

甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法及甲醇和/或二甲醚制烯烃方法

技术领域

本申请涉及一种甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法及甲醇和/或二甲醚制烯烃方法，属于化工催化剂领域。

背景技术

乙烯、丙烯是国民经济重要的基础原料，在石化和化学工业发展中占有重要的战略地位。我国乙烯生产原料主要以石脑油为主，其成本较高。工业上甲醇制烯烃技术从煤出发，利用 SAPO 类催化剂，采用流化床工艺，成功制备高选择性的低碳烯烃。但 SAPO 类催化剂在反应一段时间后，积碳导致失活，需要进行烧炭再生，以恢复催化剂的活性和选择性。

在现有技术中，甲醇制烯烃催化剂的再生过程采用以空气为主的混合气作为再生气体，通过调节再生进料气中辅助气体的量，防止再生过程出现“飞温”或者“尾燃”现象。

但是，这种方法产生大量的温室气体 CO_2 ，不利于环境保护，而且降低了甲醇碳原子的利用率。此外，若利用空气烧炭对催化剂进行部分再生，其烧炭速率较快，不利于催化剂残炭量的控制，增加操作过程中的难度。

发明内容

根据本申请的一个方面，提供了一种甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，该方法利用水蒸气和空气混合气耦合活化失活催化剂，选择性地消除待再生催化剂中的部分积炭，得到具有较好烯烃选择性地部分再生的甲醇制烯烃催化剂。

所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述方法包括：向含有待再生催化剂的再生区通入混合气，进行部分再生反应得到再生催化剂；

所述混合气中含有水蒸气与空气；

所述再生催化剂中，至少一部分再生催化剂的焦炭含量大于 1%。

该方法通过将空气与水蒸气混合，利用空气的流动性，提高水蒸气对活性位点附近积碳的选择性，提高反应活性，所得部分再生催化剂具有更好的低碳烯烃选择性的同时，保持了较好的甲醇转换率。

只用空气再生时（或空气含量较高时），再生速率快，通过空气烧炭对催化剂进行部分再生，会使催化剂残炭性质发生较大变化，含焦炭的再生催化剂在反应过程中催化作用减弱，低碳烯烃选择性

不能达到最大值。而只用水蒸气再生时，催化剂残炭的性质及含量可以通过温度、空速和时间等条件进行控制，从而保证和提高产物中低碳烯烃的选择性。但水蒸气氧化性太弱，需要再生温度高，再生时间长，并容易引起碳的累积，再生寿命不理想。

具体而言，在空气含量较低的水蒸气和空气混合气的作用下，同时发挥两种气氛的优势，互补劣势。避免了传统空气无选择性深度烧炭过程中产生的大量温室气体 CO_2 ，同时部分再生后的催化剂可以提高 MTO 反应产物中的烯烃选择性，提高 MTO 的经济性。

该方法处理后的催化剂可跨过或缩短新鲜催化剂或完全再生的催化剂所必须经过的诱导期，使催化剂一直处于最佳的性能状态，同时，由于对催化剂残炭性质的控制，可调控低碳烯烃比例，提高了甲醇制烯烃的经济性。

可选地，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.001~1:0.8；

优选地，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.01~1:0.5；

进一步优选地，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.01~1:0.14。

可选地，所述部分再生反应中，所述混合气与待再生催化剂的接触时间为 10min~200min。

可选地，至少一部分所述再生催化剂的焦炭含量为 1.1~8%；

优选地，所述再生器中进行部分再生反应后得到的所述再生催化剂的焦炭含量为 2.8%~7.5%。此处所述再生催化剂的焦炭含量，是指再生催化剂整体的焦炭含量。

再生器中进行部分再生反应后得到的所述再生催化剂的焦炭含量范围下限选自 1.2%、1.5%、1.6%、1.7%、1.8%、2%、2.94%、3%、3.89%、4%，上限选自 2%、2.94%、3%、3.89%、4%、4.7%、5.1%、5.9%、6%、7%、8%。

进一步优选地，再生器中进行部分再生反应后得到的所述再生催化剂的焦炭含量为 1.6%~7%。

本申请中，催化剂的焦炭含量 ω 的计算公式为如下式 I 所示：

$$\text{焦炭含量 } \omega = (m_{250^\circ\text{C}} - m_{900^\circ\text{C}}) / m_{250^\circ\text{C}} \times 100\% \quad \text{式 I}$$

式 I 中， ω 为以质量百分比计的催化剂的焦炭含量， $m_{250^\circ\text{C}}$ 为催化剂在空气气氛下室温升温到 250°C 时催化剂的质量， $m_{900^\circ\text{C}}$ 为升温到 900°C 时催化剂的质量。

可选地，向再生器中通入的所述混合气中水蒸气空速为 $0.1\text{h}^{-1} \sim 10\text{h}^{-1}$ ，空气的空速为 $0.01\text{h}^{-1} \sim 6\text{h}^{-1}$ 。

可选地，所述部分再生反应在 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 的条件下进行；

优选地，所述部分再生反应在 $600 \sim 680^\circ\text{C}$ 条件下进行。

可选地，所述待再生催化剂的焦炭含量为 6%~14%。

可选地，甲醇制烯烃催化剂在流化床反应器中进行甲醇制烯烃反应，将失活的甲醇制烯烃催化剂输送至再生器中进行部分再生反应，得到再生催化剂为部分再生催化剂，将所述部分再生催化剂循环回所述流化床反应器；

所述甲醇制烯烃催化剂为含磷酸硅铝的分子筛；

所述甲醇制烯烃催化剂为流化床催化剂。

本申请中，“烯烃”，是指：乙烯和丙烯。

根据本申请的又一个方面，提供了一种甲醇和/或二甲醚制烯烃方法，采用流化床反应工艺，根据上述的甲醇制烯烃催化剂的部分再生方法，对待再生催化剂进行部分再生。

可选地，将含有甲醇和/或二甲醚的原料气通入载有甲醇制烯烃催化剂的流化床反应器进行甲醇制烯烃反应；

将待再生催化剂输送至再生区，并向再生区通入所述混合气，进行部分再生反应得到再生催化剂；

将所述再生催化剂返回至所述流化床反应器

可选地，所述甲醇制烯烃催化剂中含有磷酸硅铝分子筛。

本申请能产生的有益效果包括：

1) 采用水蒸气和空气混合物作为再生气对催化剂中的积炭进行气化部分再生，其气化产物以 CO、H₂ 为主，少量的 CO₂，可以循环再次利用，提高了甲醇碳原子的利用率；

2) 通过调节水蒸气和空气的比例，分别发挥两者优势，有利于催化剂残炭性质和含量的控制，水蒸气汽化积炭反应需在催化剂活性位附近，少量的空气可加快活性位炭的转变，从而有选择性地消除积炭；

3) 用水蒸气和空气混合部分再生的催化剂进行 MTO 反应，能够使初始低碳烯烃的选择性为完全再生的催化剂的 62% 左右提高到 65%-83% 范围之内，并保证其最高选择性；

4) 用水蒸气和空气混合部分再生的催化剂进行 MTO 反应，反应物甲醇接近完全转化，转化率与新鲜剂相同，都接近 100%。

附图说明

图 1 为本发明提供的水蒸气和空气耦合部分再生催化剂方法示意图；
图 2 为本申请实施例 1 中新鲜催化剂的催化性能结果图；
图 3 为本申请对比例 1 中样品 D1[#]的催化性能测试结果图；
图 4 为本申请实施例 2 中样品 1[#]的催化性能测试结果图；
图 5 为本申请实施例 3 中样品 2[#]的催化性能测试结果图；
图 6 为本申请实施例 4 中样品 3[#]的催化性能测试结果图；
图 7 为本申请实施例 5 中样品 4[#]的催化性能测试结果图；
图 8 为本申请实施例 6 中样品 5[#]的催化性能测试结果图；
图 9 为本申请实施例 7 中样品 6[#]的催化性能测试结果图；
图 10 为本申请实施例 8 中样品 7[#]的催化性能测试结果图；
图 11 为本申请实施例 9 中样品 5[#]-10 的催化性能测试结果图；
图 12 为本申请对比例 2 中样品 D2[#]的催化性能测试结果图；
图 13 为本申请实施例 1 和实施例 9 所得样品的 XRD 谱图，其中 a) 为实施例 1 中所得失活催化剂 A 的 XRD 谱图；b) 为实施例 9 中所得样品 5[#]-10 的 XRD 谱图。

具体实施方式

下面结合实施例详述本发明，但本发明并不局限于这些实施例。

本申请中所用催化剂为市售甲醇制烯烃催化剂。

催化剂的焦炭含量测定方法如下：

将催化剂在空气中升温至 250℃，记录质量为 $m_{250^{\circ}\text{C}}$ ；再将催化剂在空气中升温至 900℃，记录质量为 $m_{900^{\circ}\text{C}}$ ；则催化剂的积碳量有下式 I 确定：

$$\text{焦炭含量 } \omega = (m_{250^{\circ}\text{C}} - m_{900^{\circ}\text{C}}) / m_{250^{\circ}\text{C}} \times 100\% \quad \text{式 I}$$

实施例中的甲醇转化率、乙烯选择性和丙烯选择性，均基于碳摩尔数计算。

实施例中，样品的 XRD 表征采用仪器为 Philips X' Pert PROX 型 X 射线衍射仪，铜靶， K_{α} 辐射源 ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)，仪器工作电压为 40kV，工作电流为 40mA。

图 1 是一种甲醇制烯烃的工艺路线图，其采用了本申请所述甲醇制烯烃催化剂的部分再生方法。

具体为：含有甲醇和/或二甲醚的原料通入反应器中，反应后产品气（乙烯和丙烯）从反应器顶部离开；失活催化剂经汽提器进入催化剂再生器；向催化剂再生器中通入特定比例的空气和水蒸气的混合气，进行失活催化剂的部分再生反应，生成的 CO 、 H_2 、 C_2O 从催化剂再生器离开，再生催化剂经提升管返回反应器。

实施例 1

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂，活性组分为 SAPO-34，编号 DMTO-1，装填到固定流化床反应器中，进行甲醇制烯烃的反应，甲醇制烯烃反应原料为浓度 80wt% 的甲醇水溶液，反应温度为 490°C ，压力为 0.1MPa，甲醇空速为 2.1h^{-1} 。反应时间为 107 分钟，得到甲醇转化率和烯烃选择性，结果见图 2。

反应结束后所得催化剂记为“失活催化剂 A”。经测定，失活催化剂 A 的焦炭含量为 10.2%。

对比例 1

在马弗炉内 600°C 下焙烧失活催化剂 A 6 小时，得到完全再生催化剂，记为样品 D1[#]。测定样品 D1[#] 的焦炭含量为 0.05%。

按照实施例 1 中甲醇制烯烃的反应条件，对再生催化剂样品 D1[#] 进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 89 分钟，所得甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 3。

实施例 2

将失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 650°C ，恒定 10min，关闭氮气。然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1:0.4，水蒸气质量空速为 8h^{-1} ，空气质量空速为 4.8h^{-1} ，保持 20min。测定催化剂焦炭含量为 1.2%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490°C ，恒定 20min，得到部分再生催化剂，记为样品 1[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 1[#] 进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 72 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 4。

实施例 3

将按实施例 1 方法得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 680℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.02，水蒸气质量空速为 2h⁻¹，空气质量空速为 0.06h⁻¹，保持 180min。测定催化剂焦炭含量为 1.6%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min，得到部分再生催化剂，记为样品 2[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 2[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 72 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 5。

实施例 4

将按实施例 1 方法得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中，通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 620℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.14，水蒸气质量空速为 3h⁻¹，空气质量空速为 0.63h⁻¹，保持 60min。测定催化剂积炭焦炭含量为 2.8%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，得到部分再生催化剂，记为样品 3[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 3[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 72 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 6。

实施例 5

将按实施例 1 得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中，通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 650℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.1，水蒸气质量空速为 6h⁻¹，空气质量空速为 0.9h⁻¹，保持 40min。测定催化剂焦炭含量为 4.7%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，得到部分再生催化剂，记为样品 4[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 4[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 56 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 7。

实施例 6

将按实施例 1 得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中，通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 600℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.1，水蒸气质量空速为 6h⁻¹，空气质量空速为 0.9h⁻¹，保持 30min。测定催化剂焦炭含量为 5.1%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，得到部分再生催化剂，记为样品 5[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 5[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 39 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 8。

实施例 7

将按实施例 1 得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中，通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 650℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.06，水蒸气质量空速为 6h⁻¹，空气质量空速为 0.54h⁻¹，保持 50min。测定催化剂焦炭含量为 5.9%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，得到部分再生催化剂，记为样品 6[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 6[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 39 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 9。

实施例 8

将按实施例 1 得到的失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中，通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 550℃，恒定 10min，关闭氮气，然后通入水蒸气和空气，水蒸气和空气体积比为 1: 0.06，水蒸气质量空速为 0.8h⁻¹，空气质量空速为 0.072h⁻¹，保持 90min。测定催化剂焦炭含量为 7.5%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，得到部分再生催化剂，记为样品 7[#]。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 7[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时

间为 39 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 10。

实施例 9

按照实施例 6 中的步骤和条件，重复“催化剂再生—甲醇制烯烃反应”步骤 10 次，经过 10 次催化剂再生得到的部分再生催化剂，记为样品 5[#]-10。

按实施例 1 中甲醇制烯烃反应条件，对部分再生催化剂样品 5[#]-10 进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 39 分钟，甲醇转化率和烯烃的选择性结果见图 11。

对比例 2

将失活催化剂 A 置于反应器中，向反应器中通入流量为 100mL/min 的氮气气体吹扫，反应器升温至 650℃，恒定 10min，关闭氮气。然后通入氮气和空气，氮气和空气体积比为 1:0.1，氮气质量空速为 6h⁻¹，空气质量空速为 0.9h⁻¹，保持 40min，得到再生催化剂，记为样品 D2[#]。样品 D2[#]焦炭含为 3.5%。

切换成氮气气氛，反应器温度降至 490℃，恒定 20min 后，按实施例 1 中甲醇制烯烃的反应条件，对再生催化剂样品 D2[#]进行甲醇制烯烃评价反应，反应时间为 72 分钟，甲醇转化率和烯烃选择性结果见图 12。

实施例 10

采用 XRD 分别对失活催化剂 A 和样品 5[#]-10 进行表征，结果参见图 13，在失活催化剂 A（参见图 13a）和样品 5[#]-10（参见图 13b）的 XRD 谱图中，样品 5[#]-10 最高衍射峰的峰强度为失活催化剂 A 最高衍射峰的峰强度的 95%。

说明采用本申请所述的催化剂部分再生方法，经过多次再生的催化剂的结晶度接近新鲜催化剂，说明在本申请所述温度范围内，使用一定比例的水蒸气和空气的混合气进行部分再生催化剂，不会使催化剂发生脱铝，从而实现了催化剂的长久循环利用。

实施例 2~9 中失活催化剂部分再生处理条件如表 1 所示。

表 1

实施 例	样品	再生温 度 /°C	水蒸气：空 气 /v:v	水蒸气质量 空速 /h ⁻¹	空气质量空 速 /h ⁻¹	再生时间 /min	部分再生催化剂焦 炭含量/%
2	1 [#]	650	1: 0.4	8	4.8	20	1.2
3	2 [#]	680	1: 0.02	2	0.06	180	1.6
4	3 [#]	620	1: 0.14	3	0.63	60	2.8
5	4 [#]	650	1: 0.1	6	0.9	40	4.7
6	5 [#]	600	1: 0.1	6	0.9	30	5.1
7	6 [#]	650	1:0.06	6	0.54	50	5.9
8	7 [#]	550	1:0.06	0.8	0.072	90	7.5
9	5 [#] -10	按照实施例 6 中条件再生重复 10 次					

甲醇制烯烃的实验结果，设定反应 3 分钟为初始活性，甲醇（包含二甲醚）转化率低于 97%时催化剂活性降低。活性保持时间及降低前烯烃的最高选择性是甲醇制烯烃的反应结果重要参数。

由图 2 可见，新鲜催化剂的甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.57%，烯烃选择性为 65.34%。活性维持 70 分钟后，甲醇转化率发生明显降低，反应 70 分钟后，新鲜催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 86.62%。

由图 3 可见，以对比样品 D1[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.6%，烯烃选择性为 65.9%。活性维持 70 分钟后，样品 D-1[#]的甲醇转化率发生明显降低，反应进行 90 分钟时，甲醇转化率为 40%。甲醇制烯烃反应 70 分钟后，烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高活性选择性为 86.70%。

由图 4 可见，以样品 1[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.5%，烯烃选择性为 66.2%，活性保持 54 分钟左右后，甲醇转化率降低反应进行 70 分钟时，甲醇转化率为 85%；反应 54 分钟后，催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 84.00%，反应进行 70 分钟左右，烯烃选择性为 77.71%。

由图 5 可见，以样品 2[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率 99.30%，烯烃选择性为 66.60%。活性保持 54 分钟左右后，实施例 3 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 70 分钟时，甲醇转化率为 85%。甲醇制烯烃反应 54 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，

烯烃最高选择性为 85.20%，反应进行 70 分钟左右，烯烃选择性为 78.71%。

由图 6 可见，以样品 3[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.43%，烯烃选择性为 69.95%。活性保持 54 分钟左右后，实施例 4 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 70 分钟时，甲醇转化率为 83%。甲醇制烯烃反应 55 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 87.01%，反应进行 70 分钟左右，烯烃选择性为 81.05%。

由图 7 可见，以样品 4[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.67%，烯烃选择性为 74.26%。活性保持 37 分钟左右后，实施例 5 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 54 分钟时，甲醇转化率为 50%。甲醇制烯烃反应 37 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 86.38%，反应进行 54 分钟左右，烯烃选择性为 73.05%。

由图 8 可见，以样品 5[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.73%，烯烃选择性为 80.01%。活性保持 20 分钟左右后，实施例 6 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 37 分钟时，甲醇转化率为 50%。甲醇制烯烃反应 20 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 85.28%，反应进行 37 分钟左右，烯烃选择性为 67.47%。

由图 9 可见，以样品 6[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.72%，烯烃选择性为 79.74%。活性保持 3 分钟左右后，实施例 7 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 37 分钟时，甲醇转化率为 20%。甲醇制烯烃反应 3 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 79.74%，反应进行 37 分钟左右，烯烃选择性为 45.2%。

由图 10 可见，以样品 7[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.47%，烯烃选择性为 82.97%。活性保持 3 分钟左右时，实施例 8 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 37 分钟时，甲醇转化率为 20%。甲醇制烯烃反应 3 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 82.97%，反应进行 37 分钟左右，烯烃选择性为 30.72%。

由图 11 可见，以样品 5[#]-10 为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.74%，烯烃选择性为 80.48%。活性保持 20 分钟左右时，实施例 9 中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 37 分钟时，甲醇转化率为 25%。甲醇制烯烃反应 20 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 85.45%，反应进行 37 分钟左右，烯烃选择性为 67.22%。

由图 12 可见，再生气氛为氮气和空气混合气再生后得到样品 D2[#]，以样品 D2[#]为催化剂，甲醇制烯烃反应初始活性，甲醇转化率为 99.50%，烯烃选择性为 70.70%。活性保持 37 分钟左右后，对比比例中样品 D2[#]中部分再生催化剂的甲醇转化率发生降低，反应进行 54 分钟时，甲醇转化率为 85.00%。甲醇制烯烃反应 37 分钟后，部分再生催化剂的烯烃选择性逐渐下降，烯烃最高选择性为 83.50%，反应进行 54 分钟左右，烯烃选择性为 79.40%。

对比图 2 和图 3 可以看出，经过完全再生的样品，催化性能与新鲜催化剂差别不大。对比图 3 与图 4~11 可以看出，本申请通过使用具有一定配比关系的水蒸气和空气的混合气，对甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂进行部分再生，与完全再生的催化剂相比：初始活性，甲醇转化率均为 99%左右且烯烃收率有所提高，尤其是乙烯选择性提高幅度更大，诱导期均有所缩短。在合适的条件下，烯烃最高选择性基本和完全再生的相差不大，甚至更高。这样有利于调节循环流化床进行的甲醇制烯烃反应工艺，并提高烯烃选择性，并且再生后生成气体以 H₂、CO 和 CH₄ 为主，降低甲醇单耗，提高 C 原子利用率。

对比图 12 与图 7 可以看出，本申请通过使用具有一定配比关系的水蒸气和空气的混合气，对甲醇和/或二甲醚制烯烃结焦催化剂进行部分再生，与使用相同比例的空气与其他气体的混合气作为再生气体的技术方案相比：初始烯烃选择性更高，并且在活性保持的时间内，最高烯烃选择性也更高。再生结焦催化剂后生成气体以 H₂、CO 和 CH₄ 为主相比较空气和其他气体混合再生结焦催化剂所生成的 CO₂ 和 CO，C 原子利用率更高。

由上结果可知，利用水蒸气和空气的混合气对甲醇和/或二甲醚制烯烃结焦催化剂进行部分再生后，催化剂的烯烃选择性和寿命均能恢复，而且经过反复部分再生后，部分再生催化剂的烯烃选择性和寿命也不会降低、衰减。同时，对多次再生的催化剂进行 XRD 表征，发现其结晶度接近新鲜催化剂，说明在此温度范围内，用水蒸气和空气混合和空气混合部分再生催化剂，并不能使催化剂发生脱铝，从而实现了催化剂的长久利用。

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范围内，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

1、一种甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述方法包括：向含有待再生催化剂的再生区通入混合气，进行部分再生反应得到再生催化剂；

所述混合气中含有水蒸气与空气；

所述再生催化剂中，至少一部分再生催化剂的焦炭含量大于 1%。

2、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.001~1:0.8；

优选地，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.01~1:0.5；

进一步优选地，所述混合气中水蒸气和空气的体积比范围为 1:0.01~1:0.14。

3、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述部分再生反应中，所述混合气与待再生催化剂的接触时间为 10min~200min。

4、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，至少一部分所述再生催化剂的焦炭含量为 1.1%~8%；

优选地，所述再生催化剂的焦炭含量为 2.8%~7.5%。

5、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，向再生器中通入的所述混合气中水蒸气空速为 0.1h^{-1} ~ 10h^{-1} ，空气的空速为 0.01h^{-1} ~ 6h^{-1} 。

6、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述部分再生反应在 500°C ~ 700°C 的条件下进行；

优选地，所述部分再生反应在 600 ~ 680°C 条件下进行。

7、根据权利要求 1 所述甲醇和/或二甲醚制烯烃催化剂的部分再生方法，其特征在于，所述待再

生催化剂的焦炭含量为 6%~14%。

8、一种甲醇和/或二甲醚制烯烃方法，采用流化床反应工艺，其特征在于，根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的甲醇制烯烃催化剂的部分再生方法，对待再生催化剂进行部分再生。

9、根据权利要求 8 所述的甲醇和/或二甲醚制烯烃方法，其特征在于，包括以下步骤：

将含有甲醇和/或二甲醚的原料气通入载有甲醇制烯烃催化剂的流化床反应器进行甲醇制烯烃反应；

将待再生催化剂输送至再生区，并向再生区通入所述混合气，进行部分再生反应得到再生催化剂；
将所述再生催化剂返回至所述流化床反应器。

10、根据权利要求 9 所述的甲醇和/或二甲醚制烯烃方法，其特征在于，所述甲醇制烯烃催化剂中含有磷酸硅铝分子筛。