

年产 10 万吨甲氧甲基醚的工艺设计

目录

1 引言	2
1.1 甲氧甲基醚的简介	2
1.2 国内外发展现状	3
2 工艺设计方案	5
2.1 常用生产方案	5
3H ₂ +3CO = CH ₃ OCH ₃ + CO ₂	6
2.1.4 液相一步法合成甲氧甲基醚	6
2.1.5 二氧化碳直接加氢制甲氧甲基醚	7
2.2 工艺流程详述	7
2.3 主要工艺指标	7
2.3.1 甲氧甲基醚产品指标	7
2.3.2 塔设备指标	8
2.3.3 催化剂指标	8
3 物料衡算	9
3.1 汽化塔设备物料衡算	9
3.2 合成塔物料衡算	11
3.3 精馏塔物料衡算	11
3.4 回收塔物料衡算	13
易挥发组分	13
第四章	14
4 设备的计算与选型	15
4.1 汽化塔设备的计算与选型	15
4.2 精馏塔设备的计算选型	18
4.3 回收塔设备的计算与选型	22
4.4 罐设备的计算与选型	26
5 人员定额及经济核算	26
5.1 人员定额	26
5.2 投资概算	27
5.3 经济效益分析	28
6 三废处理	29
1、好氧生物处理	29
(3) 氧化沟工艺	29
2、厌氧生物处理	30
(1) 上流式厌氧污泥床(UASB)	30
(2) 厌氧生物滤池	30
7 结论	31
附录 1. 主要设备一览表	34

摘要：本设计为年产 10 万吨的甲氧甲基醚工艺设计，介绍了甲氧甲基醚的应用及国内外发展情况。通过对比常见的几种制备方法，最终确定用气相脱水法制备甲氧甲基醚的生产工艺，即先将甲醇蒸发气化，再使气相甲醇脱水制得甲氧甲基醚。综合运用所学的《化工原理》、《化工设计概论》等课程对整个生产过程进行物料衡算，针对所设计的工艺流程进行了各塔设备的塔高、塔径、塔板数等的计算，并对其附属设备进行了设计计算与选型，进行经济效益与评估，对得到的废水废渣废气提出了相关的处理方案，并给出了工艺流程图。

关键词：甲氧甲基醚； 反应； 工艺设计； 物料衡算

1 引言

1.1 甲氧甲基醚的简介

1.1.1 甲氧甲基醚的物化性质

甲氧甲基醚通常是一种无色的可燃的气体，具有微弱的醚的香味，不具有腐蚀性，毒性较低。化学分子式(CH_3OCH_3)，分子量为 46.07，沸点 -24°C ，凝固点 -140°C ，与液化石油气性能相似，易溶于水、汽油以及丙酮等有机溶剂^[1]。

1.1.2 甲氧甲基醚的应用

(1) 用作制冷剂和喷射剂

氯氟烃的大量使用，造成地球臭氧层的极大程度的破坏，而甲氧甲基醚具有汽化热高，沸点低且无毒，无腐蚀性的特点，可以充当氯氟烃的替代品；可用水或氟制剂作阻燃剂等等。目前甲氧甲基醚是全世界用量第二多的喷射剂，另外因为甲氧甲基醚比较容易液化的特点，欧美许多国家正在努力开发甲氧甲基醚用做制冷剂的技术，来代替对环境有害的氯氟烃。

(2) 中间体

甲氧甲基醚和亚硫酸进行反应，生成硫酸二甲酯；在大于 400°C 条件下，脱水成乙烯和丙烯；可氧化羰化制备醋酸二甲酯；与硫化氢反应生成二甲基硫醚。

(2) 新能源领域

甲氧甲基醚有着清洁的特点，可以作为民用燃料使用，各方面性能优越。同时由于氢燃料电池中氢气的易燃易爆，难以储存等缺点，可以将甲氧甲基醚作为燃料电池氢气的制备源，目前研究不多，具有开发潜力。

1.2 国内外发展现状

1.2.1 国外发展现状

国外甲氧甲基醚大批工业化生产于 1966 年开始，早期主要通过合成气经甲氧甲基醚合成汽油用作民用燃料；80 年代中期，由于环境问题，许多欧美禁止使用氟利昂，转而使用甲氧甲基醚作为气雾剂，甲氧甲基醚每年需求量达到 4 万吨；随着科研水平的进步，欧美国家又研制出气相甲醇脱水的方法来合成甲氧甲基醚，气相法生产的甲氧甲基醚纯度高，并且操作方法十分简单，很快就成为当时世界上最主要的甲氧甲基醚生产工艺；80 年代末，欧美国家又实现技术突破，开发出利用合成气为原料制备甲氧甲基醚的技术。1995 年全球生产能力为每年 15 万吨，产量约为 10 万吨，并且逐年提升，到 2000 年生产能力达到每年 20 万吨，产量超过 15 万吨^[2]。美国、德国和日本等国目前为世界上甲氧甲基醚的生产大国，美国杜邦公司在美国西弗吉尼亚以及荷兰鹿特丹两个地区都建有年生产能力达到 1.5 万吨的甲氧甲基醚生产装置，联合讯号公司拥有的装置也能将甲氧甲基醚生产能力提高到 10kt/a；此外德国的甲氧甲基醚生产的工业化也走的比较快，其中的联合莱因褐煤燃料公司甲氧甲基醚的生产能力为 6 万吨每年，DEA 公司在汉堡建立了 65kt/a 的甲氧甲基醚生产装置；日本三井东压化学公司和日本制铁公司的甲氧甲基醚年生产能力达到 5kt/a^[3]。

1.2.2 国内发展现状

国内对于甲氧甲基醚的研究起步相对落后于欧美发达国家，近年来，随着中国甲氧甲基醚合成产业的兴起，我国甲氧甲基醚生产工艺技术有了较大的突破，生产规模也有了快速的增长，我国甲氧甲基醚产能已由 2002 年不足 50 kt/a 发展到 2010 年的 14500 kt /a，成为甲氧甲基醚生产大国^[4-8]。2002 年全国甲氧甲基醚的总生产能力每年只有 3.18 万吨，每年产量为 2 万吨，并且开工率比较低。4 年后，逐渐扩大到有 30 多家企业生产甲氧甲基醚，总的年生产能力为 48 万吨。

1994 年，广东省中山凯达精细化工有限公司采用西南化工设计研究院开发的甲醇气相脱水法制甲氧甲基醚的技术建立了 2500 吨/年的甲氧甲基醚生产装置，产品主要用作气雾剂^[10]

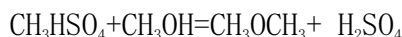
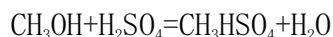
。1995 年，上海申威气雾剂公司应用上海石油化工研究院自主创新的甲氧甲基醚蒸馏技术，建成了 0.8kt/a 的生产装置，甲醇转化率达 80%以上，选择性也超过 99.9%，产品主要用作气雾剂。山东临沂久泰科技公司在 2003 年建成 30000 吨/年的甲氧甲基醚生产装置，利用液相脱水法生产，甲氧甲基醚产品主要用于民用燃料。此外，1997 年，浙江大学开发出固定床一步法生产甲氧甲基醚，清华大学和中科学山西煤化所研发出浆态床一步法制备甲氧甲基醚。

2 工艺设计方案

2.1 常用生产方案

2.1.1 甲醇液相脱水法制甲氧甲基醚

甲醇液相脱水反应方程式为：



该方法反应温度低、转化率高、选择性高，但强酸会使设备严重腐蚀，还会带来严重的废水的排放问题，因此，几乎无厂家采用此方法。山东临沂久泰化工有限公司开发了一种液体复合酸脱水催化剂，该催化剂改变了单一酸脱水的共沸现象，使水分能够稳定的脱出，产生污染较小，已经建立了万吨级的生产装置^[11]。

2.1.2 甲醇气相脱水制甲氧甲基醚

气相是先将甲醇汽化，在固体酸催化剂上发生脱水得到甲氧甲基醚，该工艺方法较为简单，几乎不会造成三废和仪器设备的腐蚀问题，被当前许多生产厂家采用。1965 年，美国 Mobil 公司开发出 ZSM-5 催化剂，在 0.1MPa 的压力下进行甲氧甲基醚的合成实验，转化率达到 70%，甲氧甲基醚选择性超过 90%。同年，意大利 ESSO 公司利用纳米含金属硅酸铝催化剂进行气相脱水制备甲氧甲基醚，其甲醇转化率为 70%，DME 选择性>90%。1981 年，Mobil 公司又采用 HZSM-5 型分子筛使甲醇脱水制备甲氧甲基醚，在常压、200℃条件下获得了 80%甲醇转化率和大于 98%的甲氧甲基醚选择性^[11]。1991 年，日本三井东亚化学公司研发出一种含特殊孔结构的 γ - Al_2O_3 催化剂，转化率达到 74.2%，选择性约 99%。

西南化工研究院在 1995 年开发了 CM-3-1 催化剂，研究了压力在 0.1~1.0MPa，温度在 250~380℃的条件下的甲醇转化，得到的转化率大于 75%，甲氧甲基醚选择性均超过 99%，1994 年底，在广东中山凯达精细化工厂建成了 2500t/a 的甲氧甲基醚生产装置。上海石油化工研究院采用自主开发的 D-4 型催化剂，对甲醇气相催化脱水制甲氧甲基醚进行了探索研究。结果表明，当反应温度为 280~330℃，反应压力为 0.8 MPa 时，甲醇转化率为 60%~70%，甲氧甲基醚选择性达 99%，产品甲氧甲基醚浓度为 99.9^[12]。

2.1.3 合成气一步法合成甲氧甲基醚

此法是一种固定床的生产方法，即以 CO 和 H₂ 为原料，在的固体催化剂上直接合成甲氧甲基醚，反应方程式为：



固定床工艺所需催化剂多采用铜锌催化剂中掺杂第三金属形成的复合催化剂。丹麦 Haldor Topsoe 公司建成 50kg/d 的甲氧甲基醚中试装置，采用 CuZnAl/Al₂O₃ 催化剂，在 210~290℃，7~8MPa 条件下，CO 的转化率达到 60%以上，甲氧甲基醚选择性大于 70%。日本三菱重工和 COSMO 石油公司联合开发的 AMSTG 工艺，采用 CuZnCr/Al₂O₃ 催复合化剂，在 5.0MPa，250~300℃的反应条件下，CO 转化率大于 90%，中试规模达 120kg/d。

国内中科院大连化物所和各著名大学均在对一步法的生产工艺进行研究。大连化物所开发的是二相固定床一步合成甲氧甲基醚工艺(采用管壳反应器)，已完成 60 吨/年的中试，并已在湖北田力实业公司建有 1500 吨/年的示范装置^[13]。兰州化物所使用 CuZnZr/HZSM-5 催化剂，在 4.0MPa，285℃，气流空速 1000kg/h 条件下进行甲氧甲基醚转化的小试试验，CO 转化率达到 88.5，选择性达到 98.8%。杭州大学催化剂所在自主设计的甲氧甲基醚合成催化剂上，使用半水煤气作为原料进行单管实验，使半水煤气一步合成甲氧甲基醚，CO 的单程转化率大于 60%，甲氧甲基醚选择性为 95%。

2.1.4 液相一步法合成甲氧甲基醚

液相一步法是采用浆态床反应器，将催化剂悬浮于惰性溶剂中，合成气通过分散作用与催化剂颗粒作用，发生脱水反应得到甲氧甲基醚。气液固三三相的反应，可以加快反应速率和时空产率。

美国空气化学品公司在美国能源部的资助下,开发出浆态床一步法制备甲氧甲基醚的工艺,1999 年建成 10t/d 中试装置,已经进行了 2900h 试验,并在此基础上建成了 300t/d 的工业装置,于 1997 年 4 月开车成功。日本 NKK 公司的淤浆床工艺,使用搅拌釜,以煤层气为合成气来源,在 259~280℃条件下得到 60% 的 CO 单程转化率以及 90% 的甲氧甲基醚选择性,于 1999 年建成一套 5 吨/天的中试装置。国内山西煤化所开发的是三相浆态床一步法合成技术,已进行中试(规模 100 吨/年),于 2001 年 8、9 月份完成中试。

2.1.5 二氧化碳直接加氢制甲氧甲基醚

近年来,CO₂大量排放导致环境恶化,因此如何将 CO₂ 转化是一个亟待解决的问题。日本关西电力公司与三菱重工公司开发出新方法,采用专利双功能催化剂,小试 CO₂ 转化率达到 90%,选择性为 45%。国内华东理工大学团队采用 C302 型催化剂和 CM-3-1 改性分子筛组合成的复合催化剂,在 260℃,5.0MPa,空速 1000kg/h 的条件下,考察了釜式反应器中 CO₂ 的加氢制甲氧甲基醚性能,CO₂ 转化率可达到 65%,选择性为 60%。

2.2 工艺流程详述

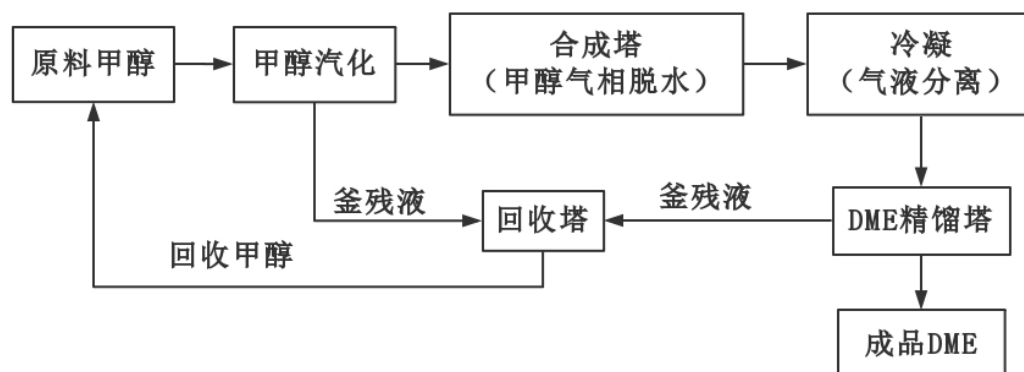


图 1 甲氧甲基醚生产工艺流程方框图

原料粗甲醇通过往复泵输送至甲醇汽化塔进行甲醇的汽化,再进入甲醇预热器预热至 250℃以上以逆流方式进入合成塔。反应物经过换热器、冷凝器后冷凝成液体,以泡点进料进入精馏塔进行分离,塔顶得到甲氧甲基醚,塔底分离出粗甲醇和水的混合物;少量未冷凝的副反应气体由排空阀排入大气,甲氧甲基醚蒸汽被冷凝成液体,经泵打入甲氧甲基醚产品中间罐,再经泵输送至产品贮罐贮存,塔底稀甲醇混合物进入粗甲醇中间罐贮存。

粗甲醇中间罐的液体再进入甲醇回收塔进行分离，塔顶得到精甲醇组分，冷却后计量后打循环；塔底分离出废水，冷却稀释后可直接送至锅炉房作为循环水。

2.3 主要工艺指标

2.3.1 甲氧甲基醚产品指标

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/025011120203012003>