

专论与评述

循环经济与构建化肥工业新的产业链

孙先良

(上海化工研究院, 上海 200062)

摘要: 针对当前我国石油资源日趋紧缺的现状, 提出利用我国煤炭资源优势 and 化肥工业技术优势, 在生产化肥同时突破行业界限, 构建化肥—民用燃料—发电—建材—汽车燃料—精细化工的化肥工业新的产业链, 以满足国民经济迅速发展的需求。

关键词: 甲醇燃料; 二甲醚; 合成油; 燃料电池

中图分类号: TQ44; F205

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2005)04-0001-04

Recyclable economy and construction of fertilizer industrial chains

SUN Xian-liang

(Shanghai Institute of Chemical Engineering, Shanghai 200062, China)

Abstract: Aiming at the present situation of petroleum lack in China, it is suggested that the advantages of China's coal resources and fertilizer technology must be used to breach the trade limits to produce fertilizer, and meanwhile construct new industrial chains of fertilizer, common fuel, electric power, architectural materials, automobile fuel, and fine chemicals, so as to meet the fast increasing needs of the national economy.

Key words: methanol fuel; dimethyl ether; synthetic oil; fuel cell

1 我国能源资源的现状与化肥工业资源的思考

我国煤炭探明储量为 10 077 亿 t, 占总储量的 87.4%, 而剩余可采储量仅为 1 145.0 亿 t, 占总采储量的 58.8%, 居世界第 3 位, 可开采年限 114.5 年。

我国石油资源探明储量为 160 亿 t, 仅占总储量的 2.8%, 剩余可采储量为 32.7 亿 t, 占总采储量的 3.4%, 居世界第 11 位, 可开采年限为 20.1 年。由此可见, 利用石油资源作为化肥工业的原料前景不太乐观。

我国天然气资源探明储量为 20 606 亿 m³, 占总储量的 0.3%, 剩余可采储量为 13 668.9 亿 m³, 占总采储量的 1.3%, 居世界第 18 位, 开采年限为 49.3 年。由此可见, 化肥工业以天然气为原料的时间不会太长。

从我国资源现状出发, 只有依赖煤炭资源才是化肥工业较为现实的出路。目前不少大化肥企业为日益紧缺和涨价的石油资源而困惑, 以油改煤的规划和改造是值得考虑的。

当今, 循环经济正在涌动着全球, 国际上推动循环经济的主要方式是普遍实施建立经济生态园区。他们通过模仿自然生态系统, 首先使资源和能源在

工业系统中循环使用。如丹麦的卡伦堡生态园区, 以发电、炼油、制药、石膏制板厂为核心, 通过相互买卖方式把一家企业的废气、废热、废水、废渣变成另一家企业的原料和能源, 形成资源共享, 最终实现生态园区污染的“零排放”。

我国化肥工业的发展鼓励化肥企业突破原有业务领域, 联合重组, 到 2010 年力争达到 20 家大型企业集团控制全国 50% 化肥产量的集中度, 并形成 2~3 家在国际上有一定影响的大型企业集团。在这些大型企业集团中应当率先构建“化肥—发电—炼油—建材—汽车燃料—合成油—二甲醚—精细化工”等新的产业链, 实施建立经济生态园区, 以形成资源共享, 多次再利用, 最终实现生态园区污染的“零排放”。

中小化肥企业可根据各自的优势构建起化肥和农化服务的肥料二次加工、民用燃料、二甲醚、燃料电池等各种模式的产业链, 使资源能源利用更加合理, 达到资源、加工、环保经济效益最佳化。

2 以煤为原料的化肥企业应向高效煤气化、煤液化洁净技术方向发展

2.1 煤气化是现代化肥工业的核心

煤气化所获得的 CO、H₂ 合成气, 可以合成氨,

进一步衍生发展氨系列产品,合成气直接合成甲醇,可制成甲醇燃料、燃料电池、甲醇系列产品;合成气直接合成油,进一步加工成柴油、汽油和航空煤油;合成气直接合成二甲醚,可进一步发展民用燃料、汽车燃料、内燃机燃料以及精细化工系列产品;由此可以构建一个庞大的产业链,使化肥工业在循环经济中重振雄风,重新获得新的活力和新的发展。

先进的煤气化技术的开发成功,可大大提高煤资源的利用率。20 世纪 80 年代投产的有德士古气化,气化炉单产可达 1 000 t/d 煤,气化($\text{CO} + \text{H}_2$)占 78% ~ 80%,90 年代投产的谢尔干煤粉气化,单炉可达 2 000 t/d 煤,其气化效率高,煤炭转化率高,气化($\text{CO} + \text{H}_2$)可达 90% ~ 92%。

中国科学院山西煤炭化学研究所开发成功的灰熔聚流化床粉煤气化,经工业化示范装置考核,吨氨成本下降 172.50 元。如果加压气化,可使吨氨成本下降 200 ~ 250 元。目前,尚需解决加压下进煤出灰等问题,它的煤炭转化率可达 90% 左右。

2.2 煤液化是解决石油资源紧缺的洁净煤技术之一

随着我国国民经济的迅速发展和世界石油资源的竞争剧烈,能源紧缺已日趋明显。2001 年我国净进口原油 7 000 万 t,2005 年将进口 9 000 万 t,2020 年将进口 1.28 亿 t,2015 年将进口 1.8 万 t。为此,开展煤液化技术,直接或间接合成油将成为必然的趋势。

煤液化是将高分子质量的固态煤转变为低分子质量烃类液体的方法,煤液化有直接和间接两种技术,间接液化在世界上已有工业化装置,而直接液化技术研究领域极其活跃。

洁净煤技术是以煤炭洗选为源头,以煤炭气化或液化为先导,以煤炭高效、洁净燃烧发电为核心,以煤炭转化和污染控制为重要内容的技术体系。其基本框架为:①煤炭加工(选煤、型煤、水煤浆);②煤炭燃烧(液化床锅炉,联合循环发电等);③煤炭转化(气化、液化、燃料电池等);④污染物排放控制和废物管理。

2.2.1 间接液化合成油技术

间接液化合成油技术已有 70 多年历史。1943 年工业化,1956 年 F-T 合成油在南非 SASOL 投产,它又可分为高温和低温 2 项技术。

高温 F-T 固定流化床合成技术采用流化床、铁催化剂,其产品为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{15}$,为液体燃料。气相产物分离后用于生产乙醇、醋酸、丙酮、甲乙酮(MEK)、甲

基异丁基酮(MIBK)等高附加值的化工产品。

低温 F-T 合成油又称 SASOL 浆态床馏分油工艺(SSPD)。该工艺主要用在 SASOL-1 装置中用合成气生产石蜡和烷烃,主要产品有:硬蜡、烛用蜡和高质量柴油,SSPD 尾气送往煤气管道,其中轻烃类用于生产合成氨,可实现多产业的产品链。

除 SASOL 公司工业化装置外,F-T 合成技术还有壳牌(Shell)公司中间馏分合成工艺(SMDS)。它主要是中间馏分如柴油、煤油。1993 年在马来西亚 Bitulu 实现了工业化,年产 12 500 万桶。

SASOL 公司最初以生产燃料油为主,20 世纪 80 年代初实现了产品多元化,向高附加值化工产品转型。目前该公司 30 亿美元/a 销售额中 50% 以上为化工产品。年消耗 4 770 万 t 煤,价值 9.5 亿美元。然后通过深度加工后,其产品附加值增加到 37 亿美元,其经济效益增加了 3.9 倍。

2.2.2 直接液化合成油技术

将煤粉油浆在高温高压及催化剂作用下,通过加氢可直接转化为液态烃,称之为直接液化合成油。

在 20 世纪 70 年代世界上两次石油危机后,美、德、日、俄等国大力开发直接合成油技术,美国将煤直接液化技术列为洁净煤研究计划。日本将此技术列为“阳光计划”的重要组成部分,目前已进入工业化阶段,已基本具备建厂条件。

煤直接液化技术是将煤磨细($\leq 0.2 \text{ mm}$),并与溶液、催化剂一起制成油煤浆,在 450℃、10 ~ 30 MPa 高压下,直接催化加氢反应制得液体粗油品,然后将气、液、渣进行分离。重油作为循环溶剂供配制油煤浆用,残渣用于气化制 H_2 ,此氢气可用于循环加氢反应。最后在 380 ~ 390℃、15 ~ 18 MPa 压力下,将粗油加工成汽油、柴油、航空煤油等产品。

该项技术有 10 多种工艺,但有代表性且有望实现工业化的主要有:德国 IGOR 工艺、日本 NEDOL 工艺、美国 HFI 工艺以及俄罗斯低压液化工艺。

3 联醇的化肥企业应向甲醇燃料电池、甲醇系列产品链方向发展

3.1 甲醇技术进展

3.1.1 AVEYMAKKE 合成新工艺

该工艺是针对合成气中含硫量高的情况,采用耐硫催化剂,管式低温合成的方法,可比传统合成塔大大提高空速。由于合成气无需深度脱硫就可以合成,从而可大大降低合成气净化投资和操作费用。

3.1.2 浆态床合成甲醇反应器

美国空气化学品公司(APC)于20世纪70年代中期,开发了浆态床合成反应器,在美国已建成10万t/a装置,该装置可有效地改善合成过程的传热和传质,反应基本在等温条件下操作,提高了反应空速,单程转化率高,为大型化装置的发展创造了条件。

3.1.3 气固液滴流反应器

它集催化剂的催化作用和吸附剂的吸附作用的双功能于同一反应器中,在合成反应同时进行产品分离。甲醇一经生成,立即被吸附剂吸收,使合成反应平衡不断向产品方向转移,单程转化率接近100%。此新型反应系统已在荷兰TWENTE大学建立一套小型试验装置,其输送和分离问题还有待解决,现正在中试阶段,其前景较为乐观。

3.1.4 超临界合成甲醇反应器

为降低未反应合成气的循环量,提高单程转化率,中国科学院山西煤炭化学研究所开发了超临界甲醇合成技术。它是在甲醇反应器的合成气中添加超临界或亚临界介质,使合成的甲醇连续不断地从气相转移到超临界相中,使反应不断向甲醇方向进行。CO转化率可达90%以上,并可降低未反应合成气的循环量,目前已进行中试。

3.2 甲醇系列产品链

从甲醇出发可合成含氧化合物,如甲酸、甲醛、醋酸、醋酐、高级醇、酯类化合物、二甲醚等;可合成含氮化合物,如氰氢酸、二甲基甲酰胺(DMF)、异氰酸酯(TDI、MDI)、氨基酸类产品;可合成烯烃类化合物、甲醇燃料、燃料电池等系列产品链。

3.3 甲醇燃料

3.3.1 车用甲醇燃料

以汽油为主,掺入3%~25%甲醇,如M₃、M₅、M₁₅、M₂₅。以甲醇为主,掺入少量汽油,如M₈₅、M₁₀₀。经国内外大量试验,M₃、M₅、M₁₅甲醇汽车燃料在技术上完全可行。M₃已可使用,无不良影响。甲醇掺烧汽油时,甲醇与汽油质量比应为1.8:1。因此甲醇价格与汽油价格比为1:1.8以下时,甲醇汽油有较好的经济性。

3.3.2 甲醇燃料电池

甲醇燃料电池分为直接甲醇燃料电池和间接甲醇燃料电池。它最早是以氢气为燃料,由于氢气输送及贮存不方便,为此采用间接制氢气。以甲醇为原料,甲醇含氢量高,裂解制氢温度低,因此甲醇燃料电池发展快。间接甲醇燃料电池是目前最为成熟

的燃料电池技术。

直接燃料电池是甲醇与水在阳极发生电化学反应,产生氢离子通过质子交换膜迁移到阴极,可产生H₂,与氧燃烧反应生成水。燃料电池是一类有发展前途的汽车替代能源。其发展方向是提高甲醇转化率,减少甲醇渗透性和提高催化剂的利用率,目前该技术尚处于研究阶段。

Daimler-Chrysler公司是生产燃料电池的典型汽车公司。它已开发出NECAR3型汽车,目前已发展到NECAR5型,已于2004年生产出10万辆甲醇燃料电池商用车。燃料电池可改进空气质量,对水污染小,毒性低,使用安全性高,可减少石油资源的依赖性。

有专家预测,2020年中国会有1.3亿辆汽车,一年国家共需4.5亿t原油,其中汽车用油占石油用量的55%。如果采用燃料电池,一年可节约1亿t汽车用油。

据上海同济大学领衔的项目课题组规划,燃料电池汽车在上海行驶的里程分4个阶段:①2002~2005年为技术准备阶段;②2006~2010年为市场培养阶段,上海将有百辆汽车级的生产能力,并拥有燃料电池的汽车示范车队,建成几座加氢站;③2011~2015年市场形成阶段,商业化经营,燃料电池汽车达千辆级,加氢站将增至几十座;④2015~2020年市场分化阶段,上海将有能力生产以万辆计的燃料电池车。2020年后,燃料电池汽车有望和传统内燃汽车“势均力敌”。

4 清洁能源二甲醚前景看好

目前,柴油是我国油品中用量最大,也是缺口最大的品种,同时柴油机排放量尾气已不能满足环保要求。它存在三大缺陷:①CO₂排放量大,美国有1/3的CO₂排放量是来自车辆尾气;②能源安全问题,因石油紧缺,价格日趋上涨;③石油含硫量高,使用时还有大量微颗粒向外排放。

经过大量试验和测试表明,二甲醚可完全替代柴油,可大大降低微颗粒排放量,而且排放的尾气可达到欧Ⅲ最高标准(据称,目前国内只能达到欧Ⅰ标准)。

二甲醚作为环境友好燃料是近年来才提出来的,但立即得到全世界能源界的广泛关注。

4.1 二甲醚的制备

用浆态床合成DME优点:①协同化学反应(甲醇合成、甲醇脱水、水汽变换),由催化剂、合成气成

分来决定各个合成过程;②高生产率,可大规模生产;③便于热管理(导出热较为方便,不会形成局部过热);④可直接利用合成气。

为降低成本,采用合成气一步合成二甲醚有 3 种工艺:①丹麦托普索公司气相法,已有 50 kg/d 中试装置;②美国空气化学品公司(APC)液相法,采用液相法浆态床反应器,已有 15 t/d 中试装置,260 t/d 工业化示范装置;③日本液相法,有 5 t/d 中试装置。

目前,中国科学院山西煤炭化学研究所采用甲醇脱水法,有 600 t/a 工业示范装置在西安建成。浆态床一步法合成二甲醚中试成功。浙江大学在湖北随州建成 1 500 t/a 一步法固定床生产二甲醚装置。

4.2 二甲醚的作用

4.2.1 家用燃料

采用 DME(二甲醚)替代液化石油气(LPG),在排放和燃烧效率方面都优于 LPG。DME 可用于边远地区,作为家用燃料,有利于保护生态环境。

4.2.2 用作燃气轮机的燃料

经过严格测试,应用于 DME 燃气轮机,是一种极好的燃料,优于柴油,与天然气接近,现已逐步推广使用。

如在印度,已和 BP(British Petroleum)公司签订合同,有 7 个总机容量为 248 MW 的电厂准备采用 DME 作为燃料发电,大约年消耗 DME 4.8 万 t。

4.2.3 用作分布式电热冷联供系统的燃料

应用微型燃气轮机(Microturbine)发电,排气通入余热锅炉,供热和供冷分布式电热冷联供系统是当今世界上迅速发展的领域,可提高能源利用率和可靠性。此项技术是和迅速发展的 Internet 技术紧密相联的,可以把大量的分布式装置组成一个虚拟电厂。

4.2.4 用于高附加值化工产品的原料

它可用于生产醋酸、醋酐等系列产品,DME 与甲醇相比,其突出优点是 DME 无毒、无腐蚀性,对延长设备寿命大有益处。二甲醚可合成烯烃(SDTO)等系列产品,其前景十分看好。

4.2.5 DME 替代柴油

DME 替代柴油可使燃烧尾气达到欧 III 标准,是一种环境友好的燃料。柴油需求量在三大油品中居首位,2000 年需求量为 7 000 万 t,2010 年为 1.08 亿 t,占油品总量的 50% 以上。DME 在内燃机国产汽车中广泛应用,同时可带动新一代汽车技术的

发展。

5 建议和意见

(1)根据我国资源现状,构建化肥工业产业链

我国化肥工业除了生产化肥满足农业需求以外,有条件的企业应当大力开发甲醇燃料、合成油、二甲醚、燃料电池等清洁能源产品。

据有关专家大量试验和测试认为,二甲醚是替代柴油的最佳产品,而柴油是三大油品中需求量最大的,因此二甲醚的开发前景是非常广阔的。据有关能源专家预测,近 5 年内 DME 有 500 万 ~ 1 000 万 t 的需求量,并以居民燃料为切入点逐步取代液化石油气。宁夏灵川煤化集团投资 45 亿元建设 83 万 t/a 二甲醚项目,已进行可行性研究。安徽淮南拟建 300 万 t/a 合成油,60 万 t/a 二甲醚,4 万 t/a 聚甲醛等装置规划。

有条件的化肥企业,应根据各自实际情况,因地制宜地构建“化肥—民用燃料—发电—建材—精细化工—汽车燃料”不同模式的新产业链。

(2)化肥企业在循环经济中逐步建成经济生态园区

当今国内外正面临着两大难题:一是世界能源紧缺;二是环境保护要求越来越严格。因此化肥企业应当不断提高资源利用率,在化肥生产中要将废热、废气、废液、废渣作为再生资源多次利用。在生产专用肥时,应根据不同土壤、不同作物需求制造有针对性的专用肥,使肥料资源施用减量化、科学化、合理化,又能保护生态环境。使化肥企业在循环经济中逐步建成工业经济生态园区。

(3)化肥企业必须走多元化、多产业联合体的道路,使能源、环保、产业发展与经济效益紧密结合

以洁净煤技术为核心,为农业提供各种新型肥料同时采用国内外先进技术,为国家提供清洁能源,为石化工业、精细化工提供原料,为冶金工业提供还原性气体,可替代 50% 焦炭,为城镇居民提供燃气和能源,为汽车工业提供燃料电池,为建材工业提供材料,只有按照多元化、多产业联合体的思路,才能使化肥工业重新焕发青春活力,才能增强市场经济竞争力,创造良好的经济、社会、环保效益。

化肥企业尤其是大型化肥集团应当有所规划,有所调整,有所发展。■