

摘 要

重整芳烃中甲苯含量较大，苯及二甲苯较少，而实际应用中苯的用途最广，消耗最多，其次是二甲苯。就目前应用来说，甲苯远不及苯和二甲苯重要，造成市场不平衡，甲苯过剩，苯及二甲苯短缺。因此通过歧化，以甲苯为原料生产苯和二甲苯是芳烃生产的一个重要途径。

本论文综述了甲苯在不同催化剂的作用下发生歧化反应的研究进展。以甲苯转化率为主要指标，常压下考察了 3 种硅铝比的 ZSM-5 分子筛和超稳 Y 型催化剂以及不同的成型工艺、反应工艺条件的影响，详细考察了一种高活性的催化剂的稳定性，抗结焦性，反应工艺条件对催化性能的影响，主要结果如下：

1. 硅铝比为 25 和 50 的 ZSM-5 分子筛催化活性较低，相差不大；硅铝比为 38 的催化剂活性较高，超稳 Y 型催化剂活性次之。
2. 催化剂成型时，掺入黏土将降低催化活性，不加黏土时活性较高。
3. 反应温度对甲苯转化率影响较大，随着温度的升高，甲苯转化率逐渐上升，当温度高于 520℃ 时，转化率基本保持不变。
4. 液时空速对反应转化率的影响比较复杂，但有个最优空速。
5. 硅铝比为 38 的 ZSM-5 的催化性能稳定性在实验运行时间内较好，再生后重现性很好，多次结焦再生后，活性依然保持相对稳定。

关键字： 甲苯歧化 ZSM-5 Y 型超稳 转化率 硅铝比 温度 空速

Abstract

Aromatics restructuring can obtain more toluene, less benzene and xylene, and, however, in the practical application, benzene was more consumed, and followed by xylene. On the current application, toluene was far from being as important as benzene and xylene, resulting in unbalanced market, the excess of toluene and the shortage of benzene and xylene. So it is an important way to produce benzene and xylene by using toluene as the raw material through the disproportionation in the production of aromatics.

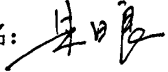
This paper reviewed the progress in disproportionation reaction of toluene over different catalyst. Taking the conversion of toluene as the key indicator, this paper inspected the impact of three kinds of ZSM-5 zeolite catalyst with different Silicon-aluminum ratio and ultra-stable Y zeolite catalyst and the impact of different process of molding and the reaction conditions, and made a detailed study of high-activity catalyst on stability, the main results are as follows:

1. Activity of ZSM-5 zeolite catalyst with a Silicon-aluminum ratio of 25 or 50 is low and there are little differences between them, ZSM-5 catalyst with a Silicon-aluminum ratio of 38 has highest activity, activity of the Y- ultra-stable catalyst takes second place;
2. Forming catalyst, the introduction of clay reduces the activity, without clay there is a higher activity;
3. Temperature has great influence on the conversion of toluene reaction, as temperature increases, toluene conversion is rising gradually, when the temperature is higher than 520 °C, the conversion rate remains unchanged;
4. The influence of the liquid (hourly) space velocity is more complicated, but there is an optimal space velocity;
5. The stability of ZSM-5 (38H) is good in the experiment period; and repeatability after the regeneration is excellent, after several coking regeneration, activity remained relatively stable.

Keywords: toluene disproportionation ZSM-5 Y-ultra-stable conversion
Silicon-aluminum ratio

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名:  签字日期: 2009年6月2日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名:  导师签名: 
签字日期: 2009年6月2日 签字日期: 2009年6月10日

学位论文作者毕业后去向: 企业
工作单位: 浙江安诺芳胺化学品有限公司 电话: 0575-82729559
通讯地址: 浙江省上虞市杭州湾工业园区纬三路15号 邮编: 312369

致 谢

论文是在导师南碎飞副教授的悉心指导和殷切关怀下完成的，从课题的选择、科研思路到实验方案都得到了老师的倾心指导。对于南老师给予的大力帮助和悉心指导，在此向他表示衷心的感谢！

同时感谢段培清、余良水同学在实验设备搭建、设备调试以及实验过程中的无私帮助！

朱日良

2009 年 6 月于浙大求是园

第一章 前言

1.1 芳烃概述

芳烃含苯环结构的碳氢化合物的总称，是有机化工的重要原料，包括单环芳烃、多环芳烃及稠环芳烃。单环芳烃只含一个苯环，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、十二烷基苯等。多环芳烃是由两个或两个以上苯环（苯环上没有两环共用的碳原子）组成的，它们之间是以单键或通过碳原子相联，如联苯、三苯甲烷等。稠环芳烃是由两个或两个以上的苯环通过稠合（使两个苯环共用一对碳原子）而成的稠环烃，其中至少一个是苯环，如萘、蒽等。芳烃中最重要的产品是苯、二甲苯，其次是甲苯、乙苯、苯乙烯、异丙苯。苯及其分子量较小的同系物是易燃液体，不溶于水，密度比水小；多环芳烃及稠环芳烃多是晶状固体。芳烃均有毒性，其中以苯对中枢神经及血液的作用最强。稠环芳烃有致癌作用。

芳烃来源：芳烃来源于煤和石油，煤干馏过程中能生成多种芳烃，见表 1.1。19 世纪初叶至中叶，从煤干馏所得煤焦油中陆续分离出苯、甲苯、萘、蒽等芳烃。此后，工业用芳烃主要来自煤炼焦副产焦炉煤气及煤焦油。石油中含多种芳烃，但含量不多，且其组分与含量也因产地而异。20 世纪 40 年代后实现石脑油的催化重整，将石脑油中的非芳烃转化为芳烃。从烃类裂解所得的裂解汽油中也可分离出芳烃。芳烃主要来源已从煤转化为石油，现在，世界总产量中 90% 以上来自石油。来自石油的芳烃含量与构成见表 1.2。

表 1.1 芳烃来源构成

	石油		煤焦化
	催化重整油	裂解汽油	
美国	79.6%	19.1%	4.0%
西欧	49.4%	44.8%	5.9%
日本	37.8%	44.8%	10.0%
中国	27.9%	44.7%	27.4%

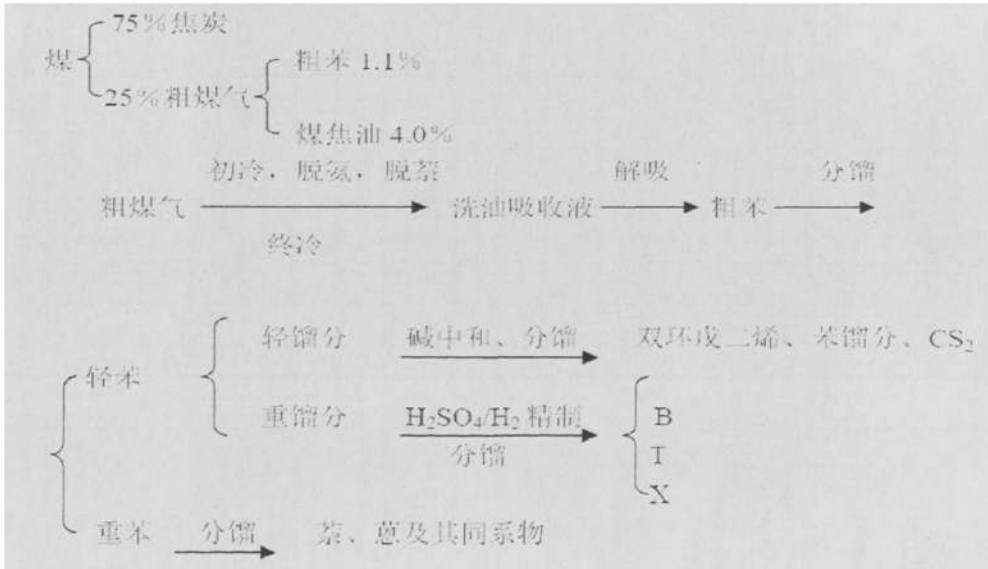
表 1.2 芳烃含量与构成

组成	催化重整油	裂解汽油	催化芳烃
芳烃含量	50%~72%	54%~73%	>85%
苯	6%~8%	19.6%~36%	65%
甲苯	20%~25%	10%~15.0%	15%
二甲苯	21%~30%	8%~14%	5%
C ₉ 芳烃	5%~9%	5%~15%	--
苯乙烯	5%~9%	2.5%~3.7%	--
非芳烃	28%~50%	27%~46%	<15%

芳烃的生产方法:

1. 焦化芳烃生产

煤炼焦副产的焦炉煤气, 经吸收得吸收液, 分离出其中粗苯馏分, 内含 C₈、C₉ 芳烃, 可再精馏分离。煤炼焦副产煤焦油, 经分馏可得轻油、酚油、萘油、洗油、蒽油、沥青等馏分, 再用精馏、结晶等方法分离得到苯系、萘系、蒽系芳烃。



2. 石油芳烃生产

重整汽油中芳烃可用萃取法分出。裂解汽油中的芳烃, 也常用萃取法分出, 但在萃取前需用催化加氢法除去不稳定的双烯烃、单烯烃和含硫化合物等。由于裂解汽油中芳烃含量较高, 因此也可用萃取精馏分离出芳烃。常用的萃取剂有 N, N-二甲基甲酰胺、N-甲酰吗啉、N-甲基吡咯烷酮、环丁砜等。在萃取精馏塔中, 非芳烃从塔顶蒸出, 芳烃与溶剂留在塔底。此法与萃取法相比, 设备简单、操作费用低, 但芳烃收率略低。石油芳烃生产过程见图 1.1。

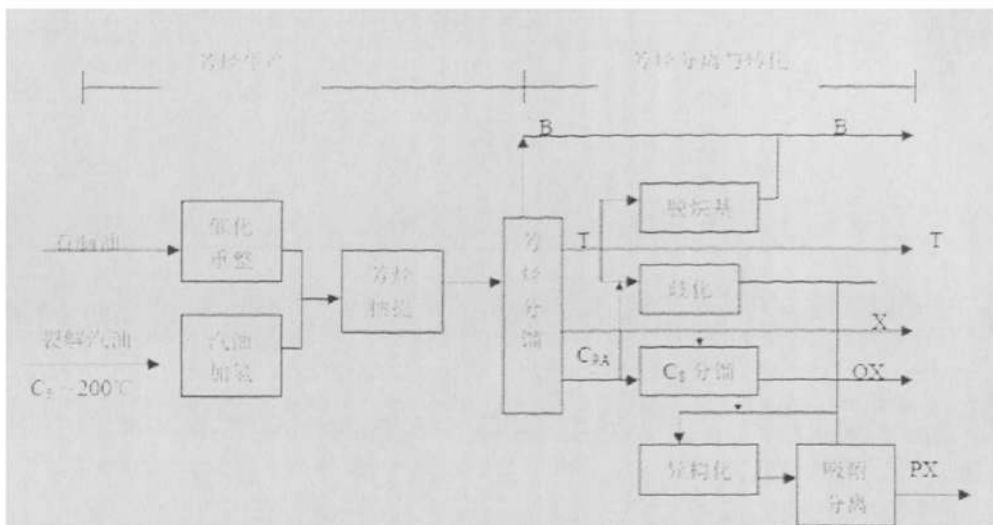


图 1.1 石油芳烃生产过程

芳烃中，苯、对二甲苯用途广，需求量大；甲苯、间二甲苯、C₉芳烃等用途较少。工业上可通过烷基化、脱烷基、异构化、歧化以及烷基转移反应等过程将甲苯、间二甲苯、C₉芳烃等转化为苯、对二甲苯等，见图 1.2。

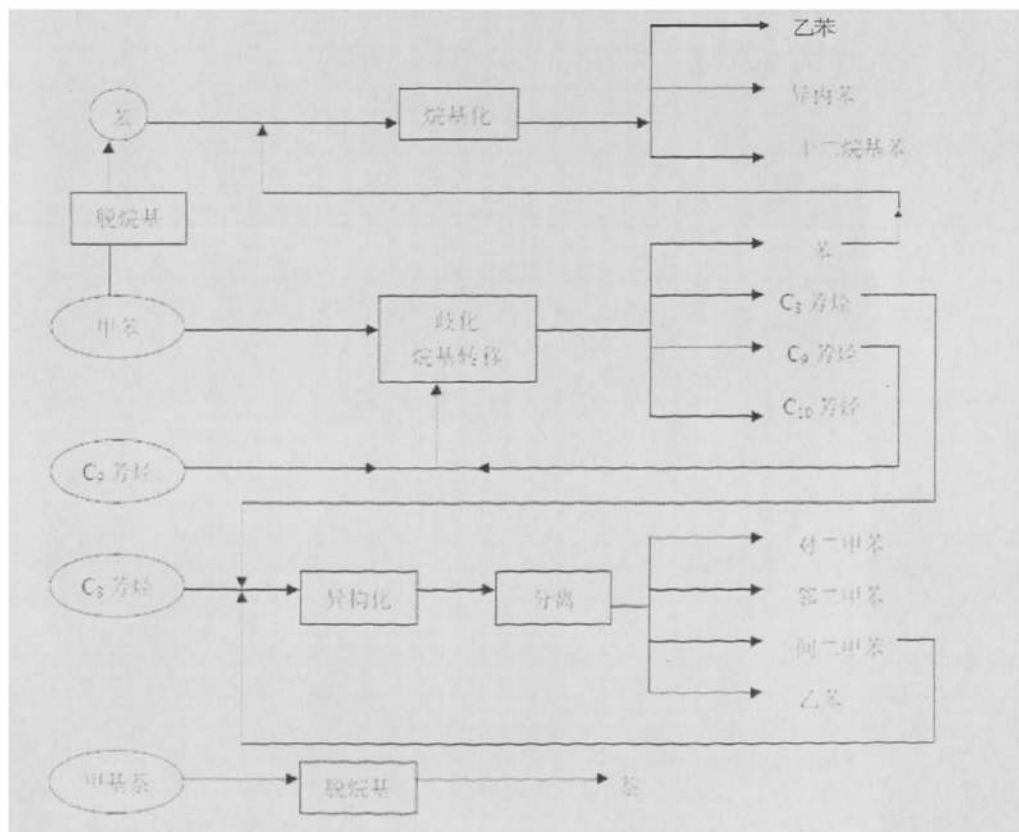


图 1.2 芳烃的转移反应过程

芳烃的用途：芳烃是有机化工重要基础原料，其中单环芳烃更为突出。苯、二甲苯是制造多种合成树脂、合成橡胶、合成纤维的原料。甲苯可转化为二甲苯和苯。高级烷基苯是制造表面活性剂的重要原料。多环芳烃中联苯用作化工过程的热载体。稠环芳烃中萘是制造染料和增塑剂的重要原料。多种含氧、含氯、含氮、含硫的芳烃衍生物用于生产多种精细化工产品。某些芳烃或其混合物如苯、二甲苯、甲苯等可作溶剂，芳烃(如异丙苯等)辛烷值较高，用重整等方法增加轻质馏分油中的芳烃含量，对提高汽油质量有重要意义。70 年代世界芳烃的化工年利用量已超过 30Mt。

1.2 二甲苯的用途

二甲苯是石油化工行业的应用范围广泛的重要产品，是聚酯工业的主要原料，工业上二甲苯由三个同分异构体组成的混合二甲苯，即对二甲苯(PX)，邻二甲苯(OX)，间二甲苯(MX)。混二甲苯过去主要来自于炼焦工业，现在则主要来自石化工业，焦化二甲苯的产量很小，仅占总产量的 2%以下，并且几乎全部作为混合二甲苯直接使用而不进行分离。目前美国来自石化的混二甲苯的产量已占总产量的 99.9%。邻二甲苯和间二甲苯通常进一步加工，由异构化反应产生更有价值的对二甲苯，所以对二甲苯在二甲苯的三种异构体中产量最大，世界对二甲苯的消费几乎全部用于对苯二甲酸二甲酯(DMT)和对苯二甲酸(PTA)的生产。对二甲苯是生产对苯二甲酸的主要原料，进而用来生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，PET 树脂还可制成聚酯瓶、聚酯膜、塑料合金及其它工业元件等。除此之外，PX 在医药上也有用途。由于我国聚酯、PTA 产业链的超常规大规模发展。形成了对其起始原料 PX 的巨大需求。

1.3 对二甲苯的生产情况分析预测

1.3.1 世界生产情况及预测

2006年世界PX生产能力为2752.7万t/a，产量为2489.4万t，装置平均开工率为90.4%。其中：亚洲的生产能力和产量都位居世界第一位，分别是1748.4万t/a及1689.5万t；产能和产量最大的国家是美国，分别为480.9万t/a和348.5万t。2006

年世界PX生产能力及产量详情见表1.3^[1]。

表1.3 2006年世界PX生产能力及产量

区域/国家	生产能力/ ($\text{万t}\cdot\text{a}^{-1}$)	占世界 总能力/%	产量/ 万t	装置开工 率/%
北美	540.2	19.6	407.2	75.4
美国	480.9	17.5	348.5	72.5
加拿大	35.0	1.3	36.7	104.9
墨西哥	24.3	0.9	22.0	90.5
南美	27.0	1.0	21.3	78.9
西欧	249.0	9.0	217.4	87.3
中东欧	54.1	2.0	43.7	80.8
中东	134.0	4.9	110.3	82.3
亚洲	1 748.4	63.5	1 689.5	96.6
日本	346.7	12.6	345.3	99.6
中国	326.1	11.8	278.3	85.3
其它	1 075.6	39.1	1 065.9	99.1
总计	2 752.7	100	2 489.4	90.4

2006年世界最大的对二甲苯生产商是美国的埃克森美孚公司，其生产能力为330万t/a，约占世界总产能的12%；其次是英国BP公司，其生产能力为303万t/a，约占总产能的11%。表1.4为2006年世界前8位对二甲苯生产商的产能。2011年世界对二甲苯生产能力预测见表1.5。

表1.4 2006年世界前8位对二甲苯生产商的产能

排序	公 司	产能/ (万 t·a ⁻¹)	占世界总 能力/%
1	ExxonMobil	330	12
2	BP	303	11
3	China Petrochemical	220	8
4	Reliance Industries	193	7
5	Nippon Oil Corp	83	3
6	Koch Industries	83	3
7	China National Petroleum	83	3
8	Formosa Plastics Group	83	3

表1.5 2011年世界对二甲苯生产能力预测

区域/国家	2011年生产 能力/(万 t·a ⁻¹)	区域/国家	2011年生产 能力/(万 t·a ⁻¹)
北美	589.5	中东	359.2
美国	490.2	亚洲	2 756.4
加拿大	35.0	日本	387.7
墨西哥	34.3	中国	880.3
南美	23.0	其它	1 488.4
西欧	249.0	总计	4 074.1
中东欧	97.0		

1.3.2 国内生产情况及预测

2007年国内对二甲苯生产能力为368.1万t/a, 产量为350万t左右。生产企业共

有9家，装置共有11套。其中，最大的对二甲苯生产装置为扬子石化，生产能力为80万t/a；位居第二的是辽阳石化，生产能力为75.8万t/a。表1.6为截至2007年国内对二甲苯装置概况。

表1.6 截至2007年国内对二甲苯装置概况

生产企业	生产能力/(万 t·a ⁻¹)	装置地点	产品去向	投产时间与改扩建
扬子石化公司	80.0	江苏	自用, 少量供仪征化纤及外销	1997年, 已改扩建
辽阳石化公司	75.8	辽宁	自用, 部分外销	1996年, 2005年各1套, 已改扩建
青岛丽东公司	70.0	山东	外销	2007年
镇海炼化公司	52.0	浙江	供仪征化纤	2003年, 已改造
天津石化公司	33.4	天津	自用, 部分外销	1980年, 2000年各1套, 已改扩建
上海石化公司	23.5	上海	自用	1985年
洛阳石化公司	21.5	河南	自用	2000年, 已改造
齐鲁石化公司	6.4	山东	供济南	1995年
乌鲁木齐石化公司	5.5	新疆	自用	1995年
总计	368.1			

2006年8月, 国家发改委出台了《对二甲苯“十一五”建设项目布局规划》和《精对苯二甲酸“十一五”建设项目布局规划》, 作为我国“十一五”时期PTA和PX项

目建设的指导性文件,也是核准审批有关项目的依据。根据《对二甲苯“十一五”建设项目布局规划》,“十一五”其间将安排天津石化、扬子石化、上海石化、乌鲁木齐石化等4个老厂改扩建项目,新增产能183万t/a;安排金陵石化、茂名石化、福建炼化一体化项目、大化集团搬迁配套项目、中海油海南炼油项目、厦门腾龙芳烃等6个新建项目,新增产能415万t/a。还列出了未列入“十一五”规划但已上

表1.7 2008—2010我国PX新建、拟扩建项目

生产企业	建设地点	新增产能(万t·a ⁻¹)	计划投产时间/年	备注
扬子石化	江苏	40	2008-2010	改扩建
上海石化	上海	60	2009	改扩建, 2007年下半年开工
天津石化	天津	6	待定	改扩建
乌鲁木齐石化	新疆	100	2009	改扩建, 2007年9月开工
金陵石化	江苏	60	2008—2009	新建, 2006年8月开工
茂名石化	广东	60	待定	新建, 缺环评
中海油炼化	广东	100	2009	新建, 2005年12月开工
福建联合石油公司	福建	70	2008	新建, 2005年开工
大连福佳·大化石油化工有限公司	辽宁	45	2008—2009	新建
腾龙芳烃有限公司	福建	80	待定	新建, 2006年11月开工, 竣工
合计		621		

报的项目，合计产能245万t/a。如果以上项目进展顺利，未来几年我国PX产能将有较大幅度的增加，预计到2010年我国PX产能有望达到989.1万t/a，比2007年新增621万t/a，届时PX年产量约为820万t。2008-2010年我国PX新建、拟扩建项目统计见表1.7。

1.4 对二甲苯的市场分析及预测

1.4.1 国外市场分析及预测

2006年世界对二甲苯产量为2489.4万t，消费量为2498.9万t，供销基本平衡。对二甲苯是一种重要的有机化工原料，主要用于生产精对苯二甲酸(PTA)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)。今后几年随着聚酯工业向亚洲地区转移，地区内PTA新建装置也不断增加，亚洲对二甲苯的需求将十分旺盛，并拉动全球对二甲苯的产能及

表1.8 2011年世界对二甲苯需求预测

区域/国家	消费量/万t	消费量年均增长率/%
北美	419.3	1.4
美国	278.2	0.5
加拿大	32.3	-1.4
墨西哥	108.8	5.1
南美	57.8	21.2
西欧	252.0	1.2
中东欧	109.6	29.5
中东	87.9	4.7
亚洲	2 369.3	6.3
日本	74.2	-8.1
中国	992.3	17.0
其它	1 302.8	2.0
总计	3 295.9	5.7

产量迅速增长。预计到 2011 年,生产能力将达到 4074.1 万 t/a,年消费量将达到 3295.9 万 t。表 1.8 为 2011 年世界对二甲苯需求预测。

1.4.2 国内市场分析及预测

我国PX主要应用于PTA的生产,由于近几年来我国PTA新建项目绝大多数未配套建设PX装置,而新建和扩建PX装置因种种原因进展缓慢,国内新增PX产能2006年实际只有扬子石化扩建项目的30万t/a,2007年只有青岛丽东的70万t/a。根据各公司的扩能计划,PX新增项目要到2008年后才能集中投产。2007年我国PX产量为350万t,表观消费量为615万t,净进口量为265万t,市场缺口达到顶峰。2000-2006年PX消费量年均增长20.9%,产量年均增长14.0%,进口量年均增长44.3%。2000—2007年我国PX供需情况见表1.9。

表1.9 2000--2007年我国PX供需情况

年份	产能/ (万 t·a ⁻¹)	产量/ 万 t	进口 量/万 t	出口 量/万 t	表观消费 量/万 t	自给 率/%
2000	157.4	127.0	20.4	2.1	145.3	87.4
2001	165.6	145.4	17.4	6.4	156.4	93.0
2002	165.6	147.5	27.5	3.5	171.5	86.0
2003	210.6	157.1	101.9	8.9	250.1	62.8
2004	212.6	188.0	113.7	3.2	298.5	36.0
2005	268.1	223.4	160.8	6.3	377.9	59.1
2006	298.1	278.9	184.0	9.8	453.1	61.6
2007	368.1	350.0	290.0	25.0	615.0	56.9

从PX的下游需求看,PTA为鼓励项目类,PX的发展应以最大限度的满足其需求。根据《精对苯二甲酸“十一五”建设项目布局规划》,预计2008-2010年,我国PTA产能扩张速度仍将有增无减,到2010年国内PTA产能将达到1772.9万t/a,以PTA装置开工率85%、PTA的PX单耗0.67t测算,预计到2010年,国内PTA装置

对PX的需求量将达到1010万t, 届时PX自给率将有所提高, PX市场的竞争将加剧, 但国内PX供应还将存在少量缺口。2006-2010年我国PX供需平衡及预测见表1.10。

表1.10 2006-2010年我国PX供需平衡及预测

年份	产能/(万 t·a ⁻¹)	需求量/万 t	产量/万 t	缺口/万 t
2006	298.1	453.1	278.9	174.2
2007	368.1	600.0	350.0	250.0
2010	989.1	1 010.0	820.0	190.0

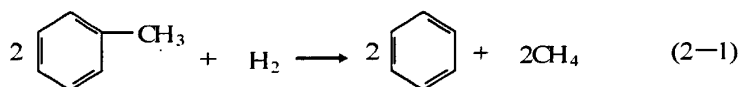
由此可见, 世界对PX的需求不断增长, 亚洲尤其我国对PX的需求更迅猛。有关PX的生产工艺和技术仍然在不断完善和发展之中。本论文在已有工作的基础上, 以甲苯为原料通过歧化反应制取二甲苯, 对催化剂和反应工艺参数进行研究。

第二章 文献综述

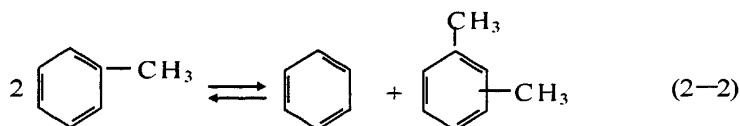
2.1 概述

重整芳烃中甲苯含量较大，苯及二甲苯较少，而实际应用中苯的用途最广，消耗最多，其次是二甲苯。为了调节市场需要，开发了以甲苯等其它芳烃为原料生产苯，或生产苯及二甲苯的技术，通过甲苯等烷基芳烃脱烷基工艺可制造苯，通过甲苯歧化与烷基转移工艺可同时生产苯及二甲苯。

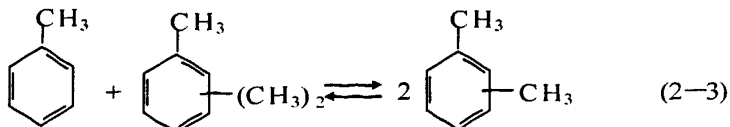
1. 甲苯脱烷基制苯^[2, 3]。全世界苯产量中约有16%是由甲苯脱烷基装置生产。甲苯脱烷基有两种方法，一种是催化脱烷基；另一种是加热脱烷基。所用原料可为甲苯和二甲苯的混合物，甚至是含苯、甲苯和二甲苯及其他烷基芳烃及非芳烃的馏分。



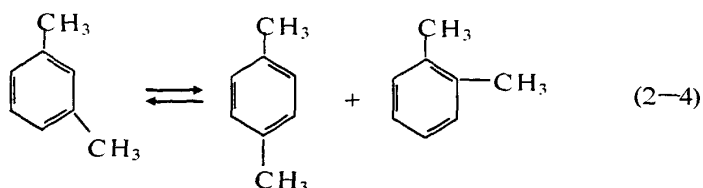
2. 通过甲基苯的甲基重分配技术可使两个分子的甲苯转化为一个分子的苯和一个分子的二甲苯，称为歧化反应^[4~9]。



又可使一个分子的甲苯与一个分子的三甲基苯转化为两个分子的二甲苯称为烷基转化反应。

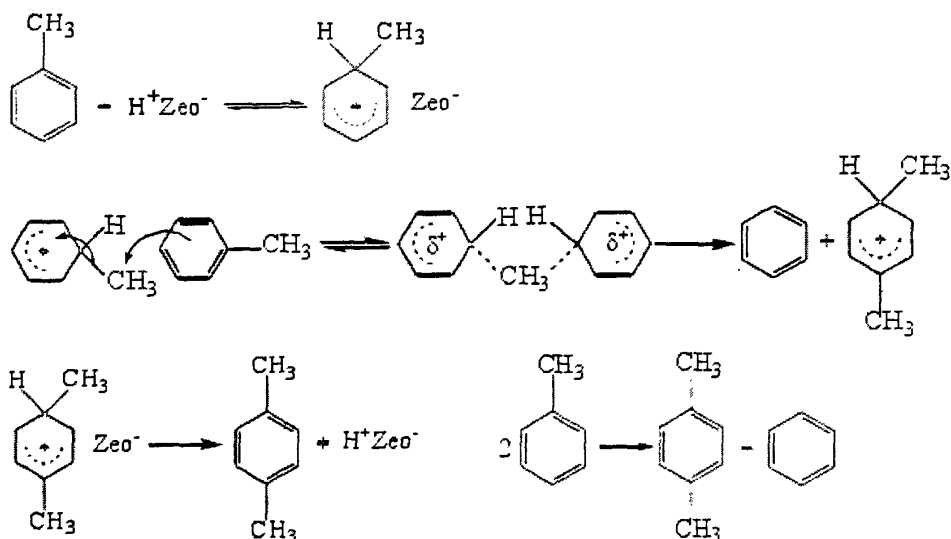


3. 通过二甲苯的异构化技术可使二甲苯中用途不大的间二甲苯转化为有用的对二甲苯和邻二甲苯。



2.2 甲苯歧化理论基础

Kaeding 等人^[10]根据 Frieda-Crafts 催化剂上芳烃烷基化反应的机理，以及 ZSM-5 沸石的性质和歧化反应产物分布的情况，提出了如下的甲苯选择歧化制对二甲苯的反应机理：



沸石催化剂具有强的质子酸中心，对甲苯歧化反应具有催化作用。由于受芳环 π 电子云的吸引，沸石上的质子 H^+Zeo^- 与甲苯分子间相互作用，形成正碳离子，使得 $C-CH_3$ 键变弱，易受到另外一个甲苯分子的攻击，甲苯开始向第二个甲苯分子转移。除了酸性质外，ZSM-5沸石具有两种规整的孔道结构有，一种是一维的直孔道，孔径为 $5.1 \times 5.7 \text{ \AA}$ ，另一种是Z字形的孔道，孔径为 $5.4 \times 5.6 \text{ \AA}$ 。苯、甲苯、对二甲苯的分子直径大小接近ZSM-5的孔径，而间二甲苯、邻二甲苯比苯、甲苯、对二甲苯的分子直径大。通过特定的改性方法来调节ZSM-5沸石孔径，使得只有苯、甲苯、对二甲苯等较小的尺寸分子能自由出入沸石孔道，并且生成的对二甲苯中间体能在孔道内的酸性中心上形成，而间二甲苯和邻二甲苯等较大的分子在孔道内通行受阻碍，那么反应就具有较高的对二甲苯选择性。

2.3 国外传统的甲苯歧化与烷基转移技术

目前，世界上传统的甲苯歧化与烷基转移技术共有6种，即Xylene—Plus法、Tatoray法、LTD法、MTDP法、T₂BX法及MSTDP法^{[11]、[12]}。

2.3.1 Xylene—Plus技术

Xylene—Plus技术由美国Arco—IFP公司开发研究，于1968年实现工业化。

1. 工艺过程

工艺流程见图2.1，原料甲苯和C₉芳烃经换热器与反应器流出物料换热后，再经原料加热炉加热到预定温度，与来自催化剂分离罐的催化剂一起并流进入反应器发生歧化与烷基转移反应。反应气体在反应器下部与催化剂分离出来，经热交换器冷却、冷凝和气—液分离，而后送往稳定塔和分馏工段。

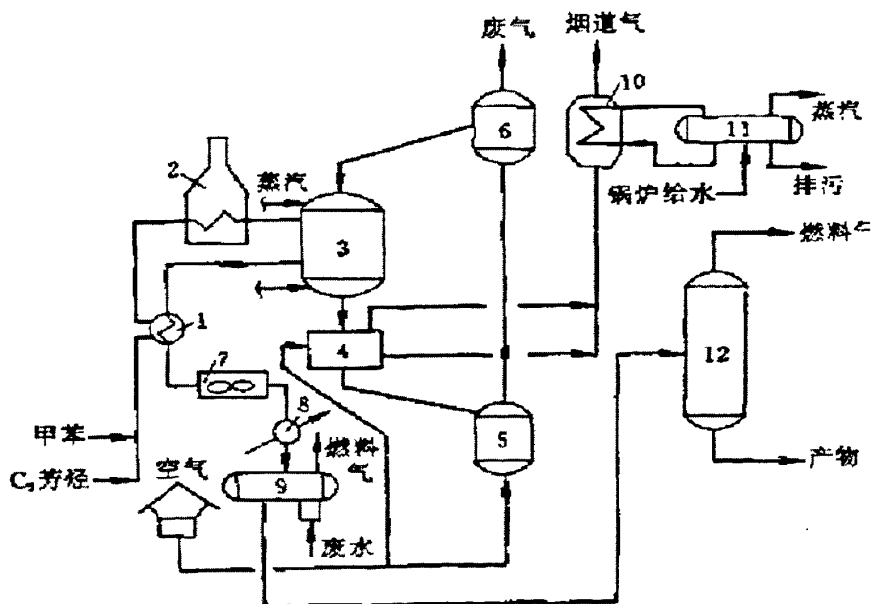


图 2.1 Xylene-Plus 法甲苯常压歧化法工艺流程

1—换热器；2—加热炉；3—反应器；4—再生器；5—提升器；6—分离器
7—空冷器；8—冷却器；9—分离器；10—废热锅炉；11—汽包；12—稳定

2. 工艺的优点

- (1) 采用连续再生的移动床反应器，因而不必临氢操作，不消耗氢气；
- (2) 反应压力接近于常压，表压一般在0.08 MPa，反应温度在500℃左右操作，由于是常压、不临氢、反应温度又不太高，因此对反应器材质无特殊要求；

(3) 催化剂为含稀土金属的Y-沸石分子筛，价格便宜并可循环使用；

(4) 由于采用具有十二元环结构的大孔分子筛为催化剂，反应原料可以为纯甲苯，也可以为甲苯和C₉芳烃混合物。

3. 工艺的缺点

(1) 转化率较低，仅为30%左右，因而原料循环量较大，能耗高；

(2) 不临氢操作，催化剂结焦快，造成选择性降低，原料单耗高；

(3) 由于采用移动床反应器和催化剂连续再生工艺，附属设备较多，投资大，而且存在催化剂磨损和设备磨损等问题，动力消耗大，操作繁琐。

2.3.2 Tatoray 技术

Tatoray技术由美国UOP公司与日本TORAY公司联合开发的，并于1969年实现工业化。

1. 工艺过程

工艺流程见图2.2，原料甲苯和C₉芳烃经进料泵与循环氢混合。混合后的物料

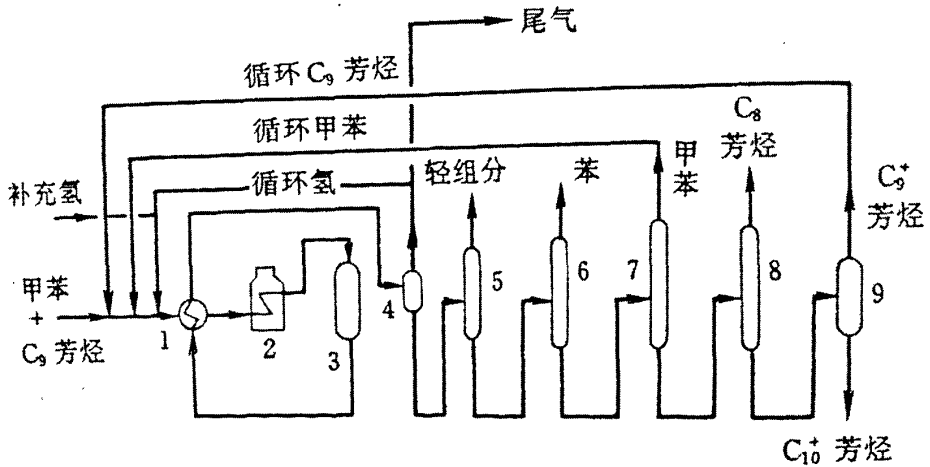


图 2.2 Tatoray 工艺流程

1—换热器；2—加热器；3—反应器；4—气液分离器；5—汽提塔；6—苯塔；
7—甲苯塔；8—二甲苯塔；9—C₉塔

与反应器出来的物料换热后，经过原料加热炉预热到反应要求的温度。自上而下通过歧化反应器，与催化剂接触发生歧化与烷基转移反应。反应产物离开反应器经换热器与原料换热。再经冷凝、冷却进入产品分离器进行气液分离。

2. 工艺特点

(1)采用气固相绝热固定床反应器，其结构极为简单，反应过程放热量很小，反应温度控制容易，操作温度和压力都较缓和，对设备材质无苛刻要求，操作方法简便，投资和运转费用较低；

(2)对原料的适应性强，由于使用的催化剂主体是丝光沸石，其主孔道为十二元环通道，孔径较大，甲苯和 C_9 芳烃均可进入沸石孔内发生反应，因此原料可以是纯甲苯、纯 C_9 芳烃及甲苯和 C_9 芳烃混合物；

(3)能最大限度的生产二甲苯，对于有甲苯和 C_9 芳烃原料而且以二甲苯为主要目的产品的工厂尤为适宜；

(4)副反应少，芳烃收率在97%以上，转化率高，一般在40%左右操作，氢耗低；

(5)催化剂运转周期长，新牌号催化剂再生周期大于1年，寿命3年以上；

(6)工艺成熟，操作稳定。

2.3.3 LTD技术

LTD技术由美国Mobil Chem Co公司开发。

1. 工艺过程

工艺流程见图2.3，新鲜甲苯与循环甲苯送入加热器。预热到反应温度，送入

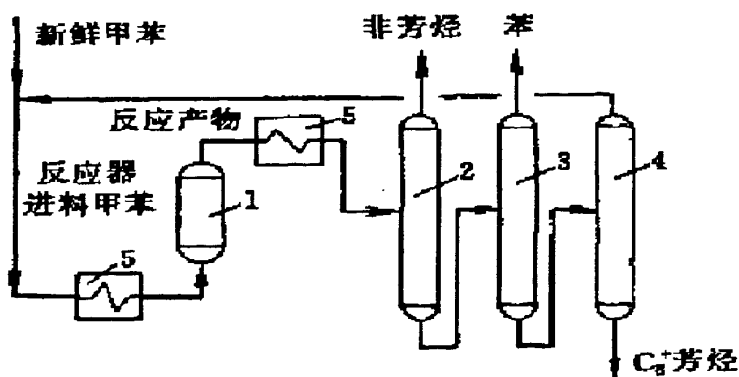


图 2.3 LTD 法工艺流程

1—反应器；2—稳定塔；3—苯塔；4—甲苯塔；5—换热器

反应器，从反应器出来的物料经冷却后送入苯拔顶塔，从塔顶馏出非芳烃和少量苯，大量苯、二甲苯和 C_9 芳烃则从塔底出来，并在后面的苯塔和二甲苯塔中依次分离出苯、甲苯和二甲苯，未反应的甲苯可循环使用。此技术使用的催化剂为ZSM-系沸石，是一种结晶硅铝酸盐，其特点为在较低温度下能使二甲苯异构化，较高

温度下能发生甲苯歧化反应。

2. 工艺特点

(1) 低温液相反应，较高压力下操作，采用固定床反应器；

(2) 催化剂为ZSM-系沸石，由于采用液相反应，催化剂不容易结焦，因此采用非临氢操作；

(3) 反应原料为甲苯，采用C₉芳烃循环时，其质量分数也只有3%左右。

2.3.4 MTDP法

MTDP技术由美国Mobil Oil Co公司开发，于1975年实现工业化。

MTDP工艺过程与Tatoray工艺过程基本相同，工艺流程图见2.4，其工艺特点：

(1) 以ZSM-5沸石为催化剂，氢烃摩尔比较低，仅为2:1；

(2) 原料可采用甲苯或C₉芳烃，转化率为48%左右；

(3) 催化剂寿命大于2年，在此期间催化剂再生不超过3次。

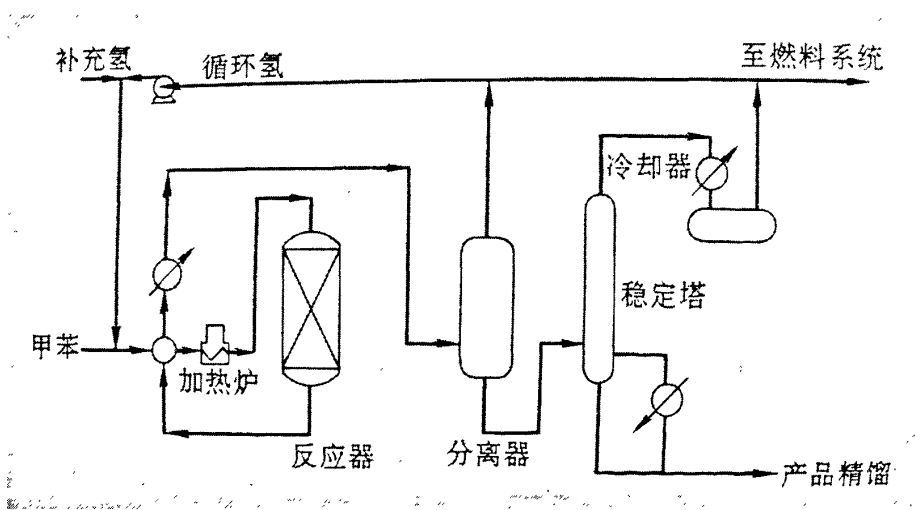


图 2.4 MTDP 流程示意图

2.3.5 T₂BX工艺

T₂BX技术由美国Cosden公司开发成功，于1985年实现工业化。

T₂BX工艺流程与Tatoray工艺基本相同，工艺流程图见2.5，其特点：

(1) 采用了一种专利的丝光沸石催化剂，这种催化剂允许原料甲苯中含水高达250 mg / kg；

(2) 反应压力较高，在4.2 MPa压力下操作；

(3) 与常规的甲苯歧化工艺相比，T₂BX工艺氢耗降低50%，产生的重组分副产

5%~10%，催化剂寿命延长1倍；

(4)采用的原料为甲苯和C₉芳烃，转化率为44%左右。

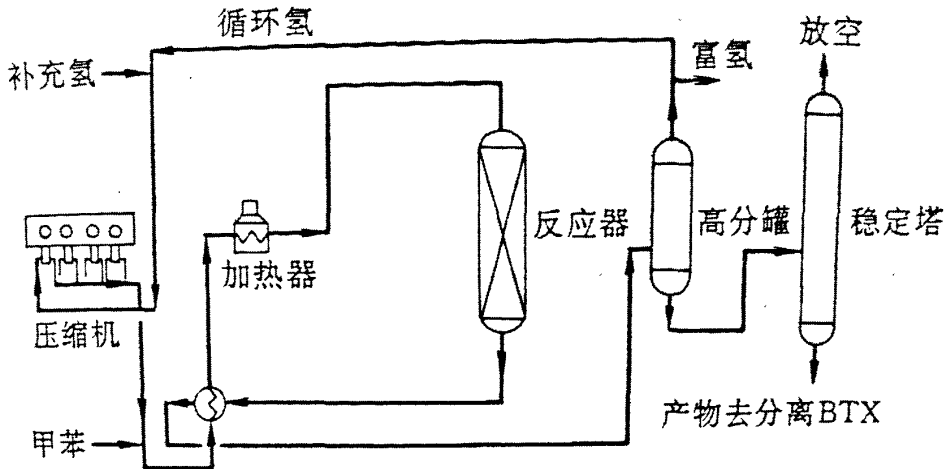


图2.5 T₂BX 工艺流程

2.3.6 MSTDP法

MSTDP技术是由美国Mobil公司开发成功的甲苯择形歧化法，于1988年实现工业化。

1. 工艺流程

工艺流程图见2.6,循环氢和补充氢与原料甲苯混合后经过原料换热器换热后，

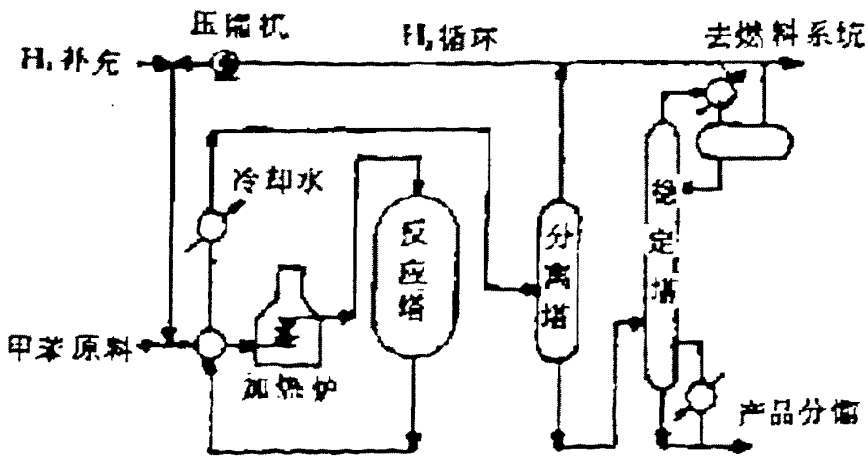


图2.6 MSTDP 工艺流程图

再经原料加热炉加热到预定温度，而后自上而下通过固定床反应器。从反应器出来的反应产物流经换热、冷凝和冷却，不凝气体从气液分离器顶部分出，大部分循环使用，少量送往燃料气系统作燃料气使用；气液分离器底部出来的冷凝液经汽提塔脱出非芳烃。分离后的液体进入稳定塔分离出轻组分，经白土精制后去除痕量的石蜡烃。MSTDP工艺压力为2.2~3.5 MPa，温度为400~470℃，预处理的压力很低，温度很高。

2. 工艺优点

(1)该工艺的关键是一种ZSM-5沸石催化剂。该催化剂是一种择型沸石催化剂。通过催化剂表面孔径大小控制化学反应的发生，其主要特征是提供了一个有利的择形通道和出口，意味着催化剂内部反应空间有规定大小的孔径和窗口，从而有利于对二甲苯反应的发生；

(2)反应生成苯和二甲苯，二甲苯中对二甲苯含量可高达82%~90%（质量分数），对二甲苯选择性比常规甲苯歧化工艺高近3倍，减轻了二甲苯异构化装置和吸附分离装置的操作负荷。

3. 工艺缺点

(1)转化率较低，仅为30%左右，造成循环量大的缺点；

(2)对二甲苯纯度不高，仅为82%~90%，而用于生产对苯二甲酸所需的对二甲苯纯度应大于99.2%，仍需二甲苯异构化装置和吸附分离装置的配合；

(3)原料只为甲苯，不能充分利用C₉芳烃。

甲苯歧化与烷基转移的工业化方法在相当长一段时间以来，主要是Tatoray法与Xylene—Plus法之间的竞争，实践证明，Tatoray法具有转化率高、选择性高、催化剂寿命长、设备简单、操作简便等优点，具有较大的优越性、经济效益好，因而处于显著领先地位。MSTDP法实现工业化后，其对二甲苯的高选择性为世人所关注，但由于原料的选择范围窄，其显示的优越性尚不足以将Tatoray法淘汰。从长远观点看，由于各国芳烃资源情况不同，目的产品不同，Tatoray法能综合利用甲苯与C₉芳烃生产更多的二甲苯。目前有二十余套装置在运转，近10套装置于设计或建设中，采用Tatoray工艺的装置数目大大超过其它任何一种工艺。

2.4 世界甲苯歧化与烷基转移技术进展

在世界聚酯纤维需求增长的带动下，全球对二甲苯需求量急剧上升，促使芳

烃装置以最大限度生产对二甲苯，由此甲苯歧化与烷基转移技术中的甲苯择形歧化技术得到快速发展。

2.4.1 国外甲苯歧化与烷基转移技术进展

1. PxMax工艺

PxMax技术由美国Mobil公司研究开发，于1996年实现工业化。到目前为止，世界上共有4套芳烃装置使用该技术。

PxMax工艺与MSTDP工艺流程非常相似，只有使用的催化剂不同，其专利催化剂为MTPX催化剂。采用异位改性的PxMax技术，对二甲苯的选择性可达90%以上，甲苯转化率在30%左右。与MSTDP技术相比，采用PxMax技术的反应产物中苯与二甲苯的摩尔比有所降低，从而能获得更多的对二甲苯。

2. Trans-Plus工艺

Trans-Plus是由美国Mobil公司与我国台湾中国石油公司联合开发成功的，并于1997年实现工业化。

Trans-Plus工艺流程与Tatoray工艺基本相同。其特点是：该技术使用了一种具有较好的重芳烃轻质化功能的催化剂，从而使其能够加工C₉芳烃及其以上的重芳烃和C₉芳烃及其以上重芳烃与甲苯或苯混合物。典型的操作条件为：反应温度为385~500℃，反应压力为2.1~2.8 MPa，芳烃质量空速为2.5~3.6 h⁻¹，轻烃摩尔比不大于3，总转化率为45%—50%。产品为混合二甲苯，催化剂可长周期运转。

3. PX-PLUS工艺

美国UOP公司于1997年推出了据称性能优于MSTDP工艺的PX-PLUS工艺。该技术与以分子筛吸附分离生成对二甲苯的芳烃联合装置相结合，具有良好的互补作用，其甲苯转化率为30%，对位选择性为90%。反应产物中苯与二甲苯的摩尔比为1.37。对二甲苯收率为41%左右。使用PX-PLUS技术生产的高浓度对二甲苯的混合二甲苯经简单结晶分离后，就可获得高纯度的对二甲苯产品。残液中的对二甲苯质量分数仍在40%以上，远高于通常的混二甲苯中对二甲苯的含量，可以直接进入吸附分离单元。此技术于1998年实现工业化。

2.4.2 国内甲苯歧化与烷基转移技术进展

上海石油化工研究院研究成功的以HAT系列催化剂为核心技术的S-TDT甲苯和重芳烃歧化与烷基转移成套技术于1996年实现工业化。

1. 工艺过程

含有甲苯和C₉、C₁₀芳烃的原料与循环氢混合，经反应器进出口换热器换热后，由加热炉加热到所需的反应温度，进入固定床绝热反应器，在催化剂的作用下，反应生成苯和混合二甲苯，反应流出物经反应器进出口换热器换热后，再经冷却，进入高压分离罐，分离得到的芳烃液体进入下游分馏单元，分离得到的气体，其中一部分外排。绝大部分气体与补充氢混合后进入循环氢压缩机，经增压后用循环氢。

2. 工艺特点

(1)以甲苯、C₉和C₁₀芳烃为原料生产苯和二甲苯；在一个反应器里不仅完成甲苯与C₉芳烃的歧化与烷基转移过程，而且同时实现了C₁₀芳烃轻质化生成苯、二甲苯的过程，开辟了廉价C₁₀芳烃综合利用的新途径，增产苯和二甲苯；

(2)专利催化剂为HAT系列催化剂，由非贵金属和特殊的高硅沸石组成，采用专有的方法把金属均匀分散在高硅沸石上；

(3)C₁₀芳烃容易使催化剂结焦、失活，是常规催化剂不能加工含C₁₀芳烃原料的关键，而此技术解决了这一难题，专利催化剂具有优良的抗水、抗结焦和处理高含量C₁₀芳烃的能力。催化剂既有歧化与烷基转移功能，又有使重质芳烃轻质化的功能，而且在高负荷和高转化率下仍具有高选择性、高稳定性的优点。该技术及催化剂与国外同类先进技术及催化剂比较，原料允许含水量提高到2倍、C₁₀芳烃含量提高到3倍，催化剂结焦降低2/3，可使芳烃联合装置副产重芳烃减少50%，苯和二甲苯增产5%。该技术已经成功应用于国内40万t/a和80万t/a装置设计。所发明HAT系列催化剂国内市场占有率达90%。日前，从海外开车现场传来捷报，具有中国石化自主知识产权的、由上海石油化工研究院提供的87万t/a甲苯歧化工艺成套技术，并装填该院HAT-095甲苯歧化催化剂的反应装置投料开车成功，产出合格产品。这是上海石油化工研究院第一次成套技术和催化剂走出国门。

2.5 甲苯歧化与烷基转移催化剂进展

纵观甲苯歧化与烷基转移技术，各种技术的工艺过程相差不大，主要代表技术都是专利催化剂。目前，世界甲苯歧化与烷基转移技术的催化剂研究领域主要集中在沸石分子筛和HAT系列催化剂体系。

目前已发现的天然沸石有四十多种,人工合成的多达一二百种^[13]。沸石的最基本的结构为:硅氧四面体和铝氧四面体,按照分子筛中硅铝比的不同,可以分为A型(1.5~2),X型(2.1~3.0),Y型(3.1~6.0),丝光沸石(9~11),ZSM-5等。分子筛中硅铝的不同,使得其结构不同,而分子筛的结构决定性质。不同硅铝比的分子筛,其耐酸性和热稳定性不同,一般硅铝比越大,其耐酸性和热稳定性越好。分子筛属于酸性催化剂,硅铝比的不同,其分子筛表面的酸性不同,直接影响其催化活性。

2.5.1 Y型沸石分子筛

Y型沸石由铵离子和稀土离子交换制得。最早在工业上得到应用的甲苯歧化催化剂是1968年Xylene-Plus工艺的Y沸石催化剂,但此后该工艺发展缓慢,未见催化剂更新换代及进一步应用的报道。Azzouz等^[14]研究了铈离子改性的Y沸石上甲苯歧化的活性和选择性指出,铈离子(UO_2^{2+})促进了沸石表面B酸的形成,因而有利于甲苯歧化主反应的发生;邵建国等^[15,16]用氯硅烷对Y沸石进行改性,大幅度提高了甲苯歧化中二甲苯的选择性,达到了98%(未给出对位选择性),但活性降低到30%,这是由于氯硅烷的脱铝补硅作用不但改变了沸石的孔结构,而且降低了沸石的质子酸量。

2.5.2 丝光沸石催化剂

最具代表性的丝光沸石催化剂为美国UOP公司开发的TA系列催化剂,目前工业应用的催化剂牌号为TA-2、TA-3和TA-4。表2.1为TA系列催化剂的性能。

表2.1 TA系列催化剂的性能

催化剂型号	转化率 40%的反应温度/℃	芳烃损失 ^① /%
TA-1	380	1.07
TA-2	366	0.55
TA-3	404	0.37
TA-4	382	0.56
TA-5	366	0.53
TA-6	374	0.48
TA-7	366	0.64

① 摩尔比。

UOP公司最新研发了新一代金属加氢脱烷基的TA-20催化剂,由于具有金属加氢裂解功能,提高了催化剂的重芳烃处理能力。能够加工甲苯质量分数为30%的混合进料,允许原料中含有质量分数为1%的烷烃。与原先的TA系列催化剂相比,TA-20催化剂的长周期稳定性也得到了改善。

2.5.3 ZSM-5沸石催化剂

由美国Mobil公司开发的ZSM-5沸石催化剂,其孔径介于A-型沸石和八面沸石之间,它能吸附单环芳烃而不能吸附临界直径比对二甲苯大的分子。从而提供了芳烃分子择形反应的可能性。近年来,人们着重从沸石晶粒大小、沸石改性方法、改性沸石的酸性质和孔结构,以及反应温度、压力、空速等方面加以研究。

甲苯歧化是酸催化反应。催化剂的活性高低很大程度上取决于其表面酸性质。硅铝比低意味着分子筛具有更多的酸位,即更多的甲苯歧化活性中心。制备甲苯歧化催化剂需要对ZSM-5分子筛进行表面的修饰,势必会降低催化剂的活性。如果采用低的硅铝比的ZSM-5分子筛作为本体,即便在改性过程中损失一部分活性位,成品催化剂还能有较高的活性。另外随着硅铝比的降低,分子筛的强酸位的酸强度有所下降,这有利于歧化反应选择性的提高,减少脱烷基等副反应的发生,提高原料的利用率。研究发现^[17],对未改性的HZSM-5沸石:(1)在颗粒较小(约1 μm 左右)的HZSM-5沸石上该反应得到的产物为热力学平衡分布的二甲苯异构体;(2)大颗粒的沸石(如3~10 μm),外表面较小,反应的对位选择性较高;(3)Si/Al比越大,沸石中铝含量减小,此时二甲苯的产量几乎不变,苯的产量下降。

2.5.4 HAT催化剂

上海石油化工研究院研究开发的HAT系列催化剂即HAT-095、HAT-096和HAT-097已成功应用于国内规模为13万t/a~123万t/a的甲苯歧化装置上。表2.2为工业化的HAT催化剂的性能指标。

从表2.2中可以看出。随HAT催化剂牌号更新,催化剂的处理能力大幅度增加,而氢烃比却越来越低,现有装置在压缩机不更换的条件下。仅更换催化剂就能实现扩能的目的。同时由于反应进料中允许的C₁₀芳烃的含量越来越高,歧化装置可以加工的重芳烃量越来越多,有效地提高了苯和混合二甲苯的产量,提高了装置的经济效益。

表2.2 工业化HAT催化剂的性能指标

催 化 剂	HAT-095	HAT-096	HAT-097
质量空速/h ⁻¹	1.4~1.5	1.5~1.7	1.7~2.0
氢烃摩尔比	6	5	4
原料中 C ₁₀ 质量分数/%	2~3	3~5	3~5
转化率/%	45	46	46
选择性/%	91	90	90

2.5.5 沸石催化剂的成型

催化剂成型方法很多，各种方法的选择主要从下述两方面考虑：一是成型前粉体物料的理化性质；二是对成型后对催化剂或载体物化性质的要求。因此，一旦催化剂的活性组分及载体组成决定以后，就要根据这种成型主料的理化性能，添加某些数量微小，称为助剂或添加剂的物质，以改善成型主料的粉体附着性、凝集性，使达到满意的成型效果。成型技术及工艺配方是工业催化剂一个重要的因素，也是各大专利商 UOP, Mobil 等的机密，在公开的文献中没有透露任何细节。

2.6 国内甲苯歧化与烷基转移技术的引进状况

到目前为止，我国引进的联合芳烃装置中，甲苯歧化与烷基转移技术大部分采用由美国UOP公司与日本TORAY公司联合开发的Tatoray技术，只有一套即中国台湾林园石化厂采用的技术是由美国Mobil Oil Co公司开发的MTDP技术。

本文主要对不同硅铝比的 ZSM-5 型催化剂和超稳 Y 型催化剂在常压条件下的甲苯歧化催化反应特性进行了研究比较。为进一步深入探寻廉价高效的催化剂和经济可行的工艺条件研究提供初步的基础研究。

第三章 实验方法

3.1 原料与试剂

黏土

蒸馏水

羧甲基纤维素钠, 浙江东阳市凯特信化学制品厂

苯, 分析纯 ($\geq 99.5\%$), 杭州化学试剂有限公司

甘油, 分析纯 ($\geq 99.5\%$), 杭州化学试剂有限公司

甲苯, 分析纯 ($\geq 99.5\%$), 杭州化学试剂有限公司

二甲苯, 分析纯 ($\geq 99.5\%$), 杭州化学试剂有限公司

超稳 Y 型沸石分子筛催化剂 (原粉), 南开大学催化剂厂

ZSM-5 沸石分子筛催化剂 (H25、H38、H50) (原粉), 南开大学催化剂厂

3.2 催化剂的准备

3.2.1 成型助剂的制备

制备质量浓度为 0.4% 的羧甲基纤维素钠水溶液, 作为液体黏结剂, 加入少量甘油助剂待用。

制备方法: 称取一定量的羧甲基纤维素钠粉末, 慢慢加入一定量的高温蒸馏水中 (80°C 以上), 并辅以不断搅拌, 待溶液中基本不见白色粉末小块时, 再稍加搅拌即可, 静止冷却, 等到溶液温度基本降至室温, 补充蒸发掉的水即可。

3.2.2 催化剂原粉的成型和焙烧

取一定量的催化剂原粉与黏结剂黏土按一定的比例 (质量比按 4:1 和 1:0—即不加黏土) 混合均匀, 烘干, 倒入圆形成型容器中, 喷洒液体黏结剂喷雾, 摇动容器使混合粉末黏结成小球, 每隔一定时间进行一次喷雾, 喷雾量按实际情况自行调节, 至催化剂小球大部分达到一定粒径要求 (直径 2mm 左右, 大小均匀) 即可进行筛分, 未符合要求的粉料继续成型。最后, 将经过成型、筛分的球形催化剂在马弗炉中进行焙烧, 焙烧条件为: 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至 550°C , 保持 3h。

3.3 甲苯歧化实验

3.3.1 实验装置

甲苯歧化反应在常压微型反应装置上进行，催化剂装填在直径为 25 mm 长为 150mm 的不锈钢管式反应器，图 3-1 为甲苯歧化反应实验装置流程图，甲苯由虹吸作用从试剂瓶中流经流量控制器，流量由阀门控制，经预热器预热至汽化温度以上（大约 300℃左右），达到温度要求后在后面管式反应器中催化歧化，反应温度 400~500℃。产物经两段冷凝，先由空冷，降至玻璃冷凝管的承受范围内后，由水冷凝，产物用小锥形瓶采集分析。

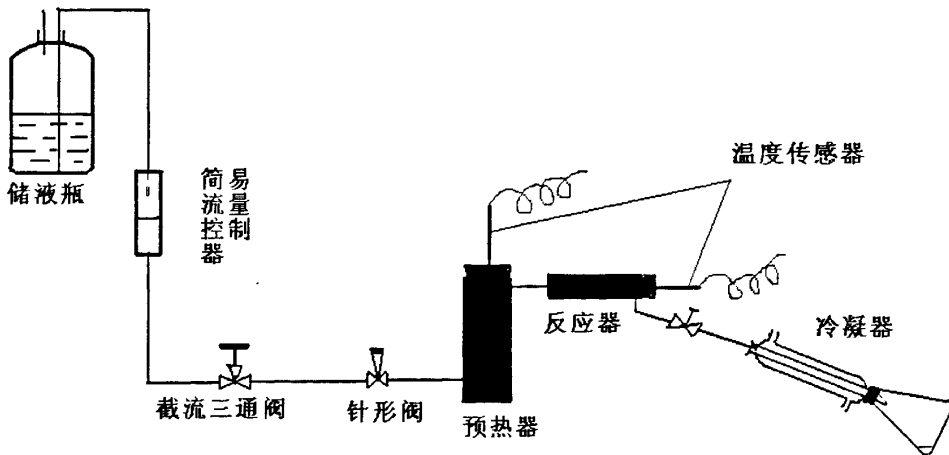


图 3-1 甲苯歧化反应实验装置图

3.3.2 实验步骤

- 1) 搭好装置后，先检漏（通过截流三通阀向装置内充氮气进行加压试漏，待压力稳定后再降压至常压，）；
- 2) 氮气置换，将装置中的氧气排除；
- 3) 将储液瓶中的原料甲苯抽至流量控制器中，关闭三通阀和针形阀；
- 4) 加热预热器至 200℃，加热反应器；
- 5) 打开三通阀和针形阀，控制加料流量；
- 6) 待反应条件稳定后，开始收集样品并记录实验条件；
- 7) 将样品进行气相色谱分析，分析其组成，记录实验数据。

3.3.3 色谱操作及数据处理

本次实验所采用的色谱仪是由山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司提供的，型号

为 SP-6800A, 色谱柱采用 PEG-20M 的毛细管柱, 柱长为 30 米, 采用氢火焰检测器 (FID) 检测, 色谱条件如下:

气化温度 160 °C, 柱温 85 °C, 检测温度 160 °C; 载气(N₂)柱前压 0.06MPa, 分流比约 150 : 1, 尾吹 25mL /min, 空气柱前压 0.1MPa, H₂柱前压 0.05 MPa。灵敏度 3, 衰减 001, 进样量 0.02μL。各组分的保留时间及校正因子如下:

保留时间: 苯 2.532min, 甲苯 3.357min, 乙苯 4.482min, 对二甲苯 4.623min, 间二甲苯 4.757min, 邻二甲苯 5.698min。

质量校正因子: 苯 1 (标准物质), 甲苯 1.04, 乙苯 1.09, 对二甲苯 1.12, 间二甲苯 1.08, 邻二甲苯 1.1。

数据处理: 色谱工作站采用的是面积归一化法, 得到的面积比数据需要转化成摩尔含量。步骤如下:

$$\frac{m_i}{m_s} = f_m \cdot \frac{A_i}{A_s} \quad (3-1)$$

$$a_i = \frac{\frac{m_i}{m_s}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m_s}} \quad (3-2)$$

$$x_i = \frac{\frac{a_i}{M_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{a_i}{M_i}} \quad (3-3)$$

其中: m_i --各组分的质量, 下标 s 表示标准物质;

A_i --各组分的色谱峰面积;

f_m --质量校正因子;

a_i --各组分的质量分数;

x_i --各组分的摩尔分数。

3.3.4 甲苯转化率、选择性和收率

甲苯转化率 $X_T(\%)$:

$$X_T = \frac{x_B + x_N}{x_B + x_N + x_T} \times 100 \% \quad (3-4)$$

对二甲苯选择性 $S_P(\%)$:

$$S_P = \frac{x_{PX}}{x_{PX} + x_{MX} + x_{OX}} \times 100\% \quad (3-5)$$

产物收率比 X/B :

$$X/B = \frac{x_{PX} + x_{MX} + x_{OX}}{x_B} \quad (3-6)$$

式 3-1~3-6 中的 x 表示个组分的摩尔分率。

式 3-4~3-6 中各下标含义:

- B-----苯;
 T-----甲苯;
 PX-----对二甲苯;
 MX-----间二甲苯;
 OX-----邻二甲苯;
 X-----二甲苯, 为 PX、MX 及 OX 之和。

第四章 黏结剂含量对反应转化率的影响

有些成型助剂的加入能在催化剂成型过程中提高成型产品的机械强度，改善二次孔结构，起到溶胶作用，从而能在后续的外表面修饰过程中增强催化反应活性。成型技术及工艺配方是工业催化剂一个重要的因素，也是各大专利商 UOP, Mobil 等的机密，在公开的文献中没有透露任何细节。

催化剂成型的目的是提供必要的形状、机械强度、减小磨耗损失等。将沸石加入一定量的水经挤条成型时，需要使用粘结剂或填充剂及助挤剂。以硅胶粉为填充剂时，需加入硅溶胶作粘结剂；助挤剂为田菁粉。随着成型工艺研究的深入，已经认识到，同样的物料由于成型方法和工艺的不同，所制得催化剂的孔结构，比表面积和表面纹理结构有显著差别，从而引起催化性能的差别。

本章主要是通过以 ZSM-5 为活性组份，在成型过程中加入黏土，来增强催化剂的强度，考察了黏土的加入对甲苯歧化结果的影响。

4.1 结果与讨论

本章对以羧甲基纤维素钠为粘结剂硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂添加黏结剂进行了考察与筛选，4.1.1 节实验结果为在反应温度为 500℃、压力常压（整个研究均在该条件下展开，后文免提）、不同液时空速 WHSV 操作条件下得到的。

4.1.1 黏结剂加入对甲苯歧化反应的影响

在分子筛等载体及其它催化剂成型时，通常要根据成型主料的物性，添加适量黏结剂，以改善产品性能及成型工艺性能。黏结剂的加入可以提高成型产品的机械强度，改善二次孔结构。为此在黏结剂量为催化剂量的 25% 和不加黏结剂的条件条件下，液时空速 WHSV 为 $0.11/h^{-1}$ 时考察了黏结剂加入对沸石催化性能的影响，

结果如表 4-1 所示。

表 4-1 黏结剂的加入对沸石分子筛催化性能的影响

	甲苯转化率 X_t (%)	选择性 S_p (%)	X/B
无黏结剂	48	25	0.7
加 25% (wt%)	43	24.7	0.5

通过两个样品的比较可以看出：黏结剂的加入使得二甲苯选择性率有所下降，而且甲苯转化率即催化剂的活性下降，这说明黏结剂的加入对甲苯歧化反应没有起到重要作用，催化性能反而变差。

4.1.2 空速对甲苯歧化反应的影响

为了进一步比较 25%的黏结剂对催化剂的性能影响，实验中改变液时空速 (WHSV)，比较了 25%黏结剂和不加黏结剂的催化剂活性、 X/B 及二甲苯选择性，结果如图 4-1 至 4-3 所示。

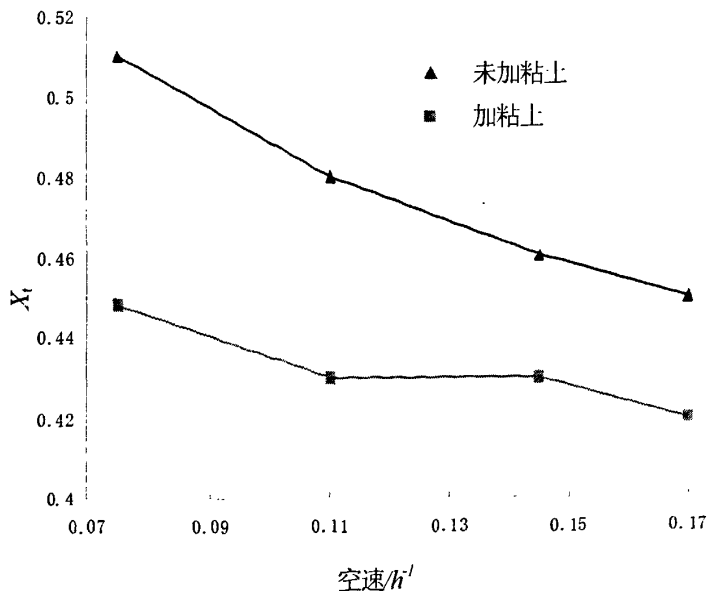


图 4-1 不同空速下的催化剂活性

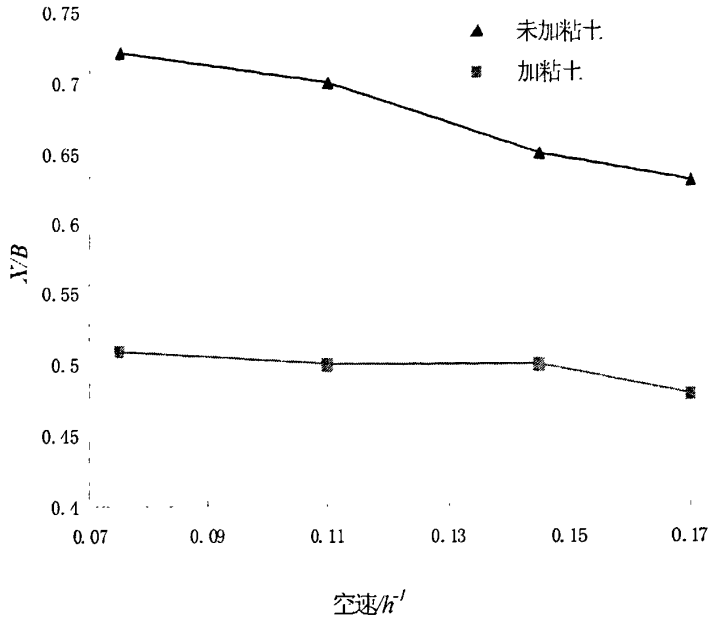


图4-2 不同空速下的X/B

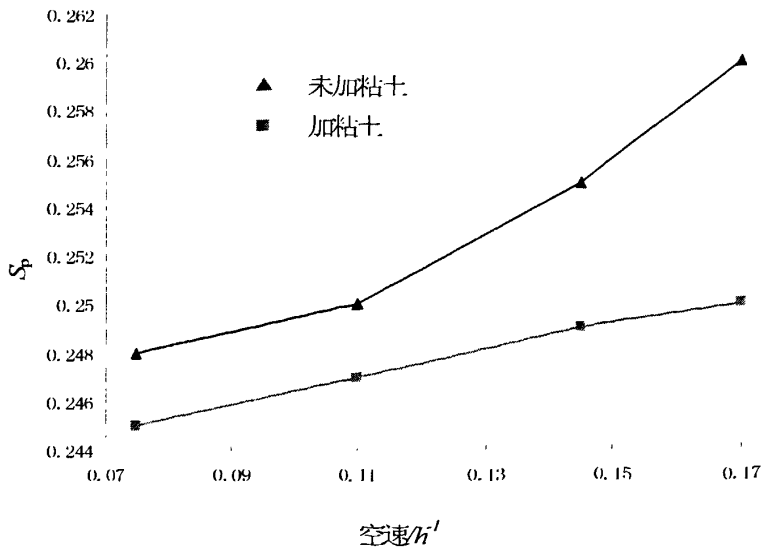


图4-3 不同空速下的对二甲苯选择性 (S_p)

由以上结果可知，催化剂原粉成型时，加入黏土的催化剂反应转化率要低于

未加黏土时的反应转化率，前者产物中二甲苯相对于苯的含量也要低些；反应转化率随着液时空速的增加而下降， X/B 随空速的增加而下降，而对二甲苯的选择性随空速的增加而上升。加黏土的催化剂性能受空速的影响波动比纯的催化剂受其影响的波动小。总体来讲，未加黏结剂的催化剂性能要优于加了黏结剂的催化剂。

4.2 本章小结

1、加入催化剂质量 25%的黏土后，催化剂的活性下降，产物中二甲苯选择性下降， X/B 下降。实验结果表明：纯的催化剂成型后，性能优于加入黏结剂成型的催化剂，原因可能是由于黏土的加入减少了催化剂的活性中心数目。

2、反应的转化率随着空速的上升呈下降的趋势，产物收率比随空速的增加而下降，但对二甲苯的选择性却随着空速的增加而上升。纯的原粉成型后的催化剂受空速的影响比加了黏土的催化剂受其影响大。总的来说，未加黏结剂的原粉成型后，催化剂性能较好。所以下面的实验以催化剂原粉直接成型来研究甲苯歧化催化性能。

第五章 不同硅铝比的 ZSM-5 催化剂和超稳 Y 型催化剂的催化性能

硅铝比是 ZSM-5 催化剂中一个非常重要的性能指标, ZSM-5 的许多性质都与硅铝比有关。甲苯歧化是酸催化反应, 硅铝比低意味着分子筛具有更多的酸位, 即更多的甲苯歧化活性中心^[18]。催化剂的活性高低很大程度上与表面酸性质有关。

另外, 随着硅铝比的降低, 分子筛的强酸位的酸强度有所下降, 这有利于减少脱烷基等副反应的发生, 提高原料的利用率。所以使用适宜硅铝比的催化剂至关重要。本章主要研究不同硅铝比的 ZSM-5 催化剂及超稳 Y 型催化剂对甲苯歧化的催化性能。

5.1 实验结果与讨论

本章使用不同硅铝比的 ZSM-5 催化剂和超稳 Y 型催化剂 (不加黏土), 对其催化性能进行考察。研究了硅铝比的变化对于歧化反应的活性以及产物收率比的影响, 对不同催化剂在不同温度下催化性能及催化剂结焦等情况进行实验, 通过对各种不同催化剂的催化活性等性能考察和比较, 选出活性、抗结焦性较好的催化剂进行进一步的研究。

5.1.1 温度对硅铝比为 50 的 ZSM-5 催化反应性能影响

主要研究了硅铝比为 50 的 ZSM-5 催化剂, 在 440~500℃ 的温度范围内、0.098~0.114h⁻¹ 的液时空速范围的工艺条件下, 反应转化率和产物收率以及对二甲苯选择性随反应温度的变化情况, 每 20℃ 作一个实验点, 结果如图 5-1 至图 5-3 所示。

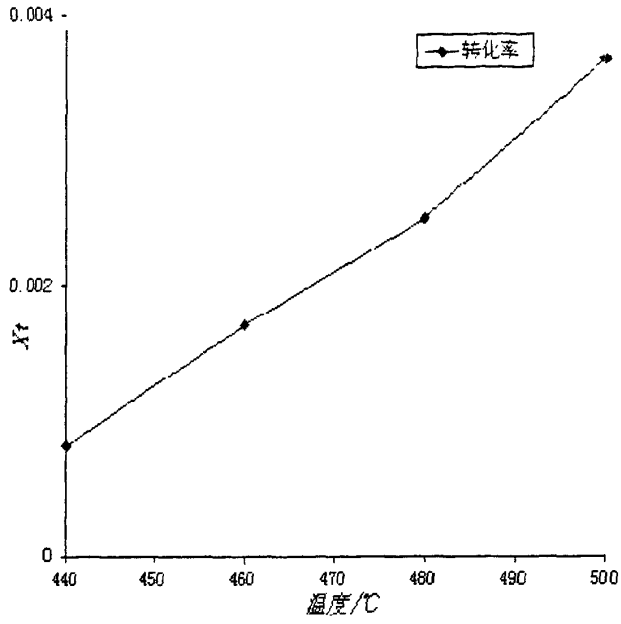


图 5-1 甲苯转化率随温度的变化曲线

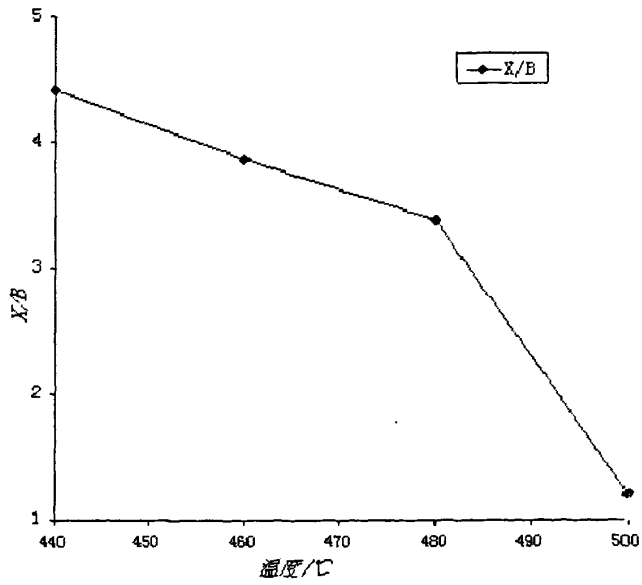


图 5-2 X/B 随反应温度的变化曲线

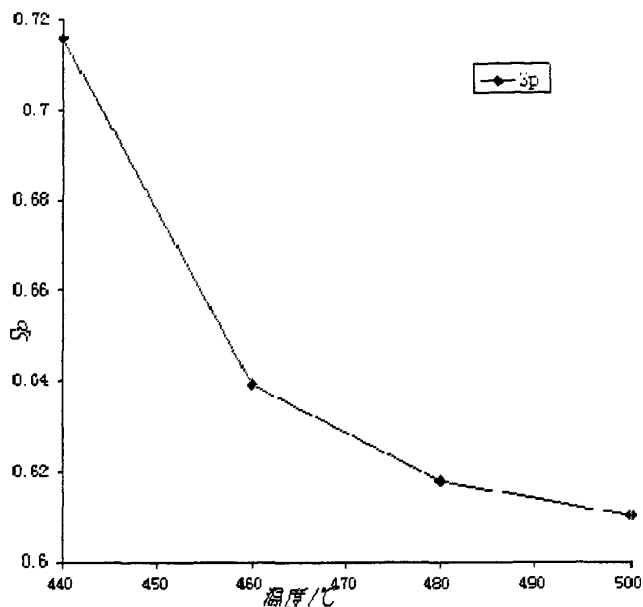


图 5-3 对二甲苯选择性随温度的变化曲线

由以上结果可以看出，反应转化率随着温度的上升而几乎呈线性上升，而 X/B 和对二甲苯的选择性随反应温度的上升而下降。但是，在上述温度范围内，使用硅铝比为 50 的 ZSM-5 分子筛催化剂催化活性很低，其转化率在 0.4% 以下，说明硅铝比为 50 的 ZSM-5 对甲苯歧化反应来说反应活性很低。

5.1.2 运行时间对硅铝比为 25 的 ZSM-5 催化反应性能影响

该节主要研究的是硅铝比为 25 的 ZSM-5 催化剂在 440°C 的温度条件、0.095~0.108h⁻¹ 的液时空速范围内，随着反应的不断进行，运行时间 (TOS) 的增加，考察和比较了反应转化率、X/B 以及对二甲苯选择性的变化情况，每隔 0.5h 取样分析，实验结果如图 5-4 至图 5-6 所示。

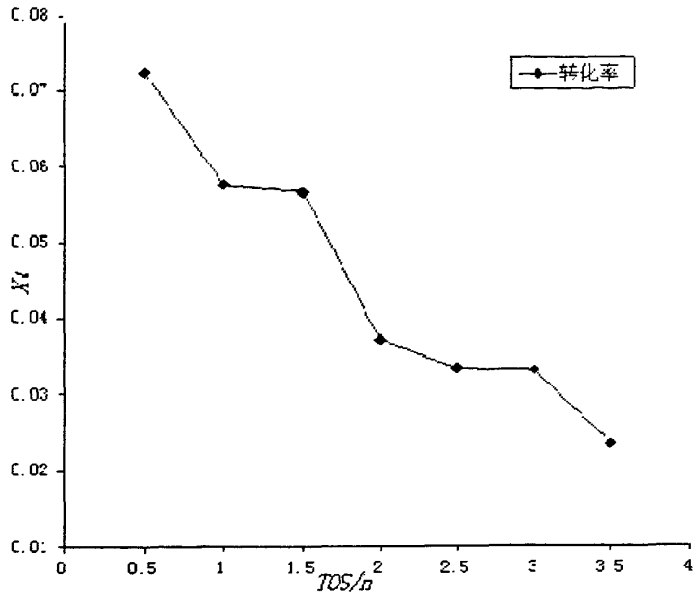


图 5-4 催化剂活性的稳定性实验

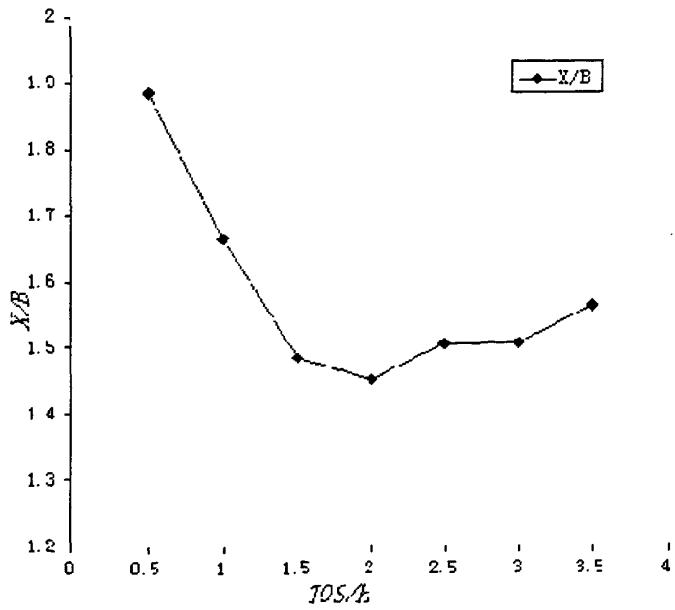


图 5-5 X/B 随运行时间的变化曲线

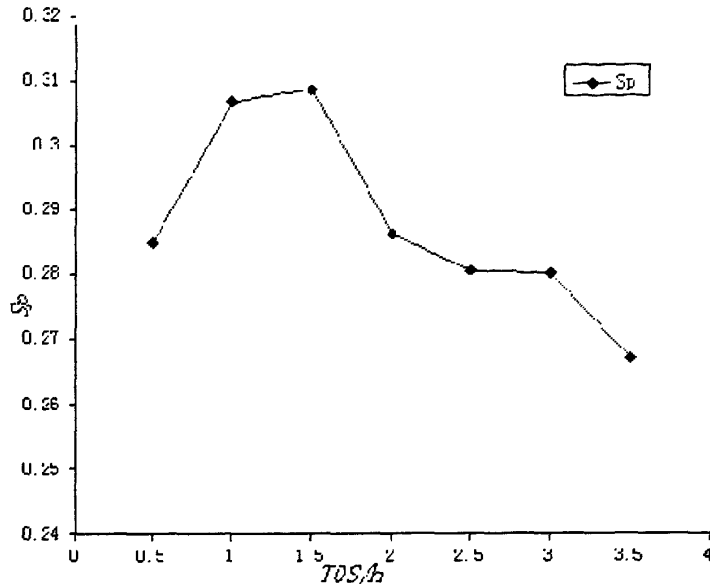


图 5-6 催化剂选择性的稳定性实验

由图 5-4 可以看出随着反应的进行，从反应开始 0.5 小时时的转化率 7.3% 下降到 3.5 小时后的 2.4%，说明催化剂结焦严重，导致催化剂失活，甲苯转化率随之快速下降。而且，在上述条件下，使用硅铝比为 25 的 ZSM-5 分子筛催化剂催化活性仍然很低，在 8% 以下。由图 5-5 可以看出反应前 2 个小时 X/B 下降，然后缓慢上升；由图 5-6 可以看出前 1.5 个小时对二甲苯选择性上升，然后开始下降。

5.1.3 温度对硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化反应性能影响

该节主要研究硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂，在 400~580℃ 的温度范围、0.100~0.116h⁻¹ 的液时空速范围的工艺条件下，考察和比较反应转化率和产物收率以及对二甲苯选择性随着反应温度的变化情况，每 20℃ 作一个实验点，结果如图 5-7 至图 5-9 所示。

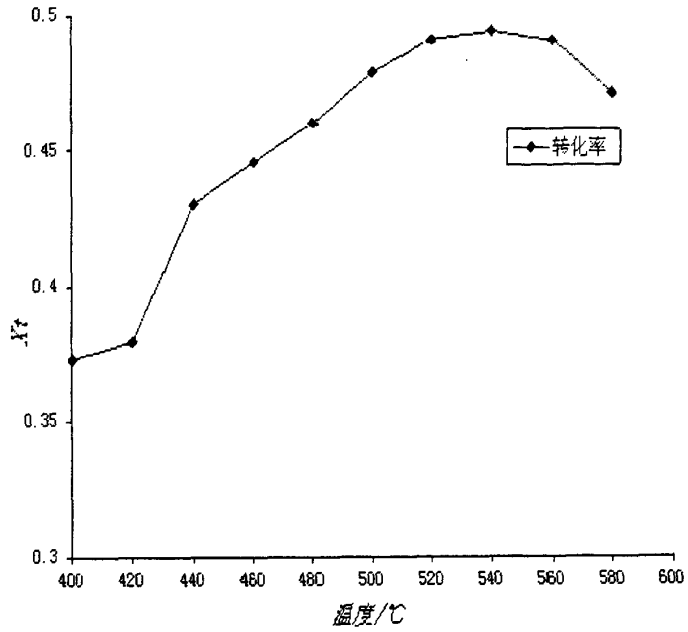


图 5-7 甲苯转化率随温度的变化曲线

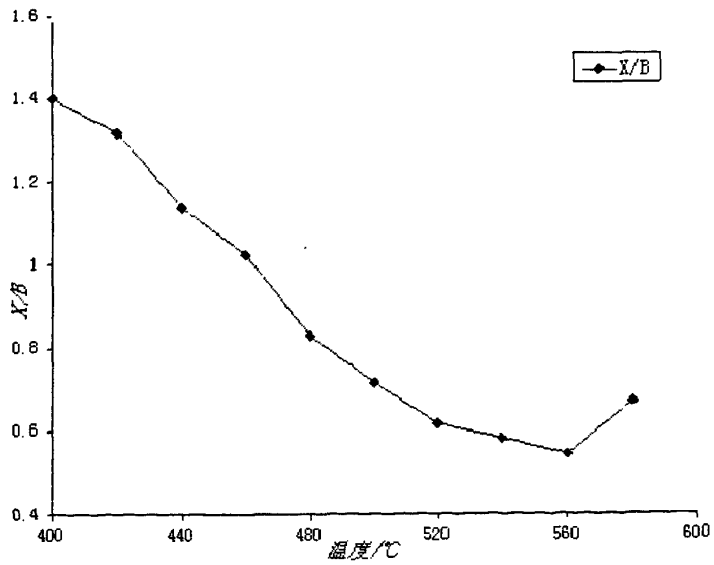


图 5-8 X/B 随反应温度的变化曲线

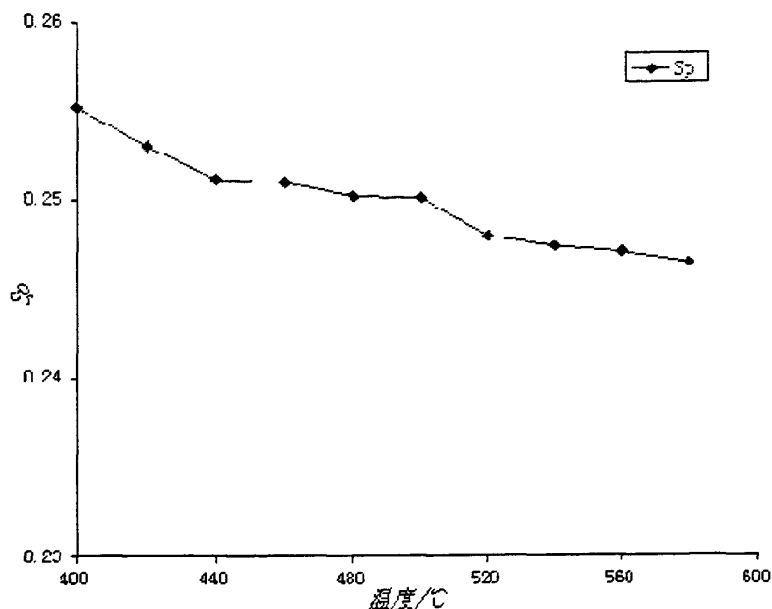


图 5-9 对二甲苯选择性随温度的变化曲线

由图 5-7 可以看出, 反应转化率随温度的上升而上升, 但当温度超过 540°C 后, 转化率开始下降; 而由图 5-8 及 5-9 可以看出 X/B 和对二甲苯的选择性均随反应温度的上升而下降, 当温度超过 560°C 后, X/B 又开始上升。从图 5-7 可知在上述温度范围内, 使用硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂催化活性很高, 大部分范围都在 40% 以上, 但是对二甲苯的选择性不高。

5.1.4 运行时间对超稳 Y 型催化剂性能影响

该节研究的是超稳 Y 型催化剂在 440°C 的温度、0.096~0.117h⁻¹ 的液时空速范围内, 随着反应的不进行, 运行时间 (TOS) 的增加, 研究催化剂结焦对反应催化性能的影响和再生后的重现性, 每隔 0.5h 取样分析, 实验结果如图 5-10 至图 5-12 所示。

催化剂再生方法: 向装置中通氧气, 为器内再生, 分为三个阶段: 第一阶段温度控制在 450~470°C, 保持 1 个小时; 第二阶段温度控制在 500~520°C 之间, 保持 1 个小时; 最后一个阶段温度控制在 550~570°C 之间, 保持 1 个小时^[19]。

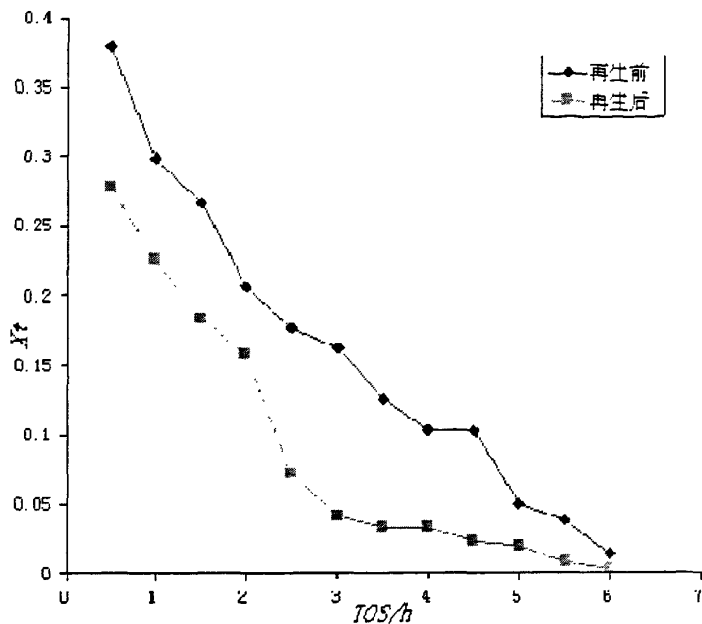


图 5-10 再生前后催化剂活性的稳定性实验

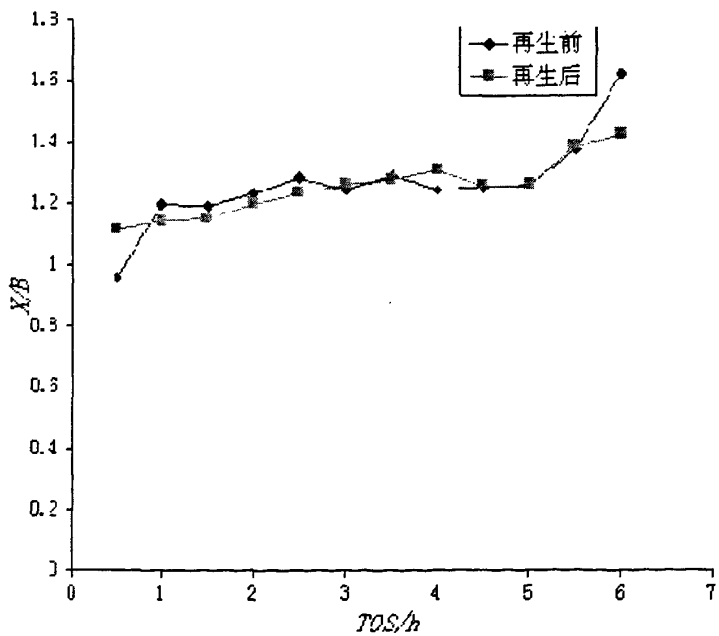


图 5-11 再生前后 X/B 随运行时间的变化曲线

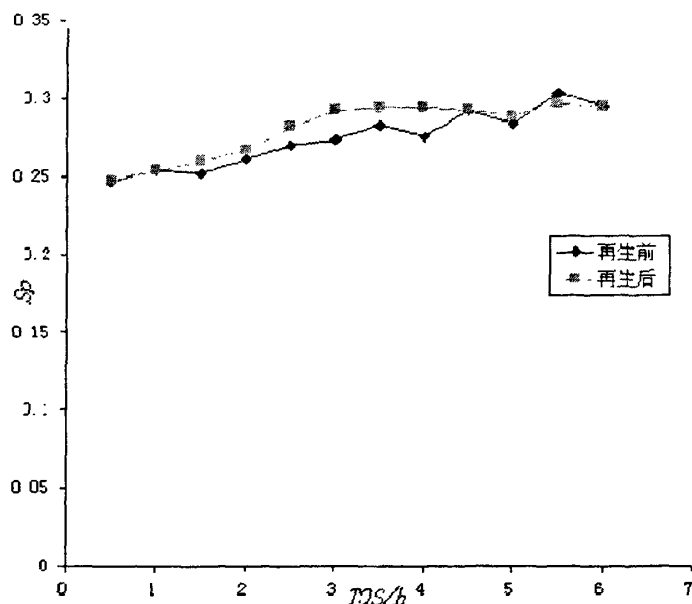


图 5-12 再生前后催化剂选择性的稳定性实验

由以上结果可以看出，再生前后催化剂活性均随运行时间的增长而明显下降，X/B 和 Sp 均较平稳地增长，且再生前后基本相同，而催化剂活性再生后比结焦前要低很多，而且再生前该催化剂的活性就不高，转化率在 40% 以下。

5.2 本章小结

1、对于硅铝比为 50 的 ZSM-5 分子筛催化剂，反应转化率随着温度的上升而上升，而 X/B 和对二甲苯的选择性均随反应温度的上升而下降，但是，在实验温度（440~500 °C）范围内，该催化剂催化活性都很低，虽然升温后可能会提高一些，但 500°C 以下时，甲苯转化率都在 0.4% 以下，没有进一步研究的必要。

2、对于硅铝比为 25 的 ZSM-5 分子筛催化剂，在 440°C 时，随着反应的进行，反应的前 2 个小时 X/B 下降，然后缓慢上升；前 1.5 个小时对二甲苯选择性上升，然后开始下降。甲苯转化率随着运行时间的增长下降明显，可能是催化剂结焦严重，导致失活，而且，在上述条件下，使用该催化剂催化活性也很低，都在 8% 以下。

3、对于硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂，在介于 400~580 °C 的温度范围内，反应转化率随温度的上升而上升，但当温度超过 540°C 后，转化率开始下降；而 X/B 和对二甲苯的选择性均随反应温度的上升而下降，当温度超过 560°C 后，X/B 开始上升，但是对二甲苯的选择性不高，但是在上述温度范围内，使用该催化剂催化活性很高，大部分范围都在 40% 以上，在所研究的三种 ZSM-5 分子筛催化剂中性能最好。

4、对于超稳 Y 型催化剂，在 440°C 时，随着反应的进行，催化剂活性明显下降，结焦比较严重，即使再生后，其活性依然随运行时间的增长而明显下降，比结焦前的水平还低，而且其活性在再生前后均不高；X/B 和 S_p 均较平稳地增长，且再生前后基本保持不变。

5、总之，在所研究的催化剂当中，硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂的性能最优，催化活性很高，在 520°C 时就达到了 49%，在 540°C 时甚至达到了 49.4%，不足之处是对二甲苯选择性不高，但是，这一点可以通过改性来弥补，总体来讲，该催化剂具有很大优势，后文将对其抗结焦性进行进一步的研究和考察。

第六章 甲苯在硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂上的歧化反应的研究

上一章对硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂进行了初步的考察, 研究比较了该催化剂在不同空速、不同温度下的催化性能, 可以看出其催化性能优良, 在温度为 520℃、液时空速在 0.1h^{-1} 左右时活性很高。因此本章主要考察了上述工艺条件下, 催化剂活性等性能的再生重现性以及再生后的催化剂稳定性, 这些研究也是在第三章中的装置中进行。

6.1 实验结果与讨论

6.1.1 运行时间对硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化反应性能影响

该节主要研究的是硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂在 500℃ 的温度条件、 $0.093\sim 0.107\text{h}^{-1}$ 的液时空速范围内, 随着反应的不断进行, 运行时间 (TOS) 的增加, 考察和比较了反应转化率、X/B 以及对二甲苯选择性的变化情况, 每隔 0.5h 取样分析, 实验结果如图 6-1 至图 6-3 所示。

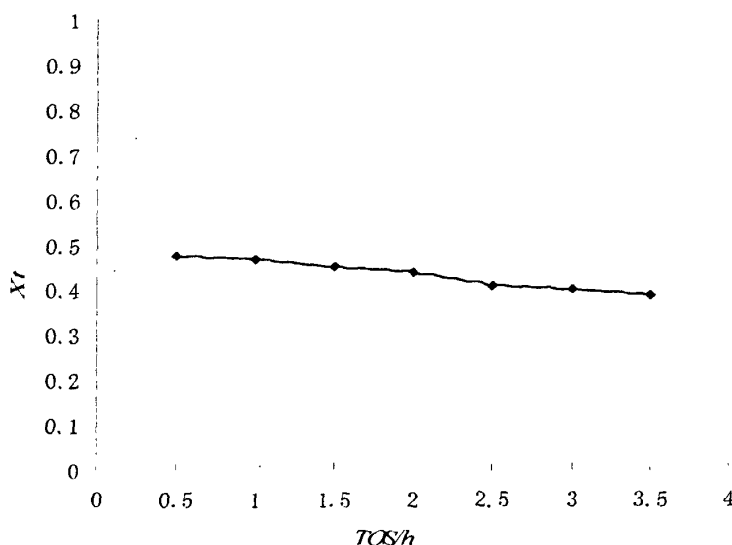


图 6-1 催化剂活性的稳定性实验

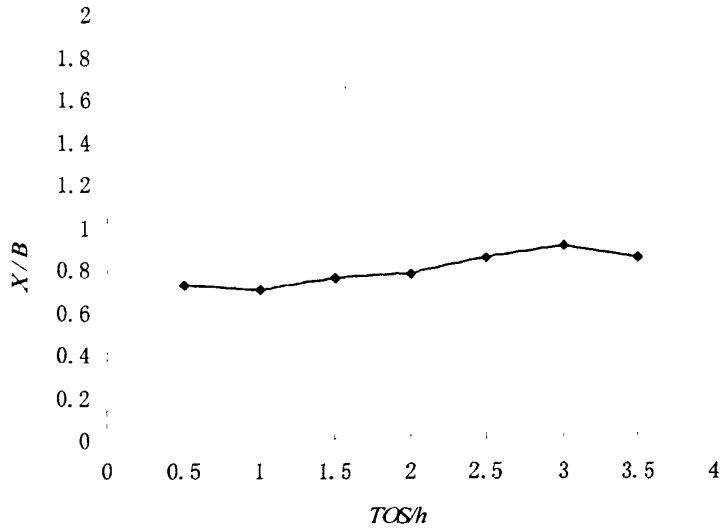


图6-2 X/B 随运行时间的变化曲线

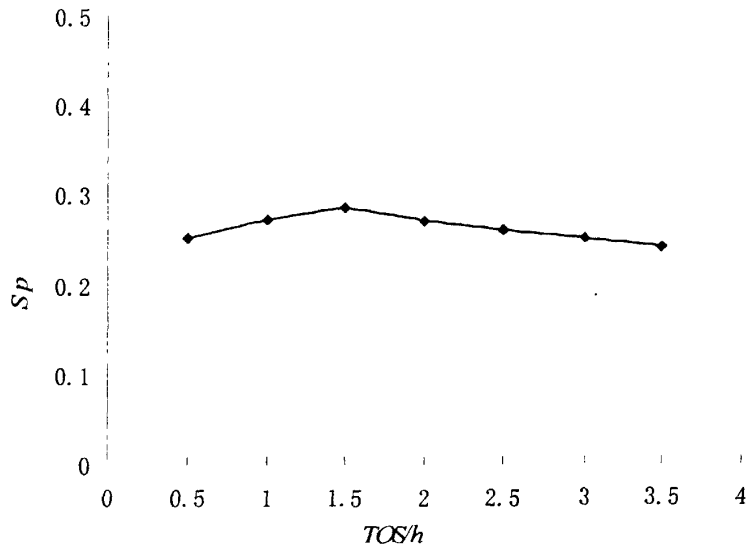


图6-3 催化剂选择性的稳定性实验

由以上结果可以看出，硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂用于甲苯歧化催化反应时催化剂活性均随运行时间的增长而略有下降，X/B 和 Sp 均表现先小幅上升而后又下降，变化幅度小，基本上可认为较稳定。

6.1.2 催化剂再生重现性研究

该节主要研究了在 520℃、液时空速在 0.103~0.111h⁻¹ 之间，催化剂连续再生 2 次后，其各项性能的重现性，结果如图 6-4~6-6 所示。

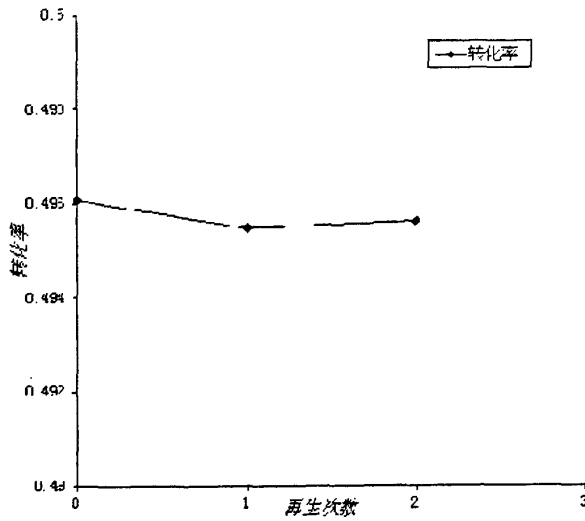


图 6-4 两次再生后催化剂活性的重现性

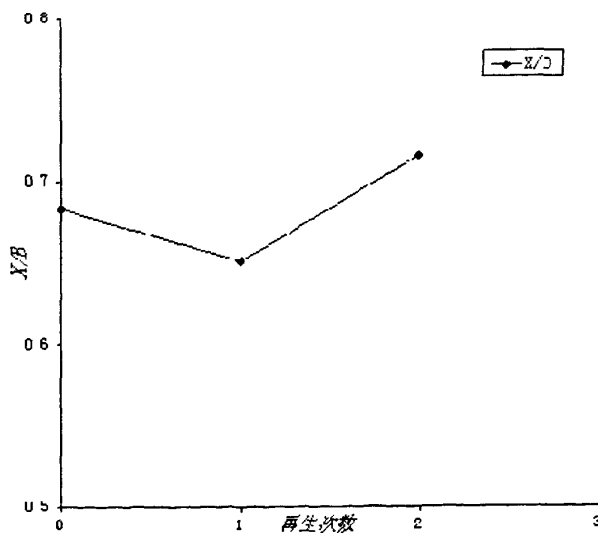


图 6-5 再生两次后 X/B 的重现性

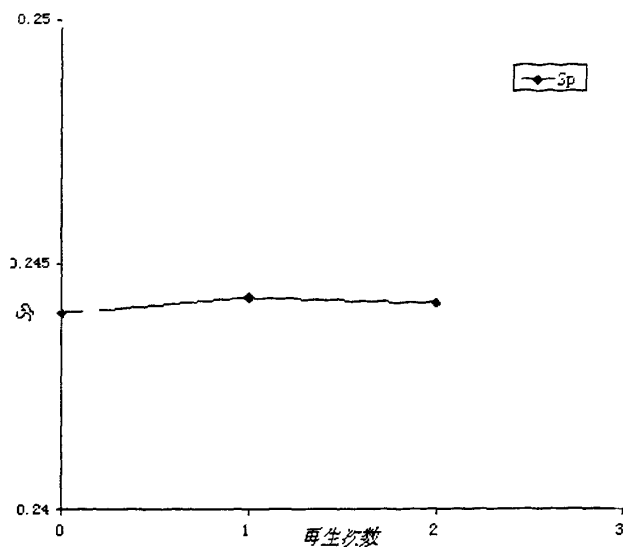


图 6-3 再生两次后 Sp 的重现性

由以上结果可以看出，经过再生后，催化剂的活性、X/B 以及对二甲苯的选择性均有所波动，但波动幅度非常小，可以看成基本不变，催化剂性能的再生重现性相当好。

6.2 本章小结

1、硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂用于甲苯歧化催化反应时催化剂活性均随运行时间的增长而略有下降，X/B 和 Sp 均表现先小幅上升而后又下降，变化幅度小，基本上可认为较稳定。

2、ZSM-5 分子筛催化剂最优工艺条件（温度为 520℃、液时空速在 0.1h⁻¹ 左右）下再生后性能重现性很好，甲苯转化率基本不变，X/B 和对二甲苯选择性也波动不大，且甲苯转化率始终维持在 50%左右的较高水平。

总的来说，硅铝比为 38 的 ZSM-5 催化剂的催化剂性能优良，不足之处是对二甲苯选择性不高，这一点能否通过改性来提高对二甲苯选择性有待进一步研究。

第七章 结论

通过对用于甲苯歧化的 ZSM-5 分子筛及超稳 Y 型催化剂成型过程中黏结剂的用量、催化剂硅铝比、工艺条件、失活结焦的比较研究,发现了高活性、高再生重现性的催化剂——硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂,对该催化剂改变空速、温度、失活再生后的重现性等研究发现:

1、反应的转化率随着空速的上升呈下降的趋势,产物收率比随空速的增加而下降,但对二甲苯的选择性却随着空速的增加而上升;

2、在 400~580 °C 的温度范围内,反应转化率随温度的上升而上升,但当温度超过 540 °C 后,转化率开始下降;而 X/B 和对二甲苯的选择性均随反应温度的上升而下降,当温度超过 560 °C 后, X/B 开始上升,但是对二甲苯的选择性不高,这一点可以通过对催化剂进行改性来弥补;在上述温度范围内,使用该催化剂催化活性很高,基本在 49% 左右,在 ZSM-5 分子筛催化剂中性能最好;

3、在实验运行时间内,该催化剂比其它的催化剂性能稳定,催化性能随时间变化不大;

4、催化剂经过再生后,催化剂的活性、X/B 以及对二甲苯的选择性与再生前相比,波动幅度非常小,可以看成基本不变,催化剂性能的再生重现性相当好。这基本可以弥补催化剂在运行过程中的结焦缺点;

通过以上研究发现,常压下硅铝比为 38 的 ZSM-5 分子筛催化剂的最优工艺条件为 520 °C、液时空速 0.1h^{-1} ,逆反应甲苯收率受温度的影响比较小,400~560 °C 温度范围内,其收率都在 80% 左右。该催化剂是高活性、高再生重现性的一种甲苯歧化催化剂。

建议后续的深入研究可在加压、临氢等条件下研究其甲苯歧化催化性能。对其进行改性,提高其对对二甲苯的选择性。

参 考 文 献

- [1] 米多. 2007年国内外对二甲苯市场分析[J]. 化学工业, 2008, 26 (7), 52-55.
- [2] 柳民极. 甲苯脱烷基制苯[J]. 石油炼制, 1990, 30 (9), 22-57.
- [3] 石云革, 柏晓红. 800kt/a乙烯改扩建中甲苯脱烷基制苯的探讨[J]. 炼油与化工, 2004, 15 (4), 8-14.
- [4] 吴伏奇. 在甲苯歧化、异构装置中采用高活性催化剂——PX装置去瓶颈、增产量的又一大对策[J]. 山西化纤, 1997, (2), 11-14.
- [5] 高占筌. 对二甲苯的制取[J]. 齐鲁石油化工, 1993, 21 (3), 247-252.
- [6] 周立雪. 甲苯歧化催化工艺研究[J]. 化工时刊, 2003, 17 (2), 23-27.
- [7] 董宏光, 张树斌, 于士君, 姚平经, 郭汝生, 王祥生. 甲苯选择歧化与甲苯—甲醇选择烃化合成对二甲苯新工艺——过程模拟与技术经济[J]. 石油化上高等学校学报, 2002, 15(4), 11-20.
- [8] 杨卫胜, 孔德金, 谢在库. 甲苯选择性歧化与传统歧化组合工艺研究[J]. 石油化工, 2003, 32 (9), 788-791.
- [9] 林治田. 有选择性的甲苯歧化新工艺[J]. 化工科技动态, 1993, (1), 24-29.
- [10] Kaeding W W, Chu C, Young L B, et al. Shape-selective reactions with zeolite catalysts. II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene. [J]. J Catal, 1981, 69: 392~400.
- [11] 赵仁殿, 金彰礼, 陶志华, 黄仲九. 芳烃工学[M]. 北京, 化学工业出版社, 2001.
- [12] 米多, 王玉辉, 王广胜. 甲苯歧化与烷基转移技术进展[J]. 化工技术经济, 2006, 24 (2), 13-20.
- [13] 李莉, 陈梦, 干伟. 分子筛催化剂的性能与应用[J]. 中国科技信息, 2008, (13), 32-33.
- [14] Azzouz A, Nibou D, Abbad B, et al. Hydrocarbons conversions over Y-zeolite used in uranium ore wastes treatment: activity and selectivity of Y-faujasite modified by uranyl ions in the catalytic disproportionation of toluene. [J]. Appl Catal A: General, 1991, 79: 19~28.
- [15] 邵建国, 贾松龄, 吴锁川等. 氯硅烷改性对Y沸石结构的影响. [J]. 催化学报, 1994, 15(11): 514~520.
- [16] 邵建国, 肖淑勇, 孟中岳. 有机硅化合物对NaY沸石的改性. [J]. 催化学报, 1992, 13(1): 75~79.
- [17] 葛欣, 王文月, 沈俭一. 改性ZSM-5分子筛催化甲苯、甲醇苯环烷基化反应的研究进展. [J]. 无机化学学报, 2001, 17(1): 17~26.
- [18] 江树军, 梁娟, 陈文珪, 等. ZSM-5沸石骨架铝迁移规律的研究III. ZSM-5沸石骨架铝迁移的可逆性. [J]. 催化学报, 1993, 14(1): 44-49.

- [19]李宏洋,程志林,桂建舟等.轻烃芳构化的系统研究(II)—ZnNi/HZSM-5催化剂的再生工艺考察.石油化工高等学校学报.Sep. 1999:12~15