



Модуль 3



Практическое применение метанола





Лекция № 6-8
«Использование метанола для
получения химических
соединений, синтетических
углеводородов и различных
материалов»

План

- **1. Современные направления использования метанола.**
- **2. Получение формальдегида из метанола.**
- **3. Получение уксусной кислоты из метанола.**
- **4. Гомологизация метанола.**
- **5. Превращение метанола в олефины и синтетические углеводороды.**
 - **5.1. Процесс превращения метанола в олефины.**
 - **5.2. Процесс получения бензина из метанола.**
- **6. Получение белков на основе метанола.
Возможности применения метанола в сельском хозяйстве.**
- **7. Перспективы использования метанола, как альтернативного источника сырья и энергии.**

1. Современные направления использования метанола

- Формальдегид
- метил-трет-бутиловый эфир
- уксусная кислота

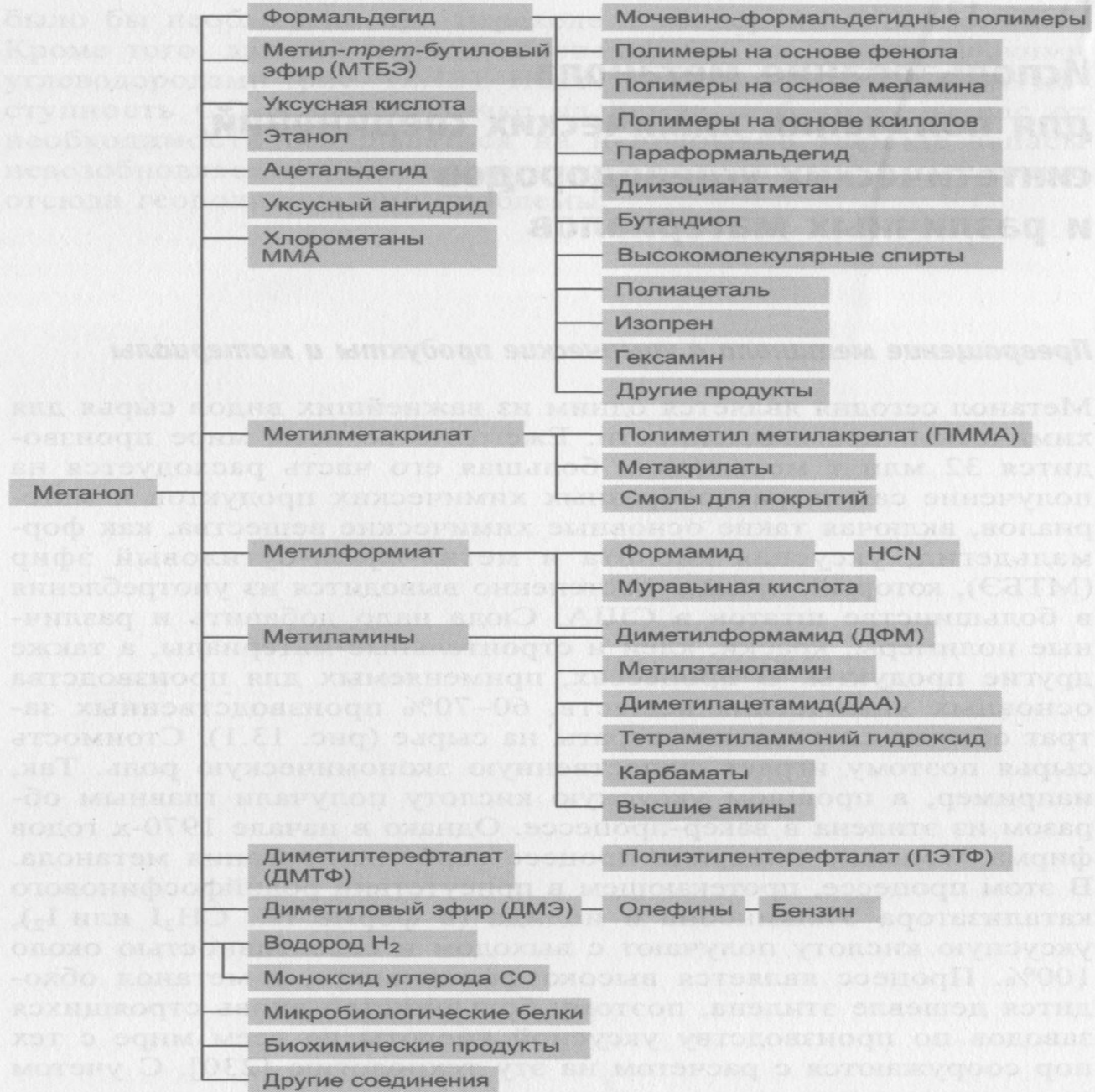


Рис. 1. Химические продукты и материалы, получаемые из метанола



- **Рис. 2. Мировая потребность в метаноле на 2005 г. [По данным Chemical Week]**

• **Таблица 1**

• **Конечные продукты на основе метанола и типичные направления их применения**

Производные метанола	Конечные продукты и направления применения производных метанола		
	Пластмассы	Текстильные изделия	Прочие
Поливинилацетат	пленка, настилы		лаки, клеи, латексные краски
Ацетилцеллюлоза	упаковка, кожухи, диализные мембраны, пластмассовые пластины	волокна, синтетический шелк, сигаретные фильтры	электроизоляция, лаки
Муравьиная кислота	Коагуляция латекса		дубление кожи, консерванты для пищевых продуктов, силосование кормов
Диметилформамид	растворитель полиакрилонитрила, получение полиуретана		
Полиацетали	кожухи, упаковки, шестерни, подшипники		краски, оболочки проволоки
Формальдегидные смолы	формовочные смеси, пенопласт для изоляции		плиты, бумага, фанера, оболочки, импрегнирующие (пропитывающие) средства
Меламиновые смолы	пластмасса для электронных изделий		лаки, клеи, специальная бумага
Полиметилметакрилат	прозрачные пластины и бутылки, плексиглас, медицинские и зуборачебные изделия		клеи, лаки, контактные линзы
Метилтретбутиловый эфир			окислители для бензина

Таблица 2

Мощности по производству метанола в мире

Страна	Компания	Мощность, тыс. т/год				
		1993 г.	1995 г.	1997 г.	2000 г.	2007 г.
1	2	3	4	5	6	7
Алжир	Almor	110	110	110	110	120
Аргентина	Atanor S.A.	15	15			
	Kasco	22	22			
	Resintor	55	55			
	Itroro	92	92	212	212	511
Австралия	BHP	—	58	60	60	—
Бахрейн	Gulf Petrochemical Industries	425	425	425	425	400
Бразилия	Alba Quimica Industria	32	32	—	—	
	Methanor	70	70	70	70	
	Prosint	118	118	120	220	
	Itroro	220	220	190	290	268
Колумбия	нет данных	—	—	—		75
Канада	Celanese Canada Ltd	750	750	750	800	—
	Methanex Corp.	518	518	520	520	—
	Novacor Ltd	390	570	570	570	—
	Itroro	1658	1838	1840	1840	—
Чили	Cape Horn Methanol Ltd (Methanex)	750	825	1800	2700	3640
КНР	Госпредприятия	700	700	1153	2354	11320
СНГ и страны Восточной Европы	нет данных					
В том числе РФ		3790	3790	3450	3225	5566
ФРГ	BASF	240	240	300	430	430
	DEA и Shell	450	450	450	450	450
	Leuna Werke, Total	650	650	660	660	600
	Veba Oil AG, Ruhr Oil	260	260	260	260	260
	Lausitzer Analytik	—	—	—	—	120
	Itroro	1600	1600	1670	1670	1860
Индия	Assam	32	32			
	Dipak Fertilizer and Chemical Fertiliser Corp. of India	100	100			
	Narmada Welley Fertilizer Co.	40	40			
	Itroro	100	100			
		272	272	390	390	412
Индонезия	Pertamina (MEDCO)	330	330	330	330	330
	Kaltim	—	—	—	660	660
	Itroro	330	330	330	990	990
Иран	Iranian Petrochemical Co	100	100	100	100	100
	Zagros Petrochemical	—	—	—	—	1650

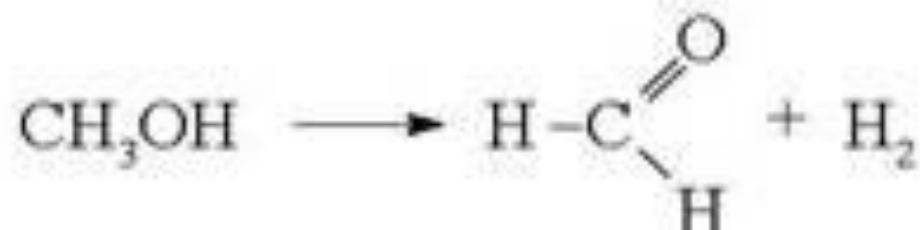
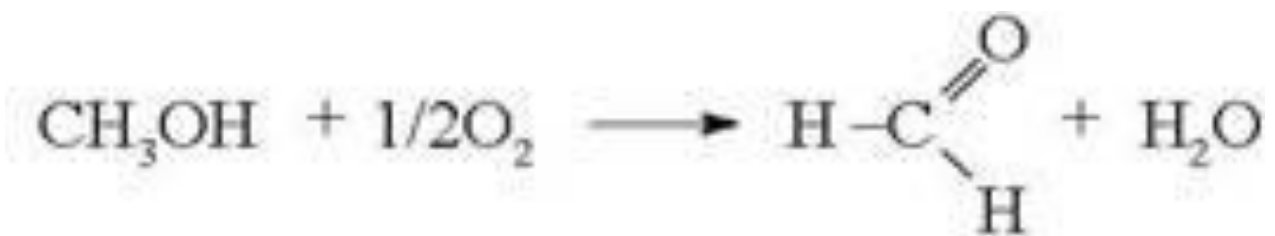
1	2	3	4	5	6	7
	Fanaravan Petrochemical	—	—	—	—	1000
	Kharg Petrochemical	100	100	100	100	660
	Иторо	100	100	100	100	3410
Израиль	Dor Chemicals	55	55	55	55	—
Италия	OMV AG	120	120	120	120	—
Катар	Qatar Petroleum	—	660	660	825	825
Япония	Mitsubishi Chemicals Co.	270	270	316	320	—
Ливия	Sirte Oil	660	660	660	660	660
Малайзия	Petronas	660	660	660	660	726
Мексика	Petroleos Mexicanos	172	172	210	210	—
Нидерланды	Methanor	740	740	760	800	—
Новая Зеландия	Methanex	450	450	1850	1850	—
	—	430	430	520	570	—
	Иторо	880	880	2370	2420	530
Норвегия	Statoll	—	—	825	933	900
Турция	—	—	—	—	—	114
Сев. Корея	—	—	—	—	—	40
Саудовская Аравия	Saudi Methanol (Ar-Razi)	1320	1320	1450	3100	3550
	National Methanol (Ibn-Sina)	—	770	800	840	1050
	International Methanol Co.	—	—	—	—	970
	Иторо	1320	2090	2250	3940	5570
Южная Африка	Sasol	26	26	26	26	140
Тринидад и Тобаго	Trinidad Tobago Methanol Co.	450	450	1000	2100	4000
	Caribbean Methanol, Atlas	—	550	550	850	1700
	Titan Methanol	—	—	—	—	850
	Иторо	450	1000	1550	2950	6550
Великобритания	ICI	500	500	525	525	—
США	Air Product and Chemicals	180	180	180	180	—
	Ashland Chemical Inc.	390	390	460	460	—
	Terra Industries	850	850	970	970	—
	Borden Chemicals and Plastics	600	600	900	990	—
	Coastal Corp.	80	80	—	—	—
	Eastman Chemical	195	195	195	195	—
	Enron Methanol	375	375	375	375	—
	Georgia Gulf	420	420	480	480	—
	Celanese Corp	550	1210	1300	1100	—
	Lyondell Petrochemical	680	680	732	732	—
	Millenium Chemical	600	600	600	620	600
	Sand Krik	80	80	—	—	—
	Sterling BP Chemical	300	300	450	450	—

1	2	3	4	5	6	7
	Methanex	660	660	1770	1770	—
	Tosco Refining	100	100	—	—	—
	Итого	6060	6720	8412	8322	600
Экваториальная Гвинея		—	—	—	—	935
Венесуэла	Requiven Ecofuel	—	—	690	790	790
	Methanol Oriente	—	—	730	730	730
	Итого	—	—	1420	1520	1520
	Всего	22900	25853	33309	39412	47682

2. Получение формальдегида из метанола

- **полиформальдегид** (полиметиленоксид, полиоксиметилен)
 $[\text{—CH}_2\text{—O—}]_n$ – применяют как литьевой конструкционный материал в машино-, автомобиле- и приборостроении, для выработки полиформальдегидных волокон, которые используются для производства фильтровальных тканей, рыболовных изделий, канатов и швейных ниток
- **фенолформальдегидные, мочевиноформальдегидные** и др. полимеры
- **изопрен**
- **гексаметилентетрамин (уротропин)**
- **пентаэритрит**

Окисление воздухом и дегидрирование



Окисление метанола в формальдегид (BASF - 80% формальдегида получается по этому методу):

- серебряный катализатор
- 650°C
- P атм.

Разработан более перспективный способ:
железо-молибденовый катализатор
300°C.

В обоих процессах степень превращения составляет 99%.

Дегидрирование метанола (пока не получил широкого развития):

цинк-медные катализаторы
600°C

Очень перспективен, т.к. позволяет получать формальдегид, не содержащий воды.

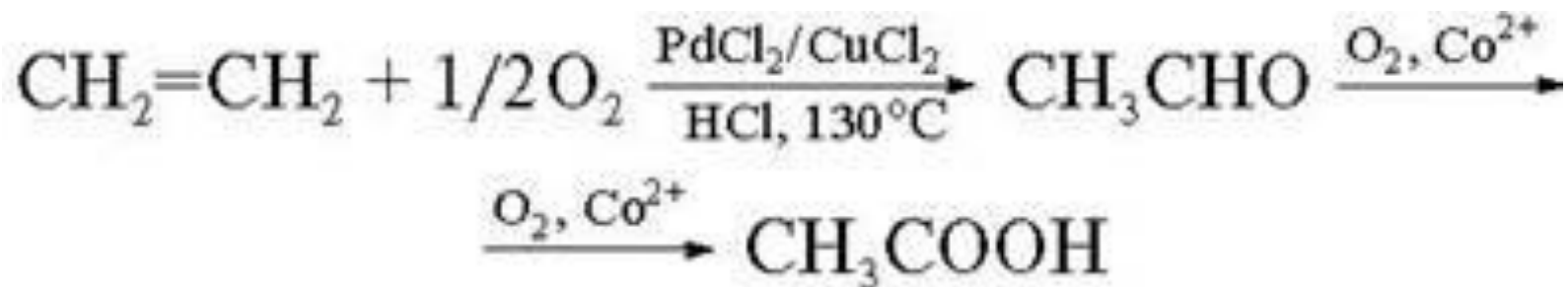
Получение уксусной кислоты из метанола

Мировое производство - 5 млн. т/год.

- для получения сложных эфиров**
- мономеров (винилацетат)**
- в пищевой промышленности и т.д.**

Способы получения:

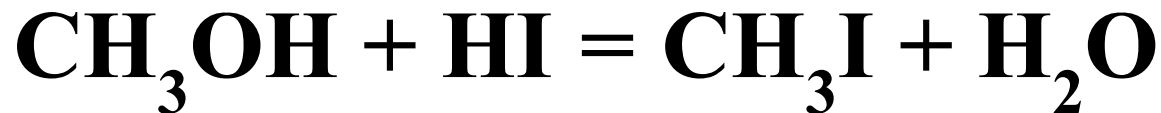
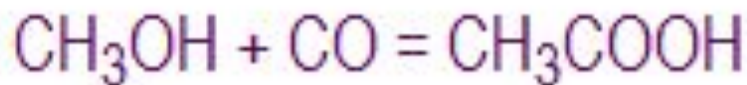
- в Уокер-процессе этилен в мягких условиях окисляют кислородом воздуха до ацетальдегида в присутствии каталитической системы PdCl_2 и CuCl_2 . Далее ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты:



- окислением н-бутана при 200°C и $P=50$ атм в присутствии кобальтового катализатора.

Промышленные процессы карбонилирования метанола:

- фирма **BASF** - кобальтовый катализатор, 250°C и P=500-700 атм.
- фирмой **“Monsanto”** - родиевый катализатор, 150-200°C, P=1-40 атм.



В 1970 году было получено 150 тыс. т уксусной кислоты.

