

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.03.017

# 甲烷高温热解制备乙炔的理论研究

陈香, 甘利华

西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

**摘要:** 通过密度泛函理论和反应力场分子动力学模拟, 探讨了甲烷( $\text{CH}_4$ )在不同温度和压强下热解到乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )的过程。结果表明, 高温低压有利于该转化过程。热解的最佳温度是 1 800 K, 最优压强是 70~80 kPa。在高温下通过分子动力学模拟观察到:  $\text{C}_2\text{H}_2$  的主要形成源自  $\text{C}_2\text{H}_3$  的解离脱氢和  $\text{C}_3\text{H}_5$  的 C—C 键断裂, 主要消耗在  $\text{C}_2\text{H}_2$  自身的吸氢, 以及与  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_2$  自由基的碰撞; 同时也发现了一些新的反应途径。

**关键词:** 甲烷热解; 乙炔; 机理; 敏感性分析; 分子动力学模拟

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2022)03-0141-10

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Theoretical Study on Pyrolysis of Methane to Acetylene at High Temperature

CHEN Xiang, GAN Lihua

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Abstract:** This work explored the mechanism of methane pyrolysis to acetylene at different temperatures and pressures by chemical equilibrium thermodynamic analysis and molecular dynamics simulation. The results showed that high temperatures and low pressures were beneficial to the process. The optimal temperature and pressure were 1 800 K and 70–80 kPa, respectively. It was found by high-temperature molecular dynamics simulations that the dominant formation channels of acetylene were the dehydrogenation of  $\text{C}_2\text{H}_3$  and the C—C bond fission of  $\text{C}_3\text{H}_5$ . The main consumption pathways were  $\text{C}_2\text{H}_2$  capturing a hydrogen atom and collision with  $\text{CH}_3$  or  $\text{CH}_2$ . Some new reaction pathways were also found.

**Key words:** methane pyrolysis; acetylene; mechanism; sensitivity analysis; molecular dynamics

伴随着页岩气勘探和开采技术的进步, 日益丰富的天然气资源及其相对于其他轻质烷烃的潜在竞争优势, 使得从天然气中生产化学中间体和高附加值的化学品成为一种有吸引力的选择<sup>[1-3]</sup>。乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )被誉

收稿日期: 2020-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51832008); 重庆自然科学基金项目(cstc2018jshx-cyzdX0085)。

作者简介: 陈香, 硕士研究生, 主要从事理论计算研究。

通信作者: 甘利华, 研究员, 博士研究生导师。

为“有机合成之母”，它不仅金属加工、焊接和切割领域发挥着重要作用<sup>[4-5]</sup>，而且还用于生产其他化学品，如氯乙烯、乙醛、醋酸乙烯、丙烯腈和丙烯酸等产品<sup>[6-9]</sup>，其广泛的应用和丰富的下游产品促使学术界和产业界对其生产方法更为关注。

Khan 等人<sup>[10]</sup>对甲烷( $\text{CH}_4$ )热解的动力学参数进行了总结；Dean<sup>[11]</sup>提出了由 25 个物种和 44 个反应组成的简化模型来解释  $\text{CH}_4$  的热解过程；Steinberg<sup>[12]</sup>研究了  $\text{CH}_4$  在 973~1 173 K 条件下的热解动力学；Baranov 等人<sup>[13]</sup>研究了  $\text{CH}_4$  和氢原子混合物的热解，指出  $\text{C}_2\text{H}_2$  的快速形成是通过激发乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )和乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )分子的二次解离所引起的；Rodat 等人<sup>[14]</sup>模拟了  $\text{CH}_4$  在 1 500~2 300 K 下的热裂解，预测了气体浓度随停留时间的变化关系；Lümmen<sup>[15]</sup>利用反应力场分子动力学模拟研究了  $\text{CH}_4$  热解过程；Paxman 等人<sup>[16]</sup>研究了  $\text{CH}_4$  热分解的动力学参数；Xue 等人<sup>[17]</sup>利用反应力场分子动力学研究了  $\text{CH}_4$  在不同温度和密度下形成纳米腔的过程；Dinh 等人<sup>[18]</sup>研究了电弧法  $\text{CH}_4$  直接转化为  $\text{C}_2\text{H}_2$  的过程；Ogihara 等人<sup>[19]</sup>研究  $\text{CH}_4$  和乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )混合物在 973~1 073 K 下的热解。

总的来说， $\text{CH}_4$  热解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  过程已经受到广泛的关注，但目前多数报道都是在 1 200~2 000 K 温度下进行的研究。而在实际天然气制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  工艺中，广泛使用的是将天然气一部分用于燃烧，为余下天然气热解提供能量，燃烧和裂解在乙炔炉中同时进行。天然气在燃烧的过程中会瞬间释放出大量的热量，促使局部高温出现，而此时会发生  $\text{CH}_4$  向  $\text{C}_2\text{H}_2$  转化。因此，研究  $\text{CH}_4$  在高温下热解形成  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应机理是很重要的。

在以前的报道中，有关  $\text{CH}_4$  热解过程中的  $\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  反应途径的敏感性分析是很少见的，所分析的反应也是有限的。同时，热解反应速度非常快，会产生大量的中间体和自由基，这些中间体和自由基与温度、压力等热力学条件有关。如果仅仅是从实验获得的最终产物去分析各种基本步骤是一项极其困难、艰巨的任务。因此，在原子水平上对  $\text{CH}_4$  高温热解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应过程进行理论研究，阐明反应机理以及  $\text{C}_2\text{H}_2$  的主要形成和消耗途径是对实验研究的必要而有益的补充。

随着计算机科技的快速发展，分子动力学模拟方法已经在各领域得到了广泛的使用<sup>[20-22]</sup>。在现有的反应力场中，由 Adrián Duin 和 William A Goddard III 设计的 ReaxFF 反应力场是使用最广泛的反应力场之一<sup>[23-25]</sup>。该方法基于键级和键距的关系，可以准确地描述键的断裂和形成，有助于对化学反应进行原子和分子水平上的研究。目前，反应力场分子动力学已经广泛应用于研究烃类的热解过程<sup>[26-31]</sup>。

本研究结合密度泛函理论和反应力场分子动力学模拟，分析了  $\text{CH}_4$  在不同温度和压强下热解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的过程。第 1 部分研究了温度、密度对  $\text{CH}_4$  热解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的影响，并结合数学分析得到了最适的反应温度和压强；第 2 部分研究了高温下  $\text{CH}_4$  到  $\text{C}_2\text{H}_2$  的转化机理，分析了  $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  的主要形成和消耗途径，并与文献对比，发现了一些新反应途径。这些研究有助于更全面、更系统地认识天然气转化为  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应过程，对天然气制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的工艺优化具有参考价值。

## 1 计算与模拟方法

### 1.1 量子化学计算

根据反应涉及物种的焓、熵和热容，评估纯  $\text{CH}_4$  及其裂解产物在不同温度下的平衡组成。采用密度泛函理论在 B3LYP/6-311+G(2df, 2p)水平上计算了不同温度和压强下的反应吉布斯自由能。其中，温度范围为 1 273~3 773 K，间隔 100 K。压强范围为 1~30 MPa，间隔为 0.5 MPa。最后，通过数学分析得出  $\text{CH}_4$  裂解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的最优条件。所有密度泛函理论计算均使用 Gaussian 09 程序进行，数学分析使用 Wolfram Mathematica 8.0 软件包进行。

### 1.2 分子动力学模拟

Materials Studio (MS)用于构建模拟的初始结构，模拟盒子是由 200 个  $\text{CH}_4$  分子组成，大小为 4.78 nm×

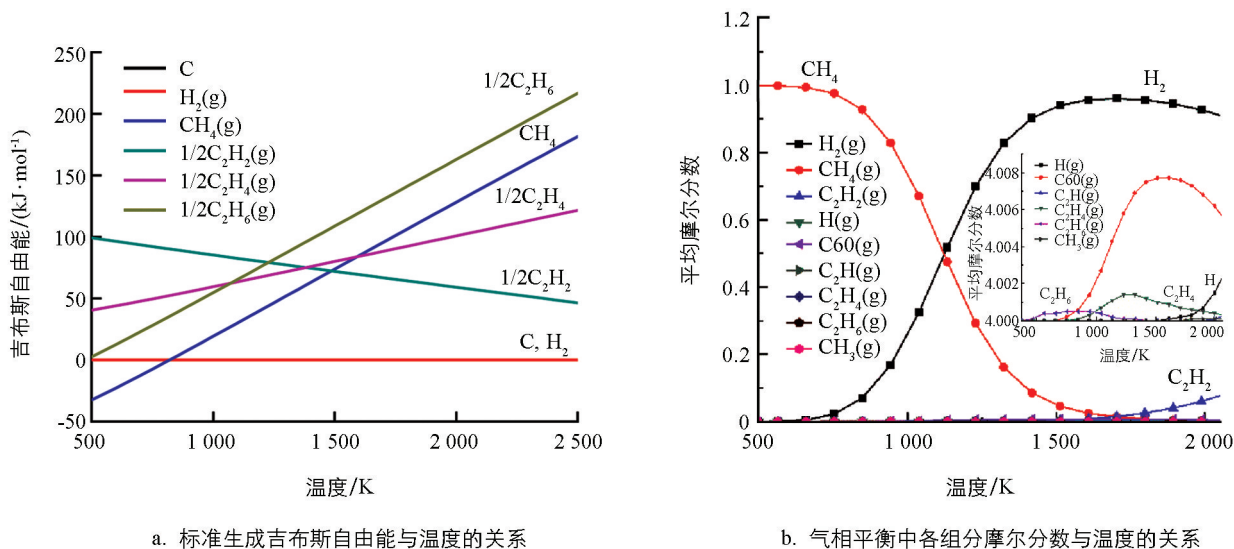
4.78 nm×4.78 nm, 密度为 0.05 g/cm<sup>3</sup>. 首先, 温度在 500 ps 内均匀升到 3 500 K, 然后在 3 500 K 下保持 500 ps 的恒温, 以研究 CH<sub>4</sub> 到 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 详细的反应机理. 使用等温等压系综, 模拟温度由 Nosé-Hoover 温控器控制, 阻尼常数为 100 fs. 模拟时间步长设置为 0.1 fs. 所有分子动力学模拟使用 Lammmps<sup>[32-33]</sup> 软件完成.

## 2 结果与分析

### 2.1 量子化学计算结果与分析

通过 HSC 软件研究 CH<sub>4</sub> 热裂解过程中涉及的主要物种的吉布斯自由能与温度关系以及平衡摩尔分数与温度关系. 如图 1a 所示, 碳和氢气的标准生成自由能为 0. 在较高温度下, 如果反应时间足够长, 烃类裂解的最终产物只会是碳和氢气. CH<sub>4</sub> 在低温(≤ 800 K)下是非常稳定, 随着温度升高, CH<sub>4</sub> 变得越来越不稳定. 当温度大于 1 500 K 时, CH<sub>4</sub> 甚至比 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 更不稳定, 这表明温度在 1 500 K 以上, CH<sub>4</sub> 裂解生成 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在热力学上是有利的. 同时可以看出, 在高温时 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 相对于碳和氢气仍然是不稳定的, 意味着 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 有进一步裂解为碳和氢气的趋势. 为了防止 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 分解成碳和氢气, 必须在一定时间后终止反应, 这与已有实验研究结果<sup>[34]</sup>是一致的, 实际工业生产中也采取淬冷的方法来终止反应.

运用最小吉布斯自由能函数法来确定平衡系统的组成. 以 CH<sub>4</sub> 为底物, 温度范围为 373~2 273 K, 结果见图 1b. 热解过程中产生的主要物种是 H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub> 烃类. 最先出现的烃是 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 在 600~1 000 K 左右有较多的累积, 1 000 K 后 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 量开始减少; 在 900 K 左右, 随着烷烃 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的减少, 烯烃 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 在增加, 大约在 1 300 K 达到最大量的累积; 这个计算结果与实验结果相一致<sup>[35]</sup>. 温度进一步升高时 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 含量开始衰减, 并开始产生 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 这与之前的结果是一致的<sup>[36]</sup>.

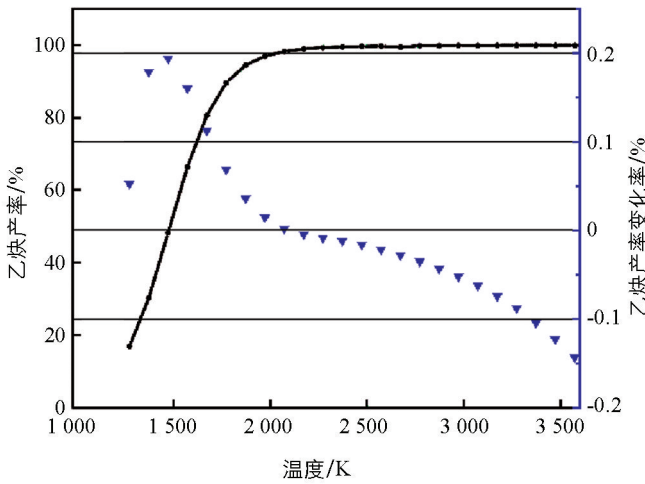


a. 标准生成吉布斯自由能与温度的关系

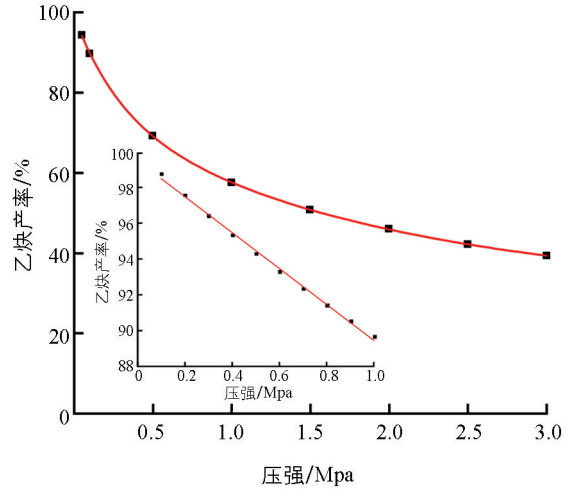
b. 气相平衡中各组份摩尔分数与温度的关系

图 1 CH<sub>4</sub> 热解

为初步评估 CH<sub>4</sub> 转化为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 过程中温度和压强对 CH<sub>4</sub> 转化率和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产率的影响, 本研究采用简化模型 2CH<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> 进行分析. 如图 2a 所示, 随着温度升高, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产率升高, 但在 1 500 K 后, 反应温度升高对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 平衡产率的提升效应开始减弱, 综合考虑产率等因素, 优选的温度区间应该是 1 700~1 800 K. 如图 2b 所示, 对于压强, 当小于大气压时, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产率与压强呈线性关系; 但随着压强的继续增加, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产率整体上呈指数衰减趋势. 考虑反应速率、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 产率等因素, 压强应控制在 70~80 kPa 之间.



a. 温度对甲烷裂解制备乙炔的影响

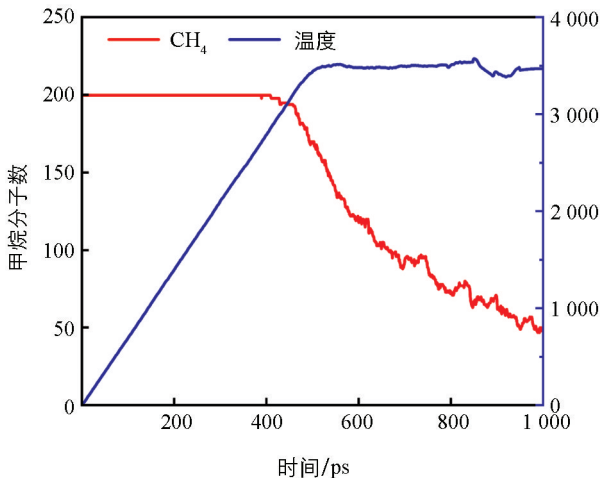
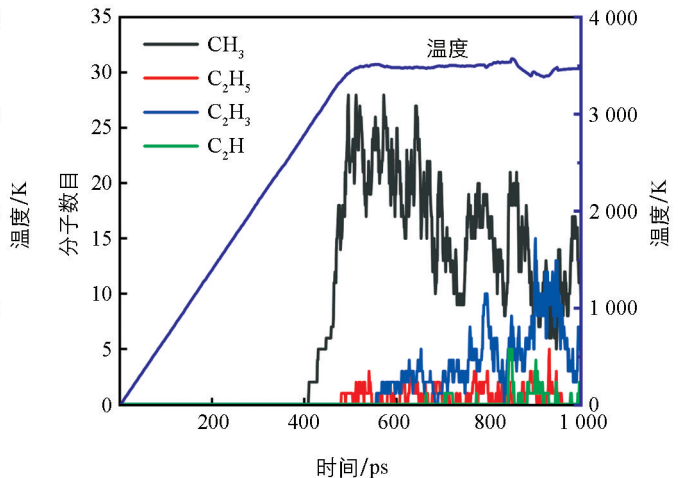
b. 压强对甲烷裂解制备乙炔的影响( $T=1800$ )图 2 简化模型( $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2$ )

## 2.2 分子动力学模拟结果与分析

### 2.2.1 $\text{CH}_4$ 的裂解反应

从图 3a 中可以看出,  $\text{CH}_4$  在 2 800 K 时开始裂解. 模拟结果表明, 首先是发生反应  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ ,  $\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$ . 即  $\text{CH}_4$  的衰减主要是产生了  $\text{CH}_3$ . 根据  $\text{CH}_4$  的裂解速率, 可将  $\text{CH}_4$  的裂解分为 3 个阶段: 第 1 阶段为 410~460 ps(2 800~3 200 K),  $\text{CH}_4$  的裂解速度相对较慢, 只有 4% 的  $\text{CH}_4$  分子被消耗; 第 2 阶段为 460~700 ps(3 200~3 500K),  $\text{CH}_4$  的消耗速率增加; 而第 3 个阶段在 700 ps 以后,  $\text{CH}_4$  分子数呈波浪式下降.

图 3b 展示了  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  数目和温度随时间的变化. 可以发现, 随着  $\text{CH}_4$  的裂解,  $\text{CH}_3$  的量并没有持续地累积, 而是处于在某一个值并上下波动, 表明  $\text{CH}_3$  要继续参与反应. 而体系中的  $\text{C}_2\text{H}_5$  自由基是较早出现的, 但其积累量非常低.  $\text{C}_2\text{H}_3$  自由基在  $\text{C}_2\text{H}_5$  自由基之后产生, 在  $\text{C}_2\text{H}$  自由基之前产生, 并且在反应过程中有明显的积累量, 出现了一个较大的峰值. 在整个过程中,  $\text{C}_2\text{H}$  最后出现且量是很少的.

a.  $\text{CH}_4$  的分子数(红色)和温度(蓝色)随时间的演变b.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}$ 数目与温度(蓝色)随时间的演变图 3  $\text{CH}_4$  裂解过程(密度为  $0.05 \text{ g/cm}^3$ )

### 2.2.2 $C_2H_6$ 的相关反应

在热解过程中有烷烃、烯烃、炔烃、氢气和大量不稳定的自由基. 总的来说, 主要是含  $C_2$  的烃类和氢气. 因此, 接下来主要是对  $C_2$  烃类物种相关反应进行分析和讨论. 通过图 4a 发现,  $C_2H_6$  的量在 500~650 ps 内变化明显, 后期处于一个值并上下波动. 因此, 重点分析这期间内  $C_2H_6$  的变化, 时间间隔为 1 ps. 500 ps 后生成  $C_2H_4$  和  $C_2H_2$ . 为了简化分析, 在下面的讨论中, 以 500~1 000 ps, 使用 10 ps 间隔的统计数据来获得随时间变化的反应分布.

在  $CH_4$  热解中,  $C_2H_6$  是最先形成的烃类, 且量比较丰富. 通过对其轨迹文件进行分析,  $C_2H_6$  的产生与消耗所涉及的反应见图 4b. 很明显,  $C_2H_6$  的主要产生途径源自  $CH_3$  的二聚(R1:  $2CH_3 \rightarrow C_2H_6$ ), 次要的形成途径源于  $CH_4$  和  $CH_3$  的碰撞(R2:  $CH_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + H$ ). 在热解过程中, 形成的  $C_2H_6$  继续参与反应, 均裂产生两个  $CH_3$ , 脱氢将生成  $C_2H_5$ , 这是  $C_2H_6$  的主要两个消耗途径. 对比可以发现,  $C_2H_6$  脱氢生成  $C_2H_5$  的比例远远高于  $C_2H_5$  吸氢形成  $C_2H_6$  的比例. 这暗示  $C_2H_6$  在反应过程中主要表现为脱氢.

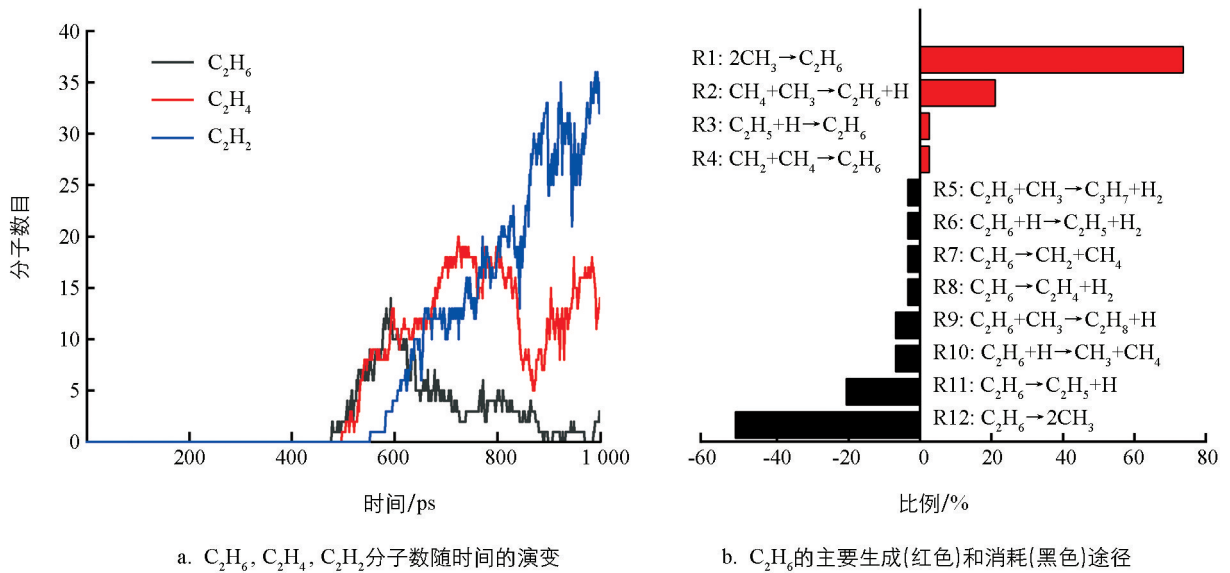


图 4 在 3 500 K 时,  $C_2H_6$  的相关反应过程及途径

将模拟中观察到涉及  $C_2H_6$  的反应与已有的反应机制进行对比, 并在 m062x-D3/def2TZVP 水平下计算反应在 298 K 和 3 500 K 下的吉布斯自由能变  $\Delta G$ , 结果见表 1. 通过表 1 可以发现, 与文献对比后, 在反应力场分子动力学模拟中还发现  $CH_4$  与  $CH_2$  碰撞将形成  $C_2H_6$ ,  $C_2H_6$  与  $CH_3$  碰撞会形成  $C_3H_8$  或  $C_3H_7$ . 在以前的报道中<sup>[15,37]</sup>, 只强调了反应 R2 是产生  $C_2H_6$  最主要的途径, 忽视了反应 R1 对  $C_2H_6$  形成的贡献. 同时, 对于  $C_2H_6$  消耗的途径, 只突出了  $C_2H_6$  自身脱氢反应的主导地位, 忽视了其自身的均裂(R12). 这可能是温度所引起的, 正如表 1 所示, 反应 R1 在低温下较容易进行, 而反应 R12 在高温下  $\Delta G$  为负值, 反应较易发生. 因此在模拟中反应 R12 是  $C_2H_6$  主要消耗途径是合理的.

### 2.2.3 $C_2H_4$ 的相关反应

$C_2H_4$  是  $CH_4$  热解过程中最丰富的烯烃, 出现于  $C_2H_6$  烷烃之后.  $C_2H_4$  的产生与消耗途径见图 5. 从图 5 可以发现,  $C_2H_4$  的主要产生途径是  $C_2H_5$  裂解脱氢(R13:  $C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$ ), 其次是  $C_2H_3$  的吸氢(R14:  $C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_4$ ). 这两个反应的逆反应(R24 和 R25)也是  $C_2H_4$  的两个主要消耗途径. 即  $C_2H_4$  脱氢产生  $C_2H_3$  比例比吸氢形成  $C_2H_5$  的比例高很多, 整体上表现为脱氢. 这与体系中的  $C_2H_5$  数量一直处于一个比较低的结果相一致.



表 1 模拟中涉及  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  和  $C_2H_2$  的反应途径

编号	反 应	$\Delta G^{298K}$	$\Delta G^{3500K}$	来源
R1	$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	-331.92	205.10	文献[40]
R2	$CH_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 + H$	67.49	119.96	文献[40]
R3	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_6$	-379.61	98.58	文献[40]
R4	$CH_2 + CH_4 \rightarrow C_2H_6$	-406.64	13.97	本研究
R5	$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow CH_3-CH-CH_3 + H_2$	20.59	11.17	本研究
R6	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	-19.87	-118.49	文献[40]
R7	$C_2H_6 \rightarrow CH_2 + CH_4$	406.64	-13.97	本研究
R8	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	104.98	-301.25	文献[41]
R9	$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_3H_8 + H$	53.43	154.68	本研究
R10	$C_2H_6 + H \rightarrow CH_3 + CH_4$	-67.49	-119.96	文献[42]
R11	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$	379.61	-98.58	文献[13]
R12	$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	331.92	-205.10	文献[13]
R13	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	124.85	-182.76	文献[41]
R14	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_4$	-420.45	16.90	文献[13]
R15	$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	-301.58	-182.17	文献[40]
R16	$2CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	-226.94	-96.15	文献[13]
R17	$C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_3 + H$	451.04	-436.01	本研究
R18	$C_3H_5 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	-75.90	-186.44	本研究
R19	$CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	111.71	63.35	文献[41]
R20	$C_2H_4 + C_2H_2 \rightarrow C_4H_4 + 2H$	563.96	265.31	本研究
R21	$C_2H_4 + CH_2 \rightarrow \text{cycle-}C_3H_6$	-460.11	-421.37	本研究
R22	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow CH_2-CH_2-CH_3$	-111.71	-63.35	文献[43]
R23	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	146.15	-236.35	文献[39]
R24	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	-124.85	182.76	文献[13]
R25	$C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H$	420.45	-16.90	文献[41]
R26	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	125.19	-199.49	文献[12]
R27	$C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	70.25	-422.79	文献[43]
R28	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	-274.30	-219.45	文献[40]
R29	$C_3H_4 \rightarrow C_2H_2 + CH_2$	217.40	190.20	本研究
R30	$C_2H + H_2 \rightarrow C_2H_2 + H$	-116.32	-63.47	文献[41]
R31	$C_4H_5 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_3$	172.00	139.95	文献[44]
R32	$C_4H_4 \rightarrow 2C_2H_2$	-18.33	-481.70	本研究
R33	$C_4H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H$	261.75	240.79	文献[45]
R34	$C_2H + H \rightarrow C_2H_2$	-515.76	-83.39	文献[40]
R35	$2CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	-629.57	-524.46	文献[46]
R36	$C_2H_2 + CH_4 \rightarrow C_3H_6$	-96.27	349.32	本研究
R37	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	116.32	63.47	文献[40]
R38	$C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	515.76	83.39	文献[45]
R39	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_3 + H$	274.30	219.45	本研究
R40	$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow C_3H_5$	-70.25	422.79	文献[41]
R41	$C_2H_2 + CH_2 \rightarrow C_3H_4$	-217.40	-190.20	文献[40]
R42	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$	-125.19	199.49	文献[45]

将涉及  $C_2H_4$  生成和消耗的反应途径与已有反应机制进行对比, 结果见表 1. 除能观察到与文献一致的反应外, 还发现了一些新的化学反应. 如:  $C_3H_8$  和  $C_3H_5$  裂解后将形成  $C_2H_4$ ;  $C_2H_4$  与  $CH_2$  碰撞后将形成环烷烃  $C_3H_6$ ;  $C_2H_4$  与  $C_2H_2$  反应将生成高度不饱和烃  $C_4H_4$ . 以前的文献<sup>[15,37]</sup> 指出反应 R13 是形成  $C_2H_4$  的主导途径, 反应 R16 也将促使其生成, 以及反应 R24 和 R25 是  $C_2H_4$  的 2 个主要消耗途径. 但在模拟中发现, 反应 R14 和 R15 对形成  $C_2H_4$  的贡献也是不可忽视的. 同时对  $C_2H_4$  的消耗反应 R23 的同样也是不可忽略的. ReaxFF 模拟表明,  $C_2H_3$  的吸氢对形成  $C_2H_4$  是很重要的,  $C_2H_4$  的吸氢也将导致其数量上的衰减. 在实际生产中,  $C_2H_4$  也是一种重要的化工产品, 阐明纯烃体系中  $C_2H_4$  的生成和消耗途径以及它们发生的比例将有助于优化  $C_2H_4$  工艺.

#### 2.2.4 $C_2H_2$ 的相关反应

$C_2H_2$  是模拟中丰度最大的炔烃, 产生于烷烃和烯烃以后. 如图 6 所示,  $C_2H_2$  的主要形成途径是  $C_2H_3$  的裂解脱氢 (R26:  $C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$ ), 其次是  $C_3H_5$  的裂解 (R27:  $C_3H_5 \rightarrow C_2H_2 + CH_3$ ), 分别占 38.3% 和 20.0%. 前者的逆反应 (R42:  $C_2H_2 + H \rightarrow C_2H_3$ ) 也是  $C_2H_2$  的主要消耗途径. 即  $C_2H_2$  易与体系中的 H 自由基碰撞结合产生  $C_2H_3$ , 而  $C_2H_4$  主要消耗途径也是自身脱氢产生  $C_2H_3$ . 可以发现, 体系中  $C_2H_3$  形成途径不是单一的, 因此  $C_2H_3$  含量会随时间出现较大的波动, 该结果与图 3b 是一致的. 对比发现,  $C_2H_2$  的形成途径较多, 包含  $CH_2$  之间的碰撞、 $C_2H_n$  ( $n=3,4$ ) 的脱氢,  $C_3H_n$  ( $n=4,5$ ) 中的 C—C 键断裂以及  $C_4H_n$  ( $n=3,4,5$ ) 的裂解. 这可能也是  $CH_4$  高温裂解中  $C_2H_2$  含量在某个阶段相对较多的原因.

在模拟过程中发现了一些新的化学反应途径. 如:  $C_3H_4$  和  $C_4H_4$  在发生 C—C 键断裂后将形成  $C_2H_2$ ;  $C_2H_2$  与 H 反应也将生成  $C_2H$  和  $H_2$ ;  $C_2H_2$  与  $CH_4$  碰撞后将形成丙烯  $C_3H_6$ . 以前的报道<sup>[15,37]</sup> 指出反应 R26 是形成  $C_2H_2$  的主导途径, 反应 R23 是其次要形成途径, 对于  $C_2H_2$  主要消耗途径是反应 R40. 但在模拟中发现, 反应 R27 是形成  $C_2H_2$  的次要途径, 同时也观察到反应 R42 和 R41 对  $C_2H_2$  消耗的贡献. 正如表 1 所示, 反应 R27 在常温下的  $\Delta G$  为正值, 在高温下为负值. 因此, 反应 R27 在高温下更易进行, 而逆反应 R40 在常温下更易进行. 即  $C_2H_3$  的脱氢和  $C_3H_5$  的裂解对形成  $C_2H_2$  是很重要的,  $C_2H_2$  的吸氢以及与  $CH_2$  和  $CH_3$  的反应将导致其数量上的减少.

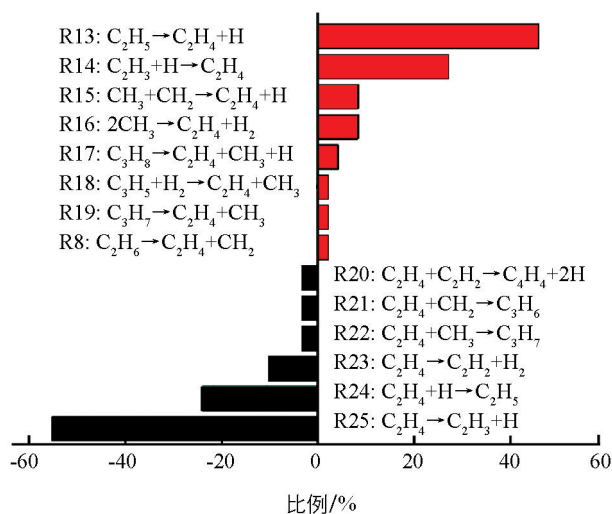


图 5 在 3 500 K 时,  $C_2H_4$  的主要生成 (红色) 和消耗 (黑色) 途径

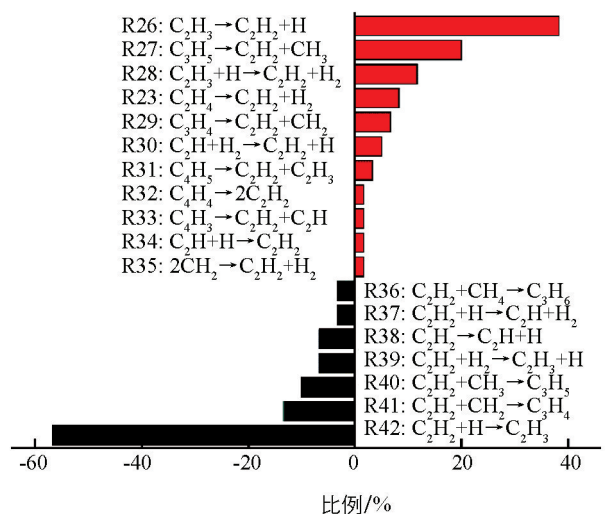


图 6 在 3 500 K 时,  $C_2H_2$  的主要生成 (红色) 和消耗 (黑色) 途径

### 2.3 $CH_4$ 热解速率常数

在 3 500 K 时, 反应初期主要是形成  $CH_3$ . Marques 等人<sup>[45]</sup> 的研究显示, 在 3 500 K 时,  $CH_4$  热解为

甲基和氢的速率常数  $k$  为  $2.5 \times 10^{13} / \text{cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{s})$ ; 在考虑零点能效应后,  $k$  为  $2.1 \times 10^{10} / \text{cm}^3 (\text{mol} \cdot \text{s})$ , 通过分子动力学获得的  $k$  值应该位于这两个数值之间. 本研究的模拟结果显示, 3 500 K 时, 相应反应的速率常数为  $1.23 \times 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ , 与文献结果是一致的.

### 3 结论

结合密度泛函理论和反应力场分子动力学模拟, 对  $\text{CH}_4$  高温下裂解制  $\text{C}_2\text{H}_2$  反应过程进行深入研究. 主要结论为: ① 高温、低压有利于  $\text{CH}_4$  转化为  $\text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{CH}_4$  制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的最优温度是 1800 K, 最优进料初始压强为 70~80 kPa. ② 温度为 3 500 K 时,  $\text{CH}_4$  热解的速率常数为  $1.23 \times 10^{13} \text{ cm}^3 / (\text{mol} \cdot \text{s})$ . ③  $\text{CH}_3$  的二聚和  $\text{CH}_4$  和  $\text{CH}_3$  的碰撞是形成  $\text{C}_2\text{H}_6$  的主要途径,  $\text{C}_2\text{H}_6$  均裂形成  $\text{CH}_3$  和脱氢生成  $\text{C}_2\text{H}_5$  的反应是造成  $\text{C}_2\text{H}_6$  消耗的主要原因. ④ 对于热解产生的  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 其主要形成途径是  $\text{C}_2\text{H}_5$  裂解脱氢和  $\text{C}_2\text{H}_3$  的吸氢; 其主要消耗在于自身裂解脱氢形成  $\text{C}_2\text{H}_3$  以及吸氢生成  $\text{C}_2\text{H}_5$  的反应. ⑤ 对于产物  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 其形成途径较多, 占主导地位的是  $\text{C}_2\text{H}_3$  裂解脱氢和  $\text{C}_3\text{H}_5$  的裂解;  $\text{C}_2\text{H}_2$  主要消耗途径在于自身的吸氢以及与  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  的反应. 本研究通过 ReaxFF 分子动力学模拟  $\text{CH}_4$  高温下热解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应过程, 还发现了一些新的反应通道. 通过进行敏感分析, 找出对产物占主导地位的反应途径, 这对天然气裂解制备  $\text{C}_2\text{H}_2$  的工艺优化具有参考价值, 同时有助于建立更完善的  $\text{CH}_4$  裂解反应机制.

### 参考文献:

- [1] SOUSA-AGUIAR E F, APPEL L G, MOTA C. Natural Gas Chemical Transformations: The Path to Refining in the Future [J]. Catalysis Today, 2005, 101(1): 3-7.
- [2] HOLMEN A. Direct Conversion of Methane to Fuels and Chemicals [J]. Catalysis Today, 2009, 142(1/2): 2-8.
- [3] ALVAREZ-GALVAN M C, MOTA N, OJEDA M, et al. Direct Methane Conversion Routes to Chemicals and Fuels [J]. Catalysis Today, 2011, 171(1): 15-23.
- [4] MUÑOZ-ESCALONA P, PAYARES M C, DORTA M, et al. Analysis and Influence of Acetylene and Propane Gas during Oxyfuel Gas Cutting of 1045 Carbon Steel [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2006, 15(6): 684-692.
- [5] WILLIAMS A, SMITH D B. Combustion and Oxidation of Acetylene [J]. Chemical Reviews, 1970, 70(2): 267-293.
- [6] TROTUŞ I T, ZIMMERMANN T, SCHÜTH F. Catalytic Reactions of Acetylene; a Feedstock for the Chemical Industry Revisited [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(3): 1761-1782.
- [7] SCHOBERT H. Production of Acetylene and Acetylene-Based Chemicals from Coal [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(3): 1743-1760.
- [8] ZHANG H Y, DAI B, WANG X G, et al. Hydrochlorination of Acetylene to Vinyl Chloride Monomer over Bimetallic Au-La/SAC Catalysts [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18(1): 49-54.
- [9] LIN T J, MENG X, SHI L. Catalytic Hydrocarboxylation of Acetylene to Acrylic Acid Using  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  and Cupric Bromide as Combined Catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 396: 77-83.
- [10] KHAN M S, CRYNES B L. Survey of Recent Methane Pyrolysis Literature [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1970, 62(10): 54-59.
- [11] DEAN A M. Detailed Kinetic Modeling of Autocatalysis in Methane Pyrolysis [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(4): 1432-1439.
- [12] STEINBERG M. Production of Hydrogen and Methanol from Natural Gas with Reduced  $\text{CO}_2$  Emission [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1998, 23(6): 419-425.



- [13] BARANOV I E, DEMKIN S A, ZHIVOTOV V K, et al. Methane Pyrolysis Stimulated by Admixture of Atomic Hydrogen: 2. Mechanism Analysis and Kinetics Calculation [J]. *HighEnergy Chemistry*, 2005, 39(4): 268-272.
- [14] RODAT S, ABANADES S, COULIÉ J, et al. Kinetic Modelling of Methane Decomposition in a Tubular Solar Reactor [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(1): 120-127.
- [15] LÜMMEN N. ReaxFF-Molecular Dynamics Simulations of Non-Oxidative and Non-Catalyzed Thermal Decomposition of Methane at High Temperatures [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(28): 7883-7893.
- [16] PAXMAN D, TROTTIER S, FLYNN M R, et al. Experimental and Numerical Analysis of a Methane Thermal Decomposition Reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(40): 25166-25184.
- [17] XUE X G, MENG L Y, MA Y, et al. Molecular Reactive Force-Field Simulations on the Carbon Nanocavities from Methane Pyrolysis [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(13): 7502-7513.
- [18] DINH D K, LEE D H, SONG Y H, et al. Efficient Methane-to-Acetylene Conversion Using Low-Current Arcs [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(56): 32403-32413.
- [19] OGIHARA H, TAJIMA H, KUROKAWA H. Pyrolysis of Mixtures of Methane and Ethane: Activation of Methane with the Aid of Radicals Generated from Ethane [J]. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2020, 5(1): 145-153.
- [20] 周游, 王远强, 何清秀. 人酪氨酸酶的同源模建研究 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2020, 42(8): 42-48.
- [21] 代武春, 肖绪洋, 程正富. Pd-Pt 团簇升温过程中 Pd 原子偏析的分子动力学模拟研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2016, 41(3): 13-17.
- [22] 钟颖, 王璠, 陈志谦. 小分子气体在聚叔丁基乙炔中扩散溶解行为的分子动力学模拟 [J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2012, 34(3): 54-61.
- [23] VANDUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a Reactive Force Field for Hydrocarbons [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [24] CHENOWETH K, VANDUIN A C T, GODDARD W A. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [25] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions [J]. *Npj Computational Materials*, 2016, 2: 15011-15014.
- [26] WANG Q D, WANG J B, LIJ Q, et al. Reactive Molecular Dynamics Simulation and Chemical Kinetic Modeling of Pyrolysis and Combustion of N-Dodecane [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(2): 217-226.
- [27] DING J X, ZHANG L, ZHANG Y, et al. A Reactive Molecular Dynamics Study of N-Heptane Pyrolysis at High Temperature [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(16): 3266-3278.
- [28] DONG X N, FAN X, FAN Y D, et al. Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Pyrolysis and Combustion of Benzene: Ultrahigh Temperature and Oxygen-Induced Enhancement of Initiation Pathways and Their Effect on Carbon Black Generation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(54): 43695-43704.
- [29] CHEN Z J, SUN W Z, ZHAO L. High-Temperature and High-Pressure Pyrolysis of Hexadecane: Molecular Dynamic Simulation Based on Reactive Force Field (ReaxFF) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(10): 2069-2078.
- [30] LIU Y L, DING J X, HAN K L. Molecular Dynamics Simulation of the High-Temperature Pyrolysis of Methylcyclohexane [J]. *Fuel*, 2018, 217: 185-192.
- [31] XIN L Y, LIU C, LIU Y, et al. Thermal Decomposition Mechanism of some Hydrocarbons by ReaxFF-Based Molecular Dynamics and Density Functional Theory Study [J]. *Fuel*, 2020, 275: 117885-1177898.
- [32] PLIMPTON S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics [J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.

- [33] AKTULGA H M, FOGARTY J C, PANDIT S A, et al. Parallel Reactive Molecular Dynamics: Numerical Methods and Algorithmic Techniques [J]. *Parallel Computing*, 2012, 38(4-5): 245-259.
- [34] FINCKE J R, ANDERSON R P, HYDE T, et al. Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene [J]. *Plasma-Chemistry and Plasma Processing*, 2002, 22(1): 105-136.
- [35] GUO X, FANG G, LI G, et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen [J]. *Science*, 2014, 344(6184): 616-619.
- [36] CHEN C J, BACK M H, BACK R A. The Thermal Decomposition of Methane. I. Kinetics of the Primary Decomposition to  $C_2H_6 + H_2$ ; Rate Constant for the Homogeneous Unimolecular Dissociation of Methane and Its Pressure Dependence [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1975, 53(23): 3580-3590.
- [37] OLSVIK O, BILLAUD F. Modelling of the Decomposition of Methane at 1 273 K in a Plug Flow Reactor at Low Conversion [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, 25: 395-405.
- [38] TSANG W, HAMPSON R F. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1986, 15(3): 1087-1279.
- [39] ZANTHOFF H, BAERNS M. Oxidative Coupling of Methane in the Gas Phase. Kinetic Simulation and Experimental Verification [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1990, 29(1): 2-10.
- [40] STEACIE E W R. The Kinetics of the Reaction  $H^+ C_2H_6 = CH_4 + CH_3$  [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1938, 6(1): 37-40.
- [41] ABANADES S, FLAMANT G. Solar Hydrogen Production from the Thermal Splitting of Methane in a High Temperature Solar Chemical Reactor [J]. *Solar Energy*, 2006, 80(10): 1321-1332.
- [42] FRENKLACH M, CLARY D W, GARDINER W C Jr, et al. Effect of Fuel Structure on Pathways to Soot [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1988, 21(1): 1067-1076.
- [43] COLKET M B III. The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-Pulse Shock Tube [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1988, 21(1): 851-864.
- [44] BAUERLE S, KLATT M, WAGNER H G G. Recombination and Decomposition of Methylene Radicals at High Temperatures [J]. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 1995, 99(6): 870-879.
- [45] MARQUES J M C, MARTÍNEZ-NÚÑEZ E, FERNÁNDEZ-RAMOS A, et al. Trajectory Dynamics Study of the  $Ar + CH_4$  Dissociation Reaction at High Temperatures: The Importance of Zero-Point-Energy Effects [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(24): 5415-5423.

责任编辑 潘春燕