

国家示范性高职院校建设规划教材

——煤化工专业规划教材

焦炉煤气制甲醇技术

JIAOLUMEIQI ZHI JIACHUN JISHU

李建锁 王宪贵 王晓琴 主编

梁英华 主审



化学工业出版社

国家示范性高职院校建设规划教材

——煤化工专业规划教材

焦炉煤气制甲醇技术

李建锁 王宪贵 王晓琴 主编
梁英华 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以焦炉煤气制甲醇的工艺流程为主线编写,内容主要包括绪论,甲醇原料气的制备,原料气的精脱硫,甲烷的转化,甲醇的合成,粗甲醇的精制,甲醇质量检验与生产监控,甲醇清洁生产与安全等部分。

本教材在编写过程中注重了职业教育和职业培训的特点,理论以“必需、够用”为度,强调理论联系实际和对学生的实践训练,以提高“能力、技能”为目的。本书通俗易懂,易教易学,充分反映中国焦炉煤气制甲醇工业技术的新进展和取得的新成就。

本书可作为高职高专应用化工、煤化工类专业的教材,也可作为从事甲醇合成生产、管理的一线技术人员和工人培训参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

焦炉煤气制甲醇技术/李建锁,王宪贵,王晓琴主编.
北京:化学工业出版社,2009.5

国家示范性高职院校建设规划教材——煤化工专业规划教材

ISBN 978-7-122-04928-5

I. 焦… II. ①李…②王…③王… III. 甲醇-生产工艺-高等学校:技术学院-教材 IV. TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 032133 号

责任编辑:张双进

装帧设计:王晓宇

责任校对:洪雅姝

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 10¼ 字数 251 千字 2009 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:20.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是根据高技能人才的培养目标和规格，基于“生产过程系统化”的职业教育理念，以生产工艺流程为主线，对教学内容进行重新的编排。用以作为高职高专院校应用化工、煤化工类专业教材。

本教材在编写过程中注重了职业教育和职业培训的特点，教材内容侧重于理论知识的应用，理论以“必需、够用”为度；强调理论联系实际和对学生的实践训练，以提高“能力、技能”为目的。力求做到通俗易懂，易教易学。

甲醇是重要的有机化工原料，也是补充能源与近代 C₁ 化工的有机基础产品，在国民经济中占有十分重要的地位。我国除了甲醇产能、产量和消费量的增长外，甲醇生产技术也有较大的进步，炼焦工业采用的洁净工艺和煤气的综合利用，使得焦炉煤气成为甲醇合成新原料。

本书共分 8 章，主要包括绪论，甲醇原料气的制备，原料气的精脱硫，甲烷的转化，甲醇的合成，粗甲醇的精制，甲醇质量检验与生产监控，甲醇清洁生产与安全等内容，并对各工序的操作要点、生产中经常出现的问题及事故处理作了介绍。在编写过程中，力求反映出中国焦炉煤气制甲醇工业技术的新进展和取得的新成就。

本书由李建锁、王宪贵、王晓琴任主编，河北理工大学副校长梁英华主审。

河北工业职业技术学院李建锁、王春玉，河北峰煤有限公司王宪贵、李德奎、崔岩，山西煤炭职业技术学院王晓琴，山东盛隆煤化有限公司杨烈焕，河北理工大学王胜春、刘晓春，吕梁高等专科学校薛金辉、高玉莲，河北医药职业技术学院张小华，香港建滔（河北）有限公司宋强，内蒙古庆华集团公司陈学伟等参加本书的编写。

中国炼焦行业协会秘书长杨文彪先生，原四川维尼纶厂赵德风先生对本书的编写纲要提出了建设性的建议，也得到了许多焦化企业的大力支持，对此，编者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，希望使用本书的读者和同行批评指正，以便以后修改。

编者

2009 年 2 月

目 录

1 绪论	1
1.1 甲醇的性质和用途	1
1.2 国内外甲醇合成技术的发展	5
1.3 焦炉煤气制甲醇的发展前景	9
2 甲醇原料气的制备	11
2.1 煤气的冷凝与冷却	13
2.2 煤气的输送和焦油雾的清除	17
2.3 煤气中氨的回收	20
2.4 煤气中硫化氢的脱除	26
2.5 煤气中粗苯的回收	31
思考题	34
3 原料气的精脱硫	35
3.1 原料气精脱硫的原理和方法	35
3.2 原料气精脱硫的工艺流程	39
3.3 原料气精脱硫操作参数及调节	41
3.4 原料气精脱硫的主要设备	42
3.5 原料气精脱硫岗位操作法	44
思考题	47
4 甲烷的转化	48
4.1 甲烷转化的原理	49
4.2 甲烷转化的工艺流程	51
4.3 甲烷转化的操作及调节	53
4.4 甲烷转化的影响因素	56
4.5 甲烷转化的催化剂	58
4.6 甲烷转化的主要设备	60
4.7 甲烷转化的岗位操作	62
思考题	66
5 甲醇的合成	67
5.1 甲醇合成的原理和方法	67
5.2 甲醇合成的工艺流程	69
5.3 甲醇合成的操作及影响因素	70
5.4 甲醇合成的催化剂	75
5.5 甲烷合成的主要设备	78
5.6 甲醇合成的岗位操作法	80
思考题	82

6 粗甲醇的精制	83
6.1 粗甲醇精馏的原理和方法.....	83
6.2 粗甲醇精馏的工艺流程.....	85
6.3 粗甲醇精馏操作与工艺调节.....	88
6.4 粗甲醇精馏的设备.....	92
6.5 粗甲醇精馏的岗位操作.....	95
思考题	99
7 甲醇质量检验与生产监控	100
7.1 甲醇成品分析	100
7.2 甲醇中间品的控制分析	110
7.3 气体中微量总硫和形态硫的测定	112
7.4 分析室安全规则	113
8 甲醇清洁生产与安全	115
8.1 甲醇清洁生产	115
8.2 甲醇安全生产知识	118
补充资料	126
一、HT-306 中温氧化铁脱硫剂升温还原方案	126
二、Z205/Z204 转化催化剂技术规格	127
三、C307 型合成甲醇催化剂使用说明书	129
四、焦炉煤气压缩机岗位操作法.....	131
五、合成气压缩机岗位操作法.....	137
六、综合练习题.....	147
参考文献	157

1 绪 论

当今社会，甲醇已成为最重要、应用十分广泛的大宗基本有机化工原料之一，目前甲醇的深加工产品已达 120 种，我国以甲醇为原料的一次加工产品已有近 30 种，其中甲醛、醋酸、二甲醚、甲烷氯化物、聚乙烯醇、甲胺、甲酸甲酯、甲基叔丁基醚、对苯二甲酸二甲酯、二甲基甲酰胺、碳酸二甲酯、甲醇燃料等都是甲醇的主要深加工产品。

1661 年英国波义耳（Boyle）首先在木材干馏的液体产品中发现了甲醇，木材干馏成为工业上制取甲醇最古老的方法。1834 年，杜马（Dumas）和彼利哥（Peligot）制得了甲醇纯品。1857 年法国伯特格（Berthelot）用一氯甲烷水解制得甲醇。

合成甲醇的工业生产始于 1923 年。德国巴登苯胺纯碱（BASF）公司首先建成以一氧化碳和氢为原料、年产 300t 甲醇的高压合成法装置，从 20 世纪 20 年代至 60 年代中期，所有甲醇生产装置均采用高压法，即操作压力为 30~35MPa，采用锌铬催化剂。1966 年，英国帝国化学工业（ICI）公司研制成功铜基催化剂，并开发了低压合成甲醇工艺，即 ICI 工艺。20 世纪 70 年代中期以后，世界上新建和扩建的甲醇装置几乎都采用低压法。

近十年来，我国的甲醇工业有了突飞猛进的发展，在原料路线、生产规模、节能降耗、过程控制与优化、产品市场与其他化工产品联合生产等方面都有了新的突破与进展。尤其我国是煤炭生产和消费大国，除了用煤直接气化生产甲醇外，由于炼焦工业采用洁净工艺和综合利用，焦炉煤气将成为我国甲醇生产的新原料。

我国第一套年产 8 万吨甲醇的焦炉煤气制甲醇装置，于 2003 年 12 月在云南曲靖市大为焦化制供气有限公司开工建设。2004 年 12 月 28 日生产出合格的甲醇。该装置的投产成功，标志着中国焦炉煤气制甲醇技术已经成熟，完成了工业化过程。

1.1 甲醇的性质和用途

1.1.1 甲醇的物理性质

甲醇是最简单的饱和脂肪醇，分子式为 CH_3OH ，相对分子质量为 32.04，常温常压下，甲醇是易挥发和易燃的无色液体，具有类似酒精的气味。甲醇的物理常数见表 1-1，热力学常数见表 1-2，甲醇在不同压力下的沸点见表 1-3，甲醇的蒸气压见表 1-4，甲醇能和水以任意比例互溶，但不与水形成共沸物，因此可用精馏方法来分离甲醇和水。甲醇蒸气和空气能形成爆炸混合物，爆炸极限为（6.0%~36.5%）（体积分数）。甲醇具有很强的毒性，误饮能使眼睛失明，甚至死亡，甲醇也可以通过呼吸道和皮肤等途径而导致人体中毒，在空气中甲醇蒸气的最高允许浓度为 0.05mg/L。

表 1-1 甲醇的物理常数

性 质	数 据	性 质	数 据
沸点(101.3kPa)/℃	64.5~64.7	蒸气压(20℃)/Pa	12879
熔点/℃	-97.8	黏度(20℃)/Pa·s	5.945×10^{-4}
闪点/℃		热导率/[J/(cm·s·K)]	2.09×10^{-3}
闭杯	12	表面张力(20℃)/(N/cm)	22.55×10^{-5}
开杯	16	折射率(20℃)	1.3287
相对密度(20℃)	0.7915	膨胀系数(20℃)	0.00119
自燃点/℃	473(空气中)	腐蚀性	常温无腐蚀性,铅、铝例外
	461(空气中)	空气中爆炸极限(体积分数)/%	6.0~36.5

表 1-2 甲醇的热力学常数

性 质	数 据	性 质	数 据
临界压力/Pa	769.85×10^4	燃烧热/(kJ/mol)	
临界温度/℃	240	25℃液体	727.038
液体比热容(20~25℃)/[J/(g·℃)]	2.51~2.53	25℃气体	742.738
气体比热容(77℃)/[J/(g·℃)]	1.63	生成热/(kJ/mol)	
蒸发潜热(64.7℃)/(kJ/mol)	35.295	25℃液体	238.798
熔融热/(kJ/mol)	3.169	25℃气体	201.385

表 1-3 甲醇的沸点

压力	温度	压力	温度	压力	温度	压力	温度
/mmHg	/℃	/mmHg	/℃	/mmHg	/℃	/mmHg	/℃
1	-44	100	21.2	2	84	30	186.5
10	-16.2	200	34.8	5	112.5	40	203.5
20	-6.0	400	49.9	10	138.0	50	214.0
40	5.0	760	64.7	20	167.8	60	224.0

注：1mmHg=133.322Pa，下同。

表 1-4 甲醇的蒸气压

温 度/℃	蒸气压/mmHg	温 度/℃	蒸气压/mmHg
0	29.6	100	2621
10	54.7	110	3561
20	96.0	120	4754
30	160	130	6242
40	260.5	140	8071
50	406	150	10336
60	625	160	13027
64.7	760	180	20089
70	927	200	29787
80	1341	220	42573
90	1897	240	59660

甲醇属强极性有机化合物，具有很强的溶解能力，能和多种有机溶液互溶，并形成共沸物，共沸物的生成影响甲醇中有机杂质的消除和以甲醇为原料合成其他下游产品的精制，表 1-5 为甲醇和部分有机化合物形成共沸物的组成和共沸物的沸点。甲醇对气体（如 CO₂、H₂S）的溶解力也很强，但不能与脂肪烃类化合物互溶。

表 1-5 甲醇和部分有机化合物形成的组成及其沸点

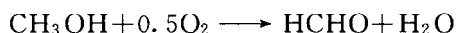
化 合 物	沸点/℃	共沸混合物	
		沸点/℃	甲醇含量/%
丙酮	56.4	55.7	12.0
乙酸甲酯	57.0	54.0	19.0
甲酸乙酯	54.1	50.9	16.0
甲酸丙酯	80.9	61.9	50.2
二甲醚	38.9	38.8	10.0
双甲氧基甲烷	42.3	41.8	8.2

1.1.2 甲醇的化学性质

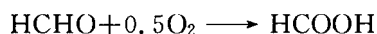
甲醇分子中含有一个甲基与一个羟基，化学性质较活泼，既具有醇类的典型反应，又能进行甲基化反应，甲醇可以与一系列物质反应，所以在工业上有十分广泛的应用。

(1) 氧化反应

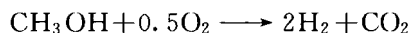
甲醇在电解银催化剂上，在 600~650℃ 可被空气氧化成甲醛，是工业制备甲醛的重要方法。



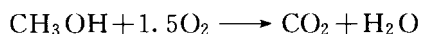
甲醛进一步氧化为甲酸：



甲醇在 $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_3$ 催化剂发生部分氧化：

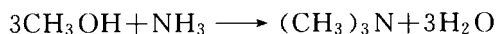
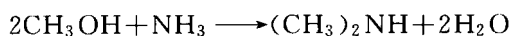
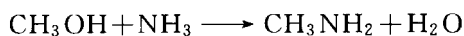


甲醇完全氧化成 CO_2 和 H_2O ，并放出大量热：



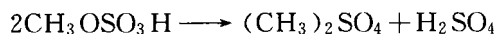
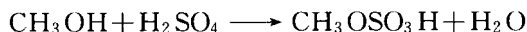
(2) 氨化反应

将甲醇与氨以一定比例混合，在 370~420℃，5~20MPa 压力下，以活性氧化铝为催化剂进行反应，可得到甲胺（一甲胺、二甲胺、三甲胺混合物）。



(3) 酯化反应

甲醇可与多种无机酸和有机酸发生酯化反应。甲醇和硫酸发生酯化反应生成硫酸氢甲酯，硫酸氢甲酯经减压蒸馏生成重要的甲基化试剂硫酸二甲酯：

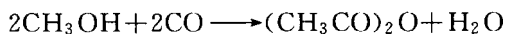
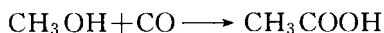


甲醇和甲酸反应生成甲酸甲酯：

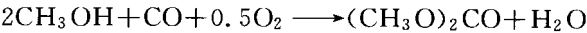


(4) 羰基化反应

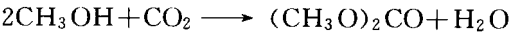
在压力 65MPa，温度 250℃ 下，以碘化钴作催化剂，甲醇和 CO 发生羰基化反应生成醋酸或醋酐：



在压力 3MPa，温度 130℃ 下，以 CuCl 作催化剂，甲醇和 CO、O₂ 发生氧化羰基化反应生成碳酸二甲酯：



在碱催化剂作用下，甲醇和 CO₂ 发生羰基化反应生成碳酸二甲酯：



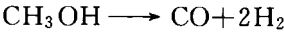
(5) 脱水反应

甲醇在高温和酸性催化剂如 ZSM-5、Y-Al₂O₃ 作用下，分子间脱水生成甲醚：



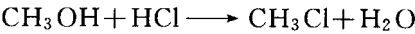
(6) 裂解反应

在铜催化剂上，甲醇可裂解为 CO 和 H₂：



(7) 氯化反应

甲醇和氯化氢在 ZnO/ZrO 催化剂上发生氯化反应生成一氯甲烷：

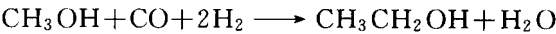


(8) 其他反应

甲醇和异丁烯在酸性离子交换树脂的催化作用下生成甲基叔丁基醚（MTBE）：



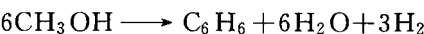
220℃，20MPa 下，甲醇在钴催化剂的作用下，发生同系化反应，生成乙醇：



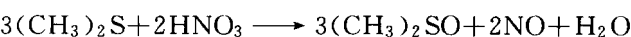
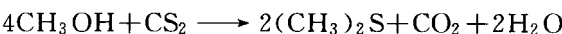
240～300℃，1.8MPa 下，甲醇和乙醇在 Cu/Zn/Al/Zr 催化作用下生成，生成醋酸甲酯：



750℃ 下，甲醇在 Ag/ZSM-5 催化剂作用下生成芳烃：



甲醇和 CS₂ 在 γ-Al₂O₃ 催化剂作用下生成二甲基硫醚，进一步氧化成二甲基亚砷：



1.1.3 甲醇的用途

目前，甲醇的消费已超过其传统的用途，潜在的耗用量远远超过其化工用途，渗透到国民经济的各个部门。特别是随着能源结构的改变，甲醇又可以作为清洁能源或汽油的添加剂等，需用量十分巨大。1997～2010 年世界甲醇的供需平衡现状与预测见表 1-6。

表 1-6 世界甲醇的供需平衡现状与预测

项 目	1997 年	1998 年	2000 年	2005 年	2010 年
能力/(万吨/年)	3150	3326	3803	4294	5099
需求/万吨	2630	2742	3020	3481	4226
开工率/%	84	82	79	81	83

① 以甲醇作为原料采用羰基化法生产醋酸，是目前最具竞争力的生产醋酸的方法。其中醋酸消费约占全球甲醇需求的 7%，可用来生产醋酸乙烯、醋酸纤维和醋酐等，其需求与涂料、黏合剂和纺织品等方面的需求密切相关，甲基丙烯酸甲酯约占全球甲醇需求的 2%～

3%，主要用来生产丙烯酸板材、表面涂料和模塑树脂等。

② 甲醇是生产甲醛、甲基丙烯酸甲酯、甲胺、硫酸二甲酯、1,4-丁二醇等的原料。甲醛可用来生产胶黏剂（酚醛树脂胶黏剂、脲醛树脂胶黏剂等），主要用于木材加工业；其次是用作模塑料、涂料、纺织物及纸张等的处理剂；其中用作木材加工的胶黏剂约占其消耗总量的80%。

③ 甲醇可作为新一代的燃料。与异丁烯反应得到 MTBE（甲基叔丁基醚），MTBE 是高辛烷值无铅汽油添加剂；甲醇还可以掺烧汽油（如 M15）或直接用作汽车燃料，是新一代的能源替代品。

④ 甲醇是精细化工与高分子化工的主要原料。由甲醇为基础原料制得的聚甲醛塑料是一种性能优良的工程塑料，可替代金属使用，在汽车工业及电器工业中有广泛的应用。

⑤ 甲醇可以生产单细胞蛋白（甲醇蛋白）。甲醇蛋白具有许多优点，转化率高、发酵速度快、无毒性、价格便宜、其生产不受地理位置和气候条件的限制，我国饲养业对蛋白质的需求量很大，发展甲醇蛋白很有前途。

1.2 国内外甲醇合成技术的发展

目前，世界甲醇合成技术可以归纳为气相法合成工艺的改进、液相法合成工艺的研究开发和新的原料路线的开发研究等几个方面。

1.2.1 国外甲醇合成工艺的进展

① 首先，在一氧化碳加氢合成甲醇的放热特性研究方面取得了重大成果。这些成果主要体现在甲醇合成反应器不断完善，并朝着生产规模大型化，能耗低，CO、CO₂ 单程转化率高、碳综合转化率高、热利用率高、催化剂的温差小、塔压降小、操作稳定可靠、结构简单、催化剂装卸方便等方向发展，使反应尽量沿着最佳动力学和热力学曲线进行，从而降低甲醇生产的成本。

② 甲醇的液相合成方法是 Sherwin 和 Blum 于 1975 年首先提出的。甲醇液相合成是在反应器中加入碳氢化合物的惰性油介质，把催化剂分散在液相介质中，在反应开始时合成气要溶解并分散在惰性油介质中才能达到催化剂表面，反应后的产物也要经历类似的过程才能移走。这是化学反应工程中典型的气-液-固三相反应。

液相合成由于使用了热熔高、热导率大的石蜡类长链烃类化合物，可以使甲醇的合成反应在等温条件下进行。同时，由于分散在液相介质中的催化剂的比表面积非常大，加速了反应过程，反应温度和压力也下降许多。

③ 目前的一氧化碳加氢合成甲醇工艺能耗高，单程转化率低。较为理想的制甲醇方法是由甲烷直接氧化合成甲醇，它是一个很有潜力和发展前景的技术。催化剂的选择性是该工艺的关键，许多学者做了大量的工作。有报道说，国外开发过甲醇收率 60% 的甲烷选择氧化合成甲醇的方法，用铑做催化剂，在 2MPa 和 140℃ 左右，以环辛烷做溶剂，甲烷氧化反应得到甲醇。一旦选择性高的催化剂和相适合的反应器开发成功，甲烷直接氧化合成甲醇工艺将获得突破与发展。

1.2.2 我国甲醇合成工艺的进展

我国甲醇合成工艺的进展的主要体现是多样性和先进性。多样性指工艺上有单产、联

产,原料路线由石油产品、天然气向煤炭、煤层气、焦炉煤气等方向拓展;先进性指工艺上更加合理、催化剂更加先进、规模趋向大型化、操作实现计算机控制、能源消耗和生产成本大幅下降。

(1) 进展历程

① 高压合成工艺。1957年,我国甲醇生产装置基本上都采用传统高压法合成工艺。在30~32MPa压力下,使用锌铬催化剂合成甲醇,反应器出口气甲醇含量3%左右。我国自主开发在25~27MPa压力下,使用铜系合成甲醇催化剂的技术,反应温度230~290℃,反应器出口气甲醇含量4%左右。

② 中压“联醇”工艺。20世纪60年代末,我国开发了合成氨联产甲醇新工艺,充分利用氨生产中需脱除的CO和CO₂,借用合成系统的压力设备,在11~15MPa下联产甲醇。这是我国自主开发创新的甲醇生产工艺。

③ 引进低压合成工艺。20世纪70年代末期,四川维尼纶厂引进美国ICI公司低压合成甲醇装置,规模为9.5万吨,用天然气乙炔尾气制合成气生产甲醇,采用多段冷激式反应器,于1997年底投产。

④ 铬铬催化剂改用铜系催化剂。1980年,上海吴泾化工厂为了提高甲醇产量和甲醇质量,降低能耗,率先将“联醇”铜系催化剂用于高压法甲醇装置(8万吨/年,石脑油造气)。

⑤ 国产化低压工艺。20世纪80年代,南化集团研究院和西南化工研究设计院分别开发成功C301型和C302型铜系低压合成甲醇催化剂,西南化工研究设计院还同时开发成功绝热等温混合型管壳式低压合成甲醇反应器及合成工艺,从而推动了我国大型化低压甲醇装置国产化的发展。

⑥ 大型化装置快速发展。进入21世纪,我国甲醇工业进入快速发展时期,以天然气为原料的甲醇装置建设跨入大型化时期。

(2) 进展成果

① “联醇”工艺。自20世纪90年代以来,我国的研究者从“联醇”工艺操作中发现,甲醇化后再进行甲烷化是解决合成气净化的有效方法。

② 新型甲醇合成反应器。

- 均温(JW)型甲醇反应器 均温(JW)型甲醇合成塔(反应器)是我国拥有自主知识产权的气-气换热型甲醇反应器。

- GC型轴径向低压甲醇合成塔 南京国昌化工科技有限公司研发的GC型轴径向低压甲醇合成塔技术。通过了中国石油和化学工业协会的鉴定。

- 绝热-管壳复合型低压甲醇合成反应器 该研究成果开发了新型甲醇合成反应器形式与模拟计算方法,形成了我国专有的甲醇合成反应器技术,达到了国际先进水平。

③ 焦炉煤气制甲醇。近年来,焦炉煤气制甲醇引起了我国诸多科研院所和生产厂家的高度关注,目前,我国已经有20多个焦炉煤气制甲醇项目相继投产,其中规模最大的已经达到50万吨/年。

1.2.3 我国合成甲醇工艺的选择分析

通过对我国特定地区相同规模的焦炉煤气、天然气、煤为原料制甲醇的消耗成本投资比较可以发现,焦炉煤气制甲醇具有明显优势。以年产20万吨甲醇为例,焦炉煤气、天然气、煤三种不同原料制甲醇的消耗、成本、投资比较,不同原料合成甲醇的比较见表1-7。

表 1-7 不同原料合成甲醇的比较

原料类别	煤	天然气	焦炉煤气	焦炉煤气与煤比	焦炉煤气与天然气比
消耗	1.5t/t	1000m ³ /t	2040m ³ /t		
单价	360 元/t	0.7 元/m ³	0.12 元/m ³		
原料成本	540 元/t	700 元/t	244.8 元/t	-54.67%	-65.03%
完全成本	1100 元/t	1000 元/t	800 元/t	-27.27%	-20.00%
投资	6.0 亿元	4.0 亿元	4.5 亿元	-25%	+12.5%

以上比较说明，焦炉煤气制甲醇投资较低，原料成本和完全成本也较低，焦炉煤气制甲醇具有较强的市场竞争力和抗风险能力。

(1) 焦炉煤气制甲醇生产工艺流程

焦炉煤气制甲醇生产工艺流程见图 1-1。

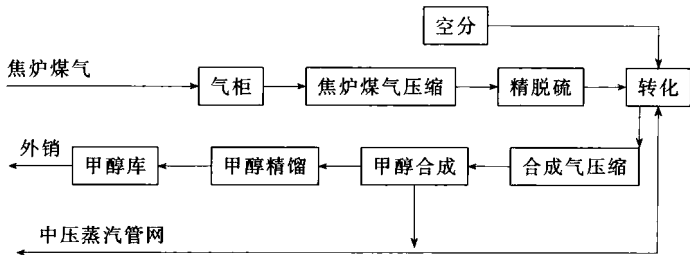


图 1-1 焦炉煤气制甲醇生产工艺流程

由焦化厂送来的焦炉煤气，首先进入焦炉煤气气柜缓冲增压，焦炉煤气压缩机从气柜抽气并增压至 2.5MPa 后进入精脱硫装置，将气体中的总硫脱至 0.1cm³/m³ 以下。

焦炉煤气中甲烷含量达 26%~28%，采用纯氧催化部分氧化转化工艺将气体中的甲烷及少量多碳烃转化为合成甲醇的有用成分 CO 和 H₂，转化后的气体成分满足甲醇合成原料气的基本要求。

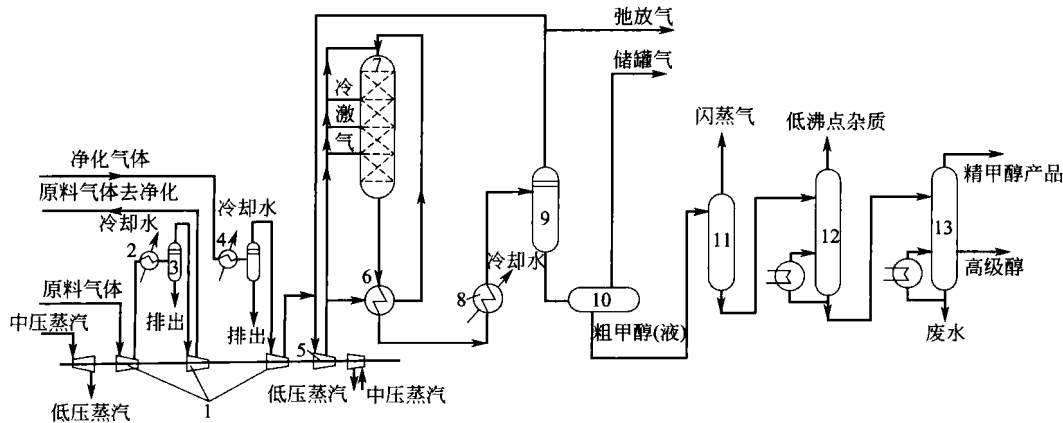


图 1-2 ICI 低中压法甲醇合成工艺流程

1—原料气压缩机；2—冷却器；3—分离器；4—冷却器；5—循环压缩机；6—热交换器；7—甲醇合成反应器；
8—甲醇冷凝器；9—甲醇分离器；10—中间槽；11—闪蒸槽；12—轻分馏塔；13—精馏塔

转化后的气体经合成气压缩机加压至 6.0MPa，进入甲醇合成装置。甲醇合成采用 6.0MPa 低压合成技术。精馏采用三塔流程。

甲醇合成的弛放气一部分用作转化装置预热炉的燃料气，剩余的部分送出界区作燃料气。甲醇精馏送出的产品精甲醇在成品罐区储存。

目前焦炉煤气制甲醇均采用甲烷催化转化合成甲醇。典型的流程包括原料气的制造、原料气的净化、甲醇的合成、粗甲醇精馏等工序。

(2) ICI 低中压法甲醇合成

ICI 低中压法甲醇合成工艺流程见图 1-2。

(3) Lurgi 低中压法甲醇合成

Lurgi 低中压法甲醇合成工艺流程见图 1-3。

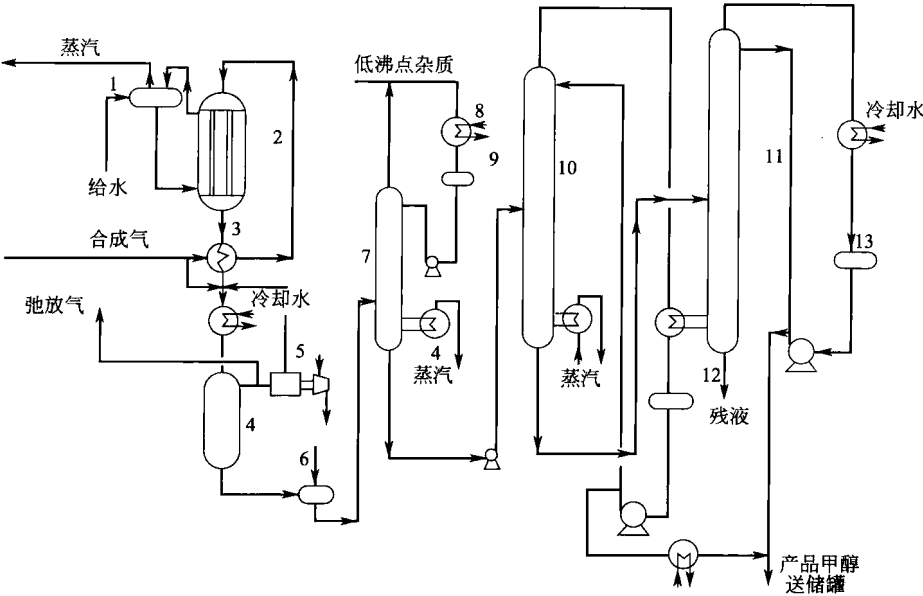


图 1-3 Lurgi 低中压法甲醇合成工艺流程

1—汽包；2—合成反应器；3—废热锅炉；4—分离器；5—循环透平压缩机；6—闪蒸槽；7—初馏塔；
8—回流冷凝器；9，12，13—回流槽；10—第一精馏塔；11—第二精馏塔

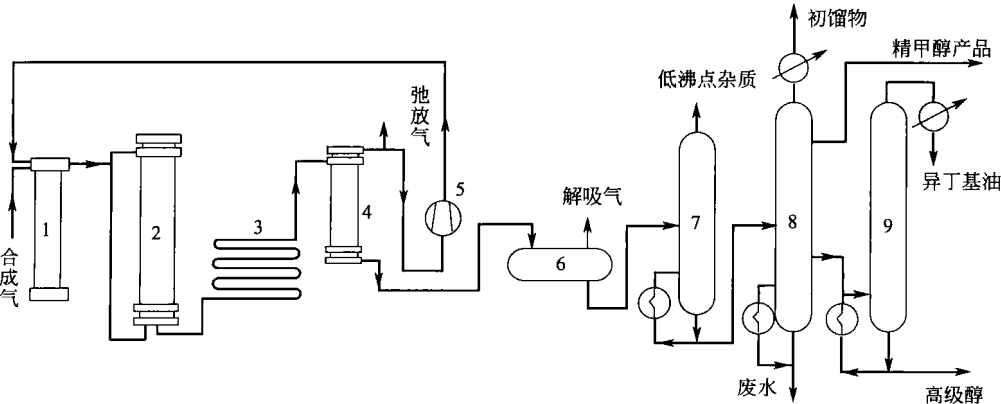


图 1-4 高压法合成甲醇工艺流程

1—过滤分离器；2—合成塔；3—水冷器；4—甲醇分离器；5—循环机；
6—粗甲醇储槽；7—脱醚塔；8—精馏塔；9—油水塔

(4) 高压法合成甲醇

高压法合成甲醇工艺流程见图 1-4。

(5) 联醇生产甲醇

联醇生产甲醇工艺流程见图 1-5。

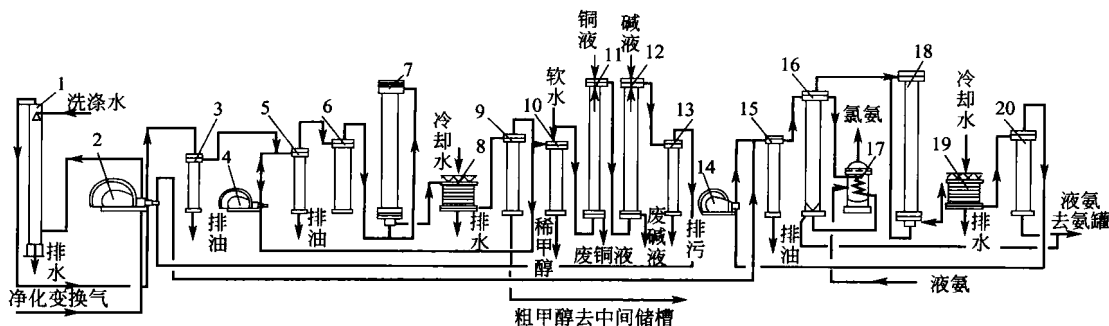


图 1-5 联醇生产甲醇工艺流程

1—水洗塔；2—压缩机；3—油分离器；4—甲醇循环压缩机；5—滤器；6—碳过滤器；7—甲醇合成塔；8—甲醇水冷却器；9—甲醇分离器；10—醇后气分离器；11—铜洗塔；12—碱洗塔；13—碱液分离器；14—氨循环压缩机；15—合成氨滤器；16—冷凝器；17—氨 cooler；18—氨合成塔；19—合成氨水冷却器；20—氨分离器

1.3 焦炉煤气制甲醇的发展前景

如何最大限度地把企业资源变成社会需要的产品，开发资源的潜能，生产高附加值的产品，成为炼焦企业的关注重点。当前实现炼焦煤其资源化利用则理所当然地成为焦化企业的必然选择，同时，炼焦生产技术的发展也为炼焦煤资源化利用提供了广阔的市场空间。

(1) 国家政策支持力度大

中国是一个煤炭资源相对丰富而又具有巨大开发潜力与市场空间的国家。快速发展煤化工，有效开发与利用煤炭资源是符合国家能源发展战略（大力发展石油替代品），解决中国石油储备与需求巨大矛盾的重要举措。中国一些炼焦企业在回收炼焦化工产品，优化利用炼焦煤气方面走到了前列。国家政策导向也为炼焦煤气生产甲醇提供了政策上的保障。

(2) 资源充足保障条件好，生产成本低，产品市场竞争力强

对利用天然气，炼焦煤气生产甲醇进行成本对比，以天然气价格 1 元/ m^3 ，耗气 1050 m^3 ，生产吨甲醇成本为 1412 元左右；炼焦煤气价格 0.3 元/ m^3 ，耗气量 2100 m^3 计算。大约成本为 1341 元。成本价差 60~70 元/t。应该说利用炼焦煤气生产甲醇具有一定优势。

(3) 利用焦炉煤气生产甲醇经济效益较高

炼焦煤气最基本的功能是作为燃气，广泛的应用在民用煤气，工业燃气等方面，发挥了重要的作用。而对于独立炼焦企业的大量剩余煤气，做好炼焦煤气的有效综合利用：如焦炉煤气发电、制氢、制甲醇和生产合成氨等都是可以选择的工艺。

据有关研究单位对年产 200 万吨焦炭的独立焦化企业进行发电，生产化肥（合成氨-尿素）与生产甲醇情况比较，生产甲醇利润最高，生产合成氨、尿素的利润居中，发电利润最低，而且发电方案根据所采用工艺的不同，有可能出现负利润。尤其是在目前石油价格很高的情况下，拉高了甲醇等一大批涉油产品价格，目前甲醇售价已达 3000 元/吨。更显出利用

炼焦煤气生产甲醇的效益优势。

(4) 技术开发的多样性促进了炼焦煤气制甲醇的发展

中国有关科研院所和技术工作者进行了卓有成效的探索，在中国炼焦和相关化工工程技术设计研究机构工程设计人员的不懈努力下，2004年12月，在云南曲靖大为焦化制供气有限公司世界上第一套炼焦煤气催化氧化法制甲醇装置投产以来，我国已有11套炼焦煤气制甲醇装置投入使用，还有多套在装置在建设中，进一步推进了中国炼焦煤气生产甲醇事业的发展。

炼焦煤气的转化技术是甲醇生产的关键，在转化技术的研究中，我国与世界各国在炼焦煤气制合成气的技术方面都开展积极探索取得了可喜的成果。

(5) 配套技术装备开发有力的保障了生产需求

多年来中国化学工业尤其是合成工业的发展，形成了完整的生产装备制造体系，为甲醇生产需要的转化、合成设备、精馏设备、大型压缩机、制氧机以及煤气脱硫装置等所需装备完全可以国产化，这就为甲醇生产提供了强有力的保障，而且由于炼焦煤气制造甲醇的兴起，众多科研部门和设备制造企业都纷纷抓住商机，结合炼焦煤气生产甲醇的特点加大科研开发力度，开发出更合适的工艺技术与装备，这些都必将推进中国利用炼焦煤气生产甲醇事业的发展。

2 甲醇原料气的制备

煤在隔绝空气的条件下，加热分解生成焦炉煤气、焦油、苯、焦炭的过程称为煤的干馏。按照加热最终温度的不同，煤的干馏大致可分为三种：500~600℃为低温干馏；700~900℃为中温干馏；900~1100℃为高温干馏。甲醇原料气的制备是以煤高温干馏制取的焦炉煤气为原料。

(1) 炼焦化学产品的组成

煤料在焦炉炭化室内进行高温干馏时，发生了一系列的物理化学变化。最终形成焦炭，产生一定组成的荒煤气。炭化室逸出的荒煤气组成随各自炭化室不同的炭化时间而变化。由于炼焦炉操作是连续的，所以整个炼焦炉组产生的煤气组成基本是均一稳定的。

装入煤在 200℃ 以下蒸出表面水分，同时析出吸附在煤中的二氧化碳、甲烷等气体；随温度升高至 250~300℃，煤的大分子端部含氧化合物开始分解，生成二氧化碳、水和酚类，这些酚主要是高级酚；至约 500℃ 时，煤的大分子芳香族稠环化合物侧链断裂和分解，产生气体和液体，煤质软化熔融，形成气、固、液三相共存黏稠状的胶质体，并生成脂肪烃，同时释放出氢。

在 600℃ 前从胶质层析出的和部分从半焦中析出的蒸汽和气体称为初次分解产物，主要含有甲烷、二氧化碳、一氧化碳、化合水及初焦油，氢含量很低。

炼焦过程析出的初次分解产物中约 85% 的产物是通过赤热的半焦及焦炭层和沿温度为 1000℃ 左右的炉墙到达炭化室顶部空间的，其余约 25% 的产物则通过温度一般不超过 400℃，处在两侧胶质层之间的煤料层逸出。

通过赤热的焦炭和沿炭化室炉墙向上流动的气体 and 蒸汽，因受高温而发生环烷烃和烷烃的芳构化过程（生成芳香烃）并析出氢气，从而生成二次热裂解产物。与此相反，由煤饼中心通过的挥发性产物，在炭化室顶部空间才因受高温发生芳构化过程，因此，炭化室顶部空间温度具有特殊意义，此温度在炭化过程的大部分时间里在 800℃ 左右，大量的芳烃是在 700~800℃ 的范围内生成的。

通过许多复杂反应和其他反应，煤气中的甲烷和重烃（主要为乙烯）的含量降低，氢的含量增高，煤气的密度变小，并形成一定量的氨、苯族烃、萘和蒽等，在炭化室顶部空间最终形成一定组成的焦炉煤气。

煤料高温干馏时各种产物的产率（对干煤的质量）/%：

焦炭	70~78	苯族烃	0.8~1.4
净焦炉煤气	15~19	氨	0.25~0.35
焦油	3~4.5	硫化物	0.1~0.5
化合水	2~4		

经回收化学产品和净化后的煤气，称为净焦炉煤气，也称回炉煤气。其组成如表 2-1