

技术进展

煤等离子体热解制乙炔工艺的 工程探讨

田原宇¹ 黄 伟¹ 鲍为仁¹ 谢克昌²

(1. 太原理工大学一碳化学与化工国家重点实验室, 太原 030024;
2. 太原理工大学煤科学与技术山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要:与传统的煤-炼焦-电石-乙炔的工艺路线相比,等离子体裂解煤制取乙炔工艺是一项具有广阔工业前景的新技术,它的工业化将推动煤的优化利用。分析了煤和等离子体射流的混合情况、反应时间及急冷方式对乙炔收率的影响;探讨了等离子体发生器的热效率、成流气的初始温度、反应器的热损失、反应生成物余热回收率、残渣分离、反应气的分离和精制以及成流气的循环能耗等 7 因素对等离子体热解煤制乙炔能耗的影响以及长周期生产的影响因素;提出了煤间接等离子体热解制乙炔工艺的思路,可以克服煤直接等离子体热解制乙炔工艺中的部分缺陷,消除煤种对裂解原料的限制。

关键词:等离子体;煤热解;乙炔;收率;能耗;长周期生产

中图分类号:TQ039.3;TQ221.24;TQ536.9;TQ530.2

文献标识码:A

Discussion on acetylene production by coal plasma pyrolysis

TIAN Yuan-yu¹, HUANG Wei¹, BAO Wei-ren¹, XIE Ke-chang²

(1. State Key Lab of C₁ Chemistry and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;
2. Shanxi Key Lab of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The process for acetylene production by coal plasma pyrolysis is a new technology with promising prospect compared with the traditional coal-char-calcium carbide-acetylene process. Its commercialization will promote the optimal utilization of coal. Effects of the mixing of coal and plasma jet, the reaction time and the quenching fashion on acetylene yield were analyzed. Effects of 7 factors on acetylene energy consumption were discussed. They included the thermal efficiency of plasma generator, the initial temperature of work gas, the thermal loss of reactor, the waste heat recovery of reaction products, the separation of residue, the separation and refining of reacting gases and the recycling energy loss of work gas. Some factors affecting long-cycle production were also discussed. The concept of producing acetylene by coal plasma indirect pyrolysis was raised. The new process can overcome some defects in coal plasma direct pyrolysis and remove limitations on feedstock imposed by the coal type.

Key words: plasma; coal pyrolysis; acetylene; yield; energy consumption; long-cycle production

高温气固超短接触反应及其下行式反应器已成为当前国际化工界尤其流态化研究领域的一个新热点,引起了众多研究人员的注意,也取得了相当多的研究成果^[1]。电弧热等离子体具有能量高度集中,超高温区域窄小,沿径向有极大的温度、压力梯度和

高速的等离子体射流等特点,极为适宜作为超高温超短接触反应的热源,因此在化工、冶金、材料、环保等方面利用热等离子体技术方兴未艾。

目前,随着石油资源的日益枯竭和市场供应的不稳定,如何将煤转化为小分子有机原料,已经成为

收稿日期:2001-09-25

基金项目:国家自然科学基金重点项目(19935010)和国家重点基础研究发展规划项目(G1999022106)

作者简介:田原宇,男,1969年生,博士生,高级工程师,主要研究方向为石油化工和煤化工工艺及设备;谢克昌,男,1946年生,博士,教授,博士生导师,从事煤科学技术及工艺研究。

国际上研究的热点问题之一。尽管以石灰石和焦炭为原料生产乙炔的电石法工艺在技术上很成熟,但要耗费大量的电能,并产生严重的废气、废水和废渣污染。采用等离子体反应器,由煤粉直接生产乙炔,可以从根本上解决“三废”污染问题,更重要的是其单位电耗与电石法相当或低 30%~40%。俄罗斯已建成功率为 3 000 kW 的等离子体制烯装置,乙炔产量达 340 kg/h 以上,我国山西维尼龙厂在 20 世纪 90 年代末已从俄罗斯引进一套 600 kW 电弧等离子体热解煤制乙炔装置,但由于反应器结焦尚未正常运转。

笔者从化工过程的高收率、低能耗和长周期要求的角度对煤等离子体热解制乙炔工艺进行工程探讨。

1 煤等离子体热解制乙炔的收率影响因素

煤等离子体热解制乙炔的收率不仅取决于原料煤的性质,如煤阶挥发分、显微组分、矿物质和灰分等,而且还受工程因素影响,主要是煤和等离子体射流的混合情况、反应时间和急冷方式等。煤的性质对收率的影响参看文献[2~5]。

1.1 煤和等离子体射流的混合情况

由于电弧等离子体能量高度集中,超高温区域窄小,沿径向有极大的温度、压力梯度,加之等离子体射流速度高,因此等离子体热解反应装置通常设计成超短接触下行式反应器。煤粉快速进入射流气体高温区的份额越大,乙炔产率越高,因此煤粉在气固超短接触的下行式反应器中的混合行为特性将大大影响煤等离子体热解制乙炔的收率。

为了提高煤在等离子体射流中的混合均匀度,1980 年牧野光男等人采用装有 3 个单独的等离子体喷枪的反应器,喷嘴之间互成 120°,各个喷嘴的轴线与铅垂线成 45°,等离子体火焰在喷嘴下 10 mm 处汇合,加料管内径 6 mm,采用从顶端进料的方式,与单喷嘴反应器的径向加料方式相比,其煤的转化率和乙炔收率均高^[6];Nicholson 和 Littlewood^[4]采用空心的阴极,将煤粉沿轴向送入等离子体射流中,使煤粉直接进入等离子体气体射流中温度最高的区域,得到 74% 的乙炔收率,但实现稳定操作的实验条件非常窄。笔者通过对反应残渣的电镜扫描和工业数据分析发现,在气固混合不均的等离子体煤热解制乙炔的实验中,相当多的煤粉未参加反应。

等离子体射流与煤粉混合是一个动量传递的过程。煤粒的直径和速度以及喷射角度决定了煤粒的

动量,适宜的初始动量有助于煤和等离子体射流的均匀混合。煤粒动量过小,煤粒不能进入等离子体射流的高温区;煤粒动量过大,煤粒又会穿过等离子体射流的高温区,这些都会影响煤的转化率和乙炔收率。另外,煤粒的直径又影响着传热速率和挥发分的释放速率,从而影响煤的转化率和乙炔收率。煤粒为固体,需用气体输送,煤粒动量受进料输送器影响,清华大学现正在进行这方面的研究。现有文献表明,采用气流床输送煤粉,对煤粒直径具有选择性,到达等离子体射流中心的煤粉直径 80% 小于 50 μm ^[3]。Beiers 等^[7]研究发现随着煤粒直径的减小,煤的转化率呈增加趋势,但是对于粒度较小的煤粒,由于动量过小很难进入等离子体高温射流区。笔者在煤粒度对反应器结焦和乙炔收率的影响实验中也验证这一点。有的学者采用将加料管与轴线成某一角度的方式供给煤粉,使煤粒具有一定的轴向和径向初速度来调整煤的初始动量,以提高煤与等离子体射流的混合混合度。

1.2 煤在反应器内的停留时间

等离子体射流的特性决定了气固下流式反应器为超短超高温的反应器。煤粒在等离子体射流高温区停留时间(或反应时间)的长短直接影响乙炔的收率。不同粒径的煤粉进入等离子体高温区,将经历受热冲击、桥键断裂、各化学族组分在高温下生成自由基和发生自由基反应等过程。大粒径煤粒进入高温区后,由于动量传递使煤粒具有较高的运动速率,煤粒中心部位未反应就离开了高温区,因此反应器的结构对煤粉反应时间影响较大,应根据煤粉的粒径分布选择合适的反应器长度。Bittner 等^[8]通过实验发现,煤的转化率和乙炔收率在距离阳极约 180 mm 时为最高,煤粒在反应区的停留时间约为 4 ms,这表明此时反应已完成,应对裂解气进行急冷。文献[9]介绍了将两个等离子体射流喷枪组合起来形成对撞结构来提高大颗粒煤粒在等离子体射流中的停留时间,从而提高煤的转化率和乙炔收率。

1.3 急冷方式

煤等离子体热解生成高温乙炔气后,如不及时冷却,将发生二次脱氢反应,生成炭黑和氢气。为了得到较高的乙炔收率,必须对产品气进行有效急冷至 300℃ 以下^[10]。对急冷设备的要求是快速、均匀和冷剂耗量低。按照冷剂和反应气接触与否,分为直接急冷和间接急冷,现大多采用直接急冷方式。冷剂主要为水,另外使用的还有煤粉、石脑油、铝和氧化铁流化床等。日本公害资源研究所采用气体作

为急冷介质,在等离子体火焰汇合处的下游装有上、下两层环状急冷管,从管内向下与轴线成 45° ,向高温混合气流喷出氢气或其他急冷气体。Bond等人^[3]在其反应体系中采用水直接冷却高温裂解气,使冷却器抬高或降低,从而可以调节急冷速度,提高乙炔收率。王先忠等人^[11]利用凝析油急冷高温裂解气,乙炔收率提高10%,还可副产乙烯、丙烯。

2 煤等离子体热解制乙炔的能耗影响因素

煤等离子体热解制乙炔的能耗主要受等离子体发生器的热效率、成流气的初始温度、反应器的热损失、反应生成物余热回收率、残渣分离、反应气的分离和精制以及成流气的循环能耗的影响。

直流电弧等离子体发生器是将电能转化为高温等离子体的关键设备。由于材料和发生器结构的长周期工作要求,需要对等离子体发生器阴极和阳极等进行冷却,防止阴阳极的烧蚀,因此直流电弧等离子体发生器的热效率一般在60%~80%。冷却剂流量的合理设计有助于提高等离子体发生器的热效率,另外设计合理的等离子体发生器结构是从根本上提高其热效率的关键。

成流气是用来产生等离子体射流进行热量和动量传递的载体。成流气首先要经过直流电弧的加热,再与煤发生作用,最后作为反应混合气流高温排出。由于成流气占反应混合气流的绝大部分,其预热温度的高低直接影响煤等离子体热解制乙炔的能耗。提高成流气的预热温度是降低总能耗的有效措施。

反应器是煤制乙炔反应发生的主要场所,目前因为材料原因采用水冷,控制冷却水量使反应器内壁处于适宜温度是降低反应器热损失的有效措施。冷却水带走的能量约占总能耗的10%。开发热壁反应器是降低反应器热损失、提高反应器热效率的有效手段。

反应混合气流携带热量约占总能耗的30%,在急冷降温过程中要释放出大量热量,这部分余热的有效利用是降低煤等离子体热解制乙炔能耗的重点。中科院成都有机所利用凝析油作为急冷剂,一方面达到了急冷效果,另一方面利用反应气流的高温将凝析油裂解生成乙炔、乙烯、丙烯等,但同时又增加了反应气的分离和精制的能耗和投资,因此对降低总能耗是否有效有待从整个乙炔生产装置来评价。笔者认为开发急冷换热器回收热量预热成流气或发生高压过热蒸汽,既有助于降低能耗,又不产

品气造成污染,降低了反应气的分离和精制的能耗和投资。开发急冷换热器的关键,一是结构要抗热冲击,二是要防堵塞。

另外,在煤等离子体热解制乙炔过程中,反应残渣约占原料的50%~80%,这部分残渣的分离也需要能耗。笔者认为在直接急冷时,应控制冷后温度,有利于降低分离能耗,如利用水急冷,可控制生成气急冷后温度在150~300℃,再利用旋风分离器实现气固分离;间接急冷时,生成气和反应残渣急冷后再利用旋风分离器实现气固分离,这样有利于降低分离能耗。

反应气的分离和精制的能耗取决于反应原料和急冷方式等,反应气组成越简单,分离和精制的能耗越低。

3 煤等离子体热解制乙炔生产长周期运行的影响因素

直流电弧等离子体发生器是一个高温源,其阴极、阳极有一定的寿命,现有材料连续工作时间尚未超过1000h,需要新型材料提高寿命。影响煤等离子体热解制乙炔生产长周期运行的因素主要是反应器内结焦,从而堵塞反应通道而限制了运行时间,这也是阻碍煤等离子体热解制乙炔技术工业化的主要难题。

20世纪90年代后期,德国Akad Wiss Physchem公司开发了用氧等离子体射流快速清除等离子反应器壁上积焦的技术^[12]。其清焦过程与煤热解过程交替进行。清焦过程中,将一个旋转弧开动1~2min,其工作气为空气或氧气,它的阳极可在反应器壁上移动,并且其长度在轴向上超过了反应器的长度。其优点是能方便、快速而且彻底地将反应器壁上的积焦清除掉。

德国Veb Chem Leipzig公司开发了在等离子体热解反应器连续操作条件下,周期性引入含氧等离子体而使热解焦化学分解的清焦技术^[12]。该技术使煤在氢等离子体中产生不饱和烃、煤焦和氢的过程中,将含氧等离子体短期引入氢等离子体中,形成另一种等离子体,使热解沉积焦化学分解。其优点是,不仅可使等离子体热解持续生产而不必中断来清除反应器中的热解沉积焦,而且延长了反应器的服务寿命和工作可靠性。

笔者根据等离子体反应器壁结焦的机理和不同直径煤粒的结焦性提出了进料粒径双峰分布连续阻焦、清焦方案。实验证明该方法简单可行,可使等离

子体热解持续生产而不必中断来清除反应器中的热解沉积焦,另外也不污染生成气。

4 煤间接等离子体热解制乙炔新工艺的设计

前文讨论了煤直接等离子体热解制乙炔过程中收率、能耗和长周期运行的问题,了解了煤的固有特性使这些问题的解决难度加大。首先,煤加工成适宜粒径分布的煤粉需要一定的能耗,并且易污染环境;煤粉预热困难,用流化床输送需要特殊的设备和一定的能耗;其次,煤粉进入等离子体高温射流中,先要受热产生挥发性物质,然后才是发生自由基反应生成乙炔等。其中一部分煤粉不能进入等离子体射流高温区,被旋转气流离心抛向反应器壁,受热发黏逐渐形成积焦;一部分煤粉尚未反应就离开高温区,形成高温残煤再经急冷分离离开反应体系,因此煤粉直接作为裂解原料不利于降低能耗、减轻或消除结焦。形成残煤的这部分煤粉占原料总份额较大,从宏观上看,只是经历了先加热再冷却的热循环,白白消耗了大量能量,而其本身未发生变化,对制乙炔没有产生贡献。

为了克服煤直接等离子体热解制乙炔中的这些缺陷,消除煤种对裂解原料的限制,笔者提出了煤间接等离子体热解制乙炔工艺的新思路。具体就是将掺有石灰粉的煤先经高温热半焦快速热解,高温热解气直接作为等离子体热解制乙炔的原料,气相进料便于与等离子体射流混合和反应;热解残煤进入烧焦反应器快速烧焦加热,生成高温热半焦,一部分作为热载体去参与煤的快速热解,另一部分可用于生成合成气或用于电石法生成乙炔。工艺流程示意图见图 1。

该工艺的优点是,煤粉制备和输送的能耗降低;煤在等离子体反应器外热解,残煤的热量和化学活性得以利用;气相进料有利于混合,减少或抑制了反应器壁上生焦,保证了等离子体热解连续和长周期

运行;热解气作为原料,其转化率和乙炔收率大幅度上升,产品气精制成本和能耗大大降低;整个装置的乙炔能耗大大降低,接近于天然气等离子体热解制乙炔的能耗。

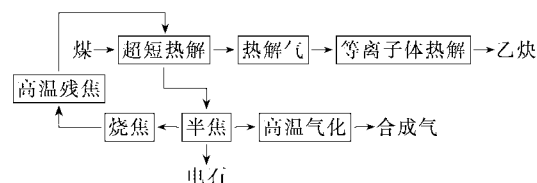


图 1 煤间接等离子体热解制乙炔工艺流程

参考文献

- [1] 邓任生,金涌.气固超短接触下行床反应器研究与开发[J].油气加工,2000(1):26~32
- [2] Bond R L, Galbraith I F, Lander W R, et al. Production of acetylene from coal, using a plasma jet[J]. Nature, 1969, 200: 1313~1314
- [3] Bond R L, Lander W R, McConnell G I T. Reaction of coal in a plasma jet[J]. Fuel, 1966, 45: 381~395
- [4] Nicholson R, Littlewood K. Plasma pyrolysis of coal[J]. Nature, 1972, 236: 397~400
- [5] Chakravapty S C, Dutta D P, Lahiti A. Reaction of coals under plasma condition: Direct production of acetylene from coal[J]. Fuel, 1976, 55: 43~46
- [6] 谢俊民,陈宏刚,叶俊岭,等.等离子体裂解煤过程中影响乙炔收率因素的探讨[J].煤炭转化,1998,21(1):1~6
- [7] Beiers H G, Baumann H, Bittner D. Pyrolysis of some gaseous and liquid hydrocarbons in hydrogen plasma[J]. Fuel, 1988, 67(7): 1012~1016
- [8] Bittner D, Baumann H, Klein J. Relation between coal properties and acetylene yield in plasma pyrolysis[J]. Fuel, 1985, 64: 1370~1374
- [9] Tamir A. 撞击流反应器[M]. 伍元译. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [10] 兰州化学工业公司石油化工厂. 石油烃裂解技术[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1976. 101~103, 460~492
- [11] 王先忠,吴淦,于作龙. 利用天然气旋焰乙炔炉余热喷油联产的乙炔、乙烯和合成气生产丙醛、丙醇及丙酸产品[J]. 石油与天然气化工, 2000(2): 56~58
- [12] 阎玉林,田亚峻,陈宏刚,等. 等离子体裂解煤制乙炔固相产物的研究[J]. 煤炭转化, 2000, 23(1): 1~4

《现代化工》增刊征稿启事

《现代化工》为中国化工信息中心主办的综合性化工工程类期刊,为中文核心期刊,其文章被 EI 和 CA 大比例收录。自 1980 年创刊以来,经过 20 多年的发展,在化工领域已享有很高的声誉,已先后获得国家科委和新闻出版署举办的首届和第二届“全国科技期刊评比”一等奖、首届“国家期刊奖”,2001 年底又在“期刊方阵”评比中被评为“双奖期刊”。目前,《现代化工》的投稿量很大,但由于容量所限,许多优秀的文章无法刊出,为此编辑部决定在 2002 年 6 月份出版 1 期增刊。所设的主要栏目有“专论与评述”“技术进展”“科研与开发”“管理之窗”“企业精英”“知识介绍”等。稿件除一部分从投稿中选用外,其余部分将在全国范围内征集。如想了解入选稿件的具体要求,请与编辑部联系,联系电话:010-64444090,64444095,联系人:赵秀云 胡世明 罗亚敏。