

固体酸对二氧化碳加氢合成二甲醚 催化剂性能的影响

王继元, 曾崇余

(南京工业大学化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:以 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂作为甲醇合成组分, 以不同固体酸作为脱水组分, 制备了一系列 CO₂ 加氢合成二甲醚的复合催化剂。研究表明 CO₂ 的转化率与固体酸的酸性无关, 而取决于 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上甲醇的合成速率; 二甲醚的选择性取决于固体酸的酸量和酸强度, 脱水速率与固体酸的中/强酸有关。HZSM-5 分子筛作为复合催化剂脱水组分时, 二甲醚的收率最高; 硅铝比对 CO₂ 转化率无影响, 但可显著地影响二甲醚选择性; 低硅铝比的 HZSM-5 更适合作为 CO₂ 加氢合成二甲醚复合催化剂的脱水组分。

关键词: Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂; 固体酸; CO₂ 加氢; 二甲醚

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)01-0035-05

Effects of solid acids on hybrid catalysts for dimethyl ether synthesis from CO₂ hydrogenation

WANG Ji-yuan, ZENG Chong-yu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Various hybrid catalysts composed of commercial Cu-ZnO-Al₂O₃ methanol synthetic catalyst and solid acid catalysts were prepared for the production of dimethyl ether(DME) from CO₂ hydrogenation. Results show that the conversion of CO₂ is not dependent on the acidity of hybrid catalyst, but is determined by the methanol synthesis rate of hybrid catalyst. The selectivity of CO₂ to DME can be controlled by the surface acidity as well as the strength of hybrid catalyst; the middle/strong acid sites might be responsible for the formation of DME. It is also found that HZSM-5 zeolite with lower Si/Al ratio is a preferred solid acid catalyst for DME synthesis, the Si/Al ratio of HZSM-5 has little effect on the conversion of CO₂, while greatly affects the selectivity of DME.

Key words: Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst; solid acids; CO₂ hydrogenation; dimethyl ether

二甲醚(DME)广泛应用于制药、农药和燃料等行业^[1], 目前其制备方法主要有甲醇气相脱水法、合成气一步法和 CO₂ 直接加氢法。对于固体酸催化剂用于甲醇脱水^[2-4]和合成气制二甲醚(syngas to dimethyl ether, STD)^[5-8]已有文献报道, 但对于 CO₂ 直接加氢合成二甲醚的固体酸催化剂研究较少, 通常采用的是与 STD 过程相似的脱水组分。CO₂ 加氢合成二甲醚体系为一富水的环境, 该反应体系存在的甲醇合成、甲醇脱水以及逆水汽变换反应均生成水。Al₂O₃ 的 L 酸性位上水的吸附能力远大于甲醇^[3], 在反应过程中生成的水优先吸附在 Al₂O₃ 上, 占据甲醇脱水的活性位, 会降低甲醇的转化率和二甲醚的选择性。近年来广泛应用于 STD 过程的沸石类催化剂(通常是 HZSM-5), 由于具有疏水性, 对

水有良好的稳定性, 可能更适于 CO₂ 加氢合成二甲醚的富水环境中。对于 CO₂ 加氢制二甲醚过程, 复合催化剂中甲醇合成组分的使用温度为 220 ~ 270 °C, 而通常所报道的甲醇脱水固体酸的最佳使用温度约 300 ~ 400 °C, 两者温度不匹配, 这就要求所选择的固体酸具有良好的低温脱水催化性能, 以更有效地发挥甲醇合成与甲醇脱水活性中心之间的“协同催化效应”。

笔者以“温度匹配”为目标, 采用市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂作为甲醇合成组分, HZSM-5、H-Mordenite、SAPO-34、H-Y、γ-Al₂O₃、SiO₂-Al₂O₃ 和几种负载型杂多酸等作为脱水组分, 以物理混合的方法制备了 CO₂ 加氢合成二甲醚的复合催化剂, 考察了固体酸催化剂对此过程的影响, 以期筛选出具有低

收稿日期: 2005-09-21

作者简介: 王继元(1979-), 男, 博士研究生; 曾崇余(1941-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事化学反应工程、有机中间体新型合成技术及工业催化等研究, 通讯联系人, 025-83587167, eyzennjut@163.com。

温催化性能的固体酸催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 复合催化剂的制备

采用物理混合法制备 CO₂ 加氢合成二甲醚的复合催化剂。取 70% (质量分数, 下同) 的 Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂 (南京催化剂厂) 和质量分数为 30% 的固体酸放入研钵中仔细研磨, 使二者充分混合后, 压片成型, 破碎过筛备用。制备的复合催化剂记作 M/A 的形式, M 表示甲醇合成催化剂, A 表示固体酸。

1.1.2 固体酸催化剂的制备

H 型沸石催化剂的制备: 对 Na 型沸石分子筛原粉进行 NH₄⁺ 交换, 具体步骤如为不同硅铝比的 Na-ZSM-5、Na-Y、Na-Mordenite (钠型丝光沸石), 经 1 mol/L 的硝酸铵水溶液于 90℃ 交换 2 h, 液固比为 10 mL/g, 然后过滤、洗涤, 于 120℃ 干燥过夜, 而后 550℃ 焙烧 4 h, 即得到 H 型沸石催化剂。

SiO₂-Al₂O₃ 催化剂的制备: 质量比 70:30 的 SiO₂-Al₂O₃ 按溶胶-凝胶法制备。将一定量的硝酸铝配成乙醇溶液, 将适量的正硅酸四乙酯、水和催化剂硝酸加到硝酸铝的醇溶液中, 在 70℃ 搅拌, 形成凝胶后在室温下静置 1 天, 于 100℃ 下干燥过夜, 随后在空气中于 500℃ 焙烧 5 h。

负载型杂多酸催化剂的制备: 40% (质量分数, 下同) SiW/SiO₂, 40% PW/SiO₂ 和 40% SiW/Al₂O₃ 按等量浸渍法制备。将一定量的杂多酸溶于去离子水中, 加入 SiO₂ 或 Al₂O₃, 浸渍 6 h 后在 120℃ 干燥过夜, 放入马弗炉中 300℃ 焙烧 2 h, 即制得负载型杂多酸催化剂。

1.2 催化剂的表征方法

催化剂晶相结构在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 上测定, 使用 Ni 过滤的 Cu K_α 射线, 波长 0.15406 nm, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描范围 2θ = 5° ~ 80°; 在色谱仪改装的仪器上进行 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR), 催化剂用量 50 mg, 还原气为 10% (体积分数) H₂/N₂ 混合气, 还原气流量 50 mL/min, 还原温度 100 ~ 600℃, 升温速率 10℃/min, 热导检测器 (TCD) 检测耗氢量; 在色谱仪改装的仪器上进行 NH₃ 的程序升温脱附 (NH₃-TPD), 催化剂用量 100 mg, 在 20 mL/min He 吹扫下升温至 500℃, 恒温 1 h。在 He 气氛中降至 100℃ 后, 吸附 NH₃ 至饱和, 随后切换成 He 吹扫至色谱信号稳定后程序升温进行 NH₃ 脱附。He 流量 50 mL/min, 脱附温度 100 ~ 600℃, 升温速率 20℃/min, TCD 检测 NH₃ 脱附量; 用蒽醌、对氯硝基苯作为指示剂粗略测定固体催化剂表面酸强度。

1.3 催化剂活性评价

CO₂ 加氢合成二甲醚在中压固定床反应器中进行, 催化剂装填量 1.5 g, 粒度 20 ~ 40 目, 反应管内径为 12 mm。反应前催化剂用纯氢还原, H₂ 流量 100 mL/min, 还原温度 280℃ 并恒温 1 h。加氢过程的反应条件如下: 230 ~ 280℃、3.0 MPa、V(H₂): V(CO₂) 为 4.0、气体时空速度 (GHSV) 为 3 200 h⁻¹。反应产物在线分析, 利用校正面积归一化法计算 CO₂ 转化率和二甲醚选择性等。

2 结果与讨论

2.1 固体酸对催化性能的影响

不同固体酸对 CO₂ 加氢合成二甲醚反应性能的影响见表 1。

(上接第 34 页)

参考文献

- [1] 陈小伟, 张俊香, 宫润娥. 高纯 CO₂ 制备的研究——催化燃烧法脱除 CO₂ 中微量甲烷、乙烷[J]. 低温与特气, 1999(4): 32-36.
- [2] Sawyer J E, Abraham M A. Reaction pathways during the oxidation of ethyl acetate on a platinum/alumina catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(9): 2084-2089.
- [3] Lin P Y, Skoglundh M, Lowendahl L, et al. Catalytic purification of car exhaust over cobalt-and copper-based metal oxides promoted with platinum and rhodium[J]. Appl Catal B: Envir, 1995, 6(3): 237-254.
- [4] Larsson P O, Andersson A, Wallenberg L R. Combustion of CO and toluene; Characterisation of copper oxide supported on titania and activity

comparisons with supported cobalt, iron, and manganese oxide[J]. J Catal, 1996, 163(2): 279-293.

- [5] Larsson P-O, Andersson A. Complete oxidation of CO, ethanol, and ethyl acetate over copper oxide supported on titania and ceria modified titania[J]. J Catal, 1998, 179(1): 72-89.
- [6] Dong F, Suda A, Tanabe T, et al. Dynamic oxygen mobility and a new insight into the role of Zr atoms in three-way catalysts of Pt/CeO₂-ZrO₂[J]. Catal Today, 2004, 93/94/95: 827-832.
- [7] Diagne C, Idriss H, Kiennemann A. Hydrogen production by ethanol reforming over Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts[J]. Catal Commun, 2002, 3(12): 565-571.
- [8] Pengpanich S, Meeyoo V, Rirksomboon T, et al. Catalytic oxidation of methane over CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts prepared via urea hydrolysis[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 234(1/2): 221-233. ■

表1 固体酸对催化性能的影响

固体酸	CO ₂ 转化率/%	选择性/%			收率/%	
		CO	DME	CH ₃ OH	CO	DME
无固体酸催化剂	18.89	45.51	0	54.49	8.60	0
HZSM-5(硅铝比 38)	21.79	44.55	43.29	12.16	9.70	9.43
H-Mordenite	21.56	48.39	40.50	11.11	10.43	8.73
SAPO-34	21.13	46.86	40.15	12.99	9.90	8.48
H-Y	20.59	54.83	22.83	22.34	11.29	4.70
γ -Al ₂ O ₃	21.39	54.57	12.85	32.58	11.67	2.75
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (70/30)	21.46	50.76	16.17	33.07	10.89	3.47
40% HSiW/SiO ₂	21.11	46.98	38.31	14.71	9.92	8.09
40% HPW/SiO ₂	19.20	47.34	39.51	13.15	9.09	7.59
40% HSiW/Al ₂ O ₃	21.24	56.52	0	43.48	12.00	0

注:反应条件为 250℃、3.0 MPa、 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2) = 4.0$ 、空速 3 200 h⁻¹。

由表 1 可以看出,将固体酸加入甲醇合成催化剂中,CO₂ 转化率均有提高,这一方面是因为固体酸的加入促进了甲醇合成组分的分散,另一方面是耦合的甲醇脱水反应也打破了甲醇合成的热力学限制。值得注意的是,在各复合催化剂上 CO₂ 的转化率相差不大,说明 CO₂ 加氢合成二甲醚主要取决于甲醇合成的速率。固体酸的加入可显著影响产物的选择性, γ -Al₂O₃ 和 40% HSiW/Al₂O₃ 作脱水组分时二甲醚的选择性较低或无二甲醚生成;HZSM-5(硅铝比 38)、H-Mordenite 和 SAPO-34 作脱水组分时,二甲醚的选择性较高,可达 40% 以上,说明在 HZSM-5、H-Mordenite 和 SAPO-34 上生成的甲醇易脱水生成二甲醚。目标产物二甲醚的收率按 HZSM-5、H-Mordenite 和 SAPO-34 > 40% SiW/SiO₂ > 40% PW/SiO₂ > H-Y > SiO₂-Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ > 40% SiW/Al₂O₃ 的顺序递减,研究表明, HZSM-5、H-Mordenite 等是 CO₂ 加氢合成二甲醚催化剂中优良脱水组分。

2.2 固体酸对复合催化剂分散状态的影响

由图 1 固体酸催化剂的 XRD 图谱可知,SAPO-34、H-Mordenite、HZSM-5 和 H-Y 沸石均呈现较尖锐的特征衍射峰,表明选用的几种沸石分子筛骨架缺陷少,结晶度高。40% SiW/SiO₂ 在 $2\theta = 25.5^\circ$ 出现了硅钨酸的衍射峰,这是因为硅钨酸负载量 40% 时,已经超过在 SiO₂ 表面的高度分散阈值, SiO₂ 表面开始形成硅钨酸微晶^[9]。40% SiW/Al₂O₃ 无硅钨酸的衍射峰出现,说明硅钨酸负载量 40% 时,仍高度分散在 Al₂O₃ 表面。而 SiO₂-Al₂O₃ 的衍射峰弥散,表明 SiO₂-Al₂O₃ 以无定形的结构存在。

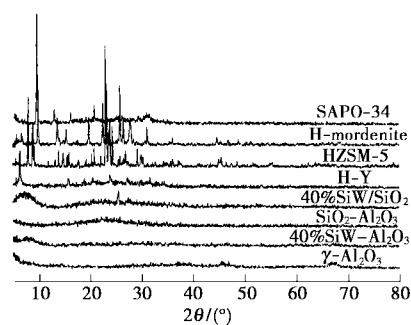
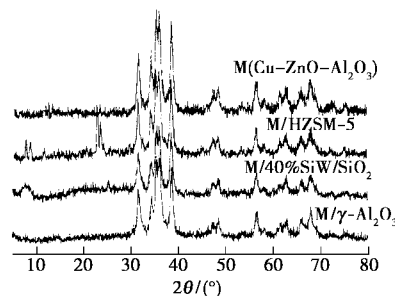


图 1 固体酸催化剂的 XRD 图谱

图 2 为市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂和几种复合催化剂的 XRD 图谱。由图 2 可知,市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂在 $2\theta = 38.8^\circ$ 和 31.8° 分别出现了 CuO(111) 和 ZnO(100) 的特征衍射峰,且衍射峰较强,这说明市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂的分散性较差, CuO 和 ZnO 的晶粒较大。在向 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂中加入固体酸(例如 HZSM-5、40% SiW/SiO₂、 γ -Al₂O₃ 等)以后, CuO(111) 和 ZnO(100) 的衍射峰强度均有降低,说明固体酸的加入促进了甲醇合成组分的分散。

图 2 市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂和复合催化剂的 XRD 图谱

2.3 固体酸对复合催化剂还原性能的影响

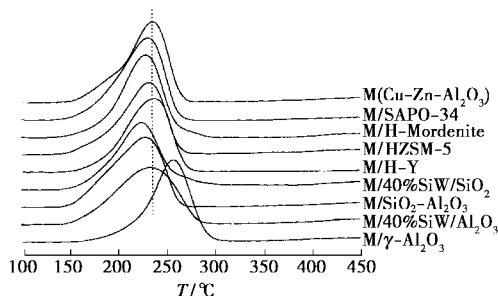
图 3 复合催化剂的 H₂-TPR 图谱

图 3 为复合催化剂的 H₂-TPR 图谱。可以看出,单独的市售 Cu-ZnO-Al₂O₃ 甲醇合成催化剂还原温度在 235℃, H-Y 和 40% SiW/Al₂O₃ 作脱水组分时,复合催化剂的还原温度基本不变; SAPO-34、H-Mordenite、HZSM-5、40% SiW/SiO₂ 和 SiO₂-Al₂O₃

的加入使复合催化剂的还原温度降低,说明上述固体酸的存在使复合催化剂易于还原;而 γ - Al_2O_3 作脱水组分则使催化剂的还原温度提高了 20°C ,极有可能是 CuO 与 Al_2O_3 在高温活化或还原过程中发生固相反应,生成某种表面“类 CuAl_2O_4 尖晶石”^[10-11]造成的。

2.4 固体酸对复合催化剂酸性的影响

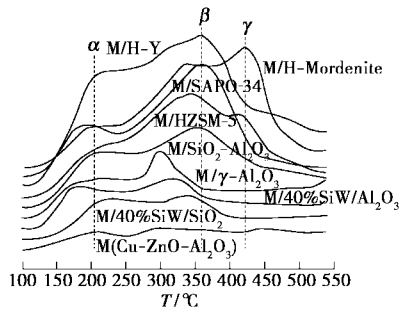


图 4 复合催化剂的 NH_3 -TPD 图谱

从图 4 复合催化剂的 NH_3 -TPD 图谱可以看出,单纯的 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂酸性很弱,加入 30% 的固体酸后,复合催化剂的酸性中心数目明显增加。复合催化剂 $\text{M}/\text{HZSM-5}$ 和 $\text{M}/\text{H-Mordenite}$ 分别在 210 、 350°C 和 450°C 左右有 3 个脱附峰(α 、 β 、 γ),代表着 3 种不同强度的酸性中心,除此之外的复合催化剂均有 2 个脱附峰(α 、 β)。从脱附峰的峰面积来看,不同复合催化剂的表面酸量按 $\text{M}/\text{H-Y} > \text{M}/\text{H-Mordenite} > \text{M}/\text{SAPO-34} > \text{M}/\text{HZSM-5} > \text{M}/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{M}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{M}/40\% \text{SiW}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{M}/40\% \text{SiW}/\text{SiO}_2 > \text{M}(\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3)$ 的顺序递减,该顺序与二甲醚收率的变化规律并不一致。例如, H-Mordenite 、 SAPO-34 、 HZSM-5 的酸量较大,作脱水组分时二甲醚收率较高,而 $40\% \text{SiW}/\text{SiO}_2$ 的酸量较小,但作脱水组分时同样具有较高的二甲醚收率。

笔者采用葱醌 ($H_0 = -8.2$) 和对氯硝基苯 ($H_0 = -12.70$) 作为 Hammett 指示剂滴定以上 4 种固体酸的酸强度,发现 $40\% \text{SiW}/\text{SiO}_2$ 显酸性色(黄色),而其余 3 种固体酸均显碱性色(无色),说明 $40\% \text{SiW}/\text{SiO}_2$ 的酸强度高于 H-Mordenite 、 SAPO-34 、 HZSM-5 。然而当 40% 的 HSiW 负载在 Al_2O_3 上时,尽管其酸量略高于 $40\% \text{SiW}/\text{SiO}_2$,但却无二甲醚生成,可能是因为 Al_2O_3 为两性氧化物,表面的碱性使其可能与 HSiW 反应生成铝盐,破坏了 HSiW 的 Keggin 结构^[9],从而影响了反应活性。以上结果表明,作为 CO_2 加氢合成二甲醚复合催化剂的脱水组分必须具备一定的酸量或酸强度。催化性能优良的复合

催化剂($\text{M}/\text{HZSM-5}$ 、 $\text{M}/\text{H-Mordenite}$),其酸性位主要集中分布在中/强酸性位上,并且脱附温度较高,而二甲醚收率较低的复合催化剂,其酸性位分布相对分散。由此可认为 CO_2 加氢合成二甲醚的脱水步骤发生在中/强酸性位上。

2.5 HZSM-5 硅铝比对催化性能的影响

从活性评价可知, HZSM-5 作脱水组分时,二甲醚的收率最高,研究中通过改变 HZSM-5 分子筛的硅铝比来改变复合催化剂的酸性,考察 HZSM-5 硅铝比对此反应的影响。

图 5 为 HZSM-5 硅铝比对 CO_2 转化率的影响。可以看出在 $230 \sim 280^\circ\text{C}$ 内硅铝比对 CO_2 转化率的影响不显著,说明在 HZSM-5 上的甲醇脱水速率远大于在 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 上的甲醇合成速率。另一方面,随着反应温度的增加, CO_2 转化率增加,但当反应温度超过 270°C 以后, CO_2 转化率增加的趋势变缓。以上分析表明, CO_2 转化率取决于甲醇合成速率,提高 CO_2 转化率的关键在于提高甲醇合成的速率,反应温度对 CO_2 加氢速率的影响比 HZSM-5 硅铝比的影响更显著。

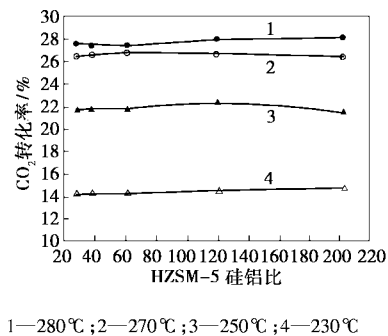


图 5 HZSM-5 硅铝比对 CO_2 转化率的影响

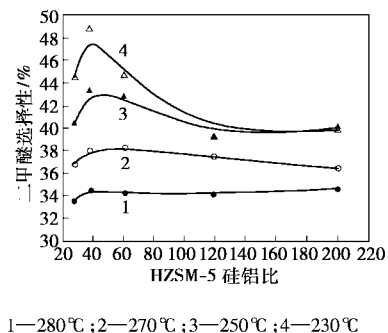
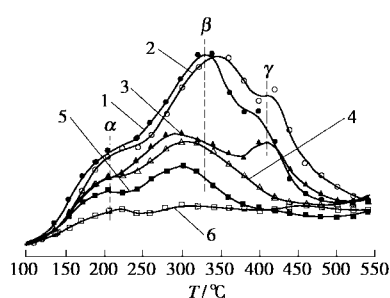


图 6 HZSM-5 硅铝比对二甲醚选择性的影响

图 6 为 HZSM-5 硅铝比对二甲醚选择性的影响。可以看出在反应温度低于 250°C 时,硅铝比对二甲醚选择性的影响显著,随着硅铝比的增大,二甲醚选择性先增加而后降低,硅铝比为 38 时,二甲醚

的选择性最高;当反应温度高于 270℃后,硅铝比对二甲醚的选择性影响不明显;硅铝比小于 120 时,温度对二甲醚选择性的影响比硅铝比更显著,随着反应温度的增加,二甲醚的选择性明显降低,这是因为甲醇脱水生成二甲醚为可逆放热反应,升高温度不利于提高甲醇脱水反应的平衡转化率;硅铝比高于 120,二甲醚的选择性较低,且反应温度由 230℃增大到 250℃,二甲醚的选择性无变化,说明高硅铝比的 HZSM-5 低温催化性能较差。由此认为较低硅铝比(例如硅铝比为 38)的 HZSM-5 分子筛更适合作为 CO₂ 加氢合成二甲醚复合催化剂的脱水组分。



曲线 1~5 为 M/HZSM-5, 硅铝比为: 1—28; 2—38; 3—61; 4—120; 5—202; 曲线 6 为 M(Cu-ZnO-Al₂O₃)

图 7 不同硅铝比的复合催化剂的 NH₃-TPD 图谱

为了解释 HZSM-5 硅铝比对催化性能的影响,对复合催化剂进行了 NH₃-TPD 表征(见图 7),并与催化活性进行了关联。可以发现硅铝比为 28、38、61 的复合催化剂有 3 个 NH₃ 脱附峰(α、β、γ),说明有弱、中、强 3 种不同的酸性中心。酸性中心分布的多样性是由于 HZSM-5 分子筛中存在无定形的、非规整的结构以及 Lewis/Bronsted 酸性中心等造成的^[3]。α 酸性中心的酸强度随硅铝比的增大无明显变化,这些酸性中心可能与氨分子与分子筛的表面氧或羟基的相互作用有关^[7]。硅铝比高于 120 后,强酸中心 γ 消失,此时复合催化剂有 2 个 NH₃ 脱附峰对应着催化剂表面的弱酸和中等强度酸性中心(α、β)。催化剂的表面酸量,随着硅铝比的增加,除硅铝比 38 的催化剂略大于硅铝比 28 的催化剂外,大体呈降低趋势。结合图 5、图 6 的结果来看,CO₂ 的转化率与复合催化剂的表面酸性无关,但低温下的二甲醚选择性却取决于复合催化剂的酸量和酸强度,这与由表 1 和图 4 中得到的结论一致。

3 结语

采用物理混合法制备了一系列 CO₂ 加氢合成二

甲醚的复合催化剂,考察了固体酸作复合催化剂脱水组分时对 CO₂ 加氢合成二甲醚反应过程的影响。研究表明 CO₂ 的转化率与固体酸的酸性无关,而取决于 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上的甲醇合成速率;二甲醚的选择性取决于固体酸的酸量和酸强度,甲醇脱水的步骤发生在中/强酸性位上;HZSM-5, H-Mordenite 等作为脱水组分时,促进了 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂的分散,制得的复合催化剂酸强度较高,酸性位分布相对集中,因此二甲醚的收率较高。

HZSM-5 分子筛的硅铝比对 CO₂ 的转化率无影响,但可显著影响较低反应温度下二甲醚的选择性和收率。HZSM-5(硅铝比 38)更适合作为 CO₂ 加氢合成二甲醚过程的脱水组分。

参考文献

- [1] 夏建超,毛尔森,陈庆龄,等.合成气一步法制二甲醚双功能催化剂的研究进展[J].石油化工,2004,33(8):788-794.
- [2] Xu M T, Lunsford J H, Goodman D W, et al. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1997, 149(2):289-301.
- [3] Vishwanathan V, Jun K W, Kim J W, et al. Vapour phase dehydration of crude methanol to dimethyl ether over Na-modified H-ZSM-5 catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 276(1/2):251-255.
- [4] Yaripour F, Baghaei F, Schmidt I, et al. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether(DME) over solid-acid catalysts[J]. Catalysis Communications, 2005, 2(6):147-152.
- [5] 葛庆杰,黄友梅.合成气直接制取二甲醚的双功能催化剂 II.脱水组分对催化剂性能影响的研究[J].天然气化工,1996,21(6):16-19.
- [6] Takeguchi T, Inui T, Inoue M, et al. Effect of the property of solid acid upon synthesis to dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 192(2):201-209.
- [7] Kim J H, Park M J, Kim S J, et al. DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 264(1):37-41.
- [8] Mao Dongsun, Yang Weimin, Xia Jianchao, et al. Highly effective hybrid catalyst for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas with magnesium oxide-modified HZSM-5 as a dehydration component[J]. Journal of Catalysis, 2005, 230(1):140-149.
- [9] 陈瑶.环己酮自缩合反应规律及催化剂的研究[D].南京:南京工业大学,2005.
- [10] Figueiredo R T, Arias A M, Fierro J L G, et al. Spectroscopic evidence of Cu-Al interactions in Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 1998, 178(1):146-152.
- [11] Mascarós S M, Navarro R M, Fierro J L G, et al. Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors[J]. Journal of Catalysis, 2001, 198(2):338-347. ■