

文章编号:1673-5005(2017)05-0169-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2017.05.021

协同效应对一步法合成二甲醚催化剂失活的影响

张海鹏, 于英民, 李青松

(中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580)

摘要:一步法合成二甲醚由于催化剂间存在协同效应,原料转化率高。采用不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛与 XNC-98 甲醇合成催化剂制备一步法合成二甲醚的复合催化剂,研究不同组成的复合催化剂间协同效应的差异及其对催化剂稳定性的影响,考察催化剂的不同制备方法及其不同还原方法对协同效应及催化剂稳定性的影响。结果表明:硅铝比为 40 的分子筛与甲醇合成催化剂间的协同效应最强,催化剂活性高且稳定性更好;采取一定措施使甲醇合成催化剂与甲醇脱水催化剂之间接触得更紧密,制备的复合催化剂协同效应更强,催化剂的稳定性更好;还原时采用氢气含量较低的还原气,还原后甲醇合成催化剂的 Cu 晶粒更小,催化剂的活性与稳定性也更好。

关键词:二甲醚; 催化剂; 协同效应; 失活

中图分类号:TQ 032.4 **文献标志码:**A

引用格式:张海鹏,于英民,李青松. 协同效应对一步法合成二甲醚催化剂失活的影响[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(5):169-175.

ZHANG Haipeng, YU Yingmin, LI Qingsong. Influence of synergistic effect on deactivation of direct dimethyl ether synthesis catalyst[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science),2017,41(5):169-175.

Influence of synergistic effect on deactivation of direct dimethyl ether synthesis catalyst

ZHANG Haipeng, YU Yingmin, LI Qingsong

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: As there is synergistic effect between the catalysts in the direct synthesis of dimethyl ether, the feedstock conversion is high. Multi-functional catalysts of direct dimethyl ether synthesis were prepared using HZSM-5 zeolite with different Si/Al molar ratio and XNC-98 methanol synthesis catalysts. The differences of synergistic effect on different compositions of synthesis catalysts and their effects on the stability of the catalysts were studied. Meanwhile, the influences of different preparation and reduction methods of catalysts on synergistic effect and stability of catalysts were also investigated. The results show that the synergistic effect between the zeolite with Si/Al molar ratio of 40 and methanol synthesis catalysts is the strongest, which presents higher activity and better stability. It is also found that close contact between methanol synthesis catalysts and methanol dehydration catalysts could result in stronger synergistic effect of composite catalysts were, and better stability of catalysts as well. The reducing gas with lower hydrogen was used in the process of reduction, which can obtain smaller Cu grain of the methanol synthesis catalysts after reduction. And the activity and stability of the catalyst are also better.

Keywords: dimethyl ether; catalyst; synergistic effect; deactivation

二甲醚(DME)是一种绿色的替代能源,燃烧清洁,原料来源丰富,具有良好的应用前景^[1]。二甲醚的汽化及燃烧特性类似天然气,可以作为燃料使用^[2]。由于其十六烷值高,也可以作为柴油添加

剂^[3]。另外,二甲醚的毒性低,可以替代氟利昂作为气雾剂和制冷剂^[4]。同时,还可以用于制备低碳烯烃等产品^[5],是一种优良的化工原料。二甲醚的制备方法有一步法和两步法。工业上应用比较多的

收稿日期:2017-01-25

基金项目:重质油国家重点实验室自主研发重点项目(SLKZZ-2017002)

作者简介:张海鹏(1973-),男,讲师,博士,研究方向为化学工程。E-mail:markzhp@163.com。

是两步法,即先用合成气制备甲醇,然后甲醇脱水制备二甲醚。这种方法的缺点是受甲醇合成反应转化率的限制,原料单程转化率不高。目前研究较多、比较有发展前途的是一步法合成二甲醚^[6-7]。即在一个反应器中同时完成甲醇合成与甲醇脱水两个反应,直接得到二甲醚。由于反应间存在协同效应,打破了反应平衡的限制,使原料单程转化率大幅提高^[8-9]。一步法合成二甲醚的催化剂失活较快,其原因是由甲醇合成组分的失活引起。影响失活的因素有铜组分的烧结^[10]、铜组分的流失^[11]和积碳^[12]等。由于一步法合成二甲醚采用的是双功能催化剂,甲醇合成与甲醇脱水组分间存在协同效应,因此催化剂的寿命会受到协同作用的影响。笔者考察协同效应不同的催化剂的失活情况,研究催化剂间的协同效应对催化剂寿命的影响,探讨催化剂的失活原因。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

实验用原料气由 H₂ 和 CO 钢瓶提供。甲醇合成催化剂选用西南化工研究院的 XNC-98 催化剂,主要成分为 CuO-ZnO-Al₂O₃。甲醇脱水催化剂选用上海恒业分子筛厂生产的 HZSM-5 分子筛催化剂,硅铝比分别为 40 和 75。

催化剂活性及稳定性实验装置如图 1。反应原料气来源于气体钢瓶,用质量流量计控制各路气体的流量以配制不同浓度的原料气。反应在微型不锈钢固定床反应器中进行,反应器外有电阻丝进行加热,用热电偶控制反应温度。采用皂膜流量计测量

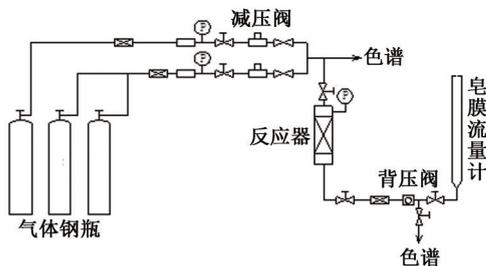


图 1 固定床实验装置

Fig. 1 Diagram of fixed-bed reactor

反应尾气量。产物采用上海天美公司的 7890T 气相色谱仪在线取样分析,用色谱自带的 T2000P 软件进行数据处理。催化剂的比表面积、孔容和孔径分布在美国 Micromeritics 公司生产的 ASAP2010 比表面测定仪上进行测试,使用的方法为 N₂ 吸附脱附。使用日本理学 Rigaku D/max 2550 VB/PC 型 X 射线衍射仪对样品进行 XRD 测试,Cu 靶,Ka 射线,

管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 8 (°)/min,扫描范围 $2\theta = 0^\circ \sim 80^\circ$ 。采用自制设备进行催化剂的氨吸附脱附实验,以检测催化剂表面的强酸与弱酸中心的数量。催化剂热重分析(TGA)在美国 TA 公司的 SDT Q600 设备上,样品置于瓷舟中,在 N₂ 气氛下由室温以 10 °C/min 的升温速率加热到 600 °C,用热重天平记录失重情况。

1.2 复合催化剂的制备方法

将甲醇合成组分 XNC-98 与甲醇脱水组分 HZSM-5 破碎成 10 μm 以下的粉末,采用两种方法制备复合催化剂,催化剂中 XNC-98 与 HZSM-5 的质量配比从 2:1 至 6:1。一种是将两种催化剂粉末按比例混合均匀,在压片机中压片成型,再破碎、筛分至 0.042 ~ 0.084 mm 进行实验,制备的催化剂命名为 cat1;另一种方法为分别将 XNC-98 催化剂与 HZSM-5 催化剂压片、破碎、筛分至 0.042 ~ 0.084 mm,然后将两种催化剂按比例混合好进行实验,制备的催化剂命名为 cat2。

1.3 催化剂还原方法

采用两种不同的还原方法,以考察还原条件对催化剂寿命的影响。

还原方法 1:纯氢气进行还原。催化剂置于固定床反应器中,以 100 mL/min 的速率通入 H₂,同时以 1 °C/min 的升温速率从室温升至 230 °C 后恒温 4 h,还原完毕。整个还原时间约需 8 h。

还原方法 2:用 H₂ 与 N₂ 配制还原气体,还原气中的 H₂ 含量逐渐增加,最高不超过 15%。还原气流量为 100 mL/min,最高还原温度仍为 230 °C。整个还原时间约 20 h。

1.4 催化剂活性及稳定性实验

催化剂还原完毕后,切换还原气为 CO/H₂ = 1:1 (体积比)的原料气进行反应。反应温度 220 ~ 260 °C,反应压力 3 MPa,空速 3 000 mL/(g·h)。进行催化剂寿命实验时,反应条件与上述相同,每 12 h 记录一次数据,并计算 CO 转化率及二甲醚选择性,总实验时间为 250 ~ 300 h。

CO 转化率及 DME 收率与选择性的计算公式为

$$x_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{in}} y_{\text{CO,in}} - F_{\text{out}} y_{\text{CO,out}}}{F_{\text{in}} y_{\text{CO,in}}}, \quad (1)$$

$$y_{\text{DME}} = \frac{2F_{\text{out}} y_{\text{DME,out}}}{F_{\text{in}} y_{\text{CO,in}}}, \quad (2)$$

$$S_{\text{DME}} = \frac{y_{\text{DME}}}{x_{\text{CO}}}. \quad (3)$$

式中, x_{CO} 为 CO 转化率; y_{DME} 为二甲醚收率; S_{DME} 为二甲醚选择性; F_{in} 和 F_{out} 分别为原料气与尾气流量; $y_{\text{CO},\text{in}}$ 与 $y_{\text{CO},\text{out}}$ 分别为原料气与尾气中 CO 体积分数; $y_{\text{DME},\text{out}}$ 为尾气中二甲醚体积分数。

2 结果分析

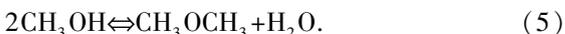
2.1 催化剂活性及适宜操作条件的确定

一步法合成二甲醚由以下 3 个反应构成。

甲醇合成反应:



甲醇脱水反应:



逆水汽变换反应:



甲醇脱水反应消耗了甲醇合成反应的产物,逆水汽变换反应又消耗了甲醇脱水反应生成的水,同时生成氢气,为甲醇合成反应提供原料,从而打破了反应平衡,提高了 CO 转化率。这 3 个反应之间相互促进,相互制约,相互影响的关系就是协同效应。催化剂的制备过程、还原过程及反应条件均会对协同效应影响。

在催化剂配比 XNC-98/HZSM-5 为 4 的条件下,反应温度从 220 °C 升至 260 °C,每 10 °C 记录一次数据,考察催化剂的性能,结果见图 2。

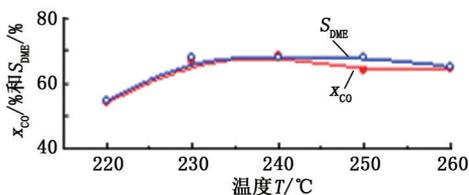


图 2 温度对反应的影响

Fig. 2 Effect of temperature on reaction

由图 2 可知,反应温度在 220 ~ 260 °C 范围内,CO 转化率先升高后降低,在 240 °C 达到最高。说明反应的最佳温度为 240 °C。由于二甲醚合成反应为放热反应,温度升高时,反应速率也提高,但反应平衡则向相反方向移动。在低温下,反应受动力学控制,升温则 CO 转化率和 DME 收率也升高;在高温下反应时则相反,反应受热力学平衡控制,升温则转化率下降。滕丽华等^[13]研究表明,对一步法合成二甲醚复合催化剂而言,低温有利于甲醇合成反应,高温有利于甲醇脱水反应,因此最佳反应温度也是催化剂协同效应的一种表现。

维持反应温度 240 °C,反应压力 3 MPa,改变催化剂的配比,考察不同组成催化剂的性能,结果见表

1。

由表 1 可见,两种组分配比在 2 : 1 ~ 6 : 1 范围内,CO 转化率及 DME 收率变化不大,说明两种组分在反应条件下活性均比较高,因此可以在一个比较宽的范围内配合使用。比较而言,当 XNC-98/HZSM-5 为 4 : 1 时,复合催化剂的活性最高。说明此时两种催化剂间的协同效应最好。当催化剂复合比小于 4 时,催化剂中 HZSM-5 所占比重较大,生成的甲醇易脱水生成 DME,但由于甲醇合成组分含量相对少,甲醇合成速率慢,甲醇合成反应与甲醇脱水反应之间不能良好协同;当复合比大于 4 时,虽然催化剂中甲醇合成组分的含量提高,甲醇合成速率加快,但脱水反应速率下降,也不利于反应间的协同效应;而当催化剂复合比为 4 时,CO 转化率及 DME 收率达最大值,说明此时甲醇合成、甲醇脱水及水气变换三个反应达到良好协同。对于 XNC-98 和 HZSM-5 催化剂,适宜的催化剂配比为 4 : 1。

表 1 不同配比催化剂对反应的影响

Table 1 Effects of catalysts with different ratios on reaction

XNC-98/HZSM-5	CO 转化率 $x_{\text{CO}}/\%$	DME 收率 $S_{\text{DME}}/\%$
2 : 1	65.05	43.17
3 : 1	66.81	44.21
4 : 1	68.19	46.61
5 : 1	66.32	45.78
6 : 1	63.42	44.33

2.2 复合催化剂组成对协同效应及寿命的影响

由于复合催化剂由甲醇合成与甲醇脱水两种组分构成,因此选用硅铝比分别为 40 与 75 的分子筛与 XNC-98 甲醇合成催化剂组成复合催化剂,在固定床反应器中进行催化剂稳定性实验,以考察不同催化剂组成的影响。结果见图 3。

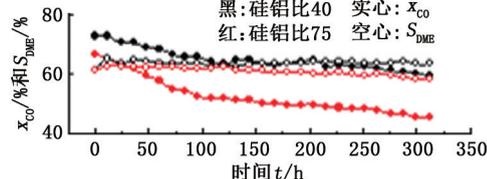


图 3 分子筛硅铝比对复合催化剂性能的影响

Fig. 3 Effect of molecular sieve Si/Al ratio on properties of composite catalysts

由图 3 可知,采用硅铝比为 40 的 HZSM-5 分子筛与 XNC-98 组成的复合催化剂,初始活性高且 CO 转化率下降较慢,说明无论从催化活性还是催化剂的稳定性上都比硅铝比为 75 的分子筛更好,因此硅铝比为 40 的分子筛与 XNC-98 催化剂间的协同效

应更强。

由于脱水催化剂采用的是 HZSM-5 分子筛,而分子筛的脱水性能主要由其表面的酸性位控制,为考察不同硅铝比分子筛催化性能上的差异,对分子筛进行 NH_3 -TPD 研究,谱图见图 4。

由图 4 看出,硅铝比不同的分子筛上均存在两种酸强度中心,即 200~300 °C 所对应的弱酸中心和 600~700 °C 所对应的强酸中心。从峰强度上可知,弱酸中心的酸量均大于强酸中心的酸量。说明弱酸中心是催化剂的主要活性中心。 $\text{Si}/\text{Al}=75$ 的分子筛其弱酸量和强酸量均大于 $\text{Si}/\text{Al}=40$ 的分子筛,但其复合催化剂活性较低。原因是尽管酸性位较多,脱水反应的活性中心多,但反应生成的水需要在甲醇合成催化剂上进行逆水汽变换反应,而逆水汽变换反应速率较慢,致使体系中含水量上升。水的存在一方面抑制了甲醇脱水反应的进行,另一方面,也使甲醇合成催化剂更易因 Cu 烧结而失活,同时,酸性中心多也使催化剂更易积碳,同样造成催化剂失活速率加快。因此从反应的协同效应上来说,硅铝比为 40 的分子筛与甲醇合成催化剂的配合更好,反应活性与催化剂稳定性也更好。

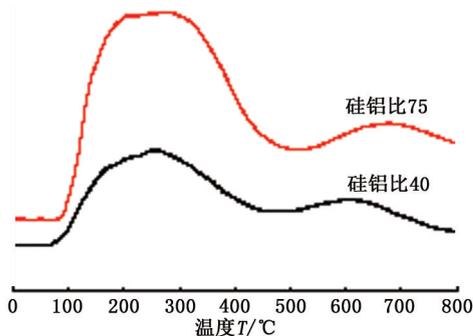


图 4 不同硅铝比分子筛的 NH_3 -TPD 图谱
Fig. 4 NH_3 -TPD spectra of different silica alumina ratio molecular sieves

2.3 催化剂制备方法对寿命的影响

不同的催化剂制备方法也会影响两种组分间的协同效应,结果见图 5。

由图 5 可知,在反应进行 300 h 后,两种催化剂均出现了不同程度的失活,而且 cat2 的失活速率明显高于 cat1。经计算,cat1 的 CO 转化率下降速率为 0.052%/h,而 cat2 的为 0.116%/h,差别非常明显。这是由于两种催化剂在制备方法上存在差异,协同效应上也不一样。cat1 的每一个催化剂颗粒中既有甲醇合成组分,也有甲醇脱水组分,两种催化剂结合较为紧密,协同效应较强;cat2 的每一个催化剂颗粒

中则只有一种组分,催化剂间的结合较为疏松,协同效应较弱。从实验结果可以看出,协同效应强的催化剂的活性与稳定性都更好。

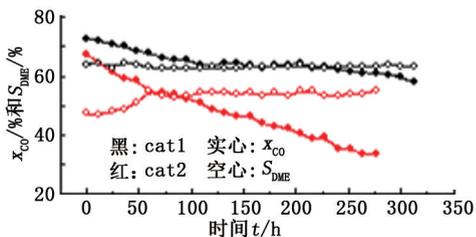


图 5 不同催化剂制备方法对催化剂寿命的影响
Fig. 5 Effect of different catalyst preparation methods on catalyst life

从二甲醚的选择性上看,采用 cat1 的体系,二甲醚选择性一直保持在 65% 左右,说明催化剂的失活主要由甲醇合成催化剂造成;而采用 cat2 的体系,二甲醚选择性开始只有 46% 左右,随反应进行至 70 h 以后保持在约 55%。另外,从 CO 转化率上也可以看出,cat2 体系 CO 转化率在约 70 h 有一拐点,下降速率减缓(72 h 之前 CO 转化率下降速率为 0.194%/h,72 h 之后变为 0.093%/h),说明催化剂的失活并非保持匀速,而是随反应的进行发生了变化。表 2 为采用两种不同方法制备的催化剂在不同反应时刻产物中水和甲醇的含量。可以看出,刚开始反应时,甲醇合成速率较快,采用协同效应较弱的 cat2 时,部分生成的甲醇与水没来得及转化就随反应物排出,造成二甲醚的初始选择性较低,同时体系中水与甲醇含量较高,而较高的水含量也加速了甲醇合成催化剂的失活。反应进行一段时间后,由于甲醇合成催化剂失活速率较快,甲醇生成速率降低,而甲醇脱水催化剂的活性下降较少,生成的甲醇大部分在脱水催化剂上转化为二甲醚,使二甲醚的选择性提高,同时体系中的水含量与甲醇含量均降低,催化剂失活速率下降。从图上看,就出现了反应约 70 h 时 CO 转化率的一个拐点。

为分析失活后催化剂的体相特征,找到催化剂失活原因,对催化剂进行 XRD 分析,结果如图 6 所示。由于 Cu 催化剂有弱的 C—C 键断裂的能力^[14],同时,脱水反应采用的是 HZSM-5 分子筛,表面有较多酸性位,有可能造成积碳。为考察积碳状况,对失活后的催化剂作了热重(TGA)分析,结果见图 7。

从 XRD 谱图可以看出,与刚还原的催化剂相比,不论采用何种制备方法,失活催化剂中 Cu 的特征峰(43.2°,50.4°,74.1°)都变得尖细,说明催化剂

中的 Cu 晶粒已有一定程度的烧结。

表 2 反应产物中 H₂O 与甲醇的含量

Table 2 Content of H₂O and methanol in reaction products

催化剂	H ₂ O 含量/%					甲醇含量/%				
	0 h	60 h	120 h	180 h	240 h	0 h	60 h	120 h	180 h	240 h
cat1	0.230	0.18	0.150	0.150	0.120	0.89	0.68	0.62	0.60	0.60
cat2	0.904	0.51	0.423	0.401	0.402	1.75	0.94	0.76	0.72	0.70

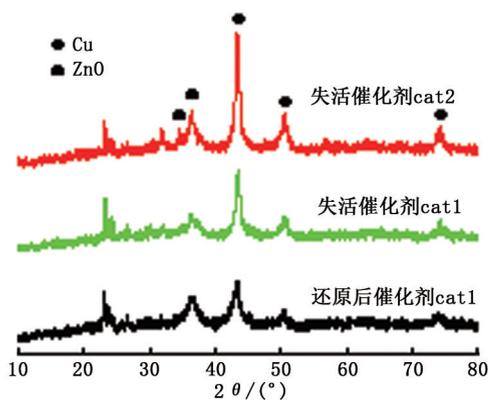


图 6 失活催化剂的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of deactivated catalysts

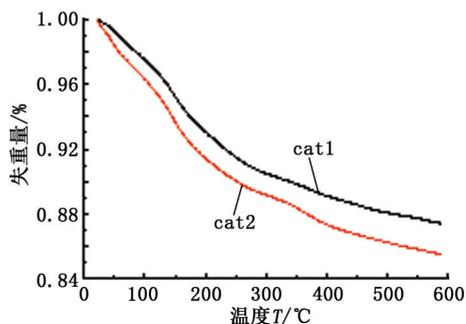


图 7 失活后催化剂的热重分析

Fig. 7 Thermogravimetric analysis of catalyst after deactivation

cat2 则表现得尤为明显。经计算,还原后反应前催化剂的 Cu 晶粒为 8.4 nm, cat1 失活后 Cu 晶粒为 10.2 nm, 而 cat2 失活后 Cu 晶粒已变为 15.6 nm。二者相比,说明催化剂的协同效应对延缓甲醇合成催化剂中 Cu 晶粒的长大,延长催化剂寿命有非常大的影响。

从热重曲线上看,不论采用何种方法制备催化剂,失活后的催化剂都有一定程度的失重,说明失活后催化剂表面均有积碳。两种催化剂失重曲线的形状比较类似,说明附着在催化剂表面的物质相同。升温至 600 °C 后, cat2 比 cat1 失重量大,说明 cat2 催化剂表面的积碳量大于 cat1。表明协同效应对催化剂表面的积碳量也有很大影响。

表 3 为失活前后催化剂表面的 BET 分析结果。

可以看出,催化剂失活后,其比表面积明显减小,造成与反应物接触的活性中心减少,从而使反应速率降低。比表面积减少的原因主要是甲醇合成催化剂中的 Cu 的烧结以及催化剂表面的积碳。

结合 XRD、热重及 BET 的分析结果可知,由于 cat1 比 cat2 催化剂间的协同效应强,催化剂的活性及稳定性都较高,而且催化剂中 Cu 的烧结情况与积炭量都好于 cat2。说明协同作用可以有效地缓解 Cu 的烧结以及催化剂的结焦,对延长催化剂的寿命有很好的效果。

表 3 失活前后催化剂的 BET 分析

Table 3 BET analysis of catalysts before and after inactivation

催化剂	比表面积 S/ (m ² · g ⁻¹)	孔径 d/nm	孔容 V/ (m ³ · g ⁻¹)
反应前催化剂	119.70	6.56	0.2000
失活催化剂 cat1	73.40	6.88	0.1172
失活催化剂 cat2	55.89	10.07	0.1410

2.4 还原条件对催化剂协同效应及寿命的影响

用不同的还原方法将催化剂还原后,在固定床反应器中进行了催化剂寿命实验,所使用的催化剂为 cat1。实验结果见图 8。

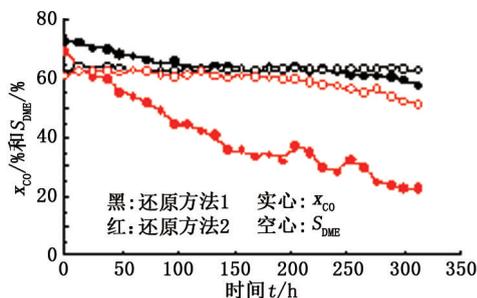


图 8 不同还原方法对催化剂寿命的影响

Fig. 8 Effect of different reduction methods on catalyst life

从图 8 看出,在反应器中操作 300 h 后,采用方法 2 还原的催化剂,CO 转化率从 72.8% 下降为 57.7%;而采用方法 1 还原的催化剂,CO 转化率从 69.4% 下降到 24.8%。比较可知,不论是催化剂的初始活性还是失活速率,采用方法 2 还原的催化剂都明显好于采用方法 1 还原的催化剂。说明催化剂

的还原方法对协同效应及催化剂的稳定性都有影响。

为研究不同还原方法对催化剂协同效应的影响,采用 XRD 对催化剂进行表征,结果如图 9。

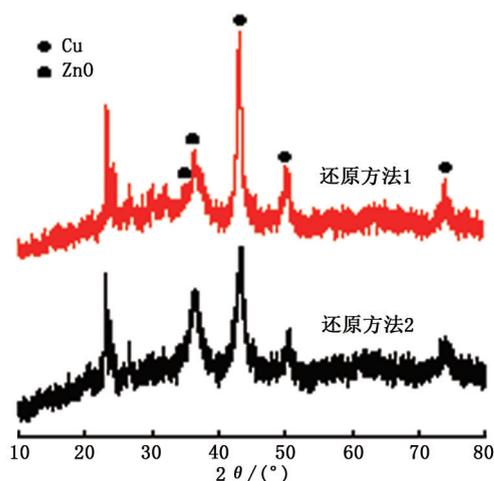


图 9 不同还原方法还原后催化剂的 XRD 谱图
Fig. 9 XRD spectra of catalysts after different reduction methods

由图 9 可知,尽管采用了不同的还原方法,还原结束后,催化剂中的 CuO 均被还原为 Cu⁰ (特征峰 43.2°, 50.4°, 74.1°)。但从谱图中可以看出,采用方法 2 还原的催化剂 Cu⁰ 峰较为弥散,说明 Cu 在催化剂中的分散程度比较好。而采用方法 1 还原的催化剂谱图中 Cu 峰较为尖细,说明 Cu 已经有一定程度的烧结。从 Cu 晶粒来比较,采用方法 1 还原的催化剂 Cu 晶粒为 10.8 nm,而采用方法 2 还原的催化剂 Cu 晶粒为 8.4 nm,可知采用方法 2 还原的催化剂 Cu 晶粒较小,与脱水催化剂间的协同效应更强,因此其活性和稳定性更高。

3 结 论

(1) 催化剂的组成、催化剂的制备方法以及催化剂的还原过程都会对催化剂的协同效应产生影响。

(2) 协同效应对催化剂的失活有较大影响,协同效应强的催化剂失活速率较慢。

(3) 失活主要是由甲醇合成催化剂中的 Cu 组分烧结和积碳引起。

参考文献:

[1] 艾珍. 一步法合成二甲醚反应器的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(1): 15-17, 22.
AI Zhen. Research development of reactor for one step

synthesis of dimethyl ether from synthesis gas[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2010, 31(1): 15-17, 22.

- [2] ZHANG L, HUANG Z. Life cycle study of coal-based dimethyl ether as vehicle fuel for urban bus in China [J]. Energy, 2007, 32(10): 1896-1904.
- [3] 张正军, 尚乃名. 二甲醚产业发展前景探讨与展望 [J]. 中氮肥, 2011(6): 1-4.
ZHANG Zhengjun, SHANG Naiming. Prospect of dimethyl ether's industrialization [J]. M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress, 2011(6): 1-4.
- [4] 侯昭胤, 费金华, 郑小明. 二甲醚的应用和生产工艺 [J]. 石油化工, 1999, 28(1): 59-61.
HOU Zhaoyin, FEI Jinhua, ZHENG Xiaoming. Application and production process of DME [J]. Petrochemical Technology, 1999, 28(1): 59-61.
- [5] 徐瑶, 商永臣, 牛梦婷, 等. 二甲醚催化氧化制取甲缩醛 [J]. 化学工程师, 2016, 245(2): 68-70.
XU Yao, SHANG Yongchen, NIU Mengting, et al. Catalytic oxidation of dimethyl ether to dimethoxymethane [J]. Chemical Engineer, 2016, 245(2): 68-70.
- [6] LU W Z, TENG L H, XIAO W D. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2004(59): 5455-5464.
- [7] 娄贺. 一步法制备二甲醚的催化剂研究 [J]. 当代化工, 2016, 45(4): 847-849, 852.
LOU He. Research on the catalyst for one-step preparation of dimethyl ether [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(4): 847-849, 852.
- [8] 郑欢欢, 伍联营, 胡仰栋. 合成气一步法制备二甲醚的工艺流程模拟与优化 [J]. 化工进展, 2013, 32(6): 1236-1241.
ZHENG Huanhuan, WU Lianying, HU Yangdong. Process simulation and optimization of one-step synthesis of dimethyl ether from syngas [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(6): 1236-1241.
- [9] CHEN W H, HSU C L, WANG X D. Thermodynamic approach and comparison of two-step and single step DME (dimethyl ether) syntheses with carbon dioxide utilization [J]. Energy, 2016(109): 326-340.
- [10] CARROLL M C, SKROTZKI B, KURTZ M, et al. Growth of copper particles in a Cu/ZnO methanol catalyst [J]. Scripta Materialia, 2003(49): 527-532.
- [11] PENG X D, TOSELAND B A, UNDERWOOD R P. A novel mechanism of catalyst deactivation in liquid phase synthesis gas-to-DME reactions [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 1997(111): 175-182.

- [12] AGUAYO A T, ERENA J, SIERRA J, et al. Deactivation and regeneration of hybrid catalysts in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂ [J]. *Catalyst Today*, 2005, 106(1/2/3/4):265-270.
- [13] 滕丽华,鲁文质,李霞,等. 成二甲醚过程中的多功能催化协同效应[J]. *华东理工大学学报*, 2004, 30(4):365-369.
- TENG Lihua, LU Wenzhi, LI Xia, et al. Multifunctional catalytic synergy in the dimethyl ether synthesis process[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2004, 30(4):365-369.
- [14] 王东升,谭猗生,韩怡卓,等. 浆态床合成二甲醚复合催化剂失活原因探索[J]. *燃料化学学报*, 2008, 36(2):176-180.
- WANG Dongsheng, TAN Yisheng, HAN Yizhuo, et al. Study on deactivation of hybrid catalyst for dimethyl ether synthesis in slurry reactor [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(2):176-180.
- (刘为清)