

# 甲醇制烯烃技术研究进展

张玲<sup>1\*</sup>, 常笑雨<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 沈阳药科大学工商管理学院, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:** 甲醇制烯烃(MTO)转化是C1化学中最重要的反应之一, 它为非石油生产基础石化产品提供了一条途径。自20世纪70年代以来, 甲醇转化为烯烃的工艺得到了发展并实现了商业化。许多研究机构和公司在MTO反应的机理研究方面付出了巨大努力, 并在MTO工艺研发中采用择形催化剂, 如ZSM-5和SAPO-34实现了甲醇高效转化为轻质烯烃、乙烯和丙烯的高选择性。我们对MTO技术的发展进行了简要的综述, 并讨论了MTO反应早期初始C—C键形成的反应机制、间接反应机理、沸石和沸石催化剂上甲醇转化的复杂反应以及MTO反应的失活。

**关键词:** 分子筛; 择形催化剂; MTO

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2024.04.007

轻质烯烃需求的增加和原油的限制推动了甲醇制烯烃(MTO)工艺, MTO工艺可以从丰富的煤炭资源以及可再生的生物质和沼气资源中生产轻质烯烃, 是一种很有前途的原油替代工艺, 因此在工业上受到了极大的关注<sup>[1]</sup>。在众多生产烯烃的技术中, 甲醇制烯烃技术虽然投入最晚, 作为生产轻质烯烃的一种重要的非油途径, 甲醇制烯烃(MTO)工艺不仅能够高效地将甲醇转化成乙烯、丙烯等石化产品, 还是一条联接煤化工、天然气化工与石油化工的重要的桥梁和纽带<sup>[2-5]</sup>。

甲醇制烯烃技术能够高效地将甲醇转化成低碳烯烃离不开催化剂的应用, 具有多种不同拓扑结构和组成的分子筛是MTO反应中最常用的催化剂<sup>[6-7]</sup>。甲醇制烯烃技术中催化剂的选择要求在深入理解甲醇转化机理基础上对MTO反应中甲醇转化及产物有更为精准的控制, 同时抑制反应中间体和反应产物向积碳物种的转化, 建立分子筛催化甲醇转化机理<sup>[8-11]</sup>、反应途径和反应产物选择性的控制及反应积碳失活<sup>[5, 12-14]</sup>。在MTO转化过程中, 不同结构沸石的产物选择性存在较大差别, 究其根本原因在于沸石的拓扑结构和孔道大小对产物择形选择性的影响, 以及对甲醇转化反应的机理也会产生影响<sup>[12, 15]</sup>。

Chang等<sup>[16]</sup>采用具有MFI结构的ZSM-5分子筛进行甲醇催化转化, 并开发了甲醇制丙烯(MTP)

工艺。1984年, 联合碳化物公司(UCC)开发一系列孔径为0.3~0.8 nm的孔结构和中等酸度的硅铝磷酸盐(SAPO)分子筛, 如SAPO-5、SAPO-34、SAPO-35分子筛等<sup>[10, 13, 17]</sup>, 并应用在MTO工艺中。SAPO分子筛催化剂中的微孔限制了支链和重质碳氢化合物的扩散, 对C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>烯烃的选择性较高, 大幅度提高了轻烯烃的选择性。

我们首先对MTO技术的发展进行了简要的综述, 并讨论了MTO反应早期初始C—C键形成的反应机制、间接反应机理、沸石分子筛结构和沸石分子筛催化剂上甲醇转化的复杂反应以及甲醇制低碳烯烃反应失活机理, 还对MTO技术提出了展望。

## 1 甲醇制低碳烯烃工艺

以煤为主要原料, 经甲醇转化为低碳烯烃的新工艺, 是目前我国最有产业化能力的一种生产方法。甲醇制烯烃(MTO)反应是一个重要的化学过程, 它涉及到从C1物种如甲醇或二甲醚生成低碳烯烃, 如乙烯和丙烯等, 这一过程对于C1化学具有重要意义<sup>[18-19]</sup>。

国内低碳烯烃市场缺口大, 消费升级空间大, 国内市场份额少, 供求矛盾比较突出, 而工业生产对其需求却在不断增长。长期以来, 我国的低碳烯烃生产方法主要是通过催化裂解和水蒸气裂解(热裂解)

收稿日期: 2024-04-21; 修回日期: 2024-06-07。

基金项目: 辽宁石油化工大学博士基金(No.5968)(Doctoral Fund of Liaoning Petrochemical University(No.5968))。

作者简介: 张玲(1975-), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向工业催化, \*E-mail: lingling7502@163.com, Tel: 15141363706(Zhang Ling(1975-), female, PhD, lecturer, mainly engaged in research of industrial catalysis. \*E-mail: lingling7502@163.com, Tel: 15141363706)。

等方法, 这些方法都是以石油为原材料, 耗油量很大. 鉴于目前的石油资源状况, 采用非石油类的方法制取低碳烯烃已成为国内外学者积极探索的一个方向<sup>[20]</sup>. 随着甲醇生产烯烃技术的发展, 国内外有关的研究机构都在大力发展 MTP 和 MTO 的催化剂, 并对其反应过程进行改进. 迄今为止, 比较有代表性的生产工艺有美孚的 MTO 工艺、中国科学院大连化物所的 DMTO 工艺、鲁奇公司的 MTP 工艺以及中石化上海研究院开发的 SMTO 工艺<sup>[8, 16, 21]</sup>.

### 1.1 美孚的 MTO 工艺

20 世纪 70 年代, MTO 工艺过程由美国美孚公司的 Silvestri 首先提出. 美孚公司首先对各种类型的分子筛进行了深入的研究, 并建立了分子筛的结构与其催化性质、产品分布等的内在联系<sup>[22]</sup>. 其在 SAPO-34 分子筛及 MTO 工艺领域拥有大量专利, 归因于公司在 MTO 工艺及催化剂领域进行的大量研究. 美孚公司采用改良的 SAPO-34 分子筛作为催化剂, 在 0.1~0.3 MPa、400~500 °C 的反应条件下, 采用固定床、流化床 2 种 MTO 方法, 可获得 100% 的甲醇转化率, 80% 以上的低碳烯烃总产率. 2004 年, 采用 SAPO-34 分子筛催化剂, 建立了一套 MTO 反应器, 该反应器对乙烯、丙烯的选择性达到 80% 以上.

### 1.2 挪威海德鲁的 MTO 工艺

20 世纪 80 年代, SAPO-*n* 系列分子筛在美国联合碳化物公司 (UCC) 的研究下问世, 其相比于其他分子筛在 MTO 反应中体现出更高的低碳烯烃选择性. 以 SAPO-34 分子筛为基础, 环球油品公司 (UOP) 实现了以天然气为原料制备烯烃的技术的成功落地, 挪威海德鲁 (Hydro) 公司首次将 MTO 工艺项目公布, 其在 0.13~0.16 MPa、380~480 °C 条件下, 甲醇转化率可达 99%, 丙烯选择性高达 71%~75%. UOP 和中国惠生 (南京) 清洁能源有限公司共同投资, 在南京建立了一条年生产  $2.95 \times 10^5$  t 的新路线, 并于 2013 年 9 月顺利投产, 是 UOP MTO-OCP 工艺成功工业化应用的标志<sup>[23]</sup>.

### 1.3 中国科学院大连化物所的 DMTO 工艺

中国科学院大连化物所自 80 年代以来始终在基础研究和工业化实践中走在世界前列. 中国科学院大连化学物理研究所开发的 DMTO 工艺使改进后, 甲醇转化率为 100%, 低碳烯烃选择性为 90%, 这一结果已接近同期世界先进水平. 2004~2006 年间, 该技术在全球首次进行了万吨级 MTO 的工业

性实验. 2010 年, 神华集团包头煤化工分公司于世界第 1 座百万吨级 DMTO 商用厂房顺利投产<sup>[24]</sup>. 刘中民团队相继开发了第 2 代 (DMTO-II) 和第 3 代 (DMTO-III) 技术, 甲醇处理量实现单套工业装置大幅度增加, 由  $1.8 \times 10^6$  增至  $3.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  以上, 同时工业装置吨烯烃 (乙烯+丙烯) 甲醇消耗量可降到 2.60~2.70 t, 烯烃 (乙烯+丙烯) 产能超过  $9.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ .

### 1.4 鲁奇的 MTP 工艺

MTP 工艺是德国鲁奇公司在上个世纪 90 年代首先发展出来的一种甲醇转化制丙烯工艺. 该公司已在挪威建成一座 MTP 的中试示范厂, 可实现  $45 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$  甲醇 1 100 h 的连续平稳运行, 甲醇转化率稳定在 96% 以上, 丙烯的碳基收率为 71.12%, 积碳率 < 0.01%, 催化剂再生周期为 500~600 h. 即使与流化床相比, 此工艺所使用的固定床反应器也具有许多可供参考的工业放大成熟经验, 但其复杂的反应温度控制系统及床层压力特性致使设备要求标准较高<sup>[8, 25]</sup>.

### 1.5 中石化上海研究院的 SMTO 工艺

自 2000 年起, 中国石油化工集团上海研究所依托已有的技术积累, 对 MTO 反应行为、积碳及钝化规律进行了深入的研究, 形成了以甲醇为原料制备低碳烯烃的整套工艺. 2007 年, 与中国石油化工集团联合在燕山石化建成了  $25 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$  SMTO 中试装置, 该装置在生产过程中, 甲醇转化率高达 99.5%, 乙烯和丙烯选择性大于 81%<sup>[26]</sup>.

## 2 甲醇制低碳烯烃机理

研究表明, 在甲醇制备低碳烯烃时, 转化过程非常复杂, 一般都是通过固体酸法将甲醇直接转化成低碳烯烃, 但也有先制二甲醚, 再制低碳烯烃的情况. 甲醇的转化反应遵循着不同的反应机理, 按照不同的反应路径进行<sup>[17, 27-28]</sup>. 在 ZSM-5、SAPO-34 等分子筛的基础上发展起来的甲醇制备烯烃技术已获得了很大的成功, 并已进入了产业化阶段, 但指导研制新型催化剂和开发新的甲醇转化反应, 还需进一步深入了解甲醇转化反应机理.

目前, MTO 反应机理研究主要集中在第 1 个 C—C 键如何形成的<sup>[29]</sup>. 关于 C—C 键的生成, 早期研究认为烯烃产物是通过 Methanol-to-hydrocarbons (MTH) 直接反应机理生成<sup>[30]</sup>. 其中, 从甲醇或二甲醚出发的 C1 组分通过直接偶联反应形成 C—C 键.

而为了解释 C—C 键是如何由甲醇产生的, 20 多种直接机理相继被提出, 其中大多都基于反应活性中间体, 并以这些活性中间体命名与之相关的反应机理<sup>[31-32]</sup>. 前人基于不同的研究结果, 对 C—C 键的生成机制有了不同的认知, 但由于缺少真实、客观的实验数据支持, 导致对 C—C 键生成机制的认知还不够清晰. 由此, 学者们推测可能有一个间接的机制参与了 MTO 的反应, 并据此提出了一个基于该机制的烃池机理和双循环机理<sup>[33]</sup>.

## 2.1 烃池机理

20 世纪 90 年代初, Dahl 和 Kolboe 受到 MTO 早期反应机理的启发, 提出如图 1 所示的甲醇转化的烃池机理, 即 Hydrocarbon pool (HCP)<sup>[34-35]</sup>. 他们研究了使用同位素标记的原料在 SAPO-34 分子筛上的 MTO 反应机理. 研究发现, 在同一原料中, 由于乙烯和丙烯分子无反应性, 几乎不会对甲醇的转化造成任何影响. 在图 1 中  $(CH_2)_n$  代表在分子筛催化剂中被吸附生成烯烃活性中间体的碳氢化合物单元种类. 这种烃类在该催化剂中的存在, 可能作为一种从甲醇向烯烃转变的助剂. 经过连续的甲基化反应及随后的侧链消除, 这些碳氢化合物生成轻烯烃, 使得烃池物种可再生以完成催化循环<sup>[36]</sup>.

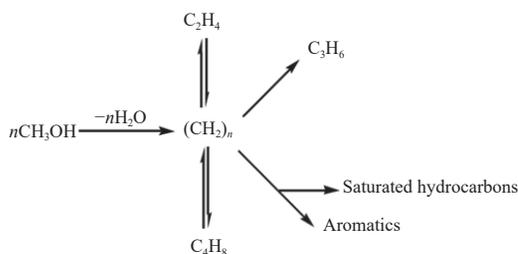


图 1 烃池机理示意图<sup>[34-35]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of hydrocarbon pool mechanism<sup>[34-35]</sup>

## 2.2 双循环机理及修边机理

2006 年, Olsbye 等<sup>[12]</sup> 通过  $^{12}C/^{13}C$  甲醇切换实验研究了 HZSM-5 上 MTO 反应过程. 研究发现, 在此催化剂上的甲醇转化生成烯烃是通过芳烃和烯烃同时循环进行的, 如图 2(a) 所示. 以长链烯烃为活性中心作为烯烃池机理, 其生成低碳烯烃主要方式是烯烃烷基化反应 (多次甲基化) 和裂解反应. 在此基础上, 通过对多甲基苯甲酸的甲酯化、消除, 可以得到乙烯, 同时还可以得到少量的丙烯酸. 而且, 在烯烃循环系统中, 会生产出带有较高含量烯烃的丙烯. 结果表明, 丙烯-乙烯的形成机制不同, 为选择性

调节丙烯-乙烯比提供了依据<sup>[6, 37-38]</sup>. 双循环机理并没有完全脱离烃池定理, 而是对其进行了补充和发展. 研究者为了进一步阐明 2 种烯烃生成途径的反应历程, 提出了修边机理和侧链烷基化机理, 这 2 种反应路径的示意图, 如图 2(b) 所示. 因此, MTO 反应是一个极其复杂的过程, 存在多种反应步骤和反应途径.

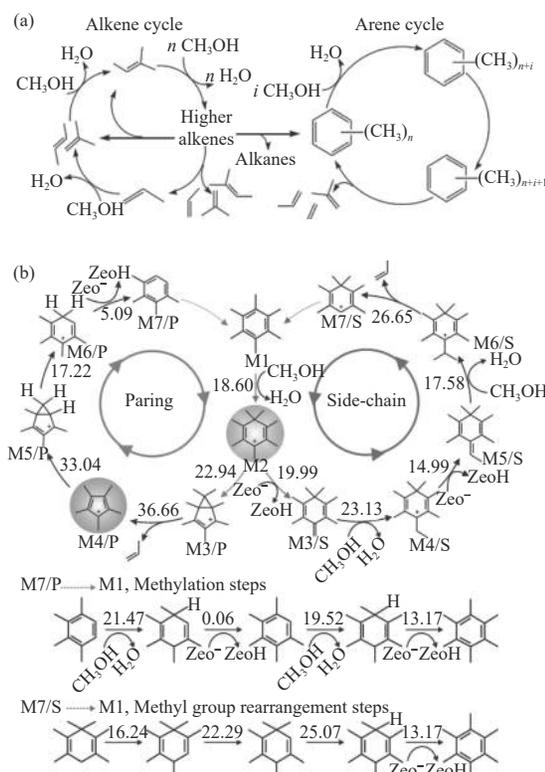


图 2 (a) 双循环<sup>[34]</sup> 和 (b) 修边及侧链烷基化机理示意图<sup>[37]</sup>  
Fig. 2 The mechanism schematic diagrams of (a) dual cycle<sup>[34]</sup>, and (b) paring and side-chain methylation<sup>[37]</sup>

## 3 甲醇制低碳烯烃催化剂

开发高稳定性、高活性、高选择性、缓慢失活的廉价催化剂是实现从甲醇到低碳烯烃过程的关键, 在 MTO 过程中, 最初采用的是丝光型分子筛, NaY 型分子筛. 随着 MTO 工业生产的不断发展, 其对催化剂催化性能需求也逐渐提高, 截至目前, MTO 催化剂主要采用 ZSM-5 分子筛或微孔 SAPO-34 分子筛<sup>[39-41]</sup>. 人们研究了多种其它结构的分子筛, 但综合催化性能均未超过 ZSM-5 和 SAPO-34 催化剂<sup>[42]</sup>.

### 3.1 ZSM-5 分子筛催化剂

ZSM-5 是一种晶态铝硅酸盐化合物, 因其独特的拓扑结构, 优异的择形性、耐酸碱和热稳定性,

加之合成技术成熟, 在合成燃料、精细化工及中间体合成等方面有着广阔的应用前景<sup>[43-44]</sup>. 早在1972年, 美国美孚公司就研制出了介孔 ZSM-5 分子筛. ZSM-5 由一级构造基元 ( $\text{SiO}_4$ )、( $\text{AlO}_4$ ) 四面体构成的五元硅环及五元铝环, 通过共同的顶点氧桥而构成的, 其 2D 孔道体系为 (010) 晶平面 ( $0.51 \text{ nm} \times 0.54 \text{ nm}$ ) 的椭圆孔道, 以及 (100) 晶平面 ( $0.54 \text{ nm} \times 0.56 \text{ nm}$ ) 的圆形孔道, 其框架及孔道的构造见图 3.

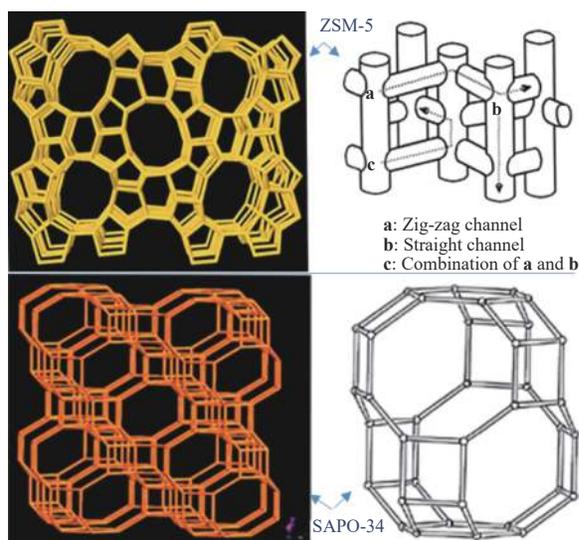


图3 ZSM-5 和 SAPO-34 分子筛的结构

Fig.3 Structures of zeolites ZSM-5 and SAPO-34

作为 MTO 催化剂, 由于 ZSM-5 分子筛孔道结构属于微孔级别, 孔道内只能形成低级甲苯, 由于 HZSM5 的相对窄的孔道所施加的空间位阻效应, 七甲基苯离子和多重芳烃不易形成. Bleke 比较研究了 4 种三维十元环通道结构沸石 (IMF、TUN、MEL 和 MFI) 上的甲醇转化率, 发现十元环孔道结构的调整变化会导致失活模式的显著差异. 尽管 4 种沸石的产物非常接近分布, 催化剂寿命随沸石分子筛的特定拓扑结构而显著不同, 并按顺序降低: ZSM-11>ZSM5>TNU-9>IM-5. 具有 MEL 和 MFI 结构的 ZSM-11 和 ZSM-5 显示出相对较长的寿命, 因为在这 2 种具有较小通道交叉点的催化剂中没有形成较大的焦炭物质<sup>[45]</sup>.

目前针对 ZSM-5 孔道结构的调整, 主要方法有浸渍、酸碱处理和离子交换等<sup>[46]</sup>. 然而, 目前所制备的 ZSM-5 分子筛存在孔道过大、表面酸度不适宜等问题, 导致其低碳烯烃收率偏低. 可采用后处理技术调控 ZSM-5 分子筛的孔道结构及酸度, 延缓积碳, 减少二次反应, 从而提高丙烯收率. Gorzin 等<sup>[47]</sup>

采用水热法制备出高硅 HZSM-5( $\text{Si}/\text{Al}=200$ ), 并通过浸渍法用 Mg、Cs、Ag、Fe、Mn、Ni 等金属改性处理 HZSM-5. 结果表明, 除 Ag 以外的其它金属改性均能明显降低催化剂酸性, 而且对催化剂的微观结构没有明显的改变. 在此基础上, 进一步研究了 Fe 对 MTO 反应的影响. 结果表明, 经 P、Fe 改性的催化剂的选择性与稳定性均较为理想.

Rui 等<sup>[19]</sup> 在合成新型微米级的 ZSM-5 分子筛中采用葡萄糖辅助结晶的方法, 然后用硝酸溶液在除模板之前对分子筛进行处理, 并在 MTP 反应中评价其催化性能. 初期实验研究发现, 在 ZSM-5 分子筛上, 通过对分子筛进行硝酸改性, 可在一定程度上降低分子筛的酸性, 并可增加分子筛对分子的选择性; 与常规的纳米 ZSM-5 分子筛比较, 具有较大的优越性, 对 MTP 的催化性能也有较大的提升. Gorzin 等<sup>[47]</sup> 通过将 NaOH 应用在高硅铝比 ( $\text{Si} : \text{Al}=200$ ) 的 HZSM-5 分子筛上, 四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 和 NaOH 的混合物处理 HZSM-5, 随后蒸汽处理进行脱 Al 来改变 HZSM-5 的酸度, 发现催化剂脱 Al 后的表面酸度发生改变, 孔隙率变化却不大. MTP 性能测试结果发现丙烯选择性提高至 44.8%, 而催化寿命提高了一倍.

### 3.2 SAPO-34 分子筛催化剂

美国联合碳化物 (UCC) 研制出一种新型的硅-铝磷酸沸石 (SAPO- $n$ ,  $n$  为结构型号), 其中, 有一部分 SAPO 分子筛的骨架结构与已知的硅铝沸石分子筛相同, 它们具有从八元环到十二元环的孔道, 孔径在  $0.3 \sim 0.8 \text{ nm}$ . SAPO 分子组成特征和三维结构决定其具有中等强度的酸性质和优良的骨架稳定性, 吸引了大量研究者的关注. 研究人员尝试将 SAPO 分子筛用于 MTO 反应, 并发现一些小孔 SAPO 分子筛具有良好的催化性能<sup>[48]</sup>. 但是, SAPO-34 分子筛在 MTO 反应中容易积碳失活, 寿命较短. 因此, 为提高 SAPO-34 分子筛的 MTO 催化反应活性, 延长催化剂寿命, 可以通过调控其酸度与结构来提高其稳定性. 一方面, 可以通过改变 SAPO-34 分子筛的酸性环境来控制其化学反应的速率和选择性; 另一方面, 还可以通过调节 SAPO-34 分子筛的结构来优化其吸附和催化性能.

目前, 对 SAPO-34 改性方法主要有金属改性、酸处理改性和 Si 含量调控改性等<sup>[49]</sup>. Mao 等<sup>[23]</sup> 研究了 Cu-SAPO-34 催化剂水热稳定性受 Ce 金属改性的影响, 结果表明: Ce 负载量越高, 催化剂结构越

稳定,反应性铜粉在催化剂上的分布较均匀,且铜离子的含量较高.高温热水老化会使铜的活性组分含量降低.然而,水热老化会加快  $\text{Ce}^{3+}$  向  $\text{Ce}^{4+}$  的转化,降低氧缺陷的产生,从而降低催化剂的催化活性.提高 Ce 的负载量是提高其稳定性的重要手段,高温下的高温老化可以破坏其表面酸性位点,保持 Cu 活性物种的含量.通过增加 Ce 的含量,使其结构更加稳定,同时减小因水热老化而导致的弱酸和中等酸位的减少,进而改善其水热稳定性.

Ren 等<sup>[24]</sup>通过采用酸蚀法和后处理法,制备出了 SAPO-34 多级孔晶.在硝酸和草酸的作用下,其结晶形态表现为四边形的“奶油-蝇头”样,孔隙结构表现为微孔、中孔和大孔.多级孔道 SAPO-34 在甲醇制烯烃反应中表现出较高的催化活性,并因多级孔和酸性位点的协同作用显示出较长的催化剂寿命(酸处理后的 SAPO-34 分子筛在 210~390 min 内表现出良好的稳定性)和更高的低碳烯烃选择性 92%~94%.乙烯选择性可以通过孔径大小在 37.4%~51.5% 之间调节.

在 SAPO-34 分子筛的制备中, F 可以与  $\text{Al}-(\mu_2\text{-F})_2-\text{Al}$  配位键结合,从而实现分子筛的稳定. DAI 等<sup>[25]</sup>在研究中发现,采用 MOR 模板在氟化物的辅助下合成了一系列的 SAPO-34 分子筛(硅物质的量分数为 0%~5%),并测试了它们的 MTO 反应催化性能.硅物质的量分数为 3% 时(此时样品 Brønsted 酸量为  $0.32 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ )催化剂具有最长的催化寿命.

#### 4 甲醇制低碳烯烃反应失活机理

研究积碳和催化剂失活的关系时,对孔道造成阻碍或者覆盖分子筛催化剂活性中心的物质被定义为积碳.对于由酸性分子筛催化的反应,如 MTO 反应,有些产物因其过为庞大的体积或质子亲和力很强,从而堵塞于孔道或超笼中而不能扩散出分子筛孔道,这些对传质造成阻碍或覆盖酸性位点的物种会使催化剂变为失活状态.催化反应的温度、孔道结构和酸性可直接影响积碳和失活的方式<sup>[50-51]</sup>.

MTO 采用固体酸催化剂完成其催化反应过程,在生成 MTO 产物过程中存在着催化剂的失活、积碳等问题<sup>[52]</sup>.而 SAPO-34 和 ZSM-5 作为 MTO 分子筛催化剂,虽然它们在催化反应中的表现不尽相同,但是在 MTO 反应过程中都存在着明显的失活特征<sup>[53-54]</sup>,如图 4(a) 所示.

SAPO-34 分子筛的催化性能在 MTO 反应中表现出了失活快、积碳量高的特点<sup>[55]</sup>.这是由于 SAPO-34 分子筛的八元环孔口会阻碍大型积碳物种扩散出催化剂通道,导致了积碳堆积在分子筛内部,影响了催化剂的活性和稳定性<sup>[56]</sup>.因此,解决 SAPO-34 分子筛的失活问题需从两个方面入手,一是减少八元环孔口的阻碍作用,二是降低积碳量.这需要通过改进催化剂的设计和反应条件的调节来实现.相比之下, ZSM-5 分子筛具有较大的笼结构,其交叉的十元环通道并不能为形成大量芳香化合物提供足够空间.但是,分子筛内表面产生的积碳并不会导致 ZSM-5 失活,而分子筛外表面上的积碳形成却可以影响其失活.因此,减少分子筛外表面上的积碳形成是保持 ZSM-5 催化剂活性和稳定性的关键.在甲醇反应方面, SAPO-34 和 H-ZSM-5 的催化性能也不同. SAPO-34 上的甲醇反应比 H-ZSM-5 上的甲醇反应失活更快,这意味着需要设计出先进的催化剂再生技术来解决用 SAPO-34 催化的 MTO 工艺的失活问题,以确保催化剂的活性和稳定性.

综上所述,分子筛催化剂在 MTO 催化反应中的表现受到多种因素的影响,包括分子筛的结构、反应条件等等.针对不同的分子筛,需要采用不同的改进和优化措施,以实现更高效、更稳定的催化反应.在以往对 MTO 反应中催化剂失活因素的研究中,研究者在反应温度和催化剂酸度进行大量实验和考察,总结出大量数据和经验.其对失活机理的研究都聚焦于分子筛孔道、活性位点、笼结构和晶体表面的积碳过程.但随着研究的进一步深入与发展,近期的研究证明这种失活机理具有一定的局限性<sup>[57-58]</sup>.

Liu 等<sup>[59]</sup>通过同位素标记手段与 MALDIFT-ICR 探究了 SAPO-34 中芳烃转化的完整线路,在 MTO 反应中,稠环芳烃是一种重要的反应失活物质.研究发现,稠环芳烃会通过跨笼形成交联的多核分子,这种失活机理对 SAPO-18、SAPO-35 及 DNL-6 分子筛是通用的. DNL-6 分子筛具有独特的双八元环结构,相比其他 3 种分子筛,它可以使积碳类物质的体积更小,如图 4(b) 所示.同时,研究人员还发现,甲醇在 SAPO-42 与 DNL-6 中的吸附行为不同.双八元环密闭空间对甲醇分子的吸附起着积极作用,这也解释了为什么 DNL-6 分子筛对甲醇的选择性更高<sup>[60]</sup>.但是,研究人员也发现,双八元环对客体

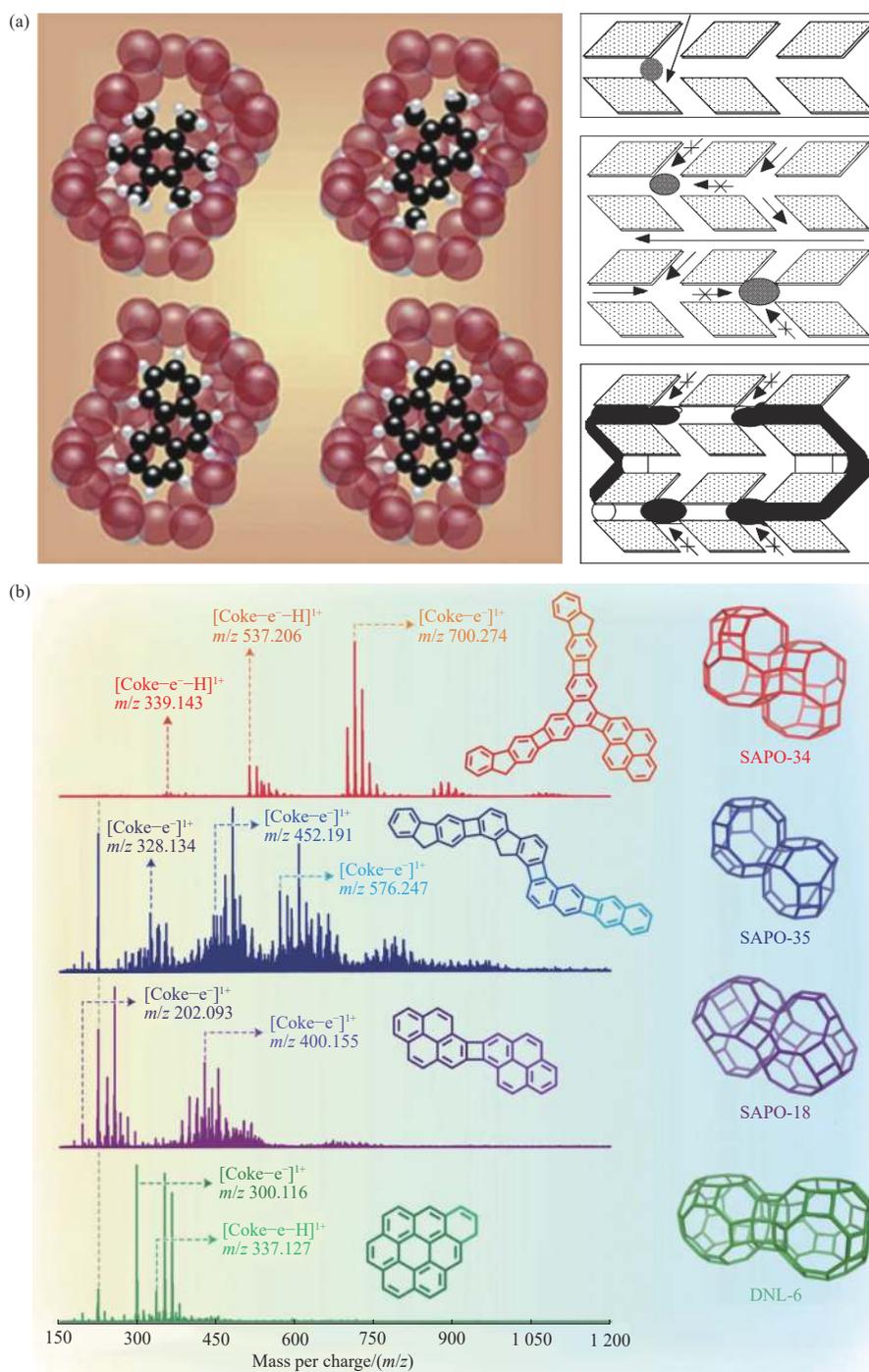


图 4 (a) SAPO-34(左) 与 ZSM-5(右) 分子筛上失活机理<sup>[53]</sup>; (b) 在 4 种分子筛上 MTO 反应的跨笼失活机理<sup>[54]</sup>  
 Fig.4 (a) Deactivation of MTO reaction over SAPO-34 (left) and ZSM-5 (right)<sup>[53]</sup>; (b) Cross cage deactivation mechanism of MTO reaction on four types of molecular sieves<sup>[54]</sup>

分子吸附有限制现象. 这意味着, 在使用 DNL-6 分子筛进行催化反应时, 需要注意选择合适的反应物, 以避免对双八元环的吸附造成影响.

总之, 稠环芳烃通过跨笼形成交联的多核分子是 MTO 反应中的重要失活机理, 而 DNL-6 分子筛的独特双八元环结构可以提高催化反应的选择性和

产物质量. 但是, 双八元环对客体分子吸附有限制现象需要引起注意. 这些研究结果对于优化 MTO 反应催化剂的设计和应用具有重要意义, 认为这种现象能对吸附能效及传质的发生带来直接影响, 并且还会使反应中心的活化、转化发生改变, 从而导致相异的 MTO 催化性能.

## 5 结论

在过去的30年里,甲醇制烯烃工艺的研发取得了非常丰硕的成果,不仅成功地将工艺商业化,而且对反应机理进行了大量研究,无论早期的研究中提出了C—C键形成的直接反应机制,还是随后提出的甲醇转化为碳氢化合物的间接反应机制,都得到了大量的实验数据支持.同时也分析了分子筛催化剂与MTO反应产物之间的构效关系,并在很大程度上为分子筛的选择提供了理论依据.SAPO-34和ZSM-5的催化性能也不同,SAPO-34具有优异的催化性能和再生稳定性.但是,在MTO反应中,SAPO-34比ZSM-5的甲醇反应失活更快,这意味着需要设计出先进的催化剂再生技术,以确保催化剂的活性和稳定性来解决用SAPO-34催化的MTO工艺的失活问题.另一方面,在现有MTO反应中,乙烯、丙烯等主产品约占80%,其余20%是尚未得到有效利用的副产品,再利用经济性较差;在“双碳”战略目标下,煤制烯烃吨产品碳排放量高于其他煤化工项目,CO<sub>2</sub>处置费用将直接增加运营成本.因此,MTO技术还有充分的发展和空间.

### 参考文献:

- [1] De Wispelaere K, Hemelsoet K, Waroquier M, *et al.* Complete low-barrier side-chain route for olefin formation during methanol conversion in H-SAPO-34[J]. *J Catal*, 2013, **305**: 76–80.
- [2] Yang L, Wang C, Zhang L N, *et al.* Stabilizing the framework of SAPO-34 zeolite toward long-term methanol-to-olefins conversion[J]. *Nat Commun*, 2021, **12**(1): 1–11.
- [3] Dai H, Shen Y F, Yang T M, *et al.* Finned zeolite catalysts[J]. *Nat Mater*, 2020, **19**(10): 1074–1078.
- [4] Lin S F, Zhi Y C, Chen W, *et al.* Molecular routes of dynamic autocatalysis for methanol-to-hydrocarbons reaction[J]. *J Am Chem Soc*, 2021, **143**(31): 12038–12052.
- [5] Bailleul S, Dedecker K, Cnudde P, *et al.* Ab initio enhanced sampling kinetic study on MTO ethene methylation reaction[J]. *J Catal*, 2020, **388**(1): 38–51.
- [6] Ni Y M, Liu Y, Chen Z Y, *et al.* Realizing and recognizing syngas-to-olefins reaction via a dual-bed catalyst[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(2): 1026–1032.
- [7] Ilias S, Khare R, Malek A, *et al.* A descriptor for the relative propagation of the aromatic- and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5[J]. *J Catal*, 2013, **303**(3): 135–140.
- [8] Chang C D. Methanol conversion to light olefins[J]. *Catal Rev*, 1984, **26**(3/4): 323–345.
- [9] Jiao F, Li J J, Pan X L, *et al.* Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, **351**(6277): 1065–1068.
- [10] Liu R, Shao X, Wang C, *et al.* Reaction mechanism of methanol-to-hydrocarbons conversion: Fundamental and application[J]. *Chin J Catal*, 2023, **47**(3): 67–92.
- [11] Lesthaeghe D, Horre A, Waroquier M, *et al.* Theoretical insights on methylbenzene side-chain growth in ZSM-5 zeolites for methanol-to-olefin conversion[J]. *Chem Eur J*, 2009, **15**(41): 10803–10808.
- [12] Olsbye U, Svelle S, Bjorgen M, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, **51**(24): 5810–5831.
- [13] Ilias S, Bhan A. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons[J]. *ACS Catal*, 2013, **3**(1): 18–31.
- [14] Tian P, Wei Y, Ye M, *et al.* Methanol to olefins (MTO): From fundamentals to commercialization[J]. *ACS Catal*, 2015, **5**(3): 1922–1938.
- [15] Bjorgen M, Svelle S, Joensen F, *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species[J]. *J Catal*, 2007, **249**(2): 195–207.
- [16] Chang C D. Hydrocarbons from methanol[J]. *Catal Rev*, 1983, **25**(1): 1–118.
- [17] Peng S C, Gao M B, Li H, *et al.* Control of surface barriers in mass transfer to modulate methanol-to-olefins reaction over SAPO-34 zeolites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2020, **59**(49): 21945–21948.
- [18] Dai W L, Li L D, Wang C, *et al.* Directional construction of active naphthalenic species within SAPO-34 crystals toward more efficient methanol-to-olefin conversion[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, **144**(46): 21408–21416.
- [19] Liu Y, Deng D, Bao X. Catalysis for selected C1 chemistry[J]. *Chem*, 2020, **6**(10): 2497–2514.
- [20] Arstad B, Kolboe S, Swang O. Theoretical study of the heptamethylbenzenium ion. Intramolecular isomerizations and C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> alkene elimination[J]. *J Phys Chem A*, 2005, **109**(39): 8914–8922.
- [21] Mokrani T, Scurrill M. Gas conversion to liquid fuels and chemicals: The methanol route-catalysis and processes development[J]. *Catal Rev*, 2009, **51**(1): 1–145.
- [22] Chang C D, Lang W H, Smith R L. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts: II. Pressure effects[J]. *J Catal*, 1979,

- 56(2): 169–173.
- [23] Schulz H. "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes[J]. *Catal Today*, 2010, **154**(3/4): 183–194.
- [24] Wang Sen(王森), Chen Yan-yan(陈艳艳), Wei Zhi-hong(卫智虹), *et al.* Recent research progresses in the effect of framework structure and acidity of zeolites on their catalytic performance in methanol to olefins (MTO)(分子筛骨架结构和酸性对其甲醇制烯烃(MTO)催化性能影响研究进展)[J]. *J Fuel Chem Technol*(燃料化学学报), 2015, **43**(10): 1202–1214.
- [25] Haw J F, Song W, Marcus D M, *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. *Acc Chem Res*, 2003, **36**(5): 317–326.
- [26] Zhu Jie(朱杰), Cui Yu(崔宇), Chen Yuan-jun(陈元君), *et al.* Recent researches on process from methanol to olefins(甲醇制烯烃过程研究进展)[J]. *Chin J Chem Eng*(化工学报), 2010, **61**(7): 1674–1685.
- [27] Lesthaeghe D, Van Speybroeck V, Marin G B, *et al.* Understanding the failure of direct C—C coupling in the zeolite-catalyzed methanol-to-olefin process[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, **45**(11): 1714–1719.
- [28] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: Catalytic materials and their behavior[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 1999, **29**(1/2): 3–48.
- [29] Erichsen M W, De Wispelaere K, Hemelsoet K, *et al.* How zeolitic acid strength and composition alter the reactivity of alkenes and aromatics towards methanol[J]. *J Catal*, 2015, **328**(3): 186–196.
- [30] Fan Y, Lei D, Shi G, *et al.* Synthesis of ZSM-5/SAPO-11 composite and its application in FCC gasoline hydro-upgrading catalyst[J]. *Catal Today*, 2006, **114**(4): 388–396.
- [31] Zhu L T, Ma W Y, Luo Z H. Influence of distributed pore size and porosity on MTO catalyst particle performance: Modeling and simulation[J]. *Chem Eng Res Des*, 2018, **137**(8): 141–153.
- [32] Qian Zhen(钱震), Zhao Wen-pin(赵文平), Geng Yu-xia(耿玉侠), *et al.* Advance in Research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons(甲醇制烯烃反应机理研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 593–600.
- [33] Wu X K, Zhang Z H, Pan Z Y, *et al.* Ketenes in the induction of the methanol-to-olefins process[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, **61**(41): e202207777.
- [34] Hemelsoet K, Van der Mynsbrugge J, De Wispelaere K, *et al.* Unraveling the reaction mechanisms governing methanol-to-olefins catalysis by theory and experiment[J]. *ChemPhysChem*, 2013, **14**(8): 1526–1545.
- [35] Heriyanto H, Muraza O, Nasser G A, *et al.* Development of new kinetic models for methanol to hydrocarbons over a Ca-ZSM-5 catalyst[J]. *Energ Fuel*, 2020, **34**(5): 6245–6260.
- [36] Ono Y, Baba T. Unique properties of silver cations in solid-acid catalysis by zeolites and heteropolyacids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**(24): 15637–15654.
- [37] Xu S, Zheng A, Wei Y, *et al.* Direct observation of cyclic carbenium ions and their role in the catalytic cycle of the methanol-to-olefin reaction over chabazite zeolites[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2013, **52**(44): 11564–11568.
- [38] Teketel S, Skistad W, Benard S, *et al.* Shape selectivity in the conversion of methanol to hydrocarbons: The catalytic performance of one-dimensional 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-48 and EU-1[J]. *ACS Catal*, 2012, **2**(1): 26–37.
- [39] Zhang L, Jiang Z X, Yu Y, *et al.* Synthesis of core-shell ZSM-5@meso-SAPO-34 composite and its application in methanol to aromatics[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(69): 55825–55831.
- [40] Cheng Q, Shen B, Liu J, *et al.* Steam-assisted synthesis of SAPO-34@ZSM-5 core-shell zeolite for enhancing the synergies of *n*-hexane-methanol co-reaction to light olefins[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2021, **324**(4): 111298.
- [41] Jin R, Hu H, Wang J, *et al.* SAPO-34 and Zn/ZSM-5 synergistic catalysis of methanol to aromatics from light olefins[J]. *New J Chem*, 2022, **46**(18): 8443–8450.
- [42] Bai Ying-zhi(白英芝), Li Lu(李璐), Wang Hai-yan(王海彦), *et al.* Effect of crystallization time on crystal phase structure and MTO catalytic performance of SAPO-34(晶化时间对 SAPO-34 晶相结构及 MTO 催化性能的影响)PEG-800 对 SAPO-34 形貌和催化性能的影响[J]. *J Liaoning Petrochem Univ*(辽宁石油化工大学学报), 2020, **40**(6): 25–28.
- [43] Zimmermann M C, Otto T N, Wodarz S, *et al.* Mesoporous H-ZSM-5 for the conversion of dimethyl ether to hydrocarbons[J]. *Chem Ing Tech*, 2019, **91**(9): 1302–1313.
- [44] Bi Y, Wang Y, Chen X, *et al.* Methanol aromatization over HZSM-5 catalysts modified with different zinc salts[J]. *Chin J Catal*, 2014, **35**(10): 1740–1751.
- [45] Schulz H, Wei M. Pools and constraints in methanol conversion to olefins and fuels on zeolite HZSM-5[J]. *Top Catal*, 2014, **57**(6/9): 683–692.
- [46] Zhang G, Zhang X, Bai T, *et al.* Coking kinetics and influence of reaction-regeneration on acidity, activity and deactivation of Zn/HZSM-5 catalyst during methanol aromatization[J]. *J Energy Chem*, 2015,

- 24(1): 108–118.
- [ 47 ] Gorzin F, Darian J T, Yaripour F, *et al.* Novel hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by combining desilication and steaming modification for converting methanol to propylene process[J]. *J Porous Mat*, 2019, 26(5): 1407–1425.
- [ 48 ] Wang C M, Wang Y D, Xie Z K. Verification of the dual cycle mechanism for methanol-to-olefin conversion in HSAPO-34: A methylbenzene-based cycle from DFT calculations[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, 4(8): 2631–2638.
- [ 49 ] Jiang H B, Yuan L Z, Li D F, *et al.* Mathematical model for the industrial SMTO reactor with a SAPO-34 catalyst[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(10): 9630–9643.
- [ 50 ] Wodarz S, Slaby N A, Zimmermann M C, *et al.* Shaped hierarchical H-ZSM-5 catalysts for the conversion of dimethyl ether to gasoline[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(40): 17689–17707.
- [ 51 ] Zhang L, Wang S, Shi D Z, *et al.* Methanol to olefins over H-RUB-13 zeolite: Regulation of framework aluminum siting and acid density and their relationship to the catalytic performance[J]. *Catal Sci Technol*, 2020, 10(6): 1835–1847.
- [ 52 ] Wang C, Xu J, Deng F. Mechanism of methanol-to-hydrocarbon reaction over zeolites: A solid-state NMR perspective[J]. *ChemCatChem*, 2020, 12(4): 965–980.
- [ 53 ] Guisnet M, Costa L, Ribeiro F R. Prevention of zeolite deactivation by coking[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 305(1): 69–83.
- [ 54 ] Wang N, Zhi Y C, Wei Y X, *et al.* Molecular elucidating of an unusual growth mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in confined space[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 1079.
- [ 55 ] Best F R G, Mundstock A, Dräger G, *et al.* Methanol-to-olefins in a membrane reactor with *in situ* steam removal—The decisive role of coking[J]. *Chem-CatChem*, 2020, 12(1): 273–280.
- [ 56 ] Dai W L, Wang C M, Dybala M, *et al.* Understanding the early stages of the methanol-to-olefin conversion on H-SAPO-34[J]. *ACS Catal*, 2015, 5(1): 317–326.
- [ 57 ] Kunz J, Kraushaar-Czarnetzki B. Dynamic processing of dimethyl ether and methanol to gasoline (DMTG): Investigation of kinetic transitions at fluctuating workloads under isothermal conditions[J]. *Chem Eng J*, 2019, 373(6): 1295–1308.
- [ 58 ] Ke J, Hu W D, Du Y J, *et al.* Microkinetic simulations of methanol-to-olefin conversion in H-SAPO-34: Dynamic distribution and evolution of the hydrocarbon pool and implications for catalytic performance[J]. *ACS Catal*, 2023, 13(13): 8642–8661.
- [ 59 ] Liu Z, Chu Y, Tang X, *et al.* Diffusion dependence of the dual-cycle mechanism for MTO reaction inside ZSM-12 and ZSM-22 zeolites[J]. *J Phys Chem C*, 2017, 121(41): 22872–22882.
- [ 60 ] Li T, Shoinkhorova T, Gascon J, *et al.* Aromatics production *via* methanol-mediated transformation routes[J]. *ACS Catal*, 2021, 11(13): 7780–7819.

## Research Progress in the Methanol to Olefin (MTO) Technology

ZHANG Ling<sup>1\*</sup>, CHANG Xiao-yu<sup>2</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. School of Business Administration, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** The conversion of methanol to olefins (MTO) is one of the most important reactions in C1 chemistry, providing a pathway for non petroleum production of basic petrochemical products. Since the 1970s, the process of converting methanol to olefins has been developed and commercialized. Many research institutions and companies have made tremendous efforts in studying the mechanism of MTO reaction, and have used shape selective catalysts such as ZSM-5 and SAPO-34 in the development of MTO process to achieve high selectivity for efficient conversion of methanol to light olefins, ethylene and propylene. This article first provides a brief overview of the development of MTO technology, discussing the reaction mechanism of initial carbon carbon bond formation in the early stage of MTO reaction, indirect reaction mechanism, complex reactions of methanol conversion on zeolite and zeolite catalysts, and deactivation of MTO reaction.

**Key words:** molecular sieve; shape selective catalysts; MTO