

低温低压二步法合成甲醇*

李基涛, 严前古, 张伟德, 万惠霖

(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, 福建厦门 361005)

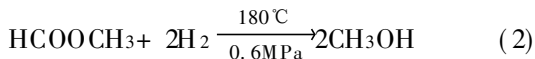
摘要: 二步法合成甲醇, 其第一步是甲醇羰基化合成甲酸甲酯; 第二步是甲酸甲酯氢解合成甲醇。二步反应的优点是使反应温度和压力降低、选择性提高、产物甲醇不含水, 使提纯容易。从而低能耗、高产率地合成甲醇。

关键词: 二步法合成甲醇; 甲醇羰基化; 甲酸甲酯氢解; 低能耗; 高产率

中图分类号: TQ 223.12 文献标识码: A 文章编号: 1008-0511(2000)03-0017-03

甲醇是重要的有机化工原料, 同时已被确认为洁净的车用燃料和大功率燃料电池的燃料^[1]。目前世界大多用 ICI 公司 1967 年开发的低压法 (5~10) Pa、230~260℃、以 Cu/Zn/Al 为催化剂以合成气合成甲醇。我国开发在合成氨中联产甲醇。在此过程中, 为了使催化剂性能稳定, 保护铜的价态, 原料气中均掺入 3%~7% 的 CO₂, 这样, 结果使产品粗甲醇含有 3%~15% 的水。提纯甲醇需耗费大量的能量。现代大型甲醇厂的能效约为 67%。在上述工艺条件下, 甲醇的出口浓度仅 (5~6)% (w), 相当于 (13~16)% (w) 的出口浓度, 这样循环压缩功不可省^[2]。

二步法合成甲醇的原理示意图为图 1 所示。其反应方程式为



二步反应的净结果为 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

二步法合成甲醇的优点是反应温度和压力均较低。甲醇的选择性高, 产品甲醇中不含水, 提纯容易, 故能耗低, 产率高。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

收稿日期: 1999-12-10

作者简介: 李基涛 (1940-), 男 (汉族), 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 1 年, 1997 年访问香港浸会大学 2 个月。发表论文 30 余篇。

* 基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (B93014)

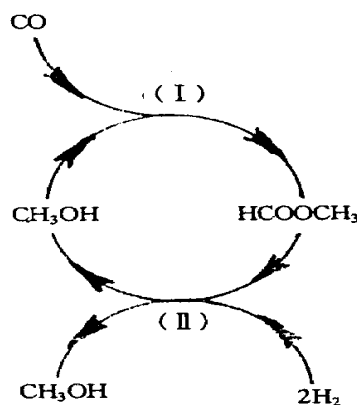


图 1 二步法合成甲醇的原理示意图

甲醇羰基化气、固、液连续流动反应用甲醇钠为主催化剂。固体助催化剂用凝胶法制备。甲酸甲酯氢解制甲醇的催化剂以 SiO₂ 为载体, 用浸法制备。110℃ 烘干过夜, 350℃ 灼烧 4 h。

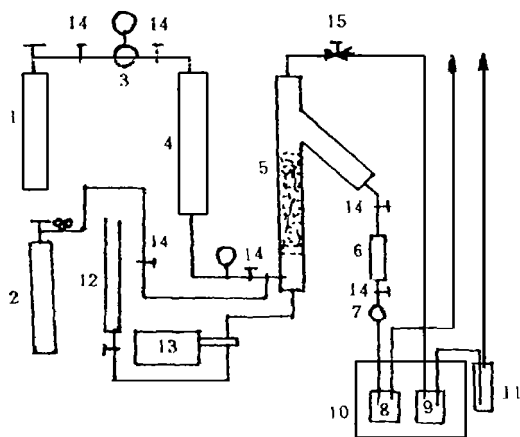
1.2 催化剂活性评价

甲醇羰基化气、固、液连续流动装置如图 2 所示, 反应器带有溢流侧管, 用以收集反应产物。侧管下端连接 1 个容积为侧管 $\frac{1}{4}$ 的缓冲管, 以防取产物分析时让反应管内压力变化太大。

实验表明 CO 流速越大, 甲酸甲酯的产率越高, 为了节约 CO, 反应时控制放空的 CO 流量 (5~8) ml/min。反应前固体助催化剂在 170℃ 纯 H₂ 还原 4 h, 然后降到反应温度通原料进行反应。

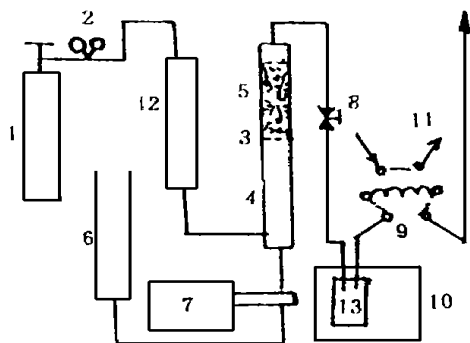
甲酸甲酯 (MeF) 氢解制甲醇的评价装置如图 3 所示。原料 H₂ 与 MeF 的摩尔比为 4:1, MeF 经预热汽化后进入催化剂床层。尾气保温进色谱六

通阀, 在线分析后, 再经低温浴槽冷凝产物后放空。



1—CO 钢瓶; 2—H₂ 钢瓶; 3—压力调节阀; 4—净化管; 5—反应管; 6—缓冲管; 7—取样口; 8—产物贮瓶; 9—尾气冷阱; 10—低温浴槽; 11—气流监测管; 12—甲醇和甲醇钠贮槽; 13—高压微量注射泵; 14—高压二通阀; 15—针型阀

图 2 甲醇羰化制甲酸甲酯的评价装置



1—H₂ 钢瓶; 2—减压阀; 3—反应管; 4—预热段; 5—催化剂; 6—甲酸甲酯贮槽; 7—高压微量注射泵; 8—针型阀; 9—六通阀; 10—低温浴槽; 11—色谱仪; 12—净化管; 13—甲醇贮槽

图 3 甲酸甲酯氢解制甲醇的评价装置

1.3 程序升温脱附(TPD)

催化剂还原在后, 饱和吸附 CO 或 H₂, 然后以 15 °C/min 作 TPD 谱。

2 结果与讨论

2.1 甲醇羰化合成甲酸甲酯^[4]

2.1.1 液相催化剂甲醇钠浓度的影响

甲醇羰化反应为放热、体积缩小的可逆反应, 低温、高压对正向反应有利。经实验和效益考虑取 3 MPa, 80 °C 为评价条件较好。

由表 1 可见随甲醇钠浓度的升高, 甲酸甲酯的收率相应地提高。这是由于甲醇钠浓度高与 CO 碰撞的机会也多, 从而使甲酸甲酯的产率高。

表 1 甲醇羰化性能与甲醇钠浓度的关系

甲醇钠浓度/ (mol·L ⁻¹)	甲醇转化率/ %	甲酸甲酯选择性/ %	甲酸甲酯收率/ (g MeF·g ⁻¹ ·cat·h ⁻¹)
0	0	0	0
0.15	12.4	100	0.25
0.30	21.5	100	0.43
0.45	28.8	100	0.58
0.60	32.3	100	0.65

反应条件: t= 80 °C, P= 3.0 MPa, 固体助催化剂 2% Cu+ 0.3% ZrO₂/γ-Al₂O₃, 甲醇进量为 10 ml/h

2.1.2 固体助催化剂的作用

表 2 是固体助催化剂性能测试的结果。

表 2 固体助催化剂对甲酸羰化性能的影响

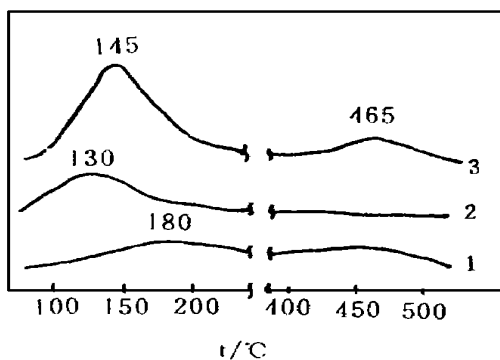
催化剂组成/ %(w)	甲醇转化率/ %	甲酸甲酯选择性/ %	甲酸甲酯收率/ (g MeF·g ⁻¹ ·cat·h ⁻¹)
2Cu/γ-Al ₂ O ₃	16.1	100	0.32
0.3Zr/γ-Al ₂ O ₃	14.5	100	0.29
2Cu+ 0.3Zr/γ-Al ₂ O ₃	21.5	100	0.43

反应条件: t= 80 °C, P= 3.0 MPa, 甲醇钠浓度 0.3 mol/L, 甲醇进样量 10 ml/h

由表 2 可见单组份 Cu/γ-Al₂O₃ 和 Zr/γ-Al₂O₃ 的甲酸甲酯收率都较低, 而 Cu-Zr/γ-Al₂O₃ 双组份的甲酸甲酯收率比单组份约提高 40%。这是 Cu-Zr 间产生较强的相互作用, 使吸附的 CO 较多的结果。

2.1.3 CO 的程序升温脱附谱

催化剂 CO-TPD 谱如图 4 所示。由图 4 可见双组份催化剂的 CO 脱附峰面积大于单组份, 这与它活性较高相对应。



1—ZrO₂/γ-Al₂O₃; 2—CuO/γ-Al₂O₃; 3—Cu+ Zr/γ-Al₂O₃

图 4 催化剂的 CO-TPD 谱

2.2 甲酸甲酯氢解合成甲醇^[5]

甲醇钠浓度与甲醇羰化性能的关系如表 1 所

2.2.1 催化剂的活性测试

催化剂活性测试结果如表 3 所示。

表 3 催化剂活性测试的结果

催化剂组成/ (mmol/g cat)	1.5Mn	1.5Cu+ 1.5Mn	2.4Cu+ 1.0Mn	2.4Cu+ 1.5Mn	2.4Cu+ 2.4Mn	2.4Cu
甲酸甲酯转化率/%	0	65.8	84.4	90.5	94.2	51.5
甲醇选择性/%	0	92.5	94.4	96.1	97.0	90.4

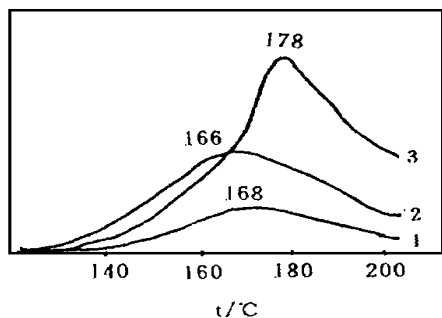
反应条件: P= 0.5 MPa, t= 180 °C, 原料 H₂ 与 MeF 的摩尔比为 4 : 1

由表 3 可见 1.5 Mn/SiO₂ 催化剂甲酸甲酯氢解能力为 0, 2.4 Cu/SiO₂ 催化剂甲酸甲酯转化率为 51.5%, 而双组份催化剂甲酸甲酯氢解能力却大大提高, 且甲醇的选择性均大于 92%, 说明 Cu-Mn 间产生了相互作用, 使之吸附 H 的能力增加。

单组份催化剂氢吸附量比双组份小, 这是双组份催化剂 Cu-Mn 间的 d-d, s-d 轨道相互作用或通过载体的氧桥(Cu-O-Mn)间接发生作用, 使双组份催化剂吸附氢和异裂氢能力增加, 从而有利于甲酸甲酯氢解反应。

[参 考 文 献]

- [1] 蔡启瑞, 彭少逸. 碳-化学中的催化作用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 1- 8.
- [2] P. A. Sonum, et al [J]. 8th Int. cong. Catal., 1984, 2: 233- 244.
- [3] J.S. Lee, J. C. Kim, Y. G. Kim, Methyl formate as a new building block in C₁ chemistry- a review [J]. Appl. Catal., 1990, 57: 1- 30.
- [4] 陈文凯, 刘兴泉, 吴玉塘, 于作龙. 羧化-氢解法低温合成甲醇的研究 ①低温液相 Cu-Cr 氧化物催化合成甲醇和甲酸甲酯[J]. 天然气化工, 1997, 24(3): 14- 17.
- [5] 吴玉塘, 罗仕忠, 贾朝霞, 梁燕. 羧化-氢解法低温合成甲醇的研究 ④母体甲醇羧化-甲酸甲酯氢解组合二步法[J]. 石油化工, 1993, 22(1): 10- 14.



1—1.5Mn/SiO₂; 2—2.4Cu/SiO₂; 3—2.4Cu+ 2.4Mn/SiO₂

图 5 催化剂的 H-TPD 谱

2.2.2 催化剂的 H-TPD 谱

催化剂 H-TPD 谱如图 5 所示, 由图 5 可见

SYNTHESIS METHANOL UNDER LOW TEMPERATURE AND LOW PRESSURE BY TWO STEP PROCESS

LI Ji-tao, YAN Qian-gu, ZHANG Wei-de, WAN Hui-lin

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

Abstract: Methanol have been obtained by means of two step reaction process. Carbonylation of methanol may produce methyl formate first and hydrogenolysis of methyl formate may obtain methanol second. The advantage of the process is that the reaction can carry out under low temperature and low pressure. The produced methanol does not contain water. Therefore the process of reaction can consume lower energy and can obtain higher yield for synthesis methanol.

Key words: Synthesis methanol by two steps; Carbonylation of methanol; Hydrogenolysis of methyl formate; Lower energy; Higher yield