

5-羟甲基糠醛在 Pd(111) 面上的加氢反应机理研究

张文慧,周广丽,李顺东,张蕾,崔洪云,石云
(临沂大学 化学化工学院,山东 临沂 276000)

摘要:利用基于周期性平面波的密度泛函理论方法研究了 5-羟甲基糠醛在 Pd(111) 表面的加氢还原反应,考虑了 2 种可能的反应路线,第一种反应路线是支链上的醛基碳先加氢生成 F-CH₂O 中间体,接着 F-CH₂O 中间体进一步加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃;第二种反应路线是支链上的醛基氧先加氢生成 F-CHOH 中间体,然后 F-CHOH 再加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃. 计算了 2 种反应路线下 5-羟甲基糠醛加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃反应的动力学数据和热力学数据,分析讨论了 5-羟甲基糠醛在 Pd(111) 表面的加氢反应机理,最终得出最低能量路线为:F-CHO→F-CHOH→F-CH₂OH.

关键词:5-羟甲基糠醛;动力学数据;能量路线

中图分类号:0643.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-8513(2024)02-0192-05

目前,煤、石油、天然气等不可再生的化石资源,是生产能源和化学品的主要原料.但是化石能源属于不可再生能源,其价格随着储量减少日益增加,而且终有一天会被用尽^[1].此外,化石能源的使用会产生大量的温室气体 CO₂,其引起的温室效应会造成全球温度上升、极端气候突变、海平面上升等严重威胁人类生存的环境问题^[2].化石能源的燃烧还会产生大量污染性烟尘,是雾霾天气发生的主要原因.从人类长远发展的角度来看,新型绿色可再生能源的开发和使用是人类急需解决的重要课题.可再生能源包括太阳能、水能、风能、生物质能、波浪能、潮汐能、地热能等.可再生能源在自然界可以循环再生,是取之不尽、用之不竭的能源.其中生物质能是目前最有应用前景的能源之一^[3].

生物质是自然界唯一一种含碳的可再生能源,其应用前景不言而喻^[4].与其他种类的可再生能源相比,生物质储量巨大、来源广泛、价格低廉.生物质主要来源包括纤维素(40%~50%)、半纤维素(20%~30%)和木质素(15%~30%),可通过酶水解、发酵、催化热裂解等过程制备精细化学品以及生物液体燃料油等^[5-7].而 5-羟甲基糠醛(HMF)便可由生物质经过处理得到,它是美国能源部发布的最优先制备的十大生物质平台化合物之一^[8-10].

HMF 的分子结构中含有一个呋喃环,由 2 个共轭的 C=C 双键组成,一个侧链醛基和一个侧链羟甲基.可以通过加氢、氧化、脱羧、水解等多种形式催化转化得到不同种类高附加值的化学品和燃料.其中 HMF 的醛基加氢可以得到 2,5-二羟甲基呋喃,其化学式为 C₆H₈O₃,是一种固体粉末.因为 2,5-二羟甲基呋喃对光和热敏感,所以需要避光低温保存,在药物合成和化工合成方面应用广泛.因此,很多科研工作者致力于 HMF 加氢还原制备 2,5-二羟甲基呋喃的研究.

HMF 制备 2,5-二羟甲基呋喃常用的催化剂主要包括贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类.常见的贵金属催化剂主要包括金基、钌基、钨基以及铂基等催化剂^[11-15].Ohyama 等研究了 5-羟甲基糠醛的加氢反应,主要采用价格昂贵的金属进行催化,例如,研究了 Au 在不同的载体(Al₂O₃、CeO、TiO₂)上对 5-羟甲基糠醛加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃的产率,对比发现,应用 Au/Al₂O₃ 催化剂催化,保持温度在 120 °C 时反应 120 min,得到 100% 产率的 2,5-二羟甲基呋喃,同时发现如果对 Al₂O₃ 用 FeO_x 进行改进,可以使 Au 形成小的 Au 团簇,能使反应活性提高 3~4 倍,能够在温度较低时得到高产率的 2,5-二羟甲基呋喃^[11].蓝梓桀等在研究 5-羟甲

收稿日期:2022-08-19.

基金项目:临沂大学 2022 年度大学生创新训练项目.

作者简介:石云(1979-),女,博士,副教授.主要从事计算化学相关研究.

基糠醛加氢时,通过等容积浸渍法制备出新型的分散度大的钌基纳米催化剂,在 160 °C 时,制得 Ru - B/SiO₂ - NH₂,这种物质可以使 5 - 羟甲基糠醛转化率达到 100%^[12]. Shi 等研究发现,还原石墨烯氧化物负载铂(Pt/rGO)在温和条件下催化 5 - 羟甲基糠醛加氢制备 2,5 - 二羟甲基呋喃的反应中,5 - 羟甲基糠醛的转化率会因为反应温度和反应压力不同而不同,同时还受到 5 - 羟甲基糠醛浓度的影响,因而对 5 - 羟甲基糠醛在不同反应条件下的转化率进行了研究. 结果表明,温度为 120 °C、H₂ 压力为 3 MPa 和反应时间为 2 h 的条件为最佳转化条件;5 - 羟甲基糠醛完全转化时,5 - 羟甲基糠醛浓度越大,2,5 - 二羟甲基呋喃的产率越高^[13].

Hu 等通过改变不同的氢源,研究了 Pd 基催化剂上 HMF 加氢还原为 2,5 - 二羟甲基呋喃的过程,实现了 100% 的 HMF 转化率以及大于 97% 的产率^[14]. Kong 等采用 γ - 戊内酯制备的 Pd/C 催化剂具有良好的催化 HMF 加氢还原制备 2,5 - 二羟甲基呋喃的性能,在 80 °C、2 Mpa 压力下不加任何添加剂,2,5 - 二羟甲基呋喃收率可达 95.6%^[15]. Pd/C 催化剂中的 Pd 加氢能力强,在所有金属催化剂当中,Pd 催化体系对反应条件的要求不大,不需要很高的温度,就能得到很高的产率,因而在 5 - 羟甲基糠醛加氢反应过程中使用方便,操作迅速,所以选择在 Pd 催化剂上对此加氢还原反应进行机理的理论研究.

1 计算方法与模型

1.1 计算方法

本文所有计算采用 VASP 软件(版本为 5.3.5)^[16-17],利用基于周期性平面波的密度泛函理论(DFT)中的广义梯度近似方法(GGA)的 PBE^[18]交换相关泛函,对体系进行结构优化与能量计算. 电子与离子核间的相互作用采用投影缀加波(PAW^[19])方法描述,Kohn - Sham 单电子态采用平面波基组展开并设置截断能为 3.86×10^4 kJ/mol. 采用 CI - NEB^[20]方法来搜索过渡态. 对于每个优化的驻点,在同一水平上进行了振动频率分析,从而来确定该驻点是能量极小点还是鞍点,同时确保每个过渡态在反应坐标上有且只有一个虚频.

1.2 计算模型

对于 Pd 表面来说,(111) 表面经常暴露,在晶体发生生长、解离以及发生化学腐蚀的时候,其它的表面存在成为(111)面的转化趋势. 因此选择 Pd(111)面来进行理论研究. 全部周期性模型重复层

之间的真空层设定为 1.5 nm,减小层间作用力,同时采用 $3 \times 3 \times 1$ 的 k 点来进行表面结构弛豫以及总能量计算. Pd(111) 表面的俯视图以及侧视图如图 1 所示,采用 $p(4 \times 4)$ 超晶胞的 4 层平板模型,在 4 层平板模型中,底下两层 Pd 原子固定,上面两层 Pd 原子弛豫. Pd(111) 表面上有顶位(t)、桥位(b)和三配位中空位(h)3 种吸附位点.

吸附能 E_{ads} 可以根据公式 $E_{\text{ads}} = E_{\text{X/slab}} - E_{\text{slab}} + E_{\text{X}}$ 进行计算,其中 $E_{\text{X/slab}}$ 是达到几何平衡态后吸附的各种物质能量的总和, E_{slab} 和 E_{X} 分别表示基底的总能量和气相中各物种的能量. 因此,若 E_{ads} 值越负,那么吸附作用就越大. 反应活化能(E_{a}) 根据 $E_{\text{a}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{IS}}$ 计算,反应能(E_{r}) 根据 $E_{\text{r}} = E_{\text{FS}} - E_{\text{IS}}$ 进行计算,公式中的 E_{IS} 、 E_{TS} 和 E_{FS} 分别表示反应初始态、过渡态和终态的能量.

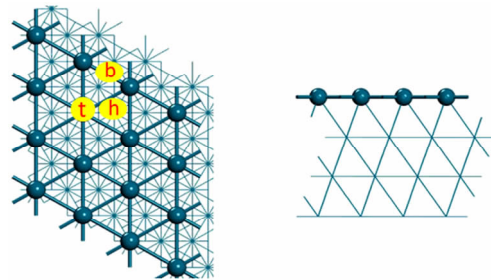


图 1 Pd(111) 表面的俯视图、侧视图以及三种吸附位点(t 为顶位,b 为桥位,h 为中空位)

2 结果与讨论

2.1 中间体在 Pd(111) 面的吸附构型

图 2 所示为 5 - 羟甲基糠醛(F - CHO) 和 2,5 - 二羟甲基呋喃(F - CH₂OH) 在 Pd(111) 表面的最稳定吸附构型. 氢气是 5 - 羟甲基糠醛加氢反应的反应物,其在 Pd(111) 表面上的最稳定吸附构型如图 3 所示.

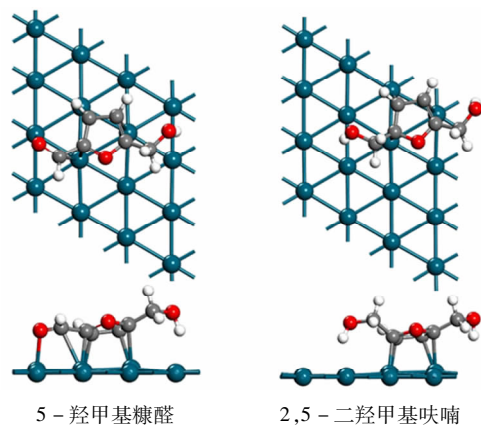
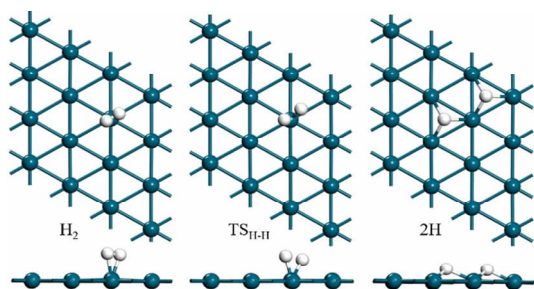


图 2 Pd(111) 面上 5 - 羟甲基糠醛、2,5 - 二羟甲基呋喃最稳定吸附构型的俯视图、侧视图

图3 Pd(111)面上H₂吸附的俯视图、侧视图

计算结果表明,反应物5-羟甲基糠醛通过醛基氧、醛基碳和呋喃环的碳与表面发生作用,形成的Pd-O、Pd-C键的键长分别为:0.216、0.245、0.218、0.210、0.224和0.231 nm,吸附能为-74.29 kJ/mol.产物2,5-二羟甲基呋喃通过呋喃环上的碳与表面作用,形成四个Pd-C键,其键长分别为:0.211、0.213、0.226和0.225 nm,吸附能为-82.98 kJ/mol.

初始状态时,H₂分子只能平行吸附在Pd(111)面的顶位上,形成的Pd-H键键长为0.172 nm,H-H键距离为0.089 nm,吸附能为-13.51 kJ/mol,

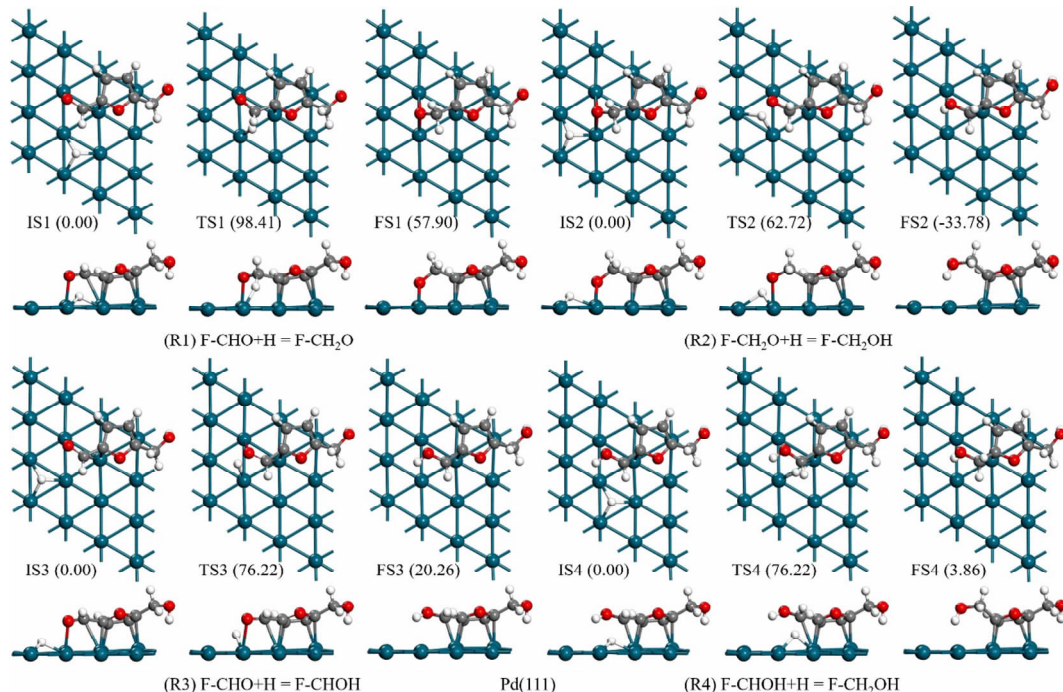


图4 R1-R4反应路线所有优化结构的俯视图、侧视图

首先对第一种反应路线的数据进行计算,第一种反应路线是5-羟甲基糠醛的支链醛基碳首先加氢生成F-CH₂O中间体.以5-羟甲基糠醛和1个氢原子的共吸附结构作为始态IS1,计算了R1反应(F-CHO + H = F-CH₂O)的过渡态(TS1)和终态(FS1)结构.在IS1中,H原子吸附在Pd(111)表面的中空位上,形成的Pd-H键的键长分别为0.179、

因为数值较小,说明H₂的吸附是物理吸附.过渡态(TS_{H-H})时,2个氢原子仍然都在顶位,Pd-H键距离分别为0.162 nm、0.158 nm,2个H原子之间距离变远,变为0.121 nm.在解离终态时,2个氢原子都位于中空位,氢原子之间的距离为0.287 nm,Pd与H之间分别由3个Pd-H键相连,Pd-H键距离分别为0.180 nm、0.181 nm和0.182 nm,此时吸附能为-109.99 kJ/mol.

2.2 5-羟甲基糠醛加氢的反应机理

5-羟甲基糠醛加氢还原的反应有2种反应路线,第一条反应路线是支链上的醛基碳先加氢生成F-CH₂O中间体(R1:F-CHO + H = F-CH₂O),接着F-CH₂O中间体加氢生成2,5-二羟甲基呋喃(R2:F-CH₂O + H = F-CH₂OH);第二条路线是支链上的醛基氧先加氢生成F-CHOH中间体(R3:F-CHO + H = F-CHOH),然后F-CHOH再加氢生成2,5-二羟甲基呋喃(R4:F-CHOH + H = F-CH₂OH).计算得到两条反应路线的中间体结构以及过渡态结构如图4所示.

0.181和0.182 nm;支链碳和支链氧均吸附在顶位,形成的Pd-C键和Pd-O键的键长分别为0.250和0.218 nm;5-羟甲基糠醛的C-O键键长为0.128 nm,醛基中C-O键与C-H键键角为120°;醛基C与吸附在顶位的氢距离为0.342 nm.在过渡态TS1中,吸附在中空位的氢转移到吸附在顶位上,且与支链碳发生相互作用,即将形成的C-H键距

离为 0.144 nm;5-羟甲基糠醛的 C-O 键键长拉长到 0.131 nm,此时支链碳不再与表面有直接的相互作用.在终态 FS1 中,F-CH₂O 中间体主要通过支链氧与表面发生相互作用,形成的 2 个 Pd-O 键的键长分别为 0.216 和 0.214 nm,醛基中 C-O 键与 2 个 C-H 键键角分别为 107°和 109°,C-O 键键长变为 0.142 nm.在 F-CH₂O 中间体中,形成的 C-H 键键长为 0.110 nm.计算得到 R1 反应的反应能垒和反应热分别为 98.41 kJ/mol 和 57.90 kJ/mol.在 F-CH₂O + H 共吸附结构的基础上,计算得到 R2 反应(F-CH₂O + H = F-CH₂OH)的过渡态 TS2 和终态 FS₂ 的结构.在 TS₂ 中,氢由吸附在中空位转移到吸附在桥位,与表面 Pd 形成 2 个 Pd-H 键,键长分别为 0.190 和 0.181 nm,支链氧与表面 Pd 形成单键,键长为 0.217 nm,此时氧与氢之间的距离为 0.158 nm.终态 FS₂ 时,形成产物 F-CH₂OH,形成的 O-H 键键长为 0.099 nm.该反应的能垒为 62.72 kJ/mol,同时放出热量 33.78 kJ/mol.

然后对第二种反应路线进行研究,首先是 5-羟甲基糠醛支链醛基氧加氢还原生成 F-CHOH 中间体(R3:F-CHO + H = F-CHOH).在始态 IS1 中,H 吸附在中空位,形成 3 个 Pd-H 键,键长分别为 0.180 nm、0.181 nm 和 0.182 nm.过渡态 TS3 时,吸附在中空位的氢转移到顶位上,Pd-H 键键长缩短到 0.175 nm,支链氧与表面相互作用的键长为 0.247 nm,即将形成的 O-H 键距离为 0.145 nm.终态 FS3 时,形成 F-CHOH 中间体,形成的 O-H 键键长为 0.099 nm,C-O 键键长为 0.137 nm,C-H 键键长为 0.109 nm.两键键角为 120°,该反应的反应能垒为 76.22 kJ/mol,反应吸热 20.26 kJ/mol.在 R4 中,生成的 F-CHOH 中间体进一步加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃,在过渡态 TS4 中,氢吸附在 Pd 表面桥位上,形成 2 个 Pd-H 键,键长分别为 0.178 和 0.187 nm,此时氢与支链碳距离为 0.149 nm;终态 FS4 和终态 FS2 相同,形成产物 F-CH₂OH.该反应的反应能垒和反应热分别为 76.22 kJ/mol 和 3.86 kJ/mol.

2.3 势能面

在上面讨论的基础上,绘制了 5-羟甲基糠醛加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃反应的势能面,如图 5 所示.从图 5 中可以看出,对于 5-羟甲基糠醛的第一步加氢反应,支链氧加氢生成 F-CHOH 中间体不管是在动力学(76.22 vs. 98.41 kJ/mol)还是热力学上(20.26 vs. 57.90 kJ/mol)都比支链碳上加氢生成 F-CH₂O 中间体更有利,充分表明 F-CHOH 中间体更

容易生成.F-CHOH 中间体生成后,进一步加氢还原生成产物 2,5-二羟甲基呋喃,然后 2,5-二羟甲基呋喃发生脱附,整个反应放热 77.18 kJ/mol.

因此在 Pd(111) 面上,5-羟甲基糠醛加氢还原反应的最低能量路线为:(1)支链醛基氧先加氢生成 F-CHOH 中间体(R3:F-CHO + H = F-CHOH),(2)F-CHOH 再加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃(R4:F-CHOH + H = F-CH₂OH),即图 5 所示的蓝色势能面.

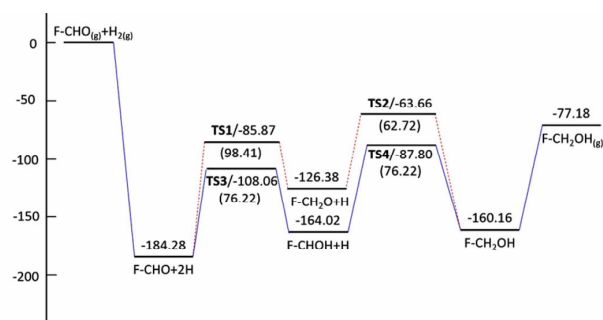


图5 5-羟甲基糠醛加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃反应的势能面(能量单位为 kJ/mol,F 代表 2-羟甲基呋喃环)

3 结论

本文用密度泛函理论方法研究了在 Pd(111) 面上 5-羟甲基糠醛的加氢还原反应机理,考虑了形成 2 种可能中间体的反应路线,计算了相应的动力学数据和热力学数据,分析比较得出:5-羟甲基糠醛加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃的最低能量路线为支链上的醛基氧先加氢生成 F-CHOH 中间体(R3:F-CHO + H = F-CHOH),接着 F-CHOH 再加氢生成 2,5-二羟甲基呋喃(R4:F-CHOH + H = F-CH₂OH),即 F-CHO → F-CHOH → F-CH₂OH,整个反应为放热反应.此研究可以为 5-羟甲基糠醛加氢还原反应的反应机理提供理论指导,用于科学实验研究和人们的生产与生活.

参考文献:

- [1] ZOU C,ZHAO Q,ZHANG G, et al. Energy revolution: from a fossil energy era to a new energy era[J]. Natural Gas Industry B,2016,3(1):1-11.
- [2] NGUYEN T L T,HERMANSEN J E,SAGISAKA M. Fossil energy savings potential of sugar cane bio-energy systems[J]. Appl Energy,2009,86(1):132-139.
- [3] CONSIGLIO D. Biofuels, fossil energy ratio and the future of energy production[J]. Phys Sci Rev,2017,2(5):1-8.
- [4] TONG X,MA Y,LI Y, et al. Biomass into chemicals: conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes

- [J]. Appl Catal A: Gen, 2010, 385(2): 1–13.
- [5] 胡磊,孙勇,林鹿. 生物质转化为液体燃料 2,5-二甲基呋喃的途径与机理[J]. 化学进展, 2011, 23(10): 2079–2084.
- [6] GILLET S, AGUEDO M, PETITJEAN L, et al. Lignin transformations for high value applications: towards targeted modifications using green chemistry [J]. Green Chem, 2017, 19(18): 4200–4233.
- [7] YONG G, ZHANG Y, YING J Y. Efficient catalytic system for the selective production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose [J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(48): 9345–9348.
- [8] QI X, WATANABE M, AIDA T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating [J]. Catal Commun, 2008, 9(13): 2244–2249.
- [9] 孟庆伟. Pd基催化剂上5-羟甲基糠醛脱羰反应基础研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2018.
- [10] BOZELL J J, PETERSEN G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy’s “Top 10” revisited [J]. Green Chem, 2010, 12(4): 539–554.
- [11] OHYAMA J, ESAKI A, YAMAMOTO Y. Selective hydrogenation of 2-hydroxymethyl-5-furfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan over gold sub-nano clusters [J]. RSC Adv, 2013, 3(4): 1033–1036.
- [12] 蓝梓桀,王聪,李辉. 构筑钉基纳米催化剂用于5-羟甲基糠醛加氢制2,5-二甲基四氢呋喃[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2020, 49(02): 151–157.
- [13] SHI J J, WANG Y Y, YU X N, et al. Production of 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural over reduced graphene oxides supported Pt catalyst under mild conditions [J]. Fuel, 2016, 163: 74–79.
- [14] HU L, XU J, ZHOU S, et al. Catalytic advances in the production and application of biomass-derived 2,5-dihydroxymethylfuran [J]. ACS Catal, 2018, 8: 2959–2980.
- [15] KONG X, ZHU Y, LI Y, et al. Switchable synthesis of 2,5-dimethylfuran and 2,5-dihydroxymethyltetrahydrofuran from 5-hydroxymethylfurfural over noble metals catalysts [J]. RSC Adv, 2014, 4(105): 60467–60472.
- [16] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. Comput Mater Sci, 1996, 6: 15–50.
- [17] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Phys Rev B, 1996, 54: 11169–11186.
- [18] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865–3868.
- [19] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Phys Rev B, 1994, 50: 17953–17979.
- [20] HENKELMANN G, UBERUAGA B P, JNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. J Chem Phys, 2000, 113: 9901–9904.

Study on the hydrogenation reaction mechanism of 5-hydroxymethylfurfural on Pd(111) surface

ZHANG Wen-hui, ZHOU Guang-li, LI Shun-dong, ZHANG Lei, CUI Hong-yun, SHI Yun

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Linyi University, Linyi 276000, China)

Abstract: The hydrogenation-reduction reaction of 5-hydroxymethylfurfural on Pd(111) surface was studied by using the plane-wave-based periodic density functional theory method. Two possible reaction routes were considered, the first one is hydrogenation of the branched carbon of the aldehyde group leading to the F-CH₂O intermediate, and then the F-CH₂O intermediate is further hydrogenated to form 2,5-dimethylfuran; the second reaction route is that hydrogenation of the aldehyde group oxygen on the branch chain to form the F-CHOH intermediate, followed by an addition of a hydrogen atom to F-CHOH to form 2,5-dimethylfuran. The kinetic data and thermodynamic data of the hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-dimethylfuran for two reaction routes were calculated. The hydrogenation reaction mechanism was discussed, and it was concluded that the lowest energy route is: F-CHO → F-CHOH → F-CH₂OH.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; dynamic data; energy route

(责任编辑 王煜丹)