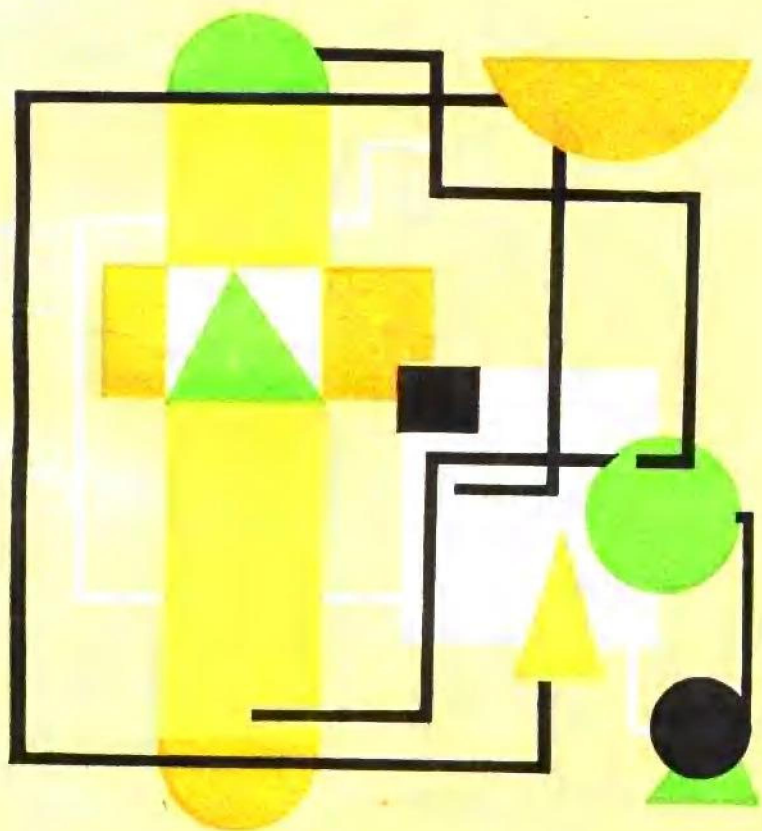


甲醇系列产品 及应用

房鼎业·应卫勇·骆光亮·编著



华东理工大学出版社

81.2832
318

甲醇系列产品及应用

房鼎业 应卫勇 骆光亮 编著

朱炳辰 主审

31236/15

华东理工大学出版社

(沪)新登字208号

甲醇系列产品及应用

房鼎业 应卫勇 骆光亮 编著

朱炳辰 主审

华东理工大学出版社出版

(上海市梅陇路130号)

新华书店上海发行所发行

江苏句容排印厂排版

上海长鹰印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张10.875 字数291千字

1993年10月第1版 1993年10月第1次印刷

印数 1-3500册

ISBN 7-5628-0376-5/TQ·39 定价9.70元

内 容 提 要

本书介绍甲醇的重要应用领域与主要下游产品的生产方法。全书共七章,各章内容分别为概述、甲醇燃料、由甲醇作原料生产的有机化工产品,由甲醇作溶剂、助剂生产的有机化工产品,甲醇在农药、染料与高分子化工中的应用,甲醇单细胞蛋白。全书的重点是第3章和第4章,主要阐述由甲醇为原料生产几十种有机化工产品的工艺方法与流程。

本书对我国甲醇生产企业开拓应用领域和发展下游产品具有指导意义,可供从事甲醇及其系列产品生产与开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类专业师生参考。

前 言

甲醇的深度加工与工业应用是许多国家竞相开发的一个重要领域。甲醇是重要的有机化工原料,是一碳化工的基础产品,同时又是一种洁净燃料。近几年来,随着甲醇深度加工产品的不断增加,甲醇化学应用领域的不断开拓,甲醇在国民经济中的地位已更显重要。我国的甲醇产量不及世界产量的3%,远低于其他基础化工产品在世界产量中的比例。根据各类化工产品应均衡发展的原则,甲醇应得到较其他产品更快的发展。

甲醇工业的发展速度在很大程度上决定于甲醇工业应用领域的开拓与深度加工产品的开发。本书作者在工作中经常接待甲醇生产技术人员,他们询问应如何开拓甲醇衍生产品领域,亟需一本甲醇系列产品及应用的专著。这就促使我们在从事甲醇技术研究的同时,搜集、积累资料,编写此书。

本书从应用出发,立足点是面向企业,从甲醇燃料、甲醇化学加工、甲醇工业应用、甲醇高科技产品四个方面展开,阐述了几十种以甲醇出发的深度加工产品的生产工艺。

在第2章“甲醇燃料”中,介绍了在煤-油替代过程中,甲醇作为燃料的多种功能,包括甲醇代替汽油、甲醇掺烧汽油、甲醇制汽油、甲醇制甲基叔丁基醚等内容。在第3、4、5章“由甲醇生产有机化工产品”中,介绍了以甲醇为原料生产甲胺、甲醛、甲酸、甲酸甲酯、甲醇钠、二甲基甲酰胺、甲基丙烯酸甲酯、氯甲烷等30多种产品的生产工艺,和以甲醇为溶剂与助剂生产三氟氯乙烯、破乳剂、聚乙烯醇等9种产品的生产方法。第6章介绍了甲醇在农药、染料、医药、合成橡胶、塑料等工业中的应用概况。第7章介绍甲醇单细胞蛋白。

本书作者之一房鼎业曾受“中氮肥情报协作站”的委托,对甲醇下游产品进行调查,撰写了约5万多字的调研报告“甲醇的化学加工与工业应用”,发表在“中氮肥”刊物上。本书是在该调研报告

的基础上,又收集了大量文献资料,补充了许多内容,重新写成的,篇幅达 30 万字。

本书第 1、6、7 章由房鼎业编写,第 2、5 章由应卫勇编写,第 3、4 章由应卫勇、骆光亮编写,全书由房鼎业统稿。

本书特请博士研究生导师朱炳辰教授审稿。

本书可供从事甲醇及其系列产品生产与开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类专业师生参考。

目 录

1 概述	1
1.1 甲醇生产工艺	2
1.1.1 甲醇工业发展沿革	2
1.1.2 甲醇的性质	3
1.1.3 甲醇生产方法	5
1.2 甲醇的用途	9
1.2.1 甲醇——碳一化工的支柱	10
1.2.2 甲醇——新一代燃料	12
1.2.3 甲醇——有机化工的主要原料	15
1.2.4 甲醇——精细化工与高分子化工的重要原料	16
1.2.5 甲醇——生物化工制单细胞蛋白	17
1.3 甲醇工业的发展前景	18
1.3.1 生产发展前景	18
1.3.2 技术发展趋势	20
参考文献	24
2 甲醇燃料	25
2.1 甲醇-汽油混合燃料	25
2.1.1 燃料性能	27
2.1.2 运行特性	30
2.1.3 混合方式及油路系统	31
2.1.4 相溶性能	32
2.1.5 排放气特性	35
2.1.6 经济性与可行性	36
2.2 甲醇-柴油混合燃料	37
2.3 甲醇直接用作燃料	38
2.3.1 甲醇直接作车用燃料	38
2.3.2 甲醇催化气化代汽油	41
2.4 甲醇制甲基叔丁基醚	43
2.4.1 甲基叔丁基醚的性能	43

2.4.2	工艺特点	44
2.4.3	反应机理及反应动力学	46
2.4.4	MTBE 体系的相平衡	48
2.4.5	反应器类型	51
2.4.6	固定床一段、二段工艺	53
2.4.7	催化-精馏工艺	58
2.5	甲醇制汽油	62
2.5.1	Mobil 法甲醇制汽油	62
2.5.2	CO+H ₂ 合成汽油	75
2.6	低碳混合醇	82
2.6.1	低碳混合醇研究概况	83
2.6.2	合成低碳混合醇催化剂	87
2.6.3	反应机理及反应动力学	91
2.6.4	合成工艺技术现状	94
2.6.5	开发建议	99
	参考文献	100
3	由甲醇生产有机化工产品(上)(甲醇直接作反应原料) ..	103
3.1	甲胺	103
3.2	甲醛及其衍生物	106
3.2.1	甲醛	106
3.2.2	乌洛托品	114
3.2.3	季戊四醇	115
3.2.4	新戊二醇	116
3.2.5	三羟甲基丙烷	120
3.2.6	1,4-丁二醇	122
3.2.7	酚醛树脂	123
3.2.8	脲醛树脂	126
3.2.9	聚甲醛	127
3.3	甲酸	129
3.3.1	由甲酰胺生产甲酸	131
3.3.2	甲酰胺直接合成	133
3.3.3	甲酸甲酯水解生产甲酸	134
3.4	甲醇钠	138

3.5	醋酸	139
3.5.1	甲醇高压羰基化	141
3.5.2	甲醇低压羰基化	142
3.5.3	正在开发的羰基化制醋酸新工艺	146
3.5.4	国内甲醇低压羰基化研究概况	147
3.6	烯烃	148
3.6.1	催化剂与反应机理	148
3.6.2	研究进展	150
3.6.3	操作条件对甲醇制低级烯烃的影响	152
3.6.4	$\text{CO} + \text{H}_2$ 直接制低级烯烃	156
3.7	氯甲烷	158
3.7.1	甲醇氢氯化法	159
3.7.2	氯化铵与甲醇制取氯甲烷	162
3.8	甲酰胺与二甲基甲酰胺	163
3.8.1	甲酰胺	163
3.8.2	二甲基甲酰胺	164
3.9	甲酸甲酯	167
3.9.1	甲酸酯化法	167
3.9.2	甲醇羰基化法	168
3.9.3	甲醇脱氢法	170
3.9.4	甲醛二聚	172
3.9.5	合成气直接转化制甲酸甲酯	173
3.10	乙醇	175
3.10.1	甲醇同系化合成乙醇	176
3.10.2	合成气直接制乙醇	178
3.11	乙二醇	180
3.11.1	杜邦公司三步法	181
3.11.2	甲醛氢甲酰化制乙二醇	182
3.11.3	甲醇与甲醛缩合制乙二醇	183
3.11.4	合成气经草酸酯制乙二醇	184
3.11.5	合成气直接制乙二醇	186
	参考文献	188

4 由甲醇生产有机化工产品(下)(甲醇直接作反应原料) …	193
4.1 二甲醚	193
4.1.1 甲醇脱水制二甲醚	194
4.1.2 合成气制二甲醚	196
4.2 二甲基亚砷	197
4.2.1 硫酸二甲酯硫化钠法	198
4.2.2 甲醇二硫化碳法	199
4.2.3 甲醇硫化氢法	201
4.3 硫酸二甲酯	201
4.4 碳酸二甲酯	202
4.4.1 光气甲醇法	203
4.4.2 醇钠法	204
4.4.3 酯交换法	205
4.4.4 甲醇氧化羰基化法	205
4.4.5 碳酸二甲酯的萃取蒸馏	210
4.5 甲硫醇与甲硫醚	211
4.5.1 甲硫醇	211
4.5.2 甲硫醚	214
4.6 溴甲烷	215
4.7 丙烯酸甲酯	216
4.8 甲基丙烯酸甲酯	217
4.8.1 丙酮氰醇法	218
4.8.2 异丁烯或叔丁醇直接氧化法	219
4.8.3 叔丁醇氨氧化法	224
4.8.4 技术经济比较	226
4.8.5 研究进展	227
4.9 磷酸三甲酯与亚磷酸三甲酯	232
4.9.1 磷酸三甲酯	232
4.9.2 亚磷酸三甲酯	232
4.10 氯甲酸甲酯、氯乙酸甲酯与二氯乙酸甲酯	240
4.10.1 氯甲酸甲酯	240
4.10.2 氯乙酸甲酯	241

4.10.3	二氯乙酸甲酯	243
4.11	对苯二甲酸二甲酯	244
4.11.1	威登法	245
4.11.2	对苯二甲酸酯化法	250
4.12	一氯甲醚、羟乙基甲醚、2-羟丙基甲醚	251
4.12.1	一氯甲醚	251
4.12.2	羟乙基甲醚	252
4.12.3	2-羟丙基甲醚	253
4.13	氟氯甲烷	253
4.14	甲醇分解制合成气	256
4.14.1	概况	256
4.14.2	甲醇催化分解制合成气	257
	参考文献	259
5	由甲醇生产有机化工产品(甲醇作为溶剂、助剂)	262
5.1	三氟氯乙烯	262
5.2	环氧化乙酰蓖麻油酸甲酯	264
5.3	十一烯酸	266
5.3.1	蓖麻油裂解生产十一烯酸	266
5.3.2	热裂解工艺条件探讨	268
5.4	十二烷醇	269
5.5	破乳剂 SP169	271
5.6	2-氨基丙酸	271
5.7	甘氨酸	272
5.8	聚乙烯醇	273
5.9	甲苯二异氰酸酯	275
5.9.1	光气法生产甲苯二异氰酸酯	276
5.9.2	直接合成法	278
	参考文献	283
6	甲醇在农药、染料、合成树脂工业中的应用	284
6.1	甲醇在农药工业中的应用	284
6.1.1	甲基对硫磷	284

6.1.2	敌百虫	287
6.1.3	敌敌畏	292
6.1.4	乐果	294
6.1.5	氧乐果	297
6.1.6	马拉硫磷	300
6.1.7	杀螟松	303
6.1.8	甲胺磷	305
6.2	甲醇在染料工业中的应用	308
6.2.1	冰染染料红色基 RC、大红色基 RC、蓝色基 RT	312
6.2.2	阳离子染料阳离子黄 GRL、阳离子桃红 FG、阳离子艳红 5GN	313
6.2.3	分散染料分散红 RLZ、分散桃红 R3L、分散蓝 BR、分散蓝 GBS、分散蓝 RL	314
6.2.4	活性染料活性深蓝 K—FGR	316
6.2.5	酞菁染料酞菁素紫	316
6.3	甲醇在合成树脂工业中的应用	317
6.3.1	聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)	318
6.3.2	聚苯醚	320
6.3.3	聚丙烯	322
6.3.4	聚三氟氯乙烯	324
	参考文献	325
7	甲醇单细胞蛋白	326
7.1	甲醇蛋白简介	326
7.1.1	单细胞蛋白的概念	326
7.1.2	甲醇蛋白的组成	327
7.1.3	甲醇蛋白生产情况	327
7.1.4	甲醇蛋白的市场与展望	329
7.2	甲醇蛋白生产工艺	330
7.2.1	英国 ICI 公司甲醇蛋白生产工艺	330
7.2.2	日本三菱瓦斯公司 MGC 甲醇蛋白生产工艺	332
7.2.3	瑞典诺普鲁廷(Norprotein)公司甲醇蛋白生产工艺	335
	参考文献	335

1 概 述

甲醇(CH_3OH)在通常状态下为无色、略带乙醇香味的挥发性液体。甲醇与水互溶,在汽油中也有较大的溶解度,常压沸点 64.7°C 。甲醇剧毒,易燃烧,其蒸气与空气的混合物在一定范围内会发生爆炸。

甲醇是极为重要的有机化工原料,是碳一化学工业的基础产品,在国民经济中占有十分重要的意义。甲醇化工是许多工业国家竞相开发的一个十分重要的领域,它的研究与发展对于各国工业有着深远的影响。甲醇化工是碳一化学工业的一个分支,碳一化学工业是指以分子中含有一个碳原子的化合物(如 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 CH_2O 、 CH_3OH 、 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、气体原料天然气和油田气等经部分氧化法或蒸汽转化法可制得合成气。合成气的主要成分是 CO 和 H_2 。 CO 加氢可制得甲醇,这就构成了碳一化工的基本原料。由于甲醇的生产工艺简单,反应条件温和,技术容易突破,甲醇系列产品有着广泛的用途,世界各国都把甲醇作为碳一化学工业的重要研究领域。现在甲醇已成为新一代能源的重要起始原料,生产一系列深度加工产品,并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,甲醇就有希望成为替代石油的洁净燃料、化工原料与二次能源。

长期以来,人们一直把甲醇作为农药、染料、医药等工业的原料。随着科学技术的不断发展与进步,突破了甲醇只作传统原料的范围,甲醇的应用领域不断地被开发出来,广度与深度正在发生深刻变化。

1.1 甲醇生产工艺

1.1.1 甲醇工业发展沿革

1661 年英国玻义耳(Boyle)首次从木材干馏的液体产品中发现了甲醇,木材干馏成了制取甲醇最古老的方法,至今甲醇仍称木醇或木精。1834 年,杜马(Dumas)和彼利哥(Peligot)制得甲醇纯品。1857 年法国贝特洛(Berthelot)用一氯甲烷为原料水解制得甲醇。

化学合成法生产甲醇开始于 1923 年。德国巴登苯胺纯碱(BASF)公司首先建成了一套以 CO 和 H_2 为原料、年产 300 吨的高压法甲醇合成装置,在全世界开拓了以合成气作为一种工业合成原料的生产史。从 20 世纪 20 年代到 60 年代中期,世界各国甲醇合成装置都用高压法,采用锌铬催化剂。

1966 年,英国卜内门化学工业(I.C.I)公司研制成功低压甲醇合成铜基催化剂,并开发了低压甲醇合成工艺,简称 I.C.I 低压法,被世界上许多国家采用。1971 年,德国鲁奇(Lurgi)公司开发了另一种低压甲醇合成工艺,简称 Lurgi 低压法。20 世纪 70 年代以后,各国新建与改造的甲醇装置几乎全部用低压法。

合成甲醇的原料路线在几十年中经历了很大变化。20 世纪 50 年代前,甲醇生产多以煤和焦炭为原料,采用固定床气化的方法生产水煤气作为甲醇原料气。50 年代以来,天然气和石油资源大量开采,由于天然气便于输送,适合于加压操作,可降低甲醇装置的投资与成本,在蒸汽转化技术发展的基础上,以天然气为原料的甲醇生产流程被广泛采用,至今仍为甲醇生产的最主要原料。60 年代后,重油部分氧化技术有了长足进步,以重油为原料的甲醇装置有所发展。估计今后在相当长一段时间中,国外的甲醇仍以烃类原料为主。从发展趋势来看,今后以煤炭为原料生产甲醇的比例会上升,这是因为从世界能源结构分析,固体燃料的贮藏量远多于液体与气体,而煤又不能直接用作汽车、柴油机的燃料,必须通过

加工为甲醇才能成为汽车、柴油机燃料。煤制甲醇作为液体燃料颇具吸引力，将成为其主要用途之一。由煤生成甲醇被称为煤的间接液化，是煤炭利用的重要方向。

我国甲醇工业始于20世纪50年代，兰州、吉林、太原由原苏联援建了高压法锌铬催化剂甲醇生产技术。这三家企业至今保持着渣油常压制气和煤制气高压法生产甲醇的中型装置。60至70年代，上海吴泾化工厂先后自建了以焦炭和以石脑油为原料的甲醇装置；同时，南京化学工业公司研究院研制了联醇用中压铜基催化剂，推进了我国合成氨联产甲醇工业的发展。70至80年代，我国四川维尼纶厂从I.C.I公司引进了以乙炔尾气为原料的低压甲醇装置，山东齐鲁石化公司第二化肥厂从Lurgi公司引进了以渣油为原料的低压甲醇装置。80年代，上海吴泾等中型氮肥厂在高压下将锌铬催化剂改为使用铜基催化剂；同时，淮南化工总厂等许多联醇装置为增加效益，提高了生产中的醇/氨比；西南化工研究院开发了性能良好的低压甲醇催化剂，使甲醇生产技术有了新的进步。90年代，上海焦化厂三联供工程中年产20万吨低压甲醇装置的建设和一些省市年产3~10万吨低压甲醇装置的建设，以及许多中、小氮肥厂联醇装置的投产，使我国甲醇生产跃上新的台阶。

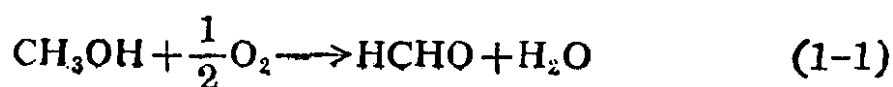
1.1.2 甲醇的性质

甲醇是最简单的饱和醇，分子量为32.04，在通常条件下是无色、易挥发、易流动的液体。

甲醇含有一个甲基(CH_3-)和一个羟基($-\text{OH}$)。因为它含有甲基，所以能进行甲基化反应；又因它含有羟基，所以具有醇类的典型反应。甲醇的化学性质非常活泼，可与一系列物质反应，所以甲醇在工业上有广泛的用途。

A 甲醇的氧化

甲醇在空气中可被氧化为甲醛，进而氧化为甲酸，

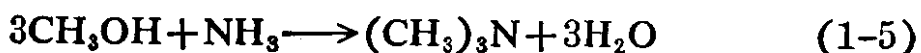
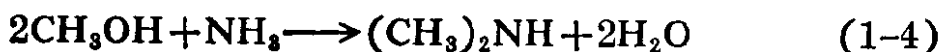




甲醇在600~700℃通过浮石银催化剂或其他固体(如五氧化二钒、铜)催化剂,可直接氧化为甲醛。

B 甲醇的氨化

甲醇与氨以一定比例混合,在370~420℃、5.0~20.0MPa下通过活性氧化铝催化剂,可生成一甲胺、二甲胺、三甲胺的混合物,精馏分离可得一、二、三甲胺产品。

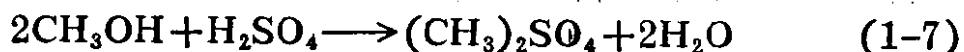


C 甲醇的酯化

(1) 甲醇与甲酸反应生成甲酸甲酯



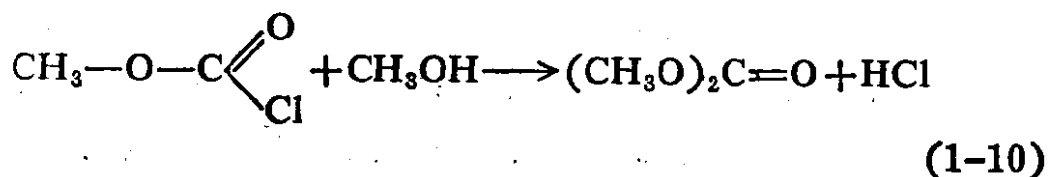
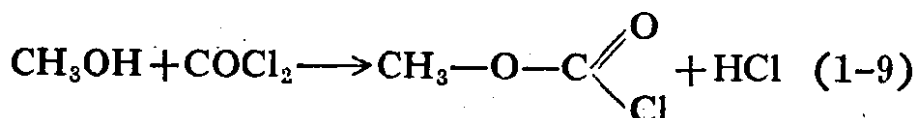
(2) 甲醇与硫酸反应生成硫酸二甲酯



(3) 甲醇与硝酸反应生成硝酸甲酯



(4) 甲醇与光气作用生成氯甲酸甲酯,进而生成碳酸二甲酯



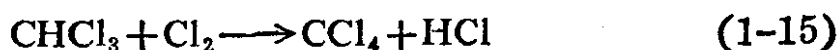
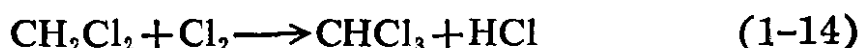
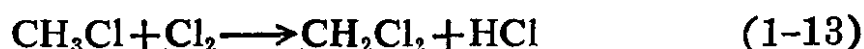
D 甲醇的羰基化

甲醇与一氧化碳在250℃、50~70MPa下通过碘化钴均相催化剂,或在180℃、3~4MPa下通过铑的羰基化合物为催化剂(以碘为助催化剂),能合成醋酸。



E 甲醇的氯化

甲醇与氯气、氢气混合,在 130~150℃ 通过金属氯化物作催化剂的水溶液,或在 300~350℃ 通过沉积在硅胶单体上的氯化锌(铜、铝)催化剂,可生成一、二、三氯甲烷和四氯化碳。



F 甲醇与碱的反应

甲醇与氢氧化钠在 85~100℃ 下反应生成甲醇钠



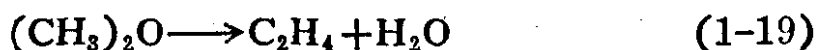
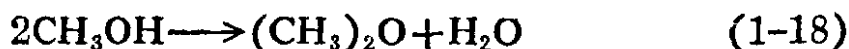
G 甲醇与苯的反应

甲醇与苯在 340~380℃、3.5MPa 下通过催化剂可生成甲苯



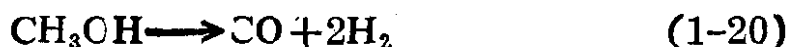
H 甲醇的脱水

甲醇在高温下通过 ZSM-5 型分子筛可脱水生成二甲醚,进一步脱水可得烯烃



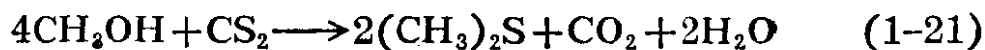
I 甲醇的裂解

甲醇在加温加压下,在催化剂上可分解为 CO、H₂



J 甲醇与二硫化碳的反应

甲醇与二硫化碳以 γ-Al₂O₃ 作催化剂可生成二甲基硫醚,再与硝酸氧化生成二甲基亚砷



1.1.3 甲醇生产方法

目前工业上甲醇均由 CO、CO₂ 与氢在加压下经气-固相催化