|  |  |
| --- | --- |
| ICS  | 75.160.30 |
| CCS  | G 17 |

团体标准

T/CASMES XXXX—XXXX

焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇技术规范

Technical specification for producing methanol from coke-oven gas by carbon dioxide hydrogenation

XXXX - XX - XX发布

XXXX - XX - XX实施

中国中小企业协会  发布

目次

[前言 II](#_Toc201830836)

[1 范围 1](#_Toc201830837)

[2 规范性引用文件 1](#_Toc201830838)

[3 术语和定义 1](#_Toc201830839)

[4 技术原理 2](#_Toc201830840)

[5 工艺流程 2](#_Toc201830841)

[6 工艺要求 3](#_Toc201830842)

[7 取样和检测 4](#_Toc201830843)

[8 安全与环保 4](#_Toc201830844)

1. 前言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由通标亿泽标准化技术服务（北京）有限公司提出。

本文件由中国中小企业协会归口。

本文件起草单位：通标亿泽标准化技术服务（北京）有限公司。

本文件主要起草人：XXX。

焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇技术规范

* 1. 范围

本文件规定了焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇的技术原理、工艺流程、工艺要求、资源循环利用与环保、取样和检测。

本文件适用于以焦炉煤气和二氧化碳为原料，通过加氢反应制取甲醇的工业生产过程。

* 1. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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/T 3836.1 爆炸性环境 第1部分：设备 通用要求

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 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和填埋污染控制标准

GB/T 28901 焦炉煤气组分气相色谱分析方法

GB 50160 石油化工企业设计防火规范

* 1. 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

焦炉煤气 coke-oven gas

炼焦过程中产生的可燃性气体，主要成分包括氢气、甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氮气及少量不饱和烃等。

甲醇合成气 methanol synthesis gas

经过焦炉煤气净化、二氧化碳混合以及加氢等预处理过程后，满足甲醇合成反应所需组成和条件的气体混合物，主要成分包括氢气、一氧化碳、二氧化碳等。

二氧化碳回收气 carbon dioxide recovery gas

从工业尾气等来源收集并经过净化处理，用于焦炉煤气加氢制甲醇反应的二氧化碳气体。

加氢反应 hydrogenation

在催化剂作用下，焦炉煤气中的不饱和烃与氢气发生反应，转化为饱和烃，同时二氧化碳与氢气发生反应生成甲醇的过程。

转化率 conversion rate

在反应过程中，参与反应的某一反应物的量占该反应物初始量的百分比。

选择性 selectiveness

生成目标产物（甲醇）所消耗的反应物的量占参与反应的该反应物总量的百分比。

* 1. 技术原理

先通过加氢催化剂，将焦炉煤气转化为高 H/C 比的甲醇合成气（以下简称“合成气”），然后通过甲醇合成催化剂，将焦炉煤气转化而来的合成气催化制甲醇。

* 1. 工艺流程

焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇工艺过程主要包括焦炉煤气预处理、二氧化碳混合、加氢反应、甲醇合成、分离提纯等环节，工艺流程如图 1 所示。生产过程中安全要求应按 GB 6222 的规定执行。



1. 焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇工艺流程图
	1. 工艺要求
		1. 焦炉煤气预处理

对焦炉煤气进行除尘、脱硫、脱氨、脱萘等净化处理：

1. 除尘：通常采用旋风除尘、布袋除尘等组合方式，有效去除煤气中携带的粉尘颗粒，防止其对后续设备和催化剂造成磨损和堵塞；
2. 脱硫：可根据焦炉煤气中硫含量和硫形态的不同，选用湿法脱硫或干法脱硫；
3. 脱氨：通过水洗或蒸氨工艺，降低焦炉煤气中的氨含量，防止氨在后续反应中生成铵盐，堵塞管道和设备；
4. 脱萘：采用冷却结晶、吸附等方法，降低焦炉煤气中萘含量，减少萘在低温部位的结晶析出。

焦炉煤气经净化后的杂质含量应符合表 1 的规定，热值宜为（17 600±418）kJ/m3。

1. 净煤气杂质含量

| 种类 | 总硫/（mg/m3） | 氨含量/（mg/m3） | 萘含量/（mg/m3） |
| --- | --- | --- | --- |
| 含量 | ≤0.1 | ≤50 | ≤100 |

* + 1. 二氧化碳混合

将经过预处理的焦炉煤气与净化后的二氧化碳回收气在混合器中充分混合，混合比例根据甲醇合成反应的化学计量比进行精确调控，使混合气体中的氢碳比【（H2-CO2）/（CO+CO2）】维持在 2.0～2.2。

混合过程应确保气体充分均匀混合。​

* + 1. 加氢反应

混合均匀的气体进入加氢反应器，在温度 200 ℃～300 ℃、压力 2 MPa～5 MPa 和加氢催化剂作用下，发生加氢反应。不饱和烃与氢气反应转化为饱和烃，同时部分二氧化碳与氢气反应生成一氧化碳和水。

气体在加氢反应器内的空速应根据催化剂性能和反应要求调整，宜控制在 1 000 h-1～3 000 h-1之间。

加氢反应器中宜配备温控系统以保证反应温度的稳定，通过调节壳程冷却介质的流量，将反应温度波动控制在 ±5 ℃。

加氢反应器内部宜设置气体分布器以确保气体在催化剂床层中均匀分布，避免出现偏流、沟流等现象，从而提高催化剂的利用率和反应效率。

加氢催化剂应符合下列要求：

1. 活性：在规定的工艺条件下，加氢催化剂能使焦炉煤气中的不饱和烃加氢转化率达到 90% 以上，二氧化碳加氢转化为一氧化碳的转化率不低于 20%；
2. 选择性：对生成饱和烃和一氧化碳的选择性分别不低于 95% 和 80%；​
3. 稳定性：在正常运行条件下，加氢催化剂活性和选择性能保持稳定，使用寿命不低于 2 年。在使用过程中，活性衰减率不超过 5%/年。​
	* 1. 甲醇合成

加氢反应后的合成气进入甲醇合成反应器，在温度 230 ℃～270 ℃、压力 5 MPa～10 MPa 和专用甲醇合成催化剂作用下，一氧化碳、二氧化碳与氢气发生化学反应，生成甲醇。​

甲醇合成反应器宜采用列管式固定床反应器，管内装填催化剂，管间通过导热介质移除反应热，将反应温度波动控制在 ±3 ℃，以维持最佳的反应平衡和催化剂活性。同时，通过调节循环气压缩机的流量，控制循环气与新鲜气的体积比在 3～6 之间，提高反应物的转化率和装置的生产能力。

甲醇合成催化剂应符合下列要求：

1. 活性：在甲醇合成工艺条件下，催化剂能使一氧化碳和二氧化碳的总转化率达到 70% 以上，甲醇时空产率不低于 0.5 kg/（m3·h）（以每立方米催化剂每小时生产的甲醇质量计）；
2. 选择性：对甲醇的选择性不低于 85%，有效抑制二甲醚、烃类等其他副产物的生成；
3. 稳定性：在正常运行条件下，甲醇合成催化剂活性和选择性能保持稳定，使用寿命不低于 3 年。在使用过程中，活性衰减率不超过 3%/年。
	* 1. 分离提纯

甲醇合成的产物为含有甲醇、水、未反应气体及少量杂质的混合物，按下列步骤对其进行分离提纯：

1. 通过冷却器将产物气体冷却至适宜温度，使大部分甲醇和水冷凝成液相；
2. 进入气液分离器进行初步分离，分离出的气相主要为未反应的氢气、一氧化碳、二氧化碳等，经过循环气压缩机加压后，部分返回甲醇合成反应器继续参与反应，其余作为驰放气进行后续处理；
3. 液相产物进入精馏系统，通过预精馏塔脱除二甲醚、羰基化合物等轻组分杂质，再进入主精馏塔进行精细分离，最终得到纯度（质量分数）不低于 99.5% 的甲醇产品。

精馏后的甲醇产品质量应符合 GB/T 338—2011 中优等品的要求。

* 1. 取样和检测
		1. 气体取样

制甲醇过程中气体样品取样采用正压取样法。

* + 1. 气体成分测定

焦炉煤气、合成气中各组分体积分数按 GB/T 28901 规定的方法测定。

* + 1. 热值测定

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。

* + 1. 气体压力测定

气体压力通过仪表检测获得。

* 1. 安全与环保
		1. 安全
			1. 防火防爆

焦炉煤气二氧化碳加氢制甲醇装置属于易燃易爆的化工生产装置，应按 GB 50160 等相关标准的要求进行防火防爆设计。

装置区内应设置完善的消防设施和器材，如消防水系统、泡沫灭火系统、干粉灭火器、消防砂等。

对可能产生可燃气体泄漏的区域，应设置可燃气体检测报警装置，并与通风系统、紧急切断装置等联锁控制，确保在可燃气体泄漏时能够及时发现并采取措施，防止火灾和爆炸事故的发生。​

* + - 1. 电气安全

装置区内的电气设备应按 GB/T 3836.1 等相关标准的要求，选择符合爆炸性环境要求的防爆型电气设备。

电气设备的安装、布线应符合相关规范的要求，防止电气火花引发火灾或爆炸事故。

应设置可靠的接地系统，对设备、管道等进行静电接地，以消除静电积聚带来的安全隐患。接地电阻应符合相关标准规定，一般不大于 4 Ω。​

* + - 1. 操作安全

应制定详细、完善的操作规程和安全管理制度，操作人员应经过专业培训，熟悉装置的工艺流程、设备性能以及安全操作要求，取得相应的上岗资格证书后方可上岗操作。

在装置运行过程中，操作人员应严格按照操作规程进行操作，不应违规操作。对温度、压力、流量、液位等关键操作参数应进行实时监测和控制，设置报警值，当参数超出正常范围时应及时采取措施进行调整，确保装置安全稳定运行。​

* + - 1. 检修安全

在装置检修前，应制定详细的检修方案和安全措施，对检修人员进行安全培训，使其了解检修过程中的安全风险和防范措施。

检修过程中，应严格执行设备的停车、置换、清洗、隔离等程序，确保检修人员的安全。

对涉及动火、受限空间作业、高处作业等特殊作业，应按照相关安全规范的要求办理作业许可证，并落实相应的安全措施，如配备监护人员、进行气体检测、设置警示标志等。​

* + 1. 环保
			1. 废气排放

装置产生的净化气、驰放气等废气中污染物排放浓度应符合 GB 16171、国家和地方相关大气污染物排放标准的要求。

净化气中二氧化硫（SO2）排放量应不高于 50 mg/m3，氮氧化物（以 NO2 计）排放量应不高于 200 mg/m3，颗粒物排放量应不高于 30 mg/m3。

驰放气等废气应根据其成分和性质，采取回收利用、燃烧处理等合适的处理措施。​

* + - 1. 废水处理

装置产生的工艺冷凝液、设备清洗水、地面冲洗水等废水应进行分类收集和处理。

含有甲醇、氨氮、硫化物等污染物的工艺冷凝液应先经过汽提、精馏等预处理，回收其中的有用物质，然后再与其他废水混合，经过生化处理、深度处理等工艺，使其符合 GB 16171、国家或地方规定的废水排放标准后排放。

处理后的废水中，化学需氧量（COD）应不高于 100 mg/L，生化需氧量（BOD₅）应不高于 20 mg/L，氨氮含量应不高于 15 mg/L 。​

* + - 1. 固体废物处理

对装置运行过程中产生的废催化剂、废吸附剂、污泥等固体废物，应按照国家相关法律法规的要求进行分类收集、贮存和处置。

废加氢催化剂、废甲醇合成催化剂等危险废物应委托有资质的单位按 GB 18597 的规定进行处理。

部分废吸附剂、生化处理产生的污泥等一般固体废物的应按按 GB 18599 的规定进行综合利用或妥善处置。

* + - 1. 噪声

环境噪声排放标准应符合 GB 12348 的相关要求。

