

文章编号: 0253-2409(2005)01-0058-04

生物质气催化合成甲醇的研究

汪俊锋, 常杰, 阴秀丽, 付严

(中国科学院广州能源研究所, 广东广州 510640)

摘要: 在高压微型反应装置上进行了生物质气合成甲醇的研究。利用组成为 $H_2/CO/CO_2/N_2$ (体积比) = 52.5/21.5/22.8/3.2 的富 CO_2 原料气考察了不同温度、压力和空速条件下甲醇的时空产率和质量分数。结果表明, 在所考察的范围内, 甲醇的产率和质量分数在 260 °C 达到最大。产率和质量分数随反应压力升高而增大, 空速增加使产率增大, 甲醇的质量分数降低。当 $p = 4\text{MPa}$, $t = 260\text{ °C}$, $WHSV = 5\,280\text{ h}^{-1}$ 时, 甲醇的时空产率为 $0.79\text{ g} \cdot (\text{mL} \cdot \text{h})^{-1}$, 质量分数为 96.2%。与工业合成气相比, 分别下降 25.8% 和 1.64%。

关键词: 生物质, 合成气, 合成甲醇

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

目前的商业化甲醇合成过程中, 甲醇主要是由石油和天然气气化和变换后得到的合成气制备的, 合成气主要包括 CO , H_2 和少量(体积分数约 5%) 的 CO_2 。其($H_2 - CO_2$)与($CO + CO_2$)的摩尔比约为 2.1^[1]。生物质气各组分比例不能满足这样的要求, H_2 的体积分数偏低, CO_2 体积分数偏高。通过“一次转化”(once through)概念将燃料生产和能源供应联合起来, 可降低生产成本和提高整体的热效率^[2]。本文追求效率和成本的均衡, 不追求碳的完全转化, 也没有分离 CO_2 , 而是将 H_2 体积分数适当提高的生物质气直接反应合成甲醇。本文使用 CO 21.5%, CO_2 22.8%, H_2 52.5%, N_2 3.2% 的钢瓶气模拟生物质原料气, 在 Cu 基甲醇催化剂上研究了其催化合成甲醇的特点, 目的在于探索不经外在调节, 生物质原料气直接合成甲醇的可能性和特点, 为生物质能的高效利用提供新的参考途径。

1 试验部分

1.1 催化剂 采用国内常用的 C306 工业合成甲醇催化剂, 用 IRIS Intrepid 型全谱直读等离子体发射光谱仪(ICP, 美国热电公司)分析其成分为 $Cu: Zn: Al = 42.4: 22.1: 35.5$ (质量分数)。

1.2 反应实验 在微型固定床连续流动反应装置上评价催化剂的性能, 不锈钢反应管内径为 6 mm。将 1 mL 20 目~40 目的催化剂装于反应管的恒温区, 用 5: 95(氢气: 氮气的体积分数)的混合气还原, 2 h 升至 240 °C 后保温 12 h, 通过分析尾气中

H_2 的体积分数, 监测还原程度。降温, 将还原气切换成合成气, 在 260 °C, 4 MPa 时对催化剂进行老化, 通过分析尾气中 CO 和 CO_2 的体积分数在间隔一段时间后的变化来判断催化剂是否进入活性稳定期, 结果发现反应 6 h~7 h 后尾气中的 CO 和 CO_2 体积分数基本不变。催化剂的评价条件为温度 220 °C~280 °C, 反应尾气用日本岛津 GC-20B 气相色谱仪分析, 用 5A 或 13X 分子筛, PORAPAK P 柱分析, 柱温 65 °C, 氩气作载气, TCD 检测(80 °C)。液相产物经冷凝收集后用岛津 GC-2010 气相色谱仪分析, 美国 NUKOL 色谱柱 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm, 程序升温, 氮气作载气, TC 检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的还原活化 图 1 是尾气中 H_2 的体积

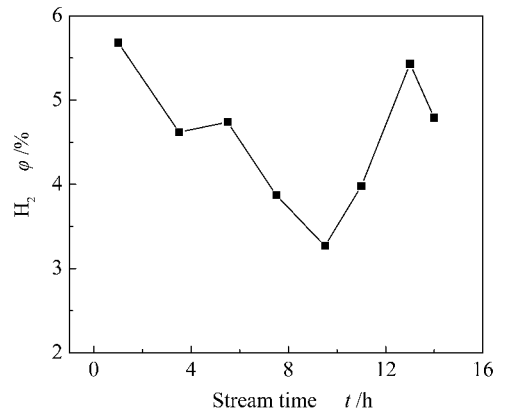


图 1 催化剂的还原

Figure 1 Reduction of catalysts

收稿日期: 2004-04-25; 修回日期: 2004-11-29

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 项目 2001AA514020); 广东省科技计划项目(2003B30803)。

联系作者: 常杰, Tel: 020-87057760, Fax: 020-87057789, E-mail: changjie@ms.giec.ac.cn

作者简介: 汪俊锋(1976-), 男, 湖北黄梅人, 硕士研究生, 热能工程专业。E-mail: wangj76@yahoo.com.cn

分数随时间的变化曲线。从图中可看到反应 5 h 保温 3 h 后即开始剧烈的还原反应,在保温 8 h 时, H_2 体积分数最低,表明此时还原得最剧烈,然后 H_2 体积分数开始升高,到反应 13 h 时 H_2 的体积分数升到接近反应前的水平,认为还原活化结束,可以进行催化剂的合成试验。

2.2 反应温度对甲醇产率和质量分数的影响 液体产品经分析为甲醇和水。甲醇的产率用时空产率 STY 表示,甲醇在液体产品中的比例用质量分数表示。在 CO/CO_2 加氢合成甲醇过程中,主要存在下面三个反应



在甲醇催化剂上 CO/CO_2 加氢合成甲醇反应的复杂性及反应之间强烈的耦合作用,即使是甲醇合成中的碳源这样一个基本问题也存在争议,主要有三种观点 (1) CO 唯一碳源 (2) CO_2 唯一碳源 (3) CO 和 CO_2 竞争加氢^[3]。

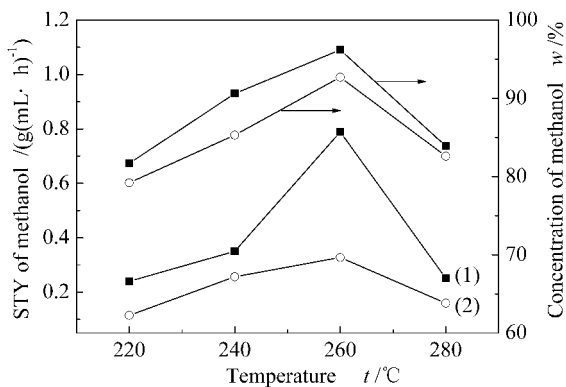


图 2 温度对甲醇产率、质量分数的影响

Figure 2 Effect of temperature on STY and concentration of methanol (WHSV = 5280 h^{-1})

(1) 4 MPa ; (2) 3 MPa

由图 2 可知,在甲醇的产率和质量分数随温度的变化曲线中都有一极值点,在 260°C 达到最大,在 260°C 之前增大,之后减少。尾气中 CO 体积分数随温度的变化有与甲醇质量分数和产率相似的变化规律,如图 3 所示。由此可推断在此反应体系中,甲醇是由 CO 和 CO_2 竞争加氢而得。

反应 (1) 和反应 (2) 是放热可逆反应,故随着温度的升高反应加快,产率增大, 260°C 后热力学平衡影响加剧,使反应速率反而变慢,产率下降。显然产品中甲醇和水的分布是由反应 (1) 和反应 (2) 的相

对速度决定的。这里不仅要考虑温度对反应 (1) 和反应 (2) 的影响,还要考虑反应 (3) 的作用。在合成甲醇反应体系中,反应 (3) 一般认为是快速平衡反应^[4],在反应条件改变时,必定要对 CO 和 CO_2 组成产生调节。它是放热反应,升温能增加 CO 的体积分数,如图 4 所示,有利于反应 (1),故在 260°C 前,随着温度上升,甲醇在产品中的质量分数增加。而在 260°C 后,如图 2,反应 (1) 和反应 (2) 的速率受到热力学平衡的影响。由于反应 (2) 的反应热只有反应 (1) 的一半,热力学平衡对反应 (1) 的影响要比反应 (2) 大得多,反应 (1) 的速率下降得更多,整个反应系统所得产品中的甲醇的质量分数下降,水的比例上升。

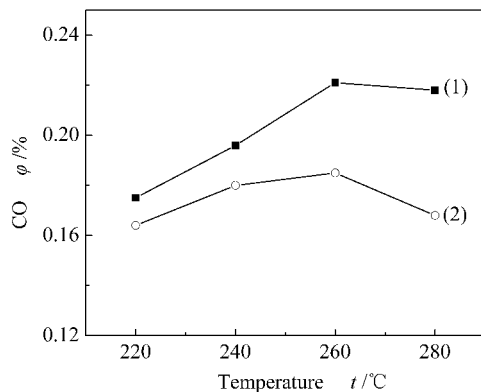


图 3 尾气中 CO 的体积分数

Figure 3 Fraction of CO in the outlet gas (WHSV = 5280 h^{-1})
(1) 3 MPa ; (2) 4 MPa

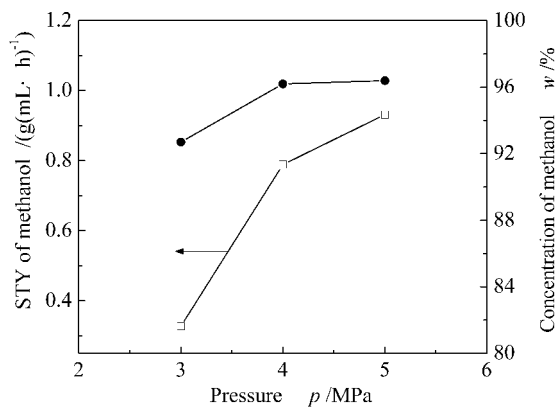


图 4 压力对甲醇产率和质量分数的影响

Figure 4 Effect of pressure on STY and concentration of methanol (WHSV = 5280 h^{-1} , $t = 260^\circ\text{C}$)

2.3 反应压力对甲醇产率和质量分数的影响

图 4 为反应压力和甲醇时空产率及选择性的关系。由图 4 可知,随着压力的升高,甲醇的产率提高。因

为 CO 和 CO₂ 加氢合成甲醇是一个体积缩小的可逆反应,提高反应压力对生成甲醇的方向进行有利。同时由于压力高,组分的分压提高,催化剂的生产强度提高,反应速度也提高了。由图 4 可看出,甲醇的质量分数随着压力的升高而提高。原因是铜基催化剂对 CO₂ 的吸附比 CO 强^[5],反应压力增加,有利于 CO 的吸附,可提高 CO 转化率,所以甲醇的质量分数升高,而水的质量分数下降。

2.4 反应空速对甲醇产率和质量分数的影响 反应空速增加,使反应气体在催化剂上的停留时间变短,反应物的转化率降低,远离平衡组成,这样反应的推动力增大,故如图所示,随着空速增大,产率上升。但是实际的反应过程总是反应过程和传热过程相耦合。甲醇的质量分数随着空速的增大而减少,这与 CO₂ 加氢试验中甲醇的选择性随空速增大而减小一致,空速大,容易使弱吸附的 CO 脱附,故有上述现象^[6]。在甲醇工业生产过程中,一般要综合考虑多方面因素来选择空速。采用较低的空速,反应过程中气体混合物的组成与平衡组成较接近,单程转化率较高。采用较高的空速,则转化率变小。

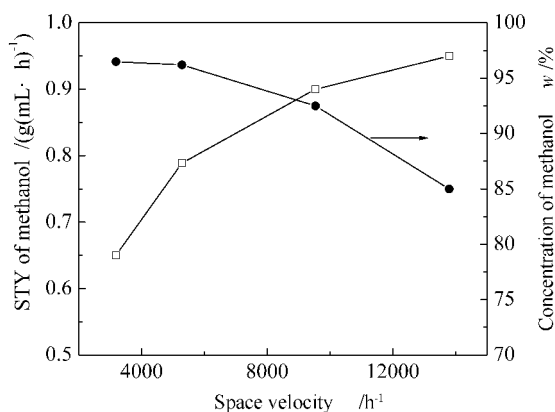


图 5 空速对甲醇产率和质量分数的影响

Figure 5 Effect of space velocity on STY and concentration of methanol ($p = 4 \text{ MPa}$, $t = 260 \text{ }^\circ\text{C}$)

2.5 生物质气和常见合成气制甲醇比较 由表 1 可见,用生物质气合成甲醇与工业合成气制甲醇比较而言,甲醇的产率和质量分数都有所下降,但质量分数下降幅度较小,生物质气的影响似乎更主要体现在产率,甲醇的产率有较大幅度的下降。生物质气中 CO 体积分数的降低,CO₂ 体积分数的上升,平衡的影响使变换反应对反应(2)的促进作用减弱,而 CO₂ 是性质比较稳定,难以活化的物质,CO₂ 加氢反应的快速进行,有赖于变化反应(3)打破其

热力学平衡的限制,因此甲醇总的生成速率明显降低,但质量分数由于反应(3)下降相对不显著。

表 1 工业合成气和生物质气合成甲醇比较

Table 1 Comparison of industrial syngas and biomass syngas on methanol synthesis, $p = 4 \text{ MPa}$, $t = 260 \text{ }^\circ\text{C}$

Reaction temperature $t/^\circ\text{C}$	STY / (g·mL·h) ⁻¹		Concentration w/%	
	240	260	240	260
	Industrial syngas	0.66	1.06	97.5
Biomass syngas	0.35	0.79	90.6	96.2
Rate of decrease /%	47.2	25.8	7.08	1.64

industrial syngas composition CO 27%, CO₂3%, N₂ 4%, H₂ 66%

2.6 生物质气合成甲醇的特点

(1) 在生物质气催化合成甲醇反应体系中,甲醇由 CO 和 CO₂ 竞争加氢而成。

(2) 反应的温度对甲醇的产率和质量分数有双重影响,在 260 °C 时甲醇的产率和质量分数都达到最大,温度比 260 °C 高或低使甲醇的产率和质量分数都下降。

(3) 甲醇的产率和质量分数都受压力的影响,压力越大,产率和质量分数越高。

(4) 反应空速的增加,使甲醇的产率提高,但质量分数降低。因此空速的选择要综合考虑两方面的因素。如果利用一次转化的方法,应该选用较低的空速,提高碳的转化率和甲醇的质量分数。

(5) 实际的甲醇合成过程不仅需要具备高活性和选择性的催化剂,而且要求催化剂能长期稳定运行。据报道,由富 CO₂ 原料气(CO₂/CO/H₂)合成甲醇产生的水能加速 Cu 基催化剂中 Cu、ZnO 的结晶,从而导致催化剂的失活,而在铜基催化剂中添加适量的 Si 能极大提高催化剂的稳定性^[7,8]。

3. 结语

在压力为 4 MPa,空速为 5 280 h⁻¹ 时,时空产率的最大值为 0.79 g·mL·h⁻¹,甲醇的质量分数为 81.7% ~ 96.2%。利用富 CO₂ 的生物质合成气合成甲醇的产率和质量分数均低于富 CO 气,时空产率下降幅度较大,选择性下降幅度较小。利用一次转化概念,可以省去气体成分调节环节,降低合成气的造气成本,但碳的转化率降低,需要通过联产热能和电力提高整个系统的效率。

参考文献:

- [1] 宋维端,肖任坚,房鼎业,等. 甲醇工学[M]. 北京:化学工业出版社,1991.19-21.
(SONG Wei- duan, XIAO Ren- jian, FANG Ding- ye, *et al.* Methanol technology [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1991. 19-21.)
- [2] HAMELINK C N, FAALIJ A P C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass[J]. *J Power Sources*, 2002, **111** :1-22.
- [3] 宋维端,肖任坚,房鼎业,等. 甲醇工学[M]. 北京:化学工业出版社,1991.139-143.
(SONG Wei- duan, XIAO Ren- jian, FANG Ding- ye, *et al.* Methanol technology [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 1991. 139-143.)
- [4] Yulong Zhang, Qi Sun, Jingfa Deng, *et al.* A high activity Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties[J]. *Appl Catal: A*, 1997, **158**(1):105-120.
- [5] 蔡启瑞,彭少逸. 碳-化学中的催化作用[M]. 北京:化学工业出版社,1995.153-166.
(CAI Qi- rui, PENG Shao- yi. Catalytic function in C₁ chemistry[M]. Beijing: Chemical Industrial Press 1995. 153-166.)
- [6] 李基涛,张伟德,区泽堂. CO对Cu-Zn-Zr催化剂CO₂加氢合成甲醇的影响[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1998, **37**(3) 396-400.
(LI Ji- tao, ZHANG Wei- de, AU Chak- tong. Effect of CO on CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-Zn-Zr catalyst [J]. *Journal of Xiamen University(nature science)*, 1998, **37**(3) 396-400.)
- [7] Jingang Wu, Masahiro Saito, Masami Takeuchi, *et al.* The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed[J]. *Appl Catal: A*, 2001, **218**(1-2) 235-240.
- [8] Jingang Wu, Shengcheng Luo, Jamil Toyir, *et al.* Optimization of preparation conditions and improvement of stability of Cu/ZnO-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from CO₂ and H₂[J]. *Catal Today*, 1998, **45**(1-4) 215-220.

Catalytic synthesis of methanol from biomass-derived syngas

WANG Jun-feng, CHANG Jie, YIN Xiu-li, FU Yan

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510070, China)

Abstract: The synthesis of methanol from CO₂-rich syngas derived from biomass was carried out in a high pressure micro-reactor system. The effect of temperature, pressure and space velocity on space time yield (STY) and concentration of methanol was studied using a feed gas with H₂(52.5%), CO(21.5%), CO₂(22.8%) and N₂(3.2%). The results show that both STY and concentration of methanol increase with temperature and reaches maximum at 260 °C, and then decreases. Higher pressure results in higher STY and concentration of methanol. STY increases and methanol concentration decreases under higher space velocity. The STY is 0.79 g · mL⁻¹ · h⁻¹ and methanol concentration is 96.2% under the conditions of 4 MPa, 260 °C and 5 280 h⁻¹. Compared with the results of methanol synthesis using CO-rich industrial syngas, the STY and concentration of methanol decreases by 25.8% and 1.64% respectively. In order to improve efficiency of the whole system, off-gas can be used to produce electricity.

Key words: biomass; syngas; methanol synthesis

Foundation item: National High Technology Research and Development Program of China (863 Program 2001AA514020); Foundation of Science and Technology of Guangdong Province (2003B30803).

Corresponding author: CHANG Jie, Tel: 020-87057760, Fax: 020-87057789, E-mail: changjie@ms.giec.ac.cn

Author introduction: WANG Jun-feng (1976-), male, Master student, major in thermal engineering.

E-mail: wangjf76@yahoo.com.cn.