

甲醇工学

宋维端 肖任坚 房鼎业 合编 朱炳辰 审定

化学工业出版社

TR223.12

S84

353174

甲 醇 工 学

宋维端 肖任坚 房鼎业 合编

朱炳辰 审定



化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书主要阐述甲醇合成的基础理论和生产工艺。全书分为三篇、共十一章。书中叙述了甲醇原料气制造与净化、甲醇合成和粗甲醇精馏的基本原理、工艺流程与设备以及工艺条件等。并重点论述了甲醇合成的热力学、催化剂、反应动力学、操作条件、反应器设计与流程系统模拟等内容。

本书第一章绪论与第十一章由肖任坚编写，第二、三章由房鼎业编写，第四章至第十章由宋维端编写。王弘斌、姚佩芳也参加了部分编写工作。

本书可供从事有机和无机化工、煤化工、石油化工生产、设计、科研方面的技术人员和大专院校有关专业师生阅读。

21145/34



甲 醇 工 学

宋维端 肖任坚 房鼎业 合编
朱炳辰 审定

责任编辑：王士君
封面设计：任辉

化学工业出版社出版发行
(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₁₆印张19¹/₂字数484千字
1991年11月第1版 1991年11月北京第1次印刷
印 数 1—2,000
ISBN 7-5026-0923-2/TQ·538
定 价 14.20元

目 录

第一章 绪 论	1	六、气体在甲醇中的溶解	9
第一节 概述	1	七、甲醇的化学性质	10
第二节 甲醇及其水溶液的性质	3	第三节 甲醇的生产方法	13
一、甲醇的一般性质	3	一、氯甲烷水解法	13
二、甲醇的沸点和蒸汽压	3	二、甲烷部分氧化法	13
三、甲醇的热容和汽化热	4	三、由碳的氧化物与氢合成	13
四、甲醇-水系统的性质	5	四、合成甲醇的工业发展概况	15
五、甲醇与有机物的共沸	7	参考文献	18
第一篇 甲醇原料的制造与净化			
第二章 甲醇原料气的制造	19	一、石脑油蒸汽转化的基本原理	36
第一节 甲醇原料气的要求	19	(一) 反应机理	36
第二节 以天然气为原料制		(二) 反应动力学	37
甲醇原料气	21	(三) 石脑油蒸汽转化催化剂	39
一、天然气蒸汽转化的基本原理	21	二、石脑油蒸汽转化的工艺操作条件	40
(一) 蒸汽转化反应与反应平衡	21	(一) 压力	40
(二) 甲烷蒸汽转化反应机理与		(二) 温度	40
动力学	25	(三) 水碳比	40
二、天然气蒸汽转化催化剂	25	三、石脑油蒸汽转化的工艺	
(一) 主要组分及其作用	27	流程与设备	41
(二) 转化催化剂的制备	28	(一) 工艺流程	41
(三) 转化催化剂的还原与钝化	28	(二) 石脑油蒸汽转化炉	42
(四) 转化催化剂的中毒与		第四节 以重油为原料制甲醇原料气	43
再生	29	一、重油部分氧化基本原理	44
三、天然气蒸汽转化的工艺		(一) 气化反应	44
操作条件	30	(二) 化学平衡	45
(一) 温度	30	(三) 反应速率	45
(二) 压力	30	(四) 炭黑生成	45
(三) 二氧化碳添加量	30	二、重油部分氧化的工艺操作条件	46
(四) 水碳比	31	(一) 温度	46
(五) 空速	31	(二) 压力	46
四、天然气蒸汽转化的工艺流程与		(三) 氧油比	47
设备	31	(四) 蒸汽油比	47
(一) ICI法	31	三、重油部分氧化的工艺流程	48
(二) Topsøe法	32	(一) 激冷流程	49
(三) Kellogg法	33	(二) 废热锅炉流程	49
(四) 一段炉、二段炉串联法	34	(三) 炭黑回收流程	50
第三节 以石脑油为原料制		四、重油部分氧化的主要设备	51
甲醇原料气	36	(一) 气化喷嘴	51

(二) 油气化炉.....52

(三) 废热锅炉.....53

第五节 以固体燃料为原料制
 甲醇原料气.....54

一、固体燃料气化的基本原理.....54

(一) 化学平衡.....54

(二) 反应速率.....54

二、固定床间歇气化法.....55

三、固定床连续气化法.....57

四、流化床与气流床气化法.....59

参考文献.....63

第三章 甲醇原料气的净化.....65

第一节 甲醇原料气的脱硫.....65

一、概述.....65

二、干法脱硫.....66

(一) 氢氧化铁法.....66

(二) 活性炭法.....68

(三) 锰矿脱硫.....69

(四) 钴-钼加氢脱硫.....69

(五) 氧化锌法.....70

(六) 分子筛脱硫.....72

(七) 几种干法脱硫的比较.....72

三、湿法脱硫.....73

(一) 物理吸收法.....73

(二) 化学吸收法——氧化法.....75

(三) 化学吸收法——烷基醇
 胺法.....78

(四) 物理-化学吸收法——
 醇-胺法与砒-胺法.....81

第二节 甲醇原料气中一氧化碳的
 变换.....83

一、变换反应的物理化学基础.....83

(一) 变换反应的热力学基础.....83

(二) 变换催化剂与反应动力学.....85

(三) 工艺操作条件.....86

二、典型的变换工艺流程与
 变换反应器.....86

(一) Lurgi低压甲醇生产中的
 变换工艺.....86

(二) Topsøe法甲醇生产中的
 变换工艺.....88

(三) 国内以重油与固体燃料造气
 生产甲醇的变换工艺.....89

第三节 甲醇原料气中二氧化碳
 的清除.....90

一、物理吸收法.....91

(一) 水洗法.....91

(二) *N*-甲基吡咯烷酮法.....91

(三) 碳酸丙烯酯法.....93

二、化学吸收法.....94

(一) 热钾碱法脱碳概述.....94

(二) 基本原理.....94

(三) 工艺操作条件.....96

(四) 工艺流程.....97

参考文献.....97

第二篇 甲醇合成

第四章 甲醇合成热力学.....98

第一节 适用于加压下含甲醇混合气体
 的状态方程.....98

一、含甲醇混合气体与理想气体性质
 的偏离及状态方程的选用.....98

二、SHBWR状态方程.....100

第二节 甲醇合成反应的热效应.....103

一、理想气体反应热的计算.....103

二、等温焓差的计算.....104

(一) 用SHBWR状态方程计算.....104

(二) 由普遍化焓差图求解.....105

三、加压下甲醇合成反应热效应
 计算实例.....105

(一) 仅有一氧化碳与氢反应时
 的热效应.....105

(二) 当存在多个反应时
 的热效应.....106

第三节 甲醇合成反应的平衡.....108

一、理想气体反应平衡常数
 K_f 的计算.....108

二、加压下平衡常数 K_p 与平衡
 浓度 y_1 的计算.....109

(一) 计算方法.....109

(二) 计算结果举例.....110

三、甲醇合成反应平衡常数关联式.....112

(一) 回归方法与结果.....112

(二) 关联式的使用.....	114	第一节 影响甲醇合成反应过程的	
参考文献.....	120	工艺条件.....	157
第五章 甲醇合成催化剂.....	121	一、温度.....	157
第一节 甲醇合成催化剂发展概况.....	121	(一) 一氧化碳加氢合成甲醇	
第二节 甲醇合成催化剂的活性组分		的最佳温度.....	157
及促进剂.....	122	(二) 有二氧化碳参加反应时	
一、单组分氧化物催化剂的性质.....	122	的最佳温度.....	160
(一) 氧化锌.....	122	二、压力.....	162
(二) 氧化铜.....	122	三、气体组成.....	163
(三) 氧化铬.....	123	四、催化剂颗粒尺寸.....	163
二、两组分氧化物混合催化剂.....	123	五、空速.....	164
(一) 氧化锌-氧化铬.....	123	第二节 甲醇合成操作分析.....	164
(二) 氧化铜-氧化锌.....	123	一、热稳定性和参数灵敏性概念.....	165
三、三组分氧化物混合催化剂.....	124	(一) 热稳定性.....	165
第三节 工业用甲醇合成催化剂.....	124	(二) 参数灵敏性.....	165
一、锌铬催化剂.....	124	(三) 稳定性和可控性.....	166
(一) 锌铬催化剂的制备方法.....	124	二、甲醇合成反应器的热稳定性.....	166
(二) 锌铬催化剂的还原.....	125	(一) 甲醇合成反应器系统概述.....	166
(三) 锌铬催化剂的中毒和寿命.....	126	(二) 冷管型甲醇合成反应器	
二、铜基催化剂.....	127	的热稳定性.....	166
(一) 铜基催化剂的活性态和		(三) 铜基催化剂甲醇合成塔的	
活性位.....	127	热稳定性分析实例.....	169
(二) 铜基催化剂的制备.....	128	(四) 甲醇合成塔操作控制要点.....	171
(三) 铜基催化剂的还原.....	129	参考文献.....	172
(四) 铜基催化剂的中毒和寿命.....	131	第八章 甲醇合成的工艺流程和设备.....	173
(五) 用于三相反应器的催化剂.....	132	第一节 甲醇合成生产流程.....	173
(六) 甲醇合成铜基催化剂		一、甲醇合成流程概要.....	173
一览表.....	132	二、高压工艺流程.....	174
参考文献.....	132	三、低压工艺流程.....	175
第六章 甲醇合成反应动力学.....	134	四、中压工艺流程.....	179
第一节 甲醇合成反应动力学方程		五、联醇工艺流程.....	179
及反应机理.....	136	第二节 甲醇合成塔.....	180
一、锌铬催化剂上甲醇合成		一、甲醇合成塔内件.....	180
反应动力学.....	136	(一) 催化剂管的基本型式.....	181
二、铜基催化剂上甲醇合成		(二) 连续换热式催化剂管.....	183
反应动力学.....	139	(三) 多段换热式催化剂管.....	183
第二节 国产C301铜基催化剂上甲醇合成		(四) 径向流动催化剂管.....	185
反应动力学.....	143	(五) 塔内热交换器和电加热器.....	185
一、双响应本征动力学模型.....	144	二、几种典型甲醇合成塔总体结构.....	186
二、双响应宏观动力学模型.....	148	(一) 三套管并流合成塔.....	186
三、关键组分扩散模型计算		(二) 单管并流合成塔.....	189
效率因子.....	151	(三) I.C.I.四段冷激式合成塔.....	190
参考文献.....	155	(四) 三菱瓦斯的四段冷激	
第七章 甲醇合成工艺条件与操作分析.....	157	式合成塔.....	192

(五) 多段径向甲醇合成塔	192	模拟计算及最佳化	226
(六) Lurgi式甲醇合成塔	192	一、多段冷激式甲醇合成塔的模拟与 优化方法	226
(七) 改进的Lurgi式甲醇 合成塔	194	二、I.C.I.四段冷激式甲醇合成塔模拟 与优化实例	227
(八) 轴向径向甲醇合成塔	195	三、I.C.I.型与Lurgi型甲醇合成塔计 算结果的比较	228
第三节 冷却分离设备	196	参考文献	229
一、水冷凝器	196	第十章 甲醇合成系统模拟	230
二、甲醇分离器	197	第一节 甲醇合成过程系统的描述 与分析	230
三、滤油器	198	一、甲醇合成系统流程描述与 单元模型	230
参考文献	199	(一) 甲醇合成流程描述与 单元分析	230
第九章 甲醇合成反应器的数学 模拟计算	200	(二) 单元模型的建立	231
第一节 基础数据及其关联式	200	二、甲醇合成过程系统结构分析	237
一、物料衡算式	200	(一) 系统的分隔	237
二、动力学方程	201	(二) 不可再分块的切断	238
三、热力学数据、物性数据	205	第二节 甲醇合成流程模拟的分层 计算策略	240
第二节 拟均相一维模型、冷管型甲醇 合成塔模拟计算	207	一、甲醇合成流程模拟的两层法计算	240
一、拟均相一维模型的建立	207	(一) 外层模型与系统自由度	240
二、一阶常微分方程组的解	209	(二) 内层模型的建立	242
三、冷管型甲醇合成塔数学模拟计算 实例	210	二、甲醇合成流程模拟的三层法 计算策略	243
第三节 非均相二维模型、Lurgi型甲 醇合成塔数学模拟计算	222	三、甲醇合成流程模拟结果	244
一、微分方程组的建立	222	参考文献	246
二、Lurgi型甲醇合成塔数学模拟计算 实例	224		
第四节 多段冷激式甲醇合成塔的教学			

第三篇 粗甲醇的精馏

第十一章 粗甲醇的精馏	247	一、工艺流程	270
第一节 粗甲醇的精制原理	247	(一) 传统的工艺流程	271
一、粗甲醇的组成与精制要求	247	(二) 工艺流程的演变	274
(一) 粗甲醇的组成	247	(三) 节能型工艺流程	278
(二) 精制要求	249	二、主要设备	279
二、粗甲醇的精制方法	251	(一) 蒸馏塔概述	279
(一) 粗甲醇中杂质的分类	251	(二) 填料塔	280
(二) 精制方法	252	(三) 板式塔	282
三、精馏原理及计算	253	(四) 粗甲醇蒸馏塔	287
(一) 精馏原理	254	第三节 粗甲醇的精馏操作	289
(二) 精馏计算	255	一、一般操作概念	289
第二节 粗甲醇精馏的工艺 流程和设备	270	(一) 正常操作的依据	289
		(二) 温度的控制	290

(三) 影响精馏操作的因素 与调节.....	292	(一) 制取硫酸二甲酯.....	297
二、成品质量的控制.....	294	(二) 制取二甲基亚砷.....	299
(一) 提高精甲醇的稳定性.....	294	二、异丁醇.....	299
(二) 防止精甲醇加水混浊.....	295	(一) 异丁醇的性质和用途.....	300
第四节 副产品回收.....	297	(二) 异丁醇的回收方法.....	301
一、二甲醚.....	297	参考文献.....	302

第一章 绪 论

第一节 概 述

甲醇最早由木材和木质素干馏制得，故俗称木醇，这是最简单的饱和脂肪族醇类的代表物。但用60至80公斤的木材来分解蒸馏只获得大约1公斤的甲醇，产量甚低。20世纪30年代初，几乎全部由木材蒸馏制造甲醇，世界的甲醇产量仅约45000吨⁽¹⁾。

1923年，德国苯胺苏打制造厂，在实现了氨合成工业化十年之后，首次用一氧化碳和氢在锌铬催化剂上，在高压高温下实现了甲醇合成的工业化。甲醇合成与氨合成的过程有许多相似之处，氨合成中所获的高压操作的经验无疑对甲醇催化过程的发展是有帮助的。这一人工合成方法得到很快的发展，50多年来，几乎成为工业上生产甲醇的唯一方法，生产工艺不断地得到改进，生产规模日增增大，扩大了甲醇的消费范围。

目前，甲醇在有机合成工业中，是仅次于烯烃和芳烃的重要基础有机原料。近年来，世界甲醇的生产能力发展速度较快，如表1-1所示。

表 1-1 世界甲醇生产能力的增长⁽²⁾ (单位：万吨)

地区 (国别)	1983年底	1984年底	1985年底	1986年底	1987年底	1988年底	1989年底
美 国	501.5	432.5	357.5	372.5	312.5	312.5	312.5
加 拿 大	182.0	182.0	164.0	164.0	164.0	164.0	164.0
中 南 美	38.5	78.1	78.1	78.1	85.1	85.1	160.1
西 欧	382.5	275.0	263.0	263.5	232.5	232.5	232.0
东 欧	418.0	493.0	493.0	513.0	513.0	503.0	503.0
非 洲	40.0	40.0	73.0	73.0	73.0	73.0	73.0
中 东	66.0	130.0	169.0	169.0	169.0	169.0	169.0
印度次大陆 ^①	4.4	4.4	4.4	4.4	19.4	22.7	22.7
东南亚国家	—	—	66.0	99.0	99.0	99.0	99.0
大 洋 洲	40.0	40.0	40.0	190.0	190.0	190.0	190.0
远 东 ^②	20.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
日 本	39.6	39.6	39.6	25.3	25.3	25.3	25.3
合 计	1632.5	1746.6	1774.1	1977.8	1908.3	1901.6	1976.6
醋酸用甲醇	15.0	15.0	21.0	21.0	27.0	27.0	27.0
汽油用甲醇	—	—	—	150.0	150.0	150.0	150.0
其他用甲醇	1617.5	1725.6	1753.1	1806.8	1731.3	1724.6	1799.6

① 缅甸1987年新增生产能力15万吨/年，为方便记入次大陆一栏（原注）。

② 远东包括中国生产能力，显然估计偏低。

甲醇工业的迅速发展，是由于甲醇是多种有机产品的基本原料和重要的溶剂，广泛用于有机合成、染料、医药、涂料和国防等工业。

近年来，随着技术的发展和能源结构的改变，甲醇又开辟了许多新的用途。甲醇是较好的人工合成蛋白的原料，蛋白转化率较高，发酵速度快，无毒性，价格便宜；目前，世界上

已有年产10万吨甲醇制蛋白的工业装置在运转，年产30万吨的大型装置已经设计。甲醇是容易输送的清洁燃料，可以单独或与汽油混合作为汽车燃料，用它作为汽油添加剂可起节约芳烃、提高辛烷值的作用，汽车制造业将成为耗用甲醇的巨大部门；由甲醇转化为汽油方法的研究成果，从而开辟了由煤转换为汽车燃料的途径。甲醇是直接合成醋酸的原料，孟山都法实现了在较低压力下甲醇和一氧化碳合成醋酸的工业方法。甲醇可直接用于还原铁矿（甲醇可以预先分解为CO、H₂，也可以不作预分解），得到高质量的海绵铁。特别是近年来碳—化学工业的发展，甲醇制乙醇、乙烯、乙二醇、甲苯、二甲苯、醋酸乙烯、醋酐、甲酸甲酯和氧分解性能好的甲醇树脂等产品，正在研究开发和工业化中。甲醇化工已成为化学工业中一个重要的领域。表1-2数据为国外主要生产甲醇国家的消费构成。

表 1-2 美、苏、西德、日本1982年甲醇消费构成

主要消费	美 国		西 德		日 本		苏 联
	万 吨	%	万 吨	%	万 吨	%	
甲醛	96.0	30.4	61.9	46.7	50.5	47.2	44
醋酸	36.3	11.5	2.4	1.8	11.0	10.3	1
氯甲烷系产品	27.4	8.7	10.0	7.5	9.1	2.9	1
甲酸类	12.6	4.0	4.4	3.3	2.2	2.4	—
甲基丙烯酸甲酯	14.2	4.5	3.9	2.9	6.8	6.4	1
甲基叔丁基醚	24.0	7.6	4.3	3.2	—	—	—
对苯二甲酸二甲酯	13.1	4.2	4.8	3.6	1.1	1.0	4
溶剂	33.1	10.5	10.0	7.5	5.9	5.5	—
直接用作汽油			10.0	7.5			
单细胞蛋白			0.2	0.2			
其他	58.8 ^①	18.6	20.6	15.8	26.4	24.6	49
合计	315.5	100	132.5	100	107.0	100	100

① 抗冻剂16.5万吨、燃料17.7万吨、醇醚2.7万吨、甲醛的抑制剂2.4万吨、其他化学合成19.5万吨。

目前，甲醇的消费已超过其传统用途，潜在的耗用量远远超过其化工用途，渗透到国民经济的各个部门。特别是随着能源结构的改变，甲醇有未来主要燃料的候补燃料之称，需用量十分巨大。据甲醇代替燃料的程度不同，世界能源大会（WEC）节能委员会于1983年提出的“2000年到2020年的能源报告”中，估计2000年到2020年三种不同情况下甲醇的需用量如表1-3所示^[3]。说明今后甲醇的发展速度将更为迅速。

表 1-3 未来甲醇需要量的预测 (10⁶吨) ^[3]

情 况	2000年	2020年
低 线	50	200
中 线	150	450
高 线	300	800

制造甲醇主要依赖于碳资源。目前，碳资源包含有天然气、石油、煤等；今后，甚至树木、农作物、有机废料以至城市垃圾等，均可作为制造甲醇的原料。这就能够长期地、充分地提供足以生产大量甲醇所需的原料，以适应对甲醇的巨大需求。

我国目前甲醇的产量还较低，但近年来发展速度较快，近二十年来其年平均增长速度约为12%。从我国能源结构出发，甲醇可由煤制得，其生产技术并不复杂，将来在我国甲醇有望替代石油燃料和石油化工的原料，蕴藏着潜在的巨大市场。我国甲醇工业无疑将迅速发

展起来。

第二节 甲醇及其水溶液的性质

一、甲醇的一般性质

甲醇的分子式为 CH_3OH ，其分子量为32.04。常温常压下，纯甲醇是无色透明的、易流动的、易挥发的可燃液体，具有与乙醇相似的气味。其一般性质列于表1-4。

表 1-4 甲醇的一般性质

性 质	数 据	性 质	数 据
密 度	0.8100g/ml(0℃)	导热系数	$2.09 \times 10^{-8} \text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot\text{K})$
相对密度	0.7913(d_4^{20})	表面张力	$22.55 \times 10^{-6} \text{N}/\text{cm}(22.55 \text{dyn}/\text{cm})$ (20℃)
沸 点	64.5~64.7℃	折 射 率	1.3287 (20℃)
熔 点	-97.8℃	蒸发潜热	35.295kJ/mol(64.7℃)
闪 点	16℃ (开口容器), 12℃ (闭口容器)	熔 融 热	3.169kJ/mol
自 燃 点	473℃ (空气中), 461℃ (氧气中)	燃 烧 热	727.038kJ/mol(25℃液体), 742.738 kJ/mol (25℃气体)
临界温度	240℃	生 成 热	238.798kJ/mol (25℃液体), 201.385kJ/mol (25℃气体)
临界压力	$79.54 \times 10^5 \text{Pa}(78.5 \text{atm})$	膨 胀 系 数	0.00119 (20℃)
临界体积	117.8ml/mol	腐 蚀 性	在常温无腐蚀性，对于铅、铝例外
临界压缩系数	0.224	爆 炸 性	6.0~36.6%(Vol)(在空气中爆炸范围)
蒸汽压	$1.2879 \times 10^4 \text{Pa}(96.6 \text{mmHg})(20^\circ\text{C})$		
热 容	2.51~2.53J/(g·℃)(20~25℃液体), 45J/(mol·℃) (25℃气体)		
粘 度	$5.945 \times 10^{-4} \text{Pa}\cdot\text{s}(0.5945 \text{cP})(20^\circ\text{C})$		

甲醇的密度，粘度和表面张力随温度改变如下。

温度, ℃	0	10	20	30	40	50	60
密度, g/cm^3	0.8100	0.8008	0.7915	0.7825	0.7740	0.7650	0.7565
粘度 ^① , cP	0.817	0.690	0.597	0.510	0.450	0.396	0.350
表面张力 ^① , dyn/cm	24.5	23.5	22.6	21.8	20.9	20.1	19.3

① $1\text{cP}=10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$, $1\text{dyn}=10^{-5}\text{N}$ 。

甲醇的电导率，主要决定于它含有的能电离的杂质，如胺、酸、硫化物和金属等。工业生产的精甲醇都含有一定量的有机杂质，其一般比电导率为 $1 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

甲醇可以和水以及许多有机液体如乙醇、乙醚等无限地混合，但不能与脂肪族烃类相混合。它易于吸收水蒸汽、二氧化碳和某些其他物质，因此，只有用特殊的方法才能制得完全无水的甲醇。同样，也难以从甲醇中清除有机杂质，产品甲醇总含有有机杂质约0.01%以下。

甲醇具有毒性，内服10ml有失明的危险，30ml能致人死亡，空气中允许最高甲醇蒸汽浓度为0.05mg/L。

二、甲醇的沸点和蒸汽压

甲醇的沸点随压力变化如表1-5所示。

表 1-5 甲醇的沸点⁽⁴⁾

压力 ^① mmHg	温 度 ℃	压 力 mmHg	温 度 ℃	压 力 ^① at	温 度 ℃	压 力 at	温 度 ℃
1	-44.0	100	21.2	2	84	30	186.5
10	-16.2	200	34.8	5	112.5	40	203.5
20	-6.0	400	49.9	10	138.0	50	214.0
40	5.0	760	64.7	20	167.8	60	224.0

① 1mmHg=133.322Pa, 1at=9.80665×10⁴Pa.

在标准状况下, 甲醇的饱和蒸汽压力并不高, 但是随着温度的升高却急剧增高。一般文献报道的甲醇的蒸汽压, 大部为计算值。文献报道了不同的计算方法, 如常用的Cox-Antine方程计算法, 当已知二或三个温度下的蒸汽压, 即可算出其他温度的蒸汽压P[mmHg]。

$$\log P = A - \frac{B}{T - C}$$

式中 A、B、C——常数;

T——K。

当已知三点数据, 即可确定A、B、C, 如此所得结果误差在5%以内。

由于计算方法不同, 不同的文献报道的甲醇蒸汽压数据间的差值有时达10%。表1-6为不同温度下的甲醇蒸汽压。

表 1-6 甲醇的蒸汽压⁽⁵⁾

温 度 ℃	蒸汽压 ^① mmHg	温 度 ℃	蒸汽压 ^① mmHg	温 度 ℃	蒸汽压 ^① mmHg
-67.4	0.102	20	96.0	130	6242
-60.4	0.212	30	160	140	8071
-54.5	0.378	40	260.5	150	10336
-48.1	0.702	50	406	160	13027
-44.4	0.982	60	625	170	16292
-44.0	1	64.7	760	180	20089
-40	2	70	927	190	24615
-30	4	80	1341	200	29787
-20	8	90	1897	210	35770
-10	15.5	100	2621	220	42573
0	29.6	110	3561	230	50414
10	54.7	120	4751	240	59660

① 1mmHg=133.322Pa.

三、甲醇的热容和汽化热

在0~1200℃之间的的气态甲醇的摩尔热容量C_p [cal/(mol·℃), 即4.1868J/(mol·℃)]可按下式计算。

$$C_p = 5.9814 + 12.0199 \cdot 10^{-3} T + 14.1229 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 10.8068 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \quad (1-1)$$

式中 T——温度, K。

常压下甲醇气体的热容量如图1-1所示。

表1-7为加压下甲醇气体的热容量。

表 1-7 甲醇气体的热容⁽⁵⁾(cal/mol·°C)^①

压力 ^① at	温度, °C					
	275	300	325	350	375	400
25	16.8	17.0	17.2	17.3	17.5	17.7
50	18.3	18.3	18.3	18.2	18.2	18.2
75	20.4	19.9	19.6	19.4	19.1	18.8
100	34.9	23.7	21.9	20.8	20.3	19.8
125	70.8	33.1	26.2	23.4	22.1	21.0
150	71.9	48.9	32.9	27.0	24.2	22.6
175	41.7	46.8	37.6	31.4	26.6	24.4
200	30.4	41.1	40.5	34.4	29.7	26.1
250	25.4	30.7	37.4	36.7		
300	23.3	26.3	30.7	33.1		

① 1cal=4.1868J, 1at=9.80665×10⁴Pa。

在0~50°C之间的液态甲醇的摩尔热容量C_p(cal/(mol·°C), 即4.1868J/(mol·°C))则按下式计算。

$$C_p = 18.224 + 0.04486t \quad (1-2)$$

式中 t —— 温度, °C。

常压下液态甲醇的热容如图1-2⁽⁵⁾。

甲醇的汽化热随着温度的改变而变化, 常压下甲醇的汽化热见表1-8和图1-3。

四、甲醇-水系统的性质

甲醇和水可以无限地混合, 混合后的甲醇-水系统的性质, 是研究甲醇性质的一个重要组成部分。

1. 密度

甲醇水溶液的密度, 随着温度的降低而增加; 在相同的温度下, 几乎是随着甲醇浓度的

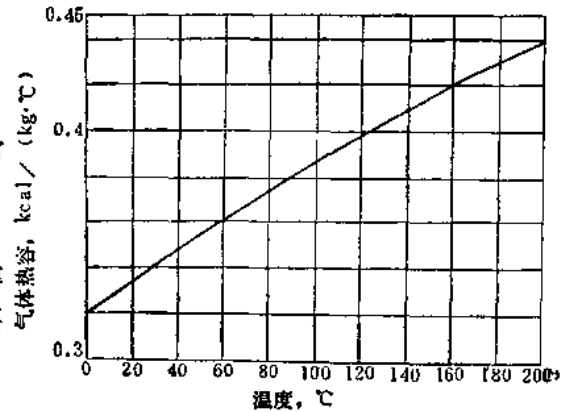


图 1-1 常压下甲醇气体的热容⁽⁵⁾
1kcal=4.1840kJ

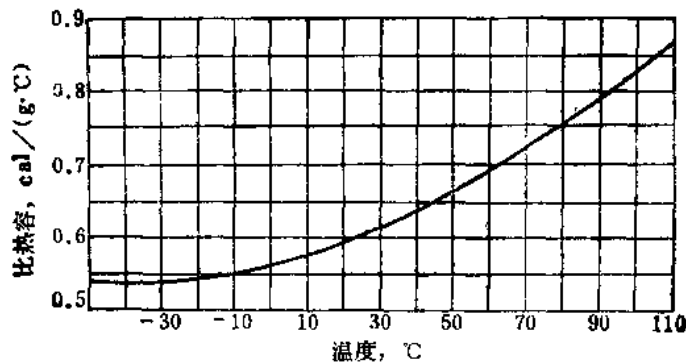


图 1-2 甲醇的热容⁽⁵⁾
1cal=4.1840J

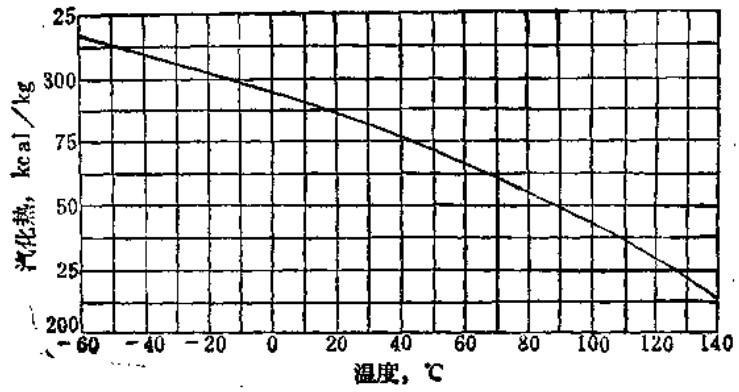


图 1-3 甲醇的汽化热
1kcal=4.1840kJ

表 1-8 甲醇的汽化热⁽¹⁾

温度, °C	汽化热 ^① (ΔH), cal/g	温度, °C	汽化热 ^① (ΔH), cal/g	温度, °C	汽化热 ^① (ΔH), cal/g
0	289.2	80	259.0	160	198.3
20	284.5	100	246.0	180	177.2
40	277.8	120	232.0	200	151.3
60	269.4	140	216.1	220	112.5
				230	84.5

① 1cal=4.1868J。

表 1-9 甲醇水溶液的密度与甲醇浓度和温度的关系⁽¹⁾

CH ₃ OH浓度 %	密 度 , g/cm ³					
	-30°C	0°C	20°C	30°C	40°C	60°C
10	—	0.9842	0.9816	0.9794	0.9750	0.9635
20	—	0.9725	0.9666	0.9626	0.9567	0.9450
30	—	0.9604	0.9515	0.9442	0.9383	0.9260
40	0.9595	0.9459	0.9345	0.9250	0.9200	0.9061
50	0.9434	0.9287	0.9156	0.9050	0.9000	0.8844
60	0.9250	0.9090	0.8945	0.8835	0.9783	0.8509
70	0.9073	0.8869	0.8715	0.8610	0.8540	0.8355
80	0.8870	0.8634	0.8469	0.8361	0.8280	0.8083
90	0.8640	0.8374	0.8202	0.8090	0.8000	0.7800

增加而均衡地减小，如表1-9所示。

甲醇水溶液的密度d(g/cm³)可按式计算。

$$d = 1.034 - 0.0008t - 0.0022C \tag{1-3}$$

式中 t——温度, °C;
C——甲醇浓度, %。

2. 沸点

甲醇水溶液的沸点，随着甲醇浓度的增加而降低，如表1-10所列。

表 1-10 甲醇水溶液的沸点^①

压力, ① 760mmHg			压力, 500mmHg			压力, 350mmHg		
甲醇浓度, mol%		沸点	甲醇浓度, mol%		沸点	甲醇浓度, mol%		沸点
液相	气相	°C	液相	气相	°C	液相	气相	°C
0.000	0.000	100.00	2.5	16.3	85.0	3.3	21.0	74.7
0.050	0.2797	92.39	5.5	31.0	80.2	5.1	30.1	72.6
0.100	0.4277	87.53	11.4	46.4	75.4	10.6	47.8	67.6
0.150	0.5233	84.01	21.2	62.2	70.0	17.9	60.0	63.2
0.200	0.5870	81.43	32.5	69.6	66.5	25.6	67.1	59.6
0.250	0.6352	79.48	46.3	78.2	63.1	33.9	72.6	57.3
0.300	0.6723	77.90	52.3	80.4	62.0	44.5	78.6	55.0
0.350	0.7036	76.56	61.4	84.5	59.7	52.3	81.4	53.2
0.400	0.7317	75.36	70.9	88.7	58.7	62.4	86.2	51.3
0.450	0.7592	74.19	77.2	91.3	57.1	74.9	91.5	49.0
0.500	0.7834	73.16	88.0	95.8	56.0	87.4	95.9	47.4
0.550	0.8063	72.20						
0.600	0.8287	71.29						
0.650	0.8496	70.45						
0.700	0.8718	69.58						
0.750	0.8946	68.69						
0.800	0.9167	67.83						
0.850	0.9387	66.97						
0.900	0.9597	66.14						
0.950	0.9806	65.31						
1.000	1.000	64.50						

① 1mmHg=133.322Pa

3. 蒸汽压

甲醇水溶液的饱和蒸汽压见表1-11。

4. 热容

甲醇水溶液的热容, 随着甲醇浓度的增高和温度的升高而增加, 见表1-12所示。

5. 粘度

甲醇水溶液的粘度与组成有关, 在所有研究过的温度下, 当甲醇含量约50%时均有一最大值。在任何情况下, 混合物的粘度都比纯甲醇的粘度大, 见表1-13所示。

气态甲醇-水系统的粘度, 在冷凝条件下的数值, 常被应用于工业设备的计算上, 见表1-14。

甲醇水溶液即使在甲醇含量比较低的情况下, 其闪点仍然较低, 这是不应忽视的。在 $9.6 \times 10^4 \text{Pa}$ (720mmHg) 压力下, 甲醇水溶液的闪点如表1-15。

五、甲醇与有机物的共沸

甲醇可以任意比例同多种有机化合物相混合, 而且与其中的一些有机化合物生成共沸混合物。据文献记载, 迄今已发现与甲醇一起生成共沸混合物的物质有100种以上。在蒸馏粗甲醇时, 可以蒸馏出的一些共沸混合物的组成和沸点见表1-16。

从表1-16中可看出, 许多共沸混合物的沸点, 与甲醇的沸点相接近, 虽然, 在个别情况下甲醇的浓度是很低的。由于有共沸混合物的生成, 且沸点与甲醇的沸点相接近, 将影响到蒸馏过程中对有机杂质的清除。

表 1-11 甲醇水溶液的蒸汽压⁽³⁾

甲醇浓度 %(mol)	25℃			甲醇浓度 %(mol)	39.9℃		
	压力 ^① , mmHg				压力 ^① , mmHg		
	总 压	水蒸汽分压	甲醇蒸汽分压		总 压	水蒸汽分压	甲醇蒸汽分压
0	23.7	23.7	0	0	54.7	54.7	0
8.73	37.5	21.6	15.9	23.86	105.3	39.2	66.12
19.00	53.0	20.4	32.6	27.87	114.0	38.5	75.51
34.17	69.8	18.5	51.3	32.19	122.4	37.2	85.19
49.43	82.3	17.0	65.3	35.77	129.6	37.3	92.34
69.19	98.5	11.6	86.9	40.05	136.4	35.8	100.26
84.92	112.0	6.9	105.1	44.47	143.7	34.9	108.8
100.00	124.0	0	124.0	54.38	160.5	32.8	127.7
50℃				61.23	173.1	31.5	141.6
0	92.5	92.5	0	69.18	185.7	27.3	158.4
8.73	143.0	88.9	54.1	79.82	207.5	20.7	186.8
19.00	196.5	80.9	115.6	91.66	235.3	10.1	225.2
34.17	244.5	71.5	173.0	100.00	260.7	0	260.7
49.43	286.0	62.7	223.3	59.94℃			
69.19	333.0	44.8	288.2	0	145.4	145.4	0
84.92	373.0	24.3	348.7	33.62	317.0	106.9	210.1
100.00	406.0	0	406.0	40.15	342.4	102.2	240.2
62.5℃				46.95	368.7	96.6	272.1
0	167.5	167.5	0	54.03	393.6	91.7	301.9
8.73	258.0	160.1	92.9	61.27	420.4	84.8	335.6
19.00	342.5	149.7	192.8	68.89	450.6	76.9	373.7
34.17	422.5	127.3	295.2	80.00	497.2	57.8	439.4
49.43	488.0	112.0	376.0	86.62	530.1	43.8	486.6
69.19	565.0	76.9	488.1	91.52	557.0	30.1	526.9
84.92	628.0	42.4	585.0	100.00	609.3	0	609.3
100.00	688.0	0	688.0				

① 1mmHg=133.322Pa.

表 1-12 甲醇水溶液的热容⁽⁵⁾

甲醇浓度 %(mol)	温 度 , °C								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
	热 容 ^① , cal/(mol·°C)								
5	18.80	18.87	18.89	18.95	19.01	19.08	19.15	19.23	19.32
10	19.15	19.31	19.49	19.66	19.83	20.02	20.20	20.39	20.58
20	19.22	19.53	19.86	20.21	20.57	20.94	21.31	21.70	22.11
30	19.19	19.53	19.90	20.35	20.83	21.30	21.83	22.37	
40	19.12	19.46	19.88	20.41	20.98	21.56	22.18	22.84	
50	19.06	19.42	19.87	20.43	21.08	21.72	22.41	23.16	
60	19.04	19.43	19.92	20.51	21.17	21.87	22.63	23.45	
70	19.11	19.49	20.00	20.61	21.27	22.06	22.80		
80	19.27	19.63	20.10	20.68	21.36	22.10	22.96		
90	19.47	19.78	20.20	20.74	21.40	22.13	23.09		
100	19.65	19.89	20.27	20.80	21.45	22.25	23.19		

① 1cal=4.1868J.

表 1-13 甲醇水溶液的粘度⁽¹⁾

温度 ℃	甲 醇 浓 度 , %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
-10	4520	5700	6150	6120	5830	4400	3200	2200	1680	1150
0	2600	3170	3400	3460	3160	2530	2150	1730	1310	900
10	1617	1963	2180	2340	2431	2140	1980	1476	1061	686
15	1446	1762	1955	2058	2073	1919	1669	1307	965	638
20	1253	1516	1680	1770	1788	1681	1513	1192	874	591
25	1098	1316	1444	1502	1572	151	1339	1081	805	553
30	982	1145	1257	1329	1331	1269	1184	964	726	515
35	875	1009	1111	1167	1199	1154	1058	872	673	483
40	793	902	989	1003	1045	997	946	784	620	451
55	501	508	586	511	636	594	568	526	424	—

① $1P=0.1Pa\cdot s$ 。表 1-14 1工程大气压(1kgf/cm²)^①冷凝条件下气态甲醇-水系统的粘度⁽²⁾

甲醇浓度 %(mol)	冷凝温度 ℃	粘度, $\times 10^2 cP$ ^②		甲醇浓度 %(mol)	冷凝温度 ℃	粘度, $\times 10^2 cP$ ^②	
		在冷凝温度下	在100℃下			在冷凝温度下	在100℃下
0.0	100.0	1.255	1.255	69.0	76.7	1.180	1.268
15.0	96.4	1.248	1.261	65.6	70.1	1.146	1.249
36.5	89.7	1.225	1.265	98.0	55.2	1.112	1.228
52.5	83.9	1.207	1.267	100.0	54.7	1.097	1.225

① $1kgf/cm^2=9.80665 \times 10^4 Pa$ 。② $1cP=0.001Pa\cdot s$ 。表 1-15 $9.8 \times 10^4 Pa$ (720mmHg) 压力下甲醇水溶液的闪点⁽¹⁾

甲醇浓度 %(Vol)	闪 点 ℃	甲醇浓度 %(Vol)	闪 点 ℃	甲醇浓度 %(Vol)	闪 点 ℃
7.5	65.25	40	30	80	16.75
10	58.75	50	26	90	13.25
20	44.25	60	22.75	100	9.50
30	36	70	20.23		

六、气体在甲醇中的溶解

许多气体在甲醇中具有良好的溶解性,工业上广泛利用气体在甲醇中高的溶解性,使用甲醇及其溶液作为吸收剂,除去工艺气体中的杂质。例如,用低温甲醇(-20~-60℃)洗涤合成气中的二氧化碳和硫化氢,当在高压下,甚至用常温甲醇对硫化氢也有很高的吸收能力。

对高压下气体混合物在甲醇中的溶解度,研究表明,混合物各组分的溶解度($9.80665 \times 10^4 Pa$,即 $1kgf/cm^2$)与单一气体存在下在甲醇中的溶解度有极大的不同。最容易溶解的