

跨越油气时代：甲醇经济

Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy

乔治 A. 奥拉 George A. Olah

[美] 阿兰·戈佩特 Alain Goeppert

著

G. K. 苏耶·普拉卡西 G. K. Surya Prakash

胡金波 等译



化学工业出版社

· 北京 ·

中文版前言（译文）

人类为了延续生存，不仅需要一些诸如食物、淡水、住房、衣服等必需品，而且还需要大量的能源。自远古穴居人能够生火以来，我们的祖先就已经利用许多资源（从最初的木头、植被到后来的泥炭等）来取暖和煮食。自工业革命以来，煤炭成为了主要能源，而在 20 世纪石油和天然气又加入了主要能源的行列。煤、石油、天然气被称为矿物燃料，是自然界经过亿万年演变而形成的。然而这些矿物燃料一旦被燃烧，在人类的时间尺度内是不可再生的，于是矿物燃料会由于过度使用而逐渐耗尽。我们可获得的石油和天然气储备可能只够维持到 21 世纪末，而煤炭资源储备也仅供人类再使用一个或两个世纪，因此我们需要为未来能源去寻找新的解决途径。

本书要讨论的是一种新的解决途径，我们称为“甲醇经济[®]”。我们认为，通过利用目前还可获得的矿物燃料资源以及对二氧化碳进行加氢还原来生产甲醇是一种切实可行而且方便的储存能量的方法（而能量可以来自于各种资源，如太阳能、水能、风能、地热能、原子能等）。在短期内，可行的甲醇生产新方法有：既可以利用目前还可获得的天然气资源来高效合成甲醇（不经过合成气途径），还可对工业废气中的二氧化碳进行加氢转化成甲醇。从长远来看，对从空气中的二氧化碳进行俘获和回收利用将成为可能。空气与石油和天然气截然不同，地球上每个人都可以轻易获得空气，而空气中的 CO_2 组分属于一类取之不竭、可以循环使用的碳资源。由 CO_2 制得的甲醇（通过利用任何一种能源从水制得所需要的氢）本身就是一种优秀燃料，可用于未来的内燃机或燃料电池。甲醇也能很容易经由脱水生成乙烯和丙烯，从而转化为合成烃类及它们的衍生产品，因此甲醇可以解除人类对正在不断减少的石油和天然气（甚至煤）资源的依赖。同时，通过对过量排放的 CO_2 气体的回收循环利用，我们可以减轻或消除由于人类活动造成全球气候变化（即全球变暖）的一个主要因素。

我们充分意识到，为了解决上述的未来即将面临的问题（包括能量储存和运输），我们需要非石油天然气类燃料和用来生产（我们日常生活已经习惯使用的）合成烃及其产品所需的原材料，以及新的生产方法。考虑到矿物燃料资源的不断减少及其不可再生性，人们已开始大量谈论未来世界的能源问题。在本书中描述的“甲醇经济[®]”作为具有可行性并能实现的解决办法之一，值得大家认真地进行更深层次的考虑并加以发展。我们希望通过此书能引起各方更多关注“甲醇经济[®]”这一途径，并促进该领域的未来发展。

我们感谢在中国上海的中国科学院上海有机化学研究所胡金波教授和他的学生们（包括郑吉、刘俊、张来俊、朱林桂、李亚、倪传法等）对本书中文版所做的优秀和辛勤的中文翻译工作。

乔治 A. 奥拉
阿兰·戈佩特
G. K. 苏耶·普拉卡西
2007 年 3 月于洛杉矶

中文版前言 (原文)

Foreword

Humankind, for its continued existence, needs not only such essentials as food, clean water, shelter, clothing materials, etc. , but also large amounts of energy. Ever since the cavemen succeeded to kindle fire, our ancestors used a variety of sources for heating, cooking, etc. ranging initially from wood and vegetation followed by peat moss, etc. Since the industrial revolution the major source of energy was coal to which in the last century oil and natural gas were added. The latter resources called fossil fuels were formed in nature over the eons. They, however, once combusted are not renewable on our human time scale and are thus increasingly depleted by overuse. Our readily accessible oil and gas reserves may not last much past our century, while coal reserve may be available for another century or two. We therefore need to find new ways and resources for the future.

Our book discusses a new approach based on what we call the “Methanol Economy[®]”. Production of methanol directly from still available fossil fuel sources and by recycling of carbon dioxide via hydrogenative reduction, we believe is a feasible and convenient way to store energy generated from all possible sources including, alternative energy sources (solar, hydro, wind, geothermal, etc.) and atomic energy. In the short range new efficient production of methanol from still available natural gas resources (without going through the syn-gas route) but also by the hydrogenative conversion of carbon dioxide from industrial exhausts offer feasible new routes. In the long term, recycling the carbon dioxide captured from the air itself will be possible. Air, in contrast to oil and gas resources, is available to everybody on Earth and its CO₂ content represent an inexhaustible recyclable carbon resource. Methanol produced from it (using any energy source to produce the needed hydrogen from water), is an excellent fuel on its own for internal combustion engines or fuel cells of the future. It can be also readily converted via its dehydration to ethylene and propylene into synthetic

hydrocarbons and their products. Consequently, it can free mankind's dependence on our diminishing oil and natural gas (even coal) resources. At the same time by being able to recycle excess carbon dioxide we can mitigate or eliminate a major source of global climate change (i. e. warming of the Earth) caused by human activities.

We are fully aware that to solve our outlined problems for the future, including energy storage and transportation, non oil and gas based fuels and raw materials for the production of synthetic hydrocarbons and their products (which we are accustomed to in our everyday life), and new approaches are needed. Much was said about the future in view of our diminishing and non-renewable fossil fuel resources. The outlined "Methanol Economy[®]" is one of the feasible and achievable solutions, which deserves serious further consideration and development. We hope that our book will call more attention to this approach and spur future activities in the area.

We thank Professor Jinbo Hu and his students, Ji Zheng, Jun Liu, Laijun Zhang, Lingui Zhu, Ya Li, Chuanfa Ni at the Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai, PRC, for their excellent and diligent work with the Chinese translation of the book.

With our best compliments

Q. S. Liu

L. H. Hu

中译本序

有史以来，人类便有意识地利用各种能源来改善生活和从事生产活动，但是人类对能源问题从来没有像今天这样给予高度关注。特别在我们中国，随着近年来经济持续快速发展，在经济社会各领域对于电力、石油、煤炭、天然气等主要能源的需求显得十分迫切，能源问题已经上升到关系经济发展、国家和社会稳定的战略问题。

在这样的大背景下出现了《跨越油气时代：甲醇经济》一书。该书由美国南加州大学化学系著名有机化学家、1994年诺贝尔化学奖得主乔治 A. 奥拉教授等人撰写，于2006年3月出版。本书在出版后，迅速在国外学术界和企业界引起了很大反响，其中 *Angew. Chem.* 和 *C&E News* 等著名刊物对本书作了积极评价。在石油资源日益减少的今天，作者前瞻性地提出了一个“甲醇经济”的概念，作为应对油气时代过后能源问题的一条解决途径。作者意识到，目前我们所使用的石油既是主要能源，又是核心化工原料。随着石油资源的日益减少，能源和化工这两大领域不可避免地会面临前所未有的危机。甲醇作为一类可通过多种方法得到的有机化学物质，它既能作为方便的液态燃料，也可作为代替石油的化工原材料，而甲醇生产本身还可以作为减轻大气中二氧化碳含量的一条绿色化学途径。他们认为甲醇经济将在能源的储存和转化中发挥重要作用。

能源问题与化学有着紧密的内在联系，因为很多能源物质本身就是化学物质（如石油、煤炭、天然气）或者是从化学物质转化而来的（如火力发电）。中国科学院上海有机化学研究所胡金波研究员等人把这本书译成了中文并由化学工业出版社出版。我谨向国内从事能源、化工、煤炭、石油、天然气等领域的技术人员，以及所有对当今和未来世界能源发展趋势感兴趣的人士推荐这本名家之作。作为一家之言，“甲醇经济”与其他如“氢经济”、生物质经济、太阳能等有关能源的各种观点一样，值得大家去进一步思考和探索。我国煤炭和天然气的储量相对较多，对于甲醇经济更值得我们给予重视。



中国科学院院士

中国科学院上海有机化学研究所研究员

译者前言

今年3月份,我很意外地收到了我以前在美国学习时的导师乔治 A. 奥拉教授(1994年诺贝尔化学奖获得者)从美国给我寄来的一本他新出版的著作《跨越油气时代:甲醇经济》。该书另外两位作者是阿兰·戈佩特博士和 G. K. 苏耶·普拉卡西教授,普拉卡西教授是我在美国学习时的另一位导师,而戈佩特博士和我曾经一起在奥拉教授和普拉卡西教授的指导下学习工作过。由于三位作者与我之间的特殊关系,这本书对我来说显得特别亲切。奥拉教授在他写给我的一张便条上写道:“……据我所知在中国,人们对基于煤炭的甲醇和二甲醚很感兴趣。我们的这本书或许应该考虑出一本中文版。从(中国的许多)燃煤发电厂所排放的(大量)二氧化碳应该加以关注,而把这些二氧化碳转化为甲醇应该是令人感兴趣的……”。

考虑到目前国内对能源问题的日益关注,我和课题组其他成员觉得很值得花些时间把这本英文版新书译成中文,推荐给国内的读者。本书与奥拉教授以往所写的其他科学专著不同,它特意以非常通俗的语言(据作者自己讲,只要上完高中课程的人都容易读懂本书内容)向读者阐述了作者对世界能源发展未来的看法和见解。本书通过引用大量有关全球能源方面的统计数据,论述了世界能源的发展历史和现状,并对未来全球的能源趋势作了较为客观的预测。本书的核心是提出了“甲醇经济”。“甲醇经济”作为解决未来能源问题的一种策略和办法,它的重心在于提出了把甲醇作为比氢气更为方便和安全的储能物质、燃料、化工基础原料,围绕甲醇这个关键物质可以通盘来解决未来能源、化工、环境等问题。作者提出的“二氧化碳-甲醇-二氧化碳”的可持续的碳资源循环策略也是值得我们关注的。

另外,由于作者为中文版所写前言与英文原著前言相差不多,因此我们在本书中仅保留了作者为中文版所写前言。

中国科学院上海有机化学研究所的郑吉、刘俊、倪传法、朱林桂、李亚、张来俊、高燕、许国峰、李怀峰、张继明等参与了本书的翻译工作。在本书的翻译过程中得到了上海有机化学研究所戴立信院士以及其他同事们的大力支持,在此表示衷心感谢。我们也特别感谢化学工业出版社的编辑对本书出版所给予的大力

支持和帮助。

由于时间仓促，加上我们的水平有限，难免在翻译过程中存在失误，敬请各位读者谅解和指正。

胡金波

2007年3月于中国科学院上海有机化学研究所

首字母缩拼词、单位及缩写式

1. 首字母缩拼词

AFC	Alkaline Fuel Cell 碱性燃料电池
BP	British Petroleum 英国石油公司
BWR	Boiling Water Reactor 沸水反应堆
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique (France) 法国原子能署
CEC	California Energy Commission 加利福尼亚州能源署
CIA	Central Intelligence Agency (美国) 中央情报局
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell 直接甲醇燃料电池
DOE	Department of Energy (United States) 美国能源部
EDF	Electricité De France 法国电力公司
EIA	Energy Information Administration (DOE) (美国能源部所属) 能源信息管理局
EPA	Environmental Protection Agency (United States) 美国环保局
EU	European Union 欧盟
GDP	Gross Domestic Product 国内生产总值
GHG	Greenhouse Gas 温室气体
IAEA	International Atomic Energy Agency 国际原子能机构
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle 整体煤气化联合循环
IPCC	International Panel on Climate Change (联合国) 政府间气候变 化专门委员会
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor 国际热核实 验反应堆
LNG	Liquefied Natural Gas 液化天然气
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell 熔融碳酸盐燃料电池
NRC	National Research Council (United States) 美国国家研究委 员会
NREL	National Renewable Energy Laboratory (United States) 美国 国家可再生能源实验室
OECD	Organization for Economic Cooperation and Development 经济 合作与发展组织 (经合组织)
OPEC	Organization of Petroleum Exporting Countries 石油输出国组 织 (欧佩克)

ORNL	Oak Ridge National Laboratory (美国) 橡树岭国家实验室
OTEC	Ocean Thermal Energy Conversion 海洋热能转换
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell 磷酸燃料电池
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell 质子交换膜燃料电池
PFBC	Pressurized Fluidized Bed Combustion 增压流化床燃烧技术
PV	Photovoltaics 光电
PWR	Pressurized Water Reactor 加压水反应堆
R/P	Reserve/Production ratio 储量/开采量比 (储采比)
SUV	Sport Utility Vehicle 运动型全功能车
TPES	Total Primary Energy Supply 一次能源供应总量
UNO	United Nations Organization 联合国组织
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 联合国原子辐射效应科学委员会
URFC	Unitized Regenerative Fuel Cell 可再生式燃料电池
USCB	United States Census Bureau 美国统计局
USGS	United States Geological Survey 美国地质调查局
WCD	World Commission on Dams 世界水坝委员会
WCI	World Coal Institute 世界煤炭协会
WEC	World Energy Council 世界能源委员会
ZEV	Zero Emission Vehicle 零排放车辆

2. 单位及缩写式

b, bbl	barrel 桶
Btu	British thermal unit 英热单位
°C	degree Celsius 摄氏度
cal	calorie 卡
g	gram 克
h	hour [小] 时
ha	hectare 公顷
kW·h	kilowatt-hour 千瓦·时
m	meter 米
Mb	megabarrel (10 ⁶ barrels) 兆桶 (百万桶)
ppm	parts per million 百万分之一
toe	tonne oil equivalent 1 吨当量油
s	second 秒
Sv	Sievert 西弗特

t	metric tonne	吨
W	watt	瓦特, 瓦

(1) 前缀

μ	micro	微	10^{-6}
m	milli	毫	10^{-3}
k	kilo	千	10^3
M	mèga	兆	10^6
G	giga	吉 [咖]	10^9
T	tera	太 [拉]	10^{12}
P	peta	拍 [它]	10^{15}
E	exa	艾 [可萨]	10^{18}

(2) 单位换算

① 体积

$$1\text{t 原油} = 7.33 \text{ 桶油}$$

$$1\text{gal} = 3.785\text{L}$$

$$1 \text{ 桶油} = 42\text{gal} = 159\text{L}$$

$$1\text{m}^3 = 1000\text{L}$$

$$1\text{m}^3 = 35.3\text{ft}^3$$

② 能量

$$1\text{kcal} = 4.1868\text{kJ} = 3.968\text{Btu}$$

$$1\text{kJ} = 0.239\text{cal} = 0.948\text{Btu}$$

$$1\text{kW} \cdot \text{h} = 860\text{kcal} = 3600\text{kJ}$$

$$1\text{toe} = 41.87\text{GJ}$$

QBtu [Quadrillion Btu, 拍 [它] (即千万亿) 英热单位] = 1×10^{15} Btu (英热单位)

目 录

第一章 引言	1
第二章 煤炭在工业革命中及其以后的应用	9
第三章 石油和天然气的历史	15
一、石油的开采和勘探	18
二、天然气	20
第四章 矿物燃料资源和利用	23
一、煤炭	24
二、石油	28
三、沥青砂	32
四、油页岩	33
五、天然气	34
六、煤层甲烷	39
七、致密砂岩和页岩	40
八、甲烷水化物	40
九、展望	42
第五章 日益减少的油气储备	43
第六章 对烃类及其产品的持续需求	51
一、分馏	54
二、热裂解	54
第七章 矿物燃料和气候变化	62
缓解	69
第八章 可再生能源和原子能	72
一、水电	74
二、地热能	77
三、风能	80
四、太阳能：光电和热	83
1. 光电转换生电	84
2. 利用太阳热能发电	85

3. 利用盐湖太阳池发电	87
4. 利用太阳能供热	87
5. 太阳能的经济局限性	88
五、生物质能	88
1. 生物质能发电	88
2. 液体生物燃料	89
六、海洋能：热能、潮汐能和波浪能	93
1. 潮汐能	93
2. 波浪能	94
3. 海洋热能	94
七、核能	95
1. 裂变核能	97
2. 增殖反应堆	101
3. 对核能的需求	102
4. 经济性	103
5. 安全	104
6. 辐射危险	105
7. 核副产物和核废料	106
8. 排放	107
9. 核能：未来的能源	108
八、核聚变	108
九、未来展望	111
第九章 氢经济及其局限性	112
一、氢的发现及其性质	112
二、氢能的发展	114
三、氢气的生产和利用	116
1. 从矿物燃料制氢	116
2. 生物质制氢	118
3. 水的光生物学分解	119
4. 水的电解	119
5. 核能制氢	120
6. 氢储存的挑战性	121
(1) 液态氢	123
(2) 压缩氢	123
(3) 金属氢化物和固体吸收剂	124
(4) 储氢的其他方法	125
(5) 氢：集中还是分散地分配？	125

7. 氢的安全性	127
8. 用于运输的氢	128
9. 燃料电池	130
(1) 历史	130
(2) 燃料电池的效率	130
(3) 氢燃料电池	132
(4) 用于运输的质子交换膜燃料电池	135
(5) 再生的燃料电池	137
四、展望	139
第十章 “甲醇经济”：概述	140
第十一章 甲醇作为一种燃料和能量载体	144
一、性质和历史背景	144
二、目前甲醇的用途	145
1. 甲醇和二甲醚作为运输燃料	146
(1) 在过去乙醇作为运输燃料	146
(2) 甲醇作为内燃机燃料	149
(3) 甲醇和二甲醚作为往复式（压缩点火式）内燃机用的柴油燃料的 替代品	150
(4) 生物柴油燃料	154
(5) 先进的甲醇动力汽车	154
2. 甲醇重整产生氢用于燃料电池	155
(1) 直接甲醇燃料电池（DMFC）	157
(2) 依赖其他燃料的燃料电池和生物燃料电池	161
(3) 可再生的燃料电池	161
3. 甲醇用于静态发电和供热	162
4. 甲醇的储存和运输	162
三、甲醇的价格	164
四、甲醇的安全性	165
1. 甲醇动力汽车的尾气排放	168
2. 甲醇与环境	168
3. 甲醇与气候变化问题	170
第十二章 甲醇的生产：从合成气到二氧化碳	172
一、用矿物燃料生产甲醇	174
1. 由合成气生产甲醇	174
2. 用天然气生产合成气	177
(1) 甲烷水蒸气重整法	177

(2) 甲烷的部分氧化	178
(3) 自热重整以及水蒸气重整与部分氧化的结合	178
(4) 用二氧化碳重整生产合成气	179
(5) 用石油和高级烃生产合成气	179
(6) 用煤生产合成气	179
(7) 合成气生产的经济性	180
二、通过甲酸甲酯生产甲醇	180
三、用甲烷不经合成气生产甲醇	181
四、甲烷选择性氧化生成甲醇	181
1. 甲烷的催化气相氧化	182
2. 甲烷液相氧化生产甲醇	184
3. 利用单卤代甲烷生产甲醇	185
4. 甲烷向甲醇的微生物转化或光化转化	187
五、利用生物质制取甲醇	188
六、生物气制取甲醇	193
1. 水产业	194
2. 水生植物	195
3. 藻类	195
七、用二氧化碳生产甲醇	197
1. 工业废气中的二氧化碳	199
2. 大气中的二氧化碳	200
第十三章 基于甲醇的化学品、合成烃和材料	202
一、基于甲醇的化学产品和材料	202
1. 甲醇到烯烃和合成烃类的转化	202
(1) 甲醇到烯烃的工艺	204
(2) 甲醇到汽油的工艺	206
2. 基于甲醇的蛋白质	207
二、展望	208
第十四章 前景展望	209
“甲醇经济”及其优势	211
更多的阅读材料和信息	214
参考文献	227
索引	236

第一章 引言

自从我们远古祖先使用火来取暖、烹饪和进行其他许多必需的生产活动以来，人类的生存便和不断上升的能源需求紧密地联系在一起。从燃烧木材、植被、泥煤等开始，到利用煤炭、石油和天然气 [即“矿物燃料” (Fossil Fuel)，中文表述中也有人称之为“化石燃料”。——译者注]，人类不断通过利用各种自然资源得到繁衍壮大。矿物燃料包括煤炭、石油、天然气等以不同碳、氢元素比例组成的碳氢化合物。

碳氢化合物（也叫烃类）是从石油、天然气、煤炭中提炼出来的，它们在很多方面对于我们现代人类生活的质量提高起着很重要的作用。全球大量的碳氢化合物被用来作为推进器、发电装置、加热装置的燃料。化学、石化、塑料、橡胶等工业也需要依靠碳氢化合物作为生产各自产品的原材料。事实上，大多数工业合成化学品都是依赖于石油资源作为其生产原料的。目前，全世界每天石油的耗用量已超过 1100 万吨。我们地球上矿物燃料资源的不可再生性及其有限储量与全球持续的人口增长（目前全球人口已经超过了 60 亿，预计到 21 世纪中叶将会达到 80 亿~100 亿；见表 1.1）和不断增加的能源消耗量之间形成了一个日益突出的矛盾。在 21 世纪，人类需要寻求对这一问题的解决办法，从而可以继续维持目前发达工业国家已具备、发展中国家正在努力接近的较高的生活水平。

表 1.1 世界人口

年份	1650	1750	1800	1850	1900	1920	1952	2000	2050 ^① (预测)
人口数/亿	5.45	7.28	9.06	11.71	16.08	18.13	24.09	62.00	80.00~100.00

① 媒体评估。参考来源：联合国人口署。

世界人口增长快速，从 20 世纪初的 16 亿到现在已经达到了 60 亿。伴随着科技社会的日益发展，世界上人均占有的自然资源量已经难以满足人们的日常需求。今天，人们所面临的重大挑战之一就是如何在满足社会需要的同时，又能够保护环境从而使得我们的子孙后代将来能够继续在这个地球家园里安居乐业。人类不仅需要食物、水、住所、衣物和其他生活必需品，而且也需要大量能源。目前，全世界每年大约需要消耗 1.05×10^{18} cal 的能量，相当于持续消耗 13×10^4 亿瓦 (TW) 电力，或者是 13000 个能发电 10 亿瓦 (1GW) 的核电站的年总发

电量。人口的增长和生活水平的提高使得对于能源的需求预计 2025 年将达到 21×10^4 亿瓦，而 2050 年则大约为 30×10^4 亿瓦（图 1.1）。

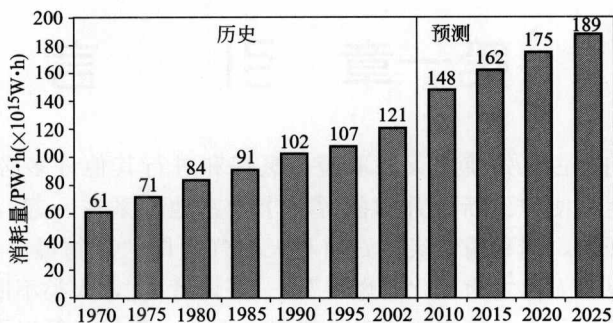


图 1.1 世界主要能源消耗 (1970~2025 年)

数据来源：能源信息署 (EIA)，2005 年国际能源展望

人类的祖先发现了火并用它来燃烧木材。工业革命时期开始使用煤炭，到了 20 世纪又开始使用石油、天然气和新兴的原子能。

当煤炭、石油、天然气等矿物燃料（即碳氢化合物）通过燃烧用于火力发电、供暖、驱动汽车和飞机等的时候，它们会生成二氧化碳和水，因此它们是被消耗殆尽的，并且在人类的时间尺度（Time-Scale）内不能够再生。

矿物燃料：石油、天然气、沥青砂、页岩沥青、煤炭。

它们是碳氢化合物（即含碳、氢元素的化合物）的混合物。当被氧化（燃烧）时，它们会转化为二氧化碳（CO₂）和水（H₂O），因此它们在人类的时间尺度内不能够再生。

大自然已经以石油和天然气的形式给予了我们一份厚礼，然而人类却相当迅速地消耗着这些大自然需要经过数千万年才能形成的资源。石油和天然气被大规模地用来提供能源，而从 20 世纪开始，它们也被作为原材料来生产人造材料和产品，如塑料、药物、染料等。美国的能源消耗大多依靠矿物燃料，而原子能等其他能源（如水能、地热能、太阳能、风能等）的利用仅占总能源消耗的 15%（表 1.2）。

表 1.2 美国燃料能源消耗比例

单位：%

能源种类	1960 年	1970 年	1980 年	1990 年	2000 年
石油	44.1	43.5	43.6	39.8	38.5
天然气	27.5	32.1	26.0	22.9	23.7
煤炭	21.8	18.1	19.6	22.8	22.7
原子能	0.002	0.35	3.5	7.3	8.1
水、地热、太阳、风等能源	6.6	6.0	7.2	7.4	6.9

注：数据来源于美国统计局，2002 年美国统计摘要，第 19 部分，能源和利用。