



Original Article

A Theoretical Study of the Hydrogenation of CO over Co_2Cu_2 Bimetallic Catalyst Supported on $\text{MgO}(200)$ by Means of Density Functional Theory Part 2: Reaction Mechanism

Nguyen Binh Long, Nguyen Thi Thu Ha*, Phung Thi Lan,
Le Minh Cam, Nguyen Ngoc Ha

Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam

Received 11 February 2020

Revised 03 November 2020; Accepted 26 November 2020

Abstract: This paper investigates the hydrogenation of carbon monoxide (CO) over Co_2Cu_2 bimetallic catalyst supported on $\text{MgO}(200)$ using a combination of density functional theory (DFT) and a climbing image nudged elastic band (CI-NEB) module. In the study, a reaction mechanism for the formation of methane, methanol and ethanol was proposed. The proposed mechanism consisted of 28 reaction steps (per surface type) and three different reaction positions were included. Reaction energy and activation energy for the overall steps involved in the reaction process were calculated and analyzed. The results show that the CoCu mixed sites reduced the activation energy of the CO insertion process into CH_3 , resulting in the formation of products with a larger number of carbon atoms.

Keywords: Syngas, ethanol, methanol, bimetallic Co_2Cu_2 , DFT, CI-NEB, reaction mechanisms.

* Corresponding author.

Email address: ha_nguyen_ivanovo@mail.ru

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4996>

Nghiên cứu lí thuyết phản ứng hydrogen hóa CO trên hệ xúc tác lưỡng kim loại Co_2Cu_2 trên chất mang $\text{MgO}(200)$ bằng phương pháp phiếm hàm mật độ

Phần 2: Cơ chế phản ứng

Nguyễn Bình Long, Nguyễn Thị Thu Hà*, Phùng Thị Lan,
Lê Minh Cẩm, Nguyễn Ngọc Hà

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, 136 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 11 tháng 02 năm 2020

Chỉnh sửa ngày 03 tháng 11 năm 2020; Chấp nhận đăng ngày 26 tháng 11 năm 2020

Tóm tắt: Phản ứng hydrogen hóa carbon monoxide (CO) trên hệ xúc tác lưỡng kim loại Co_2Cu_2 mang trên chất mang $\text{MgO}(200)$ đã được nghiên cứu bằng tổ hợp các phương pháp: phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) và kĩ thuật dải đàn hồi (CI-NEB). Các đường phản ứng hình thành các sản phẩm methane, methanol và ethanol đã được đề xuất. Các giá trị năng lượng phản ứng, năng lượng hoạt hóa cho từng phản ứng đã được tính toán và phân tích. Cơ chế hydrogen hóa CO đề xuất bao gồm 28 giai đoạn, được tính toán trên 3 vị trí tâm xúc tác khác nhau (Co, Cu và CoCu). Kết quả cho thấy, tại vị trí tâm xúc tác lưỡng kim loại CoCu , năng lượng hoạt hóa của quá trình chèn CO vào gốc CH_3 giảm đi đáng kể, dẫn tới sự tạo thành các sản phẩm ancol mạch cao.

Từ khóa: Syngas, ethanol, methanol, xúc tác lưỡng kim loại Co_2Cu_2 , DFT, CI-NEB cơ chế phản ứng

1. Mở đầu

Với nhu cầu về nhiên liệu ngày càng cao của con người, trong khi dầu mỏ, khí đốt là một nguồn nhiên liệu quan trọng nhưng không thể tái sinh, điều này đặt ra cho các nhà khoa học câu hỏi đi tìm nguồn nhiên liệu bổ sung/thay thế cho dầu mỏ, khí đốt. Một hướng nghiên cứu của các nhà khoa học hiện nay là tổng hợp các ancol cao (higher alcohols synthesis - HAS) là những ancol có hơn 2 carbon, các ancol cao được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực hóa học, dược phẩm và năng lượng. Tổng hợp trực tiếp ancol mạch cao bằng chuyển hóa xúc tác syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) được coi là một hướng đi kinh tế, hiệu quả và thân thiện với môi trường, chuyển hóa này có nhiều ưu điểm vì quá trình có thể sử dụng cả

nguồn carbon tái tạo và không tái tạo [1-3]. Tùy thuộc vào điều kiện tiến hành và xúc tác sử dụng mà cơ chế của phản ứng sẽ khác nhau và sản phẩm bao gồm ancol từ C_1 đến C_5 , mạch thẳng và mạch nhánh. Vấn đề lớn nhất của tổng hợp ancol mạch cao từ syngas là hiệu suất chuyển hóa thấp và độ chọn lọc sản phẩm mong muốn chưa cao. Việc nghiên cứu, thiết kế các hệ xúc tác hiệu quả vẫn đang được xây dựng để tìm ra hệ xúc tác với hiệu suất cao và chọn lọc sản phẩm theo hướng mong muốn.

Một trong số các nhóm xúc tác cho tổng hợp ancol cao là các hệ xúc tác biến tính dựa trên xúc tác cho quá trình Fischer-Tropsch (FT) trên cơ sở Cu-Co, với hệ xúc tác này, các ancol mạch thẳng các sẽ là sản phẩm chính. Biến tính hệ xúc

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: ha_nguyen_ivanovo@mail.ru

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4996>

tác FT bởi Ni, Fe, hoặc Co làm tăng độ chọn lọc của ancol cao [4]. Hoạt tính của xúc tác phụ thuộc rất nhiều vào phương pháp tổng hợp, vì nó liên quan tới sự phân tán của pha hoạt động là Cu và tương tác của Cu với chất trợ xúc tác Fe (Ni, Co) và từ đó quyết định đến hàm lượng cũng như tính chất của ancol thu được [5]. Theo [6], thì khi sử dụng lượng kim loại làm chất xúc tác thì sự có mặt của những vị trí giao diện lưỡng kim loại là một trong những yếu tố làm giảm năng lượng hoạt hóa của quá trình chèn CO để làm tăng mạch carbon, tạo các ancol mạch dài hơn.

Tuy nhiên, hợp phần xúc tác sử dụng cho quá trình chuyển hóa syngas thành ancol không chỉ chứa thuần túy kim loại hoạt động mà các kim loại này phải được phân tán trên các dạng chất mang khác nhau. Các chất mang điển hình như carbon hoạt tính, các oxit: nhôm, zirconium... đã được dùng làm chất mang trong tổng hợp ancol cao [7,8].

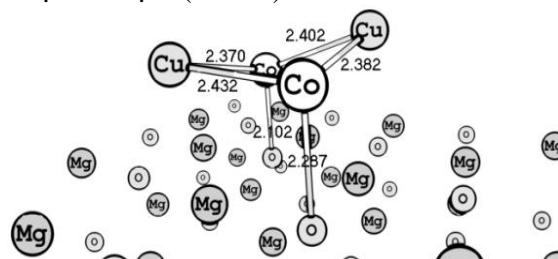
Các nghiên cứu cũng đã chỉ ra rằng, hệ xúc tác lưỡng kim loại như Cu-Co cũng cho hoạt tính tốt; ở 200°C sản phẩm không chỉ là methanol mà còn có ethanol với hàm lượng cao hơn; khi tăng nhiệt độ lên 250°C và 300°C còn có isopropanol và nhiều sản phẩm khác. Mặc dù có rất nhiều các nghiên cứu thực nghiệm đã được tiến hành, nhưng vấn đề cơ chế phản ứng, tương tác giữa các tâm xúc tác với chất mang, tương tác giữa các tâm xúc tác trong các hệ xúc tác lưỡng kim loại và đặc biệt là sự hình thành các sản phẩm phụ vẫn là một vấn đề chưa thực sự rõ ràng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các phương pháp tính toán lượng tử để nghiên cứu phản ứng hydro hóa CO trên hệ xúc tác Co_2Cu_2 trên chất mang MgO với sự tạo thành sản phẩm ethanol, xây dựng các đường phản ứng và phân tích, đánh giá sự tạo thành các sản phẩm trung gian có thể có.

2. Phương pháp tính toán

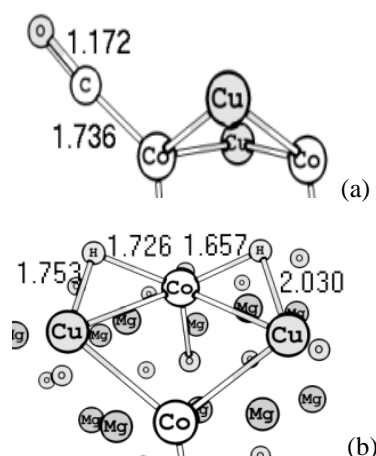
Trong phần 1 của nghiên cứu này [9], chúng tôi đã trình bày các kết quả nghiên cứu: Cấu trúc của cluster Co_2Cu_2 và của hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ cho trình hấp phụ CO và H_2 . Cluster Co_2Cu_2 đã được đưa lên chất mang là

MgO(200) của tinh thể MgO. Các hệ tính toán được đặt trong hộp mô phỏng kích thước $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}$. MgO(200) được lựa chọn do đây là mặt đặc trưng và bền nhất của tinh thể MgO. Mô hình MgO được xây dựng bao gồm 2 lớp, chứa 36 phân tử MgO. Cấu trúc $\text{Ni}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ bền nhất đã được xác định (Hình 1).



Hình 1. Cấu trúc hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, quá trình hấp phụ CO và H_2 trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ đều có năng lượng hấp phụ rất âm và không đi qua trạng thái chuyển tiếp, nên để so sánh khả năng hấp phụ ưu tiên khi hấp phụ đồng thời CO và H_2 trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$, có thể sử dụng năng lượng hấp phụ (E_{ads}). Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra hai cấu trúc hấp phụ ưu tiên của CO và H_2 trên hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ (Hình 2), với năng lượng hấp phụ của CO âm hơn so với hấp phụ H_2 , do đó, khi CO và H_2 hấp phụ đồng thời trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ thì CO sẽ ưu tiên hấp phụ trước sau đó H_2 mới hấp phụ phân li để xảy ra các phản ứng hóa học tiếp theo.



Hình 2. Cấu trúc hấp phụ CO (a) và H_2 (b) trên $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

Tiếp theo phần 1, bài báo này tập trung vào nghiên cứu các đường phản ứng hydro hóa CO trên hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$. Cơ chế phản ứng hydro hóa CO trên xúc tác dị thể nói riêng và lưỡng kim loại nói chung là một cơ chế phức tạp, bao gồm nhiều giai đoạn, công trình này mong muốn góp phần làm sáng tỏ thêm cơ chế của phản ứng.

Tất cả các tính toán thực hiện theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) trong sự gần đúng gradient suy rộng (GGA), phiếm hàm tương quan trao đổi PBE [10] sử dụng bộ hàm cơ sở DZP, thể giả bảo toàn chuẩn Kleinman-Bylander [11] dạng Troullier-Martins với ngưỡng cắt hàm sóng tương đương sóng phẳng 2040.75eV. Vùng Brillouin-zone được lấy mẫu tại điểm Γ . Phương pháp DFT được sử dụng để tối ưu hóa hình học (sử dụng thuật toán Quasi Newton với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,05 eV/Å). Các tính toán được tích hợp trong phần mềm mã nguồn mở SIESTA [12].

Các trạng thái chuyển tiếp được xác định bằng kỹ thuật Climbing Image Nudge Elastic Band (CI-NEB) [13]. Trong phương pháp CI-NEB, khi đi từ trạng thái đầu đến trạng thái cuối, số cấu trúc (số điểm ảnh) được tính đến là 5. Các cấu trúc được tối ưu với tiêu chuẩn hội tụ về lực là 0,1eV/Å.

Các giá trị biến thiên năng lượng (ΔE) và năng lượng hoạt hóa (E_a) của từng giai đoạn phản ứng được tính theo công thức:

$$\Delta E = E(F) - E(I) \quad (1)$$

$$E_a = E(\text{TS}) - E(I) \quad (2)$$

Trong đó, $E(I)$, $E(F)$ và $E(\text{TS})$ tương ứng là năng lượng của các cấu trúc chất tham gia (Initial), chất sản phẩm (Final product) và trạng thái chuyển tiếp (Transition State).

Sự thay đổi các thông số cấu trúc của các chất (độ dài liên kết, góc liên kết, mật độ electron,...), sự thay đổi bậc liên kết cũng được phân tích để làm rõ đường phản ứng. Bậc liên kết trong nghiên cứu này được tính theo phương pháp Mayer, có ưu điểm là ít phụ thuộc vào bộ hàm cơ sở, và có tính tương đồng giữa các hệ, có thể dùng để so sánh độ bền của các liên kết trong các hệ tương đương.

3. Kết quả và thảo luận

Tương tự như hệ xúc tác $\text{Ni}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ [14], hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ các giai đoạn hoạt hóa, chuyển hóa CO sẽ được tính tại 03 vị trí ứng với các tâm xúc tác khác nhau: i) trên tâm Co; ii) trên tâm Cu và iii) trên vị trí giữa Co và Cu (Co-Cu) (Hình 1).

Các kết quả tính toán biến thiên năng lượng (ΔE) và năng lượng hoạt hóa (E_a) cho các phản ứng tạo thành methan, methanol, ethanol và các sản phẩm trung gian khác từ CO và H_2 được trình bày trong Bảng 1. Trong nghiên cứu này chúng tôi chỉ tập trung vào nghiên cứu các hướng chuyển hóa khả quan.

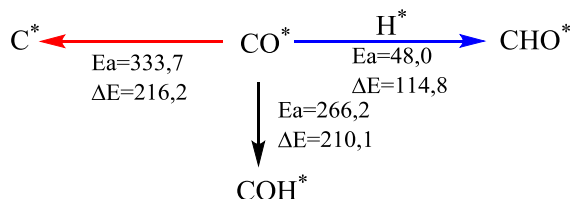
Bảng 1. Biến thiên năng lượng (ΔE , kJ/mol), năng lượng hoạt hóa (E_a , kJ/mol) của các phản ứng chuyển hóa CO trên các tâm xúc tác Co, Cu và Co-Cu

Phản ứng		Co		CoCu		Cu	
		ΔE	E_a	ΔE	E_a	ΔE	E_a
R1	$\text{CO}(\text{g}) + * \rightarrow \text{CO}^*$	-231,2		-214,3		-180,9	
R2	$\text{CO}^* \rightarrow \text{C}^* + \text{O}^*$			216,2	333,7		
R3	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CHO}^* + *$			78,8	48,0		
R4	$\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{O}^* + *$			49,8	-0,1		
R5	$\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + *$			120,1	42,4		
R6	$\text{CH}_3\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}^* + *$	102,9	157,3			140,8	101,4
R7	$\text{CH}_3\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + *$	107,6	78,1			96,7	157,3
R8	$\text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{O}^*$			-6,2	296,8		
R9	$\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{O}^*$			-30,0	178,3		
R10	$\text{CH}_3\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{O}^*$			-132,9	100,0		
R11	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{COH}^* + *$			210,1	266,2		

R12	$\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CHOH}^* + ^*\text{H}$			114,8	128,3		
R13	$\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^* + ^*\text{H}$			155,0	167,0		
R14	$\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{HCHO}(\text{g}) + ^*\text{H}$			221,7	195,6		
R15	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2^*\text{H}$			38,5	116,8		
R16	$\text{CH}_3^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^*$			124,5	83,5		
R17	$\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}^* + ^*\text{H}$	12,1	100,1				
R18	$\text{CH}_3\text{CHO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + ^*\text{H}$	235,1	212,3				
R19	$\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + ^*\text{H}$			-1,1	85,2		
R20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + ^*\text{H}$	133,7	274,3			30,0	88,9
R21	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + ^*\text{H}$	96,4	49,6			67,3	107,3
R22	$\text{CH}_3\text{CO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{COH}^* + ^*\text{H}$	90,1	105,3				
R23	$\text{CH}_3\text{COH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^* + ^*\text{H}$			-31,6	123,6		
R24	$\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^* + ^*\text{H}$			51,7	124,8		
R25	$\text{CH}_3\text{CHOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + ^*\text{H}$			100,4	169,4		
R26	$\text{H}_2(\text{g}) + ^*\text{H} \rightarrow 2\text{H}^*(\text{H}_2^*)$	-167,7				-157,8	
R27	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{OH}^* + ^*\text{H}$			-126,2	58,3		
R28	$\text{OH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + ^*\text{H}$			113,9	91,3		

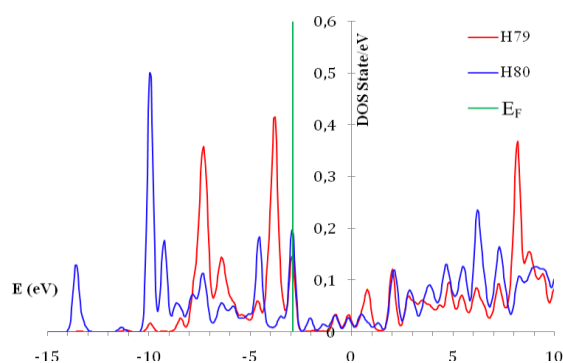
Ghi chú: Ký hiệu * dùng để chỉ cấu tử bị hấp phụ trên hệ xúc tác

Theo [6,14], phản ứng hydro hóa CO có thể được bắt đầu bởi quá trình phân li trực tiếp CO thành $\text{C}^* + \text{O}^*$ hoặc hydro hóa phân li CO thành CHO^* , COH^* (Hình 3).

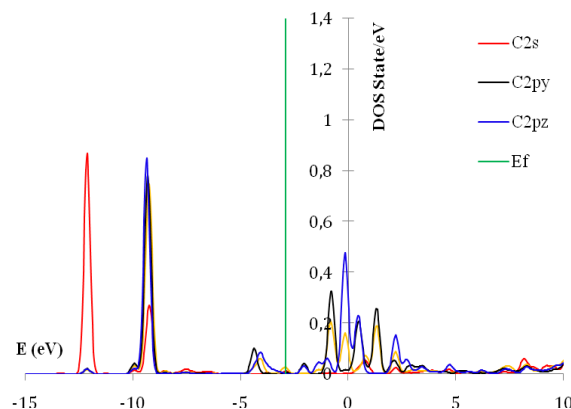


Hình 3. Sơ đồ chuyển hóa CO^* thành C, CHO và COH.

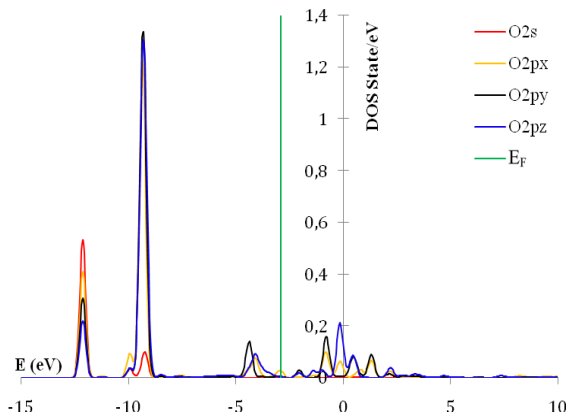
Về mặt động học, phản ứng hydro hóa CO thành CHO^* (R3) là dễ xảy ra nhất do biến thiên năng lượng phản ứng và năng lượng hoạt thấp hơn nhiều so với 2 quá trình còn lại (Hình 3). Kết quả phổ tính toán hàm mật độ trạng thái (DOS) của 2 nguyên tử H^* (Hình 4), cho thấy phân lớp 1s của nguyên tử H ở mức HOMO chiếm ưu thế hơn mức LUMO. Do đó, có thể dự đoán rằng, khi tham gia phản ứng hóa học H_2 thể hiện tính nucleophilin hơn so với electrophin. Đối với DOS của C và O trong $\text{CO}^*\text{CO}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ (Hình 5, 6) cho thấy khả năng nhận electron của C cao hơn, chính vì vậy khi hydro hóa CO^* , nguyên tử H ưu tiên tấn công vào nguyên tử C, vì vậy có thể coi R3 là phản ứng khởi nguồn cho các phản ứng tiếp theo.



Hình 4. DOS của spin α hai nguyên tử H^* .

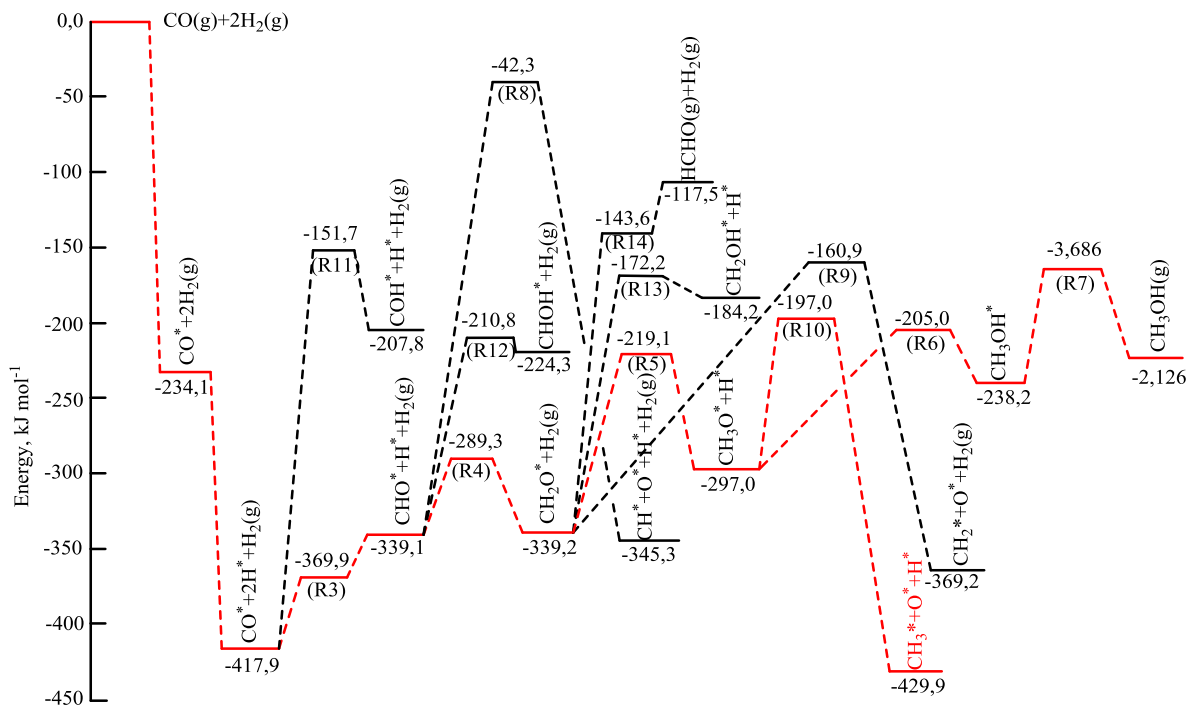


Hình 5. DOS của spin α phân lớp 2s, 2p của nguyên tử C trong $\text{CO}^*\text{CO}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.



Hình 6. DOS của spin α phân lớp 2s, 2p của nguyên tử O trong $\text{CO}^*\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

Theo [6], phản ứng hydro hóa có thể bắt đầu tại các 3 vị trí Co, Cu và Co-Cu, tuy nhiên với cấu tạo của xúc tác trong nghiên cứu này, chúng tôi nhận thấy các phản ứng chuyển hóa chủ yếu xảy ra đồng thời trên hai tâm xúc tác Co-Cu. Điều này thể hiện qua kết quả tính toán E_a và ΔE của các giai đoạn phản ứng trong cơ chế đề xuất (Bảng 1). Chỉ có rất ít các giai đoạn xảy ra trên các tâm Cu hoặc Co (R6, R7, R17, R18, R20, R21, R22, R26). Trong khi đó, hầu hết các giai đoạn sẽ xảy ra trên vị trí Co-Cu, có nghĩa là, giả sử đặt cấu hình hệ ban đầu trên 1 tâm Co hoặc Cu, cũng chỉ thu được 1 cấu hình sản phẩm cuối nằm ở vị trí giữa Co-Cu. Trong Bảng 1, điều này thể hiện ở một số giai đoạn không có các giá trị E_a và ΔE trên các vị trí Cu hay Co.



Hình 7. Các đường phản ứng chuyển hóa CO trên các tâm xúc tác Co-Cu của hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ tạo thành HCHO, CH_3OH , CH_3^* .

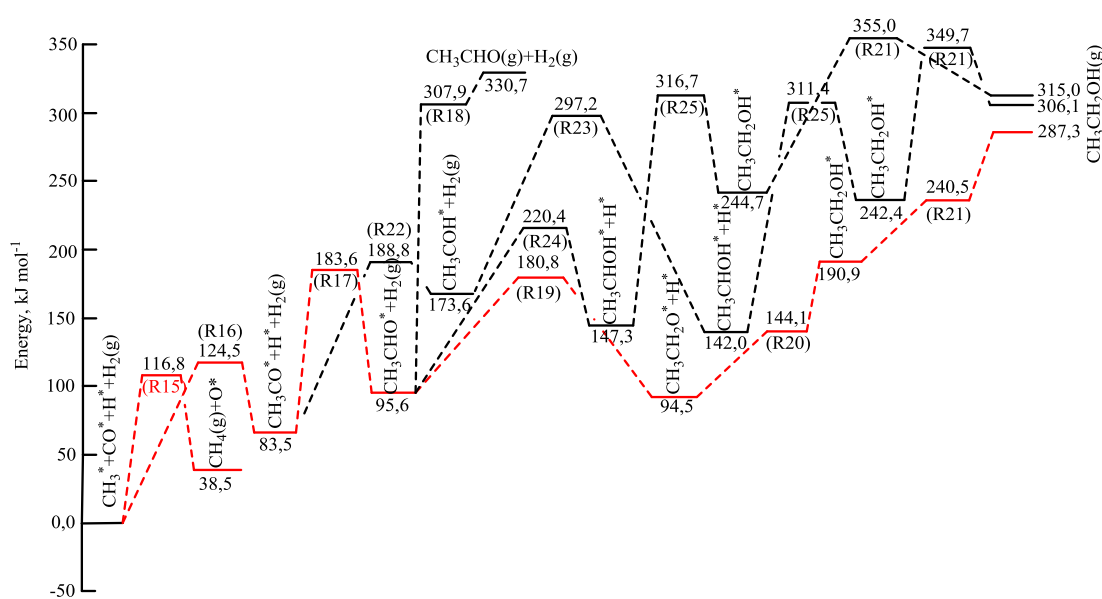
Ở giai đoạn tiếp theo CHO^* có thể có 3 hướng chuyển hóa (Hình 7): Hướng thứ nhất (R8), phân ly CHO^* thành CH^* và O^* , hướng này khó xảy ra vì có năng lượng hoạt hóa lớn nhất ($E_a = 296,8 \text{ kJ mol}^{-1}$). Hướng thứ hai (R12),

hydro hóa thành CHOH^* , kém ưu tiên vì có $E_a = 128,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ lớn hơn hướng thứ ba. Hướng thứ ba (R4), hydro hóa thành CH_2O^* , ưu tiên nhất vì có năng lượng hoạt hóa nhỏ nhất ($E_a = 49,8 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Từ CH_2O^* có 4 hướng chuyển hóa (Hình 7): Hướng thứ nhất (R14), giải hấp phụ thành HCHO , $E_a = 195,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta E = 221,7 \text{ kJ mol}^{-1}$; Hướng thứ hai (R13), hydro hóa thành CH_2OH^* , $E_a = 167,0 \text{ kJ mol}^{-1}$; Hướng thứ ba (R9), phân li thành CH_2^* và O^* , $E_a = 178,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ và hướng thứ 4 (R5), hydro hóa thành CH_3O^* , $E_a = 120,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Với E_a thấp hơn hẳn, rõ ràng hướng thứ tư (R5) được ưu tiên hơn.

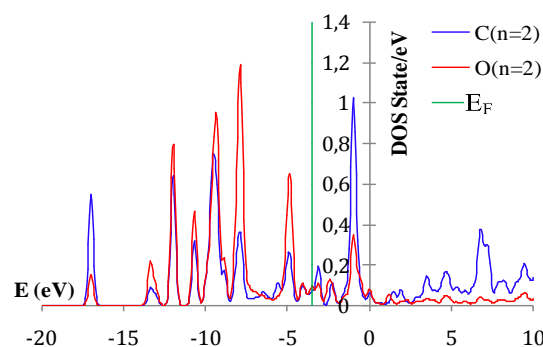
Từ CH_3O^* có 2 hướng chuyển hóa (Hình 7): Hướng thứ nhất (R6), hydro hóa thành CH_3OH^* ,

$E_a = 92,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $\Delta E = 58,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; Hướng thứ hai (R10), phân li thành CH_3^* và O^* , $E_a = 100,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $\Delta E = -132,9 \text{ kJ mol}^{-1}$; Hai hướng này có E_a gần bằng nhau nên cả hai hướng này đều có thể xảy ra, phản ứng R6 có E_a thấp hơn, tuy nhiên phản ứng R10 lại có ΔE âm hơn hẳn nên phản ứng R10 có phần ưu tiên hơn. Phản ứng tiếp theo của R6 là R7, giải hấp phụ thành CH_3OH , $E_a = 78,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ và $\Delta E = -107,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ không lớn, vì vậy con đường này khá thuận lợi để tạo thành CH_3OH .



Hình 8. Các đường phản ứng chuyển hóa CH_3^* trên các tâm xúc tác Co-Cu của hệ $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ tạo thành CH_4 , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Song song với sự tạo thành CH_3OH là sự tạo thành CH_3^* , CH_3^* có khả năng tham gia vào hai phản ứng để tạo thành CH_4 và CH_3CO^* (Hình 8): $\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 2^*$ (R15, $E_a = 116,8 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta E = 38,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) và $\text{CH}_3^* + \text{CO}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}^*$ (R16, $\Delta E = E_a = 124,5 \text{ kJ mol}^{-1}$; $83,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Với E_a không lớn và sự chênh lệch E_a nhỏ ($7,7 \text{ kJ mol}^{-1}$), hai phản ứng này được đánh giá là hoàn toàn có khả năng xảy ra. Như vậy, đến giai đoạn này, ngoài sự hình thành CH_4 sẽ tiếp tục có sự chuyển hóa CH_3CO^* thành các sản phẩm khác.



Hình 9. DOS của spin \uparrow lớp $n = 2$ của nguyên tử C và O trong nhóm CO của $\text{CH}_3\text{CO}^*/\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

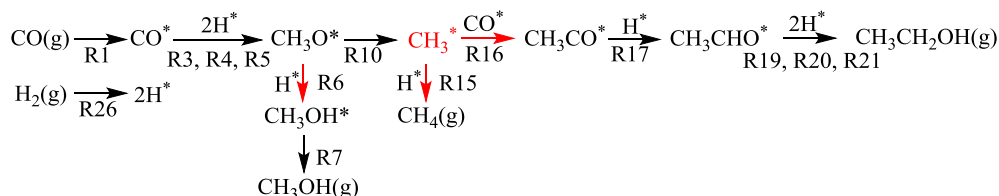
Từ CH_3CO^* có thể có 2 hướng chuyển hóa: i) hydro hóa thành CH_3COH^* , $E_a = 105,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ (R22); ii) hydro hóa thành CH_3CHO^* , $E_a = 101,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (R17). Hai hướng này có E_a gần bằng nhau, trên phổ DOS của spin α lớp $n = 2$ của nguyên tử C và O trong nhóm CO của $\text{CH}_3\text{CO}^*\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ (hình 9) cũng cho thấy khả năng cộng H vào nguyên tử C và O là gần như nhau, trong đó cộng vào nguyên tử C hơi ưu tiên hơn so với trường hợp cộng vào nguyên tử O.

Đối với hướng chuyển hóa i), ở hướng này tiếp tục xảy ra các chuyển hóa: R23 ($\text{CH}_3\text{COH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^* + *$, $\Delta E = -31,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 123,6 \text{ kJ mol}^{-1}$); R25 ($\text{CH}_3\text{CHOH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + *$, $\Delta E = 100,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 169,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) và R21 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + *$, $\Delta E = 67,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 107,3 \text{ kJ mol}^{-1}$). Ở hướng này các E_a đều không quá lớn, chứng tỏ các phản ứng chuyển hóa có thể xảy ra, tuy nhiên, nếu so với hướng ii) thì E_a ở hướng i) đều cao hơn, nên hướng ii) được ưu tiên hơn.

Đối với hướng chuyển hóa ii), từ CH_3CHO^* có thể tham gia vào 3 hướng chuyển hóa: Hướng

thứ nhất (ii₁): R18, giải hấp phụ thành $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$, $\Delta E = 235,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 212,3 \text{ kJ mol}^{-1}$; Ở hướng này E_a , ΔE đều lớn, chứng tỏ phản ứng khó xảy ra. Hướng thứ hai (ii₂) tiếp tục các chuyển hóa: R24 ($\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH}^* + *$, $\Delta E = 51,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 124,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), R25 và R21; Ở hướng này các E_a đều không quá lớn, chứng tỏ các phản ứng chuyển hóa có thể xảy ra, tuy nhiên, nếu so với hướng ii₃ thì E_a ở hướng ii₂ đều cao hơn, nên hướng ii₃ được ưu tiên hơn. Hướng thứ ba (ii₃) xảy ra các chuyển hóa: R19 ($\text{CH}_3\text{CHO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + *$, $\Delta E = -1,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 85,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), R20 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* + *$, $\Delta E = 88,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 30,0 \text{ kJ mol}^{-1}$), R21 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) + *$, $\Delta E = 96,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_a = 49,6 \text{ kJ mol}^{-1}$). Các phản ứng ở hướng ii₃ đều có ΔE , E_a nhỏ, cho thấy đây là đường phản ứng thuận lợi cho việc hình thành $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Dựa trên các kết quả tính toán, chúng tôi đề xuất đường phản ứng thuận lợi cho quá trình tạo thành $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ từ CO như sau:



Hình 10. Đường phản ứng đề xuất ưu tiên tạo thành ethanol từ hỗn hợp syngas trên hệ xúc tác $\text{Ni}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$.

Theo đường phản ứng này, để hình thành ethanol sẽ đi qua giai đoạn tạo thành CH_3O^* mà sản phẩm này có khả năng chuyển hóa thành methanol (R6, R7), hoặc phân li thành CH_3^* , từ CH_3^* có thể chuyển hóa thành methan (R15) hoặc phản ứng với CO^* rồi chuyển hóa tiếp thành ethanol. Do đó, sản phẩm methanol và methan sẽ có thể xuất hiện trong hỗn hợp sản phẩm cùng với ethanol.

4. Kết luận

Bằng phương pháp DFT và kỹ thuật CI-NEB đã nghiên cứu tính toán các thông số: năng lượng

hoạt hóa và biến thiên năng lượng phản ứng của 35 bước phản ứng trung gian trong một cơ chế đề xuất tổng hợp ethanol từ hỗn hợp khí CO và H_2 trên hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$. Kết quả nghiên cứu cho thấy, tương tự hệ xúc tác $\text{Ni}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ hệ xúc tác $\text{Co}_2\text{Cu}_2/\text{MgO}$ có khả năng xúc tác tạo thành ethanol hiệu quả. Sự hiệu quả này là do sự có mặt của vị trí giao diện lưỡng kim loại Co-Cu làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng chèn CO^* vào CH_3^* , đây là giai đoạn rất quan trọng trong việc hình thành các sản phẩm có số nguyên tử carbon lớn hơn một. Mặc dù, trong nghiên cứu còn chưa tính tới quá trình khuếch

tán các sản phẩm trung gian, tuy nhiên, các kết quả thu được cung cấp những thông tin hữu ích để thiết kế các hệ xúc tác hiệu quả cho tổng hợp ethanol và ancol mạch cao từ hỗn hợp syngas CO và H₂.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. Ao, P.G. Hung, J. Sunarso, M. Tade, S. Liu, Active Centers of Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas: A Review, *ACS Catalysis* 8 (8) (2018) 7025 -7050.
- [2] H.T. Luk, C. Mondelli, D.C. Ferré, J.A. Stewart J. P. Ramírez, Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1358-1426.
- [3] S. Zaman, K. Smith, A Review of Molybdenum Catalysts for Synthesis Gas Conversion to Alcohols: Catalysts, Mechanisms and Kinetics, *Cat. Rev.* 54(1) (2012) 41-132.
- [4] N. Zhao, R. Xu, W. Wei, Y. Sun, Cu/Mn/ZrO₂ catalyst for alcohol synthesis by Fischer-Tropsch modified elements, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002) 297-304.
- [5] R. Xu, W. Wei, W. Li, T. Hu, Y. Sun, Fe modified CuMnZrO₂ catalyst for higher alcohols synthesis from syngas: Effect of calcination temperature, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 234 (2005) 75-83.
- [6] H. Ming, A Computational Approach for the Rational Design of Bimetallic Clusters for Ethanol Formation from Syn-gas, All Dissertation (2013) 1175.
- [7] M.J.P. Zurita, M. Cifarelli, M.L. Cubeiro, J.A. M. Goldwasser, E. Pietri, L. Garcia, A. Aboukais, J.F. Lamonier, Palladium-based catalyst for the synthesis of alcohol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 339-351.
- [8] H.L. Jin, K.R. Hariprasad, S.J. Jae, Y. Eun-Hyeok, J.M. Dong, Role of support on higher alcohol synthesis from syngas, *Applied Catalysis A: General* 480 (2014) 128 -133.
- [9] N.B. Long, N.T.T. Ha, P.T. Lan, L.M. Cam, N.N. Ha. A Theoretical Study on the Hydrogenation of CO Over Co₂Cu₂ Bimetallic Catalyst Supported on MgO (200) by Means of Density Functional Theory Part I: Adsorption and Activation Stages, *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology* 36 (1) (2020) 81-89. <https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.4995>.
- [10] P. John, B. Kieron, E. Matthias, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77(18) (1996) 3865-3868.
- [11] D.R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1494-1497.
- [12] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D.S. Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Cond. Matt.* 14 (2002) 2745-2779.
- [13] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901 - 9904.
- [14] N.B. Long, N.T.T. Ha, L.M. Cam, P.T. Lan, N.N. Ha. Theoretical study of CO hydrogenation reaction on Ni₂Cu₂ bimetallic catalytic system on MgO carrier (200) by density function method. *Journal of chemistry* 57 (2019) 108-114.