

# 炉煤气“补碳”制甲醇可行性论证

范泽育, 田永淑, 李爱军

(河北理工大学化工学院, 河北唐山 063009)

**摘要:** 由于焦炉煤气氢碳比高于甲醇合成的理想比例, 使生产规模受到限制。大量过剩氢存在于弛放气中, 降低了氢资源的利用率。采用氢碳摩尔比低的气源, 与焦炉煤气双气制甲醇可以解决这一问题。从氢碳比和实际应用角度对此进行了分析, 并对某煤化工企业甲醇补碳的合理性及可行性进行了论证。

**关键词:** 焦炉煤气; 甲醇; 氢碳摩尔比; 补碳

中图分类号: TQ223.121

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0085-03

## Feasibility examination for methanol production by adding carbon to coke oven gas

FAN Ze-yu, TIAN Yong-shu, LI Ai-jun

(School of Chemical Engineering, Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009, China)

**Abstract:** The methanol production scale is limited because the hydrogen-carbon ratio of coke oven gas is higher than the ideal ratio of methanol synthesis. A large number of excess hydrogen exists in the tail gas and reduces the efficiency of hydrogen utilization. This problem could be solved by using the gas of low ratio of hydrogen to carbon and coke oven gas for producing methanol. In this paper, the analysis is made from the point of the practical application of the ratio of hydrocarbon. Furthermore, the reasonability and feasibility of adding carbon for methanol in a coal chemical enterpris is discussed.

**Key words:** coke oven gas; methanol; hydrogen-carbon molar ratio; adding carbon

焦化企业副产的焦炉煤气含有较多的氢气和甲烷, 既是热值较高的燃料, 又是富氢的化工原料。焦炉煤气利用有多种方式, 制甲醇较为成熟且已产业化。但是由于焦炉煤气氢碳比远高于甲醇合成所需的理想比例, 大量过剩的氢气存在于弛放气中, 降低了氢资源的利用率, 这是焦炉煤气单一气源制甲醇的局限性。采用与焦炉煤气的氢碳比存在互补关系的气源, 如高炉煤气、转炉煤气、气化合成气等进行双气制甲醇, 可以解决这一问题, 扩大生产规模的同时, 对氢源的利用也更为高效, 对节能减排具有实际意义。

## 1 焦炉煤气补碳制甲醇的优势和合理性

### 1.1 焦炉煤气制甲醇

焦炉煤气制甲醇是我国焦炉煤气制甲醇的特有技术。它可以灵活地调节焦炉自用燃气和生产甲醇用气的需求, 从而从根本上解决了焦炉煤气放空所造成的环境污染和能源浪费。2004年我国第1套利用焦炉煤气制取甲醇的工程——曲靖市焦化制供气有限责任公司的8万t/a工业装置建成投产, 并被国家清洁能源行动办公室确定为重点跟踪示范项目。

目前, 河北建滔焦化有限公司、山东滕州煤焦化公司、山西金傲焦化有限公司、山西天浩化工有限公司、唐山中润煤化工有限公司等公司的甲醇装置均已投产。但是由于焦炉煤气氢碳比远超甲醇合成所需的理想比例, 大量过剩的氢气存在于弛放气中, 降低了氢源的利用率, 这也是焦炉煤气单一气源制甲醇的局限性。若采用与焦炉煤气的氢碳比存在互补关系的气源, 对焦炉煤气适当“补碳”, 即可增加甲醇产量, 减少弛放气的排放, 使焦炉煤气得到充分合理的利用, 且利于节能减排。

### 1.2 焦炉煤气补碳制甲醇的合理性和气源选择

甲醇合成原料气的理想组成为  $n(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : n(\text{CO} + \text{CO}_2) = 2.1 \sim 2.2$ <sup>[1]</sup>, 而典型的焦炉煤气主要成分(体积分数)为:  $\text{H}_2$  54% ~ 60%,  $\text{CH}_4$  22% ~ 30%,  $\text{CO}$  5% ~ 8%<sup>[2]</sup>。焦炉煤气中氢气和甲烷含量很高, 而  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  含量较低, 甚至进行甲烷转化后氢碳摩尔比仍远高于 2.1 ~ 2.2, 甲醇弛放气中氢含量高, 排放量大, 造成氢源的浪费。

以唐山某煤化工有限公司焦炉煤气制甲醇装置为例, 200万t/a焦炭产能的剩余焦炉煤气量为

收稿日期: 2010-01-23

作者简介: 范泽育(1970-), 男, 硕士, 高级工程师; 田永淑(1955-), 女, 教授, 硕士生导师, 主要从事化工教学与研究工作, 通讯联系人, yongahutian@126.com。

56 000 m<sup>3</sup>/h, 其中 CO 4 480 m<sup>3</sup>/h, CH<sub>4</sub> 16 000 m<sup>3</sup>/h, H<sub>2</sub> 37 120 m<sup>3</sup>/h, 经过甲烷转化后分别为: CO 18 390 m<sup>3</sup>/h, H<sub>2</sub> 69 910 m<sup>3</sup>/h, CH<sub>4</sub> 656 m<sup>3</sup>/h, 以上原料气制甲醇年产量为 20 万 t, 弛放气中含氢气 14 284 m<sup>3</sup>/h。一方面造成了氢源的利用效率低; 另一方面甲醇规模偏小, 经济性不是最佳。

如果将氢碳摩尔比高的焦炉煤气与其他氢碳摩

表 1 合成气与焦炉煤气、高炉煤气、经转化后焦炉煤气的组成比较

体积分数/%

成分	Texaco	GSP 和 Shell	恩德炉	灰熔聚炉	UGI 炉	焦炉煤气	高炉煤气	转炉煤气	转化后的焦炉煤气
H <sub>2</sub>	35~36	26~28	40.0	38~39	39~41	54~60	1.5~3.0	1.3	71.26
CO	45~46	61~63	31.0	31~32	28~30	5~8	26~30	65	18.37
CO <sub>2</sub>	17~18	1.8~3.8	21.0	21~22	7.5~8.5	1.5~3.0	9~12	16.6	7.12
CH <sub>4</sub>	0.02~0.03	0.01~0.02	2.9	1.8~2.1	1.0~1.2	22~30	0.2~0.5		0.63
N <sub>2</sub>	0.7~0.8	4.3~5.4		4.0~6.0	19~21	3~7	55~60	14.9	
O <sub>2</sub>	0.1~0.2	0.1		0.2~0.4	0.3~0.4	0.3~0.8	0.2~0.4	0.6	
CO + H <sub>2</sub>	80~82	89~92	71	69~71	67~71	59~68	28~33	65~66	89
低热值/10 <sup>3</sup> kJ·m <sup>-3</sup>	9.60~9.72	10.5~11.0		8.9~9.1	8.3~8.5	16.7~19.3	3.4~4.2	7.5~9.2	

由表 1 可见: 高炉煤气和转炉煤气几乎不含氢, 可作为纯粹的补碳气源。几种气化炉所产煤气, 也可单独合成甲醇, 但有效成分(指 CO + H<sub>2</sub>)有差别: GSP 和 Shell 较焦炉煤气经转化后的组成相当, Texaco、恩德炉、灰熔聚炉和 UGI 炉的有效成分较焦炉煤气经转化后的组成要差(合成甲醇与焦炉煤气比较要多消耗 5%~30%)。

### 1.3 合成气置换焦炉煤气加热的可行性分析

目前国内采用的复热式焦炉, 可以采用焦炉煤气或贫煤气(实际生产中主要是高炉煤气)2 种气源加热。引进气化合成气就必然涉及到是否进行焦炉煤气置换的问题: 采用合成气替代焦炉煤气用于焦炉加热是否可行。

(1) 气化炉合成气置换焦炉煤气用作城市煤气的工程实例

上海浦东煤气制气有限公司采用直径 3 m 的 W-G 型混合煤气发生炉 14 台, 向 2 座 JN43-80 型焦炉提供加热气源, 发生炉所用原料有相当比例采用粒径 10~25 mm 的焦丁。北京焦化厂、天津二煤气公司、景德镇煤气厂等先后采用过这种方式, 置换出焦炉煤气用于城市煤气, 景德镇煤气厂后期采用恩德炉替代了煤气发生炉。

以上工程实例, 置换出的焦炉煤气主要是用作城市煤气。城市煤气价格较高, 要求高热值和安全性, 因此以上方法经济性均很好。因此, 合成气替代

尔比低的气源结合起来, 将二者混合后的原料气成分调至理想的氢碳摩尔比, 就可以实现 2 种原料互补, 提高氢气资源的利用率, 提高甲醇生产规模, 降低单位成本, 这种方法也称为焦炉煤气“补碳”。

焦化企业(包括钢铁联合企业)能够利用的氢碳摩尔比低的气源有高炉煤气、转炉煤气、气化炉合成气等几种, 各种气体的组成比较见表 1<sup>[3-6]</sup>。

焦炉煤气用于焦炉加热技术上具有可行性。

(2) 气化炉合成气置换焦炉煤气用于甲醇合成能耗高

采用合成气置换焦炉煤气进行甲醇合成, 经济上并不合算, 原因如下: 从工艺压力看, 焦炉煤气为常压, 合成气为高压。煤制气一般都采用加压气化方式, 用于替代焦炉煤气要进行减压, 带来能耗损失。常压的气化方式目前有灰熔聚和 UGI 等, 前者技术不成熟, 后者已被国家限制使用。焦炉煤气是常压, 合成甲醇前必须加压。因此, 低热值、加压的合成气减压后用于燃烧, 将大幅度提高能耗, 经济上不合理。

综上所述, 气化炉合成气置换焦炉煤气用于城市煤气可行; 用于合成甲醇, 能耗大、成本高, 经济性不好。

### 1.4 焦炉煤气补碳制甲醇的规模优势

从现实性出发, 钢铁企业焦化厂可以采用高炉煤气和转炉煤气用于补碳; 独立焦化企业可以采用气化炉合成气用于补碳。GSP、Shell 和 Texaco 炉所产合成气有效成分高, 作为补碳气源优于表 1 中其他几种炉型。

仍以唐山某煤化工有限公司焦炉煤气制甲醇装置为例进行计算, 按照理想配比可计算出各种气源所需气量、气化炉规格和甲醇产量(见表 2)。

表2 各种气源补碳方案甲醇产量

方案	补碳气源	气化炉生产能力/ $t \cdot d^{-1}$	补碳气量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	合成配比	总气量/ $m^3 \cdot h^{-1}$	甲醇产量/ $10^4 t \cdot a^{-1}$
1	Texaco 炉合成气	628	52108	$n(H_2 - CO_2)/n(CO + CO_2) = 2.1$	140408	49.92
2	GSP 炉合成气	480	30320	$n(H_2)/n(CO) = 2.1$	118620	42.18
3	Shell 炉合成气	480	30320	$n(H_2)/n(CO) = 2.1$	118620	42.18
4	高炉煤气	—	62758	$n(H_2 - CO_2)/n(CO + CO_2) = 2.1$	165358	58.79
5	转炉煤气	—	16814	$n(H_2 - CO_2)/n(CO + CO_2) = 2.1$	105114	37.37

注:高炉煤气将焦炉煤气全部置换出来用于甲醇合成。该公司产能200万t/a焦炉煤气发生量以102600m<sup>3</sup>/h计。

从产量来看,以上几种气源补碳方案均可行,产量至少可以增加1倍。仅从规模优势考虑,钢铁企业焦化厂首选高炉煤气补碳方案;独立焦化企业首选Texaco炉气化合合成气补碳方案。

### 1.5 焦炉气补碳制甲醇的工程实例

哈尔滨气化厂每天城市煤气产量120万m<sup>3</sup>,2套甲醇装置设计总生产能力14万t/a。生产流程是鲁奇炉制气,合成气不脱除甲烷,直接合成甲醇,合成后的弛放气中含甲烷成分比较高,含CO成分比较低,作为城市煤气向哈尔滨市输送。

这种生产方式的特点是:①鲁奇炉合成气中甲烷含量高;②高热值甲烷不经转化生产甲醇,最终作为燃气使用,资源利用合理且经济性好;③合成时不进行甲烷转化,节约了部分能量;④弛放气作为城市煤气供应,合成压力在其输送过程得到了部分利用。

该生产方式的缺点是:①原料气中的甲烷不参与反应,合成效率低;②弛放气量大,大部分合成压力仍然未能加以利用。

## 2 结论

综合以上分析,焦炉煤气中氢多碳少,大量的氢存在于弛放气中不能得到高效利用。高炉煤气、转炉煤气和煤气化合合成气中碳多氢少,若将其与焦炉煤气配合使用,可以得到理想氢碳比的原料气。通

过以上“补碳”方式,不仅可以大幅度提高双气源制甲醇的产量,同时可使焦炉煤气中宝贵的氢资源得到高效利用,减少弛放气量,实现节能减排,经济效益和社会效益均有较大程度提高。

目前,煤基合成气经深冷提取甲烷用作液化天然气(LNG)已经有了实际工程应用。由于焦炉煤气中富含甲烷,作为综合利用,也可以考虑首先从焦炉煤气中提取甲烷制LNG,然后再采用补碳的方法制甲醇。对甲烷的利用,“先转化再合成甲醇”与“作为高热值清洁燃气”比较,后者更为合理。该方法可能是对焦炉煤气综合利用最为理想的方案,将另文分析,本文不再探讨。

### 参考文献

- [1] 谢克昌,李忠编. 甲醇及其衍生物[M]. 1版. 北京:化学工业出版社,2002:1-30.
- [2] 李玉林,胡瑞生,白雅琴. 煤化工基础[M]. 1版. 北京:化学工业出版社,2006:132-159.
- [3] 韩明荣. 优化煤气系统动态平衡[J]. 钢铁,2001(36):5-16.
- [4] 杨文彪. 华南、华北焦化信息网2006年年会报告[R]. 包头:中国炼焦行业协会,2006.
- [5] 贺永德. 现代煤化工技术手册[M]. 北京:化学工业出版社,2004:8-9.
- [6] 李建新,姜碧涛,狄根顺,等. 转炉煤气回收及综合利用[J]. 中国冶金,2006(3):45-46,52. ■

## 2010年中国化学会-阿克苏诺贝尔化学奖揭晓

阿克苏诺贝尔公司目前宣布了获得首届“中国化学会—阿克苏诺贝尔化学奖”的3位获奖者。该奖项旨在表彰在材料科学及化学领域成就斐然、在进行创新研究方面有卓越贡献的本地科研人才,并由阿克苏诺贝尔公司与中国化学会携手一起颁发。

来自中国科学院化学研究所的宋延林研究员、北京大学化学与分子工程学院的严纯华教授以及清华大学化学系的张希教授分获2010年“中国化学会—阿克苏诺贝尔科学奖”殊荣。颁奖仪式将于2010年6月20日在厦门举办的中国化学会年会上举行。

该奖项颁授给宋延林研究员,以表彰他在有机高密

度信息存储材料、聚合物光子晶体的制备和应用以及绿色打印印刷材料和技术领域的杰出研究;严纯华教授则凭借在稀土分离理论及应用与稀土纳米功能材料的可控合成及结构性质关系理解方面的杰出研究获得该奖项;张希教授因其在超分子组装、高分子薄膜和单分子原子力显微镜技术领域的杰出研究荣膺此奖。

“中国化学会—阿克苏诺贝尔化学奖”每2年举办1次,每次颁授给3位在分子合成、高分子物理、高分子材料表征、胶体化学、绿色化学与新型材料科学科研工作有杰出表现的科学家,每位获奖者将获得奖金人民币10万元和荣誉证书。(刘仲)