

文章编号: 1001-3555(2013)02-0173-08

Pd/Au(100)表面上乙烯气相氧化法合成乙酸乙烯酯 催化活性的密度泛函理论研究

郝秋凤, 张敏华, 余英哲*

(天津大学 石油化工技术开发中心, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用密度泛函理论方法系统地研究了 Pd/Au(100) 表面上乙烯气相氧化法合成乙酸乙烯酯的催化活性. 对关键反应物种在该表面的吸附、共吸附性质及耦合基元反应进行了计算和讨论. 乙烯在 Pd/Au(100) 表面上存在 π -, 2σ - 两种稳定吸附构型, 为弱化学吸附; 乙酸根物种存在 Pd-Au 与 Pd-Pd 两种二位啮合 (bi-dentate) 构型, 为强化学吸附. Pd/Au(100) 表面的吸附作用使两个关键反应物种分子轨道能量靠近. 共吸附构型中最高占据和最低未占据分子轨道的能级差 (HOMO-LUMO-gap) 随表面相邻 Pd 原子数目的增多而增大, 表明由 HOMO 向 LUMO 分子轨道发生电子转移的能力变弱. 耦合基元反应过渡态能垒的分析结果与 HOMO-LUMO-gap 定性分析结果一致, 说明连续相邻的表面 Pd 原子不利于反应的进行.

关键词: 乙酸乙烯酯; Pd/Au(100); 表面活性; DFT

中图分类号: O643; TQ426 **文献标志码:** A

乙酸乙烯酯 (简称乙酸乙烯, VAc) 是一种重要的有机单体, 通过自身聚合或与其它单体共聚, 可用于生产聚乙酸乙烯 (PVAc)、聚乙烯醇 (PVA)、乙酸乙烯-乙烯共聚乳液 (VAE) 或共聚树脂 (EVA) 等衍生物, 广泛应用于涂料、合成纤维、皮革加工、土壤改良等领域^[1]. 以乙烯、氧气和乙酸蒸汽为原料, Pd/Au/SiO₂ 为催化剂, KOAc 为助催化剂的乙烯气相氧化法以其工艺及经济性优异成为生产 VAc 的主导工艺^[2-5]. 工业上首套乙烯气相法制 VAc 装置建成于 1968 年, 经过四十多年的发展, 乙烯气相法工艺取得了极大进步. 特别是近年来, 随着由生物质资源生产生物乙醇进而脱水制乙烯^[6-8]的路线被打通, 乙烯法制 VAc 将逐渐摆脱石油路线的束缚, 原料来源更为广泛、廉价, 生物乙烯气相合成 VAc 工艺在未来一个时期将呈现爆发式的增长.

催化剂的活性组分是 Pd 和 Au, 载体 SiO₂ 起到承载活性组分及助催化剂的作用, 使其在载体表面上呈高度分散状态. 对乙酸乙烯合成过程来说, 要求在反应条件下, 载体能长时间地抵抗乙酸的侵蚀, 使载体的物理性能和机械性能均不发生变化. SiO₂ 能较好的耐乙酸腐蚀, 从而保持了相对较长的

催化剂寿命. 研究发现, 通过加入组分 Au, 与组分 Pd 生成 Pd/Au 合金颗粒^[5,9], 使 Pd-基催化剂催化合成 VAc 的选择性^[10]与活性^[11-12]显著提高. 然而, 对 Pd/Au 合金催化剂表面活性位与催化作用机理的认识仍不够明确. 因此, 采用分子模拟技术对 Pd/Au 合金催化剂表面活性位的研究是十分必要的, 这将为高效催化剂的设计与改进提供理论指导.

Chen 小组^[11]系统地研究了 Pd/Au 合金催化剂表面不同 Pd 覆盖率下乙酸乙烯的合成反应. 发现, Pd/Au(100) 表面上乙酸乙烯的生成速率远高于 Pd/Au(111); 并且, 当 Pd/Au(100) 合金表面 Pd 的覆盖率约为 0.1 时, VAc 的转化速率最高. 采用 STM 技术表征该高活性表面^[13]发现, 组分 Au 改变了催化剂的表面结构, 由于 Au 原子的表面能较 Pd 原子的表面能低, 在合金表面发生富集的 Au 原子易将表面 Pd 原子分散开^[13-16], 出现单重的顶位 (Pd1Au), 两重的桥位 (Pd₂Au) 和对角线位 (Pd₃Au) 三种原子分布构型. 而表面上高配位, 如三重或多重连续表面 Pd 位则很少. 作者推测, Pd/Au(100) 表面具有适当空间距离的对角线位 Pd 原子对, Pd₂Au, 为 VAc 合成的活性中心.

收稿日期: 2013-04-07; 修回日期: 2013-04-20.

作者简介: 郝秋凤 (1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事分子模拟、应用催化研究.

* 通讯联系人, E-mail: yzhyu@tju.edu.cn; Tel: +86-(0)22-27405972.

乙烯法合成乙酸乙烯倾向于 Langmuir-Hinshelwood 机理^[5,17], 该机理认为乙烯、氧气及乙酸分别解离或不解离地吸附在 Pd 上并与之相互作用, 结果共吸附的乙烯和乙酸耦合成乙酸乙烯, 而乙烯和乙酸上被夺取的氢原子则与吸附的氧反应生成水分子. 基于与乙酸物种耦合反应前乙烯是否脱去一个氢原子, 研究者们提出了两种可能的反应路径: (1) Moiseev 等^[3,18]认为, 表面吸附的乙烯分子首先脱氢生成表面乙烯基(—CH—CH₂)物种, 进一步与共吸附的表面乙酸物种(CH₃COO)耦合, 称为 M-机理. (2) Samanos 等^[4]提出, 表面吸附的乙烯分子直接与亲和试剂乙酸吸附物种耦合生成类乙酸乙烯的中间体 VAH(CH₂CH₂OCOCH₃), 再经过 β-H 消去反应得到产物乙酸乙烯, 称为 S-机理. 两种机理均认为乙烯与乙酸根物种的耦合为该反应的速率控制步骤. 目前, 大多数实验^[4,19,20]及理论^[21]研究认为该催化反应按照 S-机理反应的可能性更大, 尤其是最近 Stacchiola 等^[20]得到纯 Pd 催化剂表面 VAH 中间物种的特征峰, 使更多的研究者倾向于采用 S-机理研究催化剂的表面性能.

鉴于两类关键反应物种需要首先在催化剂表面发生共吸附, 我们将不考虑单重顶位的表面构型. 我们以 S-机理中速控步骤乙烯与乙酸吸附物种的耦合基元反应为探针反应, 选取表面 Pd 覆盖率为 0.1 时的周期性 Pd/Au(100) 合金表面, 即 PdsnAu 和 PdfnAu, 作为研究模型, 并以较大的多重连续表面 Pd 位, 即含有连续四重 Pd 原子的 PdislAu 表面构型作为对比(如图 1 所示). 采用密度泛函理论(DFT), 从电子轨道和活化能垒的角度研究和分析了一系列 Pd/Au(100) 合金表面构型对 VAc 合成反应的催化活性.

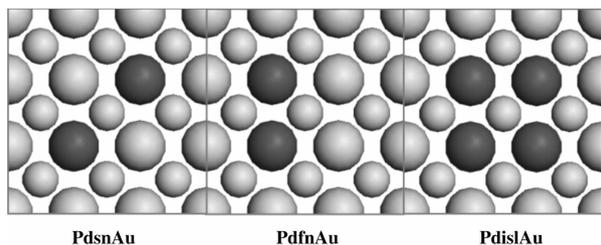


图 1 不同 Pd/Au(100) 表面局部构型

Fig. 1 Different local configurations on Pd/Au(100) surfaces

Yellow balls represent Au, blue ones are Pd atoms

The large and small balls represent surface and subsurface atoms, respectively

1 计算方法

计算基于 Accelrys 公司开发的 DMol3 软件包, 采用非自旋限制的密度泛函理论并以电子交换-相关泛函采用广义梯度近似(generalised gradient approximation, GGA)的 RPBE 方程^[22]进行计算. 为了保证计算精度的同时提高计算效率, 原子实的处理使用代替全电子计算的 DFT 半局域赝势(Semi-core Pseudo-potential, DSPP). 几何优化的收敛标准为每个原子上的受力小于 0.004 Ha/Å, 自洽场内循环的电子密度的收敛标准设置为小于 1.0×10^{-5} eV.

Pd/Au(100) 表面采用周期性 4×4 的超胞模型, 该模型有四层原子层组成, 为消除 z 轴方向上周期性边界条件的影响, 表面真空度设置为 15 Å. 结构优化得到体相 Au 的晶格常数为 4.24 Å, 与实验得到的体相 Au 晶格常数 4.08 Å 相近. 在这些表面上不同的 Au 位被 Pd 原子替代, 得到图 2 中的表面构型. 布里渊区积分采样的 Monkhorst-Pack 参数^[23] k 设置为 $2 \times 2 \times 1$. 计算时, 模型的最下面两层原子固定不动.

不同合金表面各反应物种的吸附能定义为:

$$E_{ads(A)} = E_{A_{clnh}} - E_{slab} - E_{Agas}$$

其中, $E_{A_{clnh}}$, E_{slab} 和 E_{Agas} 分别为不同反应物种吸附在相应 Pd/Au 表面的总能量, Pd/Au 表面及自由反应物种的能量.

过渡态通过以下方法确定, 首先, 采用 Complete LST/QST 搜寻方法找到可能的过渡态; 然后, 对这个可能的过渡态进行精修; 最后, 通过频率分析确认是否找到真正的过渡态. 真正的过渡态评价标准是有且仅有一个虚频, 并且该虚频为在反应物和产物之间的振动. 收敛标准与结构优化的收敛标准一致.

2 结果与讨论

2.1 乙烯与乙酸根物种在 Pd/Au(100) 表面的吸附

2.1.1 乙烯的吸附 通过考虑 Pd/Au(100) 模型表面上各种可能的吸附位及吸附构型, 经结构优化发现, 无论表面是否存在连续的 Pd 原子, 乙烯分子均能以 π-构型稳定地吸附在表面 Pd 原子的顶位; 当表面存在相邻 Pd 原子时, 乙烯也能以 2σ-构型桥位吸附在表面两个相邻的二重 Pd 原子上, 两种吸附构型的 C-C 键均与催化剂表面平行(图 2),

这与文献报导^[21, 24, 25]一致.

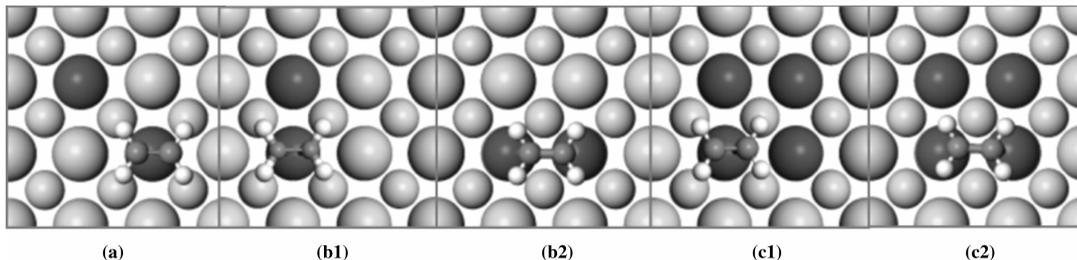


图2 Pd/Au(100)表面乙烯的稳定吸附构型

Fig. 2 Stable geometries of ethylene adsorbed on Pd/Au(100) alloy surfaces

表1列出了图2中乙烯稳定吸附构型的构型参数及相应的吸附能. 可以看出, 随Pd/Au(100)表面上相邻Pd原子数目的增多, 乙烯吸附增强. 而对比相同表面上乙烯的 π -和 2σ -构型发现, 吸附能相差较小. 综合乙烯吸附强度及其分子上的碳原子距表面上Pd原子的平均距离可以看出, 乙烯在催化剂表面为弱化学吸附^[21, 25]. π -构型中C-C键长为1.39 Å, 2σ -构型的C-C键长伸长到1.42-1.43 Å. 这说明当乙烯分子以 2σ -桥位构型吸附在催化剂表面时, 其C-C键的相互作用会相应变弱, 可能更容易分解成表面炭物种, 使催化剂积碳中毒.

2.1.2 乙酸根(acetate)物种的吸附 众所周知, 乙酸分子在Pd/Au合金催化剂表面极易解离为乙酸根(acetate)物种. 通过考虑各种可能的吸附构型, 经结构优化得到了两种稳定的二位啮合(bidentate)吸附构型^[26, 27]: 乙酸根物种的羰基氧原子吸附在表面Pd原子的顶位, 羟基氧原子则吸附在其相邻的Au原子顶位(如图(3a), (3b1), (3c1)); 当表面存在连续相邻的Pd位时, 乙酸根物种的羰基氧与羟基氧也可以均吸附在相邻两个Pd原子的顶位(如图3b2, 3c2). 相应的吸附构型参数及吸附能列于表2中.

表1 Pd/Au(100)表面乙烯稳定吸附构型的吸附能、C原子与对应Pd原子间的平均距离及C—C键长

Table 1 C—C bond distance, the average distance of carbon and the corresponding surface Pd atom, and adsorption energy of different ethylene on Pd/Au(100) alloy surfaces

Model	Geometry	Distance		Adsorption energy E_{ads}/eV
		$d_{\text{C-Pd}}/\text{Å}$	$d_{\text{C-C}}/\text{Å}$	
PdsnAu	π	2.325	1.39	-0.68
PdfnAu	π	2.302	1.39	-0.73
	2σ	2.244	1.42	-0.71
PdislAu	π	2.292	1.39	-0.79
	2σ	2.215	1.43	-0.79

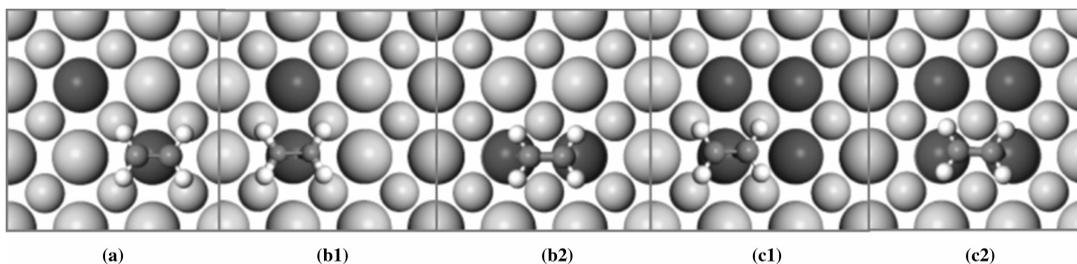


图3 Pd/Au(100)表面乙酸根物种的稳定吸附构型

Fig. 3 Stable geometries of acetate species adsorbed on Pd/Au(100) alloy surfaces

表2 Pd/Au(100)表面乙酸根物种稳定吸附构型的吸附能、羰基氧及羟基氧原子与对应Pd、Au原子间的距离

Table 2 The distance between the carbonyl/hydroxyl oxygen and the corresponding surface Pd/Au atom, adsorption energy of different acetate species on Pd/Au(100) alloy surfaces

Model	Geometry	Distance			Adsorption energy E_{ads}/eV
		$d_{\text{O C-Pd1}}/\text{\AA}$	$d_{\text{O H-Pd2}}/\text{\AA}$	$d_{\text{O H-Au}}/\text{\AA}$	
PdsnAu	a	2.176	-	2.310	-1.84
PdfnAu	a	2.182	-	2.348	-1.88
	b	2.173	2.231	-	-2.05
PdislAu	a	2.181	-	2.357	-1.89
	b	2.188	2.219	-	-2.11

由表2可以看出,随Pd/Au(100)表面上相邻Pd原子数目的增多,乙酸根物种的吸附强度逐渐增强.对比同一表面上乙酸根两种吸附构型发现,Pd-Pd桥位比Pd-Au桥位吸附强度更强.乙酸根物种中羰基氧原子及羟基氧原子与表面金属原子的键长大小在一定程度上能够表征相应原子间相互作用的大小.由上表可以看出,表面Pd原子与羰基氧,相邻Pd、Au原子与羟基氧的相互作用逐一变小,表明羰基氧原子与表面Pd原子的相互作用最强.综合乙酸根物种的两个氧原子距离表面相应金属原子的距离及吸附能可以看出,乙酸根物种在催化剂表面为强化学吸附.对乙酸根物种进行频率分析发现,两种吸附构型在 1414 cm^{-1} 处有较强的

特征振动峰,归属为C—O键的对称伸缩振动,与实验研究乙酸乙烯合成机理时红外表征^[28]得到的特征峰 1414 cm^{-1} 非常吻合.

2.2 乙烯与乙酸根在Pd/Au(100)表面的共吸附

2.2.1 乙烯与乙酸根物种的共吸附 根据S-机理,在Pd/Au催化剂表面由共吸附的乙烯及乙酸根物种反应生成VAH中间体的基元反应是乙酸乙烯合成的速率控制步骤^[20,24].因而,依据3.1节中获得的关键反应物种的稳定吸附构型,本节构建了它们在Pd/Au(100)表面的共吸附构型.经结构优化,得到各模型表面的稳定构型及共吸附能如图4所示.

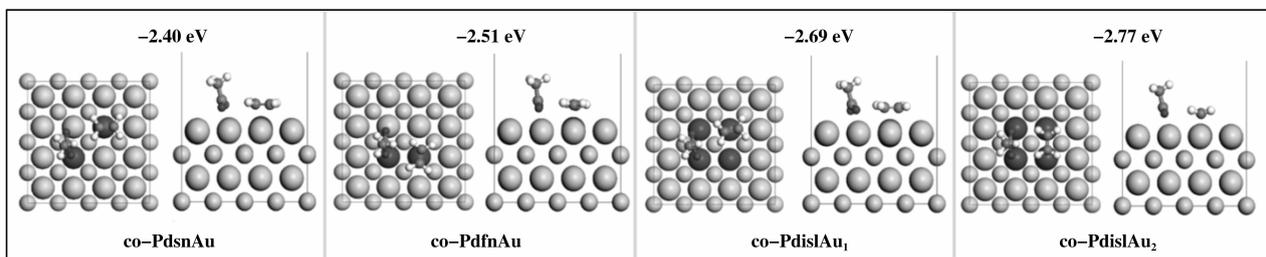


图4 Pd/Au(100)表面乙烯与乙酸根物种的稳定共吸附构型及共吸附能

Fig. 4 Stable geometries and their adsorption energies of co-adsorbed ethylene and acetate species on Pd/Au(100) alloy surfaces

由图可以看出,随着表面相邻Pd原子数目的增多,乙烯-乙酸根物种共吸附能逐渐变大.值得注意的是,由于乙烯和乙酸根物种均能桥位吸附在两个相邻的表面Pd原子上,由PdislAu模型表面可得到co-PdislAu₁及co-PdislAu₂两种稳定的吸附构型.

2.2.2 分子轨道分析 前线轨道理论^[29]指出,分子的最高占据轨道(HOMO)、最低空轨道(LU-

MO)的性质和化学反应性之间存在密切关系.分子的HOMO轨道对其电子的束缚较为松弛,具有电子给予体的性质;而LUMO轨道则对电子的亲力较强,具有电子接受体的性质,这两种轨道最易发生电子相互作用,在化学反应过程中起着极其重要作用.

图5为乙烯与乙酸根物种在PdsnAu表面吸附

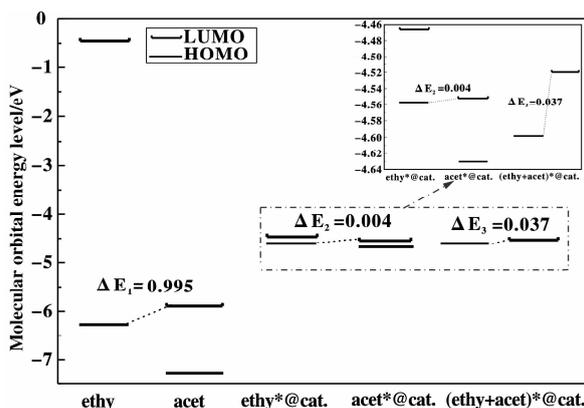


图5 乙烯与乙酸根物种在 PdSnAu 表面吸附及共吸附前后的 HOMO、LUMO 轨道能级图及相应的 HOMO-LUMO-gap 值

Fig. 5 HOMO、LUMO orbital energy and the corresponding HOMO-LUMO-gap (ΔE) of ethylene and acetate species before and after adsorption or co-adsorption on PdSnAu alloy surface. Ethy, acet, ethy* @ cat., acet* @ cat. are ethylene and acetate species before and after adsorption on the catalyst, correspondingly. (Ethy+acet)* @ cat. is the ethylene and acetate co-adsorbed system on the catalyst surface.

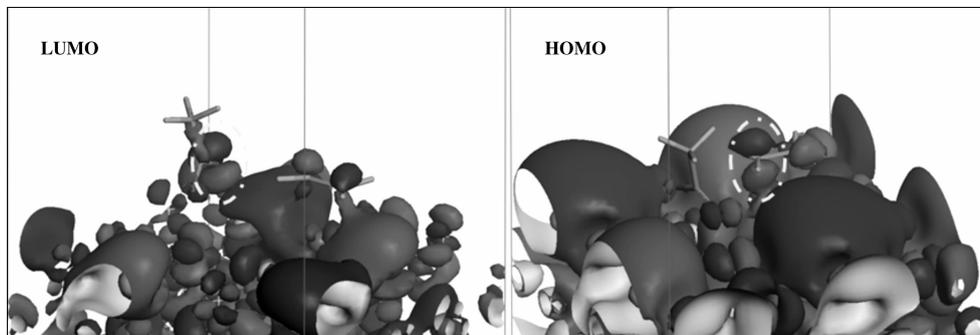


图6 PdSnAu 表面乙烯与乙酸根共吸附构型的 HOMO、LUMO 轨道

Fig. 6 The HOMO、LUMO orbital character of the ethylene and acetate co-adsorbed system on PdSnAu surface

根据前线轨道理论中 HOMO 与 LUMO 能级是否相近,位相的对称性是否匹配以及是否可能发生最大程度的重叠三个判断标准,结合图 5 和 6 发现,共吸附构型的 HOMO 轨道主要由乙烯 C-C 双键上靠近乙酸根一侧的碳原子贡献,LUMO 轨道则主要由乙酸根物种的羟基氧(O 的 p_z 轨道)贡献;二者间的 HOMO-LUMO-gap 很小(约 0.037 eV);此外,HOMO 与 LUMO 轨道位相相符,轨道易发生位相相符的重叠.由此可以推测,反应很可能发生在乙烯的双键碳与乙酸根的羟基氧原子之间,进而生成 VAH 中间产物,与 S-机理相一致.

为进一步定性分析不同 Pd/Au(100) 表面反应活性的高低,本节还计算了另外两种模型表面共吸

前后的 HOMO、LUMO 轨道能级图.从图中可以看出,当乙烯与乙酸根物种吸附到 PdSnAu 催化剂表面后,乙烯分子的 HOMO 轨道能级升高,意味着吸附后乙烯分子的 HOMO 轨道更易失去电子,LUMO 能级降低,与吸附前相比该轨道更容易得到电子;乙酸根物种的 HOMO 能级与 LUMO 能级均升高,意味着与吸附前相比,其 HOMO 轨道更易失去电子,而 LUMO 轨道相对更难得到电子.此外,由乙烯与乙酸根物种吸附前后的轨道能级间距发现,PdSnAu 表面的催化作用大大缩小了两物种间的能级差.从图 5 中右上角的放大图可以看出,共吸附构型的 HOMO 轨道与乙烯分子单独吸附在催化剂表面的 HOMO 轨道能级非常接近,而 LUMO 轨道与乙酸根物种单独的 LUMO 轨道非常接近,结合 HOMO、LUMO 轨道的扩展位置(如图 6 所示)可以推测,该共吸附构型的 HOMO 轨道主要由表面吸附的乙烯分子贡献,LUMO 轨道则主要由乙酸根物种贡献.

附构型的 HOMO-LUMO-gap,列于表 3.同样,Pd/Au 的催化作用缩小了两关键反应物种间的能级差,使分子前线轨道电子的能量提高.另外,对比不同 Pd/Au(100) 模型表面上共吸附构型的 HOMO-LUMO-gap 可以发现,随表面相邻 Pd 原子数目的增多,HOMO-LUMO-gap 值增大,共吸附物种间发生由 HOMO 轨道向 LUMO 空轨道的电子转移的可能性变小.

综上所述可以预测,表面乙烯及乙酸根物种由于 Pd/Au 合金催化剂的吸附催化作用,使得二者的耦合反应变得更容易发生.且通过分析 HOMO、LUMO 轨道的扩展位置及位相,可以初步推测该耦合反应所发生的部位.

表 3 Pd/Au(100) 表面乙烯与乙酸根物种吸附构型的 HOMO、LUMO 轨道性质

Table 3 The HOMO、LUMO orbital character of the ethylene and acetate co-adsorbed system on different Pd/Au(100) surfaces

Model	Ethy*		Acet*		(Ethy+Acet)*		HOMO-LUMO-gap ΔE
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	
PdsnAu	-4.557	-4.466	-4.631	-4.553	-4.598	-4.520	0.037
PdfnAu	-4.547	-4.467	-4.643	-4.548	-4.587	-4.497	0.090
PdislAu-1	-4.569	-4.415	-4.667	-4.494	-4.539	-4.423	0.116
PdislAu-2	-4.506	-4.425	-4.667	-4.494	-4.601	-4.444	0.157

* Ethy and Acet refers to ethylene and acetate. The HOMO/LUMO orbital energies of molecule ethylene and acetate species are -6.274/-0.445 and -7.269/-5.890 eV, respectively. The HOMO-LUMO-gap between the two molecules is 0.384 eV.

2.3 乙烯与乙酸根在 Pd/Au(100) 表面的过渡态

充分了解 S-机理中乙烯与乙酸根物种耦合基元反应的过渡态结构和过渡态能垒的大小, 对于了解该反应机理和化学反应速率的影响因素将会有极大的帮助。

各模型表面的初始构型 (Initial State), 过渡态构型 (Transitional State), 中间产物构型 (Final State) 及该耦合基元反应的活化能垒如图 7, 8, 9 所示。

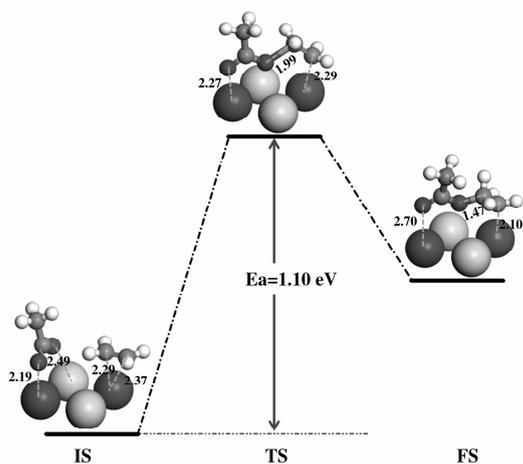


图 7 PdsnAu 表面乙烯与乙酸根耦合基元反应能量曲线
Fig. 7 Potential energy profiles for the coupling elementary reaction between ethylene and acetate on PdsnAu surface

由 3 种 Pd/Au(100) 合金表面上的过渡态构型可以发现, 乙酸根物种的羟基氧与靠近其一侧的乙烯分子上的双键碳发生了成键作用, 在基元反应过程中两原子间的距离不断变短, 直至最终成键, 生成 VAH 中间产物。

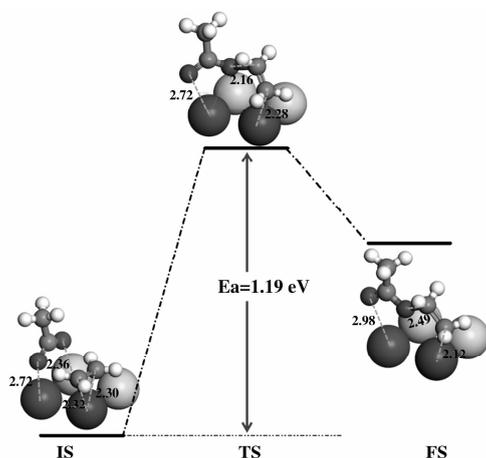


图 8 PdfnAu 表面乙烯与乙酸根耦合基元反应能量曲线
Fig. 8 Potential energy profiles for the coupling elementary reaction between ethylene and acetate on PdfnAu surface

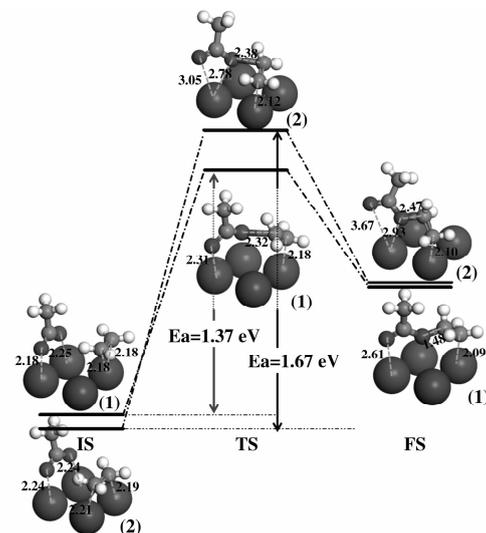


图 9 PdislAu 表面乙烯与乙酸根耦合基元反应能量曲线
Fig. 9 Potential energy profiles for the coupling elementary reaction between ethylene and acetate on PdislAu surface

对比3种表面构型上该基元步骤的过渡态能垒可以看出, PdsnAu模型表面的反应活化能垒最低, 为1.10 eV. 随着表面相邻Pd原子数目的增多, 活化能垒逐渐增大. 由此可合理推测, 同等反应条件下发生该基元反应的可能性相应逐渐变小. PdislAu模型表面因为存在两种稳定的共吸附构型, 经过渡态搜索得到(1)、(2)两种可能的反应路径. 其中, co-PdislAu₂共吸附构型的反应活化能垒最高, 为1.67 eV, 相对发生反应的可能性最小, 与前线轨道性质分析结果一致.

3 结 论

采用密度泛函理论方法系统地研究了Pd/Au(100)表面上乙烯气相氧化法合成乙酸乙烯酯的催化活性. S-机理中关键反应物乙烯分子在催化剂表面存在 π -、 2σ -两种稳定吸附构型, 为弱化学吸附; 乙酸根物种存在Pd-Au与Pd-Pd两种二位啮合(bidentate)构型, 为强化学吸附. 随催化剂表面相邻Pd原子数目的增多, 乙烯与乙酸根共吸附构型的稳定性逐渐增强. Pd/Au合金表面的催化作用使两物种的前线分子轨道能量更加靠近. 由共吸附构型的HOMO、LUMO轨道能级、轨道扩展位置推测, HOMO轨道主要由乙烯分子C—C键上靠近乙酸根物种的C原子贡献, LUMO轨道则主要由乙酸根物种的羟基氧贡献, 两前线分子轨道位相相符. HOMO-LUMO-gap随催化剂表面相邻Pd原子数目的增多而增大, 与耦合基元反应的过渡态活化能垒的变化趋势一致. 由此推测, 连续相邻的表面Pd原子不利于反应的进行, 适当降低催化剂表面Pd原子的覆盖率, 构建尽可能多的被Au原子分散开的对角线位Pd原子对是新型、高效催化剂设计和改进的关键.

参考文献:

- [1] Vinyl acetate Council. <http://www.vinylacetate.org/what.cfm> (accessed Jan 12, 2013).
- [2] Abel R, Collins P, Eichler K, *et al.* In Handbook of Heterogeneous Catalysis [M]. Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1997, **5**: 2298–2301.
- [3] Nakamura S, Yasui T. The mechanism of the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate from ethylene in a heterogeneous gas reaction [J]. *J Catal*, 1970, **17**: 366–374.
- [4] Samanos B, Boutry P, Montarnal R. The mechanism of vinyl acetate formation by gas-phase catalytic ethylene acetoxidation [J]. *J Catal*, 1971, **23**: 19–30.
- [5] Han Y F, Wang J H, Kumar D. A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd-Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts [J]. *J Catal*, 2005, **23**: 467–475.
- [6] Pearson D E. Process for catalytic dehydration of ethanol vapor to ethylene [P]. US 4423270, Dec 27, 1983.
- [7] Le Van Mao R, Nguyen T M, McLaughlin G P. The bio-ethanol-to-ethylene [BETE] process [J]. *Appl Catal*, 1989, **48**: 265–277.
- [8] Morschbacker A. Bio-ethanol based ethylene [J]. *Polym Rev*, 2009, **49**: 79–84.
- [9] Yi C W, Luo K, Wei T. The composition and structure of Pd-Au surfaces [J]. *J Phys Chem, B*, 2005, **109**: 18535–18540.
- [10] Provine W D, Mills P L, Lerou J J. In studies in surface science and catalysis [M]. Elsevier: 1996, **101**: 191–200.
- [11] Chen M, Kumar D, Yi C-W. The promotional effect of gold in catalysis by palladium-gold [J]. *Sci*, 2005, **310**: 291–293.
- [12] Chen M, Goodman D W. Promotional effects of Au in Pd-Au catalysts for vinyl acetate synthesis [J]. *Chin J Catal*, 2008, **29**: 1178–1186.
- [13] Han P, Axnanda S, Lyubinetsky I. Atomic-scale assembly of a heterogeneous catalytic site [J]. *J Am Chem Soc*, 2007, **129**: 14355–14361.
- [14] Anton R, Eggers H, Veletas J. Auger electron spectroscopy investigations of segregation in Au-Pd and Ag-Pd alloy thin films [J]. *Thin Solid Films*, 1993, **226**: 39–47.
- [15] Kuntze J, Speller S, Heiland W, *et al.* Surface structure and composition of the alloy Au₃Pd(100) determined by LEED and ion scattering spectroscopy [J]. *Phys Rev B*, 1999, **60**: 1535–1538.
- [16] Luo K, Wei T, Yi C W, *et al.* Preparation and characterization of silica supported Au-Pd model catalysts [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**: 23517–23522.
- [17] Mullins C B, Weinberg W H. In Handbook of Heterogeneous Catalysis [M]. Wiley VCH: Weinheim, Germany, 1997, **5**: 974–983.
- [18] Moiseev I I, Vargaftik M N, Syrkin Y L. About the mechanism of the reaction between palladium and alkenes in hydroxyl containing solvents [J]. *Dokl Akad Nauk USSR*, 1960, **133**: 377.
- [19] Calaza F, Stacchiola D, Neurock M, *et al.* Coverage

- effects on the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate: Comparison between theory and experiment [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**: 2202–2207.
- [20] Stacchiola D, Calaza F, Burkholder L, *et al.* Elucidation of the reaction mechanism for the palladium-catalyzed synthesis of vinyl acetate [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, **44**: 4572–4574.
- [21] Yuan D, Gong X, Wu R. Ensemble effects on ethylene dehydrogenation on PdAu(001) surfaces investigated with first-principles calculations and nudged-elastic-band simulations [J]. *Phys Rev B*, 2007, **75**: 233401.
- [22] Hammer B, Hansen L B, Nørskov J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals [J]. *Phys Rev B*, 1999, **59**: 7413–7421.
- [23] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, **13**: 5188–5192.
- [24] Ge Q, Neurock M. Correlation of adsorption energy with surface structure: ethylene adsorption on Pd surfaces [J]. *Chem Phys Lett*, 2002, **358**: 377–382.
- [25] Calaza F, Gao F, Li Z, *et al.* The adsorption of ethylene on Au/Pd(111) alloy surfaces [J]. *Surf Sci*, 2007, **601**: 714–722.
- [26] Yuan D W, Gong X G, Wu R Q. Origin of high activity and selectivity of PdAu(001) bimetallic surfaces toward vinyl acetate synthesis [J]. *Phys Chem C*, 2008, **112**: 1539.
- [27] Li Z J, Tysøe W T. The adsorption of acetic acid on clean and oxygen-covered Au/Pd(100) alloy surfaces [J]. *Surf Sci*, 2012, **606**: 1113–1119.
- [28] Stacchiola D, Calaza F, Burkholder L, *et al.* Vinyl acetate formation by the reaction of ethylene with acetate species on oxygen-covered Pd(111) [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, **126**: 15384–15385.
- [29] Fukui K. In: *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology* [M], New York, N Y, 1964, 513.

DFT Study of the Catalytic Reactivity of Pd/Au(100) Alloy Surface for Vinyl Acetate Synthesis from Acetoxylation of Ethylene

HAO Qiu-feng, ZHANG Min-hua, YU Ying-zhe*

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, R&D Center for Petrochemical Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A density functional theory (DFT) study has been conducted to investigate the catalyst reactivity of Pd/Au(100) surface, which is well performed for the production of vinyl acetate (VAc) from acetoxylation of ethylene. The adsorption and co-adsorption properties of the key reagents as well as their coupling reaction were calculated and discussed. Ethylene species are weakly chemical-adsorbed on Pd/Au(100) with π - and 2σ - configuration; while acetate species are strongly chemical-adsorbed on the surface with Pd-Au and Pd-Pd bi-dentate configurations. As the number of first-neighbor Pd atoms decreases, the molecular orbitals of the two reagents become closer due to the adsorption of the Pd/Au(100). The gap between the highest occupied and the lowest unoccupied molecular orbital (HOMO-LUMO-gap) becomes larger in the co-adsorption system, which implies that the electron transfer from HOMO to LUMO becomes more difficult. Energy barrier results of the elementary reaction are in good agreement with the previous molecular orbital analysis, demonstrating that more first-neighbor Pd atoms on Pd/Au(100) surface is not favor of the VAc synthesis.

Key words: vinyl acetate; Pd/Au(100); surface reactivity; DFT