

部分再生甲醇制烯烃催化剂的方法和甲醇制烯烃方法

技术领域

本申请涉及一种部分再生甲醇制烯烃催化剂的方法和一种再生催化剂，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氮气与空气或水蒸气与空气的混合气作为再生进料气体，通过调节再生进料气中氮气或者水蒸气的量，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 CO₂，不利于环境保护，而且降低了甲醇碳原子的利用率。

US06/286604 提出一种空气与水蒸气混合再生催化剂方法，其中空气与水蒸气体积比为 1:1，再生温度 450℃-480℃。此方法中由于空气存在，烧炭速率很快，催化剂再生后效果与新鲜剂相当，并没有增加初始低碳烯烃的选择性，其作用相当于完全再生。

发明内容

根据本发明的一个方面，提供一种部分再生甲醇制烯烃催化剂的方法，该方法能够利用水蒸气气化失活催化剂中的部分积碳，快速高效地将失活的甲醇制烯烃催化剂部分再生，比完全彻底再生催化剂更有利于甲醇制烯烃反应。

现有技术中，本领域技术人员的普遍认识是：在 MTO 反应之前通过对新鲜 SAPO-34 分子筛催化剂进行改性和结构修饰，如金属杂原子改性、瓶中造船笼内修饰法等，来提高 SAPO-34 催化剂的催化

性能。其中瓶中造船笼内修饰法从烃池机理出发，在分子筛笼内形成一个体积较大的分子，既降低笼内的酸性中心数目，又缩小笼体积，从而缩短 MTO 反应诱导期和提高低碳烯烃选择性。文献中报道可以修饰笼的分子主要有 PH_3 、 SiH_4 、 Si_2H_6 和 B_2H_6 。但对于从失活催化剂部分再生的角度出发，通过残留积碳来修饰笼结构，鲜有文献报道和专利申请。结合目前工业生产中，失活催化剂需要尽可能的清除积碳，进行完全再生，才能获得更好的催化剂性能。但本申请发明人通过创造性的研究，发现上述认识存在技术偏见。本申请创造性的发现，对于甲醇制烯烃反应，甲醇制烯烃催化剂的失活催化剂和完全再生催化剂的催化性能均不理想，反倒是保留一定积碳量的不完全再生催化剂具有更好的催化活性，能够大幅度提高初始低碳烯烃的选择性，并保证催化剂低碳烯烃的最高选择性，从而提高低碳烯烃的整体选择性。

所述的部分再生甲醇制烯烃催化剂的方法，其特征在于，所述方法包括将失活的甲醇制烯烃催化剂置于再生器中进行部分再生反应，得到再生催化剂；

至少一部分所述再生催化剂的积碳量超过 1%。

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中，至少一部分所述再生催化剂的积碳量为 1.7%~6%。

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积碳量范围下限选自 1%、1.5%、1.7%、1.76%、2%、2.94%、3%、3.89%、4%，上限选自 2%、2.94%、3%、3.89%、4%、4.82%、5.16%、5.95%、6%。

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积碳量为 2%~6%。

本申请中，催化剂的积碳量 ω 的计算公式为如下式 I 所示：

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

式 I 中， ω 为以质量百分比计的催化剂的积碳量， $m_{250^\circ\text{C}}$ 为升温到 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。所述升温过程在空气中完成。

优选地，所述部分再生反应中，向再生器中通入水蒸气。

若采用空气或氧气通入再生器中，再生反应为失活催化剂上的积碳物质与 O_2 反应，由于其相当于是积碳物质的燃烧反应，不仅难以控制燃烧反应的程度，难以得到不完全再生催化剂；而且 O_2 反应后未完全氧化为 CO_2 的催化剂上的积碳物质的催化活性不高，进行 MTO 反应乙烯和丙烯选择性也较低。

具体而言，使用空气再生催化剂，即使控制了反应程度，未完全再生，由于氧气首先与积碳中的氢进行反应，使积碳逐渐向重组分转变，而重组分积碳对甲醇制烯烃反应无催化性能，所以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，再生催化剂在反应过程中共催化作用减弱，低碳烯烃选择性不能达到最大值。

作为本申请的一个优选的实施方式，向再生器中通入水蒸气，而不用含氧气的再生气，本申请的技术方案中的再生反应是失活催化剂上的积碳物质与 H_2O 的反应。再生过程中，水蒸气有选择性地和积碳物质进行反应，使得残炭的性质可以通过再生温度和时间有效进行控制，从而进一步保证反应中低碳烯烃的选择性。本申请的技术方案中在惰性气体环境下使催化剂与水蒸气接触，可以避免空气对催化剂性能的影响。

进一步优选地，向再生器中通入的水蒸气与失活的甲醇制烯烃催化剂的接触时间为 10min~40min。

进一步优选地，所述向再生器中通入水蒸气的空速为 $4h^{-1} \sim 8h^{-1}$ 。

优选地，所述部分再生反应在 $600^{\circ}C \sim 750^{\circ}C$ 的条件下进行；

进一步优选地，所述部分再生反应在 $710^{\circ}C \sim 750^{\circ}C$ 的条件下进行。

优选地，所述失活的甲醇制烯烃催化剂的积碳量为 7%~12%。

优选地，还向再生器中通入非活性气体。

所述非活性气体选自氮气、氦气、氩气、氖气中的至少一种。

进一步优选地，所述部分再生反应中，所述再生器中的气相的氧气体积百分含量 $\leq 1\%$ 。

优选地，所述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，得到再生催化剂为不完全再生催化剂，将所述不完全再生催化剂

循环回所述流化床反应器。

本申请中，所述不完全再生催化剂，是指催化剂再生后，催化剂上的积碳不完全清除，催化剂上还保留部分积碳的再生催化剂。也可称为部分再生催化剂。

优选地，所述催化剂是分子筛催化剂。

优选地，所述甲醇制烯烃催化剂为流化床催化剂。

优选地，所述催化剂是磷酸硅铝分子筛（简称为 SAPO 分子筛）催化剂。

优选地，所述反应器是流化床反应器。

优选地，在通入水蒸气前先向反应器内通入惰性气体进行吹扫。

优选地，所述惰性气体选自氩气或氮气中的至少一种。

根据本发明的另一个方面，提供了一种甲醇制烯烃方法，所述甲醇制烯烃反应采用甲醇制烯烃催化剂在流化床中进行，其特征在于，至少一部分的所述再生催化剂的积碳量超过 1%。

优选地，所述再生催化剂的积碳量为 2%~6%。

优选地，所述再生催化剂通过上述的部分再生甲醇制烯烃催化剂的方法中的至少一种得到。

本申请能产生的有益效果包括：

1) 采用水蒸气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，可以循环再次利用，提高了甲醇碳原子的利用率；

2) 由于水蒸气气化速率较慢，有利于催化剂残炭量的控制，水蒸气气化积碳反应需在催化剂活性位附近，从而有选择性地消除积炭；

3) 用水蒸气部分再生的催化剂进行 MTO 反应，能够大幅度提高初始低碳烯烃的选择性，并保证其最高选择性，从而提高低碳烯烃的整体选择性。完全再生催化剂的初始低碳烯烃的选择性为 62.57%，本方法部分再生催化剂的初始低碳烯烃的选择性可控制在 63%-83% 范围之内。

4) 用水蒸气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，本方法部分再生催化剂的甲醇转化率接近 100%。

附图说明

图 1 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

图 2 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

图 3 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

图 4 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

图 5 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

图 6 为本发明的一个实施方式中部分再生催化剂的性能测试结果示意图。

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。

本申请中商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 购买自正大能源材料（大连）有限公司。

催化剂的积碳量测定方法如下：

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：

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

实施例 1

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反

应器中,进行甲醇制烯烃的反应,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,空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后,测定失活催化剂的积碳量,为 9.18%。

催化剂失活后,向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫,设置反应器加热炉温度;待温度升至 700°C时,氮气继续吹扫 10min,然后通入水蒸气,其质量空速为 6h⁻¹,恒温 15min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂,进行积碳量测定,积碳量为 5.95%,待程序升温结束停止再生,将再生气切换成氮气气体,加热炉温度降至 490°C时保持 20min,待温度稳定后通入浓度为 80wt%的甲醇水溶液,空速为 2.1h⁻¹,压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应,再生后催化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 1。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂,即首次用于甲醇制烯烃催化剂。

实施例 2

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反应器中,进行甲醇制烯烃的反应,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,空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后,测定失活催化剂的积碳量,为 11.88%。

催化剂失活后,向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫,设置反应器加热炉温度;待温度升至 700°C时,氮气继续吹扫 10min,然后通入水蒸气,其质量空速为 6h⁻¹,恒温 30min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂,进行积碳量测定,积碳量为 4.82%,待程序升温结束停止再生,将再生气切换成氮气气体,加热炉温度降至 490°C时保持 20min,待温度稳定后通入浓度为 80wt%的甲醇水溶液,空速为 2.1h⁻¹,压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应,再生后催化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 2。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂,即首次用于甲醇制烯烃催化剂。

实施例 3

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反应器中，进行甲醇制烯烃的反应，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，空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后，测定失活催化剂的积碳量，为 7.08%

催化剂失活后，向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫，设置反应器加热炉温度；待温度升至 750°C 时，氮气继续吹扫 10min，然后通入水蒸气，其质量空速为 6h⁻¹，恒温 10min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂，进行积碳量测定，积碳量为 5.16%，待程序升温结束停止再生，将再生气切换成氮气气体，加热炉温度降至 490°C 时保持 20min，待温度稳定后通入浓度为 80wt% 的甲醇水溶液，空速为 2.1h⁻¹，压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应，再生后催化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 3。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂，即首次用于甲醇制烯烃催化剂。

实施例 4

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反应器中，进行甲醇制烯烃的反应，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，空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后，测定失活催化剂的积碳量，为 9.18%。

催化剂失活后，向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫，设置反应器加热炉温度；待温度升至 750°C 时，氮气继续吹扫 10min，然后通入水蒸气，其质量空速为 6h⁻¹，恒温 20min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂，进行积碳量测定，积碳量为 3.89%，待程序升温结束停止再生，将再生气切换成氮气气体，加热炉温度降至 490°C 时保持 20min，待温度稳定后通入浓度为 80wt% 的甲醇水溶液，空速为 2.1h⁻¹，压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应，再生后催化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 4。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂，即首次用于甲醇制烯烃催化

剂。

实施例 5

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反应器中,进行甲醇制烯烃的反应,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,空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后,测定失活催化剂的积碳量,为 9.18%。

催化剂失活后,向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫,设置反应器加热炉温度;待温度升至 750°C时,氮气继续吹扫 10min,然后通入水蒸气,其质量空速为 6h⁻¹,恒温 30min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂,进行积碳量测定,积碳量为 2.94%,待程序升温结束停止再生,将再生气切换成氮气气体,加热炉温度降至 490°C时保持 20min,待温度稳定后通入浓度为 80wt%的甲醇水溶液,空速为 2.1h⁻¹,压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应,再生后催化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 5。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂,即首次用于甲醇制烯烃催化剂。

实施例 6

将 4g 商业所用甲醇制烯烃催化剂 SAPO-34 装填到固定流化床反应器中,进行甲醇制烯烃的反应,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,空速为 2.1h⁻¹。催化剂失活后,测定失活催化剂的积碳量,为 9.18%。

催化剂失活后,向反应器内通入流量 100mL/min 的氮气气体吹扫,设置反应器加热炉温度;待温度升至 750°C时,氮气继续吹扫 10min,然后通入水蒸气,其质量空速为 6h⁻¹,恒温 40min。当水蒸气气化结束后取少量催化剂,进行积碳量测定,积碳量为 1.76%,待程序升温结束停止再生,将再生气切换成氮气气体,加热炉温度降至 490°C时保持 20min,待温度稳定后通入浓度为 80wt%的甲醇水溶液,空速为 2.1h⁻¹,压力为 0.1MPa 开始甲醇制烯烃评价反应,再生后催

化剂的甲醇转化率和烯烃的选择性见图 6。图中“新鲜剂”是指实施例中没有使用过的甲醇制烯烃催化剂，即首次用于甲醇制烯烃催化剂。

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。