



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104744193 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201510059873. 4

C07C 31/20(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 02. 04

C07C 29/149(2006. 01)

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区 100084 信箱 82
分箱清华大学专利办公室

(56) 对比文件

CN 101462961 A, 2009. 06. 24,

CN 102134178 A, 2011. 07. 27,

陈庆龄等. 中国石油煤化工技术最新进展. 《催化学报》. 2013, 第 34 卷 (第 1 期), 第 217-224 页.

(72) 发明人 蹇伟中 苏倡 王宁 胡琼方
孔垂岩 魏飞

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

审查员 冯媛

代理人 贾玉健

(51) Int. Cl.

C07C 5/31(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/06(2006. 01)

C07C 15/08(2006. 01)

C07C 15/02(2006. 01)

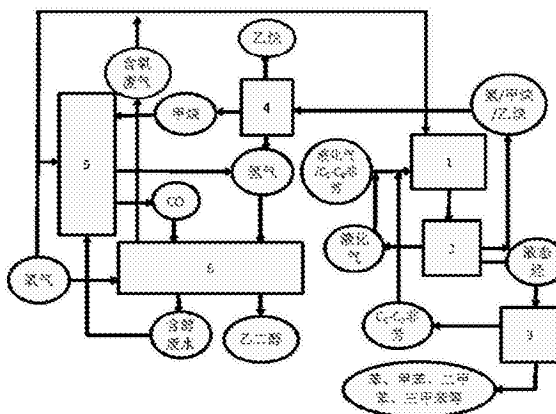
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种液化气及 C₅-C₈ 非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统及方法

(57) 摘要

本发明涉及一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统,主要包括芳构化子系统,气液分离子系统,气气分离子系统,液液分离子系统,合成气制备子系统,以及采用 CO 催化偶联,草酸酯加氢路线的乙二醇制备子系统;利用此系统,可以用一种烃类原料生产聚酯所需要的等当量的芳烃以及乙二醇两大原料;同时,内部的氢气、CO 与甲烷等可在不同子系统间共用,减少了原来乙二醇生产时的复杂流程与大量的原料要求;同时,乙二醇制备过程中产生的含氧废气可用作芳烃化子系统中催化剂再生的介质,乙二醇制备过程产生的含醇废水可用作甲烷制备合成气的原料,既节省成本又环保,利用此系统转化低值烃类,可有效提高产品的附加值。



1. 一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统,其特征在于,包括:

芳构化子系统 (1),含氧气体与反应原料在其中反应,生成氢气及 C₁-C₁₂的烃类混合物,反应原料为液化气及 C₅-C₈非芳烃类中的任一种或以任意比例混合的多种;

气液分离子系统 (2),其入口连接芳构化子系统 (1) 的产品出口,进行气液分离,其中所得液化气回送至芳构化子系统 (1);

液液分离子系统 (3),其入口连接气液分离子系统 (2) 的液体出口,分离得到芳烃和 C₅-C₈非芳组分,其中 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 (1) 进行循环转化;

气气分离子系统 (4),其入口连接气液分离子系统 (2) 的气体出口,分离得到氢气、甲烷以及乙烷;

合成气制备子系统 (5),其入口连接氧气以及气气分离子系统 (4) 的甲烷气体出口,在其中生成一氧化碳与氢气;

乙二醇制备子系统 (6),其入口连接含氧气体、气气分离子系统 (4) 的氢气出口、合成气制备子系统 (5) 的氢气出口以及合成气制备子系统 (5) 的一氧化碳出口,在其中进行乙二醇的制备,过程中生成含氧废气和含醇废水,其中含氧废气出口连接芳构化子系统 (1) 的气体入口,含醇废水出口连接合成气制备子系统 (5) 的液体入口。

2. 一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的方法,其特征在于,包括如下步骤:

将液化气及 C₅-C₈非芳烃类中的任一种或以任意比例混合的多种构成的反应原料通入芳构化子系统 (1) 中反应,所述芳构化子系统 (1) 使用流化床或固定床,其中加入适用于甲醇/二甲醚制备芳烃的基于微、纳米分子筛与金属复合的催化剂,所述催化剂负载占催化剂总重量 0.01-2% 的铯、铈、钇、钆、镧中的一种或多种以及占催化剂总重量 0.001-0.1% 的钾或钠,反应过程中通入含氧气体,反应条件为 500-600℃,0.1-1MPa,烃类重量空速 0.1-30h⁻¹,单程原料转化率为 70-85%,生成氢气及 C₁-C₁₂的含芳烃的烃类混合物;

将氢气及 C₁-C₁₂的含芳烃的烃类混合物送入气液分离子系统 (2) 进行气液分离,当反应原料中有液化气时,所得液化气返回芳构化子系统 (1) 进行循环转化,所得液态烃通入液液分离子系统 (3);

在液液分离子系统 (3) 中分离出 C₅-C₈非芳组分和包括苯、甲苯、二甲苯与三甲苯的芳烃,其中 C₅-C₈非芳组分回送至芳构化子系统 (1) 进行循环转化;

出气液分离子系统 (2) 的氢气、甲烷和乙烷在气气分离子系统 (4) 中进行分离,所得乙烷排出,甲烷通入合成气制备子系统 (5),与氧气及来源于乙二醇制备子系统 (6) 的含醇废水反应,生成一氧化碳与氢气,一氧化碳通入乙二醇制备子系统 (6),与氧气进行催化偶联,生成草酸酯;出合成气制备子系统 (5) 的氢气与出气气分离子系统 (4) 的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 (6) 中用于草酸酯加氢生成乙二醇,过程中产生的含氧废气通入芳构化子系统 (1) 用作部分催化剂再生的介质,产生的含醇废水用作合成气制备子系统 (5) 的部分原料。

3. 根据权利要求 2 所述液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的方法,其特征在于,所述芳构化子系统 (1) 为流化床时,在 550-650℃ 的温度以及与芳构化反应压力相同的压力条件下进行催化剂再生,再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热;催化剂的再生方式为将失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化子系统

(1)。

4. 根据权利要求 2 所述液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的方法,其特征在 于,所述芳构化子系统 (1) 为固定床时,在 350-650℃下进行催化剂再生,催化剂的再生方式 为将芳构化子系统 (1) 中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生, 再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

5. 根据权利要求 2 所述液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的方法,其特征在 于,出乙二醇制备子系统 (6) 的含氧废气同时还作为乙二醇制备子系统 (6) 中 CO 催化偶联 的原料以及合成气制备子系统 (5) 中的部分原料。

一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统及方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工技术领域,特别涉及一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统及方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是高端化纤与饮料瓶片工业中的最重要的原料,主要由对二甲苯与乙二醇两大原料制备而得。传统的对二甲苯由石脑油重整、乙烯裂解副产,以及醇醚进行芳构化等技术先得到混合芳烃,然后再经过芳烃联合装置(包括芳烃抽提、二甲苯异构化及吸附分离,甲苯与三甲苯的歧化、乙苯转位或脱乙基等)获得。由于石脑油来源日渐紧迫,同时生产乙烯的原料越来越轻质化,由这两种路线得到的芳烃供应量日渐接近。甲醇/二甲醚可由煤化工制得,将形成良好的芳烃生产的补充。然而,煤化工投资大,甲醇与二甲醚制备芳烃产生出较大量的废水也是一个需要处理的问题。

[0003] 另一方面,乙二醇可以由乙烯氧化制备环氧乙烷,再水解而得。也可由煤化工的合成气,直接通过 CO 与 H₂ 的分离,由 CO 催化偶联生成草酸酯,再进行加氢的路线而得。由于乙烯法需要消耗二吨石油制备一吨乙二醇,所以以煤为源料的乙二醇制备技术的潜在经济优势大,发展势头良好。但如前所述,生产乙二醇需要合成气与庞大的水、电与汽、及空气分离等公用工程,投资大成为限制环节之一。并且乙二醇过程中产生的含醇废水处理复杂成本高。同时,来源于乙二醇生产环节中的 CO 催化偶联或亚硝酸酯再生的含氧废气不能直接排放,处理成本高。

[0004] 由石油路线得到的液化气 (C₃-C₄烃),以及 C₅-C₈非芳烃类的量很大,经济价值不高,可以作为制备芳烃的原料。但目前的技术在生成芳烃的同时,芳烃收率不太高,且不可避免地生成部分氢与利用价值不高的甲烷与乙烷,影响了过程的经济性。同时,目前没有以液化气及 C₅-C₈非芳烃为原料,直接制备生产 PET 所需要的等当量的芳烃与乙二醇的报道。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统及方法,能够更高选择性地将液化气及 C₅-C₈芳烃转化为芳烃,而副产的甲烷通过成熟的水蒸汽或氧化转化,生成合成气,为生产乙二醇提供了原料,大幅度降低了原来生产乙二醇的装置投资。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统,包括:

[0008] 芳构化子系统 1,含氧气体与反应原料在其中反应,生成氢气及 C₁-C₁₂的烃类混合物,反应原料为液化气及 C₅-C₈非芳烃类中的任一种或以任意比例混合的多种;

[0009] 气液分离子系统 2,其入口连接芳构化子系统 1 的产品出口,进行气液分离,其中所得液化气回送至芳构化子系统 1;

[0010] 液液分离子系统 3,其入口连接气液分离子系统 2 的液体出口,分离得到芳烃和 C₅-C₈非芳组分,其中 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;

[0011] 气气分离子系统 4,其入口连接气液分离子系统 2 的气体出口,分离得到氢气、甲烷以及乙烷;

[0012] 合成气制备子系统 5,其入口连接氧气以及气气分离子系统 4 的甲烷气体出口,在其中生成一氧化碳与氢气;

[0013] 乙二醇制备子系统 6,其入口连接含氧气体、气气分离子系统 4 的氢气出口、合成气制备子系统 5 的氢气出口以及合成气制备子系统 5 的一氧化碳出口,在其中进行乙二醇的制备,过程中生成含氧废气和含醇废水,其中含氧废气出口连接芳构化子系统 1 的气体入口,含醇废水出口连接合成气制备子系统 5 的液体入口。

[0014] 本发明还提供了一种液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的方法,包括如下步骤:

[0015] 将液化气及 C₅-C₈非芳烃类中的任一种或以任意比例混合的多种构成的反应原料通入芳构化子系统 1 中反应,反应过程中通入含氧气体,反应条件为 500-600℃,0.1-1MPa,烃类重量空速 0.1-30h⁻¹,单程原料转化率为 70-85%,生成氢气及 C₁-C₁₂的含芳烃的烃类混合物;

[0016] 将氢气及 C₁-C₁₂的含芳烃的烃类混合物送入气液分离子系统 2 进行气液分离,当反应原料中有液化气时,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化,所得液态烃通入液液分离子系统 3;

[0017] 在液液分离子系统 3 中分离出 C₅-C₈非芳组分和包括苯、甲苯、二甲苯与三甲苯的芳烃,其中 C₅-C₈非芳组分回送至芳构化子系统 1 进行循环转化;

[0018] 出气液分离子系统 2 的氢气、甲烷和乙烷在气气分离子系统 4 中进行分离,所得乙烷排出,甲烷通入合成气制备子系统 5,与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应,生成一氧化碳与氢气,一氧化碳通入乙二醇制备子系统 6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯;出合成气制备子系统 5 的氢气与出气气分离子系统 4 的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇,过程中产生的含氧废气通入芳构化子系统 1 用作部分催化剂再生的介质,产生的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。

[0019] 所述芳构化子系统 1 使用流化床或固定床,其中加入适用于甲醇/二甲醚制备芳烃的基于微、纳米分子筛与金属复合的催化剂,所述催化剂负载占催化剂总重量 0.01-2% 的铯、铷、钇、钆、镧中的一种或多种以及占催化剂总重量 0.001-0.1% 的钾或钠。

[0020] 所述芳构化子系统 1 为流化床时,在 550-650℃ 的温度以及与芳构化反应压力相同的压力条件下进行催化剂再生,再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热;催化剂的再生方式为将失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化子系统 1。

[0021] 所述芳构化子系统 1 为固定床时,在 350-650℃ 下进行催化剂再生,催化剂的再生方式为将芳构化子系统 1 中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生,再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

[0022] 出乙二醇制备子系统 6 的含氧废气同时还作为乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0024] 1、本发明的催化剂比目前已有的液化气芳构化催化剂或汽油芳构化催化剂能够更高选择性地将液化气及 C₅-C₈芳烃转化为芳烃。

[0025] 2、副产的甲烷通过成熟的水蒸汽或氧化转化,生成合成气,为生产乙二醇提供了原料,大幅度降低了原来生产乙二醇的装置投资。

[0026] 3、液化气与 C₅-C₈生成芳烃时副产的氢气,可为乙二醇制备子系统 6 中的草酸酯加氢提供氢源,减轻了合成气制备子系统 5 中 CO 通过变换为 H₂ 的比例,使过程中生成的 CO₂ 减少 20-30%。

[0027] 4、与甲醇 / 二甲醇制备芳烃技术相比,烃类转化为芳烃不生成大量废水,避免了催化剂长期在有水存在的高温环境中使用,使催化剂寿命延长 20-35%。

[0028] 5、将生成乙二醇制备子系统 6 中的含氧废气直接用于芳构化子系统 1 中的催化剂烧碳再生,既节省了后者的风机流量,又降低前者废气处理成本约 20-30%。

[0029] 6、将生成乙二醇制备子系统 6 中的含醇废水用于合成气制备子系统 5 的原料,使废水处理成本降低 80%,使合成气制备子系统 5 的所需要新鲜水的用量降低 50-80%。

附图说明

[0030] 图 1 是液化气及 C₅-C₈非芳烃类制备芳烃及乙二醇的系统的结构示意图。

具体实施方式

[0031] 下面结合附图和实施例详细说明本发明的实施方式。

[0032] 实施例 1

[0033] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-5 与 Zn 复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.01% 的铯与 0.01% 的镧以及 0.001% 的钾。在 550℃,压力 0.4MPa (表压) 的条件下,在芳构化子系统 1 (使用流化床反应器) 转化液化气 (丙烷、丙烯、丁烷、丁烯的质量分数分别为 30%, 10%, 35%, 25%); 在烃类的重量空速为 3h⁻¹ 的条件下,原料的单程转化率为 85%; 芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离系统 2, 所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化; 气液分离系统 2 出口的液态烃经过液液分离系统 3 后, 所得 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化; 所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品: 4% 的氢气, 10% 的甲烷; 6% 的乙烷、80% 的混合芳烃 (其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 90%); 芳构化系统催化剂再生的条件为 600℃, 压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量, 为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器, 再生后返回芳构化反应器。

[0034] 气液分离系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统 3 后, 所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5, 与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应, 生成 CO 与 H₂, 并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6, 与氧气进行催化偶联, 生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气气分离系统 4 出口的氢气合并, 通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0035] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气, 通入芳构化子系统 1, 用作部分催化剂再生

的介质。乙二制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0036] 实施例 2

[0037] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于微米 ZSM-5 与 Ag 的 商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.25% 的镧、0.25% 的铈及 0.1% 的钾。在 500℃,压力 0.4MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统 1(使用流化床反应器)转化液化气与 C₅-C₈非芳烃类(其中 C₃、C₄、C₅、C₆、C₇、C₈组分的质量分数分别为 30%,20%,35%,5%,5%,5%);在烃类的重量空速为 0.8h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为 78%;芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离子系统 2,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化;气液分离子系统 2 出口的液态烃经过液液分离子系统 3 后,所得 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:4%的氢气,20%的甲烷;6%的乙烷、70%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 85%);芳构化系统催化剂再生的条件为 550℃,压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化反应器。

[0038] 气液分离子系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离子系统 3 后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5,与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应,生成 CO 与 H₂,并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气气分离子系统 4 出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0039] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气,通入芳构化子系统 1,用作部分催化剂再生的介质。乙二制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0040] 实施例 3

[0041] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-5 与 Ag, Mo 复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.5% 的钨、0.001% 的钾与 0.001% 的钠,构成新催化剂。在 550℃,压力 0.4MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统 1(使用流化床反应器)转化丙烯与丁烯(质量分数分别为 30%与 70%);在烃类的重量空速为 5h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为 85%;芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离子系统 2,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化;气液分离子系统 2 出口的液态烃经过液液分离子系统 3 后,所得 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:2%的氢气,16%的甲烷;3%的乙烷、79%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 95%);芳构化系统催化剂再生的条件为 610℃,压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化反应器。

[0042] 气液分离子系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离子系统 3 后,所得

乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5, 与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应, 生成 CO 与 H_2 , 并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6, 与氧气进行催化偶联, 生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气分离子系统 4 出口的氢气合并, 通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0043] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气, 通入芳构化子系统 1, 用作部分催化剂再生的介质。乙二醇制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质, 以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0044] 实施例 4

[0045] 如图 1 所示, 将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-11 与 Ga 复合的商用催化剂, 再负载占催化剂总重量 0.01% 的铈与 0.2% 的镧以及 0.005% 的钾或 0.005% 的钠, 构成新的催化剂。在 550°C , 压力 1MPa (表压) 的条件下, 在芳构化子系统 1 (使用流化床反应器) 转化 C_5-C_8 非芳烃类 (C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 非芳烃类的质量分数分别为 80%, 15%, 4%; 1%) ; 在烃类的重量空速为 30h^{-1} 的条件下, 原料的单程转化率为 70% ; 芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离子系统 2, 所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化 ; 气液分离子系统 2 出口的液态烃经过液液分离子系统 3 后, 所得 C_5-C_8 非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化 ; 所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程, 净生成如下基于碳基质量的产品 : 3.5% 的氢气, 15% 的甲烷 ; 6% 的乙烷、75.5% 的混合芳烃 (其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 82%) ; 芳构化系统催化剂再生的条件为 620°C , 压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量, 为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器, 再生后返回芳构化反应器。

[0046] 气液分离子系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气分离子系统 3 后, 所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5, 与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应, 生成 CO 与 H_2 , 并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6, 与氧气进行催化偶联, 生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气分离子系统 4 出口的氢气合并, 通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0047] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气, 通入芳构化子系统 1, 用作部分催化剂再生的介质。乙二醇制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质, 以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0048] 实施例 5

[0049] 如图 1 所示, 将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于微米 ZSM-11 与 Zn 复合的商用催化剂, 再负载占催化剂总重量 0.01% 的铈与 0.1% 的镧以及 0.05% 的钾或 0.005% 的钠, 构成新的催化剂。在 600°C , 压力 0.1MPa (表压) 的条件下, 在芳构化子系统 1 (使用流化床反应器) 转化丙烷 ; 在烃类的重量空速为 0.8h^{-1} 的条件下, 原料的单程转化率为 82% ; 芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离子系统 2, 所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化 ; 气液分离子系统 2 出口的液态烃经过液液分离子系统 3 后, 所得 C_5-C_8 非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化 ; 所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转

化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:3%的氢气,15%的甲烷;5%的乙烷、77%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占83%);芳构化系统催化剂再生的条件为650℃,压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化反应器。

[0050] 气液分离系统2出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统3后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统5,与氧气及来源于乙醇制备子系统6的含醇废水反应,生成CO与H₂,并且经过进一步分离得到纯CO。CO通入乙二醇制备子系统6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统5出口的氢气与气气分离系统4出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统6中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0051] 乙二醇制备子系统6出口的含氧尾气,通入芳构化子系统1,用作部分催化剂再生的介质。乙二制备子系统6出口的含醇废水用作合成气制备子系统5的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统1催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统6中CO催化偶联的原料以及合成气制备子系统5中的部分原料。

[0052] 实施例6

[0053] 如图1所示,将适用于甲醇/二甲醚制备芳烃的基于纳米ZSM-5与Ga复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量0.1%的铯与0.2%的镧、0.01的钪、0.02的铈以及0.1%的钠,构成新的催化剂。在560℃,压力0.1MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统1(使用流化床反应器)转化C₈非芳烃类;在烃类的重量空速为20h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为75%;芳构化子系统1出口的产品气体经过气液分离系统2,所得液化气返回芳构化子系统1进行循环转化;气液分离系统2出口的液态烃经过液液分离系统3后,所得C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统1进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:2%的氢气,14%的甲烷;6%的乙烷、78%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占85%);芳构化系统催化剂再生的条件为620℃,压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化反应器。

[0054] 气液分离系统2出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统3后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统5,与氧气及来源于乙醇制备子系统6的含醇废水反应,生成CO与H₂,并且经过进一步分离得到纯CO。CO通入乙二醇制备子系统6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统5出口的氢气与气气分离系统4出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统6中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0055] 乙二醇制备子系统6出口的含氧尾气,通入芳构化子系统1,用作部分催化剂再生的介质。乙二制备子系统6出口的含醇废水用作合成气制备子系统5的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统1催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统6中CO催化偶联的原料以及合成气制备子系统5中的部分原料。

[0056] 实施例7

[0057] 如图1所示,将适用于甲醇/二甲醚制备芳烃的基于纳米ZSM-5与Cu复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量0.05%的铯、0.01的钪、0.01%的铈与0.3%的镧以及

0.002%的钾或0.001%的钠,构成新的催化剂。在530℃,压力1MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统1(使用流化床反应器)转化C₆非芳烃类;在烃类的重量空速为3h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为78%;芳构化子系统1出口的产品气体经过气液分离系统2,所得液化气返回芳构化子系统1进行循环转化;气液分离系统2出口的液态烃经过液液分离系统3后,所得C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统1进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:3.9%的氢气,13.6%的甲烷;4.5%的乙烷、78%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占91.2%);芳构化系统催化剂再生的条件为580℃,压力与芳构化反应压力相同。再生后的催化剂携带热量,为芳构化反应直接供热。催化剂的再生方式为将在芳构化反应器中失活的催化剂经汽提后输送到催化剂再生反应器,再生后返回芳构化反应器。

[0058] 气液分离系统2出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统3后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统5,与氧气及来源于乙醇制备子系统6的含醇废水反应,生成CO与H₂,并且经过进一步分离得到纯CO。CO通入乙二醇制备子系统6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统5出口的氢气与气气分离系统4出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统6中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0059] 乙二醇制备子系统6出口的含氧尾气,通入芳构化子系统1,用作部分催化剂再生的介质。乙二制备子系统6出口的含醇废水用作合成气制备子系统5的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统1催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统6中CO催化偶联的原料以及合成气制备子系统5中的部分原料。

[0060] 实施例8

[0061] 如图1所示,将适用于甲醇/二甲醚制备芳烃的基于微米ZSM-5与Pt复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量0.01%的铈与0.02%的镧以及0.001%的钠,构成新的催化剂。在520℃,压力0.5MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统1(使用固定床反应器)转化C₇非芳烃类;在烃类的重量空速为0.5h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为79%;芳构化子系统1出口的产品气体经过气液分离系统2,所得液化气返回芳构化子系统1进行循环转化;气液分离系统2出口的液态烃经过液液分离系统3后,所得C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统1进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:4%的氢气,13%的甲烷;3%的乙烷、80%的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占95%);芳构化系统催化剂再生的条件为350℃,催化剂的再生方式为将芳构化反应器中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生。再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

[0062] 气液分离系统2出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统3后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统5,与氧气及来源于乙醇制备子系统6的含醇废水反应,生成CO与H₂,并且经过进一步分离得到纯CO。CO通入乙二醇制备子系统6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统5出口的氢气与气气分离系统4出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统6中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0063] 乙二醇制备子系统6出口的含氧尾气,通入芳构化子系统1,用作部分催化剂再生的介质。乙二制备子系统6出口的含醇废水用作合成气制备子系统5的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统1催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统6中CO催化偶联的原料

以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0064] 实施例 9

[0065] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-5 与 Zn、Mn 复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.3% 的铯以及 0.001% 的钾,构成新的催化剂。在 550℃,压力 0.8MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统 1(使用固定床反应器)转化 C₇非芳烃类;在烃类的重量空速为 0.5h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为 81%;芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离系统 2,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化;气液分离系统 2 出口的液态烃经过液液分离系统 3 后,所得 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:2% 的氢气,12% 的甲烷;6% 的乙烷、80% 的甲基苯(甲苯、二甲苯及三甲苯)占 85% 的混合芳烃;芳构化系统催化剂再生的条件为 650℃。催化剂的再生方式为将芳构化反应器中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生。再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

[0066] 气液分离系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统 3 后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5,与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应,生成 CO 与 H₂,并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气气分离系统 4 出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0067] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气,通入芳构化子系统 1,用作部分催化剂再生的介质。乙二醇制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0068] 实施例 10

[0069] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-5 与 Zn、Cu 复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.1% 的镧、0.1% 的铯、0.1% 的钆、0.1% 的钇、0.1% 的铋以及 0.01% 的钾,构成新的催化剂。在 530℃,压力 0.4MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统 1(使用固定床反应器)转化 C₅非芳烃类;在烃类的重量空速为 1h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为 84%;芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离系统 2,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化;气液分离系统 2 出口的液态烃经过液液分离系统 3 后,所得 C₅-C₈非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:4% 的氢气,13% 的甲烷;3% 的乙烷、80% 的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 90%);芳构化系统催化剂再生的条件为 450℃。催化剂的再生方式为将芳构化反应器中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生。再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

[0070] 气液分离系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离系统 3 后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5,与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应,生成 CO 与 H₂,并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气气分离系统

4 出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0071] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气,通入芳构化子系统 1,用作部分催化剂再生的介质。乙二醇制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

[0072] 实施例 11

[0073] 如图 1 所示,将适用于甲醇 / 二甲醚制备芳烃的基于纳米 ZSM-5 与 Ag、Cu 复合的商用催化剂,再负载占催化剂总重量 0.01% 的钨、0.4% 的铈以及 0.01% 的钾,构成新的催化剂。在 530℃,压力 0.6MPa(表压)的条件下,在芳构化子系统 1(使用固定床反应器)转化 C₄ 烃(丁烷与丁烯的质量分数分别为:65%,35%);在烃类的重量空速为 2h⁻¹的条件下,原料的单程转化率为 85%;芳构化子系统 1 出口的产品气体经过气液分离子系统 2,所得液化气返回芳构化子系统 1 进行循环转化;气液分离子系统 2 出口的液态烃经过液液分离子系统 3 后,所得 C₅-C₈ 非芳组分返回芳构化子系统 1 进行循环转化;所得苯、甲苯、二甲苯与三甲苯等形成产品。上述转化过程,净生成如下基于碳基质量的产品:3% 的氢气,15% 的甲烷;5% 的乙烷、77% 的混合芳烃(其中甲苯、二甲苯及三甲苯共占 87%);芳构化系统催化剂再生的条件为 400℃。催化剂的再生方式为将芳构化反应器中的反应物料切断,经过惰性气氛吹扫、置换后,进行烧碳再生。再生后再经过惰性气体吹扫与置换后,再通入反应物料反应。

[0074] 气液分离子系统 2 出口的氢气、甲烷与乙烷混合气经过气气分离子系统 3 后,所得乙烷排出系统它用。所得甲烷通入合成气制备子系统 5,与氧气及来源于乙醇制备子系统 6 的含醇废水反应,生成 CO 与 H₂,并且经过进一步分离得到纯 CO。CO 通入乙二醇制备子系统 6,与氧气进行催化偶联,生成草酸酯。合成气制备子系统 5 出口的氢气与气气分离子系统 4 出口的氢气合并,通入乙二醇制备子系统 6 中用于草酸酯加氢生成乙二醇。

[0075] 乙二醇制备子系统 6 出口的含氧尾气,通入芳构化子系统 1,用作部分催化剂再生的介质。乙二醇制备子系统 6 出口的含醇废水用作合成气制备子系统 5 的部分原料。氧气分别用作芳构化子系统 1 催化剂再生的介质,以及乙二醇制备子系统 6 中 CO 催化偶联的原料以及合成气制备子系统 5 中的部分原料。

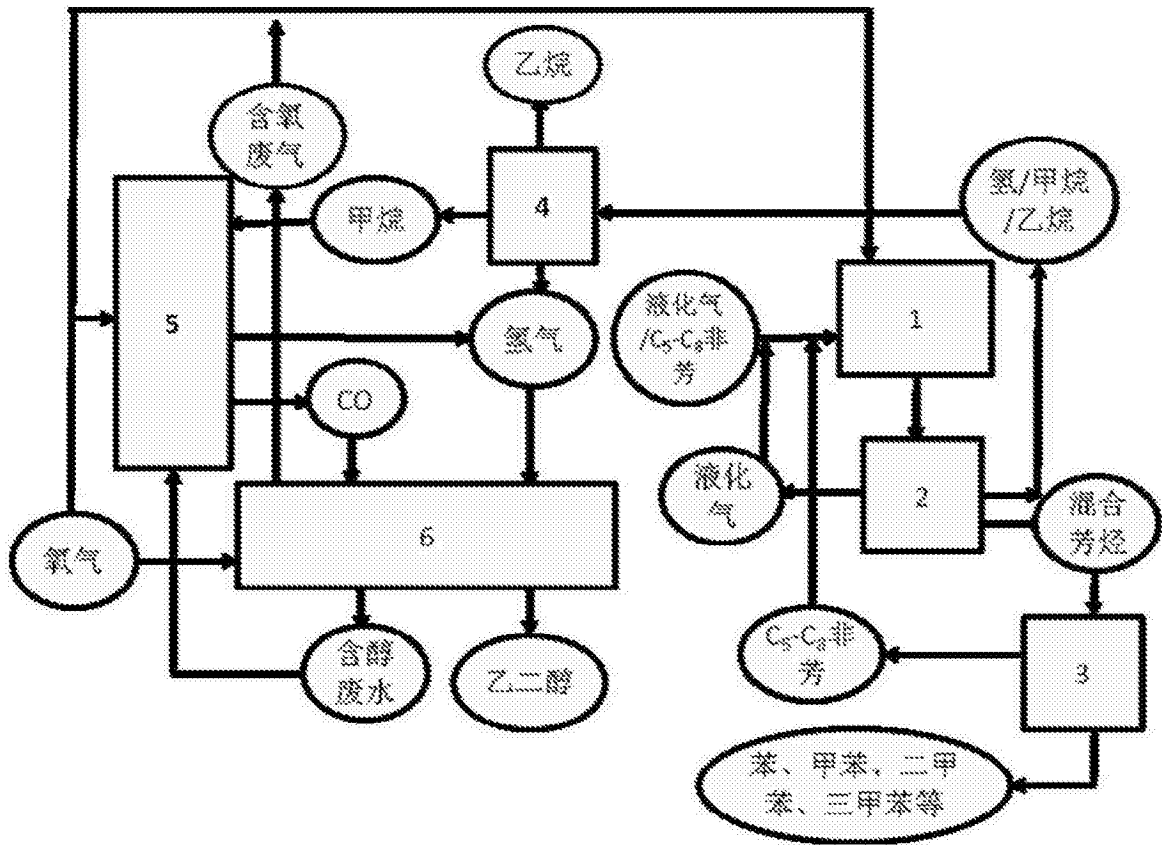


图 1