



化工进展
Chemical Industry and Engineering Progress
ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目: 再生时间对甲醇制烯烃催化剂水蒸气再生过程的影响
作者: 安怀清, 周吉彬, 张今令, 张涛, 叶茂, 刘中民
DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0222
收稿日期: 2021-01-31
网络首发日期: 2021-04-12
引用格式: 安怀清, 周吉彬, 张今令, 张涛, 叶茂, 刘中民. 再生时间对甲醇制烯烃催化剂水蒸气再生过程的影响. 化工进展.
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0222>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

文章类型：研究开发

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0222

再生时间对甲醇制烯烃催化剂水蒸气再生过程的影响

安怀清^{1,2}, 周吉彬¹, 张今令¹, 张涛¹, 叶茂¹, 刘中民^{1,2}

(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: 对甲醇制烯烃(MTO)过程失活催化剂采用水蒸气再生不仅可以减少二氧化碳排放,而且能提高低碳烯烃选择性,具有很好的应用前景。本文针对工业MTO过程使用的SAPO-34分子筛催化剂,研究了再生时间对水蒸气再生过程的影响。采用XRD、NH₃-TPD、TGA、FTIR、GC-MS以及N₂物理吸附脱附表征手段对再生催化剂样品的晶体结构、酸性、残炭性质以及结构参数进行了表征,并考察再生催化剂的MTO反应性能。结果表明,再生时间越长,再生催化剂上残炭量越低,其酸性、比表面积和孔结构等能较好地恢复,在MTO反应中表现出更长的催化寿命。在再生过程中,催化剂上的残炭物种由芘菲等大分子量的有机物转变为对MTO具有反应活性的萘等小分子有机物;但是可溶性残炭物种随着再生时间的延长而减少,从而使得初始低碳烯烃选择性有所降低。

关键词: 甲醇制烯烃; SAPO-34 催化剂; 失活催化剂; 水蒸气再生

中图分类号: TQ 546.2 文献标志码: A

Effect of regeneration time on the steam regeneration of spent catalyst in methanol to olefins process

AN Huaiqing^{1,2}, ZHOU Jibin¹, ZHANG Jinling¹, ZHANG Tao¹, YE Mao¹, LIU Zhongmin^{1,2}

(¹ National Engineering Laboratory for Methanol to Olefins, Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; ² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The SAPO-34 zeolite catalyzed methanol to olefins (MTO) process has been shown of practical significance. Recent study has demonstrated that steam regeneration is superior to air combustion in terms of CO₂ emission reduction and light olefins selectivity enhancement. In this work we investigated the effect of regeneration time on the steam regeneration of spent catalyst used in MTO process. The crystal structure, acidity, residual coke properties and structural parameters of the catalyst samples regenerated under different regeneration time were characterized by XRD, NH₃-TPD, FTIR, TGA, GC-MS and N₂ physical adsorption-desorption. The results showed that the increase of regeneration time would reduce the amount of residual coke on the regenerated catalyst, and yield better recovery of the acidity, BET surface area and pore structure of the catalyst samples, which could prolong catalyst's lifetime. Furthermore, it is shown that the residual coke species on the catalyst changed from pyrene and phenanthrene to naphthalene during the steam regeneration. However, the soluble residual coke species decreased with the extension of regeneration time, which would reduce the selectivity of light olefins at the beginning of MTO reaction.

Keywords: methanol to olefins; SAPO-34 zeolite; deactivated catalyst; steam regeneration

收稿日期: 2021-01-31; 修改稿日期: 2021-03-08。

基金项目: 国家自然科学基金(91834302)。

第一作者: 安怀清(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为甲醇制烯烃水蒸气再生。E-mail: anhuaiqing@dicp.ac.cn。

通信作者: 叶茂, 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为催化裂化以及甲醇制烯烃反应工艺优化及工业化、流化床催化新工艺开发与放大、气固两相流的多尺度 CFD 模型以及流化床反应器模型、工业气固两相流测量技术。E-mail: maoye@dicp.ac.cn。

甲醇制烯烃（MTO）是实现煤制烯烃的关键技术，对于煤炭清洁高效利用具有重要意义。MTO 作为一个典型的催化反应过程，一般采用 ZSM-5 与 SAPO-34 分子筛催化剂。其中，SAPO-34 分子筛由于具有中等酸强度、良好热稳定性和水热稳定性以及合适的孔道结构，在 MTO 反应中表现出高甲醇转化率（约 100%）和低碳烯烃选择性（>80%），从而在工业上得到了广泛应用^[1-4]。MTO 反应非常复杂，目前普遍认为其服从烃池机理^[5-10]，即甲醇通过扩散进入分子筛孔道内后首先是在分子筛孔道内形成活性烃池物种，甲醇与活性烃池物种反应生成乙烯、丙烯、丁烯等低碳烯烃，然后低碳烯烃进一步通过缩聚、烷基化、环化、和氢转移等反应生成高级烃类、饱和烷烃和芳烃化合物。生成的这些产物最后通过扩散方式离开分子筛。由于 SAPO-34 是八元环笼结构的小孔分子筛，通过二次反应生成体积较大的稠环芳烃会堵塞分子筛孔道，进而导致传质速率大幅度降低。当绝大部分笼结构被不具备反应活性的稠环芳烃占据时，反应物甲醇无法与反应的活性中心接触，即会发生催化剂的失活现象^[11-13]。催化剂失活后，甲醇的转化率迅速下降，这就需要对失活的 SAPO-34 催化剂做再生处理，以恢复其活性。

目前在工业上主要是采用空气燃烧的方法去除 MTO 催化剂上积炭^[14]，但是空气燃烧过程主要产物是能产生温室效应的二氧化碳气体。随着我国 2060 年实现“碳中和”目标的提出，势必就需要对 MTO 再生过程进行研究，开发全新的再生反应工艺。Zhou 等发现在对失活的 SAPO-34 催化剂使用水蒸气再生时，主要产生的气体是具有高附加值的一氧化碳和氢气，二氧化碳仅占 5%，能有效缓解温室气体排放。与此同时，水蒸气再生能将稠环芳烃积炭物种转化为活性中间体，有助于乙烯和低碳烯烃选择性提高，这就使得水蒸气再生具有重要应用前景^[15-16]。

在 MTO 过程中，对积炭催化剂采用空气燃烧再生时，前期研究表明再生温度、氧分压和催化剂的老化处理对催化剂的再生都有明显影响^[17, 18]，而 MTO 催化剂水蒸气再生过程中再生时间的影响则没有详细的研究。本论文将主要研究再生时间对 MTO 失活催化剂水蒸气再生过程的影响。

1 实验部分

1.1 实验样品

本研究中使用的催化剂是从中科催化技术有限公司购买的商用 DMTO 工业催化剂。在实验之前，为移除催化剂上的模板剂，需要将催化剂在 650 °C 下用空气焙烧 6 h，并且将焙烧后的催化剂用 80 目的筛子进行筛分处理。

1.2 催化剂表征

催化剂的晶体结构采用荷兰帕纳科公司出厂的 PANalytical X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪测定。样品分析的详细条件：Cu 靶，K α 辐射电源（ $\lambda = 1.54187\text{nm}$ ），Ni 滤波，电流 40mA，电压 40kV，扫描范围为 5°~50°，扫描速度为 3(°)/min。

催化剂的酸性使用美国 Micromeritics 公司出厂的 Autochem II 2920 型化学吸附仪和德国 Bruker 公司出厂的 Tensor 27 型 FTIR 分光光度仪进行分析。化学吸附具体分析过程条件：将约 0.1 g 待分析催化剂样品装入 U 型石英管中，从室温状态下升温至 600°C 并保持 1.0h 对催化剂进行预处理，之后将温度降至 100°C 并注入氮/氨混合气进行吸附，吸附饱和后，用氮气吹扫 30min 以除去物理吸附的氨气，接着以 10°C/min 的速率升至 600°C，同时使用热导检测器（TCD）在线记录氨气脱附响应信号。红外光谱分析具体方法：取约 20mg 样品于坩埚中，在氮气的吹扫下升温至 450°C 活化 1h 以除去吸附水，然后降温到 350°C 采集谱图，以 KBr 谱图作为背景图。谱图的分辨率为 4cm⁻¹，谱图采集范围为 4000~600cm⁻¹。

催化剂样品比表面积和孔道结构采用美国 Micromeritics 公司出厂的 ASAP 2020 型物理吸附仪测量。具体分析过程：称取 0.2g 待分析催化剂装入样品管中，在 350°C 的温度下进行抽真空处理，处理时间为 4h。抽真空之后，在液氮温度为 77K 下进行物理吸附及脱附测定。催化剂样品的比表面积通过 BET 公式确定；使用相对压力（ $P/P_0 = 0.972$ ）计算催化剂的孔体积；t-plot 方法用于计算微孔体积。

催化剂上的残炭性质使用美国 TA 公司出厂的 SDT Q600 型热分析仪测定。具体分析过程：称取 15~20mg 的待分析催化剂样品，在空气氛围下（100mL/min）以 10°C/min 的升温速率从室温下升到 900°C。积炭量的计算公式为 $\omega = (m_{250^\circ\text{C}} - m_{900^\circ\text{C}}) / m_{250^\circ\text{C}} \times 100\%$ ，式中 ω 为积炭占新鲜催化剂含量的质量百分比， $m_{250^\circ\text{C}}$ 为程序升温至 250°C 时催化剂的质量， $m_{900^\circ\text{C}}$ 为程序升温到 900°C 时催化剂的质量。

Magnoux 等^[19]提出可以使用 GC-MS 溶碳方法来分析积炭上可溶性组分。本论文采用 GC-MS 方法对残炭的可溶性组分进行了分析。具体实验步骤及分析方法为：首先称取 50mg 待分析催化剂样品装入聚四氟乙烯釜中，然后加入 1mL 浓度为 20wt% 的氢氟酸水溶液，震荡摇匀后静置 4h，目的是充分溶解分子筛的骨架。随后加入 1mL 的 CH₂Cl₂ 溶液，其中含有 100ppm C₂Cl₆ 作为内标。对溶液中有机相进行萃取，萃取之后加入一定量的浓度为 7% 的 NaOH 溶液来中和过量的酸，最后将釜中的液体快速转移至分液漏斗静置分层后进行过滤，即可得到有机相。有机相中溶解了积炭物种，采用安捷伦气相色谱-质谱联用仪（Agilent 7890 A/5975C GC/MS）对有机相中溶解的积炭物种进行定性识别和定量分析。具体分析条件：色谱毛细管柱使用 HP-5，积炭物种的识别采用 NIST11 数据库及各物种的沸点。

1.3 实验装置

MTO 反应和再生实验都在石英管流化床反应器中进行。反应器的反应段内径为 0.019m，高为 0.35m。产物分析系统使用配备有火焰离子化检测器的 Agilent 7890A 气相色谱仪和 Poratolit Q-HT 毛细管柱（25m×0.53mm×0.02mm）对反应产物进行在线分析。

1.4 MTO 反应和再生实验

首先将 5g 煅烧过的新鲜催化剂装入石英管反应器中，然后在氮气气氛下从室温升至 500℃，使催化剂在高温下活化 20min 之后，将温度降至 470℃ 以待 MTO 反应的进行。待各系统稳定之后，停止氮气的通入，快速切换四通阀，使甲醇原料进入反应器进行 MTO 反应。进料中甲醇原料中含有 20% 的去离子水。在反应开始后，运行色谱，开始采样分析产物组成。待 MTO 反应结束以后，再次切换四通阀，为了老化反应后的催化剂，打开氮气吹扫，在氮气氛围中升温至 680℃ 待再生反应的进行，各系统稳定之后，通入水蒸气进行再生反应，再生时间分别为 10min、30min、60min、90min 和 180min。

2 结果与讨论

2.1 XRD

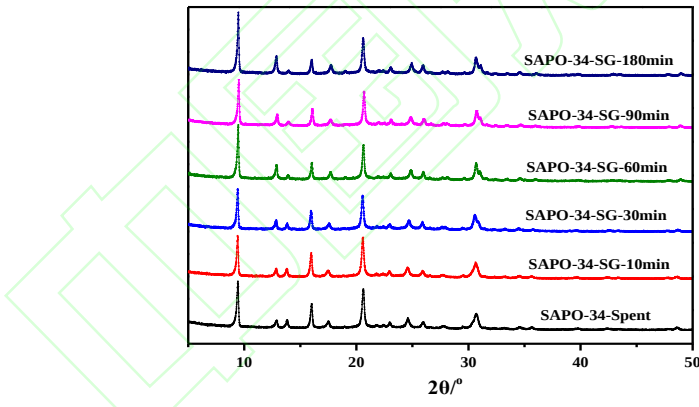


图 1 不同再生时间再生后 SAPO-34 催化剂的 XRD 图

图 1 显示了不同再生时间再生之后 SAPO-34 催化剂的 XRD 图。从图 1 可以看出，所有催化剂均在 9.50°；13°；16.1°；17.53°；20.7° 和 30.7° 出现特征衍射峰，表明水蒸气再生不会破坏晶体结构的完整性，这可以归因于 SAPO-34 催化剂具有优异的水热稳定性。

2.2 TGA

表1. 不同再生时间水蒸气再生之后SAPO-34样品残留积炭百分比

再生催化剂	残炭含量 (wt%)
SAPO-34-Spent	12.96
SAPO-34-SG-10min	11.02
SAPO-34-SG-30min	9.03
SAPO-34-SG-60min	6.75
SAPO-34-SG-90min	5.08
SAPO-34-SG-180min	2.68

在MTO过程中，SAPO-34催化剂失活的原因是由于催化剂上积炭的不断积累从而导致催化剂失活，由此可见，催化剂上的积炭对催化剂寿命的影响是至关重要的。表1列出了不同再生时间催化剂上的残炭量，可以看出，失活催化剂的残炭量为12.96%，水蒸气再生之后催化剂上的残炭量都有所降低，并且随着再生时间的延长，催化剂上的残炭量减少，这就说明再生时间延长有助于消除催化剂上的残炭。

2.3 GC-MS

除了要关注催化剂上的残炭量之外，残炭性质也是一个影响催化剂性能的一个重要的因素。图 2 是不同再生时间再生之后的催化剂溶碳结果示意图，从左到右依次是失活催化剂和再生时间为 10min、30min、60min、90min 以及 180min 的再生催化剂，可以发现随着再生时间的延长，溶碳之后的催化剂的颜色是逐渐变浅的，具体的残炭物种以及其含量可以通过 GC-MS 结果进行表征，其结果如图 3 所示。

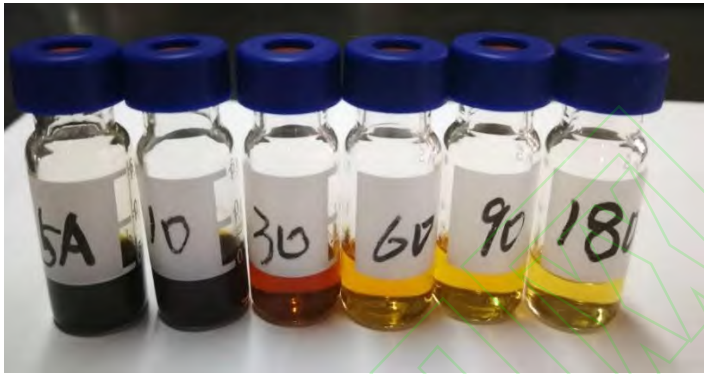


图 2 不同再生时间再生后 SAPO-34 催化剂溶结果碳示意图

从图 3 可以看出，失活催化剂中残炭物种主要为多甲基萘和茚菲以及甲基茚菲等大分子有机物，尤其是茚和菲的含量较高，而萘的含量很少。失活催化剂再生之后，残炭中主要产物是萘，茚和菲的含量减少。我们团队前期通过 DFT 计算表明，在 SAPO-34 分子筛中，由于 CHA 结构的限制作用萘阳离子在高温下相对于茚菲等大分子阳离子更加稳定^[16]。这就说明了菲和茚等大分子的积碳物种在水蒸气再生过程中可以通过热裂解生成具有高度稳定的萘，从而使得再生之后萘的含量大幅度增加。另外，随着再生时间的延长，催化剂上可溶性残炭的含量减少，这与催化剂上的残炭量的减少有关。

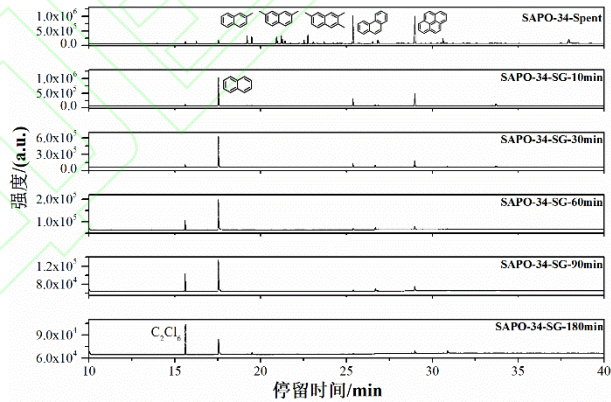


图 3 不同再生时间再生之后 SAPO-34 催化剂 GC-MS 结果

2.4 NH₃-TPD

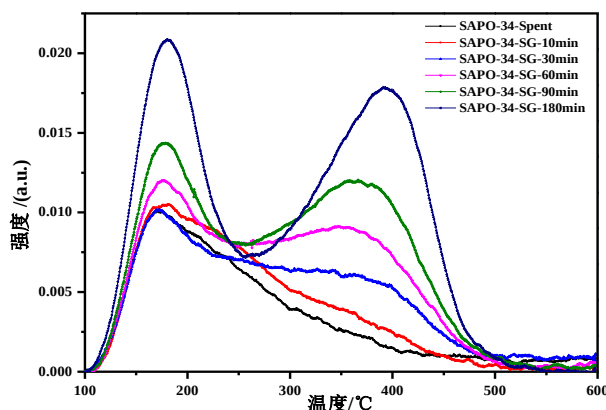


图 4 不同再生时间再生后 SAPO-34 催化剂的 NH_3 -TPD 结果

图 4 是不同再生时间再生之后 SAPO-34 催化剂的 NH_3 -TPD 结果，表 2 列出了不同再生时间再生之后催化剂上的酸量值。从图 4 可以看出，失活催化剂和再生时间为 10min 的再生催化剂只有弱酸峰，这就说明再生时间为 10min 时催化剂的强酸酸性基本上没有得到恢复。除此之外，所有再生催化剂都具有两个明显的峰值，一个在温度为 250℃ 以下，另一个在温度为 250℃ 以上，这两个峰分别对应于催化剂的弱酸位点和强酸位点。

表 2. 不同再生时间水蒸气再生之后 SAPO-34 样品上酸量值

Catalyst	Acidity by NH_3 -TPD (cm^3/g , STP) ^a		
	total	weak	strong
SAPO-34-Spent	4.02	4.02	-
SAPO-34- SG-10min	5.69	5.69	-
SAPO-34- SG-30min	6.73	3.64	3.09
SAPO-34-SG-60min	8.74	3.70	5.04
SAPO-34- SG-90min	10.73	4.48	6.25
SAPO-34- SG-180min	13.94	5.89	8.05

从表 2 可以看出，除了失活催化剂和再生时间为 10 min 的再生催化剂之外，其他再生催化剂的强酸酸性在水蒸气再生之后都得到了一定程度的恢复，并且其总酸量值随着再生时间的延长而增加，这就说明再生时间的延长有助于催化剂酸性的恢复。再生催化剂酸性的恢复主要是由于催化剂上残炭含量的减少，催化剂上的积炭会覆盖掉催化剂的酸性位点，随着再生时间的延长，催化剂上残炭量减少，从而使得被积炭覆盖掉的酸性位点得以恢复，催化剂的酸性增强。

2.5 FTIR

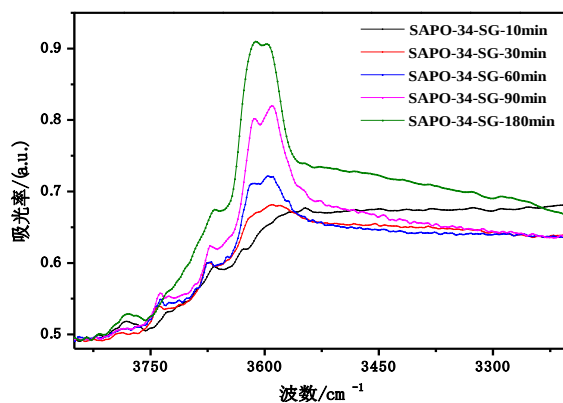


图 5 不同再生时间再生后 SAPO-34 催化剂 FTIR 结果

除 NH_3 -TPD 之外，催化剂的酸性强弱还可以使用 FTIR 技术测定，图 5 是不同再生时间再生后 SAPO-34 再生催化剂的 FTIR 结果。Zibrowius 等^[20]已经证实 3625 cm^{-1} 处的吸收峰是 SAPOs 系列分子筛 OH 带。对

于小孔 SAPO-34 分子筛，由于硅的掺入，在 3600cm^{-1} 处出现了第二处 OH 带。Suzuk 等^[21]在对 SAPO-34 固体酸进行定量研究中，也将 3627cm^{-1} 和 3602cm^{-1} 处观察到的 IR 吸收峰分配给酸性 OH。因此在 3600cm^{-1} 附近的吸收峰可以代表 SAPO-34 催化剂的酸强度，由此可以看到，随着再生时间的延长，再生催化剂的酸强度增强。

2.6 N_2 -物理吸附

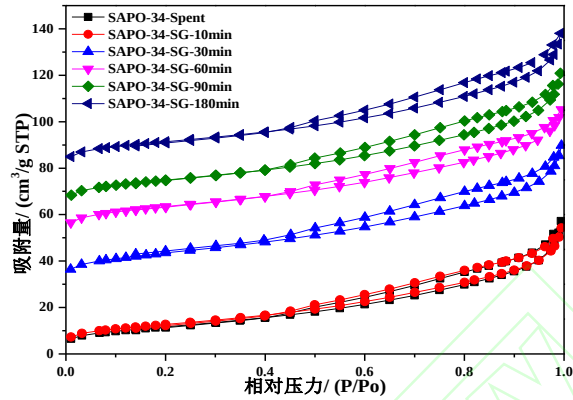


图 6 不同再生时间再生后 SAPO-34 催化剂 N_2 物理吸附/脱附结果

图 6 是不同再生时间再生之后 SAPO-34 催化剂 N_2 物理吸附/脱附结果，再生之后催化剂的结构参数具体数值列于表 3 中。从图 5 可以看出，再生之后的催化剂吸附量有所变化，再生时间越长，吸附量越多。这就说明随着再生时间的延长，催化剂的物性结构恢复的越好。

表3 不同再生时间水蒸气再生之后SAPO-34催化剂BET和孔体积

Samples	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)
SAPO-34-Spent	42.6	-	-
SAPO-34- SG-10min	45.9	2.6	0.0007
SAPO-34- SG-30min	148.0	92.7	0.043
SAPO-34-SG-60min	205.8	154.1	0.076
SAPO-34- SG-90min	241.3	191.9	0.094
SAPO-34- SG-180min	305.9	258.5	0.121

从表 3 可以看出，水蒸气再生之后，催化剂的比表面积以及孔体积都有所恢复，并且再生时间越长，催化剂的比表面积和孔体积越大。这就说明延长再生时间有利于催化剂物性结构的恢复。同催化剂酸性一样，再生催化剂比表面积和孔体积的增加主要归因于催化剂残炭含量的减少，残炭量的减少会使得被积炭堵塞的孔道结构得以恢复，覆盖于催化剂表面的积炭被消除后，催化剂的比表面积也会增大。

2.7 再生催化剂活性评价

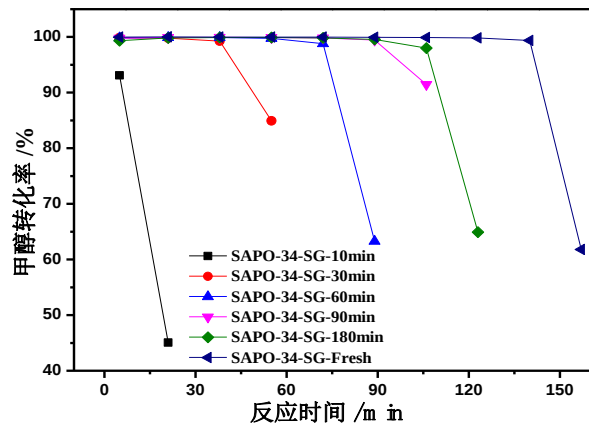


图7 不同再生时间再生之后催化剂MTO反应结果

图7是不同再生时间再生之后再生催化剂MTO反应结果。从图7可以看出，当再生时间为10min时，初始甲醇转化率（3min）没有达到99%，说明其活性没有得到恢复，延长再生时间之后，初始甲醇转化率均达到99%以上，这就说明再生催化剂的活性都得到了一定程度的恢复。并且再生时间越长，再生催化剂在MTO反应过程中的寿命越长，这主要是因为随着再生时间的延长，催化剂上残炭量减少，催化剂的酸性和孔道得以较大程度的恢复，从而使得催化剂的寿命得以延长。当然，相对于新鲜SAPO-34催化剂而言，不同时间再生之后的催化剂的寿命都有所缩短，这是因为再生之后的催化剂上还残留一定量的残碳，其活性没有得到完全恢复。

2.8 初始低碳烯烃选择性的演变

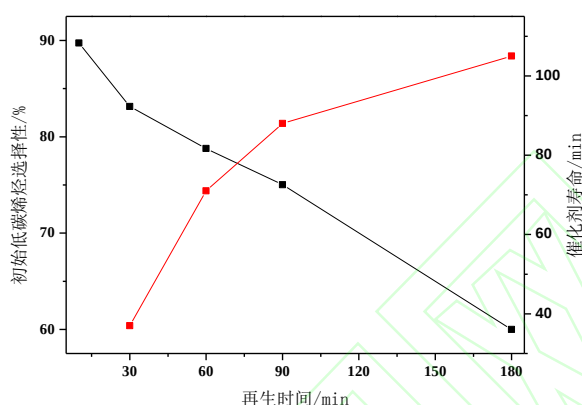


图8 初始低碳烯烃选择性和催化剂寿命随再生时间的变化

图 8 表示初始低碳烯烃选择性（3min）随再生时间的变化，可以看出初始低碳烯烃选择性随再生时间的延长而减小。根据烃池机理，催化剂上具有活性的积炭物种可以作为活性烃池物种参与 MTO 反应，从而使得低碳烯烃选择性的提高，另外 zhou 等^[16]的研究表明积炭物种中萘可以提高乙烯的选择性，因此结合 GC-MS 结果，我们可以得出初始低碳烯烃选择性随再生时间的延长而减小主要是由于再生催化剂上萘等对 MTO 具有反应活性的烃池物种的减少所致。

结合前面对催化剂寿命的分析，我们发现在MTO过程中使用水蒸气裂化再生SAPO-34催化剂时，再生时间是一个至关重要的因素，延长再生时间有助于延长催化剂的寿命，但是同时也会使得初始低碳烯烃选择性降低。

3 结论

（1）在对 MTO 积炭催化剂使用水蒸气再生的方式再生时，再生时间越长，再生催化剂上残炭含量越低，从而使得再生催化剂的酸性以及比表面积和孔体积恢复的越好；

（2）GC-MS 结果表明，相比于失活催化剂，水蒸气再生过程中茈萘等大分子有机物含量减少，而对 MTO 具有反应活性的萘的含量增加，并且随着再生时间的延长，可溶性积炭物种的含量减少；

（3）在 MTO 过程中使用水蒸气裂化再生 SAPO-34 催化剂时，延长再生时间有助于延长催化剂的寿命。然而，与此矛盾的是，再生时间越长，初始低碳烯烃选择性越低。

参考文献

- [1] REGLI L, BORDIGA S, ZEEHINA A, et.al. Acidity properties of CHA-zeolites (SAPO-34 and SSZ-13): an FTIR spectroscopic study[J]. Study in Surface Science & Catalysis, 2005, 155 (5): 471-479.
- [2] WATANABE Y, KOIWAI A, TAKEUCHI H, et.al. Multinuclear NMR studies on the thermal stability of SAPO-34[J]. Journal of Catalysis, 1993, 143: 430-436.
- [3] LIU G, TIAN P, LI J, et.al. Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111 (1-3): 143-149.
- [4] CHEN J Q, BOZZANO A, GLOVER B, et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process[J]. Catalysis Today, 2005, 106: 103-107.
- [5] HUTCHINGS G J, JOHNSTON P. Methanol conversion to hydrocarbons: investigation of the possible role of carbon monoxide

in the formation of the initial carbon-carbon bond[J]. *Applied Catalysis*, 1990, 67: L5–L9.

- [6] DAHL I M, KOLBOE S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34[J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 20 (3): 329-336.
- [7] 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]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161: 304–309.
- [8] 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: 458–464.
- [9] SONG W G, HAW J F, NICHOLAS J B, et.al. Methylbenzenes Are the Organic Reaction Centers for Methanol-to-Olefin Catalysis on HSAPO-34[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122: 10726-10727.
- [10] ILIAS S, BHAN A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catalysis*, 2012, 3 (1): 18-31.
- [11] GAO S, XU S, WEI Y, QIAO Q, et.al. Insight into the deactivation mode of methanol-to-olefins conversion over SAPO-34: Coke, diffusion, and acidic site accessibility[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 367: 306-314.
- [12] CHEN D, REBO H P, MOLJORD K, et.al. The Role of Coke Deposition in the Conversion of Methanol to Olefins over SAPO-34[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, 111: 159-166.
- [13] FROMENT G F. Kinetic Modeling of Hydrocarbon Processing and the Effect of Catalyst Deactivation by Coke Formation[J]. *Catalysis Reviews*, 2008, 50 (1): 1-18.
- [14] TIAN P, WEI Y, YE M, et.al. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5 (3): 1922-1938.
- [15] ZHOU J , ZHANG J, ZHI Y, et.al. Partial Regeneration of the Spent SAPO-34 Catalys in the Methanol-to-Olefins Process via Steam Gasification[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (51): 17338-17347.
- [16] ZHOU J, GAO M, ZHANG J, et.al. Directed transforming of coke to active intermediates in methanol-to-olefins catalyst to boost light olefins selectivity[J]. *Nature Communications*, 2021, 12 (1), 17.
- [17] 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(11): 1082-1088.
- [18] 王彪, 李涛应, 房鼎业, 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 B, LI T Y, FANG D Y, et.al. Study on regeneration process of methanol to light olefins in fluidized bed reactor[J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2011, 25 (2): 236-241.
- [19] MAGNOUX P, ROGER P, CANAFF C, et.al. New Technique for the Characterization of Carbonaceous Compounds Responsible for Zeolite Deactivation[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 1987, 34: 317-330.
- [20] ZIBROWIUS B, LOFFLER E, HUNGER M. Multinuclear MAS NMR. and IR spectroscopic study of silicon incorporation into SAPO-5, SAPO-31, and SAPO-34 molecular sieves[J]. *Zeolites*, 1992, 12 (2), 167-174.
- [21] SUZUKI K, NISHIO T, KATADA N, et.al. Ammonia IRMS-TPD measurements on Bronsted acidity of proton-formed SAPO-34[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13 (8), 3311-8.