

工业技术

绿色甲醇生产工艺技术经济分析

张 轩*, 历一平

(清华工研院国际氢能中心, 北京 100084)

摘要:阐述了二氧化碳和绿氢合成甲醇的技术工艺流程,并在现有条件下对该路线进行了技术经济分析,探讨了成本构成要素以及环境效益,找到该技术路线所面临的问题,并给出针对性的政策建议。

关键词:绿氢;二氧化碳;绿色甲醇;成本;电解

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)03-0209-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.038

Technological economic analysis on green methanol production process

ZHANG Xuan*, LI Yi-ping

(International Hydrogen Center, Beijing Tsinghua Industrial R&D Institute, Beijing 100084, China)

Abstract: This paper mainly describes the technical process for the synthesis of methanol from carbon dioxide and green hydrogen, and proceeds the technological economic analysis on this process under the existing conditions. It also discusses the cost components and environmental benefits, finds out the problems faced by the process, and gives targeted policy recommendations.

Key words: green hydrogen; carbon dioxide; green methanol; cost; electrolysis

近年来,随着温室气体排放的加剧,全球气温持续变暖,气候问题日益突出。为应对这一挑战,全球主要国家于 2016 年签订了《巴黎气候协定》,形成了气候共识,并纷纷制定了二氧化碳减排计划,我国于 2020 年宣布了自己的“双碳目标”,即 2030 年碳达峰,2060 年碳中和。降低空气中的二氧化碳浓度是一项长期而艰巨的任务,现有技术可以从工业来源中捕获二氧化碳,但是缺少利用或永久存储这种碳的技术方案,捕获过程只是延迟二氧化碳的排放。意识到化石资源是在光合作用过程中通过自然的碳氢化作用产生的,因而以二氧化碳作为碳源加氢可能是再生能源的有效方法^[1]。二氧化碳加氢可以合成甲醇、一氧化碳、甲烷、二甲醚和多碳化合物等高附加值的产品。其中,甲醇是重要的化学原料,可以用于制造烯烃、汽油、生物柴油和燃料添加剂等,在化学工业中有着广泛的用途。利用工业产生的二氧化碳,以及可再生能源生产的绿氢,合成甲醇,既可以降低工业碳排,又可以生产甲醇,创造效益,是一种新型循环经济。

1 绿色甲醇技术路线

绿色甲醇制备的技术路线共分为 3 部分,即绿

氢单元、CO₂ 净化回收单元、合成精馏单元,具体见图 1。

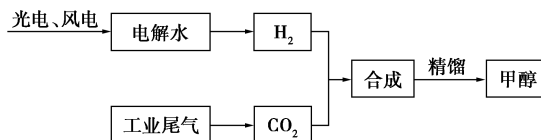


图 1 CO₂ 加氢制甲醇的工艺流程

1.1 制氢

绿氢的生产一般通过可再生能源(光伏、风电等)配合电解水制氢获得。电解水制氢具有绿色环保、纯度高、生产灵活等特点,是绿氢生产的主流工艺。目前市场主流的商用电解槽有 2 类,即碱性液体水电解槽和质子交换膜(PEM)电解槽。碱性液体水电解技术是以 20%~30%的 KOH 或 NaOH 溶液为电解质,采用石棉或高分子材料等作为隔膜,在直流电的作用下,将水电解生成氢气和氧气,产出的气体需要进行脱碱雾处理。碱性液体水电解于 20 世纪中期就实现了工业化。该技术成熟,电极一般为镍电极,不需要昂贵的催化剂,运行寿命可达 15 a。质子交换膜电解槽采用高分子聚合物质子交换膜替代了碱性电解槽中的隔膜和液态电解质,具有离子传导和隔离气体的双重作用^[2]。PEM 电解槽结构与燃

料电池类似,由膜电极、双极板等部件组成。膜电极提供场所,由质子交换膜和阴阳极催化剂组成。相比于碱性电解槽,PEM 电解槽具有反应无污染、氢气无需分离碱液、转化效率高、能耗低、槽体结构紧凑、运行更加灵活(负荷范围 0~150%^[3])、更适合再生能源的波动性等优点,很多新建电解制氢项目开始选择 PEM 电解槽技术。但由于 PEM 电解技术商业化时间不长,质子交换膜和铂电极催化剂等关键组件成本较高,导致 PEM 电解槽制造成本较高,为相同规模碱性电解槽的 3~5 倍。碱性电解槽与 PEM 电解槽的特点见表 1^[4]。

表 1 2 种电解路线对比

	碱性电解池(AWE)	质子交换膜电解池(PEM)
电解质	20%~30% KOH/NaOH	PEM
工作温度/℃	70~90	70~80
电解效率/%	60~75	70~90
能耗/(kWh·m ⁻³)	4.5~5.5	3.8~5.0
操作特征	启停较快	启停快
运维	有腐蚀液体,运维复杂,成本高	运维简单,成本低
商业特点	技术成熟,商业化程度高,投资少	国外已经商业化,国内小规模应用,投资高

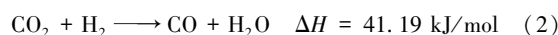
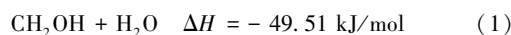
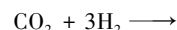
1.2 二氧化碳回收

原料 CO₂ 可来自于其他 CCUS 装置所捕集的 CO₂, 或者来源于项目附近工业设施的 CO₂, 例如甲醇弛放气、煤制氢或天然气制氢的尾气等。富 CO₂ 原料气由吸收塔下部进入, 自下而上通过吸收塔; 完全再生后的胺溶液从吸收上部进入, 自上而下通过吸收塔; 逆向流动的胺溶液和原料气在吸收塔内充分接触, 原料气中的二氧化碳被吸收而进入液相, 未被吸的其他组分从吸收塔顶部引出, 经气液分离器出脱碳装置。富液从吸收塔底排出, 经过贫富液换热器后直接送往再生塔进行加温再生。CO₂ 再生气经过冷凝器降温冷凝, 进入再生气分离器, 分离器顶部引出产品 CO₂, 底部的酸水回到再生塔。再生塔底部引出贫液, 贫液经过贫富液换热器、贫液冷却器降温, 经过贫液泵升压, 一部分从吸收塔上部进入进行喷淋、吸收, 一部分经精密过滤器过滤后返回贫液泵进口。再生塔热再生需要的热源由低压蒸汽通过再沸器提供。溶液储罐用于储存 MDEA 溶液, 储罐采用氮气密封。溶液储罐内的 MDEA 溶液通过补充胺液泵打入再生塔底部。脱碳装置检修事故状态

下的 MDEA 溶液通过排放汇管汇集至 MDEA 溶液地下槽, 经 MDEA 溶液地下槽泵提升至 MDEA 溶液储罐储存, 装置开工或检修污水进入排污总管后经 MDEA 溶液地下槽泵送出界外^[5]。

1.3 合成及精馏

甲醇合成采用单台绝热固定床反应器(甲醇合成塔), 催化剂初始反应温度 300℃, 反应压力 7.6 MPa。反应式如下^[6]:



加压后的新鲜混合气与来自粗甲醇分离器的循环气混合, 经中间换热器加热到反应温度后进入甲醇合成塔, 在合成塔中气体经甲醇合成催化剂化合成甲醇。离开合成塔的热气体依次经过中间换热器、粗甲醇水冷器冷却到 40℃ 后, 进入到甲醇分离器。此处甲醇/水的混合物从未反应的气体中分离出来, 分离出的气体经循环机压缩到 7.6 MPa 后与新鲜混合气混合, 经中间换热器加热后进入甲醇合成塔。从甲醇分离器的气相顶部排出一小部分弛放气以控制回路中惰性气体的含量。来自粗甲醇罐的粗甲醇经粗甲醇输送泵进预精馏塔, 塔顶产生的未凝汽在一级冷凝器中部分冷凝, 冷凝器温度控制在 70℃ 左右, 一级冷凝器中未凝的汽体入二级冷凝器中冷凝, 温度控制在 40℃, 经过两级冷凝, 最终二级冷凝器产生的未凝气体主要成分为甲烷、二甲醚, 送到工业园区的焚烧炉用作燃料。为保证未凝气离开, 以氮气吹扫一级回流槽和二级回流槽。二级冷凝器中产生的凝液进入二级回流槽后汇入一级回流槽中, 经预塔回流泵送回预塔顶。预塔塔釜液主要成分为甲醇、水, 及其他多元醇, 经精馏塔进料泵加压后送至精馏塔内。精馏塔塔顶采用全凝器冷凝, 冷凝液进入回流槽后。一部分采出作为产品存储于甲醇产品罐内。另一部分回流至塔顶。精馏塔中部设置侧线混合多元醇采出口, 采出的多元醇冷却后经多元醇泵送至多元醇罐存储。塔釜是排放的废水, 废水经过冷却后经废水泵送至污水处理装置处理^[7]。

2 技术经济分析

以 10 万 t/a 合成甲醇项目规模为计算依据, 建设主体如下。

制氢及储氢: 需建设 47 400 m³/h 电解水制氢

设备。按照目前制氢系统成套设备能力,制氢能力最大为 48 000 m³/h,年制氢量为 2 万 t,制氢设备年平均利用小时数约 4 800 h。综合考虑技术成熟度、采购成本等因素,选择碱性电解水设备作为主要制氢设备。初步设计为采购 40 台单台制氢能力 1 200 m³/h 的碱性电解槽,工作压力 1.6 MPa,直流电耗≤4.7 kWh/m³,综合电耗≤5.5 kWh/m³,氧气体积分数≤1×10⁻⁶。每 2 套电解槽配置 1 套 2 400 m³/h 的气液处理器,额定压力 1.6 MPa,含气液分离器、冷却器、碱液循环泵等,采用并联方式运行,合并母管后连接氢气纯化装置入口。每 5 套电解槽配备 1 套氢气纯化设备,即每 5 套气液处理设备配置 2 套,每套处理量 6 000 m³/h,氢气体积分数≥99.999%,采用并联方式运行,合并母管后连接氢气汇流排。储氢部分为 13 台氢气高压球罐,储存压力 1.4 MPa,储存容积 2 000 m³,有效储氢容量 22 000 m³。同时配备相应的碱液、去离子水、冷却水系统等。

合成及精馏:生产甲醇的核心单元,采用 Cu 基催化剂,主要设备包括合成塔、精馏塔、换热器、泵、压缩机等化工常规设备,精馏后达到国标优等品品质。

CO₂ 回收和提纯:主要对采购的粗 CO₂ 进行提纯,使其体积分数达到 95% 以上,主要包括吸收塔、再生塔等装备,使用 MDEA 醇胺溶液对 CO₂ 进行吸收提纯。

主要设备见表 2。

表 2 主要设备表

设备	数量	设备	数量
制氢		精馏	
碱性电解槽/套	40	精馏塔/台	1
气液处理器/套	20	预塔/台	1
氢气纯化装/套	8	再沸器/台	2
碱液制备补充装置/套	4	冷凝器/台	4
储氢		缓冲罐/台	6
球罐/台	13	输送泵/台	11
合成		CO ₂ 回收和提纯	
甲醇合成塔/台	1	吸收塔/台	1
换热器/台	1	再生塔/台	1
冷却器/台	1	水洗塔/台	1
缓冲罐/台	13	储罐/台	5
压缩机/套	2	换热器/台	1
输送泵/套	2	冷却器/台	2
		泵/台	24

根据固定资产投入计算投资,见表 3。

表 3 投资估算

	投资/万元	占比/%
制氢及储氢	81000	55.4
甲醇合成及 CO ₂ 提纯	34000	23.3
土建及建筑	31000	21.3
合计	146000	100

以合成装置年开工 8 000 h 为基础,计算物耗,见表 4。

表 4 主要原料消耗

原料	用量
氢气/(m ³ ·h ⁻¹)	28500
二氧化碳/(m ³ ·h ⁻¹)	10100
外供电源/(kWh·h ⁻¹)	145000
生产用水/(t·h ⁻¹)	60

生产运行的假定条件如下:①CO₂ 成本 100 元/t;②工业用水价格 10 元/t,电解槽水耗 0.002 t/m³ H₂;③采用可再生电力制氢,电力成本 0.3 元/kWh;④设备折旧年限 20 a,采用直线折旧法;⑤定员 60 人,年人均工资:200 000 元;⑥内部收益率 6%,甲醇增值税率 13%。

从表 5 中可知,甲醇售价需达到 5 433 元/t,高于目前煤制氢或者天然气制氢的甲醇成本。从表 6 可知,绿色甲醇的高成本主要由于电解水制氢所需大量电力导致,单此一项占到整个成本的 77%。如果其他条件不变,度电成本在 0.2 元和 0.1 元时,则甲醇成本会降到 3 376 元/t 和 2 156 元/t,电力成本占比分别降至 71% 和 55%。由此可知,当度电成本降至 0.1 元时,绿色甲醇成本可与当前煤制甲醇或天然气制甲醇相当。

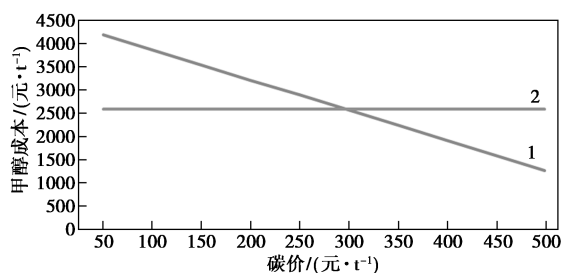
表 5 绿色甲醇成本构成 元/t

项目	成本
CO ₂ 成本	160
H ₂ 成本	3931
设备折旧	405
电力成本	3480
耗水成本	46
合成成本	170
土建折旧及人工成本	275
甲醇成本(不含税)	4536
甲醇售价(含税及利润)	5433

表 6 绿色甲醇成本占比 %

项目	比例
氢气	87
电力成本	77
设备折旧	9
耗水和其他成本	1
土建及施工折旧	6
合成成本	4
CO ₂ 成本	3

此外,如果考虑环境效益,每吨绿色甲醇相比于煤制甲醇可以减排近 5 t CO₂,同时可以固碳 1.5 t,共计可以减排 6.5 t 的 CO₂。如果通过碳市场交易或者碳税,将环境效益资本化,参考煤制甲醇成本 2 600 元/t(煤炭价格 1 000 元/t)^[8],则碳价在 300 元/t 时,绿色甲醇可与煤制氢成本相当,具体见图 2。但由于目前我国碳市场交易核查机制还有待完善,同时公开市场碳定价偏低,导致绿色甲醇的环境效益还无法转化为经济效益,无法降低高生产成本。



1—绿色甲醇;2—煤制甲醇

图 2 甲醇成本与碳价关系

3 总结

(1)在当前技术经济条件下,CO₂ 与绿氢合成甲醇在成本上还远高于传统煤制甲醇或天然气制甲醇技术路线,一方面在于绿氢的成本过高,占到这个成本的 88%,抬升了甲醇成本。另一方面由于反应体系中存在二氧化碳甲烷化的副反应,会因放热剧烈造成能量浪费,而且在循环中会造成甲烷累积,不得已地弛放使得氢和二氧化碳原料利用率大大降低,需投入物料较多,且能耗较高,不利于甲醇收率的提升^[9]。

(2)降低“绿色甲醇”成本的手段一方面是通过光伏、风能等可再生电力成本的降低而降低电费,降低绿氢成本;其次是通过技术改进,研发高效催化剂,改进工艺,降低能耗,提高转化效率和甲醇收率,

在节约原料采购成本的同时节省投资;最后项目地点应选择原有化工园区,靠近二氧化碳源头,节省二氧化碳物流成本。

(3)虽然绿色甲醇有着良好的环境效益,但目前此方面的外部收益还无法通过经济效益体现。因此应进行制度或者政策手段,提升绿色甲醇的经济价值。例如,通过征收碳税或者提高 CO₂ 公开市场配额价格,以鼓励 CO₂ 的回收,增加 CO₂ 回收的经济效益,或者通过建立针对绿色甲醇等绿色产品的专门市场,提高此类产品的消纳渠道,通过差异化来避免和常规技术路线产品的竞争。

(4)在技术发展初期,应通过一些政策鼓励措施以增加绿色技术路线的推广扩张速度。第一应减免绿色甲醇等绿色低碳产品的增值税或者其他税种,通过税率降低产品销售成本;第二应对绿色化工项目给予一定的信贷鼓励,降低贷款难度,提升贷款比例,降低投资门槛,或者降低贷款利率,在还款周期降低企业还贷负担;第三在项目审批、安评环评等环节给予绿色通道,缩短审批流程,加快项目进度。

(5)在供应国内市场的同时,可以考虑出口海外市场。目前欧洲、日本等地对绿色产品、绿色能源的需求较为突出,并且欧洲等地正在建设碳关税征收体系,而绿色甲醇等产品可以很好地满足当地对绿色化工产品和能源的需求,提高产品经济附加值。同时如果建立稳定的供货渠道,可以在早期进入市场建立绿色产品贸易和认证规则,有利于树立中国绿色产品的品牌,很好地提升中国国际形象,体现大国担当。

参考文献

- [1] 林代峰,张臻,罗永晋,等.二氧化碳加氢制甲醇催化剂研究进展[J].现代化工,2021,41(6):11-16.
- [2] 杜泽学,慕旭宏.水电解技术发展及在绿氢生产中的应用[J].石油炼制与化工,2021,52(2):102-110.
- [3] 王周.天然气制氢、甲醇制氢与水电解制氢的经济性对比探讨[J].天然气技术与经济,2016,10(6):47-49.
- [4] 张轩,樊昕晔,吴振宇,等.氢能供应链成本分析及建议[J].化工进展,2022,41(5):2364-2371.
- [5] 郭高翔,田瑞.二氧化碳捕集技术研究进展[J].云南化工,2020,47(4):22-23.
- [6] 林海周,罗志斌,裴爱国,等.二氧化碳与氢合成甲醇技术和产业化进展[J].南方能源建设,2020,7(2):14-19.
- [7] 沙峰,韩哲,汤驰洲,等.CO₂ 选择性加氢制甲醇非铜基催化剂研究进展[J].科技导报,2020,38(23):113-127.
- [8] 柏锁柱.天然气制甲醇竞争力分析及应用前景展望[J].炼油与化工,2017,28(6):7-9.
- [9] 王集杰,韩哲,陈思宇.太阳燃料甲醇合成[J].化工进展,2022,41(3):1309-1317. ■