



(43)申请公布日 2020.05.05

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

The diagram shows a two-stage vacuum furnace. The upper stage (1) is a large cylindrical chamber with a hemispherical top. It contains a sample holder (2) with a horizontal diameter labeled d_2 . The holder has a central vertical rod (16) and a side arm (6) with a nozzle. The lower stage (3) is a smaller cylindrical chamber with a hemispherical bottom, containing a sample holder with a horizontal diameter labeled d_1 . It has a central vertical rod (14) and a side arm (8) with a nozzle. The two chambers are connected by a vertical tube (17) and a horizontal tube (11). Various other components are labeled with numbers 4, 5, 7, 9, 10, 12, 13, 15, and 18, representing different parts of the furnace structure and sample holders.

1. 一种甲醇高效转化制芳烃的方法,包括如下步骤:

(1) 提供一种甲醇高效转化制芳烃的反应装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;所述稀相区位于轻烃反应区上方,所述轻烃反应区位于甲醇反应区上方;所述甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;所述外取热器上部设有外取上斜管,下部设有外取下斜管;所述外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;所述稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连;

(2) 包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应,反应温度为 $500\sim 630^{\circ}\text{C}$,反应表压为 $0\sim 0.3$ 兆帕,轻烃的重量空速为 $0.5\sim 5$ 小时 $^{-1}$,催化剂床层密度为 $300\sim 500$ 千克/米 3 ;

(3) 包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,反应温度为 $480\sim 550^{\circ}\text{C}$,甲醇的重量空速为 $7\sim 20$ 小时 $^{-1}$,线速 $3.1\sim 8$ 米/秒,催化剂床层密度为 $20\sim 100$ 千克/米 3 ,反应表压为 $0\sim 0.3$ 兆帕;甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区;

(4) 来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器;

其中,甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为 $1.2\sim 3$ 。

2. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于,步骤(3)中,通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为 $5\sim 30$ 千克/米 3 ,弧形分布板的开孔率为 $20\sim 50\%$,弧形分布板弧形的半径 r 和甲醇反应区直径 d_1 的比值为 $0.57\sim 2$ 。

3. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。

4. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

5. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述包括轻烃的原料为碳三以上非芳烃类,芳烃的质量百分含量小于 5% ,含氧化合物的质量百分含量小于 50% 。

6. 根据权利要求5所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述包括轻烃的原料中的含氧化合物包括甲醇。

7. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述催化剂为改性ZSM-5催化剂,改性元素的质量百分含量为 $0.01\sim 15\%$ 。

8. 根据权利要求7所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述改性元素为Zn、La、P、Ga、Mn、Ag、In中的至少一种,改性元素的质量百分含量为 $0.2\sim 13\%$ 。

9. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述轻烃反应区高度占反应器总高度的 $5\sim 30\%$;甲醇反应区直径 d_1 和轻烃反应区直径 d_2 之比为 $0.3\sim 0.5:1$;甲醇反应区高度占反应器总高度的 $50\sim 75\%$ 。

10. 根据权利要求1所述的甲醇高效转化制芳烃的方法,其特征在于所述轻烃反应区形成的待生剂 $10\sim 40\%$ 经外取上斜管进入外取热器, $60\sim 90\%$ 经待生斜管进入再生器。

甲醇高效转化制芳烃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲醇高效转化制芳烃的方法。

背景技术

[0002] 芳烃(尤其是三苯,苯、甲苯、二甲苯,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,尤其是二甲苯,市场需求持续增长。

[0003] 催化重整、蒸汽裂解工艺是芳烃的主要生产工艺,属于石油路线生产技术。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,煤基甲醇的生产成本大幅度降低,这为甲醇下游产品(烯烃、芳烃等)生产提供了廉价的原料来源。因此,考虑以甲醇为原料制备芳烃、二甲苯。

[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1.3小时⁻¹。

[0005] 该领域的相关报道和专利较多。比如,甲醇制芳烃催化剂的专利:CN102372535、CN102371176、CN102371177、CN102372550、CN102372536、CN102371178、CN102416342、CN101550051、US4615995、US2002/0099249A1等。甲醇制芳烃工艺方面的专利:US4686312、CN 101244969、CN 1880288、CN101602646、CN101823929、CN101671226、CN101607858、CN102199069、CN102199446、CN1880288、CN102146010、CN104326859、CN105457568、CN105457569、CN105457570、CN105461497等。

[0006] 中国专利CN104326859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CN103864565提出的系统中醇/醚芳构化反应装置的产品经分离得到的C7以下油相烃类进入醇/醚芳构化反应装置进一步反应。一般认为,含有含氧化合物制备芳烃的过程中,含氧化合物,如甲醇、乙醇,首先在酸催化下脱水生成低碳烃,低碳烃再进一步发生芳构化反应得到芳烃。低碳烃芳构化反应适宜的反应温度比含氧化合物脱水反应高,采用单一的反应温度很难兼顾两类反应。含氧化合物在高于500℃的温度下,极易发生热裂解反应生成低附加值的甲烷、一氧化碳,同时增加焦碳含量。为减少这部分反应,反应温度一般低于500℃,而低碳烃芳构化反应适宜的反应温度高于500℃,因此导致此类现有技术芳烃选择性较低的问题。

[0007] CN1880288(采用不同的催化剂)、CN101607858(双固定床,催化剂不同)、CN102775261(采用不同催化剂)、CN102146010(固定床反应器)、CN101823929提出采用两个反应器,第一个反应器反应得到的气相产物部分或全部进入第二个反应器继续反应。其中CN1880288、CN101607858、CN102775261专利的两个反应器分别采用不同类型的催化剂;CN101607858、CN102146010专利都采用两个固定床反应器;CN101823929专利芳构化反应器的产物分离出的C2+低碳烃类混合物进入低碳烃类反应器芳构化,工艺流程复杂,能耗高的

问题。

[0008] CN103394312提出一种醇/醚催化转化制芳烃的多段流化床装置及方法,通过横向多孔分布板将流化床分隔成多个催化剂装填段。该专利所述的多段流化床装置自上而下直径相同。当所述多段流化床为四段流化床时,控制第一、第二催化剂装填段的温度均为450~500℃,控制第三、第四催化剂装填段的温度为420~450℃,该温度比较低。该专利进入多段流化床装置的原料仅为醇/醚原料。这些条件限制,该方法的芳烃选择性不高。

[0009] CN101671226公开了一种甲醇芳构化制取二甲苯工艺,以金属-改性分子筛复合型材料为催化剂,甲醇与C1~C12烃类中的一种或几种的混合物反应,通过甲醇和烃类的芳构化和烷基化反应的协同进行,二甲苯单程碳基收率最高可达到37.21%。

[0010] 上述专利技术中都存在芳烃收率低的问题。本发明针对性地提出了技术方案,解决了上述问题。

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中芳烃收率低的技术问题,提供一种甲醇高效转化制芳烃的方法。该方法具有芳烃收率高的优点。

[0012] 为解决上述问题之一,本发明采用的技术方案如下:提供一种甲醇高效转化制芳烃的反应装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;所述稀相区位于轻烃反应区上方,所述轻烃反应区位于甲醇反应区上方;所述甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;所述外取热器上部设有外取上斜管,下部设有外取下斜管;所述外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;所述稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连;包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应,反应温度为500~630℃,反应表压为0~0.3兆帕,轻烃的重量空速为0.5~5小时⁻¹,催化剂床层密度为300~500千克/米³;包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,反应温度为480~550℃,甲醇的重量空速为7~20小时⁻¹,线速3.1~8米/秒,催化剂床层密度为20~100千克/米³,反应表压为0~0.3兆帕;甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区;来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器;其中,甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.2~3。

[0013] 上述技术方案中,优选地,通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为5~30千克/米³,弧形分布板的开孔率为20~50%,弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为0.57~2。

[0014] 上述技术方案中,优选地,经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。

[0015] 上述技术方案中,优选地,从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0016] 上述技术方案中,优选地,所述包括轻烃原料为碳三以上非芳烃类,芳烃的质量百分含量小于5%,含氧化合物的质量百分含量小于50%。

[0017] 上述技术方案中,优选地,所述轻烃原料中的含氧化合物包括甲醇。

[0018] 上述技术方案中,优选地,所述催化剂为改性ZSM-5催化剂,改性元素的质量百分

含量为0.01~15%。

[0019] 上述技术方案中,优选地,ZSM-5催化剂的改性元素为Zn、La、P、Ga、Mn、Ag、In中的至少一种,以催化剂的质量百分比计,改性元素含量为0.2~13%。

[0020] 上述技术方案中,优选地,所述改性元素为Zn、La、P、Ga、Mn、Ag、In中的至少一种,改性元素的质量百分含量为0.2~13%。

[0021] 上述技术方案中,优选地,所述轻烃反应区高度占反应器总高度的5~30%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.3~0.5:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的50~75%。

[0022] 上述技术方案中,优选地,所述轻烃反应区形成的待生剂10~40%经外取上斜管进入外取热器,60~90%经待生斜管进入再生器。

[0023] 催化剂活性指数为催化剂转化甲醇所得芳烃的收率,再生剂的活性指数定义为1。

[0024] 本发明将甲醇脱水制低碳烯烃和低碳烯烃芳构化分开进行,采取两段反应,与甲醇制芳烃单段反应相比,得到更高的芳烃选择性。甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,开孔率为20~50%,弧形半径r和甲醇反应区直径d1比值为0.57~2的弧形分布板既保证气体和催化剂的顺利通过,还减少催化剂磨损。另外,将碳三以上非芳烃类轻烃进行回炼,进一步提高甲醇芳构化过程的芳烃收率。采用本发明的技术方案,芳烃碳基收率达到81.3重量%,取得了较好的技术效果。

附图说明

[0025] 图1为本发明所述技术方案的装置示意图,图2为弧形分布板示意图。

[0026] 图中1中,1为稀相区;2为轻烃反应区;3为甲醇反应区;4为外取热器;5为弧形分布板;6为旋风分离器;7为再生斜管;8为再生滑阀;9为待生斜管;10为待生滑阀;11为外取上斜管;12为外取下斜管;13为外取热器滑阀;14为包括甲醇的原料;15为包括轻烃的原料;16为反应产物;17为外取热器返回物料;18为再生剂;19为待生剂。

[0027] 图1中包括甲醇的原料14进入甲醇反应区3和再生剂18接触反应,生成反应产物和催化剂向上经弧形分布板5进入轻烃反应区2继续反应;轻烃原料15进入轻烃反应区2反应;经旋风分离器6分离催化剂后的反应产物16进入后续分离工段;来自再生器的再生剂18经再生斜管7进入轻烃反应区2;待生剂19经待生斜管9进入再生器烧去积炭;轻烃反应区2内部分催化剂经外取上斜管11进入外取热器4,取热后的催化剂经外取下斜管12进入甲醇反应区3;从外取热器4顶部出来的外取热器返回物料17返回稀相区1。

[0028] 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

[0029] 【实施例1】

[0030] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后

续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0031] 轻烃反应区反应温度为 500°C ,反应表压为0兆帕,轻烃的重量空速为 0.5小时^{-1} ,催化剂床层密度为 $500\text{千克}/\text{米}^3$;甲醇反应区反应温度为 480°C ,甲醇的重量空速为 7小时^{-1} ,线速 $3.1\text{米}/\text{秒}$,催化剂床层密度为 $100\text{千克}/\text{米}^3$,反应表压为0兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为 $30\text{千克}/\text{米}^3$;弧形分布板的开孔率为20%;弧形分布板弧形的半径 r 和甲醇反应区直径 d_1 的比值为0.57。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.2。

[0032] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为4.99%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为49.9%。

[0033] 轻烃反应区高度占反应器总高度的5%;甲醇反应区直径 d_1 和轻烃反应区直径 d_2 之比为0.3:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的75%。

[0034] 轻烃反应区形成的待生剂40%经外取上斜管进入外取热器,60%经待生斜管进入再生器。

[0035] 采用Zn-La-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为7%,La元素含量为5%,P元素含量为3%。

[0036] 结果表明,芳烃碳基总收率达到77.4重量%。

[0037] 【实施例2】

[0038] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0039] 轻烃反应区内,反应温度为 630°C ,反应表压为0.3兆帕,轻烃的重量空速为 5小时^{-1} ,催化剂床层密度为 $300\text{千克}/\text{米}^3$ 。甲醇反应区,反应温度为 550°C ,甲醇的重量空速为 20小时^{-1} ,线速 $8\text{米}/\text{秒}$,催化剂床层密度为 $20\text{千克}/\text{米}^3$,反应表压为0.3兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为 $5\text{千克}/\text{米}^3$;弧形分布板的开孔率为50%;弧形分布板弧形的半径 r 和甲醇反应区直径 d_1 的比值为2。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为3。

[0040] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量小于5%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量小于50%。

[0041] 轻烃反应区高度占反应器总高度的30%;甲醇反应区直径 d_1 和轻烃反应区直径 d_2

之比为0.5:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的50%。

[0042] 轻烃反应区形成的待生剂10%经外取上斜管进入外取热器,90%经待生斜管进入再生器。

[0043] 采用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%。

[0044] 结果表明,芳烃碳基总收率达到75.7重量%。

[0045] **【实施例3】**

[0046] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0047] 轻烃反应区,反应温度为570℃,反应表压为0.15兆帕,轻烃的重量空速为1.2小时⁻¹,催化剂床层密度为400千克/米³。甲醇反应区,反应温度为500℃,甲醇的重量空速为12小时⁻¹,线速5米/秒,催化剂床层密度为60千克/米³,反应表压为0.15兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为15千克/米³;弧形分布板的开孔率为43%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1.5。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.8。

[0048] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0049] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0050] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0051] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0052] 结果表明,芳烃碳基总收率达到81.2重量%。

[0053] **【实施例4】**

[0054] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂

接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0055] 轻烃反应区,反应温度为550℃,反应表压为0.2兆帕,轻烃的重量空速为3小时⁻¹,催化剂床层密度为450千克/米³。甲醇反应区,反应温度为490℃,甲醇的重量空速为9小时⁻¹,线速3.6米/秒,催化剂床层密度为80千克/米³,反应表压为0.2兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为7千克/米³;弧形分布板的开孔率为30%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为0.7。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.5。

[0056] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为4.1%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为35%。

[0057] 轻烃反应区高度占反应器总高度的15%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.35:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的70%。

[0058] 轻烃反应区形成的待生剂20%经外取上斜管进入外取热器,80%经待生斜管进入再生器。

[0059] 采用Zn-Ag-In-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为5%,Ag元素含量为1.4%,In元素含量为2.7%,P元素含量为0.1%。

[0060] 结果表明,芳烃碳基总收率达到79.6重量%。

[0061] 【实施例5】

[0062] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0063] 轻烃反应区,反应温度为600℃,反应表压为0.05兆帕,轻烃的重量空速为2小时⁻¹,催化剂床层密度为350千克/米³。甲醇反应区,反应温度为520℃,甲醇的重量空速为16小时⁻¹,线速7米/秒,催化剂床层密度为40千克/米³,反应表压为0.05兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为20千克/米³;弧形分布板的开孔率为47%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为2。

[0064] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为1.5%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为30%。

[0065] 轻烃反应区高度占反应器总高度的25%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.3:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的60%。

[0066] 轻烃反应区形成的待生剂35%经外取上斜管进入外取热器,65%经待生斜管进入再生器。

[0067] 采用Zn-Ag-In-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为0.3%,Ag元素含量为1.4%,In元素含量为2.7%,P元素含量为7%。

[0068] 结果表明,芳烃碳基总收率达到80.5重量%。

[0069] **【实施例6】**

[0070] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0071] 轻烃反应区,反应温度为520℃,反应表压为0.25兆帕,轻烃的重量空速为4小时⁻¹,催化剂床层密度为420千克/米³。甲醇反应区,反应温度为540℃,甲醇的重量空速为40小时⁻¹,线速4米/秒,催化剂床层密度为50千克/米³,反应表压为0.25兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为10千克/米³;弧形分布板的开孔率为40%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1.8。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为2.2。

[0072] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为4%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为35%。

[0073] 轻烃反应区高度占反应器总高度的28%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.47:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的62%。

[0074] 轻烃反应区形成的待生剂25%经外取上斜管进入外取热器,75%经待生斜管进入再生器。

[0075] 采用Zn-P-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为4.7%,P元素含量为1.5%。

[0076] 结果表明,芳烃碳基总收率达到82.6重量%。

[0077] **【实施例7】**

[0078] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂

接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0079] 轻烃反应区,反应温度为610℃,反应表压为0.2兆帕,轻烃的重量空速为1小时⁻¹,催化剂床层密度为350千克/米³。甲醇反应区,反应温度为530℃,甲醇的重量空速为7小时⁻¹,线速8米/秒,催化剂床层密度为60千克/米³,反应表压为0.2兆帕;甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为2。

[0080] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0081] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0082] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0083] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0084] 结果表明,芳烃碳基总收率达到79.4重量%。

[0085] **【对比例1】**

[0086] 按照实施例3所述的条件和步骤,只是水蒸气替代轻烃原料进入轻烃反应区,保持和实施例3相同的线速。

[0087] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,水蒸气进入轻烃反应区。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0088] 轻烃反应区,反应温度为570℃,反应表压为0.15兆帕,催化剂床层密度为400千克/米³。甲醇反应区,反应温度为500℃,甲醇的重量空速为12小时⁻¹,线速5米/秒,催化剂床层密度为60千克/米³,反应表压为0.15兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为15千克/米³;弧形分布板的开孔率为43%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1.5。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.8。

[0089] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0090] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0091] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入

再生器。

[0092] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0093] 结果表明,芳烃碳基总收率达到53.3重量%。

[0094] 【对比例2】

[0095] 按照实施例3所述的条件和步骤,只是轻烃反应区反应温度为650℃,反应表压为0.4兆帕,轻烃的重量空速为9小时⁻¹,催化剂床层密度为280千克/米³;甲醇反应区反应温度为560℃,甲醇的重量空速为9小时⁻¹,线速12米/秒,催化剂床层密度为15千克/米³,反应表压为0.4兆帕。

[0096] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0097] 轻烃反应区反应温度为650℃,反应表压为0.4兆帕,轻烃的重量空速为9小时⁻¹,催化剂床层密度为280千克/米³。甲醇反应区,反应温度为560℃,甲醇的重量空速为9小时⁻¹,线速12米/秒,催化剂床层密度为15千克/米³,反应表压为0.4兆帕。

[0098] 通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为15千克/米³;弧形分布板的开孔率为43%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1.5。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.8。

[0099] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0100] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%;甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0101] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0102] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0103] 结果表明,芳烃碳基总收率达到69.7重量%。

[0104] 【对比例3】

[0105] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管

和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0106] 轻烃反应区,反应温度为 570°C ,反应表压为0.15兆帕,催化剂床层密度为 $400\text{千克}/\text{米}^3$ 。甲醇反应区,反应温度为 500°C ,甲醇的重量空速为 12小时^{-1} ,线速5米/秒,催化剂床层密度为 $60\text{千克}/\text{米}^3$,反应表压为0.15兆帕。通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为 $3\text{千克}/\text{米}^3$;弧形分布板的开孔率为60%;弧形分布板弧形的半径 r 和甲醇反应区直径 d_1 的比值为3。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为1.8。

[0107] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0108] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%;甲醇反应区直径 d_1 和轻烃反应区直径 d_2 之比为0.4:1;甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0109] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0110] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0111] 结果表明,芳烃碳基总收率达到72.4重量%。

[0112] **【对比例4】**

[0113] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0114] 轻烃反应区,反应温度为 570°C ,反应表压为0.15兆帕,催化剂床层密度为 $400\text{千克}/\text{米}^3$ 。甲醇反应区,反应温度为 500°C ,甲醇的重量空速为 12小时^{-1} ,线速5米/秒,催化剂床层密度为 $60\text{千克}/\text{米}^3$,反应表压为0.15兆帕。

[0115] 通过弧形分布板每个孔的气固混物流密度为 $15\text{千克}/\text{米}^3$;弧形分布板的开孔率为43%;弧形分布板弧形的半径 r 和甲醇反应区直径 d_1 的比值为1.5。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为5。

[0116] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0117] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%；甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1；甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0118] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0119] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。

[0120] 结果表明,芳烃碳基总收率达到72.7重量%。

[0121] 【对比例5】

[0122] 采用如图1所示装置,包括稀相区、甲醇反应区、轻烃反应区;稀相区位于轻烃反应区上方,轻烃反应区位于甲醇反应区上方;甲醇反应区和轻烃反应区间设置弧形分布板;甲醇反应区和轻烃反应区间由外取热器相连;外取上斜管和轻烃反应区相连,外取下斜管和甲醇反应区相连;稀相区设置至少一组旋风分离器;再生斜管和甲醇反应区相连,待生斜管和轻烃反应区相连。经旋风分离器分离催化剂后的反应产物包括芳烃、轻烃的产品进入后续分离工段。包括甲醇的原料进入甲醇反应区和半待生剂接触反应,甲醇反应区的反应产物及催化剂向上经弧形分布板进入轻烃反应区,包括轻烃的原料进入轻烃反应区和待生剂接触反应。来自再生器的再生剂经再生斜管进入甲醇反应区,轻烃反应区内形成的待生剂部分经外取上斜管进入外取热器,取热后的催化剂经外取下斜管进入甲醇反应区,部分经待生斜管进入再生器。从外取热器顶部出来的外取热器返回物料返回稀相区。

[0123] 轻烃反应区,反应温度为570℃,反应表压为0.15兆帕,催化剂床层密度为400千克/米³。甲醇反应区,反应温度为500℃,甲醇的重量空速为12小时⁻¹,线速5米/秒,催化剂床层密度为60千克/米³,反应表压为0.15兆帕。

[0124] 通过弧形分布板每个孔的气固混合物流密度为15千克/米³;弧形分布板的开孔率为43%;弧形分布板弧形的半径r和甲醇反应区直径d1的比值为1.5。甲醇反应区和轻烃反应区的催化剂活性指数比例为0.4。

[0125] 包括轻烃的原料中芳烃的质量百分含量为2.3%;轻烃原料中的含氧化合物为甲醇,甲醇的质量百分含量为20%。

[0126] 轻烃反应区高度占反应器总高度的20%；甲醇反应区直径d1和轻烃反应区直径d2之比为0.4:1；甲醇反应区高度占反应器总高度的55%。

[0127] 轻烃反应区形成的待生剂30%经外取上斜管进入外取热器,70%经待生斜管进入再生器。

[0128] 采用Zn-Ga-Mn-ZSM-5催化剂,以催化剂的质量百分比计,Zn元素含量为1.5%,Ga元素含量为2.1%,Mn元素含量为3.8%。结果表明,芳烃碳基总收率达到71.1重量%。

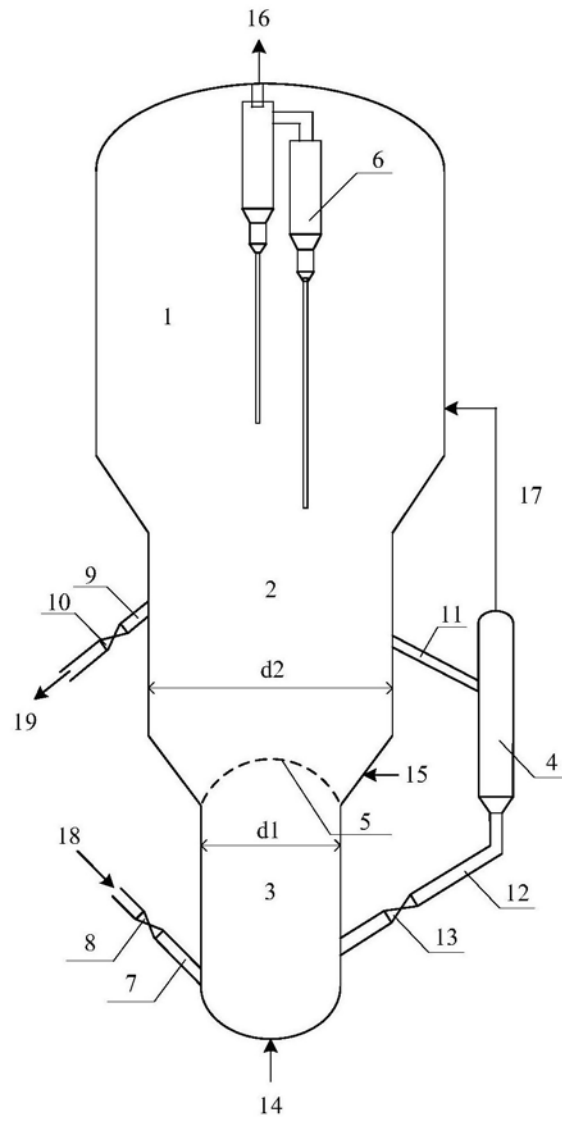


图1

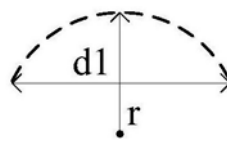


图2