

ELS FONAMENTS DE L'ACTIVITAT CATALÍTICA DEL Mo_2C EN REACCIONS DE DESOXIGENACIÓ

Biel Martínez,¹ Francesc Viñes,¹ Peter McBreen,² Francesc Illas¹

¹ Institut de Química Teòrica i Computacional (IQTCUB), Departament de Ciència de Materials i Química Física, Universitat de Barcelona, Barcelona, Espanya.

² Departament de Química, Université Laval, Quebec, Canadà.

La hipòtesi

Estudis experimentals d'espectroscòpia IR van demostrar l'activitat de superfícies de Mo_2C en reaccions de desoxigenació.¹⁻³ Per analogia al procés en catàlisi homogènia, es va proposar un mecanisme de reacció.

Mecanisme proposat: la superfície de carbur de molibdè presenta àtoms de molibdè aïllats degut a la presència de carboni a la superfície. Els àtoms de molibdè actuen com a únics centres actius, mentre que la presència de carboni en dificulta el procés catalític.

El repte

L'objectiu és descriure computacionalment el procés a nivell atòmic i comprovar si el mecanisme proposat és correcte o no.

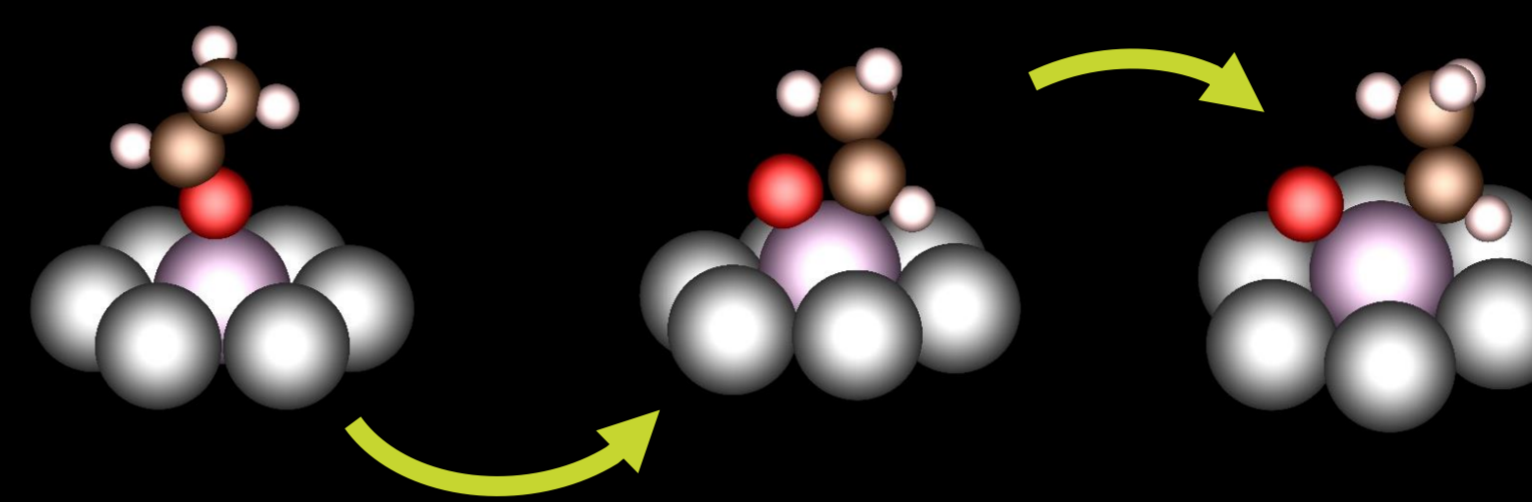
Les eines

Mètode computacional: DFT

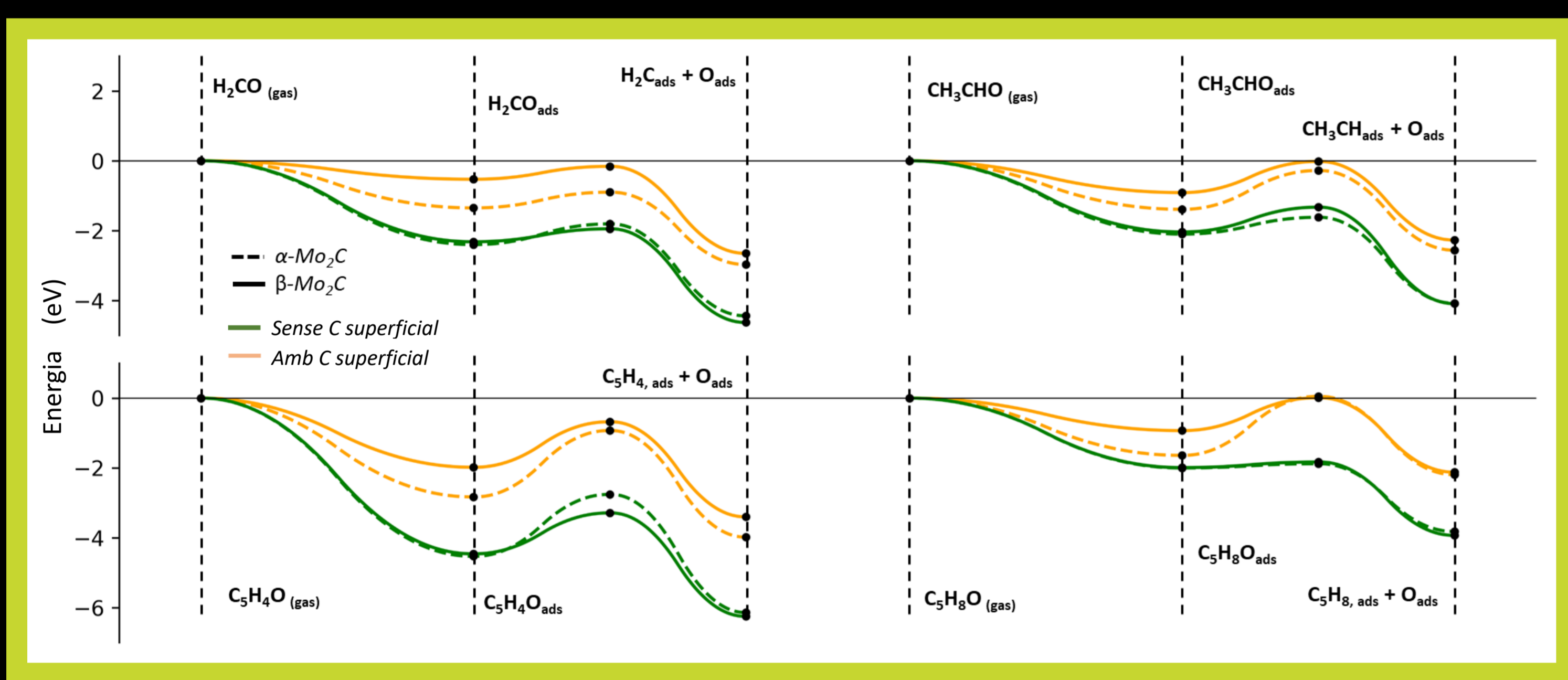
Funcional d'intercanvi i correlació: PBE

Superfícies simulades: α - i β - Mo_2C , en presència i en absència de carboni superficial.

Desoxigenacions estudiades: $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{O}$
 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH} + \text{O}$
 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4 + \text{O}$
 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_8 + \text{O}$



Perfils de reacció



Activitat catalítica confirmada

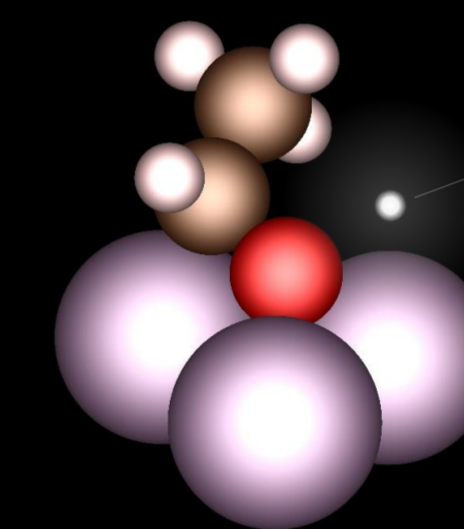
La menor energia dels productes adsorbts respecte als reactius en totes les superfícies estudiades confirma l'activitat catalítica observada experimentalment.

Efectes menors del carboni

La presència de carboni superficial redueix l'energia de reacció, però no compromet l'activitat catalítica.

Similituds entre les fases α i β

Degut al fet que ambdues fases són estables en condicions normals, els diferents tractaments tèrmics aplicats experimentalment per netejar les superfícies podrien induir a un canvi de fase. Els resultats computacionals revelen que, en cas de produir-se, no condicionarà l'eficiència catalítica.



En absència de carboni superficial, l'adsorció de reactius i productes es dona preferentment en els intersticis formats per tres àtoms de molibdè.

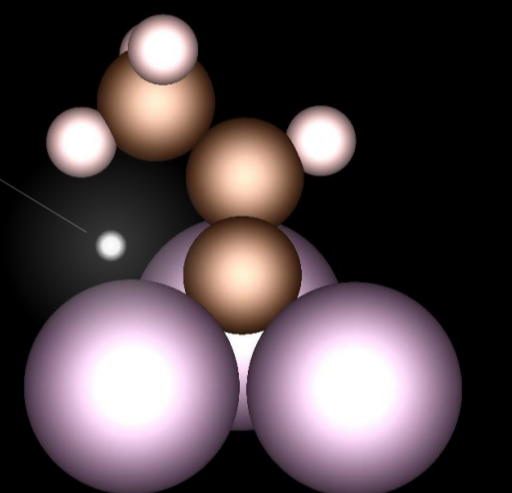
$E_{\text{ads}} \text{ reactius: } \sim 2 \text{ eV}$

$E_{\text{ads}} \text{ oxigen: } \sim 7.5 \text{ eV}$

$E_{\text{ads}} \text{ hidrocarbur: } \sim 5 \text{ eV}$

Barra de reacció: $\sim 0.1 - 0.5 \text{ eV}$

En superfícies carbonades, els reactius s'adsorbeixen a un Mo en posició η_1 . L'oxigen s'adsorbeix en un interstici, mentre que el carbohidrat interacciona preferentment amb el carboni superficial. Aquesta interacció no estava considerada en cap dels estudis previs i suposa un descobriment important.



$E_{\text{ads}} \text{ reactius: } \sim 1.4 \text{ eV}$

$E_{\text{ads}} \text{ oxigen: } \sim 6 \text{ eV}$

$E_{\text{ads}} \text{ hidrocarbur: } \sim 4.8 \text{ eV}$

Barra de reacció: $\sim 0.5 - 1.5 \text{ eV}$

Espectres d'infraroig

$\nu(\text{CO}) \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$: reactius adsorbts a Mo en conformació η_1

Experimentalment, l'adsorció de reactius es reconeix amb la presència d'una banda a 1600 cm^{-1} , atribuïda a $\nu(\text{CO})$. L'espectre simulat reproduïx aquesta banda quan els reactius són adsorbts a un Mo en conformació η_1 .

$\nu_{\perp}(\text{O}) \sim 900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$: oxigen enllaçat a Mo

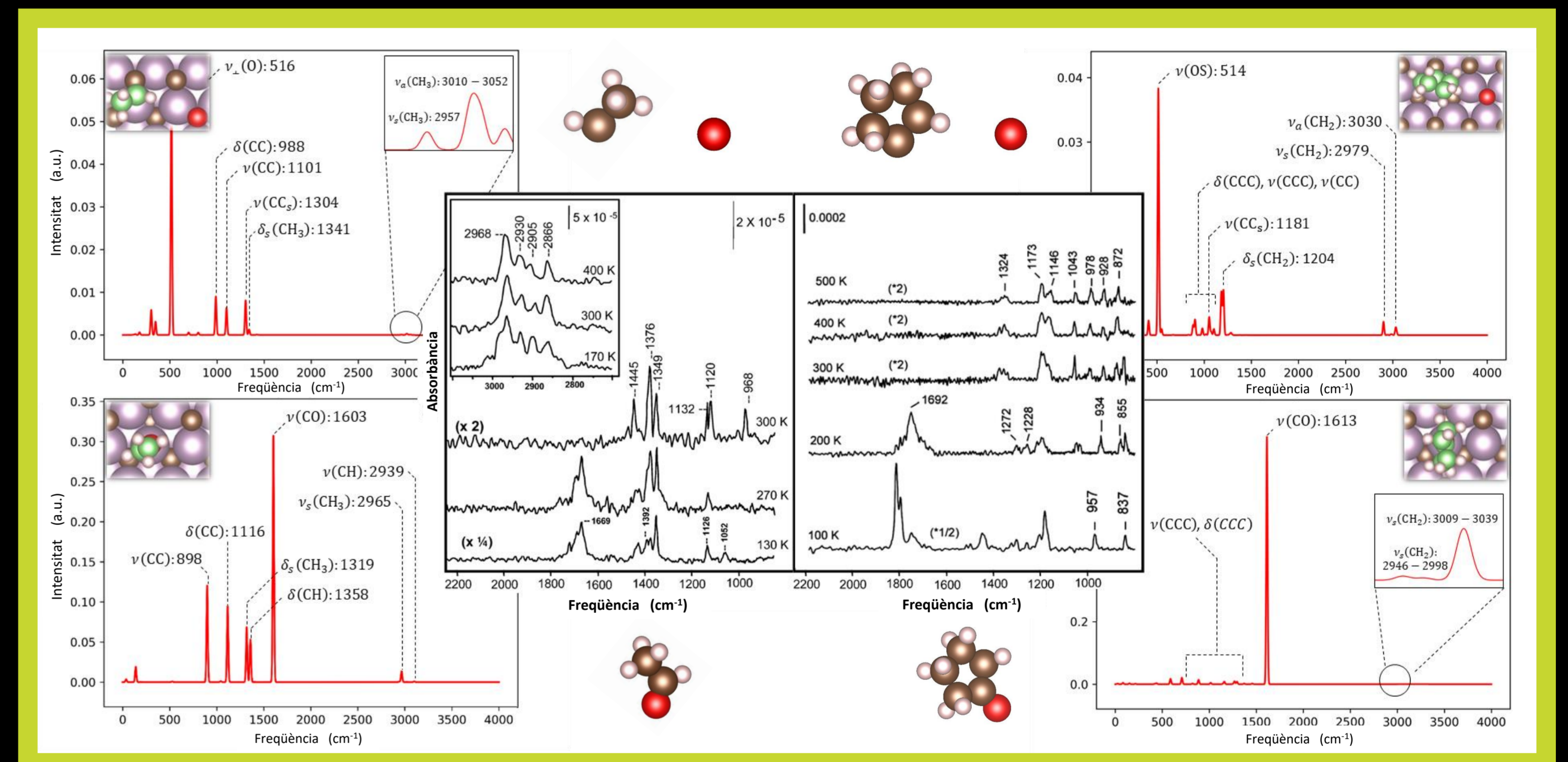
La dissociació de l'enllaç CO s'identifica amb l'absència de $\nu(\text{CO})$, i amb l'aparició d'una nova banda a $\sim 900 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Els espectres DFT atribueixen aquesta banda a la formació d'un grup Mo-Oxo en superfície. La vibració de l'oxigen en un interstici apareixeria a $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$.

$\nu_s(\text{superfície} = \text{CR}) \sim 1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$: formació d'un enllaç C=C

La comparació entre espectres computacionals i experimentals ha permès la identificació de les bandes que confirmen la interacció de l'hydrocarbur amb el carboni superficial.

IR confirma les prediccions computacionals

I revela la presència de carboni superficial en les superfícies emprades experimentalment.



Mecanisme de reacció

El reactiu s'adsorbeix en configuració η_1 a un àtom de Mo. La presència de carboni superficial evita que la adsorció es doni en els intersticis dels Mo superficials.

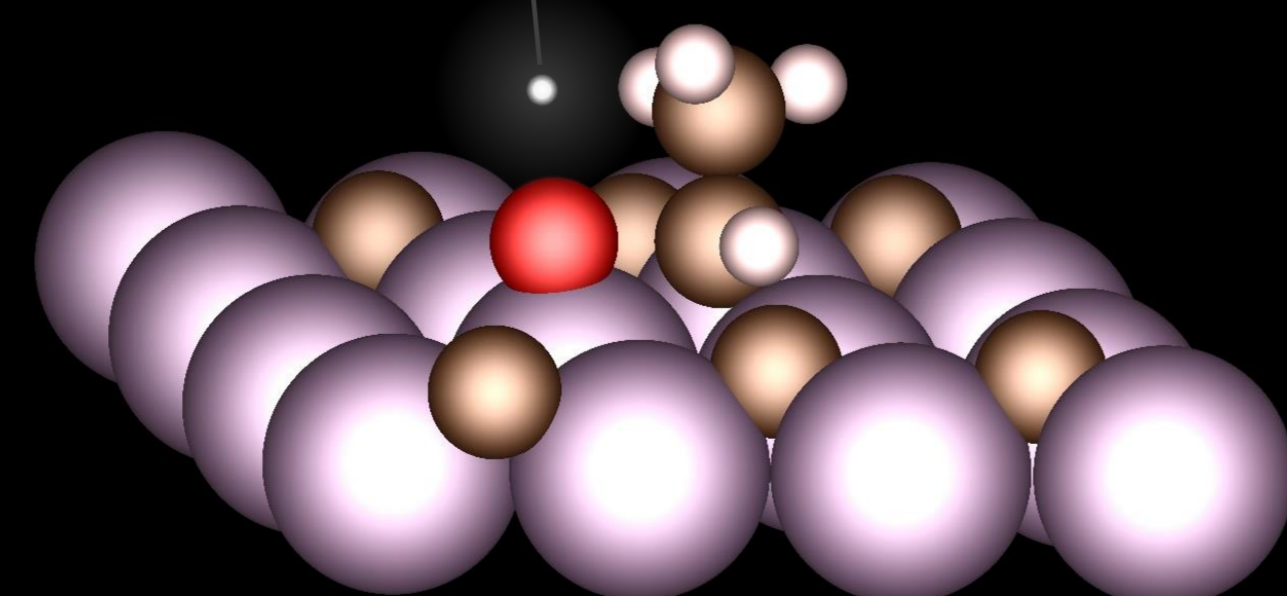
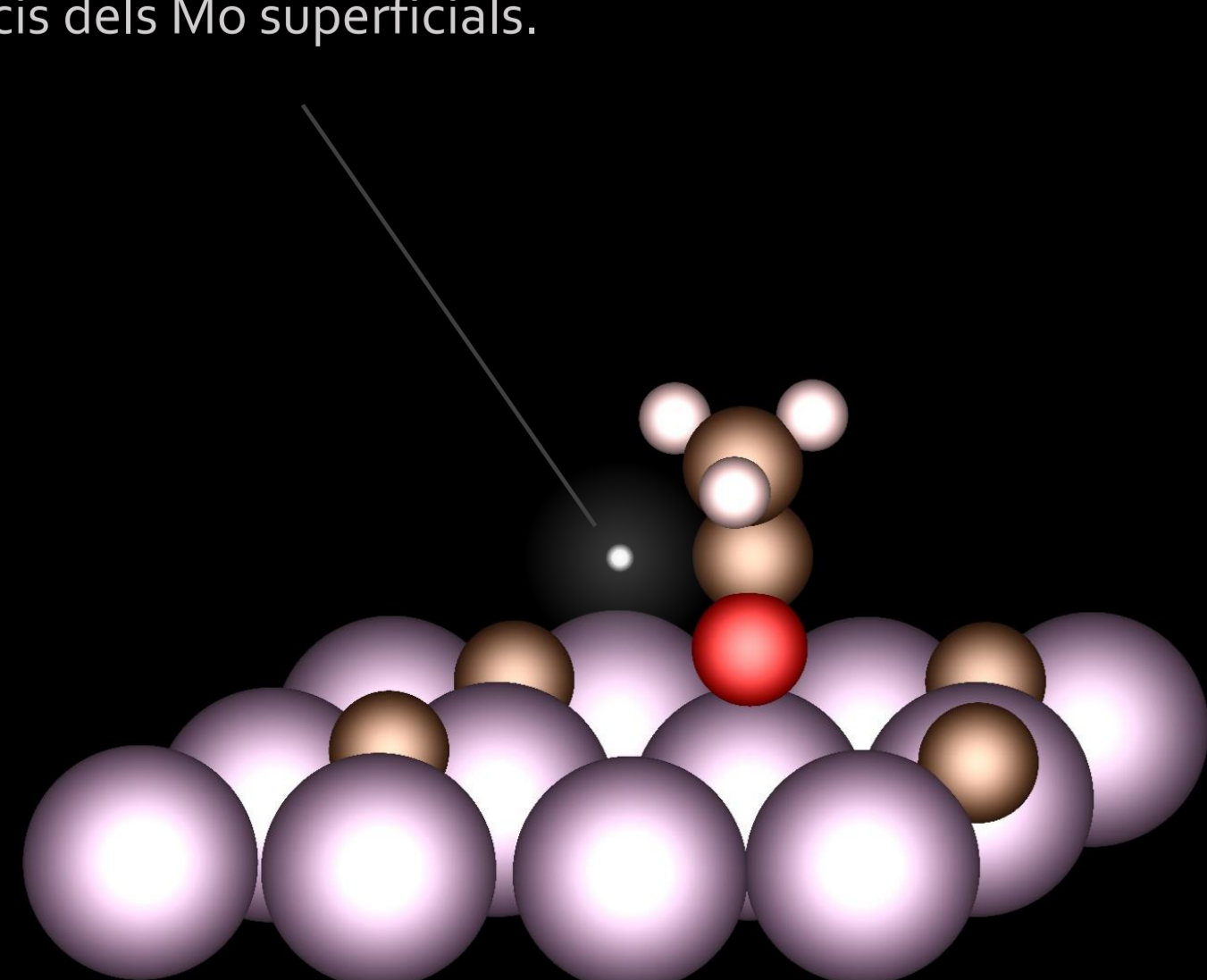
El reactiu disposa l'enllaç C=O horitzontalment (en configuració η_2). El trencament de l'enllaç involucra com a mínim un àtom de molibdè.

Mo és essencial: les desoxigenacions només tenen lloc si hi ha Mo accessible.

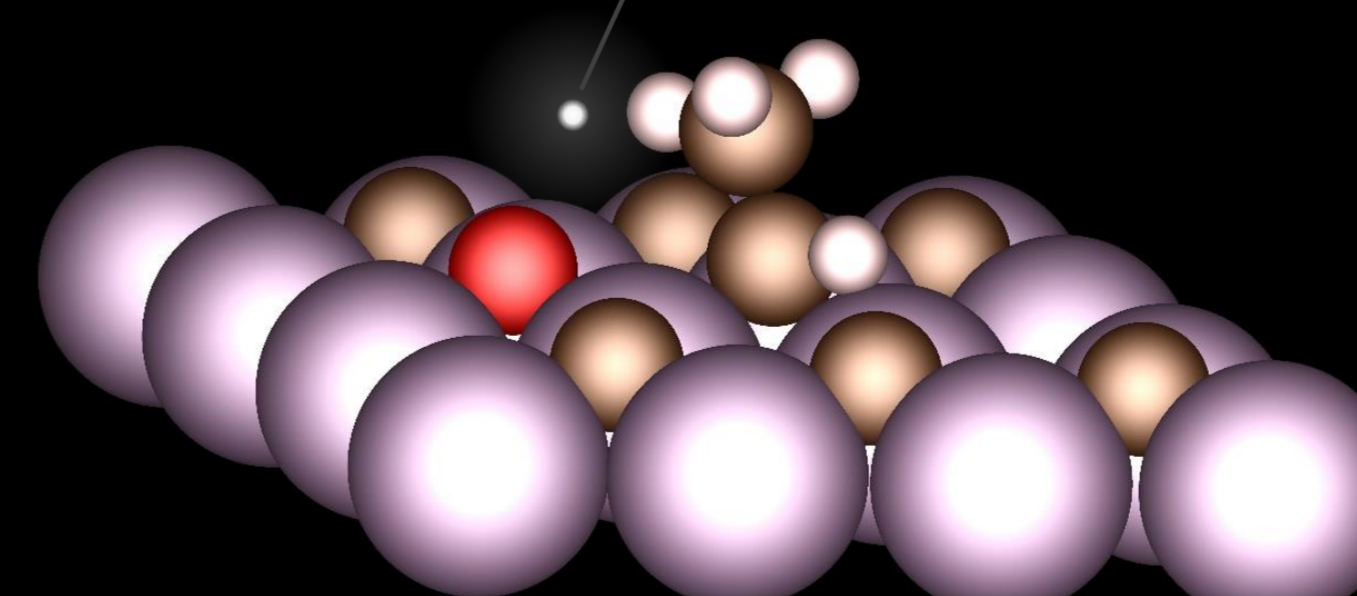
Els productes es desplacen als centres actius més propers. La quantitat de carboni superficial determina si aquests són intersticis o η_1 -Mo.

50 % C superficial: adsorció preferent en intersticis.

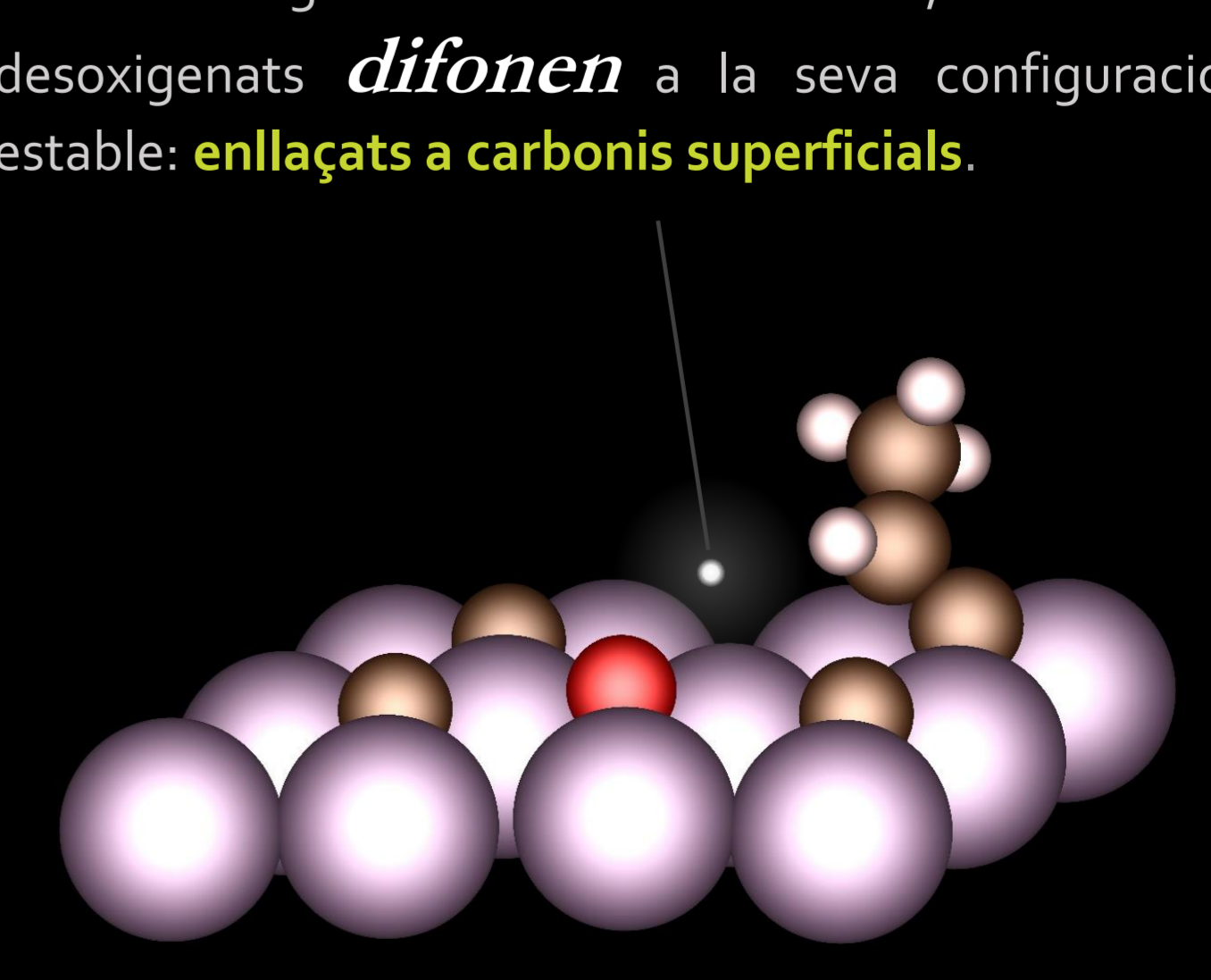
Mentre l'oxigen resta adsorbit al Mo, els carbohidrats desoxigenats difonen a la seva configuració més estable: enllaçats a carbonis superficials.



El mecanisme proposat havia omès la participació activa del carboni superficial en l'adsorció dels fragments desoxigenats.



Una superfície de carbur de molibdè rica en carboni superficial seguirà sent catalíticament activa sempre que presenti petits clústers de Mo.



Referències:

1. Temprano, I., Goubert, G., Behan, G., Zhang, H. & McBreen, P. H., *Catal. Sci. Technol.* **1**, 1449–1455 (2011).
2. Sijaj, M., Temprano, I., Dubuc, N. & McBreen, P. H., *J. Organomet. Chem.* **691**, 5497–5504 (2006).
3. Sijaj, M. & McBreen, P. H., *Science* **309**, 588–590 (2005).