

文章编号: 1005—8893 (2003) 02—0012—04

超细铜基催化剂上 CO_2 加氢合成甲醇催化性能研究^{*}

朱毅青, 宗封琦, 赖梨芳, 林西平

(江苏工业学院 江苏省精细石油化工重点实验室, 江苏 常州 213016)

摘要: 用溶胶—凝胶法制备得到超细 $\text{Cu—ZnO/TiO}_2\text{—SiO}_2$ 催化剂。考察了在 CO_2 加氢合成甲醇反应中, 还原温度、反应温度、反应压力和体积空速对催化剂活性和选择性的影响。确定了该体系催化剂的适宜反应工艺条件, 并对催化剂组成与催化活性的关系进行了研究。

关键词: 超细铜基催化剂; 二氧化钛; 二氧化硅; CO_2 加氢; 合成甲醇

中图分类号: O 643.38

文献标识码: A

近几十年来, CO_2 资源的综合利用特别是加氢转化引起人们的极大关注。其中以 CO_2 为原料催化转化制取甲醇等化工原料是现代碳—化工中重要的前沿研究课题之一。但人们发现将合成气加氢制取甲醇的催化剂用于 CO_2 加氢合成甲醇时, 催化活性很低^[1,2]。国内外文献 [1, 3, 4] 报道, 超细负载型催化剂用于 CO_2 加氢反应有较好的发展前景。本文在实验室前期工作基础上^[5], 用溶胶—凝胶法制备得到超细 $\text{Cu—ZnO/TiO}_2\text{—SiO}_2$ 催化剂, 并考察在 CO_2 加氢合成甲醇反应中, 反应工艺参数和催化剂组成对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

在制备催化剂时, 先将钛酸丁酯进行水解—缩聚反应, 然后加入适量稳定剂制成钛溶胶。按 $\text{Ti/Si}=1/5$ 物质的量比, 在钛溶胶中加入正硅酸乙酯及计量比的硝酸铜、硝酸锌混合溶液, 调节 pH 值, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌至粘稠状, 得到兰色透明状湿凝胶。共制备了 7 个不同铜锌含量的催化剂 ($\text{CuO}:\text{ZnO}=1:1$, $w, \%$) CZ—05 (表示催化剂组成中 $w(\text{CuO})=5\%$ 、 $w(\text{ZnO})=5\%$, 余类推), CZ—

10、CZ—15、CZ—20、CZ—25, C—10 催化剂样品中加入单组分 $w(\text{CuO})=10\%$, Z—10 催化剂样品加入单组分 $w(\text{ZnO})=10\%$ 。将湿凝胶在一定的温度下干燥、焙烧至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 得块状样品, 磨碎、筛分不同的目数, 供试验用。

1.2 催化剂评价

在中压微反流动装置上进行催化剂活性评价, 色谱工作站在线分析。色谱柱固定相为 GDX—502, 不锈钢柱长 6 m, 热导池检测, 尾气分析方法参考文献 [6]。反应器 (固定床管式) 内径 4 mm, 催化剂装填量 1.5 mL (20~40 目)。

1.3 催化剂表征

XRD 测试用日本理学 (D/max (B) X 射线衍射仪 (40 kV , 40 mA , $4\text{ }^\circ\text{C/min}$, $\text{CuK}\alpha$, Ni 滤色镜)。TPR 表征用色谱仪改装成 TPR 表征仪, 热导池检测耗氢量。气速 30 mL/min , 桥流 120 mA 。在 N_2 气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温吹扫 2 h, 降温至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 切换成氢氮混合气 ($\text{H}_2:\text{N}_2=15:85$), $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ 程序升温, 用 TP 工作站在线记录吸附曲线数据。BET 表征用美国麦克 ASPA—2010C 型表面测定仪表征比表面性质。

^{*} 收稿日期: 2003—05—05

基金项目: 中国石油化工集团公司基金项目 (X598002)

作者简介: 朱毅青 (1946—), 女, 江苏常州人, 硕士, 教授。

脱气温度 250 ℃, N₂ 为吸附气体。

2 结果与讨论

图 1 为催化剂 CZ-10 的 XRD 图, 经 PDF 卡检索, 该特征衍射峰归属为晶相 CuO 的衍射峰。CuO 的平均晶粒的尺寸由 Scherrer 公式计算, 小于 10 nm。制备的其他催化剂除 Z-10 无特征衍射峰出现外, 其 XRD 特征衍射峰 2θ 位置与 CZ-10 相同。ZnO 在 X 粉末衍射图中未见有衍射峰出现。用溶胶-凝胶法制备的 Cu-ZnO/TiO₂-SiO₂ 催化剂的晶相组成与诸多 Cu-ZnO 基 CO₂ 加氢合成甲醇的有关文献 [3, 7] 是不同的。因此, 研究该反应体系的催化反应工艺参数及组成对催化性能的影响是有意义的。

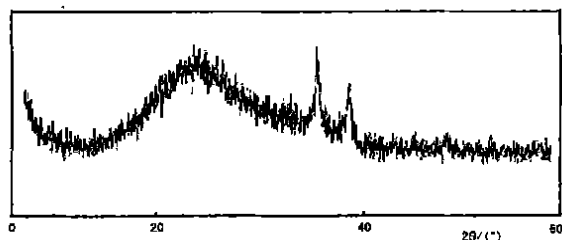


图 1 催化剂 CZ-10 的 XRD 衍射图

2.1 催化剂还原条件对催化性能的影响

2.1.1 还原时间对 CO₂ 加氢合成甲醇的影响

以催化剂 CZ-15 为例考察还原 2 h 与 7 h 对催化剂催化性能的影响。还原气为高纯氢, 还原压力为 0.8 MPa, 还原空速为 3 300 h⁻¹, 结果列于表 1。

表 1 不同还原时间对催化性能的影响

反应温度/℃	X _{CO₂}		S _{CH₃OH}		Y _{CH₃OH}	
	2 h	7 h	2 h	7 h	2 h	7 h
200	2.65	3.73	95.46	96.32	2.53	3.59
220	6.41	5.44	94.71	90.87	6.14	4.94
240	7.89	7.12	87.91	85.08	6.93	6.06
260	8.37	8.14	79.53	75.06	6.65	6.11
280	11.89	10.01	75.85	58.53	9.02	5.86

说明: 2 h, 7 h 为还原时间, 还原温度为 300 ℃, 其他还原条件及反应条件同图 2、图 3。X_{CO₂} 为 CO₂ 转化率, S_{CH₃OH} 为甲醇的选择性, Y_{CH₃OH} 为甲醇的单程收率。

从表 1 可以看到: 还原时间为 7 h 的催化剂在较低的反应温度 CO₂ 转化率及甲醇选择性优于还原时间为 2 h 的催化剂, 在反应温度 220 ℃以后, 催化剂的甲醇选择性有较大幅度的下降, 这可能是催化剂经长时间还原后, 表面的 CuO 被还原生成尺寸较大的 Cu 微晶, 或是催化剂长期在较高温度

下还原生成的 Cu 微晶向表面迁移聚集, 使活性铜原子有效表面积下降。

2.1.2 还原温度对催化性能的影响

以 CZ-15 为例考察还原温度对反应的影响, 还原温度为 300 ℃、400 ℃, 还原温度对 CO₂ 转化率及甲醇的收率如图 2、图 3 所示 (还原条件: p_{H₂}: 0.8 MPa, v_s: 3 300 h⁻¹, 还原时间: 2 h, 反应条件: p_{H₂}: 2 MPa, v_s: 2 500 h⁻¹, 反应温度: 200 ~ 280 ℃, CO₂ : H₂ = 1 : 3, 反应副产物: CO)。

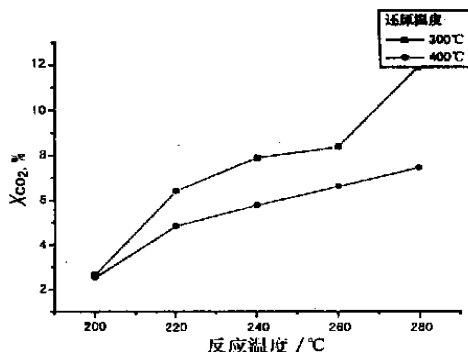


图 2 还原温度对 CO₂ 转化率的影响

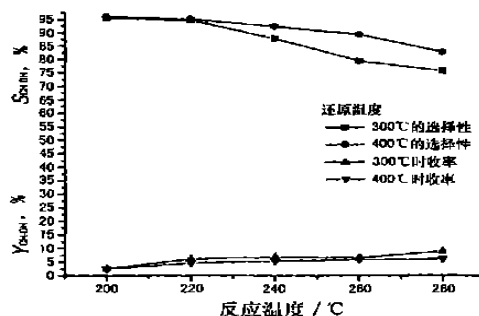


图 3 还原温度对甲醇的选择性、单程收率的影响

从图 2、图 3 中可以看出还原温度对选择性及反应活性有一定的影响, 还原温度较低时, 催化剂对 CO₂ 转化率比较高, 但甲醇的选择性略低, 还原温度比较高时, 则上述结果逆转。还原温度对甲醇的单程收率影响不大。催化剂的 TPR 图表明, ZnO 在 600 ℃范围内不被还原, CuO 的还原峰温度在 300 ℃以下, 还原温度为 300 ℃时, 催化剂中的大部分 CuO 组分可以被还原, 且还原温度过高容易使催化剂活性组分 Cu⁰ 聚集或烧结, 而引起催化性能的下降。由于催化剂的还原是介于催化剂制备与实际使用之间的一道重要工序, 也是一个十分重要的反应过程, 因此在本文工作基础上进一步详细考察还原条件对催化剂性能的影响是有必要的。

2.2 催化剂反应工艺条件优化

2.2.1 反应空速对催化性能的影响

用催化剂 CZ-15, 在不同空速条件下进行反应评价结果示于图 4 (反应条件: p_{H_2} : 2 MPa, v_S : $2\,500\,h^{-1}$, t : $240\,^{\circ}C$, $CO_2:H_2=1:3$)。

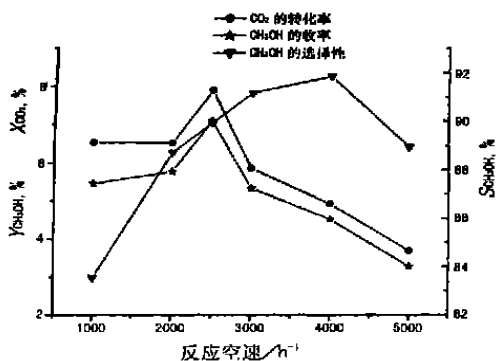
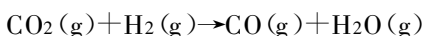
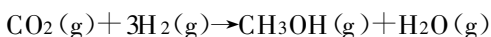


图 4 不同空速对催化剂催化性能的影响

从图 4 可以看到, 随着反应气体时空速率的增大, CO_2 转化率先增大, 时空速率大于 $2\,500\,h^{-1}$ 后, CO_2 转化率单调下降。空速对 CO_2 转化率的影响规律比较特殊, 是否存在外扩散的影响, 还有待于进一步的考察。甲醇的选择性在时空速率大于 $4\,000\,h^{-1}$ 以下, 随时空速率的增大而增大, $4\,000\,h^{-1}$ 后, 呈下降趋势, 在时空速率为 $2\,500\,h^{-1}$ 时, 得到的甲醇的最大单程收率为 6.94%。

2.2.2 压力对 CO_2 加氢合成甲醇的影响

CO_2 加氢合成甲醇的过程主要涉及两个反应^[8]:



因此反应压力的增大对于 CO_2 转化生成甲醇是平衡转化率增大的反应。图 5 表明, 增大压力可以同时增大 CO_2 的转化率及对甲醇的选择性。这一实验结果与文献 [2, 7] 的报道是一致的。

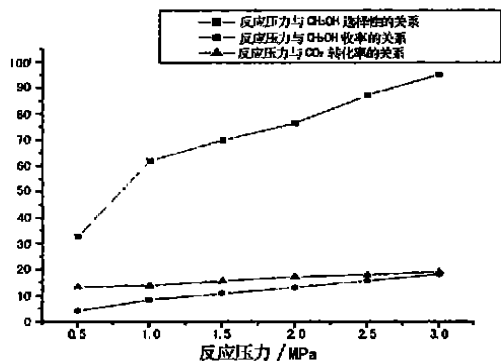


图 5 反应压力对 CO_2 加氢合成甲醇的影响

2.2.3 催化剂组成及反应温度的影响

催化剂组成及反应温度对催化剂催化性能的影响见表 2。

表 2 铜、锌含量及反应温度对催化剂催化性能的影响

名称	反应温度/ $^{\circ}C$	X_{CO_2}	S_{CH_3OH}	Y_{CH_3OH}
CZ-05	200	2.48	94.81	2.35
	220	3.29	93.16	3.06
	240	3.75	86.27	3.24
	260	4.88	78.36	3.82
	280	6.24	70.72	4.41
CZ-10	200	2.41	91.84	2.21
	220	4.33	86.97	3.77
	240	6.82	80.65	5.50
	260	11.06	79.44	8.79
	280	11.55	64.86	7.49
CZ-15	200	2.65	95.46	2.53
	220	6.41	95.71	6.14
	240	7.89	87.91	6.93
	260	11.37	79.53	9.04
	280	11.89	75.85	9.02
CZ-20	200	5.58	94.34	5.26
	220	8.39	89.92	7.56
	240	10.36	83.67	8.67
	260	12.08	75.24	9.09
	280	14.59	58.87	8.59
CZ-25	200	7.35	94.68	6.96
	220	10.21	92.07	9.40
	240	11.93	83.88	10.01
	260	17.08	76.34	13.04
	280	14.85	56.35	8.37
C-10	200	2.00	87.45	1.75
	220	6.03	88.58	5.34
	240	9.51	83.95	7.98
	260	11.21	74.96	8.40
	280	13.56	66.17	8.97

说明: 反应压力: 2 MPa, v_S : $2\,500\,h^{-1}$, $CO_2:H_2=1:3$ 。

催化剂 Z-10 (单组分 ZnO) 对 CO_2 加氢反应没有催化活性, 而且在高温时它会将极少量 CO_2 部分转化为 CO 。从表 2 中的评价数据可知, C-10 与 CZ-10 相比 (它们的铜含量相同), C-10 催化性能优于 CZ-10。这使我们注意到, 在 $Cu-ZnO/TiO_2-SiO_2$ 体系中 ZnO 的助催化作用是比较特殊的。通常在 CO_2 加氢合成甲醇铜基负载型催化剂中, 加入适量的 ZnO 可以有效地提高 CO_2 的转化率及甲醇的选择性^[7, 9]。因此对于 $CuO-ZnO/TiO_2-SiO_2$ 体系, TiO_2 对 Cu 的协同作用是否优于 ZnO 对 Cu 的协同作用, 目前还不能给出明确的解释, 但是, 这无疑是一个十分重要的问题。表 2 数据表明, 催化剂的 CO_2 转化率随铜、锌含量的上升而增大, 但同时牺牲一部分对甲醇的选择性。并且反应温度对催化剂的催化性能也有显著的影响, 除 C-10 以外, 本文所制备的催化剂在 $260\,^{\circ}C$ 甲醇的单程收率最大。这一结果与文献 [10] 相同, 本文支持文献 [10] 对这一结果的解释。

2.2.4 CO_2 转化率与催化剂比表面积的关系

对于负载型催化剂, 人们总是很关心比表面积对催化活性的影响, 对这一问题我们也进行了关联比较, 结果见图 6。

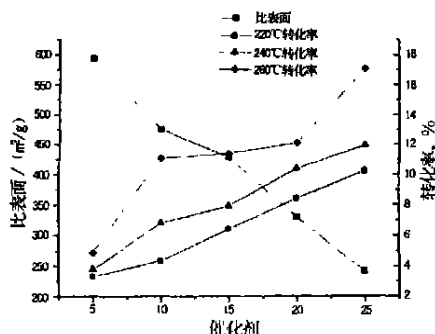


图6 不同催化剂比表面积与 CO_2 转化率的关系

从图 6 可以看到, 对于负载型 $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂体系, 随铜、锌含量的增大, 比表面积略有下降, 但由于活性组份增加的多, 故 CO_2 的转化率上升。这就表明 CO_2 加氢合成甲醇的反应中, 活性铜原子的表面积应是反应活性的决定性因素。用溶胶-凝胶法制备的 $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系的比表面是较大的, 体系的大比表面积对于提高相同含量的活性组分的活性位原子及活性组分的分散度是有意义的。因此 $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 催化剂体系大的比表面、较高的活性组分含量是提高 CO_2 转化率的综合因素。

3 结 论

① Cu° 组分是二氧化碳加氢合成甲醇反应的活性组分。单组分 ZnO 催化剂对 CO_2 加氢反应没有活性, 在 $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系中, 高分散 ZnO 对催化性能的影响还有待于进一步研究。② 在 $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ 体系中, 提高催化剂中的

铜锌组分的含量, 催化剂的活性与甲醇单程收率增大, 但同时牺牲部分对甲醇的选择性。③ 反应温度在 $200\sim 260\text{ }^\circ\text{C}$ 范围时, 催化剂对甲醇有较好的选择性, $260\text{ }^\circ\text{C}$ 时可以得到较大的甲醇单程收率。④ 增大反应压力, 可以同时提高 CO_2 的反应转化率及对甲醇的选择。

参考文献:

- [1] Inui T. Highly Effective Conversion of Carbon Dioxide to Valuable Compounds on Composite Catalysts [J]. Catal Today, 1996, 29 (1): 329-337.
- [2] 丛昱, 田钟, 黄宁表, 等. 超细 Cu-ZnO-ZrO_2 催化剂的制备及催化性能 CO_2 加氢合成甲醇的性能 [J]. 催化学报, 2000, 21 (3): 247-250.
- [3] 朱毅青, 马延风, 林西平, 等. 用于 CO_2 加氢合成甲醇的超细 $\text{CuO-ZnO/SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂 [J]. 催化学报, 1998, 19 (5): 393.
- [4] 洪中山, 曹勇, 孙琦, 等. 焙烧条件对 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 甲醇催化剂的影响 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2002, 41 (3): 330-334.
- [5] 朱毅青, 林西平, 王占华, 等. 溶胶-凝胶法镍基催化剂的研究 [J]. 分子催化, 2000, 14 (3): 184-190.
- [6] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 等. CO_2 加氢合成甲醇催化剂活性评价方法的建立 [J]. 石油与天然气化工, 2000, 29 (5): 268-270.
- [7] 许勇, 吴善良, 汪仁. 二氧化碳加氢合成甲醇反应的研究 [J]. 化学世界, 1991, 10: 437-439.
- [8] 李基涛, 张伟德, 付金印, 等. 提高 CO_2 加氢合成甲醇选择性和收率的一种方法 [J]. 化学通报, 1998, (3): 46-48.
- [9] 徐三魁, 刘寿长, 韩家显. 低压合成甲醇 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的活性测定和红外光谱研究 [J]. 化学世界, 1999, (4): 207.
- [10] 齐共新, 费金华, 侯昭胤, 等. $\text{Cu-MnOx/Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上 CO_2 加氢反应的研究 [J]. 石油化工, 1999, 28 (10): 660-662.

Study on Ultrafine Copper Catalysts for Methanol Synthesis from CO_2 and H_2

ZHU Yi-qing, ZONG Feng-qi, LAI Li-fang, LIN Xi-ping

(Jiangsu Key Laboratory of Fine Petrochemical Technology, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: The effects of reduction temperatures and reaction conditions (temperature, pressure and space velocity) on the activity and selectivity of ultrafine $\text{Cu-ZnO/TiO}_2\text{-SiO}_2$ catalysts prepared by sol-gel method for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen were studied. The results showed that these catalysts had good carbon dioxide transformation and good methanol selectivity, with increasing the content of Zn and Cu, the reaction pressure and the space velocity.

Key words: ultrafine copper catalyst; TiO_2 ; SiO_2 ; hydrogenation of carbon dioxide; methanol synthesis
©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>