

二氧化碳重整甲烷制合成气研究进展 及经济性探讨

李庆勋, 刘晓彤, 刘克峰, 肖海成, 孔繁华

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 100195)

摘要:对于含 CO₂ 的天然气、煤层气、焦炉气和沼气, 通过蒸汽重整和 CO₂ 重整结合, 可消耗 CO₂, 降低生产成本和能耗, 还能制备用于甲醇合成和费托合成的原料气 (H₂/CO = 2), 具有较好的经济与环保效益。本文对 CO₂ 重整甲烷制合成气催化剂及工艺反应条件研究进行了综述, 并对其工业应用的经济性进行了探讨。

关键词:二氧化碳; 甲烷; 合成气; 重整; 催化剂; 反应条件; 经济性

中图分类号: TE646; TQ203.2; TQ9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)02-0005-04

Progress and economic analysis of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas

LI Qing-xun, LIU Xiao-tong, LIU Ke-feng, XIAO Hai-cheng, KONG Fan-hua
(Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 100195, China)

Abstract: Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas can be used for the preparation of syngas H₂/CO = 1 for carbonyl synthesis and adjusting H₂/CO ratio of syngas. For CO₂-containing natural gas, coal bed methane, coke oven gas and biogas, the consumption of CO₂ and reduction of production costs and energy can be achieved through a combination of steam reforming and CO₂ reforming to H₂/CO = 2 syngas for methanol synthesis and Fischer-Tropsch synthesis, which has good economic and environmental benefits. In this paper, the catalysts and reaction conditions are reviewed. The economic analysis is discussed for the industry production.

Key words: carbon dioxide; methane; syngas; reforming; catalyst; reaction conditions; economic analysis

化石燃料的大量使用导致大气中二氧化碳 (CO₂) 含量逐年上升, 温室效应越来越严重。据全球碳计划数据显示, 2013 年全球化石燃料燃烧产生的二氧化碳排放量达到 360 亿 t^[1], 上世纪 90 年代以来中国二氧化碳排放总量及人均排放量呈现快速增长态势。作为导致温室效应的主要气体, 二氧化碳减排和合理利用已经成为全球性课题。二氧化碳减排不再单纯是一种道义和社会责任, 其综合利用已经具有显著经济效益。二氧化碳重整甲烷制合成气是一条很有发展前景的二氧化碳利用技术路线, 当 H₂/CO 在 0~0.9 时, CH₄-CO₂ 转化成本最低, 传统的 CH₄-CO₂ 重整制得的合成气中 H₂/CO 比一般 >3.0, 不适合羰基合成和生产含氧有机化合物的原料, 二氧化碳部分代替水与甲烷发生重整反应, 可降低生产成本和能耗, 制得适合费托合成与甲醇生产的合成气。因此, 该技术对于环保与资源利用具有重大战略意义, 其研究工作受到众多研究者关注^[2-6]。

本文从催化剂研发和工艺条件探索两方面对二氧化碳重整甲烷制合成气进行综述, 并对二氧化碳

重整甲烷制合成气大规模应用的可能性进行探讨。

1 二氧化碳重整甲烷催化剂

CO₂-CH₄ 重整催化剂的活性组分主要是 Ni、Co 等过渡金属和 Pd、Pt、Rh、Ru 等贵金属, 载体主要是耐高温的 Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂、SiO₂ 等氧化物, 助剂主要是碱金属和碱土金属氧化物为主, 如 K₂O、MgO 和 CaO, 还有部分稀土金属氧化物, 如 CeO₂、La₂O₃ 等, 下文对活性组分、载体和助剂对重整反应的影响逐一进行分析。

1.1 金属活性组分

贵金属价格昂贵, 研究者更多关注的是非贵金属 (Ni、Co、Cu) 催化剂对 CO₂-CH₄ 重整反应的影响, 尤其是负载型 Ni 基催化剂和 Co 基催化剂。

Bradford 等^[7] 研究发现Ⅷ族过渡金属元素催化剂对 CO₂-CH₄ 转化制合成气有催化作用, 其中贵金属 Rh、Ru 等催化性能最好, 具有最高转化活性, Pd、Pt 次之。Ni、Co、Fe 也具有较高催化活性, 其催化活性顺序为 Ni > Co > Fe > Cu > Pt。Rezaei 等^[8] 发现负载在 Al₂O₃ 上 Ru 和 Rh 催化剂能够生成 C_α, 因

此这两种贵金属催化剂选择性和活性高于其他贵金属,并指出 Pd 金属催化活性和稳定性不及其他贵金属的原因是其表面有积炭生成和晶粒烧结。

Moniri 等^[9]研究 Ni/ α -Al₂O₃ 催化剂在 600 ~ 900℃ 催化重整 CO₂-CH₄ 制合成气时,指出金属 Ni 负载量 5% 时活性最好, Ni 负载量超过 5% 导致镍在载体表面分散性变差。其他研究者^[10-11]也发现镍负载量存在最佳值,徐恒泳等^[18]指出镍含量达到或超过最佳值时催化剂活性基本保持不变,当镍含量达到某一更高数值时,催化剂在反应过程中极易粉碎,明显积炭。

陈荣娟等^[12]研究不同 Co 添加量的 Ni-Co/BaTiO₃ 双金属催化剂,发现 Ni、Co 质量负载均为 5.0% 的 Ni-Co/BaTiO₃ 催化剂活性最好, Ni-Co/BaTiO₃ 双金属催化剂催化活性更高, Ni 和 Co 之间产生的协同作用、相互促进使催化剂抗积炭性能明显增强。Xiao 等^[13]发现钨金属有利于提高 Ni 催化剂稳定性和抗积炭能力,添加合适量的钨金属, Ni 催化剂的反应活性接近负载型贵金属催化剂。Foo 等^[14]指出过渡金属 Co、Cu、Fe 能够与活性组分之间发生协同作用而明显提高催化剂的活性。

1.2 载体的影响

纪敏等^[15]发现在不同酸碱性的 γ -Al₂O₃、MgO、SiO₂ 载体上的镍催化剂上,催化剂表面酸碱性不是影响重整反应活性和积炭量的主要原因,而是金属 Ni 表面分散度金属以及 Ni 与载体之间相互作用的强弱,相互作用越强,催化剂越难还原,还原后金属在表面的分散度越高,在反应过程中的抗烧结能力越强,有利于提高催化剂在重整反应中的活性与稳定性。

研究者对新型载体在 CO₂-CH₄ 重整反应中的应用也有研究,田宏等^[16]指出 MCM-41 是一种很好的载体,在低温高空速下具有较高的催化活性,但 Ni/MCM-41 催化剂在反应过程中所产生的微量水

可能导致中孔分子筛骨架倒塌,从而导致催化剂失活。张美丽等^[17]发现 Ni/SBA-15 催化剂具有很高的 CH₄ 和 CO₂ 转化率, 12.5% Ni/SBA-15 催化剂在 800℃ 反应 600 h 后活性没有下降,高温条件下, SBA-15 的介孔结构也没有遭到破坏,分子筛的孔壁能有效阻止活性组分 Ni 的团聚。

1.3 助剂影响

助剂对催化剂表面酸碱性和 Ni 金属电子云分布有直接影响,并进一步影响催化剂的反应活性和积炭性能,因此成为研究热点。徐龙伢等^[18]研究发现 K₂O 助剂可改善催化剂 CO₂-CH₄ 重整制合成气的反应性能, K₂O 和 La₂O₃ 有利于提高 Ni 催化剂的低碳烷烃和 CO₂ 转化率、提高合成气收率,而且具有抑制积炭作用。路勇等^[11]发现少量 MgO、La₂O₃ 可以改善催化剂的稳定性和抗积炭能力,催化剂失活的主要原因之一是 Ni 微晶在反应过程中烧结长大, Ni/MgO 催化剂中 MgNiO₂ 晶相的生成和 MgO 本身在结构上减缓了 Ni 微晶的长大。

宫丽红等^[19]发现 CeO₂ 能够抑制甲烷脱氢积炭反应,增加催化剂表面炭的活性,提高 CO₂ 的消炭能力,加入 CeO₂ 和 MgO 助剂后,能够提高 Ni 的分散度,从而使催化剂活性、选择性、抗积炭性和稳定性都提高。杨咏来等^[20]发现 Ni 金属与半导体氧化物 CeO₂ 之间存在金属-半导体相互作用,添加 CeO₂ 可以提高活性原子 Ni⁰ 的 d 电子密度,抑制 CH₄ 分子的 C-H 电子向 d 轨道迁移,降低 CH₄ 裂解积炭活性,同时加强 Ni 原子 d 轨道向 CO₂ 空反键轨道的电子迁移,提高 CO₂ 的消炭活性,改善 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂的抗积炭性能。

杨雅仙等^[21]发现添加 MgO 能在 γ -Al₂O₃ 表面形成 MgAl₂O₄ 尖晶石,分散催化剂表面活性组分,避免 NiAl₂O₄ 尖晶石形成, MgO 添加量为 10% 反应效果最好。申曙光等^[22]研究发现碱金属氧化物 CaO 能削弱 Ni₂Al₂O₄ 特征峰,催化剂还原性和分散

设想[J]. 石油化工设备, 2009, 38(6): 45-49.

[24] 王婷, 玄文博, 周利剑, 等. 油气管道失效数据库现状分析与展望[A]. CIPIC 2013 中国国际管道会议论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 2013: 206-208.

[25] Langseth H, Haugen K, Sandtorv H. Analysis of OREDA data for maintenance optimizations[OL]. http://www.idi.ntnu.no/~helgel/papers/Langseth_Haugen_SandtorvRESS98.

[26] 何江. 基于信息融合的民用飞机可靠性数据分析方法研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.

[27] 宋贵宝, 张峰伟. 基于信息融合技术的多阶段可靠性评估方法研究[J]. 舰船电子工程, 2014, 34(2): 41-43. ■

(上接第 4 页)

[21] Hossam A Gabbar Hiroyuki Yamashita, Kazuhiko Suzuki, Yukiyasu Shimada. Computer-aided RCM-based plant maintenance management system[J]. Robotics and Computer-Integrated Manufacturing, 2003, 5(19): 449-458.

[22] Hossam A Gabbar, Kazuhiko Suzuki, Yukiyasu Shimada. Design considerations of computer-aided RCM-based plant maintenance management system[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2001, (6): 859-864.

[23] 朱建新, 陈学东, 艾志斌, 等. 我国石化装置风险管理体系建设

性得到提升。

1.4 积炭

CH_4 - CO_2 重整过程比 CH_4 - H_2O 重整更易发生积炭,进而导致催化剂失活,因此众多研究者对催化剂表面积炭进行了大量研究。陈萍等^[23]发现Ni催化剂失活时,催化剂表面沉积覆盖笼状炭(包括石墨态和无定型态)是催化剂失活主要原因,须状炭对催化剂活性基本没有影响。余长春等^[24]发现催化剂表面由 CH_4 分解生成的积炭活性较好,易与 CO_2 反应生成产物 CO ,由 CO 歧化形成的积炭活性较低,可能是导致镍催化剂失活的表面炭物种。Goula等^[25]指出积炭的来源与载体酸碱性有关,在强酸性载体上积炭可能主要来自 CO_2 。

许峥等^[26]指出 CO_2 与 CH_4 有不同活性中心, CO_2 不改变 CH_4 活化积炭的本质,但 CO_2 能及时将表面含碳物种转化为 CO 而降低积炭速率, CO_2 能消去活泼的须状炭,但不易消去惰性的石墨碳。陈吉祥等^[27]发现催化剂积炭主要发生在反应初期,反应温度越高,到达积炭量相对稳定期所需要的时间越短。

1.5 催化剂制备方法

催化剂制备方法对催化剂活性和表面积炭也有影响,许峥等^[28]发现采用溶胶-凝胶法和超临界干燥技术制备的超细二元和三元气凝胶超细催化剂表面积高、孔隙率高,而且孔径结构可控、组分之间的相互作用强,较低温度下即可形成 NiAl_2O_4 尖晶石结构,吸附能力强,有利于发挥助剂的改善调节作用,满足 CH_4 - CO_2 重整反应对催化剂的要求,并指出 MgO 、 La_2O_3 、 CeO_2 助剂添加顺序^[18]对催化剂性能也有影响,先浸Ni后浸Mg制备的催化剂有较高的 CH_4 转化率,但抗积炭能力远不如先浸Mg的催化剂。

2 二氧化碳重整甲烷工艺

CH_4 - CO_2 重整制合成气的反应温度、压力以及 O_2 、 H_2O 都会影响重整反应及反应产物,开发此工艺可以拓宽沼气、焦炉气等以 CH_4 和 CO_2 为主要组分气体的工业用途。崔隆起等^[29]指出沼气中 CH_4 为40%~70%, CO_2 含量为30%~60%,提高反应温度有利于提高 CH_4 和 CO_2 的转化率,随着温度的继续升高 CH_4 全部转化, CO_2 的转化率明显增加。焦炉煤气中氢气不利于甲烷转化,但有利于二氧化碳转化^[30],对于焦炉煤气三重重整,二段工艺比非催化工艺和催化工艺更节约催化剂和能量^[22]。

3 技术经济性分析

天然气低压法甲醇合成生产技术能耗低,已成为世界甲醇生产技术的首选。甲醇生产成本受装置建设规模影响很大,规模越大的装置生产成本越低,低压法工艺以Davy公司、Haldor-Topsøe、鲁奇公司为代表。英国ICI(即现在英国Davy公司)和德国Lurgi公司开发的低压法技术已占据国外70%以上的市场份额,代表了当今世界甲醇合成技术的最高水平。本文以中海油化学(Davy工艺)的2500 t/d的甲醇装置进行技术经济分析,以了解国内目前水平的投资及利润回报情况。

3.1 装置项目概况

海南东方80万t/a甲醇装置采用高含二氧化碳的天然气(海上气田)制甲醇,二氧化碳体积分数为20%~30%,甲醇吨生产成本1000元左右。80万t/a甲醇装置由中海化学公司投资兴建,主要利用位于莺歌海盆地的乐东22-1和15-1两个天然气气田的天然气作燃料和原料。乐东气田的天然气 CO_2 含量高、热值低,用于甲醇生产,没有一段蒸汽转化工艺碳少氢多的弊端,无需补碳,天然气中的二氧化碳被转化为产品。

3.2 原材料及辅料成本

甲醇生产用到的原料主要为天然气,占到了原辅材料成本的97.8%,其他为催化剂和其他化学药品,占比很小。该装置每生产1t甲醇要消耗1363.2 m³的天然气(甲烷含量为70%左右),从天然气的消耗来看是比较高的,其他装置天然气(甲烷含量为95%左右)消耗仅有900~1150 m³,但中海油东方的天然气中 CO_2 的含量高达25%左右,用这种天然气生产甲醇有一定优势,得到的合成气产物正好达到氢碳比2.00~2.05,不用再外加 CO_2 。中海油天然气中含有 CO_2 热值低,所以其单价也仅有0.66元/m³,远低于国内市场价格。综合对比来看,该装置天然气单位消耗成本为899.7元/t,在国内装置中还是比较低的。

3.3 CO_2 消耗量

一般的天然气制甲醇装置吨甲醇耗天然气1000 m³,由于其中含 CO_2 非常少,因此要添加一定量的 CO_2 。而中海油天然气中 CO_2 的体积分数高达20%~25%,因此不再需要外来的 CO_2 ,则需要耗用1363 m³天然气,这样吨甲醇耗用的 CO_2 为340.8 m³,装置按年运行8000 h计算耗 CO_2 为28402.3万m³,与用作电厂燃料相比,温室气体 CO_2 排放量少,每

亿立方米天然气可少排放 14 万 t CO₂, 每年少排放达 250 万 t CO₂。

4 结语

(1) 目前纯二氧化碳和甲烷重整制合成气的大规模工业装置还未见报道, 工业上为了降低合成气的 H₂/CO 比, 可采用在蒸汽重整原料中加入部分 CO₂, 使蒸汽重整和 CO₂ 重整同时进行, 通常称“蒸汽重整补碳工艺”。

(2) 对于合适的原料: 如富含 CO₂ 的天然气、焦炉气(氢、甲烷、CO₂ 含量较高)、沼气(甲烷、CO₂ 含量较高)和煤层气(CO₂ 含量较高)等, 采用二氧化碳和水蒸气与甲烷重整制取富 CO 合成气与现有水蒸气重整制合成气工艺相比, 在能耗和天然气消耗量上均有一定优势。

(3) 二氧化碳重整甲烷制合成气工艺目前仍处于实验室研究阶段, 催化剂开发是重中之重, 廉价、稳定的催化剂是甲烷-二氧化碳重整制合成气能够工业化的关键。

参考文献

- [1] 周凯. 2013 年全球碳排放量将创记录[N]. 中国青年报, 2013-11-21(4).
- [2] Ashcroft A T, Cheethara A K, Green M L H, *et al.* Partial oxidation of methane to synthesis gas using dioxide[J]. *Nature*, 1991, 352: 225-226.
- [3] 方向晨, 张志智, 张喜文. CO₂ 的化工利用技术展望[J]. *当代化工*, 2011, 40(3): 221-231.
- [4] 魏伟, 孙予罕, 闻霞, 等. 二氧化碳资源化利用的机遇与挑战[J]. *化工进展*, 2011, 30(1): 216-224.
- [5] Al-Fatish A S A, Ibrahim A A, Fakeeha A H, *et al.* Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364(1/2): 150-155.
- [6] Zhang G J, Dong Y, Feng M R, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ in coke oven gas over coal char catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 56(3): 519-523.
- [7] Bradford M C J, Vannice M A. CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1999, 41(1): 11-42.
- [8] Rezaei M, Alavi S M, Sahebdelfar S, *et al.* Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalyst[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2006, 15(4): 327-334.
- [9] Moniri A, Alavi S M, Rezaei M. Syngas production by combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19(6): 638-641.
- [10] 徐恒泳, 孙希贤, 范业梅, 等. 甲烷、二氧化碳转化制合成气的研究. I. 催化剂及其催化性能[J]. *石油化工*, 1992, 21(3): 147-152.
- [11] 路勇, 余长春, 丁雪加, 等. 负载型镍金属催化剂上甲烷与二氧化碳重整制合成气[J]. *催化学报*, 1996, 17(3): 212-216.
- [12] 陈荣娟, 黎先财, 杨沂凤, 等. BaTiO₃ 负载 Ni-Co 双金属催化剂催化 CH₄/CO₂ 重整反应[J]. *天然气化工*, 2007, 32(4): 20-23, 26.
- [13] Xiao T C, Thomas S, Andrew P E Y, *et al.* Tungsten promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas[J]. *Chem Res Chinese U*, 2004, 20(4): 470-477.
- [14] Foo S Y, Cheng C K, Nguyen T H, *et al.* Oxidative CO₂ reforming of methane on alumina-supported Co-Ni catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 10450-10458.
- [15] 纪敏, 周美娟, 毕颖丽, 等. Ni/ γ -Al₂O₃, Ni/MgO, Ni/SiO₂ 催化剂上甲烷与二氧化碳重整反应的研究[J]. *分子催化*, 1997, 11(1): 6-12.
- [16] 田宏, 王晓来, 柳海涛. Ni/MCM-41 催化剂上 CH₄-CO₂ 重整反应的初步研究[J]. *天然气化工*, 2002, 27(12): 13-15.
- [17] 张美丽, 季生福, 胡林华, 等. 高稳定性 Ni/SBA-15 催化剂的结构特征及其对二氧化碳重整甲烷反应的催化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27(9): 777-782.
- [18] 徐龙伢, 王清遐, 林励吾. K-Ni-La/Si-2 催化剂用于天然气与二氧化碳重整制合成气的研究[J]. *石油与天然气化工*, 1998, 27(1): 7-9.
- [19] 史克英, 宫丽红, 商永臣, 等. 工业低镍催化剂上天然气-CO₂-水蒸气和氧气转化制备合成气的研究[J]. *天然气化工*, 2001, 26(5): 8-11.
- [20] 杨咏来, 徐恒泳, 李文钊. Ni/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂上 CH₄-CO₂ 转化积炭性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(11): 2112-2116.
- [21] 杨雅仙, 秦大伟, 谢辉. MgO 改性 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷重整制合成气研究[J]. *天然气化工*, 2012, 37(6): 40-43, 62.
- [22] 申曙光, 李安琪, 陈攀攀, 等. 焦炉煤气三重重整制合成气的工艺比较及催化剂改性[J]. *现代化工*, 2013, 33(5): 61-65.
- [23] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. CH₄-CO₂ 重整制合成气 Ni 基催化剂的失活研究[J]. *天然气化工*, 1997, 32(1): 12-15.
- [24] 余长春, 沈师孔. Ni/Al₂O₃ 催化剂上 CH₄/CO₂ 重整反应积炭的研究[J]. *物理化学学报*, 1997, 10(3): 233-236.
- [25] Goula M A, Lemonidou A A, Efstathiou A M J. Characterization of carbonaceous species formed during reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO-Al₂O₃ catalysts studied by various transient techniques [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161: 626-640.
- [26] 许峥, 张懿, 张继炎. Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CH₄-CO₂ 重整体系中积炭-消碳的研究[J]. *催化学报*, 2001, 22(1): 18-22.
- [27] 陈吉祥, 王日杰, 李玉敏, 等. 镍基气凝胶催化 CH₄-CO₂ 重整制取合成气反应的研究. III. 影响催化剂积炭性能因素的探讨[J]. *燃料化学学报*, 2002, 30(5): 448-453.
- [28] 许峥, 张懿, 张继炎, 等. 甲烷二氧化碳重整制合成气的镍基催化剂性能. I. 制备方法对催化剂结构和还原性能的影响[J]. *催化学报*, 2000, 21(3): 234-238.
- [29] 崔隆起, 周红军, 周广林. 沼气重整制合成气技术可行性探讨[J]. *可再生能源*, 2011, 29(2): 125-129.
- [30] Bermadez J M, Fidalgo B, Arenillas A, *et al.* CO₂ reforming of coke oven gas over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst to produce syngas for methanol synthesis[J]. *Fuel*, 2012, 94: 197-203. ■