

合成气制二甲醚催化剂制备方法的对比研究

王立刚, 齐 越, 张大治, 刘红超, 沈江汉, 刘中民

(中国科学院 大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

[摘要] 在同一个铜锌合成甲醇催化剂前体的基础上, 采用 4 种方法制备了合成气制二甲醚催化剂, 并对制备方法对催化剂活性的影响进行了研究。实验结果表明, 制备方法不仅影响合成气制二甲醚催化剂的甲醇合成组分和甲醇脱水组分各自的活性, 而且对两者的活性中心的匹配影响更大。水热处理的方法是一种有效的老化方法, 能够明显提高催化剂的甲醇合成活性, 并使脱水组分的活性得到保持。组分之间的高分散对于合成气制二甲醚催化剂的高活性非常重要。

[关键词] 二甲醚; 合成气; 甲醇; 脱水

[中图分类号] O 643 [文献标识码] A

二甲醚 (CH_3OCH_3) 是生产醋酸甲酯、乙烯、汽油、芳烃等化学品的重要化工原料^[1,2]。近年来, 它作为柴油和氯氟烃的理想替代品, 已经越来越引起人们的关注^[3]。传统的二甲醚生产方法是由合成气合成甲醇, 再由甲醇脱水生成二甲醚, 由于受甲醇合成反应平衡的限制, 合成气转化率很低。近年来, 合成气直接制二甲醚 (STD) 的方法使上述两步反应同时进行, 甲醇一经反应生成就被转化成二甲醚, 从而打破了甲醇合成反应平衡的限制, 大大提高了合成气的转化率, 因此成为研究和开发的热点^[4-6]。主要反应见文献^[7]。所使用的催化剂由两种组分复合而成。第一种是合成甲醇组分, 主要是铜锌系催化剂; 第二种是甲醇脱水组分, 使用最多的是分子筛和氧化铝。

合成气制二甲醚催化剂的制备方法对催化剂的活性有重要的影响。李晋鲁等^[8]通过几种制备方法的比较研究发现, 催化剂分散性的增加对活性的提高非常重要。葛庆杰等^[9]对制备方法也进行了详细研究, 认为沉积沉淀法制备的催化剂的活性较好, 而且催化剂的活性与两种组分的紧密接触程度并不呈线性关系。制备过程最关键的是两种组分的混合方式。目前文献报道的主要有湿混和干混两种。湿混是指在采用沉淀法^[10]或者浸渍法^[11]制备甲醇合成组分的时候, 将甲醇脱水组分混入; 而干混是指将两种组分分别制备后机械混合。

本工作采用同一个铜锌为前体, 用 4 种不同的方法制备催化剂, 考察了制备方法对催化剂活性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

将摩尔比为 1:1 的硝酸铜和硝酸锌配成混合

溶液, 采用碳酸钠作沉淀剂, 在 353 K 的恒温水浴里并流沉淀, pH 维持在 8.0 左右, 沉淀后老化 0.5 h, 抽滤, 洗涤。将滤饼等分成 4 份: 将第一份滤饼与 HZSM-5 分子筛混合, 加入少量水, 放入 200 mL 的合成釜中, 密封, 放入烘箱中, 在 383 K 静态放至 16 h 后取出。然后在 383 K 干燥 2 h, 在 573 K 煅烧 2 h, 打片成型 (20~40 目, 下同)。Cat A: 将第二份滤饼与 HZSM-5 分子筛混合, 加入少量水, 搅拌 20 min。然后在 383 K 干燥 2 h, 在 573 K 煅烧 2 h, 打片成型。Cat B: 将第三份滤饼在 383 K 干燥 2 h, 在 573 K 煅烧 2 h, 然后与 HZSM-5 分子筛机械混合, 打片成型 (小于 200 目)。Cat C: 将第四份滤饼在 383 K 干燥 2 h, 在 573 K 煅烧 2 h, 与 HZSM-5 分子筛打片, 然后混合。Cat D: 铜锌催化剂 (上述 3 种催化剂) 和分子筛的质量比均为 2:1。

1.2 活性的评价

催化剂的反应评价实验在不锈钢固定床微型流动反应器上进行。合成气中 H_2 与 CO 的体积比为 2, CH_4 的体积分数为 0.22%, CO_2 的体积分数约为 1%。在反应压力 3 MPa、体积空速 $3\ 000\ \text{h}^{-1}$ 的条件下, 进行程序升温反应, 催化剂装填量 1 mL。反应产物采用 HP 6890 气相色谱在线分析 (PORAPARK-QS 柱, 热导池检测器检测)。

1.3 催化剂的表征

催化剂的物相分析在日本 Rigaku D/MAX-7 B 型 X 射线衍射 (XRD) 仪上进行, 采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 $5\sim 80^\circ$ 。 H_2 程序升温还原实验 (TPR) 实验在

[作者简介] 王立刚 (1977-), 男, 山东省淄博市人, 博士生, 电话 0411-84379149, 电邮 wlgzb@dicp.ac.cn。联系人: 刘中民, 电话 0411-84685510, 电邮 liuzm@dicp.ac.cn。

石英反应器上进行。催化剂用量 0.1 g。首先,用流量为 20 mL/min 的 He 在 673 K 下吹扫 1 h,降温到 303 K。然后用 5% $H_2 - Ar$ 在程序升温条件下还原,升温速率 5 K/min,最高还原温度 873 K。耗氢量采用热导池检测器检测。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

Cat A, Cat B, Cat C 煅烧试样的 XRD 谱图表明, $2\theta = 7.8, 8.7, 23.78^\circ$ 处的衍射峰为 HZSM-5 分子筛的特征峰; $2\theta = 34.5, 36.1^\circ$ 处的衍射峰为 ZnO 的特征峰; $2\theta = 35.4, 39.2^\circ$ 处的衍射峰为 CuO 的特征峰。试样的 XRD 谱图还表明, Cat A 的 CuO 和 ZnO 的衍射峰比较弥散,而且二者在 $30 \sim 40^\circ$ 之间的衍射峰明显重叠,而 Cat B 和 Cat C 的 CuO 和 ZnO 的特征峰则很尖锐,没有明显的重叠。这说明水热处理制备的催化剂 Cat A 中 CuO 和 ZnO 的粒子比 Cat B 和 Cat C 的更小,铜锌之间分散得更好^[12,13]。普遍认为,甲醇合成催化剂中,铜锌之间存在的相互作用对于催化剂的活性起着关键作用,尽管对于这种相互作用的本质没有确定的结论^[14-19],但大量的研究发现,铜锌这种相互作用存在于铜锌两相的接触界面上^[20,21],铜锌粒子小,分散度大,有利于增大铜锌接触的表面,从而产生更多的活性中心。

2.2 TPR 表征结果

几种催化剂的 TPR 谱图表明,在本实验条件下,ZnO 不能被还原。纯的铜锌催化剂的还原峰出现在 473 K 左右,归结为体相氧化铜的还原^[22,23]; Cat A, Cat B, Cat C 是由同一个铜锌的前体制备的,制备方法的不同对铜的还原造成了明显的影响。这种影响体现在还原峰的峰顶温度和数目的变化上。Cat A 只有一个还原峰,峰温比纯的铜锌氧化物的稍低,说明 CuO 在催化剂 Cat A 中只有一种形态的 CuO,而且容易还原。而 Cat B 有两个可明显区分的还原峰,其峰顶温度分别在 423 K 和 464 K,都比纯的铜锌氧化物的还原峰向低温方向移动,这可能是因为在 Cat B 中,CuO 的分布并不均匀,有两种不同形态的 CuO 物种存在。低温峰归属为无定形的氧化铜的还原,而高温峰归属为体相氧化铜的还原^[22]。Cat C 也只有一个还原峰,峰温非常接近纯的铜锌氧化物,说明在干混状况下分子筛基本上对 CuO 的还原没有影响。

2.3 活性评价的实验结果

实验结果表明,533 K 时,从不同制备方法制得的催化剂的产物分布情况可看出,尽管 4 种催化剂的组成完全一样,但由于制备方法的不同导致活性有很大的差别。533 K 时,其活性高低顺序为: Cat A > Cat C > Cat B > Cat D。

从 Cat D 的产物分布可以看出,其甲醇选择性几乎为零。说明 Cat D 的酸性很强,生成的甲醇几乎全部脱水转化为二甲醚,甲醇脱水速率远大于甲醇合成速率,甲醇合成是速控步骤^[24]。从产物选择性上还可看出,与 Cat A, Cat B, Cat C 相比, Cat D 的 C_2 的选择性明显偏高,而二甲醚的选择性下降。这说明二甲醚在 Cat D 上发生了深度脱水反应^[25,26]。伴生的水和 CO 发生了变换反应^[27]又导致了产物中 CO_2 含量的增加。由于二甲醚深度脱水反应是在强酸中心上进行^[26],因此, Cat D 相比于其它 3 种催化剂,有更多的强酸中心。而其它 3 种催化剂由于两种组分的紧密接触,在催化剂制备或还原过程中,金属离子和脱水组分发生了相互作用,可能是通过离子交换,金属离子取代了原来部分 H 离子的位置,也可能有部分金属进入分子筛的孔道,堵塞了部分孔口,因此导致强酸中心遭到抑制,二甲醚的深度脱水反应并不明显。

Cat A 的二甲醚选择性与 Cat C 相近, Cat A 上两种组分的接触程度大于 Cat C,其脱水组分的活性仍然得到很好的保持。Cat A 的 CO 转化率明显大于 Cat C,这说明水热处理对于铜锌前体是一种有效的老化过程,能明显促进甲醇的生成。在水热条件下,铜锌的活性中心的前体不但没有遭到破坏,相反,却使得铜锌更好的分散。铜锌前驱可能存在于一个溶解和沉淀的动态平衡过程,这会使沉淀更趋向分散,铜锌粒子相应变小,铜锌界面产生更多的活性中心,铜锌之间的协同作用更好的发挥, Herman 等^[28-30]的研究发现,随铜锌接触程度的提高, Zn 向 Cu 的电子传递也在增强。本课题组也单独考察了水热处理制备的甲醇催化剂的性能,证明其确实能明显提高甲醇的收率。

Cat B 与 Cat C 相比,两种组分的接触也更为紧密^[9],但从产物分布上来看,甲醇选择性明显高于其它 3 种催化剂,说明其脱水活性中心遭到抑制。一般认为,甲醇脱水生成二甲醚是在弱酸中心上进行^[9,25,31]。结合 XRD 和 TPR 实验结果,作者认为,在 Cat B 上,甲醇合成组分的分散是不均匀的,在煅烧或还原过程中,不仅使强酸中心遭到抑制,而且可

会影响部分弱酸活性中心的活性。这种情况在 Cat A 上并没有明显发生,这可能是因为 Cat A 中的铜锌金属粒子小和高分散最大限度的减少这种负面的影响。

从4种催化剂上 CO 转化率随温度的变化趋势可以看出,4种催化剂的 CO 转化率都随温度的升高而增加,但随反应温度的升高,由于热力学平衡的限制,增加的趋势明显变缓,在 553 K 时,几种催化剂上的 CO 转化率比较接近。CO 总的转化速率受制于金属组分上的甲醇合成速率、甲醇脱水速率以及原料和产物的扩散速率,而这些步骤都明显受到催化剂制备方法的影响。水热处理的催化剂 Cat A 的活性明显高于其它方法制备的催化剂。湿混法制备的 Cat B 的活性不如干混法制备的 Cat C。采用两种组分分别打片后混合制备的 Cat D 的活性最差,这是因为由于两种活性中心没有紧密的接触,使得生成的甲醇不能快速扩散到酸性中心上发生脱水反应,因此,不能有效地促进 CO 加氢合成甲醇反应平衡向右移动。

从二甲醚的选择性和收率随温度的变化曲线可以看出,在 Cat A, Cat B, Cat C 上,二甲醚选择性和收率都先随温度的升高而增加,在高温区都略有下降,533 K 左右二甲醚的选择性和收率最高。催化剂的活性高低顺序依次为:Cat A > Cat C > Cat B。而两种组分分别打片然后混合制备的 Cat D 在 513 K 时的二甲醚选择性比其它催化剂高得多,说明由于 Cat D 酸中心多,酸强度大,甲醇脱水速率比其它催化剂快得多;但随温度的升高,二甲醚的选择性大幅度下降,这是二甲醚深度脱水生成烃类造成的。

结论

(1) 制备方法对催化剂的反应性能有很大的影响。

(2) 水热处理方法是一种有效的老化方法,可明显提高催化剂的活性,原因在于催化剂的甲醇合成活性的提高,脱水性能保持。

(3) 铜锌和分子筛之间存在相互作用,使分子筛的强酸中心活性遭到抑制。

(4) 高分散(铜锌之间、铜锌与分子筛)对于合成汽油二甲醚催化剂是非常重要的。

参考文献

Guangyu Cai, Zhongmin Liu, Renmin Shi, et al. *Appl Catal, A*, 1995, 125: 29 ~ 38
Shikada T, Fujimoto K, Niyauchi M, et al. *Appl Catal, A*, 1983, 7:

361 ~ 368
3 Fleisch T H, Basu A, Gradassi M J, et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1984, 107: 117 ~ 125
4 Qingjie Ge, Youmei Huang, Fengyan Qiu. *React Kinet Catal Lett*, 1998, 63: 137 ~ 142
5 Grzesik M, Skrzypek J. *Stud Surf Sci Catal*, 1999, 122: 407 ~ 410
6 Zheng Xiaoming, Fei Jinhua, Hou Zhaoyin. *Chin J Chem*, 2001, 19: 67 ~ 72
7 Fujimoto K, Asami K, Shikada T, et al. *Chem Lett*, 1984, 2: 051 ~ 2 054
8 Li J L, Zhang X G, Inui T. *Appl Catal, A*, 1996, 147: 23 ~ 33
9 Qingjie Ge, Youmei Huang, Fengyan Qiu, et al. *Appl Catal, A*, 1998, 167: 23 ~ 30
10 Meilin Jia, Wenzhao Li, Hengyong Xu, et al. *Catal Lett*, 2002, 84 (1 ~ 20): 31 ~ 35
11 Qi Gongxin, Zheng Xiaoming, Fei Jinhua, et al. *J Mol Catal A: Chem*, 2001, 176: 195 ~ 203
12 郭宏吉, 齐化多, 徐三魁等. 天然气化工, 2000, 25(5): 36 ~ 39
13 房德仁, 刘中民, 黎晓琼等. 石油化工, 2004, 33(7): 622 ~ 625
14 Chinchin G C, Waugh K C, Whan D A. *Appl Catal, A*, 1986, 25: 101 ~ 107
15 Chinchin G C, Spencer M S, Waugh K C, et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1987, 83: 2 193 ~ 2 212
16 Rasmussen P B, Holmblad P M, Askgaard C V, et al. *Catal Lett*, 1994, 26: 373 ~ 381
17 Burch R, Chappel R J, Golunski S E. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1989, 85: 3 569 ~ 3 578
18 Burch R, Golunski S E, Spencer M S. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1990, 86: 2 683 ~ 2 691
19 Yoshihara J, Campbell C T. *J Catal*, 1996, 161: 776 ~ 782
20 Chen H Y, Lau S P, Chen L, et al. *Appl Surf Sci*, 1999, 152: 193 ~ 199
21 Joo Oh Shim, Jung Kwang Doeg, Han Sung Hwan, et al. *Appl Catal, A*, 1996, 135: 273 ~ 286
22 Grame J M, Ivan H H, Philippa J R U, et al. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1998, 94: 593 ~ 600
23 Fierro G, Jacono M L, Inversi M, et al. *J Catal*, 1994, 148: 709 ~ 721
24 Mao Dongsan, Yang Weimin, Xia Jianchao, et al. *J Catal*, 2005, 230: 140 ~ 149
25 Takeguchi T, Yanagisawa K, Inui T, et al. *Appl Catal, A*, 2000, 192: 201 ~ 209
26 Jun K W, Jung M H, Rao K S R, et al. *Stud Surf Sci Catal*, 1998, 114: 447 ~ 450
27 Newsome D. *Catal Rev Sci Eng*, 1980, 21(2): 275 ~ 318
28 Herman R G, Klier K, Simmons G W, et al. *J Catal*, 1979, 56: 407 ~ 429
29 Okamoto Y, Fukino K, Imanaka T, et al. *J Phys Chem*, 1983, 87: 3 747 ~ 3 754
30 Okamoto Y, Kukino K, Imanaka T, et al. *J Chem Soc Chem Commun*, 1982, 1 405 ~ 1 407
31 Xu M, Lunsford J H, Goodman D W, et al. *Appl Catal, A*, 1997, 149: 289 ~ 301