



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105457568 B

(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201410454255.5

C07C 11/04(2006.01)

(22)申请日 2014.09.09

C07C 15/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

B01J 29/90(2006.01)

申请公布号 CN 105457568 A

B01J 29/46(2006.01)

(43)申请公布日 2016.04.06

B01J 29/80(2006.01)

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

B01J 29/70(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

B01J 29/48(2006.01)

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

B01J 29/44(2006.01)

(72)发明人 顾松园 李晓红 齐国祯 王洪涛

(56)对比文件

CN 1034320 A, 1989.08.02,

CN 103725311 A, 2014.04.16,

(51) Int. Cl.

审查员 郑丽丽

B01J 8/26(2006.01)

C07C 1/20(2006.01)

C07C 11/06(2006.01)

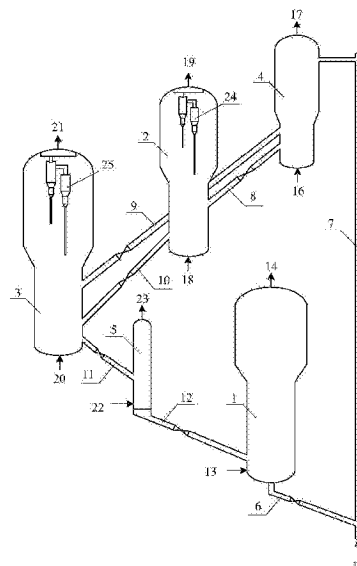
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的
双再生器反应装置及其反应方法

(57)摘要

本发明涉及一种甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯、丙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置及其方法,主要解决现有技术中乙烯、丙烯和芳烃收率低、催化剂水热失活严重的问题。本发明通过包括反应器、第一再生器、第二再生器、汽提器、脱气罐的装置,原料从反应器下部进入反应器和催化剂接触反应,反应后的积炭催化剂经汽提器汽提进入第一再生器和/或第二再生器,经第一再生器再生的部分催化剂进入第二再生器继续再生,再生完全的催化剂经脱气罐脱气后返回反应器的技术方案,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/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置,包括反应器(1)、第一再生器(2)、第二再生器(3)、汽提器(4)的装置;原料(13)从反应器(1)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经汽提立管(7)提升至汽提器(4)汽提;汽提后催化剂进入第一再生器(2)和/或第二再生器(3);经第一再生器(2)再生得到的半再生催化剂进入第二再生器(3)继续再生;经第二再生器(3)再生得到的再生催化剂进入脱气罐(5)脱气后返回反应器(1);

第一再生器(2)自下而上为密相段(26)、过渡段(27)、稀相段(28);再生温度为500~600℃,再生介质(18)中氧气的含量为2~21体积%;

第二再生器(3)自下而上为密相段(29)、过渡段(30)、稀相段(31);再生温度为580~750℃,再生介质(20)中氧气的含量为21~30体积%;

反应器(1)生成的积炭催化剂下行进入和反应器(1)底部相连的汽提斜管(6),再经汽提立管(7)提升至汽提器(4);汽提后催化剂部分经第一再生器待生斜管(8)进入第一再生器(2)密相段(26),部分经第二再生器待生斜管(9)进入第二再生器(3)密相段(29),或者只经湍动床待生斜管(9)进入第二再生器(3)密相段(28);经第一再生器(2)再生得到的半再生催化剂经半再生剂输送管(10)进入第二再生器(3)密相段(29)继续再生;经第二再生器(3)再生得到的再生催化剂经脱气罐斜管(11)进入脱气罐(5)脱气;脱气后再生催化剂经再生斜管(12)返回反应器(1);

第一再生器(2)密相段(26)的高度占第一再生器总高度的70~90%;稀相段(28)直径和密相段(26)直径之比为1.1~2:1,其高度占第一再生器总高度的9~27%;过渡段(27)高度占第一再生器总高度的1~3%;

第二再生器(3)密相段(29)的高度占第二再生器总高度的50~85%;稀相段(31)直径和密相段(29)直径之比为1.1~2:1,其高度占第二再生器总高度的14~47%;过渡段(30)高度占第二再生器总高度的1~3%;第二再生器(3)内部和/或外部设置取热器,取热器高度占第二再生器高度的30%~80%。

2. 根据权利要求1所述的甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置,其特征在于第一再生器(2)顶部设有一组气固旋风分离器(24),为1~3级;第二再生器(3)顶部设有一组气固旋风分离器(25),为1~3级。

3. 一种甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,采用权利要求1或2所述的装置,所述的方法包括以下几个步骤:

a) 原料(13)从反应器(1)下部进入反应器(1)和催化剂接触反应,生成反应产物(14)和积炭催化剂,反应产物(14)进入后续分离装置;

b) 积炭催化剂下行进入和反应器(1)底部相连的汽提斜管(6),再进入汽提立管(7),经提升介质(15)提升至汽提器(4),和汽提介质(16)接触汽提,得到的汽提产物(17)和汽提后的积炭催化剂,汽提产物(17)进入后续分离装置;

c) 汽提后的积炭催化剂部分经第一再生器待生斜管(8)进入第一再生器(2)密相段(26),部分经第二再生器待生斜管(9)进入第二再生器(3)密相段(29),或者只经第二再生器待生斜管(9)进入第二再生器(3)密相段(29);

e) 汽提后的积炭催化剂在第一再生器(2)中和再生介质(18)接触烧氢、烧碳得到半再生催化剂和烟气(19),烟气(19)经气固旋风分离器(24)分离半再生催化剂后进入后续烟气

能量回收装置,半再生催化剂经半再生剂输送管(10)进入第二再生器(3)密相段(29);

f) 半再生催化剂和/或汽提后的积炭催化剂在第二再生器(3)中和再生介质(20)接触烧炭得到再生催化剂和烟气(21),烟气(21)经气固旋风分离器(25)分离再生催化剂后进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器(2)的再生介质;

g) 再生催化剂经脱气罐斜管(11)进入脱气罐(5)和脱气介质(22)接触,进一步脱除烟气(23),烟气(23)进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器(2)的再生介质,脱气后的再生催化剂下行经再生斜管(12)返回反应器(1)。

4. 根据权利要求3所述的甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,其特征在于,第一再生器(2)的再生温度为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,平均空塔气速为 $0.1\sim 0.8$ 米/秒,再生介质(18)中氧气的含量为 $2\sim 21$ 体积%,为空气或者第二再生器(3)得到的烟气(21)和/或脱气罐(5)得到的烟气(23)的混合物或者空气和第二再生器(3)得到的烟气(21)和/或脱气罐(5)得到的烟气(23)的混合物;第二再生器(3)的再生温度为 $580\sim 750^{\circ}\text{C}$,平均空塔气速为 $0.5\sim 1.2$ 米/秒,再生介质(20)中氧气的含量为 $21\sim 30$ 体积%,为空气或空气和 O_2 的混合物;第二再生器(3)再生得到的再生催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量低于 0.1 重量%。

5. 根据权利要求3所述的甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,其特征在于反应器(1)的反应温度为 $400\sim 550^{\circ}\text{C}$,原料(13)的重量空速为 $0.1\sim 10$ (克/小时)/克催化剂,以表压计反应压力为 $0\sim 0.5$ 兆帕,催化剂循环量和原料(13)进料量的质量比为 $3\sim 40:1$,催化剂密度为 $50\sim 200$ 千克/米³,平均空塔气速 $0.01\sim 1$ 米/秒。

6. 根据权利要求3所述的甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,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 $(10\sim 50):(50\sim 90)$;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 $0.01\sim 15$ 重量%。

7. 根据权利要求3所述的甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,其特征在于原料(13)为甲醇或二甲醚或两者的混合物,水的质量百分含量为 $0.01\sim 30$ 重量%;汽提介质(16)为水蒸汽或 N_2 或水蒸汽和 N_2 的混合物,提升介质(15)为水蒸汽或 N_2 或水蒸汽和 N_2 的混合物;脱气介质(22)为水蒸汽或 N_2 或水蒸汽和 N_2 的混合物。

甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器反应装置及其反应方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯、丙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置及其反应方法。

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℃,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。

[0012] 上述现有的以甲醇和/或二甲醚为原料生产芳烃的流化床技术都采用单一再生器进行催化剂循环反应再生。为保证催化剂高活性,需要再生后催化剂的碳含量尽量低,在0.05~0.1重量%以下,因此不可避免需要高温再生,一般在650~730℃左右。催化剂反应生成的焦炭含氢元素,氢元素氧化反应会产生水蒸气。对于分子筛催化剂,在这种水热氛围下会因分子筛骨架脱铝而损失活性,这种失活是永久性和不可逆的。对于单一再生器反应装置,催化剂总量的绝大部分存在于再生器内,再生器内催化剂藏量过大,催化剂在再生器内的停留时间长,催化剂水热失活严重,使用寿命降低,生产成本增加。本发明针对性地提出了双再生器的技术方案,解决了上述问题。

发明内容

[0013] 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,催化剂水热失活严重的技术问题,提供一种甲醇和/或二甲醚催化转化制乙烯、丙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置。该装置具有乙烯、丙烯和芳烃收率高、有效减轻催化剂水热失活的优点。

[0014] 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方法。

[0015] 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/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应装置,包括反应器1、第一再生器2、第二再生器3、汽提器4的装置;原料13从反应器1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经汽提立管7提升至汽提器4汽提;汽提后催化剂进入第一再生器2和/或第二再生器3;经第一再生器2再生得到的半再生催化剂进入第二再生器3继续再生;经第二再生器3再生得到的再生催化剂进入脱气罐5脱气后返回反应器1;第一再生器2自下而上为密相段26、过渡段27、稀相段28;再生温度为500~600℃,再生介质18中氧气的含量为2~21体积%;第二再生器3自下而上为密相段29、过渡段30、稀相段31;再生温度为580~750℃,再生介质20中氧气的含量为21~30体积%。

[0016] 上述技术方案中,反应器1生成的积炭催化剂下行进入和反应器1底部相连的汽提斜管6,再经汽提立管7提升至汽提器4;汽提后催化剂部分经第一再生器待生斜管8进入第一再生器2密相段26,部分经第二再生器待生斜管9进入第二再生器3密相段29,或者只经湍动床待生斜管9进入第二再生器3密相段28;经第一再生器2再生得到的半再生催化剂经半

再生剂输送管10进入第二再生器3密相段29继续再生;经第二再生器3再生得到的再生催化剂经脱气罐斜管11进入脱气罐5脱气;脱气后再生催化剂经再生斜管12返回反应器1。

[0017] 上述技术方案中,第一再生器2密相段26的高度占第一再生器总高度的70~90%;稀相段28直径和密相段26直径之比为1.1~2:1,其高度占第一再生器总高度的9~27%;过渡段27高度占第一再生器总高度的1~3%。

[0018] 上述技术方案中,第二再生器3密相段29的高度占第二再生器总高度的50~85%;稀相段31直径和密相段29直径之比为1.1~2:1,其高度占第二再生器总高度的14~47%;过渡段30高度占第二再生器总高度的1~3%。

[0019] 上述技术方案中,第二再生器3内部和/或外部设置取热器,取热器高度占第二再生器高度的30%~80%。

[0020] 上述技术方案中,第一再生器2顶部设有一组气固旋风分离器24,为1~3级;第二再生器3顶部设有一组气固旋风分离器25,为1~3级。

[0021] 上述技术方案中,反应器1,用于将原料14和催化剂接触反应转化为以乙烯、丙烯和芳烃为主的产物;第一再生器2,用于除去积炭催化剂上焦炭中的氢,生成半再生催化剂;第二再生器3,用于半再生催化剂上的焦炭,生成再生催化剂;汽提器4,用于汽提出积炭催化剂上携带的产物;脱气罐5,用于进一步脱除第二再生器再生后的再生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/或二甲醚催化转化制乙烯和芳烃的双再生器流化床反应方法,采用上述的装置,所述的方法包括以下几个步骤:

[0023] a) 原料13从反应器1下部进入反应器1和催化剂接触反应,生成反应产物14和积炭催化剂,反应产物14进入后续分离装置;

[0024] b) 积炭催化剂下行进入和反应器1底部相连的汽提斜管6,再进入汽提立管7,经提升介质15提升至汽提器4,和汽提介质16接触汽提,得到的汽提产物17和汽提后的积炭催化剂,汽提产物17进入后续分离装置;

[0025] c) 汽提后的积炭催化剂部分经第一再生器待生斜管8进入第一再生器2密相段26,部分经第二再生器待生斜管9进入第二再生器3密相段29,或者只经第二再生器待生斜管9进入第二再生器3密相段29;

[0026] d) 汽提后的积炭催化剂在第一再生器2中和再生介质18接触烧氢、烧碳得到半再生催化剂和烟气19,烟气19经气固旋风分离器24分离半再生催化剂后进入后续烟气能量回收装置,半再生催化剂经半再生剂输送管10进入第二再生器3密相段29;

[0027] e) 半再生催化剂和/或汽提后的积炭催化剂在第二再生器3中和再生介质20接触烧炭得到再生催化剂和烟气21,烟气21经气固旋风分离器25分离再生催化剂后进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器2的再生介质;

[0028] f) 再生催化剂经脱气罐斜管11进入脱气罐5和脱气介质22接触,进一步脱除烟气23,烟气23进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器2的再生介质,脱气后的再生催化剂下行经再生斜管12返回反应器1。

[0029] 上述技术方案中,第一再生器2的再生温度为500~600℃,优选530~570℃;平均空塔气速为0.1~0.8米/秒,优选0.2~0.6米/秒。

[0030] 上述技术方案中,第一再生器2的再生介质18中氧气的含量为2~21体积%,可为空气或者第二再生器3得到的烟气21和/或脱气罐5得到的烟气23的混合物或者空气和第二再生器3得到的烟气21和/或脱气罐5得到的烟气23的混合物。

[0031] 上述技术方案中,第二再生器3的再生温度为580~750℃,优选630~700℃;平均空塔气速为0.5~1.2米/秒,优选0.6~1米/秒。

[0032] 上述技术方案中,第二再生器3的再生介质20中氧气的含量为21~30体积%,优选21~25体积%;可为空气或空气和O₂的混合物。

[0033] 上述技术方案中,第二再生器3得到的再生催化剂上的炭,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0.08重量%。

[0034] 上述技术方案中,反应器1的反应温度为400~550℃,原料14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14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。

[0035] 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)。

[0036] 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%。

[0037] 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。

[0038] 上述技术方案中,原料13为甲醇或二甲醚或两者的混合物,优选甲醇。

[0039] 上述技术方案中,原料13中水的质量百分含量为0.01~30重量%,优选低于10重量%。

[0040] 上述技术方案中,汽提介质16为水蒸汽或N₂或水蒸汽和N₂的混合物,提升介质15为水蒸汽或N₂或水蒸汽和N₂的混合物,脱气介质22为水蒸汽或N₂或水蒸汽和N₂的混合物。

[0041] 本发明提供的技术方案,采用双再生器再生,待生催化剂在第一再生器中在低温、贫氧、较短时间内快速烧氢,烧氢后的半再生催化剂进入湍流床再生器在高温、富氧、较长时间内彻底烧碳,最终得到碳含量较低的高活性再生催化剂。已烧掉氢的半再生催化剂在580~750℃的高温条件下继续烧碳时由于不会生成大量的水,催化剂水热脱铝现象明显减弱。

[0042] 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,可有效促进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;同时还可以扩大空速调节范围,方便地实现最大量生产乙烯、丙烯和芳烃的目的。

[0043] 采用本发明的技术方案,以甲醇为原料,水含量为5重量%;第一再生器再生温度为560℃,平均空塔气速为0.3米/秒,再生介质为空气;第二再生器再生温度为680℃,平均空塔气速为0.7米/秒,再生介质为空气;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0.7米/秒;采用Cu-ZSM-5催化剂;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%。

附图说明

[0044] 图1为本发明所述技术方案的装置示意图，图2为第一再生器的示意图，图3为第二再生器的示意图。

[0045] 图中1~2中1为反应器；2为第一再生器；3为第二再生器；4为汽提器；5为脱气罐；6为汽提斜管；7为汽提立管；8为第一再生器待生斜管；9为第二再生器待生斜管；10为半再生剂输送管；11为脱气罐斜管；12为再生斜管；13为原料；14为反应产物；15为提升介质；16为汽提介质；17为汽提产物；18为第一再生器再生介质；19为第一再生器烟气；20为第二再生器再生介质；21为第二再生器烟气；22为脱气介质；23为脱气罐烟气；24为第一再生器旋风分离器；25为第二再生器旋风分离器；26为第一再生器密相段；27为第一再生器过渡段；28为第一再生器稀相段；29为第二再生器密相段；30为第二再生器过渡段；31为第二再生器稀相段。

[0046] 图1中原料13从反应器1下部进入反应器1和催化剂接触反应，生成反应产物14和积炭催化剂，反应产物14进入后续分离装置；积炭催化剂下行进入和反应器1底部相连的汽提斜管6，再进入汽提立管7，经提升介质15提升至汽提器4，和汽提介质16接触汽提，得到的汽提产物17和汽提后的积炭催化剂，汽提产物17进入后续分离装置；汽提后的积炭催化剂部分经第一再生器待生斜管8进入第一再生器2密相段26，部分经第二再生器待生斜管9进入第二再生器3密相段29，或者只经第二再生器待生斜管9进入第二再生器3密相段29；汽提后的积炭催化剂在第一再生器2中和再生介质18接触烧氢、烧碳得到半再生催化剂和烟气19，烟气19经气固旋风分离器24分离半再生催化剂后进入后续烟气能量回收装置，半再生催化剂经半再生剂输送管10进入第二再生器3密相段29；半再生催化剂和/或汽提后的积炭催化剂在第二再生器3中和再生介质20接触烧炭得到再生催化剂和烟气21，烟气21经气固旋风分离器25分离再生催化剂后进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器2的再生介质；再生催化剂经脱气罐斜管11进入脱气罐5和脱气介质22接触，进一步脱除烟气23，烟气23进入后续烟气能量回收装置或作为第一再生器2的再生介质，脱气后的再生催化剂下行经再生斜管12返回反应器1。

[0047] 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

[0048] 【实施例1】

[0049] 采用如图1所示装置。第一再生器密相段直径为2米，其高度占第一再生器高度的80%，稀相段直径和密相段的直径之比为1.3:1，其高度占第一再生器高度的18%。再生温度为560℃，平均空塔气速为0.3米/秒。再生介质为空气，氧气含量为21体积%。

[0050] 第二再生器密相段直径为1.5米，其高度占第二再生器高度的70%，稀相段直径和密相段直径之比为1.1:1，其高度占第二再生器高度的27%。外置取热器的高度占再生器高度的70%。再生温度为680℃，平均空塔气速为0.7米/秒。再生介质为空气，氧气含量为21体积%。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%。

[0051] 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0.7米/秒。以甲醇为原料,水含量为5重量%。

[0052] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为水蒸气。脱气介质为N₂。

[0053] 采用Cu-ZSM-5催化剂。

[0054] 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。

[0055] **【实施例2】**

[0056] 采用如图1所示的装置。第一再生器密相段直径为2.6米,其高度占第一再生器高度的90%,第二再生段直径和第一再生段的直径之比为2:1,其高度占第一再生器高度的9%。再生温度为500℃,平均空塔气速为0.1米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。

[0057] 第二再生器密相段直径为1.8米,其高度占第二再生器高度的85%,稀相段直径和密相段直径之比为2:1,其高度占第二再生器高度的14%。外置取热器的高度占再生器高度的80%。再生温度为580℃,平均空塔气速为0.5米/秒。再生介质为空气和氧气的混合物,氧气含量为30体积%。再生后的催化剂上的炭,以催化剂的质量百分比计,含量为0.1重量%。

[0058] 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0.01米/秒。以甲醇为原料,水含量为30重量%。

[0059] 汽提介质为N₂。提升介质为N₂。脱气介质为水蒸气。

[0060] 采用Ag-Y-ZSM-23催化剂。

[0061] 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。

[0062] **【实施例3】**

[0063] 采用实施例1的装置。

[0064] 第一再生器再生温度为600℃,平均空塔气速为0.8米/秒。再生介质为第二再生器得到的烟气和脱气罐得到的烟气的混合物,氧气含量为2~4体积%。

[0065] 第二再生器再生温度为750℃,平均空塔气速为1.2米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。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%。

[0066] 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。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%。

[0067] 汽提介质为水蒸汽。提升介质为 N_2 。脱气介质为 N_2 和水蒸汽的混合物,体积比为5:5。

[0068] 采用Ga- β 催化剂。

[0069] 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。

[0070] 【实施例4】

[0071] 采用如图1所示的装置。第一再生器密相段直径为3米,其高度占第一再生器高度的70%,第二再生段直径和第一再生段的直径之比为1.1:1,其高度占第一再生器高度的27%。再生温度为540℃,平均空塔气速为0.7米/秒。再生介质为第二再生器得到的烟气,氧气含量为3~6体积%。

[0072] 第二再生器密相段直径为2.2米,其高度占第二再生器高度的50%,稀相段直径和密相段直径之比为1.1:1,其高度占第二再生器高度的47%。外置取热器的高度占再生器高度的30%。再生温度为720℃,平均空塔气速为1米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。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%。

[0073] 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。以二甲醚为原料。

[0074] 汽提介质为水蒸汽和 N_2 的混合物,体积比为5:5。提升介质为 N_2 。脱气介质为 N_2 和水蒸汽的混合物,体积比为9:1。

[0075] 采用Mn-ZSM-11催化剂。

[0076] 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。

[0077] 【实施例5】

[0078] 采用实施例4的装置。

[0079] 第一再生器再生温度为580℃,平均空塔气速为0.4米/秒。再生介质为空气和第二再生器得到烟气的混合物,氧气含量为10~15体积%。

[0080] 第二再生器再生温度为700℃,平均空塔气速为1.2米/秒。再生介质为空气和氧气混合物,氧气含量为27体积%。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%。

[0081] 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。以甲醇为原料,水含量为10重量%。

[0082] 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。脱气介质为N₂。

[0083] 采用Zn-P-ZSM-5催化剂。

[0084] 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。

[0085] **【实施例6】**

[0086] 采用如图1所示装置。第一再生器密相段直径为1.7米,其高度占第一再生器高度的80%,第二再生段直径和第一再生段的直径之比为1.1:1,其高度占第一再生器高度的18%。再生温度为530℃,平均空塔气速为0.2米/秒。再生介质为空气和第二再生器得到的烟气和脱气罐得到的烟气的混合物,氧气含量为16~18体积%。

[0087] 第二再生器密相段直径为2米,其高度占第二再生器高度的60%,稀相段直径和密相段直径之比为1.8:1,其高度占第二再生器高度的37%。内置取热器的高度占再生器高度的30%,外置取热器的高度占再生器高度的50%。再生温度为720℃,平均空塔气速为1.8米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。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%。

[0088] 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。以二甲醚为原料。

[0089] 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。脱气介质为N₂和水蒸汽的混合物,体积比为7:3。

[0090] 采用ZSM-5-β催化剂。

[0091] 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。

[0092] **【实施例7】**

[0093] 采用实施例6的装置。

[0094] 第一再生器再生温度为550℃,平均空塔气速为0.4米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。

[0095] 第二再生器再生温度为650℃,平均空塔气速为0.8米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。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%。

[0096] 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。

[0097] 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。脱气介质为N₂和水蒸汽的混合物,体积比为2:8。

[0098] 采用Zn-Ag-P-ZSM-5催化剂。

[0099] 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。

[0100] **【实施例8】**

[0101] 采用如图1所示的装置。第一再生器密相段直径为1米,其高度占第一再生器高度的85%,第二再生段直径和第一再生段的直径之比为0.7:1,其高度占第一再生器高度的12%。再生温度为590℃,平均空塔气速为0.75米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。

[0102] 第二再生器密相段直径为2米,其高度占第二再生器高度的70%,稀相段直径和密相段直径之比为1.7:1,其高度占第二再生器高度的28%。内置取热器的高度占再生器高度的80%。再生温度为740℃,平均空塔气速为0.9米/秒。再生介质为空气,氧气含量为21体积%。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%。

[0103] 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。以甲醇为原料,水含量为0.01重量%。

[0104] 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。脱气介质为N₂。

[0105] 采用Zn-Mg-P-ZSM-5催化剂。

[0106] 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、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。表1

[0107]

	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

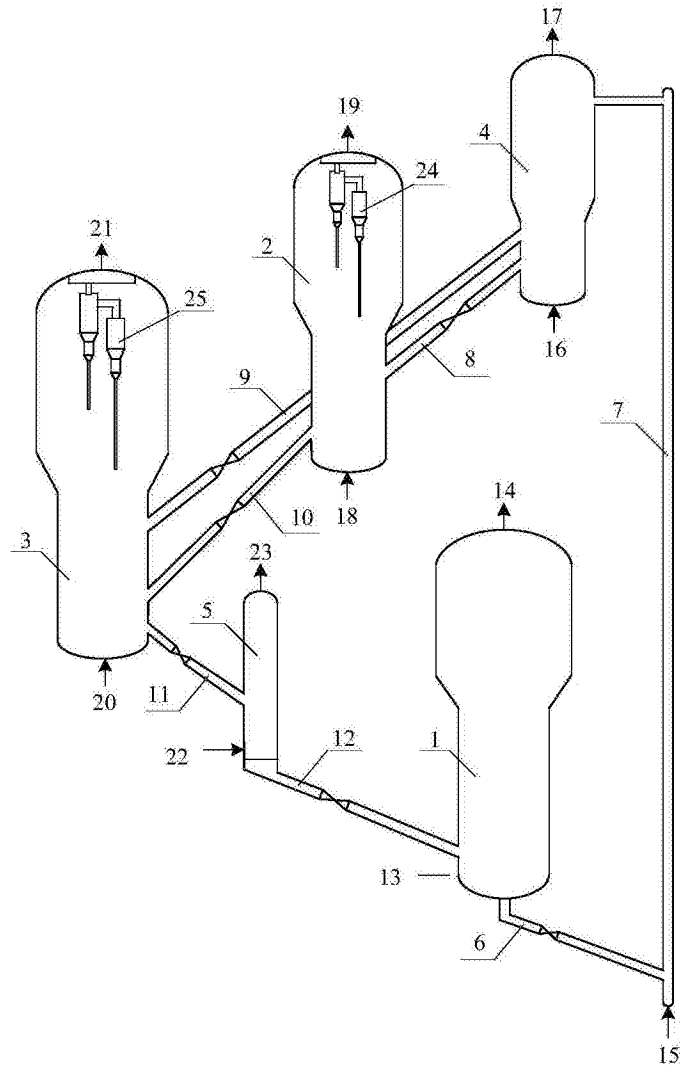


图1

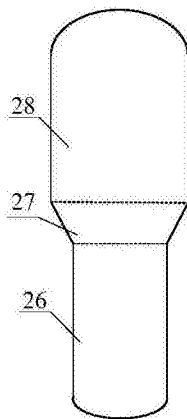


图2

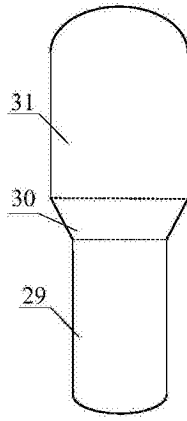


图3