

对二甲苯生产技术开发进展及展望

郝西维,刘秋芳,刘 弓,张亚秦,张世刚
(陕西煤化工技术工程中心有限公司,陕西 西安 710075)

摘要:为提高对二甲苯生产效率和经济性,通过对对二甲苯生产路线梳理,对比分析了各工艺技术生产对二甲苯的路线、技术特点及应用情况,重点分析了苯、甲苯和甲醇烷基化生产对二甲苯工艺技术的市场机遇和挑战,并对其应用前景进行展望。基于石油路线的芳烃联合装置,技术路线成熟可靠;而基于煤化工和煤、油结合的甲醇制芳烃及甲苯甲醇制对二甲苯工艺有待工业装置验证。以苯和甲苯为原料、甲醇为烷基化试剂生产对二甲苯的新工艺技术,合理利用了芳烃联合装置副产的苯、甲苯,并与煤化工生产的甲醇结合,高效生产对二甲苯,技术节能降耗,是对石油路线的补充完善,同时拓宽了对二甲苯生产的原料来源,有利于芳烃产业的合理化布局。

关键词:对二甲苯;苯和甲苯;甲醇;选择性烷基化

中图分类号:TQ536.9 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)05-0025-06

Progress and prospect of p-xylene production technologies

HAO Xiwei, LIU Qiufang, LIU Gong, ZHANG Yaqin, ZHANG Shigang
(Shaanxi Coal Chemical Technology Engineering Center Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: In order to improve p-xylene production and economical efficiency, the technological processes, characteristics and application status of every technology were compared. The market opportunity and challenge of p-xylene production which took benzene, toluene as raw materials and methanol as alkylating agent were analyzed. The aromatic hydrocarbon synthesis based on petroleum route was more mature and reliable. The methyl alcohol to aromatic hydrocarbon as well as cumobenzyl alcohol to p-xylene based on coal chemical process haven't been put into industrial production yet. The new p-xylene synthesis process which took benzene and methylbenzene as raw materials, methanol as alkylating agent made full use of benzene and methylbenzene from aromatic hydrocarbon synthesis and methyl alcohol from coal chemical process. The new process complemented the process of petroleum to p-xylene, and it also broadened the sources of raw materials for p-xylene synthesis.

Key words: p-xylene; benzene and toluene; methanol; selective alkylation

0 引 言

我国聚酯行业发展迅猛,对二甲苯(PX)的消费量快速增长。据统计,2005—2015年我国对二甲苯表观消费量从379万t迅速增至2 026.4万t^[1],对二甲苯的产能从289万t迅速增至1 350万t,即使开工率100%,依然无法满足国内需求。对二甲苯的自给率在2010年以前维持在60%左右,但2010

年后,随着聚酯产能扩增,对二甲苯自给率迅速下降,到2015年对二甲苯自给率仅为43.2%,对二甲苯市场供需严重不平衡。目前对二甲苯的生产几乎全部来源于石油路线:①石脑油经过催化重整、再经芳烃联合装置得到对二甲苯;②将乙烯装置的裂解汽油加氢后经芳烃联合装置得到对二甲苯^[2]。煤化工转化路线、煤和石油结合路线是近几年新开辟的工艺路线,对石油路线生产对二甲苯起到

收稿日期:2016-05-03;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.05.005

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划资助项目(2016KCT-21);陕西省科技统筹创新工程计划资助项目(2011KTZB01-01)

作者简介:郝西维(1982—),女,陕西兴平人,工程师,硕士,从事煤化工、芳烃转化、甲醇制烯烃等方面的研究工作。E-mail:haowx@sxceec.com。

通讯作者:张世刚,工程师,博士,从事煤化工、芳烃转化、甲醇制烯烃等方面的研究工作。E-mail:zhangsg@sxceec.com

引用格式:郝西维,刘秋芳,刘 弓,等.对二甲苯生产技术开发进展及展望[J].洁净煤技术,2016,22(5):25-30.

HAO Xiwei, LIU Qiufang, LIU Gong, et al. Progress and prospect of p-xylene production technologies[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(5): 25-30.

很好的补充作用。煤化工路线即煤经合成气生产甲醇,甲醇再转化为芳烃及轻烃等,产物分布较分散,芳烃中对二甲苯收率较低;煤与石油结合路线主要是指由煤焦化的苯、石油路线的苯或甲苯与煤转化的甲醇发生烷基化反应生产对二甲苯。笔者在梳理了对二甲苯生产工艺技术的基础上,分类综述了对二甲苯生产技术,对各工艺路线进行对比分析。重点分析了苯、甲苯和甲醇烷基化生产对二甲苯工艺技术的市场机遇和挑战,以期通过较全面了解对二甲苯各生产工艺路线、技术特点和现状,分析现有芳烃联合装置与对二甲苯生产新技术的关系,促进现有芳烃装置工艺改进和

新建装置的方案规划,提高对二甲苯生产效率和经济性,从而提高企业效益和竞争力。

1 对二甲苯生产技术开发进展

早期对二甲苯是从石脑油催化重整获得的石油芳烃中提取得到,随着石油化工和煤炭焦化行业的发展,芳烃转化成为制备对二甲苯最主要的生产手段,如工业上通常以甲苯和 C_6 芳烃为原料,采用甲苯歧化和烷基转移、二甲苯异构化及吸附分离等工艺生产对二甲苯^[2]。近年来,又发展了以苯/甲苯和甲醇烷基化,甲醇转化制对二甲苯的方法。对二甲苯生产技术路线如图1所示。

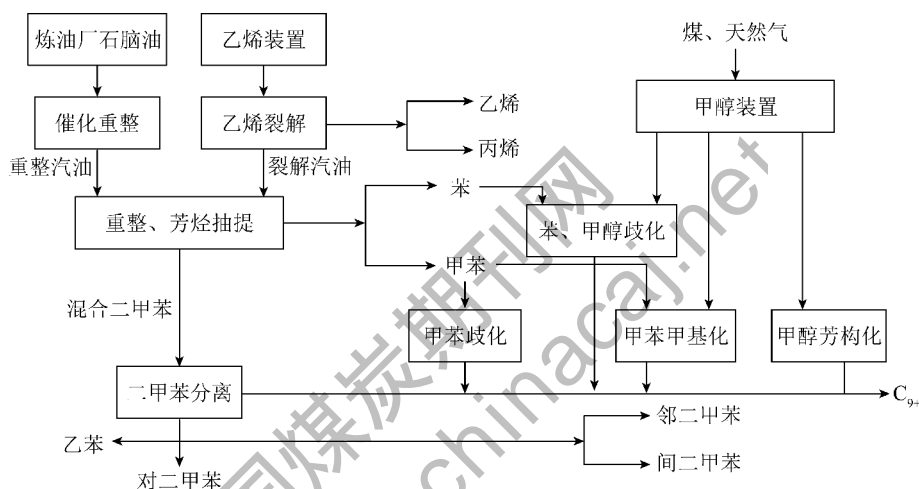


图1 对二甲苯生产技术路线

Fig. 1 P-xylene production technical route

1.1 石油路线生产对二甲苯

1.1.1 芳烃联合装置

石油路线生产对二甲苯的方法是由石脑油催化重整装置或乙烯装置的副产品经芳烃联合装置生成热力学平衡的混二甲苯,再通过分子筛模拟移动床吸附分离技术,将对二甲苯从沸点与之相近的异构体混合物中分离得到。一般的芳烃联合装置主要包括催化重整(含重整预加氢)、芳烃抽提、甲苯歧化及烷基转移、二甲苯异构化、对二甲苯分离5项单元技术^[3]。芳烃生产技术经过70余年的发展,逐渐形成了现代以连续催化重整为龙头、以生产对二甲苯为核心的芳烃联合装置成套生产技术,主要由美国UOP公司和法国Axens公司提供许可。近年来,中国石化已完成各项单元技术的研究开发和工业应用,形成了具有自主知识产权的芳烃生产成套技术。

1.1.2 甲苯择形歧化技术

甲苯歧化反应是甲苯在催化剂(一般采用硅铝

催化剂)作用下,使一个甲苯分子中的甲基转移到另一个甲苯分子上而生成一个苯分子和一个二甲苯分子。通过甲苯择形催化可有效抑制二甲苯副反应,提高目的产物的选择性,简化分离工艺过程,减小能耗及投资,因此可有效提高装置的经济效益,但甲苯择形歧化反应只能使用纯甲苯原料^[3]。主要反应工艺有Exxon Mobil的PxMax工艺、UOP的PX-Plus工艺、中国石化上海石油化工研究院开发的甲苯择形歧化技术(SD)工艺。

1.1.3 二甲苯异构化技术

二甲苯异构化工艺是贫对二甲苯的 C_8 芳烃在催化剂的作用下进行4种同分异构体间的重新平衡的工艺技术,主要用于增产对二甲苯。按照将乙苯异构转化成二甲苯,或者脱乙基生成苯的不同方式,分为乙苯转化型和乙苯脱乙基型2种技术路线。二者工艺流程基本相同,技术发展已趋成熟,其核心是催化剂,不同技术路线采用的催化剂不同^[3]。最有

代表性的技术是 UOP 的 Isomar 工艺和 Exxon Mobil 的 XyMax 工艺, Axens、GTC 和中国石化等也拥有各自的工艺技术。

1.2 煤和石油结合路线生产对二甲苯新技术

1.2.1 甲苯和甲醇烷基化生产对二甲苯

甲苯和甲醇烷基化制对二甲苯技术的研究起于 20 世纪 60 年代。该技术采用的催化剂为择形催化剂。自 20 世纪 60 年代后期美国 Mobil 公司开发了 ZSM-5 分子筛以来,甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术得到了快速发展。国内外研究者采用多种方法和技术手段对 ZSM-5 分子筛进行改性处理,研究发现通过对 ZSM-5 分子筛外表面酸性的钝化以及孔口的修饰,可以提高对二甲苯的选择性。主要改性方法可以归结为水蒸气处理、碱性大分子或高聚物“毒化”处理、使用金属或非金属化合物浸渍或交换改性降低分子筛酸中心强度,以及使用有机硅钝化分子筛表面并对分子筛孔口进行修饰(硅烷化技术)等,均可以有效提高产物中对二甲苯的选择性^[4-5]。

虽然甲苯和甲醇选择性烷基化制对二甲苯在实验室得到了广泛研究,但工业化生产还有一定的技术困难。目前,在该领域取得较大进展的主要是美国 GTC 公司^[6-7]以及拥有较多专利技术的美国 Exxon Mobil 公司^[8]。2012 年中国科学院大连化学物理研究所与陕西煤化工技术工程中心有限公司合作开发了甲苯甲醇烷基化制对二甲苯联产低碳烯烃技术(简称 TMTA)。此外,大连理工大学^[9-10]和上海石油化工研究院也都开展了研究工作^[11]。

1.2.2 苯和甲醇烷基化制对二甲苯

ZSM-5 沸石开发以来,由于其对烷基化、异构化、苯环甲基化、选择裂化等反应都表现出优异的催化性能,因而得到广泛重视,人们也将苯和甲醇苯环烷基化反应的催化材料着重放在了 ZSM-5 分子筛上。国外苯和甲醇烷基化反应的研究单位主要有 Exxon Mobil 公司^[12],国内主要研究单位有华东理工大学与中石油乌鲁木齐石化研究院^[13]、宁夏宝塔石化集团^[14-15]、同济大学^[16]、陕西煤化工技术工程中心有限公司^[17]等。其中,宁夏宝塔石化集团 2013 年建成 1 套年产 2 万 t 甲醇与苯烷基化生产混合二甲苯工业化试验装置,中石油乌鲁木齐石化研究院也计划进行 3 万 t 级中试试验。此外,山东新海石油化工有限公司正在建设 12 万 t/a 苯烷基化装置,山东齐旺达石油化工有限公司正在建设 20 万 t/a 苯烷基化装置。

1.3 煤炭转化生产对二甲苯

煤炭转化生产对二甲苯有 2 种途径,一种是从煤焦化产品煤焦油中提取,由于杂质较高,主要用于溶剂;另一种比较热门的是由煤将甲醇芳构化制芳烃或对二甲苯^[18-23]。甲醇制芳烃得到 BTX(苯、甲苯和二甲苯)等混合芳烃,反应原理较复杂,存在甲醇脱水生成二甲醚,甲醇或二甲醚脱水生成低碳烯烃,低碳烯烃催化反应生成重烯烃、烷烃和芳烃等反应。国外从事甲醇制芳烃研究的公司主要有美国 Mobil 公司、沙特基础工业公司;国内从事甲醇芳构化研究的单位主要有清华大学、中国科学院山西煤炭化学研究所、中国石化上海石油化工研究院等^[24-25]。

2 各类技术对比分析

2.1 不同对二甲苯生产路线对比

对二甲苯生产主要路线可分为 5 种:①重整制芳烃、芳烃抽提,再经甲苯和 C₆ 歧化与烷基化、二甲苯异构化及分离得到对二甲苯,即通过芳烃联合装置得到;②甲苯择形歧化技术;③甲苯甲醇选择性烷基化制对二甲苯;④甲醇制芳烃或对二甲苯;⑤苯甲醇烷基化制对二甲苯。

1) 技术成熟度。5 种生产对二甲苯的工艺路线中,采用芳烃联合装置生产对二甲苯成套技术是最传统、最主要、发展历程最长,技术成熟度最高、配套工艺最完整的生产路线。甲苯择形歧化技术也比较成熟,目前有多种工艺可供选择。甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术有多家单位在研发^[24],其中上海石油化工研究院 2012 年通过对扬子石化择形歧化装置进行改造,建成了 20 万 t/a(以新鲜甲苯进料量计)工业试验装置,首次实现了工业应用。由陕西煤化工技术工程中心有限公司开发的 TMTA 技术和升级技术——对二甲苯新技术分别于 2012 年和 2015 年完成百吨级中试,目前还没有更大规模的装置验证。甲醇制芳烃技术也有多家单位在研发,技术仍处于工业试验阶段,而由甲醇制芳烃中的二甲苯和对二甲苯选择性接近热力学平衡值,专门针对甲醇制对二甲苯的技术还处于实验室研究阶段;苯和甲醇烷基化技术仍处于工业开发阶段,还未有成熟的工艺报道。

2) 原料来源。芳烃联合装置的原料来源于石油炼化企业的重整汽油、裂解汽油、重整拔头油、凝析油等,原料来源稳定。甲苯择形歧化采用纯甲苯

原料,而甲苯主要来自炼化企业,非炼化企业采取新建厂的办法生产对二甲苯将受到原料来源限制,企业受制风险较大。甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术的原料为甲苯和甲醇,甲醇原料来源相对广泛。与甲苯歧化相比,甲苯甲醇烷基化反应条件比较温和,对二甲苯收率高,每吨对二甲苯所需的甲苯数量可由甲苯择形歧化法的约 2.8 t 降至 1.0 t。苯甲醇烷基化的原料可全部来自石油企业,也可全部来自煤炭企业,原料受限较小。

3) 产品分离。甲苯甲醇烷基化和甲苯择形歧化生产对二甲苯选择性都大于 80%, 后续的分离工艺可采用较为简单、能耗较低的冷冻结晶工艺。芳烃联合装置中的甲苯与 C_{9+} 烷基化产物二甲苯接近热力学平衡组成,对二甲苯含量低,需采用吸附分离工艺。苯和甲醇烷基化工艺需根据产物中对二甲苯选择性确定后续分离工艺。

4) 产品环保。甲苯与 C_{9+} 歧化过程和甲苯择形歧化过程生成大量的苯。甲苯和甲醇烷基化的甲基由甲醇提供,过程中基本不生成苯,整个反应过程也不涉及苯参与的反应,因此更为环保。苯甲醇烷基

化过程中原料苯对环境危害较大。

2.2 苯、甲苯与甲醇烷基化制对二甲苯技术对比

2.2.1 甲苯和甲醇选择性烷基化生产对二甲苯

几种甲苯和甲醇选择性烷基化技术指标对比见表 1。由表 1 可知,①几种技术的甲苯转化率基本接近,在 20% ~ 30%,对二甲苯选择性在 85% ~ 98%。②TMTA 技术采用循环流化床,可以连续反应—再生,在保证催化剂较高活性的基础上,反应结果稳定。其他技术均采用固定床,适应固定床反应器的催化剂初期反应活性相对较高,但随着时间的延长,催化剂活性降低较快,需通过间歇方式再生,因此产物呈周期性变化,整体发挥的是催化剂的平均活性。③为了提高催化剂抗积碳能力,固定床甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术一般采用临氢工艺,而流化床 TMTA 技术不存在催化剂寿命问题,不需要临氢,只需少量配水蒸气作为载气。④几种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术中,上海石油化工研究院的甲苯甲醇烷基化技术进行了 20 万 t/a 甲醇进料规模的工业试验,TMTA 技术正在进行工业化示范推广。

表 1 几种甲苯甲醇烷基化制对二甲苯技术比较

Table 1 Technology comparison of alkylation of toluene with methanol to p-xylene

项目	Exxon Mobil	美国 GTC 公司	大连理工大学	上海石油化工研究院	TMTA 技术
甲苯转化率/%	28.4	—	28	25 ~ 36	20 ~ 30
对二甲苯选择性/%	96.8	85	98	85 ~ 94	85 ~ 93
反应温度/℃	600	400 ~ 450	460	440	480 ~ 540
反应压力/MPa	0.28	0.1 ~ 0.5	0.1	0.5	0.1 ~ 0.3
催化剂寿命	—	6 ~ 12 月	300 h	—	—
反应床型	固定床	固定床	固定床	固定床	流化床
载气	氢	氢+水	氮气	氢	水蒸气

2.2.2 苯和甲醇选择性烷基化生产对二甲苯

几种苯和甲醇选择性烷基化技术指标对比见表 2。由表 2 可知,①乌鲁木齐石化研究院与陕西煤化工技术工程中心有限公司所开发工艺的苯转化率较高,达到 50% 以上。大连理工大学与陕西煤化工技术工程中心有限公司的技术以生产对二甲苯为主,选择性达到 80% 左右。②苯和甲醇烷基化工艺开发主要以固定床为主,陕西煤化工技术工程中心有限公司选择性采用流化床工艺,不采用 H_2 做载气,提高催化产物分布的稳定性。③各技术均处于小试或中试开发阶段,工业试验或示范装置运行情况未见报道。

3 以苯、甲苯和甲醇烷基化生产对二甲苯工艺技术的市场机遇与挑战

3.1 市场机遇

1) 政策机遇。①对二甲苯项目核准权下放。2014 年国家发展和改革委员会公布的《2014 年国务院关于发布政府核准投资项目目录》中,新建对二甲苯项目核准权下放到省级政府,新建对二甲苯项目审批简化。以苯、甲苯和甲醇烷基化生产对二甲苯技术的原料可外购或来自煤化工,适合新建装置,也可作为已有对二甲苯生产企业的扩能和新建,有利于对二甲苯新技术的推广。②鼓励拥有自主知识

表2 几种苯和甲醇烷基化技术对比

Table 2 Technology comparison of alkylation of benzene with methanol

项目	乌鲁木齐石化研究院、 华东理工大学	同济大学	大连理工大学	陕西煤化工技术 工程中心有限公司
反应温度/℃	460	420	460	520
反应压力/MPa	0.1	0.1	0.1	0.1
床型	固定床	固定床	固定床	流化床
苯与甲醇物质的量比	2:1	2:1	2:1	1:2
催化剂	改性 ZSM-5	ZSM-5	改性 HZSM-5	改性 HZSM-5
苯转化率/%	55.96	38.00	30.00	55.00
甲醇转化率/%	100	—	99	100
甲苯选择性/%	53.92	75.12	—	—
二甲苯选择性/%	35.87	20.11	—	42.27
对二甲苯选择性/%	28.03	23.95	80.00	86.94
甲苯+二甲苯选择性/%	89.79	95.23	90.00	—
对二甲苯收率/%	5.63	—	—	20.30
规模	中试	小试	小试	中试

产权的对二甲苯项目技术的工业应用。③鼓励对二甲苯项目一体化布局。

2)对二甲苯市场供不应求。由于聚酯行业的迅猛发展,对二甲苯供应不足,2014年我国自有对二甲苯产量为900万t,表观需求量高达1768万t,供需缺口接近900万t,对二甲苯对外依存度约50%,对二甲苯市场存在严重不足。

3)传统对二甲苯技术存在不足。传统的对二甲苯主要来源于石油,由石脑油经过催化重整、芳烃抽提、歧化及烷基转移、吸附分离、异构化而得到。歧化及烷基转移技术以增产对二甲苯为目的,但该工艺生产的二甲苯是热力学平衡的异构体混合物,其中对二甲苯的选择性仅为24%左右,需要经过吸附分离、异构化单元进而增产对二甲苯,该过程存在能耗高、对二甲苯损耗较高的缺点。以纯甲苯为原料的甲苯择形歧化工艺,虽然解决了对二甲苯选择性低的问题,但该工艺在生产对二甲苯的同时副产大量的苯,原料甲苯的利用率仅为45%左右。

3.2 对二甲苯新技术面临的挑战

1)当前经济形势严峻,聚酯产能过剩。从国内外环境分析,“十三五”芳烃产业链的前景不太乐观。预计全球对二甲苯产能将保持缓慢增长,聚酯纤维产能过剩的状况会稍有好转,但由于“十二五”产能爆发式增长,对苯二甲酸、聚酯等产业过剩,短期内市场恢复可能性较小。2015年以来,尽管聚酯

行业还处在增长放缓阶段,但是我国的聚酯行业已经严重供大于求。据安迅思不完全统计,2015年我国聚酯行业还将有超过400万t的新建产能,市场供求矛盾将进一步加剧。

2)对二甲苯新技术缺乏工业装置运行经验。传统的对二甲苯生产路线配套成熟、工业装置经过了多年稳定运行,装置可靠。对二甲苯新技术由于产品方案较传统过程发生较大变化,要达到产品的经济利用,需要对整体工艺过程进行合理规划。

3)社会民众对对二甲苯项目的抵制。由于民众对对二甲苯项目认识有限,多地出现抵制现象,致使多处项目搁置或延缓。

4 结 语

从国家宏观政策看,新建对二甲苯项目的核准权下放到省级政府,新建对二甲苯项目审批简化,国家鼓励拥有自主知识产权的新技术的工业应用及工业园区产业链上下游协调发展等政策有利于对二甲苯生产新技术的推广。对二甲苯的几种生产路线中,基于石油路线的芳烃联合装置,技术路线成熟可靠。煤化工转化路线(甲醇制芳烃)、煤和石油结合路线(甲苯甲醇烷基化制对二甲苯)是近几年来新开辟的工艺路线,有待工业装置验证。以苯、甲苯为原料,甲醇为烷基化试剂的烷基化技术及甲苯择形歧化技术推广受到原料来源限制,技术推广存在瓶

颈,适合作为芳烃联合装置的增产增效单元;对于拥有规模化苯、甲苯原料的用户,也可选择新建对二甲苯生产装置;甲苯与 C_{9+} 歧化过程和甲苯择形歧化过程生成大量的苯,后续仍需考虑苯的利用问题,而以苯、甲苯为原料,甲醇为烷基化试剂的烷基化技术生产对二甲苯,其苯环基本全部转化为对二甲苯,目标产品选择性高,产物分布稳定,可以选取能耗较低的结晶分离工艺,节能降耗,是石油路线生产对二甲苯的重要补充工艺。

参考文献 (References):

- [1] 祁燕龙,刘振英,简书基,等.我国对二甲苯产能和市场分析[J].河南化工,2015,32(4):7-9.
Qi Yanlong, Liu Zhenying, Jian Shuji, *et al.* Productivity and market analysis of paraxylene[J]. Henan Chemical Industry, 2015, 32(4):7-9.
- [2] 赵军.我国对二甲苯行业发展现状浅析[J].化工中间体,2013(2):11-14.
Zhao Jun. Current situation and development of p-xylene in China[J]. Chemical Intermediates, 2013(2):11-14.
- [3] 吴巍.芳烃联合装置生产技术进展及成套技术开发[J].石油学报(石油加工),2015,31(2):275-281.
Wu Wei. Advances and development of aromatics production technologies for an aromatics complex[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015, 31(2):275-281.
- [4] Chen N Y, Personal perspective of the development of para selective ZSM-5 catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(20):4157-4161.
- [5] 谭伟,侯珂珂,刘民,等.氧化镍改性的ZSM-5催化剂对甲苯和甲醇择形甲基化反应稳定性的影响[J].石油学报(石油加工),2015,31(2):503-522.
Tan Wei, Hou Keke, Liu Min, *et al.* Effect of NiO modification on stability of nano-sized ZSM-5 catalyst for the para-selective methylation of toluene with methanol[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015, 31(2):503-522.
- [6] 李燕秋,白尔铮,段启伟.芳烃生产技术新进展[J].石油化工,2005,34(4):309-315.
Li Yanqiu, Bai Erzhen, Duan Qiwei. Recent progress of aromatics production technologies[J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(4):309-315.
- [7] 郝国璋.芳烃生产技术新进展[J].石油化工,1987,34(5):375-383.
Hao Guozhang. Recent progress of aromatics production technologies[J]. Petrochemical Technology, 1987, 34(5):375-383.
- [8] Brown S H, Mathias M F, Ware R A, *et al.* Selective para-xylene production by toluene methylation: US6423879[P]. 2002-07-23.
- [9] 王祥生,丁春华,郭新闻.改性纳米ZSM-5分子筛催化剂及其制备方法和应用:CN1593759[P]. 2005-03-16.
- [10] 董宏光,丁辉,姜天宇,等.甲苯甲醇烷基化生产对二甲苯节能减排工艺:CN102701899A[P]. 2012-10-03.
- [11] 蒋见,缪长喜,姜冬宇.甲苯、甲醇侧链烷基化生产乙苯、苯乙烯的方法:CN103664485A[P]. 2014-03-26.
- [12] 拉特纳 J R, 哈格迈斯特 M P, 斯莫利 C G, 等.通过苯和/或甲苯的甲基化制备对二甲苯:CN102686541A[P]. 2012-09-19.
- [13] 张超.苯、甲醇烷基化催化剂改性及反应特性的研究[D].上海:华东理工大学,2013.
- [14] 陈宝林,刘志华,侯振宇,等.一种由苯和甲醇烷基化制二甲苯的方法:CN104109065A[P]. 2014-10-22.
- [15] 陈宝林,刘志华.一种由苯和甲醇烷基化制二甲苯、三甲苯的方法:CN102746080A[P]. 2012-10-24.
- [16] 朱志荣,任向坤,向浩,等.一种苯与甲醇烷基化反应高选择性合成二甲苯的方法:CN102964201A[P]. 2013-03-13.
- [17] 辛玉兵,张世刚,汪彩彩,等.一种苯和甲醇烷基化制甲苯二甲苯的方法:CN104326855A[P]. 2015-02-04.
- [18] Zhang Jingui, Qian Weizhong, Kong Chuiyan, *et al.* Increasing para-xylene selectivity in making aromatics from methanol with a surface-modified Zn/P/ZSM-5 catalyst[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(5):2982-2988.
- [19] 高晓峰. ZSM-5 分子筛的改性及催化甲醇制芳烃的研究[D].太原:太原理工大学,2015.
- [20] 吴静.多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及其在甲醇制芳烃中的应用[D].上海:华东理工大学,2014.
- [21] 张娜,徐亚荣,徐新良,等. Zn/HZSM-5 催化剂上甲醇制芳烃反应条件研究[J].天然气化工(C1 化学与化工), 2015, 40(2):5-9.
Zhang Na, Xu Yarong, Xu Xinliang, *et al.* Study on reaction conditions for methanol to aromatics over Zn/HZSM-5[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2015, 40(2):5-9.
- [22] 徐亚荣.金属改性多级孔 HZSM-5 分子筛催化甲醇制芳烃反应研究[J].聚酯工业,2016,29(1):14-17.
Xu Yarong. Study on methanol to aromatic through HZSM-5 molecular sieve modified by metal[J]. Polyester Industry, 2016, 29(1):14-17.
- [23] 刘艳,常琴琴,杨萌,等.甲醇制芳烃工艺研究进展[J].化学工程,2015,43(9):74-78.
Liu Yan, Chang Qinqin, Yang Meng, *et al.* Research progress of methanol to aromatics[J]. Chemical Engineering, 2015, 43(9):74-78.
- [24] 赖先熔,黎园,陈仕萍,等.甲醇制芳烃技术的发展现状[J].石化技术与应用,2014,32(1):80-85.
Lai Xianrong, Li Yuan, Chen Shiping, *et al.* Progress in methanol to aromatics technologies[J]. Petrochemical Technology & Application, 2014, 32(1):80-85.
- [25] 李木金,杨卫胜,贺来宾,等.甲苯甲醇择形甲基化工艺在芳烃联合装置中的应用[J].炼油技术与工程,2015,45(5):6-9.
Li Mujin, Yang Weisheng, He Laibin, *et al.* Research on application of toluene methanol selective methylation process in aromatic complex[J]. Petroleum Refinery Engineering, 2015, 45(5):6-9.