

甲醇制烃反应机理研究进展

钱 震, 赵文平*, 耿玉侠, 马国栋, 石 华

(中国天辰工程有限公司, 天津 300409)

摘要: 综述了甲醇制烃(MTH)反应机理的研究概况. 分别介绍了 MTH 反应过程中的二甲醚生成、烃池机理、深度反应、催化剂失活原因和副产物甲烷的生成途径, 重点综述了烃池机理的研究进展和存在的争议. 指出了明确分子筛结构和酸性对烃池物种类型、低碳烯烃生成路径的影响以及初始 C—C 键形成机制是未来 MTH 机理研究的方向, 据此指导并开发出抗积炭失活能力强、目标产物选择性高的催化剂仍是改进 MTH 工艺的关键.

关键词: 甲醇制烃; 烃池机理; 分子筛

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

长期以来, 甲醇作为石油的替代资源, 在一碳到液体燃料和化工原料的转化链条中始终扮演着重要角色, 所以有关甲醇转化制烃(MTH)反应的研究一直是国内外催化界关注的热点. MTH 反应包括的重要工艺过程有 MTO(甲醇制烯烃)、MTA(甲醇芳构化)、MTG(甲醇制汽油)和 MTP(甲醇制丙烯)^[1-3]. 目前, 国内大连化物所、中石化、美国的 UOP 已成功开发出基于 SAPO-34 催化剂的流化床 MTO 工艺, 而 MTA、MTG、MTP 的催化剂开发主要基于 ZSM-5 沸石, 其应用研究也取得较大进展.

MTH 反应是甲醇在沸石分子筛上的酸催化过程, 反应步骤复杂, 可通过建立匹配的反应工艺、调节工艺操作条件和调变催化剂活性中心得到以乙烯/丙烯、丙烯、芳烃或汽油组分为主的产物, 从而衍生出 MTO、MTP、MTA 和 MTG 反应分支. 其中, 烯烃是甲醇的轻度转化, 而汽油和芳烃是由生成的烯烃、烷烃等低碳烃继续发生深度转化而得. 因此, 研究反应机理对认识催化作用本质、控制反应步骤及成功开发针对特定目标产物的催化剂极其重要. 我们结合近年来的研究报道从反应机理、催化剂积炭失活原因和主要副产物生成途径等方面对 MTH 反应机理的研究进展进行系统综述, 以期对甲醇催化作用机制有一个整体了解.

1 甲醇制烃反应机理

MTH 反应机理的研究已历经 20 多年. 目前,

对于 MTH 反应过程具有自催化、存在诱导期等特点已有明确认识, 反应过程总体上分为: 甲醇脱水生成二甲醚、第一个 C—C 键形成、深度反应以及积炭失活, 过程中发生脱水、聚合、环化、氢转移和烷基化等反应生成烯烃、烷烃、芳烃以及积炭物种等^[2,4]. 以下分别对 MTH 反应中主要反应过程的研究进展进行综述.

1.1 二甲醚的生成

甲醇到二甲醚的生成过程比较明确, 一般认为是甲醇在沸石 B 酸中心上通过亲核反应生成表面甲氧基^[2,5], 这种甲氧基活性较高, 既能与另外一分子甲醇反应生成二甲醚, 反应体系迅速达到热力学平衡, 也能活化其它分子如甲苯、环己烷等生成甲基取代烃^[6]. 另外, 甲氧基在室温下也能和水分子发生逆反应重新生成甲醇^[2].

1.2 初始 C—C 键物种形成

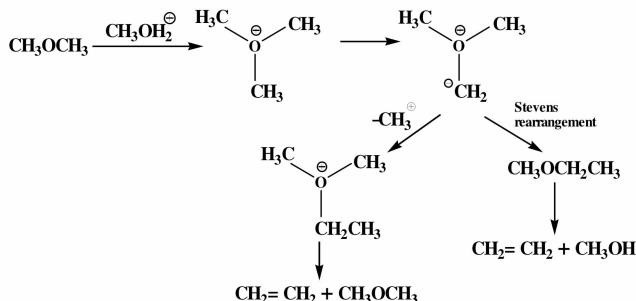
甲醇和二甲醚平衡混合物生成后, 如何形成第一个 C—C 键初始物种, 一直是 MTH 反应机理研究的争议点. 在早期的研究中, 根据 C—C 生成过程中产生的不同中间产物, 人们提出了二十多种可能机理^[2,7], 其中, Oxonium ylide(氧鎓叶立德)机理、Carbocationic(碳正离子)机理、Carbene(卡宾)机理和 Free radical(自由基)机理 4 种观点最具代表性, 并被称为“甲醇直接反应机理”(如图 1 所示). 迄今为止, 尽管许多研究者想尽办法试图检验这些机理, 但是都未拿到令人信服的实验证据. 实际上,

收稿日期: 2015-09-16; 修回日期: 2015-10-25.

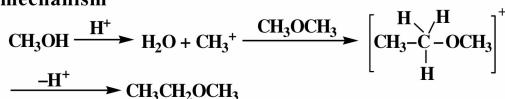
作者简介: 钱震(1974-), 男, 高级工程师, 研究方向为化学反应过程及分子筛多相催化, E-mail: qianzhen@cntcc.cn (Zhen Qian (1974-), Male, Senior engineer, The research filed: Chemical reaction engineering and zeolite molecular sieve heterogeneous catalysis, E-mail: qianzhen@cntcc.cn).

* 通讯联系人, E-mail: zwpsky@126.com)

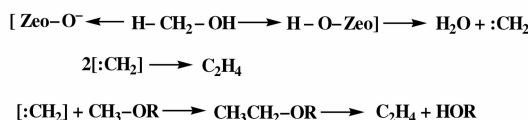
(a) Oxonium ylide mechanism



(b) Carbocationic mechanism



(c) Carbene mechanism



(d) Free radical mechanism

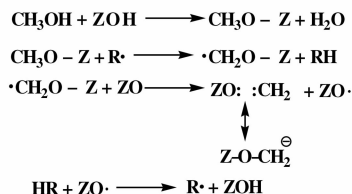
图 1 MTH 反应中第一个 C—C 键的形成机理^[2,7]

Fig. 1 The proposed mechanisms for the first C—C formation in MTH reaction

在固体酸表面发生的甲醇转化反应很可能是一个与催化剂和反应条件密切相关,并由多种机理支配的复杂反应。例如,氧鎓离子机理和正碳离子机理主要涉及酸催化,最有可能在强酸性和新鲜的催化剂上起作用。两者的另外一个共同之处是均涉及表面甲氧基和二甲醚反应物。但正碳离子机理涉及到甲基正碳离子(来自表面甲氧基)与二甲醚的甲基加成、经由五配位正碳离子过渡态形成 C—C 键,需要很强的酸中心参与,很难成为主要的反应过程。相比之下,氧鎓离子机理可以通过形成氧鎓离子和氧鎓离子重排(Stevens rearrangement)形成 C—C 键,相对较弱的酸中心可以催化上述反应,因而可能更重要。与氧鎓离子机理和正碳离子机理不同,卡宾机理和自由基机理都是先形成亚甲基卡宾,然后再由两个卡宾复合形成 C—C 键。其中,卡宾机理是由酸碱中心协同催化,经过甲醇脱水生成卡

宾;自由基机理则是先由甲醇在酸中心上生成表面甲氧基,然后再借助于气相自由基(R·)生成卡宾。从卡宾机理要求酸碱协同催化来判断,这种机理可能发生于酸性较弱或者明显失活的催化剂上。而从自由基机理的催化循环来看,其酸中心的复原是通过自由基传递反应实现的,这暗示酸中心的共价键成分较大,酸性弱,因而该机理同样可能是发生于酸性较弱或者明显失活的催化剂上。在自由基机理中,气相自由基 R·在反应中不消耗,相当于“助催化剂”。可见,在早期的研究中,这些直接反应机理各自的合理性并没有得到人们的共识。

1.3 烃池机理

初始 C—C 物种一旦生成将立刻进入稳定反应期,因此人们在关注初始 C—C 键如何形成的同时,将更多的目光转移到更具实际应用意义的后续反应中低碳烯烃如何生成上。Dahl 和 Kolboe 等^[8-10]在

研究 SAPO-34 催化甲醇制烯烃时首次提出了烃池概念，后人称之为“烃池机理 (Hydrocarbon pool mechanism)”。这种最初的烃池机理认为，甲醇生成低碳烯烃要借助于催化剂孔道或笼中的一些高活性吸附物种“(CH_x)_n”，其中 0<x<2，如图 2 所示。很显然，早期的烃池机理更像一个黑匣子，并没有明确烃池物种的具体属性。相比于直接反应机理，烃池机理也被称为间接反应机理。

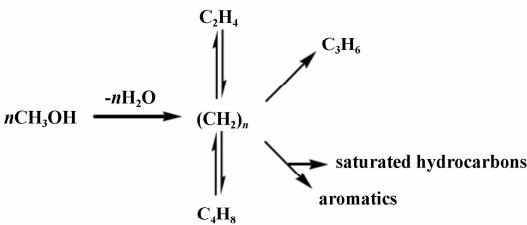


图 2 烃池机理示意图^[2]

Fig. 2 Schematic diagram for hydrocarbon-pool mechanism

自从 Hydrocarbon Pool 机理提出以来，引起人们极大关注，对这种活性“烃池”中间物种的研究如

火如荼。近年来，研究也主要集中在采取新的实验手段如原位红外、同位素示踪、原位固态核磁、模型理论计算以及其它催化剂表征手段并结合沸石催化剂孔道结构等试图揭开“烃池”的面纱。Mole 等^[11-17]在这方面做了大量工作。目前，人们根据实验，对于烃池物种的定性主要集中在多甲基芳烃^[12,18-19]、多甲基取代环戊二烯及对应的碳正离子环状有机物种如多甲基环戊二烯基阳离子^[20]和长链烯烃^[13-14]。在此基础上，人们进一步提出了甲醇生成低碳烯烃的芳烃池机理和烯烃池机理^[21-22]。其中，芳烃池机理是以多甲基芳烃为活性中心，主要通过芳环烷基化反应(甲基化)和烷基消去反应生成低碳烯烃；而烯烃池机理则是以长链烯烃为活性中心，主要通过烯烃烷基化反应(多次甲基化)和裂解反应生成低碳烯烃。上述芳烃池机理和烯烃池机理都是酸催化的正碳离子机理，两者可以并存(双催化循环，如图 3 所示)，也可以独立存在，均有实验依据^[22-25]。人们还发现，烃池的构成与反应条件、沸石酸度和结构均有很大关系。就反应条件

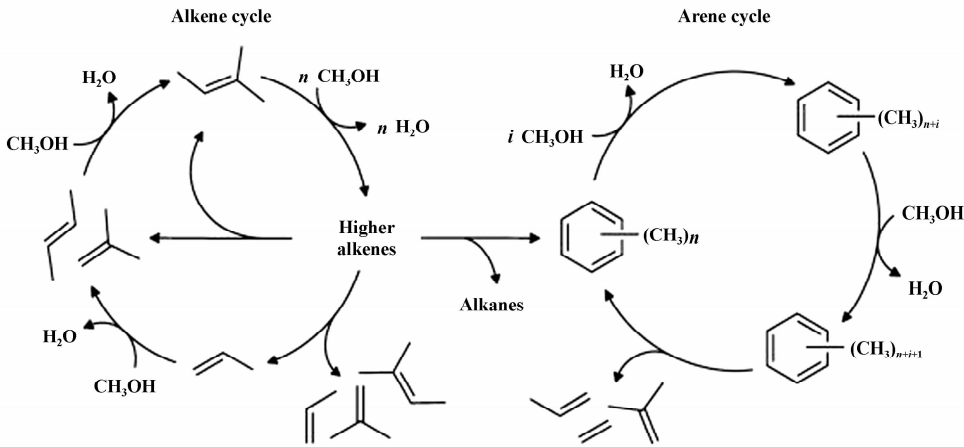


图 3 甲醇生成低碳烯烃的双循环反应机理^[22-23]

Fig. 3 Dual cycle reaction mechanism for methanol to short chain olefins

而言^[26-27]，低温有利于产生烯烃池，而高温有利于产生芳烃池。这是很容易理解的，因为在低温下，芳烃的生成及其脱烷基反应都会受到限制。就沸石酸度而言^[23]，酸度较强时有利于产生芳烃池，而酸度较弱时有利于产生烯烃池。就沸石结构而言，大孔沸石(如 β 和 MOR)或者含有较大笼结构的沸石(如 SAPO-34)有利于产生芳烃池，芳烃池的主要活性物种是六甲基苯和七甲基苯阳离子，它们的体积

都较大^[12,19]；而孔径较小且没有大笼结构的沸石(如 ZSM-5)则有利于产生烯烃池^[13,15-16]。然而在通常情况下，烃池不会是纯粹的芳烃池或者烯烃池，而更可能是两者并存，有主有次。比如，在 ZSM-5 沸石中，烯烃池是主要的，它导致丙烯和丁烯的生成。但同时也存在主要由二甲苯和三甲苯这样的低甲基化芳烃构成的芳烃池，它导致乙烯的生成^[13-14,25]。这与 MTP(以 ZSM-5 为催化剂)技术以

产丙烯为主的情况相吻合。但是,也有研究者认为像 ZSM-22 和 SAPO-41 这样的沸石中只可能有烯烃池^[28-29]。因为它们的孔径较小,且只有一维孔道。可见,沸石结构对 MTH 反应过程以及最终产物的选择性有重要影响。

尽管如此,Wang 等^[30]认为在 SAPO-34 沸石中,反应遵循烯烃池,乙烯和丙烯由不同的长链烯烃发生裂解反应而得,而甲基芳烃仅仅作 MTO 副产存在。可见,有关烃池机理的研究还有争论,有关问题还有待于进一步澄清。

在 MTH 反应中,ZSM-5 和 SAPO-34 沸石是研究和应用较多较为成熟的催化剂。特别是在 SAPO-34 沸石上,以甲醇为原料生产乙烯和丙烯的 MTO 反应(流化床工艺)已经实现了工业化,对其反应机理的研究比较深入。关于其烃池的芳烃属性,大多数研究者持一致观点。但在芳烃池生成低碳烯烃的

具体过程上存在两种说法^[22,24]:一是修边反应机理(Paring mechanism)^[31],即芳烃通过缩环-扩环脱烷基步骤生成烯烃;一是侧链烷基化机理(Side-chain mechanism)^[17,24],即甲醇与芳环外双键通过发生烷基化反应生成长链烷基,再经过烷基裂解生成烯烃。前者涉及由六元环到五元环和由五元环到六元环的缩环-扩环过程以及环戊二烯正碳离子,后者涉及亚甲基环己二烯(HMMC)中间体及其侧链甲基化反应,如图 4 所示。可见,这两种芳烃活化机理均可以解释烯烃的生成原因,并在一定的催化体系中得到验证^[22]。Lesthaegh^[24]采用理论计算手段证实了尽管芳环的甲基化反应和生成环外双键能够发生,但脱烷基生成乙烯所需克服的能垒较高。因此,目前来说,它们在不同催化体系中发生的可能性以及在 MTH 反应中的普遍适用性还尚无明确理论和统一认识。

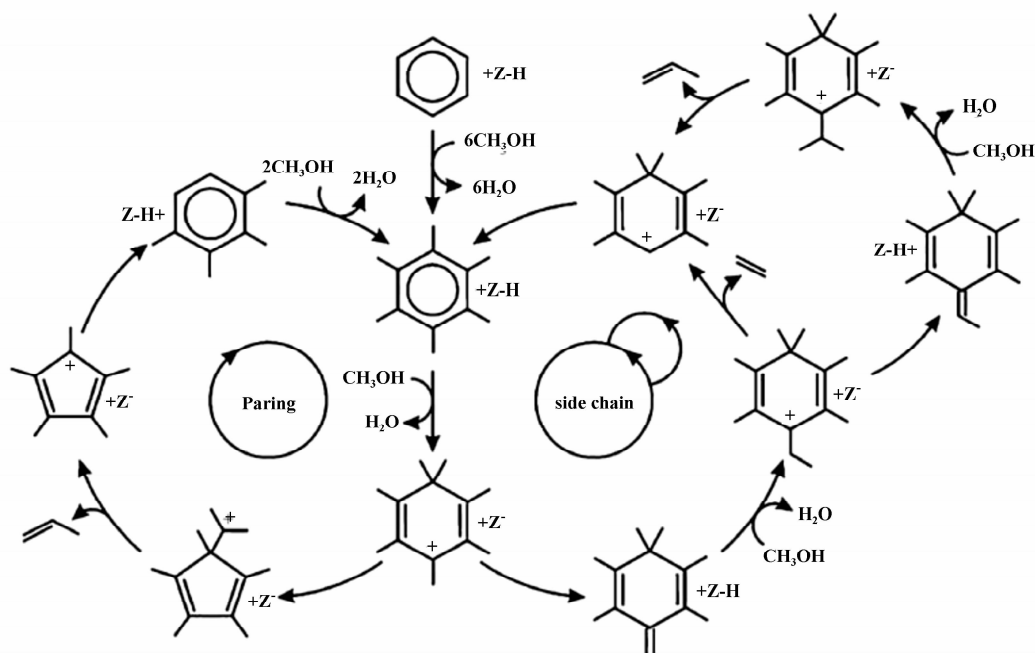


图 4 甲醇制低碳烯烃的芳烃池机理示意图^[22]

Fig.4 Schematic diagram of arene pool mechanism for methanol to short chain olefins

1.4 深度反应

在 MTH 反应中,低碳烯烃可继续发生深度反应生成汽油、芳烃、长链烷烃、积炭等物种。结合前述烃池机理,其中低碳烃芳构化是甲醇制烃反应的一个重要步骤,其反应机理(聚合、裂解、异构化、环化、氢转移和脱氢)已有许多文献报道^[32]。低碳烃在分子筛酸中心上进行裂解、聚合、环化、

脱氢等过程生成汽油/芳烃的过程遵循正碳离子反应机理,反应过程如图 5 所示。反应条件、活性中心和沸石结构等因素均能对低碳烃芳构化过程产生影响。如低温(<450 °C)下低碳烃易发生 B 酸中心催化的氢转移芳构化反应,生成芳烃和相应烷烃,所需酸密度大;而高温(>450 °C)下易发生 L 酸中心催化的脱氢芳构化反应,这种脱氢反应需要在较

强的酸中心或者脱氢金属组分存在下发生。生成的轻质芳烃既是产物也会因强吸附在活性中心上与甲醇发生甲基化反应生成重质芳烃, 成为“烃池活性中心”或者积炭前驱体。沸石结构的影响如前所述,

主要体现在其孔道大小对产物的择形性上, 小孔 SAPO-34 沸石上几乎无 C_5 以上的产物, 中孔 ZSM-5 沸石上多生成烯烃、汽油组分和轻质芳烃, 大孔 β 沸石上重质芳烃增多^[21]。

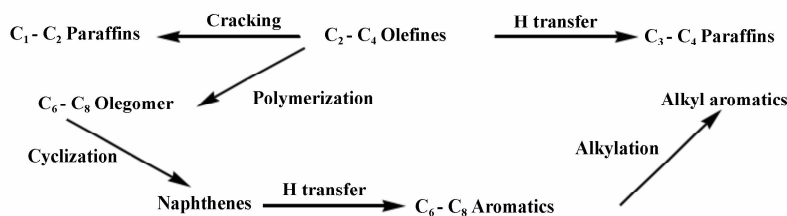


图5 低碳烯烃转化过程^[33]

Fig. 5 Conversion process for short chain olefins

随着反应进行, 反应过程中生成的积炭物种覆盖活性中心、堵塞孔道而引起催化剂失活。目前, 人们采用脉冲实验和动力学模型等方法对积炭物、积炭原因和积炭位置进行了研究^[34-35]。导致催化剂失活的积炭物有石蜡基积炭产物(由反应生成的烯烃发生齐聚反应生成)、稠环芳烃如菲、芘等以及“烃池分子”等。Wei 等^[36]认为 SAPO-34 催化剂失活原因与积炭物种类型以及反应温度有关, 低温(如 300 $^{\circ}\text{C}$)失活源自一种金刚烷类化合物, 高温(如 350 $^{\circ}\text{C}$)失活源自稠环芳烃如菲、芘等。Schulz^[27]研究低温和高温下 ZSM-5 沸石上 MTH 反应的失活问题时发现, 低温(270 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$)下残存在催化剂床层上的物种为高度不饱和物种 1-乙基, 2, 3, 5-三甲苯和 1-异丙基, 2, 4-二甲苯, 同时发现产物中有较多的 CH_4 , 这是由于甲醇和部分不饱和物种容易发生氢转移反应, 生成这些单环烷基芳烃, 其在低温下不能发生脱烷基反应而残留在催化剂上。而高温(475 $^{\circ}\text{C}$)下, 这些烷基芳烃可以发生脱烷基反应, 生成低碳烃, 延缓了催化剂失活, 但随反应进行, 烯烃聚合并环化首先在催化剂床层上部生成积炭物种, 然后逐步向下延伸, 直至催化剂完全失活。

实际上, MTH 催化剂因积炭引起的失活是可逆失活, 可以通过再生或添加反应气氛来恢复活性或延缓积炭。严重的是, MTH 反应过程形成高温水热环境, 致使催化剂钝化脱铝^[37], 酸中心减少, 活性下降。生成的轻质芳烃强吸附在活性中心上与甲醇发生甲基化反应生成重质芳烃, 成为积炭前驱体。当催化剂的酸强度由强酸向中强酸衰减时, 这

种甲基化反应更为明显, 更加快了催化剂进入积炭失活状态的速度, 而这种因酸中心损失引起的失活不可逆。因此, 如何降低 MTH 反应过程热效应对催化剂的影响是开发 MTH 工艺考虑的重点。

1.5 副产物甲烷的生成途径

尽管前述烃池机理有助于理解甲醇制烃反应机理。但是, 从烃池机理出发也仅仅能解释 MTH 反应主产物是如何生成的, 还不能解释 CO_x 和 CH_4 等副产物, 尤其是甲烷的产生途径。在甲醇向烃类的转化反应过程中, 甲烷往往是主要副产物。据文献报道, 在催化剂接近失活时, 甲烷副产物的生成量反而大幅增加^[38]。这与固体酸催化的大多数反应的副产物生成规律明显不同。到目前为止, 文献中关于甲醇生成甲烷的机理报道很少。已经提出的甲烷生成途径有: ① 表面甲氧基被来自于气相中的 H 原子饱和和生成甲烷^[39-40]; ② 甲醇被来自于表面的 H 原子饱和和生成甲烷^[27]; ③ 芳烃脱甲基生成甲烷^[41]; ④ 甲醇和甲醚在催化剂碱性中心上发生分解反应生成甲烷^[38]。笔者曾采用热力学和实验相结合的方法, 证实 MTH 反应中甲烷的生成源于甲醇和中间产物甲醚的分解反应、氢解反应, 其中分解反应是热化学过程, 在反应温度相对较高时, 为甲烷主要生成途径; 而氢解反应为由表面活泼氢参与的催化过程, 这种活泼氢可以来源于 MTH 反应中的氢转移过程, 也可以来源于催化剂负载的金属组分活化氢过程^[42]。

2 结语和展望

甲醇在酸性分子筛催化剂上的催化转化过程复

杂, 包含多个反应步骤, 明确其反应机理是热点也是难点. 烃池机理因能很好的解释反应过程中的动力学诱导期和烯烃生成原因, 也和一些实验现象相吻合而被广泛接受, 但初始 C—C 键的形成机制仍不明确, 不同结构、酸性分子筛上活性“烃池”物种类型和乙烯、丙烯生成途径不尽相同, 其相互作用关系也尚不清楚, 因而对 MTH 反应机理研究尚待进一步深入. 相信, 随着实验手段的改进、分子动力学的发展以及模型理论计算的完善, 对 MTH 反应过程的认识将会更全面.

催化剂易失活仍是制约 MTH 技术开发的一个重要原因. 通过对 MTH 催化剂积炭原因和行为的研究, 可以更好的指导人们进行工艺改进. 随反应进行, 催化剂活性下降不可避免, 但能通过建立与之匹配的化工工艺(如选择合适反应条件和优化反应器构造)、降低热效应(如反应临气氛)、调变原料组成减少水的生成以及调节催化剂孔道结构改善分子扩散路径、引入金属或非金属组分调节酸性等手段来控制反应过程和抑制氢转移反应, 从而延长催化剂寿命. 归根结底, 制备出抗积炭失活能力强、目标产物选择性高的催化剂仍是 MTH 工艺开发的关键.

参考文献:

- [1] Leonardo Travalloni, Gomes Alexandre C L, Alexandre B Gaspar, *et al.* Methanol conversion over acid solid catalysts[J]. *Catal Today*, 2008, **133**: 406–412.
- [2] a. Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior[J]. *Micro Mes Mater*, 1999, **29** (1/2): 3–48.
b. Chen Hong-ping(陈红萍), Liang Ying-hua(梁英华), Zheng Xiao-man(郑小满), *et al.* Direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide over Fe-Zr-O catalyst(铁锆复合氧化物催化甲醇与 CO₂ 直接合成 DMC 反应性能) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(6): 556–565.
c. Kong Xiu-qin(孔秀琴), Tang Xing-jiang(唐兴江), Xu Shan(许珊), *et al.* Preparation of CuO-ZnO/Al₂O₃ by sol-gel auto-combustion method and its catalytic property for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation(溶胶-凝胶自燃烧法制备的 CuO-ZnO/Al₂O₃ 及催化二氧化碳加氢制甲醇的性能研究) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 159–165.
d. Zhang Ya-jing(张雅静), Deng Ju-lei(邓据磊), Wu Jing(吴静), *et al.* Influence of precipitators on catalysts for synthesis of dimethyl ether prepared by suspended co-precipitation method(沉淀剂对悬浮共沉淀法制备二甲醚催化剂的影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(1): 43–48.
- [3] a. Mokrani T, Scurrall M. Gas conversion to liquid fuels and chemicals: the methanol route-catalysis and processes development[J]. *Catal Rev*, 2009, **51** (1): 1–145.
b. Zhang Su-juan(张素娟), Wu Jing(吴静), Feng Xiao-bing(冯小兵), *et al.* Preparation of CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether by solid grinding-combustion method(固态研磨-燃烧法制 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 二甲醚合成催化剂) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(5): 445–451.
c. Zhang Ya-jing(张雅静), Li De-bao(李德豹), Jiang Dan(姜丹), *et al.* Effect of Mn promoter on structure and properties of Mn modified CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation(助剂 Mn 对 CO₂ 加氢制二甲醚 CuO-ZnO-ZrO₂/HZSM-5 催化剂的结构和性能影响) [J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2014, **28**(4): 344–350.
- [4] Keil F J. Methanol to hydrocarbons: process technology [J]. *Micro Mes Mater*, 1999, **29**(1/2): 49–66.
- [5] Wang W, Hunger M. Reactivity of surface alkoxy species on acidic zeolite catalysts [J]. *Acc Chem Res*, 2008, **41** (8): 895–904.
- [6] Wang W, Buchholz A, Seiler M, *et al.* Evidence for an initiation of the methanol to olefin process by reactive surface methoxy groups on acidic zeolite catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(49): 15260–15267.
- [7] 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.
- [8] Dahl I, Kolboe S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34 [J]. *Catal Lett*, 1993, **20**(3/4): 329–336.
- [9] 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**(2): 458–464.
- [10] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 2. Isotopic labeling studies of the Co-reaction of propene and methanol [J]. *J Catal*, 1996, **161**(1): 304–309.
- [11] Bjørger M. The methanol to hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [¹²C]benzene and [¹³C]methanol coreactions over zeolite H-beta [J]. *J Catal*, 2004, **221**(1): 1–10.

- [12] Song W, Haw J F, Nicholas J B, *et al.* Methylbenzenes are the organic reaction centers for methanol to olefin Catalysis on HSAPO-34 [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122** (43): 10726–10727.
- [13] 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.
- [14] Svelle S, Joensen F, Nerlov J, *et al.* Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, **128**(46): 14770–14771.
- [15] Bjørgen M, Joensen F, Lillerud K-P, *et al.* The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta [J]. *Catal Today*, 2009, **142**(1/2): 90–97.
- [16] Svelle S, Olsbye U, Joensen F, *et al.* Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity [J]. *J Phys Chem C*, 2007, **111**(49): 17981–17984.
- [17] Mole T, Bett G, Seddon D. Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³C and deuterium-labeled feeds [J]. *J Catal*, 1983, **84** (2): 435–445.
- [18] Haw J F, Marcus D M. Well-defined (supra) molecular structures in zeolite methanol to olefin catalysis [J]. *Top Catal*, 2005, **34**(1/4): 41–48.
- [19] Mikkelsen Ø, Rønning P O, Kolboe S. Use of isotopic labeling for mechanistic studies of the methanol to hydrocarbons reaction. Methylation of toluene with methanol over H-ZSM-5, H-mordenite and H-beta [J]. *Micro Mes Mater*, 2000, **40**(1/3): 95–113.
- [20] Haw J F, Nicholas J B, Song W, *et al.* Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5 [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**(19): 4763–4775.
- [21] Olsbye U, Svelle S, Bjørgen 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.
- [22] Teketel S, Westgård Erichsen M, Lønstad Bleken F, *et al.* Shape selectivity in zeolite catalysis. The methanol to hydrocarbons (MTH) reaction [J]. *Catal*, 2014, **26**: 179–217.
- [23] Westgård E M, Svelle S, Olsbye U. The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons (MTH) reaction [J]. *Catal Today*, 2013, **215**: 216–223.
- [24] 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.
- [25] Van Speybroeck V, Van der Mynsbrugge J, Vandichel M, *et al.* First principle kinetic studies of zeolite-catalyzed methylation reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**(4): 888–899.
- [26] Simonetti D A, Carr R T, Iglesia E. Acid strength and solvation effects on methylation, hydride transfer, and isomerization rates during catalytic homologation of C1 species [J]. *J Catal*, 2012, **285**(1): 19–30.
- [27] 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.
- [28] 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*, 2011, **2**(1): 26–37.
- [29] 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**(39): 6512–6515.
- [30] Wang C M, Wang Y D, Xie Z K. 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]. *J Catal*, 2013, **301**(0): 8–19.
- [31] Sullivan R F, Egan C J, Langlois G E, *et al.* A new reaction that occurs in the hydrocracking of certain aromatic hydrocarbons [J]. *J Am Chem Soc*, 1961, **83**(5): 1156–1160.
- [32] Caeiro G, Carvalho R H, Wang X, *et al.* Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, **255** (1/2): 131–158.
- [33] Sun Ai-ming (孙爱明). Study on the catalytic conversion of methanol to aromatics (甲醇催化转化制芳烃反应研究) [D]. Master's dissertation of Huazhong Univce of Science and Technology (华中科技大学硕士论文). 2011.

- [34] Wu Yong(吴勇), Yang Bao-jiang(杨保江), Xu Chun-hua(徐春华), *et al.* Latest advances in deactivation of methanol to olefins (甲醇制烯烃催化剂失活机理的研究进展)[J]. *Mod Chem Indus(China)* (现代化工), 2014, **34**(7): 47–51.
- [35] Gao Zhi-rong(高枝荣), Tian Wen-qing(田文卿), Li Ji-wen(李继文), *et al.* Mechanism of carbon deposit formation over methanol to olefin catalysts (甲醇制烯烃催化剂积炭的形成机理)[J]. *Chem Rea Eng Tec(China)* (化学反应工程与工艺), 2014, **30**(6): 491–498.
- [36] Wei Y X, Yuan C Y, Li J Z, *et al.* Coke formation and carbon atom economy of methanol-to-olefins reaction [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, **5**: 906–912.
- [37] Tian Tao(田涛), Qian Wei-zhong(蹇伟中), Tang Xiao-ping(汤效平), *et al.* Deactivation of Ag/ZSM-5 catalyst in the aromatization of methanol (甲醇芳构化反应中 Ag/ZSM-5 催化剂的失活特性)[J]. *Acta Phys Chim Sin(China)* (物理化学学报), 2010, (26): 3305–3309.
- [38] Wu X C, Abraha M G, Anthony R G. Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor [J]. *Appl Catal, A*, 2004, **260**(1): 63–69.
- [39] Munson E J, Kheir A A, Lazo N D, *et al.* In situ solid-state NMR study of methanol to gasoline chemistry in zeolite HZSM-5[J]. *J Phys Chem*, 1992, **96**(19): 7740–7746.
- [40] Salehirad F, Anderson M W. Solid state ^{13}C MAS NMR study of methanol to hydrocarbon chemistry over H-SAPO-34[J]. *J Catal*, 1996, **164**(2): 301–314.
- [41] Choudhary V R, Banerjee S, Panjala D. Product distribution in the aromatization of dilute ethene over H-GaAlMFI zeolite: effect of space velocity[J]. *Micro Mes Mater*, 2002, **51**(3): 203–210.
- [42] Zhao W P, Zhang B Z, Wang G R, *et al.* Methane formation route in the conversion of methanol to hydrocarbons [J]. *J Ener Chem*, 2014, **23**: 201–206.

Advance in Research on the Mechanism of Methanol Conversion to Hydrocarbons

QIAN Zhen, ZHAO Wen-ping*, GENG Yu-xia, MA Guo-dong, SHI Hua
(China Tianchen Engineering Corporation, Tianjin 300409, China)

Abstract: The summary of research on the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons (MTH) was reviewed. Several reaction processes including the formations of dimethyl ether, hydrocarbon pool mechanism, deep reactions, catalyst deactivation and the formation routes of by-product methane were introduced respectively, mainly focusing on the research progress and the existing dispute of hydrocarbon pool mechanism. Meanwhile this review pointed out clearly the effects of zeolite structure and acidity on the hydrocarbon-pool species and olefins formation routes, and the initial C—C bond formation mechanism were the future research directions of the MTH reaction mechanism. The developing the catalyst with higher anti-coking deactivation ability and higher target product selectivity was still the key points for improving MTH technology.

Key words: methanol to hydrocarbons; hydrocarbon pool mechanism; zeolite