

# 甲醇水蒸气重整制氢研究进展

苏海兰，史立杰，高珠，常俊石

(新地能源工程技术有限公司北京技术研发中心，北京100176)

摘要：氢气需求的持续增长，带动制氢技术的不断进步。煤制氢技术投资较高，天然气制氢原料来源受到限制，电解水制氢成本较高。甲醇制氢投资适中，适合各种规模的制氢装置，铜基催化剂反应温度低，低温活性和氢气选择性好，价格低廉，因而甲醇制氢技术得到广泛应用。催化剂载体和助剂的改进研究，对工业催化剂的改进具有重要的指导意义。综述甲醇水蒸气重整制氢工艺、反应机理和催化剂，介绍了催化剂载体和助剂等方面的研究进展情况。

随着成品油质量的逐渐升级， $H_2$ 需求持续增长，同时带动了制氢技术的不断发展。传统的制氢工艺主要有天然气制氢、煤制氢及电解水制氢等。煤制氢和天然气制氢具有技术成熟、成本低等优点，但煤制氢通常投资较高，只适合大规模制氢；天然气制氢虽然适合各种规模的制氢装置，但天然气作为重要的清洁能源，在作为化工原料方面的应用受到严格限制；而电解水制氢耗电量导致成本较高，仅适合小规模应用。与煤和天然气相比，甲醇产能过剩，原料资源丰富，甲醇更容易储存和运输，因而甲醇重整制氢工艺在近几年得到迅速推广。随着甲醇制氢工艺和催化剂的不断改进，甲醇重整制氢规模也不断扩大，制氢成本不断降低，成为炼油厂等中等规模制氢装置的首选。本文综述甲醇制氢工艺、甲醇水蒸气重整制氢反应机理和甲醇水蒸气重整制氢催化剂研究进展情况。

## 1 甲醇制氢工艺

甲醇制氢主要有甲醇分解制氢和甲醇水蒸气重整制氢两种工艺。

甲醇分解制氢即甲醇在一定温度、压力和催化剂作用下发生裂解反应生成 $H_2$ 和CO。采用该工艺制氢，单位质量甲醇的理论 $H_2$ 收率为12.5%（质量分数），产物中CO含量较高，约占三分之一，后续分离装置复杂，投资高。

甲醇水蒸气重整制氢即甲醇和水在一定温度、压力和催化剂作用下转化生成 $H_2$ 、 $CO_2$ 及少量CO和 $CH_4$ 的混合气体。甲醇水蒸气重整制氢具有反应温度低，产物中 $H_2$ 含量高、CO含量较甲醇分解制氢法低（体积分小于2%）等优点。采用该工艺单位质量甲醇的理论 $H_2$ 收率为18.8%（质量分数），即甲醇水蒸气重整制氢产氢量高于甲醇直接分解制氢，且产物中CO含量低，分离简单。因此目前开发的甲醇制氢技术主要采用甲醇水蒸气重整制氢工艺。

### 甲醇水蒸气重整制氢工艺流程<sup>[1]</sup>

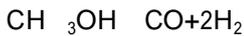
：甲醇和脱盐水按一定比例混合经换热器预热后送入汽化塔，汽化后的甲醇-水蒸气经过热器过热后进入列管反应器中，甲醇与水蒸气在温度（200~300）（温度由导热油炉系统提供）、压力（1~2）MPa和催化剂作用下进行重整反应生成 $H_2$ 、 $CO_2$ 及少量CO的混合气体。混合气经换热、冷却后进入水洗吸收塔，塔釜收集未转化的甲醇和水循环利用，塔顶气送变压吸附装置提纯。根据对产品气纯度和杂质的要求，变压吸附采用四塔或四塔以上流程， $H_2$ 纯度可以达到99.9%~99.999%。

## 2 反应机理研究

甲醇水蒸气重整制氢反应机理主要分为分解-变换机理和重整-逆变换机理两种观点<sup>[2]</sup>。

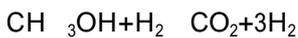
### 2.1 分解-变换机理

甲醇水蒸气重整制氢反应时，先发生甲醇分解反应生成CO和H<sub>2</sub>，然后发生变换反应生成CO<sub>2</sub>，反应机理如下：



## 2.2重整 - 逆变换机理

甲醇水蒸气重整制氢反应时，先发生甲醇重整反应生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>，然后发生逆变换反应生成CO，反应机理如下：



张磊等<sup>[3]</sup>

利用原位傅里叶变换红外光谱技术，对甲醇水蒸气重整制氢反应机理进行系统研究，研究发现，该反应主要经历以下

和H<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>

经逆水气变换反应生成副产物CO。根据张磊等人的研究可以看出，甲醇水蒸气重整制氢反应符合重整 - 逆变换机理。

## 3甲醇水蒸气重整制氢催化剂

甲醇水蒸气重整制氢工艺催化剂主要包括贵金属催化剂和铜基催化剂。其中铜基催化剂价格低廉，低温活性好，已广泛应用于工业化生产。工业上使用的铜基催化剂是高铜含量的Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂，CuO质量分数约50%，常采用共沉淀法制备。

铜基催化剂对甲醇的转化率接近100%，但对CO的选择性较高，而CO是很多加氢催化剂和燃料电池电极材料的毒物，CO含量高不利于后续H<sub>2</sub>

[4]。

### 3.1载体

合适的载体可以加强与Cu之间的相互作用，改善Cu的分散性、催化剂孔道分布及催化剂比表面积等，从而提高催化剂活性。黄媛媛等<sup>[5]</sup>以凹凸棒石为载体，以20%Cu和15%ZrO<sub>2</sub>

为活性组分（均为质量

分数），采用浸渍法制备的催化剂在温度为280

、甲醇质量空速3.6h<sup>-1</sup>

和水醇物质的量比1.2的条件下，甲醇转化率为99.83%、H<sub>2</sub>选择性达到99.23%、CO选择性为2.31%。

巢磊等<sup>[6]</sup>以AlPO<sub>4</sub>

- 5分子筛作为载体，以15%Cu、6%Fe和1%MgO作为活性组分（均为质量分数），采用浸渍法制备的催化剂在反应温度300

、水醇物质的量比1.1和甲醇质量空速2.5h<sup>-1</sup>

的条件下，甲醇转化率为93.08%，CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>

选择性分别为95.80%和96.93%，副产物CO选择性

为1.70%。刘玉娟等<sup>[7]</sup>以纳米材料CeO<sub>2</sub>

为载体，以10%CuO为活性组分（质量分数），采用浸渍法制备的催化剂在反应温度为250

，水醇物质的量比为1.2，甲醇气体空速为800h<sup>-1</sup>时，甲醇转化率达到100%，重整尾气中CO的体积分数为0.87%。

张磊等<sup>[8]</sup>以CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub>

为载体，以CuO/ZnO为活性组分，采用共沉淀法制备的催化剂在反应温度为240

空速 $1200\text{h}^{-1}$

的条件下, 甲醇最高转化率达100%, 重整尾气中CO的体积分数为0.46%, 且催化剂稳定性良好, 连续稳定运行超过360h。

通过对载体的改进, 在维持甲醇转化率在较高水平的基础上, 降低了CO选择性, 同时活性金属铜的负载量也比工业化催化剂降低了约50%, 有效降低了催化剂成本。

此外, 覃发玠等<sup>[9]</sup>

还设计了一种Cu - Al尖晶石结构的催化剂, 该催化剂在反应前不用进行预还原处理, 首先由催化剂中的非尖晶石CuO物种启动反应, 随后Cu - Al尖晶石逐渐缓释活性中心Cu, 持续催化反应的进行, 可显著提高催化剂的催化性能。

### 3.2助剂

在催化剂中添加适当的助剂可以改变催化剂的

表面结构和活性组分的分散情况, 提高催化剂活性。黄媛媛等<sup>[10]</sup>以 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 为助剂对Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进行改性研究, 当Cu、ZrO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>

的质量分数分别为15%、7%和2%时, 在反应温

度260

、质量空速 $3.6\text{h}^{-1}$ 和水醇物质的量比1.2的条件下, 甲醇转化率可达99.63%、CO选择性1.79%。

杨淑倩等<sup>[11]</sup>

以稀土元素Y、La、Ce、Sm和Gd等对Cu - Zn/Al催化剂进行改性研究, 发现稀土元素Ce、Sm和Gd, 可以增大活性Cu比表面积, 降低催化剂的还原温度, 进而提高催化剂活性, 而稀土元素Y和La, 减小了活性Cu比表面积, 提高了催化剂的还原温度, 从而使得催化剂活性降低。其中, Ce改性的Cu - Zn/Al催化剂具有最低的还原温度和最大的铜比表面积, 表现出最佳的催化活性。通过调整Ce的负载量发现<sup>[12]</sup>

, 当Ce的负载质量分数为4%时, 在反应温度为250, 水醇物质的量比为1.2和甲醇气体空速为 $800\text{h}^{-1}$ 时, 甲醇转化率达到100%, CO体积分数为0.39%。

### 4结语与展望

甲醇水蒸气重

整制氢投资适中, 适合各种规模

的制氢装置, 铜基催化剂反应温度低, 低温活性和H<sub>2</sub>

选择性高, 价格低廉, 通过催化剂载体和助剂的改进研究, 进一步降低重整尾气中CO含量, 对工业催化剂的改进具有重要的指导意义。

参考文献:

[1]石林, 任小荣, 张洪波, 等. 甲醇裂解制氢方法的研究进展[J]. 山东化工, 2018, 47(1): 37 - 38.

[2]闫月君, 刘启斌, 隋军, 等. 甲醇水蒸气催化重整制氢技术研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(7): 1468 - 1476.

[3]张磊, 潘立卫, 倪长军, 等. CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>催化剂上甲醇水蒸气重整制氢反应机理研究[J]. 大连理工大学学报, 2014, 54(1): 13 - 19.

[4]陈明旭, 梅占强, 陈柯臻, 等. Cu基催化剂催化甲醇水蒸气重整制氢研究进展[J]. 石油化工, 2017, 46(12): 1536 - 1541.

[5]黄媛媛, 李工, 丁嘉, 等. Cu - ZrO<sub>2</sub>/凹凸棒石催化剂在甲醇水蒸气重整制氢反应中的性能[J]. 石油化工, 2016, 45(7): 790 - 797.

[6]巢磊, 武丹丹, 李工. Cu - Fe - MgO/AlPO<sub>4</sub> - 5对甲醇水蒸气重整制氢的催化性能研究[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(9): 1105 - 1113.

[7]刘玉娟,王东哲,张磊,等.

载体焙烧气氛对甲醇水蒸气重整制氢CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 2018, 46(8): 992 - 999.

[8]张磊,雷俊腾,田园,等.前驱体和沉淀

剂浓度对CuO/ZnO/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

甲醇水蒸气重整制氢催化剂性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(11): 1366 - 1374.

[9]覃发玠,刘雅杰,庆绍军,等.甲醇制氢铜铝尖晶石缓释催化剂的研究——不同铜源合成的影响[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(12): 1481 - 1488.

[10]黄媛媛,巢磊,李工,等. Cu - ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub>

/ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化甲醇水蒸气重整制氢反应的性能[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 216 - 223.

[11]杨淑倩,贺建平,张娜,等. 稀土掺杂改性对Cu/ZnAl水滑石衍生催化剂甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J].

燃料化学学报, 2017, 45(12): 179 - 188.

[12]贺建平,张磊,陈琳,等. CeO<sub>2</sub>

改性Cu/Zn - Al水滑石衍生催化剂对甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. 高等化学学报, 2017, 38(10): 1822 - 1828.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/151443.html>