

有机化工原料大全

第二卷

中国化工学会石油化学学会组织编写

魏文德 主编

化学工业出版社

81.28072
81.5
=2

第1

有机化工原料大全

第二卷

中国化工学会石油化工学会 组织编写
魏文德 主编

2005/17

571

化学工业出版社

内 容 提 要

《有机化工原料大全》按章节编排，分为四卷出版。分类叙述400多个有机化工原料品种的工业生产技术和应用知识。

本书是《有机化工原料大全》第二卷。分别介绍脂肪醇、脂肪醚、环氧化物、脂肪醛、脂肪酮、金属炭基化合物、脂肪族一元酸、不饱和酸、羧基酸、高级脂肪酸及其衍生物、脂肪族二元酸及其酯、脂肪族羧酸及其衍生物、碳酸酯、磷酸酯和硫酸酯的各种品种，以及各该品种的发展简史、物理性质和化学性质、生产原理和生产方法、产品质量标准和分析方法、安全卫生和劳动保护、环境保护和三废治理、产品的用途及其包装、贮存、运输等。

本书主要供从事化学、化工生产、建设、科研、教学各方面技术人员查索阅读，也可供需要了解有机化工原料工业知识的有关人员参阅。

有 机 化 工 原 料 大 全

第 二 卷

中国化工学会石油化学学会 组织编写

魏文德 主编

责任编辑：王仁杰

封面设计：郑小红

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京京辉印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092 1/16。印张44³/₄。字数1,133千字

1989年5月第1版 1989年5月北京第1次印刷

印数 1—6,000

ISBN 7-5025-0397-8/TQ·287

(精) 定价20.00元

有机化工原料大全

编辑委员会

主 编 魏文德

副主编 朱启亨 张 式 胡 媞 林文新 朱曾惠

委 员 (按姓氏笔划排序)

王 杰 王仁杰 包文滌 白庚辛 孙文温

刘衍余 陈大义 李定一 张铭澄 陆强敏

陆德芳 庞 礼 周启昭 贺从权 贺英侃

高 榕 黄立钧 夏求真 裴桂芬 蔡惠林

各卷执行主编

第一卷 胡 媞 夏求真 白庚辛

第二卷 张 式 张铭澄 孙文温

第三卷 贺英侃 高 榕 王 杰

第四卷 陆强敏 包文滌 陈大义

前 言

有机化工原料是生产合成树脂、塑料、橡胶、纤维、农药、医药染料、粘合剂、感光材料、日用化学品、香精和香料、电子用化学品等有机化工产品的基本原料。由于他们的品种多、产量大、用途广泛生产工艺技术更新较快，现已发展成为化学工业中的一个重要行业。他们的发展不仅可为有机化学工业提供丰富的原料来源，而且可促进有机化学产品的发展。一个国家有机化工原料的产量和技术水平，被认为是这个国家化学工业发展水平的标志，所以，主要工业国家十分重视有机化工原料的发展。为此，中国化学学会石油化学学会委托我们组成编委会，组织编写了本书。

本书是有机化工专业方面通用性、综合性的工具书。书中全面系统地介绍了有机化学工业的沿革、现状和发展趋势，原料资源，各种有机化工原料的工业生产技术、应用知识和有关基础理论。力求做到全面、准确和实用。

全书共分四卷，按章节编排，分类论述400多个有机化工原料品种（第四卷附有索引）。这样，既利于读者系统了解有机化工原料生产和应用的全貌，又便于读者查阅。读者只要从书中查到某一种产品，即能顺利找到其他同类产品。

参加本书编写的有科研、设计、生产和高等院校十多个单位的八十多位作者。这些作者大都是在有关技术领域工作的专家、教授。稿件也是经过多次修改、审查，尽量保证书稿具有较高质量。不过，有机化工原料工业涉及的范围很广，在编写过程中，我们虽然力求完善，但限于水平和经验，书中仍可能有所遗漏和错误之处，希望广大读者提出宝贵意见，以便再版时修正。

《有机化工原料大全》编辑委员会

1988.6.

41160

有机化工原料大全 总目录

第一卷

- 1 绪论
- 2 有机化学工业的原料
- 3 有机化学工业中的催化作用和催化剂
- 4 脂肪烃
- 5 脂肪族含卤化合物

第二卷

- 6 脂肪醇、脂肪醚和环氧化物
- 7 脂肪族羰基化合物
- 8 脂肪族羧酸及其衍生物

第三卷

- 9 脂肪族含氮、含硫化合物
- 10 酯环化合物
- 11 芳香烃
- 12 芳香氯化物、醇、酚、醚、醛和酮

第四卷

- 13 芳香族羧酸及其衍生物
- 14 芳香族含氮含硫化合物
- 15 杂环化合物
- 16 元素有机化合物

索引

有机化工原料大全 第二卷

目 录

前言

6. 脂肪醇、脂肪醚和环氧化物..... (1)
6.1 脂肪醇..... (1)
6.2 脂肪一元醇..... (3)
6.2.1 甲醇..... (3)
6.2.2 乙醇..... (23)
6.2.3 丙醇..... (43)
6.2.4 丁醇..... (53)
6.2.5 戊醇..... (66)
6.2.6 高级脂肪醇..... (70)
6.2.7 不饱和醇..... (88)
6.3 脂肪二元醇..... (98)
6.3.1 乙二醇..... (99)
6.3.2 丙二醇..... (112)
6.3.3 1,4-丁二醇..... (119)
6.3.4 其他二元醇..... (128)
6.4 多元醇..... (134)
6.4.1 概述..... (134)
6.4.2 丙三醇..... (136)
6.4.3 季戊四醇..... (151)
6.4.4 其他多元醇..... (159)
6.5 氯醇..... (163)
6.5.1 氯乙醇..... (164)
6.5.2 氯丙醇..... (167)
6.6 脂肪醚..... (172)
6.6.1 概述..... (172)
6.6.2 甲醚..... (177)
6.6.3 乙醚..... (180)
6.6.4 氯甲醚..... (187)
6.6.5 甲基叔丁基醚..... (187)
6.6.6 其他脂肪醚..... (196)
6.7 环氧化物..... (200)
6.7.1 环氧乙烷..... (200)
6.7.2 环氧丙烷..... (223)
6.7.3 缩水甘油..... (248)
6.7.4 环氧氯丙烷..... (256)
7. 脂肪族羰基化合物..... (266)

7.1 脂肪醛..... (266)
7.1.1 概述..... (266)
7.1.2 甲醛..... (269)
7.1.3 乙醛..... (279)
7.1.4 丙醛..... (294)
7.1.5 丁醛..... (300)
7.1.6 其他脂肪族单醛..... (319)
7.1.7 脂肪族二元醛..... (327)
7.1.8 丙烯醛..... (334)
7.1.9 丁烯醛..... (342)
7.2 脂肪酮..... (350)
7.2.1 概述..... (350)
7.2.2 丙酮..... (355)
7.2.3 甲乙酮..... (365)
7.2.4 不饱和酮..... (373)
7.2.5 二元酮..... (378)
7.3 金属羰基化合物..... (384)
8. 脂肪族羧酸及其衍生物..... (406)
8.1 概述..... (406)
8.2 脂肪族一元酸..... (416)
8.2.1 甲酸..... (416)
8.2.2 乙酸..... (424)
8.2.3 丙酸..... (447)
8.2.4 丁酸..... (453)
8.3 不饱和酸..... (459)
8.3.1 丙烯酸和丙烯酸酯..... (459)
8.3.2 丁烯酸..... (474)
8.3.3 顺丁烯乙酸酐、顺丁烯二酸和 反丁烯二酸..... (479)
8.3.4 甲基丙烯酸及其酯..... (498)
8.3.5 丙炔酸和丁炔酸..... (513)
8.4 羟基酸..... (514)
8.4.1 羟基乙酸..... (516)
8.4.2 乳酸..... (521)
8.4.3 羟基丁酸..... (527)
8.4.4 苹果酸..... (530)
8.4.5 酒石酸..... (535)

8.4.6 柠檬酸.....	(542)	8.7.1 乙酸乙烯酯.....	(642)
8.5 高级脂肪酸及其衍生物.....	(551)	8.7.2 乙酸酐.....	(656)
8.6 脂肪族二元酸及其酯.....	(588)	8.7.3 尼龙66盐.....	(668)
8.6.1 概述.....	(588)	8.7.4 乙酰基乙酸及其酯.....	(677)
8.6.2 草酸 (乙二酸) 及其酯.....	(593)	8.7.5 原甲酸乙酯.....	(683)
8.6.3 丙二酸及其酯.....	(605)	8.7.6 过氧酸.....	(686)
8.6.4 丁二酸.....	(615)	8.8 无机酸酯.....	(688)
8.6.5 戊二酸.....	(625)	8.8.1 碳酸酯.....	(688)
8.6.6 己二酸.....	(627)	8.8.2 磷酸酯.....	(694)
8.6.7 癸二酸和其他二元酸.....	(635)	8.8.3 硫酸酯.....	(701)
8.7 脂肪族羧酸及其衍生物.....	(642)		

6. 脂肪醇、脂肪醚和环氧化物

6.1 脂肪醇

脂肪醇是烷烃分子中的1个或1个以上氢原子被羟基取代而形成的化合物。这些化合物根据所含羟基分别称为一元醇、二元醇、三元醇和多元醇。这里主要叙述低分子量一元醇和重要的多元醇和不饱和醇。

(1) 醇的物理性质

醇的物理性质与分子量相似的烃类相比时，有几点很大差别，特别是低碳醇。醇的沸点较高，较难挥发，熔点较高和水中的溶解度较大（表6.1-1），但随分子量增加而差别逐步变小。

表 6.1-1 醇类和烃类物理性质的比较

醇	烷 烃	分子量	沸点, °C	熔点, °C
CH ₃ OH		32	65	-98
	CH ₃ CH ₃	30	-89	-172
CH ₂ CH ₂ OH		46	78.5	-117.3
	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42.2	-189.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH		60	97.2	-127
	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58	-0.6	-135
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH		88	138	-79
	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	86	69	-95
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH		158	228	6
	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	156	196	-28

这种物理性质的差别主要是由于羟基的极性较高而使分子具有较高极性。这就使得一个分子吸引另一个分子，特别是在固态和液态时醇的分子会发生缔合。这种类型的缔合称为“氢键”(Hydrogen Bonding)。虽然这种键的强度比通常化学键小得多，但仍然具有较高的强度。因此，醇的沸点高于相应的烷基卤化物。键能约为20.9—41.87kJ/mol (5—10 kcal/mol)。另外，通过氢键缔合可以认为是分子量增加，因此挥发性降低。

低分子量脂肪醇在水中的溶解度大，乃是由于与水分子形成氢键（水本身亦由氢键缔合而存在）。甲醇的分子量中羟基数占一半以上，所以能与水以任何比例互溶。醇中的烃基逐渐变大时，羟基在分子量中所占的比例逐渐减少，因此水的溶解度亦逐渐降低。较高分子量醇的物理性质与相应的烃基本相似，仅微溶或不溶于水。

(2) 醇的化学反应

a. 关于O—H键的反应

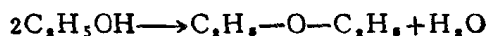
醇的某些反应只涉及到O—H键，而C—O键保持不变。最典型的例子是成盐。

醇与水一样是一种两性的化合物。但既不是强碱，也不是强酸。乙醇的酸电离常数约

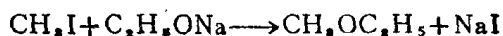
10^{-13} ，略低于水。乙醇能与钠或氢化钠形成盐。各种醇的酸度按下列次序而递减：伯醇 > 仲醇 > 叔醇。醇的阴离子称为醇盐离子。

醇的碱性与水相仿，可以与强酸形成比较稳定或较不稳定的盐。

醇在适当的催化剂存在下能脱水生成醚。



不对称醚可用一种醇的碘化物与另一种醇的醇盐作用而得。如：



这反应称为Williamson合成法。但可能有副反应。

脂肪醇与有机酸在酸性催化剂存在下能生成酯。醇的脂肪酸酯，特别是乙酸酯是一类重要的化合物，工业上广泛用作溶剂。

当然亦可用乙酸酐和乙酰氯代替乙酸，但工业上很少使用。

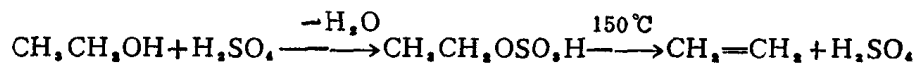
高碳脂肪醇的酯通常是用低碳酯与相应的高碳醇经交换酯化而得。

b. 关于C—O键的反应

从醇和卤化氢反应生成烷基卤化物是C—O键断裂反应最好的例子。

此反应是可逆反应，主要取决于水的浓度。如将干燥的溴化氢通入醇中，并在略低于其沸点的条件下加热，可以获得较好的收率。但反应通常在硫酸存在下进行。

醇的烷基酸性硫酸酯容易脱水生成烯烃。前者由醇与浓硫酸作用而得。



伯醇和仲醇都能进行氧化生成羰基化合物。伯醇氧化时生成醛，进一步氧化则生成酸，完全氧化时生成二氧化碳和水。仲醇氧化可生成相应的酮，进一步氧化不易进行，导致降解。

叔醇不能进行氧化。叔醇的C—C键断裂可生成较小分子化合物。

脂肪醇的制备方法比较复杂。脂肪醇原先来自农副产品的加工，后来发展到用合成法生产。例如，甲醇最早从木材干馏所得的副产物木焦油中分离回收；乙醇则来自粮食发酵，而发酵所得的副产杂醇油可分离得到丙醇、异丁醇和异戊醇。后者随着工业发展的需要，已开发出不同的合成法。高碳醇则大部分从动植物油加工而得。这种天然资源的加工方法已逐步被合成法所取代，但某些方法仍然在工业规模使用。

低碳脂肪醇的生产除发酵法外，主要是烯烃水合法和羰基合成法。高碳脂肪醇除几种特殊品种外，大部分用合成法生产，特别是羰基合成法与齐格勒合成法。

多元醇是指分子中有1个以上羟基的醇类，包括二元醇、三元醇和多元醇。次甲基二醇是简单的二元醇，由于两个羟基连接于同一个碳原子上，易分解，并无重要工业意义，二元醇中最重要的是乙二醇和丙二醇以及它们的缩聚物。由于羟基连接于不同碳原子上，性质相当稳定；因为它们具有多个极性基团，所以是高沸点的粘稠液体，能溶解于水，但不能溶于极性溶剂。丙二醇亦有类似性质。两者是由环氧乙烷和环氧丙烷水合而得。

1,4-丁二醇亦是一种高沸点（230℃）的粘稠液体，制备方法比较复杂，请参阅：“丁二醇”。

三元醇中最重要的是甘油。甘油是一种无毒、水溶性的粘稠吸水性液体。广泛用于食品、化妆品和医药工业。最早由制皂的废液中回收，而现在主要用合成法生产。

不饱和醇的分子中含有不饱和键，也是一类比较重要的化合物。丙烯醇是较为重要的不

饱和醇，除具有一般醇的性质外，由于分子内有双键，化学性质活泼。最初由氯丙烯而得，现在已开发成功其他的合成方法，即环氧丙烷异构化。丙烯醇是高分子聚合物的单体。

(孙文温)

6.2 脂肪一元醇

6.2.1 甲 醇

甲醇，Methanol或Methyl Alcohol，或称木精(Wood Alcohol)，分子式 CH_3O ，结构式 CH_2OH ，分子量32.04。

1661年德国Robert Boyle首先指出在木材干馏的冷凝液中存在一种“中性物质”，“Wood Alcohol”(木精)^[1]直到1834年Dumds和P'eligt才分离出甲醇并测定了它的分子式^[2, 3]。1857年Berthelot用氯甲烷在碱性溶液中水解合成了甲醇。

1913年德国BASF公司在合成氨试验装置上进行了一氧化碳与氢加压反应合成含氧烃类的研究^[4]，但因第一次世界大战爆发而中断了试验。战后继续研究，直到1923年BASF公司采用Zn—Cr氧化物为催化剂，反应压力30—35MPa，反应温度300—400℃，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，并投产成功。该法称为高压法。直到1965年各国采用该法生产的甲醇年产量达298.8万吨。

第一座合成甲醇生产装置投产成功后，各国都相继开展合成甲醇的研究。美国Commercial Solvents公司利用丁醇发酵厂中二氧化碳和氢为原料，在反应压力为31.6MPa，以Zn—Cr的氧化物或Cu—Zn—Cr的氧化物为催化剂进行了合成甲醇的研究，获得的反应产物含68%甲醇和32%水，经蒸馏得到100%的纯甲醇。利用此技术在Peoria和Terre Haute的丁醇发酵厂建成了世界上第一座利用二氧化碳生产甲醇的工业装置（规模为3900t/a），于1927年5月投入工业生产^[4]，直到1951年因缺乏竞争能力而停产。

50年代初，英国ICI公司解决了合成气脱硫技术，得到了几乎不含硫的合成气。50年代末，ICI公司研究了含铜催化剂的失活机理，并再次研制含铜的合成甲醇催化剂，其主要成分为Cu—Zn—Al的氧化物^[5]。在英国Teesside地区的Billingham厂建成了一座日产300吨的甲醇装置，于1966年12月建成投产成功。该厂是第一座采用低压和低温由一氧化碳加氢合成甲醇的工厂，称为ICI低压法。合成甲醇由高压法转为低压法，使甲醇的生产成本和能耗大为降低，促使甲醇生产高速发展。

50年代中期联邦德国Lurgi公司开始研究低压合成甲醇催化剂和合成甲醇技术，1964年研究成功一种Cu—Zn—Mn或Cu—Zn—Mn—V，Cu—Zn—Al—V的铜基催化剂，改进了催化剂的活性、选择性和稳定性^[6]。1970年4月Lurgi公司在联邦德国Wesseling建成年产4000吨的试验性工业装置。1973年2月联邦德国Veba公司利用此技术在Gelsenkirchen建成了以渣油为原料的第一座20万吨/年甲醇工业生产装置，该法称为Lurgi低压法。由于催化剂性能优良，反应过程中能获得中压蒸汽，使甲醇生产成本比ICI低压法为低^[7]。

ICI公司又研制成功10MPa压力下使用的铜基中压合成甲醇催化剂^[8, 9]。在Billingham建了一座日产1100吨的中压合成甲醇工业生产装置，于1972年8月建成投产，该工艺称为ICI中压法。与此同时，丹麦Topsøe公司与日本水素工业公司以及日本三菱瓦斯化学公司相继开发成功生产甲醇的工艺^[10, 11]。美国和波兰也采用本国的技术发展甲醇工业。

低压法问世后，各国竞相采用此法建厂，到1981年世界各国采用ICI法生产甲醇的年总

生产能力约为1028万吨，占世界甲醇总生产能力的50%，装置规模为年产5—82.5万吨。Lurgi低压工艺被认为是一种重大的石油化工新工艺^[12]。到1982年各国采用Lurgi低压合成甲醇技术已经建成和正在建设的甲醇装置，总生产能力为年产606万吨^[13]，占世界甲醇总生产能力的30%，装置规模为年产4.5—81万吨。到1983年，采用高压法生产甲醇的年总生产能力只有104万吨左右。

合成甲醇的传统原料是由煤和焦炭制得的合成气。五十年代随着石油工业的发展，天然气逐渐成为合成甲醇的工业原料，从而简化了生产工艺流程，降低了成本。七十年代初，由于合成甲醇工业迅速发展，石脑油、液化石油气、重（渣）油和工业尾气等作为合成甲醇的原料得到了发展。1981年世界甲醇总生产能力为1528万吨^[14]，其中以天然气为原料的占70.9%，石脑油占12%，重油占12%，液化石油气占4.1%，工业尾气和煤占1%。70年代，天然气和石油价格上涨，煤的价格比较稳定，利用煤气化法制合成气作为生产甲醇的原料引起了各国重视。1985年新建的50个甲醇厂中约有27个采用天然气为原料，11个以煤为原料^[15, 16]。

甲醇是重要的有机化工原料和溶剂，约50%的甲醇用于生产甲醛。在合成材料、农药、医药、染料、香料和油漆等工业中，甲醇是不可缺少的原料和溶剂。正在开发中的甲醇新用途主要集中在能源方面，如甲醇制甲基特丁基醚（ETBE），Mobil法制汽油，燃料电池，燃料甲醇等。此外，还正在开发从甲醇合成乙烯的新工艺。

目前甲醇的生产工艺路线主要是采用铜基催化剂的ICI低压、中压法，Lurgi低压、中压法和采用锌铬催化剂的高压法。在今后一段时期内，Lurgi法和ICI法将同时并存和发展，高压法将逐步由中压、低压法取代。

由CO加H₂合成甲醇的工艺至今已有60年的历史，尽管催化剂、工艺流程和主要设备发展到现在已相当完善，但世界各国仍在不断地研究新型催化剂^[17-19]，新的合成工艺和新型反应器。

美国D.F.Othmer介绍了由一氧化碳加氢合成甲醇的Wentworth新工艺^[20]，该工艺是在催化剂床层中分段设置三种不同的铜基催化剂，利用一氧化碳加氢放出的反应热使二氧化碳向有利于转化为一氧化碳的逆变换反应（吸热）的方向进行，本身温度降低后，再进入下一段甲醇合成催化剂床层，这样就可使催化剂分别在最佳温度下操作。在反应压力为30 MPa时，出口气体中甲醇含量高达13.6%，粗醇中高碳醇2%，水仅有1%，不需蒸馏可直接作燃料用。美国正在采用该工艺设计日产5000吨的燃料甲醇装置。

近年来，低压合成甲醇工艺改进的重点是能量回收。Lurgi合成甲醇技术对于反应热的回收和利用已经比较完善。ICI工艺的能量回收系统也作了一系列改进^[21]，如利用低位能反应热预热锅炉给水；采用冷凝式透平代替背压式透平机；粗甲醇的精制系统由原来的二塔蒸馏改为三塔或四塔蒸馏，使蒸馏中所需总热量降低15%，每吨甲醇的能耗降到31—31.8 GJ。经改进后，ICI工艺全系统的热效率比原来提高8%，节约能耗10%以上，降低蒸汽耗量30—40%，天然气耗量降低10%以上^[22]。

为了扩大合成甲醇的原料，用CO₂和H₂合成甲醇受到了人们的密切注意。Haldor Topsøe公司开发了利用炼油厂废气中的H₂和合成氨厂废气中的CO₂直接合成甲醇的方法^[23]，已完成中试，称为CDH法。CO₂和H₂压缩到12 MPa，在280℃下通过催化剂，反应生成甲醇和水，经蒸馏得燃料级甲醇或化学级甲醇，醚和酯等副产物很少。

目前，在合成甲醇反应器有较早普遍采用的自行热交换型反应器，ICI公司和CPI-

Vulcan公司的骤冷型反应器^[26, 27], Lurgi公司的管壳式反应器^[28-30], New Fauser法的内部冷却热交换型反应器, 日本-Topsøe公司的外部冷却热交换型反应器。以及Tecnimont SPA和ÖSW公司的径向反应器等^[31, 32]。上述反应器发展到现在已经相当成熟, 目前, 主要研究工作集中于骤冷型和管壳型反应器的大型化^[33, 20]和管壳式反应管由 $\phi 38 \times 2\text{mm}$ 放大到 $\phi 50.8\text{mm}$ 的放大^[34], 以减少大型反应器的总管数, 以便有利于设备加工。

6.2.1.1 物理性质

表 6.2.1-1

甲醇的主要物理性质^[2, 3, 35, 36, 37]

项 目	数 据	项 目	数 据
沸点(0.1MPa(760mmHg)), °C	64.70	15°C	22.99
凝固点, °C	-97.80	20°C	22.55
密度(液体), kg/m ³		25°C	22.28
d ₄ ¹⁵	796.09	30°C	21.69
d ₄ ²⁰	782.08	临界常数	
相对密度(蒸气)	1.11	温度, °C	240.0
折射率, n _D ²⁰		压力, MPa	7.954
16°C	1.3306	密度, kg/m ³	272
18°C	1.32941	临界溶液温度, °C	
20°C	1.3287	在CS ₂ 中	约35.0
液体粘度, mPa·s		在C ₆ H ₁₄ 中	34.50
15°C	0.6405	在C ₆ H ₁₂ 中	46.05
20°C	0.5945	液体比热容, kJ/(kg·K)	
25°C	0.5525	0—3°C	2.366—2.407
30°C	0.5142	5—10°C	2.424—2.458
蒸气粘度, μPa·s		15—20°C	2.487—2.512
0°C	0.087	25—30°C	2.533—2.550
15°C	0.141	35—40°C	2.567—2.579
表面张力, mN/m		蒸气摩尔热容, kJ/(kmol·K)	
25°C	45.05	0°C	43.00
100°C	51.08	-11.16°C	40.48
200°C	58.78	1.04°C	37.68
液体导热系数, W/(m·K)		6.34°C	36.45
10°C	0.2219	21.04°C	33.42
20°C	0.2135	磁化率(20°C)	-0.664×10 ⁻⁶
30°C	0.2093	体膨胀系数, 1/°C	0.00119
40°C	0.2010	压缩系数β ₀ (0°C)	108.3×10 ⁻⁶
50°C	0.1968	闪点, °C	
蒸气导热系数, mW/(m·K)		开杯法	16.0
0°C	13.97	闭杯法	12.0
100°C	21.63	自燃点°C	
气化热(64.7°C), kJ/mol	35.30	在空气中	473
熔化热(-97.1°C), kJ/kg	98.81	在氧气中	461
液体燃烧热(25°C), kJ/mol	-727.04	爆炸极限(在空气中), Vol%	
生成热(25°C), kJ/mol		下限	6.0
液体	-238.80	上限	36.5
蒸气	-201.39	空气中最大允许浓度	
生成自由能(25°C), kJ/mol	-162.45	(苏联规定), g/m ³	0.05
介电常数			
-22.56°C	43.52		

在常压室温下，甲醇为无色透明、易挥发、易燃烧的中性液体，系有毒物质。甲醇蒸气与空气可形成爆炸性气体。甲醇与水及大部分有机溶剂能以任何比例互溶。其主要物理性质见表6.2.1-1。

在-10—240℃之间，甲醇的蒸气压与温度的关系见图6.2.1-1。

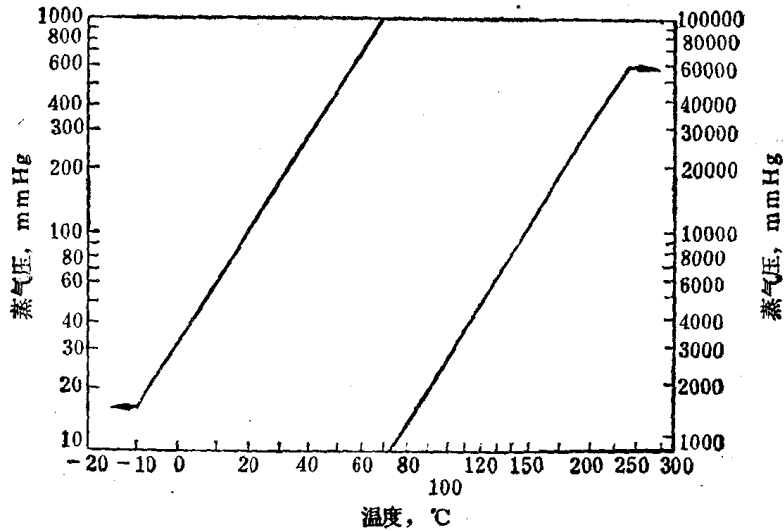


图 6.2.1-1 甲醇的蒸气压⁽¹⁾

1mmHg=133.322Pa

甲醇与水能以任何比例互溶形成甲醇水溶液。甲醇常常以水溶液的形式储存，运输和应用。甲醇水溶液系统的性质分别见下列各表。不同压力下甲醇水溶液的组成和沸点的关系见表6.2.1-2。甲醇水溶液面上的蒸气压列于表6.2.1-3。甲醇水溶液的组成和密度，组成和粘度的关系分别见表6.2.1-4和表6.2.1-5。甲醇水溶液系统的凝固点曲线见文献[39]。

表 6.2.1-2 在不同压力101.325kPa下甲醇水溶液的沸点⁽¹⁾

93.33kPa (700mmHg)		101.325kPa (760mmHg)		106.66kPa (800mmHg)	
沸点 °C	液相中甲醇mol%	沸点 °C	液相中甲醇mol%	沸点 °C	液相中甲醇mol%
97.7	0	100	0	101.4	0
89.3	6	91.6	6	93.0	6
84.3	12	86.5	12	87.9	12
79.8	20	82.0	20	83.4	20
76.1	30	78.2	30	79.6	30
73.5	40	75.8	40	76.9	40
70.3	55	72.4	55	73.8	55
65.1	85	67.1	85	68.4	85
62.6	100	64.6	100	65.9	100

甲醇-水二元体系在0.5MPa (5atm) 压力下的气液平衡相图见图6.2.1-2。甲醇-水二元体系在0.1MPa (1atm) 或低于0.1MPa压力下的汽液平衡相图见文献[41]。甲醇-乙醇

表 6.2.1-3

甲醇水溶液面上的蒸气压^[38]

温度, °C	39.9		温度, °C	59.4	
x 甲醇 mol%	P _水 kPa	P _{甲醇} kPa	x 甲醇 mol%	P _水 kPa	P _{甲醇} kPa
0	7.293	0	0	19.39	0
14.99	5.286	8.813	22.17	14.25	28.01
17.85	5.133	10.07	27.40	13.63	32.02
21.07	4.960	11.36	33.24	12.88	36.28
27.31	4.773	13.41	39.80	12.23	40.25
31.06	4.653	14.51	47.08	11.31	44.74
40.1	4.373	17.03	55.5	10.25	49.82
47.0	4.200	18.88	69.20	7.706	58.58
55.8	3.640	21.12	78.5	5.840	64.87
68.9	2.760	24.90	85.9	4.013	70.25
86.0	1.347	30.02	100.0	0	81.23
100.0	0	34.76			

表 6.2.1-4

甲醇水溶液的组成与密度的关系^[3]

甲醇含量		d ₄ ²⁰ kg/m ³	甲醇含量		d ₄ ²⁰ kg/m ³
重量 %	体积 %		重量 %	体积 %	
0	0.00	997.08	60	67.96	891.0
10	12.46	980.4	70	77.19	867.5
20	24.53	964.9	80	85.66	842.4
30	36.20	949.2	90	93.33	815.8
40	47.37	931.6	100	100.00	786.7
50	57.98	912.2			

表 6.2.1-5

甲醇水溶液的粘度 (25°C)^[3]

甲醇含量 重量 %	粘度 mPa·s	甲醇含量 重量 %	粘度 mPa·s
0	0.894	60	1.427
10	1.178	70	1.234
20	1.419	80	1.025
30	1.581	90	0.788
40	1.671	100	0.557
50	1.577		

二元体系在0.1MPa (1atm) 压力下的汽液相平衡图见图6.2.1-3。甲醇与二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、丙醇、丁醇、甲醛等二元系的汽液相平衡图见文献〔43〕。

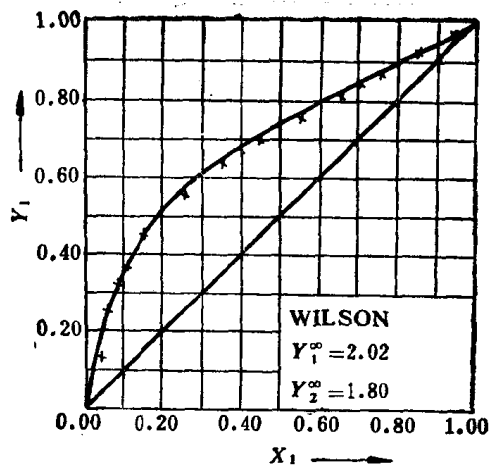


图 6.2.1-2 甲醇(1)-水(2)二元系
汽液平衡图 (5atm)⁽¹¹⁾
1atm=101.325kPa.

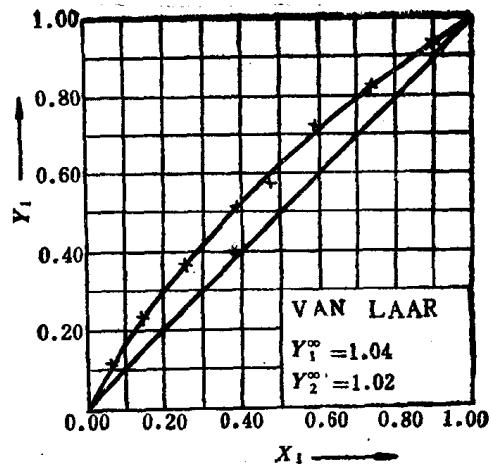


图 6.2.1-3 甲醇(1)-乙醇(2)二元系汽
液平衡图 (1atm)⁽¹²⁾
1atm=101.325kPa.

甲醇与丙酮、苯、二硫化碳、正己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷等 110 种以上的化合物能形成恒沸物，主要恒沸物的恒沸点和组成见表 6.2.1-6。

表 6.2.1-6 甲醇的主要恒沸混合物和恒沸点⁽¹⁴⁾

组份 A	组份 B	恒沸点, °C (760mmHg)	组份的重量%		组份 A	组份 B	恒沸点, °C (760mmHg)	组份的重量%	
			A	B				A	B
甲醇	丙酮	55.7	12.1	87.9	甲醇	氯仿	53.5	12.6	87.4
甲醇	苯	58.3	39.6	60.4	甲醇	正戊烷	30.8	9	91
甲醇	甲苯	63.8	69	31	甲醇	正己烷	50.6	28	72
甲醇	二硫化碳	37.6	14	86	甲醇	正庚烷	59.1	51.5	48.5
甲醇	四氯化碳	55.7	20.6	79.4					

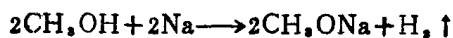
760mmHg=101.325kPa

6.2.1.2 化学性质

甲醇是最简单的饱和脂肪醇，它由 1 个甲基和一个羟基组成。化学性质很活泼，既具有羟基的特性，又具有烷基的特性，反应主要发生在羟基上。主要的化学性质如下。

1. 与金属反应^[2]

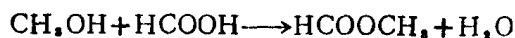
碱金属与甲醇在常温下发生剧烈反应。



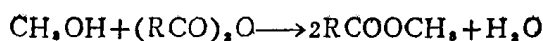
在有机合成工业中，甲醇钠和甲醇钾用作缩合剂和强碱性催化剂。甲醇镁与水反应生成甲醇和不溶解的氧化镁。这是制备无水甲醇的重要方法之一。

2. 酯化反应^[2]

甲醇极易与有机酸或无机含氧酸进行酯化反应，生成甲酯。甲醇与甲酸在没有催化剂存在下，能直接酯化，生成甲酸甲酯。



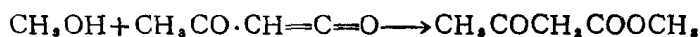
甲醇在硫酸存在下，与酸酐反应生成相应的甲酯。



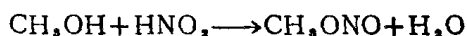
甲醇与尿素反应生成氨基甲酸甲酯。



甲醇和乙酰乙烯酮反应，生成乙酰乙酸甲酯。

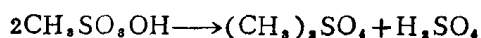
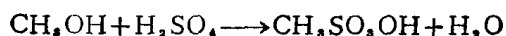


甲醇与亚硝酸反应生成亚硝酸甲酯。



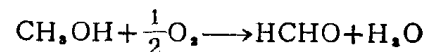
亚硝酸甲酯是一种挥发性的化合物，在分析上用于碘量滴定测定醇。

甲醇在低于 100℃ 的温度下，与硫酸反应生成硫酸氢甲酯。硫酸氢甲酯在发烟硫酸存在下，缓慢蒸馏，得到硫酸二甲酯。

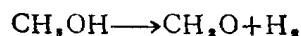


3. 脱氢和部分氧化反应^[2]

甲醇部分氧化制甲醛。可通过空气部分氧化，高锰酸钾液相氧化，低温部分氧化及铬酸液相氧化等方式来实现。工业上都采用银催化剂或铁-钼氧化物催化剂，使甲醇与空气部分氧化成甲醛。



在 500—650℃ 并有铜和银催化剂存在下，甲醇脱氢生成甲醛。



4. 生成醚类的反应^[2, 44]

(1) 甲醇脱水反应

甲醇在 350℃ 下通过氧化铝、二氧化钍、二氧化钛催化剂时，脱水生成二甲醚。甲醇在沸石上，于 250—300℃ 下脱水，也可制得二甲醚。



(2) 甲醇与烯烃反应^[45]

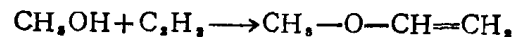
甲醇和异丁烯在一定的温度和压力下，通过离子交换树脂的液相催化反应生成甲基叔丁基醚。



甲基叔丁基醚是一种汽油添加剂，可提高汽油的辛烷值。

(3) 甲醇与炔烃反应^[46]

甲醇与乙炔以强碱为催化剂，在加压下加热可制取甲基乙烯基醚。



甲基乙烯基醚的聚合物可用作表面涂料、胶粘剂、纤维助剂等。

(4) 甲醇与环氧乙烷反应生成甲醚^[47]

甲醇与环氧乙烷反应生成乙二醇甲醚，也可以用此法制得二乙二醇甲醚，三乙二醇甲醚，都是有机合成工业中优良的高沸点溶剂和重要的增塑剂。甲醇与环氧丙烷反应制得丙二醇甲醚，二丙二醇甲醚，三丙二醇甲醚等，是有机合成工业中重要的溶剂和分散剂。

5. 卤化反应^[3, 48]

甲醇和氯气反应生成氯代甲烷（包括 CH_3Cl ， CH_2Cl_2 ， CHCl_3 ， CCl_4 ）。流程简单，容易操作。产物总收率按氯计为 95%。甲醇与氯化氢则生成氯甲烷。