



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108017489 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201610973933.8

C07C 15/06(2006.01)

(22)申请日 2016.11.04

C07C 15/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108017489 A

(56)对比文件

CN 101671226 A, 2010.03.17, 权利要求1、5.

(43)申请公布日 2018.05.11

CN 103030497 A, 2013.04.10, 权利要求1、

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

2.

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

CN 103936541 A, 2014.07.23, 权利要求2、

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

3.

审查员 崔艳

(72)发明人 李晓红 金永明 王菊 王莉

(51)Int.Cl.

C07C 1/20(2006.01)

C07C 15/02(2006.01)

C07C 15/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

含氧化合物原料催化转化制芳烃的方法

(57)摘要

本发明涉及一种含氧化合物原料催化转化制芳烃的方法,主要解决现有技术中芳烃收率低的问题。本发明通过包括含有含氧化合物原料催化转化反应系统和分离系统和轻烃芳构化反应器;分离系统用于分离得到水相产物、油相产物、轻烃外排物料、轻烃循环物料I和轻烃循环物料II;轻烃芳构化反应器自上而下依此为轻烃芳构化反应器一段、过渡段、轻烃芳构化反应器二段,轻烃循环物料I进入轻烃芳构化反应器一段,轻烃循环物料II进入轻烃芳构化反应器二段;轻烃外排物料包括氢气、甲烷和碳二烃;轻烃循环物料I包括碳三、碳四烃;轻烃循环物料II包括碳五以上非芳烃的技术方案,较好地解决了该问题,可用于芳烃工业生产中。

1. 一种含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 含有含氧化合物原料 (8) 进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统 (1) 反应得到富含芳烃的反应产物 (9); 富含芳烃的反应产物 (9) 经分离系统 (2) 得到水相产物 (11)、油相产物 (12)、轻烃外排物料 (19)、轻烃循环物料 I (20) 和轻烃循环物料 II (18), 轻烃循环物料 I (20) 至少一部分进入轻烃芳构化反应器一段 (25), 轻烃循环物料 II (18) 进入轻烃芳构化反应器二段 (24);

所述轻烃循环物料 I (20) 包括碳三、碳四烃; 轻烃循环物料 II (18) 包括碳五及以上非芳烃;

轻烃芳构化反应器一段 (25) 和轻烃芳构化反应器二段 (24) 直径之比为 (5:1) ~ (0.5:1);

轻烃芳构化反应器一段 (25) 催化剂床层温度为 550~600℃, 轻烃循环物料 I (20) 的重量空速为 0.5~3h<sup>-1</sup>; 轻烃芳构化反应器二段 (24) 催化剂床层温度为 500~550℃, 轻烃循环物料 II (18) 的重量空速为 3~6h<sup>-1</sup>。

2. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应产物 (21) 返回分离系统 (2)。

3. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器一段 (25) 和轻烃芳构化反应器二段 (24) 直径之比为 (3:1) ~ (1.5:1)。

4. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器 (7) 的反应压力以表压计, 为 0~0.5 兆帕。

5. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器一段 (25) 装填催化剂 I 为 Zn 和/或 La 和/或 P 和/或 Ga 改性的 ZSM-5 催化剂, 以催化剂的重量百分比计, Zn 和/或 La 和/或 P 和/或 Ga 元素的总含量为 0.01~15%。

6. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器二段 (24) 装填催化剂 II 为 Ag 和/或 Mg 和/或 Fe 和/或 Mn 改性的 ZSM-11 和/或 ZSM-23 和/或 β 分子筛和/或相互间形成的复合分子筛催化剂, 以催化剂的重量百分比计, Ag 和/或 Mg 和/或 Fe 和/或 Mn 元素的总含量为 0.01~15%。

7. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于含有含氧化合物原料催化转化反应系统 (1) 采用 ZSM-5 分子筛催化剂, 催化剂床层温度为 420~550℃, 重量空速为 0.2~6h<sup>-1</sup>, 反应压力以表压计, 为 0~0.5 兆帕。

8. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器 (7) 依次 为轻烃芳构化反应器一段 (25)、过渡段 (23)、轻烃芳构化反应器二段 (24)。

9. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃外排物料 (19) 包括氢气、甲烷和碳二烃。

10. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于以重量计, 轻烃循环物料 I (20) 的 10~100% 进入轻烃芳构化反应器一段 (25); 以重量计, 轻烃循环物料 II (18) 的 10~100% 进入轻烃芳构化反应器二段 (24)。

11. 根据权利要求 1 所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法, 其特征在于轻烃芳构化反应器一段 (25) 装填催化剂 I, 以催化剂的重量百分比计, Zn 元素含量为 0.01~5%, Ga 元素含量为 0.01~7%; 轻烃芳构化反应器二段 (24) 装填催化剂 II, 以催化剂的重量百分比

计,Ag元素含量为0.01~6%,Mg元素的含量为0.01~4%。

12.根据权利要求1所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法,其特征在于含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)为催化剂连续反应-再生的循环流化床。

13.根据权利要求1所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法,其特征在于轻烃芳构化反应器(7)为绝热式固定床反应器或列管式固定床反应器或等温式固定床反应器。

14.根据权利要求8所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法,其特征在于轻烃芳构化反应器(7)设置至少两台,至少一开一备,反应和再生切换,再生周期为10~720小时;再生条件为:再生温度为450~650℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为0.1~21%。

15.根据权利要求1所述的含有含氧化合物原料转化制芳烃的方法,其特征在于含有含氧化合物原料(8)包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>醇、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙基醚中的至少一种;含氧化合物的质量百分含量为至少10%。

## 含氧化合物原料催化转化制芳烃的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含有含氧化合物的原料转化制芳烃的方法。

### 背景技术

[0002] 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,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,替代原料制备芳烃技术引起越来越广泛地关注。我国煤炭资源相对丰富。随着近年高效、长周期甲醇催化剂与甲醇装置大型化技术的开发成功,煤基甲醇和/或二甲醚的生产成本大幅度降低,这为甲醇和/或二甲醚下游产品(烯烃、芳烃等)生产提供了廉价的原料来源。因此,考虑以甲醇和/或二甲醚为原料制备芳烃。

[0004] 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1.3h<sup>-1</sup>。

[0005] 中国专利200610012703.1介绍的方法,甲醇在一段反应得到的气相低碳烃进入二段反应器,在250~500℃的温度下继续反应,两段催化剂不同。中国专利200910089698.8介绍的方法,甲醇或/和二甲醚在固定床反应器反应生成的产物分离出丙烯,进入第二固定床反应器,于250~350℃的条件下反应。上述方法二段或第二反应器的反应温度较低,芳烃选择性不高。

[0006] 中国专利20100108008.1介绍的方法,甲醇先发生烃化反应,反应产物全部进入芳构化反应器,最终得到乙烯、丙烯、丁烯和苯、甲苯、二甲苯。该方法由于最终产物中存在低碳烯烃,芳烃选择性较低。

[0007] 中国专利201010146915.5介绍的方法,甲醇或二甲醚转化生成的气相产物分离出氢气和甲烷后的C<sub>2</sub><sup>+</sup>低碳烃类混合物进入低碳烃类反应器进行反应,低碳烃类反应器的反应产物经气-液-液分离器分离出的油相产物进入芳烃-非芳烃分离器,分离出的非芳烃组分返回低碳烃类反应器参与反应。该方法由于低碳烃类反应器只回炼了低碳烃类反应器油相产物中的非芳烃组分,低碳烃类反应器气相产物中的低碳烯烃产物未进一步进行芳构化反应,所以总体芳烃选择性较低。

[0008] 中国专利201410447321.6提出的系统中甲醇芳构化反应生成的轻烃中的液化气和乙烯返回甲醇芳构化反应器进一步转化。中国专利201410106062.0提出的系统中醇/醚芳构化反应装置的产品经分离得到的C<sub>7</sub>以下油相烃类进入醇/醚芳构化反应装置进一步反应。上述专利均只回炼了含氧化合物催化转化过程生成的部分非芳烃类,所以总体芳烃选择性不高。

[0009] 上述专利技术中都存在芳烃选择性低的问题。本发明针对性地提出了技术方案，解决了上述问题。

## 发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中芳烃选择性低的技术问题，提供一种含氧化合物原料催化转化制芳烃的方法，该方法具有芳烃收率高的优点。

[0011] 为解决上述问题，本发明采用的技术方案如下：一种含有含氧化合物的原料(8)进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9)；富含芳烃的反应产物(9)经分离系统(2)得到水相产物(11)、油相产物(12)、轻烃外排物料(19)、轻烃循环物料I(20)和轻烃循环物料II(18)，轻烃循环物料I(20)至少一部分进入轻烃芳构化反应器一段(25)，轻烃循环物料II(18)进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0012] 上述技术方案中，优选地，轻烃循环物料I(20)包括碳三、碳四烃；轻烃循环物料II(18)包括碳五及以上非芳烃。

[0013] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应产物(21)返回分离系统(2)。

[0014] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为(5:1)~(0.5:1)。

[0015] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为(3:1)~(1.5:1)。

[0016] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为550~600℃，轻烃循环物料I(20)的重量空速为0.5~3h<sup>-1</sup>；轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为500~550℃，轻烃循环物料II(18)的重量空速为3~6h<sup>-1</sup>；轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计，为0~0.5兆帕。

[0017] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器一段(25)装填催化剂I为Zn和/或La和/或P和/或Ga改性的ZSM-5催化剂，以催化剂的重量百分比计，Zn和/或La和/或P和/或Ga元素的总含量为0.01~15%。

[0018] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器二段(24)装填催化剂II为Ag和/或Mg和/或Fe和/或Mn改性的ZSM-11和/或ZSM-23和/或β分子筛和/或相互间形成的复合分子筛催化剂，以催化剂的重量百分比计，Ag和/或Mg和/或Fe和/或Mn元素的总含量为0.01~15%。

[0019] 上述技术方案中，优选地，含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用ZSM-5分子筛催化剂，催化剂床层温度为420~550℃，重量空速为0.2~6h<sup>-1</sup>，反应压力以表压计，为0~0.5兆帕。

[0020] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器(7)依此为轻烃芳构化反应器一段(25)、过渡段(23)、轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0021] 上述技术方案中，优选地，轻烃外排物料(19)包括氢气、甲烷和碳二烃。

[0022] 上述技术方案中，优选地，以重量计，轻烃循环物料I(20)的10~100%进入轻烃芳构化反应器一段(25)；以重量计，轻烃循环物料II(18)的10~100%进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0023] 上述技术方案中，优选地，轻烃芳构化反应器一段(25)装填催化剂I，以催化剂的

重量百分比计,Zn元素含量为0.01~5%,Ga元素含量为0.01~7%;轻烃芳构化反应器二段(24)装填催化剂Ⅱ,以催化剂的重量百分比计,Ag元素含量为0.01~6%,Mg元素的含量为0.01~4%。

[0024] 上述技术方案中,优选地,含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)为催化剂连续反应-再生的循环流化床。

[0025] 上述技术方案中,优选地,轻烃芳构化反应器(7)为绝热式固定床反应器或列管式固定床反应器或等温式固定床反应器。

[0026] 上述技术方案中,优选地,轻烃芳构化反应器(7)设置至少两台,至少一开一备,反应和再生切换,再生周期为10~720小时;再生条件为:再生温度为450~650℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为0.1~21%。

[0027] 上述技术方案中,优选地,含有含氧化合物原料(8)包括甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>醇、甲乙醚、二甲醚、二乙醚、二异丙基醚中的至少一种;含氧化合物的质量百分含量为至少10%。

[0028] 本发明通过将含有含氧化合物原料催化转化过程得到的非芳烃产物进一步发生芳构化反应来提高含有含氧化合物原料催化转化过程的芳烃选择性。研究表明,不同碳数的非芳烃发生芳构化反应的难度不同,适宜的反应条件、催化剂类型有很大差异。本发明将含有含氧化合物原料催化转化过程产生的非芳烃产物根据碳数的不同分为三类:(1)氢气、甲烷、碳二烃,(2)碳三和碳四烃,(3)碳五和碳五以上非芳烃。对于第(1)类产物由于芳构化难度非常大,不再进行芳构化反应。第(2)类产物和第(3)类产物进入轻烃芳构化反应器进行芳构化反应。由于第(2)类产物和第(3)类产物的芳构化性能有一定差别,适宜的反应条件和催化剂类型不同,因此,采用分段固定床反应器,一段在相对高的温度、相对低的空速条件下,进行第(2)类产物的芳构化反应;二段在相对低的温度、相对高的空速条件下,进行第(3)类产物的芳构化反应。第(2)类产物对催化剂的脱氢性能和芳构化性能的要求更高,所以一段和二段装填的催化剂类型不同。采用本发明的技术方案,芳烃碳基收率达到78.2重量%,BTX碳基收率达到62.4重量%,取得了较好的技术效果。

## 附图说明

[0029] 图1为本发明的流程示意图。

[0030] 图1中,1为含有含氧化合物原料催化转化反应系统;2为分离系统;7为轻烃芳构化反应器;8为含有含氧化合物原料;9为富含芳烃的反应产物;11为水相产物;12为油相产物;18为轻烃循环物料Ⅱ;19为轻烃外排物料;20为轻烃循环物料Ⅰ;21为轻烃芳构化反应产物;23为过渡段;24为轻烃芳构化反应器二段;25为轻烃芳构化反应器一段。

[0031] 含有含氧化合物原料8进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统1反应得到富含芳烃的反应产物9;富含芳烃的反应产物9经分离系统2得到水相产物11、油相产物12、轻烃外排物料19、轻烃循环物料Ⅰ20和轻烃循环物料Ⅱ18,轻烃循环物料Ⅰ20进入轻烃芳构化反应器一段25,轻烃循环物料Ⅱ18进入轻烃芳构化反应器二段24,轻烃芳构化反应产物21返回分离系统2。

[0032] 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

### [0033] 【实施例1】

[0034] 甲醇重量百分含量为95%的原料进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9);富含芳烃的反应产物(9)经分离系统(2)得到水相产物(11)、油相产物(12)、轻烃外排物料(19)、轻烃循环物料I(20)和轻烃循环物料II(18),所述轻烃循环物料I(20)的100%进入轻烃芳构化反应器一段(25),温度为120℃的轻烃循环物料II(18)的100%进入轻烃芳构化反应器二段(24),轻烃芳构化反应产物(21)返回分离系统(2)。

[0035] 轻烃芳构化反应器(7)的反应压力为常压。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为550℃,轻烃循环物料I(20)的重量空速为0.5h<sup>-1</sup>。轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为500℃,轻烃循环物料II(18)的重量空速为3h<sup>-1</sup>。

[0036] 催化剂I为Ga-ZSM-11-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Ga元素含量为0.01%,ZSM-11分子筛含量为10%,ZSM-5分子筛含量为20%,ZSM-11分子筛的硅铝分子比为50,ZSM-5分子筛硅铝分子比为58。催化剂II为Zn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为0.01%,ZSM-5分子筛含量为30%,ZSM-5分子筛的硅铝分子比为150。

[0037] 轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为0.5:1。

[0038] 轻烃芳构化反应器(7)为绝热式固定床反应器,设置两台,一开一备,反应和再生切换,再生周期为10小时;轻烃芳构化反应系统(7)所用催化剂的再生条件为:再生温度为450℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为0.1%。

[0039] 含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用P改性的Zn-ZSM-5分子筛催化剂,Zn负载质量百分含量为0.1%,催化剂床层温度为420℃,重量空速为0.2h<sup>-1</sup>,反应压力为常压。

[0040] 结果表明,芳烃碳基收率为63.2重量%,BTX碳基收率为50.6重量%。

### [0041] 【实施例2】

[0042] 按照实施例1所述的条件和步骤,甲醇重量百分含量为10%的原料进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9);以重量计,所述轻烃循环物料I(20)的10%进入轻烃芳构化反应器一段(25);以重量计,温度为180℃的轻烃循环物料II(18)的10%进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0043] 轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计,为0.5兆帕。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为600℃,轻烃循环物料I(20)的重量空速为4h<sup>-1</sup>。轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为580℃,轻烃循环物料II(18)的重量空速为6h<sup>-1</sup>。

[0044] 催化剂I为Zn-La-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,La元素含量为5.6%,Zn元素含量为7.4%,P元素含量为2.0%,ZSM-5分子筛含量为40%,ZSM-5分子筛的硅铝分子比为25。催化剂II为Zn-Mg-La-ZSM-5-β催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为8.1%,Mg元素含量为5%,La元素含量为1.9%,ZSM-5分子筛含量为25%,β分子筛含量为10%,ZSM-5分子筛的硅铝分子比为150,β分子筛的硅铝比为50。

[0045] 轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为3:1。

[0046] 轻烃芳构化反应器(7)为绝热式固定床反应器,设置两台,一开一备,反应和再生切换,再生周期为720小时;轻烃芳构化反应系统(7)所用催化剂的再生条件为:再生温度为

650℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为21%。

[0047] 含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用P改性的Zn-ZSM-5分子筛催化剂,Zn负载质量百分含量为10%,催化剂床层温度为550℃,重量空速为6h<sup>-1</sup>,反应压力以表压计,为0.5兆帕。

[0048] 结果表明,芳烃碳基收率为70.5重量%,BTX碳基收率为55.7重量%。

[0049] **【实施例3】**

[0050] 按照实施例1所述的条件和步骤,甲醇重量百分含量为100%的原料进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9);以重量计,所述轻烃循环物料I(20)的100%进入轻烃芳构化反应器一段(25);以重量计,温度为250℃的轻烃循环物料II(18)的100%进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0051] 轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计,为0.2兆帕。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为580℃,轻烃循环物料I(20)的重量空速为1.5h<sup>-1</sup>。轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为550℃,轻烃循环物料II(18)的重量空速为2.5h<sup>-1</sup>。

[0052] 催化剂I为Zn-Ag-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为2.7%,Ag元素含量为1.4%,ZSM-5分子筛含量为20%,ZSM-5分子筛硅铝分子比为58。催化剂II为Zn-Ga-Ag-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.6%,Ga元素含量为0.8%,Ag元素含量为1.5%,ZSM-5分子筛硅铝分子比为200。

[0053] 轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为1.5:1。

[0054] 轻烃芳构化反应器(7)为列管式固定床反应器,设置三台,两开一备,反应和再生切换,再生周期为200小时;轻烃芳构化反应系统(7)所用催化剂的再生条件为:再生温度为580℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为12%。

[0055] 含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用P改性的Zn-ZSM-5分子筛催化剂,Zn负载质量百分含量为5%,催化剂床层温度为500℃,重量空速为2h<sup>-1</sup>,反应压力以表压计,为0.2兆帕。

[0056] 结果表明,芳烃碳基收率为75.5重量%,BTX碳基收率为59.8重量%。

[0057] **【实施例4】**

[0058] 按照实施例1所述的条件和步骤,二甲醚重量百分含量为50%的原料进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9);以重量计,所述轻烃循环物料I(20)的50%进入轻烃芳构化反应器一段(25);以重量计,温度为250℃的轻烃循环物料II(18)的50%进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0059] 轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计,为0.1兆帕。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为570℃,轻烃循环物料I(20)的重量空速为1h<sup>-1</sup>。轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为530℃,轻烃循环物料II(18)的重量空速为1.5h<sup>-1</sup>。

[0060] 催化剂I为Ga-La-Zn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Ga元素含量为2.09%,La元素含量为0.5%,Zn元素含量为1.9%,ZSM-5分子筛含量为40%,ZSM-5分子筛硅铝分子比为150。催化剂II为Zn-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为2.09%,P元素含量为1.5%,ZSM-5分子筛含量为35%,ZSM-5分子筛的硅铝分子比为150。

[0061] 轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为1:1。

[0062] 轻烃芳构化反应器(7)为等温式固定床反应器,设置三台,两开一备,反应和再生



切换,再生周期为300小时;轻烃芳构化反应系统(7)所用催化剂的再生条件为:再生温度为580℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为6%。

[0063] 含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用P改性的Zn-ZSM-5分子筛催化剂,Zn负载质量百分含量为3%,催化剂床层温度为470℃,重量空速为4h<sup>-1</sup>,反应压力以表压计,为0.4兆帕。

[0064] 结果表明,芳烃碳基收率为73.2重量%,BTX碳基收率为58.4重量%。

[0065] 【实施例5】

[0066] 按照实施例1所述的条件和步骤,甲醇和乙醇总重量百分含量为70%的原料(甲醇与乙醇的重量比为1:1)进入含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)反应得到富含芳烃的反应产物(9);以重量计,所述轻烃循环物料I(20)的80%进入轻烃芳构化反应器一段(25);以重量计,温度为200℃的轻烃循环物料II(18)的80%进入轻烃芳构化反应器二段(24)。

[0067] 轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计,为0.3兆帕。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为560℃,轻烃循环物料I(20)的重量空速为3h<sup>-1</sup>。轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为520℃,轻烃循环物料II(18)的重量空速为4.5h<sup>-1</sup>。

[0068] 催化剂I为P-Zn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,P元素含量为1.09%,Zn元素含量为2.5%,ZSM-5分子筛含量为38%,ZSM-5分子筛硅铝分子比为200。催化剂II为Zn-Ga-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为2.09%,Ga元素含量为1.5%,ZSM-5分子筛含量为35%,ZSM-5分子筛的硅铝分子比为50。

[0069] 轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为1.3:1。

[0070] 轻烃芳构化反应器(7)为等温式固定床反应器,设置三台,两开一备,反应和再生切换,再生周期为150小时;轻烃芳构化反应系统(7)所用催化剂的再生条件为:再生温度为630℃,再生介质为含氧气体,氧气体积含量为18%。

[0071] 含有含氧化合物原料催化转化反应系统(1)采用P改性的Ga-ZSM-5分子筛催化剂,Ga负载质量百分含量为18%,催化剂床层温度为500℃,重量空速为3.5h<sup>-1</sup>,反应压力以表压计,为0.3兆帕。

[0072] 结果表明,芳烃碳基收率为78.2重量%,BTX碳基收率为62.4重量%。

[0073] 【实施例6】

[0074] 按照实施例3所述的催化剂、反应条件和步骤。轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为0.5:1。结果表明,芳烃碳基收率为73.2重量%,BTX碳基收率为58.9重量%。

[0075] 【实施例7】

[0076] 按照实施例5所述的催化剂、反应条件和步骤。轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为5:1。结果表明,芳烃碳基收率为74.8重量%,BTX碳基收率为59.7重量%。

[0077] 【实施例8】

[0078] 按照实施例5所述的催化剂、反应条件和步骤。轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)直径之比为3:1。结果表明,芳烃碳基收率为76.0重量%,BTX碳基收率为60.3重量%。

[0079] 【对比例1】

[0080] 采用实施例4的含有含氧化合物原料、催化剂、装置和流程。轻烃芳构化反应器一段(25)催化剂床层温度为530℃,重量空速为4.5h<sup>-1</sup>;轻烃芳构化反应器二段(24)催化剂床层温度为490℃,重量空速为6.2h<sup>-1</sup>;轻烃芳构化反应器(7)的反应压力以表压计,为0.55兆帕。

[0081] 结果表明,芳烃碳基收率为66.1重量%,BTX碳基收率为52.8重量%。

[0082] 【对比例2】

[0083] 采用实施例4的含有含氧化合物原料。轻烃芳构化反应器一段(25)和轻烃芳构化反应器二段(24)的直径相同,均采用实施例4中的Zn-P-ZSM-5催化剂。

[0084] 结果表明,芳烃碳基收率为70.3重量%,BTX碳基收率为54.8重量%。

[0085] 【对比例3】

[0086] 采用实施例4的原料、催化剂、装置。轻烃循环物料I和轻烃循环物料II都在轻烃芳构化反应器一段(25)进料。结果表明,芳烃碳基收率为69.4重量%,BTX碳基收率为53.4重量%。

[0087] 【对比例4】

[0088] 采用实施例4的原料、催化剂、装置。以重量计,所述轻烃循环物料I(20)的50%进入轻烃芳构化反应器二段(24);以重量计,温度为250℃的轻烃循环物料II(18)的50%进入轻烃芳构化反应器一段(25)。结果表明,芳烃碳基收率为71.1重量%,BTX碳基收率为53.9重量%。

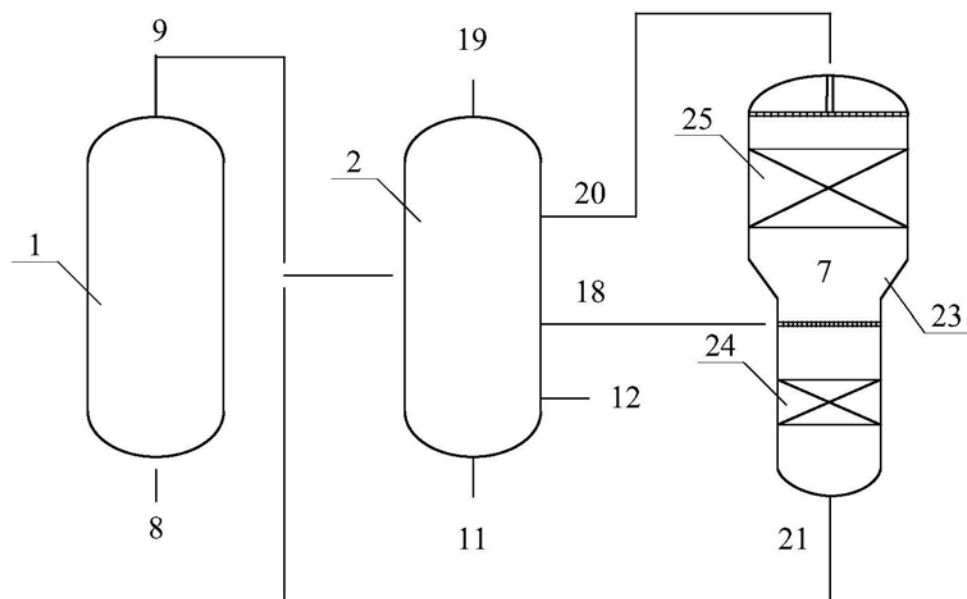


图1