

## 不同金属催化水煤气变换反应活性的 Monte Carlo 模拟研究

王贵昌 崔永斌 孙予罕\* 钟 炳

(中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室 太原 030001)

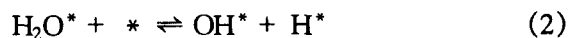
**摘要** 运用 BOC-MP 方法对 Cu(110), Cu(111), Pd(111)Au(111) 等过渡金属催化的 WGS 反应的可能微观动力学步骤进行了详尽的能学数据计算, 并结合 Monte Carlo 方法对 WGS 反应的表面氧化还原机理进行了计算机模拟. 结果表明, Cu 的催化活性优于 Pd, Au 的催化活性, 并获得了相应金属上 WGS 反应的表现活化能及动力学指前因子(相对值); 在此基础上, 对该反应的结构敏感性进行了研究, 发现该反应为一结构敏感反应, 与实验结果相符.

**关键词** 水煤气变换反应, 反应机理, 微观动力学, Monte Carlo 模拟, 转移概率, 结构敏感

由于水煤气变换反应( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , 简称 WGS)在化工生产中起着积极而重要的作用, 多年来一直是人们研究的热门课题之一. 大量实验结果表明, 金属铜是该反应体系最有效的催化剂, 而其它过渡金属的催化活性则普遍低于金属铜. 究其原因, 有人从过渡金属对 CO 分子的吸附具有火山型曲线来解释, 即 CO 在金属铜上的吸附热最为适中<sup>[1]</sup>. 我们认为, 这种仅仅从热力学角度的解释还不够全面, 甚至是很勉强的, 因为在 WGS 反应中, 吸附水分子的解离为反应的速控步骤, 而 CO 分子为非解离吸附<sup>[2]</sup>, 因而其吸附强弱并不能反映该反应的真正催化实质. 鉴于此, 本文尝试从反应动力学角度入手, 通过计算 WGS 反应机理中有关基元反应的动力学数据(主要是活化能), 并结合随机行走的 Monte Carlo 模拟方法, 研究不同金属催化水煤气变换反应活性的差异, 并对该反应对催化剂结构的敏感程度进行研究, 以期为催化剂的进一步完善提供理论参考依据.

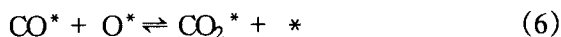
### 1 WGS 反应的反应机理

关于水煤气变换反应的反应机理, 目前普遍接受的是所谓表面氧化还原机理, 可表示为<sup>[3~5]</sup>:



\* 男, 35 岁, 博士, 研究员, 博士生导师

收稿日期: 1997-07-15, 国家杰出青年科学基金资助项目



其中\*表示催化剂表面活性位,  $\text{X}^*$ 表示金属表面吸附物种. 对于该机理, 一般认为步骤(2), 即吸附水分子的解离为 WGS 反应的速度控制步骤<sup>[2]</sup>. 在本文中, 我们假定在 Cu(110), Cu(111), Pd(111), Au(111)表面上催化的水煤气变换反应遵循上述机理, 依此反应机理来进行 Monte Carlo 模拟.

## 2 Monte Carlo 模拟

蒙特卡罗(MC)方法作为一种计算机模拟方法, 由于其较连续动力学模拟方法更直观, 并且所得表面信息也更丰富, 因而已被广泛应用于表面反应机理的模拟<sup>[6]</sup>.

利用 Monte Carlo 方法模拟表面反应时, 一般是把催化剂表面抽象为一个理想的二维网格. 在本文中, 我们把金属表面抽象为一个  $40 \times 40$  的二维网格, 每个网格点代表催化剂表面的一个活性中心.

模拟开始时, 假定金属表面都是空的. 原料气包含  $\text{H}_2\text{O}$ , CO 及其它惰性气体, 它们各以一定的几率和表面发生碰撞, 碰撞几率取决于它们在原料气中所占的摩尔分数. 假定原料气中  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔分数为  $Y_{\text{H}_2\text{O}}$ , CO 的摩尔分数为  $Y_{\text{CO}}$ , 对每一个将要和表面发生碰撞的  $\text{H}_2\text{O}$  分子(或 CO 分子), 先由计算机产生一个均匀分布在(0,1)区间上的随机数  $R_X$ , 若  $R_X < Y_{\text{H}_2\text{O}}$ (或  $Y_{\text{CO}}$ ), 且  $R_X < P_1$ (或  $P_5$ ), 则  $\text{H}_2\text{O}$  分子(或 CO 分子)在催化剂表面上发生吸附, 即反应(1)或反应(5)发生; 如某一活性位被  $\text{H}_2\text{O}$  分子占有, 且邻近结点是空的, 当随机数  $R_X < P_2$  时,  $\text{H}_2\text{O}$  分解为 O 和 OH, 即发生反应(2); 如某一活性位被 OH 自由基所占有, 且邻近结点是空的, 当随机数  $R_X < P_3$  时, OH 基分解为 O 和 H, 即发生反应(3); 若两个邻近的活性位均被 H 所占有, 且  $R_X < P_4$ , 此时发生反应(4), 即生成一分子的  $\text{H}_2$ ; 若两个邻近的活性位为 CO 及 O 所占有, 且  $R_X < P_6$ , 则反应(6)发生; 若某一活性位吸附的是  $\text{CO}_2$  分子, 且  $R_X < P_7$ , 则反应(7)发生, 即吸附态的  $\text{CO}_2$  脱附生成一分子气态的  $\text{CO}_2$  分子. 其中  $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, P_7$  分别表示相应表面反应物种参与指定基元反应的可能性(即转移概率). 在具体模拟过程中, 还作了如下假设: 假定原料气与催化剂表面发生 2000 次碰撞为一个 Monte Carlo 步骤(MCS), 并且假定每个吸附物种只占据一个活性中心.

从上面 Monte Carlo 模拟过程的描述可以看出, 反应物种转移概率( $P$ )值是一个非常关键的物理量, 该值的可信度将直接影响到最终的模拟结果. 为此, 在本文中我们重点对  $P$  值进行了解, 利用  $P$  值确定的 Monte Carlo 方法对 WGS 反应机理进行模拟, 以区别通过经验调节  $P$  值进行的 Monte Carlo 模拟.

转移概率( $P$ )反映的是某一表面反应物种参与某一基元反应步骤的可能性, 是一表示反应动态性质的物理量. 考虑到反应速率与反应发生的程度有着紧密的关系, 因此我们定义  $P_i$  值的数学表达式如下:

$$P_i = r_i / \sum r_i \quad (1)$$

其中  $r_i$  表示某一基元反应在指定温度下的反应速率. 如对于表面反应物种 H 而言, 其在催化剂表面上的反应行为至少有 3 种可能性, 即或发生反应(2)的逆反应, 或发生反应(3)的逆反

应,或发生反应(4),另外还可能有表面迁移(在本文中暂不考虑表面原子的迁移)等.因此,对于表面物种 H 来说,它转化为反应(2)逆反应的概率为  $PH(2-) = r_{-2}/(r_{-2} + r_{-3} + r_4)$ ,转化为反应(3)逆反应的概率为  $PH(3-) = r_{-3}/(r_{-2} + r_{-3} + r_4)$ ,转化为反应(4)的概率为  $PH(4) = r_4/(r_{-2} + r_{-3} + r_4)$ .其中  $r_i, r_{-i}$  分别表示某一基元步骤正、逆反应的反应速率,可由表面质量作用定律求得,即:

$$r_i = k_i \times \prod \theta_j \quad (2)$$

式(2)中  $k_i$  为相应基元步骤的反应速率常数,  $\theta_j$  为参加第  $i$  步反应的第  $j$  种反应物种的表面浓度.很明显,由于反应物种浓度在反应过程中是一变量,因此,作为反映 Monte Carlo 模拟可靠程度的关键物理量—转移概率也是一个变量.

基元反应速率常数可由反应活化能、动力学指前因子通过 Arrhenius 经验关系式来计算:

$$k = A_{\text{exp}}(-E_a/RT) \quad (3)$$

假定在考察的温度范围内  $A$  和  $E_a$  值保持不变.在 Arrhenius 经验关系式中,关键在于如何进行活化能的求算.虽然原则上可采用严格的量子化学计算,通过构造反应的势能面来进行活化能的计算,但其仅限于非常简单的反应体系,而对于牵涉到复杂催化表面的催化反应来说,精确的理论计算是非常困难的,甚至几乎是不可能的.为此,根据一般化学原理,通过引入某些合理的近似,采用经验方法进行催化表面反应基元步骤活化势垒的计算是可取的.在本文中,我们采用 BOC-MP 方法<sup>[7-9]</sup>来进行催化反应中基元步骤活化势垒的计算,结果列于表 1 中.同时也将计算活化势垒所需要的其它一些参数数值列于表 2 之中.需要指出的是,表 1 与表 2 中的计算结果相应于催化剂表面覆盖度近似为零和没有共吸附时的情况.对于动力学指前因子值( $A$ ),由于表面反应的复杂性,使得  $A$  值的变化幅度比较大.根据文献提供的由过渡态理论获得的  $A$  值的参考数据<sup>[10,11]</sup>,确定出 WGS 反应机理中所包含的基元步骤正、逆方向的指前因子值(见表 3),并假定本文讨论的几种不同金属催化剂上具有相同的指前因子.

表 1 WGS 反应中可能基元反应步骤的反应势垒的 BOC-MP 计算结果(单位:kJ/mol)

基元反应	正反应( $E_f$ )				逆反应( $E_r$ )			
	Cu(110)	Cu(111)	Pd(111)	Au(111)	Cu(110)	Cu(111)	Pd(111)	Au(111)
$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	0	0	0	0	58	58	42	67
$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$	96	109	108	150	24	8	0	0
$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$	58	67	63	71	96	88	92	67
$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$	80	63	92	74	21	29	8	25
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$	0	0	0	0	50	50	142	42
$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + *$	45	46	100	37	96	117	142	230
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$	21	21	17	17	0	0	0	0

表 2 Cu(110), Cu(111), Pd(111) 和 Au(111) 晶面上水煤气变换反应中有关物种  
化学吸附热( $Q$ ), 气相和化学吸附态的总键能( $D$  和  $Q + D$ )<sup>[7,8]</sup>(kJ/mol)

物种	$D$	Cu(110)		Cu(111)		Pd(111)		Au(111)	
		$Q$	$D + Q$	$Q$	$D + Q$	$Q$	$D + Q$	$Q$	$D + Q$
H	—	247	247	234	234	259	259	242	242
O	—	451	451	430	430	364	364	313	313
C	—	527	527	501	501	669	669	481	481
CO	1074	50	1124	50	1124	142	1216	42	1116
CO <sub>2</sub>	1605	21	1626	21	1626	17	1622	17	1622
OH	426	232	658	217	643	167	593	134	560
H <sub>2</sub> O	919	58	977	58	977	42	961	33	953
H <sub>2</sub>	435	21	456	21	456	29	464	21	456

表3 WGS 反应机理中各基元步骤的动力学指前因子值(A)

基元反应	正反应	逆反应
$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	$6 \times 10^5 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$	$1 \times 10^{17} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$
$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$	$8 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$
$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$	$1 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$	$6 \times 10^5 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + *$	$5 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$	$1 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$	$1 \times 10^6 \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$

### 3 结果与讨论

利用表1,3中有关基元步骤动力学参数数据,依据式(3)计算相应步骤的反应速率常数,再由式(2)计算反应速率,最后由式(1)计算转移概率.采用具有确定  $P$  值的 Monte Carlo 模拟方法对水煤气变换反应的表面氧化还原机理进行计算机随机模拟,用以考察不同过渡金属对 WGS 反应催化活性的差异.

#### 3.1 反应速率

图1为反应物生成量(以产物  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  之和来表示)随反应时间变化的 Monte Carlo 模拟结果,图2为反应速率随温度变化的 Monte Carlo 模拟结果(模拟条件:  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 24.3 \text{kPa}$ ,  $P_{\text{CO}} = 31.4 \text{kPa}$ , 反应速率  $r$  以每30个 Monte Carlo 步骤(MCS)所产生的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  分子数之和来表示).不论从图1还是图2,都可以发现如下的活性顺序:  $\text{Cu}(110) > \text{Cu}(111) > \text{Au}(111) > \text{Pd}(111)$ , 即金属铜具有最佳的催化水煤气变换反应的活性<sup>[1]</sup>.另外,若进一步分析同一金属不同晶面催化 WGS 反应活性的差异,发现在不同的晶面上反应活性具有明显的不同的催化活性,在  $\text{Cu}(110)$  上的 WGS 反应速率明显大于在  $\text{Cu}(111)$  上的反应速率,表明 WGS 反应活性与催化剂表面原子的排布具有密切的关系,即水煤气变换反应为一结构敏感反应,与实验结果基本相符<sup>[4]</sup>.

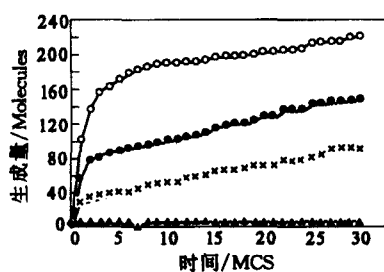


图1 600K下反应物生产量随时间的变化图

○ ○ ○ — Cu(110); ● ● ● — Cu(111);  
× × × — Au(111); ▲ ▲ ▲ — Pd(111)

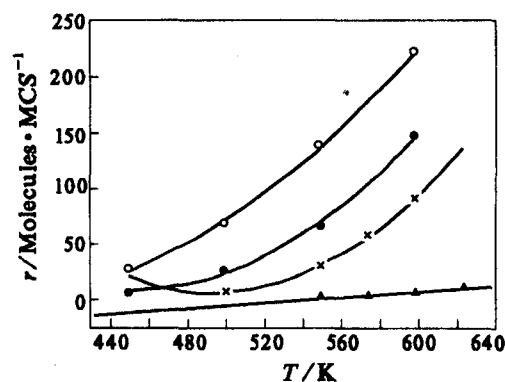


图2 反应温度对反应速率的影响

### 3.2 宏观动力学参数

为更好地说明不同金属催化水煤气变换反应活性的差异,我们进一步地对不同金属催化水煤气变换反应的宏观动力学参数进行了求解.图3是不同金属上 WGS 反应的 Arrhenius 图(其中模拟条件与上相同,速率常数直接以反应速率来表示),表4是图3中相应 Arrhenius 曲线的线性回归结果.从表4中的  $r$  值(线性相关系数)来看,反应速率常数和温度的关系与 Arrhenius 经验公式吻合非常好( $r$  值接近于1);同时从  $a, b$  值的相对大小可以获得不同金属上催化的 WGS 反应的动力学指前因子与表观活化能[通过表达式  $\ln r = a + b \times (1/T)$ ]. 于是不难得出水煤气变换反应在 Cu(110), Cu(111), Au(111), Pd(111) 的表观活化能的比值为 1:1.43:3.2:3.6, 与反应速率的变化趋势相同(当然不能仅从表观活化能的大小上来进行反应速率的直接比较,应通过以反应速率表示的 Arrhenius 公式来作比较,只有当反应的指前因子相差不大时利用活化能进行反应活性的比较才有意义),进一步比较 Cu(110) 与 Cu(111) 上活化能的差异(比值为 1:1.43), 同样表明 WGS 反应为一结构敏感反应,与前面的分析相一致.

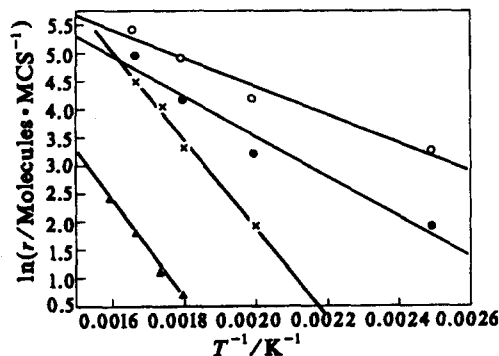


图3 不同金属催化剂上 WGS 反应 Arrhenius 图

○ ○ ○ — Cu(110); ● ● ● — Cu(111);  
× × × — Au(111); ▲ ▲ ▲ — Pd(111)

表4 图3中 Arrhenius 曲线的线性回归结果

	Cu(110)	Cu(111)	Au(111)	Pd(111)
$a$	9.4	10.6	17.6	16.7
$b$	-2481	-3542	-7881	-8933
$r$	0.98	0.98	0.99	0.99

\*  $a, b$  对应于方程:  $\ln r = a + b \times (1/T)$ .

### References

- 1 D.C. Grenoble, M.M. Easdt, D.F. Ollis, *J. Catal.*, **1981**, 67, 90.
- 2 C.V. Ovesen, P. Stoltze, J.K. Norskov, C.T. Campbell, *J. Catal.*, **1992**, 134, 445.
- 3 D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1980**, 21, 275.
- 4 E. Fiolitis, H. Hofman, *J. Catal.*, **1983**, 80, 328.
- 5 J. Nakamura, J.M. Campbell, C.T. Campbell, *J. Chem. Soc. Faraday*, **1990**, 86, 2725.
- 6 L.V. Lutskevich, V.I. Elochin, A.V. Myshlyavtsev, A.G. Usov, G.S. Yablonskiy et al., *J. Catal.*, **1992**, 132, 302.
- 7 E. Shustorovich, A.T. Bell, *Surf. Sci.*, **1991**, 253, 386.
- 8 E. Shustorovich, *Adv. Catal.*, **1991**, 37, 101.
- 9 H. Sellers, E. Shustorovich, *Surf. Sci.*, **1996**, 346, 322.
- 10 V.P. Zhdanov, J. Pavlicek, Z. Knor, *Catal. Rev.*, **1988**, 30, 501.
- 11 M.D. Amiridis, J.E. Rekoske, J.A. Dumesic, D.F. Rudd, *J. AIChE*, **1991**, 37, 87.

## Study on the Activity of Water Gas Shift Reaction Catalyzed by Several Metals Using Monte Carlo Simulation

Wang Gui - Chang    Cui Yong - Bin    Sun Yu - Han\*    Zhong Bing

(State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, 030001)

**Abstract** In this paper, the microkinetic parameters of water gas shift reaction catalyzed by Cu(110), Cu(111), Au(111) and Pd(111) have been calculated by means of BOC - MP empirical method, and then its surface redox mechanism has been simulated by Monte Carlo method. During the Monte Carlo simulation, the transition probability ( $P_i$ ) was defined by us. The apparent activation energies(in relative values) were obtained (i. e. , the ratio is 1:1.34:3.2:3.6 for Cu(110), Cu(111), Au(111) and Pd(111)). The simulation results suggest that Cu is more active than other metals and water gas shift reaction is a structure sensitive reaction.

**Keywords** water gas shift reaction, reaction mechanism, microkinetics, monte carlo simulation, transition probability, structure sensitive