



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103936541 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 23

(21) 申请号 201410062821. 8

C07C 6/12(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 02. 24

C07C 15/067(2006. 01)

(71) 申请人 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号申请人 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 王银斌 于海斌 殷甲忠 郭春垒
舒畅 张雪梅 成宏 南军 汪洋
李滨

(51) Int. Cl.

C07C 1/20(2006. 01)

C07C 15/04(2006. 01)

C07C 15/06(2006. 01)

C07C 15/08(2006. 01)

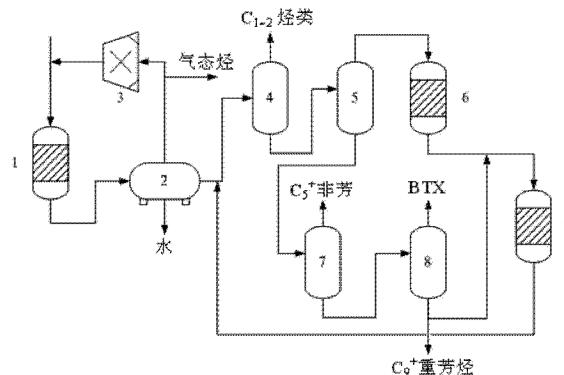
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种甲醇制芳烃的集成系统及工艺方法

(57) 摘要

本发明属于芳烃生产技术领域，具体涉及的是一种以甲醇为原料制取芳烃的集成系统及工艺方法。本发明工艺方法包括：甲醇经芳构化反应器后生成富含芳烃的混合烃类，经分离后得到C_{1~2}烃类、C_{3~4}烃类、C₅⁺非芳、BTX和C₉⁺重芳烃。其中，C_{1~2}烃类、C₅⁺非芳和BTX作为产品排出，C_{3~4}烃类经再次芳构化后，产物直接与C₉⁺重芳烃混合作为原料进入烷基转移反应器，反应产物返回分离塔，少量C₉⁺重芳烃通过精馏塔底管线排出。本发明还公开了一种甲醇为原料制取芳烃的集成系统。本发明工艺将甲醇芳构化、液化气芳构化和重芳烃轻质化三种技术相组合，以实现液化气和重芳烃的再利用，节省投资和能耗，延长催化剂使用周期，并显著提高BTX收率。



1. 一种甲醇制取芳烃的集成系统，其特征在于，所述系统包括：
 - a. 甲醇芳构化反应器(1)，用于将甲醇转化为富含芳烃的混合烃类；
 - b. 油水分离器(2)，用于将所述富含芳烃的混合烃类分离得到气、油和水三相；
 - c. 与所述油水分离器的气态分离产物出口连接有循环压缩机(3)，用于将部分气态分离产物循环返回至甲醇芳构化反应器；
 - d. 脱乙烷塔(4)，与油相分离物出口相连，用于分离得到 $C_{1\sim 2}$ 烃类和 C_2^+ 烃类；
 - e. 脱丁烷塔(5)，用于将 C_2^+ 烃类分离得到 $C_{3\sim 4}$ 烃类和 C_5^+ 烃类；
 - f. 液化气芳构化反应器(6)，用于对所述 $C_{3\sim 4}$ 烃类进行芳构化反应；
 - g. 芳烃抽提塔(7)，用于进一步分离 C_5^+ 烃类得到 C_5^+ 非芳和芳烃；
 - h. 精馏塔(8)，用于精馏芳烃进一步分离得到 BTX 和 C_9^+ 芳烃；
 - i. 烷基转移反应器(9)，用于将所述 C_9^+ 芳烃与液化气芳构化反应器(6)的产物混合进行烷基转移反应，产物返回脱乙烷塔4；

其中，所述甲醇芳构化反应器(1)和液化气芳构化反应器(6)为固定床反应器、移动床反

应器或者流化床反应器，所述烷基转移反应器(9)为固定床反应器。

2. 一种甲醇制取芳烃的集成工艺方法，其特征在于，包括步骤：

(1)以金属改性ZSM-5分子筛为催化剂，在温度为300～500℃，压力为0.1～3.0MPa，原料WHSV为0.1～3.0h⁻¹的条件下，将甲醇经芳构化反应转化生成富含芳烃的混合烃类，其中，所述金属为Ga、Zn、Ni、La中的一种或多种，以催化剂计，所述金属总含量为0.5～5.0wt%；

(2)所述富含芳烃的混合烃类经油水分离器分离得到气态烃类、液态烃类和水，液态烃类经脱乙烷塔、脱丁烷塔分离得到 $C_{1\sim 2}$ 烃类、 $C_{3\sim 4}$ 烃类和 C_5^+ 烃类， C_5^+ 烃类经芳烃抽提、后续分离后得到 C_5^+ 非芳、BTX 和 C_9^+ 重芳烃；其中 $C_{1\sim 2}$ 烃类、 C_5^+ 非芳和 BTX 作为产品排出；

(3)所述 $C_{3\sim 4}$ 烃类进入液化气芳构化反应器再次进行芳构化反应，控制反应条件为：温度400～600℃，压力为0.1～2.0MPa，原料WHSV为0.1～2.0h⁻¹，催化剂采用Ga、Zn、Ce、Fe、Ni、Cr中的一种或多种改性金属的ZSM-5分子筛，以催化剂计，所述金属总含量为0.5～7.0%；

(4)步骤(2)分离得到的 C_9^+ 重芳烃与步骤(3)的反应产物混合作为原料进入烷基转移反应器进行烷基转移反应，反应产物返回脱乙烷塔，反应条件为温度200～400℃，压力1.0～3.0MPa，原料WHSV为0.1～2.0h⁻¹，催化剂采用金属改性的Y分子筛，所述金属为Mo、Ni、La、Co、Cu、Sn中的一种或多种，以催化剂计，所述金属总含量为0.5～7.0%。

3. 根据权利要求2所述的集成工艺方法，其特征在于，包括步骤：

(1)以金属改性ZSM-5分子筛为催化剂，在温度为350～480℃，压力为0.5～2.0MPa，原料WHSV为0.5～2.0h⁻¹的条件下，将甲醇经芳构化反应转化生成富含芳烃的混合烃类，其中，催化剂的改性金属为Ga、Zn、Ni、La中的一种或多种，催化剂上金属总含量为1.0～4.0%；

(2)甲醇芳构化反应产物经油水分离器分离得到气态烃类、液态烃类和水，液态烃类经脱丁烷塔分离得到 $C_{1\sim 2}$ 烃类、 $C_{3\sim 4}$ 烃类和 C_5^+ 烃类， C_5^+ 烃类经芳烃抽提、后续分离后得到 C_5^+ 非芳、BTX 和 C_9^+ 重芳烃；其中 $C_{1\sim 2}$ 烃类、 C_5^+ 非芳和 BTX 作为产品排出；

(3) $C_{3\sim 4}$ 烃类进入液化气芳构化反应器进行再次反应, 反应条件为温度 $450 \sim 550^\circ C$, 压力为 $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$, 原料 WHSV 为 $0.5 \sim 1.5 \text{ h}^{-1}$, 催化剂采用 Ga、Zn、Ce、Fe、Ni、Cr 中的一种或多种改性的 ZSM-5 分子筛, 催化剂上金属总含量为 $1.0 \sim 6.0\%$;

(4) 步骤(2) 分离得到的 C_9^+ 重芳烃与步骤(3) 的反应产物混合作为原料进入烷基转移反应器, 反应产物返回脱乙烷塔, 反应条件为温度 $220 \sim 350^\circ C$, 压力 $1.2 \sim 2.0 \text{ MPa}$, 原料 WHSV 为 $0.5 \sim 1.5 \text{ h}^{-1}$, 催化剂采用金属改性的 Y 分子筛, 改性金属为 Mo、Ni、La、Co、Cu、Sn 中的一种或多种, 催化剂上金属总含量为 $1.0 \sim 5.0\%$ 。

一种甲醇制芳烃的集成系统及工艺方法

技术领域

[0001] 本发明属于芳烃生产技术领域，具体涉及的是一种以甲醇为原料制取芳烃的集成系统及工艺方法。

背景技术

[0002] 芳烃是重要的石油化工基础原料，特别是 BTX（苯、甲苯和二甲苯），被广泛用于橡胶、塑料和树脂的合成工业。2010 年我国 BTX 产量约为 1420 万吨，而表观消费量约为 1900 万吨，供需缺口达到 480 万吨。随着我国聚酯等工业的发展，预计 BTX 的需求将继续高速增长。目前，国内芳烃资源基本全部来自石油化工行业，例如催化重整工艺、石脑油裂解工艺、低碳烃类芳构化工艺和芳烃转化工艺等，但是伴随着石油资源的日益减少，通过石油化工制取芳烃的路线将面临挑战。

[0003] 另一方面，在国内煤制油相关研究的带动下，煤基甲醇装置投资热度不断上涨，以致国内甲醇产能逐年增加，截止到 2011 年底，国内甲醇产能总计已达到 4700 万吨。然而，甲醛、醋酸、二甲醚、MTBE 等甲醇下游化工都已达到市场饱和，以致甲醇闲置产能不断上升，截止 2011 年底，甲醇闲置产能已近 2700 万吨/年，占总产能的 58%，所以拓展甲醇新兴下游化工迫在眉睫。

[0004] 如果能够实现甲醇到芳烃的高选择性转化，将从根本上解决国内甲醇产能过程和芳烃市场供不应求的难题。此外，该技术还可以实现煤炭资源到石油化工产品的转化，进而起到优化国内能源结构和缓解石油化工市场紧张形势的目的。

[0005] 早在上世纪 70 年代，Mobil 公司就发现甲醇可以在 ZSM-5 分子筛上发生芳构化反应，转化生成高辛烷值的汽油，随后便在 US3931349、US4523046、US4035430 和 US4686312 等专利中提出了甲醇制汽油(MTG) 和甲醇制芳烃(MTA) 等一系列技术路线，但是在当时低油价的影响下，该系列的工艺路线均被暂停搁置，直至今日，国外在该方面的研究也较少。在国内，代表性的技术有清华大学的循环流化床甲醇制芳烃技术(FMTA) 和中科院山西煤化所的固定床甲醇制芳烃技术。清华大学在 CN101671226A 中披露了一种甲醇芳构化制取二甲苯的工艺，通过该工艺可以将甲醇与 C₁ ~ C₁₂ 烃类的混合物经一段或多段反应器转化生成富含二甲苯的烃类，在有效提升目标产物二甲苯收率的同时，可以延长催化剂的使用周期。山西煤化所在 CN1880288A 中披露了一种两段法 MTA 工艺，在该工艺中，甲醇或二甲醚经第一段反应器转化生成低碳气态烃类和富含芳烃的液态烃类，液态烃类经抽提后得到芳烃，气态烃类经第二段反应器再次芳构化，产物返回分离系统。该工艺具有芳烃收率高，系统操作灵活的优点，并实现了对低碳气态烃类的再利用，但是没有实现对 C₉⁺ 重芳烃的再利用。清华大学在 CN101823929A 中披露了一种甲醇或二甲醚制取芳烃的系统与工艺，该工艺实现了 MTA 过程中副产的非芳和 C₉⁺ 重芳烃的再利用，有效提升了芳烃的产率，但是工艺流程复杂，能耗高。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术存在的不足,提供一种甲醇制芳烃的集成系统及工艺方法,通过将甲醇芳构化、液化气芳构化和重芳烃轻质化三种技术相组合,实现液化气和重芳烃的再利用,且具有芳烃收率高,流程简单和能耗低的优点。

[0007] 本发明的工艺原理是:甲醇经甲醇芳构化反应器后生成富含芳烃的混合烃类,经分离后得到C_{1~2}烃类、C_{3~4}烃类、C₅⁺非芳、BTX和C₉⁺重芳烃。其中,C_{1~2}烃类、C₅⁺非芳和BTX作为产品排出,C_{3~4}烃类进入液化气芳构化反应器,再次发生芳构化反应,产物直接与C₉⁺重芳烃混合作为原料进入烷基转移反应器,反应产物返回分离塔,少量C₉⁺重芳烃通过精馏塔底管线排出。

[0008] 本发明所要解决的问题通过如下技术方案予以实现:

[0009] 一种甲醇制取芳烃的集成系统,其特征在于,所述系统包括:

[0010] a. 甲醇芳构化反应器(1),用于将甲醇转化为富含芳烃的混合烃类;

[0011] b. 油水分离器(2),用于将所述富含芳烃的混合烃类分离得到气、油和水三相;

[0012] c. 与所述油水分离器的气态分离产物出口连接有循环压缩机(3),用于将部分气态分离产物循环返回至甲醇芳构化反应器;

[0013] d. 脱乙烷塔(4),与油相分离物出口相连,用于分离得到C_{1~2}烃类和C₂⁺烃类;

[0014] e. 脱丁烷塔(5),用于将C₂⁺烃类分离得到C_{3~4}烃类和C₅⁺烃类;

[0015] f. 液化气芳构化反应器(6),用于对所述C_{3~4}烃类进行芳构化反应;

[0016] g. 芳烃抽提塔(7),用于进一步分离C₅⁺烃类得到C₅⁺非芳和芳烃;

[0017] h. 精馏塔(8),用于精馏芳烃进一步分离得到BTX和C₉⁺芳烃;

[0018] i. 烷基转移反应器(9),用于将所述C₉⁺芳烃与液化气芳构化反应器(6)的产物混合进行烷基转移反应,产物返回脱乙烷塔4;

[0019] 其中,所述甲醇芳构化反应器(1)和液化气芳构化反应器(6)为固定床反应器、移动床反应器或者流化床反应器,所述烷基转移反应器(9)为固定床反应器。

[0020] 本发明的另一技术方案:一种甲醇制芳烃的集成工艺方法,其特征在于,包括步骤:

[0021] (1)以金属改性后的ZSM-5分子筛为催化剂,控制甲醇芳构化反应器的条件为:温度300~500℃,压力0.1~3.0MPa,原料WHSV=0.1~3.0h⁻¹,将甲醇经芳构化反应转化生成富含芳烃的混合烃类,其中,所述金属为Ga、Zn、Ni、La中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为0.5~5.0wt%;

[0022] (2)所述富含芳烃的混合烃类经油水分离器分离得到气态烃类和液态烃类,液态烃类经脱乙烷塔、脱丁烷塔分离得到C_{1~2}烃类、C_{3~4}烃类和C₅⁺烃类,C₅⁺烃类经芳烃抽提、后续分离后得到C₅⁺非芳、BTX和C₉⁺重芳烃;

[0023] (3)C_{3~4}烃类进入液化气芳构化反应器,再次发生芳构化反应,控制反应条件为:温度400~600℃,压力0.1~2.0MPa,原料WHSV=0.1~2.0h⁻¹,催化剂采用金属改性后的ZSM-5分子筛,所述金属为Ga、Zn、Ce、Fe、Ni、Cr中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为0.5~7.0%;

[0024] (4)步骤(2)分离得到的C₉⁺重芳烃与步骤(3)的反应产物混合作为原料进入烷基转移反应器,反应产物返回脱乙烷塔,控制反应条件为:温度200~400℃,压力1.0~3.0MPa,原料WHSV=0.1~2.0h⁻¹,催化剂采用金属改性的Y分子筛,所述金属为Mo、Ni、La、

Co、Cu、Sn 中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为 0.5 ~ 7.0%。

[0025] 按照本发明所述的工艺方法,其优选方案的特征在于,包括步骤:

[0026] (1)以金属改性后的 ZSM-5 分子筛为催化剂,控制甲醇芳构化反应器的条件为:温度 350 ~ 480℃,压力 0.5 ~ 2.0MPa,原料 WHSV=0.5 ~ 2.0h⁻¹,将甲醇经芳构化反应转化生成富含芳烃的混合烃类,其中,所述金属为 Ga、Zn、Ni、La 中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为 0.5 ~ 5.0wt%;

[0027] (2)所述富含芳烃的混合烃类经油水分离器分离得到气态烃类和液态烃类,液态烃类经脱乙烷塔、脱丁烷塔分离得到 C_{1~2} 烃类、C_{3~4} 烃类和 C₅⁺ 烃类,C₅⁺ 烃类经芳烃抽提、后续分离后得到 C₅⁺ 非芳、BTX 和 C₉⁺ 重芳烃;

[0028] (3)C_{3~4} 烃类进入液化气芳构化反应器,再次发生芳构化反应,控制反应条件为:温度 450 ~ 550℃,压力 0.1 ~ 1.0MPa,原料 WHSV=0.5 ~ 1.5h⁻¹,催化剂采用金属改性后的 ZSM-5 分子筛,所述金属为 Ga、Zn、Ce、Fe、Ni、Cr 中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为 1.0 ~ 6.0%;

[0029] (4)步骤(2)分离得到的 C₉⁺ 重芳烃与步骤(3)的反应产物混合作为原料进入烷基转移反应器,反应产物返回脱乙烷塔,控制反应条件为:温度 220 ~ 350℃,压力 1.2 ~ 2.0MPa,原料 WHSV=0.5 ~ 1.5h⁻¹,催化剂采用金属改性后的 Y 分子筛,所述金属为 Mo、Ni、La、Co、Cu、Sn 中的一种或多种,以催化剂计,所述金属总含量为 1.0 ~ 5.0%;

[0030] 本发明方法与现有技术相比,其有益效果是:本发明方法将甲醇芳构化、液化气芳构化和重芳烃轻质化三种技术相组合,实现了液化气和重芳烃的再利用。其中,液化气芳构化产物中富含的轻质芳烃作为烷基受体,与 C₉⁺ 重芳烃经烷基转移反应生成富含 C₈ 芳烃的混合芳烃。其次,将液化气芳构化产物直接与 C₉⁺ 重芳烃混合作为烷基转移的原料,一方面可以节省工艺的投资和能耗,另一方面液化气芳构化产物中的 H₂、轻质烃类可以降低烷基转移催化剂的结焦速率,进而延长其使用周期。最后,通过该工艺方法,BTX 收率(以甲醇质量为基)可达到 30 ~ 36%,优选方案可达到 32 ~ 36%。

附图说明

[0031] 图 1 是本发明甲醇制芳烃的集成工艺方法的流程示意图;

[0032] 图中,1 甲醇芳构化反应器;2 油水分离器;3 循环压缩机;4 脱乙烷塔;5 脱丁烷塔;6 液化气芳构化反应器;7 芳烃抽提塔;8 精馏塔;9 烷基转移反应器。

具体实施方式

[0033] 以下通过附图及实施例对本发明做进一步的说明,但并不因此而限制本发明的内容。

[0034] 在图 1 中,甲醇进入甲醇芳构化反应器 1,产物经油水分离器 2 分离得到气、油、水三相。其中水经排水管线排出,部分气态烃经循环压缩机 3 返回甲醇芳构化反应器 1,循环量通过气态烃的外排量进行调节,油相进入脱乙烷塔 4 分离得到 C_{1~2} 烃类和 C₂⁺ 烃类,前者作为燃料气排出,后者进入脱丁烷塔 5 分离得到 C_{3~4} 烃类和 C₅⁺ 烃类。C_{3~4} 烃类进入液化气芳构化反应器 6 再次反应,C₅⁺ 烃类经芳烃抽提塔 7 分离得到 C₅⁺ 非芳和芳烃,前者作为产品排出,后者经精馏塔 8 分离得到 BTX 和 C₉⁺ 重芳烃。BTX 作为产品排出,C₉⁺ 重芳烃与液化

气芳构化反应器 6 的产物混合后进入烷基转移反应器 9, 产物返回脱乙烷塔 4, 少量 C₉⁺重芳烃作为副产物排出。本发明方法中的甲醇芳构化反应器和液化气芳构化反应器为固定床反应器、移动床反应器或者流化床反应器, 烷基转移反应器为固定床反应器。

[0035] 实施例 1

[0036] 甲醇芳构化反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 360 °C, 压力 2.0 MPa, 甲醇 WHSV=1.0 h⁻¹, 循环气: 甲醇 =6 (摩尔比), 催化剂采用 Ga/Zn-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 1.0%, Zn 含量为 0.5%。液化气芳构化反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 450 °C, 压力 0.5 MPa, 原料 WHSV=1.0 h⁻¹, 催化剂采用 Ga/Ce-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 1.5%, Ce 含量为 0.5%。烷基转移反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 220 °C, 压力 1.2 MPa, 原料 WHSV=1.0 h⁻¹, 催化剂采用 Mo/Ni-Y 分子筛催化剂, 以催化剂计, Mo 含量为 1.5%, Ni 含量为 1.0%。在以上工艺条件下, 各产品的收率(以甲醇为基, 下同) 如表 1 中所示。

[0037] 实施例 2

[0038] 甲醇芳构化反应器采用移动床反应器, 控制反应条件为: 温度 420 °C, 压力 0.2 MPa, 甲醇 WHSV=1.5 h⁻¹, 循环气: 甲醇 =3 (摩尔比), 催化剂采用 Ga/Ni-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 2.0%, Ni 含量为 1.0%。液化气芳构化反应器采用移动床反应器, 控制反应条件为: 温度 500 °C, 压力 0.2 MPa, 原料 WHSV=0.8 h⁻¹, 催化剂采用 Ga/Fe-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 3.0%, Fe 含量为 2.0%。烷基转移反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 300 °C, 压力 1.8 MPa, 原料 WHSV=0.7 h⁻¹, 催化剂采用 Mo/La-Y 分子筛催化剂, 以催化剂计, Mo 含量为 3.0%, La 含量为 0.3%。在以上工艺条件下, 各产品的收率如表 1 中所示。

[0039] 实施例 3

[0040] 甲醇芳构化反应器采用流化床反应器, 控制反应条件为: 温度 480 °C, 压力 0.2 MPa, 甲醇 WHSV=2.0 h⁻¹, 催化剂采用 Ga/La-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 3.0%, La 含量为 1.0%。液化气芳构化反应器采用流化床反应器, 控制反应条件为: 温度 550 °C, 压力 0.2 MPa, 原料 WHSV=1.5 h⁻¹, 催化剂采用 Ga/Zn-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ga 含量为 3.0%, Zn 含量为 1.0%。烷基转移反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 350 °C, 压力 2.0 MPa, 原料 WHSV=1.2 h⁻¹, 催化剂采用 Mo/Co-Y 分子筛催化剂, 以催化剂计, Mo 含量为 3.0%, Co 含量为 2.0%。在以上工艺条件下, 各产品的收率如表 1 中所示。

[0041] 实施例 4

[0042] 甲醇芳构化反应器采用流化床反应器, 控制反应条件为: 温度 480 °C, 压力 0.2 MPa, 甲醇 WHSV=2.0 h⁻¹, 催化剂采用 Zn/La-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Zn 含量为 3.0%, La 含量为 0.5%。液化气芳构化反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 450 °C, 压力 0.5 MPa, 原料 WHSV=1.0 h⁻¹, 催化剂采用 Zn/Fe-ZSM-5 分子筛催化剂, 以催化剂计, Zn 含量为 2.0%, Fe 含量为 1.0%。烷基转移反应器采用固定床反应器, 控制反应条件为: 温度 250 °C, 压力 1.5 MPa, 原料 WHSV=1.0 h⁻¹, 催化剂采用 Ni/Cu-Y 分子筛催化剂, 以催化剂计, Ni 含量为 3.0%, Cu 含量为 0.3%。在以上工艺条件下, 各产品的收率如表 1 中所示。

[0043] 表 1 甲醇制取芳烃集成工艺的产品组成

[0044]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
产品组成	C _{1~2} 烃类/%	3.6	6.0	8.2	6.6
	C ₅ ⁺ 非芳/%	4.1	3.6	3.0	3.4
	BTX/%	35.6	33.6	32.1	33.2
	C ₉ ⁺ 重芳烃/%	0.2	0.3	0.2	0.3
	总计/%	43.5	43.5	43.5	43.5

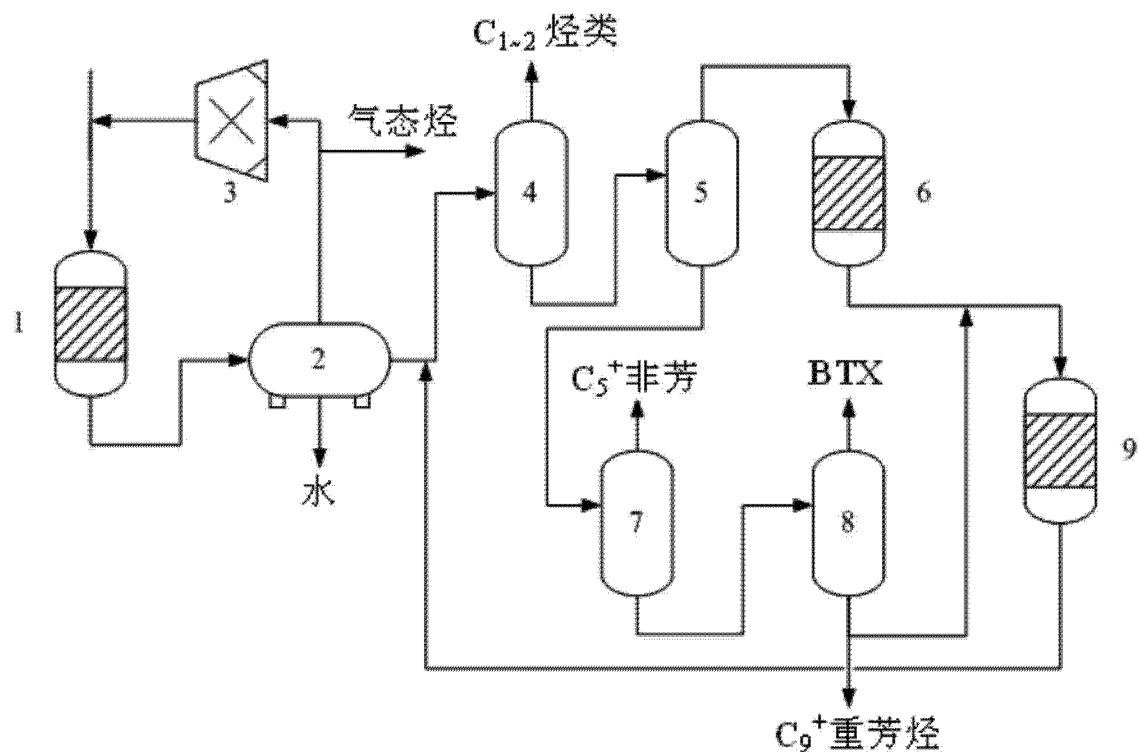


图 1