На правах рукописи

АНТОНЮК СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА  
С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛФОРМИАТА,  
ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА, МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

И ВОДОРОДА  
02.00.13 “Нефтехимия”  
диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН Лапидус Альберт Львович

Москва - 2005

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**Введение 6**

\*

1. [**Литературный обзор 13**](#bookmark0)
   1. [Основные направления использования метанола 16](#bookmark1)
   2. [Методы получения синтез-газа 16](#bookmark2)

[1.2.1 Промышленные методы получения синтез-газа. 17](#bookmark3)

* + 1. [Направления переработки синтез-газа 17](#bookmark5)
    2. Каталитическое разложение метанола до синтез-

газа. 19

* + 1. Получение водорода паровой конверсией метанола . 21
  1. Методы получения и пути использования водорода . 23

1. Методы извлечения водорода из водородсодержа­щих смесей 24
2. Получение водорода электролизом воды 24
3. Получение водорода в процессе парциального

E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image1.pngокислении и паровой конверсии углеводородов и оксида углерода 25

[1.3 Л .3. Получение водорода для топливных элементов 27](#bookmark8)

1. [Основные направления применения водорода 30](#bookmark9)
   1. Получение монооксида углерода 31
2. Окисление углерода 31
3. Получение монооксида углерода из органических

соединений 32

1. [Выделение монооксида углерода из синтез-газа. ... 33](#bookmark10)
2. [Пути использования монооксида углерода 34](#bookmark11)



* 1. [Методы получения метил формиата 35](#bookmark13)

1. [Получение метилформиата карбонилированием ме­танола 36](#bookmark14)
2. [Димеризация формальдегида 38](#bookmark17)
3. Синтез метилформиата из монооксида углерода и

водорода '. 39

1. Окисление метанола в метил формиат 40
2. Дегидрирование метанола в метилформиат 40

1.5.6 Применение метилформиата 44

t

1. Получение муравьиной кислоты 44
2. Синтез формамидов 45
3. Получение уксусной кислоты 46
4. Получение монооксида углерода декарбонилирова-

нием метилформиата 47

* 1. Каталитические системы для разложения метанола

и паровой конверсии 47

* 1. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image2.pngПолучение диметилового эфира дегидратацией ме­танола 52

1. [**Экспериментальная часть 62**](#bookmark26)
   1. [Методика подготовки образцов промышленных ка­тализаторов 62](#bookmark27)
   2. [Методика приготовления промотированных катали­заторов 64](#bookmark28)
   3. [Приготовление оксидов металлов 64](#bookmark29)
   4. Методика приготовления катализаторов дегидрата­ции метанола на основе алюмофосфатов 65



* 1. [Методика проведения экспериментов 66](#bookmark30)

2.6 Анализ жидких и газообразных продуктов реакции. 68

1. Методика анализа жидких продуктов 68
2. Анализ газообразных продуктов 69
   1. Методика синтеза метил формиата 72
   2. Рентгенофазовый анализ 73
   3. Методика определения удельной поверхности 73

2.10 Методика ИК - спектроскопического исследования. 73

1. Обсуяедение результатов 76
   1. Получение синтез-газа разложением метанола 76
2. Разложение метанола до синтез-газа на промыш­ленных катализаторах 76

3.1.2 Разложение метанола до синтез-газа под давлением 84

* 1. Каталитическое дегидрирование метанола с полу­чением метилформиата 88

1. Синтез метилформиата на оксидах меди, цинка и

церия 88

1. ИК- спектроскопическое исследование каталитиче­ской системы CuO - ZnO 93
2. Каталитическое дегидрирование метанола с полу­

чением метилформиата на промышленных катали­заторах 94

* 1. Получение монооксида углерода каталитическим

декарбонилированием метилформиата 97

* + 1. Декарбонилирование метилформиата на образцах

углей, промотированных оксидами щелочно­земельных металлов 97

3-3.2. Декарбонилирование метилформиата на образцах

углей, промотированных гидроксидами щелочных металлов 99

* 1. Получение водородсодержащего газа каталитиче- 102

ской конверсией воднометанольных смесей

1. **Исследование процессов получения диметилово- 105**

**го эфира и газообразных топливных смесей**

[4.1 Изучение процесса дегидратации метанола 106](#bookmark35)

1. Изучение процесса превращения метанола с полу­чением газообразных топлив 112

4.3 Рекомендации по технологическому оформлению

процесса получения газообразных топлив 126

1. **Рекомендации по технологическому оформле­**

**нию процесса переработки метанола для получе­ния метилформиата, синтез-газа и его компонен­**

**тов— водорода и монооксида углерода 132**

* 1. Описание технологической схемы установки ком­плексной переработки метанола 132
  2. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image3.pngРеконструкция реактора для процессов превраще­ния метанола 136

1. [Описание конструкции реактора разложения мета­нола 136](#bookmark40)
2. [Описание вариантов реконструкции реактора раз­ложения метанола 137](#bookmark39)
3. [**Выводы 144**](#bookmark46)
4. [**Список литературы., 146**](#bookmark47)
5. **Приложения 156**

Введение

Использование метанола приобретает все более широкие масштабы в промышленности. С дальнейшим расширением производства метанола те­перь связывают не только обеспечение сырьем традиционных химических производств (формальдегида, диметилтерефталата, метиламинов, метилме­такрилата) [1], но и решение актуальных проблем энергетики, транспорта и экологии [2]. К их числу, прежде всего, следует отнести использование мета­нола и газообразных продуктов его каталитического разложения в качестве высокоэффективного альтернативного топлива для двигателей внутреннего сгорания [3]. Это позволяет не только экономить нефтяные ресурсы, но и существенно улучшить экологические характеристики сгорания топливной смеси, благодаря отсутствию выброса в атмосферу соединений тяжелых ме­таллов, снижению содержания оксидов углерода и азота в выхлопных газах.

Удовлетворение растущей потребности в водороде, оксиде углерода и их смесях различного состава для обеспечения малотоннажных производств, а также лабораторных и опытно-промышленных исследований сопряжено со значительными трудностями при хранении и транспортировке таких газов, что приводит к увеличению стоимости соответствующих производств. Од­ним из возможных направлений решения такого рода проблем является ком­плексная каталитическая переработка метанола с получением синтез-газа, отдельно его компонентов, а также метилформиата, необходимого для полу­чения формамидов и муравьиной кислоты [4]. ,

Несмотря на то, что исследования в указанных направлениях проводят­ся весьма интенсивно, до настоящего времени остаются нерешенными такие важные вопросы, как создание высокоэффективных катализаторов, опреде­ление оптимальных условий их работы и на их основе разработка технологии комплексной переработки метанола в метил формиат, диметил овый эфир, синтез-газ и другие продукты.

Комбинаторный катализ, базирующийся на обоснованном научном подходе и разработке надежных систем для приготовления и испытания ка­тализаторов, в том числе существующих промышленных, в настоящее время становится одним из ведущих направлений гетерогенного катализа и опреде­ляет практическое использование комбинаторной химии в будущем [5].

Развитие комбинаторных методик явилось предпосылкой создания но­вых каталитических систем на основе существующих промышленных ката­лизаторов, которые ранее для указанных выше процессов не использовались. Поэтому скрининг свойств промышленных катализаторов в новых для них реакциях и создание на их основе высокоэффективных модифицированных каталитических систем был одним из ключевых подходов для разработки технологии комплексной переработки метанола.

Решение указанных проблем, представляющих собой актуальную на­учную задачу, явилось предметом настоящей диссертационной работы. Работа выполнена на кафедре Технологии нефтехимического синтеза и ис­кусственного жидкого топлива Московской государственной академии тон­кой химической технологии им. М.В. Ломоносова в соответствии с;

* государственной бюджетной темой единого заказ-наряда “Исследование за­кономерностей термокаталитических превращений органических веществ";
* российской научно-технической программой «Научные исследования выс­шей школы по приоритетным направлениям науки и техники» в рамках про- некта “Разработка технологии получения метилформиата и диметилового эфира каталитической переработкой метанола”;
* договором о творческом содружестве, заключенным между МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН и НИАП (г. Новомосковск) по теме “Разработка и исследование катализаторов синтеза метилформиата каталитическим дегидрированием метанола”.

Научная новизна Разработаны научные основы процесса комплексной пере­работки метанола с получением метилформиата, диметилового эфира, син­тез-газа, водорода и монооксида углерода на промышленных катализаторах, ранее в этих процессах не используемых, а также на новых оксидных катали­заторах.

Впервые получены медьсодержащие оксидные катализаторы, промоти- рованные оксидами церия и редкоземельных элементов (РЗЭ), проведено систематическое изучение их свойств в реакциях разложения метанола до метилформиата, диметилового эфира и синтез-газа. Показано, что катализа­торы проявляют высокую эффективность в процессах комплексной перера­ботки метанола.

Установлена зависимость выходных показателей процесса от состава исходного сырья и состава катализаторов. Определены оптимальные условия комплексной переработки метанола.

Практическая значимость. Разработана технология процесса комплекс­ной переработки метанола. Подготовлены и переданы во ВНИПИМ (г. Тула) исходные данные на проектирование опытных установок для получения ме­тилформиата, синтез-газа, водорода и монооксида углерода.

На опытном заводе ВНИПИМ построена и эксплуатируется с 1989 г. опытная установка каталитического разложения метанола в синтез-газ. Раз­работана и построена в РУДН укрупненная лабораторная установка получе­ния синтез-газа под давлением до 1,0 Мпа из метанола.

Проведены испытания в ИМАШ им. А.А. Благонравова РАН, которые продемонстрировали возможность применения разработанного оксидного катализатора, промотированного оксидами РЗЭ, для эффективного разложе­ния метанола с использованием полученных продуктов в автомобильных двигателях, обеспечивающих экологически чистый выброс.

Основные положения, выносимые на защиту. ;

Закономерности превращения метанола в присутствии метал л оксидных промышленных и новых катализаторов;

Метод комплексной переработки метанола с получением метилфор­миата, синтез-газа и его компонентов - водорода и монооксида углерода;

Разработка оптимального состава каталитической системы и техноло­гического режима процесса дегидрирования метанола в метилформиат и дру­гие продукты;

Разработка технологической схемы процесса комплексной переработки метанола с получением метилформиата, диметилового эфира, синтез-газа и его компонентов - водорода и монооксида углерода.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Брук И.А., Антонюк С.Н., Капкин В.Д., Печуро Н.С., Лапидус А.Л. Полу­чение Н2-содержащего газа из метанола в присутствии катализаторов на ос­нове окислов металлов. //Тез. докл. Республиканского семинара молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа, 1982г., с. 73.
2. Лапидус А.Л., Брук И.А., Капкин В.Д., Антонюк С.Н., Газарян Г.Т., Мака­ров П. А., Печуро Н.С. Превращение метанола на окисных катализаторах. // Тез. докл. II Всесоюзного совещания по физико-химическим основам синтеза метанола и его переработке, Севере Донецк, 1983г., с. 58.
3. Лапидус А.Л., Капкин В.Д., Брук И.А., Антонюк С.Н., Газарян Г.Т., Ов­чинников Н.М., Варшавский И.Л., Печуро Н.С. Разложение метанола на окисных катализаторах. //Хим. пром., 1984, №7, с.5.
4. Антонюк С.Н., Брук И.А., Соколикова Е.Ю., Капкин В.Д., Лапидус А.Л., Печуро Н.С. Каталитическое дегидрирование метилового спирта до метил­формиата намедь-цинк-содержащих системах. //Тез. докл. Всесоюзного со­вещания «Химический синтез на основе одноуглеродных молекул», Москва, 1984г., с. 66.
5. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image4.pngЛапидус А.Л., Антонюк С.Н., Капкин В.Д., Брук И.А., Соминский С.Д., Печуро Н.С. Получение метил формиата из метанола на оксидных катализа­торах. // Нефтехимия, 1985, №6, с.761.
6. Лапидус А.Л., Капкин В.Д., Брук И.А., Антонюк С.Н., Печуро Н.С. Моди­фицирование Zn-Cr-Cu-содержащего катализатора разложения метанола ок­сидами редкоземельных элементов (РЗЭ). // Тез. докл. IV Московской конфе­ренции по органической химии и технологии ВХО им. Д.И.Менделеева, Мо­сква, 1985г., с. 169.
7. Антонюк С.Н., Пептнев Б.В., Синева Л.В. Влияние состава катализатора на направление превращения метанола. //Тез. докл. V конференции молодых ученых и специалистов Московского института тонкой химической техноло­гии им. М.В.Ломоносова, Деп. в ОНИИТЭХИМ, №1243-хп87, 1987г.

♦

1. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image5.pngE:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image6.pngE:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image7.pngАнтонюк С.Н., Лапидус АЛ., Капкин В.Д., Жебаров О.Ж., Бодягин В.Н., Каверин В.В., Юрьев В.П., Печуро Н.С. Получение синтез-газа каталитиче­ским расщеплением метанола. // Тез. докл. II Всесоюзной конференции «Со­временное состояние и перспективы синтеза мономеров для термостойких полимерных материалов», Тула, 1987г., с.71
2. Антонюк С.Н., Ханумян А.А., Лапидус А.Л., Лесин О.Ю., Каверин В.В., Печуро Н.С. Получение синтез-газа и его компонентов каталитической пере­работкой метанол содержащего сырья. // Тез. докл, VIII Международной кон­ференции «Нефть и химия», Бургас, 1990г., с. 67-68.
3. Антонюк С.Н., Ханумян А.А., Лесин О.Ю., Голосман Е.З., Якерсон В.И., Лапидус А.Л., Казанский В.Б. Каталитическое.разложение метанолсодержа­щего сырья на синтез-газ и его компоненты. // Тез. докл. III Всесоюзной кон­ференции «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул», Моск­ва, 1991г., с. 150\*

11 .Антонюк С.Н., Егорова Е.В., Лесин О.Ю., Якерсон В.И., Голосман Е.З., Боевская Е.А., Тканова Л.И., Альбекова О.В. Получение метилформиата и монооксида углерода каталитической переработкой метанола. // Тез. докл. X Всероссийской конференции по химическим реактивам «Химические реак­тивы, реагенты и процессы малотоннажной химии», «Реактив-97», Москва, 1997 г.,с.132. . :

1. Антонюк G.H., Егорова Е.В., Лесин О.Ю., Лапидус А.Л. Получение моно­оксида углерода каталитическим декарбонилированием метилформиата. // Тез. докл. XII Всероссийской конференции по производству и применению химических реактивов и реагентов «Химические реактивы, реагенты и про­цессы малотоннажной химии», «Реактив-97», Москва, 1999 г., с.87.
2. Антонюк С.Н., Лапидус А.Л., Якерсон В.И., Голосман Е.З., Боевская Е.А., Егорова Е.В., Лесин О.Ю. Технология получения водородсодержащего газа каталитическим разложением метанола и воднометанольной смеси. //Тез. докл. VI Международной конференции «Наукоемкие химические техноло­гии», Москва; 1999г., с.89.
3. Антонюк С.Н., Лапидус А.Л., Казанский В.Б., Якерсон В.И., Ханумян А.А., Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Песин О.Ю. Разложение метанола и воднометанольной смеси эквимолярного состава на медьцинкцементном ка­тализаторе, промотированном никелем. // Кинетика и катализ, 2000г., №6, с.831.
4. Антонюк С.Н., Лапидус А.Л., Егорова Е.В., Конов В.В., Якерсон В.И., Голосман Е.З., Боевская Е.А., Французов В.К. Дегидрирование метанола до метилформиата на медьцементных катализаторах. // Тез. докл. Международ­ной научной конференции «Химия угля на рубеже тысячелетий», Москва, 2000 г., с.57.
5. Антонюк С.Н., Егорова Е.В. Перспективные направления химической пе­реработки метанола. // Наука и технология углеводородов, 2001, №2, с.З
6. Антонюк С.Н., Егорова Е.В., Якерсон В.И., Голосман Е.З., Боевская Е.А., Конов В.В., Французов В.К. Дегидрирование метанола до метилформиата на медьцементных катализаторах, полученных по различной технологии. //Тез. докл. Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии», Моск­ва, 2001г., с. 287
7. Antonyuk S.N., Egorova E.V. Perspective directions in chemical treatment of methanol. // "Science & technology of hydrocarbons", 2003, №1, p.42.
8. A.L.Lapidus, S.N. Antonyuk, V.I.Yakerson, E.Z.Golosman. Production of Hy­drogen by Catalytic Decomposition of Watermethanol Mixtures, *іl* Proceed. DGMK-Conf. "Innovation in the Manufacture and Use of Hydrogen", 15-17 Octo­ber, 2003, Dresden, Germany, p.23.
9. Антонюк C.H., Лапидус А.Л., Егорова E.B., Якерсон В.И., Голосман Е.З., «Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, водорода и монооксида углерода» // Информационно - аналитический бюлле­тень Ученые Записки МИТХТ, 2003, №9, с. 74.
10. Антонюк С.Н., Егорова Е.В., Нугманов Е.Р., Трусов А.И., Власов А.В. Разработка катализаторов для процессов переработки метанола с получением газообразных топлив. // Сборник тезисов докл. НТП "Научные исследования

высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники", РХТУ, Москва, 2004г., с.162.

1. Антонюк С.Н., Лапидус А.Л., Якерсон В.И., Голосман, Е.З., Егорова Е.В. Получение синтез-газа и водорода каталитическим разложением метанола и воднометанольных смесей. //Тез. докл. X Международной научно­технической конференции «Наукоемкие химические технологии - 2004», Волгоград, 2004, с. 14-115.

Антонюк С.Н., Егорова Е.В., Голосман Е.З., Боевская Е.А., Якерсон. Ка­талитическое разложение метанола и воднометанольных смесей. // Тез, докл. 4-й региональной научно-практической конференции «Современные пробле­мы экологии и рационального природопользования в Тульской области», Ту­ла, 2004, с.105-109.

**ВЫВОДЫ:**

1. Впервые проведены систематические исследования закономерностей протекания реакции превращения метанола в метилформиат, диметиловый эфир и синтез-газ на промышленных катализаторах, ранее в этих процес­сах не используемых, а также на новых оксидных медьсодержащих катали­заторах, промотированных оксидами церия и редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе и на носителях в виде различных активированных уг­лей. Показано, что эти катализаторы проявляют высокую эффективность в процессах комплексной переработки метанола.
2. Проведено комплексное физико-химическое исследование состава при формировании Cu-Zn-содержащих оксидных катализаторов в процессе их приготовления.
3. На основании результатов экспериментального исследования процесса разложения метанола с получением синтез-газа на промышленных катали­заторах показано, что на катализаторе НТК-10 конверсия метанола в син­тез-газ достигает практически 100% при температуре 300°С, а в присутст­вии катализатора СМС-5, промотированного 2% Се02 и 0,1% Na20 — при температуре 250°С.
4. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image99.pngУстановлено, что новый синтезированный Cu-Zn-оксидный катализа­тор, содержащий диалюминат кальция, проявляет высокую эффективность в реакции получения метил формиата, обеспечивая конверсию 63 % при температуре 250°С.
5. E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image100.pngПоказано, что в процессе превращения водно-метанольной смеси экви­молярного состава в водород-содержащий газ (Н2+С02) на промышленном катализаторе НТК-10 при температуре 250°С конверсия метанола достига­ет практически 100% при производительности 779 л/лкатчас при объёмной скорости подачи сырья 0,6 ч'1, при объёмной скорости 7 ч'1 конверсия со­ставляет 94%, производительность достигает 9556 л/лкатчас.
6. Изучены каталитические свойства активированных углей, промотиро­ванных гидроксидами и оксидами щелочных и щелочно-земельных эле-

E:\2\РАБОТЫ\НЕ ОПУБ\Денисов\Антонюк Сергей Николаевич. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода\media\image101.pngментов в процессе декарбонилирования метилформиата и его смесей с ме­танолом с получением монооксида углерода. Показано, что при оптималь­ном содержании промоти-рующей добавки 3% масс. MgO в СКТ-2 выход СО достигает 99% масс, при температуре 275°С.

1. Установлено влияние природы исходных компонентов и условий пред- вари-тельной обработки на активность приготовленных Cu-Zn- содержащих оксидных катализаторов. Показано, что замена гидроксокар- боната цинка на оксид цинка позволяет получать более эффективные ката­литические системы для процесса синтеза метилформиата и значительно упрощает технологию производства катализаторов, улучшая технико­экономические показатели.
2. Предложена принципиальная технологическая схема процесса ком­плексной переработки метанола с получением метилформиата, диметило­вого эфира, синтез-газа и его компонентов - водорода и монооксида угле­рода.

Применение катализатора НТК-10, промотированного оксидами редко­земельных элементов, в процессе разложения метанола с получением во­дородсодержащего газа для двигателя внутреннего сгорания позволило по­высить КПД и стабильность его работы с улучшением экологических ха­рактеристик.