



青年科技创新人才学术文库

甲烷催化转化制合成气研究

JIAWAN CUIHUAZHUANHUAZHIHECHENGQI YANJIU

井强山 编著

 郑州大学出版社



青年科技创新人才学术文库

本书得到河南省高校新世纪优秀人才支持计划
(2006-HANCET-20) 资助

甲烷催化转化制合成气研究

JIAWAN CUIHUAZHUANHUAZHIHECHENGQI YANJIU

井强山 编著

内容简介

本书主要介绍甲烷转化为合成气的新技术,即以甲烷分子的活化为基础,结合当前新的发展和研究情况,较全面地介绍甲烷催化转化制合成气的最新研究技术。重点论述甲烷部分氧化、甲烷 CO_2 重整和甲烷临氧自热重整三方面内容,供有关科研人员和生产工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

甲烷催化转化制合成气研究/井强山编著. —郑州:郑州大学出版社,2008.7

青年科技创新人才学术文库

ISBN 978-7-81106-862-7

I. 甲… II. 井… III. 甲烷-转化-合成气制造-研究 IV. TE646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 049887 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:邓世平

全国新华书店经销

郑州文华印务有限公司印制

开本:710 mm × 1010 mm

印张:13.5

字数:266 千字

版次:2008 年 7 月第 1 版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

1/16

印次:2008 年 7 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978-7-81106-862-7

定价:28.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换



前言

PREFACE

当代经济的迅猛发展,尤其是交通运输业及家用汽车的发展,使得石油资源更加紧张,我国目前面临的情况尤为如此。有着丰富来源的、能作为优质清洁能源和化工原料的天然气,有望在现代经济中占据重要地位。

天然气的主要成分——甲烷的转化可分为直接转化和间接转化两种基本途径:①直接转化法,如甲烷偶联制乙烯;②间接转化法,即先将 CH_4 转化为合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),然后通过费-托合成制得各种重要的化学产品。在间接法中,首要的问题是研究和开发甲烷制合成气的新工艺。一般天然气经合成气再转化为液体燃料和化学品,其中造气过程的投资和生成费用占全过程的50%~60%,因此改进造气过程对提高后续过程的经济效益意义重大。目前,甲烷水蒸气重整制合成气法已在工业上获得广泛应用,该反应空速较低(甲烷空速仅为 $2\,000\text{ h}^{-1}$),而且要求反应在高温下进行(一般反应条件是 $20 \sim 30\text{ atm}$, $850 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$),设备投资大、能耗高、操作费用昂贵。

本书主要介绍甲烷转化为合成气的新技术,即以甲烷分子的活化为基础,结合当前新的发展和研究情况,较全面地介绍甲烷催化转化制合成气的最新研究技术。重点论述甲烷部分氧化、甲烷 CO_2 重整和甲烷临氧自热重整三方面内容。全书共5章。第1章对甲烷的综合利用及催化转化制合成气进行综述。第2章介绍了国内外甲烷部分氧化制合成气技术的最新进展。第3章介绍了甲烷 CO_2 重整制合成气研究现状,并报道作者的研究工作。结合作者课题组的研究进展,第4章讨论了临氧条件下甲烷自热重整技术。第5章介绍了国内外学者针对传统水蒸气重整技术研究的新方法、新进展。

本书是作者在对国内外大量文献的分析、学习基础上结合自己的科研工作编写而成的,是作者不断学习和总结的成果,希望对有关科研人员和生产工作者有一定的帮助。



本书的撰写及出版得到了信阳师范学院化学化工学院多位同事的帮助,并且得到河南省高校新世纪优秀人才支持计划项目(2006-HANCET-20)的资助;浙江大学催化研究所郑小明教授、楼辉教授和中国科学院宁波材料技术与工程研究所郭建军博士为本书提供了详细资料,在此谨表示衷心的感谢。

由于作者水平所限,疏漏和错误之处敬请广大读者批评指正,以便在今后修订时,使本书得到进一步完善。

井强山

2008年4月



目 录 CONTENTS

第 1 章 天然气催化转化制合成气研究概述	1
1.1 概述	1
1.2 世界天然气(甲烷)的资源状况	3
1.3 甲烷的转化	5
第 2 章 甲烷催化部分氧化制合成气研究	10
2.1 概述	10
2.2 POM 反应催化剂体系	13
2.3 POM 反应反应器的选择	24
2.4 反应条件对 POM 反应性能的影响	30
2.5 POM 反应机理的研究	30
2.6 催化反应活性中心	40
2.7 CH_4 部分氧化存在的主要问题	41
2.8 POM 反应研究的发展趋势	48
第 3 章 甲烷二氧化碳重整制合成气	50
3.1 甲烷二氧化碳重整制合成气的研究意义	50
3.2 CH_4/CO_2 重整反应热力学	52
3.3 甲烷二氧化碳重整催化剂体系	53
3.4 甲烷二氧化碳重整催化剂失活研究	61
3.5 Ni 催化剂上甲烷二氧化碳重整反应积碳研究	67
3.6 表面活性物种的形成和反应机理的原位表征	80
3.7 甲烷二氧化碳重整反应机理研究存在的问题	90
第 4 章 甲烷临氧二氧化碳重整制合成气技术	95
4.1 甲烷临氧二氧化碳重整制合成气研究现状	95
4.2 流化床 ATR- CO_2 制合成气研究	109

4.3 碱土金属氧化物对 Ni/SiO ₂ 改性及在 ATR 反应中的应用 研究	112
4.4 MgO 对 Ni/SiO ₂ 催化剂改性及在流化床 ATR 反应中的应用 研究	131
4.5 SiO ₂ 表面 ZrO ₂ -CeO ₂ 固溶体的构建及其对 Ni 基催化剂性能 促进研究	149
4.6 流化床在 ATR-CO ₂ 反应中的作用研究	165
4.7 碱土金属氧化物改性镍基催化剂在 ATR-CO ₂ 反应中的特性	174
4.8 ATR-CO ₂ 研究展望	175
第 5 章 水蒸气重整甲烷制合成气新进展	177
5.1 甲烷三重重整(CH ₄ + H ₂ O + O ₂ + CO ₂ , Tri-reforming) 反应过程	177
5.2 联合重整(CH ₄ + H ₂ O + O ₂ , combining reforming) 反应过程	189
5.3 甲烷水蒸气催化混合重整制合成气研究展望	194
参考文献	196

第1章



天然气催化转化制合成气 研究概述

1.1 概 述

人类文明的一切活动、创造与发展都离不开能源和资源这两大要素。资源为人类提供各种原材料,而能源则提供人类所需的一切动力。当然,能源亦可以看做资源的一种,但由于其具有以下三个特点而不同于一般的资源:

(1)能源是现代文明的源泉。在原始社会以及近代科学技术兴起之前的古代,人类对能源的利用相当有限,且具有极大的被动性,只能直接地使用一些化学能(如火)及风能。近代科学技术兴起之后,人类对各种传统能源(如煤)的需求大量增加,每一次伟大的进步都与能源的开发或利用休戚相关:蒸汽机的发明、石油的开采及应用、电能的应用、核能的应用等。今天,现代的工农业生产、交通运输、建筑、医疗保健、国防,以及各种各样的日常生活行为乃至科学研究与探索活动,都是建立在各种能源的开发及应用基础之上的。

(2)许多能源物质是相对有限的,甚至是紧俏的。木材应该是人类最早使用的能源物质,但是因其含有大量不可燃烧成分且另有广泛用途,不可能满足现代文明对能源的需求。考虑到太阳能等新型能源的普遍使用尚有一个长期而艰苦的过程,人类现阶段所能大量而且有效使用的能源物质仍然是以煤、石油、天然气为代表的化石能源以及核裂变能。从长远看,煤和产生重核裂变的基本原料铀矿石都是有限的,天然气(主要成分为甲烷)的相对储量更少,石油在当今世界能源消费结构中占有非常重要的地位,然而如果按照现在的消费速度,其储量即使根据乐观的估计最多也只能开采数十年左右。

(3)现实主要能源物质的消耗乃是一个不可再生的过程。和其他许多非能源物质的使用相比,能源物质一旦被消耗而转化为其他非能源物质后,人类文明目前所拥有的手段是无法将其在可期望的时间内再生为能源物质的。铁矿石和铝矿石是非能源物质的资源,通过炼钢和炼铝过程可转化为钢材和铝材,而废

铁、废钢和废铝可以通过回收加工重新转化为钢材和铝材使用(顺便提一下,这些可逆的转化过程往往都伴随着大量能源物质的消耗)。铀矿石是重核裂变的基本原料,铀 235 裂变为钚后释放出核能,而人类现在所拥有的手段无法将钚再还原为铀。自然界由于光合作用的存在,碳循环可以在短时间内完成,即:有机物→二氧化碳→有机物。但是化石能源物质形成的时间则是以地质年表来计算的——少则几千万年,多则几亿年,这个时间上的数量级决定了人类要再生这些物质是不可能的。浩瀚宇宙之大亦是可望而不可及也:许多庞大的气体行星是由大量最简单的物质氢和最简单的有机物甲烷组成的,这似乎是取之不尽、用之不竭的能源。然而离地球最近的气体行星木星,也有 7 亿公里之遥,这个空间上的数量级决定了人类要使用这些物质是不现实的。人类渴望不断进步的主观愿望和宇宙所赐有限条件的客观现实导致了“能源危机”这个名词的出现。图 1.1 说明了人类获取资源和能源的手段(限于地球)和设想(面向宇宙),以及不可预知的科学突破。

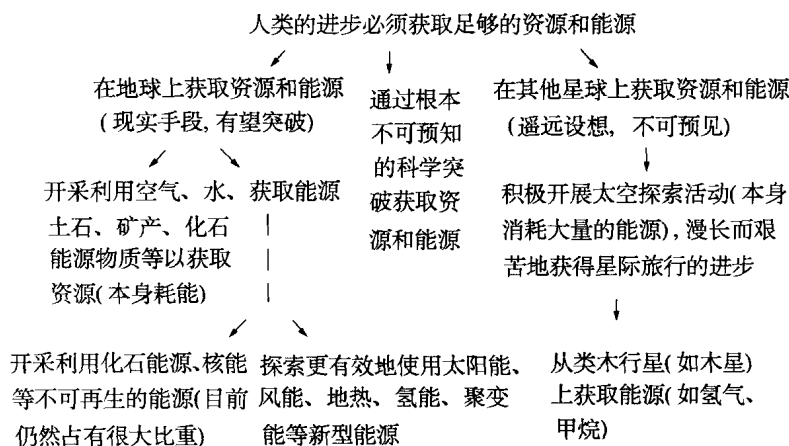


图 1.1 人类获取资源和能源的途径

从图 1.1 可以看出,人类当前所面临的主要任务还是运用现实手段解决资源和能源的需求问题。这里有三个同等重要的方面:一是要探索和研究开发那些无限量、可再生的新能源(如太阳能、氢能、热核聚变能等);二是加大一些无污染的自然界能量(如风能、水能等)的使用比重;三是最大限度地合理安排、使用好有限的化石能源及核裂变能,也就是当今世界上能源结构比例中最大的那部分,这也是目前从现实意义上最有可能有所作为,也是最为紧迫的一方面。能源科技的进步本身也要依靠现有能源的消耗,如果我们能够尽可能合理地安排、使用好现有的能源物质,就可以为这一美好前景的实现尽可能多争取一些时间。毕竟,人类的文明每时每刻都要消耗能源物质,我们无法想象用烧木材的方法去发电会是怎样一种情景。

化石能源在当今世界能源结构中占有最大的比例,主要有三种:煤、石油、天然气。自18世纪中叶工业革命以来,煤的使用量空前突破,对人类文明的进步起了巨大的作用。第一次世界大战以后,随着由新技术带动的汽车、飞机等工业的发展,石油的使用越来越广泛,在能源领域中所占的比重也逐渐增大,随之而来的石油工业也取得了长足的进步。第二次世界大战大大促进了现代高新技术的萌芽和发展,战后60年以来是人类文明迄今为止发展最为迅速的时期,而且这种势头有增无减。目前,无论世界经济发展情况如何,全球化的趋势已不可避免。第二次世界大战以来全球石油消耗量始终处于一种逐年迅猛增加的状态,而天然气的消耗量也在不断增加。由于石油作为一种战略资源的重要性,各国对此都给予了高度重视。美国政府中专门设有能源部,建有石油安全体制及战略石油储备体制。

当代经济的迅猛发展,尤其是交通运输业及家用汽车的发展,使得石油资源更加紧张,我国目前面临的情况尤为如此。因此,优化能源消费结构具有重大的意义。煤是比石油更为古老的化石资源,目前在能源及资源消费中仍占有巨大的比例,尤其在火力发电及冶金工业等领域。考虑到煤的成分较为复杂,尤其是煤在燃烧时放出大量的 SO_2 ,对环境会造成较为严重的污染,而有关这方面治理的技术尚需一定的时间普及,所以,有关天然气的使用和转化显得尤为重要。

1.2 世界天然气(甲烷)的资源状况

能源是科技和经济发展的生命源泉。随着现代化学工业和人类社会活动的迅猛发展,能源的利用和结构调整是世界各国关注的热点问题,其选择受到经济增长、国家以及全球环境,甚至跨国政治联盟的影响。目前世界能源和化学工业有85%以上是建立在石油、煤炭和天然气这三种可燃性矿物资源的基础上。世界上已经探明的可获得的化石燃料,包括约1万亿吨煤、1万多亿桶石油和150万亿立方米天然气。除了上述这些,还有大约300万吨铀储备。全世界目前每年能量的约95%来自化石燃料,包括44%的石油、26%的天然气、25%的煤,其他的2.5%来自水力发电,2.5%来自核能和其他可再生能源。这样,随着煤、石油可开采量的不断减少,能源结构也随之不断发生变化。据统计,1996年前十年间全球石油储量连续下跌,而天然气的探明储量则大幅度提高。世界天然气消费量每十年增加5000亿立方米,预计到2020年,天然气将在世界能源结构中的比例上升到51%,而原油将下降到20%。随着石油资源的日益匮乏,天然气将有可能在本世纪取代石油成为主要的化工原料。针对目前的能源现状,国内外都加快了天然气的开发和利用。

以甲烷为主要成分(约占92%)的天然气是次于煤及石油的世界上第三大

化石资源。天然气目前被广泛地作为热源物质应用于工业生产和日常生活中,也部分用于发电。由于其高的燃烧值及易脱硫等特性,天然气可作为一种理想的动力燃料,这方面的应用已越来越广泛并引起了高度重视。可以预见,其在21世纪的应用前景将更为美好。

天然气资源的地理分布如图1.2所示,其主要产地都位于较为偏远的地区,运输方式主要有管道运输及液化后常规运输两种方式,前者需要消耗大量资金,而后者则会造成一部分的损耗。

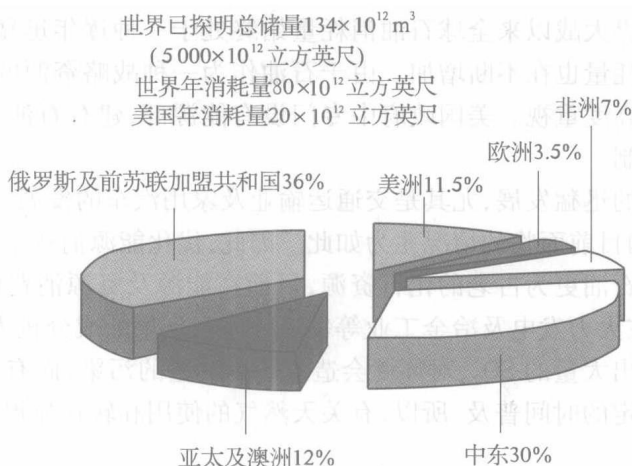


图 1.2 世界范围内天然气资源的地理分布

虽然到目前为止,绝大部分化石资源都被用做燃料,但随着能源结构的变化及全球经济发展对化工原料需求量的增加,用于生产化工原料的化石资源在每年开采量中所占的比例越来越高。以石油为例,1973 年仅有 4.5% 用于生产化工原料,到 1990 年增至 5.5%,2000 年则到了 7.5%。2001 年世界天然气消费量达到 24 046 亿立方米,在世界能源消费结构中的比例已达 24% 以上(其中,美国为 27%,英国为 30%,俄罗斯为 52.6%)。另一方面,尽管煤和石油仍然是大多数有机化工原料的主要来源,但是近年来由于环保方面的要求,某些现有化工原料的生产工艺已不能满足环保要求,有人预测对环境更为友好的低碳烷烃在这些化工原料的生产中将占有一席之地。所以,对含有大量低碳烷烃的煤层气,天然气的优化利用和进行研究具有重要意义。

在我国,发展天然气化工既是国民经济发展的必然要求,也有许多有利因素。第一,随着我国经济高速增长,对石油的需求猛增。相关资料显示,2002 年我国石油消费量已达到 2.41 亿吨,其中国内产量 1.67 亿吨,净进口量达到 8 360 万吨,所占比例已经超过 34%。而且以后我国石油进口的依存度将进一步加大。预计在今后很长的一段时间,我国将会出现巨大的原油缺口。石油资源

的短缺制约了石化工业的发展,成为国民经济发展的“瓶颈”。第二,我国的天然气资源相对丰富,已探明的天然气储量为1.67万亿立方米,远景储量为(26~33)万亿立方米,约占世界远景储量的11%。第三,天然气资源优化利用作为“八五”、“九五”攻关项目的组成部分而受到高度重视。在国家有关部门的支持下,多家科研院所和高等院校如中国科学院大连化学物理研究所、中国科学院兰州化学物理研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、成都有机化学研究所、清华大学、天津大学、浙江大学、石油大学、厦门大学等先后对有关天然气化工项目进行研究开发,已经积累了丰富的经验,并取得一些重要成果。

由于过去“重油轻气”方针的影响,我国天然气探明储量和实际储量都只占世界的1%,天然气和石油的产量比只有1:10,而发达国家气油比为1:1,相比差距甚大。进入20世纪90年代以来,由于实行“油气并重”的方针,我国天然气勘探已取得了突破性进展,新的大型天然气田和油气田(如陕甘宁、吐哈、塔里木、川东和海南)陆续被发现。可以预计,我国天然气工业已有条件进入一个加快发展的时期,如何合理利用这些宝贵的天然气资源,开发下游产品,已成为发展我国天然气工业亟待解决的课题。

1.3 甲烷的转化

1.3.1 甲烷转化的意义

天然气中的主要成分是甲烷,其所占比例高达92%以上。因此,将甲烷转化为更有实用意义的化工原料是天然气化工这一产业及其相关研究的主旨。主要有两大方面的内容:一是转化为对工业生产有着重要用途的各种低碳有机化工原料;二是转化为可部分取代石油产品(如汽油)的液体燃料(其中最重要的是甲醇)。对于后者可作以下说明:尽管液化天然气也可以直接作为动力燃料使用,但其在运输保存过程中易损耗,而且和汽油相比,在相关动力技术上存在不少弊端。现在世界上许多发达国家都已开始尝试在汽车动力燃料中使用含有汽油和甲醇(主要由 CH_4 为原料转化而得来)的混合燃油,取得了很好的效果。下面主要就前者作较为详细的说明。甲烷的转化可分为直接转化和间接转化两种基本途径:①直接转化法,如甲烷偶联制乙烯。②间接转化法,即先将 CH_4 转化为合成气($\text{CO} + \text{H}_2$),然后通过费-托(F-T)合成制得各种液体燃料,如甲醇、化肥等一系列重要的化学产品;或利用其中的CO再合成一系列的精细化工产品;或利用其中的 H_2 作为合成氨工业的原料。

由于石油价格上涨和能源需求与日俱增,天然气转化利用成为热门的研究课题。天然气是石油的理想替代品,其具有大量的储备并且具有与石油十分相

近的性质。天然气中的主要成分甲烷是最简单的化石分子,具有最高的 H/C 比。从短期来讲,天然气比煤具有更大的优势。但由于天然气产地一般距使用地点较远,并且具有较低的能源密度,高温燃烧还会放出大量 NO_x ,这使天然气的开发利用受到了很大的限制。

通过使用催化转化技术,这些限制和缺陷可以被避免或降低。催化剂可以促进或直接使甲烷或低碳烃在较为温和的条件下转化为能源或其他高附加值的产品。就转化为能源来说,可以使燃烧具有很高的效率和较低的污染物排放。而对于化学合成燃料,催化过程可以将甲烷转化为易于输送并且和原油具有相近能量密度的清洁液体合成燃料,还可以将甲烷和低碳烷烃转化为有用的化学产品,如烯烃、含氧化合物以及高附加值材料。

图 1.3 给出了天然气转化和利用的主要途径。从图中可以看到甲烷的活化有两条主要途径:直接法和间接法。直接转化法就是把天然气直接转换为某种化工产品,如高温裂解和部分氧化制甲醇、甲醛等。在众多的甲烷直接转化技术中,甲烷部分氧化制 C_1 氧化物被认为是最具工业化潜力的路线,也是研究较多的方向。可用的氧化剂包括分子氧、 H_2O_2 等。由于目的产物甲醇和甲醛的氧化速度要比原料甲烷的氧化速度大得多,导致反应选择性降低,产物会被深度氧化成 CO 和 CO_2 。在低转化率下,也可以得到 90% 的选择性,但由于单程转化率很低,很难获得 5% 以上的单程产率。另一种直接转化途径是甲烷氧化偶联反应。经过世界上近 40 多家实验室对数百种催化剂的筛选,大多数碱金属、碱土金属、过渡金属以及稀土金属被用于甲烷氧化偶联反应中。同样由于产物乙烯、乙烷的活性远高于原料甲烷的活性, C_2 烃的选择性还达不到工业化的要求。喜气的分离和纯氧的价格也限制了其工业化的经济可行性。

氢气是一种理想的洁净燃料,其燃烧产物只有水,对环境无任何污染。氢气作为洁净的二次能源,将成为人类未来主要的能源。另一方面,随着汽车工业的

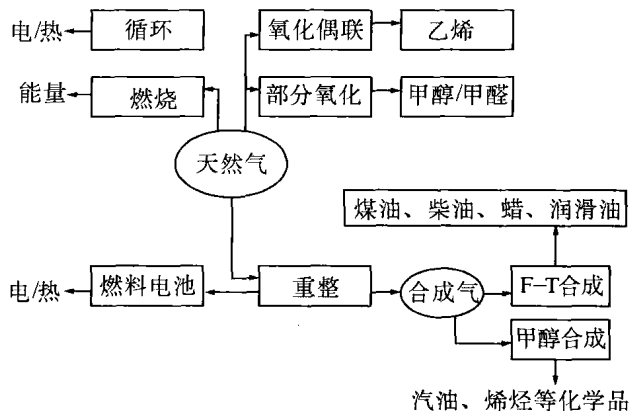


图 1.3 天然气转化的主要途径

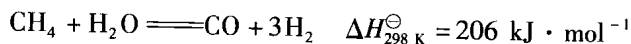
发展,汽车尾气的污染问题越来越受到人们的重视,开发无污染的电动车以取代目前的内燃机汽车是汽车行业发展的趋势之一。电动车的关键是电源,开发氢燃料电池是解决该问题的有效途径。有调查资料表明,天然气占整个氢源的76%。天然气是非常丰富的石油化工燃料资源,将甲烷直接转化为更有价值的氢气已成为一个世界性的研究热点,而且在经济可持续发展战略和环境保护方面的意义也十分重大。甲烷制氢气,主要有甲烷水蒸气重整、甲烷催化部分氧化以及甲烷自热重整或甲烷间接重整。在西欧,1994~2000年预计氢需求每年大约增长21%。同样,在美国氢需求实际上是增长的,在20世纪末21世纪初增长是2倍多,含氢化合物需求增长速率大约每年10%。因此,氢被广泛地用做燃料电池的燃料。因此近年来各国竞相开发大规模的制氢和储氢技术,人们对其研究已经取得了一些成果。

1.3.2 甲烷间接转化法

在间接法中,首要的问题是研究和开发甲烷制合成气的新工艺。一般天然气经合成气再转化为液体燃料和化学品,其中制合成气过程的投资和生成费用占全过程的50%~60%,因此改进造气过程对提高后续过程的经济效应意义重大。

1.3.2.1 水蒸气重整技术

在工业上常用的制合成气工艺中,天然气(CH_4)的水蒸气重整是目前应用最为广泛的工艺。最早对甲烷与水蒸气之间催化反应进行的详细研究开始于1924年。30年代早期,第一座水蒸气重整工厂投产。后来,世界各地相继建立了许多工厂。天然气重整尤其适合以制 H_2 为主的合成氨工业。其反应式为:



水蒸气重整法的相关技术目前已非常成熟,能制得较高的合成气产率,而且与甲烷反应的物质水是一种极易获得的原料。然而,这是一个高耗能的过程,不但水蒸气的产生需要热源,而且反应本身强烈吸热。在具体的生产过程中,不但要保持水蒸气的高温 and 高压以维持反应达到平衡时 H_2 和 CO 的产率,而且由于催化剂的活性组分为 Ni ,还要面临严重的积碳问题。

甲烷的水蒸气重整法制合成气存在的最大问题还是其产生的合成气中 H_2 和 CO 的比值。由反应计量式可知,合成气中 H_2/CO 的理论值为3,而费-托合成所需要 H_2/CO 的适合值为2。因此,由甲烷水蒸气重整所制得的合成气还必须经过进一步分离处理后才能用于费-托合成,这无疑会大大增加设备规模、投资和生产成本。另外,对于其他一些非费-托合成的后续反应来说,氢碳比太高。因此,寻找到一种能够有效地克服上述缺点的替代方法,已成为由甲烷制合

成气研究领域中的一个热点。

目前,蒸气重整法已在工业上获得广泛应用。甲烷水蒸气重整反应(SMR)是一强吸热反应,在工业上采用管式反应器,制得的合成气 H_2/CO 比为 3。该反应空速较低(甲烷空速仅约为 $2\,000\ h^{-1}$),而且要求反应在高温下进行(一般反应条件是 $20\sim 30\ atm, 850\sim 900\ ^\circ C$),设备投资大、能耗高、操作费用昂贵。为此,近年来国外又发展了自热重整、非催化部分氧化和联合重整等制合成气新工艺。

1.3.2.2 非催化部分氧化技术

非催化部分氧化(POX)过程以甲烷、氧的混合气为原料在 $1\,000\sim 1\,500\ ^\circ C$ 下反应,制得的合成气 H_2/CO 比在 $1.6\sim 1.8$ 之间。与 SMR 过程相比,投资规模小,能耗低。由于原料气中 O_2/CH_4 比高达 0.75,氧耗量高于反应的化学计量比 50%,因而增加了空分氧设备投资;同时伴生的强发热燃烧反应使反应出口温度高达 $1\,400\ ^\circ C$ 以上,不仅浪费了资源,而且对反应器材质的要求十分苛刻。联合重整工艺(SMR/ O_2R)是在 SMR 反应器后串联一个二级氧化反应器,将 SMR 反应器出口的混合气输进二级氧化器与氧混合并发生氧化反应后,再进一步通过催化剂床层进行二次重整反应,生成的合成气 H_2/CO 比在 $2.5\sim 4.0$ 之间。开发该过程的主要目的是为了制取高纯度的合成气,并可有效地减少 SMR 的规模和降低能耗。该工艺的不足之处是与 SMR 过程相比没有大的改进,而且需要两个反应器。将绝热热蒸气重整和非催化部分氧化反应相结合开发的自热重整新工艺(ATR),是烃类、氧和水蒸气在反应器顶部混合并发生氧化反应后,高温混合气再与催化剂接触发生重整反应生成合成气的过程,POX 和 SMR 两个反应可在一个反应器内完成,可实现绝热操作。该工艺使用固定床反应器,结构简单,设备投资费用低;引入少量水蒸气,可消除积碳的产生,实现无烟尘生产,降低了操作费用。但该过程是用非催化部分氧化过程释放的反应热来供给强吸热重整反应所需的大量热量,氧化反应的温度高达 $1\,400\ ^\circ C$ 以上,对反应器材质的要求很高,对反应的控制也比较困难,导致选择性下降。与传统的水蒸气重整过程相比,上述这些新工艺在降低能耗或投资费用等方面有所改进。

总的看来,天然气的直接转化法虽然具有广泛的应用前景,但是由于甲烷的分子结构非常稳定,氧化生成的物质如甲醇、甲醛和乙烯等在这种反应条件下又比较活泼,很容易发生深度氧化,导致转化率和选择性均处在一个较低的水平。迄今为止,甲烷的直接转化法在技术上尚未有明显的突破,近期内很难实现工业化。目前,甲烷的转化主要是通过间接转化法,即先由甲烷转化为合成气,再将合成气转化为能源及重要的有机化工原料。因此,由甲烷制合成气是天然气化工利用中的关键步骤。甲烷可通过 4 种方式转化为合成气:①水蒸气重整(又称湿重整);② CO_2 重整(又称干重整);③部分氧化;④甲烷部分氧化耦合重整

反应。其中湿重整法制合成气已经工业化,但是由于反应本身固有的缺陷,在高能耗、高氢/碳比方面人们还在作进一步的研究。作为新型的甲烷转化制合成气技术,甲烷部分氧化与 CO_2 重整是 20 世纪 90 年代以来各国研究人员关注的焦点。而耦合自热重整技术由于其低能耗、稳定性好等诸多优点,是在未来最有希望成为天然气催化转化制合成气的新技术。



第 2 章

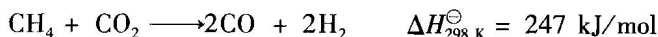
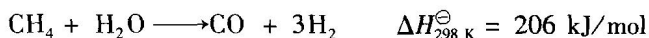
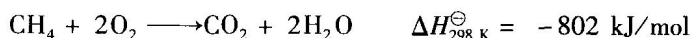


甲烷催化部分氧化制合成气研究

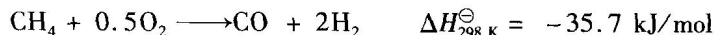
2.1 概 述

2.1.1 甲烷部分氧化制合成气简介

甲烷部分氧化(partial oxidation of methane, POM)制合成气的主要反应是:



总反应为:



POM 反应是一个较温和的放热反应。可在较低温度(750 ~ 800 ℃)下达到热力学平衡转化 90% 以上,而且反应速率比重整反应快 1 ~ 2 个数量级。该工艺与传统的水蒸气重整法相比,POM 制合成气的反应器条件少、效率高、能耗低,从而使设备投资和生产成本降低。反应产物 CO/H₂ 为 1:2,这样的产物虽然不利于氢气的提纯,但对于费-托合成来说,这样比例的 CO 和 H₂ 可以直接作为原料。在 800 ~ 850 ℃下,平衡转化率可达 90% 以上,CO 和 H₂ 的选择性高达 95%,生成的合成气 V(H₂)/V(CO) ≈ 2,可直接用于甲醇及费-托合成等重要工业过程。与传统的水蒸气重整法相比,POM 制合成气的反应器体积小、效率高、能耗低,可显著降低设备投资和生产成本。经济分析指出,就甲烷间接制甲醇而言,与采用水蒸气重整方法相比,采用 POM 制合成气新工艺,可降低能耗 10% ~ 15%,降低基建投资 25% ~ 30%。进入 20 世纪 90 年代以来,这一新工艺过程受到了国内外的广泛重视,研究工作十分活跃。