金属所烷烃催化脱氢反应过程理论计算模拟研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/11857.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

低碳烯烃是化工产业的支柱，是合成塑料、橡胶和纤维的基本原材料。烯烃产量是衡量国家化工产业能力重要指标之一，随着经济发展，烯烃需求在持续增加，提高烯烃生产效率具有经济价值和社会意义。此外，通过烷烃催化脱氢反应可以将低碳烷烃分子高效的转化为同碳烯烃。目前，烷烃催化脱氢（直接和氧化）反应面临选择性低、积碳以及高能耗等挑战，设计和开发新型高效催化剂是解决问题的关键。在分子水平上揭示催化剂性质和反应机理是有的放矢筛选高效催化剂的前提条件。2014年以来，中国科学院金属研究所联合研究部副研究员李波的研究小组一直从事

^{2}/sp^{3}核壳结构在脱氢反应中的独特催化性能[*ACS Catalysis*, 7, 3779-3785(2017)]，给出工业铂基催化剂积碳过程的描述以及控制积碳的方法[*ACSCatalysis*, 8, 4694-4704 (2018)]。

近日，该研究团队采用基于第一性原理的微观反应动力学模拟方法，研究纳米碳催化乙苯氧化脱氢的反应机理。研究表明，反应主要通过ER机理发生，而自由基反应在特定条件下也起到重要作用。相关成果为未来新型非金属碳基催化剂的理性设计及反应条件的优化提供指导。相关研究成果发表在*ACS Catalysis*上。

该研究结合第一性原理计算与微观动力学模拟研究纳米碳催化剂上乙苯氧化脱氢反应在不同反应条件下的反应机理及其变化，考虑了活性位点再生的三种可能的机理。同时，发现了弱吸附物种与自由基之间的反应过程。从第一性原理计算中获得基元反应的反应能和势垒，并将其作为微观动力学模拟
的输入。第一性原理计
算和微观动力学分析表明，酮羰基和弱吸附的
$HO_2^{\cdot}$
自由基均具有催化烷烃脱氢的活性。ER机理比LH和MvK机理更有可能发生。此外，在特定条件下反应也可通过弱吸附$HO_2^{\cdot}$
发生。在接近化学计量比时，乙苯和氧气反应级数分别为一级和零级。反应速率与乙苯分压呈线性关系，而不随氧气分压变化。催化剂中的缺陷位点通常被认为是高活性位点，计算结果也证实其高活性，但初始催化剂中缺陷位点密度不影响催化剂本征活性及稳态的反应状态。该研究加深对纳米碳上烷烃氧化脱氢机理的理解，并指认了非金属催化剂的独特性质。

研究工作得到国家自然科学基金、辽宁省自然科学基金材料联合基金和NSFC-广东联合基金（第二期）超级计算科学应用研究专项等的资助。

论文链接

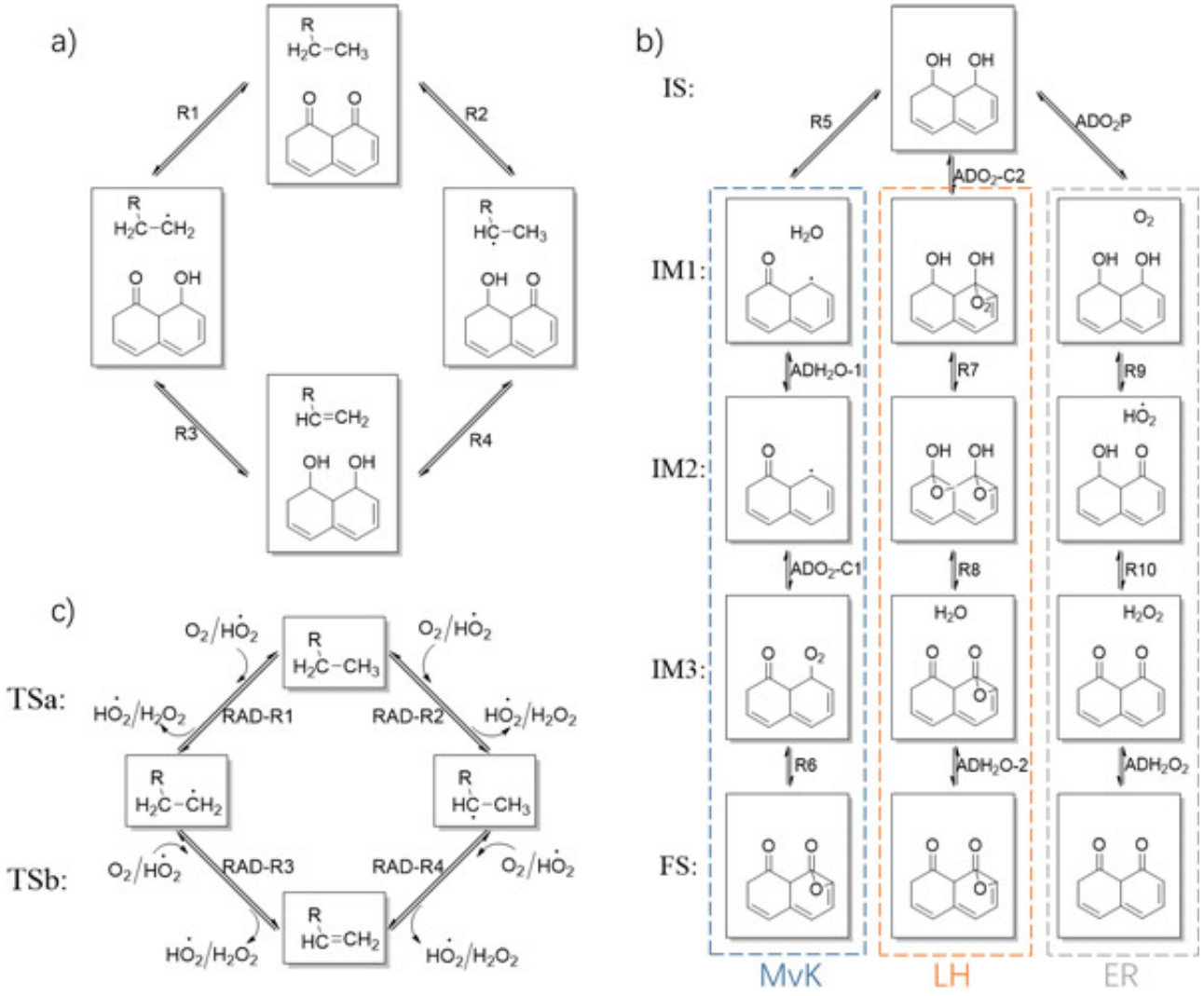


图1.纳米碳催化剂上乙苯氧化脱氢反应网络。a)脱氢反应，b)催化剂活化反应，c)自由基反应

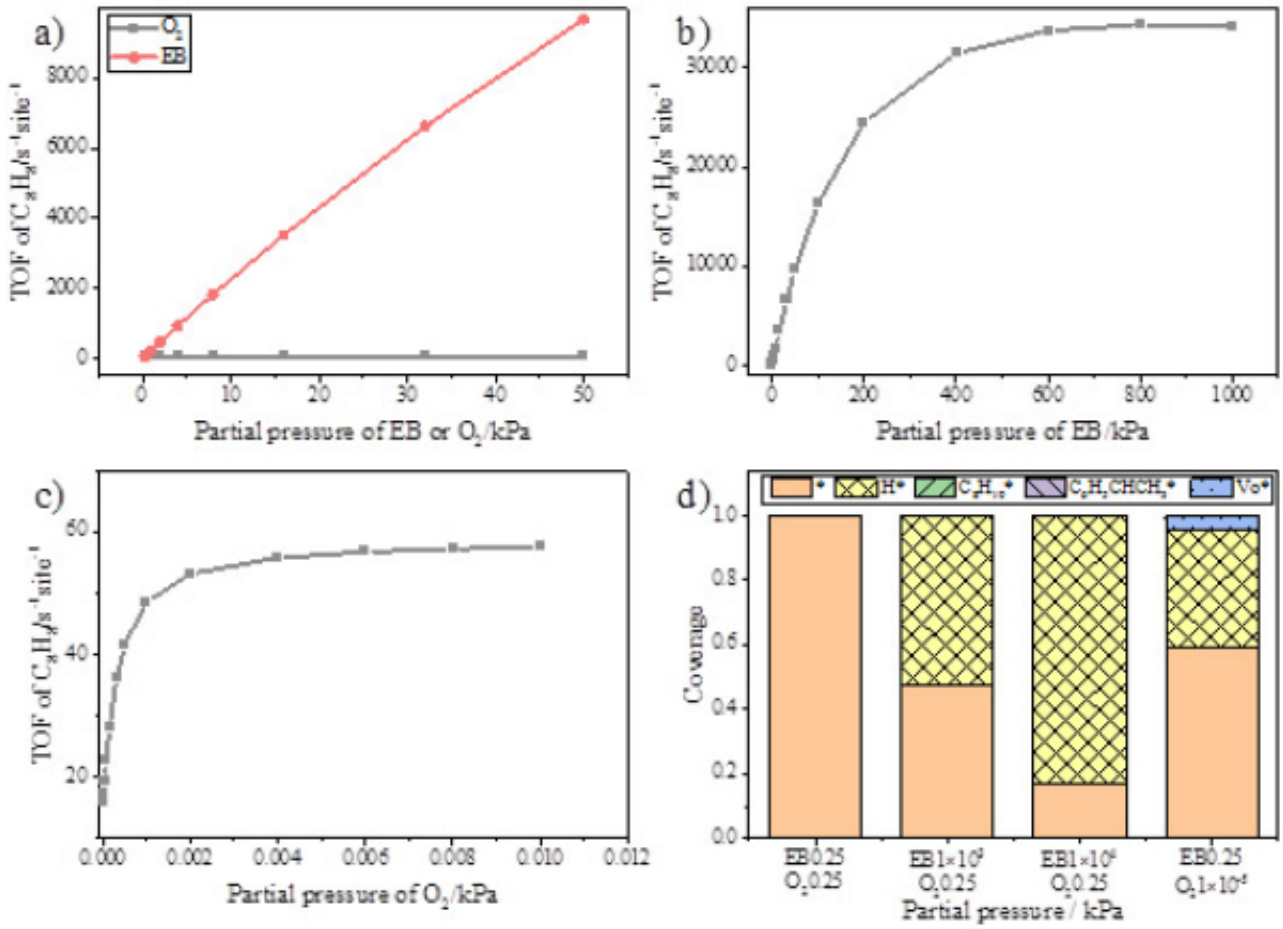


图2.不同条件下苯乙烯的生成速率以及相关主要物种的分布。a)乙苯或氧气分压为0.25kPa时，另一气体分压在0到50kPa变化时反应的速率，b)氧气分压为0.25kPa时，乙苯分压在0到1000kPa变化时反应的速率，c)乙苯分压为0.25kPa时，氧气分压在0到0.01kPa变化时反应的速率，d)不同分压下主要的吸附物种分布

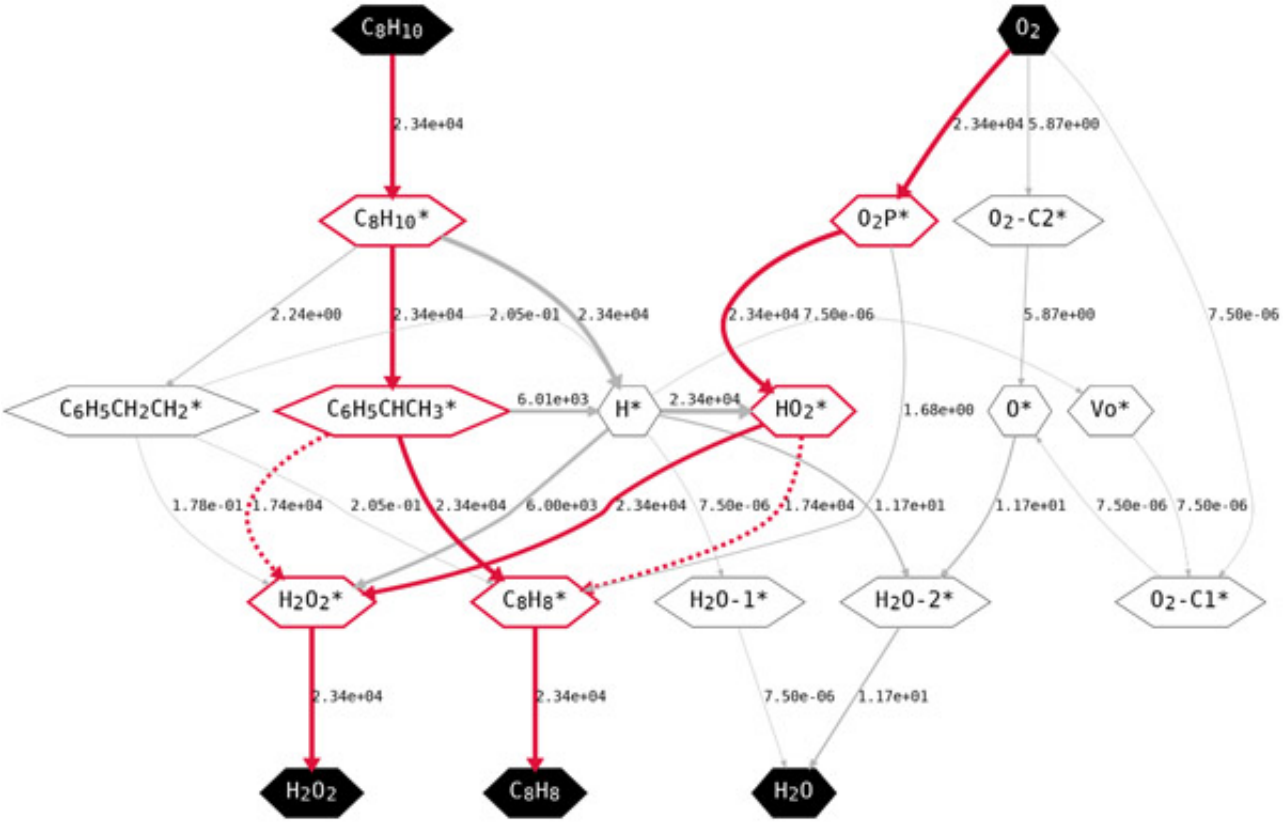


图3.反应网络及800 K，1 bar EB，1 bar O_2
条件下的物种转换速率。红色高亮部分为关键中间物种与反应路径，其中虚线表示自由基反应路径，线右侧的数字为物种转换的速率

研究团队单位：金属研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发