

# 农药行业小型 CO 制备工艺路线选择

杜明洋<sup>1\*</sup>, 李晓荣<sup>2</sup>

(1. 中海油石化工程有限公司, 山东 济南 250101; 2. 山东省纺织设计院, 山东 济南 250101)

**摘要:** 针对农药等精细化工领域中大多对 CO 气体需求规模小、不需要 H<sub>2</sub> 等特点, 从合成气组成、物料消耗、操作费用、投资费用等方面, 对适于小规模生产 CO 气体的小炉型焦炭气化、大炉型焦炭气化、天然气转化、甲醇裂解 4 种制气工艺路线进行评价并给出选择建议。通过对比认为, 两种焦炭气化工艺更加适合于仅需要 CO 气体的农药领域。

**关键词:** 农药; 小型; CO; 焦炭; 固定床; 炉型; 气化; 操作费用

中图分类号: TQ546

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0284-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.064

## Selection of small-scale pure carbon monoxide preparation process in pesticide industry

DU Ming-yang<sup>1\*</sup>, LI Xiao-rong<sup>2</sup>

(1. CNOOC Petrochemical Engineering Co., Ltd., Jinan 250101, China;

2. Shandong Textile Design Institute, Jinan 250101, China)

**Abstract:** Given the small-scale demand for CO gas and zero demand for H<sub>2</sub> in the fine chemical industries such as pesticide industry, four gas production processes suitable for small-scale CO gas production, including small furnace type coke gasification, large furnace type coke gasification, natural gas conversion and methanol cracking, are evaluated from the composition of syngas, material consumption, operation cost and investment cost. The suggestions on selection are given. Through comparison, it is concluded that two coke gasification processes are more suitable for the pesticide industry which only needs CO but need not H<sub>2</sub>.

**Key words:** pesticides; small-scale; carbon monoxide; coke; fixed bed; furnace type; gasification; operation cost

随着我国化学工业的发展, 精细化工产品化学工业中的地位越来越重要。CO 与 Cl<sub>2</sub> 反应生成的光气(COCl<sub>2</sub>)是诸多高附加值精细化工产品的重要基础原料, 如农药、聚氨酯化工(MDI、TDI)、部分化妆品等。

制备 CO 的方法有很多, 但在农药等精细化工领域中, CO 气体需求规模小, 大多数农药企业仅需要 CO, 因而有些同时生产 CO、H<sub>2</sub> 的制气工艺不适用于农药生产领域。本文对 4 种小规模 CO 制备技术路线进行对比分析, 选择适合农药领域生产 CO 的工艺技术路线。

## 1 CO 制备工艺路线技术分析

CO 的生产工艺主要有小炉型焦炭气化、大炉型焦炭气化、天然气转化、甲醇裂解、煤制气等。其中, 煤制气工艺中的粉煤加压气化、水煤浆加压气化的制气规模对于农药等精细化工行业来说太大(一般最小规模为 50 000 Nm<sup>3</sup>/h 有效气, 实际生产的最小水煤浆加压气化生产规模也在 14 000 Nm<sup>3</sup>/h 左右), 远大于绝大部分农药等精细化工企业的气

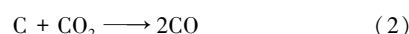
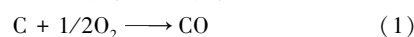
体需求量(大多需求量为几百到 2 000 Nm<sup>3</sup>/h), 而且煤制气工艺产品为 CO、H<sub>2</sub>, 也不适于仅需要 CO 的农药企业。

虽然天然气转化和甲醇裂解工艺的产品 CO/H<sub>2</sub> 比例为 1:2, 但两种工艺均适于小型化, 对于少数有 H<sub>2</sub> 需求的药企来说仍为不错的选择。所以本文对适于农药行业小规模气化的小炉型焦炭气化、大炉型焦炭气化、天然气转化、甲醇裂解 4 种制气工艺进行对比评价。

### 1.1 小炉型焦炭气化路线

该工艺以焦炭为原料, O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 为气化剂, 在固定床气化炉内高温连续气化。经冷却除尘、脱硫、脱氢、脱氧、干燥后用于光气合成。

主要化学反应为式(1)和式(2):



该炉型于 20 世纪 50 年代从苏联引进, 结构简单, 气化炉出口 CO 含量 92% 左右。缺点是单台产气量小、气化强度低(80~100 Nm<sup>3</sup>/h)、间歇排渣, 7~9 d 需要停车排灰清炉<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2020-05-29; 修回日期: 2020-07-24

作者简介: 杜明洋(1983-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为化工工艺系统设计, 通讯联系人, dumy2@cnooc.com.cn。

20世纪70年代,万华化学公司(原山东烟台合成革厂)从日本聚氨酯公司引进1万t/a MDI装置,其CO气采用了该工艺,但对气化炉规模进行了放大,产气能力放大到120~150 Nm<sup>3</sup>/h。该炉型与原苏联炉型基本一样,只是炉体不采用夹套型式,水直接喷到炉体上进行冷却<sup>[1]</sup>。

经过多年、多个项目改进后,目前该炉型出口CO含量97%左右,单台产气量400 Nm<sup>3</sup>/h,3个月停车一次排灰。因其CO浓度高,后续净化处理工段简单,仅需冷却、除尘、干燥,而无需配套PSA提纯单元,没有连续排放的尾气,节省了投资和操作费用。

气化炉出口典型组成为97.3% CO、0.55% H<sub>2</sub>、0.43% CO<sub>2</sub>、0.01% CH<sub>4</sub>。

### 1.2 大炉型焦炭气化路线

与小炉型焦炭气化工工艺路线类似,该工艺也以焦炭为原料,O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>为气化剂,在固定床气化炉内高温连续气化。经冷却除尘、脱硫、脱氢、脱氧、干燥、PSA变压吸附脱碳、PSA变压吸附提纯CO产品气后用于光气合成。

区别于小炉型焦炭气化工工艺路线,该工艺路线的特点是:原料采用冶金焦;气化炉出口CO纯度低;需要增加PSA变压吸附脱碳、PSA变压吸附提纯CO单元;存在连续排放的尾气。

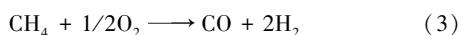
主要化学反应为式(1)和式(2)。

气化炉出口典型组成为61% CO、0.6% H<sub>2</sub>、37% CO<sub>2</sub>、0.01% CH<sub>4</sub>。

### 1.3 天然气转化路线

采用天然气部分氧化法,在高温条件下天然气中的轻质烃类与O<sub>2</sub>进行不完全氧化反应,得到CO和H<sub>2</sub><sup>[2]</sup>,再经冷却、干燥、PSA变压吸附脱碳及提纯CO产品气后用于光气合成。

主要化学反应为式(3)<sup>[3]</sup>:



转化炉出口典型组成为34.4% CO、62% H<sub>2</sub>、2.69% CO<sub>2</sub>、0.56% CH<sub>4</sub>。

### 1.4 甲醇裂解路线

该工艺以甲醇为原料,加热气化后以过热蒸汽的形式,在230~280℃、1 MPa条件下,在催化剂床层发生裂解反应得到裂解合成气<sup>[4-5]</sup>,再经冷却、干燥、PSA变压吸附提纯CO后得到CO产品气用于光气合成。

主要化学反应为式(4)<sup>[6]</sup>:



该工艺路线中,反应器出口CO、H<sub>2</sub>的比例与天然气转化类似,均为1:2,适用于对CO、H<sub>2</sub>同时有需求的工艺场合,不适于仅需要CO气体的农药企业。相比较于天然气转化,该工艺的原料甲醇更易于获得、储存,适于小规模CO、H<sub>2</sub>有效气需求场合。

裂解炉出口典型组成为32% CO、65% H<sub>2</sub>。

## 2 CO制备技术路线对比评价

为提供更加客观的技术评价,从配套装置组成、物料消耗、操作费用、投资估算等方面对适合农药行业小规模CO、H<sub>2</sub>气体生产的4种制气工艺路线进行对比评价。

### 2.1 对比评价的基础条件

#### 2.1.1 产品及规模

为便于操作费用、投资估算的比较,以合格的CO气体产量作为对比基准,CO生产规模统一为1500 Nm<sup>3</sup>/h,年操作时间7200 h。4种工艺路线的CO产品气中各组分的含量均应满足表1的要求。

表1 CO产品气的主要技术要求

项目	指标	项目	指标
CO/%	≥98	CH <sub>4</sub> /(mL·m <sup>-3</sup> )	≤100
惰性组分/%	≤1.6	总硫/(mL·m <sup>-3</sup> )	≤0.5
O <sub>2</sub> /%	≤0.01	HCl/(mL·m <sup>-3</sup> )	≤1.0
H <sub>2</sub> /%	≤0.2		

注:百分比为体积分数。

#### 2.1.2 主要原料参数

##### (1) O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub>含量≥99.6%;无游离水<sup>[7]</sup>。

##### (2) 石油焦

小炉型焦炭气化工工艺所用石油焦的规格除应满足石油焦(生焦)NB/SH/T 0527—2019中2B级普通石油焦的技术要求<sup>[8]</sup>外,还应符合表2的技术要求。

表2 小炉型焦炭气化工工艺原料石油焦的主要技术要求

项目(质量分数)/%	指标	项目(质量分数)/%	指标
固定碳	≥98.5	水分	≤0.3
粒度/mm	25~80	挥发分	≤1.5
灰分	≤0.5	硫	≤0.5

##### (3) 冶金焦

大炉型焦炭气化工工艺所用冶金焦的规格除应满

足冶金焦炭 GB/T 1996—2017 中二级冶金焦的技术要求<sup>[9]</sup>外,还应符合表 3 中的技术要求。

表 3 大炉型焦炭气化工艺原料冶金焦的主要技术要求

项目(质量分数)/%	指标	项目(质量分数)/%	指标
固定碳	≥80	水分	≤1.0
粒度/mm	8~30	挥发分	≤1.8
灰分	≤13.5	硫	≤0.9

(4) 天然气

天然气转化工艺所用天然气的规格除应满足天然气 GB 17820—2018 中二类技术要求<sup>[10]</sup>外,还应符合表 4 的技术要求。

表 4 天然气转化工艺原料天然气的主要技术要求

项目(体积分数)/%	指标	项目(体积分数)/%	指标
CH <sub>4</sub>	93.5	CO <sub>2</sub>	2.3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.97	N <sub>2</sub>	0.88
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0.3	总硫/(mg·Nm <sup>-3</sup> )	20
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.05	低热值/(kJ·Nm <sup>-3</sup> )	35789

(5) 甲醇

甲醇裂解工艺所用甲醇规格应满足工业用甲醇 (GB 338—2011) 中一等品<sup>[11]</sup>的技术要求,具体参数见表 5。

表 5 甲醇裂解工艺原料甲醇的主要技术要求

项目(质量分数)/%	指标
色度 [Hazen 单位(铂-钴色号)]	≤5 号
密度 ρ <sub>20</sub> /(g·cm <sup>-3</sup> )	0.791~0.792
水分含量	≤0.15
酸度(以 HCOOH 计)	0.003
羰基化合物(以 HCHO 计)	≤0.005
蒸发残渣含量	≤0.003

2.1.3 4 种制气工艺路线反应器出口气体组成及工艺流程

(1) 反应器出口气体典型组成

4 种工艺路线的反应器出口气体典型组成见表 6。

表 6 反应器出口粗合成气典型组成

主要组分	体积分数/%			
	焦炭制气(小)	焦炭制气(大)	天然气转化	甲醇裂解
CO	97.3	61	34.4	32
H <sub>2</sub>	0.55	0.6	62	65
CO <sub>2</sub>	0.43	37	2.69	—
CH <sub>4</sub>	0.01	0.01	0.56	—

根据表 6 中反应器出口粗合成气的组成,可以分析其对后续粗合成气净化工艺路线的影响:①焦炭制气(小)的气化炉出口 CO 成分高达 97.3%,因而后续处理工艺相较于焦炭制气(大)工艺路线更为简单,不需要 PSA 变压吸附脱碳、PSA 变压吸附提纯 CO 单元;②天然气转化、甲醇裂解两种工艺的 CO/H<sub>2</sub> 比例均为 ≈1:2,因而不适合于农药生产仅需 CO 气体的场合;③原料路线的不同导致甲醇裂解不需要配套空分装置,其余 3 种工艺路线需配套空分装置。

(2) 4 种制气工艺路线的流程示意图

原料路线的不同、出口气体组成的不同导致后续配套的辅助装置不尽相同,各工艺路线的流程示意图如图 1~图 4 所示,后续操作费用的对比也基于该流程配置。

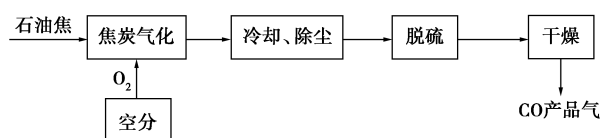


图 1 小炉型焦炭气化工艺路线流程图示意图

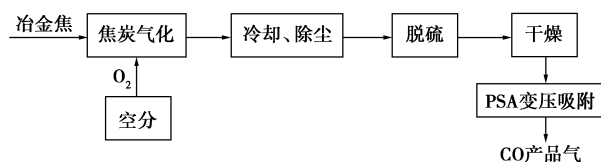


图 2 大炉型焦炭气化工艺路线流程图示意图

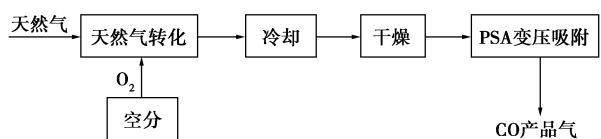


图 3 天然气转化工艺路线流程图示意图

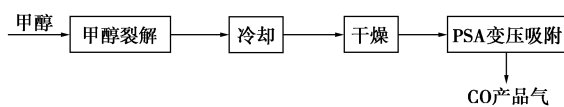


图 4 甲醇裂解工艺路线流程图示意图

2.2 4 种工艺路线分析对比

2.2.1 物料消耗

4 种 CO 制备工艺路线分别按上述流程配套所有装置,在生产出满足表 1 要求的合格 CO 产品气的前提下,物料消耗定额见表 7。

表7 各工艺路线的物料消耗

物料 (按每 $\text{kNm}^3$ CO 计)	焦炭制 气(小)	焦炭制 气(大)	天然气 转化	甲醇 裂解	备注
冶金焦/kg		765			
石油焦/kg	570				
天然气/ $\text{Nm}^3$			1483	120	
甲醇/kg				3200	
电/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ )	503	800	2119	400	
循环水/t	320	230	378	10	
蒸汽/t	0.9	-0.13	0.25		
锅炉水/t		0.7	3.9		
$\text{H}_2/\text{Nm}^3$			-2021	-2000	副产品
$\text{O}_2/\text{Nm}^3$		折算为水电消耗			

### 2.2.2 操作费用及投资估算

根据表7中各工艺路线的物料消耗,并依据表8中各物料的参考价格,对其操作费用进行计算,以便考察各工艺路线的操作费用、投资费用,并以此作为工艺路线选择的重要依据。4种制气工艺路线的操作费用、投资估算见表9。

表8 各物料参考价格

项目	价格	项目	价格
冶金焦	2000元/t	循环水	0.15元/t
石油焦	2800元/t	蒸汽	90元/t
天然气	3元/ $\text{Nm}^3$	锅炉水	15元/t
甲醇	1900元/t	电	0.68元/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ )
PSA吸附剂CO	400万元/8年		

表9 操作费用及投资估算对比

	操作费用/(万元· $\text{a}^{-1}$ )	投资估算/万元
焦炭制气(小)	1450	2400
焦炭制气(大)	1570	4600
天然气转化	不利用 $\text{H}_2$ 时:4390 利用 $\text{H}_2$ 时:1470	4800
甲醇裂解	不利用 $\text{H}_2$ 时:4900 利用 $\text{H}_2$ 时:1700	2700

## 3 评价及结论

### 3.1 仅需CO用于光气合成的农药生产领域

只需要CO气体不需要 $\text{H}_2$ 的农药生产领域可以排除同时产出CO、 $\text{H}_2$ 的天然气转化工艺和甲醇裂解工艺,且这两种工艺的投资和操作费用均较高。

而两种焦炭制气工艺的操作费用远低于天然气转化工艺和甲醇裂解工艺,且其中小型炉的焦炭制气投资费用最低。

(1)对于 $1\,500\text{ Nm}^3/\text{h}$ 以下的制气规模,推荐采用小型炉焦炭制气工艺路线。这是由于小炉型的固定床连续焦炭制气 $\Phi 1\,400$ 单炉CO最大发气量为 $400\text{ Nm}^3/\text{h}$ ,因此更适合农药行业CO气量需求小、间歇生产、生产线数量多的特点。

(2)对于CO制气规模 $1\,500\text{ Nm}^3/\text{h}$ 以上的企业,可选用大炉型焦炭制气工艺路线(其中, $\Phi 2\,800$ 的炉型单炉CO最大发气量为 $4\,500\text{ Nm}^3/\text{h}$ )。

### 3.2 同时需要合成气CO、 $\text{H}_2$ 的场合

(1)规模小时,可选用天然气转化工艺、甲醇裂解工艺,根据表9中的数据,两种工艺路线的操作费用相当,天然气转化工艺的投资高于甲醇裂解工艺。企业可考虑天然气是否容易获得、气源的稳定性等因素选择合适的工艺路线。

(2)规模大时,如MDI、TDI等聚氨酯、甲醇、乙二醇等行业,可选用天然气转化工艺、煤加压气化工艺(此工况的工艺路线评价不在本文论述范围)。

### 参考文献

- [1] 李大高.CO生产新工艺和新炉型在济南石化二厂的应用[J].煤化工,1998,84(3):17-19
- [2] Ding R G, Yan Z F, Liu X M. Surface carbon depositions on nickel catalyst for carbon dioxide reforming with methane[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2001, 10(4): 273-276
- [3] 唐宏青.现代煤化工新技术[M].北京:化学工业出版社,2009:173-188
- [4] Kapoor M P, Ichihashi Y, Shen W J, et al. Catalytic activity of palladium supported on mesoporous zirconium oxide in low-temperature methanol decomposition[J]. Catal Lett, 2001, 34: 139-142
- [5] Iwasa N, Yamamoto O, Akazawa T, et al. Dehydrogenation of methanol to methyl formate over palladium/zinc oxide catalysts[J]. J Chem Commun, 1999, 18: 1322-1323
- [6] 杜汉盛.高纯一氧化碳制备方法进展[J].低温与特气,2012,30(2):34-36
- [7] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 3863—2008 工业氧[S].北京:中国计划出版社,2008:1.
- [8] 国家能源局.NB/SH/T 0527 石油焦(生焦)[S].北京:中国计划出版社,2019:1-2.
- [9] 国家质量监督检验检疫总局.GB/T 1996 冶金焦炭[S].北京:中国计划出版社,2017:1-2.
- [10] 国家市场监督管理总局.GB 17820 天然气[S].北京:中国计划出版社,2018:1-2.
- [11] 国家质量监督检验检疫总局.GB 338 工业用甲醇[S].北京:中国计划出版社,2011:1-2.■