

多相催化与表面化学研究回顾

沈师孔

文集

沈师孔 著

石油工业出版社

多相催化与表面化学研究回顾 ——沈师孔文集

沈师孔 著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书分为综述、催化表面化学、催化动力学与反应机理、催化剂的表面表征、催化材料和催化剂、甲烷制合成气、轻烃催化转化、费—托合成、甲烷氧化偶联、分析测试方法十大部分,共收录了沈师孔发表的代表性论文共 98 篇。

本书可供催化、物理化学、界面化学、石油与天然气加工、石油与天然气化工领域研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

多相催化与表面化学研究回顾:沈师孔文集/沈师孔著.

北京:石油工业出版社,2015.12

ISBN 978-7-5183-0936-8

I. 多…

II. 沈…

III. ①多相催化—文集

②表面化学—文集

IV. ①O643.32-53

②O647-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 244896 号

出版发行:石油工业出版社

(北京市朝阳区安华里 2 区 1 号楼 100011)

网 址:www. petropub. com

编辑部:(010)64256990 图书营销中心:(010)64523633

经 销:全国新华书店

排 版:北京苏冀博达科技有限公司

印 刷:北京中石油彩色印刷有限责任公司

2015 年 12 月第 1 版 2015 年 12 月第 1 次印刷

889 × 1194 毫米 开本:1/16 印张:43.25

字数:1100 千字

定价:216.00 元

(如出现印装质量问题,我社图书营销中心负责调换)

版权所有,翻印必究

写在前面

我的导师沈师孔教授是我国著名的物理化学家,也是催化学界著名的科学家之一。回想起自己的成长之路,是先生真正引领我进入这一充满挑战与趣味的研究领域。先生如指路明灯,引领我驻足一个个学术高地;更如一位严肃的老者,以他锐利的眼光提醒我时刻谨言慎行、惟真惟实、脚踏实地地突破一个个学术瓶颈。多年来,我一直尝试为先生整理出版科学研究文集,希望能对后人有所助益,这甚至成为我心中的一个情结。虽然也和多位师兄弟一起琢磨、研讨,怎奈师兄弟们方今皆是人到中年,事业如日中天,繁忙之至,难以静心安排。去年年底,在先生八十寿辰之际,众师兄弟们汇聚一堂,畅谈天下事,尽抒怀中情,为先生祝福,共话先生之于自己成长的莫大帮助。感慨万千、百感交集,更觉先生之崇远高洁、齿德俱尊。先生真是“欣然躬耕、桃李满园;学高为师、身正垂孔”,一代楷模!这次聚会更加坚定了我为先生整理文集的热情与信念,以使读者能够从中近距离了解先生半个多世纪的科研成果和科研情怀。

虽然毕业离开先生已经二十多年了,但先生对催化与表面化学锲而不舍、废寝忘食、夜以继日的思虑和钻研精神使我始终难以忘怀。想起他勤奋严谨的治学态度,尤其是执着于甲烷氧化偶联催化剂上活性氧种探索的情景,醉心于老旧离子阱如何改进用于瞬变应答催化反应研究时的神情,我仿佛听到了他为我国催化科学的发展不断向前迈进的脚步声。

改革开放,带来了科学的春天。先生是中国科学院兰州化学物理研究所安排出的第一批青年才俊。先生于20世纪80年代获得洪堡基金和Exxon公司的资助,在联邦德国慕尼黑工业大学D. Menzel教授实验室、Brookhaven国家同步光源实验室从事催化与表面化学研究,先后完成了NO在Ni(100)面上的吸附和反应研究,建立和发展了用同步辐射光源在压力条件下研究表面吸附和反应中间物种的新方法。回国后,先生在国内率先开展多相催化、选择氧化和催化表面化学的研究,是我国当代表面化学研究的先驱之一。多相催化反应的本质,实质上就是固体表面化学反应,但是如何捕捉这些固体表面化学反应的信息,在当时的条件下难如登天。为此,先生在各类原位、在线表征检测技术方面做了大量的潜心研究,取得一系列创新成果,受到国内催化界同仁的褒扬与肯定。其中,离子阱在线技术、原位红外技术以及原位光电子能谱技术等都是在原有老旧仪器设备基础上进行改造和功能提升实现的。当时,这些技术还很不完善,往往一个原位池或在线分流,甚至仅仅一个简单的程序升温过程,也是在经历过无数次的失败后才得到的。

先生这一代催化学家伴随着改革开放的脚步,为中国催化科学和技术发展奠定了坚实

的基础,也推动了中国催化学界融入国际学术主流的进程。以20世纪80年代甲烷氧化偶联催化剂开发为契机,先生负责甲烷氧化偶联制乙烯复合氧化物催化剂和产物反应分离一体化工艺研究,先后推出多个很有代表性的催化剂体系,在国际催化界崭露头角。这也是我国催化学家第一次与国际同行在同等水平上进行竞技。今天的中国催化界已经成为国际催化学科的主流之一,甚至在某些领域引领着国际催化研究,这与先生那个时代催化学家打下的良好基础是密不可分的。

先生不计个人得失,以国家利益、事业发展为己任。在中国科学院兰州化学物理研究所工作期间,为羧基合成与选择氧化(OSSO)国家重点实验室的创建、发展做出了突出贡献。年近花甲之际,受石油大学杨国华老校长之邀,毅然决然第二次创业,为石油大学工业催化学科栉风沐雨、殚精竭虑。中国石油大学工业催化学科于2007年入选国家重点学科,先生之贡献无论北京、华东^①皆获首肯。中国石油大学催化学科从无到有,从弱到强,至今也仅仅20年时间,这在国内也是少有的。从学科带头人到研究团队,从单独学科发展到对化学工程与技术一级学科与重质油国家重点实验室的支撑,从华东到北京,两地一心,协力推进,共谋发展,至今仍是两校区学科建设的佳话。今天,无论中国石油催化重点实验室建设,还是中国石油炼油催化剂重大专项等项目承担,两边分工负责、携手合作,真正凝聚成了一个大团队,从学科角度共同支撑中国石油大学这一品牌。这些才是先生这一代催化学家留给我们的最珍贵财富。

先生一生勇于实践,善于总结,勤于笔耕,先后在国内外发表了300余篇学术论著,多次获中国科学院和国家、省部级奖励,并为国家培养了一大批专门人才。先生为我国科技事业,尤其是催化与表面化学的发展,做了诸多开拓性工作。

先生在栽培学生方面,严字当头,毫不通融。往往为了一个数据或一点改进,屡屡重复、反复校对、仔细考究,甚至有些古板与顽固。每每此时,先生那竖立的眉毛、凝重的眼神和挑剔的寥寥之语,都会让我们感受到苛刻苛求、如履薄冰的感觉。当然,真正取得突破后,先生难得的笑容也是对我们最高的奖赏。整个博士学习期间,几乎每个人的情绪都被课题的进展和先生的竖眉所控制。这种近乎呆板的严格也让我们在学术方面受到了最良好的训练,这也是我们受益一生的精神财富。

在生活方面,先生与师母丁老师一起如对待自己的晚辈一样关爱学生。那时候,生活条件非常简朴艰苦,日子过得往往捉襟见肘、入不敷出。特别是有些师兄弟还拖家带口,生活负担更重。为此,先生时不时约我们去家里改善一顿,每隔一段时间便发放一些津贴,即使在年终津贴发放方面也与职工同等待遇。这在当时要顶着很大的压力,是非常难能可贵的举措。相对于其他课题组,我们就是最幸福的学生了。我们师兄弟们聚会时回想起这些

① 指中国石油大学(北京)和中国石油大学(华东)。

点滴之事,依然感动不已。

先生与丁老师伉俪情深,恩爱有加,他们不仅在事业上相互支持、比翼齐飞,在家庭生活方面也一直在给我们率先垂范,互敬互爱,孝敬老人,关爱子女,让我们感受家的温馨和中华文化的真谛,切身沐浴在先生一家的言传身教之中。这些耳濡目染形成的家庭观念,已经深植到我们的心中,成为我们今天最具感召力的行为规范。

在我和几位师兄弟达建文、高雄厚、申宝剑的共同努力下,从先生发表的 300 余篇学术论文中精选出了 98 篇代表性文章汇编成文集。该文集面世,了却了我们的一个心愿,更是对先生数十年催化与表面化学研究的一个梳理和总结,让我们以至我们的晚辈能够从另外一个侧面了解和感受先生这代科学家的胸襟和理想、为学的严谨和不易、学术发展的脉络和路径。“耄年经纶师孔堂,硕德堪宏显国琛”。期待先生健康快乐之余,继续为中国石油大学催化学科和中国催化事业贡献力量!

本书在选取学术论文时尽量做到有代表性,增强其实用性和参考价值。但由于部分学术论文发表较早,各期刊之间在论文要求以及论文格式方面不尽统一,书中欠妥或错误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

弟子:阎子峰

2015 年 8 月于中国石油大学(华东)唐岛湾畔荟萃园

目 录

第一部分 综 述

天然气转化利用技术的研究进展.....	3
固体催化剂的研究方法:同位素方法.....	16
天然气制液态烃新工艺	36
甲烷催化部分氧化制合成气反应机理	47
烃类晶格氧选择氧化	53
天然气和油田气的化工利用	61
烃类气相选择氧化的催化作用	74
NEXAFS 在催化研究中的应用	89

第二部分 催化表面化学

Unexpected Hydrogen Induced Displacement of Chemisorbed CO from the Ni(100) Surface	104
Adsorption and Reaction of NO on Ni(100)	117
低温下 CO^*/CO 在 Pd(111) 上的交换研究	133
Displacement of CO Chemisorbed on Metals by Hydrogen	136
Hydrogen-Carbon Monoxide Interactions on Metal Surfaces at High Hydrogen Coverages	141
甲硫醇在 Ni(100) 面上的分解和脱附	150
甲醇在清洁和氧预吸附 Pd(100) 面上的吸附与分解	155
$\text{CH}_3(\text{ad})$ 在清洁及预吸附氧 Pd(100) 表面的热脱附性能	161

第三部分 催化动力学与反应机理

Studies on Promotion Mechanism of CeO_2 in Co - $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ Catalyst for Fischer - Tropsch Synthesis Using D_2 Pulse Reaction	169
甲基叔丁基醚裂解制异丁烯反应动力学.....	176
Isotopic Studies on the Mechanism of Partial Oxidation of CH_4 to Syngas over a Ni/ Al_2O_3 Catalyst	181
Comparison of Partial Oxidation of CH_4 to Syngas over a Ni/ Al_2O_3 Catalyst under Different Pressures	190
The Main Origin of CO_2 in Partial Oxidation of Methane to Syngas over a Ni/ Al_2O_3 Catalyst	196
Mechanistic Investigations on the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over a Nickel-on-alumina Catalyst	199

Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应机理	208
IR Studies on Mechanism of Direct Oxidation of Methane to Synthesis Gas over a Ni/Al ₂ O ₃ Catalyst	214
La ₂ O ₃ /BaCO ₃ 上甲烷氧化偶联反应动力学与历程	218
用标记丁烯研究钾和钠对铬—铝催化剂上四碳烃催化脱氢性能的影响	224

第四部分 催化剂的表面表征

Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂表面状态对 CH ₄ 氧化反应的影响	237
FTIR Study of Adsorption of CO, NO and C ₂ H ₄ and Reaction of CO + H ₂ on the Well-dispersed FeO _x /γ-Al ₂ O ₃ and FeO _x /TiO ₂ (a) Catalysts	243
铈氧化物催化剂上物种的 EPR 研究	253
Oxygen Species on the Surface of La ₂ O ₃ /CaO and Its Role in the Oxidative Coupling of Methane	259
Fe ₂ O ₃ 在 ZrO ₂ 上的分散状态及其对催化性能的影响	267
单层型氧化铁催化剂的制备及其前体的表征 I. 催化剂前体的制备	273
单层型氧化铁催化剂的制备及其前体的表征 II. 催化剂前体的表征	277
O ₂ , CO ₂ , CH ₄ 及 C ₂ H ₄ 在 La ₂ O ₃ /MgO 催化剂上吸附和反应的 EPR 与原位 FI-IR 研究	282
La ₂ O ₃ 的负载方式对 La ₂ O ₃ 助 Pd/SiO ₂ 催化剂上的 CO 吸附和加氢反应性能的影响	288
铁铬酸锌尖晶石催化剂的表面物种	296

第五部分 催化材料和催化剂

Tailoring Alumina Support with Crystalline AlPO ₄ -5 for Enhancing Hydrodesulfurization Activity	305
Effect of the Incorporation of ETS-10 into Alumina on Metal-support Interactions and Hydrodesulfurization Activity	313
A Novel Composite Support for Hydrotreating Catalyst Aimed at Ultra-clean Fuels	319
有机硫化物使 Pd/树脂催化剂中毒的规律与机理	325
甲醇对树脂醚化催化剂性能的影响	330
二氧化硅负载磷钨杂多酸催化剂的表征及催化性质	335
Structure and Reactivity of the Iron Oxide Specimen Supported on Magnesia Via Different Preparation Methods	340
晶化温度对 MCM-41 结晶度、酸性和骨架铝结构的影响	349
晶化条件对 MCM-41 分子筛孔壁厚度与性能的影响	353
氧化铁在 γ-Al ₂ O ₃ 上的分散状态及对反应性能的影响	356

第六部分 甲烷制合成气

Design of Stable Ni Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas	369
Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气	373
甲烷部分氧化制合成气的 La ₂ O ₃ 助 Ni/MgAl ₂ O ₄ 催化剂	378
Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂上 CH ₄ 部分氧化制合成气反应积炭的原因	384

La ₂ O ₃ -Ni/MgAl ₂ O ₄ 催化剂的抗积炭性能研究	390
甲烷部分氧化制合成气反应中热点位置的研究	395
CO 在 Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂上的歧化和氧化反应	401
A Novel Process of Two-Stage Reactor for catalytic Oxidation of Methane to Syngas	405
两段法甲烷催化氧化制合成气研究	407
负载型铜锰钙钛矿催化剂上甲烷催化燃烧的研究	412
加压条件下两段法天然气催化氧化制合成气催化剂的改进	417
负载型镍金属催化剂上甲烷与二氧化碳重整制合成气	423
Ni/Al ₂ O ₃ 催化剂上 CH ₄ /CO ₂ 重整反应积炭的研究	428
担载型钴金属催化剂上甲烷与二氧化碳转化制合成气	431
Activation of CO ₂ and its Reaction with CH ₄ over Ni/Al ₂ O ₃ Catalyst Using Pulse Reaction Technique	436
钙钛矿型 La _{0.8} Sr _{0.2} FeO ₃ 中的晶格氧用于甲烷选择氧化制取合成气	441
以晶格氧为氧源的甲烷部分氧化制合成气	447
晶格氧用于甲烷氧化制合成气的研究——氧化铁的氧化还原性能	454
Ni/SiO ₂ 催化剂上甲烷催化裂解制氢	461

第七部分 轻烃催化转化

Effect of Ce-Fe Oxides Additives on Performance of VPO Catalyst for n-butane Oxidation to Maleic Anhydride in the Absence of Gas-phase Oxygen	469
超临界流体干燥方法在丁烷选择性氧化制顺酐 VPO 催化剂制备中的应用	477
用于丁烷选择性氧化制顺酐的铈钴复合钒磷氧催化剂的研究	482
晶格氧丙烯氨氧化催化剂的研究	487
正丁烷氧化制顺酐 Ce 基复合氧化物 VPO 催化剂研制	491
Selective Oxidation of Light Hydrocarbons Using Lattice Oxygen Instead of Molecular Oxygen	496
Direct Epoxidation of Ethylene in a Dilute Reaction Stream in Oxidative Coupling of Methane	506
硫化物对 Pd/树脂催化剂上异戊二烯选择加氢催化性能的影响	515

第八部分 费—托合成

An Integrated Process of a Two-Stage Fixed Bed Syngas Production and F-T Synthesis for GTL in Remote Gas Field	521
钴负载量和焙烧温度对 F-T 合成用 Co/Al ₂ O ₃ 催化剂活性的影响	528
助剂 CeO ₂ 对 Co/Al ₂ O ₃ 催化剂上 F-T 合成反应性能的影响	533
铈助剂对 Co/SiO ₂ 催化剂上费—托合成反应性能的影响	538
Co - CeO ₂ /SiO ₂ 催化剂上的费—托反应性能	545
Role of CeO ₂ Promoter in Co/SiO ₂ Catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis	550
助剂钴对费—托合成反应性能的影响	559
担载型过渡金属催化剂上甲烷和乙烯的同系化反应	565
担载型过渡金属催化剂上甲烷直接转化为低碳烃的研究	570

第九部分 甲烷氧化偶联

Effect of Pressure on Oxidative Coupling of Methane over MgO/BaCO_3 Catalyst-Studies of its Deactivation at Elevated Pressure	575
The Accelerating Effect of NH_4Cl on Gas Phase Reaction of Oxidative Coupling of Methane at Elevated Pressures	585
甲烷氧化偶联反应与分离一体化研究	590
甲烷氧化偶联 MgO/BaCO_3 催化剂的表面结构与催化活性	595
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 催化剂对于甲烷氧化偶联反应的催化作用	601
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 混合氧化物催化剂上甲烷氧化偶联反应的研究	608
$\text{ThO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3/\text{BaCO}_3$ 复合物催化剂对甲烷氧化偶联反应的低温催化活性	612
担载型过渡金属催化剂上甲烷同系聚合反应的研究	617
固定床反应器 MgO/BaCO_3 甲烷氧化偶联催化剂的稳定性	625
Homogeneous Reaction of Oxidative Coupling of Methane Under Elevated Pressures	632

第十部分 分析测试方法

双柱串联色谱一次分析甲烷部分氧化制合成气产物	641
原位程序升温脱附 (TPD) 方法的建立及其应用实例	645
静态法 BET 比表面积测定仪的研制	649
近红外光谱在清洁汽油生产控制分析中的应用	653
近红外光谱法测定柴油组成及其应用	658
Statistical and Frequency Analysis of Pressure Fluctuations in Spouted Beds	664
附:沈师孔简历	680

第一部分 综 述

天然气转化利用技术的研究进展

沈师孔

(中国石油大学(北京)中国石油催化重点实验室,北京 102249)

摘 要:主要评述了自 1995 年以来,全球天然气转化利用商业化技术的重大进展,包括合成气生产、天然气制合成油、含氧化合物生产(主要是甲醇和二甲醚)、甲醇制烯烃。综述了甲烷脱氢芳构化反应制苯、部分氧化制甲醇、氧化偶联制乙烯的研究进展,并对发展我国天然气化工提出建议。

关键词:甲烷,合成气,自热重整,天然气制合成油,甲醇,甲醇制烯烃,二甲醚,脱氢芳构化反应

据 17 届世界石油会议有关报道,全球探明天然气储量为 $1.71 \times 10^{14} \text{ m}^3$,按油当量计与全球探明的石油储量接近。但因石油的储采比高于天然气的储采比,预计石油资源可维持约 40 年,天然气资源可维持约 60 年。2005 年我国探明的天然气储量约为 $3 \times 10^{12} \text{ m}^3$,我国天然气的人均占有量仅为全球的 1/10。对我国来讲,如何用好宝贵的天然气资源具有重要的意义。

天然气资源的分布特点是集中在少数国家和边远地区,全球 70% 以上的天然气资源在俄罗斯和中东,我国的天然气资源主要分布在新疆塔里木、陕甘宁鄂尔多斯和川东地区。天然气资源远离市场,天然气运输的费用约为石油的 5~10 倍。如何将天然气输运供给市场,成为天然气工业要解决的首要问题。陆上天然气一般采用管道气态输送,经济规模大于 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$ 。海运采用船舶运输液化天然气,建立天然气液化站的经济规模大于 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$ 。对于中小规模的天然气田(特别是开采石油伴生的油田气),利用天然气制合成油(GTL)技术就地将天然气转化为液态烃或甲醇等容易运输的燃料和化学品是一种较好的途径。我国属于油气资源贫乏的国家,近十年来我国三大石化集团都在积极寻求国外合作伙伴,开发海外油气资源,采用 GTL 技术将天然气就地转化为液态能源载体后输运回国是一种可供选择的较好途径。

天然气主要成分为甲烷,甲烷是清洁的能源和优质的化工原料。燃烧等油当量天然气释放的 CO_2 分别为石油的 69%、煤的 57%,不产生粉尘,使用方便,是理想的民用和工业燃料。就全球来看,目前天然气的主要用途用于发电、民用和工业燃料,仅有 5%~7% 的天然气用作化工原料。天然气联合循环发电比燃煤发电效率高、投资少、占地少、建厂周期短、操作弹性大(用于电网的调峰)。国外天然气发电占天然气用量的 25%~30%,我国近年来天然气发电在北京等大城市也发展很快。

据国家统计局公布的数据,我国 1995 年前,天然气年产量不足 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3$,45% 的天然气用作化工原料。2004 年天然气产量为 $4.07 \times 10^{10} \text{ m}^3$,销售量为 $3 \times 10^{10} \text{ m}^3$,用作化工原料的比率下降为 35%,但绝对量是 1995 年的 2.3 倍。有关我国天然气化工的现状见文献[1]。

天然气的化工利用主要是通过间接途径,即先将天然气转化为合成气($\text{H}_2 + \text{CO}$),再将合成气转化为化学品或液态烃。直接将天然气转化为化学品的办法,在工业上应用的较少,大都还处于实验室研究阶段。由于石油资源日益短缺和环保要求日趋严格,GTL、天然气制烯烃(GTO)、生产含氧化合物和天然气制氢等特别受到关注,一直是天然气转化利用的活跃领域。

本文评述了天然气化工利用的间接转化过程的研究开发进展和直接转化过程的实验室研究概况,并对发展我国天然气化工提出建议。

1 天然气制合成气和氢

天然气制合成气是天然气间接转化过程的必经途径,除为甲醇、合成氨、GTL 等下游过程提供原料气外,近年来天然气经合成气制氢也变得日趋重要。据预测,今后氢在石油炼制、化学品合成和食品加工中的用量每年将增加 10% ~ 15%。以石油炼制为例,1980 年前大部分炼厂副产氢,近年来,由于对机动车尾气排放的严格限制,要求大幅度降低油品中芳烃、硫和氮的含量。来自炼厂重整工艺的副产氢日趋减少,而用于加氢过程的氢用量逐年增加。在美国,炼厂已成为氢的主要用户。氢还是未来的绿色能源,据美国能源部的国家氢能计划,2025 年氢在总能源市场中占 8% ~ 10%^[2]。

蒸汽重整(SR)是传统的合成气生产过程,该过程是在高温、高压下进行的强吸热反应($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\Delta H_{298} = 206.3 \text{ kJ/mol}$)。为防止催化剂中毒,天然气需先脱硫(硫的质量分数小于 1×10^{-7})。重整反应热由燃烧天然气供给,其投资和生产费用约占天然气化工利用过程的 60%,改进天然气制合成气工艺可显著提高天然气化工过程的经济效益。

氢可通过 SR 和水气变换($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)生产,传统的 SR 温度低于 900℃,原料中水分子与碳原子之比(水碳比)大于 2.5,所以能耗较高。生产氢的新工艺采用侧燃重整炉和中温变换催化剂,重整温度为 920℃,水碳比接近 2,使能耗仅比理论能耗高 6%^[3]。

SR 自 20 世纪 60 年代实现商业化以来,对重整反应器的改进已取得显著进展。新的炉管材料允许管壁温度达到 1050℃,并通过精确控制影响管壁温度和温度梯度的参数来延长炉管寿命。另一个重要改进是减小炉管直径,在燃烧炉中增加炉管的放置数量,可提高炉管传热通量。基于上述原理,Haldor Topsøe 公司开发的高通量重整(HFR)工艺的平均热通量大于 $418.7 \text{ MJ}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,是传统重整工艺的两倍,所以 HFR 工艺可减少炉管数量,显著降低重整装置的尺寸和投资,降低能耗。镍重整催化剂的改进也进一步提高了其活性和抗积碳能力^[4],可采用较小的水碳比。

针对不同的合成产物,现在合成气生产已从 SR 发展为蒸汽-自热联合重整(SR-ATR)、自热重整(ATR)、气体加热-自热重整(GHR-ATR)、非催化部分氧化等工艺过程。Haldor Topsøe 公司的 ATR 工艺^[5]是最适合 GTL 的工艺,一套商业化装置在欧洲已运行 3 年,并准备在卡塔尔和尼日利亚建厂。该工艺采用 Ni-MgAlO₄ 催化剂,抗熔涂层反应器,原料气中 $n(\text{CH}_4):n(\text{O}_2):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:0.64:0.6$ 。反应器顶部的燃烧器设计可保证气流在湍流扩散火焰中正确混合,完全消耗 O₂。合成气中 H₂ 与 CO 摩尔比为 2.45 时,需将尾气中的部分 CO₂ 循环进入重整反应器,进行 CO₂ 重整($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$),调整 H₂ 与 CO 的摩尔比为 2。通过优化工艺,提高反应器进口、出口的温度,降低水碳比,减少 CO₂ 的循环量,提高 ATR 装置的处理量,降低投资和生产费用。若 H₂O 与 CH₄ 摩尔比从 0.6 降到 0.4,装置的生产能力可提高 25%。

采用 ATR 工艺时,空分是影响 GTL 成本的重要因素之一。提高反应器入口温度和降低出口温度可降低 O₂ 用量,但降低出口温度会增大 H₂ 与 CO 的比值,这将增加 CO₂ 循环量。若采用 GHR-ATR 工艺,将 ATR 出口的气流通过一个热交换反应器来预热原料气并与蒸汽进行预重整,则可降低 O₂ 用量,但增大了 H₂ 与 CO 的比值,同样需较大的 CO₂ 循环量,但因为降低了能耗和增加了 GTL 的碳利用率,该工艺可降低合成气和空分的投资指数。实际运行结果表明,GHR-ATR 工艺比 ATR 工艺具有明显的优势。据 Haldor Topsøe 公司 2003 年以来在南非 Secunda 的 Sasol GTL 的运行经验,GHR-ATR 工艺存在的主要问题是 SR 反应器的金属易被腐蚀粉化,故重整反应器的设计和材质的选择非常关键。

Methanexyu 公司和 Syntex 公司合作开发的先进气体加热重整(AGHR)工艺与 Haldor Topsøe 公司的 GHR-ATR 工艺类似,AGHR 工艺气体加热重整反应器(GHR)的入口温度为 450℃,出口温度为 750℃,在该反应器中完成全部重整负荷的 50%,然后进入二次重整反应器与纯 O₂ 发生 ATR 反应,合成气(出口温度为 1000℃)进入 GHR 的壳层供给 GHR 热量^[6]。

对于甲醇的合成,合成气工艺路线的选择与甲醇装置的规模有关。因 ATR 工艺投资的起始点比

SR 工艺高 2.5 倍,但随天然气处理量的增加,投资增加的幅度比 SR 工艺缓慢。从节约投资和降低生产成本考虑,较小规模的甲醇厂(年生产能力小于 300kt)应采用 SR 工艺,中等规模的甲醇厂(年生产能力为 300~800kt)应采用 SR-ATR 工艺,大规模的甲醇厂(年生产能力大于 1Mt)应采用 ATR 工艺^[4]。

天然气催化氧化制合成气($\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$)是一个温和的放热反应。自 1990 年以来^[7],国内外科研人员在此方面开展了大量研究^[8-12]。研究表明,贵金属催化剂和镍催化剂对该反应应具有很高的活性,碱土和稀土金属氧化物助剂可抑制镍催化剂上的积碳反应。但因催化氧化的反应速率很快,如何控制反应温度、避免催化剂飞温,已成为反应器放大的关键问题^[13]。目前,除 Exxon 公司开发的流化床工艺进入中试阶段外^[14],甲烷催化氧化制合成气还停留在实验室研究阶段。

从反应器进出口的原料和产物组成看,催化氧化(CPO)工艺和 ATR 工艺没有明显差别。当反应器出口的气体组成达到热力学平衡时,在相同的操作参数下,采用 CPO 工艺和 ATR 工艺的两种反应结果非常接近。采用 CPO 工艺时,原料气(CH_4 与 O_2 的摩尔比为 2)的自然温度较低(约 250℃),原料气的预热温度不能高于自然温度。采用 ATR 工艺时,天然气和 O_2 分别进入反应器,原料气可预热到 650℃,加上 ATR 工艺可产生 400℃ 的绝热温升,反应器的出口温度可达 1050℃。采用 CPO 工艺时,由于原料气进口温度低,需要燃烧额外的天然气和 O_2 才能使反应器出口温度达到 1050℃。CPO 工艺比 ATR 工艺的天然气和 O_2 消耗量分别高 7% 和 18%^[5]。ATR 工艺和 CPO 工艺哪一种更优越,还有待进一步研究。

在 ATR 工艺(包括气相氧化和 CPO 工艺)的生产成本中,有 40% 用于制 O_2 。为解决这一矛盾,1977 年美国能源部组织 9 个研究机构和大学研究开发从空气中分离纯 O_2 的离子透过膜制合成气(ITM Syngas)技术^[15],采用离子传导陶瓷膜使空气中的 O_2 在膜的一侧获得电子,变成氧负离子,传导到陶瓷膜的另一侧与天然气进行氧化反应生成合成气并给出电子,电子再迁移到陶瓷膜另一侧,如此反复实现催化循环。国内外科研人员已在此方面进行了大量研究^[16-17],但对离子透过膜的高温稳定性和膜反应器的放大等关键技术难题还有待进一步解决。

采用催化剂的晶格氧代替分子氧,通过 Redox 循环将甲烷氧化为合成气是一种新的探索^[18],在 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ 钙钛矿催化剂上通过空气-甲烷周期切换,可实现甲烷晶格氧氧化制合成气反应,CO 和 H_2 的选择性大于 90%。

2 GTL 工艺

随着石油资源的日趋短缺和对环保要求的日益严格,通过 Fischer-Tropsch(F-T)合成,将边远地区的天然气转化为容易运输的优质液态烃的 GTL 技术,引起了国际上的广泛关注。Shell, Sasol, Exxon-Mobil, BP 等各大石油公司先后投入巨资研究开发了各自的专有 GTL 技术^[19]。GTL 技术由天然气制合成气、F-T 合成和重质烃加氢改质 3 个单元构成。采用 F-T 合成的不同 GTL 工艺的技术特点见文献[20-25]。

目前,Shell 和 Sasol 公司的 GTL 装置进行了商业化运行。Shell 公司早在 1973 年就开始了 GTL 工艺的开发^[19-20],1993 年在马来西亚 Bintulu 建成日产 1 万桶合成油的 Shell Middle Distillate Synthesis 商业装置。该工艺分 3 步:(1)Shell Gasification 气化工艺。采用天然气气相氧化制合成气,原料气中 O_2 与 CH_4 的摩尔比为 0.7~0.8,在合成气中剩余 CH_4 的体积分数为 0.5%, CO_2 的体积分数为 2.0%。反应炉的寿命为两年多,因合成气中 H_2 与 CO 的摩尔比为 1.7,需要一个小规模的天然气 SR 装置生产富氢合成气,调节 H_2 与 CO 的摩尔比为 2,以满足 F-T 合成的化学计量比。(2)F-T 合成。以生产优质石蜡烃为主要目的,采用碳链增长系数为 0.9 的钴基催化剂和多管固定床恒温反应器。(3)石蜡烃加氢异构。生产以柴油馏分为主的中间馏分油。目前该装置已扩大到日产 1.25 万桶合成油。Shell 公司研发的新一代 F-T 合成催化剂碳链增长系数为 0.94,碳利用率为 80%,催化剂每年原位再生一次,寿命为 5 年。在反应器开发方面,Shell 公司也进行了日产 1.9 万桶合成油的多管固定床反应器与浆态床反

应器的对比研究,多管固定床反应器的 C_5 选择性和碳利用率均比浆态床高 2% ~ 3% (质量分数), CO 转化为 CO_2 的选择性比浆态床低 1% ~ 2% (摩尔分数), 催化剂消耗量仅为浆态床的 20% ~ 50%, 且多管固定床反应器具有质量较轻和体积较小的优点。Shell 公司已计划将 Bintulu 的 GTL 装置扩建到日产 7 万桶合成油, 并在 Qatar 新建日产 7 万桶合成油的 GTL 装置。

Sasol 公司 1955 年在南非建立了煤气化制合成气经 F-T 合成制合成油的工业装置^[21], 采用铁基催化剂, 先后研究开发了包括多管固定床、循环流化床、流化床和浆态床 4 种 F-T 合成反应器。1991 年 Sasol 公司采用 Mossel 海湾的天然气经 SR 制合成气工艺与 F-T 合成工艺进行组合, 在南非建成日产 2.3 万桶合成油的 GTL 装置。目前, Sasol-Chevron 公司分别在尼日利亚和卡塔尔 (以柴油为主产品) 开始建设日产 2.3 万桶合成油的 GTL 装置^[19], 新建的 GTL 装置采用 ATR 工艺、Sasol 公司的浆态床钴基催化剂 F-T 合成工艺和 Chevron 公司的加氢异构工艺。

Sasol 公司拥有煤基合成气和天然气基合成气的 GTL 技术和商业化经验, 研究开发了铁基和钴基 F-T 合成催化剂。钴基催化剂的寿命长、活性高, 加氢活性优于铁基催化剂, 对温度灵敏, 无水气变换活性, 所以 F-T 合成的 CO 单程转化率高, 反应产物中烯烃和含氧合成物的含量低, 适合于生产优质柴油、润滑油基础油和石脑油。铁基催化剂在 CO 转化率较低条件下, 活性与钴基催化剂相差不大, 但因铁基催化剂具有很好的水气变换活性, 随 CO 转化率的提高, 反应将移向水气变换方向。所以, 以天然气为原料制合成气时, F-T 合成在较低的 CO 单程转化率 (低于 20%) 下进行比较有利。另外, 铁基催化剂的寿命约为 3 个月, 不宜采用多管固定床反应器, 适宜采用流化床和浆态床反应器。铁基催化剂的优点: 价廉; 对反应条件的适应范围较宽, 可通过改变反应条件调节产品的组成和分布; F-T 合成易与煤气化的 Integrated Gasification Combined Cycle 技术集成。

Sasol 公司的 GTL 工艺可满足不同的需求: 采用钴基催化剂的低温 Slurry Phase Distillate (SPD) 工艺的 F-T 合成适宜生产柴油和石脑油; 采用铁基催化剂的低温 SPD 工艺的 F-T 合成适宜生产柴油和润滑油基础油, 副产石脑油和长链烯烃 (用作生产烷基苯的原料); 采用铁基催化剂的高温流化床工艺的 F-T 合成适宜联产轻烯烃、汽油、柴油和含氧化合物, 若将 F-T 合成产物中的石脑油通过催化裂化流化床反应器裂解为烯烃, C_1 - C_4 烯烃的选择性高达 42%, 柴油的选择性为 23%, 汽油的选择性为 13%, 含氧化合物的选择性为 12%。不同的产品方案具有不同的产值, 若把只生产柴油和石脑油方案的产值定为 100, 则生产柴油和润滑油基础油、副产石脑油和长链烯烃方案的产值为 130, 联产轻烯烃、汽油、柴油和含氧化合物方案的产值为 150。可见, 选择后两种产品方案可改善 GTL 的经济效益。

Exxon-Mobil 公司的 AGC-21GTL 工艺^[22] 由流化床催化氧化制合成气、浆态床 F-T 合成、产物加氢异构脱蜡 3 个单元组成, 拥有 1500 多项专利, 具有很高的技术水平。F-T 合成采用多金属钴基薄壳催化剂, 独特的浆态床反应器, 已在日本 Kawasaki Exxon 公司的浆态床反应器上取得运转经验, 可放大到商业规模。产品主要为柴油、润滑油基础油和石脑油, 柴油和润滑油基础油经加氢异构后可生产超清洁柴油和高档润滑油。与其他工艺相比, AGC-21GTL 工艺的建厂投资较大, 每天生产 1 万桶合成油的投资为 3.0 ~ 3.5 万美元。Exxon-Mobil 公司计划在卡塔尔和阿拉斯加建设日产 15 万桶合成油的 GTL 装置^[19,22]。

BP 公司在阿拉斯加已进行了年产万吨级合成油的 GTL 工业性试运转^[23]。该工艺的特点: 采用紧凑型 SR 反应器代替传统的 SR 反应器, 紧凑型 SR 反应器类似管壳型热交换器, 在管中填充镍基重整催化剂, 在壳层燃烧氢气提供重整所需的反应热。通过增加内部热循环, 提高传热效率, 该反应器的体积和质量仅为传统 SR 反应器的 1/4, 热效率从传统 SR 反应器的 60% ~ 70% 提高到 90%。由 SR 制备的合成气经分子筛变压吸附分离得到氢, 这不仅可将合成气的 H_2 与 CO 摩尔比调整为 2, 还可省去制氧的昂贵投资和操作费用, 减少 CO_2 排放量, 使 GTL 工艺的碳利用率从 70% 提高到 80%。在选择 F-T 合成反应器时, BP 公司经反复考虑, 最后选用 BP 与 Davy 公司合作开发的新型钴基催化剂和多管固定床反应器。GTL 过程生成的 97% 水可用作 SR 的原料, 只有 3% 的水经处理后排放。F-T 合成的中间馏分油经加氢异构降低凝固点和改善流动性后输送到市场。BP 公司的 GTL 工艺非常重视对环境的保

护,除开停工时有少量无焰燃烧的气体排放外,基本不排放有害气体。GTL 工艺投资较少,适合在边远地区建厂,将天然气转化为油品后输运到消费市场。

Syntroleum 公司的 GTL 工艺特点:采用空气 ATR 制合成气和固定床反应器,不需要制氧装置,工艺简单,建厂投资较少,但天然气的消耗定额较高,适宜利用边远地区的中小气田,建立小型 GTL 装置^[25]。

直喷柴油发动机的效率比汽油机高 30%,使用柴油发动机有利于节能和环保,特别是采用柴油-电力双燃料汽车的效率与氢燃料电池汽车十分接近,若氢燃料电池的效率为 1,则柴油-电力双燃料汽车的效率为 0.97^[19],GTL 的产品有巨大的市场容量,不需改变现有的车用发动机和油品供应系统,产品已广为市场所接受,特别是 GTL 工艺生产的柴油不含硫、氮、重金属和芳烃,十六烷值高达 76,能满足未来环保对油品的严格要求。GTL 工艺生产的重质馏分经加氢异构后可生产高档润滑油,副产的石脑油可作为裂解制乙烯-丙烯的优质原料。所以将边远地区的天然气通过 GTL 工艺转化为合成油受到越来越多的关注,全球拥有 GTL 技术的公司都积极寻求廉价天然气资源和投资伙伴,推进 GTL 的商业化,目前已宣布的 GTL 项目约 55 个,总日生产能力约为 2 百万桶合成油^[23]。

中国科学院山西煤炭化学研究所自 20 世纪 80 年代就针对煤基合成气进行铁基 F-T 合成催化剂和工艺的研究,于 2006 年 2 月在山西长治建设了年产 160kt 的煤基合成油装置。近十年来,中国科学院山西煤炭化学研究所^[26]、中国科学院大连化学物理研究所^[27]和中国石油大学(北京)^[28]都先后开展了针对天然气基合成气的钴基 F-T 合成催化剂的研究,并进行了公升级催化剂的固定床单管实验。目前我国的 GTL 研究正在逐步迈向产业化。

3 甲醇和醇类产品的合成

甲醇是重要的化工原料,2004 年全球甲醇产量为 35Mt,虽然在北美禁止使用甲基叔丁基醚作为汽油添加剂,对甲醇的需求有一定影响,但以甲醇为化工原料的用途在不断扩大(如甲醇制二甲醚、甲醇制烯烃、甲醇用于酯交换生产生物柴油等),所以对甲醇的需求仍会持续增长。甲醇工业的一个重要的发展趋势是装置的大型化,新建和计划新建的甲醇装置日生产能力已突破 2.5kt,2004 年 BP-Methane 公司在特立尼达采用 Lurgi 公司的 Lurgi's Mega Methanol Technology (LMMT) 工艺新建的甲醇装置的日生产能力为 5kt^[29]。

LMMT 工艺的详细介绍见文献[30],其特点是采用 GHR-ATR 工艺制合成气,甲醇合成采用水冷和气冷两个反应器串联,在尾气进入循环回路前,通过变压吸附分离出部分氢以调整合成气中 H_2 与 CO 的摩尔比,使其符合化学计量比。水冷和气冷两个反应器的串联可提高 CO 转化率,使尾气循环量降低为水冷反应器的 1/2,从而大幅度降低了装置的投资费用。在今后 5 年内将计划新建一些日产甲醇 10~15kt(4~6Mt/a)的装置。随着甲醇装置的大型化和用廉价的天然气为原料,甲醇的售价有可能降至 100 美元/t 以下,甲醇作为化工原料或电厂燃料将更具竞争力。

为了降低大型化甲醇装置的投资,最近 Haldor Topsøe 公司提出了凝聚甲醇合成工艺^[31],该工艺采用 ATR 工艺制合成气,并在进入甲醇合成反应器前将合成气中的 CO_2 去除。甲醇合成采用两个反应器,反应压力为 11MPa,第一个反应器的温度(235~245℃)与传统的甲醇反应器的温度一样,以保证较快的反应速率。第一个反应器出口的反应物露点已降到 200℃ 以下,当第二个反应器的反应温度为 200℃ 时,就可保证第二个反应器处于气相-凝聚相两相共存,由于部分甲醇凝聚,使反应不受热力学平衡限制,CO 单程转化率增至 94%,可省去传统甲醇合成工艺中未转化合成气的循环回路。采用该工艺可使装置的生产能力比传统工艺提高一倍,且产物中水的质量分数小于 0.5%,在很多情况下可省去甲醇的精馏单元。

为了克服传统甲醇合成工艺需循环利用大量未转化合成气的缺点,中国科学院山西煤炭化学研究所正在开发一种超临界相合成甲醇新工艺^[32-33]。在甲醇合成反应体系中添加超临界溶剂(如正己烷或正庚烷),使生成的甲醇连续不断地从气相转移至超临界相,可克服热力学平衡限制,使 CO 转化率提高