

甲烷制氢技术研究进展

李文兵 齐智平

(中国科学院电工研究所)

李文兵等. 甲烷制氢技术研究进展. 天然气工业, 2005; 25(2): 165~168

摘要 氢气是燃料电池的首选燃料, 而用天然气制氢则是化石燃料制氢工艺中最为经济与合理的, 因而以甲烷作原料制备氢气的工艺在当前发挥着重要的作用。为此, 对国内外甲烷制氢技术的研究现状、进展及发展方向等进行了论述; 甲烷水蒸气重整工艺生产技术虽然较为成熟, 但能耗高、生产成本低, 设备投资大; 甲烷催化部分氧化法过程能耗低, 可采用大空速操作, 无需外界供热而可避免使用耐高温的合金钢管反应器, 可采用极其廉价的耐火材料堆砌反应器, 使装置的固定投资明显降低, 但尚未见到该技术工业化的相关报道; 甲烷自热重整工艺是一种新型制氢方法, 其基本原理是在反应器中耦合了放热的甲烷部分氧化反应和强吸热的甲烷水蒸气重整反应, 反应体系本身可实现自供热; 甲烷绝热转化制氢的原理是将甲烷经高温催化后分解为氢和碳, 这是连接化石燃料和可再生能源之间的过渡工艺过程。

关键词 甲烷 制取 氢 自热重整 催化 部分氧化 绝热转化 技术 现状 发展

一、甲烷制氢的主要反应

以甲烷为原料制备氢气主要通过以下 2 种方法^[1~7]。一种是通过首先制备合成气(H₂ 和 CO 的混合气), 然后再得到氢气; 另一种则是通过甲烷的直接分解来得到氢气。上述方法都需要首先活化甲烷分子, 由于甲烷分子惰性很强, 其反应条件十分苛刻。尽管在温度低于 700 K 时, 甲烷就可以生成合成气, 但只有在高于 1100 K 的温度下, 才能得到高产率的氢气。

在甲烷制氢的反应中, 有 3 步最重要的反应: 甲烷的水蒸气重整、水气置换反应和甲烷的部分氧化。水蒸气重整是个强吸热反应, 而水气置换反应、部分氧化则是温和的放热反应。反应方程如下:



$$\Delta H_{298\text{K}} = +205.7 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -41 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -35.5 \text{ kJ/mol}$$

主要副反应是积碳的生成。碳沉积主要来自 CO、CO₂、CH₄ 的分解反应, 反应方程如下:



$$\Delta H_{298\text{K}} = -172.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = 74.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{298\text{K}} = -175.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应(1)、(2)和(3)包含的重整反应有以下 3 种: 传统的甲烷水蒸气重整(SRM), 反应(1)、(2); 甲烷部分氧化法(POM), 反应(3); 甲烷自热重整(ATR), 反应(1)、(2)、(3)。甲烷直接分解的绝热转化制氢主要是发生反应(5)。以下分别对甲烷的水蒸气重整、部分氧化、自热催化重整和绝热转化制氢研究进展进行分析。

二、甲烷水蒸气重整制氢

SRM 自 1926 年第一次应用至今, 经过近 80 年的工艺改进, 是目前工业上天然气制氢应用最广泛的方法^[8]。传统的 SRM 过程包括: 原料的预热和预处理, 重整, 水气置换(包括高温和低温转换), CO 的除去和甲烷化。该工艺流程如图 1 所示。

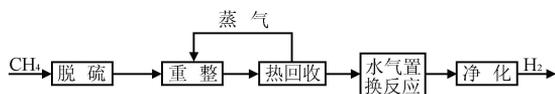


图 1 SRM 工艺流程图

作者简介: 李文兵, 中国科学院电工所博士后, 主要从事电化学方面的研究。地址: (100080) 北京中关村北二条 6 号中科院电工研究所前沿部。电话: (010) 62542032。E-mail: wbl@mail.iee.ac.cn

甲烷水蒸气重整反应是一个强吸热反应,反应所需要的热量由天然气的燃烧供给。重整反应要求在高温下进行,温度维持在 $750\sim 920\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应压力通常在 $2\sim 3\text{ MPa}$,而催化剂一般采用 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。为了防止甲烷蒸气转化过程析出碳,通常在催化剂里加入一定量的钾或碱土金属(镁,钙),加速碳从催化剂表面除去,同时反应进料中采用过量的水蒸气。工业过程中的水蒸气和甲烷的摩尔比(简称气碳比)一般为 $3\sim 5$,生成的 H_2 与 CO 之比约为3。甲烷蒸气转化制得的合成气,进入水气置换反应器,经过高温变换反应将把 CO 转化为二氧化碳和额外的氢气,提高氢气产率^[9]。

由于在甲烷水蒸气重整制氢过程中,反应需要吸收大量的热,使制氢过程的能耗很高,仅燃料成本就占总生产成本的50%以上,而且反应需要在昂贵的耐高温不锈钢管制作的反应器内进行。同时,因为水蒸气重整反应速度慢,所以该过程单位体积的制氢能力较低,通常需要建造大规模装置,投资高。考虑到氢气的应用越来越广泛,特别是在未来能源领域中的应用,市场需求量将急剧增加,甲烷水蒸气重整制氢工艺技术从经济上还不能满足未来大规模制氢的要求,因此迫切需要开发新的工艺过程。

三、甲烷催化部分氧化法

POM是一个轻放热反应,由于反应速率比水蒸气重整反应快 $1\sim 2$ 个数量级,而且生成的 CO/H_2 为 $1:2$,是费托合成制甲醇和高级醇的理想 CO/H_2 配比^[10]。因此,甲烷催化部分氧化法制氢自20世纪90年代以来引起广泛关注,先后有3篇文章在《Nature》和《Science》上发表^[11]。

同传统的SRM相比,POM过程能耗低,可采用大空速操作。同时,由于POM可以实现自热反应,无需外界供热而可避免使用耐高温的合金钢管反应器,而采用廉价的耐火材料堆砌反应器,使装置的固定投资明显降低。因此,从国内外发展的情况来看,甲烷催化部分氧化制氢近十多年来得到较大发展,相关的研究工作很多^[12~14],但迄今为止,还没有见到该技术工业化的相关报道。经过分析,发现POM存在以下问题。

- (1) 通常需要采用纯氧,要解决廉价氧的来源。
- (2) 催化剂床层的局部过热。
- (3) 所采用催化材料的反应稳定性问题。
- (4) 操作体系有爆炸的潜在危险,需要注意安全性问题。

为了实现POM的工业化,逐步解决上述问题是该技术研究的关键所在。由于POM制氢需采用大量纯氧而增加了昂贵的空分装置投资和制氧成本。为此美国能源部已投入8600万美元,重点研究一种新工艺,该工艺采用高温无机陶瓷透氧膜作为甲烷催化部分氧化的反应器,将廉价的制氧过程与POM制氢结合^[15]。通过初步的技术经济评估,结果表明:同常规生产过程相比,此工艺的装置投资将降低约25%,总的生产成本至少降低30%。在我国,为了解决POM中的难题,南京化工大学、中国科学技术大学和中国科学院大连化学物理研究所等也开展了类似的研究工作,所制备的透氧膜材料,在氧透量和稳定性上均能基本满足应用的要求,同时可以降低生产成本。

POM催化剂种类很多,包括贵金属、非贵金属及其混合物。从催化剂性能和价格等方面综合考虑,非贵金属的Ni催化剂应用最多^[16,17]。工业上Ni催化剂的载体主要是耐高温氧化物,如氧化铝、氧化镁或混合陶瓷。当前,对POM的研究主要集中在部分氧化反应器上,综合考虑催化剂的最大活性、反应器内的传热及反应器本身的机械稳定性等。

图2给出了甲烷催化部分氧化制氢所正在研究的几种反应器^[18]。

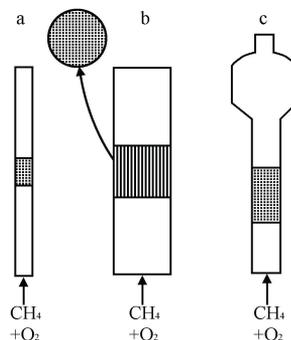


图2 甲烷催化部分氧化反应器示意图
a.固定床反应器;b.蜂窝反应器;c.流化床反应器

图2a是一种固定床反应器。典型的固定床反应器是直径 $2\sim 6\text{ mm}$ 的石英管,反应温度为 $1070\sim 1270\text{ K}$, 1 atm ($1\text{ atm}=0.101325\text{ MPa}$),装有 $20\sim 80\text{ g Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。这种反应器的结构使得其不仅可以在绝热条件下工作,而且还可以周期性地逆流工作,因此可以达到较高温度。甲烷刚与催化剂接触时,一部分 CH_4 充分燃烧,此时温度可达 1220 K ,再深入催化剂内部,未反应的 CH_4 与 H_2O 和 CO_2 重整,最后生成氢气。在接触时间为 0.25 s

时,甲烷的转化率即可达 85% 以上, H_2 和 CO 的选择性分别为 75%~85% 和 75%~95%。

图 2b 是一种蜂窝状反应器。该反应器内的催化剂结构为多孔状或蜂窝状,反应器外部是直径 10~20 mm 的石英管,催化剂床层由氧化铝等耐热材料挤压成型。蜂窝状反应器最先由 Korchnak 等用于甲烷氧化。它要求原料气进口的温度要求不能低于混合气体自燃温度。蜂窝状催化剂的表面积与体积比为 $20\sim 40\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。

图 2c 是一种流化床反应器。流化床反应器外观是一个上粗下细的石英管,催化剂粒径在 $80\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 。由于 POM 反应过程是一个放热过程,需要谨慎操作,避免甲烷与氧气混合比例达到爆炸极限。流化床反应器与固定床反应器相比有着明显的优点,在流化床内进行反应,因为混合气体在翻腾的催化剂里可以充分与催化剂接触,不仅可以使热量及时传递,而且反应会更加完全。同时流化床内的压降比同尺寸同空速固定床内的压降低,可以降低体系的操作费用。

四、甲烷自热重整

当前,ATR 是一种新型制氢方法,在国际上受到极大关注,其基本原理是在反应器中耦合了放热的 POM 反应和强吸热的 SRM 反应,反应体系本身可实现自供热^[19]。该工艺同 SRM 工艺相比,变外供热为自供热,反应热量利用较为合理,既可限制反应器内的高温,同时又降低了体系的能耗。但由于 ATR 反应过程中,强放热反应和强吸热反应分步进行,因此反应器仍需耐高温的不锈钢管做反应器;另外,同单纯的 SRM 过程相同,ATR 工艺控速步骤依然是反应过程中的慢速水蒸气重整反应。这样就使 ATR 反应过程具有装置投资较高,生产能力较低的缺点,但具有生产成本较低的优点。

ATR 装置如图 3 所示。反应器的上部是一个燃烧室,用于甲烷的部分氧化,同时甲烷的水蒸气重整在下部进行。这个反应器最恰当的设计是上部燃烧提供下部热量。燃烧室的工作压力预计高于 1.2 MPa(在 2200 K)。对于燃烧室,最主要的要求是提高反应气体,包括水蒸气、甲烷、氧气的混合均匀度,不发生结碳,耐火墙的低温和输出气体有恒定的流量和温度。选择高压和恰当的 H_2O/C 和 H_2/C 比例是抑制结炭的重要环节。反应器底部装有高性能的催化剂,用于 SRM 反应和水气转化反应。反应器的几何形状因为影响反应气的流动,所以对压力

的增加产生较大影响。

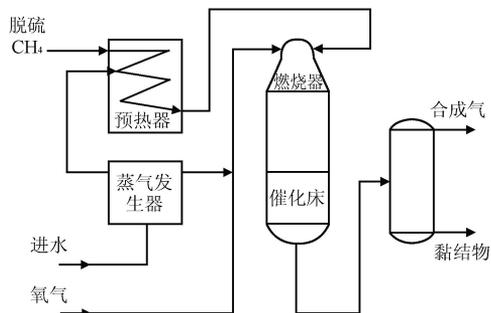


图 3 ATR 装置示意图

体系中 H_2O/CH_4 和 O_2/CH_4 是 ATR 反应过程的关键。Cavallaro 等研究了 H_2O/CH_4 的比例、流速、温度对制氢的影响和结碳条件的限制。研究表明, H_2O/CH_4 的增加有利于生成更多的氢气。当 SRM 反应进行时,氧气量变大会使甲烷氧化成为主要反应,导致氢气产率较低。

O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 的比值对反应的动力学平衡有着重要的影响。因为 ATR 是由 POM 和 SRM 两部分组成,一个是吸热反应,另一个是放热反应,结合后存在着一个新的热力学平衡,从而决定了反应温度。而这个热力学平衡又是由原料气中 O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 的比例所决定的。所以需要掌握最佳的 O_2/CH_4 和 H_2O/CH_4 的关系,得到最多的 H_2 量,最少的 CO 量和碳沉积量,从而实现体系最大的经济性。

五、甲烷绝热转化制氢

SRM、POM、ATR 等在生成氢气的同时,不可避免地会产生大量的 CO 。而且,为了避免燃料电池的催化剂中毒,通常必须使 H_2 中 CO 浓度小于 20 ppm,但从氢气中除去 CO 不仅会使反应复杂化,对整个过程的经济性也不利。因此,目前正在探索其他无 CO 生成的制氢方法,直接由甲烷绝热转化制氢不失为一种新的选择。甲烷直接裂解作为甲烷均相反应已经被广泛研究,而作为制纯氢的方法却不太被重视。甲烷绝热转化制氢是甲烷经高温催化分解为氢和碳,该过程不产生二氧化碳,是连接化石燃料和可再生能源之间的过渡工艺过程^[20]。甲烷绝热转化反应是温和的吸热反应,生成 H_2 所要消耗的能量为 37.8 kJ/mol ,小于 SRM 反应生成 H_2 所要消耗的能量 (63.3 kJ/mol)。此反应需要的能量小于甲烷燃烧放出热量的 10%。因此反应不需要水气置换过程和 CO_2 除去过程,大大简化了反应过程。而且

此反应的主产物是氢气,副产物为纯碳。该工艺具有流程短和操作单元简单的优点,可明显降低小规模现场制氢装置投资和制氢成本。尽管甲烷绝热转化制氢在国内外均开展了大量研究工作,但该过程欲获得大规模工业化应用,其关键问题是所产生的碳能够具有特定的重要用途和广阔的市场前景。否则,若大量氢所副产的碳不能得到很好应用,必将限制其规模的扩大,增加该工艺的操作成本。

六、总 结

本文全面介绍了甲烷制氢气的各种方法,分析了各方法所存在的优缺点。其中 SRM 作为当前工业应用的制氢方法,存在着能耗高、投资大等缺点。而 POM、ATR 和甲烷绝热转化等方法制氢,尽管各有优点,但相对来说,各工艺的研究时间不长,还不够完善,有许多问题还需要进一步研究解决,才能实现工业化。今后,可以采取优化反应器的结构和组成,研发活性更高、选择性更好、寿命更长、更经济的催化剂体系,从而实现更经济地制氢。

参 考 文 献

- 1 K Ledjeff-Hey, J Roses. CO₂-scrubbing and methanation as purification system for PEFC. *Journal of Power Sources*, 2000; 86: 556
- 2 A L Dicks. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. *Journal of Power Sources*, 1996; 61: 113
- 3 L F Brown. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001; 26: 381
- 4 V Recupero, L Pino, R D Leonardo, M Lagana, G Maggio. Hydrogen generator, via catalytic partial oxidation of methane for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 1998; 71: 208
- 5 D Z Megede. Fuel processors for fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 2002; 106: 35
- 6 张抗. 中国天然气发展的战略观. *天然气工业*, 2001; 22(4): 1
- 7 李春义, 余长春, 沈师孔. 不同压力下 Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄ 部分氧化制合成气反应比较. *燃料化学学报*, 2001; 29(2): 111
- 8 J Zhu, D Zhang, K D King. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, 2001; 80: 899
- 9 李瑛, 王林山. 燃料电池. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 10 代小平, 余长春, 沈师孔. 费-托合成制液态烃研究进展. *化学进展*, 2000; 12(3): 288
- 11 A T Ashcroft, A K Cheetham, J S Ford *et al.* Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts. *Nature*, 1990; 344(6264): 319
- 12 路勇, 邓存, 丁雪加等. Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气. *催化学报*, 1996; 17(1): 28
- 13 A L Larentis, N S de Resende, V M M Salim, J C Pinto. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. *Applied Catalysis*, 2001; 215: 211—224
- 14 滕云, 陈跃强. 助剂对甲烷部分氧化催化剂 Ni/Al₂O₃ 催化性能的影响. *化学研究与应用*, 2003; 15(1): 58
- 15 季亚英, 李文列. 流化床甲烷部分氧化制合成气 Ni 催化剂及助剂 La 的作用. *分子催化*, 2001; 15(1): 37
- 16 R J Berger, G B Marin, J C Schouten. Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Chemical Engineering Science*, 2001; 56: 48—49
- 17 路勇, 沈师孔. 甲烷催化部分氧化制合成气研究新进展. *石油与天然气化工*, 1997; 26(1): 6
- 18 许珊, 王晓来, 赵睿. 甲烷催化制氢气的研究进展. *化学进展*, 2003; 15(2): 141
- 19 A Pinto. USP 4750986, 1988
- 20 Muradov N Z. How to produce hydrogen from fossil fuel without CO₂ emission. *Int J Hydrogen Energy*, 1993; 18(3): 211

(修改回稿日期 2004-12-03 编辑 居维清)