

Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷-氘化氢间的 氢氘交换性能

韩 军, 胡 胜, 官 锐, 任兴碧, 熊亮萍, 李 梅*

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 在固定床微型反应器上实验考察进料组成、反应温度和反应物总流量对甲烷氢氘交换的催化性能的影响。结果表明: 在进料组成不变的条件下, 当温度低于 642 K 时, 甲烷的转化率随温度的升高而快速增加, 当温度高于 642 K 时, 甲烷的转化率不随温度的升高而变化; 在反应温度为 524~792 K、进料组成不变的条件下, 当温度低于 642 K 时, 甲烷的转化率随反应物流量的增加而明显减小, 当温度高于 642 K 时, 甲烷的转化率基本不随温度的升高而变化; 在反应温度为 524~792 K、反应物总流量不变的条件下, 当 HD/CH₄ 流量比在 1.1~2.5 间变化时, 甲烷的转化率随 HD/CH₄ 流量比的增加而减小。

关键词: 铑催化剂; 甲烷; 氢氘交换

中图分类号: O643.14

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2009)12-1066-05

Catalytic Properties of Hydrogen-Deuterium Exchange of Methane on Rh/ γ -Al₂O₃ Catalyst

HAN Jun, HU Sheng, GUAN Rui, REN Xing-bi, XIONG Liang-ping, LI Mei*

(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The catalytic properties of the Rh/ γ -Al₂O₃ catalysts for the hydrogen-deuterium exchange of methane were tested with the fixed-bed micro-reactor. The conversion of methane is increased by increased reaction temperature when the temperature is less than 642 K, the conversion of methane is not changed with increasing temperature when the temperature is higher than 642 K at the same feed composition conditions. The conversion of methane is reduced with increasing the flow of reactants when the temperature is less than 642 K, the conversion of methane is not changed with increasing temperature when the temperature is higher than 642 K at the same feed composition conditions and the temperature 524-792 K. The conversion of methane is significantly reduced with increasing the HD/CH₄ flowrate ratio at HD/CH₄ flowrate ratio of 1.1-2.5, and the feed composition is changed in the range of total flow of reactants under the same

收稿日期: 2009-06-14; 修回日期: 2009-07-16

作者简介: 韩 军(1977—), 男, 山东曹县人, 助理研究员, 环境化学专业

* 通信作者: 李 梅, E-mail: limeihanjun@sina.com

conditions and the temperature of 524-792 K.

Key words: Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst; methane; hydrogen-deuterium exchange

氘氟等离子体在聚变反应堆或聚变-裂变混合堆等反应装置内经过一段时间反应后,随氘灰和少量甲烷、水等杂质气体的增加,需排出装置进行净化处理。由于氘总量较大,需回收排灰气中各种以单质(氢气)和化合物(甲烷、水)形式存在的氘氟。为此,德国、日本、美国和加拿大等国发展了相应的排灰气处理技术^[1-3]。首先采用 Pd/Ag 合金膜分离器预处理排灰气,实现杂质气体与氢气的分离,回收大部分氘氟。对排灰气中甲烷、水中氘氟的回收,各国选择的技术路线有差异,但均为通过各种反应将甲烷、水中氘氟转化为氢气,并与 Pd/Ag 合金膜分离器结合,以提高回收效率。德国 FzK 氘实验室在原 CAPPER 工艺的基础上,进一步发展了名为 PERCAT 的单元技术。H₂ 与剩余的甲烷、水及杂质气体等进入膜反应器两侧,相互渗透,在催化剂作用下,发生氢同位素交换反应。该单元技术对氘氟的去污达 10⁵,可大幅降低排灰气中氘氟量。甲烷、水与氢气间的氢同位素交换反应是该单元的基础技术^[4-7]。

从学术意义方面,CH₄ 属于结构非常稳定的小分子。甲烷作为最小的烃类分子,具有特殊稳定的结构和惰性,C—H 键的平均键能为 4.1 × 10⁵ J/mol, CH₃—H 键离解能高达 4.35 × 10⁵ J/mol。因此,使甲烷分子活化并进行定向转化一直是困扰研究者的一大难题。经研究发现,镍和贵金属(如 Rh、Ru、Pt、Ir、Pd 等)对甲烷的氢氘交换反应具有催化活性。目前,关于甲烷的氢氘交换反应的研究,国外早在 20 世纪 50 年代已有报道。Kembal 等^[8]采用多种一元金属催化剂和二元金属催化剂对 CH₄ 和 D₂ 间的氢氘交换进行了大量研究。据文献报道,甲烷的氢氘交换反应主要涉及逐步取代和复式取代两种类型,交换反应初始阶段生成的产物随活性组分不同而不同,并由中间产物的类型和金属的活性决定。在 Ni/SiO₂ 催化剂上,主要产物是 CH₃D 和 CD₄^[9-10];在铈箔上前期反应的主要产物是 CD₄;在 Rh/SiO₂ 催化剂上,CH₃D 是主要产物^[11-12];在 Pt/Al₂O₃ 催化剂上,前期反应的主要产物是 CH₃D^[13-14]。

另外,甲烷的氢氘交换反应的产物和催化剂活性组分的颗粒尺寸、分散度、负载量、载体结构以及载体与金属间的相互作用等因素密切相关^[14-16]。国内关于甲烷的氢氘交换反应的研究尚未见文献报道。本工作拟采用 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂对甲烷的氢氘交换反应进行催化性能研究,从而为等离子体排灰气中以甲烷形式存在的氘氟的去除研究提供一定的依据。

1 实验

1.1 实验装置

固定床微型反应器的流程如图 1 所示。

CH₄(四川天科股份有限公司泸州分公司,纯度 99.99%) 和 HD(成都金克星气体有限公司,氘含量 0.305%) 两股进料,分别由质量流量控制器来测量和控制进料量。混合气体经由预热装置的管路进入固定床反应器(内径为 8 mm)。本实验在 200 kPa 压力下操作,反应产物直接进入 Agilent6890N 型气相色谱仪(热导池检测器,“601”填充柱,定量方法为外标法)进行在线分析。甲烷的转化率根据尾气中氘化氢的百分含量进行计算,即 $X(\text{CH}_4) = (1 - C/C_0) \times 100\%$ 。其中: $X(\text{CH}_4)$ 为甲烷的转化率; C_0 为初始时氘化氢的百分含量; C 为尾气中氘化氢的百分含量。

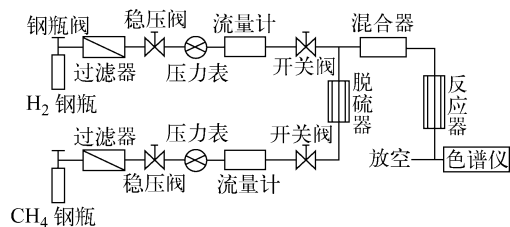


图 1 甲烷的氢氘交换实验流程示意图

Fig. 1 Experimental flow sheet of hydrogen-deuterium exchange of methane

1.2 催化剂及其预处理

称取一定量的商品氧化铝,经粉碎制成 60~80 目的 γ -Al₂O₃ 载体,取该载体在 573 K 下焙烧(预处理)3 h。用 RhCl₃ 溶液采用浸渍

法制备 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rh 量 $\geq 1.2\%$) 催化剂。催化剂用两倍相同粒度的石英砂稀释,以控制单位床层容积的热效应,基本消除反应器的轴向和径向温度梯度,满足等温反应的要求。在装填过程中,将其装在反应器的恒温区内,两端再填充石英棉,目的是预热原料和均匀流体流速、稳定操作条件和避免催化剂流失。

催化剂用量约为 300 mg。反应前,催化剂经 H_2 和 N_2 混合气在 573 K 下还原 3 h,为确定最佳还原条件和还原程度,在反应器中升温到 800 K(实验最高温度),并在相同实验条件下观测该反应。实验观测到这两种还原条件下的甲烷转化率一致。

1.3 空白实验

由于甲烷和氘化氢是在较高温度下进行同位素交换的,因此,有必要考察在反应条件下,固定床微型反应器是否对该反应有影响。本实验在固定床微型反应器内装石英砂作为惰性填料,在 800 K(实验最高温度)下进行空白试验。实验未检测到甲烷转化,表明石英和不锈钢材料均对本反应体系无影响。

2 结果与讨论

2.1 温度对甲烷转化率的影响

在进料组成不变的条件下,实验考察了 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上温度对甲烷转化率的影响,结果示于图 2。由图 2 可看出, $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲烷的氢氘交换对温度十分敏感,当温度低于 642 K 时,甲烷的转化率随温度的升高而快速增加;当温度高于 642 K 时,甲烷的转化率几乎不随温度的升高而变化,这可能是当温度高于 642 K 时, $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲烷的氢同位素交换反应接近热力学平衡。当无催化剂时,虽甲烷的转化率随温度的增加而升高,但反应的转化率比催化剂存在时低得多,且需在很高的温度下才能达到热力学平衡。

由图 2 还可看出,在无催化剂的情况下,甲烷的氢同位素交换反应约发生在 652 K;而对于 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,当温度低于 494 K 时,甲烷的氢同位素交换反应业已发生。另外,半经验理论化学^[17]计算表明,由于 CH_3 物种中金属与吸附质间相互作用力较弱,高氢量的 CH_x (例如 CH_3) 较 CH_2 、 CH 更为活跃,因此,在金

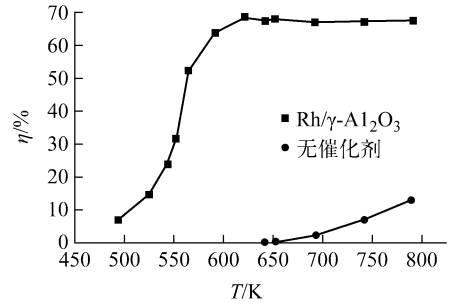


图 2 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上温度对甲烷转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on CH_4 conversion over $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

属活性位与载体间迁移的物种主要为 CH_3 。Sakagami 等^[18]在 Rh/AC 催化剂上对 D_2 和 CH_4 间的氢氘交换进行了较为详细的研究。结果表明,利用不同化合物制备的催化剂的分散度不同,由此导致 Rh 的活性也不同,但两种催化剂的反应产物主要为 CH_3D 。

2.2 流量对甲烷转化率的影响

反应物流量是制约催化剂性能的重要指标,流量增大,单位时间内反应物料的处理能力增加,但过高的流量会导致反应物转化率下降,因此,选择合适的流量极其重要。在进料组成不变($F(\text{HD}) : F(\text{CH}_4) = 1.1 : 1$)、反应温度 592 K、操作压力 200 kPa 条件下,实验考察了 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲烷流量对甲烷转化率的影响,结果示于图 3。从图 3 可看出,当进料组成不变时,随着甲烷流量的增加,甲烷转化率明显下降。这归因于甲烷流量的增加使混合气与催化剂的接触时间变短,交换反应未达到热力学平衡,从而导致甲烷的转化率下降。

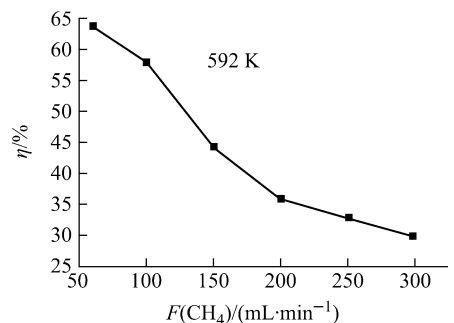


图 3 $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上流量对甲烷转化率的影响

Fig. 3 Effect of flowrate on CH_4 conversion over $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

在反应温度为 524~792 K、进料组成不变 ($F(\text{HD}) : F(\text{CH}_4) = 1.1 : 1$) 的条件下,实验考察了 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上反应物流量对甲烷转化率的影响,结果示于图 4。由图 4 可看出,当温度低于 642 K 时,随着反应物流量的增加,甲烷的转化率明显减小;当温度高于 642 K 时,甲烷的转化率几乎不随温度和反应物流量的变化而变化。这可能是当温度高于 642 K 时,Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷的氢氧交换反应已接近热力学平衡之故。

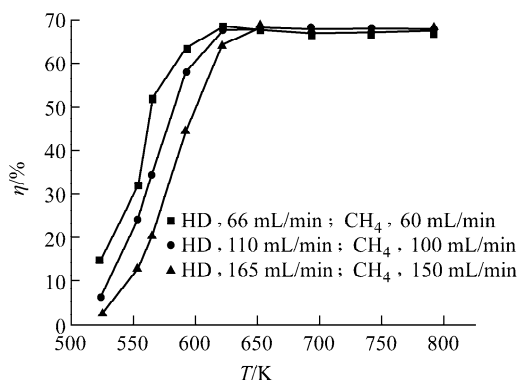


图 4 不同温度下 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上流量对甲烷转化率的影响

Fig. 4 Effect of flowrate on CH₄ conversion over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at different temperatures

2.3 HD/CH₄ 流量比对甲烷转化率的影响

在反应温度 524~792 K、反应物总流量 (210 mL/min) 不变的条件下,实验考察了 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HD/CH₄ 流量比对甲烷转化率的影响,结果示于图 5。从图 5 可看出,当 $F(\text{HD})/F(\text{CH}_4)$ 在 1.1~2.5 范围内变化时,甲烷的转化率随着 HD/CH₄ 流量比的增加而减小。

2.4 催化剂的稳定性

图 6 示出 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 622 K 和 $F(\text{HD}) : F(\text{CH}_4) = 110 \text{ mL/min} : 100 \text{ mL/min}$ 条件下对甲烷氢氧交换反应的稳定性测试结果。从图 6 可看出,在本实验条件下,Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较好的稳定性,在 622 K 下稳定反应 120 h,催化剂的性能无变化。

3 结论

1) 温度低于 494 K,甲烷的氢同位素交换反应业已发生,且在进料组成 ($F(\text{HD}) :$

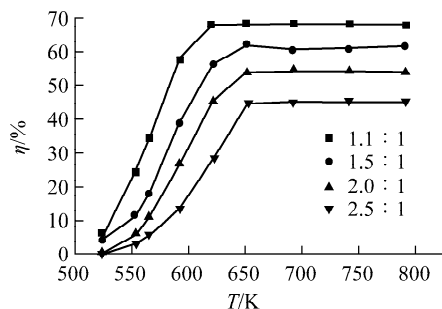


图 5 不同温度下 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 HD/CH₄ 流量比对甲烷转化率的影响

Fig. 5 Effect of HD/CH₄ flowrate ratio on CH₄ conversion over Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst at different temperatures

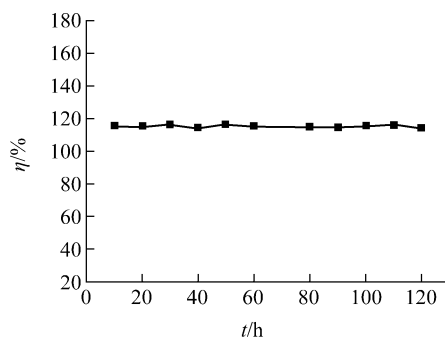


图 6 Rh/ γ -Al₂O₃ 催化剂对甲烷的氢氧交换反应的稳定性

Fig. 6 Stability of Rh/ γ -Al₂O₃ catalyst for hydrogen-deuterium exchange of methane

$F(\text{CH}_4) = 1.1 : 1$) 和总流量 (126 mL/min) 不变的条件下,当温度低于 642 K 时,甲烷的转化率随温度的升高而快速增加;当温度高于 642 K 时,甲烷的转化率不随温度而变化。

2) 在反应温度为 524~792 K、进料组成不变的条件下,当温度低于 642 K 时,甲烷的转化率随反应物总流量的增加而明显减小;当温度高于 642 K 时,温度对甲烷的转化率几乎无影响。

3) 在 524~792 K 温度范围内、反应物总流量不变 (210 mL/min) 的条件下,当 $F(\text{HD})/F(\text{CH}_4) = 1.1 \sim 2.5$ 时,甲烷的转化率随着 HD/CH₄ 流量比的增加而减小。

参考文献:

[1] BIRDSELL S A, WILLMS R S. Design of an impurities detritiation system for ITER using a palladium membrane reactor[C]// Symposium on

- Fusion Technology. Marseille, France; [s. n.], 1998; 953-956.
- [2] WILLMS R S, BIRDSELL S A. Palladium membrane reactor development at the tritium systems test assembly[J]. Fusion Technol, 1995, 28(3): 772-777.
- [3] GLUGLA M, LASSER R, DORR L. The inner deuterium/tritium fuel cycle of ITER[J]. Fusion Eng Des, 2003, 69: 39-43.
- [4] PARR R G, YANG W. Density-functional theory of atoms and molecules[M]. Oxford: Oxford University Press, 1989.
- [5] BECKE A D. Density-functional thermochemistry: III. The role of exact exchange[J]. J Chem Phys, 1993, 98: 5 648-5 653.
- [6] BORNSCHEIN B, GLUGLA M, GÜNTHER K. Tritium tests with a technical PERMCAT for final clean-up of ITER exhaust gases[J]. Fusion Eng Des, 2003, 69: 51-56.
- [7] GLUGLA M, GROSS S, LASSER R, et al. Development of specific catalysts for detritiation of gases by counter current isotopic swamping[J]. Fusion Sci Technol, 2002, 41: 969-973.
- [8] KEMBALL C. The structure and stability of hydrocarbon intermediates on the surface of catalysts[J]. Catal Rev, 1971, 5(1): 33-54.
- [9] LEACH H F, MIRODATOS C, WHAN D A. The exchange of methane, ethane, and propane with deuterium on silica-supported nickel catalyst [J]. J Catal, 1980, 63: 138-151.
- [10] OTSUKA K, KOBAYASHI S, TAKENAKA S. Hydrogen-deuterium exchange studies on the decomposition of methane over Ni/SiO₂ [J]. J Catal, 2001, 200: 4-9.
- [11] WONG T C, BROWN L F, HALLER G L, et al. Hydrogenolysis and hydrogenation of hydrocarbons on supported Rh-Ir bimetallic catalysts [J]. J Chem Soc; Faraday Trans, 1981, 77: 519-533.
- [12] FARO A C, KEMBALL C, Jr. Influence of strong metal-support interaction on exchange with deuterium and other reactions of hydrocarbons; Part 1. Studies with Rh/TiO₂ and Rh/SiO₂ [J]. J Chem Soc; Faraday Trans, 1995, 91: 741-748.
- [13] KHODAKOV A, BARBOUTH N, BERTHIER Y, et al. Effect of Pt particle size on H/D exchange of methane over alumina- and zeolite-supported catalysts [J]. J Chem Soc; Faraday Trans, 1995, 91: 569-573.
- [14] KHODAKOV A, BERTHIER Y, OUDAR J, et al. Deuteration of methane as a test reaction on Pt dispersion in mazzite zeolites and alumina based isomerization catalysts: Studies in surface science and catalysis [J]. Zeolites and Related Microporous Materials A, 1994, 84: 781-788.
- [15] SAGERT N H, POUTEAU R M L. The specific activity of silica supported platinum for the catalysis of hydrogen-methane deuterium exchange [J]. Can J Chem, 1973, 51: 3 588-3 595.
- [16] CECE J M, GONZALEZ R D. Studies of supported metal catalysts: II. The effect of dispersion on methane-deuterium exchange over supported nickel [J]. J Catal, 1973, 28: 260-264.
- [17] ZADEH S M, SMITH K J. Kinetics of CH₄ decomposition on supported cobalt catalysts [J]. J Catal, 1998, 176(1): 115-124.
- [18] SAKAGAMI H, OGATA S, TAKAHASHI N, et al. Effects of rhodium dispersion on catalytic behavior of Rh/active-carbon catalysts for H/D exchange reaction between CH₄ and D₂ [J]. Chem Phys, 2001, 3: 1 930-1 934.