

文章编号:1673-0062(2013)01-0078-05

## 镍基催化上甲烷部分氧化反应机理的量化计算

龙 威,周 昕,罗 虹,邓昌爱

(南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001)

**摘 要:**采用密度泛函(DFT)及二级微扰(MP2)方法,结合混合基组对镍基催化上甲烷部分氧化反应机理进行了研究.计算结果表明,甲烷部分氧化的反应包含六步,其中有两步是副反应,各步的热焓分别为:212.46、-413.46、-69.65、135.28、-94.69、-42.25 kJ/mol.第一步甲烷的逐步脱氢是强吸热的,第五步为生成 CO 的关键反应且较容易发生,其活化能仅为 44.59 kJ/mol.

**关键词:**甲烷部分氧化;反应机理;量子化学;密度泛函

**中图分类号:**0623.11 **文献标识码:**A

## Theoretical Investigation of the Partial Oxidation Reaction's Mechanism of Methane over Nickel

LONG Wei, ZHOU Xin, LUO Hong, DENG Chang-ai

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The mechanism of the partial oxidation reaction's mechanism of methane based on nickel was investigated by DFT and MP2 methods with mixed basis set. The research showed that on Ni-based catalysts, there were six steps involved in the reaction system and two steps were side reaction. The heats of reaction of the six steps were: 212.46, -413.46, -69.65, 135.28, -94.69, -42.25 kJ/mol. The first step of methane's releasing hydrogen atom were endothermic. The fifth critical of coloradb-generation step was easy to take place, and its activation energy was only 44.59 kJ/mol.

**key words:** the partial oxidation reaction of methane; reaction mechanism; quantum chemistry; density functional theory

天然气是宝贵的化石能源,近年对煤、石油等资源的大量消耗引发的能源危机引起了世界各国

科学家的关注,大力开发天然气的加工和利用是迫在眉睫的热点问题.天然气的主要成分是  $\text{CH}_4$ ,

收稿日期:2012-09-27

作者简介:龙 威(1983-),男,湖南湘潭人,南华大学化学化工学院实验中心实验师,硕士.主要研究方向:量子化学理论计算.

其二次加工比较困难,重整反应是  $\text{CH}_4$  的最有效利用方式,主要包括水蒸汽重整、部分氧化重整和  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  重整反应<sup>[1-2]</sup>. 甲烷的部分氧化重整反应 ( $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ ;  $\Delta H = -35.60 \text{ kJ/mol}$ ) 是可行的,但因副反应的存在而导致产物不纯净,部分氧化重整区别于完全氧化过程主要依赖于稀有气体的保护,其工业生产过程比较复杂<sup>[3-4]</sup>.

文献实验<sup>[5-6]</sup>表明,过渡金属 Ni 是甲烷二次利用的理想催化剂,但金属表面的反应过程仍无法确定,实验证明甲烷的三种重整反应均包含了甲烷在催化剂表面上的部分氧化. 我们的前期研究<sup>[7-9]</sup>发现在  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  重整反应中过渡金属 Ni 能主动结合  $\text{CH}_4$  而释放出 H 自由基,同时产生一系列具有高活性的中间产物,进而完成与活化  $\text{CO}_2$  的重整过程. 因此,研究催化剂表明上金属原子催化甲烷的部分氧化过程能加强对重整反应的认识,对进一步优化实验的开展有较大的指导意义.

量子化学发展已奠定了坚实的基础,利用量子化学理论来研究反应机理是当今科学研究的一种正确方式<sup>[10-11]</sup>,其中密度泛函和半经验等分子轨道理论在各种理论研究中都显示出强大的优越性<sup>[12-13]</sup>. 在之前的甲烷重整反应量化计算中,我们已经利用密度泛函理论与微扰理论获得了较好的结果<sup>[2,7-9]</sup>,因而相同条件下甲烷发生部分氧化反应的密度泛函理论研究是科学可行的,具有明显的先进性. 本文利用量子化学理论对镍基上甲

烷的部分氧化反应机理做了详细的研究,其结果与已有实验结果<sup>[5-6,14-15]</sup>较为吻合.

## 1 研究方法

采用密度泛函理论中 B3LYP 方法,结合混合基组 Gen(对过渡金属原子采用赝势 Lanl2dz 基组,对其他非金属原子采用 6-311++G(d,p) 基组)对反应物、中间体、过渡态、产物的几何构型进行全优化,通过振动频率分析,对得到的各点进行了确认:过渡态有且只有一个振动虚频,反应物、中间体及产物没有虚频. 对优化得到的构型采用 MP2 方法进行能量校正,通过内禀反应坐标(IRC)计算,验证了反应势能面上的各过渡态、反应物、产物和中间体之间的相互连接关系,并计算了相关反应的反应热、活化能等热力学性质,所有计算工作采用 Gaussian 03 程序包<sup>[16]</sup>完成,反应结果的可视化分析借助 Gauss-View 程序完成.

## 2 结果与讨论

如图 1a 的所示反应过程中,  $x$  的取值可以是 1、2、3 等整数,对应不同的中间产物,经过优化计算发现:由于过渡金属 Ni 原子的体积较大,  $x$  的取值为 2 和 3 对应的中间产物  $\text{Ni}_2\text{C}$  和  $\text{Ni}_3\text{C}$  的稳定性差,后续反应中位阻效应太大而不易发生反应,因此,我们这里只讨论  $x = 1$  时的反应相关情况.

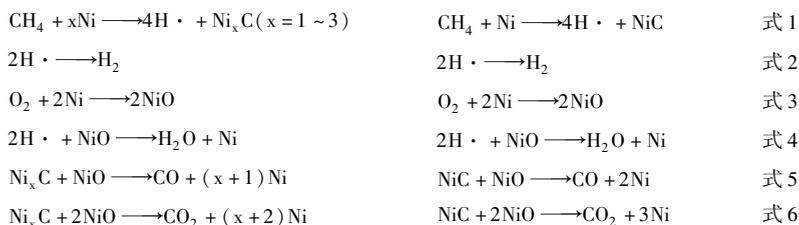


图 1 镍基上甲烷部分氧化反应过程

Fig. 1 The process of partial oxidation for methane over nickel

### 2.1 驻点构型及反应通道

图 1b 所示的反应通道中,式 1 表示过渡金属原子 Ni 进攻甲烷分子而逐渐脱去 H 自由基,优化计算表明 H 自由基的脱去不是一次完成而是分四步逐步完成<sup>[8-9]</sup>;式 2 表示为两个 H 自由基结合成氢气分子的简单化合,动力学上是没有过渡态存在的;式 3 表示  $\text{O}_2$  与过渡金属 Ni 作用生成重要的中间体 NiO;式 4 表示 H 自由基可以进

攻中间体 NiO 生成水分子,这是主要的副反应;式 5 是完成部分氧化生成 CO 的主要反应,促进它的发生能决定产率的高低;式 6 是一个副反应,其产物主要有  $\text{CO}_2$ ,导致部分氧化的产物不纯净,应该大力控制它的发生. 经几何全优化和振动频率验证,所有的中间产物及过渡态构型均能存在,其主要物质的构型如图 2 所示(键长单位为 nm).

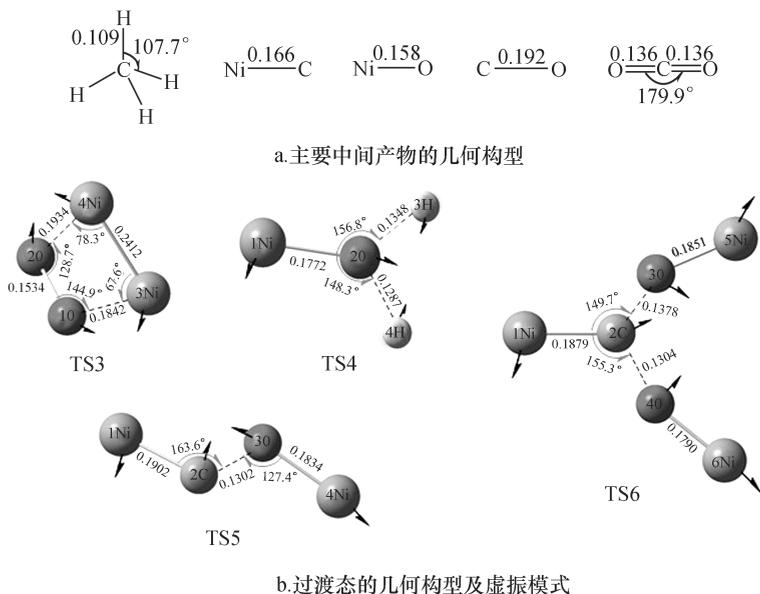


图2 中间产物及过渡态的构型及虚振示意图

Fig. 2 Intermediates, transition state structure and schematic diagram of virtual vibration

如图2a所示的中间产物几何构型在优化计算中的振动频率全为正值,表明其空间构型是非常稳定的.式1的各步过渡态在以前的研究中详细描述过,式3、式4、式5和式6的过渡态分别用TS3、TS4、TS5及TS6来表示,振动频率分析表明其过渡态均有唯一的负值,表明其过渡态是可信的.过渡态的几何构型及虚振动模式如图2b所示,结合过渡态的键长数据及虚振动方向表明,各个过渡态均有走向产物的明显趋势.

## 2.2 IRC 反应途径与势能曲线

为了进一步验证过渡态的真实性,从各步反应的过渡态出发,采用IRC方法分别向Forward和Reverse两个方向进行路径跟踪计算,对路径中的各个点进行优化计算,最终找到了反应物和产物.计算研究结果表明,过渡态是高度可信的,其反应途径也是合理的,由MP2方法优化计算得到的各反应内乘坐标曲线(含零点能校正)如图3所示.

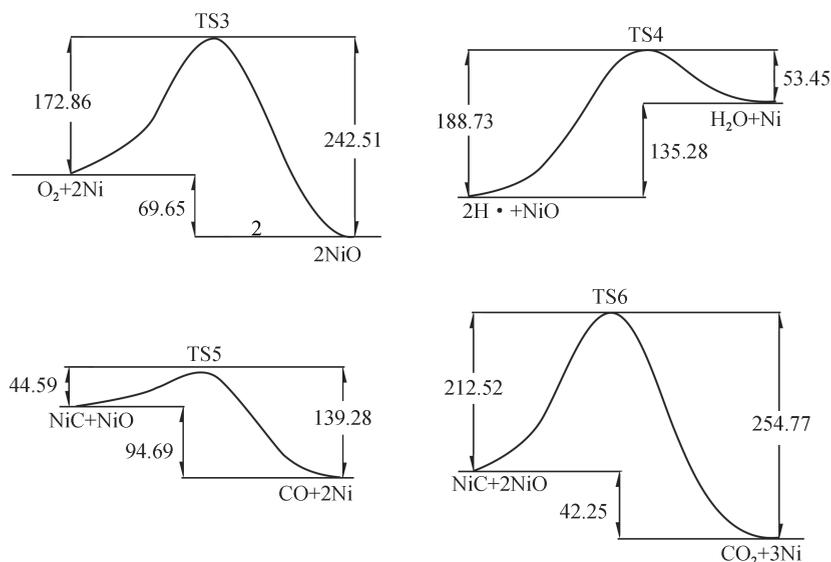


图3 内禀反应坐标途径曲线图(单位:kJ/mol)

Fig. 3 The curve of IRC pathway (unit: kJ/mol)

图 3 的内禀反应坐标途径曲线图表明,除了式 4 的反应为吸热反应外,其余反应均为放热,其中式 6 所代表的反应的活化能高达 212.52 kJ/mol,在常温下反应较难进行,这可能与空间位阻有较大的关系.而式 5 代表的反应活化能只有 44.59 kJ/mol,表明反应是容易发生的,这也是甲烷的部分氧化反应过程的核心反应.

图 4 所示为甲烷与过渡金属 Ni 反应发生逐步脱氢的过程,其中 TS1-1、TS1-2、TS1-3 和 TS1-4

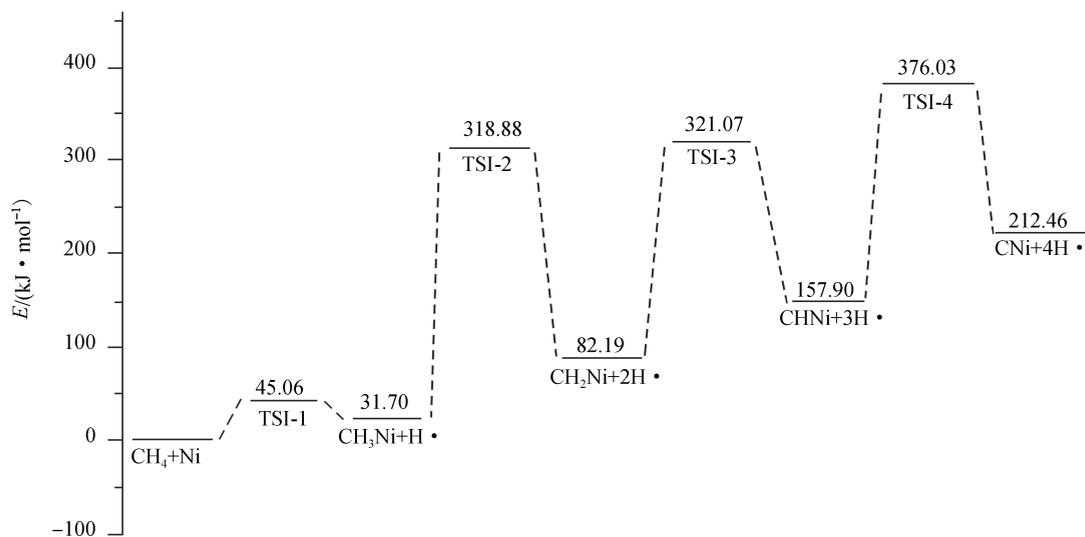


图 4 甲烷脱氢过程的势能曲线图

Fig. 4 The potential energy curve of methane's dehydrogenation

### 2.3 热力学性质

B3LYP 是密度泛函理论中最主要的方法<sup>[17]</sup>,其特点是用粒子密度函数来描述原子、分子的在变化过程中的物理性质,侧重于计算反应物、过渡态及产物的分子几何构型,具有非常好的精确度;MP2 是微扰理论中最主要的方法<sup>[18]</sup>,其特点是将双电子积分变化为自旋轨道基,侧重于计算反应中的能量变化,具有很好的高精度.这两种方法计算各种反应的反应热焓及正反应活化能数据列于表 1(含零点能校正),虽然在两种方法的计算在数值上有明显的差异,但对各步反应的描述是基本一致的,即式 4 为吸热反应,其他各反应均是放热的,其中式 4 和式 6 代表的副反应的活化能数据较大,反应较难发生,但在部分氧化重整反应中也是存在的.式 5 为产生 CO 气体的关键反应,活化能数据仅为 44.59 kJ/mol,发生反应是容易的.

表示四步脱氢的过渡态,计算研究表明四步脱氢过程中第 2 步脱氢需要克服较大的反应能垒,各步反应均是吸热的,证明甲烷在过渡金属表面发生吸附脱氢也是比较困难的,此过程的强吸热需要反应开始的高温,但热量可由后续反应中氢自由基生成氢气分子的强放热 ( $\Delta H = -413.46$  kJ/mol) 来弥补,故总反应的热效应还是放热的.

表 1 两种方法计算得到的反应热及活化能(单位:kJ/mol)

Table 1 Enthalpy changes and activation energies by two kinds of method (unit:kJ/mol)

反应	B3LYP		MP2	
	$\Delta H$	$\Delta E_{\text{正}}$	$\Delta H$	$\Delta E_{\text{正}}$
式 3	-73.28	192.51	-69.65	172.86
式 4	142.75	232.26	135.28	188.73
式 5	-121.03	65.22	-96.69	44.59
式 6	-65.25	241.09	-42.25	212.52

### 3 结论

通过对过渡金属 Ni 的催化作用下的甲烷部分氧化重整过程的量化计算,验证了各步反应途径的可行性,并得到如下结论:

1) 除甲烷的脱氢过程是吸热外,大部分反应

均是放热反应,总反应的热焓 $\Delta H_{\text{总}} < 0$ ,这与实验结果保持一致,但考虑催化剂的具体参与过程与副反应发生,热焓数值上有较小偏差;

2) 式4和式6所代表的副反应发生的可能性比较小,其活化能数据分别为188.73和212.52 kJ/mol;

3) 式5表示的生成CO气体的关键反应活化能仅为44.59 kJ/mol,证明反应是很容易发生的;

4) 综合各步反应的特点表明,甲烷的部分氧化重整反应前期的甲烷脱氢和氧化物生成过程是较难的,后续反应非常容易进行,副反应往往在反应后期严重影响产物的纯度,有待于进一步的控制。

### 参考文献:

- [1] 姜洪涛,李会泉,张懿. 甲烷三重重整制合成气[J]. 化学进展,2006,18(10):1270-1276.
- [2] 龙威,徐文媛. 甲烷重整制合成气机理研究的进展[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2011,35(4):401-406.
- [3] 孙长庚,刘宗章,张敏华. 甲烷催化部分氧化制合成气的研究进展[J]. 化学工业与工程,2004,21(4):276-280.
- [4] 朱长菊,彭凤兰. 化学化工网络信息资源整合研究[J]. 吉首大学学报:自然科学版,2009,30(1):122-124.
- [5] Olsbye U, Wurzel T, Mleczko L, et al. Kinetic and reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997,36(12):5180-5188.
- [6] Laosiripojana N, Assabumrungrat S. Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2005,60(1):107-116.
- [7] 徐文媛,龙威,杜瑞焕. 镍基上CH<sub>4</sub>脱氢与超临界CO<sub>2</sub>

重整的量化计算[J]. 化学通报,2011,174(8):732-736.

- [8] Xu Wen-yuan, Long Wei, Du Rui-huan. Theoretical research of methane reforming with activ-carbon Dioxide over Ni [C]//Piscataway 2011 International conference on computer science and service system, csss 2011-Proceedings. Unites Satates: IEEE Computer Society, 2011: 1865-1868.
- [9] 徐文媛,龙威. 镍基上甲烷与二氧化碳脱氢重整机理的理论研究[J]. 河北师范大学学报:自然科学版,2011,35(1):75-78.
- [10] 龙威. 理论研究中的量子化学计算方法[J]. 宁夏师范学院学报,2010,31(3):43-47.
- [11] 张文龙,陈莉华. 量子点在定量分析中的应用研究综述[J]. 吉首大学学报:自然科学版,2009,30(4):84-91.
- [12] 龙威. 双酚A与双酚B的结构与性质量化[J]. 吉首大学学报:自然科学版,2012,33(4):106-111.
- [13] 龙威,黄艳芹,黄坤荣. 6种氮氧化物的量子化学理论论研究[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2012,40(3):99-103.
- [14] 蔡秀兰,董新法,林维明. 甲烷自热重整制氢技术的研究成果[J]. 现代化工,2006,26(1):24-27.
- [15] Choudhary V R, Rajput A M, Prabhakar A S, et al. Partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub> over Nickel and/or cobalt containing ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> catalysts [J]. Fuel, 1998, 77(55):1803-1807.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03. Revision B. 01 [CP]. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA 2003.
- [17] 黎乐明,刘俊婉,金碧辉. 密度泛函理论[J]. 中国基础科学,2005,7(3):27-29.
- [18] Head-Gordon M, Head-Gordon T. Analytic MP2 Frequencies without fifth order storag. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer [J]. Chem. Phys. Lett., 1994,220(1/2):122-128.