

**SYNTHESIS GAS
AS THE ALTERNATIVE
TO PETROLEUM**

Part II. Syntheses
based on methanol

E. A. KARAKHANOV

The article reviews the new routes to organic chemicals and liquid fuels based on raw materials other than petroleum fractions. Much of this approach has been centered around methanol which can be produced from coal. A number of new industrial processes is described.

Рассмотрены пути синтеза органических соединений и жидкого топлива, основанные на использовании альтернативного нефти сырья. Показана ключевая роль метанола в решении данной проблемы. Описаны новые промышленные процессы.

**СИНТЕЗ-ГАЗ
КАК АЛЬТЕРНАТИВА НЕФТИ**

Часть II. Метанол

и синтеза на его основе

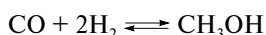
Э. А. КАРАХАНОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

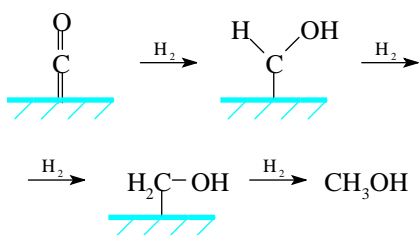
Метанол, один из основных продуктов много-тоннажной химии, широко используется для получения множества ценных химических веществ: формальдегида, сложных эфиров, аминов, растворителей, уксусной кислоты. Мировое производство метанола превышает 20 млн т в год, и спрос на него постоянно растет, что связано с наметившейся тенденцией использовать метанол в новых областях, например для получения высокооктановых бензинов, топлива для электростанций, как сырья для синтеза белка и т.д.

С этапами изучения химии метанола связаны имена величайших химиков. Впервые метанол был обнаружен еще в середине XVII века Робертом Бойлем при изучении продуктов перегонки дерева, однако в чистом виде метиловый спирт, или древесный, получаемый этим способом, был выделен только через 200 лет: тогда впервые удалось очистить его от примесей сопутствующих веществ, прежде всего уксусной кислоты и ацетона. В 1857 году Марселен Бертло получил метанол омылением хлористого метила. Процесс сухой перегонки древесины долгое время оставался, пожалуй, единственным способом производства метанола. Сейчас он полностью вытеснен каталитическим синтезом из оксида углерода и водорода. Получение метанола из синтез-газа впервые было осуществлено в Германии в 1923 году фирмой BASF. Процесс проводился под давлением 100–300 атм на оксидных цинк-хромовых катализаторах ($ZnO-Cr_2O_3$) в интервале температур 320–400°C, производительность первой промышленной установки доходила до 20 т/сут. Интересно, что в 1927 году в США был реализован промышленный синтез метанола, основанный не только на монооксиде, но и на диоксиде углерода. В настоящее время в результате развития и совершенствования процесса получения метанола из синтез-газа используются реакторы большой мощности с производительностью до 2000 т метанола в сутки. Разработаны более активные катализаторы на основе оксидов цинка и меди, которые позволили смягчить условия синтеза — снизить давление до 50–100 атм, а температуру — до 250°C.

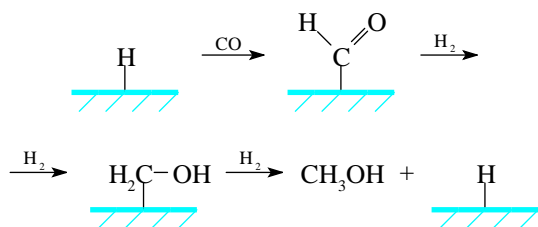
Суммарная реакция образования метанола:



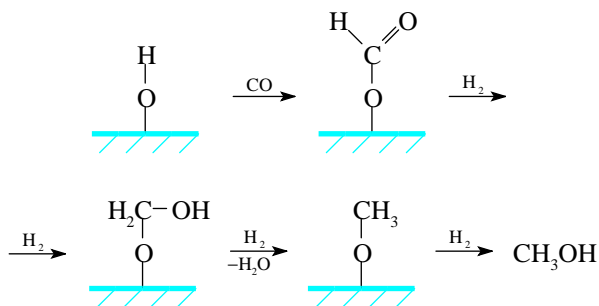
является сильно экзотермичной. Поскольку реакция протекает с уменьшением объема, повышение давления способствует увеличению конверсии синтез-газа. Было предложено несколько механизмов образования метанола. Один из них предполагает ряд последовательных стадий гидрирования хемосорбированного на катализаторе монооксида углерода, при этом образуются промежуточные поверхностные соединения:



Второй механизм предполагает образование поверхностного гидроксида, внедрение монооксида углерода в связь металл–водород с образованием поверхностного формильного производного, дальнейшее гидрирование которого приводит к образованию гидроксиметиленового производного, аналогично-го приведенному в предыдущей схеме:

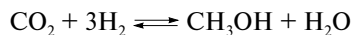
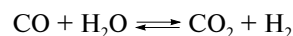


Согласно третьему механизму, CO внедряется в поверхностный гидроксил, при этом образуются промежуточные соединения, связанные с поверхностью катализатора через кислородный мостик. Последующее гидрирование образующегося формата и дегидратация приводят к метанолу:



Следует отметить еще один экспериментально обоснованный механизм синтеза (А.Я. Розовский), согласно которому метанол образуется при восста-

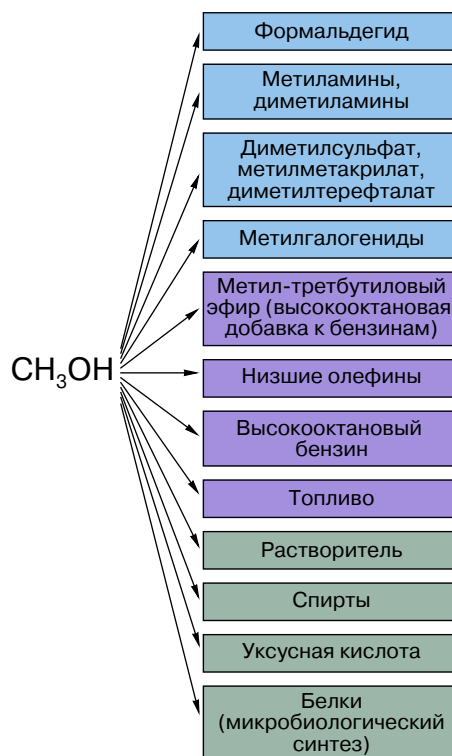
новлении диоксида углерода. Монооксид углерода является лишь источником CO_2 :



Как и во многих других случаях, однозначное установление истинных механизмов химических реакций представляет значительную трудность, и до сих пор в синтезе метанола имеются неразгаданные моменты.

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНОЛА

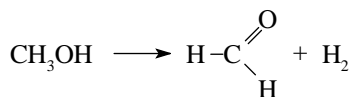
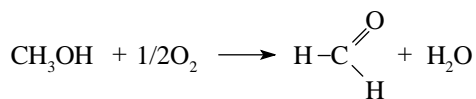
Значительный рост темпов производства метанола связан, с одной стороны, со все расширяющимися сферами его применения и, с другой – с возрастающим дефицитом природного сырья (нефть, газ). Ниже показаны некоторые направления использования метанола:



Рассмотрим наиболее важные из них.

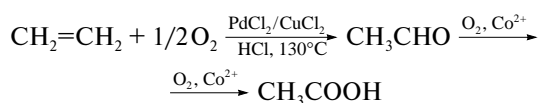
Получение формальдегида. Более 40% производимого метанола идет на получение формальдегида. Производство формальдегида в крупных масштабах обусловлено использованием его для получения ценных веществ, прежде всего формальдегидных смол, находящихся широкое применение в промышленности полимеров: фенолформальдегидных, мочевиноформальдегидных и др. На это расходуется более 60% производимого формальдегида. Следует упомянуть использование формальдегида в качестве промежуточного вещества для получения изопрена,

гексаметиленetetрамина (уротропина), пентаэритрита и других ценных продуктов. Переработка метанола в формальдегид осуществляется двумя основными каталитическими способами: окислением его воздухом и дегидрированием:



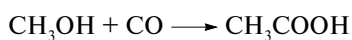
Окисление метанола в формальдегид проводится с использованием серебряного катализатора при температуре 650°C и атмосферном давлении. Это хорошо освоенный технологический процесс (BASF), и 80% формальдегида получается именно по этому методу. Недавно разработан более перспективный способ, основанный на использовании железо-молибденовых катализаторов. При этом реакция проводится при 300°C. В обоих процессах степень превращения составляет 99%. Процесс дегидрирования метанола, осуществленный на цинк-медных катализаторах при 600°C, пока не получил широкого развития, однако он является очень перспективным, поскольку позволяет получать формальдегид, не содержащий воды.

Уксусная кислота. Уксусная кислота – важнейший химический продукт, который широко используется в промышленности для получения сложных эфиров, мономеров (винилацетат), в пищевой промышленности и т.д. Мировое производство ее достигает 5 млн т в год. Получение уксусной кислоты до недавнего времени базировалось на нефтехимическом сырье. 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:



По другому методу уксусную кислоту получают при окислении n-бутана при температуре 200°C и давлении 50 атм в присутствии кобальтового катализатора.

Изящный Уокер-процесс – один из символов развития нефтехимии – постепенно замещается новыми методами, основанными на использовании угольного сырья. Разработаны способы получения уксусной кислоты из метанола:



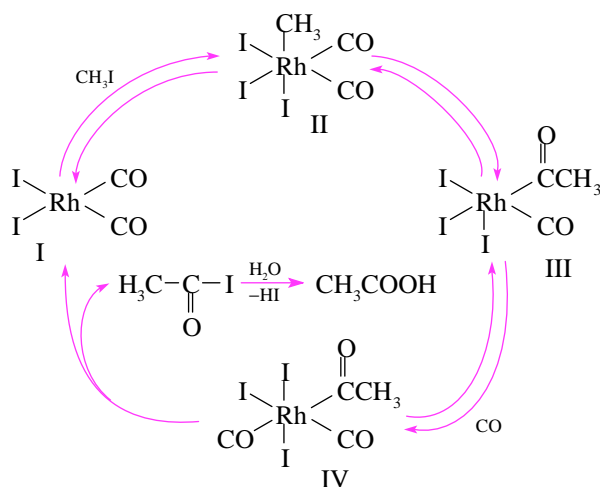
Эта реакция, имеющая большое промышленное значение, является прекрасным примером, иллюстрирующим успехи гомогенного катализа.

Поскольку оба компонента реакции – CH₃OH и CO – могут быть получены из угля, процесс карбонилирования должен стать более экономичным по мере роста цен на нефть. Существуют два промышленных процесса карбонилирования метанола. В более старом методе, разработанном на фирме BASF, использовали кобальтовый катализатор, условия реакции были жесткими: температура 250°C и давление 500–700 атм. В другом процессе, освоенном фирмой “Monsanto”, применяли родиевый катализатор, реакцию проводили при более низких температурах (150–200°C) и давлении (1–40 атм). Интересна история открытия этого процесса. Ученые компании исследовали гидроформилирование с использованием родийфосфиновых катализаторов. Технический директор нефтехимического отдела предложил использовать этот же катализатор для карбонилирования метанола. Результаты опытов оказались отрицательными, и это связали с трудностью образования связи металл–углерод. Однако, вспомнив лекцию консультанта компании о легком окислительном присоединении иодистого метила к металлокомплексам, исследователи решили добавить в реакционную смесь иодный промотор и получили блестящий результат, которому сперва не поверили. Подобное открытие было сделано также учеными конкурирующей компании “Union Carbide”, те отстали всего на несколько месяцев. Команда по разработке технологии карбонилирования метанола всего через 5 месяцев интенсивной работы создала промышленный процесс Монсанто, с помощью которого в 1970 году было получено 150 тыс. т уксусной кислоты. Этот процесс стал предвестником той области науки, которая получила название C₁-химии.

Механизм карбонилирования был тщательно исследован. Иодистый метил, необходимый для осуществления реакции, получается по уравнению

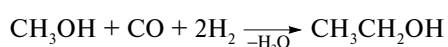


Каталитический цикл может быть представлен так:

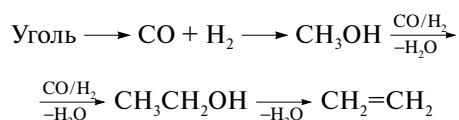


К плоскоквдратному комплексу $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ (I) окислительно присоединяется иодистый метил с образованием шестикоординационного комплекса II, затем в результате внедрения CO по связи метил–родий образуется ацетилродиевый комплекс (III). Восстановительное элиминирование иодангидрида уксусной кислоты регенерирует катализатор, а гидролиз иодангидрида дает уксусную кислоту.

Гомологизация метанола. Гомологизацией называется реакция, в результате которой органическое соединение превращается в свой гомолог путем внедрения метиленовой группы. В 1940 году впервые была осуществлена катализируемая оксидом кобальта при давлении 600 атм реакция метанола с синтез-газом с образованием в качестве основного продукта этанола:



Впоследствии эта реакция, названная гомологизацией, вызвала огромный интерес у химиков. Ее привлекательность связана с возможностью получения этилена из угольного сырья по схеме



Применение в качестве катализаторов карбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ позволило понизить давление до 250 атм, при этом степень превращения метанола составила 70%, а основной продукт – этанол образовывался с селективностью 40%. Побочными продуктами реакции являются ацетальдегид и эфиры уксусной кислоты. В дальнейшем были предложены более селективные катализаторы на основе соединений кобальта и рутения с добавками фосфиновых лигандов и было установлено, что реакцию можно ускорить с помощью введения промоторов – иодид-ионов. В настоящее время удалось достичь селективности по этанолу 90%. Хотя механизм гомологизации до конца не установлен, можно считать, что он близок к механизму карбонилирования метанола.

МЕТАНОЛ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЬ

Важнейшей проблемой в настоящее время является поиск альтернативных энергоносителей. Это связано не только с наступающим дефицитом нефтяного сырья, но и с проблемами экологии. Транспорт потребляет около 40% нефти, добываемой в мире. Использование углеводородного топлива в двигателях внутреннего сгорания сопровождается выбросами в атмосферу огромного количества вредных веществ: оксидов азота, монооксида углерода и др. Весьма привлекательным представляется возможность использования в качестве моторного топлива спиртов. При этом значительно уменьша-

ются вредные выбросы. Сама проблема использования спиртов в качестве топлива не нова, и в некоторых европейских странах в 20–30-е годы были изданы законы, предписывающие добавление спирта к бензинам.

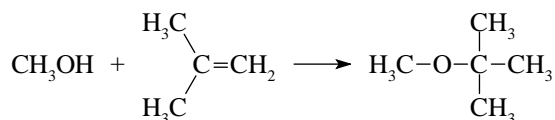
По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается, а по такой важнейшей характеристике, как теплота испарения, даже превосходит лучшие углеводородные топлива. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания. К тому же использование метанола в качестве чистого топлива требует значительного переоборудования двигателей. Более экономичным путем представляется поэтому переработка метанола в бензин. В 70-е годы сотрудники фирмы “Mobil” создали новый класс синтетических высококремнеземных цеолитов, названных ZSM-5. Использование этих цеолитов в качестве катализаторов открыло возможность превращения метанола в смесь алифатических и ароматических углеводородов при температуре 350–400°C и давлении 15 атм. Уникальная структура синтетических цеолитов (определенный размер пор и каналов) ограничивает число атомов углерода в полученной смеси углеводородов до 11 (фракция $\text{C}_5\text{--C}_{11}$), и эта смесь выкипает в пределах температур, характерных для бензиновой фракции.

Такой “метанольный” бензин, получаемый в процессе “Mobil”, имеет октановое число 92–95 и обладает более высоким качеством по сравнению с бензином, получаемым по методу Фишера–Тропша. Процесс образования бензина из метанола на катализаторе ZSM-5 протекает через стадию дегидратации метанола в диметиловый эфир, который далее превращается в смесь углеводородов (бензин), состоящую более чем на 50% из ценных высокоразветвленных парафинов:



В настоящее время серьезно рассматривается проблема использования метанола в качестве добавок к топливу для энергетических установок. Помимо использования метанола как горючего отметим его применение в качестве сырья для получения высокооктановых добавок к бензину, прежде всего метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ). Добавление небольших количеств этого антидетонатора позволяет использовать бензины без подмешивания к ним такого токсичного вещества, как тетраэтилсвинец. МТБЭ, промышленное производство которого в мире быстро растет, получают взаимодействием

метанола с изобутиленом в присутствии кислых катализаторов:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал позволяет заключить, что в будущем синтез-газ станет основным сырьевым ресурсом химической промышленности. Если цены на ископаемое сырье меняются в ряду нефть > природный газ > уголь, то их запасы располагаются в обратной последовательности. За последние годы в исследованиях в области синтезов на основе СО и Н₂ достигнуты впечатляющие успехи, тем не менее в некоторых случаях разработанные процессы требуют жестких условий — высоких температур и давлений, что ограничивает их широкое промышленное использование. Поэтому крайне актуальной становится задача создания новых активных и селективных катализаторов, позволяющих осуществлять реакции синтез-газа в мягких условиях. Химикам предстоит выполнить огромную работу не только по созданию новых катализаторов, но и по разработке новых процессов, повышающих

ресурсо- и энергоотдачу. Нет сомнений, что фундаментальные исследования в этом направлении послужат основой для будущих открытий.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Караханов Э.А.* Синтез-газ как альтернатива нефти. I. Процесс Фишера–Тропша и оксо-синтез // Сороковский Образовательный Журнал. 1997. № 3. С. 69–74.
2. Катализ в С1-химии / Под ред. В. Кайма. М., 1983. 296 с.
3. *Караваев М.М., Леонов Е.В., Попов И.Г., Шенелев Е.Т.* Технология синтетического метанола. М., 1984. 239 с.

* * *

Эдуард Аветисович Караханов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, член Международного научного комитета по проведению симпозиумов ИЮПАК по макромолекулярным металлокомплексам. Автор около 300 научных публикаций в области нефтехимии, гомогенного и гетерогенного катализа.