

甲烷部分氧化催化剂抗积碳性能的 DFT 研究

陈毅飞, 张敏华¹⁾, 姜浩锡

(天津大学 石油化工技术开发中心 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 采用基于密度泛函理论(DFT)的量子力学计算方法, 研究比较了甲烷部分氧化反应制合成气过程中 Ni (111), Pt(111), NiPt(111), NiIr(111)面上的积碳情况. 计算了对积碳过程有影响的三个反应过程: CH 的裂解, C 的生长, CO 的生成. 研究发现 Pt 的掺杂对积碳的形成有一定的抑制作用; Pt 的抗积碳性能很好, 碳的产生和生长都比较困难; 掺杂 Ir 后 NiIr 催化剂的抗积碳效果明显, CH 容易活化解离, 产生的 C 会及时生成 CO, 不易累积长大, 从而更好地达到了抗积碳的目的.

关 键 词: DFT; 积碳; 甲烷; 部分氧化

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

甲烷部分氧化制合成气因其高空速、高转化率、合适的 H/C 比而引起人们的重视^[1]. 镍基催化剂具有低成本、高活性的优点, 在该反应中具有工业应用前景.

制合成气反应中存在一个普遍的问题, 就是催化剂失活. 引起催化剂失活的原因很多, 积碳是主要因素之一. 催化剂的积碳会使催化剂活性中心中毒、孔道阻塞从而使催化剂活性下降, 并最终导致催化剂失活, 因此催化剂的积碳问题已成为镍系催化剂的四大挑战之一^[2].

研究^[3~10]表明, 添加助剂是改善催化剂抗积碳性能的有效手段. 文献^[5, 6]认为助剂可以破坏形成碳的活性位, 改变了催化剂的吸附性能, 防止碳的生成. Nakagawa 等^[8]研究了负载型 NiIr 双金属合金催化剂, 发现在掺杂少量的 Ir 可以改善催化剂的抗积碳性能. 严前古等^[10]研究了添加贵金属的甲烷部分氧化的催化剂, 结果表明添加 Pt 后由于 Ni 与 Pt 存在一定的相互作用, 增强了催化剂的抗积碳能力.

我们采用 DFT 方法, 计算比较了在 Ni, Pt, Ni-Ir 和 NiPt 合金上对甲烷部分氧化反应积碳形成过程影响较大的三个反应中物种的吸附和解离.

1 计算模型与方法

Johnson^[11]认为金属面心立方(或立方密堆积)

和六方堆积结构中经常暴露的表面是(111)面, 并且在晶体生长、晶面解离、化学腐蚀等情况下, 表面往往有成为(111)面的趋势^[12]. 因此计算选取金属的(111)表面进行甲烷部分氧化反应过程中积碳的模拟.

计算以 DFT 为理论基础, 采用 Materials Studio (3.0 版本)软件中的 Dmol3 程序模块, 用双数值基础的极化函数(DNP)数值基组, 对 Ni 原子实采用全电子, 而 Pt, NiPt 和 NiIr 均采用密度函数半经验赝势(DSPP)计算; 采用 RPBE 广义梯度近似(GGA)函数, 考虑电子的自旋状态; k 点设置为 $4 \times 4 \times 1$ 的; 使用完全 LST/QST 程序来确定反应的过渡态. 文献[13]报道 Ni 上石墨碳的生长不影响 Ni-Ni 的距离, 因此固定所有的金属原子坐标.

NiIr(111)周期性表面模型如图 1 所示, 由 CASTEP 模块优化得到的 NiIr 晶胞切出. (a)和(b)分别是双层的真空周期性表面模型的俯视图和侧视图, 真空层厚度为 1.6 nm, Pt(111), Ni(111)和 NiPt(111)的模型与此类似, Ni, NiPt 的真空层厚度均为 1.5 nm, Pt 的为 1.7 nm. 计算如图所示吸附位上的吸附和解离, 共吸附时命名依据吸附位情况选取首字母表示, 如 C 和 H 共吸附时 fh 表示 C 在 fcc, H 在 hcp 位. 吸附能通过下面方程计算得到:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{adsorbate/surface}} - E_{\text{adsorbate}} - E_{\text{surface}}$$

收稿日期: 2006-07-20; 修回日期: 2006-09-20.

作者简介: 陈毅飞, 女, 生于 1981 年, 硕士生.

1) 通讯联系人, Tel: (022)27406119; E-mail: mhzhang@tju.edu.cn.

2 结果与讨论

2.1 金属的晶格参数

与纯的 Ni 相比, 掺杂后 NiIr 和 NiPt 的晶格常数均变大, Ni 的晶格常数为 0.3524 nm, NiIr, NiPt

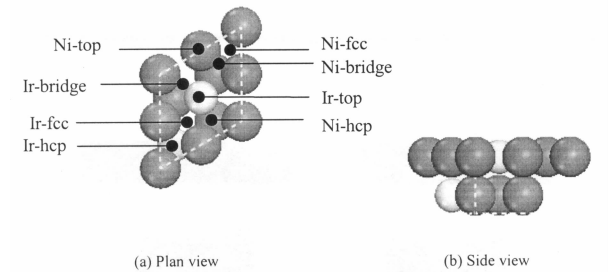


图 1 周期性 NiIr (111) 模型

Fig. 1 The model of NiIr(111) slab

的晶格常数分别为 0.3644 nm, 0.3691 nm. 这可能是由于相对论效应导致 6s 轨道收敛, 能级下降, 与 5d 轨道共同组成 6 个价轨道, 3 个成键轨道和 3 个反键轨道, 电子按能量由低到高的顺序填充^[14]. Ir 和 Pt 的电子结构分别为 Ir[Xe]4f¹⁴5d⁷6s², Pt[Xe]4f¹⁴5d⁹6s¹, 则 Ir 有 3 个电子进入反键轨道, Pt 有 4 个电子进入反键轨道. 因此 Pt 的成键效应不如 Ir 强烈, 与 Ni 掺杂后的晶格常数较大. NiIr 的晶格参

数为: a = b = 0.515 nm, c = 1.810 nm, α = β = 90°, γ = 60°, NiPt (111) 周期性模型的晶格参数为: a = b = 0.522 nm, c = 1.813 nm, α = β = 90°, γ = 60°, Ni (111) 模型的晶格参数为: a = b = 0.498 nm, c = 1.703 nm, α = β = 90°, γ = 120°.

2.2 对积碳有三个反应过程

对于积碳的形成普遍认为^[15]在低于 900 K 时积碳主要是由一氧化碳的歧化和一氧化碳与氢气反应生成的碳, 而在大于 900 K 时碳的生成则以甲烷的裂解为主. 甲烷氧化制合成气是在超过 1 000 K 的温度下完成的, 因此本文认为碳主要是由甲烷裂解得到的. 甲烷最后一步的解离 CH→C + H 是碳的直接产生步骤, 也是比较难的步骤^[16], 所以在模拟时根据甲烷部分氧化的直接氧化机理, 只考虑过渡金属对甲烷裂解最后一步的影响. 计算还发现两个碳在表面生成的活化能最大, 认为是碳的生长的控制步骤, 因此考虑最基本的由一个碳长大到两个碳的过程. 同时由于 O 的存在可能会使表面碳消去生成 CO, 所以考虑三个反应过程对催化剂抗积碳性能的影响: CH→C + H, C + O→CO, C + C→C₂.

2.3 各物种在表面的吸附

三个反应过程的起始反应物和终态产物在金属表面的最稳定吸附位及其吸附能数据如表 1 所示.

表 1 各物种在金属表面的最稳定的吸附位和吸附能

Table 1 Adsorption energy (E_{ad}) and its most stable site on metal surface

	Ni (111)		Pt (111)		NiPt (111)		NiIr (111)	
	E _{ad} (kJ/mol)	site	E _{ad} (kJ/mol)	site	E _{ad} (kJ/mol)	site	E _{ad} (kJ/mol)	site
C + H	-830.22	fh	-788.85	ff	-853.01	Nif-Pth	-884.955	Nih-Irf
CH	-569.93	fcc	-579.60	fcc	-591.54	Ni-fcc	-610.387	Ni-hcp
C + O	-972.28	fh	-941.93	fh	-1 013.10	Nif-Pth	-995.315	Irt-Nif
CO	-143.97	fcc	-145.25	fcc	-146.98	Ni-fcc	-201.732	Ir-top
C + C	-1053.04	fh	-1143.68	fh	-1107.47	Nif-Pth	-1142.785	Nih-Irf
C ₂	-593.59	fh	-523.62	fh	-609.42	Nif-Nih	-644.325	Nif-Nih

表 2, 表 3 列出了吸附和共吸附物种中原子所带电荷, C 到表面的距离及吸附的 C-H, C-O 和 C-C

表 2 吸附的 CH, CO, C₂ 键长, C 所带电荷及距金属表面的距离

Table 2 The distance of C-M, C-H and the charge of C of adsorbed CH, CO, C₂

	CH			CO			C ₂		
	Distance of	Distance of	Charge	Distance of	Distance of	Charge	Distance of	Distance of	Charge
	C-M (nm)	C-H (nm)	of C	C-M (nm)	C-O (nm)	of C	C-M (nm)	C-C (nm)	of C
Ni (111)	0.119	0.110	-0.430	0.136	0.120	-0.007	0.138	0.135	-0.188
Pt (111)	0.120	0.108	0.057	0.138	0.120	0.121	0.137	0.142	-0.081
NiPt (111)	0.107	0.108	0.123	0.125	0.119	0.327	0.120	0.135	0.096
NiIr (111)	0.118	0.108	0.078	0.186	0.116	0.450	0.125	0.136	0.121

键键长数据.

由表 1 中数据可以看出, 掺杂 Ir 和 Pt 后, 与纯

Ni 表面相比,所有物种在金属表面的吸附能都有所增加,可能是由于 Ir 和 Pt 的加入增强了金属与吸附物种之间的作用力.

表 3 共吸附原子所带电荷及 C 距金属表面的距离
Table 3 Charge of coadsorption atoms and distance of C – M

	C + H			C + O			C + C		
	Distance of	Charge	Charge	Distance of	Charge	Charge	Distance of	Charge of	Charge of
	C – M (nm)	of C	of H	C – M (nm)	of C	of O	C – M (nm)	C-fcc	C-hep
Ni(111)	0.108	–0.275	0.015	0.108	–0.176	–0.534	0.108	–0.204	–0.201
Pt(111)	0.110	0.115	0.199	0.108	–0.139	–0.460	0.111	–0.164	–0.141
NiPt(111)	0.092	0.268	0.129	0.091	0.354	–0.454	0.095	0.249	0.239
NiIr(111)	0.107	0.171	0.149	0.173	0.267	–0.442	0.108	0.189	0.190

与三个 Ni 原子间的距离均为 0.186 nm; C – H 键长为 0.110 nm, 这与文献报道^[17]相符. CH 在其他三种金属表面的最稳定吸附位均在三重空位上,但 C – H 键长有所减小,说明 CH 与金属间的作用力增强,从吸附数据可以看出 CH 吸附能比在 Ni(111) 表面的吸附能大. 另外,电荷分析表明在 Ni(111) 表面吸附时,由于 C 的电负性(2.5)比 Ni 的(1.9)大, Ni 向 C 的电子转移量较多使得 C 上带负电荷;

2.3.1 1 吸附 CH 吸附: CH 在金属 Ni(111) 表面吸附时三重空位的吸附最稳定,吸附态的 CH 为 C_{3v} 对称, C 距 Ni 表面的距离为 0.119 nm, C 原子

而 C 在 Pt, NiPt, NiIr 表面均带正电荷. 主要是由于 Ir 和 Pt 的电负性(2.2)大于 Ni.
CO 吸附: CO 在 Ni(111) 吸附时, C 带少量的负电荷, Ni 原子带正电. CO 在 Pt, NiPt, NiIr 表面吸附时 C 带正电荷.

C₂ 吸附: C₂ 在四种金属表面的最稳定吸附位置如图 2 所示: 一个碳位于 fcc 位, 另一个碳位于 hep 位, C – C 键平行于金属表面, 竖直结构的 C – C 在

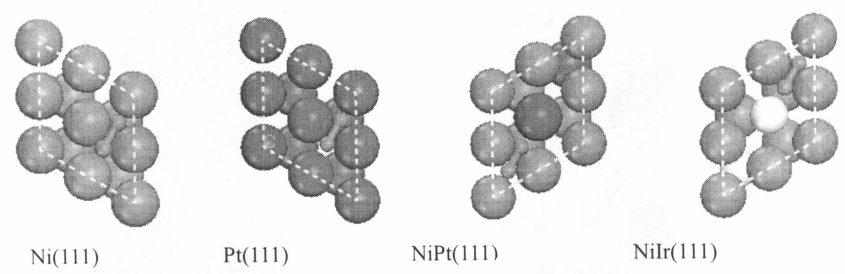


图 2 C₂ 在金属表面的最稳定吸附位
Fig. 2 The most stable adsorption site of C₂ on metal surface

表面不能稳定存在,说明 C 与表面的作用很强.
2.3.2 共吸附 C 和 H: C 和 H 在四种催化剂表面的共吸附能均大于 CH 的吸附能,对比表 2 和表 3 的数据可知,同时计算得到的 C 距离金属表面的距离减小, Ni(111), Pt(111), NiPt(111), NiIr(111) 表面上 H 到表面的距离分别为 0.092 nm, 0.093 nm, 0.079 nm, 0.092 nm.

C 和 O: C 和 O 在四种金属表面共吸附时数据如表中所示, C 到金属面的距离均比 CO 吸附时的 C 到金属面距离小. 在 Ni 和 Pt 表面 C 和 O 共吸附时所带电荷均为负电荷; 在 NiPt, NiIr 面上 C, O 共吸附时 C 和所有的 Ni 原子均带正电, Pt, Ir 和 O 带负电.

C 和 C: 由表 1 中数据可看出 C 和 C 共吸附时

吸附能较 C₂ 吸附时大, 同时对比表 2, 表 3 数据 C 距表面距离缩短. 在 NiPt 和 NiIr 面吸附时, C 上带正电荷, 周围金属原子带负电荷; 而 Ni, Pt 表面吸附时 C 上带负电荷, 周围金属原子带少量的正电荷.

2.4 反应历程

如图 3 所示, 三个基元反应过程的能量变化及反应的过渡态示意图.

2.4.1 CH→C + H 反应 从图 3(a)中可以看出 CH→C + H 在四种催化剂表面解离过程是一个吸热反应过程, 升高反应温度会促进 CH 在催化剂表面解离为 C 和 H. 在 NiIr(111) 表面, CH 解离反应的活化能最低, 为 127.64 kJ/mol, CH 在其表面最容易裂解生成吸附态的单质碳, NiPt(111) 面解离的

活化能为 137.93 kJ/mol, 两种掺杂金属面均低于 Ni 表面的解离活化能 146.79 kJ/mol, 说明掺杂 Pt 和 Ir 可以促进 CH 的解离. Pt(111) 面上 CH 解离的

活化能最大, 为 169.74 kJ/mol, 表面不易产生吸附态的单质碳. 在四种金属表面 CH 裂解成吸附态单质碳由易到难的顺序依次为: NiIr > NiPt > Ni >

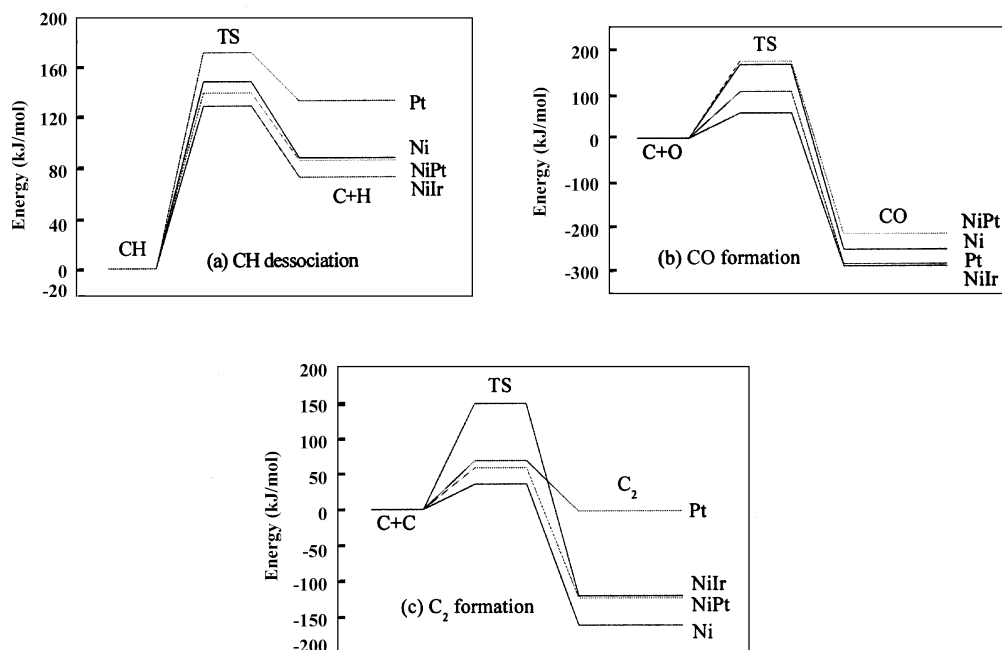


图 3 CO, CH, C₂ 在金属表面反应的能量变化示意图

Fig. 3 The energy change of the reaction of CO, CH, C₂ on metal surface

Pt. Mulliken 电荷分析说明, CH 裂解成为 C 和 H 是一个由 CH 向金属表面转移电子的过程, Ni, Pt, NiPt, NiIr 金属面上电荷转移的数量分别为: 0.073, 0.130, 0.158, 0.105.

2.4.2 C + O → CO 李春义^[18]等认为甲烷部分氧化制合成气过程中催化剂的积碳主要来自 CH₄ 裂解产生的没有及时参加反应的表面碳, 表面碳会转化成在反应条件下不能参与反应的石墨碳. 提高表面碳与氧的反应活性, 抑制其向石墨碳转化, 可以有效避免催化剂因积碳而失活. 从图 3(b) 碳与氧生成一氧化碳的反应能垒可以看出, 在几种催化剂中, NiIr(111) 表面 CH 解离生成的吸附态单质碳很容易和表面的吸附氧反应生成 CO, 活化能仅为 55.70 kJ/mol. Pt(111) 面次之, 反应能垒为 103.65 kJ/mol. Ni(111) 和 NiPt(111) 面 C 和 O 发生反应则相对较难, 活化能较高分别为 164.46 kJ/mol 和 172.54 kJ/mol. 电荷分析结果表明, CO 形成过程中 C 和 O 的电子会不同程度的转移到金属原子上, Ni, Pt, NiPt, NiIr 四种金属面上转移的电荷数分别为: 0.523, 0.550, 0.255, 0.452.

2.4.3 C + C → C₂ 从图 3(c) C + C → C₂ 反应的活化能可以看出, 从一个碳长到两个碳的生长过程由易到难顺序依次为 Ni > NiPt > Pt > NiIr. 在 Ni(111) 面上 C₂ 生成的能垒仅为 35.16 kJ/mol, 说明在 Ni(111) 面上 CH 解离生成的单质碳很容易长大成两个碳. 在 Pt 和 NiPt 表面则相对较难, 反应活化能分别为 67.95 kJ/mol, 58.09 kJ/mol. 在 NiIr 表面 C 的生长最困难, 活化能为 148.41 kJ/mol. 另外, Mulliken 电荷分析显示, 在 NiIr 和 NiPt 面上 C 带正电, C 形成 C₂ 的长大过程金属原子向碳原子转移电荷的过程转移量分别为 0.192, 0.299; 在 Ni(111) 和 Pt(111) 上 C 带负电, 碳生长的过程中碳向金属转移电子, 转移量分别为 0.039, 0.154.

综合考虑三个反应过程, 与 Ni(111) 比较, NiPt(111) 面上碳不易长大; Pt 表面产生单质碳和碳的长大很困难, 也不易积碳; NiIr 表面 CH 容易活化解离生成单质碳, 所生成的 C 不容易长大并且很容易和 O 生成 CO, 可很好抑制积碳的发生. 四种催化剂中, NiIr 催化剂的抗积碳性能最好.

3. 结 论

采用 DFT 方法计算了 Ni(111)、Pt(111)、NiPt(111)、NiIr(111) 上对甲烷部分氧化反应的积碳形成过程有影响的三个主要反应过程, 考察了 4 种催化剂的抗积碳性能. 研究表明掺杂 Pt 后的 NiPt 催化剂对积碳的形成有一定的抑制作用; Pt 有很好的抗积碳性能, 碳的产生和生长都比较困难; NiIr 催化剂的抗积碳性能最好, CH 容易活化解离, 产生的 C 会及时生成 CO, 不易累积长大, 从而更好地达到了抗积碳的目的. 催化剂上碳的生长机理还不是很明显, 本文仅做了初步研究, 在进一步工作中会对其形成机理进行更深入研究.

参考文献:

- [1] Eisenberg B, Fiato R A. *Stud. Sci. Catal.* [J]. 1998, **119**: 943 ~ 948
- [2] Sehested J. *Catal. Today.* [J], 2006, **111**: 103 ~ 110
- [3] Besenbacher F, Chorkendorff I, Clausen B S. *Science* [J], 1998, **279**: 1 913 ~ 1 915
- [4] Bengaard H S, N rskov J K, Sehested J, *et al.* *J. Catal.* [J], 2002, **209**: 365 ~ 384
- [5] Nichio N N, Casella M L, Santori G F, *et al.* *Catal. Today.* [J], 2000, **62**: 231 ~ 240
- [6] Ferreira M L, Nichio N N, Ferretti O A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2003, **202**: 197 ~ 213
- [7] Gonz lez M G, Nichio N N, Moraweck B, *et al.* *Mater. Lett.* [J], 2000, **45**: 15 ~ 18

- [8] Nakagawa K, Ikenaga N, Teng Y, *et al.* *Appl. Catal. A: Gdnral.* [J], 1999, **180**: 183 ~ 193
- [9] Quincoces C E, de Vargas S P, Grange P, *et al.* *Mater. Lett.* [J], 2002, **56**: 698 ~ 704
- [10] Yan Qian-gu(严前古), Yu Zuo-long(于作龙), Yuan Song-yue(远松月). *Chem. J. Chin. Univer.* (高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(4): 628 ~ 628
- [11] Johnson O. *J. Catal.* [J]. 1973, **28**(3): 503 ~ 505
- [12] Huang Kun(黄 昆), Han Ru-qi(韩汝琦). *Solid State Physics*(固体物理学). [M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1988, 15
- [13] Rosei R, De Crescenzi M. *Phys. Rev. B.* [J], 1983, **28**(2): 1 161 ~ 1 164
- [14] Zhou Gong-du(周公度), Duan Lian-yun(段连运), *Elementary Structural chemistry*(结构化学基础), Beijing University Press(北京大学出版社), 1995, 86
- [15] Larsen J H, Chorkendorff I. *Surf. Sci. Rep.* [J], 1999, **35**: 163 ~ 222
- [16] Zhang Xiao-hang(张霄航). A DFT study on the influences of Ni alloy on the process of partial oxidation of methane(镍合金对甲烷部分氧化反应过程影响的 DFT 研究). [D]. Tianjin(天津), Tianjin University(天津大学), 2006
- [17] Watwe R M, Bengaard H S, Rostrup-Nielsen J R. *J. Catal.* [J]. 2000, **189**: 16 ~ 30
- [18] Li Chun-yi(李春义), Yu Chang-chun(余长春), Shen Shi-kong(沈师孔). *Chin. J. Catal.* [J], 2001, **22**(4): 377 ~ 382

The Resistance of Carbon Deposition of Methane Partial Oxidation Catalyst : the DFT Study

CHEN Yi-fei, ZHANG Min-hua, JIANG Hao-xi

(R&D center for petrochemical technology, Tianjin University, Key laboratory for green chemical technology of China education department, Tianjin 300072, China)

Abstract: DMol3 module based on density functional theory (DFT) has been used for Ni-Pt, Ni-Ir slab model. The resistance of carbon deposition of partial oxidation of methane on Ni(111), Pt(111) and NiPt(111) NiIr(111) has been researched. Simulation results indicate that Pt has good resistance to carbon formation. Furthermore, the results predict that the addition of Ir, Pt can increase the resistance of carbon deposition, and Ir is better than Pt.

Key words: Density Functional Theory (DFT); Carbon Deposition; Methane; Partial Oxidation