

二甲醚作为城市燃气的可行性探讨

贵州燃气(集团)有限责任公司(550001) 广 宏

摘要 本文从二甲醚的生产与技术研究现状、应用情况出发,对二甲醚的性质与替代性进行了对比分析,讨论了二甲醚作为城市燃气的技术可行性与经济可行性。

关键词 二甲醚 城市燃气 可行性

1 前言

目前,全球发展面临着经济、能源、环保协调发展的三大挑战。我国是贫油、少气、富煤的国家。

当今国际石油价格动荡,使石油在高价位上不断攀升。基于缺油状况和环保要求,迫使人们去寻找替代石油的洁净燃料,开发一种新型可再生能源显得尤其重要。专家们认为,依靠我国充足的煤炭资源发展煤制甲醇和二甲醚,作为石油替代品,是我国能源安全保证。在国外,二甲醚被誉为“二十一世纪的燃料”。

二甲醚,又称甲醚,简称 DME(Dimethyl ether),分子式 C_2H_6O 。

1.1 生产技术现状

DME 的生产方法最早是由高压甲醇生产中的副产品经精馏而制得的。之后,工业上生产 DME 是以甲醇为原料,经浓硫酸脱水而制得。但因该方法存在腐蚀设备、污染环境、操作条件恶劣等弊端,逐步被其它方法所代替。近年来,因 DME 的需求量增加,使投资省、操作条件好、无污染的新工艺应运而生。这主要包括一步法和二步法工艺。一步法是指由原料气一次合成二甲醚,二步法是由合成气合成甲醇,然后再脱水制取二甲醚。此外,CO 加氢直接合成二甲醚法也已得以开发研究。

我国 20 世纪 90 年代前后开始气相甲醇法生产 DME 工艺技术及催化剂的开发,很快建立起了工业生产装置,在技术上已接近国外水平。在合成气一步法制 DME 方面的技术开发也很积极,目前,清华大

学、浙江大学、山西煤化所、兰化研究院、大连化物所等单位也都致力于合成气一步法制 DME 的研究工作,而且取得了较大进展。如兰化公司研究院、兰化化肥厂与兰州化物所共同开展了合成气一步法制取 DME 的小试研究,已于 1997 年通过了中石化总公司的技术鉴定,目前正在进行中试放大工作。

1.2 我国二甲醚生产情况

1.2.1 现状

国内二甲醚生产起步较晚。前几年,由于技术方面的原因,我国仅有江苏吴县合成化工厂、武汉硫酸厂等少数几个厂家生产,总产量约为 3kt/a,远远不能满足国内市场需求。

近年来,我国二甲醚的生产有了新的发展。目前国内生产能力已超过 5 万 t/a(见表 1)。

表 1 国内二甲醚生产厂家及产能

	生产企业	产能(t/a)
1	安徽蒙城县化肥厂	2 500
2	广东中山凯达精细化工股份有限公司	5 000
3	成都华阳威远天然气化工厂	2 000
4	上海石油化工研究院江苏昆山示范装置	1 000
5	陕西新型燃料燃具公司	500
6	山东久泰科技股份有限公司	35 000
7	重庆英力燃化公司	3 000
8	其它	5 000
	合计	54 000

1.2.2 拟建在建情况

二甲醚产品的发展对我国替代缺口油品具有重要的经济战略意义。

湖北田力公司采用浙江大学催化剂研究所研制开发的一步法合成二甲醚催化剂技术成果,由中国五环化学工程公司承担装置设计的1500t/a一步法合成二甲醚生产示范装置,已通过有关部门组织的验收。

清华大学与美国空气产品和化学品公司也在合作开发新一代液相法二甲醚生产工艺,清华大学在实验室小试基础上已进行生产规模为3000t/a的工业中试研究。陕西煤基一步法合成20.0万t/a二甲醚洁净燃料工程项目,总投资为20.00亿元,采用美国气体化工产品公司浆态床合成技术,已向国家计委报文申请立项。其中:年产醚基复合汽油1.5万t,醚基复合柴油1.0万t,醚基复合民用燃料2.0万t,高纯度二甲醚0.4万t及工业级二甲醚0.5万t。

宁夏石油集团拟引进美国研制的一次合成二甲醚技术,以灵武煤矿煤为原料选择粉煤气化床气化工工艺,投资总额39.93亿元,年产83.0万t液态二甲醚。

山东久泰公司计划与内蒙古鄂尔多斯合作建设1Mt/a二甲醚装置,配套建设1.5Mt/a甲醇装置。

中国第一大气田苏格里气田所在地内蒙古乌审旗以天然气为原料,引进高新技术,转化二甲醚、新兴液化气、高级柴汽油、乙二醇等新型高能燃料,依托20.0万t/a甲醇项目,发展醋酸、合成氨、甲醇、乙烯、尿素、钾肥等多种下游产品和精细化工产品,以形成天然气加工工业体系。

2003年格尔木地区开工建设一座12万kW天然气电站和35万t聚氯乙烯、50万t甲醇天然气化工项目。

1998年底,日本NKK公司即提出与我国四川合作生产二甲醚,选址于绵阳的20万t/a二甲醚项目已于2003年正式开工建设。

另外贵州毕节、山东兖州、陕西渭河、河北邢台等地也有建设大型甲醇/二甲醚项目的意向。

2 二甲醚的用途

二甲醚是一种用途广泛的化工产品。可用于许

多精细化学品的合成,同时在制药、燃料、农药等工业中有许多独特的用途,可制造硫酸二甲醚、醋酸甲酯、乙烯等化学品。高浓度的二甲醚可用作麻醉剂。二甲醚可以用作气雾剂的抛射剂、制冷剂、溶剂、萃取剂、气雾剂和发泡剂。由于二甲醚的沸点较低(约为-24℃),汽化热高,汽化效果好,其冷凝和蒸发特性接近于氟氯烷,而价格却比氟氯烷低。因此,二甲醚将是取代氟氯烷作为冷冻剂的主要化工产品。二甲醚不污染环境,对于臭氧层几乎没有破坏作用,在水中的溶解度大,毒性微弱等特性决定了它可取代氟氯烷成为日用化工品、喷塑、胶黏剂的气雾抛射剂。

二甲醚作为燃料具有极大的市场潜力。作为车用燃料,二甲醚比甲醇的蒸发潜热小,燃烧更充分,克服了甲醇燃料冷启动性能差和加速性能差等缺点,并具有较高的十六烷值(55~60),甚至高于柴油(40~55),具有优良的压缩性,非常适合压燃式发动机,能降低发动机噪音10%~15%,是柴油发动机的理想代用燃料。同时含氧量高,作为柴油添加剂可以使柴油燃烧得更安全,提高燃油的汽化效率,降低燃油的凝固点,并且可以减少汽车尾气中的CO、碳氢化合物、NO_x及黑烟排放量。

3 二甲醚供应城市燃气技术可行性

3.1 二甲醚与液化石油气的替代性

二甲醚与LPG、NG的物化特征见表2。从表2可以看出:(1)DME与LPG物化特性很相近,可作为LPG替代燃料。(2)经有关测试,DME预热气发热值(17.68MJ/m³)大于LPG预热气发热值(16.38MJ/m³),且燃烧温度高,因此,其燃烧优于LPG。

3.2 气化

DME在常温常压下是呈气态,DME的沸点为-24.9℃,通过压缩可成为液体。DME与LPG一样较易气化。

DME是一种比较惰性的有机物,长时间置于空气中也不会产生过氧化物。

3.3 储运

由于DME的临界温度较高(126.75℃),较易液化,DME液化后较易贮存、运输。

表 2 DME 与 LPG、NG 的物化特性表

性质	DME	LPG	NG
化学式	CH ₃ OCH ₃	C ₃ 、C ₄	CH ₄
相对分子质量	46.07	44~56	16.04
液态密度 (kg/m ³)	667	501	445
沸点 (°C)	-24.9	-42	-162
自燃温度 (°C)	235	470	650
低热值 (kJ/m ³)	64 686	91 960	34 750
低热值 (MJ/kg)	28.9	46.4	50
气化潜热 (kJ/kg)	467.7	426	510
理论空燃比 (kg/kg)	9.0	15.3	17.3
预热气发热值 (kJ/m ³)	4 219	3 909	
理论燃烧温度 (°C)	2 250	2 055	1 950
动力粘度 (20°C) (μPa·s)	0.15	0.15	
蒸气压 (20°C) (MPa)	0.53	0.84	
爆炸极限 (%)	3.4~17	2.1~9.4	4.7~15

根据国标 GB11174 规定：在 37.8°C 下，LPG 的饱和蒸汽压力不能高于 1.38MPa。

而在 37.8°C 下，DME 的饱和蒸汽压力为 0.868MPa，比 LPG 饱和蒸汽压力低。

因而可用 LPG 槽车、贮罐、气瓶等运输、贮存、充装 DME。

3.4 管道输送

DME 在常温常压下为气态，可采用管道输送。对于单一碳氢化合物，露点温度就是给定压力下达到饱和状态时的饱和温度。表 3 中蒸气压相应的温度就是 DME 露点温度。20°C 时饱和蒸汽压力为

0.53MPa，-10°C 时饱和蒸汽压力为 0.182MPa。

因此，DME 在管道输送中应考虑温度、压力的影响，否则会带来管道输送中 DME 的再液化问题。

3.5 危险性

DME 的低热值 (271MJ/m³) 比 LPG (385MJ/m³) 低，DME 爆炸下限 (3.4%) 比 LPG 爆炸下限 (2.1%) 高，因而 DME 危险性比 LPG 小。

4 二甲醚供应城市燃气经济可行性

4.1 国外二甲醚的生产成本情况

根据国外相关资料报道，按 1998 年美国情况，在美国海湾地区建设 1 套 2 370 kt/a 的大型 DME 装置的投资估算情况如表 4 所示。同时将中东地区建设同一装置的投资及成本情况也列入表 4。

由表 4 中数据可以看出：天然气价格对产品成本影响非常大。在天然气价格便宜的中东地区 (约 0.14 元/m³)，采用相同的甲醇脱水工艺建同规模的装置，产品成本较天然气价格较高的美国海湾地区 (约 0.74 元/m³) 低 110 美元/t，采用合成气一步法工艺，产品成本降低约 112 美元/t，降幅均在 50% 左右。

表 3 DME 与 LPG 在不同温度下的饱和蒸汽压 (MPa)

温度 (°C)	-40	-20	0	20	50
DME	0.050	0.14	0.253	0.511	1.145
LPG (C ₃ H ₈ 25%, C ₄ H ₁₀ 75%)	0.043	0.101	0.192	0.370	0.830
LPG (C ₃ H ₈ 50%, C ₄ H ₁₀ 50%)	0.069	0.157	0.288	0.530	1.155

表 4 美国及中东 DME 生产技术装置的投资估算比较

项目	美国海湾		中东	
	甲醇气相脱水技术	空气产品公司合成气一步法技术	甲醇气相脱水技术	空气产品公司合成气一步法技术
总投资额/百万美元	1 131.3	937.8	1 224.5	1 013.0
总装置投资	844.3	698.1	928.7	767.9
界区内投资	645.1	537.0	709.7	590.7
氧气生产		225.0		
合成气生产		145.0		
甲醇生产	584.5			
DME 生产提纯	60.6	167.0		
界区外投资	199.1	161.1	219.0	177.2
其他工程投资	211.1	174.5	232.2	192.0
流动资金	75.9	65.2	63.7	53.1
产品成本(美元/t)	217	208	108	96
现金成本	177	175	64	59
可变成本	160	157	45	40
净原材料成本	130	151	29	36
公用工程	30	5	16	4
固定成本	18	17	18	18
折旧	40	33	44	37

注：1、表 4 中采用甲醇脱水技术的装置包含相匹配的甲醇装置，甲醇技术采用鲁奇公司低压天然气合成技术。

2、合成气一步法装置则以天然气为起始原料。

3、对于甲醇脱水技术，如不考虑建设配套的甲醇装置而外购原料，则在美国海湾地区建设同样规模的装置需投资约 7 870 万美元。当甲醇价格为 168 美元/t 时，产品成本为 267 美元/t，比配套建设甲醇装置的产品成本高 50 美元（267-217=50）。

4.2 国内二甲醚的生产成本情况

国内有关人员二甲醚生产的成本测算情况见表5。

从表5可以看出:

(1) 采用天然气制DME比甲醇脱水法制DME经济。

(2) 二甲醚的生产成本受原料价格影响较大。

表5 三种二甲醚生产方法的主要经济指标

方 法	粗甲醇脱水法	天然气二步法	天然气一步法
总投资, 万元	16 125	100 200	49 080
建设投资, 万元	12 082	88 600	83 500
原料价格	1 200 元/t	0.65 元/m ³	0.65 元/ m ³
制造成本, 元/t	2 138	1 600	1 630
投资利润率, %	11.31	12.34	12.52
税前 ROI, %	17.20	17.57	17.74
全投资回收期(年)(税前)	7.81 (含2年建设期)	8.69 (含3年建设期)	8.64 (含3年建设期)

4.3 甲醚的经济性

几年前,LPG的出厂价在3 000元/t左右,目前LPG的出厂价在4 000元/t~5 000元/t,平均4500元/吨左右。而采用甲醇脱水法制DME,前几年甲醇1 200元/t~1400元/t,DME出厂价大约2 800元/t~3 100元/t。而随着今年煤价的上涨,DME价格将达到4 000元/t左右。因此,DME与LPG比较具有一定的价格优势。但从长远竞争优势及国际油价的下浮、市场的接受等方面考虑,DME价格宜控制在3 000元/t~4 000元/t左右。

5 结论

(1) 通过对DME的技术、经济比较,DME优于LPG,可作为城市燃气。

(2) DME在管道输送中应考虑温度、压力的影响,应避免再液化问题。

(3) 待研究的问题:

a) 常温下DME难于活化,但长期储存或受日光

直接照射,可以形成不稳定过氧化物,这种过氧化物能否自发地爆炸或受热后爆炸,对储存是否有影响。

b) DME的热值比LPG低,但燃烧温度比LPG高,其燃烧机理是如何进行的。

参考文献

- 1 姜正侯.燃气工程技术手册[M].上海:同济大学出版社,1993
- 2 煤气设计手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1987
- 3 朱德林,袁忠.二甲醚的应用及其生产方法综述[J].泸天化科技,2003
- 3 贾明生等.二甲醚的物化特征和国内应用前景分析[J].石油与天然气化工,2003
- 4 李永庆.二甲醚的生产现状及发展前景[J].小氮肥设计技术,2001
- 5 倪维斗等.二甲醚经济与中国的能源环境[J].节能与环境,2002
- 6 谢闵.合成二甲醚燃料的经济性探讨[J].甲醛与甲醇,2003