

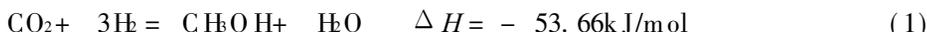
提高 CO₂ 加氢合成甲醇选择性和收率的一种方法

李基涛 张伟德 付金印 古萍英
(厦门大学化学系 物理化学研究所 361005)

区泽棠
(香港浸会大学化学系 九龙塘)

关键词 CO₂加氢 合成甲醇 CO的作用 提高选择性和收率

随着工业发展和人类利用石化能源的增加,大气中 CO₂ 浓度日益上升,由此引起的地球“温室效应”已受到世界各国政府与科学家的严重关注,固定、催化活化循环利用 CO₂ 的研究也越来越多^[1]。铜基催化剂上 CO₂ 加氢主要存在二个竞争反应^[2]



(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和收率,必须抑制(2)式。为此工作在原料气中掺入适量的 CO,结果表明,它确能提高 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性和收率

1 实验

催化剂制备和活性评价参考文献[3]。程序升温表面反应(TPSR-MS)^[4]所用的质谱仪为 HP HEWLETT G1800A PACKARD SYSTEM,升温速率为 15°C/min。20mg 催化剂在 240°C、纯 H₂ 还原 2h,在此温度下用 He 气吹扫 0.5h,然后吸附 CO₂ 或 CO+CO₂,在吸附气氛下风冷降至室温,再用 He 吹扫 40min,以 He 为载气作 TPSR-MS 实验。

2 结果与讨论

由色谱分析表明铜基催化剂上 CO₂ 加氢的主要产物是甲醇、一氧化碳、水以及少量的甲烷和二甲醚。

表 1 列出三种 CO 含量不同的原料气对几种催化剂活性评价的结果。由表 1 可见,在相同的反应条件下,双组分催化剂(如 1 和 8)的 CO₂ 转化率(*X*)较低,而 Cu/Zn/Al 三组分催化剂(如 2~7)的 *X* 均较高,说明 Cu-Zn 间产生了协合作用,使 CO₂ 的吸附和转化率提高。

由表 1 还可见不含 CO 的 A 气其 CO₂ 转化率相应地比含 CO 的 B 气和 C 气高,但甲醇选择性却相应地较低,这暗示着原料气中的 CO 会抑制 CO₂ 的吸附,使 *X* 降低。对于含 0.7% CO 的 B 气,其 CO₂ 转化率相应地比 A 气小,但其甲醇选择性 *S* 和收率 *Y* 却相应地比 A 气高;对于 CO 含量为 1.6% 的 C 气,其甲醇选择性 *S* 相应地比 A 气和 B 气高,但 CO₂ 转化率却下降较多,导致其甲醇收率相应地比 B 气低而与 A 气相近,说明原料气中掺入适量的 CO 虽然会使 CO₂ 转化率降低,但可使其甲醇选择性和收率提高。

李基涛 男,57岁,副教授,从事有机化学教学、科研工作。

香港浸会大学科研基金(FRG/94-95 II-08)和厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助

1997-05-15收稿

©1994-2016 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 原料气组成对催化剂性能的影响

| 催化剂 | A气 | | | B气 | | | C气 | | |
|-----|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|
| | X % | S % | Y % | X % | S % | Y % | X % | S % | Y % |
| 1 | 1.6 | 34.2 | 0.55 | 1.8 | 45.2 | 0.81 | 1.0 | 47.4 | 0.47 |
| 2 | 12.1 | 21.4 | 2.59 | 11.1 | 26.3 | 2.92 | 8.2 | 33.1 | 2.71 |
| 3 | 14.2 | 26.8 | 3.81 | 12.1 | 43.7 | 5.51 | 8.1 | 51.3 | 4.16 |
| 4 | 13.8 | 31.6 | 4.36 | 12.5 | 44.3 | 5.54 | 8.4 | 54.7 | 4.60 |
| 5 | 13.8 | 32.4 | 4.47 | 12.6 | 46.1 | 5.81 | 8.4 | 53.8 | 4.52 |
| 6 | 13.9 | 33.2 | 4.62 | 12.2 | 46.4 | 5.66 | 8.7 | 55.5 | 4.82 |
| 7 | 13.4 | 31.2 | 4.18 | 12.0 | 47.4 | 5.68 | 7.7 | 53.3 | 4.10 |
| 8 | 8.4 | 29.1 | 2.44 | 8.3 | 42.4 | 3.52 | 7.6 | 43.3 | 3.29 |

反应条件: 2.0MPa, 240°C, 3600h⁻¹

X表示 CO₂的转化率, S表示甲醇的选择性, Y表示甲醇收率

原料气组成

| | | | |
|----|-----------------|-----|----------------|
| | CO ₂ | CO | H ₂ |
| A气 | 25.0 | 0.0 | 75.0 |
| B气 | 24.3 | 0.7 | 75.0 |
| C气 | 23.4 | 1.6 | 75.0 |

催化剂组成:

| | | | |
|---|---------------|---|---------------|
| 1 | 95Zn/5Al | 2 | 15Cu/80Zn/5Al |
| 3 | 30Cu/65Zn/5Al | 4 | 45Cu/50Zn/5Al |
| 5 | 50Cu/45Zn/5Al | 6 | 60Cu/35Zn/5Al |
| 7 | 80Cu/15Zn/5Al | 8 | 95Cu/5Al |

4号催化剂吸附 CO₂ 或 CO+ CO₂后的 TPSR-MS谱如图 1所示。比较图 1的 a b可知,二者产生的甲烷(质量数 15)和二甲醚(质量数 45,其中也包含甲酸根)相差不多。

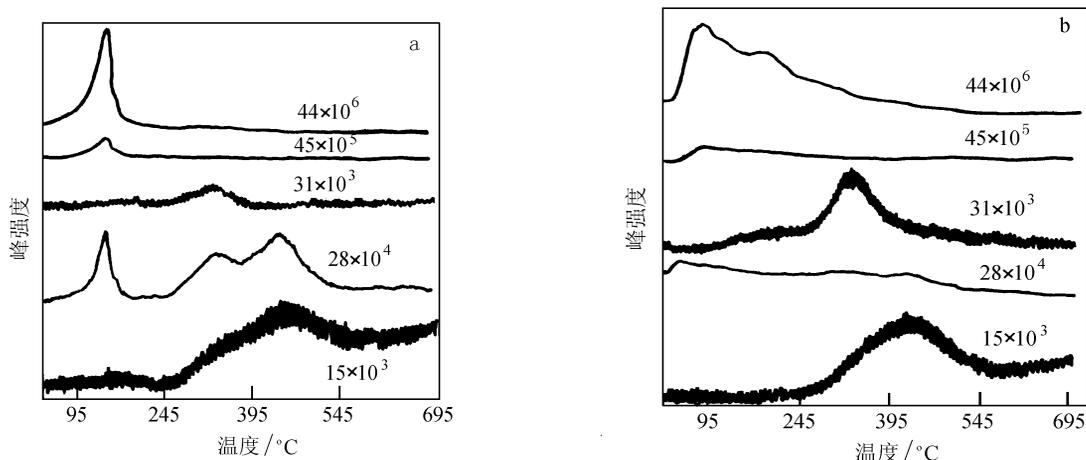


图 1 催化剂的 TPSR-MS谱

a. CO₂吸附后 b. CO+ CO₂共吸附后

对于 CO₂-TPSR-MS的图 1a,其 CO₂(质量数 44)有个尖峰,对应此 CO₂峰下的 CO(质量数 28)也有个尖峰。对比 CO+ CO₂-TPSR-MS的图 1b,其 CO₂的脱附峰较大(已有二个峰),而相应的 CO峰却较小,而且在 245~ 545之间。图 1a有二个较大的 CO峰,而图 1b在相对应处的 CO峰却弱得多,这些说明单纯的 CO₂加氢容易进行逆水汽变换反应而产生 CO,而原料气中预掺入适量的 CO却能抑制逆水汽变换反应,提高 CO₂加氢合成甲醇的选择性和收率。

比较图 1a b中甲醇峰(质量数 31)可知, $\text{CO}^+ - \text{CO}_2 - \text{TPSR-MS}$ 谱中的甲醇峰面积较大,这再次佐证了上述结论。其原因可能是原料气中预掺入的 CO 能抑制催化剂表面起逆水汽变换反应的活性点对 CO_2 的吸附(或 CO 竞争吸附在此活性位上),从而使 CO_2 加氢朝有利于合成甲醇的方向进行,亦提高了 CO_2 加氢合成甲醇的选择性和收率。

参 考 文 献

- 1 Lee J S, Lee K H, Lee S Y et al. A comparative study of methanol synthesis from CO_2/H_2 and CO/H_2 over a $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *J. Of Catal.*, 1993, 144: 414- 424
- 2 Amemomiya Y. Methanol Synthesis $\text{CO}^+ - \text{H}_2$ copper-based binary and ternary catalysts. *Appl. Catal.*, 1987, 30: 57- 68
- 3 李基涛,高利珍,张伟德等. 高分散度铜基甲醇合成催化剂的研究. *化学通报*, 1997, 3: 31- 32
- 4 Vanden Bussche K M, Froment G F. Nature of formate in methanol synthesis on $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Appl. Catal.*, 1994, 112: 37- 55

含 2, 5-二巯基 -1, 3, 4-噻二唑的 过渡金属配合物的合成及性质研究

郭胜利 殷元骥*

(中国科学院兰州化学物理研究所 730000)

含单巯基的有机物与过渡金属形成的配合物,作为金属硫蛋白的模拟化合物,这方面研究已多有报道^[1-3]。含两个及以上巯基的化合物,因可能与金属离子形成聚合物,文献报道较少。在 2, 5-二巯基 -1, 3, 4-噻二唑分子中,由于五个杂原子都可能参与配位,因此研究该配体与过渡金属形成的配合物有着重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2, 5-二巯基 -1, 3, 4-噻二唑(铋试剂 I),上海化学试剂三厂产品(实验试剂), m. p. 159- 160°C(升华); ZnCl_2 , CuCl , AgNO_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂

元素分析在 Vario EL元素分析仪上进行; IR谱由 Nicolet FT-10DX型红外光谱仪测定(KBr压片); $^1\text{H NMR}$ 谱由 Varian FT-80A核磁共振仪完成;熔点用 PHMK 79/2454型熔点仪测定(温度未经校正)。

1.2 配合物的制备

1.2.1 制备锌配合物 $\text{Zn}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_2)_2$

3.00g(20mmol)铋试剂(I)在 50mL乙醇中的溶液,加到 1.36g(10mmol) ZnCl_2 在 20mL乙醇中的溶液,室温下搅拌 16h,得一浅黄透明溶液,过滤,滤液自然挥发浓缩至原体积的约 1/5,有黄色固体析出,过滤,水洗,干燥,得产物 2.90g,产率 79.7%。

* 通讯联系人

1996-09-28收稿