

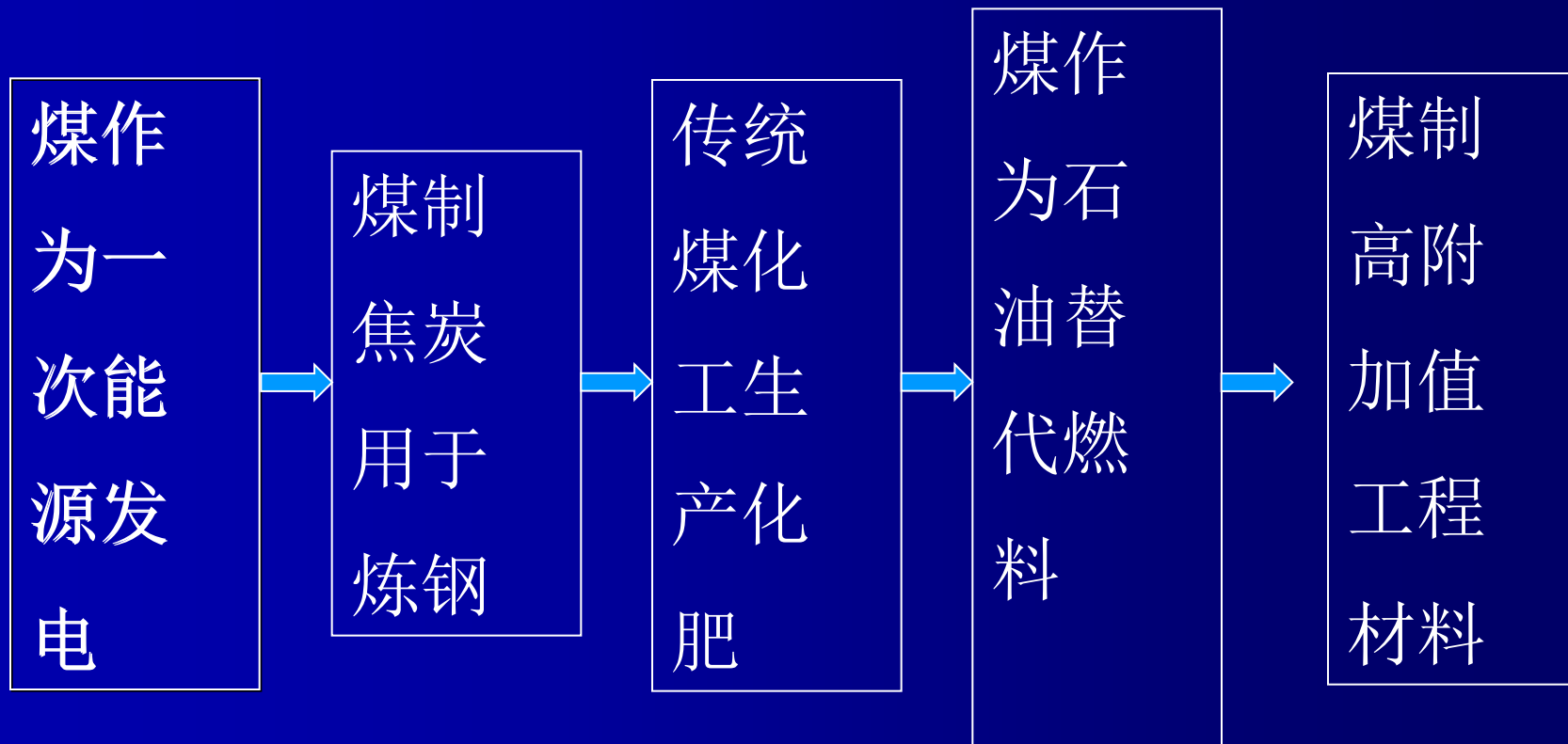
近代煤化工形势与挑战

金涌

清华大学 化工系

2014. 10. 17

煤炭产业工程演化与结构优化



指导思想：

- (1) 高转化效率
- (2) 高附加值产品

- (3) 综合利用
- (4) 清洁利用

世界煤炭资源

- 世界上最大可能储量 10.6万亿吨
- 世界探明可采储量 9842亿吨
- 大约可供开采 150~200年
- 中国保有储量 10070.7亿吨（国家统计局1998）
- 中国可采储量 1650亿吨（世界第三位）
- 2007年中国原煤25.6亿吨标准煤，2013年40亿吨。
- 中国人均煤储量为世界人均的45%

- 化石能源中煤炭的最大贮藏量，可用280年。
 -
- 中国探明储量，只支持34年。
- 中国进口煤（2014年，前5月为1.34亿T）已超过核电+风电+光电。

——哈佛Huenteler 世界能源理事会

我国煤炭资源

煤炭在我国能源结构中的主导地位：

- 煤炭产量约占世界总量的40%
- 煤炭储量约占世界总量的12%
- 约占一次能源消耗的70%
- 燃煤电站装机容量占70%
- 2009年 国际能源署 中国发改委
中国 22.52亿吨 21.32亿吨(石油当量)
美国 21.7亿吨 21.7亿吨(石油当量)

我国煤化工现状

- 焦炭 产能：3.81亿吨/年（2008）
产量：~3亿吨/年
占世界的~60%
- 电石 产能：2200万吨/年（2008）
产量：1360万吨/年
附产炉气160Kg/T电石
- 合成氨 产能：6300万吨/a (2013)

- 甲醇产量（2007） 1076.4万吨/年
产能（2013） 5629万吨/年
- 二甲醚产量（2007） 220万吨/年
（十一·五末） 770~1100万吨/年
- 醋酸产量（2007） 163万吨/年
（十一·五末） 445~700万吨/年
- 煤→烯烃 煤→天然气 快速发展中

发展现状（以神华为例）

- 煤制油 直接法 100万吨/a 已投产
- MTO（包头） 60万吨/年 已投产
- 乙二醇（内蒙） 20万吨/年 已试车
- 天然气（鄂市） 20亿米³/年 已建中（14年投产）
- MTP 60万吨/a 已投产

- 烯烃（陶氏榆林） 100万吨/a
- 宁夏萨索尔 间接法液化 300万吨/a
- 呼市 MTP 60万吨/a
- 新疆黑山 直接法 320万吨/a

前期筹建

宁东—鄂尔多斯—榆林金三角区

面积占全国1.4%，能源占全国四分之一。

名称	煤炭（亿吨）	油（亿吨）	气（亿m ³ ）	水
储量	1.41万	129	152万	——
占百分比	25.5%	14.6%	29.2%	0.37%

80%煤外输，40%电外输，外输气500亿m³，煤采量为10亿吨。

煤化工规划中的问题

- 缺乏国家层面的规划。

内蒙全区12个盟市有105家工业园，鄂尔多斯有14个煤化工基地，榆林市有31个煤化工基地。

- 规模巨大，近五年批复。

兰炭 7260万吨

电石 360万吨

焦油、燃油 1140万吨

MTO 3000 万吨/年

煤→气 2000万吨/年

煤→G 3000万吨/年

- 水资源短缺→枯竭。

- 同质化严重。

环境的制约

- 2014年4月24 《中华人民共和国环保法》到2015年，排放总量控制在：
 - COD 2347.6万吨
 - SO₂ 2086.4万吨
 - 比2010年下降8%
 - 氨氮 238万吨
 - 氮氧化物 2046.2万吨
 - 比2010年下降10%，指标已分解。
- CO₂排放严重
 - 煤→烯烃 11.1吨CO₂/吨产品
 - 煤间接→油 6.1吨CO₂/吨产品
 - 煤直接→油 5.8吨CO₂/吨产品
 - 煤→天然气 4.8吨CO₂/千米³
- 到2015年煤化工排CO₂达4.7亿吨/年。

化石能源利用进入三足鼎立时代

石油

- 2020年原油加工能力6.5~7亿吨，自产2亿吨，对外依存度 $\geq 60\%$
- 全球石油贸易23亿吨/年，中国进口占20%
- 2020年乙烯需4000万吨，石脑油产量6.5亿吨 $\times 15\% = 9750$ 万吨。
可用于CCR 3500万吨
乙烯裂解6500万吨 \rightarrow 3000万吨乙烯。
- 石脑油 \rightarrow 烯烃，成本1300美元/吨
页岩气 \rightarrow 烯烃，成本400~500美元/吨
煤 \rightarrow 烯烃，成本1100美元/吨

醇、醚添加剂可一箭双雕

- 柴油机效率高，但排放细炭粒和未燃尽重芳烃蒸汽多是雾霾的重要推手
- 醇、醚等含氧化合物添加，可促进燃尽
- DMM_{3-8} 含氧量高，合成时煤耗少，尤其适合高寒缺氧地区
- 二甲醚十六烷值高，合成时煤耗约为合成油的1/2，而单位重量开车里程相当，排气中完全没有引起雾霾的污染物
- 甲醇汽油经多年试用，已有大量成功经验
- DMM_{3-8} 、甲醇添加量分别约为15~30%，再加上二甲醚，每项都可以代替数千万吨/年的煤制油需求，且可节约煤耗和减少 CO_2 排放40~50%

<煤制甲醇>与<煤制油>比较

	直接制油	间接制油	甲醇低海拔	甲醇高海拔
煤耗T/T产品	3.6	4.0-4.5	~1.5	~1.5
煤耗T/T当量油	~3.6	4.0-4.5	~1.5~2.25	~1.5
反应压力MPa	17~30	2.0~4.5	2.0~10.0	
反应温度℃	350~470	220~350	220~250	
投资万元/万吨	≥1.0	1.2~1.5	0.3~0.5	
技术成熟度	已工业化	已工业化	成熟	

二甲醚与F-T合成产物分配

- 二甲醚:



$$\text{二甲醚} / \text{水} = 46 / 18 = 2.5$$

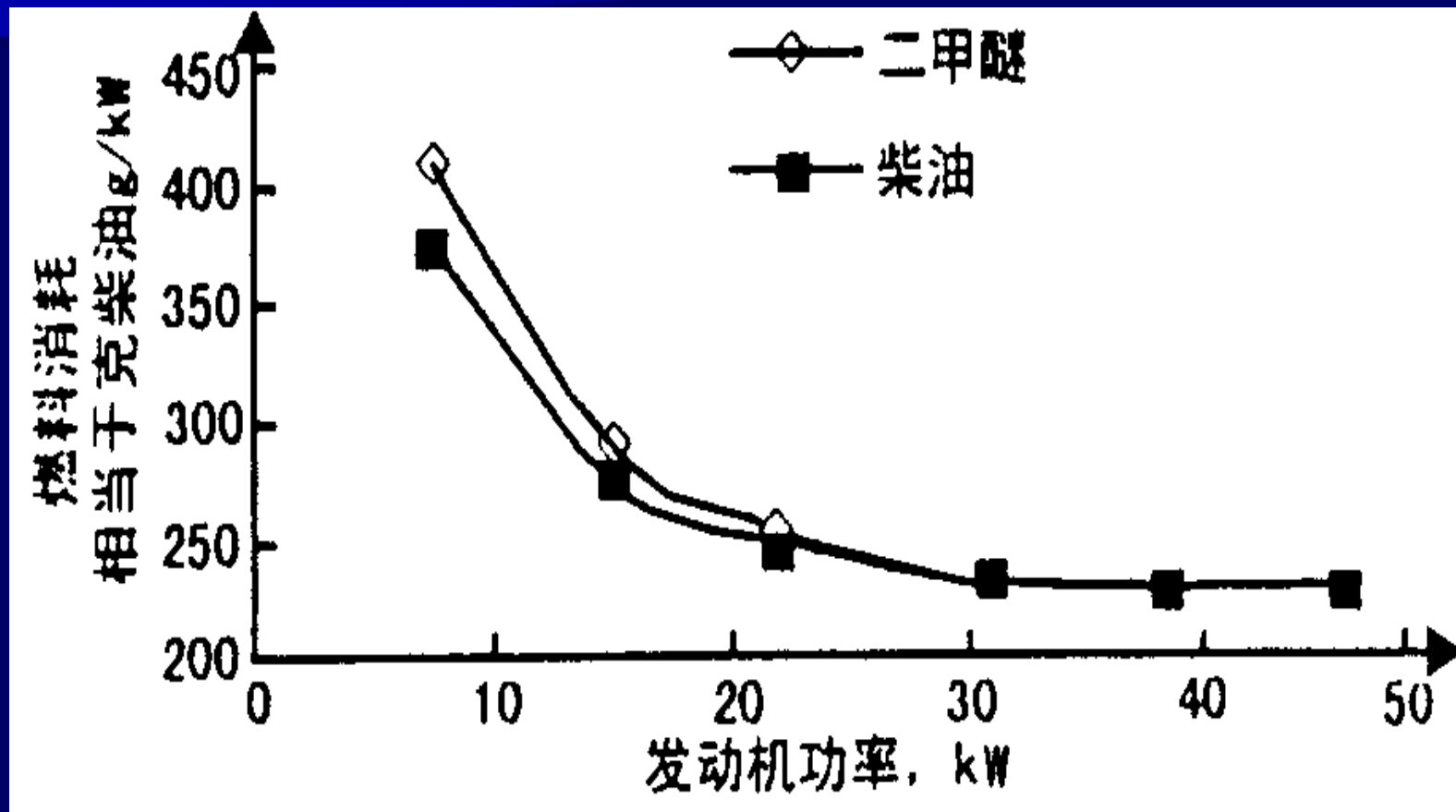
- F-T合成:



$$\text{粗柴油} / \text{水} = 282 / 360 = 0.78$$

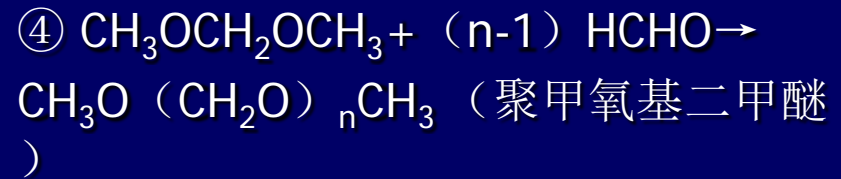
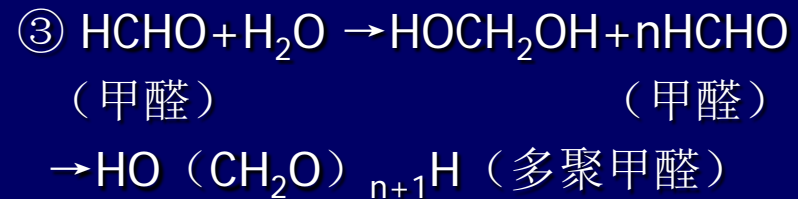
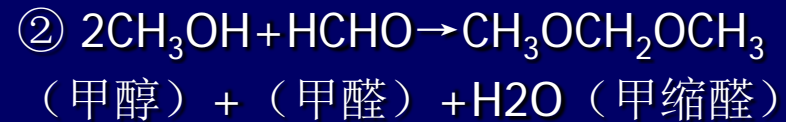
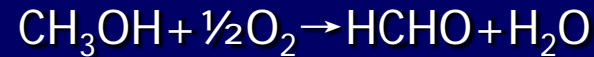
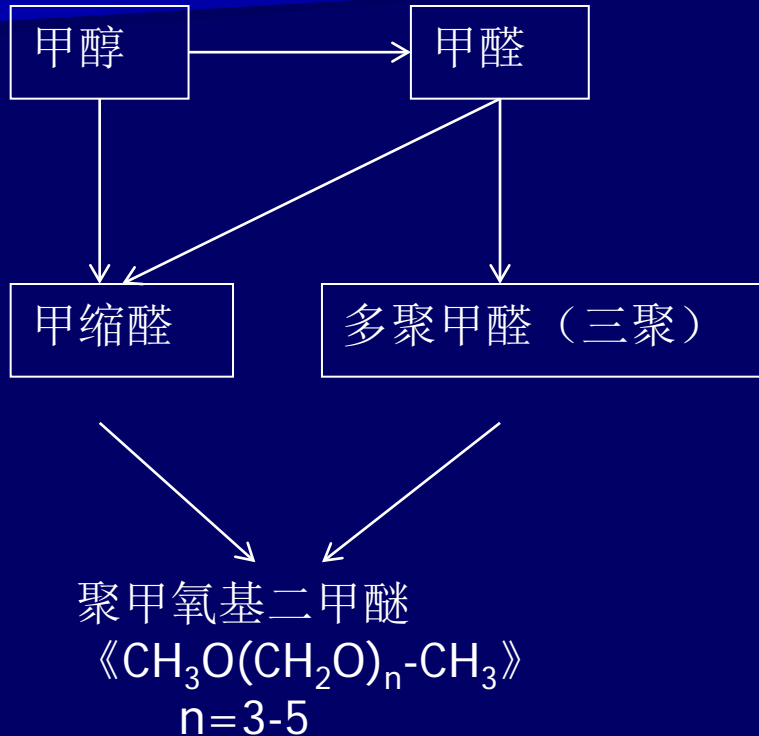
二甲醚作为煤基液体燃料可显著节约资源、能源。

二甲醚在柴油机的消耗情况

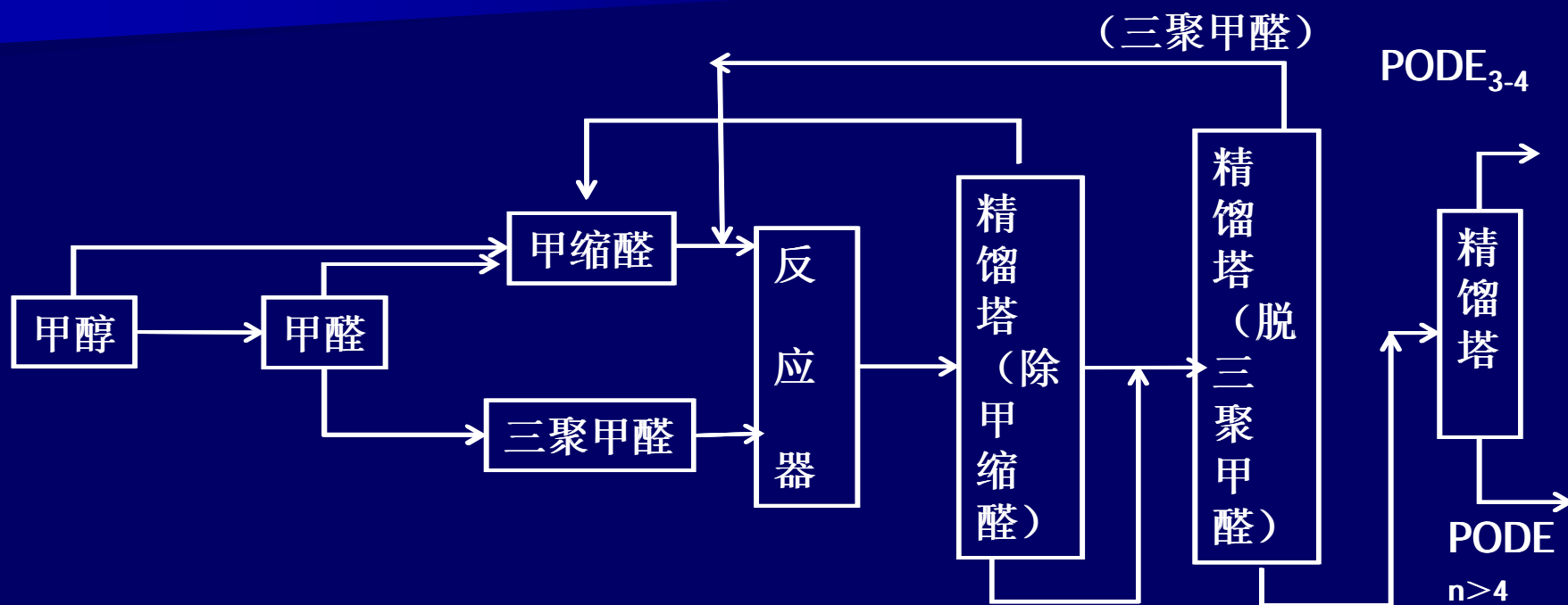


柴油添加组份——聚甲氧基二甲醚

<PODE₂₋₆>



PODE流程



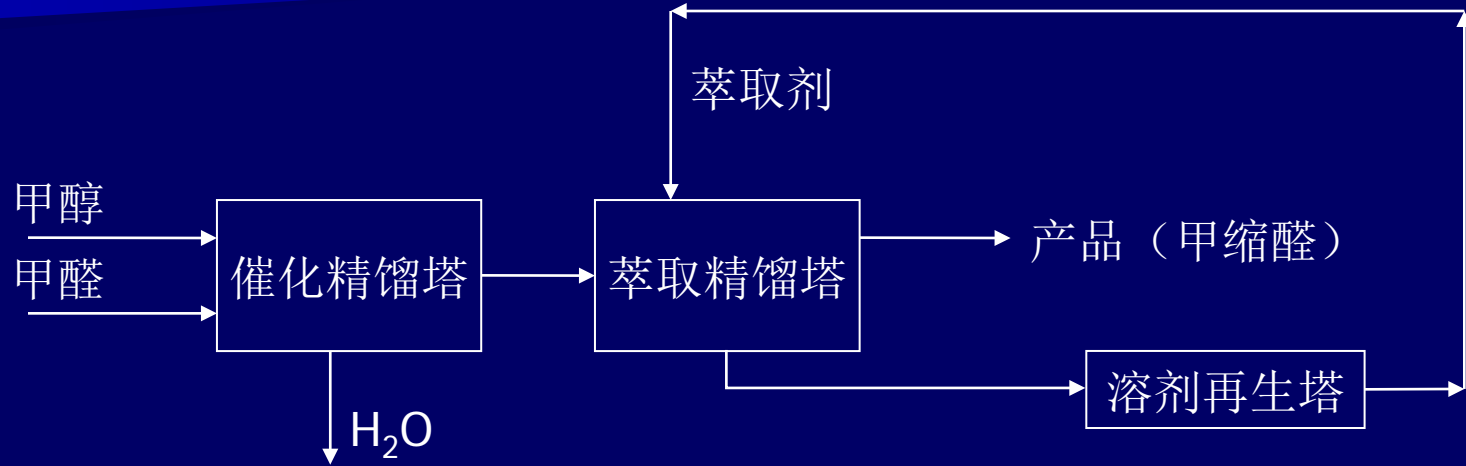
反应器、催化剂、固体酸 (B酸)

$P=2\sim 3$ atu

$T=50\sim 95^{\circ}\text{C}$ (60°C)，反应器采用多层逆流三相流化床。收率 $>50\%$

总单耗 $1.2\sim 1.3\text{t}$ 甲醇/ t PODE_n，要求PODE₃占 $70\sim 80\%$ 。

甲缩醛生产工艺

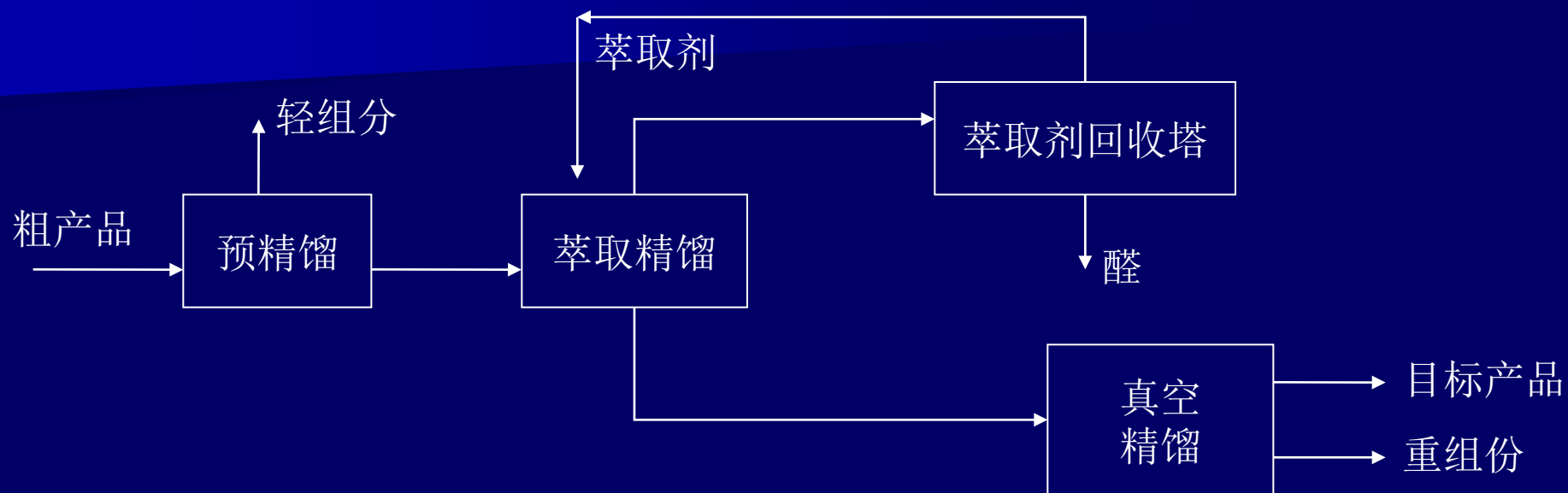


催化剂：大孔强酸
树脂
催化剂包装
填充塔

柴油80%+DMM_n性质

- PM2.5+碳氢颗粒物，降低70~90%
【北京PM2.5的31.1%来源于机动车尾气，柴油燃料尾气占机动车排放的85%】
- 十六烷值可以从45-49，提高到54~58。
- 凝点低于-20℃，高寒高原缺氧区使用，实现机车动力恢复。
- 1.2~1.3吨甲醇/1吨DMM_n，在甲醇成本3000元/吨时，DMM成本也只有4000元/吨。
- 要比MTO、MTP、MTA投资大幅度降低。

精制



添加量 10%~20%。

黑烟排放从0.04下降到0.02，下降一半。

CO排放下降35%。

PODE原子利用率 (A%)

$$A = \frac{\text{PODE}_n \text{质量}}{\text{消耗甲醇质量}} = \frac{64 + 30n}{32(n+2)}$$

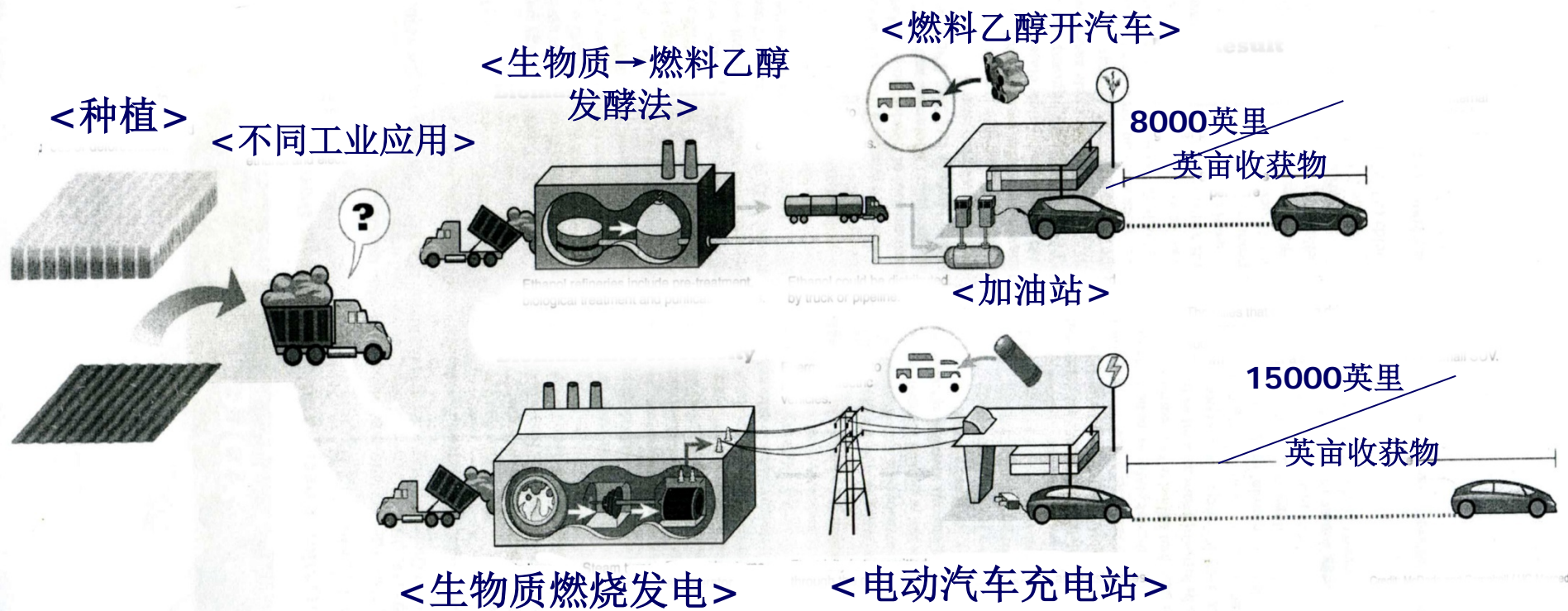
DMM	PODE ₂	PODE ₃	PODE ₄	PODE ₅	PODE ₆
0.79	0.82	0.85	0.86	0.88	0.88
单耗 (t/t)					
1.30	1.26	1.23	1.21	1.20	1.19

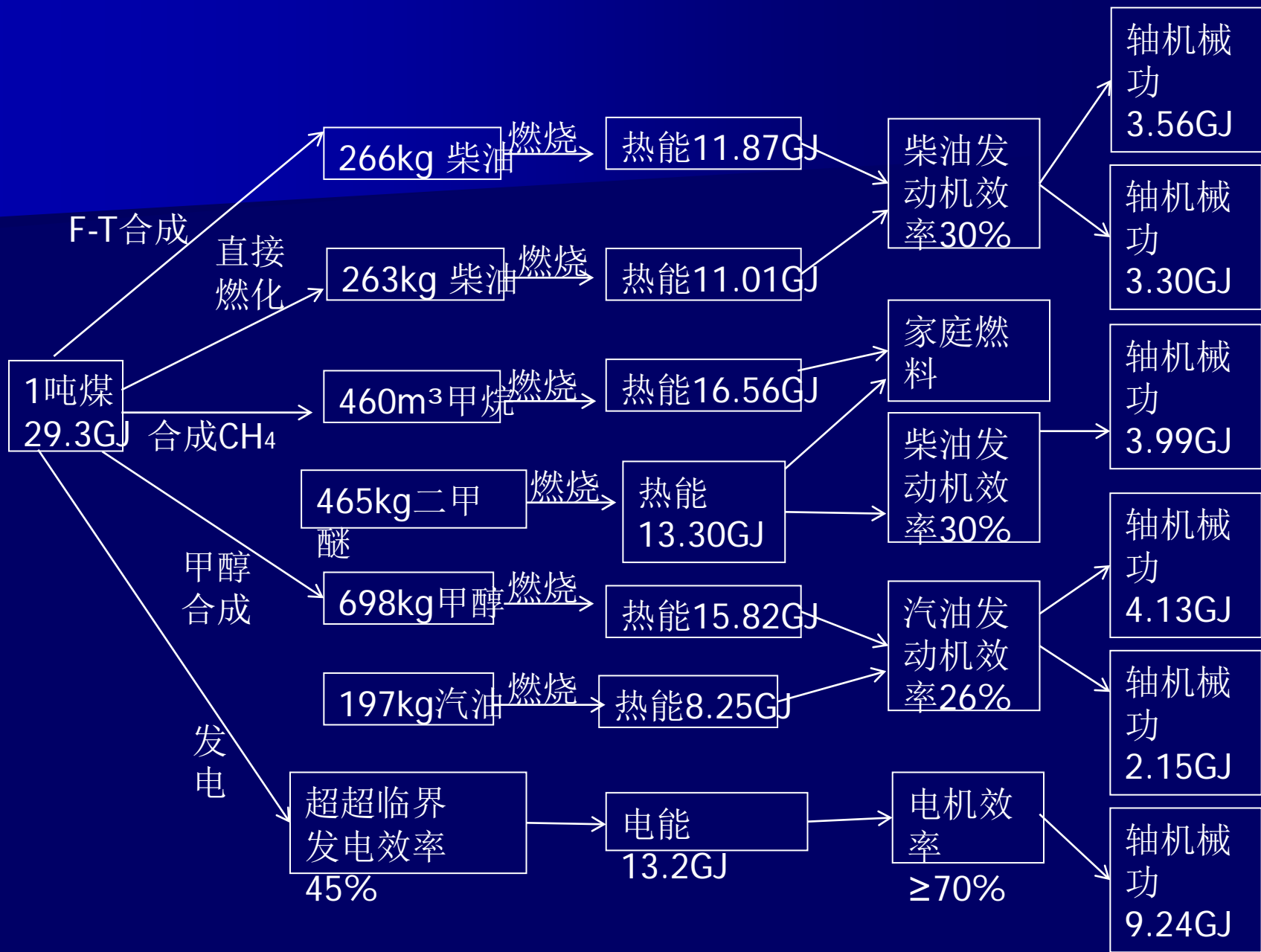
	分子量	16烷值	含氧量	熔点	25℃粘度	沸点℃	25℃密度
柴油		55-60	0		2.71~2.98	170~390	0.8325
PODE ₂	106	63	45.3	-69.7	0.64	106	0.8325
PODE ₃	136	78	47.1	-42.5	1.05	155	0.950
PODE ₄	166	90	48.2	-9.8	1.75	201.8	1.0242
PODE ₅	196	100	49.0	18.0	2.24	242.3	1.067
PODE ₆	226	104	49.6	58	—	280	1.1003

大力发展电动车

- 电动机的电→机械功的转换效率为75~80%
- 汽油机和柴油机的转换效率仅为25%~30%
- 仅在使用环节，煤制油路线比电动车路线耗能多2倍以上
- 电动车是城市交通能源最佳选择

燃料乙醇车与电动车的比较

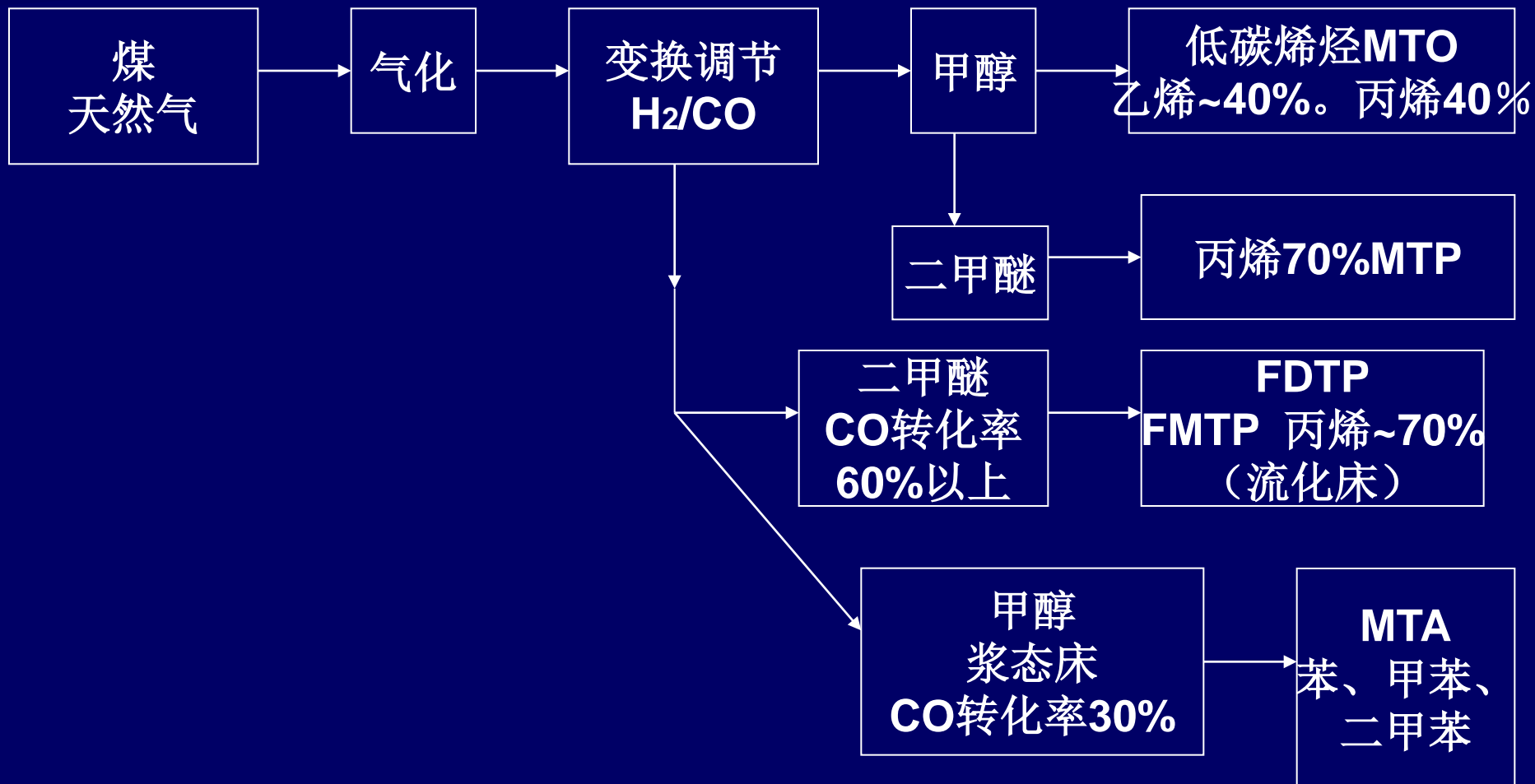




改革是解决交通能源的金钥匙

- 切实做到混合所有制经营，放开对油品销售垄断
- 中石化第五届董事会第十四会议已决定放开30%加油站运营
- 煤化工企业必然会选择高能效、低投资、低污染、多效益、少雾霾的甲醇汽油、二甲醚燃料、含氧添加剂柴油、生物柴油等一条龙经营
- 加油站设置充电装置
- 一箭双雕地解决交通能源与环境问题，政策是关键

低碳烯烃合成



国内外流化床反应器结果比较

项目	UOP-Norway	大连化物所
原料	甲醇	二甲醚
规模	0.5 吨/天**	60~100 公斤/天
反应方式	流化床	流化床
催化剂	SAPO-34	SAPO-34(廉价)
烯烃选择性		
乙烯	45-50	50
乙、丙烯	>80	>80
乙、丙、丁烯	~90	~90
原料消耗	2.659	1.845(甲醇 2.567)
已完成反应再生次数	~450	~1500

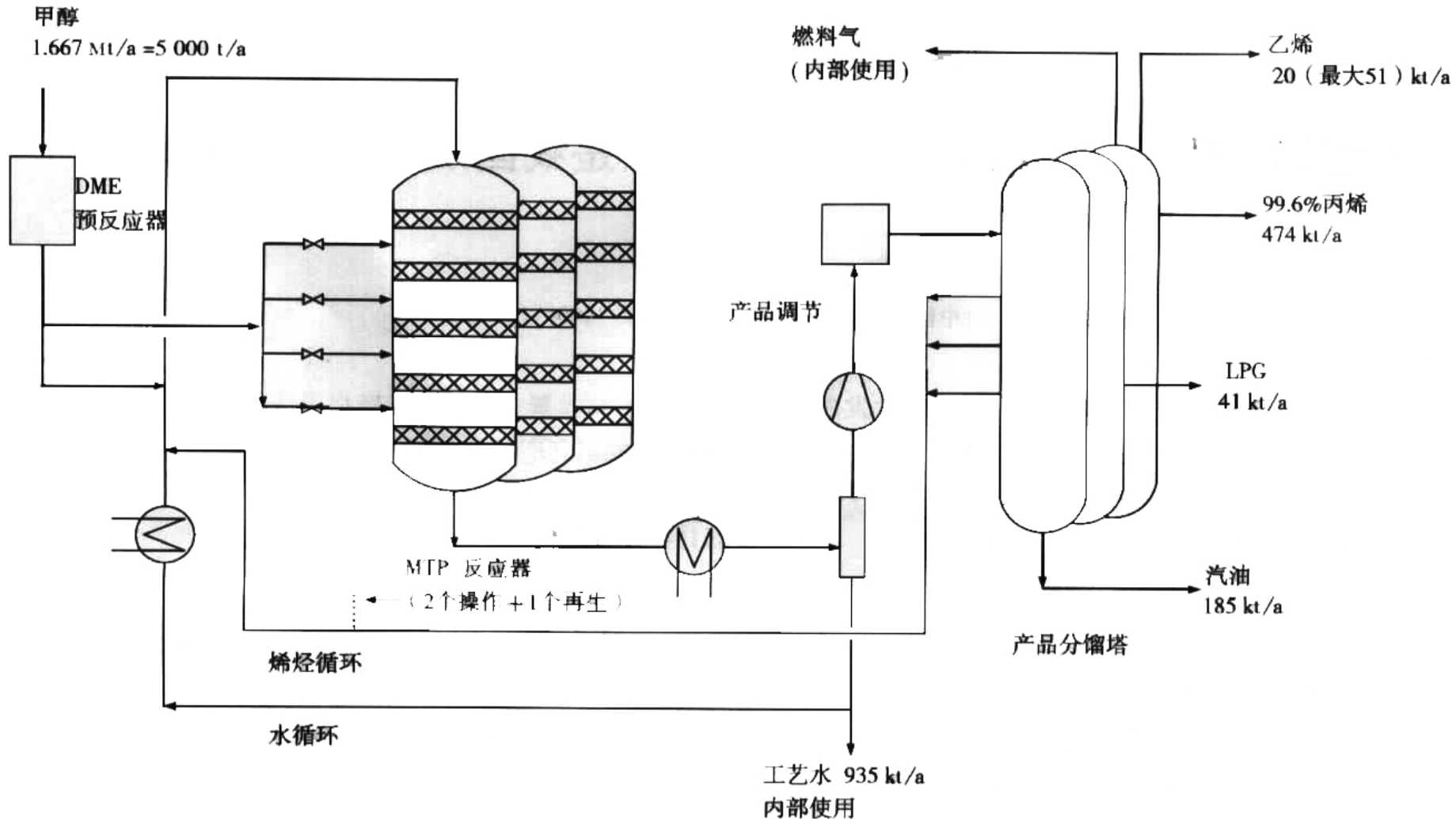
据 1997 年 5 月 UOP 之北京“烯烃技术研讨会资料”。**相当于 359kg 甲醇

中原石化60万吨年S-MTO装置

中原石化 60万吨/年 S-MTO 装置夜景



MTP简要工艺流程



MTP固定床工艺

- 2003年伊朗建150kg/h 示范装置。
- 采用ZSM-5分子筛催化剂，Si/Al<5%，比表面积300-600m²/g。
- 260℃进料， 甲醇75%→二甲醚。
- 预热到470℃进入MTP反应器， 99%转化为丙烯收率70%， 其余为水， 汽油等
- 催化剂积碳量小， <0.01%甲醇原料。
- MTPG技术， 用FCC装置改建， 甲醇裂解（广州名创）

FMTP 工业试验装置



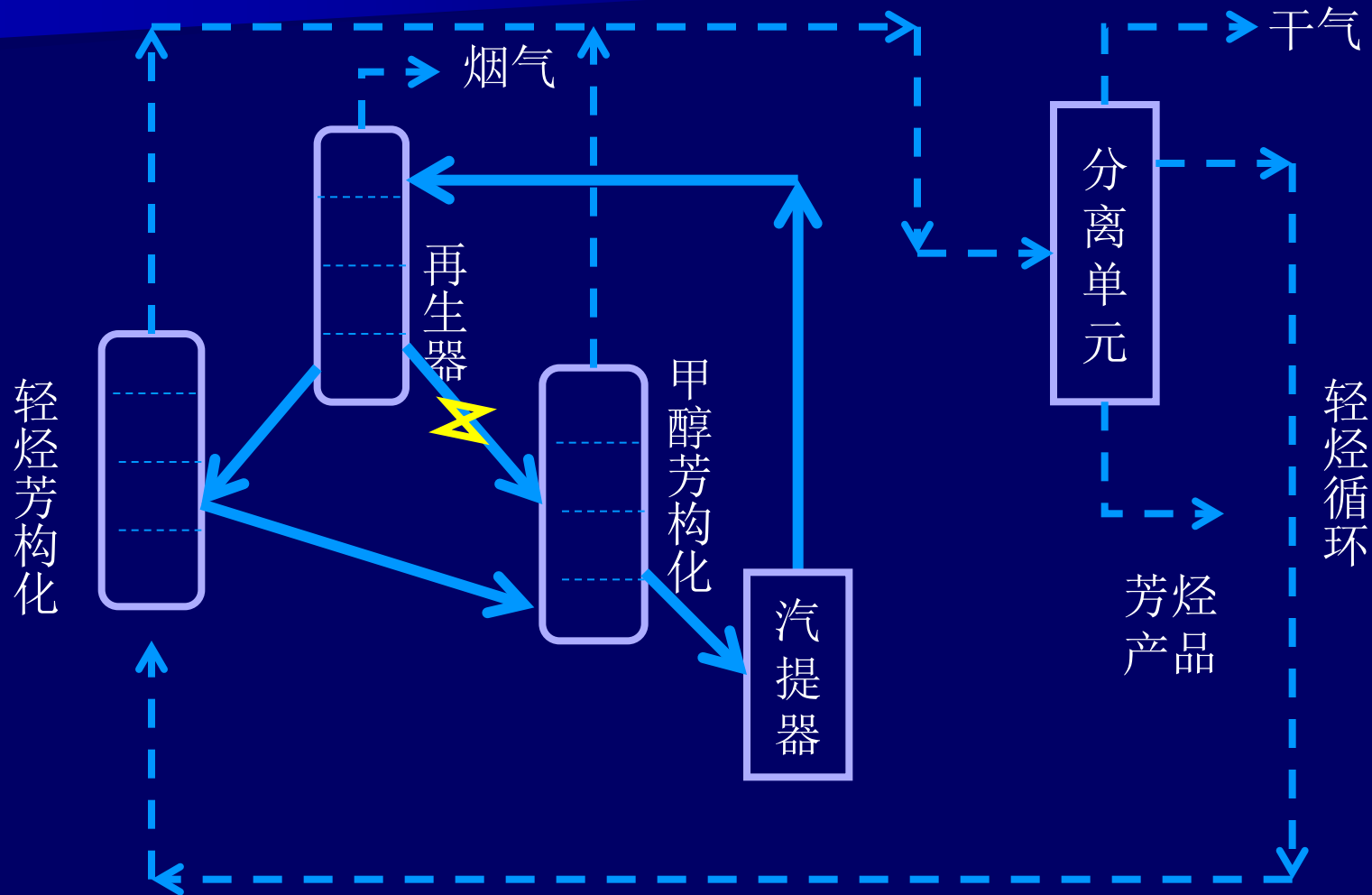
FMTA 工艺

- P=300 kpa
- T₁=450°C (甲醇芳构)
- T₂=550°C (轻烃芳构)

■ 烃基收率

氢气	2.24%
干气	21.99% (C ₂ ⁰ 、C ₂ ⁻)
芳烃	74.47%
焦炭	1.29%
甲醇转化率	99.9%

3万T/年 FMTA中试



- 甲醇消耗：3.07T甲醇/T芳烃
- 干气中C₂返回制甲醇时，单消耗可降至2.38T甲醇/T芳烃
- 干气中C₂可以与苯合成苯乙烯
- 榆林华电建300万吨甲醇，100万吨芳烃，总投资381亿元。
- 庞华（内蒙）10万吨/年MTO建设中。

FMTA 示范装置



MTA 工艺

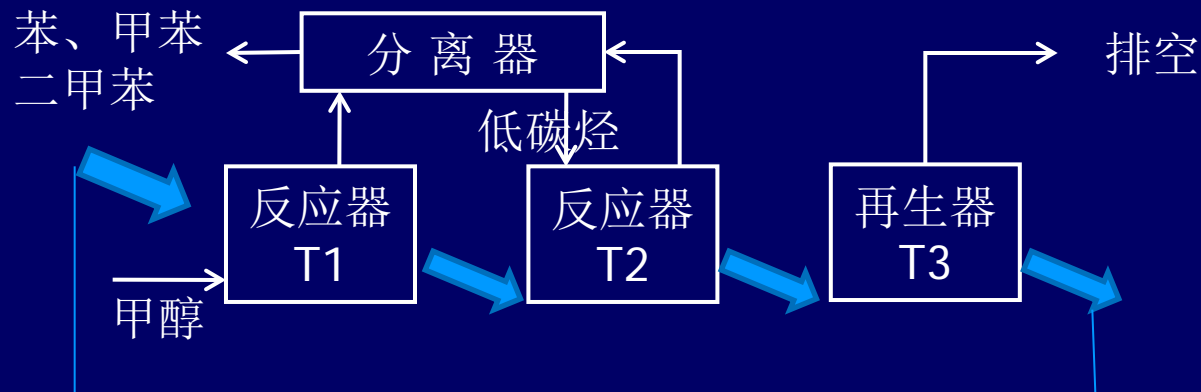
- 甲醇——苯、甲苯、二甲苯

- 催化剂 ZSM-5 分子筛+Zn

- 反应条件 $P=4\sim 10$ afu

$T=250\sim 450^{\circ}\text{C}$

- 工艺：二级流化床反应器+一级流化床再生



- 芳烃总收率80%

乙二醇合成

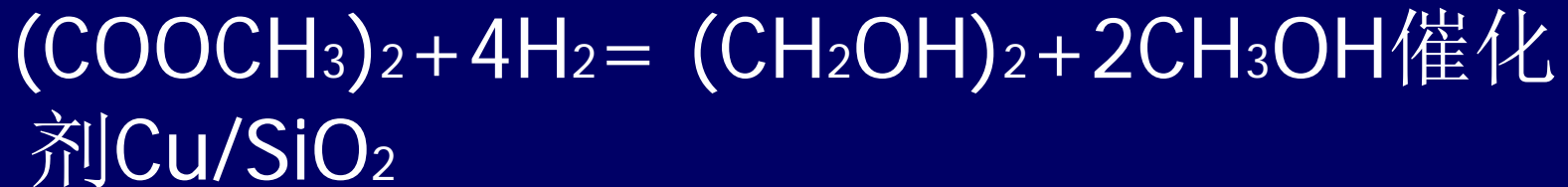
- 亚硝酸甲酯（MN）制备（再生）



- 草酸二甲酯（DMO）合成（偶联）



- 草酯醋（DMO）加氢制乙二醇（EG）



- 全球消费第一；消费量1000万吨/年，对外依存70%。

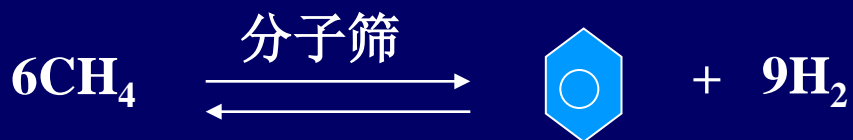
- 日本Ube公司，高压液相钨催化法，拟在黔西建30万吨/a 乙二醇。
- 物构所气相催化法，20万吨/a，已投产。
- 天业与日合作，用电石尾气建5万吨/a，已投产。
- 问题：催化剂稳定性差，负荷低等。

乙炔化工

I. 乙炔+醋酸→醋酸乙烯酯——已成为行业主流技术。

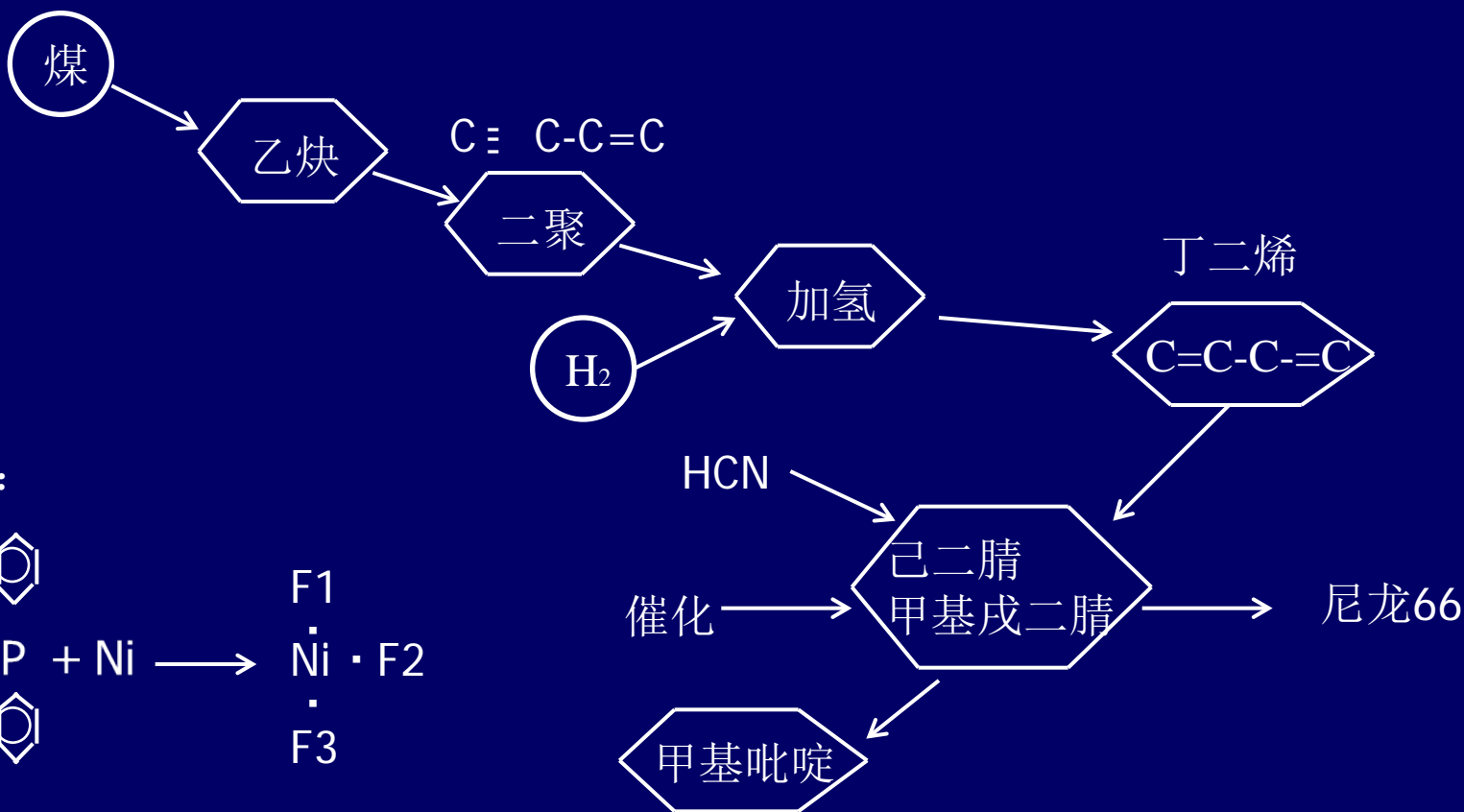
II. 乙炔+氯化氢→氯乙烯
—— 1万吨/年 装置已运行一年
10万吨/年装置年底建成

III. 由天然气生产苯工艺

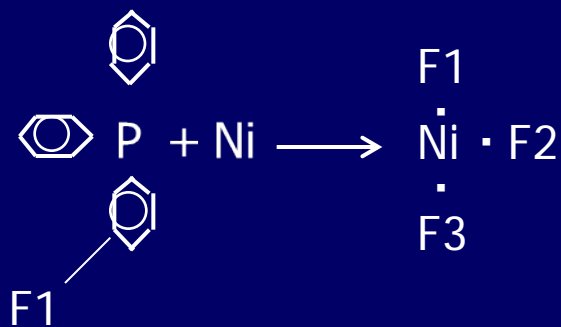


单程转化率10%，在冷凝苯后， CH_4+H_2 混合气进一步制氢，中试中。

煤化工高附加值产品



单齿膦：



己二腈合成镍络合催化体系

小结

- 我国煤炭资源有限，应发展多联产技术。
- 慎重发展煤制柴油技术，醇醚燃料是优先选择。
- 纯电动车应是城市交通最佳选择。
- 煤制烯烃、芳烃等替代石油路线，生成高附加值产品。
- 改革是解决中国能源优化利用的有效手段。
。



谢谢关注!