

改性丝光沸石催化二甲醚气相羰化的反应性能

马宇春, 刘仲能*, 王德举, 任杰, 赵多

(中国石化上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 对比研究了铜/钾改性丝光沸石、铜改性丝光沸石、H型丝光沸石上二甲醚气相羰化制醋酸甲酯的反应行为, 并通过XRD、NH₃-TPD、SEM、TEM及FT-IR等对反应前后催化剂进行了表征分析。丝光沸石负载Cu后, 改变了反应过程中催化剂上积炭中间物种的形态, 由石墨状“硬碳”转变为易于消除的“软碳”(结焦), 从而提高了羰化反应的活性和稳定性; K改性的Cu/MOR沸石, 由于K对沸石表面强酸位的调变, 抑制了二次反应的发生, 进一步提高了二甲醚气相羰化反应的稳定性。

关键词: 丝光沸石; 二甲醚; 气相羰化; 积炭

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

煤基合成气转化技术一直是煤化工领域的研究热点, 包括合成甲醇、费托合成及甲醇下游产品的开发利用等, 其中醋酸是甲醇下游最重要的基础化工原料^[1-6]。甲醇液相羰化制醋酸工艺是当前最成熟的煤化工技术, 主要有塞拉尼斯的AO Plus和BP的Cativa工艺, 分别采用碘助剂促进的羰基铑和羰基铱的均相催化体系^[5-6]。自1968年以来, 低压液相羰化技术经历多次升级换代、日臻成熟, 但仍然存在贵金属催化剂价格昂贵、碘助剂腐蚀设备以及污染环境等系列问题, 因此开发无碘促进的、非贵金属催化的气相羰化体系一直是学界和工业界最具吸引力和挑战性的研究课题。

上世纪末, 藤原薰(Fujimoto)教授^[7-9]首次报道酸性沸石可催化甲醇气相羰基化反应, 引发了固体酸催化气相羰化的研究热潮。随之Iglesia、Tsubaki和申文杰等^[10-19]对二甲醚气相羰化体系进行了深入系统的研究, 包括沸石后处理脱铝^[15]、纳米沸石合成^[18]等, 反应机理研究表明气相羰化反应活性与丝光沸石八元环内的B酸量呈线性关系, CO活化是羰化反应的决速步^[10], 吡啶预吸附实验进一步证明丝光沸石的十二元环孔道是积炭产生的活性中心。

与传统甲醇液相羰化制醋酸工艺相比, 二甲醚(DME)气相羰化工艺具有反应条件温和(约2 MPa)、催化剂成本低(不使用贵金属催化剂)、催化剂/产物易分离、不使用卤素助剂、无设备腐蚀

等优势。耦合加氢过程生产乙醇时, 由于二甲醚可直接由合成气制备, 经济性明显优于甲醇液相羰化/加氢制乙醇路线^[11, 19-22]。

二甲醚气相羰化过程虽具明显经济性优势, 但该工艺仍存在巨大挑战, 主要难点为气相羰化固体酸催化剂在反应过程中极易积炭失活。目前, 公开报道的结果均采用极低浓度二甲醚(含量低于5%)作原料, 空速通常低于50 h⁻¹, 催化剂寿命一般不超过50 h^[10-14]。采用沸石脱铝处理后, 催化剂稳定性虽有所改善, 但以牺牲催化活性为代价^[15]。当前二甲醚气相羰化技术尚停留在实验室阶段, 多集中于概念和反应机理等研究。因此, 突破气相羰化技术一直以来是工业界梦寐以求的目标, 要突破固体酸催化剂快速失活难题, 必须在催化剂设计和反应工艺方面有重大的技术创新。

反应机理表明, 丝光沸石上的强酸位是气相羰化反应发生的活性位^[10], 文献也报道了丝光沸石脱铝^[15]、合成纳米沸石^[18]等研究, 但未见碱金属改性丝光沸石催化二甲醚羰化反应的报道, 我们对比研究了铜改性和钾改性的丝光沸石催化二甲醚气相羰化反应行为, 通过反应数据和表征分析结果阐明丝光沸石改性对羰化反应活性和稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备及改性

丝光沸石合成: 丝光沸石采用水热法合成。合

收稿日期: 2014-08-27; 修回日期: 2014-09-06。

基金项目: 中国石化青年计划项目(2014年度)。

作者简介: 马宇春(1978-), 男, 工程师, 博士。

* 通讯联系人, E-mail: liuzn.sshy@sinopec.com。

成所得固体样品经过滤、洗涤后，在 110 ℃ 干燥 12 h，于 550 ℃ 焙烧 8 h 去除模板剂，得到钠型丝光沸石 (Na-MOR)。在 90 ℃，采用 10% 的硝酸铵溶液对 Na-MOR 进行 3 次氨交换，每次 6 h，得到氨型丝光沸石 (NH₄-MOR)，过滤、洗涤后，110 ℃ 干燥过夜，500 ℃ 焙烧 4 h，得到氢型丝光沸石 (HMOR)，经元素分析测定沸石的硅铝比 (SiO₂/Al₂O₃) 为 15。

丝光沸石改性：分别对 HMOR 进行 Cu 改性和 K 改性。Cu 改性时，采用 10% 的 Cu(NO₃)₂ 溶液离子交换 3 次，固液比为 10，交换、洗涤、干燥、焙烧程序与氨交换相同。K 改性时，在室温下，以 Cu/MOR 为基础催化剂，采用不同浓度碳酸钾溶液进行等体积浸渍，浸渍时间 12 h，经 110 ℃ 干燥过夜、500 ℃ 焙烧 3 h 后得到 K_xCu/MOR 改性沸石，其中 *x* 为 K 的质量百分比。

1.2 催化剂评价

催化剂活性测试在内径为 6 mm 的不锈钢固定床反应器内进行。催化剂经压片、破碎、过筛 (粒径 0.90 ~ 0.45 mm) 后与石英砂混合装入反应器，装量为 2 mL，床层高度 4.8 cm。催化剂在 H₂/N₂ = 1/3 (v/v) 混合气中以 5 ℃/min 从室温升至 300 ℃，恒温还原 5 h，待降温至 220 ℃ 时引入组成为 DME/CO/He = 5/75/20 (v/v) 的反应气，加压至 1.5 MPa，开始反应。产物采用 Agilent 6820 气相色谱仪在线分析，TCD 分析 CO、CO₂，FID 分析烃类及含氧化合物。

1.3 样品表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 在德国布鲁克公司的 D8 Advance SS 型粉末 X 射线衍射仪上进行，Cu K_α 射线源，管电压 40 kV，管电流 300 mA，扫描速率 5°/min。样品的红外光谱在赛默飞世尔的 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪上进行，波数范

围 4 000 ~ 400 cm⁻¹。场发射扫描电镜 (FE-SEM) 测试在美国 FEI 公司的 Nova Nano SEM 450 型扫描电镜上进行，加速电压 30 kV。透射电镜 (TEM) 测试在 FEI 公司的 Tecnai 20 S-TWIN 型高分辨电镜上进行，加速电压 200 kV，采用无水乙醇分散制样。氨程序升温脱附在天津鹏翔公司的 PX200 型 NH₃-TPD 测试仪上进行，采用微型 U 形石英管固定床反应器，催化剂装量 100 mg。样品在 N₂ 气氛 (30 mL/min) 中以 10 ℃/min 升至 550 ℃，恒温 1 h，待体系降温至 100 ℃ 以下，引入 10% NH₃/He 混合气 (30 mL/min) 吸附 30 min，切换至 N₂ (30 mL/min) 吹扫 2 h，以 10 ℃/min 升至 600 ℃，恒温 1 h，用 TCD 检测脱附的 NH₃ 信号。样品热重-差热测试在北京恒久科学仪器厂的 HCT-1 装置上进行，样品装量 20 mg，室温下，磁舟内的样品在空气中吹扫 30 min，再以 10 ℃/min 速率升温至 600 ℃，恒温 1 h。

2 结果与讨论

2.1 气相羰化反应评价结果

二甲醚气相羰化反应活性测试在固定床微型反应器内进行，反应气体组成为 DME/CO/He = 5/75/20 (v/v)，典型反应条件为 220 ℃、1.5 MPa、DME 空速 120 h⁻¹。

图 1 比较了改性前后催化剂上的二甲醚气相羰化反应性能。由图 1a 可见，在 HMOR 催化剂上，二甲醚羰化反应过程中存在一个诱导期^[10]，二甲醚转化率由初始的 21.8% 逐渐增加至 2 h 的 36.9%，而后催化剂迅速失活，至 10 h 二甲醚转化率降低至 3.1%，产物中醋酸甲酯选择性逐渐降低，由初始的 97.5% 降至 10 h 的 76.3%，反应副产物主要为低碳烷烃 (甲烷、乙烷、丙烷) 和甲醇。Cu 改性后，由于 Cu 可促进反应物 CO 分子的活化，Cu/MOR

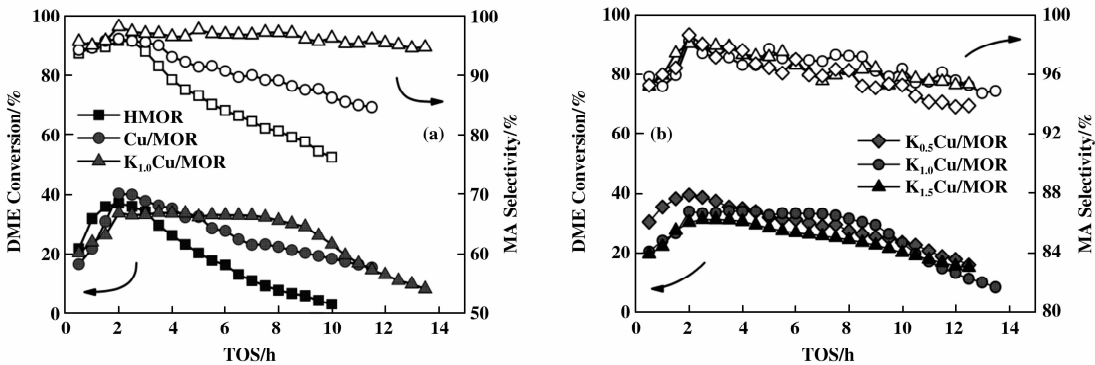


图 1 改性前后丝光沸石催化羰化反应行为

Fig. 1 Carbonylation reaction behavior of different mordenite samples (solid: Con. %, circle: Sel. %)

催化剂上二甲醚羰化活性和反应稳定性明显提高, 转化率最高达 40.2%, 反应 12 h 后, 活性降至 15.3%, 产物醋酸甲酯选择性为 84.7%.

K 改性后的 $K_{1.0}Cu/MOR$ 催化剂上, 由于碱金属改性调变了沸石表面的酸强度和酸性位密度^[31], 在一定程度上抑制了强酸位上氢转移、聚合结焦等二次反应的发生, 反应稳定性得到了进一步提高. 反应 8 h 后二甲醚转化率仍能维持在 30%, 产物醋酸甲酯选择性高达 97.1%.

碱金属 K 改性可明显提高 Cu/MOR 催化剂上二甲醚羰化反应的稳定性, 为此制备了系列 K 改性催化剂以确定最佳负载量, 羰化反应评价结果见图 1b. 不同 K 负载量催化剂上初活性顺序为 $K_{0.5}Cu/MOR > K_{1.0}Cu/MOR > K_{1.5}Cu/MOR$, 反应稳定性顺序为 $K_{1.0}Cu/MOR > K_{1.5}Cu/MOR > K_{0.5}Cu/MOR$, 产物醋酸甲酯选择性为 $K_{1.0}Cu/MOR = K_{1.5}Cu/MOR > K_{0.5}Cu/MOR$. 沸石表面强酸位的酸性位密度随 K 负载量的升高而降低, 导致 $K_{0.5}Cu/MOR$ 具有最高的初活性, 二甲醚转化率可达 39.2%. 二甲醚羰化反应在沸石的强酸位上进行^[10], K 负载量过低, 虽初活性高, 强酸位上易发生积炭等副反应, 导致催化剂失活快; K 负载量为 1.0% 时, NH_3 -TPD 结果表明强酸位的酸性

位密度明显降低, 进一步提高负载量至 1.5% 时, 由于沸石表面强酸位的酸密度过低, 从而导致羰化反应活性降低. K 改性 Cu/MOR 反应结果表明, 具有适宜强酸位密度的 $K_{1.0}Cu/MOR$ 催化剂表现出更好的二甲醚气相羰化反应稳定性.

2.2 样品结构和性质表征

HMOR 和 $K_{1.0}Cu/MOR$ 两个样品的 XRD 衍射峰位置相同, 说明其拓扑结构没有改变, 改性前后样品均呈典型的丝光沸石 (PDF#11-0155) 特征衍射峰, K、Cu 负载改性后未见衍射峰强度变化.

图 2 是反应前催化剂的 SEM (a、b) 照片和反应后催化剂的 TEM (c、d) 照片, 由图 2a 可以看出, HMOR 沸石为均匀的多维棒状纳米沸石堆积结构, 其 c 轴长度约为 700nm ~ 1 μ m, 改性后 $K_{1.0}Cu/MOR$ 催化剂的表面形貌未发生明显变化. 图 2c、2d 为反应后的 HMOR 和 $K_{1.0}Cu/MOR$ 催化剂的透射电镜图, 由图可见, 反应后沸石上存在明显的片状积炭. Ni、Fe 具有强的 CO 解离能力, 其负载催化剂上通常会存在纳米管积炭^[23-24], 本研究中采用 Cu 改性丝光沸石, Cu 活化 CO 能力较弱, 不能解离 CO, 因此观察到的积炭为片状, 未观察到碳纳米管的存在.

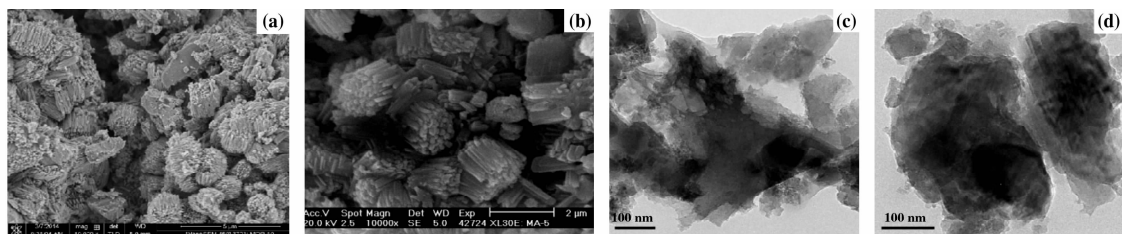


图 2 反应前后丝光沸石催化剂的 SEM、TEM 电镜图像

Fig. 2 FE-SEM (a, b) and TEM (c, d) images of the MOR samples before/after carbonylation reaction
a HMOR(fresh), b KCu/MOR(fresh), c HMOR(spent), d KCu/MOR(spent)

图 3 为改性前后丝光沸石的 NH_3 程序升温脱附曲线, 改性前 HMOR 的 NH_3 脱附曲线在 215.2 $^{\circ}C$ 和 431.7 $^{\circ}C$ 处有两个脱附峰, 分别对应于沸石弱酸位和强酸位上 NH_3 的脱附^[25-26]. 与改性前沸石相比, Cu 改性沸石上高温脱附峰的位置和峰强度都无明显变化, 表明 Cu 改性对丝光沸石的强酸位基本没有影响, 改性后沸石的低温脱附峰向低温方向移动了 15 $^{\circ}C$, 这是由于丝光沸石表面弱酸位与离子交换的 Cu 发生了相互作用, 表现为丝光沸石弱酸位酸强度的降低. K 改性后, NH_3 -TPD 的高温脱附峰强度明显降低, 表明 K^+ 主要修饰中和了丝

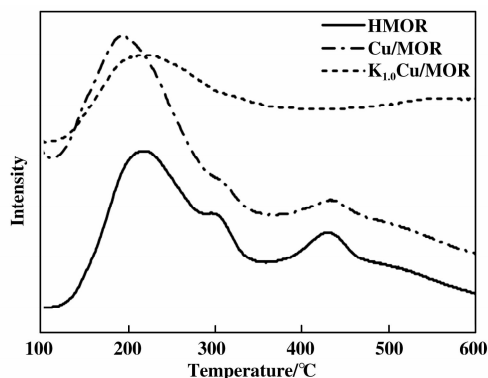


图 3 改性前后丝光沸石的 NH_3 -TPD 曲线
Fig. 3 NH_3 -TPD profiles of mordenite samples

光沸石的强酸位，对弱酸位影响不大. 已知丝光沸石表面的强酸位是二甲醚气相羰化反应的活性位^[10]，除主反应外，沸石表面强酸位上还易于发生氢转移、缩合、结焦等二次反应，通过适当的碱金属修饰可调变沸石表面的酸分布，部分抑制强酸位上氢转移、结焦积炭等副反应的发生，从而在一定程度上改善了二甲醚气相羰化反应的稳定性.

采用热重(TG)研究了二甲醚羰化反应后沸石催化剂上的积炭情况，TG 曲线和反应后催化剂上的积炭量分析分别见图 4 和表 1，其中积炭催化剂装量均为 20 mg，可从失重曲线中失重 50% (T50) 和 100% (T100) 时的温度推断积炭物种的结构. 由图 4 可知，HMOR 上失重 50% 处温度为 601.1 ℃，完全失重时温度为 697.9 ℃，催化剂上积炭量占比为 18.55%. 改性后催化剂上的 T50 和 T100 温度显著降低，失重曲线明显向低温区移动，Cu/MOR 和 K_{1.0}Cu/MOR 上 T50 温度约为 380 ℃，与改性前相比，降低了 220 ℃，T100 分别为 470 ℃和 509 ℃，催化剂上的积炭量占比分别为 20.50% 和 19.60%.

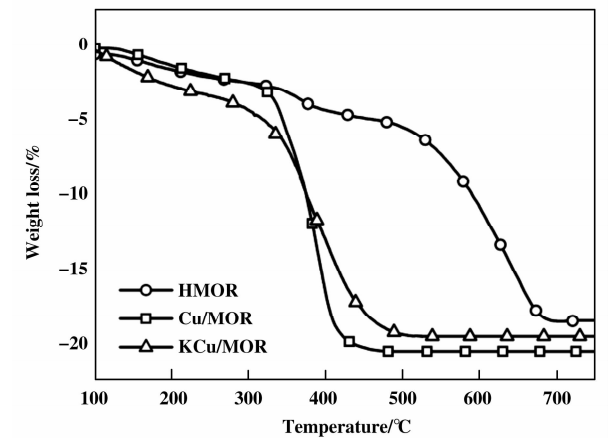


图 4 反应后积炭催化剂的差热-热重(TG-DTA)曲线
Fig.4 TG-DTA curves of used catalysts

表 1 反应后催化剂上的积碳量分析				
Table 1 Coke content analysis of spent mordenite catalysts				
Sample	T50 /℃	T100 /℃	TG /mg	Ratio /%
HMOR	601.1	697.9	-3.71	-18.55
Cu/MOR	381.8	470.0	-4.10	-20.50
K _{1.0} Cu/MOR	384.7	509.3	-3.92	-19.60

结合文献分析^[14,18]，TG 曲线中 600 ℃ 处的失重对应于催化剂上的硬碳(类似石墨碳)，而 380 ℃

左右的失重为更易于消除的软碳(结焦)，其 H/C 比远高于硬碳，改性处理明显改变了沸石催化剂上的积炭形态. 如将催化剂改性结合热氢气提或超临界反应工艺，可望在反应过程中抑制积炭的产生，从而有效提高羰化反应的稳定性.

图 5 为反应后沸石催化剂的红外光谱(FT-IR). 谱图中 1 225 和 1 050 cm⁻¹ 附近出现的较强和最强的吸收峰分别为 T—O 的面外和面内不对称伸缩振动; 580 和 560 cm⁻¹ 附近的吸收峰为五元环或与五元环有关的结构振动谱带; 450 cm⁻¹ 左右的谱带是 T—O 弯曲振动的结果^[27-28].

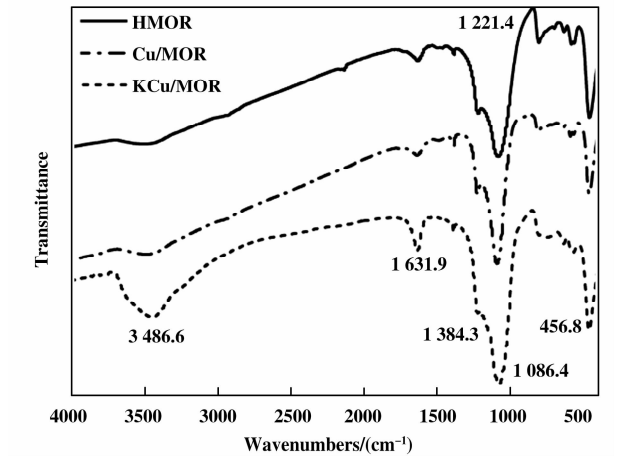


图 5 反应后积炭催化剂的红外光谱
Fig.5 FT-IR spectra of the spent mordenite samples

其中强度 1 385 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为脂肪烃分子中的 CH₃ 基团，表明催化剂上存在不同程度的烯烃聚合物种积炭. 846 cm⁻¹ 处的吸收峰归属为积炭物种中芳烃分子中的 C—H 基团，与甲醇制烯烃(MTO)过程类比，该芳烃物种可能为多甲基苯物种^[29-30]. 该吸收峰强度顺序为 HMOR > Cu/MOR > KCu/MOR，表明改性后催化剂上芳烃物种积炭量明显降低，即改性后催化剂上的积炭主要为高 H/C 比的软碳(结焦). 改性前后催化剂表征中的热重和红外光谱数据与反应评价中活性和稳定性结果相一致.

3 结论

Cu 改性可提高催化剂对反应物分子 CO 的活化能力，与 HMOR 相比，改性后的 Cu/MOR 上积炭形态发生明显改变，由石墨状硬碳转变为更易消除的软碳(结焦)，二甲醚羰化反应活性和稳定性明显

提高. K 改性可部分中和催化剂上的强酸位, 与 Cu/MOR 相比, 虽然 KCu/MOR 催化活性略有降低, 却表现出更好的羰化反应稳定性, 其中 $K_{1.0}\text{Cu}/\text{MOR}$ 具有最佳的二甲醚羰化反应性能, 二甲醚转化率可达 33.5%, 产物醋酸甲酯选择性 >95%.

二甲醚羰化反应过程中, 丝光沸石催化剂易于积炭失活, 根据现有实验及表征结果, 如能将沸石催化剂设计和气提、近临界反应工艺的开发结合, 可望抑制反应过程中催化剂上积炭的生成, 有效改善沸石催化剂的稳定性.

参考文献:

- [1] Liu Jing (刘 静), Liu Jin (刘 瑾). Summarization of the methanol synthesis gas production processes by natural gas (天然气制甲醇合成气工艺及进展) [J]. *Chem Ind Times* (化工时刊), 2007, **21**(5): 64–67.
- [2] Sun Yu-han (孙予罕), Chen Jian-gang (陈建刚), Wang Jun-gang (王俊刚), *et al.* The development of cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis (费托合成钴基催化剂的研究进展) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2010, **31**(8): 919–927.
- [3] Zhang Ya-jing (张雅静), Deng Ju-lei (邓据磊), Zhang Su-juan (张素娟), *et al.* Investigation on $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ catalysts for synthesis of dimethyl ether from CO_2 hydrogenation (CO_2 加氢制备二甲醚 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ 催化剂的研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27**(3): 235–241.
- [4] Tang Li-ping (唐立平), Zhang Hai-tao (张海涛), Li Meng-li (李孟丽), *et al.* Combination-type MgO/CNTs composites as effective supports for CO hydrogenation to light olefin (MgO-CNTs 复合载体负载的铁基催化剂用于 CO 加氢制备低碳烯烃催化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26**(5): 391–398.
- [5] Wang Jun-wei (王军伟), Liu Zhao-tie (刘昭铁), Yang Xian-gui (杨先贵), *et al.* The synthesis of acetic acid (醋酸合成方法的催化研究进展) [J]. *Nat Gas Chem Ind* (天然气化工), 1999, **24**(3): 40–45.
- [6] Li Hao-guan (李好管), Yan Hui-fang (闫慧芳). Progress in Acetic Acid Industry (醋酸工业现状及发展) [J]. *Coal Chem Ind* (煤化工), 2001, **2**: 10–14.
- [7] Fujimoto K, Bischoff S, Omata K. Hydrogen effects on nickel-catalyzed vapor-phase methanol carbonylation [J]. *J Catal*, 1992, **133**(2): 370–382.
- [8] Bischoff S, Fujimoto K, Lucke B. Transition metal-activated charcoal catalysts for gas-phase carbonylation [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 1994, **66**(4): 516–518.
- [9] Yagita H, Omata K, Shikada T. Vapor-phase carbonylation of methanol over tin on active carbon catalysts [J]. *Bull Chem Soc Jap*, 1990, **63**(8): 2352–2357.
- [10] Cheung P, Bhan A, Sunley G J, *et al.* Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites [J]. *J Catal*, 2007, **245**(1): 110–123.
- [11] Li X, San X, Zhang Y, *et al.* Direct synthesis of ethanol from dimethyl ether and syngas over combined H-mordenite and Cu/ZnO catalysts [J]. *Chem Sus Chem*, 2010, **3**(10): 1192–1199.
- [12] Kazantsev M S, Luzgin M V, Volkova G G, *et al.* Carbonylation of dimethyl ether on $\text{Rh}/\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$: Solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter [J]. *J Catal*, 2012, **291**(1): 9–16.
- [13] Diemer R B, Luyben W L. Design and control of a methyl acetate process using carbonylation of dimethyl ether [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(23): 12224–12241.
- [14] Liu J L, Xue H F, Huang X M, *et al.* Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over HZSM-35 [J]. *Catal Lett*, 2010, **139**(1): 33–37.
- [15] Xue H F, Huang X M, Zhan E S, *et al.* Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation [J]. *Catal Comm*, 2013, **37**: 75–79.
- [16] Li B J, Han B, Wang X M, *et al.* Insight into dimethyl ether carbonylation reaction over mordenite zeolite from in-situ solid-state NMR spectroscopy [J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(11): 5840–5847.
- [17] Boronat M, Martinez C, Corma A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of mordenite [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, **13**(7): 2603–2612.
- [18] Xue H F, Huang X M, Ditzel E, *et al.* Dimethyl ether carbonylation to methyl acetate over nanosized mordenites [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, **52**(33): 11510–11515.
- [19] Liu Y Y, Murata K, Inaba M, *et al.* Synthesis of ethanol from methanol and syngas through an indirect route containing methanol dehydrogenation, DME carbonylation, and methyl acetate hydrogenolysis [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, **110**: 206–213.
- [20] San X G, Yang G H, Zhang Y, *et al.* New method for ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas via two-stage reaction [J]. *J Japan Petrol Inst*, 2009, **52**(6): 357–358.

- [21] San X G, Zhang Y, Shen W J, *et al.* New synthesis method of ethanol from dimethyl ether with a synergic effect between the zeolite catalyst and metallic catalyst [J]. *Ener&Fuel*, 2009, **23**: 2843–2844.
- [22] Yang G H, San X G, Jiang N, *et al.* A new method of ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas in a sequential dual bed reactor with the modified zeolite and Cu/ZnO catalysts [J]. *Catal Today*, 2011, **164**(1): 425–428.
- [23] Xu Jun-ke (徐军科), Li Zhao-jing (李兆静), Wang Ji-hui (汪吉辉), *et al.* Characterization and analysis of carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ catalyst for methane dry reforming (甲烷干重整催化剂 Ni/Al₂O₃ 表面积炭表征与分析) [J]. *Acta Phys Chim Sin* (物理化学学报), 2009, **25**(2): 253–260.
- [24] Li Jian-zhong (李建中), Lv Gong-xuan (吕功煊), Li Ke (李克). Hydrogen production via methane decomposition over Ni/SiO₂ catalysts (单分散硅溶胶前体制备的 Ni/SiO₂ 催化剂裂解甲烷制氢) [J]. *Nat Gas Chem Ind*(天然气化工), 2005, **30**(1): 1–10.
- [25] Ke Yu-yong (柯于勇), Zhang Ying-zhen (张盈珍), Wang Gong-wei (王公慰), *et al.* Reactivity of modified mordenite in methanol amination—effect of acidity on reactivity (改性丝光沸石上甲醇胺化的研究—酸性对反应性能的影响) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 1997, **26**(3): 160–164.
- [26] Ke Yu-yong (柯于勇), Zhang Ying-zhen (张盈珍), Wang Jun (王军), *et al.* Nature of modified mordenite for methanol amination—effect of hydrothermal treatment (改性丝光沸石上甲醇胺化的研究—水汽处理对沸石性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 1997, **11**(2): 121–126.
- [27] Liu Su-yan (刘素燕), Gong Yan-jun (巩雁军), Yang Ke-hui (杨科辉), *et al.* In-situ synthesis of mordenite with novel morphology in low-water content system (极浓体系中原位合成新颖形貌的丝光沸石) [J]. *Acta Petro Sin (Petro Proce Sec)* (石油学报(石油加工)), 增刊, 2008. 131–135.
- [28] Zhang Zhi-wan (张之皖), Lin Yi-yang (林吟仰), Li Bai-li (李白莉), *et al.* FT-IR of mordenite structure (丝光沸石结构的红外光谱表征) [J]. *Guangzhou Chem* (广州化学), 1988, **1**: 45–49.
- [29] Xing Ai-hua (邢爱华), Zhu Wei-ping (朱伟平), Yue Guo (岳国), *et al.* Research progress of coke deposition on catalyst during methanol conversion to olefins (甲醇制烯烃反应催化剂积炭问题研究进展) [J]. *Chem Ind Engin Prog* (化工进展), 2011, **30**(8): 1717–1725.
- [30] Qi Guo-zhen (齐国祯), Xie Zai-ku (谢在库), Liu Hong-xing (刘红星), *et al.* Study on carbon deposition on SAPO-34 molecular sieve catalyst in transformation of methanol to olefins (甲醇制烯烃反应过程中 SAPO-34 分子筛催化剂的积炭行为研究) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2006, **35**(1): 29–32.
- [31] Xu Zhang-lin (许章林), Zhang Ying-zhen (张盈珍), Wang Jun (王军). Characterization of the mordenites modified by alkali metals and their reactivity for methylamine synthesis (碱金属丝光沸石的表征及对甲胺合成反应的性能) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 1994, **15**(5): 368–374.

Catalytic Behavior of Dimethyl Ether Vapor-Phase Carbonylation over Modified Mordenite Zeolite

MA Yu-chun, LIU Zhong-neng, WANG De-ju, REN Jie, ZHAO Duo

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: A series of potassium/copper modified mordenite (MOR) zeolite catalysts were prepared and used for methyl acetate synthesis from dimethyl ether (DME) vapor-phase carbonylation. Catalysts were characterized by XRD, NH₃-TPD, SEM, TEM and FT-IR. The results indicated that Cu additive changed carbon deposition intermediate species, which transformed from graphite like “hard carbon” to “soft coke”. Side reactions were suppressed partly on K_{1.0}Cu/MOR catalyst, and then gave rise to an optimum catalytic behavior.

Key words: mordenite; dimethyl ether; vapor-phase carbonylation; Carbon deposition