

甲醇生产工艺与操作

杨福升 齐淑芳 编

石油化学工业出版社



甲醇生产工艺与操作

杨福升 齐淑芳编

石油化学工业出版社

内 容 简 介

本书主要介绍以氢、一氧化碳为原料，采用锌-铬催化剂（又称触媒），高压法合成甲醇的生产过程。其中对生产过程的基本原理、工艺条件、工艺流程、设备结构、操作、事故处理、有关化工计算及安全技术有较详细的讨论，并对原料的制造与净化作了简要介绍。书末附有合成甲醇生产中的产品物性数据及混合气体爆炸极限的计算等有关资料。

本书供从事合成甲醇生产战线的工人阅读，也可作为有关技术人员的参考书。

甲 醇 生 产 工 艺 与 操 作

杨福升 齐淑芳编

*

石油化学工业出版社 出版

（北京和平里七区十六号楼）

天水新华印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $7^{3/8}$

字数161千字 印数1—5,450

1976年1月第1版 1976年1月第1次印刷

书号15063·化38 定价0.60元

只限国内发行

毛主席语录

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

目 录

前言	
绪论	(1)
第一章 原料气的制造与净化简介	(11)
第一节 原料气的制造	(11)
第二节 原料气的净化	(27)
第二章 合成甲醇的基本原理	(42)
第一节 合成甲醇的化学反应	(42)
第二节 催化剂的基本知识	(45)
第三节 反应平衡与反应速度	(50)
第四节 甲醇合成工艺条件的确定	(56)
第三章 合成系统的工艺流程和设备	(64)
第一节 工艺流程	(64)
第二节 合成系统的设备	(70)
第三节 设备所用的材料	(81)
第四节 合成塔内筒的技术革新和发展方向	(86)
第四章 合成系统的生产操作	(89)
第一节 合成系统的原始开车	(89)
第二节 催化剂的升温还原	(93)
第三节 正常操作控制要点	(102)
第四节 升降温操作	(108)
第五节 正常开、停车及紧急停车	(112)
第六节 循环压缩机的操作	(115)
第七节 不正常情况的判断及其处理	(118)
第八节 粗甲醇含有杂质的原因	(122)
第五章 精馏	(125)

第一节	精馏的简单原理	(125)
第二节	精馏塔	(130)
第三节	精馏操作中的有关概念	(140)
第六章	精馏系统的工艺流程及设备	(143)
第一节	工艺流程	(143)
第二节	精馏系统的主要设备	(150)
第七章	精馏系统的生产操作	(157)
第一节	精馏系统的原始开车	(157)
第二节	正常操作方法	(165)
第三节	异常现象和事故处理	(177)
第八章	精馏部分的工艺计算	(181)
第一节	物料衡算	(181)
第二节	热量衡算	(186)
第三节	设备计算	(193)
第九章	合成甲醇生产中的安全技术	(195)
第一节	防毒和防烧伤	(195)
第二节	安全技术要点	(205)
附录一	甲醇物性汇总	(207)
附录二	在20°C时甲醇浓度比重换算表	(215)
附录三	在20°C时甲醇比重与甲醇重量百分数对照表	(216)
附录四	混合气体爆炸极限的计算	(217)
附录五	车间内有几种有害气体和蒸气同时存在时最高容许浓度的计算	(219)
附录六	气体通用压缩系数图	(222)
附录七	异丁醇简介	(223)

绪 论

一、甲醇的物理和化学性质

在常温常压下，甲醇为无色、透明、易流动、易挥发、易燃烧的液体，略具有酒精气味，毒性大。甲醇蒸气与空气混合，在体积浓度为6.0~36.5%的范围内形成爆炸性气体。甲醇与水及大部分有机溶剂能以任何比例混合。其物理性质如表0—1所示。

表0—1 甲 醇 的 物 理 性 质

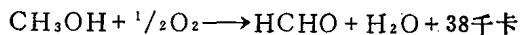
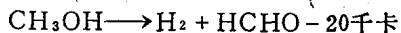
项 目	指 标
凝固点(℃)	-97.0~-97.8
沸 点(℃)	64.5~64.7
密 度(克/毫升,15℃)	0.79609
蒸气密度(以空气为1)	1.11
折 光 率(n_D ,16℃)	1.3306
粘 度(厘泊,20℃)	0.5945
表面张力(达因/厘米 ² ,20℃)	22.55
溶 解 度(水、酒精、乙醚)	均可以任何比率混合
颜 色	无色透明
液体的比热(卡/克,20~25℃)	0.595~0.605
蒸气的比热(卡/克分子,25℃)	10.76
蒸发潜热(千卡/克分子,64.7℃)	8.43
燃烧热(液体,千卡/克分子,25℃)	173.650
生成热(千卡/克分子,25℃)	

续表

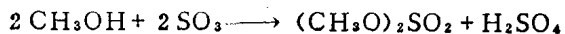
项 目	指 标
液 体	57.036
蒸 气	48.100
临界温度(℃)	240.0
临界压力(大气压)	78.7
膨胀系数	0.00119
空气中的爆炸范围(体积%)	6.0~36.5
自然发火温度(℃)	
在空气中	473
在氧气中	461
闪 点(开放式, °C)	16
(密闭式, °C)	12
腐 蚀 性	在常温无腐蚀性, 但对于铅、铝例外
自然发热的可能性	无
吸 湿 性	无
对于光的敏感性	无
嗅 味	纯品略具酒精味

甲醇的化学性质中主要有:

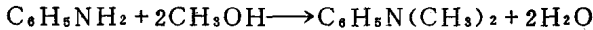
1. 在 500~650°C 时, 在铜或银催化剂的存在下, 发生脱氢、氧化作用而生成甲醛:



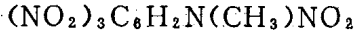
2. 甲醇同所有的其他醇一样, 能与有机酸和无机酸发生酯化反应。它与三氧化硫作用很容易生成硫酸二甲酯:



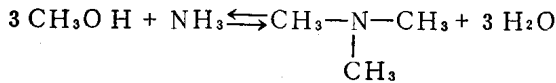
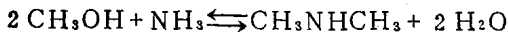
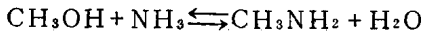
3. 在硫酸的存在下, 甲醇与芳胺作用生成甲基胺。例如与苯胺反应生成N, N-二甲基苯胺:



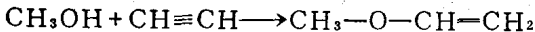
而N, N-二甲基苯胺进一步硝化可制得烈性炸药2, 4, 6-二硝基甲硝胺:



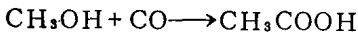
4. 甲醇与氨作用生成胺类, 如甲胺、二甲胺、三甲胺:



5. 在20大气压, 150~170°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:



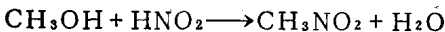
6. 在高温及高压下, 用催化剂可使甲醇与一氧化碳作用而制得醋酸:



7. 与HCl作用而制得氯甲烷:



与亚硝酸作用生成烈性炸药硝基甲烷:

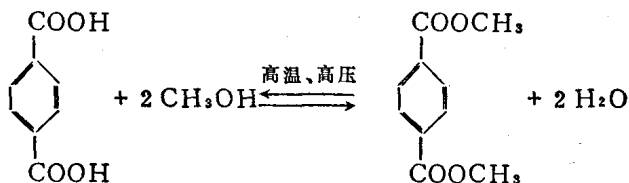


二、 甲 醇 的 用 途

甲醇是饱和的脂肪族醇类最简单的代表。甲醇最早是用木材干馏(即将木材在隔绝空气的情况下高温加热)制备的, 因此, 甲醇又称作木酒精、木醇、木精。甲醇的各项重要的物理化学性质, 说明了它在工业上的用途是极为广泛

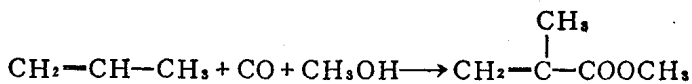
的。甲醇是重要溶剂，而且还可以掺入汽油、苯中作为发动机的燃料。在制造火箭原料时也要用到甲醇。

甲醇和对苯二甲酸作用生成对苯二甲酸二甲酯：



对苯二甲酸二甲酯是制造涤纶纤维的原料之一。

在有机玻璃生产方面，为了减轻毒害，保护环境，改用丙烯、一氧化碳和甲醇为原料合成甲基丙烯酸甲酯，代替原用剧毒品氢氰酸的丙酮氰醇法。其反应式为：



甲醇主要用于制造甲醛、氯甲烷、农药、炸药、喷漆、医药、染料及其他有机化工产品。甲醇还可以作防冻剂，防止发动机冻结。

由于甲醇用途广泛，所以近年来对甲醇的需要量不断增加。

三、甲醇的主要生产方法

在1924年以前，甲醇差不多全部是用木材或其废料的分解蒸馏来生产的。这年，甲醇的世界产量只有45000吨。用60~100公斤木材来分解蒸馏只能获得大约一公斤的甲醇，一立方米的白桦木只能制得5~6公斤的甲醇，而一立方米的针叶树木只能得到2~3公斤的甲醇。这种“森林化学”的甲醇含有丙酮和其他杂质，要从甲醇中除去这些杂质比较

困难。由于甲醇的需要量与日俱增，木材干馏法不能满足需要。因此，促使人们开始用其它方法生产甲醇。现将工业上已采用的和处于研究阶段的生产甲醇的方法介绍如下：

1. 由一氧化碳与氢合成甲醇

以一氧化碳与氢为原料合成甲醇的方法有高压、中压和低压三种方法。

(1) 高压法 即用一氧化碳与氢在高温(340~420°C)高压(300~500大气压)下，用锌-铬氧化物作触媒合成甲醇。用此法生产甲醇已有五十多年的历史，这是目前世界各国生产甲醇的主要方法。本书将重点介绍此法的生产工艺与操作。

(2) 低压法 即用一氧化碳与氢为原料在低压(50公斤/厘米²左右)和275°C左右的温度下，采用铜基触媒(Cu-Zn-Cr)合成甲醇。这是最近几年才实现工业化的合成甲醇新方法。低压法成功的关键是采用了铜基触媒，铜基触媒比锌-铬触媒活性好得多，以致使合成反应能在较低的压力和温度下进行。铜基触媒的选择性也比锌-铬触媒好，因此，消耗於副反应中的合成气和粗甲醇中的杂质都比较少。

(3) 中压法 随着甲醇合成工业的迅速发展，新建厂的规模也日趋大型化，目前建设中的装置有日产量超过2000吨的。如果采用低压法搞这样的大型工厂，由于处理气量大，会出现设备庞大而不紧凑的弊病，以及带来设备制作和运输的困难。

因此，于1970年提出了中压法合成甲醇的工艺流程，操作压力范围为100~270大气压，温度为235~275°C。该法的关键在于使用了一种新型铜基催化剂(Cu-Zn-Al)，据称综合利用指标要比低压法更好一些。

我国工人阶级发扬了敢想、敢说、敢做的革命精神，试验成功了在合成氨生产流程中同时生产甲醇，即合成氨-甲醇联合生产的联醇工艺流程。联醇工艺的主要特点是在铜洗之前经过甲醇合成。所用的催化剂为铜基催化剂。合成压力在100~130大气压，合成温度在220~270°C。在联醇工艺中，进甲醇塔的原料气中含硫总量应小于2ppm。

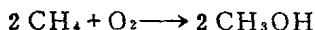
该法不但流程简单，而且建设快，投资省，可以大中小同时并举，对加速我国合成甲醇工业的发展具有重大意义。

以上三种方法的流程基本相同，但所使用的催化剂不同，因而操作压力和操作温度等级不同，反应器结构也就有所不同。

从合成反应理论上讲，提高压力对合成反应是有利的，因此，传统的甲醇合成方法是采用高压法的。在高活性的铜基催化剂研制成功后，降低合成压力就有了可能。在较低压力和较低温度下合成甲醇，可以降低对设备的要求，简化压缩机系统，节省动力消耗，因此，可以节省投资和降低生产成本。

2. 其它方法生产甲醇

(1) 甲烷氧化生成甲醇 该法是按下列反应进行的：



这是将便宜的原料甲烷变成贵重的甲醇最简单的方法。但在通常的情况下，容易发生甲烷的深度氧化而生成二氧化碳和水。为了解决这个问题，过程是在铜金属触媒存在下，于100~200大气压和350~470°C的条件下进行的。

目前对这个方法的研究还很不够，甲醇产率还很低，甲烷因燃烧而损失的量非常大。但此法工艺过程较简单，所用原料便宜，能量消耗和基本建设投资少。因此，应该将氧化

法看成是一个有研究前途的方法。

(2) 液化石油气氧化法 液化石油气是一种主要由丙烷和丁烷等组成的轻质烃的混合物，来源于湿性天然气或油田伴生气，也可以从炼油厂的副产物中获得。

液化石油气可以用空气或氧气来进行氧化，氧化的主要产品有乙醛、甲醛、甲醇和一部分作为溶剂的混合化学品。

四、合成甲醇工业展望

锌基触媒与铜基触媒相比较，则铜基触媒优越。但目前仍有很多厂采用锌基催化剂，其原因可认为是铜基催化剂对合成气中杂质含量要求严格，如硫、乙炔等杂质几乎要完全除净，而且操作温度要严格控制。而锌基催化剂就其抗硫和抗不饱和化合物的性能来说，比铜基催化剂优越。并且可以在温度控制不太严格的情况下操作，所以某些合成甲醇厂还仍然采用锌基催化剂。随着工业技术的发展，在现代化的工厂中，由于蒸汽转化法的发展和二氧化碳参加合成甲醇反应，除去气体中的杂质和严格控制操作温度是可以做到的。因此，铜基催化剂的应用是很有前途的。

合成甲醇工业已有五十多年的历史了。高压法是很成熟的，低压法是在高压法的基础上发展起来的，从各国建厂的情况看，也已相当成熟。中压法是在低压法基础上的进一步发展，成熟起来也将是比较快的。

目前下述工作动态已引起有关方面的重视：

(1) 催化剂的研究 促使更进一步提高和改善催化剂性能，如活性、选择性和寿命等等，以选取更合理、更经济的合成条件。

(2) 自动化方面的研究 提高自动化水平，采用电子

计算机控制，使生产保持在最佳工艺条件下进行。

(3) 精制方面 继续完善精馏方法，改善精馏塔结构，选取高效塔板，提高产品质量，节省动力消耗，降低成本。

(4) 在低压法的基础上，研究副产廉价的氢和一氧化碳供应其他化工生产。

(5) 在联醇新工艺方面 改进催化剂的活性，提高选择性，延长寿命。并在流程上加以研究，将会取得良好的经济效果。

五、高压法合成甲醇总流程

用锌-铬催化剂使一氧化碳和氢在高压下反应制得合成甲醇，由于制水煤气所使用原料的不同，而生产流程稍有不同，但总的流程包括下列几个步骤：造气、脱硫、变换、水洗、合成、精馏。

1. 造 气

一般采用固体燃料（煤、焦炭）与气化剂（空气、蒸汽）在煤气发生炉中作用。制得煤气的成分决定于燃料和气化剂的种类及气化过程的条件。以空气为气化剂时，制得空气煤气，以水蒸汽为气化剂时，制得水煤气。所制得的水煤气中含氢48.4%，一氧化碳38.5%，二氧化碳6%，以及少量甲烷、氮气和硫化氢等。水煤气由煤气发生炉出来，经废热锅炉与除尘器后，送往脱硫变换。

用气体原料和液体原料制造合成甲醇原料气的方法将在第一章介绍。

2. 脱硫与变换

(1) 脱硫 水煤气中的硫化氢(H_2S)、二硫化碳(CS_2)、硫氧化碳(COS)、硫醇(C_2H_5SH)等能腐蚀设备、管

道，使变换及合成催化剂中毒，因此，这些硫化物必须先除去。

脱硫的方法很多，按照脱硫剂的状态，可以分为干法和湿法两大类。

(2) 变换 造气制得的水煤气中，氢与一氧化碳是合成甲醇的有效气体，但氢与一氧化碳必须保持一定的比例，大约在2.0或稍高一些。因此，水煤气中的一氧化碳必须部分的变换成氢与二氧化碳。即水煤气中的一氧化碳与混入蒸汽经铁-铬催化剂生成氢与二氧化碳的过程称为变换。

目前在合成甲醇工业中，变换流程主要有两种：部分变换和全变换部分配气的流程。

3. 水洗与合成

(1) 水洗 经变换后的气体称为“变换气”。变换气进入六段高压压缩机，经过前三段的压缩，压力提高到18~30大气压，送入水洗塔，在高压下用水洗除二氧化碳，然后返回压缩机第四段。

(2) 合成 脱除了二氧化碳的气体经过压缩机第四、五、六段的压缩，压力提高到250~320大气压。经滤油器除去夹带的油雾，在热交换器内被合成塔出来的气体预热后，进入合成塔的锌-铬催化剂层，于400°C下氢与一氧化碳反应生成粗甲醇。

4. 精 馏

合成后的粗甲醇经脱醚塔和主精馏塔，去掉低沸点物（二甲醚）和高沸点物（高级醇），制得甲醇含量在98%以上的商品精甲醇。

高压法合成甲醇示意总流程如图0—1所示。

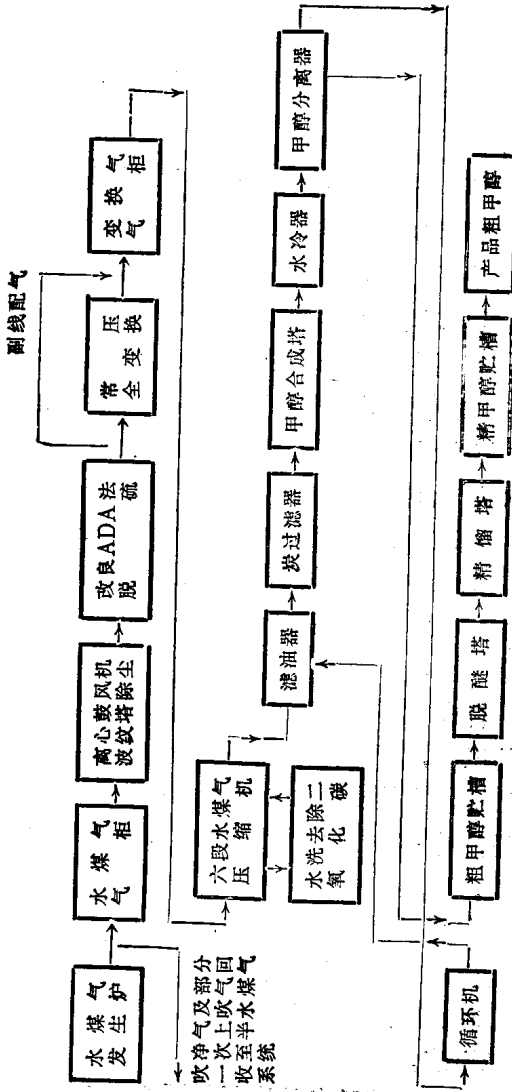


图0-1 高压法合成甲醇示意总流程

第一章 原料气的制造与净化简介

第一节 原料气的制造

甲醇的合成是由制造原料气（或称合成气）开始的。用于制造原料气的原料可以分为固体原料、气体原料和液体原料。下面分别叙述制造原料气的方法。

一、用固体原料制造原料气

制造原料气所用的固体原料是煤和焦炭。由于各种煤的质量不同，所采用的造气方法也不一样。现将合成甲醇工业上常用的造气方法简述于后。

1. 固定层间歇气化法

固定层间歇气化法是国内合成甲醇厂较广泛采用的一种造气方法。制造原料气是在煤气发生炉中进行的。发生炉是由钢板制成的直立圆筒，内衬耐火砖，炉内维持一定高度的煤层，如图1—1所示。

制造原料气的流程示意图如图1—2所示。

空气由炉底吹入，通过

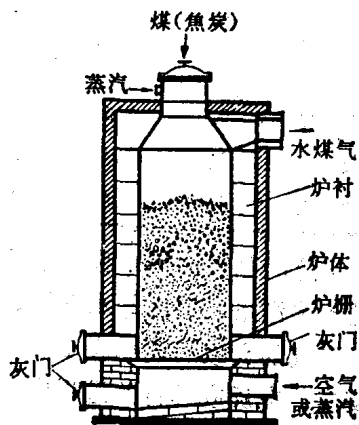


图1—1. 煤气发生炉示意图