

# 甲烷化技术国产化研究进展

高 振,侯建国,穆祥宇,王秀林,宋鹏飞,张 瑜,张 勃  
(中海石油气电集团有限责任公司,北京 100028)

**摘 要:**甲烷化是焦炉气制天然气、煤制天然气生产流程的关键步骤,为打破国外技术垄断,国内研究机构积极进行技术开发。系统梳理了甲烷化技术的国产化研究进展,分析了焦炉气甲烷化技术的应用现状,探讨煤制天然气甲烷化技术的应用前景,并就降低首次工程应用风险提出几点建议。国内甲烷化技术已经实现广泛开发,焦炉气甲烷化技术成功实现工业化应用,其国内市场占有率高于国外技术。煤制天然气甲烷化技术已成功开发,工业化应用前景广阔,首次工程应用时应注重经验借鉴、安全分析及设备选型等。

**关键词:**甲烷化;焦炉气;煤制天然气;国产化

中图分类号:TQ221.11

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)03-0016-04

## Progress of the methanation technology in China

Gao Zhen, Hou Jianguo, Mu Xiangyu, Wang Xiulin, Song Pengfei, Zhang Yu, Zhang Bo  
(CNOOC Gas and Power Group, Beijing 100028, China)

**Abstract:** Methanation technology is important for coke oven gas (COG) and coal to synthetic natural gas (SNG). Domestic research institutions were active in this field to break through the monopoly of foreign companies. This paper systematically reviewed the progress of methanation, mainly analyzed its present application status in the field of COG, and briefly introduced its application prospect in the field of SNG. To reduce the risk of its industrial application for the first time, some advices were put forward. Domestic technologies had been widely developed, and achieved commercial applications in COG with higher market share than foreign technologies. The technology had also been successfully developed in coal to SNG, with a bright industrial application prospect. It was advised to refer experiences from other similar engineering projects and to pay more attention to security analysis and equipment selection when first apply domestic technologies.

**Key words:** methanation; coke oven gas (COG); coal to synthetic natural gas (SNG); localization

## 0 引 言

甲烷化技术是焦炉气制天然气、煤制天然气的关键技术之一,但该技术长期被丹麦 Topsoe、英国 Davy 等国外公司技术垄断,专有技术使用费高昂,增加了项目投资成本。为打破国外技术垄断,国内研究机构积极进行技术开发。国内甲烷化技术最早用于合成氨原料气的净化,通过部分甲烷化反应用于提升城市煤气的热值<sup>[1]</sup>,反应温度低(250~350℃)。若进行焦炉气甲烷化和煤制天然气甲烷化,因反应有效组分 CO、CO<sub>2</sub> 含量的增加,放热量更大,对催化剂的耐高温性能、抗积碳性能、选择性

及工艺适应性要求更高。国内研究机构实现技术突破经常被报道,但缺乏对技术进展、应用现状或应用前景的系统调研及分析。本文系统梳理了甲烷化技术国内单位研究情况,整理国内焦炉气制天然气甲烷化技术的应用现状,并分析煤制天然气甲烷化技术的应用前景,对于工程项目甲烷化技术的合理选取、节约专有技术使用费等无形资产投资具有一定参考意义。

## 1 甲烷化技术开发现状

甲烷化技术按照反应器形式可分为绝热床、等温床、流化床、浆态床等多种形式,技术各有优

收稿日期:2016-05-10;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.03.003

作者简介:高 振(1987—),男,山东莱芜人,工程师,从事甲烷化技术研究及 LNG 接收站腐蚀检测相关工作。E-mail:gaozhen@cnooc.com.cn

引用格式:高振,侯建国,穆祥宇,等.甲烷化技术国产化研究进展[J].洁净煤技术,2017,23(3):16-19.

Gao Zhen, Hou Jianguo, Mu Xiangyu, et al. Progress of the methanation technology in China[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(3): 16-19.

劣<sup>[1]</sup>。本文以网络公开资料及中国知网(CNKI)收录的甲烷化技术相关文献作为检索对象,经过系统检索、筛选可知,国内甲烷化技术研究机构主要包括西南化工设计院有限公司(简称“西南院”)、中国科学院大连化学物理研究所(简称“大连化物所”)、北京华福工程有限公司(简称“北京华福”)、新地能源工程技术有限公司(简称“新地能源”)、武汉科林精细化工有限公司(简称“武汉科林”)、上海华西化工科技有限公司(简称“上海华西”)等,在焦炉气和煤制天然气领域开展了大量绝热床及等温床相关试验研究,并取得了显著成果。

绝热床技术中反应器不直接进行换热,而是采取体外废热锅炉换热的形式,同时采用循环气、水蒸气注入、多段反应器等手段共同实现温度控制,该技术以西南院、大连化物所等单位为代表。等温床技术在反应器中直接进行换热,迅速带走反应热量,理论上更容易控制反应温度,以上海华西、北京华福等为代表。

### 1.1 西南院技术

西南院自2006年启动焦炉气甲烷化技术的研发,相继完成实验室研究、中试与工艺软件包开发,于2010年5月通过四川省科技厅组织的鉴定。采用该技术的河北裕泰、山西国新正泰、河北迁安九江、河南利源等项目已经成功投产,投产装置实现长周期稳定运行,运行参数达到技术指标要求,2015年6月通过了中国石油和化学工业联合会(简称“石化联合会”)的鉴定。

在此基础上,西南院联合中海石油气电集团有限责任公司开展了煤制天然气甲烷化成套技术的开发,依次完成实验室试验、模型试验、全流程中间试验,在2000 m<sup>3</sup>/h中试装置中采用工业原料经工业化生产的原粒度甲烷化催化剂,装置运转良好,中试试验成果于2014年12月通过石化联合会鉴定<sup>[2]</sup>,技术优势主要体现在低能耗、高效催化剂、高转化率、产品质量高等方面。

### 1.2 大连化物所技术

2009年,大连化物所下属大连凯特利催化工程技术有限公司联合山东焦化集团有限公司、成都五环新锐化工有限公司完成200 m<sup>3</sup>/h焦炉煤气两段绝热床全流程甲烷化试验,于2010年7月通过山东省科技厅鉴定。催化剂在云南华鑫能源和黑龙江鹤岗天富两个焦炉气制天然气项目上实现应用。大连化物所煤制天然气甲烷化催化剂完成8000 h实验

室寿命实验,在河南义马气化厂自主设计集成了5000 m<sup>3</sup>/d(折合208 m<sup>3</sup>/h)工业中试装置,在工业气源条件下运行1000 h,于2012年10月通过审查<sup>[3]</sup>。2010年,新疆广汇新能源有限公司承担、大连化物所参与实施的863课题“合成气甲烷化技术工业模型试验”启动实施,提出了甲烷化反应过程的工艺参数及反应器设计的数学模型;提出合理的甲烷化工艺流程,开发出完全甲烷化工艺控制方案,在新疆伊吾县淖毛湖工业区建立了规模为7000 m<sup>3</sup>/d(折合292 m<sup>3</sup>/h)模拟试验系统,在工业气源条件下累计运行4400 h<sup>[4]</sup>,于2015年2月26日通过国家科技部高技术研究中心组织的验收。

大连化物所还与杭州林达化工技术工程有限公司(简称“杭州林达”)、太原理工大学在山西同世达焦化集团共同完成了5000 m<sup>3</sup>/d(折合208 m<sup>3</sup>/h)的等温床工业侧线实验<sup>[5-6]</sup>,采用大连化物所催化剂和杭州林达的单段列管水冷甲烷化反应器<sup>[7-9]</sup>,2011年11月通过了山西省科技厅鉴定。该技术实现反应与换热同时进行,不需要补加蒸汽及设置循环回路,减少了反应器个数和配套废热锅炉,同时副产中压蒸汽,提高了能量利用率;属中低温反应,热点温度≤450℃,反应器出口温度在250℃,采用中低温催化剂,延长催化剂使用寿命;CO转化率达100%,CO<sub>2</sub>转化率达99.0%<sup>[10]</sup>。

### 1.3 新地能源技术

新地能源公司开发了一种镍铝复合结构催化剂,完成吨级催化剂工业化生产,在1000 m<sup>3</sup>/d中试装置累计平稳运行10000 h,于2010年通过了河北省科技成果转化中心鉴定。应用新地能源甲烷化催化剂的河南京宝项目于2013年5月一次性投产成功,但项目运行中因设备、操作等因素导致甲烷化装置出现一段催化剂积碳、一段反应器外壁超温、有机硫含量超标。经调查分析,上述问题是由循环气量低、汽气比偏低导致,通过更换催化剂、提高循环气量、降低操作温度、补加水蒸汽等方式,问题得到有效解决。

### 1.4 中石化技术

中石化南化集团研究院(简称“南化院”)完成NCJ-1型宽温甲烷合成催化剂和NCJ-2型低温甲烷合成催化剂的实验室开发,高低温催化剂配合使用,在模拟煤制天然气工艺条件下具有良好的活性、选择性、稳定性。2012年5月,该院由南京南化建

设有限公司承建 100 m<sup>3</sup>/h 煤制甲烷气装置顺利完成中期交工。2014 年 10 月,中石化炼化工程集团建设公司联合南化院、上海石油化工研究院、中石化宁波工程有限公司完成“13×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/a”与“20×10<sup>8</sup> m<sup>3</sup>/a”煤制合成天然气工艺包的编制,并通过中石化科技部审查。

### 1.5 上海华西技术

自 2009 年起,上海华西、安徽华东化工医药工程有限责任公司、上海汉兴能源科技有限公司等单位联合开发出特殊一段等温列管式甲烷化反应器,于 2015 年 1 月通过国家工信部鉴定。该技术仅 1 台甲烷化反应器,无循环压缩机,无水蒸气补入;系统压力低于 1.5 MPa,装置整体能耗降低 15%~20%;催化剂使用温度低于 300 ℃,使用寿命长;工艺流程短,易于控制。该等温反应器成功应用于云南曲靖市麒麟气体能源公司 8 500 m<sup>3</sup>/h 焦炉气制液化天然气 LNG 装置和内蒙古鄂托克旗建元煤焦化公司 17 000 m<sup>3</sup>/h 焦炉气制 LNG 装置,实现了长周期稳定运行,该技术 CO 转化率达 99.95%、CO<sub>2</sub> 转化率达 99.9%。

### 1.6 北京华福技术

北京华福联合大连瑞克科技有限公司(简称“大连瑞克”)开发了无循环甲烷化新工艺,该技术

工业中试装置进气量 1 000 m<sup>3</sup>/h,通过现场 72 h 连续运行考核,结果表明 CO 转化率>99.9%,CH<sub>4</sub> 含量>95.0%,H<sub>2</sub> 含量<2.0%,CO<sub>2</sub> 含量<1.0%,系统压降<0.2 MPa。该技术取消了循环压缩机及其配套的厂房、管道、控制等附属系统;新工艺将甲烷合成气分为富 H<sub>2</sub> 和富 CO 气两股,富 H<sub>2</sub> 从一级反应器加入,通过控制逐级(通常为 3 级)加入的富 CO 气量来控制氢碳比和反应温度,降低了催化剂床层飞温的可能性,同时使氢碳比更容易调节;采用大连瑞克的耐高温型甲烷化催化剂,使用温度 230~700 ℃,反应空速 5 000~20 000 h<sup>-1</sup>;采用北京华福开发的内置废热锅炉甲烷化反应器,实现反应器与废热锅炉集成,利用气冷壁技术,冷气走壳程,避免反应器外壳直接与高温气体接触,取消了耐火砖。该技术主要创新点体现在无循环甲烷化工艺、氢碳比分级调节、耐高温型甲烷化催化剂及内置废热锅炉甲烷化反应器等方面。

## 2 焦炉气甲烷化技术应用现状

焦炉气经甲烷化制取天然气有效提高了焦化厂的经济效益,实现了焦炉气资源化利用。经过系统调研、整理,国内已经投产的焦炉气甲烷化项目及其技术选用情况见表 1。

表 1 国内已投产焦炉气甲烷化项目甲烷化装置技术选用情况

Table 1 Domestic methanation technology for coke oven gas to natural gas plants(in operation)

技术方	用户/项目	原料气/(m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	投产时间	产品
西南院	河北裕泰燃气公司	35 000	2013 年 11 月	压缩天然气 CNG
	山西国新正泰新能源公司	30 000	2014 年 7 月	合成天然气 SNG
	迁安市九江煤炭储运有限公司	103 000	2015 年 2 月	LNG
	河南利源焦煤集团	30 000	2015 年 9 月	LNG
大连化物所	云南曲靖华鑫能源	20 000	2013 年 5 月	CNG&LNG
	黑龙江鹤岗天富	20 000	2014 年 11 月	LNG
上海华西	云南曲靖市麒麟气体能源公司	8 500	2012 年 12 月	LNG
	内蒙古鄂托克旗建元煤焦化公司	18 000	2013 年 10 月	LNG
新地能源	河南京宝焦炉气制液化天然气项目	35 000	2013 年 5 月	LNG
	唐山唐钢气体有限公司	40 000	2014 年 8 月	LNG
	唐山古冶焦炉气制液化天然气项目	33 000	2013 年 12 月	LNG
	鹤岗佳润能源有限公司	11 700	2014 年 11 月	LNG
丹麦托普索	乌海华油焦炉气节能减排综合利用项目	156 250	一期 2012 年 10 月;二期 2014 年 1 月	LNG
	中海油山东新能源	32 500	2013 年 12 月	LNG
	内蒙古三聚家景新能源有限公司	55 000	2015 年 3 月	LNG
	贵州黔桂天能焦炉气节能减排综合利用项目	50 000	2015 年 6 月	LNG
英国戴维	山东能源新汶矿业内蒙古恒坤化工有限公司	37 000	2012 年 12 月	LNG

注:统计数据可能与项目实际运行情况不完全一致。

分析表1可知,国产焦炉气甲烷化技术成功实现工程应用,工程业绩远优于国外同类技术,应用西南院绝热床甲烷化技术的河北迁安项目产能达到 $3.5 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ ,产能达到1条 $10.0 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ 煤制天然气生产线的1/3,在大型工业化装置上成功应用。与绝热床相比,因等温床技术反应温度较低,放宽了对催化剂的性能要求,对催化剂寿命有利,但应用规模相对较小。

### 3 煤制天然气甲烷化技术应用前景及建议

我国是煤炭大国,高效洁净煤技术是煤炭清洁利用的关键,煤制天然气将煤转化为清洁天然气,成为我国陆基非常规天然气资源获取的重要途径。目前,我国新疆庆华、内蒙汇能、大唐克旗煤制天然气项目一期都已投产,因项目前期工程规划、设计期间并无国产技术可以选择,前两个项目采用丹麦Topsøe技术,后者采用英国Davy技术。尽管前期国内市场被国外技术垄断,但国内获得“路条”的煤制天然气项目多达21家<sup>[11]</sup>,2016年国家陆续批复中海油山西大同、北控京泰能源鄂尔多斯、苏新能源新疆和丰项目的环评报告,国内应用市场广阔。国产煤制天然气甲烷化技术面临首次工程应用,为降低工程应用风险,提出几点建议:

1)分析已投产焦炉气制天然气、煤制天然气项目甲烷化装置建设、采购、运行中出现的问题,加强技术交流,为国产技术工程应用提供借鉴。

2)开展危险与可操作性HAZOP(hazard and operability study)分析,必要时开展安全完整性等级SIL(safety integrity level)分析,指导改进和完善工艺设计及连锁设计,提升工艺本质安全。

3)关键设备的运行在很大程度上决定了装置能否实现稳定运行,应积极开展关键设备选型研究,避免因设备选型不当影响装置正常运行。

#### 参考文献(References):

[1] 侯建国,高振,王秀林,等.中国甲烷化工艺技术专利现状及分析[J].天然气化工(C1化学与化工),2015,40(2):66-70.  
Hou Jianguo, Gao Zhen, Wang Xiulin, et al. Present situation and analysis of patents on methanation technology in China[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2015, 40(2): 66-70.

[2] 侯建国,姚辉超,王秀林,等.中国甲烷化催化剂专利现状及分析[J].天然气化工(C1化学与化工),2015,40(3):70-75.

Hou Jianguo, Yao Huichao, Wang Xiulin, et al. Present situation and analysis of patents on methanation catalysts in China[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2015, 40(3): 70-75.

[3] 中国石化有机原料科技情报中心站.煤制天然气甲烷化技术取得新突破[J].化学工业与工程技术,2011,32(5):53.

[4] 中国石化有机原料科技情报中心站.合成气甲烷化技术工业模型试验通过验收[J].石油炼制与化工,2015,59(6):78.

[5] 张文效,姚润生,常中飞,等.焦炉煤气中低温换热甲烷化工业试验分析[J].煤化工,2012,40(3):16-19.  
Zhang Wenxiao, Yao Runsheng, Chang Zhongfei, et al. New technology of making SNG by COG Methanation through mid-low temperature heat exchange[J]. Coal Chemical Industry, 2012, 40(3): 16-19.

[6] 王志伟,常中飞,姚润生.低温甲烷工艺制取天然气技术经济分析[J].化工进展,2011,31(S1):483-485.  
Wang Zhiwei, Chang Zhongfei, Yao Runsheng. Technical and economic analysis of methanation process making SNG in low temperature[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 31(S1): 483-485.

[7] 楼韧,冯再南,粟杨,等.卧式水冷反应器技术开发及其在现代煤化工领域应用分析[J].煤化工,2011,31(2):9-12,34.  
Lou Ren, Feng Zainan, Su Yang, et al. Development of horizontal water-cooled convertor and its application in modern coal chemical industry[J]. Coal Chemical Industry, 2011, 31(2): 9-12, 34.

[8] 张文效,苗茂谦,任军.卧式水冷反应器结构特点及其应用前景分析[J].现代化工,2010,31(S2):291-294,296.  
Zhang Wenxiao, Miao Maoqian, Ren Jun. Analysis of structural features and application prospect of horizontal water-cooled reactor[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 31(S2): 291-294, 296.

[9] 周传华,冯再南,王俊峰,等.中低温换热式焦炉气合成天然气新工艺[J].化肥工业,2012,39(2):27-29,43.  
Zhou Chuanhua, Feng Zainan, Wand Junfeng, et al. New process for synthetic natural gas from coke-oven gas by medium and low temperature heat exchange[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2012, 39(2): 27-29, 43.

[10] 楼韧,任筱娴,钟永芳.均温甲烷化技术用于煤制天然气探讨[J].天然气化工(C1化学与化工),2013,38(6):42-45.  
Lou Ren, Ren Xiaoxian, Zhong Yongfang. A discuss on application of isothermal methanation technology in coal to gas[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2013, 38(6): 42-45.

[11] 侯建国,高振,王秀林,等.中国煤制天然气产业的发展现状及建议[J].天然气化工(C1化学与化工),2015,40(3):94-98.  
Hou Jianguo, Gao Zhen, Wang Xiulin, et al. Current situation and suggestion of coal to gas industry in China[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2015, 40(3): 94-98.