

甲烷二氧化碳重整反应浅析

高凤

内蒙古科技大学

[摘要]首先对甲烷重整工艺进行介绍,详细讲解重整反应的催化剂种类、特征、优缺点。从工作原理、反应器结构、生产效率等方面分析了各反应器的优劣势。简述了甲烷二氧化碳重整反应反应物来源、特点;生成物的前景,利用价值。并对甲烷二氧化碳重整技术意义进行了分析与展望。

[关键词]甲烷;二氧化碳;重整;催化剂;反应器;费托合成

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.08.511

1 重整反应

1.1 甲烷重整反应的概念

重整的概念最初是从石油化工来的,也被称作催化重整,一般是指烃类分子结构进行重新排列组成新的分子结构的过程。甲烷重整,指甲烷经过一系列反应变成一氧化碳、氢气。一般来说重整都是长链或环链烃类打断碳碳键,可以裂化也可以异构化。甲烷重整实际并没有涉及碳碳键断裂,只由碳氢键改变为碳氧键,其实称作氧化也行,重整也可以。

1.2 重整反应分类

甲烷重整反应随着天然气液化的兴起,也逐渐变得热门。主要过程就是把天然气(甲烷)变成合成气(氢气、一氧化碳),有很多反应方法选择(如表一)。

表1 几种类型的甲烷重整反应

工艺名称	说明	主要反应	工艺特点
甲烷的水蒸气重整	技术相对成熟,是工业上应用广泛的方法	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	高温下进行,反应速度快
甲烷的二氧化碳重整	可以消耗二氧化碳	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	具有环保意义
甲烷的部分氧化重整	反应生成物适合费托合成	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	主要用于焦炉煤气的处理。用于天然气的大规模生产还比较罕见

一、甲烷的水蒸气重整,反应: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 。这个方法,是工业化最成熟的,已经广泛应用于合成氨以及甲醇生产。不过这个方法存在一个问题,就是生成的氢比较多,对于某些反应就不合适^[1],例如费托合成。尽管甲烷的蒸汽重整较为成熟,但仍然存在以下几个缺点:

1. 用于调节甲烷的蒸汽重整产物中, H_2/CO 比例的水煤气变换价格昂贵。
2. 需要高温供应为了实现高甲烷转化率。供热通常来自天然气的燃烧($\text{CH}_4 \leq 25\%$)。因此,供热过程会产生大量的二氧化碳,造成环境污染。
3. 必须引入过量蒸汽, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 的比例为3:4,以避免金属催化剂因积碳而失活。因此,会增加装置运行能耗。
4. 在蒸汽甲烷重整中所使用的金属催化剂,在合成气转化过程可能会被含硫化物毒化(通常是 H_2S),需要昂贵的脱硫装置去除这些化合物。

二、甲烷二氧化碳重整,反应为: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} +$

2H_2 。这个途径的好处是可以消耗二氧化碳,但是所得到的合成气中氢气较少。因其可以利用两种温室气体并生产化工行业所需合成气,无论是环保方面,还是工业生产方面都具有重大意义^[2]。

三、甲烷的部分氧化重整反应,反应为: $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 。这样得到的氢碳比例适合很多反应,最典型的的就是费托合成,这里面又分为催化部分氧化和非催化部分氧化。这个途径主要用于焦炉煤气的处理。天然气的大规模生产还是比较少见的。

2 催化剂

2.1 催化剂的主要成分及其作用

2.1.1 活性组分

a、非贵金属催化剂

非贵金属基催化剂主要以金属Ni、Co和Fe等作为活性组分。Ni催化剂以良好的稳定性、催化活性、价格相对低廉等独特优势,成为工业生产中广泛使用的催化剂类型,但同时有易积炭、易烧结的缺点。

b、贵金属催化剂

贵金属基催化剂主要以金属Ru、Rh、Pt、Ir、Pd作为活性组分,相比Ni催化剂具有更高的催化活性、稳定性和抗积炭能力。因贵金属资源稀缺,此类型催化剂价格偏高,制约了工业上的大规模应用。

2.1.2 载体

氧化物载体主要分为两大类,酸性载体和碱性载体。这两种载体在催化反应中会表现出不同的性质,也会影响催化剂的抗积碳性能。经研究发现,在二氧化硅上使用钨催化剂(酸性载体), CO_2 的解离吸附受到载体吸附能力的限制,随着反应继续进行,由于高度脱氢的碳物种的积累,在金属表面经历老化和石墨化的过程。最终,金属上这些残余的碳物种阻塞了 CO_2 的活性位,导致碳物种的不断沉积和活性的持续损失。

催化剂通常由两种或多种组分构成,其中各种组分共同组装形成所需的结构、形状。因此对于载体材料的选择包括了 SiO_2 , Al_2O_3 ,以及其他介孔材料。通常将活性金属引入到载体上以形成负载型金属催化剂。载体本身往往不具有催化活性,但是,载体与活性金属耦合后,可以显著提高活性金属的催化能力。

大量科研人员已经研究了许多不同的载体以确定它们在积碳过程中的作用。相当多的实验证据表明重整过程中碳的形成受催化剂载体性质的影响，而积碳量的大小则可通过用助剂修饰载体来进行调变，如Co, La₂O₃, CeO₂, CaO₂, CeO₂-ZrO₂等。Ni基催化剂是甲烷二氧化碳重整中使用最为广泛的催化剂体系，然而，许多Ni基催化剂由于积碳现象会导致严重的失活。

2.1.3 助剂

催化剂的助剂通常有助于活性金属在载体上保持良好的分散性。大多数助剂是碱金属、碱土金属或者金属氧化物，它们可以增强催化剂的抗氧化作用，提高催化剂的活性。碱性助剂，如CaO，可以提高催化剂的抗烧结性能。在结构层面，Ca与Ni竞争并倾向于形成可还原的Ni物质，有助于Ni保持较小的颗粒。在甲烷干基重整反应中，不同浓度的Ca对反应的作用不同。当Ca的浓度较低时，通过形成强离子氧化物进而提高了二氧化碳的转化率，同时提高了甲烷转化率。当Ca是以较高浓度存在时，CH₄和CO₂转化率均下降，这可能是Ni电子密度增加所导致的结果。

氯化钾也曾被研究者认为是有潜力的催化剂助剂^[3]。据报道，K的加入可以强烈地抑制催化剂的积碳的形成和活性金属的烧结。

CeO₂也是Ni基催化剂中的一种有效的助剂。CeO₂可以储存并可逆地释放大量的氧气，这种性质通常被称为储氧能力。CeO₂提供对催化剂性能有益的影响，例如改善活性物质的分散并可以提高γ-Al₂O₃载体变为低表面积相α-Al₂O₃的相转变温度。

2.2 提高催化剂活性和稳定性的方法

除了不同的活性金属，助剂和载体都可以深刻的影响催化剂在甲烷二氧化碳重整中的性能。催化剂制备过程中采用的

不同合成方法也会在催化活性和稳定性方面发挥重要作用。因为金属Ni的活性高，成本低等优点，Ni基催化剂已被广泛用于重整反应中。然而，Ni基催化剂的一个主要瓶颈是积碳较为严重。传统的催化剂制备步骤上先采用浸渍法、溶胶-凝胶法，随后进行焙烧和热还原。研究者们已经探索出一系列新型的合成手段来制备Ni基催化剂，包括焙烧，微波辐射，超临界和等离子体处理等。研究者通过制备不同形貌的载体材料将金属或金属氧化物纳米颗粒限制在空腔或通道中，如图1这种结构可以对活性金属颗粒施加空间限域以达到阻止其烧结的目的。通过在催化剂中引入双活性金属可以实现活性金属间的协同效应，提高催化剂的特定性能。

3 重整反应的反应器类型

3.1 固定床反应器

固定床反应器是一种设备尺寸大、结构比较简单、制造工艺相对成熟的反应器。工业效益比较好，是工业生产中最常用的一种反应器。固定床反应器主要包括传统固定床反应器、固定床膜反应器两大类。固定床反应器的甲烷转化率、工作性能与其结构和运行条件有着相当密切的联系。图2为一种多端口微型管式重整反应器。

3.2 流化床反应器

流化床反应器的特点是反应过程中床料翻腾剧烈，该现象可加速催化剂粉化，并降低催化剂再生难度。相比固定床反应器，流化床具有热容较高、反应充分不易积炭、物料颗粒混合均匀且粒径适应性强、传热传质性能好等优良特性。因此流化床的引入将助力工业大规模化甲烷重整，但其存在本体磨损大的问题，结构复杂的特点同时也增加了制造的成本。

3.3 微通道反应器

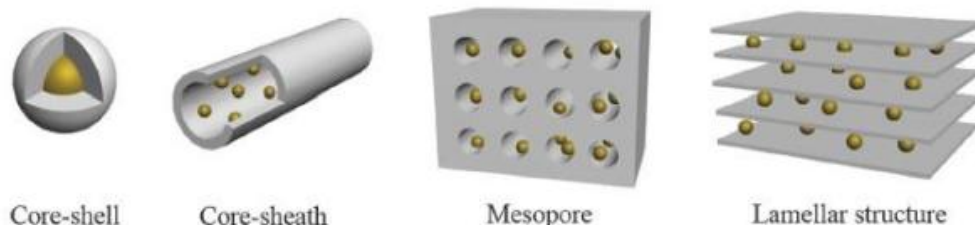


图1 典型的具有限域效应的金属簇催化材料^[5]

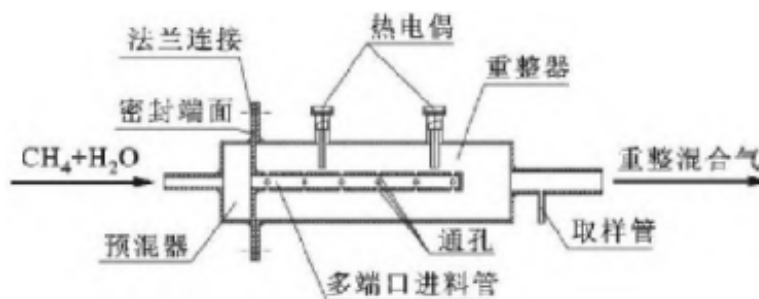


图2 多端口进料微型管式重整制氢反应器结构图

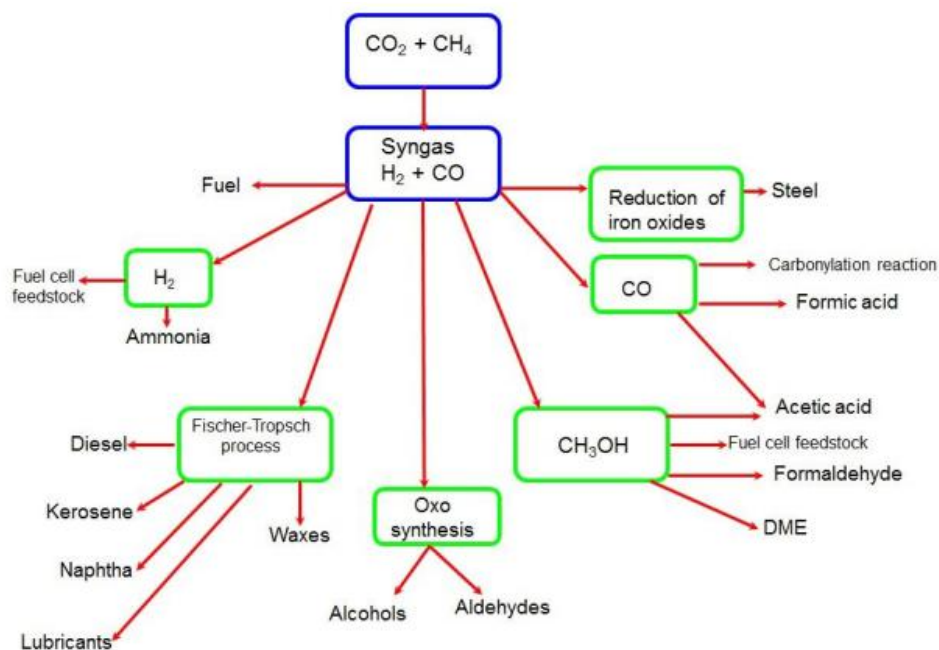


图3 合成气的用途

微通道反应器是指流体通道直径在 $10\sim 300\ \mu\text{m}$ （或者 $1000\ \mu\text{m}$ ）之间的反应器。微通道反应器结构较为紧凑，传热和传质能力强、压降低、副反应少、绿色安全、具有比表面积大、等优良特性，可实现物料的瞬间均匀混合与高效传热。自热微通道反应器是一种将放热反应和吸热反应同时进行的反应器，将内热重整与放热燃烧反应相结合设计是一种有效的工艺强化手段。通过对甲烷重整中使用的各种自热反应器进行研究，发现自热微通道反应器具有较好的热导性，并可减少反应过程中极端温度偏差现象的发生。

4 甲烷二氧化碳重整反应的意义与前景

4.1 反应物来源

本文主要介绍甲烷的二氧化碳重整（方程式为： $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ）首先，作为反应物之一的 CH_4 是天然气的主要成分。天然气作为一种清洁能源，近年来在我国工业和民用领域^[6]的应用越来越广泛。

在甲烷与二氧化碳重整反应中的另一种反应物为 CO_2 。

气候变化是人类面临的全球性问题，随着各国二氧化碳排放，温室气体的猛增，对环境系统形成严重威胁。在这一环境背景下，世界各国以全球协约的方式减排温室气体，我国由此提出碳达峰和碳中和目标。要加快调整优化产业结构、能源结构，推动煤炭消费尽早达峰，大力发展新能源，加快建设全国用能权、碳排放权交易市场，完善能源消费双控制度^[7]。要继续打好污染防治攻坚战，实现减污降碳协同效应。要开展大规模国土绿化行动，提升生态系统碳汇能力。

4.2 甲烷二氧化碳重整反应生成物用途

从式 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ，反应生成物为 CO 、 H_2 。

H_2 是一种清洁、高效的能源，被广泛认为是未来能源安全和可持续发展问题的潜在解决方案。在现有工业制氢方式中，甲烷重整制氢仍占有很大比例，为进一步提升甲烷重整的生产效率，对甲烷重整技术进行研究就很有必要。

另外，反应生成物 CO 、 H_2 是费托合成的合成气^[8]。费托合成（Fischer-Tropsch process），又称F-T合成，是以合成气（一氧化碳和氢气的混合气体）为原料在催化剂和适当条件下合成以液态的烃或碳氢化合物（hydrocarbon）的工艺过程。合成气的应用十分广泛，如图3所示。

4.3 甲烷二氧化碳重整反应的意义前景

CO_2 是引发当前严重温室效应的气体，而 CH_4 是天然气的主要成分且同样是一种温室气体，由于甲烷 CO_2 催化重整可以将两种温室气体转化为合成气进而合成各类化工材料，因而该反应可以为全球变暖做出贡献，非常具有环保前景。甲烷重整技术是多学科交叉的工业产物，每一环节对于其性能的影响都举足轻重，需要各学科各领域学者的通力合作，助力清洁能源化工产业打开新的局面。

参考文献

- [1] 杨婷. 动态诱导法制备镍基催化剂及其甲烷二氧化碳重整反应性能研究[D]. 内蒙古大学, 2021.
- [2] 张林佳. SiO_2 -2基Ni催化剂的制备及其甲烷二氧化碳重整反应性能研究[D]. 江苏大学, 2020.

作者简介: 高凤(1986.09-), 女, 汉族, 陕西榆林人, 中级, 主要研究方向为化工。