

南海富碳天然气直接利用技术发展研究

吴青¹, 于广欣¹, 汤晓玲², 张亮亮³, 郑裕国²

(1. 中国海洋石油集团有限公司科技信息部, 北京 100010; 2. 浙江工业大学生物工程学院, 杭州 310014;
3. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 我国南海富碳天然气具有 CO₂ 含量高的特点, 高效开发和精准利用南海富碳天然气资源, 有助于积极应对气候变化, 实现“碳达峰、碳中和”目标。本文分析了南海富碳天然气直接利用的需求和价值, 概括了富碳天然气直接利用的发展现状; 重点论述了富碳天然气 CO₂-CH₄ 干重整技术、富碳天然气制甲醇一体化技术、富碳天然气 CO₂ 加氢制液体燃料技术、富碳天然气直接制精细化工品技术等实施过程与应用特征。研究建议, 南海富碳天然气资源有其特殊性, 应加强研究并实施重点攻关, 建立海洋富碳天然气综合利用技术工程化平台, 与非化石能源风能、太阳能及核能紧密融合发展, 推进南海富碳天然气产业的可持续发展; 针对性布局南海富碳天然气产业, 加强富碳天然气的开发与利用力度, 尽快实现转型升级; 建立“产学研用”战略联盟, 保障产业与技术合作需求。

关键词: 南海; 富碳天然气; 干重整; CO₂ 加氢; 液体燃料; 精细化工

中图分类号: TE646 **文献标识码:** A

Development of Direct Utilization Technology for CO₂-Rich Natural Gas in South China Sea

Wu Qing¹, Yu Guangxin¹, Tang Xiaoling², Zhang Liangliang³, Zheng Yuguo²

(1. Department of Science and Technology Information, China National Offshore Oil Corporation, Beijing 100010, China; 2. College of Biotechnology and Bioengineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The natural gas in the South China Sea is characterized by a high CO₂ content. The efficient development and precise utilization of CO₂-rich natural gas resources in the South China Sea can help tackle climate change and achieve the goals of peaking carbon dioxide emissions and achieving carbon neutrality. In this article, we analyze the demand for and summarize the development status of the direct utilization of CO₂-rich natural gas in the South China Sea. Subsequently, we focus on several key technologies and their application, including CO₂-CH₄ dry reforming, integration of CO₂-rich natural gas to methanol, liquid fuel production through CO₂ hydrogenation, and direct production of fine chemicals. We suggest that research on the CO₂-rich natural gas resources in the South China Sea should be strengthened, an engineering platform for the comprehensive utilization of marine CO₂-rich natural gas

收稿日期: 2021-02-21; **修回日期:** 2021-03-29

通讯作者: 吴青, 中国海洋石油集团有限公司科技信息部研究员, 研究方向为油气资源高效利用的生产、研究和管理;
E-mail: wuqing@cnooc.com.cn

资助项目: 中国工程院咨询项目“绿色海洋化工发展战略研究”(2020-XY-09)

本刊网址: www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

resources should be established, and the CO₂-rich natural gas should be integrated with wind, solar, and nuclear energies to promote the sustainable development of the industry. Furthermore, the CO₂-rich natural gas industry should be upgraded in the South China Sea, and a strategic alliance among production, education, research, and application should be established.

Keywords: South China Sea; CO₂-rich natural gas; dry reforming; CO₂ hydrogenation; liquid fuel; fine chemicals

一、前言

我国积极应对气候变化,碳排放力争于 2030 年前达到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和;在彰显负责任大国担当的同时,对能源消费和转型提出了更高要求。天然气在国家能源战略中起到关键作用,近年来随着天然气消费量的快速增长,对外依存度也在相应增长。为应对气候变化,实现我国“碳达峰、碳中和”目标,加快海上天然气特别是我国南海天然气的开发与利用,是符合国情的能源转型发展方向。

我国海域范围内拥有丰富的油气资源,其中南海天然气资源储备量大,是我国天然气产业发展的重要保障。然而南海的天然气中含有高浓度的 CO₂,相应组成与内陆地区的天然气有着明显不同;南海典型气田的 CO₂ 含量普遍为 20%~80%,这类含有 CO₂ 的天然气常被称为富碳天然气,一般需要脱除 CO₂ 后供给生产和生活使用 [1]。也要注意,对南海富碳天然气进行传统方式的开发利用,将造成大量温室气体排放,不利于碳减排,因此亟需发展富碳天然气利用的新技术,支撑我国海洋油气产业高质量发展。

大规模天然气化工主要通过合成气制甲醇、尿素、乙二醇等化工品。针对 CH₄、CO₂ 两种典型温室气体,产业界围绕新技术和新工艺开发,主要通过重整、气化等过程转化为合成气 (CO+H₂),进一步转化为化学品、燃料等能源化工产品。甲醇是合成气化工的主要产品之一,相关技术衔接合成气高效利用技术,使大规模的商业化利用成为可能;同时合成气制高值化学品发展迅速,如合成气直接制烯烃/芳烃、合成气用于氢甲酰化等。目前,CO₂-CH₄ 干重整制合成气技术、合成气制化工产品领域研究热点,有关基础研究开展较多 [2],提出的新催化剂、新工艺方案为南海富碳天然气的直接利用提供了坚实技术基础。本文针对南海富碳天然气的资源特性,剖析资源需求,梳理产业现状,

提炼以 CO₂-CH₄ 干重整合成气利用关键技术为代表的技术体系,提出技术与应用发展建议,以期为我国南海资源综合利用提供参考。

二、南海富碳天然气直接利用的需求分析

煤炭、石油、天然气等一次能源消费量随着经济社会发展而快速增长,这是全球性趋势。天然气在我国国家能源战略中起着关键作用,近十年天然气消费量及对外依存度均快速增长,2018 年我国天然气对外依存度已达 45.3%,逼近 2035 年天然气对外依存度为 50% 的上限。加快实现我国自有天然气资源的开发利用已刻不容缓。我国海域面积约为 3×10⁶ km²,蕴藏着较为丰富的油气资源,如我国海上天然气地质资源量约为 4.25×10¹³ m³ (近海约为 1.07×10¹³ m³)。在我国主张管辖的南海范围内,油气资源储量同样十分可观,是国内天然气资源最为丰富的地区和生产来源;天然气地质资源量约为 1.6×10¹³ m³,约占我国油气总资源量的 1/3、全世界的 12%;作为世界四大油气资源富集海域之一,一直是我国海上天然气勘探开发的主要区域。根据中国海洋石油有限公司 2020 年年报,给出了近年来我国海上天然气生产情况 (见表 1)。

根据商业天然气的输送要求,天然气中 CO₂ 含量 ≤ 2%,液化天然气中 CO₂ 含量 ≤ 0.2%;南海海域气田开采出的天然气中 CO₂ 含量普遍较高 (见表 2),必须进行 CO₂ 脱出处理,才可以进一步输送和使用。CO₂、CH₄ 既是典型的温室气体,又是重要的含碳资源或能源 [3]。富碳天然气的 CO₂ 分离过程增加了能耗,引起天然气的夹带损失 (使用有机胺溶剂时的夹带损失通常为 2%~7%);在明显增加天然气资源开采使用成本的同时,导致部分富碳天然气资源在勘探后不具备开采价值或未能得到有效利用,造成天然气资源的闲置或浪费,也直接加剧了温室气体效应。因此,基于南海海域气田中气体的组成特点,探索研究新的技术路线,实现含

表1 2016—2020年中国海洋石油有限公司国内海上天然气生产情况

	海上天然气生产情况/($1 \times 10^4 \text{ Nm}^3/\text{d}$)				
	2016年	2017年	2018年	2019年	2020年
渤海	380	423	467	448	421
南海西部	776	775	751	901	1251
南海东部	527	675	978	1107	1136
东海	155	159	140	127	163
合计	1838	2032	2337	2584	2970

表2 南海富碳天然气田的典型组分数据

气体	海上天然气生产情况							
	东方1-1混合	东方1-1气田12井区	乐东22-1	乐东22-1	乐东15-1	乐东15-13井区北、4井区北	IV气组A13、A14井口	A6井口
CH _n	48.5%	—	79%	14%	41.2%	—	—	—
CO ₂	39%	21%~46%	5%	80.4%	52.3%	70%~75%	85.3%	92%
N ₂	12.5%	—	16%	—	6.6%	—	—	—

有高 CO₂ 的富碳天然气直接利用，具有重要的技术、经济和环境多重意义。

关技术是合成气制备方向的研究热点，优势研究机构有林德集团、巴斯夫股份公司、中国科学院上海高等研究院等。

三、南海富碳天然气直接利用的发展现状

(一) 技术发展现状

目前，世界大规模天然气化工重在天然气经合成气制甲醇、尿素、乙二醇等化工品。针对 CO₂、CH₄，产业界致力于开发新技术、新工艺，不断提高化工系统的能效、碳效 [4,5]；主要方式是利用重整、气化等过程转化为合成气，进而转化为化学品、燃料等能源化工产品。

合成气高效利用技术主要分为两类：对现有工艺的升级、高值化新产品的技术开发。①甲醇是合成气化工的主要产品类型之一，我国作为世界上最大的甲醇生产国，产能突破 $8.3 \times 10^7 \text{ t/a}$ ；开发低温甲醇合成新工艺、新技术，将有效降低甲醇生产成本。②传统合成气下游的化工产品附加值较低，难以承接 CO₂ 含量 $\geq 25\%$ 、低热值、高成本的富碳天然气原料。开发合成气直接制高值化工品技术，是富碳天然气资源化利用的关键，近年来发展迅速，如合成气直接制烯烃/芳烃、合成气用于氢甲酰化等羰基化反应制备特色化工品等。

CO₂-CH₄干重整制合成气过程，没有水蒸气参与反应，具有消耗更多 CO₂ 资源的潜力；衔接合成气高效利用技术使大规模商业化利用成为可能。相

(二) 应用发展现状

2012年，国家发展和改革委员会颁布《天然气利用政策》，为高 CO₂ 含量天然气的综合开发利用指明了方向。为了化解南海天然气高 CO₂ 含量导致直接利用难度大、开发成本高等问题，中海石油化学股份有限公司在含 CO₂ 天然气化工领域进行了成功实践：位于海南省东方市的生产基地（海洋石油富岛化学公司）使用富碳天然气（CO₂ 含量约为 25%）达 $3.5 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$ ，转化为合成气以生产甲醇（ $1.4 \times 10^6 \text{ t/a}$ ）、尿素（ $1.32 \times 10^6 \text{ t/a}$ ）；消耗天然气中包含的 CO₂ 量为 $4.42 \times 10^5 \text{ t/a}$ ，与等量天然气用于燃料相比可少排放 $3.367 \times 10^6 \text{ t CO}_2$ 。

然而，目前对于 CO₂ 含量 $\geq 25\%$ 的富碳天然气，开展利用需要分离 CO₂ 以满足化工生产要求。直接将富碳天然气转化成为高价值的能源或化工产品，是实现能源结构转型、产业高质量发展的关键技术之一。国内外学者重点围绕干重整、制甲醇技术方向开展研究，但尚未实现工业化应用。为了适应南海富碳天然气 CO₂ 含量甚至超过 50% 的气源条件、实现 CO₂ 利用的最大化，海洋石油富岛化学公司、中国科学院上海高等研究院正在联合开展富碳天然气 CO₂-低碳烷烃（万立方米级）干重整

的工业示范建设。

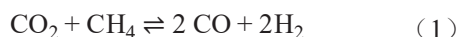
在传统的天然气制甲醇过程中,理论氢碳比一般控制在 2.05~2.15 ($(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$),实际工业操作则更高一些(4~9)。对于富碳天然气,必须在脱碳后再经催化或非催化重整转化制合成气,所获得的合成气也需再次脱碳,而后进入甲醇合成工段来制取甲醇。关于两次脱碳,第一次是为了将天然气高效转化为合成气,第二次是为了防止甲醇催化剂内积碳;生产过程中控制合成气的 CO_2 含量 $\leq 8\%$ [3]。由此来看,传统天然气制甲醇技术难以适用于富碳天然气。中海石油化学股份有限公司正在开展富碳天然气直接利用的关键核心技术攻关,拟开发建设可直接使用 CO_2 含量 $\geq 30\%$ 的天然气为原料的工业化大甲醇装置(产能为 1.2×10^6 t/a),力争更高程度、更大数量地利用富碳天然气,提高富碳天然气开发利用的经济性和环保价值。

四、南海富碳天然气直接利用的关键技术及应用

(一) 富碳天然气 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ (低碳烷烃) 干重整技术

1. $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 干重整的反应机理和催化剂

南海天然气的主要成分是 CH_4 、 CO_2 ,还含有少量的乙烷、丙烷等低碳烷烃(1%~3%)。通过 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 重整制合成气,将 CH_4 (低碳烷烃) 综合利用、 CO_2 资源化利用有机结合,可开辟出一条有效利用碳源、氢源,规模化转化两类温室气体的技术路线;产生合成气后通过进一步转化,可获得高附加值的燃料、烯烃、芳烃、含氧化合物等 [4-9]。因此, $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 重整制合成气技术是最为重要的平台技术,成为富碳天然气直接利用的关键核心技术。重整反应主要有水蒸气重整反应、部分氧化重整反应、干重整反应 3 种形式 [2]。干重整反应式为:



干重整反应没有水蒸气参与,是富碳天然气直接利用的关键核心反应,可免去利用前分离富碳天然气这一耗能过程,将两类温室气体同时进行高值化转化,兼具环保意义和经济价值。该反应属于强吸热反应,能量转化并“存储”为合成气形式 (H_2/CO

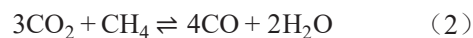
为 1,工业化时也可能小于 1),可用于能量的储存和运输。在干重整反应中,1 个 CH_4 分子可以还原 1 个 CO_2 分子,通常定义为 CH_4 的还原能力 (MRC) 为 1。实现这个过程的核心是催化剂,如 Rh、Ru、Ir 等贵金属催化剂, Ni 等非贵金属催化剂 [10~12]。贵金属催化剂性能较好但成本过高,非贵金属催化剂存在容易积碳、很快失活的问题。

已有较多实验室条件下的干重整过程反应机理研究,尽管相应认识并不一致,但都认为载体对反应机理存在明显影响 [13~17]。催化剂的结焦失活是普遍性难题,在研究多类操作条件(如反应温度、反应压力、原料 CO_2/CH_4 比例、其他氧化剂类型)对催化剂积碳行为的影响之后,一般认为为了实现转化率较高、催化剂积碳较少的目标,需采用较高的反应温度 ($>850^\circ\text{C}$)、较低的反应压力、较高的 CO_2/CH_4 比例等操作条件;但这与工业化过程通常采用的操作条件(如较低的反应温度、较高的反应压力)是不相符的。因此,工业化催化剂的开发仍具挑战性。

在催化剂制备和性能研究方面,绝大多数研究者采用非贵金属的镍基催化剂。调变金属颗粒的组成、增强金属和载体的相互作用,据此增强镍纳米颗粒抗积碳、抗烧结性能 [18],是干重整的重要研究方向。金属与载体的强配位结合,会使镍颗粒带较多正电荷、存在许多离子态的镍,从而降低干重整反应活性。为平衡活性、稳定性,应对镍颗粒所处的微观环境,与载体、助剂、合金的相互作用进行精细调控 [19,20];亚纳米镍团簇可以抑制 CH_4 的深度裂解、更易产生活性氧以有效避免积碳,但设计、制备反应条件下的纳米镍团簇非常困难。

2. 南海富碳天然气干重整技术

鉴于干重整过程的强吸热反应特点,工业催化剂在反应器中合理装填以避免存在传热、传质“死区”,是干重整技术工程化、产业化研究的另一个重点。为适应南海富碳天然气中 CO_2 含量普遍 $>50\%$ 的气源实际,实现 CO_2 利用最大化必须大幅提高 CH_4 的 MRC 值,即改变干重整过程的反应配比。理想化的干重整反应式为 [21]:



在上述理想化的反应过程中, CH_4 的 MRC=3,即

1个CH₄分子可以还原3个CO₂分子，这表明类似南海富碳天然气中的CO₂可以直接转化为CO的极限值为75%；但反应受热力学限制而难以直接发生。图1展示了原料气中CO₂/CH₄比例为3.3时，不同温度条件下热力学平衡状态的气体组成、CH₄和CO₂平衡转化率、CH₄还原性。

如果采用目前常规干重整的反应温度(650~750℃)，则CH₄的MRC值很难超过1.5。文献[21]提出了超级干重整技术路线方案(见图2)，在达到热力学极限状态下(反应温度为1000℃)，1个CH₄分子最多还原1.9个CO₂分子，即CH₄的MRC=1.9；针对CO₂含量为75%的原料气，可实现CH₄还原能力的大幅度提升，相应CO产率达到2.9 molCO/1 molCH₄的最高水平。

在常规干重整反应中，主要由CH₄中的C还原CO₂，而CH₄中的H生成H₂而没有参与CO₂还原；如果CH₄中的H能全部参与CO₂还原，即可接近CH₄对CO₂还原能力达到3.0的目标。这就要求显著提高CH₄中H的反应活性，而在反应过程中形成H₂溢流是提高H反应活性的重要途径。H₂溢流的行为取决于载体、活性物种所处的微环境，改变微环境来调控H₂溢流可优化催化性能[22]。中海石油化学股份有限公司与浙江大学研究团队进行合作，采用沸石分子筛封装镍纳米颗粒，在干重整反应中强化H₂溢流，明显增强了烷烃的还原能力：CH₄对CO₂的还原能力接近2.6，同时维持较高的CO产率(75.1 molCO/1 molN₂h)。沸石封装结构可有效稳定金属纳米颗粒，在高温反应中表

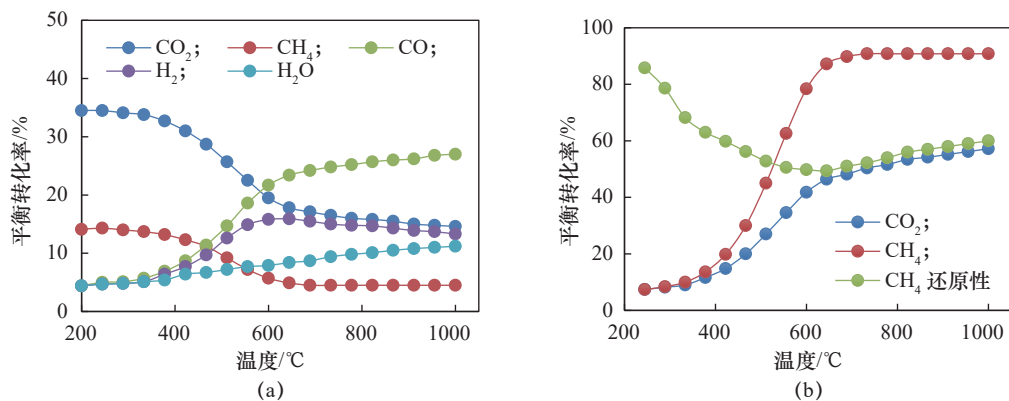


图1 不同温度下热力学平衡状态的气体组成分布图

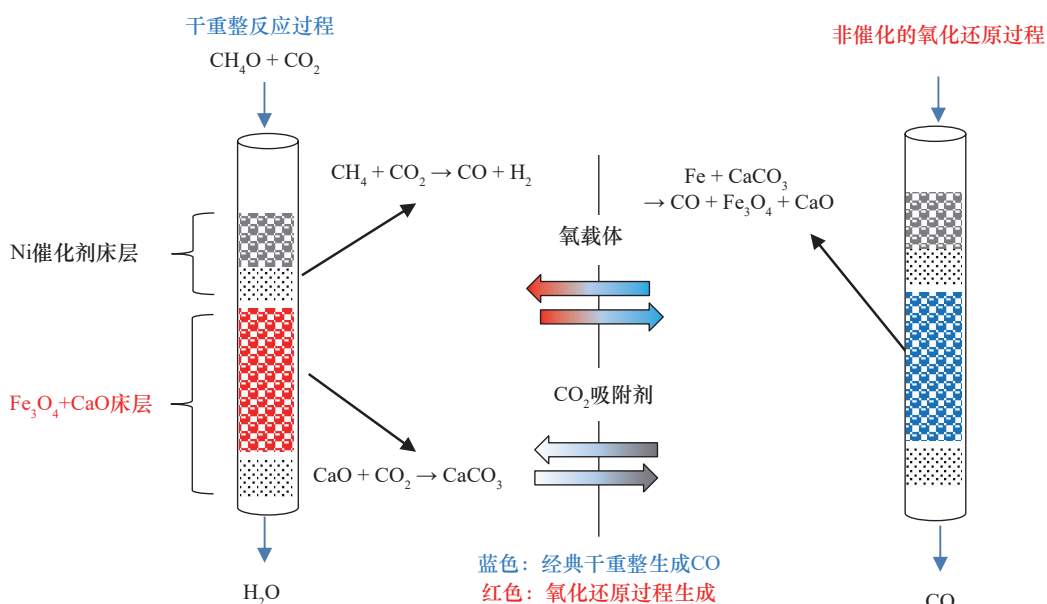


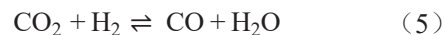
图2 干重整与高温氧化-还原过程的耦合示意图

现出优异的抗烧结性能，阻止金属纳米颗粒的烧结 [23]，有助于提高新型干重整催化剂的抗积碳能力和寿命。

(二) 富碳天然气制甲醇一体化技术

富碳天然气制甲醇一体化指将富碳天然气直接多重重整（干重整、普通重整、氧化重整等的复合）转化为高氢碳比合成气（ $H_2/(CO+CO_2) > 2$ ），耦合性能优异的合成甲醇催化剂（如纳米化铜基复合催化剂）直接合成甲醇。相关技术是富碳天然气高效减排与利用的重要解决方案，而传统的天然气制甲醇技术无法直接采用。

富碳天然气必须首先脱碳，再经催化或非催化重整转化制合成气（ $H_2/(CO+CO_2) > 2$ ），所获得的合成气也需再次脱碳，而后进入甲醇合成工段制取甲醇；前者重在将富碳天然气高效转化为合成气，后者用于防止甲醇催化剂内积碳，即合成气中 CO_2 含量 $< 8\%$ 才能够工业化运行。可采用抗积碳多重重整催化剂、自热或列管式反应器工艺，将富碳天然气直接转化为合成气，后经换热成为原料气，再经富碳合成气制甲醇催化剂、列管式反应器工艺合成甲醇；整个过程无需进行 CO_2 分离，且可将 CO_2 作为制合成气原料之一（见图 3）。因此，富碳天然气一体化制甲醇预计具有明显的技术优势、广阔的应用前景，相关技术关键在于 CO_2 加 H_2 或合成气制甲醇，主要化学反应如下：



海洋石油富岛化学公司、中国科学院上海高等研究院合作开展富碳天然气制甲醇一体化方面的小试、中试研究及工业示范：掌握反应过程中 CO_2 吸附活化、 H_2 解离催化剂双功能活性位原理，利用结构限域来制备高活性、高稳定性、纳米化的铜基复合催化剂；在反应温度为 $230\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 5 MPa 的条件下， CO_2 单程转化率超过 28.8% ，甲醇选择性大于 61.05% ；在尾气循环条件下， CO_2 转化率超过 55.02% ；在完成近 5000 h 连续运转的基础上，获得了千克级催化剂放大及单管规模的试验验证结果（见表 3）。

中国海洋石油集团有限公司积极开展富碳合成气加氢合成甲醇工业示范项目，生产装置于 2020 年 7 月投产，生产运行平稳，产品质量合格；经测算，南海富碳合成气制甲醇的过程碳效为 82.5% ，能效为 80.4% ；与国内外同类技术相比，主要技术指标先进。

(三) 富碳天然气 CO_2 加氢制液体燃料技术

中国科学院上海高等研究院在 CO_2 加氢制备

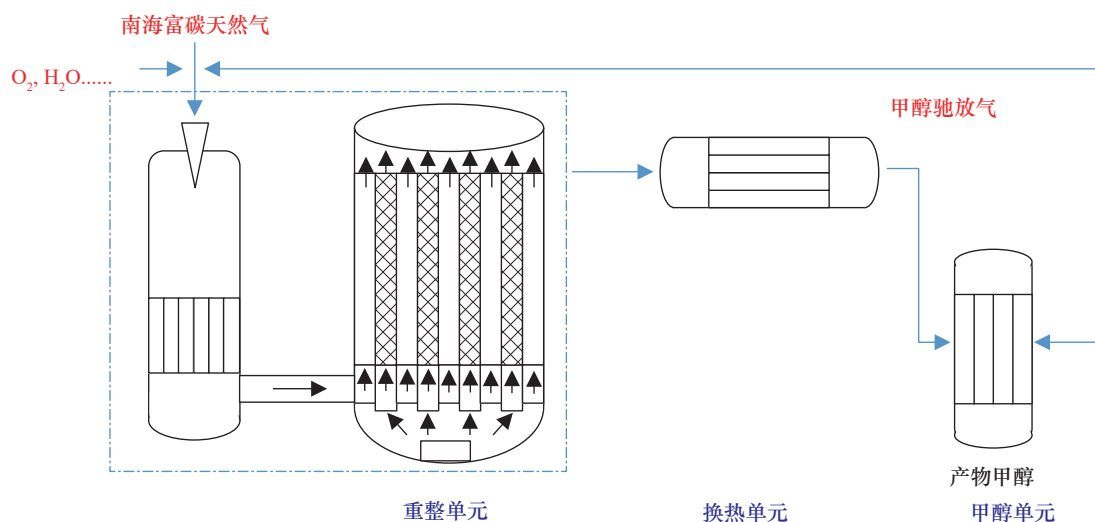


图 3 南海富碳天然气制甲醇一体化技术工艺系统示意图

液体燃料研究方面取得了较好进展 [24], 得到了小型试验装置 (容量为 100 mL) 的技术验证, 具有良好的工业应用前景; 采用独创的氧化铟 / 分子筛 ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$) 双功能催化剂实施 CO_2 加氢; 转化率为 13.1% 工况下, C_5^+ 组分在烃类组分中的选择性高达 78.6%, 而 CH_4 选择性仅为 1%。在“碳达峰、碳中和”的能源发展背景下, 相关产品对于生产碳中性的燃料和化学品具有工程实际价值。

针对南海油气工业的发展亟需, 中国海洋石油集团有限公司论证发展了南海富碳天然气直接转化与复合能源化工体系建设的重大科技项目, 将 CO_2 制备为液体燃料作为复合能源化工体系的组成部分。富碳天然气制甲醇、制液体燃料, 都离不开 H_2 ; 采用非化石能源或可再生能源, 如风电、水电、太阳能、核电等方式电解水获取 H_2 是当前的研究热点, 也是实现大规模 CO_2 减排和利用的主要选择 [25]。中国海洋石油集团有限公司在海南省东方市推动相关项目建设, 东方市拥有较为丰富的风电、太阳能、核能资源, 较为适合发展电解水制绿氢。

2019 年 11 月, 《海南省海洋可再生能源产业发展规划》(征求意见稿) 提出, 在近海水深 10~50 m 区域规划 14 个风电场址, 总装机容量约为 1.737×10^7 kW, 单位投资约为 17.5 元 /W, 年平均利用小时数约为 3000 h, 建成后预计年发电量为 5.095×10^{10} kW·h (相当于目前海南省年用电量的 15%)。若将相关发电量的 1/3 用于制取绿氢, 约可获取 2.756×10^5 t H_2 。根据分析, 东方市西侧附近海域属于海南省风能资源优质场所之一, 离岸距离约 16 km, 风电场南北长 18 km、宽 5.8 km, 两年实测平均风速为 7.84 m/s; 具有新建 350 MW 海上风电场的良好自然条件, 可与电解水制绿氢、 CO_2 化工利

用项目进行综合布局 (见图 4)。电解水制取绿氢的同时得到绿氧, 中国海洋石油集团有限公司论证了利用绿氧气化富碳天然气过程的可行性并拟实施。

(四) 富碳天然气直接制精细化工品关键技术

烯烃是现代化学工业最基本的化工原料, 主要分为低碳烯烃 (乙烯、丙烯、丁烯)、长链烯烃 (C_5^+)。合成气直接制烯烃指 CO 、 H_2 在催化剂作用下, 通过费托路径直接合成烯烃过程 (FTO); 具有流程短、能耗低的优势, 产业竞争力较强 [26]。以南海富碳天然气为原料, 经过干重整工艺得到较低氢碳比的合成气; 采用钴基催化剂、260 °C 反应温度, 所得烷烃产物中 CH_4 选择性为 7.5%, 总烯烃选择性可达 90%, 烯烷比很高, 具有良好的商业价值 (见表 4)。

南海富碳天然气干重整产物合成气的氢碳比为 1 (或略小于 1), 最适合与烯烃通过氢甲酰化反应生产高碳醇、醛等化工品 [27,28]。中国海洋石油集团有限公司开发的低碳烯烃氢甲酰化技术方案 (见图 5), 低碳烯烃转化率 >90%, 醛收率 >90%, 能耗、物耗均低于国外引进技术; 即将开展首套 7×10^4 t/a 混合 C_4 烯烃氢甲酰化生产 2-丙基庚醇 (2-PH) 生产线建设。

五、南海富碳天然气直接利用的发展建议

(一) 技术发展建议

南海富碳天然气资源有其特殊性, 建议加强研究并实施重点攻关。可率先突破 CO_2 - CH_4 干重整、 CO_2 加氢与富碳合成气制碳中性化学品、 CO_2 加氢制碳中性燃料等直接利用技术, 进一步耦合合成气

表 3 CO_2 加氢单管实验结果

循环比	重时空速 / ($\text{V} \cdot \text{h}^{-1}$)	CO_2 转化率 / %	甲醇选择性 / %	CH_4 选择性 / %	CO 选择性 / %	甲醇时空产率 / ($\text{kg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}$)
0	4000	28.8	61.05	0.00	38.95	0.15
0	4000	30.8	68.91	0.00	31.09	0.21
3	16 000	55.02	78.19	0.03	21.77	0.47
3	16 000	55.11	78.38	0.03	21.59	0.47
5	24 000	64.40	81.75	0.04	18.21	0.60
5	24 000	68.21	82.66	0.04	17.30	0.59

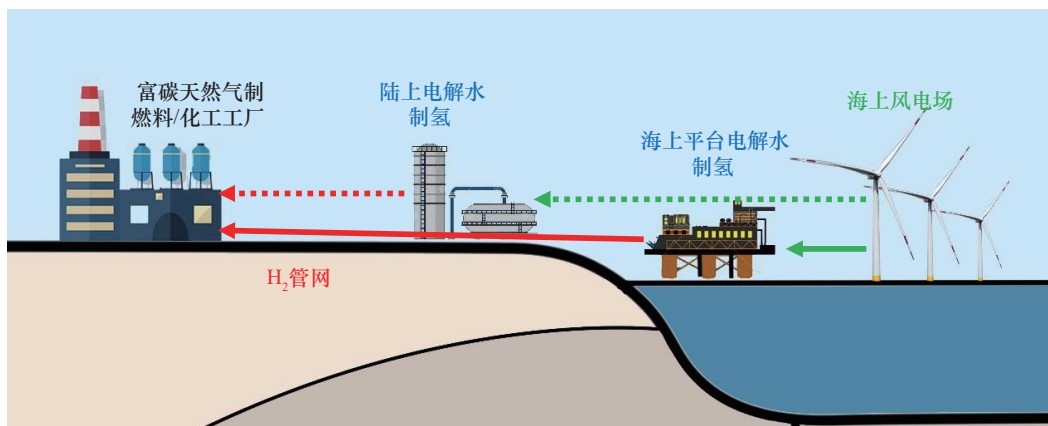
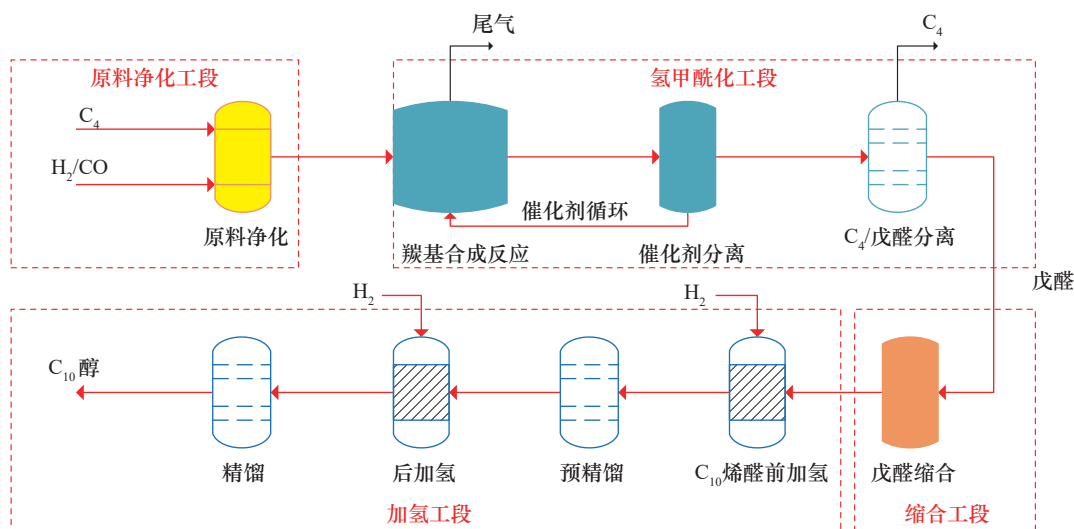
图 4 海上风电制氢及与 CO₂ 化工利用项目综合示意图

表 4 南海富碳天然气干重整合成气 FT0 工艺技术参数

CO转化率/%	选择性/(C%)			选择性 (wt %)		
	总烃	总醇	CO ₂	总烃	总醇	CO ₂
95	50	10	40	26.3	7.5	66.2

图 5 混合 C₄ 烯烃氢甲酰化生产 2-PH 的原则工艺流程图

制烯烃、合成气与烯烃经氢甲酰化生产醛醇化学品等技术，实现 CO₂、CH₄ 两类温室气体资源化利用的同时，发挥其经济性和环保价值。

建议设立海洋富碳天然气综合利用技术工程化平台，涵盖合成气的上游、合成转化、产品高值化等方面，推动富碳天然气综合利用的新技术研发、中试放大、工业示范；为工程化仿真提供基础数据支撑，衔接实验室研究与工业应用，加速技术的产业化。

建议推进南海富碳天然气的可持续发展，与风

能、太阳能、核能等非化石能源紧密融合发展。不断提升 CO₂ 的利用力度，既要继续深入开展催化材料的创新研发，实现更高比例 CO₂-CH₄ 干重整等技术进步，也要加快探索与可再生能源的结合，耦合电解水制绿氢技术，逐步解决工程化、产业化问题，由此实现能源综合布局与融合发展。

(二) 应用对策建议

建议加快南海富碳天然气产业布局，实现能源转型升级。加快实施南海富碳天然气的开发与利用，

围绕相关核心技术研发和大规模工业示范的目标,推动我国高含 CO₂ 天然气藏的开发利用。高质量发展海油天然气化工产业,建立更为完善的天然气化工产业链,支持可再生能源及核能与富碳天然气的复合能源化工示范建设;打造绿色低碳的天然气化工示范基地,在“碳中和”、产业结构转型方面发挥重要支撑作用。

建议成立“产学研用”战略联盟,支持产业界和技术界的深度合作。吸引国内外的科研机构、技术专利商、产品生产商共同参与南海富碳天然气产业建设;保持与上游原料供应商、下游消费群体的市场合作,营造新型能源消费生态。增强全产业链的原材料供应、资金筹措、销售网络、技术服务和生产管理,高效组织内外部资源,积极参与国际市场的竞争与合作,促进南海富碳天然气化工利用综合发展。

参考文献

- [1] Wu Q. Study on the technology clusters for direct utilization of carbon-rich natural gas and construction of hybrid system for energy and chemicals production [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2020, 22(2): 1–9.
- [2] 付钱, 孙予罕. CH₄-CO₂重整技术的挑战与展望 [J]. *中国科学: 化学*, 2020, 50(7): 816–831.
Fu Y, Sun Y H. CH₄-CO₂ reforming: Challenges and outlook [J]. *SCIENTIA SINICA Chimica*, 2020, 50(7): 816–831.
- [3] 赵绍民, 王磊, 邵立红. 合成气成分对甲醇合成生产的影响 [J]. *煤化工*, 2003, 31(2): 41–44.
Zhao S M, Wang L, Shao L H. Effect of synthesis gas compositions on the methanol production [J]. *Coal Chemical Industry*, 2003, 31(2): 41–44.
- [4] 高鹏, 崔勣, 钟良枢, 等. CO/CO₂加氢高选择性合成化学品和液体燃料 [J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 183–195.
Gao P, Cui X, Zhong L S, et al. CO/CO₂ hydrogenation to chemicals and liquid fuels with high selectivity [J]. *Chemical Industry and Engineering Process*, 2019, 38 (1): 183–195.
- [5] Chen Q Q, Wang D F, Gu Y, et al. Techno-economic evaluation of CO₂-rich natural gas dry reforming for linear alpha olefins production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 205: 1–12.
- [6] Li S Q, Fu Y, Kong W B, et al. Dually confined Ni nanoparticles by room-temperature degradation of AlN for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 277: 1–12.
- [7] Zhang S P, Li D L, Liu Y, et al. Zirconium doped precipitated Fe-based catalyst for fischer-tropsch synthesis to light olefins at industrially relevant conditions [J]. *Catalysis Letter*, 2019, 149: 1486–1495.
- [8] Lu F X, Chen X, Wen L X, et al. The synergic effects of iron carbides on conversion of syngas to alkene [J]. *Catalysis Letters*, 2021, 151: 2132–2143.
- [9] Khodakov A Y, Chu W, Fongarland P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(5): 1692–1744.
- [10] Cai F F, Ibrahim J J, Fu Y, et al. Low-temperature hydrogen production from methanol steam reforming on Zn-modified Pt/MoC catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 1–12.
- [11] Chai Y J, Fu Y, Feng H, et al. A nickel-based perovskite catalyst with a bimodal size distribution of nickel particles for dry reforming of methane [J]. *ChemCateChem*, 2018, 10(9): 2078–2086.
- [12] Wang C Z, Sun N N, Kang M, et al. The bi-functional mechanism of CH₄ dry reforming over a Ni-CaO-ZrO₂ catalyst: Further evidence via the identification of the active sites and kinetic studies [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013 3(9): 2435–2433.
- [13] Gucci L, Erdohelyi A. *Catalysis for alternative energy generation* [M]. New York: Springer Science Business Media, 2012.
- [14] Wang Y, Yao L, Wang Y N, et al. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-Si/ZrO₂ catalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(7): 6495–6506.
- [15] Liu Z Y, Grinter D C, Lustemberg P G, et al. Dry reforming of methane on a highly-active Ni-CeO₂ catalyst: Effects of metal-support interactions on C-H bond breaking [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(26): 7455–7459.
- [16] Liu Z X, Zhou X, Miao Y, et al. A reversible fluorescent probe for real-time quantitative monitoring of cellular glutathione [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5812–5816.
- [17] Jang W J, Jeong D W, Shim J O, et al. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application [J]. *Applied Energy*, 2016, 173: 80–91.
- [18] Palmer C, Upham D C, Smart S, et al. Dry reforming of methane catalysed by molten metal alloys [J]. *Nature Catalysis*, 2020 (3): 83–89.
- [19] Song Y D, Ozdemir E, Ramesh S, et al. Response to comment on “Dry reforming of methane by stable Ni-Mo nanocatalysts on single-crystalline MgO” [J]. *Science*, 2020, 368(6492): 777–781.
- [20] Oemar U, Kathiraser Y, Mo L, et al. CO₂ reforming of methane over highly active la-promoted Ni supported on SBA-15 catalysts: Mechanism and kinetic modelling [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4): 1173–1186.
- [21] Buelens L C, Galvita V V, Poelman H, et al. Super-dry reforming of methane intensifies CO₂ utilization via Le Chatelier’s principle [J]. *Science*, 2016, 354(6311): 449–452.
- [22] Wang C, Guan E, Wang L, et al. Product selectivity controlled by nanoporous environments in zeolite crystals enveloping rhodium nanoparticle catalysts for CO₂ hydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(21): 8482–8488.
- [23] Zhang J, Wang L, Zhang B, et al. Sinter-resistant metal nanoparticle catalysts achieved by immobilization within zeolite crystals via seed-directed growth [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 540–560.
- [24] Gao P, Li S G, Bu X N, et al. Direct conversion of CO₂ into liquid fuels with high selectivity over a bifunctional catalyst [J]. *Nature Chemistry*, 2017, 9(10): 1019–1024.
- [25] 陈倩倩, 顾宇, 唐志永, 等. 以二氧化碳规模化利用技术为核心的碳减排方案 [J]. *中国科学院院刊*, 2019, 34(4): 478–487.

- Chen Q Q, Gu Y, Tang Z Y, et al. Carbon dioxide sizable utilization technology based carbon reduction solutions [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2019, 34(4): 478-487.
- [26] Zhong L S, Yu F, An Y L, et al. Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas [J]. Nature, 2016, 538(7623): 84-87.
- [27] 吴青, 鹿晓斌, 曲顺利, 等. 一种利用富碳天然气进行羰基合成的方法: CN111704533A [P/OL]. (2020-09-25)[2021-03-15]. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/patentsearch/showViewList-jumpToView.shtml>.
- Wu Q, Lu X B, Qu S L, et al. Method for oxo synthesis using carbon-rich natural gas: CN111704533A [P/OL]. (2020-09-25) [2021-01-15]. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/patentsearch/showViewList-jumpToView.shtml>.
- [28] 吴青, 鹿晓斌, 曲顺利, 等. 一种富碳天然气制备合成气的制备系统及制备方法: CN111348622A [P/OL]. 2020-06-30 [2021-01-15]. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/patentsearch/searchHomeIndex-searchHomeIndex.shtml>.
- Wu Q, Lu X B, Qu S L, et al. Preparation system and preparation method for preparing synthesis gas from carbon-rich natural gas: CN111348622A [P/OL]. 2020-06-30 [2021-01-15]. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/patentsearch/searchHomeIndex-searchHomeIndex.shtml>.