

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI**

**Nguyễn Ngọc Hà**

**NGHIÊN CỨU LÝ THUYẾT  
PHẢN ỨNG OXI – ĐỀ HIDRO HÓA ANKAN NHẹ  
TRÊN XÚC TÁC  $V_2O_5$  BẰNG PHƯƠNG PHÁP PHIÊM HÀM MẬT ĐỘ**

**Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và Hóa lý**

**Mã số: 62.44.31.01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC**

**HÀ NỘI - 2010**

Công trình được hoàn thành tại:

- *Bộ môn Hóa lí thuyết và Hóa lí, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.*
- *Phòng thí nghiệm Hóa học lượng tử, khoa Hóa học, Trường Đại học sư phạm Hà Nội.*

Người hướng dẫn khoa học:   **PGS. TS. Trần Thành Huế**  
  **GS.TSKH. Nguyễn Minh Thọ**

Phản biện 1: GS.TSKH Đặng Ứng Vận

Phản biện 2: GS.TSKH Nguyễn Đức Hùng

Phản biện 3: GS.TS Nguyễn Minh Tuyên

Luận án sẽ được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp Nhà nước tại trường ĐHSP Hà Nội vào hồi ..... giờ ..... ngày ..... tháng ..... năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Thư viện Trường ĐHSP Hà Nội

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Nguyễn Ngọc Hà và Lương Thiện Tài (2007); *Bước đầu khảo sát quá trình hấp phụ hóa học của eten, propen và iso-buten trên zeolit chabazite bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Báo cáo tại hội nghị Hóa học xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ IV, tr. 147 - 155.
2. Trần Thành Huế, Nguyễn Ngọc Hà, Nguyễn Minh Thọ (Dec. 21-22/2007); *Ab-initio Modeling of the Oxidative Dehydrogenation of Butane over  $V_2O_5$  (001) Catalysts*; Joint Symposium on Computational Chemistry Hanoi; Abstract, 39-41.
3. Trần Thành Huế, Nguyễn Ngọc Hà (2008); *Nghiên cứu khả năng hấp phụ NO và CO trên bề mặt Pt(001) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng*; Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 12 (84), tr.41 –43.
4. Trần Văn Tân, Nguyễn Ngọc Hà, Trần Thành Huế (2008); *Khảo sát sự hấp phụ  $SO_2$  lên bề mặt một số oxit kim loại bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 2 (74), tr.41 –44.
5. Trần Văn Tân, Nguyễn Ngọc Hà, Trần Thành Huế (2008); *Khảo sát sự hấp phụ  $SO_2$  lên bề mặt một số oxit kim loại mang Pt bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 4 (76), tr.37 –40.
6. Nguyễn Ngọc Hà, Hoàng Văn Hùng, Đỗ Thị Sang và Lê Minh Cầm (2009); *Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ As của Zeolit bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Báo cáo tại hội nghị Hóa học xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ V, tr. 233 – 240.
7. Nguyễn Ngọc Hà, Lê Minh Cầm (2009); *Nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ NO trên Mordenite bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Tạp chí Hóa học T.47(2A), tr.485 –490.
8. Nguyễn Ngọc Hà, Trần Thành Huế, Nguyễn Minh Thọ (2009); *Nghiên cứu lý thuyết phản ứng oxi-đề hiđro hóa n-butan trên xúc tác  $V_2O_5$  bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng và thế giả*; Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 2 (86), tr.43 –48.
9. Nguyễn Ngọc Hà, Lê Minh Cầm, Trần Thành Huế (2009); *Mô phỏng lượng tử trong việc nghiên cứu các quá trình dị thể*; Báo cáo tại hội nghị Hóa học xúc tác và hấp phụ toàn quốc lần thứ V, tr. 89 - 99.

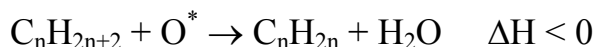
10. Lương Thiện Tài, Lê Minh Cầm, Nguyễn Ngọc Hà (2009); *Nghiên cứu lý thuyết sự hấp phụ eten, propen và iso-buten trên Chabazite bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*; Tạp chí Hóa học T.47(2A), tr.261 –266.
11. Đinh Thị Thúy, Nguyễn Ngọc Hà (2009); *Nghiên cứu sự hấp phụ CO trên bề mặt Pd (001) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng và thế giả*; Tạp chí Hoá học và Ứng dụng, số 15 (99), tr.44 –48.
12. Ngọc Ha Nguyen, Thanh Hue Tran, Minh Tho Nguyen (2009); *Study of the Adsorption Step in the Oxidative Dehydrogenation of Propane on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001) Using Calculations of Electronic Density of States*; Interdiscip. Sci. Comput. Life Sci. 1:308-314, DOI: 10.1007/s12539-009-0050-9.
13. Ngọc Ha Nguyen, Thanh Hue Tran, Minh Tho Nguyen (2009); *Periodic Density Functional Theory Study of the Oxidative Dehydrogenation of n-butane on the (001) Surface of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*; The International conference on Theory and Application of Computational Chemistry, september, 2008. The proceedings has been chosen to publish by the American Institute of Physics, AIP Conf. Proc, Volume 1102, 287-290.
14. Lê Minh Cầm, Nguyễn Ngọc Hà và Lê Hải Thùy; *Hoạt tính xúc tác của V/MeO<sub>x</sub> trong phản ứng (ODH) n-Butan*; Tạp chí Hóa học (chờ đăng).
15. Lê Minh Cầm, Nguyễn Ngọc Hà, Trần Thị Hiền; *Tính chất xúc tác của V trong hệ V-Mg-O đối với quá trình oxi dehydro hóa của n-butan*; Tạp chí Hóa học (chờ đăng).
16. Nguyễn Ngọc Hà, Nguyễn Minh Thọ, Trần Thành Huế; *Nghiên cứu lý thuyết phản ứng oxi-đề hiđro hóa propan trên xúc tác V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (001) bằng phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng và thế giả*; Tạp chí Hóa học (chờ đăng).
17. Ngọc Ha Nguyen, Thanh Hue Tran, Minh Tho Nguyen, Minh Cam Le; *Density Functional Theory Study of the Oxidative Dehydrogenation of Propane on the (001) Surface of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*; International Journal of Quantum Chemistry, Published online 00 Month 2009 in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)). DOI 10.1002/qua.22389.
18. Ngọc Ha Nguyen and Minh Cam Le; *Theoretical study of the interaction between C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and mordenite zeolite by periodic density functional theory method*; International Journal of Quantum Chemistry, Published Online: May 18 2010 in Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com)). DOI: 10.1002/qua.22566

19. Ngoc Ha Nguyen, Shane Kendell, Cam Le Minh and Trevor Brown; *Mechanistic Investigation into the Rearrangement of Lactone into Methacrylic Acid over Phosphomolybdic Acid Catalyst*; Catal Lett (2010) 136:28–34. DOI 10.1007/s10562-010-0321-4.

## MỞ ĐẦU

### 1. Lí do chọn đề tài

Phản ứng ODH được sử dụng trong công nghiệp để chuyển hóa ankan ( $C_3H_8$  và  $C_4H_{10}$ ) thành anken, một nguyên liệu quan trọng hàng đầu trong công nghiệp hóa học.



$O^*$  là oxi trong thành phần chất xúc tác. Chất xúc tác  $V_2O_5$  được sử dụng rộng rãi trong phản ứng ODH bởi những ưu điểm chính: độ chuyển hóa, độ chọn lọc cao cũng như không đòi hỏi điều kiện phản ứng khắc khe. Với cùng một chất xúc tác  $V_2O_5$ , khi được đặt trên các chất mang khác nhau, hoạt tính xúc tác sẽ thay đổi, trong thực tế người ta thường sử dụng một số oxit kim loại như  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  ... làm chất mang.

Cho tới thời điểm hiện tại theo thông tin chúng tôi được biết, có lẽ chưa có bất cứ công trình lí thuyết nào nghiên cứu về phản ứng ODH n-butan cũng như chưa có công trình nào về vai trò của chất mang (theo mô hình tuần hoàn). Trong một số công trình đã công bố, chủ yếu về ODH  $C_3H_8$  (xem chương Tổng quan), việc sử dụng lí thuyết hóa học lượng tử để giải thích về sự lựa chọn tâm phản ứng, cơ chế phản ứng đều còn hạn chế, ảnh hưởng của nhiệt độ không được kể tới,...Xuất phát từ tính chất quan trọng của phản ứng ODH trong công nghiệp hóa học, với mong muốn góp phần giải quyết một phần nào đó những vấn đề còn tồn tại nêu trên, chúng tôi đã chọn đề tài “*Nghiên cứu lí thuyết phản ứng oxi – dehydro hóa ankan nhẹ trên xúc tác  $V_2O_5$  bằng phương pháp phiếm hàm mật độ*”.

### 2. Mục đích

***Áp dụng lí thuyết phiếm hàm mật độ cho hệ tuần hoàn trong việc tính với hệ xúc tác dị thể***

Sử dụng DFT cho hệ tuần hoàn với bộ hàm cơ sở sóng phẳng và thế giả một cách có hệ thống để nghiên cứu những vấn đề cụ thể: Phản ứng ODH ankan nhẹ trên xúc tác  $V_2O_5$ ; các ankan được nghiên cứu là  $C_3H_8$  (để kiểm tra độ tin cậy của phương pháp tính so với những công trình nghiên cứu lí thuyết đã có cũng như

tính thêm về ảnh hưởng của chất mang) và n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (chưa được nghiên cứu lí thuyết từ trước đến nay).

### ***Dự đoán và giải thích kết quả lí thuyết cũng như thực nghiệm trên nền tảng cơ sở hóa học lượng tử***

Một vấn đề quan trọng đó là các kết quả tính cũng như số liệu thực nghiệm cần được giải thích và làm sáng tỏ theo lí thuyết lượng tử. Các lí thuyết HSAB, obitan phân tử biên, mật độ electron, ..., sẽ được sử dụng với mục đích này.

### ***Đề xuất giải pháp khoa học mới***

Ngoài việc vận dụng những nền tảng đã có sẵn, việc đề xuất những giải pháp khoa học mới là rất quan trọng, bởi nó góp phần làm hoàn thiện thêm các giải pháp dựa trên những nền tảng lí thuyết đã được xây dựng.

## **3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

(1). Khảo sát bề mặt thể năng (xác định cơ chế phản ứng)

- C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> trên V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001).
- n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> trên V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001).
- Bước hấp phụ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> trên các dạng phân tán: VO<sub>4</sub>, (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> và (V<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)<sub>n</sub> trên chất mang MgO.
- Bước hấp phụ C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> trên Mg<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.
- Cơ chế tái sinh xúc tác V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

(2). Khảo sát độ bền nhiệt của cấu trúc bằng phương pháp động lực phân tử Car-Parrinello.

- Ở nhiệt độ 473, 573, ..., 973K.
- Hệ khảo sát: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> trên V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001) và C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> trên V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001).

(3). Đề xuất phương pháp áp dụng mật độ trạng thái mức Fermi để tính độ mềm cho hệ tuần hoàn.

(4). Sử dụng mật độ trạng thái riêng để nghiên cứu sự tham gia của mỗi trạng thái trong phản ứng, xác định hướng không gian của phản ứng, giải thích cơ chế sự dịch chuyển electron từ ankan sang V<sup>+5</sup>.

(5). Cải tiến cách áp dụng phương pháp obitan biên, giải thích và tìm mối liên hệ giữa  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  với khả năng xúc tác theo lý thuyết obitan biên. Từ đó đánh giá ảnh hưởng của chất mang.

(6). Bằng cách tính phổ XANES nghiên cứu sự thay đổi số oxi hóa trong phản ứng ODH.

(7). Nghiên cứu thực nghiệm một số vấn đề để kiểm chứng việc tính lý thuyết.

#### **4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài**

##### ***Ý nghĩa khoa học***

- Góp phần làm rõ thêm về cơ chế ODH một số ankan nhẹ trên hệ xúc tác  $\text{V}_2\text{O}_5$ .
- Vận dụng lý thuyết hóa học lượng tử để giải quyết các bài toán thực tiễn và đề xuất giải pháp để việc nghiên cứu có kết quả tốt.
- Hệ thống hóa phương pháp khảo sát động học phản ứng, tính chất vật liệu đầy đủ, chi tiết theo phương pháp phiếm hàm mật độ sử dụng sóng phẳng và thế giả cho hệ dị thể rắn - khí.

##### ***Ý nghĩa thực tiễn***

Việc hiểu biết đầy đủ về cơ chế phản ứng ODH sẽ định hướng việc điều khiển phản ứng theo hướng có lợi nhất cho quá trình sản xuất. Việc tìm được chất xúc tác có độ chuyển hóa và đặc biệt là độ chọn lọc sản phẩm anken cao hơn trong điều kiện nhiệt độ phản ứng lại thấp hơn (so với xúc tác đang được sử dụng) hiện đang là vấn đề ưu tiên hàng đầu trong công nghiệp hóa học.

Tính lý thuyết chỉ ra cơ chế ưu tiên, sản phẩm ưu tiên trong phản ứng ODH; vùng nhiệt độ được phép; định hướng việc lựa chọn chất mang; định hướng việc lựa chọn cấu trúc xúc tác,... Sự đúng đắn của phép tính được kiểm chứng qua kết quả thực nghiệm. Như vậy, việc kết hợp tính toán lý thuyết và thực nghiệm sẽ đem lại rất nhiều ích lợi khi nghiên cứu về một quá trình nghiên cứu.

##### **Bố cục của luận án:**

Luận án gồm 121 trang với 26 bảng số liệu, 86 hình, 103 tài liệu tham khảo và 9 trang phụ lục. Phần mở đầu: 4 trang; Tổng quan: 7 trang; Cơ sở và phương pháp: 23 trang; Kết quả và thảo luận: 71 trang, Kết luận: 3 trang; Danh mục công trình công bố: 3 trang; Tài liệu tham khảo: 10 trang.



## Chương 1. TỔNG QUAN

- Giới thiệu về vai trò và những ưu điểm của phản ứng ODH.
- Tình hình nghiên cứu về phản ứng ODH:
  - Thực nghiệm: Rất nhiều công trình, phản ứng tuân theo cơ chế Mars-van Krevelen, giai đoạn hấp phụ ankan trên xúc tác quyết định tốc độ phản ứng toàn phần.
  - Tính lí thuyết: Rất ít nghiên cứu, chưa tìm thấy các nghiên cứu lí thuyết cho phản ứng ODH butan cũng như vai trò của chất mang trong hệ xúc tác.
- Phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong đề tài: Mô hình rắn-khí với điều kiện biên tuần hoàn, phần mềm PWscf với bộ hàm cơ sở sóng phẳng và thế giả. Trạng thái chuyển tiếp được xác định bởi phương pháp CI-NEB, độ bền nhiệt các cấu trúc được nghiên cứu bởi phương pháp động lực phân tử CPMD. Phổ hấp thụ Xray khảo sát cấu trúc electron gần biên. Lí thuyết HSAB và lí thuyết obitan phân tử biên dùng để dự đoán và giải thích tâm hoạt động và khả năng phản ứng.

## Chương 2. CƠ SỞ VÀ PHƯƠNG PHÁP

- Lí thuyết phiếm hàm mật độ: Phương pháp DFT, phiếm hàm năng lượng.
- Ô mạng cơ sở và sóng phẳng: Bộ hàm cơ sở sóng phẳng, ngưỡng cắt.
- Phương pháp thế giả: Phương pháp thế giả cho phần lõi nguyên tử.
- Phương pháp động lực phân tử: Phương pháp CPMD.
- Phương pháp Nudged Elastic Band: Xác định trạng thái chuyển tiếp.

## Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tham số và mô hình tính

**1. Tham số tính:** Ecut = 25 Ryd; lưới điểm  $k$  được sử dụng là 1x4x3 khi tối ưu tham số mạng, 2x7x6 cho cấu trúc dải năng lượng; 1x1x1 (điểm Gamma) cho tất cả các tính toán tối ưu cấu trúc, bề mặt thế năng và động lực phân tử đối với supercell.

### 2. Mô hình supercell (siêu ô mạng cơ sở):

Các tính toán trong công trình này sử dụng supercell kích thước 1x2x1 (khi tính cho C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) và 2x2x1 (khi tính cho C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) với độ dày lớp chân không là 17 Å. Các

kết quả nêu ở bảng 3 và 4 cho thấy sự phù hợp tốt với thực nghiệm, khẳng định kích thước supercell và tham số lựa chọn là hợp lí.

**Bảng 3.** Tham số cấu trúc của  $C_3H_8$ , độ dài liên kết  $r$  (Å) và góc liên kết  $a$  (độ).

	$r(C-C)$	$a(C-C-C)$
Tính lí thuyết	1.54	112.1
Thực nghiệm	1.54 [64]	112.4 [65]

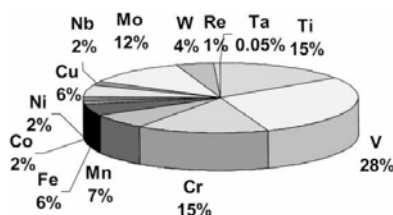
**Bảng 4.** Tham số mạng của  $V_2O_5$  và độ dài liên kết V-O (theo Å).

	$a$	$b$	$c$	$r(V-O(1))$	$r(V-O(2))$
Tính lí thuyết	11.449	3.518	4.121	1.59	1.77
Thực nghiệm [33]	11.522	3.566	4.375	1.59	1.78

### 3.2. Cơ chế phản ứng ODH $C_3H_8$ và $n-C_4H_{10}$ trên xúc tác $V_2O_5$

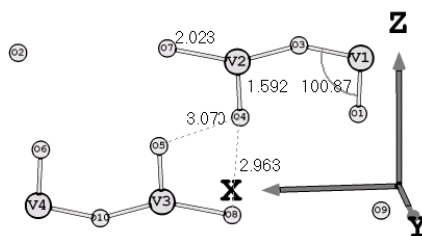
#### 1. Chất xúc tác Vanadi pentoxit $V_2O_5$

Vanadi là kim loại được dùng nhiều nhất trong các phản ứng sử dụng xúc tác oxit kim loại [90] với lí do chính là vanadi có nhiều mức oxi hóa: +2 ( $3d^3$ ), +3 ( $3d^2$ ), +4 ( $3d^1$ ) và +5 ( $3d^0$ ). Trong  $V_2O_5$ , vanadi ở mức oxi hóa +5, có các obitan 3d trống nên rất dễ nhận electron để chuyển xuống các mức oxi hóa thấp hơn (chủ yếu là +4 vì các mức +2 và +3 rất kém bền).



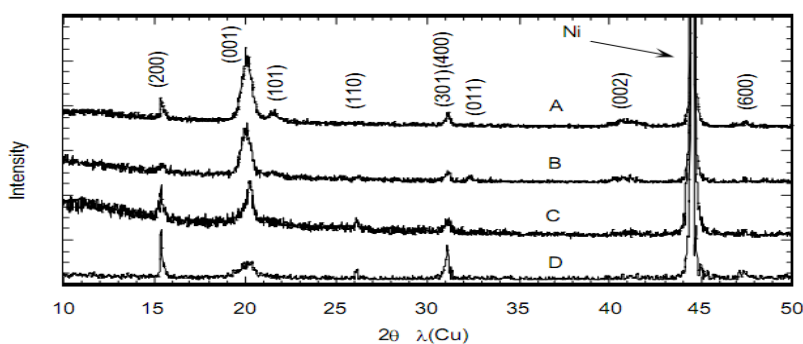
**Hình 7.** Tỷ lệ các oxit kim loại được sử dụng làm chất xúc tác trong công nghiệp (thống kê từ năm 1967-2000) [90].

Tinh thể  $V_2O_5$  thuộc kiểu cấu trúc trực thoi ( $a = 11.522$  Å,  $b = 3.566$  Å,  $c = 4.375$  Å), một ô mạng cơ sở có thành phần  $V_4O_{10}$  (hình 8).



**Hình 8.** 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) vì thế được gọi là mặt đặc trưng của tinh thể  $V_2O_5$ . Phân tích này phù hợp với kết quả đo phổ XRD (hình 9)



**Hình 9.** Phổ XRD của phiến mỏng  $V_2O_5$  800 nm trên lớp Ni [25].

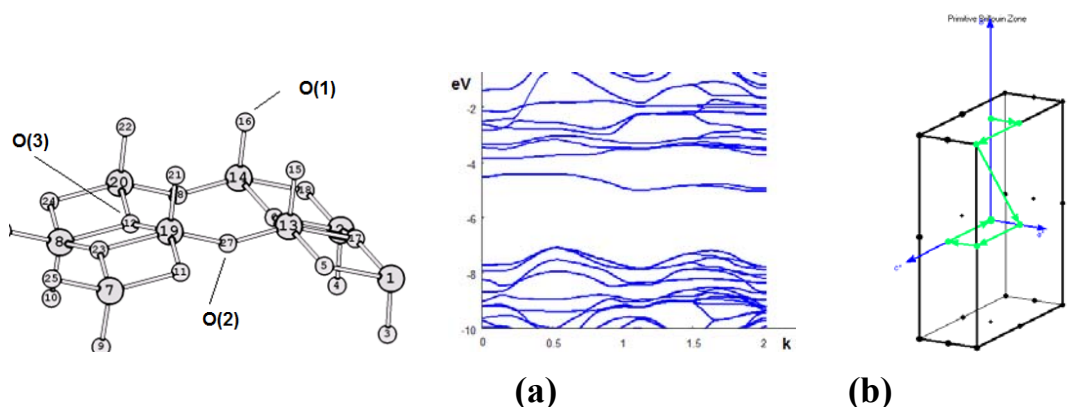
Từ các lí do nêu trên, các nghiên cứu trong công trình này được thực hiện chỉ với mặt  $V_2O_5$ (001).

Có 3 loại nguyên tử oxi với số phối trí khác nhau: Phối trí 1, 2 và 3 được kí hiệu lần lượt là O(1), O(2) và O(3) (hình 10). Các nguyên tử oxi phối trí 1 trên bề mặt  $V_2O_5$  chiếm ưu thế về không gian nên sẽ được ưu tiên phản ứng với nhóm  $CH_2$  hoặc  $CH_3$  của ankan tạo các sản phẩm trung gian với liên kết C-O-H.

Ở dạng tinh thể,  $V_2O_5$  có khoảng năng lượng HOMO-LUMO [19,32,91,102] khá lớn,  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO}) = 2.38 \text{ eV}$  (tại điểm Gamma), giá trị này gần như không đổi ở các điểm khác (hình 11a); với giá trị lớn như vậy,  $V_2O_5$  phải là chất cách

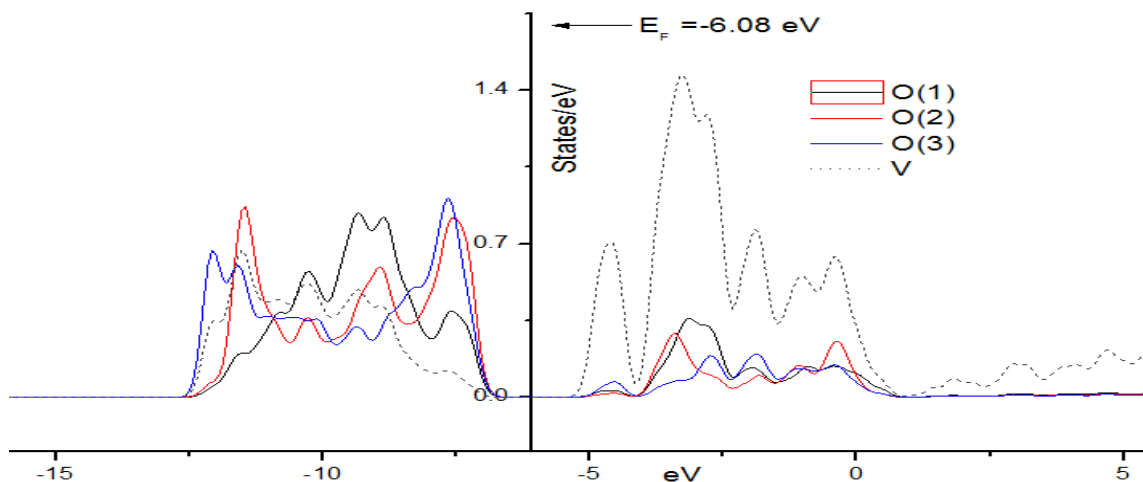
điện và hơn nữa rất khó thể hiện khả năng nhường electron, trái lại, là khả năng nhận electron.

Khả năng nhận electron phụ thuộc vào nhiều yếu tố, một trong số những yếu tố này là sự có mặt của các trạng thái không bị chiếm của  $V^{+5}$  với mật độ lớn ngay phía trên mức Fermi (hình 12). Yếu tố về sự phù hợp về tính đối xứng obitan cũng được xét tới bởi các phương pháp PDOS và obitan phân tử biên (xem phần 3.3).



**Hình 10.** Mặt  $V_2O_5(001)$ . **Hình 11.** Cấu trúc dải năng lượng  $V_2O_5$  và các điểm  $k$  đối xứng cao trong vùng IBZ.

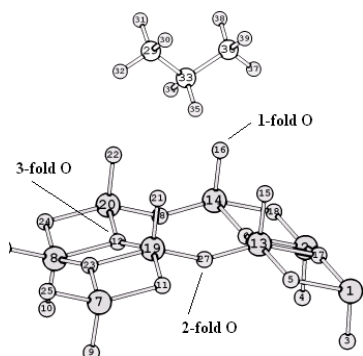
Kết quả trên hình 12 cho thấy, các trạng thái không bị chiếm (các trạng thái có năng lượng lớn hơn năng lượng mức Fermi  $E_F$ ) của V có mật độ lớn hơn cả, trong khi đó các trạng thái bị chiếm của các nguyên tử O lại là phổ biến. Từ kết quả này, ta có thể dự đoán về khả năng oxi hóa của  $V^{+5}$  trong  $V_2O_5$  gây nên bởi một lượng lớn các trạng thái (các obitan hóa trị) trống có khả năng nhận electron.



**Hình 12.** Mật độ trạng thái của các nguyên tử O và V trong  $V_2O_5$ .

Kết quả LDOS (hình 12) còn chỉ ra rằng, nếu không xét về yếu tố không gian thì không có sự khác biệt đáng kể nào về cấu trúc năng lượng electron trên các nguyên tử O(1), O(2) và O(3).

## 2. Nghiên cứu lí thuyết cơ chế phản ứng ODH của $C_3H_8$ trên $V_2O_5(001)$



**Hình 13.** Hệ 1.

Từ hệ 1, có 7 khả năng định hướng hấp phụ được xét là:

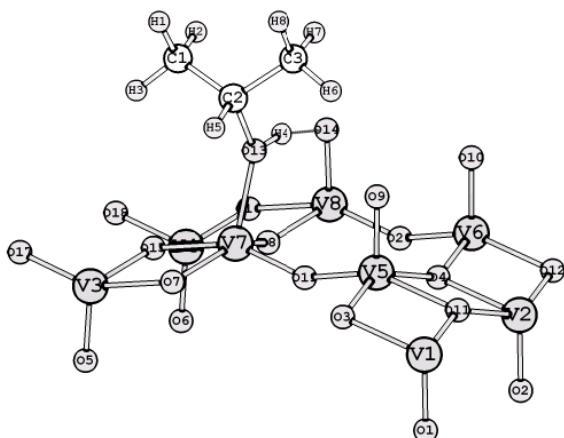
- Định hướng nhóm  $CH_2$  hay nhóm  $CH_3$  vào lần lượt O(1), O(2) và O(3).
- Định hướng bề gãy liên kết C-C vào O(1).

**Bảng 5.** Ea và Eads (theo kJ/mol) các khả năng hấp phụ  $C_3H_8$ .

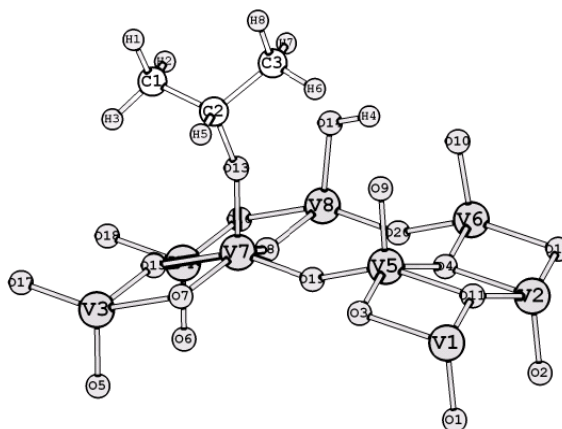
<b>Định hướng</b>	<b>O(1)</b>		<b>O(2)</b>		<b>O(3)</b>	
	<i>Ea</i>	<i>Eads</i>	<i>Ea</i>	<i>Eads</i>	<i>Ea</i>	<i>Eads</i>
$CH_2$	96.8997	-6.0133	123.9352	-11.3049	164.1304	151.5694
$CH_3$	141.4714	15.5523	123.9415	-3.3496	180.20848	96.7197
C-C	187.7669	77.0615				

Từ kết quả tính (bảng 5), khả năng định hướng  $CH_2 \cdots O(1)$  được ưu tiên nhất do có Ea thấp nhất cũng như có Eads âm.

Phức  $\sigma$  được hình thành sau khi hấp phụ  $C_3H_8$  với định hướng  $CH_2 \cdots O(1)$  gọi là hệ 2. Từ hệ 2, xét 7 khả năng hình thành sản phẩm propen.



**Hình 16. Hệ 2.**



**Hình 17. Hệ 3.**

**Hướng 1:** Giải hấp trực tiếp từ hệ **2**, bởi vì các nguyên tử H trong mỗi nhóm CH<sub>3</sub> cũng như trong 2 nhóm CH<sub>3</sub> (của phức σ) là không tương đương với nhau, do vậy, có 5 đường phản ứng (Reaction Path: RP) sau được nghiên cứu.

- RP.I: H3 của hệ **2** dịch chuyển tới O13 tạo H<sub>2</sub>O và giải hấp tạo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (gọi là hệ sản phẩm **2a**);
- RP.II: H1 của hệ **2** dịch chuyển tới C2, H5 dịch chuyển tới O13 tạo H<sub>2</sub>O và giải hấp tạo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (gọi là hệ sản phẩm **2b**);
- RP.III: H3 của hệ **2** dịch chuyển tới C2, H5 dịch chuyển tới O13 tạo H<sub>2</sub>O và giải hấp tạo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (gọi là hệ sản phẩm **2c**);
- RP.IV: H6 của hệ **2** dịch chuyển tới O13 tạo H<sub>2</sub>O và giải hấp tạo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (gọi là hệ sản phẩm **2d**);
- RP.V: H7 của hệ **2** dịch chuyển tới O13 tạo H<sub>2</sub>O và giải hấp tạo C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (gọi là hệ sản phẩm **2e**).

**Bảng 6.** Ea và Eads (theo kJ/mol) các giai đoạn giải hấp theo hướng 1.

<i>Đường phản ứng</i>	<i>Ea</i>	<i>Eads</i>
RP.I	100.6437	67.0812
RP.II	151.8937	58.1290
RP.III	348.3049	58.1285
<b>RP.IV</b>	<b>94.0038</b>	<b>62.6784</b>
RP.V	101.7449	62.6787

- Đường RP.IV là ưu tiên nhất.
- Khả năng dịch chuyển H dọc mạch cacbon là khó khăn (RP.II và RP.III).

**Hướng 2:** Trước tiên, H4 của hệ 2 dịch chuyển sang O14 tạo hệ 3 (hình 17). 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.VI: H6 của hệ 3 dịch chuyển tới O9 đồng thời giải hấp tạo hệ sản phẩm 3a;

-RP.VII: H6 của hệ 3 dịch chuyển tới O13 đồng thời giải hấp tạo hệ sản phẩm 3b.

**Bảng 8.**  $E_a$  và  $E_{ads}$  (theo kJ/mol) các giai đoạn giải hấp theo hướng 2.

<i>Đường phản ứng</i>	<i><math>E_a</math></i>	<i><math>E_{ads}</math></i>
RP. VI	121.9599	83.4704
RP. VII	130.9417	77.4224

**Kết luận:** Đường phản ứng ưu tiên nhất trong phản ứng ODH  $C_3H_8$  (xét cả hai hướng) là đường RP.IV. Bước quyết định tốc độ phản ứng của đường RP.IV là bước hấp phụ  $C_3H_8$  xuống  $V_2O_5(001)$ , năng lượng hoạt hóa của bước này là 96.8997 kJ/mol. Giá trị này khá phù hợp với kết quả thực nghiệm 82.9026 kJ/mol [20] do Ballivet và đồng tác giả thực hiện với  $V_2O_5$  nguyên chất. Cheng và đồng tác giả [68] đã sử dụng phương pháp DFT để nghiên cứu lí thuyết cơ chế ODH propan, kết quả năng lượng bước quyết định tốc độ phản ứng là 100.0693 kJ/mol và cũng là bước hấp phụ; Fu và đồng tác giả [44] cũng cho những kết luận tương tự nhưng với năng lượng hoạt hóa 114.3051 kJ/mol. Nói chung các kết quả tính lí thuyết trong công trình này cũng như các công trình khác được xem như phù hợp với nhau.

### 3. Nghiên cứu lí thuyết cơ chế phản ứng ODH của $C_4H_{10}$ trên $V_2O_5(001)$

**Bảng 9.**  $E_a$  và  $E_{ads}$  (theo kJ/mol) các khả năng hấp phụ  $C_4H_{10}$ .

<i>Định hướng</i>	<i>O(1)</i>		<i>O(2)</i>		<i>O(3)</i>	
	<i><math>E_a</math></i>	<i><math>E_{ads}</math></i>	<i><math>E_a</math></i>	<i><math>E_{ads}</math></i>	<i><math>E_a</math></i>	<i><math>E_{ads}</math></i>
$CH_2$	<b>121.5231</b>	3.6170	130.3757	8.1855	186.3875	156.9082

---

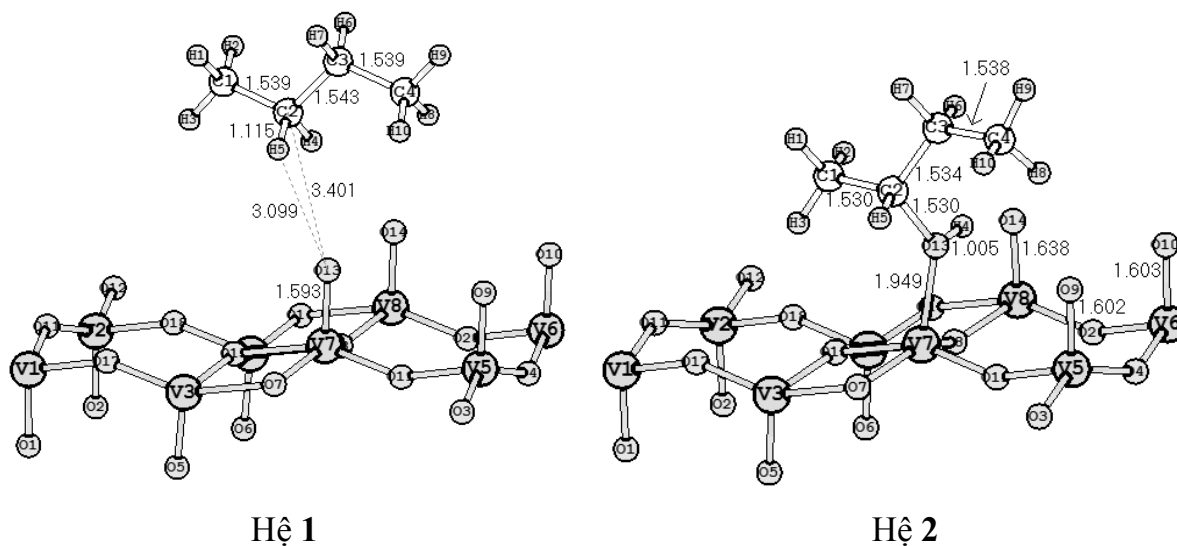
CH<sub>3</sub>      **146.3982**    19.9973    158.0116    2.9132    195.4324    170.4388

---

Như vậy, dựa vào Ea ta xác định được khả năng phản ứng:

- Với V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(001): O(1) > O(2) > O(3).
- Với n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>: CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub>.

Khả năng ưu tiên phản ứng nhất sẽ là CH<sub>2</sub>...O(1). Khả năng định hướng xuống O(1) dễ dàng hơn nhiều so với O(2) và O(3), đó là lí do mà ta chỉ xét chi tiết giai đoạn hấp phụ với sự định hướng xuống O(1).



**Hình 34.** Hấp phụ định hướng CH<sub>2</sub>...O(1).

\* Dịch chuyển điện tích (bảng 11):

**Bảng 11.** So sánh điện tích một số nguyên tử hệ 1 và 2.

Nguyên tử	C1	C2	H4	O(1) O13	O(2) O19	O(3) O8	V7
Hệ 1	-0.4696	-0.2518	+0.1795	-0.0722	-0.2836	-0.3653	+0.6188
Hệ 2	-0.4678	-0.1240	+0.4277	-0.3400	-0.2860	-0.3666	+0.5796

Có sự dịch chuyển điện tích cơ bản từ nhóm CH<sub>2</sub> vào nguyên tử O13. Như vậy, phân tử C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> vốn đã “bão hòa” electron bây giờ được hoạt hóa mạnh ở nhóm CH<sub>2</sub> bởi việc bị lấy bớt electron do tác dụng của O(1). O(1) có mật độ electron nhỏ hơn O(2) và O(3) và như vậy, xét về khả năng hoạt hóa liên kết C-H bằng khả năng hút electron thì O(1) có khả năng tốt nhất do có mật độ electron nhỏ hơn cả.



Các giai đoạn phản ứng tiếp theo trên bề mặt xúc tác được bắt đầu từ hệ 2.

Có 5 đường phản ứng khác nhau tạo sản phẩm but-2-en và 3 đường phản ứng khác nhau tạo but-1-en được nghiên cứu chi tiết.

### Tạo but-2-en (từ hệ 2)

- **RP.I:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo thành hệ 3, H4 từ hệ 3 chuyển dịch sang O10 tạo thành hệ 4, H6 chuyển dịch sang O14, giải hấp tạo ra sản phẩm but-2-en, tạo hệ sản phẩm 5.

- **RP.II:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo thành hệ 3, H4 từ hệ 3 chuyển dịch sang O10 tạo thành hệ 4, H6 từ hệ 4 chuyển dịch sang O14 tạo phức C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> trên bề mặt V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, hệ 6, Giải hấp tạo ra sản phẩm but-2-en, tạo hệ sản phẩm 7.

- **RP.III:** H6 tấn công vào O13H4 đồng thời giải hấp tạo hệ sản phẩm 8.

- **RP.IV:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo thành hệ 3, H6 chuyển vào O13 đồng thời giải hấp C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, tạo ra hệ sản phẩm 9.

- **RP.V:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo thành hệ 3, H4 từ hệ 3 chuyển dịch sang O10 tạo thành hệ 4, H6 chuyển dịch tới O13 đồng thời giải hấp tạo thành hệ sản phẩm 10.

**Bảng 17.** Ea và Eads (kJ/mol) của các bước trong các đường RP.I → RP.V.

Đường phản ứng	Bước 1		Bước 2		Bước 3		Bước 4		Bước 5	
	Ea	Eads	Ea	Eads	Ea	Eads	Ea	Eads	Ea	Eads
RP.I	121.5	3.6	6.9	-45.6	16.3	-5.8	143.6	96.1		
RP.II	121.5	3.6	6.9	-45.6	16.3	-5.8	203.0	198.2	0.3	-105.1
RP.III	121.5	3.6	105.2	65.8						
<b>RP.IV</b>	<b>121.5</b>	<b>3.6</b>	<b>6.9</b>	<b>-45.6</b>	<b>137.4</b>	<b>76.2</b>				
RP.V	121.5	3.6	6.9	-45.6	16.3	-5.8	134.2	76.7		

### Tạo but-1-en (từ hệ 2)

- **RP.VI:** H3 tấn công vào nhóm O13H4 đồng thời giải hấp tạo but-1-en (hệ 11).

- **RP.VII:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo thành hệ 3, H2 từ hệ 3 chuyển dịch sang O13 đồng thời giải hấp tạo but-1-en (hệ 12).

- **RP.VIII:** H4 chuyển dịch sang O14 tạo hệ **3**, H4 từ hệ **3** chuyển dịch sang O10 tạo hệ **4**, H8 chuyển dịch tới O9 đồng thời giải hấp tạo thành hệ sản phẩm **13**.

### **Kết luận**

(i) Phản ứng ODH n-butan trên bề mặt  $V_2O_5(001)$  xảy ra qua 2 giai đoạn chính:

- Hấp phụ n-butan trên bề mặt tạo phức  $\sigma$ : Hướng phản ứng ưu tiên là  $CH_2 \cdots O(1)$ , đây là bước quyết định tốc độ phản ứng với  $E_a = 121.5232$  kJ/mol, giá trị thực nghiệm là 112.6297 kJ/mol [72].

- Giải hấp từ phức  $\sigma$  để tạo but-2-en (đường RP.III) với  $E_a = 105.2380$  kJ/mol hoặc tạo but-1-en (đường RP.VI) với  $E_a = 104.5168$  kJ/mol.

(ii) Tốc độ hình thành but-1-en (RP.III) và but-2-en (RP.VI) gần như nhau bởi:

- Cùng chung giai đoạn hấp phụ,

- Giai đoạn giải hấp có năng lượng hoạt hóa xấp xỉ bằng nhau.

Kết quả này phù hợp tốt với kết quả thực nghiệm [11].

## **4. Cơ chế tái sinh xúc tác $V_2O_5$ bởi $O_2$**

Sử dụng phương pháp CI-NEB khảo sát giai đoạn này dẫn tới kết luận: Sự tái sinh xúc tác  $V_2O_5$  trong các phản ứng ODH propan và n-butan xảy ra dễ dàng bởi  $O_2$  không khí đưa vào hỗn hợp phản ứng (không qua trạng thái chuyển tiếp,  $\Delta H < 0$ ).

### **3.3. Giải thích cơ chế theo lý thuyết hóa học lượng tử**

#### **1. Mật độ trạng thái electron**

Sử dụng lý thuyết axit-bazơ cứng mềm (Hard and Soft Acids Bases: HSAB), ta có thể dự đoán cũng như giải thích khả năng phản ứng của từng nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử. Bởi vì đối với hệ tuần hoàn, khái niệm I và A không có ý nghĩa chính xác do tính chất vô tận của hệ tuần hoàn, do vậy, chúng tôi đưa ra phương pháp tính  $S$  và  $s(\mathbf{r})$  dựa theo (III.1) và (III.2) gồm các bước sau:

(i) Tính  $g(E, \mathbf{r})$  trong khoảng  $E$  khảo sát (thường từ -20 đến 10 eV), khoảng này phải chứa  $E_F$ . Để tính  $S$ ,  $\Psi_i(\mathbf{r})$  được chọn là tất cả các trạng thái của tất cả các nguyên tử trong hệ; để tính  $s(\mathbf{r})$  cho nguyên tử  $j$  thì chỉ có  $\Psi_i(\mathbf{r})$  của nguyên tử  $j$  được chọn.

(ii) Vẽ đồ thị  $g(E, \mathbf{r})$  theo  $E$ .

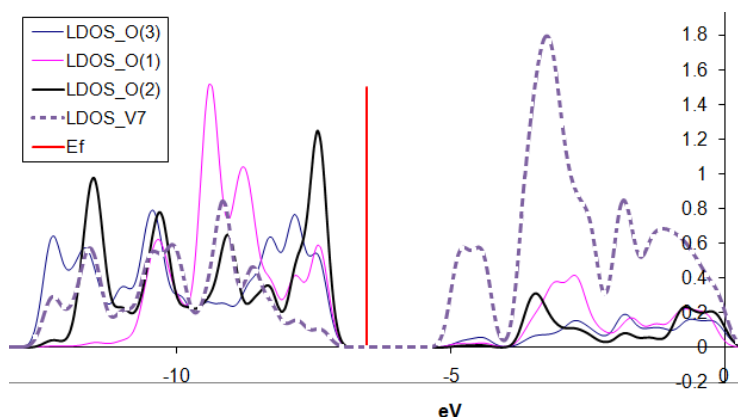
(iii) Giao điểm  $g(E, \mathbf{r})$  với  $E_F$ , chính là LDOS tại  $E_F$ , từ đó tính được  $S$  và  $s(\mathbf{r})$ .

- Tính được  $S(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 3.01$ ,  $S(\text{C}_3\text{H}_8) = 1.24$  và  $S(\text{V}_2\text{O}_5) \approx 0$ .

Sự chênh lệch lớn giữa  $S$  của  $\text{C}_3\text{H}_8$  và đặc biệt của  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  với  $\text{V}_2\text{O}_5(001)$  dự đoán rằng phản ứng giữa  $\text{C}_3\text{H}_8$  và  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  không thuộc loại phản ứng axit-bazơ thông thường mà thuộc loại phản ứng oxi-hóa khử bởi theo lí thuyết HSAB, axit mềm (có  $S$  lớn) ưa phản ứng với bazơ mềm (có  $S$  lớn) trong khi đó  $\text{C}_3\text{H}_8$  và  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  là mềm còn  $\text{V}_2\text{O}_5(001)$  là cứng. Kết quả này phù hợp với thực tế, phản ứng giữa ankan với xúc  $\text{V}_2\text{O}_5$  tác thuộc loại phản ứng oxi-hóa khử.

- Kết quả tính  $s(\mathbf{r})$  đều chỉ ra rằng  $s(\mathbf{r})$  của C2 và H5 (thuộc nhóm  $\text{CH}_2$ , khoảng từ 0.2-0.25 ở  $\text{C}_3\text{H}_8$  và khoảng từ 0.3-0.53 ở  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ )  $>$   $s(\mathbf{r})$  của C1 và H3 (thuộc nhóm  $\text{CH}_3$ , khoảng từ 0.05-0.1 ở  $\text{C}_3\text{H}_8$  và khoảng từ 0.1-0.18 ở  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ). Ý nghĩa thực tế của  $s(\mathbf{r})$  chính là mật độ trạng thái bị chiếm ở mức năng lượng cao nhất trong phân tử, rõ ràng khi tham gia phản ứng thì các electron thuộc các mức năng lượng cao nhất sẽ tham gia trước tiên. Như vậy có thể nói rằng, *nguyên tử (nhường electron) có  $g(E_F, \mathbf{r})$  lớn hơn thì có xác suất phản ứng lớn hơn*, dĩ nhiên thêm vào đó, cần phải kể tới cả yếu tố không gian.

- Đối với  $\text{V}_2\text{O}_5(001)$ ,  $s(\mathbf{r})$  của tất cả các nguyên tử V và O đều rất nhỏ (hình 52) nên các nguyên tử này khó có khả năng nhường electron, thay vào đó chúng có khả năng nhận electron bởi các trạng thái không bị chiếm xuất hiện với mật độ khá lớn ngay trên mức Fermi. Xác suất nhận electron lớn nhất thuộc về V (chính xác là  $\text{V}^{+5}$ ) chứ không phải là các nguyên tử O, điều này là phù hợp với thực tế: Trong phản ứng ODH,  $\text{V}^{+5}$  của  $\text{V}_2\text{O}_5$  đóng vai trò chất oxi hóa (nhận electron) từ phân tử ankan.



**Hình 52.** LDOS của O(1), O(2), O(3) và V7 của  $V_2O_5(001)$ .

- So sánh LDOS trước và sau hấp phụ: Có sự giảm mạnh mật độ trạng thái bị chiếm của C và H (ở nhóm  $CH_2$ ) ở lân cận mức Fermi, trong khi ở V7 lại sự giảm mật độ trạng thái không bị chiếm ở lân cận mức Fermi.
- Sử dụng phương pháp PDOS: Các AO  $2p_y$  của C,  $2p_y$  của O và  $3d_{xy}$  của V tham gia nhiều nhất vào quá trình hình thành phức  $\sigma$ .

## 2. Lí thuyết orbital phân tử biên

Là phương pháp căn cứ vào khả năng tương tác giữa HOMO, LUMO để giải thích và đánh giá mức độ phản ứng.

Để sử dụng lí thuyết FMO, giả sử đối với phản ứng của A với B, ta cần khảo sát HOMO(A), LUMO(A) cũng như HOMO(B), LUMO(B) rồi xét tương tác HOMO(A) với LUMO(B), HOMO(B) với LUMO(A) theo các khía cạnh hình học, dấu hàm sóng, hiệu năng lượng của 2 cặp HOMO-LUMO.

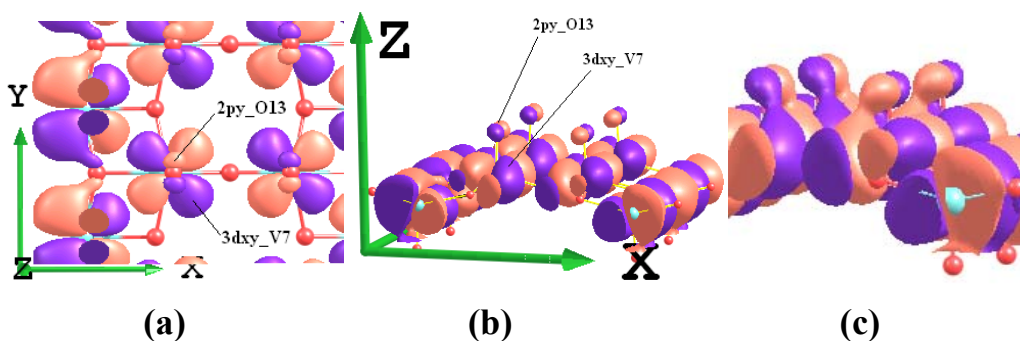
Việc đánh giá tới 2 cặp HOMO-LUMO đôi khi có những mâu thuẫn với nhau, gây ra những khó khăn trong việc dự đoán khả năng phản ứng.

*Chúng tôi đề xuất một cách giải quyết mới để sử dụng FMO: Tối ưu hệ  $A + B$  tới trạng thái tiền phản ứng (gần phản ứng nhất), một hệ duy nhất  $A \cdots B$  được khảo sát với 1 cặp HOMO-LUMO duy nhất của hệ  $A \cdots B$ . Lúc này nếu HOMO có thành phần chủ yếu từ A (hoặc B) trong khi LUMO có thành phần chủ yếu từ B (hoặc A) thì khi ấy sự dịch chuyển electron từ HOMO sang LUMO (nếu có) sẽ phụ thuộc căn bản vào độ lớn  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  và hình dạng cũng như dấu*

của HOMO, LUMO; việc đánh giá phản ứng chỉ dựa duy nhất vào 1 cặp HOMO, LUMO sẽ dễ dàng hơn cho việc dự đoán khả năng và hướng của phản ứng.

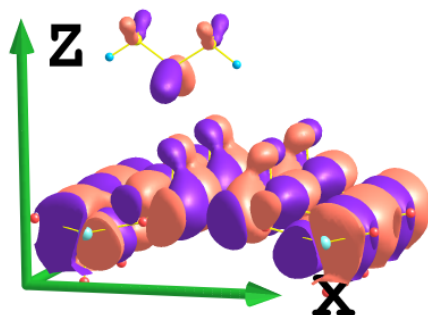
Sự đúng đắn của cách tiếp cận này được chứng minh khi áp dụng nghiên cứu các hệ  $C_3H_8$  và  $n-C_4H_{10}$ . Chúng tôi cũng đề xuất một cách giải quyết khác để xét khả năng đóng góp của mỗi trạng thái vào phản ứng dựa vào việc phân tích hệ số hàm sóng HOMO và LUMO trạng thái tiền phản ứng (bình phương hệ số hàm sóng chính là xác suất đóng góp của trạng thái tương ứng vào MO).

Các kết quả phân tích hệ số hàm sóng HOMO, LUMO trạng thái tiền phản ứng của cả 2 hệ trên cho thấy, các AO  $2p_y$  của C bậc II và  $1s$  của H (thuộc nhóm  $CH_2$ ) đóng góp nhiều hơn cả vào HOMO; trong khi đó, các AO  $3d_{xy}$  của V đóng góp nhiều nhất vào LUMO. Như vậy, sự dịch chuyển electron, nếu có, sẽ ưu tiên cho định hướng  $CH_2 \rightarrow V^{+5}$ , kết luận này là thống nhất với các kết quả LDOS, PDOS đã nêu cũng như các phân tích LDOS trạng thái tiền phản ứng.



**Hình 59.** LUMO  $V_2O_5(001)$  tại mật độ 0.04 (a, b) và 0.02 electron/ $\text{\AA}^3$  (c).

Tại mật độ 0.02 electron/ $\text{\AA}^3$ , có thể nhận thấy một điều hết sức lí thú và được mong đợi: Xuất hiện vùng xen phủ giữa  $3d_{xy}(V7)$  và  $2p_y(O13)$  (hình 59c) trong LUMO  $V_2O_5(001)$ , hai miền trái dấu của MO này phân bố dọc theo trục Oy. Điều này phù hợp với định hướng tấn công của HOMO  $C_3H_8$  trong đó  $2p_y(C2)$  góp với xác suất lớn nhất (hình 60). Điều này giúp ta tiên đoán hướng tấn công của bước hấp phụ: Phân tử  $C_3H_8$  cần được đặt song song với Ox sao cho HOMO  $C_3H_8$  (phần lớn là  $2p_y(C2)$ ) có định hướng thuận lợi cho việc xen phủ với LUMO  $V_2O_5(001)$ . Định hướng này được mô tả trên hình 60, điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính đường phản ứng hấp phụ theo phương pháp CI-NEB: Cấu trúc ban đầu của đường phản ứng này được tối ưu trùng với dạng cấu trúc trên hình 60.



**Hình 60.** HOMO  $C_3H_8$  và LUMO  $V_2O_5(001)$  tại mật độ  $0.02 \text{ electron}/\text{\AA}^3$ .

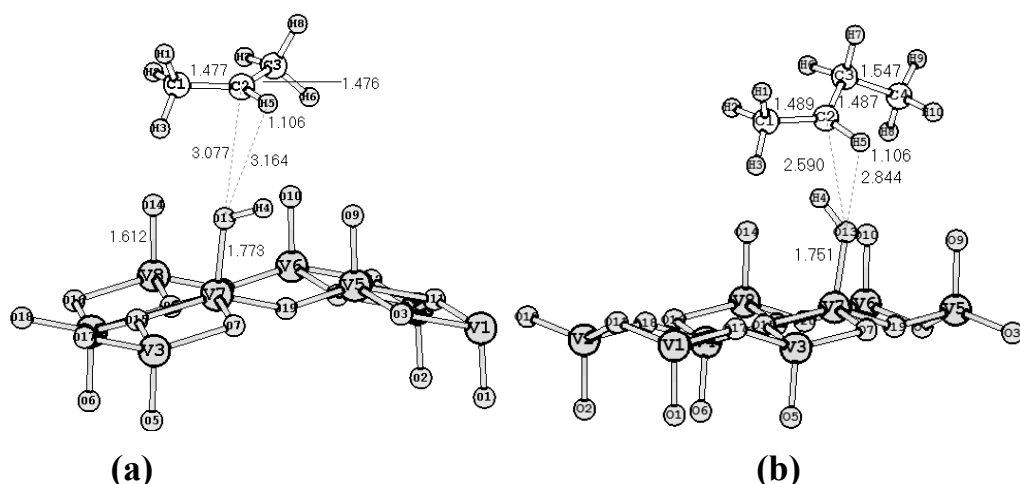
Kết quả trên hình 60 cũng giải thích được một điều quan trọng:  $V^{5+}$  nhận electron từ nhóm  $CH_2$  thông qua vùng xen phủ  $3d_{xy}(V7)$  và  $2p_y(O13)$  mà *không cần phải tiếp xúc trực tiếp với nhóm  $CH_2$* , như vậy O13 có vai trò chính là “cầu nối” trong quá trình dịch chuyển electron.

Theo lý thuyết FMO, nếu khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO càng nhỏ thì phản ứng càng dễ xảy ra.

$$E_{LUMO}-E_{HOMO}(C_3H_8 + V_2O_5) = 2.30 \text{ eV.}$$

$$E_{LUMO}-E_{HOMO}(C_4H_{10} + V_2O_5) = 2.19 \text{ eV.}$$

Hai giá trị tính được khá gần nhau và không quá lớn. Mặc dù  $E_{LUMO}-E_{HOMO}(C_4H_{10} + V_2O_5) < E_{LUMO}-E_{HOMO}(C_3H_8 + V_2O_5)$  nhưng thực tế  $C_3H_8$  phản ứng dễ hơn với  $V_2O_5$  ( $E_a = 96.8997$  và  $121.5231 \text{ kJ/mol}$  tương ứng với  $C_3H_8$  và  $n-C_4H_{10}$ ). Các kết quả nhận được nêu trên là cho trạng thái “tĩnh” khi chưa kể tới yếu tố không gian. Ảnh hưởng của hiệu ứng không gian dễ dàng quan sát được khi hệ phản ứng ở vào trạng thái chuyển tiếp. Trạng thái chuyển tiếp của  $C_3H_8$  bền vững hơn do hiệu ứng siêu liên hợp từ 2 nhóm  $CH_3$  so với 1 nhóm  $CH_3$  và 1 nhóm  $CH_2$  của  $C_4H_{10}$  (hình 61), điều này giải thích cho lý do  $E_a$  của bước hấp phụ  $C_3H_8$  nhỏ hơn  $E_a$  tương ứng của  $C_4H_{10}$  đôi chút.



**Hình 61.** Trạng thái chuyển tiếp trong giai đoạn hấp phụ  $C_3H_8$  (a) và  $C_4H_{10}$  (b) xuống mặt  $V_2O_5(001)$ .

Để chứng minh ảnh hưởng của yếu tố không gian, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu thêm giai đoạn hấp phụ iso-butan trên xúc tác  $V_2O_5(001)$ :

$E_{LUMO}-E_{HOMO}(i-C_4H_{10} + V_2O_5) = 2.07$  eV,  $E_a = 20.6319$  kJ/mol (thực nghiệm: 38-79 kJ/mol [35]). Sở dĩ năng lượng hoạt hóa nhỏ đáng kể so với trường hợp  $C_3H_8$  và n- $C_4H_{10}$  là vì trạng thái chuyển tiếp được làm bền bởi hiệu ứng siêu liên hợp từ 3 nhóm  $CH_3$  (hình 62).

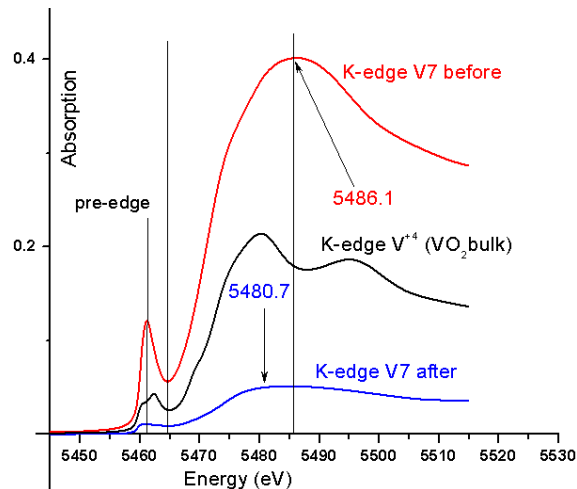
### 3. Phổ cấu trúc gần biên hấp thụ tia X

Dựa vào phổ XANES, có thể biết thông tin về trạng thái oxi hóa của nguyên tử trong hợp chất.

Tính K-edge cho vanadi trong  $V_2O_5(001)$  trước và sau hấp phụ bởi  $C_3H_8$ .

Kết quả thể hiện trên hình 65 cho thấy những điểm quan trọng sau:

- Vị trí (về năng lượng) của pic edge chính sau hấp phụ bị giảm đi khoảng 6 eV, vị trí này sau hấp phụ phù hợp với vị trí của pic edge chính của  $V^{+4}$ , từ đó có thể kết luận sau  $V^{+5}$  bị khử xuống  $V^{+4}$  sau quá trình hấp phụ, kết quả này phù hợp với nhiều nghiên cứu thực nghiệm [85,90,101].
- Cường độ hấp thụ của tất cả các pic đều giảm, chứng tỏ sau hấp phụ, bước dịch chuyển  $1s \rightarrow 4p$  là khó khăn hơn.



**Hình 65.** K-edge V7 trong  $V_2O_5(001)$  trước và sau hấp phụ.

### 3.4. Ảnh hưởng của chất mang tới giai đoạn hấp phụ ankan trên bề mặt xúc tác $V_2O_5(001)$

Khi đặt một chất xúc tác lên chất mang, có 2 khả năng (giới hạn) xảy ra:

- (i) Chất xúc tác phản ứng với chất mang tạo thành một chất xúc tác mới.
- (ii) Chất xúc tác chỉ phân tán trên bề mặt chất mang.

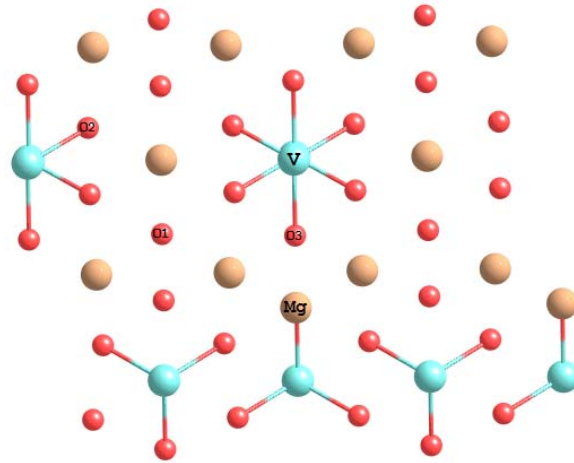
Tất nhiên, hệ xúc tác trong thực tế có thể tồn tại đồng thời cả 2 dạng trên.

Chúng tôi khảo sát hệ  $C_3H_8 + V_2O_5$  trên chất mang MgO ở bước hấp phụ đầu tiên, đó là giai đoạn quan trọng nhất quyết định tốc độ phản ứng toàn phần.

#### 1. Chất xúc tác phản ứng với chất mang tạo thành một chất xúc tác mới

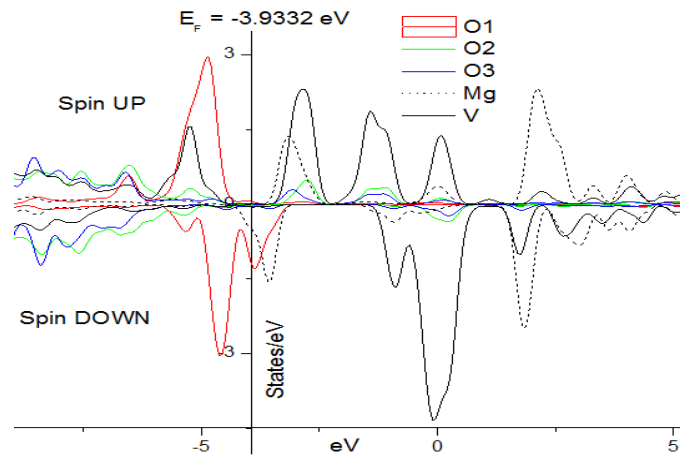
Các nghiên cứu thực nghiệm về hệ xúc tác  $V_2O_5/MgO$  [9] cho thấy rằng, ở điều kiện phản ứng (khoảng  $450^\circ C$ ) xuất hiện hợp chất hóa học  $Mg_3(VO_4)_2$  với mặt đặc trưng là (042). Điều này được ghi nhận bởi phổ XRD.





**Hình 69.** Bề mặt xúc tác  $Mg_3(VO_4)_2$  nhìn theo mặt (042).

Đối với mặt (042), có 3 vị trí của O và 1 vị trí của V được nghiên cứu (hình 69).

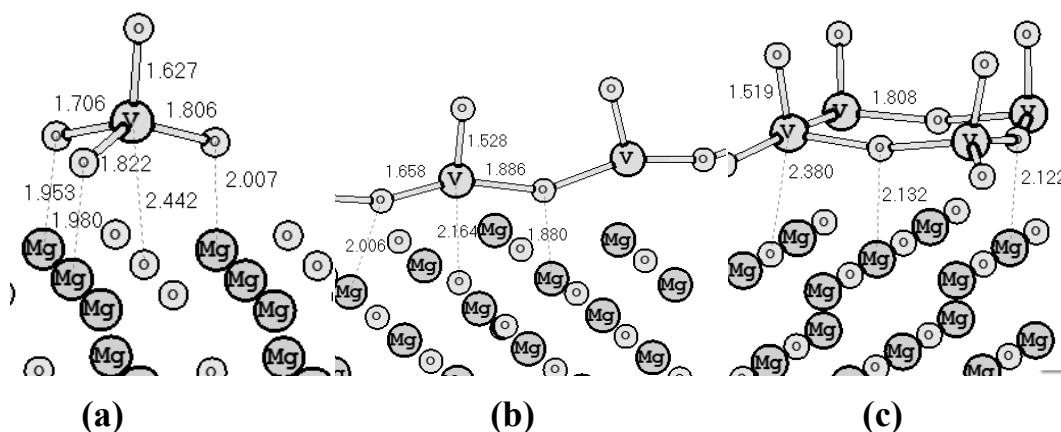


**Hình 70.** LDOS các nguyên tử được khảo sát trên mặt  $Mg_3(VO_4)_2(042)$ .

Kết quả LDOS trên hình 70 cũng cho thấy, chất mang MgO đã góp phần vào việc đóng góp trạng thái trống, khi mật độ trạng thái trống tăng lên, khả năng nhận electron từ ankan cũng sẽ tăng lên.

## 2. Chất xúc tác phân tán trên bề mặt chất mang

Chúng tôi đã nghiên cứu hệ  $V_2O_5/MgO$  ở các dạng phân tán khác nhau của  $V_2O_5$ ; từ  $VO_4$ ,  $(V_2O_5)_n$  tới  $(V_4O_{10})_n$ .



**Hình 72.** Các dạng cấu trúc  $VO_x/MgO$

(a):  $VO_4/MgO$ , (b):  $(V_2O_5)_n/MgO$ , (c):  $(V_4O_{10})_n/MgO$

### Một số kết luận chính:

- *Đối với khả năng tạo hợp chất  $Mg_3(VO_4)_2$ :* Định hướng  $CH_2 \cdots X$  ( $X = O1, O2$ ) là định hướng ưu tiên; mặc dù có năng lượng hoạt hóa cao hơn so với trường hợp  $V_2O_5(001)$  nguyên chất ( $E_a = 96.8997$  kJ/mol), nhưng bù lại lại có năng lượng hấp phụ khá âm (trung bình là  $-72.3967$  kJ/mol so với  $-6.0133$  kJ/mol ở xúc tác  $V_2O_5$  nguyên chất), thuận lợi hơn về khía cạnh nhiệt động học. Đây là một trong những ưu điểm của việc sử dụng thêm chất mang MgO.

Giá trị  $E_a$  tính được (trung bình là 130 kJ/mol) phù hợp rất tốt với thực nghiệm:  $122 \pm 6$  kJ/mol [54]; 140 kJ/mol [73].

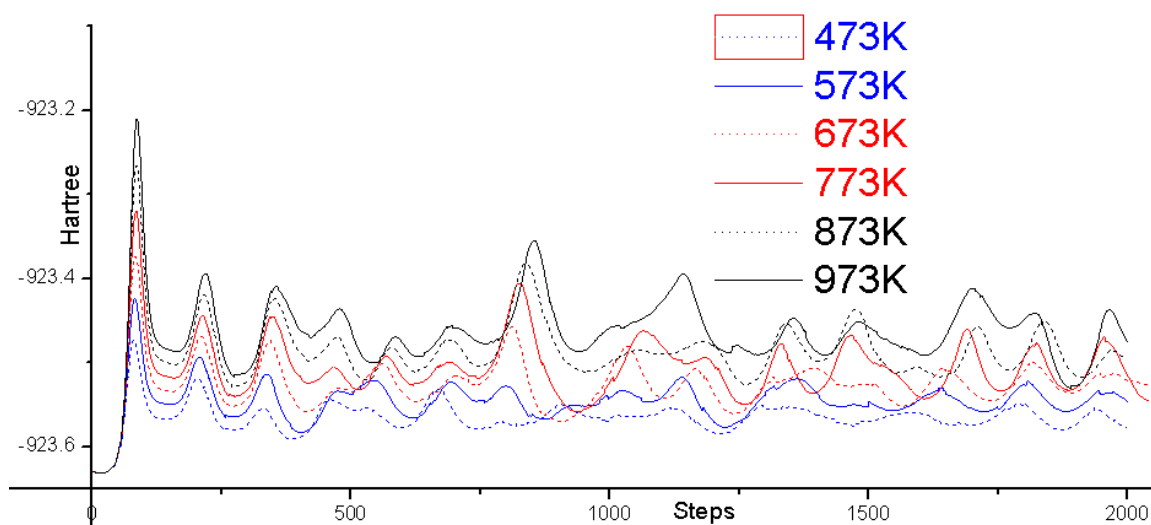
- *Đối với khả năng chất xúc tác phân tán trên bề mặt chất mang:* Khi mức độ phân tán  $VO_x$  trên MgO tăng lên,  $C_3H_8$  càng dễ bị hấp phụ trên xúc tác  $VO_x$  bởi thuận lợi hơn cả về khía cạnh động học lẫn nhiệt động học. Năng lượng hấp phụ rất âm (khoảng  $-200$  đến  $-300$  kJ/mol) khi sử dụng xúc tác  $VO_x/MgO$  so với sử dụng  $V_2O_5$  nguyên chất ( $-6$  kJ/mol) cũng là một ưu điểm của việc sử dụng chất mang MgO. Yếu tố không gian thuận lợi (bởi có cùng mặt đặc trưng (001) cho cả  $V_2O_5$  và MgO) đã giúp cho sự phân bố  $VO_x$  trên MgO được tốt hơn, ổn định và đồng nhất hơn.

Giá trị  $E_a$  tính được: Từ 25-36 kJ/mol.

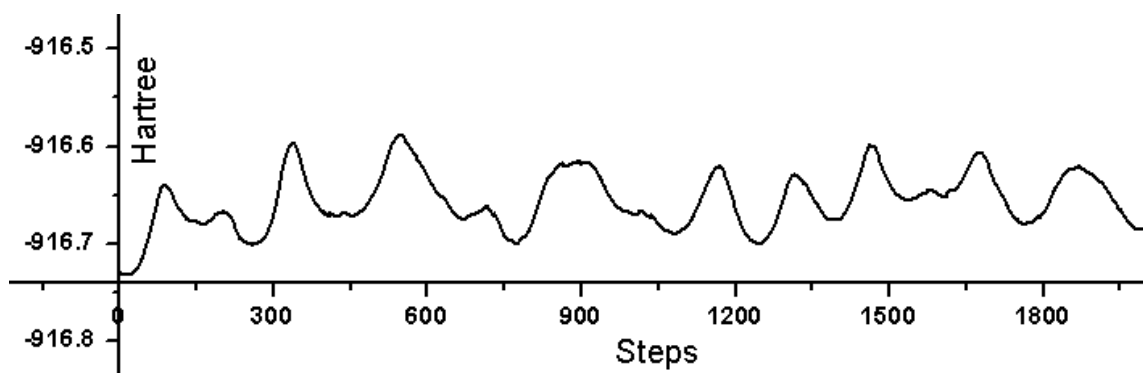
- So sánh các giá trị  $E_a$  tính lí thuyết và thực nghiệm có thể dẫn tới dự đoán: *Đối với hệ xúc tác  $V_2O_5/MgO$ , dạng tồn tại  $Mg_3(VO_4)_2$  chiếm ưu thế so với dạng phân tán  $VO_x/MgO$ . Điều này phù hợp hoàn toàn với các nghiên cứu thực nghiệm.*

### 3.5. Nghiên cứu độ bền nhiệt các cấu trúc trong giai đoạn hấp phụ

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp động lực phân tử để khẳng định các nghiên cứu bề mặt thế năng ở 0K vẫn có ý nghĩa ở nhiệt độ nghiên cứu (khoảng 500°C). Phương pháp CPMD hằng số nhiệt độ được sử dụng tại dải nhiệt độ từ 200-700°C đã chứng tỏ rằng các phức  $\sigma$  được hình thành ở giai đoạn hấp phụ hoàn toàn bền vững trong khoảng nhiệt độ trên. Sự dao động của năng lượng toàn phần quanh vị trí cân bằng trong quá trình mô phỏng đã chứng minh khẳng định nêu trên (hình 75, 80).



**Hình 75.** Sự dao động Etot (động năng + thế năng) phức  $\sigma(V_2O_5(001)-C_4H_{10})$ .



**Hình 80.** Sự dao động năng lượng toàn phần Etot phức  $\sigma(V_2O_5(001)-C_3H_8)$  ở 973K.

### 3.6. Một số kết quả thực nghiệm

Để củng cố mức độ tin cậy các phép tính lí thuyết, chúng tôi đã nghiên cứu thực nghiệm phản ứng ODH propan và n-butan với hệ xúc tác  $V_2O_5/MgO$  (VMgO).

Bảy mẫu xúc tác được điều chế với hàm lượng V tính toán từ 1 ÷ 8% trên chất mang là MgO. Các mẫu xúc tác được kí hiệu MV1(1%V), MV2(2%V), MV4 (4%V), MV5 (5%V), MV6 (6%), MV7 (7%V), MV8 (8%V).

Các mẫu xúc tác được xác định đặc trưng bởi các phương pháp: XRD, FT-IR, EDS, UV-VIS, SEM, BET,  $H_2$ -TPR và TGA-DTA.

Hoạt tính xúc tác cho quá trình ODH n-butan được thực hiện nhờ hệ thống phản ứng vi dòng ở áp suất 1atm, nhiệt độ  $350^\circ C - 550^\circ C$ . Xúc tác hoạt hóa bằng dòng không khí ở  $500^\circ C$  trong 2 giờ. Hỗn hợp nguyên liệu gồm n- $C_4H_{10}$  (tinh khiết, được đặt mua tại Singapore),  $O_2$  và  $N_2$  với tỉ lệ  $C_4/O_2/N_2$  là 3/1/6, lưu lượng dòng tổng  $D = 30$  ml/phút. Sản phẩm phản ứng được phân tích nhờ sắc kí online sử dụng cột mao quản  $Al_2O_3$  và detector FID nhận biết các sản phẩm hydrocacbon và sắc kí offline.

#### Những kết quả chính thu được:

- Tương tác giữa  $V_2O_5$  mang tính axit với bazơ MgO dẫn đến sự hình thành hợp chất V-Mg-O có độ phân tán cao.
- Chứng minh được oxi mạng lưới (của chất xúc tác) tham gia phản ứng ODH mà không phải là  $O_2$  đưa vào hệ.
- Trong các mẫu xúc tác tổng hợp, V có cấu trúc bát diện và tứ diện.  $V^{5+}$  có phối trí bát diện tương ứng với các giải hấp phụ trong khoảng 350 – 500nm. Trong khi các  $V^{4+}$  và  $V^{5+}$  phối trí tứ diện có độ phân tán cao lại đóng góp vào phổ trong vùng 240 – 280nm (với  $V^{4+}$ ) và 280 – 340nm (với  $V^{5+}$ ).
- Tương tác đặc biệt giữa các dạng  $VO_x$  với chất nền MgO đã làm cho xúc tác V-Mg-O trở nên dễ bị khử hoá học hơn.
- Mẫu cho hiệu quả xúc tác tốt nhất là mẫu MV5(5%V  $\approx$  17,84% $V_2O_5$ ).

## KẾT LUẬN

1. Phản ứng ODH propan và n-butan tuân theo cơ chế Mars-van Krevelen, bước hấp phụ định hướng  $\text{CH}_2\cdots\text{O}(1)$  là ưu tiên hơn cả.

2. Giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng ODH propan và n-butan toàn phần là hấp phụ ankan lên bề mặt xúc tác.

3. Tốc độ hình thành sản phẩm but-1-en và but-2-en của phản ứng ODH n-butan là xấp xỉ bằng nhau.

4. Sự tái sinh xúc tác  $\text{V}_2\text{O}_5$  trong các phản ứng ODH propan và n-butan xảy ra dễ dàng bởi  $\text{O}_2$  không khí đưa vào hỗn hợp phản ứng (không qua trạng thái chuyển tiếp,  $\Delta H < 0$ ).

5. Electron dịch chuyển từ ankan tới  $\text{V}^{+5}$  thông qua “cầu trung gian” là  $\text{O}(1)$ . Quá trình dịch chuyển này là thuận lợi nhờ có sự tham gia của các AO  $2p_y\text{-C}_2$ ,  $2p_y\text{-O}(1)$  và  $3d_{xy}\text{-V}$  cùng dấu và cùng định hướng không gian.

6. Đối với phản ứng oxi hóa – khử, hiệu mức năng lượng  $\Delta E$  HOMO-LUMO của trạng thái tiền phản ứng hệ ankan –  $\text{V}_2\text{O}_5$  đóng vai trò quan trọng tới khả năng phản ứng.  $\Delta E$  càng nhỏ, sự dịch chuyển electron càng thuận lợi: Phép so sánh  $\Delta E$  trạng thái tiền phản ứng cho kết quả tốt khi so sánh các chất là đồng phân của nhau, chẳng hạn i- $\text{C}_4\text{H}_{10}$  và n- $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

7. Độ bền của trạng thái chuyển tiếp đóng vai trò *quan trọng nhất* tới khả năng phản ứng. Từ kết luận này, có thể giải thích dễ dàng vì sao định hướng  $\text{CH}_3\cdots\text{O}(1)$  khó hơn định hướng  $\text{CH}_2\cdots\text{O}(1)$ .

Như vậy việc xác định cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp cũng có vai trò rất quan trọng trong việc giải thích động học của phản ứng.

8. Vanadi trong chất xúc tác chuyển từ mức oxi hóa +5 trước phản ứng xuống mức oxi hóa +4 sau khi hấp phụ ankan. Kết luận này có được từ việc tính phổ XANES.

9. Nghiên cứu về vai trò của chất mang MgO thấy có sự hình thành hợp chất hóa học, chẳng hạn  $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ , do tương tác hóa học giữa MgO với  $\text{V}_2\text{O}_5$  (căn cứ vào sự phù hợp giữa Ea tính lí thuyết với Ea thực nghiệm).

10. Các kết quả nghiên cứu PES ở 0K vẫn có ý nghĩa ở nhiệt độ nghiên cứu thực tế (khoảng 773K) (được chứng minh bởi độ bền các cấu trúc bằng phương pháp CPMD tại nhiệt độ hằng định).

11. Đã đề xuất 3 giải pháp xử lí các tình huống cụ thể khi tính đem lại hiệu quả tốt.

12. Đã tổng hợp và đặc trưng được 8 mẫu xúc tác  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ , mẫu cho kết quả tốt nhất là mẫu MV5 (5%V  $\approx$  17,84% $\text{V}_2\text{O}_5$ ).