

XINXING LIANCHUN GONGYI YU JIENENG

新型联醇工艺与节能

颜 鑫 舒均杰 孔渝华 编著

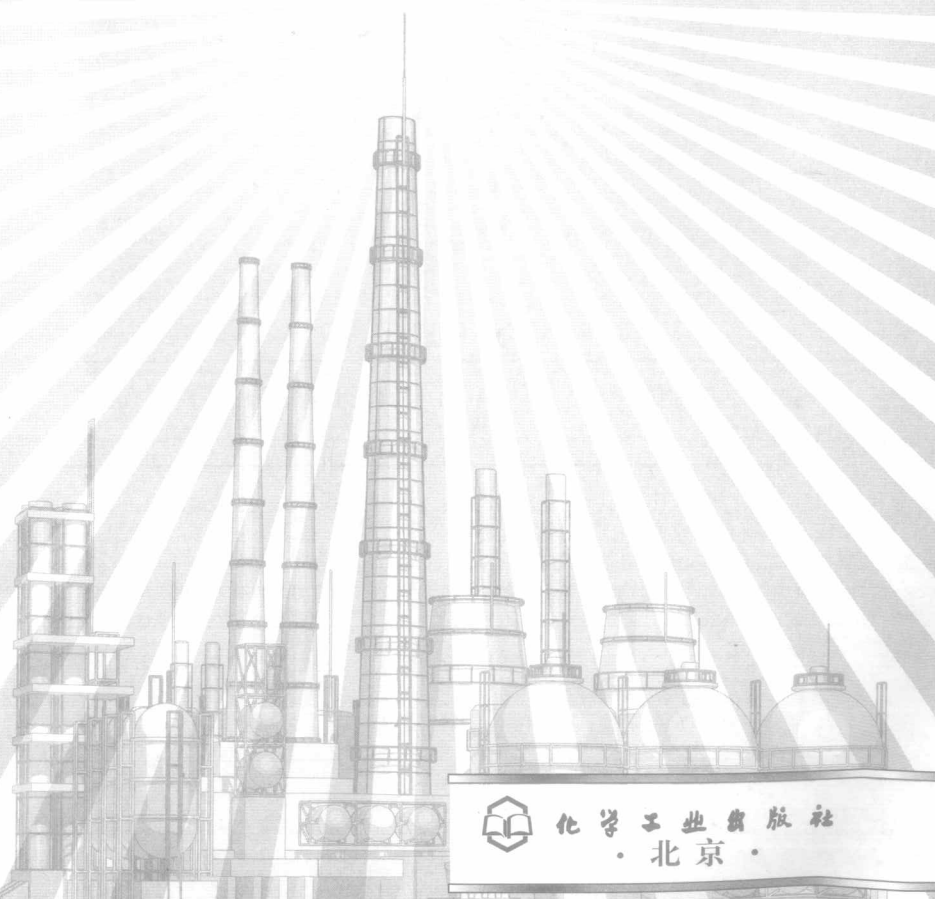


化学工业出版社

XINXING LIANCHUN GONGYI YU JIENENG

新型联醇工艺与节能

颜 鑫 舒均杰 孔渝华 编著



化学工业出版社
· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

新型联醇工艺与节能/颜鑫, 舒均杰, 孔渝华编著.
北京: 化学工业出版社, 2009. 6
ISBN 978-7-122-05465-4

I. 新… II. ①颜…②舒…③孔… III. ①甲醇-
生产工艺②甲醇-生产-节能 IV. TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 063641 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 吴 静

装帧设计: 杨 北

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: 北京市振南印刷有限责任公司
装 订: 三河市宇新装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张 18 字数 500 千字 2009 年 7 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: 58.00 元

版权所有 违者必究

前 言

自冯元琦教授主编的《联醇生产》从 1988 年第一次出版、1994 年再版以来，一直深受广大读者喜爱，对我国联醇工业发展壮大发挥了至关重要的作用，《联醇生产》一书堪称 20 世纪我国化工专业书籍中的经典著作之一。40 年来，联醇工艺在我国得到了快速发展，2006 年已发展到 161 家，占全国甲醇企业总数的 87%，联醇产能达甲醇总产能的 48.9%，其产量亦达总产量的 46.7%，已接近成为我国甲醇工业的半壁江山。特别是近 15 年来，联醇工艺本身也处于不断快速发展和完善之中，精脱硫和精脱氯等深度净化技术的发展，使联醇催化剂的使用寿命由原来的 2~4 个月延长到 12~16 个月，最长纪录已达四年半；每立方米联醇催化剂的甲醇生产能力也由原来的 500~800t，一跃到目前的 4000 多吨，最高纪录甚至已达 9270t，使联醇工艺的优越性开始得到了淋漓尽致的展现；联醇工艺也从原来的一级联醇+铜洗，逐步发展到一级联醇+甲烷化的双甲工艺，再发展到两级联醇+甲烷化的双甲新工艺，现在又发展到两级联醇（醇醚）+烃化新工艺，联醇工艺中合成氨催化剂使用寿命也由原来的 1~2 年发展达到 4 年多的纪录，进一步彰显了新型联醇工艺伟大成就和我国广大科技工作者对世界化学工业的卓越贡献。

近 15 年正是我国联醇行业迅速成长、联醇工艺生产技术日新月异、飞速发展的 15 年，很有必要在《联醇生产》的基础之上，编著一本能反映 15 年来联醇生产领域最新生产技术和研究成果的技术书籍。本书的编辑出版正好顺应了广大读者的这一要求。本书除了包含联醇生产的基本内容以外，其主要内容还包含了以下 4 个方面。

(1) 系统总结了 15 年来在我国联醇生产中得到广泛应用

的一些新技术，如型煤生产技术，PDS 法脱硫技术，精脱硫催化剂和精脱氯催化剂，有机硫水解催化剂及精脱硫新工艺，新型铜基催化剂的制备、高氢还原、低氢还原、钝化处理，联醇后气体中淡甲醇的回收技术，NHD 脱硫脱碳技术，PSA 脱碳技术，醇醚化与醇烃化工艺，醇醚化催化剂和醇烃化催化剂等。

(2) 系统总结了 15 年来联醇工艺的发展历程，以及在我国联醇生产企业中得到大力推广的一些节能技术，如型煤生产技术、原料气制取过程中的吹风气集中回收节能技术，脱硫与脱氯过程的节能措施，变换过程节能技术，醇烃化工艺与节能，甲醇合成过程节能降耗措施，甲醇精馏过程与节能等。

(3) 系统总结了联醇生产中各主要岗位的操作要点，包括开车、停车操作要点，正常生产操作要点，故障判断及处理操作要点等。如煤气发生炉操作控制要点，湿法脱硫岗位操作要点，湿法脱硫岗位开停车操作要点，脱硫方法的选择与操作要点，变换过程操作要点，故障判断及处理，联醇工艺的操作要点，甲醇合成塔操作控制要点，联醇生产正常操作要点及控制指标，正常开车、停车操作要点，精馏装置的开、停车及正常操作要点等。

(4) 结合自己的研究领域，总结了新型联醇工艺未来可能的发展方向，如 CO_2 催化加氢合成甲醇的催化剂研究， CO_2 催化加氢合成甲醇的工艺流程，二步联醇新工艺，联氨工艺，新型甲醇合成塔研究开发进展等。

本书在编著过程中，坚持“有所为，有所不为”的编著方针，突出联醇生产的关键技术和重点环节的突破，如醇氨比的调节与控制、甲醇合成塔操作控制要点、生产过程的节能减排新技术的应用、岗位操作与开停车要点等。强调实用性、可操作性，也强调创新性、前沿性，并兼顾资料性，而将通用的设备和知识争取一笔带过，着力避免雷同和简单重复，如“铜洗工艺”、“生产控制分析和成品检验”、“生产过程的安全技术与环境保护”、“氨的合成”等通用内容没有包括在本书之内，成功地将篇幅控制在较小的范围内。

作者相信，若忽略了生产工艺的创新、节能降耗的研究，企业在行业中就会缺乏综合竞争的优势。联醇企业只有充分依靠科技创

新，提高自身的综合竞争力，才能在单醇工艺和单氨工艺夹击之中左右逢源而长盛不衰。本书的编著出版，如果能为联醇工艺这一中国特色生产技术的可持续发展和发扬光大提供一定的助推力，则余愿足矣！

本书不仅对广大的联醇生产企业的工程技术人员、生产管理人员、大专院校师生和科研院所的研究人员在学术研究和工程开发方面具有较大的借鉴意义，而且对广大的甲醇下游用户有一定的参考价值。全书由颜鑫、舒均杰、孔渝华编写，其中颜鑫教授撰写了前言、第1章、第2章、第4章~第8章和附录，舒均杰副教授编写了第9章和第10章，孔渝华教授参与编写了第3章。颜鑫对全书进行了统稿、修改、补充、定稿。

在本书编写过程中湖南安淳高新技术有限公司董事长谢定中教授、湖南智成化工有限公司原有机分厂厂长瞿晓军工程师和李建宁高级工程师、常熟市开拓催化剂有限公司顾一飞总经理、洛阳市华誉型煤设备厂徐守剑总经理、湖南宜化化工有限公司杨爱华高级工程师和王佩良高级工程师、湖南化工职业技术学院唐新军副教授、刘小忠副教授、周芝兰老师、黄婉秀老师等提供了相关资料或热情协助。

由于作者水平有限，实践经验不足，加之时间紧迫，挂一漏万和不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作者联系方式：hnhgyanxin@126.com

颜鑫

2009年3月于湖南株洲

目 录

第 1 章 联醇工艺的发展概况	1
1.1 合成氨工业的发展特点	2
1.1.1 联合生产是合成氨工艺发展的重要方向	2
1.1.2 合成氨联产甲醇的重要意义	3
1.2 世界甲醇生产技术的发展概况	4
1.3 我国甲醇工业的发展情况	6
1.4 我国联醇工艺技术的发展概况	8
1.4.1 一级甲醇结合铜洗的简单联醇工艺	8
1.4.2 双甲工艺	11
1.4.3 醇(醚)烃化工艺	14
1.5 联氨工艺新设想	15
1.5.1 联醇工艺的局限性	15
1.5.2 联氨工艺	16
第 2 章 联醇工艺中原料气的制取	19
2.1 联醇生产原料概述	19
2.1.1 煤的基本概念	19
2.1.2 联醇生产对固体燃料的性能要求	21
2.2 型煤生产技术	26
2.2.1 型煤生产的重要意义	27
2.2.2 型煤生产的工艺与设备	28
2.2.3 型煤制气过程的工艺条件与优势	46
2.2.4 型煤制气过程中存在的不足之处	47
2.3 煤气化法生产低氮半水煤气的原理	48
2.3.1 煤气化过程的原理	49
2.3.2 低氮半水煤气生产的特点	54

2.3.3	造气是决定醇氨比的龙头工序	56
2.4	煤气化的工业方法	57
2.4.1	间歇式制低氮半水煤气的工业方法	57
2.4.2	间歇式造气炉的工作循环	59
2.4.3	富氧(纯氧)-蒸汽连续制低氮半水煤气的工业方法	63
2.5	间歇式制低氮半水煤气的工艺条件	76
2.5.1	吹风与制气的关系	76
2.5.2	上行与下行	78
2.5.3	加炭与出灰关系	80
2.6	间歇式固定床制低氮半水煤气的工艺流程	80
2.7	原料气制取过程中的原料煤耗与节能技术	81
2.7.1	理论耗煤量和理论半水煤气耗量	81
2.7.2	实际耗煤量和实际半水煤气耗量	82
2.7.3	原料气制取过程中的节能技术	84
2.8	间歇式煤气发生炉及其操作控制要点	86
2.8.1	间歇式煤气发生炉	86
2.8.2	煤气发生炉操作控制要点	88
2.9	原料气的除尘	90
2.9.1	干法除尘	91
2.9.2	湿法除尘	93
2.9.3	电除尘	95
2.10	空气的深冷分离	96
2.10.1	概述	96
2.10.2	空气分离的全过程	97
2.10.3	空分装置的工艺流程	110
2.10.4	空气分离的最终产品	113
第3章	联醇工艺中原料气的脱硫与脱氯	120
3.1	湿法脱硫	122
3.1.1	氧化法催化剂的选择	122
3.1.2	栲胶法脱硫的基本原理	124

3.1.3	栲胶脱硫工艺流程与工艺条件	127
3.1.4	栲胶脱硫工艺流程与主要设备	129
3.1.5	改良 A·D·A 法脱硫	131
3.1.6	PDS 法脱硫 (888 脱硫催化剂)	131
3.1.7	湿式氧化脱硫催化剂的发展方向	137
3.2	湿法脱硫岗位操作要点	138
3.2.1	湿法脱硫岗位的基本要求	138
3.2.2	湿法脱硫岗位开停车操作要点	139
3.2.3	湿法脱硫过程中可能出现的问题及其处理方法	143
3.3	干法脱硫	144
3.3.1	干法脱硫催化剂概述	144
3.3.2	活性炭脱硫法	145
3.3.3	有机硫加氢转化脱硫法	149
3.3.4	氧化锌脱硫法	150
3.3.5	氧化铁脱硫剂	155
3.4	脱硫方法的选择与操作要点	157
3.5	常温精脱硫 (ATFSR) 新技术及其在联醇生产中的 应用	161
3.5.1	常温精脱硫 (ATFSR) 新技术重要意义	161
3.5.2	EZ-2 宽温氧化锌精脱硫剂在联醇生产中的 应用	163
3.6	有机硫水解催化剂及精脱硫新工艺	166
3.6.1	有机硫水解催化剂	166
3.6.2	COS 水解-氧化锌常温精脱硫工艺	169
3.6.3	COS 水解-EAC 活性炭常温精脱硫新工艺	170
3.7	原料气的脱氯	172
3.7.1	脱氯在联醇生产中的重要意义	172
3.7.2	联醇生产氯的来源	174
3.7.3	联醇生产中的防氯措施	175
3.8	常温精脱硫新工艺流程	180
3.8.1	JTL-1 常温精脱硫新工艺	180

3.8.2	JTL-4 常温精脱硫新工艺流程	181
3.8.3	JTL-5 常温精脱硫新工艺流程	182
3.9	脱硫与脱氯过程的节能措施	184
第4章	联醇工艺中原料气的变换	186
4.1	联醇工艺中几个重要概念	186
4.1.1	醇氨比、变换率和汽气比	186
4.1.2	CO 变换反应的重要意义	191
4.2	变换反应的化学平衡	192
4.3	变换反应催化剂	196
4.3.1	铁镁系催化剂	196
4.3.2	铁铬系催化剂	197
4.3.3	钴钼耐硫催化剂	199
4.3.4	中变催化剂的升温还原与钝化	203
4.3.5	中变催化剂的中毒与衰老、维护与保养	204
4.4	变换工艺流程与主要设备	205
4.4.1	中变流程	205
4.4.2	全低变流程	207
4.4.3	变换炉的结构	207
4.5	变换工艺条件	208
4.5.1	中温变换工艺条件	208
4.5.2	全低变工艺操作条件	210
4.6	变换过程操作要点	211
4.6.1	岗位正常操作	211
4.6.2	正常生产时操作要点	212
4.6.3	停车	213
4.6.4	故障判断及处理	214
4.7	变换过程与节能	215
第5章	联醇工艺中原料气的脱碳	218
5.1	湿法脱碳	220
5.1.1	碳酸丙烯酯脱碳法 (Fluor 法)	222
5.1.2	NHD 脱硫脱碳	225

5.1.3	改良热钾碱法	231
5.1.4	联产碳铵法	243
5.2	干法脱碳	251
5.2.1	变压吸附的基本原理	252
5.2.2	变压吸附的工艺流程	253
5.2.3	PSA 脱碳方法的特点	255
5.2.4	变压吸附的主要设备和吸附剂	256
5.2.5	变压吸附的工艺特点及运行参数	257
5.2.6	PSA 法脱碳工艺最新进展	258
5.3	联醇工艺对脱碳工艺的选择	260
第 6 章	联醇工艺中甲醇合成	263
6.1	联醇工艺甲醇合成流程概述	263
6.1.1	新型联醇工艺的特点	263
6.1.2	联醇工艺的要求	264
6.1.3	新型联醇工艺流程	266
6.1.4	新型联醇工艺流程的特点	280
6.2	CO 催化加氢合成甲醇催化剂	282
6.2.1	铜基催化剂的制备概述	283
6.2.2	铜基催化剂的发展趋势	285
6.2.3	联醇催化剂的特点	289
6.2.4	催化剂的失活机理	290
6.2.5	催化剂的使用与维护	295
6.2.6	甲醇合成催化剂的升温还原	297
6.2.7	铜基催化剂的钝化处理	306
6.3	甲醇合成反应动力学	311
6.3.1	合成甲醇的化学反应方程式	311
6.3.2	合成甲醇反应的热效应	312
6.3.3	甲醇合成反应平衡常数	313
6.3.4	甲醇合成反应的动力学方程与反应速度	314
6.3.5	甲醇合成反应动力学和热力学特点	320
6.4	甲醇合成工艺条件	321

6.4.1	操作压力	321
6.4.2	操作温度	322
6.4.3	气体组成	324
6.4.4	空速与气体循环	325
6.5	联醇工艺的操作要点	328
6.5.1	新装置的开工	328
6.5.2	催化剂的升温还原操作步骤	332
6.5.3	甲醇合成塔操作控制要点	337
6.6	联醇生产正常操作要点及控制指标	347
6.6.1	温度控制	347
6.6.2	合成塔压力的控制	351
6.6.3	循环气量的控制	352
6.6.4	进塔气体组分控制	354
6.6.5	结蜡现象的产生和防范	355
6.6.6	联醇后气体中淡甲醇的回收	356
6.6.7	联醇生产时的正常控制指标	361
6.6.8	正常开车、停车操作	362
6.6.9	甲醇合成塔不正常现象的分析判断及处理方法	363
6.7	联醇生产中的主要调节手段与独特优势	368
6.7.1	醇氨比的调节手段	368
6.7.2	联醇生产和单纯合成氨工艺相比的独特优势	375
6.7.3	联醇生产和单醇工艺的比较	379
6.7.4	联醇生产经济运行方案	383
6.8	甲醇合成主要设备	386
6.8.1	冷激型甲醇合成塔	387
6.8.2	等温冷管型低压甲醇合成塔	388
6.8.3	浙江林达公司均温甲醇合成塔	390
6.8.4	Linde 等温合成塔	392
6.8.5	其他新型甲醇合成塔研究进展	394
6.9	甲醇合成过程节能降耗措施	402
第7章	CO ₂ 催化加氢合成甲醇与二步法联醇新工艺	404

7.1	合成氨厂二氧化碳催化加氢合成甲醇的提出	404
7.2	二氧化碳加氢合成甲醇的反应机理	405
7.3	CO ₂ 催化加氢合成甲醇的催化剂研究	407
7.3.1	铜基催化剂	408
7.3.2	贵金属为主的负载型催化剂	415
7.4	CO ₂ 催化加氢合成甲醇的工艺流程	416
7.4.1	CO ₂ 催化加氢合成甲醇工艺的提出	416
7.4.2	二步联醇新工艺流程	417
7.4.3	CO ₂ 合成甲醇工艺	419
7.4.4	二步联醇新工艺的优势与不足之处	420
第 8 章	联醇工艺中原料气精制工序	423
8.1	传统铜洗净化工艺的不足	425
8.1.1	铜洗是合成氨生产事故的易发工序	425
8.1.2	铜洗法净化物耗高	425
8.1.3	铜洗是生产现场环境较差、污染多的工序	425
8.2	低压甲烷化净化技术	426
8.2.1	深度变换串甲烷化工艺流程	426
8.2.2	甲烷化净化的生产操作及效益分析	427
8.2.3	双甲工艺之甲烷化工艺	429
8.3	醇烃化与醇醚化工艺	432
8.3.1	醇醚化与醇烃化工艺的基本原理	433
8.3.2	醇醚化催化剂和醇烃化催化剂	434
8.3.3	醇醚化与醇烃化工艺流程	436
8.3.4	醇(醚)烃化工艺与节能	439
第 9 章	粗甲醇的精馏	441
9.1	粗甲醇精馏的基本原理	441
9.1.1	粗甲醇中的杂质	441
9.1.2	精甲醇质量要求与精制方法	444
9.1.3	精馏基本原理	448
9.2	精馏工艺流程	449
9.2.1	单塔精馏工艺流程	450

9.2.2	双塔精馏工艺流程	451
9.2.3	三塔精馏工艺流程	454
9.2.4	双效三塔精馏工艺	457
9.3	甲醇精馏主要设备	459
9.3.1	精馏塔	459
9.3.2	辅助设备	465
9.3.3	精馏残液的回收利用	467
9.4	精馏装置的开、停车及正常操作	469
9.4.1	开工前的准备	470
9.4.2	精馏工序的开车	470
9.4.3	精馏工序的停车	472
9.4.4	正常操作	473
9.5	甲醇精馏过程与节能	475
第 10 章	甲醇的主要应用领域及其后加工产品	479
10.1	甲醛	479
10.1.1	性质与用途	479
10.1.2	工业生产方法	481
10.2	甲酸	483
10.2.1	性质与用途	483
10.2.2	工业生产方法	485
10.3	甲酸甲酯	487
10.3.1	性质和用途	487
10.3.2	甲酸甲酯的生产方法	488
10.4	醋酸	491
10.4.1	性质和用途	491
10.4.2	甲醇羰基化生产醋酸	493
10.5	甲胺	496
10.5.1	性质与用途	496
10.5.2	工业生产方法	497
10.6	二甲醚	499
10.6.1	性质与用途	499

10.6.2	工业生产方法	500
10.7	甲醇蛋白	504
10.7.1	ICI 法	506
10.7.2	MGC 法	507
10.7.3	Hoechst-Uhde 法	508
10.7.4	IFP 法	509
10.7.5	Norprotein 法	509
10.7.6	几种生产方法比较	510
10.8	甲醇燃料	511
10.9	碳酸二甲酯	521
10.9.1	性质和用途	521
10.9.2	工业生产方法	523
10.10	甲烷氯化物	532
10.10.1	性质和用途	533
10.10.2	工业生产方法	535
附图		537
参考文献		557

第 1 章 联醇工艺的发展概况

甲醇是饱和醇中最简单的一元醇，因为它最早是木材和木质素干馏的产物，故俗称“木醇”、“木精”。20 世纪 30 年代初期，几乎全部的甲醇都由木材蒸馏制得，由于每生产 1kg 甲醇需要消耗 60~80kg 木材，因此生产甲醇需要消耗大量木材，且产量很低，极大地制约了甲醇的生产和应用开发，当时世界甲醇年产量仅为 4.5 万吨左右。

1923 年，德国巴登苯胺-纯碱公司（BASF）的两位科学家米塔许（Mittash）和施耐德（Schneider）试验了用 CO 和 H₂ 为原料、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成功合成了甲醇，这比合成氨工业生产推迟了整整 10 年时间。而用 700g 甲烷或 1.2~1.5kg 优质煤转换所得的 CO 和 H₂ 就可以生产约 1kg 甲醇，直到 1965 年，这种高压法工艺是合成甲醇的唯一方法。

1966 年英国 ICI 公司开发了低压法工艺，这是甲醇生产工艺上的一次重大变革，它采用了高活性、高选择性铜系催化剂，不仅降低了合成压力（5MPa）和反应温度（200~300℃），而且也提高了甲醇转化率、改善了粗甲醇质量、降低了原料消耗，同时由于压力低，工艺设备制造比高压设备容易得多，设备投资也较少，能耗约降低 1/4，使甲醇生产的综合成本显著降低，显示了低压法的优越性，也为甲醇的大规模生产创造了有利条件。

其后在低压法研究的基础之上又进一步开发了中压法工艺。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，如果仍然采用低压法，将导致工艺管路和设备体积相当庞大，因此发展了压力为 10MPa 左右的甲醇合成中压法。中压法仍然采用铜系催化剂，反应温度与低压法相同，除了设备制造的要求和成

本有所提高外，中压法几乎具有低压法所有的优点，同时与低压法相比，其甲醇合成转化率将提高 3%~5%。

1971 年德国的 Lurgi 公司相继开发了适用于天然气-渣油为原料的低压法工艺。由于低压法比高压法在能耗、装置建设和单系列反应器生产能力方面具有明显的优越性，所以从 20 世纪 70 年代中期起，国外新建装置大多采用低压法工艺。世界上典型的甲醇合成工艺主要有 ICI 工艺、Lurgi 工艺和三菱瓦斯化学公司（MCC）工艺。

1.1 合成氨工业的发展特点

1.1.1 联合生产是合成氨工艺发展的重要方向

我国是能源消耗大国，又是能源生产大国。能源生产大国主要体现在煤炭的生产上（年产量 20 多亿吨），我国消耗的能源有 76% 是来自煤炭。我国的年石油进口量是仅次于美国的世界第二石油进口大国，我国石油的进口量已接近甚至超过我国自己的生产量。石油的价格又居高不下，至 2008 年上半年每桶突破 140 美元大关，这是一个很危险的信号。从中国能源的结构态势来看，煤炭资源已探明储量为 1 万亿吨，占世界总储量的 11%，石油占 2.4%，天然气占 1.2%。中国探明的石油人均储量不及世界人均数的 1/9，天然气只有 1/20。中国能源结构的特点可概括为“富煤、少油、缺气”，能源结构的特点决定了我国合成氨和甲醇工业必须立足于以煤炭为主要原料，这是与世界其他主要的合成氨和甲醇生产国主要以天然气和石油为原料所不同的。

甲醇既是重要的有机化工原料，又是极有前途的替代燃料之一，而甲醇生产与合成氨生产可谓“同根同源”，二者都是以石油、天然气、煤炭等作为初始原料，其合成气的生产过程都是完全相同的，因此以石油、天然气、煤炭等作为初始原料既可以分别单独生产甲醇和合成氨，又可以实现二者的联合生产，前者叫做单醇工艺和合成氨工艺，后者叫做联醇工艺或联氨工艺。联醇工艺就是在合