

CO 对 Cu-Zn-Zr 催化剂 CO₂ 加氢合成甲醇的影响^①

李基涛 张伟德

(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 厦门 361005)

区泽棠

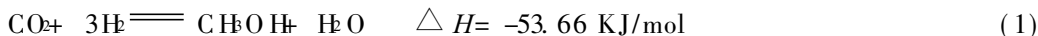
(香港浸会大学化学系 香港)

摘要 用四种 CO 含量不同的原料气对 Cu-Zn-Zr 催化剂进行 CO₂ 加氢合成甲醇的研究. 结果表明 CO 能抑制催化剂表面产生逆水汽变换反应活性位的 CO₂ 吸附, 从而有效地提高 CO₂ 加氢合成甲醇的选择性.

关键词 CO₂ 加氢, 合成甲醇, Cu-Zn-Zr 催化剂, CO 的作用

中国图书分类号 O 643.38

CO₂ 加氢合成甲醇的研究比 CO 加氢合成甲醇的研究少得多, 但 CO₂ 是地球上贮碳量最多的碳源, 特别近年来大气中 CO₂ 浓度增加而产生地球“温室效应”, 促使世界许多科学家对 CO₂ 的催化活化循环利用倍加关注^[1,2]. CO₂ 的重要应用是加氢合成甲醇, 因甲醇是重要的化工原料和潜在的车用燃料^[3]. 铜基催化剂上 CO₂ 加氢合成甲醇存在 2 个主要的竞争反应^[4]



式(2)称为逆水汽变换反应, 为了抑制式(2), 本文在原料气中掺入适量的 CO 对 CO₂ 加氢合成甲醇进行研究, 获得有益的结果.

1 实验

催化剂制备 催化剂用高速搅拌共沉淀法制备. 按 45% CuO / 45% ZnO / 10% ZrO₂ 配成的硝酸盐溶液与等摩尔的碳酸钠溶液并流滴入沉淀槽, 经沉淀、陈化、洗涤、烘干、灼烧、打片筛分出 20~40 目供实验用.

催化剂活性评价 催化剂用 3 路并联高压装置进行活性评价. 1 路直接作原料气分析, 另 2 路各接 2 根不锈钢加工而成的固定床反应器, 102-GD 气相色谱热导池检测器在线检测, 色谱柱用 2 M Propark Q 和 2 M Propark S 串联, 柱温 108 °C. 还原用纯 H₂, 0.1 MPa, 240 °C, 3 600 h⁻¹ 过夜.

TPD-MS 和 TPSR-MS 测试^[5] 质谱仪为 HP NEWLEET G1800A PACKARD GCD

^① 本文 1997-10-20 收到; 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室资助项目

SYSTEM, 升温速率为 15°C/min, 用 XCC-1612 智能式程序控温仪控温. 20 mg 催化剂在常压下, 250°C, 纯 H₂ 还原 2 h, 在此温度下用 He 吹扫 0.5 h, 然后吸附 CO₂ 或 CO+CO₂ 10 min, 在吸附质气氛下下降到室温, 再用 He 吹扫 0.5 h, 最后若用 He 作载气则为测试 TPD-MS, 若用 H₂ 作载气则为测试 TPSR-MS.

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能与原料气组成和反应温度的关系

活性评价的结果表明在本实验条件下, CO₂ 加氢催化反应主要产物是甲醇、CO 以及少量的甲烷和二甲醚.

Cu-Zn-Zr 催化剂的 CO₂ 转化率和甲醇选择性与原料气组成和反应温度的关系如图 1 所示. 由图 1 可见对应于相同的反应温度, 随原料气中 CO 含量的增加 CO₂ 转化率相应地下降, 而甲醇选择性则相应地上升. 这是由于原料气中的 CO 与 CO₂ 在催化剂表面产生竞争吸附, 结果 CO 占据催化剂表面的部分活性位, 从而使 CO₂ 转化率降低. 这部分活性位可能有一些是产生逆水汽变换反应的活性点, 从而提高了甲醇的选择性. 原料气中掺入的少量 CO 也可能直接加氢合成甲醇, 但此甲醇多半是吸附在产生逆水汽变换反应的活性位上的 CO 加氢而来, 从而使甲醇选择性更高, 甚至达到 100% (见 d 气 180°C 时和 2.3 节).

由图 1 还可见随着反应温度的增加, CO₂ 转化率相应地上升, 甲醇选择性相应地下降, 这是因为温度高有利于 CO₂ 中 C-O 键的松动和 H 的进攻, 从而使 CO₂ 转化率上升. CO₂ 加氢合成甲醇的反应是放热反应 (见式 (1)), 温度升高不利于甲醇合成. 而逆水汽变换反应是吸热反应 (见式 (2)), 温度越高越有利, 所以随反应温度的上升甲醇选择性下降.

2.2 TPD-MS 谱

图 2 是催化剂 CO₂ (质量数 44) 的 TPD-MS 谱, 比较图 2 的 a b 可见预吸附的 CO 促进

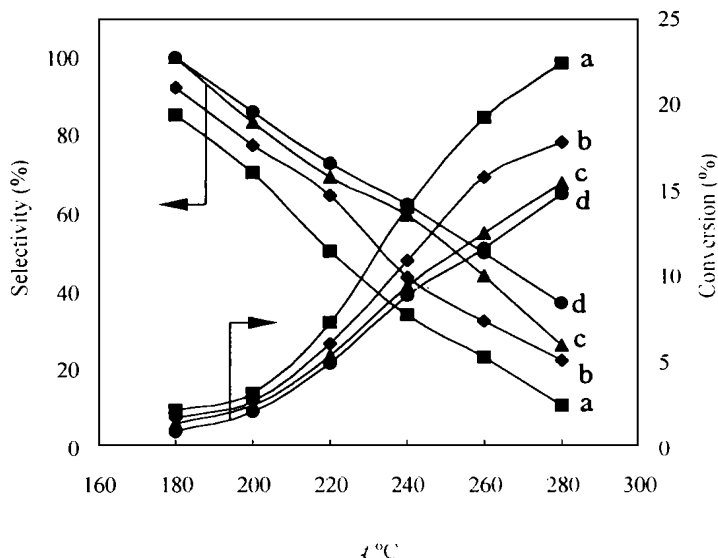


图 1 催化剂性能与原料气组成和反应温度的关系

v/v CO₂:CO:H₂

a 16: 0: 84, b 16: 0.6: 83.4

c 16: 2: 82, d 16: 4: 80

Fig. 1 Relation of catalytic performance and feed composition and reaction temperature

120°C处的 CO₂ 吸附,抑制 265°C处的 CO₂ 吸附,参照活性评价的结果,推测 120°C脱附的 CO₂可能是起合成甲醇作用的 CO₂. 265°C脱附的 CO₂则可能是产生逆水气变换反应作用的 CO₂. (高温的 TPD峰已超出反应温度,讨论略).

2.3 TPRS-MS谱

图 3是催化剂的 TPRS-MS谱,比较图 3的 a b可见,二者的水峰(质量数 18)和甲烷峰(质量数 15)相差不多,而 a的 CO₂(质量数 44)峰面积较大,说明单纯的 CO₂不易进行加氢反应,a的二甲醚(质量数 45)峰面积较大说明付反应多;图 5a的 CO(质量数 28)峰面积较大说明单纯的 CO₂加氢容易产生逆水汽变换反应,而图 5b的 CO峰面积较小,说明预吸附的 CO能抑制逆水汽变换反应,有利于甲醇选择性的提高.由图 5a的甲醇(质量数 31)峰面积较小,图 5b的甲醇峰面积较大,更直观地说明预吸附的 CO有利于 CO₂加氢合成甲醇的反应,从而提高 CO₂加氢合成甲醇的选择性.

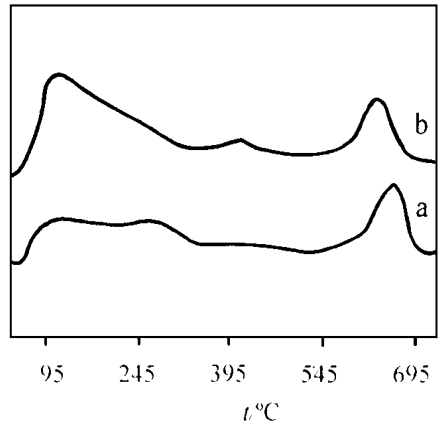


图 2 催化剂的 TPD-MS谱
a 吸附 CO₂
b 共吸附 CO+ CO₂

Fig. 2 Spectra of TPD-MS for catalyst

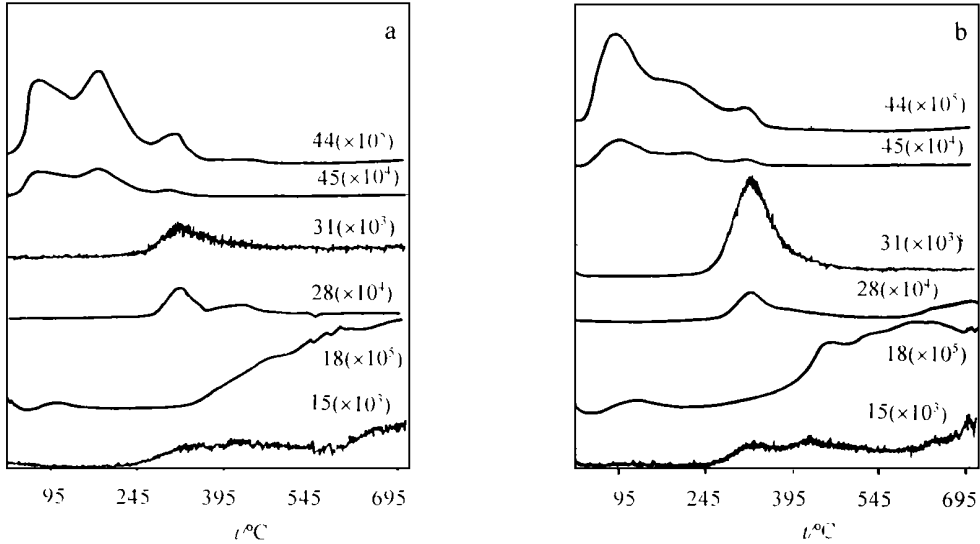


图 3 催化剂的 TPRS-MS谱
a 吸附 CO₂
b 共吸附 CO+ CO₂

Fig. 3 Spectra of TPRS-MS for catalyst

2.4 催化剂性能与反应压力的关系

图 4 为催化剂性能与反应压力的关系曲线,由图 4 可见随着反应压力的增加,CO₂ 转化率和甲醇选择性均相应地上升.压力高、原料气中气体分子的密度大,与催化剂碰撞吸附频率增加,从而使 CO₂ 转化率增加,铜基催化剂上 CO₂ 的吸附比 CO 强^[3],压力高有利于 CO 吸附,从而抑制逆水汽变换反应,提高了甲醇的选择性.

2.5 催化剂性能与空速的关系

CO₂ 转化率和甲醇选择性与空速的关系见图 5,随着空速的增加,CO₂ 转化率和甲醇选择性均相应地下降.其原因是空速大,原料气与催化剂的接触时间短,同时弱吸附的 CO 容易被吹掉,故有上述现象.

2.6 CO₂ 转化率与反应时间的关系

由图 6 可见催化剂经 80 h 反应,其 CO₂ 转化率变化不大,说明 Zn-Zr 起结构助催化剂作用,

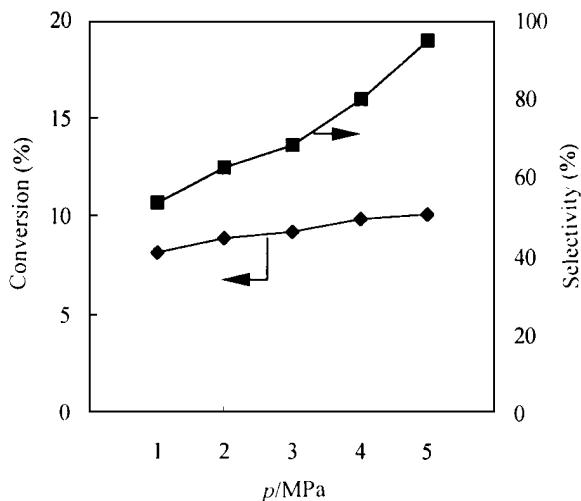


图 4 催化剂性能与反应压力的关系

反应条件: 240 °C, 3 600 h⁻¹

Fig. 4 Relation of catalytic performance and pressure

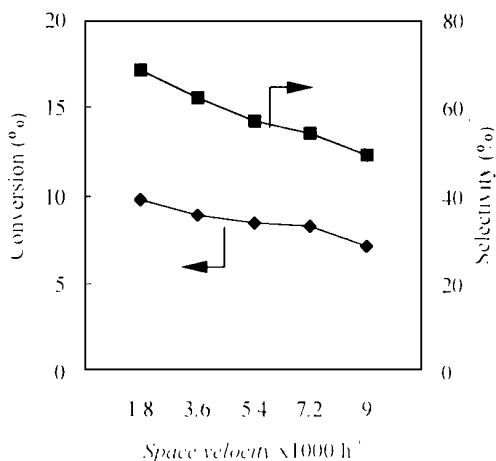


图 5 催化剂性能与空速的关系

反应条件: 240 °C, 2 M Pa

Fig. 5 Relation of catalytic performance and space velocity

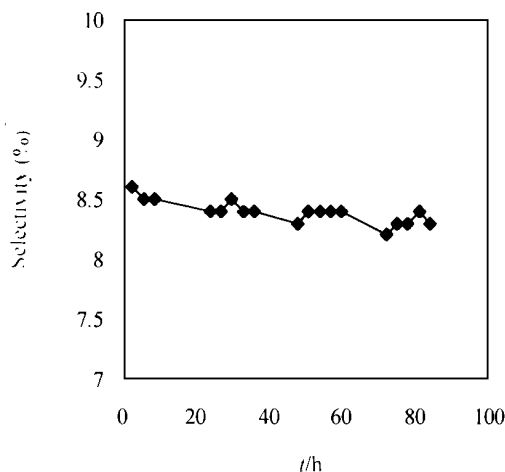


图 6 CO₂ 转化率与反应时间的关系

反应条件: 240 °C, 2 M Pa, 3 600 h⁻¹

Fig. 6 Relation of CO₂ conversion and reaction time

使催化剂表面上的铜微晶不易烧结.另外, CO_2 是弱氧化剂,它可使 Cu 的价态维持在 Cu^+ , 即保持催化剂表面的活性位,使催化剂寿命延长.

参 考 文 献

- 1 Lee J S, Lee K H, Lee S Y et al. A Comparative study of methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ and $\text{CO} + \text{H}_2$ over $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *J. of Catal.*, 1993, 144: 414-424
- 2 Clarke D B, Lee D K, Bell A J et al. Infrared studies of the mechanism of methanol decomposition on Cu/SiO_2 . *J. of Catal.*, 1994, 150: 81-93
- 3 蔡启瑞,彭少逸等编著.碳一化学中的催化作用.北京:化学工业出版社,1995: 1-8
- 4 Amenomiya Y. Methanol synthesis from $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, II. copper-based binary and ternary catalysts. *Appl. Catal.*, 1987, 30(1): 57-68
- 5 Vanchem 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, 122: 37-55

Effect of CO on CO_2 Hydrogenation to Methanol over Cu-Zn-Zr Catalyst

Li Jitao Zhang Weide

(Dept. of Chem. Inst. of Phys. Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surface, Xiamen Univ. Xiamen 361005)

Au Chak-Tong

(Dept. of Chem., Hong Kong Baptist Univ., Kowloon Tong, Hong Kong)

Abstract Effects of CO on methanol synthesis from CO_2 hydrogenation over Cu-Zn-Zr catalyst have been studied. The results indicated that CO can suppress adsorption of CO_2 which is process the reverse water gas shift reaction on catalyst surface. Therefore it increased the methanol selectivity from CO_2 hydrogenation effectively.

Key words Synthesis methanol, CO_2 hydrogenation, Cu-Zn-Zr catalyst, Effect of CO