

用焦炉煤气制甲醇为主线发展焦化行业的循环经济

李雪峰（河北峰煤焦化有限公司，河北 邯郸 056202）

摘要：在社会经济高速发展的新时期下，各个行业得到飞速发展，尤其是焦化行业。但焦化行业与其他行业不同，其生产具有高污染、高能耗的特点，很难适应我国当前节能减排整治要求。因此，为实现行业的稳定发展，应该积极探索新的方式方法，保证焦化行业能朝着绿色方向发展，加快循环经济的推动进程。鉴于此，本文以用焦炉煤气制甲醇为主线，依照焦炉煤气制甲醇的要求，深入分析发展焦化行业，促进循环经济的途径。

关键词：焦炉煤气制甲醇；焦化行业；循环经济

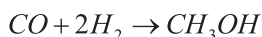
随着我国节能减排整治力度的不断加大，化工行业、焦化行业在发展过程中面临的压力也逐渐增大。对于焦化行业而言，其生产过程中对环境的污染大，需要消耗大量能源资源，不利于社会可持续发展。因此，焦化行业应该充分利用焦炉煤气制甲醇方式，将能耗问题解决，避免对环境造成污染，推动循环经济发展。

1 焦炉煤气制甲醇的要求分析

在焦炉煤气制甲醇过程中，其具体流程如图1所示。

1.1 合成气制甲醇的要求

合成气制甲醇的反应为：



若想将甲醇合成气，需要满足三方面要求：

①保证氢碳比例的合理性：为达到合成气制甲醇的目的，在碳氢比例方面，应该合理控制。合成气制甲醇的CO和CO₂如果全部存在，需要满足 $f = \frac{\text{H}_2 - \text{CO}_2}{\text{CO} + \text{CO}_2} = 2.05 \sim 2.15$ 。针对氢过量的问题，应该采取可行的方式解决，诸如让催化剂的使用寿命延长、将羰基碳和高级醇的生成减少。

②保证CO和CO₂比例的合理性：在合成气中，应该保证CO₂的含量适中。二氧化碳的存在除了能让催化剂的高活性充分展现外，也可以让催化剂储存温度的控制更为灵活，合成气中的CO₂含量要严格控制，具体要结合催化剂和操作温度而定：



③应该与合成气中的杂质的要求相适应：合成气中如果有杂质存在，催化剂会出现失活问题，导致有毒物质和惰性物质生成。通过分析可知，引发催化剂失去活性的有毒物质较多，包括硫化物、羰基金属等。因此，在具体合成过程中，需要对有毒物质严格控制，总硫体积分数不能超过0.1ppm，甲烷含量也要严格控制，不能超过0.6%。

1.2 制甲醇用焦炉气的要求

在制甲醇用焦炉气期间，严格按照要求进行，总硫体积分数不能超过0.1ppm，同时严格控制烯烃、长链烷烃含量，不能出现太高或太低的情况。所以在焦炉煤气净化过程中，精脱硫工序尤为重要。

①铁（钴）钼催化加氢+氧化铁、氧化锌脱硫。在焦炉气先经过铁（钴）钼催化剂，利用有机硫将其

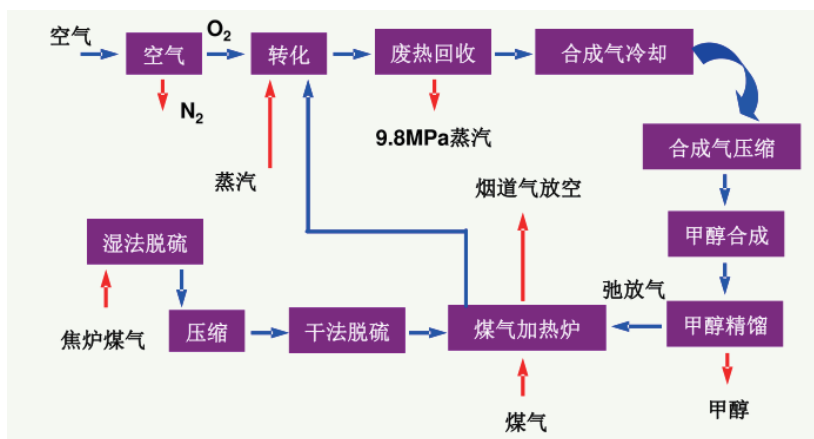


图1 焦炉煤气制甲醇流程

转化成硫化氢，之后再应用氢化铁脱硫，将硫化氢快速脱除，最后使用氧化锌脱硫剂完成脱硫工作。在对催化剂使用过程中，应该将温度把控在 350℃ ~ 430℃ 之间，同时要控制好压力，一般在 0.7MPa ~ 7.0MPa 之间。在具体操作环节，对温度有较高要求，并且花费的成本大，所以在有机硫含量较高的原料气精脱硫中，可以应用此工艺，适用性强。

②有机硫低温水解 + 氧化铁、氧化锌脱硫。焦炉气先被引入到有机硫水解槽，通过水解槽，被水解成为硫化氢，之后运用氧化铁粗脱硫、氧化锌精脱硫，将硫的含量控制在既定范围内，与后续工艺要求相符合。利用催化剂过程中，注重压力和温度的控制，通常温度在 90℃，压力控制在 0.77MPa ~ 5.0MPa 之间。因为此工艺方式在使用过程中，主要应用的是低温水解脱硫方式，所以最终的脱硫温度不会太高，可以让后续工艺对合成气温度的要求得到满足^[1]。

③铁钼 + 镍钼两级加氢、铁锰 + 氧化锌两级吸收。此工艺方式在应用过程中，可以对传统工艺方式整体优化，通过对温度、压力的合理管控，让整个流程更为简单。在操作期间，温度控制在 350℃，压力具体为 2.3MPa。针对操作流程：首先要完成铁钼加氢，之后进行粗脱硫，最后进行镍钼加氢，转化后完成精脱硫。

2 用焦炉煤气制甲醇为主线发展焦化行业循环经济的重要性

焦化行业若想实现长久发展，推动循环经济，应该将焦炉煤气制甲醇作为主线，严格遵循绿色环保的生产要求。甲醇作为有机化工燃料，加工的化工生产种类比较多，具有多样性特点，包括 MTO、二甲醚等，同时甲醇也可以代替很多可再生资源，包括汽油、柴油等，保证汽车燃料不再过度依赖于可再生资源。可见，焦炉煤气制甲醇对于焦化行业的发展有重要价值，可以让我国石油对外依存度得到缓解^[2]。现阶段，虽然我国社会经济高速发展，焦化行业也迎来前所未有的发展机遇，但在石油方面，我国对于外国的依赖性较强，依存度在 40% 以上，原油的纯进口达到上亿吨，进口高价石油的花费高。我国生产甲醇在天然气中的应用较为广泛，部分还能作为原煤使用，在甲醇制 MTO、MTP 等技术的快速发展下，加之 M15 等甲醇汽油的使用，二甲醚在城市燃气中的使用愈发广泛，对柴油有一定替代作用，基于此，我国甲醇的消费量随之增大。而采取何种方式让甲醇生产原料减少，保

证生产 MTO、MTP 所用的天然气、石油等能得到节约，是亟待解决的重要问题。通过将焦炉煤气制甲醇作为主线，可以有效解决此问题。此方式的合理应用，不仅能让城市油气的需求得到满足，剩余的焦炉煤气倘若全部制甲醇，还可以生产更多甲醇，提升甲醇产量的同时，对汽油有效替代，具体如表 1 所示为焦炉煤气的组成部分。

表 1 焦炉煤气的组成部分 (V%)

组成	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	CmHn
V%	56 ~ 58	6 ~ 8	2.5 ~ 3	24 ~ 26	4 ~ 5	1.5 ~ 2

实践分析，生产 1 吨甲醇需要 2300 立方米焦炉煤气，除了能减少排放量外，具体在 135.5kg 左右，将 CO₂ 制作成甲醇，还能起到替代汽油的作用，这一循环能将不可燃的 CO₂ 变成可燃的燃料。

3 用焦炉煤气制甲醇为主线发展焦化行业循环经济的路径

3.1 严格控制焦炉煤气制甲醇的各个环节

在利用焦炉煤气制甲醇方式时，需要加强对各个环节控制，以达到节能减排、绿色环保的目的，保证焦化行业在稳定发展的同时，循环经济的推进速度能加快。

3.1.1 加强气体净化

焦炉煤气的净化程度与生产运行有密切联系，焦油脱除如果无法达到既定要求，将会对脱硫液造成严重污染，最终使得脱硫效率无法达到预期，如果情况严重，压缩机一端会出现污染，活门无法正常启动，在热碳化的影响下发生硬结现象，导致活塞环无法发挥能效，对打气量影响严重，进而出现压缩机故障问题频繁发生问题，缩短了运行时间^[3]。同时，粗脱硫后，煤气中硫化物如果超过既定标准，精脱硫的负担会加重，致使固体脱硫剂无法正常应用。为解决此问题，应该做好气体净化工作，从源头着手，对工艺严格管控，让工艺条件和环境整体优化。焦油虽然含量不多，但其具有较强危害性，应该格外重视。对此，可以增设二级电捕焦油器，将焦油含量控制在既定范围内。硫化物在脱硫过程中，要对湿法脱硫液可再生的优势充分利用，选择对有机硫脱除量大的吸收器，保证总硫能整体下降，让干法脱硫的运行时间延长。

3.1.2 对 CO₂ 含量严格控制

在甲醇合成反应期间，CO₂ 作为有效成分，会比一氧化碳多消耗一个氢气，用在多生成的水上，可以让甲醇的含量上升，与此同时，精馏的负荷和能耗会增大。但是，合成气中含有少量的 CO₂，会对合成甲

醇有积极影响^[4]。比如可以让CO转化成CO₂的变换反应得到抑制,确保催化剂不会出现结碳的问题。并且,因为CO₂的合成反应热比CO的反应热低,所以能够对系统温度有效调节,可以让催化剂的活性得到保护,以达到对使用时间延长的目的。因此,应该加强对CO₂含量的控制。通过理论研究和实践了解,合成吸收的CO₂含量最好在3%~6%之间,以促进甲醇收率的提升。

3.2 灵活使用焦炉煤气制甲醇的弛放气

以焦炉煤气制甲醇为主线,生产1吨甲醇会产生大量弛放气,具体在600m³~700m³之间。弛放气是由氢气组成,氢气的含量在80%以上。针对弛放气的使用,应用的方式较多,而最为常见的是补碳方法,可以让甲醇的产量整体提高,一般在20%左右,有助于甲醇产量提升。但从经济效益层面分析,这种方式存在一定弊端,虽然气属于清洁能源,但其原料较为宝贵。对此,可以对弛放气充分运用,让其在其他优质产品中使用,诸如利用粗苯加氢生产二甲苯、甲苯等,利用焦油加氢生产汽油、柴油等^[5]。

①低温焦油:在温度处在365℃时,此时加氢,可以从焦油中将大量汽油、柴油切割出来,含量大约为90%。

②中温焦油:如果温度在365℃时,通过快速加氢实现,可以将汽油、柴油切割出来,含量在60%左右。

③高温焦油:如果温度没有达到365℃,可以采取馏分加氢的方式切割汽油、柴油。如果温度在365℃~440℃之间,可以借助馏分制化产品。如果温度在440℃以上,可以对馏分进行加工,让其生产成沥青后销售,以达到经济效益提升的目的。

与单纯化工技术加工煤焦油相比,将化合技术与石油加工技术有效整合,实现二者的联合应用,可以获得良好的应用效果。石油加工所使用的技术更为先进,可以采用加氢裂解的方式加快加工速度。

3.3 合理应用焦炉煤制甲醇的富余氮气

以120万吨/年焦化厂为例,其富余焦炉煤气可以生产出大量甲醇,约在10万吨/年。而生产10万吨/年甲醇,富余氮气则是2000m³/时。在此过程中,可以应用干法熄焦。此方式有较强的节能环保优势,可以促进焦化厂经济效益的提高。

①相比于焦炉加热所需的热量,通过对湿法熄焦方式的应用,带走的显热量较高,在40%~45%左右。通过对此部分余热的科学应用,不仅能让自身的用电需求得到满足,还可以向外售电9500度/时,外售蒸

汽6吨/时,年增加收入在3500万元左右;②干法熄焦方式的应用,可以让机械设备的使用强度整体增强,通常在3%~8%左右。同时也能促进机械设备耐磨性的提高,大约在0.3%~0.8%之间,单位售价至少会提升20元/吨,从全年的角度分析,质量效益在2400万元左右;③湿法熄焦方式的运用,每熄1吨红焦需要利用的水资源在2吨左右,通过对干法熄焦方式的应用,水资源的节约效果会整体提升,年范围内会减少200万吨的用水量;④湿法熄焦方式的使用每熄1吨红焦排放的粉尘、氰化物等有害物质的500kg左右,1小时所排放的有毒、有害水蒸气在70吨左右,在这些物质排放到大气中会对大气造成严重污染。但通过对干法熄焦方式的运用,污染物的排放量能降低,避免大气污染。

3.4 高效运用焦炉煤气制甲醇热电站锅炉所产生的废渣

焦化厂在洗煤过程中,对于产生的煤矸石、煤泥等,应该科学运用在甲醇厂的各个环节中,包括热电站锅炉发电、生产原料采暖用蒸汽等。锅炉在运行期间会排出大量废渣,可以将其应用在粉煤灰水泥、制砖等过程,不仅能让土地资源得到有效利用和节约,还可以让废渣以科学的方式处理,满足行业绿色环保要求。

4 结束语

综合而言,焦化行业作为能耗高、污染大的行业之一,若想实现持续发展,需要加强对能源资源的合理利用,深入探索新的生产工艺与方法。通过对焦炉煤气制甲醇生产工艺的应用,不仅可以满足此目标,还有利于企业综合竞争能力的提高,让产业链条延长,促进产品附加值的提升,真正做到循环发展经济,满足国家当前节能减排的整治要求,使焦化行业朝着持续、健康的方向迈进。

参考文献:

- [1] 刘云鹤.高架火炬在焦炉煤气制甲醇生产工艺中的实践研究[J].山西化工,2023,43(06):109-110+113.
- [2] 闫雪清.焦炉煤气制甲醇、制天然气及制氢的分析比较[J].当代化工研究,2023,(08):41-43.
- [3] 张淑娇,肖鹏,王子明等.焦炉煤气制甲醇生产工艺的现状与改进[J].辽宁化工,2022,51(02):244-246+250.
- [4] 熊楚安,张劲勇,张宏森.生产工业甲醇用焦炉煤气的质量要求[J].洁净煤技术,2017,23(06):7-10.
- [5] 李东志.焦炉煤气制甲醇的工艺与探索[J].河北化工,2010,33(04):45-46+78.