

锆对低温液相合成甲醇 Cu-Cr 催化剂性能的影响*

田瑞芬, 单绍纯**, 高峰, 郝立庆, 庄叔贤
(中国科学技术大学生物质洁净能源实验室, 合肥 230026)

摘要: 用络合共沉淀法制备了 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr 低温液相合成甲醇催化剂, 其比表面积分别达到了 77.9 和 113.2 m²/g. 在 5.5 MPa、383 和 423 K 的条件下, 用间歇式反应釜考察了催化剂的活性和选择性, 并用化学分析的方法测定了反应后溶液中钠化合物含量的变化. 结果表明, Cu-Cr-Zr 的活性明显高于 Cu-Cr, 其甲醇的选择性则略有下降; 同时, 由反应后的钠化合物分析发现, Cu-Cr-Zr 催化体系在 423 K 反应后, 溶液中甲酸钠的浓度降低, 导致催化体系失活的甲醇钠转化为甲酸钠的反应被彻底抑制.

关键词: 锆; 甲醇; 液相合成; 催化剂

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

The Effect of Zirconia on the Performance of Cu-Cr Catalyst for Low Temperature Methanol Synthesis Slurry Phase*

Tian Ruifen, Shan Shaochun**, Gao Feng, Hao Liqing, Zhuang Shuxian
(Laboratory of Biomass Clean Energy, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Cu-Cr and Cu-Cr-Zr catalysts for the low temperature methanol synthesis slurry phase, with the surface area of 77.9 and 113.2 m²/g respectively, were prepared by the co-precipitation approach. The activity and selectivity of these catalysts were evaluated in a stainless steel autoclave at 5.5 MPa and at different temperatures of 383 and 423 K separately. It was found that the activity of Cu-Cr-Zr catalyst was obviously higher than that of Cu-Cr catalyst, whereas the methanol selectivity of Cu-Cr-Zr catalyst was a little lower. The concentration of sodium compounds in the solution after reaction was also measured. The results showed that the concentration of sodium formate after reaction is much lower than that before reaction, which is quite different from the observations from the Cu-Cr catalyst previously. This implies that the conversion of sodium methoxide to sodium formate has been completely suppressed in the presence of zirconia in Cu-Cr-Zr catalyst. This finding is more beneficial to improve the performance of Cu-Cr catalyst and to increase the life of catalyst system as well.

Keywords Zirconia, Methanol, Slurry phase synthesis, Catalyst

1 引言

甲醇是重要的化工、医药原料, 也是有良好的应用前景的清洁燃料^[1,2], 在国民生产中具有重要的应用价值. 目前, 工业上用合成气生产甲醇主要是采用

中低压气相法, 催化剂主要采用英国 ICI 公司开发的 Cu-Zn-Al 催化剂. 但这种方法受到热力学平衡的限制, 只能得到较低的甲醇产率和一氧化碳单程转化率. 近来, 对于低温液相甲醇合成催化剂的研究越发受到人们的重视, 并取得了一些成果. 其中, 成都

* Project supported by the Chinese Academy of Science and State Ministry of Science and Technology.

** Corresponding author, Email: shansc@ustc.edu.cn Received 15 December 2003; in final form 12 April 2004.

有机化学研究所开发的 Cu-Cr 系催化剂^[1-4]具有较高的活性,在 383 K, 5.0~6.0 MPa 反应条件下,甲醇的产率和选择性分别达到 3.01 g/g-cat·h 和 87.0%。但是,反应过程中羰基化催化剂甲醇钠转化为甲酸钠会导致催化剂失活^[5],阻碍了该催化反应体系的工业化进程,本工作试图添加助剂 ZrO₂ 来改善 Cu-Cr 催化剂的性能;以及考察了在不同工艺条件下对催化剂中甲醇钠异化为甲酸钠的分析,改善了催化剂的稳定性。

2 实 验

2.1 催化剂制备

Cu-Cr 催化剂(Cu:Cr=1:1)采用铜氨络合共沉淀法制备^[6]。将硝酸铜水溶液与浓氨水混合制成铜氨络合物溶液,再取 1/2 体积重铬酸铵水溶液滴入铜氨络合物溶液中,用硝酸调节混合溶液的 pH=6.4,滴入剩余重铬酸铵溶液。于 323 K 搅拌老化 3 h,洗涤,过滤,383 K 干燥 16 h,593 K 氮气气氛中热分解 5 h,得 Cu-Cr 氧化物催化剂样品。

Cu-Cr-Zr 催化剂按 Cu:Zr=1:1 配置硝酸铜和硝酸氧锆混合水溶液,滴加浓氨水,然后按与制备铜铬催化剂相同的方法制备。

2.2 催化剂活性评价

以静态恒压法评价催化剂活性。反应在外加磁力搅拌器的 100 mL 不锈钢反应釜中进行。Cu-Cr 或 Cu-Cr-Zr 催化剂 0.5 g、甲醇钠 4.0 g、二甲苯溶液 40 mL 作为溶剂,甲醇 10 mL 作助催化剂。经检漏, H₂ 置换后,反应气充至 5.5 MPa。反应釜经质量流量控制仪、高压调节阀与反应原料气的高压钢瓶连接。反应压力保持在 5.5 MPa。原料气组成为 H₂:CO=2.25。反应温度分别为 383 和 423 K。反应气的消耗量由质量流量计检测。反应结束后,降至室温,用气相色谱仪分别分析气、液相组成,色谱柱分别选用 TDX 和 Porapak-QS。液相生成量用天平称量。催化剂活性用甲醇的产率来表示。催化剂的选择性以生成物中甲醇所占的摩尔分数表示。计算时,甲酸甲酯以 1:2 的摩尔比换算成甲醇。

2.3 催化剂的物理表征

程序升温还原(TPR)采用 8% H₂(其余为 N₂)的还原气,升温速率为 10 K/min,样品用量为 10 mg,升温范围为 373~673 K。催化剂的比表面积在 Micromeritics ASAP-2000 型比表面测定仪上用低温氮吸附法测定。在 Shimadzu TGA-52H 型差热-热

重分析仪上进行催化剂样品的 TG-DTA 分析,升温速率 10 K/min。催化剂的物相表征在 Y-4Q 型 X 射线粉末衍射仪上进行, Cu 靶, λ=0.154178 nm, 30 kV, 50 mA。催化剂的堆密度在自制的细长玻璃管中测定。

2.4 钠化合物的化学分析

分析方法参照文献[5],取反应后溶液样品 3 份(A、B、C),将样品 A 烘干后置马弗炉中于 773 K 烧 3 h,并在 B 中加入适量氯仿后水浴蒸干。再将以上 3 份样品用适量蒸馏水溶解稀释后,用 0.1 mol/L 盐酸滴定。经计算,可得到反应后溶液中的甲醇钠、甲酸钠以及氢氧化钠(可能含碳酸钠)的含量。

3 结果与讨论

3.1 催化剂的活性和选择性

表 1 为由静态恒压法测得的不同催化剂在不同温度下的反应性能。由表 1 可见, Cu-Cr-Zr 催化剂的活性比 Cu-Cr 催化剂有较大地提高,甲醇产率增加了 30.0%,说明锆的加入提高了铜基催化剂的加氢活性;而甲醇选择性下降分别为 1.4% 和 4.1%。反应温度由 383 K 升高到 423 K,甲醇的产率和选择性也都有一定提高。

表 1 不同催化剂的活性和甲醇选择性比较
Table 1 Catalytic performance of different catalysts

Catalyst	T/K	t/h	X/(g/g-cat·h)	Selectivity/%
Cu-Cr	383	2	3.0	87.0
	423	3	4.0	90.0
Cu-Cr-Zr	383	2	3.9	85.6
	423	3	5.2	85.9

T: Reaction temperature, t: Reaction time, X: Methanol yield.

由表 2 可见,由于 Zr 的加入, Cu-Cr-Zr 催化剂的比表面有显著增加,堆密度明显降低。比表面的增加有利于活性组分的分散,从而提高了其氢解活性。堆密度的降低有利于催化剂在液相中被充分搅拌,液面有相对高的含量,降低了反应时的传质和传热阻力,提高了催化剂的加氢性能。Zr 的加入抑制了制备过程时催化剂晶粒的增大,形成的孔径变小,使得比表面积变大。由 Cu-Cr-Zr 催化剂的 XRD 衍射峰加宽得到验证。

3.2 催化剂及前驱体的结构表征

图 1 给出了 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr 两种催化剂前驱

表2 催化剂的物理表征

Table 2 Physical characterization of catalysts

Catalyst	Surface area /(m^2/g)	Pore diameter /nm	Body density /(mg/L)
Cu-Cr	77.9	5.1	0.745
Cu-Cr-Zr	113.2	4.6	0.611

体的热重分析结果. 由图1可以看出, Cu-Cr 样品于 530 K 出现主强峰, 为相应前驱体热分解生成活性组分亚铬酸铜的吸热峰, $\text{Cu}(\text{OH})(\text{NH}_4)\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Cu-CrO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. 弱峰 670 K 为样品的进一步分解峰. 1000 K 为 CuO 的分解峰. 对于 Cu-Cr-Zr 样

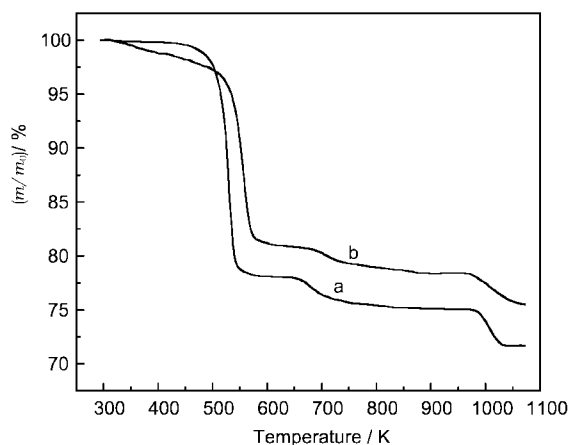


图1 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr 催化剂前驱体的热重分析结果

Fig. 1 TGA-DTGA analysis of precursors of Cu-Cr and Cu-Cr-Zr catalysts

a. Cu-Cr, b. Cu-Cr-Zr.

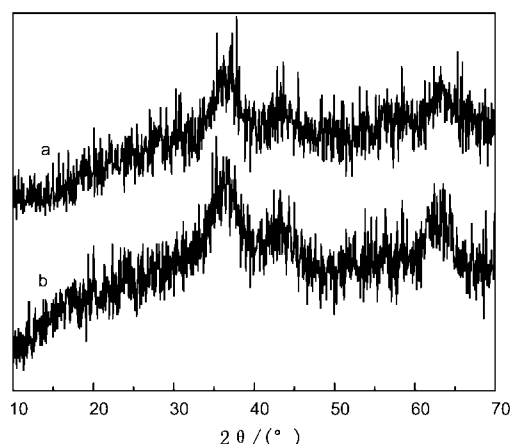


图2 Cu-Cr 和 Cu-Cr-Zr 催化剂样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Cu-Cr and Cu-Cr-Zr catalysts

a. Cu-Cr, b. Cu-Cr-Zr.

品, 由于 Zr 的加入, 相应的分解峰分别推迟到 560 和 720 K, 使前驱体分解困难. 并于室温到 473 K 有一低温脱水过程, 850 K 有氢氧化锆的分解过程, 相应峰不明显.

图2示出的结果表明, 两种催化剂的 XRD 谱十分相似, 仅在 $2\theta = 37^\circ$ 附近观察到极为弥散的 CuO 和 CuCrO_2 相的衍射峰, 这说明它们均以无定形为主, 氧化锆的加入并未导致新的晶相生成. 但可以看出, Zr 的加入使衍射峰变宽, 即表示催化剂的颗粒变小. 由表3可以看到, 助剂 Zr 的添加使 Cu 的还原吸热峰稍有推迟, 但峰面积明显下降, 经过计算, 峰面积的下降是由铜含量的相对减少所引起.

表3 催化剂的 TPR 特性参数

Table 3 TPR results of catalysts

Sample	T_0/K	T_m/K	T_f/K	Peak area / a. u.
Cu-Cr	424	486	514	604252
Cu-Cr-Zr	429	488	515	422595

T_0 , T_m and T_f represent the temperature of the start, maximum and end of peak, respectively.

423 K 反应前后钠化合物的分析结果. 在 383 K 时, 反应 3 h 后, Cu-Cr-Zr 催化体系中 CH_3ONa 的浓度比反应前降低了 119 mmol/L, 与 Cu-Cr 体系甲醇钠浓度的降低值 180 mmol/L 相比不到 2/3, 说明了 Zr 的加入减少了溶剂中甲醇钠的损失, 而甲酸钠的生成只是 Cu-Cr 体系的 46.6%. Cu-Cr-Zr 体系在 423 K 反应后的结果和 383 K 有明显的不同. 甲醇钠的浓度只减少了 81 mmol/L, 比反应前减少了 24.

3.3 反应体系中的钠化合物分析

表4列出了 Cu-Cr、Cu-Cr-Zr 催化剂在 383 和

3%,明显低于383 K时甲醇钠降低了35.6%之值.而甲酸钠不仅没有增加,反而显著的减少,只有反应前体系中甲酸钠含量的87.8%.

表4 反应前后液相中钠化合物浓度(mmol/L)的变化
Table 4 Concentration of sodium compounds (mmol/L) at different temperature before and after reaction

Sodium compound	Before reaction	After reaction at 3 h			
		Cu-Cr		Cu-Cr-Zr	
		383 K	423 K	383 K	423 K
CH ₃ ONa	334	154	132	215	253
HCOONa	49	210	196	124	43
NaOH	32	51	87	76	103

3.4 反应机理分析

由于低温液相合成甲醇涉及气-液-固三相催化反应的复杂性,和原位观察存在一定难度,目前对反应机理的详细准确描述尚有一定困难.^[8-10] 催化剂较快的失活速率阻止了它们在工业中应用.一般认为甲醇液相合成反应 $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ 是甲醇羰基化和甲酸甲酯加氢分解两个反应耦合,即先由甲醇钠催化甲醇羰基化生成甲酸甲酯(MF),接着是Cu基催化剂催化MF氢解生成甲醇:



$$\Delta H = -29.1 \text{ kJ/mol}$$

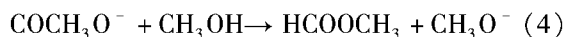
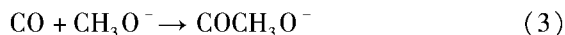


$$\Delta H = -61.7 \text{ kJ/mol}$$

总反应为:



其中羰基化反应(1)式由两步反应组成:



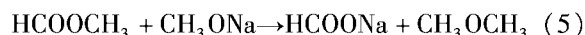
其中, MF 的氢解反应比甲醇羰基化反应慢得多,为反应决定步骤,因此,提高反应(2)式的反应速率能够增加甲醇的活性及选择性.

李顺芬等人曾报道^[5],甲醇液相合成催化体系中,氢解催化剂(无论是Cu系还是Ni系)不容易失活,而羰基化催化剂甲醇钠与甲酸甲酯反应生成甲酸钠所引起甲醇钠的损失,以及产物甲酸钠覆盖在催化剂表面活性中心,是催化体系失活的主要原因.他们对Cu-Cr催化剂的研究结果^[5]是,当反应温度从353 K升高到433 K时,甲醇钠的浓度从81.79%降至38.11%,而甲酸钠则从13.46%升至56.19%,

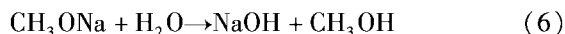
甲醇钠与甲酸钠的浓度之和基本上保持在95%左右,其余5%为NaOH和Na₂CO₃.而完全失活后的催化剂体系,他们测得液相中HCOONa、CH₃ONa、NaOH + NaCO₃各自的含量分别为75%~80%、5%及15%~20%.说明失活后的催化剂中甲醇钠大部分转变成了甲酸钠. Palekar 等人认为催化体系失活的主要原因为CH₃ONa、HCOONa、NaOH、Na₂CO₃等盐的离子会附着在催化剂表面的活性中心^[10],阻碍氢解反应继续进行,造成催化剂的失活.所以,过高的甲醇钠浓度反而会掩盖催化剂表面的活性中心,引起催化体系失活.

由于Zr与Cu-Cr等活性组分存在较强的相互作用,因此,Zr的加入使催化剂以较小颗粒存在,导致比表面积增大,密度减小^[11]. Zr具有酸碱、氧化还原等特性,使得Cu-Cr-Zr催化剂有较好的催化性能.当反应温度从383 K升高至423 K时,甲醇产率不但不下降,反而比383 K时提高了33%.有意义的是,反应前后液相中钠化合物浓度的变化.在383 K反应3 h后,甲醇钠的浓度降低了119 mmol/L,而甲酸钠的浓度增加了75 mmol/L.但在423 K反应3 h后,甲醇钠的浓度仅下降了81 mmol/L,而甲酸钠的浓度不但不增加,反而下降了6 mmol/L,NaOH的浓度则增加了71 mmol/L,即此时甲醇钠的降低是转化为NaOH所致.

显然,在Cu-Cr-Zr催化剂上423 K反应时,甲醇钠向甲酸钠的转化反应被抑制.在一般的催化体系中,甲醇钠浓度的降低主要是因为转化为甲酸钠所致:



而氢氧化钠浓度升高的原因可能是因甲醇钠的水解反应:



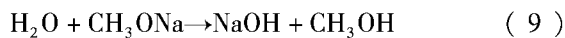
其中水的来源为溶剂中固有的,甲醇脱水反应生成的水以及催化体系在反应过程中还原生成的水.



在423 K下,甲酸钠浓度维持在低水平,可以认为是Cu-Cr-Zr催化剂具有高的氢解速率,使甲醇羰基化生成的MF能较快加氢分解生成甲醇,降低了体系中MF含量.但是甲醇羰基化反应(1)式生成MF的速率毕竟比MF氢解生成甲醇反应(2)式的速率高出两个数量级,所以甲酸钠的生成反应(5)式难以避免;或者是由副反应(5)式生成的甲酸钠可以被氢还原生成甲醇钠,从而使甲醇钠再生:



生成的水可能使甲醇钠水解,生成氢氧化钠:



这一机理(反应(8) + (9)式),可以较满意地解释表4列出的实验结果,即 Cu-Cr-Zr 催化剂在 423 K 反应后,只有少量的甲醇钠转化为 NaOH,而甲酸钠反而只降不增.

实现低温液相合成甲醇的关键问题是解决催化体系的失活,目前研制的 Cu-Cr 催化剂的最高寿命为 100 h. 解决的途径包括提高催化剂的氢解活性,阻止甲醇钠向甲酸钠的转化;或将生成的甲酸钠重新还原为甲醇钠而使甲醇钠再生. 因此,提高催化剂对甲醇钠的再生作用,揭示再生机理,优化再生条件等,是十分有意义的,也需要进一步深入研究.

4 结 论

铈的添加使 Cu-Cr 催化剂的比表面积和甲醇产率有明显提高. 383K 反应下,减缓了甲醇钠的损失速率. 首次观察到铜铬铈催化剂在较高的温度 423K 下反应时,除少量甲醇钠水解生成 NaOH 外,彻底抑制了甲醇钠向甲酸钠的转化,有利于维持催化体系的高活性和寿命.

致谢:本工作受国家科技部重大基础研究预研项目和中国科学院知识创新工程项目资助.

参 考 文 献

- [1] Chu W (储伟), Wu Y T (吴玉塘), Luo S Z (罗仕忠), *et al. Progress in Chemistry* (化学进展), 2001, **13**: 128
- [2] Wu Y T, Luo Sh Zh, Liu X Q, *et al.* US 6 090 741. 2000
- [3] Wu Y T (吴玉塘), Chen W K (陈文凯), Liu X Q (刘兴泉), *et al.* CN 1 136 979. 1996.
- [4] Chu W, He C H, Zhang T, *et al. Catal. Lett.*, 2002, **79**: 129
- [5] Li Sh F (李顺芬), Luo S Z (罗仕忠), *et al. Chemical Engineering of Oil and Gas* (石油与天然气化工), 2000, **29**: 160
- [6] Marchionna M, Laimi M. *Chemtech.*, 1997, April: 27
- [7] Hao L Q (郝立庆), Shan S C (单绍纯), *et al. Chin. J. Catal.* (催化学报), 2003, **24**: 711
- [8] Paleker Vishwesh M, Tierney John W, Wender Irving. *Appl. Catal. A: General*, 1993, **103**:103
- [9] Onsager O T, Wittgens B, Oraker P S. VI International Symposium on Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Pisa, Italy, 1989.
- [10] Paleker Vishwesh M, Jung Heon, Tierney John W, Wender Irving. *Appl. Catal. A: General*, 1993: 102
- [11] Wang Y J (王月娟), Zhou R X (周仁贤), Zheng X M (郑小明). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 238