

催化加氢转化 CO_2 的研究

卢振举 林培滋 罗烘原 梁东白 林励吾

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116012)

摘要 研究催化加氢法转化 CO_2 , 在 Fe/AC 催化剂上采用不同的反应条件, 可将 CO_2 分别转化成低碳烯烃, 液化石油气和液态烃, 其转化率均在 40%—50% 之间。在 Cu-Zn-分子筛催化剂上, 35% CO_2 可被转化成二甲醚; 在 Rh-V/ SiO_2 催化剂上, CO_2 可被转化成乙醇, 其单程转化率在 5% 以上。

关键词 CO_2 , 催化加氢, 催化剂, 碳源。

减少 CO_2 的生成或者合理地利用, 已越来越为人们所关注, 同时也为科学工作者们提出了一项热门课题—— CO_2 化学。作为廉价丰富碳源的 CO_2 , 如果以其为原料制造有用的化学品成为可能, 将会对未来社会的能源结构和化工原料的来源都将有深远影响和重大意义。近几年来, 关于 CO_2 的综合治理和开发利用, 已有过一些报道^[1-4], 关于 CO_2 的研究工作正在迅速地发展。本文对 CO_2 在催化剂作用下加氢转化生成多种化学品的反应进行了较细致的考察, 试图采用催化加氢法转化 CO_2 , 为其利用提出可供参考的路线。

1 实验

1.1 催化剂制备

(1) 采用常规浸渍法将含活性金属组分的硝酸盐水溶液浸渍在活性炭载体上, 经室温干燥后, 120℃ 下烘干 5h, 通入 H_2 于 500℃ 时处理 5h 后备用。

(2) 将硝酸铜和硝酸锌的水溶液经氨水共沉淀后, 得到 Cu-Zn 粉, 干燥焙烧后与 Y 型分子筛机械混合, 压片成型, 在 300℃ 焙烧 4h, 通入 H_2 于 300℃ 时处理 2h 后备用。

(3) 将硝酸铈和硝酸钒的混合溶液按比例浸渍在 SiO_2 载体上, 经干燥、焙烧后经 H_2 在 300℃ 时处理 3h 后备用。

1.2 反应装置

催化剂的颗粒为 12—40 目, 每次反应用量 4—10ml, 反应是在中压微型反应装置上进行的, 流程见图 1。

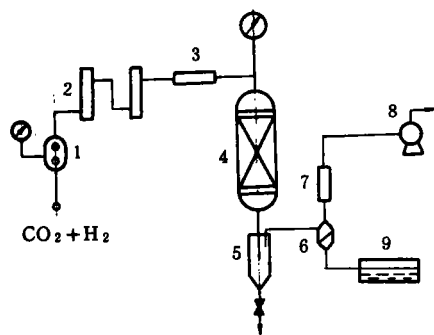


图 1 反应装置流程图

1. 压力控制器 2. 净化管 3. 气体质量流量计
4. 反应器 5. 气液分离器(冷凝) 6. 六通阀
7. 浮子流量计 8. 湿式流量计 9. 热导池色谱分析仪

1.3 产品分析

催化加氢 CO_2 反应的气相产品和尾气用 PoraPark-QS 填充色谱柱在线分析其结果, 载气是 He; 反应的液相产品由中压冷凝器收集, 油水分离后, 油品用 SE-30 填充色谱柱离线分析, 水相产品用 GDX-401 柱氢火焰离线分析。

2 结果与讨论

2.1 转化 CO₂ 制低碳烯烃

CO₂ 催化加氢可以得到低碳烯烃。表 1 是在 Fe/AC 催化剂上进行 CO₂ 加氢制低碳烯烃的结果。从表 1 中可以看到,在反应温度为 340℃时

表 1 CO₂ 加 H₂ 制低碳烯烃

催化剂	反应条件			转化率(%)			选择性(%)							
	温度(℃)	压力(MPa)	空速(h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	H ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Fe/AC	340	1.50	650	0.95	74.19	40.68	21.67	13.32	5.18	15.83	8.16	8.42	9.16	18.26
	340	0.75	1000	3.3	42.38	28.90	28.96	16.99	7.76	19.62	6.76	6.42	4.14	9.35

当压力选 1.5MPa,空速 650h⁻¹、H₂/CO₂ 比 0.95 时,CO₂ 加氢反应的转化率为 40%,低碳烯烃 C₂—C₇ 的选择性可达 37%;而当压力选 0.75 MPa,空速 1000h⁻¹,H₂/CO₂ 比 3.3 时,CO₂ 的加氢反应转化率是 30%,而 C₂—C₇ 的选择性为 42%;对比这两种情况中产品分布,甲烷和液态烃(C₃⁺)的选择性相差很大,而低碳烯烃的选择性均在 40%左右,相差不是很大。上述结果似乎

表明在 Fe/AC 催化剂上对 CO₂ 进行催化加氢反应,在 340℃时,尽管压力、空速、氢碳比不同,会使反应的转化率不同,生成的产品分布也不同,但生成低碳烯烃的选择性则可维持在 40%左右。故认为采用催化加氢法可以转化 CO₂ 制得低碳烯烃,且有较好的 CO₂ 转化率和选择性。

2.2 转化 CO₂ 制液化石油气(表 2)

表 2 CO₂ 加 H₂ 制液化石油气

催化剂	反应条件			H ₂ /CO ₂	转化率(%)		选择性(%)			
	温度(℃)	压力(MPa)	空速(h ⁻¹)		H ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃ +C ₄	C ₅ ⁺
Fe/AC	340	1.5	650	2.5	66.58	53.62	24.18	16.43	41.26	18.13
Fe-Mn/AC	340	1.5	650	3.3	50.08	40.96	21.08	16.93	39.90	22.09

从表 2 中可以看出,对于 Fe/AC 催化剂,CO₂ 的转化率在 50%以上,液化石油气(C₃+C₄)的选择性为 41%;在基本相同的反应条件下,使用 Fe-Mn/AC 催化剂,CO₂ 的转化率只有 40%,液化石油气的选择性仍在 40%;这表明使用上述 2 种催化剂、CO₂ 转化成液化石油气的选择性都在 40%左右。对于铁系催化剂,选择高氢碳比时,易于生成甲烷^[5],当添加锰后,催化剂生成甲

烷的选择性明显下降,同时 CO₂ 的转化率也减少许多,这种现象是因为锰组分加入后,抑制了反应活性相的生成,同时也改变了产品的分布^[5]。

2.3 转化 CO₂ 制液态烃

CO₂ 催化加氢制液态烃是一可行的过程。表 3 是 CO₂ 加氢在 Fe/AC 催化剂反应生成烃的结果。在反应条件 300℃,1.5MPa,650h⁻¹时,CO₂ 的转化率是 46%,液态烃(C₃⁺)的选择性有

表 3 CO₂ 加 H₂ 制液态烃

催化剂	反应条件			H ₂ /CO ₂	转化率(%)		选择性(%)				
	温度(℃)	压力(MPa)	空速(h ⁻¹)		H ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ ⁺
Fe/AC	300	1.5	650	3.3	50.67	46.06	27.98	16.72	18.25	13.08	23.97
	340	2.5	1000	3.3	58.26	56.48	25.72	15.83	18.96	13.09	26.40

24%；而当反应条件变化，温度 340℃，压力 2.5 MPa，空速 1000h⁻¹时，CO₂ 的转化率明显增大，达到 56%，液态烃的选择性基本保持在 25%；结果说明，升温 and 增压可以明显地增加 CO₂ 的转化率，但选择性变化不明显，且由 CO₂ 转化制液态

烃的选择性不高，低于 30%，但转化率较好，可超过 50%。

2.4 转化 CO₂ 制备二甲醚

在 Cu-Zn-分子筛催化剂上，CO₂ 经催化加氢反应得到二甲醚产品。表 4 是反应和产品结果。

表 4 CO₂ 加 H₂ 制二甲醚

催化剂	反应条件				转化率(%)		选择性(%)			
	温度(℃)	压力(MPa)	空速(h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	H ₂	CO ₂	甲醇	乙醇	二甲醚	CO
Cu-Zn-分子筛	260	3.0	2200	3.3	17.53	13.69	17.47	0.43	50.22	31.88
	280	2.0	1000	3.3	42.87	36.51	8.20	0.64	57.24	33.92

从表 4 中可以看出，在反应温度是 280℃，压力 2.0MPa，空速 1000h⁻¹时，CO₂ 加氢转化制备二甲醚的转化率能到 36%，其选择性高达 57%；而当降低了反应温度和增大压力及空速，

则使得 CO₂ 的转化率明显降低，产品中甲醇的选择性增大，二甲醚的生成选择性略有降低。

2.5 转化 CO₂ 制备乙醇

由 CO₂ 加氢制备乙醇和结果见表 5。

表 5 CO₂ 加 H₂ 制乙醇

催化剂	反应条件				转化率(%)		选择性(%)			
	温度(℃)	压力(MPa)	空速(h ⁻¹)	H ₂ /CO ₂	H ₂	CO ₂	甲醇	乙醇	烃类	CO
Rh-V/SiO ₂	300	3.0	5000	3.3	21.63	7.85	28.05	25.08	11.56	35.31
	280	3.0	10000	3.3	11.54	3.28	31.65	45.32	8.61	14.42

从表 5 中可以看出，在 Rh-V/SiO₂ 催化剂上，当反应条件是：温度 280℃，压力 3.0MPa，空速 10000h⁻¹时，CO₂ 的转化率只有 3%，但乙醇的选择性能达到 45%；而当温度升为 300℃，空速降到 5000h⁻¹时，虽然 CO₂ 的转化率增加 1 倍多，可乙醇的选择性也几乎下降一半，只有 25%，同时产品中 CO 和烃类都明显增多，说明 CO₂ 可以通过催化转化制备乙醇，在适当的反应条件下，有较好的选择性。

3 结论

采用催化加氢法可以把 CO₂ 转化成某些化学品；

(1)Fe/AC 催化剂上，CO₂ 可被催化加氢转化成低碳烯烃，液化石油气和液态烃，其 CO₂ 的转化率均在 40%以上；

(2)在铜-锌-分子筛催化剂上，CO₂ 可被较好地转化成二甲醚，其选择性在 50%以上；

(3)在铈-钨担载二氧化硅催化剂上，CO₂ 可较好地转化成乙醇。

参考文献

- 1 Lee M D et al. . Appl. Catal. . 1991, 72, 267
- 2 Zheng X et al. . Bull. Chem. Soc. Jpn. . 1991, 64(5):1658
- 3 周志清等. 化学通报. 1984, (5):4
- 4 李凯等. 石油化工. 1986, 15(10):642
- 5 卢振举等. 第六届全国催化学术报告会论文集, 上海:1992

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

trend at an average annual rate of 1.4% during the period of from 1980 to 1989. By taking the variations in atmospheric aerosol concentration into account, the computed UV-B radiation shows a trend of negative shift at an annual rate of 0.7%. These variations in UV-B radiation are found to be close to those measured in the Alpine regions (47°N) and the United States (30—50°N).

Key words: UV-B radiation, ozone layer, aerosol pollution.

Method for Treating the Exhaust Gases from a Methanol Fueled Internal Combustion Engine; (I) Deep Oxidation of CH₃OH over Basic Metal Oxides and Precious Metal Catalysts. Wang Jin'an and Wang Ren (Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 45—48

It was found that the deep oxidation of CH₃OH over all the different catalysts studied produced both HCHO and HCOOCH₃. Among the basic metal oxide catalysts, CuO/r-Al₂O₃ exhibited the best activity with an optimum loading of about 10%—20%. The catalyst CuO/r-Al₂O₃ prepared with the method of homogeneous coprecipitation had a better activity than others. Among the precious metal catalysts studied, Ag/r-Al₂O₃ was the best one and had T₅₀ = 135°C and T₉₅ = 190°C for the oxidation of CH₃OH. The different catalysts had a "volcano" type of curve relationship between their activities and ΔH_f^0 .

Key words: methanol, formaldehyde, deep oxidation, catalyst.

Study on the Factors Affecting the Content of Heavy Metals in Lettuce (*Lactuca sativa* var. *longifolia*) Growing on Mixed Sludge Medium. Liao Zhongwen, Wang Weihong et al. (Dept. of Soil Science, South China University of Agriculture, Guangzhou 510642); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 49—52

A lettuce growing medium pot experiment was conducted to study the effects of the rate of sludge application, the volume of medium and harvest time on the contents of heavy metals Zn and Ni in Lettuce. It was found that the relationship between the rate of sludge application and the content of heavy metals varied with the growing medium. Under the condition of a small volume of medium, a higher rate of sludge applied led to a lower content of heavy metal but a higher yield of Lettuce. The heavy metal had a content in Lettuce depending on

the harvest time. The causes for leading to the above results and their implication for the production of Lettuce were also discussed.

Key words: sludge, Zn, Ni, medium culture, *Lactuca sativa* var. *longifolia*.

Study on the Rehabilitation of an Artificial Ecosystem of Vegetation on a Waste Landfill Site. Dun Wanru, Yue Xilian et al. (Qingdao Institute of Environmental Protection, Qingdao 266003); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 53—58

An artificial ecosystem of vegetation was rehabilitated with 16 species of xylophyta and 9 species of herbaceous herb by using three different techniques of cultivation on a waste landfill site. The results showed that methane given out of the landfill site was a main factor affecting the rate of vegetation survival. On a landfill site where the refuses have been dumped for 1 to 2 years, the desired results were obtained for planting the vegetation of a shorter growing period. The species of xylophyta having a longer period of growth were not suitable to be planted on a discarded refuse landfill site of 1 year and could be planted on a 2 year discarded refuse landfill site only by covering an earth layer of 60 cm thick to break methane given out. The species of plant which have a higher tolerance have been screened as follows: *Lycium chinensis* Mill., *Melia azedarach* L., *Amorpha fruticosa* Linn., *Robinia pseudoacacia* Linn., *Fraxinus chinensis* Roxb., *Ligustrum lucidum* Ait., *Medicago sativa* L., *Eragrostis pilosa*, *Eleusine indica*, *Eragrostis ferruginea* Beauv.

Key words: sanitary landfill, abandoned land, methane gas, vegetation.

Study on the Catalytically Hydrogenated Conversion of Carbon Dioxide. Lu Zhenju, Lin Peizi et al. (Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(2), 1994, pp. 59—61

A method was described for the catalytically hydrogenated conversion of carbon dioxide to chemical products. Under the different conditions of reaction, an iron catalyst (Fe/AC) had been excellently characterized by the conversion of carbon dioxide to light olefins, liquid hydrocarbons, and liquefied petroleum gas. A Cu-Zn-Y zeolite catalyst exhibited a good selectivity for converting carbon dioxide to DME. Carbon dioxide was converted to alcohols over a Rh-V catalyst.

Key words: carbon dioxide, catalytic hydrogenation, catalyst, chemical products, reaction.