

金属壁载 PdZn/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂上甲醇水蒸气重整制氢

王新昕^{1,2}, 郑景省^{1,2}, 穆 昕^{1,2}, 潘立卫¹, 王树东¹

(1 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 研究了金属壁载 PdZn/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂在不锈钢板式微型制氢反应器中对甲醇水蒸气重整制氢的催化性能。结果表明, 在反应温度为 350 °C, 甲醇 GHSV = 1.6 L/(g·h), 水/醇摩尔比为 1.2 时, 甲醇转化率可达 100%, H₂ 选择性达 99% 以上, 出口 CO 含量低于 0.5%, 同时催化剂具有很好的稳定性。

关键词: 钯锌合金; 金属壁载型催化剂; 甲醇水蒸气重整; 氢气

中图分类号: O643 文献标识码: A

目前, 在甲醇重整制氢的催化剂中 Cu 基催化剂被研究得最深入^[1~5]。该催化剂具有高活性和高选择性的特点, 但是其高温稳定性差, 容易烧结失活, 不利于应用到以燃烧甲醇作为热量来源的热集成体系。Pd 和 Pt 等贵金属重整催化剂由于稳定性好, 在热集成体系中有良好的应用前景。自 1995 年以来, 国内外有诸多学者研究贵金属重整催化剂, 这些催化剂中以 ZnO 担载的 Pd 和 Pt 催化剂活性最佳^[6~11]。

传统的颗粒催化剂阻力降大, 不易装填, 易形成局部热点^[12]。而金属壁载型催化剂因具有阻力降小、易更换和导热快等优势, 已引起越来越多的关注。Pfeifer 等^[13]研究了微通道反应器中壁载 PdZn 合金重整催化剂, 并通过 X 射线衍射(XRD)、程序升温氧化(TPO)和程序升温还原(TPR)等表征手段证实了该催化剂涂层的氧化态及合金形成与文献中报道的其他 Pd-Zn 催化剂体系没有明显的不同。目前, 关于金属壁载 Pd-Zn 催化剂用于甲醇水蒸气重整反应的文献报道较少, 有必要对该催化剂进行深入研究。

本文制备了以 FeCrAl 合金金属片为载体的金属壁载型 PdZn 催化剂, 并在不锈钢板式微型反应器中考察了其催化性能。

将经 900 °C 高温处理 10 h 的 FeCrAl 波纹板金

属片浸渍于自制的 Al₂O₃ 活性涂层浆料中, 均匀提拉, 烘干后在 500 °C 下焙烧 2 h 备用。配制一定 Pd 浓度, Pd/Zn 原子比为 0.24 的 PdCl₂-Zn(NO₃)₂ 混合溶液, 以此混合溶液浸渍含有 Al₂O₃ 载体涂层的金属片, 然后将金属片于 120 °C 烘干, 在 350 °C 焙烧 3 h, 即制得相对 Al₂O₃ 涂层 Pd 含量为 9.25% 的金属壁载重整催化剂, 记为 PdZn/Al₂O₃/FeCrAl。同时采用等体积浸渍法将 500 °C 下处理过的 Al₂O₃ 小球(16~18 目)浸渍于相同的 PdCl₂-Zn(NO₃)₂ 混合溶液中, 烘干, 焙烧, 得到 Pd 含量为 9.25% 的颗粒催化剂, 记为 PdZn/Al₂O₃, 作为参比催化剂。

甲醇水蒸气重整反应在微型不锈钢板式反应器中进行, 腔内容积为 60 mm × 20 mm × 1.1 mm。将 50 mm × 19 mm × 1.08 mm 的波纹板金属片放置于腔内, 在反应器壁上打孔插入热电偶以测量床层温度。气体流量由质量流量计控制, 液体醇水混合物流量由平流泵控制, 经预加热气化, 进入反应器。

催化剂在 5% H₂/N₂ 气氛中于 400 °C 预还原 2 h。反应在常压下进行, 反应温度 270~350 °C, 纯甲醇 GHSV 为 1.6 L/(g·h), 水/醇摩尔比 1.2。气相产物(H₂, N₂, CO, CH₄ 和 CO₂)采用 GC T-7890 型气相色谱仪在线分析, 碳分子筛填充柱, TCD 检测器, 载气为 Ar。根据产物在尾气中的体积百分比(不含反应剩余水)计算产物选择性。氢气的选择性

收稿日期: 2007-11-21。第一作者: 王新昕, 女, 1981 年生, 硕士研究生。

联系人: 王树东。Tel: (0411) 84379052; E-mail: wangsd@dicp.ac.cn。

基金来源: 国家自然科学基金(20590365); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2007AA05Z148)。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18722067>)。

采用下式计算:氢气选择性=(产生的氢气摩尔数/气相中碳的原子数) $\gamma R \times 100\%$,其中 $R=3.0$ 为理论的 H_2/CO_2 比.

将少量样品置于样品座上,在 Philips XL-30 型扫描电子显微镜(SEM)上观察金属载体上氧化铝涂层的厚度,如图 1 所示.图中,A 部分为 FeCrAl 基体材料,B 部分为氧化铝活性涂层.可以看出,氧化铝活性涂层厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 左右.这不仅能够将催化剂组集中在该薄层中,增强催化剂活性组分的利用率,而且可以减小内扩散阻力,增强传质.

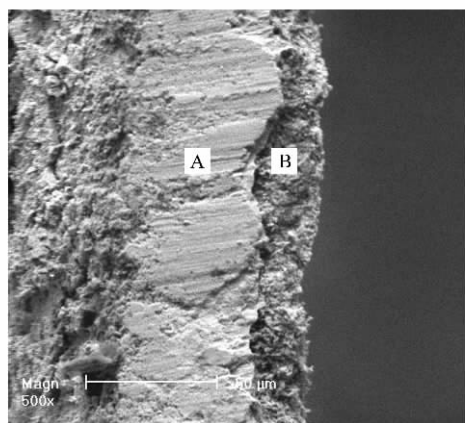


图 1 FeCrAl 载体上 Al_2O_3 活性涂层的 SEM 照片

Fig 1 SEM image of the Al_2O_3 layer (region B) on the FeCrAl support (region A)

图 2 中曲线(1)为反应温度对金属壁载催化剂性能的影响.可以看出,随着反应温度的升高,甲醇转化率逐渐升高,270 $^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇转化率为 40.6%,当温度升高到 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,甲醇转化率达到 100%;而 H_2 选择性和出口 CO 摩尔浓度几乎不随温度变化, H_2 选择性一直保持在 99% 以上,而出口 CO 摩尔浓度始终低于 0.5%.文献[13]报道,微通道内壁载的 PdZn 重整催化剂,在 0.3 MPa, 285 $^{\circ}\text{C}$ 下有 80% 的甲醇初转化率,30 h 内转化率下降到 70% 以下.图 2 还示出了颗粒催化剂 PdZn/ Al_2O_3 在相同反应条件下的催化性能.可以看出,金属壁载催化剂的催化性能优于颗粒催化剂.这主要是由金属载体的特点决定的.甲醇水蒸气重整是吸热反应,反应所需的热量依靠入口处蒸气/碳氢反应混合物的预加热和外部供热,随后热量通过反应器器壁传递给催化剂床层.金属载体催化剂与反应器器壁直接而均匀的接触将增强热传递过程,并且金属载体的比热容小,导热性能好,这使得金属载体催化剂对温度变化

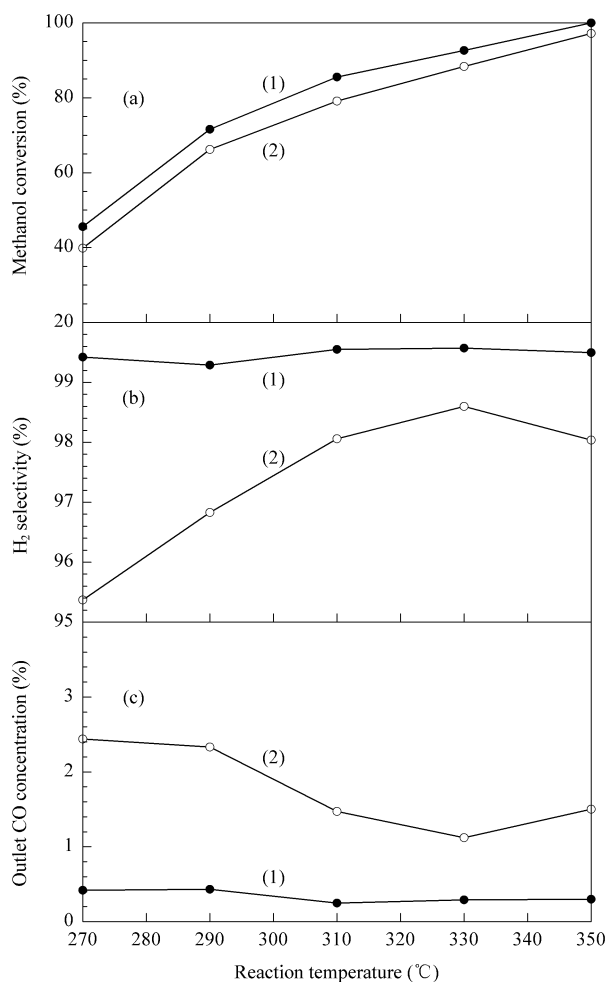


图 2 金属壁载催化剂和颗粒催化剂上甲醇水蒸气重整反应结果对比

Fig 2 Comparisons of methanol steam reforming over PdZn/ Al_2O_3 /FeCrAl (1) and PdZn/ Al_2O_3 (2) (Reaction conditions: methanol GHSV of 1.6 $L/(g \cdot h)$, H_2O /methanol molar ratio of 1.2, 0.1 MPa.)

响应更快.金属壁载催化剂能强化传质,不存在填充床的边界特征.颗粒催化剂的填充床中存在催化剂表面很少能接近反应物的区域,而金属壁载催化剂表面的反应物可接近性明显改善,在流动长度上催化剂对反应物的作用更均匀,可保持反应的连续性,有利于物料与催化剂的充分接触,使浓度场和温度场分布均匀,这对于强吸热的水蒸气重整反应是十分重要的.另外金属壁载催化剂能够将活性组分集中在几十微米厚的涂层表面(见图 1),提高了催化剂的利用率^[14].

图 3 为金属壁载催化剂的稳定性考察结果.由图可见,在该反应条件下,催化剂反应稳定性很好,反应 78 h 内,甲醇转化率无明显下降, H_2 选择性 $>99\%$,出口 CO 摩尔浓度 $<0.5\%$.

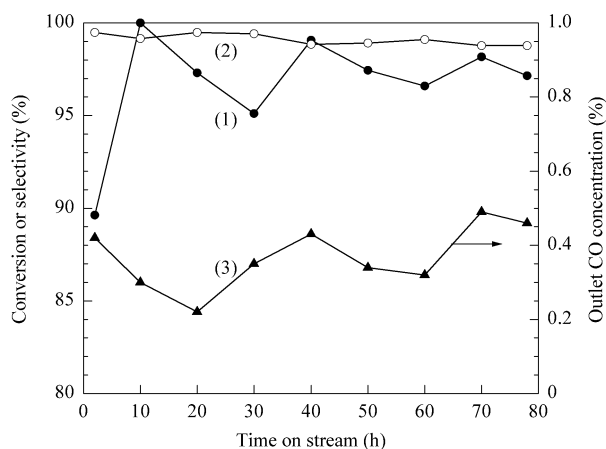


图 3 金属壁载催化剂上甲醇水蒸气重整反应的稳定性

Fig 3 Durability of PdZn/Al₂O₃/FeCrAl catalyst for methanol steam reforming
(1) Methanol conversion, (2) H₂ selectivity,
(3) Outlet CO concentration

综上所述,本文制备了以金属波纹板为载体的 PdZn/Al₂O₃/FeCrAl 催化剂,并将其应用于甲醇水蒸气重整反应。金属载体的优良特性使其具有比颗粒催化剂更好的催化性能。该催化剂也具有很好的稳定性。

参 考 文 献

- 1 Kobayashi H, Takezawa N, Minochi C. *Chem Lett*, 1976, **5**(12): 1347
- 2 Peppley B A, Amphlett J C, Kearns L M, Mann R F. *Appl Catal A*, 1999, **179**(1-2): 21

- 3 蔡迎春,刘淑文,徐贤伦,李树本. 石油化工(Cai Y Ch, Liu Sh W, Xu X L, Li Sh B. *Petrochem Technol*), 2001, **30**(6): 429
- 4 李永红,任杰,孙予罕. 天然气化工(Li Y H, Ren J, Sun Y H. *Natur Gas Chem Ind*), 2001, **26**(1): 5
- 5 Liu Y Y, Hayakawa T, Suzuki K, Hamakawa S, Tsunoda T, Ishii T, Kumagai M. *Appl Catal A*, 2002, **223**(1-2): 137
- 6 Iwasa N, Masuda S, Ogawa N, Takezawa N. *Appl Catal A*, 1995, **125**(1): 145
- 7 Iwasa N, Mayanagi T, Masuda S, Takezawa N. *React Catal Lett*, 2000, **69**(2): 355
- 8 Chin Y H, Wang Y, Dagle R A, Li X H S. *Fuel Process Technol*, 2003, **83**(1-3): 193
- 9 Karim A, Conant T, Datye A. *J Catal*, 2006, **243**(2): 420
- 10 王艳华,徐恒泳,张敬畅. 化工学报(Wang Y H, Xu H Y, Zhang J Ch. *J Chem Ind Eng*), 2006, **57**(4): 775
- 11 王艳华,张敬畅,徐恒泳,白雪峰. 催化学报(Wang Y H, Zhang J Ch, Xu H Y, Bai X F. *Chin J Catal*), 2007, **28**(3): 234
- 12 Fogler H S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 2nd Ed. Englewood Cliffs (NJ): Prentice Hall, 1992. 128
- 13 Pfeifer P, Schubert K, Liauw M A, Emig G. *Appl Catal A*, 2004, **270**(1-2): 165
- 14 邵潜,龙军,贺振富. 规整催化剂及反应器. 北京:化学工业出版社(Shao Q, Long J, He Zh F. *Structured Catalysts and Reactors*. Beijing: Chem Ind Press), 2005. 118

Methanol Steam Reforming over Metal Wall-Coated PdZn/Al₂O₃/FeCrAl Catalyst for Hydrogen Production

WANG Xinxin^{1,2}, JIA Jingsheng^{1,2}, MU Xin^{1,2}, PAN Liwei¹, WANG Shudong^{1*}

(1 Dalian Institute of Chemical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Methanol steam reforming for hydrogen production over metal wall-coated PdZn/Al₂O₃/FeCrAl catalyst was investigated in a stainless steel microreformer. The results showed that the methanol conversion of 100%, selectivity of 99% to H₂, outlet CO molar fraction of 0.5%, and high stability were achieved over the PdZn/Al₂O₃/FeCrAl catalyst under the reaction conditions of 350 °C, methanol GHSV of 1.600 L/(g·h), and H₂O/methanol molar ratio of 1.2.

Key words: palladium-zinc alloy; metal wall-coated catalyst; methanol steam reforming; hydrogen

(Ed ZChY)