

文章编号: 0253-2409(2013)10-1210-07

## 助剂对泡沫金属微反应器内二甲醚水蒸气重整制氢的影响

海航<sup>1,2</sup>, 闫常峰<sup>1,2</sup>, 胡蓉蓉<sup>1</sup>, 郭常青<sup>1</sup>, 李文博<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用共沉淀耦合机械混合法制备了 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 双功能催化剂用于二甲醚水蒸气重整制氢的研究, 结合 BET、H<sub>2</sub>-TPR、XRD、SEM 等表征手段, 在泡沫金属微反应器内考察助剂 Cr、Zr、Ce、Co 对双功能催化剂催化性能的影响。研究表明, 加入 Cr 助剂后, 可以有效降低催化剂的平均孔径和还原温度, 并抑制催化剂制备过程中氢氧化锌晶相的形成, 催化剂的低温催化性能明显提高, 二甲醚的转化率和氢收率在较低温度下即可分别达到 99% 和 95%, 表现出了良好的低温反应活性。考察了反应温度、空速和水醚比等条件对二甲醚水蒸气重整催化剂催化活性的影响, 在 250 °C、空速 3 884 mL/(g·h)、水醚比为 5 的条件下, CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化二甲醚水蒸气重整反应进行 50 h, 二甲醚的转化率维持在 97% 以上, 催化剂的活性没有明显下降。

**关键词:** 二甲醚水蒸气重整; 泡沫金属; Cr 助剂; 泡沫金属微反应器

**中图分类号:** TQ032.4 **文献标识码:** A

## Effect of promoter on performance of hydrogen production from steam reforming of dimethyl ether with a metal foam microreactor

HAI Hang<sup>1,2</sup>, YAN Chang-feng<sup>1,2</sup>, HU Rong-rong<sup>1</sup>, GUO Chang-qing<sup>1</sup>, LI Wen-bo<sup>1</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst prepared by co-precipitation and mechanical mixing with HZSM-5 was used for hydrogen production from steam reforming of dimethyl ether. The effects of Cr, Zr, Co and Ce promoters on catalyst performance were investigated by means of X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR), SEM and BET. The results showed that addition of promoter Cr can reduce the average pore diameter and reduction temperature of catalyst effectively, and inhibited the form of Zn(OH)<sub>2</sub> in the catalyst preparation process. The conversion of dimethyl ether and hydrogen yield reaches 99% and 95% respectively at low reaction temperature. The effects of reaction temperature, space velocity and steam-to-DME ratio were investigated. At the conditions of 250 °C, the space velocity of 3 884 mL/(g·h), H<sub>2</sub>O/DME = 5, over 97% of DME conversion was obtained over the CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 catalyst and the catalytic activity has no obvious deactivation during 50 h durability test.

**Key words:** steam reforming of dimethyl ether; metal foam; Cr promoter; metal foam microreactor

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 具有高效、环保、无污染的特点, 是未来最有希望替代内燃机的动力能源之一。近些年, 燃料电池堆和电极的研究已经有了突飞猛进的进步, 但作为 PEMFC 的原料, 尤其是氢气, 还存在着压缩、储运等问题<sup>[1]</sup>。工业规模的煤和天然气制氢成本已经比较低, 但昂贵的储存、压缩和运输费用明显抬高了氢能的终端使用价格<sup>[2]</sup>。因此, 以醇、醚类等碳氢化合物为原料的分布式重整制氢是最为现实的氢源解决方案之一<sup>[3]</sup>。与其他碳氢化合物 (乙醇、甲烷、甘油等) 重整制氢相比, 甲醇重整制氢具有氢含量高、储能密度大、较低的重整温度等优点。近年来, 甲醇的分布式重整

制氢已经受到了世界各国学者的关注<sup>[4,5]</sup>。作为一种新型替代燃料, 二甲醚 (DME) 是一种常见的化学中间体, 和甲醇一样可以由合成气直接合成, 且二甲醚的合成费用比甲醇低<sup>[6~9]</sup>。另外, 二甲醚相对来说无毒、无腐蚀、无“三致”作用, 对环境友好, 二甲醚的物理性质与液化石油气 (LPG) 相类似, 可以与现有的 LPG 基础设施相兼容<sup>[10]</sup>, 这明显降低了其商业化的门槛。并且二甲醚重整可以在相对较低的温度下进行 (<275 °C), 因此, 二甲醚重整制氢是一种非常有潜力的 PEMFC 氢源供给方案。研究表明, DME 水蒸气重整反应 (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O = 6H<sub>2</sub> + 2CO<sub>2</sub> ΔH° = 135 kJ/mol) 分两步进行<sup>[11]</sup>: DME

收稿日期: 2013-02-24; 修回日期: 2013-04-12。

基金项目: 国家自然科学基金(21276254)。

联系作者: 闫常峰, Tel: 020-87057729, E-mail: yan cf@ms. giec. ac. cn。

水解 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\Delta H^\circ = 37 \text{ kJ/mol}$ ) 和甲醇重整 ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$ ,  $\Delta H^\circ = 49 \text{ kJ/mol}$ )。显然,二甲醚水蒸气重整催化剂须是复合催化剂。一般地,DME 水解的催化剂主要是  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  以及各类分子筛<sup>[12~16]</sup>,甲醇重整催化剂主要有 Cu 基以及贵金属基催化剂<sup>[4,5,17]</sup>,因此,目前,大都是把两种催化剂机械混合来进行二甲醚水蒸气重整制氢的研究。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的弱酸性位对二甲醚水解具有很好的活性和稳定性,但  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  反应的温度比较高 ( $>350^\circ\text{C}$ ),在较高温度下,Cu 基催化剂会因为结焦而失活,而且反应产物中 CO 和  $\text{CH}_4$  的选择性也会增加,增大了后续过程中 CO 去除的难度。Cu 基复合分子筛催化二甲醚重整反应在较低温度下 ( $<275^\circ\text{C}$ ) 即可实现二甲醚的完全转化,反应过程中 CO 的选择性也很低,王晓蕾等<sup>[14]</sup>对比了不同分子筛 (HZSM-5、HY、H $\beta$ 、HM 等) 复合 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂对二甲醚水蒸气重整反应的影响,发现 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合 HZSM-5 具有较好的低温活性,但是 HZSM-5 容易因为积炭而使活性降低。积炭主要是由于副反应 ( $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ ) 以及二甲醚和甲醇的分解而形成<sup>[16]</sup>,为了解决这个问题,一方面,需要进一步改进 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HZSM-5 催化剂,使 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 HZSM-5 起到更好的协同催化作用,减少副反应的进行,作者前期研究<sup>[18]</sup>表明,对 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HZSM-5 改性可以显著提高催化剂的低温活性;另一方面,考虑到固定床反应器中常常会形成局部“热点”,这样会加速二甲醚和甲醇的分解以及其他副反应的进行,而微反应系统具有大的比表面积、较短的扩散距离等优点可以强化反应过程中传质和传热效果,这样也可以减少副反应的进行。

开孔多孔金属(又称泡沫金属)是指孔隙率大于 90% 的多孔材料,具有孔隙率高、密度小和比表面积大等特征<sup>[19]</sup>。作为催化剂载体不仅比表面积大,且具有良好的延展性、热传导性和机械加工特性,易于加工成各种形状。以泡沫金属作为催化剂载体不仅具有一般微通道反应器的优点,而且泡沫金属的孔径不规则,加大了流体在其中的湍流程度,进一步强化了流体传质传热的效果。高军等<sup>[20]</sup>以及 Yu 等<sup>[17]</sup>分别在用泡沫金属镍为载体的反应器中进行 CO 选择性甲烷化和甲醇重整反应的研究,表现出了良好的催化效果。

本实验采用共沉淀法制备了 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -x ( $x = \text{Cr, Zr, Ce, Co}$ ) 催化剂(简称为 CuZnAlx),机

械混合 HZSM-5 得到二甲醚水蒸气重整双功能催化剂,然后负载在泡沫镍上,在自制的泡沫金属微反应器中对二甲醚水蒸气重整反应进行研究。考察了 Cr、Zr、Ce、Co 助剂对 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HZSM-5 催化性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -x ( $x = \text{Cr, Co, Zr, Ce}$ ) 催化剂,CuZnAlx 原子比为 6:3:0.5:0.5,按原子物质的量比配成金属的硝酸溶液,同时按物质的量比为 1:1.2 的比例配成浓度为 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,两者通过分液漏斗缓慢混合,调节 pH 值为 7.5 左右,在  $75^\circ\text{C}$  水浴中搅拌反应 2 h,老化 24 h,洗涤、抽滤,在  $110^\circ\text{C}$  下烘干 10 h, $450^\circ\text{C}$  下焙烧 3 h,研磨后待用。HZSM-5 (南开大学催化剂厂) 硅铝比为 25,使用前先在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 3 h,按质量比 1:1 与 CuZnAlx 催化剂进行机械混合,得到 CuZnAlx/HZSM-5 双功能催化剂。多孔泡沫镍厚度 1.8 mm,100 PPI,孔隙率大于 98%,分别用无水乙醇和丙酮洗去杂质和有机物,烘干后待用。

### 1.2 催化剂的涂覆

将制备好的 CuZnAlx/ZSM-5 催化剂充分研磨,加入去离子水,制得固含量为 5% 的催化剂浆液,直接把裁剪成使用规格的泡沫镍片缓慢插入催化剂固悬液中,重复两次,然后在  $110^\circ\text{C}$  下烘干 30 min,重复此步骤,直至一定量的催化剂负载到泡沫镍上,负载催化剂的质量由负载前后泡沫镍片的质量差计算得来。

### 1.3 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在自制的微结构反应器中进行,微结构反应器由几块微结构平板叠加组成,长宽尺寸为  $80 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ ,厚度可通过微结构平板的数量调节,通过螺栓预紧力挤压石墨片进行密封,泡沫镍片的尺寸  $40 \text{ mm} \times 17 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ ,反应气体由  $40 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$  截面通过,与负载在泡沫镍片上的催化剂接触进行反应。负载催化剂的泡沫镍在  $300^\circ\text{C}$  下还原 4 h 后,在  $\text{N}_2$  气氛下降温至反应温度,去离子水经注射泵连续注入,经过加热段气化,与 DME 在混合器中混合后进入反应器中进行反应,反应后气体经过冷凝、干燥,干尾气用皂膜流量计测量,反应稳定后(约 0.5 h)进样分析。

DME 转化率( $x_{\text{DME}}$ )、氢气的收率( $w_{\text{H}_2}$ )以及一氧化碳的选择性( $s_{\text{CO}}$ )由以下公式计算:

$$x_{\text{DME}} = \frac{q_v(\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}})}{2 \times q_{v(\text{DME}, \text{in})}} \times 100\% \quad (1)$$

$$s_{\text{CO}} = \frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{CO}} + \varphi_{\text{CO}_2} + \varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$w_{\text{H}_2} = \frac{q_v \times \varphi_{\text{H}_2}}{6 \times q_{v(\text{DME}, \text{in})}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $q_v$  为生成物气体的体积流量,  $q_{v(\text{DME}, \text{in})}$  为进入反应器的 DME 体积流量,  $\varphi$  为各气体的体积分数。

#### 1.4 催化剂的表征

催化剂的物相结构采用 PW3040/60 型 X 射线衍射仪表征, Cu K $\alpha$  射线(0.154060 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 2°/min。催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 在 Quantachrome 公司 ASIQCIV200-2 多功能化学吸附仪上测试, 还原载气为 10% H<sub>2</sub>/Ar, 程序升温速率为 10 °C/min, 尾气经干燥后进入 TCD 检测器进行在线检测。BET 比表面积和孔分布由 Quantachrome 公司 SI-MP-10/PoreMaster 型全

自动比表面积和孔径分析仪测定。催化剂的表面结构特性在 S-4800 型扫描电子显微镜上进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 助剂对催化活性的影响

物质的量比为 Cu:Zn:Al: $x$ =6:3:0.5:0.5 的 CuZnAl $x$  催化剂与 HZSM-5 按质量比 1:1 混合后的重整催化剂表面性质见表 1。由表 1 可知, 助剂 Cr 和 Zr 可以显著影响 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂的比表面积和孔性质, 加入 Cr 助剂后, 催化剂的比表面积明显增加, 这说明催化剂分散的更细, 催化剂的平均孔径也由加 Cr 助剂前的 6.06 nm 降低到加入 Cr 助剂后的 4.52 nm。而加入 Zr 助剂后, 催化剂的比表面积却明显减小了, 催化剂孔的总体积也明显下降, 最终催化剂的平均孔径相对于没有添加 Zr 助剂也有了明显的减小。加入 Co 和 Ce 助剂对 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂的比表面积和孔性质的影响并不显著。

表 1 不同催化剂的比表面积

Table 1 BET and pore properties of different catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d/\text{nm}$
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>1.0</sub> /HZSM-5	190.6	0.291	6.06
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>0.5</sub> Cr <sub>0.5</sub> /HZSM-5	206.0	0.326	4.52
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> /HZSM-5	175.9	0.217	4.94
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> /HZSM-5	186.3	0.252	5.37
Cu <sub>6</sub> Zn <sub>3</sub> Al <sub>0.5</sub> Ce <sub>0.5</sub> /HZSM-5	186.6	0.294	6.29

图 1 为在水醚比为 5、压力 0.1 MPa、空速为 5 180 mL/(g·h) 下, CuZnAl $x$ /HZSM-5 质量比为

1:1 时二甲醚转化率、氢收率以及 CO 选择性随温度的变化。

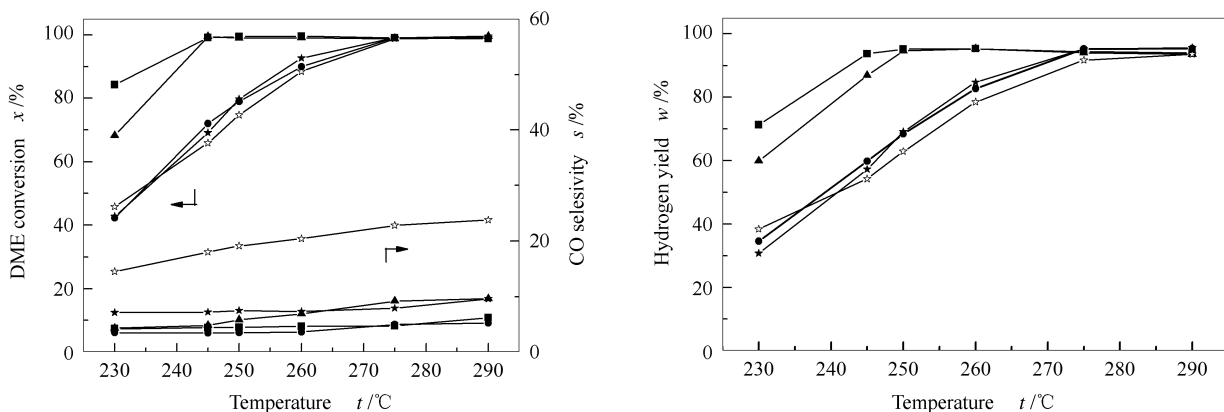


图 1 不同助剂对催化剂催化性能的影响

Figure 1 DME conversion, CO selectivity and hydrogen yield over the CuZnAl $x$ /HZSM-5 catalyst with different promoter under the conditions of H<sub>2</sub>O/DME=5,  $p$ =0.1 MPa, GHSV=5 180 mL/(g·h)

■: Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>0.5</sub>Cr<sub>0.5</sub>/ZSM-5; ▲: Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>/ZSM-5;

☆: Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>/ZSM-5; ★: Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>/ZSM-5; ●: Cu<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Al<sub>1.0</sub>/ZSM-5

由图 1 可以看出,二甲醚的转化率和 CO 的选择性都随着反应温度的提高而增大,而氢收率在达到最大值后略微有所减小。这主要是随着温度的提高,有利于水汽变换反应( $\text{H}_2\text{O}+\text{CO}=\text{CO}_2+\text{H}_2$ )向着逆方向进行,导致氢收率降低和 CO 选择性增加。加入助剂 Cr 和 Zr 可以显著提高催化剂的低温活性,温度低于 245 °C 时即可使 DME 完全转化,而在此温度下,加入 Co、Ce 助剂以及不加助剂时,二甲醚的转化率分别只有 66%、69% 和 72%,结合表 1 可以发现,加入 Cr 助剂催化剂的比表面积有了较大提高,平均孔径明显降低,催化剂的平均孔径越小,催化剂的低温催化活性越好,反应温度越低,一方面可以降低能耗;另一方面 CO 的选择性也比较低,对于后续工段 CO 的去除也比较有利。另外,助剂 Co 的加入明显提高了 CO 的选择性,在 245 °C 下,使 CO 的选择性从 4.4% 增大到 18%,这可能主要是助

剂 Co 有利于推动逆水汽变换反应的进行。由图 1 可知,在 250 °C,加入 Cr 助剂的催化剂氢收率最好为 95.1%,反映出 CuZnAlCr/HZSM-5 在催化二甲醚水蒸气重整制氢反应的优良特性。

图 2 为添加不同助剂催化剂的 SEM 照片,由图 2 可知,添加助剂的催化剂形貌各不相同,助剂对 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形貌具有较大影响。CuZnAl 催化剂粒径不一,有团聚的现象,而加入助剂 Cr 和 Zr 后,催化剂的颗粒粒径趋于均匀,说明 Cr 和 Zr 的加入能降低催化剂颗粒的团聚,有利于减小催化剂的粒径,因此,提高了催化活性。而加入助剂 Co 则催化剂呈现条状形貌,颗粒粒径极不均匀。加入助剂 Ce 的催化剂颗粒粒径虽然比较均匀,但颗粒粒径比较大,这也是影响其比表面积和孔径大小的原因之一。

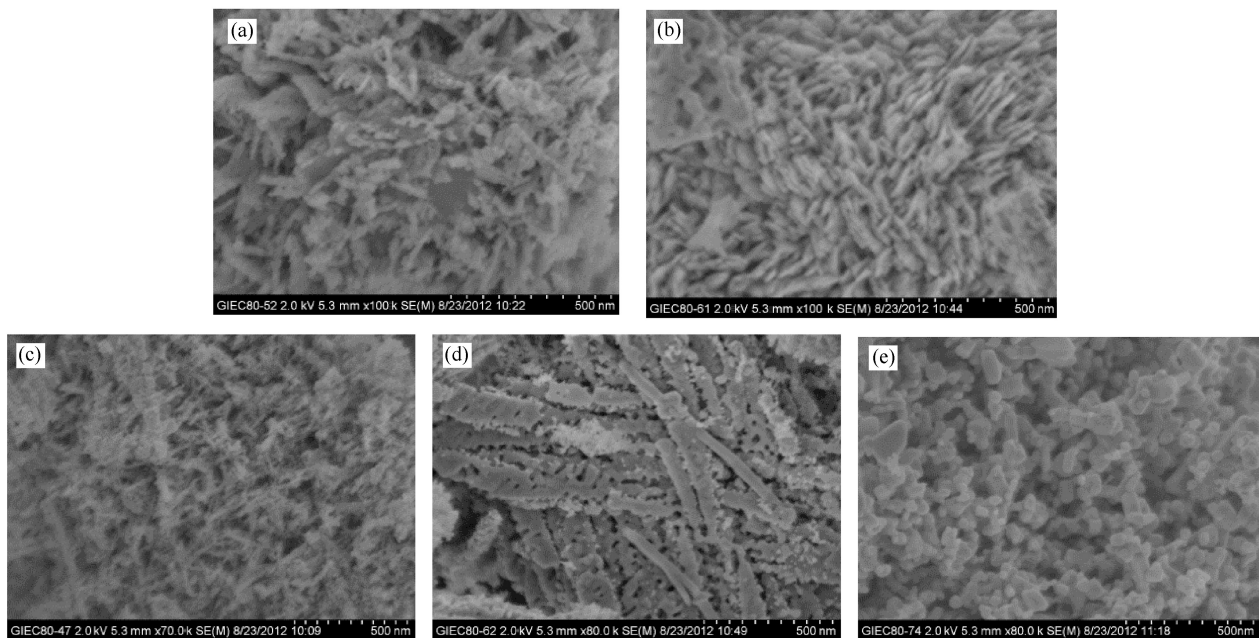


图 2 不同助剂的催化剂 SEM 照片

Figure 2 SEM images of the CuZnAlX catalyst

(a): CuZnAl; (b): CuZnAlCr; (c): CuZnAlZr; (d): CuZnAlCo; (e): CuZnAlCe

图 3 和图 4 分别为添加不同助剂的催化剂  $\text{H}_2$ -TPR 谱图和 XRD 谱图,由图 3 可知,添加助剂可以不同程度的降低 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /HZSM-5 催化剂的还原温度,加入助剂 Cr 和 Zr 的催化剂还原峰温度明显降低,分别只有 296 和 299 °C,这主要可能是因为助剂 Cr 和 Zr 的加入可以有效改善 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间的相互作用。结合图 2 可知,加入 Cr 助剂使活性组分 CuO 晶粒均匀,从而使其更加容易还

原,这也可能是 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /HZSM-5 催化剂具有较好低温反应活性的原因之一。由图 4 可知,没有添加助剂的 CuO-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂有明显的氢氧化锌的衍射峰,这可能是因为共沉淀过程中沉淀剂碳酸钠过量,导致氢氧化锌相的生成,煅烧过程中,氢氧化锌没有完全变成氧化锌。而添加助剂的催化剂中,氢氧化锌的晶相明显降低,添加助剂 Cr 和 Zr 的催化剂则没有氢氧化锌的衍射峰,因此,

氢氧化锌的存在可能不利于  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$  催化二甲醚水蒸气反应的进行。另外,加入 Cr 助剂的催化剂衍射峰略有减弱且有一定程度的宽化,晶粒变小,这样也佐证了图 2 的分析结果。催化剂晶粒粒径减小,可以避免晶粒的团聚、烧结,使  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  相互作用加强,降低了活性组分的还原温度,从而提高了催化剂的催化性能。

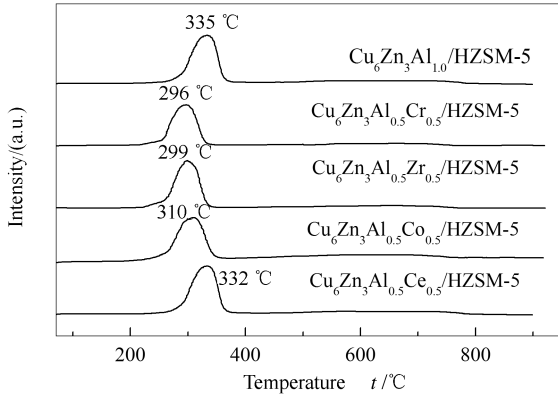


图 3  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5}$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

Figure 3  $\text{H}_2$ -TPR profiles of catalysts with different promoter

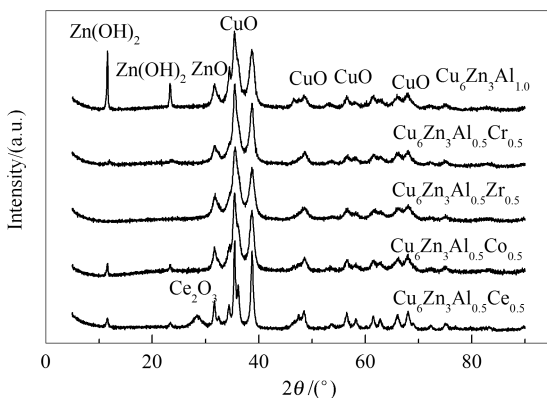


图 4 添加不同助剂的催化剂 XRD 谱图

Figure 4 XRD profiles of catalysts with different promoter

## 2.2 空速的影响

图 5 为涂覆  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5}$  催化剂于泡沫镍上,在水醚比为 5,反应温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,考察空速对催化剂性能的影响。由图 5 可知,当空速小于  $5\text{ }180\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$  时,DME 几乎转化完全,氢收率达到 95%。DME 转化率和氢收率随着空速的增加都呈现减小的趋势,显然,随着空速的增加,反应物与催化剂的接触时间缩短,反应物分子来不及完全与催化剂接触反应,从而导致 DME 转化率降低。因此,反应空速应该控制在  $5\text{ }180\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$  以下。

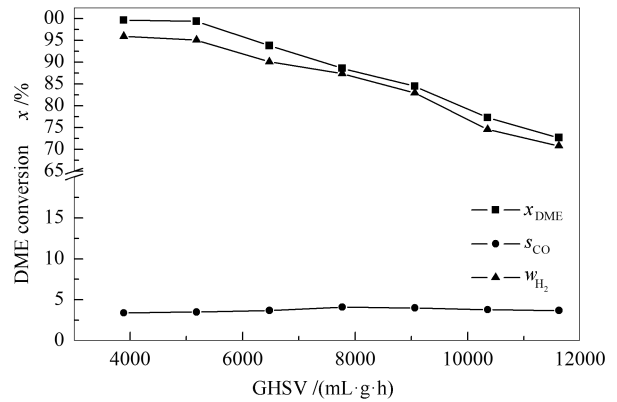


图 5 空速对催化剂反应活性的影响

Figure 5 Effects of space velocity of feedstock on catalyst performance under the conditions of  $\text{H}_2\text{O}/\text{DME}=5$ ,  $p=0.1\text{ MPa}$ ,  $t=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuZnAlCr}:\text{HZSM-5}=1:1$  (weight ratio)

## 2.3 水醚比的影响

图 6 为涂覆  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5}$  催化剂于泡沫镍上,在空速  $5\text{ }180\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、反应温度  $250\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,考察水醚比对催化剂性能的影响。随着水醚比的增大,DME 转化率和氢收率都增加,当水醚比大于等于 5 时,DME 几乎转化完全,氢收率达到 95%,CO 的选择性呈现降低的趋势,主要是因为增加水的含量,有利于抑制水汽变换逆反应的进行,减少了产物气中 CO 的含量,因此,水醚比应该控制在 5 以上。

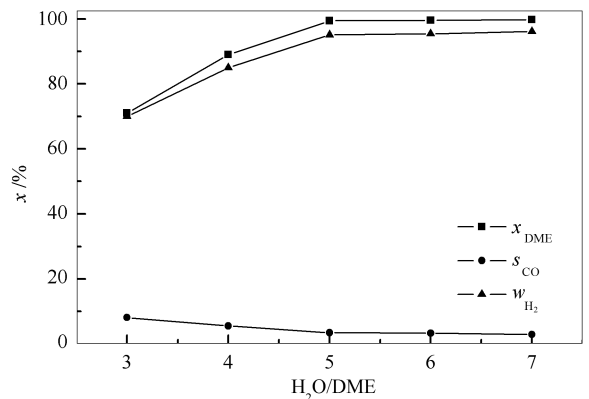


图 6 水醚比对催化剂反应活性的影响

Figure 6 Effects of  $\text{H}_2\text{O}/\text{DME}$  on catalyst performance under the conditions of space velocity  $=5\text{ }180\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $p=0.1\text{ MPa}$ ,  $t=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CuZnAlCr}:\text{HZSM-5}=1:1$  (weight ratio)

## 2.4 催化剂的稳定性

图 7 为  $\text{CuZnAlCr}/\text{HZSM-5}$  催化二甲醚水蒸气重整的活性随时间的变化,在实验条件下,反应进行 50 h,催化剂催化活性没有明显的降低,二甲醚的转

化率一直保持在 97% 以上, 在更为苛刻的反应条件下, 相对于管式固定床反应器中的低温活性和稳定性<sup>[21]</sup>, 都有了很大的提高。

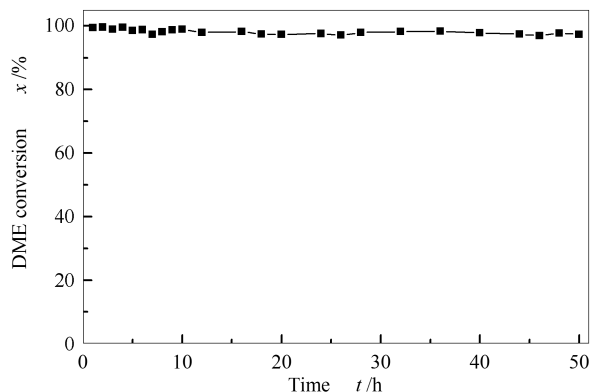


图7 CuZnAlCr/HZSM-5 在二甲醚水蒸气重整反应中 50 h 稳定性实验

Figure 7 50 h durability test of CuZnAlCr/HZSM-5 catalyst on DME SR under the conditions of space velocity = 3 884 mL/(g·h),  $p=0.1$  MPa,  $t=250$  °C, CuZnAlCr:HZSM-5 = 1:1 (weight ratio)

这一方面是因为加入助剂 Cr 可以有效降低催化剂的低温活性, 在较低的反应温度下, 分子筛的积炭速率也明显降低, 提高了反应的稳定性; 另一方面流体流经多孔金属不规则的孔道, 强化了传质传热效果, 有效避免了催化剂床层局部热点的生成, 有利于抑制催化剂的积炭和结焦, 并强化了反应, 提高其低温催化活性和稳定性。

### 3 结 论

助剂对 CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 催化剂催化二甲醚水蒸气重整反应有显著影响, 加入 Cr 助剂后, 催化剂的比表面积增大, 平均孔径降低, 可以有效降低催化剂制备过程中氢氧化锌晶相的形成, Cr 助剂与催化剂的相互作用, 也使得催化剂还原温度降低, 有利于催化剂的活化。在 250 °C、空速 3 884 mL/(g·h)、水醚比为 5 的反应条件下, 二甲醚的转化率可保持在 97% 以上, 反应进行 50 h, 催化剂的活性没有明显降低, 催化剂表现出了低反应温度、高活性、高稳定性的特点。

### 参考文献

- [1] EBERLE U, FELDERHOFF M, SCHUTH F. Chemical and physical solutions for hydrogen storage[J]. Chem Int Edition, 2009, **48**(36): 6608-6630.
- [2] 王晓蕾, 任克威, 林瑞. 二甲醚重整制氢技术的研究进展[J]. 天然气化工, 2008, **33**(03): 65-69.  
(WANG Xiao-lei, REN Ke-wei, LIN Rui. Research progress in hydrogen production from the reforming of dimethyl ether[J]. Nature Gas Chemical Industry, 2008, **33**(03): 65-69.)
- [3] 王树东. 分布式制氢与燃料电池氢源[C]. 第八届全国氢能学术会议, 西安, 2007.  
(WANG Shu-dong. Distributed hydrogen production and hydrogen source of fuel cell[C]. The 8th China hydrogen energy conference, Xi'an, 2007.)
- [4] CHANG C C, HSU C C, CHANG C T, CHEN Y P, LIAW B J, CHEN Y Z. Effect of noble metal on oxidative steam reforming of methanol over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, **37**(15): 11176-11184.
- [5] PAPAVALIIOU J, AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T. Effect of dopants on the performance of CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts in methanol steam reforming[J]. App Catal B; Environ, 2007, **69**(3/4): 226-234.
- [6] ALEXEY S, CHAN K. Progress in development of direct dimethyl ether fuel cells[J]. Appl Catal B; Environ, 2009, **91**(1/2): 1-10.
- [7] SEMELSBERGER T A, BORUP R L, GREENE H L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel[J]. J Power Sources, 2006, **156**(2): 497-511.
- [8] 李超, 李琢, 李建青, 杨成, 吴晋沪. 一步法合成二甲醚整体式催化剂的制备及反应性能研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(4): 287-292.  
(LI Chao, LI Zhuo, LI Jian-qing, YANG Cheng, WU Jin-hu. Preparation and catalytic properties of a monolithic catalyst for one step synthesis of dimethyl ether[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(4): 287-292.)
- [9] 左宜赞, 张强, 安欣, 韩明汉, 王铁锋, 王金福, 金涌. 浆态床中 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双功能催化剂一步法合成二甲醚[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(1): 102-107.  
(ZUO Yi-zan, ZHANG Qiang, AN Xin, HAN Ming-han, WANG Tie-feng, WANG Jin-fu, JIN Yong. Single-step dimethyl ether synthesis on a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>+ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bifunctional catalyst in slurry reactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(1): 102-107.)
- [10] 陈卫国, 胡娟. 二甲醚(DME)的开发和应用[J]. 城市燃气, 2006, **375**(5): 3-14.  
(CHEN Wei-guo, HU Juan. The development and application of dimethyl ether(DME)[J]. City Gas, 2006, **375**(5): 3-14.)
- [11] GALVITA V V, SEMIN G L, BELYAEV V D, YURIEVA T M, SOBYANIN V A. Production of hydrogen from dimethyl ether [J]. Appl Catal A; Gen, 2001, **216**(1/2): 85-90.
- [12] PARK S, CHOI B, KIM H, KIM J H. Hydrogen production from dimethyl ether over Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with zeolites and its effects in the lean NO<sub>x</sub> trap performance [J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, **37**(6): 4762-4773.
- [13] LI J, ZHANG Q J, LONG X, QI P, LIU Z T, LIU Z W. Hydrogen production for fuel cells via steam reforming of dimethyl ether over commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and zeolite[J]. Chem Eng J, 2012, **187**: 299-305.
- [14] 王晓蕾, 任克威, 潘相敏, 林瑞, 马建新. 固体酸催化剂对二甲醚水蒸气重整制氢过程的影响[J]. 催化学报, 2009, **30**(4): 297-304.

- (WANG Xiao-lei, REN Ke-wei, PAN Xiang-min, LIN Rui, MA Jian-xin. Influence of solid acid catalysts on steam reforming of dimethyl ether for hydrogen production[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, **30**(4): 297-304.)
- [15] PAJAJIE H S, TAGHIZADEH M. Investigation of promoted Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming nanocatalysts by full factorial design [J]. Chem Eng Technol, 2012, **35**(10): 1857-1864.
- [16] KAWABATA T, MATSUOKA H, SHISHIDO T, LI D L, TIAN Y, SANO T, TAKEHIRA K. Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by homogeneous precipitation[J]. Appl Catal A: Gen, 2006, **32**(4): 82-90.
- [17] YU H, CHEN H Q, PAN M Q, TANG Y, ZENG K, PENG F, WANG H J. Effect of the metal foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells[J]. Appl Catal A: Gen, 2007, **327**(1): 106-113.
- [18] 李娟, 海航, 闫常峰, 胡蓉蓉, 么志伟, 罗伟民, 郭常青, 李文博. 焙烧温度对二甲醚水蒸气重整制氢 Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+H-ZSM-5 双功能催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(10): 1240-1245.  
(LI Juan, HAI Hang, YAN Chang-feng, HU Rong-rong, YAO Zhi-wei, LUO Wei-min, GUO Chang-qing, LI Wen-bo. Effect of calcination temperature on properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM-5 bi-functional catalysts for steam reforming of dimethyl ether[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(10): 1240-1245.)
- [19] 刘智信, 李东风. 多孔金属在催化中的作用[J]. 金属功能材料, 2004, **11**(2): 35-37.  
(LIU Zhi-xin, LI Dong-feng. The role of the porous metal in the catalytic[J]. Metallic Function Materials, 2004, **11**(2): 35-37.)
- [20] 高军, 董新法, 林维明. 泡沫金属微反应器内富氢重整气中 CO 选择性甲烷化[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(3): 337-342.  
(GAO Jun, DONG Xin-fa, LIN Wei-ming. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gas with a metal foam microreactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(3): 337-342.)
- [21] FAUNGNAWAKIJ K, EGUCHI K. Dimethyl ether-reforming catalysts for hydrogen production[J]. Catal Surv Asia, 2011, **15**(1): 12-24.

## 《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展,涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质,以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

### 栏目设置

- 研究论文** 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果,全文一般不超过 6000 字;
- 研究快报** 迅速报道学术价值显著的最新进展,全文一般不超过 4000 字;
- 研究简报** 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果,全文一般不超过 4000 字;
- 综合评述** 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

### 投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿件均可,请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信,说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

### 稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者,对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬,并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版,均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者,请投稿时说明。

### 联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001  
联系电话: 0351-2025214 4066044 传真: 0351-2025214  
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn