

车载甲醇重整微型反应器研究进展

近年来，能源和环境问题已经是世界各国发展所面临的重要问题。氢能是一种理想的清洁燃料，作为21世纪理想的新型代替能源之一，引起人们的重点关注。近些年来，以氢能为燃料的氢氧燃料电池发展迅速，以氢氧燃料电池为动力的燃料电池汽车也取得了一定进展。为推进氢氧燃料电池的发展，需要解决用氢来源并降低燃料成本等问题。

由于氢气密度小、易燃易爆等性质，在提取、输送、分配及加氢等环节存在储氢难、体积大、加氢困难、危险性大等缺点。目前主要是气罐加氢的方式来供氢，而分布式的加氢站目前还满足不了燃料电池汽车的加氢需求。目前制氢方法主要有水电解制氢、生物质制氢、热解制氢、烃醇类重整制氢等方法，其中烃醇类重整是目前工业上应用的主要制氢方法，尤其是醇类重整在车载燃料电池系统中越来越受到人们重视。由于甲醇重整具有体积小、重整温度低、能耗小、原料易得、安全等特点，在现场制氢给燃料电池汽车提供氢源时，不仅解决了运输问题，并且在安全和经济方面也有一定的优势，是目前国内最易实现的燃料电池氢源载体之一。同时车载甲醇反应器在燃料电池汽车上使用需要满足启动快、低温运行、产品气杂质（如CO）含量低等要求。因此，需要对车载甲醇重整微型反应器进行研究，本文中重点对甲醇重整制氢工艺的选择、新型催化剂的研制、紧凑高效的微型反应器的研究、CO的脱除等技术的研发和进展进行了评述。

1 车载甲醇重整反应器工艺选择

目前甲醇重整制氢的工艺方法有甲醇裂解制氢、甲醇部分氧化重整制氢、甲醇水蒸汽重整制氢和甲醇自热重整制氢，各个工艺的技术特点如表1。

表1 甲醇重整工艺

| 甲醇重整工艺 | 说明 | 反应式 | 工艺特点 |
|-----------|------------------------------|---|---|
| 甲醇裂解制氢 | 甲醇裂解制氢就是利用甲醇直接分解反应制备氢气 | $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 \quad \Delta H = 90.6 \text{ kJ/mol}$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta H = 41.2 \text{ kJ/mol}$ | 氢气产率高、能量利用较合理、操作简单；裂解气中CO含量太高，分离复杂 |
| 甲醇部分氧化制氢 | 甲醇部分氧化制氢是放热反应，反应可对外释放热量 | $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = -192.3 \text{ kJ/mol}$ | 强放热反应，放热速度快，局部过热，能量利用率低，氢气含量低；反应速度快，能量效率高 |
| 甲醇水蒸汽重整制氢 | 吸热反应，被作为质子交换膜燃料电池用氢的最合适的制氢方法 | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = 49.5 \text{ kJ/mol}$ | 反应条件温和，产物中氢气含量高，CO含量较低；需要吸收热量 |
| 甲醇自热重整制氢 | 为吸热反应的水蒸汽重整和放热反应的部分氧化重整耦合 | $\text{CH}_3\text{OH} + (1-p)\text{H}_2\text{O} + 1/2p\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + (3-p)\text{H}_2 \quad \Delta H_{298} = 49.5 - 241.8p \text{ kJ/mol}$ | 反应相对温和，氢气含量较高 |

甲醇裂解制氢氢气产率较高，但是裂解气中CO含量太高，容易使燃料电池的阳极电极中毒，甲醇裂解是一个吸热反应，需要提供加热装置，会使制氢系统复杂，并影响燃料电池汽车的启动速度。甲醇部分氧化法制氢反应速度快，能量效率高，但反应气中氢气含量不高，且由于通入空气氧化，降低了混合气中氢气的含量，降低燃料电池的效率。甲醇水蒸汽重整制氢的反应条件温和，产物中氢气含量高，产物中CO含量较低，但是仍达不到质子交换膜燃料电池的标准，同时反应为强吸热反应，需要由原料本身或其他燃料供给热量，导致为燃料电池供氢时整体效率会降低。甲醇自热重整制氢原理就是将水蒸汽重整和部分氧化重整耦合，即可实现反应器的自供热，但是目前对于催化剂及反应器的研究尚不完善。综合分析上述几种制氢工艺，甲醇水蒸汽重整及甲醇自热重整由于氢气含量高、CO含量较低、反应温度低等特点最适合应用在车载重整器，但是部分需要进行富氢重整气中CO的去除处理。

2 甲醇重整催化剂

催化剂是甲醇重整制氢的重要研究方面，催化剂的类型和分布决定着甲醇重整反应和微型反应器的效果。目前应用于甲醇重整制氢技术的催化剂主要有2类：非贵金属催化剂和贵金属催化剂。其中，非贵金属催化剂主要有铜系催化剂和镍系催化剂；贵金属催化剂则主要是Pt-Pd催化剂。甲醇水蒸汽重整反应温度为200左右，由于重整温度较低，铜基催化剂最先被用于甲醇重整制氢。甲醇自热重整制氢实现了自供热，具有良好的应用前景。目前自热重整制氢催化剂的研究主要是研制同时适用于甲醇水蒸汽重整反应和甲醇氧化重整反应的耦合催化剂。研究低温下活性高、

选择性好、稳定性高、CO含量低、成本低的催化剂是甲醇重整催化剂研究的永恒课题。

2.1 铜系催化剂

铜系催化剂的优势在于低温反应条件下活性较好，可以提高反应系统的效率，但是对有毒气体忍耐性差，较容易中毒，稳定性差，高温反应易失活，目前研究较多的是改性铜系(CuO质量分数40%~50%)催化剂。

杨淑倩等研究了稀土(Ce、Sm、Gd)元素掺杂Cu/ZnAl对催化剂催化性能的影响。结果表明，稀土元素的引入可以改善活性组分Cu的分散度、Cu比表面积以及催化剂的还原性质，进而提高催化剂的催化活性。Basov等将Ni和Cu按原子比为1:4负载在ZrO₂上，合成的Ni-Cu/ZrO₂催化剂的比表面积和平均粒径分别高达175m²

/g和37nm。在反应温度为325℃时，氢气产量高，且CO的产量很低，完全可保证燃料电池的稳定运行。研究表明，在添加了ZrO₂

后，可以提高Cu的表面分散度，从而提高甲醇在催化剂表面的吸附效果，加强主反应，减弱副反应，从而降低CO含量。厦门大学的黄晓等采用反向共沉淀法制备了不同铜锌摩尔比的铜锌铝氧化物催化剂，并与传统工业应用的工业铜锌铝催化剂SCST-401进行比较，利用两类催化剂进行车载甲醇自热式重整制氢反应。研究发现随着铜锌摩尔比的增加，铜锌铝氧化物催化剂的甲醇重整制氢性能也越

来越好，其中，Cu₃₀Zn₁₀

Al催化剂在200~600℃具有最佳的自热重整制氢反应性能，而在200~250℃低温范围内有着更高的活性，同时与SCST-401相比，Cu₃₀Zn₁₀Al催化剂有着更好的稳定性和抗烧结能力。

2.2 铂钯系催化剂

铂钯系催化剂多以Pt-Pd作主催化剂，以多种金属氧化物为载体，稀土金属Ce、La等作改性剂。铂钯系催化剂中，人们认为以Pt为活性组分的催化剂更有发展前途，但是纯净的Pt活性并不高，需要加入适量的稀土元素如La、Ce等作助剂，就可以显著提高催化剂的活性。铂钯系催化剂稳定性较好，不易中毒，活性高，选择性好，长期工作性能衰减较少，但是成本太高，研究如何降低贵金属的用量从而降低成本，也是研究的一个主要方向。

Azenha等[12]研究出一种新型的ZrO₂支撑的Cu-Pd催化剂，具有铜基和钯基两类催化剂的优点。该催化剂有很高的低温活性，在220℃以下仍有较好的重整催化性能，而且反应产生的重整气中几乎无CO。Liu等研制了一种含铂量低的Pt基催化剂，主要成分为Pt/In₂O₃/Al₂O₃

，其中Pt的质量分数小于1%。通过对该催化剂在200~500℃下进行性能测试。研究表明，在反应温度350℃性能较好，氢气的选择性达99.6%，一

氧化碳选择性小于3%。相对传统掺杂ZnO的铂基催

化剂，掺杂In₂O₃

可以提高稳定性，且含铂量低可以降低成本，在贵金属催化剂的应用研究上取得了进展。刘佳欣等采用改进的气相沉积法合成氧化锌纳米线载体，采用沉积沉淀法制备氧化锌纳米线负载钯催化体系，并通过适当的后处理制备了氧化锌纳米线外延生长PdZn纳米粒子催化体系。通过研究表明，负载PdZn合金纳米粒子与氧化锌纳米线载体之间外延生长的界面关系使催化剂在甲醇水蒸汽重整反应中表现出较好的稳定性，提高还原温度和金属负载量有利于催化剂表面Pd-Zn合金的形成，但是过高的还原温度会导致纳米粒子尺寸过大，会影响催化剂的活性，这种特殊界面结构的研究为开发高活性和高稳定性催化剂提供了新的思路。

3 甲醇重整微型反应器

随着燃料电池汽车的发展，车载微型甲醇重整反应器成为近些年的研究热点，反应器通过结构划分目前主要有管式反应器、板式反应器和微通道反应器。国内的重整器设计很多仍然处于实验研究阶段，主要是重整器的效率和稳定性不佳。为了实现车载微型反应器甲醇重整供氢，反应器需要满足结构紧凑、传热效率高、启动快、CO含量少等条件，所以研究的重点主要是板式反应器和微通道反应器。

3.1 管式反应器

管式反应器的优点是结构简单、加工方便、流速和温度的操作范围宽、运行时间长、催化剂不易磨损、成本低、催化剂容易更换。缺点是传热性能较差，管式反应器的体积一般较大，不容易减小，而且反应器填充床中可能会温度过高、催化剂有效利用系数较低、产氢效率不太理想等。

华中科技大学田野等设计了直管式和螺旋管式2种车用甲醇重整反应器，如图1所示，并对反应器模型进行了FLUENT软件模拟，研究催化换热性能。对反应器的温度、流场及各组分浓度分布因素进行了模拟，对结果进行了分析，比较了螺旋管与直管反应器换热性能的差异。并通过改变边界条件，分别研究了水醇比、冷流流量、热流流速对反应器催化换热性能、甲醇转化率及氢气产出量的影响。结果表明，控制水醇比在0.7~0.9，通过增大热流流速，提高冷流流量，可以提高催化换热效果，增加氢气的产量。

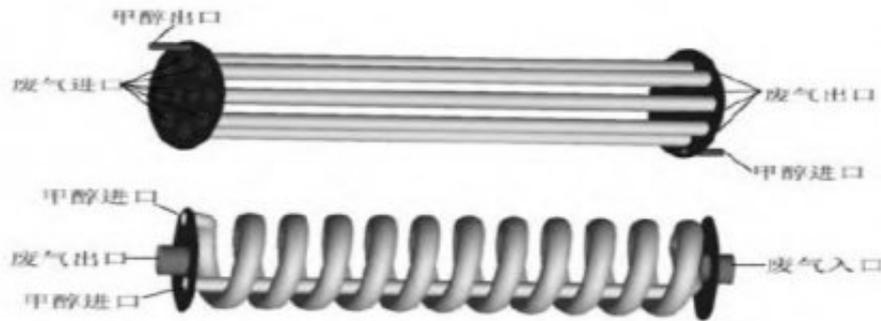


图1 反应器模型结构

3.2板式反应器

近年来，具有高传热效率和紧凑结构的板式反应器引起人们的研究兴趣。为了增加热交换板和催化剂的接触面积，催化剂颗粒通常负载在板的表面，这样可以提高反应器的传热效率，缩短启动时间，同时紧凑的结构可以减小重整器的体积，可以做成微型的重整器。板式反应器增加了反应气体和催化剂颗粒的传质面积，提高了催化剂的利用率，减少了催化剂的用量。

钱森设计了一种微凸台阵列的微型重整器，为板式结构，反应载体为矩形结构，在反应载体表面加工有微凸合阵列结构，结构如图2所示。通过在反应载体表面负载铜基催化剂，进行了甲醇水蒸汽重整制氢实验，测试表面重整器产生的氢气可以达到燃料电池对氢的需求，同时微凸合阵列结构实现了高效率低成本的甲醇重整制氢。采用板式设计可以使反应器内部温度均匀，解决管式反应器中局部温度过高的问题；而且甲醇重整单元和反应气净化单元的一体化设计可以减轻系统的质量和体积，使反应器更加微型化。

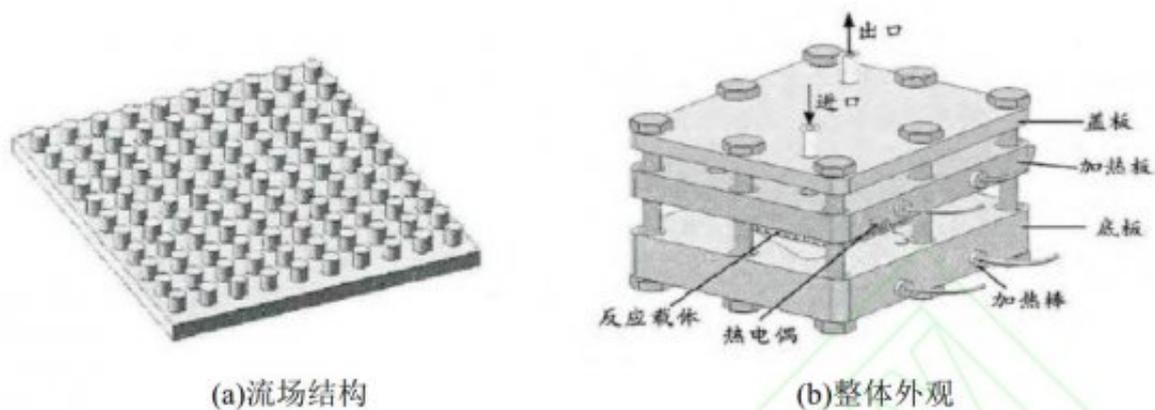


图2 微型重整器

3.3微通道反应器

微反应器是指流体通道当量直径在几微米至几百微米之间的微流道结构反应器，有着较高的比表面积，能有效地强化传热，强化反应过程，提供快速的热量传递和物质传递。微反应器的研究方向主要是对整体结构、微通道及反应载体结构进行优化设计。

周伟等对微通道反应器的反应载体进行了研究，以切削加工的铜纤维为原材料，通过低温固相烧结技术制造了具有

渐变孔隙率结构的催化剂载体-新型多孔铜纤维烧结板（PCFSS），如图3所示。并且采用2层浸渍方法负载Cu/Zn/Al/Zr四元体系催化剂。通过对比试验发现，相比于80%的均匀孔隙率，多孔铜纤维烧结板以进口端到出口端孔隙率为90%~70%的渐变PCFSS为催化剂载体的微反应器，可以达到95%的甲醇转化率和0.51mol/h的氢气摩尔流量，并具有较好反应稳定性。

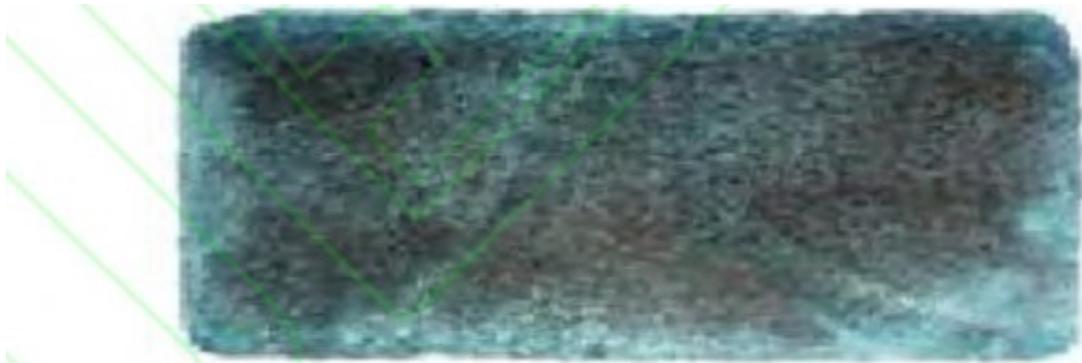
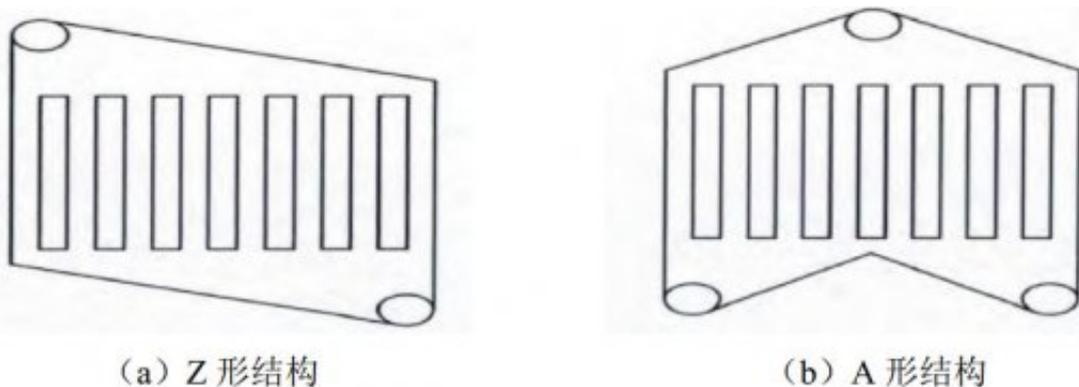


图3 负载催化剂的渐变孔隙率的铜纤维板

Mei等设计了一种“A”形结构的微通道反应器，如图4，通过实验，测试了反应器的性能，并和传统的“Z”形结构进行了对比。研究表明，“A”形结构反应器的甲醇转化率比传统“Z”形结构反应器提高了8%，同时反应器内的压力降减少了20%。这说明对微反应器通道进行合理的优化可以使反应器内流体分布更加均匀，使反应过程强化，反应性能提高。



(a) Z形结构

(b) A形结构

图4 微通道反应器

4富氢重整气中CO的去除

燃料电池中催化剂的主要活性成分为Pt，CO在Pt上的吸附能力要比H₂

强，若提供的H₂含有CO，会阻碍H₂在催化剂上的吸附，降低燃料电池的工作性能，使燃料电池发生“中毒”。燃料电池汽车上甲醇重整富氢产物气体中CO的体积分数通常为0.5%~3.0%，所以为了保证燃料电池汽车的正常工作，必须将甲醇富氢重整气中CO的含量降低，使其满足燃料电池的用氢标准。氢气的纯化方法有变压吸附法、膜分离、水煤气变换、CO选择甲烷化和CO的选择性氧化等。变压吸附法系统复杂，设备较大，适合工厂集中制氢，不适合在车载燃料电池系统中采用。水煤气变换处理能力有限，多用于CO的初步去除。而车载甲醇重整富氢气体中CO的去除主要采用膜分离、CO选择催化氧化和CO选择甲烷化方法。

膜分离法就是利用混合气体中各组分对膜渗透率的差别，将混合气体中各组分分离。目前主要使用的是钯金属渗透膜分离CO，将膜用于燃料电池供氢系统时，将膜内置于重整反应器中，反应时产生的氢气透过钯渗透膜直接得到富集，CO不能透过渗透膜而被除去。钯金属渗透膜高温下热稳定性好，化学性质稳定，耐酸碱、有机溶剂，但是它脆，密封较为困难，高昂的制造成本也影响着钯膜在车载甲醇重整燃料电池系统中CO去除的应用。

很多研究者认为CO选择性催化氧化反应是将富氢气体中CO的体积分数减少到 10×10^{-6} 的最有效的方法，选择性催化氧化反应温度较低，但是需要通入O₂

等氧化剂

，在氧化CO的同时

有可能也氧化氢气，需要使用对CO选

择性远高于H₂的催化剂，使CO优先于H₂

吸附氧化。目前用于富氢气体中CO选择性氧化脱除的催化剂主要是贵金属催化剂，关于非贵金属催化剂的研究较少，

且主要集中在对CuO_x、CeO₂

催化剂体系的研究。

周桂林等研究非贵金属催化

剂于富氢气体中选择性氧化脱除CO，以混合气CO O₂ H₂

=1.0 0.5 98.5的比例混合作为反应原料气，在反应空

速20000h⁻¹

、反应温度403~423K时，催化

剂Co-Ni/AC上CO氧化转化率达99.5%以上，可以在低O₂

浓度下可将富氢气体中CO的体积分数由 10000×10^{-6} 降到 50×10^{-6} 以下。

研究发现，通过将CO转换成甲烷，去除富氢气体中的微量CO，对CO去除效果很好，由于重整富氢气体中的CO含量很少，所以选择性甲烷化消耗的氢气也

很少。但是在CO反应的同时，CO₂

也可能被选择甲烷化，所以需要提高催化剂对CO的选择性。Zyryanova等研究了CO选择甲烷化反应，混合气是含有2

0%CO₂、10%H₂

O富氢气体，研究人员制备了掺杂Cl元素1.8%~46.1%Ni/Ce

O₂

催化剂，通过研究发现，当Ni质量分数为9.1%，Cl/Ce原子比为0.15时催化剂的选择催化性能最好。该催化剂在250~32

0 的温度区间内能将富氢气体中CO的体积分数降低至 10×10^{-6} 以下。

5结语

目前甲醇重整氢源燃料电池系统正向商业化进程迈进，美国、德国、日本等国家已经展示了甲醇重整与燃料电池系统试验样车。2017年10月，在比利时科特赖克国际客车展览会上中车株洲电力机车有限公司旗下的浙江中车电车有限公司正式发布了全球首创12m的甲醇自热重整制氢燃料电池+超级电容储能的城市客车。但是目前甲醇供氢燃料电池汽车仍然存在很多技术问题，如高活性，抗CO毒性催化剂的研制，高效、启动快的甲醇重整反应器的研发，富氢气的后处理等制约着商业化的发展。车载甲醇重整微型反应器的研究可以加快燃料电池汽车的发展，通过分析不同的甲醇重整工艺，甲醇水蒸汽重整和自热重整在产品气中氢气含量高、CO含量少，选择这2种作为甲醇重整器的工艺技术。在催化剂的研究方面，主要通过改变催化剂元素和不同配比、掺杂其他添加剂、改进催化剂载体等方法来研制低温下活性高、选择性好、稳定性高，同时可以降低CO含量的催化剂，催化剂的制备方法及催化剂的分布也是重要的研究方向，而对于贵金属催化剂，目前仍然是存在成本太高的问题，在保持或提高活性的基础上，降低贵金属的含量，是研究的重要方面。

对于微型重整器的研究，目前在板式和微通道反应器结构优化方面有了很大进展，对反应器的通道、反应载体、整体结构方面都有很多研究，设计紧凑微型、传热传质效率高、低温启动快的反应器是主要的研究方向，同时改变流道、催化剂的分布等，也可以起到提高效率，降低CO含量的效果。对于燃料电池用氢的严格标准，需要对甲醇重整富氢气体进行CO脱除，目前膜分离、CO选择催化氧化、CO选择甲烷化等技术可以在车载系统中使用，达到较好的应用效果，高效成本低的膜的开发和能高CO选择性的催化剂的研制都可以推动CO的处理技术的发展，促进车载甲醇重整反应器的应用。车载甲醇重整微型反应器的研究对甲醇燃料电池系统的开发、燃料电池及新能源汽车的推广有着重要的现实意义。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/149699.html>