aktivační energii  $225 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Reakční dráha **E** má nejmenší aktivační energii, reakce **1** → **9** má aktivační energii pouze  $166 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Je evidentní, že reakční dráha **E** bude mnohem pravděpodobnější, než dráha **D**. Význam reakční dráhy **D** bude minimální, význam reakční dráhy **A** bude rovněž malý, ale její význam poroste s tlakem a za nízkých teplot. Hlavní reakční dráha bude mechanismus **E**, zvláště za vysokých teplot a nízkých tlaků.

Produktem reakční dráhy **E** je ethylen. Experimentálně bylo ale zjištěno, že produkt reakce může být i diethylether. Jeho vznik je možný dvěma mechanismy. Ethylen vzniklý reakční dráhou **E** se může přeměnit na ethoxyintermediát (intermediát **7**), tento proces má aktivační bariéru pouze  $121 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vzniklý ethoxyintermediát může dále reagovat podle dráhy **B** za vzniku diethyletheru. Tento proces má aktivační bariéru jen  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$ , jeho průběh je tudíž poměrně pravděpodobný. Konkurenčním procesem bude reakční dráha **C**, kde dochází ke konverzi jedné molekuly ethylenu a jedné molekuly etanolu za vzniku diethyletheru, tento proces má ještě menší aktivační energii, pouze  $113 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diethylether bude vznikat za přispění obou procesů, reakční dráha **C** je ale pravděpodobnější.

Termodynamicky výhodnější produkt je diethylether. Ethylen může desorbovat jako produkt, nebo podstoupit další konverzi na diethylether. Za vysokých tlaků bude pravděpodobné, že se k ethylenu naadsorbuje druhá molekula ethanolu a zahájí tak reakční dráhu **C**. Vyšší teplota a nízký tlak naopak usnadní desorpci ethylenu a bude ho zvýhodňovat jako výsledný produkt reakce. Tyto výsledky jsou v přímé shodě s experimentálně provedenou prací na kyselém zeolitu ZSM-5 (1). Bylo prokázáno, že za nižších teplot vzniká především diethylether, zatímco za vyšších teplot stoupá podíl ethylenu. Vyšší tlak rovněž zvýhodňuje diethylether jako produkt.

Vliv teploty a tlaku na tyto děje nabízí prostor pro další výzkum. Vhodné by byly například některé metody *ab-initio* molekulové dynamiky, která využívá metody molekulové dynamiky za využití přesných energií vypočtených pomocí *ab-initio* metod výpočetní chemie pro každý krok zkoumaného procesu (15). Výzkum deoxygenace ethanolu může v tomto smyslu navázat na tuto práci.

## 6.2. Závěry plynoucí z periodických modelů

V této práci byly výpočty provedeny na dvou periodických modelech. Nebyly na nich nalezeny tranzitní stavy, byla ale nalezena příslušná minima. Porovnáním klastrového a periodického modelu 3D zeolitu ZSM-5 (T12) (obrázek 5) bylo zjištěno, že spolu modely dobře korespondují. Periodický model sice celkově leží významně níže v energii, ale tento rozdíl je tvořen především příspěvkem

disperzní energie, která je na periodickém modelu značná (řádově -60 až -140 kJmol<sup>-1</sup>). Je také zřejmé, že rozdíl mezi klastrovým a periodickým modelem je konzistentní. Je oprávněné předpokládat, že i tranzitní stavy na periodickém modelu budou srovnatelné jako ty, které byly nalezeny na klastru. Lze proto tvrdit, že závěry vyvozené na klastrovém modelu platí i pro periodický model. I na periodickém modelu tedy uvažujeme hlavně reakční dráhy **E**, **B** a **C**, a jim příslušející minima **1**, **5,7** a **8 až 11**.

Z výsledů získaných na 3D modelu plyne, že reakční intermediát **3**, který je rozhodující pro mechanismus **A**, je výrazně stabilizován, bude se proto v systému vyskytovat s velkou pravděpodobností. Lze tedy předpokládat, že reakční dráha **A** se do určité míry bude podílet na vzniku diethyletheru, zvláště za vysokých tlaků a nízkých teplot. Desorpční energie ethanolu je na periodickém modelu 98 kJ mol<sup>-1</sup>, jeho desorpce bude silně endotermní děj a bude probíhat především za vysokých teplot. Pokud ethylen nahradíme molekulou ethanolu, uvolní se 36 kJ mol<sup>-1</sup>, adsorpcí druhé molekuly ethanolu se uvolní 85 kJ mol<sup>-1</sup>. Průběh reakce **C** je na 3D zeolitu energeticky preferovaný, a za vyšších tlaků a nižších teplot bude preferován před desorpcí ethylenu.

Desorpce ethylenu je na 3D modelu méně energeticky náročná, desorpční energie činí 59 kJ mol<sup>-1</sup>, což je o 39 kJ mol<sup>-1</sup> méně, než na 2D modelu. Nahradíme-li ethylen ethanolem uvolní se 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Navázání druhého ethanolu k ethylenu vede také k uvolnění 40 kJ mol<sup>-1</sup>. Je zřejmé, že vyšší teplota oba děje ovlivní přibližně stejně. Vyšší tlak ale usnadní adsorpci druhé molekuly ethanolu a zvýší pravděpodobnost vzniku diethyletheru.

Srovnáním obou modelů můžeme konstatovat, že 3D zeolit váže molekuly ethanolu do stabilnějších komplexů. Minima nalezená na 3D zeolitu leží až o 76 kJ mol<sup>-1</sup> níže v energii. Například kriticky důležité minimum **1** leží na 3D zeolitu o 35 kJ mol<sup>-1</sup> níže v energii, než tomu je na 2D zeolitu. Bude proto snáze zachytávat plynný ethanol, což je pro průběh konverze nezbytné. 3D zeolit je energeticky výhodnější katalyzátor díky vyššímu příspěvku disperzní energie. Ale i srovnáním čisté interakční energie (tzn. bez příspěvku disperze) zjistíme, že 3D forma zeolitu váže reaktanty do stabilnějších komplexů. Je tedy zřejmé, že má 3D zeolit celkově lepší topologii pro navázání a konverzi ethanolu. 2D zeolit může tyto nevýhody vynahradit svojí velkou aktivní plochou, navíc jeho aktivní centra jsou pro molekuly snadno přístupná.

Další výzkum by mohl směřovat k nalezení tranzitních stavů i na periodickém modelu, které by poskytly lepší představu o reakčních bariérách deoxygenace ethanolu. Dále by bylo správnější porovnat 2D a 3D formu zeolitu se stejnou pozicí křemíku, například provést výpočty pro 3D zeolit ZSM-5 (T6). Teoretické srovnání 2D a 3D zeolitu by bylo vhodné potvrdit adekvátním experimentem. Dehydratace ethanolu může probíhat i na jiných kyselých zeolitech, například na ferrieritu.

Dehydratace ethanolu na jiných druzích zeolitu by mohla být zkoumána jak teoreticky, tak experimentálně a mohla by být zajímavým směrem pokračování výzkumu.

## 7 Závěr

V této práci byla teoreticky zkoumána dehydratace ethanolu katalyzovaná kyselým zeolitem ZSM-5. Výzkum byl proveden *in silico*, za využití metod výpočetní chemie. Pro popis reakce byly použity celkem dva modely, jeden klustrový a jeden periodický. Reportovány byly výsledky z periodického modelu, korigované výsledky z klustrového modelu.

Bylo zjištěno, že klíčový mechanismus pro dehydrataci ethanolu je přímá konverze ethanolu na ethylen a vodu. Tato reakce má aktivační energii asi o  $100 \text{ kJmol}^{-1}$  nižší než alternativní mechanismy, mechanismus zahrnující ethoxyintermediát vázaný na zeolit, a konverzi dvou molekul ethanolu na diethylether. Je proto bezpečné tvrdit, že reakční cesta přímé konverze ethanolu na ethylen bude silně preferována. Bimolekulární mechanismus konverze dvou molekul ethanolu na diethylether se bude v malé míře podílet na tvorbě diethyetheru, především za vysokého tlaku a nízké teploty. Dále bylo zjištěno, že diethylether vzniká především z jedné molekuly ethanolu a jedné molekuly ethenu. Tato konverze může probíhat dvěma mechanismy: i) ethylen a ethanol reagují přímo na diethylether, ii) ethylen se může přesmyknout na ethoxyintermediát a až následně reagovat s molekulou ethanolu. Mechanismus i) přitom bude preferovaný, neboť jeho aktivační energie je o  $47 \text{ kJ mol}^{-1}$  nižší. Poměr ethylenu a diethyletheru bude záviset na teplotě a tlaku. Nízké teploty a vysoké tlaky povedou k upřednostnění termodynamicky stálejšího diethyletheru. Vysoká teplota a nízký tlak naopak povedou k preferenčnímu vzniku ethylenu.

Z výsledků na periodickém modelu bylo potvrzeno, že klustrový a periodický model jsou v dobré schodě, dávají srovnatelné a konzistentní výsledky. Z výsledků na 3D modelu plyne, že i zde nízká teplota a vysoký tlak povedou k upřednostnění vzniku diethyletheru. Nízký tlak a vysoká teplota naopak povedou ke vzniku ethylenu. Na 2D zeolitu je ethylen vázán v mnohem slabším komplexu. Jeho desorpce bude proto snáze probíhat i za nízkých teplot. Vyšší výtěžek diethyletheru bude možné získat zvýšením tlaku. Na základě zde získaných dat tak lze tedy tvrdit, že ethylen bude na 2D zeolitu vznikat už za nižších teplot než na 3D zeolitu. 3D zeolit ale váže reaktanty do pevnějších komplexů a je tak potenciálně vhodnější katalyzátor.

## Bibliografie

1. Shashikant A. Kadam, Mariya V. Shamzhy. IR Operando study of ethanol dehydration over MFI zeolite. *Catalysis Today*. **2018**, 304, 51-57.
2. Čejka, Wieslaw J. Roth and Jiří. Two-dimensional zeolites: dream or reality? *Catalysis Science & Technology*. **2011**, (1), 43-53
3. H. Robson, Editor K.P. Lillerud, XRD Patterns. *VERIFIED SYNTHESSES OF ZEOLITIC MATERIALS*, Second Revised Edition. ELSEVIER: Amsterdam **2016**.
4. Jiří Čejka, Russell E Morris, Petr Nachtigall. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*. Royal Society of Chemistry, London **2017**.
5. Beiser, Arthur. *Úvod do moderní fyziky*. Academia: Praha **1975**.
6. Leach, Andrew. *Molecular Modelling: Principles and Applications (2nd Edition)*. Pearson: Harlow, Essex, England **2001**.
7. Ing. Lukáš Šišťík, Ing. Milan Ončák doc. RNDr. Petr Slavíček, Ph.D. Stručný úvod do teoretické a počítačové chemie [internet], Last updated 5. 8. **2017**, [cited 4. 20. 2018]  
[https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/Prirucka\\_TeorChem.pdf](https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/Prirucka_TeorChem.pdf)
8. Hohenberg, P. and Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *PHYSICAL REVIEW* Nov. **1964**, 136 (3B), B864-B871
9. Kohn, W. and Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *PHYSICAL REVIEW* Nov. **1965** 140, (4A) A1133-A1138.
10. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
11. Rektorys Karel a spolupracovníci. *Přehled užití matematiky*. Praha : Státní nakladatelství technické literatury, **1963**.
12. HABALA, Petr. Funkce více proměnných a geometrická intuice (e-learningový modul). ČVUT, fakulta elektrotechnická, katedra matematiky, Petr HABALA [internet] Last updated 27. 11. **2006** [Citace: 20. 2. 2018.] <https://math.feld.cvut.cz/habala/teaching/mv/mv3.pdf>.

13. C. Otero Arean, M. Rodriguez Delgado, K. Frolich, R. Bulanek, A. Pulido, G. Fiol Bibiloni, and P. Nachtigall. Computational and Fourier Transform Infrared Spectroscopic Studies on Carbon Monoxide Adsorption on the Zeolites Na-ZSM-5 and K-ZSM-5: Evidence of Dual-Cation Sites. *The Journal of Physical Chemistry* **2008**, 112, 4658-4666.
14. Bredow, Michael F. Peintinger Daniel Vilela Oliveira Thomas. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *The Journal of Physical Chemistry* **2013**, 34 (6) 451-459.
15. Kresse, G. and Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *PHYSICAL REVIEW. B*. Jan **1993**, 47 (1) 558-561
16. Group, IARC Working. *IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS, VOL 68, Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils*. IARC: Lyon **1996**.
17. Konstantinos Alexopoulos, Mathew John, Kristof Van der Borght, Vladimir Galvita, Marie-Françoise Reyniers, Guy B. Marin. DFT-based microkinetic modeling of ethanol dehydration in H-ZSM-5. *Journal of Catalysis*. **2016**, 339 73-185.
18. Kohn, W. and Sham, L. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **1996**, 77 (18) 3865- 3868