高职高专“十一五”规划教材

甲醇生产技术

JIACHUN SHENGCHAN JISHU

张子锋　张凡军　主编　　刘建卫　主审

化学工业出版社

高职高专“十一五”规划教材

甲醇生产技术

张子锋　张凡军　主编
刘建卫　主审

化学工业出版社
·北京·

本书主要阐述甲醇的生产方法、基本原理、工艺条件的选取、工艺流程及主要设备，并对各工序的操作要点、生产中经常出现的问题及处理方法作了简单介绍，并以煤炭为主要原料的甲醇工艺和常规流程为主编写；按甲醇传统生产工序，分别介绍了甲醇的基本知识、甲醇原料气制备、变换和脱碳、甲醇合成及甲醇精馏、安全生产等。

本书作为高职高专化工技术类、煤炭综合利用专业教材，也可作为相关生产企业技术人员以及甲醇生产企业职工培训使用。

图书在版编目（CIP）数据

甲醇生产技术/张子锋，张凡军主编. —北京：化学工业出版社，2007.10
高职高专“十一五”规划教材
ISBN 978-7-5025-9510-4

Ⅰ.甲… Ⅱ.①张…②张… Ⅲ.甲醇-生产-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（2007）第 153927 号

责任编辑：张双进　　装帧设计：张　辉
责任校对：周梦华

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　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装　　订：三河市延风装订厂
787mm×1092mm　1/16　印张 13¼　字数 323 千字　　2008 年 1 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：25.00 元

版权所有　违者必究

前　言

本书是在世界燃油日趋紧张，甲醇产能逐年增加的形势下，根据国家发改委编制的《煤化工产业发展规划》要求，以及高职高专教学改革的要求编写而成的，用以作为高职高专院校的化工类专业教材以及职工培训使用。

本书主要阐述甲醇的生产方法、基本原理、工艺条件的选取、工艺流程及主要设备，并对各工序的操作要点、生产中经常出现的问题及处理方法作了简单介绍。本书共分八章，按中国国情，以煤炭为主要原料的甲醇工艺和常规流程为主编写；按甲醇传统生产工序，分别介绍了甲醇基本知识、甲醇原料气制备、变换和脱碳、甲醇合成及甲醇精馏、安全生产等。本书为了突出甲醇生产技术，省略了与合成氨生产中一般相同技术（气体的净化以及压缩），使读者能重点掌握甲醇技术。力求做到层次清楚，重点突出，理论联系实际和通俗易懂。为了提高学生和职工的安全意识，本书在第八章详细讲述了安全知识和预防措施。

为了培养有创新能力的高素质、应用型化工人才，本书作为化学工程及工艺专业的授课教材，与传统教材最大的区别在于加入了更多的实践内容。建议富有经验的任课教师，根据自身的教学实践，妥善利用本教材安排教学和学生自学。

本书由张子锋和张凡军任主编，马迎丽任副主编。张子锋编写绪论、第一章、第八章，李志荣编写第二章、田海玲编写第三章、赵建英编写第四章，张凡军编写第五章、第六章，王齐编写第七章，化学工业第二设计院副总工程师刘建卫任主审。

此外在编写过程中曾得到山西兰花集团、山西化肥厂、化学工业第二设计院、山西省化工设计院、山西焦化厂甲醇分厂等单位和同志热情支持与大力帮助，在此我们表示衷心的感谢。

由于我们的水平有限，加之时间仓促，书中一定还会有不少疏漏和不妥之处，希望使用本书的读者和同行批评指正。

编者

2007 年 7 月

目　录

第一章　绪论 …… 1
第一节　概述 …… 1
第二节　甲醇的物理化学性质 …… 1
一、甲醇的物理性质 …… 1
二、甲醇的化学性质 …… 3
第三节　甲醇的生产方法 …… 4
第四节　合成甲醇的生产技术发展 …… 6

第二章　甲醇原料气的制取 …… 10
第一节　甲醇原料气的要求 …… 10
一、合理调配氢碳比例 …… 10
二、合理控制二氧化碳与一氧化碳比例 …… 11
三、原料气对氮气含量的要求（甲醇流程） …… 12
四、原料气对毒物与杂质的要求 …… 12
第二节　以固体燃料为原料制甲醇原料气 …… 12
一、对固体燃料性能的要求 …… 12
二、固定床间歇法制水煤气的原理 …… 14
三、固定床间歇法（常压）制水煤气的方法 …… 17
四、环保节能设施——吹风气余热回收装置 …… 29
五、氧气-水蒸气连续气化法 …… 34
六、各种煤气发生炉的比较 …… 39
第三节　烃类造气 …… 40
一、气态烃蒸汽转化制气基本原理 …… 41
二、天然气蒸汽转化的工艺流程 …… 47
第四节　静电除尘 …… 49

第三章　脱硫 …… 54
第一节　脱硫的方法 …… 54
一、干法脱硫 …… 55
二、湿法脱硫 …… 59
第二节　水煤气湿法脱硫岗位操作 …… 63
一、任务 …… 63
二、工艺流程 …… 64

试读结束：需要全本请在线购买：　www.ertongbook.com

三、操作要点 …… 64
四、开停车操作 …… 65
五、不正常情况及处理 …… 67
第三节 各种脱硫净化方法的综合应用 …… 69
一、多种脱硫串联工艺简介 …… 69
二、湿法脱硫新技术的发展 …… 70

第四章 变换 …… 71
第一节 一氧化碳变换的基本原理 …… 71
一、变换反应的物理化学基础 …… 71
二、影响变换反应平衡的因素 …… 72
三、变换反应动力学 …… 73
四、变换反应机理 …… 74
第二节 一氧化碳变换催化剂 …… 74
一、中温变换催化剂 …… 74
二、低温变换催化剂 …… 76
三、宽温耐硫变换催化剂 …… 77
第三节 一氧化碳变换工艺操作条件的选择 …… 79
一、中变工艺条件 …… 79
二、低变工艺条件 …… 80
三、全低变工艺操作条件 …… 80
四、水煤气全低变工艺流程 …… 84

第五章 脱碳 …… 86
第一节 湿法脱碳 …… 86
一、物理吸收法 …… 86
二、化学吸收法 …… 95
第二节 干法脱碳 …… 99
一、吸附的基本概念和吸附剂 …… 99
二、变压吸附原理 …… 102
三、工艺流程及操作指标 …… 102
四、正常操作 …… 104
五、故障与处理方法 …… 106
六、安全生产基本注意事项 …… 107

第六章 甲醇合成 …… 109
第一节 甲醇合成的基本原理 …… 109
一、甲醇合成反应的热效应 …… 109

二、甲醇合成反应的化学平衡 …… 110
三、甲醇合成反应动力学 …… 112
第二节 甲醇合成催化剂及工艺条件 …… 116
一、甲醇合成催化剂的发展 …… 116
二、甲醇合成催化剂的活性组分及促进剂 …… 117
三、工业用甲醇合成催化剂 …… 118
第三节 甲醇合成工艺条件 …… 124
一、反应温度 …… 124
二、压力 …… 124
三、气体组成 …… 125
四、空速 …… 126
第四节 甲醇合成的工艺流程 …… 126
一、甲醇合成流程概要 …… 126
二、高压法甲醇合成工艺流程 …… 128
三、低压法甲醇合成工艺流程 …… 129
四、中压法甲醇合成工艺流程 …… 133
五、联醇工艺流程 …… 134
第五节 甲醇合成主要设备 …… 136
一、甲醇合成塔 …… 136
二、水冷凝器 …… 151
三、甲醇分离器 …… 153
四、滤油器 …… 154
五、循环压缩机 …… 155

第七章 粗甲醇的精制 …… 156
第一节 粗甲醇的精制原理 …… 156
一、粗甲醇的组成 …… 156
二、粗甲醇中杂质的分类 …… 157
三、精甲醇的质量标准及分析方法 …… 159
四、精制的要求及方法 …… 161
第二节 粗甲醇精馏的工艺流程 …… 163
一、带有高锰酸钾反应的精馏流程 …… 164
二、单塔流程 …… 167
三、双塔流程 …… 167
四、制取高纯度甲醇流程 …… 168
五、双效法三塔粗甲醇精馏工艺流程 …… 170
第三节 精甲醇精馏的主要设备 …… 173
一、精馏塔 …… 173
二、再沸器 …… 174

三、冷凝器 …… 174
第四节 粗甲醇的精馏操作 …… 175
一、正常操作的根据 …… 175
二、温度的控制 …… 177
三、影响精馏操作的因素与调节 …… 179
四、产品质量的控制 …… 181

第八章 生产安全及防护 …… 184
第一节 安全防护知识 …… 184
一、化工生产安全规定 …… 184
二、有毒有害物质的防护及急救 …… 185
三、燃烧、爆炸及消防器材的使用 …… 190
四、电器安全知识 …… 191
五、机械伤害及预防 …… 194
六、压力容器的安全技术 …… 194
第二节 甲醇生产主要岗位安全操作注意事项 …… 196
一、间歇法造气安全操作注意事项 …… 196
二、吹风气余热锅炉回收岗位的安全操作注意事项 …… 197
三、静电除尘岗位的安全操作注意事项 …… 198
四、脱硫岗位的安全操作注意事项 …… 198
五、脱碳岗位的安全操作注意事项 …… 199
六、硫黄的制取岗位的安全操作注意事项 …… 199
七、合成岗位的安全操作注意事项 …… 199
八、甲醇精馏岗位的安全生产注意事项 …… 200

参考文献 …… 201

第一章 绪 论

第一节 概 述

甲醇，分子式 CH_3OH，是饱和醇中最简单的一元醇，因为它最早是由木材和木质素干馏制得，故俗称“木醇”、“木精”。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，世界的甲醇产量约 4.5 万吨。

1923 年，德国巴登苯胺-纯碱公司（Badische Anilin and Soda Fabrik-BASF）的两位科学家米塔许（Mittash）和施耐德（Schneider）试验了用一氧化碳和氢气，在 300～400℃的温度和 30～50MPa 的压力下，通过锌铬催化剂的催化作用合成甲醇，并于当年首先实现了甲醇合成的工业化，建成年产 300t 甲醇的高压合成法装置，这比合成氨工业生产迟了约十年。从 20 世纪 20 年代至 60 年代中期，所有甲醇装置均采用高压法，采用锌铬催化剂。1966 年英国帝国化学工业公司（I. C. I）研制成功铜基催化剂，并开发了低压工艺，即 I. C. I 工艺。1971 年，德国鲁奇公司开发了另一种低压合成甲醇工艺，简称 Lurgi 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。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。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，随着技术的发展和能源结构的改变，甲醇又有了许多新的用途。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，因此汽车制造业将成为耗用甲醇的主要领域。甲醇作为汽油添加剂可起节约芳烃，提高辛烷值的作用；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。甲醇是直接合成乙酸的原料，孟山都法实现了在较低压力下甲醇和一氧化碳合成乙酸的工业方法。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、乙酸乙烯、乙酐、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。

目前，甲醇的消费已超过其传统用途，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，甲醇有未来主要燃料的候补燃料之称，需用量十分巨大。今后甲醇的发展速度将更为迅速。

第二节 甲醇的物理化学性质

一、甲醇的物理性质

甲醇的分子式为 CH_3OH，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 1-1。

表 1-1 甲醇的一般性质

性质	数据	性质	数据
密度(0℃)	0.8100g/mL	热导率	2.09×10^{-3}J/(cm·s·K)
相对密度	0.7913(d_4^{10})	表面张力	22.55×10^{-3} N/cm (22.55dyn/cm)(20℃)
沸点	64.5～64.7℃	折射率	1.3287(20℃)
熔点	−97.8℃	蒸发潜热	35.295kJ/mol(64.7℃)
闪点	16℃(开口容器),12℃(闭口容器)	熔融热	3.169kJ/mol
自燃点	473℃(空气中),461℃(氧气中)	燃烧热	727.038kJ/mol(25℃液体),742.738kJ/mol(25℃气体)
临界温度	240℃	生成热	238.798kJ/mol(25℃液体),201.385kJ/mol(25℃气体)
临界压力	79.54×10^5Pa(78.5atm)	膨胀系数	0.00110(20℃)
临界体积	117.8mL/mol	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	6.0%～36.5%(体积分数)(在空气中爆炸范围)
蒸气压	1.2879×10^4Pa(98.6mmHg)(20℃)		
比热容	2.51～2.63J/(g·℃)(20～25℃液体),45J/(mol·℃)(25℃气体)		
黏度	5.945×10^{-4}Pa·s(0.5945cP)(20℃)		

甲醇的密度、黏度和表面张力随温度改变如下：

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60
密度/(g/cm³)	0.8100	0.8008	0.7915	0.7825	0.7740	0.7650	0.7556
黏度/cP	0.817	0.690	0.597	0.510	0.450	0.396	0.350
表面张力/(dyn/cm)	24.5	23.5	22.6	21.8	20.9	20.1	19.3

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，其一般比电导率为 1×10^{-6}～7×10^{-7}s/cm。

甲醇可以和水以任何比例互相溶解，但不与水形成共沸混合物，因此，可以用分馏方法来分离甲醇和水。甲醇能溶解多种树脂，因此是一种良好的有机溶剂，但不溶解脂肪。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，产品甲醇总含有有机杂质约 0.01%以下。

甲醇比水轻，是易挥发的液体，具有很强的毒性；内服 5～8mL 有失明的危险，30mL 能使人中毒死亡，故操作场所空气中允许最高甲醇蒸气浓度为 0.05mg/L。甲醇蒸气与空气能形成爆炸性混合物，爆炸范围为 6.0%～36.5%，燃烧时呈蓝色火焰。

在标准状况下，甲醇的饱和蒸气压力并不高，但是随着温度的升高却急剧增高。一般文献报道的甲醇的蒸气压，大部为计算值。文献报道了不同的计算方法，如常用的 Cox-Antine 方程计算法，当已知二或三个温度下的蒸气压，即可算出其他温度的蒸气压 p(mmHg)。

$$\lg p=\frac{A-B}{T-C}$$

式中 A、B、C——常数；

T——温度，K。

当已知三点数据，即可确定 A、B、C，如此所得结果误差在 5%以内。

由于计算方法不同，不同的文献报道的甲醇蒸气压数据间的差值有时达 10%。表 1-2 为不同温度下的甲醇蒸气压。

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，利用甲醇作为吸收剂，除去工艺气体中的杂质。例如，用低温甲醇（−20～−60℃）洗涤合成气中硫化氢和二氧化碳。在高压下，常温甲醇对硫化氢也有很高的吸收能力。

表 1-2 甲醇的蒸气压

温度/℃	蒸气压①/mmHg	温度/℃	蒸气压①/mmHg	温度/℃	蒸气压①/mmHg
−67.4	0.102	20	96.0	130	6242
−60.4	0.212	30	160	140	8071
−54.5	0.378	40	260.5	150	10336
−48.1	0.702	50	406	160	13027
−44.4	0.982	60	625	170	16292
−44.0	1	54.7	760	180	20089
−40	2	70	927	190	24615
−30	4	80	1341	200	29787
−20	8	90	1897	210	35770
−10	15.5	100	2521	220	42573
0	29.6	110	3561	230	50414
10	54.7	120	4761	240	59660

① 1mmHg=133.322Pa。

二、甲醇的化学性质

甲醇不具酸性，其分子组成中虽然有碱性极微弱的羟基，但也不具有碱性，对酚酞和石蕊均呈中性。

① 甲醇可在银催化剂上，在 600～650℃下进行气相氧化，或脱氢生成甲醛。这是工业上生产甲醛的主要方法。

$$CH_3OH+1/2O_2 \rightleftharpoons HCHO+H_2O \qquad \Delta H=-159kJ/mol$$

$$CH_3OH \xrightarrow{-H_2} HCHO \qquad \Delta H=83.68kJ/mol$$

或用其他固体催化剂如铜、铁钼等。甲醇在铁钼催化剂上的氧化温度为 320～350℃。

② 甲醇分子羟基中的氢可以被碱金属钠取代而生成甲醇钠。

$$2CH_3OH+2Na \longrightarrow 2CH_3ONa+H_2$$

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水。工业上生产甲醇钠的方法，是将甲醇和氢氧化钠在 85～100℃下连续反应脱水制得。

$$CH_3OH+NaOH \longrightarrow CH_3ONa+H_2O$$

③ 高温下，在催化剂上进行甲醇的脱水，可以制得二甲醚。

$$2CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_2O+H_2O$$

二甲醚再脱水生成乙烯。

④ 加压下，在 370～400℃有脱水催化剂存在时，甲醇与氨生成甲胺。

$$NH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH} CH_3NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH} (CH_3)_2NH \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH} (CH_3)_3N$$

（一甲胺） （二甲胺） （三甲胺）

然后，经萃取、精馏、将一、二、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 30.40×10^5Pa（30atm）下，它与苯胺反应生成二甲基苯胺。

$$C_6H_5NH_2+2CH_3OH \longrightarrow C_6H_5N(CH_3)_2+H_2O$$

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。

$$HCOOH+CH_3OH \longrightarrow HCOOCH_3+H_2O$$

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com

氯乙酸与甲醇在90℃以上进行酯化反应，生成氯乙酸甲酯。

$$CH_2ClCOOH+CH_3OH \longrightarrow CH_2ClCOOCH_3+H_2O$$

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。

$$CH_2=CHCOOH+CH_3OH \longrightarrow CH_2=CHCOOCH_3+H_2O$$

甲醇与三氧化硫作用很容易生成硫酸二甲酯。

$$2CH_3OH+2SO_3 \longrightarrow (CH_3)_2SO_4+H_2SO_4$$

⑦ 甲醇与氢卤酸反应得到甲基卤化物。

$$CH_3OH+HCl \longrightarrow CH_3Cl+H_2O$$

甲醇与亚硝酸作用生成烈性炸药硝基甲烷。

$$CH_3OH+HNO_2 \longrightarrow CH_3NO_2+H_2O$$

⑧ 在20.27×10^5Pa（20atm）下，150～170℃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。

$$CH_3OH+CH\equiv CH \longrightarrow CH_3OCH=CH_2$$

⑨ 在30.40×10^5Pa（30atm）下，150～220℃时，在铑催化剂的存在下，一氧化碳和甲醇可以合成乙酸。

$$CH_3OH+CO \longrightarrow CH_3COOH$$

⑩ 以离子交换树脂做催化剂，在100℃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。

$$CH_3OH+CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH_2 \longrightarrow CH_3O-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$$

⑪ 在常温下，甲醇是稳定的，在350～400℃和常压下，在催化剂上甲醇分解成一氧化碳和氢。

甲醇在工业上的用途远不止这些，还有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，甲醇通过ZSM-5分子筛催化剂转化为汽油已经工业化，甲醇加一氧化碳加氢可以合成乙醇，甲醇可以裂解制烯烃等。随着科学技术的发展，以甲醇为原料生产各种有机化工产品的新应用领域正在不断地被开发出来，其地位将会更加重要。

第三节　甲醇的生产方法

生产甲醇的方法有多种，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。氯甲烷水解法也可以生产甲醇，其水解反应如下。

$$CH_3Cl+H_2O \xrightarrow{NaOH} CH_3OH+HCl$$

但因水解法价格昂贵。虽然水解法在一百多年前就被发现了，但在工业上没有得到应用。

甲烷部分氧化法也可以生成甲醇，其反应式如下。

$$2CH_4+O_2 \longrightarrow 2CH_3OH$$

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。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。由于甲醇收率不高（30%），虽然已有运行的工业试验装置，甲烷部分氧化制甲醇的方法仍未实现工业化。但它具有上述优点，国外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。

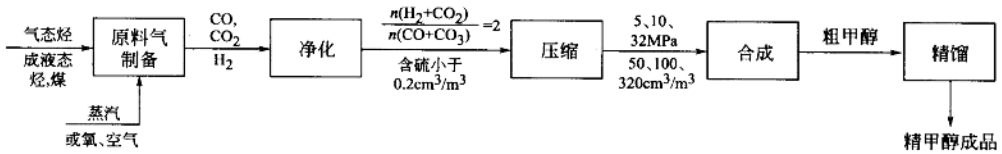
目前工业上几乎都是采用一氧化碳、二氧化碳加压催化氢化法合成甲醇。碳的氧化物与氢合成甲醇的反应式如下。

$$CO+2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

$$CO_2+3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH+H_2O$$

以上反应是在铜系催化剂或锌铬催化剂存在下，在$(50.66\sim303.98)\times10^5$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，而二氧化碳与氢合成甲醇需多消耗一分子氢，多生成一分子水。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。

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。



1. 原料气的制备

合成甲醇，首先是制备含有氢和碳的氧化物的原料气。由合成甲醇反应式可知，若以氢和一氧化碳合成甲醇，其物质的量之比应为$n(H_2):n(CO)=2:1$。氢与二氧化碳反应则为$n(H_2):n(CO_2)=3:1$。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$\frac{n(H_2-CO_2)}{n(CO+CO_2)}=2$。

天然气、石脑油、重油、煤、焦炭和乙炔尾气等含碳氢或含碳的资源均可作为生产甲醇合成气的原料。天然气、石脑油在高温，催化剂存在下，在转化炉中进行烃类蒸气转化反应，重油在高温气化炉中进行部分氧化反应，以固体燃料为原料时，可用间歇气化或连续气化制水煤气，使其生成主要由氢、一氧化碳和二氧化碳组成的混合气体。根据原料不同，原料气中一般还含有少量有机和无机硫的化合物。

2. 原料气的净化

原料气的净化有两方面的内容。

一是脱除对甲醇合成催化剂有毒害作用的硫的化合物。甲醇生产中所使用的多种催化剂都易受硫化物毒害而失去活性，必须将硫化物除净。经过脱硫后使进合成塔气体中的硫含量降至小于$0.2cm^3/m^3$。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，要视所采用的原料和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。为了满足氢碳比例，使氢碳比例达到前述甲醇合成的比例要求，当原料气中氢多碳少时（如以甲烷为原料），则在制造原料气时，还要补充二氧化碳，与原料同时进入转化设备；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，使其形成如下变换反应：$CO+H_2O \rightleftharpoons H_2+CO_2$。这

样增加了有效组分氢气，若是二氧化碳显得多余，也比较容易脱除；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. 甲醇的合成

甲醇的合成是在高温、高压、催化剂的存在下进行碳的氧化物与氢的合成反应，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。甲醇合成与氨合成类似，合成工序采用循环流程，但甲醇从循环气中分离比氨的分离容易，只需水冷即可，无需多级氨冷。

5. 粗甲醇精馏

粗甲醇中含有水分、高级醇、醚、酮等杂质，需要精制。精制过程包括精馏和化学处理。化学处理主要是用碱破坏在精馏过程中难以分离的杂质，并调节 pH。精馏主要是除去易挥发组分如二甲醚，以及难挥发组分乙醇、高级醇、水等，从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。

第四节　合成甲醇的生产技术发展

甲醇的生产技术发展很快，近年来，以碳的氧化物与氢合成甲醇的方法，在原料路线、工艺技术，节能降耗、生产规模、过程控制与优化等方面都有新的突破与进展。

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。20 世纪 50 年代，甲醇生产所用的原料主要是煤、焦炭、焦炉气。到 20 世纪 60 年代，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。从甲醇生产的实际情况核算，采用天然气为原料要比采用煤为原料投资降低 35%，成本降低 50%。目前国际上甲醇总产量中约有 70%左右是以天然气为原料的。另外，采用烃类加工副产气（如乙炔尾气或乙烯裂解废气）则经济效果更显著，但数量有限，使其使用受到限制。

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，今后以煤为原料生产甲醇的比例将会上升，因为从世界能源结构来看，世界煤的贮藏量远远超过天然气和石油，中国情况更是如此。煤不能直接作为汽车、柴油机的燃料，煤加工为甲醇后就可作为汽车、柴油机的燃料。甲醇作为液体燃料将成为其主要用途。由煤生成甲醇被称为煤的间接液化，这也是煤炭利用重要的发展方向。另外，煤气化技术发展迅速，除传统的固定床 UGI 气化炉外，固定床鲁奇气化炉、流化床温克勒气化炉、气流床 K-T 炉、气流床德士古气化炉的开发均实现了工业化。

2. 合成方法

工业上合成甲醇的方法，有高压法 19.6～29.4MPa[200～300kgf/cm²(at)]、中压法 9.8～19.6MPa[100～200kgf/cm²(at)]和低压法 4.9～9.8MPa[50～100kgf/cm²(at)]三种。

(1) 高压法　这是最初生产甲醇的方法，高压工艺流程一般指采用锌铬催化剂，在 300～400℃，30MPa 高温高压下合成甲醇的流程。差不多有 50 年的时间，世界上合成甲醇生产都沿用这种流程。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，达到提高能效率和增产甲醇的效果。

(2) 低压法　ICI 低压甲醇法为英国 ICI 公司在 1966 年研究成功的甲醇合成方法，从而打破了甲醇合成的高压法的垄断，这是甲醇生产工艺上的一次重大变革。它采用 51-1 型铜系催化剂，合成压力为 5MPa。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。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　中压法是在低压法研究基础上进一步发展起来的，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，将导致工艺管路和设备体积相当庞大，且不紧凑，因此发展了压力为 10MPa 左右的甲醇合成中压法。它能更有效地降低建厂费用和甲醇的生产成本。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%。

中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。所谓联醇即与合成氨联合生产甲醇，这是一种合成气的净化工艺，以替代合成氨生产中用铜氨液脱除微量碳氧化物而开发的一种新工艺。联醇生产是在压缩机五段出口与铜洗工段进口之间增加一套甲醇合成装置，包括甲醇合成塔、循环机、水冷器、分离器和粗甲醇贮槽等有关设备。压缩机五段出口气体先进入甲醇合成塔，使大部分原先要在铜洗工段除去的一氧化碳和二氧化碳在甲醇合成塔中与氢气反应生成甲醇，联产甲醇后进入铜洗工段的一氧化碳的含量明显降低，减轻了铜洗的负荷；同时变换工序的一氧化碳的指标可适当放宽，降低了变换的蒸汽消耗，而且压缩机前几段汽缸输送的一氧化碳成为了有效气体，使压缩机的电耗降低。

国外近年也建设了甲醇与氨和羰基合成气联合生产的大型装置，日产甲醇 600t。

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。以天然气为原料制甲醇，高、中、低压法的综合比较参见表1-3。

3. 生产规模

甲醇生产技术发展趋势之一是单系列、大型化。由于高压设备尺寸的限制，20 世纪 50 年代以前，甲醇合成塔的单塔生产能力一般不超过 100～200t/d，20 世纪 60 年代不超过 200～300t/d，但近几十年来单系列大型甲醇合成塔不断地被开发，并在工业生产中使用。Lurgi 管壳型甲醇合成塔的单塔能力可达 1000～1500t/d，ICI 多段冷激型甲醇合成塔的单塔能力可达 2500t/d。随着由汽轮机驱动的大型离心压缩机研制成功，为合成气压缩机，循环机的大型化提供了条件。

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，见表 1-4。但随生产能力的增加，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。

表 1-3 以天然气为原料制甲醇，高、中、低压法的综合比较

方法	高压法(UKW)① (300at②,350℃)	中压法		低压法	
		ICI(100at②)	MGC (129at②,270℃)	ICI (500at②,270℃)	Lurgl (50at②260℃)
单系列/(t/d)	1000	1200	600	1000	600
投资③	(仅 300t/d 的装置总投资就比低压法高 70 万美元)	3250 万美元	设备投资可能与 ICI 法接近	3760 万美元	1200 万美元
每吨精甲醇消耗指标(均补加 CO_2)					
天然气(原料及燃料)/$\times10^4$kcal④	8.8	8	8.1	8	7.6
电/(kW·h)	63	53	40～50	56	70
锅炉水/t	0.72	0.88	2.4	0.9	0.72
冷却水/m^2	57	—	170	250	50
年开工率/%	80～85	90	85	95	90～95
相对成本	—	比 ICI 50at 法节省 1 美元左右	—	比高压法降低约 25%(或降低 5～7 美元)	比 ICI 法还低 10%左右
反应器出口甲醇/%	5.5	6	2.5	3.0	5
产品质量					
粗甲醇中：					
甲醇/%	86～90	99.85	93.3	99.65	99.9
二甲醚/cm^3/m^3	5000～10000	<20	约 2000	20～150	≤20
醛酮酸/cm^3/m^3	80～2000	乙醇<1000	～5000,还含水较多	10～35	≤10
高级醇/cm^3/m^3	8000～15000	异丁醇<10		100～2000	<10
最终甲醇产品/%	99.85(AA 级)	99.95	99.95	99.95	99.95

① UKW 为 Unlon Rbeinische Breunkoblen-Kraftstoff AG Wessoling 之简称（德国）。

② 1at（工程大气压）=1kgf/cm^2=9.80666×10^6Pa。

③ 当时的投资较低，目前日产 1000t 低压法甲醇装置总固定投资约 11000 万美元。天然气制甲醇，其工厂成本约 180 美元左右——编者注。

④ 1kcal=4.1868kJ。

表 1-4 甲醇装置的规模与投资和产品成本的关系

指标	装置生产能力/(1000t/a)						
	100	200	300	400	500	800	1000
单位产品投资/%	100	76	69	63	59	52	49
产品成本/%	100	67	60	67	54	51	50

4. 节能降耗

甲醇成本中能源费用占有较大的比重，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。

如美国最近报道了正在开发的甲醇新工艺，通过液相催化剂的 H_2、CO 转化率达到 90%。因此原料天然气可用空气部分氧化法，不必用纯氧部分氧化法或蒸汽转化法制取甲醇原料气。而节省了大量投资、能量与成本费用。合成气与催化剂约在 100℃反应，反应液在器外循环冷却，移热很方便。估计投资约降低 37%，生产成本降低 21%。

日本报道了开发成功在常压常温下将一氧化碳转化成甲醇的新方法。其工艺特点如下。

① 能量消耗少。

② 甲醇转化率可达100%。所用催化剂是金属络合物埃弗立特盐($K_2Fe[Fe(CN)_6]$)。

又如美国报道了由一氧化碳和水生成甲醇的新技术，该方法用以铅为基础的催化剂，反应条件为10.13×10^5 Pa和300℃，合成率较高。

这些研究开发工作，对于改进甲醇技术和发展生产具有非常重要的意义。

5. 过程控制

甲醇生产是连续操作，技术密集的工艺。目前正向高度自动化水平发展。化工过程优化控制在甲醇生产中得到推广和应用。

国内甲醇装置的过程控制水平还停留在仪表显示和单参数控制的水平，采用数学模拟方法对系统进行分析，也取得了初步成果。引进国外先进控制技术，进一步提高控制水平，对发展中国甲醇工业具有非常重要的意义。

试读结束：需要全本请在线购买： www.ertongbook.com