



联醇生产

冯元琦 主编



化学工业出版社

81.2832

180

32

联醇生产

冯元琦 主编

36/20

化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要总结了国内以各种原料制取合成氨联产甲醇的生产经验和成就。比较详细地阐述了联醇生产工艺过程、原理、有关催化剂性能、设备结构、操作要点、工艺计算等；同时还介绍了联醇生产控制、安全环保以及生产技术的改进措施和发展概况等方面的内容。书末附有甲醇及其水溶液的物理化学性质图表。

本书可供从事合成氨和合成甲醇的技术人员和生产人员使用，也可供化工院校师生及有关人员学习参考。

联 醇 生 产

冯元琦 主编

责任编辑：王士君

封面设计：任辉

化学工业出版社出版发行
(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

豆各庄装订厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/16 印张17 1/2 插页1 字数435 千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印数 1—1,680

ISBN 7-5026-0532-6/TQ·324

定 价 9.30元

序

甲醇是重要的化工产品，又是重要的化工原料和动力燃料。我国地区辽阔，煤炭和石油、天然气的资源都很丰富，都是生产甲醇的原料，可以根据各地的具体情况，因地制宜地来发展甲醇生产，并以甲醇作为原料来发展一系列化工产品。

我国甲醇的生产有单一生产甲醇和生产合成氨联产甲醇（简称联醇）的两种工艺路线。联醇与我国的联碱、联尿、联碳（碳酸氢铵）都是以合成氨工艺为主体的衍生技术，是我国科技人员结合我国国情开发的技术。

目前我国合成甲醇已有50多套生产装置，其中采用联醇工艺的有30多套。近20年来，联醇生产已经积累了不少经验，产品质量稳定，部分产品销售国外。利用合成氨工业来发展合成甲醇，特别是我国有遍布全国以煤炭为原料的合成氨厂的有利条件，生产合成氨联产甲醇，既可以发挥氨厂以肥为主多种经营的积极性，又为从甲醇出发，发展一系列化工产品奠定有力的基础。

化学工业出版社出版的《联醇生产》是联醇生产的技术总结，是为从事合成氨和合成甲醇的技术人员提供一本学习和参考的书籍，希望这本书能起到促进甲醇在我国发展的作用。

陶涛 1987年10月1日

前 言

我国国民经济进入新的发展时期，商品经济从卖方市场转向买方市场，企业也从生产型转向经营型。合成氨生产开展了综合利用，产品衍生物和新品种的开发工作，出现了以化肥为主多种经营的新潮流。

甲醇是重要的化工产品，也是重要的化工原料，又是很有发展前途的代用燃料。碳一化学技术已为世界所瞩目，其基本原料就是甲醇。合成气技术是开发甲醇的基本原料路线之一，特别是对我国煤炭资源丰富的国家，甲醇应作为煤化工的起点产品。

我国以合成氨生产技术为基础，开发了合成氨联合生产碳酸氢铵（简称联碳），联合生产纯碱（简称联碱），联合生产尿素（简称联尿），也开发了联合生产甲醇（简称联醇），这都是我国科学研究、工程技术人员在发展我国化学工业中的优秀作品，都具有中国的特色和独创性，对中国的化学工业发展已经发挥和正将发挥更大的作用。

1966年6月，化工部化肥公司在兰州召开甲醇专业会议，商定合成氨联产甲醇的攻关项目。1966年7月在兰州化学工业公司和吉林化学工业公司分别设立联醇催化剂试制组。同年12月，化工部化肥公司与江苏省轻化工厅召开会议，商定在江苏省丹阳化肥厂建设以煤为原料的联醇中试车间，并分别以化肥公司（66）化肥科字第132号和江苏省计委（66）计基经字第208号通知下达联醇中试任务。通过努力，于1967年通过部级鉴定。随即北京化工实验厂和淮南化肥厂先后建成联醇生产装置，并陆续投产。由此，为全国联醇的推广打下了基础，对我国发展甲醇生产具有重要意义。

1982年，化工部在淮南召开第一次全国甲醇生产技术年会期间，许多代表建议编写一本总结甲醇生产技术经验的图书，以适应合成氨企业联产甲醇发展的需要。

由于甲醇生产串在合成氨生产流程中，因此生产工艺要兼顾生产合成氨和生产甲醇的要求。联醇生产操作和技术条件，既有与传统甲醇生产和传统合成氨生产的相同点，但又有相异之处。因此本书主要以有关联醇生产技术为重点，突出“联”字进行编写，但为了全书的完整性和系统性，对传统甲醇生产部分也作了简略的叙述，以总结淮南化肥厂联醇生产为基础，并广泛收集了全国联醇生产的经验和资料。

全书由冯元琦、张滋生、李关云编写，其中第九章生产控制分析由朱万民编写。冯元琦、张滋生总审，李关云统稿。在本书编写过程中，谢楠辉、凌田、邹静娟等同志参加章节的讨论和部分工作。在编写过程中，化工部化肥司王文善副司长的大力支持，淮南化肥厂及谢楠辉厂长的热情协助，特别是化工部技术委员会陶涛主任为本书写了序言，给予我们极大的鼓励，一并在表表示衷心的感谢。

由于我们水平和经验不足及时间所限，必然存在疏漏错误之处，敬请读者提出批评和意见，至以企盼。

冯元琦 1988年10月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 合成甲醇的生产简史.....	1
一、国外甲醇的生产发展简史.....	1
二、国内甲醇的生产发展简史.....	2
第二节 国内外甲醇生产技术的发展概况.....	3
一、国内甲醇生产技术.....	3
二、国外甲醇生产技术.....	6
第三节 甲醇的物理化学性质.....	14
一、甲醇的一般性状.....	14
二、甲醇的物理性质.....	14
三、甲醇的化学性质.....	15
第二章 原料气的制造和净化	17
第一节 原料气的性质与要求.....	17
第二节 原料气的制造.....	18
一、用气体原料制造联醇原料气.....	18
二、用液体原料制造联醇原料气.....	21
三、用固体原料制造联醇原料气.....	24
第三节 除尘.....	33
一、干法除尘.....	34
二、湿法除尘.....	35
三、过滤除尘.....	37
四、电除尘.....	37
第四节 脱硫.....	38
一、湿法脱硫.....	39
二、干法脱硫.....	43
三、各种脱硫技术的操作条件.....	45
四、脱硫技术在联醇生产中的应用.....	45
第五节 变换.....	47
一、变换原理与方法简述.....	48
二、变换催化剂.....	49
三、联醇生产对变换工艺的选择.....	49
第六节 脱碳.....	51
一、脱碳方法与原理简述.....	52

二、脱碳的典型流程	53
三、联醇生产对脱碳工艺的选择	55
第三章 甲醇的合成	56
第一节 流程叙述	56
一、联醇工艺的特点	56
二、联醇工艺的要求	56
三、联醇生产工艺流程	58
第二节 化学反应速度与化学平衡	58
一、合成甲醇的反应速度	59
二、合成反应的动力学方程	59
三、甲醇合成反应的化学平衡	65
四、化学平衡理论在联醇生产中的应用	68
第三节 催化剂简介	73
一、催化剂的作用	73
二、催化理论简介	74
三、催化剂失活机理	75
四、催化剂的使用与维护	76
五、国产联醇铜基催化剂简介	76
第四节 合成工艺条件的选择	77
一、合成反应温度的选择	77
二、合成反应压力的选择	78
三、空间速度	78
四、氢与一氧化碳的比例	79
五、惰性气	79
第四章 操作要点	80
第一节 新装置的开工	80
一、系统检查	80
二、吹扫	80
三、单体试车	80
四、气密试验	81
五、填料、吸附剂、催化剂充装	81
六、排气置换	81
七、系统试压	82
第二节 催化剂的升温还原	82
一、铜基催化剂的低氢还原	82
二、铜基催化剂的高氢还原	84
三、两种还原方法的评价	86
四、催化剂还原时理论出水量的计算	86
第三节 正常操作要点及控制指标	86
一、生产控制	86

二、开车操作	93
三、停车操作	94
四、甲醇合成塔的串联操作	94
第四节 不正常现象的分析判断与处理方法	95
一、甲醇合成塔	95
二、循环压缩机	100
第五章 联醇生产的调节	101
第一节 醇氨比调节	101
一、调节新鲜气中的一氧化碳含量	101
二、尾气循环	104
三、调节甲醇合成塔反应压力	105
四、几种醇氨比调节措施的比较与使用范围	105
五、联醇生产高经济效益的工艺条件	106
第二节 联醇工艺中合成氨和甲醇生产的关系	116
一、氢氮比和氢碳比	116
二、联醇生产对铜洗的影响	117
三、微量有机物对氨合成催化剂的影响	119
第三节 联醇生产的改进措施	120
一、采用精脱硫技术	121
二、铜氨液再生工艺和设备的改进	121
三、醇后气中甲醇的回收	122
四、甲醇合成塔结构的改进	124
五、减少合成甲醇副反应及石蜡生成条件的研究	126
六、合成反应温度的自动调节	129
第六章 甲醇合成的主要设备	131
第一节 设备的构造与材质	131
一、甲醇合成塔	131
二、冷凝器	137
三、甲醇分离器	138
四、活性炭过滤器	139
五、粗甲醇中间贮槽	141
六、循环压缩机	142
第二节 主要设备的维护与检修	144
一、甲醇合成塔的维护检修	144
二、循环压缩机的维护检修	146
三、活性炭过滤器和甲醇分离器的维护检修	146
四、冷凝器的维护检修	147
第七章 粗甲醇的精馏	149
第一节 精馏的目的和简要原理	149
一、精馏的目的	149

二、粗甲醇中的杂质	150
三、精甲醇的质量要求与质量标准	151
四、精馏的原理与方法	152
第二节 精馏工艺的选择	158
一、精馏工艺条件的选择	158
二、几种工艺流程	159
第三节 影响精甲醇质量的因素	164
一、粗甲醇质量的影响	164
二、精馏操作与控制	164
第四节 精馏装置的开停及正常操作	167
一、开工前的准备	167
二、精馏工序的开车	167
三、精馏工序的停车	168
四、正常操作	169
第五节 精馏工序的主要设备	170
一、精馏塔	170
二、辅助设备	174
三、设备的维修	177
第八章 联醇生产的工艺计算	180
第一节 联醇生产的物料平衡计算	180
例一 计算年产10000吨总氨、醇氨比为40%的联醇生产	183
例二 年处理4000吨粗甲醇精馏的物料平衡计算	189
第二节 联醇生产的热量平衡计算	194
例三 年产4000吨粗甲醇合成塔和冷凝器的热量平衡计算	194
例四 年处理4000吨粗甲醇精馏塔热量平衡计算	199
第三节 联醇主要设备计算	203
一、合成塔	203
二、精馏塔	206
例五 年处理4000吨粗甲醇的精馏塔计算	207
第九章 生产控制分析和成品检验	212
第一节 生产控制分析	212
一、醇前气和醇后气的分析	212
二、气体中总硫分析	216
三、粗甲醇中甲醇含量的测定	219
第二节 成品检验	221
一、精甲醇质量的技术指标	221
二、甲醇质量的检验	222
第十章 甲醇生产过程的安全技术与环境保护	223
第一节 甲醇生产中有毒物质对人体的危害及预防急救措施	223
一、一氧化碳	223

二、硫化氢	223
三、甲醇	224
四、二甲醚	225
五、甲醛	225
第二节 甲醇生产中的防火与防爆	226
一、甲醇生产中一般易爆、易燃物质的极限范围	226
二、甲醇的燃烧条件	226
三、甲醇的爆炸极限	227
四、甲醇生产中的防火与防爆	227
第三节 甲醇的贮运	227
一、贮罐区的要求	227
二、产品的包装	228
三、甲醇运输的要求	228
第四节 环境保护	229
一、甲醇生产对环境的污染	229
二、甲醇生产的环境保护	229
第十一章 联醇生产技术和前景	234
第一节 联醇生产技术的发展方向	234
一、降低合成压力	234
二、节能与废热利用	235
三、建立联醇工艺与设备配套的标准系列	239
四、铜基催化剂的改进	239
第二节 联醇生产的发展前景	240
一、现有合成氨厂拥有发展甲醇生产的潜在优势	240
二、联醇生产为氮肥企业多种经营增添了活力	241
三、小氮肥联产甲醇	241
第十二章 甲醇用途和一碳化学	243
第一节 甲醇用途	243
一、甲醇的消费	243
二、甲醇新产品的开发和在精细化工领域的应用	243
第二节 一碳化学	250
一、一碳化学技术	250
二、一碳化合物及其利用	251
三、合成气的制备	253
参考文献	253
附录	254

第一章 绪 论

甲醇是一种用途广泛的有机化工产品，是一种重要的基本有机化工原料。在农药、医药、染料、香料、涂料以及三大合成材料生产中都需要甲醇作为原料或作为溶剂。全世界的甲醇，有90%用于制取化学产品，有10%用作燃料。随着国民经济建设的发展，化学工业中的甲醇生产对发展工业和巩固国防具有重大意义，因此，不论在数量上而且在技术上必须日益增长和提高。

第一节 合成甲醇的生产简史

一、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4.5万吨。

1923年德国巴登苯胺-纯碱公司 (Badische Anilin and Soda 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20年。

在以后的几年中，美国 and 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 Corporation) 在伊利诺斯州的波利亚城建成合成甲醇厂，年生产能力近400吨甲醇，是用丁醇-丙酮厂的发酵气(CO₂ 60%，H₂ 40%)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。列举50年代几个主要工业发达国家甲醇生产的增长情况如表1-1。

表 1-1 主要工业发达国家的甲醇产量(kt)

国 家	1950	1955	1956	1957	1958	1959
美 国	415.5	615.0	629.6	695.7	706.3	812.0
西 德	74.4	162.4	192.8	236.4	250.3	300.0
意 大 利	11.5	27.7	32.3	39.9	43.0	—
法 国	14.0	23.8	26.6	33.0	34.0	460.0
日 本	23.6	63.3	85.7	103.0	111.8	—

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了2.72倍, 表1-2为1960年至1969年世界甲醇产量增长情况。

表 1-2 1960~1969年世界甲醇产量(kt)

年 份	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969
产 量	2360	2632	2796	2925	3299	4467	5039	5368	6373	6437

美国赛兰尼斯 (Celanese) 公司调查和预测, 世界甲醇供需情况如表1-3。

表 1-3 世界甲醇供需情况及预测(kt)

项 目	1980	1982	1985	1987	1990
世界公称生产能力	14937	17017	22065	27551	34182
世界供给能力	11950	13614	17652	22041	27346
传统用途需要量	11724	13051	15323	17054	20028
新用途需要量	496	904	1299	5680	7578
总需要量	12220	13955	17252	2273.6	27606
平衡差值	-270	-341	+400	-69.5	-260

据沙特阿拉伯基础工业公司估计, 本世纪末将出现甲醇短缺。甲醇需要量将每年递增8%, 估计到1990年世界甲醇产量将达到2500万吨, 装置开工率从1984年的74%提高到87%以上。

二、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, 形成了500~600kt/a的生产能力, 其中30多套是合成氨联产甲醇装置, 生产能力约210~220kt/a; 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, 具体历年增长情况如表1-4。

表 1-4 国内1975~1987年甲醇产量

年 份	产量, kt	增长率, %	年 份	产量, kt	增长率, %
1975	137.0	100.0	1982	385.9	281.7
1976	152.4	111.2	1983	431.0	314.6
1977	177.0	129.2	1984	439.5	320.8
1978	211.9	154.6	1985	443.1	323.4
1979	247.8	180.9	1986	450.0	328.5
1980	298.0	217.5	1987	512.0	373.7
1981	346.6	253.0			

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如表1-5。

表 1-5 国内甲醇各种原料和工艺的生产能力(kt)

工艺	联产甲醇	单产甲醇	合计
煤焦	168	25	193
油	10	345	355
气	—	95	95
合计	178	466	643

从表上可以看出,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%;这些装置都在中、小型合成氨厂里。国内几个重点甲醇装置情况,如表1-6。

国内甲醇工业已积累了多年的生产经验,特别是联产甲醇生产的甲醇质量,都能达到国

表 1-6 国内几个重点甲醇装置情况

企业名称	生产工艺	原料	装置能力,kt	装置设计
吉林化肥厂	单产甲醇	重油	60	苏联
太原化肥厂	单产甲醇	焦炭	25	苏联
兰州化肥厂	单产甲醇	重油	55	苏联
南化氮肥厂	单醇/联醇	重油/白煤	50/10	中国
衢州化工厂	联产甲醇	白煤	20	中国
淮南化肥厂	联产甲醇	焦炭	50	中国
北京化工实验厂	联产甲醇	焦炭	50	中国
吴泾化工厂	单醇/联醇	轻油/焦炭	80/20	中国
鄂西化工厂	联产甲醇	重油	10	中国
资江氮肥厂	联产甲醇	白煤	10	中国
四川维尼纶厂	单产甲醇	乙炔尾气	95	英国
齐鲁化工总厂	单产甲醇	渣油	100	西德

家标准,并有部分产品出口国外。1987年重点甲醇装置的甲醇质量,按国家标准GB338-85分析方法测定情况如表1-7。

第二节 国内外甲醇生产技术发展概况

一、国内甲醇生产技术

国内甲醇生产起步较晚,但生产规模和生产技术逐年扩大和提高。

建国以来,从苏联、英国、西德等引进甲醇生产技术和装置,特别是引进英国帝国化学工业公司(I.C.I)和西德(Lurgi)低压合成甲醇工艺,并已有几十年的生产操作经验和科学试验成就,使国内甲醇的生产技术达到国际水平。生产甲醇的原料,从煤焦发展到天然气、石油和工业尾气;合成工艺也从高压合成发展到中、低压合成技术;甲醇精馏技术同时掌握了二塔精制和三塔精制流程。特别值得提出的是1966年组织合成氨联产甲醇的攻关试验,使联醇生产与合成氨联产碳酸氢铵、合成氨联产纯碱、合成氨联产尿素流程并驾齐驱,为国内化学工业的发展作出了贡献。

在甲醇生产中,针对增加产量和提高技术中存在的问题,开展了技术改造和技术革新工

表 1-7 1987年重点甲醇装置的甲醇质量状况

[illegible]

作，依靠技术进步来提高产量和质量，降低消耗，增加经济效益。

1. 提高原料气的质量

如南京化学工业公司氮肥厂(以下简称南化氮肥厂)以重油裂解制造甲醇原料气、年产5万吨的甲醇装置，改进脱硫、调整交换气中一氧化碳含量，使原料气质量提高。采用加氢转化，使煤气中有机硫(噻吩除外)99%以上转化为无机硫，使变换气中有机硫(COS)达到 $0.08\sim 0.09\text{mg}/\text{m}^3$ ，已接近平衡值($0.078\text{mg}/\text{m}^3$)。变换气中的无机硫由变换前 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 上升到 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 。气体经A、D、A溶液●和氧化锌脱硫，保证气体中总硫含量在 0.5p.p.m 以下，满足铜基甲醇催化剂的要求。为调节变换气中一氧化碳含量，控制水煤气的温度、空速和低水气比的条件，将水煤气全部通过变换炉上段催化剂，并将上段催化剂出来的部分气体，经小副线送入变换炉出口的主管道，以满足合成气较佳气体组分的要求，如图1-1。

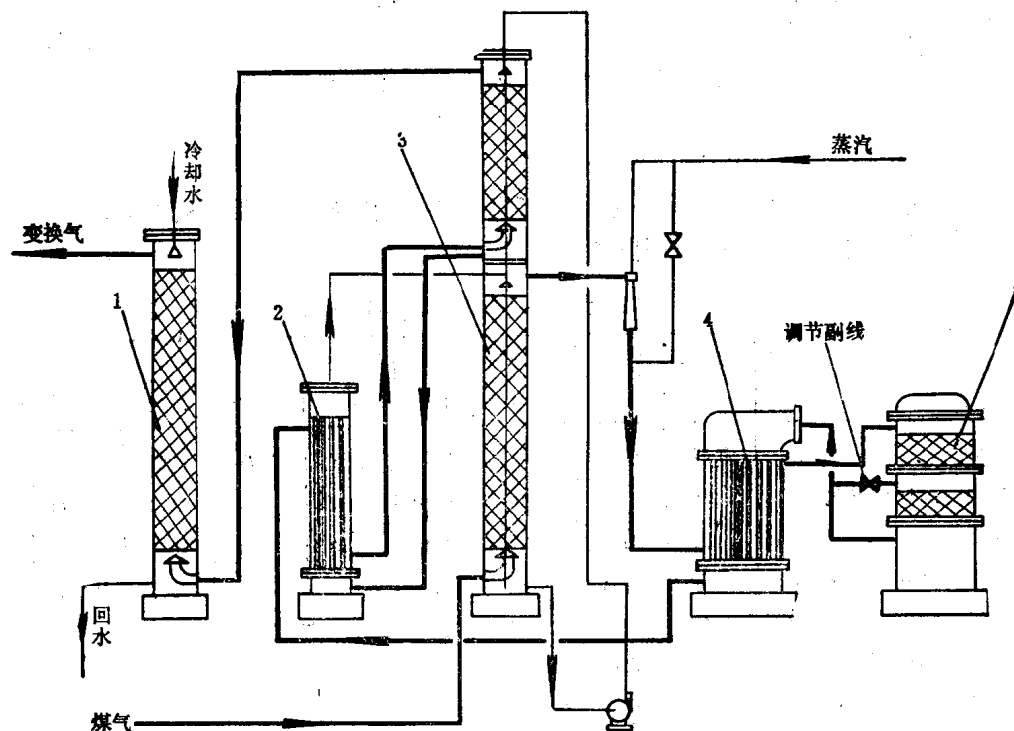


图 1-1 一段变换调节变换气中一氧化碳

1—冷却塔；2—水加热器；3—热水饱和塔；4—热交换器；5—变换炉

2. 提高甲醇转化率，采用高活性催化剂

国内最早使用的甲醇合成催化剂是锌铬型，不仅要求合成压力高和反应温度高，而且活性差、副反应多，消耗高。近年来，兰州、吉林等化肥厂为了提高转化率，降低消耗、提高产品质量，强化了原料气的净化，使总硫含量降低到 0.5p.p.m 以下，这样就可以在生产中采用铜基催化剂，同时提高了企业的经济效益。

3. 适应合成氨生产条件，改进甲醇生产工艺，增加产量

● 以蒽醌二碳酸钠和偏钒酸钠为主配制的脱硫溶液，简称A、D、A溶液。

在有合成氨生产任务的条件下,大型联醇生产装置采用低压低温高活性催化剂,并改进高压高氢还原方法,提高催化剂活性和甲醇产量。自采用联醇生产工艺后,用于合成氨生产的压缩机,特别是当醇氨比大的情况下,送入六段压缩机气缸的气量比传统情况要减少30~40%,使五段气缸压力只能维持 $11.5 \times 10^6 \text{Pa}$ 左右,不利于甲醇合成反应。为了保持合成甲醇所需的压力,增设六回六●管道,可使合成压力提高到 $13 \times 10^6 \text{Pa}$,甲醇产量可增加15%左右。

根据利用二氧化碳与氢合成甲醇的热效应比一氧化碳与氢合成甲醇热效应低的特点,南化氮肥厂、吉林化肥厂采用调节原料气中二氧化碳含量的办法,来调节甲醇合成塔的热负荷,提高甲醇产量。

4. 分析联醇杂质,提高成品质量

为了提高产品质量,探索甲醇生产的最佳工艺条件,上海市吴泾化工厂加强生产过程产品的检测,还收集国内主要甲醇生产厂中不同合成催化剂、不同工艺条件下的粗甲醇进行分析,基本搞清了粗甲醇中杂质组分对精醇质量的影响,指导优选合成工艺条件和粗醇精馏操作。

5. 多种合成塔内件结构

甲醇合成塔内件多以氨合成塔内件为基础的,都是轴向冷管单层催化剂床,下装列管式换热器。列举几种主要内件型式如表1-8。

表 1-8 甲醇合成塔内件的类型和技术数据

项 目	并流三套管		单管并流U型管		单管并流	单管逆流		冷激三套管	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	
合成流程	联醇	单醇	联醇	单醇	单醇	单醇	单醇	联	醇
冷管比表面, m^2/m^3 催化剂	25	30	21	15.64	21	23	22.7	20.63	10.22
纯热层高度, m	1.1	0.6	0.5	1.8	1.2	0.8	0.0		
换热器比表面, m^2/m^3 催化剂	126	105	95	73.3	40	90	78.1	86.55	82.95

6. 认真处理甲醇污水,消除环境污染

甲醇污水主要是甲醇精馏塔底排放的含醇废水。

山西省太原化肥厂与山西生物研究所协作,从土壤中筛出菌种,以醇类为碳源营养,在处理池里处理甲醇排出液。当残液含醇类 $0.13 \sim 6.7 \text{g/l}$ 时,经处理,出口排水中醇类含量为 5mg/l (排放标准为 20mg/l),生物耗氧量降为 $32 \sim 86 \text{mg/l}$ (排放标准为 60mg/l)。处理费用低廉,每处理一立方米残液,并可得到作为饲料的“菌体蛋白” 1.5kg 。

河北化工学院采用厌气消化法处理排出液,利用厌气性微生物分解含氧有机物,经24小时的消化处理,醇类去除率一般为98%以上。每立方米消化池处理 $2 \sim 3 \text{kg}$ 有机物,还可产 $2.0 \sim 2.5 \text{m}^3$ 沼气。

二、国外甲醇生产技术

国外甲醇生产技术的发展很快,有代表性的工艺技术如表1-9。

近年来国外甲醇生产技术发展的趋向:

● 使气体由压缩机六段气缸出去,又回到六段进口,习惯称作六回六。

表 1-9 国外主要甲醇生产工艺

技术开发者	原料	工艺特点
卡萨里 (Armonia Casale) 拜格尔 (Badger) 托普索 (Halder Topsal) 托普索 I.C.I公司 I.C.I公司	任何原料 (CO+H ₂)合成气 天然气或石脑油 氢和二氧化碳 (CO+H ₂)合成气 天然气、石脑油、煤 重油、乙炔尾气	采用轴向-径向甲醇合成塔 低压合成 两步转化法① 合成、精馏 低压合成 铜基催化剂、冷激合成塔、管式转化炉,原燃料消耗,GJ/t 天然气: 30.57 煤:50.24 石油:35.59 低压沸水型管式合成塔,副产高压蒸汽
鲁奇 波立麦克斯-切柯 (Polimex Cekop) 斯拿姆 (Snam Progetti) 凡尔凯 (Valcan)	天然气、石脑油、渣油煤 天然气、石脑油 天然气、油、煤	低、中压合成甲醇、高级醇 高压法

① 在常规的一段转化炉后面,安装一台氧吹自热式转化炉,转化炉压力为3.5Mpa, H₂O/C=2.0、催化剂MK-101,能耗比传统流程低2.1GJ/t。

1. 原料气转向采用天然气、轻油、烃类加工尾气

50年代,甲醇生产所用的原料大多是煤、焦炭或焦炉气,到60年代,大部分生产甲醇的原料采用天然气、轻油和烃类加工副产气。从甲醇生产的实际情况核算,采用天然气为原料要比采用固体原料的成本可降低50%以上;采用烃类加工副产气,如乙炔尾气则经济效果更为显著。采用不同原料生产甲醇的技术经济比较如表1-10。

表 1-10 不同原料生产甲醇的技术经济比较

项目	褐 煤	焦 炭	重 油	焦 炉 气	天 然 气	副产气(乙炔尾气)
投资,%	230	220	150	107~130	100	53
热效率,%	46.7	48.9	55.1		62	
成本,%	200			160	100	80
方 法	高温温克尔	部分氧化	部分氧化		蒸汽转化	
公 司	莱茵褐煤公司 (Rhein Chemie AG.)	德士古开发公司 (Texaco Inc.)	德士古开发公司		费里德里希-伍德 (Fittig-Uhde)	

目前国际上,生产甲醇的原料以天然气为主,约占70%;重油、渣油占15%,石脑油占5%,煤只占2%。美国、英国等工业发达国家生产甲醇的原料如表1-11所列。

表 1-11 四个工业发达国家甲醇原料的比例(%)

国家	天然气	重 油	石脑油	国家	天然气	重油	石脑油
美国	87	13		法国	81	19	
英国	100			西德	19	68	13

2. 生产装置大型化

由于冶金工业和设备制造业的发展,使得甲醇生产装置大型化有了技术和物质基础。如关键设备原料气压缩机,由于打气量大,就可以采用离心式压缩机来代替往复式压缩机,使