



高职高专“十一五”规划教材

—煤化工系列教材

# 煤气化制甲醇技术

MEIQIHUA ZHIJIACHUN JISHU

彭建喜 主编



化学工业出版社



“十一五”国家重点图书出版规划项目

煤化工系列教材

# 煤气化制甲醇技术

张德生 主编

张德生 副主编



中国石化出版社

高职高专“十一五”规划教材  
——煤化工系列教材

# 煤气化制甲醇技术

彭建喜 主编



化学工业出版社

·北京·

本书根据煤气化制甲醇技术的发展现状和推广应用实际,按照高职高专教育的职业针对性和技术实用性,教学环节重实践、重操作、重技能的特点编写。内容包括甲醇的性质、煤气化制备甲醇合成气、甲醇合成原料气的净化处理、甲醇的合成、甲醇的精制、甲醇成品的化学检验、甲醇的安全生产及污染防治、甲醇的化学利用等技术,并将国内典型工艺流程作为工程示例介绍。每章附有思考题。

本书可作为煤化工、煤炭深加工及利用、应用化工技术等高职高专专业教材,也可作为职工培训教材,还可供相关专业技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

煤气化制甲醇技术/彭建喜主编. —北京:化学工业出版社, 2010.9

高职高专“十一五”规划教材. 煤化工系列教材  
ISBN 978-7-122-09181-9

I. 煤… II. 彭… III. 煤气化-甲醇-生产工艺-高等学校:技术学院-教材 IV. ①TQ54②TQ223.12

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第140173号

---

责任编辑:张双进  
责任校对:蒋宇

文字编辑:荣世芳  
装帧设计:王晓宇

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张14¼ 字数364千字 2010年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 27.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

甲醇是重要的化工合成原料，广泛用于有机合成、染料、医药、涂料和国防等工业，是仅次于烯烃和芳烃的重要基础有机原料。甲醇同时也是环保型发动机燃料，可以单独或与汽油混合作为汽车燃料。大力发展煤制甲醇技术，可以改善中国富煤贫油的能源格局，缓和中国石油过分依赖进口的压力，保障能源安全，促进国民经济的可持续发展。目前中国煤气化制甲醇发展迅速，编写《煤气化制甲醇技术》教材，以满足煤化工类高职专业教学需要。

随着中国煤炭工业产业结构调整和对循环经济及环境保护的日益重视，开展煤化工提高煤炭资源洁净高效利用是煤炭工业延伸产业链的主要方向和途径。煤气化是重要的煤化工基础技术，煤气化制甲醇是拓展其下游化工产品的关键和基础。甲醇作为煤炭加工的一个主要方面得到了迅速的发展。甲醇生产已从过去的小规模联醇生产发展到大规模的单醇生产，从传统的天然气、重油制甲醇转变到煤气化制甲醇。

本书根据煤制甲醇技术的发展现状和推广应用实际，依照高职高专的培养目标以及教学环节重实践、重操作、重技能的特点编写，内容包括甲醇的性质、甲醇合成气的生产、甲醇合成原料气的净化、甲醇的合成、甲醇的化学利用、煤制甲醇工业污染防治等技术，并将国内典型工艺流程作为工程示例介绍。每章附有思考题，以帮助提高学生分析问题、解决现场实际问题的能力。

本书由彭建喜任主编，姚有利任副主编。山西大同大学郝临山教授编写第一章，承德石油高等专科学校李爱红编写第二章、第五章，山西大同大学彭建喜编写第三章、第六章、第七章、第八章、第十一章和第十二章，呼和浩特职业学院韩漠编写第九章、第十三章，山西大同大学姚有利编写第四章、第十章、第十四章，山西大同大学宁掌玄编写第十五章，全书由山西大同大学冯锋教授主审。

在本书的编写过程中得到郝临山教授的热忱帮助和同煤集团煤气厂的大力支持，在此一并表示感谢。

由于编者时间和水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编者

2010年5月

# 目 录

第一章 绪论 .....	1	料气 .....	20
第一节 C <sub>1</sub> 化学 .....	1	一、对原料煤的要求 .....	20
一、C <sub>1</sub> 化学概念及发展历程 .....	1	二、常压间歇法水煤气生产原理 .....	22
二、以煤为原料合成化工产品的技术路线 .....	2	三、常压间歇法水煤气生产过程 .....	23
第二节 甲醇作为化学合成原料 .....	2	四、间歇法 U. G. I 炉气化工工艺 .....	26
一、甲醇的发展历史 .....	2	五、间歇式两段炉气化工工艺 .....	28
二、甲醇作为化学合成原料的利用 .....	3	第五节 流化床煤气化制备甲醇原料气 .....	29
第三节 甲醇能源 .....	6	一、常压流化床气化工工艺 .....	30
一、甲醇燃料 .....	6	二、灰熔聚流化床煤气化技术 .....	32
二、甲醇燃料电池 .....	7	三、ICC 灰熔聚流化床煤气化工艺 .....	32
三、二甲醚燃料 .....	7	第六节 湿法气流床加压气化工制备甲醇原料气 .....	34
四、甲醇应用新技术的开发 .....	7	料气 .....	34
思考题 .....	8	思考题 .....	39
第二章 甲醇的物理化学性质 .....	9	第四章 非煤燃料制备甲醇合成气 .....	40
第一节 甲醇的物理性质 .....	9	第一节 烃类蒸气重整法 .....	41
第二节 甲醇的化学性质 .....	11	一、烃类蒸气重整反应 .....	41
一、与活泼金属的反应 .....	11	二、烃类蒸气重整反应的化学平衡 .....	41
二、氧化和脱氢制取甲醛 .....	11	三、甲烷蒸气转化的分段操作 .....	43
三、脱水反应 .....	11	四、甲烷转化过程的析碳和除碳 .....	44
四、酯化反应 .....	12	五、烃类蒸气重整过程中的脱硫 .....	44
五、与氢卤酸反应 .....	12	六、石脑油的蒸气重整 .....	45
六、制取甲基乙烯基醚 .....	12	七、天然气蒸气重整的工艺流程 .....	45
七、制取乙酸 .....	12	第二节 重油部分氧化法 .....	46
八、制取甲基叔丁基醚 .....	12	思考题 .....	47
九、分解成一氧化碳和氢 .....	12	第五章 气化煤气的除灰和除焦油 .....	48
思考题 .....	13	第一节 气化煤气除灰和除焦油的方法 .....	48
第三章 煤气化制取甲醇原料气 .....	14	一、气流床煤气的除灰 .....	48
第一节 甲醇原料气的要求 .....	14	二、移动床、流化床煤气的除灰、除焦油 .....	48
一、合理调配氢碳比例 .....	14	第二节 煤气的静电除灰和除焦油 .....	49
二、合理控制二氧化碳与一氧化碳的比例 .....	15	一、电除尘器的工作原理 .....	49
三、原料气对氮气含量的要求 .....	16	二、电除尘器 .....	49
四、原料气对毒物与杂质的要求 .....	16	思考题 .....	50
第二节 煤炭气化原理及分类 .....	16	第六章 气化煤气的脱硫 .....	51
一、气化过程的主要化学反应 .....	17	第一节 煤气的脱硫方法分类 .....	51
二、煤炭气化技术的分类 .....	17	第二节 煤气的湿法脱硫 .....	52
第三节 气化工工艺的选择 .....	18	一、湿式氧化法 .....	52
第四节 常压移动床间歇法制备甲醇原料气 .....	18	二、萘醌法脱硫 .....	54
		三、栲胶法 .....	55

第三节 干法脱硫 .....	58	思考题 .....	108
一、常温氧化铁法 .....	58	<b>第十章 脱盐水的制备</b> .....	109
二、中温氧化铁法 .....	59	第一节 水的化学除盐 .....	109
三、氧化锌法 .....	60	一、化学除盐原理 .....	109
四、活性炭法 .....	62	二、化学除盐系统 .....	109
五、干法脱硫的主要设备 .....	64	三、化学除盐的出水水质 .....	110
思考题 .....	70	第二节 电渗析法除盐 .....	110
<b>第七章 气化煤气的变换</b> .....	71	一、电渗析除盐原理 .....	110
第一节 CO变换的基本原理 .....	71	二、电渗析除盐工艺流程 .....	111
一、CO变换反应的影响因素 .....	71	第三节 反渗透法除盐 .....	112
二、变换反应机理 .....	72	一、渗透与反渗透 .....	112
第二节 CO变换的催化剂 .....	72	二、反渗透膜 .....	113
一、中温变换催化剂 .....	72	三、反渗透装置 .....	114
二、低温变换催化剂 .....	74	四、反渗透除盐工艺 .....	115
三、宽温耐硫变换催化剂 .....	75	第四节 蒸馏法除盐简介 .....	116
第三节 CO变换工艺流程 .....	76	一、沸腾型蒸发器 .....	116
一、中变工艺条件 .....	76	二、闪蒸型蒸发器 .....	116
二、低变工艺条件 .....	77	思考题 .....	119
三、全低变工艺操作条件 .....	78	<b>第十一章 甲醇的合成</b> .....	120
第四节 有机硫COS的变换 .....	78	第一节 甲醇合成的基本原理 .....	120
一、COS水解变换的基本原理 .....	78	一、甲醇合成反应步骤 .....	120
二、COS水解催化剂 .....	78	二、合成甲醇的化学反应 .....	120
三、工艺流程及控制条件 .....	79	三、合成甲醇反应的热效应 .....	120
思考题 .....	84	四、甲醇合成反应的化学平衡 .....	121
<b>第八章 气化煤气的脱碳</b> .....	85	五、甲醇合成反应动力学 .....	123
第一节 湿法脱碳 .....	85	第二节 甲醇合成的催化剂 .....	124
一、物理吸收法 .....	85	一、甲醇合成催化剂的发展 .....	124
二、化学吸收法(以改良热钾碱法 为例) .....	91	二、甲醇合成催化剂的活性组分及促 进剂 .....	125
第二节 干法脱碳 .....	93	三、工业用甲醇合成催化剂 .....	126
一、吸附及吸附剂 .....	93	第三节 甲醇合成的工艺条件 .....	131
二、变压吸附原理 .....	96	一、反应温度 .....	131
三、变压吸附脱碳工艺流程 .....	96	二、压力 .....	132
第三节 空气分离制备置换气——氮气 .....	97	三、气体组成 .....	132
一、空气分离的方法 .....	97	四、空速 .....	133
二、PSA空气制氮工艺 .....	97	第四节 甲醇合成的工艺流程 .....	133
思考题 .....	105	一、甲醇合成的原则流程 .....	133
<b>第九章 气化煤气的精脱硫</b> .....	106	二、I. C. I. 低压法 .....	135
第一节 精脱硫原理 .....	106	三、中压法合成甲醇 .....	138
一、氧化锌脱硫反应 .....	106	四、高压法合成甲醇 .....	138
二、氧化锌脱硫反应的热力学平衡 .....	107	第五节 甲醇合成主要设备 .....	140
第二节 精脱硫工艺 .....	107	一、甲醇合成塔 .....	140
一、精脱硫工艺流程 .....	107	二、水冷凝器 .....	154
二、工艺指标 .....	107	三、甲醇分离器 .....	156
三、精脱硫操作规程 .....	107	四、滤油器 .....	157

五、循环压缩机 .....	158	十一、甲醇中乙醇含量的测定 .....	195
思考题 .....	160	思考题 .....	196
<b>第十二章 粗甲醇的精制</b> .....	161	<b>第十四章 甲醇的安全生产及环境</b>	
第一节 粗甲醇精制的原理 .....	161	<b>保护</b> .....	197
一、粗甲醇的组成 .....	161	第一节 甲醇的安全生产 .....	197
二、粗甲醇精制的要求及方法 .....	162	一、甲醇生产中的主要有毒有害物质 .....	197
第二节 粗甲醇精馏的工艺流程 .....	163	二、甲醇中毒急救措施 .....	197
一、带有高锰酸钾反应的精馏流程 .....	165	三、甲醇生产的防爆措施 .....	197
二、单塔流程 .....	166	四、甲醇生产的防火措施 .....	198
三、双塔流程 .....	167	五、甲醇生产的防腐蚀 .....	199
四、制取高纯度甲醇流程 .....	168	六、甲醇产品的包装运输 .....	199
五、双效法三塔粗甲醇精馏工艺流程 .....	170	第二节 甲醇生产的环境保护 .....	199
第三节 甲醇精馏的主要设备 .....	171	一、甲醇生产的三废及排放标准 .....	199
一、精馏塔 .....	171	二、甲醇生产废气、蒸馏残液的处理 .....	200
二、再沸器 .....	172	三、甲醇生产废渣的处理 .....	201
三、冷凝器 .....	173	思考题 .....	206
第四节 粗甲醇的精馏操作 .....	174	<b>第十五章 甲醇的化学利用</b> .....	207
一、操作守恒 .....	174	第一节 甲醇脱水制备二甲醚 .....	207
二、温度的控制 .....	175	一、甲醇液相脱水法 .....	207
三、进料状况 .....	176	二、甲醇气相脱水法（也称二步法） .....	207
四、回流比 .....	176	第二节 甲醇制备醋酸 .....	209
思考题 .....	182	第三节 甲醇制备醋酐 .....	212
<b>第十三章 甲醇生产的化学检验</b> .....	183	一、醋酸裂解法 .....	212
第一节 工业甲醇的质量标准 .....	183	二、甲醇羰基合成法（Eastman- Halcon 法） .....	214
第二节 工业甲醇的化学检验 .....	183	第四节 甲醇制备甲醛 .....	216
一、甲醇色度的测定 .....	183	一、甲醛生产原理 .....	216
二、甲醇密度的测定 .....	184	二、甲醛生产条件 .....	216
三、甲醇沸程的测定 .....	186	三、甲醛生产工艺流程 .....	217
四、甲醇稳定性的测定（高锰酸钾 试验） .....	188	第五节 甲醇制备甲基叔丁基醚 .....	218
五、甲醇水溶性试验 .....	189	一、甲基叔丁基醚的生产原理 .....	218
六、甲醇水分的测定（卡尔·费 休法） .....	190	二、甲基叔丁基醚的合成工艺 .....	218
七、甲醇酸度或碱度的测定 .....	191	第六节 甲醇制备胺类产品 .....	220
八、甲醇羰基化合物含量的测定 .....	192	思考题 .....	221
九、甲醇蒸发残渣含量的测定 .....	194	<b>参考文献</b> .....	222
十、甲醇硫酸洗涤试验 .....	194		



# 第一章 绪 论

中国富煤贫油，以煤为主的能源结构带来不断严重的环境污染，已成为中国经济发展和社会进步的严重障碍，影响到社会经济的可持续发展，尽管在相当长时期内难以改变中国一次能源以煤为主的格局，但通过转化使终端能源结构实现高效洁净利用是大有可为的。根据中国资源条件及现阶段科技水平，采用煤炭综合利用技术、保护生态环境、发展洁净能源、建立现代能源系统，是实现中国社会与经济可持续发展的现实选择。

## 第一节 C<sub>1</sub> 化学

### 一、C<sub>1</sub> 化学概念及发展历程

C<sub>1</sub> 化学又称一碳化学，是研究以含有一个碳原子的化合物（CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OH 及 HCHO）为原料合成含一个或多个碳原子化合物的一门新兴学科，C<sub>1</sub> 化学的主题是合成气的制取及其转化。

1923 年，德国巴登苯胺-纯碱公司（Badische Anilin and Soda Fabrik, BASF）由水煤气合成甲醇获得成功并实现工业化。第二次世界大战期间，由合成气制取液体燃料（煤炭液化）的技术如费托（F-T）合成已得到应用。但战后，除南非因其特殊条件，继续建设以煤为原料由 F-T 合成法生产液体燃料的工厂外，其它国家（地区）由于有廉价的石油及天然气供应，该项技术没有得到发展。20 世纪 70 年代石油大幅度涨价后，廉价丰富的石油、天然气稳定供应的形势受到冲击。石油进口国为寻找“化工原料多样化”和替代能源的途径，纷纷重新考虑从合成气制取基本有机化工原料和发动机燃料。20 世纪 70 年代中期，首先在日本提出了 C<sub>1</sub> 化学的概念。与此同时，美国孟山都公司（Monsanto）用低压甲醇羰基化制取醋酸技术获得工业应用；美国莫比尔化学公司（Mobil）应用 ZSM-5 分子筛催化剂由合成气直接制取汽油获得专利；中东、加拿大等天然气产量丰富的国家和地区，由天然气制甲醇生产能力加速提高，导致大量甲醇进入市场。因此，近年来 C<sub>1</sub> 化学不仅研究甲醇的生产技术，而且逐步开展甲醇转化技术的研究。具有重要意义的 C<sub>1</sub> 化学技术发展过程见表 1-1。

影响原油价格的因素很复杂，对今后原油价格的走向各国看法也不尽相同，但从能源后备资源分析，煤及天然气均较石油丰富，世界油气储量比已从 20 世纪 70 年代的 2.55 : 1 降至目前的 1 : 1。未来一段时间，天然气将成为世界能源的重要支柱之一。天然气是清洁能源，热值高，易燃烧，污染少，是优质的民用和工业燃料，也是生产合成气的理想原料。当天然气价格适宜时，以天然气为原料生产化工产品，建设投资省，具有很强的竞争能力。以合成氨为例，使用天然气为原料的氨产量约占世界总产量的 70%；美国和俄罗斯两大天然气生产国以天然气为原料的合成氨和甲醇约占其本国总产量的 90% 以上。我国与世界情况略有不同，天然气价格高，比中东地区高出 4~8 倍，约为美国的 1.2~1.5 倍，而其产量则仅为美国的约 1/20，俄罗斯的约 1/30，因此在利用和开采上都受到一定的限制。我国煤炭资源较丰富，且煤炭价格便宜，如山西、内蒙古、陕西等几大煤炭基地同等热值的煤价仅为世界煤价的 1/3。因此，我国发展 C<sub>1</sub> 化学的主要路线是以煤为原料合成各种化工产品。

表 1-1 C<sub>1</sub> 化学发展概要

年 代	内 容
1923	BASF 由水煤气合成甲醇并工业化
1941	BASF 由甲醇制取醋酸(Co 催化剂)获得专利
1955	南非 Sasol 公司采用费托(F-T)合成液体燃料
1960	BASF 由甲醇制取醋酸工业化
1967	美国孟山都公司(Monsanto)由甲醇制取醋酸(Rh 催化剂)获得专利
1970	Monsanto 由甲醇制取醋酸工业化
1971	美国的道化学(UCC)合成气法制乙二醇获得专利
1973	美国莫比尔化学公司(Mobil)甲醇制低级烯烃获得专利
1974	UCC 合成气法制醋酸、乙醇获得专利
1975	德国鲁尔化学公司(Ruhrchemie)合成气法合成烯烃获得专利
1978	日本宇部兴产合成气法制草酸工业化
1979	Mobil 合成气法直接制汽油获得专利
1983	美国伊士曼-哈尔康(Eastman Halcon)公司醋酐工业化

## 二、以煤为原料合成化工产品的技术路线

### 1. 煤焦油化工

煤焦油化工是从煤干馏(焦化)所得焦油中回收、加工、制取一系列化工产品。煤焦油化工产品曾满足了半个多世纪的需要,至今仍然占有一定的比重,但是煤焦油化工注定不能再有多大发展,这是因为它的发展取决于其它行业尤其是钢铁工业(焦炭的应用)的发展,而目前世界钢铁生产趋于稳定;焦油中物质种类虽多,但含量都很低,总的回收量不大;焦油只有集中大规模处理时才有较高的经济效益,随产品分离精度加深,投资和成本迅速增大;随着技术的发展,越来越多的复杂有机物将有可能采用人工直接合成。

### 2. 乙炔化工

焦炭和氧化钙在高温电炉中反应生成的碳化钙(电石)水解制得乙炔,由乙炔制取各种化工产品曾是化工生产的重要途径之一。20世纪60年代中期,世界电石产量曾达到1000万吨/年,其中60%以上用于乙炔化工。但是电石乙炔的能耗很高,进入20世纪70年代后,逐渐被石油裂解乙烯的乙烯化工路线取代,当时石油乙烯的成本只有乙炔的50%。

### 3. 煤气化合成气化工

由煤气化制取合成气(主要为CO、H<sub>2</sub>),再由合成气直接合成各种化工产品。采用该技术路线的优点主要有:原料来源广;可以借助石油化工的成熟技术;产品种类多;可以大规模独立生产;能满足环保要求。因此,我国发展C<sub>1</sub>化学的主要技术路线是以煤气化制取合成气,然后合成各种化工产品。

## 第二节 甲醇作为化学合成原料

### 一、甲醇的发展历史

甲醇是C<sub>1</sub>化学的支柱产品,是重要的化工原料。通过甲醇甲基化生产甲胺、甲基丙烯酸甲酯、甲烷氯化物等;甲醇羰基化生产乙酸、乙醛、甲酸二甲酯等;甲醇合成乙二醇、乙

醛、乙醇等；甲醇可生产农药、医药、塑料、合成纤维等；甲醇发酵可生产甲醇蛋白的饲料添加剂；甲醇还是清洁燃料，用于发电和汽车燃料。

甲醇技术发展迅速，1992~1996年世界总生产能力年均增长率达到4.9%，总产量年均增长率为7.1%，总消费量年均增长率为6.7%。1996年总生产能力为2931.1万吨，总产量为2471.8万吨，总消费量为2470.1万吨，开工率为84.3%。甲醇迅速发展的主要原因在于全球性汽油无铅化的环保要求。

中国甲醇工业始于1957年，20世纪90年代以来，甲醇工业发展很快。1996年全国甲醇总生产能力为294万吨，总产量为141.19万吨，总消费量为182万吨；1997年总生产能力为299.1万吨，总产量为174万吨，总消费量为197万吨；1998年总生产能力为300万吨，总产量为148.9万吨，总消费量为215万吨。1999年上半年产量仅为68.5万吨，这是由于当时碳酸氢铵肥料市场的疲软造成化肥厂的减产，而我国甲醇主要来源于合成氨联产甲醇，致使甲醇产量下降，甲醇需求失衡，只能以进口甲醇调节国内消费市场的增长。特别是1997年起，国家再次调整部分化工产品的进口关税税率，甲醇进口税率由12%降至3%，刺激了甲醇进口，如1997年进口24.18万吨，1998年进口69.1万吨。

目前甲醇化工已成为化学工业中的一个重要领域。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。今后甲醇的发展速度将更为迅速。

甲醇是一种重要的基本有机原料，也是C<sub>1</sub>化学的起始化合物，在基本有机原料中，甲醇仅次于乙烯、丙烯和苯而居第四位。甲醇合成目前普遍采用英国帝国化学公司（ICI）和德国鲁奇（Lurgi）的工艺，由合成气合成甲醇，已有多年的工业化实践，技术上已日臻成熟，能量利用效率已接近工艺本身可以达到的最佳化程度。

## 二、甲醇作为化学合成原料的利用

甲醇是一种重要的有机化工原料，应用广泛，可以用来生产甲醛、合成橡胶、甲胺、对苯二甲酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、氯甲烷、醋酸、甲基叔丁基醚等一系列有机化工产品，而且还可以加入汽油掺烧或代替汽油作为动力燃料以及用来合成甲醇蛋白。随着当今世界石油资源的日益减少和甲醇单位成本的降低，用甲醇作为新的石化原料来源已经成为一种趋势。目前除了研究开发新技术降低成本，还要不断开拓甲醇应用领域，大力开发甲醇下游产品，从而促进整个甲醇工业的发展。

### 1. 甲醛

甲醛因其化学反应强烈，价格低廉，100多年前就广泛用于工业生产。甲醛是一种极强的杀菌剂，在医院和科研部门广泛用于标本的防腐保存，一些低劣的水性内墙涂料及白乳胶也有使用甲醛做防腐剂的，甲醛广泛用于工业生产中，是制造合成树脂、油漆、塑料以及人造纤维的原料，是人造板工业制造使用的黏合剂（脲醛树脂胶、三聚氰胺树脂胶和酚醛树脂胶）的重要原料。目前，世界各国生产人造板（包括胶合板、中密度纤维板和刨花板等）主要以脲醛树脂胶（UF）为胶黏剂。脲醛树脂胶是以甲醛和尿素为原料，在一定条件下进行加成反应和缩聚反应而制成的胶黏剂。甲醛是甲醇最重要的下游产品之一，也是最重要的基本有机化工原料之一。近年来，随着中国经济建设的迅速发展，甲醛产量每年以4.5%的速度增长，年需原料甲醇100万吨以上。为满足化工市场的需求，应大力开发以甲醇为原料生产甲醛的新工艺，以满足优质工程塑料（酚醛树脂）和乌洛托品等合成的需要。

### 2. 甲酸甲酯

甲酸甲酯（MF）被誉为万能的中间体，由它衍生出的化学品达几十种。它是当前C<sub>1</sub>

## 4 \* 煤气化制甲醇技术 \*

化学发展的热点。甲醇羰基化法制甲酸甲酯成本仅为传统酯化法的 1/3。甲酸甲酯可用于生产甲酸、甲酰胺和其它精细化工产品，还可直接用作杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂、烟草处理剂和汽油添加剂，它的需求量将以每年 10% 的速度递增。随着环保要求的不断提高，由甲醇、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 合成甲酸甲酯的工艺值得关注。

### 3. 甲胺

甲胺是一种重要的脂肪胺，以液氨和甲醇为原料，在催化条件下，通过加压精馏分离不同结构的系列产品（一甲胺、二甲胺、三甲胺），是基本的有机化工原料之一，目前全世界年生产能力为 112 万吨，国内年生产能力为 25 万吨，全球年消费量为 165 万吨，年消费递增率为 12%。随着中国 DMF（二甲醚）的迅速发展，也带动了甲胺特别是二甲胺需求量的不断增加。一甲胺、二甲胺和三甲胺等都是化学工业、农药、医药及涂料的中间体，有相当大的市场前景。比利时联合化学公司开发的甲胺制造工艺以甲醇和氨为原料，通过其开发的高性能催化剂可以制取任意比例的一甲胺、二甲胺和三甲胺，是全部采用计算机控制的一种无公害的连续生产工艺，该工艺总收率在 96.5% 以上，最终产品纯度极高，催化剂寿命超过两年。

### 4. 碳酸二甲酯

以甲醇气相氧化羰基化法合成的碳酸二甲酯（DMC），是近年来受到国内外广泛关注的环保型绿色产品。随着全球环境保护及安全生产要求的日趋严格，硫酸二甲酯、光气、氯甲酸甲酯、氯甲烷等化学品将在世界范围内被淘汰，DMC 化学结构中含有甲基、羧基和甲氧羰基，在化学合成反应中可以起到上述化学品的功能，仅代替上述产品的市场份额就相当可观。而且 DMC 通过了非毒性化学品的注册登记，为其在医药、光电子材料及其它应用领域打开了通道。中科院有机化学研究所开发出的新型甲醇液相氧化羰基合成 DMC 的工艺路线包括新型共沸精细工艺，达到了国际先进水平，显示出良好的工业化应用前景，不仅可以提高我国甲醇和氮肥行业的经济效益，而且可以帮助带动医药、农药和特种行业的技术经济进步，其应用前景十分广阔。

### 5. 乙二醇

中国乙二醇的消费构成中约 95% 用于生产聚酯，5% 用于生产防冻剂等方面。近年来，由于聚酯工业需求强劲，国内市场对乙二醇需求保持快速增长的势头。据统计，1995 年，我国乙二醇的表观消费量为 65.7 万吨，目前已经达到 508.8 万吨，已超过美国成为世界第一大乙二醇消费国。2008 年我国聚酯产量已达到 1730 万吨，按聚酯单耗 0.34 吨/吨计算，约需乙二醇 588 万吨；2010 年聚酯产量将达到 1900 万吨，约需要乙二醇 646 万吨，加上防冻液等 5% 的需求，2010 年约需要 677 万吨。可以说，乙二醇是近两年来市场表现最活跃的石化中间原料之一。未来几年，中国乙二醇市场将成为国外产品竞争的大舞台，但中国乙二醇生产水平与国外相比还有差距，能耗和物耗要比国外先进水平高，我们应采取措施使之达到国际先进水平，增强产品的竞争力。乙二醇的工业生产方法有乙烯氧化生成环氧乙烷，环氧乙烷再水解生成乙二醇。开发甲醇制甲醛再转化为乙二醇的技术路线，是基于合成气制甲醇技术和甲醇生产甲醛技术都已经非常成熟，因而该工艺很有开发前景。日本原子能研究所大阪放射化学研究室开发了一种在过氧化氢存在下，从甲醇光诱发生成选择性合成乙二醇的方法，乙二醇产率随紫外光照射时间增加而增加。过氧化氢被紫外线分解成羟基，羟基很快和甲醇反应形成羟甲基，羟甲基迅速聚合成乙二醇。

### 6. 甲基叔丁基醚

甲基叔丁基醚（MTBE）是甲醇下游产品中增长最快的一个品种，它是一种重要的高辛

烷值汽油添加剂，曾被誉为第三代石油化学品。尽管最近一项研究表明；MTBE 极易对土壤、地下水造成污染，且能致癌，但在第四代石油化学品未出现之前它还是较为理想的汽油添加剂。随着我国政府对环境保护的日益重视和汽油无铅化的呼声不断高涨，为 MTBE 提供了广泛的市场。据有关专家预测，今后几年我国对 MTBE 的需求将会有更大的增长，生产 MTBE 所需甲醇将达到 25 万吨/年左右。

### 7. 醋酸

醋酸是最重要的有机酸之一。主要用于合成醋酸乙烯、醋酐、醋酸纤维、醋酸酯和金属醋酸盐等，也用作农药、医药和染料等工业的溶剂和原料，在照相药品制造、织物印染和橡胶工业中都有广泛的用途。冰醋酸是重要的有机化工原料之一，它在有机化学工业中处于重要地位。冰醋酸按用途又分为工业和食用两种。食用冰醋酸可作酸味剂、增香剂，可生产合成食用醋。用水将乙酸稀释至 4%~5% 浓度，添加各种调味剂而得食用醋，其风味与酿造醋相似，常用于番茄调味酱、蛋黄酱、泡菜、干酪、糖食制品等，使用时适当稀释，还可用于制作番茄、芦笋、婴儿食品、沙丁鱼、鱿鱼等罐头以及酸黄瓜、肉汤羹、冷饮、酸法干酪。用于食品香料时需稀释，可制作软饮料、冷饮、糖果、焙烤食品、布丁类、调味品等，作为酸味剂可用于调饮料、罐头等。洗涤通常使用的冰醋酸，浓度分别为 28%、56%、99% 等。如果买的是冰醋酸，把 28mL 冰醋酸加到 72mL 水里，就可得到 28% 的醋酸。更常见的是它以 56% 的浓度出售，这是因为这种浓度的醋酸只要加同量的水即可得到 28% 的醋酸。浓度大于 28% 的醋酸会损坏醋酸纤维和代纳尔纤维。草酸是有机酸中的强酸之一，在高锰酸钾的酸性溶液中，草酸易被氧化生成二氧化碳和水。草酸能与碱类起中和反应，生成草酸盐。醋酸也一样，28% 的醋酸具有挥发性，挥发后使织物呈中性，就像氨水可以中和酸一样，28% 的醋酸也可以中和碱。碱会导致变色，用酸（如 28% 的醋酸）即可把变色恢复过来。这种酸也常用来减少由单宁复合物、茶、咖啡、果汁、软饮料以及啤酒造成的黄渍，在去除这些污渍时，28% 的醋酸用在水和中性润滑剂之后可将作用发挥到最大程度。

### 8. 硫酸二甲酯

本品为无色或微黄色透明液体，可燃高毒，常压下 50℃ 便明显挥发。稍溶于水，能溶于乙酸，温度升高或有酸碱存在时水解快，极易氨解。其蒸气有洋葱味，对皮肤有强烈的腐蚀性，对内脏系统等有较强的刺激作用，影响肝、肾、心、肺、中枢系统功能，进而能导致死亡。硫酸二甲酯系重要的化工原料之一，它是重要的甲基化剂，在化工、医药、农药、军工、染料业有广泛的应用，在国民经济中占有重要的地位。

### 9. 二甲醚

二甲醚又称甲醚，简称 DME，在常压下是一种无色气体或压缩液体，具有轻微的醚香味。相对密度（20℃）为 0.666，熔点 -141.5℃，沸点 -24.9℃，室温下蒸气压约为 0.5MPa，与石油液化气（LPG）相似，能溶于水以及醇、乙醚、丙酮、氯仿等多种有机溶剂，易燃，在燃烧时火焰略带光亮，燃烧热（气态）为 1455kJ/mol。常温下 DME 具有惰性，不易自动氧化，无腐蚀性、无致癌性，但在辐射或加热条件下可分解成甲烷、乙烷、甲醛等。二甲醚是醚的同系物，但与用作麻醉剂的乙醚不一样，毒性极低；能溶解各种化学物质；由于其具有易压缩、冷凝、气化及与许多极性或非极性溶剂互溶的特性，广泛用于气雾制品喷射剂、替代氟利昂用作制冷剂、溶剂等，另外也可用于化学品合成，用途比较广泛。二甲醚作为一种新兴的基本化工原料，由于其良好的易压缩、冷凝、汽化特性，使得二甲醚在制药、燃料、农药等化学工业中有许多独特的用途。如高纯度的二甲醚可代替氟利昂用作气溶胶喷射剂和制冷剂，减少对大气环境的污染和对臭氧层的破坏；由于其良好的水溶性、

油溶性, 使得其应用范围大大优于丙烷、丁烷等石油化学品; 代替甲醇用作甲醛生产的新原料, 可以明显降低甲醛的生产成本, 在大型甲醛装置中更显示出其优越性; 作为民用燃料气其储运和燃烧安全性、预混气热值及理论燃烧温度等性能指标均优于石油液化气, 可作为城市管道煤气的调峰气、液化气掺混气, 也是柴油发动机的理想燃料, 与甲醇燃料汽车相比, 不存在汽车冷启动问题; 它还是未来制取低碳烯烃的主要原料之一; 二甲醚还可以替代柴油作为燃料, 目前需要解决的问题主要有二甲醚对塑料物质的腐蚀和柴油发动机油路的改装。

## 第三节 甲醇能源

### 一、甲醇燃料

近年来, 随着中国经济的快速发展, 石油的需求量持续增长, 1993年, 中国已成为石油净进口国, 2003年我国已经成为世界第二大石油进口国, 预计到21世纪中叶, 绝大部分石油将依赖进口, 在石油储量丰富地区大多动荡不安的情况下, 能源问题已成为关系到国家命运的战略问题。我国“缺油, 少气, 富煤”的国情决定了以煤为原料生产甲醇燃料是缓解石油供应矛盾较为有效措施之一。

甲醇作为内燃机燃料, 具有以下特点:

① 甲醇相对分子质量小, 分子结构简单, 甲醇燃料中含有氧, 化学当量比汽油、柴油低, 有利于完全燃烧, 且燃烧时产生较多的水;

② 甲醇的沸点和凝固点均较低, 前者有利于燃料-空气混合气的形成, 后者可保证发动机在低温下工作。

甲醇的热值虽然约为汽油的45%、柴油的46%, 但是在理论空燃比下, 单位重量的甲醇-空气混合气的热值与石油燃料混合气的热值相当; 甲醇的汽化潜热是汽油、柴油的4~5倍。高汽化潜热产生的冷却效应虽然对发动机低速、低负荷时的工作过程会产生不利的影响, 但同时可降低压缩负功, 提高充气效率。甲醇的辛烷值较高, 因而甲醇发动机可适当提高压缩比, 以提高热效率。甲醇的着火上下极限都比汽油、柴油宽, 有利于稀燃技术的应用和空燃比的控制。甲醇最小着火能量较低, 燃烧时火焰的传播速度较快, 这些均对燃烧十分有利。

另外, 甲醇的毒性比汽油小。中科院工程热物理研究所联合有关部门对甲醇中毒机理进行了立项研究, 结果表明, 对于长期接触甲醇的人群, 只要遵守操作规范, 人体的健康不会受到不良影响。此外, 汽油、柴油都是烃的混合物, 汽油中的苯、丁二烯是强致癌物, 柴油燃烧后形成的碳烟微粒也会附着致癌物, 而甲醇是单一的化合物, 不存在致癌的威胁, 而且甲醇的生物降解过程比汽油和柴油迅速得多。由此可见, 甲醇的综合环保性能优于汽油和柴油。甲醇在生产价格、储运以及加注等费用方面都具有很大的竞争优势。近期国内的试验表明, 甲醇的价格控制在1400元/吨左右, 是具有较强竞争力的。在拥有煤炭资源优势的地区, 煤制甲醇的成本会进一步降低, 甲醇汽油用助溶剂复配后可提升为相当于95号汽油, 且每吨比90号汽油成本降低320元。甲醇燃烧污染小, 具有优良的排放性能, 故甲醇作为发动机燃料的发展前景相当远大。

20世纪70年代出现的石油危机以及近年来石油价格的波动, 加之严格的环保要求, 大大促进了甲醇车用燃料的开发, 甲醇汽油是一种液态清洁燃料, 在国际上早已经作为清洁汽车燃料使用。从热值上讲, 甲醇含氧量更高, 与汽油混合燃烧充分, 所以动力很足。国际上和国内目前正面临着能源日益紧张、汽车日渐增多、油价持续上涨的难题, 而它优越的燃料

品质进一步引起了人们的重视。经过多年的研究开发,中国对甲醇燃料的开发及应用已具有了一定的基础,在汽油中掺入5%、15%、25%和85%的甲醇及用纯甲醇(100%)作为汽车燃料的示范项目已经取得了很大进展,特别是低比例掺烧甲醇,汽车无需做任何改动,可直接掺入汽油中使用。

## 二、甲醇燃料电池

为适应全球性的能源可持续利用和环境保护的需要,燃料电池技术已经成为国际高新技术研究开发的热点。直接以甲醇为燃料,以甲醇和氧的电化学反应将化学能自发地转变成电能的发电技术称为直接甲醇燃料电池(DMFC)。DMFC是一种综合性能优良、操作简便、具有广泛应用前景的燃料电池,它的主要特点是甲醇不经过预处理可直接应用于阳极反应产生电流,同时生成水和二氧化碳,对环境无污染,为洁净的电源,它的能量转换率高,实际效率可达70%以上,亦即可提高燃料的利用率两倍以上,是节能高效的发电技术。因具备高能源密度、高功率、零污染等特性,致使燃料电池成为近年来最被看好的替代能源供应技术主流。此外,因消费者对于可携式电子产品的功能要求越来越多,又因传统二次电池能提供的使用时数明显不足,故直接甲醇燃料电池已成为近年来最被看好的未来电子用品的主流电源。

## 三、二甲醚燃料

二甲醚(DME)除了在日用化工、制药、农药、染料、涂料等方面具有广泛的用途外,它还具有方便、清洁、十六烷值高、动力性能好、污染少、稍加压即为液体、易贮存等燃料性能,较好地解决了能源和污染的矛盾这一世界难题,被誉为“21世纪的绿色燃料”。在中国大力发展二甲醚燃料已经具备较成熟的条件,可通过锅炉改用二甲醚燃料或建设二甲醚为燃料的燃汽轮机发电,目前火力发电中供应越来越紧张的柴油和燃料油也可以考虑用二甲醚来代替。目前甲醇、DME生产技术和规模使得DME作为燃料在经济上是可行的,其发展前景广阔。

## 四、甲醇应用新技术的开发

### 1. 以甲醇为原料生产低碳烯烃(MTO/MTP)

甲醇制烯烃的MTO工艺和甲醇制丙烯的MTP工艺是目前重要的C<sub>1</sub>化工技术,是以煤基或天然气基合成的甲醇为原料生产低碳烯烃的化工工艺技术,是以煤替代石油生产乙烯、丙烯等产品的核心技术。随着中国国民经济的发展及对低碳烯烃需求的日渐攀升,作为乙烯生产原料的石脑油、轻柴油等原料资源面临着越来越严重的短缺局面。因此,加快甲醇制烯烃的工业应用问题引起了各方面的重视。石油资源短缺已成为中国乙烯工业发展的主要瓶颈之一,国民经济的可持续发展要求我们必须依托自身的资源优势发展石化基础原料生产,国际油价的节节攀升使MTO/MTP项目的经济性更具竞争力。年利用1万吨甲醇制烯烃工业化试验装置于2004年8月初在陕西榆林能源化工基地开工建设,标志着我国最大也是惟一的MTO项目正式启动,开辟了我国非石油资源生产低碳烯烃的煤化工新路线。甲醇制低碳烯烃(MTO/MTP)项目将成为众多煤化工项目产业链中的重要一环。

### 2. 甲醇生长促进剂

国外研究实践表明,用甲醇生长促进剂喷施在不同的农作物上,可以大量增产。另外喷施甲醇生长促进剂后,农作物还会保持枝叶鲜嫩、茁壮茂盛,即使是在炎热的夏季也不会枯萎,可大量减少灌溉用水,有利于干旱地区农作物的生长。近几年来,甲醇生长促进剂的肥效作用已经引起国内外专家的高度重视,甲醇的这一用途可以大大缓解我国肥料的供求矛盾。

### 3. 甲醇蛋白

无论从甲醇下游产品开发，还是从饲料工业需求角度分析，甲醇蛋白都是十分重要且极具市场潜力和发展前景的产品。以甲醇为原料经微生物发酵生产的甲醇蛋白被称为第二代单细胞蛋白。与天然蛋白相比，营养价值高，它的粗蛋白含量比鱼粉和大豆高得多，而且含有丰富的氨基酸以及丰富的矿物质和维生素，可以代替鱼粉、大豆、骨粉、肉类和脱脂奶粉。据中国农科院饲料研究所的有关专家分析，到2010年和2020年，我国蛋白质饲料需求量分别为0.6亿吨和0.72亿吨，而资源供给量仅为0.22亿吨和0.24亿吨，供需缺口分别为0.38亿吨和0.48亿吨。解决好我国蛋白质原料饲料的这一巨额缺口，是摆在我国饲料企业面前的巨大商机。

## 思 考 题

1. 什么是C<sub>1</sub>化学？
2. 简述甲醇的发展历史。
3. 甲醇的化学利用有哪些？
4. 甲醇的衍生物及下游产品有哪些？
5. 甲醇的工业用途有哪些？
6. 甲醇作为内燃机燃料有哪些优点？



## 第二章 甲醇的物理化学性质

甲醇应用广泛，这取决于其特殊的物理化学性质。本章着重讲解甲醇的物理化学性质，它是本课程的基础。

### 第一节 甲醇的物理性质

甲醇是最简单的饱和醇，分子式为  $\text{CH}_3\text{OH}$ ，相对分子质量为 32.04，常温常压下为有类似乙醇气味的无色、透明、易挥发、易流动的可燃液体，其一般性质见表 2-1、2-2。

表 2-1 甲醇的一般性质

性 质	数 据
密度	0.8100g/mL(0℃)
相对密度	0.7913( $d_4^{20}$ )
沸点	64.5~64.7℃
熔点	-97.8℃
闪点	16℃(开口容器),12℃(闭口容器)
自燃点	473℃(空气中),461℃(氧气中)
临界温度	240℃
临界压力	$79.54 \times 10^5 \text{ Pa}$
临界体积	117.8mL/mol
临界压缩系数	0.224
蒸气压	$1.2879 \times 10^4 \text{ Pa}(20^\circ\text{C})$
黏度	$5.945 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}(20^\circ\text{C})$
热导率	$2.09 \times 10^{-3} \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$
表面张力	$22.55 \times 10^{-5} \text{ N}/\text{cm}(20^\circ\text{C})$
折射率	1.3287(20℃)
蒸发潜热	$35.295 \text{ kJ}/\text{mol}(64.7^\circ\text{C})$
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℃)
腐蚀性	在常温无腐蚀性,铅、铝除外
爆炸性	6.0%~36.5%(体积)(在空气中爆炸范围)

表 2-2 甲醇密度、黏度和表面张力随温度的变化

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60
密度/(g/cm <sup>3</sup> )	0.8100	0.8008	0.7915	0.7825	0.7740	0.7650	0.7556
黏度/cP <sup>①</sup>	0.817	0.690	0.597	0.510	0.450	0.396	0.350
表面张力/(dyn/cm) <sup>②</sup>	24.5	23.5	22.6	21.8	20.9	20.1	19.3

①  $1\text{cP}=10^{-3}\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

②  $1\text{dyn}/\text{cm}=10^{-3}\text{N}/\text{m}$ 。

甲醇的电导率主要取决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  $1 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。