

微孔分子筛上甲醇催化转化反应研究进展

罗 飞, 戴卫理, 武光军, 李兰冬, 关乃佳

(南开大学化学学院新能源材料研究所, 天津 300071)

摘要: 甲醇催化转化反应根据产物的不同可大致分为甲醇制烯烃 (MTO), 甲醇制汽油 (MTG) 和甲醇制芳烃 (MTA) 反应。微孔分子筛因具有良好的水热稳定性和较好的择形效应, 常用作甲醇催化转化反应的工业催化剂, 具有良好的工业应用前景, 但催化剂的失活是工业应用面临的主要难题。首先就 MTO 反应中常用的 SAPO-34 和 ZSM-5 催化剂以及 MTG 和 MTA 反应中的 ZSM-5 催化剂的研究现状和 3 种反应过程“烃池”机理的影响因素及催化剂失活的原因进行了阐述, 还对 3 种反应的工业化进程进行了概述。其中 MTO 产业因起步较早, 目前正处于迅速发展时期; MTG 产业正处于工业示范装置推广阶段, 但规模还相对较小; MTA 工业示范推广起步较晚, 直到近两年才取得一定的突破。

关键词: 甲醇转化反应 甲醇制烯烃 甲醇制汽油 “烃池”机理 甲醇制芳烃

中图分类号: O643.32²

文献标识码: A

我国富煤少油, 石油供需矛盾十分突出。2010 年全国原油产量为 2.03 亿吨, 而原油消耗量达到 4.28 亿吨, 对外依存度高达 52.6%。预计到 2020 年, 我国石油的对外依存度有可能接近 65%^[1]。低碳烯烃和芳烃作为基础化工原料, 在现代化工企业中充当着重要的角色, 而汽油是主要的交通运输燃料, 汽油的传统制备方法是依赖于石油炼制, 而芳烃和低碳烯烃主要依赖于石脑油催化重整和高温裂解。然而, 对于石油而言, 短期内有价格上涨和供应不稳定的问题, 长期则有石油资源枯竭的问题, 因此, 开发非石油资源制低碳烯烃、汽油和芳烃路线是我国新能源的发展方向, 具有良好的经济效益。与石油相比, 我国具有丰富的煤炭资源, 且煤炭价格相对低廉。目前, 由煤经合成气制甲醇是成熟的工艺, 占我国甲醇生产量的 65% 以上, 当前产能处于过剩阶段, 因此, 由煤经甲醇催化转化制烯烃、芳烃和汽油等路线是我国现阶段最有希望替代石油路线的新工艺, 并且具有极其广阔的发展前景。目前, 我国有关甲醇催化转化反应的研究在不断升温, 微孔分子筛因具有良好的水热稳定性和适宜的孔道择形效应, 常用作该反应的工业催化剂。同为甲醇催化转化的多相反应, 这 3 种反应之间有着密切的联系, 常根据主要产物的不同而分为甲醇制烯烃 (MTO), 甲醇制汽油 (MTG) 和甲醇制芳烃 (MTA) 等。此外, 作为基础研究, 甲醇转化反应的机理也是多相催化研究领域的热点和难点^[2-6]。对该问题的研究不仅有利于更深入地探索 MTO 反应的本质, 还有利于新型工业催化剂的设计开发。近些年, 仅 MTO 的反应机理就有 20 多种, Dai 等^[7-12]也曾利用多种原位表征手段对 MTO 反应机理进行深入地研究, 但反应过程中有机中间物种的形成过程尚未有直接的实验证据。为此, 将根据反应产物的不同, 对微孔分子筛上甲醇催化转化反应的研究进展进行综述。

1 甲醇催化制烯烃的研究进展

1.1 MTO 反应催化剂

由于 MTO 反应具有典型的择形效应, 所以 MTO 工业用催化剂都具有适宜的孔道结构。其中,

收稿日期: 2013-07-23; 修订日期: 2013-09-22。

作者简介: 罗 飞 (1988—), 男, 博士; 李兰冬 (1980—), 男, 副教授, 通讯联系人。E-mail: lild@nankai.edu.cn。

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目 (2009CB623502)。

较小微孔结构的 SAPO-34 分子筛和中等微孔结构的 ZSM-5 分子筛表现出较好的 MTO 和甲醇制丙烯 (MTP) 催化性能,也是到目前为止仅有的两种 MTO 和 MTP 商用催化剂。然而,为了对比研究 MTO 活性变化以及反应的机理,人们还尝试了大量的其他类型的微孔分子筛和非分子筛类催化剂,其中微孔分子筛又可以根据孔道结构单元分为较小微孔(8元环),中等微孔(10元环)以及较大微孔(12元环)3类。

1.1.1 较小微孔分子筛催化剂

较小微孔分子筛中最具有代表性的是 SAPO-34 分子筛。它具有 8 元环交叉的 3 维孔道结构,在 8 元环孔道的交叉处还有一个 $1.27\text{ nm}\times 0.94\text{ nm}$ 的大笼。一方面,SAPO-34 分子筛的大笼为 MTO 反应提供了足够的场所;另一方面,8 元环的孔径又阻止大分子产物的扩散,有利于提高 MTO 反应产物中低碳烯烃的选择性。鉴于以上原因,SAPO-34 分子筛在以往的 MTO 反应中得到众多研究者的关注。然而,SAPO-34 分子筛的中强酸性使其在固定床条件下的 MTO 催化活性并不理想,通常会很快失活。为了对 MTO 产物分布以及催化剂的寿命有所改进,研究者^[13-15]曾通过引入金属原子(Ni, Mg, Ti, Fe, Co, Cr 和 Mn 等)的方法来改变 SAPO-34 分子筛的酸性。Wilson 等^[16]还通过调变 SAPO-34 分子筛中 Si 的含量来控制其 B 酸含量,发现 SAPO-34 分子筛中 Si 含量的降低能延长其在 MTO 反应中的寿命。除上述方法之外,Nishiyama 等^[17]还通过改变模板剂的方法控制 SAPO-34 晶粒大小,并对对比研究晶粒大小对 MTO 反应的影响。结果表明,较小晶粒的 SAPO-34 分子筛失活较慢,具有较长的寿命。除 SAPO-34 分子筛外,研究者还尝试了其他多种较小微孔分子筛,如 SAPO-18, SAPO-17^[18], SAPO-35^[18], H-SSZ-13^[19-22], levyne^[23], UTM-1^[19], STA-7^[24], STA-14^[24], ZSM-34^[25], UZM-5^[26], UZM-9^[26], 以及 UZM-12^[26]等,但大都集中在尝试或机理研究方面。

1.1.2 中等微孔分子筛催化剂

ZSM-5 分子筛具有 10 元环交叉的 2 维孔道结构,在 10 元环孔道的交叉处还有较大的空间,该空间能为甲醇转化过程中有机中间物种的生成提供足够的场所。在甲醇转化过程中,因 HZSM-5 具有较高的丙烯选择性,所以也经常被用作 MTP 反应的工业化催化剂。但 ZSM-5 较强的酸性也通常使其在固定床的 MTP 反应中较快地失活。为了得到较好的 MTP 催化剂,研究者^[27-30]通过调变硅铝比和元素改性的方法(P, Ce, Ca, W, Mn, Fe, Gr, Mo, Ga, V 以及 Ni 改性)对 HZSM-5 进行了大量的研究。还有研究者^[31,32]认为具有介孔结构的 HZSM-5 在甲醇转化的反应中具有良好的催化活性。除此之外,Firoozi^[33]的研究还表明,与常规 ZSM-5 相比,纳米 ZSM-5 在 MTP 反应中具有更优异的催化性能。除了 ZSM-5 分子筛之外,研究者还尝试研究了其他中等微孔分子筛,也大都集中在反应机理的研究。如 TNU-9, IM-5, ZSM-11, ZSM-22^[34-39], ZSM-23^[39], ZSM-48^[39], MCM-22^[40,41], ITQ-2^[40]和 EU-1^[39]等。

1.1.3 较大微孔分子筛和非分子筛类催化剂

较大微孔分子筛因孔道尺寸较大,在 MTO 反应中烯烃的选择性较低,所以在 MTO 反应中有关的研究较少。但在研究初期的催化剂探索以及后期反应机理的研究方面,也有部分研究者对其进行了尝试。如 HY 沸石以及金属离子改性的 Y 沸石^[42]以及 MeAPO-5^[43]等。

非沸石类催化剂在 MTO 反应中的应用研究则更少,大多也都集中在催化剂的探索尝试方面,如 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[44]等。此外,Sassi^[45]等为了对 MTO 反应中“烃池”机理进行研究,也曾尝试对硫酸化的 ZrO_2 进行研究。

1.2 MTO 反应机理的研究

MTO 反应主要经历以下过程: 甲醇首先吸附在固体酸催化剂的 *B* 酸上形成甲氧基, 随之甲醇亲核进攻质子化的甲氧基并脱水形成二甲醚 (图 1 中第一步)。甲醇和二甲醚的混合物与固体酸催化剂继续相互作用, 并在反应诱导期形成中间活性物种, 进一步生成低碳烯烃 (图 1 中第二步)。最后, 低碳烯烃通过氢转移, 烷基化以及缩合反应生成石蜡, 高碳烯烃, 芳香烃和萘等 (图 1 中第三步)^[46]。

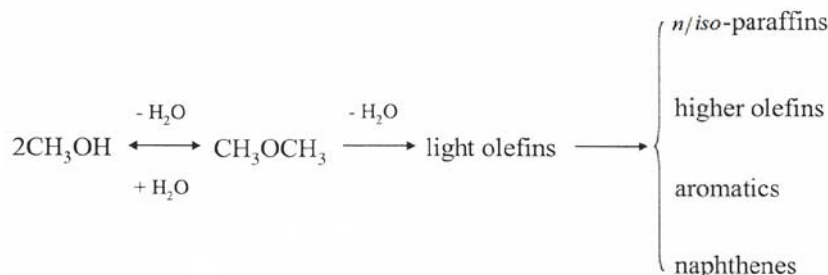


图 1 MTO 反应历程

Fig.1 Reaction course of MTO

对于以上反应历程, 由甲氧基生成二甲醚的第一步反应已经广泛得到研究者的认同, 最后一步由烯烃转换成高碳化合物的历程也得到研究者的一致认同, 但对于第二步由 C1 到最初的 C-C 键形成过程却一直是研究者争论的焦点。到目前为止, 至少有 20 个关于第一个 C-C 键形成的机理。但基本上可以归为两类: 即直接机理和间接机理。直接机理包括 Oxium ylide 机理^[47]、Carbene 机理^[48]、Carbocationic 机理^[49]和自由基机理^[50]; 间接机理包括串联型机理^[51]和 hydrocarbon pool 机理^[52] (见图 2)。hydrocarbon pool 机理因避开了复杂的有机中间物种, 得到了大多研究者的认同, 并被较多地应用于反应动力学和失活动力学研究中。

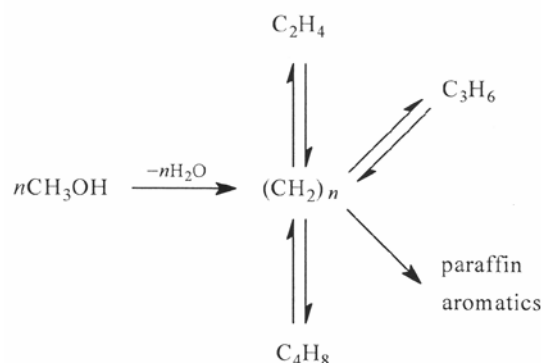


图 2 Hydrocarbon pool 机理

Fig.2 Mechanism of hydrocarbon pool

1.3 MTO 失活机理的研究

通常情况下, 酸催化反应的过程中都会有积炭的生成。积炭一般又分活性积炭 (即小分子积炭) 和惰性积炭 (即大分子积炭) 两种。惰性积炭通常被认为是导致催化剂失活的主要因素, 它不但会造成催化剂活性中心的覆盖, 还会造成催化剂孔道的堵塞, 最终导致催化剂失活。MTO 反应也不例外, 在以往的研究中, 多环芳烃 (即惰性积炭) 通常被认为是造成 MTO 催化剂失活的主要原因。惰性积炭的生成还通常与催化剂的孔道结构、晶粒大小以及酸性有密切的关系。

1.3.1 催化剂孔道结构的影响

分子筛的孔道结构会影响积炭物种的扩散, 进而影响其失活方式。在相同反应条件下, 通常 SAPO-34 分子筛要比 ZSM-5 分子筛失活快。研究者认为两者失活的机理并不相同, SAPO-34 分子筛较大的笼内能顺利的形成多环芳香烃, 该芳香烃会造成笼口的堵塞, 进而导致反应试剂不能到达活性中心, 造成催化剂失活^[53]。ZSM-5 分子筛因不具备笼结构, 并且其较小的 10 元环交叉部位也不具有形成大分子芳香烃的空间, 因此, ZSM-5 分子筛失活的原因主要是外部积炭造成的孔口堵塞^[54]。

1.3.2 催化剂酸性的影响

除了孔道结构以外,催化剂的酸性对其失活速率也有很大的影响。Wilson 等^[16]认为 MTO 反应过程中,较强酸性和较高酸密度的催化剂失活速率也较快。Guisnet 等^[54]在前人的基础上提出:(1)催化剂上酸中心的酸性越强,化学反应进行的就越快,积炭的前驱体或积炭分子形成的速率也就越快,因此催化剂失活速率就越快;(2)催化剂上酸中心的密度越高,相邻酸中心的距离就越短,反应过程中反应试剂与酸中心接触的机会越多,反应速率也就越快,因此积炭的形成过程就越快。

1.3.3 催化剂晶粒大小的影响

催化剂晶粒大小对其在 MTO 反应中积炭的形成以及失活过程有较大的影响。一般来说,催化剂的晶粒越大,孔程就越长,MTO 反应过程中甲醇与酸性中心接触的时间也就越长,积炭的形成速率也越快,所以催化剂的失活速率也就越快。Nishiyama 等^[17,33]研究发现,与常规 SAPO-34 和 ZSM-5 相比,小晶粒的 SAPO-34 和 ZSM-5 在 MTO 反应中失活较慢,寿命较长。

2 甲醇催化转化制汽油的研究进展

2.1 MTG 催化剂改性研究

ZSM-5 分子筛因具有适宜的 3 维 10 元环孔道结构,常用作 MTG 工业催化剂,其孔道内外表面的酸中心是催化反应的活性中心,具体包括弱酸中心、中强酸中心和强酸中心^[55]。在特定的条件下,MTG 的产物分布主要取决于分子筛的酸中心分布,例如,弱酸中心对反应的贡献较小;中强酸中心易发生烯烃聚合和氢转移等二次反应,利于齐聚和烷基化;强酸中心则决定产物中的芳烃含量^[56]。因此,通过修饰和优化分子筛的组成或结构的方法来改变分子筛的酸中心分布,可以提高催化产物中液态烃的选择性和辛烷值^[57]。其中,有关 ZSM-5 分子筛的改性主要包括以下几个方面。

2.1.1 前处理方法

前处理方法主要指通过调变合成条件来得到不同理化性质的分子筛。胡津仙等^[56]在其他制备条件相同的前提下,分别以正丁胺氨水和乙二胺为模板剂制备了 ZSM-5 分子筛催化剂。结果表明,采用不同模板剂所得到的 ZSM-5 分子筛的酸性位分布和强度有极大差异,以氨水和乙二胺为模板剂的分子筛具有弱酸、中强酸和强酸 3 种酸性位;而以正丁胺为模板剂的催化剂仅有弱酸和强酸两种酸性位。MTG 反应的结果表明,以正丁胺为模板剂的 ZSM-5 分子筛的催化反应产物中芳烃含量最高,而以氨水和乙二胺为模板剂的 ZSM-5 分子筛的催化反应产物中芳烃量较少。这表明,催化剂的酸性和酸量对 MTG 的产物分布有很大的影响。

2.1.2 后处理方法

后处理方法主要指分子筛的掺杂和酸碱处理等。目前的研究结果^[58-60]表明,HZSM-5 分子筛上掺杂一些金属和非金属物种,如 Zn, Ga, Mo, Cu 以及 P 等,能大大提高汽油的产率。

周钰明等^[58]将 ZSM-5 分子筛与 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 经物理混合、调糊、蒸干和焙烧等处理后得到 Zn-ZSM-5 催化剂,并将之用到 MTG 反应中。实验结果表明,与 ZSM-5 原粉相比,Zn 的引入不仅能有效地覆盖 HZSM-5 的强酸中心,还能产生脱氢活性中心来辅助烯烃分子的芳构化,进而能有效地提高产物中液态烃的选择性。

Freeman 等^[59]利用机械混合的方法制备了 $Ga_2O_3/ZSM-5$ 催化剂,并将之用到 MTG 反应中。结果表明, Ga_2O_3 与 HZSM-5 分子筛的接触点产生了一种新的酸性位,该酸性位有助于 C2~C4 烯烃的芳

构化, 尤其可以提高二甲苯、乙苯和三甲苯的产率。此外, 对比实验发现, 经过研磨再混合后制得的催化剂的催化效果要明显优于直接混合而得的催化剂。

Rahman 等^[60]通过吸附气相三苯基膦的方法在 ZSM-5 分子筛中引入非金属 P 物种。结果表明, P 的引入改变了分子筛的表面结构, 降低 B 酸中心, 进而使催化剂的寿命得以延长。

除 H-ZSM-5 分子筛外, 研究者还曾尝试 H-Beta, H-Mor, H-MCM-22, H-ZSM-11 以及 ZSM-5/AlPO₄-5 和 ZSM-5/MCM-48 等复合分子筛。

2.2 MTG 催化剂寿命的研究

对于特定的分子筛催化剂, 其酸性和晶粒大小是影响其在多相催化反应中寿命的主要因素, 因此, 对 ZSM-5 分子筛来讲, 提高其在 MTG 反应中的寿命也主要集中在以上两个方面。

金属或非金属元素的改性能有效地降低 ZSM-5 分子筛表面的酸性, 进而提高其在 MTG 反应中的寿命。如 Rahman 等^[60]通过吸附气相三苯基膦的方法在 ZSM-5 分子筛中引入 P 物种。结果表明, P 的引入改变了分子筛的表面结构与表面酸性, 使 B 酸中心减少, 总酸量降低, 进而有效地减慢催化剂表面积炭速率, 延长催化剂单程寿命。

Firoozia 等^[61]利用油溶晶化和水热晶化的方法分别制备出粒度为 150~200 nm 和 1~2 μm 的 ZSM-5 分子筛, 并将其用在 MTG 反应中。实验结果表明, 纳米级的 ZSM-5 分子筛的甲醇转化率和产物的选择性均明显高于微米 ZSM-5 分子筛, 且失活速率较慢。Kim 等^[62]也对不同纳米尺度 (20~300 nm 和大于 300 nm) 的 ZSM-5 分子筛在 MTG 反应中的催化性能进行了对比研究。结果表明, 粒径为 20~300 nm 的纳米 ZSM-5 分子筛具有良好的催化性能和水热稳定性能。此外, Choi 等^[63]以自制的双功能表面活性剂为模板剂, 成功合成出厚度为 2 nm, 呈 b 轴取向的 ZSM-5 分子筛纳米层, 并将其应用在 MTG 反应中。结果表明, 在相同的催化条件下, 与普通的纳米分子筛相比, 其寿命能从 2.5 天提高到 10 天。该研究结果表明, 极大地降低催化剂的尺寸是解决催化剂失活的有效方法之一。

3 甲醇催化转化制芳烃的研究进展

开发性能优异的甲醇制芳烃催化剂是 MTA 反应的难点。ZSM-5 分子筛作为 MTA 催化剂的活性组分, 其孔道结构、表面酸性和晶粒大小等物化性质在很大程度上决定催化剂的活性 (原料转化率和芳烃选择性)、寿命以及水热稳定性, 因此, 研究者围绕提高甲醇转化率, 控制芳烃收率, 延长催化剂寿命等方面做了大量的工作。

Ono 等^[64,65]用离子交换法分别将 Zn²⁺, Ga²⁺和 Ag⁺引入到 ZSM-5 分子筛, 并将它们用于甲醇制芳烃反应中, 发现 Zn²⁺, Ca²⁺和 Ag⁺的引入能使芳烃选择性显著提高。反应温度为 700 K, 甲醇分压为 40 kPa 的条件下, H-ZSM-5, Zn-ZSM-5 和 Ga-ZSM-5 上的芳烃收率分别为 40.3%, 67.4%和 48.2%。在其他条件不变, 甲醇分压变为 20 kPa 时, Ag-ZSM-5 上的芳烃收率为 72.5%。然而, Ag-ZSM-5 催化剂上 Ag⁺在催化过程中容易被还原成 Ag 单质, 而 Ag 单质又容易团聚造成催化剂的活性中心逐渐减少。因此, 在 MTA 反应过程中, Ag-ZSM-5 失活很快, 需要不断地再生。此外, 在反应温度为 700 K 的条件下, 4 种催化剂的产物都是以 C₈ 为主的芳烃。当反应温度从 700 K 升至 800 K 时, 产物中芳烃的选择性也逐渐增加。其中 Ga-ZSM-5 上的芳香烃的选择性由 48.2%增加到 64.0%, Ag-ZSM-5 上的芳香选择性则由 72.5%增加到 80.3%。

Choudhary 等^[66]用水热法直接合成 H-GaMFI 分子筛, 并将其应用于 MTA 反应。研究结果表明,

Si 与 Ga 比、 H^+ 交换程度、催化剂煅烧温度及水蒸气预处理温度都将影响 H-GaMFI 分子筛的酸度, 进而影响其 MTA 反应的催化活性。

Freeman 等^[67,68]通过研磨的方式将 HZSM-5 与 Ga_2O_3 进行物理混合, 并将其应用到 MTA 反应中, 发现 Ga_2O_3 的加入不影响其甲醇转化率, 但会显著地提高其芳烃选择性, 并且催化剂的寿命也得到延长。除此之外, Freeman 等^[69]还进一步研究了第十三族元素的氧化物的掺入对 MTA 反应的影响, 实验结果表明, 与 HZSM-5 相比, $\gamma-Al_2O_3$ 的掺入对 MTA 反应活性影响不大, 而 $\beta-Ga_2O_3$ 的掺入则显著提高了 C8 和 C9 芳烃的产率。相反, In_2O_3 和 Tl_2O_3 的掺入则大大减弱其反应活性。

Zaidi 等^[70]用浸渍法制备了 ZnO 和/或 CuO 改性的 HZSM-5 分子筛催化剂, 并将其应用于 MTA 反应中, 实验结果表明, 与 HZSM-5 相比, CuO 和 ZnO 的单组分或多组分引入都能大大提高芳烃产率, 但 CuO 和 ZnO 共浸渍的 CuO/ZnO/HZSM-5 与 CuO/HZSM-5 和 ZnO/HZSM-5 相比有更长的寿命。其中质量分数分别为 0.5% 的 ZnO 与 7.0% 的 CuO 共浸渍改性的 CuO/ZnO/HZSM-5 在反应接触时间(W/F) 为 0.129 (g·h)/mol, 反应温度 675 K, 反应压力 0.1MPa 的条件下, 芳烃的质量收率达到 69%, 催化活性能维持 12 h 基本不变。主要原因在于, CuO 在 ZnO/HZSM-5 上的分散度较高, 其中活性中心 Cu 能充分的参与反应, 降低其失活速率。此外, Zaidit 等^[71]还利用草酸对上述 CuO/ZnO/HZSM-5 (ZnO 和 CuO 的质量分数分别为 0.5% 和 7.0%) 催化剂进行处理, 结果表明, 草酸脱铝后的催化剂 CuO/ZnO/HZSM-5 (O_x) 也表现出较高的催化活性和芳烃选择性, 而且其寿命也得到提高。原因在于草酸能有效地脱除分子筛外表面的铝, 不仅使甲醇能充分地进入催化剂孔道内的活性位点参与反应, 还能大大减少产物在外表面聚合生成积炭的可能。此外, 草酸处理后的分子筛还具有更大的比表面积和孔体积, 有利于 ZnO 和 CuO 的分散。

周钰明等^[58]分别用干法和湿法浸渍得到了 Zn (质量分数 2%) /HZSM-5, 并将其应用在 MTA 反应中。结果表明, 干法浸渍得到的 Zn (2%) /HZSM-5 芳构化性能最好, 此时催化剂上的酸中心和脱氢活性中心达到最佳匹配状态。当 Zn 的含量大于或小于 2% 时, 都会破坏这两者的平衡, 从而降低选择性。相反, 湿法浸渍所得的 Zn/HZSM-5 的催化活性几乎没有改善。主要原因在于湿法交换时, 大部分 Zn 进入分子筛的内孔, 少量外表面游离的 Zn 在过滤时被洗去, 所以外表面的 ZnO 量极低, 不能形成足够的脱氢活性中心。李文怀等^[72]将 Ga 和 La 共浸渍改性的 ZSM-5 分子筛应用于 MTA 的两段催化转化工艺中。此工艺的特点是将第一段反应器转化生成的轻质产物作为第二反应器的原料, 使轻烃进一步转化成芳烃, 提高了芳烃的收率。Ga/La-ZSM-5 分子筛在两段催化转化工艺的条件下, 能得到 100% 的甲醇转化率和 33.8% 的芳烃收率。

清华大学开发了具有自主知识产权的流化床甲醇制芳烃 (FMTA) 技术, 催化剂为 Zn 或 Ag 改性的 ZSM-5 分子筛。田涛等^[73]优化了 Ag/ZSM-5 上芳构化条件, 发现在 Ag 质量分数为 3%, ZSM-5 硅铝比为 25 的催化剂上, 在 475 °C、甲醇分压为 76.0 kPa, 质量空速为 $0.79 h^{-1}$ 的条件下, 甲醇转化率大于 99%, 产物中芳烃单程选择性达到 64.7%。刘中民等^[74]采用金属及硅烷化改性的 ZSM-5 分子筛催化 MTA 反应时, 对二甲苯的选择性较高, 最高能达到 80% 以上。

4 MTG 和 MTA 反应的机理研究

与 MTO 反应类似, MTG 和 MTA 反应也遵循“烃池”机理。不同的是 3 种反应进行的深度或主副反应的类型和比例不同。在 3 种反应中, 甲醇都先经过脱水生成二甲醚的过程, 然后, 甲醇和/或二甲醚再经过进一步反应生成“烃池”物种。MTO 反应的 SAPO-34 分子筛催化剂的孔道限域作用,

使生成的“烃池”物种在孔道内与甲醇进一步反应断裂生成低碳烯烃。随着反应不断进行,大环芳烃逐渐累积并最终覆盖分子筛的活性位点,堵塞催化剂孔道,导致催化剂失活。MTG和MTA反应因采用ZSM-5分子筛为催化剂,反应过程生成“烃池”物种(如芳烃)和氢转移生成的汽油组分(C5~C8烷烃)均能顺利地从小分子筛孔道中扩散出来,因此,MTG和MTA反应过程大分子有机物种累积的速率较MTO反应慢,分子筛催化剂的寿命也较MTO长。

5 甲醇催化转化反应的工业化进展

目前,我国MTO产业正处于迅速发展时期。已经实现商业化运营的神华包头年产60万吨煤经甲醇制烯烃项目(DMTO)和中原石化年产60万吨MTO项目,均显示了良好的市场竞争力和盈利能力,带来了可观的经济与社会效益^[75]。此外,由中国华能集团投资利用清华大学的FMTTP技术的60万吨甲醇制20万吨聚丙烯项目也于2012年开工。2014年将会是甲醇制烯烃项目的投产高峰,预计会有五六个总产能在300万吨左右的项目于2014年投产。如果这些项目全部投产后,甲醇行业将获得750万吨的新增消耗量^[76]。

目前,我国煤制油工业示范装置推广迅速,但MTG的工业示范装置还处于较小规模阶段。晋煤集团采用美国埃克森美孚公司MTG技术建设的10万吨/年MTG项目已于2009年投产,产品以优质93#汽油为主。在该项目的基础上,晋煤集团100万吨/年甲醇制清洁燃料项目也已开工建设。中科院山西煤炭化学研究所开发的3500吨/年MTG工业示范装置,于2007年12月中旬投产,辛烷值符合93#汽油要求^[77]。截止目前,采用山西煤化所MTG技术的项目,在云南、河北等地的装置产能共计60万吨,2013年年底还将有40万吨投产。

我国MTA工业示范推广起步较晚,直到近两年才取得一定的突破。2012年3月由内蒙庆华集团投资建设的10万吨/年甲醇制芳烃装置一次试车成功。目前,装置运行良好,公司正加紧扩能技改建设,最终将形成50万吨/年的甲醇制芳烃规模。此外,由华电集团投资,利用清华大学的FMTA技术建设的世界首套万吨级甲醇制芳烃工业试验装置于2013年1月实现一次投料试车成功,第一次投料原料甲醇转化率高于99.99%,油相产物中甲基苯(主要指甲苯、二甲苯和三甲苯)含量达到90%以上^[78]。

6 应用前景

我国烯烃、汽油以及芳烃产业发展迅速,产量和表观消费量已达世界首位。由煤经甲醇催化转化制烯烃、汽油和芳烃是替代原油路线的新途径。此外,甲醇催化转化反应是我国“十二五”阶段新型煤化工行业重点开发和应用的核心理念之一。发展甲醇催化转化技术符合我国多煤少油的能源结构特点,有利于促进我国以煤为原料替代石油生产石化产品这一新兴产业的发展,同时能缓解我国原油紧缺的压力,提高煤化工产品加工深度,促进煤资源产地的经济发展。

参考文献:

- [1] 吴方卫,付畅.我国未来经济发展中成品油与原油需求估算[J].上海财经大学学报,2011,13(6):72-79.
Wu C W, Fu C. The estimation of demand for refined and crude oil in China's future economic development[J]. Journal of Shanghai University of Finance and Economics, 2011, 13(6): 72-79.
- [2] Chuan M, Yang D W, Zai K X. Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles: are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species?[J]. Journal of Catalysis, 2013, 301: 8-19.
- [3] Samia I, Rachit K, Andre M, et al. A descriptor for the relative propagation of the aromatic- and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on HZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2013, 303: 135-140.
- [4] Samia I, Aditya B. Mechanism of the catalytic conversion of methanol to hydrocarbons[J]. ACS Catal, 2013, 3: 18-31.

- [5] White J L. Methanol- to-hydrocarbon chemistry: the carbon pool evolution[J]. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 1630-1635.
- [6] Olsbye U, Svelle S, Bjørgeren M, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51, 5810-5831.
- [7] Dai W L, Wu G J, Li L D, et al. Mechanisms of the deactivation of SAPO-34 materials with different crystal sizes applied as MTO catalysts[J]. *ACS Catal*, 2013, 3: 588-596.
- [8] Dai W L, Wang X, Wu G J, et al. Methanol-to-olefin conversion catalyzed by low-silica AlPO-34 with traces of Brønsted acid sites: combined catalytic and spectroscopic investigation[J]. *Chem Cat Chem*, 2012, 4(9): 1428-1435.
- [9] Dai W L, Matthias S, Li L D, et al. Effect of the methanol-to-olefin conversion on the PFG NMR self-diffusivities of ethane and ethene in large-crystalline SAPO-34[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116: 2469-2476.
- [10] Wang X, Dai W L, Wu G J, et al. Phosphorus modified HMCM-22: characterization and catalytic application in methanol-to-hydrocarbons conversion[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 151: 99-106.
- [11] Dai W L, Wang X, Wu G J, et al. Methanol-to-olefin conversion on silicoaluminophosphate catalysts: effect of Brønsted acid sites and framework structures[J]. *ACS Catalysis*, 2011, 1: 292-299.
- [12] Dai W L, Matthias S, Guan N J, et al. Fate of Brønsted acid sites and benzene-based carbenium ions during methanol-to-olefin conversion on SAPO-34[J]. *Chem Cat Chem*, 2011, 3: 1130-1133.
- [13] Djieugoue M A, Prakash A M, Kevan L. Catalytic study of methanol to olefins conversion in four small pore aluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location and nickel concentration[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6452-6461.
- [14] Dubois D R, Obrzut D L, Liu J, et al. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves[J]. *Fuel Process Tech*, 2003, 83: 203-218.
- [15] Salmasi M, Fatemi S, Najafabadi A T. Improvement of light olefins selectivity and catalyst lifetime in MTO reaction; using Ni and Mg-modified SAPO-34 synthesized by combination of two templates[J]. *J Ind Eng Chem*, 2011, 17:755-761.
- [16] Wilson S, Barger P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 29:117-126.
- [17] Nishiyama N, Kawaguchi M, Hirota Y, et al. Size control of SAPO-34 crystals and their catalyst lifetime in the methanol-to-olefin reaction[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 362: 193-199
- [18] Djieugoue M A, Prakash A M, Kevan L. Catalytic study of methanol-to-olefins conversion in four small-pore silicoaluminophosphate molecular sieves: influence of the structural type, nickel incorporation, nickel location, and nickel concentration[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 6452-6461.
- [19] Zhu Q J, Kondo J N, Tatsumi T, et al. A comparative study of methanol to olefin over CHA and MTF zeolites[J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111 (14): 5409-5415.
- [20] Sommer L, Krivokapić A, Svelle S, et al. Enhanced catalyst performance of zeolite SSZ-13 in the methanol to olefin reaction after neutron irradiation[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115 (14): 6521-6530.
- [21] Zhu Q J, Kondo J N, Ohnuma R, et al. The study of methanol-to-olefin over proton type aluminosilicate CHA zeolites[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 112: 153-161.
- [22] Bleken F, Bjørgeren M, Palumbo L, et al. The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology[J]. *Top Catal*, (2009) 52: 218-228.
- [23] Zhang H Y, Yang C G, Zhu L F, et al. Organotemplate-free and seed-directed synthesis of levynite zeolite[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 155: 1-7.
- [24] Castro M, Warrender S J, Wright P A, et al. Silicoaluminophosphate molecular sieves STA-7 and STA-14 and their structure-dependent catalytic performance in the conversion of methanol to olefins[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 15731-15741.
- [25] Zhang L, Yang C G, Meng X J, et al. Organotemplate-free syntheses of ZSM-34 zeolite and its heteroatom-substituted analogues with good catalytic performance[J]. *Chem Mater*, 2010, 22: 3099-3107.
- [26] Park J W, Lee J Y, Kim K S, et al. Effects of cageshape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2008, 339: 36-44.
- [27] Liu J, Zhang C, Shen Z, et al. Methanol to propylene: effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst[J]. *Catal Commun*, 2009, 10(11):1506-1509.
- [28] Wang Z W, Jiang G Y, Zhao Z, et al. Highly efficient P-modified HZSM-5 catalyst for coupling transformation of methanol and 1-butene to propene[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 758-763.
- [29] Valle B, Alonso A, Atutxa A, et al. Effect of nickel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process[J]. *Catal Today*, 2005: 106, 118-122.
- [30] Zhang S H, Zhang B L, Gao Z X, et al. Methanol to olefin over Ca-modified HZSM-5 zeolites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 2103-2106.
- [31] Rownaghi A A, Rezaei F, Hedlund J. Uniform mesoporous ZSM-5 single crystals catalyst with high resistance to coke formation for methanol deoxygenation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2012, 151: 26-33
- [32] Mei C S, Wen P Y, Liu Z C, et al. Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5[J]. *J Catal*, 2008, 258: 243-249.

- [33] Firoozi M, Baghalha M, Asadi M. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. *Catal Commun*, 2009, 10: 1582-1585.
- [34] Cui Z M, Liu Q, Song W G, et al. Insights into the mechanism of methanol-to-olefin conversion at zeolites with systematically selected framework structures[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6512-6515.
- [35] Cui Z M, Liu Q, Ma Z, et al. Direct observation of olefin homologations on zeolite ZSM-22 and its implications to methanol to olefin conversion[J]. *J Catal*, 2008, 258: 83-86.
- [36] Teketel S, Svelle S, Lillerud K P, et al. Shape-selective conversion of methanol to hydrocarbons over 10-Ring unidirectional-channel acidic H-ZSM-22[J]. *Chem Cat Chem*, 2009, 1: 78-81.
- [37] Li J Z, Wei Y X, Qi Y, et al. Conversion of methanol over H-ZSM-22: the reaction mechanism and deactivation[J]. *Catal Today*, 2011, 164: 288-292.
- [38] Li J Z, Wei Y X, Liu G Y, et al. Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology[J]. *Catal Today*, 2011, 171: 221-228.
- [39] 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: 26-37.
- [40] Min H K, Park M B, Hong S B. Methanol-to-olefin conversion over H-MCM-22 and H-ITQ-2 zeolites[J]. *J Catal*, 2010, 271: 186-194.
- [41] Bjørngen M, Akyalcin S, Olsbye U, et al. Methanol to hydrocarbons over large cavity zeolites: toward a unified description of catalyst deactivation and the reaction mechanism[J]. *J Catal*, 2010, 275: 170-180.
- [42] Salvador P, Kladnig W. Surface reactivity of zeolites type H-Y and Na-Y with methanol[J]. *J C S Faraday Trans*, 1977, 73: 1153-1168.
- [43] Kikhtyanin O V, Mastikhin V M, Ione K G. Methanol conversion on aluminophosphates with zeolite structure[J]. *Appl Catal*, 1988, 42: 1-13.
- [44] Hibi T, Takahashi K, Okuhara T, et al. Catalysis by heteropoly compounds x. Synthesis of lower olefins by conversion of dimethyl ether over 12-tungstophosphates[J]. *Appl Catal*, 1986, 24: 69-83.
- [45] Sassi A, Song W G, Wildman M A, et al. Methanol to hydrocarbon catalysis on sulfated zirconia proceeds through a hydrocarbon pool mechanism[J]. *Catal Lett*, 2002, 81(1-2): 101-105.
- [46] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 29: 3-48.
- [47] van den Berg J P, Wolthuisen J P, van Hooff J H C. Proceedings 5th International Zeolite Conference(Naples)[C]. London: Heyden, 1980.
- [48] Swabb F A, Gates B C. Diffusion, reaction, and fouling in H-Mordenite crystallites: the catalytic dehydration of methanol[J]. *Ind Eng Chem Fundament*, 1972, 11: 540-545.
- [49] Nováková J, Kubelková L, Dolejšek Z. Primary reaction steps in the methanol-to-olefin transformation on zeolites[J]. *J Catal*, 1987, 108: 208-213.
- [50] Chang C D, Hellring S D, Pearson J A. On the existence and role of free radicals in methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 I: inhibition by NO[J]. *J Catal*, 1989, 115: 282-285.
- [51] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34 I: isotopic labeling studies of the Co-reaction of ethene and methanol[J]. *J Catal*, 1994, 149: 458-464.
- [52] Langner B E. Reactions of methanol on zeolites with different pore structures[J]. *Appl Catal*, 1982, 2: 289-302.
- [53] Bjørngen M, Olsbye U, Kolboe S. Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion[J]. *J Catal*, 2003, 215: 30-44.
- [54] Guisnet M, Costa L, Ribeiro F R. Prevention of zeolite deactivation by coking[J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2009, 305: 69-83.
- [55] 曾昭榭. 择型催化[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- [56] 胡津仙, 胡靖文, 王俊杰, 等. 甲醇在不同酸性 ZSM-5 上转化为汽油 (MTG) 的研究[J]. *天然气化工*, 2001, 6(26): 1-3.
Hu Jinxian, Hu Jingwen, Wang Junjie, et al. Study of MTG process with ZSM-5 zeolites which have different acid properties[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2001, 6(26): 1-3.
- [57] 张文杰, 于杨, 李可心. NaZSM-5 分子筛磷酸改性对 TiO₂ 光催化的影响[J]. *功能材料*, 2012, 43(10): 1308-1315.
Zhang W J, Yu Y, Li K X. Effects of phosphoric acid modification of NaZSM-5 zeolite on the properties of TiO₂/ZSM-5 photocatalyst[J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(10): 1308-1315.
- [58] 周钰明, 韩刚, 丁莹如. Zn 改性 HZSM-5 沸石上甲醇的转化反应[J]. *催化学报*, 1996, 17(1): 64-67.
Zhou M Y, Han G, Ding Y R. A study of methanol conversion on Zn-modified HZSM-5 zeolite[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1996, 17(1): 64-67.
- [59] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J, et al. Conversion of methanol to hydrocarbons over Ga₂O₃/HZSM-5 and Ga₂O₃/WO₃ Catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 205(2): 358-365.
- [60] Rahman A, Lemay G, Adnot A, et al. Spectroscopic and catalytic study of P-modified ZSM-5[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, (2): 453-463.
- [61] Firoozia M, Baghalhaa M, Asadib M. The effect of micro and nano particle sizes of HZSM-5 on the selectivity of MTP reaction[J]. *Catalysis Communications*, 2009, (10): 1582-1585.
- [62] Kim Kyoungsoo, Ryou Ryong, Jang hee-Dong, et al. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, (288): 115-123.
- [63] Choi Minkee, Na Kyungsu, Kim Jeongnam, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J].

- Nature 08288, 2009, 461: 246-250.
- [64] Ono Y, Adachi H, Senoda Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over zinc-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1988, 84(4): 1091-1099.
- [65] Inoue Y, Nakashiro K, Ono Y. Selective conversion of methanol into aromatic hydrocarbons over silver-exchanged ZSM-5 zeolites[J]. Microporous Materials, 1995, 4(5): 379-383.
- [66] Choudhary V R, Kinage A K. Methanol-to-aromatics conversion over H-gallosilicate(MFI): influence of Si/Ga ratio, degree of H+ exchange, pretreatment condition, and poisoning of strong acid site[J]. Zeolites, 1995, 15(8): 732-738.
- [67] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Methanol to hydrocarbons enhanced aromatic formation using a composite Ga₂O₃-HZSM-5 catalyst[J]. Chemical Communication, 2001, 18: 1754-1755.
- [68] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Conversion of methanol to hydrocarbons over Ga₂O₃/HZSM-5 and Ga₂O₃/WO₃ catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205: 358-365.
- [69] Freeman D, Wells R P K, Hutchings G J. Methanol to hydrocarbons: enhanced aromatic formation using composites group 13 oxide/HZSM-5 catalysts[J]. Catalysis Letters, 2002, 82(3-4): 217-225.
- [70] Zaidi H A, Pant K K. Catalytic conversion of methanol to gasoline range hydrocarbons[J]. Catalysis Today, 2004, 96: 155-160.
- [71] Zaidi H A, Pant K K. Activity of oxalic acid treated ZnO/CuO/HZSM-5 catalyst for the transformation of methanol to gasoline range hydrocarbons[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(9): 2970-2975.
- [72] 李文怀, 张庆更, 胡津仙, 等. 甲醇转化制芳烃工艺及催化剂和催化剂制备方法: CN, 1880288A [P]. 2006-12-20.
- [73] 田涛, 蹇伟中, 孙玉建, 等. Ag/ZSM-5 催化剂上甲醇芳构化过程[J]. 现代化工, 2009, 29(1): 55-59.
Tian T, Qian W Z, Sun Y J, et al. Aromatization of methanol on Ag/ZSM25 catalyst [J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(1): 55-59.
- [74] 刘中民, 许磊, 袁翠谷, 等. 一种甲醇/二甲醚转化制备对二甲苯的方法: CN, 101602648A[P]. 2009-12-16.
- [75] 钱嘉斌. 适度发展甲醇制烯烃是出路[N/OL]. 中国化工报, 2012-04-17. <http://www.ccin.com.cn/templet/ccin/ShowArticle.jsp?id=224696>.
- [76] 甲醇制烯烃投产高峰期将到来[N/OL]. 期货日报, 2013-09-03. <http://futures.stockstar.com/IG2013090400000294.shtml>.
- [77] 刘晓霞, 屈睿. 浅谈甲醇制汽油技术[J]. 应用化工, 2013, 6: 1148-1150
Liu X X, Qu R. Simple discussion on the technology of methanol to gasoline[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 6: 1148-1150
- [78] 人民网-能源频道. 华电世界首套万吨级甲醇制芳烃试验成果通过鉴定[EB/OL](2013-03-22). <http://energy.people.com.cn/n/2013/0322/c71661-20885654.html>.

Research Progress and Application Prospect of Methanol Conversion Reaction over Microporous Molecular Sieves

Luo Fei, Dai Weili, Wu Guangjun, Li Landong, Guan Naijia

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Methanol conversion reactions could be divided into three broad types: methanol-to-olefins (MTO), methanol-to-gasoline (MTG) and methanol-to-aromatics (MTA) reactions. Microporous molecular sieves were generally used as commercial catalysts in methanol conversion for their high hydrothermal stability and good shape selectivity, but the deactivation of catalysts was the main problem for industrial application. In this paper, research status of SAPO-34 and ZSM-5 catalysts for MTO reaction and ZSM-5 catalyst for MTG and MTA reactions, effects of hydrocarbon pool mechanism in methanol conversion reactions, and deactivation reasons of the catalysts were reviewed. In addition, industrialization developments of MTO, MTG and MTA reactions were summarized. MTO reaction was right at the rapid development period for its early start. MTG reaction was currently in the industrial promotion stage, but the scales were relatively small. MTA reaction was started relatively late in China, and some breakthroughs were made in recent years.

Key words: methanol conversion reaction; methanol to olefins; methanol to gasoline; hydrocarbon pool mechanism; methanol to aromatics