

高速碰撞共沉淀法铜基甲醇合成催化剂的研制

李基涛 万惠霖

林建毅 陈华毅 陈宽礼

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门, 361005) (国立新加坡大学物理系, 新加坡, 119260)

摘要 开发出高速碰撞共沉淀制备铜基甲醇催化剂的新方法。用此法一步共沉淀制得的 b 催化剂, 其分散度和催化剂表面单位 Cu 原子的 CO 转化数比 e 催化剂分别增加 20% 和 14%。在催化剂 Cu 质量分数减少 37% 的情况下, 其催化剂活性仍相当高, 因此这是一种值得推广应用的催化剂制备新方法。

关键词 甲醇合成 高速碰撞共沉淀 高分散度 高 CO 转化数

分类号 TQ426.6

甲醇是重要的化工原料, 同时是一种尾气污染少、辛烷值高的汽、柴油掺烧或代用燃料, 也是大功率燃料电池的燃料^[1]。甲醇以天然气或煤蒸气转化的合成气为原料催化合成而得, 催化生产甲醇虽已 70 多年, 但其反应机理与助催化剂作用等的研究从未间断^[2]。据美国能源部和世界能源理事会的最新预测, 全球石化类燃料资源的可开采期: 石油为 39 年, 天然气为 60 年, 煤为 221 年^[3]。因此更显得对液体燃料甲醇合成研究的重要性。

1 结果与讨论

本课题组对 Cu、Zr、Al、Mn、Ba、Ti、Cr、Co、Pd、Mg 等元素, 载体 SiO₂、Al₂O₃ 以及它们的组合进行了多年的研究, 认为 Cu 对 CO 吸附性强最适

合于 CO 加氢合成甲醇反应。催化剂表面与 Cu 邻近的 ZnO 是 CO 加氢反应时氢的主要吸附源, 催化剂表面 Cu 微晶的含量与催化剂的活性成线性关系, XPS 实验观察到以 SiO₂ 为载体的 Cu_xMn 催化剂经还原和反应后其表面主要存在 Cu(O), 而以 Al₂O₃ 为载体的 Cu_xMn 催化剂经还原和反应后其表面除存在 Cu(O) 外, 还存在部分的 Cu(IV), Cu_xZr-Al-Mn 四组分催化剂表面 Cu(IV)/Cu(O) 的比大于 Cu_xZr-Al 三组分催化剂。从四组分催化剂的活性比三组分高 5% 的事实, 可推知 Cu(IV) 是催化剂表面对合成甲醇起作用的主要活性物种^[4,5]。

几种甲醇合成催化剂的比表面积、分散度、CO 转化率和甲醇合成活性的比较如表 1 所示。

表 1 催化剂的物理、化学性能的比较

序号	催化剂	元素分析/%			比表面积/ (m ² g ⁻¹)	分散度/ %	CO 转化率/ %	甲醇峰面积/ (μV s)
		CuO	ZnO	Al ₂ O ₃				
a	Cu-Zr-Al	37.6	31.2	2.3	100.5	6.6	4.4	6627
b	Cu-Zr-Al-Mn	37.1	30.0	2.1	127.3	9.2	4.9	6956
c	某国第 2 代催化剂	38.0	15.4	4.1	98.4	4.8	3.5	5571
d	C ₂₀₇	33.7	34.5	2.7	71.2	4.5	3.4	5434

反应条件: 温度 230℃, 压力 2.1 MPa, 空速 10 800h⁻¹; a、b 为用本组开发的高速碰撞共沉淀法制备的催化剂;

本组用一般激烈搅拌共沉淀法制备的 Cu_xZr-Al-Mn 催化剂其 CO 转化率为 3.7% (其它数据略)。

由表 1 可见, 用高速碰撞一步共沉淀法能制备出分散度高、比表面积大、CO 转化率高、活性

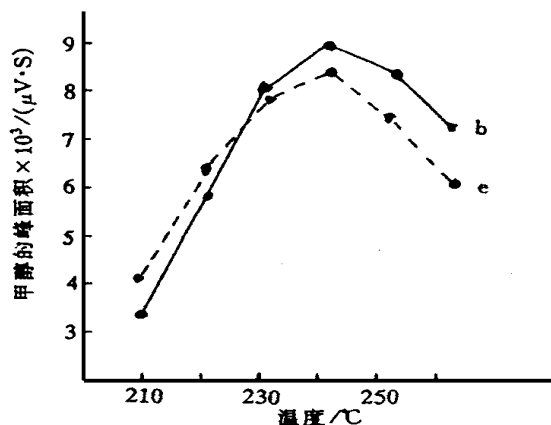
高的催化剂。比较还可见, Mn 是一种较好的活性助催化剂和活性组分的分散剂, 它能把活性组

收稿日期: 1998-12-18

作者简介: 李基涛, 男, 58 岁, 副研究员。1965 年毕业于同济大学。从 1965 年至今在厦门大学化学系从事多相催化的研究, 1989 年访问比利时鲁汶大学半年, 1995 年访问新加坡国立大学一年, 1997 年访问香港漫会大学二个月。发表论文 30 余篇。

分 Cu 尽可能多地分布在催化剂的表面上,使催化剂的活性位增加,达到 CO 转化率高、甲醇合成活性高的目的。

图 1 是自制四组分 Cu-Zn-Al-Mn 催化剂(以下简称 b)与某国第 3 代甲醇合成催化剂(以下简称 e)的活性比较。



反应条件: 压力 2MPa, 空速 $10\ 800\text{h}^{-1}$;

原料气组成: 12% CO + 8% CO_2 + 7% H_2 + 6% N_2

图 1 b 催化剂和 e 催化剂的活性与温度的关系

由图 1 可见, 小于 230 °C, b 催化剂的活性较差; 大于 230 °C, b 催化剂的活性较好。从经济效益出发, 反应温度应在 240 °C 左右, 此时产率最大。

b、e 2 种催化剂在 240 °C 反应 15h 后, 温度降到 230 °C 反应, e 催化剂活性比原来的下降 4.5%, 而 b 催化剂的活性却上升 3.1%, 说明 b 催化剂的热稳定性较好。

元素分析表明 b 催化剂中 CuO 质量分数为 37.1%, 而 e 催化剂中 CuO 质量分数为 50.6%; b 催化剂 1 g 表面有 2.58×10^{20} 个铜原子, 而 e 催化剂 1 g 表面有 2.93×10^{20} 个铜原子。从分散度的计算可知, b 催化剂的分散度是 e 的 1.2 倍, 说明 b 催化剂的制备方法优于 e (e 催化剂是二步共沉淀法制备的)。

b 催化剂与 e 催化剂在模拟工业反应条件下, 用天然气蒸气变换造的气为原料气, 其活性评价的结果如表 2 所示。

表 2 b、e 催化剂活性评价结果

反应温度/ °C	b			e		
	CO 转化率/ %	CO ₂ 转化率/ %	甲醇产率/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$)	CO 转化率/ %	CO ₂ 转化率/ %	甲醇产率/ ($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{cat} \cdot \text{h}^{-1}$)
210	20.7	12.8	0.46	25.1	12.1	0.61
230	57.6	15.5	1.45	65.6	15.6	1.58
245	66.1	19.6	1.74	67.0	19.3	1.73
260	62.0	18.6	1.56	65.0	16.8	1.58

反应条件: 压力 8.0MPa; 空速 $10\ 000\text{h}^{-1}$; 原料气组成: 13.3% CO + 7.0% CO_2 + 0.6% N_2 + 11.6% CH_4 + 67.5% H_2 ; 催化剂用量 2mL; 催化剂在每个温度点的活性数据都是反应 24h 后的平均值。

由表 2 可见, 在工业生产条件下, b、e 催化剂的甲醇合成活性已相差不多。因 b 催化剂采用高速碰撞一步共沉淀法制备。而 e 催化剂用二步共沉淀法制备, 且 b 催化剂含 CuO 量仅为 e 催化剂的 73%, 若以催化剂表面单位 Cu 原子的 CO 转化率或甲醇产率计, 则 b 催化剂比 e 高 14%。这些说明 b 催化剂具有相当的工业应用竞争力。

2 结论

采用新开发的高速碰撞一步共沉淀法制备的催化剂, 其分散度高、催化剂铜用量少、单位铜的活性高, 具有相当的工业应用竞争力。

参 考 文 献

- 1 蔡启瑞, 彭少逸. 碳化学中的催化作用. 1. 北京: 化学工业出版社, 1995. 1~ 8
- 2 J. P. Hindemann, G. J. Hutchings and A. Kiennemann. Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1993, 35(1): 1~ 127
- 3 柯世康: 厦门晚报, 1998-10-19(3)
- 4 Jitao Li, Weide Zhang, Lizhen Gao, et al. Methanol Synthesis on Cu-Zn-Al and Cu-Zn-Al-Mn Catalysts. Appl. Catal. A: Gener, 1997, 165: 411~ 417
- 5 李基涛, 高利珍, 张伟德, 等. 铜基甲醇合成催化剂 Mn 助催作用的研究. 科学通报, 1997, 42(11): 1169~ 1170

THE PREPARATION OF Cu-BASED CATALYSTS FOR METHANOL SYNTHESIS BY HIGH SPEED COLLISION COPRECIPIATION METHOD

Li Jitao Wan Huilin

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen, 361005)

J. Y. Lin H. Y. Chen and K. L. Tan

(Department of Physics, National University of Singapore, Singapore, 119260)

ABSTRACT

New method of high speed collision coprecipitation for preparing catalysts have been developed. Prepared catalysts by means of the method can increase the dispersion and CO conversion of unit Cu atom on catalyst surface by 20% and 14%, respectively. Catalytic activity still was efficient when Cu component was decreased by 37%, therefore this is worth applied new method for preparing catalysts.

Keywords: Methanol synthesis, High speed collision coprecipitation, High dispersion, High CO conversion

简 讯

吉化研究院 CLT 酸废水治理项目通过验收

由吉化集团公司研究院开发的 CLT 酸废水治理科研新成果,日前正式通过专家评定验收。

这项成果主要是针对吉化辽源一化 CLT 酸废水污染环境而开展的技术攻关。辽源一化是一个中型化工企业,年产 CLT 酸 3 000 余 t,每年排放废水 12 万 t,其中含有不可生化处理的有机物质。近年来相继上了一些回收利用项目,但排放水质距离国家标准仍有很大差距。根据国家及省治理东辽河水污染规划,吉化研究院经过一年多的试验研究,确定了萃取工艺路线,使 CLT 酸酸析废水的 COD 浓度降低 90%。该萃取工艺技术较成熟,可应用于大工业化生产中,在 CLT 酸废水治理方面处于国内领先地位。

专家认为,该院提供的 CLT 酸废水治理验收报告,详细阐述了辽源一化 CLT 酸废水的治理方案及吉化辽源总厂废水污染的防治方案,内容详实,区域水污染防治方案措施具体,总厂废水污染防治方案中提出的点源治理与综合治理相结合,具有较强的实用性,对辽源总厂水污染防治工作具有一定的指导意义。“方案”提供的技术经济评价合理,具有显著的经济、社会、环境效益。