

甲烷还原氧化锌 制取合成气 和金属锌新技术

王 华 敖先权 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

甲烷还原氧化锌制取合成气 和金属锌新技术

王 华 敖先权 著

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书介绍了利用甲烷在熔融盐中还原氧化锌同时制取合成气和金属锌这一具有潜在经济和环境效益的新技术,在理论研究和实验结果的基础上,对该技术做了系统阐述。全书共分8章,主要内容包括热力学计算、熔融盐及反应器材料的选择、反应过程研究、反应机理讨论、系统工艺流程设计及综合利用太阳能的探讨。

本书适合从事化工、冶金、能源、环保等相关领域科技人员及高等院校相关专业师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

甲烷还原氧化锌制取合成气和金属锌新技术/王华, 敖先权著. —北京:冶金工业出版社, 2009. 1

ISBN 978-7-5024-4760-1

I. 甲… II. ①王… ②敖… III. ①甲烷—还原—氧化锌—合成气制造—研究 ②甲烷—还原—氧化锌—炼锌—研究 IV. TE665.3 TF813

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 202560 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 张熙莹 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4760-1

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 1 月第 1 版, 2009 年 1 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 5.625 印张; 150 千字; 169 页

20.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

化石能源在较长的一段时期内仍将是人类的主要能源。目前,石油资源日益枯竭,价格不断攀升,而煤的燃烧产生严重污染,温室效应、全球变暖现已成为无可争议的事实。能源和环境的问题引起了世界各国的高度重视。

甲烷是天然气、煤层气和甲烷水合物的主要成分,其中甲烷水合物资源的大量发现使其有望在数十年后取代石油成为世界能源的主要支柱。对具有丰富资源、能作为优质清洁能源和化工原料的甲烷高效、环保转化利用技术的研究,使其在现代经济中发挥更加重要的作用具有重大意义。

本书以甲烷转化、金属锌和氢气的制备及太阳能的利用为背景,系统阐述了利用甲烷在熔融盐中还原氧化锌同时制取合成气和金属锌这一具有潜在经济和环境效益的非传统方法的理论及技术基础。该过程将高温熔融盐技术与催化反应过程耦合在一起,通过熔融盐卓越的储热、导热特性向熔融盐反应器动态提供反应所需热量,并实现对反应过程稳定性和安全性的有效控制,因而有望成为甲烷转化路线中的关键技术,以解决当前能源、资源和环境等重大问题。

全书在基于国内外大量文献的分析总结基础之上,结合理论分析和实验研究,重点论述了甲烷和氧化锌在

熔融盐中的反应过程,指出熔盐反应体系的优点,并结合太阳能的利用,提出了利用太阳能大规模制氢的新思路。

本书是国家自然科学基金(No. 50164002、No. 50574046、No. 50774038)资助项目的研究成果之一。在编写过程中,还得到了昆明理工大学环境调和型能源新技术研究所全体同仁的支持和帮助,特此致谢!

由于作者水平所限,书中不妥之处,恳请广大读者批评指正。

作 者

2008 年 6 月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 甲烷的资源优势	2
1.3 甲烷转化及制合成气途径	5
1.3.1 甲烷转化途径	5
1.3.2 甲烷制合成气	7
1.4 金属锌的制备及利用新发展	11
1.4.1 金属锌的制备	11
1.4.2 金属锌利用的新发展	12
1.5 利用甲烷还原氧化锌制备合成气和金属锌	13
1.5.1 理论研究	13
1.5.2 动力学研究	14
1.5.3 利用太阳能联产合成气和金属锌	16
1.5.4 存在的问题	18
1.6 熔融盐及熔融盐反应器的研究进展	19
1.6.1 熔融盐的研究进展	19
1.6.2 熔融盐反应器的研究进展	20
1.7 熔融碱金属碳酸盐在能源转化技术中的应用	21
1.7.1 作为催化剂的应用	21
1.7.2 在清洁燃烧技术中的应用	23
1.7.3 在甲烷转化制合成气中的应用	25
1.7.4 在熔融碳酸盐燃料电池中的应用	26
1.7.5 存在的问题与展望	28

2 Gibbs 自由能最小化模拟	29
2.1 引言	29
2.2 模拟方法与数学模型	29
2.2.1 模拟方法	29
2.2.2 平衡转化率和选择性	30
2.2.3 平衡反应模型	31
2.3 模拟结果与分析	32
2.3.1 CH_4 与熔融碱金属碳酸盐	32
2.3.2 CH_4 与 ZnO 的气-固相反应	38
2.3.3 CH_4 与 ZnO 在熔融盐中的反应	43
2.3.4 温度和压力协同对反应的影响	46
2.4 甲烷的主要反应途径	51
3 实验总述	53
3.1 化学试剂原料与仪器设备	53
3.1.1 化学试剂及气体	53
3.1.2 实验仪器设备	53
3.2 实验装置及操作条件	54
3.2.1 主要实验装置	54
3.2.2 色谱操作条件	54
3.3 数据处理方法	55
3.3.1 尾气组分摩尔分数计算	55
3.3.2 转化率的计算	55
3.3.3 金属锌产率	57
3.4 物料的鉴定表征	58
3.4.1 微观形貌、元素分析 (SEM、EPMA)	58
3.4.2 物相组成测定 (XRD)	58
3.4.3 比表面积测定 (BET)	58
3.4.4 热重分析 (DTA/TG)	58

4 熔融盐体系的选择	59
4.1 引言	59
4.2 熔融碱金属碳酸盐的物理化学特性	59
4.2.1 熔融碳酸盐的基本特性	59
4.2.2 熔融碳酸盐的相图	60
4.2.3 黏度及流动性	62
4.2.4 TG-DTA 测试	64
4.2.5 热容	66
4.3 反应器材料	67
4.3.1 甲烷在几种反应器中的裂解现象	67
4.3.2 熔融盐对反应器材料的腐蚀	70
4.3.3 反应器材料的选择	75
4.4 甲烷在熔融碱金属碳酸盐中的还原行为	76
4.4.1 实验过程	76
4.4.2 反应温度的影响	77
4.4.3 气体产物浓度与反应时间的关系	78
4.4.4 CH_4 转化率与反应时间的关系	80
4.4.5 熔融盐的物相分析	81
4.4.6 反应机理讨论	83
4.5 熔融盐体系的选择	84
5 CH_4 与 ZnO 在熔盐体系中的反应	86
5.1 引言	86
5.2 固定床反应	86
5.2.1 实验过程	86
5.2.2 不同碱金属碳酸盐对反应的影响	87
5.2.3 碱金属碳酸盐加入量对反应的影响	91
5.2.4 催化机理探讨	93
5.3 熔盐三相流反应	95

5.3.1	实验过程	95
5.3.2	气相产物分析	95
5.3.3	反应温度及气体流速的影响	96
5.3.4	反应时间的影响	98
5.3.5	金属锌产物的鉴定和表征	101
5.3.6	熔融盐对反应过程的影响	107
5.3.7	熔融盐的物相分析	113
5.4	反应过程的缩核模型描述	115
5.4.1	缩核模型	115
5.4.2	熔盐反应缩核模型表达式	117
5.5	熔盐反应系统流程	120
5.5.1	系统流程设计	120
5.5.2	熔盐反应系统的优点	121
6	CO₂ 介入的反应体系	123
6.1	引言	123
6.2	石英管固定床反应	123
6.2.1	实验过程	123
6.2.2	纯 CH ₄ 和 CH ₄ /CO ₂ 混合气体与 ZnO 的反应 比较	124
6.2.3	反应前后 ZnO 的表征	128
6.3	熔盐三相流重整反应	131
6.3.1	实验过程	131
6.3.2	反应温度的影响	131
6.3.3	气体流速的影响	133
6.3.4	反应时间的影响	133
6.3.5	反应前后氧化锌及熔融盐的表征分析	134
6.4	热力学机理	136

7 太阳能热化学循环转化新体系	140
7.1 引言	140
7.2 太阳能熔融盐化学循环新系统	143
7.3 金属氧化物的选择	144
7.3.1 $\Delta_r G^\ominus$ - T 关系	144
7.3.2 甲烷与金属氧化物在熔融盐中的反应平衡 组成	145
7.4 太阳能的转化分析	148
8 总结和研究展望	152
8.1 总结	152
8.1.1 热力学平衡模拟	152
8.1.2 熔融盐体系的研究	153
8.1.3 CH_4 与 ZnO 的反应过程研究	153
8.1.4 CO_2 介入反应体系的研究	154
8.1.5 太阳能化学循环转化新体系	154
8.2 研究展望	155
8.2.1 反应动力学调控规律	155
8.2.2 系统热效率分析	155
8.2.3 熔融盐反应器	155
8.2.4 太阳能熔融盐加热器	156
参考文献	157

1 绪 论

1.1 引言

人类的生存和发展不断受到能源与环境的挑战,刚过去的100年是人口和能源消费急剧增长的一个世纪。在这期间人口数量增长了4倍,超过了62亿,能源消费增长了一个数量级,相当于消耗石油量从 $0.9 \times 10^9 \text{t}$ 增长到了 $1.02 \times 10^{10} \text{t}$ ^[1]。由于化石能源的不可再生性,石油资源枯竭是迟早的事情,因此寻找石油的替代品是当今世界最为紧迫的问题。煤的储量虽然巨大,可采储量约9091亿t^[2],但是煤燃烧产生的污染却是最大的,如果将煤液化则成本相当高,针对目前全球环境状况和资源状况,煤很难成为石油的替代品。氢能和太阳能将是人类未来的理想能源^[3],但要使其替代石油必须发展新的开发利用技术,降低成本以满足人类未来对能源和环保的需求,这可能还需要相当长的时间,预计至2050年,煤、石油、天然气仍是当今世界能源的三大支柱^[4]。

能源是我国经济社会发展的重要制约因素,事关经济安全和国家安全^[5],其需求基于经济的增长和国际化石能源价格,经济增长必然导致能源消耗的增长。近几十年来发展中国家经济的迅速增长(如中国),使其能源消耗的增长率远远超过世界平均水平^[6]。化石能源的消耗增长伴随着环境的日益恶化,大气中的 CO_2 和 NO_x 浓度开始迅速上升,到了20世纪,随着经济的增长这一趋势进一步增强。面对日益加剧的化石能源资源枯竭、全球变暖等一系列问题,促使对新能源的开发及化石能源的高效、环保转化利用技术的研究。开发新能源、新技术的基本出发点是基于价廉和环保的要求,节能降耗、清洁生产仍是工业生产技术革新永恒的主题,在保持当今稳步发展的同时也必须要思考未来的需求。

1.2 甲烷的资源优势

人类对能源的开发利用随着现代文明的发展从过去以木材、煤为主的固体燃料时代逐渐转向当今以石油、烃类等液体为主的液体燃料时代,而发展趋势目前正朝着以甲烷、氢气等气体燃料为主的方向转变。图 1-1^[7]描述了 1850 ~ 2050 年世界主要能源结构演变趋势。随着石油资源的枯竭和科技的发展,预计从 2020 年起,甲烷的消耗量将超过石油和煤,甲烷将成为世界主要的能源资源。

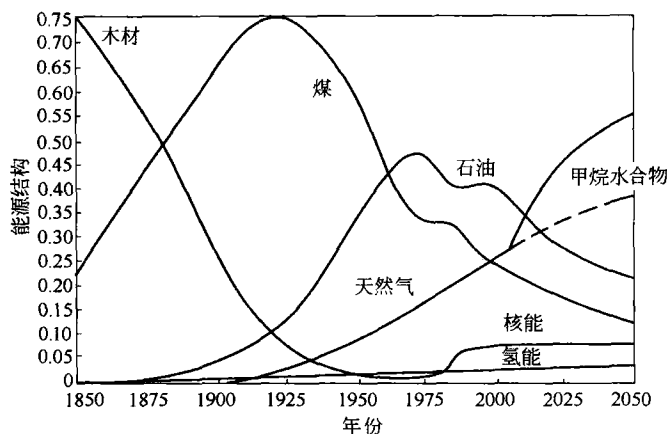


图 1-1 世界能源平衡图^[7]

根据 2007 年的世界能源统计^[8]:截至 2006 年底,世界探明石油(oil)的储量为 12082 亿桶,天然气(natural gas)为 $181 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。按目前的消耗,石油可用 40.5 年,天然气可用 63.3 年;最新勘探报告表明我国天然气远景储量达到 $54 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[9]。甲烷资源除了天然气外,还有煤层气(coal bed methane)和天然气水合物(natural gas-hydrates),它们的主要成分也是甲烷,是巨大的潜在甲烷资源。

煤层气是与煤伴生、共生的气体资源,也称瓦斯,是煤矿井下

发生瓦斯爆炸和煤与瓦斯突出灾害事故的有害气体。全球埋藏浅于 2000m 的煤层气资源约为 $240 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 是常规天然气探明储量的两倍多。自 20 世纪以来, 煤层气被认为是一种重要的潜在资源, 其甲烷的含量为 80% ~ 99%^[10], 由此引起了科学界对其资源分布、开采及应用技术的广泛研究^[11,12]。我国煤层气资源丰富, 居世界第三位^[13], 最新统计结果表明^[14]: 我国陆上 2000 m 以浅的煤层气资源量为 $32.86 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 这相当于 450 亿 t 标准煤或 310 亿 t 石油, 其中烟煤和无烟煤分布区为 $31.46 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 褐煤分布区为 $1.40 \times 10^{12} \text{ m}^3$; 煤层气技术可采资源量为 $13.90 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 占原地资源量的 42%。丰富的煤层气资源及其较好的可采性, 为我国煤层气产业的发展提供了良好的物质基础, 但目前其利用率较低, 在煤矿开采过程中每年向大气中排放的甲烷量达 194 亿 m^3 , 约占世界采煤排放甲烷总量的三分之一。煤层气开发具有可观的经济效益, 开发煤层气的利用还具有以下几方面的前景: (1) 目前国内外市场原油、天然气、煤炭等常规能源的价格不断攀升, 而开发煤层气可以伴随着煤矿开采的先期工程进行, 节约工程成本。(2) 煤层气是煤矿事故的罪魁祸首, 国内煤矿矿难 70% ~ 80% 是由瓦斯爆炸引起, 开发煤层气可以减少矿道内的瓦斯含量, 有效预防事故发生, 改善矿工的生产工作条件。(3) 煤层气的主要成分是甲烷, 是主要的温室气体之一, 其对大气臭氧造成的破坏是二氧化碳的 22 倍。如果对煤层气进行开发利用, 其燃烧热值与天然气相当, 而且洁净, 几乎不产生任何废气。所以煤层气的开发利用将是天然气的重要补充资源, 并且有利于降低甲烷的排放对环境温室效应的影响。

天然气水合物 (gas hydrate), 又称笼形包合物 (clathrate), 它是在一定条件 (合适的温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 值等) 下由水和天然气组成的类冰的、非化学计量的笼形结晶化合物, 遇火即可燃烧。它可用 $M \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 来表示, M 代表水合物中的气体分子, n 为水合指数 (也就是水分子数)。组成天然气的成分如 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等同系物以及 CO_2 、 N_2 、 H_2S 等可形成

单种或多种天然气水合物。从化学结构来看,天然气水合物是由水分子搭成像笼子一样的多面体格架,以甲烷为主的气体分子被包含在笼子格架中。不同的温度、压力条件,具有不同的多面体格架,如图 1-2 所示^[15]。

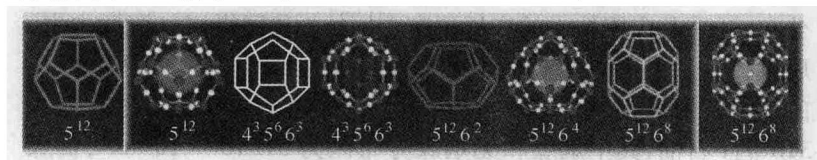


图 1-2 天然气水合物的各种笼形结构^[15]

形成天然气水合物的主要气体为甲烷,对甲烷分子含量超过 99% 的天然气水合物通常称为甲烷水合物 (methane hydrate),其外观像冰雪,可以像酒精块一样被点燃,所以也叫“可燃冰”(见图 1-3)^[7],是一非常重要的潜在资源^[16]。

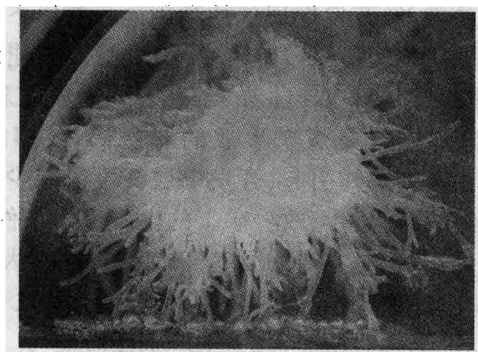


图 1-3 气相生成的大块甲烷水合物^[7]

天然气水合物在自然界中广泛分布于大陆、岛屿的斜坡地带、活动和被动大陆边缘的隆起处、极地大陆架以及海洋和一些内陆湖的深水环境。在标准状况下,1 单位体积的天然气水合物分解最多可产生 164 单位体积的甲烷气体。据估计,陆地上 20.7% 和大洋底 90% 的地区,具有形成天然气水合物的有利条件。绝大部分的天然气水合物分布在海洋里,其资源量是陆地上的 100 倍以上。图 1-4 是世界天然气水合物的分布图^[7]。到目前为止,在世

界海域内已有 220 处直接或间接发现了天然气水合物。美国地质调查局经过多年调查研究认为:按保守估计,全球以天然气水合物形式存在的碳总量是地球上已知化石燃料中碳含量的 2 倍^[17],约 $2 \times 10^{16} \text{ m}^3$,但目前其开采技术难度较大,美国、俄罗斯、印度、韩国等国家都先后对天然气水合物展开了研究。2004 年我国组建了中国科学院广州天然气水合物研究中心^[15],开展了对天然气水合物的研究。在不久的将来,天然气水合物必将成为世界经济中能源和化工原料的主要支柱。由此,甲烷具有丰富的资源储量,研究甲烷的转化具有重大意义。



图 1-4 天然气水合物发现分布图^[7]

1.3 甲烷转化及制合成气途径

1.3.1 甲烷转化途径

通常甲烷的转化包括以甲烷为原料合成燃料和基础化学品的一切过程^[18],将甲烷转化成其他高附加值的化工产品,可大大提高其资源利用率。但要实现这一过程具有相当的难度,因甲烷分子高度对称,是结构最为稳定的有机分子,C—H 键的平均键能为 414 kJ/mol ,而 $\text{CH}_3\text{—H}$ 键的离解能高达 435 kJ/mol ,所以将甲烷有效地、高选择性地转化为其他化学品是最有挑战性的课题之一。

针对甲烷转化的困难和特点,许多技术被应用于甲烷转化过程中,甲烷的综合利用大体上可分为直接转化法和间接转化法(见图 1-5)。直接转化法是甲烷直接转化为乙烯、甲醇、甲醛、氯代甲烷等化工原料,如甲烷直接氧化偶联制碳二烃^[19,20],甲烷直接氧化制甲醇或甲醛^[21],有氧或无氧条件下直接合成芳烃等^[22]。自从 1982 年美国联碳化学公司的 Keller 和 Bhasin 发表了甲烷直接氧化偶联的开创性报告后^[23],很快掀起了氧化偶联反应的全球性研究热潮,并设计出众多的催化体系,但没有催化剂体系能够使得碳二烃收率超过 26%、选择性高于 80%,这是工业化应用氧化偶联反应的主要标准。1993 年,王林胜等人首次报道了甲烷在 Mo/HZSM-5 分子筛催化剂上连续流动模式下的无氧芳构化反应^[24],产物包括基本化工原料的苯、萘及氢气等。甲烷部分氧化制甲醇和甲醛的研究,虽早在 20 世纪 20 年代就有尝试,但目前甲醇和甲醛的产率仍很低,工业化应用尚不现实。

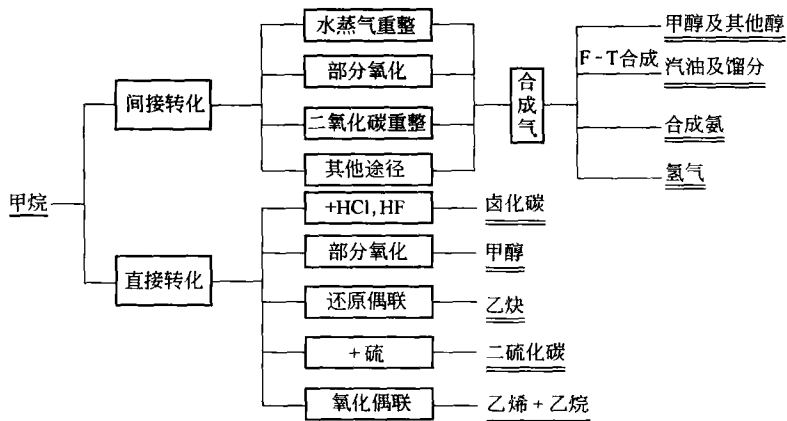


图 1-5 甲烷的主要转化途径

从目前的研究工作来看,传统的催化方法依然是甲烷转化的主流技术,但采用一些新兴的催化剂制备工艺以及流程是必要的。同时,各种非常规方法用于甲烷转化日益受到重视。

间接转化法主要是先将甲烷转化为合成气,合成气是一种重

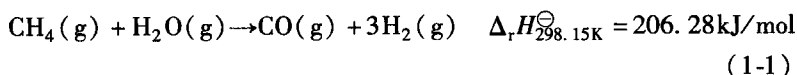
要的化工原料,以合成气为基础可生产氢气或合成大量的化工产品,如合成氨、甲醇或其他精细化工产品以及燃料二甲醚等。通过 Fisher-Tropsch (F-T)^[25] 合成可将合成气转化为包括烷烃和烯烃,以及醇、醛、酮、酸、脂等有机含氧化合物,产品经深加工可得优质液体燃料如汽油、柴油、航空煤油等,是利用甲烷替代传统石油合成化工产品的重要技术路线。目前 F-T 合成燃料工艺经过不断创新和改造,经济性和竞争力大大加强,在化工行业具有重大影响。因此,将甲烷转化为合成气是甲烷转化的一个重要过程。

1.3.2 甲烷制合成气

现已工业化的和正在研制的甲烷制合成气生产工艺可以分为四种。

1.3.2.1 水蒸气重整法 (steam reforming of methane, SRM)

该工艺在工业生产上已应用了数十年,技术上趋于成熟。该反应是一个强吸热过程:



生产的合成气中 H_2 的含量高,是工业上制氢和合成氨所用的主要反应工艺。但是该过程是一强吸热过程,在镍基催化剂作用下进行。为使甲烷转化率超过 95%,就必须采用高温(大于 1073K)、高压(3 ~ 4MPa)^[26]。并且所得合成气中 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) \approx 3$,不适合于合成甲醇及 F-T 合成等重要工业过程。由于其自身的一些缺点,如能耗大、设备庞大复杂、投资和操作费用高,所以尽管甲烷水蒸气重整工业化已逾 50 年,也不得不考虑一些别的反应来替代它。

1.3.2.2 部分氧化 (partial oxidation of methane, POM)

部分氧化甲烷制合成气反应作为一个温和的放热反应,能够克服水蒸气重整反应的缺点并能更好地利用能量:

