

催化剂制备与研究

# DMTO 催化剂的空气再生动力学研究

徐星<sup>1,2</sup>, 赵银峰<sup>1</sup>, 叶茂<sup>1\*</sup>, 刘中民<sup>1</sup>

(1. 中国科学院大连化学物理研究所甲醇制烯烃国家工程实验室, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 研究 DMTO 催化剂在工业条件下的再生动力学对于 DMTO 工业装置的稳定运行具有重要意义。目前的研究主要集中在根据工业再生器运行数据进行拟合, 得到的再生动力学适用温度范围窄。利用热重分析仪, 采用等温和非等温方法对 DMTO 工业流化床反应器中积炭催化剂进行空气再生实验研究。结果表明, 积炭 DMTO 催化剂空气再生反应速率对催化剂积炭含量表现为一级反应。两种方法得到的空气再生活化能几乎相同, 约为  $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表明积炭 DMTO 催化剂再生过程中积炭物种具有相同性质, 实验方法对再生活化能影响很小。

**关键词:** 催化剂工程; 失活催化剂; DMTO 催化剂; 等温方法; 非等温方法; 再生动力学

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-1143.2018.07.011

**中图分类号:** O643.36; TQ426.94    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1008-1143(2018)07-0054-06

## Study on air regeneration dynamics of DMTO catalyst

Xu Xing<sup>1,2</sup>, Zhao Yinfeng<sup>1</sup>, Ye Mao<sup>1\*</sup>, Liu Zhongmin<sup>1</sup>

(1. Methanol to Olefins National Engineering Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics,

Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Regeneration dynamics of DMTO catalyst under industrial conditions play important role in stable operation of industrial plant. Present studies focus on fitting of industrial regenerator data, and resulted dynamics working temperature is narrow. Air regeneration of spent DMTO catalyst in industrial fluidized bed reactor was carried out in thermogravimetric analyzer. Both isothermal and non-isothermal methods were used, and results showed that coke combustion was first order reaction of coke content in catalyst. Activation energy obtained by these two methods was almost same  $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , which suggests that both isothermal and non-isothermal methods could be used to derive regeneration kinetics for spent MTO catalyst.

**Key words:** catalyst engineering; spent catalyst; DMTO catalyst; isothermal method; non-isothermal method; regeneration kinetics

**doi:** 10.3969/j.issn.1008-1143.2018.07.011

**CLC number:** O643.36; TQ426.94    **Document code:** A    **Article ID:** 1008-1143(2018)07-0054-06

甲醇制烯烃(MTO)是煤或天然气生产低碳烯烃过程中关键的一环,为实现非石油原料生产烯烃提供了一条重要路径。2010年,由中国科学院大连

化学物理研究所开发的DMTO技术在神华包头成功投料运行,随后得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。DMTO工艺使用SAPO-34分子筛作为甲醇转化催化剂,该催

收稿日期:2018-04-19

作者简介:徐星,1987年生,女,湖北省咸宁市人,在读硕士研究生。

通讯联系人:叶茂,研究员。

化剂积炭快,易失活<sup>[1,8-9]</sup>。甲醇转化制烯烃是一个非常复杂的过程,其详细机理(包括第一个C—C键形成、自催化和诱导期等特性)还没有完全认识清楚。目前烃池机理已广泛用于描述MTO反应行为<sup>[3-7]</sup>。文献<sup>[10-13]</sup>研究表明,MTO催化剂积炭初期形成以多甲基苯或萘为主的芳烃化合物,这些物种在烃池机理中通常被认为活性中间物,有利于目标烯烃产物生成;随着反应进行,这些物种会进一步生成菲及更高碳数的多环芳烃化合物,这些物种会堵塞催化剂孔或者占据活性位,从而导致催化剂失活,属于非活性物种。MTO反应过程中催化剂积炭物种的性质受温度、反应时间以及水含量等的影响<sup>[14-15]</sup>。因此工业过程中,积炭DMTO催化剂在反应过程中必须再生。

DMTO工艺采用流化床反应器-再生器系统。在流化床反应器中,甲醇在SAPO-34催化剂作用下生成低碳烯烃,并在催化剂上积炭。同时,这些积炭催化剂被输送到流化床再生器中,通过燃烧移除催化剂上积炭,恢复催化剂活性,以此维持甲醇高转化率。因此,对催化剂积炭燃烧进行控制对于工业MTO装置的平稳运行具有重要意义。一方面,为了避免再生器中稀相部分的尾燃现象;另一方面,再生后催化剂上积炭量需要控制在一个较佳值附近,以调控和改善DMTO反应器中轻烯烃选择性<sup>[16]</sup>。工业DMTO装置中,反应器出口催化剂上积炭质量分数一般维持在7%~9%,再生器出口催化剂积炭质量分数一般控制在1%~4%。

对积炭MTO催化剂的再生研究主要集中在操作条件的影响,如再生温度、再生时间、氧分压以及反应性质<sup>[1,8,17-24]</sup>。Aguayo A T等<sup>[15]</sup>考察了不同MTO反应条件下,失活SAPO-34催化剂经不同老化条件处理后再生。近年来,随着DMTO工艺工业化,对工业DMTO催化剂再生研究得到关注<sup>[25-27]</sup>,但是这些研究主要是以工业DMTO装置运行数据为基础,对工业催化剂进行空气烧炭再生动力学模型构建。由于工业装置中,催化剂再生受再生温度、流化床内流态化状态、气固间传质、空气均匀分布以及催化剂停留时间分布等的影响,基于工业数据的再生动力学可以指导工业装置优化运行,但是适用温度范围较窄。本文在热重分析仪上对积炭工业DMTO催化剂进行空气再生动力学研究,为了拓展应用范围,采用等温和非等温两种方法开展实验。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品

实验样品为工业DMTO装置中待生催化剂,即积炭DMTO催化剂,其含碳质量分数约9%。

### 1.2 热重分析

采用SDT Q600的热重分析仪(TG)进行热重分析。仪器包括气体流量控制、热量和质量检测系统,能准确测定失活催化剂的质量和热量在程序升温氧化过程中随时间和温度的变化。

### 1.3 烧炭实验

针对工业DMTO装置中失活催化剂的再生实验采用等温方法和非等温方法。

#### 1.3.1 等温实验

在等温再生过程中,样品质量约10 mg,再生气体为空气,气体流量恒定为100 mL·min<sup>-1</sup>。样品先在氮气气氛下以10 °C·min<sup>-1</sup>的升温速率从室温升至反应温度,N<sub>2</sub>流量为100 mL·min<sup>-1</sup>,此温度下恒温20 min,以除去样品中的水蒸汽及稳定系统,然后快速切换成空气进行烧炭再生实验,并在此温度下恒温一定时间;记录样品失重量与时间的关系,再生温度分别设置为600 °C、620 °C、650 °C和700 °C,再生时间均为50 min。

#### 1.3.2 非等温实验

在非等温氧化过程中,10 mg样品直接在空气中以一定升温速率从室温加热至200 °C,并恒温30 min,除去样品中吸附的水,继续升温至800 °C,记录样品失重量与时间的关系。实验中气体流量为100 mL·min<sup>-1</sup>。升温速率分别为5 °C·min<sup>-1</sup>、10 °C·min<sup>-1</sup>、20 °C·min<sup>-1</sup>、30 °C·min<sup>-1</sup>和40 °C·min<sup>-1</sup>。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 等温方法

按照文献<sup>[28]</sup>报道,积炭燃烧过程当作一个完全氧化的反应过程。使用空气再生时,可以忽略氧分压的影响。模型方程为:

$$r_c = - \frac{d\omega_c}{dt} = K\omega_c^n \quad (1)$$

式中:

$$K = k p_{O_2}^m$$

$$k = A_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

式中, $r_c$ 为烧焦速率,%·min<sup>-1</sup>; $\omega_c$ 为催化剂上瞬时

含碳质量分数;  $k$  为速率常数;  $p_{O_2}$  是氧气分压, kPa;  $m$  和  $n$  分别是氧分压和瞬时含碳量的反应级数;  $t$  为反应时间, min;  $A_0$  为阿伦尼乌斯常数;  $E$  为活化能,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ 。式(1)可以进一步变成下式:

$$\ln r_c = \ln K + n \ln \omega_c \quad (2)$$

当氧气分压固定时,  $K$  和  $n$  可以通过不同温度获得。本文讨论的是催化剂样品在空气中的烧焦再生, 因而可以认为氧分压固定, 可用式(2)表达再生动力学模型。

#### 1.4.2 非等温方法

根据文献<sup>[28-29]</sup>, 在空气再生条件下, 忽略氧气分压的影响, 非等温再生模型方程可以描述为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3)$$

式中,  $\alpha$  为积炭转化率;  $T$  为再生温度,  $^{\circ}C$ ;  $k(T)$  为反应速率常数;  $f(\alpha)$  为微分形式的机理函数。

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$

式中,  $A$  为指前因子;  $E$  为活化能,  $J \cdot mol^{-1}$ ;  $R$  为气体常数,  $8.314 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ , 所以式(3)可变为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

升温速率  $\beta$  为常数时, 即:

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \text{const}$$

则式(4)变为:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

令:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{ad\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

$$I(E, T) = \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

则:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} I(E, T) \quad (8)$$

假设反应机理函数  $g(\alpha)$  与升温速率  $\beta$  无关, 由此可得:

$$\frac{A_{\alpha}}{\beta_1} I(E_{\alpha}, T_{\alpha,1}) = \frac{A_{\alpha}}{\beta_2} I(E_{\alpha}, T_{\alpha,2}) = \dots = \frac{A_{\alpha}}{\beta_n} I(E_{\alpha}, T_{\alpha,n}) \quad (9)$$

即:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} = n(n-1) \quad (10)$$

对不同升温速率  $\beta_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) 的 TG 曲线, 将某个转化率  $\alpha$  对应的温度  $T_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) 带入式(10), 即可得到活化能  $E_{\alpha}$ 。因实验误差, 导致式(10)两边近似相等。一般可通过下式求解,

$$\left| \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j}) \beta_i} - n(n-1) \right| = \min \quad (11)$$

通过计算式(11)的最小值求某个转化率  $\alpha$  对应活化能  $E_{\alpha}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品含碳量

根据热重分析升温实验, 可以得到积炭 DMTO 催化剂 TG-DTG 曲线, 结果见图 1。

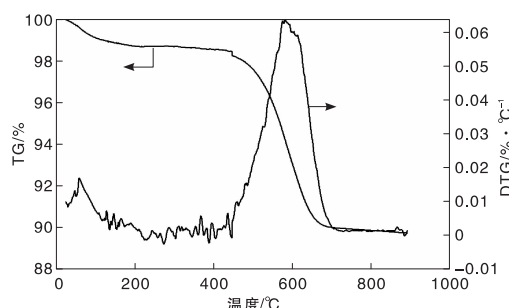


图 1 积炭 DMTO 催化剂的 TG-DTG 曲线  
Figure 1 TG-DTG curves of coked DMTO catalyst

从图 1 可以看出, DTG 曲线一共有两个峰, 第一个峰在  $200^{\circ}C$  之前, 第二个峰在  $(400 \sim 700)^{\circ}C$ 。前一个峰代表了催化剂样品中携带的水分移除过程, 这部分质量变化不能算是含碳组分, 因而真正代表催化剂含碳量的是后一个峰, 也就是 TG 曲线的第二个变化阶段。 $(400 \sim 700)^{\circ}C$  时, 催化剂质量降低 8.84%。 $(200 \sim 400)^{\circ}C$  和  $(700 \sim 900)^{\circ}C$  时, 催化剂质量几乎没有变化, 结果表明, 积炭 DMTO 催化剂再生温度为  $(400 \sim 700)^{\circ}C$ , 催化剂上含碳质量分数为 8.84%。

### 2.2 等温实验结果

不同再生温度下积炭 DMTO 催化剂的恒温再生结果如图 2 所示。

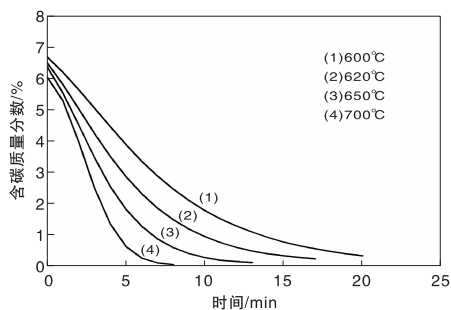


图2 不同再生温度下积炭催化剂的热重曲线  
Figure 2 TG curves of coked catalyst regenerated at different temperature

从图2可以看出,积炭燃烧速率随着再生温度的升高变大,随着再生温度的升高,失活催化剂上的焦炭被移除的时间缩短。实验结果表明,再生温度低于550℃时,即便再生时间足够长也很难完全移除DMTO催化剂上积炭。这一现象表明,积炭DMTO催化剂上存在不同类型的焦炭组分,会在不同再生温度下先后被移除。一旦再生温度超过580℃,催化剂上剩余积炭量几乎相同,因此,积炭DMTO催化剂的再生温度为(580~700)℃。

通过对恒温再生实验数据进行线性回归处理,式(2)中的系数 $K$ 和 $n$ 可以通过不同再生温度下的实验数据确定,得到 $\ln K$ 与温度关系曲线,如图3所示, $K$ 和 $n$ 的数值结果见表1。

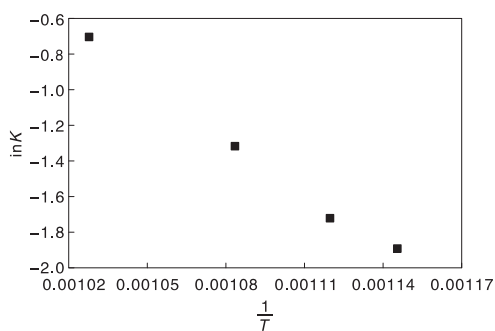


图3  $\ln K$  与  $\frac{1}{T}$  的关系图

Figure 3 Relationship of  $\ln K$  and  $\frac{1}{T}$

表1 不同再生温度下的动力学系数 $K$ 和 $n$ 值  
Table 1 Kinetic coefficient  $K$  and  $n$  at different regeneration temperature

再生温度/℃	$n$	$K$
600	0.94	0.151
620	1.00	0.179
650	1.00	0.268
700	0.94	0.495

从图3可以看出, $\ln K$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间存在近乎线性

关系,温度越高, $\ln K$ 值越大,空气烧焦速率也越快。由表1可知,积炭DMTO催化剂在空气中再生反应是催化剂积炭量的一级反应,计算得到的再生活化能为 $85.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 2.3 非等温实验结果

图4给出了积炭DMTO催化剂在不同升温速率下非恒温再生的热重曲线。

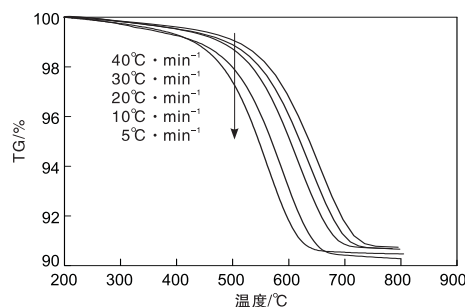


图4 不同升温速率下积炭DMTO催化剂的TG曲线  
Figure 4 TG curves of spent DMTO catalyst at different heating rate

从图4可以看出,随着升温速率增大,催化剂质量不再发生变化的最终稳定温度向更高温度区域移动。同时,在不同升温速率下,样品质量最终都保持在一个数值附近。再生温度低于300℃时,不同升温速率下TG曲线几乎重合,这可能是由于此时还没达到样品的真正起燃温度。

根据图4的实验数据,分别作积炭转化率与温度曲线,如图5所示。

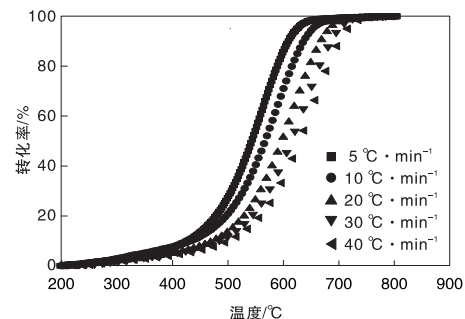


图5 不同升温速率下积炭催化剂再生过程中积炭转化率与温度的关系  
Figure 5 Relationship of coke conversion and temperature at different heating rate

从图5可以看出,随着升温速率的增大,同一积炭转化率向更高温度区域移动,表明升温速率增大

时,移除相同量积炭需要的温度更高。

根据非等温模型计算出的活化能对积炭转化率的曲线共有3个阶段,如图6所示。从图6可以看出,失活催化剂上积炭转化率处于初始阶段时,再生活化能相对较高,即氧化再生的初始时期再生活化能相对较高,主要是由于气体切换(从氮气切换成空气)所致。初始转化阶段后,活化能存在一个平台区,即在一定范围转化率区间内,再生活化能保持常数不变,约为 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

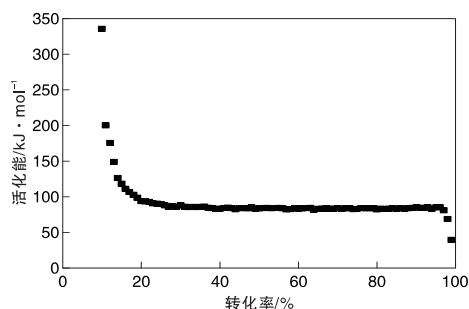


图6 积炭催化剂再生活化能与积炭转化率的曲线  
Figure 6 Curve between regeneration activation energy of coked catalyst and coke conversion

对比等温方法和非等温方法的实验结果,发现两种实验下得到的积炭DMTO催化剂空气再生活化能几乎一样,约为 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。刘楷等<sup>[25]</sup>对SAPO-34分子筛催化剂再生研究发现,再生活化能约为 $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,宁英辉等<sup>[27]</sup>根据工业DMTO装置催化剂再生数据,获得再生活化能为 $77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与本研究得到的活化能大体一致。表明积炭DMTO催化剂在再生过程中积炭物种具有相同性质,实验方法对再生动力活化能的影响很小。

### 3 结论

(1) 通过热重分析仪,采用等温和非等温方法,进行工业反应器中积炭DMTO催化剂再生动力学的实验研究。

(2) 热重分析结果表明,积炭DMTO催化剂的空气再生最低温度约为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂完全再生所需最高温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;比较适宜的空气再生温度为 $(580 \sim 700) \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) 根据等温和非等温方法得到的热重数据,建立了积炭DMTO催化剂空气再生动力学方程。结果表明,再生反应对失活催化剂上积炭含量为一级反应;等温和非等温方法得到的积炭DMTO催化

剂的空气再生活化能几乎一样,约为 $85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表明积炭DMTO催化剂在再生过程中碳物种具有相同性质,因而实验方法对再生活化能的影响很小。

### 参考文献:

- [1] Liang J, Li H Y, Zhao S, et al. Characteristics and performance of SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion[J]. Applied Catalysis, 1990, 64(1/2): 31-40.
- [2] Zhao Y F, Li H, Ye M, et al. 3D Numerical simulation of a large scale MTO fluidized bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(33): 11354-11364.
- [3] Chen N Y, Reagan W J. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts[J]. Cheminform, 1979, 10(44): 123-129.
- [4] Ono Y, Mori T. Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions Physical Chemistry in Condensed Phases, 1981, 77(9): 2209-2221.
- [5] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34[J]. Catalysis Letters, 1993, 20(3/4): 329-336.
- [6] 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]. Journal of Catalysis, 1994, 149(2): 458-464.
- [7] Dahl I M, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34[J]. Journal of Catalysis, 1996, 161(1): 304-309.
- [8] Pop G, Musca G, Ivanescu D, et al. SAPO-34 Catalyst selectivity for the MTO process[M]// Albright L F, Crynes B L, Nowak S, et al. Novel production methods for ethylene, lighthydrocarbons, and aromatics. New York: [s. n.], 1992: 443-451.
- [9] Marchi A J, Froment G F. Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieve[J]. Applied Catalysis, 1991, 71(1): 139-152.
- [10] Wei Y X, Yuan C Y, Li J Z, et al. Coke formation and carbon atom economy of methanol-to-olefins reaction[J]. Chemsuschem, 2012, 5(5): 906-912.
- [11] Wragg D S, Johnsen R E, Balasundaram M, et al. SAPO-34 methanol-to-olefin catalysts under working conditions: a combined in situ powder X-ray diffraction, mass spectrometry and Raman study[J]. Catalysis, 2009, 268(2): 290-296.
- [12] Mores D, Kornatowski J, Olsbye U. Coke formation during the methanol-to-olefin conversion: in situ microspectros-

- copy on individual H - ZSM - 5 crystal with different Brønsted acidity[J]. *Chemistry*, 2011, 17(10): 2874 - 2884.
- [13] Dai W L, Wang C M, Dyballa M, et al. Understanding the early stages of the methanol - to - olefin conversion on H - SAPO - 34[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 317 - 326.
- [14] Wu X C, Anthony R G. Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO - 34 [ J ]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 218(1/2): 241 - 250.
- [15] Aguayo A T, Gayubo A G, Atutxa A, et al. Regeneration of a catalyst based on a SAPO - 34 used in the transformation of methanol into olefins[J]. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 1999, 74: 1082 - 1088.
- [16] 应磊. SAPO - 34 及 ZSM - 5 催化剂上甲醇与烯烃转化动力学研究[D]. 杭州:浙江大学, 2015.  
Ying Lei. Kinetics of methanol and olefins transformation over SAPO - 34 and ZSM - 5 catalyst [ D ]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [17] Singh B B, Lin F N, Anthony R G. Catalytic conversion of methanol to low molecular weight olefins [ J ]. *Chemical Engineering Communications*, 1980, 4(6): 749 - 758.
- [18] McLaughlin K W, Anthony R G. The role of zeolite pore structure during deactivation by coking[J]. *AIChE*, 1985, 31: 927 - 934.
- [19] 靳力文, 李春义, 余长春, 等. SAPO - 34 分子筛上 MTO 和烧焦反应的研究 [ J ]. *石油与天然气化工*, 2001, 30(1): 2 - 5.  
Jin Liwen, Li Chunyi, Yu Changchun, et al. Study on the reaction of methanol conversion to olefin over SAPO - 34 molecular sieve[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2001, 30(1): 2 - 5.
- [20] Jiang Y J, Huang J, Marthala V R R, et al. In situ MAS NMR - UV/Vis investigation of H - SAPO - 34 catalysts partially coked in the methanol - to - olefin conversion under continuous - flow conditions and of their regeneration [ J ]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 105(1/2): 132 - 139.
- [21] 中国石油化工股份有限公司. 甲醇制烯烃反应过程中控制再生的方法: 中国, CN101811072A [ P ]. 2010 - 08 - 25.
- [22] 王彪, 李涛, 应卫勇, 等. 流化床中甲醇制低碳烯烃反应 - 再生过程研究 [ J ]. *高校化学工程学报*, 2011, 25(2): 236 - 241.
- Wang Biao, Li Tao, Ying Weiyong, et al. Reaction - regeneration process of methanol - to - light olefins in fluidized bed [ J ]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, 25(2): 236 - 241.
- [23] 李志, 孙启文, 刘继森, 等. 利用层式反应模型分析 SAPO - 34 分子筛催化剂烧炭反应 [ J ]. *化学反应工程与工艺*, 2011, 27(6): 521 - 526.  
Li Zhi, Sun Qiwen, Liu Jisen, et al. Analyzing coke - burning reaction over SAPO - 34 molecular sieve by zone reaction model [ J ]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2011, 27(6): 521 - 526.
- [24] 黄捷, 宁春利, 尚勤杰, 等. SAPO - 34 催化剂在甲醇制低碳烯烃 (MTO) 反应中的积炭性质及再生性能 [ J ]. *复旦学报 (自然科学版)*, 2012, 51(5): 566 - 573.  
Huang Jie, Ning Chunli, Shang Qinjie, et al. Research on coking and regeneration behavior of SAPO - 34 catalyst in methanol - to - olefin (MTO) reaction [ J ]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2012, 51(5): 566 - 573.
- [25] 刘楷, 翁惠新. 甲醇制烯烃反应催化剂再生动力学研究 [ J ]. *炼油技术与工程*, 2013, 43(10): 45 - 48.  
Liu Kai, Weng Huixin. Regeneration kinetics of catalysts for methanol to olefin reaction [ J ]. *Petroleum Refinery Engineering*, 2013, 43(10): 45 - 48.
- [26] 南海明, 文尧顺, 吴秀章, 等. 甲醇制烯烃工业装置催化剂的再生研究 [ J ]. *现代化工*, 2014, 34(5): 134 - 137.  
Nan Haiming, Wen Yaoshun, Wu Xiuzhang, et al. Coke combustion study of methanol to olefins (MTO) industrial plant [ J ]. *Modern Chemical Industry*, 2014, 34(5): 134 - 137.
- [27] 宁英辉, 孙维金, 张飞飞, 等. 甲醇制烯烃催化剂再生动力学研究 [ J ]. *能源化工*, 2016, 37(4): 49 - 53.  
Ning Yinghui, Sun Weijin, Zhang Feifei, et al. Study on regeneration kinetics of catalyst in methanol to olefins plant [ J ]. *Energy Chemical Industry*, 2016, 37(4): 49 - 53.
- [28] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程 [ M ]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [29] Vyazovkin S, Dollimore D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of thermally induced reactions in solids [ J ]. *Journal of chemical information and computer sciences*, 1996, 36(1): 42 - 45.