

甲烷自热重整制氢技术的研究进展

蔡秀兰,董新法,林维明

(华南理工大学化工与能源学院,广东 广州 510640)

摘要:综述了甲烷自热重整反应制氢的研究进展情况,介绍了催化剂的活性组分、助催化剂、载体、钙钛矿型催化剂的研究现状以及新的研究动向,并对积碳的形成及消除进行了简单介绍;另外,对金属膜分离法、水煤气变换法及一氧化碳选择性氧化法等氢气纯化方法进行了讨论,指出钨膜反应器的甲烷转化率高,且能直接得到纯净的氢气。

关键词:甲烷;自热重整;制氢;积碳;氢气纯化

中图分类号:TQ221.11

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)01-0024-04

Advances in autothermal reforming of methane to hydrogen

CAI Xiu-lan, DONG Xin-fa, LIN Wei-ming

(School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The advances in autothermal reforming of methane to hydrogen are reviewed. The status of research on active metal component, additives and support, and the formation and removing of coke are discussed. The methods of hydrogen purity by virtue of the metal-membrane separation, water-gas transformation and selective oxidation of CO were introduced. It was pointed out that the conversion rate of methane and the purity of hydrogen obtained were higher.

Key words: methane; autothermal reforming; hydrogen preparation; coke deposition; hydrogen purity

氢气是燃料电池的首选燃料,而天然气制氢则是化石燃料制氢工艺中最为经济和合理的,因而以甲烷(CH_4)作为原料制备氢气的工艺在当前发挥着重要的作用。甲烷自热重整工艺是一种新型的制氢方法,其基本原理是在反应器中耦合了放热的甲烷部分氧化反应和强吸热的甲烷水蒸气重整反应,反应体系本身可实现自供热。目前甲烷自热重整制氢的研究工作主要集中在催化剂、积碳和 H_2 纯化研究等方面。

1 催化剂的研究进展

甲烷自热重整反应制氢催化剂的研究主要包括对活性组分、助催化剂和载体的研究。

1.1 活性组分

甲烷自热重整反应制氢催化剂多为负载型催化剂,其活性组分主要为贵金属催化剂(如 Pt、Pd、Ir、Rh 等)和非贵金属催化剂(如 Ni、Co 等)。在甲烷自热重整反应制氢过程中,由于存在大量水,使得催化剂的稳定性尤为重要。贵金属催化剂由于具有高活性、高选择性及高稳定性、抗积碳等优点而受到研究者的关注。

Dias 等^[1]研究发现,添加 Pt、Ir 的催化剂具有很高的活性,在较低的温度下就能催化甲烷生成大量的氢气。添加二氯化钯(PdCl_2)的催化剂不能催化甲烷产生氢气,而是使甲烷转化为 CO_2 和 H_2O ;而添加硝酸钯的催化剂具有很高的活性,在甲烷自热重整反应中可催化甲烷产生大量的氢气。通过 TPR- CH_4 的表征手段发现,催化剂的活性表现出较大的差异:添加 Pt、Ir 和硝酸钯的催化剂在低于 500°C 时甲烷就能够被还原,而添加 PdCl_2 的催化剂在该温度下甲烷不能被还原。

Ayabe 等^[2]制备了 Al_2O_3 负载的活性组分质量分数为 2% 的 Rh、Pd、Pt、Ni、Co 催化剂,研究发现催化剂的活性依次为 $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Co}$,当 Ni 质量分数为 10% 时,活性高于质量分数为 2% 的 Rh/ Al_2O_3 。另外他们还考察了反应温度为 $300 \sim 850^\circ\text{C}$ 时 Ni/ Al_2O_3 催化剂的反应性能。研究发现,在升温过程中,甲烷的转化率小于 10%;而在降温过程中,甲烷自热重整反应的活性非常高,几乎达到热力学平衡,主要原因是在低温条件下通入的原料气能够将催化剂的活性组分 Ni 预先氧化,从而催化剂呈现非常低的活性。而在贵金属催化剂上没有上述现象发

收稿日期:2005-08-12

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(030514)和广东省科技计划项目(2005C34501)

作者简介:蔡秀兰(1978-),女,博士生,020-88528754, xaixiulan2001@yahoo.com.cn;林维明(1942-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事燃料电池电催化及甲烷制氢等方面的研究。

生,即在升温和降温过程中,催化剂的活性没有任何变化。

1.2 助催化剂

目前对甲烷自热重整反应制氢催化剂的研究主要集中在 Ni/Al₂O₃ 催化剂上。该催化剂稳定性比较差,催化剂上的金属粒子易烧结,通常采用加入助催化剂和改善载体的方法来提高其性能。

二氧化铈(CeO₂)在氧化和还原条件下分别具有存储和释放氧的能力,而且能够稳定 Al₂O₃ 载体。Cheng 等^[3]研究发现,将 CeO₂ 加入到 Ni/Al₂O₃ 催化剂中能避免催化剂的烧结,增强催化剂的活性,降低催化剂的积碳量。王爱菊等^[4]采用表面反应改性法制备了 ZrSiO 表面复合物,用等体积浸渍法制备了 ZrSiO 负载的 Ni-Cu 双金属催化剂,并用红外光谱(IR)、程序升温脱附(TPD)、程序升温表面反应(TPSR)和微反技术考察了 CH₄、H₂O 和 O₂ 在催化剂表面的化学吸附性能及反应性能。研究表明,CH₄ 和 H₂O 在 ZrSiO 上只是分子态吸附,在 Ni-Cu/ZrSiO 上存在 2 种吸附态。TPSR 及微反结果表明,CH₄ 和 H₂O 在金属位和 Lewis 酸位及碱位的协同作用下可形成解离吸附态,CH₄、H₂O 和 O₂ 在该催化剂表面上的主要反应产物为 H₂ 和 CO₂,选择性均在 95% 以上。Takeguchi 等^[5]由二氧化锆(ZrO₂)和碱土金属(或稀土氧化物)制成固溶体负载的 Ni 催化剂,并将其用于甲烷自热重整制氢反应中。研究发现,Ni/CaO-ZrO₂ 催化剂在甲烷部分氧化反应中具有较高的活性,CaO 与 ZrO₂ 的结合有利于 NiO 的还原,并可减少积碳的形成。在 Ni/CaO-CeO₂-ZrO₂ 催化剂中,Ni 粒子与 CaO-CeO₂-ZrO₂ 固溶体具有强烈的相互作用,从而使 Ni 粒子在甲烷自热重整制氢反应过程中表现出较高的活性和稳定性。

1.3 载体

Souza 等^[6]分别制备了 Pt/Al₂O₃、Pt/ZrO₂、Pt/ZrO₂/Al₂O₃ 3 种不同载体的 Pt 催化剂,并将其用于甲烷自热重整制氢反应中。研究发现,载体对催化剂的性能具有重要的影响。由于在金属-载体表面存在强烈的 Pt-Zrⁿ⁺ 相互作用,从而催化剂具有较强的抗积碳能力,使得 Pt/ZrO₂/Al₂O₃ 与 Pt/Al₂O₃、Pt/ZrO₂ 相比具有很高的活性和稳定性,在 800℃ 下连续反应 70 h 仍能保持很高的活性。

Takeguchi 等^[7]研究发现,具有储氧功能的载体对甲烷部分氧化反应很有效,他们制备的 NiO/CeO₂-ZrO₂ 催化剂具有很高的活性。Takehira 等^[8]采用共沉淀

法制备了含 Ni 的 Mg-Al 水滑石类化合物,经热分解、还原制备成 Ni/MgAl 催化剂,其中 Ni 粒子部分取代了 Mg 粒子。当 Mg/Al 原子比为 1/3 时,Ni_{0.5}/Mg_{2.5}Al 催化剂在高空速条件下的活性超过质量分数为 1% 的 Rh/MgO 催化剂。通常采用浸渍法制备的催化剂由于 Ni 粒子的表面氧化,导致活性迅速下降,而采用该方法制备的催化剂还原后活性组分 Ni 具有很好的分散度,即使有 O₂ 存在的条件下,Ni 依然很稳定。

1.4 其他

钙钛矿型催化剂由于具有较高的存储氧和传导氧离子的能力,从而在较宽的温度范围内有很好的稳定性。Qi 等^[9]采用柠檬酸络合法在堇青石上原位制备 La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ 催化剂,并将其用于甲烷自热重整制氢反应中。结果表明,该催化剂具有钙钛矿型结构,在反应温度为 650 ~ 800℃ 时的催化性能优于质量分数为 0.3% 的 Rh/CeO₂-ZrO₂/堇青石的催化性能。在钙钛矿型结构中,还原的 Ni 活性位具有很好的分散性和稳定性,从而使 La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ 催化剂表现出良好的催化性能。另外,La_{0.8}Ce_{0.2}NiO₃ 与 LaNiO₃ 相比具有较好的活性、抗积碳性能及抗硫性能,这主要是由于 Ce³⁺ 的存在使得氧的移动速率加快。

在甲烷自热重整制氢反应中,传质问题严重影响氢气的生成量,通常采用降低反应物与生成物之间的扩散程度来减少传质对催化剂性能的影响。Bae 等^[10]采用陶瓷带的制备方法使 Pt 质量分数为 0.5% 的 Pt/Gd-CeO₂ 催化剂具备微孔道结构,从而降低了反应中传质对催化剂性能的影响。研究发现,具有微孔道结构的催化剂具有很好的催化性能。在空速为 250 000 h⁻¹、反应温度为 650℃ 时,生成物中氢气的体积分数为 68.7%,接近热力学平衡,且与传统的球状催化剂相比具有较小的压降。另外,该催化剂能够显著降低自热重整反应器的容量和质量。

传统的甲烷自热重整制氢方法中,由于氢气能够与氧气反应生成水,因此氢气的产量较低。Opoku 等^[11]在流化床上使用 Co-NiO 催化剂,将自热重整反应分为甲烷部分氧化和甲烷水蒸气重整 2 个反应,并比较了在稳流条件和周期性操作条件下氢气产量的变化以及周期大小和循环间断时间对反应的影响。研究发现,在甲烷周期性操作条件下,只要甲烷部分氧化反应的周期不超过 2.47 min,氢气产量就能够比稳流条件下提高 15%,而且可以通过调节 2 个反应的间断时间灵活地调节 H₂/CO 体积比。另

外研究还发现,在该催化剂上,甲烷部分氧化反应的主要产物为 CO 和 H₂,而甲烷水蒸气重整反应的主要产物为 CO₂ 和 H₂。

Avci 等^[12]在甲烷自热重整制氢反应过程中采用氧化催化剂 Pt/ γ -Al₂O₃ 和重整催化剂 Ni/MgO-(γ -Al₂O₃) 双催化剂,考察了该双催化剂床层结构和原料气组成对催化性能的影响。其中 Pt/ γ -Al₂O₃ 催化甲烷发生完全氧化反应, Ni/MgO-(γ -Al₂O₃) 催化甲烷发生水蒸气重整反应。研究发现,在低 CH₄/O₂ 体积比、高 H₂O/CH₄ 体积比、双催化剂采用物理混合方式时能够更好地传热和传质,比连续放置的方式产生更多的氢气。

2 积碳的形成及消除的研究进展

在甲烷自热重整反应过程中,催化剂表面易发生积碳现象。积碳主要分为 4 类:CO 分解形成的无定形片状或纤维状碳、碳氢化合物分解形成的胶囊状碳、碳氢化合物裂解形成的热解碳和甲烷氧化形成的煤烟。

Dias 等^[13]研究发现,虽然 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有很大的比表面积,但是 Ni 粒子颗粒较大,比表面积很小,故在水蒸气重整反应过程中易发生积碳现象。研究发现,在甲烷水蒸气重整反应中,积碳的形成经过 2~3 步:第 1 步是经过碳化物的形式在催化剂表面形成单层碳原子,该物种很容易被再生或者去除;第 2 步通过碳原子的聚合形成石墨相,该石墨相能够在催化剂表面聚集,从而使催化剂活性降低,当金属粒子直径大于 5 nm 时,就会发生第 3 步反应;在第 3 步反应中,碳粒子高度集中,在催化剂的金属粒子底部和表面形成一定的碳浓度梯度,从而使得碳粒子扩散到 Ni 晶体中,与载体相结合,导致碳粒子在载体表面长大。在甲烷自热重整反应中,加入空气可覆盖 Ni 表面的空隙,降低粒子的颗粒大小,阻碍了碳的聚合反应以及后来的碳聚集,因此能够降低积碳的形成量。

Dias 等^[14]在 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中添加少量的贵金属 Pt、Pd 和 Ir。研究发现,贵金属能够降低催化剂的积碳量,少量贵金属溶解碳的能力远远高于金属 Ni,因此,在贵金属催化剂上能够阻碍积碳反应的发生,并且在贵金属上氢很容易溢流到氧化物载体上,与积碳反应生成碳氢化合物。添加贵金属后, Ni 的活性位没有发生电子的改变,只是增大了催化剂中金属比表面积而使积碳量大大降低。

另外,在 Ni/Al₂O₃ 催化剂中加入碱土金属氧化

物能够阻碍甲烷裂解反应的发生,还能够延缓 NiAl₂O₄ 的性能,从而降低催化剂的积碳量,提高催化剂的稳定性。

3 氢气的纯化

甲烷自热重整反应产物中除了含有大量 H₂ 外,还含有 CO、CO₂ 和少量未反应的 CH₄,其中 CO 的存在容易使燃料电池中的 Pt 电极中毒,因此氢气的纯化对推进甲烷自热重整反应在燃料电池中的实际应用具有重要的意义。常用的氢气纯化方法有金属膜分离法、水煤气变换法和 CO 选择性氧化法等。

金属膜分离法是利用混合气体中各组分对膜渗透率的差别进行分离的,通常采用贵金属膜。贵金属膜是指超薄致密钯金属或钯合金金属膜,它是将膜的分离性能和传统的催化反应器结合起来,通过分离出混合产物中的一种产品(通常是 H₂),促使化学平衡向产物方向移动,从而提高甲烷的转化率。

Basile 等^[15-16]通过沉积法在陶瓷载体上沉积钯制备成钯膜反应器,用于甲烷部分氧化反应,结果表明具有较好的化学稳定性和选择性。研究还发现,多孔膜具有高的氢气渗透率,但选择性较差;而无孔的致密膜具有高的选择性,但氢气渗透率较差。Basile 等^[17]研究比较了传统的反应器、陶瓷载体上的钯膜反应器和钯致密膜反应器在甲烷部分氧化反应中的性能。结果发现,钯膜反应器中的甲烷转化率与传统的反应器相比有显著提高,其转化率超过热力学平衡值,并且能够直接得到纯净的氢气。

水煤气变换反应是将水蒸气和 CO 在催化剂的作用下生成 CO₂ 和 H₂。Avci 等^[18]将甲烷自热重整反应和水煤气变换 2 个反应联合起来制氢。甲烷自热重整反应分为 2 步:第 1 步,CH₄ 完全氧化生成 CO₂ 和 H₂O(TOX 反应);第 2 步,剩余的 CH₄ 与 H₂O 反应生成 CO 和 H₂(SR 反应)。该联合反应具有很多优点:首先,TOX 反应放出的热量供 SR 反应,实现反应的自热;其次,TOX 反应生成的 H₂O 和外加的 H₂O 用来控制反应温度,并且阻止反应过程生成碳;再次,H₂O 的存在能够改变水煤气反应的平衡,从而生成更多的 H₂,而且将 CO 转化为 CO₂,降低了 CO 对 Pt 电极的毒化作用。

通常在燃料电池中, Pt 电极允许的 CO 最大体积分数为 0.004%。而水煤气变换反应只能将 CO 体积分数降至 0.5%~1.0%,因此 CO 的浓度需要进一步降低。据报道,对 CO 的选择性氧化能够将 CO 体积分数降到 0.0001%。该反应通常采用贵金

属催化剂(如 Pt、Rh、Au 等)和非贵金属 Cu、Co 等。Oh 等^[19]考察了 Al₂O₃ 负载的 Pt、Pd、Rh、Ru、Cu、Co、Ni 催化剂选择氧化除去 CO 的效果。结果表明,反应温度为 100~200℃时,Ru 的催化活性最好,含 Co 的催化剂也具有较好的 CO 氧化活性。

4 结语

到目前为止,在甲烷自热重整反应制氢催化剂的研究、积碳及其消除的研究和 H₂ 的纯化方面研究已经取得了很大进展,但是反应过程中存在的传热、传质问题及其在燃料电池中的应用还有待于进一步解决,各种新型的催化剂还有待于开发。

参考文献

- [1] Dias J A C, Assaf J M. Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane[J]. Journal of Power Sources, 2005, 139(1/2):176-181.
- [2] Ayabe S, Omoto H, Utaka T, et al. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts[J]. Appl Catal A: General, 2003, 241(1/2):261-269.
- [3] Cheng Zhenxing, Wu Qingle, Li Jinlu, et al. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst[J]. Catalysis Today, 1996, 30(1/2/3):147-155.
- [4] 王爱菊,钟顺和. CH₄ 部分氧化制氢 Ni-Cu/ZrSiO 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(6):531-536.
- [5] Takeguchi T, Furukawa S N, Inoue M, et al. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over Cao-CeO₂-ZrO₂ solid solution[J]. Appl Catal A: General, 2003, 240(1/2):223-233.
- [6] Souza M M V M, Schmal M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts[J]. Appl Catal A: General, 2005, 281(1/2):19-24.
- [7] Takeguchi T, Furukawa S, Inoue M. Hydrogen spillover from NiO to the large surface area CeO₂-ZrO₂ solid solutions and activity of the NiO/CeO₂-ZrO₂ catalysts for partial oxidation of methane[J]. J Catal, 2001, 202(1):14-24.
- [8] Takehira K, Shishido T, Wang P, et al. Autothermal reforming of CH₄ over supported Ni prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay[J]. J Catal, 2004, 221(1):43-54.
- [9] Qi Aidu, Wang Shudong, Fu Guizhi, et al. La-Ce-Ni-O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system[J]. Appl Catal A: General, 2005, 281(1/2):233-246.
- [10] Bae J M, Ahmed S, Kumar R, et al. Microchannel development for autothermal reforming of hydrocarbon fuels[J]. Journal of Power Sources, 2005, 139(1/2):91-95.
- [11] Opoku-Gyamfi K, Vieira-Dias J, Adesina A A. Influence of cycle parameters on periodically operated fluidised bed reactor for CH₄ autoreforming[J]. Catalysis Today, 2000, 63(2/4):507-515.
- [12] Avci A K, Trimm D L, Önsan Z I. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(2):641-649.
- [13] Dias J A C, Assaf J M. The advantage of air addition on the methane steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃[J]. Journal of Power Sources, 2004, 137(1/2):264-268.
- [14] Dias J A C, Assaf J M. Autothermal reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals[J]. Journal of Power Sources, 2004, 130(1/2):106-110.
- [15] Basile A, Criscuoli A, Santella F, et al. Membrane reactor for water gas shift reaction[J]. Gas Sep Purif, 1996, 10(4):243-254.
- [16] Basile A, Criscuoli A, Vitulli G. Proceeding of fourth international conference on catalysis in membrane reactors[C]. Zaragoza, Spain, 2000: 115-116.
- [17] Basile A, Paturzo L. An experimental study of multilayered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas[J]. Catalysis Today, 2001, 67(1/2/3):55-64.
- [18] Avci A K, Trimm D L, Önsan Z I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 90(1/2):77-87.
- [19] Oh S H, Sinkevitch R M. Carbon monoxide removal from hydrogen-rich fuel cell feedstreams by selective catalytic oxidation[J]. J Catal, 1993, 142(1):254-262. ■

GE 的硅油技术用于防水滑雪蜡有助于参赛选手提高滑雪速度

对于高品质的滑雪蜡来说,其防水程度是提升速度的关键。有很多不同的添加剂被用来增强滑雪蜡配方的防水性和耐久性,其中最受欢迎的添加剂便是氟化物添加剂。遗憾的是,此类添加剂不能很好地溶解在蜡基质中,这就限制了其应用。

作为各个国家/地区参赛队伍的滑雪蜡供应商之一——HOLMENKOL 公司力求找到一种新的途径,使滑雪蜡技术能够突破现有添加剂的局限性。在试用了来自 GE 拜耳有机硅实验室(GE Bayer Silicone Laboratories)的硅油后,HOLMENKOL/GE 联合小组发现一种刚好具有所需化学性质的候选材料。GE 的这种有机硅材料不仅增强了防水性和耐久性,同时还被证实能与氟化物添加剂以及蜡

基质本身相容。GE 的技术专长及其独特的硅油技术使 HOLMENKOL 生产的滑雪蜡在滑行速度和耐久性方面得到明显提升。HOLMENKOL 公司已为这种新的滑雪蜡配方申请了专利。

耐久性是 GE 硅油赋予 HOLMENKOL 产品的另一个重要优点。虽然这取决于雪的特点以及滑雪板受压等因素,但平均而言,含有 GE 硅油的 HOLMENKOL 滑雪蜡的耐久性更高,提高幅度可达 30% 之多。这意味着这种滑雪蜡的使用寿命更长,因而也就减少了保养工作并延长了最佳表现时间。HOLMENKOL 正计划扩大产品范围,广泛采用 GE 的有机硅。这些产品不仅包括其他的滑雪蜡,还包括应用于帆船船体和风帆的航海高性能蜡。(张静)