

DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.01.018

胡瑞生, 张晓霞, 云振义, 等. 等离子体裂解煤制乙炔技术与煤种适宜性研究[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(1): 70-73, 109.

等离子体裂解煤制乙炔技术与煤种适宜性研究

胡瑞生, 张晓霞, 云振义, 付蕊

(内蒙古大学 化学化工学院 稀土材料化学与物理重点实验室, 内蒙古 呼和浩特 010021)

摘要: 等离子体裂解煤制乙炔作为一种洁净和有效利用煤的现代化学工程方法, 有很好的应用前景。阐述了等离子体裂解煤制乙炔的基本原理与实验流程, 分析比较了几种典型煤在等离子体裂解煤制乙炔中的适宜程度, 以及国内等离子体技术的研究与应用情况, 提出了等离子体裂解煤制乙炔亟待解决的关键技术问题。

关键词: 等离子体; 乙炔; 煤裂解

中图分类号: TQ530.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-6772(2014)01-0070-04

Adaptability of coal type to acetylene production in plasma

HU Ruisheng, ZHANG Xiaoxia, YUN Zhenyi, FU Rui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory of Rare Earth Materials, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

Abstract: Coal pyrolysis to acetylene in plasma has a wide application prospect as a clean and effective coal utilization method. Introduce its basic principle and experimental process. Analyze the suitability of several typical coals in the process, as well as research and application status of plasma technology in domestic. Put forward many urgent issues to resolve during the process.

Key words: plasma; acetylene; coal pyrolysis

0 引言

乙炔是重要的基础有机化工原料, 可用来生产乙醛、醋酸、苯、氯乙烯等基本有机原料, 同时还可用于金属加工、焊接和切割^[1]。目前工业上普遍使用的生产乙炔的方法有天然气部分氧化法、电石法和石油裂解法^[2]。上述方法虽然可以制备出目标产物乙炔, 但由于耗能高且存在固体废弃物污染问

题^[3], 同时受资源分布不均与资源短缺的限制, 上述方法并不是生产乙炔的理想方法。发达国家在 20 世纪就研究开发更为理想的制备方法。中国是煤炭生产与消费大国, 目前煤炭主要以粗放形式燃烧, 在中国能源消费中煤炭所占比例高达 70% 以上。煤与乙炔的氢碳比很接近, 因此寻求和分析中国煤炭清洁、高效生产乙炔的新工艺, 特别是等离子体裂解煤制乙炔关键技术和煤种适宜性是一项

收稿日期: 2013-11-04 责任编辑: 宫在芹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21263008); 内蒙古科技厅技术创新战略研究资助项目(20111423)

作者简介: 胡瑞生(1960—), 男, 内蒙古呼和浩特人, 教授, 研究方向为煤化工与催化剂工程。E-mail: huruisheng@126.com; cehrs@imu.edu.cn

重要课题,十分符合当前国家在能源化工方面出台的一些政策和法规。

1 等离子体裂解煤制乙炔基本原理及技术

等离子体裂解煤制乙炔的基本原理是基于化学热力学。与固态碳和其他碳氢化合物相比,乙炔在较低温度下具有热力学不稳定性。但随着温度上升,乙炔的生成自由能下降,当温度高于 1800 K 时,乙炔的生成会较容易^[4-5]。

1928 年 Langmuir 在做辉光放电实验时发现产生的电离气体具有上述特性,并将这种电离气体命名为等离子体(Plasma)。等离子体包括原子、电子、离子以及自由基粒子等微粒。等离子体广泛存在于宇宙空间中,属于除固、液、气三态外,第四种物质独立存在的状态。它具有一些特有的物理性质,如拥有与金属类似的导电性能,具有较大的粒子动能等。另外,等离子体还比同种物质的其他状态更容易参与化学反应^[6]。一般来说,由于等离子体自身电子密度和温度的差别,将其划分成高温等离子体和低温等离子体^[7]。其中,高温等离子体的粒子温度为 10⁶ ~ 10⁸ K,如恒星核聚变等离子体。低温等离子体的粒子温度则比高温等离子体自身的粒子温度低 10⁴ °C 左右。根据热力学状态的差别,还可以将低温等离子体继续划分为冷等离子体和热等离子体。冷等离子体产生于低压环境。分子、离子等重粒子的温度只有室温左右,而作为轻粒子的电子温度可达上万摄氏度,气体温度较低,整个等离子体处在远离热力学平衡状态。热等离子体中的轻、重粒子等高温,等能级,含有较高的热能,呈部分热力学平衡状态^[8-9]。

采用等离子体方法裂解煤制乙炔时一般都使用低温热等离子体。这类等离子体不仅具备焓值高、温度高的显著特点,而且还具有活性好、冷却速度快、容易控制等优势,而这正是煤制乙炔需要的环境。该方法基本工艺过程:首先氩和氢的混合气体在电弧等离子体发生装置中被电弧加热成高速、高温、高焓的热等离子体流。随后,煤粉和这些热等离子体流同时进入等离子体反应器中发生混合,最终反应器内的温度达到 5000 °C。煤粉在这种高温作用下快速裂解成包含乙炔的低级混合烃类气体。由于在高温条件下乙炔很容易发生分解,所以将生成的乙炔混合气在 10⁻⁵ s 内使用淬冷水快速冷却后,再在分离装置中完成基本分离过程。待分离

完成后乙炔混合气体进入纯化工阶段进行乙炔的分离提纯,最后得到满足生产要求的纯乙炔气体。其中,氩气在整个过程中不发生反应,可以多次重复使用^[10-11]。

2 煤制乙炔等离子体裂解法实验系统

图 1 为煤制乙炔等离子体裂解法实验系统^[12],该系统通常由等离子体电源控制系统、等离子体发生器、反应器、供样器等组成。

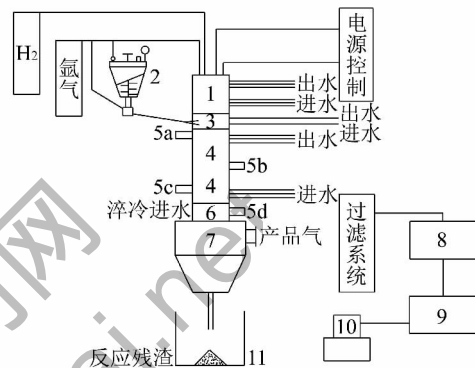


图 1 煤在等离子体中热解实验流程

- 1—供粉器; 2—等离子体发生器; 3—分布器; 4—反应器;
5—取样口; 6—喷淋器; 7—气液分离器; 8—取样泵;
9—气相色谱; 10—色谱工作站; 11—残渣过滤器

目前在采用等离子体法裂解煤制备乙炔的工艺中,等离子体电源控制系统广泛使用的电源是可控硅整流电源。这种电源有优良的陡降性能,同时还可以在较大范围内适应电弧的伏安特性,从而保证电弧工作点的稳定^[13-14]。

关于等离子体发生器,目前工业上大多选择直流电弧等离子体发生器。这种发生器的电极一般采用固定的双铜阳极和斑点式钨阴极,具有电流小,放电电场强度低,工作气氛可根据需要改变(H_2 , Ar, N_2),功率可在 30 ~ 50 kW 变化等特点。等离子体发生器的主要构成包括主阳极、辅助阳极和阴极。主阳极包括黄铜冷却外套和紫铜阳极两个部分,通常高度 31 mm,内径 13 mm。辅助阳极的组成有漏斗形约束通道和黄铜冷却外套,高度 51 mm,内径较小,只有 6 mm,冷却水可以从中间通过。阴极一般选择镶嵌钨阴极的紫铜棒,长度 28 mm,外径 16 mm^[13]。

反应器大多为管式结构。图 2 为反应器结构示意图。因为等离子体本身具有较高温度,所以在反应器内壁衬上石墨套,外壁套上水冷夹套^[13]。

反应结束以后,在内壁石墨套的不同部位有不同程度的结焦物,将其分别取出后进行称量、表征。然后,从取样系统的各个取样口将气体样品分别取出,并充入气囊,用色谱仪进行检测分析^[13]。

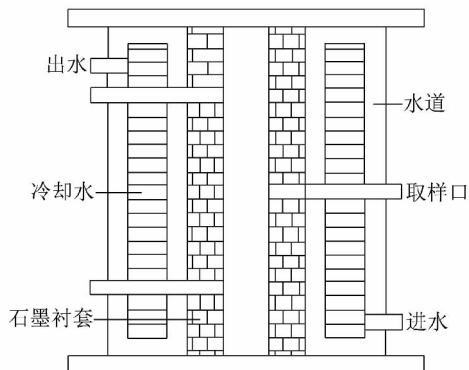


图2 反应器结构示意图

图3为供样器结构示意图。选择单螺旋杆供料器为进样供料系统^[13],载气选择氩气。煤粉在收到基样和烘干样之间选择一种。为保证高温生成的分子稳定,可阻止生成的乙炔继续分解,或者使一些活性物种进行初级复合后不再发生次级反应,实验中在等离子体反应器出口处采取了喷水急冷措施。

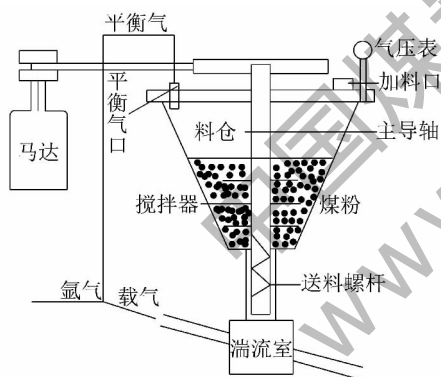


图3 供样器结构示意图

3 典型煤样对等离子体裂解制乙炔适宜度

等离子体裂解制乙炔新技术虽具有许多优点,但煤种对其影响也较大。乙炔的组成元素只有C, H,因此,煤中C, H元素在一定程度上影响着煤的

裂解以及乙炔的生成。其中, H/C 是影响乙炔收率的一个十分重要的因素。以往的研究者在探究过程中还发现乙炔的产率和煤的转化率会在一定范围内伴随着煤中挥发分比例的提高而有相应程度的提高^[15]。煤由热解转化为乙炔,不同煤种中氧含量不同,由于煤中的氧热解时很容易转化成CO,且CO的生成对乙炔的生成有抑制作用,所以影响乙炔产率的并不只有煤中挥发分的比例,还包括煤中氧含量。另外煤的结焦性也是影响热解过程的重要因素之一。若煤种在热解过程中产生胶质体,它们会黏附在管道上或反应器壁上,对反应的正常进行产生影响。总之,一般只有满足氧含量较低,化学性质较活泼,挥发分在25%~40%,结焦性较弱以及H/C比较高等条件的煤种才是适合用于等离子体裂解煤制乙炔的煤种^[16-17]。

5种不同地区典型煤种的工业分析见表1。由表1可知,霍州辛置煤的挥发分处于适宜煤种挥发分的范围内,H/C为5种典型煤中的最高者,并且有较低的氧含量,除此之外,水分与灰分也较低,所以霍州辛置煤较为适合等离子体裂解制乙炔。内蒙西部煤的特性较为均匀,有适宜的挥发分与较高的H/C,氧含量也较低,且内蒙西部煤有较为优异的反应活性,所以内蒙西部煤也比较适宜等离子体裂解制乙炔。陕西神府煤同样也有适宜的挥发分,同时其灰分与水分也较低,H/C与氧含量也较为适宜,所以陕西神府煤也较为适宜等离子体裂解制乙炔。山西阳泉煤的挥发分虽然未能达到适宜煤种挥发分的下限25%,但氧含量较低,为5.56%,这也是等离子体裂解制乙炔的一种好的性质。云南先锋煤的挥发分虽然超过了适宜煤种挥发分的上限40%,同时其氧含量、水分都比较高,但其H/C也是5种煤中除霍州辛置煤外最高的。因此,云南先锋煤应用在等离子体裂解制乙炔方面也有一定适宜性。从上述5个不同地区典型煤种的工业分析看,中国大部分煤种还是比较适宜于作为离子体热解煤制乙炔的原料。

表1 5种不同地区典型煤种工业分析

煤种	$V_{daf}/\%$	$A_d/\%$	$M_{ad}/\%$	$\omega(C)/\%$	$\omega(H)/\%$	$\omega(O)/\%$	H/C
山西阳泉煤	23.24	9.24	5.04	86.32	3.96	5.56	0.04588
内蒙西部煤	33.77	8.14	8.77	69.88	3.67	7.22	0.05251
陕西神府煤	33.03	7.28	5.71	80.04	3.68	9.87	0.04598
霍州辛置煤	33.61	3.52	1.01	88.58	5.45	5.48	0.06153
云南先锋煤	51.62	8.51	19.19	63.75	3.75	19.00	0.05882

另外,在具体考察煤种时要综合考虑多种因素,在适宜的挥发分范围内,选择 H/C 较低、氧含量较低、结焦性弱、反应性活泼的煤种作为等离子体裂解制乙炔的煤种。在考察煤种的挥发分与 H/C 时, H/C 不会随着物理操作的不同而改变,但挥发分会随物理操作的不同而受到影响。一般来说煤样的挥发分随着煤样粒径的减小而逐渐减小,这是由于在破碎的过程中,挥发分中一些小分子吸附在煤表面,这些小分子发生逸出导致的。

4 应用探索及展望

从 20 世纪 90 年代起,中国就开始了等离子体裂解煤制备乙炔的研究。到 20 世纪 90 年代中期,规模达到 600 kW 的等离子体裂解煤制乙炔装置在山西建成,不过由于结焦等一系列的原因未能继续开展下去。21 世纪初期,中国的新疆天业集团和俄罗斯科学院、中科院等离子体物理研究所以及复旦大学等多家单位和高校联合^[18-21],共同研究了等离子体裂解煤反应机理和煤质依赖性实验,并考察了多因素对煤高温快速热解过程影响,又从物质的分子结构入手,考察了煤粉特性对等离子体裂解煤过程产生的影响;同时研究了等离子体反应器物理和化学淬冷过程原理及能量综合利用;建立了等离子体裂解煤过程的跨尺度多相反应流动模型和三维数值模拟;最后选择利用氢等离子体裂解煤来制备乙炔,同时还建成了功率 2 MW 的中试装置。随后,新疆天业集团继续与各大高校联合,研究了当功率提高到 5 MW 时可能面临的一些关键技术,最终完成了规模达到 5 MW 大功率的工业规模级的装置建设,并且保证了该装置能够长时间连续稳定运行,整套技术跻身世界前列^[18]。清华大学与太原理工大学联合建立了用于等离子体法裂解煤制备乙炔的实验装置^[15],并开展了一系列实验研究,重点研究了煤的性质(包括煤的挥发分、灰分和粒度等)和工艺条件(等离子体输入功率和气氛、供粉速率和急冷方法等)对产品组成和乙炔产率的影响^[22-23],也取得了较好的成果。

国外对煤制乙炔等离子体裂解法的研究始于 20 世纪 60 年代英国 Sheffield 大学。在 20 世纪 80 年代,美国 AVCO 公司成功完成了功率约为 1 MW 的等离子体裂解煤装置的实验工作,选择使用水作为该装置的淬冷介质,最终乙炔在裂解气中的体积分数达到 12%,产率达到 35% 以上^[22]。随后,德国

Huels 公司与 DMT 公司合作建立了功率达 1.25 MW 的等离子体裂解煤反应器,并且其单位生产能耗为 14 ~ 16 kWh/kg^[24]。此后大量的研究主要集中在英国、美国、德国等。其中, H₂ 和氩等离子体是国外研究热等离子体裂解煤制备乙炔工艺技术的重点。

总体来说,当前国内外在利用等离子体裂解煤制备乙炔方面主要存在的问题是在大功率等离子体发生器设计、保证反应器高效输入和稳定供料、有效控制结焦及淬冷工序等方面需要进一步突破,另外,需要加强煤制乙炔等离子体裂解过程的机理研究,建立热等离子体条件下煤的热解和反应理论,开展多过程集成耦合和煤种混合研究,进行物料流和能量流优化,提高综合效益,使等离子体裂解煤制备乙炔技术更加完善。

参考文献:

- [1] 宋波. 浅议我国的溶解乙炔工业[J]. 现代化工, 1986, 6(6): 28-30.
- [2] 高建兵. 乙炔生产方法及技术进展[J]. 天然气化工, 2005, 30(1): 63-66.
- [3] 邵明福, 赵红连. 节能减排措施在乙炔工序中的应用[J]. 聚氯乙烯, 2009, 37(12): 44-46.
- [4] Wu C N, Chen J Q, Cheng Y. Thermodynamic analysis of coal pyrolysis to acetylene in hydrogen plasma reactor[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 823-830.
- [5] 陈家琦, 程易, 熊新阳, 等. 热等离子体裂解煤制乙炔的研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(3): 361-367.
- [6] 李晓丽. 电弧等离子体法催化裂解甲烷制备碳纳米管的实验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- [7] 王保伟, 许根慧, 刘昌俊. 等离子体技术在天然气化工中的应用[J]. 化工学报, 2001, 52(8): 659-665.
- [8] 邱介山. 等离子体在煤化工中的应用[J]. 煤炭转化, 1995, 18(2): 26-31.
- [9] 关有俊. 含碳物质的电弧等离子体热解研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
- [10] 马剑飞, 李海龙, 伏盛世. 等离子体裂解煤制乙炔的工程化进展[J]. 河南化工, 2010, 27(8): 26-28.
- [11] Yan B H, Xu P C, Jin Y, et al. Experimental study on coal pyrolysis to acetylene in thermal plasma reactors[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207/208(1): 109-116.

(下转第 109 页)

- [9] Elimelech M. Yale constructs forward osmosis desalination pilot plant [J]. *Membrane Technology* 2007, 2007(1): 7-8.
- [10] Tang W, How Y Ng. Concentration of brine by forward osmosis: Performance and influence of membrane structure [J]. *Desalination* 2008, 224(1-3): 143.
- [11] Martinetti C R, Childress A E, Cath T Y. High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science* 2009, 331(1-2): 31-39.
- [12] 陈安稳, 时翔云. 膜蒸馏过程的影响因素及其联合集成工艺研究进展 [J]. *工业水处理*, 2013, 33(2): 13-15.
- [13] 赵晶, 武春瑞, 吕晓龙. 膜蒸馏海水淡化过程研究: 三种膜蒸馏过程的比较 [J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(1): 83-89.
- [14] 吕晓龙. 聚偏氟乙烯中空纤维疏水膜及其初步应用 [J]. *化工环保* 2008, 28(5): 377-382.
- [15] 曾辉, 王永青. 减压膜蒸馏海水淡化实验研究 [J]. *化学工程* 2013, 41(5): 19-23.
- [16] 王军, 栾兆坤, 曲丹, 等. 疏水膜蒸馏浓缩技术用于 RO 浓水回用处理的研究 [J]. *中国给水排水*, 2007, 23(19): 1-5.
- [17] 孙项城, 王军, 候得印, 等. 膜蒸馏法浓缩反渗透浓水的试验研究 [J]. *中国给水排水*, 2011, 27(17): 22-30.
- [18] 安晓婵. PVDF 复合膜制备及其真空膜蒸馏过程研究 [D]. 邯郸: 河北工程大学 2012.
- [19] 唐娜, 陈明玉, 袁建军. 海水淡化浓盐水真空膜蒸馏研究 [J]. *膜科学与技术* 2007, 27(6): 93-96.
- [20] 李玖明, 朱海霖, 郭玉海, 等. 真空膜蒸馏处理垃圾渗沥液反渗透浓水的研究 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(7): 89-95.
- [21] 涂正环, 贺高红, 尹立云, 等. 减压膜蒸馏法咸水淡化的实验研究 [J]. *海湖盐与化工*, 2003, 32(5): 10-28.
- [22] 武春瑞, 刘东, 陈华艳, 等. PVDF 疏水中空纤维膜的膜蒸馏含盐废水处理性能研究 [J]. *功能材料* 2008, 39(12): 2018-2012.
- [23] 刘东, 武春瑞, 吕晓龙. 减压膜蒸馏法浓缩反渗透浓水试验研究 [J]. *水处理技术* 2009, 35(5): 60-63.
- [24] 朱宝库, 徐又一, 项慧, 等. 聚丙烯中空纤维微孔膜减压膜蒸馏 [J]. *膜科学与技术*, 1999, 19(5): 51-54.
- [25] 王车礼, 王军, 钟璟. 减压膜蒸馏浓缩 NaCl 溶液的实验研究 [J]. *海湖盐与化工* 2002, 32(2): 8-10.
- [26] 张建芳, 李玲. 减压膜蒸馏淡化处理盐水的实验研究 [J]. *精细石油化工进展* 2005, 6(3): 10-12.
- [27] 王宏涛. 真空膜蒸馏海水淡化实验研究 [D]. 天津: 天津大学 2008.
- [28] 陈利, 沈江南, 阮慧敏. 真空膜蒸馏浓缩反渗透浓盐水的工艺研究 [J]. *过滤与分离* 2009, 19(3): 45-45, 21.
- [29] 徐丽. 疏水微孔膜的制备及其在膜蒸馏中的应用 [D]. 杭州: 浙江大学 2007.
- [30] 王许云. PVDF 疏水膜制备及膜蒸馏集成技术研究 [D]. 杭州: 浙江大学 2008.
- [31] 张琳. PVDF 平板疏水膜的制备及其应用 [D]. 南昌: 南昌大学 2012.

(上接第 73 页)

- [12] 吕永康, 庞先勇, 谢克昌, 等. 煤的等离子体转化 [M]. 北京: 化学工业出版社 2011.
- [13] 赵建斌. 煤在直流电弧等离子体中热解过程研究 [D]. 太原: 太原理工大学 2003.
- [14] 田玉龙. 电弧等离子体裂解甲烷制乙炔的研究 [D]. 太原: 太原理工大学 2007.
- [15] 郭伟, 鲍卫仁, 曹青, 等. 等离子体热解煤制乙炔工程化过程中的关键问题 [J]. *煤化工* 2006(5): 25-28.
- [16] Yan B H, Cheng Y, Jin Y, et al. Analysis of particle heating and devolatilization during rapid coal pyrolysis in a thermal plasma reactor [J]. *Fuel Processing Technology* 2012(100): 1-10.
- [17] 鲍卫仁. 煤基原料等离子体转化合成的基础研究 [D]. 太原: 太原理工大学 2010.
- [18] 熊新阳, 唐复兴, 周延红, 等. 等离子体裂解煤制乙炔技术的研究进展 [J]. *聚氯乙烯* 2012, 40(6): 13-19.
- [19] 方世东, 孟月东, 舒兴胜, 等. 氢等离子体裂解煤制乙炔的研究进展 [J]. *煤炭燃烧* 2009, 15(5): 60-70.
- [20] Li M D, Fan Y S, Dai B, et al. Study on mechanism of C-H radicals' recombination into Acetylene in the process of coal pyrolysis in hydrogen plasma [J]. *Thin Solid Films* 2001, 390(1-2): 170-174.
- [21] 张立鹏, 孟月东, 舒兴胜, 等. 裂解煤制乙炔的热等离子体发生器概述 [J]. *煤炭燃烧*, 2009, 15(1): 85-88.
- [22] 吴昌宁, 颜彬航, 章莉, 等. 热等离子体裂解煤一步法制乙炔关键技术及过程经济性分析 [J]. *化工学报*, 2010, 61(7): 1636-1644.
- [23] 田原宇, 黄伟, 鲍为仁, 等. 煤等离子体热解制乙炔工艺的探讨 [J]. *现代化工* 2002, 22(2): 7-10.
- [24] Shen B X, Wu Y Q, Gao J H, et al. Study on the acetylene making by coal plasma pyrolysis [J]. *Coal Conversion*, 1994, 17(4): 67-71.