



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109694294 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 201710982537.6

(22) 申请日 2017.10.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109694294 A

(43) 申请公布日 2019.04.30

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72) 发明人 李晓红 齐国祯 金永明 俞志楠

(51) Int. Cl.
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)

审查员 高思淼

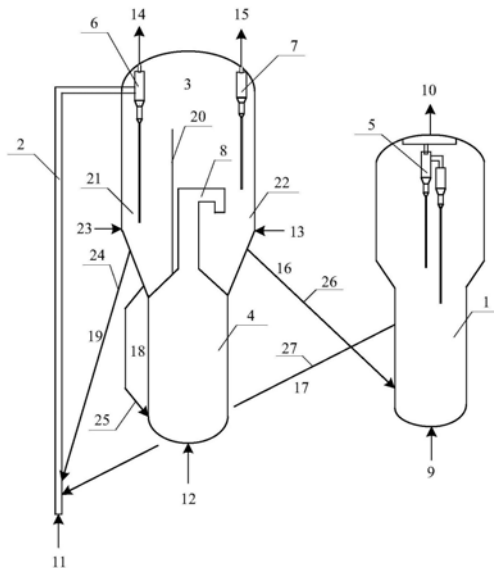
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

甲醇高效转化制芳烃的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种甲醇高效转化制芳烃的方法,主要解决现有技术中芳烃收率低、催化剂水热失活严重的问题。本发明通过甲醇原料进入流化床反应器和改性ZSM-5催化剂在有效的反应条件下接触反应;待生催化剂进入提升管再生器再生,得到的半再生催化剂和烟气I进入和提升管再生器相连的提升管再生旋风分离器,分离出的半再生催化剂进入二密床A区脱气;脱气后半再生催化剂部分返回提升管再生器,部分进入快床再生器再生,得到的再生催化剂进入二密床B区脱气,脱气后再生催化剂进入流化床反应器的技术方案,较好地解决了该问题,可用于芳烃工业生产中。



1. 一种甲醇高效转化制芳烃的方法, 甲醇原料进入流化床反应器和改性ZSM-5催化剂接触反应, 得到含有芳烃的反应产物和待生催化剂经反应器旋风分离器分离, 反应产物进入后续分离系统; 二密床分为二密床A区和二密床B区, 待生催化剂进入提升管再生器和再生介质I接触再生, 得到的半再生催化剂和烟气I进入和提升管再生器相连的提升管再生旋风分离器, 分离出的半再生催化剂进入二密床A区和脱气介质I接触, 分离出的烟气I进入后续烟气系统; 脱气后半再生催化剂中20~50%返回提升管再生器, 50~80%进入快床再生器和再生介质II接触再生, 得到的再生催化剂和烟气II进入二密床B区和脱气介质II接触, 烟气II经旋风分离器分离进入后续烟气系统, 脱气后再生催化剂进入流化床反应器; 其中, 半再生斜管连接二密床A区和提升管再生器; 二密床A区和二密床B区间设置隔板, 隔板高度为二密床总高度的60~90%; 二密床A区和二密床B区的体积比为(0.3~1):1。

2. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述提升管再生器出口和提升管再生旋风分离器相连, 快床再生器出口和快分设备相连; 提升管再生器出口和提升管再生旋风分离器位于二密床A区, 快床再生器出口和快分设备位于二密床B区; 循环斜管连接二密床A区和快床再生器, 再生斜管连接二密床B区和流化床反应器, 待生斜管连接提升管再生器和流化床反应器。

3. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述快床再生器内催化剂的温度为620~700℃, 催化剂床层密度为110~250千克/立方米, 催化剂停留时间为5~30分钟。

4. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述提升管再生器内催化剂温度为500~600℃, 催化剂密度为50~100千克/立方米, 催化剂停留时间为1~5秒。

5. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述接触反应的反应条件为温度为440~550℃, 反应表压为0~1兆帕, 甲醇重量空速为0.2~15小时⁻¹。

6. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述再生催化剂上碳含量, 以催化剂质量百分比计, 为0.01~0.39%。

7. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述脱气介质I和脱气介质II为氮气, 氮气经设置于二密床A区和/或二密床B区的取热盘管加热到400℃以上。

8. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II均经过脱水后进入所述提升管再生器和快床再生器和二密床A区和二密床B区, 20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均不高于2千帕。

9. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法, 其特征在于所述改性ZSM-5分子筛催化剂的所述改性元素为Zn、La、P、Ga、Mn、Ag、Cu中的至少一种, 以催化剂的重量百分比计, 改性元素含量为0.01~15%。

甲醇高效转化制芳烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇高效转化制芳烃的方法。

背景技术

[0002] 芳烃(尤其是三苯,苯、甲苯、二甲苯,即BTX)是重要的基本有机合成原料。受下游衍生物需求的驱动,芳烃的市场需求持续增长。

[0003] 催化重整、蒸汽裂解工艺是芳烃的主要生产工艺,属于石油路线生产技术。我国煤炭资源相对丰富。随着近年高效、长周期甲醇催化剂与甲醇装置大型化技术的开发成功,煤基甲醇的生产成本大幅度降低,这为甲醇下游产品(烯烃、芳烃等)生产提供了廉价的原料来源。因此,考虑以甲醇为原料制备芳烃。

[0004] 该技术最初见于1977年Mobil公司的Chang等人(Journal of Catalysis,1977,47,249)报道了在ZSM-5分子筛催化剂上甲醇及其含氧化合物转化制备芳烃等碳氢化合物的方法。1985年,Mobil公司在其申请的美国专利US1590321中,首次公布了甲醇、二甲醚转化制芳烃的研究结果,该研究采用含磷为2.7重量%的ZSM-5分子筛为催化剂,反应温度为400~450℃,甲醇、二甲醚空速1.3小时⁻¹。

[0005] 该领域的相关报道和专利较多。甲醇制芳烃催化剂的专利:中国专利CN102372535、CN102371176、CN102371177、CN102372550、CN102372536、CN102371178、CN102416342、CN101550051,美国专利US4615995、US2002/0099249A1等。甲醇制芳烃工艺方面的专利:美国专利US4686312,CN 101244969、CN 1880288、CN101602646、CN101823929、CN101671226、CN101607858、CN102199069、CN102199446、CN1880288、CN102146010、CN104326859、CN105457568、CN105457569、CN105457570、CN105461497等。

[0006] 其中,CN105457568、CN105457569、CN105457570、CN105461497专利介绍减少催化剂水热失活问题的双再生流化床技术。这些技术中待生催化剂经第一再生器再生后或是直接进入,或是经旋风分离器,或是经沉降器沉降后进入第二再生器,仍会在一定程度上引起催化剂水热失活。

[0007] 由此可见,现有专利技术都存在催化剂水热失活严重、芳烃收率低的问题。本发明针对性地提出了技术方案,解决了上述问题。

发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中芳烃收率低、催化剂易水热失活的技术问题,提供一种甲醇高效转化制芳烃的方法,该方法具有芳烃收率高、催化剂水热稳定性好的优点。

[0009] 为解决上述问题,本发明采用的技术方案如下:甲醇原料进入流化床反应器和改性ZSM-5催化剂在有效的反应条件下接触反应,得到含有芳烃的反应产物和待生催化剂经反应器旋风分离器分离,反应产物进入后续分离系统;待生催化剂进入提升管再生器和再生介质I接触再生,得到的半再生催化剂和烟气I进入和提升管再生器相连的提升管再生旋

风分离器,分离出的半再生催化剂进入二密床A区和脱气介质I接触,分离出的烟气I进入后续烟气系统;脱气后半再生催化剂中20~50%返回提升管再生器,50~80%进入快床再生器和再生介质II接触再生,得到的再生催化剂和烟气II进入二密床B区和脱气介质II接触,烟气II经旋风分离器分离进入后续烟气系统,脱气后再生催化剂进入流化床反应器。

[0010] 上述技术方案中,优选地,所述提升管反应器出口和提升管再生旋风分离器相连,快床再生器出口和快分设备相连;提升管反应器出口和提升管再生旋风分离器位于二密床A区,快床再生器出口和快分设备位于二密床B区;循环斜管连接二密床A区和快床再生器,半再生斜管连接二密床A区和提升管再生器,再生斜管连接二密床B区和流化床反应器,待生斜管连接提升管再生器和流化床反应器。

[0011] 上述技术方案中,优选地,所述二密床分为二密床A区和二密床B区,二密床A区和二密床B区间设置隔板,隔板高度为二密床总高度的60~90%;二密床A区和二密床B区的体积比为(0.3~1):1。

[0012] 上述技术方案中,优选地,所述快床再生器内催化剂的温度为620~700℃,催化剂床层密度为110~250千克/立方米,催化剂停留时间为5~30分钟。

[0013] 上述技术方案中,优选地,所述提升管再生器内催化剂温度为500~600℃,催化剂密度为50~100千克/立方米,催化剂停留时间为1~5秒。

[0014] 上述技术方案中,优选地,所述有效的反应条件为温度为440~550℃,反应表压为0~1兆帕,甲醇重量空速为0.2~15小时⁻¹。

[0015] 上述技术方案中,优选地,所述有效的反应条件为温度为470~520℃,反应表压为0.02~0.7兆帕,甲醇重量空速为0.6~10小时⁻¹。

[0016] 上述技术方案中,优选地,所述再生催化剂上碳含量,以催化剂质量百分比计,为0.01~0.39%。

[0017] 上述技术方案中,优选地,所述脱气介质I和脱气介质II为氮气,氮气经设置于二密床A区和/或二密床B区的取热盘管加热到400℃以上。

[0018] 上述技术方案中,优选地,所述再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II均经过脱水后进入所述提升管再生器和快床再生器和二密床A区和二密床B区,20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均不高于2千帕。

[0019] 上述技术方案中,优选地,所述改性ZSM-5分子筛催化剂的所述改性元素为Zn、La、P、Ga、Mn、Ag、Cu中的至少一种,以催化剂的重量百分比计,改性元素含量为0.01~15%。

[0020] 上述技术方案中,优选地,所述改性元素为P和Zn,P和Zn的比例为10:1~1:1。

[0021] 上述技术方案中,更优选地,P和Zn的比例为7:1~3:1。

[0022] 再生介质为含氧气体,一般为空气、空气和氮气的混合物。

[0023] 本发明提供双再生器的技术方案,提升管再生器主要完成烧氢过程,快床再生器完成烧碳过程。而且,烧氢得到的半再生催化剂进入二密床脱除催化剂夹带水分,并严格控制进入再生器的再生介质、脱气介质的水分压,使得快床再生器内水分压低于明显引起催化剂水热失活的水分压。通过这一措施,可有效地减弱金属改性的ZSM系列催化剂水热失活现象,维持催化剂活性,得到较高的芳烃收率。

[0024] 采用本发明的技术方案,运转1000小时,芳烃碳基收率可一直维持63重量%以上,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0025] 图1为本发明的流程示意图。图1中,1为流化床反应器;2为提升管再生器;3为二密床;4为快床再生器;5为反应器旋风分离器;6为提升管再生旋风分离器;7为旋风分离器;8为快分设备;9为甲醇原料;10为反应产物;11为再生介质I;12为再生介质II;13为脱气介质II;14为烟气I;15为烟气II;16为再生催化剂;17为待生催化剂;18为半再生催化剂;19为返回提升管再生器的脱气后再生催化剂;20为隔板;21为二密床A区;22为二密床B区;23为脱气介质I;24为半再生斜管;25为循环斜管;26为再生斜管;27为待生斜管。

具体实施方式

[0026] 【实施例1】

[0027] 甲醇质量百分含量为100%的甲醇原料进入流化床反应器和改性ZSM-5催化剂在440℃,反应表压为0兆帕,甲醇重量空速为0.2小时⁻¹的条件下接触反应,得到含有芳烃的反应产物和待生催化剂经反应器旋风分离器分离,反应产物进入后续分离系统;待生催化剂进入提升管再生器和再生介质I接触再生,得到的半再生催化剂和烟气I进入和提升管再生器相连的提升管再生旋风分离器,分离出的半再生催化剂进入二密床A区和脱气介质I接触,分离出的烟气I进入后续烟气系统;脱气后半再生催化剂中20%返回提升管再生器,脱气后半再生催化剂中80%进入快床再生器和再生介质II接触再生,得到的再生催化剂和烟气II进入二密床B区和脱气介质II接触,烟气II经旋风分离器分离进入后续烟气系统,脱气后再生催化剂进入流化床反应器。

[0028] 二密床分为二密床A区和二密床B区,二密床A区和二密床B区间设置隔板,隔板高度为二密床总高度的60%;二密床A区和二密床B区的体积比为0.3:1。

[0029] 快床再生器内催化剂的温度为620℃,催化剂床层密度为250千克/立方米,催化剂停留时间为30分钟。

[0030] 提升管再生器内催化剂温度为500℃,催化剂密度为100千克/立方米,催化剂停留时间为5秒。

[0031] 再生催化剂上碳含量,以催化剂质量百分比计,为0.39%。

[0032] 脱气介质I和脱气介质II为氮气,氮气经设置于二密床A区和/或二密床B区的取热盘管加热到400℃以上。

[0033] 再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II均经过脱水后进入所述提升管再生器和快床再生器和二密床A区和二密床B区,20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均为1.99千帕。

[0034] 采用Zn-La-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为7%,La元素含量为5%,P元素含量为3%。

[0035] 结果表明,运转1000小时,芳烃单程碳基收率可一直维持51重量%以上。

[0036] 【实施例2】

[0037] 按照实施例1所述的条件和步骤,甲醇质量百分含量为10%的甲醇原料进入流化床反应器和催化剂在550℃,反应表压为1兆帕,甲醇重量空速为15小时⁻¹的条件下接触反应;脱气后半再生催化剂中50%返回提升管再生器,脱气后半再生催化剂中50%进入快床再生器和再生介质II接触再生。

- [0038] 隔板高度为二密床总高度的90%；二密床A区和二密床B区的体积比为1:1。
- [0039] 快床再生器内催化剂的温度为700℃，催化剂床层密度为110千克/立方米，催化剂停留时间为5分钟。
- [0040] 提升管再生器内催化剂温度为600℃，催化剂密度为50千克/立方米，催化剂停留时间为1秒。
- [0041] 再生催化剂上碳含量，以催化剂质量百分比计，为0.01%。
- [0042] 20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均为1千帕。
- [0043] 采用Zn-ZSM-5催化剂，以催化剂的质量百分比计，Zn元素含量为0.01%。
- [0044] 结果表明，运转1000小时，芳烃单程碳基收率可一直维持53重量%以上。
- [0045] **【实施例3】**
- [0046] 按照实施例1所述的条件和步骤，甲醇质量百分含量为98%的甲醇原料进入流化床反应器和催化剂在490℃，反应表压为0.3兆帕，甲醇重量空速为4小时⁻¹的条件下接触反应；脱气后半再生催化剂中30%返回提升管再生器，脱气后半再生催化剂中70%进入快床再生器和再生介质II接触再生。
- [0047] 隔板高度为二密床总高度的70%；二密床A区和二密床B区的体积比为0.8:1。
- [0048] 快床再生器内催化剂的温度为650℃，催化剂床层密度为180千克/立方米，催化剂停留时间为25分钟。
- [0049] 提升管再生器内催化剂温度为570℃，催化剂密度为82千克/立方米，催化剂停留时间为4秒。
- [0050] 再生催化剂上碳含量，以催化剂质量百分比计，为0.1%。
- [0051] 20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均为0.01千帕。
- [0052] 采用Zn-P-ZSM-5催化剂，以催化剂的质量百分比计，Zn元素含量为1.5%，P元素含量为2.1%。
- [0053] 结果表明，运转1000小时，芳烃碳基收率可一直维持63重量%以上。
- [0054] **【实施例4】**
- [0055] 按照实施例3所述的催化剂、条件和步骤，甲醇质量百分含量为95%的甲醇原料进入流化床反应器和催化剂在470℃，反应表压为0.5兆帕，甲醇重量空速为4小时⁻¹的条件下接触反应；脱气后半再生催化剂中40%返回提升管再生器，脱气后半再生催化剂中60%进入快床再生器和再生介质II接触再生。
- [0056] 隔板高度为二密床总高度的60%；二密床A区和二密床B区的体积比为0.9:1。
- [0057] 快床再生器内催化剂的温度为660℃，催化剂床层密度为200千克/立方米，催化剂停留时间为25分钟。
- [0058] 提升管再生器内催化剂温度为540℃，催化剂密度为95千克/立方米，催化剂停留时间为4秒。
- [0059] 再生催化剂上碳含量，以催化剂质量百分比计，为0.15%。
- [0060] 20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均为0.1千帕。

[0061] 结果表明,运转1000小时,芳烃单程碳基收率可一直维持60重量%以上。

[0062] **【实施例5】**

[0063] 按照实施例3所述的催化剂,条件和步骤,甲醇质量百分含量为100%的甲醇原料进入流化床反应器和催化剂在520℃,反应表压为0.02兆帕,甲醇重量空速为0.6小时⁻¹的条件下接触反应。

[0064] 快床再生器内催化剂的温度为680℃,催化剂床层密度为150千克/立方米,催化剂停留时间为10分钟。

[0065] 提升管再生器内催化剂温度为590℃,催化剂密度为70千克/立方米,催化剂停留时间为2秒。

[0066] 再生催化剂上碳含量,以催化剂质量百分比计,低于0.2%。

[0067] 20℃条件下再生介质I和再生介质II和脱气介质I和脱气介质II的水分压均低于1千帕。

[0068] 结果表明,运转1000小时,芳烃单程碳基收率可一直维持55重量%以上。

[0069] **【实施例6】**

[0070] 按照实施例5所述的催化剂,条件和步骤,甲醇原料进入流化床反应器和催化剂在470℃,反应表压为0.7兆帕,甲醇重量空速为10小时⁻¹的条件下接触反应。

[0071] 快床再生器内催化剂的温度为630℃,催化剂床层密度为250千克/立方米,催化剂停留时间为30分钟。

[0072] 提升管再生器内催化剂温度为540℃,催化剂密度为100千克/立方米,催化剂停留时间为5秒。

[0073] 结果表明,运转1000小时,芳烃单程碳基收率可一直维持55重量%以上。

[0074] **【对比例1】**

[0075] 采用实施例1的原料和催化剂,只是提升管再生器和二密床A区间不设置半再生斜管。结果表明,芳烃单程碳基收率为45重量%。

[0076] **【对比例2】**

[0077] 采用实施例1的原料和催化剂,只是二密床不分区。结果表明,芳烃单程碳基收率为46重量%。

[0078] **【对比例3】**

[0079] 采用实施例1的原料和催化剂,只是隔板高度为二密床总高度的50%;二密床A区和二密床B区的体积比为1.2:1。。结果表明,芳烃单程碳基收率为48重量%。

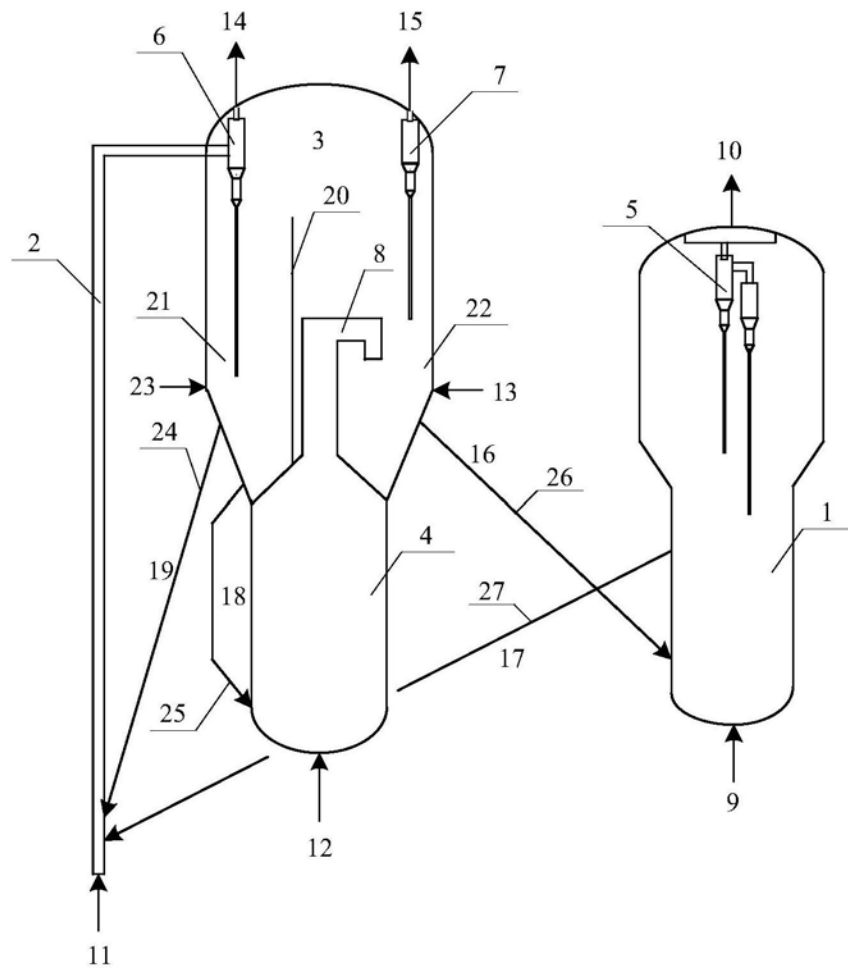


图1