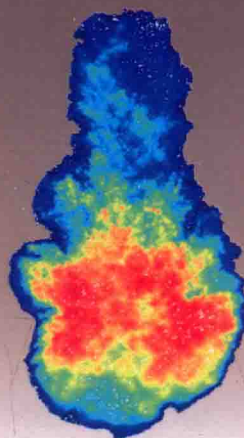


国家高新技术研究发展计划（科技部863）课题资助出版
国家自然科学基金课题资助出版

柴油/甲醇二元燃料 燃烧理论与实践

Theory and Practice of Diesel/Methanol
Dual-fuel Combustion

姚春德 著



国家高新技术发展计划(科技部 863)课题资助出版
国家自然科学基金课题资助出版

柴油/甲醇二元燃料 燃烧理论与实践

**Theory and Practice of Diesel/Methanol
Dual-fuel Combustion**

姚春德 著



 **天津大学出版社**
TIANJIN UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书详细介绍了在压燃式发动机上应用甲醇替代柴油的方法。通过对甲醇混合气形成、甲醇混合气由柴油引燃的着火和燃烧特性、两种燃料燃烧时的相互作用等机理方面内容的详细介绍,全面阐述了柴油/甲醇二元燃料实现高效清洁燃烧的相关理论。在二元燃料燃烧理论的指导下,提出了起动用柴油、暖机后改用柴油引燃甲醇混合气的柴油/甲醇组合燃烧的方法。同时,详细介绍了满足动力装置随工况瞬态变化的二元燃料的控制方法及其实现方式,给出了在载重车和其他动力装置中柴油/甲醇组合燃烧的多个应用实例。另外,对柴油/甲醇二元燃料燃烧的排放物生成特性、机理及其控制方法也做了详细的介绍,提出了不采用尿素还原从而实现氮氧化物和微粒排放同时减少的技术路线。本书对柴油/乙醇二元燃料燃烧有所涉及,由于乙醇的特性与甲醇相近,柴油/乙醇二元燃料燃烧可以比照柴油/甲醇二元燃料燃烧的相关结论。本书可供从事内燃机替代燃料研究的研究生、动力和内燃机专业的学生以及相关管理人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

柴油/甲醇二元燃料燃烧理论与实践/姚春德著.

—天津:天津大学出版社,2015.8

国家高新技术发展计划(科技部863)课题资助出版

国家自然科学基金课题资助出版

ISBN 978-7-5618-5416-7

I. ①柴… II. ①姚… III. ①柴油-燃料-燃烧理论-研究②甲醇-醇类燃料-燃烧理论-研究 IV.

①TK42

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第212027号

出版发行 天津大学出版社

地 址 天津市卫津路92号天津大学内(邮编:300072)

电 话 发行部:022-27403647

网 址 publish.tju.edu.cn

印 刷 廊坊市海涛印刷有限公司

经 销 全国各地新华书店

开 本 185mm×260mm

印 张 23

字 数 580千

版 次 2015年9月第1版

印 次 2015年9月第1次

定 价 68.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,烦请向我社发行部门联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

随着我国经济的发展和石油的需求日益加大,受国内资源的限制,石油的对外依存度逐年增大,给国家能源安全带来了极大的压力。作为石油需求量最大的内燃机产业,每年消耗的石油占全国总消耗量的60%以上,因此寻求合适的内燃机石油替代燃料是我国能源利用方面的一项重要任务。

自20世纪70年代世界上发生第一次石油危机以来,全球都普遍开展了石油替代燃料方面的研究,天津大学是国内较早开展甲醇替代石油燃料研究的单位之一。本人有幸在1982年初作为天津大学内燃机专业的研究生接触到以甲醇替代柴油的研究工作。当时采用的方法是用汽油机用的化油器吸入甲醇形成混合气,然后在缸内由柴油引燃。这种方法在试验中成功地解决了甲醇与柴油两种互不相溶燃料在不借助添加剂的情况下一起燃烧的难题。采用该方法后,发动机正常工作时不仅实现了甲醇对柴油的大幅度替代,而且丝毫不影响其动力性。限于当时的技术水平,当发动机实施柴油/甲醇二元燃料燃烧时,机械控制的化油器无法适时调整甲醇的吸入量以使之与对应的柴油喷射量相配合,在内燃机动力装置上无法满足实际应用的需求。另外,当时全球的甲醇和石油价格倒挂,致使该项工作没有进一步开展。然而,用甲醇在进气过程中形成混合气,并由柴油在缸内引燃的二元燃料燃烧方式优异的工作特点,给我留下了深刻的印象。

进入新世纪以后,世界的能源形势发生了很大的变化,石油价格较之20世纪80年代上涨了四倍多。反观甲醇,在先进技术带动下,同一时期的价格变化幅度却比较小,特别是我国拥有丰富的煤炭、焦炉气等甲醇生产原料,使其价格相对石油已经具有较大的优势。因此,用甲醇替代石油,特别是替代柴油有了很强的社会需求。另外,进入21世纪以后,内燃机的尾气排放治理已进入法规管理范畴,对于柴油机而言,氮氧化物(NO_x)和微粒(PM)是一对此消彼长的排放物,这已成为制约其发展的重大障碍。因此,在接触了甲醇替代柴油研究工作20年之后,从2002年开始由本人带领课题组人员重新开启了甲醇替代柴油的研究工作,探讨在用甲醇替代柴油的同时,利用其自身具有的高汽化潜热和含氧特性以降低柴油机排放这样一个重要的命题。

历经十余年的研究工作,除进一步开展在发动机台架上全面研究柴油/甲醇二元燃料燃烧和排放特性外,更从柴油在甲醇混合气中着火和燃烧的机理,柴油/甲醇二元燃料的控制方法,排放物形成机理及其控制方法等方面全面地开展了研究,主要完成了以下工作。

- ①提出了柴油/甲醇二元燃料着火和燃烧的理论。根据在定容燃烧弹和发动机试验台架等装置中观察到的甲醇混合气会推迟柴油着火的现象,提出了柴油在甲醇热氛围中着火的化学反应途径,构建了着火的数学模型,揭示了柴油在甲醇混合气中着火时刻被推迟的机理。
- ②阐明了柴油与甲醇共燃时可以同时降低 NO_x 和PM的机理。利用同步辐射装置,详细观察了甲醇和正庚烷一起燃烧时中间产物的变化规律,明确了柴油和甲醇共燃时各自燃烧反

应的途径,揭示了甲醇降低 PM 排放的机理。③详细研究了柴油/甲醇二元燃料燃烧的特性。发现了这种二元燃料燃烧存在最佳经济运行、熄火、爆震等区域,并确定了相应的边界。提出了碳元素追踪法,建立了二元燃料共燃时各自放热特性的数学模型,为深入了解二元燃料燃烧提供了强有力的手段。④详细了解了柴油/甲醇二元燃料燃烧的废气排放特性,并提出了相应的控制方法。发现了柴油/甲醇二元燃料燃烧可以同时降低 NO_x 和 PM 排放量,但是未燃碳氢化合物(HC)和一氧化碳(CO)的排放量会有所增高的现象。提出了在发动机排气管上加装氧化催化转化器(DOC)消除排气中 HC 和 CO 的方法。实现了在不借助于其他措施的情况下采用柴油/甲醇二元燃料燃烧,达到国IV排放标准的技术路线。并提出了加装微粒催化转化器(POC)并结合废气再循环装置(EGR),以实现满足更严格排放法规要求的技术方法。此外,对甲醇和柴油燃烧排气中的醛类的排放特性也做了详细的研究,提出了醛类浓度的精确测量方法及其控制方法,最终实现醛类排放不高于纯柴油甚至低于纯柴油的目标。⑤全面研究了甲醇的喷雾及其混合气形成规律。提出了与现有发动机制造体系相兼容的甲醇混合气形成方式。⑥全面研究了柴油/甲醇二元燃料发动机的燃烧特性。针对发动机实际运行状态要求,在试验台架上仔细研究了甲醇和柴油两种燃料相互匹配的关系,建立了二元燃料发动机的标定方法以及一套行之有效的控制策略。根据甲醇燃料的特性,提出了起动用柴油、暖机后再用二元燃料的柴油/甲醇组合燃烧技术,成功解决了甲醇作燃料的冷起动难的技术障碍。⑦建立了台架研究和整车道路运行标定相耦合的方法。在完全不改动发动机结构的前提下,实现了将试验台架获得的发动机运行数据和整车运行控制进行耦合,为新车应用和在用车改装柴油/甲醇二元燃料模式提供了简便易行的方式。

经过十余年的努力,在定容燃烧弹、同步辐射燃烧站、发动机台架等试验装置以及柴油/甲醇二元燃料燃烧模型建立及其计算的基础上,由数十名研究生分别对采用机械式高压油泵、电控单体泵和高压共轨式燃油喷射系统的自然吸气、增压以及增压中冷式发动机开展试验研究,并前后在超过 30 台车辆的整车上进行道路试验,试验里程超过百万公里,对于柴油/甲醇二元燃料燃烧、发动机性能、排放物控制以及实际应用及其引燃甲醇混合气的着火和燃烧有了较为全面的认识。实现了在整车上平均可以替代 30% 以上的柴油,替换等体积柴油的甲醇量为 1.5 个单位(仅达其理论值的 70% 左右),总体燃料效率提高 10% 以上;二氧化碳减排达 7%;整车的起动性和动力性与纯柴油机相同,加速性优于纯柴油机;不需要喷射尿素等后处理技术协助,排放满足国IV标准,为甲醇成功替代柴油并实现高效清洁燃烧提供了切实可行的技术路线。在本项研究工作中,课题组全体成员付出了辛勤的劳动,其中李云强、段峰、刘希波、阳向兰、王全刚在发动机性能和燃烧特性研究方面,许汉君、徐广兰、贾丽冬、魏立江等在甲醇混合气形成及其着火和燃烧过程研究方面,王银山、黄钰、杨建军、陈绪平、刘军恒在两种燃料的瞬态过程控制方面,程传辉、项春艳、彭红梅、刘义亭、李帅、耿鹏在排放检测及其控制方面,夏琦、刘军恒、姚安仁、魏立江和王全刚在台架和整车标定以及控制策略方面都做出了重要的贡献,是他们的辛勤劳动和创造性的工作为本书打下了主要工作基础。

在本书的编写过程中,魏立江、刘军恒、耿鹏、王全刚、银增辉、臧儒振、陈志方、潘望、韩国鹏、王建云等做了大量工作,特别是王全刚、银增辉在书稿的编辑方面花费了大量的时间和精力,他们的辛勤工作为完成本书的撰写做出了重要贡献。

在进行本项研究期间,得到国家自然科学基金委(课题编号:50756064)、国家科技部高新技术项目(863)(课题编号:2012AA111719)的资助和支持,多个柴油机和整车生产企业以及柴油车的应用单位给予了配合和支持;研究工作中还得到了国家同步辐射实验室齐飞教授课题组给予的支持和协助。此外,本书的出版还得到了天津大学研究生院“研究生创新人才培养”项目资助。以上这些支持和协助是完成本项工作的关键和重要保障。

本研究开展至今,已历经十余年时间,其间得到的帮助以及为此付出努力的人员和单位还有许多,因篇幅有限不再一一枚举。作者在此一并向他们表示衷心的感谢。

著者于天津大学
2015年1月

目 录

第1章 绪论	(1)
1.1 概述	(1)
1.2 甲醇的物性	(3)
1.3 甲醇的生产及产能	(12)
1.4 甲醇类燃料的应用	(21)
1.5 本章小结	(28)
1.6 参考文献	(28)
第2章 甲醇在压燃式发动机上的应用	(30)
2.1 乳化法	(30)
2.2 助燃法	(34)
2.3 直接压燃法	(36)
2.4 柴油引燃法	(38)
2.5 二元燃料法	(39)
2.6 本章小结	(43)
2.7 参考文献	(43)
第3章 甲醇喷雾及柴油在甲醇氛围内的着火特性	(46)
3.1 甲醇的理化特性	(46)
3.2 甲醇的雾化	(48)
3.3 二元燃料发动机甲醇混合气的形成	(60)
3.4 柴油在甲醇氛围内的着火特性	(63)
3.5 本章小结	(71)
3.6 参考文献	(72)
第4章 柴油/甲醇二元燃料着火和燃烧理论	(73)
4.1 甲醇对柴油低温氧化行为的影响	(73)
4.2 甲醇对柴油高温氧化行为的影响	(83)
4.3 柴油/甲醇自燃与燃烧骨架机理	(115)
4.4 本章小结	(126)
4.5 参考文献	(127)
第5章 基于 RANS 的柴油/甲醇二元燃料缸内数值模拟	(131)
5.1 可用于二元燃料燃烧的模型发展概述	(131)
5.2 RANS 数值计算方法	(137)
5.3 模拟结果与试验对比	(151)

5.4	RANS 与 LES 模型柴油/甲醇燃烧模拟对比研究	(158)
5.5	本章小结	(171)
5.6	参考文献	(172)
第6章	柴油/甲醇二元燃料燃烧特性	(174)
6.1	柴油/甲醇二元燃料燃烧基本特征	(174)
6.2	柴油/甲醇二元燃料发动机性能	(182)
6.3	边界条件对发动机性能和燃烧的影响	(189)
6.4	柴油/甲醇二元燃料燃烧边界	(200)
6.5	DMDF 燃烧方式与其他燃用醇类燃烧方式对比	(204)
6.6	本章小结	(211)
6.7	参考文献	(212)
第7章	柴油/甲醇二元燃料燃烧排放物及其控制	(214)
7.1	柴油/甲醇二元燃料燃烧发动机气体排放物	(214)
7.2	颗粒物排放	(227)
7.3	甲醛排放检测方法	(233)
7.4	柴油/甲醇二元燃料燃烧的后处理技术	(250)
7.5	柴油/甲醇二元燃料后处理技术在重载发动机上的应用	(258)
7.6	本章小结	(263)
7.7	参考文献	(264)
第8章	柴油/甲醇二元燃料燃烧的控制方法	(266)
8.1	硬件资源	(266)
8.2	柴油/甲醇二元燃料燃烧控制策略	(278)
8.3	ECU 控制软件	(286)
8.4	控制 MAP 的标定	(295)
8.5	本章小结	(306)
8.6	参考文献	(306)
第9章	柴油/甲醇二元燃料燃烧技术的应用	(308)
9.1	柴油/甲醇二元燃料车辆的改装	(308)
9.2	柴油/甲醇二元燃料车辆的道路试验	(317)
9.3	柴油/甲醇二元燃料在机车发动机上的应用	(338)
9.4	柴油/甲醇二元燃料燃烧技术在工程机械发动机上的应用	(345)
9.5	柴油/甲醇二元燃料燃烧在柴油发电机组上的应用	(354)
9.6	本章小结	(357)
9.7	参考文献	(358)
	后记	(359)

第1章 绪论

1.1 概述

石油、煤炭和天然气是当今社会的主要化石能源,人们日常生活中使用的从汽油、柴油到各种石化、化学产品,包括合成材料、塑料和药品都是由它们制备而来的。但是自从18世纪60年代第一次工业革命以来,随着人类社会的迅速发展和人口的快速增长,这些在地球上经过亿万年演变而积累的石油化石能源被人类消耗得日渐枯竭。虽然近些年来不断勘探出一些新的石油、天然气和煤炭资源,但是在人类极其巨大的消耗量面前,它们仍然是很有限的,距离它们完全枯竭已然是为时不远。由于石油、天然气储量的日益减少,市场的供需矛盾日趋凸显,各国对它们的争夺也越来越严重,其严重程度和引起的连锁反应是超乎想象的。伴随石油能源危机而来的粮食危机、金融危机随时都有可能发生,甚至可能引起政治和军事危机。在不得不依赖石油、煤炭和天然气等化石能源的条件下,一些包括中国在内的石油化石能源相对匮乏的国家,时刻在为国家的能源安全感到忧虑。

我国化石能源探明储量如表1-1所示,可见我国的化石能源相当匮乏,其中只有煤炭探明储量占世界总量百分比超过了10%,石油和天然气均只占2%以下。2012年我国石油探明储量为173亿桶,约为24亿吨,占世界总量的1.04%。1993年我国成为石油净进口国,多年来我国石油年产量基本稳定在约2亿吨的水平上,随着石油消耗量的不断增加,以进口石油满足国内市场需要已成定局,石油进口对外依存度还会进一步增大。图1-1所示是2002—2013年我国石油对外依存度示意图,2013年已经达到58.1%,预计2015年会达到60%。石油对外依存度持续增长,大量的石油进口给国家能源安全带来了巨大的压力,首先是海上能源运输的安全问题,其次是能否安全运行跨境油气管道供应能源,最后是国际能源市场价格的不断波动,这些无疑会增加保障国内能源供应的难度。更为严重的是,如果按照目前每年1.8亿吨的石油开采速度,在没有新的油资源被发现的情况下,那么13年后采油就将十分困难了。我国石油能源储备规模较小,应急能力相对较弱,能源安全形势非常严峻。

国内外普遍认为,未来15年,中国的能源安全将是一个大问题,它有可能威胁到国家的经济安全、社会稳定和国防安全。因此,外国一些国家对于中国的能源问题不仅议论纷纷,而且已经在采取一些行动。中国政府对能源问题也给予了高度重视,如表1-1所示,我国的煤炭资源较石油和天然气资源相对丰富,因此为应对能源压力,中国政府提出了“节约优先,立足国内,煤为基础,多元发展”的十六字方针。一方面对化石能源的利用追求多元化、高效化和清洁化,通过资源的合理配置、降低能耗等措施积极地节约宝贵资源,即“节流”;另一方面积极发展核能、风能、水能、地热等其他形式的新能源,形成化石燃料和可再生能

源、新能源并存的能源结构,即“开源”。从开源和节流两个方面同时入手应对我国目前严峻的能源形势,在后石油时代将会是一条必由之路。

表 1-1 我国化石能源探明储量

	1992 年底		2002 年底		2012 年底	
	探明储量	占世界总量 百分比/%	探明储量	占世界总量 百分比/%	探明储量	占世界总量 百分比/%
石油	150 亿桶	1.46	155 亿桶	1.17	173 亿桶	1.04
天然气	1.4 万亿立方米	1.19	1.3 万亿立方米	0.84	3.1 万亿立方米	1.66
煤炭	—	—	1 145 亿吨	11.6	1 145 亿吨	13.30

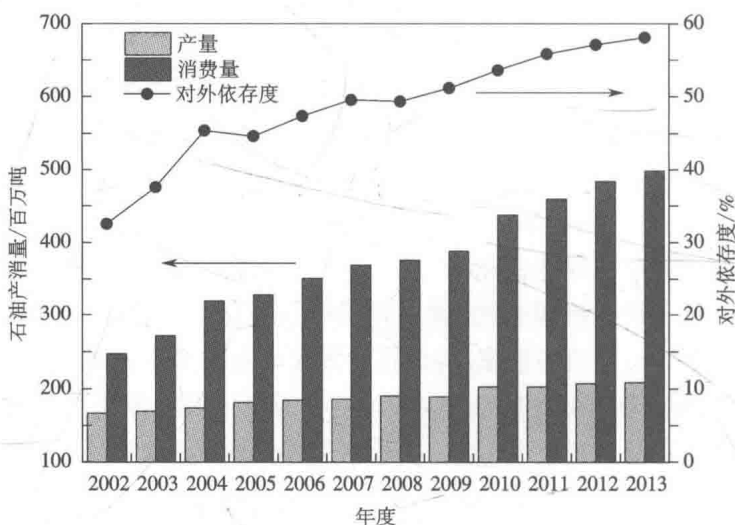


图 1-1 2002—2013 年我国石油对外依存度示意图

我国内燃机产业是汽车、工程机械、农业以及国防装备的主要动力,也是消耗石油的主体产业,作为世界内燃机制造大国,2012 年我国内燃机工业总产值逾 3 700 亿元,内燃机产量逾 7 700 万台,总功率逾 14.5 亿千瓦,超过国内发电 10 亿千瓦的总装机容量,内燃机的能源消耗量之大可见一斑。2012 年,我国内燃机产品消耗商品汽油 0.77 亿吨,消耗商品柴油 1.67 亿吨,消耗燃料油 0.33 亿吨,另外还有润滑油等,总量超过全年消耗石油总量的 60%。2012 年,我国进口石油总量 2.56 亿吨,占全国年消耗量的 55.8%。换言之,内燃机消耗了全部的进口石油。我国已经成为世界上最大的内燃机生产国,内燃机的保有量每年都在快速增长。因此,为了缓解石油的紧缺局面,“节流”很重要的一个方面就是要节约内燃机的能源消耗量。

为了降低内燃机每年消耗的石油量,降耗和替代显得尤为重要。由于我国内燃机关键部件技术底子薄、基础差,核心技术缺失,制约了内燃机节能减排水平和效果的迅速提高,造成我国内燃机产品的燃油消耗率比国外先进水平高 20% 左右,例如非道路用柴油机燃油消耗率、汽油机乘用车每百公里平均油耗均存在较大差距。为此,2013 年 2 月国务院办公厅发布了《关于加强内燃机工业节能减排的意见》(以下简称《意见》),其中就对乘用车用

发动机、轻微型车用柴油机、中重型商用车用柴油机、非道路移动机械用柴油机、船用柴油机、通用小型汽油机及摩托车用汽油机等十一个重点领域的节能减排技术路线指明了发展方向,并提出了压燃式内燃机高压燃油喷射系统、点燃式内燃机缸内直喷燃油系统、内燃机高效增压系统应用等六大重点示范工程。由此可见,国家对内燃机产业节能减排的关注和重视,也从另一个侧面反映了内燃机产业给我国能源带来的巨大压力。

《意见》中将替代燃料内燃机产品研发作为一个独立的重点领域,将替代燃料内燃机应用作为一个重点示范工程,显示出了替代燃料在未来我国内燃机工业发展中将会是一个重要方向,替代燃料在减缓我国对进口石油依赖的问题上将会发挥巨大的作用。我国最有应用前景的替代燃料包括天然气、生物柴油以及甲醇。我国希望通过替代燃料内燃机应用重点示范工程,开展天然气单一燃料及天然气/柴油二元燃料燃烧技术在车船用发动机上的推广应用,汽油/甲醇二元燃料燃烧技术在乘用车用汽油机上的应用,柴油/甲醇二元燃料燃烧技术在载重车、船舶、机车、固定柴油发电机组用重型柴油机上的应用,以扩大替代燃料内燃机的应用范围。到2015年通过推广应用天然气单一燃料、二元燃料及生物柴油内燃机,实现替代商品燃油1000万吨;通过推广应用甲醇类燃料内燃机,实现替代商品燃油500万吨。

本书的主题就是围绕我国几种最有应用前景的替代燃料之一——甲醇在柴油机上的应用加以展开的。虽然甲醇作为车用燃料已经有超过40年的历史,但是大多数人对甲醇的了解并不充分。因此,本章接下来的几节从甲醇的物性、甲醇的生产及产能和甲醇类燃料的应用方面展开详细的介绍,以期读者能够正确地认识甲醇,进而更好地利用甲醇。

1.2 甲醇的物性

甲醇,也叫甲基醇或者木醇,是一种无色、透明、略带酒精气味且具有水溶性的液体。1661年,由英国著名化学家罗伯特·波义耳(Robert Boyle)首先分离获得,由于当时是通过蒸馏木屑得到的,所以被称为“盒子的精髓”。直到1834年,法国化学家杜马(Jean-Baptiste Dumas)和皮里哥(Eugene Peligot)才描述了其化学组成为 CH_3OH 。甲醇分子只含有一个碳原子,是最简单的醇类。

1.2.1 甲醇的一般物理性质

甲醇的分子式为 CH_3OH ,其相对分子质量为32.04,常温常压下为易流动、易挥发的可燃液体,密度比水小。甲醇可以与水、乙醇、乙醚、苯、酮、卤代烃和许多其他有机溶剂混溶,但不能与脂肪烃类化合物互溶。甲醇易于吸收水蒸气、二氧化碳和其他某些物质,因此只有用特殊的方法才能制得完全无水的甲醇。同样,也难以从甲醇中清除有机杂质,工业生产出的精甲醇都含有一定量的有机杂质,产品甲醇含有有机杂质0.01%以下。甲醇蒸气和空气混合能形成爆炸性混合物,爆炸极限的体积分数为6.0%~36.5%。甲醇的一般物理性质如表1-2所示。我国现行的甲醇国家标准为《工业用甲醇》(GB 338—2011),其技术要求见表1-3。

表 1-2 甲醇的一般物理性质

性质/单位	数据	性质/单位	数据	
化学组成/%	碳	37.5	闪点(闭口)/℃	12
	氢	12.5	蒸气压(20℃)/Pa	1.2879×10^4
	氧	50	汽化潜热(64.7℃)/(kJ/mol)	35.295
密度(20℃)/(g/mL)	0.791	熔融热/(kJ/mol)	3.169	
熔点/℃	-97.8	液体比热容(20~25℃)/[J/(g·K)]	2.51~2.53	
沸点/℃	64.5~64.7	高热值/(kJ/mol)	726.571	
自燃点/℃	450	低热值/(kJ/mol)	629.906	
		黏度(20℃)/(Pa·s)	5.945×10^{-4}	
		表面张力(20℃)/(N/cm)	22.55×10^{-5}	

表 1-3 甲醇国家标准的技术要求^[1]

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	0.791~0.793	
沸程*(0℃, 101.3 kPa)/℃	≤	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, w/%	≤	0.10	0.15	0.20
酸(以 HCOOH 计), w/%	≤	0.001 5	0.003 0	0.005 0
或碱(以 NH ₃ 计), w/%	≤	0.000 2	0.000 8	0.001 5
羰基化合物(以 HCHO 计), w/%	≤	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣, w/%	≤	0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验, Hazen 单位(铂-钴色号)	≤	50		—
乙醇, w/%	≤	供需双方协商		—

* 包括 64.6℃ ± 0.1℃。

甲醇与水可以任意比例互溶, 甲醇水溶液的性质是甲醇的重要物理性质, 在甲醇应用、精制以及环境保护等方面具有重要的作用。甲醇水溶液的密度随着温度的降低而增加, 在同一温度下, 其密度几乎是随着甲醇浓度的增加而均匀地减小, 表 1-4 为甲醇水溶液的密度与甲醇质量分数、温度的对应关系。表 1-5 给出了甲醇水溶液的部分其他物理性质与甲醇质量分数的对应关系, 由表可以看出, 甲醇水溶液的黏度随着甲醇质量分数的增加先增大后减小, 而冰点呈现与黏度相反的变化趋势, 沸点、闪点和比热容则表现出随着甲醇质量分数的增加而单调减小的性质, 甲醇水溶液中甲醇质量分数越高则沸点和闪点越低, 纯甲醇闪点仅为 12℃, 应当特别注意安全防范。

表 1-4 甲醇水溶液的密度与甲醇质量分数、温度的对应关系

甲醇质量分数/%	密度/(g/cm ³)				
	0 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃	30 ℃
5	0.991 4	0.991 2	0.990 3	0.989 6	0.986 8
10	0.984 2	0.983 4	0.982 4	0.981 5	0.978 2
15	0.978 0	0.976 4	0.975 2	0.974 0	0.970 1
20	0.972 5	0.970 0	0.968 1	0.966 6	0.962 2
25	0.966 6	0.963 2	0.961 1	0.959 2	0.954 2
30	0.960 4	0.956 0	0.953 7	0.951 5	0.946 0
35	0.953 4	0.948 4	0.945 7	0.943 3	0.937 2
40	0.945 9	0.940 3	0.937 2	0.934 5	0.928 1
45	0.937 7	0.931 6	0.928 2	0.925 2	0.918 6
50	0.928 7	0.922 1	0.918 5	0.915 6	0.908 4
55	0.919 1	0.912 2	0.908 4	0.905 2	0.897 7
60	0.909 0	0.901 8	0.897 9	0.894 6	0.886 4
65	0.898 0	0.891 1	0.886 6	0.883 4	0.874 9
70	0.886 9	0.879 4	0.875 1	0.871 5	0.863 0
75	0.875 4	0.867 6	0.863 0	0.859 2	0.850 5
80	0.863 4	0.855 1	0.850 5	0.846 9	0.837 8
85	0.851 0	0.842 2	0.837 4	0.834 0	0.824 5
90	0.837 4	0.828 7	0.824 0	0.820 2	0.810 8
95	0.824 0	0.815 2	0.810 0	0.806 2	0.796 2
100	0.810 2	0.800 9	0.795 7	0.791 7	0.781 9

表 1-5 甲醇水溶液的部分其他物理性质与甲醇质量分数的对应关系^[2]

甲醇质量分数/%	黏度(25 ℃) /(mPa·s)	冰点/℃	沸点/℃	闪点(闭口) /℃	比热容(30 ℃) /[kJ/(kg·K)]
0	0.89	0	100	—	4.415
10	1.18	-5.7	91.8	54.4	4.250
20	1.41	-14.5	86.3	41.7	4.187
30	1.55	-25.9	82.2	34.4	4.078
40	1.58	-39.5	79.0	28.9	3.965
50	1.57	-54.3	76.4	24.4	3.718
60	1.40	-74.0	74.2	20.6	3.437
70	1.22	-104.5	72.0	17.2	3.199
80	1.01	-115.0	69.7	14.4	3.040
90	0.79	-113.0	67.2	11.7	2.784

续表

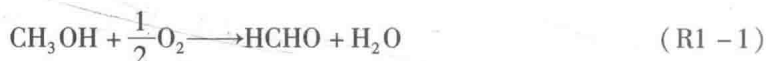
甲醇质量分数/%	黏度(25℃) /(mPa·s)	冰点/℃	沸点/℃	闪点(闭口) /℃	比热容(30℃) /[kJ/(kg·K)]
100	0.55	-97.0	64.6	12	2.621

1.2.2 甲醇的一般化学性质

甲醇虽然是最简单的饱和脂肪醇,但是却含有羟基(—OH)和甲基(—CH₃)两种官能团,可以进行氧化、羰基化、酯化、胺化、脱水等反应制造甲醛、醋酸、氯甲烷、甲胺、碳酸二甲酯等多种有机产品,是重要的有机化工原料,也是农药、医药的重要原料之一。

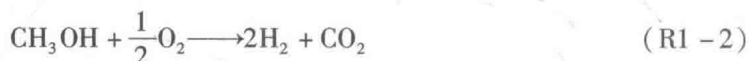
1. 甲醇氧化反应

甲醇在催化剂作用下可被空气氧化成甲醛,是重要的工业制备甲醛的方法,依据催化剂的不同,一般分为银法(浮石银和电解银)和铁法(铁钼氧化物)两种。

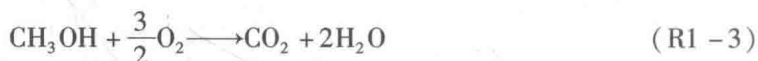


生成的甲醛气体用水吸收和提浓,即生产出甲醛溶液。甲醛化学性质非常活泼,经过加压、取代、还原和聚合等反应,可以制成20多种化学品。

甲醇在Cu-Zn/Al₂O₃催化剂作用下发生部分氧化:



甲醇完全燃烧时氧化生成CO₂和H₂O,释放大量的燃烧热:



2. 甲醇脱水反应

甲醇在高温和酸性催化剂如ZSM-5、γ-Al₂O₃作用下发生分子间脱水反应生成二甲醚:



3. 甲醇裂解反应

在铜催化剂条件下,甲醇可以裂解成CO和H₂:

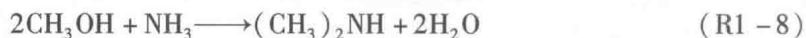


如果有水蒸气存在,会发生甲醇蒸气与水蒸气的重整反应:



4. 甲醇胺化反应

在压力5~20 MPa、温度370~420℃下,并有脱水催化剂存在时,甲醇与氨发生反应生成甲胺类化合物(一甲胺、二甲胺和三甲胺的混合物):

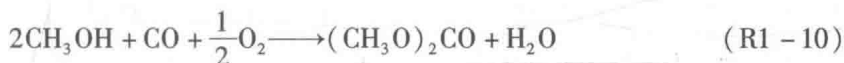




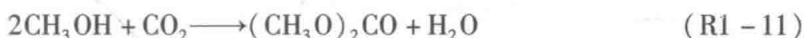
甲胺混合物经共沸、萃取、脱水、分离和蒸馏等操作分别得到纯净的一、二、三甲胺,并吸收成一定浓度的水溶液,甲胺主要用作有机磷农药的中间体。

5. 甲醇羰基化反应

在压力 3 MPa、温度 130 °C 下,以 CuCl 作为催化剂,甲醇和 CO、O₂ 发生氧化羰基化反应生成碳酸二甲酯:



在碱催化剂作用下,甲醇与 CO₂ 同样发生羰基化反应生成碳酸二甲酯:



碳酸二甲酯是非毒性、绿色的新型化工原料。碳酸二甲酯非常活泼,作为重要的有机中间体,可用作甲基化剂与羰基化剂,替代剧毒、致癌的硫酸二甲酯及光气,还可用于生产聚碳酸酯和异氰酸酯、合成新型润滑油等,在涂料、医药、电池等领域也有广泛的应用。此外,碳酸二甲酯还是良好的溶剂及清洗剂,作为汽油的添加剂,可提高辛烷值和燃烧效率,降低尾气污染。

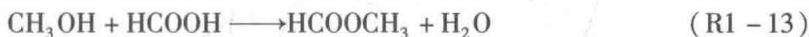
在压力 5 ~ 6 MPa、温度 80 ~ 100 °C 下,以甲醇钠作为催化剂,甲醇与 CO 发生羰基化反应生成甲酸甲酯:



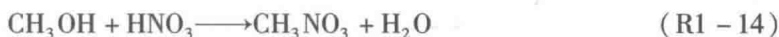
甲酸甲酯多应用于溶剂,如杀虫剂和甲酸、甲酰胺制备等。

6. 甲醇酯化反应

甲醇可以与多种酸发生酯化反应。反应时,甲醇分子中的甲基易被取代,在有强无机酸存在时反应加快,如甲酸与甲醇作用生成甲酸甲酯:



甲醇和硝酸作用生成硝酸甲酯:



7. 甲醇卤化反应

甲醇与氢卤酸反应得到甲基卤化物。如甲醇和氯化氢在 ZnO/ZrO₂ 催化剂作用下发生卤化反应生成一氯甲烷:



1.2.3 甲醇的毒性

毒性问题涉及接触者的人身安全,是人们非常关心的问题。甲醇的毒性与其代谢产物甲醛和甲酸的蓄积有关。以前认为毒性作用主要由甲醛引起,甲醛能抑制视网膜的氧化磷酸化过程,使视网膜内不能合成三磷酸腺苷,细胞发生变性,最后引起视神经萎缩。近来研究表明,甲醛会很快代谢成甲酸,急性中毒引起的代谢性酸中毒和眼部损害主要与甲酸含量相关。甲醇在体内抑制某些氧化酶系统,抑制糖的需氧分解,造成乳酸和其他有机酸积聚以及甲酸累积,从而引起酸中毒。一般认为,甲醇的毒性是由其本身及其代谢产物所致。

作为燃料,其毒性与汽油和柴油对人体及环境的毒性程度相当。由于汽油和柴油是燃料,人们对其毒性已广为知晓,并已习以为常,而甲醇是20世纪70年代才逐渐被用作燃料,再加上有人将甲醇兑制成假酒致人误饮而造成中毒事件的影响,人们才特别关心其毒性问题。当甲醇作为燃料被开发时,有关的开发者及国家的科技、卫生、环保等部门,都非常认真地做了研究和分析测试,美国和中国尤其典型。

美国国家工程院院士、福特公司的罗伯塔·尼克尔斯(Roberta Nichols)博士在相关的文章中提到福特公司“在1983年生产第一辆甲醇汽车前,就对甲醇的毒性影响进行了详细研究”,结论是“如果正确对待甲醇,是不会有健康问题的”,“总的来说,甲醇是比汽油更安全的燃料”。文章中还表明了美国许多科学家的观点,即“如果现在再来审查汽油的市场准入问题,那是无论如何都通不过的”。

中国在开发甲醇类燃料的初期,原国家科委就委托北京医科大学就“甲醇中毒机理”、“甲醇对人体健康的影响”等课题做了3年的跟踪试验研究,并不接触甲醇的人群进行了严格的对比,得出了与美国能源部及福特公司完全一致的结论:只要遵守操作规程,没有发现人体健康有任何异常。此外,以下资料也对甲醇的毒性进行了充分的说明。

①甲醇有毒,但绝非某些人所说的“剧毒”,而是典型的与汽油、柴油以及乙醇相近的“中等毒”。

中国石化出版社2002年出版的《有害物质及其检测》一书中,列出的“毒物毒性分级”见表1-6。

表1-6 毒物毒性分级^[3]

毒性分级	大白鼠一次经口半致死量 (LD50)/(mg/kg)	对人致死量	
		每千克体重剂量/g	60 kg 体重总剂量/g
剧毒	小于1	小于0.05	0.1~3.0
高毒	1~50	0.05~0.5	3.0~30.0
中等毒	50~500	0.5~5.0	30.0~300.0
低毒	500~5 000	5.0~15	300.0~900.0
微毒	5 000 以上	15 以上	900.0 以上

由张寿林等主编的《急性中毒诊断与急救》^[4]一书中,列出了“常见有害物质的中毒量和致死量”,其中甲醇的致死量为75 mL,乘以密度0.791 7 g/mL等于59.4 g,确切地在表1-6“中等毒”范围内,乙醇也在这个范围内。该书中的数据还表明,常见的三酸两碱、醋酸、草酸、水杨酸、硫酸铜等都比甲醇的毒性大得多。

那么,甲醇的“剧毒说”从哪里来的呢?有资料表明,有人把“mL”误当作“mg”,把甲醇的毒性扩大了790倍。这样,以讹传讹,有的人为了市场竞争,正好借用来否定甲醇类燃料。实际上,甲醇是一种自然界天然存在的物质,通过食用水果、蔬菜和饮料,人体平均每天每千克体重吸收0.3~1.1 mg的甲醇,一个体重70 kg的人,每天自然地吸收21~77 mg的甲醇。当然甲醇对视神经的作用比较显著,因此甲醇绝不能作为饮料饮用,在酒类生产中既

不能加入甲醇,也不能使用含甲醇的工业酒精勾兑。

②化学工业出版社2013年3月再版的《食品添加剂手册》19318条明确指出,GB 2760—2011将甲醇列为食品加工助剂,可以作为食品的萃取溶剂,其用量可以根据生产需要而不受限制。该条还指出,联合国粮食与农业组织(Food and Agriculture Organization, FAO)和世界卫生组织(World Health Organization, WHO)也表明了上述观点。

③国际能源机构对各种汽车燃料的排放比较和测定也能说明问题。

一方面是液体甲醇储运使用过程中的渗漏、溅洒、蒸发等影响。因为甲醇能与水混溶,易被生物降解,所以即使有一些渗漏或溅洒,也易于从环境中脱除,相比之下,不溶于水的汽油、柴油等却很难脱除。

另一方面是燃烧后的排气污染问题。因为甲醇含氧,易于完全燃烧,所以排气中CO、HC、NO_x、PM等污染物比汽油、柴油少得多,并且根本没有化石燃料特有的苯、芳烃、烯烃及其他致癌物质,详见表1-7和表1-8。

表1-7 各种汽车燃料常规排放平均值

g/km

项目	氢(H ₂)	二甲醚(DME)	甲醇 M100	天然气(CNG)	石油气(LPG)	柴油	汽油 (有净化器)	汽油 (无净化器)
CO	0	0.12	0.34	0.40	0.89	0.24	1.47	8.96
HC	0	0.04	0.04	0.41	0.12	0.10	0.09	1.27
NO _x	0.04	0.03	0.10	0.13	0.16	0.67	0.32	2.64
总排放量	0.04	0.19	0.48	0.94	1.17	1.01	1.88	12.87
定性分析	微量	很少	较少	较多	较多	较多	较多	最多

表1-8 各种汽车燃料非常规排放量比较

g/km

项目	氢(H ₂)	甲醇 M100	甲醇 M85	天然气 (CNG)	石油气(LPG)	柴油	汽油 (有净化器)	汽油 (无净化器)
苯	0	0	1.5	0.6	<0.5	1.5	4.7	55
1,3-丁二烯	0	0	<0.5	<0.5	<0.5	1.0	0.6	1.8
甲醛	0	5.8	5.8	<2.0	<2.0	12	2.5	43

由国际能源机构提供的表1-7和表1-8可见,甲醇M100根本没有苯和1,3-丁二烯排放,所谓的甲醛污染,也比汽油、柴油少得多,汽油安装净化器时才与甲醇排放的甲醛在一个数量级上。甲醇的常规排放仅次于超清洁的氢气和二甲醚,比CNG、LPG、柴油、汽油等均清洁^[5]。

④美国甲醇研究院对甲醇类燃料的毒性和使用安全性进行过十分详细的评价,认为甲醇类燃料的整体使用安全性高于汽油。美国能源部1991年曾指出,甲醇对人体的总危害要比汽油小得多。如果把危害程度分为10个等级,1为没有危害,2和3为低水平危害,4至6为中水平危害,7和8为高水平危害,9和10为极端危害,则甲醇和汽油的毒性危害性比较见表1-9。从表中可以看出,低浓度时甲醇的毒性要小于汽油的毒性,高浓度时二者相当,