

助剂对二氧化碳加氢合成 甲醇催化剂性能的影响

商敏静, 陈绍云, 李桂民, 张永春

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用并流共沉淀方法制备了 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂, 并以金属氧化物为助剂对其进行了改性, 在固定窗连续流动反应装置上考察了 Ag₂O 和 La₂O₃ 2 种助剂对 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂催化 CO₂ 加氢合成甲醇反应性能的影响, 及不同 La₂O₃ 含量的 CuO-ZnO-ZrO₂ 的催化性能, 采用 X 射线衍射 (XRD)、H₂-程序升温还原 (H₂-TPR) 等方法对催化剂进行了表征。实验结果表明 Ag₂O 和 La₂O₃ 都可以提高 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的活性, 而且添加 6% La₂O₃ (文中均指质量分数) 的催化剂催化效果最好。添加 Ag₂O 的催化剂中 Ag 作为活性中心参与 CO₂ 加氢合成甲醇的反应; 对于 La₂O₃ 改性的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂, 适量 La₂O₃ 有利于提高催化剂中 CuO 和 ZnO 的分散度。

关键词: 二氧化碳加氢; 甲醇; 氧化铜-氧化锌-氧化锆; 氧化银; 氧化镧; 助剂; 催化

中图分类号: TQ426

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0050-03

Effect of promoters on catalytic performance for CO₂ hydrogenation to methanol

SHANG Min-jing, CHEN Shao-yun, LI Gui-min, ZHANG Yong-chun

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts are prepared by co-precipitation and modified with metal oxides as promoters. The effects of the addition of Ag₂O or La₂O₃ promoter on the catalytic performance of CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst are investigated in a fixed-bed plug flow reactor for CO₂ hydrogenation to methanol. The catalysts are characterized by XRD and H₂-TPR. The results show that, both the promoters can improve the activity of CuO-ZnO-ZrO₂ and the catalyst with 6% La₂O₃ shows the best catalytic activity. The investigation of catalysts indicates that Ag served as active sites in the CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst and the appropriate amount of La₂O₃ helps to improve the dispersion of CuO and ZnO.

Key words: CO₂ hydrogenation; methanol; CuO-ZnO-ZrO₂; Ag₂O; La₂O₃; promoter; catalysis

由化石燃料燃烧直接排放到大气中的二氧化碳量逐年增加, 二氧化碳作为一种温室气体, 对地球的环境和生态都造成了巨大危害, 而且二氧化碳是一种重要的碳资源, 直接排放也是对碳资源的严重浪费, 因此研究二氧化碳的转化利用成为热门课题。其中二氧化碳催化加氢合成甲醇是一种有效利用二氧化碳的方法。很多研究者发现含锆的铜基催化剂对二氧化碳加氢合成甲醇有很好的催化活性, ZrO₂ 提高铜物种的分散度和还原能力, 从而导致催化剂活性提高, 并且 ZrO₂ 能够稳定低价态的反应活性中心, 从而提高催化剂 CO₂ 加氢稳定性, 延长催化剂的寿命^[1]。Saito 等^[2]研究了 Al₂O₃、ZrO₂、Ga₂O₃ 和 Cr₂O₃ 4 种氧化物对 Cu-ZnO 催化剂催化活性的影响, 结果表明 Al₂O₃ 或者 ZrO₂ 能提高铜颗粒的分散度, 而 Ga₂O₃ 或者 Cr₂O₃ 增加 Cu-ZnO 催化剂单位面积的比活性。Nitta 等^[3]发现在较低温度下添加适量的氧化锌到 CuO-ZrO₂ 催化剂中能增加它的活性。Suh 等^[4]研究了 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂对一

氧化碳加氢合成甲醇反应的影响, 认为 ZrO₂ 的加入促进了 Cu⁺ 离子的形成, 而 Cu⁺/Cu⁰ 比例对 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂的活性起着重要作用。Sloczynski 等^[5]考察了 B、Ga、In、Gd、Y、Mg 和 Mn 几种助剂对 Cu-ZnO-ZrO₂ 催化剂活性的影响, 认为 Ga 改性的催化剂活性最好, 而且氧化物的添加影响反应的活化能。另外还有研究者讨论了 Pd^[6]、VO_x^[7-8] 等添加剂对含锆催化剂性能的影响。

笔者考察 Ag₂O 和 La₂O₃ 2 种助剂对 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂活性的影响及不同 La₂O₃ 含量的 CuO-ZnO-ZrO₂ 的催化性能, 采用 X 射线衍射、H₂-程序升温还原等方法对催化剂进行表征。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

分别取不同量的 Cu(NO₃)₂·3H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O 及助剂的盐, 按一定比例配成混合溶液, 将混合溶液与 Na₂CO₃ 溶液并流共

收稿日期: 2011-04-11

作者简介: 商敏静(1984-), 女, 硕士生, shangxiaoxiao2010@yahoo.com.cn; 张永春(1956-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事气体回收、分离、净化技术的研究, 通讯联系人, zalidy518@vip.sina.com。

沉淀,沉淀过程中不断搅拌,并保持 pH 为 7~8,沉淀结束后在室温下老化 2 h,对所得沉淀物进行过滤、洗涤、干燥后于 350℃ 焙烧 4 h,最后压片、破碎成 40~60 目待用。

1.2 催化剂的活性评价

催化剂的评价在固定床连续流动反应装置中进行。将 1.0 g 催化剂与等量石英砂混合后装入反应管(Φ 8 mm)中,在 0.2 MPa 压力下用氢气程序升温还原,然后冷却至反应温度,切换成反应气体,将压力升至 2 MPa 进行反应,稳定后,通过 GC7890T 气相色谱仪对产物进行在线分析。

1.3 催化剂的表征

采用日本理学 D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪测定催化剂的分散状态及晶相结构, Cu K α 射线,管电流 100 mA,管电压 40 kV,扫描速率 0.02°/min, $2\theta = 20^\circ \sim 80^\circ$ 。

程序升温还原实验在泛泰仪器公司 FINESORB-3010 型程序升温化学吸附仪上进行测定。将 50 mg 催化剂装入 U 型管中,还原气为 H₂/Ar 混合气,流速为 10 mL/min,以 10 K/min 的速率升温至 773 K,用热导检测器检测耗氢量。

2 结果与讨论

2.1 添加 3% Ag₂O 或 3% La₂O₃ 催化剂的活性评价结果

3% Ag₂O、3% La₂O₃ 改性前后的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的性能见表 1。由表 1 可知,3% Ag₂O 改性的催化剂与未改性的催化剂相比,二氧化碳转化率降低了,但是甲醇的选择性提高了,最终的甲醇收率有所提高。而 3% La₂O₃ 改性的催化剂二氧化碳转化率和甲醇选择性都有所提高,可见添加了 3% La₂O₃ 的催化剂活性提高更明显。

表 1 不同催化剂对 CO₂ 加氢合成甲醇反应的影响

助剂	CO ₂ 转化率/ %	选择性/%		CH ₃ OH 产率/ %
		CH ₃ OH	CO	
无	12.79	23.31	76.69	2.98
3% Ag ₂ O	10.51	30.57	69.43	3.21
3% La ₂ O ₃	13.77	26.50	73.50	3.65

注:反应条件为 240℃, 2.0 MPa, 质量空速 3 600 mL/(g·h), $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2)=3:1$ 。

2.2 添加 3% Ag₂O 或 3% La₂O₃ 催化剂的表征结果

由图 1 可见,所有催化剂的 XRD 谱图中都没有

Ag₂O 或 La₂O₃ 的峰,这表明加入的氧化物可能以微晶或者无定形态高分散在催化剂中。未改性的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂中有明显的 CuO (35.5°, 38.8°, 48.8°, 68.2°) 和 ZnO (31.7°, 34.5°, 36.2°, 47.5°, 56.7°, 62.9°, 68.0°) 的衍射峰,3% Ag₂O 加入后,催化剂的 CuO 和 ZnO 的衍射峰强度基本不变,但是催化剂的活性却提高了,可能是因为 Ag 也作为活性中心参与 CO₂ 加氢合成甲醇的反应并且降低了生成中间物种的活化能^[9],从而提高了催化剂的活性。而加入 3% La₂O₃ 的催化剂,其 CuO 和 ZnO 的特征衍射峰都变弥散、各个峰强度都减弱,这说明 La₂O₃ 的加入阻止了 CuO 和 ZnO 晶粒的长大,La₂O₃ 对铜和锌物种都有较强的分散作用。由 XRD 结果推断 3% La₂O₃ 改性的催化剂中 CuO 颗粒最小,与活性评价结果相对照,可以看到催化剂的粒径与其催化活性有一定的关联,即催化剂粒径越小,其活性越高。

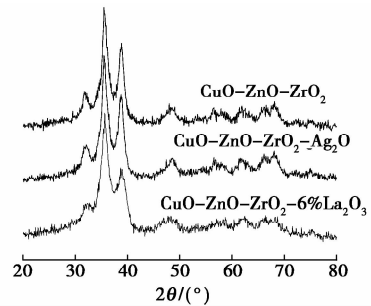


图 1 3% Ag₂O 或 3% La₂O₃ 改性前后的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的 XRD 谱图

由图 2 可见, Cu²⁺ 的还原峰比较均匀对称,表明催化剂上 Cu²⁺ 分布比较分散、均匀。添加 3% Ag₂O 或 3% La₂O₃ 的催化剂还原峰均向高温方向移动,说明 2 种氧化物的加入都使催化剂的还原变得困难。可能是因为 Ag₂O 或 La₂O₃ 的加入增强了各组分之间的相互作用,使铜物种的还原变得困难。添加了 3% La₂O₃ 的催化剂还原峰温度变化更大些,说明这种作用更强烈。

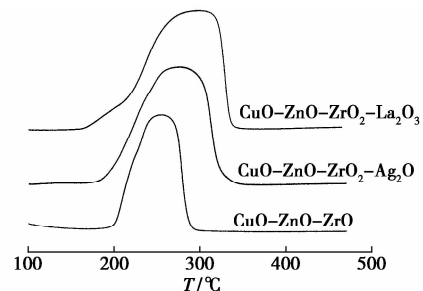


图 2 3% Ag₂O 或 3% La₂O₃ 改性前后的 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂的 H₂-TPR 曲线

2.3 不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的活性评价结果

表 2 是不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂对 CO_2 加氢合成甲醇反应的影响。由表 2 可见, 3 个不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的催化活性均高于未改性的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂, 含 6% La_2O_3 的催化剂对 CO_2 加氢合成甲醇反应的催化活性最高。

表 2 不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂对 CO_2 加氢合成甲醇反应的影响

助剂	CO_2 转化率/ %	选择性/%		CH_3OH 产率/ %
		CH_3OH	CO	
无	12.79	23.31	76.69	2.98
3% La_2O_3	13.77	26.50	73.50	3.65
6% La_2O_3	15.95	31.81	68.19	5.08
9% La_2O_3	12.44	26.47	73.53	3.29

注: 反应条件为 240°C , 2.0 MPa, 质量空速 3 600 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $n(\text{H}_2):n(\text{CO}_2)=3:1$ 。

2.4 不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的表征结果

由图 3 可见, 随着 La_2O_3 含量的增加, CuO 和 ZnO 的衍射峰强度都逐渐减弱, 但是当 La_2O_3 的质量分数达到 9% 时, CuO 和 ZnO 的衍射峰强度又增强了, 可见虽然 La_2O_3 能提高活性组分的分散度, 但是当其添加量超过一定值时, 这种分散效果会减弱。

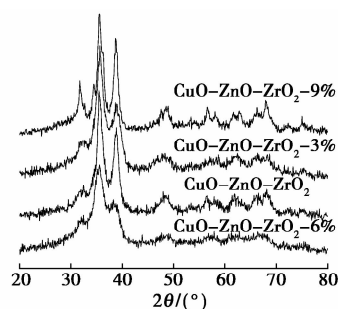


图 3 不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的 XRD 谱图

由图 4 可见, 随着 La_2O_3 含量的增加, 还原峰值分别为 257、299、262、 296°C , 6% La_2O_3 的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的还原峰与未改性的催化剂相比差别不大, 但是 3% 或 9% La_2O_3 的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂还原峰明显向高温方向移动, 且峰宽变大, 说明需要高温还原的体相 CuO 的量增加^[10]。

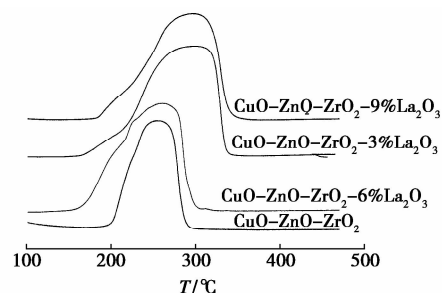


图 4 不同 La_2O_3 含量的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的 H_2 -TPR 曲线

3 结语

(1) 3% Ag_2O 或 3% La_2O_3 改性的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的催化活性都高于未改性的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂, 而且 La_2O_3 改性效果更好。添加 3% Ag_2O 的催化剂活性增大的原因是 Ag 作为活性中心参与 CO_2 加氢合成甲醇的反应, 并且降低了生成中间物种的活化能。 La_2O_3 的加入增加了 CuO 和 ZnO 的分散度。

(2) 与其他 3 个催化剂相比, La_2O_3 质量分数为 6% 的 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂中, La_2O_3 对 CuO 和 ZnO 的分散效果最好, CuO 和 ZnO 颗粒最小, 催化效果也是最好的。可见催化剂的粒径与其催化活性有一定的关联。当 La_2O_3 质量分数为达到 9% 时, La_2O_3 对其他组分的分散作用基本消失, 可以推断, 只有含量在一定范围内 La_2O_3 才能发挥助分散作用。

参考文献

- [1] 丛昱, 包信和, 张涛, 等. CO_2 加氢合成甲醇的超细 CuO-ZnO-ZrO_2 催化剂的表征[J]. 催化学报, 2000, 21(4): 314-318.
- [2] Saito M, Fujitani T, Takeuchi M, et al. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen[J]. Applied Catalysis A, 1996, 138(2): 311-318.
- [3] Nitta Y, Suwata O, Ikeda Y, et al. Copper-zirconia catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide: Effect of ZnO addition to Cu-ZrO_2 catalysts[J]. Catalysis Letters, 1994, 26(3/4): 345-354.
- [4] Suh Y W, Moon S H, Rhee H K. Active sites in Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts for methanol synthesis from CO/H_2 [J]. Catalysis Today, 2000, 63(2/3/4): 447-452.
- [5] Słoczynski J, Grabowski R, Olszewski P, et al. Effect of metal oxide additives on the activity and stability of Cu/ZnO/ZrO_2 catalysts in the synthesis of methanol from CO_2 and H_2 [J]. Applied Catalysis A, 2006, 310: 127-137.

(下转第 54 页)

1.3 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯盐酸盐(3)的合成

取 120 g (1.0 mol) 巯基乙酸乙酯(2)溶于 1 000 mL 乙醇中,然后加入 136 g (2.0 mol) 乙醇钠,搅拌下待乙醇钠溶解完全后将反应体系置于冷水浴中,将 2-氯丙烯腈(88 g, 1.0 mol)溶于 100 mL 乙醇中通过恒压滴液漏斗于 3 h 内缓慢加入到反应体系中,维持反应温度在 20 ~ 25℃ 搅拌过夜(24 h)。TLC 跟踪反应,待反应完毕,浓缩反应液,然后加入 500 mL 冰水溶解黏稠残余物,用乙酸乙酯萃取 3 次(300 mL × 3),无水硫酸镁干燥,过滤。所得溶液冰浴下通入 HCl 气体,生成大量白色固体(3)。过滤,真空干燥,产率 86%,所得固体直接用于下一步反应。取少量固体,以质量分数 4% 的氢氧化钠中和得 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯用于核磁共振谱表征。¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz), δ: 7.23 ~ 7.24 (d, 1H, J = 5.3 Hz); 6.50 ~ 6.52 (d, 1H, J = 5.3 Hz); 6.00 (br, 2H); 4.24 ~ 4.31 (q, 2H, J = 7.1 Hz); 1.30 ~ 1.35 (t, 3H, J = 7.1 Hz)。

1.4 噻吩并[3,2-d]嘧啶-4(3H)-酮(1)的合成

将 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯盐酸盐(3)(14.5 g, 70.0 mmol)加入到 15 mL 甲酰胺中,混和物加热到 140℃ 反应 5 h,冷却,加入 30 mL 蒸馏水,产生大量固体。过滤,所得滤饼水洗 2 次(30 mL × 2),真空干燥得白色固体噻吩并[3,2-d]嘧啶-4(3H)-酮 9.8 g (产率 92%)。¹H-NMR(DMSO-d₆, 300 MHz), δ: 12.5 (br, 1H); 8.15 (s, 1H); 8.17 ~ 8.19 (d, 1H, J = 5.1 Hz); 7.39 ~ 7.41 (d, 1H, J = 5.1 Hz)。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对合成 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯的影响

参照文献方法[8],将巯基乙酸乙酯在强碱性条件下与 2-氯丙烯腈反应,仅以 48% 的产率得到 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯,同时还有另一种约 30% 的副产物生成。为了提高产率,笔者对副产物进行了

分离和结构鉴定,结果发现该副产物为 3-(2-腈基-2-氯乙氨基)噻吩-2-甲酸乙酯(4)。笔者认为,副产物(4)是产物 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯与原料 2-氯丙烯腈进一步发生 Michael 加成所生成的(见图 2)。

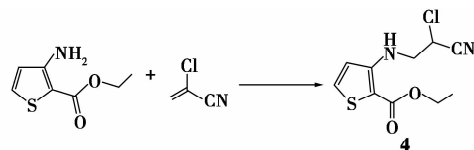


图 2 生成副产物(4)的反应

要消除副产物(4),提高化合物(3)的产率,可以设法降低 2 个反应物的浓度或者改变温度,利用主反应与副反应活化能的不同达到提高选择性的目的。为此,笔者首先对反应物(2)的浓度和反应温度进行了筛选,结果见表 1。研究表明,降低反应物浓度对抑制副反应是有利的,但化合物(2)的浓度降低到 1 mol/L 以下时,对产率的提高影响不大且需大量增加溶剂量(实验 3),故选用化合物(2)的浓度为 1 mol/L 为宜。升高温度到室温,产率不受影响(实验 4),然而继续升高温度到 50℃,副产物大量增加(实验 5)。说明可能副反应的活化能稍高,较低温度有利。

表 1 反应条件对 3-氨基噻吩-2-甲酸乙酯产率的影响

实验编号	反应物(2)浓度/ mol·L ⁻¹	反应温度/℃	主产物产率/%
1	2.0	0	48
2	1.0	0	68
3	0.5	0	72
4	1.0	25	73
5	1.0	50	50

在有机反应中,采用不同的加料方式和顺序,反应产物的收率和选择性可能大不相同。为了进一步提高化合物(3)的产率又不至于增加溶剂量,笔者采用缓慢滴加 2-氯丙烯腈的乙醇溶液加料方式,

(上接第 52 页)

- [6] Schild C, Wokaun A, Baiker A. On the hydrogenation of CO and CO₂ over copper/zirconia and palladium/zirconia catalysts[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1991, 341 (5/6): 395 - 401.
- [7] Wambach J, Baiker A, Wokaun A. CO₂ hydrogenation over metal/zirconia catalysts[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, 1 (22): 5071 - 5080.
- [8] Kanoun N, Astier M P, Pajonk G M. Catalytic properties of new Cu

based catalysts containing Zr and/or V for methanol synthesis from a carbon dioxide and hydrogen mixture[J]. Catalysis Letters, 1992, 15 (3): 231 - 235.

- [9] Sakahara S, Yajima K, Belosludov R, et al. Combinatorial computational chemistry approach to the design of methanol synthesis catalyst[J]. Applied Surface Science, 2002, 189 (2): 253 - 259.
- [10] Shimokawabe M, Asakawa H, Takezawa N. Characterization of copper/zirconia catalysts prepared by an impregnation method[J]. Applied Catalysis, 1990, 59 (1): 45 - 58. ■