

CH₃OH

甲醇

生产工业

赵忠尧 张军 编

JIACHUN
SHENGCHAN GONGYE



化学工业出版社

甲醇生产工业

赵忠尧 张 军 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书以天然气原料生产甲醇为中心,主要介绍了甲醇生产的工艺路线、技术要点和安全及环境保护等知识。全书共9章,第1章概述部分介绍了甲醇的性质、主要用途,甲醇的工业生产方法及工艺;第2章介绍了甲醇原料气的制备;第3章介绍了原料天然气的净化;第4章介绍了甲醇装置工艺介质输送机械;第5章介绍了甲醇的合成;第6章介绍了甲醇合成催化剂;第7章介绍了粗甲醇的精馏。第8章介绍了甲醇生产的新技术新工艺;第9章介绍了甲醇生产的安全及环境保护知识。

本书可作为相关化工企业培训用教材,也可作为甲醇生产技术人员和操作人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

甲醇生产工业/赵忠尧,张军编. —北京:化学工业出版社,2013.1

ISBN 978-7-122-15636-5

I. ①甲… II. ①赵…②张… III. ①甲醇-生产工艺 IV. ①TQ223.12

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第246275号

责任编辑:程树珍

文字编辑:陈雨

责任校对:王素芹

装帧设计:关飞

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张12 $\frac{1}{2}$ 字数309千字 2013年3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: 40.00 元

版权所有 违者必究

前 言

甲醇是一种用途广泛的有机化学品。在世界基础有机化工原料中，甲醇的消费量仅次于乙烯、丙烯和苯，居第四位。近年来国内外的甲醇生产能力都快速增长，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、涂料和国防工业。

随着技术的发展和能源结构的改变，甲醇开辟了许多新的用途。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。甲醇是容易输送的清洁燃料，可以单独或与汽油混合作为汽车燃料，用它作为汽油添加剂可节约芳烃，提高汽油的辛烷值，汽车制造业将成为耗用甲醇的大用户。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。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，得到高质量的海绵铁。特别是近年来 C_1 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、醋酸、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。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，需用量将十分巨大。目前制造甲醇主要依赖于碳资源，碳资源来源于天然气、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、充分地提供足以生产大量甲醇所需的原料，以适应未来对甲醇的巨大需求。

本书以天然气原料生产甲醇为中心，主要介绍了甲醇生产的工艺路线、技术要点和安全生产及环境保护等知识。全书共 9 章，第 1 章概述部分介绍了甲醇的性质、主要用途，甲醇的工业生产方法及工艺；第 2 章介绍了甲醇原料气的制备；第 3 章介绍了原料天然气的净化；第 4 章介绍了甲醇装置工艺介质输送机械；第 5 章介绍了甲醇的合成；第 6 章介绍了甲醇合成催化剂；第 7 章介绍了粗甲醇的精馏；第 8 章介绍了甲醇生产的新技术新工艺；第 9 章介绍了甲醇生产的安全及环境保护知识。本书可作为相关化工企业培训用教材，也可作为甲醇生产技术人员和操作人员的参考书。

大庆油田化工有限公司甲醇分公司赵忠尧负责本书的编写工作，组织与审核由郑州大学化工与能源学院张军完成。在编写过程中参阅了大量的国内外专著、教材和期刊论文，在此谨向这些文献的著者和相关单位表示诚挚的谢意。本书的出版得到大庆油田化工有限公司甲醇分公司，郑州大学化工与能源学院的支持，化学工业出版社对本书的出版给予了大力帮助，特此致谢。

本书的编写内容涉及面广，加上作者水平所限，不当之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2012 年 8 月

目 录

1 概述	1
1.1 甲醇的性质	1
1.1.1 甲醇的产品标准	1
1.1.2 甲醇的物化性质	2
1.1.3 甲醇的主要用途	2
1.2 甲醇的工业发展	4
1.3 甲醇的工业生产	5
1.3.1 制造甲醇的工艺路线	5
1.3.2 甲醇的典型生产方法	6
1.3.3 甲醇生产的原料路线和合成方法	6
1.3.4 甲醇生产方法的新工艺	7
1.4 典型的天然气合成甲醇装置简介	8
1.4.1 纯氧二段炉工艺	8
1.4.2 一段蒸汽转化工艺	9
2 甲醇原料气的制备	11
2.1 甲醇原料气的要求	11
2.1.1 甲醇原料气的来源	11
2.1.2 甲醇原料气的条件	12
2.2 天然气制造甲醇原料气	12
2.2.1 天然气蒸汽转化反应与反应平衡	13
2.2.2 甲烷蒸汽转化反应机理与动力学	15
2.3 天然气蒸汽转化催化剂	16
2.3.1 天然气蒸汽转化催化剂概述	16
2.3.2 一段炉转化催化剂	18
2.3.3 二段炉转化催化剂	21
2.4 原料气制备的转化工艺流程	22
2.4.1 典型一段蒸汽转化法制备原料气的工艺流程	22
2.4.2 二段炉法制备原料气的工艺流程	23
2.5 原料气制备的主要生产设备	27
2.5.1 天然气蒸汽转化的常用设备	27
2.5.2 实际应用中的二段转化炉	32

2.6	原料气制备的生产操作	32
2.6.1	天然气蒸汽转化的一般工艺操作	32
2.6.2	一段转化炉催化剂操作技术	33
2.6.3	二段转化炉催化剂操作技术	35

3 原料天然气的净化

38

3.1	原料天然气的脱硫原理	38
3.1.1	脱硫的意义	38
3.1.2	脱硫的方法	38
3.1.3	干法脱硫	39
3.1.4	湿法脱硫	43
3.2	原料天然气脱硫催化剂	44
3.2.1	常温氧化铁脱硫剂	44
3.2.2	钴钼加氢脱硫剂	45
3.2.3	氧化锌脱硫剂	46
3.3	典型原料气脱硫工艺流程及操作技术	46
3.3.1	氧化铁粗脱硫工艺流程	47
3.3.2	钴钼氧化锌精脱硫工艺流程	47
3.3.3	甲醇装置脱硫系统的操作控制	47
3.4	生产分析控制	49
3.4.1	氧化铁粗脱硫的分析方法	49
3.4.2	氧化锌精脱硫的分析方法	49

4 甲醇装置工艺介质输送机械

50

4.1	往复式压缩机	50
4.1.1	往复式压缩机的基本构成	50
4.1.2	往复式压缩机的特点和应用	50
4.1.3	往复式压缩机的使用和维护	51
4.2	离心式压缩机	52
4.2.1	离心式压缩机的基本构成	52
4.2.2	离心式压缩机的特点和应用	52
4.2.3	离心式压缩机的使用与维护	52
4.3	离心式风机	53
4.3.1	离心式风机的基本构成	53
4.3.2	离心式风机的特点和应用	54
4.3.3	离心式风机的使用和维护	54
4.4	离心泵	54
4.4.1	离心泵的基本构成	54

4.4.2 离心泵的特点和应用	55
4.4.3 离心泵的使用和维护	55

5 甲醇的合成

57

5.1 甲醇合成生产流程	57
5.1.1 甲醇合成工艺概要	57
5.1.2 甲醇合成高压工艺流程	59
5.1.3 甲醇合成低压工艺流程	59
5.1.4 甲醇合成中压工艺流程	62
5.2 甲醇合成塔	63
5.2.1 甲醇合成塔内件	63
5.2.2 几种典型的甲醇合成塔	69
5.3 冷却分离设备	78
5.3.1 水冷凝器	78
5.3.2 甲醇分离器	79
5.4 影响甲醇合成反应过程的工艺条件	81
5.4.1 温度	81
5.4.2 压力	82
5.4.3 气体组成	82
5.4.4 催化剂颗粒尺寸	83
5.4.5 空速	83
5.5 甲醇合成操作分析	84
5.5.1 热稳定性和参数灵敏性概念	84
5.5.2 甲醇合成反应器的热稳定性	86
5.6 合成反应的优化操作	88
5.6.1 反应温度对催化剂时空收率的影响	88
5.6.2 反应压力对催化剂时空收率的影响	88
5.6.3 空速对催化剂时空收率的影响	89
5.6.4 进塔气中氢碳比对催化剂时空收率的影响	89

6 甲醇合成催化剂

91

6.1 甲醇合成催化剂的活性组分及促进剂	91
6.1.1 单组分催化剂的性质	91
6.1.2 两组分混合催化剂	92
6.1.3 三组分混合催化剂	92
6.2 工业甲醇合成催化剂	92
6.2.1 锌铬催化剂	93
6.2.2 铜基催化剂	94

6.3	新型 C307 甲醇合成催化剂研制与性能简介	96
6.3.1	研制状况	96
6.3.2	产品使用性能	97
6.3.3	工业应用	97
6.4	甲醇合成催化剂的更换、气密、升温还原及钝化	99
6.4.1	合成催化剂的卸出	99
6.4.2	合成催化剂的装填	99
6.4.3	合成系统置换气密	100
6.4.4	合成催化剂的升温还原	100
6.4.5	轻负荷生产	101
6.4.6	合成催化剂的钝化	101

7 粗甲醇的精馏

103

7.1	粗甲醇的精制原理	103
7.1.1	粗甲醇的组成与精制要求	103
7.1.2	粗甲醇的精制方法	107
7.1.3	精馏原理及计算	109
7.2	粗甲醇精馏的工艺流程和设备	113
7.2.1	工艺流程	113
7.2.2	主要设备	121
7.3	粗甲醇的精馏操作	123
7.3.1	一般操作概念	123
7.3.2	成品质量的控制	127

8 新技术新工艺

129

8.1	甲醇装置前补碳技术	129
8.1.1	前补碳技术的应用条件	129
8.1.2	前补碳技术应用的可行性分析	130
8.1.3	技术方案的选择	130
8.1.4	技术创新点	134
8.2	合成系统冷冻分离技术应用	136
8.2.1	合成冷冻分离技术的应用条件	136
8.2.2	国内外技术现状及市场分析	137
8.2.3	技术方案及生产规模	141
8.2.4	实际应用效果分析	143
8.3	甲醇装置全收率分离技术的应用	144
8.3.1	概述	144
8.3.2	应用条件	144

8.3.3	技术原理和特点	145
8.3.4	技术改造方案	146
8.3.5	成果应用情况	146
8.4	甲醇装置引风机高压变频技术	147
8.4.1	概述	147
8.4.2	高压软启动装置	147
8.4.3	改造内容	148
8.4.4	投用情况	148
8.4.5	投资与经济效益分析	149
8.5	甲醇装置转化炉混烧瓦斯气技术	149
8.5.1	概述	149
8.5.2	技术方案	150
8.5.3	技术关键	152
8.5.4	项目推广应用前景及经济效益分析	153
8.6	甲醇装置精馏单元先进控制系统改造	154
8.6.1	概述	154
8.6.2	主要改造内容和技术关键	154
8.6.3	成果应用情况简介	155
8.6.4	经济效益情况	158
8.7	甲醇装置一段转化炉燃烧器技术改造	158
8.7.1	概述	158
8.7.2	主要改造内容和技术关键	163
8.7.3	成果应用情况简介	164
8.7.4	改造前后对比	165
8.7.5	效益分析	165

9 安全及环境保护知识

166

9.1	安全知识	166
9.1.1	甲醇生产的有关安全知识	166
9.1.2	甲醇装置配备的消防设施	175
9.1.3	甲醇装置检修安全规定	175
9.1.4	甲醇装置生产过程中的危险有害因素	181
9.2	环境保护	182
9.2.1	甲醇装置环境保护方面相关标准	182
9.2.2	甲醇装置主要污染源和主要污染物	183
9.2.3	甲醇装置主要污染物的环保措施	184
9.2.4	甲醇装置主要环境事故风险分析	185

1 概述

甲醇国家标准的甲 2.5.1

甲醇是一种用途广泛的有机化学品。在世界基础有机化工原料中，甲醇的消费量仅次于乙烯、丙烯和苯，居第四位。近年来国内外的甲醇生产能力都快速增长，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、涂料和国防工业。此外，随着技术的发展和能源结构的改变，甲醇工业受到下游甲醇燃料、醋酸、甲醛、甲胺、MTBE、甲基丙烯酸甲酯等产品的强劲支撑。

1.1 甲醇的性质

1.1.1 甲醇的产品标准

在常温常压下，甲醇是无色透明的、易流动的、易挥发的可燃液体，具有与乙醇相似的气味。甲醇自燃点是 473℃（空气中），闪点 12℃（闭口容器中）。甲醇的沸点是 64.5℃，易挥发，其蒸气在空气中的爆炸范围为 6.7%~36.5%（体积）。空气中的甲醇蒸气最高允许浓度为 50mg/m³（0.05mg/L）。甲醇有毒，属于神经性有毒物，对神经系统和血管系统影响最大，而且有明显的蓄积作用，蓄积于人体内的甲醇，经由肺和肾的排出缓慢，甲醇蒸气对呼吸道及黏膜亦有强烈的刺激作用。甲醇国家标准见表 1-1。

表 1-1 甲醇国家标准（标准号：GB 338—2011）

项 目	指 标			
	优等品	一等品	合格品	
色度, Hazen 单位(铂-钴色号)	≤	5	10	
密度 $\rho_{20}/(\text{g}/\text{cm}^3)$	0.791~0.792	0.791~0.793		
沸程, (0℃, 101.3kPa)/℃(包括 64.6℃±0.1℃)	≤	0.8	1.0	1.5
高锰酸钾试验/min	≥	50	30	20
水混溶性试验		通过试验(1+3)	通过试验(1+9)	—
水, $\omega/\%$	≤	0.10	0.15	0.20
酸(以 HCOOH 计), $\omega/\%$	≤	0.0015	0.0030	0.0050
或碱(以 NH ₃ 计), $\omega/\%$	≤	0.0002	0.0008	0.0015

项 目	指 标		
	优等品	一等品	合格品
羰基化合物(以 HCHO 计), $\omega/\%$	≤ 0.002	0.005	0.010
蒸发残渣, $\omega/\%$	0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验,Hazen 单位(铂-钴色号)	\leq	50	—
乙醇, $\omega/\%$	\leq	供需双方协商	—

1.1.2 甲醇的物化性质

(1) 甲醇的一般物理性质

甲醇的分子式为 CH_3OH ，其相对分子质量为 32.04。甲醇的密度，黏度和表面张力随温度改变。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，工业生产的精甲醇都含有一定量的有机杂质，产品甲醇含有有机杂质约 0.01% 以下。甲醇和水可以无限地混合，混合后的甲醇-水溶液的密度随着温度的降低而增加，在相同的温度下，其密度几乎是随着甲醇浓度的增加而均衡地减小；甲醇水溶液的沸点随着甲醇浓度的增加而降低。

(2) 甲醇的化学性质

- i. 甲醇可在银催化剂上发生氧化或脱氢反应生成甲醛。
- ii. 甲醇分子中的羰基可以被碱金属取代，生成甲醇钠。
- iii. 在高温下可以脱水制成二甲醚。
- iv. 甲醇在加压下，在 $370\sim 400^\circ\text{C}$ ，并有脱水催化剂存在时，与氨反应生成甲胺。
- v. 在硫酸存在下，甲醇与芳胺作用生成甲基胺。
- vi. 可与酸反应。当酸与甲醇反应时，甲醇分子中的甲基易被取代，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。
- vii. 甲醇与氢卤酸反应得到甲基卤化物。
- viii. 在碱金属的醇化物存在下，甲醇与乙炔作用生成甲基乙炔基醚。
- ix. 在铑催化剂存在下，一氧化碳和甲醇可以合成醋酸。
- x. 在催化剂作用下，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。
- xi. 在一定的温度和压力下，甲醇可分解成一氧化碳和氢。

1.1.3 甲醇的主要用途

(1) 甲醇氧化制甲醛

甲醇经催化氧化成为甲醛。依据催化剂的不同，一般分为银法（浮石银和电解银）和铁法（铁钼氧化物）两种。过量的甲醇和空气在银或铁钼的催化作用下，经氧化脱氢反应生成甲醛气体，再用水吸收和提浓，即生产出甲醛溶液。

甲醛的生产具有工艺简单，易于控制，原料易得，投资少，上马快，效益好等特点，在我国发展很快。甲醛化学性质非常活泼，经过加压、取代、还原和聚合等反应，可以制成 20 多种化学品。如：生产各种黏合剂和热固性树脂用的酚醛树脂、脲醛树脂、涂料和油墨用的季戊四醇、新戊二醇等。

(2) 甲醇和异丁烯催化合成甲基叔丁基醚 (MTBE)

以甲醇和异丁烯为原料, 采用酸性催化剂在固定床反应器内制取。如果异丁烯原料比较缺乏, 可用粗汽油蒸汽裂解经丁二烯提取后的 C₄ 馏分代替。MTBE 是一种高效的汽油辛烷值提升剂。在汽油中添加少量 (5%~10%) 的 MTBE, 就可以在降低抗爆震性能的情况下, 从而减少汽车尾气污染物, 有利于保护环境。

(3) 甲醇氨解制甲胺

甲胺类化合物含有一甲胺、二甲胺和三甲胺。国内的甲胺生产工艺是成熟的。目前有高压合成四塔分离和中压合成五塔分离两种流程。中压流程工艺条件是 420℃、5MPa 压力, 活性氧化铝为催化剂。气化后的甲醇和液氨反应成甲胺混合物, 经共沸、萃取、脱水、分离和蒸馏等操作分别得到纯净的一、二、三甲胺, 并吸收成一定浓度的水溶液。甲胺主要用于有机磷农药的中间体。

(4) 甲醇羰基化制甲酸甲酯

甲醇羰基化制甲酸甲酯的方法是在碱催化剂作用下, 甲醇与一氧化碳在 5MPa、70~80℃ 条件时进行羰基化反应, 生成甲酸甲酯。目前, 甲酸甲酯多应用于溶剂, 杀虫剂和甲酸、甲酰胺制备方面。实际上, 甲酸甲酯在化工方面的应用尚未受到重视, 这一化合物具有很大潜在价值和可观的经济效益。

(5) 合成其他甲酯

丁二酸二甲酯是可生物降解的脂肪族聚酯的中间体, 以往由马来酸酐制备, 现可以由甲醇、CO 和丙烯酸进一步合成, 产率达 90% 以上。

甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 是一种重要的高分子化工原料, 其均聚物即有机玻璃, 具有优良的光学性、耐老化性及抗开裂性, 广泛用于建筑材料, 挡风和屏蔽窗板、照明和音响器材等, 其传统制法是丙酮醇 (ACH) 法。目前, 研究较多的是异丁烯或叔丁醇直接氧化法, 甲醇为酯化试剂, 催化剂以 Mo-Bi 为主体, 加入碱金属或碱土金属等组分催化剂。

其他的甲酯类产物还有磷酸三甲酯与亚磷酸三甲酯, 氯甲酸甲酯, 对苯二甲酸甲酯, 还有以甲醇作为溶剂或助剂生产的酯类, 如环氧化乙酸蓖麻油酸甲酯和甲苯二异氰酸酯等。

(6) 制烯烃

甲醇和炔联合裂解制烯烃 (CMHC), 近年来引起人们的重视和研究。其基本构想是将放热的甲醇分解反应和吸热的炔裂化反应相结合, 实现总体上热效应平衡, 易于进行热量控制, 并节省能量, 提高时空产率生产烯烃, 同时生产烯烃、芳烃和汽油混合组分。

(7) 合成碳酸二甲酯 (DMC)

随着人类对环境保护问题的重视, 一种重要的有机化工产品碳酸二甲酯 (DMC) 已在国内外引起高度重视。碳酸二甲酯, 是非毒性、“绿色”的新型化工原料。碳酸二甲酯非常活泼, 作为重要的有机中间体, 可用作甲基化剂与羰基化剂, 替代剧毒、致癌的硫酸二甲酯及光气, 还可用于生产聚碳酸酯、异氰酸酯、合成新型润滑油等。在涂料、医药、电池等领域也有广泛的应用, 此外, 碳酸二甲酯还是良好的溶剂及清洗剂, 作为汽油的添加剂, 可提高辛烷值, 提高燃烧效率, 降低尾气污染。因而, 碳酸二甲酯的开发研究日益受到人们的重视。

(8) 醋酸

以甲醇为原料采用羰基合成工艺生产醋酸是世界工业发展方向, 目前在我国醋酸生产中, 羰基合成醋酸生产装置正向大型化发展, 世界上用于生产醋酸的甲醇量逐年增加。1996 年上海建成了我国第一套羰基合成醋酸生产装置, 生产能力为 10 万吨/年。目前山东、大庆

等地的醋酸生产基地初具规模。

(9) 甲醇蛋白

甲醇蛋白是以甲醇为原料，利用生物技术生产的一种单细胞蛋白（SCP），它是一种营养价值很高的饲料蛋白，蛋白质含量可达40%~60%，含有多种维生素、生物酶、激素及未知生长因子等，是一般植物性原料不可比拟的。在单细胞蛋白中，目前能够工业化生产的就是甲醇蛋白，它被称为第二代单细胞蛋白，甲醇蛋白既可作为动物饲料，也可作为人类食品添加剂。

目前，世界上甲醇蛋白的生产方法有英国ICI法、德国Hoebel-Ubde法、瑞典Norprolenin法、日本MGC法、法国IFP法和美国Provesleen法6种工艺，其中，英国ICI法最具有工业化前景。此工艺主要是由发酵、采集和干燥几部分组成。生产过程为：预先在发酵罐内加入经过消毒的甲醇水溶液及一定量营养物质，再从罐底部通入被灭菌的培养液和含氧空气，在高压下利用空气搅拌促进氧充分溶解于溶液，然后控制温度，开始发酵作用。调整pH值使甲醇蛋白絮凝，再经离心分离，闪蒸脱水，干燥即得甲醇蛋白产品。

(10) 直接甲醇燃料电池

甲醇燃料电池的研究与开发非常重要，直接甲醇燃料电池（DMFC）使用甲醇作为原料，运行温度相对较低，能量密度高于氢气-聚合物电解质燃料电池。日本Yuasa公司开发出了直接采用甲醇为原料的燃料电池，该技术将工业化，我国大连化物所等单位也在进行这方面的研究，取得了一定的进展。

(11) 直接转化为氢能

氢能是理想的清洁能源之一，其利用的最大障碍在于储存与配给的困难。甲醇是未来最有希望的高节能燃料，将其直接裂解即转化为氢气，可以有效地解决氢能利用中存在的困难。甲醇裂解制氢具有良好的应用前景，已引起广泛关注。另外，对于甲醇水蒸气重整制氢也具有很强的现实意义，人们进行了广泛的研究，催化剂主要有铜系催化剂、镍系催化剂和铂系催化剂。

(12) 有肥效的植物生长促进剂

美国一位植物学家和一位生物学家通过长期研究发现，甲醇能够促进单细胞水藻加快新陈代谢，并可很快转化为极易被水藻吸收的糖分。如果用浓度为1%的甲醇溶液喷施到皮氏培养皿的海藻上，生长速度会加快一倍以上。实践证明，用不同浓度的甲醇溶液，喷施在不同的农作物上，可以大量增产。另外，喷施甲醇溶液后，农作物还会保持枝叶鲜嫩，茁壮茂盛，即使是在最炎热的季节也不会枯萎。因此，可以大量减少灌溉用水，有利于干旱地区农作物的生长。甲醇溶液为何对农作物有促进生长的肥效作用呢？国外专家从机理上分析认为，农作物的细胞能够使甲醇迅速代谢为糖分，而糖分又会通过水分渗透被吸收到农作物的细胞中去，能始终保持水分充足并使农作物叶孔常开常通，以使二氧化碳很快被吸收，进行充分的光合作用，将二氧化碳更多地转化为糖分和淀粉，因此，能促进农作物生长和增产。

1.2 甲醇的工业发展

甲醇最早由木材和木质素干馏制得，故俗称木醇，这是最简单的饱和脂肪族醇类的代表物。使用60~80kg的木材来分解蒸馏，只可获得大约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450t。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钨铬催化剂上，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，多年来，几乎成为工业上生产甲醇的唯一方法，但生产工艺不断得到改进，生产规模日渐增大，扩大了甲醇的消费范围。

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。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。甲醇是容易输送的清洁燃料，可以单独或与汽油混合作为汽车燃料，用它作为汽油添加剂可节约芳烃，提高汽油的辛烷值，汽车制造业将成为耗用甲醇的大用户。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。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，得到高质量的海绵铁。特别是近年来 C₁ 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、醋酸、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。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，需用量将十分巨大。目前制造甲醇主要依赖于碳资源，碳资源来源于天然气、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，以适应未来对甲醇的巨大需求。

1.3 甲醇的工业生产

1.3.1 制造甲醇的工艺路线

目前，形成工业规模，并且可以制取甲醇的方法有以下三种。

(1) 氯甲烷水解法



此方法是常压，工艺简单，指标较好，就是速度较慢，成本较高，目前工业上已经淘汰。

(2) 甲烷部分氧化法

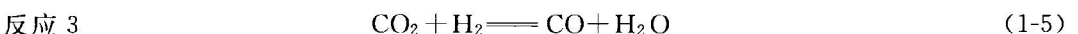
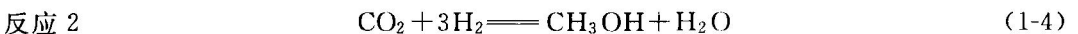
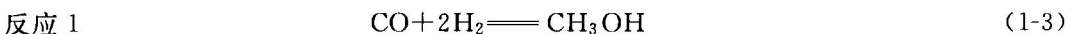
甲烷部分氧化生成甲醇的反应式如下：



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产品甲醇，是一种可取的制甲醇方法。但是，这种反应过程不易控制，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，工业化水平不高。

(3) 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：



自从 1923 年工业上出现了人工合成甲醇的方法以后，此种甲醇生产方法迅速发展，成为目前世界上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技术路线，大致可以分为以下几个工序：原料气制备、净化、压缩、合成和精馏。

1.3.2 甲醇的典型生产方法

(1) 原料气的制备

合成甲醇，首先是制备原料气和碳的氧化物。从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 $H_2 : CO = 2 : 1$ ；氢与二氧化碳反应生成甲醇，则 $H_2 : CO_2 = 3 : 1$ 。制造甲醇原料气，一般以含碳氢或含碳的原料如天然气、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，与原料气同时进入转化设备，反之，如果碳多，则在以后的工序要脱去多余的碳。

(2) 净化

净化有两个方面。

i. 脱除对甲醇合成催化剂有毒害作用的杂质，并降至 $0.1\mu\text{L/L}$ ，硫等杂质对铜系催化剂有明显的毒害作用，可缩短其使用寿命，对锌系催化剂也有一定毒害作用。脱硫方法有湿法和干法两种。因硫对转化用镍催化剂亦有严重毒害作用，脱硫工序需设在转化工序前面。对于其他制原料气方法，则脱硫工序可设置在后面。

ii. 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，其方法有两个。如果原料气中一氧化碳含量过高（如水煤气、重质油部分氧化气），则采取蒸汽部分变换的方法脱除，这样增加了有效组分氢气。若是二氧化碳多余，则采用溶液吸收法脱除。

(3) 压缩

通过往复式或离心式压缩机，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，在一定温度、压力下，通过催化剂进行合成反应，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，兼有水以及多种有机杂质混合的溶液，称为粗甲醇。

(5) 精馏

粗甲醇通过蒸汽精馏的方法清除其中有机杂质和水，从而制得符合一定质量标准的较纯的甲醇，称之为精甲醇。同时，也可获得少量副产物。

1.3.3 甲醇生产的原料路线和合成方法

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 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。

(2) 合成方法

目前，工业上一般采用中压法，其压力为 5.0~10.0MPa 左右。我国所独创的联醇工艺，实际上也是一种中压法合成甲醇的方法，国外近年也建设了甲醇和氨联合生产的大型装置。

目前甲醇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。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。降低甲醇合成过程的能量消耗，这是新建甲醇装置普遍着重解决的课题，已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、采用离心压缩机和使用高活性催化剂等，都取得了显著的降低能耗的效果。

1.3.4 甲醇生产方法的新工艺

自 20 世纪 80 年代以来，随着世界天然气资源的开发，甲烷直接转化成为甲醇与甲醛这一类含氧化合物的研究，已成为当代 C 化学的时髦研究课题。传统的甲醇生产方法是以天然气或煤为原料，首先通过蒸汽转化或部分氧化生产合成气，然后在铜基催化剂上合成甲醇。甲烷直接氧化制甲醇，即甲烷一步转化法，与传统的二步法相比，工艺流程短，能耗低。只要一步法能够达到工业上所要求的甲烷转化率与甲醇选择性，它将是具有开发价值的新方法。澳大利亚 N. R. Foster、加拿大 H. D. Gesser 等人对甲烷直接催化氧化制甲醇的研究工作进行了系统的总结和评述。之后，澳大利亚 J. H. Edwards 与 N. R. Foster 进一步对此法经济性做出评价。

(1) BNL 开发合成甲醇新工艺

美国布鲁克黑文国家实验室 (BNL) 正在开发的甲醇合成工艺，采用由溶解于甲醇和乙二醇醚混合物的活性镍络合物构成的催化剂。据称，在实验室试验中，该均相液相合成法的合成气单程转化率高于 90%，而目前工业上仅 20%，在两步法的 BNL 工艺中，首先把生物体或天然气用空气部分氧化法制成化学计量比 2:1 的 H_2/CO 合成气；第二步，合成气催化转化成甲醇。该催化剂对 N_2 呈惰性，最佳操作条件为低温 ($<150^\circ C$) 和低压 (1~3MPa)。由于第一步中取消了氧分离装置，第二步中避免了未反应气的循环，以及液体溶剂具有良好的散热性，故可使总成本降低。

(2) 液相法生产甲醇

美国空气产品与化学品公司开发的甲醇液相生产法，已在伊斯特曼化学公司的田纳西州金斯波特的煤化工产品联合企业投入运行。气相法生产甲醇，必须将催化反应放出的热量移走，以免烧坏铜-锌催化剂。液相法是将一种惰性油与催化剂混合成浆状的传热介质，有效地将反应器内热量排出，更好地控制等温反应，所以甲醇的单程转化率非常高。合成气中 CO 、 CO_2 、 H_2 成分按一定比例配比，因此可取消半水煤气的变换炉。

(3) 玉米秸秆热化学法合成甲醇

生物质是地球上广泛分布、资源丰富的可再生能源。生物质被称为取之不尽、用之不竭的未来能源。生物质能源具有资源丰富、无污染、可再生等特点，近年来已引起世界各国的高度重视，美国、英国、法国、日本、俄罗斯、荷兰、德国、瑞典等国早已投入巨资开展生物质转化为液态燃料、化学品及发电等系列技术的研制工作，取得一定的成效。

我国采用热化学方法将秸秆类生物质裂解为生物质燃气，并对该燃气进行优化试验，制备出合成气，在等温积分反应器中，采用 5MPa 压力和国产 C301 铜基催化剂（粒度为 0.833mm×0.351mm），对玉米秸秆合成气进行催化合成甲醇试验。

（4）双一段转化甲醇新工艺

即一段方箱炉加一段换热式炉再串二段纯氧炉，原料天然气一部分经一段蒸汽转化，另一部分经一段换热式炉，然后再经二段转化炉用纯氧进一步将剩余的甲烷转化而制得合成气。

（5）国外三种甲醇新工艺

Haldor Topsoe A/S 甲醇工艺：将天然气或相关气体通过二段转化和低压合成生产甲醇。ICI Katalco 甲醇新工艺：用低压甲醇工艺生产精制的高纯度甲醇，原料为天然气，也可用石脑油、重油或煤。M. W. Kellogg 甲醇新工艺：用高压蒸汽转化工艺从烃原料生产甲醇。

（6）天然气和水煤气联合生产甲醇

无烟煤经固定床间歇气化制得水煤气，经过湿法脱硫和改性活性炭脱硫，然后加压与转化工序由天然气制得的转化气混合作为合成的新鲜气，由合成气压缩机将压力提高，并送至合成工序。合成气压缩机送来的新鲜气与循环气压缩机送来的循环气混合后，预热合成，在铜基催化剂的作用下合成甲醇。天然气制成转化气的生产过程为天然气压缩增压，然后预热，经脱硫后的天然气与过热蒸汽混合，再加热进行转化。转化反应是在镍基催化剂的作用下进行的，转化气经回收余热后，冷却降温后去合成工序。

1.4 典型的天然气合成甲醇装置简介

目前，国内外天然气制合成气的主要技术路线有水蒸气重整法（SRM）及其改进工艺、自热重整法（ATR）、高温非催化部分氧化法（POX）和催化部分氧化法（CPO）等，其中最常用的工业方法是水蒸气重整工艺。SRM 工艺一般有两种改进方法，一是纯氧二段炉工艺，二是联产氢气或补碳工艺。下面以某甲醇厂的两套甲醇装置为例介绍这两种天然气合成甲醇工艺的设计特点。这两套装置的原料都采用油田天然气，所用循环水、除盐水、氮气、氧气、蒸汽、新鲜水等来自厂内的公用工程管网。

1.4.1 纯氧二段炉工艺

这套甲醇装置建成于 2000 年，设计生产能力年产 10 万吨甲醇。装置共有设备 255 台，其中动设备 130 台，静设备 125 台。该装置工艺上采用纯氧二段炉生产技术，应用国际上比较先进的低温氧化锌脱硫、一段蒸汽转化、纯氧二段转化、低压合成、三塔精馏的工艺路线生产甲醇，同时采用蒸汽汽提精馏残液的环保技术。核心设备是合成气压缩机和纯氧二段炉，引进意大利卡萨利纯氧烧嘴及配套冷却工艺。

（1）装置特点

i. 采用低温钴钼加氢转化及低温氧化锌脱硫技术将原料天然气中的硫含量降至 0.1 μ L/L。

ii. 采用两段转化法，其中纯氧二段炉出口温度达到 986 $^{\circ}$ C，转化气中甲烷含量 CH₄ ≤ 0.65%，同时对高温转化气进行余热回收，副产出 29t/h 中压饱和蒸汽及 5t/h 低压蒸汽，为汽轮机和精馏提供蒸汽，达到生产用汽自给自足，实现节能的目的。