

甲醇制炔

张闻璜 著

12

化学工业出版社

甲 醇 制 烃

张间璜 著

曾祥焜 李正清 译

夏求真 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本文作者张 闯 璜先生系美籍华人, 本书为其英文版书的译本。

本书在收集了大量文献的基础上, 介绍并探讨了甲醇制烃的机理与工艺技术, 评述和总结了该领域现有水平与进展。全书共分八章, 第一、二章着重介绍了甲醇制烃的化学反应式与发展概况, 第三至八章分别介绍了甲醇制烃的催化剂、动力学、反应机理、莫比尔甲醇制汽油 (MTG) 工艺以及双功能催化原理等。

本书第一至六章由曾祥焜译, 第七至八章由李正清译, 全书由夏求真校。

本书为有机化工及能源等领域的研究人员和科技人员提供了有价值的参考资料, 也可供有关大、专院校师生参考。

Chang Clarence D.

Hydrocarbons from Methanol

Marcel Dekker, Inc.

New York, 1983.

甲 醇 制 烃

曾祥焜 李正清 译

夏求真 校

责任编辑: 王苏平

封面设计: 季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₃₂ 印张3¹/₄ 字数84千字

1988年12月第1版 1988年12月北京第1次印刷

印 数 1—2,000

ISBN 7 5025-0162-2/TQ·124

定价1.30元

前 言

作者撰写这篇论文的本来目的是以适当的篇幅为“催化评论”(Catalysis Reviews)杂志作关于催化转化甲醇制汽油方面的文献调查。然而,随着工作的进展,有关该主题的新论文相继问世,其速度之快看来超过了作者撰写手稿的进度。当然,这是一种为人熟知的、且使许多作者困扰的惰性力量所加深了的错觉。尽管如此,现实毕竟是关于甲醇制烃的文献只是象初育的蓓蕾。这是本文关注的主要焦点,亦是本文写得简洁的决定性因素。

全书共分八章。前两章着重介绍了总的情况,其余各章则述及催化剂、动力学、机理、莫比尔甲醇制汽油(MTG)工艺以及双功能催化原理等。

但愿本书将对该领域研究人员起到有价值的参考作用,并激发对机理问题感兴趣的人们展开争论。

张间璜(Chang Clarence D.)

序

甲醇目前是最大宗的化工商品之一，并且可以预料，在石油变得更加缺乏或更加昂贵时，甲醇作为燃料、燃料的基质和化学品原料，将具有惊人的增长潜力。甲醇可以由天然气、生物物质，或者由煤和石油馏分转变为合成气制取。甲醇合成技术是成熟和工业化了的，并且表现出胜过以合成气为基础的其它工艺的优点，即除少量高级醇外无其它副产品，基本上获得化学计量的产率。

近年来，在应用甲醇作汽车燃料，生产烯烃、芳烃以及由甲醇生产含氧化学品方面已进行了大量的研究与开发工作。因而，作为主要化工原料，甲醇也许会取代乙烯。

最引人注目的发明之一，是由莫比尔研究与开发公司的研究人员，包括本文作者在内，于七十年代初期完成的。他们发现，甲醇可以通过ZSM-5择形沸石转化为高辛烷值汽油，其产率极佳，而且催化剂使用寿命又长。补充研究表明，操作条件的变化和催化剂的改性可以选择性地生产出特定的烃类产品。

MTG法发展迅速，并已投入工业应用。第一家以天然气为原料的大型甲醇制汽油工厂目前正在新西兰兴建。尽管纯甲醇可直接作优质汽车燃料，但由于汽化器调节系统不允许甲醇和汽油相互换用，因此必须要有一个新的销售分配系统方能广泛使用。转化甲醇为汽油比较便宜，并可继续使用原有的分配设备和汽车元件。

六十年代初，首先由Weisz和Friette发明了择性催化剂，

它的问世开拓了若干新的合成领域，改进了选择性，可以预计在未来一、二十年内它将成为催化工业发展的主要因素。甲醇转化反应还刺激人们进行了大量的基础研究工作，这些工作将极有可能导致对其所涉及的复杂化学的更深刻的了解，并借以推进其工业应用。

本书评述和总结了人们对于该领域现有的知识，并为从事这项重要课题的理论和应用方面的研究人员提供了有价值的资料。

Heinz Heinemann

目 录

一、引言	1
二、一般原理	1
1. 化学计量限制	1
2. 热化学	2
三、催化剂	4
1. 早期的观察结果(1960年前)	4
2. 沸石催化剂	7
3. 非沸石催化剂	31
四、反应动力学	33
五、反应机理	39
1. 醚的生成	39
2. 烃的生成	44
六、莫比尔甲醇制汽油(MTG)工艺	71
1. 固定床工艺	71
2. 流动床工艺	80
3. 产品性能	93
4. 烯烃的生产	96
七、双功能催化剂	96
八、结束语	102
参考文献	103
附表 本书所用非法定计量单位与法定 计量单位换算表	112

一、引 言

甲醇转化为烃类是一种引人注目的反应。其机理涉及到在某些酸性催化剂和试剂存在下所产生的 C_1 碎片的C—C键形成。这些活性 C_1 物种的确切属性目前尚不得而知，亦是争论不休的课题。由于下文述及的情况，现有的重大意见分歧将来会变得更加明显。

追溯1880年以来的早期文献已可偶尔发现有关于甲醇生成烃的报道，但该反应常作为生成醚时的少量副反应而出现，直到七十年代初期才显现出工业化的可能性。其主要原因应归结于莫比尔（Mobil）公司的科研人员发现甲醇通过沸石催化剂能选择性地催化转化为高辛烷值汽油^[1]，以及1973年的阿拉伯国家禁止石油输出。石油禁运促使世界范围内对石油代用品的重新估价。由于通过已开发成功的技术可以由煤（或实质上由任何碳源）制得甲醇，莫比尔的开发成功已在经典的合成燃料工艺，如费-托合成和煤加氢液化工艺（Bergius工艺）之外另辟了新径。

近十年来，关于甲醇制烃的理论和应用方面的文献大量问世，并正在不断增多。

本书的目的就在于详细地综述期刊上出现的文献，而对于专利文献亦有选择地作些必要的介绍。

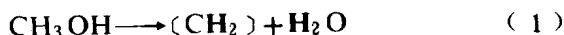
二、一 般 原 理

1. 化学计量限制

由甲醇制烃需要消除氧，这可以通过三种方式来实现，即

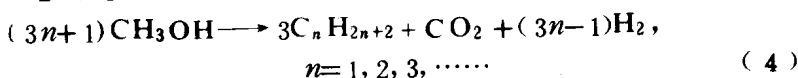
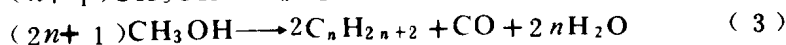
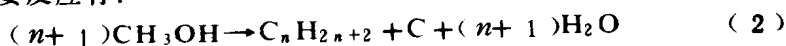
作为 H_2O 、 CO 和 CO_2 而消除(作为 O_2 消除在热力学上不可能)。也可以列出一些副产氧化物(如甲酸盐)的反应,但尚未有该反应的明确实例,只有甲烷生成反应是例外(后面将讨论)。因此,目前的讨论限于将烃作为单一的有机产品。

根据所生成的烃的性质,也有可能生成 H_2 或焦炭。在 H_2 作为唯一副产品的最简单的情况下,其化学计量式可以表达如下:



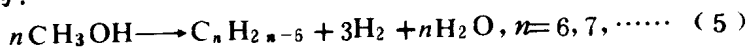
此处 (CH_2) 代表单烯烃、环烷烃或代表链烷烃和芳烃混合物的平均组分。迄今尚未有观察到大量炔类化合物和聚烯类的研究报道。

在链烷烃为单一的烃类产物时,可以写出几种反应式,主要反应有:



如果让反应(3)再发生水煤气转换反应并进行完全,则可衍生出反应(4)。

在由甲醇生成芳烃时,对于产生的每一个芳烃环,必须消除或转换 3mol H_2 (不包括水中的 H_2)。生成单核芳烃的总反应为:



虽然迄今尚未观察到反应(5)的纯实例,但已知在某些金属和沸石相结合存在的情况下,确能增加芳烃并伴生有氢⁽³⁾。

2. 热化学

由甲醇制烃是放热反应。为说明起见,现将 316°C 下生成直链烷烃、直链端位烯烃和甲苯的反应热焓示于图1。烯烃曲

线也可看作是代表了烷烃和芳烃间的平衡分配情况（即无氢及焦炭生成），它在 $-\Delta H_R = 300 \sim 400 \text{ cal/g}$ 时呈水平。这与本文作者和Silvestri⁽²⁾对于在 371°C 温度下自甲醇制烃所提出的热焓数据相符，后者作为转化率的函数示于图2中。

从图1亦明显看出放热程度随产品分配情况而变化。

从实际观点出发，控制和移去这种大量的反应热是反应器

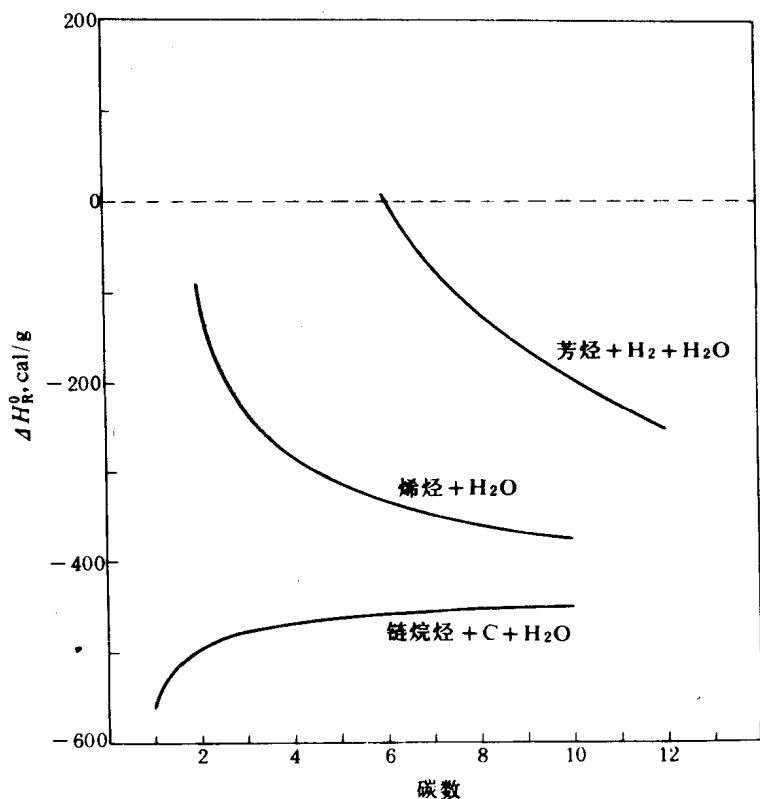


图1 由甲醇制烃（600K时选择的烃产物的反应热）

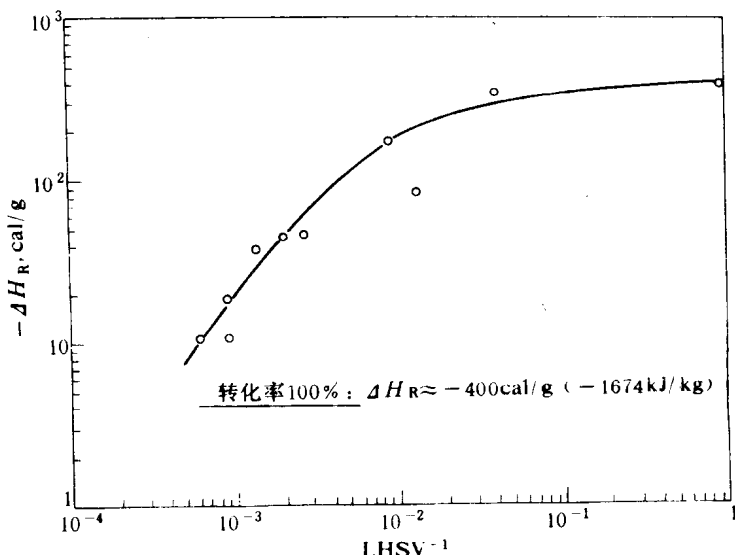


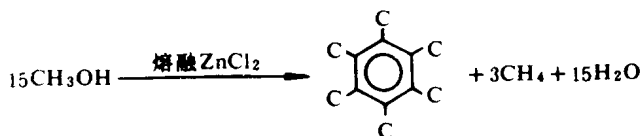
图 2 甲醇转化为烃(371°C时反应热与空速的关系⁽²⁾)

设计中的主要限制因素。

三、催 化 剂

1. 早期的观察结果 (1960年前)

甲醇制烃的最早报告是由LeBel, Greene⁽⁵⁾提出的,他们于1880年介绍了甲醇在熔融ZnCl₂中的分解。经鉴别其主要产品为六甲苯(HMB)和轻质气体(大部分为CH₄)。这种特殊反应可能的反应式为:



$$\Delta G_R^{600\text{K}} = -265.2 \text{ kcal/mol}$$

报告指出, 在熔点 283°C 的 ZnCl_2 中, 该反应的 $\Delta G = -261$ kcal/mol 六甲苯。

这种生成六甲苯的巨大驱动力既有工艺上的意义, 也有机理上的意义, 对此将在后面加以讨论。

LeBel 和Greene 解释了他们的结果, 从“ CH_2 ”先缩合为苯的观点来看, 或许可能是随后通过与原位生成的 CH_3Cl 发生Friedel-Crafts 反应而产生全部环的甲基化作用。

1914年, Sernagiotto⁶ 在一篇题为“关于初生亚甲基的化学”(On the Chemistry of Nascent Methylene) 的论文中报道了甲醇为 P_2O_5 所分解。激烈的反应产生了一种烃类的混合物, 其总的分子式为 $(\text{CH}_2)_n$ 。通过溴化处理肯定了有丙烯和丁烯。也有己烯和己烷生成, 以及未鉴明的固体产物。在这个例子中, P_2O_5 与其说是催化剂, 倒不如说它实际上是反应剂可能更为准确。

其后, Grosse Snyder⁷ 获得了在 $375 \sim 675^{\circ}\text{C}$ 及高于大气压下通过 ZnCl_2 转化甲醇和二甲醚(DME)为烃的专利权。表1为典型的结果。轻质烃主要为异丁烷, 重质烃包括大量的六甲苯。

表 1 甲醇通过熔融 ZnCl_2 转化为烃^①(425°C , 166atm)

转化反应产物中含量, % (mol)		转化反应产物中含量, % (mol)	
CH_4	1.0	正 C_4H_{10}	1.5
C_2H_6	0.4	C_4H_8	0.7
C_2H_4	1.3	C_5 至 85°C , 1.5 Torr	33.1
C_3H_8	4.0	高沸点产物	30.0
C_3H_6	1.0	其它	7.4
异 C_4H_{10}	19.6		100.0

① 以被转化的甲醇计, 六甲苯为18%

Adkins, Perkins⁸⁾ 研究了甲醇通过 Al_2O_3 的反应。在 $300\sim 350^\circ\text{C}$ 下, 甲醇定量地转化为二甲醚, 超过 350°C 时测出既有 CO 、 CO_2 和 H_2 , 又有 CH_4 和 C_2H_4 。

Topchieva 和 Ballo⁹⁾ 比较了对于甲醇转化为二甲醚时硅胶、 Al_2O_3 和二氧化硅-氧化铝 (Al_2O_3 30%, SiO_2 70%) 的活性。硅铝酸盐催化剂在 20°C 吸附甲醇之后 (0.58mmol/g), 被加热到 400°C , 除得到二甲醚、碳和未反应的甲醇外, 尚有 CO_2 、 C_2H_4 、 CO 和 C_2H_6 等。

Cullinane 等¹⁰⁾ 发现甲醇在 450°C 下与活化的 Al_2O_3 或 C 型 Al_2O_3 接触产生少量的六甲苯。

Gorin¹¹⁾ 将二甲醚和异丁烷的混合物 (二甲醚为 18.2% (mol)) 在 370°C 、150Psi 和 6.8h^{-1} GHSV (气相空速) 下通过无定形的二氧化硅-氧化铝催化剂反应。二甲醚生成烃的转化率为 94.5%, 而未出现异丁烷的变化。表 2 示出不计算异丁烷时的收率分配情况。在无异丁烷存在的情况下, 在高温、低压和低压空速下反应时生成大量甲烷、 CO 和碳, 而 C_5^+ 烃的收率不到 15%。虽然作者对异丁烷的作用没有做出解释, 但我们可以推测它的作用是缓和了放出的大量反应热。按高林的说法, 甲醇反应较为缓慢, 产生的液烃较少。

表 2 二甲醚在 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上转化¹¹⁾
(370°C , 10atm, 6.8h^{-1} GHSV)

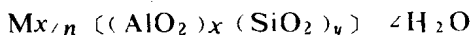
产 物	%	产 物	%
CH_4	5.7	异 C_6	11.0
C_2H_4	10.2	C_7	3.0
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$	8.1	C_8	21.6
正 $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	5.2	碳	8.6
异 C_5	26.4		99.8

Fawcett和Howk^[12]在专利中提出了在亚铬酸镍改性的金属钼酸盐(如 CoMoO_2)催化剂存在下,于 $100\sim 350^\circ\text{C}$ 和 $70\sim 100\text{atm}$ 甲醇直接转化为石蜡。这里,出现了这样的问题,即甲醇是否只是分解生成的合成气的来源,而生成烃的反应实际上是否是费-托反应。在Eidus^[13]早期的研究中情况正是这样。他使甲醇在费-托反应条件下,通过钴-二氧化钨-硅藻土催化剂反应,发现得到的产物与采用 $\text{CO}+\text{H}_2$ 时相同,尽管收率相当低。

2. 沸石催化剂

1) 引言

沸石是由 AlO_4 和 SiO_4 四面体组成的多孔硅铝酸盐晶体。四面体通过共用的氧原子相互联结,形成三维骨架结构。由于在这种结构中(晶格被认为是无限的)每个氧原子为两个四面体所共用,骨架会带净负电荷,依靠结构中(可交换的)阳离子 M^n+ 而得到平衡,从而得到如下通式:



式中, n 是阳离子上的电荷数, z 为水合的水分子数。一般说来, $y/x \geq 1$,但在某些特殊催化剂中,例如合成沸石ZSM-5^[14,15]和ZSM-11^[16,17],则 $5 < y/x \leq \infty$ 。在 $y/x = \infty$ 时,骨架当

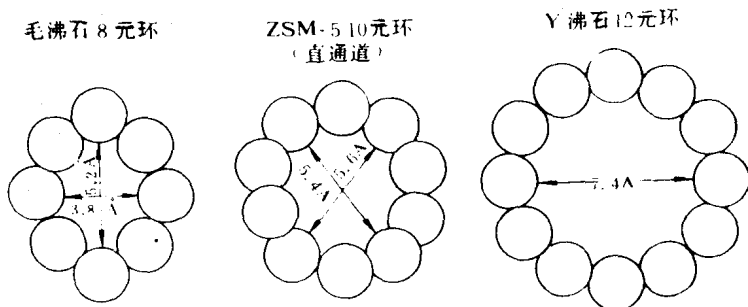


图 3 典型的沸石晶孔的几何形状

然成为电中性。

当M是一个质子时，沸石就成为强的布朗斯台德酸。作为催化剂，沸石具有根据分子的大小和形状筛分反应物分子和选择性的控制产物的奇异功能。这种称作“择形催化”^[18-22]的

现象是由于沸石的晶孔、孔道和晶穴的几何形状制定适当而得出的结果。这些晶孔、孔道和孔穴的尺寸均为分子级。

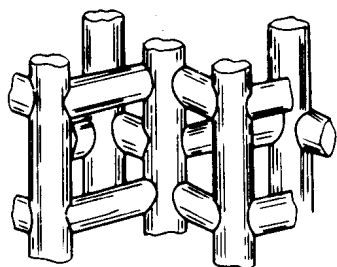


图 4 ZSM-5孔道系统

催化能力最显著的沸石是具有8元环、10元环和12元环氧原子的晶孔开口的沸石。图3示出了典型的晶孔几何形状。

有关沸石结构和化学的详尽阐述，请参见Breck^[23]和Rabo^[24]的经典专著。

2) ZSM-5系沸石

对于自甲醇制烃，曾进行过最广泛研究的催化剂是ZSM-5沸石催化剂。沸石是迄今发现的对这种反应最有效的催化剂，这一点是毋庸置疑的。

a. ZSM-5和ZSM-11的结构

ZSM-5沸石所具有的奇异催化性能归功于它的晶体结构^[1,10]，

ZSM-5沸石^[14,15,25]具有正交的对称 ρ_{ona} 晶胞群，晶胞常数 $a = 20.07$ ， $b = 19.92$ ， $c = 13.42\text{Å}$ 。图4中显示的孔道系统由孔道方向平行于(010)晶轴的直孔道和平行于(100)的相交的正弦孔道所组成。孔道为椭圆形，具有10元环开口，以氧半径为 1.35Å 计，孔的截面(自由尺寸)约为 $5.4 \times 5.6\text{Å}$ (直孔道)和 $5.1 \times 5.4\text{Å}$ (正弦孔道)。图5为沿(010)方向的ZSM-5

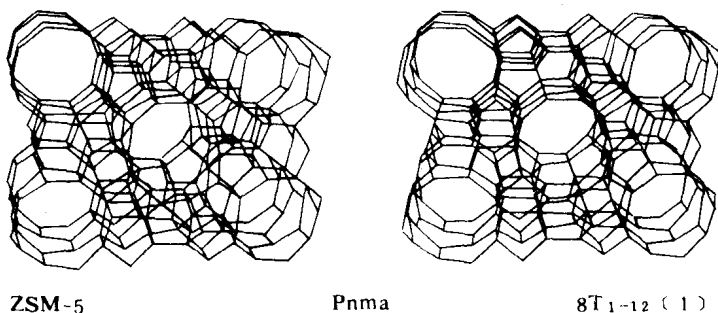


图 5 (25)

沿 (010) 投影

次级单位: 复合5-1

骨架密度: $17.9T/1000\text{\AA}^3$ 孔道: $\{(010)10\ 5.4 \times 5.6 \leftrightarrow (100)10\ 5.1 \times 5.5\} \ast \ast \ast$

解理: (100)

典型形式: 莫比尔合成沸石ZSM-5 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{55-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 与 $n < 27$ 和典型的约为 3正交, $Pnma, a=20.1\text{\AA}\ b=19.9\text{\AA}\ c=13.4\text{\AA}$

骨架的立体 (照片对) 图象。

与ZSM-5结构和性能紧密相近的沸石为ZSM-11^(16,17,25)。

ZSM-11具有正方对称 $I4m2$ 晶胞群, 晶胞常数 $a = 20.1$, $c = 13.4\text{\AA}$ 。孔道结构示于图6, 由相交的直孔道组成, 自由尺寸为 $5.1 \times 5.5\text{\AA}$ 。其骨架结构示于图7。

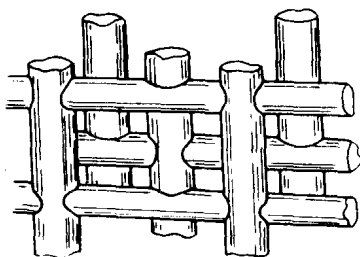
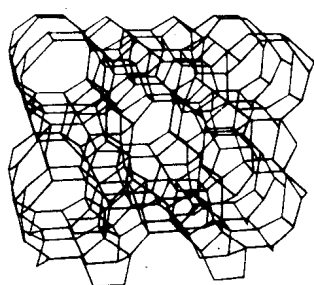


图 6 ZSM-11孔道系统

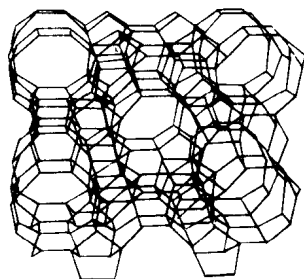
b. 总的反应路线

本文作者和Silvestri⁽²⁾曾

从事于甲醇在ZSM-5上的转化研究, 发现反应按下列总的反应路线进行:



ZSM-11

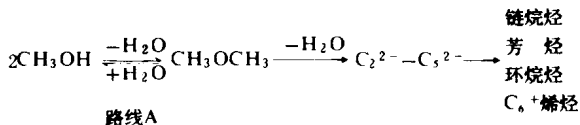
 $14m2$ $16T_{1-5} (1) \cdot 8T_{6,7} (2)$ 图 7⁽²⁵⁾

沿 (100) 投影

次级单位: 复合5-1

骨架密度: $17.7T/1000A^3$ 孔 道: $\langle 100 \rangle \quad 10 \quad 5.1 \times 5.5 \text{***}$

解 理: (100)

典型形式: 莫比尔合成沸石ZSM-11 $Na_n Al_n Si_{6-n} O_{10} \cdot \sim 16H_2O$
与 $n < 16$ 和典型的约为 3正方, $14m2$, $a=20.1A$ $c=13.4A$ 

这是通过监测产品分配随接触时间而变化的函数关系而确定的, 如图 8 所示。以二甲醚进料获得了基本一致的反应路线 (见图 9), 从而确证二甲醚在反应程序中的中间物性质。

总的说来, 这条反应路线已为许多研究人员所确认^(26,29)。

Voltz 和 Wise⁽³⁰⁾ 根据对流化床力学的研究的结果提出了另一条不同的路线。这条经修改的路线 (即路线 B) 包括由甲醇直接生成烯烃: