

工艺与设备

以粉煤为原料年产 20 万 t 醋酸的 工艺方案及分析

杜 军¹, 张文效²

(1. 山西原平化工集团有限责任公司, 山西 原平 034100;
2. 化学工业第二设计院, 山西 太原 030001)

摘要:采用国内近几年来开发的灰熔聚粉煤气化、变压吸附制一氧化碳、羰基合成法等新技术,提出了 2 种以粉煤为原料 20 万 t/a 醋酸的工艺方案。对这 2 种方案的工艺流程以及物料平衡数据进行了比较,并对方案中的关键技术进行了详细分析。

关键词:醋酸;工艺方案;灰熔聚粉煤气化;变压吸附制一氧化碳;羰基合成法

中图分类号:TQ536.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)07-0047-03

Analysis of process scheme for 0.2 Mt/a acetic acid from coal powder

DU Jun¹, ZHANG Wen-xiao²

(1. Shanxi Yuanping Chemical Industrial Group Co. Ltd., Yuanping 034100, China;
2. Second Design Institute of the Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: On the basis of the technologies including the ash agglomeration coal powder gasification, PSA-CO and oxo synthesis developed in recent years, two process schemes for the production of 0.2Mt vinegar a year were put forward. The processes and the data of material balance for the schemes were compared, and the key technologies in the schemes were analyzed in detail.

Key words: vinegar; process scheme; ash agglomeration coal powder gasification, PSA-CO; oxo synthesis

从 2001 年初开始,我国醋酸工业摆脱了连续 2 年裹足不前的局面,在下游产品的拉动下,出现了大幅增长的势头,专家预测这种强劲趋势将持续几年。进入“十五”规划以来,我国醋酸消耗量年均增长率大于 10%,远远高出世界平均值(约 4%)。由于近年来我国醋酸衍生物进口量成倍增长,因此 2004 年醋酸的实际当量消费量已超过 200 万 t,在这种强势的拉动下,我国醋酸工业迎来了快速发展的机遇。

目前上海吴泾化工有限公司、江苏索普集团公司已完成了醋酸扩产工程;扬子江乙酰化工有限公司醋酸装置正在扩产;大庆石油管道局甲醇厂和山东兖矿集团 2 套 20 万 t/a 醋酸装置正在建设,还有几套醋酸装置经过几年的筹建后已进入实施阶段。在国内,醋酸生产大部分采用羰基合成法,规模在 20 万 t/a 以上。受技术的先进性和规模效益的冲击,预计今后几年那些规模小^[1]、采用非羰基合成法的装置将被淘汰。笔者基于羰基合成法、变压吸附制一氧化碳(PSA-CO)等新技术,提出了 2 种以粉煤为原料的 20 万 t/a 的醋酸生产工艺方案。

1 工艺方案

1.1 方案 1

1.1.1 工艺流程

方案 1 的工艺流程见图 1。

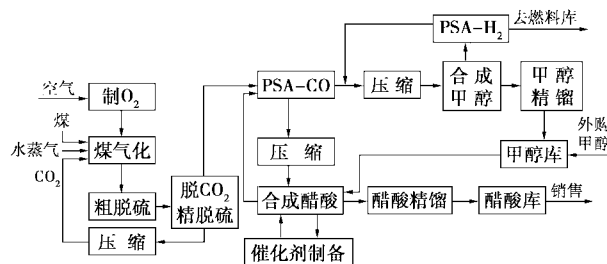


图 1 20 万 t/a 醋酸、3 万 t/a 甲醇工艺流程
(方案 1)

由制 O₂ 工序送来的 O₂、脱 CO₂ 回收工序来的 CO₂、煤、水蒸气送入气化炉进行反应,生成粗煤气。粗煤气经粗脱硫、脱 CO₂ 和精脱硫后,脱出的 CO₂ 再返回气化炉重新参与反应,净化后的煤气和合成醋

酸后的排放气混合,经 PSA-CO 后,分出的 CO 送至合成醋酸工序,分离 CO 后的尾气与变压吸附制 H₂ (以下简称 PSA-H₂) 回收的 H₂ 混合后,经压缩送合成甲醇工序。生成的粗甲醇经精馏除去其中杂质,得到的精甲醇产品入库备用。从精甲醇库来的甲醇和从 PSA-CO 来的 CO 在醋酸装置中合成醋酸,粗产品经精馏后得到的醋酸产品入库外销,气体返回 PSA-CO 装置,回收 CO 重新使用。合成甲醇的弛放气经 PSA-H₂ 装置后,回收的 H₂ 用于合成甲醇,PSA-H₂ 尾气送燃料库。

1.1.2 物料平衡表

方案 1 中的物料平衡情况见表 1,其数据为陕西彬县烟煤的测算值,O₂ 由变压吸附法制取。

表 1 方案 1 中的主要物料平衡表

| | 体积分数/% | | | | | 质量分数/% | |
|----------------------------------|--------|-------|-----------------------|-------|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| CO | 46.01 | 61.03 | 98.00 | 24.28 | 16.34 | | |
| CO ₂ | 24.98 | 0.49 | <5 × 10 ⁻⁶ | 2.91 | 3.48 | | |
| H ₂ | 23.99 | 31.82 | 0.60 | 60.48 | 34.12 | | |
| N ₂ + CH ₄ | 5.02 | 6.66 | 1.40 | 12.33 | 46.06 | | |
| H ₂ O | | | | | | 0.10 | ~0.10 |
| CH ₃ OH | | | | | | 98.85 | |
| CH ₃ COOH | | | | | | | ≥99.85 |
| 其他 | | | | | | 0.05 | ~0.05 |

注:1~5 号物料的总流量为 27 000、20 355、10 816、12 011、2 493 m³/h,6~7 号物料的总流量为 3 760、25 000 kg/h。

1.2 方案 2

1.2.1 工艺流程

方案 2 的工艺方块流程图见图 2^[2]。

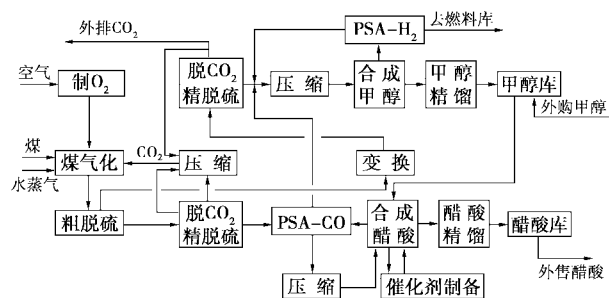


图 2 20 万 t/a 醋酸、10 万 t/a 甲醇工艺流程 (方案 2)

由制 O₂ 工序来的 O₂、脱 CO₂ 回收工序来的 CO₂、煤、水蒸气送入气化炉进行反应,生成粗煤气。粗煤气经粗脱硫后分成 2 股:一股经脱 CO₂ 和精脱硫处理,脱出的 CO₂ 返回气化炉重新使用,脱 CO₂ 后的气体和合成醋酸的排出气体在 PSA-CO 中分离

CO,分出的 CO 经压缩后和由甲醇库来的甲醇去合成醋酸工序,PSA-CO 的尾气送至合成甲醇工序,醋酸粗产品经精馏后得到产品醋酸,入库外销。合成醋酸后外排的气体返回 PSA-CO,再去回收 CO。另一股粗煤气经变换调整 H₂、CO 的比例后,再经脱 CO₂ 和精脱硫处理后,脱出的 CO₂ 少量外排,其余返回气化炉使用。脱出 CO₂ 后的气体与 PSA-CO、PSA-H₂ 尾气混合,经压缩后去合成甲醇工序,合成的粗甲醇经精馏除去杂质,得到的成品甲醇入库备用。合成甲醇的弛放气经 PSA-H₂ 后,分出的 H₂ 返回系统重新使用,尾气送燃料库。

1.2.2 物料平衡表

方案 2 的物料平衡情况见表 2。

表 2 方案 2 中的主要物料平衡表

| | 体积分数/% | | | | | | | 质量分数/% | |
|----------------------------------|--------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| CO | 46.01 | 46.01 | 61.03 | 98.00 | 28.61 | 25.63 | 18.50 | | |
| CO ₂ | 24.98 | 24.98 | 0.49 | <5 × 10 ⁻⁶ | 3.00 | 2.85 | 3.60 | | |
| H ₂ | 23.99 | 23.99 | 31.82 | 0.60 | 61.90 | 62.87 | 25.03 | | |
| N ₂ + CH ₄ | 5.02 | 5.02 | 6.66 | 1.40 | 6.49 | 8.65 | 52.87 | | |
| H ₂ O | | | | | | | | 0.10 | 0.10 |
| CH ₃ OH | | | | | | | | 99.85 | |
| CH ₃ COOH | | | | | | | | | ≥99.85 |
| 其他 | | | | | | | | 0.05 | 0.05 |

注:1~7 号物料的总流量为 54 000、27 000、20 355.06、10 816.33、20 881.86、34 938.31、5 127.67 m³/h,8~9 号物料的总流量为 12 360、25 000 kg/h。

1.3 2 种方案的比较

2 种方案均以粉煤为原料,以纯氧、CO₂、水蒸气为气化剂。将脱碳分出的 CO₂ 返回气化炉作为气化剂,不仅使资源得到了合理利用,而且减少了环境污染。由于灰熔聚气化炉在 0.5 MPa 下受单系列产气量在 27 000~31 000 m³/h 的限制,方案 1 需 2 台气化炉(1 台备用),而方案 2 需 3 台气化炉(1 台备用),后者备用系数小。根据国内物料及设备现行价格,方案 1 投资约为 12.54 亿元,而方案 2 为 14.04 亿元。方案 2 中产气量以气化炉低限值计算,若按中限值计算时,产出的甲醇可以满足 20 万 t/a 醋酸的要求,即不需要再外购甲醇,因此从经济方面考虑方案 2 更为合理。

2 方案中关键技术的说明

2.1 粉煤气化技术

灰熔聚粉煤气化工艺是中国科学院山西煤炭化学研究所开发的具有自主知识产权的专利技术^[3],

第一套工业示范装置于2002年在陕西城固化肥厂投入运行,8万t/a合成氨气化装置在天津即将投入运行。该所还进行了粉煤与烃类气体共转化试验以及焦炭粉与纯氧、二氧化碳的气化探索性试验,均取得了较好的数据,目前正在兴建2.5 MPa下的气化试验装置,预计2005年底试运行。该技术的特点有:①煤种适应性强,褐煤、烟煤、无烟煤均可应用。②自动化程度高,全部工艺过程均可连续化操作。产品气中基本不含焦油和酚等,灰中含炭量低,对环境友好。③设备结构简单,可以实现国产化。若以同等产气规模为基准,其投资约为引进技术投资的1/2。该气化技术已被国家列入中小化肥厂技改中替代常压固定床气化的主要技术之一^[4]。

2.2 CO分离技术

方案中所用的PSA-CO技术是由北大先锋科技公司开发的具有自主知识产权的专利技术,第一套工业示范装置于2002年2月开车并投入运行^[5],目前还有几套工业装置正在兴建中。该技术中所用的PU-1吸附剂已获中国、美国和加拿大专利^[6]。PU-1吸附剂同5A分子筛相比,尤其是从含N₂的混合气体中分离CO时,前者CO回收率≥85%,而后者约为40%,前者CO纯度可达98.5%,后者约96%,且有设备投资小、电耗低的优点。羰基合成法是一种典型的原子反应,具有很高的选择性和转化率,因此对CO质量要求较高:CO体积分数大于98%,CO₂体积分数小于5×10⁻⁶,对N₂、H₂、CH₄体积分数也有一定的要求,否则会影响反应的经济性。北大先锋科技公司PSA-CO技术可满足上述要求。

2.3 羰基合成醋酸和醋酐技术

我国对于羰基合成醋酸和醋酐技术的研究与开发始于20世纪80年代,是“八五”攻关项目^[7-8],其第一套工业性示范装置即丹化集团2万t/a醋酐装置于2003年5月投产,经过1年多的试运行,指标均可达到设计要求^[9],从此我国成为世界少数拥有该技术的国家之一^[10]。与此同时西南化工研究院用自行开发的技术设计了2套20万t/a羰基合成醋酸装置,目前正在兴建中^[11]。另外,方案中使用的制O₂、净化、合成甲醇以及压缩机等装置在国内已有成熟配套技术。

3 结语

(1)该方案不仅从根本上解决了生产规模小,原料路线落后的问题,且采用了国内近几年来开发的羰基合成及相关的煤气化、PSA-CO、低压合成甲醇技术,它将使我国醋酸、醋酐及乙酰化学品体系工艺技术国产化,并迅速向世界先进行列迈进。

(2)方案中以粉煤为原料不仅使原料成本大大降低,且可实现醋酸工业向煤源丰富的地区转移。华北和中原地区是我国煤的重要产地,相对而言醋酸工业薄弱,又有相当的市场,该方案为这些地区发展醋酸工业提供了可行的技术。

(3)将甲醇、醋酸、上下游产品实现一体化,可优化原料成本,提高醋酸的市场竞争力。

(4)选用灰熔聚粉煤气化技术,CO₂可返回气化炉作为气化剂;选用PSA-CO技术减轻了变换负荷,重新回收醋酸合成后排放气中的CO,其尾气作为合成甲醇原料气,不仅使资源得到合理利用,而且减少了污染物排放,将使未来的醋酸工业成为环境友好工程^[12]。

参考文献

- [1] 姚跃富.我国醋酸亟待提高竞争能力[N].中国化工报,2004-12-22(A3).
- [2] 魏文德.有机化工大全[M].北京:化学工业出版社,1989.424-445.
- [3] 房倚天.[J].煤化工,2002,(增刊):21-25.
- [4] 刘方斌.能源消耗高,化工节能担子重[N].中国化工报,2004-12-04(A1).
- [5] 张文效.[J].现代化工,2003,23(10):43-45.
- [6] 北京大学.高效吸附剂及其制备方法和用途[P].CN 86102838A,1986-04-26.
- [7] 殷元祺.羰基合成化学[M].北京:化学工业出版社,1996.143-177.
- [8] 蒋大智.[J].煤化工,2001,(2):21-23.
- [9] 赵晏彪.中国已掌握羰基合成制醋酐技术[N].中国化工报,2004-06-22(A1).
- [10] 钱伯章.大珠小珠落玉盘[N].中国化工报,2004-12-29(A2).
- [11] 方德巍.以煤为主的原料路线是必然选择[N].中国化工报,2005-01-05(B6).
- [12] 谢克昌.发展中国特色煤化工[N].中国化工报,2005-01-05(B6).■

欢迎订阅《现代化工》杂志,全年订价120元,电子版全年订价300元。