

文章编号: 0253-2409(2012)09-1098-05

## 醋酸溶液中 Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化甲烷选择氧化制甲醇

徐 锋, 朱丽华, 侯凤才, 沈 斌

(黑龙江科技学院 安全工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

**摘要:** 考察了 Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系中甲烷有氧选择氧化制甲醇反应的性能。结果表明, 在 Pd(OAc)<sub>2</sub> 用量为 100 μmol 时, 该催化剂体系中对苯醌和 CO 的最佳用量分别是 1 000 μmol 和 0.4 MPa。在讨论反应温度、反应时间及反应溶剂对甲烷选择氧化影响的基础上, 得出在原料气组成为 2.5 MPa 甲烷+0.4 MPa 氧气+0.4 MPa 氮气及最佳催化剂用量的条件下, 该催化剂体系选择性催化氧化甲烷的适宜工艺条件为反应温度 130 °C、反应时间 3 h、溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的体积比为 4:1。在此工艺条件下, 目标产物甲醇的生成量为 1 650 μmol。

**关键词:** 醋酸; Pd(OAc)<sub>2</sub>; 对苯醌; CO; 选择氧化; 甲烷; 甲醇

**中图分类号:** O643.32 **文献标识码:** A

### Selective oxidation of methane to methanol in acetic acid solvent with Pd(OAc)<sub>2</sub>-*p*-benzoquinone-CO catalyst system

XU Feng, ZHU Li-hua, HOU Feng-cai, SHEN Bin

(Department of Safety Engineering & Technology, Heilongjiang Institute of Science & Technology, Harbin 150027, China)

**Abstract:** Selective aerobic oxidation of methane to methanol was carried out in an acetic acid solvent with Pd(OAc)<sub>2</sub>-*p*-benzoquinone-CO catalyst system; the effects of reaction temperature, time and solvent on the methane oxidation were investigated. The results showed that when the amount of Pd(OAc)<sub>2</sub> is 100 μmol, the optimum amounts of *p*-benzoquinone and CO in the catalyst system are 1 000 μmol and 0.4 MPa, respectively. With a feed of 2.5 MPa CH<sub>4</sub> + 0.4 MPa O<sub>2</sub> + 0.4 MPa N<sub>2</sub>, the optimal reaction conditions are 130 °C, reaction time of 3 h, and volume ratio of CH<sub>3</sub>COOH to H<sub>2</sub>O being 4; under such conditions, the yield of methanol reaches 1 650 μmol in a 250 mL reactor.

**Key words:** acetic acid; Pd(OAc)<sub>2</sub>; *p*-benzoquinone; CO; selective oxidation; methane; methanol

甲烷部分氧化制甲醇是甲烷催化转化研究的热点和难点<sup>[1]</sup>。文献报道<sup>[2]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、KMnO<sub>4</sub> 等氧化剂在适当条件下均可氧化甲烷生成甲醇。然而, 从环境保护及原料来源角度出发, 分子氧无疑是甲烷转化最理想的氧化剂。分子氧选择氧化甲烷制甲醇的研究一直倍受研究者的关注。文献<sup>[3,4]</sup>以 O<sub>2</sub> 为氧化剂, Pd(OAc)<sub>2</sub> 为催化剂, 在 CF<sub>3</sub>COOH 的水溶液中于 80 °C 条件下选择性氧化甲烷为甲醇。Yamanaka 等<sup>[5]</sup>发现, 在 CF<sub>3</sub>COOH 中以 EuCl<sub>3</sub>-Zn 为催化剂时, 分子氧可以氧化甲烷制甲醇。该研究在 CH<sub>4</sub> 压力为 1.0 MPa、O<sub>2</sub> 压力为 0.4 MPa、反应温度为 313 K 条件下, 获得 0.8% 的 CH<sub>3</sub>OH 收率。An 等<sup>[6]</sup>以 Pd(OAc)<sub>2</sub> 为甲烷活化中心在 CF<sub>3</sub>COOH 介质中, 在 80 °C、5.5 MPa (CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub> = 54:1) 条件下, 选择氧化甲烷合成了甲醇, 没有观察到过度氧化现象。樊亚芳等<sup>[1]</sup>报道, 以水为溶剂, 在共还原剂 CO 的作用下, 担载贵金属的 FePc/Y 催

化剂能催化分子氧氧化甲烷制甲醇。安增建<sup>[7]</sup>的研究表明, Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系在 CF<sub>3</sub>COOH 介质中对甲烷的有氧选择氧化有较好的催化效果, 但其仅对对苯醌添加量、溶剂添加量等对反应性能的影响进行了初步考察。

目前, 关于分子氧选择氧化甲烷的报道大部分是在 CF<sub>3</sub>COOH 介质中完成的。虽然选用 CF<sub>3</sub>COOH 作为溶剂, 可以获得较好的实验结果, 但它的强腐蚀性和昂贵的价格限制了其进一步推广应用。本实验选用价格低廉、腐蚀性较小的 CH<sub>3</sub>COOH 作为溶剂, 对 Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系催化甲烷有氧选择氧化制甲醇进行了实验研究, 以期对甲烷的有氧转化研究提供借鉴。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及试剂

为进行甲烷液相催化氧化制甲醇研究, 建立了

收稿日期: 2012-03-06; 修回日期: 2012-06-01。

基金项目: 国家自然科学基金(51004045); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12511481)。

联系作者: 徐锋(1979-), 男, 博士研究生, 主要从事瓦斯防治及利用方面的研究。Tel: 15846610605; E-mail: xufeng79\_79@163.com。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

甲烷液相部分氧化制甲醇实验装置,其示意图见图1。该装置主要包括反应釜、电加热炉、进气系统、压力与温度测量装置、数据采集系统等。反应釜是由不锈钢材料制成,容积为250 mL,最大工作压力为10 MPa;电加热炉的工作温度为0~370 ℃;反应温度和压力由安装在反应釜上并伸入内腔的热电偶(TT)和压力传感器(PT)测定,热电偶的测量精度为±0.1 K,压力传感器的测量精度为0.01 MPa。

实验的主要试剂有甲烷(99.9%)、氧气(99.99%)、氮气(99.999%)和一氧化碳(99.99%),均由哈尔滨黎明气体有限公司提供;乙酸钯(分析纯)和对苯醌(化学纯)由国药集团化学试剂有限公司提供;冰乙酸(分析纯)由天津市瑞金特化学品有限公司生产;蒸馏水自制。

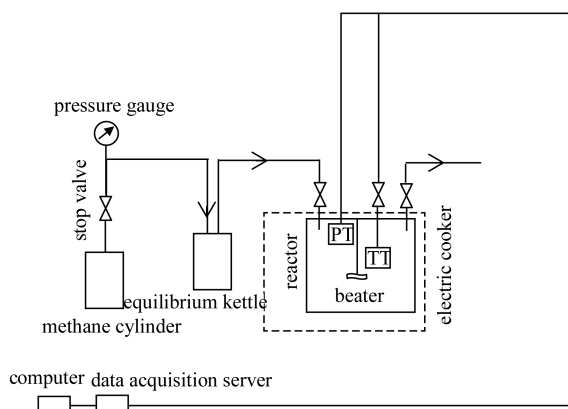


图1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 1.2 实验及分析测试方法

向反应釜中加入50 mL溶剂和一定量的乙酸钯及对苯醌,封釜。用氮气对反应釜吹扫3次,然后向反应釜中依次充入氮气、氧气、一氧化碳、甲烷气体至所需压力,个别实验不充入一氧化碳。开搅拌,并加热至设定温度开始反应。反应结束后,停止加热和搅拌,将釜体取出冷却至室温后,取气样和液样进行色谱分析。产物分析采用GC9790型气相色谱仪,分析气相产物时填充柱为TDX-01型,TCD检测器。分析液样时毛细柱为KB-5(50 m×0.25 μm×0.25 μm)型,FID检测器,外标法计算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd(OAc)<sub>2</sub>对甲烷选择氧化的作用

为了揭示Pd(OAc)<sub>2</sub>在反应体系中的作用,以纯CH<sub>3</sub>COOH为溶剂,在130 ℃,甲烷、氧气、氮气压力分别为3.2、0.4、0.4 MPa,反应时间为3 h的条件下考察了Pd(OAc)<sub>2</sub>用量对甲烷选择性氧化的影

响,结果见图2。由图2可知,在不添加Pd(OAc)<sub>2</sub>的情况下,没有CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>生成。添加Pd(OAc)<sub>2</sub>后,在反应后的溶液中检测到CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>。这说明在CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Pd(OAc)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>COOH体系中,Pd(OAc)<sub>2</sub>是甲烷转化的氧化还原性催化剂。但CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>生成量随着Pd(OAc)<sub>2</sub>用量的增加而增加的实验结果显示,该催化剂没有实现催化循环。原因是该反应体系中缺少能将Pd<sup>0</sup>重新氧化为Pd<sup>2+</sup>的物质,故需要构建新型的催化剂体系,以实现催化循环。

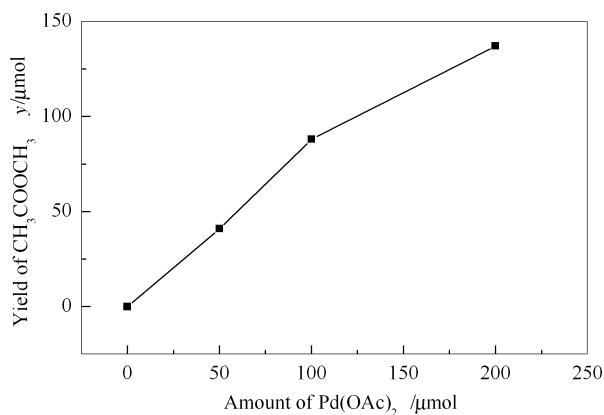


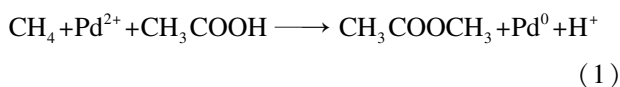
图2 Pd(OAc)<sub>2</sub>用量对反应的影响

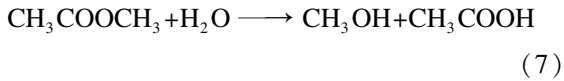
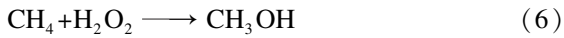
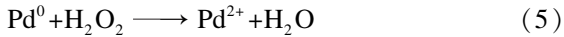
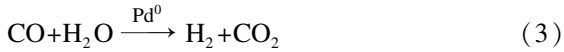
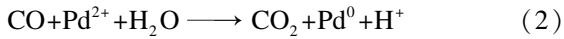
Figure 2 Effect of Pd(OAc)<sub>2</sub> amount on the reaction

### 2.2 CO对甲烷选择氧化的影响

文献<sup>[1]</sup>利用CO和H<sub>2</sub>O在Pd-FePc/Y催化剂上发生水煤气变换反应生成的H<sub>2</sub>,与O<sub>2</sub>作用形成H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并以此作为氧化剂实现了甲烷向甲醇的定向转化。因此,可以向CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>-Pd(OAc)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>COOH反应体系中添加CO和H<sub>2</sub>O,构建Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup>-CO催化体系,使生成的Pd<sup>0</sup>加以利用。为此,以40 mL CH<sub>3</sub>COOH和10 mL H<sub>2</sub>O的混合溶液为溶剂,在130 ℃,Pd(OAc)<sub>2</sub>添加量为100 μmol,甲烷、氧气、氮气压力分别为2.5、0.4、0.4 MPa,反应时间为3 h的条件下考察了CO对甲烷选择性氧化的影响。在反应后的溶液中检测到CH<sub>3</sub>OH和CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>两种产物,将产物中CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>按物质的量折算成CH<sub>3</sub>OH,以CO压力对折算后CH<sub>3</sub>OH总物质的量作图,见图3。由图3可知,体系中添加CO后,目标产物的生成量显著增加。可见,CO是反应所必需的。然而,当CO压力超过0.4 MPa后,目标产物的生成量基本不再变化。

添加CO的体系,可能遵循如下的反应过程:





产物中的  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  通过反应(1)生成,而产物中的  $\text{CH}_3\text{OH}$  可能通过反应(6)和(7)得到。在  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Pd(OAc)}_2\text{-CH}_3\text{COOH}$  体系中,未添加  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,反应(3)~(7)不会发生,因此在产物中只检测到  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  一种产物。而在  $\text{CH}_4\text{-O}_2\text{-Pd(OAc)}_2\text{-CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O-CO}$  体系中,反应(6)和(7)均有可能发生,因此,产物中检测到  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  两种产物。

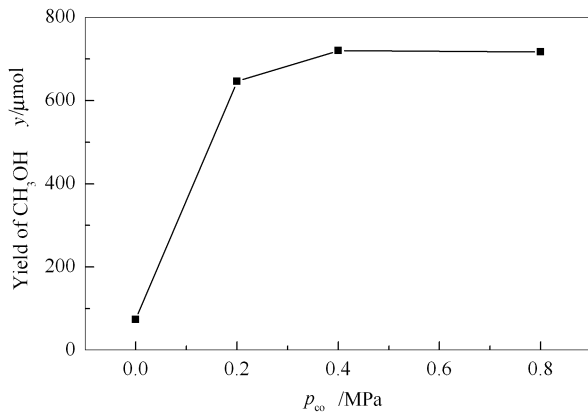


图3 CO用量对反应的影响

Figure 3 Effect of CO pressure on the reaction

### 2.3 对苯醌的用量对甲烷选择氧化的影响

由反应(1)~(7)可以看出,添加  $\text{CO}$  后生成的  $\text{H}_2\text{O}_2$  是使目标产物增加的原因所在。安增建<sup>[7]</sup>发现,在  $\text{CF}_3\text{COOH-Pd(OAc)}_2\text{-CO}$  体系中添加对苯醌可以促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成。据此,在  $\text{CH}_3\text{COOH-Pd(OAc)}_2\text{-CO}$  体系中添加对苯醌也应该有  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成。为此,以 40 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液为溶剂,在 130 °C,  $\text{Pd(OAc)}_2$  添加量 100  $\mu\text{mol}$ ,甲烷、氧气、氮气、一氧化碳压力分别为 2.5、0.4、0.4、0.4 MPa,反应时间为 3 h 的条件下考察了对苯醌添加量对甲烷选择氧化的影响,结果见图 4。由图 4 可知,催化剂体系中添加对苯醌后,催化性能得到改善。由此推断,对苯醌的加入可以促进反应体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成,从而为甲烷向目标产物的转化提供了更充分的氧化条件。对于对苯醌添加量超过 1 000  $\mu\text{mol}$  时,导致目标产物的生成量呈

下降趋势的原因目前还不清楚。对苯醌在上述体系中可能通过如下反应产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  :

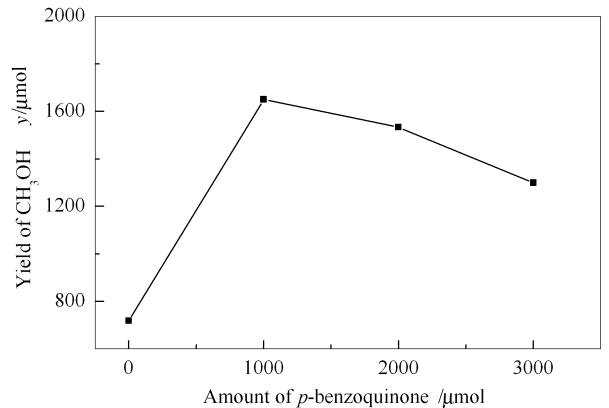
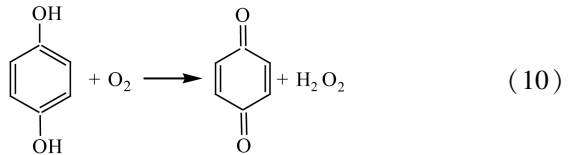
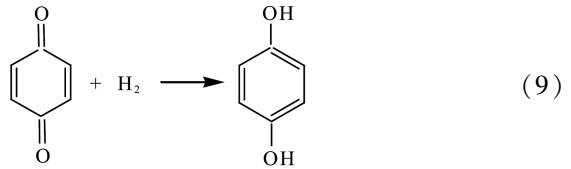
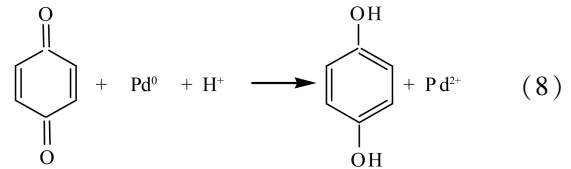


图4 对苯醌的用量对反应的影响

Figure 4 Effect of  $p$ -benzoquinone amount on the reaction

### 2.4 反应溶剂对甲烷选择氧化的影响

对于甲烷液相催化氧化制甲醇的反应,溶剂的选取是很重要的。选取的溶剂既要保证反应能进行,又要廉价易得,且尽可能的环保,对设备腐蚀破坏作用小。上述反应(1)、(8)、(9)需要在酸性介质中完成,而反应(2)、(3)又需要有水存在。因此,选用醋酸的水溶液作为甲烷选择氧化的反应溶剂。

$\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合比例是影响反应性能的一个因素。因此,在 130 °C,  $\text{Pd(OAc)}_2$  添加量为 100  $\mu\text{mol}$ ,对苯醌添加量为 1 000  $\mu\text{mol}$ ,甲烷、氧气、氮气、一氧化碳压力分别为 2.5、0.4、0.4、0.4 MPa,反应时间为 3 h 的条件下考察了  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合比例对甲烷选择氧化的影响,结果见图 5。由图 5 可知,目标产物随着混合溶剂中的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  用量的增加而增加。这说明,该反应需要在酸性条件下进行,酸度越大越有利于

目标产物的生成。

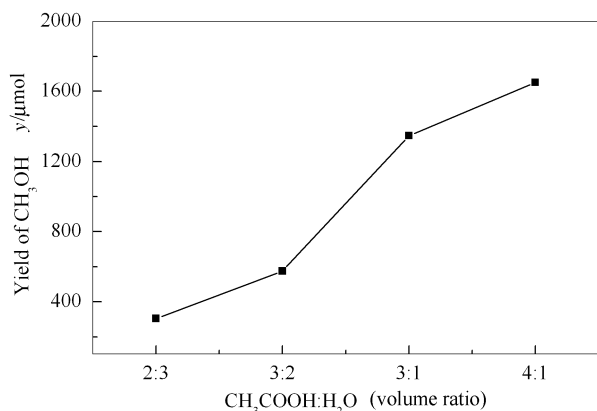


图5 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的体积比对反应的影响

Figure 5 Effect of ratio of CH<sub>3</sub>COOH to H<sub>2</sub>O on the reaction

## 2.5 反应温度对甲烷选择氧化的影响

在 18 °C ~ 150 °C 考察了甲烷选择氧化的反应性能, Pd(OAc)<sub>2</sub> 添加量为 100 μmol, 对苯醌添加量为 1 000 μmol, 进气组成为 2.5 MPa 甲烷+0.4 MPa 氧气+0.4 MPa 氮气+0.4 MPa 一氧化碳, 反应时间为 3 h。图 6 为目标产物随实验温度的变化。由图 6 可知, 室温下目标产物生成量仅为 17 μmol, 当温度升至 90 °C 时目标产物的产量已达 654 μmol, 之后随着反应温度的升高, 目标产物的产量继续大幅增加, 但当温度升至 130 °C 以后, 增长幅度有减小的趋势。这说明高温有利于反应的进行, 但过高的温度会导致过度氧化的发生。因此, 当温度升至 130 °C 以后, 目标产物生成量的增长幅度呈减小的趋势。

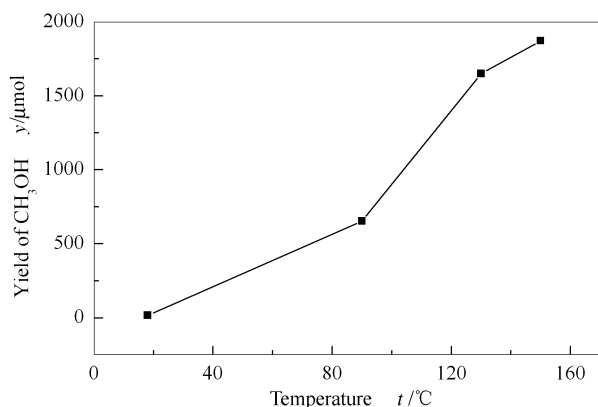


图6 温度对反应的影响

Figure 6 Effect of temperature on the reaction

## 2.6 反应时间对甲烷选择氧化的影响

在 130 °C, Pd(OAc)<sub>2</sub> 添加量为 100 μmol, 对苯醌添加量为 1 000 μmol, 进气组成为 2.5 MPa 甲烷+0.4 MPa 氧气+0.4 MPa 氮气+0.4 MPa 一氧化碳条件下, 考察了反应时间对目标产物生成量的影响, 结

果见图 7。由图 7 可知, 在 7 h 的反应时间内, 目标产物的生成量随着反应时间的延长而增加。这意味着 Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系在醋酸溶液中有着较稳定的催化活性, 能够长时间使用。

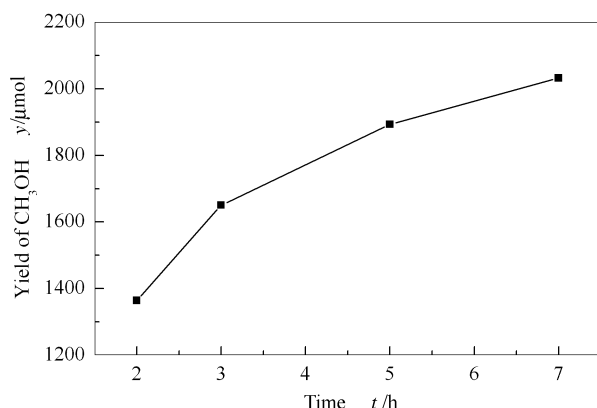


图7 反应时间对反应的影响

Figure 7 Effect of reaction time on the reaction

## 2.7 适宜的工艺条件及催化效率与文献结果的比较

通过讨论反应温度、反应时间、反应溶剂及对苯醌和 CO 的添加量对甲烷选择性氧化的影响, 得出在 Pd(OAc)<sub>2</sub> 用量为 100 μmol、原料气组成为 2.5 MPa 甲烷+0.4 MPa 氧气+0.4 MPa 氮气的条件下, 选择性催化氧化甲烷的适宜工艺条件为反应温度 130 °C、反应时间 3 h、溶剂中 CH<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的比例为 4:1、对苯醌和 CO 用量分别为 1 000 μmol 和 0.4 MPa, 在此工艺条件下, 目标产物甲醇的生成量为 1 650 μmol。由反应(1)、(5)、(8)可以看出, Pd(OAc)<sub>2</sub> 是 Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系的活性中心, 根据目标产物的生成量和 Pd(OAc)<sub>2</sub> 的添加量可得到催化剂的催化效率 TOF 为 5.5 h<sup>-1</sup>。该结果较安增建<sup>[7]</sup>在 Pd(OAc)<sub>2</sub> 用量为 10 μmol、对苯醌用量为 100 μmol、CO 用量为 0.4 MPa、反应温度 140 °C、反应时间 3 h、溶剂中 CF<sub>3</sub>COOH 与 H<sub>2</sub>O 的比例为 3:1、原料气组成为 2.25 MPa 甲烷+0.5 MPa 氧气+0.25 MPa 氮气的条件下, 获得的催化剂催化效率 (6.6 h<sup>-1</sup>) 偏低。但本实验优化了反应体系, 以价格低廉、腐蚀性较小的 CH<sub>3</sub>COOH 作为溶剂。

## 3 结论

Pd(OAc)<sub>2</sub>-对苯醌-CO 催化剂体系可用于甲烷液相选择性催化氧化反应, 生成产物为 CH<sub>3</sub>OH 和 CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>; 在 Pd(OAc)<sub>2</sub> 添加量为 100 μmol 的条件下, 催化剂体系中对苯醌和 CO 的最佳用量分

别为 1 000  $\mu\text{mol}$  和 0.4 MPa; 在原料气组成为 2.5 MPa 甲烷+0.4 MPa 氧气+0.4 MPa 氮气的条件下,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -对苯醌-CO 催化剂体系选择性催化氧化甲烷的适宜工艺条件为反应温度 130  $^\circ\text{C}$ , 反应

时间 3 h, 溶剂中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的体积比为 4:1; 在优化的工艺条件下, 目标产物甲醇的生成量为 1 650  $\mu\text{mol}$ 。

### 参考文献

- [1] 樊亚芳, 王春雷, 马丁, 包信和. 室温下钯-金属酞菁/分子筛复合催化剂催化甲烷选择氧化制甲醇[J]. 催化学报, 2010, **31**(3): 302-306.  
(FAN Ya-fang, WANG Chun-lei, MA Ding, BAO Xin-he. Selective oxidation of methane to methanol over palladium-metallophthalocyanine composite catalysts at room temperature[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(3): 302-306.)
- [2] 张瑾, 陈立宇, 洪林. 碘在乙酸混合溶剂中催化的甲烷部分氧化[J]. 化工进展, 2008, **27**(增刊): s473-s475.  
(ZHANG Jin, CHEN Li-yu, HONG Lin. Methane partial oxidation catalyzed by  $\text{I}_2$  in acetic acid solution [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, **27**(Suppl): s473-s475.)
- [3] KAO L C, HUSTON 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.
- [4] LIN M, SEN A. A highly catalytic system for the direct oxidation of lower alkanes by dioxygen in aqueous medium[J]. J Am Chem Soc, 1992, **114**(18): 7307-7308.
- [5] YAMANAKA I, SOMA M, OTSUKA K. Oxidation of methane to methanol with oxygen catalyzed by europium trichloride at room-temperature[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1995, (21): 2235-2236.
- [6] AN Z J, PAN X L, LIU X M, HAN X W, BAO X H. Combined redox couples for catalytic oxidation of methane by dioxygen at low temperatures[J]. J Am Chem Soc, 2006, **128**(50): 16028-16029.
- [7] 安增建. 温和条件下的甲烷液相选择氧化[D]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所, 2008.  
(AN Zeng-jian. Selective oxidation of methane at mild conditions and liquid phase[D]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, 2008.)