

研究简报

在非平衡等离子体中甲烷直接氧化成甲醛的研究

刘万楹* 黄代荣 张吉人 张家琪

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都)

非平衡等离子体能使几乎所有的分子激发、电离、自由基化, 以至达到高活化状态。如果在化学反应发生的瞬时使产物脱离等离子体区, 或迅速将产物捕获, 实现高的反应选择性和得率是可能的^[1,2]。本文报道不用引发剂, 在非平衡等离子体中甲烷直接氧化成甲醛的反应。

实 验

甲烷氧化成甲醛的反应在外部电容耦合的石英管状流动式等离子体反应器中进行, 射频电源为 GP300-6 型高频等离子体发生器, 产物在液氮冷阱中捕获, 主产物甲醛采用 Hantzsch 反应比色法^[3], 副产物用气相色谱法测定。由输入甲烷、反应消耗的甲烷及生成甲醛的摩尔数分别计算转化率、甲醛的反应选择性和得率。

结 果 和 讨 论

甲烷与氧的摩尔比、等离子体功率是影响在不用引发剂的非平衡等离子体中甲烷直接氧化成甲醛的两个重要因素。在甲烷与氧的摩尔比为 1.4 左右, 等离子体功率为 234~240 W, 真空度 7.0×10^{-1} mmHg 的条件下, 生成甲醛的反应选择性可达 80%, 此时副产物的量很少; 甲烷氧化转化率可达 30%。摩尔比和等离子体功率对甲烷氧化成甲醛的影响列于表 1。

在等离子体化学反应中, 电子能量和电子密度[通常称为电子能量函数, 以 $f(e)$ 表示]是决定化学反应速度和产物分布的重要因素^[4], $f(e)$ 与产生等离子体的放电压力、频率和功率及时间有关。在流动式等离子体反应器中, 当压力、频率和功率一定时, $f(e)$ 可近似地视为定值; 这时, 化学反应的速度和产物分布主要取决于通过等离子体的反应物摩尔比。当压力、频率和反应物摩尔比一定时, 由于 $f(e)$ 随功率变化而变化, 所以化学反应速度和产物分布就主要取决于等离子体的功率变化。在我们的工作中, 生成甲醛的反应选择性和得率随甲烷与氧的摩尔比和等离子体功率的变化是与这种分析吻合的。

甲醛处于甲烷氧化链锁反应的展开段, 所以控制反应在形成甲醛时尽快终止是提高生成甲醛的反应选择性的一个重要环节之一。我们采用流动式等离子体反应器和液氮冷阱捕获产物,

1985 年 1 月 19 日收到。修改稿于 1985 年 10 月 26 日收到。本文曾于 1985 年 7 月第七届国际等离子体化学讨论会上交流。

表 1 摩尔比和等离子体功率与选择性、得率和转化率的关系

摩尔比与选择性、得率和转化率的关系				功率与选择性和得率的关系		
摩尔比	选择性(%)	得率(%)	转化率(%)	功率(W)	选择性(%)	得率(%)
2.64	3.36	0.45	13.49	288	7.84	1.61
2.05	14.20	0.55	3.60	262	6.83	1.48
1.71	35.35	0.59	1.67	240	6.75	1.46
1.41	86.33	0.71	0.82	217	6.24	1.35
1.00	37.32	0.80	2.15	184	5.94	1.28
0.95	16.00	0.91	7.52	156	6.24	1.35
0.90	13.73	1.00	7.26	143	5.59	1.21
0.84	11.78	1.03	7.07			

这样即有利于反应生成物迅速脱离等离子体区,又可使产物迅速冻结下来。在合适的 $f(s)$ 值和最好的甲烷与氧的摩尔比条件下可获得高的生成甲醛的反应选择性。

参 考 文 献

- [1] Suhr, H., *Plasma Chem. Plasma Pro.*, **1983**, 3 (1), 1.
- [2] 刘万楹, 有机化学, **1983**, 5 381.
- [3] Nash, T., *Biochem.*, **1953**, 55, 416.
- [4] (a) Tezuka, M.; Miller, L. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 5832; (b) *Idem, ibid.*, **1978**, 100, 4201.

Studies on Direct Oxidation of Methane to Formaldehyde in Non-equilibrium Plasma

Liu Wan-Ying* Huang Dai-Rong Zhang Ji-Ren Zhang Jia-Qi
(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Chengdu)

Abstract

In the absence of any initiator, methane may be oxidized to formaldehyde directly under mild condition of nonequilibrium plasma. The reaction selectivity can be achieved up to 80% at the best conditions. In this paper, the relation of formaldehyde yield, reaction selectivity, mole ratio of methane to oxygen and the input power of the plasma was described.