

# 甲醛

甲醛，化学式  $\text{HCHO}$  或  $\text{CH}_2\text{O}$ ，式量 30.03，又称**蚁醛**。无色气体，有特殊的刺激气味，对人眼、鼻等有刺激作用。气体相对密度 1.067（空气=1），液体密度  $0.815\text{g}/\text{cm}^3$ （ $-20^\circ\text{C}$ ）。熔点 $-92^\circ\text{C}$ ，沸点 $-19.5^\circ\text{C}$ 。易溶于水和乙醇。**水溶液**的浓度最高可达 55%，通常是 40%，称做**甲醛水**，俗称**福尔马林**（**formalin**），是有刺激气味的无色液体。

有强还原作用，特别是在**碱性**溶液中。能燃烧，蒸气与空气形成爆炸性混合物，**爆炸极限** 7%-73%（体积）。着火温度约  $300^\circ\text{C}$ 。

甲醛可由**甲醇**在**银**、**铜**等金属催化下脱氢或氧化制得，也可由烃类氧化产物分出。用作农药和**消毒剂**，制**酚醛树脂**、**脲醛树脂**、**维纶**、**乌洛托品**、**季戊四醇**和染料等的原料。

工业品**甲醛**溶液一般含 37%甲醛和 15%甲醇，作**阻聚剂**，沸点  $101^\circ\text{C}$ 。

## 物理性质

编辑

**碳原子**以三个  $\text{sp}^2$ 杂化轨道形成三个 **$\sigma$ 键**。其中一个是和氧形成一个 **$\sigma$ 键**。这三个键在同一平面上。碳原子的一个 **p** 轨道和氧的一个 **p** 轨道彼此重叠起来形成一个 **$\pi$ 键**，与三个 **$\sigma$ 键**所成的平面垂直。键角  $\angle\text{HCH}=111.5^\circ$ ， $\angle\text{HCO}=121.8^\circ$ 。键长：碳氢键：120.3pm、碳氧双键：110pm。**偶极矩**  $7.56\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。

无色水溶液或气体，有刺激性气味。能与**水**、**乙醇**、**丙酮**等**有机溶剂**按任意比例混溶。液体在较冷时久贮易混浊，在低温时则形成**三聚甲醛**沉

淀。蒸发时有一部分甲醛逸出，但多数变成三聚甲醛。该品为强还原剂，在微量碱性时还原性更强。在空气中能缓慢氧化成甲酸。

蒸汽相对密度 1.081-1.085 g/mL（空气=1），相对密度 0.82g/mL（水=1），折射率（ $n_{D_{20}}$ ）1.3755-1.3775，闪点 56℃（气体）、83℃（37%水溶液，闭杯），沸点-19.5℃（气体）、98℃（37%水溶液），熔点-92℃，自燃温度 430℃，蒸汽压 13.33kPa（-57.3℃），爆炸极限空气中 7%-73%,V/V。<sup>[1]</sup>

辛醇-水分配系数 0.35，临界温度 137.2~141.2℃，临界压力 6.784~6.637MPa，黏度 0.242mPa·s（-20℃）。<sup>[1]</sup>

易溶于水和乙醚，水溶液浓度最高可达 55%。能与水、乙醇、丙酮任意混溶。在空气中能逐渐被氧化为甲酸，是强还原剂。其蒸气与空气形成爆炸性混合物，遇明火、高热能引起燃烧爆炸。在一般商品中，都加入 10%~12%的甲醇作为抑制剂，否则会发生聚合。<sup>[1]</sup>

pH 值：2.8~4.0，闪点：60℃

## 化学性质

编辑

纯甲醛有强还原作用，特别是在碱溶液中。甲醛自身能缓慢进行缩合反应，特别容易发生聚合反应。

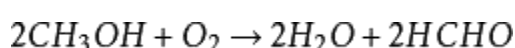
## 制备方法

编辑

甲醛属用途广泛,生产工艺简单、原料供应充足的大众化工产品。是甲醇下游产品树中的主干，世界年产量在 2500 万吨左右，30%左右的甲醇

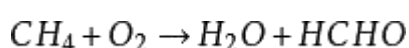
都用来生产甲醛。但甲醛是一种浓度较低的水溶液，从经济角度考虑不利于长距离运输，所以一般都在主消费市场附近设厂。进出口贸易也极少。工业上主要采用甲醇氧化法和天然气直接氧化法

1、**甲醇氧化法**：在 600~700℃下，使**甲醇**、空气和水通过银催化剂或铜、五氧化二钒等催化剂，直接氧化生成甲醛，甲醛用水吸收得**甲醛溶液**：

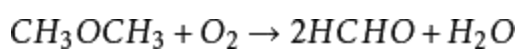


总反应是放热反应，但 50~60%的甲醛是通过氧化反应生成，而其余部分是通过氢反应生成。副产物为一氧化碳和二氧化碳、**甲酸甲酯**及甲酸。甲醇转化率 80%，收率以甲醇计为 85%~90%。该法技术成熟，收率高，国内外生产厂广为采用。<sup>[1]</sup>

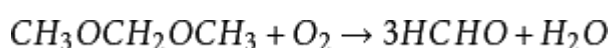
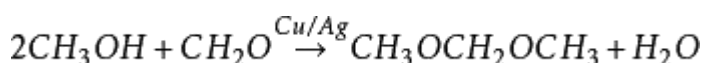
2、**天然气氧化法**：在 600-680℃下，使天然气和空气的混合物通过铁、钼等的氧化物催化剂，直接氧化生成甲醛，用水吸收得甲醛溶液：<sup>[1]</sup>



3、**二甲醚氧化法**：系采用合成气高压法合成甲醇副产的二甲醚为原料，以金属氧化物为催化剂氧化而成。



4、将甲醇蒸气在 300℃时，用铜或银的催化剂，使甲醇脱氢氧化制得。甲醛气体吸收水含量达 36%~40%，即为甲醛溶液。将市售甲醛溶液蒸馏去除杂质，并补充甲醇即为试剂甲醛溶液：<sup>[1]</sup>



5、甲醇脱氢法：甲醇直接脱氢可得到无水甲醛，同时副产氢气。该工艺是极具吸引力的甲醛制备方法。其进展关键在于过程催化剂性能的提高。

6、将气化的甲醇与经碱洗后的空气、水蒸气以 1 : 1.8~2.0 : 0.8~1.0（体积比）混合后，加热至 115~120℃进行反应，在银催化剂作用下控制反应温度为 600~650℃，压力 0.3~0.5MPa：

反应结束后，将反应物急冷至 80~85℃，用水吸收，然后蒸馏，蒸出未反应的甲醇，釜液经阴离子交换树脂处理，所得甲醛溶液加入适量阻聚剂，搅拌混合，即得成品。

## 应用领域

编辑

### 化学工业

用于生产聚甲醛（POM）<sup>[2]</sup>。一般，甲醛溶液（55%）需经浓缩至 75%以上，进行第一步聚合反应，生成三聚甲醛，然后以三聚甲醛为反应单体，加入适量二氧五环作为共聚单体，进行第二步聚合反应，得到长链聚甲醛，最终通过加入终止剂（羧酸等），通过封闭链端结束反应。经过精加工最终得到聚甲醛塑料颗粒。

聚甲醛又称“赛钢”，因其性能优良，在工业机械、汽车制造、电子电器等诸多工业领域都有着广泛应用。随着技术发展，POM 的性能仍在进一步提高，美国杜邦、日本宝理、中国蓝星集团、神华集团、云天化集团都在该领域积极投入研究，整个 POM 产业在未来会有很大发展空间。

## 木材工业

用于生产[脲醛树脂](#)及酚醛树脂.由[甲醛](#)与[尿素](#)按一定摩尔比混合进行反应生成[脲醛树脂](#)。由甲醛与[苯酚](#)按一定摩尔比混合进行反应生成酚醛[树脂](#)。甲醛在木材加工业中不可替代的位置正在被 [MDI 胶](#)取代。

## 纺织产业

服装在[树脂](#)整理的过程中都要涉及[甲醛](#)的使用。服装的面料生产，为了达到防皱、防缩、阻燃等作用，或为了保持[印花](#)、染色的耐久性，或为了改善手感，就需 在助剂中添加甲醛。用甲醛印染助剂比较多的是纯棉[纺织品](#)，因为纯棉纺织品容易起皱，使用含甲醛的助剂能提高[棉布](#)的硬挺度。含有甲醛的纺织品，在人们穿着和使用过程中，会逐渐释出游离甲醛，通过人体呼吸道及皮肤接触引发[呼吸道炎症](#)和皮肤炎症，还会对眼睛产生刺激。[甲醛](#)能引发过敏，还可诱发[癌症](#)。厂家使用含甲醛的[染色](#)助剂，特别是一些生产厂为降低成本，使用甲醛含量极高的廉价助剂，对人体十分有害。

## 防腐溶液

[甲醛](#)是由（即甲醛亚[硫酸](#)氢钠）在 60℃ 以上分解释放出的一种物质，它无色，有刺激气味，易溶于水。35%~40%的甲醛水溶液俗称[福尔马林](#)，具有防腐杀菌性能，可用来浸制生物标本，给种子[消毒](#)等但是由于使蛋白质变性的原因易使标本变脆。

甲醛具有防腐杀菌性能的原因主要是构成生物体（包括[细菌](#)）本身的蛋白质上的氨基能跟甲醛发生反应。

## 危害防控

编辑

## 毒理学资料

甲醛的主要危害表现为对[皮肤粘膜](#)的刺激作用,甲醛在室内达到一定浓度时,人就有不适感。大于  $0.08\text{m}^3$  的甲醛浓度可引起眼红、眼痒、咽喉不适或疼痛、声音嘶哑、喷嚏、胸闷、气喘、皮炎等。新装修的房间甲醛含量较高,是众多疾病的主要诱因。

### 急性毒性:

$\text{LD}_{50}$ :  $800\text{mg/kg}$  (大鼠经口),  $2700\text{mg/kg}$  (兔经皮);  $\text{LC}_{50}$ :  $590\text{mg/m}^3$  (大鼠吸入); <sup>[1]</sup>

人吸入  $60\sim 120\text{mg/m}^3$ , 发生支气管炎、肺部严重损害; <sup>[1]</sup>

人吸入  $12\sim 24\text{mg/m}^3$ , 鼻、咽黏膜严重灼伤、流泪、咳嗽; 人经口  $10\sim 20\text{mL}$ , 致死。 <sup>[1]</sup>

甲醛浓度过高会引起急性中毒, 表现为咽喉烧灼痛、呼吸困难、肺水肿、过敏性紫癜、过敏性皮炎、肝转氨酶升高、黄疸等。

### 亚急性和慢性毒性:

大鼠吸入  $50\text{-}70\text{mg/m}^3$ , 1 小时/天, 3 天/周, 35 周, 发现气管及支气管基底细胞增生及生化改变; <sup>[1]</sup>

人吸入  $20\text{-}70\text{mg/m}^3$  长时间, 食欲丧失、体重减轻、无力、头痛、失眠; <sup>[1]</sup>

人吸入  $12\text{mg/m}^3$  长期 接触, 嗜睡、无力、头痛、手指震颤、视力减退。 <sup>[1]</sup>

甲醛有刺激性气味, 低浓度即可嗅到, 人对甲醛的嗅觉阈通常是

0.06-0.07mg/m<sup>3</sup>。但有较大的个体差异性，有人可达 2.66mg/m<sup>3</sup>。长期、低浓度接触甲醛会引起头痛、头晕、乏力、感觉障碍、[免疫力](#)降低，并可出现瞌睡、记忆力减退或神经衰弱、精神抑郁；慢性中毒对呼吸系统的危害也是巨大的，长期接触甲醛可引发呼吸功能障碍和肝中毒性病变，表现为[肝细胞](#)损伤、肝辐射能异常等。

### 致癌性：

研究动物发现，大鼠暴露于每立方米 15μg 甲醛的环境中 11 个月，可致[鼻癌](#)。美国国家癌症研究所 2009 年 5 月 12 日公布的一项最新研究成果显示，频繁接触甲醛的化工厂工人死于血癌、[淋巴瘤](#)等癌症的几率比接触甲醛机会较少的工人高很多。研究人员调查了 2.5 万名生产甲醛和甲醛树脂的化工厂工人，结果发现，工人中接触甲醛机会最多者比机会最少者的死亡率高 37%。研究人员分析，长期接触甲醛增大了患上[霍奇金淋巴瘤](#)、[多发性骨髓瘤](#)、骨髓性白血病等特殊癌症的几率。

### 生殖毒性：

大鼠经口最低中毒剂量（TD<sub>L0</sub>）：200mg/kg（1 天，雄性），对精子生存有影响。大鼠吸入最低中毒浓度（TC<sub>L0</sub>）：12ug/m<sup>3</sup>，24 小时（孕 1～22 天），引起新生鼠生化和代谢改变。<sup>[1]</sup>

## 甲醛对健康危害主要有以下几个方面：

**a、刺激作用：**甲醛的主要危害表现为对[皮肤黏膜](#)的刺激作用，甲醛是原浆毒物质，能与蛋白质结合、高浓度吸入时出现呼吸道严重的刺激和[水肿](#)、眼刺激、[头痛](#)。

**b、致敏作用：**皮肤直接接触甲醛可引起过敏性皮炎、**色斑**、坏死，吸入高浓度甲醛时可诱发支气管哮喘。

**c、致突变作用：**高浓度甲醛还是一种**基因毒性**物质。实验动物在实验室高浓度吸入的情况下，可引起鼻咽肿瘤。

**d、突出表现：**头痛、头晕、乏力、恶心、呕吐、**胸闷**、眼痛、**嗓子**痛、胃纳差、心悸、失眠、体重减轻、记忆力减退以及植物神经紊乱等；孕妇长期吸入可能导致胎儿畸形，甚至死亡，男子长期吸入可导致男子精子畸形、死亡等。