

煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

甲醇合成

王鹏
段超
主编



● 煤炭洁净利用与煤化工技术丛书

甲 醇 合 成

主 编 ● 王 鹏 段 超

中国石化出版社



内 容 提 要

本书介绍了甲醇的基本物理化学性质, 甲醇工业的发展, 甲醇的国内市场, 甲醇的生产原料及原料气制备技术, 甲醇的合成工艺, 粗甲醇的精馏, 甲醇的下游产品, 甲醇及甲醇生产过程的安全和环境保护知识。本书可作为从事甲醇及甲醇相关产品生产、研究的专业技术人员及管理人员的学习读本。

图书在版编目(CIP)数据

甲醇合成 / 王鹏, 段超主编.
—北京: 中国石化出版社, 2017. 5
ISBN 978-7-5114-4430-1

I. ①甲… II. ①王… ②段… III. ①甲醇-合成
IV. ①TQ223. 12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 082581 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式或任何方式传播。
版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市朝阳区吉市口路 9 号
邮编: 100020 电话: (010) 59964500
发行部电话: (010) 59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail: press@sinopec.com
北京柏力行彩印有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

850×1168 毫米 32 开本 4. 75 印张 110 千字
2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷
定价: 23. 00 元

编 委 会

主 编：王 鹏 段 超
编 者：李雪飞 文 芳 李小亮
 郭昊乾 刘 畅 车永芳

An illustration of an industrial chemical plant with several tall distillation columns and storage tanks, set against a background of diagonal lines.

前言 Preface

甲醇是最重要的基础化工原料之一，中国的甲醇生产能力截至到 2016 年年底已接近 9000 万吨/年，甲醇产能居世界第一位。甲醇既是一种终端产品，更重要的是作为一种中间产物发展出的衍生物有近百种，特别是近年来甲醇的能源属性愈发强烈，已经逐步发展成为以其替代化石燃料作为能源储存、燃料和合成烯烃芳烃的一种原料。

甲醇自 1661 年被发现，到 1834 制得甲醇纯品，到 1923 年 BASF 公司在德国鲁纳建造第一个商业化的甲醇合成工厂，可以说甲醇的研究已有一百多年的历史了。甲醇合成技术及相关上下游技术的研究从未止步，技术研究资料也在实时更新。目前甲醇生产的原料主要是天然气、煤炭和焦炉气，生产技术以低压法工艺占主导地位。

本书定位为甲醇合成基本知识的普及读本。深入浅出地介绍了甲醇的基本物理化学性质，甲醇工业的发展，甲醇的国内市场，甲醇的生产原料及原料气制备技术，甲醇的合成工艺，粗甲醇的精馏，甲醇的下游产品，甲醇及甲醇生产过程的安全和环境保护知识。

本书可作为从事甲醇及甲醇相关产品生产、研究的专业技术人员及管理人员的学习读本。因作者水平有限，谬误之处在所难免，恳请专家同仁批评指正。



目 录 Contents

1 概述	(1)
1.1 甲醇的发现	(1)
1.2 甲醇的性质	(2)
1.3 甲醇的主要用途	(4)
1.4 甲醇的产品标准	(8)
1.5 甲醇工业的发展	(10)
1.6 甲醇的市场需求	(12)
2 甲醇合成的原料气	(15)
2.1 甲醇合成原料气的来源	(15)
2.2 甲醇合成原料气的质量要求	(15)
2.3 天然气制造甲醇原料气	(17)
2.4 煤气化制造甲醇原料气	(23)
2.5 焦炉气制造甲醇原料气	(37)
3 甲醇的合成	(48)
3.1 甲醇合成的化学过程	(48)
3.2 甲醇合成反应机理	(50)
3.3 甲醇合成催化剂	(51)
3.4 甲醇合成的工艺流程	(55)
3.5 甲醇合成过程的工艺条件	(60)
3.6 甲醇合成的主要设备	(63)

4 甲醇的精馏	(67)
4.1 粗甲醇的组成与精制要求	(67)
4.2 粗甲醇的精制方法	(70)
4.3 精馏原理及计算	(73)
4.4 粗甲醇精馏的工艺流程	(77)
4.5 粗甲醇精馏的设备	(88)
4.6 粗甲醇的精馏操作	(93)
5 甲醇的下游产品	(95)
5.1 甲醇制甲醛和聚甲醛	(95)
5.2 甲醇制胺类、硫类与卤化衍生物	(98)
5.3 甲醇制酯类衍生物	(103)
5.4 甲醇制醚类衍生物	(109)
5.5 甲醇制酸类衍生物	(114)
5.6 甲醇制烃类衍生物	(119)
5.7 甲醇燃料	(133)
6 安全与环保	(140)
6.1 甲醇包装、储存及运输	(140)
6.2 合成甲醇生产的安全知识	(140)
参考文献	(143)



1 概 述

1.1 甲醇的发现

甲醇是一种历史悠久的传统化工产品，是醇类中最简单的一元醇。1661年英国化学家 Robert Boyle 首先在木材干馏后的液体产物中发现了甲醇，故甲醇又称木精、木醇。1834年，Jean-Baptiste Dumas 和 Eugene Peligot 制得了甲醇纯品，描述了其化学组成为 CH_3OH ，并从希腊语 methu 和 hyle(意思分别是酒和木材)把亚甲基这个术语引入到有机化学，甲基由亚甲基衍生而来，被用于描述甲基醇，后来系统命名为甲醇。

在自然界只有某些树叶或果实中含有少量的游离态甲醇，绝大多数以酯或醚的形式存在。甲醇最初是在对木材裂解蒸馏过程中以少量的副产物得到，加工 1t 的木材仅得到 10~20L 的甲醇。直到 20 世纪 20 年代，木材一直是甲醇的唯一来源，而甲醇在化学工业中的需求日益增加。随着工业革命，在许多应用领域，木材大量的被煤取代。通过蒸汽和热加工技术，人们发展了煤和焦炭的气化技术，通过这种方法可以得到含有一氧化碳和氢气的混合气。利用这种技术产生的氢气，Fritz Haber 和 Carl Bosch 发明了高温高压下氮气、氢气合成生产氨的方法。这项技术的突破，导致了許多其他需要相似严格条件和原料的化学过程的发展，包括甲醇的合成。1905 年，法国化学家 Paul Sabatier 首先提出了由一氧化碳和氢气反应生产甲醇的路线。1913 年 BASF 公司 Badische Anilin 和 Soda Fabrik 申请了由合成气以锌-氧化铬为催化剂，在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、 $(250\sim 350)\times 10^5\text{Pa}$ 下合成甲醇工艺的专利。1923 年 BASF 公司在德国鲁纳

建造了第一个商业化的甲醇合成工厂。1940年美国开始了天然气水蒸气重整制合成气技术研究。1966年英国ICI公司实现了天然气重整低压甲醇合成的商业化,利用铜-氧化锌为催化剂,在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $100\times 10^5\text{Pa}$ 下合成甲醇,之后德国Lurgi公司开发了更低温度和压力的甲醇合成工艺[$230\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、 $(40\sim 50)\times 10^5\text{Pa}$]。

1.2 甲醇的性质

甲醇又称木醇、木精,英文名为 methanol,分子式为 CH_3OH ,一种无色、透明、易燃、有毒、易挥发的液体,略带酒精味;分子量 32.04,密度(20°C) $791\text{kg}/\text{m}^3$,蒸汽相对密度 1.11(空气=1),熔点 -97.8°C ,沸点 64.7°C ,闪点(开杯) 16°C ,自燃点 473°C ,折射率(20°C)1.3287,蒸汽压(20°C) 12.265kPa ,黏度(20°C) $0.5945\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

甲醇是醇类中最简单的一元醇和饱和醇,属于强极性有机化合物,能与水、乙醇、乙醚、苯、酮类和大多数其他有机溶剂混溶,但不能与脂肪烃类化合物互溶。此外,甲醇对二氧化碳和硫化氢的溶解能力也很强。甲醇蒸汽与空气在一定范围内可形成爆炸性混合物。甲醇蒸汽与空气形成爆炸性混合物,爆炸极限 $6.0\%\sim 36.5\%$ (体积分数)。甲醇化学性质较活泼,能发生氧化、酯化、羰基化等化学反应。甲醇的主要物化性质如表 1-1 所示。

表 1-1 甲醇的主要物化性质

性 质	数 据
密度	$810\text{kg}/\text{m}^3(0^{\circ}\text{C})$; $791\text{kg}/\text{m}^3(20^{\circ}\text{C})$
沸点	64.7°C
熔点	-97.8°C
闪点	16°C (开杯); 12°C (闭杯)



续表

性 质	数 据
自燃点	473℃(空气中); 461℃(氧气中)
临界温度	240℃
临界压力	7.97MPa
临界体积	118mL/mol
临界压缩系数	0.224
蒸汽压	12.265kPa(20℃)
比热容	2.51~2.53J/(g·℃)(20~25℃液体)
	45J/(g·℃)(25℃气体)
黏度	0.5945mPa·s(20℃)
导热系数	2.09×10^{-3} J/(m·s·K)
表面张力	22.55×10^{-3} N/m
折射率	1.3287(20℃)
蒸发潜热	35.295kJ/mol(64.7℃)
熔融热	3.169kJ/mol
燃烧热	727.038kJ/mol(25℃液体)
	742.738kJ/mol(25℃气体)
生成热	238.798kJ/mol(25℃液体)
	201.385kJ/mol(25℃气体)
膨胀系数	0.00119(20℃)
腐蚀热	在常温无腐蚀性,对铅、铝例外
爆炸性	6.0%~36.5%(体积)(在空气中爆炸范围)

甲醇的化学性质很活泼,化学反应主要发生在羟基上。典型的化学反应如下:

(1) 裂解反应:甲醇裂解产生CO和H₂,是制备CO和H₂的主要化学方法之一,若裂解过程中有水蒸气存在,则生成CO₂和H₂。

(2) 氧化反应:甲醇在银催化剂作用下经空气氧化生成甲醛,甲醛进一步氧化后可得到甲酸。

(3) 酯化反应：甲醇可以与多种无机酸和有机酸发生酯化反应，甲醇与甲酸反应生成甲酸甲酯，甲醇与硫酸反应生成硫酸氢甲酯、硫酸二甲酯。

(4) 羰基化反应：甲醇与 CO 发生羰基化反应生成醋酸或醋酐，甲醇在氧气作用下与 CO 反应生成碳酸二甲酯。此外，甲醇和光气发生羰基化反应生成氯甲酸甲酯，进一步反应生成碳酸二甲酯等。

(5) 胺化反应：甲醇与氨反应生成甲胺(一甲胺、二甲胺、三甲胺)。

(6) 生成醚的反应：甲醇脱水反应生成二甲醚，甲醇与异丁烯反应生成甲基叔丁基醚，甲醇与炔烃反应生成甲基乙烯基醚。

(7) 氯化反应：甲醇与 HCl 反应生成一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷。

1.3 甲醇的主要用途

甲醇是重要的化工原料，甲醇传统的用途主要用于生产甲醛，其消耗量约占总量的 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；甲醇羰基化可生成醋酸、醋酐、甲酸甲酯、碳酸二甲酯等。随着碳一化工的新发展，由甲醇出发合成乙烯、丙烯、芳烃、乙二醇、汽油、乙醛、乙醇等工艺正在日益得到重视和工业化应用。甲醇作为重要的原料在敌百虫、甲基对硫磷、多菌灵等农药生产中，在医药、染料、塑料、合成纤维等工业中有着重要的地位。甲醇还可经生物发酵生成甲醇蛋白，用作饲料添加剂等。

甲醇的主要用途如图 1.1 所示。

1.3.1 碳一(C1)化工的支柱

碳一化学工业是指分子中含有一个碳原子的化合物(如

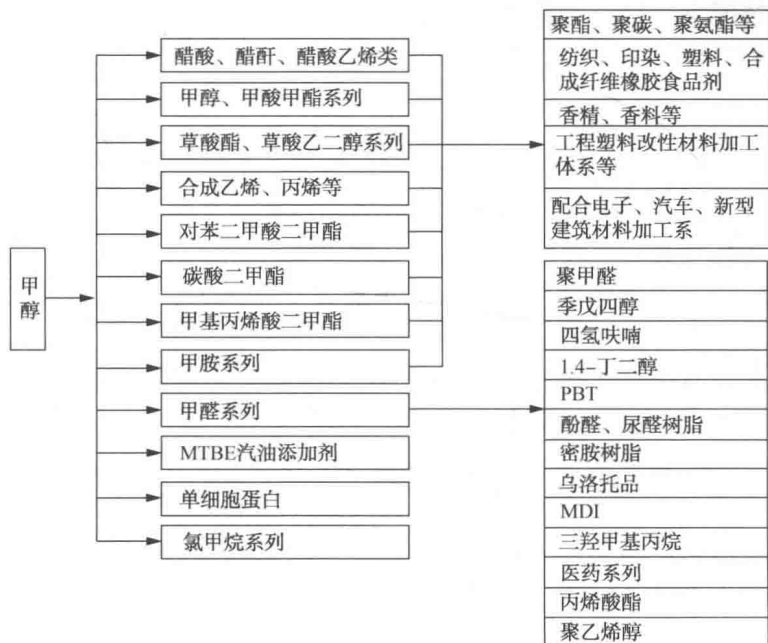


图 1.1 甲醇的主要用途

CO、CO₂、CH₄、CH₃OH、HCOOH、HCN)及其衍生体系为原料,以有机合成化学和催化化学为手段制造有机化工产品的化学工业的总称。固体原料煤炭,液体原料石脑油和渣油,气体原料天然气、油田气、焦炉气经部分氧化法或蒸汽转化法制得合成气,合成气的主要成分是CO和H₂,CO加氢可制得甲醇,这就构成了碳一化工的基本原料。甲醇制烯烃的MTO工艺和甲醇制丙烯的MTP工艺,是重要的碳一化工技术,也是以煤替代石油生产乙烯、丙烯等产品的核心技术。甲醇是碳一化学的重要支柱产品,是重要的化工原料。

由于甲醇化学性质活泼,能生产有广泛用途的甲醇系列产品,世界各国都把甲醇作为碳一化学工业的重要研究领域。甲醇已成为新一代能源和重要的化工原料,可生产一系列深加工产品,已成为碳一化工的突破口。今后,在世界石油资源紧缺

的情况下，以煤为原料生产甲醇就有希望成为替代石油的洁净燃料、化工原料和二次能源。

1.3.2 新一代燃料

甲醇是一种易燃液体，燃烧性能好，辛烷值高，抗爆性能好，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、H₂ 合成，其燃烧性能近似于 CO、H₂。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。

国内外已使用的掺混比例有 M3、M5、M20、M50、M80、M100 等。汽油中掺入甲醇后，可提高汽油的辛烷值。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。

(2) 纯甲醇用于汽车燃料，国内外已对甲醇作为汽油燃料进行了研究，认为当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 公司开发成功的用 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合剂，化学含氧量较甲醇低得多，利于暖车和节约燃料，蒸发潜热低，常用于无铅汽油和低铅油的调合。

1.3.3 有机化工的主要原料

甲醇进一步加工，可制得甲胺、甲醛、甲酸及其他多种有机化工产品。国内已有成熟生产工艺的甲醇作为原料的一次加



工产品有甲胺、甲醛、甲酸、甲醇钠、氯甲烷、甲酸甲酯、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、硫酸二甲酯、亚磷酸三甲酯、氟氯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、氯甲酸甲酯、氯乙酸甲酯、二氯乙酸甲酯、氯甲醚、羰丙基甲醚、二甲醚、环氧化乙酰蓖麻油酸甲酯、二甲基二硫代磷酸甲酯、十一烯酸、氨基乙酸、月桂醇、聚乙烯醇、醋酸、醋酐、碳酸二甲酯、溴甲烷、对苯二甲酸二甲酯、甲硫酸、乙二醇等。

1.3.4 精细化工与高分子化工的重要原料

甲醇作为重要的化工原料，在农药、染料、医药、合成树脂与塑料、合成橡胶、合成纤维等工业中得到广泛应用。

(1) 农药工业中的应用，多种农药的生产直接以甲醇为原料，如杀螟硫磷、乐果、敌百虫、马拉硫磺等。有些农药虽未直接使用甲醇，但在生产过程中要用甲醇的一次加工产物，如甲醛、甲酸、甲胺等。生产中需要甲胺为原料的农药有甲萘威、灭草隆等，生产中需以甲酸为原料的农药有杀虫脒等。

(2) 医药工业中的应用，甲醇在多种医药中的应用，例如长效磺胺，维生素 B6 等。也有些药物生产过程中需用甲醇一次加工产物，如氨基比林生产中需用甲醛，黄麻生产过程中需用甲胺，乙酰水杨酸(阿司匹林)生产中需用醋酐或醋酸，安乃近、冰片、咖啡因生产中需用甲酸等。

(3) 染料工业中的应用，许多染料生产过程中用甲醇作原料或溶剂，例如，红色基 RC、蓝色基 RT、分散红 GLZ、分散桃红 R3L、分散蓝 BR、活性深蓝 K-FGR、阴离子 GRL、阳离子 GF、酞菁素紫等。还有相当多的染料生产过程中需用甲醛、甲胺、醋酸、醋酐、甲酸、硫酸二甲酯等作原料。

(4) 合成树脂与塑料工业中的应用，有机玻璃(聚甲基丙烯酸甲酯)是一种高透明无定形热塑性材料，需以甲醇为原料，生成甲基丙烯酸甲酯单体，再聚合而成。聚苯醚、聚甲醛、聚三氟氯乙烯、聚砷等工程塑料生产过程中需要甲醇作为重要原

料。以甲醛、甲胺、醋酸、醋酐、二甲基亚砷为原料的树脂和塑料种类很多，甲醇及其一次加工产品在塑料和树脂生产中有广泛的应用市场。

(5) 橡胶工业中的应用，合成橡胶工业中作为异戊橡胶、丁基橡胶重要单体的异戊二烯可用异丁烯-甲醛法生产，需用甲醇一次加工产物甲醛作原料。

(6) 化纤工业中的应用，合成纤维品种很多，其中不少纤维需用甲醇及其一次加工产物为原料，如聚酯纤维以丙烯腈与苯二甲酸二甲酯为原料，聚丙烯腈纤维以丙烯腈与丙烯酸甲酯为原料，聚乙烯醇缩甲醛纤维以聚乙烯醇与甲醛为原料等。

(7) 生物化工制单细胞蛋白，甲醇蛋白是一种由单细胞组成的蛋白，它以甲醇为原料，作为培养基，通过微生物发酵而制得。

甲醇是重要的有机原料，是 C1 化学工业的基础产品，然而其自身价位较低，附加值不高。甲醇的深加工与工业应用是许多国家竞相开发的一个重要领域，且甲醇工业的发展在很大程度上取决于甲醇工业应用领域的开拓与深加工产品的开发。目前，甲醇供大于求的矛盾十分突出，随着甲醇应用领域的扩大，甲醇制烯烃、甲醇燃料的技术进步及工业化突破以及醋酸、甲酸甲酯、碳酸二甲酯、二甲醚等下游产品不断扩大，特别甲醇燃料电池的研究与开发及应用，将为甲醇工业提供巨大潜力。

1.4 甲醇的产品标准

甲醇的现行国标为《中华人民共和国国家标准工业用甲醇》(GB 338—2004)。该标准适用于以煤、焦油、天然气、轻油、重油等为原料合成的工业甲醇，主要用于化学工业、医药工业、农药行业，也可作为燃料使用。该标准规定了工业用甲醇的质量要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输、贮



存和安全等。

该标准将甲醇分为优等品、一等品和合格品，质量指标包括色度、密度、沸程、高锰酸钾试验、水混溶性试验等 11 项，具体应符合如表 1-2 所示技术要求。其他主要国家甲醇质量标准如表 1-3 所示。

表 1-2 工业用甲醇技术要求

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℃, 101.3kPa, 在 64.0~65.5℃范围内, 包括 64.6℃±0.1℃)/℃ ≤	0.8	1.0	1.5
高锰酸钾试验/min ≥	50	30	20
水混溶性试验	通过实验 (1+3)	通过实验 (1+9)	—
水的质量分数/% ≤	0.10	0.15	—
酸的质量分数(以 HCOOH 计)/% ≤	0.0015	0.0030	0.0050
或碱的质量分数(以 NH ₃ 计)/% ≤	0.0002	0.0008	0.0015
碳基化合物的质量分数(以 HCHO 计)/% ≤	0.002	0.005	0.010
蒸发残渣的质量分数/% ≤	0.001	0.003	0.005
硫酸洗涤试验/hazen 单位(铂-钴色号) ≤	50		—
乙醇的质量分数/% ≤	供需双方协商		—

表 1-3 主要工业国家甲醇质量标准

项 目	指 标		
	美国 ASTM	日本三菱特级	俄罗斯高级品
相对密度	0.7928	0.7960	0.7915
馏程(760mmHg, 101.325kPa)/℃	<1.5	0.2	0.8
蒸馏量/%	—	>99.0	>99.0

续表

项 目	指 标		
	美国 ASTM	日本三菱特级	俄罗斯高级品
纯度/%	99.85	>99.9	99.95
酸度/%	<0.003	<0.003	<0.002
醛酮/%	<0.003	—	<0.006
高锰酸钾值/min	>50	>100	>60
水分/%	<0.1	0.006	<0.05
不挥发物/%	0.005g/100ml	<0.0003	—
乙醇/%	—	0.0008	—

1.5 甲醇工业的发展

1.5.1 国外工业发展概况

1913年,德国 BASF 公司进行了一氧化碳和氢合成含氧化合物的研究,并于 1923 年在德国 Leuna 建成世界上第一座年产 3000t 甲醇合成的生产厂。该装置采用高压甲醇合成工艺,使用锌-铬催化剂,反应在 30~35MPa, 300~400℃ 条件下进行。到 1967 年,由于天然气重整技术得到的合成气非常洁净,几乎不含硫,甲醇合成工艺开始采用高活性铜催化剂,使合成条件发生了很大变化,出现了压力为 5~10MPa, 温度为 230~280℃ 的低压甲醇合成工艺。1971 年德国 Lurgi 公司相继开发了适用于天然气、渣油为原料的低压法甲醇合成工艺。由于低压法比高压法在能耗、装置建设和单系列反应器生产能力方面均具有明显的优越性,所以从 70 年代中期起,国外新建装置大多采用低压法工艺。世界上典型的甲醇合成工艺主要有英国 ICI 工艺、德国 Lurgi 工艺、丹麦 Topsoe 工艺。三种工艺技术情况如表 1-4 所示。