

促进型甲酸甲酯氢解制甲醇铜基催化剂的研究¹

李海燕 张鸿斌 林国栋 杨意泉 蔡启瑞

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 研制开发了一种耐 CO 低温高效四组分(Cu-Cr-Mn-Ni)改进铜铬催化剂,其原料合成气中 CO 允许含量可高达13V%;在常压,413 K,原料气 H₂/MF=4/1 (v/v),流速为1 800 mL/h g catal. 的反应条件下,MF 转化率高达99.8%,甲醇选择性为99.9%(在相同反应条件下二组分的 Cu-Cr 催化剂上 MF 转化率仅为73.1%,甲醇选择性为98.0%),当向原料气中添加13.1V% CO 时,MF 转化率仍可以稳定达到95.9%,甲醇选择性为96.3%。实验结果表明,CO 导致催化剂失活的重要原因之一是 CO 导致 Cu⁺ 深度还原为 Cu⁰,减少催化剂的活性中心。

关键词 甲酸甲酯氢解, 甲醇, 促进型铜铬催化剂

中国图书分类号 O 643.36

合成气经甲醇(MeOH)羰化-甲酸甲酯(MF)氢解两步串联催化一体化制甲醇是十分诱人的低温低压、高转化率的甲醇合成的催化过程^[1-4]。其中,“羰化”和“氢解”两反应的反应热均约为现行 Cu-Zn-Al 催化剂上合成气直接合成甲醇反应热的一半,较易于移去,从而有利于单程转化率的提高及生产工艺的大型化;且产物只含甲醇和甲酸甲酯,无水甲醇的生成使能耗很高的甲醇-水分离得以省去。但自从 Christiansen 首次提出二步法^[5]以来,目前仅有 Palekar^[6,7]等报道的将两个分立的液相反应合二为一,在浆态床反应体系中进行,催化剂体系尚无实质性改变,且因反应以浆态床方式进行,不可避免地存在产物与催化剂的分离以及时空收率低等问题。

本工作试图开发一条气体连续流动固定床串联催化一体化由合成气经甲酸甲酯制甲醇的新技术路线:即在同一反应器内上下两段固定床分别装填两种对反应条件(压力、反应气组成等)能相互兼容,在生产能力上能相互匹配的催化剂,分别催化甲醇羰化和甲酸甲酯氢解两步反应,以实现由合成气经甲酸甲酯到甲醇的串联合成。为实现这一目标,一种能适用于气体连续流动固定床操作的负载型强碱液膜固体催化剂已成功的研制出^[4],率先实现了甲醇羰化制甲酸甲酯的多相化。但一体化原料气中的高含量的 CO 却是导致目前现有甲酸甲酯氢解铜铬催化剂失活的主要因素,文献^[8,9]曾报道,原料气中,即使1V%~2V%的 CO 亦导致 Cu-Cr, RanyCu, Cu/SiO₂ 以及其它铜基催化剂的失活。因此研制能在较高 CO 含量氛围下工作的甲酸甲酯氢解催化剂将是实现气相甲醇羰化和甲酸甲酯氢解串联一体化由合成气制甲醇的关键。为此,本工作开发了一种四组分的改进铜铬催化剂,其耐 CO 能力达到原料气 CO 含量~13V%的水平。我们考察了甲酸甲酯在这种改进型铜铬催化剂上的氢解行为,以及 CO 对催化

剂活性的影响, 探讨其作用本质, 为谱学表征研究以及进一步提高催化剂抗 CO 的能力提供动力学实验依据.

1 实验

采用文献[10]报道的共沉淀法制备包括助剂的系列铜铬氧化物催化剂, 制好的粉未经压片、过筛, 取60~80目样品备用.

称取上述催化剂1 g 装入 $\Phi 8$ mm 不锈钢管反应器中, 通入 H_2 (10 mL/min), 然后以 0.5 /min 速度升温至 170 , 预还原 12 h 后, 降至反应温度. 通过转换阀使净化的 H_2 通过鼓泡器带走纯化后的甲酸甲酯蒸气, 甲酸甲酯的蒸发量可由鼓泡器温度的高低来调控, 以调节原料气的 MF/ H_2 之比在 $\sim 1/4$ (摩尔比) 范围内, 反应气的流速可通过尾气排空处的皂沫流量计来准确计量. 尾气通过加热带保温(~ 120) 的 ≈ 3 mm 不锈钢管, 经由六通阀采样, 直接进入热导池检测器进行现场分析. 所用色谱仪为上海分析仪器厂产品(103型), 色谱柱填料为 GDX401, 柱长 2 m, 柱温: 100 ; 载气(H_2) 流速: 20 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 助剂对催化剂活性的影响

添加第四组分 Ni 前后 Cu-Cr 基系列催化剂对甲酸甲酯氢解反应的活性比较结果列于表 1. 实验结果表明, 添加 Mn 助剂有助于催化剂活性和甲醇选择性的提高. 而在添加 Mn 的基础上再添加少量的助剂 Ni, 催化剂的活性骤增(MF 转化率由 Cu-Cr-Mn 体系的 76.2% 增至 Cu-Cr-Mn-Ni(1 wt%) 体系的 94.3%), 甲醇选择性非但不下降, 还略有上升(由原来的 99.6% 升至 99.9%). 然而, Ni 助剂的添加量有一最佳值, 约 1 wt%; 超过这一最佳值, 催化剂活性骤降: 当 Ni 添加量为 1.5 wt% 时, MF 转化率降至 44.1%, 2wt% 的 Ni 添加量导致催化剂完全失活.

表1 助剂对催化剂催化甲酸甲酯氢解反应活性的影响

Tab. 1 Effect of promoter on activity of catalysts for hydrogenolysis of methyl formate to methanol

催化剂	MF 转化率 (%)	MeOH 选择性 (%)	时空收率 (mmol/h g catal.)
Cu-Cr	73.14	98.02	23.04
Cu-Cr-Mn	76.15	99.55	24.64
Cu-Cr-Mn-Ni(1Wt%)	94.34	99.87	30.28
Cu-Cr-Mn-Ni(1.5Wt%)	44.09	97.77	13.85
Cu-Cr-Mn-Ni(2Wt%)	0	0	0

反应条件: 压力= 0.1 MPa; 温度= 413 K; GHSV= 1800 mL/h. g catal. 原料气组成: $H_2:MF = 4/1$ (mol/mol)

2.2 反应条件对催化剂活性的影响

1) 温度的影响 图1示出温度对 Cu-Cr-Mn-Ni(1 wt%) 催化剂上 MF 氢解反应活性的影响. 为便于对照, 相应反应条件下的热力学平衡转化率也作了计算, 亦示于图1中. 由实验得

出的 MF 转化率随 T 的变化曲线 1-a 可看出, 开始随着反应温度的上升, MF 的转化率单调上升, 当温度升至 413 K 时, 达到极大; 而后, 随着反应温度的继续上升, MF 的转化率反而下降。由热力学平衡计算所得的理论线 1-b 可知, 由于该反应是一放热反应故 MF 的平衡转化率将随反应温度的上升而下降。比较 a、b 两曲线可知, 在反应温度未达到 413 K 时, 催化剂未达到其最佳活化状态。MF 的转化率远低于热力学平衡值。因此, 在低于 413 K 的温度范围内, MF 的转化率未受热力学平衡的限制, 随着反应温度的升高, 反应速度加快。当温度升至 413 K 时, MF 的实验转化率(94.3%) 接近理论计算值(95.50%), 表明催化剂此时已基本达到其最高活性水平。于是, 当温度继续升高时, 反应受热力学平衡的限制, 其 MF 转化率开始下降; 当反应温度从 413 K 升至 433 K 时, MF 转化率的下降幅度同热力学平衡计算值的下降幅度相近, 表明在此温度范围内的反应收率的降低是受热力学平衡所限, 而非催化剂的活性下降。然而, 当反应温度由 433 K 继续上升时, 由图 1 中, 曲线 a、b 的逼近程度之差别可见, MF 的转化率下降幅度大于理论计算值, 这似乎表明, 在 433 K 以上, 温度升高引起 MF 转化率的下降不仅系热力学平衡所限, 亦可能系催化剂活性降低所致。在另一方面, 由选择性曲线 c 可知, 当反应温度超过 423 K 时, 甲醇的选择性亦明显下降。这可能系由于反应温度升高, 导致 MF 更容易脱羰生成副产物 CO 所致。

2) 压力的影响 表 2 示出压力对 MF 氢解反应的影响。增加反应系统的压力, 固然一方面有利于热力学平衡点的右移(该反应系体积缩小的反应), 提高 MF 的转化率。但是, 由表中括号内的理论计算值可知, 这种压力的变化所引起的 MF 转化率的上升幅度并不大(当压力从 0.1 MPa 升至 1.2 MPa 时, MF 的转化率相应由 95.50% 升至 99.53%), 但实际催化反应所达到的转化率的升高却显示出较大的幅度(当压力由 0.1 MPa 升至 1.2 MPa, 其相应的转化率从 76.30% 增至 99.30%) 其原因可能是增大压力, 有利于增加 H₂ 和 MF 在催化剂表面的吸附, 增大反应速率, 从而提高了 MF 的转化率。但是, 实际反应压力也不能升得过高。因为热力学计算表明, 在此反应条件下, 当压力升至 2.0 MPa 时, 将会出现 MF 和 MeOH 的凝聚, 浸湿催化剂, 阻塞催化剂床层。在另一方面, 根据文献[11] 报道, 由于 H₂ 与 MF 在 Cu 上的吸附能力是 MF > H₂, 故增大压力, 更有利于 MF 的吸附活化, 使所生成的甲醛中间体因氢供应不上而来不及加氢就自身发生聚合, 覆盖催化剂活性表面, 从而导致催化剂活性下降。

3) 原料气组成的影响 图 2 示出原料气组成(H₂/MF) 对 MF 转化率的影响。随着 H₂/MF 比的上升, MF 的转化率相应上升, 但 MeOH 的时空收率却逐渐下降。这一规律与热力学理论计算值所表现出的趋势完全一致。但比较 MF 转化率的实验值(曲线 a) 和理论值(曲线 b), 可以发现, 随着 H₂/MF 比例的提高, a、b 两曲线逐渐靠近。至 H₂/MF 达 12/1 时, 两线重叠, 实验 MF 转化率达到最大值。这多半暗示 H₂ 分压的提高, 有利于 H₂ 的吸附和活化, 提高了加氢反应步骤的推动力。

4) 空速的影响 1800 表 3 示出了空速对 MF 氢解的反应速率的影响。随着空速的提高, MF 的转化率有所下降, 但 MeOH 的时空收率却递增。这是由于提高空速, 一方面势将缩短反应分子与催化剂的接触时间, 减少反应分子的吸附活化几率, 从而导致 MF 转化率的下降。但在另一方面, 空速的提高意味着单位时间内进入催化剂床层的反应物分子总数的增加, 可以抵消由接触时间缩短带来的不利影响, 因而表现出甲醇的时空收率有所提高。

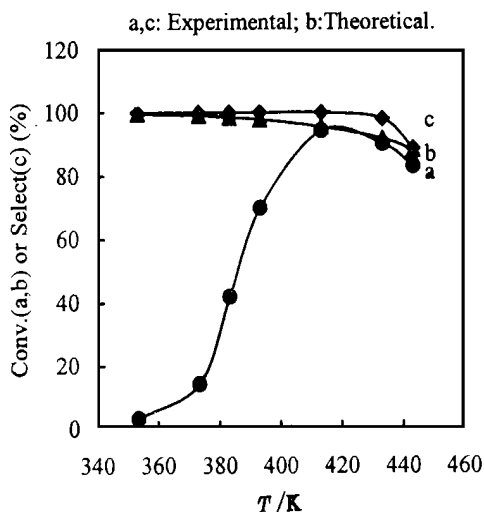


图1 温度对反应活性的影响

反应压力 = 0.1 MPa; GHSV = 1 800 mL/h g catal.;

原料气组成: $H_2/MF = 4/1$ (mol/mol)

- a. MF 转化率与温度的关系曲线;
- b. MF 的平衡转化率与温度的关系曲线;
- c. 甲醇的选择性与温度的关系曲线

Fig. 1 Effect of Temperature on Activity for Hydrogenolysis of Methyl Formate to Methanol over the Cu-Cr-Mn-Ni catalyst

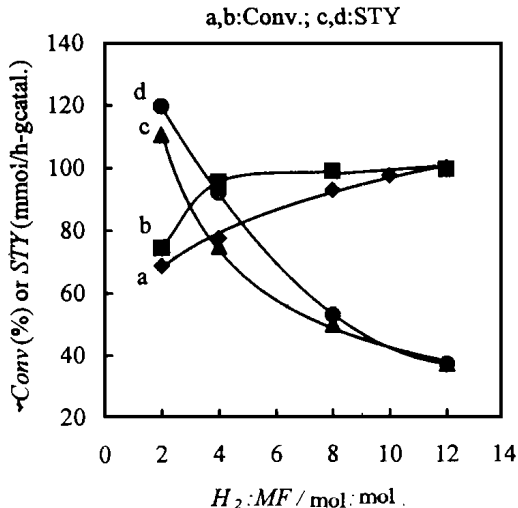


图2 原料气组成对反应活性的影响

反应压力 = 0.1 MPa; 温度 = 413 K

GHSV = 5 400 mL/h g catal.

- a. MF 转化率与温度的关系曲线;
- b. MF 的平衡转化率与温度的关系曲线;
- c. 甲醇的时空收率与温度的关系曲线;
- d. 平衡时甲醇的时空收率与温度的关系曲线

Fig. 2 Effect of Feed Composition on Activity for Hydrogenolysis of Methyl Formate to Methanol over the Cu-Cr-Mn-Ni catalyst

表2 压力对反应活性的影响

Tab. 2 Effect of pressure on activity of catalyst for hydrogenolysis of methyl formate to methanol

压 力	MF 转化率(%)	MeOH 选择性(%)	时空收率(mmol/h g catal.)
0.1	76.30 (95.50) ^a	99.00	97.11
0.2	79.78	99.02	101.54
0.4	95.91	99.21	122.33
0.6	96.45 (99.14) ^a	99.99	123.98
0.8	97.22	99.89	124.85
1.0	98.66 (99.48) ^a	99.90	126.71
1.2	99.30 (99.53) ^a	99.94	127.58
2.0	(99.74) ^a		

反应条件: 温度 = 413 K; GHSV = 7200 mL/h g catal. 原料气组成: $H_2/MF = 4/1$ (mol/mol)

^a 代表理论计算值; + 代表气液共存态

表3 空速对反应活性的影响

Tab. 3 Effect of GHSV of feed gases on activity of catalyst for hydrogenolysis of methyl formate to Methanol

空速(mL/h g catal.)	MF 转化率(%)	MeOH 选择性(%)	时空收率(mmol/h g catal.)
1 800	94.3	~ 100	30.31
3 600	82.8	~ 100	53.23
4 800	78.6	~ 100	67.37
5 400	77.5	~ 100	74.73
7 200	76.3	~ 100	98.01

反应条件: 温度= 413 K; 压力= 0.1 MPa; 原料气组成: H₂/MF= 4/1 (mol/mol)

2.3 CO 对催化剂活性的影响

文献^[8,9]曾报道, 原料气中, 即使1V% ~ 2V%的CO亦导致Cu-Cr, RaneyCu, Cu/SiO₂以及其它铜基催化剂的失活. 然而, 对改进后的四组分Cu-Cr-Mn-Ni(1wt%)催化剂, 由表4示出

表4 CO 对反应活性的影响

Tab. 4 Effect of CO in feed gases on activity of catalyst for hydrogenolysis of methyl formate to methanol

CO 含量(v%)	MF 转化率(%)	MeOH 选择性(%)	时空收率(mmol/h g catal.)
0	94.34	97.35	29.5
4	94.30	97.45	29.2
8.3	93.10	97.54	29.2
13.1	93.71	96.77	29.4
17.1	63.65	96.34	19.7
21.0	8.75	91.67	2.3
0 ^a	51.82	98.93	16.2

反应条件: 温度= 413 K; 压力= 0.1 MPa; GHSV = 1800 mL/h g catal. 原料气组成: H₂/MF= 4/1 (mol/mol)

a) 上述反应后, 用惰性气体(Ar)彻底吹扫(0.5 h)以除去含CO的气体及催化剂表面的吸附物后, 导入不含CO的原料气继续实验.

CO对其催化活性影响的考察结果可知: 当原料气中CO的含量由0逐渐升至13.1%时, 相应之MF转化率基本可维持在93%以上, 尚无明显下降趋势; 当CO的含量升至17.1%时, MF的转化率出现明显下降; 而当CO含量升至21%时, MF的转化率降至只有8.75%. 由此看来, 添加助剂Mn和Ni后的四组分Cu基催化剂耐CO浓度可达13.1%, 其活性未见衰减. 我们认为改

进后的四组分催化剂抗 CO 能力之所以有所提高,可能同添加 Mn 和 Ni 后增加了氢的吸附活化位,从而在一定程度上补偿了较高浓度 CO 与 H₂ 争夺吸附位所带来的负面效应.但是,如果 CO 导致催化剂活性降低的原因仅仅是可逆的竞争吸附,那么可以期望当用惰性气体(Ar)彻底吹扫以除去含 CO 的气体及催化剂表面的吸附物后,导入不含 CO 的原料气时,催化剂活性应回升至未通 CO 前的水平.从实验结果来看,此时催化剂的活性回升远未能达到原有水平.这就意味着 CO 的阻化作用看来不仅仅是 CO 与 H₂ 的可逆竞争吸附所致,应该还有另一非可逆的导致催化剂失活的因素.根据活性催化剂是黑色,而失活后的催化剂呈红色,且颗粒度增大,我们推测高浓度 CO 深度还原 Cu⁺ 至 Cu⁰,大量的 Cu⁰在催化剂表面聚结,因而减少了催化剂的活性中心,是导致催化剂失活的主要原因.这一观点将由下文 XPS 实验结果得到进一步支持.

参 考 文 献

- 1 Evans J W, Cant N W, Trimm D L et al. Hydrogenolysis of ethyl formate over copper based catalysts. *Appl. Catal.*, 1983, 6(3): 355~362
- 2 Monti D M, Kohler M A, Wainwright M S et al. Liquid phase hydrogenolysis of methyl formate in a semi batch reactor. *Appl. Catal.*, 1986, 22(1): 123~136
- 3 Liu Z, Tierney J W, Shah Y T et al. Kinetics of two-Step methanol synthesis in the slurry phase. *Fuel Process. Tech.*, 1988, 18(2): 185~199
- 4 Zhang H B, Li H Y, Lin G D et al. Study on catalytic synthesis of methanol from syngas via methylformate in heterogeneous "One-Pot" reactions. proc. 11th ICC-40th anniversary. *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, 1996, 101: 1 369~1 378
- 5 Christiansen J A. U. S. Patent, 1 302 011, April 29, 1919
- 6 Palekar V M, Jung H, Tierney J W et al. Slurry phase synthesis of methanol with a potassium methoxide/copper chromite catalytic system. *Appl. Catal. A: General*, 1993, 102(1): 13~34
- 7 Palekar V M, Tierney J W, Wender I. Alkali compounds and copper chromite as low-temperature slurry phase methanol catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 1993, 103(1): 105~122
- 8 Monti D M, Wainwright M S, Trimm D L et al. Kinetics of the vapor-Phase hydrogenolysis of methyl formate over copper on silica catalysts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1985, 24(3): 397~401
- 9 Evans J W, Casey P S, Wainwright M S et al. Hydrogenolysis of alkyl formates over a copper chromite catalyst. *Appl. Catal.*, 1983, 7(1): 31~41
- 10 Adkins H, Burks R E. Equilibria in hydrogenation of esters and of Indoles. *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70(4): 4 174~4 177
- 11 Monti D M, Cant N W, Trimm D L et al. Hydrogenolysis of methyl formate over copper on silica: study of the mechanism using labeled compounds. *J. Catal.*, 1986, 100(1): 28~38

Study of Promoted Cu-based Catalysts for Hydrogenolysis of Methylformate to Methanol

Li Haiyan Zhang Hongbin Lin Guodong Yang Yiquan Khirui Tsai

(Dept. of Chem. and State Key Lab. for Phy. Chem. of the Solid Surf., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

Abstract

A promoted Cu-based catalyst composed of 4-components (Cu-Cr-Mn-Ni) for Hydrogenolysis of Methyl Formate to Methanol has been studied and developed. Under reaction condition of 413 K, 0.1 MPa, $H_2/MF = 4/1$ (mol/mol), and GHSV = 1800 mL (STP)/h g catal., the conversion of MF reached to 99.8% and selectivity to CH_3OH up to 99.9% ; whereas under the same conditions, with the bi-components Cu-Cr catalyst, only 73.1% MF was converted. Furthermore, even in the case that CO content was increased to 13.1% in the feedstream, the MF-conversion and CH_3OH -selectivity still kept as high as 95.5% and 96.3%, respectively. The experimental results indicated that one of the important reasons for loss of the activity of catalyst caused by CO seemed that CO would lead to Cu^+ being deeply reduced to Cu^0 , and as a consequence, the active sites on the surface of the functioning catalyst was going down.

Key words

Hydrogenolysis of methyl formate, Methanol, Promoted Cu-Cr based catalyst