

1.2 催化剂的制备

在按一定比例混合的 Fe_2O_3 、 NiO 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入粘结剂,调匀,挤压成型,灼烧还原后即得 $\text{Fe-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.3 催化剂形貌表征

用 JSM-5610-LV 型扫描电镜(日本电子公司)和 JEOL-JEM-200CX 型透射电镜表征积碳的形貌。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的作用

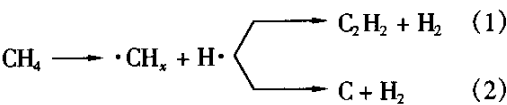
为了考察催化剂对等离子体甲烷偶联的作用,我们比较了无催化剂和 $\text{Fe-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂时的甲烷偶联反应,其结果如表 1 所示。

表 1 无催化剂和 $\text{Fe-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂时的甲烷偶联反应结果^a

催化剂	压力/Pa	$X_{\text{CH}_4}/\%^b$	$Y_{\text{C}_2\text{H}_2}/\%^b$	$Y_{\text{C}}/\%^b$
无	2 026	96.1	96.1	0
无	4 052	—	无等离子体	—
$\text{Fe-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4 052	97.2	74.6	22.6

a.微波辐照时间 16 s b. $X_{\text{CH}_4}/\%$ —甲烷转化率, $Y_{\text{C}_2\text{H}_2}/\%$ —乙炔收率, $Y_{\text{C}}/\%$ —积碳收率,以下同。

由上表可见,等离子体条件下甲烷偶联的 C_2 烃产物仅为乙炔,同时副产碳。乙炔和碳的生成互为竞争反应:



从上表还可以看出,无催化剂时系统中等离子体的最高起辉压力为 2 026 Pa。系统中引入 $\text{Fe-Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂后,起辉压力可达 4 052 Pa,这表明催化剂具有诱导等离子体的能力。但当压力继续提高时,即使有催化剂也不起辉,表明催化剂对等离子体的诱导是有限的,只能在小范围内提高起辉压力。

2.2 激励器的作用

为了进一步提高起辉压力,我们在上述体系中引入了激励器。图 2 显示了激励器和催化剂同时存在时的甲烷偶联反应结果。

由图 2 可以看出,加入激励器后,体系压力增至 4×10^4 Pa,等离子体仍能产生,即起辉压力比仅有催化剂时至少能提高 10 倍,表明激励器诱导等离子体的能力比催化剂强。从图中还可以看出,随体系压力增大,甲烷转化率和积碳率明显升高,而乙炔收率明显下降。显然这里乙炔收率的下降是由于甲烷深度裂解为碳所致。从实验现象来看,增大压力时放电气体发生耀眼白光,反应变得更为剧烈,管壁上迅速积碳。这些事实表明插入激励器后,由于激励器头的尖端放电作用使微波能部分集中,从而为甲烷的深度裂解提供了足够的能量,导致积碳严重。可见,要使体系压力提高的同时增加乙炔收率,必须阻止碳的生成。

2.3 添加 H_2 的作用

使甲烷偶联反应在常压下进行对加大原料气处理量,实现微波等离子体催化甲烷偶联的工业化有着重要的意义。仅靠激励器和催化剂虽然可以适当提高系统的起辉压力,但积碳严重,无法实现常压下的甲烷偶联并获得较好的反应效果。为此我们探索了添加各种辅助气体(Ar 、 N_2 、 H_2 等)的试验,发现 H_2 不仅有助于提高产生等离子体的压力,而且还能明显消除积碳。由于激励器激发等离子体的效果比催化剂要好,因此我们尝试了仅用激励器,在原料气 CH_4 中添加不同比例的 H_2 ,使系统起辉压力提高到常压时的甲烷偶联反应。

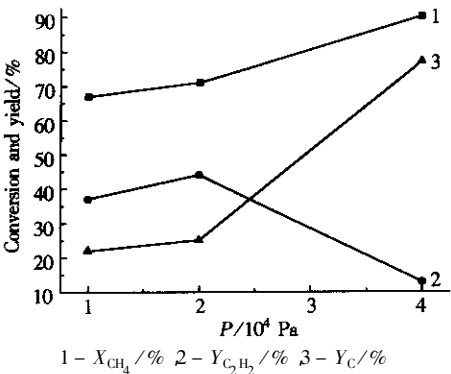


图 2 激励器和催化剂同时存在时的甲烷转化率、乙炔收率和积碳收率与体系压力的关系(微波辐照时间 5 s)

表 2 为加入 H₂ 和激励器时,原料气配比 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4}$ (H₂/CH₄ 摩尔比)对甲烷偶联反应结果的影响。

表 2 常压下甲烷流量不变,改变氢气流量时的转化率及产物分布^a

$n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4}^b$	CH ₄ (mL/min)	H ₂ (mL/min)	$X_{\text{CH}_4}/\%$	$Y_{\text{C}_2\text{H}_2}/\%$	$Y_{\text{C}}/\%$
2.5	80	200	87.6	56.8	30.8
4	80	320	51.0	35.6	15.4
6	80	480	31.6	22.5	9.1

a.微波辐照时间 30 s;b.因为压力较低(常压),可将 CH₄ 及 H₂ 近似看作理想气体,所以两者的摩尔数之比近似等于流量比。
可见,与图 2 中 4×10^4 Pa 时的反应结果相比,加入氢气后积碳明显下降了。这是因为 H₂ 易与管壁上活泼的初生态碳反应生成气态烃而离开反应器,从而达到除碳的目的。同时,从化学平衡的角度看,H₂ 的加入对等离子体中甲烷 C—H 键的深度裂解有一定的抑制作用(见 2 式)。

2.4 原料气流速对反应的影响

对于传统的气固相催化反应,空速,或接触时间对反应有着重要影响。在本反应中,原料气通过等离子体的时间,即气体在等离子体中的停留时间,相当于传统气固相反应中的接触时间。为此我们考察了气体总流速对反应结果的影响。

图 3 为在 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4} = 4$ 时,总流速对反应的影响。

从图 3 可以看出,流速增大时甲烷转化率和乙炔收率持续增大,积碳却减少,并随流速的继续增大基本保持不变,这是因为当流速增大时,原料气体在等离子体中的停留时间变短了,也即气体被微波辐照的时间变短了,此时微波虽能打破甲烷分子中的部分 C—H 键形成 CH_x 自由基,但同时能打破四个 C—H 键,使甲烷分子深度裂解形成碳的几率变小了,所以流速增大后甲烷转化率和乙炔收率增大,而积碳却受到控制。

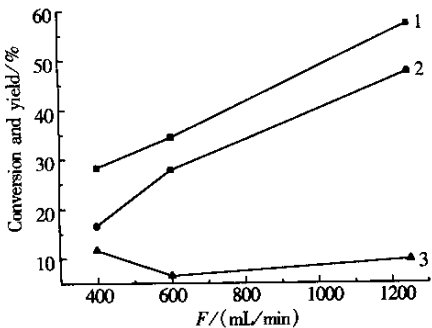
2.5 微波辐照时间对反应的影响

在以上选择的最佳条件下,甲烷偶联反应能持续 2 min 以上,图 4 是 2 min 内反应性能随时间的变化。

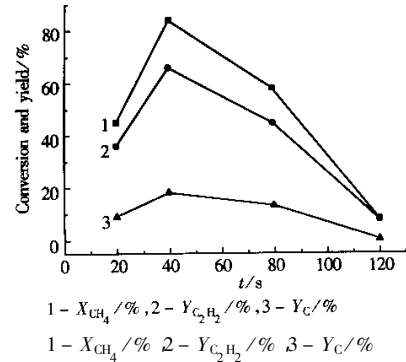
由图 4 可见,等离子体产生后,甲烷转化率和乙炔收率开始时随反应时间的增加而逐渐增大,在 40 s 时出现峰值,随后又逐渐减小。这与观察到的实验现象一致:刚开始时等离子体颜色较暗,管壁上积碳很少,随后逐渐变亮,管壁上积碳逐渐增多,最后等离子体又逐渐变暗直至熄灭。其原因可能是刚开始时在管壁上形成的碳(初生碳)呈薄片状,边缘存在着 10~50 nm 的碳颗粒(图 5),这些碳颗粒有利于微波连续放电的产生^[4],即少量初生碳起到了一个吸收微波能量并诱导等离子体产生的作用,从而使甲烷转化率,乙炔收率和积碳率升高,随后管壁上的碳增多,逐渐变成大的团块状,平均粒径 40 μm(图 6),这种碳强烈吸收微波能,使石英管附有碳的部分迅速发红,阻挡微波能进入反应管,从而使等离子体密度减小直至熄灭,导致甲烷转化率,乙炔收率和积碳率均下降。因此,如何进一步减少积碳,提高吸收功率,在反应持续进行的同时仍然保持较高的反应活性,这些问题有待于今后进一步解决。

3 结论

- (1) 空管时纯甲烷体系的最高起辉压力为 2 026 Pa,加入 Fe-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂后可以将起辉压力提高到 4 052 Pa,催化剂加激励器能将起辉压力至少提高至 4×10^4 Pa。
- (2) 激励器存在时引入 H₂ 作为添加气可使起辉压力提高到常压,并能有效减少积碳。在优化的反应



1 - $X_{\text{CH}_4}/\%$ 2 - $Y_{\text{C}_2\text{H}_2}/\%$ 3 - $Y_{\text{C}}/\%$
图 3 常压下甲烷转化率,乙炔收率和积碳率与总流速的关系($n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4} = 4$,微波辐照时间 30 s)



1 - $X_{\text{CH}_4}/\%$ 2 - $Y_{\text{C}_2\text{H}_2}/\%$ 3 - $Y_{\text{C}}/\%$
图 4 常压下甲烷转化率、乙炔收率和积碳率与微波辐照时间的关系

条件($n_{\text{H}_2}/n_{\text{CH}_4} = 4$,总流量 1 250 mL/min ,微波辐照时间 40 s)下 ,甲烷转化率可达 83.9% ,乙炔收率可达 65.9% .

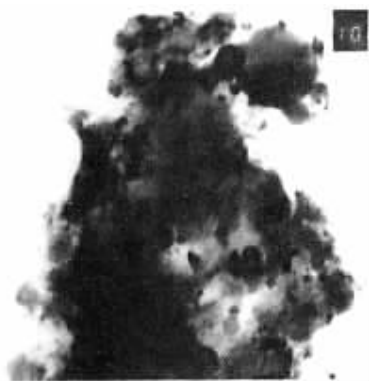


图 5 初生碳的 TEM 图



图 6 团块状碳的 SEM 图

[参考文献]

- [1] Suib S L , Zenger R P . A direct , continuous , low-power catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons via microwave plasma [J]. J Catal , 1993 , 139(2) 383—391 .
- [2] Huang J , Suib S L . Dimerization of methane through microwave plasma [J]. J Phys Chem , 1993 , 97(37) 9403—9407 .
- [3] Onoe K , Fujie A , Yamaguchi T , *et al.* . Selective synthesis of acetylene from methane by microwave plasma reactions [J]. Fuel , 1997 , 76(3) 281—282 .
- [4] 徐云鹏 , 田志坚 , 徐竹生 , 等 . 活性炭引发的常压连续微波放电下甲烷转化制 C_2 烃 [J]. 石油与天然气化工 , 2002 , 31 (1) : 15—17 .

Study on Methane Coupling Under Microwave Plasma

Xu Chunlei¹ , Dong Jialu² , Yang Hongsheng³ , Sun Dekun² , Yang Chun⁴

(1 . College of Pharmacy , Nanjing University of Traditional Chinese Medicine , 210029 , Nanjing , China)

(2 . School of Chemistry and Chemical Engineering , Nanjing University , 210093 , Nanjing , China)

(3 . Department of Electronic Engineering , Southeast University , 210096 , Nanjing , China)

(4 . School of Chemistry and Environmental Science , Nanjing Normal University , 210097 , Nanjing , China)

Abstract : Methane coupling was studied in a multi-mode resonator under microwave plasma . The effects of catalyst , initiator and additive gas H_2 on discharge pressure (the pressure at which plasma could be induced) , and the effects of molar ratio of H_2/CH_4 , flow rate and microwave irradiation time on the reaction performance were investigated . The results showed that the initiator is superior to the catalyst in the increase of discharge pressure and the additive gas H_2 had good effects both on the increase of discharge pressure and on the decrease of deposited carbon . The addition of H_2 could make the reaction go on at the normal pressure . At the normal pressure , under the optimal condition , methane conversion and acetylene yield were up to 83.9% and 65.9% , respectively .

Key words : microwave plasma , methane coupling , initiator

[责任编辑 孙德泉]