

Research Article



DOI: 10.22034/ijche.2024.414711.1348



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Computational Study of Carbon Monoxide Hydrogenation on $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001) Catalytic Surface Using density Functional Theory

M. Kakavand<sup>1</sup>, S. S. Tafreshi<sup>2\*</sup>, M. Torkashvand<sup>3</sup>, M. Abdouss<sup>4</sup>

1- M. Sc. in Applied Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

2- Assistant Professor of Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

3- Ph. D. Student of Applied Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

4- Professor of Chemistry, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Email: s.s.tafreshi@aut.ac.ir

### Abstract

*The increasing demand to obtain clean fuels and useful products has created an interest in finding active and selective catalysts for the conversion of carbon monoxide into desired products. The hydrogenation process of carbon monoxide is often polymerized into liquid hydrocarbon chains using catalysts. In this research, density functional theory (DFT) calculations have been used to investigate the reaction mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on the catalytic surface of silica. Silicon dioxide is known as a catalytic substance that can be a suitable surface for hydrogenating the carbon monoxide molecule and thus reducing the amount of pollutants in the atmosphere. For this reason, in this study, we investigate the thermodynamic calculations of all reactions related to the hydrogenation of carbon monoxide on the most stable form of silica (alpha quartz) as a catalyst and its conversion into more useful products such as methanol and methane.*

Received: 3 September 2023

Accepted: 12 June 2024

Page Number: 31-43

### Keywords:

Hydrogenation,

Carbon Monoxide,

Catalyst,

Silicon Dioxide,

Density Functional Theory

### Please Cite this Article Using:

Kakavand, M., Tafreshi, S. S., Torkashvand, M. & Abdouss, M. (2025). Computational Study of Carbon Monoxide Hydrogenation on  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001) Catalytic Surface Using density Functional Theory. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(139), 31-43, [In Persian].



# بررسی محاسباتی هیدروژناسیون مونوکسید کربن بر روی سطح کاتالیستی (۰۰۱) کوارتز آلفا با استفاده از نظریه تابعی چگالی

منیره سادات کااوند<sup>۱</sup>، سعیده سرآبادانی تفرشی<sup>۲\*</sup>، مصطفی ترکاشوند<sup>۳</sup>، مجید عبدوس<sup>۴</sup>

۱- کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- استادیار شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳- دانشجوی دکتری شیمی کاربردی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۴- استاد شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

پیام نگار: s.s.tafreshi@aut.ac.ir

## چکیده

افزایش تقاضا برای دستیابی به سوخت‌های پاک و محصولات مفید، علاقه به یافتن کاتالیست‌های فعال و انتخابی را- برای تبدیل مونوکسید کربن به محصولات مطلوب- ایجاد کرد. فرایند هیدروژناسیون کربن مونوکسید اغلب با استفاده از کاتالیست‌هایی به زنجیره‌های هیدروکربنی مایع پلیمریزه می‌شود. در این پژوهش، محاسبات تئوری تابعی چگالی (DFT) برای بررسی سازوکار واکنش سنتز فیشر- تروپش بر روی سطح کاتالیستی سیلیکا استفاده شده است. سیلیسیم دی‌اکسید به عنوان ماده‌ای کاتالیزوری شناخته می‌شود که می‌تواند سطحی مناسب برای هیدروژنه کردن مولکول مونوکسید کربن و در نتیجه، کم‌شدن میزان آلاینده‌های موجود در هواکره باشد. به همین دلیل، در این مطالعه به بررسی محاسبات ترمودینامیکی کلیه واکنش‌های مربوط به هیدروژناسیون مونوکسید کربن بر روی پایدارترین حالت سیلیکا (کوارتز آلفا) به عنوان کاتالیزور و تبدیل آن به محصولات کاربردی‌تر مانند متانول و متان پرداخته شد. پس از بررسی مسیرهای تولید متانول و متان، مشخص شد که تولید متانول گرمازا و مرحله تولید COH در آن، به عنوان مرحله تعیین‌کننده سرعت است و در مورد مسیر متان نیز که فرایندی گرماگیر است، مرحله CH+H مرحله تعیین‌کننده سرعت است؛ نتایج نشان می‌دهد که تشکیل متانول در مقایسه با دیگر محصولات مطلوب‌تر است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۳/۲۳

شماره صفحات: ۳۱ تا ۴۳

## کلیدواژه‌ها:

فرایند هیدروژناسیون،

کربن مونوکسید،

کاتالیست،

سیلیسیم دی‌اکسید،

نظریه تابعی چگالی

\* تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده شیمی

استناد به مقاله:

کااوند، منیره سادات، سرآبادانی تفرشی، سعیده، ترکاشوند، مصطفی، و عبدوس، مجید. (۱۴۰۴). بررسی محاسباتی هیدروژناسیون مونوکسید کربن بر روی سطح کاتالیستی (۰۰۱) کوارتز آلفا با استفاده از نظریه تابعی چگالی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۳)، ۳۱-۴۳.

محیط زیست، محل زندگی و ارزشمندترین دارایی انسان است که همواره موضوع نگرانی و دغدغه بوده است. مشکلات زیست محیطی بر همه مشکلات اعم از رفاهی، اقتصادی و فرهنگی، ارجحیت دارد؛ لذا داشتن محیط سالم، هوای پاک، خاک و آب غیر آلوده حق طبیعی هر فرد است. سرشت انسان و ادامه حیاتش ارتباط مستقیم با محیط زیست دارد، اما انقلاب صنعتی و استفاده و احتراق سوخت‌های فسیلی و هم‌چنین تحولات به‌وجود آمده، تهدید و سپس تخریب محیط زیست را در پی داشت، تا آن‌گاه که انسان مجبور به نبردی برای بقا و آگاه به حفظ این محیط شد. به گزارش مرکز تحقیقات آلودگی هوا در دانشگاه علوم پزشکی تهران در اردیبهشت‌ماه سال ۱۳۹۸، از مهم‌ترین آلاینده‌های محیط زیست در اطراف ما مونوکسید کربن است. در جدول‌های ارائه شده، این گاز بسیار سمی، در صدر آلاینده‌های محیطی جای گرفته است. حفاظت از محیط زیست در قرن حاضر یکی از اهداف توسعه هزاره است [۱]. هم‌چنین، حفاظت از محیط زیست یکی از پایه‌های مهم توسعه پایدار است. مونوکسید کربن یک گاز بسیار سمی، بی‌رنگ و بی‌بو است که در اثر سوختن ناقص کربن به دست می‌آید. میل ترکیبی کربن مونوکسید با هموگلوبین خون انسان تقریباً ۲۴۰ مرتبه بیشتر از اکسیژن است. فرمول آن CO، وزن مولکولی ۲۸/۰۱ گرم بر مول، نقطه ذوب ۲۰۷ درجه سلسیوس و نقطه جوش ۱۹۲ درجه سلسیوس است و حد طبیعی آن در هوا ۰/۰۱ تا ۰/۲ قسمت در میلیون (حجمی) است، که در صورت افزایش، باعث مرگ انسان، اثرات قلبی و مغزی شدید، تأثیر بر جنین و فیبریولیز می‌شود [۲]. سازمان بهداشت جهانی در ۲۵ مارس ۲۰۱۴ در گزارشی، اعلام کرد که در سال ۲۰۱۲ حدود ۷ میلیون نفر از آلودگی هوا درگذشته‌اند. هم‌چنین در حال حاضر در هر صفحه اصلی این سازمان برای آلودگی هوا نوشته است که در هر سال ۴/۲ میلیون نفر در اثر آلودگی هوا جان خود را از دست می‌دهند [۳،۴]. رئیس کمیسیون سلامت شورای شهر تهران در ۳۰ دی ۱۳۹۹ اعلام کرد که سالانه حدود ۴ هزار نفر در اثر آلودگی هوا در تهران جان می‌سپارند.

برای مقابله با این مشکل، راه‌های گوناگون زیادی برای جداسازی، جذب و تبدیل، کنترل این ماده سمی و نجات جان انسان وجود دارد. مبدل‌های کاتالیستی قادر به تبدیل مونوکسید کربن به مواد

غیر سمی و حتی در مواردی به مواد کاربردی، با روش‌های مختلف مثل اکسایش یا هیدروژناسیون هستند. هیدروژناسیون یا هیدروژنه کردن، یک واکنش شیمیایی بین هیدروژن مولکولی و یک عنصر یا ترکیب دیگر در حضور یک کاتالیست است [۵]. از هیدروژناسیون می‌توان برای کاهش یا اشباع ترکیبات آلی استفاده کرد. هیدروژناسیون نیازمند کاتالیست است؛ زیرا هیدروژناسیون غیر کاتالیستی بیشتر در دماهای بسیار بالا انجام می‌شود. اگر یک ترکیب آلی هیدروژنه شود از حالت سیر نشده (غیر اشباع) به حالت سیر شده (اشباع) می‌رسد [۶]. برای انجام یک واکنش شیمیایی به یک حداقل انرژی به نام انرژی فعال سازی نیاز است؛ ماده‌ای که بتواند این مقدار انرژی را کاهش دهد به طوری که خود آن ماده در طول واکنش تغییر نکند، یک کاتالیست است که عمل کاتالیز (فروکافت) را انجام می‌دهد [۷] در تهیه افزون بر ۹۰ درصد مواد کاتالیست و نیز در زنجیره تولید ۲۰ درصد کل تولیدات صنعتی جهان به کار می‌رود. کاتالیست‌ها توانسته‌اند بسیاری از مشکلات موجود در فرایندهای صنعتی را با دارا بودن نقاط فعال با یک هسته از اتم‌های فلزی، یون‌های فلزی و تشکیل حفره‌هایی پیرامون این نواحی رفع کنند [۸].

دی‌اکسید سیلیسیم<sup>۱</sup> که به‌عنوان سیلیکا و سیلیس نیز شناخته می‌شود، یک جزء از سنگ‌های ارزشمند است و بقایای آن در سنگ‌های آتشفشانی نیز یافت می‌شود. این ماده فراوان‌ترین ترکیب سیلیکونی یافت شده در پوسته زمین و یکی از رایج‌ترین اکسیدهای یافت شده است که در طبیعت به صورت آزاد یا ترکیب با سایر اکسیدها وجود دارد و در بیش از ۱۳ ساختار مختلف تشکیل می‌شود که هر کدام تقریباً از دیگری متفاوت هستند و خواص فیزیکی آن‌ها ممکن است یکسان نباشد، اما خواص شیمیایی آن‌ها تفاوتی ندارد. سیلیکای استخراج شده از معادن براساس ترکیبات و ساختمان کانی دارای انواع مختلفی است و هر یک کاربردهای متفاوتی دارد. سیلیس در اشکال متنوعی مانند کوارتز، ماسه و ماسه سنگ، فلینت با خصوصیات متفاوت وجود دارد. کوارتز و سیلیس‌ها از ترکیب سیلیسیم و اکسیژن (دو عنصر فراوان در پوسته زمین) تولید شده‌اند. از خصوصیات بارز سیلیس می‌توان به جرم مولی ۶۰/۱، شکل ظاهری از نوع ماده جامد و پودری سفیدرنگ و دمای جوش ۲۲۳۰ درجه سلسیوس اشاره کرد. ساختار سیلیس، چهارضلعی است که

1. SiO<sub>2</sub>

شکل مولکولی آن با نام تتراهدرال شناخته می‌شود. سیلیکا به دلیل پایداری عالی شیمیایی و حرارتی، یک ماده پشستیبانی معمول در تجزیه و تحلیل است و اشکال مختلفی از آن به عنوان پشستیبانی کاتالیزور موجود است [۹].

بررسی‌های تجربی اخیر ذخیره‌سازی کربن دی‌اکسید بر روی نمونه‌های سیلیکا نشان داد که سیلیکا به دلیل سطح در دسترس بالای آن و همچنین قابلیت جداسازی CO<sub>2</sub>، ظرفیت جذب بالایی دارد [۱۰،۱۱]. شکل و ساختار حفره‌های روی سطح سیلیکا نیز ممکن است نقش مهمی در جذب CO<sub>2</sub> و سایر مواد ایفا کند. نتایج مطالعات تجربی نشان می‌دهد که حفره‌های قفس‌مانند سیلیکا ممکن است، دلیل جذب بالاتر CO<sub>2</sub> روی این سطح نسبت به سایر سطوح با حفره‌های استوانه‌ای باشد [۱۲]. بررسی‌های تحلیلی مربوطه نشان می‌دهد که برهم‌کنش واندروالس نقش مهمی در برهم‌کنش مولکول‌های CO<sub>2</sub> با سیلیکا ایفا می‌کند [۱۳،۱۴].

در سال‌های اخیر، مطالعات نظری زیادی بر روی α-SiO<sub>2</sub> معروف به کوارتز آلفا انجام شده است [۳۰-۱۵]. این مطالعات به شناخت پایه از خواص کوارتز آلفا و کاربردهای آن منجر شده است. خواص سطوح کوارتز آلفا نیز به وسیله گروه‌هایی مطالعه شده است [۳۷-۱۹،۲۹،۳۱]. سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا پایین‌ترین سطح انرژی را در بین سطوح کوارتز آلفا دارد و از نظر ترمودینامیکی پایدارترین سطح است [۲۹-۲۲،۲۵،۳۰،۳۱،۳۸]. فرایند جذب مولکول‌ها [۲۲،۲۵،۳۰،۳۱،۳۸] بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا و همچنین برهم‌کنش و ایجاد سطح مشترک آن با مواد مختلف [۳۹،۴۰] در مطالعاتی بررسی شده است. از آنجایی که مطالعات نظری جذب و هیدروژناسیون کربن مونوکسید (CO) بر روی سطوح سیلیکا تاکنون گزارش نشده، در این مقاله بررسی جذب CO بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا و همچنین خواص کاتالیستی و تأثیر آن در فرایند هیدروژناسیون تجزیه و تحلیل شده است.

در این مطالعه از محاسبات تئوری تابعی چگالی<sup>۱</sup> [۴۳-۴۱] به کمک پکیج شبیه‌ساز VASP<sup>۲</sup> استفاده شده است [۴۴-۴۶]. اساس این روش را می‌توان به آغاز فیزیک نوین و تحقیقات افرادی هم‌چون ماکس پلانک، آلبرت انیشتین، نیلز بور، اروین شرودینگر و سایر دانشمندان این حوزه ارتباط داد؛ اما سنگ بنای این روش را می‌توان

مدل توماس-فرمی و قضیه‌های هوهنبرگ-کوهن دانست. نظریه تابعی چگالی یک نظریه در چارچوب مکانیک کوانتومی برای بررسی ساختار الکترونی مواد در سامانه‌های چندذره‌ای است که در این نظریه، ویژگی‌های الکترونی ماده که بیشتر چگالی الکترون مورد نظر است، به دست می‌آید [۴۷].

این مقاله از سه بخش تشکیل شده است. در بخش ۱، مقدمه‌ای در مورد موضوع تحقیق ارائه شده است. جزئیات روش مورد استفاده در این تحقیق در بخش ۲ آمده است. بخش ۳ به دو بخش فرعی بررسی تحلیلی ترمودینامیکی و سینتیکی برهم‌کنش CO با سطح و سازوکار آن پرداخته است.

## ۲. روش محاسبات

محاسبات تئوری تابعی چگالی برای مطالعه جذب CO و واکنش‌پذیری آن با هیدروژن جذب‌شده بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا انجام شد. در تمام بخش‌های این مطالعه از پکیج شبیه‌ساز VASP استفاده شد [۴۴-۴۶]. برای تعیین حالت پایه الکترونیکی، VASP از شگردهای ماتریس استفاده و یک راه حل تقریبی را برای حل معادله شرودینگر بیان می‌کند. سامانه‌های بس‌ذره‌ای که شامل تعداد بسیار زیادی الکترون و هسته هستند، در مکانیک کوانتومی غیر نسبی با معادله شرودینگر حساب می‌شوند. جملات هامیلتونی با عبارات زیر با در نظر گرفتن تقریب بورن-اوپنهایمر چنین است [۴۸]:

$$H = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (1)$$

که  $\hbar = 2\pi\hbar$  ثابت پلانک،  $m_e$  جرم الکترون،  $r_i$  و  $R_l$  به ترتیب بردار مکان الکترون  $i$  ام و هسته  $l$  ام،  $e$  بار الکترون،  $Z_l$  عدد اتمی هسته  $l$  ام است. معادله حالت الکترونی سامانه بس‌ذره‌ای با حل معادله شرودینگر توصیف می‌شود:

$$H\psi(r) = E\psi(r) \quad (2)$$

محاسبات کل انرژی با استفاده از PBE<sup>۳</sup> [۴۹] از تقریب گرادیان تعمیم‌یافته<sup>۴</sup> انجام شد که در این فانکشنال، مشتق اول چگالی

3. Perdew-Burke-Ernzerhof  
4. Generalized Gradient Approximation (GGA)

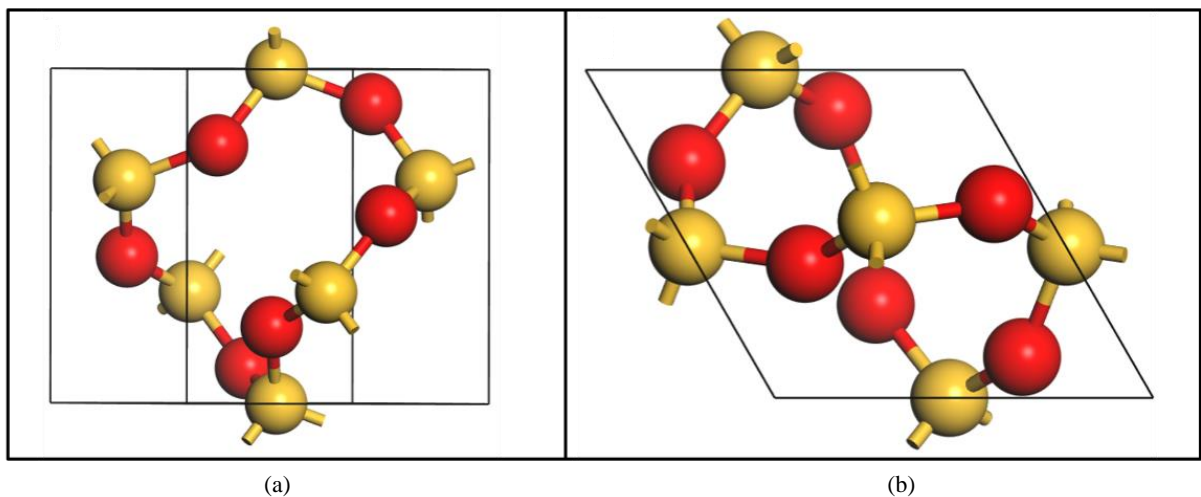
1. Density Functional Theory (DFT)  
2. Vienna Ab initio Simulation Package

می‌شود. الگوریتم جست‌وجوی نقطهٔ زینی شامل حرکت دایمر در سربالایی روی سطح انرژی پتانسیل، از مجاورت حداقل انرژی پتانسیل حالت اولیه به سمت یک نقطهٔ زینی است. در طول مسیر، دایمر چرخانده می‌شود تا کمترین حالت انحنای انرژی پتانسیل را در نقطه‌ای که دایمر قرار دارد، پیدا کند. بهینه‌سازی دایمر شامل محاسبهٔ دو نقطهٔ نزدیک روی سطح انرژی پتانسیل (دایمر) است که با یک فاصلهٔ ثابت از هم جدا شده‌اند. در هر چرخهٔ بهینه‌سازی، دایمر ابتدا حول نقطهٔ میانی خود می‌چرخد تا مجموع انرژی‌های نقاط پایانی را به حداقل برساند که دایمر را در امتداد نرم‌ترین حالت ارتعاشی همسو می‌کند. سپس، دایمر برای به حداکثر رساندن انرژی در جهت این حالت ترجمه می‌شود و در عین حال انرژی را در تمام جهات عمود بر آن به حداقل می‌رساند.

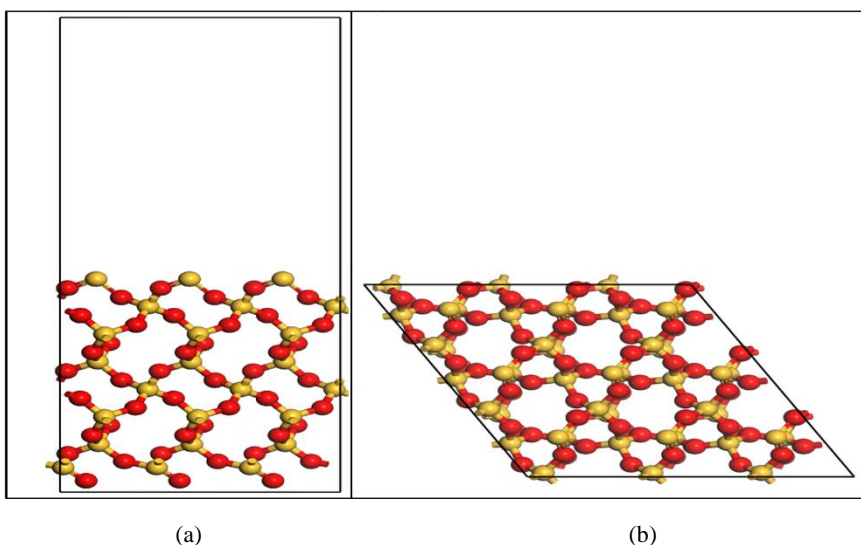
فلوچارت موجود در شکل (۳) به صورت طرحواره روش محاسبه را نشان می‌دهد. مشخصه‌های تعیین‌کننده در این محاسبات، مقدار انرژی cut-off برابر ۴۵۰ الکترون ولت و شبکهٔ KPOINTS با سامانهٔ  $4 \times 4 \times 1$  تنظیم شدند. سطح کوارتز آلفا در راستای (۰۰۱) برش داده‌شد و در چهار لایه برای بررسی تهیه شد. درحین محاسبات، لایهٔ اول ثابت در نظر گرفته‌شد و ۳ لایهٔ دیگر به صورت آزاد بودند.

به‌عنوان یک متغیر در نظر گرفته می‌شود و نتایج دقیق‌تری در مورد سامانه‌های غیر یک‌نواخت و آن‌هایی که با تشکیل و شکسته‌شدن پیوندها سروکار دارند، به‌دست می‌دهد.

انرژی‌های حالت‌های گذار با استفاده از NEB<sup>1</sup> [۵۰،۵۱] و روش‌های دایمر [۵۲،۵۳]، که در VASP پیاده‌سازی شده‌اند- تا سطح انرژی پتانسیل را از حداقل به نقاط زینی افزایش دهند- حساب شدند. روش NEB یک روش کارآمد برای یافتن مسیر حداقل انرژی بین یک حالت اولیه و نهایی معین یک انتقال است. این روش را می‌توان برای یافتن مسیر واکنش و حالت گذار بین واکنش‌دهنده و حالت محصول استفاده کرد. با ساخت مجموعه‌ای از تصاویر (ماکت) از سامانه، معمولاً در مرتبهٔ ۴ تا ۲۰، بین حالت اولیه و نهایی پیدا می‌شود. یک تعامل فتری بین تصاویر مجاور اضافه می‌شود تا تداوم مسیر را تضمین کند، بنابراین، یک نوار الاستیک را تقلید می‌کند. بهینه‌سازی باند، شامل به حداقل رساندن نیروی وارد بر تصاویر، باند را به مسیر حداقل انرژی می‌رساند. در این مطالعه از روش NEB برای یافتن دو تصویر میانی نزدیک به حالت گذار استفاده شده‌است. در ادامه، برای یافتن حالت گذار از روش Dimer استفاده شده‌است. در این روش، برای یافتن حالت گذار نیاز به دو تصویر از سامانه، حاصل از روش NEB است. به این جفت تصویر، به‌عنوان دایمر اشاره

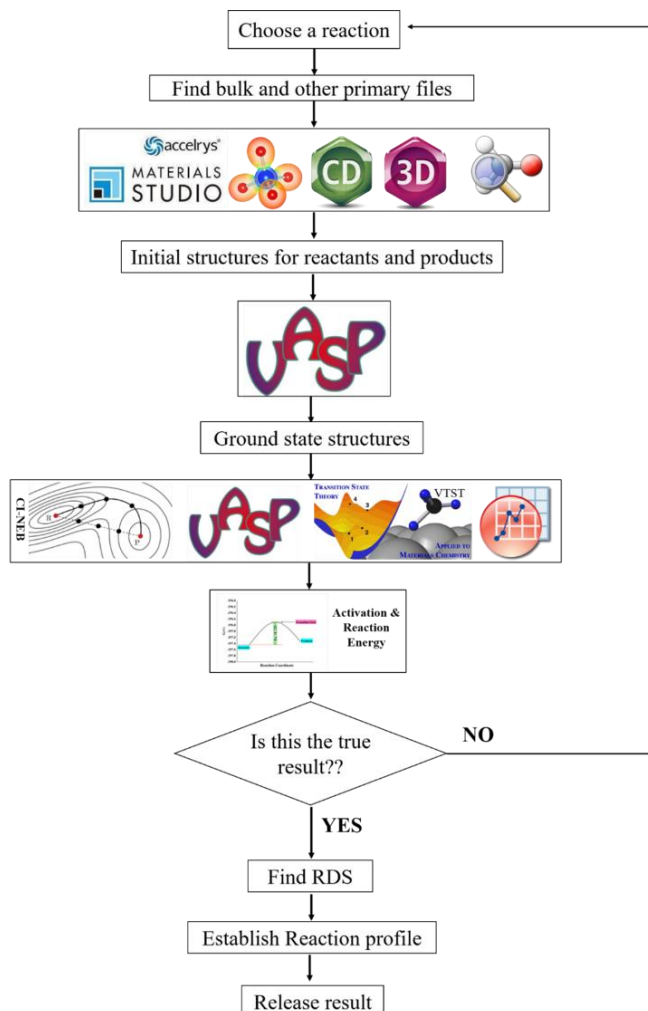


شکل ۱. تصویر بالک کوارتز آلفا از دو زاویه (a) بالا و (b) پهلو.  
 Figure 1. bulk structure of  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (a) Side view and (b) Top view.



شکل ۲. تصویر سطح کاتالیست سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا از دو زاویه (a) بالا و (b) پهلو.

Figure 2.  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001) surface (a) Side view and (b) Top view.



شکل ۳. فلوچارت روش محاسبه.

Figure 3. Schematic figure to represent the flowchart of calculations.

### ۳. نتایج

#### ۳-۱ تحلیل ترمودینامیکی

##### ۳-۱-۱ جذب مولکول‌ها

باتوجه به واکنش‌های شیمیایی مورد نظر و روابط مذکور، انرژی جذب ساختارهای حد واسط بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا بررسی شد. برای هر جذب، بهترین حالت جذب و پایدارترین ساختار هندسی ممکن از لحاظ برهم‌کنش‌های بین سطح و مولکول و نحوه قرار گرفتن مولکول‌ها بر روی سطح کاتالیستی مورد نظر مشخص می‌شود. به همین منظور، مولکول‌ها در حالت‌های مختلفی بر روی سطح قرار گرفتند تا بهترین و بدترین حالت ممکن انتخاب شود. در نهایت، نتایج بیانگر بودند که سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا در حالتی که سیلسیم حالت فوقانی است و به اتم کربن مولکول‌های مورد آزمایش متصل است، پایدارترین حالت برای جذب است. همان‌طور که در شکل (۴) پیدا است، موقعیت‌های جذب مولکول‌ها بر روی سطح و ساختار هندسی آن‌ها مشخص است. در جدول (۱)، انرژی‌های جذب برای هریک از گونه‌ها بیان شده است که باتوجه به آن  $\text{CH}_2$  با مقدار انرژی برابر  $5/04$  - الکترون ولت عدد قابل توجهی نسبت به CO با مقدار انرژی  $0/25$  - الکترون ولت دارد.

جهت بررسی جذب مولکول‌ها، محل قرارگیری جذب و پایدارترین جایگاه با قراردادن مولکول روی سطح در موقعیت‌های مختلف تعیین شده است. انرژی جذب با استفاده از رابطه

$$E_{adsorption} = E_{slab+mol} - (E_{mol} + E_{sur}) \quad (3)$$

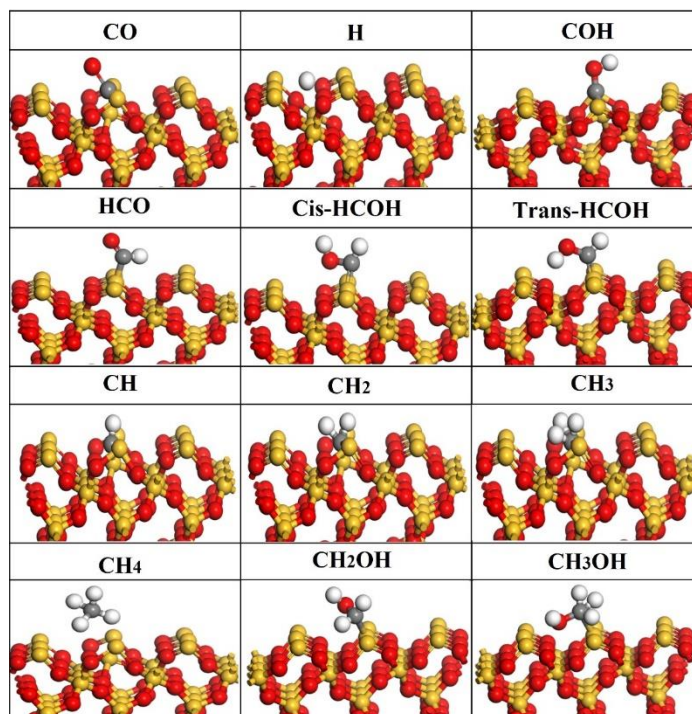
که در آن  $E_{slab+mol}$  انرژی سطح در حالتی که مولکول روی آن جذب شده است،  $E_{mol}$  انرژی یک مولکول در خلأ و  $E_{sur}$  انرژی یک برش از سطح را ذکر می‌کند. و انرژی واکنش با استفاده از رابطه زیر حساب شده است.

$$E_{reaction} = E_{product} - E_{reactant} \quad (4)$$

که در آن  $E_{product}$  انرژی محصولات واکنش و  $E_{reactant}$  انرژی مواد اولیه را ذکر می‌کند. سپس با اتمام محاسبات سینتیکی، انرژی فعال‌سازی نیز با استفاده از رابطه زیر حساب شد:

$$E_{activation} = E_{transition\ state} - E_{reactant} \quad (5)$$

که در آن  $E_{transition\ state}$  انرژی محصولات حد واسط در هر واکنش است.



شکل ۴. موقعیت‌های جذب گونه‌های مختلف بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا.

Figure 4. The adsorption geometries of the studied species during CO hydrogenation on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001).

جدول ۱. انرژی‌های جذب گونه‌های مختلف بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا.

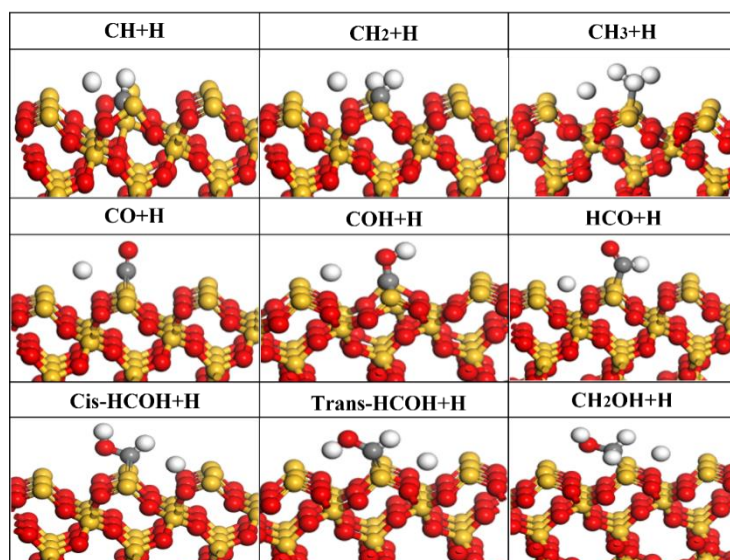
Table 1. The adsorption energies of species on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001).

Species	Adsorption energy (eV)
H	-2.97
CH	-5.67
CH <sub>2</sub>	-5.04
CH <sub>3</sub>	-2.73
CH <sub>4</sub>	-3.01
CO	-0.25
COH	-1.54
HCO	-2.74
Cis-HCOH	-1.83
Trans-HCOH	-2.37
CH <sub>2</sub> OH	-2.35
CH <sub>3</sub> OH	-1.64

### ۲-۱-۲ فرایند هیدروژناسیون

هیدروژناسیون کربن مونوکسید هدف اصلی در این مطالعه است. حد واسط‌های متفاوتی به وجود می‌آید که با هیدروژناسیون هریک از آن‌ها می‌توان به گونه دیگری دست یافت؛ این فرایند آنقدر تکرار می‌شود تا محصول مورد نظر تولید شود. در طول این محاسبات، گونه‌های متفاوت به همراه هیدروژن بر روی سطح کاتالیست قرار گرفته‌اند و انرژی‌های آن‌ها گزارش شده‌است. پس از اتمام این مرحله، انرژی‌های حالت‌های پایانی نیز به دست خواهد آمد. از تفاوت این دو انرژی می‌توان مقدار انرژی‌های واکنش را

به دست آورد. باتوجه به نتایج گزارش شده در جدول (۲)، واکنش‌های  $CH_3+H \rightarrow CH_4$  و  $CH_2+H \rightarrow CH_3$ ،  $CH+H \rightarrow CH_2$  انرژی‌های ۰/۴، ۰/۲ و ۰/۴ الکترون ولت از واکنش‌های گرماگیر در طول فرایند تولید متان هستند و به همین دلیل، متان محصول مناسب برای این واکنش نیست. از سوی دیگر، در مسیر تولید متانول - همان‌گونه که در جدول (۲) گزارش شده‌است - همه واکنش‌ها گرمازا هستند که بیانگر مناسب بودن این سطح برای تولید متانول از دید ترمودینامیکی است.



شکل ۵. موقعیت‌های قرارگیری اتم هیدروژن در کنار گونه‌های مختلف در پایدارترین حالت.

Figure 5. Side views of the lowest-energy co-adsorption configurations of each intermediate and H on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001).

جدول ۲. انرژی‌های واکنش گونه‌های مختلف بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا.

Table 2. Calculated reaction energies for all hydrogenation elementary reactions on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001).

Reactions	Thermal properties	Energy (eV)
CO+H → HCO	Exothermic	-0.5
CO+H → COH	Exothermic	-0.8
CO+H → CH+O	Exothermic	-0.4
CH+H → CH <sub>2</sub>	Endothermic	0.4
CH <sub>2</sub> +H → CH <sub>3</sub>	Endothermic	0.2
CH <sub>3</sub> +H → CH <sub>4</sub>	Endothermic	0.4
HCO+H → cis-HCOH	Exothermic	-0.7
HCO+H → trans-HCOH	Exothermic	-1.0
COH+H → cis-HCOH	Exothermic	-0.4
COH+H → trans-HCOH	Exothermic	-0.7
Cis-HCOH +H → CH <sub>2</sub> OH	Exothermic	-0.2
Trans-HCOH +H → CH <sub>2</sub> OH	Endothermic	0.1
CH <sub>2</sub> OH +H → CH <sub>3</sub> OH	Exothermic	-0.3

دارد. هر قدر که انرژی فعال‌سازی بیشتر باشد، واکنش شیمیایی کندتر خواهد بود. زیرا، مولکول‌ها تنها زمانی می‌توانند واکنش را تکمیل کنند که سد انرژی فعال‌سازی را مغلوب کنند. هر چه سد بالاتر باشد، مولکول‌های کمتری انرژی کافی برای عبور از آن در هر لحظه خواهند داشت.

### ۲-۳ تحلیل سینتیکی

#### ۱-۲-۳ انرژی‌های فعال‌سازی

انرژی فعال‌سازی حداقل مقدار انرژی لازم برای انجام واکنش است که باید برای ترکیبات فراهم شود تا منجر به واکنش شیمیایی شود. انرژی فعال‌سازی برای یک واکنش شیمیایی با سرعت آن ارتباط

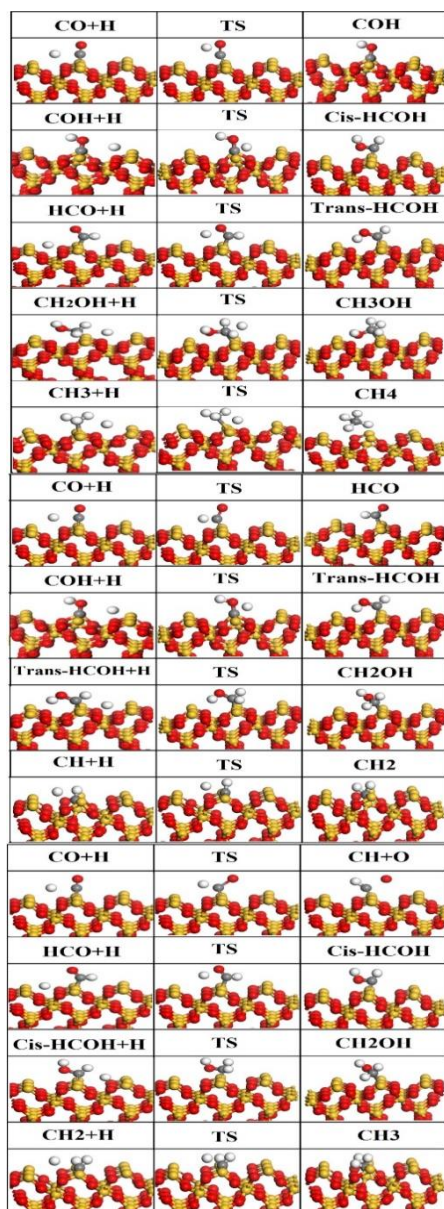
جدول ۳. انرژی‌های فعال‌سازی واکنش‌ها بر روی سطح (۰۰۱) کوارتز آلفا.

Table 3. Calculated activation energies for all reactions on the  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001).

Reactions	Activation energy (eV)
CO+H → HCO	0.90
CO+H → COH	1.68
CO+H → CH+O	0.9
CH+H → CH <sub>2</sub>	1.05
CH <sub>2</sub> +H → CH <sub>3</sub>	0.87
CH <sub>3</sub> +H → CH <sub>4</sub>	0.8
HCO+H → cis-HCOH	1.2
HCO+H → trans-HCOH	1.2
COH+H → cis-HCOH	1.06
COH+H → trans-HCOH	0.96
Cis-HCOH +H → CH <sub>2</sub> OH	0.73
Trans-HCOH +H → CH <sub>2</sub> OH	0.43
CH <sub>2</sub> OH +H → CH <sub>3</sub> OH	0.51

مورد نیاز این واکنش‌ها تأمین شود؛ اما در طی تولید متان با واکنش‌های گرماگیر، واکنش  $CH+H \rightarrow CH_2$  با یک سد انرژی نسبتاً زیاد با مقدار  $1/0.5$  الکترون ولت باعث نامطلوب شدن تولید این محصول می‌شود. حالت‌های گذار تمام واکنش‌ها در شکل (۶) نمایش داده شده‌است. تصاویر آشکارا بیانگر نحوه انجام واکنش هستند. در طول محاسبات، مولکول‌های موجود بر روی سطح و اتم هیدروژن با جهت‌گیری مناسب نسبت به یکدیگر بر روی سطح کاتالیست، منجر به پیشرفت واکنش شده‌اند.

به‌منظور درک بهتر، سدهای انرژی یا همان قله‌های انرژی برای واکنش‌های اولیه در فرایند هیدروژناسیون کربن مونوکسید بر روی سطح مورد بررسی، حساب و در جدول (۳) ذکر شده‌اند. با توجه به داده‌های جدول، واکنش  $trans-HCOH+H \rightarrow CH_2OH$  با یک انرژی فعال‌سازی به‌اندازه  $0/43$  الکترون ولت از سریع‌ترین واکنش‌ها در این مسیر است که باعث راحت‌تر شدن مسیر تولید متانول شده‌است. اگرچه سایر واکنش‌ها در مسیر تولید متانول انرژی‌های فعال‌سازی بالاتری دارند، ولی از آنجایی که این واکنش‌ها از نظر ترمودینامیکی گرمازا هستند، انتظار می‌رود که انرژی‌های فعال‌سازی



شکل ۶. تصاویر اجزای واکنش‌ها شامل حد واسط‌ها.

Figure 6. The reactions with their corresponding transition states.

### ۲-۲-۳ مرحله تعیین کننده سرعت

مرحله تعیین سرعت، کندترین مرحله یک واکنش شیمیایی است که سرعت واکنش کلی را تعیین می‌کند. این مرحله را می‌توان با گردن یک قیف مقایسه کرد؛ سرعت جریان آب از راه قیف محدود است و با عرض گردن قیف تعیین می‌شود و نه با سرعت ریختن آب به داخل قیف. مانند گردن قیف، گام آهسته یک واکنش، سرعت را تعیین می‌کند. کندترین مرحله، سرعت واکنش شیمیایی را تعیین می‌کند. کندترین مرحله واکنش شیمیایی را می‌توان با تنظیم سازوکارهای واکنش تعیین کرد. همه واکنش‌ها دارای مراحل تعیین کننده سرعت نیستند و تنها در صورتی که یک مرحله به‌طور قابل توجهی کندتر از مراحل دیگر واکنش باشد، این مرحله را خواهند داشت. اهمیت این موضوع از این رو است که برای تعیین معادله سرعت واکنش، تعداد مراحل و همچنین مرحله تعیین کننده سرعت مؤثر خواهد بود. براساس تعاریف بیان شده، مرحله تعیین کننده سرعت را از میان واکنش‌های بررسی شده در این مطالعه با توجه به انرژی‌های واکنش‌ها به آسانی می‌توان یافت. بر همین اساس و با توجه به نتایج، در میان واکنش‌های تولید متان و متانول، واکنش  $\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{COH}$  با مقدار انرژی  $1/68$  الکترون ولت مرحله تعیین کننده سرعت است.

### ۴. نتیجه گیری

بامقایسه سازوکارهای مطرح شده در این پژوهش و سدهای انرژی که برای تولید فراورده‌ها در مسیرهای گوناگون حساب شده است، مشاهده شد که سطح (۰۰۱) کوآرتز آلفا برای تولید متان سطح مناسبی نیست و کلیه واکنش‌های این مسیر گرماگیر هستند. از طرفی، مسیر دیگری که در فرایند هیدروژناسیون بود؛ یعنی تولید متانول، نتایج قابل قبولی داشت. گونه‌های حد واسطه در طی هیدروژناسیون یک‌به‌یک با هیدروژن واکنش می‌دهند. در مرحله آخر، پس از گذشتن از یک سد انرژی به اندازه  $0/51$  الکترون ولت سنتز متانول کامل می‌شود و محصول مطلوب به دست می‌آید. در طول این فرایند، واکنش هیدروژناسیون کربن مونوکسید، به منظور دستیابی به گونه حد واسطه  $\text{COH}$  با یک سد انرژی به اندازه  $1/68$  الکترون ولت، مرحله تعیین کننده سرعت است و کمترین انرژی فعال سازی مربوط به واکنش  $\text{trans-HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$  به مقدار

$0/43$  الکترون ولت است. در مسیر تولید متانول بزرگترین انرژی واکنش گرمازا با مقدار  $1/0$  الکترون ولت از واکنش  $\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{trans-HCOH}$  آزاد می‌شود، در حالی که گرماگیرترین انرژی مورد نیاز برای انجام یک واکنش برابر با  $1/0$  الکترون ولت مربوط به واکنش  $\text{trans-HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$  است.

### مراجع

- [1] Ghiasoddin, M., & Abtahi. Mehrnoosh. (2019). *General health, Chapter 4: Environmental health, part 5: Air pollution and its effects*, [In Persian].
- [2] United Nations. (2015). *The Millennium Development Goals Report*. Retrieved from [www.un.org/millenniumgoals](http://www.un.org/millenniumgoals).
- [3] B, Asadi., & Y, Badam Firouz. (2020). Review and environmental effects of catalysts used in oil and gas industries, [In Persian].
- [4] WHO, IEA, United Nations, & IRENA. (2023). *The energy progress report 2023*.
- [5] Zohdi, H., & Mansouri, S. (2023). Modeling and Optimization of Selectivity and Activity of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst in the Fischer Tropsch Synthesis. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 26–38, [In Persian].
- [6] Puthumana, J. S., Ngaage, L. M., Borrelli, M. R., Rada, E. M., Caffrey, J., & Rasko, Y. (2021). Risk factors for cooking-related burn injuries in children, who global burn registry. *Bulletin of the World Health Organization*, 99(6), 439–445.
- [7] Rylander, P. N. (2000). Hydrogenation and Dehydrogenation. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] Azimi, S. B., & Badam firouz, Y. (2020). Investigation and environmental effects of catalysts used in oil and gas industries. In *The first international conference on chemistry and chemical engineering in Iran papers*. Tehran.
- [9] Reed, M. L., & Fedder, G. K. (1998). *Photolithographic Microfabrication*, 13–61.
- [10] Hermann, J., & Bludský, O. (2013). A novel correction scheme for DFT: A combined vdW-DF/CCSD(T) approach. *The Journal of Chemical Physics*, 139(3).
- [11] Malyi, O. I., Kulish, V. V., & Persson, C. (2014). In search of new reconstructions of (001)  $\alpha$ -quartz surface: a first principles study. *RSC Adv.*, 4(98), 55599–55603.
- [12] Steurer, W., Apfoltner, A., Koch, M., Sarlat, T., Søndergård, E., Ernst, W. E., & Holst, B. (2007). The structure of the  $\alpha$ -quartz (0001) surface investigated using helium atom scattering and atomic force microscopy. *Surface Science*, 601(18), 4407–4411.

- [13] de Leeuw, N. H., Parker, S. C., Catlow, C. R. A., & Price, G. D. (2000). Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27(5), 332–341.
- [14] Bart, F., & Gautier, M. (1994). A LEED study of the (0001)  $\alpha$ -quartz surface reconstruction. *Surface Science*, 311(1–2), L671–L676.
- [15] Richard, N., Girard, S., Martin-Samos, L., Cuny, V., Boukenter, A., Ouerdane, Y., & Meunier, J. -P. (2011). First principles study of oxygen-deficient centers in pure and Ge-doped silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(8–9), 1994–1999.
- [16] Scopel, W. L., da Silva, A. J. R., Orellana, W., & Fazzio, A. (2004). Comparative study of defect energetics in HfO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 84(9), 1492–1494.
- [17] Roma, G., Limoge, Y., & Baroni, S. (2001). Oxygen Self-Diffusion in  $\alpha$ -Quartz. *Physical Review Letters*, 86(20), 4564–4567.
- [18] Martin-Samos, L., Roma, G., Rinke, P., & Limoge, Y. (2010). Charged Oxygen Defects in SiO<sub>2</sub>: Going beyond Local and Semilocal Approximations to Density Functional Theory. *Physical Review Letters*, 104(7), 075502.
- [19] Chen, Y. -W., Cao, C., & Cheng, H. -P. (2008). Finding stable  $\alpha$ -quartz (0001) surface structures via simulations. *Applied Physics Letters*, 93(18).
- [20] Chen, Y. -W., & Cheng, H. -P. (2010). Structure and stability of thin water films on quartz surfaces. *Applied Physics Letters*, 97(16).
- [21] Chen, Y. -W., Chu, I. -H., Wang, Y., & Cheng, H. -P. (2011). Water thin film-silica interaction on  $\alpha$ -quartz (0001) surfaces. *Physical Review B*, 84(15), 155444.
- [22] Goumans, T. P. M., Wander, A., Brown, W. A., & Catlow, C. R. A. (2007). Structure and stability of the (001)  $\alpha$ -quartz surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(17), 2146–2152.
- [23] Koudriachova, M. V., Beckers, J. V. L., & de Leeuw, S. W. (2001). Computer simulation of the quartz surface: a combined ab initio and empirical potential approach. *Computational Materials Science*, 20(3–4), 381–386.
- [24] Musso, F., Ugliengo, P., Solans-Monfort, X., & Sodupe, M. (2010). Periodic DFT Study of Radical Species on Crystalline Silica Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(39), 16430–16438.
- [25] Rignanese, G. -M., Charlier, J. -C., & Gonze, X. (2004). First-principles molecular-dynamics investigation of the hydration mechanisms of the (0001)  $\alpha$ -quartz surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(8), 1920–1925.
- [26] Rignanese, G.-M., De Vita, A., Charlier, J.-C., Gonze, X., & Car, R. (2000). First-principles molecular-dynamics study of the (0001) $\alpha$ -quartz surface. *Physical Review B*, 61(19), 13250–13255.
- [27] Murashov, V. V. (2005). Reconstruction of Pristine and Hydrolyzed Quartz Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(9), 4144–4151.
- [28] Murashov, V. V., & Demchuk, E. (2005). Surface sites and unrelaxed surface energies of tetrahedral silica polymorphs and silicate. *Surface Science*, 595(1–3), 6–19.
- [29] Murashov, V. V., & Demchuk, E. (2005). A Comparative Study of Unrelaxed Surfaces on Quartz and Kaolinite, Using the Periodic Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(21), 10835–10841.
- [30] Vakula, N. I., Kuramshina, G. M., Gorb, L. G., Hill, F., & Leszczynski, J. (2013). Adsorption and diffusion of a silver atom and its cation on  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (0 0 1): Comparison of a pure surface with a surface containing an Al defect. *Chemical Physics Letters*, 567, 27–33.
- [31] Wang, X. (2023). Study of physisorption of aromatic molecules on hydroxylated  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (0 0 1) surface using dispersion-corrected density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1220, 113991.
- [32] Malyi, O. I., Thiyam, P., Boström, M., & Persson, C. (2015). A first principles study of CO<sub>2</sub> adsorption on  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (001) surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(31), 20125–20133.
- [33] Boström, M., Dou, M., Thiyam, P., Parsons, D. F., Malyi, O. I., & Persson, C. (2015). Increased porosity turns desorption to adsorption for gas bubbles near water- SiO<sub>2</sub> interface. *Physical Review B*, 91(7), 075403.
- [34] Thiyam, P., Parashar, P., Shajesh, K. V., Persson, C., Schaden, M., Brevik, I., Parsons, D. F., Milton, K. A., Malyi, O. I., & Boström, M. (2015). Anisotropic contribution to the van der Waals and the Casimir-Polder energies for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> molecules near surfaces and thin films. *Physical Review A*, 92(5), 052704.
- [35] Hedin, N., Chen, L., & Laaksonen, A. (2010). Sorbents for CO<sub>2</sub> capture from flue gas—aspects from materials and theoretical chemistry. *Nanoscale*, 2(10), 1819.
- [36] Yan, X., Komarneni, S., & Yan, Z. (2013). CO<sub>2</sub> adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 390(1), 217–224.
- [37] Dutta, A., Nandi, M., Sasidharan, M., & Bhaumik, A. (2012). 3D Hexagonal Mesoporous Silica and Its Organic Functionalization for High CO<sub>2</sub> Uptake. *ChemPhysChem*, 13(13), 3218–3222.

- [38] Nguyen, T. C., Otani, M., & Okada, S. (2011). Semiconducting Electronic Property of Graphene Adsorbed on (0001) Surfaces of SiO<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 106(10), 106801.
- [39] Lee, J., Lee, N., Lansac, Y., & Jang, Y. H. (2014). Charge inhomogeneity of graphene on SiO<sub>2</sub>: dispersion-corrected density functional theory study on the effect of reactive surface sites. *RSC Adv.*, 4(70), 37236–37243.
- [40] Noge, S., Araki, N., Komine, K., Suzuki, H., Shiraishi, H., & Kohji Hohkawa, K. H. (1997). Study of the Microscopic Surface Structure of a Quartz Substrate for Surface Acoustic Wave Devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(5S), 3081.
- [41] Su, J., & Chen, J. -S. (2017). Synthetic porous materials applied in hydrogenation reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 246–259.
- [42] Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P., & Yang, W. (2012). Challenges for Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 112(1), 289–320.
- [43] De La Rocha, C., & Conley, D. J. (2017). Mystical Crystals of Silica. In *Silica Stories* (pp. 49–67). Cham: Springer International Publishing.
- [44] Dehkordi, M. G. (2016). The Role and Use of Catalysts and Nano-Catalysts in the Refining Industry. *J Fundam Appl Sci*, 8(2S), 916–927.
- [45] Henkelman, G., & Jónsson, H. (1999). A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15), 7010–7022.
- [46] Henkelman, G., & Jónsson, H. (2000). Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9978–9985.
- [47] Henkelman, G., Uberuaga, B. P., & Jónsson, H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22), 9901–9904.
- [48] Martin, R. M. (2020). *Electronic Structure*. Cambridge University Press.
- [49] Heyden, A., Bell, A., & Keil, F. (2005). Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *The Journal of Chemical Physics*, 123, 224101.
- [50] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [51] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186.
- [52] Kresse, G., & Hafner, J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1), 558–561.
- [53] Kresse, G., & Hafner, J. (1993). *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, 48(17), 13115–13118.