

文章编号: 0253-2409(2005)05-0637-04

Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上选择性氧化脱除甲醇重整氢源中 CO ——副反应对 CO 脱除效果的影响分析

周帅林, 袁中山, 王树东

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁大连 116023)

关键词: 选择性氧化; 副反应; H₂ 氧化; 甲烷化; 逆水煤气变换反应

中图分类号: O643 文献标识码: A

移动甲醇重整制氢是质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 可行的供氢方式之一, 包括水蒸气重整、部分氧化重整和自热重整^[1-3]。甲醇重整制氢方法不同, 重整气体积组成在 H₂ 45% ~ 75%, CO₂ 15% ~ 25%, CO 1% ~ 10%, H₂O 10% ~ 20% 和 N₂ 0 ~ 20% 变化。重整气进入 PEMFC 之前要经过 CO 水蒸气变换反应(如果采用水蒸气重整, 不需要变换过程), 将重整气中 CO 体积分数降低到 1%, 再进一步将 CO 脱除到 PEMFC 的 PtRu/C 电极能够承受的体积分数(100 × 10⁻⁶)。在脱除 CO 的方法中, CO 选择性氧化被认为是将 1% CO 脱除到 100 × 10⁻⁶ 最有效和最经济的方法^[4,5]。CO 选择性氧化过程不仅伴随 H₂ 氧化副反应(H₂ + 1/2O₂ = H₂O(g), ΔH = -241.825 kJ/mol), 还可能发生其他副反应有: CO 甲烷化反应、CO₂ 甲烷化反应、CO 水蒸气逆变换反应。

高活性和高选择性催化剂是将 CO 脱除到 100 × 10⁻⁶ 的关键, 在各类贵金属和非贵金属催化剂中, Pt 族贵金属催化剂是最有可能实现应用的一类催化剂^[6,7]。整体结构的催化剂具有抗震性能好、不易碎、阻力压降小、比表面积大和催化效率高等优点, 适用于移动甲醇重整氢源系统重整、CO 水蒸气变换和 CO 选择性氧化脱除等过程^[8,9]。作者的前期研究表明, Pt/Al₂O₃ 整体催化剂能够有效地选择性氧化脱除甲醇重整氢源中的 CO^[10]。由于 CO 选择性氧化过程氛围复杂, 不仅 H₂ 和 CO 竞争与 O₂ 反应, 而且其他副反应也会对 CO 选择性氧化脱除产生影响。因此, 分析各副反应对 Pt/Al₂O₃ 上 CO 选择性氧化脱除的影响对优化催化剂的操作条件很有意义。

1 实验部分

1.1 Pt 催化剂制备 堇青石蜂窝陶瓷载体 (62cells/cm²) 经过 3% HNO₃ 预处理、Al₂O₃ 胶涂层, 再用相应的 Pt 前驱体溶液浸渍, Al₂O₃ 负载量为 7%, 催化剂活性组分的质量分数为 0.5%。活性组分浸渍后微波干燥 5 min, 再在马弗炉中程序升温到 500 °C (12 °C/min) 焙烧 2 h。催化剂反应前在纯氢气体中 450 °C 还原 3 h。

1.2 实验方法 反应原料气中各组分的体积分数通过 SevenStar D07-7A/ZM 气体质量流量计控制。水通过 LabAlliance Series II 微量泵注入蒸发器, 蒸发后在混合器中与反应原料气混合进入反应器, 反应器为 17 mm (ID) 石英管, 置入电加热炉内, 通过 K 型热偶与反应器外壁接触控制反应温度, 催化剂体积 2 mL, 用石英棉固定在反应器内。

CO 和 O₂ 转化率及 CO 选择性定义为:

$$x_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO in}} - n_{\text{CO out}}}{n_{\text{CO in}}} \times 100\% ,$$
$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2 in} - n_{\text{O}_2 out}}{n_{\text{O}_2 in}} \times 100\% ,$$
$$s_{\text{CO}} = \frac{0.5(n_{\text{CO in}} - n_{\text{CO out}})}{n_{\text{O}_2 in} - n_{\text{O}_2 out}} \times 100\% .$$

反应气中 CO 和 CO₂ 的体积分数通过 Shimadzu Infrared Gas Analyzer CGT-7000 在线连续分析; O₂ 和 N₂ 的体积分数通过上海海欣色谱分析(微分子筛色谱柱工作温度 50 °C, 热导检测器温度 80 °C); CH₄ 的体积分数通过 FID 检测器检测, 反应尾气进入分析仪器之前经过冷凝和干燥系统除去尾气中的水分。

收稿日期: 2005-02-09; 修回日期: 2005-09-25。

基金项目: 国家自然科学基金(20590365); 国家重点基础研究发展规划(973 计划 2004CB719506)。

联系作者: 王树东, Tel: 0411-84662365, Email: wangsd@dicp.ac.cn。

作者简介: 周帅林(1977-), 男, 安徽安庆人, 博士研究生, 化学工程专业。E-mail: shuailin@dicp.ac.cn。

2 实验结果和讨论

2.1 H₂ 与 O₂ 反应的影响 图1显示了50% H₂ 加1% CO/1% O₂/N₂ 后 H₂ 氧化副反应对 CO 催化氧化反应的影响。图1表明, H₂ 未加入反应气前, CO 转化率随反应温度逐渐升高, 220 °C 时达到 100%, 之后一直为 100%。H₂ 加入反应气后 CO 转化率和选择性随反应温度升高表现出先逐渐升高然后逐渐下降的变化规律。

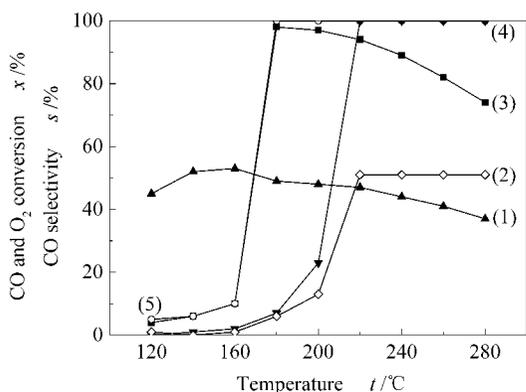


图1 0.5% Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上 H₂ 对 CO 氧化的影响

Figure 1 Effect of H₂ on the catalytic CO oxidation over the 0.5% Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst

(1) s_{CO} (50% H₂); (2) x_{O_2} (0% H₂); (3) x_{CO} (50% H₂); (4) x_{CO} (0% H₂); (5) x_{O_2} (50% H₂)

低温时 CO 在活性组分 Pt 上强吸附, 抑制了 H₂ 的吸附, 但是低温下吸附的 CO 与 O₂ 在催化剂上的反应速度慢, 故 CO 转化率很小。随着温度的升高, CO 与 O₂ 的反应速度加快, 此时由于 CO 在催化剂的表面覆盖度较大, 抑制了 H₂ 与 O₂ 的反应, 导致 CO 转化率和选择性都增大, 180 °C CO 转化率达到最大值 98.3%, 对应的 CO 选择性为 49%, CO 出口的体积分数为 180×10^{-6} , 大于 PEMFC 的 PtRu/C 电极能够承受的体积分数 (100×10^{-6})。这是由于反应气中 H₂ 与 CO 竞争反应, CO 氧化反应的选择性不够高; 反应入口 O₂ 与 CO 的摩尔比偏低, CO 的转化率不够高; 发生水蒸气逆变换反应产生 CO。

大于 180 °C, 由于 CO 在催化剂上的吸附减弱, 而 H₂ 和 O₂ 的反应速度比 CO 和 O₂ 的反应速度快, O₂ 主要与 H₂ 发生反应, 催化剂床层内氧气的体积分数为零, 导致 CO 转化率和选择性降低。在 120 °C ~ 280 °C, O₂ 的转化率随着温度的升高很快就达到 100%, 这是因为随着温度的升高, CO 和 H₂ 的氧化加剧。

从图1中还可以看出, H₂ 加入反应气后提高了 Pt/Al₂O₃ 上低温(180 °C)下 CO 的转化率, 文献[11]也观察到了相似的现象。这是因为 Pt/Al₂O₃ 催化剂表面 H₂ 和 O₂ 反应生成的 H₂O 与 Al₂O₃ 载体发生反应产生 -OH, -OH 的氧化性能较催化剂表面 O 物种的氧化性能更强, 与氧化吸附在催化剂表面上的 CO 生成碳酸盐, 产生 Pt 活性位提供给 O₂ 解离吸附, 从而促进了 CO 的氧化反应。

2.2 水蒸气逆变换反应(RWGS)的影响 表1计算了不同反应温度下 CO 水蒸气变换反应平衡常数, 随着反应温度升高 CO 水蒸气变换反应平衡常数减小, 水蒸气逆变换反应趋势增强, 水蒸气逆变换反应产生 CO 对 CO 选择性氧化脱除效果的影响就愈加显著。作者研究了 Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上水蒸气逆变换反应产生的 CO 的体积分数随温度的变化, 反应气体积组成为 20% CO₂, 50% H₂(干气), 20% H₂O(湿气), N₂ 平衡气, 结果见图2。

表1 不同温度下 CO 水蒸气变换反应平衡常数

Table 1 Equilibrium constant of water-gas-shift reaction at different temperatures

Temp. $t/^\circ\text{C}$	100	140	180	220	260	300
$k^0(T)$	3578.9	1007.3	357.3	151.0	73.1	39.4

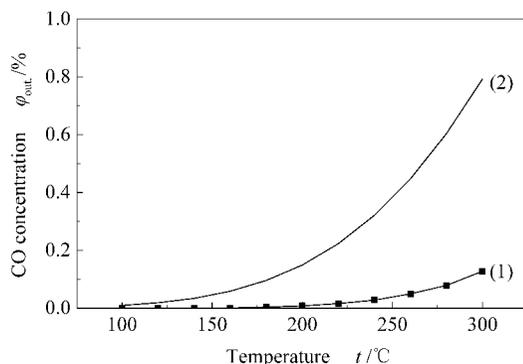


图2 0.5% Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上温度对水蒸气逆变换反应的影响

Figure 2 Effect of temperature on RWGS over the 0.5% Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst

(1) experiment line; (2) equilibrium line

由图2可知, 与理论上计算水蒸气逆变换反应产生的 CO 平衡的体积分数相比较, Pt/Al₂O₃ 上水蒸气逆变换反应产生的 CO 的体积分数相对较低, 这说明在 Pt/Al₂O₃ 上 CO 水蒸气逆变换反应发生的趋势较弱。低于 180 °C 时, 反应气中 CO 出口的体积分数为零。200 °C 时, 反应气中 CO 出口的体积分

数为 80×10^{-6} , 260 °C 时 CO 出口的体积分数达到 0.05%, 高于 200 °C, CO 水蒸气逆变换反应对 CO 选择性氧化脱除效果的影响开始变得明显。

2.3 甲烷化反应的影响 CO 甲烷化反应是脱除 CO 的一种方法, 但是当 CO 甲烷化反应发生时, 重整气中 ~20% CO₂ 有可能发生甲烷化反应, 消耗大量的氢, 降低系统能量效率。Pt 族金属是很好的甲烷化催化剂^[7, 12]。作者研究了 Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上 CO 和 CO₂ 甲烷化反应随温度升高发生的趋

势, 反应气体积组成为 0.5% CO, 0.5% O₂, 20% CO₂, 50% H₂(干气), 20% H₂O(湿气), N₂ 平衡气, 原料气中 CH₄ 的体积分数为 45×10^{-6} 。图 3 显示了反应气出口 CH₄ 的体积分数随温度升高的变化趋势。实验结果表明反应气出口 CH₄ 的体积分数在基准线 $\pm 5 \times 10^{-6}$ 波动, 没有发生 CO 和 CO₂ 甲烷化反应。

3 结 语

(1) 反应气中 H₂ 和 CO 竞争与 O₂ 反应, 180 °C 时, CO 转化率最高为 98.3%, CO 选择性为 49%, CO 出口的体积分数为 180×10^{-6} , 大于 PEMFC 的 PtRu/C 电极能够承受的体积分数 (100×10^{-6})。

(2) H₂ 与 O₂ 反应生成水与 Al₂O₃ 载体作用生成 -OH, -OH 氧化吸附在催化剂表面上的 CO 生成碳酸盐, 催化剂表面上提供给 O₂ 解离吸附的 Pt 活性位增多, 促进了 CO 的氧化反应, 使得 CO 达到最大转化率对应的反应温度向低温区移动了 40 °C。

(3) 当反应温度超过 200 °C 时, CO 水蒸气逆变换反应产生的 CO 体积分数为 80×10^{-6} , 水蒸气逆变换反应对 CO 选择性氧化脱除效果的影响变得明显, CO 选择性氧化反应温度适宜控制在 200 °C 以下。

(4) Pt/Al₂O₃ 上 CO 和 CO₂ 甲烷化反应趋势不明显, 300 °C 时甲烷化反应没有发生。

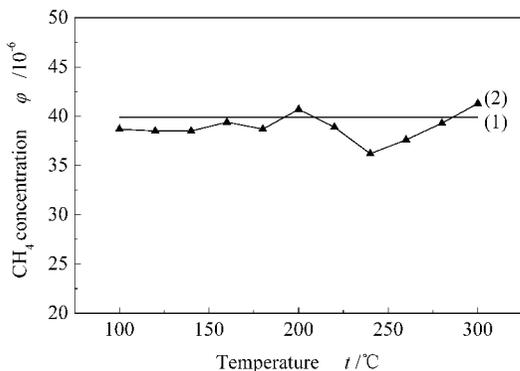


图 3 0.5% Pt/Al₂O₃ 整体催化剂上温度对甲烷化反应的影响

Figure 3 Effect of temperature on methanation reaction over the 0.5% Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst

(1) inlet CH₄ concentration ; (2) outlet CH₄ concentration

参考文献:

- [1] 王艳华, 张敬畅, 徐恒泳. 甲醇水蒸气重整制氢 Pd/ZnO 催化剂的研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(4): 391-395. (WANG Yan-hua, ZHANG Jing-chang, XU Heng-yong. Study of Pd/ZnO catalyst for hydrogen production from steam reforming of methanol [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(4): 391-395.)
- [2] SEKIZAWA K, YANO S-I, EGUCHI K, ARAI H. Selective removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides [J]. Appl Catal A, 1998, 169(2): 291-297.
- [3] 潘立卫, 王树东. 板式反应器中甲醇自热重整制氢的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 362-366. (PAN Li-wei, WANG Shu-dong. Study on hydrogen production by methanol autothermal reforming in a planar reformer [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(3): 362-366.)
- [4] 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.
- [5] MANASILP A, GULARI E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications [J]. Appl Catal B, 2002, 37(1): 17-25.
- [6] SNYTNIKOV P V, SOBYANIN V A, BELYAEV V D, TSYRULNIKOV P G, SHITOVA N B, SHLYAPIN D A. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts [J]. Appl Catal A, 2003, 239(1-2): 149-156.
- [7] HAN Y F, KAHLICH M J, KINNE M, BEHM R J. CO removal from realistic methanol reformat via preferential oxidation- performance of a Rh/MgO catalyst and comparison to Ru/γ-Al₂O₃, and Pt/γ-Al₂O₃ [J]. Appl Catal B, 2004, 50(4): 209-218.
- [8] 赵阳, 郑亚锋, 辛峰. 整体式催化剂性能及应用的研究进展[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(4): 357-362. (ZHAO Yang, ZHENG Ya-feng, XIN Feng. Properties and applications of monolithic catalysts [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2004, 20(4): 357-362.)
- [9] AVILA P, MONTES M, MIRÓ E E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies [J]. Chem Eng J, 2005, 109(1-3): 11-36.
- [10] 周帅林, 袁中山, 王树东. 选择性氧化脱除甲醇重整氢源中 CO 的研究[J]. 化工学报, 2004, 55(增刊): S54-S59. (ZHOU Shuai-lin, YUAN Zhong-shan, WANG Shu-dong. Investigation on CO removal in hydrogen-rich gas from methanol reforming [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2004, 55(Suppl): S54-S59.)

- [11] KAHLICH M J , GASTEIGER H A , BEHM R J. Kinetics of the selective CO oxidation in H₂-rich gas on Pt/Al₂O₃[J]. J Catal , 1997 , 171 (1) : 93-105.
- [12] ECHIGO M , TABATA T. Development of novel Ru catalyst of preferential CO oxidation for residential polymer electrolyte fuel cell systems [J]. Catal Today , 2004 , 90(3-4) : 269-275.

Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas from methanol reforming over the Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst —Analysis of the effect of side reactions

ZHOU Shuai-lin , YUAN Zhong-shan , WANG Shu-dong

(Dalian Institute of Chemical Physics , Chinese Academy of Sciences , Dalian 116023 , China)

Abstract : Due to coexisting of H₂ , CO₂ and H₂O with CO in hydrogen-rich gas produced from methanol reforming , the selective CO oxidation is companied with the side reactions of H₂ oxidation , as well as CO or CO₂ methanation and reverse water-gas shift reaction(RWGS). This paper investigated the effects of the above side reactions on the selective CO oxidation over a 0.5% Pt/Al₂O₃ monolithic catalyst. The results showed that after 50% H₂ is added into the reactants , the highest CO conversion is only 98.3% at 180 °C when the feed molar ratio of O₂ to CO is 1 , and the corresponding outlet CO concentration is 180 × 10⁻⁶. Adding 50% H₂ into the reactants accelerate CO oxidation at low temperatures ; the catalyst active reaction temperature window shifts down about 40 °C. CO produced from RWGS is 80 × 10⁻⁶ at 200 °C indicating that the effect of RWGS on selective CO oxidation becomes obvious at temperatures higher than 200 °C. On the other side , CO or CO₂ methanation does not take place even at 300 °C under current conditions and has little effects on the selective CO oxidation.

Key words : selective CO oxidation ; side reaction ; H₂ oxidation ; methanation ; reverse water-gas-shift reaction

Foundation item : National Natural Science Foundation of China (20590365) ; Major State Basic Research Development Program of China (973 Program , 2004CB719506).

Corresponding author : WANG Shu-dong , Tel : 0411-84662365 , E-mail : wangsd@dicp.ac.cn.

Author introduction : ZHOU Shuai-lin (1977-) , male , Ph. D. student , chemical engineering specialty.
E-mail : shuailin@dicp.ac.cn.

(上接 596 页)

二、开放课题申请须知和基金管理办法

1. 开放基金主要支持实验室以外的研究人员(即客座研究人员)与实验室固定人员合作的科研课题 ,特别是在实验室内进行的课题。由客座研究人员和固定人员共同申请 ,客座人员担任课题负责人。
2. 申请课题应为实验室研究提供新思路、新方法 ,或促进实验室研究工作的发展。
3. 凡具有讲师和助理研究员以上职称、博士后经历或相应水平的国内外学者可与实验室固定人员合作提出申请 ,填写实验室开放课题申请书。
4. 实验室通过室务会议审定课题申请 ,建议拟资助的课题和资助金额 ,实验室主任会议根据审定结果统一调整后公布执行。
5. 课题研究周期一般为 2 年 ,资助强度不低于 2 万。
6. 承担开放课题的负责人应在第一年年底提交阶段总结 ,第二年年终提交结题总结、学术论文或成果报告。对于无阶段总结、未按计划进行课题者 ,实验室主任有权调整课题资助额度或中止课题资助。
7. 课题资助金额专款专用。

三、研究成果的归属

凡实验室资助课题 ,其发表论文和研究成果应署课题负责人所在单位名称和本实验室名称。

四、2006 - 2007 年度开放基金课题申请截止日期为 2005 年 11 月 15 日。申请者可向实验室索取《申请书格式》,亦可登陆实验室网站下载。

联系人 :高 航

通讯地址 :山西省太原市桃园南路 27 号 , 030001

电 话 :0351 - 4155552

传 真 :0351 - 4050320

电子信箱 : gaohang@sxicc.ac.cn