

合成甲醇催化剂的新进展

朱明乔^{1,2} 吴廷华² 谢方友³

(1. 浙江大学生物工程与化学工程系, 浙江 杭州 310027;

2. 浙江师范大学物理化学研究所, 浙江 金华 321004;

3. 巨化集团公司发展规划部, 浙江 衢州 324004)

摘要:综述了合成甲醇的低温液相合成法、甲烷催化氧化法和二氧化碳催化加氢法等新工艺所使用的催化剂及其活性中心、催化反应条件和反应机理的研究近况。与传统的合成气合成甲醇技术相比,在催化剂性能、原料成本及发展前景等诸方面各有优点,提倡大力开发以二氧化碳或甲烷生产甲醇的绿色化学新工艺。

关键词:甲醇;催化剂;甲烷;二氧化碳;绿色化学

中图分类号:TQ223.12

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)03-0018-04

New progress in catalysts for preparation of methanol

ZHU Ming-qiao^{1,2}, WU Ting-hua², XIE Fang-you³

(1. Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

3. Development Planning Department, Juhua Group Corp., Quzhou 324004, China)

Abstract: Catalysts and their active centers, reaction conditions and the reaction mechanism about three reactions, which are used in methanol synthesis at lower temperature in liquid phase, carbon dioxide hydrogenation and methane oxidation, are reviewed. Compared with that of the traditional methanol synthesis technology, the catalytic performance, feed cost and prospect of the new technology of methanol synthesis are better in some aspects. Development of the new green technology for methanol synthesis from CH₄ or CO₂ is proposed.

Key words: methanol; catalyst; methane; carbon dioxide; green chemistry

甲醇是一种极其重要的化工原料,主要用于生产甲基叔丁基醚(MTBE)、二甲醚、甲醛、甲酸甲酯、醋酸及其衍生物、富马酯(DMF)、汽油等,还可用作潜在的车用醇醚燃料和燃料电池的燃料、甲醇植物生长促进剂等。早期合成甲醇的原料主要是煤或天然气,通过合成气两步法生产甲醇,常用催化剂需要较高的温度和压力才能获得较好的催化性能,而较高的温度和压力对CO的平衡转化率有约束作用,因此,人们发展了低温甲醇液相合成技术,以提高催化剂的活性和选择性。另外,两步法能耗高、单程转化率低,理想的方法是采用一步法即甲烷直接氧化合成甲醇。随着人们对绿色化学研究的深入及对地球温室效应的日益重视^[1],利用廉价CO₂进行化学

固定应用转化特别是催化加氢合成甲醇具有诱人的前景。目前主要有低温甲醇液相合成、甲烷直接氧化、CO₂催化加氢、超临界相合成、Star chem/ABB Lummus法、利用废塑料合成、荷兰Twente大学等新工艺^[2]。笔者重点介绍前3种工艺的催化剂和活性中心、催化反应工艺、反应机理的研究进展。

1 低温甲醇液相合成工艺

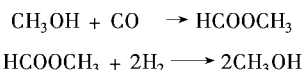
国外现有的工业合成甲醇的方法已达到相当高的水平,但单程转化率低(一般10%~15%),合成气净化成本高,反应气体的H₂/CO摩尔比大大高于化学计量比,大的循环比造成惰性组分的累积效应。为了克服这些缺点,20世纪70年代以来,人们进行

了大量的改进研究,开发出具有低温(90~180℃)、高活性、高选择性、无过热问题的催化剂体系,使生产过程在大于90%的高单程转化率和高选择性状态下操作。

1986年以来,中国、美国、日本、意大利等国的一些公司和研究机构先后申请了适合上述低温液相合成甲醇的若干催化剂体系专利^[3-4],这些催化剂体系一般是由过渡金属的阳离子盐和碱金属(或碱土金属)的醇盐或溶剂组成,可分为镍系、铜基、钴系、钨基和铈系催化剂等,前两者研究较多。它们在低温(如110℃左右)、低压(如4 MPa左右)条件下,不但活性较好,而且甲醇选择性也较高。中科院成都有机所研究的超细铜铬氧化物催化剂^[5],在90~150℃、3.0~5.5 MPa下,合成气的单程转化率达到90%,甲醇与甲酸甲酯的总选择性在98%以上,其中甲醇选择性达80%,甲醇时空收率达到80.4 g/(L·h)。美国Amoco公司和Brookhaven国家实验室联合开发的镍系催化剂^[6],在150℃、1~3 MPa下,合成气的单程转化率超过90%。

上述镍系和铜基催化剂体系,CO转化率对温度变化极为敏感,温度越低,达到相同转化率所需压力越小,由于单程转化率高于90%,也有可能使甲醇产物分离后的尾气不必循环而直接用作燃料。至于反应压力的影响,对于铜基催化剂,一般反应活性随压力的上升而增加,但选择性的变化趋势随催化剂不同而不同,如CuCl催化剂的甲醇选择性随压力的增加而明显上升,而Cu-Cr催化剂的甲醇选择性随压力的增加而下降。

对于甲醇的合成,一般认为是CO直接加氢反应生成,另外一些学者认为是由CO₂加氢反应得到^[7]。对于CO直接加氢反应,一般认为主要是两步反应机理:



由于催化剂采用的是复合体系,存在协同作用,因此在反应过程中催化剂活性中心价态和周围环境的变化、助剂的异化等都会引起活性的下降。为此,需要研究反应历程,弄清活性中心,避免催化剂的失活或使活性中心循环再生,研制出高活性、高稳定性、长寿命的催化剂体系。

2 甲烷直接氧化工艺

2.1 甲烷催化氧化工艺

早期甲烷氧化合成甲醇催化剂主要是以MoO₃

为主要成分的催化剂,如Sugino等^[8]认为,甲烷在MoO₃/SiO₂催化剂上的表面反应机理为甲烷的脱氢、氧的插入形成甲醇盐和甲醇盐水解生成甲醇,且进料中加入少量的水蒸气能明显提高该催化剂的活性,主要是由于催化剂表面形成了硅钼酸。

近来发现,金属络合物催化剂对甲烷氧化合成甲醇反应具有较高的活性,如联二嘧啶铂络合物催化剂,能够催化甲烷与发烟硫酸生成硫酸氢甲酯,然后硫酸氢甲酯再水解生成甲醇,而上述过程中产生的SO₂与O₂反应生成SO₃,完成一个循环。美国Catalytica公司利用上述催化剂,在200~220℃、3.5 MPa下,甲烷转化率达90%,甲醇的单程转化率达到70%以上。

另外,对其他过渡金属催化剂如Fe体系^[9]的研究也在展开,但总的来说络合物催化甲烷氧化合成甲醇催化性能较好,若结合膜催化、膜分离等膜技术,甚至开发出仿生催化剂,其应用前景非常诱人。

2.2 甲烷生物催化氧化工艺

甲烷氧化细菌中的甲烷单加氧酶(简称MMO)可催化分子氧将甲烷氧化成甲醇^[1],因此,利用这一反应特性催化转化天然气中的轻烃具有潜在的工业应用价值。由于MMO为胞内酶,进行催化反应时需还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(简称NADH)供给电子,因此将甲烷氧化细菌制成固定化细胞催化剂,不仅有利于酶活性和稳定性的保持,而且有利于NADH的再生和产物的分离。

尉迟力等^[10]发现,在进行甲烷制甲醇的反应中,活性炭吸附制备的固定化细胞的操作稳定性最好,但其初始酶活性与休止游离细胞相比损失了60%~80%;海藻酸钙包埋的固定化细胞初始酶活性高(与游离细胞相比可保持55%~90%的酶活性),但反应中甲醇累积速率很低;而双重介质(琼脂陶瓷粒)包埋的固定化细胞有利于保持固定化细胞的酶活性,增加操作稳定性,是一种很有希望的固定化方法。

沈润南等^[11]发现,用MMO的纯酶体系在电子供体NADH存在的情况下催化甲烷生成甲醇的反应,其催化活性可达1 054 nmol/(min·mg)。并且当反应4~5 h后,反应体系中甲醇累积浓度高达282 μmol/mL时,MMO仍能保持较高的酶活性,说明高浓度甲醇对MMO的活性没有明显的抑制作用,同时也表明,在适宜的反应条件下,MMO本身也比较稳定。日本学者^[12]在研究甲基弯菌中MMO的催化活性时发现,反应6 h后,甲醇的平均生成速率达到

3 170 nmol/(min·mg)。

甲烷生物催化氧化工艺具有非常突出的优点：转化率高，催化的高度专一性，反应条件温和。目前虽然生产强度低，稳定性差，未形成工业化，但很有前途。

2.3 其他工艺

除了上述两种甲烷转化工艺外，还有许多甲烷转化成甲醇的工艺。如甲烷非催化氧化工艺，在没有催化剂存在的条件下，控制反应条件使甲烷部分氧化生成甲醇，但控制条件一般较为苛刻。还有冷等离子体反应合成甲醇工艺，即利用气体分子接受热或电场等能量而激发形成的等离子体，激活甲烷这一热力学稳定的分子，使甲烷、氧混合气反应得到甲醇。

Okazaki 等^[13]利用无声放电等离子体反应技术控制氧物种，当其氧摩尔分数为 5% 时，甲醇的选择性为 32.6%，摩尔收率为 2.4%。由于氧原子的强电负性， O^- 大量存在于等离子体中，可形成 $CH_3\cdot$ ，继续反应可得到甲醇。但是，利用等离子体反应制甲醇遇到的困难是：冷等离子体基础研究不足；粒子能量的非平衡特性使得冷等离子体热力学和反应动力学体系复杂；催化作用机理不明确。国内应加强这方面的应用基础研究。

3 二氧化碳催化加氢工艺

众所周知，二氧化碳的直接排放加剧了地球温室效应，造成生态和环境问题，更是碳资源的极大浪费。因此，从地球环境的有效保护和碳资源的储存与有效利用两个基本点出发，研究和开发 CO_2 的有效利用和固定化技术是绿色化学中最重要的研究课题之一，也是 21 世纪所面临的一大难题。

CO_2 催化加氢合成甲醇的研究可以追溯到 20 世纪 40 年代，但在 20 世纪 80 年代中期开始引起了人们的广泛关注^[14]。尽管有很多催化剂体系被研究，一般可以分为两类，一类是铜基催化剂，另一类是以贵金属为主要活性组分的负载型催化剂及其他催化剂。

3.1 铜基催化剂

Denise 等^[15]采用 $CuO-ZnO-Al_2O_3$ 催化剂，在 225℃ 时，甲醇选择性高达 98%。Baiker 等^[16]系统研究了 ZrO_2 上负载 IB 族金属催化剂的 CO_2 催化加氢活性，发现铜基催化剂最适合 CO_2 加氢合成甲醇。许勇等^[17]用 $Cu-ZnO-Al_2O_3$ 催化剂进行了 CO_2 加氢合成甲醇反应研究， CO_2 转化率达到 26.3%，甲醇选

择性为 12.57%。李基涛等^[18]也研究了采用 $Cu-ZnO-Al_2O_3$ 催化剂的上述反应，在 240℃、2 MPa 下， CO_2 转化率达到 13.6%，甲醇选择性为 39.2%。林西平等^[19]利用超细铜基催化剂 $Cu-ZnO/SiO_2-ZrO_2$ ，在 240℃、2 MPa、空速 $2\ 400\ h^{-1}$ 下， CO_2 转化率为 11.69%，甲醇选择性为 89.31%。齐共新等^[20]利用 $Cu-MnO_x/Al_2O_3$ 催化剂，在 320℃、2 MPa、空速 $1\ 500\ h^{-1}$ 下，得到 CO_2 转化率为 26%，甲醇选择性为 16%。

3.2 其他催化剂

除了铜基催化剂外，不少学者对于非铜基催化剂也进行了一些尝试。Shao 等^[21]报道了 PtW/SiO_2 、 $PtCr/SiO_2$ 有较高的甲醇选择性，在 200℃、3 MPa 下，得到 CO_2 转化率为 2.6%，甲醇选择性为 92.2%。

另外还采用冷等离子体技术和膜反应技术进行 CO_2 催化加氢合成甲醇的研究。前者如 Bill 等^[22]研究了无声放电 CO_2-H_2 等离子体反应合成甲醇的反应机理。他们认为等离子体中的高能电子先使 CO_2 和 H_2 解离，并由此引发链反应，生成甲醇。当未加入催化剂时，甲醇产率较低。因此通常还加入催化剂，且需要一定压力。后者如陈光文等^[23]利用硅橡胶/陶瓷复合膜反应器对 CO_2 催化加氢合成甲醇反应动力学行为进行的研究，提出了反应的控制步骤和反应动力学模型，并对复合膜上气体的渗透及分离行为进行了研究^[24]，为反应和分离的结合，使反应向甲醇生成方向进行提供了理论基础。

对于 CO_2 催化加氢合成甲醇反应机理，目前尚存在一些未解决的问题：一是合成甲醇反应的中间物种的确定，二是反应活性中心说法不一，三是 CO_2 催化加氢是直接合成还是通过 CO 间接合成。Fujitani 等^[25]观察到在铜基和钯基催化剂上甲酸盐中间物种的存在。对于活性中心，一般认为金属 $Cu(0)$ 是 CO_2 加氢合成甲醇的活性中心，而氧化锌可维持金属铜的高度分散^[26]。Chinchen 等^[27]采用同位素实验发现在 $Cu-Zn$ 氧化物催化剂上，甲醇主要是 CO_2 加氢产生，但在 Pd 或 Ni 系催化剂上发现经过 CO 氢化得到。

综上所述，对于 CO_2 加氢反应多数研究者把注意力放在铜基催化剂的开发上，超细铜基催化剂的制备已成为一种发展趋势。国内应加强这方面的应用基础研究，使该工艺具有较好的竞争力。

参考文献

[1] 闵恩泽.绿色化学技术[M].南昌:江西科学技术出版社,2001.

- 14 - 54.
- [2] 张忠涛,李方伟,迟克彬,等.[J].辽宁化工,2001,30(11):477 - 480.
- [3] University of Pittsburgh. Alkali or alkaline earth metal promoted catalyst and a process for methanol synthesis using alkali or alkaline earth metals as promoters[P]. US 5385949, 1995 - 01 - 31.
- [4] 储伟,吴玉塘,罗仕忠,等.[J].化学进展,2001,13(2):128 - 134.
- [5] 刘兴泉,吴玉塘,陈文凯,等.[J].催化学报,1999,20(1):81 - 84.
- [6] Associated Universities, Inc. Homogeneous catalyst formulations for methanol production[P]. US 4935395, 1990 - 06 - 19.
- [7] Clarke D B, Lee D K, Sandoval M J, *et al.* [J]. J Catal, 1994, 150: 81 - 93.
- [8] Sugino T, Kido A, Azuma N, *et al.* [J]. J Catal, 2000, 190(1): 118 - 127.
- [9] Knops - Gerrits P P, Goddard W A. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 2001, 166(1): 135 - 145.
- [10] 尉迟力,夏仕文,李树本,等.[J].催化学报,1997,18(6):503 - 507.
- [11] 沈润南,尉迟力,李树本,等.[J].催化学报,1997,18(4):310 - 314.
- [12] Sugimori D, Okura I. [J]. J Mol Catal A: Chemical, 1995, 97: L135 - L137.
- [13] Okazaki K. Application of plasma chemistry to the highly efficient utilization of energy[A]. In: Hirai. Proc of the int symp on CO₂ fixation and efficient utilization of energy[C], Tokyo, Japan: Elsevier, 1993, 37 - 42.
- [14] 刘志坚,廖建军,谭经品,等.[J].石油与天然气化工,2001,30(4):169 - 171.
- [15] Denise B, Sneed R P A. [J]. Appl Catal, 1986, 28: 235 - 239.
- [16] Baiker A, Kilo M, Maciejewski M, *et al.* [J]. Stud Surf Sci Catal, 1993, 75: 157 - 161.
- [17] 许勇,汪仁.[J].石油化工,1993,22(10):655 - 658.
- [18] 李基涛,区泽棠,陈明其,等.[J].天然气化工,1997,22(5):13 - 16.
- [19] 林西平,马延凤,朱毅青,等.[J].江苏石油化工学院学报,1997,9(4):1 - 5.
- [20] 齐共新,金华,侯昭胤,等.[J].石油化工,1999,28(10):660 - 662.
- [21] Shao C P, Fan L, Fujimoto K. [J]. Appl Catal, 1995, 128: 1 - 6.
- [22] Bill A, Eliasson B, Kogelschatz U, *et al.* [J]. Stud Surf Sci Catal, 1998, 114: 541 - 544.
- [23] 陈光文,袁权.[J].化工学报,2002,53(1):17 - 22.
- [24] 陈光文,袁权.[J].高校化学工程学报,2001,15(5):420 - 424.
- [25] Fujitani T, Nakamura I, Uehijima T, *et al.* [J]. Surf Sci, 1997, 383: 285 - 298.
- [26] Bourzutschky J A B, Homs N, Bell A T. [J]. J Catal, 1990, 124: 73 - 85.
- [27] Chinchon G C, Denny D J, Parker D G, *et al.* [J]. Appl Catal, 1987, 30: 333 - 336. ■

(上接第 17 页)

系统后,新增的投资不超过 100 万元,如仅用膜分离,需要 3 级甚至 4 级,新增的投资远远大于 100 万元,效果还不一定能达到指标。

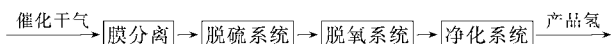


图 1 膜分离与净化技术集成示意图

4.2 天然气干法脱硫和膜法脱湿技术集成^[1]

一般气田开采出来的天然气均含有酸性组分 H₂S、CO₂ 以及水分等,在管网输送前必须加以净化。大连化物所开发的干法脱硫技术和膜法脱湿技术相结合的集成方案,1998 年成功地在陕西长庆气田采气厂陕 81 井先导工业区完成 12 万 m³/d 的工业试验。性能十分稳定,已通过了国家验收。

5 结语

一般说来,气体膜分离技术在石化行业的应用潜力非常大。随着渗透率大、选择性高的膜材料的

不断开发和研制成功,加上膜法和有关分离技术的优化集成,特别是空气分离被认为最具潜力,相信不久的将来一定会在石化行业中出现划时代的突破。

参考文献

- [1] 刘丽,邓麦村,袁权.[J].现代化工,2000,20(1):17 - 21.
- [2] 沈光林,李世英,伊军.[J].石油炼制与化工,1999,30(11):28 - 31.
- [3] 沈光林.[J].石油与天然气化工,1998,27(3):176 - 178.
- [4] 董子丰.[J].膜科学与技术,2000,20(3):38 - 44.
- [5] 邹晓丽,刘惠玲.[J].工业锅炉,2002,(4):41 - 43.
- [6] 苏德胜,朱一星,储明来,等.[J].油田节能,1999,(1):50 - 52.
- [7] 杨宝康,吴秀章.[J].石油炼制与化工,2000,31(8):8 - 11.
- [8] 李箐箐.[J].炼油设计,1999,29(8):36 - 42.
- [9] 王毓仁,陈家伟,孙晓兰.[J].炼油设计,1999,29(9):51 - 56.
- [10] 刘文章.油田注氮气新技术应用前景[A].见:中国石油学会注氮气油井增产技术研讨会资料[C].北京:石油勘探开发科学研究院,1999.1 - 21.
- [11] 我国第一台“富氮车”研制成功[N].中国企业报,2000 - 06 - 01(3).
- [12] 张世宏,程启岳,杨瑞林,等.[J].石油炼制与化工,2001,32(7):25 - 28. ■