

文章编号: 0253-2409(2012)02-0235-06

分子筛硅铝比及晶粒粒径对 Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂直接合成二甲醚反应性能的影响

毛东森¹, 夏建超²

(1. 上海应用技术学院 化学与环境工程学院应用催化研究所, 上海 200235; 2. 中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用水热晶化法合成了硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)为60、120、200和晶粒粒径分别为1.00和0.25 μm 的HZSM-5分子筛, 并以其为甲醇脱水活性组分与铜基甲醇合成活性组分($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$)组成双功能催化剂($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$), 在连续流动加压固定床反应器上考察了 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ 对合成气直接制二甲醚反应的催化性能。结果表明, 随着分子筛硅铝比的提高, 二氧化碳副产物的生成量逐渐减少, 从而使目的产物二甲醚的选择性逐渐增大。与常规分子筛相比, 小晶粒分子筛的反应活性接近, 但二氧化碳和烃类副产物的选择性较低。

关键词: HZSM-5 分子筛; 硅铝比; 晶粒大小; 二甲醚; 双功能催化剂; 甲醇脱水

中图分类号: O643 文献标识码: A

Effects of silicon to aluminum ratio and crystal size of zeolite on catalytic properties of Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas

MAO Dong-sen¹, XIA Jian-chao²

(1. Shanghai Institute of Technology, Shanghai 200235, China;

2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: A series of HZSM-5 zeolite samples with different $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratios and crystal sizes were hydrothermally synthesized and physically mixed with a methanol synthesis component ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) to form hybrid catalysts. The direct synthesis of dimethyl ether (DME) from syngas was carried out over the prepared hybrid catalysts in a pressurized fixed-bed under continuous flow conditions. The results indicated that the selectivity for CO_2 decreased with the increase of $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratios in HZSM-5 zeolite due to the decrease in the amount and strength of the acid sites, so the selectivity for DME was enhanced greatly. On the other hand, although the activity was not enhanced on the smaller sized HZSM-5 compared to the larger sized one, the selectivity for CO_2 and hydrocarbons was decreased evidently.

Key words: HZSM-5 zeolite; silicon to aluminum ratio; crystal size; dimethyl ether; hybrid catalyst; dehydration of methanol

二甲醚因具有极为优良的燃烧性能, 可分别替代液化石油气和柴油作为民用和车用燃料, 在国际上日益引起重视。目前, 二甲醚的生产由合成气经甲醇脱水而得, 即所谓的两步法。由合成气直接制二甲醚(一步法)由于反应系统内同时存在着甲醇合成和甲醇脱水两类反应, 打破了单纯甲醇合成过程中存在的热力学平衡限制, 从而可显著提高CO的单程转化率。因此, 目前关于二甲醚生产技术的研究主要集中在对一步法的研究。

一步法合成二甲醚所采用的催化剂为由甲醇合成活性组分和甲醇脱水活性组分复合而成的双功能催化剂^[1,2]。甲醇合成活性组分主要为铜基催化剂, 如Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Cr和Cu-Zn-Mn等的复合氧化物。甲醇脱水活性组分主要为活性氧化铝(γ -

Al_2O_3)或分子筛(如HZSM-5^[3-13]、HY^[14,15]、SAPOs^[16]、MCM-22^[17]和FER^[18])等的固体酸催化剂。其中, HZSM-5分子筛因在最佳的甲醇合成反应温度(220~260 $^\circ\text{C}$)下具有较高的催化活性而得到了广泛的研究。

分子筛硅铝比对以HZSM-5为甲醇脱水活性组分的双功能催化剂反应性能的影响已有报道。陈建刚等^[4]发现, 随硅铝比(32.79、52.09、70.78)的增大, CO的转化率略有增大, 烃类副产物的选择性逐渐减小。鲁皓等^[7]的研究结果表明, 随硅铝比(25、38、50)的增大, DME的收率逐渐降低, 即最佳值为25。许庆利等^[19]则发现, 随硅铝比(25、38、50、150)的增大, CO的转化率和DME的选择性均先升高后减小, 在38时达到最高。可见, 不同作者所得到的

收稿日期: 2011-03-25; 修回日期: 2011-07-01。

基金项目: 上海市科委项目(08520513600); 上海市教委重点学科建设项目(J51503)。

作者简介: 毛东森(1967-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为能源化工催化, E-mail: dsmao@sit.edu.cn。

结论并不相同。

分子筛的晶粒大小对其催化性能具有很大的影响,但不同晶粒大小的分子筛用于二甲醚的合成却报道较少。刘志坚等^[20]发现,细晶粒的HY分子筛用于甲醇脱水反应具有比常规分子筛更高的活性。最近,于翔等^[15]研究了不同粒径(0.56、0.82、1.6、2.7和3.7 μm)HY分子筛在DME合成反应中的催化性能。结果表明,粒径为0.82 μm的HY分子筛在甲醇脱水反应中表现出最高的催化活性;以其为脱水活性组分的双功能催化剂Cu-Zn-Mn/HY在合成气直接制二甲醚反应中具有最高的活性和稳定性。但不同晶粒的HZSM-5分子筛用于二甲醚合成的研究报道极少。

本实验采用水热晶化法合成了不同硅铝比和晶粒大小的HZSM-5分子筛,并以其为甲醇脱水活性组分与铜基甲醇合成活性组分(Cu-ZnO-Al₂O₃)组成双功能催化剂(Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5),分别考察了HZSM-5分子筛硅铝比和晶粒大小对Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5催化合成气直接制二甲醚反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

ZSM-5的合成以硅溶胶或正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,Al(NO₃)₃·9H₂O为铝源,四丙基氢氧化铵(TPAOH)为模板剂,加入氢氧化钠和水调节碱度,合成条件为NaOH/Si比为0.2,TPAOH/Si比为0.2,H₂O/Si比为40,175℃晶化2 d,合成了硅铝比(SiO₂/Al₂O₃)为60、120、200的系列ZSM-5分子筛。产物经过滤、洗涤、干燥后于600℃焙烧4 h以除去模板剂,然后经铵交换、焙烧获得氢型分子筛,再压片、破碎为20~40目待用,分别命名为HZSM-60、HZSM-120和HZSM-200。

SiO₂/Al₂O₃比为200的小晶粒ZSM-5的合成条件为:NaOH/Si比为0.1,TPAOH/Si比为0.3,H₂O/Si比为40,晶化温度90℃,搅拌状态下晶化4 d,晶化完成后的处理步骤同常规分子筛,命名为HZSM-200-N。

以上述所制备的HZSM-5分子筛为甲醇脱水活性组分,与西南化工研究院生产的甲醇合成催化剂(XNC-98)进行机械混合得到双功能催化剂,其中,甲醇合成活性组分和甲醇脱水活性组分的质量比为2:1。

1.2 样品表征

样品的晶相结构测定在Rigaku D/MAX-1400X型多晶X射线衍射仪上进行,石墨

单色器,Cu Kα射线,管电压40 kV,管电流40 mA,测角精度为0.001°。

分子筛的形貌和晶粒尺寸分析在荷兰Philips公司的XL30E型环境扫描电子显微镜上完成。

样品的酸性用NH₃-TPD法测定。以高纯He(纯度≥99.999%)为载气,流量30 mL/min。样品(0.1 g)先在550℃下用He气流处理60 min,然后冷却至150℃以下吸附5% NH₃/He至饱和。在150℃下经He气吹扫以除去物理吸附的NH₃后,以10℃/min的升温速率升至550℃并保持30 min,脱附出来的NH₃由热导池检测器测定,由HP 3396积分仪记录NH₃-TPD谱图。

1.3 催化剂反应性能评价

采用加压连续流动固定床不锈钢反应器来评价催化剂的反应性能^[13]。催化剂用量为1 g,两端填充相同粒径的石英砂。催化剂先用5% H₂/N₂还原气进行升温(240℃)还原6 h后,切换原料气进行反应。原料气的组成(体积分数)为CO:30%、CO₂:4%、H₂:66%。反应条件为:压力4.0 MPa、温度260℃、气体空速1 500 h⁻¹(气体流量由Brooks公司生产的5850E质量流量计控制)。

反应产物采用HP4890D气相色谱仪、HP3396积分仪(惠普上海分析仪器有限公司)进行在线分析,用热导池检测器、碳分子筛色谱柱分析CO和CO₂;用氢火焰离子化检测器、Porapak-N色谱柱分析甲醇、二甲醚及烃类。反应器出口至色谱仪进样口的连接管用加热带保温至150℃以避免反应产物的冷凝。根据所测得的反应尾气中各组分的含量,以碳原子的摩尔数计算一氧化碳的转化率和产物中二甲醚、甲醇、烃类及二氧化碳的选择性^[13]。

2 结果与讨论

2.1 分子筛硅铝比的影响

不同硅铝比分子筛的XRD表征见图1。由图1可以看出,各样品的衍射谱均为典型的ZSM-5型分子筛衍射谱,而且结晶良好,表明所合成的样品均为结晶度较好的ZSM-5分子筛。

不同硅铝比HZSM-5分子筛的NH₃-TPD分析结果见图2。

由图2可知,300℃左右的低温脱附峰产生于分子筛上的弱酸位,而500℃左右的高温脱附峰则归属于分子筛上的强酸位。从图2中还可以看到,随着分子筛硅铝比的逐渐增大,分子筛的强酸峰和弱酸峰都逐渐减弱,弱酸峰减弱的幅度更大,而且

强、弱酸峰都有向低温方向移动的趋势,表明 HZSM-5 分子筛的铝含量减少后,不仅强、弱酸位的酸量减少,而且酸强度也在减弱。

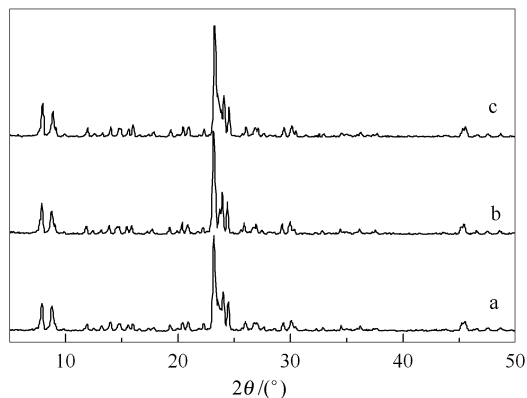


图 1 不同硅铝比 HZSM-5 分子筛的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of HZSM-5 zeolites with different silicon to aluminum ratios
a: HZSM-60; b: HZSM-120; c: HZSM-200

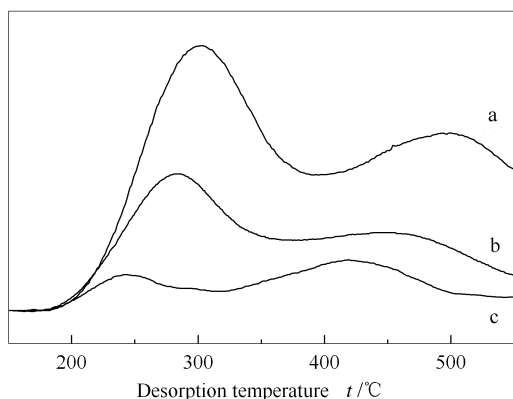


图 2 不同硅铝比 HZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 谱图
Figure 2 NH₃-TPD patterns of HZSM-5 zeolites with different silicon to aluminum ratios
a: HZSM-60; b: HZSM-120; c: HZSM-200

合成气直接制二甲醚反应结果表明,以不同硅铝比 HZSM-5 分子筛为甲醇脱水活性组分组成的双功能催化剂上的 CO 转化率很接近,都在 93% 左右,然而,产物的选择性却有很大的差别。图 3 为分子筛硅铝比对 Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂产物选择性的影响。由图 3 可以看出,随着 HZSM-5 分子筛硅铝比的增大,副产物二氧化碳的选择性却逐渐减少,由 HZSM-60 的 49.1% 显著降低至 HZSM-200 的 27.5%,而目标产物二甲醚的选择性则逐渐增大,由 HZSM-60 的 48.2% 显著增大至 HZSM-200 的 67.5%。此外,甲醇的选择性也有所增加,但增加的幅度较小。

研究^[10,13,17,19]表明,合成气在双功能催化剂上

的反应性能同时与甲醇合成活性组分和甲醇脱水活性组分的催化活性密切相关。当甲醇脱水活性组分的脱水性能足够强时,双功能催化剂的反应活性主要由甲醇合成活性组分的催化活性决定,而甲醇脱水活性组分的催化活性仅影响二甲醚的选择性。相反,若甲醇脱水活性组分的催化活性不足以及时将所生成的甲醇转化掉,则甲醇脱水生成二甲醚的反应将成为整个反应中的决定步骤。此时,甲醇脱水活性组分的催化活性将同时对 CO 的转化率和二甲醚的选择性产生重要影响。

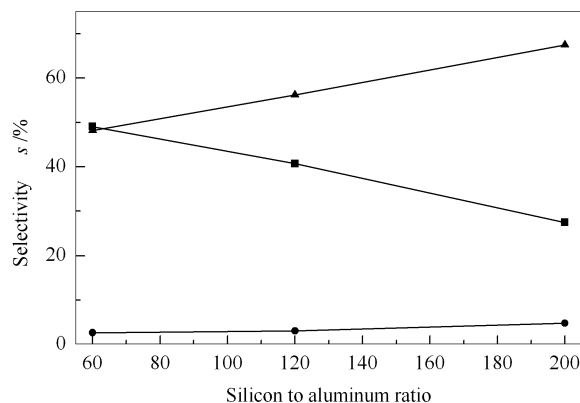


图 3 分子筛硅铝比对 Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 催化剂产物选择性的影响

Figure 3 Effect of silicon to aluminum ratio of zeolite on selectivity of products over Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 catalysts
▲: dimethyl ether; ■: CO₂; ●: methanol
reaction conditions: $t=260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=4\text{ MPa}$,
H₂/CO=2.2, CO₂=4%, GHSV=1 500 h⁻¹

作为甲醇脱水活性组分不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛,由于其催化甲醇脱水反应的性能较高,反应的决定步骤为甲醇合成反应,故甲醇脱水活性组分对双功能催化剂上的 CO 转化率几乎无任何影响而仅影响产物的选择性,文献[8,10,13,17]也曾得到了类似的结果。

甲醇脱水生成二甲醚的反应是典型的酸催化反应,因此,不同硅铝比 HZSM-5 分子筛所表现出的不同催化性能主要是由其酸性所决定的。由于低硅铝比分子筛 HZSM-60 和 HZSM-120 的酸性较强(图 2),使得甲醇及所生成的二甲醚发生重整反应而产生大量的 CO₂^[6,21],从而导致反应产物中二甲醚的选择性较低。文献^[3,5]也曾报道了相似的结果。如 Takeguchi 等^[5]发现,以 Si/Al 比为 40 的 HZSM-5 分子筛为甲醇脱水活性组分的双功能催化剂上,在反应温度 270 °C 时,CO₂ 的选择性高达 48.6%。由于硅铝比的提高显著降低了 HZSM-5 分子筛的酸性

(图2),明显抑制了 CO_2 的生成反应,从而使反应产物中二甲醚的选择性得到显著提高。上述结果与文献^[5,6,21]的HZSM-5分子筛表面的弱酸位和中等强度酸位是甲醇脱水生成二甲醚的反应活性中心,而强酸位则是二甲醚进一步反应生成 CO_2 副产物活性中心的结论是一致的。另外,从高硅铝比样品HZSM-200偏高的甲醇选择性可以推测该样品的酸性已经偏弱,甲醇脱水的效率在降低,因此,继续提

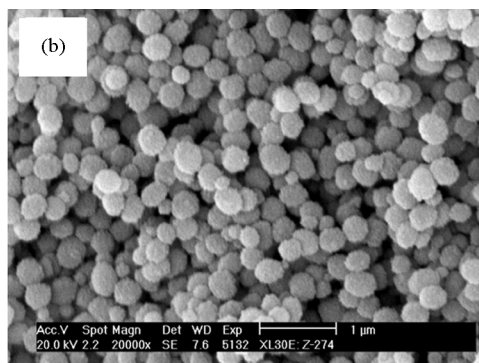
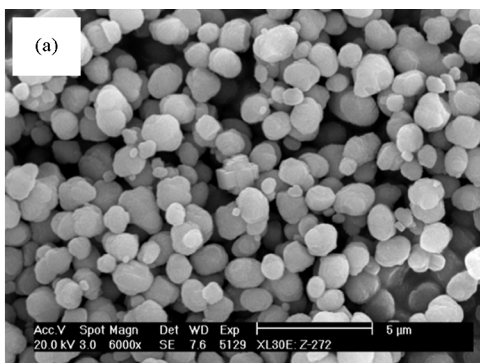


图4 不同晶粒粒径HZSM-5分子筛的SEM照片

Figure 4 SEM images of HZSM-5 zeolites with different crystal sizes

(a): HZSM-200; (b): HZSM-200-N

图5为晶粒粒径不同的两个HZSM-5分子筛的 NH_3 -TPD谱图。由于两个分子筛具有相同的硅铝比,因此,图5中两个样品强、弱酸峰位置和强度都非常接近,表明这两个样品具有非常相似的酸性。该结果与作者之前的研究^[22]及滕加伟等^[23]的结果相一致,而与Shiralkar等^[24]和Singh等^[25]的不同。Shiralkar等^[24]发现,随晶粒粒径的减小,HZSM-5分子筛的酸性逐渐增强。上述不同晶粒粒径的HZSM-5分子筛的酸性差别可能是由其合成条件不同所引起的。

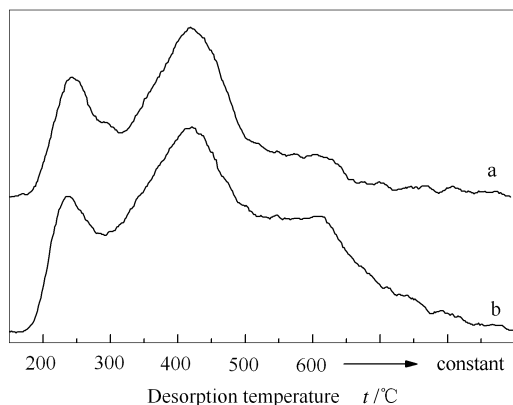


图5 不同晶粒粒径HZSM-5分子筛的 NH_3 -TPD谱图

Figure 5 NH_3 -TPD patterns of HZSM-5

zeolites with different crystal sizes

a: HZSM-200; b: HZSM-200-N

高HZSM-5分子筛的硅铝比对提高其催化性能是及其不利的。

2.2 分子筛晶粒粒径的影响 图4为两种不同晶粒大小HZSM-5分子筛的SEM照片。由图4可以看出,常规样品HZSM-200的晶粒粒径约为 $1.00\ \mu\text{m}$,小晶粒分子筛HZSM-200-N的晶粒粒径约为 $0.25\ \mu\text{m}$ 。

以不同晶粒大小HZSM-5分子筛为甲醇脱水活性组分所制备的双功能催化剂上CO转化率和DME选择性随反应时间的变化见图6。

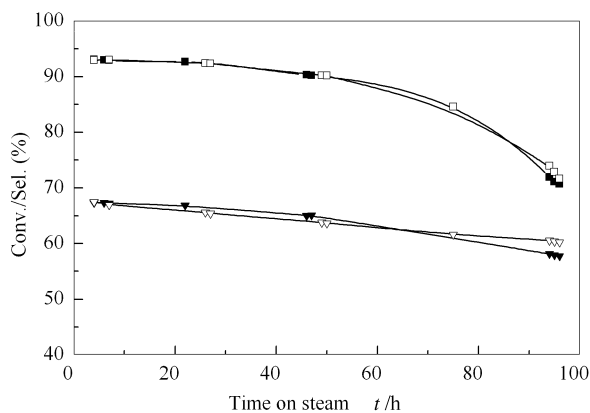


图6 $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$

催化剂上CO转化率和DME选择性随反应时间的变化

Figure 6 Changes of CO conversion and DME selectivity with TOS over $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ catalysts

□: CO conversion; ▽: DME selectivity over $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-200}$ catalyst

■: CO conversion; ▼: DME selectivity over $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-200-N}$ catalyst

reaction conditions are the same as in Figure 3

从图6中可见,两个样品的CO转化率和DME选择性都非常接近,而且随着反应的进行而逐渐下

降的趋势也基本相同。由此可见,分子筛晶粒大小对 Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 双功能催化剂的活性、选择性及稳定性并无明显的影响,这与文献^[15]并不一致。此外,随反应的进行,CO 的转化率和 DME 的选择性均逐渐降低,表明催化剂的失活主要是由 HZSM-5 分子筛所引起的,具体原因有待进一步的研究。

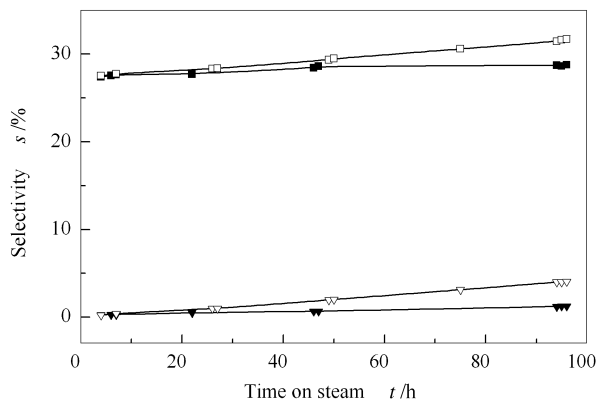


图7 双功能催化剂上 CO₂ 和烃类选择性随反应时间的变化

Figure 7 Changes of selectivity to CO₂ and hydrocarbons with TOS over hybrid catalysts

□: CO₂; ▽: hydrocarbons selectivity

over Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-200 catalyst

■: CO₂; ▼: hydrocarbons selectivity

over Cu-ZnO-Al₂O₃/HZSM-200-N catalyst

reaction conditions are the same as in Figure 3

图7为双功能催化剂上 CO₂ 和烃类选择性随反应时间的变化。

由图7可知,在反应初期,两个样品的二氧化碳和烃类副产物的选择性非常接近,然而随着反应的进行,以常规分子筛 HZSM-200 组成的双功能催化剂上副产物的选择性均呈逐渐增加的趋势,而以小晶粒分子筛 HZSM-200-N 组成的双功能催化剂上副产物的选择性则保持了相对的稳定。这是因为在分子筛所催化的反应中,大部分反应物是在分子筛孔道中被转化,如果分子筛孔道较长,则反应物被转化为目标产物后仍需要一段时间才能从分子筛孔道中逸出,在此期间,目标产物就有可能进一步被转化为其他副产物。因此,小晶粒分子筛比常规分子筛有着更低的副产物选择性。

3 结论

制备了一系列不同硅铝比和不同晶粒大小的 HZSM-5 分子筛,将其用作合成气一步法制二甲醚双功能催化剂的甲醇脱水活性组分。结果表明,提高 HZSM-5 分子筛的硅铝比有助于降低分子筛的酸量和酸强度,从而使二氧化碳副产物的生成量明显下降,目标产物二甲醚的选择性明显提高。另外,小晶粒分子筛与常规分子筛相比,反应活性非常接近,但二氧化碳和烃类副产物的选择性较低。

参考文献

- [1] 秦冉冉, 常杰, 叶跃元, 范娟. 一步法制二甲醚双功能催化剂研究进展[J]. 可再生能源, 2009, 27(6): 96-101. (QIN Ran-ran, CHANG Jie, YE Yue-yuan, FAN Juan. Bifunctional catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from syngas[J]. Renewable Energy Resources, 2009, 27(6): 96-101.)
- [2] 别良伟, 王华. 合成气一步法制二甲醚催化剂研究进展[J]. 工业催化, 2009, 17(2): 34-39. (BIE Liang-wei, WANG Hua. Advances in developments of the catalysts for one-step synthesis of dimethyl ether from syngas[J]. Industrial Catalysis, 2009, 17(2): 34-39.)
- [3] SOFIANOS A C, SCURRELL M S. Conversion of synthesis gas to dimethyl ether over bifunctional catalytic systems[J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(11): 2372-2378.
- [4] 陈建刚, 牛玉琴. HZSM-5 分子筛与铜基的复合催化剂上合成气制二甲醚[J]. 天然气化工, 1997, 22(6): 6-10. (CHEN Jian-gang, NIU Yu-qin. A hybrid catalyst for DME synthesis from syngas with HZSM-5 as dehydration catalyst[J]. Natural Gas Chemical Industry, 1997, 22(6): 6-10.)
- [5] TAKEGUCHI T, YANAGISAWA K, INUI T, INOUE M. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids[J]. Appl Catal A, 2000, 192(2): 201-209.
- [6] JOO O S, JUNG K D, HAN S H. Modification of HZSM-5 and γ -alumina with formaldehyde and its application to the synthesis of dimethyl ether from syn-gas[J]. Bull Korean Chem Soc, 2002, 23(8): 1103-1105.
- [7] 鲁皓, 常杰, 付严, 王铁军. HZSM-5 型分子筛硅铝比对一步法合成二甲醚的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(3): 324-328. (LU Hao, CHANG Jie, FU Yan, WANG Tie-jun. Study of the effects of Si/Al ratio of HZSM-5 on the direct synthesis of DME[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3): 324-328.)
- [8] 许庆利, 李庭琛, 张素平, 任锦伟, 颜涌捷. 分子筛改性对一步法合成二甲醚的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1): 74-78. (XU Qing-li, LI Ting-chen, ZHANG Su-ping, REN Zheng-wei, YAN Yong-jie. Effect of the modified zeolite on one-step dimethyl ether synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(1): 74-78.)
- [9] XIA J, MAO D, ZHANG B, CHEN Q, TANG Y. One-step synthesis of dimethyl ether from syngas with Fe-modified zeolite ZSM-5 as dehydration catalyst[J]. Catal Lett, 2004, 98(4): 235-240.
- [10] KIM J H, PARK M J, KIM S J, JOO O S, JUNG K D. DME synthesis from synthesis gas on the admixed catalysts of Cu/ZnO/Al₂O₃ and

- ZSM-5[J]. Appl Catal A, 2004, **264**(1): 37-41.
- [11] ERENA J, GARONA R, ARANDES J M, AGUAYO A T, BILBAO J. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst[J]. Catal Today, 2005, **107-108**(1/4): 467-473.
- [12] WANG L, QI Y, WEI Y, FANG D, MENG S, LIU Z. Research on the acidity of the double-function catalyst for DME synthesis from syngas[J]. Catal Lett, 2006, **106**(1/2): 61-66.
- [13] MAO D, XIA J, ZHANG B, LU G. Highly efficient synthesis of dimethyl ether from syngas over the admixed catalyst of CuO-ZnO-Al₂O₃ and antimony oxide modified HZSM-5 zeolite[J]. Energy Convers Manage, 2010, **51**(6): 1134-1139.
- [14] 何凤仙, 唐秀娟, 费金华, 郑小明. 金属组分负载量对 Cu-Mn-Zn/Y 直接合成二甲醚催化剂的影响[J]. 燃料化学学报, 2006, **34**(2): 191-194.
(HE Feng-xian, TANG Xiu-juan, FEI Jin-hua, ZHENG Xiao-ming. Effect of the content of metallic component on Cu-Mn-Zn/Y catalysts for direct synthesis of DME[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, **34**(2): 191-194.)
- [15] 于翔, 王军华, 张立伟, 侯昭胤, 费金华, 郑小明. 甲醇及合成气制二甲醚中不同粒径的 HY 分子筛及复合 Cu-Mn-Zn/HY 催化剂[J]. 催化学报, 2010, **31**(5): 591-596.
(YU Xiang, WHANG Jun-hua, ZHANG Li-wei, HOU Zhao-yin, FEI Jin-hua, ZHENG Xiao-ming. Dimethyl ether synthesis from methanol and syngas over different sized HY zeolite and Cu-Mn-Zn/HY bifunctional catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(5): 591-596.)
- [16] YOO K S, KIM J H, PARK M J, KIM S J, JOO O S, JUNG K D. Influence of solid acid catalyst on DME production directly from synthesis gas over the admixed catalyst of Cu/ZnO/Al₂O₃ and various SAPO catalysts[J]. Appl Catal A, 2007, **330**(1): 57-62.
- [17] MAO D, XIA J, CHEN Q, LU G. Highly effective conversion of syngas to dimethyl ether over the hybrid catalysts containing high silica HMCM-22 zeolites[J]. Catal Commun, 2009, **10**(5): 620-624.
- [18] BAE J W, KANG S-H, LEE Y-J, JUN K-W. Synthesis of DME from syngas on the bifunctional Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified ferrierite: Effect of Zr content[J]. Appl Catal B, 2009, **90**(3/4): 426-435.
- [19] 许庆利, 李庭琛, 张素平, 任铮伟, 颜涌捷. 固体酸脱水剂表面酸性对一步法合成二甲醚的影响[J]. 过程工程学报, 2007, **7**(5): 905-909.
(XU Qing-li, LI Ting-chen, ZHANG Su-ping, REN Zheng-wei, YAN Yong-jie. Effect of solid acid as dchyrant on one-step DME synthesis [J]. The Chinese Journal of process *Engineering*, 2007, **7**(5): 905-909.)
- [20] 刘志坚, 廖建军, 谭经品, 李大东. 甲醇脱水生成二甲醚的沸石催化剂[J]. 石油化工, 1999, **28**(4): 236-240.
(LIU Zhi-jian, LIAO Jian-jun, TAN Jing-pin, LI Da-dong. Study on the zeolite catalysts for dimethyl ether synthesis from methanol[J]. Petrochemical Technology, 1999, **28**(4): 236-240.)
- [21] KANG S-H, BAE J W, JUN K-W, POTDAR H S. Dimethyle ether synthesis from syngas over the composite catalysts of Cu-ZnO-Al₂O₃/Zr-modified zeolites[J]. Catal Commun, 2008, **9**(10): 2035-2039.
- [22] 毛东森, 郭强胜, 卢冠忠. 分子筛晶粒大小及磷改性对 ZSM-5 催化甲醇转化制丙烯的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2009, **25**(4): 503-508.
(MAO Dong-sen, GUO Qian-sheng, LU Guan-zhong. Effects of crystal size and phosphorus modification on catalytic conversion of methanol to propylene over ZSM-5 zeolite[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009, **25**(4): 503-508.)
- [23] 滕加伟, 赵国良, 谢在库, 陈庆龄. ZSM-5 分子筛晶粒尺寸对 C₄ 烯烃催化裂解制丙烯的影响[J]. 催化学报, 2004, **25**(8): 602-606.
(TENG Jia-wei, ZHAO Guo-liang, XIE Zai-ku, CHEN Qing-ling. Effect of ZSM-5 zeolite crystal size on propylene production from catalytic cracking of C₄ olefins[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, **25**(8): 602-606.)
- [24] SHIRALKAR V P, JOSHI P N, EAPEN M J, RAO B S. Synthesis of ZSM-5 with variable crystallite size and its influence on physicochemical properties[J]. Zeolites, 1991, **11**(1/3): 511-516.
- [25] SINGH M, KAMBLE R, VISWANADHAM N. Effect of crystal size on physico-chemical properties of ZSM-5[J]. Catal Lett, 2008, **120**(3/4): 288-293.