

甲醇制芳烃技术研究进展

朱伟平, 李 飞, 薛云鹏, 郭 磊, 孙 琦
(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:详细地论述了甲醇制芳烃技术在国内外研究概况, 具体介绍了甲醇芳构化技术、以甲醇为原料生产烯烃联产芳烃的组合技术和甲苯甲醇烷基化技术, 并针对实际情况对我国发展甲醇制芳烃提出一些建议。

关键词: 甲醇; 芳烃; 甲醇制芳烃; ZSM-5

中图分类号: TQ221.21

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0036-05

Advances in methanol to aromatics technology

ZHU Wei-ping, LI Fei, XUE Yun-peng, GUO Lei, SUN Qi

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: The development of methanol to aromatics technology at home and abroad is described in detail. Methanol aromatization technology, combined technology of olefins and aromatics production by using methanol as raw material, as well as toluene and methanol alkylation technologies, are introduced. Some advices are suggested for development of methanol to aromatics technology in China.

Key words: methanol; aromatics; MTA; ZSM-5

芳烃作为大宗的基础有机化工原料, 广泛应用于能源、交通、材料、家电、农药和日化等领域。芳烃种类繁多, 其中最重要的是三苯, 即苯、甲苯和二甲苯(BTX)。目前, 全球 97% 以上芳烃依赖于以石油为原料通过催化重整、裂解汽油加氢等传统石油路线获取。进入 21 世纪以来, 随着石油资源的持续短缺以及可持续发展战略的要求, 世界上许多国家的石油公司和科研机构都致力开发非石油合成芳烃的技术路线, 并取得一些重大的进展, 其中 20 世纪 70 年代 Mobil 公司 Chang 等^[1] 研究发现以甲醇为原料、ZSM-5 分子筛为催化剂通过催化转化可以获得芳烃, 从而开创了甲醇制芳烃(MTA)的先河。由于通过甲醇制取芳烃可以回避石油资源, 因而受到广泛关注。但由于国情差异、能源结构不同、价格、环境等种种原因使得国外对该技术的开发进展缓慢, 大多处于实验室阶段^[2-4]。

近年来我国芳烃的需求量逐年递增, 据报道^[5] 2012 年我国芳烃(三苯)的消费量近 2 500 万 t, 其中纯苯产量 760 万 t, 表观消费量 799 万 t, 自给率 95%, 甲苯产量 191 万 t, 表观消费量 256.3 万 t, 自给率 74.5%, 对二甲苯产量 775 万 t, 表观消费量 1 385 万 t, 自给率仅为 56%, 可见我国对芳烃产品尤其是对二甲苯供需缺口很大。由于我国总的能源特征是“多煤、少油、缺气”, 而传统采用石油路线生产芳烃又导致需要进口大量石油, 对石油资源过度

依赖。如果增产芳烃等仍沿用现有的原料路线, 将面临原料供应紧张的挑战, 同时也造成苯、甲苯和二甲苯等下游产品价格居高不下。因此, 开发非石油路线制备芳烃方法成为当务之急。根据我国煤炭资源相对较为丰富, 且价格相对低廉的特点, 采用煤经甲醇制芳烃不仅可以减少我国对石油资源的过度依赖, 而且既能满足国民经济持续增长的需求又可以实现战略储备。我国清华大学^[6]、中科院山西煤化所^[7]、中科院大连化物所^[8]、中国石化^[9]、上海中科高等研究院^[10]等的研究人员都展开了研究。

甲醇制芳烃技术主要分为 3 种, 即以生产芳烃为目的的甲醇芳构化技术、以生产二甲苯为目的的甲苯甲醇烷基化技术和以生产烯烃联产芳烃的组合技术等。

1 甲醇芳构化技术研究概况

甲醇芳构化技术是指原料甲醇在酸性催化剂的作用下, 经脱水、聚合、环化以及氢转移等一系列反应最终转化为芳烃的过程, 产品以 BTX 为主, 副产品为 LPG。按照反应工艺技术大致可分为固定床一段法、固定床二段法和流化床法等。尽管早在 20 世纪 70 年代, 美国 Mobil 公司 Chang 等^[1] 就研究发现在以金属改性的 ZSM-5 为催化剂甲醇催化转化制汽油反应中可以获得芳烃产物, 芳烃收率约 30%, 但进展较慢, 至今 MTA 技术大多处于实验室阶段。

收稿日期: 2014-02-14; 修回日期: 2014-05-08

作者简介: 朱伟平(1967-), 博士, 教授级高级工程师, 主要从事高分子、碳纤维、分子筛催化剂及甲醇制化学品技术研究, 010-57339357, zhuweiping@nicenergy.com。

我国甲醇制芳烃起步较晚但进展迅速,尤其是近年来,伴随着 MTO/MTP 技术实现工业化并显现较高的经济效益,我国的 MTA 技术研究开发进入快车道,并且已有中试生产的报道。

1.1 固定床一段法甲醇制芳烃技术

国内外甲醇制芳烃的研究均起始于固定床一段法,即以甲醇为原料,采用沸石催化剂,在适宜的反应温度、压力、空速条件下,将甲醇生产芳烃过程中二甲醚的生成和芳烃的生成在一个反应器内完成。

20世纪70年代, Mobil 公司^[11]在开发的甲醇制汽油过程(MTG)的同时开展以芳烃为目标产物的甲醇转化研究,他们以 ZSM-5 分子筛为催化剂,利用固定床反应器,采用一段法技术在甲醇催化转化制汽油反应中获得芳烃产物,该过程中使用金属改性的 ZSM-5 分子筛作为催化剂,芳烃收率约 30%。在 1985 年 Mobil 公司^[12]又制备了经 P 改性 ZSM-5 分子筛催化剂,在用于固定床甲醇制备芳烃中, C₉+ 的芳烃所占比例减少, BTX 的选择性增加。

中科院山西煤化所李文怀等^[13]以甲醇为原料,以酸性硅铝沸石分子筛为催化剂,采用固定床一步法甲醇转化制取芳烃。首先将原料甲醇加热至反应温度,使甲醇经分子间或分子内脱水,生成亚甲基或二甲醚等中间化合物,然后将中间化合物通入装有酸性硅铝沸石分子筛催化剂的甲醇转化反应器内,在反应温度 300~500℃、压力 0.1~5.0 MPa, 甲醇的液体空速 0.1~10 h⁻¹ 条件下,在分子筛酸性表面作用下,进一步发生碳链增长、环化、聚合等反应,最终生成芳烃混合物。中国石油化工股份有限公司林秀英等^[14]针对 ZSM-5 分子筛骨架中含有 2 种相互交叉的孔道体系,其孔道尺寸(0.56 nm×0.53 nm, 0.55 nm×0.51 nm)与芳烃分子的动力学直径接近,导致对单环芳烃具有明显择形性的优点,但酸性较强的 ZSM-5 易积炭失活,这又导致催化剂寿命较短的缺点,采用 ZSM-5 或以含稀土金属或其氧化物的 HZSM-5 与 ZSM-11、H β 分子筛或 MCM-22 分子筛混合制备复合催化剂实现催化剂酸性质与孔道结构的互调,采用此催化剂,利用固定床一段法技术,在反应温度 320~480℃、反应压力 0.1~3.0 MPa、空速 0.5~6.0 h⁻¹ 条件下,甲醇转化率可达 100%, BTX 产物选择性超过 35%。

固定床一段法甲醇制芳烃由于只需采用一种具有特定结构的合成沸石高效催化剂,大大减少了催化剂装填量,降低了催化剂的装填高度,反应热在固定床反应器的停留时间也大大缩短,实现了一级绝

热反应器一步合成烃类产品。赛鼎公司运用与中科院山西煤化所合作开发的固定床一段法甲醇制芳烃技术设计并建设了我国第一套甲醇制芳烃装置——10 万 t/a 内蒙庆华集团甲醇制芳烃装置,一次试车成功并顺利投产,可年产芳烃 7.5 万 t、液化气 2.25 万 t、干气 0.34 万 t。该技术具有工艺流程短、甲醇转化完全、催化剂寿命长、烃类选择性高、产品收率高等优点。2013 年,赛鼎工程与双鸭山龙煤天泰有限公司签署煤制 10 万 t/a 芳烃项目工程承包合同,该项目年产 9.4 万 t 芳烃、6.4 万 t 甲醇、6.45 万 t LNG、1.2 万 t LPG 和 0.6 万 t 均四甲苯。

1.2 固定床二段法甲醇制芳烃

传统的固定床二段法甲醇制芳烃是将二甲醚的生成和芳烃的生成分开,第一步,在一级反应器中采用氧化铝等催化剂使甲醇脱水生成二甲醚;第二步,在二级反应器中应用沸石催化剂将二甲醚进一步转化成烃类。两段法需分别使用 2 套反应器和 2 种不同的催化剂。

Mobil 公司^[15]采用固定床两段转化技术,利用 2 个固定床反应器,其中第一步反应是甲醇脱水部分生成二甲醚,第一个反应器出来的甲醇、二甲醚和水的混合物进入第二反应器后在分子筛催化剂的作用下生成芳烃产物。1986 年, Mobil 公司改进了固定床两段法甲醇制芳烃技术^[16],即在第一段反应器中甲醇首先转化为以低碳烃类为主的产物,这些产物在二段反应器中催化剂的作用下进一步发生芳构化反应,而获得富含芳烃的产物。

中科院山西煤化所李文怀等^[17]以 La、Ga 共同浸渍改性的小晶粒 ZSM-5 分子筛为催化剂,采用固定床两段法的工艺,反应压力为 0.1~5.0 MPa、反应温度 300~460℃、原料液体空速为 0.1~6.0 h⁻¹。该工艺的第一段原料甲醇经过装有催化剂的固定床反应器,产物经过冷却分离后得到气相低碳烃和液相 C₅+ 烃;将气相低碳烃作为原料送入第二段固定床反应器中,得到气、液两相产物,分离后将液相产物与第一段 C₅+ 烃产物混合,经由萃取可得目标产物芳烃。该工艺的芳烃收率 33.8%,此工艺的特点是将第一段反应器转化生成的低碳烃通过第二段反应器进一步转化成芳烃,提高了芳烃的收率,工艺操作灵活方便。

据悉新疆中基石油化工有限公司拟在乌鲁木齐米东区采用中科院山西煤化所开发的固定床二段法技术兴建 4 万 t/a 甲醇制烯烃装置,该技术采用 2 个固定床反应串联的形式,第一芳构化反应器

的气相组分进入第二反应器继续进行芳构化。

1.3 流化床甲醇制芳烃

甲醇转化为芳烃的反应是一个强放热反应,催化剂因积炭致使活性衰减很快。当采用固定床工艺时需数个反应器,反应、再生切换操作,使工艺流程和操作复杂化,也降低了催化剂的使用效率。为了便于取走反应热和催化剂的烧焦再生,研究人员开始研究利用流化床反应器,在催化剂作用下实现甲醇制芳烃。

Mobil 公司的 Chang 等^[18]在 1974 年开发了流化床反应器用于制汽油和芳烃的工艺。通过一系列装在反应器内的导管将过热的催化剂从反应器的上端移到下端,用于将原料甲醇气化,气化的甲醇与催化剂颗粒一起在反应器中往上移动,这样的设计可以通过催化剂的循环控制这个强放热反应的温度,从而延长催化剂的寿命。

清华大学蹇伟中等^[6]开发了流化床甲醇制芳烃工艺。通过一个催化剂再生的流化床与甲醇制芳烃流化床相连,实现甲醇连续芳构化、催化剂失活与再生的连续循环操作,利用该装置可随时调节芳构化反应器内的催化剂的结焦状态。该技术可调变催化剂的活性与选择性,提高芳烃纯度与收率,同时可使芳构化反应器连续操作而不停车,提高芳烃生产的效率,及降低整个系统停车进行催化剂再生及重新启动时的操作成本。

陕西华电榆横煤化工有限公司采用了清华大学自主研发的流化床甲醇制芳烃技术,在陕北能源化工基地建设的万吨级甲醇制芳烃中试装置,实现了一次投料试车成功。中试结果显示,甲醇转化率高达 99.99%、吨芳烃甲醇消耗低(约 3.07 t 甲醇生产 1 t 芳烃)和催化剂活性稳定。该技术于 2013 年 3 月 18 日通过了由国家能源局委托,由中国石油和化学工业联合会组织的成果鉴定。目前华电开始在陕西榆林煤化工基地启动兴建 300 万 t/a 煤制甲醇和 100 万 t/a 甲醇制芳烃装置。

2 以甲醇为原料生产烯烃联产芳烃的组合技术

当前对于甲醇转化制备化学品的研究中主要集中于甲醇转化制取低碳烯烃(MTO/MTP)、甲醇转化制取芳烃(MTA)、甲醇制汽油(MTG)等,产品比较单一,而生产单一烯烃、汽油或芳烃产品可能因市场波动带来投资风险,影响经济效益。如果能实现甲醇转化制取低碳烯烃的同时联产芳烃将会进一步

拓宽非石油路线——甲醇制取化学品领域,届时由于可根据市场情况灵活调整芳烃与烯烃产量,也将进一步提升甲醇转化制备化学品经济效益,为此国内外科研工作者均对此开展研究。

Asbestos Institute 的 Mao^[19]发明了一种可以以甲醇为原料同时制备烯烃和芳烃的 ZSM-5 分子筛催化剂,该催化剂是利用金属 Zn 和 Mn 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,在用于甲醇转化制备烯烃和芳烃反应中,通过调变催化剂中 Zn 和 Mn 的含量可以改变产物中低碳烯烃/芳烃化合物的比值,但低碳烯烃和芳烃总选择性超过 80% 且基本保持不变。

中国科学院大连化学物理研究所许磊等^[8]发明了一种新型催化剂,该催化剂由过渡金属和稀土金属改性后的沸石分子筛再经硅氧烷基化合物修饰表面酸性和孔结构得到;其中,过渡金属含量为催化剂总质量的 0.1% ~ 10%,稀土金属含量为催化剂总质量的 0.1% ~ 5%,硅氧烷基化合物修饰后以 Si 计的担载量为催化剂总质量的 0.1% ~ 8%。利用该催化剂实现了在一个反应过程中由甲醇直接制取三大基础化学品乙烯、丙烯和对二甲苯的目的,反应所得的烃类产物中对二甲苯在芳烃中的选择性 >80%,乙烯丙烯在 C₁ ~ C₅ 中选择性 >80%。梅永刚等^[20]利用几个固定床反应器串联的方式实现了以甲醇/二甲醚为原料制备芳烃并联产丙烯的目标。首先将甲醇/二甲醚进入第一固定床反应器中,在金属及硅烷化改性后的分子筛催化剂作用下进行催化反应,然后将分离出丙烯后的反应产物进入第二固定床反应器,在金属改性的分子筛催化剂作用下发生芳构化反应,得到芳烃,将分离出甲苯返回第一反应器入口作为原料。该方法可以实现甲醇转化制取芳烃的同时联产丙烯,芳烃中对二甲苯含量高。该方法所得反应产物中,丙烯质量分数达到 20% 以上,芳烃质量分数可达到 58% 以上,芳烃中对二甲苯质量分数 >35%。大唐国际化工技术研究院有限公司李春启等^[21]发明了一种由甲醇制备丙烯并联产芳烃的方法。首先将经过加热、气化的甲醇通入第一反应器,在活性氧化铝催化剂作用下发生醚化反应,得到主要含有二甲醚、甲醇和水的第二混合产物,然后将第一混合产物通入第二反应器,在 Mg 改性 HZSM-5 分子筛催化剂作用下进行脱水反应,得到主要含有烃类和水的第一混合产物,将得到的第二混合产物进行分离,得到 C₁ ~ C₅ 烃、C₆ + 烃和水。其中,将 C₁ ~ C₅ 烃分离得到 C₁ ~ C₃ 烃和 C₄ ~ C₅ 烃,然后将 C₁ ~ C₃ 烃分离得到丙烯,将 C₆ + 烃分离

得到由苯、甲苯和二甲苯组成的混合物以及 C_9 + 烃;然后将分离得到的 $C_4 \sim C_5$ 烃通入第三反应器,在 Ga_2O_3 改性 HZSM-5 分子筛作用下进行芳构化反应,经芳构化反应后,得到主要含有芳烃的第三混合产物,将第三混合产物循环并入第二混合产物中进行分离,从而实现以甲醇为原料同时生成丙烯和芳烃。中国石油化工股份有限公司徐建军等^[23]通过在甲醇制丙烯反应装置后加入 C_4 、 C_5 芳构化的反应装置,使甲醇制丙烯反应过程中产生的在 C_4 、 C_5 烃类分离后直接进入芳构化反应器,最后将芳构化产生的液相产物与甲醇制丙烯最后芳构化产生的液相产物合并,采用萃取分离的方法,将液相产物分离可以得到芳烃。同时甲醇制丙烯反应过程中产生的乙烯分离出来后再返回反应器进一步提高了甲醇制丙烯反应过程中丙烯的收率,并且实现了联产芳烃产品。

3 甲苯甲醇烷基化技术

以甲苯、甲醇为原料经过烷基化合成对二甲苯是增产对二甲苯的一条新的工艺路线,为甲苯转化和廉价甲醇利用提供了新的途径。随着甲苯甲醇烷基化技术的不断发展以及芳烃市场的逐渐演变,该工艺竞争优势逐渐显现,越来越多的公司投入大量精力对此进行深入的研究^[22-24],如阿莫科、杜邦、陶氏化学公司、埃克森美孚、GTC、沙特基础工业公司、中科院大连化学物理研究所、中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究所和上海华谊(集团)公司等。

ExxonMobil 公司^[25]采用极高硅铝比的 ZSM-5 分子筛,并利用磷、硼、镁、镧、硅、铂等对 ZSM-5 分子筛进行改性,黏合剂为氧化硅-氧化铝,并将分子筛催化剂置于高温水蒸汽中进行钝化处理,用此催化剂在以甲苯、甲醇为原料进行烷基化实验,结果表明,对二甲苯选择性超过 90%。GTC 公司委托印度石化开发的甲苯甲醇甲基化技术是以甲苯、甲醇(甲醇中含有适量的水)为原料,以高硅 ZSM-5 分子筛为催化剂,反应在数个固定床反应器中进行。其工艺特点在于固定床采用多段层式反应器,实现甲醇可以分股进料,同时多个反应器可以切换,反应在临氢条件下进行。典型的操作条件为 $400 \sim 450^\circ\text{C}$, $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$, 甲苯与甲醇质量比为 1.35/1,甲苯单程转化率最高可达到 40%,甲醇有效利用率约为 50%,对二甲苯的选择性 $> 85\%$ ^[26]。

沙特基础工业公司^[27]采用磷处理的 ZSM-5 分子筛为催化剂,以甲苯、含适量水的甲醇为原料,在反应温度 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 、氢气介质下催化甲苯甲醇烷基化反应,甲苯平均转化率约为 17.4%,对二甲苯选择性 92%~97%。

中国科学院大连化学物理研究所^[28]针对在甲醇与甲苯烷基化生成二甲苯(PX)的同时会伴有甲醇脱水转化为碳氢化合物的副反应,开发了改性的沸石分子筛作为催化剂。该催化剂是将具有一定酸性和孔结构的分子筛与含硅或铝的无定形黏结剂混合成型,然后使用 P/LA 调变其酸性,再经硅氧烷基化合物修饰其表面酸性和孔结构得到的。该催化剂用于甲苯甲醇高选择性制对二甲苯和低碳烯烃反应,产物中对二甲苯在二甲苯异构体中的选择性 $> 99\%$,乙烯和丙烯在 $C_1 \sim C_5$ 组分中选择性 $> 90\%$ 。同时针对传统固定床反应工艺催化剂容易积炭而失活的缺点开发了循环流化床反应工艺,这样可以实现甲醇与甲苯烷基化反应稳定地连续化运行。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,并于当年10月23日通过了石化联合会组织的成果鉴定。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。

中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院^[29]以甲苯或苯与甲醇为原料,采用多床层反应器以实现有效分配反应物物流,在反应温度 $200 \sim 600^\circ\text{C}$,反应压力 $0.05 \sim 5.0 \text{ MPa}$,原料质量空速 $0.3 \sim 10 \text{ h}^{-1}$ 条件下,原料与 ZSM-5/ β 核壳型分子筛催化剂作用下发生烷基化反应而得到产物二甲苯。2012年我国首套 20 万 t/a 甲苯甲醇甲基化装置在中国石化扬子石化芳烃厂建成并完成工业运行试验,运行结果表明,甲苯甲醇甲基化技术方案可行,工程设计满足要求,装置满负荷运行平稳,各项技术指标优于设计值。

4 建议

随着由赛鼎公司和中科院山西煤化所合作开发的采用固定床一段法技术建设的 10 万 t/a 甲醇制芳烃装置在内蒙庆华集团顺利投产,由中国华电和清华大学共同合作开发的万吨级流化床甲醇制芳烃工业试验装置在榆林榆横煤化学工业园区获得成功,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以及甲苯甲醇甲基化合成对二甲苯技术在扬子石化成功完成 20 万 t/a 工业运行试验等,表明中国分别掌握了固定床、流化床、甲苯甲醇制 PX 和甲醇直接制 PX 并联产低碳烯烃 4 项关键核心技术,且全部通过了中试或工业化运行验证,甲醇制芳烃的技术水平世界领先。同时根据测算,与传统石油制芳烃路线相比甲醇制芳烃技术显现较大的经济优势,使得该技术在我国显现勃勃生机。但同时也应看到,甲醇制芳烃作为一项新技术当前仅仅是完成了中试或工业试验,还没有真正实现工业化,甲醇制芳烃工业化还需要关注以下几点。

(1) 甲醇制芳烃作为一个典型的气-固非均相反应,对催化剂有很高的要求。当前所用的催化剂均为改性的 ZSM-5 分子筛催化剂。由于 ZSM-5 分子筛孔道内极易因内外扩散阻力而产生积炭,MTA 反应会产生大量水和催化剂需要反复失活再生使催化剂活性组分流失,加上反应本身的强放热特性和频繁焙烧再生会导致负载的金属烧结,从而导致催化剂活性降低。因此 ZSM-5 分子筛作为随着 MTA 技术而即将工业化的催化剂,还有许多工作要做,如 ZSM-5 分子筛积炭动力学、分子筛晶粒大小、酸性、骨架组成、孔道结构及表面化学组成等对芳烃选择性影响、催化剂水热稳定性及热稳定性等,通过对 MTA 催化剂进行深入、系统、全面地研究以开发出适合工业生产需要的 MTA 催化剂。

(2) 甲醇制芳烃技术是新型获取芳烃的技术,尽管可以混合芳烃或二甲苯联产低碳烯烃,但其副产也较多,如何合理有效利用副产应该是当前甲醇制芳烃研究的主要技术方向。同时 MTA 技术生成的液体产物范围较宽(包括 $C_5 \sim C_{10}$ 的芳烃和非芳烃)且存在同分异构体,因此后续的产物分离过程较为复杂。

(3) 甲醇制芳烃技术的经济优势表明,近期将成为传统获取低碳烯烃的石化路线的有益补充,未来该技术将有可能成为传统获取芳烃的石化路线的有力竞争,但同时也要保持清醒的认识,甲醇制芳烃作为一项新技术当前仅仅是完成了中试或工业试验,还需适时建设首套煤制芳烃产业化示范项目,解决甲醇制芳烃反应器设计和放大、反应热平衡和工程优化等技术问题。目前对该技术的理解还比较肤浅,对社会、环境的品评还不够深入细致,还需要统筹兼顾、因地制宜发展和利用甲醇制芳烃技术。

(4) 石油芳烃与甲醇价格对 MTA 影响很大,

MTA 工业化历程会受到石油芳烃与甲醇的制约,同时 MTA 项目能否顺利实施,同样面临老百姓谈“化”色变、频频拒绝 PX 项目等现实考验。因此,在规划甲醇制芳烃项目时,除了考虑项目的技术经济性外,还必须闯过“民意”这道关。

参考文献

- [1] Chang C D, Silvestri A J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 47(2): 249-259.
- [2] 邹璇, 吴巍, 惠雷, 等. 甲醇制芳烃研究进展[J]. *石油学报: 石油加工*, 2013, 29(3): 539-547.
- [3] Ono Y, Adachi H, Senoda Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1988, 84(4): 1091-1099.
- [4] Hoelder W, Mross W, Schwartzmann M. Process for the preparation of aromatic hydrocarbons from methanol and/or dimethyl ether; EP, 0090284[P]. 1983-10-05.
- [5] 郑宝山, 张东明, 李宇静. 我国石化行业分析——炼油、乙烯、芳烃现状和展望[J]. *化学工业*, 2013, 31(5): 8-16.
- [6] 骞伟中, 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, 101244969B[P]. 2008-08-20.
- [7] 李文怀, 张庆庚, 胡津仙, 等. 甲醇转化制芳烃工艺及催化剂和催化剂制备方法; CN, 100548945C[P]. 2006-12-20.
- [8] 许磊, 刘中民, 袁翠峪, 等. 一种甲醇/二甲醚转化制取乙烯丙烯联产对二甲苯的方法; CN, 101602643B[P]. 2009-12-16.
- [9] 陈希强, 汪哲明, 肖景娴, 等. 甲醇生产芳烃的方法; CN, 103058807A[P]. 2013-04-24.
- [10] 孙子罕, 刘子玉, 丘明煌, 等. 一种分子筛催化剂及其制备与应用; CN, 103372456A[P]. 2013-10-30.
- [11] Chang C D, Silvestri A J, Smith R L. Production of gasoline hydrocarbons; US, 3928483[P]. 1975-12-23.
- [12] Chu C C. Aromatization reactions with zeolites containing phosphorus oxide; US, 4590321[P]. 1986-05-20.
- [13] 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, 100471825C[P]. 2007-03-07.
- [14] 林秀英, 滕加伟, 李斌, 等. 甲醇转化制备芳烃的方法; CN, 102372535A[P]. 2012-03-14.
- [15] Kuo J C W. Conversion of methanol to gasoline components; US, 3931349A[P]. 1976-01-06.
- [16] Chester A W, Chu Y F. Aromatics production; US, 4686312[P]. 1987-08-11.
- [17] 李文怀, 张庆庚, 胡津仙, 等. 甲醇转化制芳烃工艺及催化剂和催化剂制备方法; CN, 100548945C[P]. 2006-05-12.
- [18] Chang C D, Jacob S M, Silvestri A J, et al. Conversion of liquid alcohols and ethers with a fluid mass of ZSM-5 type catalyst; US, 4138440 A[P]. 1979-02-06.
- [19] Mao R L V. Zeolite catalysts; US, 4615995[P]. 1986-10-07.
- [20] 梅永刚, 欧书能, 马跃龙, 等. 一种甲醇/二甲醚制备芳烃联产丙烯的方法; CN, 101607858B[P]. 2009-12-23.

(下转第 42 页)

床反应器中,密相的催化剂分布于 2 处,一是反应段,二是分离段的下部,即上催化剂床。分离段分离出的催化剂在上催化剂床聚集,一部分经汽提后进入再生器,烧炭再生后返回反应段上部,实现催化剂的循环使用,一部分经待生立管返回密相床层。待生立管上设置催化剂冷却器,以降低待生剂返回密相床层的温度。该反应器通过调节再生剂和由上催化剂床经立管返回密相床层待生剂两者的比例,来控制反应段催化剂的平均积碳含量并最终影响产品气组成。催化剂可以采用完全再生的方式,烧焦条件易于控制^[4]。UOP/Hydro MTO 反应器和再生器均采用流化床的形式,并均通过发生蒸汽来控制反应或烧焦温度^[5]。由于采用快速流化床反应器,UOP/Hydro MTO 反应器实际操作压力相对较高,一般在 0.25 MPa 左右。

快速流化床反应器可以允许较高的空速,同样甲醇加工量的情况下,能够大幅减少设备投资和维持反应所需的催化剂藏量。另一方面,快速流化床反应器内构件较多,操作气速也比较高,在反应段约 1 m/s,在过渡段为 1(下)~4(上) m/s,这可能需要对催化剂及内构件的强度和耐磨性能有较高的要求。

为了进一步降低甲醇单耗、副产物的收率并提高低碳烯烃的选择性,UOP 和 ATOFINA 公司于 2003 年联合开发了烯烃裂解工艺(olefins cracking process, OCP)。该工艺采用固定床反应器和增产丙烯的 UOP 专有催化剂,反应温度为 500~600℃,压力为 0.1~0.5 MPa^[6],进料中无需添加稀释剂,可实现较高空速条件下 C₄₊ 组分在反应器中与催化剂接触发生裂解反应,产品气中的 C₃ 组分中 95% 为丙烯,丙烯/乙烯比可高达 4.0。该工艺同时采用可回转再生系统以方便催化剂再生^[7]。UOP/Hydro MTO 工艺与 OCP 工艺联用^[8](即 UOP 高级 MTO 工艺,Advanced MTO process)的流程示意图如图 1 所

示。MTO 产品气经急冷降温后,除去其中携带的水分,然后产品气经压缩将其中未反应的含氧化合物(主要为二甲醚)分离出来并返回反应器回炼。含氧化合物回用后,产品气在分馏/纯化单元经进一步压缩,除去杂质并将目的产物与副产物分离开来。聚合级的乙烯和丙烯作为产物引出,而作为副产物的 C₄~C₆+ 组分则送至烯烃裂解单元并选择性地转化为以丙烯为主的低碳烯烃。OCP 产品气经过分馏,C₃ 及以下组分送至 MTO 产品气烯烃分离单元,残留的 C₄+ 组分作为副产物引出装置。采用 UOP 高级 MTO 工艺^[9],乙烯和丙烯的总选择性可提升至 85%~90%(不同的乙烯/丙烯比对应的选择性有差异),最终产物中丙烯/乙烯比可以在 1.2~1.8 内调节,副产物的收率可以降低 80%,而低碳烯烃收率则提升 20%,甲醇单耗降至约 2.6 t^[8]。

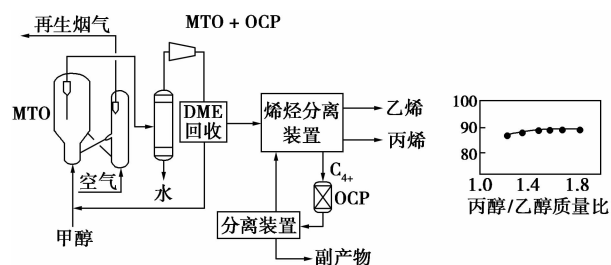


图 1 UOP 高级 MTO 工艺流程简图

1.2 工业化进程

1995 年,UOP 和 Norsk Hydro(现已更名为 INEOS)公司合作,采用流化床反应器和再生器及 SAPO-34 分子筛催化剂,在挪威 Hydro 研发中心建设了一套甲醇进料量为 0.75 t/d 的 MTO 试验装置。该装置在渡过开工不稳定期后,乙烯、丙烯和丁烯的收率分别稳定保持在 50%、30% 和 10%,甲醇转化率保持在接近 100% 的水平^[10]。该装置的成功稳定运行显示了 UOP 公司 MTO 工艺的可靠性及催化剂催化性能的稳定性。

(上接第 40 页)

- [21] 李春启,孙旭光,陈元应,等.一种由甲醇制备丙烯并联产芳烃的方法:CN,103387476A[P].2013-11-13.
- [22] 徐建军,任丽萍,滕加伟,等.甲醇转化制丙烯和芳烃的方法:CN,102190546B[P].2011-09-21.
- [23] 曹德安.甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术研究进展[J].化学工程与工艺,2007,23(4):359-363.
- [24] 曹劲松,张军民,许磊.甲苯甲醇烷基化制 PX 技术的开发优势[J].石油化工技术与经济,2010,26(1):8-10.
- [25] Dakka J M, Buchanan J S, Crane R A, et al. Process for aromatic al-

kylationl:US,7453018B2[P].2008-11-18.

- [26] Hibino T, Niwa M, Murakami Y. Shape-selectivity over HZSM-5 modified by chemical vapor deposition of silicon alkoxide[J]. Journal of Catalysis, 1991, 128(2):551-558.
- [27] Ghosh A K, Harvey P. Toluene methylation process:US,7060864B2 [P].2006-06-13.
- [28] 许磊,刘中民,张新志,等.一种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯和低碳烯烃移动床催化剂:CN,101417235B[P].2009-04-29.
- [29] 王雨勃,孔德金,夏建超,等.苯和甲醇或二甲醚制二甲苯的方法:CN,102746098A[P].2012-10-24. ■