

化学链蒸汽重整 制氢与合成气技术

王华 祝星◎著



科学出版社

化学链蒸汽重整 制氢与合成气技术

王 华 祝 星 著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书重点阐述了化学链蒸汽重整制氢与合成气技术原理、氧载体设计与开发、钼基氧载体的应用与反应机理,内容包括:制氢技术的概述、化学链蒸汽重整用氧载体类型与设计介绍、实验过程综述、氧载体的热力学分析、氧载体的制备与修饰、氧载体选择性氧化性能、氧载体化学链重整性能及其反应机理、反应过程中材料间协同作用与活化机制、反应新体系的探索等。

本书可供能源与催化专业的高等院校师生及研究人员、工程技术人员、管理人员等参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学链蒸汽重整制氢与合成气技术 / 王华, 祝星著. —北京: 科学出版社, 2012

ISBN 978-7-03-034395-6

I. ①化… II. ①王…②祝… III. ①制氢-工业技术②氢气-合成气制造-工业技术 IV. ①TE624.4②TQ116.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 102295 号

责任编辑: 张 析 刘志巧 / 责任校对: 宋玲玲

责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 5 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2012 年 5 月第一次印刷 印张: 9 1/4

字数: 176 000

定价: 42.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

当今世界能源的供应主要是建立在石油、煤炭、天然气这三种化石燃料的基础上。目前,石油资源已越来越紧缺,煤炭资源虽然丰富但其使用过程中环境污染大,而天然气资源储量相对丰富又是清洁能源,越来越受到青睐。此外,纵观人类能源发展史,人类对能源的开发利用正从过去以木材、煤炭为主的固体燃料时代逐渐转向当今以石油、烃类等为主的液体燃料时代,而发展趋势正向以天然气、氢气等气体燃料为主的方向转变。其中,氢能作为未来理想的能源形式,其制备技术受到了各国研究者的关注。

天然气水蒸气重整制氢技术是目前工业化制氢的主要方式,虽然该技术的发展对现代氢能工业的发展起着极大的推动作用,但该技术仍存在一些诸如气体需多步骤分离与工艺较为复杂等缺陷。基于化学链的概念,致力于高效天然气转化制氢的化学链蒸汽重整制氢与合成气技术是一种具有潜在优势的新型制氢与天然气转化技术,也是目前国际上研究的热点课题之一。

本书围绕纯氢气与合成气的制备过程,对“化学链蒸汽重整制氢与合成气技术”展开了较为系统的研究。研究内容主要涉及氧载体的热力学分析、氧载体的制备与修饰、氧载体选择性氧化性能、氧载体化学链重整性能及其反应机理、反应过程中材料间协同作用与活化机理、反应新体系的探索等关键基础问题。

本书是本课题组近几年主持的国家自然科学基金项目“熔融盐中催化氧化天然气制取氢气的应用基础研究”(No. 50574046)、“甲烷与氧化锌在熔融盐中反应制取合成气和金属锌的基础研究”(No. 50774038)、“甲烷中低温转化制合成气中可控功能化催化材料的构建及其反应机制”(No. 51004060)、“基于链式反应制取氢气和合成气的催化-载氧双功能材料的构建及反应机理”(No. 51104074)与“蓄热功能化氧载体构筑及其在化学链燃烧中的氧传递机理与吸放热特性”(No. 51174105)的研究成果之一。在编写过程中,本课题组得到了昆明理工大学冶金节能减排教育部工程研究中心全体同仁的支持和帮助,对他们的辛劳在此表示诚挚的谢意! 在本书出版之际,向为本书和

相关项目给予支持和帮助的人们致以由衷的感谢!

由于作者水平有限,书中难免有不妥之处,敬请读者批评指正。

著 者

2012年2月于春城

目 录

前言

| | |
|--|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 能源消费状况与未来趋势 | 2 |
| 1.2.1 能源消费状况 | 2 |
| 1.2.2 未来能源发展趋势 | 4 |
| 1.3 天然气资源 | 5 |
| 1.4 氢能及其制备技术 | 6 |
| 1.4.1 氢能 | 6 |
| 1.4.2 制氢技术 | 8 |
| 1.5 化学链重整制氢与合成气技术..... | 12 |
| 1.5.1 化学链的概念 | 12 |
| 1.5.2 化学链蒸汽重整原理 | 13 |
| 1.5.3 氧载体的研究 | 14 |
| 1.5.4 反应模式研究 | 19 |
| 1.5.5 潜在前景与发展意义 | 21 |
| 1.6 小结..... | 22 |
| 第 2 章 实验综述 | 23 |
| 2.1 引言..... | 23 |
| 2.2 主要化学试剂和实验设备..... | 23 |
| 2.2.1 主要化学试剂 | 23 |
| 2.2.2 实验设备..... | 24 |
| 2.3 各组分气体相对校正系数的测定方法..... | 25 |
| 2.4 氧载体的制备..... | 27 |
| 2.4.1 Ce-M-O 与 CeO ₂ 氧载体的制备 | 27 |
| 2.4.2 Ce-Fe-O 氧载体的制备 | 27 |
| 2.5 材料表征..... | 28 |
| 2.5.1 物相组成分析 | 28 |

| | | |
|------------|---------------------------|-----------|
| 2.5.2 | 微观形貌和元素分析 | 28 |
| 2.5.3 | 程序升温氢还原实验 | 28 |
| 2.5.4 | 比表面积测定 | 28 |
| 2.5.5 | X射线光电子能谱分析 | 28 |
| 2.5.6 | 拉曼测试 | 29 |
| 2.6 | 固定床中氧载体的活性评价 | 29 |
| 2.6.1 | 甲烷转化反应 | 29 |
| 2.6.2 | 分解水反应 | 30 |
| 2.6.3 | CL-SMR 循环实验 | 30 |
| 2.7 | 原位 CH ₄ 还原评价实验 | 30 |
| 2.8 | 氧载体的性能评价指标 | 31 |
| 2.9 | 小结 | 32 |
| 第3章 | 铈基氧载体的 redox 性能 | 33 |
| 3.1 | 引言 | 33 |
| 3.2 | 金属氧化物热力学分析 | 33 |
| 3.3 | 铈基氧化物的表征 | 35 |
| 3.4 | 氧载体甲烷反应活性评价 | 39 |
| 3.4.1 | 甲烷程序升温还原 | 39 |
| 3.4.2 | 甲烷恒温还原 | 43 |
| 3.5 | 氧载体 redox 循环性能 | 46 |
| 3.6 | 循环过程材料结构与性能演变 | 51 |
| 3.6.1 | 物相组成分析 | 52 |
| 3.6.2 | 拉曼分析 | 59 |
| 3.6.3 | 程序升温还原分析 | 61 |
| 3.7 | 小结 | 64 |
| 第4章 | Ce-Fe-O 氧载体选择性氧化性能 | 66 |
| 4.1 | 引言 | 66 |
| 4.2 | 原位甲烷还原评价方法 | 66 |
| 4.3 | 原位甲烷程序升温还原评价 | 68 |
| 4.4 | 原位甲烷恒温还原评价 | 74 |
| 4.5 | 甲烷选择性氧化机理 | 81 |
| 4.5.1 | Ce-Fe 复合氧化物甲烷还原过程中的活化作用 | 81 |
| 4.5.2 | Ce-Fe 复合氧化物选择性氧化机理 | 83 |

| | |
|---------------------------------|------------|
| 4.6 小结 | 86 |
| 第5章 Ce-Fe-O 氧载体化学链蒸汽重整性能 | 87 |
| 5.1 引言 | 87 |
| 5.2 Ce-Fe-O 氧载体的表征 | 87 |
| 5.3 单次 redox 循环性能 | 95 |
| 5.4 化学链蒸汽重整循环性能 | 98 |
| 5.5 CL-SMR 中的积碳行为 | 100 |
| 5.6 小结 | 106 |
| 第6章 化学链蒸汽重整制氢与合成气机理 | 108 |
| 6.1 引言 | 108 |
| 6.2 氧化还原产物分析 | 108 |
| 6.3 反应温度对 CL-SMR 反应的影响 | 111 |
| 6.4 甲烷还原时间对 CL-SMR 反应的影响 | 115 |
| 6.5 氧载体物相与结构演变 | 119 |
| 6.6 氧载体还原性能分析 | 124 |
| 6.7 化学链蒸汽重整反应机理 | 125 |
| 6.8 小结 | 126 |
| 第7章 总结与展望 | 127 |
| 7.1 总结 | 127 |
| 7.2 展望 | 128 |
| 参考文献 | 130 |

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

能源是人类赖以生存与发展的重要物质基础,同时也是当今国际政治、经济与军事所关注的焦点,可持续发展经济社会离不开有力的能源保障^[1]。纵观人类能源发展史,人类对能源的开发利用正从过去以木材、煤炭为主的固体燃料时代逐渐转向当今以石油、烃类等为主的液体燃料时代,而发展趋势目前正向以天然气、氢气等气体燃料为主的方向转变。在燃料的进化过程中,燃料的碳氢元素比依次降低,这一脱碳过程演变的趋势必将导致氢燃料主导未来的能源市场^[2]。同时,石油价格攀升和石油逐渐枯竭所带来的全球能源与环境危机导致了人类对清洁可再生能源的迫切需求。特别是 21 世纪以来,全球对二氧化碳排放与全球变暖给予了高度关注。人类在发展过程中燃烧了大量的化石燃料,燃烧过程中产生的二氧化碳使得全球变暖,冰山融化,海平面上升,一些岛国将面临被淹没的危险,在这种背景下,全球各国不得不在 2009 年哥本哈根世界气候大会上向全世界承诺对二氧化碳的减排作出努力。由于以传统化石燃料煤与石油为主要燃料的现代工业对环境造成巨大危害,开发与利用可再生能源或低碳燃料来替代传统化石燃料已经迫在眉睫。

可再生能源是能源发展的必然趋势,但是在可再生能源的应用过程中需要一种不损害可再生能源清洁程度的绿色能源载体。因此,众人再次寄希望于氢能,氢能是最理想的可再生能源载体^[3]。与传统化石燃料相比,氢具有资源丰富、可再生、环保高效等优点,可以满足环境资源与社会经济可持续发展的需要。作为未来重要的二次能源与绿色能源,世界各国都投入大量的人力和物力对氢能的开发与应用进行研究,氢能在各个领域的应用也变得越来越广泛。在能源发展史上,氢能可能会逐渐取代化石燃料而带人类进入氢能-绿色能源时代。特别是通过燃料电池,能将氢能很方便地转换成电和热,具有较高的能源效率,能实现低污染排放甚至是零排放。因此氢能将有可能在人类社会由化石燃料顺利过渡到最终不依赖化石燃料的可持续发展进程中发挥重要的作用^[4]。

另外,能源仍旧是人类可持续发展面临的重要问题,在人类能源发展史上可能很长一段时间内或者在人类现代化进程中很长一段时间内,我们还是不得不依赖化石燃料。即便是在发展未来理想能源——氢能的道路上还需依靠化石能源来实现,至少是在氢能规模化利用之前的相当长的一段时间里,氢能的主要来源仍旧是化石燃料。随着石油的日益枯竭与其作为燃料的利用过程中产生的污染不断受到重视,以甲烷(CH_4)为主要成分,储量丰富的天然气资源、煤层气和甲烷水合物等由于其较低的含碳量与燃烧过程的高清洁度而备受关注,已被认为是最具希望的替代能源之一。因此,21世纪被誉为继煤炭时代、石油时代之后的天然气时代。

地球上天然气储量丰富,天然气的利用与开发将成为人类从化石能源时代进入氢能时代的桥梁。据估计,地球上以甲烷水合物形式存在的碳总量约是现已知地球上所有化石燃料的两倍,在未来它将成为世界经济中能源与化工原料的主要支柱。然而,甲烷分子具有类似惰性气体的电子排列,C—H键能高达435kJ/mol,直接转化存在能耗高、工艺复杂等缺点。例如,当前全球主要液氢生产方式是天然气水蒸气重整,该工艺需多步骤(水汽转换、变压吸附)净化工艺才能获得纯氢,而且此工艺中天然气中的碳资源并不能被充分利用,而是以二氧化碳的形式直接排放出去。因为直接转化存在诸多问题,许多研究者将目光投向天然气转化制合成气,合成气再转化为液体燃料的间接技术,该方面的合成气制取技术逐渐成为研究热点,研究者希望在未来能够有所突破。鉴于甲烷在直接转化与间接转化过程中遭遇的困境,一项基于化学链概念,致力于更为简洁、高效的天然气转化与新型制氢技术——化学链蒸汽重整制氢与合成气技术^[5,6],逐渐成为备受关注的研究热点。

1.2 能源消费状况与未来趋势

1.2.1 能源消费状况

能源消费指的是人们日常生活与生产所消耗的能源。人均占有能源消费量是衡量国家与地区经济发展与人们生活水平的主要标志。如果每个国民消耗的能源越多,那么其所在国家的国民生产总值就越大,国民生活水平也就更高,所支配的资源就更多,相对更富裕。在工业化与现代化进程中,能源消费的强度与结构从侧面反映了一个国家的发展水平。

人类社会发展史伴随着能源发展史,不同的能源消费代表着不同的发展

时代。人类的能源消费过程可以分为四个阶段：木材、煤炭、石油及新能源。进入 19 世纪中期以来，煤炭、石油与天然气成为能源的主要结构形式，核能与氢能也逐渐进入能源行列。受世界经济发展与人口增长的双重作用影响，世界能源消耗量不断增加，2005 年全球能源消耗量中的各类能源资源已增长至 1965 年的两倍以上(图 1.1)。作为主要的新能源，天然气的消费量随时间的增长速度较石油与煤炭增长得快，存在在未来超过石油或煤炭而占据主要能源份额的潜力。

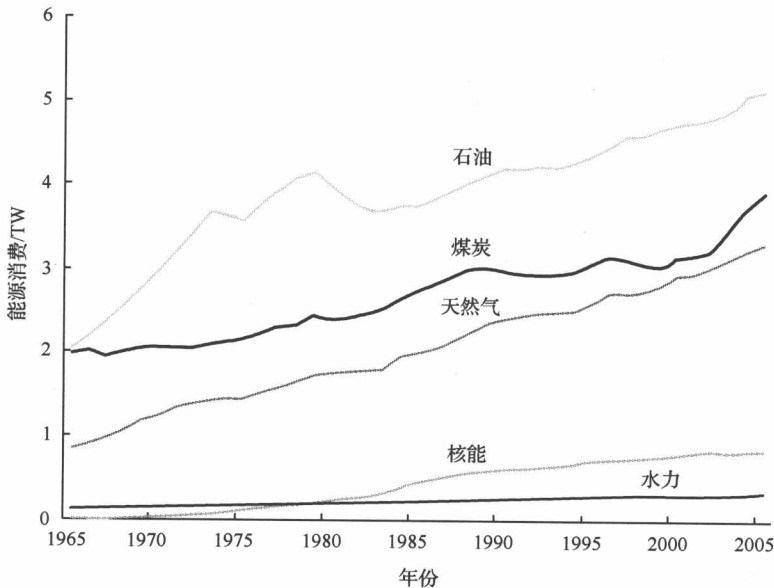


图 1.1 1965~2005 年世界能源消费状况^[7]

虽然全球能源消费存在持续增长的态势，但是对于不同国家与地区而言，其发展模式与能源结构也有所不同。例如，经济、科技与社会相对发达的欧美国家及地区其能源消耗量增长速度十分缓慢，但这并不意味着这些国家的经济发展缓慢，相反，这些发达国家的经济发展已经步入后工业化进程，其经济逐渐向低能耗、高附加值产业结构调整，而将一些高能耗、高污染产业转移至发展中国家。此外，就能源结构而言，发展中国家虽然能源消费量增长速度很快，但是其煤炭消费量占其能源消耗比值较高，反之，发达国家的石油与新能源在能源结构^[8]中占据了大部分。

1.2.2 未来能源发展趋势

未来能源发展趋势主要体现在两个方面：一是成本继续上涨，这主要是以石油为代表的主要能源的开发成本及其使用过程中的环境成本不断增加；二是新能源与清洁能源不断出现，由于传统化石燃料的成本不断增长及其污染愈加严重，寻找与开发清洁替代能源可以缓解经济与环境的双重压力。

图 1.2 为世界能源平衡图。1850~2050 年，人类能源发展过程可以明显地分为木材时代、煤炭时代、石油时代与天然气时代。通过各种能源随时间的推移在世界能源消费量中所占份额可以看出，煤炭与石油消费量在逐渐下降，预计在 2025 年左右天然气或天然气水合物将成为主要能源资源。

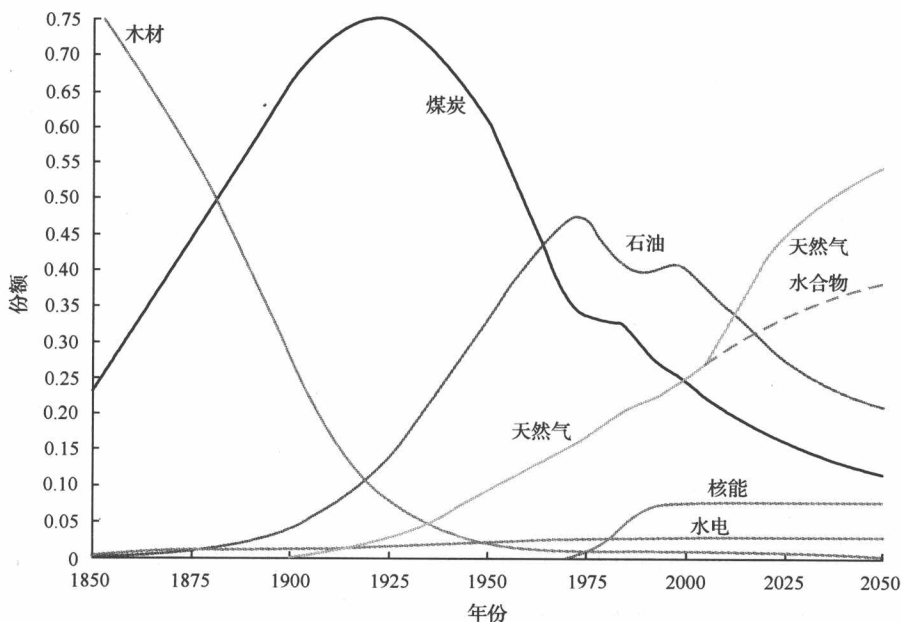


图 1.2 世界能源平衡图^[9]

我国属于发展中国家，随着工业化进程的推进与发达国家产业的转移，已经逐渐成为世界能源消费大国，对能源需求不断提高。由于我国现有工业条件与能源消费模式，在未来一段时间内煤炭仍旧是能源消耗主体。国际制造业转移趋势决定了我国承担很大一部分的全球碳排放责任。鉴于世界能源形势与环境保护的要求，使用优质能源、开发高效能源新技术与发展低碳经济将

成为我国经济持续发展的重要目标。低碳经济的关键在于三个方面：一是新能源与可再生能源的开发与利用；二是提高现有能源如煤炭与石油的使用效率；三是针对传统化石燃料的使用，开发其环境保护技术^[10]。在未来相当长的一段时间内，天然气资源及其氢能技术的开发与利用将在一定程度上推进新能源的应用，加快煤炭、石油的替代进程^[11]。

1.3 天然气资源

天然气，是一种由甲烷为主要组分的气态化石燃料，主要存在于油田、天然气田和煤层中。天然气燃烧后无废渣与废液产生，较煤炭、石油能源具有更安全、热值高与更清洁等优点。

虽然我们一直致力于探索更为绿色的能源，但是传统的化石燃料将仍旧是未来几十年内的主要能源之一。天然气作为最清洁的碳氢燃料，作为一种优质能源也逐渐成为能源主要组成部分，并被称做 21 世纪的理想能源^[12]。

图 1.3 显示的是 2009 年全球天然气探明储量分布。英国石油公司(BP 公司)于 2010 年 6 月 10 日发布的世界能源年度统计报告显示，截至 2009 年

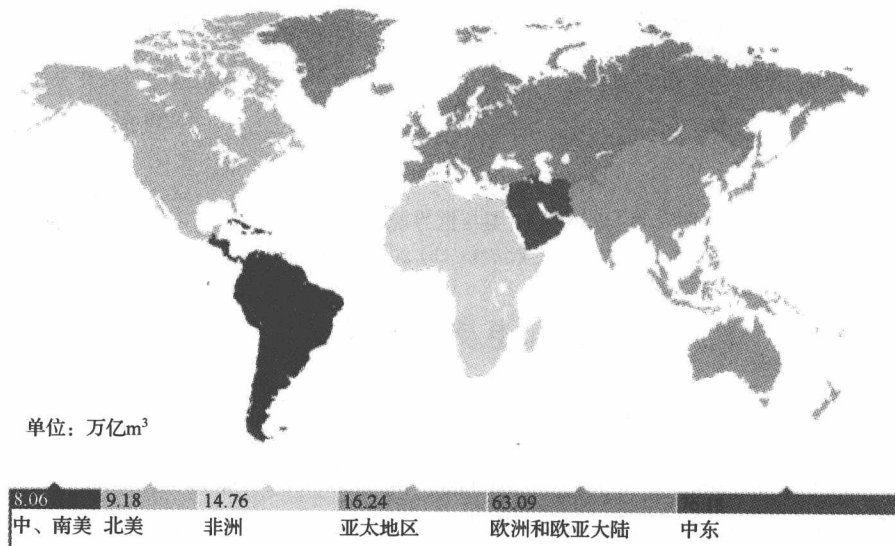


图 1.3 2009 年全球天然气探明储量分布
资料来源：英国 BP 公司统计报告

全球天然气探明储藏量增长了 2.21 万亿 m^3 , 全球总储量为 187.49 万亿 m^3 , 全球储采比增加至 62.8 年, 而石油的探明储量为 13 542 亿桶, 只可维持 45 年左右, 与石油相比, 天然气资源更加丰富。

我国天然气资源相对丰富, 2007 年中国能源发展报告的最新勘探报告表明: 我国天然气的远景储量为 54 万亿 m^3 , 可供使用年限为 60~100 年^[13]。除此之外, 我国陆上煤层气储量也是相当丰富, 达到 35 万亿 m^3 。我国海域辽阔, 以天然气水合物存在的甲烷资源潜力巨大, 天然气水合物初步探明储量为 800 亿 t, 相当于我国已探明石油总量的 50%。随着国家对天然气水合物的开发与利用, 愈加丰富的天然气资源必将在我国经济发展中起到重要的作用。

作为目前最为清洁的碳氢燃料, 天然气具有的优势与潜力在我国却没有得到很好地发挥。如图 1.4 所示, 世界能源消费结构中天然气所占比例为 23.8%, 而我国这一比例仅为 3.9%^[14]。以煤炭为主要能源的结构形式不仅带来了严重的污染, 还会加剧我国的碳排放压力。面对丰富的天然气资源, 我国必须加快转化利用技术的研究步伐。另外, 天然气还被誉为通往氢能时代的桥梁, 其开发利用也必将加快氢能时代的到来。

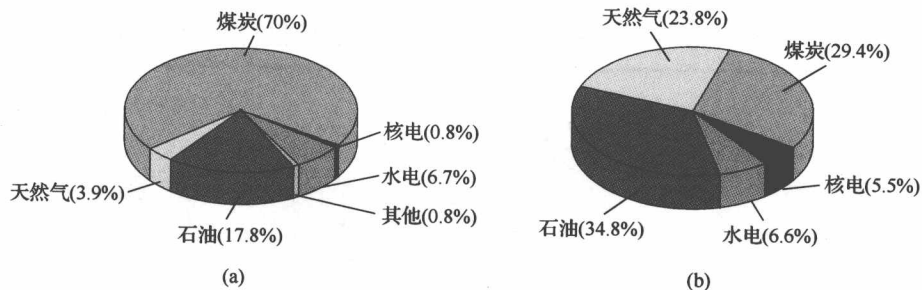


图 1.4 2009 年中国与世界能源消费结构对比
(a) 2009 年中国能源结构; (b) 2009 年世界能源结构

1.4 氢能及其制备技术

1.4.1 氢能

氢气(hydrogen)是世界上已知的最轻的气体。它的密度非常小, 只有空气的 $1/4$, 即在标准大气压^①、 0°C 下, 氢气的密度为 0.0899g/L 。常温下氢气

① 1 标准大气压= $1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

的性质稳定,不容易跟其他物质发生化学反应,但当条件改变时(如点燃、加热、使用催化剂等),氢气就变得不再稳定。作为一种燃料,氢能是一种理想的低污染或零污染的洁净可再生能源,它还是除核燃料外的所有化石燃料、化工燃料和生物燃料中发热值最高的。

氢能具有的特点如图 1.5 所示。此外,氢能在使用过程中产生水,对环境无污染,同时水还可以进行再利用,具有较好的再生性。而且地球上 3/4 的表面被海洋覆盖,是天然的氢矿,资源丰富。燃料电池的问世,使氢能的应用进入一个新时代。氢燃料电池的发电效率最差也在 35%~45%,较内燃机的 20%~30%高出很多,氢能燃料电池上应用的优势使人们在各个领域加强了对氢能的研究。正因为如此,氢能成为最为理想的燃料及能源载体。

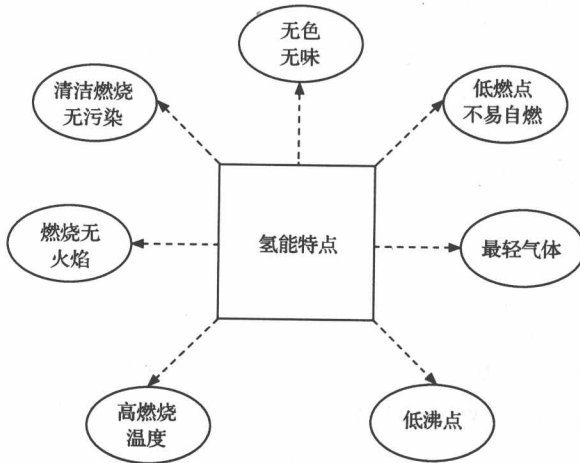


图 1.5 氢能的特点

氢燃料电池技术能够提供一种零污染交通运输方式。燃料电池是电化学装置,能够将氢和氧的化学能转变为电能,并且无任何污染,其发电效率高达 50%以上,氢燃料电池工作原理如图 1.6 所示^[15]。氢的单位质量燃烧值最高,达 121 061kJ/kg,比甲烷、汽油、乙醇、甲醇等都高出许多倍。所以作为高能燃料,其通常用在火箭、航天飞机与卫星等航天设备上^[16]。氢气是重要的化工原料与中间产品。例如,合成氨工业,氢气与氮气在高温、高压、催化剂存在下可直接合成氨气,目前全世界生产的氢气有 2/3 用于合成氨工业。冶金与制造行业也经常用氢气作为还原剂或保护气。此外,氢气还可用于食品工业,合成各种制剂。

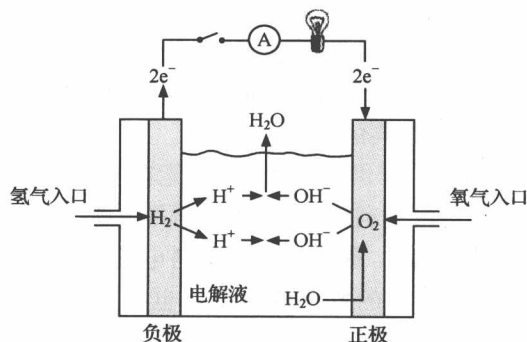


图 1.6 氢燃料电池工作原理示意图

氢能的应用领域随着氢能利用技术的开发与推广将越来越广泛。人们对氢能 在日常生活、化工生产、航空航天、石油加工等领域的应用也更加重视。虽然当前的制氢技术方法较多,但是由于受到技术条件的限制,很多仍不能工业化生产,氢生产并不能满足当前快速发展的工业需要。因此开发廉价、无污染、新型的制氢技术意义重大,迫在眉睫。

1.4.2 制氢技术

1. 制氢技术比较

作为清洁可再生能源,人类对氢能的开发从未停止。制氢技术多种多样,包括化学、生物、电解、光解等处理过程,其中有些已经实现了商业化生产。现有制氢技术按原料来源可分为化石燃料制氢与可再生资源制氢^[18]。化石燃料制氢为当前主要的制氢方式。图 1.7 是目前世界制氢产业状况,表 1.1 对

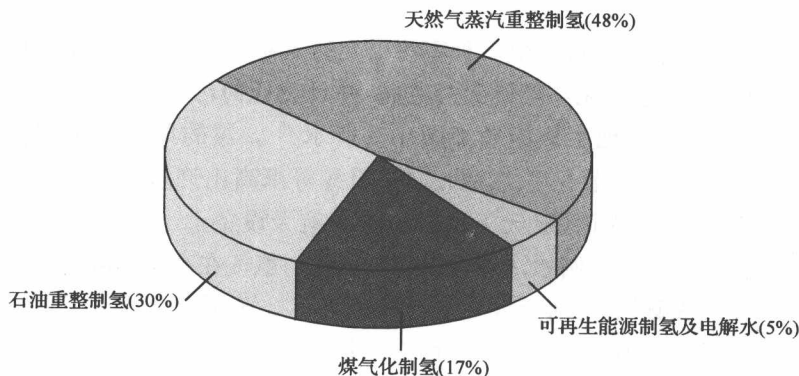


图 1.7 世界制氢产业状况^[17]

不同制氢方式进行了比较。从目前来看,可再生能源或可再生资源制氢所占份额仍然很小,化石燃料制氢在将来很长一段时间内仍将占主导地位。

表 1.1 不同制氢方式比较^[17]

| 技术 | 原料 | 效率/% | 商业应用情况 |
|---------|---------|-------|--------|
| 蒸汽重整 | 碳氢化合物 | 70~80 | 商业应用 |
| 部分氧化 | 碳氢化合物 | 60~75 | 商业应用 |
| 碱性电解剂 | 水+电 | 50~60 | 商业应用 |
| 生物质气化 | 生物质 | 35~50 | 商业应用 |
| 等离子重整 | 碳氢化合物 | 9~85 | 远期 |
| 水相重整 | 碳水化合物 | 35~55 | 中期 |
| 氨重整 | 氨 | 未知 | 近期 |
| 自热重整 | 碳氢化合物 | 60~75 | 近期 |
| 光催化 | 太阳光+水 | 0.5 | 远期 |
| 黑暗发酵 | 生物质 | 60~80 | 远期 |
| 光发酵 | 生物质+太阳光 | 0.1 | 远期 |
| 微生物电解池 | 生物质+电 | 78 | 远期 |
| PEM 电解剂 | 水+电 | 55~70 | 近期 |
| 固体燃料电池 | 水+电 | 40~60 | 中期 |
| 分解水 | 水+热 | 未知 | 远期 |
| 光电化学分解水 | 水+太阳光 | 12.4 | 远期 |

2. 化石燃料制氢

化石燃料制氢是将含氢化石燃料转化为富氢合成气或氢气,其包含天然气蒸汽重整、部分氧化、自热重整、等离子重整、水相重整与高温分解等方法。其中天然气制氢是工业上常用方法,天然气蒸汽重整(steam methane reforming, SMR)是主要的制氢方式。此处以 SMR 为例,重点介绍其制氢原理与工艺流程。SMR 反应式可以表示为



在催化剂的作用下,甲烷与水蒸气通过重整反应制取合成气,合成气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的值大约为 3:1。一般使用镍基催化剂在 800℃ 左右、2MPa 下完成该过程。重整反应器内出来的合成气经过水汽转换装置,在水汽转换