

## CO 对 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的影响\*

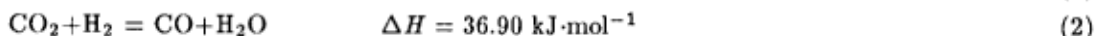
李基涛 张伟德 区泽棠<sup>1</sup>

(厦门大学化学系, 物理化学研究所, 厦门 361005<sup>1</sup> 香港浸会大学化学系, 九龙塘 香港)

**关键词:** CO<sub>2</sub> 加氢, 合成甲醇, CO 的作用, 高甲醇选择性

甲醇是重要的有机化工原料, 同时它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<sup>[1]</sup>. 随着世界石油贮量的枯竭, 甲醇汽车将快速发展, 所以 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 加氢主要存在二个竞争反应<sup>[2]</sup>



(2) 式称为逆水汽变换反应. 为了提高 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的选择性和收率.

### 1 实验

#### 1.1 催化剂制备和催化剂活性评价<sup>[3]</sup>

#### 1.2 TPSR-MS 测试

质谱仪为 HP HEWLETT G1800A PACKARD GCD SYSTEM, 升温速率为 15 °C·min<sup>-1</sup>. 在常压下, 20mg 催化剂在 250 °C、纯 H<sub>2</sub> 还原 2h, 在此温度下用 He 吹扫 0.5h, 然后吸附 CO 或 CO + CO<sub>2</sub> 10min, 在吸附质气氛下风冷降至室温, 再用 He 吹扫 0.5h, 用 H<sub>2</sub> 作载气测 TPSR-MS 谱.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 催化剂的活性评价

50Cu/45Zn/5Al 催化剂的性能与原料气组成和反应温度的关系如表 1 所示. 由表 1 可见, 随着原料气中掺入 CO 量的增加, CO<sub>2</sub> 转化率相应地下降, 甲醇选择性相应地上升. 这可能是由于掺入的 CO 与 CO<sub>2</sub> 产生竞争吸附, 结果使 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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

1997-06-30 收到初稿, 1997-10-20 收到修改稿. 联系人: 李基涛. \* 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

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 占领较多起逆水汽变换反应的活性位, 此时随反应温度上升, CO<sub>2</sub> 的 C-O 键松动增加, 这有利于 CO<sub>2</sub> 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, 即温度升到一定后, 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 可能脱附, 另一方面温度高不利于甲醇的稳定而分解成 CO 和 H<sub>2</sub>, 从而使甲醇的选择性迅速下降.

表 1 催化剂性能与原料气组成和反应温度的关系

Table 1 Relation of catalytic performance to feed composition and reaction temperature

Composition of feed CO <sub>2</sub> :CO:H <sub>2</sub> (%)	t/ °C	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub></sub> (%)	Y <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (%)
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

Reaction condition: 2.0MPa, 3600h<sup>-1</sup>; \* produced from CO conversion, X represents conversion, S represents selectivity, Y represents methanol yield.

值得注意的是表 1 的 d 气中, 反应温度在 220 °C 和 240 °C 时, 已有部分的 CO 也转化为甲醇, 此时甲醇的收率应为 CO<sub>2</sub> 和 CO 转换的和. 此时合成甲醇的选择性近 100%. 这意味着此时 CO<sub>2</sub> 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 TPSR-MS 测试

图 1 是该催化剂的 TPSR-MS 谱. 比较图 1 的 a、b 可见, 二者的甲酸根(质量数 45)、水(质量数 18)和甲烷(质量数 15)峰大致相似. 但二者的 CO<sub>2</sub>(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 1a 的甲醇峰面积较小, 而 CO 峰面积较大, 说明单纯的 CO<sub>2</sub> 加氢容易发生逆水汽变换反应. 图 1b 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 CO<sub>2</sub> 加氢反应时容易进行合成甲醇的反应, 即预吸附的 CO 能抑制 CO<sub>2</sub> 的逆水汽变换反应, 有利于提高 CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇的选择性和收率. 这与前面活性评价的结果相符.

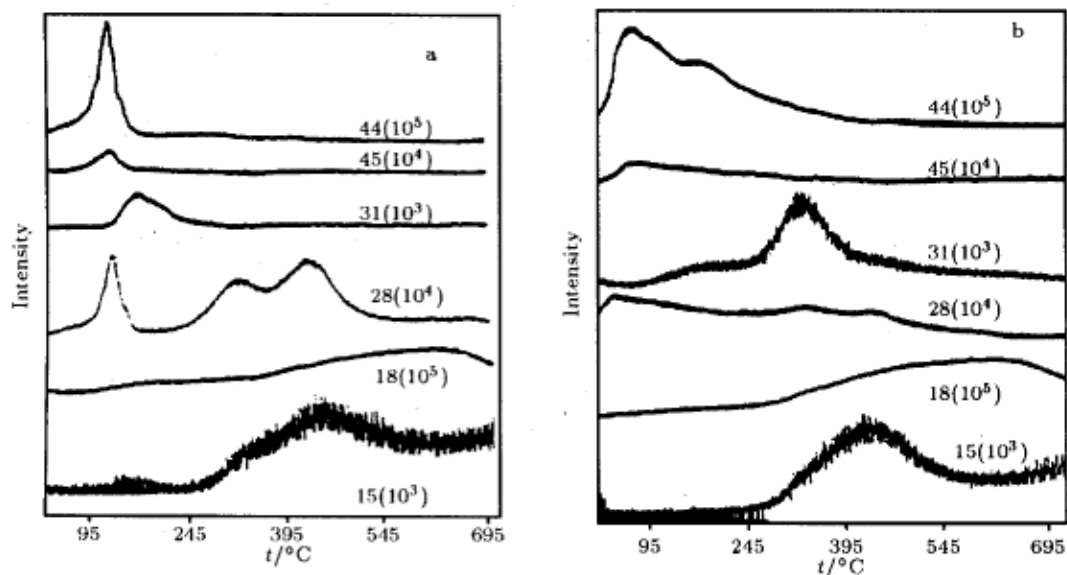


图 1 TPSR-MS 谱 a) 吸附  $\text{CO}_2$ ; b) 共吸附  $\text{CO}+\text{CO}_2$

Fig.1 Spectra of TPSR-MS a) adsorption with  $\text{CO}_2$ ; b) co-adsorption with  $\text{CO}+\text{CO}_2$

#### 参 考 文 献

- 1 Cai Qirui (蔡启瑞), Peng Shaoyi (彭少逸) et al. Catalytic Function on  $\text{C}_1$  Chemistry (碳一化学中的催化作用), Beijing (北京): Industrial Chemistry Publishing House (化学工业出版社), 1995, 1
- 2 Amenomiya Y. *Appl. Catal.*, 1987, 30(1):57
- 3 Li Jitao (李基涛), Gu Pingying (古萍英), Gao Lizhen (高利珍) et al. *Tianranqi Huagong* (天然气化工), 1997, 32(2):39

### Effect of CO on Methanol Synthesis from $\text{CO}_2$ Hydrogenation

Li Jitao Zhang Weide Au Chaktong<sup>1</sup>

(Department of Chemistry, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005;

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Kowloon Tong, Hong Kong)

**Abstract** The effect of CO on methanol synthesis from  $\text{CO}_2$  hydrogenation over Cu-Zn-Al catalysts have been investigated by TPSR-MS techniques and evaluated by testing the catalytic performance. The results indicated that CO can occupy part of  $\text{CO}_2$  adsorption site on the catalyst surface to restrain the reverse water gas shift reaction and promote methanol synthesis in  $\text{CO}_2$  hydrogenation. Therefore it increases the methanol selectivity and yield from  $\text{CO}_2$  hydrogenation.

**Keywords:**  $\text{CO}_2$  hydrogenation, Synthesis methanol, Effect of CO, High selectivity of methanol

Received 1997-06-30, revised 1997-10-20. Correspondent: Li Jitao.