

不同载体负载的 Rh 基催化剂催化甲烷溴氧化反应

林荣和^{1,3}, 丁云杰^{1,2}, 龚磊峰^{1,3}, 李经纬^{1,3}, 陈维苗¹, 严 丽¹, 吕 元¹

¹中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023

²中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 辽宁大连 116023

³中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要: 在常压固定床反应器上考察了不同载体负载的 Rh 催化剂上的甲烷溴氧化反应, 发现在惰性载体 SiC 和 SiO₂ 负载的 Rh 催化剂上溴代甲烷选择性较高, 而以金属氧化物 ZrO₂ 和 TiO₂ 为载体的 Rh 催化剂上易发生深度氧化. 程序升温还原实验表明, 惰性载体负载的 Rh 催化剂更难还原. 热力学数据分析表明, 在所考察的温度区间内, 提高反应温度有利于一溴甲烷水汽重整反应的进行. 惰性载体负载的 Rh 催化剂活性高可归因于 Rh 适中的氧化还原能力, 抑制了溴甲烷水汽重整反应的进行. 由于 Rh/SiC 显示出较高的甲烷转化率和溴代甲烷选择性, 因此对该催化剂的 Rh 载量和反应条件进行了优化. 结果表明, 在 620 °C, 气、液空速分别为 900 和 3.0 ml/(g·h) 条件下, 甲烷单程转化率和溴代甲烷总选择性分别保持在 20% 和 90% 以上, 并且连续反应 100 h 未发生催化剂失活.

关键词: 甲烷; 溴氧化; 铑; 载体; 负载型催化剂

中图分类号: O643/TQ54

文献标识码: A

Different Carriers-Supported Rh-Based Catalysts for Oxidative Bromination of Methane

LIN Ronghe^{1,3}, DING Yunjie^{1,2,*}, GONG Leifeng^{1,3}, LI Jingwei^{1,3}, CHEN Weimiao¹, YAN Li¹, LÜ Yuan¹

¹Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

²State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Oxidative bromination of methane over Rh-based catalysts supported on different carriers was studied using a conventional fixed-bed reactor at atmosphere pressure. It was found that inert supports such as SiC and SiO₂ were in favor of the selectivity for bromomethanes, whereas deep oxidation occurred over ZrO₂ and TiO₂ oxides. H₂-temperature-programmed reduction experiments confirmed that inert carrier-supported Rh catalysts were more difficult to be reduced than the metal oxide-supported Rh catalysts. Thermodynamic analysis revealed that the steam reforming of bromomethanes was promoted at higher reaction temperatures. It was concluded that the superior performance of the inert carrier-supported catalysts could be ascribed to the medium redox ability, which suppressed the steam reforming reaction. Among the catalysts studied, Rh/SiC showed the highest methane conversion and selectivity for bromomethanes, and therefore the key parameters of catalyst preparation and reaction conditions were optimized on this catalyst. About 20% methane conversion and 90% total selectivity for bromomethanes were achieved on a single pass at 620 °C with the gas hourly space velocity and liquid hourly space velocity of 900 and 3.0 ml/(g·h), respectively. No deactivation happened during 100 h time-on-stream.

Key words: methane; oxidative bromination; rhodium; support; supported catalyst

随着石油资源的日益枯竭, 开发以天然气为原料制液体燃料及其它化学品的新工艺路线具有重大

的现实意义. 天然气的主要成分是甲烷, 其分子具有高度对称性, 因此甲烷的活化一直是催化领域研究

收稿日期: 2008-08-20.

联系人: 丁云杰. Tel/Fax: (0411)84379143; E-mail: dyj@dicp.ac.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2005CB221406).

的热点和难点^[1]. 目前天然气化工中应用最广泛的是合成气路线,即首先甲烷经水汽重整反应得到一定比例的合成气,再经 FT 合成等过程制备下游化学品. 由于水汽重整是一个吸热、高耗能的过程,而且得到的合成气 H_2/CO 比大于 3,不利于合成甲醇和 FT 合成等后续反应的进行^[2,3]. 因此,开发低能耗的非合成气新路线将具有更大的竞争力.

Olah 等^[4,5]最早进行了以卤代甲烷为中间体将甲烷转化为其它化学品的研究,即甲烷与卤素单质首先在担载型固体超强酸上高选择性地生成一卤代甲烷,后者继续在氧化铝担载的金属氧化物或金属氢氧化物上水解得到甲醇和二甲醚. 但有关用于甲烷卤化反应的担载型固体超强酸催化剂的稳定性未见报道,这可能是由于超强酸在使用过程中通常发生流失而导致失活. 随后, Zhou 等^[6–9]报道了另一种甲烷溴化的新路线,即用较高比例的 CH_4/Br_2 原料气通过自由基反应高选择性地得到 CH_3Br 和少量 CH_2Br_2 ,产物进一步通过变换反应或缩聚反应转化为甲醇、二甲醚或烯烃. 通过热力学分析, Degirmenci 等^[10]认为,甲烷溴化是一个微放热过程且比较容易控制溴取代的程度,因此 Br_2 是卤族单质中活化甲烷的最佳选择. Wang 等^[11–13]采用氢溴酸水溶液和 O_2 替代 Br_2 ,研究了硅胶担载的贵金属 Ru ^[11,12]和 Rh ^[13]催化剂上甲烷溴氧化 (OBM) 反应. 它将一个自由基反应过程转化为一个催化生成溴自由基的过程,反应温度虽然较甲烷直接溴化反应的高,但大大提高了产物选择性,同时避免了实际操作中直接处理液溴的危险. 由于体系中引入了 O_2 , OBM 反应产物不仅可以制备甲醇、二甲醚和烯烃,还可以将生成的 CH_3Br 用 CO 羰基化合成乙酸.

我们曾以 SiC 为载体制备了一系列担载金属氧化物的催化剂,发现该系列催化剂上溴代甲烷总选择性较高^[14],而之前报道的硅胶担载金属氧化物催化剂上则生成较多的 CO^[15,16]. 可见,载体对催化剂 OBM 反应性能影响很大. 本文制备了 TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 和 SiC 四种载体担载的 Rh 催化剂,考察了它们的 OBM 反应性能,并对 Rh/SiC 催化剂 Rh 担载量及 OBM 反应条件进行了优化.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用湿式浸渍法制备 TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 (60~100 目) 和 SiC (<100 目) 担载的 Rh 催化剂. 先将一定量载体加入到预先配制好的 $RhCl_3$ (Johnson Matthey) 水溶液中浸渍数小时,然后于 120 °C 干燥过夜,最后在 450 °C 焙烧 12 h. TiO_2 和 ZrO_2 担载的催化剂经研磨、压片后筛分成 20~40 目. 实验中所有药品均为分析纯.

1.2 催化剂的评价

OBM 反应在常压固定床石英反应器 (15 mm × 550 mm, 热区 300 mm) 上进行. 首先,将 2.0 g 催化剂置于反应器中心,催化剂两端用石英棉隔离并分别填充高 100 mm 的石英砂. 反应气体流量通过独立的质量流量计控制, HBr 溶液由蠕动泵导入. 以 5 °C/min 升到反应温度时切入 HBr 溶液. 文中数据如无特别说明均为反应稳定 12 h 以后获得的. 具体的取样及分析方法见文献^[16].

1.3 催化剂的表征

程序升温还原 (TPR) 实验在美国 Micromeritics 公司 AutoChem 2910 型化学吸附仪上进行. 称取 100 mg 催化剂置于 U 形样品管中,在 120 °C 下通入 Ar 预处理 0.5 h,待温度降至 50 °C 后切入 10% H_2 -90% Ar 混合气 (50 ml/min),吹扫至基线稳定后以 10 °C/min 升温至 600 °C,同时用 TCD 检测耗氢量. 催化剂反应前后 Rh 含量在 Plasma-Spec-II 型高频等离子体光谱仪 (美国 Leeman 公司) 上测定.

2 结果与讨论

2.1 载体对 Rh 基催化剂上 OBM 反应性能的影响

表 1 是不同载体担载的 Rh 催化剂上 OBM 反应结果. 可以看出,催化剂活性顺序为 $Rh/SiC > Rh/SiO_2 > Rh/ZrO_2 > Rh/TiO_2$,并且在给定的反应条

表 1 不同载体担载的 Rh 基催化剂上的 OBM 反应

Table 1 Influence of different carriers on the oxidative bromination of methane (OBM) over the Rh-based catalysts with 0.5% Rh loading

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%)			
	CH_4	O_2	CH_3Br	CH_2Br_2	CO	CO_2
Rh/ TiO_2	15.8	100	6.3	0	62.2	31.5
Rh/ ZrO_2	18.0	97.0	26.6	3.0	20.9	49.5
Rh/ SiO_2	22.7	99.5	47.2	0	49.4	3.4
Rh/SiC	24.9	72.8	72.6	20.7	6.7	0

Reaction conditions: 620 °C, CH_4 20 ml/min, O_2 5 ml/min, 40% HBr/ H_2O 8.0 ml/h, catalyst 2.0 g.

件下, 溴甲烷选择性与甲烷转化率似乎存在正比关系。此外, 载体对 OBM 反应的影响主要体现在产物选择性上。当以 SiC 和 SiO₂ 为载体时, 溴代甲烷选择性较高, 而在以 ZrO₂ 和 TiO₂ 为载体的催化剂上发生了深度氧化反应, 生成大量的 CO 和 CO₂。值得注意的是, 除 SiC 担载的催化剂外, 其余催化剂上 O₂ 几乎完全反应。

图 1 是各 Rh 基催化剂的 H₂-TPR 谱。由图可见, 每个样品上都有一个对称的耗氢峰, 可归属于 Rh₂O₃ 还原为 Rh 过程中的耗氢。其中 Rh/SiO₂ 催化剂在较高温度处 (127℃ 附近) 有一个较小的肩峰, 表明该催化剂存在金属与载体间较强的相互作用。不难发现, 担载在不同载体上的 Rh 物种的还原温度高低顺序为 Rh/SiC > Rh/SiO₂ > Rh/ZrO₂ > Rh/TiO₂。可见, Rh 担载于金属氧化物上更容易被还原。这恰好与它们 OBM 反应活性的顺序相反。

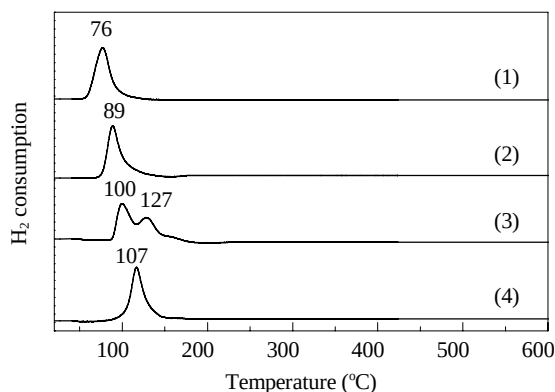


图 1 不同载体担载的 Rh 基催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 1. H₂-TPR profiles of different carriers-supported 0.5% Rh catalysts. (1) Rh/TiO₂; (2) Rh/ZrO₂; (3) Rh/SiO₂; (4) Rh/SiC.

一般认为, OBM 反应首先是一个生成自由基 Br[•]的过程^[12,16], 容易还原的 Rh 基催化剂上应该更有利于 Br[•]的形成从而促进甲烷的转化。这个看似矛盾的结论可以用竞争反应来解释。Wang 等^[12]认为, 在较高的反应温度 (>500 °C) 下, 溴甲烷可发生水汽重整反应重新生成甲烷, 从而抑制甲烷的转化。

本文考察了 OBM 反应 (R1) 和一溴甲烷水汽重整反应 (R2) 的吉布斯自由能 G^0 随反应温度的变化, 结果如图 2 所示。可见, 随着反应温度的提高, 生成溴甲烷反应的 G^0 逐渐增大, 而溴甲烷水汽重整反应的 G^0 逐渐减小。这说明高温有利于 R2 反应的进行。因此, 惰性载体担载 Rh 基催化剂上良好的反应性能可

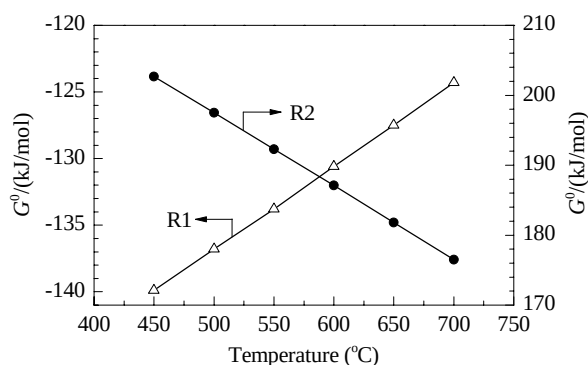


图 2 OBM 反应自由能随反应温度的变化

Fig. 2. Free energy of the OBM reaction as a function of reaction temperature. R1: $\text{HBr(g)} + 1/2\text{O}_2\text{(g)} + \text{CH}_4\text{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{Br(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$; R2: $2\text{CH}_3\text{Br(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightarrow \text{CO(g)} + \text{CH}_4\text{(g)} + 2\text{HBr(g)}$.

归因于 Rh 适中的氧化还原能力, 从而抑制了 R2 反应的进行。

由于 Rh/SiC 上甲烷转化率和溴代甲烷总选择性分别达到约 25% 和 93%, 并且没有副产物 CO₂ 生成, 表现出较为理想的催化性能, 因此本文重点考察了 Rh/SiC 催化剂上 Rh 担载量及反应条件对 OBM 反应性能的影响。

2.2 Rh/SiC 的制备及反应条件对 OBM 反应性能的影响

Rh 担载量对 Rh/SiC 上 OBM 反应性能的影响如图 3 所示。由图可见, 随着 Rh 担载量的增加, 甲烷和 O₂ 转化率增加。这说明提高 Rh 担载量有利于自由基

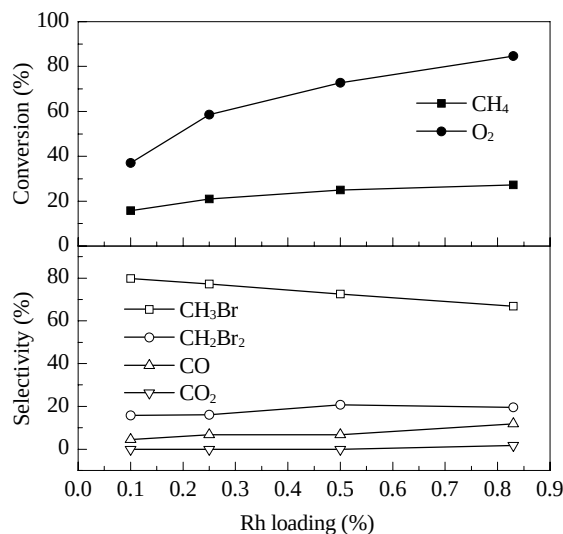


图 3 Rh 担载量对 Rh/SiC 上 OBM 反应的影响

Fig. 3. Effect of Rh loading on the OBM reaction over the Rh/SiC catalyst. Reaction conditions: 620 °C, CH₄ 20 ml/min, O₂ 5 ml/min, 40% HBr/H₂O 8.0 ml/h, catalyst 2.0 g.

Br[•]的生成,从而提高了甲烷转化率. 另一方面,溴代甲烷选择性随着 Rh 担载量的增加而略有下降,而 CO_x选择性则缓慢上升. 因此,提高 Rh 担载量还加速了溴代甲烷燃烧反应的进行. 当 Rh 担载量为 0.5% 时催化剂活性和溴代甲烷选择性均较高.

HBr 进料量对 OBM 反应性能的影响见图 4. 由图可见, HBr 进料量对 OBM 反应的影响主要体现在产物选择性上,而对甲烷转化率影响不大,但是 O₂ 消耗量明显减少. 这表明增加液相进料量可以抑制 CO_x 的生成. 对于 40% 的 HBr 溶液,当进料量达到 6.0 ml/h 时产物中没有 CO₂. 而 HBr 溶液浓度提高到 48% 时,甲烷转化率变化不大,耗氧量稍有下降,其作用主要表现在抑制了溴代甲烷的深度氧化.

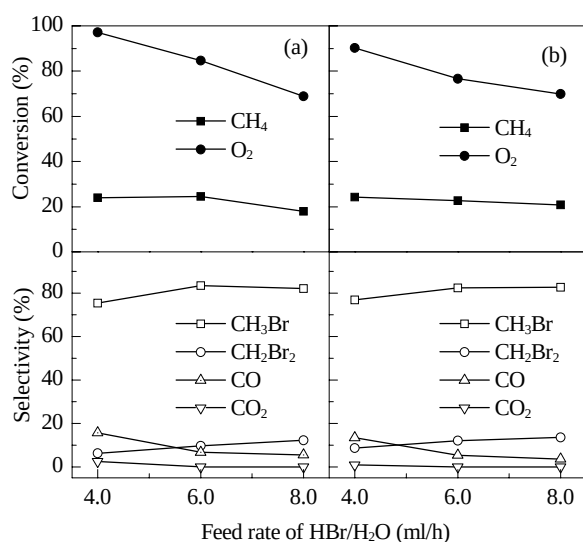


图 4 HBr 进料量对 0.5%Rh/SiC 上 OBM 反应的影响

Fig. 4. Effect of liquid feeds on the OBM reaction over the 0.5%Rh/SiC catalyst. (a) 40% HBr/H₂O; (b) 48% HBr/H₂O. Reaction conditions: 620 °C, CH₄ 25 ml/min, O₂ 5 ml/min, catalyst 2.0 g.

图 5 为反应温度对 OBM 反应性能的影响. 由图可知,随着反应温度的提高,甲烷和 O₂ 转化率均增加,而当温度超过 620 °C 时增加的幅度减小. 在考察的温度区间内,溴甲烷选择性较为稳定,二溴甲烷选择性随温度的升高而下降. 当温度超过 620 °C 时开始生成 CO₂. 可见,在 0.5%Rh/SiC 上较为适宜的反应条件为: 40% HBr/H₂O 进料量 6.0 ml/h, 620 °C.

2.3 稳定性实验

图 6 是 Rh/SiC 上 100 h OBM 反应的结果. 由图可见,在反应初始阶段,甲烷和 O₂ 转化率稍有下降,随后达到稳态. 100 h 后催化剂元素分析结果证实,

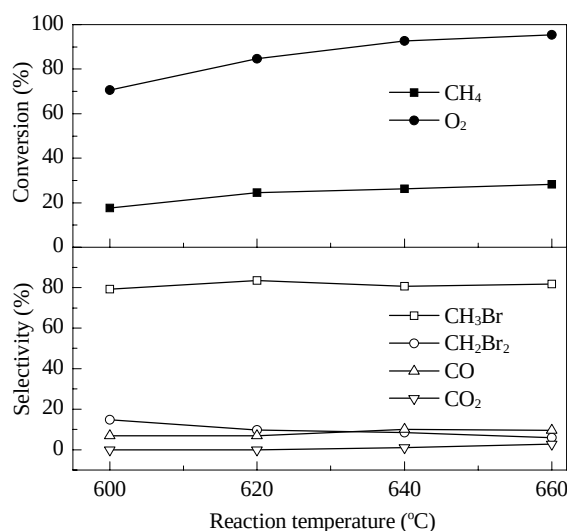


图 5 反应温度对 0.5%Rh/SiC 上 OBM 反应的影响

Fig. 5. Effect of reaction temperature on the OBM reaction over the 0.5%Rh/SiC catalyst. Reaction conditions: CH₄ 25 ml/min, O₂ 5 ml/min, 40% HBr/H₂O 6.0 ml/h, catalyst 2.0 g.

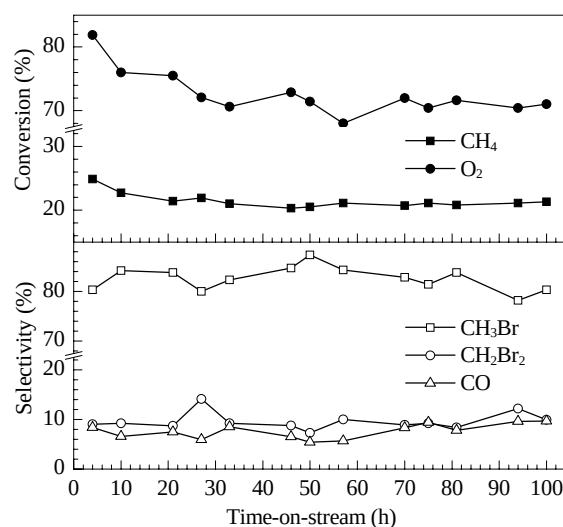


图 6 0.5%Rh/SiC 上 OBM 反应 100 h 稳定性实验

Fig. 6. Duration test of the OBM reaction over the 0.5%Rh/SiC catalyst. Reaction conditions: 620 °C, CH₄ 25 ml/min, O₂ 5 ml/min, 40% HBr/H₂O 6.0 ml/h, catalyst 2.0 g.

催化剂上 Rh 的流失主要发生在反应前 10 h,这与催化剂的评价结果一致. 总之,催化剂未发生明显的失活,甲烷转化率和溴代甲烷总选择性分别保持在 20% 和 90% 以上.

3 结论

不同载体担载 Rh 基催化剂上的 OBM 反应结果表明,惰性载体担载的 Rh 催化剂有利于提高溴代甲烷选择性,而在金属氧化物担载的 Rh 催化剂上容易

发生深度氧化. H_2 -TPR 和热力学数据分析结果表明, 惰性载体负载的 Rh 更难还原, 因而抑制了溴代甲烷水汽重整反应的进行, 这可能是 Rh/SiC 催化剂具有较高甲烷转化率和溴代甲烷选择性的原因. 此外, 在反应温度为 620 °C, 气液空速分别为 900 和 3.0 ml/(g·h) 的条件下, Rh/SiC 催化剂上甲烷转化率和溴代甲烷总选择性分别保持在 20% 和 90% 以上, 并且在 100 h 稳定性实验中未发现催化剂失活.

参 考 文 献

- 1 Crabtree R H. *Chem Rev*, 1995, **95**: 987
- 2 Nichio N, Casella M, Ferretti O, González M, Nicot C, Moraweck B, Frety R. *Catal Lett*, 1996, **42**: 65
- 3 Drago R S, Jurczyk K, Kob N, Bhattacharyya A, Masin J. *Catal Lett*, 1998, **51**: 177
- 4 Olah G A, Gupta B, Felberg J D, Jeff D F, Wai M I, Husain A, Karpeles R, Lammertsma K, Melhotra A K, Trivedi N J. *J Am Chem Soc*, 1985, **107**: 7097
- 5 Olah G A. *Acc Chem Res*, 1987, **20**: 422
- 6 Zhou X P, Yilmaz A, Yilmaz G A, Lorkovic I M, Laverman L E, Weiss M, Sherman J H, McFarland E W, Stucky G D, Ford P C. *Chem Commun*, 2003: 2294
- 7 Lorkovic I M, Yilmaz A, Yilmaz G A, Zhou X P, Laverman L E, Sun S, Schaefer D J, Weiss M, Noy M L, Cutler C I, Sherman J H, McFarland E W, Stucky G D, Ford P C. *Catal Today*, 2004, **98**: 317
- 8 Lorkovic I M, Noy M, Weiss M, Sherman J, McFarland E, Stucky G D, Ford P C. *Chem Commun*, 2004: 566
- 9 Breed A, Doherty M F, Gadewar S, Grosso P, Lorkovic I M, McFarland E W, Weiss M J. *Catal Today*, 2005, **106**: 301
- 10 Degirmenci V, Uner D, Yilmaz A. *Catal Today*, 2005, **106**: 252
- 11 Wang K X, Xu H F, Li W S, Zhou X P. *J Mol Catal A*, 2005, **225**: 65
- 12 Wang K X, Xu H F, Li W S, Au C T, Zhou X P. *Appl Catal*, 2006, **304**: 168
- 13 Liu Z, Huang L, Li W S, Yang F, Au C T, Zhou X P. *J Mol Catal A*, 2007, **273**: 14
- 14 林荣和, 丁云杰, 龚磊峰, 李经纬, 陈维苗, 严丽, 吕元. 见: 第 14 届全国催化学术会议墙报集. 南京 (Lin R H, Ding Y J, Gong L F, Li J W, Chen W M, Yan L, Lü Y. In: Poster Collections of the 14th National Congress on Catalysis of China. Nanjing), 2008. 487
- 15 Lin R H, Ding Y J, Gong L F, Li J W, Yan L, Lü Y. In: Moon S H. Abstracts of the 14th International Conference on Catalysis. Seoul, 2008. 158
- 16 Lin R H, Ding Y J, Gong L F, Li J W, Chen W M, Yan L, Lü Y. *Appl Catal A*, 2009, **353**: 87