

掺入 CO 催化活化 CO₂ 加氢合成甲醇的研究*

李基涛 张伟德

区泽棠

(厦门大学化学系物理化学研究所, 厦门 361005) (香港浸会大学化学系, 九龙塘 香港)

摘要 用 TPD、TPSR-MS 活性评价等方法, 用 Cu-Zn-Al 催化剂, 对 CO₂ 加氢合成甲醇的原料气掺入适量 CO 进行了研究。结果表明, CO 能占据催化剂表面部分 CO₂ 的吸附位, 能抑制 CO₂ 加氢的逆水汽变换反应和促进甲醇合成, 从而大大提高了 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性和收率。

关键词 CO₂ 催化加氢 合成甲醇 CO 的助催作用 甲醇选择性

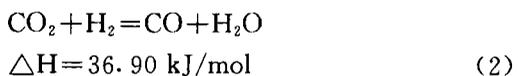
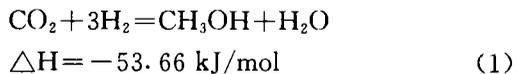
Study on CO₂ catalytic hydrogenation for methanol synthesis Li Jitao, Zhang Weide, Chemistry Department of Xiamen University, Xiamen 361005

Abstracts: The effects of CO on methanol synthesis from CO₂ hydrogenation using Cu-Zn-Al as catalysts were studied by TPD, TPSR-MS techniques and catalytic performance evaluation method. The results indicated that CO could occupy some of the CO₂ adsorption sites on the catalyst surface, suppress the reverse water-gas shift reaction and promote methanol synthesis, therefore methanol selectivity with CO₂ conversion increased obviously.

Keywords: CO₂ catalytic hydrogenation Methanol synthesis CO promoting effect CH₃OH selectivity

CO₂ 是地球上贮量最多的碳源。据预测它的贮量是煤、石油、天然气贮量总和的 1000 倍。CO₂ 是无色、无味、无毒的惰性气体, 科学家已确认它是造成地球“温室效应”的主要原因。为此化学固定 CO₂, 如催化活化循环利用 CO₂ 的研究越来越受到世界各国科学家的重视^[1~3]。甲醇是重要的有机化工原料, 已被确认为尾气污染少、辛烷值高的汽、柴油掺烧的洁净燃料和大功率燃料电池的燃料^[4], 所以 CO₂ 加氢合成甲醇具有广阔的应用前景和深远的理论意义。

铜基催化剂上 CO₂ 加氢主要存在两个竞争反应^[5]



(2)式称为逆水汽变换反应。为了提高 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性, 必须抑制(2)式。为此本文在催化剂研究的基础上, 在反应原料气中掺入适量的 CO, 结果表明 CO 能有效地抑制(2)式, 提高 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性和收率。

1 实验

1.1 催化剂制备^[6]

1.2 催化剂活性评价

催化剂采用三路并联的高压活性评价系统: 1 路作原料气分析, 另 2 路联接两根不锈钢加工而成的反应管, 以同时对比评价 2 份催化剂。以 102-GD 色谱热导池在线检测分析, 2 m Poropark Q 和 2 m Poropark S 柱串联分离尾气组成。柱温 108 °C, 原料气用高压钢瓶以压力比配制, 还原用纯 H₂, 0.1 MPa, 240 °C, 3600 h⁻¹过夜。

第一作者: 李基涛, 男, 57 岁, 副教授, 现在厦门大学化学系工作。

* 香港研究基金 (RGC/96-97/02) 和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验资助项目。

1.3 TPD-MS 和 TPSR-MS 测试^[7]

质谱仪为 HP HEWLETT G1800A PACKARD GCD SYSTEM, 升温速率为 15 °C/min。在常压下, 20 mg 催化剂在 250 °C、纯 H₂ 还原 2 h, 在此温度下用 He 吹扫 0.5 h, 然后吸附 CO 或 CO+CO₂ 10 min, 在吸附质气氛

下风冷降至室温, 再用 He 吹扫 0.5 h, 最后若用 He 作载气则为测 TPD-MS 谱, 若用 H₂ 作载气则为测 TPSR-MS 谱。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

表 1 几种催化剂活性评价的结果

No.	催化剂组成 (%)	比重/g · m ⁻¹		比表面/m ² · g ⁻¹		X _{CO₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	S _{CO} (%)	S _{CH₃OCH₃} (%)	Y _{CH₃OH} (%)
		反应前	反应后	反应前	反应后					
1	95Zn/5Al	1.26	1.11	103.3	104.0	4.5	16.6	82.0	1.4	0.747
2	15Cu/80Zn/5Al	1.24	1.07	94.4	101.3	16.1	20.1	78.7	1.2	3.236
3	30Cu/65Zn/5Al	1.18	1.04	88.1	95.8	17.4	40.8	58.1	1.1	7.099
4	45Cu/50Zn/5Al	1.17	0.99	91.5	105.3	17.8	42.5	56.5	1.0	7.565
5	50Cu/45Zn/5Al	1.18	1.00	90.7	104.8	18.2	43.1	55.9	1.0	7.844
6	60Cu/35Zn/5Al	1.30	1.09	85.4	99.2	18.0	43.0	55.8	1.2	7.740
7	80Cu/15Zn/5Al	1.45	1.20	78.8	95.5	17.7	39.9	58.7	1.4	7.062
8	95Cu/5Al	1.49	1.31	62.5	75.4	16.3	21.0	77.6	1.4	3.423

反应条件: 2.0 MPa, 240 °C, 3600 h⁻¹; 原料气组成: CO₂ : H₂ = 16 : 84 (v/v); X_{CO₂}表示 CO₂ 转化率, S_{CH₃OH}、S_{CO}、S_{CH₃OCH₃} 分别表示甲醇、CO 和二甲基醚的选择性, Y_{CH₃OH}表示甲醇的收率。

由表 1 可见, 铜基催化剂上 CO₂ 加氢反应, CO₂ 转化率变化不大, 甲醇的选择性小于 45 %, 其原因是 CO₂ 在铜基催化剂的吸附为强吸附, 容易进行上述两个竞争反应, 所以在相等条件下, CO₂ 加氢合成甲醇的选择性不如 CO 加氢合成甲醇的高 (CO 加氢合成甲醇选择性在 95 % 以上)。

铜基催化剂反应后的比重小于反应前, 这是由于催化剂在反应过程中失水的缘故。

铜基催化剂反应后的比表面积均大于反应前, 这是由于在还原和反应过程中, 催化剂表面部分 CuO 被还原, 从而使催化剂表面晶粒变细的缘故。

5 号催化剂经 4 种原料气活性评价的结果如表 2 所示。

由表 2 可见, 随着原料气中掺入 CO 量的增加, CO₂ 转化率相应地下降, 甲醇选择性相应地上升。这是由于掺入的 CO 与 CO₂ 产生竞争吸附, 结果使 CO₂ 转化率下降。甲醇选择性提高的原因, 一方面原料气中存在着 CO 会抑制 CO₂ 的逆水汽变换反应, 另一方面掺入的 CO

会占据催化剂表面部分发生逆水汽变换反应的活性位, 从而使甲醇的选择性进一步提高。

对于不掺 CO 或少掺 CO 的 a、b 气, 随着反应温度上升, 甲醇选择性呈下降趋势, 这是由于 CO₂ 的逆水汽变换反应是吸热反应, 温度高有利于吸热反应的进行, 故甲醇选择性随反应温度的升高而下降。对于掺较多 CO 的 c、d 气, 随着反应温度的上升, 甲醇选择性开始上升, 到一极大值后便迅速下降, 其原因可能是由于原料气中所含的 CO 量较多, 在温度较低时, CO 占较多, 起逆水汽变换反应的活性位, 此时随反应温度上升 CO₂ 的 C—O 键松动增加, 这有利于 CO₂ 加氢合成甲醇反应, 故有上述反应温度较低时的现象。当甲醇选择性到达极大值后, 一方面吸附在催化剂表面起抑制逆水汽变换反应活性位的 CO 可能因高温而脱附, 另一方面, 温度高会加速甲醇分解为 CO 和 H₂, 从而使甲醇的选择性迅速下降。

值得注意的是表 2 的 d 气中, 反应温度在

220 ℃和 240 ℃时, 已有部分的 CO 也转化为甲醇, 此时甲醇的收率应为 CO₂ 和 CO 转换的和。此时合成甲醇的选择性近 100 %。这意味

着此时 CO₂ 加氢合成甲醇的效率最高, 消耗的氢气量最少, 经济效益最高。

2.2 催化剂性能与反应压力和空速的关系

表 2 催化剂活性与原料气组成和反应温度的关系

原料气组成 CO ₂ : CO : H ₂ (%)	反应温度 (℃)	X _{CO₂} (%)	X _{CO} (%)	S _{CH₃OH} (%)	S _{CO} (%)	S _{CH₃OCH₃} (%)	Y _{CH₃OH} (%)
a 16 : 0 : 84	180	7.8	0	75.2	24.3	0.5	5.87
	200	11.9	0	62.7	36.8	0.5	7.46
	220	16.8	0	51.8	47.4	0.8	8.70
	240	18.2	0	43.1	55.9	1.0	7.84
	260	20.1	0	25.2	73.7	1.1	5.07
	280	21.8	0	10.4	88.2	1.4	2.27
b 16 : 0.6 : 83.4	180	3.6	0	83.1	16.5	0.4	2.99
	200	7.9	0	78.9	20.6	0.5	6.23
	220	10.7	0	73.7	25.7	0.6	7.89
	240	12.4	0	61.1	38.1	0.8	7.58
	260	15.5	0	36.5	62.7	0.8	5.66
	280	18.3	0	17.4	81.4	1.2	3.18
c 16 : 2 : 82	180	2.4	0	85.5	14.1	0.4	2.05
	200	6.2	0	91.7	7.9	0.4	5.69
	220	8.4	0	95.5	4.0	0.5	8.02
	240	10.6	0	88.7	10.6	0.7	9.40
	260	12.6	0	54.0	45.1	0.9	6.80
	280	13.2	0	33.4	65.7	0.9	4.41
d 16 : 4 : 80	180	1.9	0	88.7	11.0	0.3	1.69
	200	5.5	0	93.3	6.4	0.3	5.13
	220	7.3	3.1	100	0	0	7.3+3.1*
	240	9.4	6.0	99.8	0	0.2	9.4+6.0*
	260	10.2	0	67.4	32.1	0.5	6.87
	280	11.5	0	37.5	61.5	1.0	4.31

反应条件: 2.0 MPa, 3600 h⁻¹。* 为 CO 转化的甲醇, 其他符号表示同表 1。

6 号催化剂的 X_{CO₂}、X_{CO}、S_{CH₃OH}和 S_{CO}与反应压力和空速的关系如图 1 和图 2 所示。

由图 1 可见, 随着反应压力的增加, CO₂ 转化率慢慢地上升, 而 CO 转化率却上升较快, 原因是铜基催化剂对 CO₂ 的吸附比 CO 强, 随着反应压力的增加, CO 的吸附频率增加较快^[4], 故 CO 转化率上升较快。当压力 ≥ 2.0 MPa 时, 甲醇的选择性几乎 100 %, 此时起逆水汽变换反应作用的活性位全部被 CO 占领, 而且吸附在这些活性位上的 CO 在氢的作用下, 进行合成甲醇反应, 故甲醇选择性几乎 100 %。

由图 2 可见, 随空速的增加, CO₂ 转化率缓

慢下降, 而 CO 转化率却下降较快, 空速 ≤ 5400 h⁻¹时, 甲醇选择性接近 100 %, 空速 > 5400 h⁻¹时, 甲醇选择性开始下降, 这是由于 CO 吸附较 CO₂ 弱, 当空速 > 5400 h⁻¹时, CO 脱附加快, 导致逆水汽变换反应增加, 使甲醇选择性下降。

2.3 寿命初测

图 3 是 5 号催化剂经 72 h 寿命测试的结果, 可见在所测定的时间内, CO₂ 转化率变化不大, 甲醇选择性几乎 100 %, 即催化剂表面结构变化不大。

2.4 TPD 和 TPSR-MS 测试

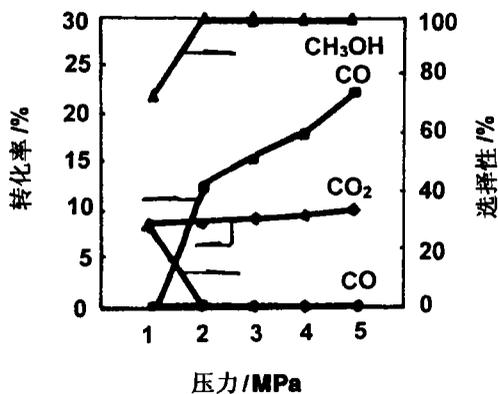


图1 催化剂性能与压力的关系
230 °C, 360 h⁻¹, 用 d 气

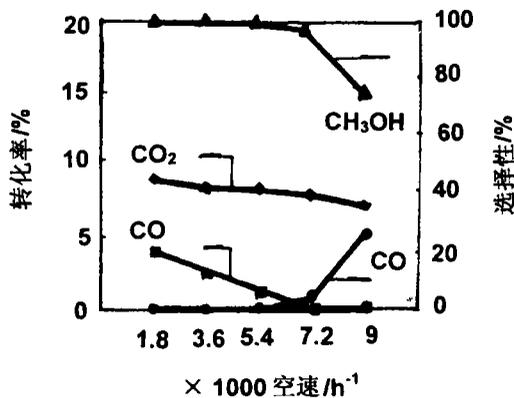
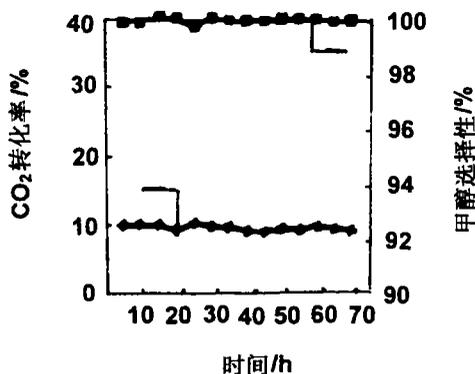


图2 催化剂性能与空速的关系
2.0 MPa, 230 °C, 用 d 气



3 CO₂ 转化率和甲醇选择性与反应时间的关系
230 °C, 2.0 MPa, 3600 h⁻¹, 用 d 气

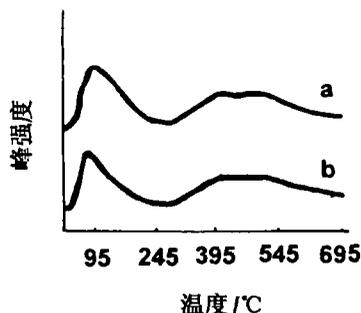


图4 TPD-MS 谱
a 吸附 CO₂ b 共吸附 CO+CO₂

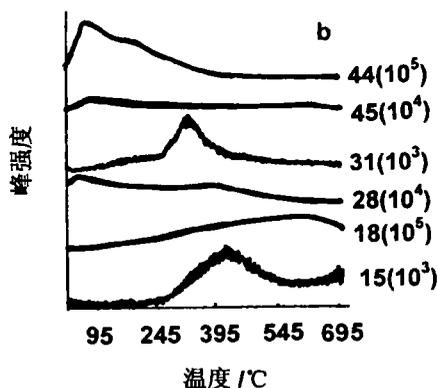
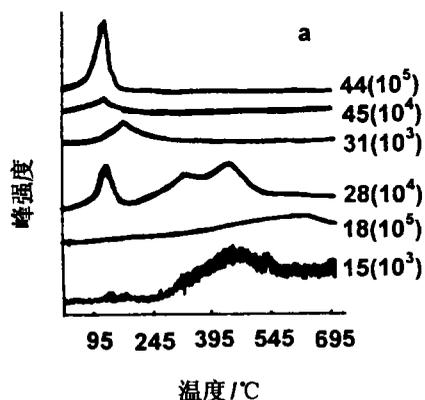


图5 TPSR-MS 谱
a 吸附 CO₂, b 共吸附 CO+CO₂

(下转第 21 页)

能部分除去原水中的致突变污染物(包括三卤甲烷先质),因此,在预氯化 and 氯化消毒过程中容易形成三卤甲烷类可疑致癌物^[6]。因此,极需进一步改革传统的净水工艺,以提高受污染原水的净化程度。

3 结论

Ames 试验的判断标准是,当样品组的回复菌落数超过阴性对照的两倍或以上,各剂量组有剂量反应关系和标准差不超过均数的 20% 时,即可判为阳性^[3,4]。因此,本研究可以得出以下几点结论:

(1) 各水样的有机浓缩物对 TA 100 菌株加 S 9 或不加 S 9 全部是致突变阴性结果;而 TA 98 菌株试验中,不加 S 9 的致突变阳性程度比加 S 9 的更强。说明姚江原水对碱基置换型致突变物不敏感,水中大部分致突变物为移码型致突变物,不需经代谢活化的移码型致突变物明显地比需活化的移码型致突变物多。

(2) 水厂的传统净水工艺只能去除姚江原

水中的部分致突变物质,无法改变出厂水的致突变阳性结果,微污染原水中未能去除的某些有机物在水厂预氯化 and 后续氯化消毒过程中可能生成新的致突变物。

(3) 原水的致突变阳性结果表明姚江水源已受到废水污染,水厂的出水致突变阳性结果表明传统净水工艺去除污染物效果差,极需改革水厂净水工艺以提高净化程度。

参考文献

- 1 黄幸纤,陈星若.环境化学物致突变、致畸、致癌试验方法.(1)杭州:浙江科学技术出版社,1985年,2~12
- 2 Loper J C. Mut. Res., 1980, 76 (3): 241
- 3 Ames B N et al., Mutation Research, 1975, 31: 347~364
- 4 矢作多贵江.蛋白质 核酸 酵素,1975,20: 1178
- 5 Rosenkranz HS et al., in: Norpbrrh KH and Garner RC (eds), Short term test systems for determining carcinogens, springer-Verlag, Berlin, 1980, 19~57
- 6 韩长绵.中国环境科学,1989,9(1): 45

(收到修改稿日期:1998-04-15)

(上接第 18 页)

图 4 是 5 号催化剂的 TPD-MS 谱。由图 4 b 可见,催化剂共吸附 CO+CO₂ 后,其 CO₂ 的脱附峰面积减少且脱附温度降低。说明 CO 已占据催化剂表面部分的活性位,从而使 CO₂ 的脱附峰面积减小。CO₂ 加氢合成甲醇反应是放热反应,脱附峰温降低有利于甲醇合成。

图 5 是 5 号催化剂的 TPSR-MS 谱。比较图 5 的 a、b 可见,两者的甲酸根(质量数 45)、水(质量数 18)和甲烷(质量数 15)峰大致相似。但两者的 CO₂(质量数 44)、甲醇(质量数 31)和 CO(质量数 28)峰却有较大的差别。图 5 a 的甲醇峰面积较小,而 CO 峰面积较大,说明单纯的 CO₂ 加氢容易发生逆水汽变换反应。图 5 b 则与此相反,它的甲醇峰面积较大,CO 的峰面积却较小,说明催化剂预吸附 CO 后再进行 CO₂ 加氢时容易进行合成甲醇的反应,即预吸附的 CO 能抑制 CO₂ 加氢的逆水汽变换反

应,有利于提高 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性。这与前面活性评价的结果相符。

参考文献

- 1 Nakamura J, Nakamura I, Uchijima T, et al.. Catal. Lett., 1995, 31: 325~331
- 2 Lee J S, Lee K H, Lee S Y, et al.. J. Catal., 1993, 144: 414~424
- 3 Clarke D B, Lee D K, Bell A J et al.. J. Catal., 1994, 150: 81~93
- 4 蔡启瑞,袁少逸等.碳——化学中的催化作用.北京:化学工业出版社,1995,1~8
- 5 Amenomiya Y. Appl. Catal., 1987, 30 (1): 57~68
- 6 李基涛,高利珍,张伟德等.科学通报,1997. 42 (11): 1169~1171
- 7 Vanclem Bussche K M, Froment G F. Appl. Catal., 1994, 122: 37~55

(收稿日期:1998-03-20)