

## 技术进展

# 甘油催化重整制氢/合成气的研究进展

谭平华,周正明,廖 炯,曾 健,毛震波  
(西南化工研究设计院,四川 成都 610225)

**摘要:**随着生物柴油的大规模化发展,副产物甘油的合理利用成为生物柴油产业发展的关键问题之一。对甘油蒸汽重整、水相重整和超临界重整制氢气和合成气的研究进行了综述和评价,对未来甘油重整制氢气/合成气的研究提出了不足和展望。

**关键词:**甘油;氢气;合成气;催化重整

中图分类号:TQ645.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0011-04

## Progress in hydrogen/ synthesis gas by glycerol catalytic reforming

TAN Ping-hua, ZHOU Zheng-ming, LIAO Jiong, ZENG Jian, MAO Zhen-bo

(The Southwest Research & Design Institute of Chemical Industry, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** With the development of biodiesel on a large-scale, the utilization of by-product glycerin from biodiesel is a key issue for biodiesel turns to be a industrial development. In this paper, the studies on the production of hydrogen/ synthesis gas by glycerin steam reforming, water phase reforming and supercritical water reforming are reviewed and evaluated. Some ideas and suggestions are put forward for the development of glycerol reforming.

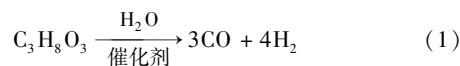
**Key words:** glycerol; hydrogen; synthesis gas; catalytic reforming

生物柴油生产过程中副产大量甘油,即每生产10 t生物柴油将副产1 t甘油,这对传统甘油生产企业产生了强大冲击,打乱了全球甘油供需平衡,导致许多传统的甘油生产企业被迫关闭<sup>[1]</sup>。据估计,到2010年,仅美国和欧盟的甘油产量将超过93万t<sup>[2]</sup>,这些未经处理的粗甘油没有多大价值,成为现有生物柴油生产企业额外的负担。尽管精制后的甘油在医药、化妆品、食品以及化学合成等化学工业中存在广泛用途,但是精制甘油需要花费大量的能耗和设备投资,且甘油市场容量有限,难以获得良好的商业利润。最近5年来,北美市场的精制甘油的价格下降了2/3。因此,甘油的新应用受到学术界和工业界高度重视,例如把甘油酰化<sup>[3]</sup>、酯化<sup>[4]</sup>转变为生物柴油的添加剂,或用甘油合成环氧氯丙烷,或重整甘油转变为氢气和合成气等。在这些技术中,甘油重整制氢或合成气更具有显著的优势:一是甘油重整技术中可以直接利用生物柴油副产的稀甘油;二是通过甘油重整技术获得的氢气或合成气,不含硫及卤族等对催化剂毒害较大的杂质,无需相应的气体净化过程,可以有效降低生产成本;三是这个过程制备的合成气基本上不含氧气。有关这方面的研究在国外已有深入报道,部分已经实现工业化,而国内相关研究较少。本文综述了甘油蒸汽重整(SR)、水相重整(APR)和超临界重整(SCWG)等多种重整制氢或合成气的研究进展。

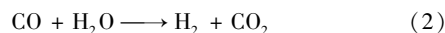
## 1 甘油重整理论分析

理论上讲,甘油直接热裂解时可得到H<sub>2</sub>/CO摩尔比为1.33的合成气,但是没有催化剂时,甘油在204℃下就会部分聚合、分解生成极其复杂的产物,并随着温度的上升而加剧<sup>[5]</sup>。在适当催化剂和水存在下,甘油和水以多种重整反应方式获得氢或合成气,如蒸汽重整(SR)、水相重整(APR)和超临界重整(SCWG)。重整反应可以简单表示如下:

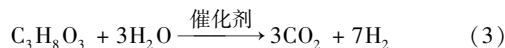
甘油反应



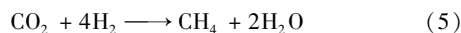
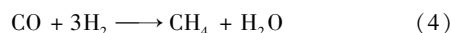
水气(WGS)变换反应



结合式(1)和式(2),总反应可以表示为



生成的氢气部分通过式(4)和式(5)副反应消耗



从反应式(1)~(5)可以看出,重整后的产物是多种气体的混合物。氢气的产率、产物的组成取决于催化剂和反应的工艺条件,如温度、压力、停留时间、水/甘油进料比等多种因素。热力学研究表明,甘油重整过程是一个吸热反应,在适当的条件下

反应平衡常数巨大,如,227℃时, $k_p = 3.8292 \times 10^{23}$ ,也就说甘油基本上可以完全转化为气态产物,这一点在实验过程中也得到验证。热力学研究结果也表明,对于不同条件下的重整以及为获得不同目的产物,所需的反应最佳条件也有所差别。Adhikari 等<sup>[6]</sup>对甘油蒸汽重整制氢的热力学研究结果表明,甘油蒸汽重整制氢的最佳反应条件是反应温度高于 627℃,水/甘油的摩尔比为 9:1,在该反应条件下,副产甲烷最少,副反应受热力学抑制。Wang 等<sup>[7]</sup>补充了甘油蒸汽重整制备合成气热力学最佳条件:温度高于 762℃、水/甘油摩尔比为 2~3、压力在 2.0~5.0 MPa 时,比较适合生成合成气,但是此时生成的合成气中氢气含量较低,因而需要补充部分氢气或进行脱碳后,才能用来进行 FT 合成。

## 2 甘油蒸汽重整

蒸汽重整制氢气是化学工业中最普遍使用的方法,在这个过程中,反应物在催化剂存在下转变成 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 等产物。甘油蒸汽重整(SR)一般在 400~600℃、常压下进行,整个反应过程需要的动力能耗较低,最近几年得到较为广泛的研究。Dupont 等<sup>[8]</sup>开发的甘油转化为富氢气体的工艺技术就是甘油蒸汽重整方法。马新宾等<sup>[9]</sup>申请了以生产生物柴油的副产物甘油蒸汽重整制氢气的方法。甘油重整的催化剂是该反应能否实现的关键因素,因此,目前的研究热点是甘油蒸汽重整的催化剂研究,主要活性组分有铂、钨、铈、镍、铈等过渡金属,其中铂金最好,其反应条件相对温和,400℃时仍然表现出高活性。Zhang 等<sup>[10]</sup>制备了 Ir/CeO<sub>2</sub>、Co/CeO<sub>2</sub> 和 Ni/CeO<sub>2</sub> 等催化剂用于甘油蒸汽重整,在这些催化剂催化下,甘油完全转化需要的温度分别是 400、425、450℃。Hirai 等<sup>[11]</sup>制备的 Ru/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,甘油完全转化需要的温度是 600℃,H<sub>2</sub> 的选择性在 90% 以上。Adhikari 等<sup>[12]</sup>制备的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂具有良好的催化性能,甘油的转

化率和氢气选择性都很好,并且发现随着水/甘油摩尔比的增加,H<sub>2</sub> 的选择性和甘油的转化率升高。在水/甘油摩尔比=9:1、900℃、进料 0.15 mL/min 下,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氢气选择性约为 80%,Rh/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氢气选择性约为 71%。后来,Adhikari 等<sup>[13]</sup>又制备了一些其他载体的镍系催化剂,相对于 Ni/MgO 和 Ni/TiO<sub>2</sub> 而言,Ni/CeO<sub>2</sub> 是性能较好的甘油重整催化剂,在最佳工艺条件:水/甘油摩尔比=12:1、600℃、进料 0.15 mL/min、Ni/CeO<sub>2</sub> 催化下,氢气的最大选择性约为 74.7%,而 Ni/TiO<sub>2</sub> 催化剂的氢气选择性只有 28.3%。Czernik 等<sup>[14]</sup>直接使用商业的镍基重整催化剂重整甘油,也表现出一定的活性。Iriando 等<sup>[15]</sup>研究了助催化剂对镍系列催化剂的影响,当加入 Ce、Mg、Zr 和 La 等助剂后,氢气的选择性显著提高。尽管目前报道的部分非贵金属催化剂具有优良的催化性能,但是该类催化剂比较容易失活,因而解决非贵金属催化剂寿命或稳定性问题是该类催化剂应用的前提和基础。最近 Cui 等<sup>[16]</sup>发现 La<sub>0.3</sub>Ce<sub>0.7</sub>NiO<sub>3</sub> 氧化物具有活性高、稳定性好、结碳少等优点,其催化效率基本上接近贵金属铂系列催化剂,而且该催化剂经过 10 h 的连续测试,其结构没有发生改变,催化活性基本稳定。如果该类催化剂能够在工业中应用,将显著降低甘油重整制氢的成本。

## 3 甘油水相重整

相对于甘油蒸汽重整而言,甘油水相重整具有较温和的反应温度(100~300℃),但是需要的压力较高,一般在 1.5 MPa 以上。不过,甘油水相重整制氢具有一些显著的优势:①该过程反应物都是液态,不需要气化甘油,因而比较节省能耗;②在该反应温度和压力条件下,比较利于水气变换(WGS)反应,因而能在一个反应器生成的产品中 CO 含量低(300 μL/L),产品气中主要是 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>,比较容易制得纯氢;③该反应过程的压力一般在 1.5~5.0 MPa,

(上接第 10 页)

### 3.3 加快国外寻矿与投资步伐

加快海外寻找钾资源的步伐,通过与国外的投资合作,增加国内钾肥供应量和产量。目前在老挝投资的 4 家中国企业中,3 家产能分别为 5 万、10 万、12 万 t/a 的试验工程已开工建设,最终将形成 600 万 t/a 的钾肥产能。其中老挝嘉西钾盐公司 2009 年 4 月 9 日刚刚获得一期产能 100 万 t/a 采矿

证,随后将分 3 期建设 300 万 t/a 项目,将于 2017 年全部建成投产。加上其他企业在境外建设的钾肥项目,累计产能将达 800 万 t/a,这些项目将在 10 年内建成。届时,中国境内钾肥年供给量将达到 1 250 万 t 左右。到 2017 年,我国的钾肥将实现自给。2019 年前后,国内外累计 2 000 万 t/a 左右的产能完全释放后,我国将成为全球钾肥主要出口国。■

因而可以直接用 PSA 技术进行进一步净化(PSA 合适的输入压力是 1.4 ~ 4.0 MPa),不需要消耗额外的动力,降低了设备的投资并提高了能量的利用率;

④反应温度较低,副反应较少。类似于甘油蒸汽重整,低温条件下甘油水相重整制合成气或氢气的实际反应过程也是十分复杂,能否生成合适的目标产物,主要取决于催化剂。最初的研究发现,铂、钯等贵金属对该反应具有良好的活性,例如, Cortright 等<sup>[17]</sup>发现在 Pt/C-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化下,甘油转化率达 77%,氢气的选择性达 70%。Soares 等<sup>[18-19]</sup>采用 MgO 等氧化物为载体、Pt 为活性组分的催化剂进行甘油水相重整制合成气的研究表明,在常压、反应温度 225 ~ 377℃、甘油质量分数 30% 的条件下,可以产生 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比为 1.3 ~ 1.7 的合成气。Lehnert 等<sup>[20]</sup>研究了催化剂 Pt 粒径大小、负载类型、纯甘油和直接来自生物柴油厂的粗甘油对水相重整的影响。实验结果表明,3.1 nm 粒径的催化剂比 1.6 nm 粒径的催化剂具有更高的氢气选择性;催化剂活性与载体的晶体结构形式有很大关系,如纯  $\gamma$ -氧化铝为载体的催化剂活性低于多种结构氧化铝( $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ )为载体的催化剂,因而他们认为甘油水相重整是对催化剂结构敏感的反应过程;直接来自生物柴油厂的粗甘油与医药级甘油相比而言,氢气的选择性降低,而且在大约 4 h 后,催化剂活性急剧降低,表明粗甘油的某些杂质能使催化剂逐渐失活。近年来研究发现,很多非贵金属也表现出良好的催化活性,其中镍系列催化剂是甘油水相重整制氢最有效的非贵金属催化剂<sup>[21]</sup>。Wen 等<sup>[22]</sup>发现甘油水相重整的催化剂稳定性和活性受多方面因素影响,如活性金属的本性、载体的酸碱性以及载体的水热稳定性。在这些过渡金属催化剂中,钴、镍、铜、铂的催化活性依次递增,不同载体的铂催化剂活性也依次递增 SAPO-11 < AC(活性炭) < HUSY < SiO<sub>2</sub> < MgO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Iriando 等<sup>[23]</sup>制备了以镍为催化活性成分,氧化铝为载体,Ce、Mg、Zr 或 La 为促催化剂的多种催化剂,其中,La 是最为有效的促进剂,以 La 为促进剂的催化剂能使甘油转化率达 37%。实验过程中发现,该类催化剂会出现严重的失活,其原因是由于催化剂活性组分由金属态转变为氧化态。纳米技术的发展也促进了各类高效催化剂的开发。Wang 等<sup>[24]</sup>采用湿法还原技术把纳米铂粒子负载到碳纳米管上,发现该催化剂的催化性能比氧化铝载体的铂催化剂具有更好的活性,而且连续稳定地使用 7 天,该催化剂的活性和反应选择性仍然不变。后来

他们添加部分钴制成铂-钴/碳纳米管催化剂,其催化活性比铂/纳米碳管催化剂高 5 倍。Soares 等<sup>[25]</sup>发现在适当地调整甘油重整的工艺条件下,采用甘油水相重整可以制备 CO 和 H<sub>2</sub> 的混合物,即所谓的合成气。通过合适的催化和工艺条件的调整,还可以使合成气中 CO 和 H<sub>2</sub> 的比例调节到 1:2,适合进行 FT 反应。甘油水相重整制备氢气的反应是吸热反应,约为 80 kJ/mol,而合成气的 FT 合成烷烃是放热反应,约为 110 kJ/mol。同时,甘油水相重整和 FT 合成的反应条件为集成这 2 个反应提供了可能。Simonetti 等<sup>[26]</sup>利用一个两段床层的固定床反应器实现了反应的集成,从甘油直接得到液相烃类。甘油水相重整和合成气 FT 合成的集成使得这一过程变为略有放热,甘油分子 96% 的内能保留在液态烃产品中<sup>[27]</sup>,是甘油能量有效利用的最好方式,避免了强放热反应和强吸热反应分开进行。

#### 4 超临界水相重整

超临界水相重整(SCWG)不同于蒸汽重整,也不同于水相重整,这是由于超临界水具有不同于蒸汽、常规水的性质,其介电常数低、氢键数目少、黏度低、与有机物以及气体具有良好的混溶性。因此,超临界重整反应具有一些显著优势:①超临界重整制备的氢气高压,可以直接用来存储或变压吸附处理,能耗低;②反应速度快,停留时间极短(小于 5 s);③产物中 CO 含量低;④超临界水对焦油等高碳有机副产物的溶解性好,催化剂结焦少,活性时间长。Kersten 等<sup>[28]</sup>对甘油和其他碳水化合物进行了一系列的催化或无催化超临界重整。实验结果表明,该反应过程反应速率快,但在无催化剂条件下,只有极稀浓度(质量分数 < 2%)的甘油才能被完全气化。在催化剂存在下,甘油的浓度可以得到大幅度的提高,如负载质量分数为 3% Ru 的 Ru/TiO<sub>2</sub> 能使甘油质量分数提高到 17%。他们的研究结果也表明,进一步提高反应体系的压力对 CO<sub>2</sub> 的形成和氢气的收率没有影响;而随着温度的升高,甘油的转化率提高,如在 450℃时,转化率为 20%,在 700℃时,转化率为 90%。Byrd 等<sup>[29]</sup>报道在一个管式固定床流动反应器中进行超临界重整反应,以 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂,反应温度 700 ~ 800℃,甘油进料质量分数可达 40%,在小于 5 s 的停留时间内,甘油全部转化为氢气、二氧化碳和甲烷以及极少量的一氧化碳。实验结果也表明,随着温度升高,氢气的产率增加;随着甘油浓度增加或停留时间加长,产物中甲烷含量增

加,氢气产率减小。压力变化对反应的影响基本上可以忽略。该作者通过简化机理得到了甘油超临界重整的动力学方程,在 750 ~ 800°C,该反应的活化能约为 55.9 kJ/mol。

## 5 展望

甘油重整制氢气或合成气的深入研究给生物柴油副产物甘油处理带来了新的机遇,使得生物柴油生产更经济、更环保。从生产成本来,贵金属催化剂使得整个重整工艺过程成本攀升,而现有的非贵金属催化剂有的难以应用,其寿命有待于进一步提高;现有的有关甘油重整技术的研究主要侧重于蒸汽重整、水相重整,超临界重整的研究刚刚起步。超临界重整以其反应速度快、催化剂活性时间长等优势可能更容易实现商业化,有必要对其进行深入研究;尽管直接利用生物柴油副产的粗甘油进行重整制氢或合成气具有显著的优势,还应积极开展有关粗甘油对反应过程影响的研究;甘油水相重整与 FT 合成的集成工艺是一个复杂的、广泛的化工过程问题,应对其进行深入的试验研究和模型模拟研究。

## 参考文献

- [1] McCoy M. Glycerin surplus plants are closing and new uses for the chemical are being found[J]. Chem Eng News, 2006, 84(6): 7.
- [2] 何延青, 吴永强, 闻建平. 生物柴油生产及其副产物甘油的有效利用[J]. 中国油脂, 2007, 32(5): 47-51.
- [3] García E, Laca M, Pérez E, et al. New class of acetal derived from glycerin as a biodiesel fuel component[J]. Energy Fuels, 2008, 22(6): 4274-4280.
- [4] Juan Delgado Puche. Use of glycerine tri-acetate as additive of biodiesel fuel compositions; EP, 1331260B1 [P]. 2003-03-07.
- [5] 谢劲松. 甘油[M]. 北京: 轻工业出版社, 1984.
- [6] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin[J]. Energy & Fuels, 2007, 21: 2306-2310.
- [7] Wang X D, Li S R, Wang H, et al. Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming[J]. Energy & Fuels, 2008, 22: 4285-4291.
- [8] 求实. 生物柴油副产物用于制氢的新方法[R/OL]. 环球能源网: <http://energy.worldenergy.com.cn/2007/1204/content-29299.htm>, 2007-12-04.
- [9] 马新宾, 王晓东, 李水荣, 等. 以生产生物柴油的副产物甘油蒸汽重整制氢气的方法: 中国, CN101049909 [P]. 2007-10-10.
- [10] Zhang B, Tang X, Li Y, et al. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, 32(13): 2367-2673.
- [11] Hirai T, Ikenaga N-o, Mayake T, et al. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on Ruthenium catalyst[J]. Energy Fuel, 2005, 19: 1761-1762.
- [12] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina supported metal catalysts[J]. Catal Today, 2007, 129(3/4): 355-364.
- [13] Adhikari S, Fernando S D, To S D F, et al. Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts[J]. Energy Fuels, 2008, 22(2): 1220-1226.
- [14] Czernik S, French R, Feik C, et al. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion process[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 4209-4215.
- [15] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, et al. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Mg, Zr, Ce or La[J]. Top Catal, 2008, 49: 46-58.
- [16] Cui Y, Galvita V, Rihko-Struckmann L, et al. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90: 29-37.
- [17] Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water[J]. Nature, 2002, 418: 964-967.
- [18] Soares R R, Simonetti D A, Dumesic J A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low temperature catalytic processing[J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2006, 45(24): 3982-3985.
- [19] Simonetti D A, Kunkes E L, Dumesic J A. Gas phase conversion of glycerol to synthesis gas over carbon supported platinum and platinum rhenium catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2007, 247: 298-306.
- [20] Lehnert K, Claus P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol[J]. Catal Commun, 2008, 9: 2543-2546.
- [21] Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H<sub>2</sub> production from biomass-derived hydrocarbons[J]. Science, 2003, 300: 2075-2077.
- [22] Wen G D, Xu Y P, Ma H J, et al. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33: 6657-6666.
- [23] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, et al. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Mg, Zr, Ce or La[J]. Top Catal, 2008, 49: 46-58.
- [24] Wang X M, Li N, Pfefferle L D, et al. Pt-Co bimetallic catalyst supported on single walled carbon nanotube: XAS and aqueous phase reforming activity studies[J]. Catalysis Today, 2009, 146: 160-165.
- [25] Soares R R, Simonetti D A, Dumesic J A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45(24): 3982-3985.
- [26] Simonetti D A, Rass-Hansen J, Kunkes E L, et al. Coupling of glycerol processing with Fischer-Tropsch synthesis for production of liquid fuels[J]. Green Chem, 2007, 9: 1073-1083.
- [27] Soares R R, Simonetti D A, Dumesic J A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing[J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 3982-3985.
- [28] Kersten S R A, Potic B, Prins W, et al. Gasification of model compounds and wood in hot compressed water[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 4169-4177.
- [29] Byrd A J, Pant K K, Gupta R B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Fuel, 2008, 87: 2956-2960. ■