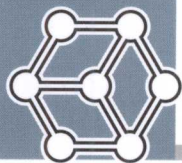


“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

# 煤基合成化学品

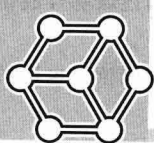
应卫勇 编著

MEIJI HECHENG HUAXUEPIN



化学工业出版社

“十一五”  
国家重点图书



# 现代煤化工技术丛书

谢克昌 主编

MEIJI HECHENG HUAXUEPIN

# 煤基合成化学品

应卫勇 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是《现代煤化工技术丛书》分册之一。煤基合成化学品是以合成气(CO、H<sub>2</sub>)、甲醇、甲醛为原料合成的一系列有机化工产品,包括醇类化学品、醛类化学品、胺类化学品、有机酸类化学品、酯类化学品、醚类化学品、甲醇卤化化学品和烯烃化学品。本书以阐述煤基合成化学品的生产技术和应用为主要内容,旨在开发煤基合成化学品的新产品、新技术。

本书可供从事煤化工、煤基合成化学品生产、研发和设计的工程技术人员阅读,也可供高等学校化学工程与化工工艺专业类师生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤基合成化学品/应卫勇编著. —北京:化学工业出版社, 2010.5

(现代煤化工技术丛书)

ISBN 978-7-122-02620-0

I. 煤… II. 应… III. 煤气化-合成-化工产品  
IV. TQ072

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第056909号

---

责任编辑:路金辉 靳星瑞 孙绥中  
责任校对:陶燕华

文字编辑:王湘民  
装帧设计:王晓宇

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张24 $\frac{3}{4}$  字数489千字 2010年8月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:78.00元

版权所有 违者必究

# 总序

2008年，中国的煤炭产量高达27.93亿吨，是1978年6.18亿吨的4.52倍，占2008年世界煤产量的42%，而增量占世界的80%以上。

多年来，在中国的能源消费结构中，煤约占70%，另外两种化石能源石油和天然气分别约占20%和3.5%；中国的电力结构中，燃煤发电一直占主导地位，比例约为77%；中国的化工原料结构中，煤炭占一半以上。中国煤炭工业协会预计到2010年全国煤炭需求量在30亿吨以上，而中国科学院和中国工程院通过战略研究预计，到2050年，煤在中国的能源消费结构比例中仍将高居首位，占40%以上，这一比例对应的煤量为37.8亿吨，比2010年的需求量多26%。由此可见，无论是比例还是数量，在较长的时期内以煤为主的能源结构和化工原料结构很难改变。

事实上，根据2008年BP公司的报告，在化石能源中，无论是中国还是世界，煤的储采比（中国45，世界133）都是石油的2倍左右。因此，尽管煤在世界的能源消费结构中仅占28%，低于石油的36%，但“煤炭在未来50年将还是世界的主要能源之一”（英国皇家学会主席Martin Rees，路透社2008年6月10日）；“越来越多的化学制品公司正在将煤作为主要原料”（美国《化工新闻》高级编辑A. H. Tullo，2008年3月17日）。

但是，由于煤的高碳性和目前利用技术的落后，煤在作为主要能源和化工原料的同时也是环境的主要污染源。据中国工程院的资料，2006年，我国排放的SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的总量达4000万吨以上，源于燃煤的比例分别为85%和60%，燃煤排放的CO<sub>2</sub>和烟尘也分别占到总排放量的85%和70%。至于以煤为原料的焦炭、电石等传统煤化工生产过程，除对大气污染外，其废水、废渣对环境的影响也十分严重。据荷兰环境署统计，2006年中国的CO<sub>2</sub>排放量为6.2Gt，而2007年又增加了8%。虽然我国的人均CO<sub>2</sub>排放量远低于美国等发达国家，但由于化石能源的碳强度系数高（据日本能源统计年鉴，按吨标准煤计算：煤排放2.66t CO<sub>2</sub>，石油排放2.02t CO<sub>2</sub>，天然气排放1.47t CO<sub>2</sub>）和我国较长时期仍以化石能源为主（中国科学院数据，到2050年，化石能源在中国能源结构中占70%，其中煤40%、石油20%、天然气10%），和其他污染物一样，CO<sub>2</sub>的排放与治理也必须高度重视并采取有效措施。

煤炭的上述地位和影响，对世界，特别是对中国，无疑是一种两难选择。可喜的是，“发展煤化工，开发和推广洁净煤技术是解决两难的现实选择”已成为人们的共识并取得重要进展。遗憾的是，在石油价格一度不断飙升的情况下，由于缺乏政策引导、科学规划，煤化工出现了不顾原料资源、市场需求、技术优劣等客观条件盲目发展的势头。为此，笔者将20余年来对煤化工科学发展积累的知识、实践、认



识和理解编撰成《煤化工发展与规划》一书，于2005年9月由化学工业出版社出版发行。与此同时，作为我国化学化工类图书出版之“旗舰”和科技图书出版之“先锋”的化学工业出版社，在原化工部副部长谭竹洲、李勇武的指导下，极具战略眼光，决定在全国范围内组织编写《现代煤化工技术丛书》（以下简称《丛书》），出版社诚邀笔者担任该《丛书》主编，成立了由笔者和李勇武会长（中国石油和化学工业联合会）为主任的编委会，并于2006年4月18日在太原召开《丛书》第一次编写会议。就在编委会紧锣密鼓地组织、协调、推荐作者，确定内容、审定大纲的不到两年间，国内的煤化工又有了强势的发展和规划。据有关方面的粗略统计，2007年全国煤制甲醇生产、在建、计划产能总计达6000万吨，2008年实际产量1126.3万吨；2008年二甲醚产能约410万吨，实际产量200万吨；直接和间接液化法“煤制油”的在建和计划产能也超过千万吨；技术尚未成熟的煤制低碳烯烃、醇、醚等化工原料在建和计划项目也此起彼伏，层出不穷。煤化工这种强势的发展与规划不仅面临着市场需求和技术成熟度的有力挑战，而且还受到原料煤、水资源、环境容量等条件很大限制，其中尤以水资源为甚。美国淡水研究权威、太平洋研究所所长称：“当水资源受到限制和污染，或者经济活动不受限制而且缺乏恰当的管理时，严重的社会问题就可能发生。而在中国，这些因素的积聚将产生更为严重、复杂的水资源挑战。”按现有技术，煤制甲醇、二甲醚、油（间接液化）的单位产品水耗（t/t）分别为15、22、16。虽然，大量的温室气体排放来源于化石能源无节制的使用，特别是燃煤发电和工业锅炉，但目前的煤化工产品生产工艺过程排放的温室气体也不容忽视，英国《卫报》网站说“用煤生产液体燃料的过程所产生的温室气体是常规石油燃料的两倍以上”。至于传统的煤化工产品生产技术，还对原料煤有苛刻的要求，如固定床造气需要无烟块煤或焦炭，而焦化和电石生产的原料煤是焦煤和肥煤，但这些优质煤种的保有储量仅占煤炭资源保有总量的16.9%（无烟煤）和3.7%（焦煤和肥煤）。

针对上述情况，2009年2月19日，国务院提出“停止审批单纯扩大产能的焦炭、电石等煤化工项目，坚决遏制煤化工盲目发展的势头”，并要求石化产业的调整振兴必须“技术创新、产业升级、节能减排”。这使得煤化工的发展必须要以提高能效、减少能耗、降低排放为目标进行科学规划、优化选择、合理布局。但是，由于成煤物质和成煤年代等的差异所导致的煤的复杂性和煤化学工程的学科特性，煤化工具有基础研究学科交叉、工程开发技术复杂、规模生产投资巨大的显著特点。这些特点对以煤气化为基础，以一碳化学为主线，以优化集成为途径，生产各种替代燃料和化工产品的现代煤化工尤其突出。要做到煤化工产业的科学规划、健康发展就必须全面了解、充分把握这些特点。

应运而生的《现代煤化工技术丛书》正是为满足这一需求，力求通过分册组成合理、学术实用并举、集成精粹结合、内容形式统一的编撰，体现现代煤化工的特点；希冀通过对新技术、新工艺、新产品的研究、开发、应用的指导作用，促进煤

化工产业的技术进步；期望通过提供基础性、战略性、前瞻性的原理数据、可靠信息、科学思路推进煤化工产业的健康发展。为此，在选择《丛书》编撰者时，优先考虑的是理论基础扎实、学术思想活跃、资料掌握充分、实践经验丰富的分领域技术领军人或精英。在要求《丛书》分册编写时，突出体现“新、特、深、精”。新，是指四新，即新思路、新结构、新内容和新文献；特，是有特色，即写法和内容都要特，与同类著作相比，特色明显；深，是说深度，即基础论述要深，阐述规律要准；精，是要精品，即《丛书》不成“传世”之作，也要成业界人士的“案头”之作。

根据上述指导思想和编写原则，《丛书》由以下分册组成：

1. 《煤化工概论》(谢克昌、赵炜编著)：以煤的转化反应为主线，以煤的转化技术分章节，阐述煤化工的基本原理，提供煤化工的总体轮廓。

2. 《煤炭气化技术》(王辅臣、于遵宏编著)：在工艺过程分析、气化过程原理论述的基础上，比较各种气化过程的优劣，给出自主创新的煤炭气化实例。

3. 《气体净化分离技术》(常丽萍、苗茂谦编著)：以气化煤气净化与分离的科学和技术问题为基础，比较各种净化工艺与技术，以解决现存问题，提供最佳技术选择。

4. 《煤基炭素功能材料》(邱介山编著)：在提炼炭素材料基本理论和保持技术前沿性的前提下，介绍已经工业化的技术，推荐有应用前景的新技术。

5. 《煤的等离子体转化》(吕永康、庞先勇、谢克昌编著)：作为煤的非常规转化的重要组成，以多年的实验工作为基础，介绍等离子体应用于煤转化的主要技术。

6. 《煤的溶剂萃取与应用》(魏贤勇、宋志敏等编著)：从分子水平上认识煤及其衍生物中有机质组成结构，突破传统煤化工的囿限，提供实现煤在温和条件下定向转化的途径。

7. 《煤的热解、炼焦和煤焦油加工》(高晋生主编)：以煤的热解为主线，将热解、炼焦和煤焦油加工有机结合，通过新技术的阐述，推动传统煤化工的革新。

8. 《煤炭直接液化》(吴春来编著)：以扎实的理论和丰富的实践经验为基础，提出直接液化用煤、生产工艺的优选原则，实现理论性和应用性的并重。

9. 《煤炭间接液化》(李永旺编著)：在介绍费托合成反应基础理论、技术发展的基础上，重点对核心问题——催化剂和反应器的研发做详细阐述。

10. 《煤基合成化学品》(应卫勇编著)，开发煤基合成化学品的新产品、新技术是现代煤化工的重要组成。面向企业，以阐述煤基化学品的生产技术、工艺和应用为主。

11. 《煤炭多联产系统技术及工艺过程分析》(李文英、冯杰、谢克昌编著)：以煤气化为基础的多联产是公认的煤洁净高效利用的主要技术途径，通过非多联产和多联产过程的分析给出多联产的创新优化实例。

12. 《煤基醇醚燃料》(李忠、谢克昌编著)：作为重要的车用替代燃料，结合国

内外的实践，重点介绍甲醇、二甲醚和乙醇燃料的性质、制备和应用。

13. 《煤化工过程中的污染与控制》(高晋生、鲁军、王杰编著): 在客观分析煤化工过程的对环境污染的基础上, 通过该过程中有害元素的迁移与控制论述, 介绍主要污染物的净化、减排和利用技术。

14. 《煤化工设计基础》(李凡、李大尚、张庆庚编著): 煤化工新技术、新工艺的产业化离不开整体考虑和合理设计, 而设计基础来源于全面的知识和成功的实践。

由以上《丛书》各分册的简介可以看出, 各分册独立成册, 却内涵相连, 各分册既非学术专著, 又非设计手册, 但发挥之作用却不仅在于科研、教学之参考, 更在于应用、实践之指导。鉴于中国石油和化学工业联合会、化学工业出版社对这套《丛书》寄予厚望, 国家新闻出版总署将其列为国家“十一五”重点图书, 身居煤化工“冷热不均”却舍之不得, 仍拚搏奋斗在第一线的诸位作者深感责任重大, 均表示要写成精品之作, 以飨读者。但因分册内容不同, 作者情况有别, 《丛书》难以整体同时问世, 敬请读者原谅。“纵浪大化中, 不喜亦不惧”, 煤化工的发展道路可能有起有伏, 坎坷不平, 但其在中国的地位与作用如同其理论基础和基本原理一样难以撼动, 在通过洁净煤技术, 实现高碳性的煤炭低碳化利用, 并与可再生能源一起, 促进低碳经济发展的进程中, 现代煤化工必将发挥不可替代的作用。诚望这套立意虽高远、内容难全面、力求成经典、水平限心愿的《丛书》能在煤化工界同仁的“不喜亦不惧”中, 成为读者为事业不懈追求的忠实伙伴。

2009年9月9日

# 前 言

以煤（煤层气、焦炉气）为原料制得合成气（CO、H<sub>2</sub>），合成气可合成甲醇、甲醛，这样就构成了煤基合成化学品的基础。煤基合成化学品是以合成气（CO、H<sub>2</sub>）、甲醇、甲醛为原料合成的一系列有机化工产品。煤基合成化学品包括醇类化学品、醛类化学品、胺类化学品、有机酸类化学品、酯类化学品、醚类化学品、甲醇卤化化学品和烯烃化学品。因《甲醇工艺学》将单独编写，故《煤基合成化学品》不包括合成甲醇的内容。另外煤的间接液化（即费-托合成液体燃料）在《现代煤化工技术丛书》中也将单独成册，因此，合成气合成液体燃料的内容也不列入本书内容。

石油资源占化石资源的比例较小，随着石油资源供应紧张，许多国家竞相开发煤基合成化学品，即非石油路线生产大宗化学品。甲醇低压羰基化生产乙酸在 20 世纪 70 年代实现工业化，是非石油路线生产大宗化学品的典范。目前正在研究开发的有二甲醚、甲醇制烯烃（MTO）、甲醇制丙烯（MTP）等生产技术。煤的间接液化合成液体燃料是对石油资源的补充。

我国的化石资源结构是“少油、有气、多煤”，以煤为主。随着大型煤气化技术、大型合成化学品技术的相继开发成功，煤基合成化学品，特别是在液体燃料、大宗化学品等领域，在国民经济发展中起到重要的作用。谢克昌院士在《煤化工发展与规划》一书中指出，“我国化石资源中的‘多煤’也仅仅是相对而言。”因此，我国能源结构应向多元化发展，资源需优化配置和合理、节约使用，保障可持续发展。

近几年来，我国煤化工发展迅速，煤化工企业已不再是传统意义上的煤化工企业了，旨在开发煤基合成化学品的新产品、新技术，拓宽煤化工领域。本书作者长期从事合成气合成化学品的科研开发工作，与我国煤化工企业、化肥企业、有机化工企业的技术人员接触、讨论、交流较多。我们在从事化工工艺专业教学和科学研究的同时，积累了一些资料，编写了本书。

本书面向企业，以阐述煤基合成化学品的生产技术和应用为主要内容，介绍煤基合成化学品中几类重要化学品的生产工艺。全书共 9 章，涉及醇、醛、酸、酯等八个大类的煤合成化学品。第 1 章“概述”，介绍了煤基合成化学品、煤基甲醇制化学品、煤基合成化学品的发展趋势。第 2 章“煤基醛类化学品”，介绍甲醇氧化制甲醛，然后以甲醛为原料生产聚甲醛以及甲醛衍生物，如脲醛树脂、酚醛树脂、氨基树脂等。甲醛是煤基合成化学品最重要的产品之一。第 3 章“煤基胺类化学品”，介绍了甲胺、甲酰胺、二甲基甲酰胺的生产工艺和应用。第 4 章“煤基有机酸类化学



品”，介绍了甲酸、乙酸以及乙醛和乙酸乙烯。甲醇低压羰基化生产乙酸的成本和产品质量均较传统的乙醛氧化法和低碳烷烃液相氧化法为优。第5章“煤基酯类化学品”，介绍了甲酸甲酯、碳酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯等化学品的生产工艺。第6章“煤基醚类化学品”，介绍了二甲醚、甲基叔丁基醚、一氯甲醚、羟乙基甲醚和2-羟丙基甲醚的生产。第7章“煤基醇类化合物”，介绍了低碳醇、乙醇、乙二醇、丁辛醇、1,4-丁二醇等产品。第8章“煤基甲醇卤化化学品”，介绍了氯甲烷、溴甲烷、氟氯甲烷产品。第9章“煤基烯烃化学品”，介绍了甲醇、二甲醚以及合成气制低碳烯烃的生产工艺。

本书可供从事煤化工、煤基合成化学品生产与研发的工程技术人员及有关科研、设计人员阅读，也可供高等学校化学工程与化工工艺专业师生参考。

房鼎业、曹发海参加了本书部分章节的编写工作。蔡进、马宏方、孙豪义、鲁丰乐、程程远、叶丽萍、胡浩、吴建民等参加了资料整理和文字处理工作。

鉴于作者水平所限，本书肯定有许多不足之处，恳请批评指正。

作者

2009年10月

# 目 录

## 1 概述

- |                    |     |                       |     |
|--------------------|-----|-----------------------|-----|
| 1.1 煤基合成化学品 .....  | 001 | 1.3 煤基合成化学品发展趋势 ..... | 004 |
| 1.2 煤基甲醇制化学品 ..... | 002 | 参考文献 .....            | 007 |

## 2 煤基醛类化学品

- |                           |     |                       |     |
|---------------------------|-----|-----------------------|-----|
| 2.1 甲醛 .....              | 008 | 2.2.4 聚甲醛的生产与需求 ..... | 028 |
| 2.1.1 甲醛的性质与用途 .....      | 008 | 2.3 甲醛衍生物 .....       | 029 |
| 2.1.2 甲醛的生产方法 .....       | 012 | 2.3.1 脲醛树脂 .....      | 029 |
| 2.1.3 甲醛生产技术进展 .....      | 019 | 2.3.2 酚醛树脂 .....      | 030 |
| 2.1.4 甲醛的生产与需求 .....      | 021 | 2.3.3 氨基树脂 .....      | 031 |
| 2.2 聚甲醛 .....             | 023 | 2.3.4 乌洛托品 .....      | 034 |
| 2.2.1 聚甲醛的性质与<br>用途 ..... | 023 | 2.3.5 季戊四醇 .....      | 036 |
| 2.2.2 聚甲醛的生产方法 .....      | 024 | 2.3.6 新戊二醇 .....      | 041 |
| 2.2.3 聚甲醛生产技术<br>进展 ..... | 027 | 2.3.7 三羟甲基丙烷 .....    | 045 |
|                           |     | 参考文献 .....            | 050 |

## 3 煤基胺类化学品

- |                      |     |                                 |     |
|----------------------|-----|---------------------------------|-----|
| 3.1 甲胺 .....         | 052 | 性质与用途 .....                     | 056 |
| 3.1.1 甲胺的性质与用途 ..... | 052 | 3.2.2 甲酰胺的生产技术 .....            | 057 |
| 3.1.2 甲胺生产用催化剂 ..... | 053 | 3.2.3 二甲基甲酰胺的生产<br>技术及其进展 ..... | 057 |
| 3.1.3 甲胺生产工艺 .....   | 054 | 3.2.4 甲酰胺与二甲基酰胺<br>的生产与需求 ..... | 060 |
| 3.1.4 甲胺的生产与需求 ..... | 056 | 参考文献 .....                      | 064 |
| 3.2 甲酰胺与二甲基酰胺 .....  | 056 |                                 |     |
| 3.2.1 甲酰胺与二甲基酰胺的     |     |                                 |     |

## 4 煤基有机酸类化学品

4.1 甲酸.....	065	4.2.5 乙酸的生产与需求 .....	091
4.1.1 甲酸的性质和用途 .....	065	4.3 乙酐.....	093
4.1.2 由甲酰胺生产甲酸 .....	066	4.3.1 乙酐的性质与用途 .....	093
4.1.3 由甲酸甲酯生产 甲酸.....	068	4.3.2 羰基合成生产乙酐 .....	095
4.1.4 甲酸生产的技术 进展.....	071	4.3.3 乙酐生产技术进展 .....	101
4.1.5 甲酸的生产与需求 .....	071	4.3.4 乙酐的生产与需求 .....	106
4.2 乙酸.....	074	4.4 乙酸乙酯.....	107
4.2.1 乙酸的性质与用途 .....	074	4.4.1 乙酸乙酯的性质与 用途.....	108
4.2.2 甲醇羰基化制乙酸的 催化剂.....	076	4.4.2 羰基合成生产乙酸 乙酯.....	109
4.2.3 甲醇羰基化制乙酸工 艺流程.....	080	4.4.3 乙酸乙酯生产技术 进展.....	110
4.2.4 甲醇羰基化制乙酸技 术进展.....	090	4.4.4 乙酸乙酯的生产与 需求.....	116
		参考文献 .....	119

## 5 煤基酯类化学品

5.1 甲酸甲酯.....	122	5.2.1 碳酸二甲酯的性质和 用途.....	133
5.1.1 甲酸甲酯的性质与 用途.....	122	5.2.2 光气甲醇法生产碳酸 二甲酯.....	138
5.1.2 甲酸甲酯的生产 工艺.....	123	5.2.3 酯交换法生产碳酸二 甲酯.....	140
5.1.3 甲酸甲酯生产技术 进展.....	130	5.2.4 甲醇氧化羰基化法生 产碳酸二甲酯 .....	142
5.1.4 甲酸甲酯的生产与 需求.....	131	5.2.5 碳酸二甲酯的生产与 需求.....	148
5.2 碳酸二甲酯.....	133		

5.3 硫酸二甲酯 .....	149	生产与需求 .....	167
5.3.1 硫酸二甲酯的性质与 用途 .....	149	5.5 磷酸三甲酯与过磷酸三 甲酯 .....	169
5.3.2 硫酸二甲酯的生产 方法 .....	150	5.5.1 磷酸三甲酯 .....	169
5.3.3 硫酸二甲酯的生产 与需求 .....	151	5.5.2 亚磷酸三甲酯 .....	171
5.4 甲基丙烯酸甲酯 .....	151	5.6 对苯二甲酸二甲酯 .....	177
5.4.1 甲基丙烯酸甲酯的 性质与用途 .....	151	5.6.1 对苯二甲酸二甲酯 的性质与用途 .....	177
5.4.2 甲基丙烯酸甲酯的 生产工艺 .....	153	5.6.2 对苯二甲酸二甲酯 生产工艺 .....	178
5.4.3 甲基丙烯酸甲酯的 技术进展 .....	162	5.6.3 对苯二甲酸二甲酯 技术进展 .....	182
5.4.4 甲基丙烯酸甲酯的		5.6.4 对苯二甲酸二甲酯 市场与生产 .....	186
		参考文献 .....	187

## 6 煤基醚类化学品

6.1 二甲醚 .....	191	与用途 .....	216
6.1.1 二甲醚的性质与 用途 .....	191	6.2.2 甲基叔丁基醚合成的 理论基础 .....	218
6.1.2 二甲醚制备的理论 基础 .....	194	6.2.3 甲基叔丁基醚合成的 催化剂与动力学 .....	221
6.1.3 甲醇液相脱水制二 甲醚 .....	197	6.2.4 甲基叔丁基醚合成的 工艺流程 .....	227
6.1.4 甲醇气相脱水制二 甲醚 .....	197	6.2.5 甲基叔丁基醚合成的 技术进展 .....	233
6.1.5 合成气一步法制二 甲醚 .....	200	6.2.6 国内外 MTBE 的生产 和需求 .....	234
6.1.6 二甲醚生产技术 进展 .....	201	6.3 一氯甲醚, 羟乙基甲醚和 2-羟丙基甲醚 .....	236
6.1.7 二甲醚的生产与 消费 .....	213	6.3.1 一氯甲醚 .....	236
6.2 甲基叔丁基醚 .....	215	6.3.2 羟乙基甲醚 .....	237
6.2.1 甲基叔丁基醚的性质		6.3.3 2-羟丙基甲醚 .....	237
		参考文献 .....	238



## 7 煤基醇类化合物

- 7.1 低碳醇 ..... 244
  - 7.1.1 甲基低碳混合醇与乙基低碳混合醇 ..... 244
  - 7.1.2 合成气合成低碳醇的理论基础 ..... 245
  - 7.1.3 合成低碳醇的催化剂与动力学 ..... 247
  - 7.1.4 合成低碳醇的工艺流程 ..... 253
  - 7.1.5 合成低碳醇的技术进展 ..... 256
- 7.2 乙醇 ..... 258
  - 7.2.1 乙醇的性质与用途 ..... 258
  - 7.2.2 合成气合成乙醇的理论基础 ..... 259
  - 7.2.3 合成气合成乙醇的催化剂 ..... 261
  - 7.2.4 合成气合成乙醇的工艺流程 ..... 263
  - 7.2.5 合成气合成乙醇的技术进展 ..... 263
  - 7.2.6 乙醇的生产与需求 ..... 264
- 7.3 乙二醇 ..... 265
  - 7.3.1 乙二醇的性质与用途 ..... 265
  - 7.3.2 合成气经草酸酯制乙二醇 ..... 266
  - 7.3.3 合成气一步法制乙二醇 ..... 268
  - 7.3.4 甲醛为原料生产乙二醇 ..... 270
  - 7.3.5 乙二醇的生产与需求 ..... 273
- 7.4 丁辛醇 ..... 277
  - 7.4.1 丁辛醇的性质与用途 ..... 278
  - 7.4.2 丙烯烷基化的理论基础 ..... 284
  - 7.4.3 丙烯烷基化的催化剂与动力学 ..... 286
  - 7.4.4 丙烯烷基化的工艺流程 ..... 294
  - 7.4.5 丙烯烷基化的技术进展 ..... 301
  - 7.4.6 丁辛醇的生产与需求 ..... 304
- 7.5 1,4-丁二醇 ..... 309
  - 7.5.1 1,4-丁二醇的性质和用途 ..... 309
  - 7.5.2 1,4-丁二醇的生产工艺 ..... 311
  - 7.5.3 1,4-丁二醇的技术进展 ..... 320
  - 7.5.4 1,4-丁二醇的生产与需求 ..... 321
- 7.6 甲硫醇 ..... 328
  - 7.6.1 甲硫醇 ..... 328
  - 7.6.2 甲硫醚 ..... 334
- 参考文献 ..... 335

## 8 煤基甲醇卤化化学品

- 8.1 氯甲烷 ..... 341
  - 8.1.1 氯甲烷的性质和用途 ..... 341
  - 8.1.2 氯甲烷的生产 ..... 341

工艺 .....	342	8.2.3 溴甲烷的生产与 需求 .....	349
8.1.3 氯甲烷生产的技术 进展 .....	346	8.3 氟氯甲烷 .....	350
8.1.4 氯甲烷的生产与 需求 .....	346	8.3.1 氟氯甲烷的性质与 用途 .....	350
8.2 溴甲烷 .....	347	8.3.2 氟氯甲烷的生产 工艺 .....	350
8.2.1 溴甲烷的性质与 用途 .....	347	8.3.3 氟氯甲烷的生产与 需求 .....	351
8.2.2 溴甲烷的生产 工艺 .....	348	参考文献 .....	352

## 9 煤基烯烃化学品

9.1 甲醇制低碳烯烃 .....	353	9.2 二甲醚制低碳烯烃 .....	369
9.1.1 甲醇制低碳烯烃热 力学 .....	353	9.2.1 二甲醚制低碳烯烃生产 工艺 .....	369
9.1.2 甲醇制低碳烯烃催 化剂 .....	354	9.2.2 MTO与DTO的 比较 .....	371
9.1.3 甲醇制低碳烯烃反 应机理与动力学 .....	357	9.3 合成气制低碳烯烃 .....	372
9.1.4 MTO生产工艺 .....	361	9.3.1 合成气制低碳烯经理 论基础 .....	372
9.1.5 MTP生产工艺 .....	365	9.3.2 合成气制低碳烯烃技 术进展 .....	374
9.1.6 甲醇制低碳烯烃技术 进展 .....	368	参考文献 .....	375

## 1.1 煤基合成化学品

随着我国国民经济的持续发展,对能源的需求越来越迫切。我国从1988年底开始进口国外原油,1996年已成为石油及油品净进口国。2004年,我国石油进口已达到1.23亿吨,对外依赖度达40%。预计2020年我国石油总消耗不少于4.5亿吨,对外依赖度达60%<sup>[1]</sup>。国际政治和高油价将严重影响我国的能源安全和经济发展。

我国的化石资源结构是“少油、有气、多煤”,以煤为主。在世界剩余探明储量中,煤占11.6%,石油占2.1%,天然气占1.0%,但产量占世界总产量的比例却高达33.5%、4.6%和1.3%,储采比仅为69、19.1和53.4,大大低于世界平均储采比。我国化石能源资源有限,所谓“多煤”也仅仅是相对而言<sup>[1]</sup>。

煤化工是以煤为原料,经过化学加工使煤转化为气体(主要是CO和H<sub>2</sub>)、液体、固体燃料以及化学品的过程。以煤为原料经煤气化制合成气,由合成气可以合成一系列化工产品,见图1-1。

燃气可作为IGCC(整体煤气化联合循环发电)的燃料,氢气是燃料电池的燃料、加氢的原料;CO气体作为羰基化反应的气体。合成气在铁或钴催化剂上费-托合成烃类,即C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>、汽油、柴油、蜡等。费-托合成烃类也叫煤的间接液化,示意图见图1-2。

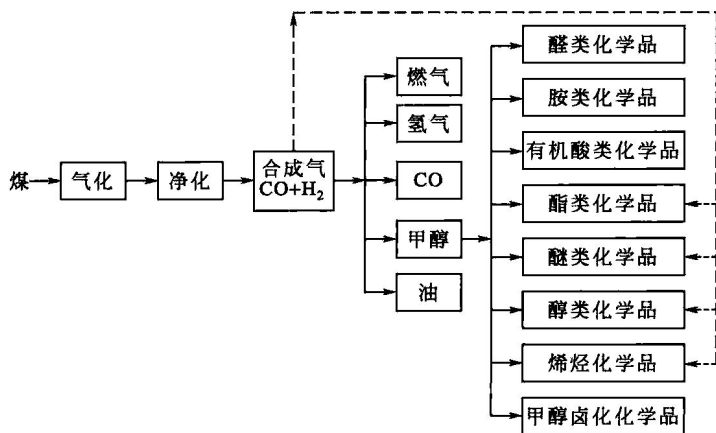


图 1-1 煤基合成化学品示意

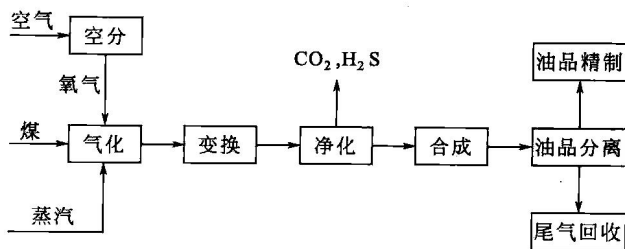


图 1-2 煤的间接液化示意

煤基合成化学品指合成气 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 或经甲醇合成一系列化学品。合成气经甲醇可以得醛类化学品、胺类化学品、有机酸类化学品、酯类化学品、醚类化学品、醇类化学品、甲醇卤化化学品、烯烃化学品等。

由于甲醇合成另有专著《甲醇工艺学》，因此由合成气合成甲醇不再纳入本书。

## 1.2 煤基甲醇制化学品

甲醇是极为重要的有机化工原料和清洁液体燃料，是煤基合成化学品的基础产品。以煤、煤层气、焦炉气等为原料可制得合成气，合成气的主要成分是  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。 $\text{CO}$  加氢合成甲醇，这就构成了煤基合成化学品的基本原料。

甲醇是重要的化工原料<sup>[2]</sup>，甲醇主要用于生产甲醛，其消耗量约占甲醇总量的 30%~40%；其次作为甲基化剂，生产甲胺、甲烷氯化物、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯等；甲醇羰基化可生产乙酸、乙酐、甲酸甲酯、碳酸二甲酯等。甲醇低压羰基化生产乙酸，近年来发展很快。随着碳一化工的发展，由甲醇出发合成乙二醇、乙醛、乙醇等工艺正在日益受到重视。

甲醇不仅是重要的化工原料，而且还是性能优良的能源，如可用作车用燃料<sup>[2]</sup>，它可直接用作汽车燃料，也可与汽油掺和使用；它也可直接用作发电站或柴油机的燃料，或经 ZSM-5 分子筛催化剂转化为汽油；它还可与异丁烯反应生成甲基叔丁基醚，用作汽油添加剂。

(1) 合成化学品的基础 在 20 世纪 70 年代，随着甲醇生产技术的成熟和大规模生产，甲醇化学首先发展。中东、加拿大等天然气产量丰富的国家和地区，由于天然气制甲醇的能力提高，导致大量甲醇进入市场；英国 ICI 公司与德国鲁奇 (Lurgi) 公司低压甲醇技术得到推广；美国孟山都公司甲醇低压羰基化生产乙酸的技术取得突破，获得工业应用；美国 Mobil 公司用 ZSM-5 催化剂成功地将甲醇转化为汽油。这样，一系列原来以乙烯为原料的有机化工产品可能转变为由甲醇获得，甲醇成了合成化学品的基础。如图 1-3 所示为甲醇生产化学品流程。

(2) 新一代燃料 甲醇是一种易燃液体，燃烧性能良好，辛烷值高，抗爆性能



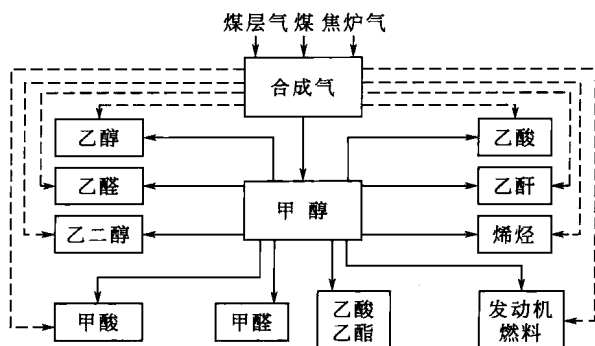


图 1-3 甲醇生产化学品流程

好，在开发新燃料的过程中，自然成为重点开发对象，被称为新一代燃料。甲醇可发挥以下几种功能。

① 甲醇掺烧汽油 构成甲醇分子中的 C、H 是可燃的，O 是助燃的，这就是甲醇能燃烧的理论依据。甲醇由 CO、H<sub>2</sub> 合成，其燃烧性能近似于 CO、H<sub>2</sub>。甲醇是一种洁净燃料，燃烧时无烟，它的燃烧速度快，放热快，热效率高，能减少排气污染。

国外已使用掺烧 5%~15% 甲醇的汽油。汽油中掺入甲醇后，提高了辛烷值，避免了添加四乙基铅对大气的污染。近几年，国内许多单位开展了甲醇-汽油混合燃料的试用和研究工作，对混合燃料的特性、使用方式、运行性能、相溶性、排气性等都进行了详细的研究。国内已对 M<sub>15</sub>（汽油中掺烧 15% 甲醇）和 M<sub>25</sub> 混合燃料进行了技术鉴定。

② 纯甲醇用于汽车燃料 国内外已对纯甲醇作为汽车燃料进行了研究，认为汽车发动机燃用纯甲醇时，全负荷功率与燃用汽油大致相当，而有效热效率提高了 30% 左右。

③ 甲醇制汽油 美国 Mobil 公司开发成功用 ZSM-5 型合成沸石分子筛自甲醇制汽油最为引人注目，这种方法制得的汽油抗震性能好，不存在硫、氯等常用汽油中易见的组分，而烃类组成与汽油很类似。

④ 甲醇制甲基叔丁基醚 甲基叔丁基醚是 20 世纪 70 年代发展起来的，是当前人们公认的高辛烷值汽油掺和剂，它已成为一个重要的石油化工新产品。我国已有多套年产数万吨的装置投产，形成相当规模的生产能力。

(3) 有机化工原料 甲醇在银催化剂或铁-钨催化剂上氧化得甲醛，进而可得聚甲醛以及甲醛衍生物，如脲醛树脂、酚醛树脂、氨基树脂等。以甲醇为原料，可生产甲胺、二甲胺、二甲基甲酰胺，形成胺类化学品。甲醇可生产甲酸，甲醇羰基化生产乙酸、乙醚、乙酸乙烯。甲醇羰基化可得甲酸甲酯、碳酸二甲酯等。甲醇作为甲基化剂，可制得一系列酯类化学品，如甲基丙烯酸甲酯、对苯二甲酸二甲酯、硫酸二甲酯、磷酸二甲酯等。甲醇脱水制得二甲醚，合成气一步法也可合成二甲醚，由二