

新型催化剂在甲醇合成反应中的性能研究

张雅君

内蒙古包钢庆华煤化工有限公司 内蒙古自治区 巴彦淖尔 乌拉特前旗 014010

【摘要】：甲醇合成的平衡转化、选择性与长周期稳定性受活性金属、载体界面及反应工况共同制约。以二氧化碳加氢路线为主要场景，梳理铜基、铜基与复合氧化物催化剂的活性位特征，讨论制备活化、界面配置、进料组成和温压条件对反应性能的影响。性能判定应把转化率、甲醇选择性、时空收率及失活速率放在同一工况下比较，再根据表面积碳、水热烧结与金属迁移状态调整催化剂组成和操作窗口。

【关键词】：新型催化剂；甲醇合成；二氧化碳加氢；铜基催化剂；反应性能

DOI:10.12417/2811-0528.26.18.006

引言

甲醇是基础化工原料，也可用于碳资源循环与氢能储运。传统 $Cu/ZnO/Al_2O_3$ 体系对合成气适应性较好，但在高含水、低温强吸附或快速负荷变动下，金属烧结、界面覆盖和选择性波动会缩短有效运行时间。反应器传热和水生成速率也会改变活性位利用。铜锌界面调控、氧空位稳定和亲疏水微环境设计，使催化剂选型从单一活性比较转向活性位-反应路径-工艺条件的配合判定。

1 甲醇合成反应与催化剂类型概况

二氧化碳加氢制甲醇属放热且分子数减少的可逆反应，降温、加压有利于平衡向甲醇侧移动，但温度过低会放慢表面氢化速率，过高则增加逆水煤气变换与 CO 生成。铜基催化剂依靠 Cu 表面与 $Cu-ZnO$ 界面完成 CO_2 吸附、甲酸盐中间体转化和甲氧基氢化，比表面积、铜暴露量与界面稳定状态决定有效活性位数量。铜基氧化物和铜锌复合氧化物可以氧空位吸附 CO_2 ，对水蒸气更耐受，但低温氢活化能力及金属-载体间氢转移仍要逐项校验。反应物在外表面吸附后还要跨过孔道扩散与床层传热阻力，因而小试粉末样的表现活性不能直接替代成型颗粒的运行性能。成型时应记录颗粒直径、孔容和径向压碎强度，与反应前后压降一起判读。催化剂类型不能脱离原料 CO_2/CO 构成、含水量、循环气惰性组分与反应器换热能力单独排序。

2 新型催化剂在甲醇合成反应中的具体应用

2.1 选型-制备-活化的闭合流程

催化剂选型先锁定碳源与氢源纯度，再按目标温度、压力、空速和含水负荷确定活性组分。铜基体系宜把 Cu/Zn 物质的量比、前驱体晶相和沉淀 pH 列为制备控制点，洗涤后检查滤饼残留离子，再按升温速率分段焙烧。铜基材料在 CO_2 加氢中的界面结构与分散状态会改变甲酸盐转化和 CO 竞争路径^[1]。

活化阶段建议用 N_2/H_2 混合气从低氢分压起步，床层温升幅度按每 30 min 记录一次，出口水量与床层温差同时回落后才进入原料气。还原气切换前可设 2 个校验流量点，将实际氢分压、入口流量和温度曲线与程序设定值比对。活化结束后用惰性气置换管路，待热点位置稳定再切入 CO_2 ，可减少气体组成瞬变对首批数据的干扰。这一处后续判断可排除局部还原过快引起的铜晶粒快速长大。

2.2 进料-反应-分离的工艺运行流程

进料端应将硫化物、氯化物和液水拦在催化床层之前，微量毒物会占据铜表面并改变氧化物缺陷位。示例工况可把 H_2/CO_2 摩尔比设为 3.0-3.2，入口温度 230-250℃，压力 3.0-5.0 MPa，体积空速 6000-12000 h⁻¹，只作筛选起始窗口，不作统一限值。气相铜基路线与液相分散路线在传热、内扩散和催化剂回收方面存在不同的控制点^[2]。反应器轴向至少布置 5 个温度测点，中部温差突然放大时先下调单次负荷变化幅度，再核对循环比和冷却介质流量。冷凝分离后的循环气应监测 CO 、 CH_4 与惰性气累积，污染物超出入口基线时不用抬高温度补偿活性。

2.3 活性位-载体-界面的配置与反应匹配

$Cu-ZnO$ 体系的性能不只由铜含量决定，铜晶粒尺寸、 ZnO 覆盖程度与界面处缺陷分布共同改变 CO_2 吸附形态。铜含量过高可能造成晶粒接触和热稳定性下降， ZnO 过量覆盖也会压缩金属暴露面。载体引入 ZrO_2 、 CeO_2 或 Al_2O_3 时，应同时核对酸碱性和氧空位浓度和水吸附强度，防止单一结构指标与实际选择性脱节。铜基催化剂的性能差异应在类似温压、空速和进料比条件下判断^[3]。工艺侧可把入口 CO_2 、 H_2 、 CO 、 H_2O 与出口甲醇每 2 h 记录一次，将催化剂结构表征与同时段物料衡算直接对齐。图中的路径用于核对活性位、中间体和副反应的连接关系。

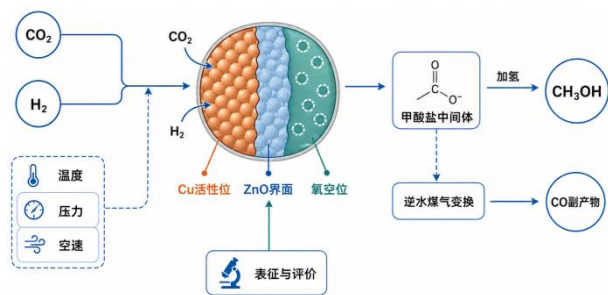


图1 甲醇合成催化反应路径示意

2.4 精细化质控与性能验证流程的统筹推进

质控记录应从原料批次、前驱体制备、焙烧活化一直串联到反应评价。每批样品至少保留比表面积、晶相、金属分散度、还原特征温度和元素组成5类字段,性能试验设置空白管路和已知基准样两个检查点。物料衡算偏差超出建议控制范围时,先检查冷凝液称量、尾气流量和色谱校准,不立即归因于催化剂。标气校准至少覆盖低、中、高3个浓度点,日常测定前先用中间点核对响应因子。冷凝液取样瓶、气袋和催化剂样品使用同一时间编码,防止色谱数据与床层状态错位。稳定性评价建议每4h归档一组原始数据,连续3个时段的甲醇时空收率呈同向偏移时,再对比床层压降、热点位置与出口水含量。停车取样后重复XRD、TEM和表面碳分析,对照新鲜样与使用样的晶粒、孔容和覆盖物变化,才能区分烧结、积碳、水热损伤或中毒。

3 新型催化剂的反应性能与调整

3.1 甲醇合成反应性能的具体表现

性能比较应同时报告 CO_2 转化率、甲醇选择性、甲醇时空收率、CO副产率和活性衰减速率,单独提高转化率可能来自逆水煤气变换,不等于甲醇生成能力增强。试验床可按表1建立6组递进工况,每次只改变温度、压力或空速中的1项,稳定2h后连续取3次气样,三次结果间的偏差用于判断工况是否稳定。表内数值是技术分析用建议工况,不是某一催化剂的实测结果。同一样品宜在相同条件下独立装填2次,记录装填高度、惰性稀释物质量和预紧弹簧位置。两次结果差异较大时,先检查气体分布、轴向温差和颗粒破损,不选择数值更高的一次作为代表。铜基体系应重点观察高温组的CO增量与长时运行后的晶粒长大,钢基体系则要比较低温起活、水容忍受与氢溢流效果。各组原始色谱峰面积、内标因子和气体流量必

须保留,使物料衡算可以重算。表中工况为性能筛选的建议设定值,序号仅用于区分试验顺序。

表1 催化剂性能筛选建议工况

序号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	压力/MPa	H_2/CO_2 摩尔比	空速/ h^{-1}	稳定时间/h
1	230	3.000	3.000	6000	2
2	240	3.000	3.000	6000	2
3	250	3.000	3.000	6000	2
4	240	4.000	3.000	6000	2
5	240	5.000	3.000	6000	2
6	240	4.000	3.200	12000	2

3.2 催化剂反应性能的调整路径

催化剂调整应从失活征象反推结构原因。转化率和选择性同时下降、床层压降不变时,优先核对金属烧结与活性位中毒;CO上升而甲醇选择性下降时,检查热点、界面覆盖和水含量;压降上升并伴随活性波动时,再排查积碳、粉化与床层偏流。结构侧可将铜晶粒控制、ZnO界面稳定和氧化物载体调节分成三组小样,每组只改变1个制备因子,避免组分、焙烧和活化条件一起变动。放大前还要核对颗粒床层的径向温差与轴向压降,小试活性相近时,优先选取强度、孔道扩散和水热稳定性更适合成型反应器的组成。工况侧每次只调整床层入口温度 $5\text{--}10^{\circ}\text{C}$ 或空速1个档位,保留至少6h观察窗口后再判定。催化剂更换时保留基准样同工况复测,新样只有在甲醇时空收率、CO副产物与长时衰减三类指标都达到预设窗口时,才进入更长周期的运行试验。

4 结语

新型催化剂在甲醇合成反应中的性能,取决于活性金属、载体缺陷、界面结构与温压空速的匹配程度。铜基体系适合从铜暴露量与 Cu-ZnO 界面稳定状态入手,钢基和复合氧化物体系则应查清氧空位、氢转移和水吸附之间的制约。工程评价不宜只看短时转化率,而要统一工况、保留物料衡算,再用甲醇选择性、时空收率、CO副产率和失活速率联合判定。运行数据还应保留原始时间戳和仪器校准编号。新鲜样与使用样的表征对照,可将调整动作落到晶粒、界面、水热稳定性或工况窗口。

参考文献:

- [1] 魏晓娜,刘志强,罗金玲,等.铜基催化剂在 CO_2 加氢制甲醇中的研究进展[J].工业催化,2026,34(4):21-26.
- [2] 岳岩,张守玉,肖红亮,等. Cu 基催化剂在气/液相 CO_2 加氢制绿色甲醇中的研究进展[J/OL].化工学报,2026:1-34.
- [3] 张丽君,杨海艳,高鹏. CO_2 加氢制甲醇铜基催化剂研究进展[J].燃料化学学报(中英文),2024,52(12):1759-1773.