

煤化工发展机遇与挑战 的战略思考

清华大学 化工系

金 涌

2016. 11

煤炭在化石能源中的地位

- 2015年世界煤炭产量约80亿吨，占世界一次能源30%。
- 中国煤炭储量约占世界总储量的12%。
- 2015年中国煤炭产量36.8亿吨约占世界产量的46%，消费量的50%以上，同比下降3.5%。
- 其中低阶煤约有20亿吨。

中国能源进入转型期？

2020年目标	能源/GDP 比2005年下降40%~45%
2030年	能源/GDP 比2005年60%~65% CO ₂ 排放达峰值，总能耗29.3亿吨油当量 非化石能源占20%
2015年	能源消费总量上升0.9%（GDP上升6.9%） 用电消费总量上升0.5% 煤炭产量下降3.5% 非化石能源12%（2050年占23%） 发展方式从生产要素扩张型→创新驱动型

非化石能源

- 2016年35座核电站正在投入运营，20座正在建设中。
- 2030年计划建成110座核电，第三代技术“华龙一号”成熟、出口，第四代在建示范厂，高温气冷。
- 水电2016年西电东送814亿千瓦时，光伏、水电2016年上半年弃风、弃光电量共371亿千瓦时。
- 火电煤耗300~340克/kw·hr

近代煤化工技术进步：

煤气化技术	流化床	已产业化	
	气流床		水煤浆法
			干煤粉法
煤→甲醇→烯烃 MTO、MTP		已产业化	
煤→甲醇→芳烃 MTA 固定床、流化床 甲苯+甲醇→甲基化		完成中试	
煤→甲醇→汽、柴油 MTG		产业化	
煤→CO+H ₂ →柴油		产业化	
煤→甲醇→醋酸甲酯、醋酸→乙醇		中试	
煤气→乙二醇		产业化	

中国已建煤化工产业

名称	项目数目	产能	2015年产量
煤制油	4	278万吨	132万吨
煤制烯烃	20（部分）	792万吨	——
煤制天然气	3	31亿m ³	——
煤制乙二醇	12	212万吨	102万吨

- 在建和拟建项目仍巨大
- 已有产能释放大致只有50%
- 不少企业深陷亏损

■ 中国石化联合会定义：

现代煤化工为——升级示范阶段

非产业化阶段

■ 目前重要是

——支持（贴息贷款，债转股）不使企业走入低谷

——兼并重组，强强联合，相互参股等，使存量资产优化配置。

——新建项目慎行

■ 2016年8月23日，发表《关于建立国有企业违规经营投资责任追究制度的意见》终身追究。

煤制油存在风险

- ① 能源利用率低：直接法50%，间接法40%。
- ② CO₂排放大，碳税压力凸显。
- ③ 投资大 1.2-1.6万元/吨产能。
- ④ 水耗大5-6吨/吨产品。
- ⑤ 新油气田不断发现，世界供给不缺，油价下降。
- ⑥ 难有战略替代（2016年上半年产量50万吨）。
- ⑦ 税大，没有免税理由。
- ⑧ 电动车威胁了炼油行业。

煤制油工艺:



出路:

特种蜡、 α -烯烃、润滑油这三种市场容量有限，大比重柴汽油、精酚。

以煤作原料→化工产品，而不是作液体、气体燃料。

- 石化、化工

 - 2010年产品，产值8.88万亿

 - 2015年12万亿

 - 2014年进出口6700亿元

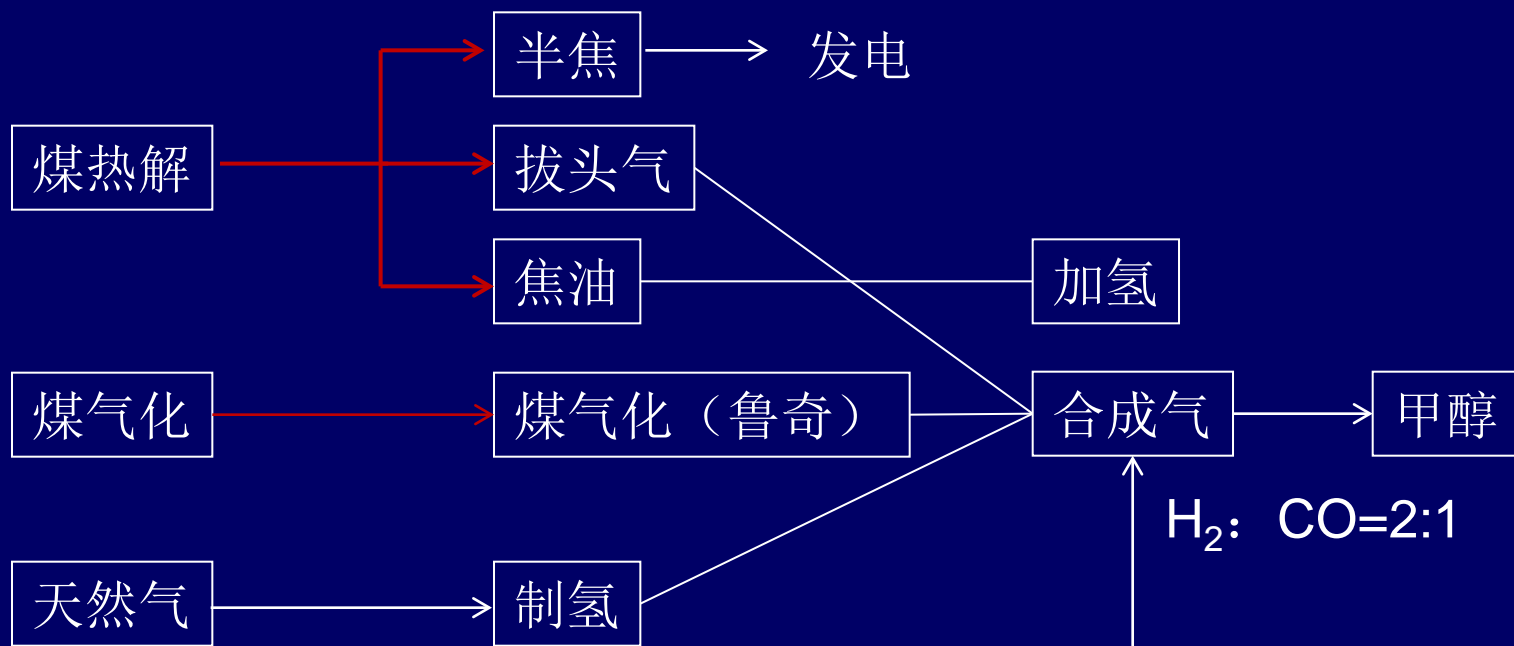
 - 出口1700亿元

- 挑战、机遇并存，当前石油价低煤也价低，关键是选择对产品和工艺，煤化工也可能有大商机，

- 煤化工是石油化工的重要竞争对手，但对天然气化工竞争有难度。

低阶煤提质：

- 煤是碳氢化合物 $H_2: C=0.8: 1$
- 优质优用永远是正确的。
- 有20亿吨/年低阶煤产量，全部热裂解可产1.2亿吨焦油。
- 工艺百花齐放：
 - 炉型：直立炉、回转炉、带式炉...
 - 换热：气体热载体，固体热载体，外加热式...



$H_2: CO=2:1$

焦炭年产4~5亿吨，焦炉气 (426.6m³, 焦炉气/t焦炭)
 (CH₄ 28%, H₂ 57.5%, CO 7.6%)

甲醇生产

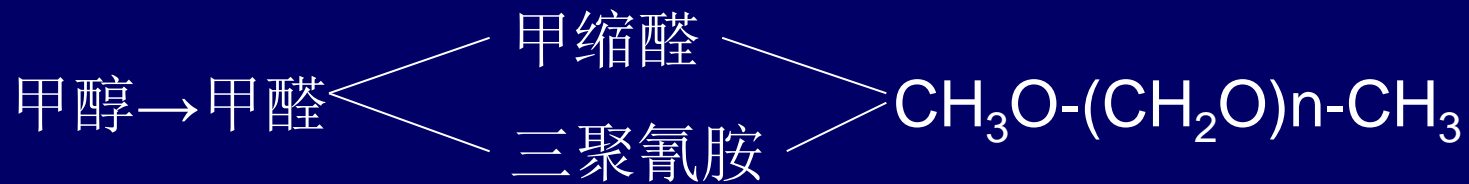
- 中国需求：2000年占世界12%
2015年占世界54%
- 全球需求：2015年7000万吨
2020年1亿吨
- 用途：
 - I. 甲醇衍生物，甲醛、乙酸…
 - II. MTO、MTP
 - III. 勾兑进入汽油，年增25%
 - IV. 二甲醚
- 原料：全球产能85%，用天然气作原料，35%用煤作燃料。

汽柴油添加组分：

目的是环境保护：

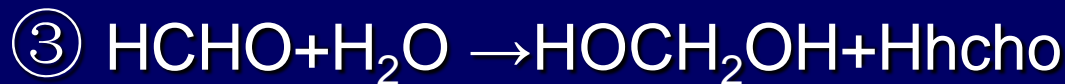
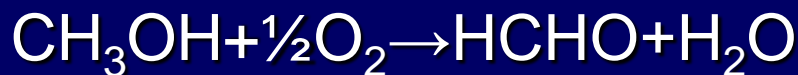
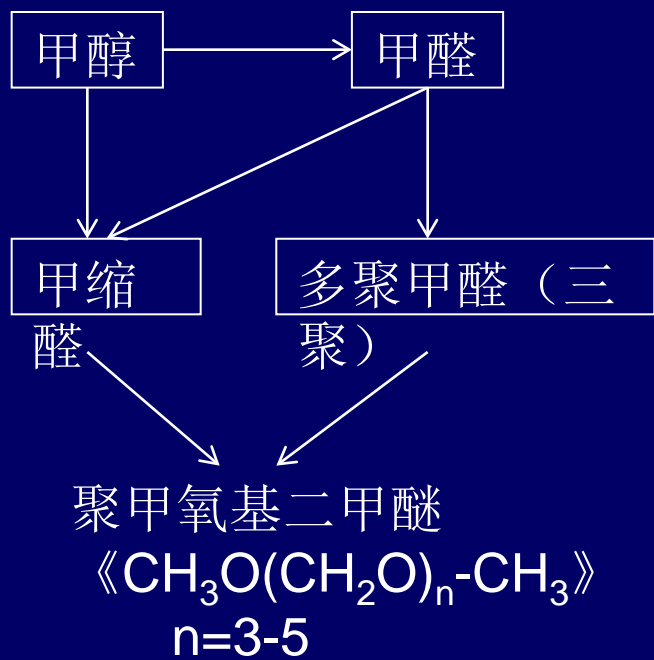
■ 羰基合成乙醇通过：醋酸法
乙酸甲酯法

■ DMM₃₋₅ 聚甲氧基二甲醚



柴油添加组份——聚甲氧基二甲醚

<PODE₂₋₆>



添加量10%~20%，十六烷值提高10%以上。

黑烟排放从0.04下降到0.02，下降一半。

CO排放下降35%

DMM_n产品应用优势

1. 发动机无需改造

在现有柴油发动机无需改造的情况下，DMM_n调和柴油可直接使用，油耗不增加，动力性能不降低。

2. 高十六烷值

DMM_n十六烷值达70~90。普通柴油调和添加20%的DMM_n后，十六烷值由原来的45~49提高到54~58，凝点低于负20℃，性能指标远优于普通柴油，且可有效提高柴油燃烧效率。

3. 高闪点

闪点约58℃，高于普通柴油55℃的闪点标准。

4. 优异环保特性

DMM_n含氧量达45~48%，能够减少燃烧中碳氢颗粒物的生成，有效降低燃烧过程PM2.5排放。

5. 低甲醇单耗、投资

相比MTO、MTP、MTG等工艺路线，DMM_n技术在甲醇单耗和投资上具有明显优势。

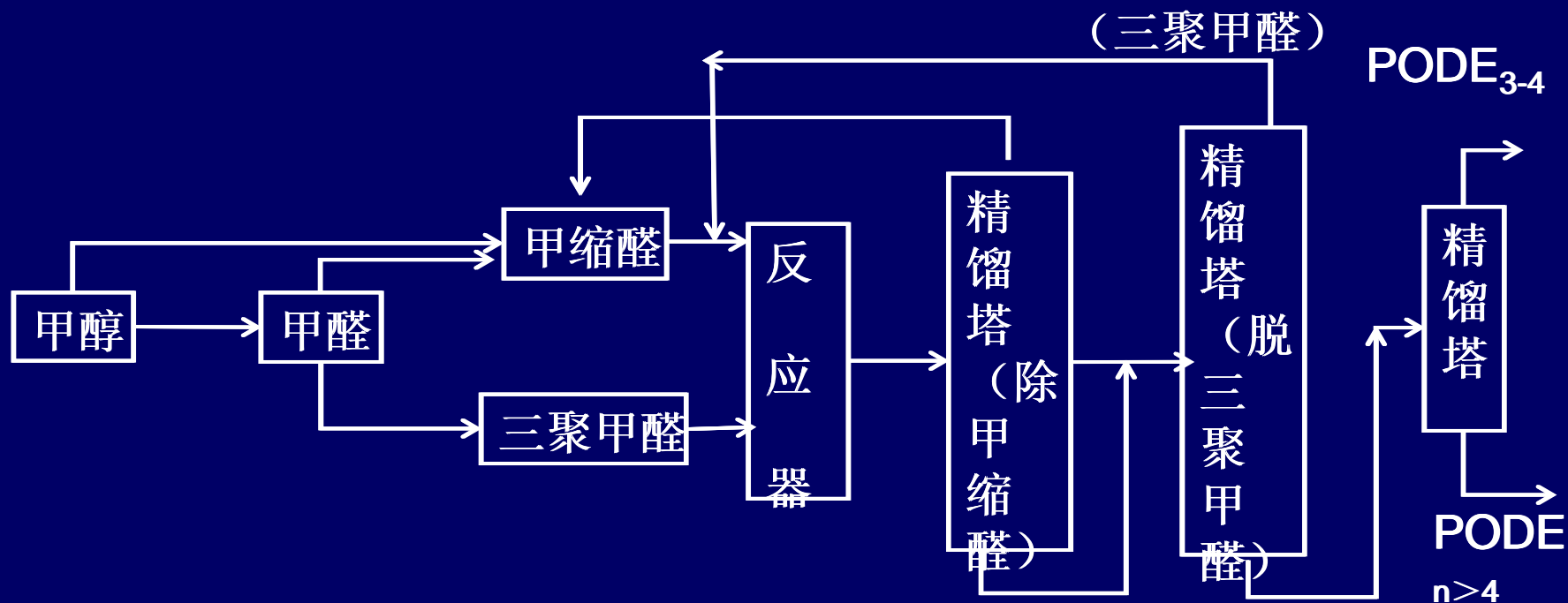
6. 突出战略意义

DMM_n技术的推广可充分利用我国甲醇产能、一定程度上替代石油资源，具有突出战略意义；短链DMM_n低凝点和低冷滤点，适合作为寒冷地区和高原地区的柴油战略替代燃料。



山东玉皇化工有限公司

PODE流程

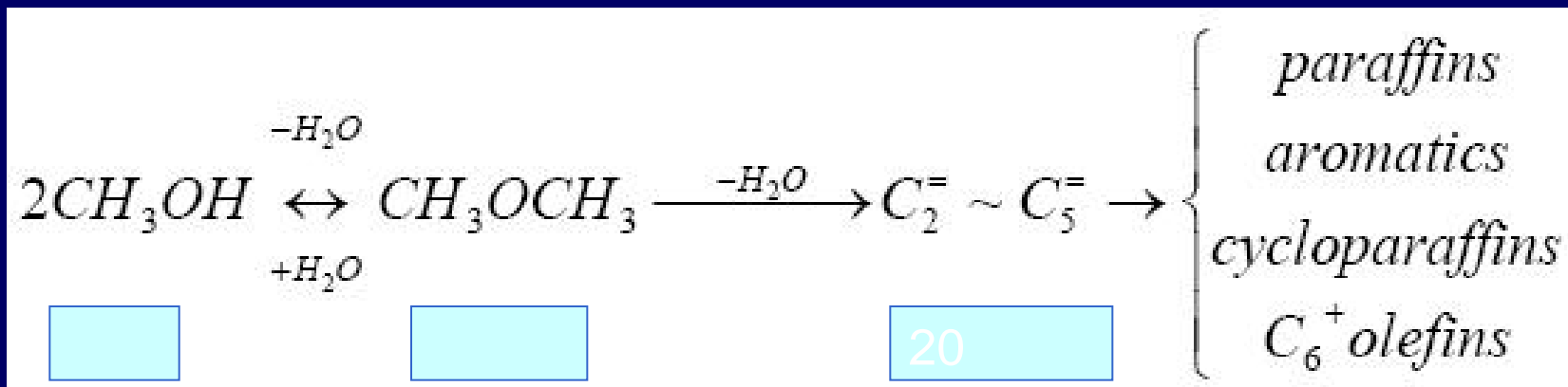


反应器、催化剂、固体酸（B酸）

$P=2\sim3$ atu

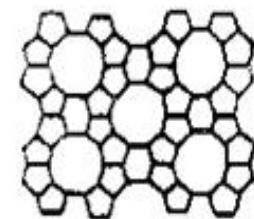
$T=50\sim95^{\circ}\text{C}$ (60°C)，反应器采用多层逆流三相流化床。收率 $>50\%$
总单耗 $1.2\sim1.3\text{t}$ 甲醇/ t PODE_n，要求PODE₃占70~80%。

甲醇制备芳烃 (MTA) 机理

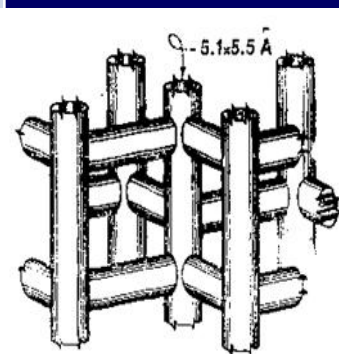


产品组成取决于催化剂的特征

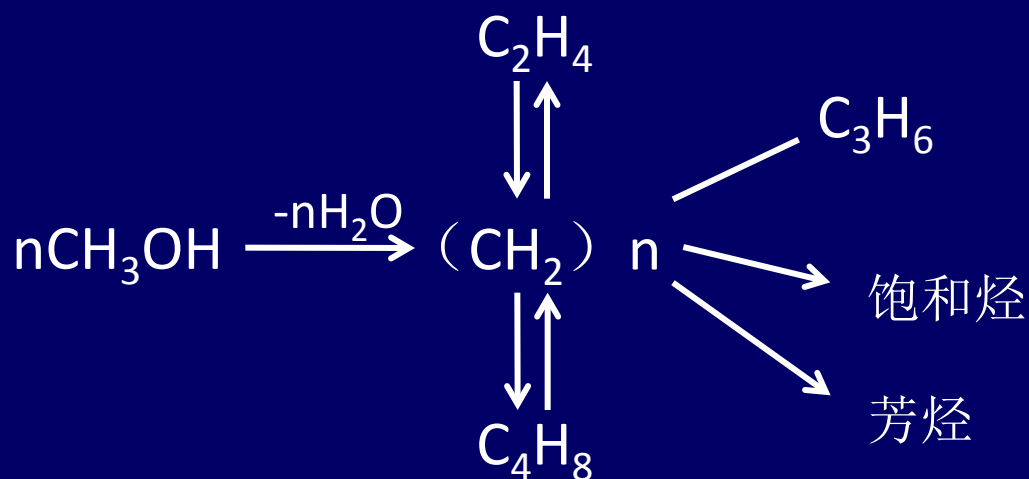
甲醇制烯烃/丙烯	甲醇制汽油	甲醇制芳烃
SAPO-34/ZSM-5	ZSM-5	金属-ZSM-5
烯烃最多	气相以甲烷为主	气相: 氢, C ₁ -C ₅ 烃
烷烃次之	液相中芳烃30-50%	液相中芳烃>90%
芳烃很少	液相中非芳: 50-70%	



ZSM-5 0.54 × 0.56



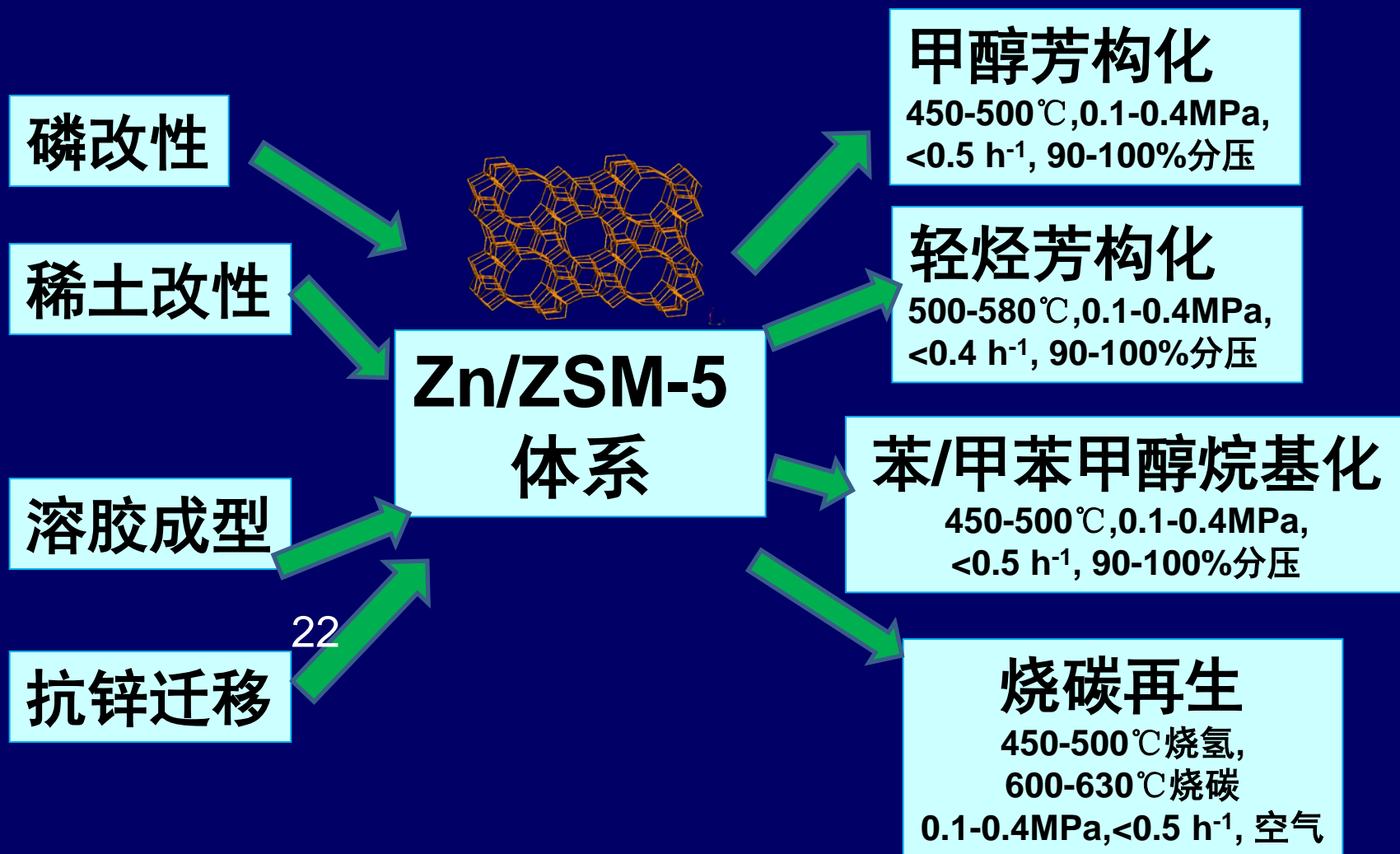
烃池机理



• 甲醇 \longrightarrow 不饱和度高，大分子量烃 $(\text{CH}_2)_n$



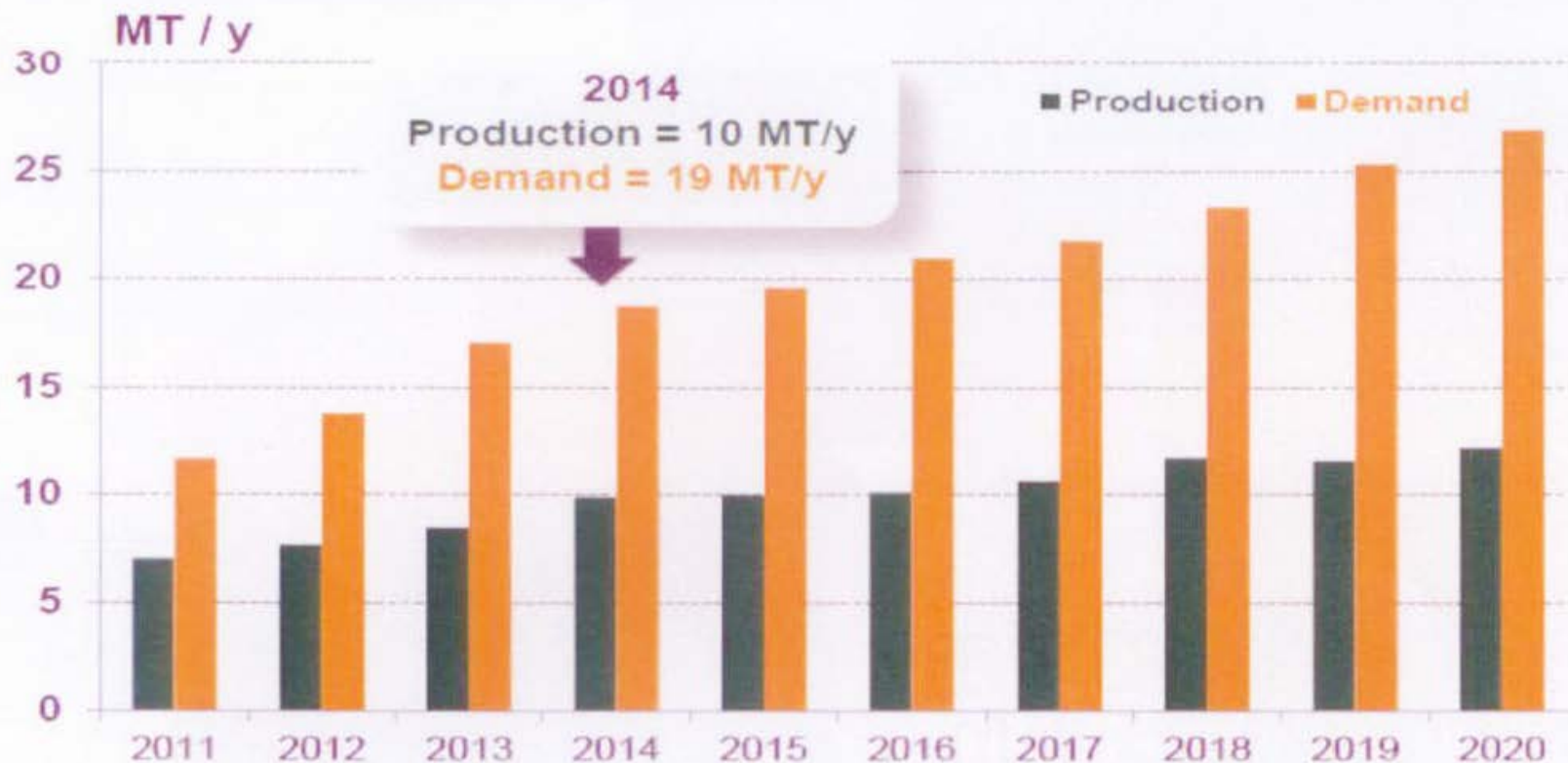
具体研究内容



22

PX的巨大缺口

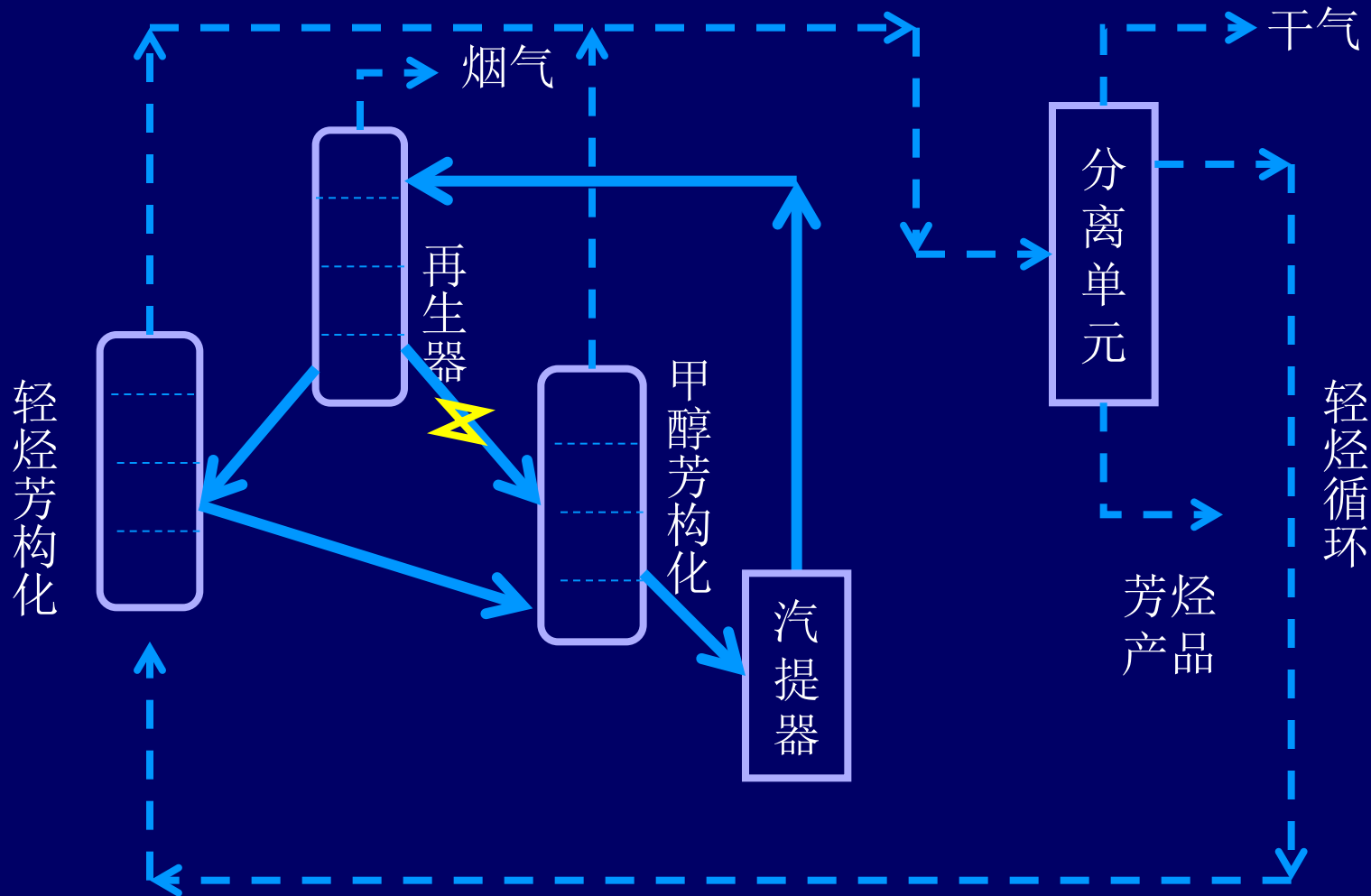
Chinese Paraxylene Production & Demand 2011-2020



Annual Average Growth Rate (AAGR) 2014/2020 PX Production: 3.8%

Annual Average Growth Rate (AAGR) 2014/2020 PX Demand: 6.2 % Source : PCI

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。
- 焦化二甲苯的产量仅占总产量的2%以下。

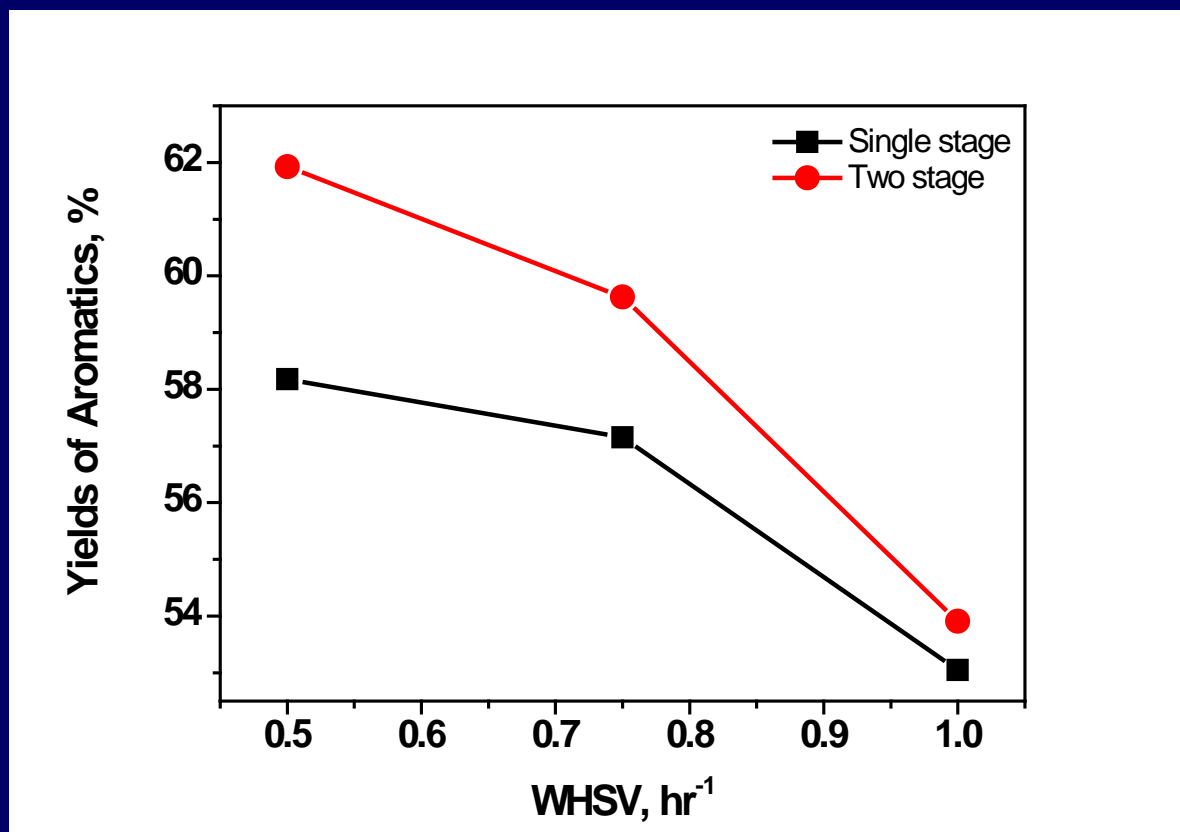
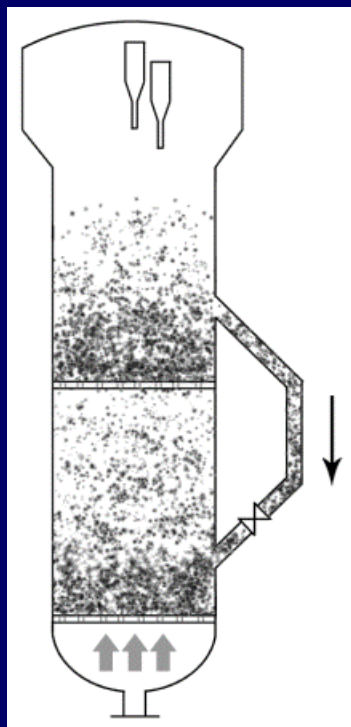
PX	2025年	2020年	2013年
能力	1820万吨	1560万吨	1102（产量830）
需求	3320万吨	2760万吨	
缺口	1500万吨	1200万吨	905万吨（进口）
			18万吨（出口）

芳烃95%，产自炼油，5%从炼焦

多段流化床用于甲醇制芳烃主反应

过程要求：

- 甲醇转化率尽可能高，减少废水处理压力
- 芳烃收率尽可能高；温度均匀，压降低



两段床有效抑制气体返混，提高芳烃收率

FMTA 示范装置



- 煤制： 乙烯 苯
 丙烯 甲苯
 丁烯 二甲苯

- 需要延伸产业链，深加工，高值化，差异化产品

- 乙烯延伸

 - 双峰聚乙烯、茂金属催化PE、超高分子量聚乙烯、碳四、尼龙66、溴化丁基橡胶

- 苯延伸：尼龙6

- 二甲苯延伸：PTA、PET等聚酯

乙炔和乙炔化工

煤→乙炔 2006年电石法乙炔产量~250万T/年（中国）

用于合成聚氯乙烯594万T/年（占72.08%）

代替了乙烯大约270万吨/年。

2006年全世界聚氯乙烯产量为3500万T /年

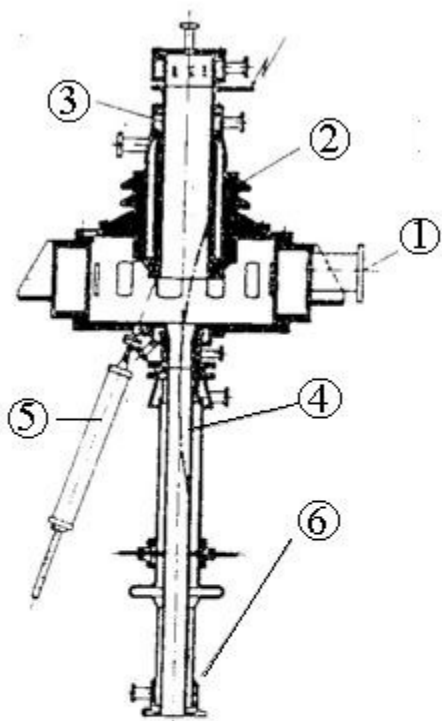
消耗乙烯大约1580万T/年

天然气→乙炔 通过高速部分氧化，可以产生30%乙炔，70%合成气。

氢等离子体—煤粉合成乙炔技术

➤ 减少能耗35%（与传统电石法相比）

➤ 减少了严重的废渣，废气，废水排放



1. H₂ 与煤入口
2. 绝缘体
3. 阴极
4. 等离子体反应器
5. 触发极
6. 冷激

	wt %
CH≡CH	25.0
CH ₄	3.1
CH ₂ =CH ₂	2.2
CH ₃ -CH ₃	0.6
C ₆ H ₆	0.4
CO	19.9
CO ₂	0.8
H ₂	33.6
Others	14.4

2MW氢等离子体煤裂解制乙炔装置图

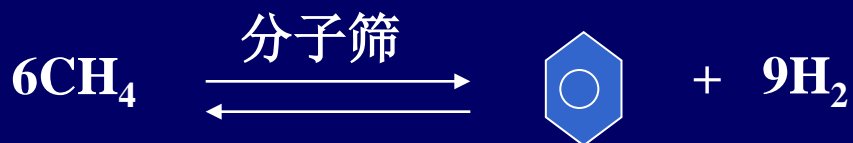


乙炔化工

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。

III. 煤层气与煤制天然气

- 天然气为重要一次能源，常规和非常规蕴藏量巨大，煤层气、页岩气、致密气、甲烷水合物等。油气全球资源总量约5万亿吨，截至2014年已采出1/4。
- 天然气能源禀赋优越

品种	单位质量的发热量	单位发热量的CO ₂ 排放量
原煤	25.9 MJ/Kg	0.117 KgCO ₂ /MJ
生物质（干基）	18.86 MJ/Kg	0.0925 KgCO ₂ /MJ
柴油	36.78 MJ/Kg	0.085 KgCO ₂ /MJ
天然气	55.74 MJ/Kg	0.049 KgCO ₂ /MJ

- 是最重要的氢元素资源，是CO₂再利用的可靠还原剂来源
- 预计2020年天然气在消费中将提高到10%。

煤催化气化

■ 二步法:

	CH ₄ 收率	利用率	成本
气化→甲烷化→ 鲁奇炉10%	10%	61.9	1.37元/m ³

■ 催化气化:

气化 →	氧化、 甲烷化	→25%	72.6	1.15元/m ³
------	------------	------	------	----------------------

■ 加氢气化:

50%	79.6	1.03元/m ³
-----	------	----------------------

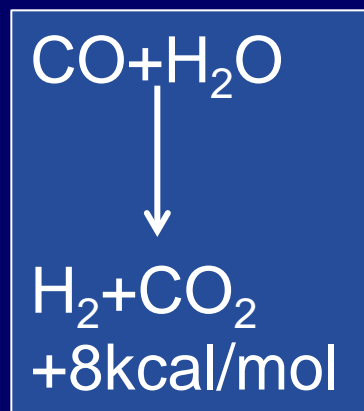
- ◆ 采用单一催化剂，同时三个反应

汽化



+

变换

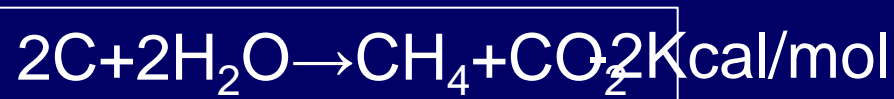


+

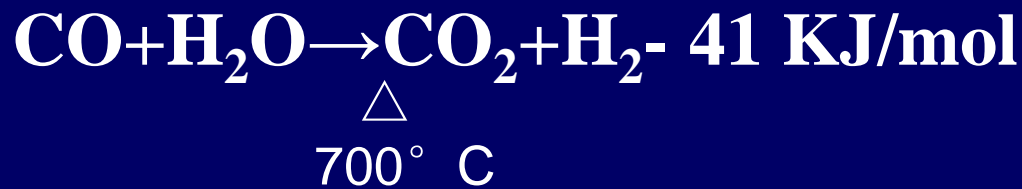
甲烷化



- ◆ 总反应



重整制氢



一个摩尔的 CH_4 可得4摩尔的氢气



1吨 CH_4 \rightarrow 0.5吨 H_2

氢气制备 <甲烷水蒸气转化法>

- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- 反应温度：830~850℃
- 反应压力：2.8~3.5Mpa
- 镍催化剂，进一步变换反应可得 $\text{H}_2 + \text{CO}_2$
- 氢气用于炼油全加氢反应，燃料电池，其他加氢反应。

乙炔和乙炔化工

煤→乙炔 2006年电石法乙炔产量~250万T/年（中国）

用于合成聚氯乙烯594万T/年（占72.08%）

代替了乙烯大约270万吨/年。

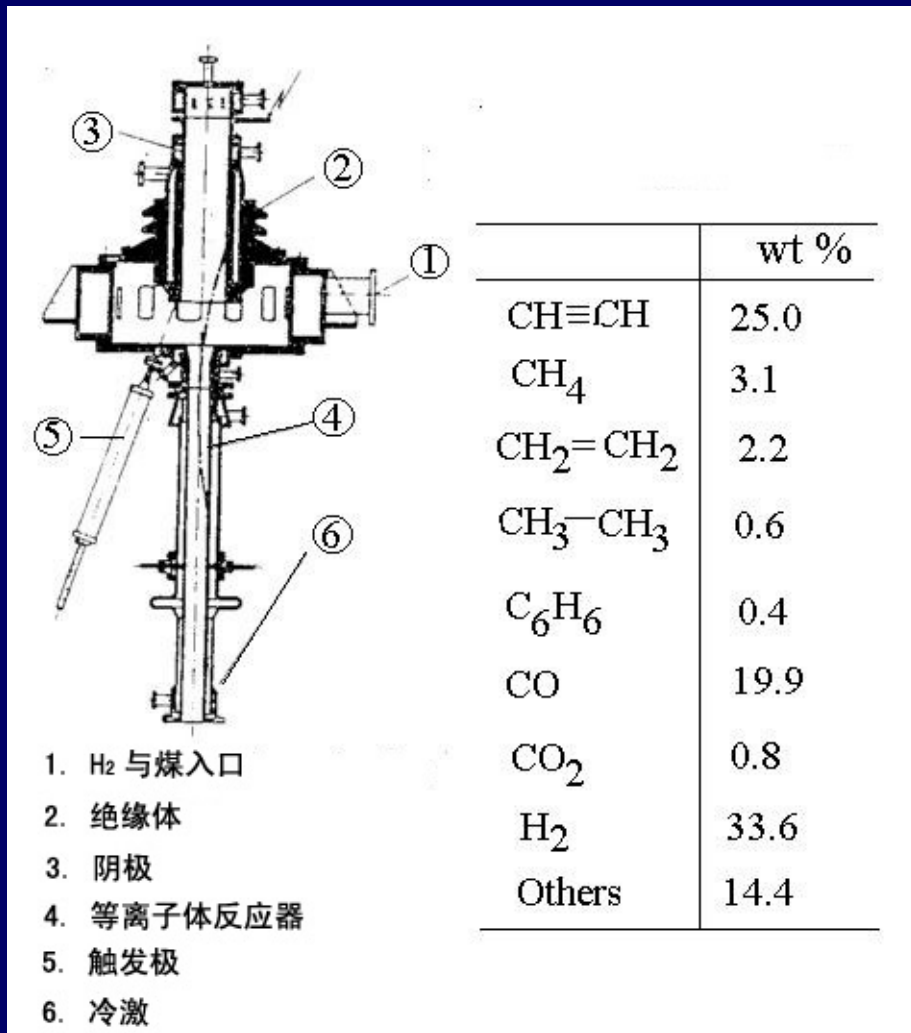
2006年全世界聚氯乙烯产量为3500万T /年

消耗乙烯大约1580万T/年

天然气→乙炔 通过高速部分氧化，可以产生30%乙炔，
70%合成气。

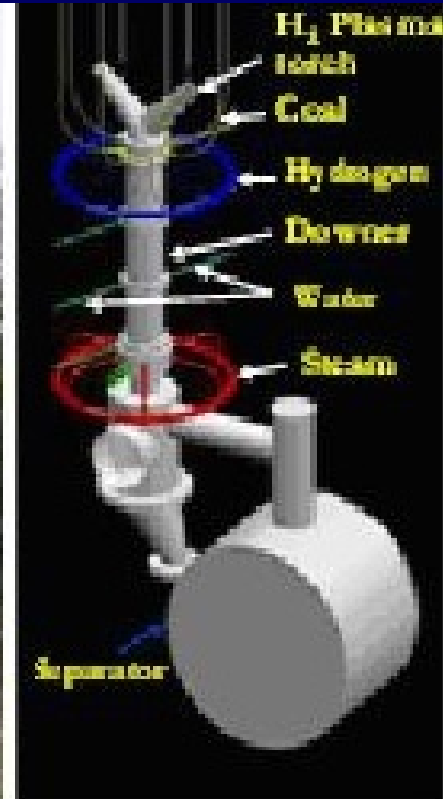
电石法乙炔 等离子法乙炔

电耗3320~3200kw·h/t电石
电耗少30%~35%



氢等离子法装置

2MW氢等离子体煤裂解制乙炔装置图

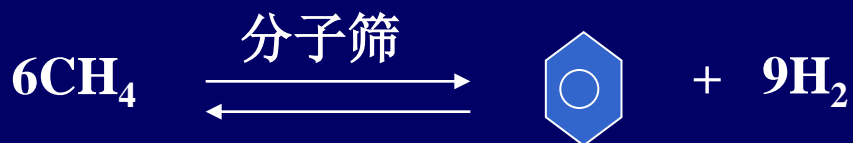


乙炔化工

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。

小结

- 煤炭作为中国主要一次能源还将长期保持，但会不断萎缩。
- 煤炭分质利用是合理的重要方向。
- 煤炭转化要考虑其能源转化效率。
- 煤化工可与石油化工互动。
- 煤化工与天然气化工互动。
- 煤和天然气制乙炔。

把煤化工从燃料变为材料使用，是有希望的产业，特别是向高端产品延伸。



谢谢关注!