

载体对 Cu-Mn 甲醇合成催化剂性能的影响

周岳贤 仇建军 (衡阳市湘南化工厂 421008)

李基涛 (厦门大学 361000)

摘要 实验证实 Cu-Mn 甲醇合成催化剂的载体采用 SiO_2 比 Al_2O_3 性能更好, 并探讨了催化过程的原理。

关键词 Cu-Mn 甲醇合成催化剂 载体 二氧化硅 三氧化二铝

分类号 TP223 O643

An Effect of Carrier on Cu-Mn Catalyst Properties in Methanol Synthesis

Zhou Yuexian Qiu Jianjun

(Hengyang Xiangnan Chemical Plant 421008)

Li Jitao

(Shamen University 361000)

Abstract It is shown by the experiments that $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, as the Cu-Mn catalyst carrier in methanol synthesis, has better properties. The catalysis mechanism was also sought.

Key words Cu-Mn catalyst for methanol synthesis carrier

双组分 Cu-Zn 甲醇合成催化剂早在 1928 年已被发现, 但由于其热稳定性差而未能工业化。60 年代后期英国 ICI 公司在 Cu-Zn 双组分基础上添加少量的 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 作载体, 使其热稳定性大大提高, 从而开发成低温低压工业甲醇合成催化剂。在本文中笔者将在实验基础上对以 SiO_2 和 Al_2O_3 为载体用真空浸渍法制备 Cu-Mn 甲醇合成催化剂进行研究和讨论。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: SiO_2 、 Al_2O_3 经处理后含量 $\geq 99\%$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为市售化学

纯。

主要仪器与设备: 高频电炉、小型实验室甲醇合成装置、红外光谱检测仪器、真空泵、真空浸渍槽。

1.2 样品制作步骤

① 先将购回的 SiO_2 、 Al_2O_3 分别进行预处理, 然后制作成型。

② 将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 配制成一定浓度的溶液, 然后按规定混合均匀。

③ 用真空浸渍法将 Cu-Mn 加入载体。

④ 经烘干等处理后制得样品。

1.3 活性评价

制取的样品在实验室合成甲醇装置上进行活性评价, 其时空产率如表 1 所示。

表 1 载体对 Cu—Mn 甲醇合成催化剂性能的影响

序号	催化剂的组成 (mmol/g 载体)	SiO ₂ 载体的时空产率 (mmol/ml(cat. h))			Al ₂ O ₃ 为载体的时空产率 (mmol/ml(cat. h))		
		CH ₄	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OH	CH ₄	CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OH
		001	2.0Cu	0.025	0	0.02	0.001
002	2.0Cu+0.5Mn	0.03	0	0.57	0.02	0.11	0.21
003	2.0Cu+1.0Mn	0.025	0	0.58	0.021	0.16	0.29
004	2.0Cu+1.5Mn	0.034	0	0.061	0.023	0.18	0.33
005	2.0Cu+2.0Mn	0.032	0	0.66	0.023	0.21	0.34
006	2.0Cu+2.5Mn	0.02	0	0.62	0.025	0.24	0.35
007	2.0Cu+3.0Mn	0.03	0	0.58	0.021	0.30	0.30

注: 检测条件: 压力 2.1MPa, 温度 230℃, 空速 3600h⁻¹。

由表 1 可见, 对于 Cu—Mn 组分相等的催化剂, 以 SiO₂ 为载体时, 其甲醇合成活性较好。在应用 Al₂O₃ 为载体的催化剂时, 其

反应产物比用 SiO₂ 为载体的催化剂时多了二甲醚。这是在载体 Al₂O₃ 的酸中心催化下产物甲醇脱水的结果。

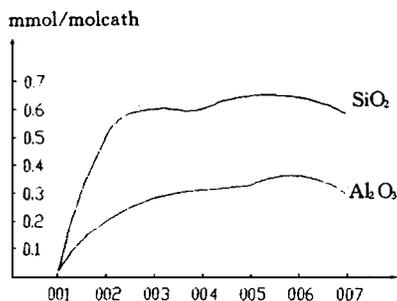


图 1 二种载体催化剂的甲醇合成活性

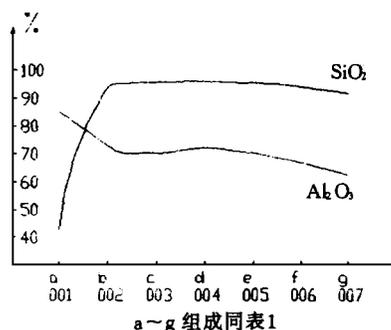


图 2 二种载体催化剂的甲醇合成选择性

2 讨论

2.1 载体对催化剂活性的影响

由图 1 可见, 随 Mn 含量的增加, 两种载体催化剂的甲醇合成活性均增大; 但 SiO₂ 负载的催化剂比 Al₂O₃ 负载的催化剂活性上升快。这是由于 Al₂O₃ 载体负载的催化剂在 CO 加氢合成甲醇时, 有部分产品甲醇被 Al₂O₃ 的酸中心催化脱水生成二甲醚所致。当 Mn 含量增加到一定值以后, 两种催化剂的甲醇合成活性呈下降趋势。这是因为过量的 Mn 覆盖了部分的 Cu, 使活性位减少。

2.2 载体对催化剂选择性的影响

催化剂, 从不含 Mn 到含 0.5mmol 的 Mn, 其选择活性从 44% 上升到 94%。Mn 再增加时, 其选择性变化不大。而 Al₂O₃ 负载的催化剂, 当不含 Mn 时其选择性是 85%, 随着 Mn 含量的增加, 其选择性却呈下降趋势。这是由于 Mn 与 Al₂O₃ 产生相互作用, 使其酸性增加, 导致甲醇催化脱水的能力增加, 使催化生成甲醇的活性下降, 最终引起催化生成甲醇的选择性下降。

(下转第 46 页)

从图 2 的选择性曲线可见, SiO₂ 负载的

从调试结果看,进入蒸发器的底料浓度必须达到含 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1000g/l 以上,才能保证蒸发器运行流畅,出料溶液质量符合工艺要求。

在蒸发器运行正常后,可按工艺要求进出料,进料浓度为含 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 500 ~ 550g/l,出料浓度为含 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1100 ~ 1300g/l。但每次进料和出料的量及时间必须控制好,否则,同样可引起蒸发器堵塞,或导致出料浓度达不到工艺要求。

为保证蒸发器能正常运转,使蒸发器内溶液循环流畅,维持蒸发器内循环溶液的量相对稳定十分必要。经反复多次的实际运行调试,我们认为,每次进料和出料量及时间必须以蒸发器内溶液面的高度来控制,其高度以不低于加热室顶口位、不高于循环管进沸腾室的进口位为宜。

依据以上调试结果进行操作,该厂的管外沸腾式蒸发器自试车以来,一直运转良好,并能完全满足工艺要求,生产能力超出设计能力,产品质量稳定为一级品。

4 讨论

① 到目前为止,管外沸腾式蒸发器是最适合于重铬酸钠浓缩的蒸发设备之一,它高效、节能,并为重铬酸钠生产的大型化、连续化提供了设备保证,应全面推广应用。

(上接第 31 页)

3 结论与展望

从上述实验结果可以看出,采用浸渍法生产甲醇合成催化剂时,载体用 SiO_2 比用 Al_2O_3 在活性和选择性两方面均具有明显优势。 Cu-Mn 甲醇合成催化剂制备已可望实现工业化,但仍有一些问题还需同行共同努力解决,如高压、高空速等的工业化问题有待进一步研究。

② 本文仅就 32cm^2 管外沸腾式蒸发器的实际调试情况进行总结、讨论,对更大规模的管外沸腾式蒸发器(如 100m^2)的调试只能作为参考。更大规模的该型蒸发器的调试,只能依据实际情况进行。

③ 管外沸腾式蒸发器本身比较庞大, 32m^2 的蒸发器上下高差就超过 10m,因此全部依靠人工观察来控制进出料有一定的难度,容易出差错。因此,对重铬酸钠溶液蒸发系统开展研究,实现加、放料自动化、提高蒸发器的使用周期,改善料液质量指标,具有十分重要的现实意义。

参 考 文 献

- 1 成思危、丁翼、杨春荣。铬盐生产工艺。北京:化学工业出版社,1989
- 2 天津化工研究院。无机盐工业手册,上册。北京:化学工业出版社,1988。541~557
- 3 李荫昌。我国铬盐行业现状及发展建议。无机盐工业,1995,(2):23~26
- 4 张志华。我国铬盐工业技术进步浅析。无机盐工业,1990,(2):20~23
- 5 李荫昌。中国红矾钠生产现状与市场展望。无机盐工业,1997,(3):19~21
- 6 上海化工学院等。化学工程。第一册。北京:化学工业出版社,1981。328~331

收稿日期:1997年7月17日

参 考 文 献

- 1 蔡启瑞、彭少逸。碳—化学中的催化作用,第1版,北京:化学工业出版社,1995
- 2 Haber J. Surface Properties and Catalysis by Non-Metals (Edited by Bonnelle J P.) D Reidel Publishing Company, 1982. 1~45P
- 3 赵九生、时其晶、马福善。催化剂生产原理。北京:科学出版社,1986
- 4 PA 布亚诺夫。催化剂生产科学原理。任治华。北京:中国石化出版社,1991
- 5 李基涛、古萍英、高利珍。高活性 Cu-Zn-Al 甲醇合成催化剂的研究,天然气化工,1997,(2):29~32

收稿日期:1997年10月13日