

特 约 述 评

天然气转化利用技术的研究进展

沈 师 孔

(中国石油大学(北京) 中国石油催化重点实验室,北京 102249)

[摘要] 主要评述了自 1995年以来,全球天然气转化利用商业化技术的重大进展,包括合成气生产、天然气制合成油、含氧化合物生产(主要是甲醇和二甲醚)、甲醇制烯烃。综述了甲烷脱氢芳构化反应制苯、部分氧化制甲醇、氧化偶联制乙烯的研究进展,并对发展我国天然气化工提出建议。

[关键词] 甲烷;合成气;自热重整;天然气制合成油;甲醇;甲醇制烯烃;二甲醚;脱氢芳构化反应

[文章编号] 1000-8144(2006)09-0799-11 [中图分类号] TQ 21 [文献标识码] A

Advances in Natural Gas Conversion Technologies

Shen Shikong

(China University of Petroleum, CNPC Key Laboratory of Catalysis, Beijing 102249, China)

[Abstract] Significant progress of global efforts in commercialization of natural gas conversion technologies since 1995 for production of syncrude oil and chemicals were focused on Syngas production, gas to liquid by using Fisher-Tropsch synthesis, production of oxygenates, including methanol and dimethyl ether, and methanol to olefin were covered. Recent literatures concerning methane dehydroaromatization to benzene, partial oxidation to methanol and oxidative coupling to ethane were also briefly discussed. Comments for production of chemicals and syncrude oil from natural gas in China were offered.

[Keywords] methane; syngas; auto-thermal reforming; gas to liquid; methanol; methanol to olefin; dimethyl ether; dehydroaromatization

据 17 届世界石油会议有关报道,全球探明天然气储量为 $1.71 \times 10^{14} \text{ m}^3$,按油当量计与全球探明的石油储量接近。但因石油的储采比高于天然气的储采比,预计石油资源可维持约 40 年,天然气资源可维持约 60 年。2005 年我国探明的天然气储量约为 $3 \times 10^{12} \text{ m}^3$,我国天然气的人均占有量仅为全球的 1/10。对我国来讲,如何用好宝贵的天然气资源具有重要的意义。

天然气资源的分布特点是集中在少数国家和边远地区,全球 70% 以上的天然气资源在俄罗斯和中东,我国的天然气资源主要分布在新疆塔里木、陕甘宁鄂尔多斯和川东地区。天然气资源远离市场,天然气运输的费用约为石油的 5~10 倍。如何将天然气运输供给市场,成为天然气工业要解决的首要问题。陆上天然气一般采用管道气态输送,经济规模大于 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$ 。海运采用船舶运输液化天然气,

建立天然气液化站的经济规模大于 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3/\text{a}$ 。对于中小规模的天然气田(特别是开采石油伴生的油田气),利用天然气制合成油(GTL)技术就地天然气转化为液态烃或甲醇等容易运输的燃料和化学品是一种较好的途径。我国属于油气资源贫乏的国家,近十年来我国三大石化集团都在积极寻求国外合作伙伴,开发海外油气资源,采用 GTL 技术将天然气就地转化为液态能源载体后输运回国是一种可供选择的较好途径。

天然气主要成分为甲烷,甲烷是清洁的能源和优质的化工原料。燃烧等油当量天然气释放的 CO_2 分别为石油的 69%、煤的 57%,不产生粉尘,使用方

[收稿日期] 2006-05-08; [修改稿日期] 2006-06-13。

[作者简介] 沈师孔(1935—),男,云南省通海县人,大学,教授,电话 010-62910054,电邮 skshen@263.net

便,是理想的民用和工业燃料。就全球来看,目前天然气的主要用途用于发电、民用和工业燃料,仅有5%~7%的天然气用作化工原料。天然气联合循环发电比燃煤发电效率高、投资少、占地少、建厂周期短、操作弹性大(用于电网的调峰)。国外天然气发电占天然气用量的25%~30%,我国近年来天然气发电在北京等大城市也发展很快。

据国家统计局公布的数据,我国1995年前,天然气年产量不足 $1 \times 10^{10} \text{ m}^3$,45%的天然气用作化工原料。2004年天然气产量为 $4.07 \times 10^{10} \text{ m}^3$,销售量为 $3 \times 10^{10} \text{ m}^3$,用作化工原料的比率下降为35%,但绝对量是1995年的2.3倍。有关我国天然气化工的现状见文献[1]。

天然气的化工利用主要是通过间接途径,即先将天然气转化为合成气($\text{H}_2 + \text{CO}$),再将合成气转化为化学品或液态烃。直接将天然气转化为化学品的办法,在工业上应用的较少,大都还处于实验室研究阶段。由于石油资源日益短缺和环保要求日趋严格,GTL、天然气制烯烃(GTO)、生产含氧化合物和天然气制氢等特别受到关注,一直是天然气转化利用的活跃领域。

本文评述了天然气化工利用的间接转化过程的研究开发进展和直接转化过程的实验室研究概况,并对发展我国天然气化工提出建议。

1 天然气制合成气和氢

天然气制合成气是天然气间接转化过程的必经途径,除为甲醇、合成氨、GTL等下游过程提供原料气外,近年来天然气经合成气制氢也变得日趋重要。据预测,今后氢在石油炼制、化学品合成和食品加工中的用量每年将增加10%~15%。以石油炼制为例,1980年前大部分炼厂副产氢,近年来,由于对机动车尾气排放的严格限制,要求大幅度降低油品中芳烃、硫和氮的含量。来自炼厂重整工艺的副产氢日趋减少,而用于加氢过程的氢用量逐年增加。在美国,炼厂已成为氢的主要用户。氢还是未来的绿色能源,据美国能源部的国家氢能计划,2025年氢在总能源市场中占8%~10%^[2]。

蒸汽重整(SR)是传统的合成气生产过程,该过程是在高温、高压下进行的强吸热反应($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$, $\text{H}_{298} = 206.3 \text{ kJ/mol}$)。为防止催化剂中毒,天然气需先脱硫(硫的质量分数小于 1×10^{-7})。重整反应热由燃烧天然气供给,其投资和生产费用约占天然气化工利用过程的60%,改进天

然气制合成气工艺可显著提高天然气化工过程的经济效益。

氢可通过SR和水气变换($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)生产,传统的SR温度低于900,原料中水分子与碳原子之比(水碳比)大于2.5,所以能耗较高。生产氢的新工艺采用侧燃重整炉和中温变换催化剂,重整温度为920,水碳比接近2,使能耗仅比理论能耗高6%^[3]。

SR自20世纪60年代实现商业化以来,对重整反应器的改进已取得显著进展。新的炉管材料允许管壁温度达到1050,并通过精确控制影响管壁温度和温度梯度的参数来延长炉管寿命。另一个重要改进是减小炉管直径,在燃烧炉中增加炉管的放置数量,可提高炉管传热通量。基于上述原理,Haldor Topsøe公司开发的高通量重整(HFR)工艺的平均热通量大于 $418.7 \text{ MJ}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$,是传统重整工艺的两倍,所以HFR工艺可减少炉管数量,显著降低重整装置的尺寸和投资,降低能耗。镍重整催化剂的改进也进一步提高了其活性和抗积碳能力^[4],可采用较小的水碳比。

针对不同的合成产物,现在合成气生产已从SR发展为蒸汽-自热联合重整(SR-ATR)、自热重整(ATR)、气体加热-自热重整(GHR-ATR)、非催化部分氧化等工艺过程。Haldor Topsøe公司的ATR工艺^[5]是最适合GTL的工艺,一套商业化装置在欧洲已运行3年,并准备在卡塔尔和尼日利亚建厂。该工艺采用Ni-MgAlO₄催化剂,抗熔涂层反应器,原料气中 $n(\text{CH}_4) : n(\text{O}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0.64 : 0.6$ 。反应器顶部的燃烧器设计可保证气流在湍流扩散火焰中正确混合,完全消耗O₂。合成气中H₂与CO摩尔比为2.45时,需将尾气中的部分CO₂循环进入重整反应器,进行CO₂重整($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$),调整H₂与CO的摩尔比为2。通过优化工艺,提高反应器进口、出口的温度,降低水碳比,减少CO₂的循环量,提高ATR装置的处理量,降低投资和生产费用。若H₂O与CH₄摩尔比从0.6降到0.4,装置的生产能力可提高25%。

采用ATR工艺时,空分是影响GTL成本的重要因素之一。提高反应器入口温度和降低出口温度可降低O₂用量,但降低出口温度会增大H₂与CO的比值,这将增加CO₂循环量。若采用GHR-ATR工艺,将ATR出口的气流通过一个热交换反应器来预热原料气并与蒸汽进行预重整,则可降低O₂用量,但增大了H₂与CO的比值,同样需较大的CO₂

循环量,但因为降低了能耗和增加了 GTL 的碳利用率,该工艺可降低合成气和空分的投资指数。实际运行结果表明,GHR - ATR 工艺比 ATR 工艺具有明显的优势。据 Haldor Topsøe 公司 2003 年以来在南非 Secunda 的 Sasol GTL 的运行经验,GHR - ATR 工艺存在的主要问题是 SR 反应器的金属易被腐蚀粉化,故重整反应器的设计和材质的选择非常关键。

Methanex 公司和 Syntex 公司合作开发的先进气体加热重整 (AGHR) 工艺与 Haldor Topsøe 公司的 GHR - ATR 工艺类似,AGHR 工艺气体加热重整反应器 (GHR) 的入口温度为 450,出口温度为 750,在该反应器中完成全部重整负荷的 50%,然后进入二次重整反应器与纯 O₂ 发生 ATR 反应,合成气 (出口温度为 1 000) 进入 GHR 的壳层供给 GHR 热量^[6]。

对于甲醇的合成,合成气工艺路线的选择与甲醇装置的规模有关。因 ATR 工艺投资的起始点比 SR 工艺高 2.5 倍,但随天然气处理量的增加,投资增加的幅度比 SR 工艺缓慢。从节约投资和降低生产成本考虑,较小规模的甲醇厂 (年生产能力小于 300 kt) 应采用 SR 工艺,中等规模的甲醇厂 (年生产能力为 300 ~ 800 kt) 应采用 SR - ATR 工艺,大规模的甲醇厂 (年生产能力大于 1 Mt) 应采用 ATR 工艺^[4]。

天然气催化氧化制合成气 (CH₄ + 0.5 O₂ → CO + 2H₂) 是一个温和的放热反应。自 1990 年以来^[7],国内外科研人员在此方面开展了大量研究^[8~12]。研究结果表明,贵金属催化剂和镍催化剂对该反应具有很高的活性,碱土和稀土金属氧化物助剂可抑制镍催化剂上的积碳反应。但因催化氧化的反应速率很快,如何控制反应温度、避免催化剂飞温,已成为反应器放大的关键问题^[13]。目前,除 Exxon 公司开发的流化床工艺进入中试阶段外^[14],甲烷催化氧化制合成气还停留在实验室研究阶段。

从反应器进出口的原料和产物组成看,催化氧化 (CPO) 工艺和 ATR 工艺没有明显差别。当反应器出口的气体组成达到热力学平衡时,在相同的操作参数下,采用 CPO 工艺和 ATR 工艺的两种反应结果非常接近。采用 CPO 工艺时,原料气 (CH₄ 与 O₂ 的摩尔比为 2) 的自然温度较低 (约 250),原料气的预热温度不能高于自然温度。采用 ATR 工艺时,天然气和 O₂ 分别进入反应器,原料气可预热到 650,加上 ATR 工艺可产生 400 的绝热温升,反应器的出口温度可达 1 050。采用 CPO 工

艺时,由于原料气进口温度低,需要燃烧额外的天然气和 O₂ 才能使反应器出口温度达到 1 050。CPO 工艺比 ATR 工艺的天然气和 O₂ 消耗量分别高 7% 和 18%^[5]。ATR 工艺和 CPO 工艺哪一种更优越,还有待进一步研究。

在 ATR 工艺 (包括气相氧化和 CPO 工艺) 的生产成本中,有 40% 用于制 O₂。为解决这一矛盾,1977 年美国能源部组织 9 个研究机构和大学研究开发从空气中分离纯 O₂ 的离子透过膜制合成气 (IM Syngas) 技术^[15],采用离子传导陶瓷膜使空气中的 O₂ 在膜的一侧获得电子,变成氧负离子,传导到陶瓷膜的另一侧与天然气进行氧化反应生成合成气并给出电子,电子再迁移到陶瓷膜另一侧,如此反复实现催化循环。国内外科研人员已在此方面进行了大量研究^[16,17],但对离子透过膜的高温稳定性和膜反应器的放大等关键技术难题还有待进一步解决。

采用催化剂的晶格氧代替分子氧,通过 Redox 循环将甲烷氧化为合成气是一种新的探索^[18],在 La_{1-x}Sr_xFeO₃ 钙钛矿催化剂上通过空气 - 甲烷周期切换,可实现甲烷晶格氧氧化制合成气反应,CO 和 H₂ 的选择性大于 90%。

2 GTL 工艺

随着石油资源的日趋短缺和对环保要求的日益严格,通过 Fischer - Tropsch (F - T) 合成,将边远地区的天然气转化为容易运输的优质液态烃的 GTL 技术,引起了国际上的广泛关注。Shell, Sasol, Exxon - Mobil, BP 等各大石油公司先后投入巨资研究开发了各自的专有 GTL 技术^[19]。GTL 技术由天然气制合成气、F - T 合成和重质烃加氢改质 3 个单元构成。采用 F - T 合成的不同 GTL 工艺的技术特点见文献 [20 ~ 25]。

目前,Shell 和 Sasol 公司的 GTL 装置进行了商业化运行。Shell 公司早在 1973 年就开始了 GTL 工艺的开发^[19,20],1993 年在马来西亚 Bintulu 建成日产 1 万桶合成油的 Shell Middle Distillate Synthesis 商业装置。该工艺分 3 步: (1) Shell Gasification 气化工工艺。采用天然气气相氧化制合成气,原料气中 O₂ 与 CH₄ 的摩尔比为 0.7 ~ 0.8,在合成气中剩余 CH₄ 的体积分数为 0.5%,CO₂ 的体积分数为 2.0%。反应炉的寿命为两年多,因合成气中 H₂ 与 CO 的摩尔比为 1.7,需要一个小型的天然气 SR 装置生产富氢合成气,调节 H₂ 与 CO 的摩尔比为 2,以满足 F - T 合成的化学计量比。(2) F - T 合成。以生产优质

石蜡烃为主要目的,采用碳链增长系数为 0.9 的钴基催化剂和多管固定床恒温反应器。(3)石蜡烃加氢异构。生产以柴油馏分为主的中间馏分油。目前该装置已扩大到日产 1.25 万桶合成油。Shell 公司研发的新一代 F-T 合成催化剂碳链增长系数为 0.94,碳利用率为 80%,催化剂每年原位再生一次,寿命为 5 年。在反应器开发方面,Shell 公司也进行了日产 1.9 万桶合成油的多管固定床反应器与浆态床反应器的对比研究,多管固定床反应器的 C_5^+ 选择性和碳利用率均比浆态床高 2%~3% (质量分数),CO 转化为 CO_2 的选择性比浆态床低 1%~2% (摩尔分数),催化剂消耗量仅为浆态床的 20%~50%,且多管固定床反应器具有质量较轻和体积较小的优点。Shell 公司已计划将 Bintulu 的 GTL 装置扩建到日产 7 万桶合成油,并在 Qatar 新建日产 7 万桶合成油的 GTL 装置。

Sasol 公司 1955 年在南非建立了煤气化制合成气经 F-T 合成制合成油的工业装置^[21],采用铁基催化剂,先后研究开发了包括多管固定床、循环流化床、流化床和浆态床 4 种 F-T 合成反应器。1991 年 Sasol 公司采用 Mossel 海湾的天然气的 SR 制合成气工艺与 F-T 合成工艺进行组合,在南非建成日产 2.3 万桶合成油的 GTL 装置。目前,Sasol-Chevron 公司分别在尼日利亚和卡塔尔(以柴油为主产品)开始建设日产 2.3 万桶合成油的 GTL 装置^[19],新建的 GTL 装置采用 ATR 工艺、Sasol 公司的浆态床钴基催化剂 F-T 合成工艺和 Chevron 公司的加氢异构工艺。

Sasol 公司拥有煤基合成气和天然气基合成气的 GTL 技术和商业化经验,研究开发了铁基和钴基 F-T 合成催化剂。钴基催化剂的寿命长、活性高,加氢活性优于铁基催化剂,对温度灵敏,无水气变换活性,所以 F-T 合成的 CO 单程转化率高,反应产物中烯烃和含氧合成物的含量低,适合于生产优质柴油、润滑油基础油和石脑油。铁基催化剂在 CO 转化率较低条件下,活性与钴基催化剂相差不大,但因铁基催化剂具有很好的水气变换活性,随 CO 转化率的提高,反应将移向水气变换方向。所以,以天然气为原料制合成气时,F-T 合成在较低的 CO 单程转化率(低于 20%)下进行比较有利。另外,铁基催化剂的寿命约为 3 个月,不宜采用多管固定床反应器,适宜采用流化床和浆态床反应器。铁基催化剂的优点:价廉;对反应条件的适应范围较宽,可通过改变反应条件调节产品的组成和分布;F-T 合成易与煤

气化的 Integrated Gasification Combined Cycle 技术集成。

Sasol 公司的 GTL 工艺可满足不同的需求:采用钴基催化剂的低温 Slurry Phase Distillate (SPD) 工艺的 F-T 合成适宜生产柴油和石脑油;采用铁基催化剂的低温 SPD 工艺的 F-T 合成适宜生产柴油和润滑油基础油,副产石脑油和长链烯烃(用作生产烷基苯的原料);采用铁基催化剂的高温流化床工艺的 F-T 合成适宜联产轻烯烃、汽油、柴油和含氧化合物,若将 F-T 合成产物中的石脑油通过催化裂化流化床反应器裂解为烯烃, C_{1-4} 烯烃的选择性高达 42%,柴油的选择性为 23%,汽油的选择性为 13%,含氧化合物的选择性为 12%。不同的产品方案具有不同的产值,若把只生产柴油和石脑油方案的产值定为 100,则生产柴油和润滑油基础油、副产石脑油和长链烯烃方案的产值为 130,联产轻烯烃、汽油、柴油和含氧化合物方案的产值为 150。可见,选择后两种产品方案可改善 GTL 的经济效益。

Exxon-Mobil 公司的 AGC-21 GTL 工艺^[22]由流化床催化氧化制合成气、浆态床 F-T 合成、产物加氢异构脱蜡 3 个单元组成,拥有 1500 多项专利,具有很高的技术水平。F-T 合成采用多金属钴基薄壳催化剂,独特的浆态床反应器,已在日本 Kawasaki Exxon 公司的浆态床反应器上取得运转经验,可放大到商业规模。产品主要为柴油、润滑油基础油和石脑油,柴油和润滑油基础油经加氢异构后可生产超清洁柴油和高档润滑油。与其他工艺相比,AGC-21 GTL 工艺的建厂投资较大,每天生产 1 万桶合成油的投资为 3.0~3.5 万美元。Exxon-Mobil 公司计划在卡塔尔和阿拉斯加建设日产 15 万桶合成油的 GTL 装置^[19,22]。

BP 公司在阿拉斯加已进行了年产万吨级合成油的 GTL 工业性试运转^[23]。该工艺的特点:采用紧凑型 SR 反应器代替传统的 SR 反应器,紧凑型 SR 反应器类似管壳型热交换器,在管中填充镍基重整催化剂,在壳层燃烧氢气提供重整所需的反应热。通过增加内部热循环,提高传热效率,该反应器的体积和质量仅为传统 SR 反应器的 1/4,热效率从传统 SR 反应器的 60%~70% 提高到 90%。由 SR 制备的合成气经分子筛变压吸附分离得到氢,这不仅可将合成气的 H_2 与 CO 摩尔比调整为 2,还可省去制氧的昂贵投资和操作费用,减少 CO_2 排放量,使 GTL 工艺的碳利用率从 70% 提高到 80%。在选择 F-T 合成反应器时,BP 公司经反复考虑,最后选用

BP 与 Davy 公司合作开发的新型钴基催化剂和多管固定床反应器。GTL 过程生成的 97% 水可用作 SR 的原料, 只有 3% 的水经处理后排放。F - T 合成的中间馏分油经加氢异构降低凝固点和改善流动性后输送到市场。BP 公司的 GTL 工艺非常重视对环境的保护, 除开停工时有少量无焰燃烧的气体排放外, 基本不排放有害气体。GTL 工艺投资较少, 适合在边远地区建厂, 将天然气转化为油品后输运到消费市场。

Syntroleum 公司的 GTL 工艺特点: 采用空气 ATR 制合成气和固定床反应器, 不需要制氧装置, 工艺简单, 建厂投资较少, 但天然气的消耗定额较高, 适宜利用边远地区的中小气田, 建立小型 GTL 装置^[25]。

直喷柴油发动机的效率比汽油机高 30%, 使用柴油发动机有利于节能和环保, 特别是采用柴油 - 电力双燃料汽车的效率与氢燃料电池汽车十分接近, 若氢燃料电池的效率为 1, 则柴油 - 电力双燃料汽车的效率为 0.97^[19], GTL 的产品有巨大的市场容量, 不需改变现有的车用发动机和油品供应系统, 产品已广为市场所接受, 特别是 GTL 工艺生产的柴油不含硫、氮、重金属和芳烃, 十六烷值高达 76, 能满足未来环保对油品的严格要求。GTL 工艺生产的重质馏分经加氢异构后可生产高档润滑油, 副产的石脑油可作为裂解制乙烯 - 丙烯的优质原料。所以将边远地区的天然气通过 GTL 工艺转化为合成油受到越来越多的关注, 全球拥有 GTL 技术的公司都积极寻求廉价天然气资源和投资伙伴, 推进 GTL 的商业化, 目前已宣布的 GTL 项目约 55 个, 总日生产能力约为 2 百万桶合成油^[23]。

中国科学院山西煤炭化学研究所自 20 世纪 80 年代就针对煤基合成气进行铁基 F - T 合成催化剂和工艺的研究, 于 2006 年 2 月在山西长治建设了年产 160 kt 的煤基合成油装置。近十年来, 中国科学院山西煤炭化学研究所^[26]、中国科学院大连化学物理研究所^[27]和中国石油大学(北京)^[28]都先后开展了针对天然气基合成气的钴基 F - T 合成催化剂的研究, 并进行了公升级催化剂的固定床单管实验。目前我国的 GTL 研究正在逐步迈向产业化。

3 甲醇和醇类产品的合成

甲醇是重要的化工原料, 2004 年全球甲醇产量为 35 Mt, 虽然在北美禁止使用甲基叔丁基醚作为汽油添加剂, 对甲醇的需求有一定影响, 但以甲醇

为化工原料的用途在不断扩大(如甲醇制二甲醚、甲醇制烯烃、甲醇用于酯交换生产生物柴油等), 所以对甲醇的需求仍会持续增长。甲醇工业的一个重要的发展趋势是装置的大型化, 新建和计划新建的甲醇装置日生产能力已突破 2.5 kt, 2004 年 BP - Methanex 公司在特立尼达采用 Lurgi 公司的 Lurgi s MegaMethanol Technology (LMM T) 工艺新建的甲醇装置的日生产能力为 5 kt^[29]。

LMM T 工艺的详细介绍见文献[30], 其特点是采用 GHR - ATR 工艺制合成气, 甲醇合成采用水冷和气冷两个反应器串联, 在尾气进入循环回路前, 通过变压吸附分离出部分氢以调整合成气中 H₂ 与 CO 的摩尔比, 使其符合化学计量比。水冷和气冷两个反应器的串联可提高 CO 转化率, 使尾气循环量降低为水冷反应器的 1/2, 从而大幅度降低了装置的投资费用。在今后 5 年内将计划新建一些日产甲醇 10 ~ 15 kt (4 ~ 6 Mt/a) 的装置。随着甲醇装置的大型化和用廉价的天然气为原料, 甲醇的售价有可能降至 100 美元/t 以下, 甲醇作为化工原料或电厂燃料将更具竞争力。

为了降低大型化甲醇装置的投资, 最近 Haldor Topsøe 公司提出了凝聚甲醇合成工艺^[31], 该工艺采用 ATR 工艺制合成气, 并在进入甲醇合成反应器前将合成气中的 CO₂ 去除。甲醇合成采用两个反应器, 反应压力为 11 MPa, 第一个反应器的温度 (235 ~ 245 °C) 与传统的甲醇反应器的温度一样, 以保证较快的反应速率。第一个反应器出口的反应物露点已降到 200 °C 以下, 当第二个反应器的反应温度为 200 °C 时, 就可保证第二个反应器处于气相 - 凝聚相两相共存, 由于部分甲醇凝聚, 使反应不受热力学平衡限制, CO 单程转化率增至 94%, 可省去传统甲醇合成工艺中未转化合成气的循环回路。采用该工艺可使装置的生产能力比传统工艺提高一倍, 且产物中水的质量分数小于 0.5%, 在很多情况下可省去甲醇的精馏单元。

为了克服传统甲醇合成工艺需循环利用大量未转化合成气的缺点, 中国科学院山西煤炭化学研究所正在开发一种超临界相合成甲醇新工艺^[32, 33]。在甲醇合成反应体系中添加超临界溶剂(如正己烷或正庚烷), 使生成的甲醇连续不断地从气相转移至超临界相, 可克服热力学平衡限制, 使 CO 转化率提高到 90%。但因反应系统添加了大量超临界溶剂, 增加了能耗和物耗, 降低超临界溶剂的负面影响是该工艺需解决的关键问题。

除合成甲醇外,合成乙醇和低碳混合醇的工作也引起人们的关注。中国科学院大连化学物理研究所研制成功的铈质量分数小于 1%的乙醇合成催化剂,连续运转 1 000 h的中试结果表明,催化剂的性能稳定,产物加氢后乙醇选择性达到 90%,并可通过调整催化剂组分和操作条件,高选择性地生产乙醇和乙酸乙酯等,具有很好的应用前景^[34~36]。

中国科学院山西煤炭化学研究所开发的 Mn-Ni-K-MoS₂ 低碳醇合成催化剂^[37],连续反应 1 000 h的模试结果表明,催化剂的活性稳定^[38],C₂⁺醇选择性为 40%~50%,空时收率为 0.25~0.35 kg/(h·L)。单管中试重复了模试结果。

4 GTO 工艺

近年来,由于石脑油资源短缺,从天然气制乙烯和丙烯等高附加值化学品的研究开发相当活跃,国外的 UOP-Norsk Hydro, Lurgi, Exxon Mobile 公司和中国科学院大连化学物理研究所进行了系统的研究。本文仅简要评述有关的工艺过程,有关 GTO 催化剂的研究进展见文献 [39]。

UOP-Norsk Hydro 公司的 GTO 工艺是大型天然气制甲醇工艺与甲醇制烯烃 (MTO) 工艺的组合^[40,41]。甲醇在 SAPO-34 分子筛催化剂作用下脱水转化为轻烯烃,SAPO-34 为小孔径分子筛(孔径为 0.43 nm),可与乙烯、丙烯的分子动力学直径很好匹配。另外,SAPO-34 为中等酸性的分子筛,通过强的氢转移能力,可减少烷烃的生成量。采用循环流化床反应器可及时烧去催化剂的积碳,保持催化剂的高活性和高选择性。但 MTO 为放热反应,必须从再生器中撤出烧炭放出的反应热。在甲醇接近完全转化的情况下,生成乙烯和丙烯的选择性高达 80%,乙烯和丙烯在气相产物中的体积分数高达 97%,可简化聚合级烯烃的分离工艺。

甲醇 0.5 t/d 的示范装置运行结果表明,MTO 的反应温度为 400~550,反应温度对反应结果有重要影响,升高反应温度可增加乙烯与丙烯的比例,但高温会导致总轻烯烃的选择性略有下降。降低甲醇分压有利于增加总烯烃收率,通常可用含质量分数 20%水的粗甲醇为原料,增加甲醇的分压有利于增加丙烯在产物中的比例。在适中的反应条件下,当以碳原子计的乙烯和丙烯的选择性为最大值(77%~78%)时,轻烯烃(包括丁烯)的选择性接近 90%,乙烯与丙烯的质量比接近 1。为了增加乙烯和丙烯的产率,新的 UOP-Norsk Hydro MTO 工艺

采用 ATOFINA 和 UOP 公司^[42]开发的烯烃催化裂解 (OCP) 工艺,将 MTO 副产的 C₄⁺烯烃作为 OCP 工艺的裂解原料,以增加乙烯和丙烯的产率。采用 MTO 与一次裂解的 OCP 组合工艺,乙烯和丙烯的总产率可达 83%。而采用 MTO 与烯烃循环裂解的 OCP 组合工艺,在重烯烃完全转化的情况下,乙烯和丙烯的总产率可增至 89%。在组合工艺中,当乙烯和丙烯总产率为最大值时,丙烯与乙烯的质量比稍大于 1。UOP/Norsk Hydro 公司的 MTO 工艺目前正在准备在尼日利亚建立工业生产装置。

在 MTO 反应中,二甲醚是甲醇脱水制烯烃的中间产物。据此,中国科学院大连化学物理研究所提出合成气经甲醇或二甲醚制烯烃的技术路线。对于 H₂ 与 CO 摩尔比接近 1 的煤基合成气,符合一步法合成二甲醚要求的化学计量比,因一步法合成二甲醚的单程转化率显著高于合成甲醇,采用二甲醚制烯烃路线对降低投资和操作费用有一定优势。

中国科学院大连化学物理研究所自 1990 年就开始进行甲醇或二甲醚制烯烃的研究^[43],采用廉价原料和用金属杂原子对 SAPO-34 分子筛改性研制出新型小孔 SAPO 型和 MeAPO 型分子筛,并建立了制备微球催化剂的喷雾成型制备工艺,制备的催化剂可满足工业流化床反应器要求,甲醇转化率达到 100%,乙烯和丙烯的总选择性大于 90%,并可根据需要调节乙烯和丙烯的相对比例,拥有甲醇或二甲醚制低碳烯烃技术的自主知识产权。该所已于 2004 年 8 月与陕西省投资集团公司、洛阳石油化工工程公司签约在陕西进行万吨级甲醇制烯烃工业性试验,该装置已于 2006 年 2 月投产,运转良好。

由于丙烯腈、环氧丙烷、异丙苯等丙烯衍生物和聚丙烯作为纸、木材和钢铁代用品的需求快速增长,预测丙烯需求的年增长率为 5.8%,来自石脑油裂解和炼厂副产丙烯还不能满足需求。为填补未来丙烯的缺口,Lurgi 公司以百万吨级甲醇 LMMT 工艺为基础,开发了甲醇制丙烯 (MTP) 工艺^[30]。MTP 工艺采用 Söl-Chemie 公司生产的具有高选择性和高稳定性的沸石催化剂和绝热固定床反应器。来自 LMMT 的甲醇原料先经一个固定床脱水反应器转化为二甲醚和水,然后按每 1 kg 甲醇原料添加 0.5~1.0 kg 蒸汽后进入第一个 MTP 反应器,因为 MTP 为放热反应,采用 3 个反应器串联可控制反应器的绝热温升,以保证甲醇的转化率达到 99% 以上和高的丙烯产率。反应器入口温度为 400~450,压力为 0.13~0.16 MPa,操作 400~700 h 后,在原

位用 N_2 - 空气混合气进行烧焦再生。为了增加丙烯产率,反应产物经分馏后部分 C_4^+ 馏分被循环回 MTP 反应器裂解。Lurgi 公司研究开发中心进行的 8 000 h 中试结果表明, MTP 产品(积碳小于 0.01%)的产率(以碳为基础)为:丙烯 71.0%、 C_6^+ 16.1%、 C_{4-5} 8.5%、丙烷 1.6%、 C_2 2.7%。与年产 1.66 Mt (5 kt/d) 甲醇装置配套的 MTP 装置年产丙烯 519 kt, 并副产汽油、液化石油气(LPG)和燃料气。若 LMMT 工艺生产的甲醇售价按 80 美元/t, 丙烯售价按 400 美元/t 计算, MTP 装置的总投资为 1.85 亿美元, 以资产增值 20%、折旧 10% 所作的经济评估表明, MTP 的利润率为 26.3%, 投资回收期为 3.8 年。Lurgi 公司下一步将建立较大规模的工业示范装置, 进一步优化工艺流程和考察催化剂寿命。

GTO 对我国富气缺油或富产天然气的地区发展石油化工有重要意义, 西南石油管理局和大庆石油股份公司天然气分公司都提出过通过 GTO 发展石油化工的规划。大庆石油股份公司天然气分公司的“概念设计”表明, 天然气价格不超过 1 元/m³, GTO 就可产生很好的经济效益。

5 合成气制二甲醚

二甲醚是甲醇的重要衍生物之一, 可通过甲醇脱水制备。由于其物理性质与 LPG 接近, 因此被认为是合成的 LPG。二甲醚具有高的十六烷值和压缩点火燃烧性能, 且容易重整为氢。所以在 20 世纪 90 年代 Amoco 和 Haldor Topsøe 公司就对二甲醚的合成和应用进行了大量的研究^[29]。近年来, 二甲醚作为燃料和化工原料引起了国内外科研人员的广泛重视^[44, 45]。2001 年成立了国际二甲醚协会, 致力于促进公众对二甲醚的认知和使用; 日本二甲醚论坛组织协调的二甲醚项目, 组织日本二甲醚倡导者投资 2 亿美元, 在 2002—2005 年发展商业二甲醚的生产工艺、输运/分配和不同用途(替代柴油、LPG 和发电)的终端销售。日本在致力于二甲醚应用方面的努力在全球处于领先地位。2002 年韩国也成立了韩国二甲醚论坛, 以推动二甲醚在韩国的应用。

二甲醚也可从合成气直接合成, 其基本原理是在甲醇合成的铜、锌、铝氧化物催化剂和甲醇脱水的酸性催化剂共同作用下, 将甲醇合成和脱水反应一步完成^[46], 由于合成气转化为二甲醚的平衡转化率较高, 直接合成二甲醚的单程转化率可达 70% 以上, 明显高于合成甲醇的单程转化率。但铜、锌、铝

氧化物催化剂同时也催化水气变换反应。

一步法合成二甲醚的反应式为



两步法合成二甲醚的反应式为



以上反应表明, 采用天然气为原料较容易制得 H_2 与 CO 摩尔比为 2 的合成气, 采用两步法合成二甲醚比较合理。但对于煤基合成气或生物质制合成气 (H_2 与 CO 摩尔比接近 1), 采用一步法合成二甲醚的生产成本较两步法低, 一步法浆态床反应器是发展的方向。我国清华大学^[47]、中国科学院山西煤炭化学研究所^[48]和大庆石油分公司研究院^[49]都开展了一步法合成二甲醚的研究。

二甲醚有广泛的用途^[29]: (1) 掺入 LPG 作为民用燃料。在 LPG 中掺入质量分数 10% ~ 20% 的二甲醚作为民用燃料对现有设备不用做任何改动。

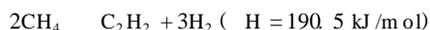
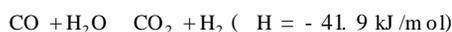
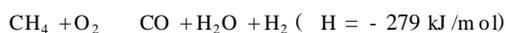
(2) 二甲醚作为压燃式内燃机车用燃料技术上是完全可行的。由于二甲醚的物理性质与 LPG 接近, 必须对燃料箱和供油系统进行改进。从经济上考虑, 仍需进一步降低二甲醚的生产成本。(3) 二甲醚衍生物的使用: 二甲醚在压燃式内燃机中可进行完全的无烟燃烧, 其原因是二甲醚分子中没有 C—C 键。虽然二甲醚能与柴油互溶, 可作为柴油的十六烷值添加剂, 但因二甲醚的蒸气压高, 二甲醚会逐渐挥发, 必须改进加油站和机动车的油路系统, 所以人们在探寻一种相对分子质量较大的类似二甲醚的化合物。研究表明, 聚氧甲烷(通式为 $CH_3-(OCH_2)_x-OCH_3$)与二甲醚的结构类似, 可作为柴油添加剂, 增加柴油的十六烷值, 改善柴油的燃烧性质, 降低烟尘排放。聚氧甲烷可用甲醇(或二甲醚)和甲醛为原料, 采用酸性催化剂, 在催化蒸馏反应器中 100 °C 下合成。 $x=3 \sim 8$ 的聚氧甲烷混合物的沸程与柴油接近, 十六烷值高达 76, 闪点为 65.6 °C, 作为柴油添加组分, 不需对发动机和供油系统做任何改进, 是一种很有应用前景的柴油添加剂。(4) 二甲醚是一种富氢的燃料, 通过 SR 可以制氢 ($CH_3-O-CH_3 + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$), 在 350 °C 下使用白土负载的 Ni-Cu-Zn 催化剂, 二甲醚可高选择性地生成氢和 CO_2 , 然后除去 CO_2 得到纯氢。所以二甲醚也是一种有应用前景的制氢原料。

6 天然气制乙炔

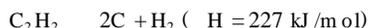
随着石油化工的发展, 乙炔作为重要化工原料的地位已被乙烯取代, 但至今乙炔作为化工原料仍

有一定的优势,特别是一些新的乙炔下游产品仍具有很强的竞争力。根据 1995年的统计,全球乙炔年产量为 1.2 Mt,其中以天然气为原料的约占 59%。天然气制乙炔主要采用气相氧化法^[50],主要有德国的 BASF 工艺、比利时的 SBA 工艺和意大利的 Motecatini 工艺。其中,以 BASF 工艺为主,约占天然气制乙炔的 80%。BASF 工艺原料中的 O₂ 与 CH₄ 的摩尔比为 0.6,在反应炉进行复杂的气相反应,主要反应通过部分甲烷进行部分氧化提供热量,剩余甲烷被加热到 1500 °C 后裂解缩合为乙炔。

主反应



副反应



反应产物的摩尔组成为:乙炔 8.4%, H₂ 56.0%, CO 27.5%, CO₂ 3.4%, CH₄ 3.7%, O₂ 0.5%, 其他 0.5%。每 1 m³ 生成气中还含有炭黑 37.5 g。副产的合成气可用于合成甲醇或合成氨。1979年中国石化集团四川维尼纶厂引进 BASF 技术建成 30 kt/a 乙炔的生产装置,乙炔用于生产醋酸乙烯,尾气采用ICI公司的低压法合成甲醇,再采用BP公司甲醇直接羰化技术建成 150 kt/a 醋酸的生产装置,经济效益良好。中国石化集团四川维尼纶厂计划利用川渝地区丰富的天然气资源,进一步扩大天然气制乙炔的生产,使乙炔的产量增至 67.5 kt/a,甲醇的产量增至 350 kt/a,采用炔醛法生产 1,4-丁二醇的产量达到 25 kt/a^[51]。

另外,宁夏计划与香港合资建设 100 kt/a 乙炔和 500 kt/a 合成氨的装置,乙炔用于生产醋酸乙烯、聚氯乙烯、1,4-丁二醇和四氢呋喃等化学品^[50]。由于乙炔及其下游产品的产值较高,在我国天然气价格较高的情况下,天然气制乙炔及其下游产品具有良好的经济效益,是近期发展天然气化工较现实的方案之一。

7 甲烷直接转化利用的研究

甲烷直接转化利用从原理上讲是最直接有效的途径,但由于甲烷的化学惰性,大多数目的产物在反应条件下都比甲烷更容易进一步反应,很难在较高的甲烷转化率下获得理想的产物选择性。因此,甲烷直接转化只有甲烷制氢氰酸(氨氧化或氨交换)、甲烷氯化制甲烷氯化物、甲烷与硫磺反应制 CS₂ 等

少数过程实现商业化生产^[50]。其他甲烷直接转化为化学品的办法,如甲烷氧化制甲醇和甲醛、甲烷氧化偶联制乙烯、甲烷脱氢芳构化制苯等研究仍面临巨大的挑战^[52]。甲烷直接转化的研究在 20 世纪 90 年代最为活跃,进入 21 世纪后除甲烷脱氢芳构化反应外,甲烷氧化制乙烯、甲醇和甲醛的热度已大幅度下降,有关的报道也较少。

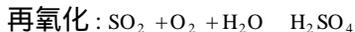
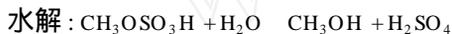
甲烷脱氢芳构化是中国科学院大连化学物理研究所发现的新反应^[53],以 Mo 改性的 ZSM-5 分子筛为催化剂,在 700 °C 时甲烷可高选择性地转化为苯和氢。氢是未来的清洁燃料,苯是重要的化工原料,该反应在国内外引起相当多的关注。大量研究表明^[54~56],产物除苯外,还有少量的萘和 C₂ 烃,但催化剂容易积碳失活,失活催化剂再生后很难恢复到原来的水平。负载 Mo, Re, W 的 HZSM-5, HMCm-22, HZSM-11 分子筛是性能较好的催化剂。在脱氢芳构化反应中催化剂易积碳失活是需要解决的关键问题, Xu 等^[56]对 Mo/HZSM-5 催化剂的理论和实验研究表明,Mo 物种的价态及落位、分子筛孔道结构和 B 酸中心分布是决定催化反应性能的关键因素;采用原位固体核磁表征结果证明,结焦主要发生在 B 酸中心上,采用蒸汽处理可提高 Mo/HZSM-5 催化剂的稳定性。

Liu 等^[57]发现,在甲烷中添加体积分数为 3% 的 CO₂ 可减缓催化剂的积碳,提高催化剂的稳定性。据此, Li 等^[58]提出将放热的甲烷氧化偶联与吸热的脱氢芳构化反应进行耦合,利用甲烷氧化偶联副产的 CO₂ 改善 Mo/HZSM-5 催化剂的稳定性,在石英固定床反应器中填充 0.15 g La₂O₃-BaO 偶联催化剂和 1 g Mo 质量分数为 6% 的 Mo/HZSM-5 芳构化催化剂,在 V(CH₄):V(O₂):V(N₂) = 9:11:1、反应温度 730 °C 的条件下,反应 60 min 后甲烷转化率和芳烃收率分别为 20.1% 和 10.9%,反应 960 min 后甲烷转化率和芳烃收率分别为 15.9% 和 8.9%。但只使用 Mo 质量分数为 6% 的 Mo/HZSM-5 芳构化催化剂时,在 V(CH₄):V(N₂) = 9:1、反应温度 730 °C 的条件下,反应 60 min 后甲烷转化率和芳烃收率分别为 17.7% 和 12.8%,反应 960 min 后甲烷转化率和芳烃收率迅速降至 0.9% 和 0.1%,这表明甲烷偶联与芳构化反应耦合对提高催化剂的稳定性有明显效果。但从实际应用考虑,解决催化剂的长期稳定性和再生问题,仍是甲烷脱氢芳构化反应面临的挑战。

甲烷催化或非催化氧化制甲醇、甲醛已有 70 余

年的研究历史^[59,60],但至今仍未取得重大突破。在 560 用质量分数为 1.7% 的 $\text{MoO}_3 - \text{SiO}_2$ 催化剂和 N_2O 为氧化剂时,甲烷转化率为 8.1%,甲醇选择性为 84.6%^[61]。反应器填充石英砂,在 400~500、2.5~6.5 MPa、 O_2 体积分数为 2.5%~10.0% 的条件下,甲烷转化率和选择性分别为 8%~10% 和 70%~80%^[62]。这是迄今文献报道的甲烷催化和非催化氧化制甲醇的最好结果,但后来的实验中未能重复此结果^[63]。最近,Zhang 等^[64]采用质量分数为 7% 的 $\text{MoO}_x/\text{La} - \text{Co}$ 氧化物催化剂,在 420、4.20 MPa、 $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) : V(\text{N}_2) = 9 : 1 : 1$ 、空速 14.4 L/(g·h) 的条件下,得到的甲醇收率和选择性分别为 6.7% 和 60%。目前,甲烷氧化制甲醇实际应用仍有较大距离。经济评估指出^[65],只有达到甲烷单程转化率大于 10%、甲烷转化率与甲醇选择性之和大于 90% 的水平,甲烷氧化制甲醇才具有工业应用的可能性。

Periana 等^[66]采用硫酸汞体系催化甲烷制甲醇,反应分 3 步。



在 180、甲烷转化率为 50% 时,硫酸甲酯的选择性为 85%,但反应速率很慢。最近,Xu 等^[67]用二氯代(2,2-二噻啉基)Pt()和 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 替代有毒硫酸汞的研究结果表明,二氯代(2,2-二噻啉基)Pt()在无水硫酸中,在 220、2.5 h、 CH_4 与催化剂摩尔比为 2:3 的条件下,甲烷转化率达到 72%,生成 $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H}$ 和 CH_3OH 化合物的总选择性为 81%。 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 催化剂的活性优于二氯代(2,2-二噻啉基)Pt(),但 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 催化剂的稳定性较差。虽然低温液相络合物催化体系具有甲醇收率高的特点,但存在催化反应速率太慢、反应需浓硫酸作溶剂、产物分离复杂、需氧化回收 SO_2 、催化剂怕水等问题,目前尚无实际应用的可能性。

甲烷氧化偶联制乙烯从 1982 年至今,国内外已进行了大量研究^[52],只有极少数的催化剂达到了甲烷转化率与 C_2 收率之和等于或稍大于 100% 的水平, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Mn}/\text{SiO}_2$ 仍是迄今报道过的最好催化剂^[68]。Ji 等^[69]报道, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Mn}/\text{SiO}_2$ 催化剂在常压、800、 $V(\text{CH}_4) : V(\text{O}_2) = 3.2 : 1$ 、空速 254 L/(g·h) 的条件下,甲烷转化率为 29.5%、乙烷选择性为 42.6%、乙烷选择性为 23.8%。但经济

评估指出^[70],只有甲烷单程转化率大于 30%、 C_2^+ 选择性大于 80% 时,甲烷氧化偶联制乙烯才具有工业应用的可能性。

8 结语

综上所述,近二十年来,在天然气间接转化利用方面取得了重大进展。通过制氢、GTL 工艺、GTO 工艺和生产含氧化合物等过程与石油炼制和石油化工的集成,将逐步向油、气加工一体化的趋势发展。天然气直接转化利用仍处于实验室研究阶段,面临挑战和机遇。

我国的天然气资源量较少,价格偏高,是发展天然气化工的不利因素。但资源全球化是未来的趋势,我国周边国家、中东和澳大利亚等有丰富的天然气资源,为我国利用国外天然气资源提供了有利条件。从资源优化利用的角度考虑,天然气化工利用在我国同样有很大的发展空间。另外,国内在天然气转化利用方面有相当强的研发力量,我国自主开发的 MTO、煤基合成油技术都已进入工业示范阶段,为发展我国天然气化工提供了有力的技术支撑。

国内外发展天然气化工的经验为:采用廉价天然气资源就地建厂;装置大型化;生产具有较高附加值和环保的产品是天然气化工盈利的关键。据此,对发展我国天然气化工提出以下建议:(1)在有天然气资源的炼厂发展天然气制氢,以满足炼油工业对氢日益增长的需求。(2)我国的天然气制合成氨和甲醇装置大多是 20 世纪 80—90 年代引进的,能耗较高,应进行技术改造,采用新工艺和新催化剂,提高效率,降低能耗。(3)在富气无油的地区(如川渝、陕甘宁地区),利用当地廉价的天然气,通过 GTO 发展石油化工产品;或通过天然气氧化制乙炔发展高附加值的乙炔下游产品。(4)对油气资源丰富的地区(如大庆、新疆),利用廉价的天然气和油田气建立大型甲醇装置,发展甲醇下游产品(如甲醇制烯烃、醋酸、二甲醚等)。(5)对边远地区、产量又达不到管道输送经济规模的中、小天然气田及我国在海外合作开发的天然气和油田气资源,采用 GTL 工艺转化为高品质的液态烃,通过油管输运给市场或用油轮运回国内,在石油资源日趋短缺和油价连续走高的情况下,不仅可缓解石油资源的短缺,且可提升柴油和润滑油品质,满足未来环保对油品的严格要求。

参 考 文 献

- 1 孔繁华,吴冠京. 中石油的天然气化工发展现状及建议. 石油与

- 天然气化工, 2004, **33** (增刊): 1~4
- 2 Ammorn J N. The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂. *Appl Catal A*, 1999, **176**: 159~176
 - 3 Rostrup-Nielsen J R, Rostrup-Nielsen T. Large-Scale Hydrogen Production. *CATTECH*, 2002, **6** (2): 150~159
 - 4 Rostrup-Nielsen J R. New Aspects of Syngas Production and Use. *Catal Today*, 2000, **63**: 159~164
 - 5 Bakkerud P K, Golj N, Aasberg-Petersen K, et al Preferred Synthesis Gas Production Routes for GTL. *Stud Surf Sci Catal*, 2004: **147**: 13~17
 - 6 Britton R. Advanced Syngas Technology. In: *Proceeding of 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro: Mednaid, 2002. B3, F5-4 (Disc)*
 - 7 Ashcroft A T, Cheetham A K, Green M L H. Direct Catalytic Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Nature*, 1990, **344**: 319~320
 - 8 Hickman D A, Schmidt L D. Syngas Formation by Direct Catalytic Oxidation of Methane. *Science*, 1993, **259**: 342~346
 - 9 Lu Yong, Liu Yu, Shen Shikong. Design of Stable Ni Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas. *J Catal*, 1998, **177**: 368~388
 - 10 张兆斌, 余长春, 沈师孔. 甲烷氧化制合成气 La₂O₃ 助 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂. *催化学报*, 2000, **21** (1): 14~18
 - 11 李春义, 余长春, 沈师孔. Ni/MgAl₂O₄ 催化剂上甲烷氧化制合成气反应积碳的原因. *催化学报*, 2001, **22** (4): 377~382
 - 12 杨咏来, 李文钊, 徐恒泳. 氧化铈和氧化钴助剂对镍基催化剂上甲烷积碳和 CO₂ 消碳性能的影响. *催化学报*, 2002, **23** (5): 517~520
 - 13 Shen Shikong, Pan Zhiyong, Dong Chaoyang. A Novel Two-Stage Process for Catalytic Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **136**: 99~104
 - 14 Eisenberg B, Fiato R A, Kaufman T G, et al The Evolution of Advanced Gas-to-Liquids Technology. *Chem Tech*, 1999, **29**: 32~38
 - 15 Chen C M, Bennett D L, Carolan M F. IIM Syngas Ceramic Membrane Technology for Synthesis Gas Production. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 55~60
 - 16 Mazanec T J, Prasad R, Odegard R, et al Oxygen Transport Membranes for Syngas Production. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **136**: 147~152
 - 17 Wang Haihui, You Cong, Yang Weishen. Investigation of Partial Oxidation of Methane to Syngas in a Tubular Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Membrane Reactor. *Catal Today*, 2003, **82**: 157~166
 - 18 Li R J, Yu C C, Shen S K, et al Methane Oxidation to Synthesis Gas Using Lattice Oxygen in La_{1-x}Sr_xFeO₃ Perovskite Oxides Instead of Molecular Oxygen. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 199~204
 - 19 Rostrup-Nielsen J R. Fuels and Energy for the Future: The Role of Catalysis. *Catal Rev*, 2004, **46** (3~4): 247~270
 - 20 Hoek A, Kersten L B J M. The Shell Middle Distillate Synthesis Process: Technology, Products and Perspective. *Stud Surf Sci Catal*, 2004: **147**: 25~30
 - 21 Steynberga A P, Wessel U N, Desmet M A. Large Scale Production of High Value Hydrocarbons Using Fischer-Tropsch Technology. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 13~18
 - 22 Ansell L L, Fiato R A, Lopez A M. AGC-21—ExxonMobil's Advanced Gas-to-Liquids Technology. In: *Proceeding of 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro: Mednaid, 2002. B3, F5-Pa5 (Disc)*
 - 23 Font Freid J J H M. Gas Conversion—Its Place in the World. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 61~66
 - 24 Schanke D, Rytter E, Jaer F O. Scale-Up of Statoil's Fischer-Tropsch Process. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 43~48
 - 25 Schubert P F, Charles A B, Weick L. Expanding Markets for Fuels and Specialty Products. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **136**: 459~464
 - 26 Chen J G, Sun Y H. The Structure and Reactivity of Coprecipitated Co-ZrO₂ Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 277~282
 - 27 Wang T, Ding Y J, Xiong J M. Fischer-Tropsch Reaction over Cobalt Catalysts Supported on Zirconia Modified Activated Carbon. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 349~354
 - 28 沈师孔, 余长春, 代小平等. 天然气制液态烃新工艺. *石油与天然气化工*, 2002, **31** (增刊): 1~9
 - 29 Fleisch T H, Sills R A. Large-Scale Gas Conversion Through Oxygenates: Beyond GTL-FT. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 31~36
 - 30 Liebner W, Koempel H, Bach H. Gas to Propylene—Lurgi's Way. In: *Proceeding of 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro: Mednaid, 2002. B2, F13-Pa2 (Disc)*
 - 31 Sliresen E L, Perregaard J. Condensing Methanol Synthesis and ATR—The Technology Choice for Large-Scale Methanol Production. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 7~12
 - 32 魏伟, 孙予罕, 钟炳. 超临界流体技术应用的基础研究. *燃料学报*, 1999, **27** (增刊): 41~50
 - 33 中国科学院山西煤炭化学研究所. 一种甲醇合成方法. 中国, CN 95115889. 9. 2000
 - 34 Yin Hongmei, Ding Yunjie, Luo Hongyuan, et al The Performance of C₂ Oxygenates Synthesis from Syngas over Rh/MnLi/Fe/SiO₂ Catalysts with Various Rh Loadings. *Energy Fuels*, 2003: **17** (6): 1401~1406
 - 35 Yin Hongmei, Ding Yunjie, Luo Hongyuan, et al Influence of Iron Promoter on Catalytic Properties of Rh/MnLi/SiO₂ for CO Hydrogenation. *Appl Catal A*, 2003: **243**: 155~164
 - 36 尹红梅. 镍基催化剂上 CO 加氢制备 C₂ 含氧化合物的研究: 学位论文. 大连: 大连化学物理研究所, 2003
 - 37 齐回杰, 李德宝, 钟炳等. Mn 助剂对 Ni/K/MoS₂ 合成低碳醇催化剂反应性能影响. *燃料化学学报*, 2003: **31** (2): 119~123
 - 38 张侃, 李文怀, 孙予罕等. 合成气制低碳醇公斤级模试. *石油与天然气化工*, 2004, **33** (增刊): 29~34
 - 39 柯丽, 冯静, 张明森. 甲烷转化制烯烃技术的进展. *石油化工*, 2006, **35** (3): 205~211
 - 40 Vora B V, Pujad Ó P R, Millera L W, et al Production of Light Olefins from Natural Gas. *Stud Surf Sci Catal*, 2001, **136**: 537~542
 - 41 Chen J Q. Most Recent Developments in Ethylene and Propylene Production from Natural Gas Using the UOP/HydroMTO Process. *Stud Surf Sci Catal*, 2004, **147**: 1~6
 - 42 Chen J Q, Andrea Bozzano A, Glover B. Recent Advancements in Ethylene and Propylene Production Using the UOP/HydroMTO

- Process. Stud Surf Sci Catal, 2005, **106**: 103 ~ 107
- 43 Liu Z M, Sun C L, Wang G W, et al New Progress in R&D of Lower Olefin Synthesis. Fuel Process Technol, 2000, **62** (2 ~ 3): 161 ~ 172
- 44 Fleisch T H, Puri R, Sills R A, et al Market Led GTL: The Oxygenate Strategy. Stud Surf Sci Catal, 2001, **136**: 69 ~ 74
- 45 倪维斗, 靳晖, 李政等. 二甲醚 (DME) 经济: 解决中国能源与环境问题的重大关键. 中国能源, 2003, (1): 15 ~ 20
- 46 王和平. 合成气一步法制二甲醚工艺及催化剂研究进展. 工业催化, 2003, **11** (5): 78 ~ 82
- 47 王金福, 任飞, 王德铮等. 浆态床一步法合成二甲醚技术研究. 石油与天然气化工, 2005, **33** (增刊): 42 ~ 43
- 48 解红娟, 崔海涛, 谭犇生等. 改性甲醇催化剂用于浆态床二甲醚合成反应的研究. 石油与天然气化工, 2005, **33** (增刊): 44 ~ 46
- 49 徐显明, 徐恒泳, 王斯晗等. 一步法二甲醚合成催化剂的研究. 石油与天然气化工, 2005, **33** (增刊): 58 ~ 60
- 50 徐文渊, 蒋长安主编. 天然气利用手册. 北京: 中国石化出版社, 2002. 573 ~ 635
- 51 川维尼纶厂发展计划处. 川维厂天然气化工发展方向探索. 见: 中石化上海石油化工研究院编. 中石化天然气化工利用研讨会论文集, 重庆: 中国石化集团公司科技委员会, 2003. 69 ~ 77
- 52 Lunsford J H. Catalytic Conversion of Methane to More Useful Chemicals and Fuels: A Challenge for the 21st Century. Catal Today, 2000, **63**: 165 ~ 174
- 53 Wang L insheng, Tao Longxiang, Xie M aosong, et al Dehydrogenation and Aromatization of Methane Under Non-Oxidizing Conditions. Catal Lett, 1993, **21**: 35 ~ 41
- 54 Shu Yuying, Ichikawa M. Catalytic Dehydrocondensation of Methane Towards Benzene and Naphthalene on Transition Metal Supported Zeolite Catalysts: Templating Role of Zeolite Micropores and Characterization of Active Metallic Sites. Catal Today, 2001, **71**: 55 ~ 67
- 55 Huang L Q, Yuan Y Z, Zhang H B. Dehydro-Aromatization of CH₄ over W-Mn (or Zn, Ga, Mo, Co) /HZSM-5 (or MCM-22) Catalysts. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 565 ~ 570
- 56 Xu Yide, Bao Xinhe, Lin Liwu. Direct Conversion of Methane Under Nonoxidative Conditions. J Catal, 2003, **216**: 386 ~ 395
- 57 Liu S L, Dong Q, Ichikawa M. Unique Promotion Effect of CO and CO₂ on the Catalytic Stability for Benzene and Naphthalene Production from Methane on Mo/HZSM-5 Catalysts. Chem Commun, 1998, 1 217 ~ 1 218
- 58 Li Y G, Liu H M, Xu Y D, et al Combined Single-Pass Conversion of Methane via Oxidative Coupling and Dehydroaromatization: A Combination of La₂O₃/BaO and Mo/HZSM-5 Catalysts. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 583 ~ 588
- 59 Bone W A. Formation of Methyl Alcohol by Direct Oxidation of Methane over Molybdenum Oxide Supported on Silica. Nature, 1931, **127**: 481 ~ 482
- 60 Hall T J, Hargreaves J S J, Hutchings G J. Direct Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde. Fuel Process Technol, 1995, **42**: 151 ~ 178
- 61 Liu R S, Iwamoto M, Lunsford J H. Partial Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over Molybdenum on Silica. J Chem Soc Commun, 1982, 78 ~ 79
- 62 Yarlalagadda P S, Morton L, Hnuter N R, et al Direct Conversion of Methane to Methanol in a Flow Reactor. Ind Eng Chem Res, 1988, **27**: 252 ~ 256
- 63 Liu H F, Liu R S, Lunsford J H, et al Partial Oxidation of Methane by Nitrous Oxide over Molybdenum on Silica. J Am Chem Soc, 1984, **106**: 4 117 ~ 4 121
- 64 Zhang X, He D H, Zhang Q J, et al Methanol from Oxidation of Methane over MoO_x/La-Co-Oxide Catalysts. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 553 ~ 558
- 65 Fould G A, Gray B F. Homogeneous Gas-Phase Partial Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde. Fuel Process Technol, 1995, **42**: 129 ~ 159
- 66 Periana R A, Taube D J, Gamble S, et al A Novel, High Yield System for Oxidation of Methane to Methanol. Science, 1998, **280**: 560 ~ 561
- 67 Xu X, Fua G, Periana R A, et al Selective Oxidation of CH₄ to CH₃OH Using the Catalytic (bpym) PtCl₂ Catalyst. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 499 ~ 504
- 68 Li Shuben. Reaction Chemistry of W-Mn/SiO₂ Catalyst for the Oxidative Coupling of Methane. J Nat Gas Chem, 2003, **12** (1): 1 ~ 9
- 69 Ji S F, Xiao T C, Li S B. The Critical Role of the Surface WO₄ Tetrahedron on the Performance of Na-W-Mn/SiO₂ Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane. Stud Surf Sci Catal, 2004, **147**: 607 ~ 612
- 70 Gradassi M J, Green N W. Economics of Natural Gas Conversion Processes. Fuel Process Technol, 1995, **42**: 65 ~ 83

(编辑 赵红雁)

仪器信息网全面改版

新增以下栏目: 新品发布、促销仪器、热点应用、资料中心、仪器论坛、市场研究、培训中心媒体中心、VIP中心。

详情请登陆仪器信息网: www.instrument.com.cn, 客服热线: 010 - 51654077, 客服邮件: vip@instrument.com.cn。

仪器信息网