

# 合成气低温液相催化制甲醇和甲酸甲酯铜基催化剂体系研究 I. 氯化亚铜催化剂体系中各种因素的影响

刘兴泉 陈文凯 梁国华 吴玉塘 于作龙\*

(中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

关键词 甲醇, 甲酸甲酯, 合成, 氯化亚铜, 合成气

甲醇是仅次于合成氨的大吨位化工产品,也是 C<sub>1</sub> 化学中产量最大的基本有机化工原料.它除了用于生产醋酸,酸酐,醋酸甲酯,甲酸甲酯,甲基叔丁基醚(MTBE),甲基叔戊基醚(MTPE)等之外,美国 Mobil 公司还开发出使用改性的 ZSM-5 分子筛为催化剂进行甲醇制汽油(MTG),甲醇制低碳烯烃(MTO),甲醇制芳烃(MTA)以及甲醇与甲苯反应制对二甲苯等.因此,甲醇可望成为新型的液体燃料和石油代用品.

迄今为止,国内外的大部分甲醇都是沿用 ICI 的所谓低压法生产的,即在 5~10 MPa, 503~543 K, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,在气相条件下合成的.液相法合成甲醇现仍处于中试前阶段.液相合成甲醇和甲酸甲酯的催化剂有 Ni 系和 Cu 系<sup>[1~3]</sup>. Ni 系催化剂由于反应过程中容易生成剧毒的 Ni(CO)<sub>4</sub>,降低了其研究意义和实用价值.目前研究主要集中于 Cu 系催化剂<sup>[4~7]</sup>.由于甲醇合成是一个强放热反应,所以高温反应将受到热力学的限制,而使单程转化率低,同时存在传热和能耗高等问题,使得中低压气相法失去了原来的重要性,所以低温液相法成为各国研究的热点<sup>[8~12]</sup>.我们从 93 年开始研究低温液相合成甲醇<sup>[13]</sup>,发现 CuCl 添加助剂(H)是一种新的铜基催化剂体系.现报道部分实验结果.

原料精制与催化剂制备:氯化亚铜(CuCl, AR)使用前精制,以除去 CuCl<sub>2</sub> 和可溶性杂质:将 CuCl 粉末放入 33% 的醋酸溶液中,搅拌下通入 SO<sub>2</sub> 气体 30 min,分离出上层清液,再用冰醋酸洗涤 3 次,将固体物质在 N<sub>2</sub> 气氛下进行真空干燥.将需要量的处理过的 CuCl 粉末加入到需要量的 CH<sub>3</sub>ONa-CH<sub>3</sub>OH 溶液中.或者将处理过的 CuCl 粉末加入到含有助剂 H 的 CH<sub>3</sub>OH 或甲酸甲酯溶剂中.

催化剂的活性评价反应在一个容积为 500 mL 的带有机磁搅拌的不锈钢高压釜中进行.先将 0.4~0.6 g CuCl 粉末催化剂,170~180 mL 四氢呋喃(THF),3.2 g 的 CH<sub>3</sub>ONa 或 2.7 g 助剂 H,20~30 mL CH<sub>3</sub>OH 或甲酸甲酯(MF)投入反应器中,密封高压釜后,用 N<sub>2</sub> 置换其中的空气 3 次.然后加热升温至反应温度,充入合成气连续反应 2 h 后,冷却至室温,放空.重新升温,充气,再连续反应 2 h 后停止.分析方法同文献[14].

## 结果与讨论

表 1 是反应压力对催化剂活性和选择性的影响结果.由表 1 可见,当反应压力不大于 5.0 MPa 时,随着压力的升高,催化剂的活性(S<sub>TYCH<sub>3</sub>OH</sub>)随着增加,MF 的选择性(S<sub>MF</sub>)也随之升高.当压力较高时(≥5.0 MPa),催化剂的活性仍能随压力的增高而增大,但 MF 的选择性

开始缓慢降低. 可能是由于 MF 氢解加剧所致. 当反应压力大于 5.0 MPa 时, 催化活性随压力增大而增加得十分缓慢. 这归因于该反应由热力学控制变为动力学控制所致.

表 1 压力对 CuCl 催化活性和选择性的影响

压力/MPa	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	S <sub>MF</sub> /%	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /%	压力/MPa	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	S <sub>MF</sub> /%	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /%
3.0	10.1	29.6	70.4	5.0	21.1	45.3	54.7
3.5	15.5	32.8	67.2	5.5	22.3	41.0	59.0
4.0	16.2	36.9	63.1	6.0	22.6	40.9	59.1
4.5	17.7	40.6	59.4				

363 K,  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1.92$ , THF: 180 mL, CH<sub>3</sub>OH: 20 mL, CuCl: 0.6 g, CH<sub>3</sub>ONa: 3.2 g.

CuCl 是一种低温活性很好的合成甲醇催化剂<sup>[3,4]</sup>. 表 2 是反应温度对催化剂活性和选择性影响的实验结果. 从表中可见, 当反应温度为 363 K 时, 催化剂的活性最高, 当温度升高时, 催化剂的活性迅速下降. 当温度低至 333 K 时, 催化剂仍有相当活性. 其催化活性随温度的升高而迅速下降, 是因为 CuCl 催化剂的 Cu<sup>+</sup> 对温度十分敏感, 在温度较高时不稳定而迅速氧化为 Cu<sup>2+</sup> 或歧化为 Cu 或 Cu<sup>2+</sup> 所致. 随着温度的升高, MF 的选择性也随着降低, 这是因为升高温度有利于提高催化剂的氢解活性, 使较多的甲酸甲酯在较高的温度下氢解为甲醇.

表 2 反应温度对 CuCl 催化活性和选择性的影响

温度/K	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	S <sub>MF</sub> /%	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /%
363	19.5	40.5	59.5
383	10.8	36.2	63.8
403	3.93	28.7	71.3

5.0 MPa 4 h,  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=1.90$ , CuCl: 0.6 g, CH<sub>3</sub>ONa: 3.2 g, CH<sub>3</sub>OH: 20 mL, THF: 180 mL.

表 3 是催化剂浓度对活性和选择性的影响. 从表 3 不难看出, 随着催化剂浓度的增加, 催化剂的活性也随着增加. 但当催化剂的浓度大于 9.0 g/L 时, 催化活性随浓度增加不明显. 这是因为浓度过高, 催化剂的浆态分散受到限制. 所以催化剂浓度的增加, 虽分散较好, 但体系中固液接触的界面并未增加, 因而难以显现浓度增加的效果. 从表 3 还可见, 随着催化剂浓度增加, CH<sub>3</sub>OH 的选择性增加, 而 MF 的选择性则降低. 这是因为催化剂浓度增加, 催化剂的活性中心数也增加. 从而使合成甲醇的选择性提高, MF 的选择性降低. 但值得一提的是, 当催化剂浓度大于 9.0 g/L 时, MF 和 CH<sub>3</sub>OH 的选择性变化不特别明显, 这仍可能是浓度过高使浆态分散受到限制所致.

表 3 CuCl 催化剂浓度对活性和选择性的影响

CuCl 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	S <sub>MF</sub> /%	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /%
3.0	19.5	40.5	59.5
6.0	30.7	23.3	76.7
9.0	38.4	20.1	79.9
12.0	40.3	18.7	81.3

5.0 MPa 4 h, 363 K,  $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})=2.21$ , CH<sub>3</sub>ONa: 3.2 g, CH<sub>3</sub>OH: 20 mL, THF: 180 mL.

表 4 是助剂 H 的浓度对催化活性和选择性的影响. 表中可见, 催化剂的活性和甲醇的选择性随助剂 H 浓度的增加而增加. MF 的选择性随助剂 H 浓度的增加而降低. 但当助剂 H 浓度大于 10 g/L 时, 催化剂活性和选择性随助剂 H 浓度的增加而变化缓慢. 这表明助剂 H 浓度并非越大越好. 可能存在 1 个“阈值浓度”. 由表 4 还可看出, 由于助剂 H 的加入, 催化剂的反应温度有所降低.

表 4 助剂 H 浓度对催化活性和选择性的影响

助剂 H 浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	STY <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /(g·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	S <sub>MF</sub> /%	S <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> /%
0	20.4	45.3	54.7
5.0	23.5	39.8	60.2
10.0	33.3	27.4	72.6
15.0	36.9	24.5	75.5

5.0 MPa, 343 K, 4 h, THF: 180 mL, CH<sub>3</sub>OH: 20 mL, CuCl 0.6 g, n(H<sub>2</sub>)/n(CO)=1.92, CH<sub>3</sub>ONa: 3.2 g.

## 参 考 文 献

- 1 Mahajan D, Sapienza R S, Sleiger W A *et al.* USP 4935395, 1990
- 2 Marchionna M, Basini L, Aragno A *et al.* *J Mol Catal*, 1992, **75**(2): 147
- 3 Onsager O T. PCT/ WO 86/ 03190, 1986
- 4 Marchionna M, Lami M, Galletti A M R. *Chemtech*, 1997, **27**(4): 27
- 5 Liu Z, Tierney J W, Shah Y T *et al.* *Fuel Processing Technology*, 1989, **23**(2): 149
- 6 Palekar V M, Tierney J W, Wender I. *Appl Catal A*, 1993, **102**(1): 13; 1993, **103**(1): 105
- 7 Marchionna M, Lami M. EP 0375071A2, 1990
- 8 Tierney J W, Wender I, Palekar V M. USP 5385949, 1995
- 9 Marchionna M, Lami M. EP 0504981A1, 1992
- 10 Thakur D S, Palka E, Sullivan T J *et al.* USP 5134108, 1992
- 11 Tierney J W, Wender I, Palekar V M. USP 5221652, 1993
- 12 Sie S T, Van D A, Van 't H A C. GB 2214912A, 1989
- 13 吴玉塘, 陈文凯, 刘兴泉等. CN 1136979A, 1996
- 14 刘兴泉, 吴玉塘, 贾朝霞. *石油化工*, 1994, **23**(4): 211

## Preparation of Methanol and Methyl formate from Syngas over Copper-based Catalysts at Low Temperature I . With CuCl Catalyst System

Liu Xingquan, Chen Wenkai, Liang Guohua, Wu Yutang, Yu Zuolong\*

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

**Abstract** The catalytic activity of cuprous chloride with promotor H for synthesis of methanol and methyl formate(MF) at low temperature in a batched slurry reactor have been investigated by examining the effects of pressure, temperature and catalyst concentration as well as promotor concentration. The results indicate that the catalytic activity increases as the reaction pressure is raised and decreases with the increase of the reaction temperature. Both the catalytic activity and methanol selectivity increase, but MF selectivity decreases with the increases of the catalyst concentration. Addition of the promoter increases the activity of the catalyst with considerable decrease of the MF selectivity.

**Keywords** methanol, methyl formate, synthesis, cuprous chloride, syngas