

沈阳化工大学科亚学院

本科毕业设计

题 目：年产 5.2 万吨甲醇装置合成工段工艺设计

专 业：化学工程与工艺

摘要

甲醇作为及其重要的有机化工原料，是碳—化学工业的基础产品。在国民经济中占有重要地位。

近年来，随着工业生产甲醇的开发，特别是甲醇燃料的推广作用，甲醇的需求幅度上升，用甲醇作为新的石化原料来源已经成为一种趋势。

目前生产甲醇的主要原料是煤和天然气，甲醇的生产工艺过程分为合成气的制造、甲醇的合成好精制三部分。该设计的主要内容是对甲醇合成工段进行物料衡算、热量衡算和设备计算。该设计本着符合国情、经济、环保的原则，采用天然气为原料，运用了Lurgi工艺合成法，依据年产5.2万吨甲醇的工艺设计年产5.2万吨甲醇的合成工段工艺。

关键词： 甲醇 合成 工艺设计

Abstract

PL as an important organic chemical raw materials, the carbon chemical industry products plays an important role in the national economy.

In recent years, with the development of industrial production of PL, the promotion and application of PL, PL demand increased significantly, With PL as the new sources of petrochemical materials has become a trend.

Currently the main raw material production of methanol was from coal and natural gas , methanol production process was distinguished into three parts , such as the production of synthesis gas , synthesis and refining of methanol. The design of the main contents of the PL synthesis section in the material balance, heat balance. Design the principle of line with national conditions economic, and environmental protection, the use of natural gas as raw material, the use of the Lurgi process synthesis of PL, and according to the annual output of 52000 tons of methanol process design capacity of 52000 tons of methanol synthesis section.

Key words: methanol synthesis process design

目录

第一章 文献综述	1
1.1 甲醇在国民经济中的地位及作用	1
1.2 甲醇在国内外发展概况	1
1.2.1 国内甲醇的生产发展简史	1
1.2.2 国外甲醇的生产发展简史	1
1.3 甲醇的主要性质	1
1.3.1 甲醇的物理性质	1
1.3.2 甲醇的化学性质	1
1.4 厂址选择	1
1.4.1 厂址选择原则	1
1.4.2 本次设计所选厂址	1
1.5 甲醇生产方法的对比、确定	1
1.5.1 国内外生产甲醇的主要技术	1
1.5.2 国内外生产甲醇主要技术比较	1
1.5.3 本设计采用的方法	1
1.6 产品指标	1
第二章 工艺流程设计	1
2.1 工艺原理	1
2.1.1 工艺条件	1
2.2 工艺流程	1
2.2.1 工艺流程简述	1
2.3 工艺操作参数确定	1
2.4 主要设备	1
2.4.1 合成塔的选择	1
2.4.2 精馏塔的选择	1
第三章 物能衡算	1
3.2 全流程物能衡算	1
3.2.1 ASPEN PLUS 物能衡算流程图	1
第四章 设备计算	1
4.1 预蒸馏塔计算	1
4.1.1 预蒸馏塔模拟工艺图	1

4.1.2 预蒸馏塔模拟方法	1
4.1.3 灵敏度分析	1

4.1.4 ASPEN PLUS 模拟结果	1
4.1.5 塔径的计算	1
4.1.6 塔高的估算	1
4.1.7 溢流装置	1
4.1.8 浮阀及排列方	1
4.1.9 塔板流体力学计算	1
4.1.10 塔板负荷性能图	1
4.2 入塔气预热器计算	1
4.2.1 入塔气预热器工艺模拟图	1
4.2.2 入塔气预热器模拟方法	1
4.2.3 入塔气预热器模拟结果	1
4.2.4 入塔气预热器的设计工艺计算	1
4.2.5 主要附件设计	1
第五章 甲醇产品的安全	1
5.1. 甲醇生产安全措施	1
5.1.1 危险性概述	1
5.1.3 操作处置与储存	1
5.1.2 甲醇生产泄露应急处理	
5.1.4 包装及贮运:	1
5.1.5 毒性和防护	1
第六章 三废处理	1
参考文献	1
致谢	1

第一章 文献综述

1.1 甲醇在国民经济中的地位及作用

随着我国国民经济不断稳定的发展,不管是能源生产总量还是需求总量都在不断增长。70年代两次石油危机和石油价格的不断上涨,让世界各国充分认识到当今社会将是能源结构逐步向多元化结构发展的时代。目前,人类已经面临着石油及天然气这一宝贵的化石能源在不断的枯竭,根据我国提出的经济可持续发展的战略,需要合理有效地利用资源。“缺油、少气、富煤”的客观现实,意味着今后30年内,我国一次能源消费以煤为主的格局不会改变。但是我们如果还是沿用落后技术,把煤直接燃烧用于发电和其它工业目的,不断扩大低效、高污染应用技术中煤的用量,则同样是难以继的,同时对环境的污染将是难以估量的。因此,充分利用丰富的煤炭资源,大力发展洁净煤技术和新一代煤化工技术是非常必要的,既对我国合理利用资源、有效利用能源和促进经济可持续发展具有重要的现实又对保护国家能源安全具有深远的战略意义。

近年来,我国甲醇市场非常红火,甲醇价格持续上涨,甲醇生产装置开工率不断提高,各地甲醇新建项目陆续开工。出现这种局面的原因,一是甲醇传统消费领域,如甲醛、醋酸等产品的产量稳步提升,对甲醇的需求量逐步增加;二是新的消费领域,如醇醚燃料、甲醇制烯烃等由于发展前景广阔,也引发了国内对甲醇装置的投资热。我国甲醇生产以煤为要原料,产业结构不尽合理,装置规模偏小,企业数目过多,原料路线和工艺技术五花八门。由于对醇醚燃料需求的高度期待,我国甲醇发展过热,几乎“遍地开花”。据报导,2000~2007年我国甲醇产能年均增长率为24.8%,2007年我国共有甲醇生产企业177家,总规模已突破每年1600万吨,2010年总产能达到每年3000万吨。我国规划中的甲醇产能已超过同期世界其他各国的总产能。煤基甲醇是资源消耗型产品,是低附加值产品,而依靠大量出口来消化过剩的产能合理的。

1.2 甲醇在国内外发展概况

1.2.1 国内甲醇的生产发展简史

建国前，国内基本没有甲醇工业。第一个五年计划时期，从苏联引进以煤为原料的高压合成甲醇装置。60年代在南京、淮南、北京等地建设了以煤炭和重油为原料的合成甲醇装置。70年代以来，先后又在广东、湖南、湖北等地建成甲醇装置，并将上海等地原有的甲醇生产企业扩大了生产能力。随着国民经济和技术进步的需要，又分别从英国、西德引进了低压合成甲醇装置。

据不完全统计，我国现在已有50多套合成甲醇生产装置，形成50~60万吨的年生产能力，其中30多套是合成氨联产甲醇装置，年生产能力约210~220kt；在建或缓建的生产能力约10多万吨，总能力在70万吨左右。1984年统计，全国甲醇产量为46万吨，开工率为77%，当年使用量为43万吨。1975~1987年的13年间，国内甲醇产量增长2.73倍，甲醇产量由1975年的13.7万吨增长到1987年的51.2万吨。

国内重点企业的甲醇装置，分别采用煤焦、油、气三种原料，据1987年不完全统计，不同原料和生产工艺的甲醇生产能力不同。甲醇生产工艺中联产甲醇的生产能力，占总生产能力的27.7%，单产甲醇占72.3%。原料结构以油为原料的占55.2%，其中单产甲醇占97%；以煤焦为原料的占30%，其中联产甲醇占87%。

国内甲醇进出口状况表现良好，2001~2006年，国内进口总额逐年递减，而出口总额基本处于逐年递增状况。

市场方面，2005年以来，国内甲醇市场走势相当不错，价格基本一路上涨，从元月份的1100元最高上涨到2100元。2005年，尽管甲醇价格有所回落，但仍维持在1900元的高位。2006年，甲醇市场行情是化工市场中的一道亮丽风景，全年主流价格在2500~3500元/吨的区间运行，最高上探至3950~4200元/吨，价格之高震幅之大为近十年之最。2007年国内甲醇市场容量继续增加。2000~2006年，国内甲醇表观需求量以约16.5%的速度递增，以此推算，2007年全年甲醇表观需求量将达到960万吨左右。

事实证明，未来甲醇工业发展前景非常广阔，按入世承诺，中国首先取消了成品油进口配额管理，允许外商独资经营油品仓储零售业务。随后允许外商从事成品油批发业务，与世界经济接轨。据此，在政策的引导下，市场和效益能极大促进甲醇工业的巨大发展。从国家经济发展，能源战略安全保障方面需要，全面推广甲醇燃料条件已成熟，甲醇燃料的发展已到了关键时刻，甲醇燃料的快速发展已势在必行！

1.2.2 国外甲醇的生产发展简史

1924年以前，甲醇生产是用木材为原料干馏而制得，当时世界甲醇产量约为4.5万。

1923年德国巴登苯胺-纯碱公司（Badische Anilin and Fabrik—BASF）的两位科学家米塔许（Mittash）和施奈德（Schneider）试验了用一氧化碳和氢气，在300~400的温度和30~50MPa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工业化生产，这比合成氨工业生产迟了约10年。

在以后的几年中，美国和欧洲的一些国家，如法国、意大利、英国等也实现了以特有选择性的催化剂，使水煤气合成甲醇。

1927年美国商业溶剂公司（The Commercial Solvent Cooperation）在伊利诺斯州的波利亚城建成合成甲醇厂，年产能力近400吨甲醇，是用丁醇~丙酮厂的发酵气（CO₂60%，H₂40%）为原料。

二次世界大战期间，瑞士的朗莎（Lonza）公司用电解氢和二氧化碳，采用锌基催化剂合成甲醇，在工业上获得成功，它使用的二氧化碳是生产硝酸钙的副产品，经过脱除一氧化氮，再用煤还原成为一氧化碳。

到20世纪40年代，随着有机化学工业的发展，世界上工业发达的国家，在合成氨工业基础上陆续建立了以褐煤及焦炭为原料的合成甲醇工厂。

50年代，合成甲醇的原料开始采用天然气和轻油裂解气。由于三大合成材料的迅速发展，甲醇的需要量急剧增长，促使甲醇工业高速发展，甲醇产量增加了一倍多。

从1960年到1969年，甲醇的发展速度更快，10年间世界甲醇产量增长2.72倍，世界甲醇产量由1960年236万吨增长到1969年的643.7万吨。

2005年全球甲醇总产能为4117.5万吨/a，其中北美364.6万吨/a，南美1062.9万吨/a，欧洲768.5万吨/a，中东和北非890.9万吨/a，亚太地区1030.6万

吨/a；世界甲醇需求量超过 3320 万吨，供应量约为 3410 万吨/年。

1.3 甲醇的主要性质

1.3.1 甲醇的物理性质

无色、透明、高度挥发、易燃液体。略有酒精气味。分子式 CH_3OH 、分子量 32.04、相对密度 0.792(20/4℃)、熔点 -97.8°C 、沸点 64.5°C 、闪点 12.22°C 、自燃点 463.89°C 、蒸气密度 1.11、蒸气压 13.33KPa(100mmHg 21.2°C)。蒸气与空气混合物爆炸下限 6.0~36.5%。能与水、乙醇、乙醚、苯、酮、卤代烃和许多其他有机溶剂相混溶。遇热、明火或氧化剂易着火。遇明火会爆炸，在空气中甲醇蒸汽的爆炸极限 6.0~36.5%(体积)。甲醇是最常用的有机溶剂之一。与水互溶且体积缩小,能与乙醇、乙酸等多种有机溶剂互溶,甲醇为有毒化工产品。有显著的麻醉作用,对视神经危害最为严重,吸入浓的甲醇蒸汽时会出沉醉、头痛、恶心、呕吐、流泪、视力模糊和眼痛等,需要数日才能恢复,空气中允许浓度为 0.05mg/l,极限允许浓度在空气中为 2000ppm。

甲醇的一般性质列于表 1-1

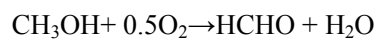
表 1-1 甲醇的一般性质

性 质	数 据	性 质	数 据
密度 g/ml (0℃)	0.8100	临界压力 Pa	79.54×10^5
沸点 ℃	64.5~64.7	蒸汽压 Pa (20℃)	1.2879×10^4
熔点 ℃	-97.8	黏度 Pa·s (20℃)	5.945×10^{-4}
自燃点 (空气中℃)	473	膨胀系数 (20℃)	0.00119
临界温度 ℃	240	爆炸性 (空气中)	6.0~36.5% (Vol)
蒸发潜热 kJ/mol (64.7℃)	35.295	腐蚀性	除铅、铝外,常温下无腐蚀性

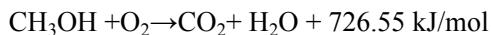
1.3.2 甲醇的化学性质

甲醇具有脂肪醇的化学性质,即可进行氧化、酯化、羰基化、氨化、脱水等反应。甲醇裂解产生 CO 和 H_2 ,是制备 CO 和 H_2 的重要化学方法。

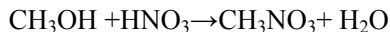
(1) 氧化反应 甲醇在电解银催化剂上可被空气氧化成甲醛,是重要的工业制备甲醛的方法:



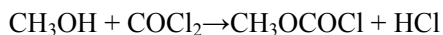
甲醇完全燃烧时氧化成 CO 和 H₂O，放出大量的热：



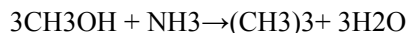
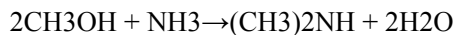
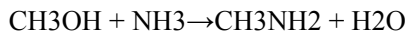
(2) 酯化反应 甲醇和硝酸作用生成硝酸甲酯



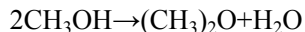
(3) 羰基化反应 甲醇和光气发生羰基化反应生成氯甲酸甲酯，进一步反应生成碳酸二甲酯：



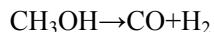
(4) 胺化反应 在压力 5~20MPa，温度 370~420℃ 下，以活化氧化铝或分子筛催化剂，甲醇和氨发生反应生成一甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物，经精馏分离可得一甲胺、二甲胺和三甲胺一甲胺、二甲胺和三甲胺产品。



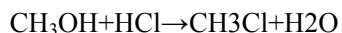
(5) 脱水反应 甲醇在高温和酸性催化剂如 ZSM-5， γ -Al₂O₃ 作用下分子间脱水生成二甲醚：



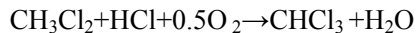
(6) 裂解反应 在铜催化剂上，甲醇可裂解成 CO 和 H₂：



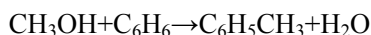
(7) 氯化反应 甲醇和氯化氢在 Zn/ZrO₂ 催化剂上发生氯化反应生成一氯甲烷：



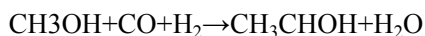
氯甲烷和氯化氢在 CH₃Cl₂ / ZrO₂ 催化剂作用下进一步发生氧氯化反应生成二氯甲烷和三氯甲烷：



(8) 其他反应 甲醇和苯在 3.5MPa，350~380℃ 反应条件下，在催化剂的作用下可生成甲苯：



220℃，20MPa 下，甲醇在钴催化剂的作用下发生同系化发反应生成乙醇：



1.4 厂址选择

1.4.1 厂址选择原则

厂址的选择是十分重要的环节是工业布局的最终环节和工业基本建设的前期工作，也是项目可行性研究的组成部分。他根据工业地区布局和新建项目设计任务书的各项需求，由规划设计部门共同承担，在实地踏勘及区域性技术经济调查的基础上，对各地建设条件分析评价并选择若干个能基本满足建厂要求的厂址方案定性与定量相结合的技术经济综合论证，从而确定最优的建设地点和具体厂址。厂址选择通常分为两个阶段：

(1)确定选址范围和建厂地点。侧重考虑厂址的外部区域经济条件，包括：距离原材料、燃料动力基地和消费地的远近；与各地联系的交通运输条件；当地的厂际生产协作条件；供水、排水及电源的保证程度；原有城镇基础和职工生活条件；有否可供工业进一步发展工业成组布局和城镇发展的场地；是否与城镇规划及区域规划相协调；土地使用费用、建筑材料来源及施工力量等。

(2)确定厂址最后具体位置。主要考虑项目设计任务书和厂区总平面布置的有关要求及投资约束条件。包括：厂址场地条件，土地征用的数量、质量及处理难度，厂址下有无矿藏等；距离水源地的热设施的工程量远近和给排水的扬程；修建铁路专用线与场外公路等交通设施的工程量与投资；供电、供热设施的工程量及投资；距已有城镇生活区域公共服务区设施的远近；“三废”排放对城镇和周围环境的影响及环保费用等。厂址已经选定，不仅对所在地区的经济发展、城镇建设和环境质量产生重要影响，而且直接关系到新建项目的基本建设和建厂速度，并长期影响企业的经营、管理等经济效果。

1.4.2 本次设计所选厂址

本次甲醇生产厂址选择在黑龙江省大庆市让胡路区马鞍山，大庆市是中华人民共和国黑龙江省西部下辖的[地级市](#)。

(1)地理概况：大庆市位于黑龙江省西部，松辽盆地 中央拗陷区北部。市区地理

位置北纬 $45^{\circ} 46'$ 至 $46^{\circ} 55'$ ，东经 $124^{\circ} 19'$ 至 $125^{\circ} 12'$ 之间，东与绥化

地区相连，南与吉林省隔江（松花江）相望，西部、北部与齐齐哈尔市接壤。滨洲铁路从市中心穿过，东南距哈尔滨市 159 公里，西北距齐齐哈尔市 139 公里。全市总面积 21219 平方公里，其中市区面积 5107 平方公里，截至 2010 年底市区建成区面积 207 平方公里为、大庆油田为中国第一大油田、大庆是世界第十大油田大庆油田所在地；是一座以石油、石化为支柱产业的的新兴城市。

(2)气候条件: 大庆光照充足，降水偏少，冬长严寒，夏秋凉爽。全市年平均气温 4.2℃，最冷月平均气温 -18.5℃，极端最低气温 -39.2℃；最热月平均气温 23.3℃，极端最高气温 39.8℃，年均无霜期 143 天；年均风速 3.8m/s，年>16 级风日数为 30 天；年降水 427.5mm，年蒸发635mm，年干燥度为 1.2，大陆度为 78.9；年日照时数为 2726 小时，年太阳总辐射量 491.4kJ/平方厘米。

由于地处温带季风性气候所以受温带和季风共同影响，大庆市年气候变化多端，春夏秋冬四季，寒来暑往，周而复始的循环。冬季受大陆冷高压控制影响，盛行偏北风，寒冷少雪，热量严重匮乏；夏季受副热带海洋气团影响，盛行偏南风，夏季前期干热，后期降水集中且变率大，时有旱涝；春秋两季为过渡季节，春季冷暖多变，干旱多风，风借旱情，旱助风威，水资源严重匮乏；秋季多寒潮，降温急剧，春温高于秋温，春雨少于秋雨。

大庆市气候受大陆的影响远甚于海洋，陆地因素在气候形成中起决定作用，全市大陆度 K 在 76.2~81.0 之间（远大于 50），为典型的大陆性气候。由于气候的大陆性和季风交替共同影响，在春季的增温和秋季的降温过程中，温度升降频繁且剧烈；同时，由于晴天日数多，昼夜温度变差大。

年日照时数在 2600 至 2900 小时，生长期（五至九月）日照时数为 1300 至 1350 小时。年降水量在 400 至 550 毫米之间，生长期降水量一般在 350 至 480 毫米之间，占年降水量的 85%以上。

(3)大庆经济发展状况:

十一五期间，经济发展实现整体跨越。截至十一五计划结束，大庆市地区生产总值由 1400 亿元增长到 2900 亿元，地方经济增加值由 310 亿元增长到 1100 亿元，固定资产投资由 302 亿元增长到 1036 亿元，粮食总产由 47.4 亿斤增长到 101.1 亿斤，社会消费品零售总额由 216.8 亿元增长到 591 亿元，地方财政收入由 70 亿元增长到 175.5 亿元，主要指标都翻一番以上，实现历史性突破。以原油持续 4000 万吨稳产为标志，百年油田建设稳步推进；以 120 万吨乙烯改扩建为标志，石化产业战略升级；以沃尔沃汽车等产业龙头项目引进为标志，地方工业突破发展；以建成百亿斤粮食产能基地为标志，现代农业实现跨越；以北国之春梦幻城和新华 08 国际石油资讯中心开工建设为标志，服务业加快提升。地方经济总量突破千亿元，油与非油经济比例由 65:35 调整到 52:48，万元 GDP 综合能耗下降 20%，发展方式不断转变，经济结构持续优化。大庆综合实力位列全国地级城市第 21 位

大庆地区天然气资源埋藏在 700—1200 米或更深的中浅层和深层地层中，呈矿床埋藏状态。它与石油伴生，每吨原油含天然气 50—70 立方米；它以甲烷为主，占 64.5—91.3%，可直接作为生产化肥的原料；凝析油含量较高，每立方米含 70—170 克之多，工业价值极高。

甲醇生产主要以大庆油田丰富的天然气资源为原料。得天独厚的原料优势，现金的生产工艺，现代化的质量监测手段，严格的内部管理。高于国家标准的内控标准，为产品质量提供了可靠地保证。



1.5 甲醇生产方法的对比、确定

1.5.1 国内外生产甲醇的主要技术

甲醇合成生产技术十分成熟，工艺技术主要分三种：高压甲醇合成（30MPa 以上）、中压甲醇合成（10~15MPa）和低压甲醇合成（5~10MPa）。目前，单独以产醇为的高压法工艺因其动力消耗高、催化剂活性低以及产品质量差等原因除老合成氨系统转产外，新上装置已逐年减少甚至已被淘汰，而中压法也决大多数出现联醇工艺中，当今世界上最主要的、先进的、能耗低投资省的生产工艺归属于低压合成，由于低压法工艺较之前的高压法工艺在能耗、装置建设和单系列反应器生产能力大型化等方面具有明显的优越性，所以，目前国内外新建装置大多采用低压法，根据单套装置生产能力大小不同，其设计压力主要集中在 5~8MPa 范围内。

当代甲醇生产技术以海尔德-托普索（HaldorTopsoe）公司、Kvaerner 工艺技术/Synetix 公司（英国 ICI）、克虏伯-乌德公司、鲁齐油气化学（Lurgi）公司。

(1) Haldor Topsoe 公司工艺

采用二步法转化后续低压合成从天然气生产甲醇。该技术适用于较小规模也适用于很大规模（大于 10000t/d）的装置。

原料脱硫后进入饱和器。天然气与蒸汽的混合物预热后进入一次转化器，出来的气体直接进入注氧的二次转化器。一次转化器相对较小，在 3.5Mpa 下操作。烟气热量预热转化器进料。过程气体热量用于发生高压蒸汽、预热锅炉给水、预热过程冷凝液（送至饱和器）和用于蒸馏塔重沸。冷却后合成气经一段压缩后进入合成回路，合成回路有三台绝热反应器。回路反应热用于加热饱和器中水。粗甲醇分出后直接送去蒸馏（拥有三座蒸馏塔）。循环气在少量弛放去除惰性化合物后压缩返回。

该工艺总能耗（包括制氧用能）约为 29GJ/t。大型装置总投资费用（包括制氧）约比常规蒸汽转化法装置低约 10%。伊朗正在建设 3030t/d 大规模装置，定了 2002 年投运。

托普索公司正在建设一套新的甲醇装置，部分基于 CO₂ 转化。CO₂ 转化的优点在于可优化用于甲醇生产的合成气组成。同时，CO₂ 比天然气易于转化，从而可节约投资和能耗。然而只有当有大量相对较纯的 CO₂ 可用和费用较低时，CO₂ 转化才是经济的。已有一套 100 万 t/a 甲醇装置将建在伊朗 Bandar Iman 石化联合装置内，可望 2002 年开工。该装置有 825t/d 过剩的 CO₂ 可资利用。其能耗预计比常规的蒸汽转化低 5%~10%。转化部分（占投资 60%）的 CO₂ 转化器要小得多，而合成反应器（占投资 10%~15%）稍大。生产甲醇的净费用减少约 4 美元/t。三菱气体化学公司和三菱

重工公司提出一种流程，从转化炉烟气中回收 CO₂ 和利用转化器中的 CO₂。根据这一概念，同规模的蒸汽转化器，装置能力可提高 20%。CO₂ 回收过程可使用三菱重工专有的受阻胺 KS-1，作为单乙醇胺（MEA）吸收剂的替代品。采用 KS-1 所需能耗约为使用 MEA 的 1/5。

(2)克虏伯-伍德公司工艺

伍德公司甲醇技术特点采用 I. C. I 低压合成工艺及催化剂,

日产 2000 甲醇装置合成压力为 8.0 MPa。合成塔：伍德公司采用改进的气冷激式菱形反应器、等温合成塔、冷管式合成塔。CA SAL E 公司 ARC 合成塔(多层轴径向合成塔)，单系列生产能力最高可达 3000M TPD。合成废热回收方式：预热锅炉给水，设备投资低。等温合成塔：副产中压蒸汽的管壳式合成塔，中压蒸汽压力为 3.5~4.0 MPa，单塔生产能力最高可达 1200M TPD。设备投资高。冷管式合成塔：轴向、冷管间接换热，单塔生产能力最高可达 2000M TPD。设备投资低。可采用 2 塔、3 塔精馏或 4 塔精馏，其比较如下：2 塔精馏，甲醇回收率为 98.5%，1 吨甲醇耗 1.2 吨低压蒸汽。3 塔精馏，甲醇回收率为 99%，1 吨甲醇耗 0.47 吨低压蒸汽。4 塔精馏，设甲醇回收塔，甲醇回收率为 99.5%，1 吨甲醇耗 0.45 吨低压蒸汽。

(3)鲁齐公司工艺

L u r g i 甲醇技术 L u r g i 公司的合成有自己的特色，即有自己的合成塔专利。其特点是合成塔为列管式，副产蒸汽，管内是 L u r g i 合成催化剂，管间是锅炉水，副产 3.5~4.0 MPa 的饱和中压蒸汽。由于大规模装置如 2000M TPD 的合成塔直径太大，常采用两个合成塔并联。若规模更大，则采用列管式合成塔后再串一个冷管式或热管式合成塔，同时还可采用两个系列的合成塔并联。L u r g i 工艺的精馏采用三塔精馏或三塔精馏后再串一个回收塔。有时也采用两塔精馏。三塔精馏流程的预精馏塔和加压精馏塔的再沸器热源来自转化气的余热。因此，精馏消耗的低压蒸汽很少。

(4)Synetix 公司工艺

原料可为天然气、石脑油、煤和石化排气物流。采用低压甲醇(LPM)合成工艺。LPM 过程主要有三个部分：合成气生产，甲醇合成和甲醇蒸馏。合成气蒸汽转化采用镍基催化剂。合成气离开甲烷—蒸汽转化器典型条件为 8800C 和 2.0 MPa。合成回路由循环机、甲醇转化器、热回收和冷却器及甲醇分离塔组成。甲醇合成采用铜基催化剂，操作条件为 5.0~10.0 MPa、200~2900C。总能耗为 32GJ/t。3000t/d 装置投资费用为 2.5~3 亿美元。已有 58 套装置采用 ICI LPM 工艺，二套在设计中。

任何甲醇装置都有转化器，转化器使用蒸汽藉装填催化剂的管子在高温高压下使甲烷(占天然气含量 85%)转化成合成气。合成气生产占甲醇装置总投资的 50%~60%。许多公司都在致力于包括合成气生产在内的工艺过程的改进。现已取得一些重要进展。

甲醇装置也在向大型化发展。1989年，鲁齐公司在南非建设的合成气装置，生产当量甲醇能力9000t/d，需用三个系列，每一系列都有各自的自热转化器和蒸汽转化器。现在，同样的装置只需采用单一的蒸汽转化器和单一的自热式转化器，装置规模提高了二倍。

大规模生产甲醇的可行性已在印度尼西亚2000t/d装置上得以验证。现已运转3年之久。特立尼达2500t/d的装置也于2000年开工。鲁奇公司现计划建设二套5000t/d的装置：一套为特立尼达Atlas甲醇公司的装置，定于2003年投产；另一套为伊朗国家石化公司在Pars经济能源特区的装置，定于2004年投产。两套装置均采用鲁齐公司新的大型化甲醇工艺。该工艺中，合成气由改进的鲁齐联合转化技术生产。约10%的甲烷进料在装有约180根管子的蒸汽转化器中在低温下被转化，其余的进料在用氧操作的自热式转化器中在高压下被转化。由合成气生产甲醇采用鲁奇低压甲醇（LPM）合成技术。联合转化器选用德国南方（SUD）化学公司高选择性的铜基催化剂。

任何的合成气生成甲醇的转化都要权衡反应动力学与反应热动力学。在较高温度下反应较快，在较低温度下有利于平衡。高温对催化剂也有害，并产生酮类等副产物，它们会形成共沸物，使蒸馏更为困难。鲁奇公司的联合转化器较好地解决了这一问题的权衡。其水冷式发生蒸汽反应器仅含有催化剂总量的约1/3，有相对较高（2600C）的出口温度，在此发生一半的转化。催化剂的毒物（如硫）被催化剂所吸收。其余的转化发生在气冷式反应器，在较低温度（220~2250C）下操作有利于平衡。这样，2/3的催化剂既不在高热情况下又不会中毒。这种联合转化器的循环比约为单一的发生蒸汽反应器的一半。使合成回路费用可节约40%，甲醇生产费用约为80美元/t，要低55美元/t。

KPT公司采用不同方案设计了第一套大型化甲醇装置，用改进的常规技术为特立尼达设计的5400t/d甲醇装置定于2003年投运。该装置采用不到900根管子的单系列转化器。催化富气（CRG）预转化器使进料转化成理想的混合物（CH₄、H₂、CO和CO₂）供给主蒸汽转化器。转化时无需供氧。离开主转化器的合成气用Synetix LPM工艺在KPT蒸汽发生反应器中催化转化为甲醇。在相对较低压力下操作，可降低能耗和投资费用。

(5)

日本东洋工程公司 (TEC) 基于用于甲醇合成转化器的 MRF-Z 反应器设计了 5000t/d 甲醇装置。合成气直接进入管式反应器的管程, 并径向透过催化剂进入多孔外管。这一设计使压降仅为 0.05MPa, 而常规系统为 0.5MPa。催化剂床层中插入的热交换器用于取走反应热。该反应器可节能 7%~8%。TEC 现正在设计 10000t/d 的甲醇合成装置, 采用二台 TEC 专有的热交换器式转化器 (TAF--XS)、一台吹氧二次转化器和二台 MRF-Z 反应器。预计新的工艺流程对于 10000t/d 的装置可使建造费用减少到 6 亿美元, 而使用 MRF-Z 反应器的 5000t/d 装置为 4 亿美元, 常规的 2500t/d 装置为 3 亿美元。

KPT 公司还与 BP 公司联合开发了紧凑式转化器。另一项创新是甲醇回路的循环。常规的反应器必须将未反应气体循环至反应器。而 Kvaerner 公司提出将未反应气体送入膜法分离器, 气体被分成富氢成分, 用作转化炉燃料, 贫氢成分返回进入转化炉转化管。这一设计使甲醇合成反应器可比常规反应器操作在较低压力下, 从而允许反应器和管道使用造价较低的材料。

福斯特-惠勒国际公司 (FWI) 提出的膜法在甲烷生产甲醇过程中的应用也有其特点。据称, 投资费用可比常规方法低 25%~40%, 生产费用低 25~50 美元/t。天然气价格若为 50 美分/百万 BTU, 则 FWI 公司 Starchem 工艺的甲醇生产费用为 3.5 美元/百万 BTU, 节约的主要原因是该工艺省去天然气蒸汽转化。H₂、CO₂ 和 N₂ 组成的合成气由天然气部分氧化来制取。采用 50% 的富氧空气来代替纯氧用于部分氧化还可带来节约。富氧空气由来自装置透平压缩机被抽出的空气通过膜法来产生, 避免了昂贵的致冷制氧装置。甲醇合成由串联的 4~6 个反应器来完成, 无循环。布局比需要并列设置的常规甲醇装置更为经济。

(6) 目前, 国内自主开发的塔型主要有林达公司的均温塔, 在国内均占有较高的市场份额, 已经形成竞争发展的态势。已投产的最大装置规模已达到或接近 20 万吨/年。而 30—100 万吨/年更大规模装置也在设计建设中杭州林达公司在甲醇合成塔将原料气加热和反应过程中移热结合, 反应器和换热器结合连续移热, 同时达到缩小设备体积和减少催化剂层温差的作用, 实现达到“均温、高效、易大型化”的目标。

该低压均温型甲醇塔是不同于现有国内外甲醇塔的全新反应器结构, 为国内外首创, 经 PCT 国际检索、初步审查和国家实审, 授予发明专利权, 具多项独特的创新技术。其关键部分是发明了独特的大小二种弯头的双 U 形管冷管胆结构作为换热元件。

小弯头 U 形管套在大弯头 U 形管内构成一对双 U 形管，双 U 形管中大小弯头 U

形管反向排列套装，气体在每二根相邻冷管内上下流动，方向均为逆流，达到触媒层等温均温反应目的，温差低至 10℃。开发了全自由伸缩复合密封结构，环管位于催化剂上方的自由空间，双 U 形管位于催化剂层中冷管没有焊接点，结构可靠。另一种型式为具上下双环管的低压均温型甲醇塔，冷管胆有上环管和下环管，上环管连结进气管和下行冷管，下环管连结下行冷管和上行冷管。。

(7)南京国昌 GC 型轴径向绝热合成塔，第一套 5 万吨/年装置用于久泰，设计采用内径 $\Phi 1800$ 、四层轴向、一层径向、共五层绝热催化剂床结构，初第四五段催化床采用层间换热器外，其余各段之间采用冷激调节温度。装填 $25m^3$ 国产 C306 催化剂，操作最高压力为 5.3MPa，实际产能 $43.68kg/km^2$ 可达 7.5 万 t/a。

GC 低压轴径向甲醇合成塔

- 随后开发塔径 $2200mm$ ，二层轴向、二层径向、四层绝热塔型合成塔，采用两段横插式层间换热结构。
- 2005 年 4 月用于久泰能源 15 万 t/a 甲醇装置，实际生产能力达 16 万 t/a。
- 该塔的特点是操作弹性大，调节灵活方便，催化剂寿命长，设备高径比大、易运输、造价低。
- 缺点：副产蒸汽品位低，气产量小

GC 低压径向水冷板甲醇合成塔

- GC 型水冷折流板径向甲醇合成塔催化剂床层中间设置板式水冷换热器，使气流径向折流绕行，错流传热提高了水冷板的换热效率
- 采用板式换热器，比圆管型水冷结构换热面积大，水侧流动阻力和传热阻力降低。

1.5.2 国内外生产甲醇主要技术比较

表 1-2 国内外生产甲醇主要技术比较

生产技术	优点	缺点
Topsoe 工艺	使用高活性、小颗粒催化剂，所以床层阻力降低（0.05-0.1MPa）、塔直径和壁厚减小（高径比可达 14:1）、空气和出口气中甲醇浓度（6%）显著提高。	

ICI 工艺	结构简单、催化剂装卸容易、易于放大；投资省。	催化剂床层温差较大（轴向 $\sim 70^{\circ}\text{C}$ 。径向 $\sim 23^{\circ}\text{C}$ ）、单程转化率较低（仅为 15-20%）、循环倍率较高（约 6 \sim 10），出塔气中甲醇含量低 3-4%，杂质较多（温度不稳定副反应多）。不能回收高位能反应热，只能副产低压蒸汽。操作费用高，开工需设开工加热炉。	
Lurgi（鲁奇）工艺	催化剂床层温差较小、单程转化率较高（可达 50%）、循环倍率较低（约为 4.5）、催化剂使用寿命较长（4 \sim 5 年）、热能利用合理，出塔甲醇含量一般 5-7%，副反应少，甲醇质量好。	结构复杂、制作较困难、材料要求高、放大较困难、催化剂装填系数低。	
日本 TEC 公司合成塔	MRF 反应器有以下特点：气体径向流动，流道短，空速小，因此压降很小，约为轴向反应器的十分之一。床层与冷管之间的传热效率也很高，每吨甲醇能产生 1 吨多（在给水预热的条件下）。单程转化率高，循环气量小。反应过程按最佳温度线进行。	结构复杂，制造难度大；副产的蒸汽压力比管壳式塔副产蒸汽压力低，蒸汽利用困难；炉水在双套管内强制循环，循环泵功率较大，泵维修的工作量较大。	
杭州林达均温型（JW）甲醇合成塔	合成催化剂装填系数大，有利于缩小合成塔尺寸，投资低，结构简单可靠（U 型管），易大型化可发挥催化剂活性，提高甲醇合成率和催化剂生产强度，减小副产物量，提高产品质量，延长催化剂寿命。		
国昌 GC 轴径向合成塔	GC 低压轴径向甲醇合成塔 GC 低压径向水冷板甲醇合成塔	操作弹性大，调节灵活方便，催化剂寿命长，设备高径比大、易运输、造价低。 换热面积大，水侧流动阻力和传热阻力降低。	副产蒸汽品位低，气产量小

1.5.3 本设计采用的方法

甲醇合成生产技术十分成熟，工艺技术主要分三种：高压甲醇合成（30MPa 以上）、中压甲醇合成（10~15MPa）和低压甲醇合成（5~10MPa）

高压法（19.6~29.4MPa）是最初生产甲醇的方法，采用锌铬催化剂，反应温度 360℃~400℃，压力 19.6~29.4MPa。高压法由于原料和动力消耗大，反应温度高，生成粗甲醇中有机杂质含量高，而且投资大，其发展长期以来处于停顿状态。

低压法（5.0~8.0MPa）是 20 世纪 60 年代后期发展起来的甲醇合成技术。低压法基于高活性的铜系催化剂，其活性明显高于锌铬催化剂，反应温度低（240~270℃）。在较低压力下可获得较高的甲醇收率，且选择性好，减少了副反应，改善了甲醇质量，降低了原料的消耗。此外，由于压力低，动力消耗降低，很多工艺设备制造容易。

中压法（9.8~12.0MPa）随着甲醇工业的大型化，如采用低压法势必导致工艺管道和设备较大，因此在低压法的基础上适当提高合成压力，即发展成为中压法。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，但由于提高了压力，相应的动力消耗略有增加。

本设计所采用的合成方法比较以优缺点，以投资成本、生产成本、产品收率为依据，选择低压法为生产甲醇的工艺，用 CO 和 H₂ 在加热压力下，在催化剂作用下合成甲醇，其主要反应式为： $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3$

本设计以天然气为原料合成甲醇，天然气的主要组分是甲烷，还含有少量的其他烷烃、烯烃与氮气。以天然气生产甲醇原料气有蒸汽转化、催化部分氧化、非催化部分氧化等方法，其中蒸汽转化法应用得最广泛，它是在管式炉中常压或加压下进行的。由于反应吸热必须从外部供热以保持所要求的转化温度，一般是在管间燃烧某种燃料气来实现，转化用的蒸汽直接在装置上靠烟道气和转化气的热量制取。

由于天然气蒸汽转化法制的合成气中，氢过量而一氧化碳与二氧化碳量不足，工业上解决这个问题的方法一是采用添加二氧化碳的蒸汽转化法，以达到合适的配比，二氧化碳可以外部供应，也可以由转化炉烟道气中回收。另一种方法是以天然气为原料的二段转化法，即在第一段转化中进行天然气的蒸汽转化，只有约 1/4 的甲烷进行反应，第二段进行天然气的部分氧化，不仅所得合成气配比合适而且由于第二段反应温度提高到 800℃ 以上，残留的甲烷量可以减少，增加了合成甲醇的有效气体组分。

天然气进入蒸汽转化炉前需进行净化处理清除有害杂质，要求净化后气体含硫量小于

0. 1mL/m³. 转化后的气体经压缩去合成工段合成甲醇

所以本设计以天然气为原料，采用鲁奇低压法合成甲醇。

1.6 产品指标

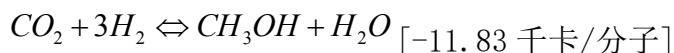
表 1-3 GB 338—2004(工业上)

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
色度/Hazen 单位 (铂-钴色号)	≤ 5		10
密度 (ρ_{20}) / (g/cm ³)	0.791~0.792	0.792~0.793	
沸程 (0℃, 101.3kPa, 在 64.0℃~65.5 范围内, 包括 64.6±0.1℃) /℃	0.8	1.0	1.5
高锰酸钾试验/min	≥ 50	30	20
水混溶性试验	通过试验 (1+3)	通过试验 (1+9)	
水的质量分数 / %	≤ 0.10	0.15	
酸的质量分数 (以 HCOOH 计) / %	≤或 0.0015	0.003	0.005
碱的质量分数 (以 NH ₃ : 计) / %	≤ 0.0002	0.0008	0.0015
碳基化合物的质量分数 (以 HCOOH 计) / %	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣的质量分数 / %	≤ 0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验 / Hazen 单位 (铂钴色号)	≤ 50		
乙醇的质量分数 / %	≤ 供需双方 协商		—

第二章 工艺流程设计

2.1 工艺原理

在 220℃~270℃ 的温度及 5MPa 的压力下, CO , CO_2 和 H_2 在铜系催化剂和三氧化二铝为载体下可按下列方程式转化成甲醇



适当的控制反应过程,几乎完全抑制了可以导致甲醇中不希望有的杂质的副反应,粗甲醇总杂质(除水外)低于 0.2%(重量),反应热大多用于发生高压蒸汽。

为使甲醇合成的反应过程适应最佳温度曲线的要求,以达到较高的产量。所以要采取措施移走反应热。根据移走反应热的方式不同,甲醇合成塔可分为连续换热式与多段换热式两种,国内常用内冷管型甲醇管壳型甲醇合成塔为连续换热式反应器;合成塔及冷激型甲醇合成塔为多段换热式反应器。

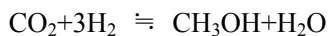
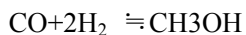
2.1.1 工艺条件

温度:从化学平衡考虑,温度提高,对平衡不利;从动力学考虑,温度提高,反应速率加快。因而,反应存在最佳温度。铜基催化剂甲醇合成的使用温度范围为 220~270℃;

压力:从化学平衡考虑,压力提高,对平衡有利;从动力学考虑,压力提高,反应速率加快。因而,提高压力对反应有利。低压甲醇的合成,合成压力一般为 4~6MPa,本设计选用 5MPa。

空速:在甲醇生产中,气体一次通过合成塔仅能得到 3%~6%的甲醇新鲜气的甲醇合成率不高,因此新鲜空气必须循环使用。如果采用较高的空速,催化剂的生产强度虽可以提高,但增大了预热所需面积,出塔气热能利用价值降低,增大了循环气体通过设备的压力降及动力消耗,并且由于气体中反应产物的浓度降低,增加了分离反应产物的费用。另外,空速增大到一定程度后,催化床温度降不能维持。在甲醇合成生产中,空速一般控制在 10000~30000 h⁻¹ 之间。

氢碳比：甲醇由一氧化碳、二氧化碳与氢反应生成，反应式如下：



从反应式可以看出，氢与一氧化碳合成甲醇的物质的量比为 2，与二氧化碳合成甲醇的物质的量比为 3，当一氧化碳与二氧化碳都有时，对原料气中氢碳比有以下两种表示方式

$$f = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2.05 \sim 2.15$$

或

$$M = \frac{H_2}{CO + CO_2} = 2.0 \sim 2.05$$

不同原料采用不同工艺所制得原料气组成往往偏离上述 f 值或 M 值，例如，用天然气为原料采用蒸汽转化法所得的粗原料气氢气过多，这就需要在转化后加入二氧化碳调节合理的氢碳比。

惰性气体：甲醇原料气的主要组分是 CO 、 CO_2 与 H_2 ，其中还含有少量的 CH_4 或 N_2 等其他组分。循环气中的惰性气增多会降低 CO 、 CO_2 、 H_2 的有效分压，对甲醇的合成反应不利。而且增加了压缩机动力消耗。但在系统中又不能排放过多，因会引起过多的有效气体的损失。

一般控制的原则：在催化剂使用初期活性较好，或着是合成塔的负荷较轻、操作压力较低时，可将循环气中的惰性气体含量控制在 20%~25% 左右；反之则控制在 15%~20% 左右。控制循环气中惰性气体含量的主要方法是排放粗甲醇分离器后气体。

2.1.2 精馏

将液体混合物进行多次部分汽化，同时又把产生的蒸汽多次部分冷凝，使混合物分离为所要求组分的过程称为精馏。

对于一次汽化和一次冷凝来说,由于液体混合物中所含组分沸点不同,当其在一定温度下部分汽化时,因低沸点物易于汽化,故它在气相中的浓度较液相高,而液相中高沸点物的浓度较气相高。这就改变了气液两相的组成。当对部分汽化所得的蒸汽进行部分冷凝时,因高沸点物易于冷凝,使冷凝液中高沸点物的浓度较气相高,而未冷凝气中低沸点物的浓度比冷凝液中要高。这样经过一次部分汽化和部分冷凝,使混合液中通过各组分浓度的改变得到了初步分离。如果多次这样进行下去,将最终在液相中留下基本上是高沸点的组分,在气相中留下的基本上是低沸点组分。由此可见,部分汽化和部分冷凝,都使气液相的组成发生了变化,多次部分汽化和多次部分冷凝同时进行,就可以将混合物分离为纯的或比较纯的组分。

粗甲醇精馏流程是根据对产品甲醇不同的质量要求而定的,一般可分为单塔、双塔以及三塔流程。如果为燃料级甲醇时可采用较简单的单塔流程,如果要想获得质量高的甲醇时常采用双塔流程,从节能的观点出发还可采用三塔流程。一般单塔流程已经很少用到,本次设计采用双塔流程。

双塔流程是最为普遍采用的甲醇精馏方式,第一塔为预精馏塔,第二塔为主精馏塔,二塔再沸器的热源均来自循环压缩机驱动透平排除的低压蒸汽。预精馏塔用以分离轻组分和溶解的气体,如 H_2 、 CO 、 CO_2 。塔顶去除的气体包括不凝性气体、轻组分、水蒸气以及甲醇。经过冷凝,大部分水分和甲醇回流入塔,同时从冷凝器抽一小部分冷凝液以减少挥发性较低的轻组分。进入主精馏塔后,进一步把高沸点的重馏分杂质脱除,主要是水、异丁基油等。从塔顶或侧线采出,经精馏甲醇冷却器冷却至常温后,就可得到纯度在99.9%以上的符合国家指标的精甲醇产品。

2.2 工艺流程

低压工艺流程是指采用低温、低压和高活性铜基催化剂,在5MPa左右压力下,由合成气合成甲醇的工艺流程,如图2-1所示。

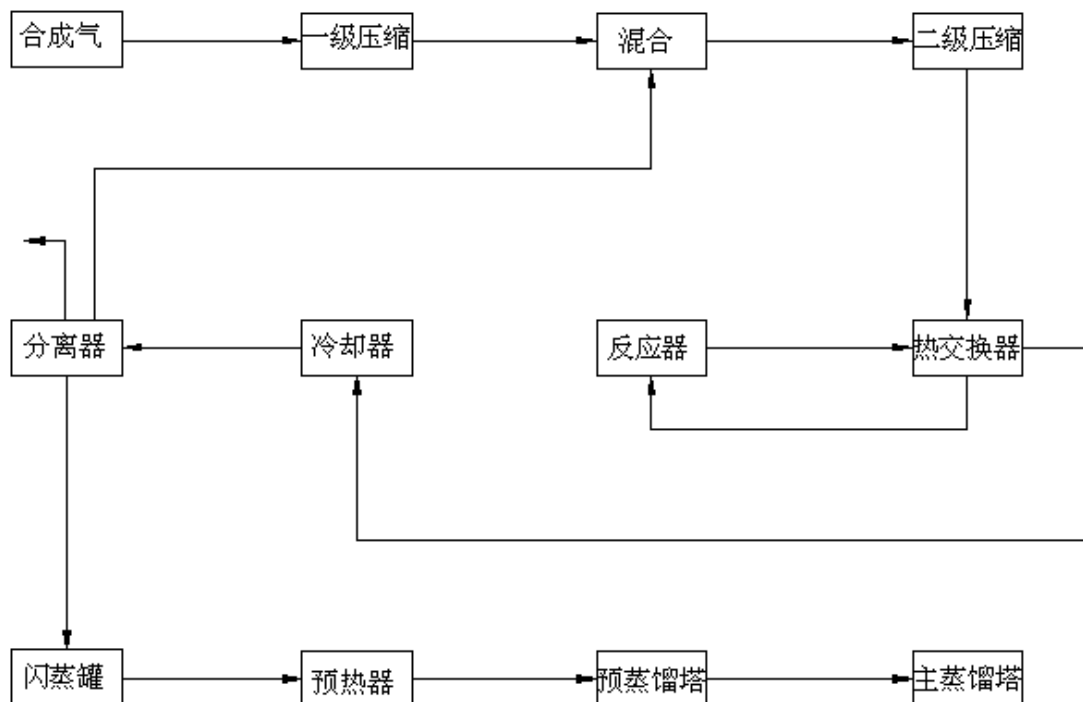


图 2-1 甲醇合成反应流程示意框图

设计采用 ASPEN PLUS 模拟不仅方便而且还更准确，这也是未来设计的发展方向，告别从前人工计算的繁琐，以及检验时某一个数据的更改往往造成一系列数据的更改，避免不必要的麻烦。

2.2.1 工艺流程简述

设计采用低压鲁奇法进行甲醇合成工艺模拟。

原料气经过过滤除杂等单元操作后，进入一级压缩机压缩，之后与未反应的循环气混合后进入二级压缩机压缩，保证出口压力 5Mpa 左右。物料进入反应器时保证温度在 210℃ 左右，为了合理运用热能，这里采用了原料和产品换热的方式保证进入反应器的原料温度，反应器出口温度经换热后并不满足工艺要求，这时还需要继续冷却然后进行闪蒸，这时放出一小部分弛放气，防止不凝气的积累，另一大部分作为循环气。剩下的液体部分继续闪蒸，气体部分送入燃烧炉燃烧或者做其他处理。液体部分经换热后送入预精馏塔进行蒸馏，主要目的是塔顶分离出甲酸甲酯等轻组分，甲醇等重组分被送入主精馏塔进行精馏，塔顶采出甲醇，经过冷凝后存入产品储罐，侧线还可能采出其它醇。

工业上，甲醇的分离精制的流程可分为单塔、双塔及三塔流程。此次设计要获得质量较高的甲醇，所以采用双塔流程。

2.3 工艺操作参数确定

ASPENPLUS 模拟过程主要是模型的选取，综合操作条件部分的内容，下面将设计中的主要设备参数列表如下。

序号	设备位号	设备名称	模型	操作条件及设计参数
1	C201A	一级压缩机	等熵	出口压力：3.5Mpa
2	M201A	混合器		原料：循环气大约1：2左右（体积）
3	C201B	二级压缩机	等熵	出口压力：5.4Mpa
4	M201B	分离器		分离率：0.09
5	E301	入塔器预热器	双物流	管式，热物流出口温度118℃
6	R301	甲醇合成反应器	按化学计量组成	温度：230℃压力：5.15 Mpa 反应： $\text{CO}+2\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4\text{O}$ ，CO转化率：34.8% $\text{CO}_2+3\text{H}_2\rightarrow\text{CH}_4\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ ，CO ₂ 转化率：12.09% $2\text{CO}+2\text{H}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ，CO转化率：0.055% $2\text{CO}+4\text{H}_2\rightarrow\text{C}_2\text{H}_6\text{O}+\text{H}_2\text{O}$ ，CO转化率：0.058%
7	E302	甲醇水冷器		温度：40℃压力：5.1 Mpa
8	V301	甲醇分离器		压力：5.0Mpa
9	V302	闪蒸罐		温度：40℃压力：0.5Mpa
10	E401	粗甲醇预热器		温度：60℃压力：0.17Mpa
11	T401	预蒸馏塔	校核型	塔顶冷凝器压力：0.16Mpa塔压降：0.03Mpa塔板数：塔顶与进料的比值0.0115，回流比：60，进料板位置：5，出口压力：0.17MPa
12	P401	主塔进料泵		出口压力：0.27Mpa
13	T402	主蒸馏塔	校核型	塔顶冷凝器压力：0.26MPa，塔压降：0.03MPa，塔板数：17，塔顶与进料比值：0.0118，回流比：50，进料板位置：9，出口压力：0.27MPa
14	E402	产品冷却器		温度：40℃，压力：0.27Mpa

2.4 主要设备

主要设备包括反应器、精馏塔、冷却换热设备、压缩机和泵、催化剂等五类。

(1) 反应器类

①转化炉 是合成气制备工序的核心设备,其国产化情况也分三类:一是完全可立足于国产化的技术且国内已有类似设备;二是可立足于国产化但国内尚无同类设备;三是实现中小型的国产化,但大型化装置需进一步攻关。这三类方案均不需开发或引进技术。

②甲醇合成塔 建议采用华东理工大学和兰州设计院合作开发的甲醇合成塔型式,即多段径向冷激型甲醇合成塔或绝热-管束型甲醇合成塔。

(2)精馏塔类 多为浮阀塔,国内已完全可自行设计制造。

(3)冷却换热设备类 均为普通的换热器,不需引进。

(4)压缩机类 均为离心式,国内均能自行设计和制造。

(5)催化剂类 均立足于国内自行生产的催化剂。

2.4.1 合成塔的选择

甲醇合成塔的类型很多,由于甲醇合成反应时一个可逆放热反应,反应热效应大,为使反应始终处于小高的速度下,必须及时移走这些热量,因此,按不同的移热方法,可分为冷管型连续换热式和冷激型多段换热式两大类。按反应气流动的方式有轴向和径向,或者二者兼有的混合型。甲醇合成塔主要由外筒、内件和电加热器三部分组成。外筒是一个高压容器,一般由多层钢板卷焊而成绕带统制而成。内件是由催化剂筐好换热器两部分组成。

2.4.2 精馏塔的选择

精馏塔是粗甲醇精馏工序的关键设备,它直接制约着生产装置的产品质量、消耗、

生产能力及对环境的影响。所以要根据企业的实际条件选择合适的高效精馏塔。目前常用的精馏塔主要有四种塔型：泡罩塔，浮阀塔，填料塔和新型垂直筛板塔。其各自结构及特点如下：

(1)泡罩塔 泡罩塔十多层板式塔，每层塔板上装有一个或多个泡罩。该类型塔塔板效率高，操作弹性大，塔阻力小，但单位面积的生产能力低，设备体积大，结构复杂，投资较大。该塔已经逐渐被其他塔代替。

(2)浮阀塔 浮阀塔的塔板结构与泡罩相似，致使浮阀代替了泡罩及其伸气管。该类型塔板效率高，操作弹性大，操作适应性强，单位面积生产能力大，造价较低。但浮阀易损坏，维修费用高，安装要求高。目前该塔仍被广泛使用，但有使用逐渐减少的趋势。

(3)填料塔 填料塔是在塔内装填新型高效填料，如不锈钢网波纹填料，每米填料相当5块以上的理论板。塔总高一般为浮阀塔的一半。该塔生产能力大，压降小，分离效果好，结构简单，维修量极小，相对投资较小，是目前使用较多的塔型之一。

(4)新型垂直筛板 新型垂直筛板的传质单元，是由塔板开有升气孔及罩年产5万吨天然气制甲醇生产工艺初步设计7于其上的帽罩组成。该塔传质效率高，传质空间利用率高，处理能力强，操作弹性大，结构简单可靠，投资小，板液面梯度小，液面横向混合好无流动传质死区。

综合比较上面四种塔，可以知道填料塔和新型垂直筛板性质更加优越，同时考虑到新型垂直筛板是一种新型塔，目前使用很少，技术难得，而填料塔使用较普遍，技术非常成熟，所以设计选用了浮阀塔。

第三章物能衡算

3.1 衡算依据

1. 设计任务：年产5.2万吨甲醇
2. 开工率：280天
3. 甲醇的纯度（摩尔）：99.9%
4. 原料气与循环气的比值：1：3.5左右（摩尔）
5. 原料气组成：

表 3-1 原料气组成 (mol%)

组分	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	Ar	H ₂ O
含量	14.0063	12.7306	67.5527	4.9908	0.4278	0.0235	0.2683

6. 原料气进料流量：1300kmol/h
7. 原料气进料温度：40℃
8. 原料气进料压力：2.7Mpa

3.2 全流程物能衡算

3.2.1 ASPEN PLUS 物能衡算流程图

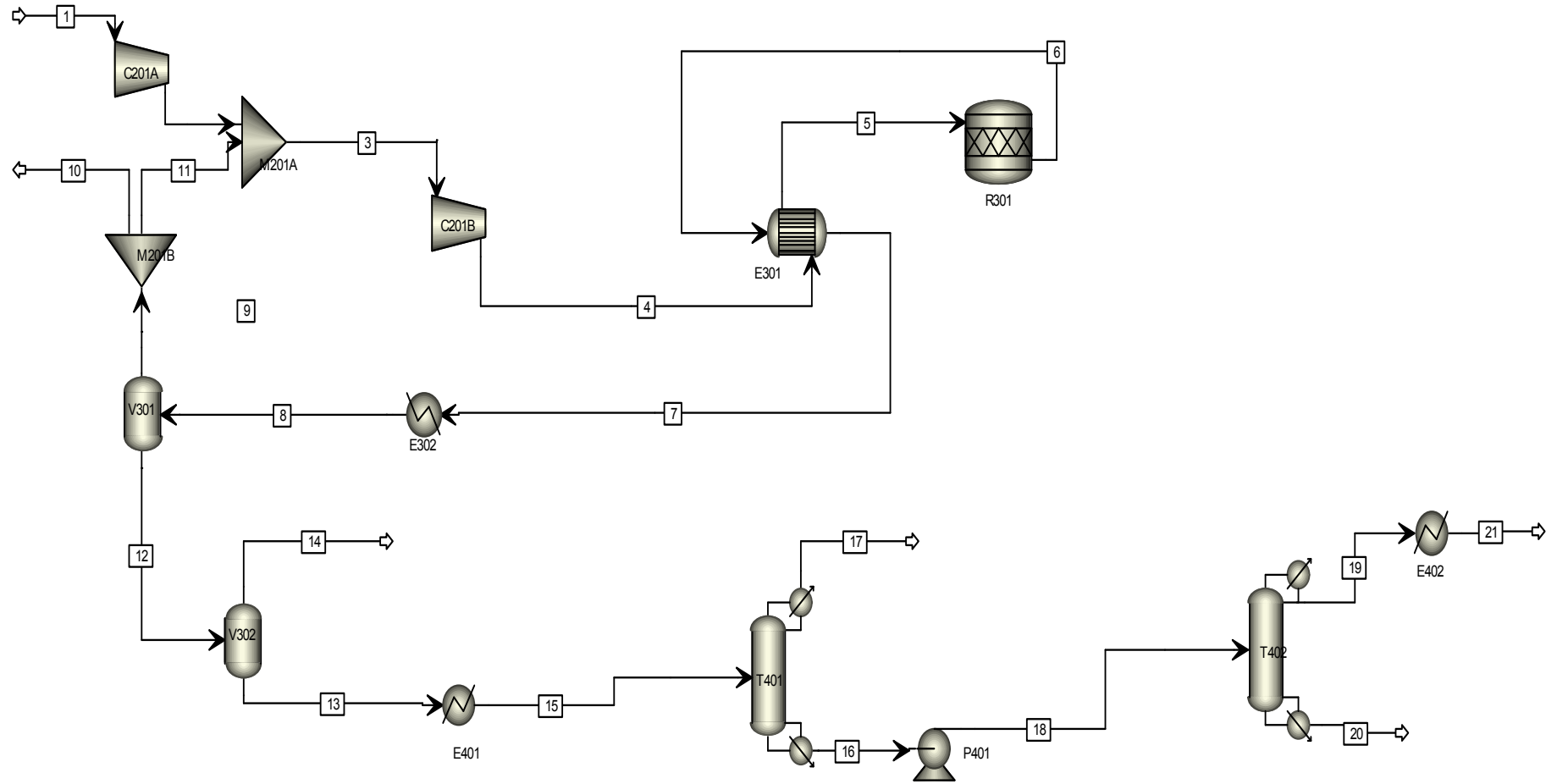


表 3-2 主要物流能衡算结果表 A

	1		3		4		5		6											
	摩尔 流量 Km ol /h	质量 分率 Kg/h	摩尔 流量 Km ol /h	质量 分率 Kg/h	摩尔 流量 Km ol /h	质量 分率 Kg/h	摩尔 流量 Km ol /h	质量 分率 Kg/h	摩尔 流量 Kmo l /h	质量 分率 Kg/h										
CO	18	0.1	510	0.33	446	0.07	124	0.18	446	0.07	124	0.18	446	0.07	124	0.18	290.	0.05	813	0.11
	2.0	40	0.18	062	.09	773	95.4	052	.09	773	95.4	052	.09	773	95.4	052	352	545	2.88	749
	81	06	685	873	89	452	077	223	89	452	077	223	89	452	077	223	4	988	575	885
CO ₂	16	0.1	728	0.47	793	0.13	349	0.50	793	0.13	349	0.50	793	0.13	349	0.50	697.	0.13	307	0.44
	5.4	27	3.52	216	.68	830	29.9	463	.68	830	29.9	463	.68	830	29.9	463	728	327	06.8	363
	97	30	508	753	61	3	665	623	61	3	665	623	61	3	665	623	3	232	846	388
H ₂	87	0.6	177	0.11	368	0.64	743	0.10	368	0.64	743	0.10	368	0.64	743	0.10	308	0.58	622	0.08
	8.1	75	0.31	476	6.3	235	1.20	735	6.3	235	1.20	735	6.3	235	1.20	735	7.18	967	3.39	991
	85	52	578	388	348	868	864	931	348	868	864	931	348	868	864	931	50	982	459	171
CH ₄	64.	0.0	104	0.06	710	0.12	113	0.16	710	0.12	113	0.16	710	0.12	113	0.16	710.	0.13	113	0.16
	88	49	0.86	747	.32	377	95.5	463	.32	377	95.5	463	.32	377	95.5	463	257	566	94.4	462
	0	90	069	565	30	664	417	237	30	664	417	237	30	664	417	237	1	542	835	038
N ₂	5.5	0.0	155.	0.01	61.	0.01	171	0.02	61.	0.01	171	0.02	61.	0.01	171	0.02	61.3	0.01	171	0.02
	61	04	794	009	398	069	9.97	484	398	069	9.97	484	398	069	9.97	484	923	172	9.81	484
	4	27	168	963	2	888	711	865	2	888	711	865	2	888	711	865		647	178	676
A _R	0.3	0.0	12.2	0.00	3.3	0.00	134.	0.00	3.3	0.00	134.	0.00	3.3	0.00	134.	0.00	3.36	0.00	134.	0.00
	05	00	041	079	620	058	306	194	620	058	306	194	620	058	306	194	17	064	294	194
CH ₄ O	0	0	0	0	30.	0.00	982.	0.01	30.	0.00	982.	0.01	30.	0.00	982.	0.01	281.	0.05	903	0.13
H ₂ O					675	534	917	420	675	534	917	420	675	534	917	420	873	384	1.84	048

	3.4	0.0	62.8	0.00	6.7	0.00	121.	0.00	6.7	0.00	121.	0.00	6.7	0.00	121.	0.00	0.02	0.01	185	0.02
	87	02	354	407	464	117	537	175	464	117	537	175	464	117	537	175	676	964	2.55	676
	9	68	951	342		558	83	586		558	83	586		558	83	586	448	185	012	448
C ₂ H ₆ O	0	0	0	0.33	0.0	1.90	0.50	7.27	0.0	1.90	0.50	7.27	0.0	1.90	0.50	7.27	9.33	2.67	6.46	9.33
				062	109	45e-	352	44e-	109	45e-	352	44e-	109	45e-	352	44e-	79e-	98e-	340	79e-
				873		06	23	06		06	23	06		06	23	06	05	05	073	05
METHY					0.1	1.95	6.74	9.74	0.1	1.95	6.74	9.74	0.1	1.95	6.74	9.74	0.23	4.48	14.1	0.00
-0					122	65e-	259	11e-	122	65e-	259	11e-	122	65e-	259	11e-	495	78e-	095	020
1					783	05	955	05	783	05	955	05	783	05	955	05	283	05	19	384
流 Km		1300				5738.74839				5738.74839				5738.74839				5235.35814		
量 ol/h																				
Kg/h	15425.7222					69218.1101				69218.1101				69218.1101				69216.7266		
Cum/h	1261.44858					4374.00486				4374.00486				4374.00486				4298.0944		
	40					46.0690815				46.0690815				46.0690815				230		
压力	2.7					3.5				3.5				3.5				5.15		
Mpa																				
气相分率	1					1				1				1				1		
液相分率	0					0				0				0				0		
焓 KJ/值 kmol	-69538.714					-73037.099				-73037.099				-73037.099				-77437.738		
KJ/kg	-5860.3628					-6055.3738				-5913.6118				-5636.2999				-5857.1723		
GJ/h	-90.400329					-419.14153				-409.32903				-390.13403				-405.41429		
熵 KJ/值 kmol-	-9016.268					-21841.878				-20532.218				--12592.861				-17959.119		

K

KJ/kg-K	-759.84439	-1810.8706	-1702.2891	-1044.0513	-1358.3771
密度 Km ol/ cu m	1.03056123	1.31201235	1.71753921	1.35011119	1.21806495
Kg/cu m	12.2285779	15.8248818	20.716158	16.2844124	16.1040499

表 3-2 主要物流能衡算结果表 B

	7				8				9				10				11			
	摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量	
	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率
CO	290	0.0	813	0.1	290	0.0	813	0.1	290	0.0	812	0.1	26.	0.0	731	0.1	264	0.0	739	0.1
	.35	554	2.8	174	.35	554	2.8	174	.12	594	6.6	374	111	594	.39	374	.01	594	5.2	374
CO ₂	236	598	857	988	236	598	857	988	853	800	163	770	568	800	546	770	696	800	208	770
	697	0.1	307	0.4	697	0.1	307	0.4	690	0.1	303	0.5	62.	0.1	273	0.5	628	0.1	276	0.5
H ₂	.72	332	06.	436	.72	332	06.	436	.31	415	80.	139	128	415	4.2	139	.18	415	46.	139
	833	723	884	338	833	723	884	338	688	237	707	471	519	237	637	471	83	237	441	470
CH ₄	308	0.5	622	0.0	308	0.5	622	0.0	308	0.6	622	0.1	277	0.6	559	0.1	280	0.6	566	0.1
	7.1	896	3.3	899	7.1	896	3.3	899	5.8	326	0.7	052	.72	326	.86	052	8.1	326	0.8	052
N ₂	850	798	945	117	850	798	945	117	777	443	591	359	899	443	832	359	497	444	928	359
	710	0.1	113	0.1	710	0.1	113	0.1	709	0.1	113	0.1	63.	0.1	102	0.1	645	0.1	103	0.1
A _R	.25	356	94.	646	.25	356	94.	646	.27	454	78.	924	834	454	4.0	924	.44	454	54.	924
	705	654	483	203	705	654	483	203	764	109	771	934	988	109	894	934	261	109	681	934
CH ₄ O	61.	0.0	171	0.0	61.	0.0	171	0.0	61.	0.0	171	0.0	5.5	0.0	154	0.0	55.	0.0	156	0.0
	392	117	9.8	248	392	117	9.8	248	359	125	8.8	290	223	125	.69	290	836	125	4.1	290
CH ₄ O	293	264	117	467	293	264	117	467	116	794	823	781	204	794	941	781	795	794	829	781
	3.3	0.0	134	0.0	3.3	0.0	134	0.0	3.3	0.0	134	0.0	0.3	0.0	12.	0.0	3.0	0.0	122	0.0
CH ₄ O	617	006	.29	019	617	006	.29	019	588	006	.17	022	022	006	076	022	565	006	.10	022
	207	421	401	401	207	421	401	401	348	886	873	698	951	886	085	698	396	886	264	698
CH ₄ O	281	0.0	903	0.1	281	0.0	903	0.1	33.	0.0	108	0.0	3.0	0.0	97.	0.0	30.	0.0	982	0.0
	.87	538	1.8	304	.87	538	1.8	304	709	069	0.1	182	338	069	211	182	675	069	.91	182
	392	404	492	865	392	404	492	865	725	109	324	724	752	109	916	724	767	109	783	724

H ₂ O	102	0.0	185	0.0	102	0.0	185	0.0	3.5	0.0	64.	0.0	0.3	0.0	5.8	0.0	3.2	0.0	58.	0.0
	.83	196	2.5	267	.83	196	2.5	267	807	007	508	010	222	007	057	010	584	007	702	010
	215	418	501	644	215	418	501	644	472	340	164	912	672	340	348	912	747	340	334	912
C ₂ H ₆ O	0.1	2.6	6.4	9.3	0.1	2.6	6.4	9.3	0.0	2.4	0.5	9.3	0.0	2.4	0.0	9.3	0.0	2.4	0.5	9.3
	402	798	634	379	402	798	634	379	120	624	533	605	010	624	497	605	109	623	035	605
	981	e-0	007	e-0	981	e-1	007	e-1	107	e-1	231	e-1	809	e-1	990	e-1	297	e-1	223	e-1
METHY-0	0.2	4.4	14.	0.0	0.2	4.4	14.	0.0	0.1	2.5	7.4	0.0	0.0	2.5	0.6	0.0	0.1	2.5	6.7	0.0
1	349	878	109	002	349	878	109	002	233	295	094	001	111	295	668	001	122	295	425	001
	528	e-1	519	038	528	e-1	519	038	831	e-1	704	253	044	e-1	523	253	783	e-1	995	253
流量	Kmol	5235.35814			5235.35814			4877.7446			438.997014			4438.74839						
	/h	69216.7266			69216.7266			59112.519			5320.12671			53792.388						
	Kg/h	3392.27784			2517.19945			2554.474			229.90266			2324.57115						
	Cum/h	126.496417			40			40			40			40						
压力	Mpa	5.15			5.1			5			5			5						
气相分率		1			0.93155231			1			1			1						
液相分率		0			0.06844768			0			0			1						
焓值	KJ/kmol	-81104.155			86536.632			-74348.835			-74348.835			-74348.811						
	KJ/kg	-6134.4897			6545.387-			-6134.9886			-6134.9886			-6134.9882						
	GJ/h	-424.6093			-453.05026			-362.65463			-32.638917			-330.01566						
熵值	KJ/kmol-K	-26110.669			41349.058			-29030.495			29030.495			-29030.487						
	KJ/kg-K	-1974.9374			-3127.5262			-2395.4881			-2395.4881			-2395.4881						
密度	Kmol/cum	1.54331644			2.07983446			1.9094908			1.9094908			1.9094913						
	Kg/cum	20.4042033			27.4975138			23.1407793			23.1407793			23.1407793						

表 3-2 主要物流能衡算结果表 C

	12				13				14				15				16			
	摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量		摩尔		质量	
	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率	流 量 Km ol /h	分 率	流 量 Kg/ h	分 率
CO	0.2	0.0	6.2	0.0	0.0	3.5	0.3	3.5	0.2	0.0	5.9	0.0	0.0	3.5	0.3	3.5	3.4	1.0	9.7	1.0
	238	006	694	006	123	249	464	012	114	312	230	281	123	249	464	012	872	54e	679	604
	254	258	393	204	670	e-0	064	e-0	583	701	329	716	670	e-0	064	e-0	e-7	-77	e-7	e-7
CO ₂	7.4	0.0	326	0.0	3.4	0.0	152	0.0	3.9	0.5	173	0.8	3.4	0.0	152	0.0	1.1	3.3	4.8	5.3
	114	207	.17	322	598	098	.26	153	516	843	.91	271	598	098	.26	153	122	616	947	137
	559	247	669	812	019	611	519	897	539	638	15	745	019	611	519	897	e-5	e-5	e-5	e-5
H ₂	1.3	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	1.2	0.1	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	7.8	5.1	1.5	1.0	1.1
	073	036	354	002	386	001	780	837	686	876	574	121	386	001	780	837	549	581	392	281
	327	557	259	608	933	102	011	e-0	393	042	247	638	933	102	011	e-0	e-8	e-8	e-8	e-8
CH ₄	0.9	0.0	15.	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	0.8	0.1	14.	0.0	0.0	0.0	1.5	0.0	6.3	1.9	1.0	1.1
	794	027	712	015	951	002	265	001	842	307	185	674	951	002	265	001	647	237	211	085
	070	387	392	550	523	712	064	542	547	620	886	722	523	712	064	542	e-7	e-7	e-7	e-7
N ₂	0.0	9.2	0.9	9.1	0.0	3.7	0.0	3.6	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	3.7	0.0	3.6	7.0	2.1	1.9	2.1
	331	773	294	982	013	088	364	843	318	047	929	042	013	088	364	843	046	171	622	302
	769	e-0	025	e-0	012	e-0	519	e-1	757	137	505	471	012	e-0	519	e-1	e-8	e-8	e-8	e-8
A _R	5	6			6				7				6				8			

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/508135002004006075>