

甲烷氯化物市场概况及工艺简介

于泽峰

(山西兰花科技创业股份有限公司技术中心)

摘要: 介绍了甲烷氯化物的用途及市场, 并对生产工艺及原料做了简要概述。

关键词: 甲烷氯化物; 市场概况; 工艺

1 产品介绍

1.1 物化性质

甲烷氯化物是包括一氯甲烷(氯甲烷)、二氯甲烷、三氯甲烷(也称氯仿)、四氯化碳四种产品的总称, 简称 CMS。是有机产品中仅次于氯乙烯的大宗氯系产品, 为重要的化工原料和有机溶剂, 一氯甲烷为无色、有似醚臭味的气体, 其余均为无色透明、易挥发的液体。

1.2 产品用途

甲烷氯化物是重要的化工原料, 在工业生产中用途广泛。

一氯甲烷主要作为有机硅的原料, 近年来在医药、农药、甲基纤维素和季胺化合物等方面的需求迅速增长。

二氯甲烷国外主要用于溶剂、金属清洗剂, 还用于医药、电影胶片溶剂、聚氨酯等泡沫塑料的发泡剂; 国内最早主要用于生产醋酸纤维素片基, 近年来在金属清洗、脱漆剂、医药、发泡剂、化工产品等方面的用途增长很快。

三氯甲烷重要用作 R22 的原料, 在医药工业中用于甲基三乙酯、黄体酮、生物碱、天然咖啡因萃取剂, 还可作兽药品的麻醉剂以及还原染料的溶剂等。

四氯化碳主要用作生产 R11、R12, 还可以用作发泡剂、工业溶剂、用于生产农药、染料、医药等。

2 市场供求现状

2.1 国内甲烷氯化物生产能力现状

国内生产技术状况, 在二十世纪九十年代以前, 主要采用国内技术生产, 与国外先进技术相比差距较大, 主要是装置规模小、能耗较高及产品质量低, 三废量大, 设备腐蚀严重, 一些厂家在原料路线上也不尽合。由于上述技术、原料、环保、价格等因素, 开工率较低。

近年来, 国内甲烷氯化物各生产厂家吸收国外先进生产技术, 调整原料路线和产品结构, 使国内甲烷氯化物的生产上了一个新的台阶。目前国内除自贡鸿鹤化工保留了 3 万吨/年的天然气热氯化法的生产设备外, 其余企业均采用甲醇法生产甲烷氯化物, 据了解, 二氯甲烷和三氯甲烷的产品比例为 30~60: 40~70, 2005 年我国甲烷氯化物产能约 66.2 万吨/年, 产量为 57.04 万吨。2007 年甲烷氯化物装置能力达到 102.2 万吨/年, 产量达到 81.5 万吨。

目前我国甲烷氯化物主要企业有江苏梅兰化工股份有限公司、浙江巨化集团、山东金岭化工股票有限公司、中国昊华集团西南分公司、山东东岳氟硅材料有限公司等。

2.2 国外甲烷氯化物生产能力现状

2010 年全世界氯甲烷的总需求量约为 150 万吨/年, 其中对二氯甲烷的需求量将继续增长, 而三氯甲烷和四氯甲烷的需求量却将逐渐减少。产量主要来自亚洲地区, 而其他地区的一些装置将相继关闭。

二氯甲烷消费量占氯甲烷总消费量的比例将从 2003 年的约 35% 增加到 2010 年的约

43%，即约 65-66 万吨/年；二氯甲烷在溶剂方面的消费量将不断减少，其中美国的消费量保持稳定，西欧的消费量减少，亚洲除日本外将继续增长。

三氯甲烷消费量占氯甲烷总消费量的比例将从 2003 年的约 53% 下降到 2010 年的约 51%，即约 77-78 万吨/年；HCFC-22 在聚合物方面的需求量将持续增长，但是其最大的应用领域致冷气方面的消费量将不断减少，其中美国的消费量保持稳定，西欧和日本的消费量减少，亚洲需求将继续增长。尤其是中国，HCFC-22 的生产能力将不断扩大。

四氯甲烷 2004 年的消费量为 17.5 万吨，四氯甲烷消费量占氯甲烷总消费量的比例将从 2003 年的约 12% 下降到 2010 年的约 6%，即约 18.0~18.5 万吨/年。其在 CFC-11 和 CFC-12 方面的应用在 2010 年将停止，但在一些氟碳化合物和农用化学品方面的用量仍将保持。

3 目前市场价格及主要原材料情况

3.1 产品价格现状

一氯甲烷的市场价格在 4000-6000 元/吨、二氯甲烷的市场价格在 4500-6000 元/吨、三氯甲烷的市场价格在 5000-6500 元/吨、四氯化碳的市场价格在 6000-8000 元/吨。

3.2 主要动力价格现状

本项目的主要原材料为甲醇、氯气，这些化工原料供应较为充足。其中甲醇的价格 2450 元/吨（含税价）；液氯的价格为 1200 元/吨（含税）。动力价格按当地实际执行价格确定：新鲜水 2.0 元/m³，电 0.5 元/度，蒸汽 100 元/吨。

4 工艺技术方案

4.1 工艺技术方案选择

甲烷氯化物生产方法有多种，国外生产主要以甲醇氢氯化法（甲醇法）为主，其次为甲烷热氯化法（甲烷法）。

甲醇氢氯化法分为两步：第一步是甲醇与氯化氢反应生成一氯甲烷，第二步是一氯甲烷与氯反应生成多氯甲烷。该法甲醇总收率为 97.7%，氯收率为 98.6%；甲醇氢氯化反应可利用氯化单元回收的氯化氢，也可单独作为只生成一氯甲烷的独立装置。

甲烷热氯化法是最早实现工业化的方法，工艺技术成熟。甲烷最高收率为 85%，氯化率为 97%。甲醇氢氯化法与热氯化法相比具有一些优点，如甲醇原料易得、甲醇及氯的利用率高、副产氯化氢量少、产品比例调节范围大、产品质量高等，因此目前美国已全部改为甲醇法，在欧洲还有 3 个厂，日本还有 2 个厂采用甲烷法，其生产能力分别占当地总生产能力的 25% 和 30%。甲醇氢氯化法生产甲烷氯化物在世界上已占绝对优势，各大生产公司均有自己成熟、有竞争力的独特工艺，具有代表性的公司有日本的德山曹达公司和法国的 ATO 化学公司。

甲醇氢氯化法工艺是目前的主流：

第一步是甲醇与氯化氢反应生成一氯甲烷。

第二步是一氯甲烷与氯反应生成多氯甲烷。反应过程生成的四氯化碳进一步反应生成氯仿，避免了环境的二次污染。工艺特点：工艺线路成熟、生产过程简单、产品质量稳定。

4.2 工艺流程和消耗定额

(1) 工艺流程概述

气相法甲醇氢氯化工艺是气化后的甲醇同氢以最佳比送入氢氯化反应器，在催化剂作用下，气相反应生成氯甲烷和氯化氢，生成物在水洗涤塔与碱洗塔中分别用水与苛性钠溶液洗涤，除去少量未反应的甲醇与氯后，送至脱氢，用浓硫酸洗涤反应过程中产生的二甲醚，获得纯净

的一氯甲烷。一氯甲烷氯化后经精馏得产品甲烷氯化物。甲醇氯化制甲烷氯化物以甲醇计其收率可达 95%-96%。

(2) 主要原辅材料指标及单耗中产生的二甲醚,获得纯净的一氯甲烷。一氯甲烷氯化后经精馏得产品甲烷氯化物。甲醇氯化制甲烷氯化物以甲醇计其收率可达 95%-96%。

(2) 主要原辅材料指标及单耗

序号	指标名称	单位	单耗
1	甲醇 \geq 99.90%	吨	0.36
2	液氯 \geq 99.60%	吨	1.08
3	硫酸 \geq 98%	吨	0.075
4	烧碱 31%	吨	0.002