

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

甲醇生产

JIACHUNSHENGCHAN GONGYI

赵建军 主编 薛利平 主审

工艺



化学工业出版社

中等职业学校规划教材·化工中级技工教材

甲醇生产工艺

赵建军 主编

薛利平 主审

ISBN 7-122-01850-9

本书是中等职业教育化工类专业教材之一，是根据教育部颁布的中等职业学校化学专业教学大纲及化工中级技工教材编写要求编写而成的。全书共分十章，主要介绍甲醇的生产工艺、甲醇的性质及用途、甲醇的储运、甲醇的安全与环保、甲醇的深加工等。本书可作为中等职业学校化学专业及相关专业的教材，也可供从事甲醇生产、储运、销售、使用等工作的工程技术人员参考。

本书由赵建军主编，薛利平主审。

本书在编写过程中，参考了国内外有关文献，得到了有关单位的帮助，在此表示衷心的感谢。

本书在编写过程中，得到了有关单位的帮助，在此表示衷心的感谢。



化学工业出版社

北京

（地址：北京市东城区青年路口）

（电话：010-64639571）

本书主要介绍了甲醇生产的基本原理、工艺条件、工艺过程、主要设备和操作注意事项。内容包括：甲醇及其水溶液的性质；合成甲醇的工业发展概况；以天然气为原料制甲醇原料气；以固体燃料为原料制甲醇原料气；空气的液化分离；甲醇原料气中一氧化碳的变换；干法脱硫、湿法脱硫以及硫磺的回收方法；低温甲醇洗、碳酸丙烯酯法、聚乙二醇二甲醚法脱除二氧化碳；甲醇合成反应；粗甲醇的精馏。

本书可作为中等职业学校化工工艺专业教材，也可作为化工企业中级技工培训教材。

甲醇生产工

主编 赵建军
审主 于卉

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醇生产工艺/赵建军主编. —北京：化学工业出版社，2008.6
中等职业学校规划教材·化工中级技工教材
ISBN 978-7-122-02925-6

I. 甲… II. 赵… III. 甲醇-生产工艺-专业学校-教材 IV. TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 070051 号

责任编辑：旷英姿 于卉
责任校对：蒋宇

文字编辑：林媛
装帧设计：韩飞

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：北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 11 字数 275 千字 2008 年 8 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：19.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是根据中国化工教育协会批准颁布的《全国化工中级技工教学计划》，由全国化工高级技工教育教学指导委员会领导组织编写的全国化工中级技工教材，也可作为化工企业工人培训教材使用。

本书主要介绍甲醇生产的基本原理、工艺条件的选择、工艺流程、主要设备的结构及作用，以及甲醇生产过程中开、停车和正常生产的控制与调节、一般事故的分析与处理等技能。

为了体现中级技工的培训特点，本教材内容力求通俗易懂、涉及面宽，突出实际技能训练。本书按“掌握”、“理解”和“了解”三个层次编写，在每章开头的“学习目标”中均有明确的说明以分清主次。每章末的思考与练习题主要是为掌握基础理论和指导实际操作随学习进度所应完成的训练内容，有助于培养分析和解决实际问题的能力。本书为满足不同专业类型的需要，增添了教学大纲中未作要求的一些新知识和新技能。教学中各校可根据需要选用教学内容，以体现灵活性。

本书在处理量和单位问题时执行国家标准（GB 3100~3102—93），统一使用我国法定计量单位。

本书由陕西工业技术学院赵建军主编、山西省工贸学校薛利平主审。全书共分八章。绪论、第一、第二和第三章由赵建军编写；第四、第五章由新疆化工学校李庆宝编写；第六、第七章由山东省化工高级技校赵震编写；第八章由河南化工高级技校张迎新编写，全书由赵建军统稿。

本教材在编写过程中得到中国化工教育协会、全国化工高级技工教育教学指导委员会、化学工业出版社及陕西工业技术学院等学校领导和同行们的大力支持和帮助，在此一并表示感谢。

由于编者水平有限，不完善之处在所难免，敬请读者和同行们批评指正。

编者

2008年3月

目 录

绪论	1	四、水碳比	17
第一节 概述	1	五、空速	18
第二节 甲醇及其水溶液的性质	2	第四节 天然气蒸汽转化的工艺流程 与设备	18
一、甲醇的一般性质	2	一、ICI法	18
二、甲醇-水系统的性质	3	二、Topsøe法	19
三、甲醇与有机物的共沸	3	三、Kellogg法	20
四、气体在甲醇中的溶解	4	四、一段炉、二段炉串联法	21
五、甲醇的化学性质	4	本章小结	21
第三节 甲醇的生产方法	5	思考与练习题	21
一、氯甲烷水解法	5	第二章 以固体燃料为原料制甲醇	
二、甲烷部分氧化法	6	原料气	23
三、由碳的氧化物与氢合成	6	第一节 水煤气生产的基本原理与 生产工艺	23
四、合成甲醇的工业发展情况	7	一、固体燃料气化的基本原理	23
五、发展趋势	8	二、固体燃料气化分类	24
思考与练习题	9	第二节 水煤浆加压气化的生产 过程	33
第一章 以天然气为原料制甲醇		一、概况	33
原料气	10	二、水煤浆的开发和应用	34
第一节 天然气蒸汽转化的基本 原理	10	三、水煤浆加压气化法	39
一、蒸汽转化反应与反应平衡	10	本章小结	52
二、粒内扩散对宏观反应速率的 影响	13	思考与练习题	52
第二节 天然气蒸汽转化催化剂	14	第三章 空气的液化分离	54
一、主要组分及其作用	14	第一节 空气的液化分离	54
二、转化催化剂的制备	15	一、空气的温-熵图	54
三、转化催化剂的还原与钝化	15	二、空气液化的基本原理	55
四、催化剂的中毒与再生	16	三、液体空气的精馏	58
第三节 天然气蒸汽转化的工艺 操作条件	16	四、空气的净化	60
一、温度	17	第二节 空分的工艺流程	62
二、压力	17	一、低压空气膨胀型(外压 式供氧、氮)	63
三、二氧化碳添加量	17		

二、高压空气膨胀型（全内 压式供氧、氮）	64	要点	111
第三节 空分装置的操作要点	65	第四节 硫磺回收	113
一、空气分离装置的启动	65	一、克劳斯硫磺回收法	113
二、正常操作	66	二、湿式接硫法	115
三、异常现象及处理	68	三、Shell-Paques 生物脱硫法	118
本章小结	68	第五节 脱硫方法的选择	119
思考与练习题	69	一、干法脱硫	120
第四章 甲醇原料气中一氧化碳的 变换	70	二、湿法脱硫	120
第一节 一氧化碳变换原理	71	本章小结	121
一、变换反应的特点	71	思考与练习题	121
二、变换反应的化学平衡	71	第六章 原料气的脱碳	122
三、变换反应速率	72	第一节 低温甲醇洗脱除 二氧化碳	122
四、工艺操作条件	73	一、基本原理	122
第二节 变换催化剂	77	二、吸收操作条件选择	124
一、催化剂组成	77	三、工艺流程	124
二、变换催化剂	77	第二节 碳酸丙烯酯法脱除二 氧化碳	127
第三节 变换工艺流程及设备	81	一、碳酸丙烯酯的性质	127
一、中温变换流程	82	二、基本原理	127
二、全低温变换流程	83	三、工艺条件	128
三、主要设备	84	四、工艺流程	129
四、耐硫低温变换操作要点	87	第三节 聚乙二醇二甲醚法	129
本章小结	92	一、基本原理	130
思考与练习题	92	二、工艺条件的选择	131
第五章 脱硫	93	三、工艺流程与主要设备	132
第一节 干法脱硫	94	四、生产操作	133
一、钴钼加氢转化	94	本章小结	136
二、氧化锌法	96	思考与练习题	136
三、活性炭法	98	第七章 甲醇的合成	138
四、钴钼加氢串氧化锌脱硫 系统操作要点	100	第一节 合成反应	138
第二节 湿法脱硫	102	一、反应原理	138
一、改良 ADA 法（蒽醌二磺 酸钠法）	102	二、反应的热效应	139
二、栲胶法	106	三、甲醇合成反应的化学平衡	139
三、PDS 法	108	四、甲醇合成的反应速率	140
第三节 脱硫的主要设备	108	第二节 影响合成反应的因素	141
一、脱硫塔	108	一、影响合成反应的因素	141
二、再生设备	110	二、甲醇合成催化剂	142
三、湿式氧化法脱硫生产操作 要点	111	第三节 甲醇合成工艺流程和合 成塔	144
		一、工艺流程	144

二、合成塔.....	146	二、几种精馏工艺流程.....	158
本章小结.....	150	第三节 常见的精馏设备.....	161
阅读材料 正在发展的甲醇合成新 技术.....	151	一、浮阀塔.....	161
思考与练习题.....	152	二、导向浮阀塔.....	162
第八章 粗甲醇的精馏.....	153	三、丝网波纹填料塔.....	163
第一节 精馏的目的和原理.....	153	第四节 精馏装置的开停及正常 操作.....	164
一、精馏的目的.....	153	一、开车前的准备.....	164
二、粗甲醇中的杂质.....	154	二、精馏工序的开车.....	164
三、精甲醇的质量要求与质量 标准.....	156	三、精馏工序的停车.....	165
四、精馏的原理与方法.....	156	四、正常操作.....	166
第二节 精馏工艺的选择.....	158	本章小结.....	167
一、精馏工艺条件的选择.....	158	思考与练习题.....	167
		参考文献.....	168

绪 论



学习目标

1. 了解甲醇的用途。
2. 了解甲醇的生产路线。
3. 掌握甲醇的物理性质和化学性质。

第一节 概 述

甲醇最早由木材和木质素蒸馏制得，故俗称木醇，这是最简单的饱和脂肪族醇类的代表物。但用 60~80kg 的木材来分解蒸馏只获得大约 1kg 的甲醇，产量甚低。20 世纪 30 年代初，几乎全部由木材蒸馏制造甲醇，世界的甲醇产量仅约 45000t。

1923 年，德国苯胺苏打制造厂，在实现了氨合成工业化 10 年之后，首次用一氧化碳和氢在锌铬催化剂上，在高压高温下实现了甲醇合成的工业化。甲醇合成与氨合成的过程有许多相似之处，氨合成中所获的高压操作的经验无疑对甲醇催化过程的发展是有帮助的。这一人工合成方法得到很快的发展，50 多年来，几乎成为工业上生产甲醇的唯一方法，生产工艺不断地得到改进，生产规模日益增大，扩大了甲醇的消费范围。

甲醇在有机合成工业中，是仅次于烯烃和芳烃的重要基础有机原料。近年来，世界甲醇的生产能力发展速度较快。目前，全球甲醇生产能力 4060 万吨，预计 2010 年达到 5099 万吨。2004 年甲醇需求超过 3200 万吨，预计 2010 年需求超过 4500 万吨，供需基本平衡。预计 2010 年需求量将突破 7000 万吨。我国甲醇需求增长强劲。由此可见，甲醇化工已成为工业中一个重要的领域，其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，甲醇有未来主要燃料的候补燃料之称，需用量十分巨大。

甲醇工业的迅速发展，是由于甲醇是多种有机产品的基本原料和重要的溶剂，广泛用于有机合成、染料、医药、涂料和国防等工业。

近年来，随着技术的发展和能源结构的改变，甲醇又开辟了许多新的用途。

① 甲醇是较好的人工合成蛋白的原料，蛋白转化率较高，发酵速度快，无毒性，价格便宜。目前，世界上已有年产 10 万吨甲醇制蛋白的工业装置在运转，年产 30 万吨的大型装置已经设计。

② 甲醇是容易输送的清洁燃料，可以单独与汽油混合作为汽车燃料，用它作为汽油添加剂可起节约芳烃、提高辛烷值的作用，汽车制造业将成为耗用甲醇的主要部门；由甲醇转化为汽油方法的研究成果，开辟了由煤转换为汽车燃料的途径。

③ 甲醇是直接合成醋酸的原料，孟山都法实现了在较低压力下甲醇和一氧化碳合成醋酸的工业方法。甲醇可直接用于还原铁矿（甲醇可以预先分解为 CO 、 H_2 ，也可以不作预分

解), 得到高质量的海绵铁。特别是近年来碳一化学工业的发展, 甲醇制乙醇、乙烯、乙二醇、甲苯、二甲苯、醋酸乙烯、醋酐、甲酸甲酯和氧分解性能好的甲醇树脂等产品, 正在研究开发和工业化中。甲醇化工已成为化学工业中一个重要的领域。

制造甲醇主要依赖于碳资源。目前, 碳资源包含有天然气、石油、煤等; 今后, 甚至树木、农作物、有机废料以及城市垃圾等, 均可作为制造甲醇的原料。这就能够长期地、充分地提供足以生产大量甲醇所需的原料, 以适应对甲醇的巨大需求。

我国甲醇的产量近年来发展速度较快, 近二十年来其年均增长速度约为 12%。从我国能源结构出发, 甲醇可由煤制得, 其生产技术并不复杂, 将来在我国甲醇有望替代石油燃料和石油化工的原料, 蕴藏着潜在的巨大市场。我国甲醇工业无疑将迅速发展起来。

第二节 甲醇及其水溶液的性质

一、甲醇的一般性质

甲醇的化学式为 CH_3OH , 其相对分子质量为 32.04。常温常压下, 纯甲醇是无色透明、易流动、易挥发的可燃液体, 具有与乙醇相似的气味。其一般性质列于表 0-1。

表 0-1 甲醇的一般性质

性 质	数 据	性 质	数 据
密度(0°C)/(g/mL)	0.8100	热导率/[J/(cm·s·K)]	2.09×10^{-3}
相对密度(d_4^{20})	0.7913	表面张力(20°C)/(mN/m)	22.55
沸点/°C	64.5~64.7	折射率(20°C)	1.3287
熔点/°C	-97.8	蒸发潜热(64.7°C)/(kJ/mol)	35.295
闪点/°C	16(开口容器), 12(闭口容器)	熔融热/(kJ/mol)	3.169
自燃点/°C	473(空气中), 461(氧气中)	燃烧热/(kJ/mol)	727.038(25°C 液体) 742.738(25°C 气体)
临界温度/°C	240	生成热/(kJ/mol)	238.798(25°C 液体) 201.385(25°C 气体)
临界压力/Pa	79.5×10^5	膨胀系数(20°C)	0.00119
临界体积/(mL/mol)	117.8	腐蚀性	在常温无腐蚀性, 对于铅、铝例外
临界压缩系数	0.224	爆炸性/%(体积分数)	6.0~36.5(在空气中爆炸范围)
蒸气压(20°C)/Pa	1.2879×10^4		
热容	2.51~2.53J/(g·°C) (20~25°C 液体) 45J/(mol·°C)(25°C 气体)		
黏度(20°C)/Pa·s	5.945×10^{-4}		

甲醇的密度、黏度和表面张力随温度的升高而减小。

甲醇的电导率主要决定于它含有的能电离的杂质, 如胺、酸、硫化物和金属等。工业生产的精甲醇都含有一定量的有机杂质, 其一般电导率为 $1 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 。

甲醇可以和水以及许多有机液体如乙醇、乙醚等无限地混合, 但不能与脂肪族烃类相混合。它易于吸收水蒸气、二氧化碳和某些其他物质, 因此, 只有用特殊的方法才能制得完全无水的甲醇。同样, 也难以从甲醇中清除有机杂质, 产品甲醇含有机杂质约 0.01% 以下。

甲醇具有毒性, 内服 10mL 有失明的危险, 30mL 能致人死亡, 空气中允许最高甲醇蒸气浓度为 0.05mg/L。

甲醇的饱和蒸气压并不高, 但是随着温度的升高却急剧增高。

二、甲醇-水系统的性质

甲醇和水可以无限地混合，混合后的甲醇-水系统的性质，是研究甲醇性质的一个重要组成部分。

1. 密度

甲醇水溶液的密度，随着温度的降低而增加，在相同的温度下，几乎是随着甲醇浓度的增加而增加。

2. 热容

甲醇水溶液的热容，随着甲醇浓度的增高和温度的升高而增加。

3. 黏度

甲醇水溶液的黏度与组成有关，在所有研究过的温度下，当甲醇含量为 50% 时均有一最大值，在任何情况下，混合物的黏度都比纯甲醇的黏度大。

4. 甲醇水溶液的闪点

甲醇水溶液即使在甲醇含量比较低的情况下，其闪点仍然较低，这是不应忽视的，在 $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 压力下，甲醇水溶液的闪点如表 0-2。

表 0-2 $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$ 压力下甲醇水溶液的闪点

甲醇体积分数/%	闪点/℃	甲醇体积分数/%	闪点/℃	甲醇体积分数/%	闪点/℃
7.5	65.25	40	30.00	80	16.75
10	58.75	50	26.00	50	13.25
20	44.25	60	22.75	100	9.50
30	36.00	70	20.23		

三、甲醇与有机物的共沸

甲醇可以任意比例同多种有机化合物相混合，而且与其中的一些有机化合物生成共沸混合物。据文献记载，现已发现与甲醇一起生成共沸混合物的物质有 100 种以上。在蒸馏粗甲醇时，可以蒸馏出的一些共沸混合物的组成和沸点见表 0-3。

表 0-3 与甲醇生成共沸混合物的物质和共沸物的沸点

化 合 物	化合物 沸点/℃	共 沸 混 合 物	
		沸点/℃	甲醇浓度/%
丙酮(CH_3COCH_3)	56.4	55.7	12.0
醋酸甲酯($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$)	57.0	54.0	19.0
甲酸乙酯(HCOOC_2H_5)	54.1	50.9	16.0
二甲氧基甲烷[$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$]	42.3	41.8	8.2
丁酮($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)	79.6	63.5	70.0
丙酸甲酯($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$)	79.8	62.4	4.7
甲酸丙酯(HCOOC_3H_7)	80.9	61.9	50.2
二甲醚[$(\text{CH}_3)_2\text{O}$]	38.9	38.8	10.0
乙醛缩二甲醇[$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$]	64.3	57.5	24.2
丙烯酸乙酯($\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$)	43.1	64.3	84.4
甲酸异丁酯(HCOOC_4H_9)	97.9	64.6	95.0
环己烷(C_6H_{12})	80.8	54.2	61.0
二丙醚[$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$]	90.4	63.3	72.0

从表 0-3 中可以看出,许多共沸混合物的沸点,与甲醇的沸点相接近,虽然在个别情况下甲醇的浓度是很低的。由于有共沸混合物的生成,且沸点与甲醇的沸点相接近,将影响到蒸馏过程中对有机物的清除。

四、气体在甲醇中的溶解

许多气体在甲醇中具有良好的溶解性,工业上广泛利用气体在甲醇中高的溶解性,使用甲醇及其溶液作为吸收剂,除去工艺气体中的杂质。例如,用低温甲醇(-60~-20℃)洗涤合成气中的二氧化碳和硫化氢,当在高压下,甚至用常温甲醇对硫化氢也有很高的吸收能力。

对高压下气体混合物在甲醇中的溶解度研究表明,混合物各组分的溶解度与单一气体存在下在甲醇中的溶解度有极大的不同。

五、甲醇的化学性质

① 甲醇可在银催化剂作用下在 600~650℃ 进行气相氧化或脱氢,生成甲醛。这是目前工业上生产甲醛的主要方法。



② 甲醇分子羟基中的氢可以被碱金属取代而生成甲醇钠。



甲醇钠在没有水的条件下才稳定,因为水可以使它水解生成甲醇和氢氧化钠。

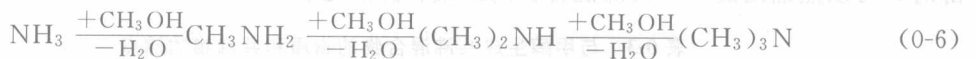
工业上生产甲醇钠的方法,是将甲醇与氢氧化钠在 85~100℃ 下连续反应脱水而制得。



③ 高温下,在催化剂上进行甲醇的脱水,可以制取二甲醚。



④ 加压下,在 370~400℃ 有脱水催化剂存在时,甲醇与氨生成甲胺。然后,经萃取、蒸馏,将一甲胺、二甲胺、三甲胺进行分离。



⑤ 在硫酸存在下,甲醇与芳胺作用生成甲基胺。例如,在 200℃ 和 $30.40 \times 10^5 \text{ Pa}$ (30atm) 下,它与苯胺反应生成二甲基苯胺。



⑥ 酸与甲醇反应时,甲醇分子中的甲基易为取代,在有强无机酸存在时反应加快。如甲酸与甲醇生成甲酸甲酯。



氯乙酸与甲醇在 90℃ 以上进行酯化反应,生成氯乙酸甲酯。



丙烯酸与甲醇在离子交换树脂催化剂存在下,在沸点下进行酯化反应生成丙烯酸甲酯。



甲醇与三氧化硫作用很容易生成硫酸二甲酯。



⑦ 与氢卤酸反应得到甲基卤化物。



与亚硝酸作用生成烈性炸药硝基甲烷。



⑧ 在 $20.27 \times 10^5 \text{ Pa}$ (20atm) 下, $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 时, 在碱金属的醇化物存在下, 甲醇与乙炔作用生成甲基乙烯基醚。



⑨ 在 $30.40 \times 10^5 \text{ Pa}$ (30atm) 下, $150 \sim 220^\circ\text{C}$ 时, 在铑催化剂的存在下, 一氧化碳和甲醇可以合成醋酸。



⑩ 以离子交换树脂作催化剂, 在 100°C 以上, 甲醇与异丁烯进行液相反应, 生成甲基叔丁基醚, 加在汽油里可以提高辛烷值而取代有害的烷基铅。

⑪ 在常温下, 甲醇是稳定的, $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 和 10^5 Pa , 在催化剂上它分解成一氧化碳和氢。

甲醇具有上述多种重要的物理化学性质, 使它在许多工业部门得到广泛的应用。特别是由于能源结构的改变和碳一化学工业的发展, 因甲醇的特殊性质, 其许多重要的工业用途正在研究开发中。例如, 甲醇可以裂解制氢, 用于燃料电池, 日益引人注目。甲醇通过 ZSM-5 分子筛催化剂转化为汽油已经工业化, 为固体燃料转化为液体燃料开辟了捷径。甲醇加一氧化碳加氢可以合成乙醇。又如甲醇可以裂解制烯烃, 这对石油化工原料的多样化, 和面对石油资源日渐缩紧对能源结构的改变具有重要意义。甲醇化工的新领域不断地被开发出来, 其广度和深度正发生深刻的变化。

第三节 甲醇的生产方法

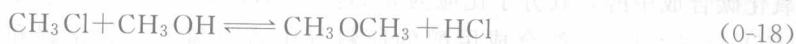
早期用木材或木质素干馏法制甲醇的方法, 今天在工业上已经被淘汰了。今后, 木材以及农作物、有机废料以至城市垃圾等, 都可能作为制造甲醇的主要原料, 这些物质是作为碳资源, 转化为碳的化合物, 再以人工合成方法而制取甲醇。

目前, 可以制取甲醇的方法有以下几种。

一、氯甲烷水解法



上述反应即使与碱溶液共沸至 140°C , 其水解速率仍很缓慢。在 $300 \sim 350^\circ\text{C}$, 在硝石灰作用下氯甲烷可以定量地转变为甲醇和二甲醚, 反应式如下。



在 350°C , 于流动系统中进行这一过程时, 所得到的甲醇产率为 67%, 二甲醚为 33%, 氯甲烷的转化率达 98%。

尽管指标尚好, 又是常压, 工艺简单, 但氯以氯化钙的形式永远损失了, 因此水解法价格昂贵。虽然水解法在一百多年前就被发现了, 但没有得到工业上的应用。

二、甲烷部分氧化法

甲烷直接氧化生成甲醇的反应式如下。



这种制甲醇的方法工艺流程简单，建设投资节省，且将便宜的原料甲烷变成贵重的产品甲醇，是一种可取的制甲醇方法。

但是，这种氧化过程不易控制，常因深度氧化生成碳的氧化物和水，而使原料和产品受到很大损失，致使甲醇的总收率不高。在催化剂存在、10~20MPa、350~470℃下，有利于生成甲醇的反应。

由于目前的甲醇收率不高（30%），虽然已有运行的工业试验装置，甲烷氧化制甲醇的方法仍未实现工业化。但它具有上述优点，在这方面的研究一直没有中断，应该是一个很有工业前途的制取甲醇的方法。

三、由碳的氧化物与氢合成

碳的氧化物与氢合成甲醇的反应式如下。



以上反应是在铜系催化剂或锌铬催化剂存在下，在 $(50.66 \sim 303.98) \times 10^5 \text{ Pa}$ (50~300atm) 温度 240~400℃ 下进行的。显然，一氧化碳与氢合成仅生成甲醇 [式(0-21)]，这是所需要的，而二氧化碳与氢合成甲醇需多消耗一分子氢，生成一分子水 [式(0-22)]。但两种反应都生成甲醇，工业生产过程中，一氧化碳和二氧化碳的比例要视具体工艺条件而定。

自从 1923 年工业上实现了这种人工合成甲醇的方法以后，甲醇生产迅速发展，成为目前世界上工业生产甲醇的唯一方法。本书就是阐述和研究这一方法的原理和过程。

碳的氧化物与氢合成甲醇的生产过程，不论采用怎样的原料和工艺流程，大致可以分为以下几个工作，见图 0-1。

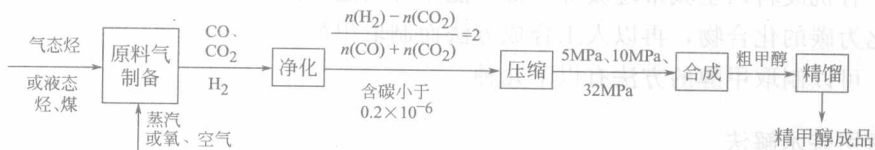


图 0-1 甲醇生产流程示意图

1. 原料气的制备

合成甲醇，首先是制备原料氢和碳的氧化物。以上述合成甲醇反应式已知，若以氢和一氧化碳合成甲醇，其分子比应为 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 2 : 1$ ，与二氧化碳反应则为 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) = 3 : 1$ 。一般合成甲醇的原料气中含有氢、一氧化碳和二氧化碳，所以应满足式 $\frac{n(\text{H}_2) - n(\text{CO}_2)}{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)} = 2$ 。

制造甲醇原料气，一般以含碳氢或含碳的资源如天然气、石油气、石脑油、重质油、煤和乙炔尾气等，用蒸汽转化或部分氧化加以转化，使其生成主要由氢、一氧化碳和二氧化碳组成的混合气体，以及残余未经转化的甲烷或少量氮。显然，甲烷和氮不参加甲醇合成反

应，是惰性气体，其含量愈低愈好，但这与制备原料气的方法有关。另外，根据原料不同，原料气中还可能含有少量有机硫和无机硫的化合物。

为了满足氢碳比例，如果原料气中氢碳不平衡，当氢多碳少时（如以甲烷为原料），则在制造原料气时，还要补碳，一般采用二氧化碳，与原料同时进入转化设备，反之，如果碳多，则在以后的工序要脱去多余的碳（以 CO_2 形式）。

2. 净化

净化有两个方面。一是脱除对甲醇合成催化剂有毒害作用的杂质，如硫的化合物。原料气中硫的含量即使降至 $1\text{ppm}(10^{-6})$ ，对铜系催化剂亦有明显的毒害作用，因而缩短其使用寿命。对锌系催化剂也有一定的毒害。经过脱硫要求使进合成塔气体中的硫含量降至小于 0.2ppm 。脱硫的方法一般有湿法和干法两种。脱硫工序在整个制甲醇工艺流程中的位置，要视原料气的制备方法而定。如以管式炉蒸汽转化的方法，因硫对转化用镍催化剂亦有严重毒害作用，脱硫工序需设置在原料气制备之前；其他制原料气方法，则脱硫工序设置在后面。二是调节原料气的组成，使氢碳比例达到前述甲醇合成的比例要求，其方法有二。

(1) 变换 如果原料气中一氧化碳含量过高（如水煤气、重质油部分氧化），则采取蒸汽部分变换的方法，使其形成如下变换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 。这样增加了有效组分氢气，提高了系统中能的利用效率，若是二氧化碳显得多余，也比较容易脱除。

(2) 脱碳 如果原料气中二氧化碳含量过多，使氢碳比例过小，可以采用脱碳方法除去部分二氧化碳。脱碳方法，一般均采用溶液吸收，有物理和化学两种方法。

3. 压缩

通过往复式或透平式压缩机，将净化后的气体压缩至合成甲醇所需要的压力，压力的高低主要视催化剂的性能而定。

4. 合成

根据不同的催化剂，在不同的压力下，温度为 $240\sim 300^\circ\text{C}$ 或 $360\sim 400^\circ\text{C}$ ，通过催化剂进行碳的氧化物与氢的合成反应生成甲醇，由于受催化剂选择性的限制，生成甲醇的同时，还有许多副反应伴随发生，所以得到的产品是以甲醇为主和水以及多种有机杂质混合的溶液，称为粗甲醇。

5. 蒸馏

粗甲醇通过蒸馏方法清除其中有机杂质和水，而制得符合一定质量标准的较纯的甲醇，称精甲醇。同时，可能获得少量副产物。

四、合成甲醇的工业发展情况

近十年来，随着甲醇工业的迅猛发展，以碳的氧化物与氢合成甲醇的方法，在原料路线、工艺技术、能源利用和生产规模等方面，取得了许多新的成就。目前，世界上关于这一甲醇制造方法的发展概况大致如下。

1. 原料路线

甲醇生产的原料大致有煤、石油、天然气和含 H_2 、 CO （或 CO_2 ）的工业废气等。早期以煤为制造甲醇的主要原料，生产水煤气制造甲醇。从 20 世纪 50 年代开始，天然气逐步成为制造甲醇的主要原料，因为它简化了流程，便于输送，降低了成本，据估算，其约为以煤为原料投资的 65%，成本约为 50%。目前，世界甲醇总产量中约有 70% 左右是以天然气为原料的。另外，利用工业废气（如乙炔尾气或乙烯裂解废气）更为经济，但数量有限，受到限制。

以不同原料制取甲醇的经济效果，可以简单地对比如下（以褐煤为 100）。

	褐煤	焦炉气	天然气	乙炔尾气
投资	100	70~85	65	35
成本	100	80	50~55	40

可见，以煤为原料制取甲醇的投资和成本最高。但是，随着能源的紧张，石油价格的大幅上涨，世界煤的储藏量远远超过天然气和石油，我国情况更是如此，从长远的战略观点来看，将来终将以煤制取甲醇的原料路线占主导地位。

2. 合成方法

合成甲醇方法，有高压法（19.6~29.4MPa）、中压法（9.8~19.6MPa）和低压法（4.9~9.8MPa）三种。

(1) 高压法 这是最初生产甲醇的方法。采用锌铬催化剂，反应温度为 360~400℃，由于脱硫技术的进展，高压法也有采用活性强的铜催化剂，以改善合成条件，达到提高效率和增产甲醇的效果，高压法已经有 50 多年的历史。

(2) 低压法 这是 20 世纪 60 年代后期发展起来的，主要由于铜系催化剂得到了工业应用，铜系催化剂的活性高于锌系，其反应温度 240~300℃，因此在较低压力下即获得相当的甲醇产率。开始工业化时选用压力为 4.9MPa(50atm)。铜系催化剂不仅活性好，且选择性好，因此减少了副反应，改善了粗甲醇质量，降低了原料的消耗，显然，由于压力低，工艺设备的制造比高压法容易得多，投资少，能耗约降低 1/4，成本亦降低，显示了低压法的优越性。

(3) 中压法 随着甲醇工业规模的大型化，已有日产 2000t 的装置，甚至更大的规模，如采用低压法，势必将工艺管路和设备制造得十分庞大，且不紧凑，因之出现了中压法。中压法仍采用高活性的铜系催化剂，反应温度与低压法相同。具有与低压法相似的优点，且由于提高了合成压力，相应提高了甲醇的合成效率。出反应器气体中的甲醇含量由低压法的 3% 提至 5%。目前，工业上一般中压法的压力为 8MPa 左右。

我国独创的联醇工艺，实际上也是一种中压法合成甲醇的方法。

据不完全统计，中低压法装置的合计能力约占目前世界甲醇装置总能力的 80% 以上，其余为各式各样的高压法装置。

五、发展趋势

20 世纪 70 年代以来，国外甲醇工业发展总趋势如下。

① 新建厂多采用中低压法，不外加二氧化碳，该法具有设备少、操作与控制简单、投资及操作费用低、产品纯度高许多优点。

② 高压法处于停滞状态，为中低压法所替代。旧有的高压法，也在努力改善催化剂的活性，对合成塔作某些改进后，其生产能力可提高 20%~50%，其能源利用率亦有显著提高。

③ 生产装置趋向于大型化，由于大型装置设备利用率和能源利用率较好，可以节省单位产品的投资和降低产品的成本。

随生产能力的增加，装置的单位产品投资和成本递减缓慢，因此对生产规模的选择亦不宜过大，更多的是要考虑产品的地理位置。目前大型甲醇装置已达到年产 60 万~75 万吨。

④ 继续研制活性及选择性更高、耐热性更好、使用寿命更长的甲醇合成铜系催化剂，达到简化合成塔结构和强化生产的目的。许多国家在这方面做了大量研究工作。

⑤ 降低甲醇制造过程的能量消耗，这是新建甲醇装置普遍重视解决的课题；旧有的甲醇装置也极重视这方面的技术改进工作。如热能的充分利用，原料气制备的工艺改进，采用透平压缩机，使用高活性催化剂等，都取得了显著的节约能量消耗的效果。研究进一步提高碳的氧化物与氢合成甲醇单程转化率的新工艺，在强化生产的同时，实质也是节约能量的重要手段。



思考与练习题

科目区学

1. 甲醇的用途有哪些？
2. 合成甲醇的原料有哪些？合成甲醇的工厂有哪些主要生产工序？各工序的作用是什么？
3. 甲醇的主要物理性质和化学性质有哪些？

第一章 以天然气为原料制甲醇原料气



学习目标

1. 了解天然气造气在甲醇生产中的意义。
2. 掌握天然气造气的基本原理、工艺条件的选择、工艺流程及主要设备的结构与作用。
3. 掌握天然气蒸汽转化催化剂的组成、使用条件及催化剂的活化原理。
4. 掌握异常现象的判断及常见事故的处理。

含一氧化碳、二氧化碳与氢气的甲醇原料气是碳一化学中合成气的一种，可以从生产合成气的一切原料中制得。因此，工业合成甲醇的原料来源是一致的，这就是天然气、石脑油、重油、焦炭、焦炉气、乙炔尾气等。

最初制备合成气采用固体燃料，如焦炭、无烟煤，固体燃料在常压下气化，用水蒸气与氧气（或空气）为气化剂，生产水煤气供甲醇合成，或生产半水煤气供合成氨之用。当用固体燃料生产甲醇时，需要通过变换与脱除二氧化碳调节气体组成。早期，以固体燃料制得水煤气成为生产甲醇的唯一原料。

20世纪50年代以来，原料结构发生很大变化，以气体、液体燃料为原料生产甲醇原料气，不论从工程投资、能量消耗、生产成本看都有明显的优越性，很快得到重视。于是甲醇生产由固体燃料为主转移到以气体、液体燃料为主，其中天然气的比重增长最快。随着石脑油蒸汽转化抗析炭催化剂的开发，无天然气国家与地区发展石脑油制甲醇的工艺流程。在重油部分氧化制气工艺成熟后，来源广泛的重油也成为甲醇生产的重要原料。

选用何种原料生产甲醇，取决于一系列因素，包括原料的储量成本、投资费用与技术水平等。目前，无论是国外或国内，以固体、液体、气体燃料生产甲醇都得到了广泛应用。

天然气是制造甲醇的主要原料。天然气的主要组分是甲烷，还含有少量的其他烷烃、烯烃与氮气。以天然气生产甲醇原料气有蒸汽转化、催化部分氧化、非催化部分氧化等方法，其中蒸汽转化法应用最广泛。

第一节 天然气蒸汽转化的基本原理

一、蒸汽转化反应与反应平衡

1. 天然气蒸汽转化反应及反应热效应

甲烷与水蒸气在转化催化剂上发生如下反应：