

<u>Модуль 3</u>



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

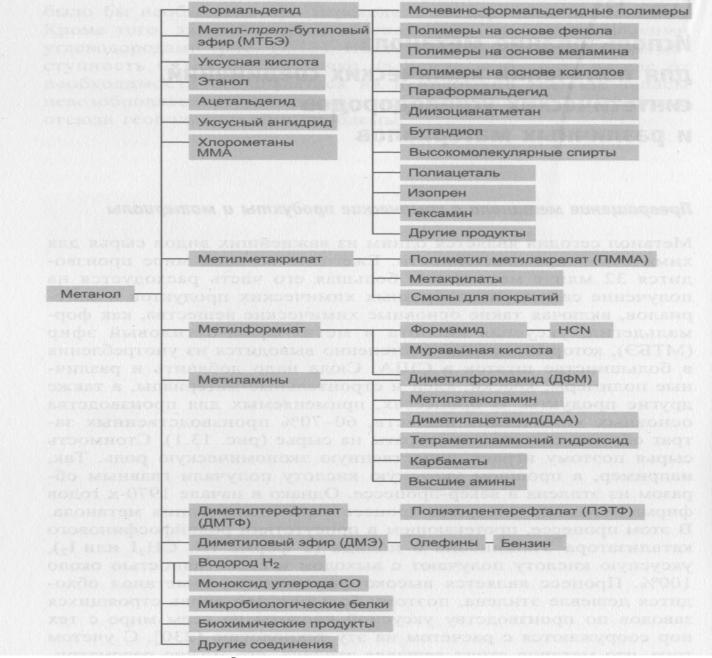


Рис. 1. Химические продукты и материалы, получаемые из метанола

Всего 32,1 млн т



• 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		
Поливинил- ацетат	пленка, настилы		лаки, клеи, латексные краски		
Ацетилцеллю- лоза	упаковка, кожухи, диа- лизные мембраны, пластмассовые пласти- ны	волокна, синтетичский шелк, сигарет- ные фильтры	электроизоляция, лаки		
Муравьиная кислота	Ковгуляция латекса	to his	дубление кожи, кон- серванты для пищевых продуктов, силосование кормов		
Диметилфор- мамид	растворитель полиакри- лонитрила, получение полиуретана				
Полиацетали	кожухи, упаковки, ше- стерни, подшипники	24	краски, оболочки прово- локи		
Формальдегид- ные смолы	формовочные смеси, пенопласт для изоля- ции		плиты, бумага, фанера, оболочки, импрегниру- ющие (пропитывающие) средства		
Меламиновые смолы	пластмасса для элек- тронных изделий	N HE	лаки, клеи, специальная бумага		
Полиметил- метакрилат	прозрачные пластины и бутылки, плексиглас, медицинские и зубов- рачебные изделия	W	клеи, лаки, контактные линзы		
Метилтретбу- тиловый эфир	Harry Flag Fa	modal ma	окислители для бензина		

Таблица 2 Мощности по производству метанола в мире

Компания	Мощность, тыс. т /год					
	1993 г.	1995 г.	1997 г.	2000 г.	2007	
2	3	4	5	6	7	
Almor	110	110	110	110	120	
Atanor S.A.	15	15	E DE	10100	115	
Kasco	22	22	Chico	rigation	1100	
Resintor	55	55	SCHOOL SE	1 200	100	
Итого	92	92	212	212	511	
ВНР	1-1	58	60	-	10-2	
Galf Petrochemical Industries	425	425	425	425	400	
Alba Quimica Industria	32	32		_		
Methanor	70	70	70	70		
Prosint	118					
Итого	220			100000	268	
нет данных		-	-	400	75	
Celanese Canada Ltd	750		750	800		
Methanex Corp.	5.55	2.1975.053	0110000	00000000		
	100000	10.000	1000000	10000000	1100	
Итого	100000		10000	0.700.7558		
Cape Horn Methanol Ltd	1000	1000	1010	1010		
(Methanex)	750	825	1800	2700	3640	
Госпредприятия	700	700	1153	2354	11320	
нет дановах	Munae	0.00	lor)	1.20		
DUD TOWNS THOSE STATES	3790	3790	3450	3225	5566	
St. Hall. Louiston units St.	2800	2800	2500	2500	4200	
BASF	240	240	300	430	430	
DEA u Shell	450	450	450	450	450	
Leuna Werke, Total	650	650	660	660	600	
Veba Oil AG, Ruhr Oil	260	260	260	260	260	
Lauzitzer Analitik	40	-	-	-	120	
Итого	1600	1600	1670	1670	1860	
Assam	32	32	(equipm	100	1011	
Dipak Fertilizer and Chemical	100	100	-	A	.1100	
Fertiliser Corp. of India	40	40	-100	1		
Narmada Welley Fertilizer Co.	100	100	No.			
Итого	272	272	390	390	412	
Pertamina (MEDCO)	330	330	330	330	330	
Kaltim	1	-	1 -	660	660	
Итого	330	330	330	7389	990	
The state of the s	-			100000000000000000000000000000000000000	100	
Zagros Petrochemical	10000	.00	100	100	1650	
	Almor Atanor S.A. Kasco Resintor Итого ВНР Galf Petrochemical Industries Alba Quimica Industries Alba Quimica Industries Methanor Prosint Итого Нет данных Сеlanese Canada Ltd Methanex Corp. Hovacor Ltd Итого Саре Horn Methanol Ltd (Methanex) Госпредприятия нет даневых ВАSF DEA и Shell Leuna Werke, Total Veba Oil AG, Ruhr Oil Lauzitzer Analitik Итого Assam Dipak Fertilizer and Chemical Fertiliser Corp. of India Narmada Welley Fertilizer Co. Итого Pertamina (MEDCO) Kaltim Итого Iranian Petrochemical Co	2 3 Almor 110 Atanor S.A. 15 Kasco 22 Resintor 55 Итого 92 BHP — Galf Petrochemical Industries 425 Alba Quimica Industrie 32 Methanor 70 Prosint 118 Итого 220 Нет данных — Сејапеве Сапада Ltd 750 Methanex Corp. 518 Hovacor Ltd 390 Итого 1658 Саре Horn Methanol Ltd (Меthаnex) 750 Госпредприятия 700 Нет данных — ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ ОВАЯ	2 3 4 Almor 110 110 Atanor S.A. 15 15 Kasco 22 22 Resintor 55 55 Итого 92 92 BHP — 58 Galf Petrochemical Industries 425 425 Alba Quimica Industria 32 32 Methanor 70 70 Prosint 118 118 Итого 220 220 Нет данных — Сеlanese Canada Ltd 750 750 Methanex Corp. 518 518 Hovacor Ltd 390 570 Итого 1658 1838 Саре Horn Methanol Ltd (Меthanex) 750 825 Госпредприятия 700 700 нет даневых 3790 3790 2800 2800 BASF 240 240 DEA и Shell 450 450 Leuna Werke, Total 650 650 Veba Oil AG, Ruhr Oil 260 260 Lauzitzer Analitik — — 1600 1600 Assam 32 32 Dipak Fertilizer and Chemical Fertilizer Co. 100 100 Fertiliser Corp. of India 40 40 Narmada Welley Fertilizer Co. 100 100 Fertiliser Corp. 330 330 Kaltim — — 170 100 Iranian Petrochemical Co 100 100	1993 г. 1995 г. 1997 г.	1993 r. 1995 r. 1997 r. 2000 r.	

1	2	3	4	5	6	7
270 0	Fanaravan Petrochemical	-	-	-	-	1000
	Kharg Petrochemical	100	100	100	100	660
19968 3	Итого	100	100	100	100	3410
Израиль	Dor Chemicals	55	55	55	55	1144
Италия	OMV AG	120	120	120	120	THE.
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	1000
Control of the Contro		430	430	520	570	Con
	Итого	880	880	2370	2420	530
Норвегия	Statoil	-		825	933	900
Турция	-	-	-	-	ilite S	114
Сев. Корея	- 3 the relation in the colored to the	-	-		1,000	40
Саудовская Аравия	Saudi Methanol (Ar-Razi)	1320	1320	1450	3100	3550
	National Methanol (Ibn-Sina) International Methanol Co.	PANIE	770	800	840	1050
	Итого	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
-1 1 10009 11-	Carribian Methanol, Atlas	-	550	550	850	1700
	Titan Methanol	-	-		_	850
	Итого	450	1000	1550	2950	6550
Великобритания	ICI	500	500	525	525	_
США	Air Product and Chemicals	180	180	180	180	-
Illinorus I	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			1
	Eastman Chemical	195	195	195	195	
	Enron Methanol	375	375	375	375	
	Georgia Gulf	420	420	480	480	
	Celanese Corp	550	1210	1300	1100	1
	Lyondell Petrochemical	680	680	732	732	14.7
	Millenium Chemical	600	600	600	620	600
	Sand Krik	80	80	000	UEU	000
		300	300	450	450	
	Sterling BP Chemical	300	300	400	400	0.17

1	2	3	4	5	6	7
	Methanex	660	660	1770	1770	-
	Tosco Refining	100	100	OLL	_	_
bree por re	Итого	6060	6720	8412	8322	600
Экваториальная Гвинея	0. 1.007 (bss				_	935
Венесуэла	Pequiven Ecofuel	100	-	690	790	790
	Methanol Oriente	AUD -	-	730	730	730
	Итого	-	70	1420	1520	1520
	Boero	22900	25853	33309	39412	47682

2. Получение формальдегида из метанола

- полиформальдегид (полиметиленоксид, полиоксиметилен) [—СН₂—О—]п 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
- Р 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 PdCl₂ и CuCl₂. Далее ацетальдегид окисляется до уксусной кислоты:

$$CH_2 = CH_2 + 1/2O_2 \xrightarrow{\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2} CH_3 CHO \xrightarrow{O_2, Co^{2+}} CH_3 COOH$$

$$\xrightarrow{O_2, Co^{2+}} CH_3 COOH$$

- 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.

$$CH_3OH + CO = CH_3COOH$$

$$CH_3OH + HI = CH_3I + H_2O$$

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

