

国家自然科学基金 (51374098 , 51504087)
黑龙江省博士后科研启动基金 (LBH-Q14143) 资助

瓦斯直接催化氧化 制甲醇的基础研究

徐 锋 朱丽华 著

 煤炭工业出版社

国家自然科学基金 (51374098, 51504087) 资助
黑龙江省博士后科研启动基金 (LBH-Q14143)

瓦斯直接催化氧化制甲醇的 基 础 研 究

徐 锋 朱丽华 著

常州大学图书馆
藏书章

煤炭工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

瓦斯直接催化氧化制甲醇的基础研究/徐锋, 朱丽华
著. -- 北京: 煤炭工业出版社, 2017
ISBN 978-7-5020-5883-8

I. ①瓦… II. ①徐… ②朱… III. ①甲醇—生产工艺—
研究 IV. ①TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 119073 号

瓦斯直接催化氧化制甲醇的基础研究

著 者 徐 锋 朱丽华
责任编辑 曲光宇
编 辑 康 维
责任校对 邢蕾严
封面设计 安德馨

出版发行 煤炭工业出版社 (北京市朝阳区芍药居 35 号 100029)
电 话 010-84657898 (总编室)
010-64018321 (发行部) 010-84657880 (读者服务部)
电子信箱 cciph612@126.com
网 址 www.cciph.com.cn
印 刷 北京玥实印刷有限公司
经 销 全国新华书店

开 本 787mm × 1092mm¹/₁₆ 印张 9 字数 194 千字
版 次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷
社内编号 8763 定价 28.00 元

版权所有 违者必究

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 本社负责调换, 电话: 010-84657880

内 容 提 要

本书共分6章,内容包括概述、瓦斯制甲醇的实验及分析测试方法、瓦斯在醋酸体系中的选择氧化、瓦斯在醋酸与杂多酸混合溶剂中的选择氧化、瓦斯在发烟硫酸体系中的选择氧化、低温等离子体转化瓦斯制甲醇。

本书可以作为从事瓦斯灾害防治与利用领域相关研究的专业技术人员及研究生的参考用书。

前 言

我国是瓦斯灾害最严重的国家,瓦斯已成为煤矿安全生产的“第一杀手”。强化瓦斯抽采利用是煤矿安全生产的治本之策。然而,由于输送设施不健全、利用技术缺乏等原因,大量抽采的瓦斯未有效利用,而直接排放到大气中,这不仅浪费了资源,也严重污染了环境。将抽采的瓦斯制成便于储存和运输的液态燃料甲醇是其综合利用的一个发展方向。

本书第1章介绍了研究背景、研究的目的和意义、研究现状及发展趋势;第2章介绍了瓦斯制甲醇的实验及分析测试方法;第3~6章分别介绍了瓦斯在醋酸溶剂、醋酸与杂多酸混合溶剂、发烟硫酸体系中选择氧化制甲醇及低温等离子体转化瓦斯制甲醇的实验结果。本书可以作为从事瓦斯灾害防治与利用领域相关研究的专业技术人员及研究生的参考用书。

本书由黑龙江科技大学的徐锋和朱丽华撰写,其中第1、3、5章由徐锋撰写,第2、4、6章由朱丽华撰写。撰写本书时参考了相关文献,在此向其作者表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在错误和不当之处,敬请专家和广大读者批评指正。

著 者

2016年12月

目 录

1 概述	1
1.1 研究背景	1
1.2 瓦斯利用及发展趋势	2
1.2.1 瓦斯的主要利用途径	2
1.2.2 甲烷催化氧化制甲醇研究进展	3
2 瓦斯制甲醇的实验及分析测试方法	19
2.1 瓦斯液相催化氧化实验及分析测试方法	19
2.1.1 实验装置	19
2.1.2 实验及产物分析方法	20
2.2 瓦斯低温等离子体转化实验及分析测试方法	21
2.2.1 实验装置及流程	21
2.2.2 分析测试方法	24
2.3 催化剂制备及表征	24
2.3.1 催化剂制备	24
2.3.2 催化剂表征	27
3 瓦斯在醋酸体系中的选择氧化	28
3.1 溶剂的选择	28
3.2 高浓度瓦斯选择氧化制甲醇	28
3.2.1 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ —对苯醌— NO_2 体系催化瓦斯选择氧化	28
3.2.2 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ —对苯醌— CO 体系催化瓦斯选择氧化	33
3.2.3 Pd/C —对苯醌— CO 体系催化瓦斯选择氧化	38
3.2.4 $\text{Pd}-\text{CuPc}/\text{Y}$ —对苯醌— CO 体系催化瓦斯选择氧化	40
3.2.5 I_2 催化瓦斯选择氧化	46
3.2.6 不同体系催化效果比较	50
3.2.7 多组分瓦斯选择氧化制甲醇反应条件及机理研究	51

3.3 低浓度瓦斯选择氧化制甲醇	55
3.3.1 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ —四氯对苯醌—CO 体系催化瓦斯选择氧化	55
3.3.2 Fe_2O_3 —CuO/ZSM—5 催化瓦斯选择氧化	60
4 瓦斯在醋酸与杂多酸混合溶剂中的选择氧化	68
4.1 溶剂的选择	68
4.2 反应溶剂的筛选	68
4.3 催化剂用量的影响	71
4.4 反应压力的影响	72
4.5 反应温度的影响	73
5 瓦斯在发烟硫酸体系中的选择氧化	75
5.1 反应溶剂的选择	75
5.2 甲烷选择氧化制甲醇	75
5.2.1 反应条件的影响	75
5.2.2 动力学模型分析	77
5.3 低浓度瓦斯选择氧化制甲醇	82
5.3.1 $\text{Pt}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ 催化瓦斯选择氧化	82
5.3.2 $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2$ 催化瓦斯选择氧化	85
5.3.3 Ag_2SO_4 催化瓦斯选择氧化	90
5.3.4 选择氧化反应的动力学分析	94
6 低温等离子体转化瓦斯制甲醇	97
6.1 转化技术的选择	97
6.2 单纯等离子体转化瓦斯制甲醇	101
6.2.1 输入电压的影响	101
6.2.2 放电频率的影响	103
6.2.3 气体总流量的影响	104
6.2.4 气体组分的影响	105
6.2.5 放电间隙的影响	106
6.2.6 各类体系发射光谱分析	108
6.2.7 煤层甲烷活化转化机理推断	110
6.3 等离子体与催化剂协同转化瓦斯制甲醇	112
6.3.1 催化剂活性组分的筛选	112

6.3.2 催化剂填装方式的影响	114
6.3.3 催化剂载体的影响	115
6.3.4 助剂 Ce 的影响	117
6.3.5 甲醇合成的途径分析	120
参考文献	122

1 概 述

1.1 研究背景

目前,在煤矿生产中瓦斯事故造成的死亡人数占煤矿生产事故总死亡人数的1/3,瓦斯是煤矿安全的“第一杀手”。瓦斯抽采利用是根治瓦斯事故的治本之策。然而,由于抽采的瓦斯含有大量的氧气难以利用,大部分直接排放了,同时瓦斯中的甲烷是重要的温室气体,将瓦斯排放到大气中,会加剧地球表面的温室效应,导致地球变暖,破坏地球生态环境。实际上,瓦斯也是一种宝贵的清洁能源和重要的化工原料,其主要成分甲烷在工业生产中常用作气体燃料、生产液态燃料及制造氢气、卤代烃、氢氰酸、乙炔等化学品的原料,图1-1所示为甲烷在工业生产中的应用。但瓦斯难以储存和运输,制约了其进一步的加工和利用。瓦斯可用管道输送,对于偏远、分散的产地,长距离铺设输气管道在经济上不具竞争力。因此,将瓦斯中的甲烷转化成便于储存和运输的燃料是其综合利用的一个发展方向。甲醇被认为是甲烷转化的最理想产物,这主要是由于它具有以下优点^[1]:①甲醇是一种理想的燃料,它保留了甲烷的绝大多数能量,而且具有较高的汽化热和空气压缩比,被认为是潜在的石油、天然气替代品;②甲醇是一种重要的化工原料,它是生产甲醛、染料、聚合物以及胶黏剂所必需的;③甲醇在常温常压下是液体,易于储存和运输。

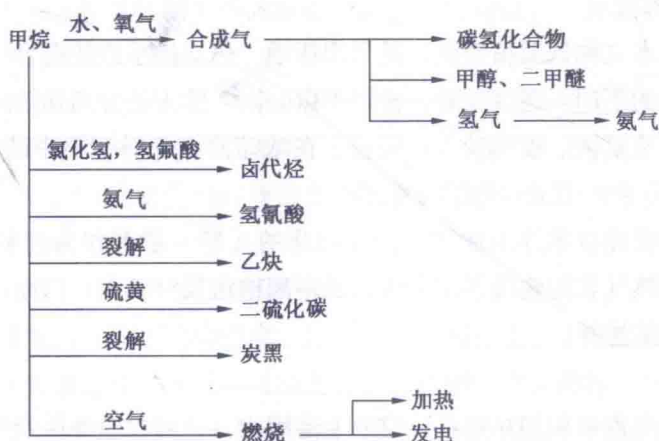


图 1-1 甲烷在工业生产中的应用

甲醇是重要的化学工业基础原料和清洁液体燃料,它广泛用于有机合成、医药、农药、涂料、染料、汽车和国防等工业中。近年来,随着国内甲醇供需结构不断演变,甲醇产能增长率、消费增长率均出现明显增长。2014 年为 37.407 Mt,2015 年我国甲醇累计产量 40.105 Mt,产量增幅为 7.2%。而表观消费量方面增幅更为明显,2015 年我国甲醇表观消费量达到 45.48 Mt,与 2014 年相比增幅为 11%。构建适合瓦斯合成甲醇的反应体系,探究瓦斯转化的工艺条件及机理,为瓦斯制备高附加值的化学品提供指导。因此,瓦斯催化氧化制甲醇的研究就自然地摆在了科技工作者面前。

1.2 瓦斯利用及发展趋势

1.2.1 瓦斯的主要利用途径

目前,关于瓦斯利用方面的研究主要包括以下 3 个方面。

1. 分离提纯

一般情况下,甲烷浓度为 90% 左右就可并入天然气管道,气体浓缩主要有变压吸附和深冷分离两种技术途径。

1) 变压吸附技术

变压吸附技术是近几十年发展起来的气体分离技术,其基本原理是利用吸附剂对混合气体各成分吸附性的差异,以压力循环变化实现对一种或几种成分进行选择性的吸附、脱附,从而使气体得以浓缩或纯化,该技术在工业上最初应用于空气干燥、分离及氢气纯化。20 世纪 60 年代以来,国外开始利用该技术从废气中回收轻烃。我国于 20 世纪 80 年代建成第一套工业化变压吸附制氢装置^[8],然后开展了二氧化碳提纯、天然气净化、煤矿瓦斯浓缩等研究^[9,10]。该技术对于含甲烷浓度较高的瓦斯分离效果较好,而浓缩低浓度瓦斯存在经济性和安全性的问题。

2) 深冷分离技术

深冷分离技术又称低温精馏法,是采用压缩、热交换手段使混合气体液化,然后利用各物质沸点的不同,通过精馏,使之得以分离。该方法分离瓦斯中的氮气和甲烷技术成熟,但工艺复杂、投资较大。而且,在浓缩前必须对瓦斯中的氧气进行脱除,以排除爆炸危险,同时还必须脱硫、脱碳。

可见,瓦斯提纯技术并不成熟,而且纯化的瓦斯一般都作为燃料输入天然气管网,而我国的天然气管网建设还不完善,长距离输送投资较大。因而,开发瓦斯直接利用技术是更好的选择。

2. 发电

瓦斯发电的原理是利用瓦斯在一定浓度范围内,达到相应条件产生爆炸,进而利用其产生的能量。目前,主流的低浓度瓦斯发电载体是由柴油发电机组改装而成的,利用低浓度瓦斯为燃料,在发动机气缸内发生爆炸做功,输出电能。

低浓度瓦斯发电虽然技术上比较成熟，但是一般都围绕着矿区附近使用，自给自足。目前全国每年利用瓦斯发电量约为 $2 \times 10^8 \text{ kW} \cdot \text{h}$ ，瓦斯的利用量不到排放量的 5%。

3. 化学转化制含氧化合物

瓦斯的主要成分是甲烷，而甲烷是生产甲醇等含氧化合物的理想原料。因而，采用化学方法在温和的条件下将瓦斯转化为甲醇等含氧化合物是瓦斯利用的一条可选途径。目前，国内外生产甲醇所采用的原料主要是煤和天然气。以瓦斯为原料生产甲醇的报道较少，只有少数几篇文献对此进行了论述^[11,12]。但已有的甲烷选择氧化制甲醇的文献资料可以作为本课题的借鉴。

1.2.2 甲烷催化氧化制甲醇研究进展

甲烷堪称结构最稳定的有机分子，C—H 键键能为 435.43 kJ/mol ，其活化和转化通常需要极为苛刻的反应条件，而目标产物甲醇的化学活性却比甲烷分子高得多，在反应过程中极易深度氧化为 CO 和 CO_2 ，因此如何实现甲烷的定向高效转化成为一个巨大的挑战。由甲烷制甲醇主要分为间接和直接两种方法。目前，主要是通过间接法将甲烷转化为甲醇，即首先将甲烷和水蒸气转化为合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2$)，再由合成气催化制甲醇。虽然该工艺比较成熟，但需在高温（高于 900°C ）、高压条件下进行甲烷裂解反应，条件较为苛刻，造气装置投资要占总投资的 70%，这就导致能耗高、工艺流程长、单程转化率低、工程设计复杂、成本高^[13]。因此，甲烷不经过合成气直接氧化制甲醇无疑具有更大的吸引力。甲烷直接部分催化氧化制甲醇主要有气相氧化法、液相氧化法和等离子体转化法等方法。

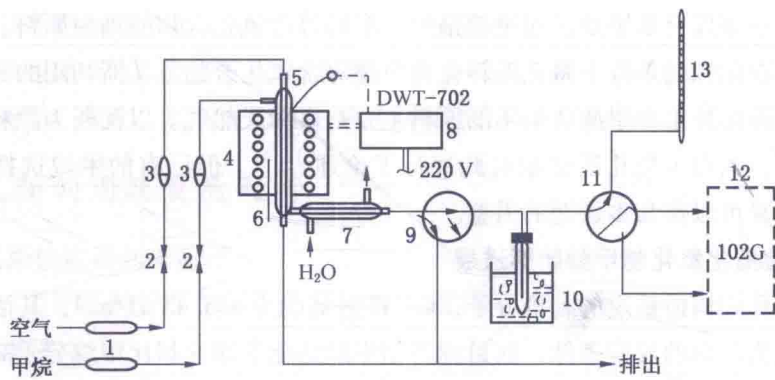
1.2.2.1 气相氧化法

1. 反应器型式的影响

反应器是甲烷选择氧化制甲醇的核心设备，其结构设计及技术的先进程度直接影响着甲烷选择氧化反应的性能。

甲烷气固多相氧化反应的研究是在固定床反应器中进行的。固定床反应器具结构简单、高空速、催化剂损耗小等优点，但由于甲烷分子的化学惰性，将其用于甲烷的选择性氧化研究，一般难以同时获得令人满意的甲烷转化率和目标产物选择性。膜催化技术集催化反应与分离过程于一体，具有比常规反应器更多的优点^[14,15]。卢冠忠设计了一套适用于甲烷选择性氧化制甲醇的催化膜反应装置 (CMR)，如图 1-2 所示。该反应器由内、外管结构组成，外管为不锈钢材质，甲烷经此流过，内管涂装无机陶瓷膜，从此通过的空气或氧气经陶瓷管渗透到达催化剂层，与甲烷进行氧化反应。在常压、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 的条件下，对催化膜反应器和固定床反应器的实验结果进行比较，比较结果如图 1-3 所示。从图 1-3 可以看出，在相同的甲烷转化率时，采用催化膜反应器可得到比固定床反应器更高的甲醇选择性。当甲烷转化率为 1.0%

时，在固定床反应器中甲醇的选择性只有 4.5%，用催化膜反应器甲醇的选择性可大于 11%；当甲烷的转化率大于 3% 时，在固定床反应器中甲醇的选择性趋于 0，而在催化膜反应器中却能保持 3%^[16]。



1—5 A 分子筛；2—针型阀；3—流量计；4—炉子；5—催化膜反应器；
6—热电偶；7—冷凝器；8—温度控制仪；9—四通阀；10—0℃ 吸收管；
11—六通阀；12—气相色谱仪；13—皂膜流量计

图 1-2 催化膜反应装置流程图^[16]

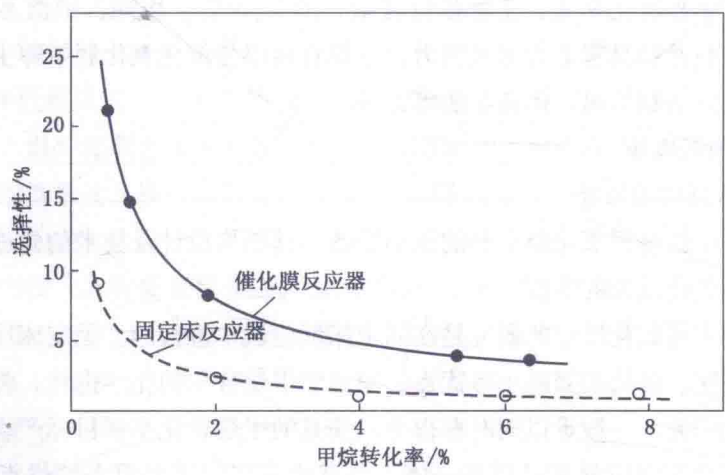


图 1-3 催化膜反应器与固定床反应器性能的比较^[16]

虽然催化膜反应器较固定床反应器更适合甲烷选择氧化制甲醇的研究，但甲醇收率仍不高，这是由于甲烷的深度氧化和甲醇在离开反应器前的分解造成的^[17]。利用反应气吹扫催化膜反应器（RSC—MR）可以有效地抑制甲醇的热分解，操作示意图如图 1-4 所示。反应气吹扫催化膜反应器的陶瓷内管中填装催化剂，生成的甲醇透

过膜被吹扫气带走,经冰水浴吸收后反应气循环进入反应器内管中的催化剂床层,反应生成的未透过膜的甲醇再经冰水吸收。这种利用浓度梯度原理使甲醇离开反应区的方法可以避免产物进一步反应,从而提高目标产物的收率。图 1-5 所示为操作条件和反应气组成相同的条件下,利用催化膜反应器和反应气吹扫催化膜反应器转化甲烷制甲醇的实验结果。从图 1-5 可以看出,当反应温度低于 600 °C 时,两反应器的实验结果相差不大;当温度高于 600 °C 时,反应气吹扫催化膜反应器中的甲醇收率约比催化膜反应器中的甲醇收率高一倍。

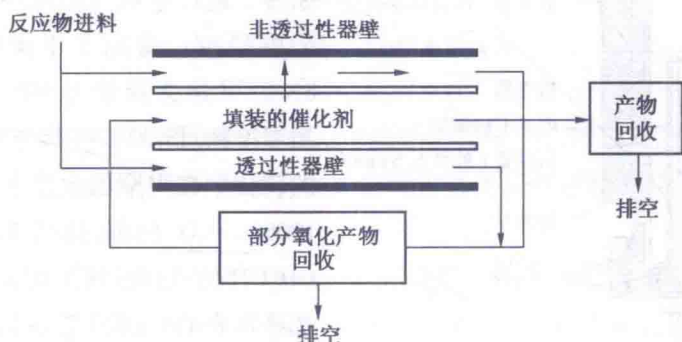


图 1-4 反应气吹扫催化膜反应器操作示意图^[17]

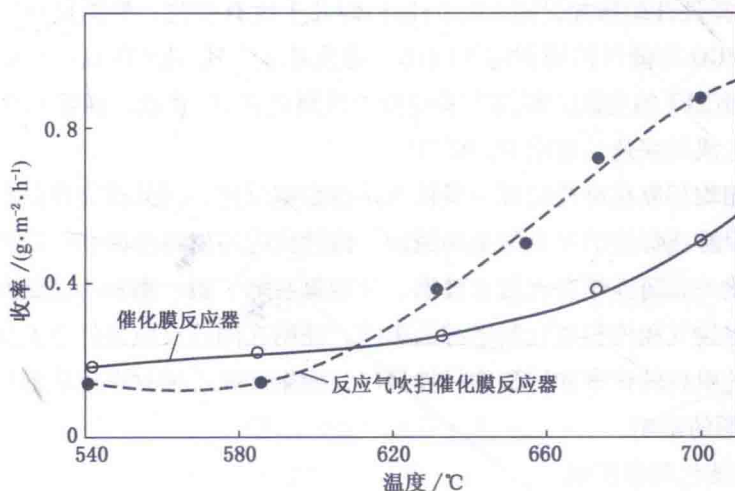


图 1-5 催化膜反应器与反应气吹扫催化膜反应器转化甲烷制甲醇的性能比较

1985 年, Gesser 等^[18]发现, 在高温高压条件下, 即使没有催化剂的存在, 甲烷和氧气也可以通过自由基反应生成甲醇。早期的甲烷气相均相氧化反应通常在静态反应器或流动态管式反应器中进行。为阻止目标产物甲醇的进一步氧化, 反应器应具有及时将目标产物从高温反应区转移的功能。为此, 研究者设计了一种骤冷脉冲式燃烧

反应器。使用该反应器时,先将燃料气(一般为 H_2)和空气的混合物通入反应器,用电火花引燃,再将甲烷通入其中,反应由惰性气体骤冷,甲烷的转化率可达 6.1%,而甲醇的选择性约为 29%^[19]。

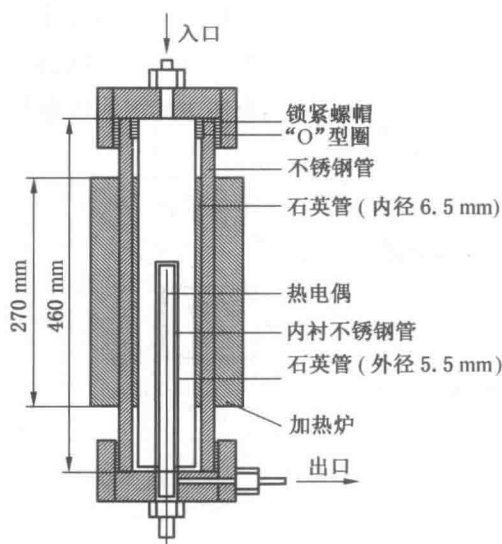


图 1-6 石英管高压连续流动反应器结构^[20]

Zhang 等^[20]设计了一种具有独特结构的内衬石英管的反应器,如图 1-6 所示,利用该反应器在 430 ~ 470 °C、5.0 MPa、 $CH_4/O_2/N_2 = 100/10/10$ (mL/min) 条件下进行甲烷气相均相选择氧化制甲醇的研究,得到了甲醇收率为 7% ~ 8%,甲醇选择性为 60% 的实验结果。当温度超过 400 °C 时首先产生 CO,氧气的转化率在很窄的温度范围内迅速增至 100%,CO 的选择性减至 32%,而 CH_3OH 的选择性增至 63%,并且二者的选择性在 430 ~ 470 °C 保持恒定,CO₂ 的选择性始终保持在 6% 以下;当温度超过 470 °C 时, CH_3OH 的选择性开始减少,CO 的选择性开始增加,而 CO₂ 的选择性几乎没有变化。根据这些实验结果,推断 CH_3OH 和 CO 可能是由同样的中间体(激发态的 CH_3 或 CH_3O)产生的。反应中没有检测到 HCHO 的生成,根据实验过程中检测到有 H_2 生成,推断在该实验条件下甲醛可能一生成就快速分解成 H_2 和 CO。

甲烷气相均相氧化反应机理一般认为是自由基反应,因此反应器的材料是影响甲烷转化率和甲醇选择性的一个很重要因素。惰性反应器材料可以在一定程度上阻止产物的过度氧化。有研究学者比较了玻璃、聚四氟乙烯、银、铜和不锈钢几种材料制成的反应器对甲烷气相均相氧化制甲醇的影响,证明在同等反应条件下,使用玻璃衬里反应器获得的甲烷转化率和甲醇选择性最高,而聚四氟乙烯衬里反应器次之^[19]。

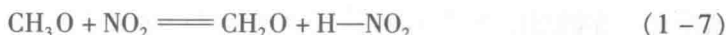
2. 催化剂的影响

1) 气体催化剂的影响

NO_x ($X = 1$ 或 2) 对甲烷的活化有较好的促进作用^[21-25],并且在 $CH_4-O_2-NO_x$ 体系中添加少量的甲醇可以显著提高甲烷的反应活性^[26,27]。因此, NO_x 是甲烷分子氧化制甲醇的良好催化剂。

在 CH_4-O_2 体系中添加少量的 NO_x 有利于甲醇的生成,但浓度过高的 NO_x 会加速产物甲醇的进一步氧化^[28]。Takemoto 等^[29]在 NO_x 活化甲烷制甲醇的实验中发现,当甲烷转化率为 10% 时,甲醇选择性为 27.3%。在 NO_x 的作用下,甲烷被分子氧

化的产物是 CH_3OH 、 CH_2O 、 CO 和少量的 CO_2 、 C_2H_6 及 CH_3NO_2 。 CH_3OH 和 CH_2O 可能通过如下的反应路线生成^[30]：



虽然在 CH_4-O_2 体系中添加 NO_x 后，甲烷的转化率和选择性有所提高，但反应不可避免地产生 CO_x 和水， NO_x 和水存在时会对设备造成严重的腐蚀^[31]。

2) 固体催化剂的影响

由于目标产物甲醇热力学上的不稳定性，甲烷氧化制甲醇的催化剂必须同时兼顾高选择性和良好的稳定性。国内外学者对 $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}-\text{Mo}$ 、 $\text{FePO}_4/\text{SiO}_2$ 等多种催化剂进行了广泛的研究，都没有取得令人满意的结果。

近期，Zhang^[32]发现， $\text{MoO}_x/\text{La}-\text{Co}-\text{O}$ 催化剂对甲醇的生成有较高的选择性。用 7wt% $\text{MoO}_x/\text{La}-\text{Co}-\text{O}$ 催化剂可以获得 60% 的甲醇选择性和 6.7% 的甲醇产率。同时发现，催化剂的还原能力和 O^-/O^{2-} 比对催化剂性能影响较大，适当的还原性和 O^-/O^{2-} 比能增强甲醇的选择性。

Tetsuya Takemoto 等^[33]揭示，在 $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{NO}_x$ 体系中添加 $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 催化剂后甲醇、 CO 、 CO_2 的选择性提高而 CH_2O 的选择性降低。因而，推断，以 $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 为催化剂的 $\text{CH}_4-\text{O}_2-\text{NO}_x$ 体系中 CH_2O 加氢、 CH_2O 分解和水煤气变换反应可能同时发生。



当 $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ 催化剂中 $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ 的质量比为 3:7:90 时，得到的 C_1 产物全是甲醇，这和以 $\text{Cu}-\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的结果类似^[29]。

Beata Michalkiewicz^[34]在 350 ~ 650 °C、大气压条件下进行甲烷分子氧催化氧化制甲醇的研究表明，使用 $\text{Fe}-\text{HZSM}-5$ 催化剂能提高甲烷的转化率， $\text{Si}/\text{Fe} = 22$ 时转化率最高，达 31.51%；使用 $\text{Fe}/\text{NaZSM}-5$ 催化剂能提高甲醇的选择性， $\text{Si}/\text{Fe} = 45$ 时，

选择性最高, 达 74.37%。

最近, Hereijgers Bart 等^[35]考察了分子氧气相选择氧化甲烷制甲醇反应中, 负载金的催化剂的作用。贵金属催化剂以其高催化活性和良好的热稳定性一直受到研究者的青睐, 但它的高成本是不可回避的问题。对于负载型贵金属催化剂, 提高其在载体上的分散度对改善催化剂的性能意义重大。

对于甲烷的气固多相催化反应, 催化剂的填放位置影响着甲醇的生成及产物分布。Zhang 等^[36]提出将反应划分为“前反应区”“剧烈反应区”和“后反应区”, 并从动态的角度分析甲烷氧化反应进行的情况, 并认为甲烷的氧化反应主要发生在剧烈反应区, 在剧烈反应区内发生的反应决定了产物的分布情况。因在剧烈反应区内分子氧已经耗尽, 在后反应区内会有少量生成的甲醇发生二次反应。如果需要在反应器内添加催化剂, 应放于前反应区以达到在较低温度下开始氧化反应的目的, 或放于剧烈反应区用以控制均相自由基反应。

3) 工艺条件的影响

张益群等^[37]研究 $\text{MoO}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂对甲烷选择性氧化制甲醇的催化性能时, 发现随着反应温度的升高, 甲烷转化率逐渐增大, 但甲醇的收率是先增大后减小, 在 500 °C 时取得最大值; 随着 CH_4/O_2 的增大, 甲烷转化率逐渐降低而甲醇选择性则逐渐增加, 当 CH_4/O_2 为 14.3 时, 甲醇收率达最大值, 为 2.67%。而 Tetsuya Takemoto 等^[38,39]的研究结果表明, 甲烷转化率随温度的变化趋势是先缓慢增大, 当达到临界反应温度时, 甲烷转化率迅速增大, 直至达最大值; 不论是否添加催化剂, 甲醇收率随 CH_4/O_2 变化的趋势均是先增大后减小, 而且甲醇的最大收率均出现在 CH_4/O_2 为 8.0 处; 增大反应压力可以降低甲烷的活化温度, 对于添加 0.5% NO 的反应体系, 甲醇选择性随着压力的升高而增大, 在压力 1.0 MPa 处达峰值, 然后缓慢减小; 对于添加 Cu—ZnO/ Al_2O_3 催化剂的体系, 甲醇选择性和压力的关系遵循同样的规律, 但最大值出现在 0.4 MPa。

气固多相催化氧化法虽然研究较多, 但因其反应温度较高、甲烷转化率较低、对设备要求较高等原因, 使得这一方法目前仍处于实验室研究阶段^[40]。

1.2.2.2 液相氧化法

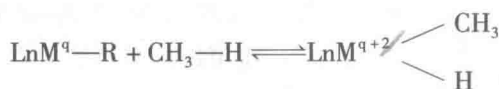
液相催化氧化法是近几十年发展起来的一个方向。甲烷液相选择氧化反应使甲烷氧化反应处于液体介质中, 使催化剂与反应物实现分子级的直接接触, 利用介质的溶剂化作用, 能在较缓和的条件下使反应进行^[41]。因此, 甲烷液相催化氧化制甲醇是近年的研究热点。

1. 甲烷的活化机理

由于甲烷分子中的 C 原子与四个 H 原子形成四个等价的 C—H σ 键, 构成了一个对称性很强的正四面体结构, $\text{CH}_3\text{—H}$ 键的离解能高达 435.43 kJ/mol, 因而活化甲烷

的条件一般较苛刻。甲烷通常不与可溶性过渡金属化合物反应^[42]。但在液相体系中, 特定的有机金属化合物可在温和条件下与甲烷中的 C—H 键发生反应, 活化的机理分为以下 4 类^[43]。

氧化加成反应



σ 键异位反应



均相裂化反应



亲电取代反应



Olah^[44,45]对甲烷的活化做了开创性的工作, 在酸性介质中, 利用其中的 H^+ 对氧化剂 H_2O_2 或 O_3 进行质子化, 形成一种强的亲电试剂, 对甲烷进行亲电进攻, 形成一种二电子三中心的活性中间体, 进一步分解形成一种质子化的甲醇或甲醛。金属离子作为亲电试剂对甲烷进行亲电取代反应的研究是由 Geletii 和 Shilov^[46]于 1983 年开创的。他们在水溶液中以 $\text{Pt}(\text{II})$ 为催化剂开展了甲烷液相氧化合成甲醇的研究, 并提出了图 1-7 所示的亲电取代反应机理。

1989 年, Sen^[47]在 CF_3COOH 的水溶液中开展了甲烷液相催化氧化制甲醇的工艺研究, 并对 Pd 、 Pt 、 Fe 和 Co 等金属离子的催化性能进行了比较。结果表明, Pd 的催化性能最为优越, 催化剂的转化数为 0.6。在该反应体系中, 由于强吸电子基团 CF_3COO^- 的保护作用, 使目标产物的过度氧化在一定程度上得到了克服。随后, Lin^[48]在 CF_3COOH 的水溶液中考察了 Pd/C—CuCl_2 催化剂对甲烷选择氧化制甲醇的催化性能, 证明 CuCl_2 的加入可以明显改善催化剂的催化性能, 使催化剂的转化数达 1.67。而 Vargaftik^[49]的研究结果却是 Co^{3+} 的催化性能最好, 在 180°C 条件下反应 4 h, 得到催化剂的转化数为 4, 并给出了如图 1-8 所示的反应原理。

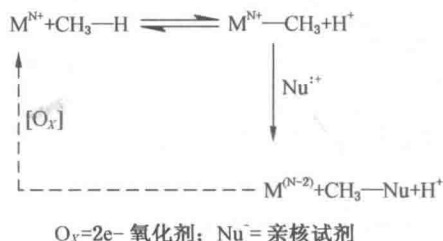


图 1-7 亲电取代反应机理示意图^[46]

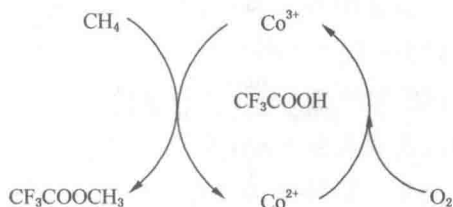


图 1-8 甲烷在 Co^{3+} 催化剂上的选择氧化^[49]