

## Co/ Pd 催化剂上 CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 等温两步反应 直接合成乙酸的热力学

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理论对 CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 两步法合成乙酸反应中表面碳化物 CH<sub>x</sub> ( $x = 0 \sim 3$ ) 在 Co 和 Pd 模型表面上不同吸附活性位上的吸附能、空间构型和反应吉布斯自由能进行了系统性的比较研究。计算结果表明, CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 两步反应在单一金属 Co 或 Pd 催化剂上在常压等温条件下不能有效进行,但在 Co 和 Pd 组成的双金属催化剂上,两步反应在常压等温下可以进行。在 Co 和 Pd 双金属催化剂上,金属 Co 活化 CH<sub>4</sub> 生成金属碳化物 CH<sub>x</sub>Co ( $x = 0, 1$ ) 为热力学允许反应,其后 CH<sub>x</sub> 溢流到金属 Pd 上形成 CH<sub>y</sub>Pd ( $y = 1 \sim 3$ ) 碳化物,最后 CO<sub>2</sub> 插入 CH<sub>y</sub>Pd 生成乙酸,后两者在常压等温情况下也为热力学允许反应,并且在 435 K 以上可以与前者构成等温循环。计算结果与实验结果吻合。

**关键词:** 表面碳物种; 钯; 热力学; 机理; 密度泛函理论; 甲烷; 二氧化碳; 乙酸

中图分类号: O643 文献标识码: A

## Thermodynamics of Direct Synthesis of Acetic Acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by a Two-Step Isothermal Reaction Sequence on Co/ Pd Catalysts

ZHANG Riguang, HUANG Wei\*, 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 adsorption energy of surface carbon species CH<sub>x</sub> ( $x = 0 - 3$ ), space configurations of CH<sub>x</sub> on different active sites of Co and Pd surfaces, and the Gibbs free energy change have been investigated using the density functional theory method for the direct synthesis of acetic acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by a two-step reaction sequence. The calculation results show that the two-step reaction cannot be effectively carried out on the single Co or Pd catalyst under atmospheric pressure and isothermal conditions. However on binary Co/ Pd catalysts, the reaction that Co activates CH<sub>4</sub> leading to CH<sub>x</sub>Co ( $x = 0, 1$ ) is favorable in thermodynamics. Subsequently, the reactions that CH<sub>x</sub> overfall from Co to Pd producing CH<sub>y</sub>Pd ( $y = 1 - 3$ ) and CO<sub>2</sub> inserts into CH<sub>y</sub>Pd forming acetic acid are also advantageous in thermodynamics under atmospheric pressure and isothermal conditions. These two reactions combine with former reaction to make an isothermal cycle above the temperature 435 K. The calculated results are in agreement with the experimental results.

**Key words:** carbon species; cobalt; palladium; thermodynamics; mechanism; density functional theory; methane; carbon dioxide; acetic acid

采用两步反应梯阶转化技术突破原反应的热力学限制,将 CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 直接转化成乙酸等含氧化合物

已研究得比较系统,所用催化剂有 Cu-Co、Rh、Pd 和 Co-Pd 等<sup>[1,2]</sup>。虽然文献[2]对该工艺的热力学及

收稿日期: 2008-03-18.

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, 20576087); 教育部重点基金(207016); 教育部博士点基金(20060112014); 国家重点基础研究发展计划(2005CB221204).

技术经济性前景作了较全面分析,但由于该工艺不是一个严格意义上的催化和化学计量的反应过程,不能用通常的方法进行热力学分析,故文献[2]没有给出在等温条件下两步反应热力学的严格定量关系,而等温条件下的两步反应更有利于工业操作.因此,有必要对等温条件下两步反应的热力学做进一步深入研究,以更好地预测两步反应在工业应用中的前景.

依据两步反应梯阶转化原理,本文采用量子化学密度泛函理论(DFT)计算方法对  $\text{CH}_x$  活化物种  $\text{CH}_x$  在过渡金属  $\text{Pd}(hkl)$  和  $\text{Co}(hkl)$  表面的吸附行为,包括不同活性位的吸附能、空间构型和  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  两步反应在常压等温下的自由能变( $\Delta G$ )等进行了系统的比较研究.

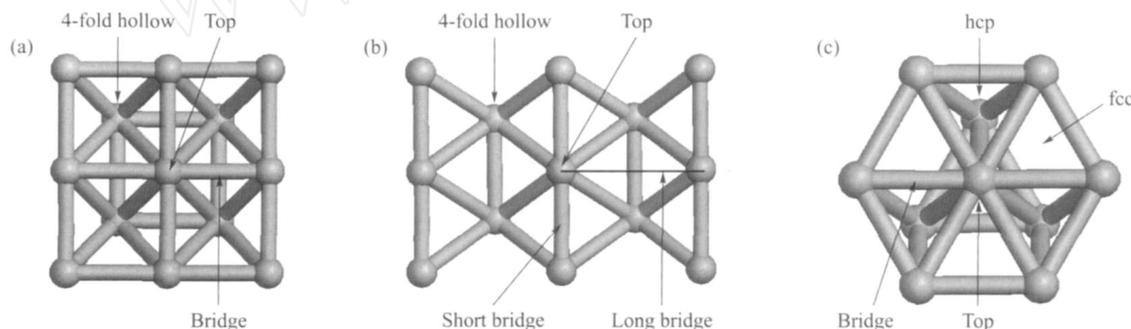
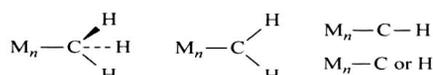


图 1 M (M = Co, Pd) 的簇模型

Fig 1 The cluster models of M (M = Co, Pd)

(a)  $\text{M}_{13}(9,4) - \text{M}(100)$  surface; (b)  $\text{M}_{13}(9,4) - \text{M}(110)$  surface; (c)  $\text{M}_{10}(7,3) - \text{M}(111)$  surface  
(The 4-fold hollow site, short bridge or long bridge site, and top site for  $\text{M}(100)$  and  $\text{M}(110)$  surfaces.  
The top site, two 3-fold hollow sites corresponding to fcc and hcp site and bridge site for  $\text{M}(111)$ .)

采用同一簇模型比较不同吸附位计算结果可以不考虑因模型不同而造成的误差.由于金属较少发生表面重构,故在  $\text{CH}_x$  和 H 与金属簇构型优化过程中,金属簇内的原子位置固定不动,而金属簇模型与  $\text{CH}_x$  和 H 的位置可以自由移动.  $\text{CH}_x$  和 H 吸附在金属簇上的最稳定几何构型如图式 1 所示<sup>[11]</sup>.



图式 1  $\text{CH}_x$  ( $x = 0 \sim 3$ ) 和 H 原子在金属簇上的几何吸附位置

Scheme 1 Geometries of the  $\text{CH}_x$  ( $x = 0 - 3$ ) and H species adsorbed on the metal M cluster ( $M_n$  denotes  $\text{M}(hkl)$  surface)

所有的 DFT 计算工作均采用 Accelrys 公司 Materials Studio (Version 4.0) 中的 Dmol<sup>3</sup> 模块完

## 1 模型构建及计算方法

大量的量子化学研究表明,采用若干个原子组成的原子簇代表大块金属来模拟催化剂表面是可行的<sup>[3~10]</sup>. 本文选取了两层簇模型  $\text{M}_{13}(9,4)$ , 即上层有 9 个 M 原子,下层 4 个 M 原子来模拟  $\text{M}(110)$  和  $\text{M}(100)$  晶面;  $\text{M}_{10}(7,3)$ , 即上层有 7 个金属 M 原子,下层 3 个 M 原子来模拟  $\text{M}(111)$  晶面,如图 1 所示. Pd 和 Co 金属晶体取软件数据库结构,其晶格常数分别为 0.389 1 和 0.354 4 nm. 晶面  $\text{M}(111)$  上有四个不同的吸附位点: 顶位、桥位以及两个三重穴位 hcp (hexagonal closed-packed cubic) 和 fcc (face centered cubic);  $\text{M}(110)$  和  $\text{M}(100)$  晶面上分别有四重穴位、顶位、长桥或短桥位.

成<sup>[12,13]</sup>. 计算采用局域密度近似泛函(LDA)方法<sup>[14]</sup>, 金属原子 Co 和 Pd 近核内层电子采用 DFT 半核芯赝势 (semi-core pseudopotentials) 有效核电势代替, 价电子波函数用双数值基加极化函数 (double-numeric basis with polarization functions, DND) 展开<sup>[15]</sup>; 采用交换相关势 Perdew-Wang (PWC); Smearing 为 0.05 Ha; 对交换相关 (exchange-correlation) 函数使用非限制自旋极化 (unrestricted spin polarization), 并采用 DIIS 方法加速自洽场 (SCF) 计算的收敛. 收敛阈取中等精度 (medium); 优化计算中性选择频率 (frequency) 分析得到反应物和产物的结构、能量及热力学函数. 全部计算工作在 Intel Pentium D/3.06 GHz 计算机上完成.

吸附能定义为吸附前后各物质总能量的变化, 其数值大小可以表示发生吸附的可能性的程度:  $E_{\text{ads}} = (E_{\text{adsorbed}} + E_{\text{substrate}}) - E_{(\text{adsorbed} + \text{substrate})}$ , 其中

$E_{(\text{adsorbed} + \text{substrate})}$  表示吸附后体系的总能量,  $E_{\text{adsorbed}}$  和  $E_{\text{substrate}}$  分别表示吸附前 CH<sub>x</sub> 或 H 和金属簇的能量,  $E_{\text{ads}}$  值的大小反映了吸附体系的稳定性强弱.  $E_{\text{ads}}$  值大, 吸附体系稳定性强;  $E_{\text{ads}}$  值小, 吸附体系稳定性弱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 计算方法和原子簇对计算结果的影响

首先通过计算 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的几何参数和解离能来验证本文所选方法的可靠性. 计算得到 H<sub>2</sub> 的构型参数(H-H 键长为 0.075 0 nm) 和 CH<sub>4</sub> 的构型参数(C-H 键长为 0.109 6 nm, A(HCH) = 109.44°) 与文献[16,17]中报道的结果非常一致. H-H 解离能(445.13 kJ/mol) 和 CH<sub>4</sub> 中 C-H 解离能(431.69 kJ/mol) 与文献[2,18]结果非常接近. 这些说明本文选取的计算方法是可靠的.

其次, 分别计算了 CH 和 CH<sub>3</sub> 在 Co(110), Pd(100) 三个不同大小簇模型 M<sub>18</sub>(12,6), M<sub>13</sub>(9,4) 和 M<sub>25</sub>(16,9) 上的吸附能, 计算结果列于表 1 中. 发现随着簇模型大小的变化吸附能没有明显的变化, 亦即覆盖度对于计算结果的影响甚小, 与江等<sup>[19]</sup>研究结果一致, 因此本文选取 M<sub>10</sub>(7,3) 和 M<sub>13</sub>(9,4) 簇模型进行计算. Wang 等<sup>[20,21]</sup>使用相同或相似的簇模型研究了 CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 等在 Cu(111), Cu(110) 和 Cu(100) 表面不同吸附位点的吸附情况, 计算结果与文献报道吻合很好. 这说明本文采取的金属簇模型是可靠的.

### 2.2 不同吸附位的吸附能

本文分别计算了 CH<sub>x</sub> (x = 0 ~ 3) 和 H 在 Co 及 Pd 金属不同晶面上的典型吸附位(即顶位、桥位和穴位)的吸附能情况. CH<sub>x</sub> 和 H 在晶面上的平衡几何吸附位置列于表 2.

表 1 CH 和 CH<sub>3</sub> 在不同大小 Co(110) 和 Pd(100) 金属簇模型上的吸附能

Table 1 The adsorption energy of CH and CH<sub>3</sub> on metal cluster of different sizes

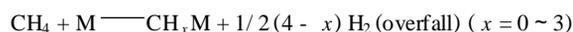
Metal cluster	Adsorption energy (eV)	
	CH	CH <sub>3</sub>
Co <sub>13</sub> (9,4)	- 4.83537	—
Co <sub>18</sub> (12,6)	- 4.83461	—
Co <sub>25</sub> (16,9)	- 4.83749	—
Pd <sub>13</sub> (9,4)	—	- 2.97033
Pd <sub>18</sub> (12,6)	—	- 2.96995
Pd <sub>25</sub> (16,9)	—	- 2.96530

吸附能计算结果表明(如表 3 所示), 在 Co 的不同晶面上, CH<sub>3</sub> 在 Co(110) 面上四重穴位吸附能最高, 为 3.087 eV, 说明 CH<sub>3</sub> 在四重穴位为稳定的吸附构型; CH<sub>2</sub> 在 Co(111) 面上三重穴位为稳定的吸附构型; CH 和 C 在 Co(100) 面上四重穴位构型最稳定, H 原子在三重穴位构型最稳定. 在 Pd 的不同晶面上, CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> 和 H 在 Pd(111) 面上的三重穴位吸附能最高, 吸附构型最稳定; CH 和 C 在 Pd(100) 面上四重穴位吸附构型最稳定.

### 2.3 CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 两步法反应的热力学分析

文献[2]认为, 在 CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> 的两步法反应中, 第一步反应为 CH<sub>4</sub> 在催化剂表面的解离生成表面 CH<sub>x</sub>M (M: metal) 物种, 其热力学动力来自在 CH<sub>4</sub> 解离吸附的同时不断释放 H<sub>2</sub>; 第二步是 CO<sub>2</sub> 与表面 CH<sub>x</sub>M 物种反应生成乙酸. 由于第一步有 H<sub>2</sub> 的释放, 第二步必要补充 H<sub>2</sub>, 这是克服总反应热力学限制的关键<sup>[22]</sup>. 因此, 两步法反应的热力学如下式所示:

Step 1



Step 2

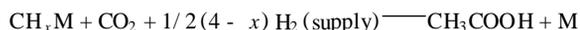


表 2 CH<sub>x</sub> 和 H 在 Co 和 Pd 金属簇表面上的平衡几何吸附位置

Table 2 The calculated height  $D_{\text{eq}}$  for various carbon species CH<sub>x</sub> and H adsorbed at different sites on Co and Pd cluster model surface

Adsorbed site	$D_{\text{eq}}(\text{nm})$				
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	H
Co(100)	0.2204 (B)	0.2185 (4H)	0.2020 (4H)	0.1905 (4H)	0.1691 (B)
Co(110)	0.2157 (SB)	0.2316 (4H)	0.2458 (4H)	0.1796 (LB)	0.1710 (SB)
Co(111)	0.2286 (F)	0.2060 (F)	0.2061 (H)	0.1864 (F)	0.1799 (F)
Pd(100)	0.2203 (B)	0.2180 (4H)	0.2060 (4H)	0.1932 (4H)	0.1957 (4H)
Pd(110)	0.2232 (SB)	0.2453 (4H)	0.2813 (4H)	0.1953 (LB)	0.1662 (SB)
Pd(111)	0.2274 (F)	0.2020 (F)	0.2193 (F)	0.1853 (H)	0.1796 (F)

For the CH<sub>x</sub> (x = 0 - 3) and H species, only the results calculated at preferred site (shown in parentheses) are given.

$D_{\text{eq}}$  — the nearest distance of the C or H atom to metal atom on the first metal plane.

Adsorption sites: 4H, 4-fold hollow; LB, long bridge; SB, short bridge; B, bridge; F, fcc; H, hcp.

表 3 CH<sub>x</sub> 和 H 在 Co 和 Pd 金属簇表面上不同吸附位置的吸附能Table 3 Adsorption energies of various carbon species CH<sub>x</sub> and H adsorbed at different sites on Co and Pd cluster model surface

Adsorbed site	Adsorption energy (eV)					
	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	H	
Co(100)	T	2.927	4.767	4.827	6.312	2.585
	B	2.947	4.832	6.394	7.136	2.904
	4H	2.645	5.120	7.125	8.343	2.885
Co(110)	T	2.930	4.821	4.898	6.253	2.567
	SB	2.536	5.006	5.606	7.842	2.779
	LB	2.373	5.104	5.962	7.760	2.774
	4H	3.087	4.885	5.83	7.155	2.972
Co(111)	T	2.758	4.621	4.804	7.711	2.529
	B	2.800	4.927	5.937	7.288	2.883
	F	2.929	5.175	6.015	7.711	3.021
	H	2.902	5.128	6.640	7.659	3.001
Pd(100)	T	2.724	4.023	2.337	5.473	2.699
	B	2.782	4.265	6.274	7.158	3.269
	4H	2.332	4.971	7.580	9.314	3.307
Pd(110)	T	2.617	4.027	3.143	5.352	2.564
	SB	2.840	4.288	5.964	7.113	3.374
	LB	2.261	4.138	4.535	9.361	3.333
	4H	2.602	5.434	6.826	7.429	3.294
Pd(111)	T	2.836	4.313	4.162	5.821	2.860
	B	2.796	4.656	4.066	7.573	3.363
	F	2.842	5.582	6.037	8.414	3.517
	H	2.713	5.184	5.371	8.480	3.498

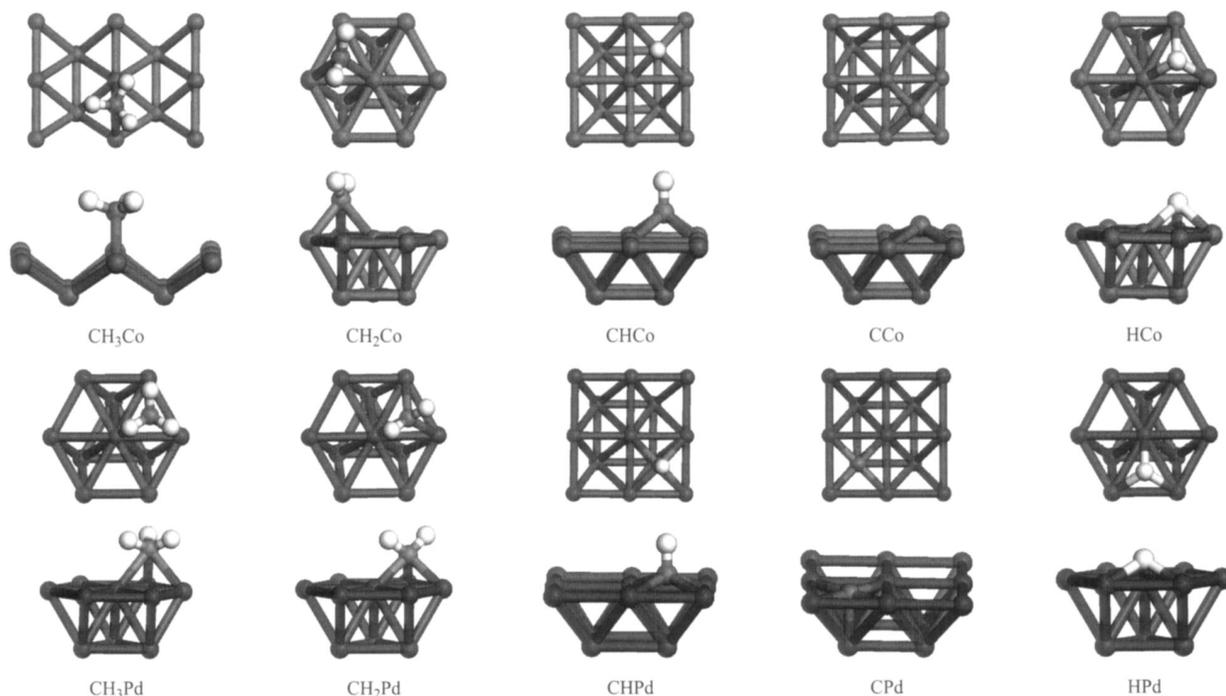
显然,逸出氢和补入氢的分压是不同的,前者取决于催化剂活性和反应条件等诸多因素,后者仅取

决于供料压力. 由于缺乏 CH<sub>x</sub>M 的热力学数据,文献[2]中也没有给出每步反应的  $G$  随温度的变化曲线,因此无法回答两步反应是否存在热力学允许的共同反应温度,即是否能在等温条件下实现高效的转化.

依据 2.2 节的计算结果,我们取 CH<sub>x</sub> 和 H 在金属晶面吸附能较大,吸附构型最稳定的 CH<sub>x</sub>M 和 HM(M = Co 或 Pd) 作为分析 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 两步法反应的热力学模型化合物,如图 2 所示. 按照统计热力学和热力学计算公式<sup>[23,24]</sup>  $rZ = \sum_B Z_B$ ,  $rH_m = (E_{TE} + H_m)$  和  $rG_m = rH_m - T S_m$ , 可以求得两步法反应的主要热力学函数变化. 式中  $Z$  为任意热力学函数;  $B$  为化学反应式中的物种;  $r$  为反应式中各物种的系数,对于反应物取负值,对于生成物取正值;  $E_{TE}$  为模型分子几何构型优化后分子的总能量;  $S_m$ 、 $H_m$  和  $G_m$  分别为热力学函数熵变、焓变和 Gibbs 自由能变,其中  $H_m$  和  $G_m$  包含零点振动能. 本文仅校正了气相物种的热力学函数.

### 2.3.1 金属 Co 上的两步法反应热力学

金属 Co 上两步法反应的  $G$  随温度变化的曲线如图 3 所示. 当 Step 1 是金属 Co 活化 CH<sub>4</sub> 生成 CH<sub>3</sub>Co 表面碳化物时,在所计算的 200 ~ 900 K 反应温度范围内  $G > 0$ , 且随温度升高而增加,为热力学禁阻反应; Step 2 中 CO<sub>2</sub> 作用于 CH<sub>3</sub>Co 碳化

图 2 CH<sub>x</sub> 和 H 物种在 Co 和 Pd 面的稳定平衡吸附态构型 CH<sub>x</sub>M(侧视和顶视)示意图Fig 2 Side and top views of CH<sub>x</sub> and H equilibrium adsorption on Co and Pd surface

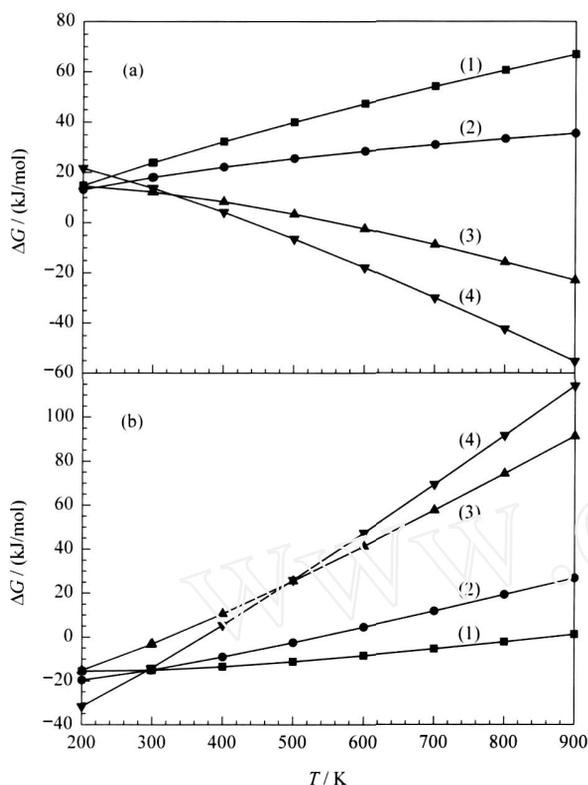


图 3 常压下金属 Co 上生成不同产物的 Step 1 (a) 和 Step 2 (b) 反应  $G$  随温度变化曲线

Fig 3 The curves of  $G$  as a function of temperature with different products CH<sub>x</sub>Co of Step 1 (a) and Step 2 (b) reactions on Co under atmospheric pressure  
(1)  $x=3$ , (2)  $x=2$ , (3)  $x=1$ , (4)  $x=0$

物表面反应温度在低于 835 K 时  $G < 0$ , 为热力学自发反应. Step 1 反应生成 CH<sub>2</sub>Co 的  $G$  与 CH<sub>3</sub>Co 的相似, 在 200 ~ 900 K 内亦为热力学禁阻反应; Step 2 反应温度在低于 533 K 时  $G < 0$ . 这两种情况均不存在热力学协调的可能性. 然而, 当 Step 1 反应生成 CHCo 时, 温度在高于 560 K 时  $G < 0$ , 且随温度升高而减小; Step 2 反应温度在低于 320 K 时  $G < 0$ . 此结果表明, 对生成 CHCo 金属碳化物来说, CH<sub>4</sub> 在 Co 催化剂上活化热力学允许的最低反应温度为 560 K, CO<sub>2</sub> 表面反应热力学允许的最高温度在 320 K, 二者差为 240 K, 两步反应发生在非等温条件下可以获得热力学支持. 同样, 就生成 CCo 金属碳化物而言, Step 1 反应温度在高于 435 K 时  $G < 0$ , 且随温度升高而降低; Step 2 反应温度在低于 380 K 时  $G < 0$ , 热力学允许的反应温度差为 55 K, 亦为非等温条件下两步反应热力学允许.

总之, 上述计算结果表明 CH<sub>4</sub> 在金属 Co 表面

上进行反应, 生成 CH<sub>3</sub>Co 和 CH<sub>2</sub>Co 的两步法转化为热力学禁阻过程; 生成 CHCo 和 CCo 的两步法转化, 在非等温条件下可以顺利进行, 但在常压等温条件下两步反应不可能都在各自热力学允许的温度范围内进行.

### 2.3.2 金属 Pd 上的两步法反应热力学

图 4 给出了在金属 Pd 上两步法反应  $G$  随温度的变化情况. Step 1 反应生成 CH<sub>3</sub>Pd 金属碳化物时, 温度在所计算的 200 ~ 900 K 范围内  $G > 0$ , 且随温度升高而增加, 为热力学禁阻反应, 此时 Step 2 反应温度在 835 K 以下  $G < 0$ ; Step 1 反应生成 CH<sub>2</sub>Pd 时,  $G$  随温度升高而增大, 与 CH<sub>3</sub>Pd 类似, 此时 Step 2 反应温度在低于 540 K 时  $G < 0$ ; Step 1 反应生成 CHPd 金属碳化物,  $G$  随温度先增高后降低, 但在 200 ~ 900 K 温度范围内  $G > 0$ , 此时 Step 2 反应温度在低于 465 K 时  $G < 0$ . 而对于 CPd 金属碳化物, Step 1 反应  $G < 0$  的温度为 565 K, 且随温度升高而降低, 此时 Step 2 反应温度在低于 415 K 时  $G < 0$ .

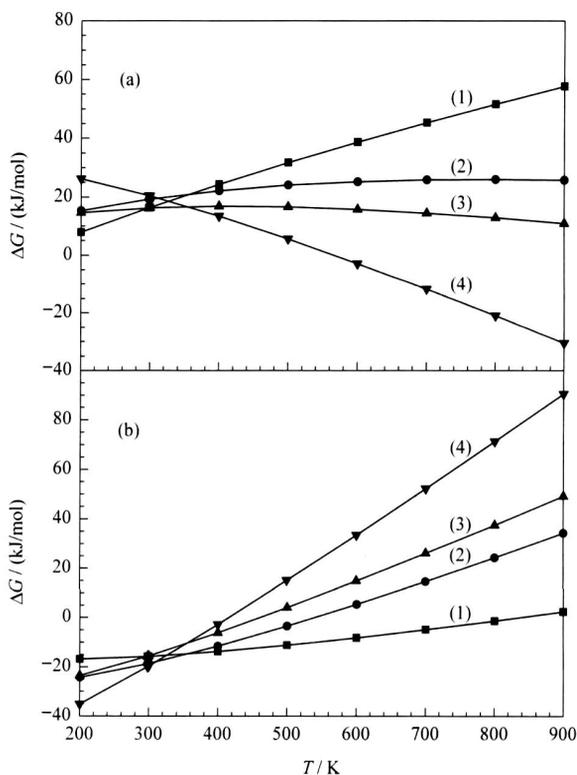


图 4 常压下金属 Pd 上生成不同产物的 Step 1 (a) 和 Step 2 (b) 反应  $G$  随温度变化曲线

Fig 4 The curves of  $G$  as a function of temperature with different products CH<sub>x</sub>Pd of Step 1 (a) and Step 2 (b) reactions on Pd under atmospheric pressure  
(1)  $x=3$ , (2)  $x=2$ , (3)  $x=1$ , (4)  $x=0$

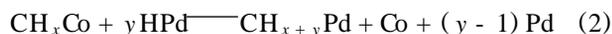
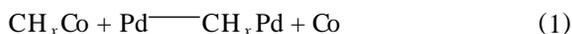
上述计算结果表明,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  在金属 Pd 表面上反应, 生成  $\text{CH}_3\text{Pd}$ 、 $\text{CH}_2\text{Pd}$ 、 $\text{CHPd}$  和金属碳化物的两步法反应在等温情况下为热力学禁阻过程; 生成  $\text{CPd}$  碳化物时,  $\text{CH}_4$  在 Pd 催化剂上活化最低热力学允许温度为 565 K,  $\text{CO}_2$  与  $\text{CPd}$  的表面反应最高热力学允许温度为 415 K, 两步反应的温度差为 150 K. 因此, 在等温条件下于 Pd 催化剂上同样两步反应不可能都在各自热力学允许的温度范围内进行.

综上所述, 在单金属 Co 或 Pd 催化剂上,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  的等温两步反应合成乙酸是热力学不利的. 但是, 如果假设两步反应分别发生在不同的金属上, 我们就可能获得热力学允许的共同反应温度范围, 实现等温的两步反应. 图 3 中 Step 1 生成  $\text{CCo}$  时,

$G < 0$  的温度为 435 K, 且随温度升高而降低, 即  $\text{CH}_4$  在 Co 催化剂上活化在 435 K 以上为热力学允许; 图 4 中 Step 2 发生在  $\text{CHPd}$  时  $G < 0$  温度在 465 K 以下, 发生在  $\text{CH}_2\text{Pd}$  时  $G < 0$  温度在 540 K 以下, 在  $\text{CH}_3\text{Pd}$  时  $G < 0$  温度在 835 K 以下. 因此, 如果 Step 1 发生在 Co 上并生成  $\text{CCo}$ , Step 2 分别发生在  $\text{CHPd}$ 、 $\text{CH}_2\text{Pd}$  和  $\text{CH}_3\text{Pd}$  上, 它们的共同热力学允许温度分别在 435 ~ 465 K, 435 ~ 540 K 和 435 ~ 835 K. 同样, 当 Step 1 反应生成  $\text{CHCo}$  时 (见图 3),  $G < 0$  温度为 560 K 以上; Step 2 发生在  $\text{CH}_3\text{Pd}$  上 (图 4), 也存在共同的热力学允许温度. 反之, 当 Step 1 生成  $\text{CPd}$  时, 与 Step 2 生成  $\text{CH}_3\text{Co}$  存在共同的热力学允许温度. 然而, 实现上述过程的关键是表面  $\text{CH}_x$  能够在 Co 和 Pd 金属之间发生溢流. 有关  $\text{CH}_x$  在金属与载体间的溢流已有文献报道<sup>[25]</sup>, 但在金属间的溢流尚未见报道.

### 2.3.3 Co 和 Pd 之间的 $\text{CH}_x$ 溢流热力学

依据分析, 我们认为  $\text{CH}_x$  在金属间的溢流可分为三种形式, 一种是直接溢流, 另一种是在吸附 H 原子辅助下的溢流, 第三种是在  $\text{H}_2$  辅助下的溢流. 对第一步发生在 Co, 第二步发生在 Pd 上的两步循环来说, 可归纳为下列 4 类反应:



其中反应式(1)为第一种溢流形式, 反应式(2)和(3)为第二种形式, 反应式(4)为第三种形式, 对能够构

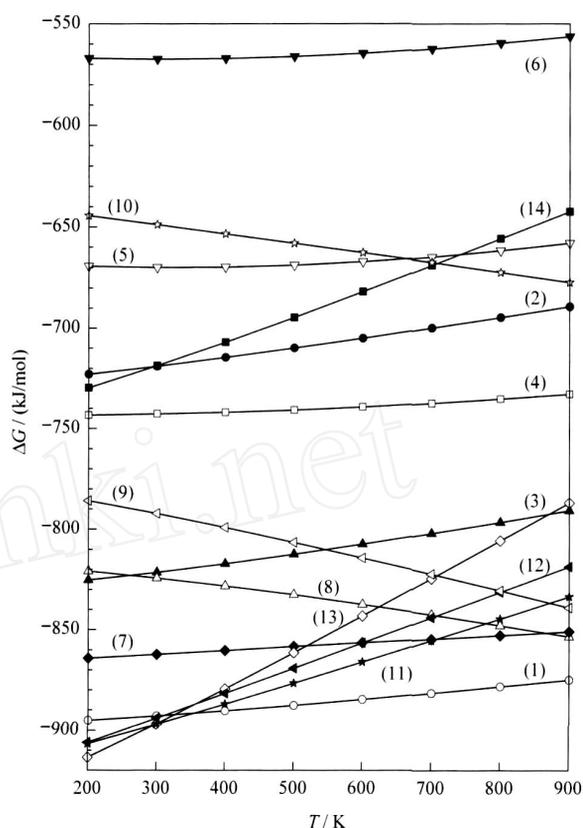


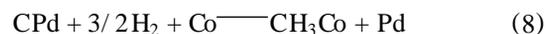
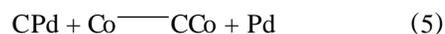
图 5 常压下 Co 和 Pd 金属间的  $\text{CH}_x$  溢流反应(1)~(4)的  $G$  随温度变化曲线

Fig 5 The curves of  $G$  as a function of temperature in the  $\text{CH}_x$  overfall reaction (1)-(4) between Co and Pd under atmospheric pressure

- (1) Eq (1),  $x=0$ ; (2) Eq (1),  $x=1$ ; (3) Eq (2),  $x=0$ ,  $y=1$ ; (4) Eq (2),  $x=0$ ,  $y=2$ ; (5) Eq (2),  $x=0$ ,  $y=3$ ; (6) Eq (2),  $x=1$ ,  $y=2$ ; (7) Eq (3),  $x=0$ ,  $y=1$ ; (8) Eq (3),  $x=0$ ,  $y=2$ ; (9) Eq (3),  $x=0$ ,  $y=3$ ; (10) Eq (3),  $x=1$ ,  $y=2$ ; (11) Eq (4),  $x=0$ ,  $y=1$ ; (12) Eq (4),  $x=0$ ,  $y=2$ ; (13) Eq (4),  $x=0$ ,  $y=3$ ; (14) Eq (4),  $x=1$ ,  $y=2$

成等温循环 (见 2.3.2 节) 的碳物种的热力学计算表明 (图 5), 上述溢流过程为热力学允许的.

就第一步发生在 Pd, 第二步发生在 Co 上的两步循环而言, 只有  $\text{CPd}$  和  $\text{CH}_3\text{Co}$  能够构成等温循环, 溢流反应可写为:



上述过程均不被热力学支持 (见图 6).

由上述分析, 可得  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  等温两步法转化的反应机理为: 首先,  $\text{CH}_4$  在金属 Co 表面活化生成  $\text{CCo}$  和  $\text{CHCo}$ , 其后溢流到金属 Pd 上形成碳化物  $\text{CHPd}$ ,  $\text{CH}_2\text{Pd}$  和/或  $\text{CH}_3\text{Pd}$ , 然后  $\text{CO}_2$  插入  $\text{CHPd}$ ,

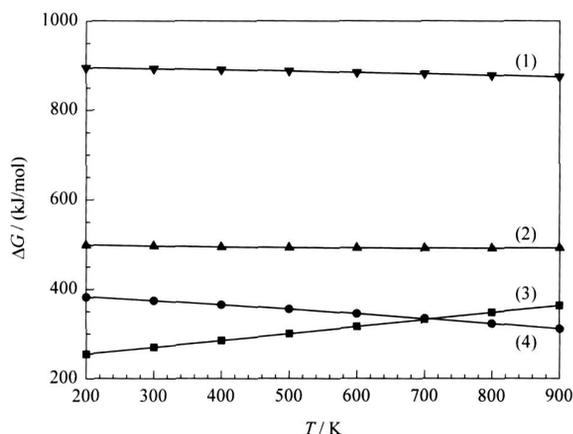


图6 常压下反应式(5)~(8)反应  $\Delta G^\circ$  随温度变化曲线

Fig 6 The curves of  $\Delta G^\circ$  as a function of temperature for reaction (5)~(8) under atmospheric pressure

(1) Eq (5), (2) Eq (6), (3) Eq (7), (4) Eq (8)

CH<sub>2</sub>Pd 和/或 CH<sub>3</sub>Pd 生成乙酸,上述过程的每一步都为热力学允许过程,可以实现高效转化。

文献[2]认为, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 两步反应梯阶转化催化剂应首先具有活化 CH<sub>4</sub> 的能力,同时兼顾 CO<sub>2</sub> 插入和加氢,显然,多金属催化剂是更适宜的。本研究结果与其预测相符。此外,第一步反应发生在 Co 上符合 Co 活化 CH<sub>4</sub> 的特性<sup>[26]</sup>, 第二步反应发生在 Pd 上符合 Pd 催化 CO, CO<sub>2</sub> 加氢合成 C<sub>2</sub> 含氧化合物的特性<sup>[27~31]</sup>, 研究结论与已有的实验结果吻合。更有意义的是能够构成等温循环的两个碳物种 CCo 和 CHCo 所给出的热力学最低允许温度为 435 K 和 560 K, 与两步反应乙酸生成速率随温度存在双峰现象相吻合,并且温度点接近<sup>[1,32]</sup>。这表明在较低温度下,主要是 CCo 转化;在较高温度下,CHCo 也可以参与转化。

### 3 结论

在适宜的双金属催化剂上, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 两步法反应合成乙酸在等温条件下可以是热力学允许过程,能实现高效转化,其反应过程为 CH<sub>4</sub> 首先吸附在金属 Co 表面生成表面碳物种,其后直接溢流或在吸附氢原子和氢分子的帮助下溢流到金属 Pd 表面生成新的碳物种,然后 CO<sub>2</sub> 插入这个新碳物种生成乙酸。当 Step 1 发生在 Co 上生成 CCo, Step 2 分别发生在 CHPd、CH<sub>2</sub>Pd 和 CH<sub>3</sub>Pd 上,反应热力学允许温度范围分别在 435~465 K, 435~540 K 和 435~835 K; Step 1 反应生成 CHCo 时, Step 2 发生在 CH<sub>3</sub>Pd 上,热力学允许温度范围为 560~835 K。

### 参 考 文 献

- Huang W, Xie K Ch, Wang J P, Gao Zh H, Yin L H, Zhu Q M. *J Catal*, 2001, **201**(1): 100
- 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. 64
- Sein L T, Jansen S A. *J Catal*, 2000, **196**(2): 207
- Tang H R, Wang W N, Fan K N. *Chem Phys Lett*, 2002, **355**(5-6): 410
- 刘书红, 陈文凯, 曹梅娟, 许莹, 邓昭浦. 分子催化 (Liu Sh H, Chen W K, Cao M J, Xu Y, Deng Zh P. *J Mol Catal (China)*), 2006, **20**(1): 46
- Gomes J R B, Illas F. *Int J Mol Sci*, 2001, **2**: 211
- Wang G Ch, Jiang L, Cai Z Sh, Pan Y M, Guan N J, Wu Y, Zhao X Zh, Li Y W, Sun Y H, Zhong B. *J Mol Struct (Theochem)*, 2002, **589-590**: 371
- Sein L T, Jansen S A. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(13): 2415
- 胡建明, 李奕, 李俊, 章永凡, 周立新. 化学学报 (Hu J M, Li Y, Li J Q, Zhang Y F, Zhou L X. *Acta Chim Sin*), 2003, **61**(4): 476
- 夏树伟, 高林娜, 徐香, 孙雅丽, 夏少武. 化学学报 (Xia Sh W, Cao L N, Xu X, Sun Y L, Xia Sh W. *Acta Chim Sin*), 2006, **64**(1): 27
- Liao M Sh, Zhang Q Er. *J Mol Catal A*, 1998, **136**(2): 185
- Delley B. *J Chem Phys*, 1990, **92**(1): 508
- Delley B. *J Chem Phys*, 2000, **113**(18): 7756
- 黄美纯. 物理学进展 (Huang M Ch. *Progr Phys*), 2000, **20**(3): 199
- 章日光, 黄伟, 王宝俊. 催化学报 (Zhang R G, Huang W, Wang B J. *Chin J Catal*), 2007, **28**(7): 641
- 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
- 胡宏纹. 有机化学. 第二版. 北京: 高等教育出版社 (Hu H W. *Organic Chemistry*. 2nd Ed. Beijing: Higher Educ Press), 1990. 19
- 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
- 江凌, 王贵昌, 关乃佳, 吴杨, 蔡遵生, 潘荫明, 赵学庄, 黄伟, 李永旺, 孙予罕, 钟炳. 物理化学学报 (Jiang L, Wang G Ch, Guan N J, Wu Y, Cai Z Sh, Pan Y M, Zhao X Zh, Huang W, Li Y W, Sun Y H, Zhong B. *Acta Phys-Chim Sin*), 2003, **19**(5): 393
- Wang G C, Jiang L, Pang X Y, Cai Z S, Pan Y M, Zhao X Z, Morikawa Y, Nakamura J. *Surf Sci*, 2003, **543**(1-3): 118

- 21 Wang G Ch, Jiang L, Cai Z Sh, Pan Y M, Zhao X Zh, Huang W, Xie K Ch, Li Y W, Sun Y H, Zhong B. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(2): 557
- 22 Belgued M, Amariglio A, Pareja P, Amariglio H. *J Catal*, 1996, **159**(2): 441
- 23 Foresman J B, Frish A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. 2nd Ed. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1996. 166
- 24 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 第四版. 北京: 高等教育出版社(Fu X C, Shen W X, Yao T Y. *Physical Chemistry*. 4th Ed. Beijing: Higher Educ Press), 1990. 141
- 25 Driessen M D, Grassian V H. *J Catal*, 1996, **161**(2): 810
- 26 Koerts T, Deelen M J A G, van Santen R A. *J Catal*, 1992, **138**(1): 101
- 27 Guzzi L, van Santen R A, Sarma K V. *Catal Rev- Sci Eng*, 1996, **38**(2): 249
- 28 Pareja P, Molina S, Amariglio A, Amariglio H. *Appl Catal A*, 1998, **168**(2): 289
- 29 Dropsch H, Baerns M. *Appl Catal A: General*, 1997, **165**(1-2): 159
- 30 Solymosi F, Erdohelyi A, Cserenyi J, Felvegi A. *J Catal*, 1994, **147**(1): 272
- 31 Carstens J N, Bell A T. *J Catal*, 1996, **161**(1): 423
- 32 李志勤, 黄伟. 分子催化(Li Zh Q, Huang W. *J Mol Catal (China)*), 2007, **21**(Suppl): 433

www.cnki.net