



(21) 申请号 202010609722.2

(22) 申请日 2020.06.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113929552 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
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

(72) 发明人 汪哲明 周健 周伟

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372
专利代理师 吴大建 卑莹

(51) Int.Cl.

C07C 15/04 (2006.01)

C07C 15/06 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106608783 A, 2017.05.03

CN 109675613 A, 2019.04.26

CN 111233608 A, 2020.06.05

US 2008249342 A1, 2008.10.09

CN 111111749 A, 2020.05.08

张金贵等. 甲醇芳构化中催化剂酸性对脱
烷基、烷基化和异构化反应的影响.《物理化学学
报》. 2013, 第29卷(第6期), 第1281-1288页.

审查员 张文璐

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

一种生产芳烃的方法及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种生产芳烃的方法, 包括如下步骤: S1对催化剂进行预积碳处理, 得到碳含量为0.5-2.0wt%的预积碳催化剂; S2将预积碳催化剂与反应原料接触, 发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂; S3对反应得到的积碳催化剂进行半再生处理, 得到碳含量为0.8-1.5wt%的半再生催化剂; S4任选地, 将所述半再生催化剂与反应原料接触, 发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂; 任选地, 重复步骤S3-S4。本发明具有催化剂BTX与PX选择性高、芳构化活性衰减慢的优点。

1. 一种生产芳烃的方法,包括如下步骤:
 - S1 对催化剂进行预积碳处理,得到碳含量为0.5-2.0wt%的预积碳催化剂;
 - S2 将预积碳催化剂与反应原料接触,发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂;
 - S3 对反应得到的积碳催化剂进行半再生处理,得到碳含量为0.8-2.0wt%的半再生催化剂;
 - S4 任选地,将所述半再生催化剂与反应原料接触,发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂;
 - 任选地,重复步骤S3-S4;
 - 所述催化剂进行预积碳处理,是对芳构化催化剂的外表面与孔口进行覆盖;
 - 所述反应原料为含氧化合物和/或烃类化合物;所述含氧化合物为甲醇和/或二甲醚;所述烃类化合物为碳原子数为2-15的烃类化合物中的一种或多种;
 - 所述催化剂为基质、分子筛和活性组分;
 - 所述基质为粘土、无定形氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和氧化硼中的至少一种;和/或,所述分子筛为ZSM-5、ZSM-11和MCM-22分子筛中的一种或多种;和/或,所述活性组分为Zn、Ga、Mo、W、Pt、Pd、B、Cu、Mn、Ni、Cr、Al、P、Si、Cl、Mg、Co、Fe、稀土元素及其氧化物中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述预积碳处理为:向催化剂上喷射燃料油,在氧气的体积含量为1-20%的气氛下以及400-550℃条件下,对所述催化剂进行预积碳处理。
3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述氧气的体积含量为4-12%。
4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述燃料油为胶质燃料油和/或沥青质燃料油。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述燃料油中胶质和/或沥青质的重量含量为2-50wt%。
6. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述半再生处理在温度为500-630℃以及氧气的体积含量为1-20%的气氛下进行0.3-10h。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述半再生处理在温度为500-600℃以及氧气的体积含量为3-15%的气氛下进行0.8-6h。
8. 权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,所述芳构化反应的条件为:反应温度350-650℃;和/或,反应压力0-2.0MPa;和/或,原料重量空速0.3-4h⁻¹。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的方法在制备芳烃中的应用。
10. 一种制备芳烃的开车运行方法,包括如下步骤:
 - 1) 加热反应器和再生器;
 - 2) 停止加热再生器,将催化剂引入再生器,向再生器内喷入燃料油,对催化剂进行预积碳处理,得到预积碳催化剂;
 - 3) 当预积碳催化剂的碳含量达到0.5-1.5wt%,再生器的料位超过50%时,将预积碳催化剂转入反应器内,停止加热反应器,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;
 - 4) 当再生器和反应器的温度分别达到350~500℃与400~550℃且两者料位超过75%后,

停止向再生器内喷入燃料油；

5) 向反应器中通入反应原料与反应器内的预积碳催化剂接触,发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂；

6) 将积碳催化剂转至再生区,在温度为500-630℃以及氧气的体积含量为1-20%的气氛下进行半再生处理0.3-10h,得到半再生催化剂；

7) 半再生催化剂返回反应器继续参与反应。

一种生产芳烃的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产芳烃的方法,及制备芳烃的开车运行方法。

背景技术

[0002] 芳烃(其中苯、甲苯和二甲苯分别称为B、T以及X,三者统称BTX)是重要的基本有机化工原料。全球约90%的芳烃来源于以石油为原料的催化重整过程和蒸汽裂解副产裂解汽油(接近),来自煤炭路线的芳烃仅占芳烃总产量的10%。随着石油资源日趋枯竭,价格长期高位震荡,这使得以石油路线为主的能源化工行业面临前所未有的严峻挑战。

[0003] 芳烃(其中苯、甲苯和二甲苯分别称为B、T以及X,三者统称BTX)是重要的基本有机化工原料。芳烃主要来源于催化重整和蒸汽裂解副产裂解汽油(接近90%)—石油路线,来自煤炭路线的仅为10%左右。从能源分布来看,我国缺油、少气但是富煤,对外原油依赖度已经超过50%,这已威胁到国家能源安全。而且石油资源日趋枯竭,石油价格长期高位震荡,这使得以石油路线为主的能源化工面临前所未有的严峻挑战,因而开发代替石油路线生产芳烃的新技术势在必行。从资源丰富的煤基甲醇直接转化制取芳烃,对于缓解芳烃的短缺、提高甲醇下游产品的附加值、延长煤化工和天然气化工产业链,都具有战略性的意义。

[0004] 中国专利CN1880288A等报道了以甲醇为原料,催化剂为负载Ga与La组分的ZSM-5分子筛为催化剂,在压力0.1-3.5MPa,反应温度380-500℃,甲醇体积空速为0.1-10.0h⁻¹,N₂空速为:120-800h⁻¹的反应条件下,液相产品中的芳烃含量达70%。

[0005] 中国专利CN101204969报道了一种循环流化床甲醇制芳烃的装置,催化剂为Zn、Ag、Mo、Pt、Au等金属修饰的含硅、铝以及磷组分分子筛催化剂,BTX的选择性仅为40%左右。

[0006] 中国专利CN101550051B报道了一种提高甲醇芳构化催化剂选择性的工艺与催化剂方法,该专利披露在反应压力0.1~0.5Mpa,反应温度350~500℃,原料体积空速0.1~10h⁻¹以及N₂的体积空速为120~800h⁻¹的条件下,芳烃的选择性55~70%。

[0007] 研究表明,通常在450℃以上,通过工艺参数的调节,如氧气含量、停留时间以及再生时间等,积碳催化剂可实现完全再生。再生温度低于450℃,则积碳催化剂上的碳很难再生干净。积碳催化剂再生后的碳含量为零,为理论上意义上的完全再生。但实际上,由于实验检测条件限制(如检测气氛或设备释放的微量的CO₂的污染等)以及仪器的检测误差,通常再生催化剂上的积碳含量小于0.1%即可视为完全再生。再生温度,是影响积碳催化剂的碳是否再生完全或再生干净的最重要的参数。

[0008] 再生温度,也是影响催化剂水热稳定性最重要的工艺参数。提高再生温度,虽然可以缩短催化剂的再生时间,但是,高温下,催化剂的水热脱铝速率也会显著增加。硅铝分子筛为芳构化催化剂的关键活性组分。在高温再生条件下,积碳催化剂的再生所释放出水蒸汽,是导致分子筛发生水热骨架脱铝、发生永久性水热的失活最重要的原因。研究表明,较高的再生温度,催化剂的水热失活速率很快。为了弥补催化剂活性的下降,将不得不加大新鲜的催化剂补加量与补加速率,从而导致催化剂的消耗量大、芳烃生产的成本增加。

[0009] CN 109694296A报道了一种甲醇制芳烃的工艺。该发明主要内容为：甲醇原料进入流化床反应器和改性ZSM-5催化剂接触反应得到包含芳烃的产物和待生催化剂，汽提后的待生催化剂进入提升管再生器和再生介质I接触于500~600℃的条件下烧焦，提升管再生器出口和至少一组封闭式旋风分离器相连，经封闭式旋风分离器分离得到的半再生催化剂进入流化床再生器和再生介质II接触于630~700℃的条件下继续烧焦得到再生催化剂，再生催化剂进入脱气罐，脱气产物返回流化床再生器；所述脱气后再生催化剂的温度为450~550℃；所述脱气后再生催化剂的50~90%返回提升管再生器；所述脱气后再生催化剂的10~50%返回流化床反应器；所述提升管再生器内催化剂停留时间为1~5秒；所述半再生催化剂上焦炭的氢和碳元素质量比不大于0.08；所述再生介质I中氧气的体积百分含量为21~30%。该发明中的MTA催化剂需要完全再生，再生温度很高，高温条件下，催化剂易发生水热失活。

[0010] 中国专利CN105461497B提供了一种甲醇和/或二甲醚转化制乙烯、丙烯和芳烃的两段再生流化床反应装置及其方法：通过包括反应器、两段再生器、汽提器、脱气罐的系统，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两段再生器的第一再生段下部，之后上行进入第二再生段继续再生，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。该发明中的MTA催化剂需要完全再生，再生温度很高，高温条件下，催化剂易发生水热失活。

[0011] 综上所述，现有含氧化合物制芳烃开车、运行过程中，存在BTX与PX选择性低、芳构化活性衰减快的技术问题。

发明内容

[0012] 本发明所要解决的技术问题是现有生产芳烃技术中存在的催化剂BTX与PX选择性低、芳构化活性衰减快的技术问题，提供了一种生产芳烃的方法及制备芳烃的开车运行方法。本发明具有催化剂BTX与PX选择性高、芳构化活性衰减慢的优点。

[0013] 为达到本发明的目的，本发明一方面提供了一种生产芳烃的方法，包括如下步骤：

[0014] S1对催化剂进行预积碳处理，得到碳含量为0.5-2.0wt%的预积碳催化剂；

[0015] S2将预积碳催化剂与反应原料接触，发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂；

[0016] S3对反应得到的积碳催化剂进行半再生处理，得到碳含量为0.8-2.0wt%的半再生催化剂；

[0017] S4任选地，将所述半再生催化剂与反应原料接触，发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂；

[0018] 任选地，重复步骤S3-S4。

[0019] 根据本发明的一些实施方式，所述预积碳处理包括：向催化剂上喷射燃料油，在氧气的体积含量为1-20%，优选4-12%的气氛下以及400-550℃条件下，对所述催化剂进行预积碳处理。

[0020] 根据本发明的优选实施方式，所述预积碳处理的气氛为氧气的体积含量为1-20%，优选4-12%，更优选6-10%的空气。

[0021] 根据本发明的优选实施方式,所述预积碳处理的温度为400-550℃,例如为420℃、440℃、460℃、480℃、500℃、520℃、540℃以及它们之间的任意值,优选为450-510℃。

[0022] 根据本发明的优选实施方式,所述燃料油包括胶质燃料油和/或沥青质燃料油。

[0023] 根据本发明的优选实施方式,所述燃料油中胶质和/或沥青质的重量含量为2-50%,例如为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%以及它们之间的任意值,优选为14-43%。

[0024] 根据本发明的优选实施方式,所述预积碳处理的时间可由本领域技术人员在操作时具体选择,例如当催化剂的碳含量达到0.5-2.0wt%时,即可停止预积碳处理。

[0025] 根据本发明的优选实施方式,所述预积碳催化剂的碳含量为0.5-2.0wt%,优选为0.5-1.5wt%。

[0026] 根据本发明的一些实施方式,所述半再生处理在温度为500-630℃,优选500-600℃以及氧气的体积含量为1-20%,优选3-15%的气氛下进行0.3-10h,优选0.8-6h。

[0027] 根据本发明的优选实施方式,所述半再生处理的温度为500-630℃,例如为510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃、610℃、620℃以及它们之间的任意值,优选500-600℃,更优选为500-550℃。

[0028] 根据本发明的优选实施方式,所述半再生处理的气氛为氧气的体积含量为1-20%,优选2-18%,更优选3-15%的空气。

[0029] 根据本发明的优选实施方式,所述半再生处理的时间为0.3-10h,例如为0.5h、0.8h、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h以及它们之间之间的任意值,优选0.8-6h,更优选1-3h。

[0030] 根据本发明的一些实施方式,所述芳构化反应的条件为:反应温度350-650℃;和/或,反应压力0-2.0MPa;和/或,原料重量空速0.3-4h⁻¹。

[0031] 根据本发明的优选实施方式,所述芳构化反应的温度350-650℃,例如为380℃、400℃、420℃、440℃、460℃、480℃、500℃、520℃、540℃、560℃、580℃、600℃、620℃、640℃以及它们之间的任意值,优选为490-590℃。

[0032] 根据本发明的优选实施方式,所述芳构化反应的压力为0-2.0MPa,例如为0.2MPa、0.5MPa、0.8MPa、1.0MPa、1.2MPa、1.5MPa、1.8MPa以及它们之间的任意值,优选为0.25-1.6MPa。

[0033] 根据本发明的优选实施方式,所述芳构化反应的原料重量空速0.3-4h⁻¹,例如为0.5h⁻¹、0.8h⁻¹、1h⁻¹、1.5h⁻¹、2h⁻¹、2.5h⁻¹、3h⁻¹、3.5h⁻¹、3.8h⁻¹以及它们之间之间的任意值,优选为1-3h⁻¹。

[0034] 根据本发明的一些实施方式,所述反应原料包括含氧化合物和/或烃类化合物。

[0035] 根据本发明的优选实施方式,所述含氧化合物包括甲醇和/或二甲醚。

[0036] 根据本发明的优选实施方式,所述烃类化合物包括碳原子数为2-15的烃类化合物中的一种或多种。

[0037] 根据本发明的优选实施方式,所述催化剂包括基质、分子筛和活性组分。

[0038] 根据本发明的优选实施方式,所述基质包括粘土、无定形氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛和氧化硼中的至少一种。

[0039] 根据本发明的优选实施方式,所述分子筛包括ZSM-5、ZSM-11和MCM-22分子筛中的

一种或多种。

[0040] 根据本发明的优选实施方式,所述活性组分包括Zn、Ga、Mo、W、Pt、Pd、B、Cu、Mn、Ni、Cr、Al、P、Si、Cl、Mg、Co、Fe、稀土元素及其氧化物中的一种或多种。

[0041] 根据本发明的另一个方面,提供了上述生产芳烃的方法在制备芳烃中的应用。

[0042] 根据本发明的另一个方面,提供了一种制备芳烃的开车运行方法,包括如下步骤:

[0043] 1) 用燃料气加热反应器和再生器;

[0044] 2) 停止燃料气加热再生器,将催化剂引入再生器,向再生器内喷入燃料油,对催化剂进行预积碳处理,再生器的料位超过50%时,将预积碳催化剂转入反应器内,停止加热反应器,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;

[0045] 3) 当预积碳催化剂的碳含量达到0.5-2.0wt%,;

[0046] 4) 当反应器和再生器的温度分别达到350~500℃、380~550℃,且两者的料位超过75%后,停止向再生器内喷入燃料油;

[0047] 5) 向反应器中通入反应原料与反应器内的预积碳催化剂接触,发生芳构化反应得到含芳烃的物流和积碳催化剂;

[0048] 6) 将积碳催化剂转至再生区,在温度为500-630℃以及氧气的体积含量为1-20%的气氛下进行半再生处理0.3-10h,得到半再生催化剂;

[0049] 7) 半再生催化剂返回反应器继续参与反应。

[0050] 根据本发明的优选实施方式,步骤1)中通过燃料气加热反应器和再生器,将反应器加热至300-450℃,将再生器加热至350-600℃。

[0051] 根据本发明的优选实施方式,步骤2)、5)、6)中的条件参考本发明第一方面的条件。

[0052] 本发明中,通过对催化剂进行预积碳,对芳构化催化剂的外表面与孔口进行覆盖。对于芳构化催化剂来说,催化剂的外表面与孔口为非选择性的酸性中心,在这些区域,C9+重芳烃以及C8中的邻二甲苯、间二甲苯中这些分子尺寸较大的芳烃更容易生成。因此,通过预积碳催化剂,由于非选择性酸性中心的覆盖,大尺寸芳烃分子的生成受到大幅度限制,能够提高芳烃生产过程中的BTX选择性与PX选择性。

[0053] 现有技术中,一般都是在较高的温度下对积碳催化剂进行完全再生,催化剂易发生水热失活。本发明在较低的再生温度下,对积碳催化剂进行再生,积碳催化剂为不完全烧掉再生。由于再生条件较为缓和,因此可显著减轻催化剂芳构化活性的衰减速率。再生催化剂上保留部分积碳,这部分保留积碳可以覆盖在酸性中心上,起到保护催化剂酸性中心的作用。在较为缓和的再生条件下,被积碳覆盖的酸性中心可以逐步释放出来。因此,不完全再生,可减轻催化剂骨架脱铝的速率,提高了催化剂活性中心的稳定性,可减缓催化剂芳构化活性衰减。

具体实施方式

[0054] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但并不构成对本发明的任何限制。

[0055] 实施例1

[0056] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷

入含有15%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0057] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0058] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.2wt%。

[0059] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为49.8%,BTX选择性86.5%,PX在X中的选择性为85.3%。反应300小时后,总芳收率为49.5%,BTX选择性为86.3%,PX选择性为85.0%,总芳收率的保留率99.4%。

[0060] 实施例2

[0061] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0062] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油4小时后,反应器温度为420℃、再生器的温度达到460℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为0.5wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为1.8wt%。

[0063] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为0.8wt%。

[0064] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为51.0%,BTX选择性81.5%,PX在X中的选择性为65.3%。反应300小时后,总芳收率为47.5%,BTX选择性为76.3%,PX选择性为60.0%,总芳收率的保留率93.1%。

[0065] 实施例3

[0066] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0067] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油13小时后,反应器温度为460℃、再生器的温度达到520℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.5wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.8wt%。

[0068] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490

℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.6wt%。

[0069] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为45.8%,BTX选择性89.5%,PX在X中的选择性为90.3%。反应300小时后,总芳收率为45.6%,BTX选择性为89.4%,PX选择性为90.2%,总芳收率的保留率99.6%。

[0070] 实施例4

[0071] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为4%的贫氧空气助燃;

[0072] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到520℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.2wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.5wt%。

[0073] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.4wt%。

[0074] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为48.7%,BTX选择性87.5%,PX在X中的选择性为85.7%。反应300小时后,总芳收率为48.5%,BTX选择性为87.6%,PX选择性为85.6%,总芳收率的保留率99.6%。

[0075] 实施例5

[0076] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为13%的贫氧空气助燃;

[0077] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为0.8wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.1wt%。

[0078] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.0wt%。

[0079] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为50.5%,BTX选择性83.9%,PX在X中的选择性为81.3%。反应300小时后,总芳收率为49.0%,BTX选择性为83.0%,PX选择性为80.0%,总芳收率的保留率97.0%。

[0080] 实施例6

[0081] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0082] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油10小时后,反应器温度为450℃、再生器的温度达到500℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.1wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积炭催化剂c的碳含量为2.4wt%。

[0083] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.3wt%。

[0084] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为49.0%,BTX选择性87.2%,PX在X中的选择性为85.8%。反应300小时后,总芳收率为48.7%,BTX选择性为87.0%,PX选择性为85.6%,总芳收率的保留率99.4%。

[0085] 实施例7

[0086] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有45wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0087] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油2小时后,反应器温度为380℃、再生器的温度达到400℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为0.6wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积炭催化剂c的碳含量为1.9wt%。

[0088] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.2wt%。

[0089] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为50.7%,BTX选择性81.9%,PX在X中的选择性为66.8%。反应300小时后,总芳收率为47.4%,BTX选择性为77.2%,PX选择性为60.9%,总芳收率的保留率93.5%。

[0090] 实施例8

[0091] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%胶质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0092] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为0.9wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积

碳催化剂c的碳含量为2.2wt%。

[0093] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.1wt%。

[0094] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为50.2%,BTX选择性86.0%,PX在X中的选择性为85.0%。反应300小时后,总芳收率为49.4%,BTX选择性为85.3%,PX选择性为84.0%,总芳收率的保留率98.4%。

[0095] 实施例9

[0096] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有20wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0097] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.2wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.5wt%。

[0098] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.4wt%。

[0099] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为48.6%,BTX选择性87.9%,PX在X中的选择性为86.5%。反应300小时后,总芳收率为48.3%,BTX选择性为87.6%,PX选择性为86.6%,总芳收率的保留率99.4%。

[0100] 实施例10

[0101] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0102] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积碳催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0103] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度500℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积碳催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为1.8wt%。

[0104] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为45.4%,BTX选择性88.7%,PX在X中的选择性为87.8%。反应300小时后,总芳收率为45.3%,BTX选择性为88.6%,PX选择性为

87.7%，总芳收率的保留率99.8%。

[0105] 实施例11

[0106] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃；

[0107] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0108] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度630℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为4%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为0.5wt%。

[0109] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为54.3%，BTX选择性78.5%，PX在X中的选择性为55.3%。反应300小时后，总芳收率为47.0%，BTX选择性为68.3%，PX选择性为45.0%，总芳收率的保留率86.6%。

[0110] 实施例12

[0111] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃；

[0112] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0113] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为3%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为1.6wt%。

[0114] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为46.5%，BTX选择性88.6%，PX在X中的选择性为87.5%。反应300小时后，总芳收率为46.6%，BTX选择性为88.5%，PX选择性为87.3%，总芳收率的保留率99.6%。

[0115] 实施例13

[0116] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃；

[0117] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器

料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0118] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为20%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为0.7wt%。

[0119] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为52.2%，BTX选择性80.5%，PX在X中的选择性为64.1%。反应300小时后，总芳收率为49.1%，BTX选择性为76.0%，PX选择性为59.0%，总芳收率的保留率93.9%。

[0120] 实施例14

[0121] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃；

[0122] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0123] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%，再生器中催化剂的停留时间10小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为0.5wt%。

[0124] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为55.2%，BTX选择性77.8%，PX在X中的选择性为54.6%。反应300小时后，总芳收率为47.2%，BTX选择性为67.3%，PX选择性为44.3%，总芳收率的保留率85.5%。

[0125] 实施例15

[0126] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃；

[0127] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0128] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%，再生器中催化剂的停留时间0.5小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为2.0wt%。

[0129] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为44.6%,BTX选择性88.9%,PX在X中的选择性为88.2%。反应300小时后,总芳收率为44.5%,BTX选择性为88.7%,PX选择性为88.3%,总芳收率的保留率99.8%。

[0130] 比较例1

[0131] 将取出催化剂c0,在小型循环流化床上评价,反应条件与实施例1相同,再生条件:15%O₂的含氧气氛、680℃、停留时间3小时,再生器得到的再生催化剂d10的碳含量为0.08%。通入甲醇反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为57.6%,BTX选择性为79.2%,PX选择性为45.6%。反应300小时后,总芳收率为34.5%,BTX选择性64.5%,PX选择性为36.6%。总芳收率的保留率为66.9%。

[0132] 比较例2

[0133] 将取出催化剂c0,在小型循环流化床上评价,反应条件与实施例1相同,再生器采用两个再生器,第一再生器的再生条件:15%O₂的含氧气氛、550℃、停留时间3小时;第二在再生器的再生条件:15%O₂的含氧气氛、650℃、停留时间3小时,再生器得到的再生催化剂d10的碳含量为0.08%。通入甲醇反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为57.6%,BTX选择性为79.2%,PX选择性为45.6%。反应300小时后,总芳收率为39.2%,BTX选择性67.8%,PX选择性为38.2%。总芳收率的保留率为76.0%。

[0134] 比较例3

[0135] 为了更好的证明本发明的效果,建议补充与实施例1相同,但是不进行预积碳处理的比较例。

[0136] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气与空气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃,停止甲烷气加热反应器;将新鲜催化剂a转入再生器;

[0137] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;继续通入燃料气8小时后,反应器温度为480℃、再生器的温度达到550℃,反应器与再生器料位达到90%,经过再生器再生得到的催化剂的积碳量为0.1wt%,停止向燃料气加热再生器;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积炭催化剂c的碳含量为1.7wt%。

[0138] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速1.5小时⁻¹,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中O₂的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为0.3wt%。

[0139] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为55.8%,BTX选择性76.2%,PX在X中的选择性为52.6%。反应300小时后,总芳收率为44.2%,BTX选择性为65.3%,PX选择性为43.0%,总芳收率的保留率79.2%。

[0140] 比较例4

[0141] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15%沥青质的甲醇,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0142] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器

料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0143] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为1.2wt%。

[0144] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为49.8%，BTX选择性81.5%，PX在X中的选择性为65.3%。反应300小时后，总芳收率为44.5%，BTX选择性为76.3%，PX选择性为61.0%，总芳收率的保留率89.3%。

[0145] 比较例5

[0146] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为30%的富氧空气助燃；

[0147] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为460℃、再生器的温度达到550℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为0.3wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为1.2wt%。

[0148] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为30%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为0.3wt%。

[0149] 反应2小时后，取反应产物分析，总芳收率为56.1%，BTX选择性75.8%，PX在X中的选择性为40.6%。反应300小时后，总芳收率为41.5%，BTX选择性为60.3%，PX选择性为34.3%，总芳收率的保留率73.9%。

[0150] 比较例6

[0151] 通过甲烷气加热反应与再生系统，通甲烷燃料气10小时后，将反应器加热至400℃，将再生器加热至500℃；停止甲烷燃料气加热，将新鲜催化剂a转入再生器，向再生器喷入含有80%沥青质的加氢柴油，通入氧气体积含量为2%的贫氧空气助燃；

[0152] 当再生器料位超过50%以后，向反应器转入催化剂，建立再生器与反应器之间的催化剂循环；喷油8小时后，反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃，反应器与再生器料位达到90%，预积碳催化剂b的积碳量为4.0wt%，停止向再生器喷入加氢柴油；向反应器中通入甲醇，甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c，积炭催化剂c的碳含量为5.3wt%。

[0153] 稳定运行的反应条件为，甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ，反应压力0.25MPa，反应温度490℃的条件；再生条件为：再生温度550℃，再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%，再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d，催化剂d的碳含量为3.8wt%。

[0154] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为23.2%,BTX选择性80.8%,PX在X中的选择性为78.8%。反应300小时后,总芳收率为23.1%,BTX选择性为80.7%,PX选择性为78.7%,总芳收率的保留率99.6%。

[0155] 比较例7

[0156] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0157] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油20小时后,反应器温度为480℃、再生器的温度达到600℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为0.2wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积炭催化剂c的碳含量为1.4wt%。

[0158] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为15%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为0.4wt%。

[0159] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为55.4%,BTX选择性77.5%,PX在X中的选择性为52.9%。反应300小时后,总芳收率为44.8%,BTX选择性为65.3%,PX选择性为43.0%,总芳收率的保留率80.9%。

[0160] 比较例8

[0161] 通过甲烷气加热反应与再生系统,通甲烷燃料气10小时后,将反应器加热至400℃,将再生器加热至500℃;停止甲烷燃料气加热,将新鲜催化剂a转入再生器,向再生器喷入含有15wt%沥青质的加氢柴油,通入氧气体积含量为10%的贫氧空气助燃;

[0162] 当再生器料位超过50%以后,向反应器转入催化剂,建立再生器与反应器之间的催化剂循环;喷油8小时后,反应器温度为440℃、再生器的温度达到490℃,反应器与再生器料位达到90%,预积碳催化剂b的积碳量为1.0wt%,停止向再生器喷入加氢柴油;向反应器中通入甲醇,甲醇与预积碳催化剂b接触进行反应得到含芳烃的物流以及积炭催化剂c,积炭催化剂c的碳含量为2.3wt%。

[0163] 稳定运行的反应条件为,甲醇重量空速 1.5小时^{-1} ,反应压力0.25MPa,反应温度490℃的条件;再生条件为:再生温度550℃,再生含氧气氛中 O_2 的含量为30%,再生器中催化剂的停留时间3小时。积炭催化剂经再生器再生后得到不完全再生催化剂d,催化剂d的碳含量为0.4wt%。

[0164] 反应2小时后,取反应产物分析,总芳收率为55.2%,BTX选择性77.0%,PX在X中的选择性为52.5%。反应300小时后,总芳收率为44.2%,BTX选择性为65.0%,PX选择性为42.0%,总芳收率的保留率80.0%。

[0165] 在本发明中提到的任何数值,如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔,则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如,如果声明一种组分的量,或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为50-90,在本说明书中它的意思是具体列举了51-89、52-88……以及69-71以及70-71等数值。对于非整数的值,可以适当考虑以

0.1、0.01、0.001或0.0001为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中,以相似方式,所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

[0166] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。