

煤制烯烃过程中催化剂失活原因及再生策略分析

金文龙

辽宁大唐国际阜新煤制天然气有限责任公司 辽宁 阜新 123000

【摘要】：煤制烯烃是利用非石油路线生产低碳烯烃的主要技术，对保障国家能源安全、优化能源结构有重大战略意义。催化剂是本工艺的主体，活性和稳定性直接影响反应效率、产物选择性和生产成本。工业运行中，催化剂容易出现失活的情况，造成装置开工率降低、能耗增大，成为煤制烯烃产业高质量发展的一大难题。本文根据工业生产实际情况以及相关研究结果，对煤制烯烃过程中催化剂失活的原因进行系统的分析，分为积碳失活、金属中毒、结构破坏以及其他影响因素等几个方面，并针对这些失活原因提出相应的再生措施，比较各种再生方法的优点和适用范围，为工业生产中催化剂的高效利用、延长使用寿命、降低生产成本提供理论依据和实践参考。

【关键词】：煤制烯烃；催化剂；失活原因；再生策略

DOI:10.12417/2982-3846.25.06.001

1 煤制烯烃过程中催化剂失活的主要原因

1.1 积碳失活

积碳失活是煤制烯烃催化剂最常见的、最主要的失活原因，占全部失活案例的70%以上。煤制烯烃反应中，甲醇制烯烃阶段反应体系比较复杂，除了目标产物低碳烯烃外，还会发生聚合、环化、脱氢等副反应，生成多环芳烃、焦炭等碳质物种，这些物种不断地沉积在催化剂表面和孔道内，形成积碳，使催化剂失活。

积碳的产生同反应温度、原料组成、催化剂性质有关。反应温度过高时，甲醇转化速率加快，副反应增多，积碳生成速率呈指数增长；原料气中烯烃含量增加会明显促进积碳生成，烯烃是积碳的前驱体，可以通过聚合反应迅速生成多环芳烃，再转化成积碳。从积碳结构上来说，主要是无定形碳和石墨化碳两种，随着反应时间的增加，石墨化碳的含量逐渐上升，这类积碳结构比较稳定，不易被清除，会致使催化剂永久性失效。

1.2 金属中毒

煤制烯烃的原料中含有的钠、铁、钙、钾等金属杂质，在煤气化、甲醇合成的过程中会进入反应体系，最终被催化剂吸附，造成催化剂金属中毒，活性降低。另外反应设备的腐蚀产生的金属离子会进入反应体系，加重催化剂的中毒。不同的金属杂质的中毒机理是不一样的。钠、钾等碱金属离子会中和催化剂表面的强酸位点，降低催化剂的酸催化活性，这种中毒是可逆的，但是长期积累会导致催化剂活性无法恢复。铁、钙等重金属离子会和催化剂骨架氧形成稳定的化学键，占据活性位点，堵塞催化剂孔道，造成催化剂不可逆失活。工业废催化剂检测表明，钠、铁含量过高时，催化剂活性保持率明显降低，钠负载量大于0.5wt%时，催化剂活性保持率小于60%。

1.3 结构破坏

晶体结构被破坏，主要是催化剂分子筛骨架坍塌或者晶相发生转变。高温水热条件下分子筛的硅铝键会断裂，骨架脱铝，硅铝比改变，晶体结构的有序性降低。从X射线衍射结果可以发现失活催化剂的特征衍射峰强度变小，说明分子筛骨架结构有部分塌陷。另外，反应过程中温度的波动、压力的冲击都会使催化剂晶体颗粒破碎，比表面积减小，活性位点的数量变少。孔道结构破坏主要是孔道堵塞、孔容减小、比表面积降低。除了积碳、金属杂质堵塞孔道之外，在高温下催化剂颗粒烧结还会造成孔道结构的破坏，相邻催化剂颗粒发生粘连，孔道被压缩，反应物和产物的扩散阻力增大，催化效率大大降低。氮气吸附-脱附实验结果表明，失活催化剂比表面积、孔容较新鲜催化剂明显下降，部分催化剂比表面积由原来的328m²/g降到186m²/g，孔容由原来的0.19cm³/g降到0.09cm³/g。

2 煤制烯烃催化剂再生策略

2.1 热再生法

传统的热再生法采用恒温氧化的方式，把失活的催化剂放在再生炉里，在500℃到600℃的温度下，用空气进行恒温焙烧3到6个小时，可以去除大部分无定形积碳，但是对于石墨化的碳去除效果不好，高温恒温焙烧容易造成催化剂骨架烧结，破坏催化剂结构。为了克服上述问题，阶梯式升温氧化法被广泛使用，该方法先以较低速率将样品升温到300℃左右，在惰性气氛中保持一段时间来去除物理吸附物，然后将气氛切换为含有少量氧气的混合气氛，缓慢升温到550℃左右，保持一段时间进行积碳燃烧，最后降温冷却。阶梯式升温氧化法可以防止催化剂过烧结，减少能耗，石墨化碳去除率高达98%以上。再生后的催化剂比表面积、孔容可以恢复到接近新鲜催化剂的程度，甲醇转化率和低碳烯烃选择性也可以得到明显改

善。热再生法操作简便、成本低，适合于积碳为主的失活催化剂，是工业上应用最广的再生方法，但是对于金属中毒、结构破坏造成的失活，再生效果较差。

2.2 化学再生法

酸洗法主要用来去除催化剂表面的金属杂质，特别是重金属离子。常用的酸试剂有盐酸、硝酸、柠檬酸等，将失活催化剂和酸溶液按一定比例混合，在一定温度下搅拌反应，金属杂质和酸反应生成可溶于水的盐类，通过过滤、洗涤、干燥，即可去除金属杂质。采用 10% 盐酸溶液在 80℃ 下酸洗 2 小时，可去除 92% 的钠和 85% 的铁，酸洗后催化剂强酸位点酸量可恢复 75%。为了防止酸洗过头造成催化剂脱铝，必须严格控制酸洗时间及酸浓度，酸洗之后再用水洗去残留的酸，并用氨盐交换来提高催化剂的活性。碱洗法主要用来去除催化剂表面的积碳以及部分金属杂质，常用的碱试剂有氢氧化钠、碳酸钠等，碱溶液可以和积碳发生反应，破坏积碳的结构，使积碳溶解或者脱落，同时还可以去除部分酸性金属杂质。溶剂萃取法主要用来去除催化剂孔道内可溶性的积碳，选择甲苯、苯等合适的有机溶剂，将失活的催化剂与之混合，在一定的温度、压力下萃取，可以溶解孔道内的积碳，恢复孔道的通畅性。

2.3 物理再生法

超声波再生法是通过超声波的振动作用，使催化剂表面的积碳、杂质脱落，并疏通堵塞的孔道，操作简便、无二次污染，适合于轻度积碳和孔道堵塞的催化剂。微波再生法是利用微波的热效应使催化剂表面的积碳迅速升温、燃烧，从而去除积碳，同时微波的非热效应可以促进催化剂活性位点的恢复，再生效

率高、能耗低，而且对催化剂结构破坏小。筛分法主要适用于磨损、破碎的催化剂，通过筛分将尺寸合格的催化剂颗粒分离出来，重新投入使用，去除尺寸过小的磨损颗粒，提高催化剂的利用率，降低生产成本。物理再生法操作简便、无化学试剂污染，只能用于轻度失活的催化剂，对严重积碳、金属中毒、结构破坏引起的失活再生效果差。

2.4 复合再生法

热再生法去除催化剂表面积碳之后，再用酸洗法脱除金属杂质，既可以解决积碳、金属中毒引起的失活问题，又可以同时改善催化剂的活性，再生后的催化剂活性恢复率可达 85% 以上，单程使用寿命比原催化剂高 30%。微波化学复合再生法是在微波化学再生的基础上，将微波再生法用于积碳的快速去除，之后用化学试剂对金属杂质进行脱除的一种技术。复合再生法针对性强、再生效果好，适合于多种因素共同造成的催化剂失活，是未来催化剂再生技术的发展方向，但是操作流程比较复杂，需要根据催化剂失活类型来调整再生工艺参数。

3 结论

煤制烯烃过程中，催化剂失活是制约产业高效稳定运行的主要问题，催化剂失活的原因主要有积碳失活、金属中毒、结构破坏等，其中积碳失活和金属中毒是主要的失活类型。根据不同的失活原因，对应的再生方法各有优劣工业生产中要根据催化剂的失活类型、失活程度，结合生产成本、环保要求来合理选择再生方法，优化再生工艺参数，提高催化剂的再生效率和循环利用率，降低生产成本，促进煤制烯烃产业向高效、节能、环保方向发展。

参考文献：

- [1] 纪涛.煤制烯烃产业 CO2 减排与资源化利用浅析[J].中氮肥,2026,(02):1-5+62.
- [2] 冯发言,张小娟,徐燕,等.煤制烯烃高浓盐水近零排放与分质结晶资源化工程实践[J].化工生产与技术,2025,31(05):44-48+64.
- [3] 刘野.煤制烯烃项目煤炭清洁高效利用水平分析[J].洁净煤技术,2025,31(S1):87-95.
- [4] 吕旭.综合地质勘察法在内蒙古某煤制烯烃项目中的应用研究[J].建筑机械,2025,(07):280-283.
- [5] 张昕宇.煤制烯烃项目废碱焚烧锅炉炉衬损毁原因分析及处理[J].大氮肥,2025,48(03):148-151+166.