

## CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 合成乙酸中 CO<sub>2</sub> 与 ·H 及 ·CH<sub>3</sub> 相互作用的理论计算

章日光, 黄 伟, 王宝俊

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:** 采用量子化学密度泛函方法, 对 CO<sub>2</sub> 与 H 及 CH<sub>3</sub> 自由基反应进行了理论计算, 给出了 CO<sub>2</sub> 与 H 及 CH<sub>3</sub> 自由基相互作用的反应机理, 提出了 CO<sub>2</sub> 与 H 及 CH<sub>3</sub> 自由基作用的 4 条反应路径. 其中以 H 和 CH<sub>3</sub> 自由基进攻 CO<sub>2</sub> 的 C 原子反应为优先路径, 主要产物为乙酸, 而甲酸甲酯为动力学禁阻产物. 计算结果与实验结果相当吻合. 为 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 两步反应合成含氧化合物提供了理论解释和指导.

**关键词:** 甲烷; 二氧化碳; 乙酸; 氢自由基; 甲基自由基; 量子化学计算

**中图分类号:** O643      **文献标识码:** A

## Theoretical Calculation for Interaction of CO<sub>2</sub> with ·H and ·CH<sub>3</sub> in Synthesis of Acetic Acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>

ZHANG Riguang, HUANG Wei<sup>\*</sup>, WANG Baojun

(Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** The reactions of CO<sub>2</sub> with H and CH<sub>3</sub> radicals were systematically investigated using the quantum chemistry density functional theory. The reaction mechanism of CO<sub>2</sub> with H and CH<sub>3</sub> radicals was obtained. The pathway that H or CH<sub>3</sub> radical attacked the C atom of CO<sub>2</sub> was the preferential pathway in all the four designed reaction pathways. The main product was acetic acid, while methyl formate was inhibited by dynamics. The calculated result was in accordance with the experimental result, which provided a new illustration and guidance for the direct synthesis of oxygenated compounds from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by a two-step reaction method.

**Key words:** methane; carbon dioxide; acetic acid; hydrogen radical; methyl radical; quantum chemistry calculation

CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的转化及利用是当今 C1 化学研究的重要课题. 前者由于在世界范围内的储量以及相对于煤在经济、环保上的优势, 最有可能成为后石油时代能源与化工原料的主要来源, 后者则由于造成温室效应而日益引起人们对其减排的重视. CH<sub>4</sub> 的转化需要氧的参与, CO<sub>2</sub> 的利用则需要耗氢. 因此, 将 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 同时转化是个氧化反应与还原反

应的理想结合, 可同时解决 CH<sub>4</sub> 转化所需的氧源与 CO<sub>2</sub> 转化所需的氢源的问题<sup>[1]</sup>.

CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 直接合成乙酸是原子经济的反应, 但同时也是热力学不利的反应. 黄伟等<sup>[2]</sup>提出采用两步反应转化实现由 CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 直接合成含氧化合物的工艺设想, 其核心是利用 CH<sub>4</sub> 对某些金属的亲性和, 使其在金属表面活化解离, 生成表面碳物种; 然

收稿日期: 2006-12-30. 第一作者: 章日光, 男, 1981 年生, 硕士, 助教.

联系人: 黄 伟. Tel: (0351) 6018073; Fax: (0351) 6018453; E-mail: huangwei@tyut.edu.cn.

基金来源: 国家自然科学基金(20471040); 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2005CB221204); 长江学者和创新团队发展计划(IRT0517).

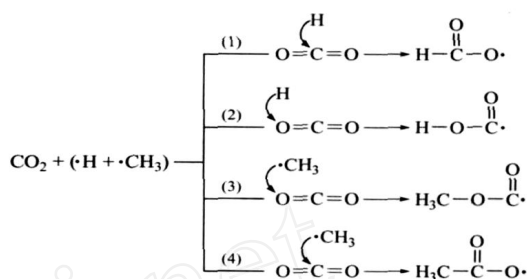
后通入  $\text{CO}_2$  与表面碳物种反应生成乙酸. 第一步反应的热力学动力来自  $\text{CH}_4$  解离吸附时伴随有  $\text{H}_2$  的不断释放, 这是  $\text{CH}_4$  非氧偶联的化学基础, 已被广泛研究<sup>[3,4]</sup>. 有关第二步反应则鲜有报道, 仅有 Wang 等<sup>[5]</sup>使用密度泛函理论 (DFT) 方法研究了电弧放电情况下  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  反应的热力学, 提出通过  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  中间体生成乙酸的两条反应路径. 尽管文献<sup>[6]</sup>指出  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$  两步反应中甲酸甲酯为热力学禁阻产物, 但没有对  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  解离后生成的  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基相互作用的机理进行讨论, 不能很好地解释为什么在远离平衡的条件下乙酸依然是主要产物.

文献<sup>[7~11]</sup>对若干活性自由基和小分子的反应机理进行了量子化学研究, 从分子层次上很好地揭示了反应的微观机理及相关的动力学信息. 本文采用 DFT 对  $\text{CH}_4$  解离后生成的  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基与  $\text{CO}_2$  反应进行了量子化学计算, 从微观角度给出了  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基相互作用的反应机理和有关参数, 提出了反应的主要路径. 结果表明乙酸是反应动力学最有利的产物, 而甲酸甲酯是动力学最不利的产物, 为  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  两步反应合成含氧化合物提供了新的理论解释和指导, 深化了两步反应的理论与实践.

## 1 计算方法和反应机理

所有的 DFT 计算工作均用 MS Modeling 4.0 中的 Dmol<sup>3</sup> 模块完成<sup>[12,13]</sup>. 计算采用广义梯度近似 (GGA) 方法, 泛函形式为 PW91<sup>[14]</sup>, 基组为 DND<sup>[15]</sup>; 优化收敛参数 Medium 组合: 能量  $2.00 \times 10^{-5}$  Ha (1 Ha = 2 625.5 kJ/mol), 力场  $4.00 \times 10^{-3}$  Ha/Å (1 Å = 0.1 nm), 位移  $5.00 \times 10^{-3}$  Bohr (1 Bohr = 52.9 pm); 数字积分精度采用 Medium 关键字, 密度多极展开采用 Octupole; 自洽场 (SCF) 收敛控制采用 Medium 关键字. 计算在 Dell Pentium D PC 机上完成.

根据化学反应的随机性,  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基存在 4 条可能的反应路径, 如图式 1 所示. 路径 (1) 为反应物  $\text{H}$  自由基进攻  $\text{CO}_2$  中的 C 原子, 生成产物  $\text{HCOO} \cdot$ ; 路径 (2) 为反应物  $\text{H}$  自由基进攻  $\text{CO}_2$  中的端位 O 原子, 生成产物  $\text{HOOC} \cdot$ ; 路径 (3) 为反应物  $\text{CH}_3$  自由基进攻  $\text{CO}_2$  中的端位 O 原子, 生成产物  $\text{CH}_3\text{OOC} \cdot$ ; 路径 (4) 为反应物  $\text{CH}_3$  自由基



图式 1  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基可能的反应路径  
Scheme 1 Possible reaction pathways of  $\text{CO}_2$  with  $\text{H}$  and  $\text{CH}_3$  radicals

进攻  $\text{CO}_2$  中的 C 原子, 生成产物  $\text{CH}_3\text{COO} \cdot$ .

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 量子化学计算结果

为了详细了解  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基的反应机理, 用 DFT 方法对反应过程中可能存在的过渡态和中间体进行了试算和搜索. 通过过渡态搜索、频率分析和过渡态确认等方法, 经过反复试算和精确计算, 可以得到 5 个过渡态 (分别标记为 TS1, TS2, TS3, TS4 和 TS5) 和 5 个中间体 (分别标记为 IM1, IM2, IM3, IM4 和 IM5). 图 1 为不同物种的立体构型.

根据各物种的立体构型, 可计算出各物种的主要几何结构参数, 结果列于表 1. 计算得到的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_2\text{O}$  的几何结构参数与文献<sup>[16]</sup>结果非常一致.  $\text{H}-\text{H}$  键能 (445.13 kJ/mol) 及  $\text{CH}_4$  中  $\text{C}-\text{H}$  键能 (431.69 kJ/mol) 与文献<sup>[6,17]</sup>结果非常接近. 这说明本文的计算方法是可靠的.

频率分析计算结果表明, 各反应物、产物和中间体 IM1~IM5 的力常数矩阵本征值全为正值, 说明它们为势能面上的稳定点. 表 2 列出了不同过渡态的唯一虚频及与振动相关的化学键. 可以看出, TS1~TS5 这些构型有且仅有唯一虚频, 对应的简正振动模式均指向反应体系中相应化学键形成或断裂的方向. 同时, 每个过渡态确认计算结果表明, 能量曲线最低点分别指向其对应的反应物和产物. 这说明计算得到的过渡态是反应路径上真实的过渡态<sup>[18]</sup>.

根据以上分析可以认为,  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}$  及  $\text{CH}_3$  自由基的反应机理中各条反应路径经由图式 2 所示的过程形成产物.

各反应物种分子结构的键级和键长对理解和判

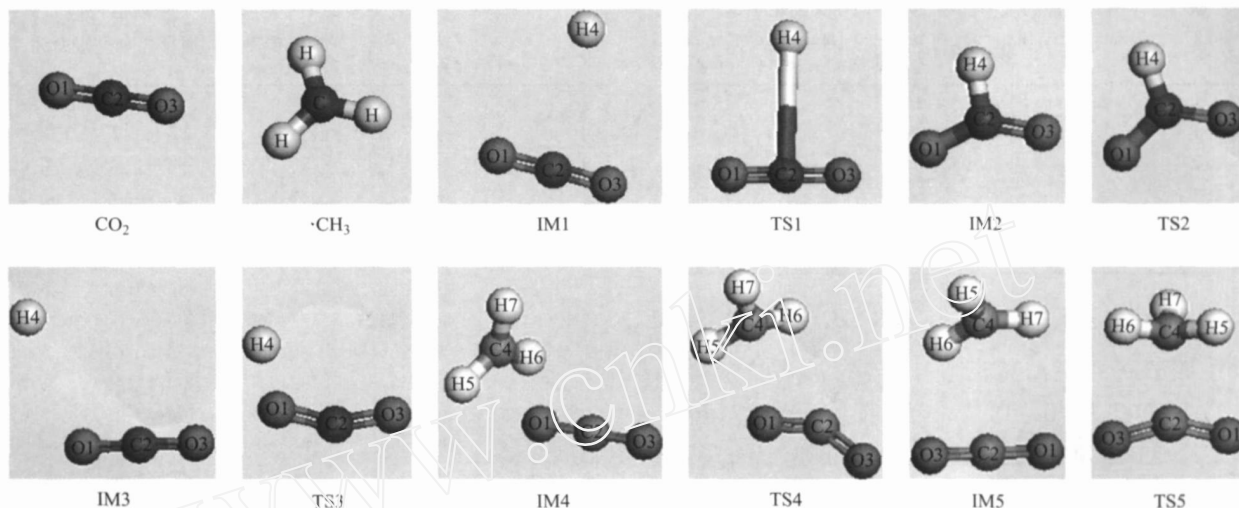


图 1 不同物种的立体构型

Fig 1 Steric configurations of different species  
(IM — intermediate, TS — transition state.)

表 1 不同物种的主要几何结构参数

Table 1 Primary geometric structure parameters of different species

	IM1	TS1	IM2	TS2	$\text{HCOO}\cdot$	IM5	TS5	$\text{CH}_3\text{COO}\cdot$
Bond length (nm)								
O1 - C2	0.118	0.120	0.124	0.126	0.126	0.118	0.121	0.127
C2 - O3	0.118	0.120	0.124	0.126	0.126	0.118	0.121	0.127
C2 - H4	0.302	0.160	0.115	0.112	0.110	0.308	0.196	0.149
C4 - H6	—	—	—	—	—	0.109	0.109	0.120
Bond angle (°)								
O1 - C2 - H4	88.965	99.133	108.594	116.936	123.227	93.193	109.983	123.855
O3 - C2 - H4	91.245	99.745	108.639	116.944	123.229	89.672	104.435	124.009
O1 - C2 - O3	179.790	161.120	142.764	126.119	113.544	176.756	151.581	112.129
Dihedral angle (°)								
H6 - C4 - C2 - O3	—	—	—	—	—	12.358	-34.848	-29.070
	IM3	TS3	IM4	TS4	$\text{HOOC}\cdot$	$\text{CH}_3\text{OOC}\cdot$	$\text{HCOOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
Bond length (nm)								
H4 - O1 (C2)	0.303	0.138	0.340	0.188	0.997	0.145	0.988	0.150
O1 - C2	0.118	0.122	0.118	0.123	0.134	0.135	0.136	0.137
C2 - O3	0.118	0.118	0.118	0.120	0.120	0.120	0.121	0.122
C4 - H6	—	—	0.109	0.109	—	0.110	—	0.120
Bond angle (°)								
C4 - C1 - C2	111.560	116.869	154.222	120.591	108.140	114.566	105.671	—
O1 - C2 - O3	179.892	156.267	179.766	142.716	129.990	126.190	125.316	122.304
Dihedral angle (°)								
C4 - C1 - C2 - C3	2.160	0.1	90.686	176.766	0	178.617	6.446	—
H6 - C4 - O1 - C2	—	—	51.305	170.522	—	45.084	—	—

定反应过程有很重要的作用,对反应过程中各物种典型键的成键情况进行监控,可以明显看出随着反应的进行,原子之间结合关系的变更和化学键键级以及键长的变化。

路径(1)反应中,随着反应的进行,生成前期中间体 IM1 后, C2 和 H4 原子间的距离逐渐变短, H

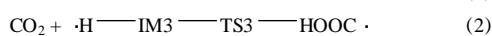
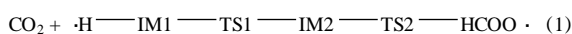
原子靠近  $\text{CO}_2$  形成过渡态 TS1. 此时, C2 - H4 间距离为 0.160 nm. C2 - O1 键长从 0.112 nm 逐渐增长到 0.126 nm, O1 - C2 - O3 键角从  $180.0^\circ$  逐渐减小. IM1 经过过渡态 TS1 生成中间体 IM2, C2 - H4 键形成,然后经过过渡态 TS2 生成产物  $\text{HCOO}\cdot$ . 其中 C2 - O3 键增长的幅度不大,始终保持为双键. 路径

表 2 不同过渡态的唯一虚频及与振动相关的化学键

Table 2 Only imaginary frequency of different transition states and the bond corresponding to the relative normal vibration

TS	Imaginary frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bond
TS1	- 971.65	C2 - H4
TS2	- 753.08	O1 - C2 - O3
TS3	- 1297.44	H4 - O1 - C2
TS4	- 888.14	C4 - C2 - O1
TS5	- 357.42	C4 - C2 - O1

(2) 反应中,生成中间体 IM3,随着反应的进行,H4和O1原子间的距离逐渐减小,经过渡态 TS3后,C2-O1键长从 0.118 nm 增长到 0.122 nm,O1-C2-O3键角从 180.0°逐渐减小到 156.267°,生成产物 HOOC·. 路径(3)反应中,形成中间体 IM4,随着反应的进行,C4和O1原子间的距离逐渐减小,经过渡态 TS4,C2-O1键长从 0.118 nm 增长到 0.123 nm,经由双键转变为单键,O1-C2-O3键角从 180.0°逐渐减小,生成产物 CH<sub>3</sub>OOC·. 路径(4)反应中,形成中间体 IM5后,随着反应的进行,C4和O1原子间的距离逐渐减小,经过渡态 TS5后,C2-O1键长从 0.118 nm 逐渐增长到 0.121 nm,O1-C2-O3键角从 180.0°逐渐减小到 112.129°,生成产物 CH<sub>3</sub>COO·.



图式 2 各反应路径的经历过程

Scheme 2 Course for various reaction pathways

## 2.2 各反应路径的能量分析

CO<sub>2</sub> 具有 C<sub>1</sub> 对称性,H和CH<sub>3</sub>自由基与CO<sub>2</sub>接近,先形成前期中间体(IM1,IM3~IM5).这些中间体不稳定,其能量比分离的H或CH<sub>3</sub>自由基与CO<sub>2</sub>能量之和低 1~6 kJ/mol.表3为各反应路径中不同物种的驻点能量.其中 E<sub>T</sub>为总能量,E<sub>0</sub>为零点能,E<sub>C</sub>为零点能校正后的能量,E<sub>rel</sub>中为相对能量(路径(1)和(2)中以·H+CO<sub>2</sub>的能量为参比,路径(3)和(4)以·CH<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub>的能量为参比).

图2为各反应路径中不同物种的驻点能级.可以看出,各个反应路径中不同物种的能量发生变化.根据不同物种的相对能量,可以计算出各反应路径中控制步骤反应的活化能.对路径(1),中间体IM1经过渡态TS1的反应势垒为 37.04 kJ/mol,而中间体IM2经过渡态TS2的反应势垒则为 12.88

表 3 各反应路径中不同物种的驻点能量

Table 3 Energy for every stationary points of different species in various reaction pathways

Species	E <sub>T</sub>	E <sub>0</sub>	E <sub>C</sub>	E <sub>rel</sub>
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
·H+CO <sub>2</sub>	-496520.85	29.72	-496491.13	0.00
IM1	-496527.29	30.89	-496496.40	-5.27
TS1	-496491.69	32.33	-496459.36	31.77
IM2	-496523.32	45.22	-496478.10	13.03
TS2	-496509.75	44.53	-496465.22	25.91
HCOO·	-496518.26	51.66	-496466.60	24.53
IM3	-496526.66	30.02	-496496.64	-5.51
TS3	-496450.36	32.71	-496417.65	73.48
HOOC·	-496529.91	51.43	-496478.48	12.65
·CH <sub>3</sub> +CO <sub>2</sub>	-599747.82	106.29	-599641.53	0.00
IM4	-599749.45	106.85	-599642.60	-1.07
TS4	-599579.84	114.84	-599465.00	176.53
CH <sub>3</sub> OOC·	-599691.56	125.13	-599566.43	75.10
IM5	-599754.65	107.67	-599646.98	-5.45
TS5	-599721.33	114.84	-599606.49	35.04
CH <sub>3</sub> COO·	-599751.68	112.83	-599638.85	2.68
HCOOH	-498272.54	—	—	—
CH <sub>3</sub> COOH	-601489.87	—	—	—

E<sub>T</sub>—Total energy; E<sub>0</sub>—Zero-point energy; E<sub>C</sub>—Corrected energy for zero-point energy; E<sub>rel</sub>—Relative energy (with ·H+CO<sub>2</sub> as reference in pathways (1) and (2), with ·CH<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> as reference in pathways (3) and (4).)

kJ/mol,故反应控制步骤的活化能为 37.04 kJ/mol.对路径(2),反应控制步骤的活化能为 78.99 kJ/mol.对路径(3),反应控制步骤的活化能为 177.60 kJ/mol.对路径(4),反应控制步骤的活化能为 40.49 kJ/mol.

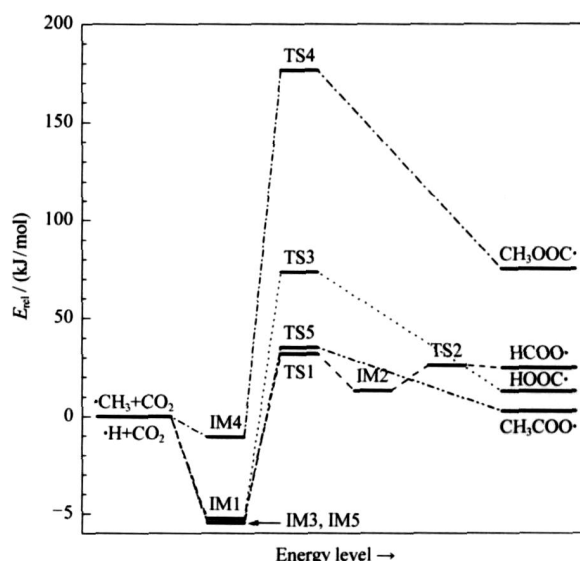


图 2 各反应路径中不同物种的驻点能级

Fig 2 Energy levels for every stationary point of different species in various reaction pathways

根据活化能计算结果,可以认为路径(1)和(4)为最易发生的反应路径,反应主产物为HCOO·和CH<sub>3</sub>COO·.这两个反应路径中控速步骤的活化能相差较小,仅为3.45 kJ/mol,故它们互为竞争路径.但是,由于产物CH<sub>3</sub>COO·的能量较低,所以产物以CH<sub>3</sub>COO·为主.同时,这两个反应路径的活化能是在标准状态下计算得到的,且数值较小,反应势垒在常温、常压下即可被克服.这些结果均与实验事实相吻合<sup>[19]</sup>.

在CO<sub>2</sub>与H及CH<sub>3</sub>自由基反应的路径中,以进攻CO<sub>2</sub>的C原子为优先路径. Mulliken原子电荷分析也证实了这一事实.计算得到CO<sub>2</sub>中O原子的电荷为-0.284,C原子的电荷为0.567,故CO<sub>2</sub>中的C原子是H和CH<sub>3</sub>自由基容易进攻的位置.

### 3 结论

通过对CO<sub>2</sub>与H及CH<sub>3</sub>自由基反应机理的研究,发现存在有4条反应路径,其中以H和CH<sub>3</sub>自由基分别进攻CO<sub>2</sub>中的C原子两条反应路径为优先路径.这两条路径中反应控速步骤的活化能相差较小(仅为3.45 kJ/mol),故互为竞争反应路径,但产物CH<sub>3</sub>COO·的能量较低,所以产物以CH<sub>3</sub>COO·为主.

### 参 考 文 献

- 1 阴丽华,高志华,黄伟,谢克昌.太原理工大学学报(Yin L H, Gao Zh H, Huang W, Xie K Ch. *J Taiyuan Univ Technol*), 2004, **35**(3): 318
- 2 Huang W, Xie K Ch, Wang J P, Gao Zh H, Yin L H, Zhu Q M. *J Catal*, 2001, **201**(1): 100
- 3 Koerts T, Deelen M J A G, van Santen R A. *J Catal*, 1992, **138**(1): 101
- 4 Belgued M, Amariglio A, Pareja P, Amariglio H. *J Catal*, 1996, **159**(2): 441
- 5 Wang J G, Liu C J, Zhang Y P, Eliasson B. *Chem Phys Lett*, 2003, **368**(3/4): 313
- 6 黄伟. [博士学位论文].太原:太原理工大学(Huang W. [PhD Dissertation]. Taiyuan: Taiyuan Univ Technol), 2003. 65
- 7 刘颖,裴克梅,李海洋.化学物理学报(Liu Y, Pei K M, Li H Y. *Chin J Chem Phys*), 2004, **17**(6): 670
- 8 胡武洪,申伟,徐建华.四川师范大学学报(自然科学版)(Hu W H, Shen W, Xu J H. *J Sichuan Normal Univ (Natur Sci)*), 2006, **29**(3): 336
- 9 王云海,刘永东,罗云敬,张伟,钟儒刚.物理化学学报(Wang Y H, Liu Y D, Luo Y J, Zhang W, Zhong R G. *Acta Phys-Chim Sin*), 2006, **22**(10): 1266
- 10 刘朋军,潘秀梅,赵岷,孙昊,苏忠民,王荣顺.高等学校化学学报(Liu P J, Pan X M, Zhao M, Sun H, Su Zh M, Wang R Sh. *Chem J Chin Univ*), 2004, **25**(4): 685
- 11 刘朋军,杜奇石,常鹰飞,王荣顺.物理化学学报(Liu P J, Du Q Sh, Chang Y F, Wang R Sh. *Acta Phys-Chim Sin*), 2005, **21**(12): 1347
- 12 Delley B. *J Chem Phys*, 1990, **92**(1): 508
- 13 Delley B. *J Chem Phys*, 2000, **113**(18): 7756
- 14 Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*, 1992, **45**(23): 13244
- 15 孙宝珍,陈文凯,刘书红,曹梅娟,陆春梅,许莹.无机化学学报(Sun B Zh, Chen W K, Liu Sh H, Cao M J, Lu Ch M, Xu Y. *Chin J Inorg Chem*), 2006, **22**(7): 1215
- 16 朱元强,李来才.四川师范大学学报(自然科学版)(Zhu Y Q, Li L C. *J Sichuan Normal Univ (Natur Sci)*), 2005, **28**(6): 695
- 17 于丽华,黄伟,谢克昌.天然气化工(C1化学与化工)(Yu L H, Huang W, Xie K Ch. *Natur Gas Chem Ind (C1 Chem Technol)*), 2003, **28**(1): 26
- 18 王宝俊,魏贤勇,谢克昌.化工学报(Wang B J, Wei X Y, Xie K Ch. *J Chem Ind Eng (China)*), 2004, **55**(4): 569
- 19 黄伟,王晓红,王建平,阴丽华,谢克昌.催化学报(Huang W, Wang X H, Wang J P, Yin L H, Xie K Ch. *Chin J Catal*), 2001, **22**(4): 321

(Ed WGZh)