

Concepts in Syngas Manufacture

合成气工艺及蒸汽重整技术

[丹麦] Jens Rostrup-Nielsen, Lars J. Christiansen 著

华炜 译

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

合成气工艺及蒸汽重整技术

Concepts in Syngas Manufacture

[丹麦] Jens Rostrup-Nielsen, Lars J. Christiansen 著

华 炜 译

中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统介绍了世界主流合成气工艺的工艺路线、原理以及主要应用领域,特别是对合成气工艺领域内应用最广、最成熟的蒸汽重整技术,从反应器选型与建模、催化剂性能与活性、反应动力学与参数控制、积炭与硫中毒的处理等方面进行了详细、完整的介绍。本书适用于从事合成气工艺研究、设计、开发的技术人员和管理人员阅读,也可以作为相关专业高等院校师生的教材或参考书。

著作权合同登记 图字:01-2013-4646 号

Copyright © 2011 by Imperial College Press. All rights reserved. This book, or parts thereof, may not be reproduced in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording or any information storage and retrieval system now known or to be invented, without written permission from the Publisher.

Simplified Chinese translation arranged with Imperial College Press, United Kingdom.
中文版权为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印

图书在版编目(CIP)数据

合成气工艺及蒸汽重整技术 / (丹) 楚普-尼尔森
(Rostrup-Nielsen, J.), (丹) 克里斯蒂安斯
(Christiansen, L.J.) 著; 华炜译. -- 北京: 中国石
化出版社, 2013.7

ISBN 978-7-5114-2250-7

I. ①合. II. ①楚. ②克. ③华. III. ①合成气
制造-研究 IV. ①TE665.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 148253 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 13.25 印张 228 千字

2013 年 7 月第 1 版 2013 年 7 月第 1 次印刷

定价: 50.00 元



译者序

合成气(syngas)是化学工业中重要的中间体之一,可以通过天然气、石油、煤炭和生物质等任何碳源原料与蒸汽和氧气的氧化过程制得,可以用于许多高选择性合成过程生产各种化学品和燃料。因此,合成气是创造化学工业和合成燃料生产灵活性的关键,在能源转化中发挥着越来越大的作用。

本书的作者 Jens Rostrup-Nielsen 先生和 Lars J. Christiansen 先生在合成气研究领域工作了数十年,颇有建树。从实验室小试、模试,到中型装置试验,再到工业装置放大过程中,Jens Rostrup-Nielsen 一直致力于基础和应用基础研究,Lars J. Christiansen 则一直进行反应器建模研究。

本书共分为两部分。第一部分重点介绍了合成气的生产、应用及相关技术,用于过程分析和优化的热力学方法。第二部分系统介绍了生产合成气的最常用的工艺——蒸汽重整技术,从催化剂、反应机理、关键设备到工艺过程建模等,由浅入深、系统详实。

将此书翻译、推荐给国内读者,是因为随着石油资源的日益短缺和价格高企,我国当前已面临着能源更替的转折点。从石油以外的一次能源出发,将天然气、煤、生物质等碳基能源转化为碳基液体燃料和 C_1 化工产品,是石油化工行业要审慎面对的新的课题。

本书力求使读者对合成气的生产、应用工艺等技术原理及反应工程、热力学方法、模拟计算有较为全面、系统的了解,对研究人员、企业生产技术人员有所裨益。

本书翻译过程中,得到了中国石化抚顺石油化工研究院、中国石化

北京燕山分公司、中国石化出版社的大力支持,在此表示感谢。尤其感谢马艳秋、张英等同志对本书付出的辛劳。

翻译的过程也是一次学习的过程,因水平和专业知识有限,译文定有错误和不妥之处,敬请读者指正。

译者

2013年5月

前 言

“……含碳物质薄膜破坏铂的点火性能,薄薄一层硫化物也可以终结钯的这种性质……”

本书共分两部分。第一部分概述合成气的生产工艺及应用途径。由于合成气技术涉及大量的能量交换,因此该部分还介绍了用于过程分析和优化的热力学方法。第二部分深入分析合成气生产最常用的方法——蒸汽重整技术。蒸汽重整是催化和传热的复杂耦合过程,因此该部分重点介绍工艺过程建模以及对主导催化反应的系列副反应的分析。最后,对蒸汽重整反应的科学原理进行了概括总结。这样,全书的叙述如同“剥洋葱”,由表及里,由浅入深。

合成气技术的开发并非始于基础研究的线性发展结果,而是由企业 and 科研机构通过共同努力取得富有成效结果的范例。希望本书可以如同《催化蒸汽重整(Catalytic Steam Reforming)》(1984年出版)一书一样,成为在实验室进行研究的科学家和工业装置操作员之间的联结纽带。

本书作者在合成气领域有数十年工作经验,并有幸采用多种方法和多种途径开展工作。在实验室研究,在中型装置试验,再到工业装置放大的过程中,Jens Rostrup-Nielsen 一直从事基础和探索性研究,而 Lars J. Christiansen 一直从事反应器建模研究。

Graham Hutchings 教授鼓励我们将这本书作为英国帝国理工学院出版社出版的《催化科学》系列丛书之一,对于他和英国催化学会的举荐,我们心存感激。最初,Graham Hutchings 教授通过阅读 Griffith 和 Marsh 发表在《接触催化》上的文章而与他们结识,20世纪60年代又在英国的索

利哈尔(Solihull)进行了有关讨论,然后通过他的朋友 David Trimm 在英国帝国理工学院参加活动时进行了深入接触。这让 Jens Rostrup-Nielsen 有幸结识来自 ICI(英国帝国化学工业公司)的“竞争对手”。

我们感谢丹麦托普索公司(Haldor Topsøe)允许我们出版此书,并对同事的支持致以衷心的感谢。在此,要特别感谢 Kim Aasberg-Petersen、Jens Sehested、John Bogild Hansen 和 Mette Stenseng 给予的大力支持和付出。丹麦技术大学的 Jens Nørskov 教授和悉尼大学的 Bryan Haynes 教授分别就科学原理和微反装置传热问题提出中肯的建议。我们也要诚挚地感谢 Susanne Mainz 女士、Birthe Bruun Nielsen 女士、Sussie Nygaard 女士和 Birgit Rossi 女士为整理文稿所付出的耐心和努力。

Jens Rostrup-Nielsen 与 Lars J. Christiansen

2010 年 10 月于丹麦林比

目 录

第一章 合成气生产工艺	(1)
1.1 总趋势	(1)
1.2 烃类蒸汽重整制合成气	(7)
1.3 其他生产工艺	(21)
1.4 其他原料	(28)
1.5 气体处理	(37)
第二章 合成气应用	(41)
2.1 合成气加工过程的热力学框架	(41)
2.2 制氢	(48)
2.3 燃料电池	(55)
2.4 CO 富气	(60)
2.5 合成氨	(64)
2.6 甲醇与合成燃料	(67)
2.7 化学回热	(78)
第三章 蒸汽重整技术	(80)
3.1 早期发展	(80)
3.2 蒸汽重整反应器	(81)
3.3 蒸汽重整反应器建模	(89)
3.4 催化剂颗粒模拟	(109)
3.5 反应动力学	(114)
第四章 催化剂性质和活性	(123)
4.1 催化剂结构和稳定性	(123)

4.2 镍的比表面积	(126)
4.3 催化剂活性	(131)
第五章 碳和硫	(135)
5.1 次生现象	(135)
5.2 积炭现象	(135)
5.3 高碳烃的蒸汽重整	(146)
5.4 重整反应中的硫中毒	(154)
5.5 硫钝化重整	(161)
5.6 其他有毒物质	(164)
第六章 蒸汽重整过程催化	(165)
6.1 历史沿革与展望	(165)
6.2 step 活性中心的作用	(167)
6.3 几何或电子效应	(171)
6.4 金属活性及微观动力学	(173)
6.5 研究与工业化并行	(175)
附录 A 生成焓	(176)
附录 B 化学平衡常数	(178)
附录 C 符号与缩写	(183)
参考文献	(188)

第一章 合成气生产工艺

1.1 总趋势

1.1.1 重点方向和可持续性

合成气(syngas)是氢、一氧化碳和二氧化碳的混合气体,还含有用于合成氨的氮气。合成气是化学工业中重要的中间体,它可以用于许多高选择性合成过程,生产各种化学品和燃料,也可以用做制取纯氢和一氧化碳的原料,因此,合成气在能源转化中发挥着越来越大的作用^[418]。

合成气几乎可以通过天然气、石油、煤炭和生物质等任何碳源与蒸汽和氧气发生氧化反应制得,因此,它是创造化学工业和合成燃料(synfuels)生产灵活性的关键。

经由合成气转化可以得到产品和热量(如图 1.1 所示)。对于大多数装置,所产生的热量可供装置本身运行所需。此外,这部分热量也可以输出,但并非是必需的。

目前,合成气主要用于生产合成氨(2006 年,0.124Gt/a)和甲醇(2005 年,33Mt/a),其次就是用于制取炼油厂加氢处理装置所用的纯氢(见表 1.1)。

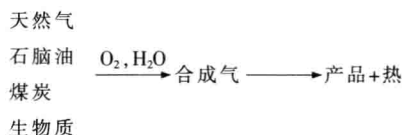


图 1.1 合成气生产与转化

基于天然气的主要商业化产品如表 1.1 所示^[420]。很显然,天然气化学转化用量(约 $70 \times 10^8 \text{GJ/a}$)与天然气生产总量相比无足轻重 $[3.07 \times 10^{12} \text{m}^3/\text{a}(\text{标})^{[78]}$ 或 $0.117 \times 10^{12} \text{GJ/a}$,假定低热值(LHV)为 $38 \text{MJ/m}^3(\text{标})]$ 。目前合成气利用的主要趋势是将偏远地区的廉价天然气转化成液体燃料(GTL),还有就是在与使用燃料电池密切相关的“氢经济”中发挥作用。这些趋势意味着装置规模大小范围较宽,上至大型 GTL 装置[大于 $50 \times 10^4 \text{m}^3$ 合成气/h(标)],下至生产燃料电池的小型装置[$5 \sim 100 \text{m}^3$ 合成气(或 H_2)/h(标)],这为合成气技术和相关催化技术创造了新的机遇。

表 1.1 的数据表明,天然气转化为产品的实际效率约为理想值的 80%,可用式 1.1 表示:

$$\eta_{\text{理想}}(\text{物质的量比}) = \frac{LHV_{\text{产品}}}{LHV_{\text{甲烷}}} \quad (1.1)$$

表 1.1 基于天然气的主要化学产品

产 品	年产量/ (Mt/a)	能耗/(GJ/t)	低热值(LHV) 热效率实际值, %	理想 效率, %	CO ₂ 排放 量/(t/t)	主要技术
氢	124	29	65	89	16 ^①	合成气/合成
乙 烯	75	15 ^②	62	93	0.65	C ₂ H ₆ 蒸汽裂解
丙 烯	53					C ₂ H ₆ 蒸汽裂解
甲 醇	32	28	72	84	0.28	合成气/合成
氢	20	12.6	84 ^③	92	0.9	蒸汽重整
合成燃料	18 ^④	67	60	78	1.18	合成气/合成

注: ①包括转化为尿素的 CO₂。②数据由 ABB Lummus 公司 F. Dautzenberg 于 2005 年提供。③CH₄ 用于反应热; 无蒸汽输出。④不包括 3Mt/a 的在建项目。

对于吸热反应(生产乙烯、氢), 提供反应热的燃料的 *LHV* 应计入分母。

作为主要的能量来源, 化石燃料一直居世界能源生产的首位, 2007 年达 88%, 其中 37% 是石油^[78]。亚洲地区能源消费正在快速增长, 中国已经成为世界第二大石油消费国, 仅次于美国。石油探明储量主要集中在中东地区(61%), 而天然气的探明储量也集中在中东(41%), 其次是俄罗斯(23%)^[78]。煤炭相对均匀地分布在各大陆。

除了储量大的地区(中东、俄罗斯), 天然气也作为油田的伴生气存在。然而, 由于很多油田都远离消费市场而且往往在海上, 所以那里的伴生气被称作“偏远气”或“搁浅气^[102]”。部分伴生气被回注至油井以提高采油率, 但为了方便, 还是有相当一部分被烧掉了。被烧掉的天然气接近占到天然气生产总量的 5%(约相当于全世界化石燃料所产 CO₂ 总量的 1%)^[263, 420]。

迄今为止, 石油探明储量与产量增长一直保持一致, 这可用储采比(R/P)表示。过去 20 年, 石油的储采比一直保持在 40 左右。然而, 勘探开采成本却不断增加。大部分储量是油砂(沥青砂)以及其他正处于积极开发之中的非常规来源^[78]。这意味着以目前的石油产量计, 当前已知的石油储量将在 40 年内消耗殆尽。这个数字应该慎重考虑, 它不包括待发现的储量, 也未考虑消费变化(例如亚洲的消费增长)。此外, 各地区石油储采比也不一样, 中东在 80 以上, 而北美却不到 20。

天然气储采比(2007 年)约为 60, 而煤炭则为 122^[78], 总的化石燃料储采比(基于油当量)不到 100。这些数字更加强调了对能源供应网络灵活性和替代燃料的需求。石油因其能量密度高且容易运输成为用途最为广泛的化石燃料。

电力行业原料适应性强,因此远距离运输煤炭到深水港口附近的大发电厂切实可行。天然气可用管道或者以液化天然气(LNG)形式远距离输送到市场。

随着能源转化分散性增强,汽车行业代表着一种特殊的挑战。迄今为止,虽然石油衍生产品尚可满足需求,但考虑到石油储量有限,因此需要考虑使用替代燃料,如液化石油气(LPG)、天然气、甲醇、二甲醚(DME)、乙醇、生物柴油、合成燃料和氢气等。生物燃料是一种代表“可持续性”的液体燃料,以传统农产品或由生物质气化制得的合成燃料为原料生产的乙醇和生物柴油是其发展基础。替代燃料可与常用燃料混合使用,或直接用于内燃机(ICE)或燃料电池。预计到2020年,西欧替代燃料可能占其总能源的20%。

全球化使企业更加专注于核心业务和关键模块,由此导致化学工业重组为两类专业化公司^[190]:“分子供应者”(日用品和精细化学品)和“问题解决者”(功能化学品,如添加剂和药物)。每种类型的公司都有其自身的特点,正如各自所用催化剂发挥不同作用那样^[418]。

对于大宗化学品,最重要的参数是生产成本(包括可变成本和固定成本)。可变成本与原料成本、能量利用、工艺选择性和环境成本有关。

日用化学品典型生产装置的4种发展趋势为:

- ① 在廉价原材料产地就地建厂;
- ② 具有规模经济性;
- ③ 一体化;
- ④ 控制 CO₂ 排放量(t CO₂/t 产品)。

装置移至廉价原材料产地。如图1.2所示,在天然气价格较高地区投建合成氨装置几乎不可行,在欧洲和美国尤为典型(这些地区的天然气价格为3~4美元/GJ,且该价格随季节波动较大)^[420]。因此,新建日用化学品装置多建在天然气价格较低(0.5~1美元/GJ)的地区(中东、特立尼达、尼日利亚、西澳大利亚等等)。这说明以天然气作燃料为主的地区,用天然气作生产原料并不可行。

为充分利用规模经济性的优势,装置建设越来越大型化。规模经济性可用式1.2表示:

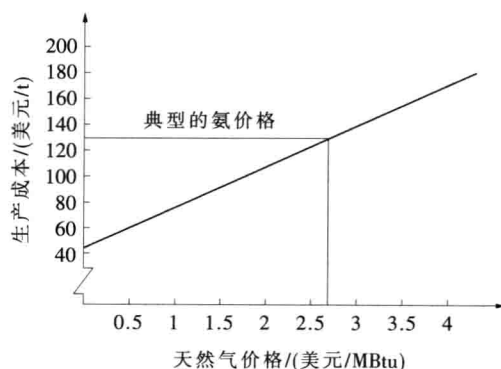


图1.2 合成氨生产成本^[420](经 Springer 同意影印)

说明:1Btu=1055.056J,下同

$$\text{成本}_1 = \text{成本}_2 \left(\frac{\text{产能}_1}{\text{产能}_2} \right)^n \quad (1.2)$$

其中, n 一般在 0.6~0.9 之间变化。规模经济性意味着将根据 n 值的不同而选择不同的技术。

当前,已建合成氨装置生产能力高达 3kt/d 以上,正考虑建设的甲醇装置产能达 10kt/d,这相当于产能为 35kbbbl/d 的费-托(F-T)合成燃料生产装置规模。同时,随着装置的大型化,会出现化工装置小型化与批量生产、数量经济与规模经济相互竞争的趋势,这是“氢经济”与燃料电池应用的关键问题之一。微结构工艺设备组件,如换热器和新型反应器的应用,将推进装置一体化进程,最大程度地降低能耗。

各种工艺装置成本与该工艺流程内的能量传递(传热、压缩)有关^[289]。在过去的 50 年内,合成氨的能耗从 40GJ/t 降低到 29GJ/t,相当于 65%的 LHV 热效率或理论最低能耗值的 73%^[169,420]。

商品装置生产成本取决于技术的持续改进和成熟可靠性。虽然工艺流程微小改进的投资回报期很短,但新技术的不确定性容易降低新工艺的经济性优势。某一工序的改进很可能会降低另一道工序的性能,高度集成意味着链条中最薄弱环节可能决定整个装置的性能优劣。例如,需要采用抗结焦能力更强的催化剂以及催化剂频繁失活现象,决定了工艺流程设计和最佳工艺条件^[404]。很显然,与精细化学品间歇性生产相比,大型化学品生产装置的关键是催化剂寿命(即开工系数)。

因催化剂失活而引起的几天停工也会严重影响装置的经济性,这意味着必须非常重视催化剂失活等次生现象。对于大规模生产装置,经济性观点认为,典型寿命为 5a 的催化剂,其最小空速应限定在 0.1t 产品/m³^[289]左右。这相当于每生产 1t 产品,催化剂消耗量小于 0.2kg。氨合成过程催化剂的典型空速为 0.03kg 催化剂/t NH₃。

这些风险使得开发新工艺技术成本增加。新技术必须在很大程度上具有优势——不仅体现在基本原理上,更要体现在解决一系列次要难题上^[400,418]。

虽然许多成熟的工艺已接近于理论上能达到的效率、选择性等(见表 1.1),但面临的新挑战是如何满足社会制定的可持续性增长目标,这不仅要求开发新产品,而且需要开发新工艺。同时,环境挑战也为催化过程工业的创新提供了很大空间。

对于任何工艺流程,在项目初期建立整体质量平衡,评估产品和原料差价(ΔP)都是至关重要的^[418]。因此,开发利用廉价原材料的工艺成为发展趋势。然

而,由 ΔP 带来的利润会因工艺选择性降低或投资增高而抵消。选择性对获得高 ΔP 很关键,选择性和单程转化率低会导致工艺物流浓度低,从而增加后续分离成本。

当天然气价格较低时,能效不重要的观点可能会引起争议,但高能效确实可以减小原料预处理单元和公用工程规模,从而降低投资费用。

此外,高能效意味着 CO_2 排放量降低。如图 1.3 所示,计算 ΔP 时也应考虑能耗费用以及易导致结果为负值的副产品价值。这可以用所谓的 E-因子(E-factor)来表示,即生产每千克产品所得的副产品质量^[458]。

排放物会给过程收益带来负面影响,这一点可以从碳捕获和存储(CCS)成本费用得到反映(参见 1.4.2 节)。用 C-因子(C-factor)表示的 CO_2 排放($\text{t CO}_2/\text{t 产品}$,见表 1.1)^[106,420]将来可能成为一个重要的工艺参数,因为 CO_2 排放往往与工艺能耗直接相关。

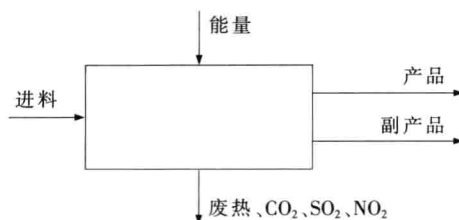


图 1.3 简化的质量平衡

以天然气为原料的合成氨工艺为例,能耗每降低 1GJ/t 就意味着全世界每年 CO_2 排放量可减少约 8.5Mt ^[416]。在许多合成氨装置中,约 80% 的 CO_2 与氨反应生成尿素;当然,当尿素用作肥料时, CO_2 又被释放到大气中。

另一方面, CO_2 消耗过程几乎不会改变无碳燃料的状况^[416]。

以甲醇合成为例:



即使可由无碳燃料制取氢气,目前世界上通过此反应生产甲醇的年 CO_2 消耗量仅为 40Mt CO_2 ,同全球 CO_2 总排放量 $27.5\text{Gt CO}_2/\text{a}$ (7.5Gt 碳/a)相比,这仅相当于 4000MW 燃煤电厂的 CO_2 排放量。这意味着将 CO_2 作为反应原料对降低全球 CO_2 排放几乎不会有什么作用。而且,产品的最终形式仍是 CO_2 。

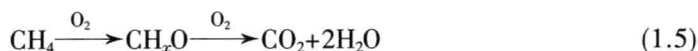
对于天然气 CO_2 重整,也同样存在类似的数据示例。

1.1.2 直接或间接转化

“ C_1 化学”面临的一项重要挑战就是如何跳过合成气步骤而直接将甲烷转化为有用的产品。而且,目前产品产率离经济性数据还差得很远^[238,287,307]。甲烷分子相当稳定,其 C-H 键的键能为 439kJ/mol ,因此甲烷与很多反应物不能发生反应。亲电子攻击反应需要在超强酸条件下进行,反应物 Q 抽取氢原子自由基时,则要求 Q-H 键能大于 439kJ/mol ^[130];



当 Q 为氧化剂时,上述反应可以进行。然而,产物的 C—H 键往往比甲烷弱,因此很难消除导致完全氧化的进一步反应:



甲烷直接转化制甲醇的选择性很高,但单程转化率低。例如,Zhang Q 等^[537]报道:转化率为 12%~13%时,选择性仅有 60%,约相当于 7.5%的收率。这种低单程收率造成循环比增大、产品因分压低而难以分离等问题,如图 1.4 的简单计算所示^[410]。

利用连续的一级反应简单动力学分析^[410]可解释上述问题。图 1.5 中数据表明, k_2/k_1 的比值越高,中间物 B 的收率越低。

甲烷直接氧化制甲醇或甲醛是人们长期以来一直追求的“理想反应”^[537]。人们尝试了各种气相反应、催化反应以及使用除空气外的其他氧化剂的反应,结果发现过程选择性可能很高,但单程转化率低,导致收率低而无法工业应用。

即使选择性和转化率都很高,也远远不够。一种利用甲基硫酸氢盐将甲烷转化为甲醇的超强酸活化工艺(Catalytica),在转化率 90%条件下,选择性可高达 95%^[345];但该工艺需配套一个大型硫酸装置(1mol SO_3 /mol 甲醇)以及一个大型稀酸回收浓缩装置^[410]。

尽管大部分天然气资源中含有一定量的乙烷及其他低碳烷烃,但人们还是进行了旨在由甲烷生成 C—C 键的尝试。

关于甲烷直接转化的大部分研究,重点都集中在甲烷氧化制乙烯过程^[196,307]。业已证实,首先将甲烷高温热解制乙炔更具前途,但该工

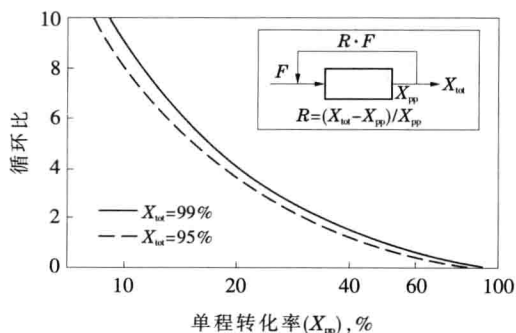


图 1.4 循环比和转化率(单程转化率 5%、选择性 95%时,循环比接近 10,导致因产物分压低而产品难以分离;经 Springer 同意影印^[410])

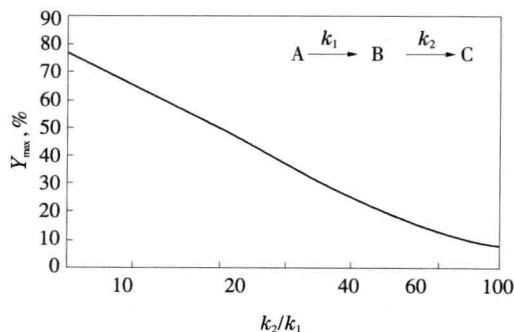


图 1.5 连续反应的活性和最大收率
(经 Springer 同意影印^[410])

艺产物中绝大部分是乙烷(低 ΔP),且 20%以上已经转化的甲烷被氧化生成碳氧化物。在工业条件下,当单程转化率为 24%~35%时, C_2^+ 收率低于 20%。结果,该工艺因流程复杂而告终,这意味着在目前 C_2 烃类选择性低的前提下,氧化耦合工艺缺乏经济性。虽然反应流程相对简单,但图 1.4 后的说明可以解释氧化耦合产率为何无法达到表观产率的原因^[292]。

在贵金属丝网上进行高温、超短停留时间部分催化氧化,发现可将甲烷转化为烯烃和含氧化合物^[206]。这一技术路线的可行性尚有待分析。对于甲烷制烯烃来说,通过甲醇的间接转化路线似乎更具前景(参见 2.6 节)。

甲烷在无氧条件下直接转化制高碳烃在热力学上是不利的。通过碳化物的两步转化规避该限制,但产率目前仍然很低^[279]。

已有关于甲烷直接转化制苯的探索研究^[420],在 600℃接近平衡转化率(12%)时,其选择性可达 70%。

从热力学的观点^[145]分析,合成运输燃料的生产应以从原料至产物的氢含量变化最小(典型值约为 $H/C=2$)为目标。原则上,将天然气转化制取含蜡柴油比生产富芳烃汽油的效率更高,而煤炭通过合成气的间接转化路线似乎不及直接加氢路线有效。但这些理论上的考虑应辅以工艺步骤和相关选择性的分析^[145]。

经由合成气间接转化路线的主要优点是碳效率高。例如,现代化天然气制甲醇工艺的单程转化率可高达 50%,选择性高达 99.9%,碳效率在 95%以上(参见 2.6.2 节)。表 1.1 所列合成气生产过程效率很高,但因流程中涉及转化炉能量交换和废热回收单元,使其成为资本密集型装置,如图 1.6 所示^[413]。

合成气生产单元可能占到大型天然气转化装置总投资的 60%左右。因此人们更加关注蒸汽重整和自热重整工艺的流程优化,以及开发新型合成气生产路线。

1.2 烃类蒸汽重整制合成气

1.2.1 反应和热力学

蒸汽重整是指蒸汽与烃类反应生成

由氢气、一氧化碳、二氧化碳和未转化反应物组成的混合物的过程。二氧化碳可以替代蒸汽作为反应物,重整反应往往伴随有水-气变换反应。

这里的术语“蒸汽重整”,不应与直链烷烃转化制高辛烷值组分(如异构烷烃和芳烃)的催化重整概念相混淆。更好的表达应为“氧解(Oxygenolysis)^[381,389]”,

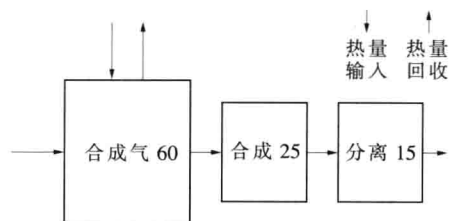


图 1.6 天然气间接转化(数字表示相对投资)^[413](经 Elsevier 同意影印)

因为反应过程涉及利用含氧物质进行 C—H 键和 C—C 键的断裂。

完整的蒸汽重整反应过程见表 1.2:

表 1.2 蒸汽重整反应

反应代号	反应式	$-\Delta H_{298}^{\circ}/(\text{kJ/mol})$
R1	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206
R2	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-165
R3	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	-247
R4	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	41
R5	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow n\text{CO} + (n+0.5m)\text{H}_2$	<0

尽管所有反应都可以描述具体的操作条件,但是从热力学角度看,前 4 个反应中只有两个是独立的,因为其余两个反应可由选定的两个独立反应线性组合建立。催化研究表明,除最后那个高碳烃蒸汽重整反应外,甲烷蒸汽重整生成 CO 的反应和水-气变换反应都是独立的反应。这组反应 (表 1.2 中 R1、R4 和 R5)将在后文中多次引用。

“蒸汽重整”这个术语也用于蒸汽与醇类(甲醇和乙醇)的反应,以及蒸汽与碳化合物或生物质的液相反应(参见 1.4 节)。

表 1.2 中最后一个反应 R5 是费-托合成反应的逆反应,但是高碳烃转化在常规重整温度下是不可逆的。高碳烃会在金属表面上反应生成 C_i 组分或以积炭形式沉积,当温度超过 600~650℃时,催化反应可能伴随有热裂解反应。

符号“ $\leftrightarrow$ ”表示反应是可逆的,即在一个特定的温度下反应不会完全转化。通常认为,只是最后一个反应是不可逆的,所以在出口条件下部分甲烷和蒸汽会残留在混合物中。

合成气生产所需的热量和物料供给,需要利用特定方法计算其质量平衡、热量平衡和化学平衡后得出。

如上表 1.2 所示的反应系统中,为了方便起见,将 25℃(298.15K)下理想气体的焓和自由生成能定义为热力学参比态,以此可以通过计算焓变来直接计算热负荷,而不用区分哪些负荷用于加热,哪些负荷用于反应。

可采用不同的函数表征理想气体的热容或焓,它们都是温度的函数。附录 A 中给出了生成焓的四级多项表达式。为了得到 25℃的生成焓,调整了零级系数。

$$H_j = \sum_{k=1}^5 E_k \cdot T^{k-1} \quad (1.6)$$