



中华人民共和国国家标准

GB/T 38927—2020

焦炉煤气制取甲醇技术规范

Technical specification for producing methanol from coke-oven gas

2020-06-02 发布

2020-12-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言	I
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 技术原理	2
5 工艺流程	2
6 工艺要求	2
7 资源循环利用与环保要求	5
8 取样和检测要求	6

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国产品回收利用基础与管理标准化技术委员会(SAC/TC 415)提出并归口。

本标准起草单位:中国标准化研究院、宝泰隆新材料股份有限公司、黑龙江科技大学、山东省标准化研究院、山东铁雄新沙能源有限公司、天能电池集团股份有限公司。

本标准主要起草人:杨朔、王秀腾、熊楚安、张丽、林翎、付允、孙玉亭、刘春霞、宫振宇、高彦鑫、朱艺、高东峰、金晨红、刘艳平、曹寅亮、吴盛海。



焦炉煤气制取甲醇技术规范

1 范围

本标准规定了利用焦炉煤气为原料制取甲醇过程工艺要求,以及资源利用和环保方面的要求。
本标准适用于炼焦行业循环产业链改造中以焦炉煤气为原料制取甲醇项目的新建、改建及管理。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 338—2011 工业用甲醇

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB 6222 工业企业煤气安全规程

GB/T 11062 天然气 发热量、密度、相对密度和沃泊指数的计算方法

GB/T 12208 人工煤气组分与杂质含量测定方法

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB 16171 炼焦化学工业污染物排放标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

GB/T 28901 焦炉煤气组分气相色谱分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

焦炉煤气 **coke-oven gas**

炼焦过程中炼焦煤经高温干馏产生的气态可燃气副产物。

3.2

化产回收 **chemical recovery of coke-oven gas**

通过物理、化学手段,去除焦炉煤气中的水蒸气、焦油蒸汽,粗苯、氨(NH₃)、硫化氢(H₂S),氰化物等杂质,产生净煤气的过程。

3.3

甲烷转化 **methane conversion**

将焦炉煤气中的甲烷转化为一氧化碳、二氧化碳和氢气,使其满足甲醇合成所需气体组分要求的过程。

3.4

甲醇合成 **methanol synthesis**

甲醇合成气中的一氧化碳、二氧化碳和氢气在合成塔内催化剂作用下反应产生粗甲醇的过程。

4 技术原理

焦炉煤气中含有 25%~28% 的甲烷,将焦炉煤气中的甲烷转化为氢气、一氧化碳后,与焦炉煤气原含有的一氧化碳、氢气、二氧化碳混合并达到一定的压力和温度条件,并在催化剂作用下合成为粗甲醇,再对粗甲醇进行精制达到甲醇的质量要求。

5 工艺流程

焦炉煤气制甲醇工艺过程主要包括冷却、净化、化产回收、精脱硫、甲烷转化、甲醇合成、精馏等环节,工艺流程、过程产物、副产物及相关排放物如图 1 所示。生产过程中安全要求应按 GB 6222 的规定执行。

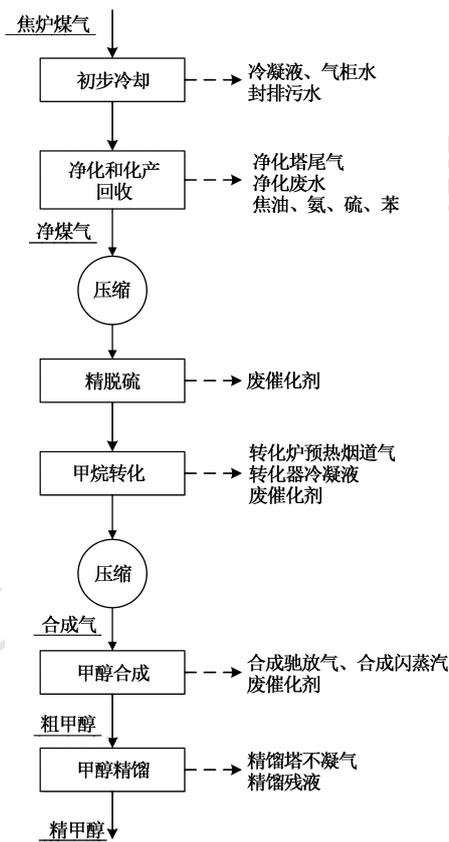


图 1 焦炉煤气制甲醇工艺流程

6 工艺要求

6.1 焦炉煤气冷却、净化与化产回收

6.1.1 焦炉煤气的组成

焦化过程产生的未经处理的焦炉煤气的典型组成如表 1 所示。

表 1 典型焦炉煤气的成分及其体积分数

成分	氢气	一氧化碳	二氧化碳	氮气	甲烷	苯族烃 ($C_n H_m$)	氧气
体积分数/%	55~59	6~8.5	1.5~2.5	3~3.5	24~26	2~2.5	0.3~0.8

未经处理的焦炉煤气的逸出的温度为 650 °C~750 °C,并且含有水蒸气、氰化物、硫化物、氨、焦油及苯等各种杂质,含量见表 2。经过冷却、净化和化产回收等过程,未经处理的焦炉煤气将转化为净煤气。

表 2 焦炉煤气中的杂质及其含量

杂质	水蒸气	焦油气	粗苯	硫化氢	氨	萘($C_{10} H_8$)	氰化物	吡啶盐基	其他
组成 g/m ³	250~450	80~120	6~30	2~2.5	8~12	10	1.0~2.5	0.4~0.6	2~2.5

6.1.2 焦炉煤气的冷凝与冷却

焦炉煤气的冷凝与冷却分两步进行,且过程应符合以下要求:

- 第一步是在集气管及桥管中用大量循环氨水喷洒,使煤气冷却到 80 °C~90 °C,第二步是在煤气初冷器中冷却到 21 °C~22 °C。
- 焦炉煤气第一步在集气管冷却宜采用 72 °C~78 °C 的循环氨水。对单集气管焦炉,1 t 干煤产生的煤气所需循环氨水量不应高于 5 m³;对双集气管焦炉,1 t 干煤产生的煤气所需循环氨水量不应高于 6 m³。
- 焦炉煤气第二步宜采用横管式初冷器,冷凝液温度应低于 18 °C,循环液温度不得高于 32 °C,横管初冷器阻力应不高于 1 000 Pa。

6.1.3 焦炉煤气的净化与化产回收

6.1.3.1 水蒸气在冷凝过程中去除。

6.1.3.2 焦油雾宜采用电捕焦油器进行去除。电捕焦油器绝缘箱底部应充入压力高于煤气压力的氮气作为保护气,绝缘箱温度应保持在 90 °C~110 °C。煤气在管式电捕焦油沉淀管内流速宜为 1.5 m/s,含氧量应控制在 1.5% 以下。经过电捕焦油器后,焦炉煤气中的焦油含量不得高于 20 mg/m³。

6.1.3.3 焦炉煤气中的氨宜采用喷淋式饱和器回收并生产硫酸铵。喷淋式饱和器正常操作时酸度保持在 3%~4%,温度控制在 50 °C~55 °C。脱氨后,焦炉煤气中氨的含量不得高于 30 mg/m³。

6.1.3.4 焦炉煤气中的粗苯宜在吸收塔内通过洗油吸收,循环洗油量宜按 1 m³ 焦炉煤气对应 1.6 L~1.8 L 洗油计。经过洗油吸收后,焦炉煤气中粗苯的含量应少于 4 g/m³。吸收塔排出的洗油送至脱苯蒸馏装置中提取粗苯,粗苯 180 °C 前馏出量(即回收率)应达到 93%~95%。脱苯后的洗油经冷却后重新送至吸收塔循环使用。

6.1.3.5 焦炉煤气中硫化氢可采用栲胶法和含硫酸亚铁复合催化剂(HPF 法)去除:

- 采用栲胶法处理低硫焦炉煤气时,宜采用总碱度为 0.4 mol/L~0.5 mol/L 的溶液。处理高硫焦炉煤气时,宜采用总碱度为 0.75 mol/L~0.85 mol/L 的溶液。硫化氢的吸收与脱硫剂再生温度宜控制在 30 °C~40 °C。
- 采用 HPF 法脱硫时,煤气温度宜控制在 28 °C~30 °C,脱硫液温度应控制在 30 °C~35 °C,煤气中氨含量应大于 3 g/m³,焦油含量小于 50 mg/m³,萘含量小于 0.5 g/m³。运行过程中,塔

内脱硫液中游离氨含量应高于 5 g/L。

6.1.4 净煤气杂质含量要求

焦炉煤气经冷却、净化后的净煤气回收入气柜。净煤气中的杂质含量要求见表 3，热值宜为 $(17\ 600 \pm 418) \text{kJ/m}^3$ 。

表 3 净煤气杂质含量要求

种类	硫化氢 mg/m^3	有机硫 mg/m^3	氰化物 mg/m^3	焦油 mg/m^3	苯族 g/m^3	氨 mg/m^3
含量	≤ 20	≤ 400	≤ 100	≤ 20	≤ 4.0	≤ 30

6.2 精脱硫

净煤气精脱硫应依据气体组成和工艺情况选择合适的方法，几种常用的精脱硫方法及其使用条件见表 4。经精脱硫后，净煤气中硫化物含量应小于 0.1mg/m^3 。

表 4 精脱硫方法及其使用条件

方法	活性炭	氧化铁(Fe_2O_3)	铁(钴)钼加氢	氧化锌(ZnO)	氧化锰(MnO)
可除去的硫化物种类	硫化氢、硫氧化碳(COS)、硫醇类化合物(RSH)	硫化氢、二硫化碳(CS_2)、硫氧化碳、硫醇类化合物	噻吩($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$)、二硫化碳、硫氧化碳、硫醇类化合物	硫化氢、二硫化碳、硫氧化碳、硫醇类化合物	硫化氢、二硫化碳、硫氧化碳、硫醇类化合物
出口总硫/ (cm^3/m^3)	1	1	1	3	0.1~0.2
脱硫温度/ $^\circ\text{C}$	340~400	常温	350~450	400	350~400
操作压力/ MPa	0~3.0	0~0.3	0.7~7.0	0~2.0	0~5.0
空速/ h^{-1}		400	500~1 500	1 000	400
硫容量/%	2		转化为硫化氢	10~14	15~25
脱硫剂处理	过热蒸汽再生	硫化氢溶液或过热蒸汽再生	析炭再生	不再生	不再生
杂质影响	水蒸气	烃类	一氧化碳、二氧化碳	一氧化碳	水蒸气

6.3 甲烷转化

净煤气的甲烷转化过程应符合下列要求：

- 净煤气与蒸汽混合气在投氧前应加热到 $610\ ^\circ\text{C} \sim 660\ ^\circ\text{C}$ 后进入转化炉。转化炉出口温度应控制在 $(960 \pm 10)^\circ\text{C}$ 。
- 进入转化炉的蒸汽量与净煤气量的比例(转化水气比)应大于 0.9。蒸汽含盐量应小于 3mg/m^3 。
- 转化工段出口的甲烷含量(体积分数)应控制在 0.6% 以下。

6.4 甲醇合成

净煤气经甲醇转化后进一步压缩提升压力至 5.9 MPa，进入甲醇合成工段。甲醇合成过程宜按下

列参数进行：

- a) 合成催化剂使用初期,合成气中甲烷和氮气等不参与甲醇合成反应的惰性气体含量宜在 20%~25%。催化剂使用后期,合成气中惰性气体含量宜控制在 15%~20%。
- b) 合成塔内压力升降速度宜控制在 0.4 MPa/min 以内。
- c) 甲醇合成应结合催化剂床层情况和生产任务要求,合理确定合成气的循环量以及气体空速。

注：气体空速是指单位内时间通过单位体积催化剂的气体的体积,单位为 $\text{m}^3(\text{气体})/[\text{m}^3(\text{催化剂}) \cdot \text{h}]$ 。

6.5 甲醇精馏

甲醇合成后得到的粗甲醇经精馏后获得的精甲醇产品应满足 GB/T 338—2011 中工业用甲醇一等品要求。

7 资源循环利用与环保要求

7.1 焦炉煤气制甲醇过程中主要的产物、副产物及排放物产生以及利用和处理方式见表 5。

表 5 焦炉煤气制甲醇主要产物、副产物及排放物的产生与处理

产物	名称	工序	产生或排放状态	主成分	循环利用及处理方式
主产物	精甲醇	甲醇精馏	连续	甲醇(CH_3OH)	回收
副产物	氨	净化和化产回收	连续	氨	回收,生产硫铵
	硫	净化和化产回收	连续	二氧化硫	回收,生产硫铵
	苯	净化和化产回收	连续	苯	回收,生产粗苯
	甲醇闪蒸汽	甲醇合成	连续	氢气	回收或冷却后送火炬系统,不得就地放空
				一氧化碳	
				甲烷	
	甲醇				
合成弛放气	甲醇合成	间断	氢气	(1)回收,经过变压吸附等方式获得的氢气可用于煤焦油加氢过程 (2)热值利用	
甲醇精馏不凝气	甲醇精馏	连续	二氧化碳	回收或冷却后送火炬系统,不得就地放空	
			一氧化碳		
			甲醇		
			二甲醚		
			氢气		
甲烷					
排放物	气柜冷凝液	焦炉气冷却	间断	氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)	汇入厂内污水处理系统进行集中处理
				化学需氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)	
	净化塔尾气	净化和化产回收	连续	硫化氢	硫回收后送锅炉掺烧
煤焦油	净化和化产回收	连续	多环和杂环芳烃等	按照危险废物进行贮存和管理	

表 5 (续)

产物	名称	工序	产生或排放状态	主成分	循环利用及处理方式
排放物	净化废水 ^a	净化和化产回收	连续	氨氮	汇入厂内污水处理系统进行集中处理
				COD	
				氰化物	
	脱硫废催化剂	精脱硫	间断	氧化铁、氧化锌等	按照危险废物进行贮存和管理
	转化炉烟气	甲烷转化	连续	二氧化碳、水等	直排
	转化器冷凝液	甲烷转化	连续	盐	汇入厂内污水处理系统进行集中处理
	转化废催化剂	甲烷转化	间断	氧化镍(NiO)、氧化铝(Al ₂ O ₃)等	按照危险废物进行贮存和管理
合成废催化剂	甲醇合成	间断	铜、铝氧化物	按照危险废物进行贮存和管理	
精馏残液 ^b	甲醇精馏	连续	氨氮	汇入厂内污水处理系统进行集中处理	
			COD		
^a 焦油、氨、硫、苯回收后的废水。 ^b 甲醇回收后的残液。					

7.2 除表 5 之外,焦炉煤气制甲醇生产过程中产生的其他废物,应优先回收利用。无法利用的工业固体废物应交由具有相应利用处置能力的单位进行利用处置,属于危险废物的应符合危险废物管理有关要求。危险废物的鉴别按照 GB 5085.7 执行。

7.3 焦炉煤气制甲醇生产过程及相关设备的水封溢流水应排至污水处理系统集中处理。

7.4 焦炉煤气制甲醇生产过程中污染物排放按 GB 16171 执行。一般工业固体废物贮存以及处置场污染控制按 GB 18599 执行。危险废物贮存污染控制按 GB 18597 执行。

7.5 环境噪声排放标准应符合 GB 12348 相关要求。

8 取样和检测要求

8.1 气体取样方法

焦炉煤气制甲醇过程中气体样品取样均采用正压取样法,全分析取样容器为球囊取样袋,硫化氢取样为吸收瓶。净煤气采样点设置在净化和化产回收工段出口处,合成气采样点在甲醇合成工段入口处。

8.2 气体成分测定

焦炉煤气和合成气样品中氢气、氮气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、苯族烃等组分的体积分数按 GB/T 28901 规定的方法测定。净煤气中硫化氢、焦油、萘等杂质的含量的测定按 GB/T 12208 规定的方法执行。净煤气中硫化氢、焦油、萘、苯和氨气的含量每三日检验一次。精脱硫工段出口硫化氢的含量需每日检验一次。

8.3 热值的测定

净煤气样品的热值按 GB/T 11062 的规定进行测定,每周检测一次。

8.4 气体压力测定

气体压力通过仪表检测获得。
