

# 合成气催化合成甲醇 Cu 基催化剂的研究

张顺利 贾懿曼 王 鹏 戚 涛 谭晓婷 郭战英 王宪贵 董 玲 舒新前

(中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院 北京 100083)

**摘要:** 介绍了合成气催化合成甲醇 Cu 基催化剂的制备方法——沉淀法,并指出在制备过程中为避免催化剂失活应注意的问题。介绍了 3 种 Cu 基催化剂的活性中心模型,分别为:  $\text{Cu}^0$ 、 $\text{Cu}^+$  及  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$  模型。详细介绍了催化剂合成甲醇的反应机理: CO 机理、 $\text{CO}_2$  机理和 CO 与  $\text{CO}_2$  混合反应机理。最后对甲醇合成催化剂制备提出了改进意见。

**关键词:** 合成气; Cu 基催化剂; 甲醇

中图分类号: TD849

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2011)05-0056-03

甲醇是一种重要的有机化工原料,随着能源的日益消耗,甲醇作为潜力巨大的车用燃料和燃料电池燃料,有着极大的发展前景,因此研究和探索合成甲醇的工艺和原理在国内外一直备受重视<sup>[1-2]</sup>。自 20 世纪 60 年代英国 ICI 公司成功推出 Cu 基催化剂 ( $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 以来,Cu 基催化剂在合成气制甲醇的工艺过程中就发挥了重要作用<sup>[3-5]</sup>。Cu 基催化剂与锌铬催化剂相比,虽然在低温、低压、高活性方面有着极大优势,但是 Cu 基催化剂在热稳定性、抗毒性及机械强度等方面仍存在问题。笔者综述了近几年 Cu 基甲醇合成催化剂的研究进展,从制备方法、活性中心、失活以及反应机理方面对其进行了讨论,并展望了其发展趋势。

## 1 制备方法

一般采用沉淀法制备 Cu 基催化剂<sup>[6]</sup>,制备过程包括沉淀、老化、过滤、洗涤、干燥、焙烧、压片成型以及反应过程中的还原活化等,其中沉淀、老化和还原起关键的作用。

沉淀过程是催化剂制备的决定性过程。林胜达等<sup>[7]</sup>研究不同沉淀方法对 Cu 基催化剂性能的影响,认为采用分步沉淀法制备的催化剂活性要高于并流共沉淀法和两步沉淀法。沉淀过程中沉淀剂的选择、温度及酸碱条件等的极小变化都可能对催

化剂性能产生极大影响。Li Jinlu 等<sup>[8]</sup>研究发现,若 pH 值不同则会得到不同的沉淀物。

老化过程的条件控制也是至关重要的,因为老化不仅表现为晶粒的增长,沉淀物的颜色和组分也都会发生变化。

还原阶段是形成 Cu 基催化剂的重要阶段,由于 Cu 基催化剂的还原反应为放热反应,在一定温度下 CuO 的还原反应很激烈,温度控制不好易出现局部过热,导致催化剂晶格长大、活性降低,甚至全部失活。因此在整个还原过程中,既要确保催化剂床层温度均匀,还需要保证还原过程中的压力和  $\text{H}_2$  含量稳定。

## 2 活性中心

目前关于 Cu 基催化剂的活性中心主要有 3 个观点,即以 ICI 为代表的  $\text{Cu}^0$  中心模型,以 Klier K. 为代表的  $\text{Cu}^+$  中心模型和其他学者的  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$  模型。

### 2.1 $\text{Cu}^0$ 中心说

以 ICI 为代表的观点认为, $\text{Cu}^0$  是合成甲醇 Cu 基催化剂的活性中心。丹麦 Topsoe 公司的研究人员利用先进的原位 MS、XRD 和 QEXAFS 等手段,发现金属 Cu 是催化剂活性中心<sup>[9]</sup>。Burch 等通过对 Cu 基催化剂的活性与表面金属 Cu 的关系的研

收稿日期:2011-04-21 责任编辑:孙淑君

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2010YH07)

作者简介:张顺利(1987—),男,山东枣庄人,现为中国矿业大学(北京)在读硕士研究生。通讯作者:舒新前。

究,发现高分散的  $\text{Cu}^0$  是催化剂合成甲醇的活性中心<sup>[10]</sup>。陈实等<sup>[11]</sup>利用原位 XRD, XPS 测定了  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在反应中的铜物种,发现在还原及催化反应中只检测到了  $\text{Cu}^0$ , 而没有  $\text{Cu}^+$  和  $\text{ZnO}$  溶体,并且发现催化剂的活性和  $\text{Cu}^0$  有着良好的线性关系,研究认为  $\text{Cu}^0$  是催化反应的活性中心。

## 2.2 $\text{Cu}^+$ 中心说

以 Klier K.<sup>[12]</sup> 为代表的观点认为,  $\text{Cu}^+$  是甲醇合成的催化活性中心,并且  $\text{Cu}^+$  被还原成为  $\text{Cu}$  是  $\text{CO}$  加氢合成甲醇催化剂失活的主要原因。胡云行等<sup>[13]</sup>根据电价补偿原理,认为  $\text{Cu}^+$  是  $\text{CO}$  加氢合成甲醇催化剂的活性中心。陈文凯等<sup>[14]</sup>利用 XRD 技术对合成甲醇的  $\text{Cu}$  基催化剂进行了表征,研究表明具有较高活性的催化剂( $\text{CuCl}$  或铜铬氧化物催化剂)均具有较多的  $\text{Cu}^+$ , 认为反应的活性中心更有可能是  $\text{Cu}^+$ 。

## 2.3 $\text{Cu}^0-\text{Cu}^+$ 中心说

研究人员采用 XPS, TPD 和 TPR 等技术,研究发现在低  $\text{CuO}$  含量(小于 30%) 催化剂中,活性中心是溶在  $\text{ZnO}$  中的  $\text{Cu}^{2+}$  还原后形成二维表面的  $\text{Cu}^0-\text{Cu}^+$  层或溶在  $\text{ZnO}$  晶格中的  $\text{Cu}^0-\text{Cu}^+$ 。国内大连物化所采用原位 TPR 技术,证实了合成气催化合成甲醇反应中存在  $\text{Cu}^+$ , 从而建立了氧化还原循环的  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^0$  活性中心模型。

经过国内外研究者的研究,目前基本认为  $\text{Cu}^+-\text{Cu}^0$  是甲醇合成的活性中心,  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$  在  $\text{Cu}^+$  (或  $\text{Cu}^0$ ) 上活化。

## 3 失 活

$\text{Cu}$  基催化剂的失活原因包括催化剂表面烧结、中毒或物理破坏。

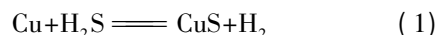
### 3.1 烧 结

$\text{Cu}$  基催化剂的活性与其比表面积存在线性关系,若催化剂的比表面积减少,则会致使催化剂的活性位减少,因此催化剂的表面烧结极易导致  $\text{Cu}$  基催化剂失活<sup>[15]</sup>。根据 Hughs 总结的部分金属热稳定性规律:  $\text{Ag} < \text{Cu} < \text{Au} < \text{Pd} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Co} < \text{Pt} < \text{Rh} < \text{Ru} < \text{Ir} < \text{Os} < \text{Re}$ , 可知  $\text{Cu}$  基催化剂的热稳定性较差。研究发现如果在  $\text{Cu}$  基催化剂中加入第三组分,如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 则可以提高催化剂的热稳定性,因此,催化剂的烧结可以通过优化催化剂组分得到改善。

## 3.2 中 毒

铜基催化剂的中毒主要有硫中毒、氯中毒。

$\text{Cu}$  基催化剂的硫中毒,主要指来源于原料气中的  $\text{H}_2\text{S}$  极易与铜化合,生成不可再生的永久性毒物,造成催化剂永久失活。反应如下:



氯来源于原料气中的  $\text{HCl}$ , 易与活性  $\text{Cu}$  形成低沸点的化合物。这种化合物具有低挥发性,在催化剂表面发生迁移,使得  $\text{Cu}$  晶粒变大,因此极少量的氯就能够破坏催化剂的表面结构,对催化剂造成永久性的毒害,其毒害作用比硫更强。

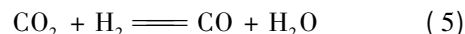
## 3.3 物理破坏

物理破坏主要指催化剂微孔结构被积碳堵塞以及催化剂在反应过程中由于不正当操作引起的磨损。

总之,催化剂失活不仅仅表现为催化剂的比表面积降低,催化剂的孔结构、孔容及孔隙率也会发生变化,从而影响催化剂的活性。

## 4 反应机理

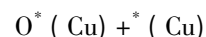
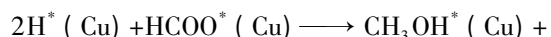
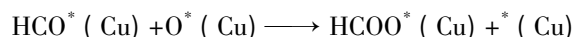
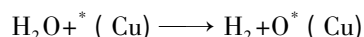
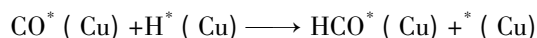
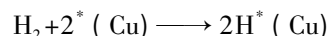
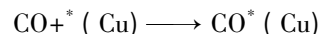
$\text{Cu}$  基催化剂合成甲醇的反应,一般认为有如下主要反应:



随着研究的逐渐深入,目前普遍认为  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  都可能是合成甲醇的前体。国内主要有以下 3 种反应机理。

### 4.1 $\text{CO}$ 机理

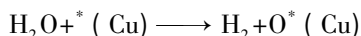
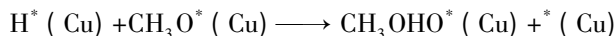
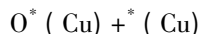
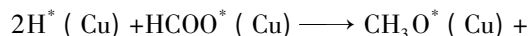
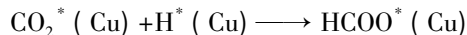
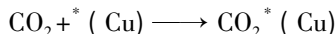
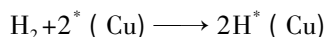
陈鸿博等<sup>[16]</sup>研究认为在甲醇合成反应中有甲酸基存在,并且提出了吸附氧,认为  $\text{H}_2$  是在  $\text{Cu}$  上吸附而不是在  $\text{ZnO}$  上。提出如下  $\text{CO}$  反应机理:



### 4.2 $\text{CO}_2$ 机理

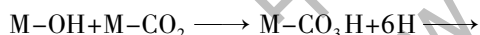
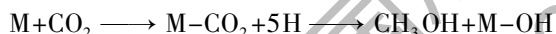
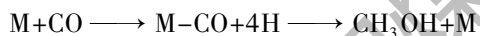
研究发现在合成气中加入适量  $\text{CO}_2$  能够有效

提高甲醇产率,认为  $\text{CO}_2$  首先吸附在 Cu 表面形成甲酸盐物种,然后加氢生成甲醇。对此孙琦等<sup>[17]</sup>提出如下  $\text{CO}_2$  反应机理:



#### 4.3 CO 与 $\text{CO}_2$ 混合反应机理

目前普遍认为,合成气合成甲醇体系存在多个动力学独立反应,不能简单地判定甲醇仅由 CO 或  $\text{CO}_2$  生成, $\text{CO}_2$  在反应中吸附于 Cu 上,可以加氢形成新的中间物——表面甲酸盐,其加氢生成甲醇后,在表面留下表面羟基,CO 插入表面羟基重新形成表面甲酸盐,形成了新的  $\text{CO} + \text{H}_2$  合成甲醇的循环体系,并且原有体系继续存在,构成了甲醇多途径反应机理。对此陈实等<sup>[18]</sup>提出了如下混合反应机理:



## 5 结 语

合成甲醇的催化剂改进可以从以下几方面着手:①高机械强度、高热稳定性、高比表面积催化剂载体的开发制备;②研究制备低温、低能耗、高活性、热稳定良好的催化剂;③提高反应的单程转化率;④进一步研究确定合成气催化合成甲醇的反应机理;⑤研究催化剂的失活机理,以提高催化剂的稳定性。

参考文献:

- [1] 储伟,吴玉塘,罗仕忠,等.低温甲醇液相合成催化剂及工艺的研究进展[J].化学进展,2001,13(2):128-134.
- [2] 谷小虎,曹敏,王兰甫,等.中国煤制甲醇产业现状[J].洁净煤技术,2008,14(6):5-7.

- [3] 张建祥,赵彦巧,陈吉祥,等. $\text{CO}_2$ 加氢合成甲醇及二甲醚研究进展[J].天然气化工,2004,29(6):43-46.
- [4] Carnes C. L., Klabunde K. J.. The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 194(1-2): 227-236.
- [5] 高俊文,张勇,霍尚义.国内外合成甲醇催化剂研究进展[J].工业催化,1999(5):9-17.
- [6] 栾友顺,葛庆杰,徐恒泳.合成气制甲醇铜基催化剂的研究新进展[J].天然气化工,2006,31(2):72-78.
- [7] 林胜达,唐浩东,吕兆坡,等.沉淀方法对铜基甲醇合成催化剂前驱体及其性能的影响[J].催化学报,2010,31(10):1257-1262.
- [8] Li Jinlu, Inui T.. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides precipitated at different pHs and temperatures [J]. Applied Catalysis A: General, 1996, 137(1): 105-117.
- [9] Grunwaldt J. D., Molenbroek A. M., Topsøe N. Y., et al. In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2000, 194(2): 452-460.
- [10] Burch R., Golunski S. E., Spencer M. S.. The Role of Hydrogen in Methanol Synthesis over Copper Catalyst [J]. Catalysis Letter, 1990, 5(1): 55-60.
- [11] 陈实,朱起明,刘殿求,等.低压合成甲醇 Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的表面表征与二氧化碳作用的研究[J].石油学报(石油加工),1987,3(4):22-29.
- [12] Herman R. G., Klier K., Simmons G. W., et al. Catalytic synthesis of Methanol from  $\text{CO}/\text{H}_2$ : 1. phase composition, electronic properties, and activities of the Cu/ZnO/ $\text{M}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1979, 56(3): 407-429.
- [13] 胡云行,黄爱民,蔡俊修,等.雾化高温分解法铜基甲醇合成催化剂的活性位[J].催化学报,1993,14(6):415-419.
- [14] 陈文凯,杨迎春,刘兴泉,等.低温液相合成甲醇铜基催化剂的表征[J].分子催化,2002,16(4):289-292.
- [15] 国海光,韩文锋,沈菊李,等.铜基合成甲醇催化剂失活研究进展[J].工业催化,2003,11(3):39-42.
- [16] 陈鸿博.合成甲醇的反应机理研究[D].厦门:厦门大学,1986.
- [17] 孙琦,张玉龙,马艳,等. $\text{CO}_2/\text{H}_2$ 和 $(\text{CO}/\text{CO}_2) + \text{H}_2$ 低压合成甲醇催化过程的本质[J].高等学校化学学报,1997,18(7):1131-1135.
- [18] 陈实,李晋鲁,朱起明,等.合成气燃料甲醇的基础研究[J].清华大学学报,1987,3(1):23-30.

(下转第 89 页)

- [4] ASTM D 5373-02 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke [S].
- [5] 曲刚莲, 马果花, 刘国宏, 等. 元素分析在鉴定尼泊金酯类化合物中的应用[J]. 分析实验室, 2008, 27( S1): 406-407.
- [6] 崔杰华, 祁彪, 王颜红. 植物样品中稳定碳同位素的 EA-IRMS 系统分析方法[J]. 质谱学报, 2008, 29( 1): 24-29.
- [7] 李志鹏, 潘根兴, 李恋卿, 等. 水稻土和湿地土壤有机碳测定的 CNS 元素分析仪法与湿消化容量法之比较[J]. 土壤, 2008, 40( 4): 580-585.
- [8] 王爱军, 陈坚, 李东义, 等. 泉州湾海岸湿地沉积物 C、N 的空间变化[J]. 环境科学, 2007, 28( 10): 2361-2368.
- [9] 杨培秀, 林木松. CHN-2000 元素分析仪在实验中出现的問題与对策[J]. 煤质技术, 2001( 5): 31-32.
- [10] 胡雄, 李洋冰, 来建宾, 等. 用 Vario micro cube 元素分析仪测定干酪根样品中的氧元素[J]. 化工时刊, 2010, 24( 4): 42-45.
- [11] 5E CHN2000 元素分析仪说明书[Z].
- [12] 李英华. 煤质分析应用技术指南[M]. 北京: 中国标准出版社, 1999: 329-348.

## Influence of sample weight on measurement results by infrared-thermoconductive method

LI Ting<sup>1, 2</sup>

(1. China National Center for Quality Supervision and Test of Coal, Beijing 100013, China;

2. Coal Analysis Laboratory, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to get more accurate results of coal quality which is tested by infrared-thermoconductive method, statistically analyze the precision and accuracy of the results, find that sample weight greatly influences the measurement results. The results show that the measured values of C and H decline with the increasing of sample weight, while the measured values of N has no obvious trend. While the sample weight are 70~90 mg, the precision and accuracy of C, H, N measured values all meet the demand.

**Key words:** infrared-thermoconductive method; C, H, N; sample weight; demarcate; drift correction

(上接第 58 页)

## Research on copper-based catalyst of methanol synthesis

ZHANG Shun-li, JIA Yi-man, WANG Peng, QI Tao, TAN Xiao-ting,

GUO Zhan-ying, WANG Xian-gui, DONG Ling, SHU Xin-qian

(College of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

**Abstract:** The copper-based catalysts which are widely used for methanol synthesis were studied. Introduce the preparation method of those catalysts, precipitation method. Emphasize points for attention during preparation preventing catalysts deactivation. Investigate three kind of active center models of copper-based catalysts, which are  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+$  models. Introduce in detail methanol synthesis reaction mechanism, which are CO mechanism,  $\text{CO}_2$  mechanism, CO mixing  $\text{CO}_2$  mechanism. At last, provide improvement suggestions for catalysts preparation.

**Key words:** synthesis gas; copper-based catalyst; methanol