



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103864564 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201410062646. 2

(22) 申请日 2014. 02. 24

(73) 专利权人 中国海洋石油总公司
地址 100010 北京市东城区朝阳门北大街
25 号

专利权人 中海油天津化工研究设计院
中海油能源发展股份有限公司

(72) 发明人 郭春垒 于海斌 臧甲忠 王银斌
舒畅 姜雪丹 成宏 南军 汪洋
李滨

(51) Int. Cl.

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/06(2006. 01)

C07C 15/067(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

C07C 2/76(2006. 01)

C07C 2/88(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1830558 A, 2006. 09. 13, 说明书第 1-13
页.

US 2010/0160700 A1, 2010. 01. 24, 说明书第
1-8 页.

CN 103418426 A, 2013. 12. 04, 说明书第 1-6
页.

审查员 陈文瑞

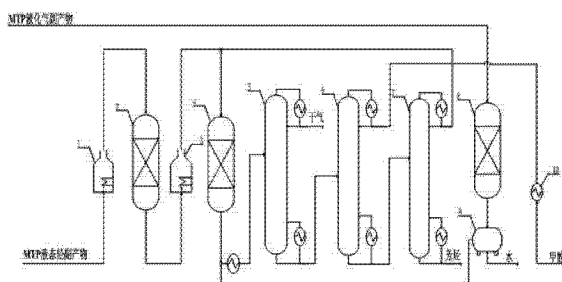
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法

(57) 摘要

本发明涉及一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法。特征在于 MTP 的液态烃类副产物经过烯烃芳构化和烷烃芳构化两段固定床反应器后,经分离后得到干气、液化气、C₅⁺非芳和芳烃。干气和芳烃作为产品排出反应体系,C₅⁺非芳返回烷烃芳构化反应器继续反应,液化气与 MTP 工艺副产的液化气一起进入芳构化反应器,通过外加甲醇的方式提供液化气芳构化所需热源,在分子筛催化剂作用下转化为以芳烃为主的混合烃类产品,混合烃类产品经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离。该工艺将汽油芳构化、液化气芳构化技术进行组合,有效将 MTP 副产物转化为芳烃。通过该工艺,MTP 的液态烃类副产物的芳烃实际增率可达 65 ~ 120%,液化气芳构化的芳烃收率可达 32 ~ 40%。



1. 一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法,其特征在于:

由煤经甲醇制丙烯 MTP 工艺的液态烃类副产物经过烯烃芳构化和烷烃芳构化两段固定床反应器后,经分离得到干气、液化气、 C_5^+ 非芳烃和芳烃;干气和芳烃作为产品排出反应体系, C_5^+ 非芳烃返回烷烃芳构化反应器继续反应,液化气与 MTP 工艺副产的液化气一起进入芳构化反应器,通过外加甲醇的方式提供液化气芳构化所需热源,在分子筛催化剂作用下转化为以芳烃为主的混合烃类产物,混合烃类产物经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离;该工艺将汽油芳构化、液化气芳构化技术进行组合,有效将 MTP 副产物转化为芳烃;通过该工艺,MTP 的液态烃类副产物的芳烃实际增率达 50 ~ 140%,液化气芳构化的芳烃收率达 30 ~ 45%;

MTP 副产物加工工艺方法包括如下步骤:

1) 来自 MTP 工艺的液态烃类副产物经过预热器加热到反应温度后,进入到装有分子筛催化剂的固定床反应器内,在操作压力为 0.1 ~ 2.0MPa,温度为 260 ~ 380℃,原料质量空速为 0.5 ~ 8.0 h^{-1} 的条件下进行烯烃芳构化反应;催化剂为经过水热处理改性后的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,ZSM-5 分子筛的水热处理温度为 300 ~ 800℃;

2) 一段烯烃芳构化反应产物经加热后,进入装有金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂的烷烃芳构化反应器内,在操作压力为 0.1 ~ 2.0MPa,反应温度为 380 ~ 520℃,原料质量空速为 0.5 ~ 4.0 h^{-1} 的条件下进行烷烃的芳构化反应;催化剂为金属改性的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Zn、Ni、La、Mo、Cu、Fe、Mn、Cr 中的一种或几种,金属总的负载量为 0.5 ~ 8.0wt%;

3) 二段烷烃芳构化的反应产物经过脱乙烷塔、脱丁烷塔、芳烃抽提塔后产品分为干气、液化气、 C_5^+ 非芳烃和芳烃;

4) 步骤 3) 分离得到的 C_5^+ 非芳烃返回二段烷烃芳构化反应器继续反应,液化气产品与 MTP 工艺的液化气副产物共同进入液化气芳构化反应器内进行反应;液化气芳构化反应器内通入一定量经过预热的甲醇,利用甲醇转化所产生的热效应直接补充液化气芳构化所需热量;反应条件为:温度 400 ~ 550℃,压力 0.1 ~ 3.0MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 0.5:1 ~ 5:1,原料质量空速为 0.5 ~ 5.0 h^{-1} ;所用催化剂为金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Ga、Ni、Zn、Cu、Re、Sn、La、Tb 中的一种或几种,金属总负载量为 1.0 ~ 8.0wt%;

5) 液化气芳构化得到的混合烃类组分经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离。

2. 按照权利要求 1 所述的甲醇制丙烯副产物加工工艺方法,其特征在于:

由煤经甲醇制丙烯 MTP 工艺的液态烃类副产物经过烯烃芳构化和烷烃芳构化两段固定床反应器后,经分离得到干气、液化气、 C_5^+ 非芳烃和芳烃;干气和芳烃作为产品排出反应体系, C_5^+ 非芳烃返回烷烃芳构化反应器继续反应,液化气与 MTP 工艺副产的液化气一起进入芳构化反应器,通过外加甲醇的方式提供液化气芳构化所需热源,在分子筛催化剂作用下转化为以芳烃为主的混合烃类产物,混合烃类产物经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离;该工艺将汽油芳构化、液化气芳构化技术进行组合,有效将 MTP 副产物转化为芳烃;通过该工艺,MTP 的液态烃类副产物的芳烃实际增率达 65 ~ 120%,液化气芳构化的芳烃收率达 32 ~ 40%;

MTP 副产物加工工艺方法包括如下步骤:

1) 来自 MTP 工艺的液态烃类副产物经过预热器加热到反应温度后,进入到装有分子筛催化剂的固定床反应器内,在操作压力为 0.5 ~ 1.0MPa,温度为 280 ~ 340℃,原料质量空速为 1.0 ~ 5.0h⁻¹的条件下进行烯烃芳构化反应;催化剂为经过水热处理改性后的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,ZSM-5 分子筛的水热处理温度为 450 ~ 650℃;

2) 一段烯烃芳构化反应产物经加热后,进入装有金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂的烷烃芳构化反应器内,在操作压力为 0.5 ~ 1.0MPa,反应温度为 380 ~ 480℃,原料质量空速为 1.0 ~ 3.0h⁻¹的条件下进行烷烃的芳构化反应;催化剂为金属改性的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Zn、Ni、La、Cr 中的一种或几种,金属总的负载量为 2.0 ~ 6.0wt%;

3) 二段烷烃芳构化的反应产物经过脱乙烷塔、脱丁烷塔、芳烃抽提塔后产品分为干气、液化气、C₅⁺非芳烃和芳烃;

4) 步骤 3) 分离得到的 C₅⁺非芳烃返回二段烷烃芳构化反应器继续反应,液化气产品与 MTP 工艺的液化气副产物共同进入液化气芳构化反应器内进行反应;液化气芳构化反应器内通入一定量经过预热的甲醇,利用甲醇转化所产生的热效应直接补充液化气芳构化所需热量;反应条件为:温度 440 ~ 520℃,压力 0.5 ~ 2.0MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 1:1 ~ 3:1,原料质量空速为 0.5 ~ 3.0h⁻¹;所用催化剂为金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Ga、Ni、Zn、Sn、La 中的一种或几种,金属总负载量为 2.0 ~ 6.0wt%;

5) 液化气芳构化得到的混合烃类组分经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离。

一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法

技术领域

[0001] 本发明属于芳烃化工技术领域,具体涉及到一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法。

背景技术

[0002] 丙烯是仅次于乙烯的第二大石化基础原料,其最大用途是生产聚丙烯。目前 95% 以上的丙烯来自蒸汽裂解生产乙烯的副产品及炼油厂 FCC 装置的副产品。然而由于世界石油供应的不稳定性和我国缺乏石油资源的困境,发展石油化工所需的重要原料丙烯的来源受到了极大的限制。开发由煤经甲醇制丙烯(MTP)工艺,不仅有利于实现煤的高效利用,还可以缓解国内丙烯供应紧张的局面。因此,近年来甲醇制丙烯在我国得到了迅速发展,截至 2012 年底,我国煤基丙烯年产能已达 136 万吨,占我国丙烯产能的 7% 左右。

[0003] MTP 工艺除生产丙烯产品外,还副产大量的液态烃类(C_5^+)和液化气。MTP 工艺的液态烃类产量大(约为丙烯产量的 40%)、杂质少(无硫、无氮),产品组分主要为异构烷烃、烯烃和芳烃,具有非常大的增值潜力,但目前的处理方式是作为调和汽油组分外卖。副产的液化气量相对较少,产品组分主要为丙烷和丁烷,由于产量相对较小,销售形成不了规模。随着 MTP 工艺的迅速发展,寻求副产物的加工利用途径、提升副产物的价值迫在眉睫。

[0004] 由于 MTP 液态烃类副产物中的芳烃含量较高,因此通过对其进行催化改质,将其中的非芳转化为高附加值的芳烃是比较合理的加工方案。另外,副产物液化气也可以通过芳构化的技术将其转化为芳烃。

[0005] CN1032697C 公开了一种劣质汽油催化改质 - 芳构化方法,该方法中原料先进入第一个反应器,在 $300 \sim 550^\circ\text{C}$ 、 $0.05 \sim 1.2\text{MPa}$ 、质量空速为 $0.2 \sim 1.0\text{h}^{-1}$ 的非临氢条件下进行反应,产物经气液分离后, C_5^+ 液体通过分馏得到汽油馏分,小于 C_4 的气体经预热后进入二段反应器,在 $480 \sim 650^\circ\text{C}$ 、 $0.05 \sim 1.5\text{MPa}$ 、体积空速 $20 \sim 2000\text{h}^{-1}$ 的条件下进行芳构化反应,芳构化产物经气液分离后,得到富含氢气的气体和芳烃混合物。

[0006] CN101747933A 公布了一种石脑油和轻烃芳构化改质方法,该方法将石脑油和 $C_3 \sim C_5$ 的轻烃在临氢条件下与芳构化催化剂接触进行芳构化改质反应, $250 \sim 600^\circ\text{C}$ 、氢气与石脑油的体积比为 $20 \sim 400$ 。该方法可将低辛烷值的石脑油和低碳烃类转化为高辛烷值汽油和优质液化气。

[0007] USP4835336 中公开了一种用 Pt/ZSM-5 催化剂将 $C_6 \sim C_{12}$ 非芳香烃转化为芳烃的方法,为了提高芳烃选择性和抑制氢解,该催化剂在使用前需进行预硫化,该工艺虽然具有较高的芳烃收率,但因采用贵金属催化剂并且需要预硫化,导致生成成本较高。

[0008] 英国石油公司(BP)和寰球油公司(UOP)联合开发的 Cyclar 工艺(USP4642402),利用低分子量的烷烃如丙烷和丁烷代替石脑油进行芳构化反应,富含芳烃的汽油产率可达 $62 \sim 67\%$,但此工艺反应温度较高。

[0009] 目前的劣质汽油和液化气加工工艺主要针对催化汽油以及低碳烷烃原料,针对 MTP 副产物的加工工艺还没有报道。MTP 副产物性质特殊,增值空间大,尤其是液态烃类副

产物,若采用 ZSM-5 分子筛催化剂将液态烃类中的非芳香烃转化为高附加值的轻质芳烃,将为企业带来可观的经济效益。同时,利用液化气芳构化技术将副产的液化气也转化为芳烃,便同时解决了液化气的销售问题。但是 MTP 副产的液化气的烷烃含量较高,富含烷烃的液化气芳构化是剧烈吸热反应,生产过程中需要不断进行补热,而甲醇芳构化反应是剧烈放热过程,将液化气芳构化和甲醇芳构化技术进行耦合,可以省掉芳构化过程需要的外加热源,从而降低系统能耗。

发明内容

[0010] 本发明提供一种 MTP 副产物的加工工艺,该工艺采用两段汽油芳构化技术将液态烃类中的非芳转化为芳烃,同时利用甲醇和液化气耦合芳构化技术将副产物液化气也转化为芳烃,具有芳烃收率高、能耗低、经济效益增值大的优点。

[0011] 本发明为一种甲醇制丙烯副产物加工工艺方法,其特征在于:

[0012] 由煤经甲醇制丙烯 MTP 工艺的液态烃类副产物经过烯烃芳构化和烷烃芳构化两段固定床反应器后,经分离得到干气、液化气、 C_5^+ 非芳和芳烃;干气和芳烃作为产品排出反应体系, C_5^+ 非芳返回烷烃芳构化反应器继续反应,液化气与 MTP 工艺副产的液化气一起进入芳构化反应器,通过外加甲醇的方式提供液化气芳构化所需热源,在分子筛催化剂作用下转化为以芳烃为主的混合烃类产物,混合烃类产物经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离;该工艺将汽油芳构化、液化气芳构化技术进行组合,有效将 MTP 副产物转化为芳烃;通过该工艺, MTP 的液态烃类副产物的芳烃实际增率可达 50 ~ 140%,液化气芳构化的芳烃收率可达 30 ~ 45%;

[0013] MTP 副产物加工工艺方法包括如下步骤:

[0014] 1) 来自 MTP 工艺的液态烃类副产物经过预热器加热到反应温度后,进入到装有分子筛催化剂的固定床反应器内,在操作压力为 0.1 ~ 2.0MPa,温度为 260 ~ 380℃,原料质量空速为 0.5 ~ 8.0h⁻¹的条件下进行烯烃芳构化反应;催化剂为经过水热处理改性后的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,ZSM-5 分子筛的水热处理温度为 300 ~ 800℃;

[0015] 2) 一段烯烃芳构化反应产物经加热后,进入装有金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂的烷烃芳构化反应器内,在操作压力为 0.1 ~ 2.0MPa,反应温度为 380 ~ 520℃,原料质量空速为 0.5 ~ 4.0h⁻¹的条件下进行烷烃的芳构化反应;催化剂为金属改性的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Zn、Ni、La、Mo、Cu、Fe、Mn、Cr 中的一种或几种,金属总的负载量为 0.5 ~ 8.0wt%;

[0016] 3) 二段烷烃芳构化的反应产物经过脱乙烷塔、脱丁烷塔、芳烃抽提塔后产品分为干气、液化气、 C_5^+ 非芳和芳烃;

[0017] 4) 步骤 3) 分离得到的 C_5^+ 非芳返回二段烷烃芳构化反应器继续反应,液化气产品与 MTP 工艺的液化气副产物共同进入液化气芳构化反应器内进行反应;液化气芳构化反应器内通入一定量经过预热的甲醇,利用甲醇转化所产生的热效应直接补充液化气芳构化所需热量;反应条件为:温度 400 ~ 550℃,压力 0.1 ~ 3.0MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 0.5:1 ~ 5:1,原料质量空速为 0.5 ~ 5.0h⁻¹;所用催化剂为金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Ga、Ni、Zn、Cu、Re、Sn、La、Tb 中的一种或几种,金属总负载量为 1.0 ~ 8.0wt%;

[0018] 5) 液化气芳构化得到的混合烃类组分经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离。

[0019] 按照本发明所述的 MTP 副产物加工工艺方法,其特征在于:

[0020] 来自 MTP 工艺的液态烃类副产物经过烯烃芳构化和烷烃芳构化两段固定床反应器后,经分离得到干气、液化气、 C_5^+ 非芳和芳烃;干气和芳烃作为产品排出反应体系, C_5^+ 非芳返回烷烃芳构化反应器继续反应,液化气与 MTP 工艺副产的液化气一起进入芳构化反应器,通过外加甲醇的方式提供液化气芳构化所需热源,在分子筛催化剂作用下转化为以芳烃为主的混合烃类产物,混合烃类产物经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离;该工艺将汽油芳构化、液化气芳构化技术进行组合,有效将 MTP 副产物转化为芳烃;通过该工艺, MTP 的液态烃类副产物的芳烃实际增率可达 65 ~ 120%,液化气芳构化的芳烃收率可达 32 ~ 40%;

[0021] MTP 副产物加工工艺方法包括如下步骤:

[0022] 1) 来自 MTP 工艺的液态烃类副产物经过预热器加热到反应温度后,进入到装有分子筛催化剂的固定床反应器内,在操作压力为 0.5 ~ 1.0MPa,温度为 280 ~ 340℃,原料质量空速为 1.0 ~ 5.0h⁻¹的条件下进行烯烃芳构化反应。催化剂为经过水热处理改性后的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,ZSM-5 分子筛的水热处理温度为 450 ~ 650℃;

[0023] 2) 一段烯烃芳构化反应产物经加热后,进入装有金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂的烷烃芳构化反应器内,在操作压力为 0.5 ~ 1.0MPa,反应温度为 380 ~ 480℃,原料质量空速为 1.0 ~ 3.0h⁻¹的条件下进行烷烃的芳构化反应。催化剂为金属改性的纳米 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Zn、Ni、La、Cr 中的一种或几种,金属总的负载量为 2.0 ~ 6.0wt%;

[0024] 3) 二段烷烃芳构化的反应产物经过脱乙烷塔、脱丁烷塔、芳烃抽提塔后产品分为干气、液化气、 C_5^+ 非芳和芳烃;

[0025] 4) 步骤 3) 分离得到的 C_5^+ 非芳返回二段烷烃芳构化反应器继续反应,液化气产品与 MTP 工艺的液化气副产物共同进入液化气芳构化反应器内进行反应。液化气芳构化反应器内通入一定量经过预热的甲醇,利用甲醇转化所产生的热效应直接补充液化气芳构化所需热量。反应条件为:温度 440 ~ 520℃,压力 0.5 ~ 2.0MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 1:1 ~ 3:1,原料质量空速为 0.5 ~ 3.0h⁻¹。所用催化剂为金属改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,改性金属为 Ga、Ni、Zn、Sn、La 中的一种或几种,金属总负载量为 2.0 ~ 6.0wt%;

[0026] 5) 液化气芳构化得到的混合烃类组分经油水分离器后进入脱乙烷塔进行分离。

[0027] 本发明具有以下优势:(1)采用烯烃芳构化和烷烃芳构化技术将液态烃类中的非芳最大程度转化为芳烃,未反应的非芳返回烷烃芳构化反应器,具有较高的芳烃收率;(2)将本工艺产生的液化气和 MTP 工艺的液化气副产物共同进行芳构化,利用甲醇芳构化的放热补充液化气芳构化的吸热,系统能耗较低。

附图说明

[0028] 图 1 为本发明提供的 MTP 副产物加工工艺方法流程示意图。图中:1- 原料加热炉;2- 烯烃芳构化反应器;3- 烯烃芳构化产物加热炉;4- 烷烃芳构化反应器;5- 脱乙烷塔;6- 脱丁烷塔;7- 芳烃抽提塔;8- 液化气芳构化反应器;9- 油水分离器;10- 甲醇预热器。

具体实施方式

[0029] 为了进一步说明本发明的 MTP 副产物加工工艺,下面结合附图对本发明的过程进行描述。

[0030] 如图 1 所示,MTP 液态烃类副产物经加热炉 1 加热到反应温度后进入烯烃芳构化反应器 2 进行反应,反应产物再经过加热炉 3 加热后进入烷烃芳构化反应器 4 进行烷烃芳构化反应。烷烃芳构化反应产物经脱乙烷塔 5、脱丁烷塔 6 和芳烃抽提塔 7 分离后得到干气、液化气、 C_5^+ 非芳和芳烃。干气和芳烃作为产品排出系统, C_5^+ 非芳返回烷烃芳构化反应器 4 继续进行反应,液化气和 MTP 工艺的液化气副产物共同进入液化气芳构化反应器 8 进行反应,芳构化反应器 8 内通入一定量的经过预热器 10 预热的甲醇,产物经油水分离器 9 后返回脱乙烷塔 5 进行分离。

[0031] 实施例 1

[0032] (1) MTP 液态烃类副产物芳构化

[0033] MTP 工艺液态烃类副产物首先进入一段烯烃芳构化反应器,催化剂为经过 450℃ 水热处理改性的纳米 ZSM-5 分子筛,在反应温度为 280℃,压力为 0.5MPa,质量空速为 $1.0h^{-1}$ 的条件下反应。然后进入二段烷烃芳构化反应器,催化剂为 Zn、Ni 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,其中 ZnO 的负载量为 2.0wt%,NiO 的负载量为 1.0wt%。反应条件为温度为 380℃,压力为 0.5MPa,质量空速为 $1.0h^{-1}$ 。MTP 液态烃类副产物原料性质如表 1 所示,反应结果如表 2 所示。

[0034] (2) MTP 液化气副产物芳构化

[0035] 采用 MTP 液化气副产物和甲醇为原料,液化气原料性质如表 3 所示。液化气与甲醇混合后进入固定床反应器,催化剂采用 Zn 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,其中 ZnO 的负载量为 2.0wt%。在反应温度为 440℃,压力为 0.5MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 1:1,原料质量空速为 $0.5h^{-1}$ 的条件下进行反应,反应结果如表 4 所示。

[0036] 实施例 2

[0037] (1) MTP 液态烃类副产物芳构化

[0038] MTP 工艺液态烃类副产物首先进入一段烯烃芳构化反应器,催化剂为经过 550℃ 水热处理改性的纳米 ZSM-5 分子筛,在反应温度为 300℃,压力为 1.0MPa,质量空速为 $2.0h^{-1}$ 的条件下反应。然后进入二段烷烃芳构化反应器,催化剂为 Zn、Ni、La 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂,ZnO 的负载量为 2.0wt%,NiO 的负载量为 1.0wt%, La_2O_3 的负载量为 1.0wt%。反应条件为温度为 420℃,压力为 1.0MPa,质量空速为 $1.0h^{-1}$,反应结果如表 2 所示。

[0039] (2) MTP 液化气副产物芳构化

[0040] 采用 MTP 液化气副产物和甲醇为原料,液化气原料性质如表 3 所示。液化气与甲醇混合后进入固定床反应器,催化剂采用 Ga、Ni 复合改性的 ZSM-5 分子筛催化剂, Ga_2O_3 的负载量为 0.5wt%,NiO 的负载量为 3.5wt%。在反应温度为 460℃,压力为 1.0MPa,甲醇与液化气的摩尔比为 2:1,原料质量空速为 $1.5h^{-1}$ 的条件下进行反应,反应结果如表 4 所示。

[0041] 实施例 3

[0042] (1) MTP 液态烃类副产物芳构化

[0043] MTP 工艺液态烃类副产物首先进入一段烯烃芳构化反应器,催化剂为经过 600℃ 水热处理改性的纳米 ZSM-5 分子筛,在反应温度为 340℃,压力为 0.5MPa,质量空速为 $4.0h^{-1}$ 的条件下反应。然后进入二段烷烃芳构化反应器,催化剂为 Zn、Cr 改性的 ZSM-5 分子筛催

化剂, ZnO 的负载量为 2.0wt%, Cr₂O₃ 的负载量为 3.0wt%。反应条件为温度为 450℃, 压力为 0.5MPa, 质量空速为 3.0h⁻¹, 反应结果如表 2 所示。

[0044] (2) MTP 液化气副产物芳构化

[0045] 采用 MTP 液化气副产物和甲醇为原料, 液化气原料性质如表 3 所示。液化气与甲醇混合后进入固定床反应器, 催化剂采用 Ga、Ni、Sn 复合改性的 ZSM-5 分子筛催化剂, 其中 Ga₂O₃ 的负载量为 1.5wt%, NiO 的负载量为 4wt%, Sn 的负载量为 0.5wt%, 在反应温度为 480℃, 压力为 2.0MPa, 甲醇与液化气的摩尔比为 2:1, 原料质量空速为 2.0h⁻¹ 的条件下进行反应, 反应结果如表 4 所示。

[0046] 实施例 4

[0047] (1) MTP 液态烃类副产物芳构化

[0048] MTP 工艺液态烃类副产物首先进入一段烯烃芳构化反应器, 催化剂为经过 650℃ 水热处理改性的纳米 ZSM-5 分子筛, 在反应温度为 340℃, 压力为 1.0MPa, 质量空速为 3.0h⁻¹ 的条件下反应。然后进入二段烷烃芳构化反应器, 催化剂为 Ni、La 改性的 ZSM-5 分子筛催化剂, NiO 的负载量为 3.0wt%, La₂O₃ 负载量为 1.0wt%, 反应条件为温度为 480℃, 压力为 1.0MPa, 质量空速为 3.0h⁻¹, 反应结果如表 2 所示。

[0049] (2) MTP 液化气副产物芳构化

[0050] 采用 MTP 液化气副产物和甲醇为原料, 液化气原料性质如表 3 所示。液化气与甲醇混合后进入固定床反应器, 催化剂采用 Zn、Sn 复合改性的 ZSM-5 分子筛催化剂, 其中 ZnO 的负载量为 4.5wt%, SnO₂ 的负载量为 0.5wt%。在反应温度为 520℃, 压力为 2.0MPa, 甲醇与液化气的摩尔比为 3:1, 原料质量空速为 3.0h⁻¹ 的条件下进行反应, 反应结果如表 4 所示。

[0051] 表 1 MTP 液态烃类副产物 PONA 组成

[0052]

| 碳数 | 正构烷烃 | 异构烷烃 | 烯烃 | 环烷烃 | 芳烃 | 总计 |
|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 4.00 | 0.00 | 0.01 | 0.09 | 0.00 | 0.00 | 0.10 |
| 5.00 | 1.63 | 13.81 | 6.36 | 1.18 | 0.00 | 22.98 |
| 6.00 | 0.50 | 6.69 | 6.43 | 6.47 | 0.29 | 20.38 |
| 7.00 | 1.36 | 0.94 | 8.41 | 3.00 | 4.61 | 18.32 |
| 8.00 | 0.34 | 2.91 | 4.96 | 1.48 | 19.08 | 28.77 |
| 9.00 | 0.00 | 0.46 | 0.78 | 0.40 | 7.19 | 8.83 |
| 10.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.55 | 0.55 |
| 11.00 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 |
| 合计 | 3.83 | 24.89 | 27.03 | 12.53 | 31.72 | 99.99 |

[0053] 表 2 实施例 1 ~ 4 MTP 液态烃类副产物两段芳构化反应结果

[0054]

| 实施 例 | 液收, % | 芳 烃 选 择 性, % | 芳 烃 收 率, % | 芳 烃 实 际 增 率, % | 芳 烃 分 布, % | | | | |
|---------|-------|-----------------|---------------|-------------------|------------|-------|-----------|-----------|-------------|
| | | | | | 苯 | 甲苯 | C8 芳 烃 | C9 芳 烃 | C10+ 芳 烃 |
| 1 | 89.2 | 61.22 | 54.61 | 72.16 | 1.05 | 12.53 | 52.15 | 27.72 | 6.53 |
| 2 | 83.6 | 68.81 | 57.53 | 81.35 | 4.45 | 23.46 | 44.67 | 20.00 | 7.43 |
| 3 | 79.3 | 85.32 | 67.66 | 113.3 | 7.57 | 29.1 | 40.74 | 15.15 | 7.44 |
| 4 | 70.8 | 91.31 | 64.65 | 103.81 | 11.16 | 33.87 | 38.56 | 11.62 | 4.79 |

[0055] 注:芳烃收率 = 液体收率芳烃选择性;芳烃实际增率 = (液体收率芳烃选择性 - 原料中芳烃含量) / 原料中芳烃含量。

[0056] 表 3MTP 液化气副产物组成

[0057]

| 组分 | 丙烷 | 丙烯 | 异丁烷 | 正丁烷 | 正、异丁烯 | 反-2-丁烯 | 顺-2-丁烯 | C5+ |
|--------|-------|------|-------|-------|-------|--------|--------|------|
| 含量 wt% | 17.10 | 0.23 | 39.31 | 10.91 | 19.52 | 6.84 | 4.25 | 1.84 |

[0058] 表 4 实施例 1 ~ 4 液化气与甲醇芳构化反应结果

[0059]

| 实 施 例 | 液收, % | 芳 烃 选 择 性, % | 芳 烃 收 率, % | 芳 烃 分 布, % | | | | |
|----------|-------|-----------------|------------|------------|-------|-----------|-----------|-------------|
| | | | | 苯 | 甲苯 | C8 芳 烃 | C9 芳 烃 | C10+ 芳 烃 |
| 1 | 46.7 | 69.11 | 32.27 | 4.12 | 20.66 | 41.40 | 25.56 | 8.46 |
| 2 | 40.9 | 78.55 | 32.13 | 2.73 | 23.37 | 43.43 | 25.27 | 5.53 |
| 3 | 42.3 | 85.81 | 36.30 | 8.36 | 34.01 | 36.37 | 15.96 | 8.01 |
| 4 | 39.4 | 94.07 | 37.06 | 4.00 | 23.07 | 41.36 | 22.76 | 10.28 |

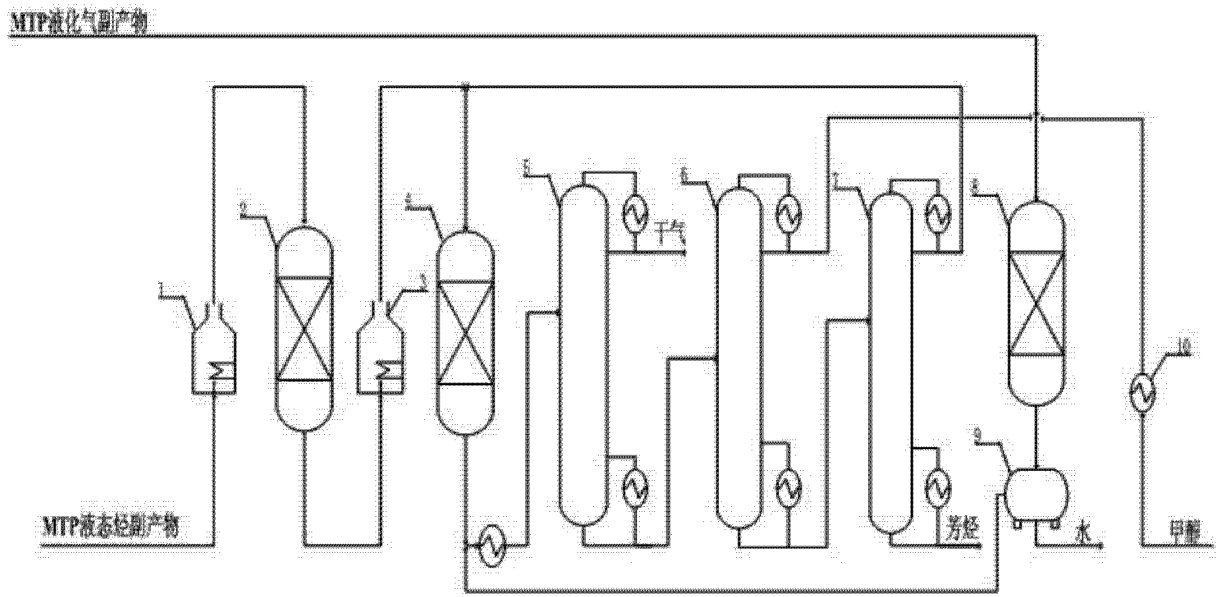


图 1