

合成气甲烷化工艺技术研究进展

李安学, 李春启, 左玉帮, 梅长松, 余铭程, 寇志胜, 刘学武, 汤俊丽

(大唐国际化工技术研究院有限公司, 北京 100070)

摘要: 合成气完全甲烷化技术是煤制天然气特有的技术, 按照反应器类型, 合成气甲烷化工艺可以分为绝热固定床、等温固定床、流化床和浆态床等工艺, 其中绝热固定床甲烷化工艺成熟并广泛应用于煤制天然气项目。本文介绍了多种绝热固定床甲烷化工艺, 并比较了 5 种高温绝热固定床甲烷化工艺的流程、技术特点和应用情况。随着研究工作的不断深入, 国内绝热固定床甲烷化技术达到了国际技术同类水平, 具备了工业化应用条件, 但还需在节能降耗、提高催化剂寿命方面加大研究力度。还概述了等温固定床、流化床和浆态床甲烷化工艺, 分析了等温固定床、流化床和浆态床甲烷化工艺存在的问题, 并指出了后续研究重点, 等温固定床工艺应在反应温度控制和反应器开发方面深入研究, 流化床甲烷化工艺研究重点放在开发高强度催化剂和工程化放大方面, 浆态床甲烷化工艺需要重点研究解决 CO 转化率较低和催化剂损耗严重的问题。

关键词: 合成气甲烷化; 合成天然气; 甲烷化工艺; 绝热固定床

中图分类号: TQ 546

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2015)11-3898-08

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2015.11.012

Research development syngas methanation technology

LI Anxue, LI Chunqi, ZUO Yubang, MEI Changsong, YU Mingcheng, KOU Zhisheng,
LIU Xuwu, TANG Junli

(Datang International Chemical Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: Compared with other coal-to-chemicals routes, Coal to SNG is characterized by synthesis gas methanation. In view of reactor type, syngas methanation processes can be classified into adiabatic fixed bed process, isothermal fixed bed process, fluidized bed process and slurry bed process. Adiabatic fixed bed process has been proven in industrial application and has been widely used in Coal to SNG projects. Adiabatic fixed bed processes are introduced and five specific processes are analyzed and compared in terms of process, technology characteristics and application situation. Domestic adiabatic fixed bed technology has reached the same level of foreign processes, ready for commercialization. But further research is required on energy saving, consumption reduction and catalyst life. Furthermore, isothermal fixed bed process, fluidized bed process and slurry bed process are also introduced. Their existing problems and further research points are analyzed. As to isothermal fixed bed process, attention should be paid to reaction temperature control and reactor development. Research on fluidized bed process should be focused on the development of catalyst with high strength and engineering scale-up. About slurry bed process, efforts should be made to increase CO conversion rate and decrease catalyst loss.

Key words: synthesis methanation; synthetic natural gas; methanation process; adiabatic fixed bed

收稿日期: 2015-03-12; 修改稿日期: 2015-07-22。

基金项目: 国家 863 计划先进能源技术领域重点项目(2009AA050903)。

第一作者及联系人: 李安学 (1964—), 男, 博士后, 教授级高级工

程师, 现任中国大唐集团公司煤炭产业部副主任、大唐能源化工有限公司副总经理, 从事煤炭清洁转化利用方面的工作。E-mail: anxue777@163.com。

煤制天然气是煤炭清洁转化的一种重要途径，是我国优化能源结构和保障能源安全的一种重要手段，是缓解局部大气污染的一种有效手段^[1]，并且煤制天然气具有一定竞争力，这都促使了煤制天然气产业的蓬勃发展^[2-3]。截止到 2015 年 9 月，国家发展与改革委员会核准和给予启动前期工作的煤制天然气项目共 13 个，总产能共计 933 亿立方米/年，其中内蒙古大唐国际克什克腾煤制天然气工程一系列装置、新疆庆华煤制天然气一期工程、内蒙古汇能煤制天然气一期工程分别于 2013 年 12 月 18 日、12 月 30 日和 2014 年 11 月 17 日投产。煤制天然气技术体系中，空分、气化、变换、净化等均是传统煤化工使用的技术，只有合成气完全甲烷化技术是煤制天然气特有的技术^[4]。

1 甲烷化技术分类

合成气甲烷化反应的原料气中主要包括 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 、 N_2 和 Ar 等气体，在甲烷化过程中可能发生的化学反应有 11 种^[5-6]，其中主要反应为 CO 甲烷化反应、 CO_2 甲烷化反应和 CO 变换反应等^[7]。自 CO 甲烷化反应被发现以来^[8]，甲烷化反应广泛用于合成氨工业、微量 CO 脱除、燃料电池、部分煤气甲烷化和制取合成天然气等方面^[9]。 CO 甲烷化反应和 CO_2 甲烷化反应均是强放热反应，通常情况下，每转化 1% 的 CO 可产生 $74^\circ C$ 的温升，每转化 1% 的 CO_2 可产生 $60^\circ C$ 的温升^[10]，并且反应温度越高， CO 转化率越低，对催化剂的要求也就越高。如何控制反应温度在合理范围内并充分利用甲烷化反应热是甲烷化工艺过程的关键所在。自 20 世纪 40 年代以来，人们先后开发了多种甲烷化工艺，按照反应器类型可以分为绝热固定床、等温固定床、流化床和液相甲烷化几种工艺。

2 绝热固定床甲烷化工艺

在绝热固定床甲烷化过程中，合成气直接发生甲烷化反应的绝热温升高，反应器出口温度超过 $900^\circ C$ ，这对反应器、废热锅炉、蒸汽过热器、管道的选材和催化剂的耐高温性能提出了很高的要求，并且高温下甲烷易发生裂解反应析碳，增大床层压降并降低催化剂的寿命。为有效控制反应器温升，一般情况下通过稀释原料气来实现，可选方式有部分工艺气循环、部分工艺气循环并增加少量蒸汽、添加部分蒸汽等，设置级间冷却、“除水”，实现递减温度下的甲烷化反应平衡，最终通过多级甲烷化

反应得到合成天然气。根据高温甲烷化反应器出口温度的不同，一般将高温甲烷化反应器出口温度低于 $500^\circ C$ 的甲烷化工艺称为中低温甲烷化工艺，将高于 $500^\circ C$ 的甲烷化工艺称为高温甲烷化工艺。不同高温甲烷化工艺的主要区别在于反应级数、原料气稀释方式与甲烷化反应热利用方式等。在高温甲烷化工艺中，为保护催化剂，一般采取以下方式：向原料气注入微量水或者蒸汽，促进有机硫水解，通过 ZnO 脱硫剂（有时需增加 $CuO-ZnO$ 脱硫剂脱除原料气中微量噻吩）将原料气中硫化物降到 30×10^{-9} 以下；高温甲烷化反应器入口气在接触催化剂之前需要升温到 $300^\circ C$ 以上以避免羰基镍反应的发生；通过稀释原料气，控制高温甲烷化反应器出口温度，既抑制析碳反应的发生，又有效减缓催化剂的高温烧结。

目前，已经工业化的绝热固定床甲烷化工艺包括 Lurgi、Topsøe 和 Davy 甲烷化工艺等。

2.1 Lurgi 甲烷化工艺

20 世纪六七十年代，德国 Lurgi 公司开发了含有两个绝热固定床反应器和段间循环的甲烷化工艺，并分别在南非和奥地利维也纳建立了一套中试装置。采用 Lurgi 中低温甲烷化技术^[11]的世界上第一套商业化煤制天然气装置——美国大平原合成燃料厂（Great Plains Synfuels Plant, GPSP）于 1984 年建成，至今已成功稳定运行 30 年。在传统中低温甲烷化工艺的基础上，Lurgi 公司基于 BASF 公司新开发的 G1-86HT 催化剂和在 GPSP 应用了三十年的 G1-85 催化剂开发了高温甲烷化工艺，流程示意图如图 1 所示^[12]。Lurgi 高温甲烷化工艺包括 3 个绝热固定床反应器，其中第一、二反应器采用串联（或串并联）方式连接，采用部分第二反应器产品气作为循环气控制第一反应器床层温度，循环温度为 $60 \sim 150^\circ C$ 。第一反应器出口温度 $650^\circ C$ 左右，第二反应器出口温度 $500 \sim 650^\circ C$ 。通过设置在第一反应器出口的蒸汽过热器和废锅、第二反应器出口的废

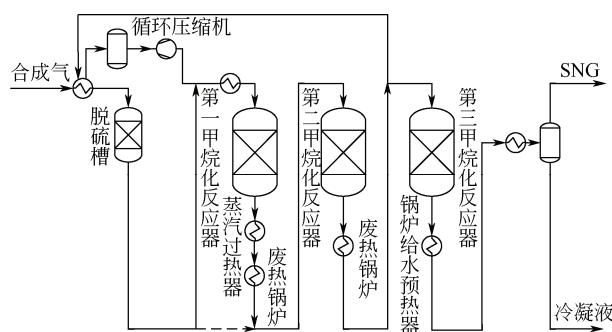


图 1 Lurgi 高温甲烷化工艺流程示意图^[12]

锅回收热量生产中高压过热蒸汽。Lurgi 高温甲烷化工艺要求原料气模数^[13]略大于 3, 总硫含量不超过 0.1×10^{-6} , 设置单独的脱硫反应器将原料气中总硫降至 30×10^{-9} 以下。其中第一、第二反应器中装填 G1-86HT 催化剂, 第三反应器中装填 G1-85 催化剂。目前, Lurgi 高温甲烷化工艺正在进行市场化推广。

2.2 Topsøe 甲烷化工艺

20 世纪七八十年代, 丹麦 Topsøe 公司开发了 TREMP 甲烷化工艺, 先后建立了 ADAM I 和 ADAM II 装置, 累计运行时间超过 11000h^[14-16]。Topsøe 公司在传统 TREMP 工艺的基础上, 先后推出了两种甲烷化工艺, 首段循环五段甲烷化工艺(图 2)^[17]和二段循环四段甲烷化工艺(图 3)^[18]。Topsøe 首段循环五级甲烷化工艺共 5 个反应器, 其中第一、第二反应器采用串并联方式连接, 采用部分第一反应器产品气作为循环气并增加部分蒸汽控制第一反应器温度, 循环温度为 $180 \sim 210^\circ\text{C}$; 第一、第二反应器中上层装填变换催化剂 GCC 以降低反应器的入口温度; 第一、第二反应器出口温度为 675°C 。Topsøe 二段循环四级甲烷化工艺共 4 个反应器, 其中第一、第二反应器采用串并联方式连接, 采用部分第二反应器产品气作为循环气控制第一反应器温度, 循环温度为 $190 \sim 210^\circ\text{C}$; 第一反应器出口温度为 $600 \sim 650^\circ\text{C}$, 第二反应器出口温度为 $550 \sim 600^\circ\text{C}$; 与首

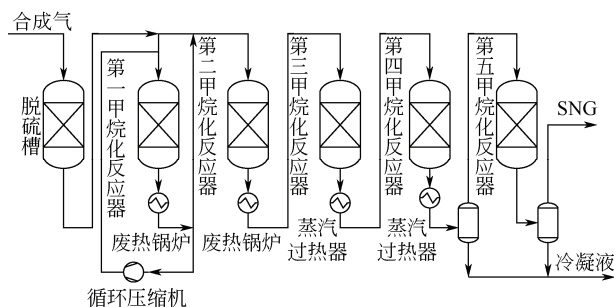


图 2 Topsøe 首段循环五段甲烷化工艺流程示意图^[17]

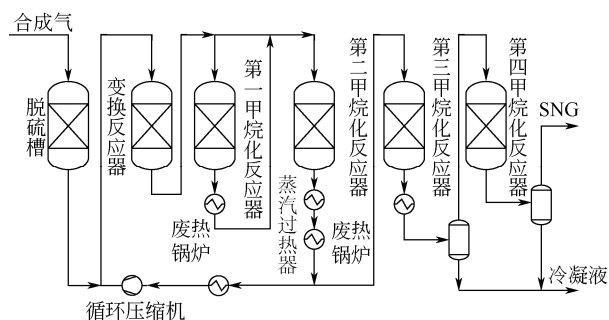


图 3 Topsøe 二段循环四段甲烷化工艺流程示意图^[18]

段循环五段甲烷化工艺不同的是 GCC 催化剂单独装在一个变换反应器中。Topsøe 两种工艺要求原料气模数约等于 3, 总硫含量不大于 0.2×10^{-6} , 设置单独的脱硫反应器将原料气中总硫降至 30×10^{-9} 以下。Topsøe 首段循环五段甲烷化工艺为新疆庆华煤制天然气项目所采用, 二段循环四段甲烷化工艺为内蒙古汇能煤制天然气项目和韩国浦项阳光煤制天然气项目^[19]所采用。

2.3 Davy 甲烷化工艺

20 世纪七八十年代, 英国煤气公司开发了 CRG 技术(包括 CRG 催化剂和 HICOM 甲烷化工艺)。英国 Davy 公司在 20 世纪 90 年代获得了 CRG 技术对外许可的专利权^[20], 并在 HICOM 工艺的基础上开发了 Davy 甲烷化工艺, 其流程示意图如图 4 所示^[21]。

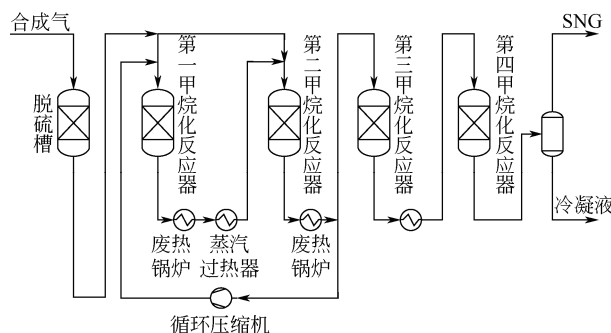


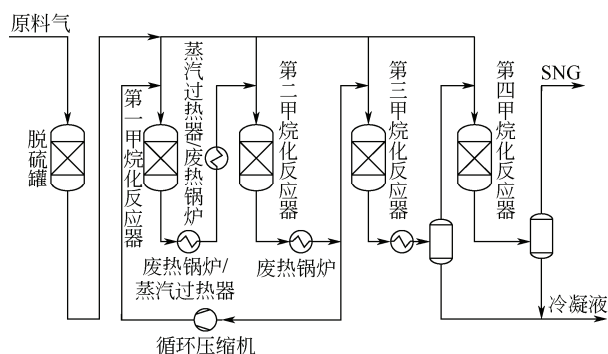
图 4 Davy 甲烷化工艺流程示意图^[21]

Davy 甲烷化工艺一般有 4 个反应器, 其中第一、第二反应器采用串并联方式连接, 采用部分第二反应器产品气作为循环气控制第一反应器温度, 循环温度为 $150 \sim 155^\circ\text{C}$, 第一、第二反应器出口温度为 620°C 。对进入界区的原料气中总硫含量要求不大于 0.2×10^{-6} , 设置单独的脱硫反应器将原料气中总硫降至 20×10^{-9} 以下。Davy 甲烷化工艺为大唐克旗、大唐阜新、伊犁新天煤制天然气项目所采用。

2.4 大唐化工院甲烷化工艺

依托国家 863 计划重点项目, 大唐国际化工技术研究院有限公司(简称大唐化工院)基于自主开发的预还原甲烷化催化剂开发了绝热四段串并联甲烷化工艺^[22]。产品气质量可根据用户需求, 通过向第三、第四反应器中进入少量原料气进行调节, 同时降低循环气量和装置能耗, 其流程示意图如图 5 所示。

大唐化工院甲烷化工艺的 4 个反应器以串并联方式连接, 第一、第二反应器为高温反应器, 采用

图 5 大唐化工院甲烷化工艺流程示意图^[22]

部分第二反应器产品气作为循环气控制第一反应器的温度，循环温度为 170~190℃，第一、第二反应器出口温度为 600~650℃；对进入界区的原料气中总硫含量要求不大于 0.2×10^{-6} ，设置单独的脱硫反应器将原料气中总硫降至 20×10^{-9} 以下。根据副产蒸汽等级的不同，在第一反应器出口设置先废热锅炉后蒸汽过热器的组合或先蒸汽过热器、后废热锅炉的组合回收热量，在第二反应器出口设置废热锅炉回收热量。按照工业化装置标准，大唐化工院建成了 3000m³/d SNG（标况下）的合成气甲烷化装置，并实现了稳定运行超过 5000h，产品气质量达到了国家天然气标准（GB17820—2012）一类气指标要求，CH₄ 平均含量 96.41%，H₂ 平均含量 2.40%，CO₂ 平均含量为 0.87%，N₂ 平均含量 0.32%。

2.5 其他绝热固定床甲烷化工艺

美国的 Ralph M. Parsons 公司开发了一种无气体循环，无单独变换单元的高温甲烷化工艺（RMP 工艺）。RMP 工艺采用 6 个反应器串联，级间冷却，

反应器进口温度在 316~538℃，出口温度在 471~779℃。英国 ICI（Imperial Chemical Industries）公司开发了一种类似 RMP 工艺的高温甲烷化工艺，该工艺采用 3 个反应器串联，级间冷却，反应器出口温度不高于 750℃。RMP 工艺和 ICI 工艺均通过向第一反应器中添加蒸汽来控制出口温度^[14]。Foster Wheeler 公司基于南方化学的甲烷化催化剂开发了 Vesta 甲烷化工艺^[23-24]，通过二氧化碳和蒸汽来控制甲烷化反应温度不超过 550℃，不使用循环压缩机和高温蒸汽过热器。中国石油化工集团开发了三段串并联、循环气不分水高温甲烷化工艺，编制的“13 亿标准立方米/年煤制合成天然气工艺包”与“20 亿标准立方米/年煤制合成天然气工艺包”通过了技术审查^[25]。西南化工研究设计院与中海石油气电集团联合开发了合成气甲烷化工艺，建设的 2000m³/h 甲烷化中试装置投料成功^[26]。此外，中国科学院大连化学物理研究所、西北化工研究院等多家单位均在合成气甲烷化技术的研发。

2.6 典型高温甲烷化工艺比较

已建和在建煤制天然气项目均采用国外甲烷化技术，因未查到中国石油化工集团和西南化工研究设计院较为详细的资料，在此采用大唐化工院甲烷化技术与国外高温甲烷化技术进行对比分析（表 1）。

为了降低第一反应器的体积和循环气量，原料气一般情况下分为两股或多股进入不同甲烷化反应器。如 Davy 工艺中原料气分成两股分别进入第一、二反应器；大唐化工院工艺中，原料气分成 4 股，分别进入第一、第二、第三、第四反应器。由于第

表 1 Davy、Topsøe、Lurgi 和大唐化工院高温甲烷化技术对比

工艺	反应器段数	操作温度/℃	原料气分流数	一反控温手段	循环气温度与流量	催化剂型号，形态与适用温度	业绩
Davy	4	250~620	2	部分二反产品气循环	150~155℃，相对较高	CRG-S2（250~700℃），氧化态和预还原态	大唐克旗、大唐阜新、伊犁新天
Topsøe（五段）	5	250~675	2	部分一反产品气循环并添加部分蒸汽	180~210℃，低	MCR-2X（250~700℃），PK-7R（250~400℃），氧化态	新疆庆华
Topsøe（四段）	4	250~650	2	部分二反产品气循环	190~210℃，相对较低	MCR-2X（250~700℃），PK-7R（250~400℃），氧化态	内蒙古汇能，韩国浦项光阳
Lurgi（高温）	3	230~650	1 或 2	部分二反产品气循环	60~150℃，相对较高	G1-85（230~510℃），G1-86（230~650℃），氧化态	工业化推广
大唐化工院	4	240~650	4	部分二反产品气循环	170~190℃，相对较低	DTC-M1S（250~700℃），DTC-M1C（250~700℃），预还原态	工业化推广

一、第二反应器产品气中水含量较高, 一般情况下会选择部分第一或者第二反应器的产品气作为循环气来控制第一反应器的温度。如 Topsøe 首段循环工艺为部分第一反应器产品气循环, Davy、Lurgi、Topsøe 二段循环四段工艺和大唐化工院均选用部分第二反应器产品气作为循环气来控制第一反应器的温度。不同甲烷化工艺的循环气温度有所不同, 在不超过循环气饱和温度的前提下, 循环气中水含量随着循环气温度升高而增加, 稀释原料气的能力增强, 因此在同等情况下, 循环气温度越高, 循环气量就越小。当循环气温度高于饱和温度后, 提高循环气温度不能降低循环气量, 对装置换热网络有一定影响。采用氧化态催化剂的装置在正式开车前需将催化剂还原, 而采用预还原催化剂的装置直接投料开车即可, 无需单独建设催化剂还原装置。采用预还原剂可显著缩短装置首次开车时间, 有助于提高煤制天然气项目收益。

3 等温固定床甲烷化工艺

20 世纪 70 年代, 德国 Linde 公司开发了一种固定床间接换热等温甲烷化反应器, 移热冷管是嵌入催化剂床层中的, 并以此等温甲烷化反应器为基础开发出了等温固定床甲烷化工艺, 其反应器及典型的工艺流程如图 6 所示^[14]。等温固定床甲烷化反应器借助甲烷化反应放出的热量可副产蒸汽。合成气经预热后与蒸汽混合后分成两股分别进入等温和绝热反应器, 两个反应器的产品气混合后冷却并进行气液分离得到合成天然气。通过将少量蒸汽加入到合成气中, 以降低催化剂表面的积炭, 使催化剂能够稳定运行。

上海华西化工科技有限公司开发了焦炉煤气等温甲烷化技术, 其基本流程如图 7 所示^[27]。净化后

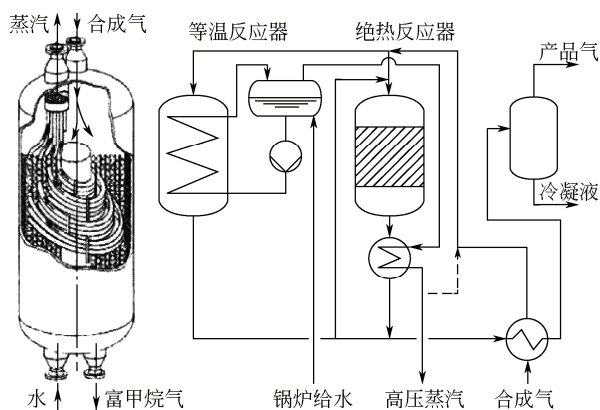


图 6 Linde 等温反应器及其工艺流程示意图^[14]

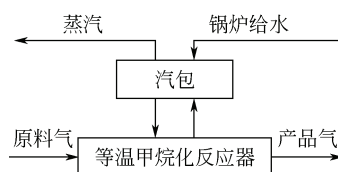


图 7 上海华西等温甲烷化工艺流程图^[27]

的焦炉煤气升温脱硫后在 250~300℃ 下进入等温甲烷化反应器进行反应, 产品气经后续处理后得到合成天然气。等温甲烷化反应器产品气中 H_2 含量大于 5% 时一氧化碳转化率大于 99.95%, 二氧化碳转化率大于 99.9%, 反应器出口 $CO+CO_2 < 50 cm^3/m^3$ 。此技术在曲靖市麒麟气体能源有限公司焦炉气制 LNG 项目上获得了成功应用。

与绝热固定床甲烷化技术相比, 等温甲烷化工艺流程简单, 但反应器制造复杂, 成本高, 且等温甲烷化反应器温度不易控制。

4 流化床甲烷化工艺

与固定床反应器相比, 流化床反应器中质量传递和热量传递具有较大优势, 更加适合大规模强放热过程, 特别是流化床催化剂容易移除、添加和再循环^[14, 28]。

1952 年, 美国矿业局 (Bureau of Mines) 开展了煤制天然气的试验, 开发了两个不同的流化床反应器^[14]。第一个反应器器壁设有多个开口, 便于热电偶测量催化剂的温度, 第二个流化床反应器底部设有 3 个进气口。两个反应器均设置催化剂再生单元。采用镍基催化剂的第二个反应器累计运行了 1100 多小时, 操作温度为 370~390℃, H_2 和 CO 的转化率达到 95%~98%。运行过程中催化剂经过了两次再生, 三次运行时间分别是 492h、470h 和 165h, 并且在运行过程中该反应器的温度控制非常好。该反应器结构和温度分布如图 8 所示。该研究工程最大的工艺特点是使用了流化床甲烷化反应器和催化剂再生系统。

1963 年, 美国烟煤研究公司 (Bituminous Coal Research Inc.) 为了生产煤制天然气而开展 Bi-Gas 项目。该项目开发了一种流化床反应器 (图 9), 直径为 150mm, 反应区高 2.5m, 内部换热面积约 $3 m^2$ 。反应器包括 2 个进气口, 2 个管内热交换管束, 进气口是一个带冷却夹套的锥形体, 采用导热油为冷却介质。该项目共进行了两次试验, 流化床甲烷化系统运行时间累积超过 2200h, 操作温度在 430~530℃, 操作压力 69~87bar, 催化剂进料 23~27kg,

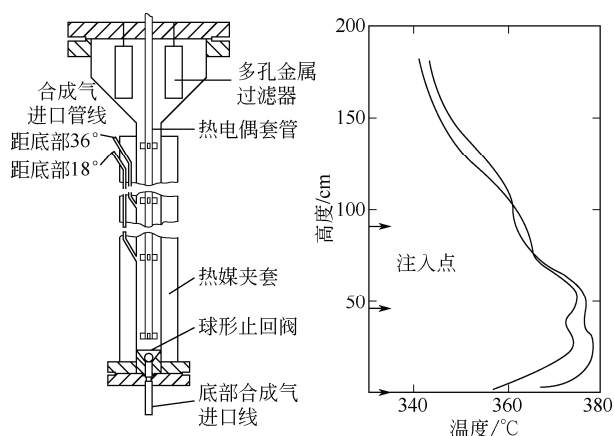


图 8 美国矿务局第二个流化床反应器结构及其温度分布^[14]

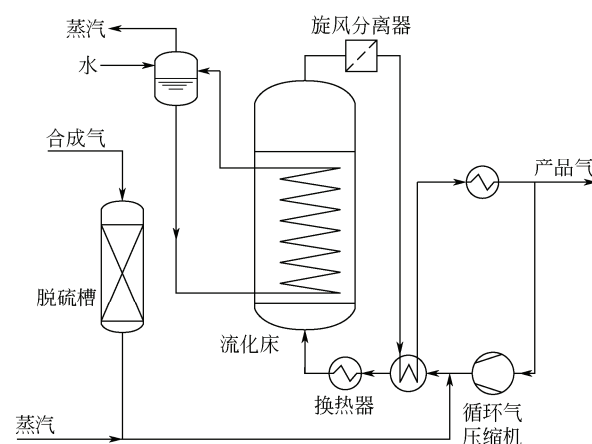


图 10 Comflux 工艺流程图^[14]

CO 转化率为 70%~95%。催化剂经 Harshaw 化学公司改进后, CO 转化率提高到 96%~99.2%^[14]。

1975—1986 年, 德国蒂森煤气公司和卡尔斯鲁厄大学开发了一套流化床甲烷化工艺 (Comflux 工艺, 其流程如图 10 所示) 进行煤制天然气试验, 建立了一套反应器直径为 0.4m 的试验装置, 在 1977 年到 1981 年运行了几百小时, 操作温度为 300~500 °C, 压力为 20~60bar。采用 Comflux 工艺的预商业化的装置于 1981 年建成, 反应器直径 1.0m, 规模为 2000m³SNG/h, 催化剂使用量为 1000~3000kg。在该装置上, 通过调整洁净合成气 H₂/CO 不同计量比, 进行了特定规模的试验。但在 20 世纪 80 年代中期因石油价格下跌被迫停止运行^[14]。Comflux 工艺的最大特点是气体转换反应和甲烷化反应同时在流化床反应器中进行。

与美国矿务局、Bi-Gas 流化床甲烷化技术相比, Comflux 技术经过了中试和预商业化运行, 技术成熟度较高。

中国市政工程华北设计院在 20 世纪八九十年代进行了城市煤气流化床甲烷化的研究, 建立了内径为 300mm, 总高为 3850mm 的试验装置, 水煤气经反应后 CO 体积分数从 33%~34%降低至 3%~6%, CH₄ 体积分数从 2%~5%增加到 28%~32%, 热值显著提高, 流化床甲烷化工艺流程如图 11 所示^[29]。此外, 中国科学院过程工程研究所^[30-33]、清华大学^[34-36]、华南理工大学^[37]、大唐化工院^[38]等正在进行流化床甲烷化技术的研究。

与传统固定床相比, 流化床甲烷化反应器虽然具有反应效果好、操作简单且运行成本较低等优点, 但也面临着一些问题, 特别是工程化放大问题, 如催化剂夹带和损耗严重、反应温度不易控制、装置

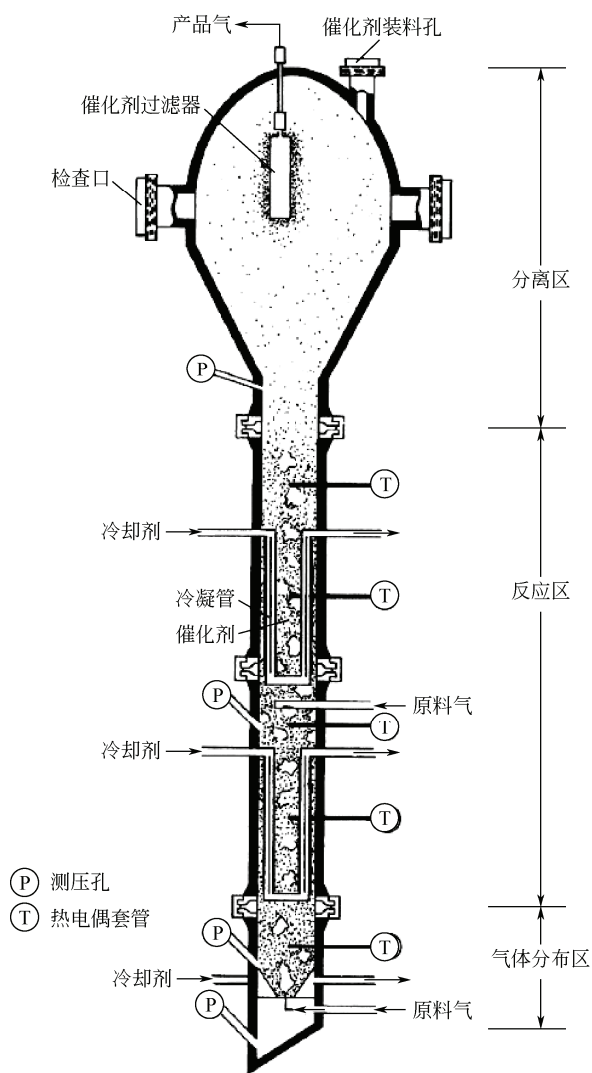


图 9 Bi-Gas 项目流化床甲烷化反应器^[14]

操作压力低、反应器造价高等。随着研究工作的不断深入和半工业化试验装置的建设与运行,上述问题将得到有效解决。从长远看,流化床甲烷化技术具有较好的发展前景。

5 浆态床甲烷化技术

美国的化学系统研究公司开发了液相甲烷化工艺,其流程如图 11 所示。合成气随着循环的导热油一起进入催化液相甲烷化反应器,导热油可以及时带走反应热。反应后的产品气在液相分离器和产品气分离器中进行分离。工艺液体经过循环泵和过滤器去除催化剂微粒,然后回到催化液相甲烷化反应器中。产品气主要含有 CH_4 和 CO_2 ,未转化的 H_2 和 CO 经分离后送火炬,不需要气体循环。采用此技术建设了中试装置,反应器直径为 610mm,高 4.5m,催化剂用量为 390~1000kg,原料气处理量为 425~1534 m^3/h , H_2/CO 为 2.2~9.5。在中试装置运行进行了 300 多小时的试验,结果显示, CO 转化率较低,且催化剂损失较大^[14]。

我国太原理工大学^[39-41]和赛鼎工程有限公司^[42-43]合作开发了浆态床甲烷化工艺,其流程如图 13 所示,浆态床反应器中生成的混合气体夹带催化剂和液相组分通过气液分离器分离,气相产物通过冷凝、分离生产出合成天然气,液相产物与储罐里的新鲜催化剂混合加入到浆态床甲烷化反应器中,对新鲜催化剂起到预热作用。目前此项研究正在进行中,尚未查阅到更多公开资料。此外,中国海洋石油总公司^[44]、中国科学院山西煤炭化学研究所^[45]也在进行浆态床甲烷化技术的研究。

浆态床甲烷化工艺具有很好的传热性能,易实现低温操作,具有较高的 CH_4 选择性和较好的灵活性,但 CO 转化率较低,且催化剂损失较大。若能有效提高 CO 转化率,且降低催化剂消耗,此项技术具有较好的前景。

6 展 望

能源安全、煤炭清洁利用、环保需求、天然气涨价预期等多种因素促进了我国煤制天然气产业的发展。煤制天然气核心技术——合成气甲烷化技术按照反应器类型可以分为绝热固定床、等温固定床、流化床和浆态床等工艺。其中绝热固定床甲烷化技术最为成熟并广泛应用于煤制天然气项目。随着国内绝热甲烷化技术研究的不断深入和工程实践,已经具备了工业化实施的条件,但国内需要在绝热固

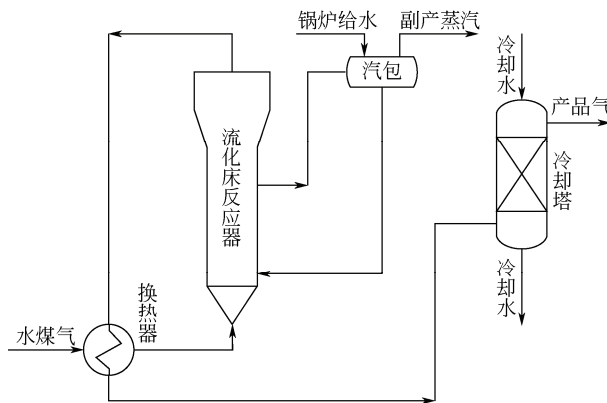


图 11 中国市政工程华北设计院流化床甲烷化工艺流程图^[29]

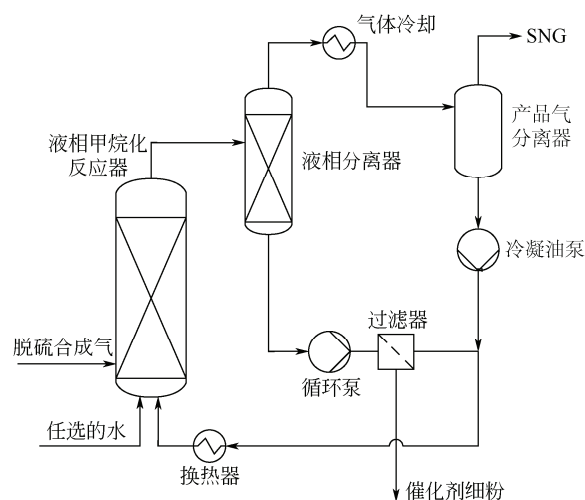


图 12 液相甲烷化工艺流程图

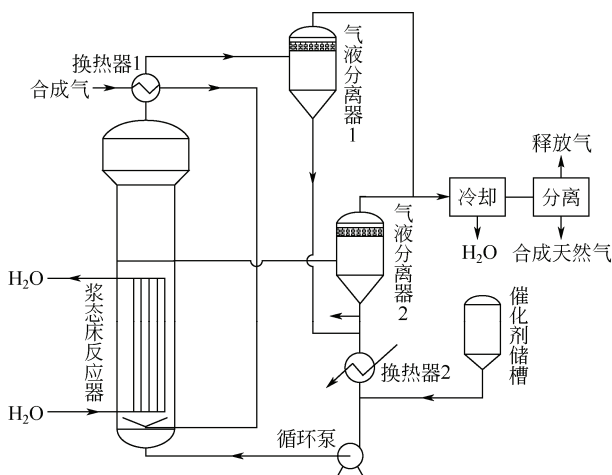


图 13 太原理工大学浆态床甲烷化工艺流程图

定床甲烷化技术节能降耗和提高催化剂寿命上加大研究力度。等温固定床工艺流程简单,在焦炉煤气甲烷化项目中获得了成功应用,距离大型工业化应

用还有诸多工作需要做。随着研究工作的不断深入,有效解决制约流化床甲烷化技术工程化放大的问题,将促进流化床甲烷化技术的工业化应用。浆态床甲烷化技术需要继续深入研究,在提高 CO 转化率和降低催化剂消耗上做工作。合成气甲烷化技术的进步将为我国煤制天然气产业的健康发展提供有力支持。

参 考 文 献

- [1] 童莉,周学双,段飞舟,等.我国现代煤化工面临的环境问题及对策建议[J].环境保护,2014,42(7):45-47.
- [2] 李安学,王立夫,左元帮.煤制天然气工厂建设若干问题的探讨[J].化工进展,2013,32(12):2877-2881.
- [3] 王巧然.煤制天然气:“压抑”不住的热点[N].中国石油报,2012-10-30(4).
- [4] 李安学,李春启,左玉帮,等.我国煤制天然气现状与前景分析[J].煤炭加工与综合利用,2014(10):1-10.
- [5] Froment G F, Xu J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics[J]. *AIChE Journal*, 1989, 35(1): 88-96.
- [6] Khorsand K, Marvast M A, Pooladian N, et al. Modeling and simulation of methanation catalytic reaction in ammonia unit[J]. *Petroleum & Coal*, 2007, 49(1): 46-53.
- [7] 左玉帮,刘永健,李江涛,等.合成气甲烷化制替代天然气热力学分析[J].化学工业与工程,2011,28(6):47-53.
- [8] 赵利军,蔺华林.甲烷化历史与甲烷化机理研究[J].神华科技,2010,8(5):80-84.
- [9] 胡大成,高加俭,贾春苗,等.甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J].过程工程学报,2011,11(5):880-893.
- [10] 晏双华,邓建永,胡四斌.煤制合成天然气工艺中甲烷化合成技术[J].化肥设计,2010,48(2):19-21,32.
- [11] 李瑶,郑化安,张生军,等.煤制合成天然气现状与发展[J].洁净煤技术,2013,19(6):62-66,96.
- [12] 鲁奇/巴斯夫先进的煤制 SNG 技术[C]//2012 年第三届煤制合成天然气技术经济研讨会.2012 年 1 月 9-10 日,北京.
- [13] 邢承治,胡兆吉,韩启元,等.基于催化剂防护及 SNG 品质的甲烷化工艺设计[J].化学工程,2014,42(9):74-78.
- [14] Kopyscinski Jan, Schildhauer Tilman J, Biollaz Serge M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass - A technology review from 1950 to 2009[J]. *Fuel*, 2010, 89: 1763-1783.
- [15] Harth R, Jansing W, Teubner H. Experience gained from the EVA II and KVK operation[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 1990, 121(2): 173-182.
- [16] Haldor Topsøe. From coal to substitute natural gas using TREMP[R]. Technical report, 2008.
- [17] 朱瑞春,公维恒,范少峰.煤制天然气工艺技术研究[J].洁净煤技术,2011,17(6):81-85.
- [18] 托普索 TREMP 甲烷化技术和 WSA 湿法硫酸技术[C]//第四届煤制合成天然气技术经济研讨会.2013 年 6 月 19-22 日.乌鲁木齐.
- [19] 韩国浦项煤制天然气项目的借鉴[EB/OL]. 国家煤化工网. <http://www.coalchem.org.cn/news/html/800201/150078.html>, 2014-6-27.
- [20] 刘志光,龚华俊,余黎明.我国煤制天然气发展的探讨[J].煤化工,2009(2):1-5.
- [21] Navy Process Technology. 戴维煤制天然气技术一助力中国能源[C]//2013 年第四届煤制合成天然气技术经济研讨会.2013 年 6 月 19-22 日.乌鲁木齐.
- [22] 李安学,李春启,左玉帮,等.一种生产合成天然气的方法及装置:中国,201210380047.6[P]. 2013-01-16.
- [23] Foster wheeler. 威思塔-煤制天然气的捷径[C]//第三届煤制合成天然气技术经济研讨会,2012 年 1 月 9~10 日,北京.
- [24] 煤制天然气(SNG):煤资源丰富国家的价值之选[C]//第四届煤制合成天然气技术经济研讨会,2013 年 6 月 19 日,乌鲁木齐.
- [25] 两个煤制合成天然气工艺包通过集团公司审查[EB/OL]. 中国石化集团公司网站. http://www.sinopecgroup.com/group/xwzx/gsyw/20141022/news_20141022_356180873201.shtml.
- [26] 煤制天然气甲烷化中试装置投料运行[EB/OL]. 西南化工研究设计院有限公司. http://www.swrchem.com/xny/xwymt/hhxw/webinfo/2014/10/1412_729429236572.htm
- [27] 一段等温甲烷化技术在焦炉煤气制 LNG 工业化应用[C]//第三届煤制合成天然气技术经济研讨会,2012 年 1 月 9~10 日,北京.
- [28] 杨伯伦,李星星,伊春海,等.合成天然气技术进展[J].化工进展,2011,30(1):110-116.
- [29] 项友谦,姜志清,贾树华.流化床甲烷化有关工程技术问题的探讨[J].煤化工,1993(3):29-36,13.
- [30] 许光文,李强,王莹利.合成气催化甲烷化的方法及装置:中国,201010123120.2[P]. 2013-05-01.
- [31] 李强,汪印,董利.一种合成气完全甲烷化反应装置:中国,201010154926.8[P]. 2013-05-01.
- [32] 苏发兵,高加俭,古芳娜,等.一种用于含 H₂ 和 CO 混合气甲烷化流化床反应器及方法:中国,201110023691.3[P]. 2012-07-25.
- [33] 朱庆山,李军,李洪钟,等.一种合成气甲烷化的流化床工艺及装置:中国,201210254593.5[P]. 2014-11-05.
- [34] 程易,吉定豪,潘伟雄,等.一种合成气制甲烷的流化床工艺和装置:中国,200910093101.7[P]. 2010-03-10.
- [35] 程易,储博钊,翟绪丽.一种合成气完全甲烷化的装置及方法:中国,201110058130.7[P]. 2013-08-21.
- [36] 程易,储博钊,翟绪丽.一种循环流化床合成气直接甲烷化的方法:中国,201110058584.4[P]. 2013-08-21.
- [37] 尹明大.一种甲烷化流化床反应器:中国,201410255842.1[P]. 2014-08-27.
- [38] 李春启,郑进保,汤俊丽,等.一种合成气甲烷化的流化床反应器:中国,201420568058.1[P]. 2014-09-29.
- [39] 张庆庚,李忠,闫少伟,等.一种煤制合成气进行甲烷化合成天然气的工艺:中国,201010524404.2[P]. 2010-10-26.
- [40] 张庆庚,崔晓曦,范辉,等.一种浆态床甲烷化合成天然气的工艺及装置:中国,201210382675.8[P]. 2014-07-02.
- [41] 何忠,崔晓曦,范辉,等.煤制天然气工艺技术和催化剂的研究进展[J].化工进展,2011,30(s1):388-392.
- [42] 范辉,李晓,崔晓曦,等.利用整体催化剂进行浆态床甲烷化的工艺及装置:中国,201410456933.1[P]. 2014-09-18.
- [43] 张庆庚,李晓,崔晓曦,等.一种合成气制天然气的耐硫甲烷化工艺:中国,201410319942.6[P]. 2014-07-08.
- [44] 宋鹏飞,姚辉超,侯建国,等.一种浆态床与固定床结合的甲烷化方法:中国,201410478809.5[P]. 2014-09-18.
- [45] 韩怡卓,谭猗生,解红娟,等.一种合成气合成甲烷的工艺:中国,201210182264.4[P]. 2012-06-05.