

# MTO 工艺中轻质烯烃选择性调控研究与实际应用经济性

高翔 (南京诚志清洁能源有限公司, 江苏 南京 210044)

**摘要:** 本文基于动态催化机理, 研究催化剂改性、工艺参数调控及再生优化三类手段的机制与路径, 通过  $\text{CeO}_2$  掺杂 SAPO-34、优化温压空速耦合参数及水蒸气定向再生技术精准调控选择性。实验显示, 改性催化剂总烯烃选择性达 83.9%, 高乙烯/丙烯模式下对应选择性为 48.2%/57.6%, 再生后双烯选择性稳定 85%, 结合工业实际应用案例明确要点, 为工艺高效运行, 提升企业经济效益提供支撑。

**关键词:** MTO 工艺; 轻质烯烃; 选择性调控; SAPO-34 改性; 经济性

中图分类号: TQ221.2

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167 (2026) 007-0094-03

## Research on Selective Regulation of Light Olefins in MTO Process and Its Economic Application in Practice

Gao Xiang (Nanjing Chengzhi Clean Energy Co., Ltd., Nanjing Jiangsu 210044, China)

**Abstract:** Based on the dynamic catalytic mechanism, this article studies the mechanisms and pathways of catalyst modification, process parameter regulation, and regeneration optimization. Through  $\text{CeO}_2$ -doped SAPO-34, optimization of temperature pressure space velocity coupling parameters, and water vapor directional regeneration technology, the selectivity is precisely regulated. The experiment showed that the total olefin selectivity of the modified catalyst reached 83.9%, and the corresponding selectivity in high ethylene/propylene mode was 48.2%/57.6%. After regeneration, the diene selectivity remained stable at 85%. Combined with industrial cases, the key points were clarified to provide support for the efficient operation of the process.

**Keywords:** MTO process; Light olefins; Selective regulation; SAPO-34 modification; Economy

### 1 MTO 反应机理

MTO 反应遵循“烃池机理”, 历经甲醇脱水生成起始物种、起始物种形成烯烃前驱体(烃池物种)、烃池物种裂解生成轻质烯烃且伴有二次反应三个阶段, 中科院大连化物所提出动态催化原理讲的是, 反映存在“活性中心动态演变更换”特点, 被质子酸位点、表面甲氧基和有机物限域微环境一同主导, 生成轻质烯烃的“明线”和积碳的“暗线”形成。选择性调控实质是强化“明线”、抑制“暗线”, SAPO-34 孔道择形作用助轻质烯烃产生, 可是强酸位和长停留时间容易引发副反应, 所以需多种办法一起优化催化剂结构、酸性及反应环境。

### 2 轻质烯烃选择性调控技术路径

#### 2.1 催化剂定向改性技术

催化剂改性是实现选择性调控的根基, 核心目的是优化孔道构造、调控酸性分布状况、提升抗积碳能力, 本文用  $\text{CeO}_2$  掺杂和介孔修饰复合改性办法, 具体实施步骤如下:

##### 2.1.1 改性原料与制备工艺

用拟薄水铝石作铝源、正磷酸当磷源、硅溶胶做硅源, 三乙胺为模板剂, 按 Si 与 Al 及 P 的摩尔比 0.2 : 1 : 1 制备 SAPO-34 前驱体; 把硝酸铈按  $\text{CeO}_2$  负载量 0.5% ~ 2% 加到前驱体中, 搅拌均匀转进水热反应釜, 180℃ 进行 24h 晶化; 产物经清洗、干燥后, 在 550℃

焙烧 6h 除掉模板剂, 最后通过铵离子交换 ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶液, 浓度 0.5mol/L, 80℃ 交换 2h) 调节酸强度。为提升扩散性能, 制备时添加 5% 介孔模板剂(聚乙二醇-2000), 构建介孔—微孔复合结构。

##### 2.1.2 改性效果表征

用 XRD、FT-IR、 $\text{NH}_3$ -TPD 及 BET 等技术去表征改性催化剂性能, 结果显示,  $\text{CeO}_2$  掺杂未破坏 SAPO-34 晶体结构, 不过晶粒尺寸从 3.2  $\mu\text{m}$  缩减到 1.8  $\mu\text{m}$ ; 介孔修饰让比表面积从 420  $\text{m}^2/\text{g}$  提高到

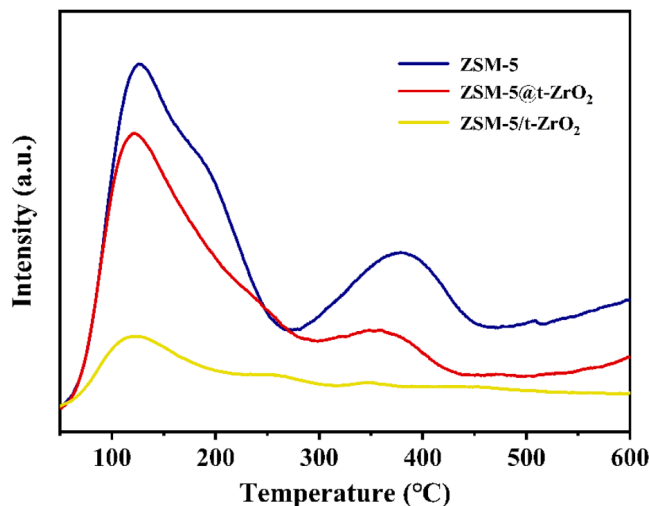


图 1  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

510m<sup>2</sup>/g, 介孔体积占比达 28%, 扩散系数提升 42%; NH<sub>3</sub>-TPD 图谱图 1 表明, 用 NH<sub>3</sub>-TPD 技术测了分别借物理混合法与水热包覆法制备的 ZSM-5/t-ZrO<sub>2</sub> 和 ZSM-5@t-ZrO<sub>2</sub> 复合催化剂酸性性质, 研究不同制备工艺对 t-ZrO<sub>2</sub> 精确修饰 ZSM-5 分子筛的作用。

### 2.1.3 催化性能评价

在固定床反应器中开展性能测试, 反应条件: 甲醇分压 0.1MPa, 反应温度 460℃, 空速 6h<sup>-1</sup>, 结果表明, 未改性 SAPO-34 的乙烯选择比率是 32.5%、丙烯选择比率是 41.2%, 总轻质烯烃选择性 73.7%; CeO<sub>2</sub> 负载量 1% 的改性催化剂 (记作 Ce-SAPO-34), 乙烯选择性提高到 36.8%, 丙烯选择性 47.1%, 总选择比例达 83.9%, 催化剂寿命从 320min 延长到 600min, 积碳量减少 40% (表 1)。改性催化剂性能提高的核心机制: CeO<sub>2</sub> 借电子转移作用毒害部分强酸位, 抑制氢转移反应; 介孔结构降低扩散阻力, 减少产物停留时间; 小晶粒尺寸加大活性位点暴露程度, 提升反应效率。

## 2.2 工艺参数协同优化

基于改性的铈硅磷酸铝分子筛催化剂, 运用正交实验设计, 研究温度 (440—500℃)、压力 (0.1—0.5MPa)、空速 (3—10h<sup>-1</sup>) 对轻质烯烃选择性的作用, 明确不同目标产物 (高乙烯、高丙烯) 最佳参数组合, 具体操作如下:

### 2.2.1 实验设计

运用三因素三水平正交试验, 因素有温度 (A: 440℃、470℃、500℃)、压力 (B: 0.1MPa、0.3MPa、0.5MPa)、空速 (C: 3h<sup>-1</sup>、6h<sup>-1</sup>、10h<sup>-1</sup>), 把乙烯选择性、丙烯选择性及 E/P 比当作评价指标, 每个实验

点重复 3 回取平均数, 确保数据可靠性。

### 2.2.2 高乙烯模式调控

目标: 乙烯选择性 ≥ 45%, E/P 比 ≥ 1.2, 实验结果表明, 温度是影响乙烯选择性的首要因素所在, 高温可强化 C-C 键断裂, 促进小分子烯烃生成, 最优参数组合是: 温度 490℃、压力 0.15MPa、空速 8h<sup>-1</sup>。在此条件下, 甲醇转化率 99.9%, 乙烯选择性 48.2%, 丙烯选择性 39.5%, E/P 比 1.22, 总轻质烯烃选择性 87.7%, 操作要点: 用分布式温度传感网络 (每米反应器设 4 个测温点), 控制床层温度差 ≤ 5 摄氏度; 压力调节用渐进式办法, 每次调整幅度 ≤ 0.05MPa, 间隔 ≥ 30min, 避免流化床扰动; 空速随着催化剂活性降低渐渐减小, 新鲜催化剂用 8h<sup>-1</sup>, 活性衰减 20% 后降到 6h<sup>-1</sup>。

### 2.2.3 高丙烯模式调控

目标: 丙烯选择性 ≥ 55%, E/P 比 ≤ 0.9, 中温、中压、低空速情形利于丙烯生成, 能延长中间产物停留时长, 促进丙烯前驱体形成, 最优参数组合是: 温度 450℃、压力 0.4MPa、空速 4h<sup>-1</sup>。在此条件下, 乙烯选择性 32.8%, 丙烯选择性 57.6%, E/P 比 0.57, 总轻质烯烃选择性 90.4%, 操作要点: 通过预热器精确把控进料温度, 波动幅度 ± 2℃; 空速控制在 3 ~ 5h<sup>-1</sup> 范围内, 防止太低致使积碳加快; 配置在线气相色谱, 采样频率 10min 一次, 实时监测产物分布, 要是丙烯选择性偏差超出 2% 时, 关联调节温度 (± 3℃ 步长) 和压力 (± 0.03MPa 步长)。

### 2.2.4 参数耦合效应分析

工艺参数有明显耦合效应: 温度每升 10℃, 乙烯选择性提高 3~5 个百分点, 但焦炭产率增 0.8~1.2%;

表 1 不同催化剂性能对比

催化剂类型	CeO <sub>2</sub> 负载量 (%)	晶粒尺寸 (μm)	弱酸位占比 (%)	乙烯选择性 (%)	丙烯选择性 (%)	总轻质烯烃选择性 (%)	催化剂寿命 (min)
未改性 SAPO-34	0	3.2	62	32.5	41.2	73.7	320
Ce-SAPO-34	0.5	2.5	72	34.6	45.3	80	480
Ce-SAPO-34	1	1.8	78	36.8	47.1	83.9	600
Ce-SAPO-34	1.5	1.5	81	35.2	46.5	81.7	550
Ce-SAPO-34	2	1.2	83	33.1	44.8	77.9	520

注: 反应条件是甲醇分压 0.1MPa, 反应温度 460℃, 空速 6h<sup>-1</sup>, 甲醇转化率 ≥ 99.8%。

表 2 不同调试模式方案对比

调控模式	温度 (℃)	压力 (MPa)	空速 (h <sup>-1</sup> )	乙烯选择性 (%)	丙烯选择性 (%)	E/P 比	总选择性 (%)	选择性波动 (±%)
高乙烯	490	0.15	8	48.2	39.5	1.22	87.7	1.2
高丙烯	450	0.4	4	32.8	57.6	0.57	90.4	1
常规模式	460	0.3	6	36.8	47.1	0.78	83.9	2.5

注: 催化剂是 CeO<sub>2</sub> 负载量 1% 的 Ce-SAPO-34, 甲醇转化率均 ≥ 99.8%。

压力降了 0.1MPa, 乙烯选择性提高 2~3 个百分点, 但要同步提升空速 5—8% 来维持转化率。

用模糊 PID 算法搭建参数协同调控模型, 能让产物选择性波动范围控制在  $\pm 1.5\%$  以内, 响应时间  $\leq 15\text{min}$  (见表 2)。

### 2.3 再生过程定向调控

本文用了水蒸气定向再生技术, 通过高温水蒸气把积碳变成活性萘基烃池物种, 实现“再生—调控”一体化, 具体实施步骤是这样:

#### 2.3.1 再生工艺设计

再生装置用的是循环流化床结构, 失活催化剂(积碳量 8—10%) 进到再生器后, 和 450—500℃ 水蒸气碰到, 再生压力 0.2MPa, 气固比(质量比) 10 : 1, 停留时长 30min; 再生产物分离后, 合成气( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) 回收使用, 再生催化剂回返反应器接着用。关键控制要点: 通过超分辨结构照明成像实时监测积碳转化情形, 萘基物种含量达 12% 时, 停止再生; 水蒸气温度波动控制在  $\pm 10^\circ\text{C}$ , 防止过高温度损坏催化剂结构。

#### 2.3.2 再生机理与效果

高温水蒸气能断裂积碳物种中的 C—C 键, 定向产生萘基烃池物种(该物种稳定且有助于乙烯生成), 抑制深度氧化反应。实验表明, 经水蒸气再生后, 催化剂积碳量降到 1.2% 以下, 活性恢复程度达 98%; 再生后催化剂乙烯选择性提高 3~5 个百分点, 丙烯选择性增高 2~3 个百分点, 乙烯加丙烯选择性稳定在 85%。和传统空气再生比起来,  $\text{CO}_2$  排放量降低 95% 以上, 再生过程生出的合成气纯度有 88%, 能循环用在甲醇合成方面。

## 3 工业应用案例与技术经济性分析

### 3.1 工业应用案例

某 120 万 t 每年 MTO 装置用本文提的“Ce—SAPO—34 催化剂 + 参数协同调控 + 水蒸气再生”组合技术, 改造前用未改性 SAPO—34 和传统再生办法, 乙烯 + 丙烯选择性 78%, 甲醇单耗 2.93t/吨产品; 改造后运行数据如下所示:

①产品分布: 高乙烯模式下, 乙烯产出量 42 万 t/a, 丙烯产出量 34 万 t/a, E/P 比 1.24, 总轻质烯烃选择性 87.5%; 高丙烯模式下, 乙烯产出量 28 万 t/a, 丙烯产出量为 52 万 t/a, E/P 比 0.54, 总选择性 90.2%;

②运行稳定性: 催化剂再生周期由 24h 延至 48h, 年催化剂消耗数量从 1100t 降到 549t; 装置持续运行 7600h, 产品选择波动  $\leq 1.5\%$ ;

③环保和能耗: 改造后  $\text{CO}_2$  排放量比改造前降低 92%, 新鲜水消耗降了 15%, 单位产品综合能耗降了 12%。

### 3.2 技术经济性分析

以该工业装置为例, 技术改造经济性分析如下(按年操作 7600h 计): 甲醇单价 2600 元每吨, 催化剂每吨单价 8 万块, 新鲜水每吨单价 5 元,  $\text{CO}_2$  减排补贴 80 元/t。改造后年节省甲醇消耗:  $(2.93-2.77) \times 120 \times 10^4 = 19.2 \times 10^4 \text{t}$ , 节约成本 4992 万元; 年节省催化剂费用:  $(1100-549) \times 10^{-3} \times 8 \times 10^4 = 4408$  万元; 年节水成本:  $187.13 \times 120 \times 10^4 \times 5 \times 10^{-4} = 112.28$  万元; 年减排收益: (改造前  $\text{CO}_2$  排放量 - 改造后)  $\times 80 \approx 1200$  万元。扣除改造投资(约 1.2 亿元), 投资回收期约 1.3 年, 经济效益显著。

## 4 结论

本文章基于 MTO 动态催化原理, 从催化剂改性、工艺参数优化、再生调控这三个方面, 构建轻质烯烃选择性的多尺度调控体系, 核心结论如下:

①  $\text{CeO}_2$  掺杂(负载量 1%) 和介孔修饰复合改性能明显优化 SAPO—34 催化剂性能, 让总轻质烯烃选择性提高到 83.9%, 催化剂寿命延长 87.5%, 核心机制是毒化强酸位、减小扩散阻力、抑制积碳产生;

②工艺参数协同调控可实现选择性精准匹配, 高乙烯模式(490℃、0.15MPa、 $8\text{h}^{-1}$ ) 乙烯选择性为 48.2%, 高丙烯模式(450℃、0.4MPa、 $4\text{h}^{-1}$ ) 丙烯选择性为 57.6%, 运用模糊 PID 算法能让选择性波动控制在  $\pm 1.5\%$  之内;

③水蒸气定向再生技术实现积碳定向转变为活性烃池物种, 再生后乙烯加丙烯选择性稳定在 85%,  $\text{CO}_2$  排放量降低 95% 以上, 顾及选择性调控和环保要求;

④工业应用表明, 组合调控技术能让甲醇单耗降到 2.77t/吨产品, 总轻质烯烃选择性提高到 87.5 ~ 90.2%, 投资回收时间约 1.3 年, 有不错的工业化前景。

### 参考文献:

- [1] 张玲, 常笑雨. 甲醇制烯烃技术研究进展 [J]. 分子催化(中英文), 2024, 38(04): 366-374.
- [2] 王颖. 双功能催化剂构筑及  $\text{CO}_2$  加氢串联催化制备低碳烯烃的研究 [D]. 贵阳: 贵州大学, 2024.
- [3] 郑康, 成有为, 李希. 甲醇制烯烃流化床反应器的模拟与分析 [J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(01): 69-76.
- [4] 李希, 应磊, 成有为, 等. 甲醇制烯烃多级串联流化床反应器模拟 [J]. 化工学报, 2015, 66(08): 3041-3049.
- [5] 马向前. 甲醇制烯烃工艺技术面临发展与挑战 [J]. 当代化工研究, 2025(19): 188-190.

### 作者简介:

高翔(1995—), 男, 汉族, 吉林双阳人, 大专, 助理工程师, 研究方向: 甲醇制烯烃。