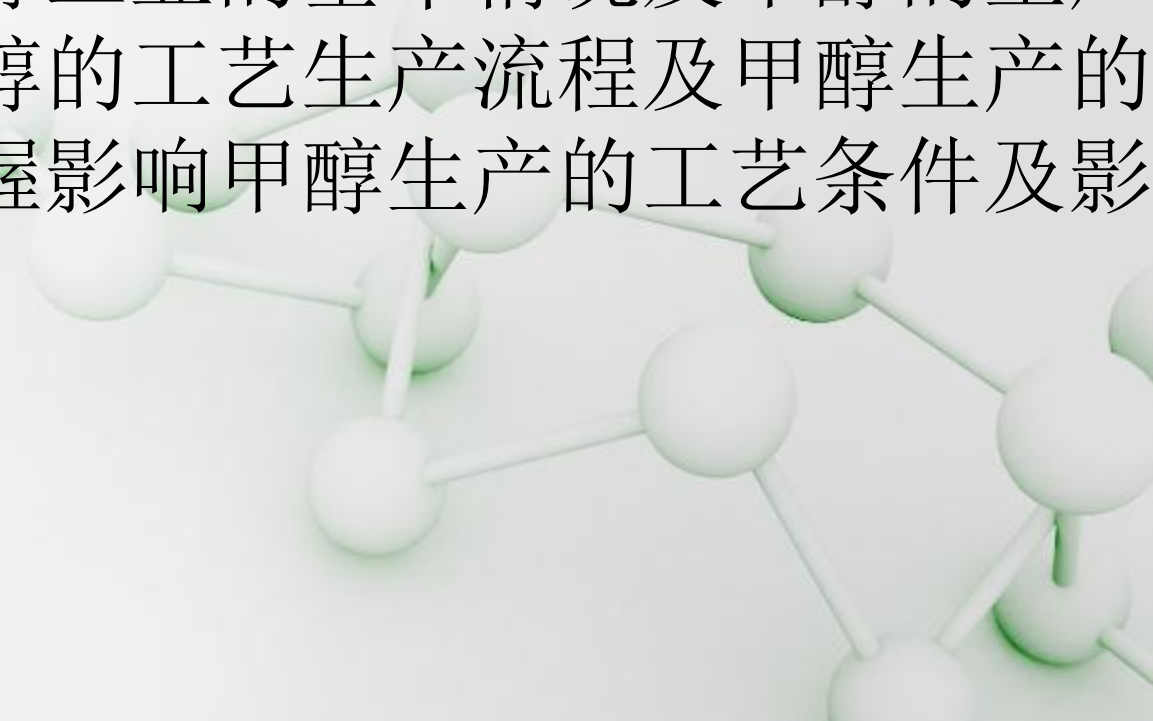


# 甲醇的生产

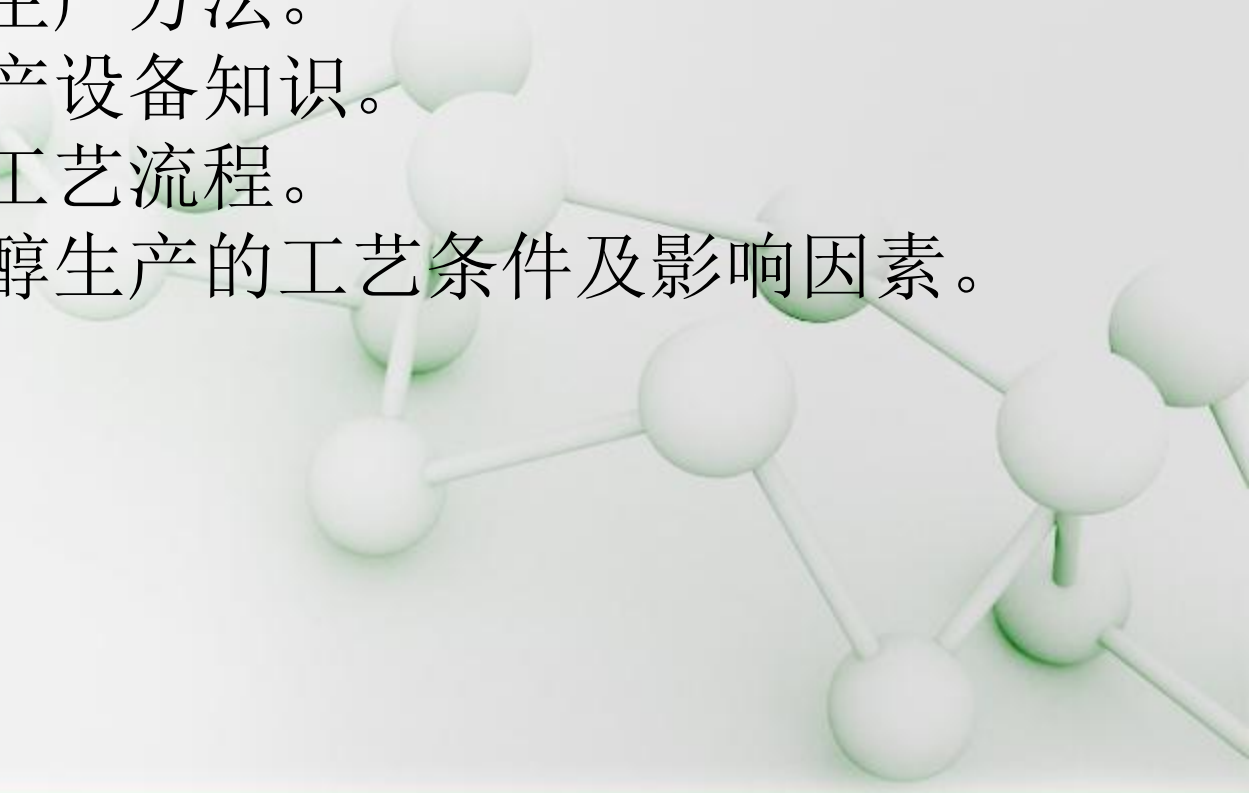


## 项目说明:

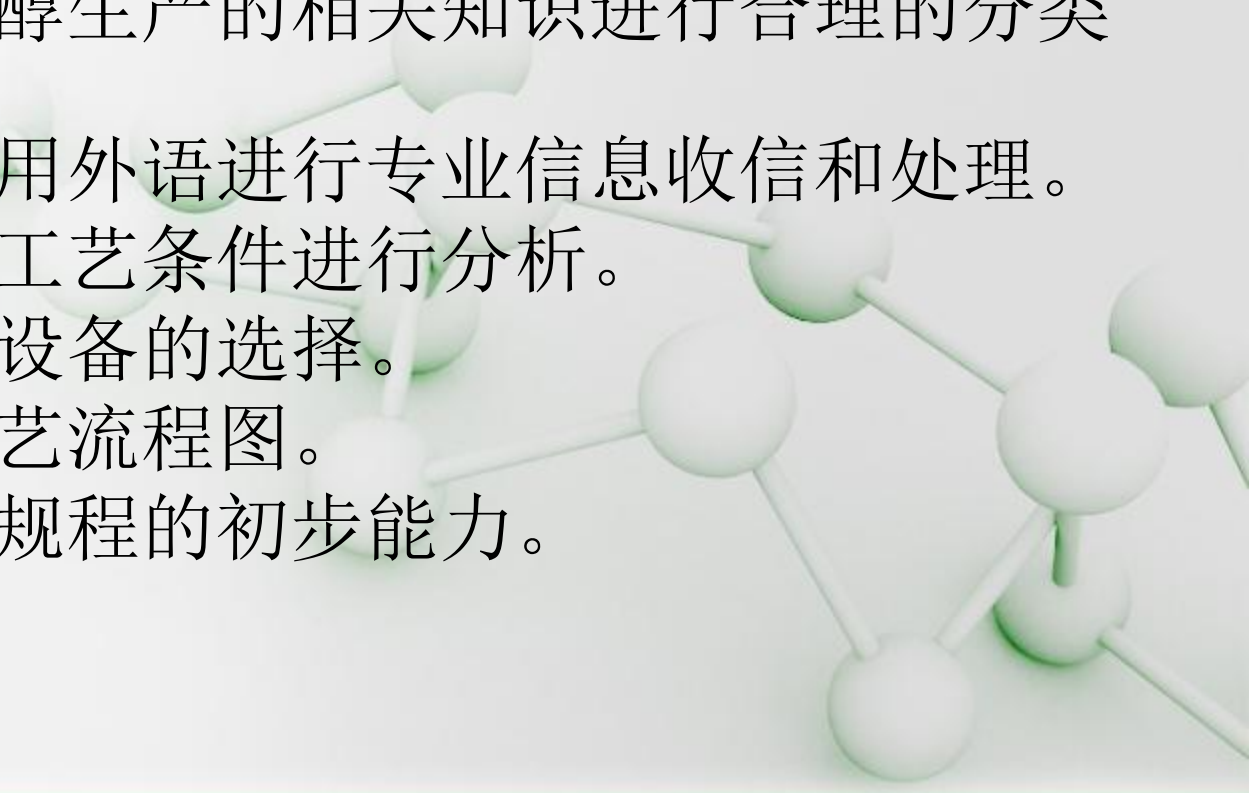
通过本项目的学习，了解甲醇的基本性质和用途，甲醇工业的基本情况及甲醇的生产方法，熟悉甲醇的工艺生产流程及甲醇生产的操作规程，掌握影响甲醇生产的工艺条件及影响因素。



# 知识目标：

- 1、了解甲醇的理化性质及用途。
  - 2、了解甲醇的生产方法。
  - 3、熟悉甲醇生产设备知识。
  - 4、熟悉甲醇的工艺流程。
  - 5、掌握影响甲醇生产的工艺条件及影响因素。
- 

# 能力目标:

- 1、能够熟练运用专业工具书、期刊、专业书籍和网络资源等。
  - 2、能对收集的甲醇生产的相关知识进行合理的分类和归纳。
  - 3、能较熟练地运用外语进行专业信息收信和处理。
  - 4、能对甲醇生产工艺条件进行分析。
  - 5、能对甲醇生产设备的选择。
  - 6、能读懂生产工艺流程图。
  - 7、具有编制操作规程的初步能力。
- 

## 素质目标:

- 1、具有良好的团队协作能力。
- 2、具有良好的语言表达和文字表达能力。
- 3、培养安全生产、清洁生产的意识。



## 实施建议：

- 1、3~4人为一个小组来完成工作任务。
- 2、可充分利用教材、图书资料、文献及网络资源来查找完成工作任务；也可以采用实地参观相关甲醇生产企业、向工厂技术人员咨询请教的形式来完成工作任务。
- 3、小组共同讨论来完成表格内容，并准备进行全班交流。
- 4、教师进行点评、总结和理论补充。

# 任务一 甲醇工业概貌检索



# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇的理化性质
- 了解甲醇的产量
- 了解甲醇工业的基本情况
- 了解甲醇工业的发展趋势

## 能力目标

- 能够熟练运用学习资源进行检索
- 能够对检索得到的信息和知识进行筛选



## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇的性质、用途、产品价格、产量、工业发展的相关知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
甲醇有哪些工业用途？		
列出甲醇的理化性质		
分析近年来世界及国内 甲醇的产量变化		

# 一、甲醇基础知识

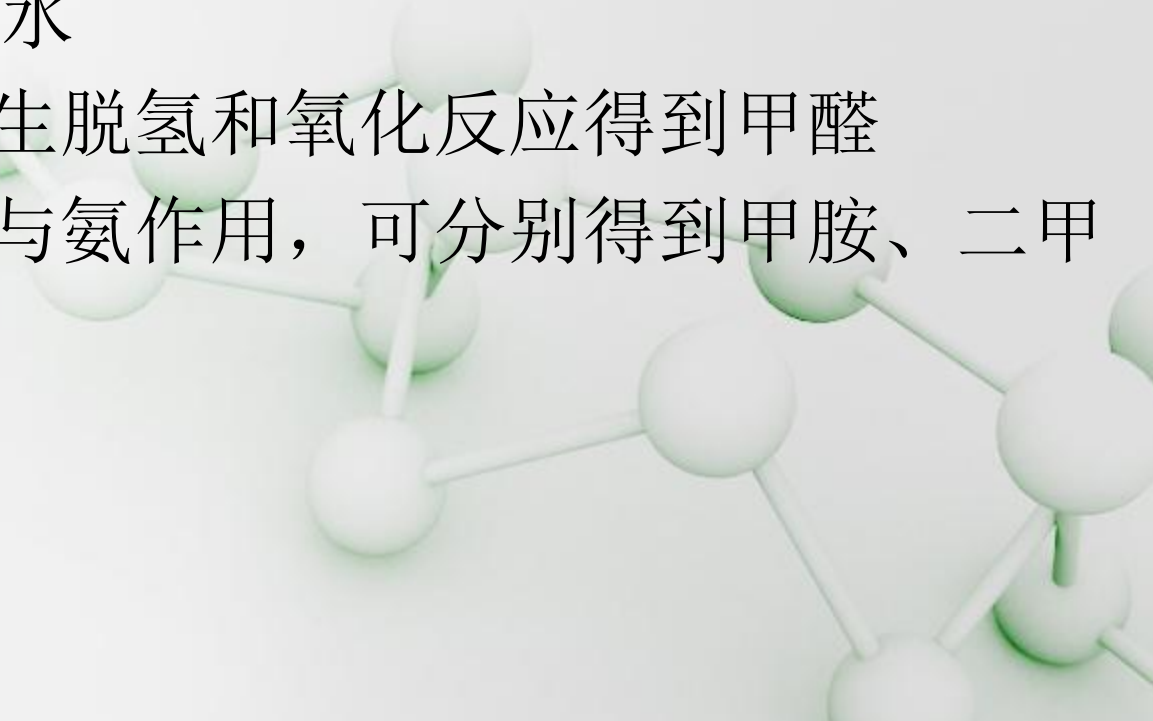
## 1、甲醇的用途

甲醇是重要的基本有机化工原料之一，可用于许多有机物的优良溶剂，还可用于生产甲酸、醋酸、氯甲烷、甲胺、甲基叔丁基醚、对苯二甲酸二甲酯、丙烯酸甲酯等。另外还可参入汽油或代替汽油作为新型燃料。

## 2、甲醇物理性质

性质	数据	性质	数据
相对密度/(20/4℃)	0.792	黏度(293K)/ $\times 10^{-4}$ Pa. s	5.945
沸点/℃	64.5	热导率/[J/(m. k)]	0.209
熔点/℃	-97.8	腐蚀性	常温无腐蚀性, 铅、铝例外
闪点/℃	12.22	空气中爆炸范围(体积分数)/%	6.0~36.5
自燃点/℃	455	燃烧热/	5420
蒸汽密度	1.11	比热/[cal/g·℃]	0.599
折射率(n)	1.3290	汽化热/[cal/g]	263

### 3、甲醇化学性质

- 甲醇与有机酸（或无机酸）发生酯化反应，生成相应的酯和水
  - 甲醇可以发生脱氢和氧化反应得到甲醛
  - 甲醇也可以与氨作用，可分别得到甲胺、二甲胺和三甲胺
- 

## 4、甲醇毒性

甲醇主要作用于神经系统，具有明显的麻醉作用，可引起脑水肿。患者常有头晕、头痛、恶心、呕吐以及及视线模糊。甲醇中毒，通用可以通过饮用烈性酒的方式来缓解甲醇代谢，甲醇已经代谢的产生的甲酸，则可能通过服用小苏打的方式来中和。

## 4、甲醇的应急处理方法

甲醇泄漏时，人员应迅速从泄漏污染区撤离至安全区，并进行隔离，并切断火源。建议应急处理人员戴自给正压式呼吸器，穿防静电工作服。不要直接接触泄漏物。尽可能切断泄漏源。防止流入下水道、排洪沟等限制性空间。

少量泄漏时用砂土或其它不燃材料吸附或吸收；也可以用大量水冲洗，洗水稀释后放入废水系统。大量泄漏时应构筑围堤或挖坑收容。用泡沫覆盖，降低蒸气灾害。

## 二、国内外甲醇工业现状

2005年世界甲醇生产能力为4117.5万吨，到2006年底世界甲醇的总生产能力已经接近4800万吨，主要集中在天然气资源比较丰富的地区，如特立尼达、智利、新西兰、沙特和俄罗斯和中国。产能增长速度较快的地区是中东和南美地区，上述地区已经成为世界甲醇的重要生产基地。由于美国国内天然气价格较高，加之对MTBE产品使用的限制，美国甲醇生产大幅下降，目前仅剩60万吨/年。未来几年还将有大量产能陆续投产，2010年全球甲醇的产量达到5618.4万吨。



近10年来我国甲醇工业发展迅速，目前我国有近200家甲醇生产企业，总产能为867万吨/年。其中10万吨/年以下的小型装置占绝大多数，以天然气为原料的甲醇装置约占国内总产能的22%，以煤为原料的占78%，其中联醇装置占50%以上。2006年以来不断有新装置建成投产，2007年我国甲醇新、扩建产能约600万吨，全国产能接近1800万吨，较2006年增长40%多。

## 我国主要甲醇生产厂家

序号	厂家	产能 (wt/a)	原料	技术路线
1	伊化集团	18	天然气	天然气低压法
2	榆林天然气化工	12 (2套)	天然气	天然气低压法
3	上海焦化总厂	20	煤	煤炼焦尾气低压合成法
4	四川维尼纶厂	24	乙炔尾气	乙炔尾气低压合成法
5	齐鲁石化公司	10	减压渣油	低压等温甲醇合成技术
6	大庆油田甲醇厂	16	天然气	蒸汽转化低压合成甲醇
7	哈尔滨气化厂	6	煤	焦油煤化法
8	长庆油田甲醇厂	10	天然气	天然气低压法
9	青海格尔木炼厂	10	天然气	天然气低压法
10	四川江油甲醇厂	10	天然气	天然气低压法
11	山东鲁南化肥厂	10	煤	煤气化法
12	吐哈油田甲醇厂	8	天然气	天然气低压法
13	上海吴泾化工厂	20	煤	煤气化法
14	河南濮阳甲醇厂	8	天然气, 煤	天然气和煤结合生产
15	山西焦化	12	煤	焦炉气和水煤气

# 任务二 甲醇生产工艺路线分析与选择



# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇的生产方法和特点
- 理解甲醇的生产原理

## 能力目标

- 能进行生产路线的选择
- 能对甲醇生产过程进行动力学和热力学分析

## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇的生产方法、生产原理及甲醇生产动力学、热力学分析的相关知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
甲醇有哪些工业生产方法？并写出反应原理。		
每种生产方法各有什么特点？		
从动力学和热力学角度来分析温度、压力对甲醇转化率的影响。		

# 一、甲醇生产方法比较

生产方法	干馏法	氯甲烷水解法	甲烷部分氧化法	合成气法★
原料	木材	氯甲烷	甲烷	合成气
技术先进性	落后，早被淘汰	落后，未实现工业应用	工艺简单，但技术复杂，氧化过程不易控制，甲醇收率不高（30%），副反应多，分离不易，未实现工业化	技术先进，成熟
经济性		水解速度慢，价格昂贵，成本高	原料便宜	成本低

合成气生产甲醇的原料有石脑油、减压渣油、煤和天然气。

指标	天然气	石脑油或渣油	煤
原料转化率%	61.3	59.6	38
精甲醇成本 (美元/吨)	100	140	150



# 合成气制甲醇的工业生产方法比较

生产方法	高压法	低压法★	中压法	渣油联醇法	液相浆态床法	液相络合催化法
技术先进性	技术成熟，已被中低压法替代	技术成熟，纯度高	技术成熟，纯度高	技术成熟，产品纯度高	在美国建成万吨级工业试验装置	仍处于实验室阶段
安全性	操作条件苛刻，压力高，不易控制	开车简单，操作稳定	操作稳定			
能量消耗	能耗高	充分利用反应热		热利用率高		
经济性	成本高	成本低	投资大			

## 不同合成法的工艺条件

方 法	催 化 剂	条 件		备 注
		压 力/MPa	温 度/°C	
高压法	ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 二元催化剂	25~30	300~400	1924年工业化
低压法	CuO-ZnO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 或CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 三元催化剂	5	240~270	1966年工业化
中压法	CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 三元催化剂	10~15	240~270	1970年工业化

## 选择生产方法时的注意事项

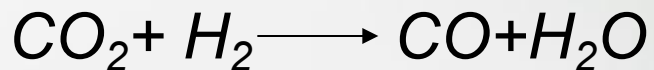
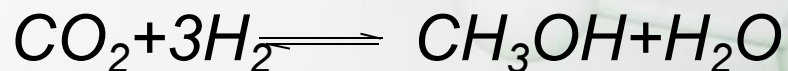
- 1、解决好流程中关键技术难点，确定生产方法具备工业化生产条件
- 2、满足产品性能规格要求的生产方法
- 3、在技术可靠前提下，尽可能采用先进技术和先进装置
- 4、从投资、产品成本、消耗定额和劳动生产率等方面进行经济比较
- 5、三废治理是否能解决
- 6、自动化控制是否实现

## 二、甲醇的合成原理

合成甲醇主反应为：



如有二氧化碳存在，还发生如下反应：



还伴随一些副反应的发生，如：

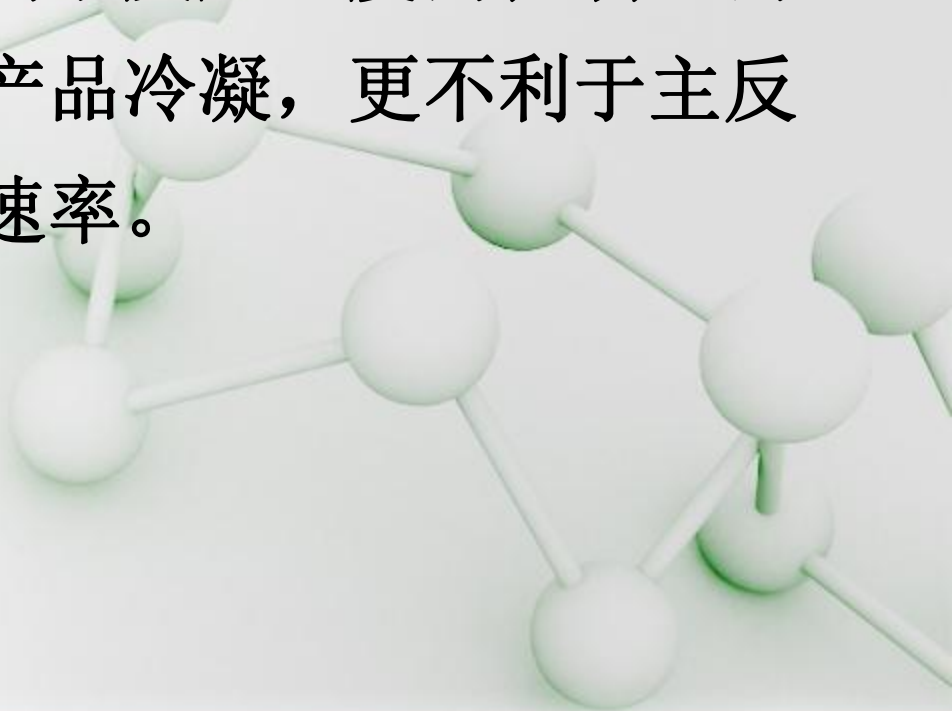
- 平行副反应



- 连串副反应



副反应不仅消耗原料，而且影响甲醇的质量和催化剂的寿命，特别是生成甲烷的反应是一个强放热反应，不利于反应温度的控制，而且生成的甲烷不能随产品冷凝，更不利于主反应的化学平衡和反应速率。



# 合成甲醇的平衡常数

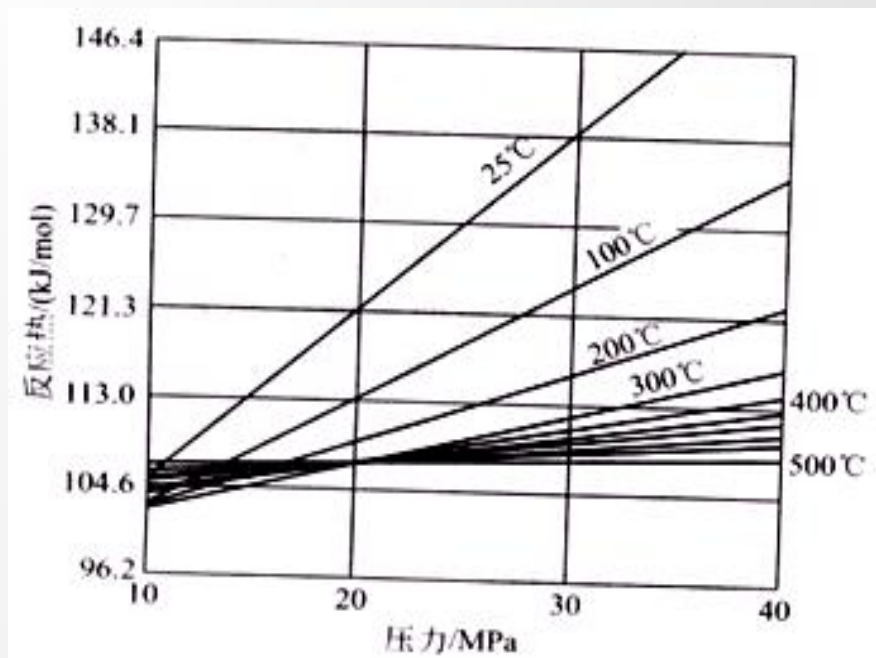
$$K_p = \frac{P_{CH_3OH}}{P_{CO}P_{H_2}^2}$$

不同温度、压力下合成甲醇反应的平衡常数

温度 °C	压力MPa	$K_p$
200	10.0	$4.21 \times 10^{-2}$
	20.0	$6.53 \times 10^{-2}$
	30.0	$10.80 \times 10^{-2}$
	40.0	$14.67 \times 10^{-2}$
300	10.0	$3.58 \times 10^{-4}$
	20.0	$4.97 \times 10^{-4}$
	30.0	$7.15 \times 10^{-4}$
	40.0	$9.60 \times 10^{-4}$
400	10.0	$1.38 \times 10^{-5}$
	20.0	$1.73 \times 10^{-5}$
	30.0	$2.01 \times 10^{-5}$
	40.0	$2.70 \times 10^{-5}$

从表中可以看出温度降低、压力升高时， $K_p$ 值增加，可提高甲醇的平衡产率。

# 合成甲醇的反应热力学



反应热与压力的关系图

从图中可以看出，温度越低，压力越高时，则反应热越大。当压力为20MPa时，反应温度在300°C以上，此时的反应热变化最小，易于控制。所以合成甲醇温度低于300°C时要严格控制压力和温度的变化，以免造成温度的失控。



# 任务三 甲醇生产工艺参数的确定



# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇生产中的各种影响因素
- 理解各种因素影响对甲醇的生产的影响

## 能力目标

- 能够对工艺参数进行分析、确定

## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习影响甲醇生产的工艺因素种类的相关知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
甲醇生产中最适宜的反应温度是多少？如何确定？		
甲醇生产中最适宜的反应压力是多少？如何确定？		
甲醇生产中适宜的原料气组成是多少？如何确定？		
原料气纯度对甲醇有什么影响？		
空速对甲醇生产有什么影响？		

# 工艺条件的分析确定

## 从热力学分析

① 反应热效应

② 平衡常数

③ 副反应

## 从催化剂分析

① 催化剂种类

② 使用条件

反应温度

压力  
空速

原料气组成

# 一、反应温度及压力:

可逆放热反应，温度升高，反应速率增加，而平衡常数下降

## 反应温度

- 反应温度因催化剂种类而异
- ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 380 ~ 400°C
- CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 230 ~ 270°C

## 反应压力

与副反应比，主反应是摩尔数减少最多而平衡常数最小的反应，因此增加压力合成甲醇有利

- 反应压力因催化剂种类而异
- ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 30 MPa
- CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5 ~ 10MPa

## 二、空速

空速：影响选择性和转化率，直接关系到催化剂的生产能力和单位时间的放热量。

适宜的空速与催化剂的活性、反应温度及进塔气体的组成有关

**ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 20000-40000h<sup>-1</sup>**

**CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10000h<sup>-1</sup>**

- 增加空速在一定程度上能够增加甲醇产量
- 增加空速有利于反应热的移出，防止催化剂过热
- 空速太高：转化率降低，循环气量增加，从而增加能量消耗；增加分离设备和换热负荷，引起甲醇分离效果降低；带出热量太多，造成合成塔内的催化剂温度难以控制

### 三、原料气组成

甲醇合成原料气化学计量比为  $\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$

实际生产

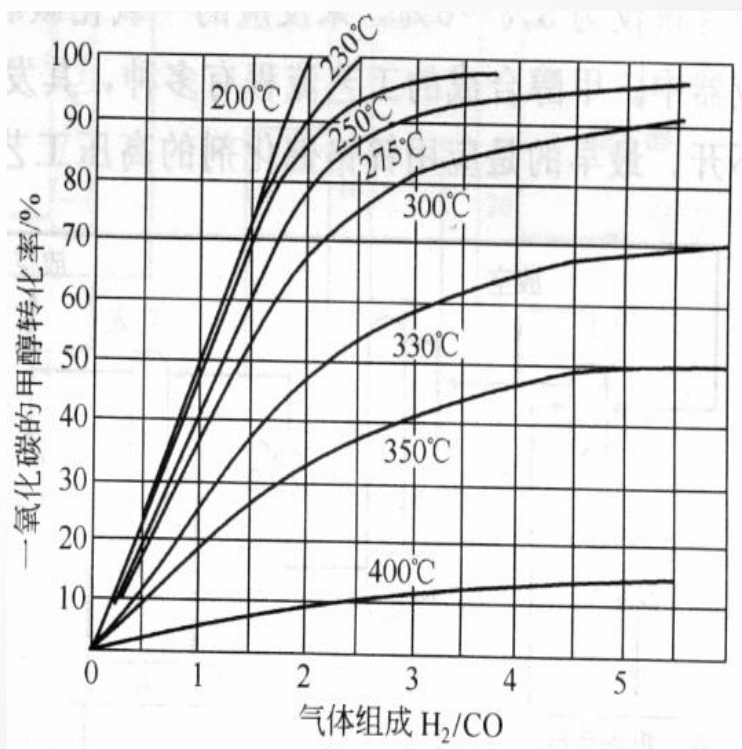
?

**CO含量高不好：**不利温度控制；  
引起羰基铁在催化剂上的积聚，使催化剂失活，一般采用氢过量

**$\text{H}_2$ 过量：**抑制高级醇、高级烃和还原性物质的生成，  
提高甲醇的浓度和纯度；  
氢导热性好，利于防止局部过热和催化剂床层温度控制

- $\text{Zn-Cr}_2\text{O}_3$ ： $\text{H}_2$ 与CO比为4.5左右；
- 用铜基催化剂： $\text{H}_2$ 与CO比为2.2- 3.0





由图可知：增加氢与一氧化碳的比例可提高一氧化碳的转化率，但当 $H_2/CO$ 大于3时转化率提高不显著。采用铜基催化剂时，通常采用的 $H_2/CO$ 为2.2-3.0，采用锌铬催化剂时，通常采用的 $H_2/CO$ 为4.5左右。

原料气中 $H_2/CO$ 与CO 转化率的关系

惰性气体主要指 $N_2$ 和 $CH_4$ ，它们不参与反应，但会在系统中逐渐积累而增多，使反应的转化率降低。

一般惰性气体含量控制在15-20%。

在催化剂使用初期或合成塔负荷较轻，操作压力较低时，可将循环气中的惰性气体控制在20%-25%左右

# 任务四 催化剂的选择与使用



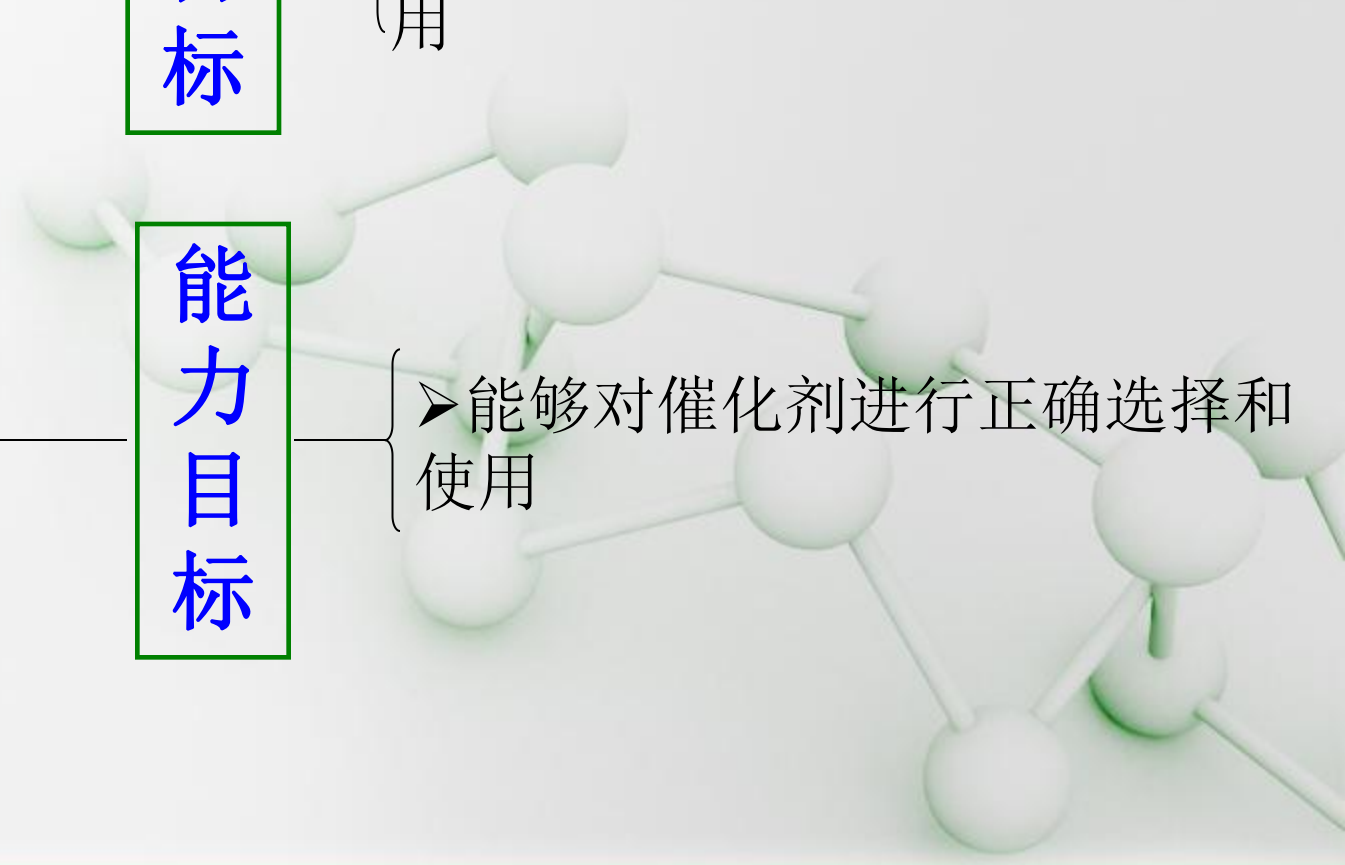
# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇生产所用催化剂的发展情况
- 理解催化剂在甲醇反应中的作用

## 能力目标

- 能够对催化剂进行正确选择和使用



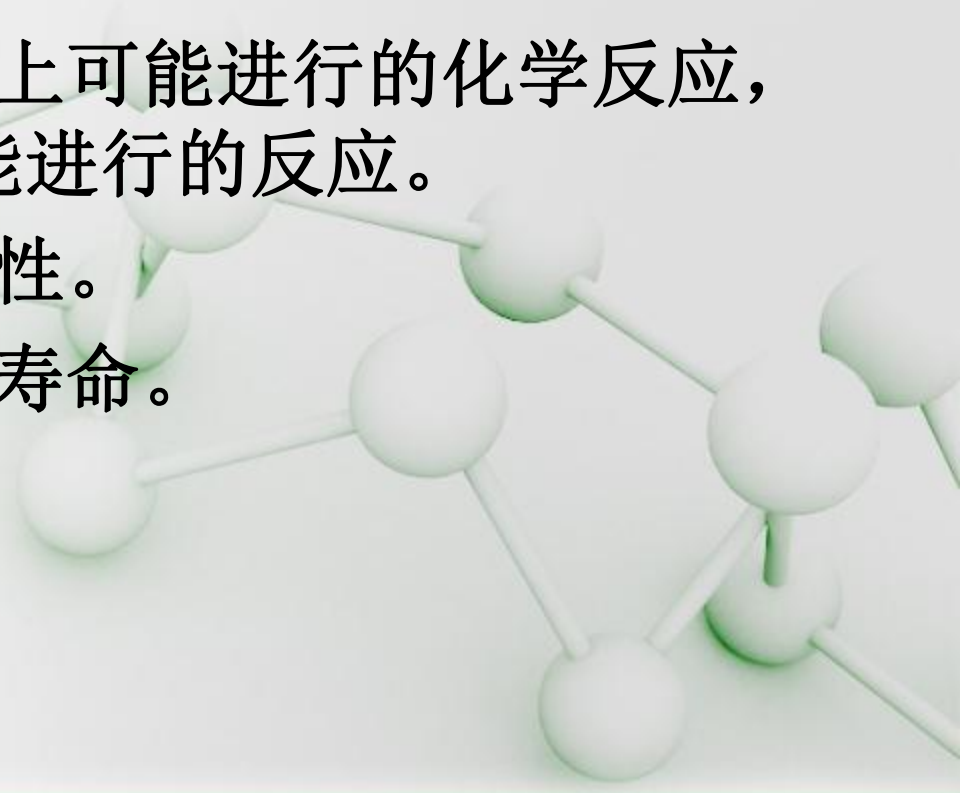
## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇生产所用催化剂种类、组成、使用等的相关知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

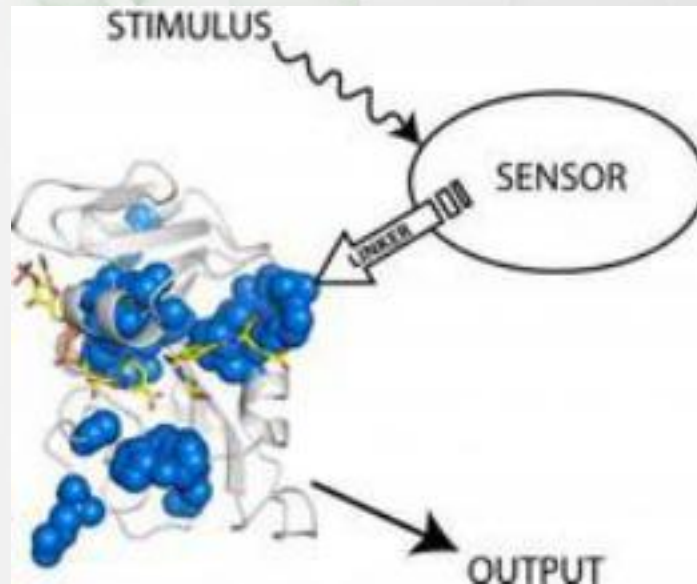
问题	内容	文献资料来源
什么是催化剂?催化剂有什么作用?		
甲醇生产所用的催化剂的组成是什么?		
什么是催化剂的活化?活化的方法有哪些?		
如何进行催化剂的装填?		
催化剂使用过程中应注意哪些问题?		

# 一、催化剂的基本特征

- 1、催化剂只能改变化学反应的速率，缩短到达平衡的时间，却不能改变化学平衡的状态，即不能改变平衡常数。
  - 2、催化剂只能加速热力学上可能进行的化学反应，而不能加速热力学上不能进行的反应。
  - 3、催化剂具有较强的选择性。
  - 4、催化剂具有一定的使用寿命。
- 

## 二、催化剂的组成与性能

生物催化剂:即酶催化剂,是活性细胞和游离酶或固定化酶的总称。具有能在常温常压下反应、反应速度快、催化作用专一、选择性高等优点,但是不耐热,易受某些化学物质及杂菌的破坏而失活,稳定性差,寿命短,对温度及PH值范围要求较高。



生物催化剂



# 非生物催化剂



雷尼镍催化剂



煤制天然气甲烷化催化剂



高浓度CO气体抗毒脱氧剂



钯催化剂

# 三、催化剂的组成与性能

## 1、催化剂的组成

### (1) 液体催化剂的组成

液体催化剂分为酸碱型催化剂和金属配合物催化剂。酸催化剂包括HCl、 $H_2SO_4$ 、有机酸等；碱催化剂主要包括有机胺等。金属配合物催化剂包括过渡金属配合物、电子受体配合物、过渡金属及典型金属的配合物等。

## (2) 固体催化剂的组成

①活性组分 催化剂的主要成分，起催化作用的基本物质。

②助催化剂 能够提高活性组分的活性和选择性，改善催化剂的耐热、抗毒、机械强度和寿命等性能。

a. 结构助催化剂 能增加催化剂的稳定性。

b. 电子助催化剂 能提高催化性能。

c. 晶格缺陷助催化剂 能提高催化剂的催化活性。

d. 选择件助催化剂 能提高目标反应的选择性。

③载体 催化剂的骨架 。

## 2、工业催化剂的性能指标

### (1) 催化剂的活性

指催化剂改变化学反应速率的能力。是开发新型催化剂和改进催化剂性能的主要目标之一。

### (2) 催化剂的选择性

指在催化反应过程中反应所消耗的原料转化为目的产物的能力。选择性是催化剂的重要特性之一，催化剂选择性越高说明得到目的产物的比率就越高。

### (3) 比表面

通常把1g催化剂所具有的表面积称为该催化剂的比表面积，单位 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

### (4) 催化剂的稳定性(寿命)

指催化剂在反应条件下维持一定活性和选择件水平的时间(单程寿命)，或者加上每次下降后经再生而又恢复到许可水平的累计时间(总寿命)，是衡量催化剂的活性和选择性随时间变化情况的指标。

- a. 热稳定性 催化剂在反应条件下对热破坏的耐受力。
- b. 化学稳定性 催化剂的化学组成和化合状态在使用条件下发生变化的难易程度
- c. 机械稳定性 固体催化剂颗粒有抵抗摩擦、冲击、重力的作用以及耐受温度、相变应力的能力。
- d. 耐毒性 即催化剂对有毒物质的抵抗力。



# 四、热力学分析-10 CO加氢反应标准自由焓 $\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)

反 应 式	温 度 , K °C				
	127	227	327	427	527
					+69.0
					-47.8
					-47.8
					-60.7
					+24.7
$n\text{CO} + (2n-1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + 2n\text{H}_2\text{O}$ $(n=2)$	-214.5	-169.5	-125.0	-73.7	-24.58

● 从热力学分析可知，合成甲醇的反应温度低，所需操作压力也可以低，但温度低，反应速度太慢。关键在于  
**催化剂**

1. 主反应分子数减少最多，加压有利于甲醇生成

2.  $\Delta G^{\circ}_{\text{副}} < \Delta G^{\circ}_{\text{主}}$ ，副反应在热力学上有利，抑制副反应**催化剂**

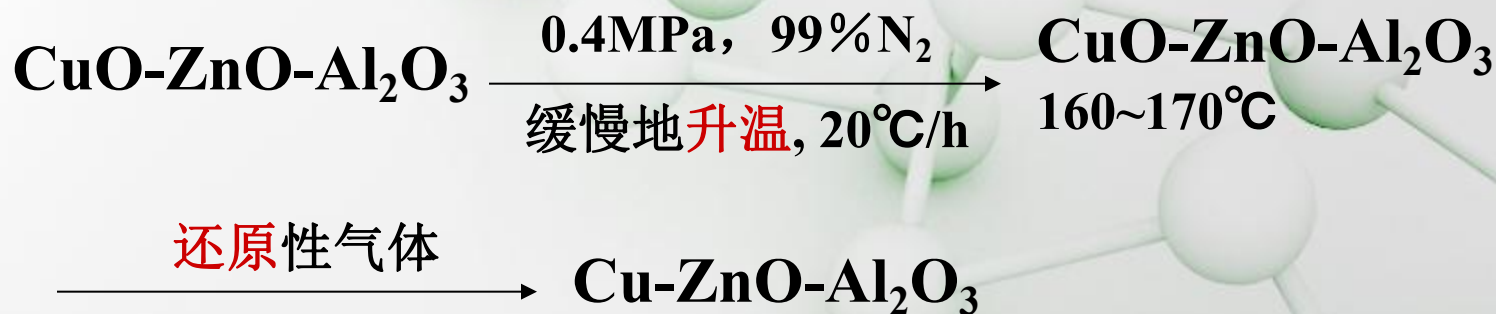
## 五、催化剂分析及反应条件

方法	催化剂	条件		备注	特点
		压力, MPa	温度, °C		
高压法	ZnO—Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 二元催化剂	25~30	380~400	1924 年工 业化	(1) 催化剂 不易中毒, 再 生困难 (2) 副反应 多
低压法	CuO—ZnO— Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 三元催化剂	5~10	230~270	1966 年工 业化	(1) 对硫敏 感, 易中毒, 再生容易, 寿 命为1-2年 (2) 副反应 少

## 六、催化剂活化

低压合成甲醇的催化剂，其化学组成是CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，只有还原成金属铜才有活性。

还原过程为活化：氮气流升温、还原





## 注意：

为延长催化剂寿命，开始易用较低温度，过一定时间再升至适宜温度，其后随着催化剂老化程度升高，反应温度也可相应提高。



# 任务五 典型设备的选择



# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇生产所用的设备；
- 熟悉甲醇合成反应器的结构

## 能力目标

- 能够根据反应特点进行典型设备的正确选择

## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇生产设备的种类、设备结构等知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
什么是催化剂?催化剂有什么作用?		
甲醇生产所用的催化剂的组成是什么?		
什么是催化剂的活化?活化的方法有哪些?		
如何进行催化剂的装填?		
催化剂使用过程中应注意哪些问题?		

# 一、反应器的结构和材质

反应特点	工艺对反应器的要求
气固相反应	气固相反应器
强放热反应	1、温度要求：高温 2、换热要求：反应热应及时移出，否则副反应增加，催化剂易烧结，活性降低
体积缩小的反应	压力要求：能承受高压
含有腐蚀性物质	材质能防止氢气、一氧化碳、甲醇、有机酸及羰基物的高温腐蚀
固体催化剂	装填量尽量多
空速	局部阻力小，流体阻力小，进出口压降小

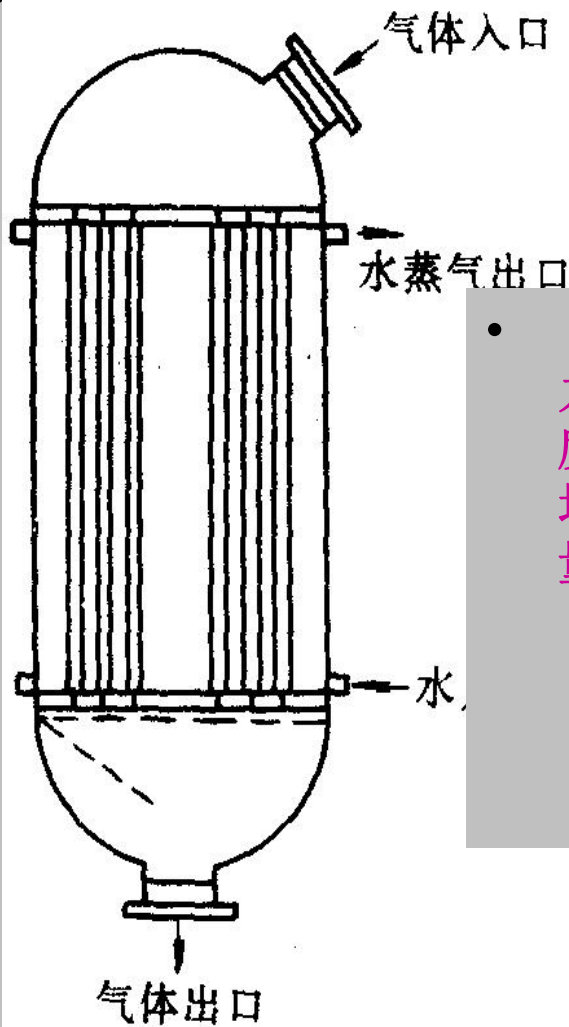
## 二、反应器结构类型

根据移走热量的操作方式  
根据冷却方式.

a. 冷激式绝

b. 列管式等

催化  
卸出口

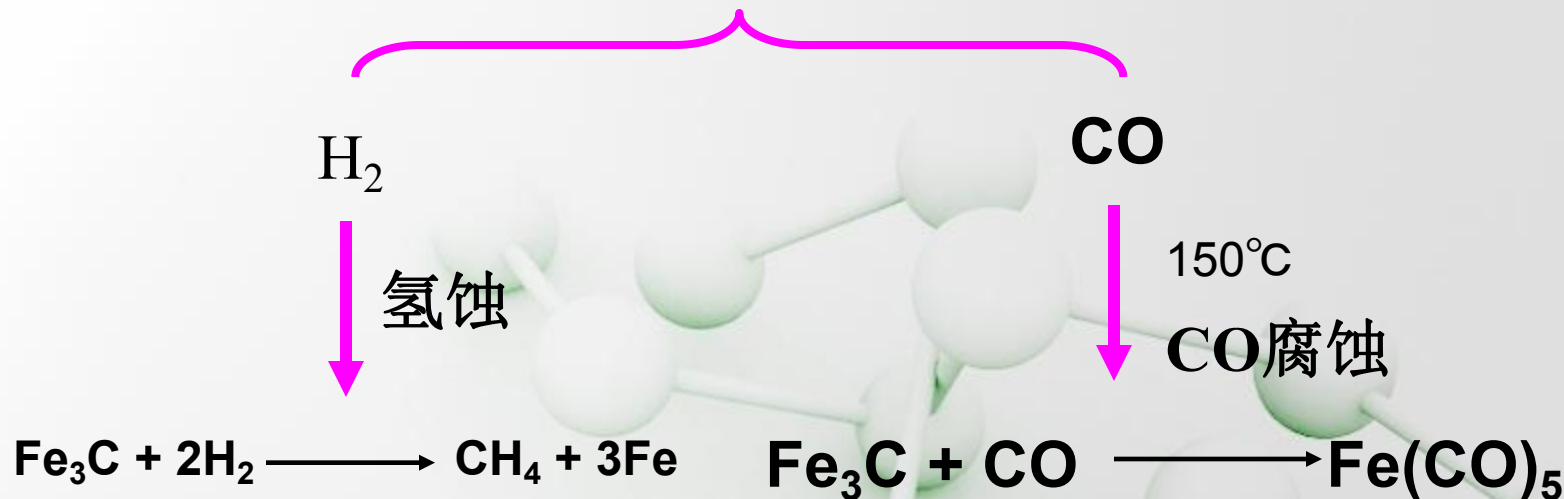


- 可调节蒸汽压力控制壳程温度，径向温度均匀，循环气量少，节能

分布

### 三、反应器材质

合成气

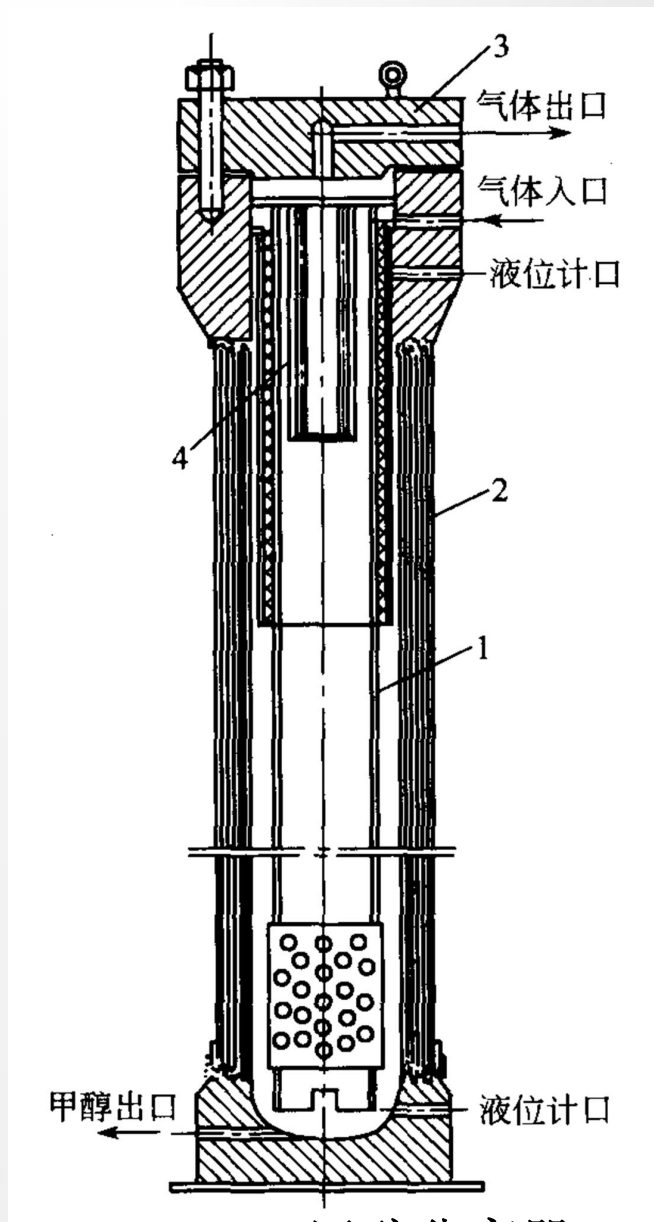


因氢蚀及 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ，选用Ni-Cr钢，1Cr18Ni18Ti



## 四、甲醇分离器

分离类型	分离要求	分离设备
气液分离	将经过冷凝的液态甲醇与未反应的原料气分离	旋液分离器



甲醇分离器

1-内筒；2-外筒；3-顶盖；4-钢丝网

# 任务六 甲醇生产工艺流程组织



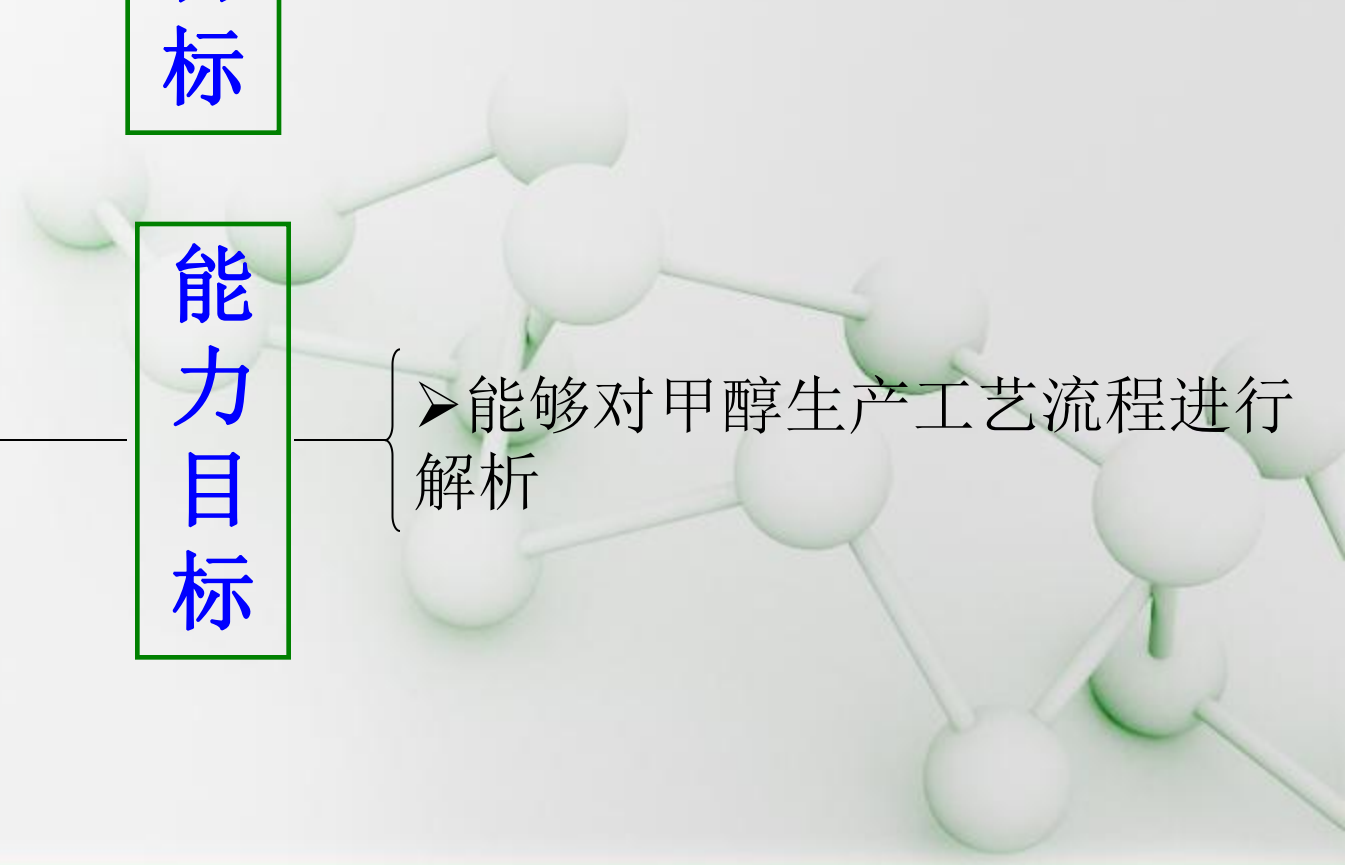
# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇的常见生产方法
- 熟悉甲醇的典型生产工艺过程

## 能力目标

- 能够对甲醇生产工艺流程进行解析



## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇生产工艺流程及过程控制的知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
高压法生产甲醇有什么工艺特点？		
低压法生产甲醇有什么工艺特点？		
以低压法生产甲醇为例，说说如何组织生产流程。		
收集并整理甲醇生产的岗位职责		



# 1、安全技术方案

物料	闪点 °C	爆炸极限	危险特性	安全对策
甲醇				
CO				
H2				



## 2、环保技术方案

三废来源	三废组成	预防方案	治理方案
气液分离器放空气（合成塔、精馏塔）	不凝气体	部分送转化炉再利用或作为转化炉燃料	部分直接排放
轻组分精馏塔塔底废水	甲醇、乙醇、甲酸等酸性有机物	进一步精馏分离回收甲醇、乙醇等	
重组分精馏塔塔底废水	水、有机酸		集中送三废处理
废渣	更换的旧触媒		送催化剂厂回收
压缩机油水分离器分出的废水			集中后处理

### 3、节能技术方案

可能回收利用的热量	回收利用方案
高温产物所携带的反应热	与冷原料换热
反应热	汽包中蒸汽吸收反应热产生高压水蒸汽，可推动压缩机工作或用于其他
重组分精馏塔底的高温废水	预热合成塔气液分离器来的低温物料

## 4、产物分离方案

分离类型	物料特性	分离方案
气液分离	甲醇、氢气、一氧化碳等	旋液分离器
液液分离	甲醇、乙醇、水、二甲醚、酸、酯等	先精馏分离轻组分杂质，同时回收少部分甲醇，再精馏分离重组分杂质，得精甲醇

## 二、生产工艺流程组织的内容

### 1、工艺流程内容

#### (1) 确定整个流程的组成

- ▶ 由哪些生产过程或工序来构成全过程
- ▶ 每个单元过程的具体任务
- ▶ 每个生产过程或工序之间如何连接

(2) 确定每个过程或工序的组成：由哪些设备组成，设备的作用，如何连接

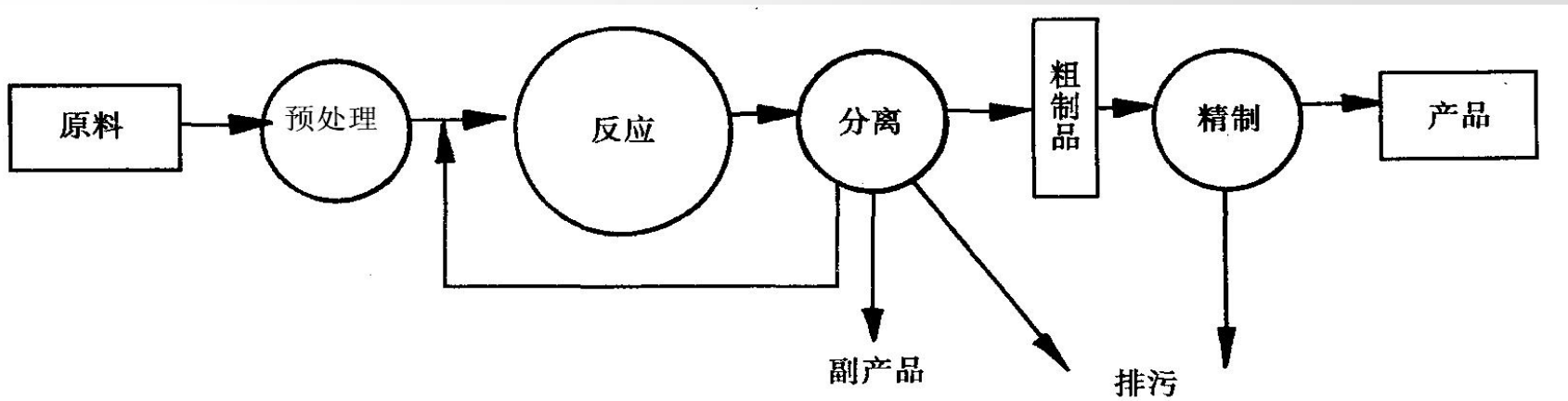
(3) 确定操作条件：确定整个生产工序或每台设备的各个不同部位要达到和保持的操作条件。

(4) 合理利用原料及能量。

(5) 确定三废的治理方法。

(6) 确保安全生产措施。

## 2、化工生产过程的三个系统



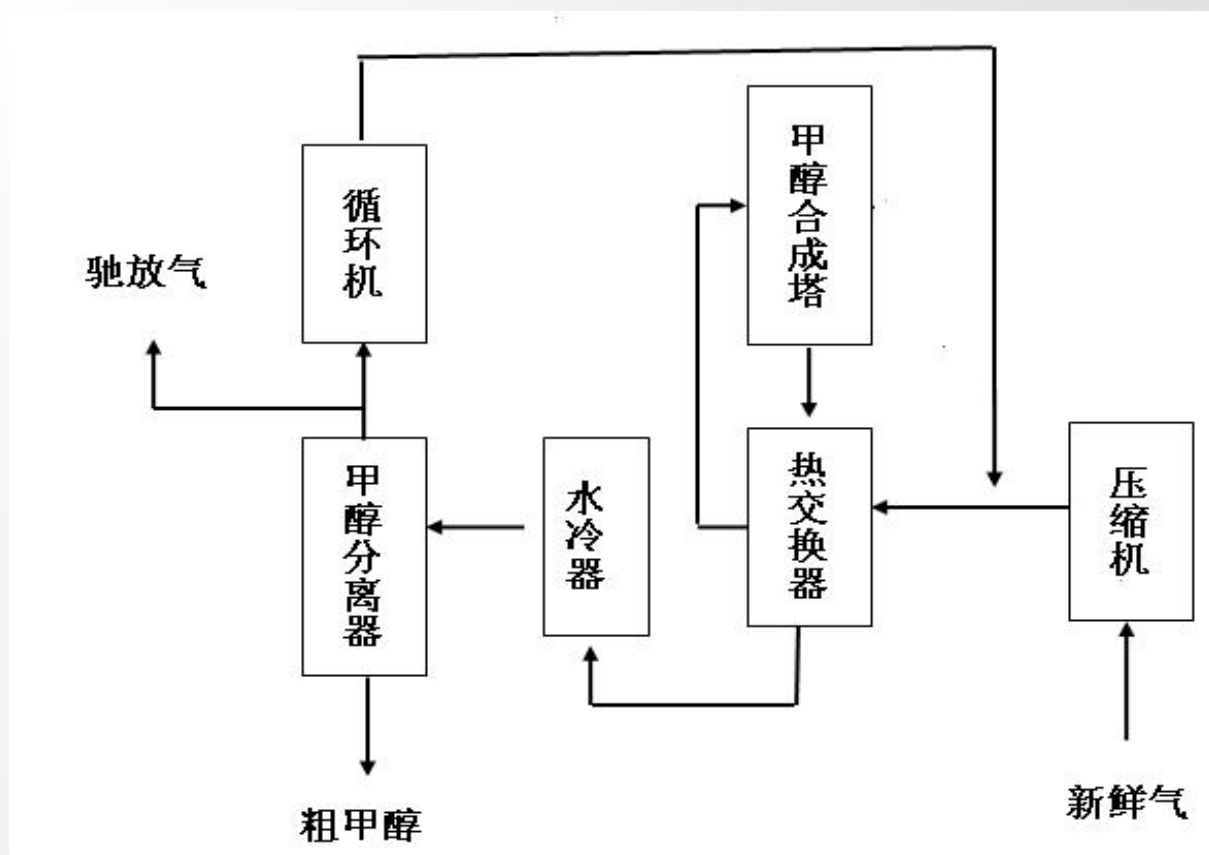
## 3、工艺流程中常用设备

输送，洁净，混合和计量，预处理到反应条件，反应设备，精制，贮存。

## 4、化工工艺流程的组织

原料，输送设备，清浄设备，混合设备，反应混合物，处理到反应条件的设备，反应设备，产物分离设备。

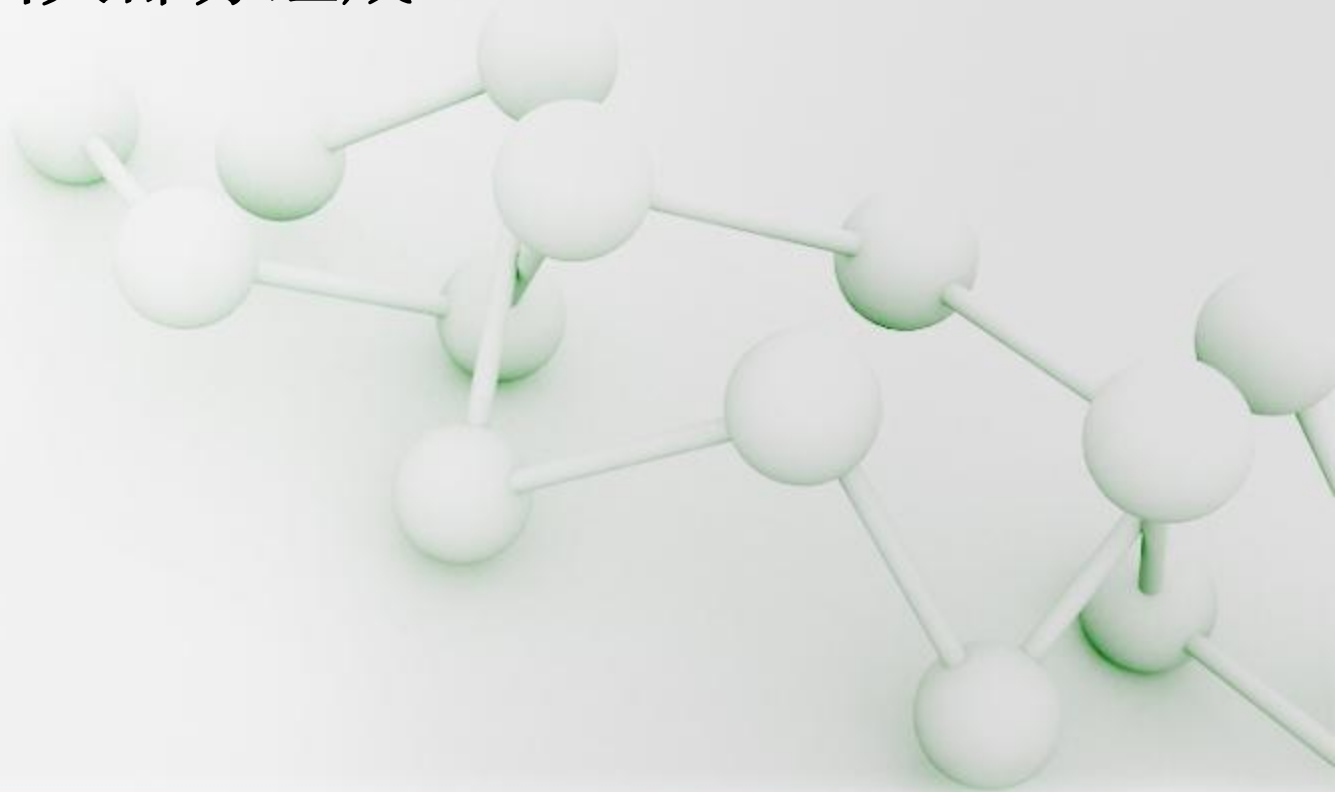
# 甲醇合成的原则流程

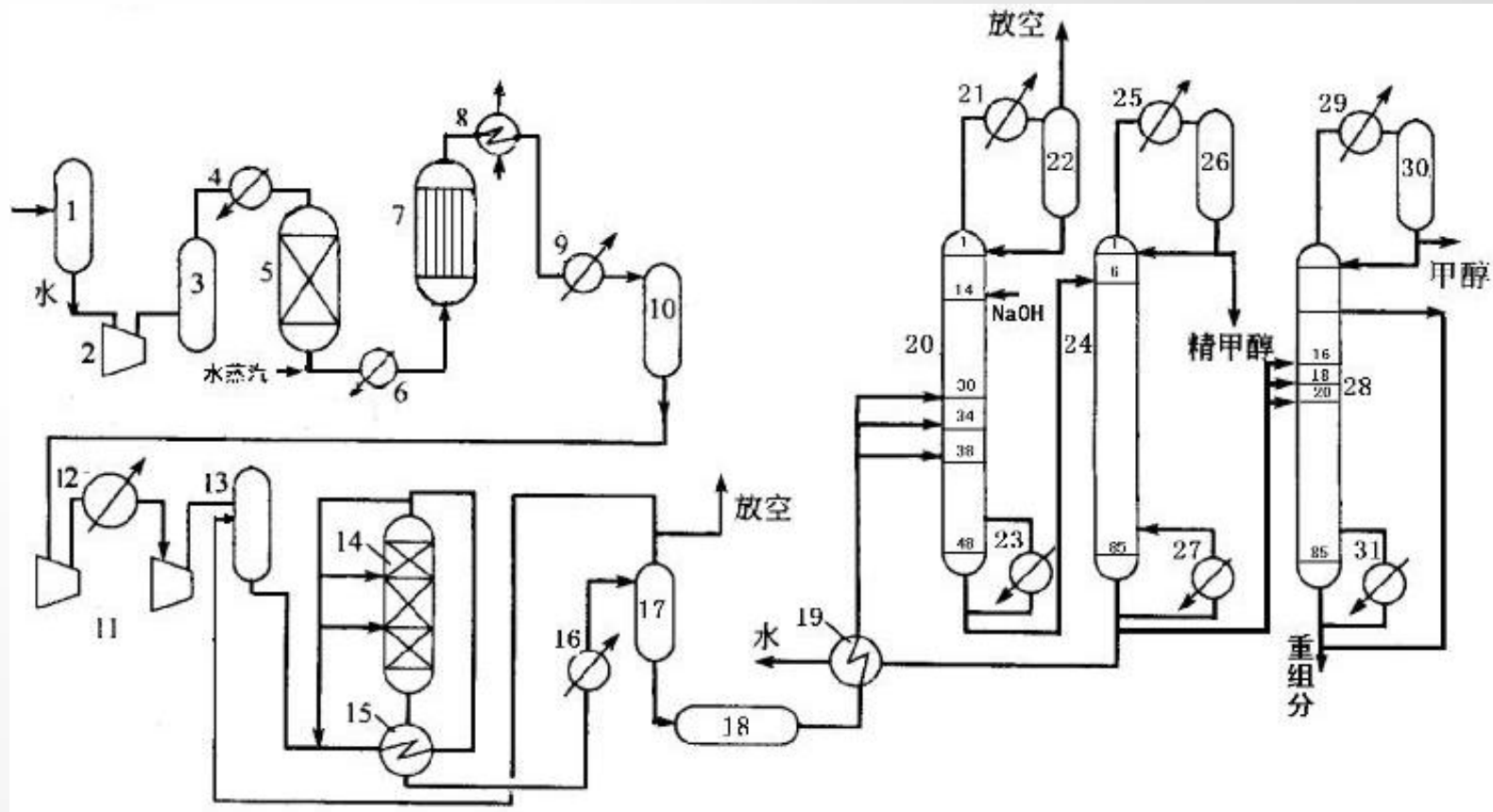


甲醇合成的工序的原则流程图

### 三、甲醇生产工艺流程组织

低压法合成甲醇的流程由①造气②压缩③合成④分离精制四大部分组成





### 低压法合成甲醇生产工艺流程

1-压缩机入口缓冲罐；2, 11-压缩机；3-天然气出口缓冲罐；, 6, 12, 15, 19-加热器；5-脱硫槽；7--转化器；8-废热锅炉；9, 16, 21, 25, 29-冷却器；10, 17-分离器；13-合成气混合罐；14-合成塔；18-闪蒸罐；20-预精馏塔；22, 26, 30-回流罐；23, 27, 31-冷凝器；24-精甲醇加压塔；28-精甲醇常压塔



# 任务七 甲醇生产操作与控制



## 知识目标

- 理解甲醇的生产操作工序
- 熟悉甲醇的生产的工艺控制参数和操作规程

## 能力目标

- 能够进行甲醇的生产操作和控制

# 教学目标

## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇生产开车、停车、生产运行控制及生产应急处置的知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

问题	内容	文献资料来源
收集并整理压缩机的操作规程		
收集并整理低压法合成工段的操作规程		
收集并整理甲醇生产中精馏工段的操作规程		

甲醇合成塔的操作是甲醇生产的核心，不仅关系到产品的产量、质量、消耗，还关系到催化剂和设备的使用寿命，甚至整个车间和工厂的经济效益。因此，一切操作条件都要维护甲醇合成塔的生产条件。影响合成塔的各种因素有温度、压力、进料组成、空间速度等。那么这些因素如何才能达到最佳状态？正常生产时应该如何控制和维护这些条件呢？

## 一、温度控制

等温合成反应器内催化剂一般不设温度测量设备，催化剂层温度由合成塔出口气体温度进行判断。而影响合成塔出口气体温度的因素主要有汽包压力、入塔气量、入塔气体成分、系统负荷等。

出口气体温度	调节方法
温度波动小	调节外送蒸汽量增加或减少，使汽包压力下降或上升。
温度波动较大	调节循环气量增加或减少，使气体带走的热量增加或减少
温度波动很大	调节入塔气中CO或CO <sub>2</sub> 含量增加或减少，使反应加剧或减缓

## 二、压力控制

合成系统的压力取决于合成反应的好坏及新鲜气量的大小。

现象	调节方法
压力超标	立即减少新鲜进气量
	加大驰放气量或打开驰放气放空阀泄压
压力微小波动	调节循环气中惰性气体含量
调节注意事项	系统研究超压，调压时要缓慢，以免压力突变损坏设备和管道，调速小于0.1MPA/min

### 三、入塔气体成分控制

影响因素	调节方法
氢碳比	调节新鲜气的氢碳比2.05~2.15
	同时调节汽包压力和循环气量，确保温度稳定
惰性气体含量	弛放气量
硫化物含量	减少或切断新鲜气，并通知脱硫工序，以免催化剂中毒



## 四、甲醇分离器的控制

反应混合气体在醇分离器中的分离效果取决于气体经水冷器后的气体温度和气体流量。温度越低，甲醇冷凝越完全，分离后的气体中甲醇含量越低。

当温度超温时应该如何调控呢？

影响因素	调节方法
气体温度	增加循环冷却水量
	降低循环冷却水温度
气体流量	减少循环气量
分离器液位	降低分离器的液位，增大分离空间

# 任务八 甲醇生产异常现象及故障排除



# 教学目标

## 知识目标

- 了解甲醇的应急处置办法
- 熟悉甲醇的贮存方法
- 掌握甲醇使用、生产中事故产生的原因

## 能力目标

- 能够排除甲醇贮存、使用和生事故

## 工作任务：

结合教材内容，查找相关文献资料，学习甲醇贮存、应急处置办法、安全生产的知识的知识，并完成表格内容。

## 完成下表内容并交流：

收集甲醇生产、使用或贮存中产生的事故	产生的原因	如何采取措施来避免
事故1		
事故2		
事故3		

# 一、 甲醇生产中可能故障分析及应对措施。

1 合成塔温度升高	汽包压力过高	调整汽包压力
	循环气量小，带出热量少	加大循环量
	汽包液位低	适当加大软水进汽包量
	入塔气中CO含量过高，反应剧烈	适当降低CO含量
	温度表失灵，指示温度不正确	校正温度计
2 合成塔压力升高	触媒温度低，反应状态恶化	适当提高触媒温度
	负荷增大	工艺指标相应调整适应负荷的变化
	惰性气体含量增大，反应恶化	开大吹出气量，降低惰性气体含量
	氢碳比失调，反应恶化	调整进气比例

3 塔内系统阻力增加	催化剂烧结	停车更换
	换热器管程堵塞	停车疏通
	阀门开度小	开大阀门
	设备内部零部件堵塞气体管道	停车检修
	催化剂粉化	改善操作条件，保护催化剂
4 催化剂中毒老化	原料气中硫含量氯含量超标	加强原料净制
	气体中含油水，包覆催化剂表面	加大油水排放
	操作温度长期过高，波动频繁	保持操作稳定

5 醇分离器液位上升	放醇阀坏，放不出醇	开旁路阀，或停车检修
	系统负荷增大，但放醇阀未调整	开大放醇阀
	输醇管被固体堵塞	停车疏通
	液位计坏，指示错误	维修校正液位计
6 输醇压力突增	醇分离器液位过低，致高压气体进入输醇管	调整液位
	醇储槽阀门未开或堵塞，醇无法进	开阀或检修
	放醇阀漏气	更换阀门
	输醇管堵塞	停车疏通



## 思考与练习

1. 甲醇的生产方法主要有哪几种？
2. 简述低压法合成甲醇工艺过程。
3. 甲醇生产过程中如何做到安全生产？
4. 影响甲醇的合成的因素有哪些？
5. 对甲醇合成反应器材质有什么要求？
6. 甲醇合成的催化剂有哪些？各有什么特点？
7. 工艺对甲醇合成塔的结构有哪些要求？如何实现？
8. 制取合成气的原料路线有哪些？
9. 写出一氧化碳和氢气合成甲醇的主、副反应方程式。

## 课后项目任务

查找苯酚的性质、用途、市场价格、工业生产状况、生产原理、生产方法、生产工艺流程、生产设备及工业生产中常用的异常现象及故障排除的信息和资料，获取苯酚生产的相关知识。