

“十一五”国家重点图书

甲醇工艺学

METHANOL TECHNOLOGY

● 谢克昌 房鼎业 主编 ●



化学工业出版社

“十一五”国家重点图书

甲醇工艺学

METHANOL TECHNOLOGY

● 谢克昌 房鼎业 主编 ●



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醇工艺学/谢克昌, 房鼎业主编. —北京: 化学工业出版社, 2010.6

ISBN 978-7-122-07988-6

I. 甲… II. ①谢…②房… III. 甲醇-工艺学
IV. TQ223.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 047465 号

责任编辑: 路金辉 孙绥中

文字编辑: 傅聪智

责任校对: 王素芹

装帧设计: 潘 峰

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

787mm×1092mm 1/16 印张 40 $\frac{3}{4}$ 字数 1018 千字 2010 年 5 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: 150.00 元

版权所有 违者必究

《甲醇工艺学》编委会

主 任 谢克昌 杨业新

副主任 刘加玲 魏 然

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

房鼎业	华东理工大学教授, 博士生导师
李 忠	太原理工大学教授, 博士生导师
刘加玲	中国海洋石油实业公司党委书记
魏 然	化学工业出版社副社长兼党委副书记
谢克昌	中国工程院院士, 太原理工大学教授
杨业新	中海石油化学有限公司总经理
应卫勇	华东理工大学教授, 博士生导师
曾纪龙	中国成达工程公司副总工程师, 全国工程设计大师
周孟仁	中国天辰化学工程公司, 教授级高级工程师
周正明	西南化工研究设计院总工程师, 教授级高级工程师

《甲醇工艺学》编写人员名单

主 编 谢克昌 房鼎业

编写人员 (按姓氏汉语拼音排序)

曹发海	华东理工大学教授
丁百全	华东理工大学副教授
房鼎业	华东理工大学教授, 博士生导师
李 涛	华东理工大学副教授
李 忠	太原理工大学教授, 博士生导师
刘殿华	华东理工大学副教授
王弘轶	华东理工大学教授
谢克昌	中国工程院院士, 太原理工大学教授
应卫勇	华东理工大学教授, 博士生导师
曾纪龙	中国成达工程公司副总工程师, 全国工程设计大师
张海涛	华东理工大学副教授
周孟仁	中国天辰化学工程公司, 教授级高级工程师
周正明	西南化工研究设计院总工程师, 教授级高级工程师

前 言

甲醇是重要的化工基础原料，广泛应用于有机合成、染料、医药、农药、涂料、交通和国防等工业中。除合成氨之外，甲醇是唯一由煤经气化和天然气经重整大规模合成的化学品，是一碳化工的基础产品和有机化工原料。甲醇又是固体煤或气体天然气转化成的液体清洁燃料，便于储存和运输，是重要的能源载体。这种既可用于生产高附加值化工产品，又可用于车用替代燃料的特点，使甲醇成为近年来煤化工和天然气化工发展的主要产物，同时也使甲醇化学和甲醇化工的发展成为化学工业与能源工业的一个重要领域。

甲醇应用领域的不断扩大和消费量的急剧增加，使甲醇合成工业获得了前所未有的发展。有资料统计，目前国外共有甲醇生产装置 110 套左右，每套年平均生产能力超过 50 万吨，年总生产能力达到了 6400 万吨，其中年生产能力大于 80 万吨的装置有 32 套。甲醇生产装置正在向大型化发展，未来几年将有更多超大规模甲醇装置投产。

有资料显示，2005 年世界甲醇生产能力为 4860 万吨，到 2010 年将达到 6400 万吨，而 2015 年将达到 7200 万吨左右。2005 年中国甲醇产能只有 720 万吨，而 2008 年已发展到 2200 万吨，实际产量达 1126 万吨，2010 年产能将达到 3100 万吨。各地还在筹划建设的甲醇产能高达 4230 万吨，其中相当一部分是配套生产其他煤化工产品的。可见甲醇已成为我国重要的化工产品，我国也成为世界上重要的甲醇生产和消费大国。

随着甲醇合成技术的不断发展和生产规模不断扩大，其原料路线也发生了很大的变化，由原来的以煤和焦炭气化生产合成气的路线发展到目前以天然气和煤为主的合成路线。目前天然气路线约占甲醇生产能力的 80%，中东和拉丁美洲以其廉价而丰富的天然气，近年来成为甲醇生产能力增长最快的地区。煤作为制备甲醇合成气传统原料，由于气化和气体净化工艺复杂，成本相对较高，但对于缺油少气富煤的国家和地区，例如我国，主要采用这种原料路线（约占 80%）。从长远发展的趋势来看，煤是世界化石能源储藏量最多的资源，远远超过天然气和石油的储量，并且随着气化、净化技术的发展，以及甲醇作为清洁能源替代产品（如车用洁净燃料和甲醇燃料电池等）的应用，煤制甲醇将成为合成甲醇的主要原料路线。目前，我国煤制甲醇发展迅速，已成为煤炭清洁利用的主要路线，也为甲醇和二甲醚替代燃料的发展创造了良好条件。

进入 21 世纪，甲醇除了传统的化工应用外，新的应用范围也不断扩大，例如用于生产二甲醚、醋酸、醋酐、碳酸二甲酯、甲酸甲酯等化工产品。由甲醇催化合成烃类化合物如甲醇制乙烯、丙烯和汽油等技术也正在工业示范，将逐步实现工业化生产。作为替代燃料，甲醇汽油混合燃料和甲醇燃料电池将成为甲醇新的更重要的应用领域。

我国的甲醇工业伴随着能源和煤化工工业的发展而崛起。煤化工产业对发挥我国丰富的煤炭资源优势，补充国内油、气资源不足，推动煤炭清洁利用，保障能源安全，促进经济的可持续发展发挥着重要作用。煤基甲醇合成和应用，有利于煤炭的清洁利用，有利于高碳性的煤炭能源低碳化利用，具有十分广阔的工业前景。

甲醇的重要作用不仅表现在其作为基础化工产品和清洁能源载体方面，而且由于其生产过程充分体现了化学工艺学科的属性、内涵和发展趋势，对甲醇生产工艺的认识、总结、实

践和提高，还具有对学科发展的推动作用。因此，无论是甲醇行业的设计、生产、应用单位，还是科研、教学、规划部门都需要有一部系统的、全面的、新颖的，既有学术价值又有指导作用的有关甲醇的专门书籍。以“读者的需求，我们的追求”为宗旨的化学工业出版社约请在这一领域学有专长并有一定实践经验的中国工程院院士、太原理工大学教授谢克昌和国家教学名师、华东理工大学教授房鼎业任主编，组织这两所学校和中国成达工程公司、中国天辰化学工程公司、西南化工研究设计院等国内外有影响的科研院所、工程设计单位的专家学者共同编写了这部《甲醇工艺学》。在2004年4月8日召开的本书编写启动会上，主编提出，读者的需求和出版社的追求，是对全体编写者的崇高要求，因此要严谨认真、求实创新，力求该书同时具有科学性、先进性、实用性和可读性，编撰成权威性的经典著作、案头手册。据此，确定了该书的规模、章节和分工。经过全体编写者和出版社6年之久的共同努力，伴随着洁净煤利用技术的大力开发和甲醇的良好发展态势，《甲醇工艺学》正式问世了。中海石油化学有限公司对本书的组织筹备工作给予了很大的支持和帮助，在此向他们表示诚挚的感谢。

本书共分22章，涵盖了甲醇从原料、生产到应用全过程中涉及的理论、工艺、设备问题。其中，第1章为绪论；第2、3章介绍了甲醇原料气的制备；第4章到第6章总结了甲醇合成的基本理论；第7章到第11章分析了甲醇合成工艺条件、流程设备、系统模拟和新工艺；第12章给出了粗甲醇精制的基础；第13、14、15章介绍了甲醇生产工艺过程的安全环保、仪表自动控制和产品质量控制；第16章专门论述了甲醇作为燃料的应用，而第17章到第22章则按醛、胺、酯、醚、酸、烃类的顺序详细分析了以甲醇作为原料的这些衍生物的相关问题。

尽管本书的编撰目标明确，编写要求严格，但鉴于编者水平所限，再加上编写时间相对较长，难免在内容选取、信息采集、论述深度、写作手法等方面存在缺憾，敬请广大读者在阅读和使用过程中不吝指教，以臻完善。

主编携全体编者
二〇一〇年四月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 世界甲醇工业发展概况	1
1.2 中国甲醇工业发展概况	2
1.3 甲醇合成工艺进展	3
1.4 甲醇合成及下游产品发展趋势	5
1.5 中国甲醇工业发展前景	12
第 2 章 甲醇粗原料气的制造	14
2.1 甲醇原料气制造综述	14
2.1.1 甲醇原料气的来源	14
2.1.2 甲醇原料气的要求	14
2.2 以煤为原料制甲醇合成气	14
2.2.1 煤气化反应的基本原理	14
2.2.2 碎煤移动床加压连续气化制原料气	16
2.2.3 流化床煤气化制原料气	18
2.2.4 干煤粉气流床气化制合成气	25
2.2.5 湿法气流床加压气化	29
2.3 以天然气为原料制甲醇原料气	35
2.3.1 天然气转化的基本原理	36
2.3.2 天然气转化催化剂	42
2.3.3 天然气蒸汽转化的工艺操作条件	48
2.3.4 天然气蒸汽转化的工艺流程与设备	54
2.3.5 气煤两种原料混合的讨论	71
2.4 其他原料制甲醇合成气	72
2.4.1 焦炉气制甲醇原料气	73
2.4.2 天然气制乙炔的尾气制甲醇合成气	75
2.4.3 电石气制甲醇合成气	77
2.4.4 黄磷气制甲醇合成气	78
2.4.5 钢铁厂的废气制甲醇	80
参考文献	80
第 3 章 甲醇粗原料气的净化	82
3.1 甲醇原料气干法脱硫	82
3.1.1 概述	82
3.1.2 干法脱硫	83
3.2 甲醇原料气湿法脱硫	93
3.2.1 概述	93

3.2.2	湿法直接氧化脱硫	93
3.2.3	化学吸收法——烷基醇胺法脱除硫化物和二氧化碳	99
3.2.4	物理化学法脱硫脱碳——甲基二乙醇胺法 (MDEA)	105
3.2.5	湿法脱硫方法的选择原则	109
3.3	甲醇原料气中一氧化碳的变换与气体组成的调整	110
3.3.1	变换反应的化学热力学基础	110
3.3.2	变换催化剂与变换反应动力学	112
3.3.3	变换工艺流程	113
3.3.4	变换工艺操作条件	117
3.3.5	变换反应器	117
3.4	甲醇原料气中二氧化碳的脱除	119
3.4.1	概述	119
3.4.2	化学吸收法脱除二氧化碳	122
3.4.3	物理吸收法	123
	参考文献	130
第4章	甲醇合成反应热力学	131
4.1	理想气体状态下甲醇合成反应热力学	131
4.1.1	理想气体状态甲醇合成反应的热效应	131
4.1.2	理想气体状态甲醇合成反应的平衡常数	132
4.2	非理想气体状态下甲醇合成反应热力学	133
4.2.1	加压下含甲醇混合气体与理想气体的偏差	133
4.2.2	非理想气体状态方程的选用	134
4.2.3	非理想气体状态甲醇合成反应的热效应	139
4.2.4	非理想气体状态甲醇合成反应的平衡常数	140
	参考文献	142
第5章	甲醇合成催化剂	143
5.1	甲醇合成催化剂研究开发概况	143
5.1.1	锌铬催化剂	144
5.1.2	铜基催化剂	148
5.1.3	钨系催化剂	149
5.1.4	钼系催化剂	150
5.1.5	低温液相催化剂	150
5.2	铜基甲醇合成催化剂的组分性质	151
5.2.1	氧化铜	151
5.2.2	氧化锌	153
5.2.3	氧化铝	154
5.2.4	氧化铬	155
5.2.5	微量杂质的影响	155
5.3	工业用铜基甲醇合成催化剂	156
5.3.1	铜基甲醇合成催化剂的制备	156

5.3.2	铜基甲醇合成催化剂的还原	159
5.3.3	铜基甲醇合成催化剂的中毒	163
5.3.4	国内外典型铜基甲醇合成催化剂的性能	165
5.4	工业用铜基甲醇合成催化剂的表征	168
5.4.1	化学组成表征	168
5.4.2	物理性质表征	170
	参考文献	174
第6章	甲醇合成反应机理与动力学	175
6.1	甲醇合成反应机理	175
6.1.1	铜基甲醇合成催化剂的活性态与活性位	175
6.1.2	H ₂ 、CO、CO ₂ 在铜基催化剂上的吸附与表面中间物种	176
6.1.3	H ₂ 、CO、CO ₂ 在铜基催化剂上的反应模式	177
6.2	甲醇合成反应动力学	179
6.2.1	甲醇合成反应动力学概况	179
6.2.2	铜基催化剂上甲醇合成反应本征动力学	185
6.2.3	铜基催化剂甲醇合成反应宏观动力学	187
6.2.4	铜基催化剂上甲醇合成反应内扩散效率因子	189
	参考文献	194
第7章	甲醇合成的工艺流程与操作	196
7.1	甲醇合成反应的工艺操作条件	196
7.1.1	反应温度	196
7.1.2	反应压力	202
7.1.3	气体组成	203
7.1.4	催化剂颗粒尺寸	205
7.1.5	空速	208
7.1.6	未反应组分的利用和合成气的循环流程	209
7.1.7	合成氨联产甲醇的工艺操作条件	209
7.2	甲醇合成的工艺流程	213
7.2.1	工艺流程的配置原则	214
7.2.2	低压甲醇合成工艺流程	216
7.2.3	中压法甲醇合成工艺流程	225
7.2.4	高压法甲醇合成工艺流程	226
7.2.5	合成氨联产甲醇的工艺流程	228
7.2.6	大甲醇工艺	228
7.3	甲醇合成操作要点	231
7.3.1	甲醇合成新装置的开工	231
7.3.2	甲醇合成催化剂的升温还原	233
7.3.3	甲醇合成正常操作要点	236
7.3.4	甲醇合成不正常现象判断与处理	243
	参考文献	244

第 8 章 甲醇合成的主要设备	246
8.1 甲醇合成反应器	246
8.1.1 甲醇合成反应器的基本要求	246
8.1.2 外冷冷管连续换热副产蒸汽甲醇合成反应器	246
8.1.3 内冷冷管连续换热甲醇合成反应器	252
8.1.4 多段段间换热型甲醇合成反应器	256
8.1.5 径向流动与轴向流动甲醇合成反应器	258
8.1.6 甲醇合成反应器技术进展	263
8.2 甲醇合成工序换热、冷却、分离设备	265
8.2.1 气-气换热器	265
8.2.2 水冷器	265
8.2.3 甲醇分离器	266
8.2.4 甲醇贮槽	268
参考文献	269
第 9 章 甲醇合成反应器的数学模拟设计	270
9.1 甲醇合成反应器数学模型确定原则	271
9.1.1 选用拟均相一维数学模型	271
9.1.2 反应体系的确定	272
9.2 物料衡算	273
9.2.1 单速率模型的物料衡算	273
9.2.2 双速率模型物料衡算	273
9.3 管壳型甲醇合成反应器数学模拟	275
9.3.1 Lurgi 管壳型甲醇合成反应器数学模拟	275
9.3.2 绝热管壳复合型甲醇合成反应器数学模拟	279
9.3.3 Linde 副产蒸汽型甲醇合成反应器数学模拟	281
9.4 多段段间冷激式间接换热甲醇合成反应器数学模拟	283
9.4.1 数学模型	283
9.4.2 最优设计计算	284
9.4.3 最优操作计算	286
9.4.4 计算实例	286
9.5 冷管型甲醇合成反应器数学模拟	289
9.5.1 数学模型	290
9.5.2 求解步骤	293
9.5.3 计算实例	295
9.6 径向流动甲醇合成反应器数学模拟	297
9.6.1 数学模型	297
9.6.2 基础数据	298
9.6.3 计算实例	298
9.7 球形催化床甲醇合成反应数学模型	300
9.7.1 数学模型	301

9.7.2 基础数据	302
9.7.3 计算实例	303
9.8 甲醇合成催化剂的活性校正系数	304
9.8.1 活性校正系数的概念	304
9.8.2 活性校正系数的确定	305
9.8.3 计算实例	306
9.9 甲醇合成反应器的热稳定性	309
9.9.1 管壳型甲醇合成反应器的热稳定性	310
9.9.2 冷管型甲醇合成反应器的热稳定性	313
参考文献	316
第10章 甲醇合成系统的模拟——过程系统工程的研究方法基础	318
10.1 现代过程系统的特点及过程系统工程的研究内容	318
10.1.1 过程系统工程的发展沿革	318
10.1.2 现代过程系统工业的特点	319
10.1.3 过程系统工程的研究内容	320
10.1.4 过程系统工程的应用及优点	321
10.2 过程系统工程流程模拟系统简介	322
10.2.1 流程模拟软件的分类	323
10.2.2 流程模拟软件的构成	324
10.2.3 主要商业化流程模拟软件	325
10.3 甲醇合成系统模拟	326
10.3.1 甲醇合成过程系统的描述与系统分解	327
10.3.2 甲醇合成系统的模拟	339
参考文献	346
第11章 三相床甲醇合成工艺	347
11.1 概述	347
11.1.1 三相床甲醇合成工艺的概念	347
11.1.2 三相床合成甲醇工艺的特点	348
11.1.3 三相床甲醇合成工艺的发展历程	349
11.2 三相淤浆床甲醇合成工艺开发	352
11.2.1 惰性热载体的选择与物性测定	352
11.2.2 三相淤浆床甲醇合成催化剂的研制	354
11.2.3 三相淤浆床甲醇合成工艺条件	355
11.2.4 三相淤浆床甲醇合成反应动力学	358
11.2.5 三相淤浆床甲醇合成的流体力学条件	359
11.2.6 三相淤浆床甲醇合成反应器的模拟设计	360
11.2.7 三相淤浆床甲醇合成工艺流程	364
11.3 超临界条件下三相床甲醇合成	364
11.3.1 超临界条件下三相滴流床甲醇合成-分离一体化	364
11.3.2 超临界条件下三相淤浆床甲醇合成-分离一体化	367

参考文献	369
第 12 章 甲醇精馏	372
12.1 精制原理	372
12.1.1 粗甲醇的组成	372
12.1.2 精制要求与精甲醇的产品标准	376
12.1.3 精制方法	377
12.1.4 精馏基本原理	379
12.2 精馏工艺流程	386
12.2.1 锌铬催化剂合成粗甲醇的精制工艺流程	387
12.2.2 铜基催化剂合成粗甲醇的单塔精馏流程	390
12.2.3 铜基催化剂合成粗甲醇的双塔精馏流程	391
12.2.4 铜基催化剂合成粗甲醇的三塔流程	392
12.2.5 制取高纯度精甲醇的三塔精馏流程	393
12.3 甲醇精馏设备	395
12.3.1 预精馏塔	395
12.3.2 主精馏塔	396
12.4 精馏操作	397
12.4.1 正常操作与温度的控制	397
12.4.2 精甲醇产品质量的控制	402
参考文献	404
第 13 章 甲醇生产工艺过程的安全技术和环境保护	406
13.1 甲醇生产过程中的防毒、防火和防爆	406
13.1.1 甲醇生产过程中有毒物质的预防	406
13.1.2 甲醇生产过程中的防火和防爆	409
13.2 甲醇的贮运	411
13.2.1 甲醇的贮灌与包装	411
13.2.2 甲醇的运输	412
13.3 甲醇生产过程中的环境保护	413
13.3.1 甲醇生产过程可能对环境的污染	413
13.3.2 甲醇生产过程中的环境保护措施	413
参考文献	420
第 14 章 甲醇生产工艺过程的仪表和自动化控制	421
14.1 一段蒸汽转化合成甲醇的自动控制	421
14.1.1 一段转化的转化工序的控制	421
14.1.2 一段转化的合成系统的控制	424
14.1.3 甲醇精馏的控制	425
14.1.4 一段转化合成甲醇的联锁	426
14.1.5 一段转化合成甲醇的在线分析	428
14.2 二段转化合成甲醇的自控	428
14.2.1 概述	428

14.2.2	二段转化工序的自控	429
14.2.3	二段转化合成甲醇的联锁	429
14.2.4	压缩机的自控	431
14.3	德士古煤气化的自控	433
14.3.1	水煤浆气化的控制要点	433
14.3.2	水煤浆气化的典型控制	433
14.3.3	水煤浆气化的紧急停车系统 (ESD)	436
14.3.4	水煤浆气化合成甲醇全装置联锁系统	438
14.3.5	氧化流量的调节	439
14.3.6	水煤浆气化的在线分析	440
	参考文献	440
第 15 章	甲醇生产工艺过程中的分析控制和产品质量	441
15.1	甲醇合成与精馏的分析控制	441
15.1.1	甲醇合成的分析控制	441
15.1.2	甲醇精馏的分析控制	441
15.1.3	几种主要分析方法简介	442
15.2	甲醇产品质量	443
15.2.1	中国甲醇质量指标和检验	443
15.2.2	美国联邦甲醇质量指标和检验	450
	参考文献	452
第 16 章	甲醇燃料	453
16.1	甲醇燃料的物理化学特性	455
16.2	甲醇燃料的安全性	457
16.2.1	甲醇燃料对人体健康的影响	457
16.2.2	甲醇燃料对环境的影响	459
16.3	甲醇-汽油混合燃料	460
16.3.1	甲醇-汽油的互溶性	462
16.3.2	甲醇-汽油的蒸气压	464
16.3.3	甲醇-汽油混合燃料的应用	465
16.4	甲醇-柴油混合燃料	467
16.4.1	甲醇-柴油混合燃料	467
16.4.2	重蒸法及双燃料系统	468
16.4.3	辅助点燃	468
16.5	甲醇燃料车辆尾气净化	469
16.6	燃料电池	471
16.6.1	质子交换膜燃料电池	472
16.6.2	间接式甲醇燃料电池	474
16.6.3	直接式甲醇燃料电池	480
16.6.4	甲醇燃料电池机动车的发展	482
16.7	甲醇燃料的其他应用	484

参考文献	485
第 17 章 甲醇制甲醛和聚甲醛	487
17.1 甲醛	487
17.1.1 甲醛的物理化学性质	487
17.1.2 甲醇氧化脱氢法	491
17.1.3 甲醇单纯氧化法	500
17.1.4 甲醇脱氢法	506
17.1.5 甲缩醛氧化法	509
17.2 聚甲醛	511
17.2.1 均聚甲醛	512
17.2.2 共聚甲醛	513
17.2.3 聚甲醛改性	513
参考文献	514
第 18 章 甲醇制胺类、硫类与卤化衍生物	517
18.1 胺类衍生物	517
18.1.1 甲胺	517
18.1.2 甲酰胺	518
18.1.3 二甲基甲酰胺	519
18.2 硫类衍生物	519
18.2.1 二甲基亚砷	519
18.2.2 甲硫醇和甲硫醚	521
18.3 卤代衍生物	522
18.3.1 氯甲烷	522
18.3.2 溴甲烷	524
18.3.3 氟氯甲烷	525
参考文献	526
第 19 章 甲醇制酯类衍生物	527
19.1 甲酸甲酯	527
19.1.1 甲酸甲酯的物理和化学性质	527
19.1.2 甲醇羰基化法	529
19.1.3 甲醇与甲酸酯化法	538
19.1.4 甲醇脱氢法	538
19.1.5 合成气直接合成	543
19.2 硫酸二甲酯	545
19.3 碳酸二甲酯	546
19.3.1 甲醇-光气法	547
19.3.2 甲醇氧化羰基化	547
19.3.3 酯交换法	559
19.3.4 尿素醇解法	563
19.3.5 其他合成方法	565

19.4 磷酸三甲酯与亚磷酸三甲酯.....	566
19.4.1 磷酸三甲酯.....	566
19.4.2 亚磷酸三甲酯.....	566
19.4.3 有机酸甲酯衍生物.....	568
参考文献.....	574
第 20 章 甲醇制醚类衍生物	577
20.1 二甲醚.....	577
20.1.1 二甲醚的物理和化学性质.....	577
20.1.2 二甲醚的制备.....	580
20.1.3 二甲醚的应用开发.....	589
20.2 甲基叔丁基醚.....	591
20.2.1 甲基叔丁基醚的性质.....	592
20.2.2 甲醇醚化制甲基叔丁基醚.....	593
参考文献.....	604
第 21 章 甲醇制酸类衍生物	606
21.1 甲酸.....	606
21.1.1 甲酸甲酯水解生产甲酸.....	606
21.1.2 由甲酰胺生产甲酸.....	607
21.2 乙酸.....	608
21.2.1 乙酸的物理化学性质.....	608
21.2.2 甲醇羰基化合成乙酸物理化学基础.....	612
21.2.3 甲醇高压羰基化合成乙酸.....	620
21.2.4 甲醇低压羰基化合成乙酸.....	620
参考文献.....	622
第 22 章 甲醇制烃类衍生物	623
22.1 甲醇制烃类衍生物物理化学基础.....	623
22.1.1 热力学.....	623
22.1.2 反应机理.....	623
22.2 甲醇制汽油.....	626
22.2.1 合成催化剂.....	626
22.2.2 合成工艺.....	628
22.3 甲醇合成烯烃.....	632
22.3.1 合成催化剂.....	632
22.3.2 合成工艺.....	633
参考文献.....	636

第 1 章 绪 论

甲醇是最简单的脂肪醇，是重要的化工基础原料和清洁液体燃料，广泛应用于有机合成、染料、医药、农药、涂料、交通和国防等工业中。甲醇是除合成氨之外，唯一由煤经气化和天然气经重整大规模合成的化学品，是重要的一碳化工基础产品和有机化工原料。甲醇作为固体煤或气体天然气转化成的液体清洁燃料，便于储存和运输，是重要的能源载体。由于既可作为车用替代燃料的能源产品，又可作为高附加值化工产品的特点，甲醇成为近年来煤化工和天然气化工发展的主要产品，也因此，使其合成和应用技术得到前所未有的发展。可以说，甲醇化学和甲醇化工已成为化学工业与能源工业的一个重要领域。

1.1 世界甲醇工业发展概况

甲醇最早由木材和木质素干馏制得，俗称木醇。1661 年，德国的 Robert Boyle 发现焦木酸中含有一种“中性物质”，称其为木醇（Wood Alcohol）。木材在长时间加热炭化过程中，产生可凝和不可凝的挥发性物质，被称为焦木酸的可凝性液体中含有甲醇、乙酸和焦油。除去焦油的焦木酸可通过精馏分离出天然甲醇和乙酸，是生产甲醇的最古老方法。美国于 20 世纪 70 年代初才完全摒弃这一过程。1934 年，Damds 和 P'eligt 从焦木酸中分离出甲醇，并测定了甲醇的分子量。

甲醇的大规模工业化生产以 20 世纪 20 年代高压法合成甲醇为标志。1913 年，德国 BASF 公司在其高压合成氨的试验装置上进行了一氧化碳和氢合成含氧化合物的研究，于 1923 年在德国 Leuna 建成了世界上第一座年产 3000 吨合成甲醇的生产装置，并成功投产。该装置采用 Zn-Cr 氧化物为催化剂，一氧化碳和氢为原料，反应在 30~35MPa，300~400℃条件下进行。1965 年采用该法生产的甲醇已达 298.8 万吨。

高压法甲醇生产装置的成功投产，引起了世界各国的广泛重视，纷纷开展甲醇的实验室合成和工业生产研发。1927 年，美国 Commerical Solvent 公司建成了世界第一座利用二氧化碳和氢合成甲醇的工业装置，并投入工业生产。该装置采用 Zn-Cr 氧化物或 Cu-Zn-Cr 氧化物为催化剂，反应压力为 31.6MPa，产物组成为 68% 的甲醇和 32% 的水。由于经济原因，该装置于 1951 年停止使用。

高压法合成甲醇工业投资大，生产成本低。为此，世界各国都在探求能够降低合成压力的工业生产方法。英国 ICI 公司和德国 Lurgi 公司分别成功地研制出中低压甲醇合成催化剂，降低了反应压力，促进了甲醇生产的高速发展。1966 年，ICI 公司使用 Cu-Zn-Al 氧化物催化剂，成功地实现了操作压力为 5MPa 的 CO 和 H₂ 合成甲醇的工艺生产，该过程称为 ICI 低压法。1972 年，ICI 公司又成功地实现了 10MPa 的中压甲醇合成工业生产。1970 年，Lurgi 公司采用 Cu-Zn-Mn 或 Cu-Zn-Mn-V，Cu-Zn-Al-V 氧化物铜基催化剂，成功地建成了年产 4000 吨甲醇的低压生产装置，该法称为 Lurgi 低压法。与此同时，世界其他化学公司也竞相开发自己的中低压甲醇合成工艺，建立甲醇合成装置，但 ICI 和 Lurgi 中低压法合成工艺发展最快。到 1982 年，世界各国采用 ICI 中低法生产甲醇的年总生产能力达 1028 万吨，占世界甲醇总生产能力的 50%，装置规模为年产 5.0 万~82.5 万吨；采用 Lurgi 低压

法已经建成和正在建设的甲醇装置总生产能力达 606 万吨，占世界甲醇总生产能力的 30%，装置规模为年产 4.5 万~81 万吨。

随着甲醇合成技术的不断发展和规模不断扩大，其原料路线也发生了很大的变化，由原来的以煤和焦炭气化生产合成气的路线发展到目前以天然气和煤为主的合成路线。20 世纪 50 年代以前，甲醇合成的原料气以煤和焦炭为原料，在常压或加压下气化，用水蒸气、空气为气化剂，通过生产水煤气，再经过水汽变换逆反应和脱除部分二氧化碳来获得甲醇合成气，相似于合成氨生产半水煤气。50 年代以来，石油和天然气资源大量开采，特别是储量丰富、价廉的天然气蒸汽转化技术的发展使生产甲醇的原料气成本降低，成为甲醇生产的主要原料路线。目前天然气路线约占甲醇生产能力的 80%，中东和拉丁美洲以其廉价而丰富的天然气成为近年来甲醇生产能力增长最快的地区。煤作为制备甲醇合成气的传统原料，由于气化和气体净化复杂，成本相对较高，但对于缺油少气富煤的国家和地区，例如我国，是主要的原料路线，约占 80%。从长远发展的趋势来看，煤是世界化石能源储藏量最多的资源，远远超过天然气和石油的储量，且随着气化、净化技术的发展和甲醇作为能源产品的应用，例如车用洁净燃料和甲醇燃料电池等原料，煤制甲醇必将重新成为合成甲醇的主要原料路线。

甲醇装置正在向大型化发展，国外共有甲醇生产装置 110 套左右，每套年平均生产能力超过 0.5Mt，年总生产能力达到了 64Mt，其中年生产能力大于 0.8Mt 的装置有 32 套，合计生产能力约 30Mt，目前正在建设的大型装置总生产能力达 26Mt。未来几年，更多超大规模甲醇装置的集中投产，必将对国际甲醇的生产和消费市场产生重大影响。

世界甲醇的生产和消费的格局正在变化。在过去的近 10 年里，一些天然气储量丰富而本国消耗量小的国家和地区，先后建设了世界级大规模甲醇生产装置，产品出口到美国、欧洲、日本等，以其低廉的价格优势占领了这些国家和地区的市场，导致这些国家和地区甲醇生产装置纷纷停产关闭。现在，中东、拉丁美洲等地区已经发展成为世界甲醇生产的集中地和全球甲醇的主要出口地。中东地区生产的甲醇大多出口到欧洲和亚太地区，该地区拥有 16Mt/a 生产能力，10 个在建项目总计有 15Mt/a 的生产能力。南美和加勒比海地区生产的甲醇主要供应美国市场，该地区拥有 15Mt/a 生产能力，大部分产品出口。预计到 2010 年，世界甲醇生产能力将达到约 6400 万吨，2015 年达到约 7200 万吨。

1.2 中国甲醇工业发展概况

我国的甲醇工业始于 20 世纪 50 年代，曾利用前苏联技术在兰州、太原和吉林采用钨铬系催化剂建有高压法甲醇合成装置。60 至 70 年代，上海吴泾化工厂先后自建了以焦炭和石脑油为原料的甲醇合成装置，南京化学工业公司研究院研制了合成氨联醇用的中压铜基催化剂，推动了合成氨联产甲醇的工业发展。70 年代，四川维尼纶厂引进了我国第一套低压甲醇合成装置，以乙炔尾气为原料，采用 ICI 低压冷激式合成工艺。80 年代中期，齐鲁第二化工厂引进了 Lurgi 公司的低压甲醇合成装置，以渣油为原料。进入 90 年代，随着甲醇需求的快速增长，利用引进技术和自主技术建成了数十套甲醇和联醇生产装置，使我国的甲醇生产得到前所未有的进步。

进入 21 世纪，由于经济的快速发展，甲醇一方面作为有机化工的原料，如制备甲醛、醋酸、二甲醚等，另一方面作为清洁液体燃料的替代品得到大量的推广应用，使甲醇作为煤化工的主要产品也得到快速发展，生产能力直线上升，生产技术不断提高。据不完全统计，