

УДК 544.43+544.723+544.18

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕОКСИГЕНАЦИИ ПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ

© 2019 г. Р. С. Шамсиев<sup>а</sup>, \*, И. Е. Соколов<sup>а</sup>, Ф. О. Данилов<sup>а</sup>, В. Р. Флид<sup>а</sup><sup>а</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, пр-т Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

\*e-mail: Shamsiev.R@gmail.com

Поступила в редакцию 11.01.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 06.05.2019 г.

Методом DFT-PBE с использованием скалярно-релятивистского приближения выполнено моделирование механизмов двух основных направлений деоксигенации пропановой кислоты на шероховатой и плоской (111) поверхностях палладия. Согласно расчетам, в механизме декарбоксации на шероховатой и плоской поверхностях предпочтительно образование следующих интермедиатов:  $C_2H_5COO$ ,  $C_2H_4COO$  и  $C_2H_4$ . Для второго направления деоксигенации – реакции декарбонилирования – механизмы на разных поверхностях палладия отличаются. Так, на шероховатой поверхности наиболее вероятно протекание стадий  $C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_2H_4$ , а на поверхности Pd(111) – стадий  $C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_4COOH \rightarrow C_2H_4CO \rightarrow C_2H_4$ . Координационная ненасыщенность атомов палладия способствует понижению активационных барьеров реакции на 8–13 ккал/моль. Таким образом, плоская поверхность палладиевых частиц менее активна в деоксигенации карбоновых кислот. На селективность направлений деоксигенации тип поверхности палладия влияет незначительно. На шероховатой поверхности скорость декарбонилирования немного превышает скорость декарбоксации, а на поверхности Pd(111) – наоборот. Разница в активационных барьерах этих направлений деоксигенации невелика (0.7 ккал/моль).

**Ключевые слова:** деоксигенация карбоновых кислот, кластеры палладия, поверхность Pd(111), декарбонилирование, декарбокслирование, метод DFT.

DOI: 10.1134/S0453881119050101

Неослабевающий интерес к возобновляемым видам топлива связан с экологическими и экономическими соображениями. За последние 15–20 лет были разработаны различные способы производства биотоплива [см. обзоры 1, 2], основанные на крекинге биомассы. Среди многих недостатков получаемого такими способами биодизеля отмечают низкую теплоту сгорания из-за высокого содержания кислорода в нем по сравнению с нефтяным топливом. В связи с этим особый интерес представляют процессы гидродеоксигенации и деоксигенации [3], в которых кислород удаляется в виде CO (декарбонилирование),  $CO_2$  (декарбокслирование) и  $H_2O$  (декарбонилирование, гидродеоксигенация) с образованием углеводородов. Полученное топливо, называемое “зеленым” или “возобновляемым” дизелем, превосходит биодизель и по теплоте сгорания и по экологичности. По сравнению с гидродеоксигенацией деоксигенация триглицеридов

жирных кислот через реакции декарбокслирования (ДКК) и декарбонилирования (ДКН) позволяет использовать более простые катализаторы и требует меньше водорода. Одними из наиболее активных и часто применяемых в деоксигенации жирных кислот являются палладиевые катализаторы, нанесенные на различные носители [4–6].

В последнее время достигнуты определенные успехи в понимании механизма деоксигенации, без которых трудно представить разработку высокоэффективных катализаторов. Ранее методом теории функционала плотности (DFT) были исследованы механизмы реакций ДКК и ДКН пропановой кислоты (в качестве модели жирных кислот) на неплоских поверхностях кластеров  $Pd_4$  [7] и  $Pd_{15}$  [2, 8] и было показано, что для разрыва C–C-связи необходим предварительный отрыв атома H от  $\beta$ -атома C молекулы пропановой кислоты. В допущении, что в реакциях ДКК и ДКН образуется общий интермедиат (И) с адсорбированной частицей  $COOH$ , была установлена предпочтительность реакции ДКН. Разрыв по связи C– $COOH$  имеет наибольший активационный барьер ( $\Delta^\ddagger G_{623} = 32.8$  ккал/моль).

**Сокращения:** АК – адсорбционный комплекс, ДКК – реакция декарбокслирования, ДКН – реакция декарбонилирования, И – интермедиат, КЧ – координационное число, ПС – переходное состояние, DFT – теория функционала плотности, TOF – частота оборотов катализатора.

**Таблица 1.** Энергии адсорбции (ккал/моль) пропановой кислоты на палладиевых поверхностях

Поверхность	AK1		AK2		AK3	
	$\Delta_{\text{адс}}E_0$	$\Delta_{\text{адс}}G_{623}$	$\Delta_{\text{адс}}E_0$	$\Delta_{\text{адс}}G_{623}$	$\Delta_{\text{адс}}E_0$	$\Delta_{\text{адс}}G_{623}$
Pd <sub>13</sub> (а)	-25.8	-0.6	-18.4	7.3	-19.8	10.8
Pd(111) (б)	-14.7	8.5	-6.7	16.8	-3.0	20.3

Согласно микрокинетическому анализу деоксигенации пропановой кислоты на поверхностях Pd(111) и Pd(211) [9] на основе периодических расчетов DFT-PW91, стадиям диссоциации связей ОС–ОН (в реакции ДКН) и С–СОО (в реакции ДКК) предшествует глубокое дегидрирование молекулы пропановой кислоты до частиц СНСНСООН или СН<sub>3</sub>ССОО соответственно. По нашему мнению, это довольно спорный механизм, который может осуществляться только при достаточной прочной адсорбции молекулы пропановой кислоты. Кроме того, несмотря на игнорирование энтропийного фактора в работе получены ничтожно малые значения частоты оборотов катализатора (ТОФ,  $\sim 10^{-7} \text{ c}^{-1}$ ).

Целью настоящей работы являлось моделирование механизмов реакций декарбоксиирования и декарбонилирования пропановой кислоты на различных моделях поверхности Pd и оценка их относительной каталитической активности.

## МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантово-химические расчеты выполняли в программе PRIRODA [10, 11] в рамках полнорелятивистского приближения метода теории функционала плотности. Использовали обменно-корреляционный функционал PBE [12] и базисный набор L11 [13] со следующими схемами группирования орбиталей: Pd (26s23p16d5f)/[7s6p4d1f], C, O (10s7p3d)/[4s3p1d] и H (6s2p)/[2s1p]. Адекватность данной методики была проверена на палладий-гидридных системах [14].

В качестве моделей палладиевой поверхности использовали икосаэдрический кластер Pd<sub>13</sub> (модель шероховатой поверхности) и двухслойный кластер Pd<sub>30</sub>. Все поверхностные атомы кластера Pd<sub>13</sub> являются эквивалентными и имеют пониженное координационное число (КЧ), равное 6, по сравнению с атомами поверхности Pd(111) (КЧ = 9). Основное электронное состояние кластеров Pd<sub>13</sub> и Pd<sub>30</sub> имеет спиновую мультиплетность 9 и 17 соответственно. Выбор этих моделей обусловлен тем, что их структура почти не деформируется при адсорбции ненасыщенных молекул (например, фенилацетилена [15]), что позволяет не рассматривать в расчетах энергию искажения кластера.

Соответствие оптимизированных структур минимумам или переходным состояниям (ПС) подтверждали частотным анализом. Координаты атомов палладия в расчетах не фиксировали.

Частоту оборотов катализатора (ТОФ) каждого маршрута рассчитывали с использованием модели *energetic span* [16] в программе AUTOF [17]. Энергии Гиббса интермедиатов (И) и ПС рассчитаны для температуры 623.15 К, соответствующей большинству экспериментальных исследований деоксигенации жирных кислот, и отсчитаны относительно суммы энергий молекулы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>СООН и палладиевого кластера. Результирующее изменение энергии Гиббса в реакциях ДКК ( $\Delta_r G_{623} = -37.5$  ккал/моль) и ДКН ( $\Delta_r G_{623} = -28.8$  ккал/моль) пропановой кислоты рассчитано в наиболее строгом методе – CCSD/L11, поскольку для такой оценки нет необходимости в расчете энергии палладиевых частиц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование взаимодействия молекулы пропановой кислоты с кластером Pd<sub>13</sub> и поверхностью Pd(111) показало, что в обоих случаях возможно образование всего 3 адсорбционных комплексов (АК). Оптимизированные структуры обнаруженных адсорбционных комплексов представлены на рис. 1, а их энергии – в табл. 1.

Как следует из табл. 1, самые прочные комплексы получаются за счет взаимодействия атомов О и Н карбоксильной группы с атомами Pd при перпендикулярном расположении молекулы кислоты (АК1а и АК1б, рис. 1). При этом только на вершинах кластера Pd<sub>13</sub> значение  $\Delta_{\text{адс}}G_{623}$  является отрицательным (–0.6 ккал/моль для АК1а, табл. 1), в остальных случаях, особенно для плоской поверхности (АК1б–АК3б, табл. 1), энергии адсорбции  $\Delta_{\text{адс}}E_0$  не компенсируют потери энтропии при образовании адсорбционного комплекса. Следовательно, при таких значениях  $\Delta_{\text{адс}}G_{623}$  сложно представить и смоделировать механизмы, инициируемые стадиями отщепления атомов Н от  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомов С молекулы пропановой кислоты [9].

### Механизмы декарбоксиирования и декарбонилирования на Pd<sub>13</sub>

Поскольку в реальных условиях деоксигенации в системе всегда имеется водород, а также для ограничения миграции адсорбатов, была смоделирована предварительная диссоциативная адсорбция молекулы Н<sub>2</sub> на поверхности Pd<sub>13</sub>. В присутствии атомов Н энергия адсорбции молекулы пропановой кислоты на Pd<sub>13</sub> незначительно увеличивается (на 0.3 ккал/моль).

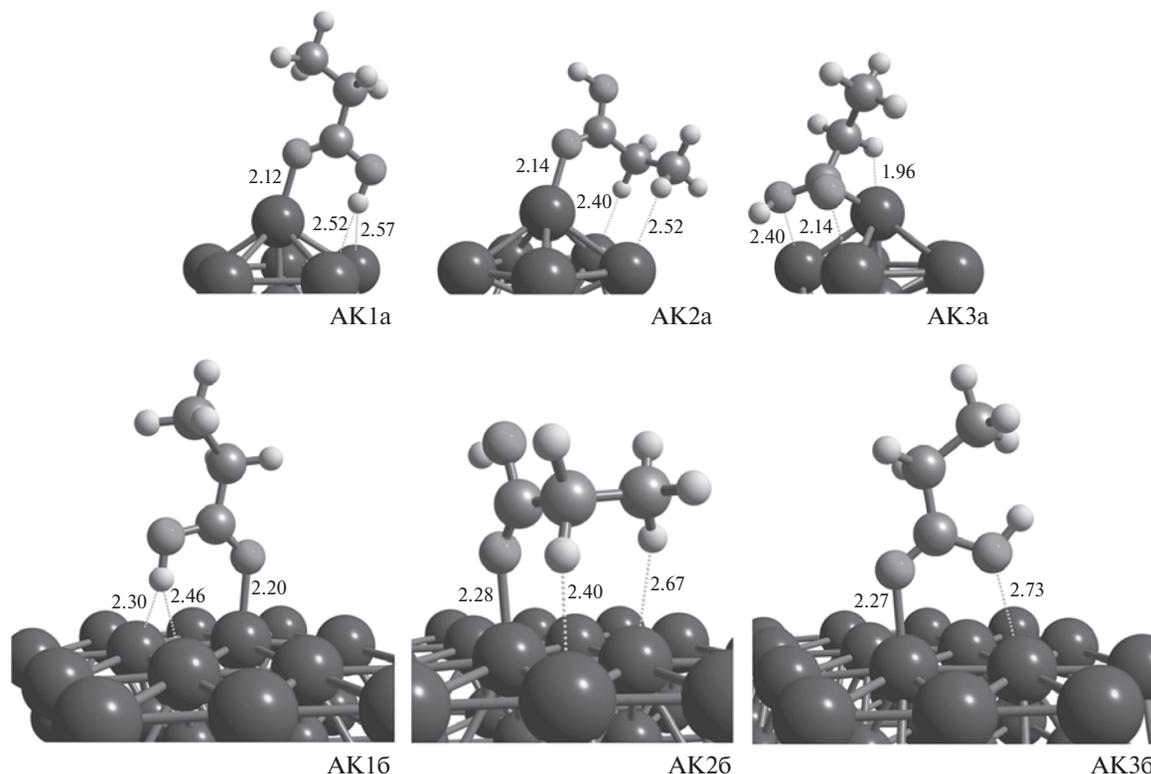


Рис. 1. Структуры адсорбционных комплексов (АК) пропановой кислоты с кластером Pd<sub>13</sub> и поверхностью Pd(111). Межатомные расстояния указаны в Å.

На рис. 2 представлена схема превращения пропановой кислоты в реакции ДКК. На первой стадии с низким активационным барьером (8.8 ккал/моль) отщепляется атом Н и на поверхности Pd<sub>13</sub> формируется частица C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO\* (И1а, рис. 2), μ<sub>2</sub>-координация которой на атомах Pd приводит к заметному понижению энергии.

Стадия разрыва связи С–С в интермедиате И1а протекает с высоким активационным барьером (35.9 ккал/моль для И1а → И2а, рис. 2). Существенно меньший барьер для разрыва С–С-связи потребуется, если предварительно отрывается атом Н от β-атома С частицы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COO\* (И1а → И3а, рис. 2). Вероятно, отрыв атома Н от β-атома С позволяет частице C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO\* прочнее связаться с металлом и тем самым активировать С–С-связь. В этом случае разрыв связи углерод–углерод в частице C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO\* (И3а) связан с преодолением невысокого барьера в 13.5 ккал/моль и заметным экзотермическим эффектом (И4а) за счет π-координации этилена. Далее возможно практически безбарьерное элиминирование молекулы СО<sub>2</sub>, что приводит к дополнительному понижению энергии системы до -23.6 ккал/моль (И5а, рис. 2). Последующие стадии превращения интермедиата И5а связаны с последовательным гидрированием адсорбированной молекулы этилена до этана (И5а → И6а → И7а, рис. 2).

На рис. 3 представлен наиболее вероятный механизм превращения молекулы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOH в реакции ДКН. Первая стадия этого механизма связана с изменением координации карбоксильной группы на палладию (И1б). С энергетической точки зрения эта стадия невыгодна, поскольку энергия системы возрастает до 14.2 ккал/моль, однако она позволяет создать структурные предпосылки к последующим стадиям разрыва С–С-связи (И1б → И2б, рис. 3) или отрыва ОН-группы (И1б → И3б, рис. 3). С точки зрения кинетики разрыв С–С-связи в И2б (24.1 ккал/моль) менее вероятен по сравнению с разрывом связи С–ОН (21.5 ккал/моль). В последнем случае формируется частица C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>СО\* с небольшим понижением энергии (И3б, рис. 3).

Отрыв атома Н от β-атома С частицы C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>СО\* протекает с более высоким активационным барьером (20.6 ккал/моль для И3б → И4б, рис. 3) по сравнению с барьером стадии разрыва С–С-связи (9.6 ккал/моль для И3б → И5б). Кроме того, стадия И3б → И5б сопровождается заметным понижением энергии системы в отличие от стадии И3б → И4б. Заключительные стадии образования молекулы воды (И5б → И6б, рис. 3) и дегидрирования этила до этилена (И6б → И7б, рис. 3) не требуют преодоления значительных активационных барьеров. Таким образом, максимальные энергетические барьеры реакций ДКК и ДКН на поверхности Pd<sub>13</sub> составляют 22.5 и 21.8 ккал/моль соответственно.

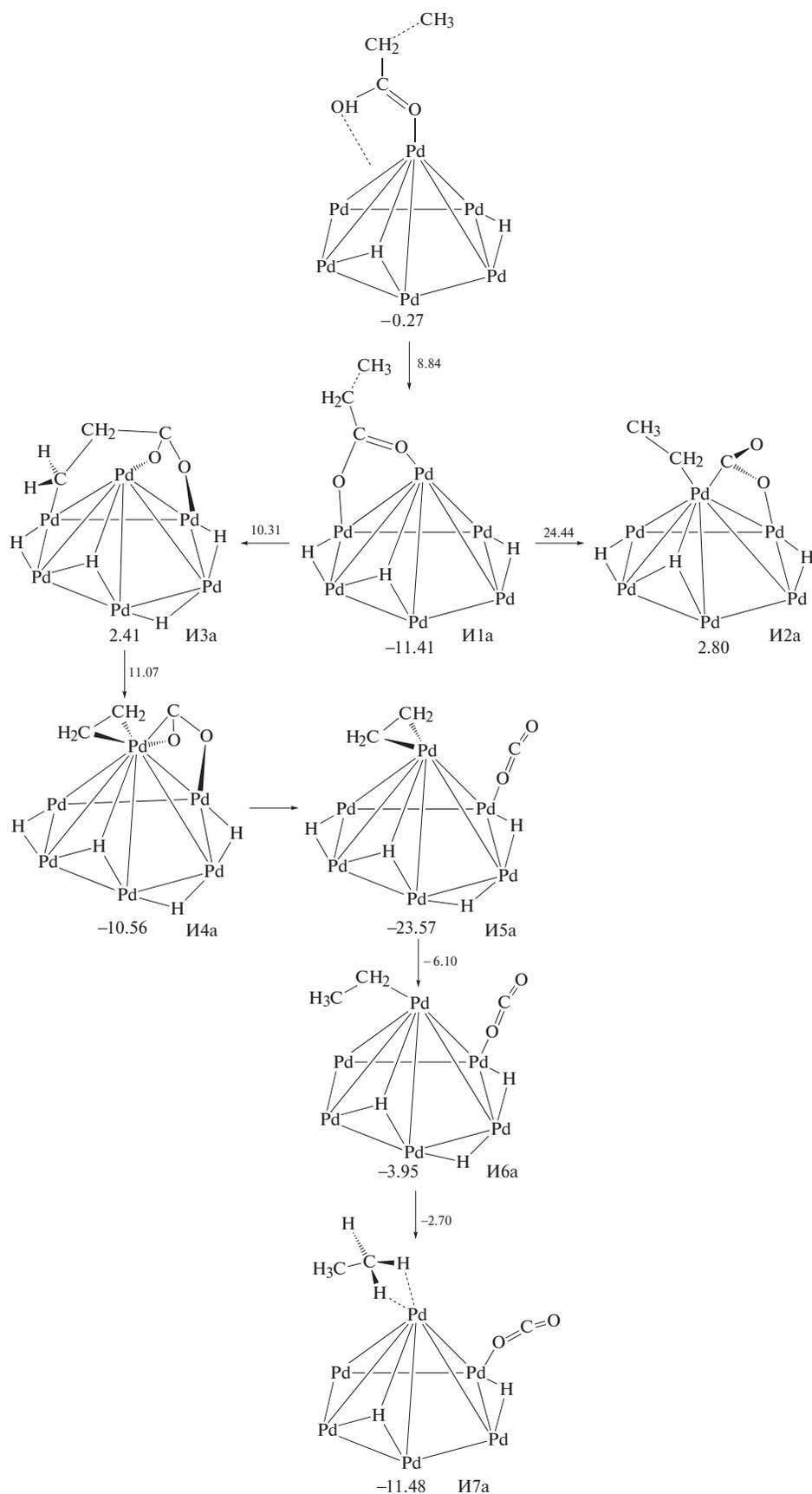


Рис. 2. Механизм декарбоксилирования пропановой кислоты на Pd<sub>13</sub>. Рядом с обозначениями структур приведены значения ΔG<sub>623</sub>, а рядом со стрелками – Δ<sup>#</sup>G<sub>623</sub> (в ккал/моль).

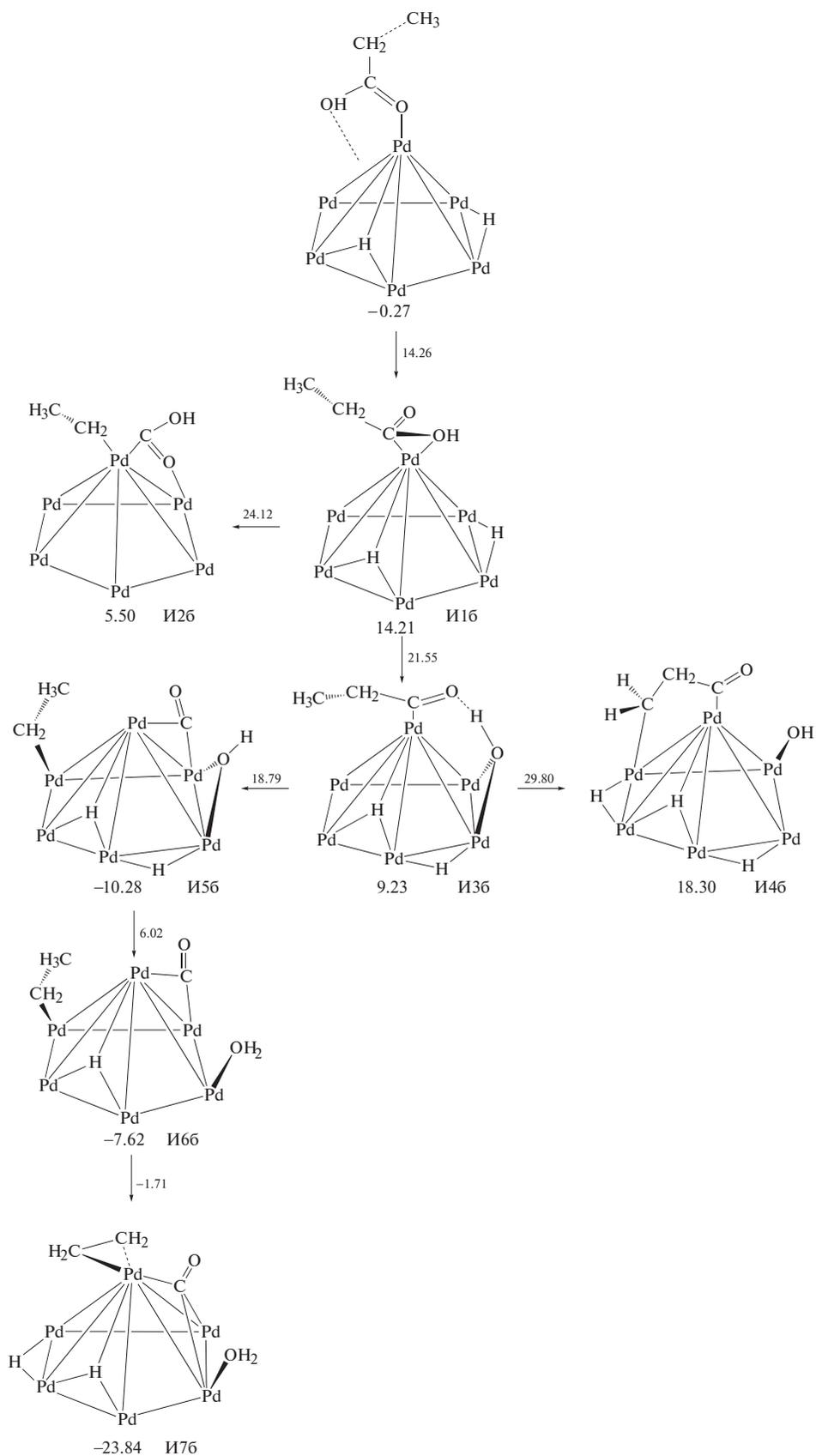


Рис. 3. Механизм декарбонилирования пропановой кислоты на Pd<sub>13</sub>. Рядом с обозначениями структур приведены значения ΔG<sub>623</sub>, а рядом со стрелками – ΔG<sub>623</sub><sup>‡</sup> (в ккал/моль).

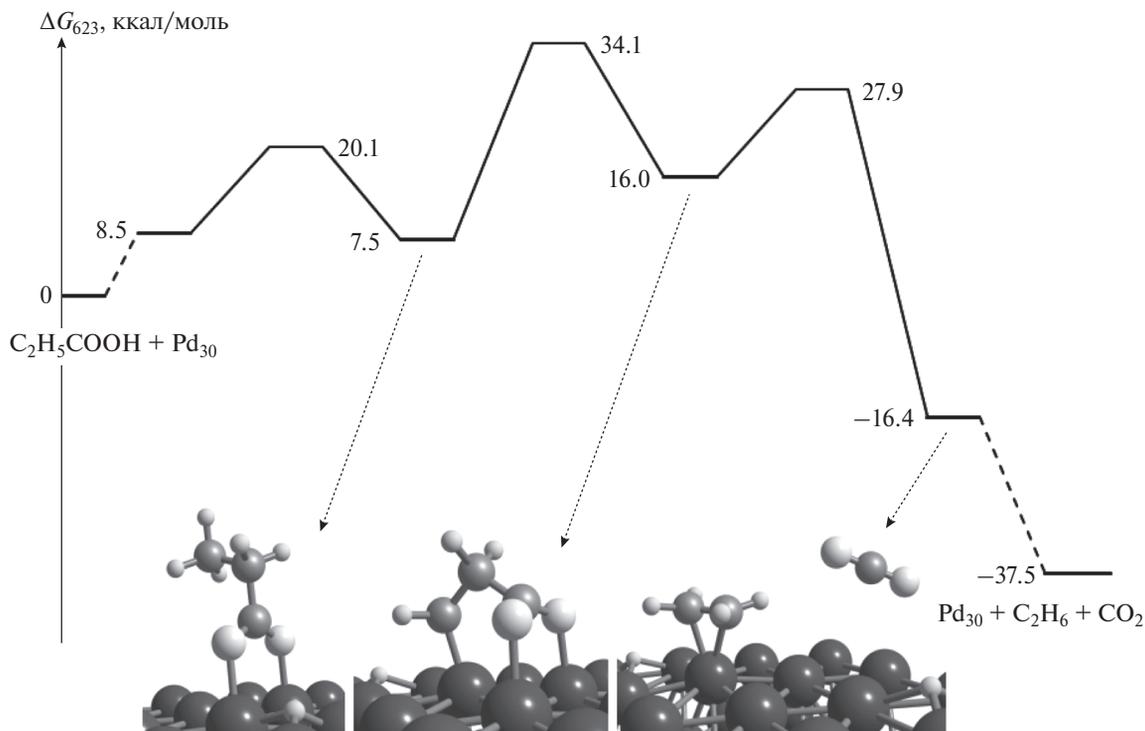


Рис. 4. Энергетический профиль реакции декарбоксилирования пропановой кислоты на поверхности Pd(111).

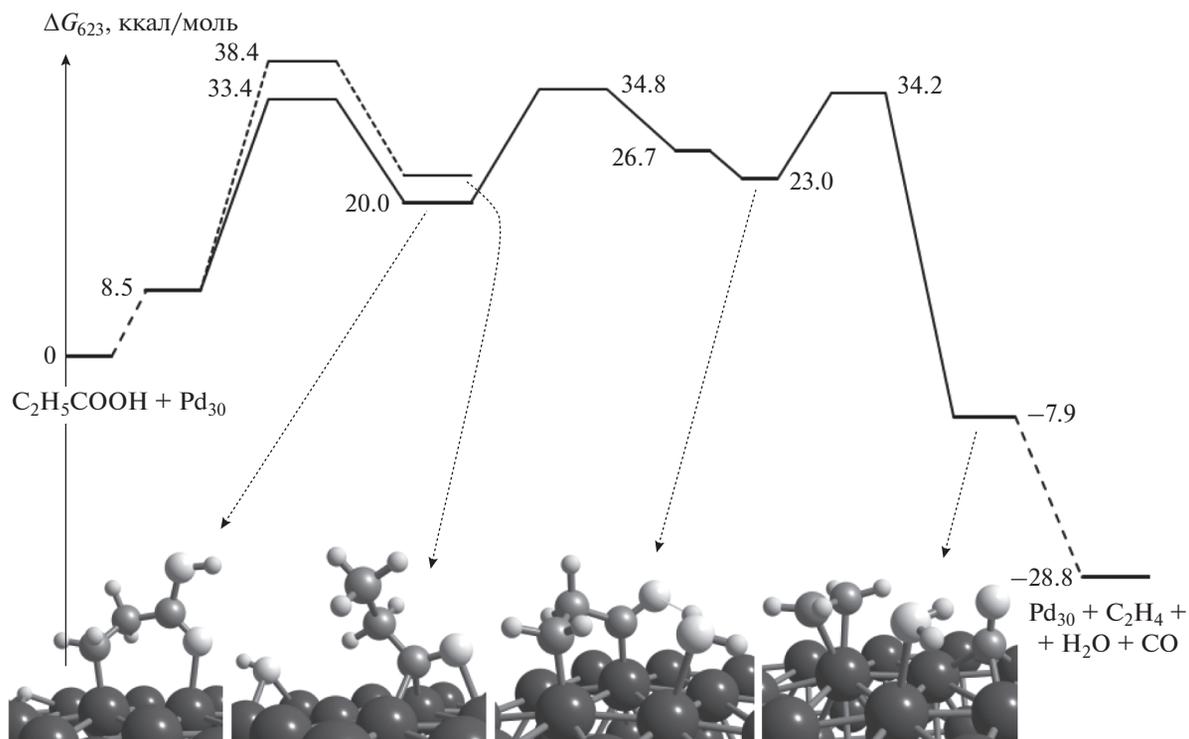


Рис. 5. Энергетические профили реакции декарбонилирования пропановой кислоты на поверхности Pd(111).

*Механизмы реакций ДКК и ДКН на поверхности Pd(111)*

На рис. 4 и 5 представлены энергетические профили и оптимизированные структуры интер-

медиагов механизмов реакций ДКК и ДКН на поверхности Pd(111). Как показали расчеты, механизм реакции ДКК на плоской поверхности (рис. 4), в целом, соответствует механизму ДКК

на шероховатой поверхности (рис. 2). Основное отличие заключается в резком увеличении активационных барьеров каждой стадии (на 8–12 ккал/моль), начиная с адсорбции молекулы пропановой кислоты. Очевидно, главной причиной этих изменений является низкая координационная доступность атомов плоской поверхности палладия.

Что касается механизма реакции ДКН, то на плоской поверхности не удалось обнаружить интермедиат И1б с активированной связью С–ОН (рис. 3). В связи с этим разрыву С–ОН-связи должна предшествовать стадия отрыва атома Н от  $\beta$ -атома С молекулы пропановой кислоты с образованием частицы  $C_2H_4COOH$  (рис. 5). В противном случае, энергия ПС стадии разрыва С–ОН-связи в молекуле  $C_2H_5COOH$  достигает величины в 38.4 ккал/моль (рис. 5).

На рис. 4 и 5 видно, что итоговые активационные барьеры реакций ДКК и ДКН достаточно близки (34.1 и 34.8 ккал/моль), а соответствующие рассчитанные значения TOF (14.1 и 4.2  $s^{-1}$ ) на 7–8 порядков превосходят аналогичные величины, приведенные в работе [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химическое моделирование (метод DFT-PBE/L11) деоксигенации пропановой кислоты на поверхности палладия позволило выявить наиболее вероятные (низкоэнергетические) механизмы основных направлений процесса — декарбоксилирования и декарбонилирования. Механизм декарбоксилирования включает стадии адсорбции пропановой кислоты, последовательный отрыв атомов Н от карбоксильной группы и от  $\beta$ -атома углерода, разрыв С–С-связи с элиминированием молекулы  $CO_2$  и, наконец, стадии гидрирования этилена до этана. Наибольшие активационные барьеры имеют стадии  $\beta$ -элиминирования атома Н (в случае Pd(111)) и разрыва С–С-связи (в случае Pd<sub>13</sub>).

Механизм реакции ДКН на шероховатой поверхности включает последовательность следующих интермедиатов:  $C_2H_5COOH \rightarrow C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_2H_4$ . На поверхности Pd(111) последовательность интермедиатов несколько иная, а именно:  $C_2H_5COOH \rightarrow CH_2CH_2COOH \rightarrow C_2H_4CO \rightarrow C_2H_4$ . Максимальным активационным барьером обладает стадия отрыва ОН-группы.

Согласно расчетам, координационная доступность поверхностных атомов палладия кластера Pd<sub>13</sub> способствует понижению активационных барьеров на 8–13 ккал/моль. Таким образом, тип структуры поверхности палладия оказывает значительное влияние на скорость процесса, и плоские поверхности палладиевых частиц менее активны в деоксигенации карбоновых кислот. В то же время величины TOF реакций декарбоксилирования и декарбонилирования на Pd(111) достаточно велики и равны 14.1 и 4.2  $s^{-1}$  соответственно.

Несмотря на различную природу лимитирующих стадий направлений деоксигенации, их активационные барьеры очень близки в пределах одного типа поверхности, что объясняет экспериментально наблюдаемый набор продуктов, характерный для обоих направлений. Если для шероховатой поверхности скорость реакции декарбонилирования незначительно больше скорости декарбоксилирования, то для поверхности Pd(111) — наоборот. В обоих случаях разница в величине активационных барьеров этих направлений деоксигенации невелика (0.7 ккал/моль) и находится в пределах ошибки метода теории функционала плотности.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00689). Расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН и МГУ им. М.В. Ломоносова.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Santillan-Jimenez E., Crocker M. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2012. V. 87. P. 1041.
2. Беренблом А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 5. С. 433.
3. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Флид В.Р. // Катализ в пром-сти. 2012. Т. 4. № 3. С. 84.
4. Snåre M., Kubicková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. P. 5708.
5. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 342.
6. Ford J.P., Immer J.G., Lamb H.H. // Top. Catal. 2012. V. 55. P. 175.
7. Беренблом А.С., Шамсиев Р.С., Подоплелова Т.А., Данюшевский В.Я. // Журн. физ. хим. 2012. № 8. С. 1340.
8. Беренблом А.С., Подоплелова Т.А., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С., Данюшевский В.Я. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 634.
9. Behtash S., Lu J., Williams C.T., Monnier J.R., Heyden A. // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 4. P. 1928.
10. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151.
11. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 3. С. 804.
12. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
13. Laikov D.N. // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116.
14. Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О. // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 3. С. 395.
15. Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 3. С. 340.
16. Uhe A., Kozuch S., Shaik S. // J. Comput. Chem. 2011. V. 32. P. 978.
17. Kozuch S., Martin J.M.L. // ACS Catal. 2011. V. 1. P. 246.