

甲醇及其下游产品催化剂研究进展

泸天化绿源醇业公司甲醇车间 张霖 秦亮 巫明英 王焰 颜巧灵
泸天化股份公司技术中心 路世武

摘要 论述了 C_1 化工的重要基础原料——甲醇及其下游产品的性质、应用及生产方法,阐述了催化剂在其生产应用中的发展历程及其重要作用,展望了甲醇及其下游产品在将来化工生产中的广阔前景。

关键词 甲醇 催化剂 下游产品 分子筛

甲醇作为重要的化工基础原料和清洁液体燃料,除作为许多有机物的良好溶剂外,还可用于制造甲醛、醋酸、甲基叔丁基醚、二甲醚及低碳烃类化合物等一系列有机化工产品,在化工生产中具有及其重要的地位,其众多的下游产品对工农业、交通运输业以及国防军工业都具有重要作用。

1 甲醇生产及应用

甲醇分子式为 CH_3OH ,纯甲醇是无色透明、易挥发、可燃、略带醇香味的有毒液体。甲醇可以和水以及乙醇、乙醚等许多有机液体无限互溶,不能与脂肪烃类化合物互溶。甲醇蒸气和空气混合能形成爆炸性混合物,爆炸极限为 5.5% ~ 44%。

1923年德国 BASF公司首先用合成气在锌-铬催化剂下高压合成了甲醇,实现了甲醇的工业化生产。直到 1966年英国 ICI公司开发了铜基催化剂 $Cu-Zn-Al$ 的低压法工艺,接着又开发了中压法工艺。1971年德国的 Lurgi公司相继开发了适用于天然气-渣油为原料的 $Cu-Zn-Mn$ 催化低压法工艺。由于低压法比高压法在能耗、装置建设和单系列反应器生产能力方面具有明显的优越性,所以从 70年代中期起,国外新建装置大多采用低压法工艺。世界上典型的甲醇合成工艺主要有 ICI工艺、Lurgi工艺和三菱瓦斯化学公司(MCC)工艺。目前,国外开发的液相甲醇合成新工艺具有投资省、热效率高、生产成本低的优势,尤其是 LIMEOHTM 工艺,采用浆态反应器,特别适用于用现代气流床煤气化炉生产的低

$H_2/(CO+CO_2)$ 比的原料气,在价格上能够与天然气原料竞争。

我国的甲醇生产始于 1957年,60年代建成了一批中小型装置,并在合成氨工业的基础上开发了联产法生产甲醇的工艺。70年代四川维尼纶厂引进了一套以乙炔尾气为原料的 95 kt/a 低压工艺装置,采用英国 ICI技术。1995年 12月,由化工部第八设计院和上海化工设计院联合设计的 200 kt/a 甲醇生产装置在上海太平洋化工公司顺利投产,标志着我国甲醇生产技术向大型化和国产化迈出了新的一步。2000年,杭州林达公司开发了拥有完全自主知识产权的 JW 低压均温甲醇合成技术,打破长期来被 ICI Lurgi 等国外少数公司所垄断的局面,并在 2004年获得国家技术发明二等奖。2005年,该技术成功应用于国内首家焦炉气制甲醇装置上。

工业上常用的甲醇合成催化剂有锌铬 (ZnO/Cr_2O_3) 和铜基 ($CuO/ZnO/Al_2O_3$) 催化剂。锌铬催化剂反应温度在 300 ~ 400 之间,操作压力约为 30 MPa,因此被称为高压催化剂。铜基催化剂是一种低压催化剂,反应温度在 230 ~ 270 之间,操作压力为 5 ~ 10 MPa。目前主要采用的是铜基催化剂,各国也在努力开发新型催化剂,例如英国推出的 IC51-7 及德国 BASF 公司开发的 S3-86 型催化剂。我国南京化学工业公司开发的 C307 新型中低压合成甲醇催化剂,具有较大的比表面及合适孔径,提高了催化剂的产率、选择性和热稳定性。

甲醇的主要应用领域是生产甲醛,其次是生

产醋酸和甲基叔丁基醚。随着 C₁ 化工的发展,以甲醇为原料制丙烯和低碳烯烃技术也在不断发展。甲醇是富氢液体,可通过水蒸气重整制氢用于燃料电池的氢源,也可直接作为燃料电池的燃料使用,很有希望成为燃料电池电动汽车的燃料。另外,甲醇还可经生物发酵制取甲醇蛋白,用作饲料或食品添加剂。

2 甲醇下游产品

碳酸二甲酯、甲基丙烯酸甲酯、低碳烃类化合物及甲醇下游产品主要包括:甲醛、醋酸、甲基叔丁基醚、二甲醚、甲酸甲酯、甲醇蛋白等。

2.1 甲醛

甲醛是脂肪族醛系列中最简单的醛,常温下为无色气体,具有强烈刺激性和窒息性臭味。甲醛气体可燃,能与空气形成爆炸性混合物,爆炸极限为 0.07~0.73(摩尔比)。甲醛主要用于生产脲醛树脂、酚醛树脂、季戊四醇、甲醛树脂、维纶等化工产品,也用于农药和染料以及消毒剂、防腐剂等。

甲醛最早由俄国化学家 A.M. Butlerov 于 1859 年通过亚甲基二乙酯水解制得,1889 年德国首次由甲醇生产甲醛。1910 年由于酚醛树脂的开发成功,使甲醛工业得到了迅猛发展。1925 年, J. C. Walker 开发了天然气和低级烷烃氧化制甲醛的方法。目前国内外工业甲醛生产均使用甲醇为原料,生产工艺根据所使用的催化剂一般可分为“铁钼法”和“银法”。“银法”工艺中使用的催化剂为电解银或浮石银,在过量甲醇存在下即在高于甲醇-空气的爆炸上限进行操作;“铁钼法”工艺是以钼酸铁和氧化钼混合物作为催化剂,在空气过剩即低于甲醇-空气爆炸下限的条件下进行操作,故又称“空气过量法”。此外也可利用二甲醚生产甲醛,反应在常压、450~500℃、以氧化钨为催化剂,用空气进行氧化来进行。由于甲醛水溶液的蒸汽压较低,甲醛和水能形成恒沸物,因此分离和提纯无水甲醛比较困难,通常产品为甲醛水溶液。

2.2 醋酸

醋酸是最重要的低级脂肪族一元羧酸。纯醋酸为无色液体,有刺激性气味与酸味,具有强腐蚀性。醋酸是重要的基础化工原料之一,广泛应用于

化工、医药、农药、炸药、金属加工及食品等行业。

目前国内外所采用的生产工艺有乙醇氧化法、乙炔氧化法、丁烷和轻质油氧化法以及甲醇羰基化法。乙醇氧化法消耗大量的粮食,成本高,正逐渐萎缩。乙炔氧化法以宝贵的乙炔为原料,生产规模越来越小。丁烷和轻质油氧化法以钴和锰为催化剂,收率低,副产物多,技术上没有任何优势。甲醇羰基化法可以完全不依赖于石油,原料丰富,价廉易得,逐渐成为世界生产醋酸的主要方法。

甲醇羰基化合成醋酸分高压法和低压法,高压法是以羰基钴为主催化剂,碘甲烷为助催化剂,在约 250℃和 70 MPa 压力下进行反应。低压法是以三碘化铑为主催化剂,碘甲烷为助催化剂,在温度 175~200℃,反应压力 3 MPa 的条件下进行。使用羰基钴催化剂时,不仅需要较高的 CO 分压以稳定羰基钴催化剂,而且产物中副产物含量也较多。Monsanto 公司开发的铑-碘催化剂体系,不仅使反应压力大大降低,而且使反应生成醋酸的选择性提高到 99%,成为甲醇羰基化生产醋酸的主要工艺路线。然而铑-碘催化剂体系也存在设备腐蚀严重以及反应液分离困难等问题,另外,铑催化剂资源稀少,在使用过程中催化剂的流失不可避免。因此人们对铑-碘催化剂体系进行了改进,改进之一是选择优良的助催化剂或促进剂,以提高催化剂的活性和稳定性,如向铑-碘催化剂体系中加入卤素的羧酸衍生物和可溶性碱金属碘化物;改进之二是选择适当的配体(如含氮族元素的碱性配体 R_4N^+ 、 R_4As^+ 、 R_4Sb^+ ,其中 R=烷基、芳基、H 等)以稳定催化剂的活性和选择性。

Chiyoda 和 UOP 公司于 1998 年开发成功 Acetica™ 的铑负载型催化剂。用聚乙烯吡啶树脂固定铑(I)所得到的催化剂体系,在 160~200℃、3~6 MPa 下,醋酸的选择性和产率与 Monsanto 工艺的相近。英国 BP 公司在 1990 年开发成功,1996 年实现工业应用的一种新型甲醇羰基化制醋酸工艺,该工艺采用了铱基催化剂(Cativa 催化剂),其整个催化体系含有乙酸(溶剂)、铱催化剂(可溶性的铱化合物)、碘甲烷、少量的水、乙酸甲酯和至少一种钌(Ru)或锇(Os)的化合物[如 $Ru(CO)_4I_2$ 或 $Os(CO)_4I_2$]为促进剂。与铑基催化剂相比,铱基催化剂具有较高的反应速率、

更高的催化剂稳定性、羰基化反应可在低水含量下完成等明显的优点,成为目前该领域里最有发展前途的工艺。

2.3 甲基叔丁基醚 (MTBE)

20世纪70年代初,美国政府颁布了降低汽油中铅含量的法规,由此引起了提高汽油辛烷值添加剂的更新换代。MTBE化学性质稳定,具有较好的汽油溶解性,可和汽油以任意比例互溶,不发生分层现象。另外MTBE的沸点较低(55.2℃),氧含量较高(18.2%),调和辛烷值高于其它醚类,来源丰富,所以作为无铅汽油添加剂而备受青睐。

1973年,意大利阿尼克公司建成了世界上第一套生产MTBE的工业装置(年产100 kt)。MTBE由甲醇和异丁烯在酸性催化剂作用下,反应温度40~70℃,反应压力0.7~1.4 MPa条件下发生加成反应生成。一般条件下,异丁烯的转化率大于90%,MTBE的选择性大于98%。反应催化剂主要有液体酸催化剂、固体无机酸催化剂、固体超强酸催化剂、离子交换树脂催化剂和分子筛系列催化剂,目前工业普遍采用的是大孔强酸经磺化处理的阳离子交换树脂,一般为粒径0.3~1.2 mm的小球。该类催化剂应用广泛,国外常用的有Amberlyst-15、Bowex50、Nacite、Lewatit SPC118等。国内常用S-型大孔磺酸树脂等,他们都是以苯乙烯和二乙烯基苯的聚合物为载体,经磺化反应后制得的大孔强酸性阳离子交换树脂,其优点是活性比较高,但也存在着耐温性能较差的缺点,在高温状态下磺酸基团易脱落,通常都控制其使用温度在90℃左右。与之相比,分子筛催化剂是一种较理想的催化剂。分子筛催化剂由于具有对MTBE的高选择性、对醇/烯比的低依赖性、易活化再生而成为近几年研究的热点。国外专利中报道合成MTBE的分子筛催化剂有:ZSM系列沸石、 β -型沸石、Y型沸石和丝光沸石。目前对分子筛催化的醚化反应研究还处于初级阶段,催化剂的活性还不够高,达到80%以上烯烃转化率需要很长的反应时间。研究表明,分子筛的硅铝比对异丁烯的转化率有很大的影响。在合成MTBE的反应中,杂多酸(盐)的催化活性和选择性已超过大孔阳离子交换树脂,杂多酸的酸性比硫酸的酸性大1000倍,但基本上不腐蚀设备。它作为有机

合成和石油化工的催化剂已经引起人们的普遍关注。将杂多酸固载到活性炭、硅胶和大孔阳离子交换树脂上,可以获得较大比表面积和高质子酸强度的负载杂多酸催化剂。杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ 或它们的银盐、铜盐沉积在活性炭上(质量比为30%),在50~110℃下,可保证异丁烯的转化率在30%~40%,MTBE选择性为100%。

2.4 二甲醚 (DME)

二甲醚(DME)常温下是一种无色气体,具有轻微的醚香味,无腐蚀性、无毒。DME广泛应用于冷冻剂、溶剂、萃取剂、气雾剂的抛射剂和燃料等。

目前,DME的生产工艺主要有两种:一步法、两步法。一步法是合成气(CO/H₂)在多功能催化剂作用下“直接”合成DME;两步法是先生产甲醇,然后再由甲醇脱水生成DME。两种方法反应过程中都有中间产物甲醇生成,区别在于一步法在一个容器内完成,合成的甲醇不需分离出来,直接合成DME。目前一步法在国内仅处于实验阶段,两步法是国内外生产DME的主要工艺路线。

1965年,美国Mobil公司开展了以沸石为催化剂的甲醇脱水生产DME的研究,在常压、200℃左右,可获得转化率80%和选择性98%的结果。日本三井东洋化学公司在 Al_2O_3 上甲醇脱水生成DME的结果是转化率74.2%,选择性99%。沸石表面的强酸中心是活性中心,其微孔结构对甲醇脱水生成DME影响很大。沸石的酸性可通过 SiO_2/Al_2O_3 摩尔比、改性及焙烧温度来调变,从而改变其活性。 Na^+ 易造成酸性中心的中毒,显著影响沸石催化剂的催化活性。在反应压力1.0 MPa下, β -型沸石、Y型沸石、ZSM-5型沸石对甲醇脱水生成DME反应的催化活性均优于 γ - Al_2O_3 ,其活性大小顺序为ZSM-5型沸石> β -型沸石>Y型沸石> γ - Al_2O_3 。 β -型沸石和丝光沸石的共生分子筛(BEA/MOR)具有更好的活性和稳定性。

一步法合成DME所采用的催化剂是由甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂复合而成的双功能催化剂。谭猗生等研究了以 $Cu(NO_3)_2$ 为前驱体,以水、丙酮或乙二醇为溶剂,以 γ - Al_2O_3 为载体,采用等体积浸渍法制备合成气一步法制DME的脱水-变换双功能催化剂,发现以非水溶剂制备的催化剂上,氧化铜的量最多且分布均匀,催化

剂存在大量的弱酸性中心,极大改善了 DME的选择性,而氧化铜对脱水组分氧化铝的改性则改善了催化剂的反应性能。

2.5 甲酸甲酯 (MF)

甲酸甲酯 (MF)是无色易燃带香味的液体,溶于甲醇和乙醚,易水解,能与氧化剂发生剧烈反应。MF具有中等毒性,气体具有麻醉和刺激作用,能与空气形成爆炸性混合物,爆炸极限 5.9% ~ 28.7%。MF主要用于有机合成产品的中间体,如甲酰胺、二甲基甲酰胺的制备,也用于杀虫剂、杀菌剂、熏蒸剂和烟草处理剂等,还可用于制造碳酸二甲酯、乙二醇和双光气等重要化学品。

MF的合成工艺主要有 4种:甲酸酯化法、甲醇羰基化法、甲醇脱氢法、合成气直接合成法。由甲酸与甲醇酯化合成 MF,甲酸消耗量大,工艺落后,设备腐蚀严重,生产成本低,已逐渐被淘汰。

甲醇羰基化法是在催化剂作用下,甲醇和 CO羰基化反应生成 MF,最有效的催化剂是碱金属甲醇化合物,工业生产中以甲醇钠为主要催化剂,然后加入助催化剂和助剂构成二元、三元催化体系。一般反应温度控制在 70 ~ 100 ,CO分压为 2 ~ 7 MPa,原料气中 CO浓度 80%。

甲醇脱氢制 MF大多采用铜基催化剂。铜基催化剂的载体表面性质对催化剂的影响十分显著,应避免使用表面具有较强酸性的载体,而使用惰性载体如玻璃珠、碳化硅、陶瓷环、浮石和石英等,从而提高产物的选择性。负载型铜基催化剂的一个主要缺点是稳定性差,容易失活,人们研究添加各种助剂对其进行改进,以期提高催化剂的活性和稳定性。例如在铜基催化剂中添加碱金属氧化物可以提高催化剂活性,其催化活性随着碱金属原子序数增加而降低;添加 C_2E_3 和碱土金属氧化物如 BeO 、 MgO 等,均可增强催化剂的活性,降低反应温度;添加两性氧化物如 ZrO_2 、 ZnO 、 SiO_2 等,也可使催化剂活性有不同程度的增强。

合成气直接合成 MF法成本低,产生三废少,是最有发展前途的制备方法。由合成气直接合成 MF的关键技术是合成催化剂的研制。目前,有文献报道的催化剂主要是在甲醇钾(钠)中加入第二组分,第二组分可分为三大类:Co、Ru和 Ir 等第 VIII族元素的络合物均相催化剂;Ni系催化剂;Cu基催化剂。

2.6 碳酸二甲酯 (DMC)

碳酸二甲酯 (DMC)常温下为无色略带刺激性气味液体,具有可燃性,爆炸极限为 3.8% ~ 21.3%,微溶于水但能与水形成共沸物,可与醇、醚、酮等几乎所有的有机溶剂混溶,属于无毒或微毒化学品。DMC具有良好的反应活性,可以在诸多领域代替光气、硫酸二甲酯、氯甲烷及氯甲酸甲酯等剧毒或致癌物生产高附加值的精细化学品。另外 DMC还可以作为优良的溶剂用作涂料及医药等行业,其分子中的氧含量高达 53%,亦有提高辛烷值的功能。因此,DMC被誉为 21世纪有机合成的一个“新基石”和“绿色化工产品”,具有广泛的应用前景。

DMC传统的合成路线是光气合成法,由于光气的剧毒性以及环境污染、腐蚀设备等缺点,已逐步被淘汰并正在被甲醇氧化羰基化法和酯交换法所取代。在甲醇氧化羰基化法中,液相泥浆法和气相亚硝酸酯法已实现了工业化生产,气相直接法由于催化活性和使用寿命达不到工业应用要求,选择性低于液相法,目前还处于研究阶段。

意大利 EniChem公司于 1988年率先实现了液相泥浆法工业生产 DMC。将甲醇和白色粉末状 $CuCl$ 催化剂加入到高压反应釜中,加热搅拌,通入 CO和 O_2 ,甲醇发生氧化羰基化反应生成 DMC。反应需要较高的 CO分压,控制 O_2 在 4%以下,以免发生爆炸。由于催化剂在反应体系中成泥浆状,故称之为液相泥浆法。催化剂中 Cu和 Cl的摩尔比率是影响催化剂活性和选择性的主要因素,应控制 Cu/Cl摩尔比在 1.0左右。反应体系中水的存在是造成催化剂失活的原因之一,为了消除催化剂中氯对设备的腐蚀和流失造成的催化活性下降,可采用 $CuCl$ 和 $CuCl_2$ 的络合物作为催化剂,这种络合物的配体可以是含有吡啶、咪唑或 2,2 - 二吡啶结构单元的聚合物,如 $CuCl$ 为催化剂时,可用以 N - 甲基咪唑、1,2 - 二甲基咪唑、咪唑、2 - 甲基咪唑组成的配体。使用氯化钨为主的钨催化体系也能催化甲醇氧化羰基化,但催化剂价格昂贵,产物分离技术较复杂。另外钴化合物对催化液相甲醇氧化羰基化生成 DMC也有较好的活性。

气相亚硝酸酯法用亚硝酸酯作为中间介质,先以甲醇、 O_2 、NO反应生成亚硝酸甲酯和水,然

后是亚硝酸甲酯和 CO 在催化剂存在下,发生羰基化反应生成 DMC 和 NO 气体。Ube 公司研究了大量用浸渍法制备的活性炭负载 Pd、Cu、Fe 和 Bi 等双金属催化剂。将 Pt、Cu 和 Mo 浸渍到活性炭、分子筛和 Al_2O_3 载体上制备的催化剂具有较高的活性。将 $Li_2(PdCl_4)$ 负载到 $Mo(OH)_5$ 、Ta(OH)₅ 和 V_2O_5 等载体上的催化剂具有很高的选择性,可达 99%。通过改变催化剂的组成和制备方法来提高 DMC 的生成速率和选择性一直是人们非常重视的研究内容。

气相直接法是将气相甲醇和 CO、O₂ 的混合气体通过装有催化剂的固定床反应器中,甲醇直接氧化羰基化生成 DMC,具有原料便宜易得、毒性小、工艺简单、成本低、催化剂与产物分离容易等特点。所研究的催化剂主要为 $CuCl_2$ 、 $Cu(OCH_3)(pyr)Cl$ 、 $CuCl-H_3BO_3$ 、 $CuO-FeO$ 、 $CuO-CeO_2$ 、 $CuO-La_2O_3$ 等,载体以活性炭为最佳。

酯交换法是以碳酸乙烯酯为原料,通过酯交换反应合成 DMC,同时副产乙二醇,碳酸乙烯酯由环氧乙烷和 CO₂ 制得。使用钨化合物作为酯交换反应的催化剂,在相对低温、低催化剂浓度下,可获得高的反应速率,并强有力地抑制了副反应的发生。在 150、192 mg/kg 碳酸钨存在下,反应 30 min 后,碳酸乙烯酯(甲醇:碳酸乙烯酯 = 5:1)的转化率达 70%,生成 DMC 的选择性达 90%。钛和锡的可溶性盐或其络合物也可作为酯交换反应的均相催化剂,甲醇和碳酸乙烯酯的配比较小。另外也有以离子交换树脂和 ZSM-5 分子筛作为酯交换反应的催化剂的研究。

此外还有以锡为催化剂,甲醇和尿素反应生成 DMC 法,但其收率很低;甲酸甲酯在 Se 催化剂作用下与甲氧基发生氧化加成生成 DMC;甲醇和 CO₂ 通过甲醇镁中间体发生反应生成 DMC,也可以 ZnO_2 为催化剂。

2.7 甲基丙烯酸甲酯(MMA)

甲基丙烯酸甲酯(MMA)是一种重要的有机化工原料,主要作为聚合单体用于生产其聚合物和共聚物,还可通过酯交换用于生产甲基丙烯酸高碳酯。其聚合物被称为有机玻璃,具有优良的光学性、耐老化性及抗裂性,广泛应用于建筑材料、挡风 and 屏蔽窗板、照明和音响器材等。

目前国内 MMA 生产企业均采用丙酮氰醇法

路线,丙酮氰醇是由丙烯腈装置副产的氢氰酸与丙酮合成的,先将丙酮氰醇转化为甲基丙烯酸酯硫酸盐,然后再水解、酯化生成 MMA。这种工艺的缺点是氢氰酸属剧毒物质,对人体危害极大,三废处理投资较大,另外反应副产品硫酸氢胺的量较大,需要寻找市场。

异丁烯两步气相氧化法制取甲基丙烯酸,然后和甲醇酯化制备 MMA 的 i-C₄ 工艺正在受到国内外的重视。还有另外一种工艺,即先将异丁烯氧化成甲基丙烯醛(MAL),生成的液态 MAL 与甲醇混合,然后以 Pd/Pb 为催化剂,用空气在液相中氧化生成甲基丙烯酸,同时酯化生成 MMA。这一工艺称为旭(D)路线。此工艺的关键技术在于异丁烯氧化成 MAL 以及 MAL 氧化、酯化到 MMA 过程中催化剂的研究和开发。Tomoya Inoue 等报道了采用 Pt/SbO_x 催化异丁烯为 MAL 时具有 90% 的选择性;张锁江等找到一种氧化酯化 MAL 制 MMA 的 $PdPb_3B_2X_3Y_4Z_6$ 载体催化剂,具有高的转化率和选择性,还具有制备工艺简单,反应条件温和的特点。其中 MAL 转化率可高达 99.9%,MMA 选择性高达 97.4%。异丁烯氧化法生产 MMA 具有成本低、污染小、经济效益好的优势,原料异丁烯可以通过 MTBE 裂解法制得。

2.8 烃类化合物

由天然气或煤经甲醇合成烯烃是近年来国内外开发的一项重要的新工艺。甲醇制乙烯、丙烯的研究正初现曙光,按目前的油价和烯烃价格,甲醇制烯烃的预期经济效益可以和以石脑油和轻柴油为原料制烯烃大体相近。甲醇制烯烃所用的催化剂以分子筛为主要活性组分,通常以氧化铝、氧化硅、硅藻土、高岭土等为载体加工成型,经烘干、焙烧等工艺制成分子筛催化剂。目前,世界上对研制甲醇制烃类的催化剂已卓有成效,具备工业化和商业转让条件的 MTO 技术主要有三种:美国环球油品公司(UOP)和挪威海德鲁(Hydro)公司共同开发的 UOP/Hydro MTO 工艺;德国鲁奇公司开发的 Lurgi MTP 工艺;中国科学院大连化学物理研究所开发的 DMTO 工艺。

2.8.1 甲醇制低碳烃(MTO)

MTO 工艺使用的催化剂主要是分子筛,分子筛催化剂的孔径大小是影响产物的重要因素。甲醇在中孔和大孔沸石(如 ZSM-5)上反应通常得

到大量芳烃和正构烷烃,在小孔沸石上转化主要得 $C_2 \sim C_4$ 直链烯烃, C_6 的化合物极少,对 MTO 过程的低碳烯烃的生成有良好的选择性。孔径在 0.45 nm 左右的八元氧环小孔沸石包括菱沸石、毛沸石、T 沸石、ZK - 5、SAPO - 17、SAPO - 34 等。除了孔径外,酸性中心也是影响催化活性的重要因素, B 酸酸性适度弱的催化剂有利于提高低碳烯烃的选择性。

上世纪 80 年代,美国 Mobil 公司在研究甲醇制汽油催化工艺时发现,以 ZSM - 5 为催化剂,通过改变工艺条件同样可将甲醇转化为乙烯、丙烯和其它低碳烯烃。Exxon 研究人员发现,用某种改性剂对分子筛催化剂进行处理,并置于一定强度的电辐射中处理,可显著提高分子筛催化剂 MTO 反应活性。使用金属杂原子对 ZSM - 5 沸石进行改性,增加空间结构的限制,可以提高甲醇转化为乙烯和丙烯的选择性。含 Fe、Co 和 Pt 的金属硅酸盐 (ZSM - 5) 在 MTO 反应中有很高的低碳烯烃选择性。然而,取得突破性进展的是 UOP/Hydro 公司开发的以 SAPO - 34 为基础的 MTO - 100 催化剂。SAPO - 34 非沸石分子筛是 1984 年美国 UCC 公司研制的一种结晶磷硅铝酸盐,它是菱钾沸石 (OFF) 与毛沸石 (ERD) 交互生长形成的共晶体。其孔径比 ZSM - 5 小,为 0.43 nm,可利用比表面积大,热稳定性和水稳定性很高,具有很高的低碳烯烃选择性。金属离子引入到 SAPO - 34 分子筛骨架上,可以改变酸性及孔口大小,以其综合效应影响催化反应性能。用 Sr 改性后 (Sr - SAPO - 34), 乙烯 + 丙烯的总收率达到 89.5%, 乙烯/丙烯值达到 2.3。Ni - SAPO - 34 具有很好的选择性,当 Si/Ni = 40 时进行 MTO 反应,在 450 °C 下 C_2 烯烃选择性高达 88.04%, 几乎不产生芳烃。

我国在 20 世纪 80 年代初开展 MTO 研究工作。中科院大连化学物理研究所推出的 DO123 催化剂,与 UOP 的 MTO - 100 催化剂相当,缺点是催化剂用量大,但价格仅为 UOP 的 15%。该所与陕西新兴煤化工科技发展有限责任公司、中国石化集团洛阳石化工程公司合作的“甲醇制取低碳烯烃 (DMTO) 技术开发及工业性试验”项目取得重大突破性进展,并于 2006 年 8 月 23 日通过了国家级鉴定。该项目在日处理甲醇 50 t 的工业化试验装置

上实现了近 100% 甲醇转化率,低碳烯烃 (乙烯、丙烯、丁烯) 选择性达 90% 以上的结果。最近该所与神华集团合作的年加工甲醇 180 万 t、年产烯烃 60 万 t 的大型生产线在内蒙古包头市开工建设。这对我国综合利用能源、拓展低碳烯烃原料的多样化具有重大的经济意义和战略意义。

2.8.2 甲醇制丙烯 (MTP)

MTP 工艺是 Lurgi 公司于 20 世纪 90 年代末开发成功的,采用固定床工艺和南方化学公司提供的专用催化剂。该工艺同样将甲醇首先脱水成二甲醚,然后将甲醇、水、二甲醚混合进入第一个 MTP 反应器,同时补充水蒸气,反应在 400 ~ 450 °C、0.13 ~ 0.16 MPa,补充水蒸气量为 0.5 ~ 1.0 kg/kg 甲醇。此时甲醇和二甲醚转化率达 99% 以上,丙烯类为其中的主要产物。为获得最大的丙烯收率,还可附加多个反应器。Lurgi 公司与伊朗国家石油公司的 Zagros 子公司签订合同建设 5 000 t/d 甲醇装置,并采用 Lurgi 公司 (MTP) 技术建设 52×10^4 t/a 丙烯装置。2004 年 3 月, Lurgi 公司还和伊朗 Fanavaran 石油公司签署了筹建 10×10^4 t/a 丙烯装置,计划 2009 年投产。这将是世界上第一套以甲醇为原料生产丙烯的工业装置。我国内蒙古西高新技术集团计划以天然气为原料进行 MTP 工艺,该项目是由美国 Euclid 国际金融公司、蒙西高新技术集团公司和德国 Lurgi 油气化公司共同投资。

2.8.3 甲醇甲苯烷基化

甲醇甲苯烷基化是指甲醇和甲苯在催化剂的作用下生成二甲苯、苯乙烯或苯乙烷。甲苯和甲醇在酸性催化剂上发生苯环烷基化反应,生成二甲苯,而在碱性催化剂上发生侧链烷基化反应生成苯乙烯和乙苯。

在酸性分子筛催化剂 HZSM - 5 的作用下,在 400 ~ 500 °C 反应条件下,甲醇和甲苯反应生成二甲苯。以 ZSM - 5 沸石分子筛为活性组分,经稀土、镁改性的催化剂,用于甲苯、甲醇烷基化反应,可直接制取高纯度 (98%) 的对二甲苯。另外, ZSM - 22、ZSM - 23、ZSM - 48、SAPO - 11、SAPO - 5 等分子筛也对生成二甲苯具有较高的选择性。

甲醇、甲苯侧链烷基化反应不仅要求催化剂酸碱性的协调,而且还要求一定的空间结构。X 型和 Y 型沸石由于具有大空间的超笼和大的孔

口直径,对甲醇、甲苯侧链烷基化生成苯乙烯具有较高的选择性,其中 X型沸石的催化性能优于 Y型沸石。研究发现,用碱金属改性的 X型和 Y型沸石具有更高的选择性,并且在 425 ~ 535 之间具有最大的苯乙烯和乙苯总产率。用 K对 ZSM - 5改性后的 KZSM - 5也具有较弱的侧链烷基化反应能力。催化反应过程中容易造成催化剂的结焦,另外反应所产生的水蒸气也对催化剂的结构和性能有很大的破坏作用。由于催化剂失活快、再生难,所以目前还未实现工业化生产。

2.9 甲醇蛋白

由甲醇制取甲醇蛋白,是以细菌或酵母等单细胞微生物菌种,在甲醇基体中生长的,消耗甲醇,生长成许多单细胞菌体,再从发酵液中分离出这些细胞菌体,使之成为单细胞蛋白(SCP)。在 SCP生产中,目前能够工业化大量生产的就是甲醇蛋白,它被称为第二代 SCP。甲醇蛋白富含维生素和蛋白质,具有营养价值高而成本低的优点,是颇有前途的饲料添加剂,能广泛用于家禽、牲畜、鱼类的饲料。

甲醇蛋白在 20世纪 60年代后期才引起科学家们的注意。1980年,英国 IC公司建成世界上第一座甲醇蛋白工业化装置。IC法甲醇蛋白的工艺主要是由发酵、采集和干燥几部分组成。生产过程为:在发酵罐内加入经过消毒的甲醇水溶液及一定量的营养物质,再从罐底部通入灭菌培养液和含氧空气,在高压下利用空气搅拌促进氧溶解于溶液;控制温度为 35 ~ 40 , pH值为 6.7,开始发酵作用;发酵液从塔底连续取出,调整 pH值使甲醇蛋白絮凝,再经离心分离,闪蒸脱水,干燥即得甲醇蛋白产品。

3 展望

近年来石油资源短缺和石油价格飙升,甲醇作为汽车燃料的替代产品和制烯原料备受人们关注。全球甲醇的需求量在不断增大,2005年世界甲醇产量为 3600万 t,消费量约为 3560万 t,2000 ~ 2005年世界甲醇产量年均增长 3.5%左右,预计 2005 ~ 2010年世界甲醇需求量的年均增长速度为 2.46%,而我国将会成为甲醇消费大国。据预测,国际原油价格仍将在一段时期居高不下,这就为发

展以天然气和煤为原料的碳一化工提供了新的发展机遇,使得甲醇及其下游产品具有广阔的发展前景。我国甲醇生产发展非常快,已经在向经济化规模化发展,为开展甲醇下游产品的开发提供了充足的原料资源。在加大对新型合成工艺研究开发力度时,一方面要跟踪国外先进技术,另一方面应加大基础研究工作,尤其是催化剂的研究开发。在甲醇及其下游产品的研究生产过程中,催化剂的性能直接决定着生产工艺的优劣,进一步提高催化剂的活性、选择性和稳定性,延长使用寿命,减少设备腐蚀性,开发出高性能的工业催化剂对企业和社会都有着非常重要的经济价值和现实意义。

参考文献

- 1 蔡宇光,刘中民等.合成气经由二甲醚制取低碳烯烃.天然气化工,1994,19:26-30
- 2 刘志坚,廖建军,谭经品等.甲醇脱水生成二甲醚的沸石催化剂.石油化工,1999,28:236-240
- 3 程嘉豪,周伟刚,李金阳.合成 MTBE催化剂研究动态.石化技术与应用.2000,8:291-294
- 4 李永红,王莅,于少兵等.改型分子筛催化剂液相合成 MTBE的研究.石油学报(石油加).2000,16:86-90
- 5 奥源敏夫,御园生诚.杂多酸的假液相和催化特性[J].石油学会志.1991,34:115-124
- 6 康彦芳,封军来,张丽娟等.甲醇羰基化制醋酸催化剂体系的研究.河北化工.2007,30(10):21-23
- 7 戴文涛.甲醇低压羰基法合成醋酸的特点及发展.化工生产与技术.1999,6:35-38
- 8 王亦飞,沈才天,于遵宏等.甲醇低压羰基合成醋酸的均相复合催化剂开发.华东理工大学学报.1997,23:33-37
- 9 丁志祥,何幸,陆辉.甲醛生产中的铁钼催化剂探析.中间体.2006,4:32-35
- 10 Kaplan L. J., Chem. Eng. 1982, 7: 71
- 11 银董红,李文怀,钟炳等.甲醇脱氢制甲酸甲酯催化剂研究进展.石油化工.2000,29:373-377
- 12 Rodriguez - Komos I, Guerrero - Ruiz A, Rojas M L, et al. Appl Catal. 1991, 68: 217 - 288
- 13 李光兴,王俊义,梅付名等.吡啶-2-羧酸钴催化羰基合成碳酸二甲酯.石油化工.1999,28:440-443
- 14 李忠,潘亚利,谢克昌.碳酸二甲酯的合成化学.煤炭转化.2001,24:46-52
- 15 刘宗健,蔡晔.酯交换法合成碳酸二甲酯的研究进展.浙江化工.1999,30:18-21
- 16 Deheretov. Appl. Catal. 1991, 71: 153
- 17 祁晓岚,李斌,李士杰等.BEA/MOR两相共生分子筛的酸性及其催化性能.催化学报.2006,27(3):228-232

(下转第 341页)

算,基本可以达到:蒸汽 1.2~0.95t/t精甲醇,循环水 15~10m³/t精甲醇,电 4~7kW/t精甲醇。

具体以规模为 10万 t/a的甲醇装置为基准,以板式甲醇精馏塔为参照,其吨甲醇主要消耗指标见表 2(按生产 1t甲醇计)。

表 2 吨甲醇主要消耗指标

精馏塔类型(类别)	甲醇收率 (%)	电 (kW·h)	蒸汽 (t)	冷却水 (m ³)	备注
板式精馏塔	99.2	7	1.3	80	
填料式精馏塔	99.5	5	0.99	10	

从表 2可以看出,填料精馏塔的 4项指标消耗均比板式塔低,从而降低了精甲醇的成本,提高了产品的竞争力,经济效益较好。

一套年产 10万 t甲醇精馏装置每年降耗节省资金为:

精甲醇: 10万 t/a ×(99.5 - 99.2) % ×3000元/t精甲醇 = 90万元/a

蒸汽: 10万 t/a ×(1.3 - 0.99) t ×100元/t低压蒸汽 = 310万元/a

电: 10万 t/a ×(7 - 5) kW·h ×0.38元/kW·h = 7.6万元/a

冷却水: 10万/a ×(80 - 10)m³ ×0.2元/m³ = 140万元/a

总计: 547.6万元/a。

7 结语

专用不锈钢丝网波纹填料应用于甲醇精馏流程,经我公司使用证明,具有传质、传热效率高,消耗低、易操作、工艺指标调整快、操作弹性大,产品质量好等优点,使产品具有较强的市场竞争力。这项技术在精心设计、制造、安装和优化操作的基础上,运行效果良好,节能减排显著,可为企业带来巨大的经济效益和社会效益,为我公司可持续发展做出贡献。

另外,精馏效果的好坏,不仅要求设计合理,而且填料和分布器的安装要引起高度重视;填料及分布器的合理安装,也是一个不容忽视的重要环节,即使是质量较好的填料和结构合理的分布器,如果安装方法不当,仍会对精馏效果产生较大影响。我们从工艺设计、设备制造、安装、测试、开车等,均安排由有一定专业技术水平的工程技术人员进行全方位技术跟踪和监督,为装置都能顺利投产并达到预期效果,奠定基础。

作者简介

于咏梅,女,1966年8月出生,江苏省新沂市人,大专,机械设备工程师,在江苏恒盛化肥有限公司负责设备维修安装管理等工作。

联系电话 15952288767

收稿日期 2008年10月30日

(上接第 336页)

18 周帆,田鹏,刘中民等. ZSM-34分子筛的合成及其催化甲醇转化制烯烃反应性能. 催化学报. 2007, 28(9): 817 - 822

19 Daniele D, Rivetti F, Romano U. J. Organomet Chem. 1995, 488: C15

20 李仲来. 甲醇制低碳烯烃(MTO)技术综述. 氮肥技术. 2007, 28(2): 1 - 7

21 严登超,哈尼卜,翁惠新. 不同催化剂上甲醇制低碳烯烃反应研究. 天然气化工. 2007, 32(1): 6 - 9

22 王延吉,赵新强. 绿色催化过程与工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2002, 2: 81 - 161

23 WANG Yan - ji, JIANG Rri - xia. Synthesis of dimethyl carbonate by gas - phase oxidative carbonylation of methanol over activated carbon - supported copper catalysis [J]. J Nature Gas Chem, 2000, 9(3): 205 - 208

24 谭猗生,解红娟,崔海涛等. 脱水催化剂的改性对浆态床

一步法合成二甲醚的影响. 催化学报. 2005, 26(3): 229 - 232

25 TONOYA NOUE, STED OYAMA, HDEO MOTO, et al. Characterixation and selective oxidation catalysis of modified Pt particles on SbOx. Applied Ctatalysis A: General, 2000, 191: 131 - 140

26 张锁江,赵威,李桂花等. 一种用于甲基丙烯酸酯一步氧化酯化生产甲基丙烯酸甲酯的新型催化剂. CN: 1485133A, 2004

27 孙世林,李吉春,黄剑峰. 甲基丙烯酸甲酯的合成及技术进展. 甘肃石油和化工, 2006, 4: 9 - 15

作者简介

颜巧灵,女,中专,2005年毕业于四川化工职业技术学院化学工艺专业。现在绿源醇业公司甲醇车间从事化工操作。

联系电话 0830 - 4125490

收稿日期 2008年9月17日