

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 4 月 21 日 (21.04.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/077458 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 29/90 (2006.01) *C07C 11/04* (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/121567
- (22) 国际申请日: 2020 年 10 月 16 日 (16.10.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 张涛 (ZHANG, Tao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 叶茂 (YE, Mao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张今令 (ZHANG, Jinling); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(CN)。 徐庶亮 (XU, Shuliang); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 唐海龙 (TANG, Hailong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王贤高 (WANG, Xiangao); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 张骋 (ZHANG, Cheng); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 贾金明 (JIA, Jinming); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 王静 (WANG, Jing); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李华 (LI, Hua); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 李承功 (LI, Chenggong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 刘中民 (LIU, Zhongmin); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 北京元周律知识产权代理有限公司 (PERIODIC LAW FIRM); 中国北京市东城区北三环东路 36 号环球贸易中心 B 座 17 层 1701 室, Beijing 100013 (CN)。

(54) Title: COKE-CONTROL REACTOR, DEVICE FOR PREPARING LOW-CARBON OLEFINS FROM OXYGEN-CONTAINING COMPOUND AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种焦调控反应器、由含氧化合物制备低碳烯烃的装置和应用

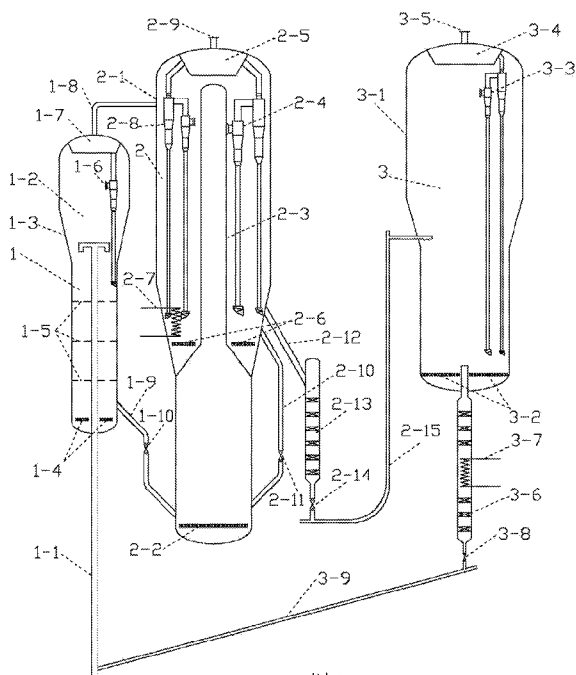


图 1

(57) Abstract: A coke-control reactor, a device for preparing low-carbon olefins from an oxygen-containing compound and the use thereof. The coke-control reactor comprises a riser reactor and a bed-layer reactor, wherein the bed-layer reactor comprises a bed-layer reactor shell, which encloses to form a reaction region I, a transition region and a gas-solid separation region I from bottom to top; the reaction region I is provided with a bed-layer reactor distributor; the outside of the reaction region I is further provided with a coke-control catalyst delivery pipe; the upper section of the riser reactor penetrates the bottom of the bed-layer reactor and is axially inserted into the bed-layer reactor; and an outlet end of the riser reactor is located in the transition region. The coke-control reactor can control the conversion and generation of coke species in the catalyst, that is, non-active macromolecular coke species remaining in a regenerated catalyst are converted into micromolecular coke species, and raw materials in the riser reactor and the bed-layer reactor can further enter the catalyst to generate highly active micromolecular coke species, such that the selectivity of ethylene is improved.

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种焦调控反应器、由含氧化合物制备低碳烯烃的装置和应用。该焦调控反应器包括提升管反应器和床层反应器; 床层反应器包括床层反应器壳体, 床层反应器壳体由下至上围合成反应区 I、过渡区和气固分离区 I; 反应区 I 设有床层反应器分布器; 反应区 I 的外部还设有焦调控催化剂输送管; 提升管反应器的上段穿透床层反应器的底部沿轴向插设在床层反应器中; 提升管反应器的出口端位于过渡区。焦调控反应器可以控制催化剂中的焦物种的转化和生成, 一方面将再生催化剂中残留的非活性的大分子焦物种转化为小分子焦物种, 另一方面, 提升管反应器原料和床层反应器原料还可进入催化剂中生成高活性的小分子焦物种, 提高乙烯的选择性。

技术领域

本申请涉及一种焦调控反应器、由含氧化合物制备低碳烯烃的装置和应用，属于化工催化装置领域。

背景技术

甲醇制烯烃技术(MTO)主要有中国科学院大连化学物理研究所的DMTO技术和美国UOP公司的MTO技术。2010年，采用DMTO技术的神华包头甲醇制烯烃工厂建成投产，此为MTO技术的全球首次工业化应用，截至2019年底，已有14套DMTO工业装置投产，低碳烯烃产能共计约800万吨/年。

最近几年，DMTO技术进一步发展，性能更加优良的新一代DMTO催化剂逐渐开始工业化应用，为DMTO工厂创造了更高的效益。新一代DMTO催化剂具有更高的甲醇处理能力和低碳烯烃选择性。现有的DMTO工业装置难以充分利用新一代DMTO催化剂的优势，因此，需要开发出一种可以适应高甲醇处理能力、高低碳烯烃选择性的新一代DMTO催化剂需求的DMTO装置及生产方法。

发明内容

根据本申请的一个方面，提供了一种焦调控反应器，该焦调控反应器可以控制催化剂中的焦物种的转化和生成，一方面将再生催化剂中残留的非活性的大分子焦物种转化为小分子焦物种，另一方面，提升管反应器原料和床层反应器原料还可进入催化剂中生成高活性的小分子焦物种，并且小分子焦物种以多甲基苯和多甲基萘为主，可以提高乙烯的选择性。

一种焦调控反应器，所述焦调控反应器包括提升管反应器和床层反应器；所述床层反应器包括床层反应器壳体，所述床层反应器壳体由下至上围合成反应区I、过渡区和气固分离区I；所述反应区I的内下部设有床层反应器分布器；所述反应区I的外部还设有焦调控催化剂输送管；所述提升管反应器的上段穿透床层反应器的底部沿轴向插设在床层反应器中；所述提升管反应器的出口端位于所述过渡区。

具体地，焦调控催化剂输送管用于将焦调控催化剂输送至下一级反应器中，例如甲醇转化反应器。

可选地，所述反应区I内设有至少一个多孔板，多个所述多孔板沿轴向依次排列在所述提升管反应器的外周；所述提升管反应器的出口端位于所述多孔板的上方；所述床层反应器分布器位于所述多孔板的下方。

具体地，多孔板水平放置，且所述多孔板的外周与床层反应器的内壁抵顶，使得物流从多孔板中

的孔隙穿过。

可选地，所述多孔板的开孔率为 1-30%。

可选地，所述气固分离区 I 设有床层反应器气固分离器和床层反应器集气室；所述床层反应器气固分离器的气体出口与所述床层反应器集气室连通；所述床层反应器气固分离器的催化剂出口位于多孔板的上方；所述床层反应器集气室与位于所述床层反应器外部的焦调控产品气输送管连通。

具体地，床层反应器气固分离器为床层反应器气固旋风分离器。

具体地，床层反应器的内顶部设有床层反应器集气室；床层反应器气固旋风分离器的催化剂出口位于所述提升管反应器的出口端的下方。

可选地，所述床层反应器分布器用于通入床层反应器原料；所述床层反应器原料包括 0-20wt% 氢气、0-50wt% 甲烷、0-50wt% 乙烷、0-20wt% 乙烯、0-50wt% 丙烷、0-20wt% 丙烯、0-90wt% 丁烷、0-90wt% 丁烯、0-90wt% 戊烷、0-90wt% 戊烯、0-90wt% 己烷、0-90wt% 己烯、0-50wt% 甲醇、0-50wt% 乙醇和 0-50wt% 水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。

可选地，所述提升管反应器用于通入催化剂和提升管反应原料；所述提升管反应原料包括 0-20wt% 氢气、0-50wt% 甲烷、0-50wt% 乙烷、0-20wt% 乙烯、0-50wt% 丙烷、0-20wt% 丙烯、0-90wt% 丁烷、0-90wt% 丁烯、0-90wt% 戊烷、0-90wt% 戊烯、0-90wt% 己烷、0-90wt% 己烯、0-50wt% 甲醇、0-50wt% 乙醇和 0-50wt% 水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。

根据本申请的另一方面，还提供了一种由含氧化合物制备低碳烯烃的装置，所述装置包括甲醇转化反应器和上述任一项所述的焦调控反应器。

本申请中所述的低碳烯烃是指乙烯和丙烯。

可选地，所述甲醇转化反应器包括甲醇转化反应器壳体和输送管；所述甲醇转化反应器壳体包括下壳体和上壳体；所述下壳体围合成反应区 II，所述反应区 II 的内下部设有甲醇转化反应器分布器；所述输送管沿轴向位于所述反应区 II 的上方，且所述输送管的一端闭合，另一端与所述反应区 II 连通；所述上壳体设置在所述输送管的外周；所述上壳体与所述输送管的管壁围合形成空腔；所述空腔自下至上分为待生剂区和气固分离区 II；所述待生剂区设有待生区气体分布器。

具体地，上壳体以包覆的形式设置在输送管的外周。甲醇转化反应器分布器用于通入含有含氧化合物的原料；待生区气体分布器用于通入待生剂区流化气体。

可选地，所述气固分离区 II 设有甲醇转化反应器第一气固分离设备；所述输送管的上部与所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的入口连接；所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的催化剂出口位于所述待生剂区；所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的气体出口与甲醇转化反应器集气室连通；所述甲醇转化反应器集气室与产品气输送管连接。

可选地，所述气固分离区 II 还设有甲醇转化反应器第二气固分离设备；所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的进气口位于气固分离区 II；所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的催化剂出口位于所述待生剂区；所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的气体出口与甲醇转化反应器集气室连通。

可选地，所述待生区气体分布器位于甲醇转化反应器第一气固分离设备和甲醇转化反应器第二气固分离设备的下方；所述待生剂区还设有甲醇转化反应器取热器。

可选地，所述待生剂区的外部还设有待生剂循环管和待生斜管；所述待生剂循环管用于将所述待生剂区和所述反应区 II 连接；所述待生斜管用于将待生催化剂输出。

具体地，待生剂循环管用于将待生区部分的待生催化剂输送至反应区 II 中。待生剂循环管上设有待生剂循环滑阀。

可选地，所述气固分离区 II 通过焦调控产品气输送管与床层反应器集气室连通；所述反应区 II 通过焦调控催化剂输送管与反应区 I 连通。

具体地，焦调控催化剂输送管上还设有焦调控催化剂滑阀。

可选地，所述装置还包括再生器；所述再生器与待生斜管连接，用于将待生催化剂输送至所述再生器中；所述再生器与提升管反应器连接，用于将再生催化剂输送至所述焦调控反应器中；所述再生器的内底部设有再生器分布器。

具体地，再生器分布器用于通入再生气体。

可选地，所述再生器的底部还设有再生器汽提器；所述再生器汽提器的上段设置在所述再生器的内部，且所述再生器汽提器上段的入口位于所述再生器分布器的上方；所述再生器汽提器的下段设置在所述再生器的外部，且所述再生器汽提器下段的出口与所述提升管反应器连接；所述再生器汽提器中还设有再生器取热器。

可选地，所述再生器通过待生剂输送管和甲醇转化反应器汽提器与所述待生斜管连接；所述再生器通过再生器汽提器和再生斜管与所述提升管反应器的进口连接。

具体地，在待生剂输送管和甲醇转化反应器汽提器之间设有待生滑阀；待生滑阀入口经管道连接于甲醇转化反应器汽提器的底部，待生滑阀的出口经管道连接于待生剂输送管的入口。

在再生器汽提器和再生斜管之间设有再生滑阀，再生滑阀的入口经管道连接于再生器汽提器的底部，再生滑阀的出口经管道连接于再生斜管的入口。

可选地，所述再生器中还设有再生器气固分离设备和再生器集气室；所述再生器气固分离设备的催化剂出口位于所述再生器分布器的上方；所述再生器气固分离设备的气体出口与所述再生器集气室连接；所述再生器集气室与位于所述再生器外部的烟气输送管连接。

根据本申请的第三方面，还提供了一种在线改性 DMTO 催化剂的方法，将提升管反应器原料和

催化剂从提升管反应器通入过渡区，将床层反应器原料通入反应区 I；所述催化剂与提升管反应器原料和床层反应器原料接触，反应，生成焦调控催化剂和焦调控产品气；所述催化剂为 DMTO 催化剂；所述焦调控催化剂为改性 DMTO 催化剂。

可选地，所述催化剂的活性组分为 SAPO-34 分子筛。

本申请中，进入提升管反应器中的催化剂可以为新的催化剂，或者再生催化剂，优选的为再生催化剂，这样可以在线同时实现焦调控和催化剂再生。

可选地，所述催化剂为再生催化剂；所述再生催化剂中的焦含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

可选地，所述焦调控催化剂中的焦含量为 4-9wt%。

可选地，所述焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差小于 1wt%。具体地，本申请中，通过焦调控反应器的设置以及焦调控工艺的选择，实现了焦调控催化剂中的焦含量为 4-9wt%，由于催化剂为颗粒状，所以催化剂的焦含量是指每个催化剂颗粒焦含量的均值，但是每个催化剂颗粒中的焦含量实际上是不一样的。本申请中，可以将焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差控制在小于 1wt% 的范围内，使得催化剂整体焦含量分布窄，从而提高催化剂的活性、以及低碳烯烃选择性。

可选地，所述焦调控催化剂中的焦物种包含多甲基苯和多甲基萘；多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量为 $\geq 70\text{wt}\%$ ；分子量 > 184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量为 $\leq 25\text{wt}\%$ ；其中，所述焦总质量是指焦物种的总质量。

本申请中，焦物种的类型，以及焦物种的含量也非常重要，也是本申请调控的目的之一。本申请中，通过焦调控的设置以及焦调控工艺参数的选择，实现了多甲基苯和多甲基萘在焦总质量中的含量 $\geq 70\text{wt}\%$ 的效果，提高了催化剂的活性，以及低碳烯烃选择性。

可选地，提升管反应器的工艺操作条件为：气体表观线速度为 3-10m/s，反应温度为 400-700℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 10-150kg/m³。

可选地，床层反应器的反应区 I 的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 300-650℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 150-800kg/m³。

根据本申请的第四方面，还提供了一种含氧化合物制备低碳烯烃的方法，所述方法包括上述任一项所述的在线改性 DMTO 催化剂的方法。

可选地，所述方法还包括：将焦调控产品气通入甲醇转化反应器的气固分离区；将焦调控催化剂通入甲醇转化反应器的反应区 II。

可选地，在反应区 II 中，将含有含氧化合物的原料与焦调控催化剂接触，反应，生成含有低碳烯烃和待生催化剂的物流 A。

可选地，所述物流 A 在甲醇转化反应器的气固分离区 II 进行气固分离后，分为气相物流 B 和固

相物流 C；所述气相物流 B 进入甲醇转化反应器集气室；所述固相物流 C 进入待生剂区；其中，所述气相物流 B 含有低碳烯烃，所述固相物流 C 含待生催化剂。

可选地，将待生剂区流化气体通入待生剂区；所述待生剂区流化气体、焦调控产品气混合携带部分待生催化剂形成物流 D；对所述物流 D 进行气固分离，分离后得到气相物流 E 和固相物流 F；所述气相物流 E 进入甲醇转化反应器集气室；所述固相物流 F 进入待生剂区；其中，所述气相物流 E 是待生剂区流化气体和焦调控产品气的混合气体；

所述固相物流 F 是待生催化剂。

可选地，所述气相物流 B 和气相物流 E 在甲醇转化反应器集气室中混合形成产品气，所述产品气经由产品气输送管进入下游工段。

可选地，在待生剂区的一部分所述待生催化剂经过待生剂循环管返回反应区 II 的底部；另一部分所述待生催化剂经由待生斜管排出。

可选地，将经由所述待生斜管排出的待生催化剂通入再生器中；将再生气体通入所述再生器中，与所述待生催化剂接触、反应，得到含有烟气和再生催化剂的物流 G。

可选地，对所述物流 G 进行气固分离；分离后的烟气进入再生器集气室，再经由烟气输送管进入下游的烟气处理系统；对分离后的再生催化剂进行汽提、取热，之后进入焦调控反应器中。

具体地，分离后的再生催化剂进入提升管反应器进行汽提、取热，由所述提升管反应器通入所述床层反应器中。

可选地，所述含氧化合物包括甲醇和/或二甲醚。

可选地，所述待生催化剂中的焦含量为 9-13wt%。

可选地，所述待生剂区流化气体包括氮气和/或水蒸气。

可选地，所述再生气体包括 0-100wt% 空气、0-50wt% 氧气、0-50wt% 氮气和 0-50wt% 水蒸气，所述空气、氧气、氮气和水蒸气不同时为 0。

可选地，甲醇转化反应器的反应区 II 的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-7.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 100-500kg/m³。

可选地，甲醇转化反应器的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 200-800kg/m³。

可选地，再生器的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-2.0m/s，再生温度为 600-750℃，再生压力为 100-500kPa，床层密度为 150-700kg/m³。

本申请中，“焦含量”，是指焦物种与焦调控催化剂的质量比；

C₄-C₆ 中的下标均表示基团所包含的碳原子数，例如 C₄-C₆ 烃类表示碳原子数为 4-6 的烃类。

本申请表述生产单耗时,将含氧化合物中的二甲醚质量依据 C 元素质量等同折算为甲醇质量计,生产单耗的单位为吨甲醇/吨低碳烯烃。

本申请所述的方法中,生产单耗为 2.50-2.60 吨甲醇/吨低碳烯烃。

提升管反应器近似于平推流反应器,因此,采用提升管反应器对催化剂进行焦调控处理,可以获得较窄的焦含量分布。催化剂在提升管反应器中的停留时间较短,一般为 1-20s,因此,仅采用提升管反应器处理再生催化剂,难以大幅度地提高催化剂中的焦含量。本申请中的焦调控反应器包含一个提升管反应器和一个床层反应器,一方面利用提升管反应器的优势,获得具有较窄焦含量分布的催化剂,另一方面又利用床层反应器进一步提高催化剂中的焦含量,提高低碳烯烃的选择性。本申请中的床层反应器的主要特征还在于采用多孔板抑制催化剂在床层间的反混,提高催化剂中的焦分布的均匀性。催化剂先由提升管反应器进入床层反应器的上层,逐步向下层流动,然后由下层进入甲醇转化反应器的反应区 II。

本申请能产生的有益效果包括:

(1) 本申请中的焦调控反应器可以控制催化剂中的焦物种的转化和生成,一方面将再生催化剂中残留的非活性的大分子焦物种转化为小分子焦物种,另一方面,提升管反应器原料和床层反应器原料还可进入催化剂中生成高活性的小分子焦物种,并且小分子焦物种以多甲基苯和多甲基萘为主,可以提高乙烯的选择性。

(2) 本申请中的通过焦调控反应在线改性 DMTO 催化剂的方法,可以获得焦含量高,焦含量分布窄,焦物种的主要成分是多甲基苯和多甲基萘的焦调控催化剂,将低碳烯烃选择性较低的再生催化剂转化为低碳烯烃选择性高的焦调控催化剂。

(3) 本申请中的再生催化剂也可以不经过焦调控过程处理,直接用于含氧化合物制备低碳烯烃过程,不经过焦调控处理时,所得的产品气中的低碳烯烃选择性为 80-83wt%。本申请中的再生催化剂经过焦调控过程处理后再用于含氧化合物制备低碳烯烃过程,所得的产品气中的低碳烯烃选择性为 92-96wt%。

(4) 本申请中的甲醇转化反应器采用了包含一个快速流化床区和一个鼓泡流化床区的复合流化床反应器;快速流化床区是反应区,可以获得较高的甲醇通量,提高设备单位体积的甲醇处理量,甲醇质量空速可以达到 $5-20\text{h}^{-1}$,鼓泡流化床区是待生剂区,用于取热、降低待生催化剂的温度,并向反应区输送低温的待生催化剂,提高反应区的床层密度、控制反应区的床层温度,当气体表观线速度为 $0.5-7.0\text{m/s}$ 时,相对应的床层密度为 $500-100\text{kg/m}^3$ 。

(5) 本申请中的甲醇转化反应器采用了甲醇转化反应器第一气固分离设备直接连接于输送管的结构,实现了物流 A 中含有低碳烯烃的气体和待生催化剂的快速分离,避免了低碳烯烃在待生催化

剂的作用下进一步反应生成具有更大分子量的烃类副产品。

附图说明

图 1 为本申请一个实施方案的含氧化合物制低碳烯烃（DMTO）装置的结构示意图。

部件和附图标记列表：

1 焦调控反应器； 1-1 提升管反应器； 1-2 床层反应器；
1-3 床层反应器壳体； 1-4 床层反应器分布器； 1-5 多孔板；
1-6 床层反应器气固旋风分离器； 1-7 床层反应器集气室；
1-8 焦调控产品气输送管； 1-9 焦调控催化剂输送管；
1-10 焦调控催化剂滑阀；

2 甲醇转化反应器； 2-1 甲醇转化反应器壳体；
2-2 甲醇转化反应器分布器； 2-3 输送管；
2-4 甲醇转化反应器第一气固分离设备；
2-5 甲醇转化反应器集气室； 2-6 待生剂区气体分布器；
2-7 甲醇转化反应器取热器；
2-8 甲醇转化反应器第二气固分离设备；
2-9 产品气输送管； 2-10 待生剂循环管；
2-11 待生剂循环滑阀； 2-12 待生斜管；
2-13 甲醇转化反应器汽提器；
2-14 待生滑阀； 2-15 待生剂输送管；

3-再生器； 3-1-再生器壳体； 3-2-再生器分布器；
3-3-再生器气固分离设备； 3-4-再生器集气室；
3-5-烟气输送管； 3-6-再生器汽提器；
3-7-再生器取热器； 3-8-再生滑阀； 3-9-再生斜管。

具体实施方式

下面结合实施例详述本申请，但本申请并不局限于这些实施例。

DMTO 催化剂的一个主要特性是甲醇转化过程的低碳烯烃选择性随着催化剂的焦含量升高而升

高。本申请中所述的低碳烯烃是指乙烯和丙烯。

申请人研究发现,影响DMTO催化剂的活性和低碳烯烃选择性的主要因素是催化剂中的焦含量、焦含量分布和焦物种。催化剂的平均焦含量相同时,焦含量分布窄,则低碳烯烃选择性高、活性高。催化剂中的焦物种包含多甲基芳烃和多甲基环烷烃等,其中,多甲基苯和多甲基萘能促进乙烯的生成。因此,控制催化剂中的焦含量、焦含量分布以及焦物种是控制DMTO催化剂活性、提高低碳烯烃选择性的关键。

为了提高DMTO催化剂的性能,本申请提供了一种通过焦调控反应在线改性DMTO催化剂的方法,其步骤包含:

- a) 将再生催化剂输送至焦调控反应器;
- b) 将包含氢气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、戊烷、戊烯、己烷、己烯、甲醇、乙醇和水的焦调控原料输送至焦调控反应器;
- c) 焦调控原料和再生催化剂在焦调控反应器中接触并发生反应,焦调控原料在再生催化剂上结焦,结焦后的催化剂被称之为焦调控催化剂,焦调控催化剂中的焦含量为4-9wt%,焦含量分布的四分位差小于1wt%,焦物种中包含多甲基苯和多甲基萘,多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量为 $\geq 70\text{wt}\%$,分子量 >184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量为 $\leq 25\text{wt}\%$;
- d) 将焦调控催化剂输送至甲醇转化反应器。

所述再生催化剂是焦含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 的DMTO催化剂,所述DMTO催化剂的活性组分是SAPO-34分子筛。

所述焦调控原料的组成为0-20wt%氢气、0-50wt%甲烷、0-50wt%乙烷、0-20wt%乙烯、0-50wt%丙烷、0-20wt%丙烯、0-90wt%丁烷、0-90wt%丁烯、0-90wt%戊烷、0-90wt%戊烯、0-90wt%己烷、0-90wt%己烯、0-50wt%甲醇、0-50wt%乙醇和0-50wt%水,并且,甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。

所述焦调控反应的反应温度为300-700℃。

本申请中,床层反应器原料和提升管反应原料均为焦调控原料。

根据本申请的一个方面,提供了一种包含上述通过焦调控反应在线改性DMTO催化剂的方法的含氧化合物制备低碳烯烃的方法及其使用的装置。所述装置包含焦调控反应器(1)、甲醇转化反应器(2)和再生器(3)。

一种在线改性DMTO催化剂的焦调控反应器(1),所述焦调控反应器(1)包含提升管反应器(1-1)和床层反应器(1-2),所述床层反应器(1-2)包含:床层反应器壳体(1-3),床层反应器分布器(1-4),多孔板(1-5),床层反应器气固旋风分离器(1-6),床层反应器集气室(1-7),焦调控产品气输送管(1-8),焦调控催化剂输送管(1-9)和焦调控催化剂滑阀(1-10);

所述床层反应器(1-2)由下至上分为反应区、过渡区和气固分离区。提升管反应器(1-1)穿过

床层反应器壳体(1-3)，部分位于床层反应器(1-2)的下方，部分位于床层反应器(1-2)之中。床层反应器分布器(1-4)位于反应区的底部，反应区内设置n块多孔板(1-5)， $0 \leq n \leq 9$ ；

所述床层反应器气固旋风分离器(1-6)位于气固分离区，床层反应器气固旋风分离器(1-6)的入口位于气固分离区，床层反应器气固旋风分离器(1-6)的催化剂出口位于反应区，床层反应器气固旋风分离器(1-6)的气体出口连接于床层反应器集气室(1-7)；

所述床层反应器集气室(1-7)位于床层反应器(1-2)的顶部；焦调控产品气输送管(1-8)的入口连接于床层反应器集气室(1-7)，焦调控产品气输送管(1-8)的出口连接于甲醇转化反应器(2)的上部；

所述焦调控催化剂输送管(1-9)中设置焦调控催化剂滑阀(1-10)；焦调控催化剂输送管(1-9)的入口连接于反应区的下部，焦调控催化剂输送管(1-9)的出口连接于甲醇转化反应器(2)的下部。

在一个优选实施方式中，多孔板的开孔率为1-30%。

一种用于甲醇转化制备低碳烯烃的甲醇转化反应器(2)，所述甲醇转化反应器(2)包含：甲醇转化反应器壳体(2-1)，甲醇转化反应器分布器(2-2)，输送管(2-3)，甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)，甲醇转化反应器集气室(2-5)，待生剂区气体分布器(2-6)，甲醇转化反应器取热器(2-7)，甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)，产品气输送管(2-9)，待生剂循环管(2-10)，待生剂循环滑阀(2-11)，待生斜管(2-12)，甲醇转化反应器汽提器(2-13)，待生滑阀(2-14)和待生剂输送管(2-15)；

所述甲醇转化反应器(2)的下部是反应区，中部是待生剂区，上部是气固分离区。甲醇转化反应器分布器(2-2)位于甲醇转化反应器(2)的反应区的底部，输送管(2-3)位于甲醇转化反应器(2)中部和上部的中心区域，输送管(2-3)的底端连接于反应区的顶端，输送管(2-3)的上部连接于甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)的入口，甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)位于甲醇转化反应器(2)的气固分离区，甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)的气体出口连接于甲醇转化反应器集气室(2-5)，甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)的催化剂出口位于待生剂区；

所述待生剂区气体分布器(2-6)位于待生剂区的底部，甲醇转化反应器取热器(2-7)位于待生剂区，甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)位于甲醇转化反应器(2)的气固分离区，甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)的入口位于甲醇转化反应器(2)的气固分离区，甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)的气体出口连接于甲醇转化反应器集气室(2-5)，甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)的催化剂出口位于待生剂区，甲醇转化反应器集气室(2-5)位于甲醇转化反应器(2)的顶部，产品气输送管(2-9)连接于甲醇转化反应器集气室(2-5)的顶部；

所述待生剂循环管(2-10)的入口连接于待生剂区，待生剂循环管(2-10)的出口连接于甲醇转

化反应器(2)的反应区的底部,待生剂循环管(2-10)中设置待生剂循环滑阀(2-11),焦调控催化剂输送管(1-9)的出口连接于甲醇转化反应器(2)的反应区的底部,待生斜管(2-12)的入口连接于待生剂区,待生斜管(2-12)的出口连接于甲醇转化反应器汽提器(2-13)的上部,甲醇转化反应器汽提器(2-13)置于甲醇转化反应器壳体(2-1)之外,待生滑阀(2-14)的入口经管道连接于甲醇转化反应器汽提器(2-13)的底部,待生滑阀(2-14)的出口经管道连接于待生剂输送管(2-15)的入口,待生剂输送管(2-15)的出口连接于再生器(3)的中部。

在一个优选实施方式中,甲醇转化反应器第一气固分离设备(2-4)采用一组或多组气固旋风分离器,每组气固旋风分离器包含一个第一级气固旋风分离器和一个第二级气固旋风分离器。

在一个优选实施方式中,甲醇转化反应器第二气固分离设备(2-8)采用一组或多组气固旋风分离器,每组气固旋风分离器包含一个第一级气固旋风分离器和一个第二级气固旋风分离器。

所述甲醇转化反应器(2)属于流化床反应器。

一种用于再生催化剂的再生器(3),所述再生器(3)包含:再生器壳体(3-1),再生器分布器(3-2),再生器气固分离设备(3-3),再生器集气室(3-4),烟气输送管(3-5),再生器汽提器(3-6),再生器取热器(3-7),再生滑阀(3-8)和再生斜管(3-9);

所述再生器分布器(3-2)位于再生器(3)的底部,再生器气固分离设备(3-3)位于再生器(3)的上部,再生器气固分离设备(3-3)的入口位于再生器(3)的上部,再生器气固分离设备(3-3)的气体出口连接于再生器集气室(3-4),再生器气固分离设备(3-3)的催化剂出口位于再生器(3)的下部,再生器集气室(3-4)位于再生器(3)的顶部,烟气输送管(3-5)连接于再生器集气室(3-4)的顶部;

所述再生器汽提器(3-6)位于再生器壳体(3-1)之外,再生器汽提器(3-6)的入口管穿透再生器壳体(3-1),开口于再生器分布器(3-2)的上方,再生器取热器(3-7)位于再生器汽提器(3-6)之中,再生滑阀(3-8)的入口经管道连接于再生器汽提器(3-6)的底部,再生滑阀(3-8)的出口经管道连接于再生斜管(3-9)的入口,再生斜管(3-9)的出口连接于提升管反应器(1-1)的底部。

在一个优选实施方式中,再生器气固分离设备(3-3)采用一组或多组气固旋风分离器,每组气固旋风分离器包含一个第一级气固旋风分离器和一个第二级气固旋风分离器。

所述再生器(3)属于流化床反应器。

本申请中,焦调控反应器的过渡区的内径由下至上逐渐增大;甲醇转化反应器中,反应区II与输送管连接处的内径由下至上逐渐减小;反应区II与待生剂区的连接处的内径由下至上逐渐增大

可选地,焦调控催化剂输送管的进口位于床层反应器分布器的上方;焦调控催化剂输送管的出口位于甲醇转化反应器分布器的上方;待生剂循环管的进口位于待生剂区气体分布器的上方,待生剂循环管的出口位于甲醇转化反应器分布器的上方;待生斜管位于待生剂区气体分布器的上方。

根据本申请的另一个方面，还提供了一种包含通过焦调控反应在线改性 DMTO 催化剂的方法的甲醇制烯烃方法，包括以下步骤：

a. 将提升管反应器原料从提升管反应器（1-1）的底部通入，其携带由再生斜管（3-9）而来的再生催化剂向上进入床层反应器（1-2）的过渡区；将床层反应器原料从床层反应器分布器（1-4）通入床层反应器（1-2）的反应区；在提升管反应器（1-1）和床层反应器（1-2）中，再生催化剂和提升管反应器原料以及床层反应器原料接触，发生化学反应，生成焦调控催化剂和焦调控产品气；焦调控产品气携带部分焦调控催化剂进入床层反应器气固旋风分离器（1-6），气固分离后，焦调控产品气经由床层反应器集气室（1-7）和焦调控产品气输送管（1-8）进入甲醇转化反应器（2）的气固分离区；焦调控催化剂经由焦调控催化剂输送管（1-9）、焦调控催化剂滑阀（1-10）进入甲醇转化反应器（2）的反应区；

b. 将含有含氧化合物的原料从甲醇转化反应器分布器（2-2）通入甲醇转化反应器（2）的反应区，与焦调控催化剂接触，生成含有低碳烯烃和待生催化剂的物流 A，物流 A 经过输送管（2-3）进入甲醇转化反应器第一气固分离设备（2-4），气固分离后，分为气相物流 B 和固相物流 C，气相物流 B 是含有低碳烯烃的气体，固相物流 C 是待生催化剂，气相物流 B 进入甲醇转化反应器集气室（2-5），固相物流 C 进入待生剂区；将待生剂区流化气体从待生剂区气体分布器（2-6）通入待生剂区，和待生催化剂接触，待生剂区流化气体和焦调控产品气混合携带部分待生催化剂形成物流 D，物流 D 进入甲醇转化反应器第二气固分离设备（2-8），气固分离后，分为气相物流 E 和固相物流 F，气相物流 E 是待生剂区流化气体和焦调控产品气的混合气体，固相物流 F 是待生催化剂，气相物流 E 进入甲醇转化反应器集气室（2-5），固相物流 F 进入待生剂区；气相物流 B 和气相物流 E 在甲醇转化反应器集气室（2-5）中混合形成产品气，产品气经由产品气输送管（2-9）进入下游工段；待生剂区的一部分待生催化剂经过待生剂循环管（2-10）和待生剂循环滑阀（2-11）返回甲醇转化反应器（2）的反应区的底部，另一部分待生催化剂经由待生斜管（2-12）进入甲醇转化反应器汽提器（2-13），汽提之后，待生催化剂再经由待生滑阀（2-14）和待生剂输送管（2-15）进入再生器（3）的中部；

c. 将再生气体从再生器分布器（3-2）通入再生器（3）的底部，在再生器中，再生气体和待生催化剂接触，发生化学反应，待生催化剂中的部分焦被燃烧消除，生成含有烟气和再生催化剂的物流 G，物流 G 进入再生器气固分离设备（3-3），气固分离后，分为烟气和再生催化剂，烟气进入再生器集气室（3-4），再经由烟气输送管（3-5）进入下游的烟气处理系统，再生催化剂返回再生器（3）的底部，再生器（3）中的再生催化剂进入再生器汽提器（3-6），汽提、取热之后，再经由再生滑阀（3-8）和再生斜管（3-9）进入焦调控反应器（1）。

在一个优选实施方式中，本申请所述的方法使用上述包含焦调控反应器（1）、甲醇转化反应器（2）

和再生器（3）的装置进行。

在一个优选实施方式中，所述的方法中的提升管反应器原料的组成为 0-20wt%氢气、0-50wt%甲烷、0-50wt%乙烷、0-20wt%乙烯、0-50wt%丙烷、0-20wt%丙烯、0-90wt%丁烷、0-90wt%丁烯、0-90wt%戊烷、0-90wt%戊烯、0-90wt%己烷、0-90wt%己烯、0-50wt%甲醇、0-50wt%乙醇和 0-50wt%水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。

在一个优选实施方式中，所述的方法中的床层反应器原料的组成为 0-20wt%氢气、0-50wt%甲烷、0-50wt%乙烷、0-20wt%乙烯、0-50wt%丙烷、0-20wt%丙烯、0-90wt%丁烷、0-90wt%丁烯、0-90wt%戊烷、0-90wt%戊烯、0-90wt%己烷、0-90wt%己烯、0-50wt%甲醇、0-50wt%乙醇和 0-50wt%水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。

在一个优选实施方式中，所述的方法中的含氧化合物是甲醇或二甲醚中的一种或甲醇和二甲醚的混合物。

在一个优选实施方式中，所述的方法中的待生剂区流化气体是氮气和/或水蒸气中的一种或氮气和/或水蒸气的混合物。

在一个优选实施方式中，所述的方法中的再生气体是 0-100wt%空气、0-50wt%氧气、0-50wt%氮气和 0-50wt%水蒸气。

在一个优选实施方式中，所述催化剂的活性组分是 SAPO-34 分子筛。

在一个优选实施方式中，所述再生催化剂中的焦含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

在一个优选实施方式中，所述焦调控催化剂中的焦含量为 4-9wt%，焦含量分布的四分位差小于 1wt%，焦物种中包含多甲基苯和多甲基萘，多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量为 $\geq 70\text{wt}\%$ ，分子量 >184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量为 $\leq 25\text{wt}\%$ 。

在一个优选实施方式中，所述待生催化剂中的焦含量为 9-13wt%，进一步优选地，待生催化剂中的焦含量为 10-12wt%。

在一个优选实施方式中，所述提升管反应器（1-1）的工艺操作条件为：气体表观线速度为 3-10m/s，反应温度为 400-700℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 10-150kg/m³。

在一个优选实施方式中，所述床层反应器（1-2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 300-650℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 150-800kg/m³。

在一个优选实施方式中，所述甲醇转化反应器（2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-7.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 100-500kg/m³。

在一个优选实施方式中，所述甲醇转化反应器（2）的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 200-800kg/m³。

在一个优选实施方式中，所述再生器（3）的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-2.0m/s，再

生温度为 600-750℃，再生压力为 100-500kPa，床层密度为 150-700kg/m³。

本申请所述的方法中，产品气的组成为 40-55wt%乙烯，37-53wt%丙烯，≤4wt%C₄-C₆ 烃类和≤4wt%的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO₂ 等，并且乙烯和丙烯在产品气中的总选择性为 92-96wt%。

实施例 1

本实施方案采用图 1 所示的装置，床层反应器中不含多孔板。

本实施方案中，提升管反应器原料是 6wt%丁烷、81wt%丁烯、2wt%甲醇和 11wt%水的混合物；床层反应器原料是 6wt%丁烷、81wt%丁烯、2wt%甲醇和 11wt%水的混合物；含氧化合物是甲醇；待生剂区流化气体是氮气；再生气体是空气；催化剂中的活性组分是 SAPO-34 分子筛；再生催化剂中的焦含量约为 3wt%；焦调控催化剂中的焦含量约为 6wt%，其中，多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量约为 82wt%，分子量>184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量约为 5wt%；焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差约为 0.9wt%；待生催化剂中的焦含量约为 12wt%；提升管反应器(1-1)的工艺操作条件为：气体表观线速度为 10.0m/s，反应温度为 700℃，反应压力为 100kPa，床层密度为 10kg/m³；床层反应器（1-2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.3m/s，反应温度约为 650℃，反应压力约为 100kPa，床层密度约为 600kg/m³；甲醇转化反应器（2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 7.0m/s，反应温度约为 550℃，反应压力约为 100kPa，床层密度约为 100kg/m³；甲醇转化反应器（2）的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 1.0m/s，反应温度约为 550℃，反应压力约为 100kPa，床层密度约为 200kg/m³；再生器（3）的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.5m/s，再生温度约为 750℃，再生压力约为 100kPa，床层密度约为 700kg/m³。

本实施方案中，甲醇转化反应器的含氧化合物的质量空速约为 20h⁻¹；产品气的组成为 55wt%乙烯，37wt%丙烯，4wt%C₄-C₆ 烃类和 4wt%的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO₂ 等；生产单耗为 2.60 吨甲醇/吨低碳烯烃。

实施例 2

本实施方案采用图 1 所示的装置，床层反应器中包含 4 块多孔板，多孔板的开孔率为 30%。

本实施方案中，提升管反应器原料是 22wt%甲烷、24wt%乙烷、3wt%乙烯、28wt%丙烷、4wt%丙烯、7wt%氢气和 12wt%水的混合物；床层反应器原料是 22wt%甲烷、24wt%乙烷、3wt%乙烯、28wt%丙烷、4wt%丙烯、7wt%氢气和 12wt%水的混合物；含氧化合物是 82wt%甲醇和 18wt%二甲醚；待生剂区流化气体是水蒸气；再生气体是 50wt%空气和 50wt%水蒸气；催化剂中的活性组分是 SAPO-34 分子筛；再生催化剂中的焦含量约为 1wt%；焦调控催化剂中的焦含量约为 4wt%，其中，多甲基苯

和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量约为 76wt%，分子量>184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量约为 15wt%；焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差约为 0.5wt%；待生催化剂中的焦含量约为 9wt%；提升管反应器（1-1）的工艺操作条件为：气体表观线速度为 3.0m/s，反应温度为 400℃，反应压力为 500kPa，床层密度为 150kg/m³；床层反应器（1-2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.1m/s，反应温度约为 300℃，反应压力约为 500kPa，床层密度约为 800kg/m³；甲醇转化反应器（2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.5m/s，反应温度约为 350℃，反应压力约为 500kPa，床层密度约为 500kg/m³；甲醇转化反应器（2）的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.1m/s，反应温度约为 350℃，反应压力约为 500kPa，床层密度约为 800kg/m³；再生器（3）的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 2.0m/s，再生温度约为 600℃，再生压力约为 500kPa，床层密度约为 150kg/m³。

本实施方案中，甲醇转化反应器的含氧化合物的质量空速约为 5h⁻¹；产品气的组成为 40wt% 乙烯，53wt% 丙烯，4wt% C₄-C₆ 烃类和 3wt% 的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO₂ 等；生产单耗为 2.58 吨甲醇/吨低碳烯烃。

实施例 3

本实施方案采用图 1 所示的装置，床层反应器中包含 4 块多孔板，多孔板的开孔率为 1%。

本实施方案中，提升管反应器原料是 1wt% 丙烷、1wt% 丙烯、3wt% 丁烷、51wt% 丁烯、3wt% 戊烷、22wt% 戊烯、1wt% 己烷、7wt% 己烯、2wt% 甲醇和 9wt% 水的混合物；床层反应器原料是 1wt% 丙烷、1wt% 丙烯、3wt% 丁烷、51wt% 丁烯、3wt% 戊烷、22wt% 戊烯、1wt% 己烷、7wt% 己烯、2wt% 甲醇和 9wt% 水的混合物；含氧化合物是二甲醚；待生剂区流化气体是 5wt% 氮气和 95wt% 水蒸气；再生气体是 50wt% 空气和 50wt% 氧气；催化剂中的活性组分是 SAPO-34 分子筛；再生催化剂中的焦含量约为 2wt%；焦调控催化剂中的焦含量约为 5wt%，其中，多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量约为 79wt%，分子量>184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量约为 10wt%；焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差约为 0.5wt%；待生催化剂中的焦含量约为 11wt%；提升管反应器（1-1）的工艺操作条件为：气体表观线速度为 6.0m/s，反应温度为 600℃，反应压力为 300kPa，床层密度为 80kg/m³；床层反应器（1-2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.4m/s，反应温度约为 550℃，反应压力约为 300kPa，床层密度约为 500kg/m³；甲醇转化反应器（2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 3.0m/s，反应温度约为 450℃，反应压力约为 300kPa，床层密度约为 230kg/m³；甲醇转化反应器（2）的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.2m/s，反应温度约为 450℃，反应压力约为 300kPa，床层密度约为 600kg/m³；再生器（3）的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 1.0m/s，再生温度约为 680℃，再生压力约为 300kPa，床层密度约为 360kg/m³。

本实施方案中，甲醇转化反应器的含氧化合物的质量空速约为 15h^{-1} ；产品气的组成为 50wt% 乙烯，45wt% 丙烯，3wt% $\text{C}_4\text{-C}_6$ 烃类和 2wt% 的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO_2 等；生产单耗为 2.53 吨甲醇/吨低碳烯烃。

实施例 4

本实施方案采用图 1 所示的装置，床层反应器中包含 9 块多孔板，多孔板的开孔率为 5%。

本实施方案中，提升管反应器原料是 5wt% 丁烷、72wt% 丁烯、8wt% 甲醇和 15wt% 水的混合物；床层反应器原料是 5wt% 丁烷、72wt% 丁烯、8wt% 甲醇和 15wt% 水的混合物；含氧化合物是甲醇；待生剂区流化气体是 73wt% 氮气和 27wt% 水蒸气；再生气体是 50wt% 空气和 50wt% 氮气；催化剂中的活性组分是 SAPO-34 分子筛；再生催化剂中的焦含量约为 2wt%；焦调控催化剂中的焦含量约为 9wt%，其中，多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量约为 71wt%，分子量 > 184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量约为 25wt%；焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差约为 0.2wt%；待生催化剂中的焦含量约为 13wt%；提升管反应器（1-1）的工艺操作条件为：气体表观线速度为 4.0m/s，反应温度为 550°C ，反应压力为 200kPa，床层密度为 120kg/m^3 ；床层反应器（1-2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 1.0m/s，反应温度约为 500°C ，反应压力约为 200kPa，床层密度约为 150kg/m^3 ；甲醇转化反应器（2）的反应区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 4.0m/s，反应温度约为 500°C ，反应压力约为 200kPa，床层密度约为 160kg/m^3 ；甲醇转化反应器（2）的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 0.5m/s，反应温度约为 500°C ，反应压力约为 200kPa，床层密度约为 300kg/m^3 ；再生器（3）的工艺操作条件为：气体表观线速度约为 1.5m/s，再生温度约为 700°C ，再生压力约为 200kPa，床层密度约为 280kg/m^3 。

本实施方案中，甲醇转化反应器的含氧化合物的质量空速约为 11h^{-1} ；产品气的组成为 52wt% 乙烯，44wt% 丙烯，2wt% $\text{C}_4\text{-C}_6$ 烃类和 2wt% 的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO_2 等；生产单耗为 2.50 吨甲醇/吨低碳烯烃。

实施例 5

本实施例是对比案例，和实施例 4 的差异在于不采用焦调控反应在线改性 DMTO 催化剂，提升管反应器和床层反应器通入的原料是氮气，氮气是惰性气体，不会在提升管反应器和床层反应器中改变再生催化剂的性质，即，相当于进入甲醇转化反应器的反应区 II 的催化剂是再生催化剂。

本实施方案中，产品气的组成为 46wt% 乙烯，37wt% 丙烯，12wt% $\text{C}_4\text{-C}_6$ 烃类和 5wt% 的其他组分，其他组分是甲烷、乙烷、丙烷、氢气、CO 和 CO_2 等；生产单耗为 2.90 吨甲醇/吨低碳烯烃。

本对比案例说明了通过焦调控反应在线改性 DMTO 催化剂可以大幅度的提升催化剂的性能，降

低生产单耗。

以上所述，仅是本申请的几个实施例，并非对本申请做任何形式的限制，虽然本申请以较佳实施例揭示如上，然而并非用以限制本申请，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本申请技术方案的范围，利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例，均属于技术方案范围内。

权利要求书

- 1、一种焦调控反应器，其特征在于，所述焦调控反应器包括提升管反应器和床层反应器；
所述床层反应器包括床层反应器壳体，所述床层反应器壳体由下至上围合成反应区 I、过渡区和气固分离区 I；
所述反应区 I 的内下部设有床层反应器分布器；
所述反应区 I 的外部还设有焦调控催化剂输送管；
所述提升管反应器的上段穿透所述床层反应器的底部沿轴向插设在所述床层反应器中；
所述提升管反应器的出口端位于所述过渡区。
- 2、根据权利要求 1 所述的焦调控反应器，其特征在于，所述反应区 I 内设有至少一个多孔板，多个所述多孔板沿轴向依次排列在所述提升管反应器的外周；
所述提升管反应器的出口端位于所述多孔板的上方；
所述床层反应器分布器位于所述多孔板的下方。
- 3、根据权利要求 2 所述的焦调控反应器，其特征在于，所述多孔板的开孔率为 1-30%。
- 4、根据权利要求 1 所述的焦调控反应器，其特征在于，所述气固分离区 I 设有床层反应器气固分离器和床层反应器集气室；
所述床层反应器气固分离器的气体出口与所述床层反应器集气室连通；
所述床层反应器气固分离器的催化剂出口位于多孔板的上方；
所述床层反应器集气室与位于所述床层反应器外部的焦调控产品气输送管连通。
- 5、根据权利要求 1 所述的焦调控反应器，其特征在于，所述床层反应器分布器用于通入床层反应器原料；
所述床层反应器原料包括 0-20wt% 氢气、0-50wt% 甲烷、0-50wt% 乙烷、0-20wt% 乙烯、0-50wt% 丙烷、0-20wt% 丙烯、0-90wt% 丁烷、0-90wt% 丁烯、0-90wt% 戊烷、0-90wt% 戊烯、0-90wt% 己烷、0-90wt% 己烯、0-50wt% 甲醇、0-50wt% 乙醇和 0-50wt% 水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。
- 6、根据权利要求 1 所述的焦调控反应器，其特征在于，所述提升管反应器用于通入催化剂和提升管反应原料；
所述提升管反应原料包括 0-20wt% 氢气、0-50wt% 甲烷、0-50wt% 乙烷、0-20wt% 乙烯、0-50wt% 丙烷、0-20wt% 丙烯、0-90wt% 丁烷、0-90wt% 丁烯、0-90wt% 戊烷、0-90wt% 戊烯、0-90wt% 己烷、0-90wt% 己烯、0-50wt% 甲醇、0-50wt% 乙醇和 0-50wt% 水，并且，甲醇、乙醇和水的总含量 $\geq 10\text{wt}\%$ 。
- 7、一种由含氧化合物制备低碳烯烃的装置，其特征在于，所述装置包括甲醇转化反应器和权利要求 1 至 6 任一项所述的焦调控反应器。

8、根据权利要求 7 所述的装置，其特征在于，所述甲醇转化反应器包括甲醇转化反应器壳体和输送管；

所述甲醇转化反应器壳体包括下壳体和上壳体；

所述下壳体围合成反应区 II，所述反应区 II 的内下部设有甲醇转化反应器分布器；

所述输送管位于所述反应区 II 的上方，且所述输送管的一端闭合，另一端与所述反应区 II 连通；

所述上壳体设置在所述输送管的外周；

所述上壳体与所述输送管的管壁围合形成空腔；

所述空腔自下至上分为待生剂区和气固分离区 II；

所述待生剂区设有待生区气体分布器。

9、根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述气固分离区 II 设有甲醇转化反应器第一气固分离设备；

所述输送管的上部与所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的入口连接；

所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的催化剂出口位于所述待生剂区；

所述甲醇转化反应器第一气固分离设备的气体出口与甲醇转化反应器集气室连通；

所述甲醇转化反应器集气室与产品气输送管连接。

10、根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述气固分离区 II 还设有甲醇转化反应器第二气固分离设备；

所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的进气口位于气固分离区 II；

所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的催化剂出口位于所述待生剂区；

所述甲醇转化反应器第二气固分离设备的气体出口与甲醇转化反应器集气室连通。

11、根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述待生区气体分布器位于甲醇转化反应器第一气固分离设备和甲醇转化反应器第二气固分离设备的下方；

所述待生剂区还设有甲醇转化反应器取热器。

12、根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述待生剂区的外部还设有待生剂循环管和待生斜管；

所述待生剂循环管用于将所述待生剂区和所述反应区 II 连接；

所述待生斜管用于将待生催化剂输出。

13、根据权利要求 8 所述的装置，其特征在于，所述气固分离区 II 通过焦调控产品气输送管与床层反应器集气室连通；

所述反应区 II 通过焦调控催化剂输送管与反应区 I 连通。

14、根据权利要求 7 所述的装置，其特征在于，所述装置还包括再生器；

所述再生器与待生斜管连接，用于将待生催化剂输送至所述再生器中；

所述再生器与提升管反应器连接，用于将再生催化剂输送至所述焦调控反应器中；

所述再生器的内底部设有再生器分布器。

15、根据权利要求 14 所述的装置，其特征在于，所述再生器的底部还设有再生器汽提器；

所述再生器汽提器的上段设置在所述再生器的内部，且所述再生器汽提器上段的入口位于所述再生器分布器的上方；

所述再生器汽提器的下段设置在所述再生器的外部，且所述再生器汽提器下段的出口与所述提升管反应器连接；

所述再生器汽提器中还设有再生器取热器。

16、根据权利要求 15 所述的装置，其特征在于，所述再生器通过待生剂输送管和甲醇转化反应器汽提器与所述待生斜管连接；

所述再生器通过再生器汽提器和再生斜管与所述提升管反应器的进口连接。

17、根据权利要求 14 所述的装置，其特征在于，所述再生器中还设有再生器气固分离设备和再生器集气室；

所述再生器气固分离设备的催化剂出口位于所述再生器分布器的上方；

所述再生器气固分离设备的气体出口与所述再生器集气室连接；

所述再生器集气室与位于所述再生器外部的烟气输送管连接。

18、一种在线改性 DMTO 催化剂的方法，其特征在于，将提升管反应器原料和催化剂从提升管反应器通入过渡区，将床层反应器原料通入反应区 I；

所述催化剂与提升管反应器原料和床层反应器原料接触，反应，生成焦调控催化剂和焦调控产品气；

所述催化剂为 DMTO 催化剂；

所述焦调控催化剂为改性 DMTO 催化剂。

19、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMTO 催化剂的方法，其特征在于，所述催化剂的活性组分为 SAPO-34 分子筛。

20、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMTO 催化剂的方法，其特征在于，所述催化剂为再生催化剂；

所述再生催化剂中的焦含量 $\leq 3\text{wt}\%$ 。

21、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMTO 催化剂的方法，其特征在于，所述焦调控催化剂中的焦含量为 $4\text{-}9\text{wt}\%$ ；

所述焦调控催化剂中的焦含量分布的四分位差小于 $1\text{wt}\%$ 。

22、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMT0 催化剂的方法，其特征在于，所述焦调控催化剂中的焦物种包含多甲基苯和多甲基萘；

多甲基苯和多甲基萘的质量在焦总质量中的含量为 $\geq 70\text{wt}\%$ ；

分子量 >184 的焦物种的质量在焦总质量中的含量为 $\leq 25\text{wt}\%$ ；

其中，所述焦总质量是指焦物种的总质量。

23、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMT0 催化剂的方法，其特征在于，提升管反应器的工艺操作条件为：气体表观线速度为 3-10m/s，反应温度为 400-700℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 10-150kg/m³。

24、根据权利要求 18 所述的在线改性 DMT0 催化剂的方法，其特征在于，床层反应器的反应区 I 的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 300-650℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 150-800kg/m³。

25、一种含氧化合物制备低碳烯烃的方法，其特征在于，所述方法包括权利要求 18 至 24 任一项所述的在线改性 DMT0 催化剂的方法。

26、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括：将焦调控产品气通入甲醇转化反应器的气固分离区。

27、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括：将焦调控催化剂通入甲醇转化反应器的反应区 II。

28、根据权利要求 27 所述的方法，其特征在于，在反应区 II 中，将含有含氧化合物的原料与焦调控催化剂接触，反应，生成含有低碳烯烃和待生催化剂的物流 A。

29、根据权利要求 28 所述的方法，其特征在于，所述物流 A 在甲醇转化反应器的气固分离区 II 进行气固分离后，分为气相物流 B 和固相物流 C；

所述气相物流 B 进入甲醇转化反应器集气室；

所述固相物流 C 进入待生剂区；

其中，所述气相物流 B 含有低碳烯烃，所述固相物流 C 含待生催化剂。

30、根据权利要求 29 所述的方法，其特征在于，将待生剂区流化气体通入待生剂区；

所述待生剂区流化气体、焦调控产品气混合携带部分待生催化剂形成物流 D；

对所述物流 D 进行气固分离，分离后得到气相物流 E 和固相物流 F；

所述气相物流 E 进入甲醇转化反应器集气室；

所述固相物流 F 进入待生剂区；

其中，所述气相物流 E 是待生剂区流化气体和焦调控产品气的混合气体；

所述固相物流 F 是待生催化剂。

31、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述气相物流 B 和气相物流 E 在甲醇转化反应器集气室中混合形成产品气，所述产品气经由产品气输送管进入下游工段。

32、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，在待生剂区的一部分所述待生催化剂经过待生剂循环管返回反应区 II 的底部；

另一部分所述待生催化剂经由待生斜管排出。

33、根据权利要求 32 所述的方法，其特征在于，将经由所述待生斜管排出的待生催化剂通入再生器中；

将再生气体通入所述再生器中，与所述待生催化剂接触、反应，得到含有烟气和再生催化剂的物流 G。

34、根据权利要求 33 所述的方法，其特征在于，对所述物流 G 进行气固分离；

分离后的烟气进入再生器集气室，再经由烟气输送管进入下游的烟气处理系统；

对分离后的再生催化剂进行汽提、取热，之后进入焦调控反应器中。

35、根据权利要求 28 所述的方法，其特征在于，所述含氧化合物包括甲醇和/或二甲醚。

36、根据权利要求 28 所述的方法，其特征在于，所述待生催化剂中的焦含量为 9-13wt%。

37、根据权利要求 30 所述的方法，其特征在于，所述待生剂区流化气体包括氮气和/或水蒸气。

38、根据权利要求 33 所述的方法，其特征在于，所述再生气体包括 0-100wt%空气、0-50wt%氧气、0-50wt%氮气和 0-50wt%水蒸气；

所述空气、氧气、氮气和水蒸气不同时为 0。

39、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，甲醇转化反应器的反应区 II 的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-7.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 100-500kg/m³。

40、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，甲醇转化反应器的待生剂区的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.1-1.0m/s，反应温度为 350-550℃，反应压力为 100-500kPa，床层密度为 200-800kg/m³。

41、根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于，再生器的工艺操作条件为：气体表观线速度为 0.5-2.0m/s，再生温度为 600-750℃，再生压力为 100-500kPa，床层密度为 150-700kg/m³。

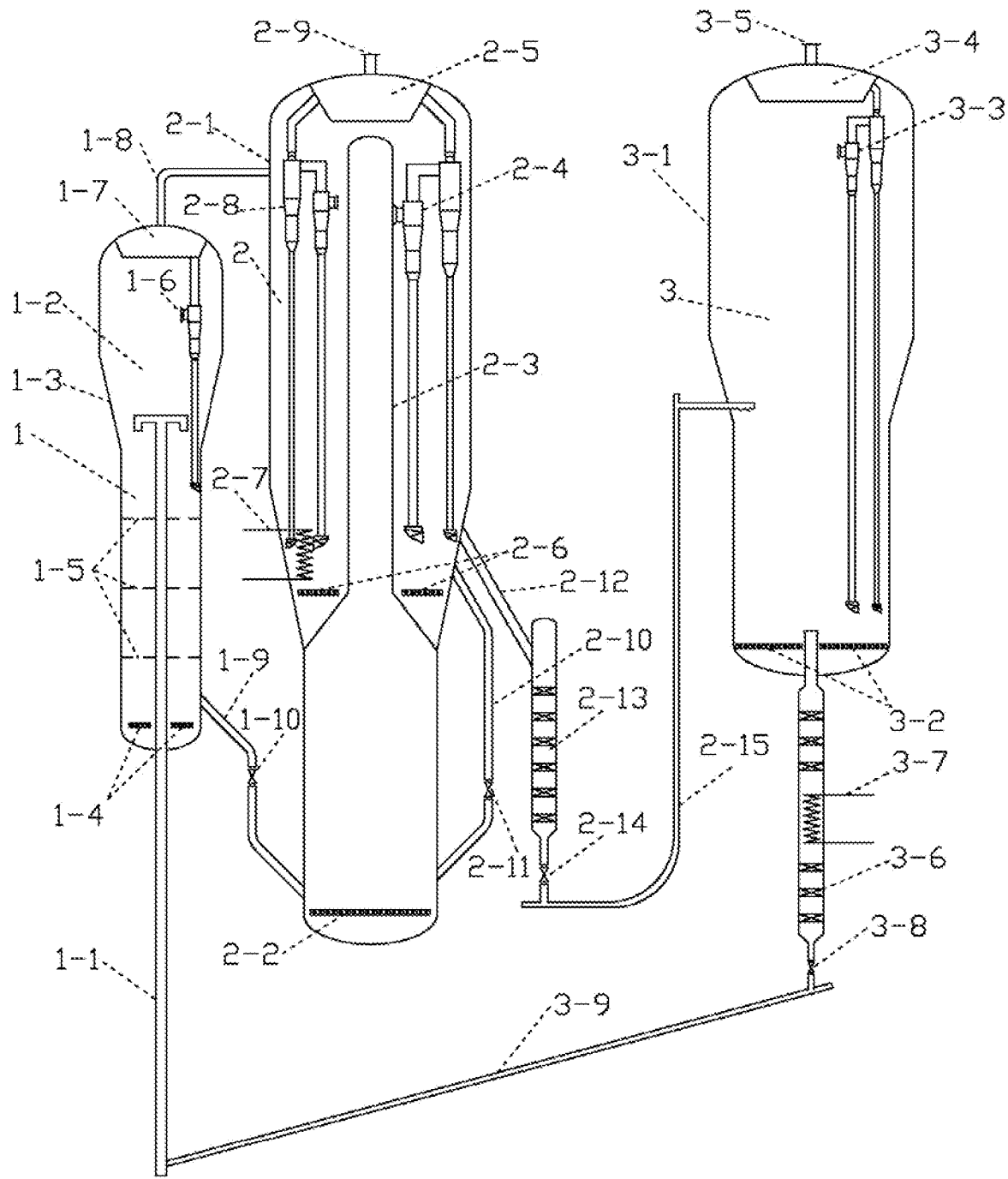


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/121567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 29/90(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 1/24(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J29/-; C07C1/-; C07C11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 焦调控, 焦含量, 炭含量, 积碳, 催化剂, 再生, 提升管, 床层反应器, 流化床反应器, 分布器, 低碳烯烃, 乙烯, 丙烯, coke condition, coke content, carbon content, catalyst, riser, bed, reactor, fluid, distributor, lower olefins, ethylene, propylene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107961743 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 April 2018 (2018-04-27) figure 1, description paragraphs [0045]-[0049]	1, 5-7
A	CN 107961743 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 27 April 2018 (2018-04-27) figure 1, description paragraphs [0045]-[0049]	2-4, 8-41
A	CN 102276406 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 14 December 2011 (2011-12-14) description, paragraphs [0010], [0015], [0017]-[0019], figure 1	1-41
A	US 4304659 A (TEXACO INC.) 08 December 1981 (1981-12-08) entire document	1-41
A	CN 102875296 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 16 January 2013 (2013-01-16) entire document	1-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 June 2021

Date of mailing of the international search report

21 July 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/121567

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102086402 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 08 June 2011 (2011-06-08) entire document	1-41

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/121567

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107961743	A	27 April 2018	None			
CN	102276406	A	14 December 2011	CN	102276406	B	23 July 2014
US	4304659	A	08 December 1981	None			
CN	102875296	A	16 January 2013	CN	102875296	B	07 January 2015
CN	102086402	A	08 June 2011	CN	102086402	B	15 January 2014

A. 主题的分类 B01J 29/90(2006.01)i; C07C 1/20(2006.01)i; C07C 1/24(2006.01)i; C07C 11/04(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J29/-; C07C1/-; C07C11/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNKI, CNPAT, WPI, EPDOC:焦调控, 焦含量, 炭含量, 积碳, 催化剂, 再生, 提升管, 床层反应器, 流化床反应器, 分布器, 低碳烯烃, 乙烯, 丙烯, coke condition, coke content, carbon content, catalyst, riser, bed, reactor, fluid, distributor, lower olefins, ethylene, propylene																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段</td> <td>1, 5-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段</td> <td>2-4, 8-41</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102276406 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0010], [0015], [0017]-[0019]段, 附图1</td> <td>1-41</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4304659 A (TEXACO INC.) 1981年 12月 8日 (1981 - 12 - 08) 全文</td> <td>1-41</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102875296 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文</td> <td>1-41</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102086402 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文</td> <td>1-41</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段	1, 5-7	A	CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段	2-4, 8-41	A	CN 102276406 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0010], [0015], [0017]-[0019]段, 附图1	1-41	A	US 4304659 A (TEXACO INC.) 1981年 12月 8日 (1981 - 12 - 08) 全文	1-41	A	CN 102875296 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-41	A	CN 102086402 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文	1-41
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段	1, 5-7																					
A	CN 107961743 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2018年 4月 27日 (2018 - 04 - 27) 附图1, 说明书第[0045]-[0049]段	2-4, 8-41																					
A	CN 102276406 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 12月 14日 (2011 - 12 - 14) 说明书第[0010], [0015], [0017]-[0019]段, 附图1	1-41																					
A	US 4304659 A (TEXACO INC.) 1981年 12月 8日 (1981 - 12 - 08) 全文	1-41																					
A	CN 102875296 A (中国石油化工股份有限公司等) 2013年 1月 16日 (2013 - 01 - 16) 全文	1-41																					
A	CN 102086402 A (中国石油化工股份有限公司等) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 全文	1-41																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2021年 6月 28日		国际检索报告邮寄日期 2021年 7月 21日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 裴少平 电话号码 86-(10)-53962191																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/121567

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	107961743	A	2018年 4月 27日	无	
CN	102276406	A	2011年 12月 14日	CN 102276406	B 2014年 7月 23日
US	4304659	A	1981年 12月 8日	无	
CN	102875296	A	2013年 1月 16日	CN 102875296	B 2015年 1月 7日
CN	102086402	A	2011年 6月 8日	CN 102086402	B 2014年 1月 15日