



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104557365 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310512391. 0

B01J 29/80(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 28

B01J 29/78(2006. 01)

(71) 申请人 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

申请人 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 钟思青 齐国祯 金永明

(51) Int. Cl.

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 11/06(2006. 01)

C07C 11/04(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/06(2006. 01)

C07C 15/08(2006. 01)

B01J 29/46(2006. 01)

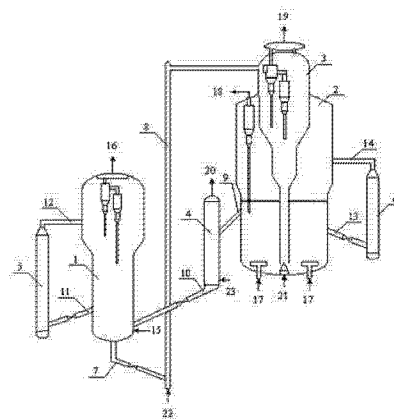
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃
的同轴式流化床反应系统及其反应方法

(57) 摘要

本发明涉及一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙
烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统及其方
法, 主要解决现有技术中乙烯、丙烯和芳烃收率低
的问题。本发明通过包括反应器(1)、再生器(2)、
汽提器(3)的系统, 原料(15)从反应器反应段
(24) 下部进入反应器(1) 和催化剂接触反应, 反
应后的积炭催化剂下行进入和反应器(1) 底部相
连的待生斜管(7), 再经汽提立管(8) 提升至汽提
器(3), 汽提后的催化剂进入再生器(2) 再生, 再
生后的催化剂经脱气罐(4) 脱气下行至反应器反
应段(24) 的技术方案, 较好地解决了该问题, 可
用于乙烯、丙烯和芳烃工业生产中。



1. 一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,包括反应器(1)、再生器(2)、汽提器(3);反应器(1)自下而上为反应段(24)、过渡段(25)、稀相段(26);原料(15)从反应器反应段(24)下部进入反应器(1)和催化剂接触反应,反应后的积炭催化剂下行进入和反应器(1)底部相连的待生斜管(7),再经汽提立管(8)提升至汽提器(3),汽提后的催化剂进入再生器(2)再生,再生后的催化剂经脱气罐(4)脱气下行至反应器反应段(24)。

2. 根据权利要求1所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,其特征在于反应器反应段(24)的高度占反应器总高度的70~90%;稀相段(26)直径和反应段(24)的直径之比为1.1~3:1,其高度占反应器总高度的5~25%;过渡段(25)高度占反应器总高度的5%。

3. 根据权利要求1所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,其特征在于反应器反应段(24)底部到待生斜管(10)和反应器反应段(24)连接处的距离小于反应器反应段(24)总长的50%。

4. 根据权利要求1所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,其特征在于反应器(1)外接取热器(5),取热器(5)的高度占反应器(1)高度的30~95%;再生器(2)外接取热器(6),取热器(6)的高度占再生器(2)高度的30~70%。

5. 根据权利要求1所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,其特征在于反应器(1)、再生器(2)和汽提器(3)内部均设有一组气固旋风分离器,为1~3级。

6. 一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法,采用权利要求1~5中任何一种所述的反应系统,所述的方法包括以下几个步骤:

a) 原料(15)从反应器反应段(24)下部进入反应器(1)和催化剂接触反应,生成反应产物(16)和积炭催化剂,反应产物(16)经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统;

b) 积炭催化剂下行进入和反应器(1)底部相连的待生斜管(7),再进入汽提立管(8),经提升介质(22)提升至汽提器(3),和汽提介质(21)接触汽提,得到的汽提产物(19)和汽提后的积炭催化剂,汽提产物(19)经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统;

c) 汽提后的积炭催化剂进入再生器(2),和再生介质(17)接触烧焦,得到再生后的催化剂和烟气(18);

e) 再生后的催化剂经脱气罐斜管(9)进入脱气罐(4)和脱气介质(23)接触,进一步脱离再生烟气(20),脱气后的催化剂下行经再生斜管(10)进入反应器反应段(24);

f) 反应器(1)外接取热器(5),催化剂经反应器外接取热器入口管(11)进入取热器(5),温度降低后经反应器外取热器出口管(12)进入反应器(1);

g) 再生器(2)外接取热器(6),催化剂经再生器外接取热器入口管(13)进入取热器(6),温度降低后经反应器外取热器出口管(14)进入再生器(2)。

7. 根据权利要求6所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法,其特征在于反应器(1)的反应温度为400~550℃,原料(15)的重量空速为0.1~10(克/小时)/克催化剂,以表压计反应压力为0~0.5兆帕,催化剂循环量和原料(15)

进料量的质量比为 3 ~ 40 : 1, 催化剂密度为 50 ~ 200 千克 / 米³, 平均空塔气速 0.01~1 米 / 秒 ; 再生器 (2) 的温度为 580~720℃, 再生后的催化剂上的炭, 以催化剂的质量百分比计, 含量低于 0.1 重量 %。

8. 根据权利要求 6 所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法, 其特征在于催化剂的活性组分为 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、 β 分子筛、Y 分子筛或相互间形成的复合分子筛 ; 载体为高岭土、氧化铝、二氧化硅 ; 活性组分和载体的质量比为 (10~50) : (50~90) ; 催化剂负载有 Zn、Ag、P、Ga、Cu、Mn、Mg 中一种或多种元素或氧化物, 以催化剂的质量百分比计, 其含量为 0.01~15 重量 %。

9. 根据权利要求 6 所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法, 其特征在于原料 (15) 为甲醇或二甲醚或两者的混合物, 水的质量百分含量为 0.01~30 重量 %。

10. 根据权利要求 6 所述的甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法, 其特征在于汽提介质 (21) 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物, 提升介质 (22) 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物, 再生介质 (17) 为空气或空气和 O₂ 的混合物或空气和 N₂ 的混合物, 脱气介质 (23) 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物。

甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统及其反应方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统及其方法。

背景技术

[0002] 乙烯、丙烯和芳烃(尤其是三苯, 苯 Benzene、甲苯 Toluene、二甲苯 Xylene, 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, 乙烯、丙烯和芳烃的市场需求持续增长。

[0003] 以液体烃(如石脑油、柴油、二次加工油) 为原料的蒸汽裂解工艺是乙烯、丙烯和芳烃的主要生产工艺。该工艺属于石油路线生产技术, 近年来, 由于石油资源有限的供应量及较高的价格, 原料成本不断增加。受之因素, 替代原料制备乙烯、丙烯和芳烃技术引起越来越广泛地关注。其中, 对于煤基甲醇、二甲醚原料, 由于我国煤炭资源丰富, 正逐渐成为一种重要的化工生产原料, 成为石油原料的重要补充。因此, 考虑以甲醇和 / 或二甲醚为原料制备乙烯、丙烯和芳烃。

[0004] 在各种现有的甲醇、二甲醚催化转化技术中, 甲醇 / 二甲醚转化制芳烃的产物同时包括乙烯、丙烯和芳烃。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°C, 甲醇、二甲醚空速 1.3 (克 / 小时) / 克催化剂。

[0005] 该领域的相关报道和专利较多, 但是大多数技术的目的产物是芳烃, 乙烯、丙烯属于副产物, 收率低。比如, 关于甲醇制芳烃催化剂方面的专利: 中国专利 CN102372535、CN102371176、CN102371177、CN102372550、CN102372536、CN102371178、CN102416342、CN101550051, 美国专利 US4615995、US2002/0099249A1 等。比如, 关于甲醇制芳烃工艺方面的专利: 美国专利 US4686312, 中国专利 ZL101244969、ZL1880288、CN101602646、CN101823929、CN101671226、CN102199069、CN102199446、CN1880288 等。

[0006] 另外, 有些专利公开的技术路线是甲醇制芳烃的同时联产低碳烯烃、汽油等其他产物, 如专利 CN102775261、CN102146010、CN102531821、CN102190546、CN102372537 等。

[0007] 其中, 专利 CN102775261 公开的多功能甲醇加工方法及装置利用甲醇生产低碳烯烃、汽油、芳烃。该方法采用两步法生产工艺, 第一步甲醇原料在专用催化剂 1 作用下生产低碳烯烃, 第二步将含低碳烯烃的反应气经换热、急冷、洗涤处理后, 在专用催化剂 2 的作用下合成芳烃和或汽油。两个反应过程的反应器可为固定床或流化床。该方法采用两步法, 工艺流程复杂。

[0008] 专利 CN102146010 公开的是以甲醇为原料生产低碳烯烃及芳烃并联产汽油的工艺。以甲醇为原料并采用分子筛催化剂经甲醇烃化反应和芳构化反应生产低碳烯烃及芳

烃并联产汽油。甲醇烃化反应和芳构化反应的反应器为各种类型的固定床反应器,压力 0.01~0.5 兆帕,温度 180~600℃。总液收大于 70 重量%,三苯收率大于 90 重量%。该方法也采用两个反应器,工艺流程复杂。

[0009] 专利 CN102531821 公开的是甲醇和石脑油共进料生产低碳烯烃和 / 或芳烃的方法,采用负载 2.2~6.0 重量 %La 和 1.0~2.8 重量 %P 的 ZSM-5 催化剂,可采用固定床反应器或流化床反应器。反应温度为 550~670℃,空速 1.0~5(克 / 小时) / 克催化剂。该方法的三烯收率较高,但 BTX 收率低,只有 5~17 重量%。

[0010] 专利 CN102372537 和 CN102190546 公开了甲醇转化制丙烯和芳烃的方法。这两项专利是在甲醇转化制丙烯技术的基础上发展而来,丙烯是主目的产物,芳烃收率较低。

[0011] 上述专利技术中都存在乙烯、丙烯和芳烃收率低的问题。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

[0012] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中乙烯、丙烯和芳烃收率低的技术问题,提供一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统。该系统具有乙烯、丙烯和芳烃收率高的优点。

[0013] 本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一相对应的反应方法。

[0014] 为解决上述问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应系统,包括反应器 1、再生器 2、汽提器 3;反应器 1 自下而上为反应段 24、过渡段 25、稀相段 26;原料 15 从反应器反应段 24 下部进入反应器 1 和催化剂接触反应,反应后的积炭催化剂下行进入和反应器 1 底部相连的待生斜管 7,再经汽提立管 8 提升至汽提器 3,汽提后的催化剂进入再生器 2 再生,再生后的催化剂经脱气罐 4 脱气下行至反应器反应段 24。

[0015] 上述技术方案中,反应器反应段 24 的高度占反应器总高度的 70~90%;稀相段 26 直径和反应段 24 的直径之比为 1.1~3:1,其高度占反应器总高度的 5~25%;过渡段 25 高度占反应器总高度的 5%。

[0016] 上述技术方案中,反应器反应段 24 底部到待生斜管 10 和反应器反应段 24 连接处的距离小于反应器反应段 24 总长的 50%。

[0017] 上述技术方案中,反应器 1 外接取热器 5,取热器 5 的高度占反应器 1 高度的 30~95%。

[0018] 上述技术方案中,再生器 2 外接取热器 6,取热器 6 的高度占再生器 2 高度的 30~70%。

[0019] 上述技术方案中,反应器 1、再生器 2 和汽提器 3 内部均设有一组气固旋风分离器,为 1~3 级。

[0020] 上述技术方案中,原料 15 进入反应器 1 和催化剂接触反应;积炭催化剂在汽提器 3 中汽提出携带的反应产物;积炭催化剂在再生器 2 通过烧焦的方式除去焦炭。再生后的催化剂进入脱气罐 4 进一步脱除再生烟气。

[0021] 上述技术方案中,反应器 1,用于将原料 15 和催化剂接触反应转化为以乙烯、丙烯

和芳烃为主的产物；再生器 2，用于通过烧焦的方式除去积炭催化剂上的焦炭；汽提器 3，用于汽提出积炭催化剂上携带的产物；脱气罐 4，用于进一步脱除再生后的催化剂夹带的再生烟气。

[0022] 为解决上述问题之二，本发明采用的技术方案如下：一种甲醇和 / 或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的同轴式流化床反应方法，采用上述的反应系统，所述的反应方法包括以下几个步骤：

a) 原料 15 从反应器反应段 24 下部进入反应器 1 和催化剂接触反应，生成反应产物 16 和积炭催化剂，反应产物 16 经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统；

b) 积炭催化剂下行进入和反应器 1 底部相连的待生斜管 7，再进入汽提立管 8，经提升介质 22 提升至汽提器 3，和汽提介质 21 接触汽提，得到的汽提产物 19 和汽提后的积炭催化剂，汽提产物 19 经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统；

c) 汽提后的积炭催化剂进入再生器 2，和再生介质 17 接触烧焦，得到再生后的催化剂和烟气 18；

e) 再生后的催化剂经脱气罐斜管 9 进入脱气罐 4 和脱气介质 23 接触，进一步脱除再生烟气 20，脱气后的催化剂下行经再生斜管 10 进入反应器反应段 24；

f) 反应器 1 外接取热器 5，催化剂经反应器外接取热器入口管 11 进入取热器 5，温度降低后经反应器外取热器出口管 12 进入反应器 1；

g) 再生器 2 外接取热器 6，催化剂经再生器外接取热器入口管 13 进入取热器 6，温度降低后经反应器外取热器出口管 14 进入再生器 2。

[0023] 上述技术方案中，反应器 1 的温度为 400~550℃，以表压计反应压力为 0~0.5 兆帕，重量空速为 0.1~10 (克 / 小时) / 克催化剂，催化剂循环量和原料 15 进料量的质量比为 3~40 : 1，催化剂密度为 50~200 千克 / 米³，平均空塔气速 0.01~1 米 / 秒。

[0024] 上述技术方案中，最大量乙烯、丙烯操作模式下，温度为 480~550℃，以表压计反应压力为 0~0.3 兆帕，重量空速为 2~10 (克 / 小时) / 克催化剂，催化剂循环量和原料 15 进料量的质量比为 10~40 : 1，催化剂密度为 50~140 千克 / 米³，平均空塔气速 0.06~1 米 / 秒。

[0025] 上述技术方案中，最大量芳烃操作模式下，温度为 400~500℃，以表压计反应压力为 0.1~0.5 兆帕，重量空速为 0.1~2 (克 / 小时) / 克催化剂，催化剂循环量和原料 15 进料量的质量比为 3~30 : 1，催化剂密度为 100~200 千克 / 米³，平均空塔气速 0.01~0.3 米 / 秒。

[0026] 上述技术方案中，联产乙烯、丙烯和芳烃模式下，温度为 440~520℃，以表压计反应压力为 0.1~0.4 兆帕，重量空速为 0.3~4 (克 / 小时) / 克催化剂，催化剂循环量和原料 8 进料量的质量比为 5~30 : 1，催化剂密度为 80~180 千克 / 米³，平均空塔气速 0.01~0.5 米 / 秒。

[0027] 上述技术方案中，再生器 2 的温度为 580~720℃，优选 600~700℃，进一步优选 630~680℃。

[0028] 上述技术方案中，再生后的催化剂上的炭，以催化剂的质量百分比计，含量低于 0.1 重量%，进一步优选低于 0.07 重量%。

[0029] 上述技术方案中，催化剂活性组分为 ZSM-5、ZSM-23、ZSM-11、β 分子筛、Y 分子筛

或相互间形成的复合分子筛,优选 ZSM-5;载体为高岭土、氧化铝、二氧化硅;活性组分和载体的质量比为(10~50):(50~90),优选(20~40):(60~80)。

[0030] 上述技术方案中,催化剂负载有 Zn、Ag、P、Ga、Cu、Mn、Mg 中一种或多种元素或氧化物,优选 Zn、P;以催化剂的质量百分比计,负载的元素在催化剂上的含量为 0.01~15 重量%,优选 0.02~8 重量%。

[0031] 上述技术方案中,催化剂的活性组分选自 ZSM-5 分子筛,以催化剂的重量百分比计,催化剂上负载 0.01~5 重量%的 Zn 元素或氧化物,0.1~8 重量%的 P 元素或氧化物。

[0032] 上述技术方案中,原料 15 为甲醇或二甲醚或两者的混合物,优选甲醇。

[0033] 上述技术方案中,原料 15 中水的质量百分含量为 0.01~30 重量%,优选低于 10 重量%。

[0034] 上述技术方案中,汽提介质 21 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物,提升介质 22 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物,再生介质 17 为空气或空气和 O₂ 的混合物或空气和 N₂ 的混合物,脱气介质 23 为水蒸汽或 N₂ 或水蒸汽和 N₂ 的混合物。

[0035] 本发明提供的技术方案,采用催化剂和反应物料逆流运动的流化床反应器,一方面有效地促进了反应物料和催化剂活性中心的接触,减少扩散影响,提高传质效率;另一方面可以扩大空速调节范围,从而方便地实现最大量乙烯、丙烯,最大量芳烃和联产乙烯、丙烯和芳烃三种不同生产目的的操作模式。

[0036] 采用本发明的技术方案,在最大量乙烯、丙烯模式下操作,以甲醇为原料,反应器的反应温度为 480℃,以表压计反应压力为 0.2 兆帕,重量空速为 2(克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 12:1,反应器内反应区的催化剂密度为 100 千克/米³,平均空塔气速 0.2 米/秒;采用 Cu-ZSM-5 催化剂;甲醇进料;乙烯碳基收率为 21.7 重量%、丙烯碳基收率为 18.3 重量%、芳烃碳基收率为 41.0 重量%,BTX 碳基收率为 32.8 重量%。

[0037] 采用本发明的技术方案,在最大量芳烃模式下操作,以甲醇为原料,反应器的反应温度为 465℃,以表压计反应压力为 0.25 兆帕,重量空速为 0.3(克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 10:1,反应器内反应区的催化剂密度为 180 千克/米³,平均空塔气速 0.05 米/秒;采用 Zn-P-ZSM-5 催化剂;甲醇进料;乙烯碳基收率为 11.1 重量%、丙烯碳基收率为 7.8 重量%、芳烃碳基收率为 62.2 重量%,BTX 碳基收率为 49.4 重量%。

[0038] 采用本发明的技术方案,在联产乙烯、丙烯和芳烃模式下操作,以甲醇为原料,反应器的反应温度为 460℃,以表压计反应压力为 0.2 兆帕,重量空速为 0.5(克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 30:1,反应器内反应区的催化剂密度为 150 千克/米³,平均空塔气速 0.1 米/秒;采用 Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂;甲醇进料;乙烯碳基收率为 16.5 重量%、丙烯碳基收率为 12.0 重量%、芳烃碳基收率为 53.5 重量%,BTX 碳基收率为 41.7 重量%。

附图说明

[0039] 图 1 为本发明所述技术方案的装置示意图,

图 2 为反应器的示意图。

[0040] 图中 1~2 中 1 为反应器 ;2 为再生器 ;3 为汽提器 ;4 为脱气罐 ;5 为反应器的外置取热器 ;6 为再生器的外置取热器 ;7 为待生斜管 ;8 为汽提立管 ;9 为脱气罐斜管 ;10 为再生斜管 ;11 为反应器外置取热器入口斜管 ;12 为反应器外置取热器出口管 ;13 为再生器外置取热器入口斜管 ;14 为再生器外置取热器出口管 ;15 为甲醇和 / 或二甲醚 ;16 为反应器的产物 ;17 为再生介质 ;18 为烟气 ;19 为汽提产物 ;20 为脱气罐烟气 ;21 为汽提介质 ; 22 为提升介质 ;23 为脱气介质 ;23 为反应器的反应段 ;24 为反应器的过渡段 ;25 为反应器稀相段。

[0041] 图 1 中原料 15 从反应器反应段 24 下部进入反应器 1 和催化剂接触反应,生成反应产物 16 和积炭催化剂,反应产物 16 经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统 ;积炭催化剂下行进入和反应器 1 底部相连的待生斜管 7,再进入汽提立管 8,经提升介质 22 提升至汽提器 3,和汽提介质 21 接触汽提,得到的汽提产物 19 和汽提后的积炭催化剂,汽提产物 19 经气固旋风分离器分离积炭催化剂后进入后续分离系统 ;汽提后的积炭催化剂进入再生器 2,中和再生介质 17 接触烧焦,得到再生后的催化剂和烟气 18 ;再生后的催化剂经脱气罐斜管 9 进入脱气罐 4 和脱气介质 23 接触,进一步脱除再生烟气 20,脱气后的催化剂下行经再生斜管 10 进入反应器反应段 24 ;反应器 1 外接取热器 5,催化剂经反应器外接取热器入口管 11 进入取热器 5,温度降低后经反应器外取热器出口管 12 进入反应器 1 ;再生器 2 外接取热器 6,催化剂经再生器外接取热器入口管 13 进入取热器 6,温度降低后经反应器外取热器出口管 14 进入再生器 2。

[0042] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0043] 【实施例 1】

采用如图 1 所示装置。反应器的反应段直径为 1.5 米,其高度占反应器总高度的 80%,稀相段直径和反应段的直径之比为 2:1,其高度占反应器总高度的 15%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 85%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 70%。

[0044] 反应器的反应条件为 :温度为 480℃,以表压计反应压力为 0.2 兆帕,重量空速为 2(克 / 小时) / 克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 12 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 100 千克 / 米³,平均空塔气速 0.2 米 / 秒。再生器温度为 650℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.04 重量 %。以甲醇为原料,水含量为 5 重量 %。

[0045] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为水蒸气。再生介质为空气。脱气介质为 N₂。

[0046] 采用 Cu-ZSM-5 催化剂。

[0047] Cu-ZSM-5 催化剂的制备步骤 :将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 ZSM-5 催化剂中间体。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 4:6 ;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 25 ;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Cu 离子质量百分含量为 5% 的溶液,以溶液和催化剂的重量比为 1.74:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时制备成 Cu 元素含量为 8 重量 % 的 Cu-ZSM-5 催化剂。

[0048] 【实施例 2】

采用如图 1 所示的装置。反应器的反应段直径为 5 米,其高度占反应器总高度的 60%,稀相段直径和反应段的直径之比为 1.1:1,其高度占反应器总高度的 35%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 95%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 30%。

[0049] 反应器的反应条件为:温度为 400℃,以表压计反应压力为 0.5 兆帕,重量空速为 10 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 3:1,反应器内反应区的催化剂密度为 90 千克/米³,平均空塔气速 0.17 米/秒。再生器的温度为 680℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.03 重量%。以甲醇为原料,水含量为 30 重量%。

[0050] 汽提介质为 N₂。提升介质为 N₂。再生介质为空气。脱气介质为水蒸气。

[0051] 采用 Ag-Y-ZSM-23 催化剂。

[0052] Ag-Y-ZSM-23 催化剂的制备步骤:将 Y 分子筛、ZSM-23 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 Y-ZSM-23 催化剂中间体。分子筛和基质的质量比为 1:9;Y 分子筛和 ZSM-23 分子筛质量比为 3:7;Y 分子筛的硅铝分子比为 10;ZSM-23 分子筛的硅铝分子比为 60;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 8:2。将 Ag 离子质量百分含量为 1% 的溶液,以溶液和催化剂重量比为 0.1:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时制备成 Ag 元素含量为 0.1 重量%的 Ag-Y-ZSM-23 催化剂。

[0053] 【实施例 3】

采用实施例 1 的装置。

[0054] 反应器的反应条件为:温度为 550℃,以表压计反应压力为 0 兆帕,重量空速为 10 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 30:1,反应器内反应区的催化剂密度为 50 千克/米³,平均空塔气速 1 米/秒。再生器的温度为 580℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.09 重量%。以甲醇为原料,水含量为 0.01 重量%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 30%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 60%。

[0055] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为 N₂。再生介质为空气和 O₂ 的混合物,体积比为 8:2。脱气介质为 N₂ 和水蒸气的混合物,体积比为 5:5。

[0056] 采用 Ga-β 催化剂。

[0057] Ga-β 催化剂的制备步骤:将 β 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 4,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 β 催化剂中间体。β 分子筛和基质的质量比为 5:5;β 分子筛的硅铝分子比为 20;基质为高岭土、二氧化硅和三氧化二铝的混合物,三者的质量比为 7:1:2。将 Ga 离子质量百分含量为 2% 的溶液,以溶液和催化剂重量比为 0.4:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时制备成 Ga 元素含量为 0.8 重量%的 Ga-β 催化剂。

[0058] 【实施例 4】

采用如图 1 所示的装置。反应器的反应段直径为 3 米,其高度占反应器总高度的 70%,稀相段直径和反应段的直径之比为 1.4:1,其高度占反应器总高度的 25%。反应器外置取热器高度占反应器高度的 60%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 50%。

[0059] 反应器的反应条件为:温度为 470℃,以表压计反应压力为 0.3 兆帕,重量空速为 1

(克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 25 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 200 千克/米³,平均空塔气速 0.01 米/秒。再生器的温度为 700℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.02 重量%。以二甲醚为原料。

[0060] 汽提介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 5 : 5。提升介质为 N₂。再生介质为空气和 N₂ 的混合物,体积比为 9 : 1。脱气介质为 N₂ 和水蒸汽的混合物,体积比为 9:1。

[0061] 采用 Mn-ZSM-11 催化剂。

[0062] Mn-ZSM-11 催化剂的制备步骤:将 ZSM-11 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 ZSM-11 催化剂中间体。ZSM-11 分子筛和基质的质量比为 3:7;ZSM-11 分子筛的硅铝分子比为 50;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Mn 离子质量百分含量为 10% 的溶液,以溶液和催化剂的重量比为 1:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时制备成 Mn 元素含量为 9.09 重量% 的 Mn-ZSM-11 催化剂。

[0063] 【实施例 5】

采用实施例 4 的装置。

[0064] 反应器的反应条件为:温度为 465℃,以表压计反应压力为 0.25 兆帕,重量空速为 0.3 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 10 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 180 千克/米³,平均空塔气速 0.05 米/秒。再生器的温度为 630℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.07 重量%。以甲醇为原料,水含量为 10 重量%。

[0065] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 1 : 9。再生介质为空气和 O₂ 的混合物,体积比为 9 : 1。脱气介质为 N₂。

[0066] 采用 Zn-P-ZSM-5 催化剂。

[0067] Zn-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、H₃PO₄,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。H₃PO₄ 溶液的浓度为 1 重量%,溶液和分子筛的重量比为 1.53:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3.5:6.5;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 25;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Zn 离子质量百分含量为 5% 的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 0.6:1 进行浸渍,在 120℃下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.87 重量%,P 元素含量为 1.48 重量% 的 Zn-P-ZSM-5 催化剂。

[0068] 【实施例 6】

采用如图 1 所示装置。反应器的反应段直径为 0.3 米,其高度占反应器总高度的 85%,稀相段直径和反应段的直径之比为 2:1,其高度占反应器总高度的 10%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 70%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 40%。

[0069] 反应器的反应条件为:温度为 480℃,以表压计反应压力为 0.1 兆帕,重量空速为 2 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 20 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 80 千克/米³,平均空塔气速 0.5 米/秒。再生器的温度为 600℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.08 重量%。以二甲醚为原料。

[0070] 汽提介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 2 : 8。提升介质为水蒸汽和 N₂ 的混

合物,体积比为 2 : 8。再生介质为空气和 O₂ 的混合物,体积比为 5 : 5。脱气介质为 N₂ 和水蒸气的混合物,体积比为 7:3。

[0071] 采用 ZSM-5-β 催化剂。

[0072] ZSM-5-β 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、β 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、HCl,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型,制成 60~300 目的 ZSM-5-β 催化剂。ZSM-5 和 β 分子筛和基质的质量比为 3.5 : 6.5。ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 38;β 分子筛的硅铝分子比为 20;ZSM-5 和 β 分子筛的质量比为 9:1。基质为高岭土、二氧化硅和三氧化二铝的混合物,三者的质量比为 5:2:3。

[0073] 【实施例 7】

采用如图 1 所示的装置。反应器的反应段直径为 6 米,其高度占反应器总高度的 65%,稀相段直径和反应段的直径之比为 1.1:1,其高度占反应器总高度的 30%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 80%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 55%。

[0074] 反应器的反应条件为:温度为 450℃,以表压计反应压力为 0.15 兆帕,重量空速为 0.8 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 15 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 100 千克/米³,平均空塔气速 0.3 米/秒。以甲醇、二甲醚的混合物为原料,两者质量比为 8:2。再生器的温度为 720℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.01 重量%。

[0075] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 8 : 2。再生介质为空气和 N₂ 的混合物,体积比为 7 : 3。脱气介质为 N₂ 和水蒸气的混合物,体积比为 2:8。

[0076] 采用 Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂。

[0077] Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、H₃PO₄,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。H₃PO₄ 溶液的浓度为 2.5 重量%,溶液和分子筛的重量比为 2:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3.5:6.5;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 28;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 8:2。将 Ag 离子质量百分含量为 1%、Zn 离子质量百分含量为 3% 的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 0.8:1 进行浸渍,在 120℃ 下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃ 下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.32 重量%,Ag 元素含量为 0.78 重量%,P 元素含量为 1.51 重量% 的 Zn-Ag-P-ZSM-5 催化剂。

[0078] 【实施例 8】

采用如图 1 所示的装置。反应器的反应段直径为 2 米,其高度占反应器总高度的 70%,稀相段直径和反应段的直径之比为 1.3:1,其高度占反应器总高度的 25%。反应器外置取热器的高度占反应器高度的 90%。再生器外置取热器的高度占再生器高度的 65%。

[0079] 反应器的反应条件为:温度为 460℃,以表压计反应压力为 0.2 兆帕,重量空速为 0.5 (克/小时)/克催化剂,催化剂循环量和原料进料量的质量比为 30 : 1,反应器内反应区的催化剂密度为 150 千克/米³,平均空塔气速 0.1 米/秒。再生器的温度为 630℃。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为 0.04 重量%。以甲醇为原料,水含量为 0.01 重量%。

[0080] 汽提介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 8 : 2。提升介质为水蒸汽和 N₂ 的混合物,体积比为 5 : 5。再生介质为空气和 O₂ 的混合物,体积比为 7 : 3。脱气介质为 N₂。

[0081] 采用 Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂。

[0082] Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂的制备步骤:将 ZSM-5 分子筛、载体和粘结剂机械混合,加入适量水、 H_3PO_4 ,控制 PH 值不小于 3,浆液搅拌均匀后于 500℃ 下喷雾成型,制成 60~300 目的 P-ZSM-5 催化剂中间体。 H_3PO_4 溶液的浓度为 4 重量%,溶液和分子筛的重量比为 2:1。ZSM-5 分子筛和基质的质量比为 3:7;ZSM-5 分子筛的硅铝分子比为 32;基质为高岭土和三氧化二铝的混合物,两者的质量比为 7:3。将 Mg 离子质量百分含量为 2%、Zn 离子质量百分含量为 3% 的溶液,以溶液和 P-ZSM-5 催化剂重量比为 1:1 进行浸渍,在 120℃ 下干燥 5 小时,再放入马弗炉于 550℃ 下焙烧 6 小时,制备成 Zn 元素含量为 2.86 重量%,Mg 元素含量为 1.9 重量%,P 元素含量为 2.35 重量%的 Zn-Mg-P-ZSM-5 催化剂。

[0083] 表 1

	乙烯收率,重量%	丙烯收率,重量%	芳烃收率,重量%
实施例 1	21.7	18.3	41.0
实施例 2	12.3	10.4	57.2
实施例 3	20.2	17.9	43.1
实施例 4	13.8	10.2	58.3
实施例 5	11.1	7.8	62.2
实施例 6	15.9	14.2	52.4
实施例 7	12.6	8.8	60.2
实施例 8	16.5	12.0	53.5

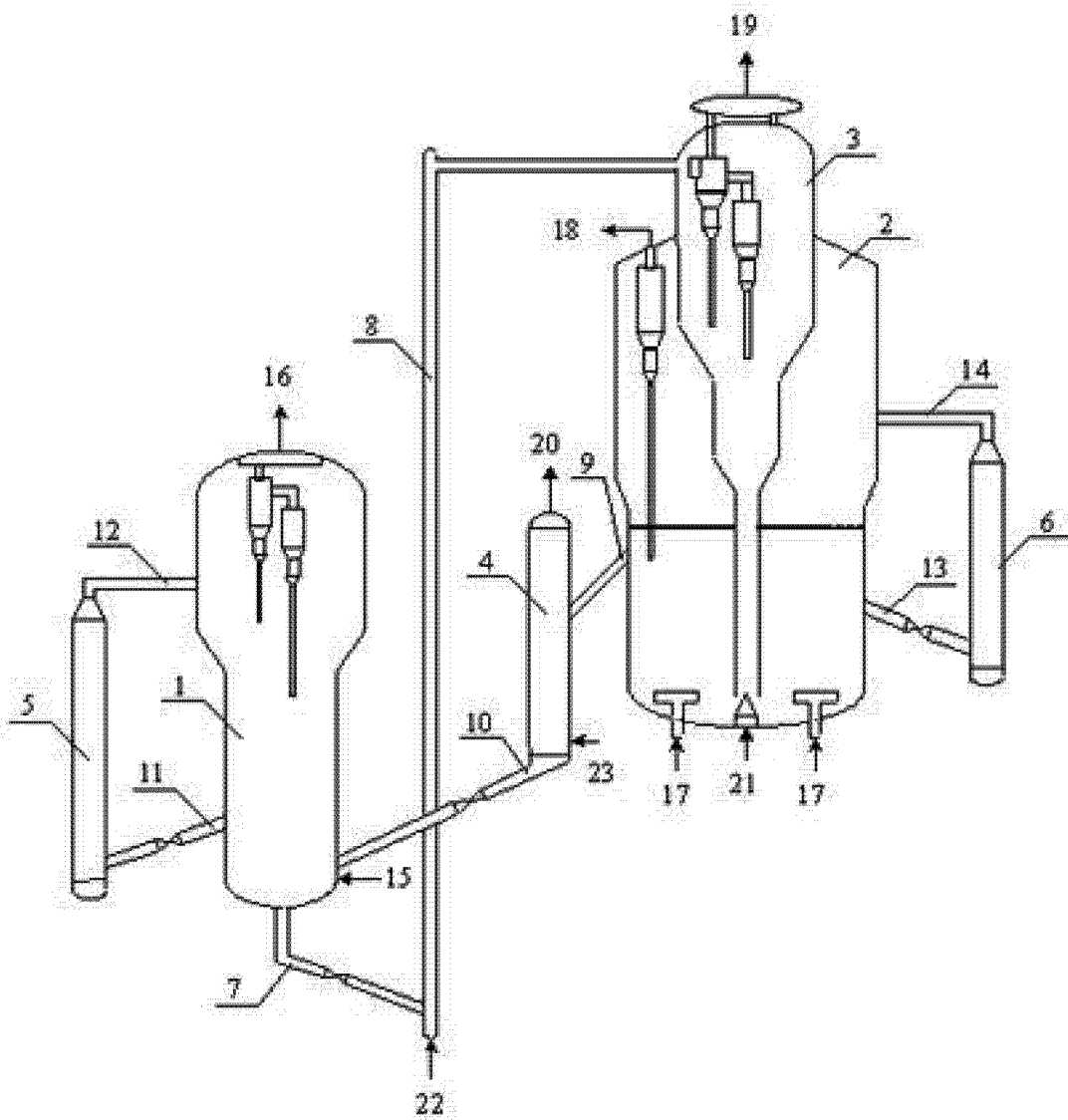


图 1

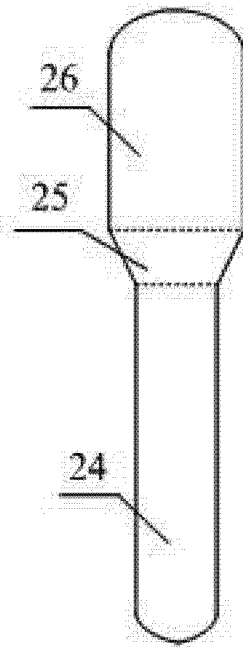


图 2