

铬催化剂促进 CH_4/NH_3 等离子体 C-N 偶联反应合成 HCN

闫金辉¹, 易颜辉^{*1}, 王丽², 张睿¹, 郭洪臣¹

(1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 辽宁 大连 116026)

摘要: 氰化氢作为一种重要的基本化工原料,在合成医药和精细化学品等领域有广泛用途.为解决氰化氢生产技术多在 1 000 °C 以上的高温进行,且使用贵金属 Pt 或 Pt-Rh 催化剂的问题,在介质阻挡放电等离子体和负载型 Cr 催化剂条件下,通过 CH_4/NH_3 偶联反应一步合成氰化氢和乙腈等高附加值化合物,并系统研究了负载型 Cr 催化剂的负载量和载体类型对甲烷转化率和产物选择性的影响.在最优条件下(20 mL · min⁻¹ 甲烷、40 mL · min⁻¹ 氨气、负载量 10%Cr/S-1 催化剂、380 °C 反应温度),甲烷转化率达到 30% 左右,氰化氢选择性达到 80% 左右.该等离子体催化 CH_4/NH_3 偶联反应为氰化氢和乙腈提供了一种绿色且廉价的合成方法,也为甲烷和氨气精细化利用开辟了新途径.

关键词: 介质阻挡放电等离子体;催化;甲烷;氨气;氰化氢

中图分类号: O643

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201805002

0 引言

氰化氢(HCN)是一种重要的精细化工产品,广泛应用于农药、医药、冶金、染料等行业,其下游产品十分丰富,用于生产塑料、有机玻璃、消毒剂等^[1]. 氰化氢的工业生产方法主要包括安氏法(Andrussow 法)和 BMA 法.其中,安氏法采用的原料是甲烷、氨气和氧气,也称为甲烷氨氧化法,开发于 20 世纪 50 年代,1956 年就建立了氰化氢产量为 2 400 t 的生产装置^[1];安氏法的反应条件是常压、1 000 °C 以上、铂铑合金催化剂,反应放热量达 556 kJ · mol⁻¹,升温 and 降温都需要较长的时间. BMA 法是对安氏法的改进,与安氏法不同之处是不需要氧气,但反应条件更加苛刻(常压、1 300 °C 以上)且需使用铂催化剂.在无氧条件下, BMA 法合成氰化氢的反应吸热量为 255 kJ · mol⁻¹,此反应所需反应时间比安氏法长,反应温度更高;优点是无需氧气参与,安全性更高,且氰化氢收率较高^[2-3]. 2008 年,通过 BMA 法生产的氰化氢总量大约在 10 × 10⁴ t/a^[1].

近年来,围绕甲烷和氨气合成氰化氢的研究

大多集中在安氏法的条件优化上.文献[4-5]以 Pt-Rh 合金为催化剂(其中 Rh 占 10%),在传统安氏法合成氰化氢过程中,考察加入少量 H₂ 对反应结果的影响.结果表明,加入 H₂ 提高了以 NH₃ 为基准计算的氰化氢选择性,但以 CH₄ 为基准计算的氰化氢选择性几乎不变.在稀释气 N₂ 为 35%、 $V(\text{CH}_4 + \text{NH}_3)/V(\text{O}_2) = 2$ 时,加入少量 H₂,以 NH₃ 为基准计算的氰化氢选择性从 74% 提高到 82%,用空气代替氧气时,氰化氢选择性从 76% 提高到 86%.虽然加入 H₂ 会提高氰化氢选择性,但是会降低 NH₃ 的转化率.该课题组在实验室规模的安氏法反应器中,以 Pt-Rh 合金为催化剂,发现预热反应气体可以将氰化氢收率提高 10%~15%.研究还发现活化之后的催化剂表面产生了一些凹陷,而这些凹陷很有可能是催化活性位.高温处理能明显缩短催化剂活化时间(从 30 h 减少到 3 h),活化时间的减少可能是因为高温下表面流动性增加引起的.

在此基础上,本文借助介质阻挡放电等离子体技术,采用廉价易得的负载型 Cr 催化剂,在低

收稿日期: 2018-03-09; 修回日期: 2018-07-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21503032);中国博士后科学基金资助项目(2015M580220,2016T90217).

作者简介: 闫金辉(1991-),男,硕士生, E-mail: yjh8899888@163.com; 易颜辉*(1984-),男,博士,讲师,硕士生导师, E-mail: yiyanhui@dlut.edu.cn.

于 400 °C 时将 CH_4 和 NH_3 一步反应合成氰化氢。在传统热催化条件下,甲烷需要较高的温度才能活化^[6-7],但在等离子体条件下, CH_4 在较低温度条件下被活化为 CH 、 CH_2 、 CH_3 等自由基物种^[8-10]; NH_3 可被活化为 NH 、 NH_2 和 NH_3^+ 等活性物种^[11-14],并且本课题组在等离子体催化 NH_3 分解研究中采集到上述活性物种的发射光谱谱带^[15-17]。这些自由基物种(CH 、 CH_2 、 CH_3 、 NH 、 NH_2 等)借助 Cr 催化剂的偶联作用,可高选择性地生成氰化氢,并副产用途广泛的乙腈,氰化氢和乙腈的总选择性可达 90% 以上。为了提高 CH_4 的转化率和氰化氢的选择性,本文重点考察原料比、反应温度、Cr 负载量、Cr 催化剂的载体材料等对反应结果的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲烷纯度 $\geq 99.99\%$,购于大连化学物理研究所。氨气纯度 $\geq 99.999\%$,购于大连大特气体有限公司。色谱用氢气和氮气纯度均为 99.999%,购于大连化学物理研究所。其他试剂有 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (天津市科密欧化学试剂有限公司生产)、乙腈(高效液相色谱用,天津市科密欧化学试剂有限公司生产)、白炭黑(fumed SiO_2 ,内蒙古恒业成有机硅有限公司生产,粒径 25 nm)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、TS-1、S-1、NaZSM-5、HZSM-5(实验室合成)。

等离子实验电源为 CPT-2000K(南京苏曼电子有限公司)。测定含碳产物采用的是 GC-7890F 型色谱(上海天美科学仪器有限公司),色谱柱为 FFAP 色谱柱,进样口温度为 220 °C,检测器温度为 220 °C,色谱升温程序为 40 °C 维持 5 min 后,以 20 °C/min 的速率升温到 200 °C 后,维持 5 min,程序结束。测定 H_2 含量采用的是 TCD 检测器,色谱柱为 TDX-01,载气为 Ar,进样口温度为 220 °C,检测器温度为 150 °C,桥流为 80 mA,柱温为 70 °C。

催化剂的物相分析采用 D-max 2400 型粉末射线衍射仪(日本理学),测试条件:Cu 靶激发 $\text{K}\alpha$ 辐射为射线源,管压为 40 kV,管流为 100 mA,扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ (2\theta)$,扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。

程序升温还原(H_2 -TPR)分析使用 Chem BET Pulsar 化学吸附仪(Quantachrome 公司),在 10% H_2/Ar 气氛中以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率还原至 900 °C,通过热导池检测耗氢量,记录实

验结果。

催化剂的比表面分析使用 TriStar II 3020 物理吸附仪(美国麦克仪器公司),精确称取一定质量的样品,将样品加热到 350 °C,真空处理 4 h 之后,在液氮条件下进行等温吸附脱附。

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示,通过质量流量计控制所需流量后,使甲烷和氨气进入气体混合器,充分混合后进入石英管反应器,10 min 后,开始等离子体放电反应。控制等离子体电源调节放电电压和电流,待反应达到所需温度后,稳定 30 min,取定量气体进色谱分析,由于氰化氢的毒性,尾气必须做特殊处理,实验人员必须做好防毒措施。

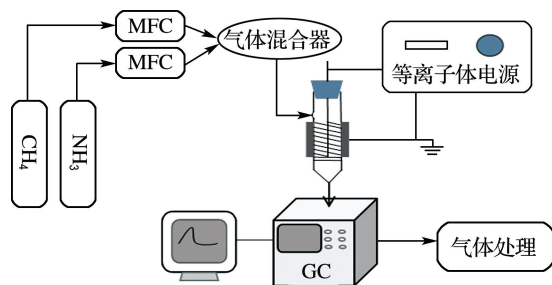


图 1 等离子体催化 CH_4/NH_3 偶联反应实验装置流程图

Fig. 1 The schematic diagram of experimental setup for plasma-catalytic CH_4/NH_3 coupling reaction

等离子体反应器是铝箔接地单介质阻挡放电石英管反应器,在石英管外壁缠绕两层宽度为 50 mm 的铝箔作为外接地极,反应器上段开口用橡皮胶塞密封;选择直径为 2 mm 的不锈钢棒作为高压电极,不锈钢棒穿过胶塞插入石英管内部正中心处;石英管内径 8 mm,壁厚 1.5 mm,石英管壁在不锈钢高压电极和接地铝箔之间作为阻挡介质,石英管内部与铝箔片下端等高处有筛网;取过筛后得到的 20~40 目的催化剂颗粒 1.50 g 置于筛网上方放电区内,放电体积为 2.36 mL,在石英管外侧绑有热电偶测定反应区的温度。

1.3 计算方法

本文主要采用 3 个参数评价反应性能。

1.3.1 甲烷转化率

$$X = \frac{n_{\text{in}} - n_{\text{out}}}{n_{\text{in}}} \times 100\%$$

式中: n_{in} 、 n_{out} 分别为反应前及反应后 CH_4 的物质的量。

1.3.2 产物的选择性 由于使用的是 FID 检测

器,可以检测出所有含碳物种,又因为检测到的物种中除了甲烷之外都含有 CN 键,所以其相对校正因子相差不大,又因为氰化氢的毒性,所以检测其相对校正因子比较困难,所以直接采用反应产物谱峰面积归一的方法计算产物的选择性:

$$S=\frac{S_n}{S_{all}}\times100\%$$

式中: S_n 代表某种产物的谱峰面积, S_{all} 代表所有含碳产物的谱峰面积之和.

1.3.3 产物的收率

$$Y=XS$$

1.3.4 H_2 含量的测定 采用外标法测定反应之后生成 H_2 的百分含量,标准曲线为

$$y=271\ 558.68x+566\ 093.79$$

式中: x 为 H_2 占总流量的百分含量, y 为色谱峰面积.

2 结果与讨论

2.1 空管反应结果

在无催化剂,即空管反应时,甲烷 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氨气 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应后产物用冰水浴冷凝收集,用 GC-MS 分析,对照标准谱图,产物主要包括乙腈、氰化氢、氨基乙腈、N,N-二甲基氰胺、N,N-二甲基氨基乙腈和两种吡唑类化合物等.由于氰化氢的工业价值相对较高,选择氰化氢作为主产物,乙腈作为副产物.在本文中,氰化氢和乙腈的选择性之和相对较高,其他副产物的选择性很小,所以没有列出.

首先考察在无催化剂的条件下,空管反应器的结果.主要考察了反应原料甲烷和氨气的物质的量比和反应温度的影响.如图 2 所示,在总流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、反应温度 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着反应混合气中甲烷所占比例的减少,甲烷的转化率呈现出上升的趋势,但是其中主产物氰化氢的选择性在物质的量比为 $1:2$ 时达到了最大值.所以选择物质的量比为 $1:2$ 作为进一步的考察条件.甲烷和氨气反应生成氰化氢的化学计量系数是 $1:1$,而此时的物质的量比是 $1:2$,氨气过量.据文献[18]报道,氨气过量还可以防止反应器内部发生积碳.

从图 3 可以看出,在不同 $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ 时产生的氢气量是不同的,随着 $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ 逐渐减小,产生的氢气量呈现出先升高后下降的趋势,在 $1:2$ 时,产生的氢气量达到最

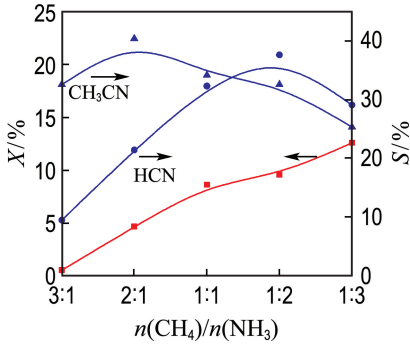


图 2 不同 $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ 时 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下甲烷的转化率和氰化氢、乙腈的选择性

Fig. 2 CH_4 conversion and selectivity of HCN and CH_3CN with varying $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ at $340\text{ }^{\circ}\text{C}$

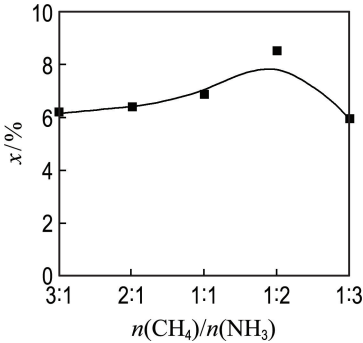


图 3 不同 $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ 时 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下产生的 H_2 含量

Fig. 3 The percentage of H_2 with varying $n(\text{CH}_4)/n(\text{NH}_3)$ at $340\text{ }^{\circ}\text{C}$

大,为 8.5% .可能是由于在不同物质的量比时,甲烷和氨气发生反应产生的氢气量是不同的,其中具体的机理可能会十分复杂.

如图 4 所示,在物质的量比固定在 $1:2$ 即甲烷流量为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、氨气流量为 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,随着反应温度的升高,甲烷转化率呈现上升的趋势,在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甲烷转化率达到 17.1% .氰化氢选择性随着温度的升高而升高,在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氰化氢选择性达到 39.4% ,此时氰化氢的收率为 6.7% .据文献[19]报道,甲烷和氨气在无氧条件下生成氰化氢的反应是吸热反应,这可能是氰化氢选择性随着温度的升高而升高的原因.

2.2 以白炭黑和 Cr/白炭黑为催化剂

选择气相法合成的白炭黑(fumed SiO_2 ,主要成分是二氧化硅)作为填充物,取 1.50 g 白炭黑填充于放电区考察其对反应结果的影响.在 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,甲烷的转化率就达到了 15.9% ,随着

反应温度的提高, 甲烷的转化率逐步升高, 在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到 26.3% 。

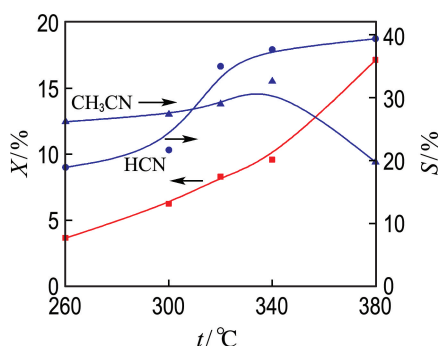


图4 不同温度时甲烷的转化率和氰化氢、乙腈的选择性

Fig. 4 CH_4 conversion and selectivity of HCN and CH_3CN at varying temperatures

选择金属 Cr 为活性组分, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 Cr 源, 以白炭黑为载体, 采用等体积浸渍法制备了金属质量负载量为 8.34% 的负载型铬催化剂(记为 Cr/白炭黑), 取 1.50 g 催化剂对反应结果进行了考察。反应前, 将在马弗炉中焙烧好的催化剂装于反应管内, 在介质阻挡放电等离子体条件下用氨气在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 原位处理 30 min 后, 再进行等离子体催化 CH_4/NH_3 偶联反应。

从图 5 中可以看出, 随着温度的升高, 在 Cr/白炭黑催化剂上甲烷转化率逐步升高, 并且高于空管反应时甲烷转化率, 但低于只有白炭黑为填充物时对应的甲烷转化率, 这可能是因为金属 Cr 的引入降低了白炭黑的某些有益于甲烷转化的性质。

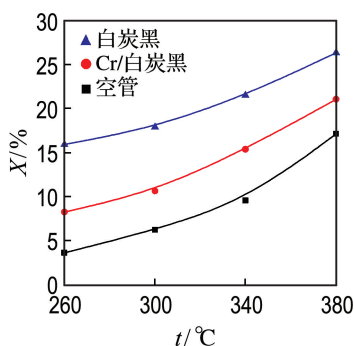
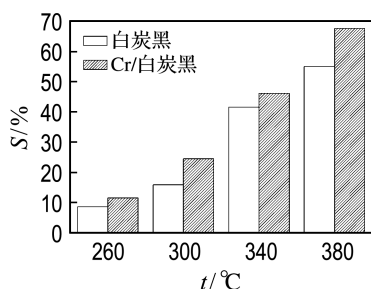


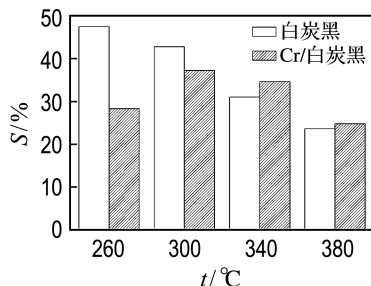
图5 分别填充白炭黑和 Cr/白炭黑催化剂时甲烷转化率和温度的关系

Fig. 5 Relationship between CH_4 conversion and temperature packed with fumed SiO_2 and Cr/fumed SiO_2

从图 6(a)可以看出, 以白炭黑为填充物时, 主产物氰化氢的选择性随温度升高逐步升高, 在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氰化氢选择性达到 55.1% 。以 Cr/白炭黑为催化剂时, 随着温度升高, 氰化氢选择性越来越高, 在 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氰化氢选择性达到 67.6% 。可以看出, 较高温度有利于氰化氢选择性的升高, 进一步佐证了在无氧条件下, 生成氰化氢的反应是一个吸热反应。通过负载金属 Cr 前后的反应结果看出金属 Cr 的存在促进了氰化氢的生成。从图 6(b)可以看出, 以白炭黑为催化剂时, 乙腈选择性随着温度的升高逐渐降低; 而负载金属 Cr 之后, 乙腈选择性呈现出先升高后降低的趋势, 在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大, 继续升高温度, 乙腈选择性开始下降, 可能是因为金属 Cr 的加入更容易催化氰化氢生成, 消耗了部分乙腈, 导致乙腈选择性下降。



(a) 氰化氢



(b) 乙腈

图6 以白炭黑和 Cr/白炭黑为填充物时不同温度下氰化氢和乙腈的选择性

Fig. 6 The selectivity of HCN and CH_3CN at varying temperatures packed with fumed SiO_2 and Cr/fumed SiO_2

比较不同温度下空管、以白炭黑和 Cr/白炭黑为催化剂时产生的氢气量, 如图 7 所示, 加入白炭黑之后产生的氢气量比空管反应时有所上升, 且二者都是随着温度升高产生的氢气量越多。但是引入金属 Cr 之后产生的氢气量和白炭黑相比略有下降, 但仍高于空管反应的氢气量, 可能是因为 Cr 的引入改变了反应性质, 使甲烷、氨气分解

产生的氢气量略有减少,这一点可以从甲烷的转化率降低得到验证.

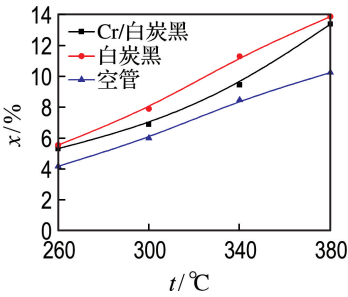


图 7 分别填充白炭黑和 Cr/白炭黑时不同温度下产生的氢气量

Fig. 7 The percentage of H₂ at varying temperatures packed with fumed SiO₂ and Cr/fumed SiO₂

选择甲烷 20 mL · min⁻¹、氨气 40 mL · min⁻¹,反应温度为 380 °C 时,对空管、装填白炭黑、装填 Cr/白炭黑时得到的产物收率进行比较.

如图 8 所示,加入载体白炭黑对氰化氢的收率有明显提高,因为载体白炭黑对甲烷转化率的提升较大,所以氰化氢收率增大.而在白炭黑上负载上金属 Cr 之后,氰化氢的收率略有上升,虽然 Cr 的引入降低了甲烷的转化率,但是提高了主产物氰化氢的选择性,进而提高了氰化氢的收率,此时最大收率可达 15.3%.以白炭黑为催化剂时,乙腈的收率有较好结果,达到 6.2%,而金属 Cr 的引入降低了乙腈的收率,也就是说 Cr 的存在更容易催化氰化氢生成.

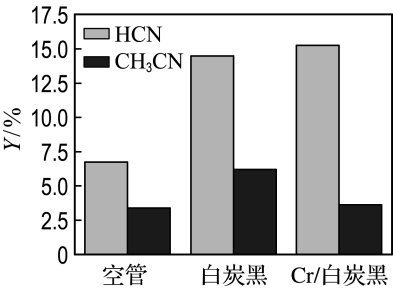


图 8 380 °C 时分别填充白炭黑和 Cr/白炭黑催化剂时氰化氢和乙腈的收率

Fig. 8 The yield of HCN and CH₃CN at 380 °C packed with fumed SiO₂ and Cr/fumed SiO₂

为了更好地了解催化剂的详细信息,对催化剂进行了 H₂-TPR 和 N₂ 物理吸附表征.

从图 9 中 Cr/白炭黑催化剂 H₂-TPR 表征看出,在 435 °C 处有一个明显的还原峰,据文献[20]

报道,表相 Cr₂O₃ 还原峰出现在 415 °C,体相 Cr₂O₃ 还原峰出现在 530 °C,而此处出现的 435 °C 还原峰更接近 415 °C,可以归纳为表相 Cr₂O₃ 的还原峰,而还原温度变高可能是因为受载体白炭黑的影响,使还原更加困难.此处的表相 Cr₂O₃ 极可能是催化生成氰化氢的活性组分.

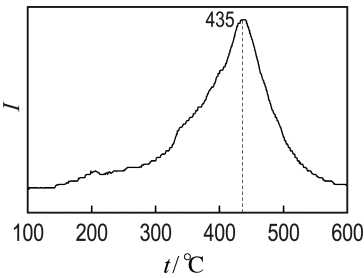


图 9 Cr/白炭黑催化剂的 H₂-TPR 表征结果

Fig. 9 The H₂-TPR profiles of Cr/fumed SiO₂ catalyst

从图 10 中的白炭黑的吸附等温线可以看出,吸附等温线属于 V 形吸附等温线,其中滞回环属于 H₁ 型滞回环,反映的是两端开口的管径分布均匀的圆筒状孔,H₁ 型滞回环可在尺寸较均匀的球形颗粒聚集体中观察到^[21],而白炭黑载体正是尺寸较均匀的球形颗粒.从比表面积和孔容信息可以推测出,白炭黑的孔道应该是白炭黑颗粒堆积而成,孔道较小,具有较大外表面面积,而这些较大的外表面可能有利于甲烷的吸附活化.

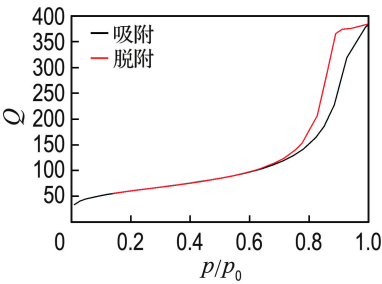


图 10 白炭黑的 N₂ 物理吸附等温线

Fig. 10 The physical adsorption isotherm plot of fumed SiO₂ in N₂ flow

从表 1 可以看出,Cr 的引入降低了催化剂的比表面积,其中外比表面积有明显降低,从甲烷转化率降低来看,可能是外比表面积减少,导致了甲烷的吸附活性位减少,从而使甲烷转化率降低,说明外比表面积对反应中甲烷吸附活化可能是比较重要的.

表 1 N₂ 物理吸附数据
Tab. 1 N₂ physical adsorption data

催化剂	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (m ² · g ⁻¹)	外比表面积/ (m ² · g ⁻¹)
白炭黑	211.4	18.5	192.9
Cr/白炭黑	179.2	25.5	153.7

2.3 不同负载量的比较

在此前基础上,进一步对金属铬的负载量进行了考察,分析负载量对反应结果的影响.

由图 11 可以看出,随着负载量的升高,甲烷的转化率先下降随后趋于稳定;氰化氢的选择性整体变化不大,一般在 70% 以上,随着负载量的升高,呈现出先上升后下降的趋势,在 20% 时,氰化氢选择性达到 77.6%;乙腈选择性整体偏低,在 20% 左右,随着负载量增大乙腈选择性略有下降.

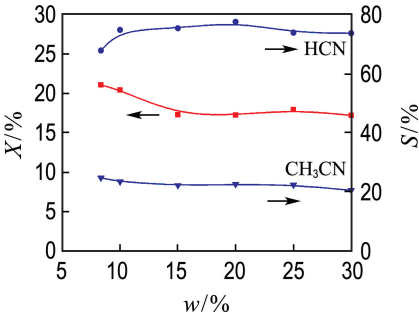


图 11 不同负载量 Cr 催化剂对应的甲烷转化率和氰化氢、乙腈选择性
Fig. 11 CH₄ conversion and the selectivity of HCN and CH₃CN at varying loading of Cr catalyst

从图 12 产物收率可以看出,氰化氢的收率随着负载量升高呈现出先升高随后降低稳定的趋势,在负载量为 10% 时,氰化氢收率达到最大 15.3%. 乙腈的收率随着负载量增大逐步降低,在负载量为 8.34% 时,乙腈收率为 5.2%.

2.4 Cr 在不同载体上的比较

将金属 Cr 负载在不同的载体上,考察载体种类对反应结果的影响,选择的载体为白炭黑、NaZSM-5、HZSM-5、 γ -Al₂O₃、TS-1、S-1.

从表 2 和图 13 可以看出,外比表面积越大对应的甲烷转化率可能越大,进一步表明外比表面积在甲烷转化中起到了很关键的作用.

如图 14 所示,从具有不同载体的 Cr 催化剂上的选择性可以看出,氰化氢和乙腈的总选择性

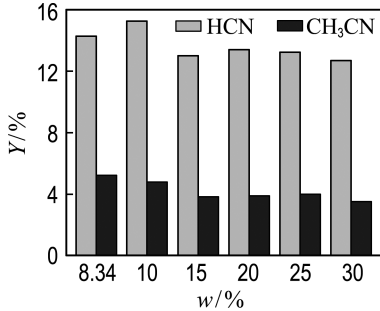


图 12 不同负载量 Cr 催化剂下氰化氢和乙腈收率
Fig. 12 The yield of HCN and CH₃CN at varying loading of Cr catalyst

表 2 不同载体的 Cr 催化剂下 N₂ 物理吸附数据
Tab. 2 N₂ physical adsorption data of Cr catalysts with different supports

载体	BET 比表面积/ (m ² · g ⁻¹)	孔容/ (m ² · g ⁻¹)	外比表面积/ (m ² · g ⁻¹)
白炭黑	173.7	21.8	151.9
γ -Al ₂ O ₃	108.8	1.5	107.3
TS-1	386.2	264.4	121.8
HZSM-5	320.0	253.9	66.1
NaZSM-5	260.4	211.9	48.5
S-1	349.9	177.0	172.9

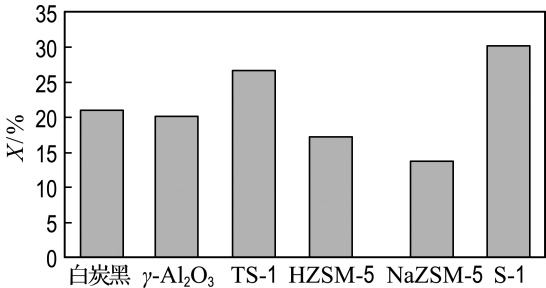


图 13 Cr 催化剂的载体对甲烷转化率的影响
Fig. 13 The influence of support to CH₄ conversion in Cr catalysts

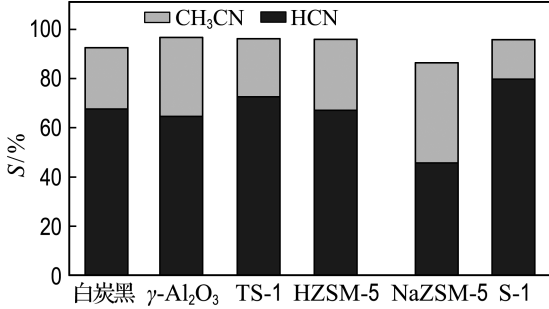


图 14 Cr 催化剂的载体对产物选择性的影响
Fig. 14 The influence of support to product selectivity in Cr catalysts

仍然很高,一般在 90% 以上,但在不同载体上二者所占的比例并不相同,在 S-1 载体上,氰化氢的选择性最高,为 79.8%,乙腈选择性为 16.1%。此时,如图 15 所示,氰化氢的收率达到 24.1%,而在其他载体上时,氰化氢收率都不如在 S-1 载体上,但包含较多 Si 元素的 TS-1 和白炭黑载体对氰化氢的选择性要比其他载体的高,猜想可能是 Si 元素的存在使等离子体条件下甲烷和氨气更有利于氰化氢的生成。

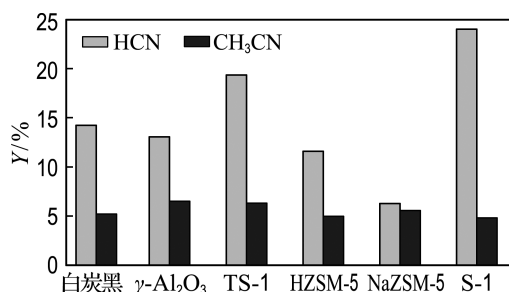


图 15 Cr 催化剂的载体对收率的影响

Fig. 15 The influence of support to product yield in Cr catalysts

3 结 语

在空管反应条件下,考察了反应条件对反应结果的影响,发现甲烷和氨气最优物质的量比为 1:2,在 380 °C 下,甲烷转化率最高为 17.1%,氰化氢的选择性最高达 39% 左右,收率为 6.7%。以白炭黑为填充物装于反应器内时,甲烷转化率和氰化氢的选择性得到显著提高。在白炭黑载体上负载 Cr 并用于该 CH₄/NH₃ 等离子体偶联反应,发现与填充白炭黑载体相比,甲烷的转化率有所降低,但主产物氰化氢的选择性明显增高,总体来看氰化氢的收率有所提升。随着 Cr 负载量的升高,甲烷的转化率先降低随后趋于稳定,氰化氢的选择性随负载量增加先升高后降低,在负载量为 20% 时氰化氢选择性达到最高,为 77.6%。进一步考察 Cr 催化剂对反应结果的影响,发现全硅沸石 S-1 上负载 Cr 之后具有最高的甲烷转化率,并且对应的氰化氢选择性也比其他载体高。以 10% Cr/S-1 为催化剂,在反应温度为 380 °C 时得到最佳结果为 30.2% 甲烷转化率和 79.8% 氰化氢选择性。

参考文献:

[1] ERTL G, KNAZLINGER H, SCHUTH F, *et al.*

Handbook of Heterogeneous Catalysis [M]. 2nd ed. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008: 2592-2608.

- [2] RAJ A, RUDKIN R A, ATKINSON A. Cogeneration of HCN in a solid oxide fuel cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157**(5):B719-B725.
- [3] MOEHMEL S, STEINFELDT N, ENGELSCHALT S, *et al.* New catalytic materials for the high-temperature synthesis of hydrocyanic acid from methane and ammonia by high-throughput approach [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, **334**(1/2):73-83.
- [4] BODKE A S, OLSCHKI D A, SCHMIDT L D. Hydrogen addition to the Andrussov process for HCN synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, **201**(1):13-22.
- [5] DIETZ III A G, SCHMIDT L D. Conditions for HCN synthesis and catalyst activation over Pt - Rh gauzes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, **180**(1/2):287-298.
- [6] TANG Pei, ZHU Qingjun, WU Zhaoxuan, *et al.* Methane activation: the past and future [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(8):2580-2591.
- [7] 刘化章. 合成氨工业:过去、现在和未来——合成氨工业创立 100 周年回顾/启迪和挑战[J]. 化工进展, 2013, **32**(9):1995-2005.
- LIU Huazhang. Ammonia synthesis industry: past, present and future-Retrospect, enlightenment and challenge from 100 years of ammonia synthesis industry [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, **32**(9):1995-2005. (in Chinese)
- [8] OUMGHAR A, LEGRAND J C, DIAMY A M. Methane conversion by an air microwave plasma [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 1995, **15**(1):87-107.
- [9] ERWIN D A, KUNC J A. Electron-impact dissociation of the methane molecule into neutral fragments [J]. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 2005, **72**(5):052719.
- [10] ZIÓLKOWSKI M, VIKÁR A, MAYES M L, *et al.* Modeling the electron-impact dissociation of methane [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, **137**(22):22A510.
- [11] RIMMER W B. The spectrum of ammonia [J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physics & Engineering Sciences*, 1923, **103**:696-705.
- [12] VAREY R H, SMALLEY J, RICHARDS P H, *et al.* Molecular dissociation in a constricted glow

- discharge [J]. **Journal of Physics D-Applied Physics**, 1971, **4**(10):1520-1526.
- [13] TOKUE I, IWAI M. Formation of NH ($\text{A}^3\Pi$, $\text{C}^1\Pi$) by the electron impact dissociation of ammonia [J]. **Chemical Physics**, 1980, **52** (1/2): 47-53.
- [14] MULLER U, SCHULZ G. Electron impact dissociation of the NH_3 molecule: Absolute and relative cross sections for NH^+ ($\text{C}^1\Pi$, $\text{A}^3\Pi$), NH^{+*} ($\text{C}^2\Sigma^+$, $\text{B}^2\Delta$, $\text{A}^2\Sigma^-$), and NH_2^+ (X^2A_1) fragment emissions [J]. **The Journal of Chemical Physics**, 1992, **96**:5924-5937.
- [15] WANG Li, YI Yanhui, ZHAO Yue, *et al.* NH_3 decomposition for H_2 generation: effects of cheap metals and supports on plasma - catalyst synergy [J]. **ACS Catalysis**, 2015, **5** (7): 4167-4174.
- [16] WANG Li, YI Yanhui, GUO Yanjun, *et al.* Synergy of DBD plasma and Fe-based catalyst in NH_3 decomposition: Plasma enhancing adsorption step [J]. **Plasma Processes and Polymers**, 2017, **14**: e1600111.
- [17] 孙帅其, 易颜辉, 王 丽, 等. 负载型双金属催化剂的制备及其等离子体催化氨分解制氢性能[J]. 物理化学学报, 2017, **33**(6):1123-1129.
- SUN Shuaiqi, YI Yanhui, WANG Li, *et al.* Preparation and performance of supported bimetallic catalysts for hydrogen production from ammonia decomposition and by plasma catalysis [J]. **Acta Physico-Chimica Sinica**, 2017, **33** (6):1123-1129. (in Chinese)
- [18] JUUL-DAM T, BROCKMEIER N F. Kinetics of formation of hydrogen cyanide from methane and ammonia in a microwave plasma [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research & Development**, 1970, **9**(3):388-397.
- [19] DANIEL A H, MARYLIN H, LANNY D S. Alternative catalyst supports for HCN synthesis and NH_3 oxidation [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 1993, **32**(5):809-817.
- [20] 邓 双, 李会泉, 张 懿. 纳米 Cr_2O_3 的制备、表征及催化性能[J]. 无机化学学报, 2003, **19**(8):825-830.
- DENG Shuang, LI Huiquan, ZHANG Yi. Preparation, characterization and catalytic activity of nanosized chromium oxide [J]. **Chinese Journal of Inorganic Chemistry**, 2003, **19** (8): 825-830. (in Chinese)
- [21] 辛 勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- XIN Qin, LUO Mengfei. **Research Methods of Modern Catalysis** [M]. Beijing: Science Press, 2009. (in Chinese)

Chromium catalyst promoted C-N coupling reaction in CH_4/NH_3 plasma for synthesis of hydrogen cyanide

YAN Jinhui¹, YI Yanhui^{*1}, WANG Li², ZHANG Rui¹, GUO Hongchen¹

(1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: Hydrogen cyanide, an important basic chemical stock, has been widely used in the synthesis of medicine and fine chemicals. However, hydrogen cyanide is usually produced at more than 1 000 °C, in which, the noble metal catalysts, i. e., Pt or Pt-Rh alloy catalysts are employed necessarily. To solve this problem, using a dielectric barrier discharge plasma, CH_4/NH_3 coupling reaction can be promoted by Cr catalyst to synthesize hydrogen cyanide, with a by-product of acetonitrile. The effects of Cr loading and the support materials on the methane conversion and products selectivity are investigated. Under the optimized conditions ($20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ CH}_4$, $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{ NH}_3$, 10% Cr/S-1 catalyst, 380 °C), 30% methane conversion is obtained, along with 80% hydrogen cyanide selectivity. These experimental results indicate that the plasma-catalytic CH_4/NH_3 coupling reaction is a potential technology to provide a green and cheap method for the synthesis of hydrogen cyanide and acetonitrile, and to open a new way for fine application of CH_4 and NH_3 .

Key words: dielectric barrier discharge plasma; catalysis; methane; ammonia; hydrogen cyanide