

电石炉尾气生产化工产品的研究

刘宏建

(河南煤业化工集团研究院有限责任公司,河南 郑州 450046)

摘要:中国每年产生电石炉尾气 35 亿 m^3 ,目前利用集中在锅炉燃烧、烧石灰、焦炭烘干、发电等,这些都是利用电石炉尾气的燃烧热,是一种低端利用。为了解决电石炉尾气污染环境及利用效率低等问题,根据电石炉尾气的主要成分为 CO,提出了将电石炉尾气经净化,并经变换等化学反应后生产醋酸、甲酸、光气、合成氨、脂肪醇、甲醇、天然气、乙二醇等化工产品。结果表明:利用电石炉尾气生产化工产品技术可行,经济效益显著,环境效益巨大,尤其是将电石炉尾气的综合利用与现有煤化工相结合,用电石炉尾气替代一部分合成气,电石炉尾气的利用价值将得到大幅提升,利用电石炉尾气生产化工产品可节省煤炭资源,减少大量的 CO₂ 排放,实现经济效益和环境效益的协同发展。

关键词:电石炉尾气;醋酸;甲酸;天然气;乙二醇

中图分类号:TQ161

文献标识码:B

文章编号:1006-6772(2012)03-0096-04

Utilization of calcium carbide furnace exhaust for production of chemical products

LIU Hong-jian

(Research Institute of Henan Coal and Chemical Industry Group Co., Ltd., Zhengzhou 450046, China)

Abstract: Calcium carbide furnaces produce as large as 3.5 billion stere exhaust in China, which are mainly used in boiler combustion, calcined lime production, coke drying and power generation. The efficiency of those utilization methods is extremely low because only combustion heat can be used. The major component of exhaust is carbon monoxide. In order to make better use of exhaust, the initial exhaust is treated through impurity removal process, then the treated exhaust is used to produce acetic acid, formic acid, phosgene, ammonia, fatty alcohol, methanol, natural gas, ethylene glycol and so on. The results show that this process is feasible in technical aspect and it also has obvious economic and environmental benefits. Once this process is applied in coal chemical industry, the exhaust utilization efficiency would be dramatically improved, because some kinds of synthesis gas can be replaced by exhaust. That means not so much coal resources would be consumed and carbon dioxide emission would largely decrease. This research also provides basis for the synergetic development of environment and economy.

Key words: calcium carbide furnace exhaust; acetic acid; formic acid; natural gas; ethylene glycol

据统计,2011年,中国电石的现有装置能力约为2500万吨,与2010年产能基本持平,2011年中国电石总产量达1750万吨,较2010年全年产量增长了近20%左右。随着石油可开采量的减少及价格的上升,国内电石的产量还有进一步增加的趋势。国内成功研制国际先进的大型密闭式电石炉,并已在

国内推广,电石生产的自动化水平和机械化程度不断提高,生产过程中的人工操作大量减少,能耗和物耗呈不断下降趋势。国内密闭式电石炉的数量已由2005年的不足10%,提高到2011年的50%。随着国家对节能减排的要求越来越高,密闭电石炉的数量会进一步增加,最终将淘汰内燃式电石炉。

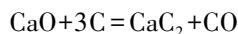
收稿日期:2012-03-20 责任编辑:孙淑君

作者简介:刘宏建(1968—)男,黑龙江依兰人,高级工程师,1991年毕业于齐齐哈尔轻工学院,现主要从事煤化工生产技术工作。

引用格式:刘宏建.电石炉尾气生产化工产品的研究[J].洁净煤技术,2012,18(3):96-99.

在电石产能严重过剩的情况下,如何降低生产成本,对电石生产企业的生存和发展尤为重要。

电石尾气的主要成分为 CO,反应式为



密闭电石炉每生产 1 t 电石产生电石炉尾气约 400 m³,电石炉尾气的发热量为 11.72 ~ 12.56 MJ/m³,电石炉尾气的组成如下^[1]:

$\varphi(\text{CO}) / \%$	70 ~ 90
$\varphi(\text{H}_2) / \%$	2.0 ~ 5.0
$\varphi(\text{CO}_2) / \%$	1.0 ~ 3.0
$\varphi(\text{O}_2) / \%$	0.2 ~ 1.0
$\varphi(\text{N}_2) / \%$	2.0 ~ 5.0
$\rho(\text{尘}) / (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$	80 ~ 150

以 2011 年为例,共生产电石炉尾气 1750 万 t × 400 m³/t ÷ 2 = 35 亿 m³,随着产量的提高和密闭电石炉数量的进一步提升,电石炉尾气的产量还会稳步大幅提高,所以利用好电石炉气对电石行业的节能减排及进一步降低成本意义重大。

1 电石炉尾气的利用情况

目前,电石炉尾气的利用主要有锅炉中燃烧、烧石灰、焦炭烘干、发电等方面,这些都是利用电石炉气的燃烧热。所有这些用途完全可以用煤加热,原煤的发热量以 20.943 MJ/kg 计,如果电石炉尾气的发热量按 12.14 MJ/m³ 计,那么 1 m³ 电石炉尾气仅相当于 0.56 kg 的原煤,现在电石的生产多在煤炭资源相对丰富的地区,煤炭的价格相对较低,如果按 400 元/t 计算,1 m³ 电石炉尾气的价值为 0.23 元,因此对电石炉尾气的发热量利用是一种低端利用。在化学工业中 CO 气体可用来生产许多高附加值的化工产品,本文对利用电石炉尾气生产高附加值化工产品进行初步探讨。

2 利用电石炉尾气生产化工产品

近年来随着国际油价和天然气价格的逐渐走高,煤制化工产品在中国受到越来越多的青睐,而煤制化工产品,多数都要先进行煤制气,煤制气的主要成分是 CO。所以从理论上讲,只要是煤制气能生产的化工产品,都可以用电石炉尾气生产。煤制合成气的成本在 1.0 元/m³ 左右,如果用电石炉尾气替代一部分合成气,电石炉尾气的价值将得到大幅提升。

2.1 电石炉尾气中的 CO 生产化工产品

电石炉尾气中 CO 含量达 70% ~ 90%,所以可

以成为生产 CO 的很好原料,CO 可以生产醋酸等化工产品,电石炉尾气生产 CO 流程如图 1 所示。

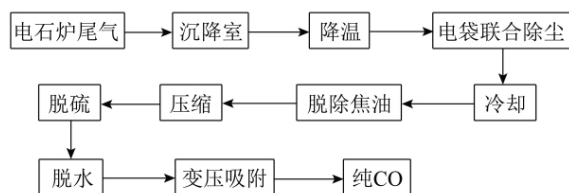
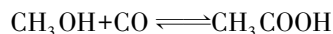


图 1 电石炉尾气生产 CO 工艺流程

电石炉尾气先经沉降室,除去大颗粒粉尘后,进入副产蒸汽的废锅内,温度降至 220 °C,经电袋联合除尘,除尘效率可达 99.9%,进入冷却器内,用循环水冷却到 40 °C,再通过电除焦油器,脱除焦油。经压缩机压缩到用户所需要的压力,输送到脱硫塔内,脱硫塔采用水解催化剂加活性炭,将硫含量降至 10⁻⁷ 以下。脱硫后的电石炉尾气进入脱水塔,通过分子筛将电石炉尾气中的水分脱到 10⁻⁵ 以下。最后电石炉尾气进入变压吸附装置,脱除 N₂、H₂、CO₂ 等气体,最终得到 99% 的符合用户要求的 CO 气体^[2]。

(1) 生产醋酸

醋酸是重要的有机化工产品,衍生物达数百种。醋酸主要用于合成醋酸乙烯、对苯二甲酸、醋酸纤维、醋酸酯和醋酐等,是合成纤维、胶粘剂、医药和农药的重要原料。目前醋酸工业生产技术主要有甲醇羰基合成法、乙醛氧化法、正丁烷氧化法,其中乙醛氧化法又分为乙烯氧化法、乙炔法和乙醇氧化法,而以乙烯氧化法为主。当前世界 80% 以上的醋酸生产采用甲醇羰基化法,乙醛氧化法 15%,其余为丁烷氧化法,但是随着羰基化工艺发展,乙醛氧化法的数量逐渐减小。甲醇羰基合成法的反应式如下



2011 年,全国醋酸的产量达 424.89 万 t,同比增长 10.79%,以甲醇羰基合成法为主。其中 CO 的来源多为煤气化,完全可以用电石炉尾气生产 CO 制醋酸,与煤气化生产的 CO 相同,要对电石炉尾气生产的 CO 进行脱氧,采用大连化学物理研究所的 PEEROA 型高效脱氧剂脱氧,将氧含量降到 10⁻⁵ 以下。1.5 t 电石所产生的电石炉尾气,可以生产 1 t 醋酸所需要的 CO,对降低醋酸生产成本有积极意义。

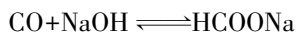
(2) 生产光气

光气是重要的有机中间体,是农药、医药、高分子材料的重要资源,下游产品市场前景非常广阔。光气的工业生产方法采用 CO 和 Cl₂ 反应,反应式为

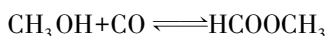
$\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$, 催化剂为活性炭, 反应温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。反应为强放热, 要及时移出反应热。但光气为剧毒气体, 国家对生产进行严格准入管理, 新加入的企业很难获批。截止 2011 年底, 国内光气生产企业共有 48 家, 总生产能力约 150 万 t/a, 产量约 130 万 t/a。

(3) 生产甲酸

甲酸是基本有机化工原料, 用于医药、农药、化学工业和橡胶等。中国从 1989 年开始生产甲酸, 装置总生产能力约 35 万 t/a, 采用甲酸钠法工艺和甲酸甲酯水解工艺。甲酸钠法是 CO 和 25% NaOH 溶液, 在 $160\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 和 2.0 MPa 压力下反应, 生成甲酸钠, 然后甲酸钠和硫酸反应生成甲酸, 反应物精馏即得成品。反应式如下



甲酸甲酯水解工艺为在 $70\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 、4.0 MPa, 甲醇钠的作用下, 甲醇和 CO 反应生成甲酸甲酯, 水解甲酸甲酯得到甲酸。反应式如下



2 种方法都需要 CO, 可以利用电石炉尾气, 因地制宜建一套甲酸生产装置, 降低甲酸的生产成本, 提高甲酸产品的竞争力。

2.2 电石炉尾气生产工业 H_2 及其它化工产品

H_2 是重要的工业原料和特种气体, 在石油化工、冶金、食品、电子、精细化工、航空航天等方面应用广泛。利用电石炉尾气制工业 H_2 的流程如图 2 所示。

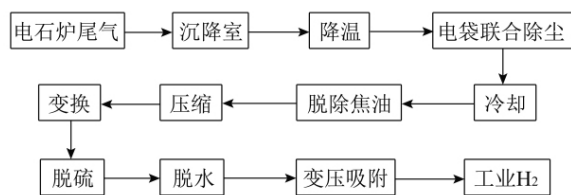


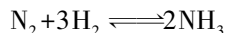
图2 电石炉尾气生产工业 H_2 工艺流程

电石炉尾气经压缩后进入变换装置, CO 和水蒸汽反应, 生成 H_2 和 CO_2 , 变换一般分两步进行, 第一步是高温变换, 使大部分 CO 转变为 CO_2 和 H_2 ; 第二步是低温变换, 将 CO 含量降至 0.3% 左右。变换产物经脱硫和脱水后, 经变压吸附脱除 CO_2 等, 制得工业用 H_2 , 纯度可以达到 99.999%。

(1) 合成氨

氨主要用于制造氮肥和复合肥料, 氨也是重要

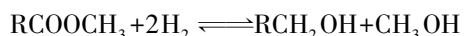
的工业原料, 硝酸、含氮的无机盐及有机中间体、聚氨酯、聚酰胺纤维和丁腈橡胶等都需直接以氨为原料。2011 年, 全国合成氨的产量达 5068.97 万 t, 同比增长 6.02%。氨合成是将纯净的 H_2 和 N_2 (体积比为 3:1) 混合气, 在 $450\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\sim 50\text{ MPa}$ 压力, 在催化剂的作用下合成氨。由于反应后气体中氨含量不高, 一般只有 10%~20%, 故采用未反应 H_2 和 N_2 循环的流程。氨合成反应式如下



每生产 1 t 氨需 2000 m^3 H_2 , 中国合成氨绝大部分采用煤制气, 一年 5000 多万 t 的合成氨产量, 需要的煤炭资源是巨大的。如果能用电石炉尾气替代一部分煤制气, 可以节省煤炭资源, 减少大量 CO_2 排放。

(2) 天然脂肪醇

天然脂肪醇是表面活性剂和塑料增塑剂等精细化工的基础原料, 用于化工、石油、纺织、塑料、日用化工等行业。天然脂肪醇是以椰子油、棕榈油、棕榈仁油或动物油为主要原料生产, 将椰子油、棕榈油、棕榈仁油或动物油等, 以油酸锌为催化剂, 与过量甲醇反应生成脂肪酸甲酯。脂肪酸甲酯再 $200\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $20\sim 30\text{ MPa}$ 压力下, 以 CuO 为催化剂与 H_2 反应, 反应式如下



加氢产物经减压精馏得到纯品。新建的天然脂肪醇厂可以建在电石厂附近, 利用电石炉尾气制氢, 获得廉价的氢源, 提高天然脂肪醇产品的竞争力。

2.3 利用电石炉尾气制合成气并生产化工产品

合成气是以 CO 和 H_2 为主要组分, 是化工原料的一种原料气。中国每年生产甲醇和甲烷等产品需要大量的合成气, 这些合成气可以利用电石炉尾气生产, 生产流程如图 3 所示。

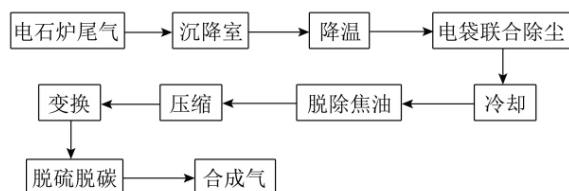
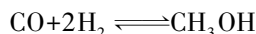


图3 电石炉尾气生产合成气工艺流程

通过压缩的电石炉尾气进入变换装置, 通过 CO 和水蒸汽的变换反应, 把 H_2 和 CO 调整到合适的比例, 从变换出来的尾气进入脱硫脱碳装置, 脱除硫化物和 CO_2 , 制得符合要求的合成气。

(1) 甲醇

甲醇是一种重要的化工原料和清洁燃料,用于制造甲醛、二甲醚、烯烃和甲醇汽油等。2011年甲醇产能达到4800万t,产量达到2026万t。中国为富煤、少气、贫油的国家,甲醇大部分由煤制合成气生产,CO和H₂在200~230℃,5~30MPa的压力下反应生成甲醇,反应式如下



因此完全可以在有条件的地方用电石炉尾气生产甲醇,可以节省大量的煤炭资源。

(2) 天然气

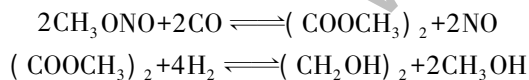
天然气是一种主要由甲烷组成的气态化石燃料。中国正在建设和计划建设的煤制天然气有200亿m³/a,需要的合成气量是巨大的。CO和H₂在300~750℃,2.5~4.5MPa压力下^[3],在催化剂作用下进行反应,反应式如下



如果能在电石厂集中的地方,把电石炉尾气集中收集并处理,可以作为煤制天然气的一部分气源,是一件利国利民利企的好事。

(3) 乙二醇

2011年国内乙二醇产量为300万t左右,进口量为727万t,几乎全部由环氧乙烷直接水合法制得。目前,在建和已经建成的煤制乙二醇有200万t,计划建设的煤制乙二醇项目超过200万t,煤制乙二醇,要先生产草酸二甲酯,草酸二甲酯加氢生产乙二醇。草酸二甲酯由亚硝酸甲酯和CO反应制得,以上两步反应式如下



理论上每生产1t乙二醇需要723m³CO,需要1450m³H₂,如果所有煤制乙二醇的CO和H₂,全部

由电石炉尾气生产,则所有电石炉所产生的尾气可以全部利用,对提高煤制乙二醇的竞争力大有好处,尤其计划建设的煤制乙二醇项目,应考虑采用电石炉尾气生产。在草酸酯的合成中为了消除H₂对CO偶联反应的影响^[4],还要对电石炉尾气生产的CO进行脱氢,使用专用的脱氢剂,将氢脱到10⁻⁴以下。

3 结 语

中国电石产量巨大,生产的电石炉尾气是一种宝贵的资源,目前对电石炉尾气的利用是较低附加值的利用。为提高电石炉尾气的利用价值,利用电石炉尾气作为化工原料生产高附加值的化工产品,是未来的发展趋势。电石生产企业和煤化工企业,应对此进行深入研究并进行工程实施,从理论上讲,只要是煤化工能生产的化工产品,都可以由电石炉尾气来生产。将电石炉尾气转变为化工产品,发展循环经济,提高资源的利用率,既可节省煤炭资源,又可减少大量的CO₂排放,实现经济效益和环境效益的协同发展。

参考文献:

- [1] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 高恒, 张爱民, 刘宏建, 等. 利用电石炉尾气制备醋酸的工艺方法[P]. 中国专利: ZL200910064084.4, 2011-11-02.
- [3] 左玉帮, 刘永健, 李江涛, 等. 合成气甲烷化制替代天然气热力学分析[J]. 化学工业与工程, 2011, 28(6): 47-53.
- [4] 孟凡东, 许根慧, 杜葩, 等. 氢气存在下一氧化碳偶联反应的化学和性能[J]. 燃料化学学报, 2002, 30(6): 573-576.
- [4] 朱宇龙, 陆涛, 青俊. 小型燃煤蒸汽锅炉节能技术分析[J]. 节能技术, 2010, 28(11): 569-572.
- [5] 谢继东. 中国节能产业的发展与机遇[J]. 洁净煤技术, 2010, 16(1): 8-11.
- [6] 谢继东, 姜英, 徐振刚. 一站服务型节能管理方法探讨[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(1): 91-93.
- [7] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
- [8] 廖建. 工业锅炉蒸汽系统节能的有效途径[J]. 节能与环保, 2011(9): 52-54.

(上接第95页)

参考文献:

- [1] 冯俊凯, 沈幼庭. 锅炉原理与设计[M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [2] 张清林. 提高中国燃煤工业锅炉运行效率及节能措施研究[J]. 洁净煤技术, 2005, 11(2): 5-10.
- [3] 王军, 张传聚, 张春岚. 链条炉运行调整对锅炉节能效果影响分析[J]. 洁净煤技术, 2007, 13(1): 47-49.