

УДК 544.476.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЭТАПОВ КОНВЕРСИИ СИНТЕЗ-ГАЗА В СПИРТЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЛИБДЕН-СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ DFT В БАЗИСЕ ПЛОСКИХ ВОЛН

© 2024 г. Е. А. Пермяков^а, *, В. М. Коган^а

^аФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский просп., 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: permeakra@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 21.08.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 10.10.2024 г.

В работе рассматриваются механистические аспекты синтеза спиртов на катализаторах KCoMoS. С использованием предложенной модели активного центра выполнены расчеты методом DFT поверхностных частиц, участвующих в синтезе спиртов. Для ключевых стадий реакции с применением метода NEB найдены энергии активации. Проанализированы два возможных пути разрыва связи C–O: с образованием метильного или метиленового интермедиатов. Обсуждается механизм дальнейшего роста цепи. Изучена роль калия путем сравнения энергетических профилей процесса синтеза спиртов на модельных центрах, модифицированных и не модифицированных калием. Наиболее заметный эффект от введения калия в модель заключается в стабилизации метиленового интермедиата.

Ключевые слова: CoMoS, DFT, синтез спиртов, конверсия синтез-газа

DOI: 10.31857/S0453881124040055, **EDN:** RIDMFL

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтез спиртов на молибденсульфидных катализаторах – перспективный способ их получения на основе синтез-газа, потенциально создающий большую добавленную стоимость и позволяющий использовать без глубокой очистки синтез-газ, произведенный из низкокачественного топлива с примесями серы [1]. Процесс сопровождается образованием углеводородов и CO₂ как побочных продуктов. Для повышения селективности по целевым продуктам необходимо улучшить понимание его механизма.

Молибденсульфидные катализаторы широко применяют в нефтеперерабатывающей промышленности в процессах гидрооблагораживания, в ходе которых происходит удаление гетероатомов, в первую очередь серы, из углеводородного сырья и его частичное гидрирование [2]. Активная фаза молибденсульфидного катализатора – кристаллиты дисульфида молибдена, которые образованы слоями, построенными из гексагональных призм [MoS₆] с общими боковыми ребрами. Боковая поверхность слоя относительно инертна, и между собой слои связаны слабыми

силами Ван-дер-Ваальса. Типичные катализаторы имеют от 1 до 10–20 слоев в кристаллитах с линейным размером от 5 до 20–40 нм.

Активные центры молибденсульфидных катализаторов расположены на ребре слоя кристаллита [3] и представляют собой несколько расположенных рядом координационных вакансий на атомах металла [4, 5]. Атомы металла-промотора (Co, Ni) концентрируются на ребре кристаллита, образуя т.н. CoMoS/NiMoS-фазу, обнаруживаемую методами рентгеновской [6] и мессбауэровской [7] спектроскопии. При промотировании ребра его сродство к сере снижается, что приводит к образованию дополнительных координационных вакансий, на которые могут адсорбироваться нейтральные молекулы с неподеленной электронной парой, например, тиофен, пиридин, CO и др. [8].

Для CoMoS-катализатора показано существование двух типов активных центров гидрообессеривания [9]. В условиях гидрообессеривания тиофена для первого типа активных центров более характерна гидрирующая активность, для второго – гидрообессеривающая. Предполага-

ется, что второй тип активных центров ассоциирован со смешанными координационно ненасыщенными центрами, в состав которых входят одновременно атомы кобальта и молибдена, в то время как в состав активных центров первого типа входят только атомы молибдена.

Модификация CoMoS-катализатора гидрообессеривания калием приводит к снижению его активности, при этом активность в реакции гидрирования снижается сильнее, чем активность в реакции гидрообессеривания [10]. Результаты квантово-механического моделирования говорят о том, что введение калия в состав модельного активного центра приводит к появлению дополнительной электронной плотности на атомах металла и снижает льюисовскую кислотность [8]. Это способствует десорбции продуктов – оснований Льюиса, снижает оксифильность катализатора и затрудняет процессы восстановительного элиминирования.

В условиях конверсии синтез-газа добавка калия к CoMoS-катализатору подавляет образование алканов и благоприятствует образованию спиртов [11]. В то же время показано, что активные центры синтеза спиртов и гидрообессеривания – это одни и те же центры [12]. Следовательно, при моделировании синтеза спиртов модельный активный центр должен содержать и атомы кобальта, и атомы молибдена. При этом в модели должны присутствовать атомы калия.

Вероятность роста цепи (α) в синтезе спиртов для C_1 существенно выше, чем для C_2 . С дальнейшим ростом цепи α существенно падает [13]. Наиболее очевидный фактор при переходе от C_1 к C_2 – стерический. Следовательно, ключевая стадия должна быть чувствительна к стерическим эффектам при атоме углерода, связанном с кислородом.

В ранних работах был предложен механизм, согласно молекула CO реагирует по механизму внедрения, а разрыв связи C–O происходит в алкогольтаподобном интермедиате [12]. Однако такой разрыв затруднен, поскольку алкильный углерод в алкогольтаподобном интермедиате удален от атомов металла. Позднее был предложен механизм с разрывом связи в альдегидподобном интермедиате [14].

Альдегидоподобный интермедиат синтеза спиртов координирован карбонильными атомами углерода и кислорода к разным атомам металла, поэтому разрыв связи C–O в нем должен протекать легче, чем в алкогольтном. Для этого

процесса возможны два механизма – гидрогенолиз (аналог S_N2 механизма в органической химии) и прямой разрыв (аналог S_N1 механизма в органической химии). Путь гидрогенолиза должен быть чувствителен к стерическим затруднениям и может объяснить изменения α с ростом цепи, однако исключать прямой разрыв нельзя. Для определения того, какой механизм реализуется, была построена сеть реакций на модельном активном центре. Для индивидуальных структур проведены расчеты относительной энергии, а для ключевых этапов – квантовохимические расчеты энергии активации. Активацию водорода катализатором в настоящей работе не моделировали.

МЕТОДЫ И МОДЕЛЬ

Расчеты выполняли методом DFT в базе плоских волн со спин-поляризацией в пакете Quantum Espresso 7.2 [15]. Использовали псевдопотенциалы коллекции pseudodojo [16] функционала pbesol группы nc.fr.04.stringent. Для поиска профиля реакции применяли метод NEB (Nudge Elastic Band), реализованный в пакете Quantum Espresso.

Ранее было показано, что наиболее активны в синтезе спиртов активные центры, в состав которых одновременно входят кобальт и молибден [11, 12]. На S-ребре CoMoS-катализатора атомы кобальта неактивны. На M-ребре они приводят к образованию координационных вакансий [8]. Модельный активный центр должен быть способен адсорбировать все участвующие в процессе частицы, для чего требуется достаточное количество расположенных рядом координационных вакансий, т.е. в состав активного центра должны входить не менее двух находящихся рядом атомов кобальта. Модельный активный центр должен содержать атом молибдена в состоянии, способном участвовать в стабилизации частиц на активном центре, однако не должен связывать адсорбат слишком сильно. Это возможно, если атом молибдена связан сульфидным мостиком с другим атомом молибдена: в этом случае при адсорбции на атоме молибдена сульфидный мостик обратимо “раскрывается”, превращаясь в терминальный сульфид и освобождая один атом молибдена для стабилизации адсорбата. Используемая ленточная модель должна иметь период кратный трем [17]. Модельный центр должен быть изолирован от своего образа в соседней ячейке. Калий вводится

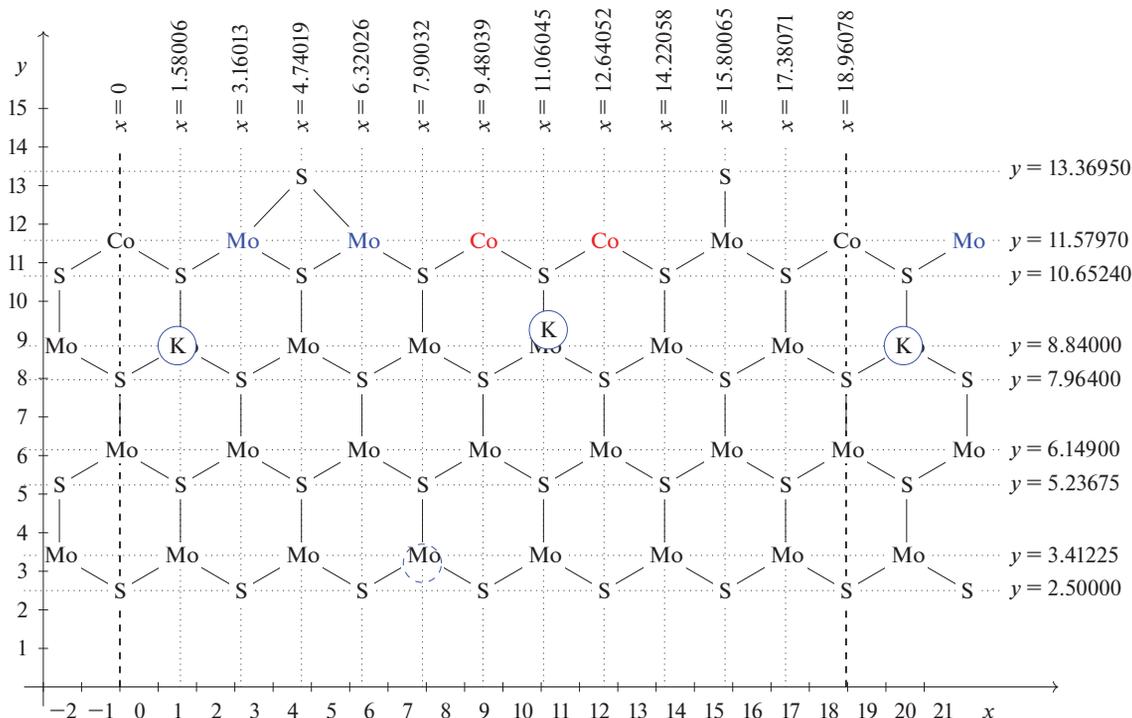


Рис. 1. Схема расчетной модели, проекция на плоскость $z = 0$. Пунктирными линиями изображены границы повторяющегося участка ленты; цветным шрифтом выделены атомы активного центра; синими окружностями показаны позиции атомов калия для модели: сплошными – находящиеся ближе к наблюдателю и загораживающие атомы молибдена за ними, пунктирной – заслоненный атомом молибдена модельной ленты.

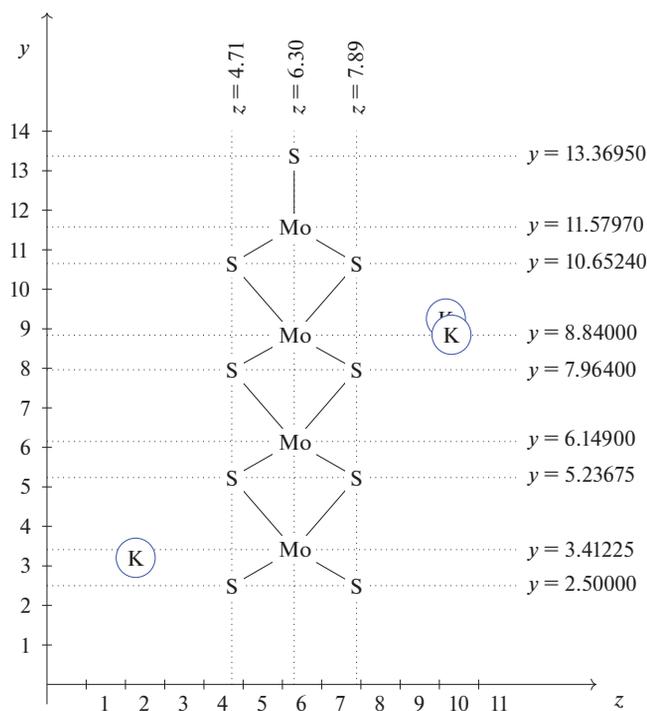


Рис. 2. Схема расчетной модели, проекция на плоскость $x = 0$, синими окружностями показаны позиции атомов калия.

в модель как изолированные атомы, адсорбированные на боковой поверхности ленты.

Исходя из этих требований, модельная ячейка построена следующим образом. Лента дисульфида молибдена из четырех рядов атомов вписана в ячейку размером $18.06 \times 25.0 \times 12.6 \text{ \AA}$ (6 атомов металла вдоль ребра). Моделировалось М-ребро. Атомы двух рядов, удаленных от М-ребра, были зафиксированы. Положение остальных атомов оптимизировалось. На ребре построен модельный центр из двух атомов молибдена и двух атомов кобальта (рис. 1, 2). Пара атомов молибдена содержит “качающийся” сульфидный мостик, и с его стороны для изоляции активного центра от его образа в “соседней” суперячейке был поставлен дополнительный атом кобальта. Для изоляции со стороны пары атомов кобальта использовался атом молибдена с терминальным сульфидом. Атомы молибдена и серы с $y < 7$ были зафиксированы, остальные атомы “отпущены”. Внесенные дополнительные атомы калия на боковой поверхности находятся в виде катионов, а новая электронная плотность находится на модельной ленте и концентрируется на активном центре [8]. Ионы калия связаны с модельной лентой ненаправленными кулоновскими сила-

ми и могут мигрировать в сторону отрицательного заряда. На рис. 1, 2 показано “стартовое” положение атомов металла и серы и “равновесное” положение атомов калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первичные результаты представлены в табл. 1.

Для первичной оценки свойств активно-го центра был проведен расчет структур с адсорбцией СО и атомарного водорода в разных позициях. На рис. 3 приведены референсная структура (А) и структуры с адсорбатами (В–Н). Структуры В, С и F демонстрирует предполагаемую роль “качающегося” мостика: атом серы такого мостика способен “открывать” оксофильную координационную вакансию на атоме молибдена, однако это происходит с существенными затратами энергии.

Согласно расчетам, молекула СО адсорбируется прочно (~2.5 эВ), а атомарный водород – относительно непрочно (<0.5 эВ). Молекула СО

сильнее адсорбируется на атоме кобальта вдали от “качающегося” мостика, а водород – вблизи. Это можно интерпретировать как проявление недостатка электронной плотности на атомах молибдена с сульфидным мостиком, которые оттягивают электронную плотность с ближайших атомов кобальта. Недостаток электронной плотности снижает энергию адсорбции СО, поскольку СО связывается с металлами в основном за счет обратного донирования. Напротив, атомарный водород имеет низкую электроотрицательность и выступает как донор электронной плотности.

Для исследования возможных путей разрыва связи С–О была использована схема, изображенная на рис. 4. Ниже представлены энергетические профили двух магистральных путей с калием (рис. 5) и без него (рис. 6). Цветом выделены переходные состояния. Точные значения энергии структуры приведены на рис. 4.

Каталитический цикл начинается с адсорбции СО, которое происходит с выделением ~2.5 эВ. Высокая энергия адсорбции означа-

Таблица 1. Относительная энергия изученных модельных структур и некоторых возможных продуктов реакции СО и Н₂ в сравнении с референсной структурой (первая строка) и молекулами СО и Н₂ в газовой фазе

| Структура | Относительная энергия структуры, эВ | |
|---|-------------------------------------|----------|
| | без калия | с калием |
| Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co..Mo(S).. | 0.00 | 0.00 |
| Co..Mo(S)..Mo(CO)..Co..Co..Mo(S).. | -0.79 | |
| Co..Mo.(S)..Mo..Co(CO)..Co..Mo(S).. | -2.67 | -2.42 |
| Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co(CO)..Mo(S).. | -2.47 | |
| Co..Mo(S)..Mo(H)..Co..Co..Mo(S).. | 0.69 | |
| Co..Mo.(S)..Mo..Co.(H)..Co..Mo(S).. | -0.45 | |
| Co..Mo.(S)..Mo..Co..Co(H)..Mo(S).. | 0.00 | |
| Co..Mo(S)..Mo..(H)CO)..Co..Co..Mo(S).. | -0.88 | |
| Co..Mo(S)..Mo..(OC(H))..Co..Co..Mo(S).. | -1.64 | |
| Co..Mo(S)..Mo..(H)(H)CO)..Co..Co..Mo(S).. | -1.47 | |
| Co..Mo(S)..Mo..(OC(H)(H))..Co..Co..Mo(S).. | -2.55 | -2.41 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co..Mo(S).. | -1.90 | -2.08 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co(H)..Mo(S).. | -2.35 | -2.63 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₂)..Co(CO)..Mo(S).. | -4.28 | -4.56 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co..(C(H)(H)C(O))..Co..Mo(S).. | -4.06 | -4.27 |
| Co..Mo(S)..Mo..(OC(H)(H))..Co..Co(H)..Mo(S).. | -3.01 | -3.02 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₃)..Co..Mo(S).. | -3.23 | -3.32 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co(CH ₃)..Co(CO)..Mo(S).. | -5.50 | -5.61 |
| Co..Mo(S)..Mo(O)..Co((CH ₃)C(O))..Co..Mo(S).. | -5.27 | -5.21 |
| CH ₄ + H ₂ O | -3.48 | |
| C ₂ H ₅ OH + H ₂ O | -5.14 | |

Примечание. Пустые ячейки означают, что расчет не выполнялся. Две точки между атомами металла означают, что мостиков нет. Группа между двумя точками – мостик. Группа после атома металла до точки терминально координирована на атоме металла.

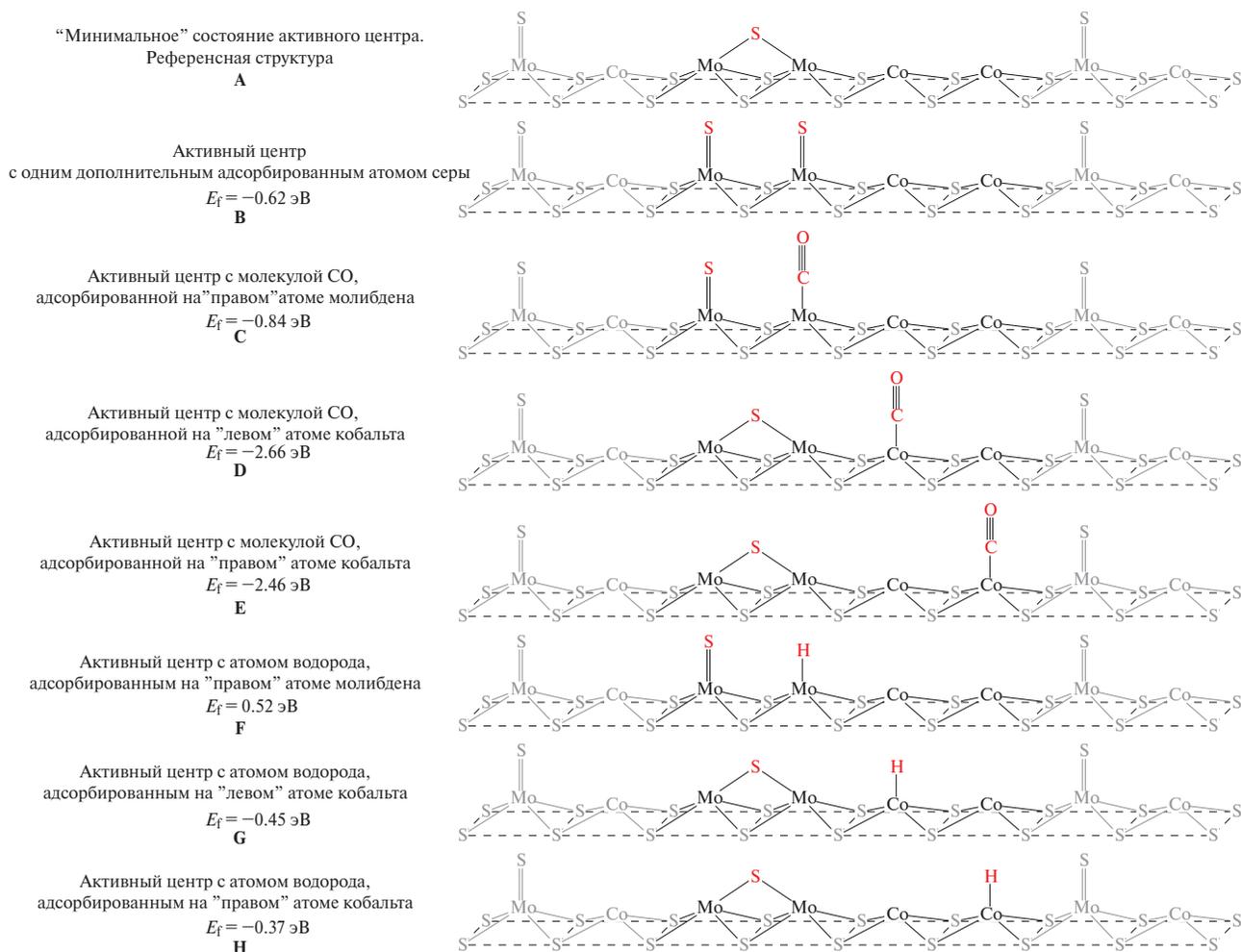


Рис. 3. Схематичное изображение модельного активного центра и энергия адсорбции (E_f) CO и [H] в некоторых позициях.

ет, что CO адсорбируется необратимо и должен прореагировать для десорбции.

Далее CO гидрируется до альдегидоподобного интермедиата **3**. Этот процесс не моделировали, гидрирующая активность молибденсульфидных катализаторов хорошо известна. Альдегидоподобный интермедиат адсорбирован кислородом на атоме молибдена и углеродом на атоме кобальта. Энергия структуры с адсорбцией углеродом на атоме молибдена на ~ 1 эВ выше для структуры без калия. Мы рассматриваем это как проявление высокой оксофильности атома молибдена, которая должна облегчить разрыв связи C—O.

Разрыв связи C—O может происходить по механизму гидрогенолиза при участии адсорбированного водорода **4** с образованием метильного интермедиата **6** либо напрямую с появлением метиленового интермедиата **5**. По результатам расчетов переходное состояние шага гидрогено-

лиза близко по структуре к метиленовому интермедиату. Вероятно, метиленовый интермедиат может гидрироваться до метильного. Значения энергии активации образования метиленового и метильного фрагментов относительно близки, и то, какой из них предпочтителен, определяется скорее всего наличием или отсутствием гидридного водорода вблизи адсорбата.

Прямой разрыв связи C—O протекает с меньшим барьером, чем гидрогенолиз, однако с большим поглощением энергии. При разрыве связи по механизму гидрогенолиза энергия выделяется. Энергия активации процесса прямого разрыва связи C—O не зависит от присутствия в модели калия. В то же время, калий существенно стабилизирует образующийся метиленовый интермедиат: в модели без калия энергия активации обратного процесса (образования альдегидоподобного интермедиата из метиленового и кислорода на молибдене) составляет всего

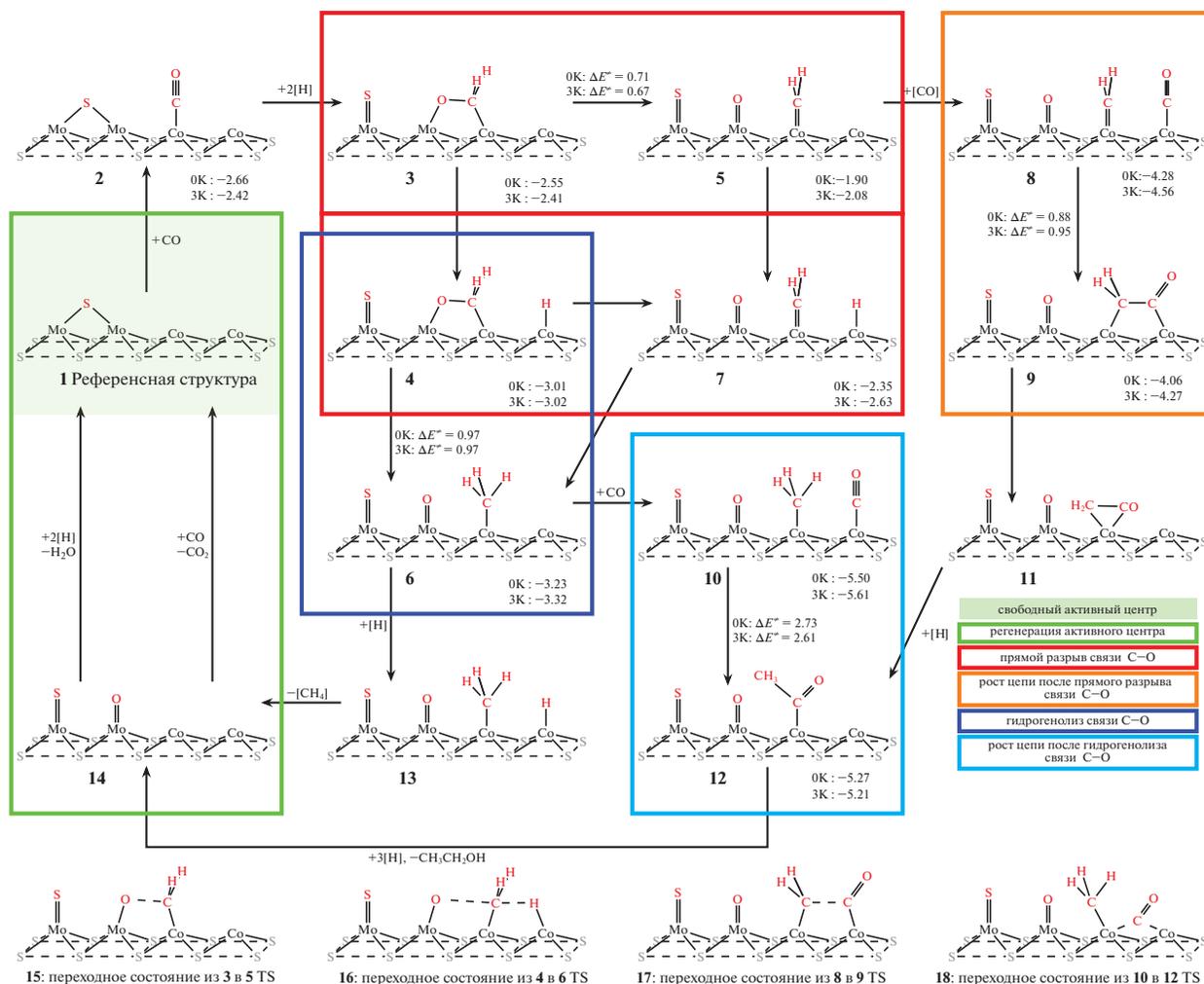


Рис. 4. Упрощенная схема сети реакций в синтезе этанола. Под структурами приведена энергия структуры относительно референсной структуры 1 и молекул CO и H₂. Для ключевых стадий даны энергии активации (ΔE[#]). Значения энергии (эВ) приведены для структур с калием (ЗК) и без калия (0К).

0.06 эВ, с калием же она равна 0.35 эВ. Таким образом, добавление калия способствует образованию и стабилизации метиленового интермедиата и позволяет ему прореагировать далее, в то время как в отсутствие калия метиленовый интермедиат практически безбарьерно трансформируется обратно в альдегидоподобный.

Метиленовый интермедиат может реагировать с адсорбированной молекулой CO с появлением кетеноподобного интермедиата. Барьер составляет 0.88 и 0.95 эВ без калия и с калием соответственно. Добавка калия поднимает энергию активации процесса стабилизируя и продукт, и исходную структуру на ~0.2 эВ. Этот барьер довольно низок, и процесс может играть существенную роль в условиях реакции. Можно заключить, что если уж метиленовый фрагмент

образовался, то в C₂-продукт он в присутствии CO трансформируется. Но это не так для метильного фрагмента.

Внедрение адсорбированного CO в связь Co–CH₃ мы ранее полагали основным путем роста цепи. Однако в результате расчетов мы получили энергию активации ~2.4 эВ для структуры без калия и ~2.6 с калием. В найденном переходном состоянии атом углерода находится в промежутке между атомами кобальта и имеет прямой контакт с атомами серы боковой поверхности. Кроме того, есть существенные стерические контакты. Атом кобальта, на котором формируется ацильный лиганд, находится в приблизительно плоскоквадратном окружении атомов серы. Для внедрения молекула CO и метильный фрагмент должны оказаться в соседних координационных позици-

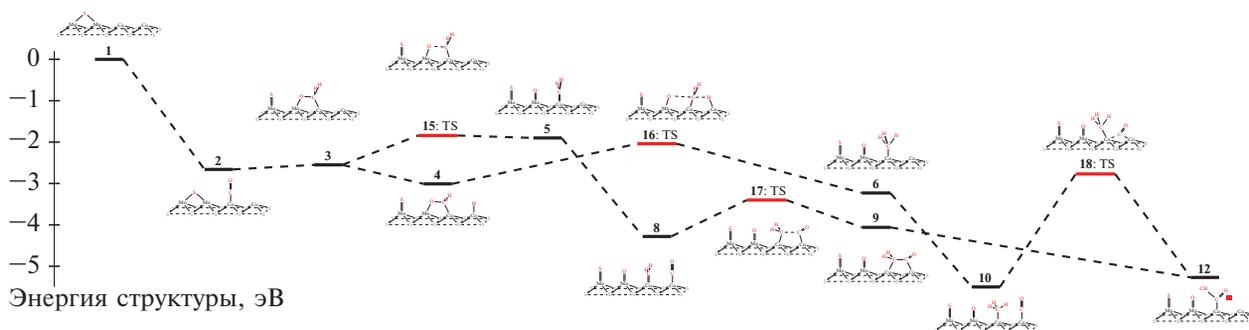


Рис. 5. Энергетический профиль ключевых этапов синтеза спиртов в модели без калия.

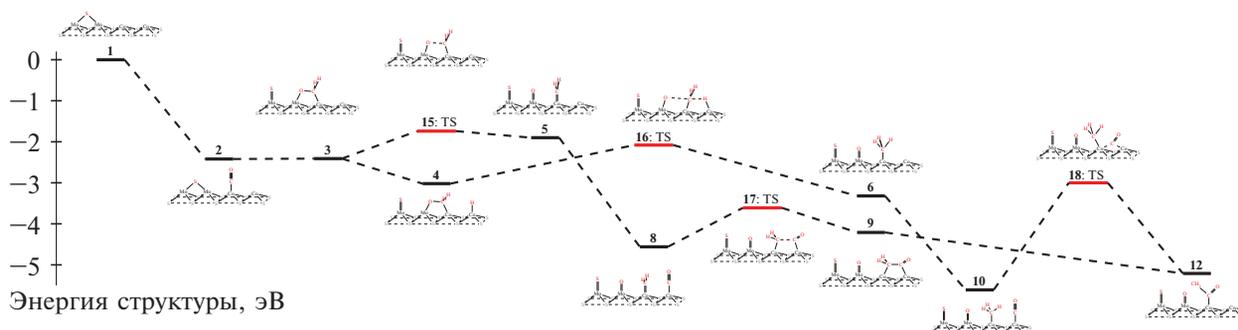


Рис. 6. Энергетический профиль ключевых этапов синтеза спиртов в модели с тремя атомами калия.

ях, для чего атом кобальта должен существенно “выдвинуться” из плоскости атомов серы.

Это означает, что, хотя гидрогенолиз связи C—O и возможен, участие образующегося метильного фрагмента в росте цепи затруднено в силу высокой энергии активации (2.6 эВ). В то же время метиленовый фрагмент сравнительно легко реагирует с молекулой CO с образованием кетеноподобного фрагмента, который может далее гидрироваться до ацильного. По всей видимости, это и есть основной маршрут роста цепи, а образующийся в гидрогенолизе метильный фрагмент в конечном итоге превращается в метан. Следовательно, именно на этапе возможного образования метиленового интермедиата и его дальнейшей реакции или конверсии обратно и определяется селективность процесса по углеводородам и высшим спиртам.

Образующийся после десорбции углеродсодержащего продукта оксигенированный центр может регенерировать по одному из двух механизмов: с участием водорода (и десорбций воды) и с участием CO (и десорбций CO₂). Результатом является десорбция конечных продуктов и регенерация исходного состояния. Рассчитанная энергия образования метана из синтез-газа составляет –3.48 эВ, а этанола – –5.14 эВ или –2.57 эВ в пересчете на

один атом углерода (в предположении связывания избыточного кислорода в воду). Таким образом, образование метана в условиях синтеза спиртов энергетически более выгодно, и сдвиг селективности в сторону этанола при добавлении калия к молибденсульфидным катализаторам определяется кинетическими факторами. В первую очередь это некоторая стабилизация метиленового интермедиата, что означает снижение энергии переходного состояния в дальнейшем внедрении CO, несмотря на незначительный рост барьера этого шага. Добавление калия понижает энергию активации внедрения CO в связь металл–метил на 0.12 эВ. Однако эта энергия все равно остается очень высокой (~2.6 эВ). Введение калия в модель также стабилизирует частицы, ковалентно связанные с активным центром (гидрид, метил, метилен и др.), и дестабилизирует дативно связанные частицы (CO, H₂O). Калий способствует десорбции продуктов и предотвращает блокирование активного центра избыточным CO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из ключевых этапов синтеза спиртов является разрыв связи C—O, происходящий в реакции альдегидоподобного интермедиата.

Разрыв может происходить в результате гидрогенолиза или напрямую.

Гидрогенолиз альдегидоподобного интермедиата приводит к образованию метильного фрагмента, который может гидрироваться до метана. Реакция роста цепи с участием метильного фрагмента затруднена. Следовательно, в синтезе спиртов нужно подавлять гидрогенолиз. Этому способствует использование синтез-газа с малой долей водорода и высокой долей CO.

Метиленовый интермедиат высокоактивен, и его образование легко обратимо. Введение калия в модель стабилизирует и сам метиленовый интермедиат, и продукты его реакции с адсорбированными частицами. Для повышения вероятности роста цепи нужно, чтобы метиленовый интермедиат прореагировал с молекулой CO, а не с другими молекулами. Этому способствует высокая доля CO в сырье и его высокое давление.

Добавление калия к катализатору приводит к стабилизации метиленового интермедиата, способствуя росту цепи, стабилизации ковалентно и дестабилизации дативно связанных частиц. Последнее очищает поверхность катализатора от конечных продуктов и предотвращает блокирование активных центров катализатора избыточным CO.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zaman S., Smith K.J.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 2012. V. 54. № 1. P. 41.
2. Catalysis by transition metal sulphides: From molecular theory to industrial application. Eds. P. Raybaud, H. Toulhoat. Paris: Editions Technip, 2013.
3. *Daage M., Chianelli R.R.* // J. Catal. 1994. V. 149. № 2. P. 414.
4. *Mom R.V., Louwen J.N., Frenken J.W.M., Groot I.M.N.* // Nature Commun. 2019. V. 10. Art. 2546.
5. *Salazar N., Rangarajan S., Rodríguez-Fernández J., Mavrikakis M., Lauritsen J.V.* // Nature Commun. 2020. V. 11. Art. 4369.
6. *Gandubert A.D., Krebs E., Legens C., Costa D., Guillaume D., Raybaud P.* // Catal. Today. 2008. V. 130. № 1. P. 149.
7. *Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S.* // J. Catal. 1981. V. 68. № 2. P. 433.
8. *Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Maximov V.V., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Kogan V.M.* // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 19.
9. *Kogan V.M., Rozhdestvenskaya N.N., Korshevets I.K.* // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 234. № 1–2. P. 207.
10. *Ishutenko D., Nikulshin P., Pimerzin A.* // Catal. Today. 2016. V. 271. P. 16.
11. *Дорохов В.С., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Коцарева К.В., Трусова Т.Н., Елисеев О.Л., Ланидус А.Л., Рождественская Н.Н., Коган В.М.* // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. С. 253. (*Dorokhov V.S., Bondarenko T.N., Eliseev O.L., Lapidus A.L., Rozhdestvenskaya N.N., Kogan V.M., Ishutenko D.I., Nikulshin P.A., Kotsareva K.V., Trusova E.A.* // Kinet. Catal. 2013. V. 54. № 2. P. 243.)
12. *Коган В.М., Никульшин П.А., Дорохов В.С., Пермяков Е.А., Можжаев А.В., Ишутенко Д.И., Елисеев О.Л., Рождественская Н.Н., Ланидус А.Л.* // Изв. АН. Серия хим. 2014. Т. 63. № 2. С. 332. (*Kogan V.M., Nikulshin P.A., Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Mozhaev A.V., Ishutenko D., Eliseev O.L., Rozhdestvenskaya N.N., Lapidusa A.L.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 2. P. 332.)
13. *Maximov V.V., Permyakov E.A., Dorokhov V.S., Wang A., Kooyman P.J., Kogan V.M.* // ChemCatChem. 2020. V. 12. P. 1443.
14. *Dorokhov V.S., Permyakov E.A., Nikulshin P.A., Maximov V.V., Kogan V.M.* // J. Catal. 2016. V. 344. P. 841.
15. *Giannozzi P., Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Corso A.B., de Gironcoli S., Delugas P., DiStasio R.A. Jr, Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.-Y., Kokalj A., Küçükbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.-V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Poncé S., Rocca D., Sabatini D., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S.* // J. Phys. Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 465901.
16. *Van Setten M.J., Giantomassi M., Bousquet E., Verstraete M.J., Hamann D.R., Gonze X., Rignanese G.-M.* // Comput. Phys. Commun. 2018. V. 226. P. 39.
17. *Permyakov E.A., Maximov V.V., Kogan V.M.* // Mendelev Commun. 2021. V. 31. № 4. P. 532.

Modeling of Critical Steps of Conversion of Synthesis Gas into Alcohols on Modified Molybdenum Disulfide Catalysts Using DFT in Plane Wave Basis Set

E. A. Permyakov^{1, *}, V. M. Kogan¹

¹*N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Leninsky Prosp., 47, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: permeakra@ioc.ac.ru*

The work discusses mechanistic aspects of higher alcohol synthesis on KCoMoS catalysts. A model of the active site is constructed and used in DFT calculations of surface species involved in higher alcohol synthesis. The activation energy of the key steps is found using NEB approach. Two main paths of C-O bond scissions are considered: the one involving formation of methyl and methylene intermediates. Mechanism of the follow-up chain growth is considered. The role of potassium is studied by comparing energy profiles of higher alcohol synthesis on active sites modified and not-modified by on pristine and potassium modified active sites. The most obvious effect of introduction of potassium into the model is stabilization of methylene intermediate.

Keywords: CoMoS, DFT, higher alcohol synthesis, synthesis-gas conversion

FUNDING

This work was supported by ongoing institutional funding. No additional grants to carry out or direct this particular research were obtained.