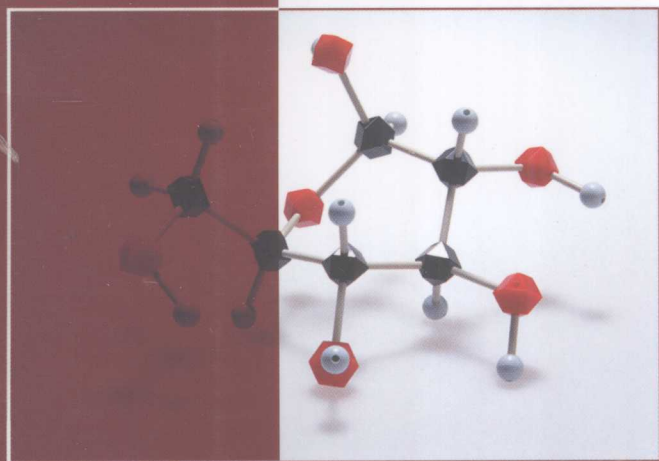


晶格氧部分氧化甲烷 制取合成气技术

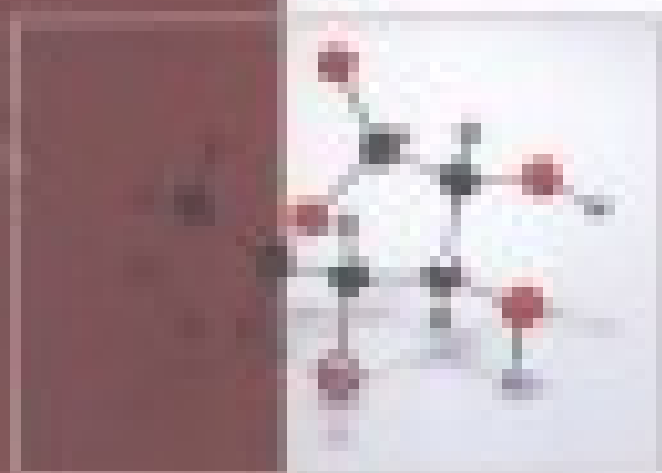
王 华 魏永刚 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

品格氧部分氧化甲烷 制取合成气技术

王 华 陈永刚 著



© 2004 Taylor & Francis Ltd.

晶格氧部分氧化甲烷 制取合成气技术

王 华 魏永刚 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2009

内 容 提 要

本书围绕合成气的制备过程,对晶格氧部分氧化甲烷制取合成气技术进行了比较系统的研究。全书共分8章,内容主要涉及氧载体与甲烷反应的热力学理论分析和平衡组分模拟、氧载体的实验筛选及性能优化、反应机理研究和有熔融盐介质参与的反应新体系的探索等重要基础问题。

本书适合从事能源、冶金、材料、化工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

晶格氧部分氧化甲烷制取合成气技术/王华,魏永刚著.
—北京:冶金工业出版社,2009.7
ISBN 978-7-5024-4948-3

I. 晶… II. ①王… ②魏… III. 甲烷—合成气制造
—研究 IV. TE646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 094169 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 李 新 版式设计 张 青

责任校对 白 迅 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-4948-3

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 7 月第 1 版,2009 年 7 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;5.875 印张;157 千字;178 页;1-1500 册

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

目前,世界能源和化学工业 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基础之上的。然而在这三大支柱性能源中,石油资源日益枯竭,煤炭资源尽管储量丰富,但使用时污染严重,对环境保护带来严重的挑战,因此,作为优质清洁能源和化工原料的天然气被期望在现代经济中扮演更加重要的角色。面对天然气的诸多优势,甚至有专家称:“21 世纪将是天然气的世纪”。

对天然气的开发利用目前主要集中在对甲烷转化技术的研究,甲烷分子中 C—H 键能高达 435kJ/mol ,直接转化为高附加值化学品离工业化目标尚远,经“合成气”制备重要化学品和液体燃料的间接转化法成为当今国际上热门的研究课题之一。因此,进行合成气制备新技术的探索具有重要意义。

本书紧紧围绕合成气的制备过程,对目前国际上处于研究热点的“晶格氧部分氧化甲烷制取合成气”这种新方法开展了比较系统的研究。内容主要涉及氧载体与甲烷反应的热力学理论分析和平衡组分模拟、钕基氧载体的实验筛选及其优化、晶格氧部分氧化甲烷制取合成气反应机理的研究和熔融盐反应新体系的探索等关键基础问题。

本书是国家自然科学基金资助项目“熔融盐中催化氧化天然气制氢的应用基础研究”(No. 50574046)、“熔融盐中甲烷与 ZnO 反应制取合成气和金属锌的基础研究”(No. 50774038)的研究成果之一。在编写过程中,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,特别是本所培养的硕士生李孔斋为本书部分章节的成稿完成了诸多实验和分析,对于他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!

由于作者水平所限,书中不妥之处,敬请读者批评指正。

作 者

2009 年 3 月

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 世界与中国天然气资源及消费状况	2
1.2.1 世界天然气资源及消费	2
1.2.2 中国天然气资源及消费	5
1.3 天然气转化和利用方式	6
1.4 合成气的制备技术现状	7
1.4.1 甲烷—蒸汽重整制取合成气	7
1.4.2 甲烷—二氧化碳重整制取合成气	10
1.4.3 甲烷部分氧化制取合成气	13
1.4.4 甲烷三重重整制取合成气	15
1.5 晶格氧部分氧化甲烷制取合成气的研究 及其意义	16
1.5.1 研究的意义	16
1.5.2 技术特点	17
1.5.3 工艺研究进展	18
1.5.4 催化剂研究进展	22
1.5.5 研究的内容	28
2 实验综述	30
2.1 实验试剂与设备	30
2.1.1 实验试剂	30
2.1.2 实验设备	31
2.2 各组分气体相对校正因子的测定方法	32

· IV · 目 录

2.3 氧载体的制备	33
2.3.1 纯 CeO_2 氧载体的制备	33
2.3.2 Ce-M-O ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 氧载体的制备	34
2.4 氧载体的表征	34
2.4.1 物相组成分析 (XRD)	34
2.4.2 微观形貌和元素分析 (SEM 和 EDS)	34
2.4.3 程序升温氢还原实验 (H_2 -TPR)	34
2.4.4 比表面积测定 (BET)	35
2.4.5 X 射线光电子能谱分析 (XPS)	35
2.4.6 喇曼测试 (Raman)	35
2.4.7 热重分析 (DTA/TG)	35
2.5 氧载体的 TG 及 Redox 循环实验	35
2.6 固定床中氧载体的活性评价	36
2.7 数据处理方法	37
2.8 氧载体活性评价指标	38
3 晶格氧部分氧化甲烷反应的热力学分析	39
3.1 氧载体的选择	39
3.2 氧载体与甲烷反应的热力学分析	42
3.2.1 CeO_2 与甲烷反应的热力学分析	42
3.2.2 Fe_2O_3 与甲烷反应的热力学分析	48
3.2.3 CuO 与甲烷反应的热力学分析	54
3.2.4 Mn_2O_3 与甲烷反应的热力学分析	57
4 氧载体的实验筛选	61
4.1 各组分气体校正因子的测定	61
4.2 CH_4 与纯 CeO_2 氧载体的反应性能评价	62
4.2.1 纯 CeO_2 氧载体在 CH_4 气氛下的热重实验	62
4.2.2 纯 CeO_2 氧载体的热重循环实验	69
4.2.3 固定床中氧载体的部分氧化性能评价	71

4.3	CH_4 与 Ce-M-O ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 氧载体	
	反应性能评价	75
4.3.1	Ce-M-O 氧载体的 XRD 表征	75
4.3.2	Ce-M-O 氧载体与 CH_4 的程序升温热重 反应实验	77
4.3.3	Ce-M-O 氧载体与 CH_4 在固定床中的 反应性能实验	81
5	氧载体的性能评价和优化	85
5.1	铈铁比例对氧载体性能的影响	85
5.1.1	Ce-Fe-O 系列氧载体的制备	85
5.1.2	Ce-Fe-O 系列氧载体的表征	86
5.1.3	固定床中氧载体程序升温活性评价	90
5.2	焙烧温度对 Ce-Fe-O-7/3 氧载体性能的影响	95
5.2.1	XRD 表征	95
5.2.2	固定床反应性能评价	96
5.2.3	热重反应性能评价	99
5.3	ZrO_2 的添加对氧载体的改性	105
5.3.1	添加 ZrO_2 对纯 CeO_2 氧载体的影响	106
5.3.2	添加 ZrO_2 对 Ce-Fe-O-7/3 氧载体的影响	110
5.3.3	Ce-Fe-Zr-O 氧载体的空气再生实验	118
6	晶格氧部分氧化甲烷反应机理探讨	121
6.1	分子氧参与的甲烷部分氧化反应机理	121
6.2	晶格氧参与的甲烷部分氧化反应机理	124
6.3	铈基氧载体部分氧化甲烷制取合成气机理	125
6.3.1	反应初期	126
6.3.2	反应中期	128
6.3.3	反应后期	135

7 在熔融盐新反应体系中的试验	138
7.1 在熔融盐体系中制合成气技术的实现原理	139
7.2 熔融盐体系的选择	140
7.2.1 熔融盐的介质特性	140
7.2.2 碱金属熔盐性质	142
7.3 实验装置	150
7.4 甲烷与熔融盐体系的相互作用	151
7.4.1 反应后物相分析	151
7.4.2 甲烷通入时间对产物气体组分的影响	152
7.5 甲烷与氧载体在熔融盐体系中的反应	154
7.5.1 无甲烷通入时氧载体在熔融盐中的分布	154
7.5.2 有甲烷通入时氧载体在熔融盐中的分布	155
7.5.3 恒温条件下产物气体组分随时间变化情况	156
7.5.4 氧载体的循环性能测试	156
7.6 熔融盐的消炭行为	159
7.6.1 实验过程	159
7.6.2 反应时间对气体产物含量的影响	160
7.6.3 消炭机理	161
7.7 存在的问题	163
8 总结与展望	164
8.1 总结	164
8.2 展望	166
参考文献	168

1 绪 论

1.1 引言

能源是人类生存和发展的重要物质基础,也是当今国际政治、经济、军事、外交关注的焦点^[1],它是人类社会经济发展水平的重要标志。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的。已经探明的可获得的化石燃料包括约 1 万亿 t 煤、1.2 万亿桶石油和 170 万亿 m^3 的天然气^[2]。在这三大支柱性能源中,石油资源日益枯竭,煤炭资源尽管储量丰富,但使用时污染严重,对环境保护带来严重的挑战。因此,人们理所当然关注有着丰富来源的、能作为优质清洁能源和化工原料的天然气,期望其在现代经济中扮演更加重要的角色。人类已进入 21 世纪,其经济特征正向节能经济、环保经济、可持续发展经济和知识经济转变。因此,面对天然气的诸多优势,有专家称:“21 世纪将是天然气的世纪”^[3]。

天然气是一种生态型能源,具有清洁、高热值、低成本、符合环境保护等时代要求的优点,因而被称为最理想的城市能源^[4]。若将煤的废气排放水平定位 100,那么天然气的 CO_2 、 NO_x 和 SO_x 的排放水平分别为 57、20~37 和 0,也就是说单位能量中天然气所产生的 CO_2 至少比煤少 40%~50%。可见,使用天然气能明显减轻全球和区域环境的负担^[5],这在人们生活质量日益提高的过程中,与改善生存环境的要求相适应。与此同时,日益活跃的经济和社会活动大大加剧了对电力的需求,电力部门在选择燃料时越来越青睐天然气。天然气以管网形式输送给用户后,使用的方便性和安全性在实践中早已得到了人们的认同,其价格在与其它能源价格的竞争中也突显优势,所有这些都促使了天然气在工业

和民用燃料方面得到了广泛应用。

作为一种世界公认的优质能源,天然气虽已在世界范围内得到广泛的应用,然而作为二次能源和化工原料,它的转化利用还大有潜力可挖。天然气的主要成分是甲烷,天然气化工的发展为甲烷的转化和利用提供了良好的发展前景。各国都投入了大量人力和物力对甲烷转化技术进行开发研究,使其应用领域不断扩大,在经济发展中的地位更加重要^[6]。

1.2 世界与中国天然气资源及消费状况

1.2.1 世界天然气资源及消费

英国 BP 公司 2008 年发布的世界能源统计报告表明^[7],至 2007 年底世界探明天然气储量为 177.36 万亿 m^3 ,如果按 2007 年的消耗量 2.9219 万亿 m^3 计算,天然气可用 60.7 年(见图 1-1),而石油的探明储量为 1.2379 万亿桶,只可用 40 年左右(见图 1-2),因此与石油相比,天然气储量相对丰富。

图 1-3a、b 分别给出了过去 100 多年世界能源结构变化和能源消费变化结果^[8],从中可以看出,天然气在能源消费结构中的比例和消费量正逐年提高,并有超过煤炭和石油的趋势。

最新统计数据表明,世界天然气消费在能源消费结构中的比例已达到 20% 以上,成为仅次于石油和煤炭的世界第三大能源。据国际能源机构预测,从现在起至 2020 年,天然气消耗量将每年增加 2.8%,石油和煤炭的年增长率则分别为 1.8% 和 1.5%。甚至有专家预测在 2040 年世界天然气供应量将超过石油和煤炭,天然气在整个能源结构中所占的比例将达到 51%^[9]。

除丰富的天然气资源外,世界范围内可燃冰正逐渐成为能源开发的新宠。它是由天然气与水在高压低温条件下结晶形成的固态混合物,这种物体含甲烷分子超过 99%,遇火即可燃烧,所以被称做“可燃冰”。研究结果表明,可燃冰的能量密度非常高,1 m^3 可燃冰可以释放出 164 m^3 的天然气。据保守估算,全世界海洋中

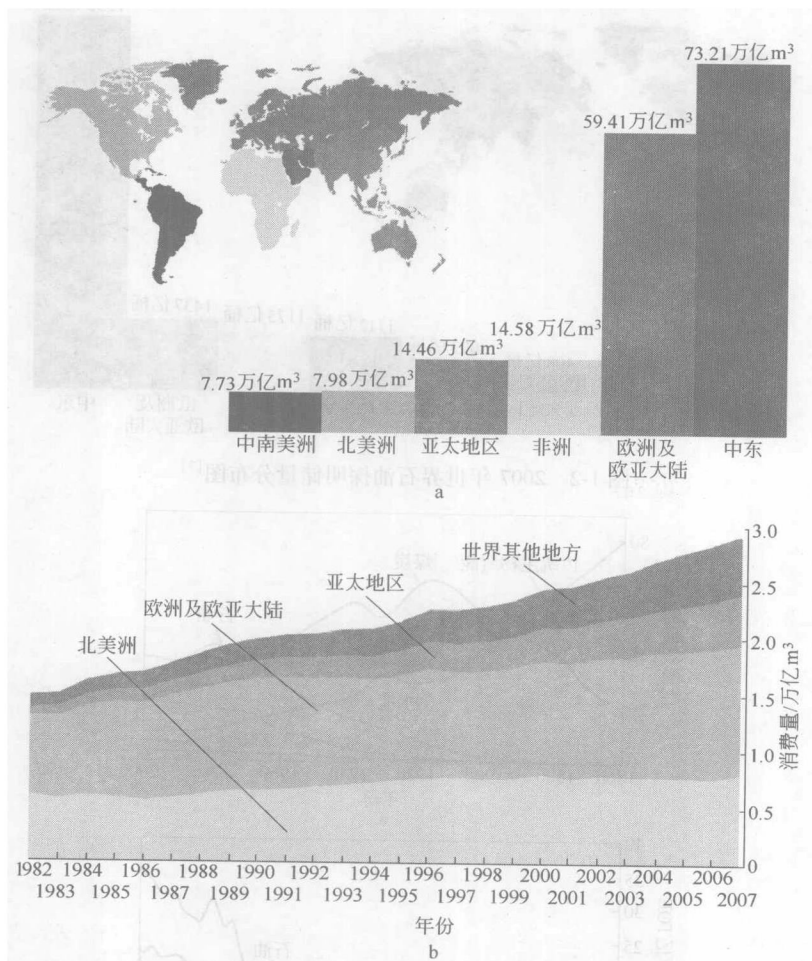


图 1-1 2007 年世界天然气探明储量(a)及消费分布(b)图^[7]

的天然气水合物换算成甲烷气体,相当于全球已知煤炭、石油和天然气总量的 2 倍以上^[10],是世界尚未开发的、已知的、最大的接替能源,也是地球上正待开发的最大的化石能源。因此,对天然气的消费利用将在未来能源结构中占据非常重要的地位。面对如此丰富的潜在资源,就连国际能源专家也普遍认为,“21 世纪

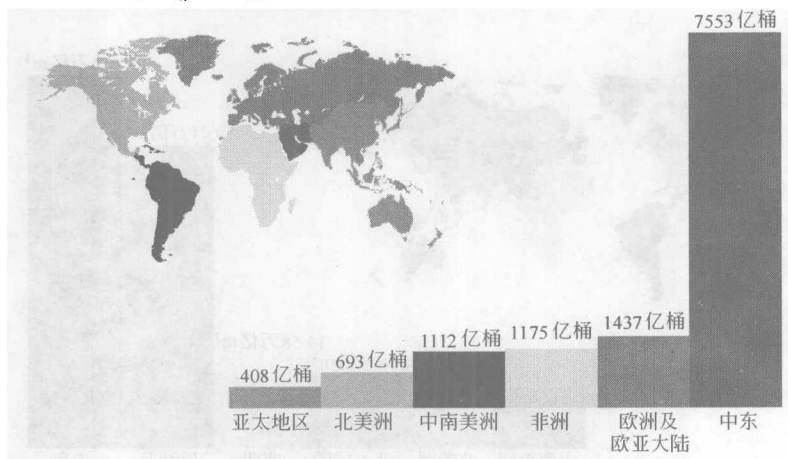


图 1-2 2007 年世界石油探明储量分布图^[7]

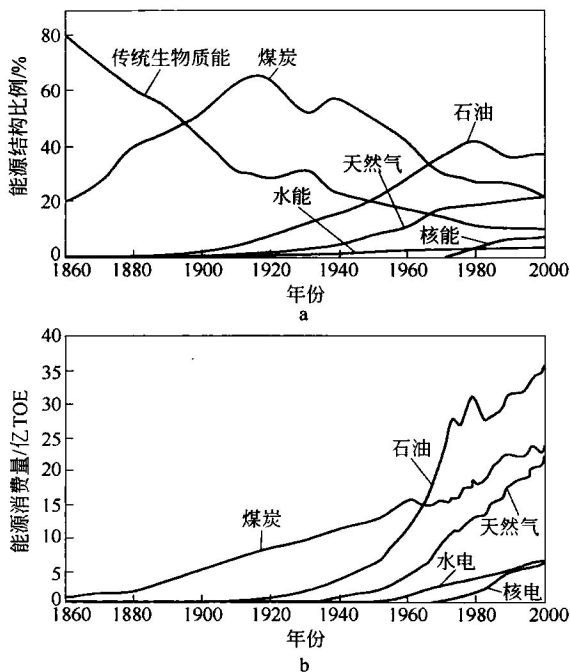


图 1-3 过去 100 多年世界能源结构比例(a)和消费量(b)变化曲线^[8]

将是天然气的世纪”。

1.2.2 中国天然气资源及消费

我国的天然气资源相对丰富,最新勘探报告表明,我国天然气远景储量达到 54 万亿 m^3 ^[11],可供使用 60~100 年。除天然气外,我国的煤层气(主要成分是甲烷,其体积分数一般大于 80%)资源也十分丰富,据估算,陆上浅煤层气资源达 35 万亿 m^3 ,与常规天然气资源相当,在世界前 12 个国家的煤层气资源中占 13%^[12]。

除天然气资源丰富外,我国还有丰富的可燃冰资源。我国海域辽阔,天然气水合物资源潜力巨大,在我国东海、南海都有形成天然气水合物的条件。2004 年公布的勘测结果显示,仅我国南海北部的初步调查,天然气水合物的总资源量已近 800 亿 t(石油当量),大约相当于我国已探明石油总量的 50%。目前,我国已将可燃冰开发技术纳入中长期科技发展规划^[1],开展应用研究,并预计在 2015 年进行试开采。因此,对于能源短缺的人类来说,可燃冰资源无异于雪中送炭^[13]。

图 1-4 是 2006 年我国与世界能源消费结构对比结果^[14],从图中可以发现 2006 年世界平均天然气消费在能源消费结构中的

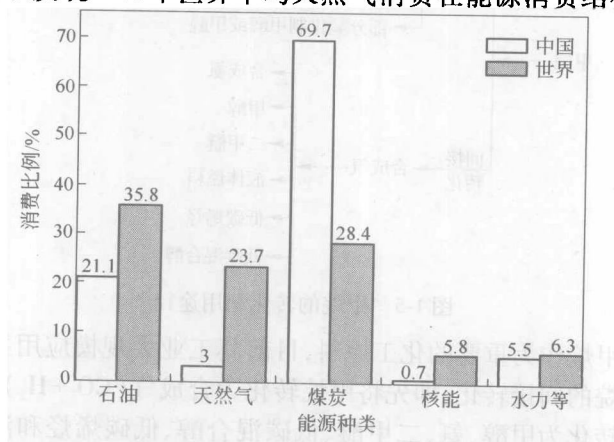


图 1-4 2006 年中国与世界能源消费结构对比^[14]

比例已达到 23.7%, 而我国仅占 3%, 约为世界平均水平的 1/8, 这说明我国在天然气利用水平上与世界还有相当的差距, 面对比较丰富的天然气资源, 应该加快天然气转化利用的研究步伐。

丰富的天然气资源为我国发展天然气化工提供了有力保证, 因此, 在我国强化以天然气为资源的化工利用技术的研究, 具有重大的经济和战略意义。

1.3 天然气转化和利用方式

天然气的主要成分是甲烷, 其含量通常为 83% ~ 99%, 因此, 甲烷的转化和利用在天然气化工中占有非常重要的位置, 成为天然气化工的主要研究内容。通常甲烷的转化和利用包含以甲烷为原料合成燃料和基础化学品的一切过程。从已有的天然气化工利用技术来看, 甲烷的转化利用途径可以分为两类: 直接转化和间接转化, 图 1-5 中列出了甲烷的转化利用途径^[6]。

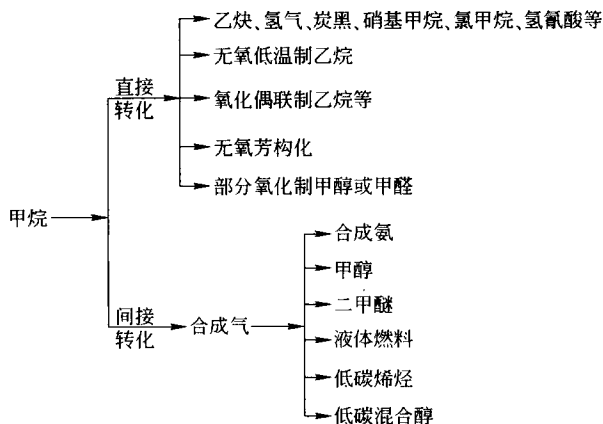


图 1-5 甲烷的转化利用途径^[6]

甲烷作为重要的化工原料, 目前其工业大规模应用主要集中在甲烷的间接转化, 即先将甲烷转化为合成气($\text{CO} + \text{H}_2$), 然后再将其转化为甲醇、氨、二甲醚、低碳混合醇、低碳烯烃和液体燃料等重要的基础化工原料或合成液体燃料等, 这也是目前和将来研

究甲烷转化利用最主要的课题。资料显示合成气的制备约占天然气化工过程总投资和生产费用的 60% ~ 70%^[6,15]。因此,开发合理的合成气制备工艺,有效提高合成气制备效率,是决定天然气转化利用的关键。

甲烷的直接转化无需经过合成气,在理论上有着潜在的优势,其传统的应用领域包括甲烷直接生产乙炔、氢气、炭黑、氯甲烷、氢氰酸、硝基甲烷或二硫化碳等化工产品。由于甲烷分子非常稳定,C—H 键能达 435 kJ/mol,因此上述产品的生产都在高温、高压、高能耗的苛刻条件下进行,极大地限制了甲烷的直接转化利用。但是随着科学的发展及催化活化技术的进步,人们对甲烷的直接转化利用途径进行了深入的研究和探索,拓展了研究范围,例如甲烷直接制甲醇和甲醛、甲烷氧化偶联制乙烯、甲烷无氧芳构化、甲烷无氧低温制乙烷等。尽管这些工艺还处在探索性的研究阶段,但是一旦取得突破,将无疑具有非常明显的社会和经济价值^[6,16,17]。

1.4 合成气的制备技术现状

目前已经工业化和正在开发的合成气制备工艺技术主要包括:甲烷—蒸汽重整 (steam reforming of methane, SRM)^[18] 和甲烷—二氧化碳重整 (carbon dioxide reforming, CDR)^[19],后来又兴起了有气相氧参与的催化部分氧化法 (partial oxidation of methane, POM)^[20] 和三重整法 (tri-reforming)^[21],而后两种方法正是目前研究的热点,下面将就这几种方法进行分别说明。

1.4.1 甲烷—蒸汽重整制取合成气

1.4.1.1 工艺介绍^[6,22]

自 1926 年蒸汽重整第一次被 BASF 工业化应用以来,在合成气制造工艺和催化剂开发及制造工艺方面不断改进和完善,目前 90% 的合成气来源于甲烷—蒸汽重整工艺。该过程是一个复杂的反应体系,其主要有以下几个方面的反应: