

文章编号: 0253-2409(2010)01-0102-06

## 浆态床中 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双功能催化剂 一步法合成二甲醚

左宜赞, 张 强, 安 欣, 韩明汉, 王铁锋, 王金福, 金 涌

(清华大学化学工程系 绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 采用共沉淀法, 制备了纤维状 CD501 甲醇合成催化剂, 采用 SEM、TEM、XRD 和 BET 等手段对催化剂进行了表征, 并将其进一步和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  进行混合, 获得了  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  双功能催化剂, 考察了其在浆态床中一步法合成二甲醚过程的催化特性。结果表明, 相比商业催化剂 (COM) 和 LP201 催化剂, 新型的 CD501 催化剂具有更大的比表面积和  $\text{Cu/Zn}$  分散性。对于浆态床中一步法合成二甲醚过程, 采用 CD501 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  双功能催化剂, 相比采用 COM 或 LP201 与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  双功能催化剂, CO 转化率提高了一倍, 且经过 270 h 测试, CO 转化率从 61% 降至 57%, 二甲醚时空产率从  $0.54 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$  降至  $0.48 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 稳定性显著优于 COM 催化剂。当反应温度为  $250^\circ\text{C}$ , 压力为  $4.0 \text{ MPa}$ , 空速为  $3\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , 氢碳比为 1.0 时, 该催化剂应用在浆态床一步法合成二甲醚时, CO 转化率为 61%, DME 时空产率达到  $0.54 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

**关键词:**  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  催化剂;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 浆态床; 二甲醚; 甲醇

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Single-step dimethyl ether synthesis on a $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bifunctional catalyst in slurry reactor

ZUO Yi-zan, ZHANG Qiang, AN Xin, HAN Ming-han, WANG Tie-feng, WANG Jin-fu, JIN Yong

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology,  
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** A fibrous CD501 methanol synthesis catalyst was prepared by a novel coprecipitation method and characterized by SEM, TEM, XRD and BET. For  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bifunctional catalyst which is a mixture of CD501 and  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , the catalytic performance for dimethyl ether (DME) synthesis was evaluated in a slurry reactor. The characterization showed that the CD501 catalyst had a larger specific surface area and a higher  $\text{Cu/Zn}$  dispersion than those of a commercial catalyst (COM) and LP201 catalyst. For the DME synthesis in a slurry reactor using CD501 +  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst, the CO conversion is twice as that on the COM +  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  or LP201 +  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst. After 270 h test, the CO conversion decreased from 61% to 57%, the space time yield of DME decreased from  $0.54 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$  to  $0.48 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , respectively. Compared with COM catalyst, the stability of the present reported catalyst was much improved. When reaction temperature is  $250^\circ\text{C}$ , pressure  $4.0 \text{ MPa}$ , space velocity  $3\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ , and H/C mol ratio 1.0, the CO conversion reached 61%, and space time yield of DME reached  $0.54 \text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ .

**Key words:**  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  catalyst;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; slurry reactor; dimethyl ether; methanol

二甲醚作为一种清洁燃料和环境友好产品, 是理想的柴油替代燃料和民用燃料, 具有广泛的应用前景。目前, 石油资源日益紧缺, 而中国拥有丰富的煤炭资源。因此, 煤经合成气合成二甲醚, 有利于缓解中国能源紧缺的现状。

二甲醚工业合成工艺主要采用两步法, 即合成气先合成甲醇, 再脱水生成二甲醚。合成气一步法合成二甲醚是将这两个步骤合并, 采用一种甲醇合成和甲醇脱水的多功能催化剂在一个反应器内进行, 从而利用反应耦合提高了 CO 转化率<sup>[1]</sup>。但该

过程是一个强放热体系。如果采用固定床作为反应器, 其导热差, 难以实现稳定操作。浆态床则采用了高沸点的液体石蜡作为传热介质, 从而极大的提高了传热系数。与固定床相比, 其结构简单, 易于恒温操作和工程放大。因此, 合成气浆态床一步法合成二甲醚逐渐成为研究的热点。美国空气化学品公司<sup>[2,3]</sup>、日本 JFE 公司<sup>[4]</sup> (前身为 NKK)、中国科学院山西煤炭化学研究所<sup>[5~8]</sup>、中国科学院大连化学物理研究所<sup>[9]</sup>、华东理工大学<sup>[10]</sup>、南京工业大学<sup>[11]</sup>、清华大学<sup>[12]</sup> 等诸多单位都进行了浆态床一

收稿日期: 2009-04-17; 修回日期: 2009-07-23。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973 计划, 2009CB219901)。

联系作者: 韩明汉, Tel: 010-62781469, Fax: 0351-7011688, E-mail: hanmh@tsinghua.edu.cn。

作者简介: 左宜赞 (1981-), 男, 湖南湘乡人, 博士研究生。

步法合成二甲醚的研究。其中,清华大学化工系于2003年在重庆,采用 LP201 + γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 双功能催化剂<sup>[13,14]</sup>实现了浆态床一步法合成二甲醚工业中试。但是,高活性和高稳定性催化剂体系的开发仍是该领域的一个核心问题<sup>[15]</sup>,往往通过对催化剂的改性和改变催化剂的制备方法来提高催化剂的性能。谭猗生等<sup>[7,8]</sup>用 CuO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对脱水催化剂进行改性,提高催化剂的活性和选择性;Prasad 等<sup>[16]</sup>发现,与 HZSM-5 和 HY 相比,镁碱沸石具有更好的活性和稳定性;王继元等<sup>[11]</sup>用 SiO<sub>2</sub> 对复合催化剂改性,提高催化剂的活性;阴秀丽等<sup>[17]</sup>往甲醇合成催化剂添加适量的锰以提高催化剂的活性和热稳定性;GAO 等<sup>[18]</sup>采用完全液相法制备 Cu-Zn-Al 合成二甲醚浆状催化剂,发现加入 2.09% Al 最佳,DME 选择性高达 93.08%,在 18 d 实验中稳定性很好。

为了制备高性能的甲醇合成催化剂,在早期催化剂 LP201<sup>[14]</sup>的基础上,用改进的共沉淀法代替分步沉淀法,筛选了催化剂组成,发展了相分离以及离子掺杂形成新活性位的概念<sup>[19]</sup>,制备了具有纳米纤维结构的 CD501 催化剂<sup>[20~22]</sup>。本研究对 CD501 催化剂的物相和形貌等物理特性进行表征,并与 LP201 和一种商业催化剂(COM)进行了比较;同时将其与甲醇脱水催化剂 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行组合,考察新型复合双功能催化剂在浆态床一步法合成二甲醚过程的特性,为该类催化剂的改进和工业应用提供参考依据。

## 1 实验部分

**1.1 催化剂的制备** 采用特殊的共沉淀法,将配制的金属盐溶液(Cu:Zn:Al:Zr = 6:3:0.5:0.5)与碳酸钠溶液在 70 ℃ 混合,老化一定时间生成碱式碳酸盐沉淀。过滤后用去离子水反复洗涤固体沉淀物以去除钠离子。固体沉淀物在 110 ℃ 干燥 5 h,然后经 350 ℃ 煅烧 2 h,即得甲醇催化剂 CD501。采用分步沉淀法,先用全部 Al 和部分 Zn 的硝酸盐溶液与碳酸钠混合沉淀,再沉淀 Cu、Zr 和剩下的 Zn。其他步骤同上,可制得甲醇催化剂 LP201<sup>[14]</sup>。为了比较催化剂的活性,选用了一种在中国广泛应用的商用甲醇催化剂,标记为 COM。甲醇脱水催化剂采用本课题组与天津化工研究院合作开发的活性 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 甲醇脱水催化剂 TH16<sup>[13]</sup>。

**1.2 催化剂的表征** 采用日本 JEOL 公司的 JSM 7401F 型扫描电镜和 JEM 2010 型透射电镜观察催化剂的微观形貌;采用德国 D8-Advance 型多晶 X 射

线衍射仪分析催化剂物相组成和晶粒大小;采用实验室自建的 Ar 吸附装置测量催化剂的比表面积<sup>[23]</sup>。

**1.3 实验装置** 采用容积为 1.0 L 的高压搅拌釜(EZE-Seal, Autoclave Engineers)作为浆态床反应器。其内径为 76 mm,高度为 240 mm,反应时搅拌速率为 1000 r/min。使用液体石蜡(沸点 300 ℃ 以上)作为传热介质。反应气采用高纯 H<sub>2</sub> 和 CO 与 CO<sub>2</sub> 混合气(4.2% CO<sub>2</sub>/CO),根据实验需要调节氢碳比。

在浆态床二甲醚合成反应实验中,反应釜中先加入 300 g 液体石蜡,再加入 15.0 g 甲醇合成催化剂和 7.5 g 甲醇脱水催化剂 TH16。本研究中的时空产率都是针对甲醇合成催化剂。催化剂先用还原气(4% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)在常压下还原,然后再通入反应气进行反应。

反应器出口气体经管路保温,通过气相色谱在线分析。气体组成经过两根色谱柱分析:TDX-01 色谱柱分析 H<sub>2</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub>,Porapak-T 色谱柱分析 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>3</sub>OH、DME。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

**2.1.1 甲醇合成催化剂的物相** 图 1 是商业催化剂(COM)和作者制备的 LP201 和 CD501 催化剂的 XRD 谱图。

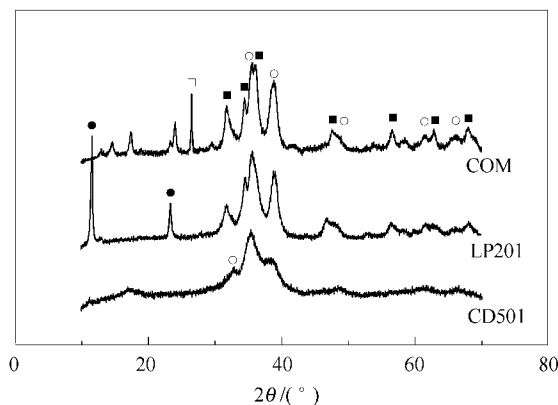


图1 COM、LP201 和 CD501 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the COM, LP201 and CD501 catalyst

○ : CuO ; ■ : ZnO ; ● : (Cu, Zn)<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub> · 4H<sub>2</sub>O,  
□ : graphite

由图 1 可以看出,COM、LP201 和 CD501 的主要组分都是 CuO 和 ZnO,不同的是 COM 催化剂掺入了少量石墨,故存在石墨的衍射峰。而 LP201 催化剂采用分步沉淀法,先沉淀 Al 和部分 Zn,再沉淀 Cu、Zr 和剩下的 Zn。因此,催化剂前体中有

$(\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。此外,  $\text{ZnO}$  在  $31.8^\circ(100)$  和  $34.4^\circ(002)$  的两处特征峰在 COM 和 LP201 的 XRD 谱图上都比较明显,而在 CD501 上基本消失。同时  $\text{CuO}$  在  $35.5^\circ(111)$  和  $38.7^\circ(111)$  的特征峰也比 COM 和 LP201 要平缓。这是由于  $\text{CuO}$  和  $\text{ZnO}$  发生了同晶取代,  $\text{Zn}$  能取代了  $\text{CuO}$  晶体中的部分  $\text{Cu}$  位置,实现了很好的铜锌分散,从而 XRD 谱图观察不到明显的  $\text{ZnO}$  的特征峰。由  $31.8^\circ \text{ZnO}(100)$  和  $38.7^\circ \text{CuO}(111)$  两处峰根据谢乐公式可以计算催化剂中  $\text{CuO}$  和  $\text{ZnO}$  晶粒的大小,计算结果见表 1。由表 1 可见, CD501 晶粒要小于 COM 和 LP201,铜锌分散性更好。铜锌分散性的提高有利于提高催化剂的活性<sup>[24]</sup>。

**2.1.2 甲醇合成催化剂的形貌** 图 2 是三种甲醇合成催化剂的 SEM 照片。从图 2(a) 可以看出, COM 催化剂为大小不一的无规则颗粒形成的聚集体。该催化剂的比表面积较小,仅为  $53 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而前

期研究中采用的 LP201 催化剂因为前体中有片状结构的  $(\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 经过煅烧后催化剂仍有不规则的片状结构,与 COM 催化剂相比,比表面积有了一定提高,为  $67 \text{ m}^2/\text{g}$ 。而在 CD501 的制备过程中,采用特殊的共沉淀法和调节铝锆含量,使它们在沉淀中很好的达到骨架作用,抑制铜锌碱式碳酸盐晶粒的生长,增加铜锌的分散性,使催化剂呈纳米纤维结构。这种纳米纤维结构能有效抑制煅烧过程中活性组分  $\text{CuO}$ 、 $\text{ZnO}$  晶粒的生长,从而使催化剂具有较小的晶粒度和较好的铜锌分散性。同时这种纳米纤维结构也能有效的提高了 CD501 的比表面积,为  $95 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积的增加也有利于提高催化剂的活性<sup>[20]</sup>。

图 3 是这三种甲醇合成催化剂的 TEM 照片。从图 3(d) 可以看出, CD501 呈纳米纤维结构,这与 SEM 结果相一致。

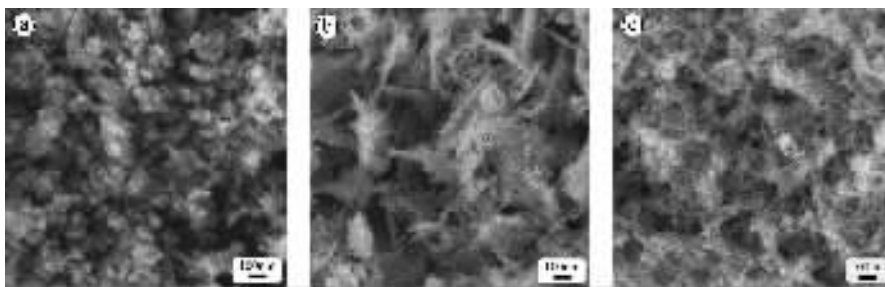


图 2 COM、LP201 和 CD501 的 SEM 照片

Figure 2 SEM images of the COM (a), LP201 (b) and CD501 (c) catalyst

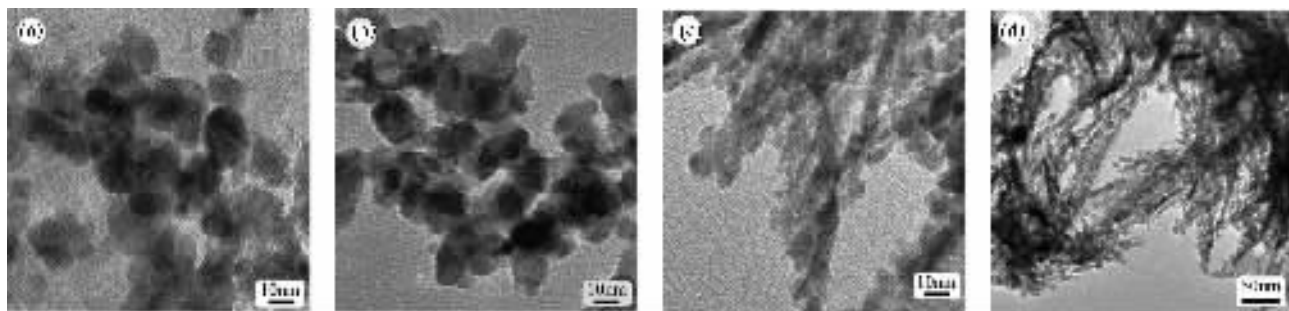


图 3 COM (a)、LP201 (b) 和 CD501 (c, d) 的 TEM 照片

Figure 3 TEM images of COM (a), LP201 (b) and CD501 (c, d) catalyst

图 3(c) 是图 3(d) 的局部放大图,从图 3(c) 可以看出纳米纤维为很多粒径为  $5 \text{ nm}$  左右的晶粒串联而成。而从图 3(a) 和 (b) 可以看出, COM 和 LP201 催化剂晶粒比较大,为  $10 \text{ nm}$  左右。由于 XRD 测量的仅为晶粒基于某个晶面方向的粒度,不能够全面的对应颗粒的粒度。所以 XRD 的计算结果略小于 TEM 结果。但是,宏观的 XRD 结果及微

观的 TEM 结果均显示, CD501 催化剂具有最小的晶粒度。

上述三种甲醇合成催化剂的表征结果见表 1。通过催化剂的结构和形貌表征,结果表明,与 COM 和 LP201 催化剂相比,新开发的 CD501 催化剂晶粒很小,铜锌分散性很好,具有更大的比表面积,因此,具有更好的甲醇合成活性。

表 1 三种 Cu/Zn/Al/Zr 催化剂的物理特性

Table 1 Physical characteristics of the three Cu/Zn/Al/Zr catalysts

| Catalyst                                                 | COM                 | LP201                                                                                                 | CD501             |
|----------------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Cu: Zn: Al: Zr                                           | 6 : 3 : 1 : 0       | 5 : 4 : 0.8 : 0.2                                                                                     | 6 : 3 : 0.5 : 0.5 |
| Phase structure                                          | CuO ZnO<br>graphite | CuO ZnO<br>(Cu,Zn) <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>16</sub> ·4H <sub>2</sub> O | CuO ZnO           |
| Crystalline size of CuO d/nm                             | 7.4                 | 7.3                                                                                                   | 4.5               |
| Crystalline size of ZnO d/nm                             | 8.4                 | 7.2                                                                                                   | -                 |
| Morphology                                               | particles           | flakes                                                                                                | nanofibers        |
| Specified surface area A/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | 53                  | 67                                                                                                    | 95                |

2.2 催化剂活性的比较 图 4 为浆态床合成甲醇和二甲醚过程中分别应用这三种催化剂时不同空速下的 CO 单程转化率。由图 4 可以看到,随着空速的增大,CO 转化率都逐渐降低。LP201 催化剂活性略优于 COM,而 CD501 明显优于这两种催化剂。在浆态床合成甲醇,空速为 5 000 mL/(g·h) 时,采用 COM 催化剂,CO 转化率仅为 21%,而采用 CD501 催化剂 CO 转化率可达 35%。这是由于 CD501 具

有纳米纤维结构,铜锌晶粒小,铜锌分散性好,比表面积大,因此,在合成甲醇上具有更好的催化活性。在浆态床一步法合成二甲醚过程,采用高活性甲醇催化剂 CD501,能显著提高 CO 的转化率。如空速为 5 000 mL/(g·h) 时,采用 COM 催化剂,CO 转化率仅为 26%,而采用 CD501 催化剂 CO 转化率可达 52%,CO 转化率提高了一倍。

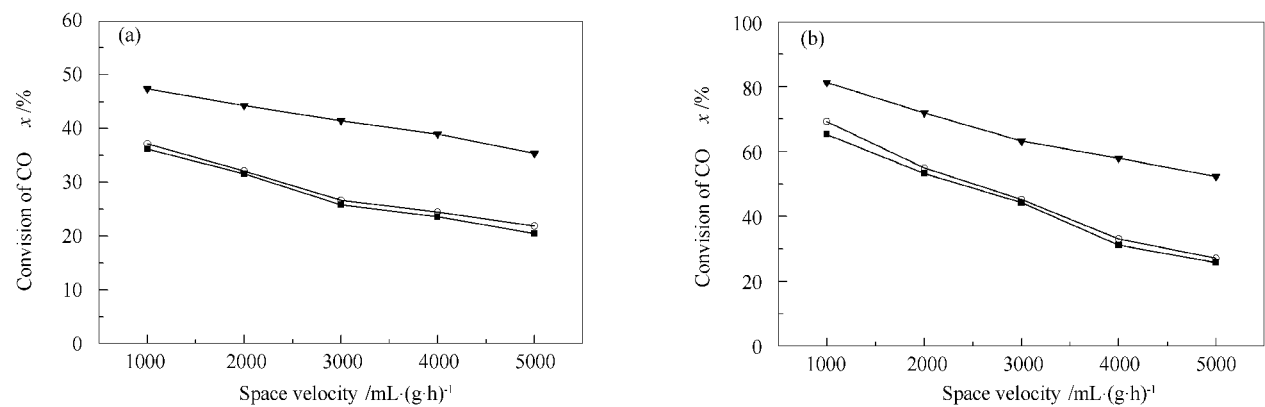


图 4 空速对浆态床合成甲醇(a)和二甲醚(b)的影响

Figure 4 Effect of space velocity on methanol and DME synthesis in a slurry reactor  
reaction conditions :  $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ,  $p = 4.0\text{ MPa}$   
(a) :  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 2.0$  ; (b) :  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 1.0$   
■ : COM ; ○ : LP201 ; ▼ : CD501

2.3 催化剂的稳定性 许多研究者都认为晶粒长大,活性组分烧结,比表面积降低是催化剂失活的主要原因<sup>[9,25,26]</sup>。图 5 是分别采用 COM 和 CD501,浆态床一步法合成二甲醚过程催化剂的稳定性。由图 5 可知,与 COM + TH16 相比,CD501 + TH16 复合催化剂稳定性有了很大提高。采用 COM + TH16 复合催化剂经过 300 h 后,CO 转化率从 46% 降至 30%,二甲醚时空产率从 0.40 g/(g·h) 降至 0.24 g/(g·h) 而采用 CD501 + TH16 复合催化剂经过 270h 后,CO 转化率仅从 61% 降至 57%,二甲醚

时空产率从 0.54 g/(g·h) 降至 0.48 g/(g·h)。这是因为呈无序颗粒聚集的 COM 催化剂,晶粒可以向各个方向迁移聚集而烧结,而铝锆的加入使 CD501 催化剂呈纳米纤维结构,晶粒主要沿纤维径向迁移聚集而烧结,从而显著抑制了催化剂的烧结,提高了催化剂的稳定性。

2.4 CD501 + TH16 催化剂应用于浆态床一步法合成二甲醚

2.4.1 氢碳比对浆态床一步法合成二甲醚的影响 图 6 是氢碳比对浆态床一步法合成二甲醚的影响。

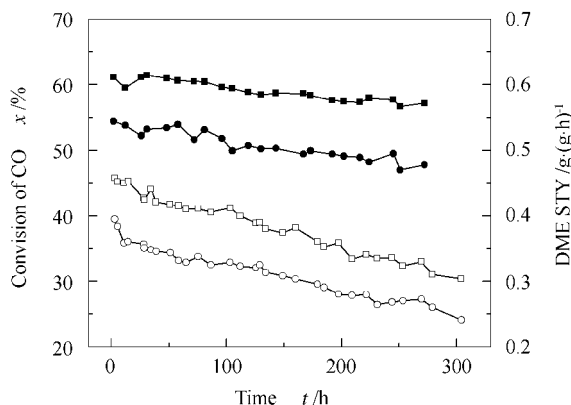


图 5 COM 和 CD501 在浆态床一步法合成二甲醚中的稳定性

Figure 5 Stability of COM and CD501 catalysts as shown by the CO conversion and the STY of DME from synthesis gas in a slurry reactor

reaction conditions :  $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 4.0\text{ MPa}$ ,  
 $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 1.0$ ,  
 space velocity =  $3\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

■ :  $x_{CO}$  (CD501) ; □ :  $x_{CO}$  (COM) ; ● : DME STY (CD501) ;  
 ○ : DME STY (COM)

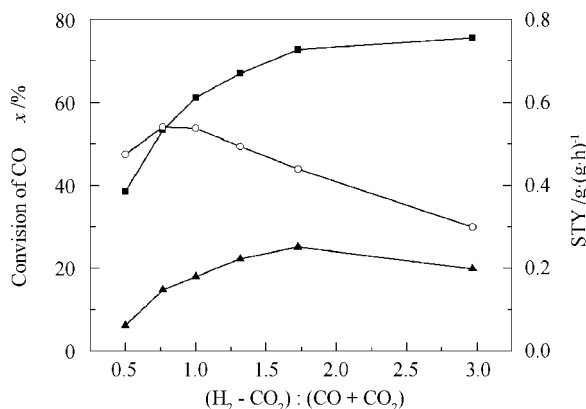


图 6 氢碳比对浆态床合成二甲醚的影响

Figure 6 Effect of  $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  on the one-step DME synthesis in a slurry reactor

reaction conditions :  $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 4.0\text{ MPa}$ ,  
 space velocity =  $3\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

■ :  $x_{CO}$  ; ○ : STY<sub>DME</sub> ; ▲ : STY<sub>CH3OH</sub>

从图 6 可以看出,随着氢碳比的增大,CO 的转化率刚开始迅速增大,后增长趋势逐渐减缓。氢碳比较小时,二甲醚为主要产物,甲醇含量很少。随着氢碳比的增大,甲醇占产物中的比例不断增大。这是因为氢含量高,抑制了水煤气变换反应,进而抑制了甲醇脱水生成二甲醚。随着氢碳比增大,二甲醚的时空产率先增大后减少,当氢碳比接近 1 时取得最大值,这与该反应的化学计量比相一致( $3\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ )。

2.4.2 反应温度对浆态床一步法合成二甲醚的影响 图 7 是反应温度对浆态床一步法合成二甲醚的影响。随着反应温度的提高,CO 转化率和二甲醚的时空产率都不断增大。这是由于甲醇合成的速率和甲醇脱水的速率都随温度的升高而迅速增大。但反应温度超过  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  后,因为平衡的限制,CO 转化率和二甲醚的时空产率增大趋势变缓。同时如果反应温度太高,催化剂稳定性将会变差。所以合适的反应温度为  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右。在该温度下,CO 转化率为 61%,DME 时空产率达到  $0.54\text{ g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

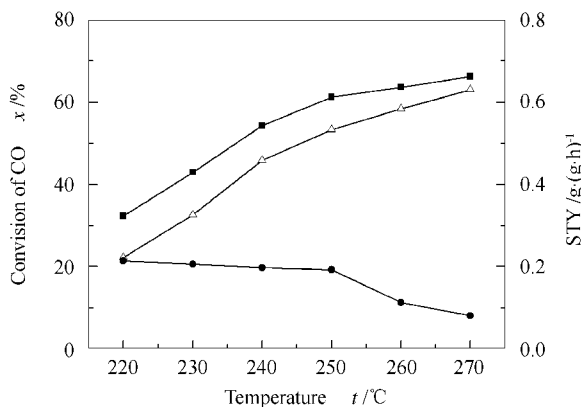


图 7 反应温度对浆态床一步法合成二甲醚的影响

Figure 7 Effect of temperature on the one-step DME synthesis in a slurry reactor

reaction conditions :  $p = 4.0\text{ MPa}$ ,  
 space velocity =  $3\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  
 $(\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2) = 1.0$

■ :  $x_{CO}$  ; △ : STY<sub>DME</sub> ; ● : STY<sub>CH3OH</sub>

## 参考文献:

- [1] 王志良, 王金福, 刘杰, 金涌. 浆态床二甲醚合成中的过程耦合协同效应[J]. 化学反应工程与工艺, 2001, 17(3): 233-237. (WANG Zhi-liang, WANG Jin-fu, DIAO Jie, JIN Yong. The synergy effect of process coupling for dimethyl ether synthesis in slurry reactors[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2001, 17(3): 233-237.)
- [2] HEYDORN E C, DIAMOND B W, LILLY R D. Commercial-scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOH) process[R]. Prepared for the United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory Under Cooperative Agreement No. DE-FC22-92PC90543, June, 2003.
- [3] Air Products and Chemicals, Inc. Liquid phase dimethyl ether demonstration in the LaPorte alternative fuels development unit[R]. Topical Report Prepared for DOE, Contract No. DE-FC22-92PC90543 and DE-FC22-95PC93052, January, 2001.
- [4] OGAWA T, INOUE N, SHIKADA T, OHNO Y. Direct dimethyl ether synthesis[J]. J. of Nat Gas Chem, 2003, 12(4): 219-227.

- [5] 赵宁, 陈小平, 任杰, 孙予罕. 浆态床合成二甲醚的研究[J]. 天然气化工, 2001, 26(1): 9-12.  
(ZHAO Ning, CHEN Xiao-ping, REN Jie, SUN Yu-han. Synthesis of DME in slurry bed[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2001, 26(1): 9-12.)
- [6] 郭俊旺, 牛玉琴, 张碧江. 浆态床合成气制二甲醚双功能催化剂的性能[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(4): 319-325.  
(GUO Jun-wang, NIU Yu-qin, ZHANG Bi-jiang. Study of catalytic performance of dual catalyst in LPDME process from syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1998, 26(4): 319-325.)
- [7] 谭猗生, 解红娟, 崔海涛, 韩怡卓, 钟炳. 脱水催化剂的改性对浆态床一步法合成二甲醚的影响[J]. 催化学报, 2005, 26(3): 229-232.  
(TAN Yi-sheng, XIE Hong-juan, CUI Hai-tao, HAN Yi-zhuo, ZHONG Bing. Effect of modification of dehydration catalyst on dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(3): 229-232.)
- [8] 王东升, 谭猗生, 韩怡卓, 椿范立. 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 Dong-sheng, TAN Yi-sheng, HAN Yi-zhuo, TSUBAKI N. 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.)
- [9] 栾友顺, 徐恒泳, 于春英, 李文钊, 侯守福. 一步合成二甲醚催化剂烧结失活和原位再生的研究[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(1): 16-19.  
(LUAN You-shun, XU Heng, YU Chun-ying, LI Wen-zhao, HOU Shou-fu. Sintering deactivation and regeneration of hybrid catalysts in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(1): 16-19.)
- [10] 许庆利, 李廷琛, 颜涌捷. 氧化钙改性分子筛对一步法合成二甲醚的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(3): 181-185.  
(XU Qing-li, LI Ting-chen, YAN Yong-jie. One-step synthesis of dimethyl ether over a bi-functional catalyst containing CaO-modified HZSM-5[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(3): 181-185.)
- [11] 王继元, 曾崇余, 吴昌子. SiO<sub>2</sub> 改性的 Cu-ZnO/HZSM-5 催化剂及合成二甲醚性能[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 690-694.  
(WANG Ji-yuan, ZENG Chong-yu, WU Chang-zi. Silica modified Cu-ZnO/HZSM-5 catalyst and its catalytic performance in dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(2): 690-694.)
- [12] WANG T F, WANG J F, JIN Y. Slurry reactors for gas-to-liquid processes: A review[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(18): 5824-5847.
- [13] 谢峰, 黎汉生, 赵学良, 任飞, 王德峰, 王金福, 刘敬利. 甲醇在活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面的吸附和脱水反应[J]. 催化学报, 2004, 25(5): 403-408.  
(XIE Feng, LI Han-sheng, ZHAO Xue-liang, REN Fei, WANG DE-zheng, WANG Jin-fu, LIU Jing-li. Adsorption and dehydration of methanol on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(5): 403-408.)
- [14] GUO Ying, WANG Yu-wei, LI Han-sheng, LI Jin-lu, WANG Jin-fu. Cu-Based Catalyst LP201 for one-step synthesis of dimethyl ether from syngas in three-phase process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2004, 25(6): 429-430.
- [15] LEE S G, SARDESAI A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas[J]. Top Catal, 2005, 32(3/4): 197-207.
- [16] PRASAD P S S, BAE J W, KANG S H, LEE Y J, JUN K W. Single-step synthesis of DME from syngas on Cu-Zn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/zeolite bifunctional catalysts: The superiority of ferrierite over the zeolites[J]. Fuel Process Technol, 2008, 89(12): 1281-1286.
- [17] 阴秀丽, 常杰, 汪俊锋, 付严, 梁耀彰. Cu/Zn/Al/Mn 催化剂上 CO/CO<sub>2</sub> 加氢合成甲醇特性研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(4): 492-497.  
(YIN Xiu-li, CHANG Jie, WANG Jun-feng, FU Yan, D. Y. C. LEUNG. Methanol synthesis from CO/ CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ Zn/ Al/ Mn catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2004, 32(4): 492-497.)
- [18] GAO Z H, HUANG W, YIN L H, HAO L F, XIE K C. The structure properties of CuZnAl slurry catalysts prepared by a complete liquid-phase method and its catalytic performance for DME synthesis from syngas[J]. Catal Lett, 2009, 127(3/4): 354-359.
- [19] ZHANG Q, QIAN W Z, WEN Q, LIU Y, WANG D Z, WEI F. The effect of phase separation in Fe/Mg/Al/O catalysts on the synthesis of DWCNTs from methane[J]. Carbon, 2007, 45(8): 1645-1650.
- [20] AN X, LI J L, ZUO Y Z, ZHANG Q, WANG D Z, WANG J F. A Cu/Zn/Al/Zr fibrous catalyst that is an improved CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol catalyst[J]. Catal Lett, 2007, 118: 264-269.
- [21] AN Xin, REN Fei, LI Jin-Lu, WANG Jin-fu. A highly active Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofiber catalyst for methanol synthesis through CO<sub>2</sub> or CO hydrogenation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2005, 26(9): 729-730.
- [22] AN X, ZUO Y Z, ZHANG Q, WANG D Z, WANG J F. Dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalyst[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(17): 6547-6554.
- [23] LI F X, WANG Y, WANG D Z, WEI F. Characterization of single-wall carbon nanotubes by N<sub>2</sub> adsorption[J]. Carbon, 2004, 42(12/13): 2375-2383.
- [24] 李忠, 郑华艳, 谢克昌. 浆态床合成甲醇 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的表面性质[J]. 催化学报, 2008, 29(5): 431-435  
(LI Zhong, ZHENG Hua-yan, XIE Ke-chang. Surface properties of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis in slurry reactor[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(5): 431-435.)
- [25] 贾美林, 徐恒泳, 李文钊, 侯守福, 葛庆杰, 孔繁华, 徐显明. 二甲醚合成催化剂失活原因的研究[J]. 分子催化, 2004, 18(5): 351-356.  
(JIA Mei-lin, XU Heng-yong, LI Wen-zhao, HOU Shou-fu, GE Qing-jie, KONG Fan-hua, XU Xian-ming. The study on catalyst deactivation for direct synthesis of DME[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2004, 18(5): 351-356.)
- [26] 王东升, 谭猗生, 韩怡卓, 椿范立. 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 Dong-sheng, TAN Yi-sheng, HAN Yi-zhuo, TSUBAKI N. 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.)