

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810102684.0

[51] Int. Cl.

C07C 1/20 (2006.01)
C07C 2/00 (2006.01)
C07C 15/02 (2006.01)
B01J 38/32 (2006.01)
B01J 29/90 (2006.01)

[43] 公开日 2008年8月20日

[11] 公开号 CN 101244969A

[22] 申请日 2008.3.25

[21] 申请号 200810102684.0

[71] 申请人 清华大学

地址 100084 北京市 100084 - 82 信箱

[72] 发明人 蹇伟中 魏 飞 魏 彤 黄 河
孙玉建 田 涛 李 琰 汪展文
金 涌

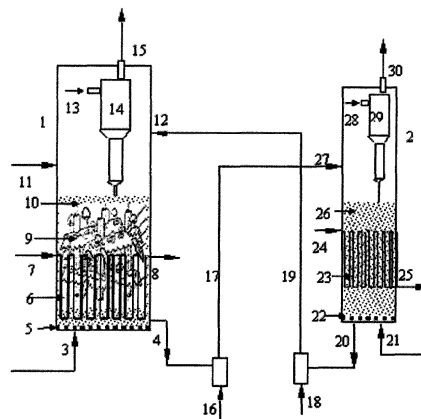
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种连续芳构化与催化剂再生的装置及其方法

[57] 摘要

本发明公开了属于化工设备领域，特别涉及一种 $C_1 - C_2$ 烃类或甲醇芳构化与催化剂再生的流化床装置(包括一个芳构化流化床与一个催化剂连续再生的流化床，及设置在两个流化床之间的用于催化剂输送的管道及固体输送装置)，一种适于流化床操作的芳构化催化剂，以及芳构化反应，催化剂再生与该装置的操作方法。利用该装置及催化剂及方法，可随时调节芳构化反应器内的催化剂的结焦状态，从而达到连续高效转化 $C_1 - C_2$ 烃类或甲醇并高选择性生成芳烃的目的。本发明具有可调变催化剂的活性与选择性，提高芳烃纯度与收率，同时可使芳构化反应器连续操作而不停车，提高芳烃生产的强度，及降低整个系统停车进行催化剂再生及重新启动时的操作成本。



1、一种连续芳构化与催化剂再生的装置，其特征在于，所述芳构化与催化剂再生的装置为由将积碳的催化剂利用输送管道从芳构化流化床反应器1输送至催化剂再生流化床反应器2进行再生，然后再将再生后的催化剂输送回芳构化的流化床反应器1进行芳构化反应，形成一个连续操作的系统，即将芳构化流化床1的催化剂出口4与催化剂再生反应器2的催化剂入口27以管道17相连，同时在管道17上设置固体输送装置16；这样可以将芳构化流化床1中的积碳催化剂输送至催化剂再生反应器2中进行再生；将催化剂再生反应器的催化剂出口20与芳构化流化床的再生后催化剂入口12以管道19相连，同时在管道19上设置固体输送装置18；这样可将催化剂再生反应器2中再生后的催化剂输送至芳构化流化床1中；这样就构成了一个完整的连续芳构化与催化剂再生的装置。

2、根据权利要求1所述一种连续芳构化与催化剂再生的装置，其特征在于，所述的催化剂再生反应器2的直径与高度分别是芳构化流化床反应器1的直径与高度的 $1/3\sim 3/4$ 及 $1/2\sim 1$ ；这样每次在催化剂再生反应器2中进行烧碳再生的催化剂的量仅为芳构化反应器中1的催化剂总量的 $1/5\sim 1/10$ 。

3、一种在权利要求书1所述的芳构化流化床中进行芳构化反应的方法，其特征在于，温度为 $450\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $0.1\sim 2.0\text{MPa}$ ，气体在催化剂上的空速为 $300\sim 6000\text{ ml/gcat/h}$ 。

4、一种在权利要求书1所述的芳构化流化床中进行芳构化反应的方法，其特征在于，所述催化剂其结构为金属，分子筛，结构稳定剂或增强剂的复合体；金属的种类包括锌，银，钼，铜，镍，锰，铬，铂，铁，钨，钒，钨，钨，钨；负载于分子筛上的金属可以单一组分，也可以两种或两种以上金属的复合体；金属的总负载量为催化剂整体重量的 $1\%\sim 10\%$ ；分子筛的骨架组分为硅，铝，磷等，分子筛中孔径为 $0.5\sim 0.7\text{ nm}$ 的孔比例大于 50% ；分子筛占催化剂整体重量的 $50\%\sim 70\%$ ，其他为结构稳定剂与增强剂，所用催化剂的莫氏硬度大于5。

5、一种为权利要求1中所述的芳构化反应器提供能量的方法，其特征在于，加热介质为高温气体，温度高于芳构化反应温度 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，包括但不限于烟道气（含 CO ， CO_2 ， H_2 或 CH_4 ，或 H_2O ，不含硫），惰性气体（含氮气，氩气或氦气），供热方式为：通过芳构化流化床反应器的换热管间接供热。

6、一种如权利要求1所述的催化剂再生器中的将权利要求4所述的催化剂再生的方法，其特征在于，再生温度为 $350\sim 750^{\circ}\text{C}$ ，压力为 $0.1\sim 2.0\text{MPa}$ ，所用气体为含氧量为 $0.1\%\sim 20\%$ 的

惰性气体（如氮气，氩气，氦气，氖气等）。

7、一种为催化剂再生流化床反应器撤出能量的方法，其特征在于，换热介质为低温介质，温度为 200-450℃，包括但不限于烟道气（含 CO，CO₂，H₂ 或 CH₄，或 H₂O，含硫量低 100mg/kg），惰性气体（含氮气，氩气或氦气），水蒸汽或加压饱和水或溶剂油；撤热方式为：通过催化剂再生流化床反应器的换热管间接换热。

8、一种如权利要求 1 所述的催化剂再生床反应器的控制温度的方式，其特征在于，首先向催化剂再生反应器的换热管中通入如权利要求 7 所述的换热介质，当催化剂再生器中的温度适于催化剂再生要求时，改为控制如权利要求 6 所述的含氧气体的流量，通过调节其流量达到控制再生器温度的目的；具体方式为当温度升高，则降低权利要求 6 所述的含氧气体的通入量；如果温度降低，则增加如权利要求 6 所述的含氧气体的通入量。

9、一种适于权利要求 1 中所述装置中催化剂再生终点的判断方法，其特征在于，利用权利要求 8 所述方法，在催化剂再生后期，如持续增加权利要求 6 所述的含氧气体的流量均不能维持再生器的温度时，则视催化剂再生反应基本结束；再辅以再生器出口尾气中 CO₂ 含量（接近于零，且始终不变）或含氧量（接近于含氧原料气的浓度，且始终不变）进行判断或通催化剂取样测含碳量进行判断。

10、一种适于权利要求 1 中所述装置的连续化操作方法，其特征在于，首先将权利要求 4 所述的催化剂装于权利要求 1 所述的芳烃化流化床中，在权利要求 5 所述的温度与压力及空速下操作，当催化剂的活性降低到其最高活性点的 95-98%，即将芳构化反应器中的部分（1/5-1/10）催化剂转移到权利要求 1 所述的催化剂再生器中，首先将催化剂上吸附的芳烃或其他烃类气体吹扫干净；然后，在如所述权利要求 6 的温度与气氛下将催化剂上的积碳燃烧去除；达到如权利要求 9 所述的要求后，经过将催化剂上吸附的氧吹扫干净后，迅速通过输送管道返回芳构化流化床反应器；然后重复此过程，可将芳构化流化床中的大部分催化剂再生，从而始终保持良好的催化活性，可以进行连续稳定操作。

一种连续芳构化与催化剂再生的装置及其方法

技术领域

本发明涉属于化工设备及催化剂处理技术领域，特别涉及 C₁-C₂通过芳构化制备芳烃的反应与催化剂连续再生的装置以及催化剂的再生方法。

背景技术

芳烃是最重要的基础化学品之一，在传统的化工路线中，芳烃主要是石油炼制与煤的干馏处理得到的。石油路线得到的芳烃纯度高，适于制备各种优质化学品。煤路线得到的芳烃由于含有噻吩类杂质，品质相对较低，应用受到局限，随着石油资源日益短缺，芳烃的供应呈紧张趋势，价格居高不下，极大提高了后续化学品的生成成本，使其销售受到影响。而利用天然气（主要成分为甲烷）或石油炼厂干气（主要含甲烷，乙烷，乙烯）进行无氧芳构化制备芳构则是一条比较新的技术路线。比如中国科学院大连化物所王林胜等(Catal. Lett. 1993, 21: 35)首次报道在无氧条件下，以 Mo/HZSM-5 为催化剂，甲烷在固定床连续流动进料情况下，可以高选择性地转化为苯等芳烃的结果，甲烷的转化率为 5~8%，芳烃的选择性近于 100%（不计反应中催化剂上的积炭量）。这发现使甲烷无氧芳构化这一反应受到了前所未有的重视。同时，石油炼厂干气量大，具有成本低的优点，是将附加值很低的废气（主要用于燃烧）变成高附加值产品的重要原料。而乙炔或甲醇等原料可以分别从煤—电石路线或煤气化与甲醇合成进行制备，也具有量大，成本低的特点。

然而，这些反应均需要在 450-800℃ 的高温环境下，通过金属与分子筛复合型催化剂进行转化。高温转化导致催化剂快速积碳失活，使得过程无法连续进行。在通常的实验室规模研究中，操作过程大致如下：芳构化过程中固定床反应器中进行，当催化剂失活后，保持催化剂不动，停止向进芳构化反应器中通芳构化原料气，而改通含氧气体，在一定温度进行催化剂的再生。当催化剂再生完毕后，将含氧气体改为惰性气体吹扫，然后再改通芳构化原料气反应。如果芳构化反应与催化剂的再生温度不同，则所有的催化剂均需要同时升温或降温。显然这样的过程如果直接放大为工作操作过程，由于气体的处理大，设备大，催化剂量大，

则过程的气体切换与反应器的升降温均需要非常长的时间。可以想象，对于一台反应器而言，可能辅助的操作时间比芳构化主反应的时间还要长，芳烃产品为间歇得到。显然，过程越大，这种操作方式就不经济。所以上述几个反应至今仍未实现工业应用。

到目前为止，国际上尚没有工业应用的连续芳构化流化床反应装置与催化剂再生装置及其组合。也没有详细的 C_1-C_2 烃类芳构化与催化剂再生的操作方法。同时，在催化剂方面的科研还集中在纯金属与分子筛的研究上，由于分子筛（硅，铝与磷等的结构化合物）强度低，不能满足流化床中剧烈气固湍动磨损及频繁的反应与再生过程中在输送管道中的高气速输送下的磨损，目前尚没有适于流化床及固体输送操作的催化剂组成报道。

发明内容

为了克服上述不足，本发明的目的是提供一种连续芳构化与催化剂再生的装置，其特征在于：所述芳构化与催化剂再生的装置为由将积碳的催化剂利用输送管道从芳构化流化床反应器 1 输送至催化剂再生流化床反应器 2 进行再生，然后再将再生后的催化剂输送回芳构化的流化床反应器 1 进行芳构化反应，形成一个连续操作的系统。即将芳构化流化床 1 的催化剂出口 4 与催化剂再生反应器 2 的催化剂入口 27 以管道 17 相连，同时在管道 17 上设置固体输送装置 16。这样可以将芳构化流化床 1 中的积碳催化剂输送至催化剂再生反应器 2 中进行再生。将催化剂再生反应器的催化剂出口 20 与芳构化流化床的再生后催化剂入口 12 以管道 19 相连，同时在管道 19 上设置固体输送装置 18。这样可将催化剂再生反应器 2 中再生后的催化剂输送至芳构化流化床 1 中。这样就构成了一个完整的连续芳构化与催化剂再生的装置。

所述的催化剂再生反应器 2 的直径与高度分别是芳构化流化床反应器 1 的直径与高度的 $1/3\sim 3/4$ 及 $1/2\sim 1$ 。这样每次在催化剂再生反应器 2 中进行烧碳再生的催化剂的量仅为芳构化反应器中 1 的催化剂总量的 $1/5-1/10$ 。

这样在芳构化流化床反应器 1 中的 C_1-C_2 烃类空速只提高 10-20%，在事先向芳构化流化床中多加部分催化剂的情况下，可保证芳构化床催化剂的空速不发生变化。同时较小规模的催化剂再生反应器制造成本较低，且再生时需要的气量也较少，配套系统也比较简单，容易实现工业化。

适于在权利要求 1 中装置中反应的气体原料。主要为 C_1-C_2 烃类（如甲烷，乙烷，乙烯，乙炔等）或甲醇。该原料可以是任一种纯烃或纯甲醇，也可是两种或两种以上的混合烃（混

合比例不限), 也可是上述任一或多种烃类与 H_2O , H_2 , CO , CO_2 或氮气, 氩气等混合物 (烃类比例大于 10%)。也可以甲醇与其他烃或 H_2O , H_2 , CO , CO_2 或氮气, 氩气等混合物 (甲醇比例大于 10%)。

同时, 适于在权利要求 1 的装置中长周期操作, 且适于转化如权利要求 3 所述原料的催化剂的结构为金属, 分子筛, 结构稳定剂或增强剂的复合体。金属的种类包括锌, 银, 钼, 铜, 镍, 锰, 铬, 铂, 铁, 钨, 钒, 钨, 钼等。负载于分子筛上的金属可以单一组分, 也可以两种或两种以上金属的复合体。金属的总负载量为催化剂整体重量的 1%-10%。分子筛的骨架组分为硅, 铝, 磷等, 分子筛中孔径为 0.5-0.7 nm 的孔比例大于 50%。分子筛占催化剂整体重量的 50%-70%, 其他为结构稳定剂与增强剂, 所用催化剂的莫氏硬度大于 5。

本发明强调, 在权利要求书 1 所述的芳构化流化床中利用权利要求 3 的原料与权利要求 4 的催化剂进行芳构化反应的方法。温度为 450-800 $^{\circ}C$, 压力为 0.1-2.0MPa, 气体在催化剂上的空速为 300-6000 ml/gcat/h。

由于芳构化反应是吸热反应, 本发明还提供了一种为权利要求 1 中所述的芳构化反应器提供能量的方法。加热介质为高温气体, 温度高于芳构化反应温度 100-200 $^{\circ}C$, 包括但不限于烟道气 (含 CO , CO_2 , H_2 或 CH_4 , 或 H_2O , 不含硫), 惰性气体 (含氮气, 氩气或氦气), 供热方式为: 通过芳构化流化床反应器的换热管间接供热。该方式安全简便。

本发明强调, 在权利要求 1 所述的催化剂再生器中的将权利要求 4 所述的催化剂再生的方法。再生温度为 350-750 $^{\circ}C$, 压力为 0.1-2.0MPa, 所用气体为含氧量为 0.1%-20%的惰性气体 (如氮气, 氩气, 氦气, 氟气等)。

由于催化剂再生是比较强烈的放热反应, 温度控制对于催化剂的活性与热稳定性非常关键。本发明提供了一种为催化剂再生流化床反应器 2 撤出能量的方法。换热介质为低温介质, 温度为 200-450 $^{\circ}C$, 包括但不限于烟道气 (含 CO , CO_2 , H_2 或 CH_4 , 或 H_2O , 含硫量低 100mg/kg), 惰性气体 (含氮气, 氩气或氦气), 水蒸汽或加压饱和水或溶剂油。撤热方式为: 通过催化剂再生流化床反应器的换热管间接换热。同时, 本发明强调在如权利要求 1 所述的催化剂再生床反应器的控制温度的方式为: 首先向催化剂再生反应器的换热管中通入如权利要求 7 所述的换热介质, 当催化剂再生器中的温度适于催化剂再生要求时, 改为控制如权利要求 6 所述的含氧气体的流量, 通过调节其流量达到控制再生器温度的目的。具体方式为当温度升高, 则降低权利要求 6 所述的含氧气体的通入量; 如果温度降低, 则增加如权利要求 6 所述的含

氧气体的通入量。

为了迅速完成催化剂再生过程，在保证催化剂温度非常高的情况下就能返回芳构化流化床反应器，可以有效地降低催化剂需要再升温的能量损失，本发明提供一种适于权利要求1中所述装置中催化剂再生终点的判断方法。利用权利要求8所述方法，在催化剂再生后期，如持续增加权利要求6所述的含氧气体的流量均不能维持再生器的温度时，则视催化剂再生反应基本结束。再辅以再生器出口尾气中CO₂含量（接近于零，且始终不变）或含氧量（接近于含氧原料气的浓度，且始终不变）进行判断或通催化剂取样测含碳量进行判断。

同时为了迅速完成上述催化剂在两反应器间的转换，并且减少催化剂吹扫等过程的时间，高效地制备芳烃，本发明提供一种适于权利要求1中所述装置的连续化操作方法：首先将权利要求4所述的催化剂装于权利要求1所述的芳烃化流化床中，在权利要求5所述的温度与压力及空速下操作，当催化剂的活性降低到其最高活性点的95-98%，即将芳构化反应器中的部分（1/5-1/10）催化剂转移到权利要求1所述的催化剂再生器中，首先将催化剂上吸附的芳烃或其他烃类气体吹扫干净。然后，在如所述权利要求6的温度与气氛下将催化剂上的积碳燃烧去除。达到如权利要求9所述的要求后，经过将催化剂上吸附的氧吹扫干净后，迅速通过输送管道返回芳构化流化床反应器。然后重复此过程，可将芳构化流化床中的大部分催化剂再生，从而始终保持良好的催化活性，可以进行连续稳定操作。

由于本发明所述的芳构化流化床反应器1及催化剂再生流化床反应器2分别具有独立的气体分布装置、换热装置和催化剂回收装置。同时芳构化流化床反应器还具有用于破碎气泡的内置构件系统。这样两套独立而完整的系统，可以保证在催化剂再生时，始终不影响制备芳构化流化床反应器1的正常与连续操作状态。

本发明的特征在于采用了独立进行催化剂再生的反应系统，由于独立设置了催化剂再生反应器，使催化剂的再生不影响芳构化反应的进行。同时，当芳构化与催化剂再生的温度不一致时，由于每次取出的催化剂不多，当其返回芳构化反应器，不会使芳构化反应器的温度产生太大波动，提高了过程操作的稳定性。

本发明中的装置与方法，与目前存在的实验室规模的固定床装置与间歇操作方法（如技术背景中所述）相比，具有如下有益效果。

1. 催化剂的再生不在芳构化反应器中进行，催化剂再生所需要的氧化气体与芳构化设备中的还原气体不接触，过程非常安全平稳。

2. 芳构化反应器与催化剂再生反应器的温度几乎不变, 反应器与管道不存在热应力, 设备可持续运行时间长, 维持成本低。

3. 催化剂再生设备小, 造价低, 所消耗气体与换热介质少, 消耗少。

4. 芳烃可以连续制备, 且催化剂升降温的过程短, 过程紧凑, 制备芳烃的成本要低20%-35%。

附图说明

图1 为本发明提供的连续芳构化与催化剂再生的装置示意图。

具体实施方式

图1 为本发明提供的连续芳构化与催化剂再生的装置示意图。下面结合附图进一步说明本发明。

在此说明芳构化流化床反应器1与催化剂再生流化床反应器2的必要结构, 叙述如下:

芳构化流化床反应器1的必要结构包括: 3. 气体原料入口; 4. 失活催化剂的出口; 5. 气体分布器; 6. 换热器; 7, 8. 换热器6的换热介质的出入口; 9. 内构件; 10. 催化剂密相区; 11. 新鲜催化剂加入口; 12. 再生后催化剂的入口; 13. 气固分离系统入口; 14. 气固分离系统; 15. 流化床气体出口。

催化剂再生流化床反应器2的必要结构包括: 20. 再生后催化剂的出口; 21. 再生原料气入口; 22. 气体分布器; 23. 换热器; 24, 25. 换热器23的换热介质的出入口; 26. 催化剂密相区; 27. 失活催化剂的入口; 28. 气固分离系统入口; 29. 气固分离系统; 30. 再生流化床反应器气体出口。

为了深入理解该装置, 本发明提供权利要求1所述装置的装配方式。

在芳构化流化床反应器1的底部设置气体原料的入口3, 将气体分布器5安装并固定在反应器1的底部, 然后在其上部设置换热器6, 同时将一定形式的构件9固定在换热器6的垂直钢管上, 并且在反应器壁上与反应器中部设立换热器吊架, 将换热器6的管束与构件9固定。在反应器的上部设立气固分离系统14, 将气固分离系统14与反应器内壁相连固定, 同时将气固分离系统的出口与反应器顶部相连, 作为反应器的出口15。在反应器的中部与下部分别设立新鲜催化剂入口11、再生后催化剂的入口12与失活催化剂的出口4。这样可构成

完整的芳构化流化床反应器 1。同理，在反应器 2 的底部设置气体原料的入口 21，将气体分布器 22 安装并固定在反应器 2 的底部，然后在其上部设置换热器 23，并且在反应器壁上与反应器中部设立换热器吊架，将换热器 23 的管束固定。在反应器的上部设立气固分离系统 29，将气固分离系统 29 与反应器内壁相连固定，同时将气固分离系统的出口与反应器顶部相连，作为反应器的出口 30。在反应器的中部与下部分别设立失活催化剂的入口 27 与再生后的催化剂的出口 20。这样可构成完整的催化剂再生流化床反应器 2。将芳构化流化床的催化剂出口 4 与再生反应器的催化剂入口 27 以管道 17 相连，同时在管道 17 上设置固体输送装置 16。这样可以将芳构化流化床 1 中的积碳催化剂输送至再生反应器 2 中进行再生。将再生反应器的催化剂出口 20 与芳构化流化床的再生后催化剂入口 12 以管道 19 相连，同时在管道 19 上设置固体输送装置 18。这样可将再生反应器中再生后的催化剂输送至芳构化流化床中。这样就构成了一个完整的芳构化与催化剂再生的装置。

同时，为了深入理解，本发明提供权利要求 1 所述装置的操作方法：

进行芳构化反应时，首先将权利要求 4 所述的催化剂从催化剂入口 11 装入芳构化反应器 1，自然堆集在反应器 1 中的催化剂密相区 10。装填催化剂完毕后，通惰性气体将芳构化反应器 1 中的气体置换为无氧状态。在此期间向换热器 6 中通入如权利要求 6 所述的加热介质，逐渐升温至 450-800℃，然后通入如权利要求 3 的原料气，根据权利要求 5 所述方法进行芳构化反应。原料气经过催化剂密相区 10 被转化为芳烃与其他气体产物。反应产物从气固分离系统入口 13 进入气固分离器 14，并从流化床出口 15 出反应器 1。在此过程中，催化剂密相区 10 中的部分催化剂被气流携带，从气固分离器入口 13 进入气固分离器 14，经气固分离器 14 下部所设的料腿返回催化剂密相区 10。

当催化剂需要再生时，首先从气体分布器 22 通惰性气体将再生反应器 2 中的气体置换为无氧状态。在保证再生反应器 2 的压力为微正压的状态下，打开芳构化流化床 1 的催化剂出口 4 与再生反应器的催化剂入口 27，启动固体输送装置 16，通过输送管道 17 将积碳催化剂从反应器 1 输送至再生反应器 2。输送完毕后，关闭催化剂出口 4 与催化剂入口 27 与固体输送装置 16。用惰性气体或冷的原料气将再生反应器 2 中催化剂上吸附的芳烃等吹扫干净。吹扫过程中催化剂自然降温，当达到催化剂再生的温度后，然后从气体分布器 22 通入如权利要求 6 的含氧气体，根据权利要求 6 的方法及权利要求 7, 8 的方法进行温度控制，进行催化剂烧碳反应。根据权利要求 9 的方法判断催化剂再生终点。关闭含氧气体，用惰性气体吹扫催

化剂及再生反应器 2 至无氧状态后, 打开再生反应器催化剂出口 20 与芳构化流化床 1 的再生后催化剂入口 12, 启动固体输送装置 19, 通过输送管道 18 将再生后并活化的催化剂由反应器 2 输送至反应器 1。输送完毕后, 关闭催化剂入口 12, 催化剂出口 20 及固体输送装置 19。保证芳构化流化床反应器 1 的安全连续运行。

根据权利要求 10 所述的方法, 判断芳构化催化剂的活性, 重复上述操作, 可保证催化剂不断被再生, 而芳构化流化床反应器 1 可连续运行, 生产出高纯度的芳烃。

利用上述操作方法, 结合具体的 C₁-C₂ 烃类的芳构化反应过程, 提供如下实施例详细说明本发明, 但不以此限制其范围。

实施例 1:

制备催化剂, 其中金属含量为 4.5%钼, 3%镓, 0.1%钨, 控制分子筛中 0.5nm 的孔为 70%, 分子筛含量为 65%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 6.5。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 800℃的高温氩气换热, 将芳构化反应器的将温度升至 750℃。通入 100%甲烷原料气, 控制甲烷空速 1000 ml/gcat/h, 操作压力 0.1MPa。催化剂活性下降至其最高活性点 95%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 2/3, 2/3)的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/5 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无甲烷状态, 然后通入含 0.5%氧气的氮气, 用 200℃的水蒸汽换热, 使再生温度保持在 700℃, 催化剂化剂再生完毕后, 用氮气将催化剂再生反应器及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用惰性气体将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 3000 小时内, 甲烷单程平均转化率 14.5%, 芳烃单程收率 12%, 芳烃中苯的选择性大于 89%。

实施例 2:

制备催化剂, 其中金属含量为 1.2%钼, 5%锌, 1%钨, 控制含硅, 铝的分子筛中 0.5nm 的孔为 50%, 分子筛含量为 70%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 5。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 700℃的高温氩气换热, 将芳构化反应器的将温度升至 500℃。通入乙烯(50%)与乙烷(50%)混合原料气, 控制总空速 4000 ml/gcat/h, 操作压力 0.1 MPa。催化剂活性下降至其最高活性点 98%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 2/3, 1/2)

的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/8 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的原料气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无还原性气状态, 然后通入含 5%氧气的氩气, 用 350℃的水蒸汽换热, 使再生温度保持在 400℃, 催化剂再生完毕后, 用氩气将催化剂再生反应及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用惰性气体将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 2000 小时内, 乙烯平均转化率 98%, 乙烷平均转化率大于 40%, 芳烃单程收率(乙烯与乙烷总碳基)大于 65%, 芳烃中 BTX (苯, 甲苯, 二甲苯) 的总选择性大于 62%。

实施例 3:

制备催化剂, 其中金属含量为 0.02%铂 6%镓, 0.3%镍, 0.7%铁, 控制含硅, 铝的分子筛中 0.5nm 的孔为 70%, 分子筛含量为 55%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 7。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 900℃的高温烟道气换热, 将芳构化反应器的温度升至 750℃。通入乙炔 (20%), 甲烷 (45%), H₂(10%) 与 CO (25%) 混合原料气, 控制总空速 300ml/gcat/h, 操作压力 0.5 MPa。催化剂活性下降至其最高活性点 95%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 1/3, 1)的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/10 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无还原性气体状态, 然后通入含 15%氧气的氮气, 用 200℃的氩氮混合气换热, 使再生温度保持在 500℃, 催化剂再生完毕后, 用氮气将催化剂再生反应器及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用惰性气体将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 2000 小时内, 乙炔平均转化率 94.5%, 芳烃单程收率(乙炔与甲烷总碳基)大于 40%, 芳烃中 BTX (苯, 甲苯, 二甲苯) 的总选择性大于 65%。

实施例 4:

制备催化剂, 其中金属含量为 1%钼, 3%银, 4%铬, 控制含硅, 铝及磷的分子筛中 0.5-0.7nm 的孔比例为 90%, 分子筛含量为 50%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 8。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 850℃的高温氮气换热, 将芳构化反应器的温度升至 750℃。通入乙

烯(10%), 甲烷(75%)与CO₂(15%)混合原料气, 控制总空速 2000 ml/gcat/h, 操作压力 0.1 MPa。催化剂活性下降至其最高活性点 97.5%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 1/2, 1)的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/6 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无还原性气体状态, 然后通入含 0.1%氧, 1%氮, 5%氩的氮气, 用 250℃的溶剂油换热, 使再生温度保持在 500℃下, 催化剂再生完毕后, 用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用惰性气体将再生催化剂从再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 1500 小时内, 乙烯平均转化率 98%, 芳烃单程收率(甲烷与乙烯总碳基)大于 17%, 芳烃中 BT(苯, 甲苯)的总选择性大于 50%。

实施例 5:

制备催化剂, 其中金属含量为 5%钼, 3%钒, 0.3%锰, 0.1%铈, 控制含硅, 铝及磷的分子筛中 0.5-0.6nm 的孔比例为 95%, 分子筛含量为 70%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 6.5。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 930℃的高温烟道气换热, 将芳构化反应器的温度升至 750℃。通入乙烯(10%), 甲烷(50%), H₂(20%), 氮气(3%), 水(2%)与 CO₂(15%)混合原料气, 控制总空速 4000 ml/gcat/h, 操作压力 0.1 Mpa。催化剂活性下降至其最高活性点 95%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 2/3, 3/4)的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/5 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无还原性气体状态, 然后通入含 10%氧气, 10%氮气的氮气, 用 200℃的加压饱和水换热, 使再生温度保持在 550℃, 催化剂再生完毕后, 用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用氮气将再生催化剂从再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 1200 小时内, 乙烯平均转化率 98%, 芳烃单程收率(甲烷与乙烯总碳基)大于 45%, 芳烃中 BT(苯, 甲苯)的总选择性大于 68%。

实施例 6:

制备催化剂, 其中金属含量为 3%钼, 6%钨, 0.5%锰, 0.5%钨, 控制含硅, 铝及磷的分子筛中 0.5-0.6nm 的孔比例为 100%, 分子筛含量为 65%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 5.5。

将催化剂装入芳构化流化床反应器，用 700℃ 的高温烟道气换热，将芳构化反应器的温度升至 550℃。通入乙烯（30%），甲烷（30%），乙烷（20%），氮气（10%）与 CO（10%）混合原料气，控制总空速 4000 ml/gcat/h，操作压力 0.2 MPa，催化剂活性下降至其最高活性点 95.5%。在保证再生反应器（直径，高度分别为芳构化反应器的 1/2, 1）的压力为微正压，无氧状态下，把 1/5 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器 2。输送完毕后，用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后，再用室温氮气置换为无还原性气体状态，然后通入含 7% 氧气的氮气，用 300℃ 的水蒸汽换热，使再生温度保持在 500℃，催化剂再生完毕后，用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态，通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生，连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 2200 小时内，乙烯平均转化率 98%，芳烃单程收率（乙烯，乙烷，甲烷总碳基）大于 40%，芳烃中 BTX（苯，甲苯，二甲苯）的总选择性为 65%。

实施例 7:

制备催化剂，其中金属含量为 6% 钼，控制分子筛中 0.5nm 的孔为 70%，分子筛含量为 55%，控制最终催化剂的莫氏硬度大于 7。将催化剂装入芳构化流化床反应器，用 860℃ 的高温烟道气换热，将芳构化反应器的将温度升至 700℃。通入 100% 甲烷原料气，控制甲烷空速 1500 ml/gcat/h，操作压力 0.1Mpa。催化剂活性下降至其最高活性点 97.8% 时，在保证再生反应器（直径，高度分别为芳构化反应器的 3/4, 1/2）的压力为微正压，无氧状态下，把 1/10 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器 2。输送完毕后，用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后，再用室温氮气置换为无甲烷状态，然后通入含 0.5% 氧气，20% CO 的氮气，用 300℃ 的氩气换热，使再生温度保持在 750℃ 再生，催化剂化剂再生完毕后，用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态，通过输送管道用惰性气体将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生，连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 2000 小时内，甲烷平均单程转化率 14%，芳烃单程收率大于 11%，芳烃中苯的选择性大于 92%。

实施例 8:

制备催化剂，其中金属含量为 1% 银，控制含硅，铝及磷的分子筛中 0.5-0.6nm 的孔比例

为 90%，分子筛含量为 60%，控制最终催化剂的莫氏硬度大于 6.8。将催化剂装入芳构化流化床反应器，用 570℃ 的高温烟道气换热，将芳构化反应器的温度升至 450℃。通入乙烯（10%），氮气（80%）与一氧化碳（10%）混合原料气，控制总空速 4000 ml/gcat/h，操作压力 2Mpa。催化剂活性下降至其最高活性点 98% 时，在保证再生反应器（直径，高度分别为芳构化反应器的 1/3, 1）的压力为微正压，无氧状态下，把 1/10 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后，用室温的甲烷气吹扫积碳催化剂上的芳烃后，再用室温氮气置换为无还原性气体状态，然后通入含 2% 氧气，10% 氮气的氮气，用 250℃ 的溶剂油换热，使再生温度保持在 400℃ 下再生 6 小时，催化剂再生完毕后，用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态，通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生，连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 5200 小时内，乙烯平均转化率 98%，芳烃单程收率（乙烯碳基）大于 75%，芳烃中 BTX（苯，甲苯，二甲苯）的总选择性大于 90%。

实施例 9:

制备催化剂，其中金属含量为 5% 锌，控制含硅，铝的分子筛中 0.5-0.6nm 的孔比例为 100%，分子筛含量为 65%，控制最终催化剂的莫氏硬度大于 6.5。将催化剂装入芳构化流化床反应器，用 600℃ 的高温烟道气换热，将芳构化反应器的温度升至 480℃。通入乙烯（100%）的原料气，控制总空速 2000 ml/gcat/h，操作压力 1Mpa。催化剂活性下降至其最高活性点 97.3% 时，在保证再生反应器（直径，高度分别为芳构化反应器的 1/2, 1）的压力为微正压，无氧状态下，把 1/7 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后，用室温的氮气吹扫积碳催化剂上的芳烃后，再用室温氮气置换为无还原性气体状态，然后通入含 7% 氧气的氮气，用 300℃ 的水蒸汽换热，使再生温度保持在 350℃。催化剂再生完毕后，用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态，通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生，连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 1800 小时内，乙烯平均转化率 97.2%，芳烃单程收率大于 72%，芳烃中 BTX（苯，甲苯，二甲苯）的总选择性大于 85%。

实施例 10:

制备催化剂,其中金属含量为2%银,3%锌,控制含硅,铝的分子筛中0.5-0.6nm的孔比例为90%,分子筛含量为70%,控制最终催化剂的莫氏硬度大于6.5。将催化剂装入芳构化流化床反应器,用600℃的高温烟道气换热,将芳构化反应器的温度升至450℃。通入甲醇(100%)的原料气,控制总空速3000 ml/gcat/h,操作压力0.1MPa。催化剂活性下降至其最高活性点98%时,在保证再生反应器(直径,高度分别为芳构化反应器的1/3,1)的压力为微正压,无氧状态下,把1/9的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后,用室温的氮气吹扫积碳催化剂上的芳烃后,再用室温氮气置换为无还原性气体状态,然后通入含7%氧气的氩气,用250℃的溶剂油换热,使再生温度保持在350℃。催化剂再生完毕后,用氩气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态,通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生,连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的4800小时内,甲醇平均转化率97.5%,芳烃单程收率(甲醇碳基)大于72%,芳烃中BTX(苯,甲苯,二甲苯)的总选择性大于55%。

实施例 11:

制备催化剂,其中金属含量为5%银,控制含硅,铝的分子筛中0.5-0.6nm的孔比例为100%,分子筛含量为68%,控制最终催化剂的莫氏硬度大于6.3。将催化剂装入芳构化流化床反应器,用600℃的高温氮气换热,将芳构化反应器的温度升至480℃。通入甲醇(10%),CO(28%),H₂(56%),H₂O(3%)和CO₂(3%)的原料气,控制总空速6000 ml/gcat/h,操作压力1MPa。催化剂活性下降至其最高活性点98%时,在保证再生反应器(直径,高度分别为芳构化反应器的1/2,1)的压力为微正压,无氧状态下,把1/5的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后,用室温的氮气吹扫积碳催化剂上的芳烃后,再用室温氮气置换为无还原性气体状态,然后通入含1%氧气的氮气,用260℃的水蒸汽换热,使再生温度保持在360℃。催化剂再生完毕后,用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态,通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生,连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的4800小时内,甲醇平均转化率97.5%,芳烃单程收率(甲醇碳基)大于72%,芳烃中BTX(苯,甲苯,二甲苯)的总选择性大于58%。

实施例 12:

制备催化剂, 其中金属含量为 3%铜, 3%锌与 0.2%钼, 控制含硅, 铝和磷的分子筛中 0.5-0.6nm 的孔比例为 90%, 分子筛含量为 60%, 控制最终催化剂的莫氏硬度大于 7。将催化剂装入芳构化流化床反应器, 用 600℃的高温烟道气换热, 将芳构化反应器的温度升至 500℃。通入甲醇(80%), H₂(18%), H₂O(3%)的原料气, 控制总空速 4000 ml/gcat/h, 操作压力 0.5MPa。催化剂活性下降至其最高活性点 97%时, 在保证再生反应器(直径, 高度分别为芳构化反应器的 1/2, 1)的压力为微正压, 无氧状态下, 把 1/5 的催化剂通过输送管道输送到催化剂再生器。输送完毕后, 用室温的氮气吹扫积碳催化剂上的芳烃后, 再用室温氮气置换为无还原性气体状态, 然后通入空气, 用 300℃的水蒸汽换热, 使再生温度保持在 400℃。催化剂再生完毕后, 用氮气将再生反应器及催化剂置换为无氧状态, 通过输送管道用氮气将再生催化剂从催化剂再生器输送到芳构化反应器。重复上述过程使得催化剂不断得到再生, 连续得到芳烃。在催化剂稳定使用的 3800 小时内, 甲醇平均转化率 96.5%, 芳烃单程收率(甲醇碳基)大于 68%, 芳烃中 BTX(苯, 甲苯, 二甲苯)的总选择性大于 50%。

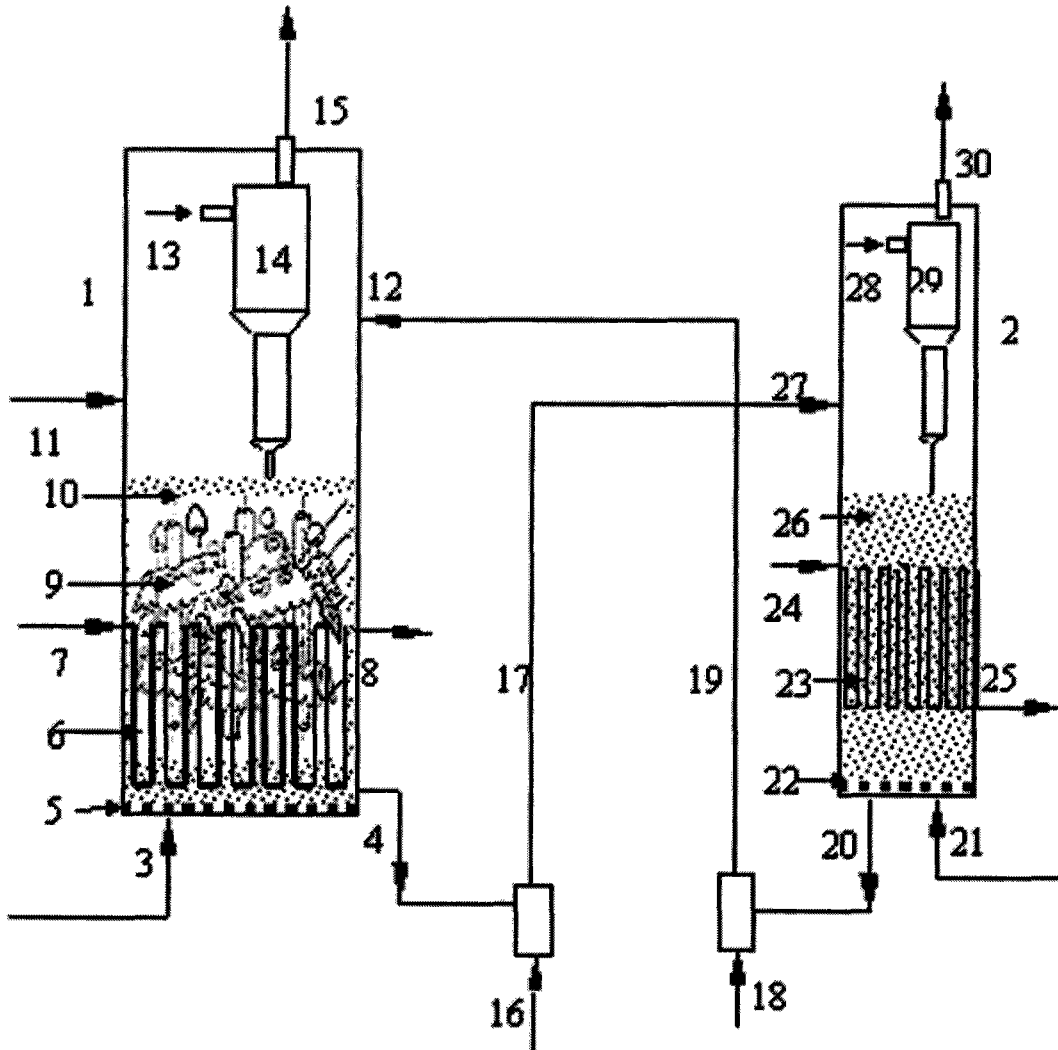


图 1