

乙酸加氢制乙醇催化剂 Pt-Sn/Al₂O₃-CaSiO₃ 的研究

付长亮*, 刘彦平, 刘 萌, 王焯筠, 姜巧娟

(郑州工程学院, 应用化工郑州市重点实验室, 河南 郑州 450044)

摘要:为提高 Pt-Sn 催化剂对乙酸加氢制乙醇反应的活性及选择性,以 Al₂O₃-CaSiO₃ 为载体,采用浸渍法制备不同 Pt 和 Sn 质量分数的乙酸加氢催化剂,对催化剂的物性结构和形貌进行了表征,并考察了其在乙酸加氢制乙醇反应中的性能。结果表明,Pt 和 Sn 质量分数都为 1% 的催化剂,载体的晶相结构无变化,表面特征较好,具有最好的反应活性及乙醇选择性。在反应温度为 275℃,压力为 3 MPa,液体质量空速为 0.66 h⁻¹,氢气与乙酸摩尔比 $n(\text{H}_2)/n(\text{HOAc})=10$ 的条件下,乙酸的转化率达 73%,乙醇的选择性达 70%。

关键词:乙酸;加氢;乙醇;乙酸乙酯

中图分类号:TQ214

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0121-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.029

Research on Pt-Sn/Al₂O₃-CaSiO₃ catalyst for hydrogenation of acetic acid to ethanol

FU Chang-liang*, LIU Yan-ping, LIU Meng, WANG Zhuo-yun, JIANG Qiao-juan

(Zhengzhou Key Laboratory of Applied Chemical Industry, Zhengzhou Institute of Technology, Zhengzhou 450044, China)

Abstract: In order to improve the activity and selectivity of Pt-Sn catalysts on the hydrogenation of acetic acid to make ethanol, a series of Pt-Sn/Al₂O₃-CaSiO₃ catalysts with different metal content are prepared by the impregnated method using Al₂O₃-CaSiO₃ as carrier. The properties, structure and morphology of the prepared catalysts are characterized, and their performances in the hydrogenation of acetic acid to make ethanol are also studied. The results show that the catalyst with mass fraction of both Pt and Sn both being 1% remains unchanged in crystalline structure of carrier, and has better surface characteristics and the best hydrogenation activity, and supplies the best ethanol selectivity. The conversion of acetic acid and the selectivity of ethanol reach 73% and 70% respectively under the conditions of 275℃, 3 MPa, WHSV at 0.66 h⁻¹ and the mole ratio of H₂/HOAc being 10:1.

Key words: acetic acid; hydrogenation; ethanol; ethyl acetate

煤经合成气、甲醇、乙酸制燃料乙醇的生产路线得到了广泛的重视^[1-4]。目前,此路线的重要难题是乙酸加氢制乙醇反应的实现。研究倾向于用负载金属活性组分的固体催化剂,以非均相催化法来完成^[5]。研究发现,对乙酸加氢有催化作用的金属有 Pt、Pd、Ru、Ir、Rh、Fe、Co、Cu 等,可用的载体有 SiO₂、TiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 等^[6]。已报道的催化剂,由于乙酸转化率低,乙醇选择性差,反应条件苛刻等原因,未能达到工业应用要求^[7-8]。笔者采用添加了碱性 CaSiO₃ 的活性 Al₂O₃ 为载体,以浸渍法制备了不同 Pt 和 Sn 质量分数的乙酸加氢催化剂,并对所得催化剂进行表征,对金属间相互作用及其加氢反应性能进行评价。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将一定量 CaSiO₃(5%) 固体粉末和活性 Al₂O₃ 粉末混合均匀,加去离子水搅拌、静置,然后干燥、煅烧、挤压得到 40~60 目的固体载体颗粒。用浸渍法

将 Pt 和 Sn 的盐溶液负载于制得的载体上,经过干燥、焙烧等程序得到不同 Pt 和 Sn 质量分数的催化剂。标记不同 Pt 和 Sn 质量分数的催化剂为 0、1、2、3、4、5、6、7,对应的催化剂为 Al₂O₃-CaSiO₃(载体)、2Pt/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 2%、Sn 0%)、1.25Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 1.25%、Sn 1%)、1Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 1%、Sn 1%)、0.75Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 0.75%、Sn 1%)、2Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 0%、Sn 2%)、1Pt-1.25Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 1%、Sn 1.25%)、1Pt-1.5Sn/Al₂O₃-CaSiO₃(含 Pt 1%、Sn 1.5%)。

1.2 催化剂表征

采用美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 型吸附仪测定样品的物理吸附性能。样品于 200℃、133 Pa 条件下脱气 4 h,用氮气吸附容量法进行样品的比表面测试,按 BET 法计算结果。

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪进行样品的物相分析,CuKα 为射线源,扫描电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描步长

0.02°,按谢乐(Scherrer)公式计算晶粒大小。

采用日本 HITACHI 公司生产的 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察表面形貌,样品颗粒清除多余的粉末,固定在样品夹内进行分析。

1.3 催化剂评价

在固定床反应器恒温段装填催化剂 5 mL,通入氢气,升温到设定温度并保持 4 h,完成还原活化。然后按反应条件通入乙酸和氢气进行反应。

液体产物收集计量并用安捷伦色谱 GC7890A 进行自动进样分析,HP-PLOTQ 毛细管柱,进口和检测器温度均为 250°C,面积归一法定量。

2 结果与讨论

2.1 活性组分含量

在不同金属质量分数下,催化剂的活性数据如表 1 所示。由表 1 可以看出,单纯的 Pt(1 号)或 Sn(5 号)催化剂活性都很差,双金属催化剂的活性优于单金属催化剂。当 Sn 的质量分数为 1%(2、3、4 号)时,Pt 的质量分数为 1%,活性最好。当 Pt 的质量分数为 1%(3、6、7 号),Sn 的质量分数为 1%时,

表 1 不同金属质量分数对催化剂的活性影响

催化剂	1	2	3	4	5	6	7
X/%	19.15	50.85	71.28	44.30	19.03	58.68	57.64
S _{EiOH} /%	28.88	72.80	76.69	49.68	16.41	75.11	55.74
S _{EiOAc} /%	29.45	13.54	12.15	19.93	22.37	13.43	11.98

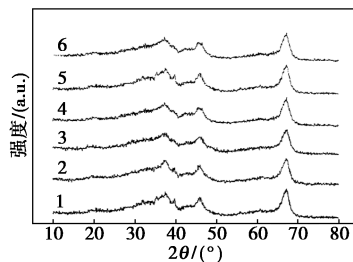
注:S_{EiOH}为乙醇选择性;S_{EiOAc}为乙酸乙酯选择性。

催化剂活性最好。因此,催化剂中合适的双金属质量分数都为 1%。

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 X 射线衍射分析

不同催化剂样品的 XRD 图谱如图 1 所示。



1—Al₂O₃-CaSiO₃; 2—2Pt/Al₂O₃-CaSiO₃;

3—1.25Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃; 4—1Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃;

5—0.75Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃; 6—2Sn/Al₂O₃-CaSiO₃

图 1 催化剂样品的 XRD 图谱

由图 1 可以看出,5 个催化剂样品的特征衍射峰与载体的基本相似,没有出现 Pt、Sn 的衍射峰,这是由于载体上负载的活性金属质量分数太低且高度分散。说明浸渍法制备过程中浸渍活性组分对载体原来的晶相结构不产生影响。

2.2.2 比表面分析

各催化剂样品的比表面和孔结构特性如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着活性组分的加入,催化剂的比表面积、孔容积、平均孔径均有减小的趋势,主要是因为介孔具有较强的毛细管力,将活性组分吸

(上接第 120 页)

[5] 王倩,龙湘云,聂红.氮化物对 NiW/Al₂O₃ 上 DBT 和 4,6-DMDBT 加氢脱硫反应活性的影响[J].石油炼制与化工,2011,42(4):30-33.

[6] 谢莉莉,陈旬,王绪绪,等.氯化咪唑基离子液体对柴油中含氮化合物选择性脱除作用研究[J].无机化学学报,2008,24(6):919-925.

[7] 李少凯,李琳璐,沈健,等.USY 吸附脱除页岩柴油中的碱性氮[J].辽宁石油化工大学学报,2013,33(1):22-24.

[8] 王云芳,刘伟,袁倩,等.焦化柴油氧化萃取脱氮技术研究[J].应用化工,2011,40(8):1430-1433.

[9] 葛冬梅,马守涛,李瑞峰,等.焦化柴油络合脱氮剂的开发和性能评价[J].石油炼制与化工,2011,42(6):40-44.

[10] Eun S H, Alexey Z, Jelliarko P, et al. Zn-Containing ionic liquids for the extractive denitrogenation of a model oil: A mechanistic consideration[J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 3032-3038.

[11] Rashid A, Masroor A, Gao S R, et al. Extractive denitrogenation of fuel oils using ionic liquids: A review[J]. RSC Advances, 2016, 6: 93932-93946.

[12] 胡玲玲,李文深,刘洁.离子液体脱除油品中氮化物的研究进展[J].应用化工,2015,44(10):1941-1945.

[13] 林赛燕,刘丹,王红,等.酸性离子液体萃取脱除焦化柴油中碱性氮化物[J].石油化工高等学校学报,2012,25(1):8-12.

[14] 金昌磊,吕燕,苑丽质,等.酸性离子液体脱除柴油中碱性氮的研究[J].唐山学院学报,2010,23(6):74-76.

[15] Wang H, Xie C X, Yu S T, et al. Denitrification of simulated oil by extraction with H₂PO₄-based ionic liquids [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 286-290.

[16] Chen X C, Yuan S, Ahmed A Abdeltawab, et al. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using functional acidic ionic liquids [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 133: 187-193.

[17] 苏晓林,宋军,杨敬一,等.磷酸基咪唑离子液体脱除煤焦油柴油馏分中的氮化物[J].化工进展,2016,35(4):1081-1086.

[18] 赵地顺,孙智敏,李发堂,等.酸性离子液体萃取/催化二苯并噻吩氧化脱硫反应的优化[J].燃料化学学报,2009,37(2):194-198.

[19] 孙智敏.离子液体在燃料油催化氧化脱硫中的应用研究[D].天津:天津大学,2009. ■

表2 催化剂样品的结构性质

催化剂	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_p/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_p/$ nm
Al ₂ O ₃	210.05	0.470	13.59
Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	202.12	0.461	13.52
2Pt/Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	184.16	0.445	10.10
1.25Pt-1Sn/Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	178.69	0.455	10.1785
1Pt-1Sn/Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	180.56	0.376	8.3391
0.75Pt-1Sn/Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	180.97	0.378	8.3659
2Sn/Al ₂ O ₃ -CaSiO ₃	172.58	0.369	9.3678

附到介孔中,以及催化剂制备过程中,小的活性粒子分布在载体内表面所致。

2.2.3 透射电镜分析

载体 Al₂O₃-CaSiO₃ 在放大倍数分别为 5 000、10 000、20 000 和 40 000 下的场发射扫描电镜 (FESEM) 图谱如图 2 所示。

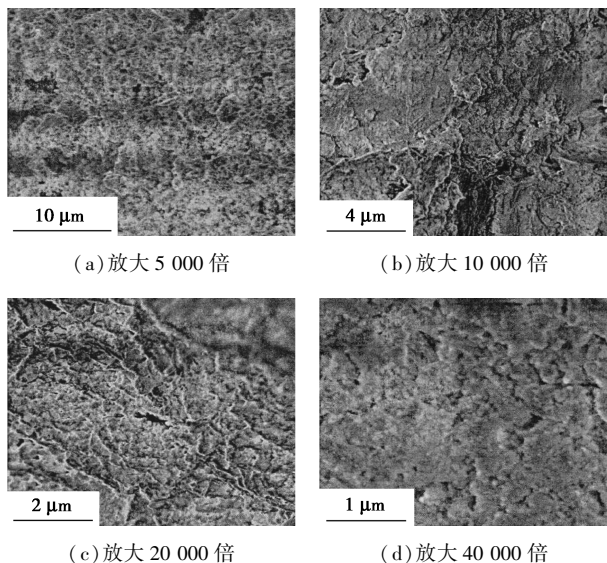
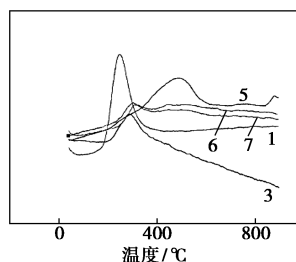


图2 Al₂O₃-CaSiO₃ 载体在不同放大倍数下的 FESEM 图

由图 2 可看出,载体表面较为粗糙,粒子与粒子之间存在着一定的间隙,这样的结构有利于活性金属组分 Pt、Sn 在其表面均匀分布。

2.2.4 金属相互作用分析

催化剂样品的程序升温还原结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Pt 的还原峰在 225℃,Sn 的还原峰在 475℃,他们组成的双金属催化剂的还原峰在 225℃和 475℃之间,且随着 Sn 质量分数的增加向高温方向移动。结合催化剂活性数据推测,当 Pt 和 Sn 的质量比在 1:1 时,可能形成一种中间物质,此中间物质在质量分数为 1% 时,具有较好的活性。



1—2Pt/Al₂O₃-CaSiO₃; 3—1Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃;
5—2Sn/Al₂O₃-CaSiO₃; 6—1Pt-1.25Sn/Al₂O₃-CaSiO₃;
7—1Pt-1.5Sn/Al₂O₃-CaSiO₃

图3 催化剂样品的 H₂-TPR 图谱

2.3 催化剂加氢性能

以 3 号 (1Pt-1Sn/Al₂O₃-CaSiO₃) 催化剂样品为例,评价了不同温度、压力、乙酸液体质量空速、氢气与乙酸摩尔比等操作条件对催化剂性能的影响。

2.3.1 反应温度的影响

当压力为 3 MPa,乙酸液体质量空速为 0.66 h⁻¹, $n(\text{H}_2)/n(\text{HOAc}) = 10$ 时,考察温度对催化剂性能的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着温度的升高,乙酸转化率 (X) 先增加后减小,在 250℃ 左右达到最大值,这符合典型可逆放热反应的特征。

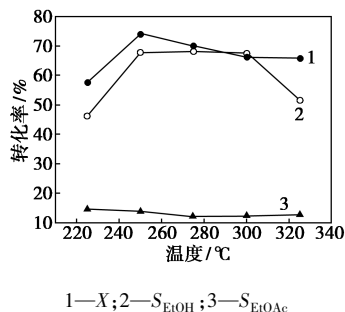


图4 不同反应温度下的反应性能

当温度升高时,乙醇选择性 (S_{EtOH}) 先增加后减小,在 275℃ 时达到极大值,而乙酸乙酯选择性 (S_{EtOAc}) 变化不大。

2.3.2 反应压力的影响

乙酸催化加氢制乙醇是分子数减少的可逆反应,从动力学和热力学两方面来看,加压有利于反应向正方向进行。当温度为 275℃,乙酸液体质量空速为 0.66 h⁻¹, $n(\text{H}_2)/n(\text{HOAc}) = 10$ 时,考察了压力对催化剂性能的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,随着压力的上升,乙酸的转化率 (X) 不断增加,但在压力为 3 MPa 之后,增加速率逐渐减慢;乙醇的选择性 (S_{EtOH}) 随着压力的升高而

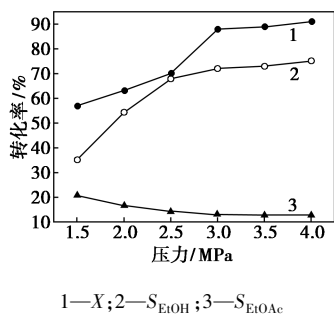


图 5 不同反应压力下的反应性能

增加;乙酸乙酯的选择性(S_{EtOAc})随着压力增大而减小。说明合适的压力能够促进目标产物乙醇的生成。

2.3.3 乙酸液体质量空速的影响

当反应温度为 275℃, 压力为 3 MPa, $n(H_2)/n(HOAc) = 10$ 时, 研究了催化剂上不同乙酸液体质量空速 ($WHSV$) 对催化剂性能的影响, 结果如图 6 所示。

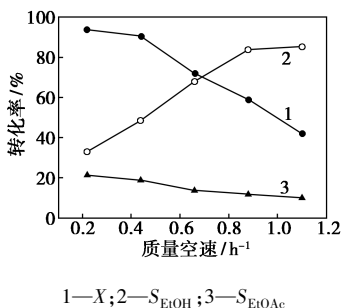


图 6 不同乙酸液体质量空速下的反应性能

由图 6 可以看出, 当乙酸液体质量空速 ($WHSV$) 由 $0.22 h^{-1}$ 增到 $1.10 h^{-1}$, 乙酸转化率(X) 逐渐减小, 这是由于原料在催化剂上的停留时间变短, 反应不够充分。随着液体质量空速的增大, 乙醇的选择性 (S_{EtOH}) 逐渐增加, 而乙酸乙酯的选择性 (S_{EtOAc}) 逐渐减小。如果乙醇的选择性按 70% 考虑, 此时对应的乙酸液体质量空速为 $0.66 h^{-1}$, 乙酸转化率为 73%。

2.3.4 氢气与乙酸摩尔比的影响

当温度为 275℃, 压力为 3 MPa, 乙酸液体质量空速为 $0.66 h^{-1}$ 时, 考察了不同的 $n(H_2)/n(HOAc)$ 对乙酸转化率和主产物选择性的影响, 结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 随着 $H_2/HOAc$ 摩尔比的增大, 原料乙酸的转化率 (X) 先增加后减小, 在 $n(H_2)/n(HOAc) = 10$ 时, 转化率达到最大, 为 87.23%; 随着 $n(H_2)/n(HOAc)$ 的增大, 乙醇的选

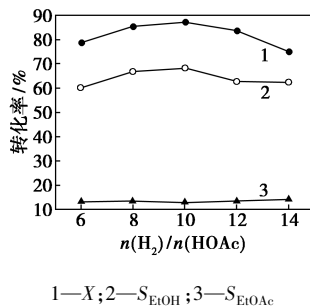


图 7 不同 $H_2/HOAc$ 摩尔比下的反应性能

择性 (S_{EtOH}) 也是先增加后减小, 当 $n(H_2)/n(HOAc) = 10$ 时, 达最大值; 乙酸乙酯的选择性 (S_{EtOAc}) 变化不明显。因此, $n(H_2)/n(HOAc)$ 选择 10 比较合适。

3 结论

(1) 当 Pt 和 Sn 在催化剂中的质量分数都为 1% 时, 催化剂的活性最好。

(2) 质量分数为 1%~2% 的金属加入量不会影响载体的晶相结构, 但随着 Pt 和 Sn 质量分数的增加, 催化剂的比表面积、孔容积、平均孔径均有减小的趋势。

(3) 乙酸加氢制乙醇的较合适反应条件为: 反应温度为 275℃, 压力为 3 MPa, 液体质量空速为 $0.66 h^{-1}$, $n(H_2)/n(HOAc) = 10$ 。此条件下乙酸的转化率为 73% 左右, 乙醇的选择性为 70% 左右。

参考文献

- [1] 陈磊. Cu-Fe 催化剂催化乙酸气相加氢反应的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015: 9-15.
- [2] 王振刚. Cu-Zn/Al₂O₃ 催化剂上醋酸间接加氢制乙醇本征动力学[D]. 北京: 北京化工大学, 2014: 9-13.
- [3] 张科. 乙酸气相加氢制乙醇催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014: 30-31.
- [4] 李振宇, 李顶杰, 黄格省, 等. 燃料乙醇发展现状及思考[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1457-1466.
- [5] 王利利, 张科, 刘宏伟, 等. 乙酸催化加氢制乙醇反应动力学研究[J]. 计算机与应用化学, 2012, (12): 1438-1441.
- [6] 汪海燕. 乙酸催化加氢制乙醇的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012: 21-24.
- [7] Johnston V J, Chen L Y, et al. Direct and selective production of ethanol from acetic acid utilizing a platinum/tin catalyst: US, 0029995[P]. 2011-01-06.
- [8] 胡英韬. Pt-Sn 催化剂的制备、表征及其在乙酸选择性催化加氢制备乙醇中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2013: 8-12.
- [9] 段艳, 史兵方, 赵金和, 等. 纳米 Ni-Mo 复合氧化物催化剂加氢脱氧性能研究[J]. 化学工程, 2017, 45(2): 56-60.
- [10] 马贵鹏, 马丽萍, 王倩倩, 等. Rh 添加剂对 Ni 基催化剂上 CH₄ 干重整的活性研究[J]. 化学工程, 2016, 44(11): 7-12. ■