

# 甲醛生产

全国甲醛行业协作组  
戴自庚 编著  
主编



电子工业出版社

HAZARDOUS ENGINEERING

# 甲 醛 生 产

全国甲醛行业协作组 编著

戴自庚 主编

电子科技大学出版社

# 甲 醛 生 产

全国甲醛行业协作组 编著

戴自庚 主编

---

出 版:电子科技大学出版社(成都建设北路二段四号)

责任编辑:杨仲春 谢应成

发 行:电子科技大学出版社

印 刷:北京市朝教印刷厂

开 本:850mm×1168mm 1/32 印张:22.75 字数:490千字

版 次:1993年10月第一版

印 次:2005年10月第二次印刷

书 号:ISBN 7-81016-781-2/O·22

定 价:56.80元

---

■版权所有 侵权必究■

◆ 本书如有缺页、破损、装订错误,请寄回印刷厂调换。

## 前 言

我国甲醛生产已有 36 年的历史,无论在生产上还是在技术上都有很大的发展。但是,国内至今还没有一本较为全面、实用的甲醛生产书籍。编辑出版一本适合生产、工作需要的,具有一定深度的《甲醛生产》教材,是甲醛行业广大职工多年来的宿愿。为了实现这一愿望,在行业技术组的提议和情报细的支持下,全国甲醛行业协作组组织国内十多位长期从事甲醛生产和情报工作的行家,经几年的共同努力,使教材终于得以正式出版。

《甲醛生产》全面系统地介绍了甲醛生产的基础知识和专有技术,既有实践经验的总结,又有理论上的阐述。因此,它不仅是甲醛生产中高级工和技术人员的培训教材,也可供有关生产、科研、情报部门以及大专院校师生参考。希望本书的出版,有助于提高职工队伍的素质和甲醛生产技术水平。

《甲醛生产》全书共十五章和一个附录,内容包括甲醛生产方法、过程、设备、操作、催化剂、分析、仪表、安全、计算、质量管理 and 甲醛的性质、用途、产品标准、国内外发展概况及下游产品等各个方面。

本书由上海石油化工总厂维纶厂戴自庚、丁惠良、陈宝龙、易寿培,上海溶剂厂韦建新、罗瑞虹,天津有机合成厂赵桂泉,北京化工三厂田冰,吉林化学工业公司化肥厂高尔平,化工部西南化工研究院李正清、杨仲春,苏州助剂厂任曾怡,芜湖木材厂吴福奎,青岛化工二厂梅根初、郭中奎,重庆合成

化工厂陈复俊,湘潭合成化工厂李志达等共同编著。全书最后由李正清、李志达、林恒(上海溶剂厂)、杨仲春、戴自庚审定。

本书的编辑出版事宜,由化工部西南化工研究院具体负责,在编辑出版过程中,得到化工部化工司、化工部西南化工研究院以及上述各单位领导的大力支持和热情帮助,在此一并致谢!

由于编著者水平有限,加之多系业余时间写作,因此疏漏或错误、不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

全国甲醛行业协作组

《甲醛生产》编委会

## 序

甲醛是一种基本有机化工原料,主要用于生产合成树脂、维纶、季戊四醇和乌洛托品等,其衍生制品在木材加工、织物整理以及炸药、染料、医药、农药和增塑剂等生产领域中有着广泛的用途。

工业甲醛生产是典型的基本有机合成工艺,在我国已有近四十年的生产历史。我国的工业甲醛生产技术无论在装置设计、催化剂的改进,还是在余热利用方面都已有了长足的进步,其主要技术经济指标已达到国际上同类型生产工艺的先进水平。不仅在我国已建有近百套工业生产装置,而且已将技术转让到东南亚等国家。

经过近四十年来的发展,我国甲醛行业的近万名职工在生产实践中得到了锻炼,积累了丰富的技术知识和生产经验。因此,经行业协作组代表大会决定,由行业技术组组织力量编写《甲醛生产》一书。在各主管部门和各方志士仁人的大力支持下,我国第一部自著的《甲醛生产》一书终于在我国“建立社会主义市场经济体制”大发展的今天出版问世了!这本书集理论、经验之大成,具有一定的深度和广度,可用作甲醛生产战线上工程技术人员和生产管理人员的案头资料,亦可作为生产操作人员的岗位培训教材。我相信,这本书对我国甲醛生产及相关行业的“深化企业改革,转换经营机制,提高经济效益”定有裨益!

借此机会,我仅向为《甲醛生产》一书付出过辛勤劳动的

编委,撰稿者和审校者以及所有同仁致以衷心的感谢!并为全国甲醛行业广大职工多年来力求“全面总结我国甲醛生产经验”的愿望得以实现表示热烈的祝贺!

化工部化工司

张祥如

## 目 录

## 序

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 第一章 总论 .....          | (1)  |
| §1-1 甲醛的性质 .....      | (2)  |
| 一、物理性质 .....          | (2)  |
| (一)纯甲醛物理性质 .....      | (2)  |
| (二)甲醛水溶液物理性质 .....    | (4)  |
| 二、化学性质 .....          | (8)  |
| (一)加成反应 .....         | (9)  |
| (二)缩合反应 .....         | (12) |
| (三)聚合反应 .....         | (15) |
| (四)羰基化反应 .....        | (17) |
| (五)分解反应 .....         | (18) |
| (六)氧化还原反应 .....       | (19) |
| §1-2 工业甲醛的产品标准 .....  | (20) |
| 一、中国工业甲醛标准 .....      | (20) |
| 二、外国工业甲醛标准 .....      | (20) |
| §1-3 甲醛的用途 .....      | (22) |
| 一、工业甲醛的用途 .....       | (23) |
| 二、甲醛的主要衍生物 .....      | (29) |
| §1-4 国外甲醛工业发展概况 ..... | (44) |
| 一、概述 .....            | (44) |
| 二、生产能力和产量 .....       | (45) |
| 三、消费量及消费结构 .....      | (46) |



|                        |      |
|------------------------|------|
| § 1-5 中国甲醛工业发展概况 ..... | (47) |
| 一、沿革 .....             | (47) |
| 二、生产能力和产量 .....        | (49) |
| 三、消费量和消费构成 .....       | (50) |
| § 1-6 甲醛生产方法 .....     | (51) |
| 一、银催化氧化法 .....         | (53) |
| (一)传统银法 .....          | (53) |
| (二)尾气循环法 .....         | (56) |
| (三)中国银催化法 .....        | (58) |
| 二、铁钼氧化物催化氧化法 .....     | (63) |
| (一)国外的铁法工艺 .....       | (63) |
| (二)中国的铁法工艺 .....       | (67) |
| 三、甲缩醛氧化法 .....         | (68) |
| 四、其它方法 .....           | (70) |
| (一)二甲醚氧化法 .....        | (70) |
| (二)烷烃氧化法 .....         | (70) |
| (三)甲醇脱氢法 .....         | (73) |
| § 1-7 甲醛水溶液的贮运 .....   | (74) |
| 一、贮存目的和要求 .....        | (74) |
| 二、贮存方式及注意事项 .....      | (80) |
| 三、成品的包装和运输 .....       | (82) |
| 第二章 甲醛生产的原料甲醇 .....    | (83) |
| § 2-1 甲醇的性质 .....      | (84) |
| 一、甲醇的物理性质 .....        | (84) |
| 二、甲醇的化学性质 .....        | (86) |
| (一)氧化反应 .....          | (86) |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| (二)脱氢反应 .....           | (86)  |
| (三)分解反应 .....           | (87)  |
| (四)置换反应 .....           | (87)  |
| (五)脱水反应 .....           | (87)  |
| (六)羰基化反应 .....          | (88)  |
| (七)烷基化反应 .....          | (88)  |
| (八)酯化反应 .....           | (89)  |
| (九)缩合反应 .....           | (89)  |
| § 2-2 甲醇产品标准 .....      | (90)  |
| 一、中国甲醇标准 .....          | (90)  |
| 二、外国甲醇标准 .....          | (90)  |
| § 2-3 甲醇生产方法 .....      | (91)  |
| 一、造气 .....              | (91)  |
| 二、合成气净化 .....           | (93)  |
| 三、甲醇合成 .....            | (94)  |
| (一)高压法 .....            | (94)  |
| (二)低压法 .....            | (94)  |
| 四、粗甲醇精馏 .....           | (95)  |
| § 2-4 甲醇的用途 .....       | (97)  |
| § 2-5 甲醇的贮运 .....       | (101) |
| 一、贮存的目的及要求 .....        | (101) |
| 二、贮存方式及注意事项 .....       | (101) |
| 三、包装运输与安全 .....         | (102) |
| 四、甲醇的净化 .....           | (103) |
| 第三章 甲醛生产反应物的准备与输送 ..... | (104) |
| § 3-1 基本知识 .....        | (104) |

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| 一、流体的流动与输送 .....          | (104) |
| (一)流体 .....               | (105) |
| (二)流体的基本性质 .....          | (105) |
| (三)流体的流动 .....            | (111) |
| (四)流体流动的基本规律——柏努利方程 ..... | (121) |
| 二、热量与热量的传递 .....          | (126) |
| (一)热量 .....               | (126) |
| (二)热量传递 .....             | (128) |
| (三)工业生产中的传热方法 .....       | (130) |
| (四)传热过程 .....             | (131) |
| (五)蒸发 .....               | (137) |
| (六)提高传热速率的途径 .....        | (138) |
| 三、过滤 .....                | (140) |
| §3-2 原料混合气的准备与输送 .....    | (140) |
| 一、原料的输送 .....             | (140) |
| (一)甲醇的输送 .....            | (140) |
| (二)空气的输送 .....            | (142) |
| (三)蒸汽的输送 .....            | (144) |
| 二、原料的气化 .....             | (145) |
| (一)原料气化的目的及作用 .....       | (145) |
| (二)原料的气化过程 .....          | (145) |
| (三)影响蒸发的因素 .....          | (146) |
| 三、原料混合气的配制 .....          | (148) |
| (一)配制目的 .....             | (148) |
| (二)配制过程 .....             | (149) |
| (三)影响配制的因素 .....          | (149) |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| 四、原料混合气的过热 .....        | (149) |
| (一)过热的目的 .....          | (149) |
| (二)过热过程 .....           | (150) |
| (三)影响过热的因素 .....        | (150) |
| 五、原料混合气的净化 .....        | (150) |
| (一)净化的目的 .....          | (150) |
| (二)净化过程 .....           | (151) |
| (三)影响净化的因素 .....        | (152) |
| 第四章 甲醛生产反应过程 .....      | (153) |
| § 4-1 反应过程中的化学反应 .....  | (153) |
| § 4-2 反应过程中的化学热力学 ..... | (154) |
| 一、甲醛生成过程中的化学热力学 .....   | (155) |
| (一)热效应和反应热 .....        | (155) |
| (二)焓和焓变 .....           | (156) |
| (三)热化学方程式 .....         | (157) |
| (四)反应热效应的计算 .....       | (158) |
| (五)高温下反应热的计算 .....      | (160) |
| 二、反应过程的方向和限度 .....      | (162) |
| (一)自由能和自由能变化 .....      | (163) |
| (二)熵和熵变 .....           | (163) |
| (三)反应过程的方向和限度 .....     | (164) |
| 三、反应过程中的化学平衡 .....      | (168) |
| (一)化学平衡的概念 .....        | (168) |
| (二)化学平衡常数 .....         | (169) |
| (三)甲醛反应过程的平衡常数 .....    | (170) |
| (四)影响化学平衡的因素 .....      | (172) |

|                         |       |
|-------------------------|-------|
| § 4-3 反应过程中的化学动力学 ..... | (174) |
| 一、化学反应速度 .....          | (174) |
| (一) 化学反应速度的含义 .....     | (174) |
| (二) 影响化学反应速度的主要因素 ..... | (174) |
| 二、反应机理 .....            | (178) |
| § 4-4 反应过程 .....        | (178) |
| 一、催化反应 .....            | (179) |
| 二、气固相催化反应过程 .....       | (179) |
| § 4-5 影响反应的因素 .....     | (184) |
| 一、反应器的结构与状态 .....       | (184) |
| 二、催化剂的性能与状态 .....       | (184) |
| 三、反应温度 .....            | (185) |
| 四、氧醇比 .....             | (187) |
| 五、水醇比 .....             | (190) |
| 六、停留时间(接触时间)和空间速度 ..... | (190) |
| 七、反应压力 .....            | (192) |
| 八、原料混合气的纯度 .....        | (192) |
| 第五章 甲醛气体的吸收 .....       | (193) |
| § 5-1 吸收流程 .....        | (193) |
| § 5-2 吸收的基本理论 .....     | (195) |
| 一、概述 .....              | (195) |
| 二、吸收的基本原理 .....         | (195) |
| (一) 溶解度的概念 .....        | (195) |
| (二) 吸收机理——双膜理论 .....    | (196) |
| (三) 吸收的类型 .....         | (197) |
| § 5-3 影响吸收的因素 .....     | (198) |

## 目 录

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 一、温度 .....             | (198) |
| 二、喷淋密度 .....           | (199) |
| 三、吸收塔的结构 .....         | (199) |
| 四、气流速度(空塔速度) .....     | (200) |
| § 5-4 吸收塔常用计算举例 .....  | (201) |
| 一、基础数据 .....           | (201) |
| 二、液泛速度计算 .....         | (202) |
| 三、空塔速度及塔径 .....        | (203) |
| 四、喷淋密度 .....           | (203) |
| 五、填料阻力降 .....          | (204) |
| 六、填料高度 .....           | (205) |
| 第六章 能量综合利用与节能降耗 .....  | (206) |
| § 6-1 概述 .....         | (206) |
| § 6-2 反应热的利用 .....     | (207) |
| § 6-3 吸收过程中的热量利用 ..... | (211) |
| § 6-4 尾气的利用 .....      | (212) |
| 一、尾气燃烧发生蒸汽 .....       | (212) |
| 二、尾气发电 .....           | (213) |
| 三、尾气循环法制高浓度甲醛水溶液 ..... | (213) |
| 四、尾气分离回收氢 .....        | (214) |
| § 6-5 节能降耗 .....       | (214) |
| 一、节约能源 .....           | (214) |
| (一) 节汽 .....           | (215) |
| (二) 节水 .....           | (215) |
| (三) 节电 .....           | (216) |
| 二、降低原料消耗 .....         | (216) |

|                     |       |
|---------------------|-------|
| (一) 甲醇消耗的组成 .....   | (216) |
| (二) 降低单耗的措施 .....   | (217) |
| 第七章 甲醛生产设备 .....    | (225) |
| § 7-1 流体输送机械 .....  | (225) |
| 一、罗茨鼓风机 .....       | (225) |
| 二、泵 .....           | (231) |
| § 7-2 过滤及洗涤设备 ..... | (245) |
| 一、过滤设备 .....        | (245) |
| 二、洗涤设备 .....        | (246) |
| § 7-3 换热器 .....     | (246) |
| 一、概述 .....          | (246) |
| 二、列管式换热器 .....      | (247) |
| 三、螺旋板换热器 .....      | (249) |
| 四、板式换热器 .....       | (250) |
| § 7-4 蒸发器 .....     | (251) |
| 一、蒸发器的结构 .....      | (251) |
| 二、蒸发器的工作原理 .....    | (252) |
| 三、蒸发器的工作过程 .....    | (253) |
| § 7-5 阻火器 .....     | (254) |
| 一、阻火器的结构 .....      | (254) |
| 二、阻火器的作用 .....      | (254) |
| § 7-6 氧化反应器 .....   | (255) |
| 一、概述 .....          | (255) |
| 二、氧化器的构造 .....      | (255) |
| 三、氧化器急冷段的新发展 .....  | (259) |
| § 7-7 吸收塔 .....     | (261) |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 一、概述 .....             | (261) |
| 二、吸收塔的构造 .....         | (262) |
| 三、填料 .....             | (263) |
| § 7-8 尾气锅炉 .....       | (267) |
| 一、概述 .....             | (267) |
| 二、甲醛生产中几种常见的尾气锅炉 ..... | (267) |
| 第八章 甲醛生产操作 .....       | (269) |
| § 8-1 流体输送操作 .....     | (269) |
| 一、空气输送操作 .....         | (269) |
| (一) 空气的净化 .....        | (269) |
| (二) 空气的输送 .....        | (270) |
| 二、甲醇输送操作 .....         | (271) |
| (一) 计量槽进料 .....        | (271) |
| (二) 检查高位槽 .....        | (272) |
| (三) 启动甲醇输送泵 .....      | (272) |
| (四) 投运甲醇过滤器 .....      | (272) |
| (五) 蒸发器进甲醇 .....       | (273) |
| (六) 甲醇计量槽的切换 .....     | (273) |
| 三、蒸汽输送操作 .....         | (274) |
| (一) 蒸汽进系统 .....        | (274) |
| (二) 排污 .....           | (274) |
| (三) 调整压力 .....         | (275) |
| § 8-2 蒸发操作 .....       | (275) |
| 一、控制蒸发温度 .....         | (275) |
| 二、控制蒸发液位 .....         | (276) |
| 三、控制蒸发压力 .....         | (277) |



|                     |       |
|---------------------|-------|
| 四、控制蒸发器内的甲醇浓度 ..... | (277) |
| § 8-3 配料与过热操作 ..... | (278) |
| 一、配料操作 .....        | (278) |
| 二、过热操作 .....        | (278) |
| § 8-4 反应操作 .....    | (279) |
| 一、控制氧醇比 .....       | (279) |
| 二、控制水醇比 .....       | (279) |
| 三、氧化反应温度的控制 .....   | (280) |
| § 8-5 吸收操作 .....    | (281) |
| 一、塔液流量控制 .....      | (281) |
| 二、塔温控制 .....        | (282) |
| § 8-6 能量利用操作 .....  | (282) |
| 一、氧化器急冷段 .....      | (282) |
| (一) 稳定汽包液位 .....    | (283) |
| (二) 稳定汽包压力 .....    | (283) |
| (三) 定期排污 .....      | (283) |
| (四) 保证蒸汽的清洁 .....   | (283) |
| 二、尾气锅炉 .....        | (284) |
| § 8-7 系统开车 .....    | (285) |
| 一、开车前的准备 .....      | (285) |
| 二、开车 .....          | (287) |
| 三、正常操作 .....        | (289) |
| 四、改变生产负荷 .....      | (290) |
| § 8-8 系统停车 .....    | (290) |
| 一、正常停车 .....        | (290) |
| 二、紧急停车 .....        | (291) |