

文章编号: 1001-3555(2009)04-0346-05

铜基催化剂上甲醇水蒸汽重整制氢

I. 催化剂组成的影响

赵宁, 尹燕华, 王新喜, 牛成德

(中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北邯郸 056027)

摘要: 在 H_2O/CH_3OH 摩尔比为 1.3、液空速为 $1.5 h^{-1}$ 、反应温度为 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 对甲醇水蒸汽重整制氢 $Cu/Zn/(Fe, Mn, Cr)/AlO$ 催化剂性能进行了考察. 研究表明, Cr 的加入可以显著提高甲醇的转化率, 降低出口气体中的 CO 含量. 与 $Cu_{60}Zn_{30}Al_{10}$ 催化剂相比, $Cu_{30}Zn_{15}Cr_{45}Al_{10}$ 催化剂出口气体中 CO 的含量降低 54%, 甲醇的转化率提高约 20%.

关键词: 甲醇; 水蒸汽重整; 氢气; 铜基催化剂

中图分类号: O643.32 **文献标识码:** A

目前, 随着石油的日益紧缺, 氢能被认为是二十一世纪可替代石油的清洁能源, 氢气将广泛应用于工业用氢、汽车用氢、燃料电池等方面. 氢气的来源有多种: 水电解制氢, 甲醇分解制氢, 煤、焦炭气化制氢, 氨分解制氢, 天然气或石油产品重整转化制氢, 各种工业生产的尾气回收或氯碱工厂的副产氢等^[1-4]. 制氢方法是和制氢规模有着密切关系的. 一般大型规模的制氢装置常采用石油产品、天然气、或煤等原料作为制氢原料, 对于产氢量小于 $1000\text{ m}^3/h$ 的小型规模制氢, 我国目前常采用的是水电解制氢、甲醇水蒸汽重整制氢等. 水电解制氢技术, 生产工艺简单, 设备定型, 装置启动迅速, 原料只有水和电, 产品氢易于高纯化, 缺点是能耗较高, 适合于对氢气纯度要求较高、原料来源匮乏或剩余电丰富的场合推广使用. 甲醇水蒸汽重整制氢技术, 生产工艺简单, 反应条件温和, 系统便于控制, 运行稳定可靠, 操作简便, 氢气的生产成本较低, 是甲醇原料来源方便且无剩余电或峰谷电地区首选的制氢方案.

甲醇水蒸汽重整制氢技术的关键之一是开发性能优越的制氢催化剂, 目前研究较为深入的催化剂体系是铜基催化剂, 特别是 $CuO-ZnO/Al_2O_3$ 催化剂^[5-7]. 采用该催化剂体系的甲醇的水蒸汽重整制氢技术具有起始活性温度低、催化剂成本低、反应

条件温和、产物成分少且易分离等优点, 可实现大量供氢的要求. 但此种制氢方法也存在产物中 CO 含量偏高等缺点. 本文通过添加锰、铁、铬等元素, 以期降低产物气体中 CO 的含量, 提高催化剂的活性.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂样品制备方法: 配制含铜、锌、铝及铁/锰/铬的硝酸盐溶液及碳酸钠溶液, 浓度均为 0.5 mol/L . 将硝酸盐的混合溶液加入碳酸钠溶液中, 边滴加边搅拌, 沉淀过程中 pH 值保持 7 左右. 滴加完成后继续搅拌 2 h, 老化 10 h, 洗涤过滤, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 后空气中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h, 压片成型后将催化剂破碎至 $1\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ 备用.

利用上述方法制备两组催化剂样品. 第一组为铁、锰、铬元素的添加及其添加含量的变化. 在铝元素含量为 10%, 铜锌摩尔比为 2: 1 的条件下, 逐步添加锰/铁/铬元素的含量, 共制备 9 个催化剂样品 $1^\# \sim 9^\#$ 以及 $0^\#$ 催化剂^[8] ($Cu_{60}Zn_{30}Al_{10}$) 样品. 第二组中铝、铬的氧化物含量不变, 改变铜锌比例, 制备三个催化剂样品 $10^\# \sim 12^\#$.

1.2 催化剂活性评价

1.2.1 催化剂活性评价实验流程 图 1 为催化剂

收稿日期: 2009-01-13; 修回日期: 2009-03-12.

作者简介: 赵宁, 女, 生于 1983 年, 硕士生. e-mail: zhaoningzs@163.com; Tel: 0310-7189324.