

煤等离子制乙炔工艺的应用研究

杨巨生 鲍卫仁 张永发 谢克昌

(太原理工大学一碳化学与化工国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要:煤等离子热解制乙炔工艺是传统电石法制乙炔的潜在替代工艺。介绍了煤等离子热解制乙炔的工艺原理, 考察了煤热解的影响因素。通过分析制粉系统特性及供电负荷特性, 指出燃煤电站具备实施该工艺的条件, 并对燃煤电站实施该工艺的经济性进行了分析。

关键词:等离子体; 热解; 煤; 乙炔

中图分类号: TQ536

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)07-0050-03

Application of technologies for acetylene production from coal by plasma

YANG Ju-sheng, BAO Wei-ren, ZHANG Yong-fa, XIE Ke-chang

(State Key Laboratory of C₁ Chemistry and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The process of acetylene production from coal by plasma is an alternative process of the traditional calcium carbide method. The principle of the process and the influences on coal pyrolysis were reviewed. By analyzing the characteristics of coal powder-making system and that of electrical charge, it was pointed out that coal fired power plants have the conditions to actualize the process, and the benefit of actualizing it was analyzed too.

Key words: plasma; pyrolysis; coal; acetylene

电石法制乙炔是历史悠久的传统方法, 技术比较简单, 但在原料电石的制造中要消耗大量的电能 (3 200 ~ 3 800 kW·h/t), 且在电石生产过程中不可避免地要造成严重的污染, 因此, 开发高效洁净的乙炔生产工艺是乙炔化工的需要。煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺具有良好的发展前景, 是国家重点支持的研究项目, 是乙炔传统制造工艺的良好替代工艺, 符合国家产业政策, 对环境不造成污染。燃煤电站通过燃烧煤粉向电网输送优质的电能, 而煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺主要输入量为煤粉和电能。燃煤电站具有利用煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺的潜在优势及良好的发展前途, 实现煤在等离子反应器中热解制乙炔这一现代化工技术的产业化。

1 工艺介绍

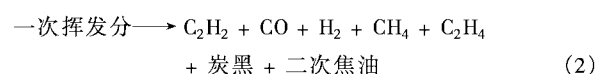
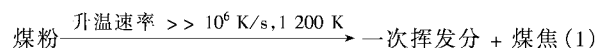
1.1 热等离子体的特点

热等离子体的温度可高达 30 000 K, 较普通加热过程及化学反应过程的温度高得多, 且具有很快的升温速率、较高的导热性及较大的温度梯度。在高温等离子体条件下, 大部分分子已变成原子、离子

或激发态, 这些活性基团为完成化学反应创造了有利条件。在热等离子体边缘, 其冷却速度可达 $10^6 \sim 10^7$ K/s, 由于冷却速度高, 有利于产物的保存。等离子体适应于各种反应气体, 可在惰性、氧化性、还原性和中性等气氛中进行反应。

1.2 工艺原理

煤与乙炔的 C/H 比(原子比)很接近, 由煤一步法制乙炔理论上是最合适的技术路线。在常温下, 乙炔的 Gibbs 生成自由能为 209.30 kJ/mol, 与其他烃类相比很难生成。但是随着温度的升高, 乙炔的生成自由能呈直线缓慢下降, 而大多数烃类则呈相反的趋势。从 1 100 K 开始, 生成乙炔的自由能数值小于生成其他烃类的自由能数值, 乙炔开始先于其他烃类生成, 但此时乙炔的生成自由能仍为正值, 一直到 5 000 K 时才转为负值, 此时乙炔很容易生成。煤在等离子体条件下直接制乙炔的反应过程可分为 2 个步骤:



对于如此高的温度, 一般的热源难以达到, 但等

收稿日期: 2004-03-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(19935010)及国家重点基础研究专项经费(G1999022106)资助项目

作者简介: 杨巨生(1965-), 男, 博士生, 副教授, 从事等离子体煤化工研究, 通讯联系人, 0351-6010281, Yangjusheng@tyut.edu.cn; 谢克昌(1946-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 中国工程院院士, 主要从事煤化工研究。

离子体在瞬间即可达到这个温度,故可用作生成乙炔的热源。但由于在 5 000 K 以下乙炔的生成自由能仍为正值,仍有分解的趋势,故须进行高温含乙炔气体的淬冷,防止乙炔分解为碳和氢气^[1-2]。

1.3 煤热解的影响因素

煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺反应装置包括等离子体发生器、煤裂解反应器、淬冷器、煤粉供给器、气体分离器等组成,采用 Ar-H₂ 混合气作为工作气体,形成还原性气氛,研究煤在热等离子体条件下生成乙炔的机理及各种因素对乙炔转化率的影响。在各种条件下通过对煤在热等离子体条件下生成乙炔的影响因素进行分析,揭示了其内在特性:增加煤粉的进料速率可以提高乙炔的生成浓度,并可使电耗下降;载气量的加大有利于乙炔浓度的提高;乙炔与一氧化碳的生成过程中存在着竞争关系,即二者之间存在争夺碳源的关系;随着比能耗的增加,煤的转化率、乙炔的浓度、电耗也随之增加;淬冷不但有效地抑制了乙炔的高温分解,而且还促进了乙炔的生成。

影响煤热解的因素主要有:①煤的物化性质。在同一操作条件下,随煤阶的增加,煤对烃类的转化率呈下降的趋势,煤的挥发分愈高,转化率也就愈大,说明煤中的挥发物是影响煤转化的主要因素;②热解气氛。用氩气等离子体在 4 000℃ 下进行煤热解,热解气体主要是氢气、乙炔和一氧化碳,当在等离子气中引入氢气时,裂解气体的主要成分是乙炔,而且煤的转化率有较大的提高:一方面是因为氢气和裂解自由基发生了反应,另一方面由于乙炔的分解是体积增大的反应,所以氢气的存在抑制了乙炔的分解。

影响最终气体产物中乙炔收率的因素很多,目前实验室考察的因素包括两大方面:煤本身的物理化学性质以及实验的控制条件。煤本身的物理化学特性涵盖了煤中的挥发分组成、灰分组成、煤粒大小等因素;实验条件的控制则是观察改变等离子体的功率、载气的流量等外界条件对乙炔产率的影响。

煤在等离子体中热解的气体产物主要是小分子烃类、氢气、一氧化碳和二氧化碳以及 C₃₋₅ 烃类。需要指出的是,气体产物的种类并不是保持不变的,它受供粉速度的影响作用比较大,煤种不同时,在等离子体中得到的气体种类也有差异。随着供粉速度的提高,乙炔的收率下降。这种变化规律和煤转化率随供粉速度的变化规律是一致的,提高供粉速度不仅降低了煤的转化率,而且乙炔的收率也因此而

下降,但是生成乙炔的能耗却得到改善。

煤在等离子体中的热解操作参数见表 1。

表 1 煤在等离子体中的热解操作参数

发生器功率/kW	40.0 ± 0.2
工作气体流量/m ³ ·h ⁻¹	Ar 2.2 ± 0.1, H ₂ 5.2 ± 0.5
载气流量/m ³ ·h ⁻¹	2.0 ± 0.1
煤粒粒度/μm	5 ~ 25
供粉速率/g·s ⁻¹	0.5 ~ 4.0
反应器压力/Pa	1 × 10 ⁵
发生器冷却水流量/m ³ ·h ⁻¹	4.0
反应器冷却水流量/m ³ ·h ⁻¹	4.2
淬冷水流量/m ³ ·h ⁻¹	0.5

当保德煤在表 1 的操作参数下进行试验时,乙炔在产品气中的体积分数可达 10%,收率为 38%,在烃类气体中的体积分数为 90%,煤的转化率为 46%。通过对煤在热等离子体条件下生成乙炔的机理研究,为该装置的工业化奠定了基础^[3-4]。

2 煤电站具备实施该工艺的优越条件

2.1 燃煤电站制粉系统特性

仓储式制粉系统可靠性高,系统出现故障时不会立即影响机组运行,我国 70% 以上的燃煤电站采用该种制粉系统。球磨机在我国电厂中应用很广,它可以保持在最经济的负荷下工作,其磨制煤粉所需的电能主要消耗在举起钢球上,而燃料量的多少对其影响不大,应保持在额定负荷下运行,其耗电率最低,并可保持一定的煤粉积累。煤在等离子反应器中热解制乙炔需要输入煤粉,球磨机生产的煤粉由各种尺寸和形状不规则的颗粒组成,它们的尺寸一般为 1 ~ 300 μm,其中 20 ~ 50 μm 的颗粒占多数,制粉系统煤粉的均匀性指数为 0.8 ~ 1.3,完全符合煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺对煤粉的要求。因此,燃煤电站在物料的质和量方面具备应用煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺的条件。

2.2 燃煤电站供电负荷特性

随着电力系统改革的进行,将实行厂网分家,竞价上网,而且电力市场会出现峰谷电价。从电能成本来看,燃煤电站的电能是整个供电网络中成本最低的地方,当电力系统处于低谷时,其电价较低,促使机组低负荷运行。煤在等离子反应器中热解制乙炔具有快速启动、快速停机的特性,具有较强的时间选择性。所以燃煤电站利用煤在等离子反应器中热

解制乙炔,在能量需求上具有特殊优势。

3 燃煤电站实施新工艺的经济性分析

采用模糊综合评价方法对煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺的技术经济进行分析,其基本原理如下^[5]:应用德尔菲法,即运用领域专家的知识、智慧、经验、信息和价值观,对初步拟出的评价指标体系进行匿名评议,提出修改意见。先把初步拟出的评价指标体系表、说明及指标重要度咨询表请领域专家发表意见,并按事先规定的指标重要度的级数和量值给出各指标的重要度,将重要度分为 5 级,量值为 1~5,量值越小越重要。

确定综合评价指标体系有 2 个判据:①专家意见集中度,按领域专家给出的重要度和给出此重要度的专家人数加权平均值计算;②专家意见离散度,用标准方差来计算。在指标体系中,各指标对其相关目标的重要程度是不同的,当衡量各指标对其指标相关目标的贡献时,应赋予不同的权值。根据制乙炔工艺的不同技术方案指标体系的特点,采用层次分析法确定指标权重。

设 U 为评价指标集合, $U = \{u_i | i = 1, 2, \dots, m\}$, T 为所选方案集合, $T = \{t_j | j = 1, 2, \dots, n\}$, 采用评价矩阵 R 表示域 U 和域 T 之间的模糊关系:

$$R = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \vdots \\ R_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \cdots & r_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ r_{m1} & r_{m2} & \cdots & r_{mn} \end{bmatrix}$$

r_{ij} 表示评价指标 U_i 衡量所选方案 t_j 的最优技术隶属度,各评价指标的权重分配可视为其上的模糊集: $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\} \in F(U)$, a_i 表示第 i 个评价指标 u_i 的权重,它们满足归一化条件,由模糊矩

阵复合运算得到综合评判模型 $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\} = A \cdot R$, 综合评判向量 B 是综合评判结果,选 b_j 最大的方案为最优方案。

根据燃煤电站利用煤在热等离子体条件下生成乙炔的工艺过程,引入以下指标作为综合经济性指标的评价指标:电能消耗指标、物料消耗指标、对发电过程的影响指标、对环境的影响指标、输出物料的再利用指标、技术发展前景指标、产业政策影响指标、劳动就业指标。

选取燃煤电站利用煤在等离子反应器中热解制乙炔方案、独立的煤在等离子反应器中热解制乙炔方案、利用煤→电石→乙炔方案这 3 个方案进行技术经济比较分析,采用某燃煤电站利用煤在等离子反应器中热解制乙炔、独立的煤在等离子反应器中热解制乙炔及现行的电石法制乙炔作为示例得综合评判向量:

$$B = A \cdot R = \{0.846, 0.763, 0.584\}$$

由此可以得出燃煤电站利用煤在等离子反应器中热解制乙炔方案是优良的方案。

随着国家产业政策的逐步落实及煤在等离子反应器中热解制乙炔工艺的工业化,燃煤电站利用煤在等离子反应器中热解制乙炔方案将更具优越性。

参考文献

- [1] 谢克昌,田亚竣,陈宏刚,等.[J].化学学报,2001,52(6):516-521.
- [2] 田原宇,黄伟,鲍卫仁,等.[J].现代化工,2002,22(2):7-10.
- [3] Xie K C, Lu Y K, Tian Y J, et al. [J]. Energy Sources, 2002, 24(12), 1093-1098.
- [4] Chen H G, Xie K C. [J]. Energy Sources, 2002, 24(6), 575-580.
- [5] 汪应洛.系统工程理论、方法与应用[M].北京:高等教育出版社,1992.18-50. ■

(上接第 49 页)

密封材料的原因,最高使用温度一般不超过 100℃。

3 结语

对培养基及有关设备、物料和空气管道各环节的灭菌消毒都参照了比较成熟的工艺,并根据其他一些厂家的实际使用经验做出一些改进。经过多次投料生产,均无染菌现象发生。因此该设计满足发酵过程的无菌要求,做到了纯种发酵,保证了产品的

质量。

参考文献

- [1] 邱生鲁.化学工程师技术全书(上册)[M].北京:化学工业出版社,2003.55-67.
- [2] 于信令.味精工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1995.758-761.
- [3] 汪镇安.化工工艺设计手册(上册)[M].北京:化学工业出版社,2003.2-68.
- [4] 刁晓文.[J].化工设计,2002,12(2):31-33. ■