

直流等离子体法焦炉煤气制乙炔试验研究

李毛,谷小虎

(中国平煤神马集团 炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室,河南 平顶山 467000)

摘要:为替代污染严重的电石法制乙炔工艺,寻求一条洁净化乙炔生产工艺,利用100 kW 直流等离子体装置进行了焦化厂焦炉煤气与解析气制乙炔的研究,分析了原料气流量、氢烷比、反应腔体直径对反应指标的影响。结果表明,随着原料气流量增大,焦炉煤气和解析气主要指标变化趋势相同,CH₄ 转化率、乙炔选择性、乙炔收率提高,能耗下降,其中焦炉煤气 CH₄ 转化率为 50.13% ~ 62.95%,乙炔选择性为 60.1% ~ 71.3%,乙炔收率为 30.1% ~ 44.8%;解析气 CH₄ 转化率为 56.65% ~ 69.56%,乙炔选择性为 70.05% ~ 83.33%,乙炔收率为 39.6% ~ 57.9%。随着氢烷比的提高,CH₄ 转化率、乙炔选择性和收率下降,且解析气中 CO₂ 和 O₂ 含量较高,促进了 CH₄ 裂解,使解析气反应结果较好,CH₄ 转化率最高为 69.56%,乙炔选择性 83.33%,乙炔收率 57.96%,乙炔能耗最低为 13.66 kWh/kg。反应腔体直径为 16 mm 时,反应结果优于直径 17 mm。

关键词:直流等离子体;焦炉煤气;解析气;乙炔

中图分类号:TQ536

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)05-0103-05

Experimental study on coke oven gas pyrolysis to acetylene on DC-plasma

LI Mao, GU Xiaohu

(State Key Laboratory of Coking Coal Resources Development and Comprehensive Utilization, China Pingmei Shenma Group, Pingdingshan 467000, China)

Abstract: In order to develop a clean acetylene production technology and reduce the pollution of calcium carbide method, the production of acetylene from coke oven gas and adsorbed gas on a 100 kW DC-plasma was investigated. The effects of flow rate, H₂/CH₄ ratio and reactor diameter on the reaction were analyzed. The results showed that there was a consistent tendency of coke oven gas and adsorbed gas. With the increase of flow rate, the conversion of methane, the selectivity and yield of acetylene were improved, and specific energy of requirement was decreased. The conversion of methane, the selectivity and yield of acetylene for coke oven gas were 50.13% ~ 62.95%, 60.1% ~ 71.3%, 30.1% ~ 44.8%, and the conversion of methane, the selectivity and yield of acetylene for adsorbed gas were 56.65% ~ 69.56%, 70.05% ~ 83.33%, 39.6% ~ 57.9%. The conversion of methane, the selectivity and yield of acetylene were declined with the increase of H₂/CH₄ ratio, and adsorbed gas had better performance because higher levels of CO₂ and O₂ could improve methane conversion. The conversion of methane, the selectivity and yield of acetylene, and specific energy of requirement were 69.56%, 83.33%, 57.96%, 13.66 kWh/kg respectively. The results of φ16 mm reactor was better than φ17 mm.

Key words: DC-plasma; coke oven gas; adsorbed gas; acetylene

0 引 言

2014年我国焦炭产量达47 691万t,副产丰富的焦炉煤气,如何高效、合理利用焦炉煤气是关系环境保护、资源综合利用、节能减排的重大课题。我国

90%的乙炔是由电石法生产,能耗大,污染严重,已被国外淘汰^[1-3]。等离子体焦炉煤气制乙炔技术就是将等离子体这一新型技术引进焦炉煤气转化的过程^[4-7]。利用等离子体具有能量高度集中,超高温区域窄,沿径向有极大的温度、压力梯度和高速的等

收稿日期:2016-03-20;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.020

基金项目:河南省高新技术产业化资助项目(122105000015)

作者简介:李毛(1968—),男,河南平顶山人,教授级高级工程师,博士,现任中国平煤神马集团副总经理,从事煤化工方向的研究工作。E-mail:xiaohu@163.com

引用格式:李毛,谷小虎.直流等离子体法焦炉煤气制乙炔试验研究[J].洁净煤技术,2016,22(5):103-107.

LI Mao, GU Xiaohu. Experimental study on coke oven gas pyrolysis to acetylene on DC-plasma[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 103-107.

离子体射流等优点,在几毫秒时间内将焦炉煤气加热到 1 250 ℃ 以上,CH₄ 在小于 40 ms 内完成快速裂解重整。许多研究者开展了等离子体裂解 CH₄ 制乙炔的研究,王华等^[8]认为 CH₄ 直接活化转化制化工原料避免了间接法流程复杂、能耗大、生产成本高的缺点;王达望等^[9]认为低温等离子体 CH₄ 催化转化工艺中,应尽量减少低激发态物质的生成,引入催化剂于等离子体区或余辉区,提高能源利用效率;鲍卫仁等^[10]进行电弧等离子体裂解 CH₄,研究发现随着 CH₄ 进气量的增加,产品气乙炔等碳氢化合物的浓度逐渐增大,CH₄ 转化率、乙炔选择性以及收率呈减小趋势,乙炔能耗在出现一个最低值后开始增大;Anderson 等^[11]认为淬冷和停留时间影响乙炔的浓度和收率,稳定状态的乙炔在 2 ms 内即可获得。目前国内暂无将等离子体技术应用到焦炉煤气转化利用方面的研究。笔者利用低温等离子体技术开展焦炉煤气制乙炔研究,考察了原料气体流量、氢烷比、反应器腔体直径对反应结果的影响,以期获得乙炔的清洁生产工艺路线。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

试验原料气为河南某焦化厂经过净化后的焦炉煤气及焦炉煤气提氢后的解析气,其组分见表 1。采用自制的低温直流等离子体反应器进行研究,最大功率 100 kW, H₂ 作为保护气,腔体直径为 16 mm 和 17 mm;反应气体由 GC9790 II 气相色谱仪(浙江福立仪器公司制造,高纯氦为载气)检测分析。反应流程如图 1 所示。

表 1 原料气组分

Table 1 Composition analysis of raw materials

原料气	体积分数/%					
	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂	O ₂	N ₂
焦炉煤气	55~60	23~27	5~8	1.5~3.0	0.3~0.8	3~7
解析气	23~32	39~45	9~11	4.8~5.5	0.45~1.60	9~11

1.2 试验方法

首先用 N₂ 置换反应体系中的空气,测定氧含量 ≤ 0.5%,置换完毕后关闭 N₂,通入原料气,调节流量 50~80 m³/h,启动等离子体反应器,稳定运行一段时间后采样,采用气相色谱仪进行组分分析。

1.3 考察指标

本文主要考察了原料气体流量、氢烷比、反应腔

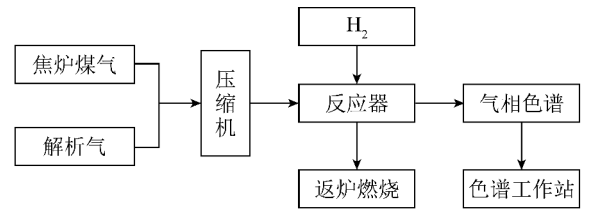


图 1 低温直流等离子体焦炉煤气制乙炔工艺流程

Fig. 1 Process flow of coke oven gas pyrolysis to acetylene on DC-plasma

体直径对 CH₄ 转化率 X 、乙炔选择性 S 、乙炔收率 Y 、乙炔能耗 SER 的影响^[12]。

$$X = \left(1 - \frac{n(\text{CH}_4)_{\text{out}}}{n(\text{CH}_4)_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$S = \left[\frac{2 \times n(\text{C}_2\text{H}_2)}{n(\text{CH}_4)_{\text{in}} - n(\text{CH}_4)_{\text{out}}} \right] \times 100\% \quad (2)$$

$$Y = XS \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{SER} = \frac{P}{Q} \quad (4)$$

式中, $n(\text{CH}_4)_{\text{in}}$ 、 $n(\text{CH}_4)_{\text{out}}$ 分别为原料气和产物中 CH₄ 的摩尔数; $n(\text{C}_2\text{H}_2)$ 为产品气中乙炔的摩尔数; P 为输出电功率, kW; Q 为每小时的乙炔产量, kg。

2 结果与讨论

2.1 气体组分变化

试验所用原料为焦化厂焦炉煤气管道直接引取,原料气组分含量如图 2 所示。

由图 2a 可以看出,焦炉煤气组分含量变化较小,在 2% 左右,说明其对反应过程的影响较小。

由图 2b 可以看出, H₂ 及 CH₄ 组分有所波动, CH₄ 含量为 39%~45%, H₂ 含量在 27%~32%。为保证试验的稳定性和更好地利用能量,在电极头处通入 7 m³/h 的 H₂ 使 CH₄ 含量降低到 35%~38%。

2.2 气体流量对反应指标的影响

固定功率 100 kW,反应腔体直径 16 mm,长 340 mm 时,考察了焦炉煤气与解析气流量对主要反应指标的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,焦炉煤气和解析气对主要反应指标的影响趋势相同,即随着原料气流量增大, CH₄ 转化率、乙炔选择性、乙炔收率增加,乙炔能耗下降,这是因为随着流量的增加,参与反应的 CH₄ 含量升高,有利于 CH₄ 的转化。其中焦炉煤气 CH₄ 转化率为 50.13%~62.95%,乙炔选择性为 60.1%~71.3%,乙炔收率为 30.1%~44.8%;解析气 CH₄

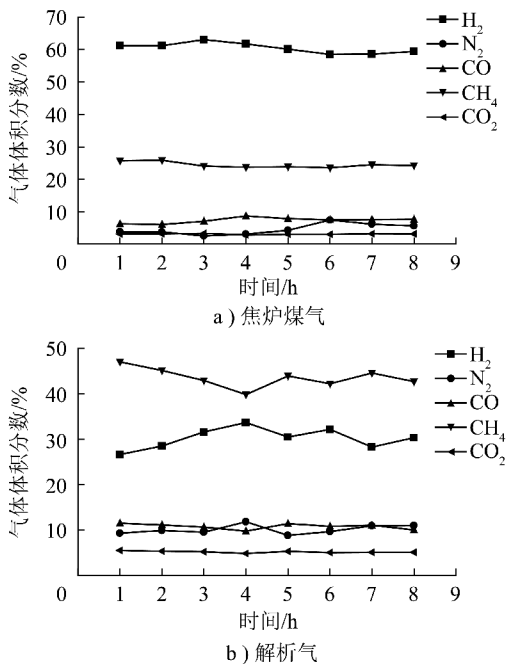
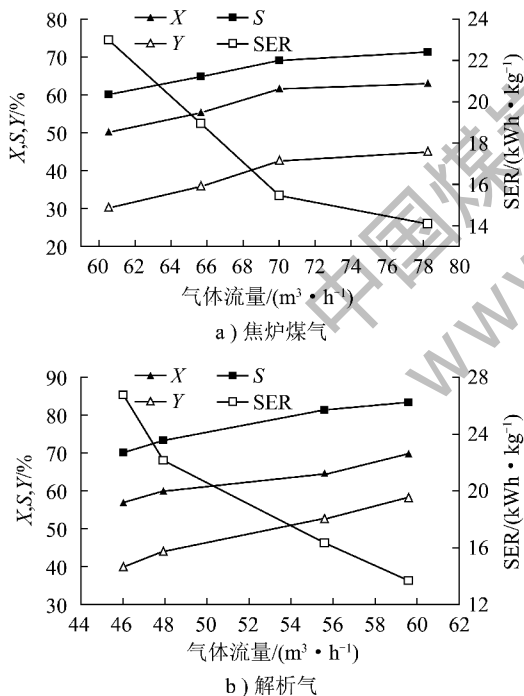


图2 焦炉煤气和解析气组分含量

Fig. 2 Component contents of coke oven gas and adsorbed gas

图3 焦炉煤气和解析气流量对反应指标的影响
Fig. 3 Effect of coke oven gas and adsorbed gas flow rate on reaction index

转化率为 56.65% ~ 69.56%, 乙炔选择性为 70.05% ~ 83.33%, 乙炔收率为 39.6% ~ 57.9%。说明解析气的反应结果优于焦炉煤气,这是因为解析气的 CH₄ 含量本身就高于焦炉煤气。随着流量增大,CH₄ 转化率、乙炔选择性、乙炔收率升高幅度

有所下降,这是由于功率一定的条件下,随着流量的增加,能量密度有所降低,导致增加的幅度变小。

2.3 氢烷比对反应指标的影响

固定功率 100 kW,反应腔体直径 16 mm,长 340 mm,气体流量 60 m³/h 时,对比了不同原料气和氢烷比(焦炉煤气氢烷比 2.38,解析气氢烷比 0.54)对反应指标的影响,结果如图 4 所示。

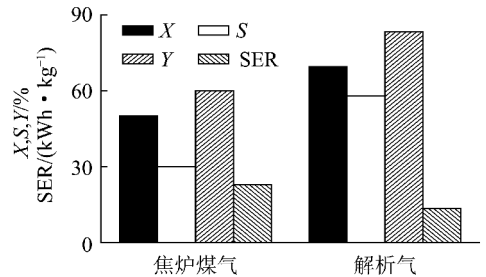


图4 氢烷比对反应指标的影响

Fig. 4 Effect of H₂/CH₄ ration on reaction index

由图 4 可知,相同流量下,解析气反应结果优于焦炉煤气。流量为 60 m³ 时,焦炉煤气的 CH₄ 转化率为 50.13%,乙炔选择性 60.1%,乙炔收率 30.12%,乙炔能耗 22.98 kWh/kg;解析气的 CH₄ 转化率为 69.56%,乙炔选择性 83.33%,乙炔收率 57.96%,乙炔能耗 13.66 kWh/kg。这是由于焦炉煤气中氢烷比 2.38 大于解析气的氢烷比 0.54,随着氢烷比的提高,反应体系中 H₂、H· 浓度增加,CH₄ 的裂解和乙炔的合成受到抑制。因此随着氢烷比的提高,CH₄ 转化率、乙炔的选择性和收率下降,且 H₂ 含量过高,后续会增加气体分离成本。这与徐兴祥等^[12]的研究结果一致。此外解析气中 CO₂ 与 O₂ 物质的量浓度高于焦炉煤气,一定程度上也促进 CH₄ 的裂解,生成含碳粒子,提高转化率^[13-15]。

2.4 反应腔体直径对反应指标的影响

固定功率 100 kW,焦炉煤气流量 70 m³/h,反应腔体长 340 mm 时,考察了反应腔体直径对反应指标的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,腔体直径 16 mm 的反应指标优于直径 17 mm 的指标,这是因为功率、流量一定的情况下,直径为 16 mm 时的能量密度较高,体系内平均能量和活性粒子较多,使 C—H 断裂机会较大,有利于化学反应的进行。

2.5 反应机理

等离子体焦炉煤气和解析气制乙炔可以用自由基理论解释,参与反应的主要是 CH₄ 与 H₂。

初始反应:

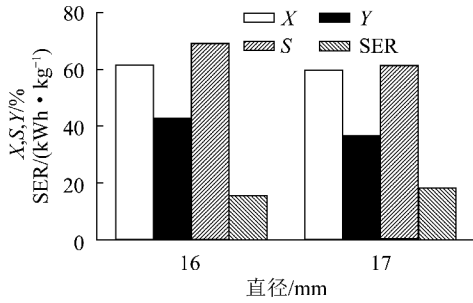
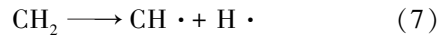
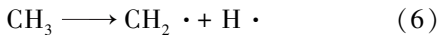
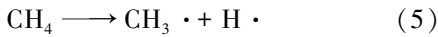
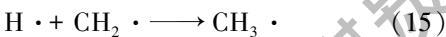
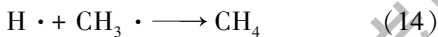
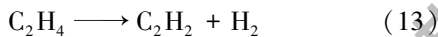
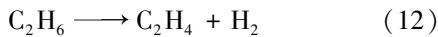
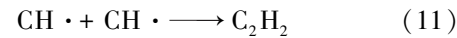
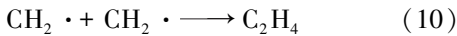
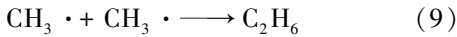


图5 反应腔体直径对反应指标的影响

Fig. 5 Effect of reactor diameter on reaction index



自由基复合反应:



同时存在如下副反应:



CH_4 与 H_2 在等离子条件下活化裂解形成 $\text{CH}_x \cdot$ 和 $\text{H} \cdot$ 自由基 ($x=1,2,3$)。 $\text{H} \cdot$ 与 $\text{CH}_x \cdot$ 复合,依次将 $\text{CH}_x \cdot$ 还原 CH_4 ,因此过多的 H_2 将降低 CH_4 的转化率; $\text{CH}_x \cdot$ 与 $\text{CH}_x \cdot$ 发生自由基化合反应,生成非自由基产物;产品气中乙炔来自式(11)自由基的结合及式(13)乙烯的裂解; CO 一部分来自式(17)和式(18),一部分来源于原料气本身,但式(17)和式(18)降低了乙炔的选择性^[16]。

在 C—H 反应体系中,反应温度决定了最终的反应产物,温度超过 1 500 K, CH_4 会发生裂解反应,生成乙炔、乙烯、乙烷。乙炔的最佳生成温度为 1 773 ~ 2 673 K,乙烷、乙烯的吉布斯自由能大于乙炔,在一定温度范围内,乙炔将先于其他烃类产物生成。但乙炔是一种中间化合物,在高温条件下随着停留时间的延长,乙炔会进一步反应生成稳定的化合物炭黑与 H_2 ,因此有效的淬冷与停留时间非常重要,研究认为温度 2 273 K 时,乙炔的最佳停留时

间为 0.5 ms 左右,超过 0.7 ms 乙炔会分解^[17]。

3 结 论

1) 等离子体固定功率 100 kW,反应腔体直径 16 mm,长 340 mm 时,焦炉煤气和解析气对反应指标的影响趋势相同。即随着原料流量增大, CH_4 转化率,乙炔选择性、收率逐渐增大、乙炔能耗下降;随着流量增大, CH_4 转化率,乙炔选择性、收率提高的幅度有所下降。

2) 随着氢烷比的提高, CH_4 转化率与乙炔的选择性和收率下降,且解析气中 CO_2 和 O_2 的物质的量浓度较高,促进了 CH_4 的裂解,因此解析气的反应指标较好,其中转化率最高为 69.56%,乙炔选择性 83.33%,乙炔收率 57.96%,乙炔能耗最低为 13.66 kWh/kg。

3) 反应腔体直径为 16 mm 时,其能量密度较大,体系内平均能量和活性粒子较多,因此其反应指标优于直径为 17 mm 的指标。

4) 下一步应考虑反应腔结构与淬冷环节对反应过程的影响,促进 $\text{CH}_x \cdot$ 自由基间的复合,抑制 $\text{CH}_x \cdot$ 与 $\text{H} \cdot$ 的复合。

参考文献 (References):

- [1] 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.
Xie Junmin, Chen Honggang, Ye Junling, et al. Factors influencing acetylene yield during the course of acetylene production by plasma from coal[J]. Coal Conversion, 1998, 21(1): 1-6.
- [2] 崔丽萍,曹青,鲍卫仁. 等离子体热解煤制乙炔的影响因素[J]. 太原理工大学学报,2004,35(6):641-643.
Cui Liping, Cao Qing, Bao Weiren. Influencing factors on acetylene manufactured by coal pyrolysis under plasma condition[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2004, 35(6): 641-643.
- [3] 田亚俊,陈宏刚,李凡,等. 煤与等离子体的作用机理探讨[J]. 煤炭转化,1998,21(4):1-6.
Tian Yajun, Chen Honggang, Li Fan, et al. Interaction mechanism of coal with plasma[J]. Coal Conversion, 1998, 21(4): 1-6.
- [4] Fincke J R, Anderson R P, Hyde T, et al. Plasma thermal conversion of methane to acetylene[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002, 22(1): 105-136.
- [5] Shigeru K, Yasushi S, Tomohiro N, et al. Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion[J]. Catal Today, 2004, 89(1): 47-55.
- [6] Zhu A M, Zhang X L, Li X S, et al. Beyond-thermal-equilibrium conversion of methane to acetylene and hydrogen under pulsed corona discharge[J]. Science in China: Chemistry, 2002,

- 45(4):426-433.
- [7] Hsieh L T, Lee W J, Chen C Y, *et al.* Converting methane by using an RF plasma reactor[J]. *Plasma Chemistry & Plasma Processing*, 1998, 18(2):215-239.
- [8] 王 华,刘中民. 甲烷直接转化研究进展[J]. *化学进展*, 2004, 16(4):593-602.
Wang Hua, Liu Zhongmin. Progress in direct conversion of methane [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, 16(4):593-602.
- [9] 王达望,马腾才. 低温等离子体催化甲烷转化的工艺研究进展[J]. *化工学报*, 2003, 54(9):1193-1200.
Wang Dawang, Ma Tengcai. Recent progress in conversion of methane under low temperature plasma catalysis[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2003, 54(9):1193-1200.
- [10] 鲍卫仁,田玉龙,李 凡,等. 电弧等离子体裂解甲烷制乙炔[J]. *化工学报*, 2008, 59(2):472-477.
Bao Weiren, Tian Yulong, Li Fan, *et al.* Methane pyrolysis to acetylene under arc plasma[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(2):472-477.
- [11] Anderson R P, Fincke J R, Taylor C E. Conversion of nature gas to liquids via acetylene as an intermediate [J]. *Fuel*, 2002, 81(7):909-925.
- [12] 徐兴祥,杨永进,孙家言,等. 微波复合直流等离子体转化天然气制乙炔的研究[J]. *化学学报*, 2005, 63(7):625-630.
Xu Xingxiang, Yang Yongjin, Sun Jiayan, *et al.* MW-DC hybrid plasma conversion of natural gas to acetylene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63(7):625-630.
- [13] 王明章,张秀玲,魏 莉. 添加气对直流等离子体转化甲烷制 C₂ 烃的影响[J]. *化学世界*, 2008, 49(6):355-359.
Wang Mingzhang, Zhang Xiuling, Wei Li, *et al.* Effect of appended gas on methane converting to C₂ hydrocarbons under direct current plasma [J]. *Chemical World*, 2008, 49(6):355-359.
- [14] 颜彬航,王 琦,金 涌,等. 直流电弧等离子体甲烷二氧化碳重整反应[J]. *化工学报*, 2010, 61(11):2919-2923.
Yan Binhang, Wang Qi, Jin Yong, *et al.* Carbon dioxide and methane reforming using DC arc plasma reactor[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2010, 61(11):2919-2923.
- [15] Sun Yanpeng, Nie Yong, Wu Angshan, *et al.* Carbon dioxide reforming of methane to syngas by thermal plasma[J]. *Plasma Science & Technology*, 2012, 14(3):252-256.
- [16] 张 鹏,洪延姬,沈双晏,等. 等离子体中活性粒子分析及化学动力学机理[J]. *强激光与粒子束*, 2015, 27(3):271-275.
Zhang Peng, Hong Yanji, Shen Shuangyan, *et al.* Kinetic effects of plasma-assisted ignition and active particles analysis [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2015, 27(3):271-275.
- [17] 罗义文,漆继红,印永祥,等. 热等离子体裂解甲烷的热力学与动力学分析[J]. *四川大学学报*, 2003, 35(4):33-37.
Luo Yiwen, Qi Jihong, Yin Yongxiang, *et al.* Kinetic and thermodynamic analysis of the thermal plasma decomposition system of methane [J]. *Journal of Sichuan University*, 2003, 35(4):33-37.
-
- (上接第 102 页)
- [4] 胡 浩,叶丽萍,应为勇,等. 国外甲醇制烯烃生产工艺与反应器开发现状[J]. *现代化工*, 2008, 28(1):82-86.
Hu Hao, Ye Liping, Ying Weiyong, *et al.* Advancement on methanol-to-olefin process technology and reactor design overseas [J]. *Modern Chemical Industry*, 2008, 28(1):82-86.
- [5] 张香兰,许 宏. 煤制烯烃工艺技术分析[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2013(4):53-57.
- [6] Dehertog W J H, Froment G F. Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts [J]. *Applied Catalysis*, 1991, 71(1):153-165.
- [7] Kaeding W W, Butter S A. Production of chemicals from methanol. I: low molecular weight olefins [J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 61(1):155-164.
- [8] Arevalo-Hidalgo A G, Santana J A, Fu R, *et al.* Separation of CO₂ from light gas mixtures using nanoporous silicoaluminophosphate sorbents; effect of multiple-step ion exchange and adsorption mechanism via computational studies [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 130(1/2/3):142-153.
- [9] Li S, Falconer J L, Noble R D. SAPO-34 membranes for CO₂/CH₄ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(1):121-135.
- [10] Rivera-Ramos M E, Ruiz-Mercado G J, Hernandez-Maldonado A J. Separation of CO₂ from light gas mixtures using ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(15):5602-5610.
- [11] Xu L, Liu Z, Du A, *et al.* Synthesis, characterization, and MTO performance of MeAPSO-34 molecular sieves [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2004, 147(4):445-450.
- [12] Neinska Y, Minchev C, Dimitrova R, *et al.* Preparation of in- and Ga-modified SAPO materials via a solid state reaction [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1994, 84:989-996.
- [13] 李志庆,赵红娟,王宝杰,等. 煤基甲醇制烯烃技术进展及产业化进程[J]. *石化技术与应用*, 2015, 33(2):180-184, 189.
Li Zhiqing, Zhao Hongjuan, Wang Baojie, *et al.* Technology advance and industrialization process of coal-based methanol to olefins [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2015, 33(2):180-184, 189.
- [14] 项 东,彭丽娟,杨思宇,等. 石油与煤制烯烃过程技术评述 [J]. *化工进展*, 2013, 32(5):959-970.
Xiang Dong, Peng Lijuan, Yang Siyu, *et al.* A review of oil-based and coal-based processor for olefins production [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(5):959-970.
- [15] 杨彩云. 神华煤制烯烃实现销售收入 31 亿 [N]. *包头日报*, 2011-07-26(6).