

煤基甲醇芳构化技术的研究及应用进展

孙富伟, 劳国瑞, 卢秀荣, 许贤文
(中国昆仑工程公司, 北京 100037)

摘要:当前石油路线的芳烃生产面临资源短缺、建设难度大、成本高等困难,而丰富的煤炭资源与过剩的甲醇产能为甲醇芳构化提供了低成本原料。目前我国已掌握烷基化、固定床、流化床等多种形式的甲醇芳构化技术,部分技术在甲醇转化率、芳烃产率及对二甲苯选择性方面已经取得了成果,在研究与工业化方面走在了世界前列。分别对具有代表性的甲醇芳构化技术进行了概述,对各自技术的特点及技术先进性进行了简要分析,对产业发展提出建议。

关键词:芳烃(BTX);甲醇芳构化;分子筛催化剂;工艺

中图分类号:TQ54;TE62

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0027-06

Research and application on coal based methanol aromatization process

SUN Fu-wei, LAO Guo-rui, LU Xiu-rong, XU Xian-wen

(China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100037, China)

Abstract: Aromatics production by the oil line currently faces up with the difficulties such as resource shortage, difficult construction and high cost. However, abundant coal resources and methanol over-capacity provide a low cost raw material for methanol aromatization. At present, various forms of aromatization processes such as alkylation, fixed bed, fluidized bed, etc, have been mastered in China. Some of them have obtained the achievements in methanol conversion, aromatics yield and *p*-xylene selectivity, and leaps into the front ranks of the world in aspect of research and industrialization. The representative methanol aromatization techniques are summarized. Brief analysis on characteristics and the advancement of each technique are carried out, and the proposal for the industry development is put forward in the end.

Key words: BTX aromatics; methanol aromatization; molecular sieve catalysts; process

BTX 芳烃(Benzene, Toluene, Xylene)是石油化工重要的基本原料,其中对二甲苯(PX)需求最大。随着国内PX下游PTA、聚酯生产能力的迅速扩张,市场上PX供给严重不足,至2012年,我国对二甲苯对外依存度已高达44.1%,供需缺口进一步加大^[1-2]。目前工业上通过石油路线的石脑油重整、乙烯裂解和轻烃芳构化等方法来制取PX,受热力学平衡限制,得到的C₈芳烃产物中通常仅含有质量分数约24%的PX,需要经过吸附分离或者结晶分离进一步处理提浓,造成了原料的损耗与成本的提升。此外,传统工艺生产PX项目工程建设难度大、生产技术门槛高、投资大,受原料石脑油资源限制较多^[3-4]。当前我国石油资源紧张及消费需求的增加造成了生产芳烃的原料石脑油、轻柴油等资源短缺,必须寻求新途径替代传统的石油路线生产芳烃产品。

与此形成鲜明对比的是国内煤炭资源丰富,主要以煤为原料生产的甲醇产能严重过剩。结合我国“缺油、少气、富煤”的基本国情,利用丰富的煤炭资源合成甲醇,研究和开发甲醇催化转化制备芳烃

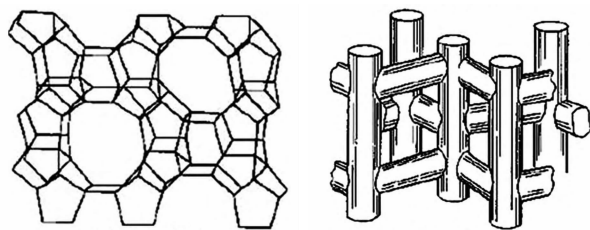
(MTA)工艺,可以在生产环节就获得高浓度PX,提高甲醇下游产品的附加值,从而有效减少芳烃产品对石油的依赖性^[5-6]。目前我国自主研发的甲醇芳构化技术正逐步进入产业化阶段,部分技术已经初步实现工业化,无论从研发还是生产都走在了世界前列。

现有技术大体可分为3种:①从甲醇起步,以生产芳烃BTX为目的的甲醇芳构化技术;②以生产对二甲苯为目的的甲苯甲基化技术;③以生产芳烃联产烯烃的组合技术。本文中概述了国内外具有代表性的甲醇芳构化工艺及各自特点,以期后续研究者提供有价值的参考。

1 甲醇转化制芳烃催化剂

目前国内外众多甲醇芳构化技术均采用了ZSM-5择形分子筛作为催化剂,此种催化剂包含直型及“Z”字型2种交叉孔道,如图1^[7]所示。其孔口由十元(氧)环构成,交叉处的孔空间直径为0.9 nm^[8],独特的分子筛孔道使其具备特殊的择形反应性能。其十元环的孔口尺寸与BTX轻芳烃的

分子尺寸相当,仅允许烃类馏程的烃分子进入其中,将烃类产物碳链限制在 10 个碳以内,更长的烃分子不能穿过通道,且在进一步的反应中被打断。孔道尺寸的限制能够有效抑制乙苯及重芳烃的生成,提高芳烃的选择性;其内部三维孔道结构有利于反应物、产物的扩散与抑制积碳的形成^[9]。



(a) 正面示意图

(b) 三维立体示意图

图 1 ZSM-5 沸石结构示意图

为了提高 ZSM-5 催化剂的活性,在其表面负载了一定的 Ag、Zn、Mo、Ga 等金属^[10-11],负载金属在芳构化过程中具有脱氢环化的作用,是催化剂中生成芳烃的重要部位。但是金属负载总量不宜过多,过多的金属会占据分子筛的酸性位,使其酸性降低,不利于烃类的齐聚和环化,并还会在氢气气氛下还原金属,从而不利于发挥其脱氢和活化功能^[12-14]。

2 甲醇转化制芳烃及反应机理

甲醇转化制芳烃及反应机理主要包括 3 个关键步骤:甲醇脱水生成二甲醚;甲醇或二甲醚脱水生成烯烃;烯烃最终经过聚合、烷基化、裂解、异构化、环化、氢转移等过程转化为芳烃和烷烃^[15]。其中甲醇脱水生成二甲醚转化生成轻烯烃是控制步骤,具体

反应机理有碳烯机理、甲基碳离子机理、氧正离子机理、自由基机理和烃池机理等多种观点,至今仍未形成统一^[16-17]。其中,烃池机理目前被广为接受,如图 2 所示。该机理^[18]认为甲醇首先在催化剂上形成一些不饱和度很高的大分子质量烃类,一方面作为活性中心不断与甲醇反应引入其甲基基团,另一方面大分子烃类自身进行脱烷基反应,生成乙烯、丙烯等轻烯烃。

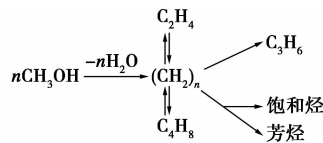


图 2 烃池机理示意图

理论上若甲醇完全转化为芳烃,则每生产 1 t 苯、甲苯或二甲苯分别需要消耗甲醇 2.46、2.43、2.4 t,同时副产大量的氢气和水。而实际过程中还伴有其他副反应的发生,使得芳烃的总选择性降低,通常需要 3 t 以上甲醇才能获得 1 t BTX,而通过对反应历程的控制及对中间产物进行回流反应,可有效降低甲醇消耗。

3 甲醇转化制芳烃工艺进展

3.1 MOBILE 烷基化反应技术

由甲醇或二甲醚制取芳烃最初见于 Mobil 公司于 20 世纪 70 年代年开发的 MTG (methanol to gasoline) 技术,即甲醇转化为汽油的路线是世界上甲醇制烃领域最早实现工业化的路线^[19]。之后几十年, Mobil 公司对该技术进行了不断地创新改进^[20-21]。Chin 等^[22]进行了“磷氧化物修饰的分子筛催化剂

[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004, 37 (12): 1471 - 1477.

[25] Lin Chia-chang, Wei Tzu-ying, Hsu Shu-kang, *et al.* Performance of a pilot-scale cross-flow rotating packed bed in removing VOCs from waste gas streams [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 52 (2): 274 - 279.

[26] Chiang Chia-ying, Chen Yu-shao, Liang Mao-shih, *et al.* Absorption of ethanol into water and glycerol/water solution in a rotating packed bed [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40 (4): 418 - 423.

[27] Lin Chia-chang, Lin Yu-chiao, Chien Kuo-shin. VOCs absorption in rotating packed beds equipped with blade packings [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2009, 15 (6): 813 - 818.

[28] Hsu Ling-jung, Lin Chia-chang. Binary VOCs absorption in a rotating packed bed with blade packings [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 98: 175 - 182. ■

(上接第 26 页)

[19] Sudeep C Papat, Marc A Deshusses. Analysis of the rate-limiting step of an anaerobic biotrickling filter removing TCE vapors [J]. Process Biochemistry, 2010, 45 (4): 549 - 555.

[20] Leethochawalit M, Bustard M T, Wright P C, *et al.* Novel vapor-phase biofiltration and catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40 (23): 5334 - 5341.

[21] 席劲瑛. 生物过滤塔处理挥发性有机气体的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2005.

[22] 郑江玲, 胡俊, 张丽丽, 等. VOCs 生物净化技术研究现状与发展趋势 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35 (8): 81 - 87.

[23] 焦伟洲, 刘有智, 祁贵生. 超重力旋转床填料结构研究进展 [J]. 天然气化工, 2008, 33 (6): 67 - 72.

[24] Lin Chia-chang, Wei Tzu-ying, Liu Wen-tzong, *et al.* Removal of VOCs from Gaseous Streams in a high-voidage rotating packed bed

上的芳构化反应”研究,该研究采用含磷质量分数为2.7%的ZSM-5择形分子筛为催化剂,反应温度为400~450℃,甲醇、二甲醚空速为1.3 h⁻¹。反应主要产物以C₄~C₉为主,对高辛烷值汽油具有优良的选择性,但产物中总的芳烃(BTX)质量分数不高,约为37.1%。

1999年Mobil公司的约翰森等^[23]进行了芳烃烷基化的流化床生产方法研究。该技术将流化床沿轴向位置分为几个反应区,在某一位置将芳烃反应物引入流化床内,在该引入位置的下游的1个位置或多个位置将烷基化试剂引入流化床反应区,进而不同温度、压力、空速、甲醇分压等条件下进行甲醇烷基化甲苯生产对二甲苯。分段进料的设置相当于将反应器分为了多层,有利于控制反应放热。反应器顶压1.41 MPa,温度500~600℃,空速1.5 h⁻¹,甲醇转化率99.3%,甲苯转化率33.2%,对二甲苯选择性88.7%。

2009年,晋煤集团引进Mobil的第二代MTG技术建成了10万t/a煤基甲醇合成油工厂,是世界第一座煤基甲醇合成油(MTG)示范工厂,以改性ZSM-5分子筛为催化剂,所产汽油辛烷值约92。2012年7月6日,晋煤集团100万t/a甲醇制清洁燃料项目在山西晋城市开工建设。该项目总投资30亿元,采用埃克森美孚公司MTG技术,以甲醇为原料,形成100万t/a高标准车用清洁燃料和高品质汽油调和剂的生产能力,同时副产可用于生产高级医用、航天材料的均四甲苯混合液。

3.2 中科院山西煤化所固定床甲醇制芳烃技术(MTA)

李文怀等^[24-25]研究了甲醇转化制芳烃的ZSM-5分子筛催化剂的制备方法,并比较了负载不同种类金属氧化物对甲醇催化性能的高低。采用固定床生产装置,以甲醇为原料,改性ZSM-5分子筛为催化剂,在操作压力0.1~5.0 MPa,操作温度为300~460℃,原料液体空速为0.1~6.0 h⁻¹条件下,将甲醇催化转化为以芳烃为主的产物;经冷却分离将气相产物低碳烃与液相产物C₅₊烃分离;液相产物C₅₊烃经萃取分离,得到芳烃和非芳烃。该工艺获得的产品总芳烃质量分数99%以上;产物中BTX平均质量分数达到51.94%,其中苯的质量分数很低,只有不到1%,二甲苯最多,接近40%;C₉芳烃主要是各种三甲苯的异构体,达到36%;C₉芳烃可以通过异构歧化等反应进一步转化为二甲苯;BTX+C₉芳烃质量分数达到88.5%,具有较高价

值;该技术具有芳烃选择性高,工艺操作灵活的特点,如图3所示。

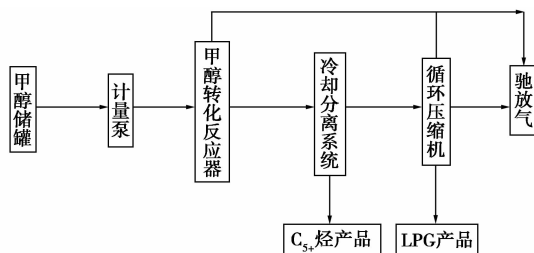


图3 中科院山西煤化所MTA工艺流程示意图

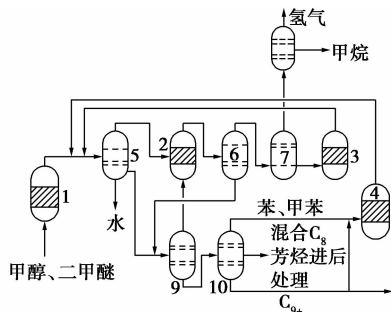
中科院山西煤化所与赛鼎工程公司联合开发了固定床甲醇转化制芳烃(MTA)技术,于2006年前后完成实验室催化剂筛选评价和反复再生试验,催化剂单程寿命大于20 d,总寿命预计大于8 000 h。2012年2月由赛鼎公司设计的内蒙庆华集团10万t/a甲醇制芳烃装置一次试车成功,项目顺利投产。这是赛鼎运用与中科院山西煤化所合作开发的“一种甲醇一步法制取烃类产品的工艺”专利技术^[24]设计的我国第一套甲醇制芳烃装置。该技术省略了甲醇转化制二甲醚的步骤,催化剂为负载脱氢功能的金属组分的ZSM-5分子筛催化剂,其优点是工艺流程短,汽油选择性高,催化剂稳定性和单程寿命等指标均较好。

3.3 清华大学流化床甲醇制芳烃(FMTA)技术

清华大学在国际上率先开发成功便于大型化生产的流化床甲醇制芳烃连续反应再生技术,在甲醇芳构化领域走在了世界前列。魏飞等^[26-27]研究开发的FMTA的技术路线借鉴了催化裂化(FCC)的“反应-再生”系统,采用循环流化床工艺,在1个反应体系和1种催化剂上高选择性生产芳烃,实现了反应-再生的连续化生产,利用流化床内颗粒混合剧烈,气固接触效果良好等优点,实现反应热的高效移除、反应温度及其均匀性的控制以及催化剂的连续再生,将甲醇高效转化为高附加值的BTX轻芳烃,反应-再生工艺稳定、易控,较之固定床(间歇式生产)在产能上具有明显优势。

气态甲醇掺炼部分苯与甲苯进入芳构化主反应器,保持床层中催化剂颗粒的流化的同时在催化剂表面进行脱氢环化、烃齐聚等反应。产物经过反应器顶部的旋风分离器进行气固分离后进入后续精制系统。反应后的待生催化剂经过汽提进入再生器进行烧炭再生,恢复活性,再生催化后的催化剂通过再生管线分别进入主反应器及低碳烯烃反应器,完成催化剂的循环。该工艺中芳构化主反应器、低碳烯

烃反应器共用一个再生器^[26],如图 4 所示。单流程产品经过分离、提纯后剩余的中间产品或者非目标产品(C₂~C₅ 非芳烃)返回至轻烃芳构化反应器中继续流化反应生成芳烃,提高收率。该工艺吨芳烃甲醇消耗低,甲醇转化率近 100%,芳烃单程收率大于 72%,总选择性达 90% 以上,且过程中很少产生乙苯^[26-28]。



- 1—芳构化反应器;2—低碳烯烃反应器;3—低碳烃类反应器;
4—芳烃歧化反应器;5—气-液-液三相分离器;
6—气-液分离器;7—气相分离器;8—氢气甲烷分离器;
9—芳烃-非芳烃分离器;10—芳烃分离器

图 4 清华大学循环流化床甲醇芳构化工艺(FMTA)流程示意图

蹇伟中等^[29]提出了一种甲醇连续芳构化与催化剂再生的装置及方法,催化剂可在芳构化流化床反应器与再生流化床反应器之间通过管道进行输送,形成连续操作的系统。蹇伟中等比较了在反应物料不同分压的条件下(甲醇、甲醇+CO+H₂+CO₂、乙烯、乙烯+CO、甲烷等),在不同的预热温度、压力、空速、再生温度、再生压力下进行反应后的产率。该工艺甲醇转化率近 100%,芳烃单程收率大于 75%,芳烃总选择性大于 90%。

2013 年 1 月清华大学与中国华电集团合作的世界首套万吨级循环流化床甲醇制芳烃(FMTA)工业试验装置在陕西榆林试车成功,其“流化床甲醇制芳烃(FMTA)催化剂开发”和“流化床甲醇制芳烃(FMTA)成套工业技术开发”2 项科技成果通过了中国石油和化学工业联合会的技术鉴定。同时中国华电集团启动百万吨级煤制芳烃工业示范项目,规模为 300 万 t 煤制甲醇和 100 万 t 芳烃装置,总投资 285 亿元。

3.4 中石化上海院甲苯甲醇甲基化合成对二甲苯(PX)工艺

夏建超等^[30]研究了芳烃烷基化制对二甲苯的流化催化方法,采用甲醇、二甲醚、苯、甲苯 4 股物料

混合进料,以二甲醚作为烷基化试剂,较好地解决了现有技术中原料单一、反应床层温升大、烷基化试剂副反应多和利用率低等问题。对反应温度、反应压力、空速等操作条件进行优化,在 370~450℃,甲醇转化率接近 100%,单程转化的总芳烃收率为 60%~70%,BTX 轻芳烃的选择性大于 80%,二甲苯的选择性最高达 88.95%,其中对二甲苯的选择性最高可达 87.43%,甲醇利用率最高为 78.15%,温升最低为 18.1℃。

孔德金等^[31]给出了芳烃烷基化制对二甲苯的流化床方法,解决现有技术中原料单一、反应床层温升大、催化剂稳定性较差、烷基化试剂副反应多和利用率低等问题。该技术将苯、甲苯、甲醇、二甲醚等芳烃混合物与氢气合并,以多股进料方式从流化床反应器底部多个位置引入,相当于采用了多段层式反应器,分股进入的原料也能起到冷激气的作用,防止反应放热过多而使床层超温。该工艺可使流化床反应器温升降低至 12.1℃,烷基化试剂的甲基利用率最高可达 84.04%,对二甲苯选择性最高为 93.28%。此外,经过 50 h 的评价,催化剂性能基本维持不变,该工艺在反应放热、副反应控制、催化剂稳定性以及甲基利用率改善方面都具有较好的效果。

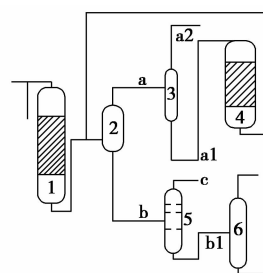
孔德金等^[32]公开了芳烃烷基化制对二甲苯的移动床方法。采用甲醇、二甲醚、苯、甲苯 4 股物料混合进料,以甲醇或甲醇与二甲醚混合物作为烷基化试剂,较好地解决了固定床技术催化剂稳定性不足、难以连续生产的问题。

2012 年 12 月,由上海石油化工研究院提供工艺包和专有催化剂,洛阳工程公司承担工程设计,扬子石油化工公司负责装置建设的国内首套甲苯甲醇甲基化工业装置在扬子石化成功完成工业运行试验,标志着中国石化成为全球首家拥有甲苯甲醇甲基化专有技术的公司。与传统的甲苯歧化工艺相比,该工艺技术的最大优势是以甲苯和低成本的甲醇作为原料生产出高浓度的 PX,而仅有少量的副产物苯和 C₉。新工艺选用较高硅铝比的 ZSM-5 分子筛,通过金属/非金属氧化物负载和水蒸汽处理进行改性,对二甲苯选择性超过 94%,甲苯转化率接近 20%。理论上每生产 1 t PX 只需要耗用 1 t 的甲苯,而传统的甲苯歧化工艺中,每生产 1 t PX 需要耗用约 2.5 t 的甲苯,且副产物苯比较多。因此新工艺收率高,成本低。

3.5 中科院大连化物所烷基化制对二甲苯(PX)联产低碳烯烃工艺

刘中民等^[33]采用金属及硅烷化改性的分子筛催化剂,在固定床或者流化床中,在反应条件下,将甲醇/二甲醚直接制备对二甲苯,得到的烃类产物中BTX质量分数约36%,其中对二甲苯质量分数大于85%,对二甲苯在二甲苯异构体中选择性大于99%。梅永刚等^[34]开发了甲醇/二甲醚制备芳烃联产丙烯的工艺,该工艺包括2个固定床反应器。甲醇与二甲醚进入第一固定床反应器,在改性分子筛催化剂作用下发生催化反应,分离产物分离出丙烯后进入装有改性分子筛催化剂的第二固定床反应器进行芳构化反应,得到芳烃,分离出的甲苯返回第一反应器入口作为原料,如图5所示。该工艺在甲醇转化制取芳烃的同时联产丙烯,产物中芳烃质量分数可达60.6%以上,丙烯质量分数达25.9%以上,芳烃中对二甲苯质量分数大于38.8%,对二甲苯在二甲苯异构体中选择性约为98.8%。

2012年7月,陕煤化集团与中科院大连化物所成功完成甲醇甲苯制PX联产低碳烯烃循环流化床技术百吨级工业化试验,并通过了中国石油和化学



a—碳原子数小于4的混合烃;b—芳烃混合物;
c—非芳烃混合物;a1—混合烃;b1—芳烃混合物;a2—丙烯

图5 中科院大连化物所甲醇芳构化工艺流程示意图

工业联合会的技术鉴定。该技术甲苯转化率达18%~35%,PX在二甲苯异构体中的选择性 $\geq 98\%$,乙烯和丙烯在 $C_1 \sim C_5$ 中的选择性达81%,具有综合能耗低、PX收率高、成本低的特点。

除上述技术之外,沙特基础工业公司甲醇直接芳构化技术及甲苯烷基化技术、GTC公司委托印度石化(IPCL)开发的GT-TolAlk甲苯甲基化技术等也正在逐渐成熟并推向市场。

3.6 国内外各种MTA工艺小试结果比较

国内外各种MTA工艺小试结果见表1。

表1 国内外MTA工艺小试结果比较(仅甲醇直接芳构化)

工艺	反应器型式	催化剂	反应温度/ ℃	反应压力/ MPa	空速/ h^{-1}	甲醇转化率/ %	芳烃单程收率 (甲醇质量基)/%	芳烃中二甲苯 质量分数/%
Mobil	固定床	H-ZSM-5	370	0.1	1.0	~96	~37.1	~57
Mobil	流化床	H-ZSM-5	400~450	—	1.3	~100	~36	—
山西煤化所	固定床	La/Ga/ZSM-5	300~450	0.1~5.0	0.6~6(一段) 192~1920(二段)	~100	>30	~40
清华大学	流化床	Ag/Zn/ZSM-5	350~500	0.1~3.0	0.1~20	~99	70~80	40~50

注:由于中石化上海院与大连化物所技术均为烷基化,在此不与甲醇直接芳构化进行对比。

从各工艺比较可以看出,Mobil工艺以生产汽油为主要目的,产物中含有较多的 $C_1 \sim C_4$ 等低碳烃;山西煤化所MTA工艺采用固定床两段转化,芳烃总收率大于30%,催化剂具有高芳烃选择性、长寿命的优点;清华大学FMTA采用流化床反应器型式,温度分布均匀,采用甲醇与 $C_1 \sim C_{12}$ 烃类混合进料,通过芳构化与烷基化协同作用,具有较高的二甲苯收率,采用连续反应-再生工艺,极大地提高了产能。

4 结论和展望

(1)甲醇生产芳烃所得到的BTX中,苯产量少,二甲苯含量高,组分远少于石油基路线所得的产品组分,从而使芳烃分离环节避免了芳烃抽提、歧化、

异构化等复杂工序,有效地减少了投资费用与能耗,从产品分布上比石脑油制芳烃更能适应市场需求的变化趋势;同时煤基甲醇生产过程中由于已经进行了脱硫、脱氮处理,因此由甲醇制备的芳烃产品更加清洁。此外,甲醇制芳烃过程副产的大量氢气以及部分低碳烷烃还可作为生产甲醇的原料,从而极大降低了甲醇制芳烃的原料消耗。甲醇制芳烃既可以作为现有芳烃联合装置技改技术,增加芳烃产量;也可应用于新建芳烃联合装置,用简单的结晶分离单元代替昂贵的吸附分离单元,大大降低芳烃生产成本。

(2)截至目前,国内分别掌握了固定床、流化床、甲苯甲醇制PX和甲醇直接制PX 4项技术,且

全部通过了中试或工业化运行验证,煤制芳烃的技术水平世界领先。其中流化床连续反应再生的特点较之固定床工艺具有明显的产能优势,在工艺上具有便于移去反应热,轻质气体循环量小等优点,因此是未来装置大型化的发展方向。但是目前大都停留在工业示范阶段,在从中试规模向大型工业装置迈进的过程中,还需要解决诸如反应器放大、过程连续化、催化剂稳定性、增大 BTX 选择性等一系列问题,使其有与传统石油路线可比的芳烃大产能与高效率,真正实现产业化。

(3) 甲醇芳构化是我国“十二五”阶段新型煤化工行业重点开发和应用的的核心技术之一,是一条有效地利用煤炭资源制备传统石油类化学品的技术路线。在我国煤炭资源丰富、石脑油供给受到约束的大环境下,煤基甲醇制芳烃相对于传统石油路线具有资源优势与成本竞争力。既能够解决国内 PX 供应短缺的问题,改变 PTA 与 PX 上下游畸形匹配的现状,又能为过剩的甲醇产能找到新出路,开发“煤→甲醇→芳烃→PX→PTA→聚酯”这一新的产业链,因此市场前景广阔,有很重要的战略意义。

参考文献

- [1] 屠庆华. 对我国对二甲苯产业发展的若干建议[J]. 化学工业, 2011, 29(7): 18-21.
- [2] 白颐. 我国 C₄ 烃和芳烃及其下游产品发展机会分析[J]. 化学工业, 2009, 27(1/2): 1-13.
- [3] 戴厚良. 芳烃生产技术展望[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(1): 1-10.
- [4] 邵平. 甲苯甲醇合成对二甲苯的新技术及市场分析[J]. 炼油与化工, 2012, 23(5): 6-8.
- [5] 李涛. 碳一化工的技术、产品现状及其发展方向[J]. 化工进展, 2012, 31(s1): 124-128.
- [6] Chang F X, Wei Y X, Liu X B, et al. A mechanistic investigation of the coupled reaction of *n*-hexane and methanol over HZSM-5[J]. Appl Catal A: General, 2007, 328(2): 163-173.
- [7] 田涛, 蹇伟中, 孙玉建, 等. Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工, 2009, 29(1): 55-58.
- [8] 徐春明, 杨朝合. 石油炼制工程[M]. 4 版. 北京: 石油工业出版社, 2009: 326-356.
- [9] 孙爱明. 甲醇催化转化制芳烃反应研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [10] Zaidi H A, Pant K K. Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons[J]. Catal Today, 2004, 96: 155-160.
- [11] Baba T, Abe Y. Metal cation-acidic proton bifunctional catalyst for methane activation: Conversion of 13CH₄ in the presence of ethylene over metal cations-loaded H-ZSM-5[J]. Appl Catal A: Gen, 2003, 250: 265-270.
- [12] 高晓霞, 王晓东, 黄伟. 甲醇制汽油催化剂研究进展[J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1-6.
- [13] 刘维桥, 雷卫宁, 尚通明, 等. Zn 对 HZSM-5 分子筛催化剂物化及甲醇芳构化反应性能的影响[J]. 化工进展, 2011, 30(9): 1967-1976.
- [14] 王金英, 李文怀, 胡津仙, 等. Zn/HZSM-5 上甲醇芳构化反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(5): 607-612.
- [15] Keil F J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 1999, 29(1/2): 49-66.
- [16] 王桂茹. 催化剂与催化作用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2004: 61-79.
- [17] 黄晓昌, 方奕文, 乔晓辉, 等. 甲醇制烃催化剂及其反应机理研究进展[J]. 工业催化剂, 2008, 16(1): 22-26.
- [18] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34. 1. Isotopic labeling studies of the reaction of ethene with methanol[J]. Journal of Catalysis, 1994, 149(2): 458-464.
- [19] James C W Kuo, Cherry Hill N J. Conversion of methanol to gasoline components; US, 3931349[P]. 1976-06-06.
- [20] Joe E Penick, Chappaqua, Sergei N Y Yurchak, et al. Conversion of methanol to gasoline; US, 4404414[P]. 1983-09-13.
- [21] Paul K Chao, Philadelphia, Pa, et al. Control of temperature exotherms in the conversion of methanol to gasoline hydrocarbons; US, 4544781[P]. 1985-10-01.
- [22] Chin C C. Aromatization reactions with zeolites containing phosphorous oxide; US, 4590321[P]. 1986-05-20.
- [23] 约翰森 D L, 廷格 R G, 韦尔 R A, 等. 流化床芳烃烷基化; CN, 1326430A[P]. 2011-12-12.
- [24] 李文怀, 张庆庚, 胡津仙, 等. 一种甲醇一步法制取烃类产品的工艺; CN, 1923770A[P]. 2007-03-07.
- [25] 李文怀, 张庆庚, 胡津仙, 等. 甲醇转化制芳烃工艺基催化剂和催化剂制备方法; CN, 100548945C[P]. 2009-10-14.
- [26] 魏飞, 蹇伟中, 汤效平, 等. 一种甲醇或二甲醚转化制取芳烃的系统与工艺; CN, 101823929A[P]. 2010-09-08.
- [27] 魏飞, 汤永萍, 蹇伟中, 等. 一种甲醇芳构化制取二甲苯工艺; CN, 101671226A[P]. 2010-03-17.
- [28] 蹇伟中, 魏飞, 田涛, 等. 二甲醚连续芳构化与催化剂再生的方法及装置; CN, 101792362A[P]. 2010-02-11.
- [29] 蹇伟中, 魏飞, 魏彤, 等. 一种连续芳构化与催化剂再生的装置及其方法; CN, 101244969A[P]. 2008-08-20.
- [30] 夏建超, 邹薇, 李辉, 等. 芳烃烷基化制对二甲苯的流化催化方法; CN, 102372584A[P]. 2012-03-14.
- [31] 孔德金, 夏建超, 邹薇, 等. 芳烃烷基化制对二甲苯的流化床方法; CN, 102372585A[P]. 2012-03-14.
- [32] 孔德金, 杨德琴, 夏建超, 等. 芳烃烷基化制对二甲苯的移动床方法; CN, 102372588A[P]. 2012-03-14.
- [33] 刘中民, 许磊, 袁翠峪, 等. 一种甲醇/二甲醚转化制备对二甲苯的方法; CN, 101602648A[P]. 2009-07-24.
- [34] 梅永刚, 欧书能, 马跃龙, 等. 一种甲醇/二甲醚转化制备芳烃联产丙烯的方法; CN, 101607858A[P]. 2009-12-23. ■