

摘要

甲烷液相部分氧化反应是天然气直接转化制备高附加值甲醇的重要途径之一。本文论述了甲烷液相部分催化氧化制甲醇的重要意义和国内外的研究现状。文献表明：催化剂的开发是该研究的关键。目前，虽然以碘为催化剂、发烟硫酸为溶剂的甲烷液相部分氧化反应的研究尚不充分，但是该反应具有较高的转化率和收率，工业化放大生产的前景良好。

为进一步深入认识甲烷液相部分氧化反应过程的本质，本论文首先讨论了以碘为催化剂、发烟硫酸溶剂中甲烷部分氧化反应的催化机理。我们提出该反应为亲电取代机理，发烟硫酸溶剂中催化剂 I_2 为氧化还原性催化剂，其催化循环过程是在强氧化剂存在下进行的。对该反应进行的宏观动力学研究表明，该反应是属于一级反应过程， I_2 催化剂存在下其反应活化能为 $9.54 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

鉴于以碘为催化剂、发烟硫酸为溶剂的甲烷部分氧化反应良好的工业化前景，本文研究了以鼓泡塔为主要反应装置的甲烷液相连续催化氧化制取甲醇的工艺。首先考察了在鼓泡塔内，气体流速、反应压力、反应温度及液相流量对甲烷部分氧化反应的影响。实验结果表明：碘催化下的甲烷液相连续部分氧化反应的优化工艺条件为：催化剂 I_2 的加入量为 $0.099 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶剂为 50%(wt) 发烟硫酸，反应温度为 453 K，反应压力 2.0 MPa，气体流量 400ml/min，液相流量 6ml/min，反应最高单程转化率可达 45 % 左右；其次，研究了包含气液相原料进料系统及预热装置、甲烷液相氧化反应装置、反应尾气冷却分离装置、气液平衡分离装置、液相反应产物分离装置、液相产物水解装置的甲烷液相连续催化氧化反应制取甲醇的工艺。实验结果表明：该流程不但实现了反应原料及催化剂的回收利用，而且可到较高浓度的产品甲醇，工艺过程比较完善。最后，探讨了溶剂的循环使用和中间产物的水解问题。

关键词：甲烷 液相 催化氧化 发烟硫酸 甲醇

Abstract

The partial oxidation of methane in liquid is one of the most important approaches to conversion of methanol with high value. In this thesis, the current researching and significance of catalytic partial oxidation of methane to methanol at home and abroad was reviewed. And the literature indicated that the development of novel catalysts is the key of the study. At present, although the iodine as a catalyst, oleum as the solvent liquid phase partial oxidation of methane research is not adequate, but the reaction has higher yield and the conversion rate of the industrialized good prospects to enlarge production.

The feasibility catalysis mechanisms was discussed for searching the essential of methane partial oxidation and the electrophilic alternative mechanism proposed has been accepted for I_2 catalysts in oleum. Those catalysts belonged to oxidation-reduction type and they showed similar catalysis for oxidation of methane if the catalytion has a suitable oxidation-reduction potential value. The lumped kinetic model of methane oxidation was developed and first-order based on the pressure-time relationship was determined. The value of activation energy was determined to be $9.54 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ for I_2 .

Given the iodine as a catalyst, oleum as the solvent of the partial oxidation of methane good prospects for the industrialization, the process of continuous catalytic partial oxidation of methane in liquid to methanol are studied in the bubble column reactor as the main reactor. Firstly, the effect of the gas flow rate, pressure, temperature and liquid flow rate on the partial oxidation of methane were discussed in the bubble column. The experimental results show that: The process of methane partial oxidation to methanol by Iodine catalyst in oleum for the optimum conditions are as follows: I_2 catalyst for the addition of $0.099 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a solvent for 50%(wt) oleum, the reaction temperature is 453 K, pressure is 2.0 MPa, gas flow is 400 ml / min, liquid flow is 6 ml / min, the highest response rate of conversion of one-way about 45 percent; Secondly, the process of methane liquid continuous catalytic oxidation to methanol containing liquid-gas feed system and the preheater

devices, liquid methane oxidation reactor, the reaction from exhaust cooling devices, vapor-liquid equilibrium separation devices, liquid separation device reaction products, liquid products of hydrolysis installation were designed and studied. The experimental results show that: this process not only can recycle the raw materials and the reaction catalyst, but also obtain the higher concentration of methanol; this processes is more perfect. Finally, the cycle of solvent use and intermediate products of hydrolysis problem were discussed.

Key Words: methane liquid catalytic oxidation oleum methanol

西北大学学位论文知识产权声明书

本人完全了解西北大学关于收集、保存、使用学位论文的规定。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。本人授权西北大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所等机构将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》或其它相关数据库。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：陈自力 指导教师签名：张秀成

2008 年 6 月 15 日

2008 年 6 月 15 日

西北大学学位论文独创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得西北大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：陈自力

2008 年 6 月 15 日

第一章 绪 论

1.1 引言

世界化学工业和能源工业主要建立在以化石资源——石油、煤炭、天然气,三大资源基础上,二十一世纪在世界资源消耗结构中,天然气将从目前的25%增加到51%,将取代石油成为主要的化工和能源原料。中国三大资源总量居世界第三位,石油的可采储量为24.9亿吨,天然气的可采储量为3.84万亿立方米,煤炭可采储量为1145万亿吨,水力的可开发装机容量为3.78亿千瓦,新能源与可再生能源资源丰富,太阳能资源量约为16亿千瓦,可开发利用的风能资源约2.53亿瓦,地热资源探明储量为31.6亿吨标准煤,太阳能、生物质能、海洋能等储量更是属于世界领先地位。近年来随着中国经济的高速发展,三大资源的生产与消费也迅速发展,我国近几年三大资源消费继2002年19.7%的迅猛增长之后,连续保持超过10%的高增长,中国目前已成为化石资源的第二大消费国和第三大生产国。我国在三大资源的消费中,石油的储量、开采与消费矛盾十分突出,近10年来,中国石油消费量年均增长率达到7%以上,而国内石油供应年增长率仅为1.7%,这种供求矛盾使中国2005年对外石油依存度达到42.9%。2006~2020年期间,国内石油产量远远不能满足需求,且供需缺口越来越大。主要表现在:受国内石油资源的限制,2010年中国石油进口量将达到2~2.4亿吨,2020年将增加到3.2~3.6亿吨。2010年后中国石油对外依存度将超过60%,到2020年石油对外依存度将达到70%左右,这使得中国的能源结构变化问题变得十分突出。而我国是天然气和煤层气资源比较丰富的国家,因此充分利用这一优势,将天然气转化为液体燃料或其他化工产品,无疑具有十分重要的意义。未来20年我国天然气需求增长速度将明显超过煤炭和石油。到2010年,天然气在能源及化工产品需求总量中所占比重将从1998年的2.1%增加到6%,到2020年将进一步增至10%^[1-4]。

天然气资源成为二十一世纪最有希望的替代能源和化工原料之一,从国家安全和能源战略的角度出发,研究开发以天然气替代石油为原料的新的化学生

产工艺,对于我国这样一个石油资源较少、天然气资源却十分丰富的国家而言,则具有重要的意义^[5]。但目前我国的天然气利用水平还相当低,主要被用作燃料气、合成氨生产的原料,天然气资源所具有的巨大应用潜力还未得到充分开发应用。因此,将天然气通过化学途径转化为易于运输的液体燃料或高附加值的化工产品已成为我国化学工作者所面临的一项重大课题。

甲烷是天然气的主要成份,研究开发甲烷的利用技术是当今国际上的热门课题之一。甲烷的转化利用主要有间接转化和直接转化两种方式,如图 1.1 所示。

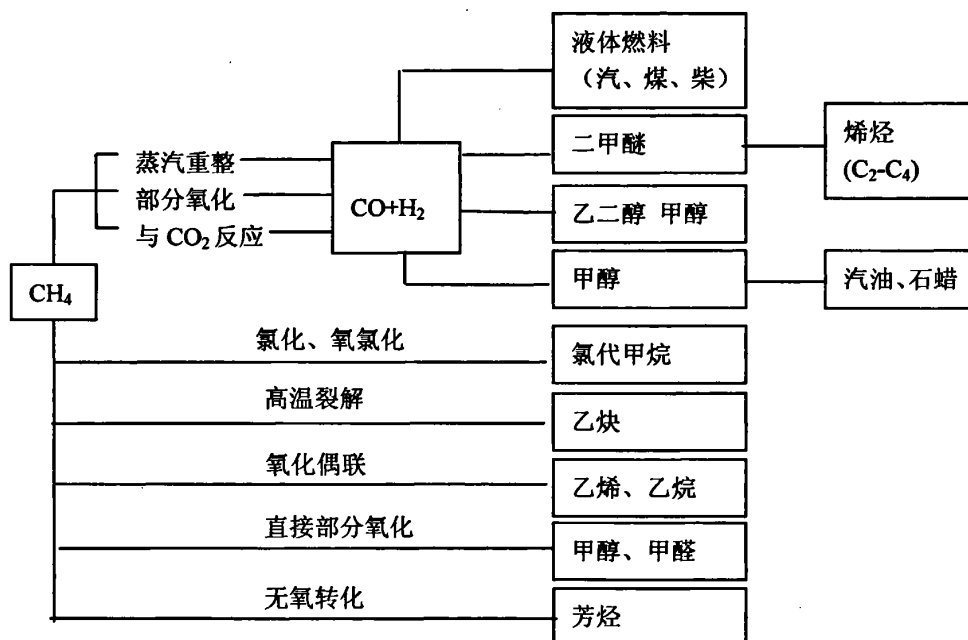


图 1.1 甲烷转化利用途径

由图 1.1 可知,甲烷间接转化是指:甲烷首先通过蒸汽重整/部分氧化/ CO_2 重整等方法转化为合成气(一定比例的 CO 与 H_2 混合气体),然后以合成气为原料,通过费托合成等技术制备成液体燃料、烯烃、甲醇等有机化工原料。甲烷的直接转化主要是指:在有氧或无氧的条件下,甲烷直接转化为烯烃、芳烃、汽油或者其它含氧化合物。

目前,甲烷的化学利用比较成熟的还是间接转化法,即先从甲烷制合成气,再由合成气制备化学品的多步途径。由于甲烷的直接转化可以一步获取有机化工产品,因此其直接转化利用更有吸引力,已开展的研究包括甲烷氧化偶联、

甲烷部分氧化制甲醇以及甲烷无氧芳构化。然而，由于甲烷是自然界中结构最稳定的有机分子，它的活化要比其他烃类困难，特别是希望得到的转化产物的化学活性往往比甲烷分子高得多。因此如何实现甲烷的定向高效转化已成为全球科学家致力解决的难题。在众多的甲烷直接转化技术中，甲烷部分氧化制 C₁ 含氧化合物被认为是最具工业化潜力的路线^[6]，也是研究较多的方向。甲醇是甲烷转化的最理想的产物，因为甲醇保留了原料甲烷的绝大多数能量，在常温常压下又是液体，贮存和运输都比较方便；其次，甲醇是重要的化工产品，也是重要的有机化工原料，在全球基本有机原料中，其消耗量仅次于乙烯、丙烯和苯，位居第四位，在当代化学工业中占有重要地位。因此，天然气制甲醇是天然气利用的重要途径之一。

本课题的研究，一是探讨在发烟硫酸体系内，通过对于甲烷液相部分催化氧化反应的反应机理和催化机理的研究，揭示甲烷液相部分氧化反应的机理及催化机理，为今后甲烷部分氧化的进一步研究奠定理论基础；二是探讨在发烟硫酸体系内，通过选择合适的反应器、采取适当的工艺路线，获取合理的实验室工业模拟数据，深入研究甲烷液相部分氧化的工业化生产前景。

1.2 甲烷部分氧化反应的研究意义

能源是人类生产、生活的物质基础，也是人类社会发展的物质基础资源，能源的利用推动了社会经济的进步和人民生活水平的提高，同时，社会经济的日益繁荣使得人们对能源的需求量日益增加。目前，世界上的石油资源储量有限，而天然气是非常丰富的石油化工燃料资源，储量很大，天然气资源的优化利用在世界范围内受到普遍重视。

传统的石油化工主要以炼油和石油化学工业的烯烃为原料，但由于石油资源长期大量开采，储量已日趋匮乏。近几年出现的“油荒”及石油价格上涨，都说明了全球石油资源紧缺。据专家估计，到2020年石油在世界能源结构中的比例将从目前的41%下降到20%。我国石油资源贫乏，而且从1993年我国已成为石油净进口国，因此，石油相对短缺将是我国必须面对的一个长期的问题，过分的依赖石油必将威胁到我国的石油安全，对国民经济健康和可持续发展造成严重损害

[7]。虽然我国煤炭资源丰富，但是煤炭成份复杂，深加工的研究开发工作也步履艰难。而且，煤所带来的环境污染问题也日益严重。尽管我国煤炭储量巨大，但以煤为主的能源结构给我国带来了一系列社会、经济问题。我国的北煤南运，西煤东运占用了国家大量运力；全国性的能源利用率低下，社会经济效益不高^[8]；粉尘排放量较大，引起环境中固体粉尘污染，除此之外，煤中的硫化物，氮化物经燃烧变为 SO_x 及 NO_x ，造成酸雨，而且煤炭燃烧后产生大量 CO_2 使“温室效应”进一步加剧等。

由于环保对清洁能源需求的加大，加之受高油价的影响，天然气产业已成为一个新的经济增长点，天然气资源成为二十一世纪最有希望的替代能源和化工原料之一，它的优化利用在世界范围内受到普遍重视。

天然气是存在于地下岩石储集层中以烃类为主体的混合气体的统称。包括油田气、气田气、煤层气、泥火山气和生物生成气等，主要成分为甲烷，通常占 85~95%。我国天然气储量丰富。2006 年，全国累计探明天然气可采储量为 3.84 万亿立方米，截止到 2006 年底，全国剩余天然气可采储量约为 3.09 万亿立方米。这为我国的能源结构的调整与发展开辟了一条道路。许多资料显示，在今后的 20 年内我国天然气的储量将保持高速增长。同时在能源消费构成中，天然气的消费增长速度最快，预计每年增长速度可达 9%~10%。天然气在我国能源结构调整中占据着十分重要的地位。从国家安全和能源战略的角度出发，研究开发以天然气替代石油为原料的新的化学生产工艺，对于我国这样一个缺油、天然气资源却相对丰富的国家而言，中国和世界许多国家一样，大力开发利用天然气资源，并把开发利用天然气作为能源发展战略的重点之一^[9]。

天然气作为一种相对较为清洁的能源和化工原料，它与石油和煤炭等资源相比较，其优越性则显而易见。一是清洁，天然气造成的污染大体为石油的 1/40，为煤炭的 1/800；二是经济，按照相同热值计算，国际天然气价格仅为石油的 80%左右；三是方便，不管从储运还是从使用上来讲，管输天然气比石油都更为方便。由于天然气应用领域广阔，以及它特有的环境优势，因此积极推广利用天然气，将天然气转化为具有高附加值的化工原料，就成为优化能源结构，实现经济、社会、环境全面协调发展的重要途径，具有极其重要的战略意义。

目前工业上天然气制甲醇均采用天然气裂解制得合成气，再由合成气来制得

甲醇的方法。这种方法流程复杂、能耗大、生产成本低，一次性投资也比较大，虽然工艺较为成熟，但需在高温(高于900℃)、高压条件下进行甲烷裂解反应，条件较为苛刻，因此甲烷直接转化的研究工作倍受国内外学者的关注。甲烷的直接转化可以避免合成气的步骤得到有机化工产品，因此甲烷的直接转化利用更有吸引力。甲烷是天然气和煤层气的主要成分，然而，由于甲烷是结构最稳定的有机分子，它的活化要比其他烃类困难，甲烷中C-H键能为439 kJ·mol⁻¹，要活化甲烷需要较高的能量，而甲烷得到的转化产物的化学活性往往比甲烷分子高得多，产物的热力学性质不稳定，易于进一步氧化生成CO₂。因此，如何实现甲烷的定向高效转化是一个巨大的挑战，它吸引众多的科学家进行着大量的研究。

1.3 甲烷活化和转化的热力学分析

对甲烷间接转化过程的经济分析表明，甲烷间接转化中大部分成本花费在合成气的生产上。显而易见，实现甲烷的直接转化是解决这个问题的一条合理途径。

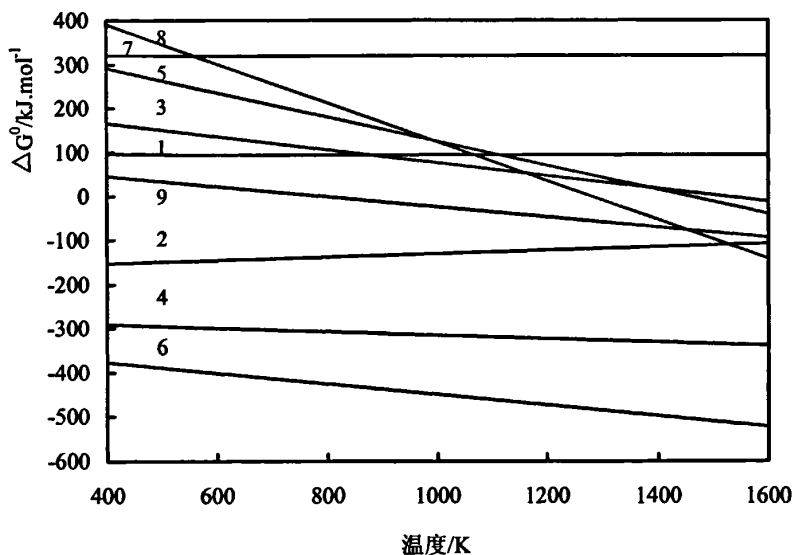


图 1.2 几个甲烷转化反应的自由能变化和温度的关系^[10]

- (1) 2 甲烷→乙烷+氢气; (2) 2 甲烷+1/2 氧气→乙烷+水; (3) 2 甲烷→乙烯+2 氢气;
 (4) 2 甲烷+氧气→乙烯+2 水; (5) 2 甲烷→乙炔+3 氢气; (6) 2 甲烷+3/2 氧气→乙炔+3 水;
 (7) 6 甲烷→己烷+5 氢气; (8) 6 甲烷→苯+9 氢气; (9) 甲烷→石墨+2 氢气。

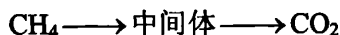
实现甲烷直接转化的困难主要是由于甲烷的高稳定性和热力学的不利。图

1.2 给出了甲烷直接转化反应的标准自由能变化与温度关系。从甲烷直接转换的几个反应的自由能变化来看,在整个反应温度范围,有氧参与的反应(曲线 2, 4 和 6)在热力学上要比无氧参与的脱氢-齐聚反应有利的多。然而,由于氧的存在,又容易使甲烷和所生成的烃类进一步深度氧化成 CO_2 。

在无氧条件下的热力学数据表明,由烷烃直接转化为相应的烯烃比转化为芳烃需要更高的温度。由图 1.2 中可以看出,甲烷直接转化为乙烯比直接转化为苯需要更高的温度,同时甲烷更难转化为乙烷。应当指出,反应温度的升高对甲烷裂解成炭的反应更有利,因而随着反应温度的升高,该反应有可能成为甲烷无氧转化下的主要反应。

近几年的研究结果表明,只要选择合适的催化剂体系,甲烷在较低的温度下 ($500\sim 700^\circ\text{C}$) 即可转化。因此,深入研究在无氧气氛下甲烷的催化转化反应机理,研究开发甲烷转化的新催化剂,不仅对于天然气的综合利用有重大的现实意义,而且对于烃类中最难活化的甲烷在催化剂上的部分氧化机理的认识以及在催化学科的发展上都有重大的理论意义。

甲烷部分氧化制取甲醇的反应有两个难点,第一,甲烷分子难于活化,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,CH₃-H 键的离解能高达 $435.43\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,并且不具备利于其他物质进攻的官能团和磁性、极性;第二,甲烷部分氧化目的产物选择性差,甲烷部分氧化制取的最终产物甲醇、甲醛等含氧化合物化学性质比甲烷活泼,大多没有甲烷稳定,容易在氧化过程中被过氧化为 CO_2 ,使得氧化反应目的产物的选择性较低,即:



甲烷部分氧化反应的研究工作基本上围绕这两个难点展开的^[11]。

甲烷部分氧化反应主要有气相催化氧化、液相催化氧化等。本论文的研究内容为甲烷液相部分催化氧化反应,目标产物是获得 C₁ 含氧化合物,最终将甲烷转化为甲醇或者其它低碳链的烃类化合物。

1.4 甲烷液相部分氧化的国内外研究进展

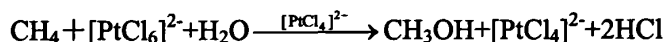
甲烷液相部分氧化反应是近几十年才发展起来的研究领域,它使甲烷氧化

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。从二十世纪六十年代开始，前苏联科学家开创了甲烷液相部分氧化制甲醇的研究工作，研究工作集中于强酸溶液中的催化剂开发和研究上，主要的催化剂为 Pt、Pd 等过渡金属催化剂及稀土金属催化剂。

1.4.1 溶剂为酸性水溶液体系的催化研究

1969年Shilov等人^[12]首次报道，以O₂为氧化剂，过渡金属离子K₂PtCl₆为催化剂，在醋酸水溶液中，甲烷液相部分氧化制甲醇的工艺，反应在常压、393 K条件下进行，目的产物收率不足1%。该工艺是甲烷液相部分氧化制取甲醇方法的第一例，该方法开创了甲烷液相部分氧化的新工艺，其所使用的催化剂是以后液相研究中最常使用的催化剂类型，该方法的优点是能将非均相催化反应均相化，也为今后甲烷液相部分氧化反应的研究奠定了基础。

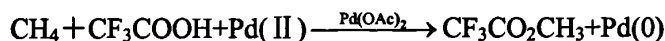
1972年Shilov^[13]提出，该反应的催化过程可表达为：



由于作为催化剂的K₂PtCl₆催化活性并不理想，因此在Shilov研究的基础上，人们又进行了多种催化剂的催化活性考察工作，其中催化剂的考察对象主要是过渡金属离子催化剂和稀土金属离子催化剂。

Sen^[14]1989年提出了以过渡金属离子Pd(OAc)₂为催化剂，在CF₃COOH的水溶液中，以O₂为氧化剂，常压、353 K工艺条件下，进行了甲烷液相部分氧化制甲醇的研究，并考察了Pd、Pt、Fe、Co等过渡金属离子的催化性能，指出以Pd的催化性能为最佳，催化剂的转化数为0.6。

该反应的催化过程可表达为：



Lin^[15]对过渡金属Pd/C-CuCl₂催化剂进行了研究，以O₂为氧化剂，在CF₃COOH的水溶液中，甲烷部分氧化制甲醇的工艺，催化剂的转化数为1.67。在该工艺中，由于加入CuCl₂催化剂，产物的选择性很高，只有少量甲酸产生，产物中没有醋酸生成。

1991年Kao^[16]进行了新型催化剂研究，提出了以(CF₃CO)₂O为氧化剂，过

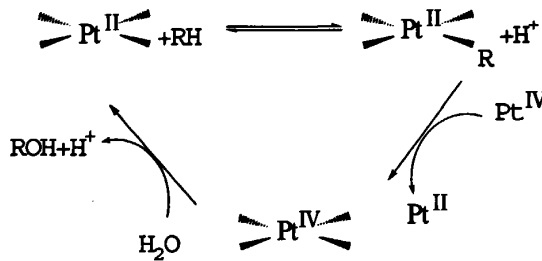
渡金属离子 $\text{Pd}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_2$ 为催化剂, 在 30 % (wt) H_2O_2 中, 甲烷液相部分氧化制甲醇的工艺, 甲烷在液相中生成三氟乙酸甲酯然后再水解生成甲醇, 反应温度为 393 K, 压力为 6.2 MPa, 催化剂的转化数为 0.3。

Exxon 公司的 Istva^[17] 1993 年进行的实验表明, 以 Cl_2 为氧化剂, 过渡金属离子 Na_2PtCl_6 为催化剂, 在水中的甲烷液相部分氧化制甲醇的工艺, 甲烷氯化为氯甲烷再水解生成甲醇, 反应温度 398 K, 压力 2.8 MPa, 产物以 CH_3OH 为主, 副产有 CH_3Cl 、 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ 等。

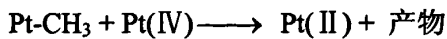
Lin^[18] 于 1996 年指出, 稀土金属离子 RhCl_3 可以作为甲烷部分氧化的催化剂, 以 O_2 作为氧化剂, 在 CF_3COOH 的水溶液中, 催化剂的转化数为 7.5。在该反应中, 产物除甲醇外, 还副产相当数量的醋酸。

1999 年 Johansson^[19] 对于新型催化剂配合物 2,2,2-三氟乙酸中 $\text{Pt}(\text{II})$ 二亚胺盐进行了研究, 对于该催化剂下的甲烷液相活化研究进行了探讨。

关于甲烷在酸性水溶液中催化机理的研究, 1983 年 Geletii 和 Shiove^[20] 首次提出, 以 O_2 为氧化剂、过渡金属化合物 K_2PtCl_6 为催化剂、在 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中进行的甲烷液相部分氧化制甲醇的反应中, 过渡金属离子 Pt 对甲烷液相催化反应的机理, 其机理如下图所示:



Geletii 认为催化循环经过三个步骤:



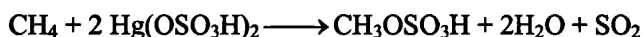
上述催化循环过程中, 第一步, 首先 $\text{Pt}(\text{II})$ 活化甲烷, 形成 $\text{CH}_3\text{-Pt}(\text{II})$ 中间过渡物; 第二步, 该中间过渡物被分子氧氧化成 $\text{Pt}(\text{IV})\text{-CH}_3$ 中间体; 第三步, $\text{Pt}(\text{IV})\text{-CH}_3$ 中间体进行还原消除, 生成 $\text{Pt}(\text{II})$ 和甲烷氧化物 CH_3OH 。

随后Geletii又指出,该反应过程的催化机理为过渡金属离子Pt(II)作为亲电试剂的亲电取代过程。Geletii提出的催化循环理论很快就被大多数研究者接受,而且,这种表述过渡金属离子催化过程的循环理论沿用至今,酸性水溶液中的其他过渡金属、稀土金属离子Pd、Rh、Hg及其配合物催化剂等,在解释它们的催化机理时均采用该催化机理。

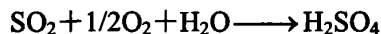
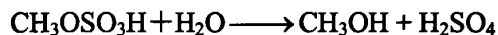
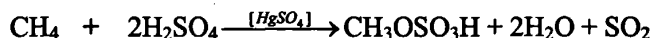
以酸性水溶液为溶剂的甲烷部分催化氧化反应研究,采用的催化剂多为贵金属Pt、Pd或稀土金属Eu、Rh的配合物,甲烷部分氧化反应的氧化剂通常采用H₂O₂、K₂S₂O₄、O₂等,反应通常在室温或温度低于373 K条件下进行,反应条件较为温和,但是,反应转化率及收率一般极低,转化数多在0.3-10之间。

1.4.2 溶剂为强酸溶液体系的催化研究

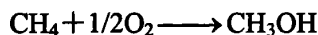
1993年Catalytica公司的Periana^[21]率先提出了甲烷液相部分催化氧化反应的新体系,以浓H₂SO₄为溶剂和氧化剂,过渡金属离子HgSO₄为催化剂,在100%H₂SO₄中进行甲烷液相部分氧化制甲醇的研究。甲烷在反应中首先转化为硫酸氢甲酯,硫酸氢甲酯再进一步水解生成甲醇。反应温度453 K、压力4.0 MPa条件下,催化剂HgSO₄的转化数为28.3,CH₄的转化率为50%,选择性为85%。该工艺的反应转化率及选择性超过了工业化生产的临界点,是甲烷部分氧化合成甲醇方法中第一个到达临界点的工艺。该催化反应方程式可表达为:



在此工艺条件下的甲烷部分氧化反应可写为:



总反应方程式可表达为:



HgSO₄催化剂虽然催化活性较好,但是HgSO₄是剧毒物品,会造成极其严重的环境污染问题,因此研究者对于强酸溶剂中的催化剂研究进行了大量的催化剂考察工作,考察的催化剂主要是过渡金属离子催化剂和稀土金属离子催化

剂。

中国科学院大连化学物理研究所的尹国川等^[22]研究了几种无机盐对甲烷的液相选择性催化氧化的催化效果，结果也认为 HgSO_4 的效果最好。

针对 HgSO_4 催化剂存在的问题，Periana^[23]随后对 H_2SO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 等溶剂中过渡金属离子催化剂进行了考察工作，考察的过渡金属离子如：Th(III)、Au(I)、Pd(II)、Pt(II)/(IV)等，但以上过渡金属离子的催化活性并不理想。

1994年Sen^[24]进行的研究表明，在98 % H_2SO_4 溶剂中，以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂，过渡金属离子 HgSO_4 为催化剂，反应温度453 K、压力7.0 MPa时，甲烷液相部分氧化制甲醇的实验同样可以进行，甲烷在液相中转化为硫酸氢甲酯再水解生成甲醇。

1991年，Kao等人^[25]发现，使用Pt(II)盐作为催化剂，在三氟乙酸(TFA)介质中，在常温、压力为5.5 MPa条件下，以 H_2O_2 为氧化剂，甲烷液相部分氧化制甲醇的实验同样可以进行，而且甲醇的单程产率大于60%。

Yasuhiro Seki等人^[26]研究指出，采用 H_2O_2 为氧化剂，在 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 溶剂中使用 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 为催化进行的甲烷直接氧化反应，甲烷的转化率为33.3%，甲酸甲酯、甲酸类氧化物的选择性为74%，产物中甲酸甲酯可进一步水解为甲醇。

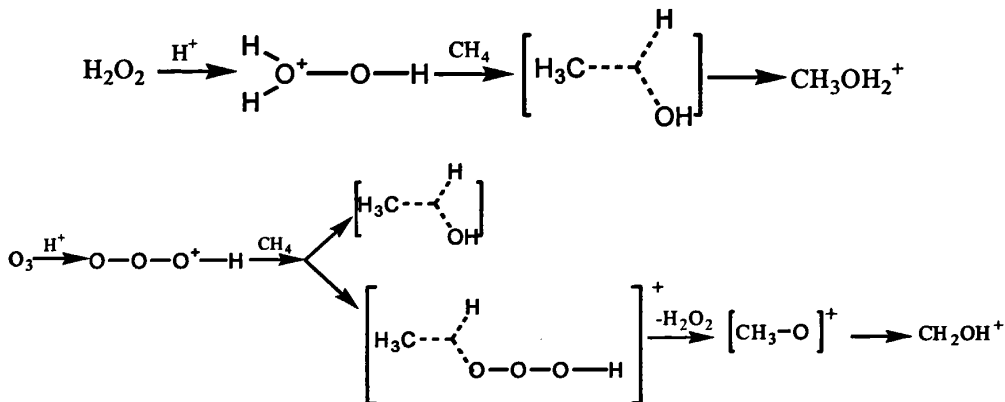
1999年Piao等人^[27]报道了甲烷部分氧化反应的新体系，以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂，含钒杂多酸 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$ 为催化剂，在 CF_3COOH 与 $(\text{CF}_3\text{COO})_2\text{H}$ 混合溶剂中，进行了甲烷部分氧化制甲醇的研究。甲烷在液相中生成三氟乙酸甲酯再水解生成甲醇，反应温度353 K，压力2.0 MPa，催化剂的转化数为2.4。

1997年，Raja^[28]研究表明，铁、铜改性的酞菁化合物为催化剂， O_2 为氧化剂，在乙腈溶液中，甲烷部分氧化制甲醇的研究可以进行，在反应温度为358 K、压力为7.0 MPa条件下，催化剂 EuCl_3 的转化数为107.2。

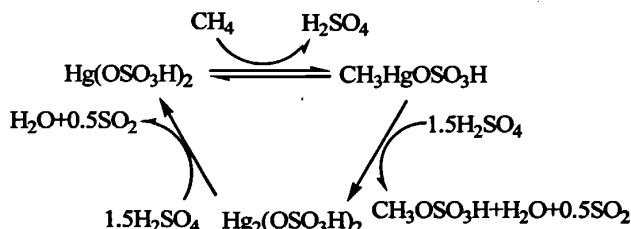
到目前为止，研究在强酸溶液中甲烷催化氧化反应过程的催化机理共提出有3类，分别是亲电取代机理、外电子层转移机理和自由基机理，其中被广泛接受的是亲电取代机理。

Olah^[29]对甲烷在强酸介质中的催化活化作了开创性的工作，Olah 提出在强酸介质中，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，该亲电基团可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。该反应由于产物在强酸介质中以质子化的形式存在而得到保护，所以有较好的选择性。其机理如下图所示：



1993年Periana^[21]研究了甲烷在强酸介质中的过渡金属催化过程, Periana首次提出以100% H_2SO_4 为溶剂和氧化剂、过渡金属离子 HgSO_4 为催化剂的甲烷液相部分氧化反应中, 过渡金属Hg对甲烷液相催化反应的催化机理。其机理如下图所示：



甲烷在强酸溶剂中进行的部分催化氧化反应的机理被认为是亲电反应机理^[29], 催化过程包括三步：

(1) 活性组成 $\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2$ 作为亲电试剂进攻甲烷形成中间络合物 $\text{CH}_3\text{-Mn}^+(\text{CH}_3\text{-HgOSO}_3\text{H})$;

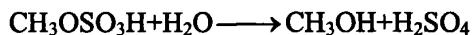
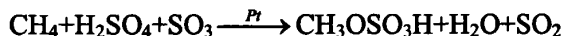
(2) 该中间络合物与亲核试剂（这里亲核试剂为硫酸溶剂）反应生成稳定的酯类中间产物 $\text{CH}_3\text{-Nu}$ ($\text{CH}_3\text{-OSO}_3\text{H}$), 中间产物进一步水解可得到目的产物甲醇;

(3) $\text{Hg}(\text{I})(\text{Hg}_2(\text{OSO}_3\text{H})_2)$ 被溶剂发烟硫酸氧化为 $\text{Hg}(\text{II})(\text{Hg}(\text{OSO}_3\text{H})_2)$ 。

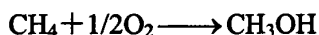
1994年 Sen A^[24]提出了过渡金属催化甲烷液相转化的外层电子转移的催化机理:

文。该催化氧化反应的反应方程式可表达为：

该体系下的甲烷部分氧化反应可描述为：

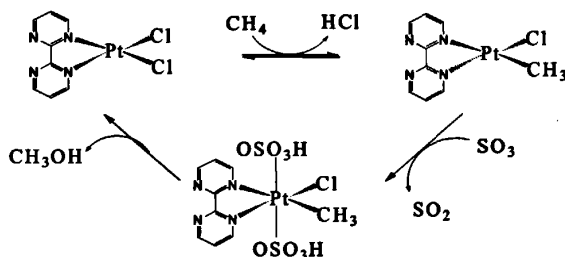


总反应方程式可表达为：



以上甲烷部分氧化反应中，还存在配合物催化剂 $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ 存在成本昂贵、稳定性差、不易回收的问题，仅配体联嘧啶的价格就达 145 美元·克⁻¹。因此，此后的发烟硫酸溶剂中甲烷部分氧化反应催化剂的研究主要集中在探索低成本、高活性的新型催化剂方面上。

1998 年 Periana 首次提出以 SO_3 为氧化剂，配合物 $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ 为催化剂，在发烟硫酸(20% $\text{SO}_3(\text{wt})$)溶剂中，甲烷液相部分氧化反应的催化机理。Periana 提出在发烟硫酸介质中， SO_3 为氧化剂，配合物 $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ 为催化剂时，甲烷部分氧化的催化循环机理遵循亲电取代机理，其催化循环过程表示为：

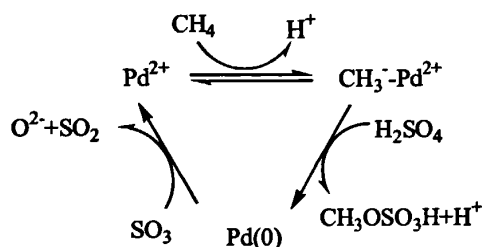


1999 年 Bjerrum^[31]研究表明，以 SO_3 为氧化剂，碘化合物 KIO_3 为催化剂，在发烟硫酸(65% $\text{SO}_3(\text{wt})$)中，甲烷液相部分氧化制甲醇的反应取得较好的结果。在反应温度 473 K、压力 4.2 MPa 条件下，甲烷的收率不低于 80%，催化剂成本低廉稳定性好。该工艺的主要产物是甲醇，副产物为二甲醚。

2004 年 Xiao Gang^[32]等改进了 Periana 的反应体系，他在发烟硫酸中以相对无毒且便宜的碘化合物、Ti(IV)、Cr(VI) 为催化剂实现了甲烷的液相选择性氧化，得到反应工艺条件为反应温度为 453 K，反应压力为 4.0 MPa。Xiao Gang 还系统地研究了以 HgSO_4 为催化剂时温度，压力，催化剂用量，搅拌速率对反

应的影响。他发现当其它条件相同时不同 HgSO_4 浓度的反应体系仍然具有相同的压力降，但压力下降的快慢不同，并对该反应过程进行了动力学研究，确定了该反应为一级反应，速率常数正比于发烟硫酸中 HgSO_4 的浓度。

2003 年 Michalkiewicz^[33] 采用 Pd 粉为催化剂进行了甲烷部分氧化反应研究，在 (30% SO_3 (wt)) 发烟硫酸溶剂中，以 $0.1\text{g Pd}\cdot 100\text{ml}^{-1}\text{Pd}$ 粉为催化剂，在 433 K、压力 3.5 MPa 条件下，甲烷转化率为 17%，硫酸单甲酯收率为 9%。Michalkiewicz 同时对 $\text{Pd}(\text{SO}_4)$ 催化剂进行了考察。Michalkiewicz 提出，甲烷在发烟硫酸中，以 Pd 粉为催化剂时，其催化的活性形式应为 Pd^{2+} ，Pd 粉为催化剂时甲烷的催化循环遵循亲电取代机理，催化循环过程可表达为：



Beata^[34] 系统研究了金属元素 Pd 在发烟硫酸中催化氧化甲烷的过程，Beata 发现随着金属 Pd 粉末或 PdSO_4 用量的加大硫酸单甲酯的收率在不断增加，但一旦超过了他们各自在发烟硫酸中的溶解度，硫酸单甲酯的收率就不再增加。Beata 同时指出，发烟硫酸中游离 SO_3 含量的降低会引起甲烷转化率，硫酸单甲酯的收率， CO_2 收率的降低，在以金属 Pd 粉末为催化剂的体系中若没有游离 SO_3 ，甲烷的氧化反应就不会发生。

曹凯等人分别以 V_2O_5 和 I_2 为催化剂，反应温度 200°C ，发烟硫酸浓度 105 % 时，甲烷转化率为 82.7%，甲醇收率为 70.5%，并推出了在 V_2O_5 催化下的反应速率方程式，确认该反应属一级反应^[35]。

陈立宇、张秀成等人以 V_2O_5 为催化剂，在发烟硫酸中进行了甲烷液相选择性氧化的研究工作，考察了 V_2O_5 催化剂用量、反应温度、反应时间、发烟硫酸浓度等工艺条件对反应收率的影响，进行了甲烷液相选择性氧化的催化机理探讨和宏观动力学推导。甲烷在部分氧化反应中首先转化为硫酸甲酯，后者进一步水解得到甲醇。甲烷转化率可达 54.5%，选择性 45.5%，相应的工艺条件为、反应温度 180°C 、发烟硫酸中 SO_3 含量 50%(wt)、反应时间 2h。 V_2O_5 催化甲烷液相部分氧化反应遵循亲电取代机理，甲烷液相部分氧化反应为一级反应^[36]

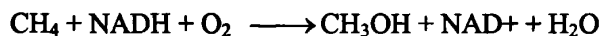
李锋伟等以 I_2 为催化剂, 50%(wt)的发烟硫酸为溶剂系统的考察了以发烟硫酸为溶剂时, 反应压力、发烟硫酸浓度、反应温度和搅拌速率对反应的影响。实验结果表明: 甲烷的转化率随反应压力、温度的增加而增加; 随发烟硫酸浓度的增大先增大后减小; 随着搅拌速率的增大, 甲烷转化率随之增大, 但当搅拌速率增至某一值时, 转化率保持不变; 最后, 推测了该反应的反应机理, 提出该反应是一个亲电取代反应^[37]

甲烷在发烟硫酸溶剂中的反应是近年来甲烷液相研究的热点, 研究集中在发烟硫酸溶剂中的催化剂研究上, 催化剂研究的重点在于试图探索低成本、高活性的新型催化剂。目前, Catalytica公司正在致力于该工艺的工业化的研究, 宣称要在5年内使以Pt(bpym)Cl₂为催化剂的技术工业化, 目前这部分工作正在进行中。但该工艺的工业化也存在一些难点, 高温下的发烟硫酸对设备的腐蚀, 发烟硫酸对生产环境的苛刻要求, 反应副产物SO₂的回收利用问题需解决等。

1.4.4 其他液相催化过程研究

甲烷部分氧化过程除上面指出的气相催化氧化、液相催化氧化外, 还有其他一些甲烷转化研究, 其中酶催化以及光催化等技术均被用于甲烷部分氧化研究中。

甲烷氧化细菌中的甲烷单加氧酶可催化分子氧将甲烷氧化成甲醇, 此类微生物具有非常复杂的分子结构, 甲烷单加氧酶是一种可溶性的非血红素铁酶, 它包括1个羟基化功能组分, 1个还原功能组分和1个蛋白质组分。它们能选择性地氧化甲烷为甲醇, 故被称为甲烷氧化酶:



其中, NADH为还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸。由于分离纯化得到的甲烷单加氧酶的催化反应稳定性远低于细胞中的甲烷单加氧酶, 因此在研究甲烷制甲醇的反应中, 通常使用整个细胞来进行催化反应。

利用整个细胞来进行甲烷的催化反应, 甲醇在细胞中其他酶系的作用下, 会最终氧化成为CO₂和H₂O。为避免甲醇被进一步氧化, Takako等人^[38]将细胞悬浮液用环丙醇处理, 环丙醇进入细胞体后, 能将细胞内的其他酶系不可逆地失活, 截断甲醇进一步氧化的去路, 从而使反应体系中甲醇积累。Takako研究中发现,

在甲基弯菌中甲烷单加氧酶催化活性甲烷时,生成的甲醇能够抑制细胞中甲烷单加氧酶的活性。蔚迟力等人^[39]在研究中发现,EDTA可抑制甲醇脱氢酶的活性,从而使甲醇的积累量增加。沈润南等^[40]发现,用甲烷单加氧酶的纯酶体系在烟酰胺腺嘌呤二核苷酸存在的情况下催化甲烷生成甲醇的反应,其催化活性较高可达 $1054 \text{ nmol} \cdot (\text{min} \cdot \text{mg})^{-1}$ 。并且当反应4~5 h后,甲烷单加氧酶仍能保持较高的酶活性,说明高浓度甲醇对甲烷单加氧酶的活性没有明显的抑制作用,同时也表明,在适宜的反应条件下,甲烷单加氧酶本身也比较稳定。

甲烷单加氧酶为胞内酶,进行催化反应时需烟酰胺腺嘌呤二核苷酸供给电子,因此需要将甲烷氧化细菌制成固定化细胞催化剂,这样不仅有利于酶活性和稳定性的保持,而且有利于烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的再生和产物的分离。

在固定化研究中,蔚迟力等^[41]对固定化细胞催化剂的制备及其催化性能进行了研究,研究中利用吸附法和包埋法来制备固定化甲烷利用细菌催化剂,吸附法中以椰子壳制成的活性炭对菌体的吸附率最高,固定化细胞的稳定性也较好,而包埋法制备的固定化细胞不易在反应中流失。

酶催化甲烷制甲醇的反应条件温和和选择性高,因此在研究酶的同时,人们也尝试用一些金属络合物来模拟酶,进行仿生催化反应。若能找到一种金属络合物来代替酶,且又具有高活性和高选择性,那是最理想的。基于对自然界中甲烷氧化酶分子结构的认识,1990年后对其化学模拟开展了广泛的研究。虽然现在已有多种化学模拟酶能活化甲烷中的C-H键,但模拟酶的结构愈接近天然酶,其反应活性也愈高,故具有双铁金属原子簇的小分子模型模拟酶成为近年来研究的重点。甲烷生物催化氧化工艺具有非常突出的优点:转化率高,催化的高度专一性,反应条件温和。目前虽然生产强度低,稳定性差,未形成工业化,但很有前途。通过新技术的应用,如用细胞或酶的固定化提高其稳定性;通过基因工程,改良菌种;提高酶的催化活性等,生物催化甲烷制甲醇终究会成为一种理想的工业生产方法。

Ohura等^[42]报道的光化学方法直接合成甲醇工艺,是在一个石英光化学反应器中,甲烷被喷入90 °C的水中,反应器用波长为185 nm的紫外光照射,反应生成甲醇。后光化学研究与催化剂相结合,即甲烷光催化氧化制甲醇。光催化氧化反应中,以过渡金属氧化物(如W、Bi、Fe等)^[43-45]或其混合物为主催化剂,并掺

杂以其它金属(如Co、Ru、Ag等), 反应时在石英玻璃反应器中加入适量的水, 水中加入少量的电子传递物质(如二氯甲基紫精水合物、1,4-二氰基苯、氯醌等)或其混合物, 固体催化剂均匀悬浮于水中, 然后通入甲烷, 并用可见光($\lambda > 400$ nm)照射, 甲烷直接转化为甲醇, 同时得到 H_2 和CO等, C E Taylor等人^[43]在实验中获得了 CH_4 4%的单程转化率。

光催化氧化所用的原料为水和甲烷, 所用的能源可为取之不尽的太阳光。可以说这是一种生产成本低, 又不污染环境的理想生产方式。

以上甲烷部分氧化合成甲醇的研究中, 甲烷气固相部分氧化研究开始最早, 研究报道最多。但甲烷液相部分方法氧化研究在20世纪90年代取得了很大的突破, 在以发烟硫酸为溶剂的研究中取得了突破性的进展, 反应的收率可达70~80%, 这是目前甲烷转化唯一具有工业化前景的工艺。目的产物收率超过70%, 是甲烷研究中最具有工业应用前景的方法。因此本课题进行的甲烷部分氧化反应研究, 采用甲烷液相部分氧化反应方法, 试图探索发烟硫酸溶剂中新型催化剂的开发和替代发烟硫酸的新型溶剂的开发。

1.5 本研究的主要工作

结合甲烷液相部分氧化反应已有的研究成果和研究过程中存在的问题, 本论文主要进行以下研究:

(1) 在发烟硫酸溶剂中探讨甲烷液相催化氧化反应的催化机理和反应机理。对于甲烷液相部分氧化过程中的催化过程、反应过程进行进一步研究, 通过在发烟硫酸溶剂中, 对于碘催化剂, 甲烷部分氧化反应的动力学研究, 对甲烷液相催化氧化反应过程的机理和本质进行进一步的认识。

(2) 探讨在发烟硫酸体系内, 以鼓泡塔为主要反应装置的甲烷液相连续催化氧化反应的工艺, 考察了在鼓泡塔内甲烷液相部分催化氧化的工艺条件, 包括反应压力、气体流速、反应温度、液相进料量对该工艺的影响, 深入研究了甲烷液相部分催化氧化反应的工业化前景。

(3) 进一步研究了以甲烷液相部分催化氧化反应为主的甲烷液相催化氧化制甲醇的工艺, 采用蒸馏、水解、精馏的工艺方法对液相样进行处理, 得到了浓度较高的产物甲醇。

(4) 研究了不同条件下, 溶剂循环的可行性以及循环溶剂对甲烷转化率的影响; 并对硫酸二甲酯的水解进行了实验讨论。

1.6 本研究的创新之处

1. 以碘为催化剂, 以发烟硫酸为溶剂, 首次采用测量甲烷浓度随反应时间的改变情况进行甲烷液相部分催化氧化反应的动力学研究, 考察了该反应的反应级数, 计算了该反应的活化能。

2. 首次将鼓泡塔反应器运用于甲烷液相部分催化氧化反应, 并对鼓泡塔进行创新性的改造设计。

3. 首次将甲烷液相部分催化氧化反应由间歇反应改为连续化反应, 为该研究的工业化应用打下了基础。

4. 首次在实验室内进行了甲烷液相部分催化氧化反应的连续化实验, 考察了在鼓泡塔内甲烷液相部分催化氧化的工艺条件, 包括反应压力、气体流速、反应温度、液相进料量对该工艺的影响。

5. 首次考察了甲烷液相催化氧化反应的溶剂循环使用的可行性以及溶剂循环使用对甲烷转化率的影响

6. 在实验中发现并用色一质联用检测出有碘甲烷生成, 这一现象为我们进一步探索反应机理提供了新的思路, 并对以前的反应机理进行了修改。

第二章 实验装置与测试方法

2.1 甲烷液相催化氧化反应的实验药品与反应装置

2.1.1 实验药品

本实验所用药品如下：

甲烷，纯度 $\geq 99.99\%$ ，北京氮普北分气体工业有限公司产；

发烟硫酸($\text{SO}_3 50\% \text{wt}$)，分析纯，北京市李遂化工厂产；

98%硫酸，分析纯，陕西兴平化学试剂厂产。

单质碘，分析纯，

纯液体 SO_3 自制。

液体 SO_3 的制备过程如下：

将 50% 的发烟硫酸用水浴加热融化后，取 150ml 左右倒入 250ml 三口烧瓶中，加热三口烧瓶，游离 SO_3 从发烟硫酸中蒸出，热的 SO_3 蒸汽通过直管冷凝器后变成液体，用磨口的锥形瓶收料，加盖密封，为防止 SO_3 吸收空气中的水分变为硫酸，将制好的 SO_3 放入干燥器备用。制备简图如图 2.1 所示。

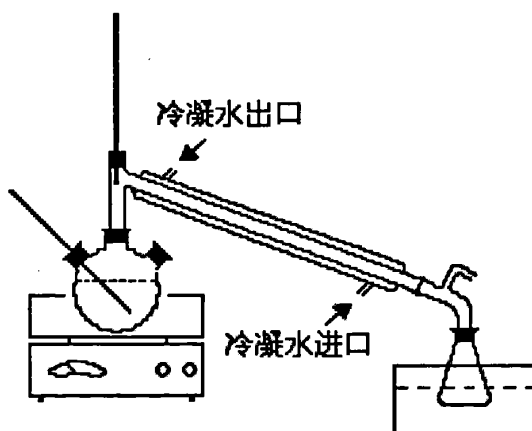


图 2.1 液体 SO_3 的制备装置简图

2.1.2 甲烷液相催化氧化反应装置

2.1.2.1 不锈钢高压反应釜

甲烷液相催化氧化反应在大连自控设备厂生产的 250ml 不锈钢高压反应釜中进行，其主要技术特性如表 2.1:

表 2.1 高压反应釜技术特性

型号	容积 /L	设计压力 /MPa	设计温度 /°C	控制温度 /°C	搅拌力矩 /N·m	加热功率 /KW
GCF-025	0.25	22	350	±1	1.2	0.8

反应釜为电磁搅拌，采用电加热炉加热，温度由热电偶采集，转速由霍尔组件采集，利用 PID 控制器调控温度与搅拌转速。反应压力由反应釜上压力传感器同时送至压力表和计算机上显示并记录。反应釜结构如图 2.2 所示:

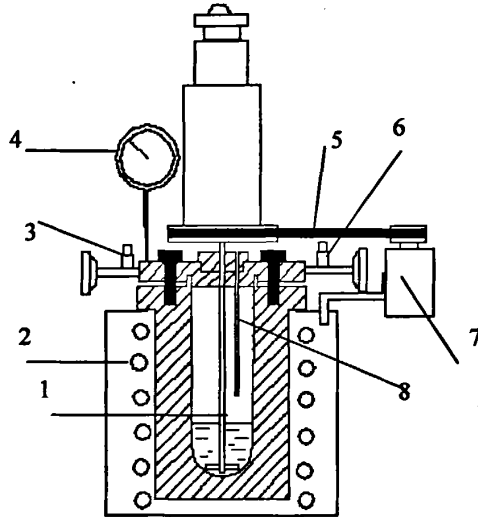


图2.2 高压反应釜简图

1 搅拌桨 2 电热丝 3 进气阀 4 压力表 5 传动皮带 6 出气阀 7 电机 8 热电偶插孔

2.1.2.2 多管高压反应装置

甲烷液相连续部分催化氧化反应在天津鹏翔科技有限公司与我们合作共同开发的多管高压反应器中进行，反应器为 $\Phi 29\text{mm} \times 4.5\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 的不锈钢管，外面有用导热油加热的夹套。反应流程如图 2.3 所示:

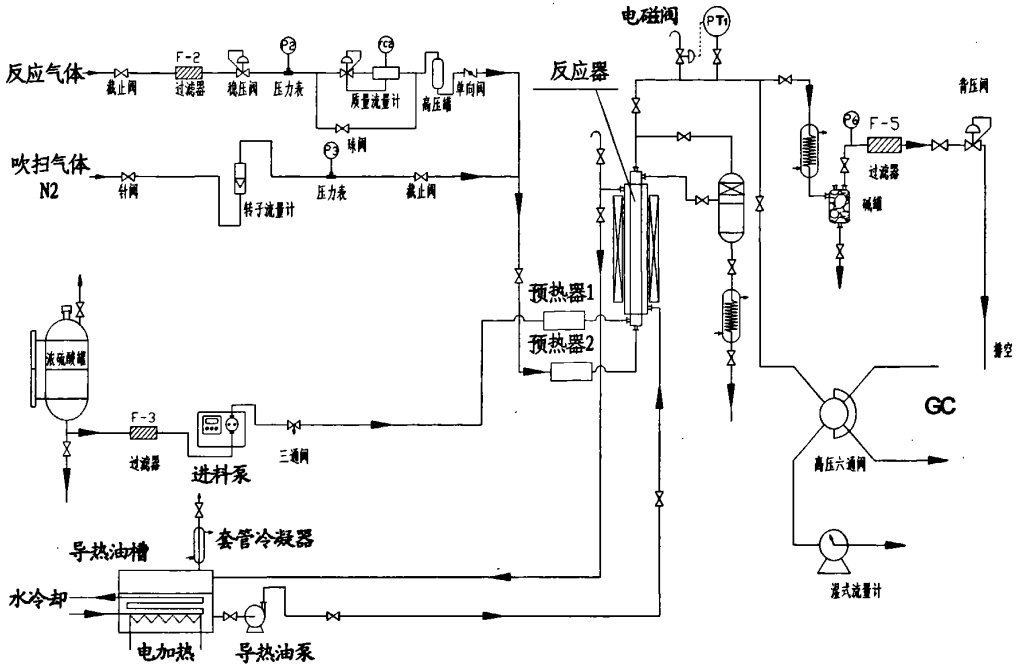


图 2.3 甲烷部分催化氧化反应流程图

2.1.3 甲烷液相催化氧化反应实验方法

方法1：在高压反应釜中加入一定量的催化剂和液相溶剂，封釜。用甲烷与内标气氩气（事先混合好，甲烷约占95%）的混合气置换釜内空气三次，然后用甲烷与内标气氩气（事先混合好，甲烷约占95%）的混合气充压至所需压力，开搅拌并加热，加热至所需温度后开搅拌反应。3小时后反应结束，停止加热和搅拌，将釜体从加热套中取出并通压缩空气冷却。冷却至室温后，取气相样分析。分析完后打开排气针型阀，将釜内压力降至常压，开釜，取出液相混合物。

方法2：利用以鼓泡塔反应器为主要反应装置的多管高压反应装置进行连续化试验。甲烷与内标气氩气混合（事先混合好，甲烷约占95%）后，经过质量流量计计量，然后进入预热器，预热后由鼓泡塔底部进入鼓泡塔反应器；溶有催化剂碘的发烟硫酸由高压柱塞计量泵吸入，经过预热器预热后从鼓泡塔底部进入鼓泡反应器中。反应产物经气液分离器，冷凝器冷却后进行入下道工序；气相产物冷却后一部分通过六分阀由气相色谱在线检测，其余气体经进一步冷却、分离后，通过过滤器进入到背压阀，调节压力后放空。

2.2 产物分析

甲烷液相部分氧化反应结束后，产物有气相产物和液相产物，气相产物中有： CH_4 、Ar、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 ；液相产物有：发烟硫酸、硫酸单甲酯、碘。气相直接用气相色谱分析，液相产物经蒸馏、水解反应后，水解液中只含有甲醇和水，再用气相色谱分析。我们针对气相产物和液相产物分别建立了分析方法。

2.2.1 气相产物分析

气相产物主要有 Ar、 CH_4 、 CO_2 、 SO_2 、 SO_3 ，采用以 Ar 气为内标物的气相色谱内标法定量。所谓的内标法是指选择适宜的物质作为欲测量组分的参比物，定量加到样品中去，依据欲测量组分和参比物在检测器上的响应值（峰面积或峰高）之比和参比物加入的量进行定量分析的方法。它克服了标准曲线法中，每次样品分析时由于色谱条件很难完全相同而引起的定量误差。把参比物加到样品中去，使欲测量组分和参比物在同一色谱条件下进行分析，可使定量的准确度提高，特别是内标法测定的欲测量组分和参比物质在同一检测条件下响应值之比与气相进样量的多少无关，这样就可以消除标准曲线定量法中由于进样量不准确产生的误差。

内标法的关键是选择合适的内标物。内标物应是原样品中不存在的纯物质，该物质的性质应尽可能与欲测量组分相近，不与被测样品起化学反应，同时要能完全溶于被测样品中。内标物的峰应尽可能接近欲测量组分的峰，或位于几个欲测量组分的峰中间，但必须与样品的所有峰中的任何一个都不重叠，即完全分开。

气相样的分析采用 GC900A 气相色谱仪进行分析，TCD 检测器，分离柱为填充 Hayesep D 的不锈钢填充柱，气化室温度 70°C ，柱温 35°C ，TCD 温度 70°C ，桥电流 100 mA，TCD 衰减为 0，以 H_2 作载气，载气流量 $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 。六分阀进样，进样量 0.5 ml。

气相样分析产物时首先进行定性分析然后进行定量分析。

气相产物的定性分析采用气相色谱仪，首先分别确定气相产物和标样在气

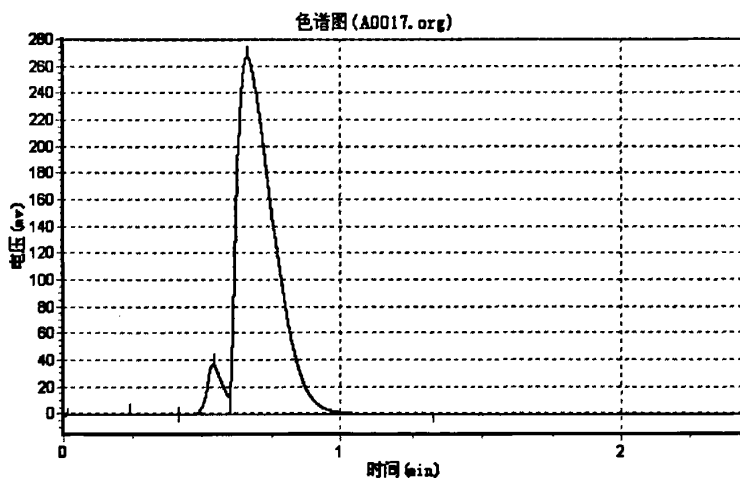
相色谱上的出峰时间，再将标样与气相产物按比例混合，对比混合前后的气相色谱图，应有一个与标样出峰时间接近的产物峰，峰面积增大，而其余产物峰面积均有所减少，即可确定该峰所代表的物质即为标样物质。

气相产物定量分析方法采用气相色谱仪，色谱定量采用峰面积归一法，产物定量采用各组分峰面积与 f 系数相乘的方法定量计算。

图 2.4 是反应前气相样的色谱图。小峰是 Ar，大峰是 CH₄，图 2.5 是反应后气相样的色谱图。从图中可以看到，反应后的色谱图比反应前的多了一个峰，经鉴别该峰为 CO₂，而且反应后的 Ar 的峰面积明显增大，而 CH₄ 的峰面积明显减小，这都说明甲烷发生了反应，从 Ar 与 CH₄ 峰面积的相对比值就可计算出甲烷的转化率：

$$\text{甲烷转化率} = \left(1 - \frac{\text{反应后釜中剩余的甲烷 的物质的量 (mol)}}{\text{反应前加入釜中的甲烷 的物质的量 (mol)}}\right) \times 100\%$$

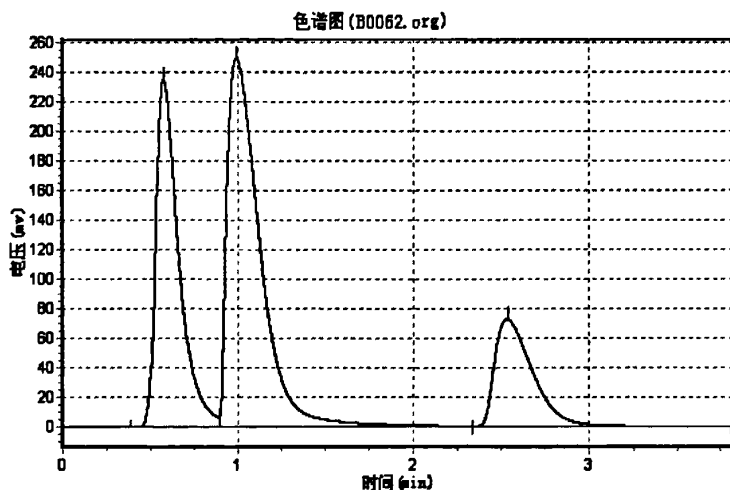
$$\text{甲烷转化率} = \left(1 - \frac{B_2/A_2}{B_1/A_1}\right) \times 100\% \qquad \text{甲烷收率} = \left(1 - \frac{\frac{C}{A_1} \times \frac{2.08}{2.38}}{\frac{B_1}{A_1} \times \frac{2.38}{2.80}}\right) \times 100\%$$



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		0.240	111.904	1709.262	0.0659
2		0.540	37380.777	149149.297	5.7492
3		0.665	267785.063	2443404.000	94.1849
总计			305277.744	2594262.569	100.0000

图 2.4 反应前气相样的气相色谱图



分析结果表

峰号	峰名	保留时间	峰高	峰面积	含量
1		0.582	234588.594	2123852.500	32.5723
2		0.998	249241.563	3276919.000	50.2562
3		2.540	72805.477	1119654.000	17.1715
总计			556635.633	6520425.500	100.0000

图 2.5 反应后气相的气相色谱图

反应前后的Ar面积为 A_1 、 A_2 ，甲烷峰面积为 B_1 、 B_2 ， CO_2 的峰面积为C，各物质的色谱的摩尔相对相应值：

$$\text{氩气: } f_1=2.38 \quad \text{甲烷: } f_2=2.80 \quad \text{CO}_2: f_3=2.08$$

2.2.2 水解产物分析

液相混合物中主要是发烟硫酸、硫酸氢甲酯和溶解于发烟硫酸中的催化剂碘，由于液相混合物的强酸性和强氧化性，难以采用实验室的常规方法直接分析。因此，我们采用间接的方法进行液相产物的分析。先将反应后的液相混合物置于三口烧瓶中蒸馏，首先得到的馏份是液体 SO_3 和 I_2 的混合液，再继续蒸馏，在蒸馏的过程中，硫酸氢甲酯发生反应转变为硫酸二甲酯，因此这时候得到的馏份为硫酸二甲酯、少量硫酸和碘的混合液。再将硫酸二甲酯加入到一定量的碱性水溶液中水解3小时，控制水解温度在 $80^\circ C$ 左右。最后将水解液进行精馏，即可得到最终的目的产物甲醇。

同气相产物分析一样，得到的最终目的产物甲醇也要经定性、定量分析。液相水解产物甲醇的定性分析采用气相色谱仪，首先确定水解产物甲醇和分析

纯甲醇在气相色谱上的出峰时间，再将两者按比例混合，对比混合前后的气相色谱图，应有一个与标样出峰时间接近的产物峰，峰面积增大，即可确定该峰所代表的物质即为甲醇，水的标定同甲醇。

液相水解产物的定量分析方法采用气相色谱仪，色谱定量采用峰面积归一法，产物定量采用各组分峰面积与 f 系数相乘的方法定量计算。

水解得到的甲醇-水溶液采用 GC900A 气相色谱仪直接进行分析，TCD 检测器，分离柱为 Poropak Q 的填充柱，气化室温度 120℃，柱温 100℃，TCD 温度 110℃，桥电流 130 mA，TCD 衰减 2，载气 H₂，流量 50 ml·min⁻¹，进样量 0.2μl。

$$\text{甲醇收率} = \frac{\text{水解后生成的甲醇的物质的量}(mol)}{\text{反应前加入釜中的甲烷的物质的量}(mol)} \times 100\%$$

$$\text{甲醇选择性} = \frac{\text{水解后生成的甲醇的物质的量}(mol)}{\text{反应了的甲烷的物质的量}(mol)} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{甲醇收率}}{\text{甲烷转化率}} \times 100\%$$

各物质的色谱的摩尔相对相应值：

甲醇： $f=0.58$

水： $f=0.699$

金属离子实际上是在反应物之间起了传递电子的作用，这就使催化剂能以两个明确的价态——低价的还原态和高价的氧化态——存在。高价的氧化态易于得到电子发生亲电取代，自己变为低价的还原态，低价的还原态易于将刚刚得到的电子失掉，重新变为高价的氧化态。尽管金属离子是反应的积极参与者，但在反应结束后(即一个催化循环之后)本身并不发生变化。但是如果氧化态物质得电子能力太强即电极电势太高，自身变为还原态物质后就很难失电子，无法再变为高价的氧化态，这样，催化循环就会中断；如果氧化态物质得电子能力太弱即电极电势太低，说明它的亲电能力太弱，不会对甲烷进行亲电取代，也会导致催化循环中断。所以，由金属的两个价态构成的氧化还原电对的电极电势不能太高也不能太低，有报道^[48]认为电极电势处于 0.5~1.4v 是较合适的。

3.2 碘催化机理

已报道的甲烷液相部分氧化催化剂中，性能较好的有硫酸盐催化剂和铂配合物催化剂，其中以 HgSO_4 和 $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ 催化效果最为显著，以上两催化剂， HgSO_4 毒性很强对环境造成很大威胁， $\text{Pt}(\text{bpym})\text{Cl}_2$ 成本过高而且稳定性差。我们实验中用到的碘催化剂虽然是非金属化合物，但我们注意到碘是最活泼的非金属元素之一，碘在有机合成中具有催化活性高、用量少、反应条件温和、选择性好、操作简便、反应时间短等特点，而且无污染、稳定性好、易于回收利用。

3.2.1 单质碘具有类似金属的性质

碘是最活泼的非金属元素之一，固态卤素单质性质如表 3-1 所示。

从表 3-7 中可以看出，固态卤素中从 $\text{Cl}_2(\text{O})$ 至 $\text{I}_2(\text{O})$ 间存在着逐渐增强的弱成键作用，这导致 $\text{I}_2(\text{O})$ 分子内部 I-I 作用力减弱。固体碘单质显示出一些特殊的性质，例如：固体碘是一种半导体，高压下显示金属导电性，因此 $\text{I}_2(\text{O})$ 具有部分金属的性质。

据文献报道，碘单质在发烟硫酸溶解后，可被氧化为顺磁性二碘阳离子 I_2^+ ，因此碘单质在发烟硫酸溶剂中，有可能表现出某些金属阳离子的性质，以上碘的特性使得碘单质有可能成为甲烷部分氧化的催化剂。

表 3-1 固体卤素单质性能表

Molecule	Dissociation energies kJ·mol ⁻¹	Ionizat radius Å	Bond length Å	non-bonded distance Å	E ⁰ v
Cl ₂	243	1.67	1.98	3.32	1.358
Br ₂	193	1.82	2.27	1.46	1.065
I ₂	151	2.06	2.72	3.50	0.535

3.2.1 碘离子具有催化甲烷部分氧化反应适宜的电势电位

甲烷液相部分氧化反应中催化剂的活性形式通常为 M^{N+}，液相条件下，甲烷首先与催化剂的活性形式 M^{N+}结合生成中间络合物 CH₃-M^{N+}；中间络合物 CH₃-M^{N+}在亲核试剂 HNu 的作用下生成中间产物 CH₃-Nu，而活性催化剂离子转化为相应的 M^{(N-2)+}；在发烟硫酸的强氧化性作用下，M^{(N-2)+}又被氧化为 M^{N+}离子形式。如图 3.2 所示：

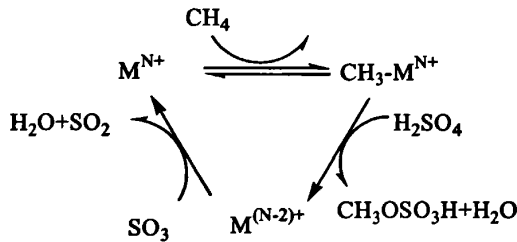


图 3.2 发烟硫酸溶剂中甲烷亲电反应机理图

通过以上催化过程我们可以看出，甲烷液相部分氧化反应的催化剂活性离子在反应中是经历着氧化还原的循环过程，因此甲烷液相部分氧化反应的催化剂也可称为氧化还原型催化剂。对于氧化还原型催化剂而言，氧化还原性评价的标准之一就是催化剂活性离子的标准电势。对于甲烷部分氧化反应常用的催化剂离子其标准电势为： $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0.796 \text{ v}$ 、 $E_{\text{Pt}^{4+}/\text{Pt}^{2+}}^0 = +0.726 \text{ v}$ 、 $E_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}}^0 = +0.76 \text{ v}$ 。

Xiao Gang 的研究认为引入反应介质中的催化剂的形式并不重要，仅要求这种形式可使氧化剂、酸和反应物与金属广泛接触，而且这种形式不会限制在反应中金属催化剂各价态之间的变化，因此标准还原电势介于 0.5~1.4 v 之间的物质一般都适宜作此反应的催化剂。碘的标准氧化还原电势与甲烷部分氧化的过渡金属催化剂的氧化还原电势很相近^[49]，其中 I₂ 的标准氧化还原电势为 $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = +1.44 \text{ v}$

和 $E_{I/I^-}^0 = +0.535 \text{ v}$ ，在溶液中均符合标准还原电势介于 0.5~1.4 v 之间的范围要求。因此，碘单质对甲烷部分以氧化反应可起到催化作用。

从以上比较可以看出，碘催化剂有与其他过渡金属催化剂相近的电极电势，而且固体碘是一种半导体，高压下显示金属导电性，说明碘在某些方面与金属相似，因此碘完全有可能代替过渡金属离子在发烟硫酸中作为氧化还原性催化剂。碘在甲烷部分氧化反应中具有与过渡金属离子的某些性质相近的特性，因此碘催化剂在发烟硫酸中的催化作用，应类似于过渡金属的催化作用，因此我们推断，碘催化剂在甲烷部分氧化反应中，遵循亲电取代反应机理对甲烷反应起到有效催化的作用。我们在试验中测出中间产物硫酸单甲酯也证实了这一点。

碘催化的甲烷亲电反应机理可描述如图 3-3 所示。

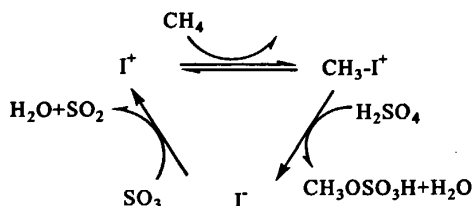


图 3.3 甲烷部分氧化 I₂ 催化循环图

从催化循环过程分析可知，氧化剂在催化循环中起着重要作用，氧化剂必须具有较强的氧化性，能将低价位的催化剂离子氧化为高价位的催化剂离子，从而实现催化剂在反应中的循环过程。因此溶剂的性质对于甲烷部分氧化过程也很重要。

在反应过程中，发烟硫酸到底起何作用？我们认为：第一、由于发烟硫酸是一种液体超强酸，能使单质 I₂ 活化为质子碘，同时，根据 Olah 的观点：液体超强酸可以使甲烷活化为甲基正离子^[50]；第二、发烟硫酸提供了一个强酸环境，这种强酸环境有助于亲电反应的发生；第三、发烟硫酸中的 SO₃，可以将低价态的碘氧化为碘单质，使整个反应过程中催化剂的循环得以顺利完成；第四、发烟硫酸可提供催化氧化反应的氧源。

3.3 小结

通过以上的分析讨论，I₂ 催化氧化甲烷的反应分为两步：第一步是碘质子进攻甲烷生成碘甲烷的亲电取代反应；第二步是硫酸作为亲核试剂进攻碘甲烷

的亲核取代反应。整个反应过程中，发烟硫酸的存在对反应起了至关重要的作用。它不但可以使碘质子化，而且可将催化剂从低价氧化到单质，保证了催化剂的循环，还给反应提供了一个良好的反应酸环境。

第四章 甲烷液相催化氧化反应动力学研究

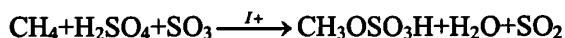
在前人研究、工艺条件优化的基础上，进一步研究了碘催化甲烷液相部分催化氧化反应的动力学，并初步建立了其反应的宏观动力学模型，作为深入研究该反应的基础。

4.1 化学反应动力学研究的基本原理

反应动力学的任务是研究化学反应的速率以及浓度、温度、催化剂等因素对反映速率的影响。反应动力学实验可以测定反应速度以及各种因素对反应速度影响的规律性。在多相催化反应动力学研究中，反应速度对于了解催化剂活性和选择性、设计反应器以及选择合理的反应条件都是重要的依据，化学反应速率的大小直接决定着反应器的形式和大小。动力学的规律性又能帮助我们去探讨反应机理^[51]。

目前用于动力学试验的反应器，主要类型有：积分反应器、微分反应器、无梯度反应器、脉冲反应器等。常用的积分反应器有间歇搅拌釜式反应器和连续流动管式反应器。用间歇搅拌釜进行实验时，可通过按时取样分析获得反应物系组成随时间变化的数据。本研究采用的就是这种间歇搅拌釜式反应器进行甲烷液相部分催化氧化反应的动力学测定的。

碘催化甲烷液相部分氧化反应的化学表达式可写为：



高压搅拌反应釜中进行的甲烷液相部分催化氧化反应，甲烷是以气相形式加入反应器，发烟硫酸是以液相形式加入反应器，二者在高压搅拌反应釜中的反应属于典型的气液反应，通常气液反应的反应历程为：

- (1) CH_4 从气相主体向气液相界面扩散。
- (2) CH_4 在气液界面处溶解，溶解的 CH_4 继续向液相内部扩散。
- (3) 在液相中，在催化剂活性离子作用下 CH_4 进行化学转化。
- (4) 反应生成的产物向液体内部扩散。

对于甲烷部分氧化的宏观反应来说，第几步反应的速度最慢，相应的反应步骤将成为整个反应的制约步骤，相应的则可认为甲烷部分氧化反应就是该控

制类型的反应。

在本研究工作中，反应器上方的气相中仅有原料气甲烷和极少量作为标气的氙气存在，反应产物又溶于液相中，因此可以认为第一步的扩散过程在甲烷部分氧化反应中不存在。由于反应中采用全混流的搅拌形式，在剧烈搅拌条件下，可认为双膜的距离非常小以至于可以忽略，而且液相中传质阻力不存在，同时由于气相的压力至少在 40atm 以上，所以也可以认为气相不存在传质阻力，浓度均一。因此可认为第二步和第四步的过程在甲烷部分氧化反应中可忽略。所以，在实验条件下，已消除了传质过程对反应的影响，因此甲烷液相部分氧化反应的过程是反应控制的过程，即第三步控制的过程。

4.2 实验部分

在 250ml 高压连续搅拌反应釜中加入 70ml SO_3 wt50%的发烟硫酸和 4 mmol 碘作为催化剂，用甲烷与内标气氙气（事先混合好，甲烷约占 95%）的混合气置换三次后，再充压至 0.4 MPa，加热至设定温度，开动搅拌，反应进行至预定反应时间后停止。反应过程中即时从气相取样口按固定的时间间隔取气相样用气相色谱在线进行检测，得到反应过程中甲烷转化率的即时值，反应装置与检测色谱间的管路尽可能的短，中间设置一个 15cm 长的 $\phi 3 \times 0.75$ 的缓冲管，前后都设有球阀控制，使得每次取气都在常压下，并且快速取气，每次的进气量为 0.5ml，每次试验过程中，设计 60 个取样点，这样可以忽略取气对反应过程的影响。

采用甲烷原料气中加入内标气氙气的方法，对气相产物加以定量分析，得出甲烷的转化率，再换算成甲烷的浓度。

气相产物的分析采用两台 GC900A 气相色谱仪轮流采样进行分析，TCD 检测器，分离柱为填充 Porapak Q 的不锈钢填充柱，气化室温度 70℃，柱温 35℃，TCD 温度 70℃，桥电流 100 mA，TCD 衰减为 0，以 H_2 作载气，载气流量 150 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。六分阀进样，进样量 0.5 ml。

4.3 结果与讨论

确定反应级数的常用方法有微分法和积分法两种。微分法是用速率方程的

微分形式求算，而积分法是用速率方程的积分形式求算。积分法又可分为试差法和半衰期法。本文所采用的方法是试差法中的作图试差法。即将 $p-t$ 数据化为 $\ln(p) - t$ 的坐标图，若为一条直线则为一级反应，若 $1/p^{n-1} - t$ 为一条直线则为 n 级反应 (n 可以为 1 以外任意实数)。根据以上理论，我们考察了在 I_2 催化下的 170°C 时的反应速率。

4.3.1 反应级数的确定

气液相反应的宏观动力学方程一般可表示为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = KC_A^\alpha C_B^\beta C_C^\gamma \quad (4-1)$$

对于甲烷在发烟硫酸中的液相选择性氧化，可将速率方程写成如下的形式：

$$-dC_{CH_4}/dt = kC_{CH_4}^\alpha C_{H_2SO_4}^\beta C_{SO_3}^\gamma$$

发烟硫酸经折算后，硫酸为 0.75mol， SO_3 为 0.83mol，而甲烷折算后为 0.3mol，从以上原料加入量可以看出，反应过程中发烟硫酸是过量的，即反应方程式中，硫酸量和 SO_3 量均为过量，在此情况下，上面的甲烷反应宏观动力学方程可简化为：

$$-\frac{dC_{CH_4}}{dt} = \kappa C_{CH_4}^\alpha \quad (4-2)$$

在高压釜中，气相中的甲烷不断溶解到发烟硫酸中并在发烟硫酸中发生部分氧化反应，生成的产物硫酸甲酯又溶于发烟硫酸中，随着反应的进行甲烷的浓度随之而变化，连续定时测定系统瞬时转化率，即可确定反应的宏观动力学方程。

宏观动力学方程的求解，可采用有微分法和积分法两种^[52]，微分法是用速率方程的微分形式求算，而积分法是用速率方程的积分形式求算。积分法又可分为试差法和半衰期法。本论文所依据的 CH_4 浓度数据是采用 GC900A 色谱在线即时检测得到的，采集频率为 1.2min/点，由于采集数据间隔足够小，因此处理数据的微分法和积分法两种均可采用。本文采用积分法中的图解试差法求解宏观动力学方程：即将 $c-t$ 数据化为 $\ln(c) - t$ 的坐标图，若为一条直线则为一级反应，若 $1/c^{n-1} - t$ 为一条直线则为 n 级反应 (n 可以为 1 以外任意实数)。

反应中只计入反应物 $CH_4(A)$ 的浓度变化，反应速率可用以下通式表示

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = kf(C_A) \quad (4-3)$$

等式右侧由速率常数 k 与反应组分 A 的浓度函数 $f(C_A)$ 组成。这样，将公式同类项合并，并进行积分，得积分式为

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{f(C_A)} = F(C_A) = \int k dt = kt \quad (4-4)$$

可见，如 A 的反应级数选择正确， $F(C_A)$ 与时间 t 应成直线关系。先用试验求取反应组分 A 的浓度或其转化率随时间的变化，这些都是反应速率的积分关系。求取对该微分的反应级数，可以用各种不同反应级数下反应速率的微分式或积分式拟合。

如果反应是一级反应，则反应速率的微分式为：

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A, \quad \frac{dx}{dt} = k(1-x) \quad (4-5)$$

式中， k 为反应速率常数； x 为甲烷转化率； t 为时间。

则在 $0 \rightarrow t$ 的定义域内，对应的积分式为：

$$kt = -\ln(C_A/C_{A0}) \quad (4-6)$$

及
$$kt = -\ln(1-x) \quad (4-7)$$

所以，一级反应的 C_{A0}/C_A 或 $-\ln(1-x)$ 对 t 作图，应为一斜率等于 k 的直线。

以上是建立动力学方程的计算过程。根据此计算过程，我们在实验室中进行了甲烷转化率与反应时间的测试实验，实验结果见表 4.1。由表 4.1 的实验结果，我们假设该反应为一级反应进行动力学计算，动力学计算采用数据整理图表达，整理结果见图 4.1。

实验数据拟合计算中，将甲烷转化率与反应时间 t 进行拟合，得到关于 $-\ln(1-X)$ 与 t 的方程式，以建立实验数据的数学模型，拟合的结果为：

$$-\ln(1-x) = 0.0272x \quad (4-8)$$

拟合的多项式 (4-8) 的相关系数为： $R^2=0.983$ ，说明模型对于实验数据的拟合是准确的，拟合的数学模型可用。即：甲烷在发烟硫酸中的 I_2 催化部分氧化反应是一级反应。

表 4.1 实验数据处理表

t/min	443K	453K	463K	t/min	443K	453K	463K	t/min	443K	453K	463K
1.2	0.0635	0.0162	0.0172	24.0	0.5231	0.5511	0.5679	48.0	0.7235	0.7525	0.7842
2.4	0.0981	0.0427	0.0428	25.2	0.5316	0.5679	0.5692	49.2	0.7306	0.7558	0.7974
3.6	0.1234	0.0874	0.0882	26.4	0.5402	0.5892	0.5828	50.4	0.7426	0.7586	0.8056
4.8	0.1453	0.1259	0.0890	27.6	0.5523	0.6063	0.5936	51.6	0.7509	0.7627	0.8163
6.0	0.1863	0.1433	0.1223	28.8	0.5643	0.6262	0.6035	52.8	0.7622	0.7713	0.8201
7.2	0.2034	0.1586	0.1985	30.0	0.5717	0.6335	0.6204	54.0	0.7672	0.7816	0.8161
8.4	0.2481	0.1791	0.2075	31.2	0.5793	0.641	0.6471	55.2	0.7698	0.7864	0.8264
9.6	0.3165	0.2147	0.2354	32.4	0.5864	0.6558	0.6711	56.4	0.7758	0.7934	0.8633
10.8	0.3651	0.2653	0.2747	33.6	0.5947	0.6583	0.6853	57.6	0.7843	0.7998	0.8864
12.0	0.3762	0.2946	0.4012	34.8	0.6146	0.7006	0.6867	58.8	0.7896	0.8032	0.8942
13.2	0.3921	0.3281	0.4192	37.2	0.6321	0.7054	0.6999	60.0	0.7932	0.8165	0.9010
14.4	0.4103	0.3431	0.4416	38.4	0.6487	0.719	0.7044	61.2	0.7998	0.8198	0.9030
15.6	0.4218	0.3805	0.4693	39.6	0.6538	0.7279	0.7166	62.4	0.8078	0.8241	0.9048
16.8	0.4336	0.4072	0.4756	40.8	0.6689	0.7296	0.7162	63.6	0.8145	0.8286	0.9029
18.0	0.4532	0.4417	0.4914	42.0	0.6742	0.74	0.7250	64.8	0.8246	0.8319	0.9030
19.2	0.4648	0.463	0.5064	43.2	0.694	0.7379	0.7344	66.0	0.8298	0.8379	0.9035
20.4	0.4823	0.4941	0.5193	44.4	0.699	0.7458	0.7394	67.2	0.8342	0.8403	0.9063
21.6	0.5013	0.5064	0.5491	45.6	0.711	0.752	0.7680				
22.8	0.5142	0.525	0.5490	46.8	0.7198	0.7521	0.7733				

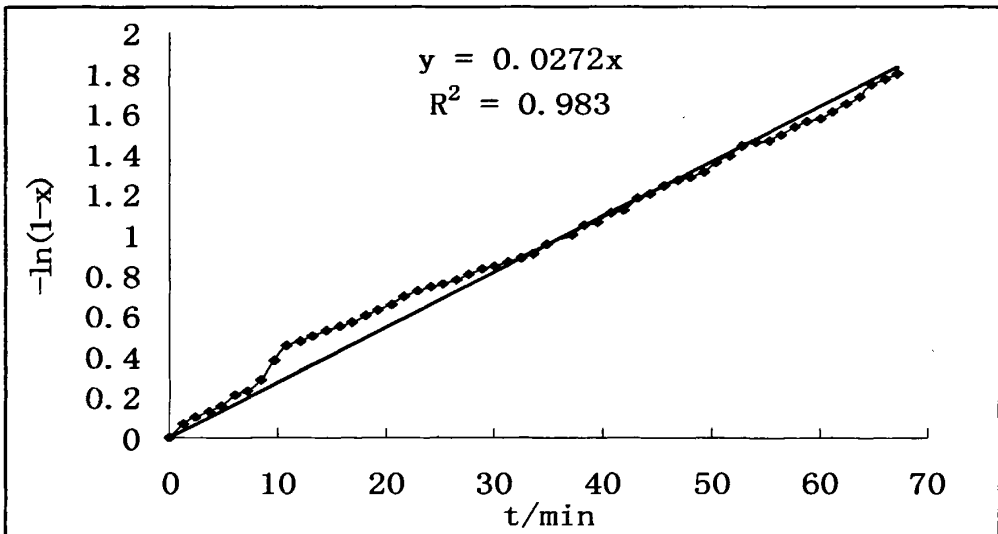


图 4.1 甲烷转化率与反应时间关系曲线

应当指出的是，此反应发烟硫酸过量，即 $C_B \gg C_A$ ，则反应中 B 的浓度变化很小，可忽略不计。这种情况下，反应速率可看作与 B 的浓度无关，速率关系

就简化为一级反应。

$$\text{反应速率方程为: } -\frac{dC_{CH_4}}{dt} = 0.0272 C_{CH_4} \quad (4-9)$$

直线的斜率即为反应速率常数 $k=0.0272\text{min}^{-1}$ 。

4.3.2 反应活化能的计算

活化能是表征化学反应特征的一个重要参数，其物理意义可以解释为分子发生反应时需要越过一定的能垒。活化能的大小时反应难易程度的一种标志。

活化能高，反应难以进行；活化能低，反应容易进行。

Arrhenius 方程的不定积分式为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (4-10)$$

或
$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (4-11)$$

式中 A 为指前因子，单位与 k 相同。

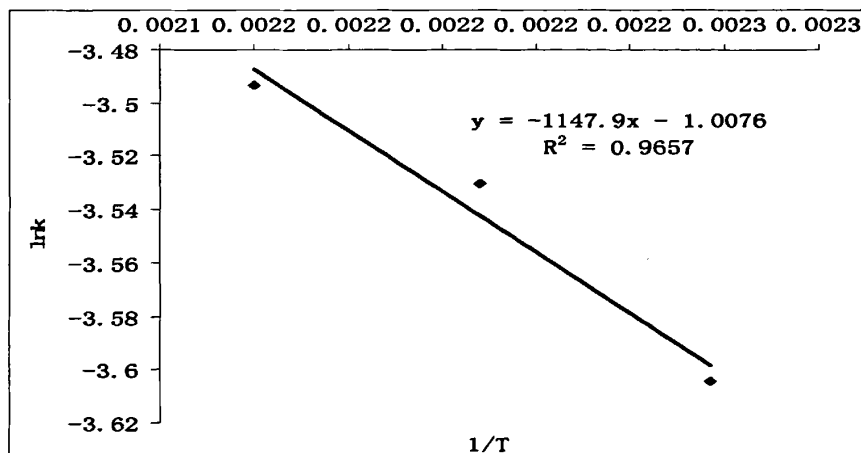
若有一系列不同温度 T 下的速率常数 k 值，可作图 $\ln k-1/T$ 图，应成一直线，有直线的斜率和截距可求得活化能 E_a 及指前因子 A。

各温度下反应速率计算见表 4.2，速率常数求取方法同上。

表 4.2 各温度下甲烷氧化反应的速率

温度 K	443	453	463
速率常数 k (min ⁻¹)	0.0272	0.0293	0.0304

图 4.2 活化能数据整理图



由式 (4-10) 可作图 4.2:

$$\ln k = -1147.9 \frac{1}{T} - 1.0076 \quad (4-12)$$

拟合的多项式(4-12)的相关系数为: $R^2 = 0.9657$, 说明模型对于实验数据的拟合是准确的, 拟合的数学模型可用

经计算 $E=9.54\text{kJmol}^{-1}$; $A=0.3651\text{m}$

4.4 小结

本章中, 采用碘为催化剂, 在发烟硫酸溶剂中进行甲烷部分氧化反应的研究, 在前人研究的基础上, 选取最优的反应工艺条件, 考察了碘催化剂下甲烷液相部分氧化反应的宏观动力学。

从以上实验结果与讨论中我们可以得出以下结论:

(1) 甲烷液相部分氧化反应的宏观动力学研究表明该反应属于反应控制的一级反应;

(2) 碘催化甲烷液相部分氧化反应的活化能 $E=9.54\text{kJmol}^{-1}$ 。

第五章 以鼓泡塔为主要反应装置的甲烷液相连续催化氧化工艺的探索研究

甲烷是重要的化工原料，但由于甲烷的化学结构异常稳定，传统的甲烷制甲醇的工艺需将甲烷与水蒸气在高温高压下进行热解，或将甲烷与纯氧在高温高压条件下进行部分氧化，制成合成气（ $\text{CO}+2\text{H}_2$ ），然后再在高压和高温条件下合成甲醇。这种工艺虽然成熟，但投资庞大，能耗也很高。因此，许多科学家一直在探索甲烷直接氧化制备甲醇的新工艺。其中采用发烟硫酸为溶剂、碘作催化剂，在高压釜内将甲烷氧化成硫酸氢甲酯，甲烷的转化率可达90%以上。但这项研究采用间歇反应，反应压力由通入高压釜的甲烷初始压力和反应温度确定，不仅压力高，而且压力调整复杂，反应速率也随时间变化，其实验结果主要放在反应机理的研究方面，距离工业应用和设计尚有一定的距离。通过对现有的甲烷液相间歇氧化反应机理的深入研究，并通过对甲烷液相催化氧化过程所进行的化学工程基础研究，我们探索性的将这种间歇工艺开发为连续过程，即甲烷液相连续氧化制甲醇的工艺，以解决甲烷液相氧化间歇反应工艺的缺点，克服天然气制备甲醇传统工艺存在的流程长、能耗高等缺陷。

5.1 主要反应装置——鼓泡塔及其工作原理

甲烷液相连续氧化制甲醇工艺的核心装置是氧化反应器。用于该反应的反应器的设计至少需要满足气液相间的动量与质量传递，相界面与液相内部的反应过程，反应气体在反应器内的停留时间，反应介质的热交换等四个方面的要求。根据反应物料的种类和反应过程来划分，该反应器属于气液反应装置。

本实验采用了改进的鼓泡塔——包括塔本体、塔本体下端设有排净口、上端设有出气口、塔本体的下部设有气体进口和液相进料口；塔本体的中部设有冷却盘管；塔本体的中上部设有溢流口，溢流口位于冷却盘管的上方；塔本体的上部设有除沫器、塔本体的下部设有气体分布器；另外在塔本体的中上部设有若干备用口。如图 5.1 所示：

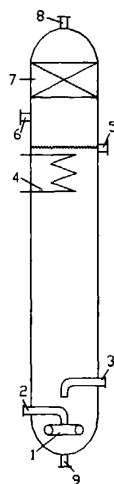


图 5.1 氧化反应装置——鼓泡塔示意图

1. 气体分布器 2. 塔下部气体进口 3. 液体进料口 4. 塔中部冷却盘管
5. 塔中上部溢流口 6. 备用口 7. 塔顶部除沫器 8. 塔上部出气口 9. 塔下部排净口

现有的鼓泡塔，其上部有一扩大段用来分离液滴和泡沫。考虑到我们试验用鼓泡塔需要在高温和高压下工作，反应介质又有一定的强腐蚀性，为了减少设备制作的困难，故不设置扩大段。另一方面，为了让液相反应产物在流出反应器前降低温度，在气液反应段的上部设置了冷却盘管形成的冷却区，使反应器内存在一低温区，当反应气体通过这一低温区时，气体中所含的 SO_3 和 I_2 蒸汽能被液相吸收，以减少反应尾气后处理的负荷。反应段的液位由溢流口的位置确定，在操作时可保证液位与气体处理段之间保留有一定的自由空间。经我们实验证明：这样改进后的鼓泡塔适用于甲烷液相连续催化氧化反应，并且具有结构简单，造价和运行费用低廉的优点。

实验时鼓泡塔的工作原理如下：溶有催化剂碘的发烟硫酸通过进料口连续加入塔内，甲烷气体通过进料口下部的的气体分布器鼓泡吹入塔内。塔内气体为分散相，液体为连续相，气液充分接触，在催化剂的作用下发生氧化反应，生成硫酸氢甲酯并溶在液相内。由于甲烷氧化过程为液相化学反应控制，鼓泡塔持液量大，能够保证液相有足够的停留时间充分对气相进行氧化。同时，为保证气相在塔内有一定的转化率，需要气体在塔内也具有足够的停留时间，入塔的甲烷速度较低，进气空塔气速一般小于 0.05m/s ，但发烟硫酸进塔后， SO_3 蒸

气量一般为入塔甲烷气体流量的 1-2 倍，因此 SO_3 的蒸发量很大，塔内实际气流较大。另外，由于 SO_3 气体与浓硫酸处于平衡状态， SO_3 与甲烷形成的气泡破裂，聚合很频繁，这种现象可极大的强化气液传质和液相混合。反应液体和反应气体在塔内并流向上流动，反应液体通过设在反应段上部的溢流口 9 流出反应器，进入气液分离器后连续排出，输入到后续工序进一步处理，出料流量由气液分离器上的液位控制，反应气体则经过气液分离器的顶部，进入下一个冷凝分离器进一步冷凝、检测后排出。

5.2 甲烷液相连续催化氧化反应的工艺流程

为了提供一种工艺简单、反应压力低、生产条件稳定、运行费用低廉的甲烷液相连续氧化制甲醇的方法，本实验小组在现有技术的基础上进行了大量的研究和创造性的劳动，探索出了这种甲烷液相连续催化氧化反应的工艺流程，如图 5.2 所示：

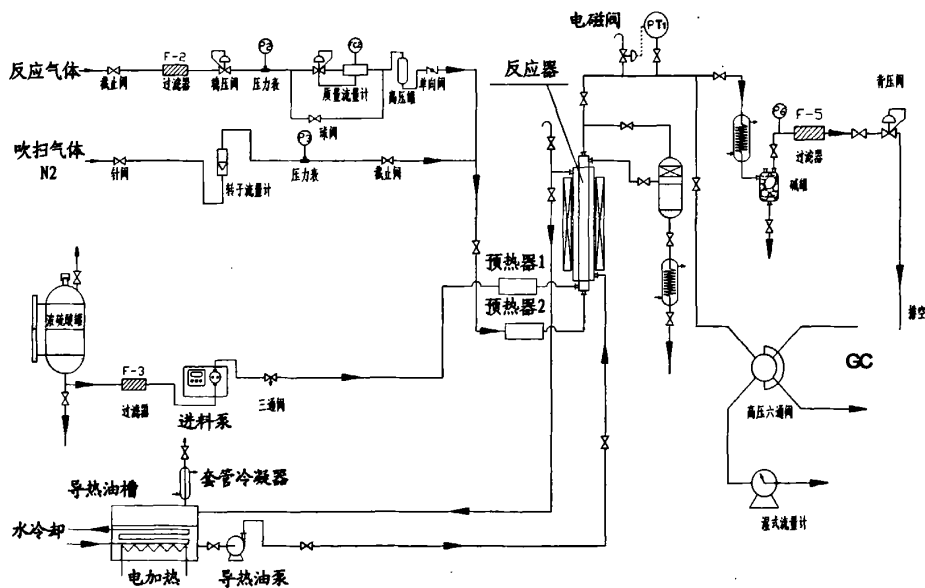


图 5.2 甲烷液相连续催化氧化反应的工艺流程

甲烷液相连续氧化反应的工艺过程由下列操作单元组成：1、气液相原料进料系统及预热装置；2、甲烷液相氧化反应装置；3、反应尾气冷却分离装置；4、气液平衡分离装置。

该工艺流程包括下述步骤:

①将含有催化剂的发烟硫酸经预热后导入反应器内, 控制反应器内的温度为 $160\sim 220^{\circ}\text{C}$, 反应压力 $1\sim 6\text{MPa}$;

②将甲烷或含有甲烷的反应气体和含有催化剂的发烟硫酸分别预热后从反应器的底部连续导入反应器内;

③硫酸和步骤②反应生成的硫酸氢甲酯从反应器顶部的溢流口排出, 经气液平衡分离器分离出残存的 SO_3 和甲烷。

④甲烷或含有甲烷的反应气体在反应器内的空塔气速为 $0.02\sim 0.05\text{ m/s}$, 停留时间为 $15\sim 25\text{min}$ 。

这种甲烷液相连续催化氧化的方法, 采用发烟硫酸为溶剂和氧化剂, 碘作催化剂, 在要求的反应温度和反应压力下, 将甲烷连续通入鼓泡塔反应器内, 甲烷可以被 SO_3 和硫酸氧化并反应生成硫酸氢甲酯。

甲烷催化氧化反应在鼓泡塔的气液反应器内进行, 在反应器的底部, 设有气液相进口和气体分布器。在反应器的上部, 设有液体溢流口, 在溢流口的上方设有除沫器和气体出口。为了移走反应产生的热量或预热反应器内的物料, 反应器装有换热夹套或盘管, 并用导热油加热或冷却。反应前先用氮气将反应系统内的空气置换干净, 再用计量泵将溶有催化剂的发烟硫酸送入硫酸预热器, 在预热器内发烟硫酸被加热到设定的反应温度后再从反应器底部的液相进料口加入到反应器内, 直到发烟硫酸从反应器上部的溢流口流出时, 暂停加入发烟硫酸, 用导热油将反应器内的硫酸加热到设定的反应温度, 并通过背压阀将反应压力调至设定的反应压力。在此温度和压力下, 将甲烷与内标气体氩气的混合气体(氩气约占 5%) 经过质量流量计计量后通过气体预热器将加热到设定的反应温度, 也从反应器底部的气相进料口连续加入到反应器内, 与此同时发烟硫酸经计量后也从反应器底部的液体进料口连续加入到反应器内, 二者并流向上通过反应器, 在反应器内甲烷在 I_2 的催化作用下被 SO_3 和硫酸氧化并生成硫酸氢甲酯, 反应的尾气由反应器的顶部排出, 一小部分在检测时通过冷凝器后经六分阀进入色谱分析, 大部分气体先经过一硫酸洗涤器吸收尾气中所含的 SO_3 和 I_2 , 然后经背压阀泄压, 再用碱液洗涤后放空(因为实验室内没有压缩设

备, 所以选择放空) 或循环使用(工业生产时为了节约原料, 避免浪费)。生成的硫酸氢甲酯与硫酸一起从塔顶部的溢流口排出, 先经气液平衡分离器, 分离出残存的 SO_3 和甲烷, 然后流入中间品储槽储存。

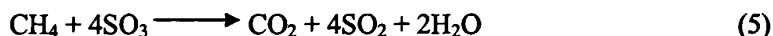
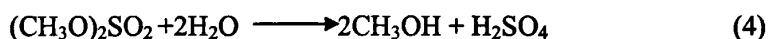
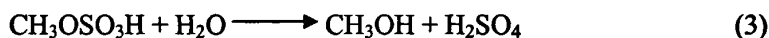
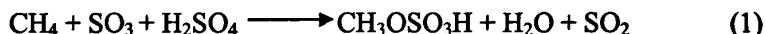
在实验中采用氩气作为内标气, 通过分析原料气和反应尾气中甲烷与氩气的含量变化, 测试和计算反应过程中甲烷的转化率。反应的收率通过水解蒸馏液相的反应产物, 根据水解液的数量和水解液中甲醇的含量进行计算。甲烷的转化率和收率不仅与反应温度、反应压力、甲烷气体与发烟硫酸中所含 SO_3 的质量比、甲烷气体与催化剂的质量比等因素有关, 甲烷气体在反应器内的停留时间也是重要的影响因素。经过试验, 我们发现当甲烷气在反应器内的停留时间大于 20 分钟时, 甲烷的转化率约在 70% 以上, 甲醇收率约为 60%。

5.3 甲烷液相连续催化氧化反应的实验结果与讨论

5.3.1 利用甲烷液相连续催化氧化反应制甲醇的基本反应

利用甲烷液相连续催化氧化反应制甲醇的基本反应中, 最重要的是甲烷液相部分氧化反应。部分氧化反应是指烃类及其衍生物在氧化作用中, 只有部分氢原子与氧化剂发生作用, 而其他氢、碳原子都不与氧化剂发生作用的反应过程。利用这种氧化反应工业上常制备比原料价值更高的化合物。

肖刚等人的研究结果表明, 碘选择性催化氧化甲烷制甲醇的主要反应为:



其中反应 (1) 和 (2) 是部分氧化反应, (3) 和 (4) 是水解反应, (5) 是该过程中的副反应。影响上述反应的因素有: 催化剂、反应温度、反应压力、反应物浓度、反应器型式等。鉴于曹凯、李锋伟等人已经研究了不同催化剂及催化剂用量对反应的影响。本实验在鼓泡塔反应器内以 I_2 为催化剂, 甲烷与发烟硫酸经分别加热后, 以连续的形式加入研究反应压力、反应温度、气体流量

和液体流量对甲烷液相连续催化氧化反应的影响。

5.3.2 各工艺条件对反应的影响

在实验开始前，首先用氮气将反应系统内的空气置换干净，然后再用采用氩气作为内标气（其中氩气含量为 5%左右）的混合气体冲压至一定的压力，同时启动液体进料泵往鼓泡塔反应器中打入含有催化剂碘的发烟硫酸，并通过背压阀调整系统压力使系统的压力保持稳定，待稳定一段时间后，使用六分阀采样，通过分析原料气和反应尾气中甲烷与氩气的含量变化，测试和计算反应过程中甲烷的转化率。

5.3.2.1 气体流量对反应的影响

对于鼓泡塔反应器来说，气体流量的大小直接决定了鼓泡塔的生产能力，而且还影响气液两相传质效果。进气初期，塔中心处的局部液速最大，近塔壁处最小，随表观气速增大，初始流体流动处于由均匀流型向过渡流型的转变；当表观气速继续增大，平均液速则明显增加，表明流体的流动进入非均匀流型，传质效果得到了增强，同时，鼓泡塔内会出现一定程度的返混，对反应速率和气液相界面的更新有一定的影响。

为了验证我们设计的鼓泡塔能否适用于甲烷液相连续催化氧化反应，我们首先考察了气体流量对反应的影响，实验结果如图 5.3 所示：

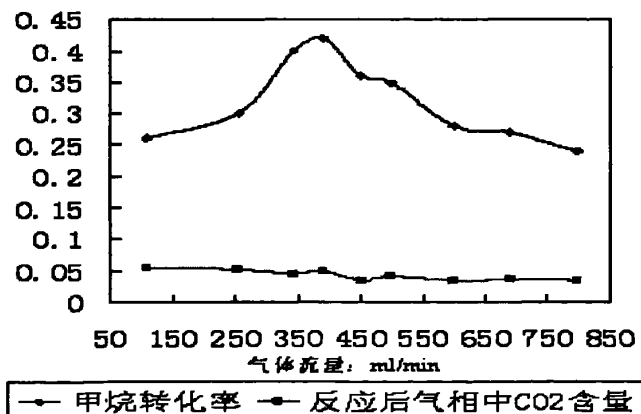


图 5.3 甲烷转化率及反应后气相中 CO₂ 含量随气体流量的变化曲线

图 5.3 是甲烷转率及反应后气相中 CO_2 含量随气体流量的变化曲线，由图中可以看出，甲烷转化率随气体流量的变化存在一个最大转化率，气体流量较小时，甲烷转化率随气体流量的变化不大，但是气体流量在 300~450ml/min 时，甲烷转化率随气体流量的变化比较大。同时，从图上也可以看出，气体流量在一个较大的范围内可使甲烷的转化率达到 30%。我们认为气体流量较小时，整个鼓泡塔内的流动处于安静区，气液的表面更新比较缓慢，但是随着气体流速的增加，塔内渐渐处于湍动区，这样塔内的气泡不断的破裂聚合而与液相表面不断以新的界面接触反应，因此反应速率较快，转化率较高。但是流量的增大也带来一个问题，气体夹带的液体量较多，气液分离难度增大。同时，由图上可以看出，气体流量对反应后气相产物中 CO_2 含量的影响不是很大。但是总的来说，随着气体流量的增加， CO_2 的含量略有降低，这可能是因为气体流速较大，气体的停留时间较短，避免了深度氧化。实验结果表明：对于我们实验使用的鼓泡塔，适宜的气体流量是 400ml/min,而且能得到较高的转化率。

5.3.2.2 系统压力对反应的影响

对于有气相参与的反应，气相的压力决定了反应气体的浓度，进而影响到反应的速率，而且会影响到气液两相的传质过程。因此，我们在实验过程中考察了反应压力对反应的影响。实验结果如图 5.4 所示

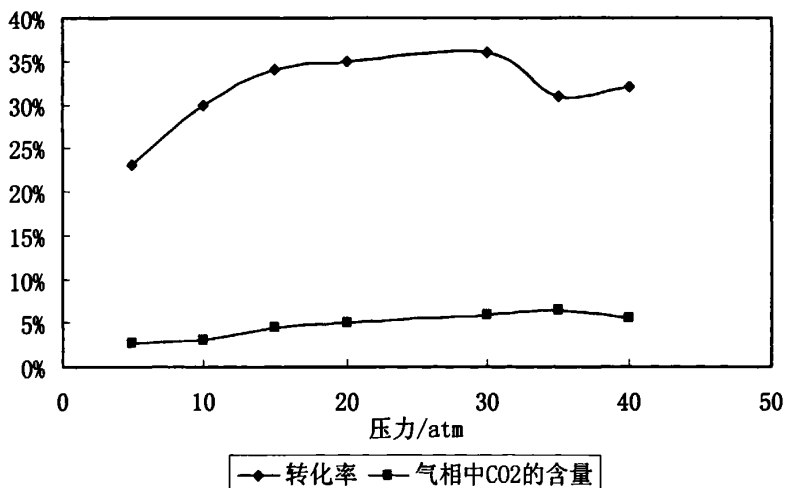


图 5.4 不同压力下甲烷的转化率及反应后气相中 CO_2 的含量

图 5.4 是不同压力下甲烷的转化率及反应后气相中 CO_2 的含量的影响。由

图中可以看出,随着系统压力的增加,甲烷转化率也增加,但是压力到 20atm 左右,转化率基本保持不变。再增加压力,转化率反而下降。由图中我们还可以看出,反应后气相中 CO_2 的含量随系统压力的增加略有增加。我们认为,随着系统压力的增大,甲烷气在鼓泡塔内的停留时间有所增长,这样使得甲烷气的转化率也就有所增加,气相中 CO_2 的含量也会随之增加。但是,当压力升至某一值时,因为甲烷气的流速是恒定的,再增加系统压力,就可能影响到甲烷气在鼓泡塔内的湍动程度,这样反而使得气液的传质、接触较差,从而影响到甲烷气的转化率,使之降低。

5.3.2.3 液体流量对反应的影响

鼓泡塔反应器内的传质过程中,一般气膜传质阻力较小,可以忽略,而液膜传质阻力的大小决定了传质速率的快慢。当鼓泡塔在安静区操作时,影响液相传质系数的因素主要是气泡大小、空塔气速、液体性质和扩散系数等;而在湍动区操作时,液体的扩散系数、液体性质、气泡当量比表面积以及气体表面张力等,成为影响传质系数的主要因素。

鉴于液相对鼓泡塔中的传质影响较大,我们考察了液体流量对反应的影响,实验结果如图 5.5 所示:

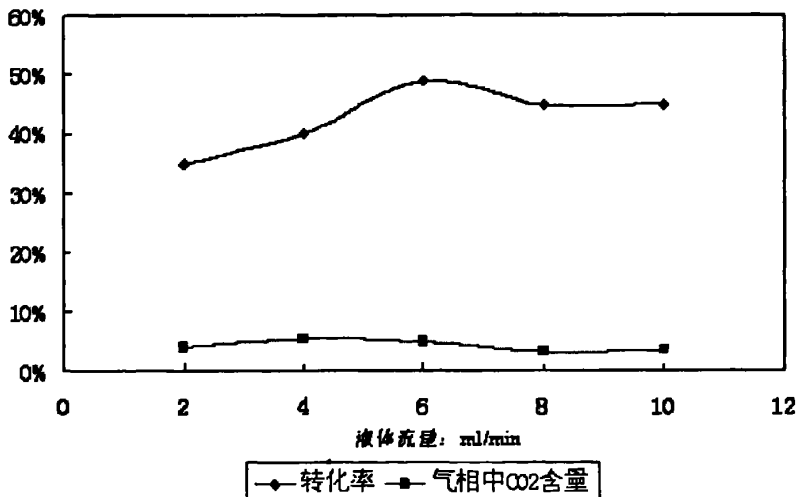


图 5.5 不同液体流量下甲烷的转化率及反应后气相中 CO_2 的含量

图 5.5 为液体流量对反应的影响,由图可以看出,在液相流量较小条件下,

甲烷转化率随液体流量的增加而增大,但当液体流量增加至 6ml/min 左右时,转化率反而开始下降,到 8ml/min 时,再增大液体流量,转化率几乎无变化。气相中 CO₂ 的含量变化与甲烷的转化率的变化相似。实验结果表明:对于我们实验使用的鼓泡塔,适宜的液相流量是 6ml/min,而且能得到较高的转化率;同时说明了鼓泡塔可以用于甲烷液相连续催化氧化反应。

5.3.2.4 反应温度对反应的影响

对于化学反应,除了压力,浓度以外,温度是影响化学反应的又一重要因素。在化学反应动力学方程 $r = kC_A^n$ 中,反应速率常数 k 与反应温度有关,由阿伦尼乌斯方程有 $k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ 。式中 E_a 为阿伦尼乌斯活化能或称活化能, k_0 为指前因子^[53]。由此我们可以看出,温度影响了反应速率方程中的反应速率常数,进而影响到化学反应速率。而化学反应速率的大小又直接决定着反应器的形式和大小,因此,我们有必要考察在鼓泡塔反应器内反应温度对该反应的影响。

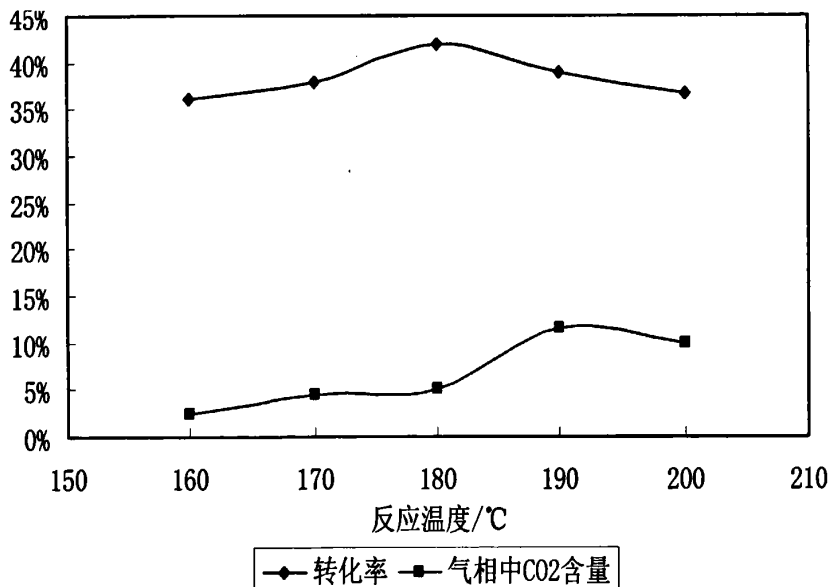


图 5.6 不同反应温度下甲烷的转化率及反应后气相中 CO₂ 的含量

图 5.6 是不同反应温度下甲烷的转化率及反应后气相中 CO₂ 的含量。由图可以看出,随着反应温度的升高,甲烷的转化率随之增加,但当温度升至 180°C

时, 甲烷的转化率反而下降, 这说明对于我们试验中采用的鼓泡塔反应器来说, 适宜的反应温度应保持在 180℃左右。气相中 CO₂ 的含量也是随温度的升高而增加, 尤其在 180℃~190℃之间增加的幅度比较大, 也就是说对于我们试验所采用的反应器来说, 这期间副反应容易进行, 当温度升至 190℃时有所下降, 但是甲烷的转化率也下降较多。因此, 对于我们试验中采用的鼓泡塔反应器来说, 适宜的反应温度应保持在 180℃。

5.4 甲烷液相连续催化氧化工艺液相产物的分离

对于完整的甲烷液相连续催化氧化工艺, 最终我们应得到产品甲醇, 而甲醇的前一产物——硫酸氢甲酯存在于液相混合物中, 因此我们必须对液相混合物进行一定的处理, 才能得到产物甲醇。

曹凯等人曾对间歇反应的液相混合物直接水解, 用气相色谱检测水解样, 测定其中的甲醇含量, 从而计算出甲醇的选择性。这种方法存在明显的不足: 首先, 液相混合物中发烟硫酸的浓度还时比较高, 水解前要用大量的水稀释反应液相混合物, 这样会产生大量的稀硫酸, 并且不能再度循环利用, 造成原材料浪费; 其次: 反应中使用的催化剂 I₂ 比较昂贵, 直接水解无法回收利用, 经济上很不合理; 再次, 水解后的液相混合物酸性比较强, 直接将液相样用色谱检测, 对色谱及色谱柱的危害比较大, 很不科学; 第四, 水解反应在酸性条件下, 水解不充分; 第五, 这种方法只能用于检测, 离最终的目的产物甲醇较远, 并没有得到较纯的甲醇。

对比前人的研究结果, 我们采取了模拟工业生产的方法, 对液相混合物采取先蒸馏后水解, 这样就可实现有用成份的回收利用, 并且可以制得纯度较高的产品甲醇。其过程详述如下:

5.4.1 液相混合物中 I₂ 和 SO₃ 的分离

在实验室里, 我们采用的分离装置如图 5.7 所示。鉴于 SO₃ 和 I₂ 的物理性质, 采用常压蒸馏, 当温度升至 100℃左右时, 釜液开始沸腾, 釜液中未反应的游离 SO₃ 被蒸馏出, I₂ 开始出现升华, 随着加热温度的升高, 升华的 I₂ 会溶解于冷凝下来的液体 SO₃ 中而被带出来, 这样我们便可以达到回收 SO₃ 和 I₂ 的

目的。当釜温升至 170℃时，釜液中的游离 SO_3 因浓度降低而不易被蒸出时停止加热。此时分离出来的主要是 SO_3 和 I_2 ，工业生产时这部分可以回收利用。

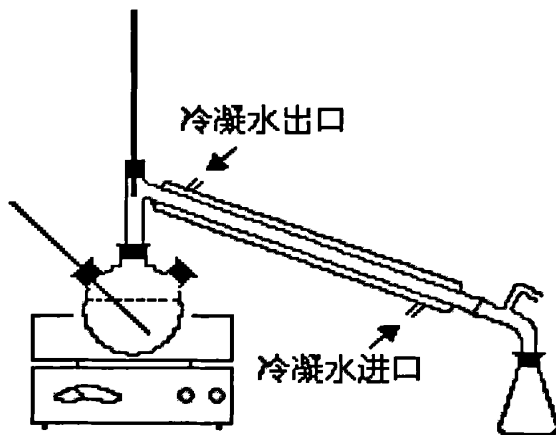


图 5.7 液相产物的蒸馏装置示意图

5.4.2 液相混合物中硫酸氢甲酯的分离

此时的分离装置与分离 I_2 和 SO_3 的装置相同，如图 5.7 所示。液相混合物中的 I_2 和 SO_3 分离结束后，待釜温降低后改用减压蒸馏，真空度 0.09MPa 控制釜温在 180℃左右，随着蒸馏的进行，釜液的温度逐渐升高，硫酸单甲酯开始被蒸出，在蒸出的过程中变为硫酸二甲酯，温度再升高，一部分硫酸二甲酯开始分解为二甲醚，而且釜液中一部分液体在高温下被浓硫酸氧化，同时一部分浓硫酸被还原为二氧化硫被蒸出。这个时候得到的馏出液主要为硫酸二甲酯。待蒸馏完毕，釜液主要为高浓度的硫酸，工业化生产时，可以重新将其浓度调整后循环利用。实验中发现：温度较高时，硫酸二甲酯会部分分解为二甲醚和 SO_3 ，同时三口烧瓶液相样中的有机物因高温碳化比较严重。我们曾收集过常压蒸馏中产生的不凝性气体样，经碱洗，干燥后用气相色谱测定，发现气体中含有少量二甲醚。另外，我们分别用氯化钡和盐酸酸化过的氯化钡溶液检验这些不凝性气体的组成，发现通入气体后，溶液中均有白色沉淀产生，前者说明这些气体中含有 SO_3 ，后者说明这些气体中含有 SO_2 或 CO_2 。为此我们将该气体通过酸性重铬酸钾溶液中，发现溶液很快由橙色变为蓝绿色，这说明该气体中含有还原性气体 SO_2 ，这部分 SO_2 是因为有机物被 SO_3 或浓硫酸氧化而产生的。

实验中，我们将蒸馏出的硫酸二甲酯溶液在气相色谱—质谱上进行了分析，

其结果见图 3.4-1~3.4-6:

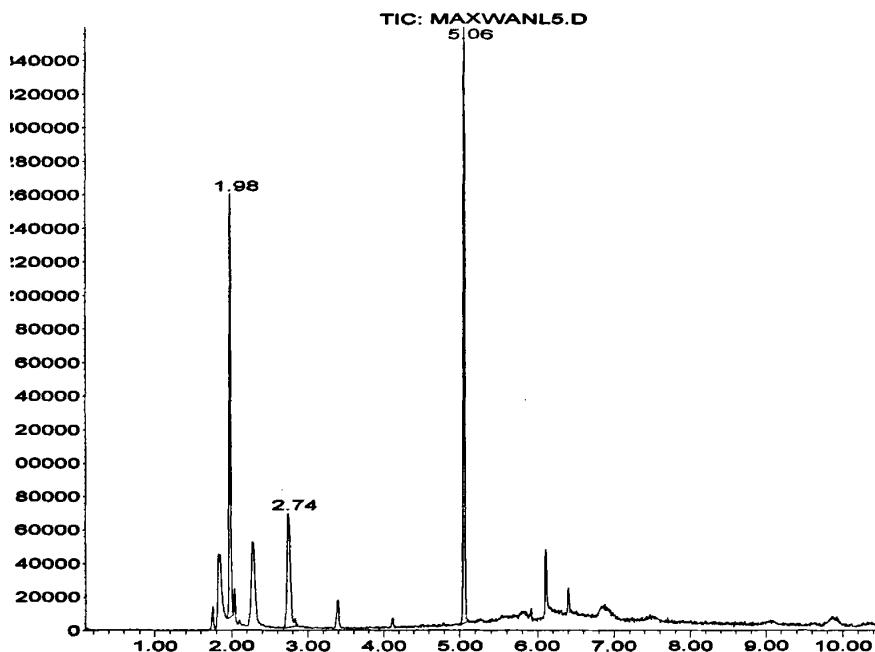
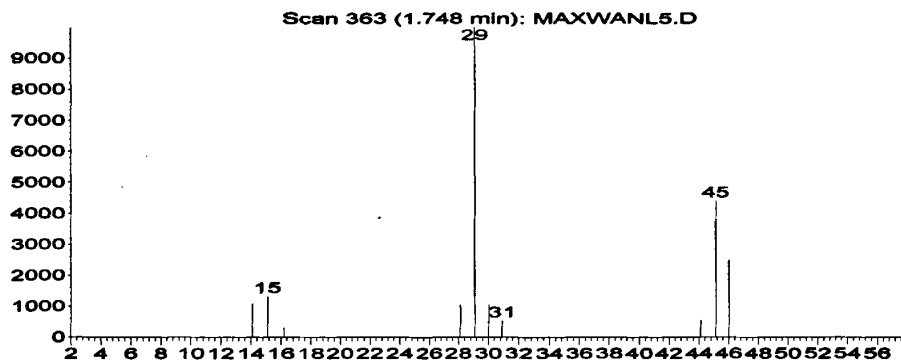


图 3.4-1 液相产物蒸馏馏出液的色谱谱图



ince

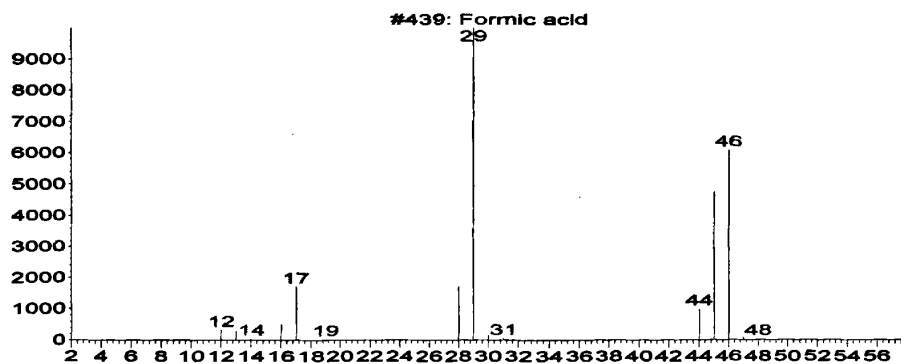
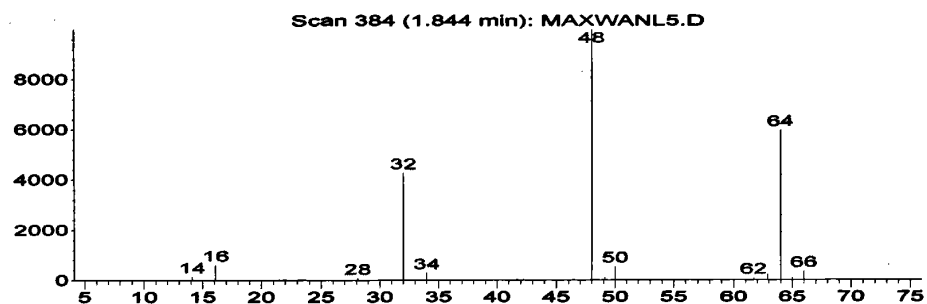


图 3.4-2 液相产物蒸馏馏出液的检测质谱谱图与标准物质的质谱谱图对比



ince

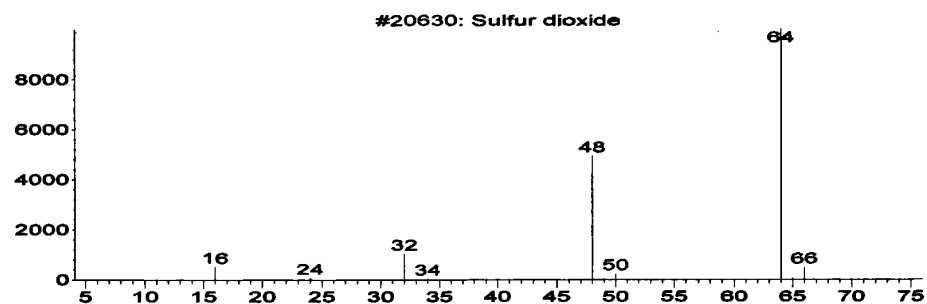
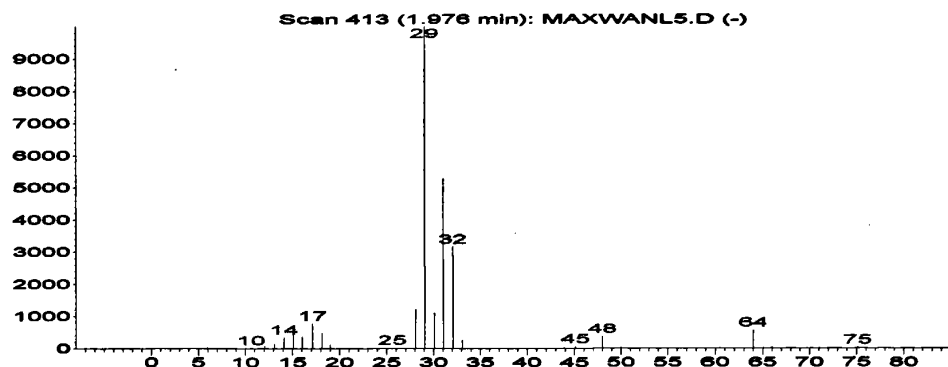


图 3.4-3 液相产物蒸馏馏出液的检测质谱谱图与标准物质的质谱谱图对比

ince



ince

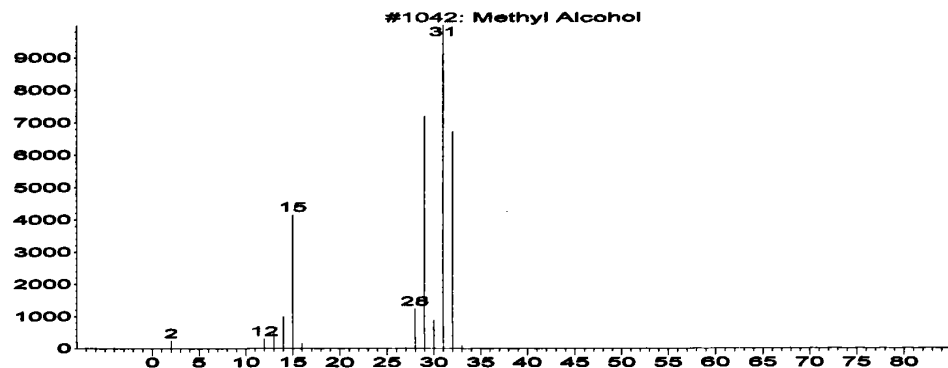
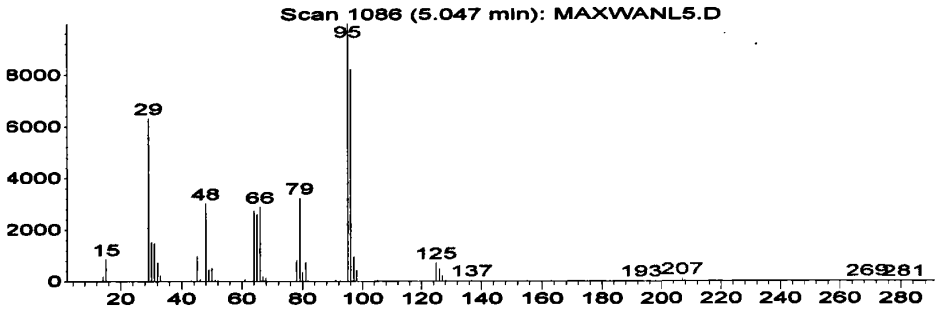


图 3.4-4 液相产物蒸馏馏出液的检测质谱谱图与标准物质的质谱谱图对比



nce

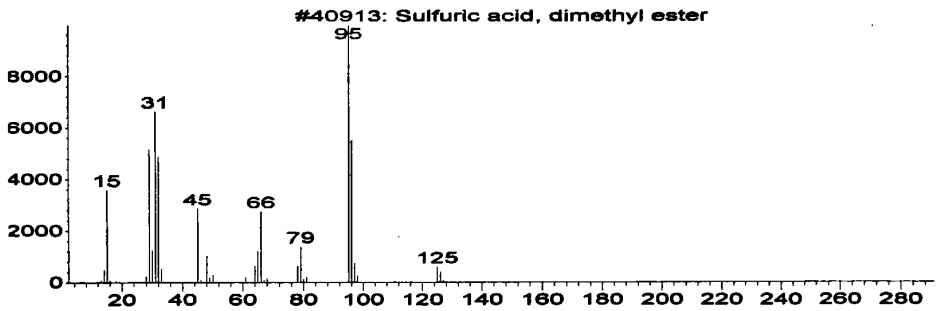
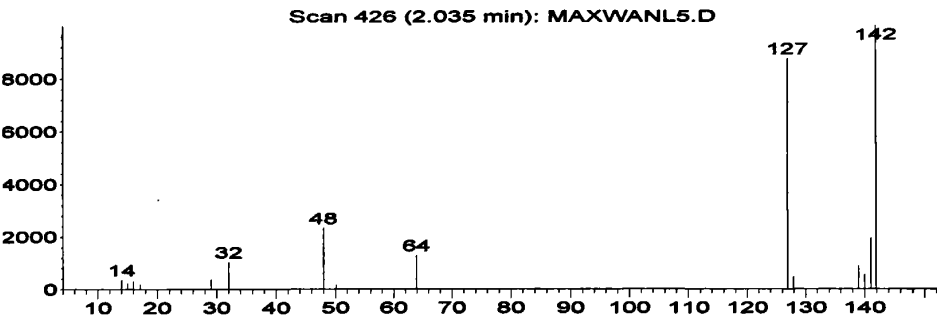


图 3.4-5 液相产物蒸馏馏出液的检测质谱谱图与标准物质的质谱谱图对比

nce



nce

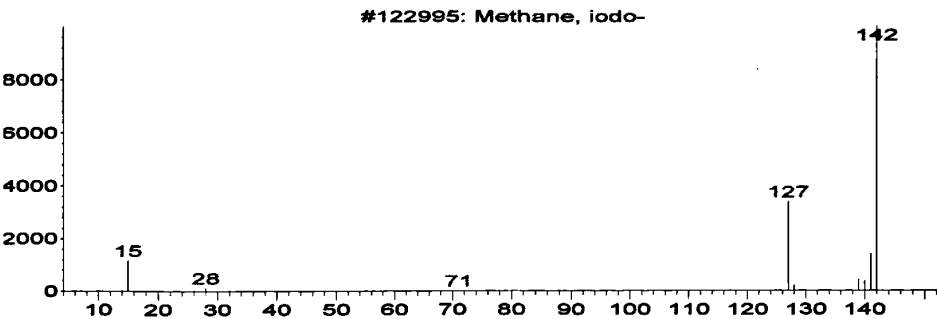


图 3.4-6 液相产物蒸馏馏出液的检测质谱谱图与标准物质的质谱谱图对比

其中图 3.4-1 为液相产物蒸馏馏出液的气相色谱联谱图。在该谱图上经质谱结果确认：1.844min 时出的峰为 SO_2 ，1.976min 时出的峰为 CH_3OH ，5.047min 时出的峰为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ，2.035min 时出的峰为 CH_3I ，其余的峰均与检测物质无关，是色谱柱成分流失。3.4-2~3.4-6 为标准物质质谱谱图与检测组分质谱谱图的对照。

由检测结果，我们可以看出，蒸馏出的溶液中含有： CH_3OH ， SO_2 ， CH_3I 和 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ，其中主要成分为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 和 CH_3OH 。

由色质联用的结果我们推测：在该反应过程中，首先是发烟硫酸中质子化的 I_2^+ ， I^+ ，作为亲电试剂进攻甲烷而生成 CH_3I 和 HI ，虽然资料表明，甲烷在高温下很难和单质 I_2 发生反应，但是由于发烟硫酸的存在，而使单质 I_2 活化为质子碘。前已述及质子碘具有极高的标准氧化还原电势： $E_{\text{I}^+/\text{I}_2}^0 = +1.44 \text{ v}$ ，根据 Xiao gang 的理论，质子碘作为亲电试剂进攻甲烷是可行的，然后硫酸做为亲核试剂再进攻 CH_3I 生成 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 。

曹凯等人，曾用碘不同形态的化合物： KI 、 KIO_3 、 CH_3I 为催化剂，在发烟硫酸中催化氧化甲烷，实验结果表明，碘各种形态的化合物同样能对甲烷选择性氧化反应起催化作用。这说明，碘的各种形态的化合物在发烟硫酸溶液中可能都是以某种相同的活性形态存在，应是碘的单质或碘的某一离子形式。以 CH_3I 为催化剂催化甲烷和发烟硫酸的反应，结果表明反应可以顺利进行。这证明硫酸做为亲核试剂进攻 CH_3I 生成 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 是可行的。

前人的研究表明，液相中生成的是 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 而非 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ ，但我们的蒸馏液中却只有 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 。我们认为， $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 在硫酸溶剂中能够稳定存在，而在蒸馏的过程中两分子的 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 转化为 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 。至于蒸馏液中的 CH_3OH ，我们则认为是高温下硫酸分解为 SO_3 和 H_2O ，这部分水也被蒸馏而出，在蒸馏的蒸汽中与 CH_3I 、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 或 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 反应生成甲醇。事实上，我们在蒸馏终止前一段时间也发现气体量增大，这可能就是硫酸因分解生成 SO_3 而引起的。蒸馏液中的 SO_2 则是因其溶解于溶剂中而被检测到的。

5.4.3 硫酸二甲酯的水解

通过前面两步的分离，我们将硫酸二甲酯从反应的混合液中分离出来，下一步是将蒸馏出来的馏分进行水解，得到最终的目的产物——甲醇，水解装置如图 5.8 所示。

步骤如下：配制 5mol/l 的 NaOH 溶液 50ml，将其置于三口烧瓶中，再将蒸馏所得硫酸二甲酯的缓慢倒入其中，在 80℃ 的水浴中搅拌水解 3 小时。

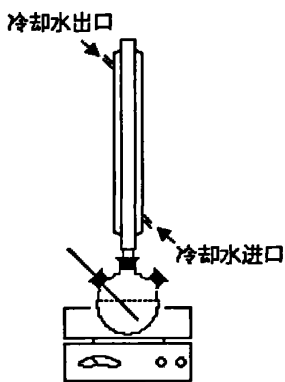


图 5.8 硫酸二甲酯水解装置示意图

在实验中我们发现，开始时，溶液中无晶体析出，但当水解一段时间后，开始有晶体析出。随着水解反应的进行，硫酸二甲酯的水解量增大，这时便会有较多的硫酸和甲醇生成，硫酸与 NaOH 反应生成 Na_2SO_4 ，当 Na_2SO_4 溶液浓度增高时，与其饱和溶液呈平衡的含结晶水的硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，便会以晶体的形式析出。

硫酸二甲酯的水解过程亦可用蒸馏水直接水解。虽然水解和酯化反应是一可逆的过程，但后面的精馏过程中，甲醇不断被精馏出，溶液中的甲醇的含量逐渐降低，这使得反应不断向水解方向进行。

5.4.4 甲醇的精馏

将水解完的硫酸二甲酯溶液直接精馏，便可得到浓度较高的甲醇—水溶液（甲醇浓度约为 92%）。精馏装置简图如图 5.9 所示。

精馏过程中，当温度升至 95℃ 时釜液开始沸腾，分馏柱馏出口慢慢出现液滴，馏分的温度稳定在 65℃ 左右，当馏出液温度急剧升高时停止精馏。将得到

的馏分用 GC900A 气相色谱分析，其中仅有甲醇和水两种组份，且甲醇的含量高达 92% 以上。

因为水解反应和酯化反应是可逆反应，因此，实验中为了让蒸馏出的硫酸二甲酯充分水解，我们采用加碱的办法使水解生成的酸及时与碱中和而使反应不断向水解的方向进行。实际上也可以采用直接加水水解精馏的方法，即在釜液中，蒸馏液在高温下与水发生水解反应，反应生成的甲醇被精馏出，这样反应依然可以向水解的方向进行。

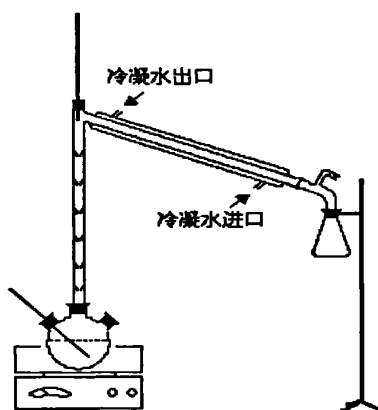


图 5.9 水解液精馏装置示意图

由上面的分析可以看出，甲烷经过部分催化氧化反应，反应产物再经蒸馏、水解制得的甲醇水溶液不含其他物质，其热力学性质与普通甲醇水溶液完全一样，可以进一步采用精馏的方法得到纯甲醇。这一过程对该工艺的工业化应用有着十分重要的指导意义。

5.5 小结

本章讨论了以鼓泡塔为主要反应装置的甲烷液相连续催化氧化反应，考察了气体流量、系统压力、液体流量和反应温度对反应的影响；探讨了甲烷液相连续催化氧化制甲醇的工艺流程；采用将反应后液相混合物经蒸馏，水解，精馏的方法得到了最终产品甲醇。

从以上实验结果和讨论中，我们得到了如下的结论：

(1) 本研究设计使用的鼓泡塔反应器可以用于碘催化下的甲烷液相部分氧化反应，能够实现气液相物料连续投入，液相产物的连续导出；

(2) 碘催化下的甲烷液相连续部分氧化反应的优化工艺条件为：催化剂 I_2 的加入量为 $0.099 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，溶剂为 50%(wt)发烟硫酸，反应温度为 453 K，反应压力 2.0 MPa，气体流量 400ml/min，液相流量 6ml/min，反应最高单程转化率可达 45 %左右；

(3) 采用蒸馏、水解、精馏的分离工艺可以实现未反应的 SO_3 、浓硫酸及催化剂碘的回收，并得到最终产物甲醇；同时证明蒸馏产物经水解后与普通甲醇水溶液的性质相同，采用精馏即能达到生产要求；

(4) 实验证明碘催化下的甲烷液相连续氧化制甲醇的工艺是成功的，可以基本实现原料和产品的连续投入和产出，该工艺的工业化前景广阔。

第六章 溶剂循环和硫酸二甲酯水解

在第五章，我们对甲烷液相连续催化氧化制甲醇的工艺进行了探讨，在液相产物的分离工艺中，我们采用蒸馏、水解、精馏的分离方法得到了最终产物甲醇。本章继续深入探讨分离工序。

6.1 分离实验中存在的问题及实验方案的调整

目前，在我们的实验过程中，主要存在以下的一些问题：

1. 在分离 SO_3 和 I_2 时不容易分离完全，容易有部分 I_2 进入硫酸二甲酯分离区；

2. 分离前后产物不一致，分离完 SO_3 和 I_2 之后，釜液由硫酸和硫酸氢甲酯构成，继续分离应得到硫酸氢甲酯，实际情况我们得到的是硫酸二甲酯；

3. 分离硫酸二甲酯过程中有白色烟雾伴随产生；

4. 产物分离后，釜残颜色有变化，怀疑有产物炭化。经过多次试验发现，特别是在硫酸单甲酯浓度较低时更不容易分离出产物，得到得产物量比较少，釜液中碳化现象比较严重。

针对以上问题，我们的分离实验也进行了相应的调整：

1. 根据 I_2 的性质， I_2 易升华，但 I_2 的升华不是在一个特定的凝固点升华，而是在一个很大的温度范围内均可升华，这样就有部分 I_2 进入硫酸二甲酯的分离区域，为了充分回收 I_2 ，我们采用的方案是分离了 SO_3 后，对剩余釜液抽真空，这样可将烧瓶中反应液中的大部分 I_2 分离出来，观察釜液颜色变化就可以发现，当 SO_3 和 I_2 完全蒸出时，釜液为无色的接近透明的液体。

2. 分离硫酸二甲酯时，始终伴随有白色烟雾，进行色谱分析，产物中有二甲醚和 SO_2 ，蒸出的硫酸二甲酯进行气质联用分析，证明产物中有 SO_2 和硫酸二甲酯，根据分析， SO_2 在硫酸溶液中可以溶解，但是溶解在反应液中的 SO_2 在前面分离 SO_3 时很容易分离出来，因此怀疑此时 SO_2 的产生是高温时烧瓶中有产物分解，如硫酸单甲酯，硫酸二甲酯，硫酸的分解。

烧瓶中反应液的核磁分析证明其中有硫酸氢甲酯，而且不会有硫酸二甲酯，这是几位做发烟硫酸体系的实验者的共同结果。我们的产物分析发现核磁碳谱

有两个峰，均为单甲基峰，过去我们认为是硫酸氢甲酯峰和甲醇峰，因为我们分析中加入了 D_2O ，所以认为有部分甲醇产物。我们把分离出的硫酸氢甲酯进行气质联用分析，发现产物是硫酸二甲酯、 CH_3I 和 SO_2 ，并且没有硫酸氢甲酯，这样侧面验证了我们反应产物中核磁共振检测结果二个峰中单甲基峰应该是硫酸氢甲酯和 CH_3I ，因为 Perrina 实验用的催化剂和我们不同，我们采用 I_2 作为催化剂，而分离出的产物中会有少量 CH_3I ，说明我们的反应产物中的确会有硫酸单氢酯和 CH_3I ，而且很有可能在分离的高温条件下，产物硫酸单甲酯反应生成硫酸二甲酯：



以上物质的分离直接影响到我们产物的收率及硫酸溶剂的循环使用，因此我们针对以上分离中出现的问题，在分离时采用减压蒸馏。实验结果证明减压蒸馏和常压蒸馏的结果完全一样，不仅依然始终有白色烟雾，而且反应釜液也没有明显变化，我们分析可能是烧瓶反应液中含有的硫酸二甲酯量很少，减压蒸馏对无机酸硫酸几乎不起什么作用，而硫酸溶液中硫酸二甲酯浓度过低，所以真空蒸馏没有达到效果。由此，我们进行了溶剂的循环试验。

6.2 溶剂循环试验

对于液—液两相物系的分离，被分离相的浓度提高，对分离过程是有利的。同样，对于我们硫酸和硫酸氢甲酯的液相混合物来说，硫酸单甲酯浓度的升高对于分离过程同样有利。我们初步计算了液相产物中硫酸氢甲酯的含量：加入液相产物 450ml，经过分离后得到的硫酸二甲酯换算成硫酸氢甲酯的量约为 37ml，这样我们可以得到硫酸氢甲酯在液相产物中的体积百分含量为 8.2% 左右。如果我们将液相产物中硫酸氢甲酯的含量提高到 50% 左右，此时采用真空分离，应该能有效降低分离温度；同时蒸馏时我们只将液相产物中的硫酸氢甲酯浓度从 50% 降到 20%，这样可以有效避免因分离温度过高、分离时间较长引起的物系分解、产物炭化，使得产物收率增大，也有利于硫酸的循环利用，这样我们安排了溶剂循环实验。

6.2.1 以发烟硫酸为溶剂的循环

为了考察反应产物中硫酸单甲酯浓度的变化对甲烷液相催化氧化反应的影响，我们首先采用新鲜发烟硫酸作为溶剂进行了溶剂循环实验，实验结果见表 6.1。

由表 6.1 可以看出在以发烟硫酸为溶剂的循环中，前三次没有补加 SO_3 ，甲烷的转化率下降较快，第四次补加 SO_3 后，甲烷的转化率得到很大提高，第五次不加 SO_3 ，甲烷的转化率继续下降，第六、七次连续补加 SO_3 后，甲烷的转化率可明显提高；而且经观察循环过程中的釜液，循环后的釜液颜色相比较没有循环的釜液颜色明显加深。

表 6.1 新鲜发烟硫酸的溶剂循环

次数	碘/g	发烟硫酸/ml	三氧化硫/ml	压力/Mpa	转化率
1	1.0055	70		4	0.8984
2				4	0.6847
3				4	0.1885
4			35	4	0.5581
5				4	0.2736
6			35	4	0.7811
7			35	4	0.8511

由此我们判断：发烟硫酸溶剂经过循环可以提高釜液中硫酸氢甲酯的含量；甲烷转化率的下降主要是由于 SO_3 浓度的降低造成的，不受硫酸氢甲酯含量增加的影响；发烟硫酸可以在反应结束后不经分离，适当补充 SO_3 后可以继续用于反应过程。

6.2.2 以分离完 SO_3 和 I_2 的釜液为溶剂的循环

实验中考虑到反应产物中的 SO_3 和 I_2 可以回收使用，同时为了考察分离完 SO_3 和 I_2 的釜液是否可以继续作为溶剂使用，我们将甲烷液相连续催化氧化反应产物首先进行了蒸馏分离完 SO_3 和 I_2 ，再将分离完 SO_3 和 I_2 后的釜液作溶剂进行循环实验。这部分实验我们一共进行了两组实验考察，每次加入的催化剂的量不同。实验结果见表 6.2、6.3。

表 6.2 分离完 SO_3 和 I_2 后的釜液作溶剂

次数	I_2/g	液体三氧化硫/ml	压力/MPa	釜液/ml	转化率
1	1.002	30	4	35	0.6206
2		30	4		0.6201
3		30	4		0.4018
4		30	4		0.4563
5		30	4		0.7284

表 6.3 分离完 SO_3 和 I_2 后的釜液作溶剂

次数	I_2/g	液体三氧化硫/ml	压力/MPa	釜液/ml	转化率
1	0.4988	30	4	35	0.5928
2		30	4		0.5889
3		30	4		0.5147
4		30	4		0.6734
5		30	4		0.7088

由表 6.2、6.3 的结果可以看出两组实验的规律基本相同，甲烷的转化率都先有一个降低的过程，然后又升高的过程。这个试验的结果也间接的证明了，发烟硫酸浓度的不同会影响甲烷液相催化氧化反应的进行，导致甲烷的转化率的改变。随着发烟硫酸浓度的增大，甲烷的转化率逐渐增大，但当发烟硫酸浓度超过 62% 时，甲烷的转化率会随发烟硫酸浓度的增大而减小，这是由于发烟硫酸浓度过高，使得其中所含硫酸的量大幅度减少，这对硫酸的亲核取代反应又是不利的，这也是甲烷转化率会降低的原因；之后由于加入 SO_3 的量远超过硫酸的量，反应转变为 SO_3 和甲烷在 I_2 催化下的反应，导致甲烷的转化率持续提高，而且前人的试验结果也证明了：在 I_2 催化下，甲烷和 SO_3 可以发生反应，而且能够取得较高的转化率。

由此我们得出：用分离完 SO_3 和 I_2 后的釜液作溶剂， I_2 仍然具有催化作用，加入催化剂 I_2 的量的多少会影响甲烷的转化率；甲烷液相催化氧化反应仍然可以进行，甲烷可以保持一个较高的转化率；甲烷的转化不受溶剂中硫酸氢甲酯含量增加的影响。

6.2.3 以硫酸二甲酯为溶剂的循环

以上我们采用了发烟硫酸、分离完 SO_3 和 I_2 后的釜液分别作溶剂做循环试验，考察了硫酸氢甲酯浓度的提高及其对甲烷转化率的影响，发现硫酸氢甲酯

含量的提高在一定范围内对甲烷的转化率没有太大的影响,因此我们考虑是否可以以硫酸二甲酯为溶剂,进一步考察硫酸二甲酯含量的增加对甲烷转化率的影响。为此,我们以不同质量分数硫酸二甲酯与发烟硫酸作溶剂, I_2 作催化剂考察甲烷转化率的变化情况。实验中我们安排了 W=10%、20%、30%、40%、50%和 70%六个质量分数对该反应的影响。

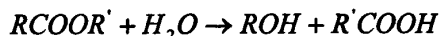
表 6.4 以不同质量分数硫酸二甲酯与发烟硫酸作溶剂

试验次数	I_2 /g	硫酸二甲酯 /ml	发烟硫酸 /ml	质量百分含量	转化率
1	1.0	8.02	50	0.1	0.6974
2	1.0	18.2	50	0.2	0.6955
3	1.0	31.205	50	0.3	0.6462
4	1.0	48.54	50	0.4	0.5598
5	1.0	72.81	50	0.5	0.4514
6	1.0	71.94	50	0.7	0.1745

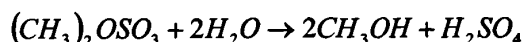
由上表可以看出随着硫酸二甲酯对发烟硫酸质量分数的增高,甲烷的转化率逐渐降低。由此,我们可以判断硫酸二甲酯含量的增加,抑制了甲烷催化氧化反应的进行,造成甲烷转化率的下降。该试验结果可以指导我们在设计溶剂循环时,要考虑硫酸二甲酯在反应过程中转变为硫酸二甲酯的情况,适当的控制反应条件,并且设计合理的循环次数。

6.3 产物的水解试验

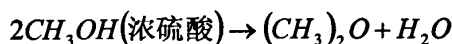
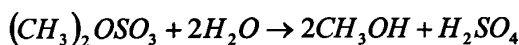
产物水解实验也即硫酸二甲酯的水解试验。硫酸二甲酯的水解是依据酯类水解反应的原理进行的。酯类的水解可以表示为以下方程式:



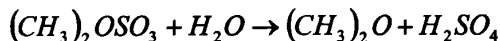
可见,酯类的水解产物是醇和酸,可以理解为酯上的一个甲基结合了水的一个羟基,而剩余的基团则结合了氢。同理,硫酸二甲酯的水解产物也是醇和酸,为甲醇和硫酸。其水解的原理可以用以下的方程式来说明:



由于甲醇在浓硫酸环境下会发生分子间的脱水反应生成二甲醚,其方程式如下:



故硫酸二甲酯的水解总方程式为：



根据理论，硫酸二甲酯的水解可以在碱性条件下水解，也可以在酸性条件下水解。首先，我们在碱性条件下进行了硫酸二甲酯的水解试验；但是，碱中和造成带入新物质，而且不利于水解溶剂的硫酸循环，因此，我们将硫酸二甲酯在酸性条件水解，即将分离出来的硫酸二甲酯直接与水按比例混和，进行水解实验，同样得到的甲醇产物，釜液为稀硫酸，以后生产中水解可以条件可以采用此方案。

6.3.1 硫酸二甲酯在中性水中水解制甲醇

该实验的实验装置如图 6.1 所示。该装置可以边水解边精馏，更有利于硫酸二甲酯的水解。

用量筒量取 35ml 硫酸二甲酯，并置于三口烧瓶中，再用量筒量取 200ml 水置于盛有硫酸二甲酯的三口烧瓶中。组装好实验装置，开冷凝水、磁力搅拌及加热开关。顶上有馏分馏出时，三口烧瓶内液体的温度为 98℃，精馏柱顶上温度为 65℃，随着精馏的进行，顶上温度逐渐升高，待顶上温度升至 80℃时停止蒸馏。

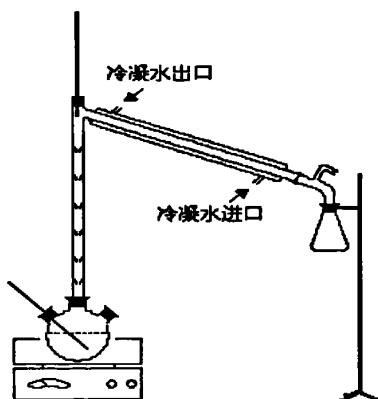


图 6.1 硫酸二甲酯水解制甲醇实验装置

经过多次的反复试验证明：所得馏分经色谱分析为甲醇的水溶液，且其纯

度均在 97% 以上，所得甲醇溶液的体积为：25.5ml，硫酸二甲酯的水解率为：85.3%（理论得到甲醇的体积应为 25ml）

6.3.2 硫酸二甲酯在碱性氢氧化钠溶液中水解制甲醇

考虑到在碱性条件下，酯的水解将更充分更彻底，因此我们按照理论的计算量将水换成与硫酸二甲酯的物质的量相同的氢氧化钠溶液。试验装置如图 6.1 所示。硫酸二甲酯在碱性氢氧化钠溶液中水解制甲醇的实验过程与硫酸二甲酯在中性水中水解制甲醇的实验过程基本相同。

实验结果为：35ml 硫酸二甲酯在 150ml、5mol/l 的氢氧化钠溶液中水解得到 26ml，浓度 97% 以上的甲醇溶液，硫酸二甲酯的水解率为：87%。

6.3.3 硫酸二甲酯水解制二甲醚

在 6.3.1 和 6.3.2 两小节里面我们考察了硫酸二甲酯水解制甲醇的实验过程，并相应的得到了硫酸二甲酯的水解率，在做以上两个实验的同时我们发现在水解实验开始时，有部分不凝性的气体从冷凝管排出，我们收集了部分气体，经气相色谱检验为二甲醚。因此，我们设想用硫酸二甲酯制取二甲醚。

经实验，我们发现：硫酸二甲酯水解制二甲醚与硫酸二甲酯水解制甲醇的过程基本相同，只是所加的水量要比硫酸二甲酯水解制甲醇少，且因二甲醚常温常压下为气体，因此要收集在气袋中。其实验装置如图 6.2 所示。

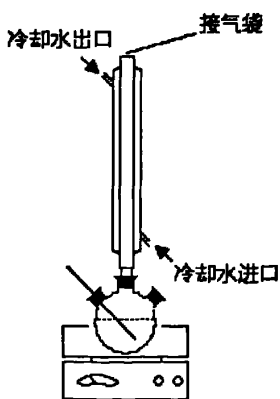


图 6.2 硫酸二甲酯水解制二甲醚实验装置

随着硫酸二甲酯水解制二甲醚过程的进行，水解生成的水使得硫酸溶液的

酸度不断降低，因而使得水解过程越来越难，这也可以从下文的表中看出。

因此，硫酸二甲酯水解制二甲醚的过程不充分，尤其是初始加水越多硫酸二甲酯水解成二甲醚的量就越少。因生成的二甲醚是气体，不易于计量，因此我们将没有水解成二甲醚的那部分硫酸二甲酯加碱充分水解制得甲醇，再通过甲醇的量反算出没有水解成二甲醚的那部分硫酸二甲酯的量，从而求出硫酸二甲酯水解制二甲醚的水解率。实验的结果如表 6.5 所示。

表 6.5 硫酸二甲酯水解制二甲醚实验结果

序号	DMS 加入量/ml	H ₂ O 加入量/ml	$n_{\text{DMS}}:n_{\text{H}_2\text{O}}$	水解残液量/ml	蒸馏出的甲醇量/ml	制备二甲醚的 DMS 水解率%
1	35	6.7	1: 1	31.8	0	100%
2	35	13.3	1: 2	32.5	2.4	91.98%
3	35	33.3	1: 5	47.6	3.2	89.31%
4	35	53.3	1: 8	81.0	16.5	44.88%
5	35	66.5	1: 10	90.5	15.5	48.22%
6	35	86.5	1: 13	112.5	17.4	41.87%
7	35	99.8	1: 15	123.5	18.0	39.87%
8	35	133.1	1: 20	159.2	18.2	39.20%

从上表可以看出，硫酸二甲酯水解制二甲醚初始加入的水量越少越好，但是至少要达到水解反应的理论配比。大量的实验表明：较好的水解温度范围为：110~120℃。

6.4 小结

本章对分离实验中存在的问题进行了剖析，并相应的调整了实验方案，进行了溶剂循环实验，并对产物的水解实验进行了进一步的讨论。

从以上实验结果与讨论中，我们可以得出以下结论：

(1) 将常压蒸馏改为减压蒸馏后，实验现象未发生明显的改变，证明了液相产物中硫酸氢甲酯含量较少；

(2) 发烟硫酸溶剂经过循环可以提高釜液中硫酸氢甲酯的含量，发烟硫酸可以在反应结束后不经分离，适当补充 SO₃ 后可以继续用于反应过程；

(3) 用分离完 SO₃ 和 I₂ 后的釜液作溶剂，I₂ 仍然具有催化作用，加入催化剂 I₂ 的量的多少会影响甲烷的转化率；甲烷液相催化氧化反应仍然可以进行，

甲烷可以保持一个较高的转化率；甲烷的转化不受溶剂中硫酸氢甲酯含量增加的影响；

(4) 以硫酸二甲酯为溶剂，随着硫酸二甲酯对发烟硫酸质量分数的增高，甲烷的转化率逐渐降低，硫酸二甲酯含量的增加，抑制了甲烷催化氧化反应的进行，造成甲烷转化率的下降；

(5) 产物的水解实验证明，硫酸二甲酯在中性水、碱性氢氧化钠水溶液中都可以水解生成甲醇；硫酸二甲酯与水采用不同的摩尔比时，可以控制生成产物二甲醚和甲醇的量；硫酸二甲酯较好的水解温度范围为：110~120℃。

第七章 结论与展望

7.1 本论文的主要工作及结论

在本研究过程中我们结合前人的研究成果，对碘催化甲烷液相氧化反应的机理进行了进一步的探讨；采用测量甲烷浓度随反应时间的改变情况考察了甲烷液相部分催化氧化反应的动力学；研究了以发烟硫酸为溶剂、碘为催化剂，鼓泡塔反应装置下甲烷液相部分氧化反应的连续化进行情况；设计了碘催化条件下，以发烟硫酸为溶剂的甲烷液相连续部分催化氧化制甲醇的工艺流程；最后对液相产物的蒸馏、水解、精馏进行了讨论。

通过对实验现象的分析讨论，我们得到以下结论：

1. I_2 的催化机理为亲电取代反应，发烟硫酸中的 SO_3 和 H_2SO_4 对反应的顺利进行起了至关重要的作用，二者缺一不可；

2. 甲烷液相部分氧化反应的宏观动力学研究表明该反应属于反应控制的一级反应；碘催化甲烷液相部分氧化反应的活化能 $E=9.54kJmol^{-1}$ ；

3. 碘催化下，以发烟硫酸为溶剂的甲烷液相连续催化氧化反应的最优反应温度是：180℃；

4. 碘催化下，以发烟硫酸为溶剂的甲烷液相连续催化氧化反应的最优甲烷流速：400ml/min；

5. 碘催化下，以发烟硫酸为溶剂的甲烷液相连续催化氧化反应的最优液相进料量为：6ml/min；

6. 碘催化下，以发烟硫酸为溶剂的甲烷液相连续催化氧化反应的最优系统压力为：2.0MPa；

7. 本研究使用的鼓泡塔反应器可以用于碘催化下的甲烷液相部分氧化反应，能够实现气液相物料连续投入，最终产品的连续产出；

8. 采用蒸馏、水解、精馏的分离工艺可以实现未反应的 SO_3 、浓硫酸及催化剂碘的回收，并得到高纯度的最终产物甲醇；同时证明蒸馏产物经水解后与普通甲醇水溶液的性质相同，采用精馏即能达到生产要求。

9. 实验证明碘催化下的甲烷液相连续氧化制甲醇的工艺是成功的，可以基

本实现原料和产品的连续投入和产出，该工艺的工业化前景广阔。

7.2 今后工作的展望与建议

从前人的研究成果和我们的探索，可以看出，甲烷液相部分氧化反应具有良好的工业化应用前景。我们实验室的研究也表明：以发烟硫酸为溶剂，碘为催化剂催化氧化甲烷制甲醇效果较好。虽然世界各国研究甲烷液相部分氧化反应的科学家不少，但是目前主要致力于反应机理的研究，至今尚未完全清楚该反应的机理。由于我们是首次进行甲烷液相连续催化氧化制甲醇工艺的探索性实验，而且受实验条件限制，尚有许多工作没有开展，有些工作做的较为粗糙，仅仅进行了初步研究工作。

在实验中我们发现整个甲烷液相连续催化氧化制甲醇的工艺还存在下列不足：

1. 高温下的发烟硫酸和纯硫酸对工业常用的材质都具有严重的腐蚀问题，并且面临环境污染、操作条件苛刻的问题，这些不利条件都限制了该工艺的工业化；

2. 催化剂碘价格昂贵，而且碘的升华、凝华给分离回收带来了一定的困难，限制了它的大规模应用；

3. 在分离硫酸氢甲酯的过程中，我们发现很难得到硫酸氢甲酯，釜液中碳化现象比较严重，并且硫酸单甲酯浓度较低时不易蒸出；

4. 甲烷部部分氧化反应的反应机理至今尚不是很明确。

基于以上的不足，我们建议今后工作的方向可从如下几点出发考虑：

1. 开发适合发烟硫酸反应体系的反应器，尽可能降低发烟硫酸对设备的腐蚀；或者探索研究新的溶剂体系替代发烟硫酸体系；

2. 开发适合发烟硫酸体系的无毒、无污染、低成本的新型催化剂替代碘催化剂；

3. 采用新的工艺过程处理反应釜液或改进目前的处理方法，建立更好的液相产物分析的方法；

4. 对于甲烷液相部分氧化过程中的催化过程、反应过程进行进一步研究，探讨甲烷液相部分氧化反应的催化机理和可能的催化循环过程，为甲烷液相部

分氧化反应的研究奠定相应的理论基础，从理论上增进对该反应的认识，并对实验过程进行指导；

5.继续探索甲烷液相催化氧化制甲醇的工业化方案，深入研究甲烷液相连续催化氧化制甲醇的工艺，进一步开发适合甲烷液相连续催化氧化反应的反应器形式。

总之，希望这些建议和意见能对以后的研究人员有所帮助和启发，使得甲烷液相部分氧化反应的机理更加明确清晰，工艺更加完善，尽早取得突破，实现工业化。

致 谢

在三年硕士研究生的学习生活中，始终得到我的导师张秀成教授的悉心指导和亲切关怀。本文的选题、研究和写作过程都倾注了恩师的大量心血。张老师渊博的学识、孜孜不倦的治学态度、平易近人的处事风格，对科研敏锐的洞察力都使我受益匪浅。三年来恩师在思想和学习工作上的循循善诱和谆谆教诲，以及生活上的关心和照顾，学生将永远铭记在心。在此学生谨向恩师致以最崇高的敬意和最衷心的感谢！

在课题研究的过程中，陈立宇副教授也对我的实验工作给予了大力支持和热心帮助。陈老师严谨求实的科研作风和乐观向上的生活态度使我终生受益，对陈老师在工作学习中提供的教导和帮助致以最诚挚的感谢！同时，我的实验还得到董武老师的无私帮助，在此一并表示感谢！

研究生洪林、虎锐、张璐璐、张瑾、张峰涛，以及华睿集团的李锋伟、李波对我的实验工作亦给予了大力的支持和帮助，在此对他们表示深深的谢意！

参考文献

- [1] 詹华,姚士,对我国能源现状及未来发展的几点思考[J],能源工程,2003,1-8.
- [2] 王庆一,中国能源现状与前景[J],中国煤炭,2005,31(2):22-27.
- [3] 邱中建,徐旺,中国油气勘探前景与展望[J],勘探家,2000,(5):5-8.
- [4] 门存贵,胡徐腾,天然气利用现状与展望[J],炼油设计,1999,29(9):3-9.
- [5] 赵春喜,崔连秀,保障我国石油安全的对策与建议[J],经济师,2005,(6):294.
- [6] Lunsford J H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century[J]. Catal Today, 2000, 63 (2-4): 165-174.
- [7] 唐炼,世界能源供需现状与发展趋势[J],国际石油经济, 2005,13(1):30-33.
- [8] 赵庆波,单葆国,世界能源需求现状及展望[J],中国能源, 2002,(2):34-36.
- [9] 周庆凡,世界能源开发利用现状和格局[J],中国能源,2002,(12):4-8.
- [10] 谢茂松. 甲烷的芳构化[J]. 石油化工. 1996, 25(8): 579-589.
- [11] 陈立宇,甲烷液相部分氧化制甲醇研究[M],西安交通大学博士学位论文,2006,9:1-115 .
- [12] Shilov A E, Shulpin G B. Activation of C-H bonds by metal complexes [J]. Chem Rev, 1997, 97(8): 2879-2932.
- [13] Goldshleger N F, Eskova V V, Shilov A E. Zh Fiz [J]. Khim, 1972, 46 :785-786.
- [14] Sen A. New J[J]. Chem, 1989, 13(10-11):756-760.
- [15] Lin M, Hogan T, Sen A. A Highly Catalytic Bimetallic System for the Low-Temperature Selective Oxidation of Methane and Lower Alkanes with Dioxygen as the Oxidant [J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(26): 6048-6053.
- [16] Kao L G, Hutson A C, Sen A. Low-temperature, palladium (II)-catalyzed, solution-phase oxidation of methane to methanol derivative [J]. J Am Chem Soc, 1991, 113(2): 700-701.
- [17] Istva T H, Rayamond A C, John M M, Kiss G. Low-temperature methane chlorination with aqueous platinum chlorides in the presence of chlorine[J]. Organometallics, 1993, 12(1):8-10.
- [18] Lin M, Hgan T E, Sen A. Catalytic Carbon-Carbon and Carbon-Hydrogen Bond Cleavage in Lower Alkanes. Low-Temperature Hydroxylations and Hydroxycarbonylations with

- Dioxygen as the Oxidant [J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118(19) :4574-4580.
- [19] Johansson L, Ryan O B, Tilset M. Hydrocarbon Activation at a Cationic Platinum(II) Diimine Aqua Complex under Mild Conditions in a Hydroxylic Solvent[J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(9): 1974-1975.
- [20] Shilov A E, Shteinman A A. Activation of saturated hydrocarbons by metal complexes in solution [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1977, 24(2-3): 97-143.
- [21] Periana R A, Doube J T, Evitt R E, Lottler D G, Wentreck P R, Voss G, Masuda T. A mercury-catalyzed high-yield system for the oxidation of methane to methanol [J]. *Science*, 1993, 259(15): 340-343.
- [22] 尹国川, 奚组威, 曹国英等. 一些无机盐对甲烷的液相选择催化氧化, 催化学报[J], 1997, 5(18): 402~405 .
- [23] Periana R A. Nature gas conversion II [M]. New York: Curry-Hyde H E, 1994:
- [24] Sen A, Benvenuto M A, Lin M. Selective Generation of Free Radicals from Epoxides Using a Transition-Metal Radical. A Powerful New Tool for Organic Synthesis [J]. *J Am Chem Soc*, 1994, 116(3):998-1003.
- [25] Kao L C, Hutson A C, Sen A. Low-temperature, palladium (II)-catalyzed, solution-phase oxidation of methane to methanol derivative[J]. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(2): 700-701.
- [26] Yasuhiro S, Mizuno N, Misono M. High-yield liquid-phase oxygenation of methane with hydrogen peroxide catalyzed by 12-molybdovanadophosphoric acid catalyst precursor[J]. *Appl Catal: A*, 1997, 158(1-2): L47-L51.
- [27] Piao D G, Inoue K, Shibasaki H, Taniguchi Y, Kitamura T, Fujiwara Y. An efficient partial oxidation of methane in trifluoroacetic acid using vanadium-containing heteropolyacid catalysts [J]. *J Organomet Chem*, 1999, 574(1): 116-120.
- [28] Raja R.Ratnasamy P, Direct conversion of methane to methanol [J]. *Appl Catal: A*, 1997, 158(1-2): L7-L15.
- [29] Olah G A, Hartz N, Rasul G, Prakash G K S. Electrophilic Substitution of Methane Revisited [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(4): 1336~1343.
- [30] Periana R A, Doube J T, Gamble S, Taube H, Satoh T, Fujii H. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to methanol derivation[J]. *Science*, 1998, 280(5363):

- 560-564.
- [31] Bjerrum N J, Xiao G, Hjuler A A. Process for the Catalytic Oxidation of Hydrocarbons [P]. Danmark . WO, 9924383, 1999: 05-20.
- [32] Xiao G, Yimin Zhu, Henning Birch. Iodine as catalyst for the direct oxidation of methane to methyl sulfates in oleum [J]. Appl Catal: A, 2004, 261: 91- 98.
- [33] Michalkiewicz B, Kalucki K, Sosnicki J G. Catalytic system containing metallic palladium in the process of methane partial oxidation[J]. J Catal, 2003, 215: 14- 19.
- [34] B.Michalkiewicz,K.Kalucki,J G Sosnicki.Catalytic system containing metallic palladium in the process of methane partial oxidation, Journal of Catalysis,2003(215),14-19.
- [35] 曹 凯,甲烷液相选择性催化氧化制甲醇的研究[M], 西北大学硕士学位论文, 2004:1-54
- [36] 陈立宇,杨伯伦,张秀成,董武,曹凯. V_2O_5 催化甲烷液相部分氧化工艺过程研究[J], 高校化学工程学报, 2006,(03)
- [37] 李锋伟. 甲烷液相催化氧化制甲醇的工艺研究[D], 西北大学, 2007.
- [38] Ohura K, Kataoka M. Photochemical conversion of methane [J]. J Mol Catal, 1988, 43(3): 371-379.
- [39] 蔚迟力 , 夏仕文, 沈润南, 李树本. 甲烷生物催化氧化制甲醇—甲基球菌 3021 中甲烷单加氧酶催化性能的研究[J]. 分子催化, 1997, 11(5): 349-353 .
- [40] 沈润南, 李树本, 蔚迟力, 马清泉. 甲烷单加氧酶的催化性能[J]. 催化学报, 1997, 18(4):310 -314.
- [41] 蔚迟力, 夏仕文, 李树本. 甲烷生物催化氧化制甲醇—固定化细胞催化剂的制备及其催化性能的研究[J]. 催化学报, 1997, 18(6): 503~507.
- [42] Ohura K, Kataoka M. Photochemical conversion of methane [J]. J Mol Catal, 1988, 43(3): 371-379.
- [43] Taylor C E, Noceti R P. New developments in the photocatalytic conversion of methane to methanol [J] . Catal Today, 2000, 55(3): 259-267.
- [44] 陈希慧, 李树本, 王永忠. MoO_3/TiO_2 和 WO_3/TiO_2 光催化分子氧氧化甲烷的活性[J]. 分子催化, 2000, 14(4): 245-246 .
- [45] Mu W, Herrmann J M, Picha P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquide

- Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified TiO₂[J]. Catal Lett, 1989, 3:73-75.
- [46] 陈庚良, 甲烷直接转化的新进展[J], 石油与天然气化工, 2002, 31(1):8-12.
- [47] 尹国川, 奚组威, 曹国英等. 一些无机盐对甲烷的液相选择催化氧化[J]. 催化学报, 1997(18):5, 402-405
- [48] J.R. Anderson, Methane to Higher Hydrocarbons (Review), Appl. Catal [J]. 1989, (47):177-196
- [49] 天津大学无机化学教研室, 无机化学 (第三版) [M], 高等教育出版社, 2002.
- [50] 曹正白, 陈克潜, 有机反应中的酸碱催化[J], 1995:113
- [51] 朱开宏, 袁渭康, 化学反应工程分析 (第一版) [M], 高等教育出版社, 2002.
- [52] 天津大学物理化学教研室, 物理化学 (第三版, 下册) [M], 高等教育出版社 1993.
- [53] 天津大学物理化学教研室, 物理化学 (第三版, 下册) [M], 高等教育出版社:218-326