

甲醇及其衍生物

谢克昌 李 忠 编著

化学工业出版社

精细化工出版中心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

甲醇及其衍生物/谢克昌, 李忠编著. —北京: 化学工业出版社, 2002. 6
ISBN 7-5025-3852-6

I. 甲… II. ①谢…②李… III. ①甲醇-生产②甲醇-衍生物-生产 IV. TQ223

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 034617 号

甲醇及其衍生物

谢克昌 李 忠 编著

责任编辑: 路金辉

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社
精细化工出版中心 出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 13¼ 字数 356 千字

2002 年 6 月第 1 版 2002 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3852-6/TQ·1544

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

甲醇是除合成氨之外，惟一可以由煤经气化和天然气经蒸气重整大规模合成的简单化学品，是重要的一碳化工基础产品和有机化工原料。甲醇作为能由固体煤和气体天然气转化成的液体清洁燃料，便于携带和运输。甲醇这种既可作为车用替代燃料，又可作为高附加值化工产品原料的特点，以及生产甲醇的原料广泛性，使甲醇合成和应用的研究开发越来越受到人们的重视，有关甲醇和甲醇衍生物的文献层出不穷。可以说，甲醇化学作为 21 世纪的化学交叉学科的一个分支和甲醇化工同时作为化学工业与能源工业的一个重要领域的地位正在形成。

本书以化学反应为基础，工业应用为背景，结合当前新的发展动向和生产与消费情况，较全面地介绍了甲醇及其衍生物的工业合成方法和基础研究成果。重点论述了甲醇合成、燃料应用和衍生物应用 3 个方面。全书共分 11 章。第 1 章简要介绍了甲醇的基本物理和化学性质、工业合成方法及最新进展，并对国内外甲醇的生产和消费进行了分析。第 2、3 章的内容主要是甲醇作为燃料在内燃机和燃料电池中的应用。在第 2 章中比较了甲醇和汽油燃料的性质与差别；介绍了甲醇作为内燃机燃料的使用方法和内燃机改装途径；从对环境友好性方面就大规模使用甲醇燃料和汽油进行的比较表明，甲醇燃料比汽油更安全。燃料电池是将化学能直接转变为电能的发电装置，具有重要的应用前景；氢是优良的燃料电池燃料，但氢难以液化，贮存和运输十分困难，而甲醇容易重整转化为氢，所以甲醇燃料电池的研究十分活跃，这种电池有可能成为机动车的动力装置。第 3 章着重介绍了这方面的研究成果和发展动向。

第 4 章至第 10 章分别论述了甲醇重要的衍生物甲醛、甲基叔丁基醚、二甲醚、甲酸甲酯、碳酸二甲酯、烃类化合物和醋酸的物

理化学性质、制备方法和发展动向，以及目前国内外的生产和消费情况。甲醛是传统的甲醇衍生物，银法和铁钼法是生产甲醛的主要方法，但甲缩醛氧化法和甲醇脱氢法可以制备高浓度甲醛溶液和无水甲醛，发展前景较好。甲基叔丁基醚和醋酸是甲醇的主要衍生物，前者主要用于汽油添加剂，后者是基础化学品。二甲醚基本取代了氟氯烷烃用作喷雾剂或推进剂，而且是理想的柴油替代品。碳酸二甲酯是近年来发展较快的产品，可以替代剧毒的羰基化试剂光气和甲基化试剂硫酸二甲酯或氯甲烷应用于有机合成工业，称为有机合成“新基石”，而且也可作为提高辛烷值的添加剂应用于汽油产品，具有诱人的应用前景。甲酸甲酯是重要的精细化学品合成的原料，亦可用作杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂和烟草处理剂等，也是近年来发展较快的化学品。甲醇合成汽油曾经是非常重要的研究课题，但甲醇合成低碳烯烃更具有实际应用价值。

第 11 章简单介绍了甲醇的其他反应和衍生物，包括甲醇裂解、胺化、酯化、氯化、同系化反应以及甲醇蛋白的合成。

作者虽然在甲醇化学与化工和相关领域有一定的工作基础，但远不足成为一部专著的主要内容。因此本书是在对国内外文献，特别是近期文献的学习、分析基础上结合作者的工作编撰的。由于甲醇化学与化工的多学科性和新的内容不断出现，以及作者水平所限，书中的纰漏甚至错误之处在所难免，恳请读者和同行不吝指正。本书在编写过程中得到了一碳化学与化工国家重点实验室多位同事的支持和帮助，在此连同对所有文献作者一并表示感谢。

本书完稿之时恰逢太原理工大学百年华诞之际，谨以此书献给太原理工大学和以其为依托单位之一的一碳化学与化工国家重点实验室。

作 者

2002 年 5 月于太原

目 录

1 甲醇	1
1.1 物理性质	1
1.2 化学性质	7
1.3 甲醇合成	10
1.3.1 合成反应热力学	13
1.3.2 合成反应动力学	16
1.3.3 合成反应催化剂	18
1.3.4 合成反应机理	23
1.3.5 合成工艺	26
1.3.6 合成技术的发展	31
1.4 工业生产与消费	34
1.4.1 世界	34
1.4.2 中国	41
参考文献	44
2 甲醇燃料	46
2.1 甲醇燃料的物理化学特性	50
2.2 甲醇燃料对环境的影响	51
2.2.1 甲醇燃料对人类健康的影响	52
2.2.2 甲醇燃料对环境的影响	56
2.2.3 甲醇燃料车辆尾气排放对环境的影响	57
2.3 甲醇燃料的应用	58
2.3.1 甲醇-汽油混合燃料	61
2.3.2 甲醇-柴油混合燃料	76
2.3.3 甲醇燃料车辆尾气净化	80
2.3.4 甲醇燃料的间接应用	85
参考文献	86
3 燃料电池	88

3.1	燃料电池种类及应用	89
3.1.1	质子交换膜燃料电池 (PEMFC)	92
3.1.2	磷酸燃料电池 (PAFC)	96
3.1.3	碱性燃料电池 (AFC)	99
3.1.4	熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)	101
3.1.5	固体氧化物燃料电池 (SOFC)	104
3.2	甲醇燃料电池 (MFC)	106
3.2.1	间接式甲醇燃料电池	107
3.2.2	直接式甲醇燃料电池	117
3.3	甲醇燃料电池机动车的发展	123
	参考文献	128
4	甲醛	131
4.1	物理和化学性质	131
4.1.1	物理性质	131
4.1.2	化学性质	133
4.2	甲醇制甲醛	138
4.2.1	氧化脱氢	140
4.2.2	单纯氧化	153
4.2.3	甲醇脱氢	159
4.2.4	甲缩醛氧化法	166
4.3	甲醛生产与消费	172
	参考文献	173
5	甲基叔丁基醚 (MTBE)	177
5.1	甲基叔丁基醚的性质	178
5.2	甲醇醚化制 MTBE	181
5.2.1	热力学	182
5.2.2	动力学	183
5.2.3	催化剂	185
5.2.4	合成工艺	193
5.3	MTBE 生产与消费	199
	参考文献	202
6	二甲醚	204
6.1	物理和化学性质	205

6.1.1	物理性质	205
6.1.2	化学性质	206
6.2	二甲醚的制备	208
6.2.1	甲醇液相脱水制备	210
6.2.2	甲醇气相脱水制备	210
6.2.3	合成气直接制备	219
6.3	二甲醚的应用	225
6.4	二甲醚生产与消费	230
	参考文献	231
7	甲酸甲酯	234
7.1	物理和化学性质	234
7.1.1	物理性质	234
7.1.2	化学性质	235
7.2	甲酸甲酯的制备	237
7.2.1	甲醇和甲酸酯化	238
7.2.2	甲醇羰基化	238
7.2.3	甲醇脱氢	253
7.2.4	合成气直接合成	262
7.3	甲酸甲酯的应用	265
7.4	甲酸甲酯的生产与消费	268
7.4.1	世界	268
7.4.2	中国	269
	参考文献	270
8	碳酸二甲酯	273
8.1	物理和化学性质	274
8.1.1	物理性质	274
8.1.2	化学性质	280
8.2	碳酸二甲酯的合成	287
8.2.1	光气合成	287
8.2.2	甲醇氧化羰基化	288
8.2.3	酯交换	308
8.2.4	其他合成方法	314
8.3	碳酸二甲酯的生产与消费	318

参考文献	320
9 烃类化合物	323
9.1 甲醇合成烃热力学	323
9.2 甲醇合成烃反应机理	325
9.3 甲醇合成汽油 (MTG)	328
9.3.1 催化剂	328
9.3.2 合成工艺	332
9.4 甲醇合成烯烃 (MTO)	339
9.4.1 催化剂	339
9.4.2 合成工艺	341
9.5 甲醇甲苯烷基化	345
9.5.1 制备二甲苯	346
9.5.2 制备苯乙烯	349
参考文献	352
10 醋酸	355
10.1 物理和化学性质	355
10.1.1 物理性质	355
10.1.2 化学性质	359
10.2 甲醇羰基化制备醋酸	362
10.2.1 热力学和动力学	363
10.2.2 催化剂	364
10.2.3 合成工艺	371
10.3 醋酸生产与消费	374
10.3.1 世界	374
10.3.2 中国	375
参考文献	378
11 其他化学衍生物	379
11.1 甲醇裂解制氢	379
11.2 无机酸酯类衍生物	383
11.2.1 硫酸二甲酯	383
11.2.2 磷酸三甲酯	385
11.2.3 亚磷酸三甲酯	385
11.3 有机酸甲酯衍生物	388

11.3.1	丙烯酸甲酯	389
11.3.2	甲基丙烯酸甲酯	389
11.3.3	氯甲酸甲酯	391
11.3.4	氯乙酸甲酯	391
11.3.5	二氯乙酸甲酯	392
11.4	卤代衍生物	392
11.4.1	氯甲烷	392
11.4.2	溴甲烷	396
11.4.3	氟氯甲烷	397
11.5	胺类衍生物	399
11.5.1	甲胺	399
11.5.2	甲酰胺	401
11.5.3	二甲基甲酰胺	402
11.6	硫类衍生物	403
11.6.1	二甲基亚砷	403
11.6.2	甲硫醇和甲硫醚	405
11.7	甲醇蛋白	406
	参考文献	408

1 甲 醇

甲醇是最简单的化学品之一，是重要的化工基础原料和清洁液体燃料，广泛应用于有机合成、染料、医药、农药、涂料、汽车和国防等工业中。

甲醇最早由木材和木质素干馏制得，故俗称木醇。木材在长时间加热炭化过程中，产生可凝和不可凝的挥发性物质，这种被称为焦木酸的可凝性液体中含有甲醇、乙酸和焦油。除去焦油的焦木酸可通过精馏分离出天然甲醇和乙酸。生产 1kg 的甲醇约需 60～80kg 的木材。这是生产甲醇的最古老方法。美国于 20 世纪 70 年代初才完全抛弃这一过程。

1923 年，德国 BASF 公司在合成氨工业化的基础上，首先用锌铝催化剂在高温高压的操作条件下实现了由一氧化碳和氢合成甲醇的工业化生产，开创了工业合成甲醇的先河。工业合成甲醇成本低，产量大，促使了甲醇工业的迅猛发展。甲醇消费市场的扩大，又促使甲醇生产工艺不断改进，生产成本不断下降，生产规模日益增大。1966 年，英国 ICI 公司成功地实现了铜基催化剂的低压甲醇合成工艺，随后又实现了更为经济的中压法甲醇合成工艺。与此同时德国 Lurgi 公司也成功地开发了中低压甲醇合成工艺。随着甲醇合成工艺的成熟和规模的扩大，由甲醇合成和甲醇应用所组成的甲醇工业成为化学工业中的一个重要分支，在经济的发展中起着越来越重要的作用。

1.1 物理性质

甲醇是最简单的饱和脂肪酸，分子式 CH_3OH ，相对分子质量 32.04。甲醇分子中的碳原子和氧原子的成键轨道为四面体结构的 sp^3 杂化轨道，相互重叠结合成 C—O 键。而 O—H 键是氧原子的一

个 sp^3 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道相互重叠，氧原子的两对未共用电子对分别占据其他两个 sp^3 杂化轨道。甲醇分子的成键轨道和氧原子的正四面体结构见图 1-1；甲醇分子的键长和键角见表 1-1。

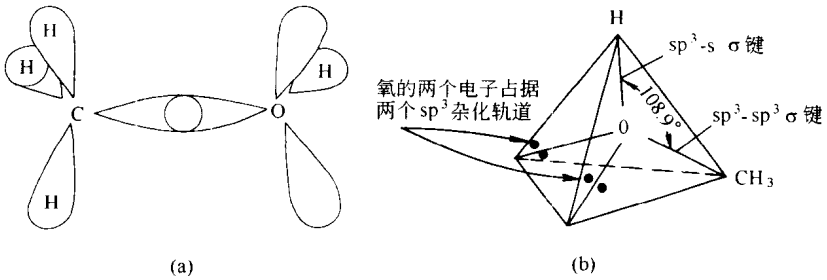


图 1-1 甲醇的成键轨道 (a) 和甲醇分子中氧原子正四面体结构 (b)

表 1-1 甲醇分子的键长和键角

键长 /0.1nm		键 角	
C—H	1.10	H—C—H	109°
O—H	0.96	H—C—O	110°
C—O	1.43	C—O—H	108°

常温常压下，纯甲醇是无色透明，易挥发、可燃，略带醇香味的有毒液体。甲醇可以和水以及乙醇、乙醚等许多有机液体无限互溶，但不能与脂肪烃类化合物相互溶。甲醇蒸气和空气混合能形成爆炸性混合物，爆炸极限为 6.0%~36.5%（体积）。甲醇的一般物理性质见表 1-2。甲醇在不同压力下的沸点和不同温度下的蒸汽压见表 1-3 和表 1-4。

表 1-2 甲醇的一般物理性质

性 质	数 据	性 质	数 据
密度(0°C) / (g/mL)	0.8100	自燃点/ $^\circ\text{C}$	
相对密度(d^{20})	0.7913	空气	473
沸点/ $^\circ\text{C}$	64.5~64.7	氧气	461
熔点/ $^\circ\text{C}$	-97.8	临界温度/ $^\circ\text{C}$	240
闪点/ $^\circ\text{C}$		临界压力 /Pa	79.54×10^5
开口	16	临界体积 / (mL/mol)	117.8
闭口	12	临界压缩系数	0.224

续表

性 质	数 据	性 质	数 据
蒸气压(20℃)/Pa	1.2879×10^4	燃烧热/(kJ/mol)	
液体热容(20~25℃) /[J/(g·℃)]	2.51~2.53	25℃ 液体	727.038
粘度(20℃)/Pa·s	5.945×10^{-4}	25℃ 气体	742.738
热导率/[J/(cm·s·K)]	2.09×10^{-3}	生成热/(kJ/mol)	
表面张力(20℃)/(N/cm)	22.55×10^{-5}	25℃ 液体	238.798
折射率(20℃)	1.3287	25℃ 气体	201.385
蒸发潜热(64.7℃) /(kJ/mol)	35.295	膨胀系数(20℃)	0.00119
熔融热/(kJ/mol)	3.169	腐蚀性	常温无腐蚀性, 铅、铝例外
		空气中爆炸性/% (体积)	6.0~36.5

表 1-3 甲醇的沸点

压力 ^① /mmHg	温度 /℃	压力 ^① /mmHg	温度 /℃	压力 ^① /atm	温度 /℃	压力 ^① /atm	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, 1atm = 101325Pa。

表 1-4 甲醇的蒸汽压^[1]

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。

甲醇和水可以无限互溶，甲醇水溶液的性质是甲醇的重要物理性质，对于甲醇应用、精制以及环境保护方面具有重要的作用。表 1-5 为甲醇水溶液的密度与甲醇浓度和温度的关系，表 1-6 为甲醇水溶液的沸点，表 1-7 为甲醇水溶液的闪点。

表 1-5 甲醇水溶液的密度与甲醇浓度和温度的关系

CH ₃ OH 浓度 /%	密 度/(g/cm ³)					
	30℃	0℃	20℃	30℃	40℃	60℃
10		0.9842	0.9815	0.9794	0.9750	0.9635
20		0.9725	0.9666	0.9625	0.9567	0.9450
30		0.9604	0.9515	0.9442	0.9883	0.9260
40	0.9595	0.9459	0.9156	0.9250	0.9200	0.9061
50	0.9434	0.9287	0.8946	0.9050	0.9000	0.8844
60	0.9250	0.9090	0.8946	0.8835	0.9783	0.8609
70	0.9873	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	0.3374	0.8202	0.8090	0.8000	0.7800

表 1-6 甲醇水溶液的沸点^[1]

压力(760mmHg)			压力(500mmHg)			压力(350mmHg)		
甲醇浓度/%		沸 点 /℃	甲醇浓度/%		沸 点 /℃	甲醇浓度/%		沸 点 /℃
液相	气相		液相	气相		液相	气相	
0	0	100.00	2.5	16.3	85.0	3.3	21.0	74.7
5	27.97	92.39	5.5	31.0	80.2	5.1	30.1	72.6
10	42.77	87.53	11.4	48.4	75.4	10.6	47.8	67.6
15	52.33	84.01	21.2	62.2	70.0	17.9	60.0	63.2
20	58.70	81.48	32.5	69.6	66.5	25.6	67.1	59.6
25	63.52	79.48	46.3	78.2	63.1	33.9	72.6	57.3
30	67.23	77.90	52.3	80.4	62.0	44.5	78.6	55.0
35	70.36	76.56	61.4	84.5	59.7	52.3	81.4	53.2
40	73.17	75.36	70.9	88.7	58.7	62.4	86.2	51.3
45	75.92	74.19	77.2	91.3	57.1	74.9	91.5	49.0
50	78.34	73.16	88.0	95.8	56.0	87.4	95.9	47.4
55	80.65	72.20						
60	82.87	71.29						
65	84.96	70.45						

续表

压力(760mmHg)			压力(500mmHg)			压力(350mmHg)		
甲醇浓度/%		沸 点 /℃	甲醇浓度/%		沸 点 /℃	甲醇浓度/%		沸 点 /℃
液相	气相		液相	气相		液相	气相	
70	87.18	69.58						
75	89.46	68.69						
80	91.67	67.83						
85	93.87	66.97						
90	95.97	66.14						
95	98.06	65.31						
100	100	64.50						

注: 1mmHg = 133.322Pa。

表 1-7 $9.6 \times 10^4 \text{Pa}$ (720mmHg) 压力下甲醇水溶液的闪点^[1]

甲醇浓度 /%(体积)	闪 点 /℃	甲醇浓度 /%(体积)	闪 点 /℃	甲醇浓度 /%(体积)	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	20.28		

由以上各表可以看出, 甲醇水溶液的密度随甲醇浓度和温度的增加而减小; 甲醇水溶液的沸点随液相中甲醇浓度的增加而降低; 相同温度压力下, 气相中甲醇浓度大于液相中甲醇浓度, 尤其是当甲醇液相浓度较小时。甲醇的闪点较低, 纯甲醇的闪点为 16℃。甲醇水溶液的闪点仍较低, 特别应当注意。

甲醇属强极性有机化合物, 具有很强的溶解能力, 能和多种有机溶液互溶, 并形成共沸混合物。共沸物的生成影响甲醇中有机杂质的消除和以甲醇为原料合成其他下游产品的精制。表 1-8 为甲醇和部分有机化合物形成共沸物的组成和共沸物沸点。

甲醇对气体的溶解能力也很强, 特别是对二氧化碳和硫化氢的溶解能力很强, 可作为洗涤剂用于工业脱除合成气中多余的二氧化碳和硫化氢有害气体。甲醇对一氧化碳气体的强吸附为甲醇和一氧化碳的反应体系提供了有利因素。表 1-9 和表 1-10 分别为一氧化碳和二氧化碳在甲醇中的溶解度。

表 1-8 与甲醇生成共沸混合物的物质和共沸物的沸点^[2]

化 合 物	沸 点 /℃	共沸混合物	
		沸点/℃	甲醇浓度/%
丙酮 CH_3COCH_3	56.4	55.7	12.0
醋酸甲酯 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	57.0	54.0	19.0
甲酸乙酯 HCOOC_2H_5	54.1	50.9	16.0
双甲氧基甲烷 $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$	42.3	41.8	8.2
丁酮 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	79.6	63.5	70.0
丙酸甲酯 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$	79.8	62.4	4.7
甲酸丙酯 HCOOC_3H_7	80.9	61.9	50.2
二甲醚 $(\text{CH}_3)_2\text{O}$	38.9	38.8	10.0
乙醛缩二甲醇 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$	64.3	57.5	24.2
丙烯酸乙酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	43.1	64.5	84.4
甲酸异丁酯 HCOOC_4H_9	97.9	64.6	95.0
环己烷 C_6H_{12}	80.8	54.2	61.0
二丙醚 $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	90.4	63.3	72.0
碳酸二甲酯 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	90.5	80	70.0

表 1-9 一氧化碳在甲醇中的溶解度/($\text{cm}^3/\text{gCH}_3\text{OH}$)^[1]

压力 ^① /(kgf/cm ²)	温度/℃			压力 ^① /(kgf/cm ²)	温度/℃		
	25	90	140		25	90	140
55	10.5	15.9		200	46.4	48.2	57.0
75	17.4		23.0	250	60.0	55.8	64.7
100	23.2	28.5	32.9	300		62.1	71.2
150	34.1	38.9	47.2				

① $1\text{kgf/cm}^2 = 9.80665 \times 10^4\text{Pa}$ 。表 1-10 二氧化碳在甲醇中的溶解度/($\text{cm}^3/\text{gCH}_3\text{OH}$)^[1]

压力 /(kgf/cm ²)	温度/℃				压力 /(kgf/cm ²)	温度/℃			
	0	25	49.8	75		0	25	49.8	75
6.8	59.5	29.9	19.5	12.8	30.3		197	112	71.5
10.7	94.9	49.3	32.1	22.3	39.7		287	161	103
16.5	174	82.5	51.8	35.5	49.4			228	104
22.3	270	118	71.9	48.6	55.2			269	

甲醇属剧毒化合物，口服 5~10mL 可以引起严重中毒，10mL 以上造成失明，60~250mL 致人死亡^[3]。甲醇可以通过消化道、

呼吸道和皮肤等途径进入人体。轻度中毒，可出现头痛、头晕、失眠、乏力、咽干、胸闷、腹痛、恶心、呕吐及视力减退；中度中毒表现为神志模糊、眼球疼痛，由于视神经萎缩而导致失明；重度中毒时可发生剧烈头痛、头昏、恶心、意识模糊、双目失明，具有癫痫样抽搐、昏迷，最后因呼吸衰竭而死亡。一般认为甲醇是一种强烈的神经和血管毒物。甲醇进入人体后，由于甲醇脱氢酶的作用，甲醇转化为甲醛，再经甲醛脱氢酶的作用，氧化为甲酸。甲酸抑制了氧化磷酸化过程，干扰了线粒体子传递，三磷酸腺苷（ATP）合成受到限制，致使细胞发生退行性变化，从而引起细胞的变性坏死，组织缺氧，发生病变改变。表 1-11 为空气中甲醇许可浓度。

表 1-11 空气中甲醇许可浓度^[4]

持续接触时间	许可浓度/(mg/L)	持续接触时间	许可浓度/(mg/L)
1h	1000	168h	50
8h	500	30d	10
24h	200	60d	5
5×8h	200	90d	3

1.2 化学性质

甲醇是最简单的饱和脂肪醇，具有脂肪醇的化学性质，即可进行氧化、酯化、羰基化、胺化、脱水等反应。甲醇裂解产生 CO 和 H₂，是制备 CO 和 H₂ 的重要化学方法。

(1) 氧化反应

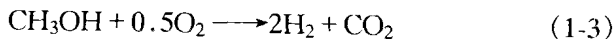
甲醇在电解银催化剂上可被空气氧化成甲醛，是重要的工业制备甲醛的方法。



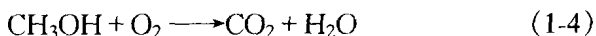
甲醛进一步氧化生成甲酸：



甲醇在 Cu-Zn/Al₂O₃ 催化剂发生部分氧化：



甲醇完全燃烧时氧化成 CO₂ 和 H₂O，放出大量热：



(2) 酯化反应

甲醇可与多种无机酸和有机酸发生酯化反应。甲醇和硫酸发生酯化反应生成硫酸氢甲酯，硫酸氢甲酯经加热减压蒸馏生成重要的甲基化试剂硫酸二甲酯：



甲醇和硝酸作用生成硝酸甲酯：

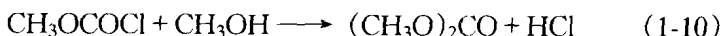
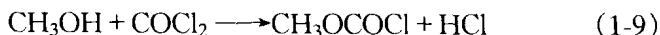


甲醇和甲酸反应生成甲酸甲酯：

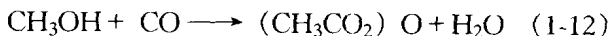


(3) 羰基化反应

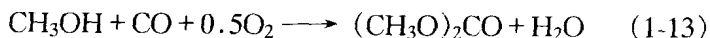
甲醇和光气发生羰基化反应生成氯甲酸甲酯，进一步反应生成碳酸二甲酯：



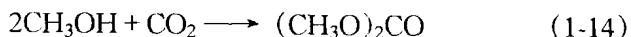
在压力 65MPa，温度 250℃ 下，以碘化钴作催化剂，或在压力 3MPa，温度 160℃，以碘化铑作催化剂，甲醇和 CO 发生羰基化反应生成醋酸或醋酐：



在压力 3MPa，温度 130℃ 下，以 CuCl 作催化剂，甲醇和 CO、氧气发生氧化羰基化反应生成碳酸二甲酯：



在碱催化剂作用下，甲醇和 CO₂ 发生羰基化反应生成碳酸二甲酯：



在压力为 5~6MPa，温度 80~100℃ 下，以甲醇钠为催化剂，甲醇和 CO 发生羰基化反应可生成甲酸甲酯：