

NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT CƠ CHẾ PHẢN ỨNG OXI-ĐEHİĐRO HÓA PROPAN TRÊN XÚC TÁC $V_2O_5(001)$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIẾM HÀM MẬT ĐỘ SỬ DỤNG SÓNG PHẪNG VÀ THỂ GIẢ

Đến Tòa soạn 5-01-2009

NGUYỄN NGỌC HÀ¹, NGUYỄN MINH THỌ², TRẦN THÀNH HUẾ¹

¹Khoa Hoá học, Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Hoá học, Đại học Leuven Vương Quốc Bỉ

ABSTRACT

The reaction kinetics of the oxidative dehydrogenation of propane was studied by using periodic density functional theory with a plane-waves basis set and pseudopotential. The reaction proceeds via a Mars - van Krevelen redox mechanism and its elementary steps are identified, the activation of propane has been found to be the rate determining step.

I - MỞ ĐẦU

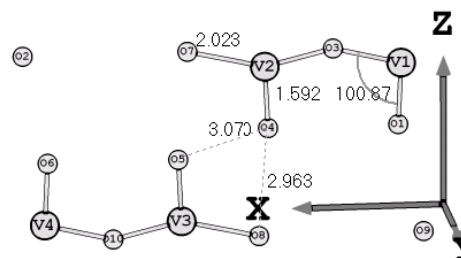
Phản ứng oxi-đehidro hóa (Oxidative DeHydrogenation: ODH) C_3H_8 sử dụng xúc tác V_2O_5 được sử dụng trong công nghiệp để sản xuất propen C_3H_6 với những ưu điểm chính: Nhiệt độ phản ứng không cao (475 - 550°C), sự cốc hóa được hạn chế [1]. Cho đến thời điểm hiện tại, mặc dù V_2O_5 đã được đưa vào sử dụng như một chất xúc tác thương mại cho quá trình ODH ankan nhưng cơ chế chi tiết đối với quá trình này vẫn còn những yêu cầu cần làm sáng tỏ thêm: bước quyết định phản ứng, cơ chế tái sinh xúc tác.

Trong công trình này, cơ chế phản ứng ODH C_3H_8 được nghiên cứu chi tiết bằng phương pháp phiếm hàm mật độ trong hệ tuần hoàn sử dụng sóng phẳng và thể giả. Kết quả tính toán phù hợp với cơ chế thực nghiệm Mars-van Krevelen.

II - MÔ HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP TÍNH

Tinh thể V_2O_5 thuộc kiểu cấu trúc orthorhombic ($a = 11,522 \text{ \AA}$, $b = 3,566 \text{ \AA}$, $c = 4,375 \text{ \AA}$), một ô mạng cơ sở có thành phần

V_4O_{10} (hình 1).



Hình 1: Cấu trúc V_4O_{10}

Ô mạng V_4O_{10} được coi như tạo nên từ 2 mặt $V_2O_5(001)$ song song với nhau, khoảng cách giữa 2 nguyên tử oxi gần nhất thuộc 2 mặt là 3,070 Å. Như vậy 2 mặt $V_2O_5(001)$ này liên kết yếu với nhau bởi lực van der Waals, khi tinh thể bị phân cắt, sự tách 2 mặt (001) này là dễ dàng hơn cả. Mặt $V_2O_5(001)$ được gọi là mặt đặc trưng của tinh thể V_2O_5 . Do vậy, các nghiên cứu được thực hiện chỉ với mặt $V_2O_5(001)$.

Các tính toán được thực hiện tại điểm gamma (Γ), sử dụng phiếm hàm tương quan trao đổi GGA-PBE, thể giả Ultrasoft Vanderbilt với ngưỡng cắt hàm sóng 25 ryd. Tham số mạng

cho supercell $V_2O_5(001)$ $1 \times 2 \times 2$ là $a = 11,5219$ Å, $b = 7,1334$ Å, $c = 17,0489$ Å, lớp chân không có độ dày 13 Å; trạng thái chuyển tiếp được xác định bằng phương pháp CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) với các tham số: tiêu chuẩn hội tụ về lực là $0,05$ eV/Å. Tất cả các phép tính toán sử dụng phần mềm mã nguồn mở PWscf [2]. Các tham số lựa chọn nêu trên đã được chứng minh là hợp lí để các kết quả nhận được là đủ độ tin cậy [3].

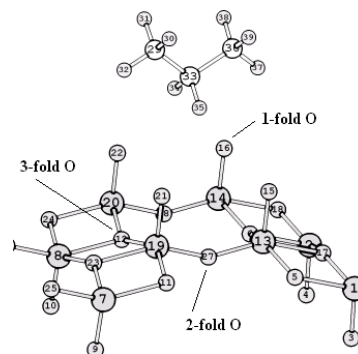
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Theo cơ chế Mars-van Krevelen, ở giai đoạn hấp phụ, C_3H_8 sẽ phản ứng với nguyên tử oxi của V_2O_5 . Các nguyên tử oxi phối trí 1 (1-fold O) trên bề mặt V_2O_5 chiếm ưu thế về không gian nên sẽ phản ứng với nhóm CH_2 hoặc CH_3 tạo các sản phẩm trung gian dạng C-O-H [5]. Xuất phát từ hệ $C_3H_8 + V_2O_5(001)$ (kí hiệu hệ I), có 3 khả năng hấp phụ: định hướng CH_2 xuống 1-fold O, định hướng CH_3 xuống 1-fold O và sự định hướng đồng thời cả CH_2 và CH_3 xuống 1-fold O (kèm theo sự phá vỡ liên kết C-C). Năng lượng liên kết $(CH_3)_2CH-H$ là 412.124 kJ/mol nhỏ hơn năng lượng liên kết $CH_3CH_2CH_2-H$ là 422.584 kJ/mol, hơn nữa gốc $(CH_3)_2CH-$ bền hơn gốc $CH_3CH_2CH_2-$ do có hiệu ứng siêu liên hợp mạnh hơn từ 2 nhóm CH_3 .

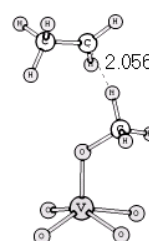
Điều này phù hợp với kết quả tính năng lượng hoạt hóa E_a và năng lượng hấp phụ Eads cho 2 khả năng hấp phụ này (bảng 1). Kiểu định hướng thứ 3 cũng được xét thêm là hấp phụ kèm theo sự bẻ gãy liên kết C-C, về mặt nhiệt động, năng lượng liên kết C-C khoảng 384 kJ/mol nhỏ hơn năng lượng liên kết C-H nhưng sự định hướng này rất không thuận lợi về mặt động học do trạng thái chuyển tiếp có cấu trúc rất kém bền (hình 3) nên có năng lượng rất cao.

Bảng 1: E_a và Eads các khả năng hấp phụ C_3H_8

Định hướng	E_a , kJ/mol	Eads, kJ/mol
CH_2 (tạo hệ I.1)	96,8997	-6,0133
CH_3	141,4714	15,5523
Bẻ gãy liên kết C-C	187,7669	77,0615



Hình 2: Hệ I



Hình 3: TS của quá trình hấp phụ phân cắt liên kết C-C

Như vậy, giai đoạn hấp phụ là sự định hướng ưu tiên CH_2 .

Xét chi tiết hơn, giai đoạn hấp phụ định hướng CH_2 gồm 2 bước (hình 4).

Dạng hình học của TS quá trình chuyển từ cấu trúc I tới cấu trúc I.1 (kí hiệu TS(I.1.1)) cho thấy, TS này được làm bền bởi hiệu ứng siêu liên hợp từ 2 nhóm CH_3 .

Từ cấu trúc trung gian I.1, ta sẽ khảo sát 2 hướng chính để tạo sản phẩm C_3H_6 (propen):

Hướng 1. Giải hấp trực tiếp từ I.1 (hình 5) tạo C_3H_6 .

Hướng 2. H4 của I.1 dịch chuyển sang O14 tạo hệ I.1.1 (hình 6) rồi sau đó giải hấp tạo C_3H_6 .

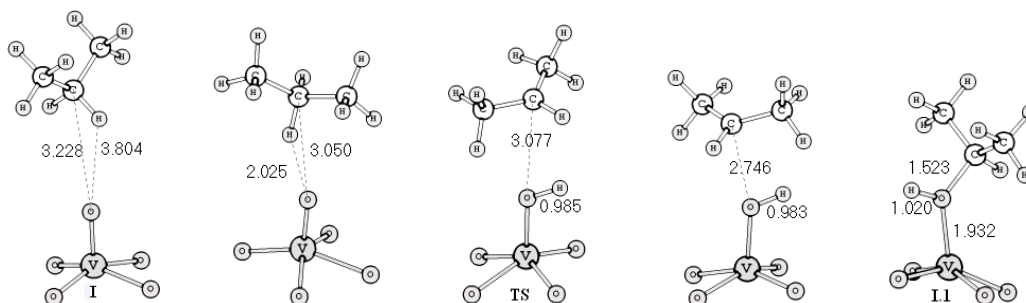
Hướng 1. Giải hấp trực tiếp từ I.1, bởi vì các nguyên tử H trong mỗi nhóm CH_3 cũng như 2 nhóm CH_3 với giả thiết ban đầu là không tương đương với nhau, do vậy một số đường phản ứng (Reaction Path: RP) sau được nghiên cứu - RP.I.1_I.1.P1: H3 của I.1 dịch chuyển tới O13 tạo H_2O và giải hấp tạo C_3H_6 (hệ sản phẩm I.1.P1).

- RP.I.1_I.1.P2: H1 của I.1 dịch chuyển tới C2, H5 dịch chuyển tới O13 tạo H₂O và giải hấp tạo C₃H₆ (hệ sản phẩm I.1.P2).

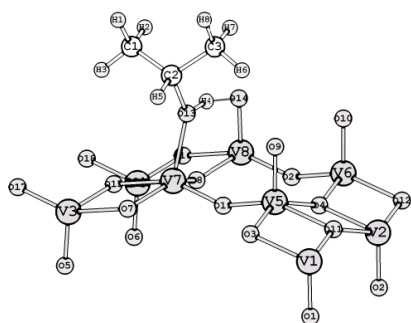
- RP.I.1_I.1.P3: H3 của I.1 dịch chuyển tới C2, H5 dịch chuyển tới O13 tạo H₂O và giải hấp tạo C₃H₆ (hệ sản phẩm I.1.P3).

- RP.I.1_I.1.P4: H6 của I.1 dịch chuyển tới O13 tạo H₂O và giải hấp tạo C₃H₆ (hệ sản phẩm I.1.P4).

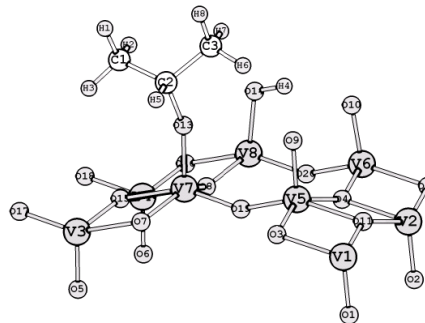
- RP.I.1_I.1.P5: H7 của I.1 dịch chuyển tới O13 tạo H₂O và giải hấp tạo C₃H₆ (hệ sản phẩm I.1.P5).



Hình 4: Một số cấu trúc (bao gồm TS và sản phẩm I.1) trong giai đoạn hấp phụ định hướng CH₂



Hình 5: Hệ I.1



Hình 6: Hệ I.1.1

Kết quả tính Ea và Eads các bước giải hấp theo hướng 1 được nêu trong bảng 2.

Bảng 2: Ea và Eads các giai đoạn giải hấp theo hướng 1

Đường phản ứng	Ea, kJ/mol	Eads, kJ/mol
RP.I.1_I.1.P1	100,6437	67,0812
RP.I.1_I.1.P2	151,8937	58,1290
RP.I.1_I.1.P3	348,3049	58,1285
RP.I.1_I.1.P4	94,0038	62,6784
RP.I.1_I.1.P5	101,7449	62,6787

Khi xét chi tiết, mỗi giai đoạn giải hấp từ I.1

có thể trải qua vài bước trước khi hình thành hệ sản phẩm C₃H₆.

Đường RP.I.1_I.1.P1, RP.I.1_I.1.P5 và đặc biệt là RP.I.1_I.1.P4 (dịch chuyển H6 từ I.1) thuận lợi hơn vì có Ea và Eads nhỏ hơn cả. Các giá trị Ea, Eads của 3 đường này gần như nhau cho thấy vai trò gần như tương đương của H3 với H6 (sự khác biệt nhỏ giữa Ea và Eads của RP.I.1_I.1.P1, RP.I.1_I.1.P4 gây nên bởi phía H6 có thêm nguyên tử O9, tuy nhiên với khoảng cách H6-O9 là 2,3644 Å khá lớn nên sự ảnh hưởng này là không lớn lắm) và H7. Câu trả lời chính xác nhất về các giá trị rất gần nhau của Ea giữa hai đường RP.I.1_I.1.P1 và RP.I.1_I.1.P4 được tìm ra khi nghiên cứu các cấu trúc trung gian đó là: Trạng thái chuyển tiếp của 3 đường

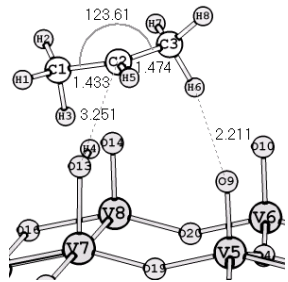
này gần giống nhau về hình học (hình 7, 8, 9) và có năng lượng gần như nhau. Với RP.I.1_I.1.P5, Ea cao hơn đôi chút so với RP.I.1_I.1.P1 và RP.I.1_I.1.P4 cho thấy sự ảnh hưởng của yếu tố không gian tới khả năng phản ứng, H7 ở cấu trúc I.1 bị ảnh hưởng không gian nhiều hơn H6 bởi gần các nguyên tử C2, C3 và H8 hơn, góc H6O13H4 = 93.087° (lớn hơn góc H7O13H4 = 67.077°) khá gần với góc HOH = 104,5° (trong phân tử H₂O). Giá trị năng lượng của các TS này gần như nhau.

Nghiên cứu chi tiết đường phản ứng RP.I.1_I.1.P4 bằng phương pháp NEB cho kết quả: H6 từ TS sẽ dịch chuyển tới O9 tạo nhóm

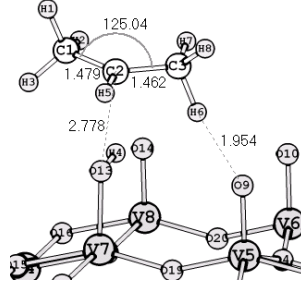
OH (phức I.1.P4*) và giải hấp, sau đó H6 mới chuyển về O13 tạo H₂O (hệ I.1.P4). Quá trình 2V-OH → V-OH₂ + V=O có ΔE = -2,7513 kJ/mol.

Cũng cần lưu ý rằng, ở hệ I.1.P4, H₂O chưa tách khỏi bề mặt V₂O₅, sự tách H₂O sẽ được đề cập sau.

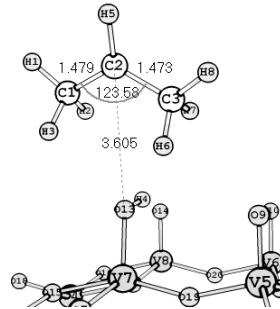
Sự xuất hiện bước trung gian tạo 2 nhóm OH trong RP.I.1_I.1.P4 bởi phức I.1.P4* bên hơn hệ I.1.P4 (ΔE=-2.7513 kJ/mol), tuy nhiên sự khác biệt không đáng kể về năng lượng này cho thấy sự chuyển qua lại giữa hai dạng cấu trúc này là dễ dàng: I.1.P4* ↔ I.1.P4.



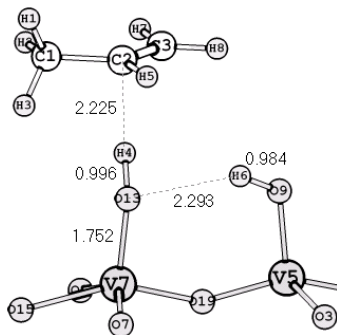
Hình 7: TS(I.1_I.1.P1)
E = -24947,5840 eV



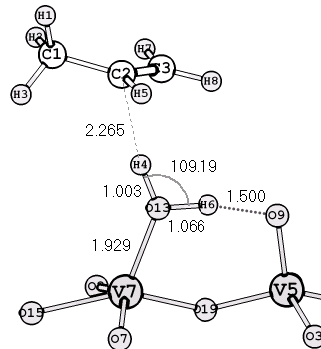
Hình 8: TS(I.1_I.1.P4)
E = -24947,6528 eV



Hình 9: TS(I.1_I.1.P5)
E = -24947,5725 eV



Hình 10: Phức I.1.P4*



Hình 11: Hệ I.1.P4

Với RP.I.1_I.1.P2 và đặc biệt RP.I.1_I.1.P3, khả năng tạo sản phẩm là rất khó khăn bởi Ea rất cao, điều này có thể giải thích bởi cấu trúc rất kém bền của TS(I.1_I.1.P3) (hình 12).

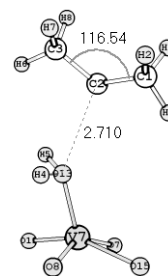
Mật độ electron tổng q (theo Lowdin) của các nguyên tử C trong TS(I.1_I.1.P3) và

TS(I.1_I.1.P4) cũng như mật độ electron trên các orbital 2s và 2p được nêu ở bảng 3. Sự giải tỏa electron tốt hơn ở C2 của TS(I.1_I.1.P4) thể hiện ở giá trị q nhỏ hơn. Giá trị lớn hơn của q_s ở C2 của TS(I.1_I.1.P3) gây bởi lí do AO 2s(C2) không còn khả năng xen phủ với AO 1s(H5)

trong khi giá trị nhỏ hơn của q_p lại gây nên bởi khả năng xen phủ mạnh hơn của các AO 2p(C2) với các AO 2p(C) khác. Có thể nhận thấy điều này khi phân tích các hệ số hàm sóng MO.

Lí do tiếp theo dẫn tới năng lượng của TS(I.1_I.1.P3) trở nên rất cao là sự hình thành cấu trúc V-OH₂ kém bền hơn so với cấu trúc V-OH của TS(I.1_I.1.P4) với hóa trị 2 bền vững của oxi. Thêm vào đó, kết quả tính độ từ hóa toàn phần (số electron có $m_s (+1/2)$ - số electron có $m_s (-1/2)$) là 0,11 với TS(I.1_I.1.P3), là 0,45 với TS(I.1_I.1.P4) và sự phân bố mật độ spin (tương ứng với các hình 13a và 13b) cho thấy: Lực đẩy giữa các electron được giảm đi ở TS(I.1_I.1.P4) vì có độ từ hóa toàn phần lớn hơn

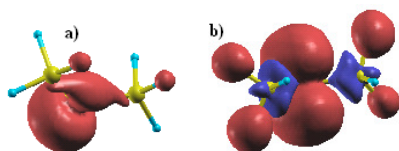
gấp 4 lần so với ở TS(I.1_I.1.P3), trong khi mật độ spin lại được phân bố đều trên toàn hệ (hình 13). Trái lại ở TS(I.1_I.1.P3), điều này dẫn tới sự tăng năng lượng so với TS(I.1_I.1.P4).



Hình 12: TS(I.1_I.1.P3)

Bảng 3: Mật độ và sự phân bố electron trên các AO của các nguyên tử cacbon thuộc TS(I.1_I.1.P3) và TS(I.1_I.1.P4)

	C1			C2			C3		
	Q	q_s	q_p	q	q_s	q_p	q	q_s	q_p
TS(I.1_I.1.P3)	4,4602	1,0539	3,4064	3,9459	1,2787	2,6672	4,4664	1,0571	3,4093
TS(I.1_I.1.P4)	4,4578	1,0448	3,4129	3,8957	1,0416	2,8541	4,4541	1,0417	3,4124



Hình 13: Mật độ spin của các TS

Như vậy có thể kết luận, khả năng nguyên tử H chạy dọc mạch C (như trong RP.I.1_I.1.P2 và RP.I.1_I.1.P3) là không được ưu tiên.

Hướng 2. Trước tiên, H4 của I.1 dịch chuyển sang O14 tạo hệ I.1.1 (hình 6). Quá trình này xảy ra dễ dàng vì $E_a = 5.1866$ kJ/mol, $E_{ads} = -43.3502$ kJ/mol. Hai đường phản ứng sau được nghiên cứu:

-RP. I.1.1_I.1.1.P1: H6 của I.1.1 dịch chuyển tới O9 đồng thời giải hấp tạo hệ sản phẩm I.1.1.P1;

-RP. I.1.1_I.1.1.P2: H6 của I.1.1 dịch chuyển tới O13 đồng thời giải hấp tạo hệ sản phẩm I.1.1.P2.

Kết quả tính E_a và E_{ads} các bước giải hấp theo hướng 2 được nêu trong bảng 4.

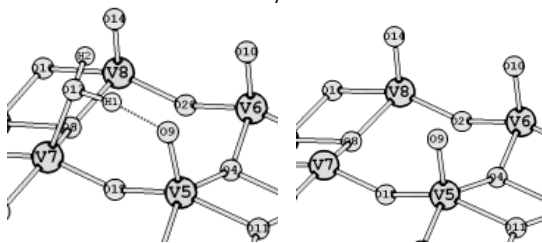
Bảng 4: E_a và E_{ads} các giai đoạn giải hấp theo hướng 2

Đường phản ứng	E_a , kJ/mol	E_{ads} , kJ/mol
RP. I.1.1_I.1.1.P1	121,9599	83,4704
RP. I.1.1_I.1.1.P2	130,9417	77,4224

Với E_a cũng như E_{ads} cao hơn so với RP.I.1_I.1.P1 và RP.I.1_I.1.P4, các đường RP. I.1.1_I.1.1.P1 và RP. I.1.1_I.1.1.P2 không được ưu tiên.

Các giai đoạn tái sinh xúc tác: Giải hấp H₂O, hấp phụ O₂ tạo V₂O₅. Sự giải hấp H₂O trên bề mặt V₂O₅ không thông qua trạng thái chuyển tiếp, năng lượng giải hấp $E_{des} = 175.0605$ kJ/mol. Sự giải hấp này đã tạo một “lỗ trống” trên nguyên tử V7 (hình 14), đó là một quá trình khử làm giảm mức oxi hóa của vanadi. Năng

lượng cần cho quá trình giải hấp khá lớn, tuy nhiên có sự bù đắp năng lượng từ quá trình hấp phụ O_2 . Hai khả năng hấp phụ O_2 được nghiên cứu: Hấp phụ không phân li 1 phân tử O_2 vào 1 “lỗ trống” $E_{ads} = -216,1828$ kJ/mol và hấp phụ phân li 1 phân tử O_2 vào 2 “lỗ trống” cạnh nhau với $E_{ads} = -683.3244$ kJ/mol.



Hình 14: Giải hấp H_2O tạo “lỗ trống” ở V7

Như vậy có thể đưa ra giả thiết: Khi xuất hiện 1 “lỗ trống” đầu tiên, 1 phân tử O_2 sẽ bị hấp phụ không phân li vào “lỗ trống” đó; khi “lỗ trống” tiếp theo xuất hiện thì có sự phân li O_2 (bị hấp phụ trước đó), 1 nguyên tử O sẽ chuyển vào “lỗ trống” thứ hai này. Sự hấp phụ O_2 xảy ra dễ dàng mà không qua bất kì trạng thái chuyển tiếp nào (kết quả phân tích đường phản ứng bằng phương pháp NEB). Sự dịch chuyển “lỗ trống” chẳng hạn từ V7 sang V5 (nghĩa là O9 dịch chuyển từ V5 sang V7) rất khó xảy ra về mặt động học vì $E_a = 320,4459$ kJ/mol mặc dù thuận lợi về mặt nhiệt động ($\Delta E = 0$ kJ/mol), như vậy sự tái sinh xúc tác theo cơ chế này chỉ xảy ra khi xuất hiện các “lỗ trống” cạnh nhau.

IV - KẾT LUẬN

Cơ chế ưu tiên của phản ứng ODH C_3H_8 trên V_2O_5 gồm các giai đoạn: Hấp phụ C_3H_8 định hướng CH_2 tạo I.1; Từ I.1, theo R.P.I.1_I.1.P4

tạo sản phẩm C_3H_6 . Giai đoạn chậm nhất quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn hấp phụ C_3H_8 , kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm [1]. $E_a = 96,8997$ kJ/mol so với E_a (thực nghiệm) = 87 [4], 110-120 [5], 122 ± 6 kJ/mol [1]; nguyên nhân của sự sai khác với thực nghiệm bởi các giá trị thực nghiệm đo được với xúc tác V_2O_5 trên nền chất mang nào đó (thường là các oxit kim loại).

Công trình này được hỗ trợ bởi đề tài nghiên cứu khoa học cấp Bộ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội: Nghiên cứu phản ứng oxi - dehiđro hóa ankan (ODH) trên một số hệ xúc tác oxit kim loại bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng, mã số: B2008-17-132. Chúng tôi cũng xin cảm ơn Tiến Sĩ Lê Minh Cẩm bởi những thảo luận hữu ích về phương pháp thực nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. Late, E. A. Blekkan. Journal of Natural Gas Chemistry, 11, 33 - 42 (2002).
2. <http://www.pwscf.org/>
3. Nguyễn Ngọc Hà, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ; Periodic Density Functional Theory Study of the Oxidative Dehydrogenation of n-butane on the (001) Surface of V_2O_5 ; International Conference of Theory and Application of Computational Chemistry 2008 (TACC2008).
4. R.Grabowski. Catalysis Reviews, 48, 199 - 268 (2006).
5. Morris D. Argyle, Kaidong Chen, Alexis T. Bell, and Enrique Iglesia. Journal of Catalysis, **208**, 139 - 149 (2002).