

硅钛比对TS-1分子筛催化甲醇羰基化反应性能的影响*

程灵超, 郑博玄, 高希然, 迪丽努尔·艾力, 方亚平, 艾沙·努拉洪†

(煤炭洁净转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室; 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 对TS-1分子筛而言, 它的各种物理性质影响其反应活性. 通过调节和控制催化剂的物理性质能够提高产物选择性和收率, 降低副产物, 从而提高反应活性. 本文考察了TS-1分子筛的硅钛比对甲醇羰基化反应性能的影响. 在合成TS-1分子筛时, 通过控制硅源和钛源的比值得到了不同硅钛比的TS-1分子筛. 结果表明: 硅钛比大时(例如: 硅钛比为64), TS-1沸石分子筛的非骨架钛含量和锐钛矿含量较少, 甲醇羰基化反应效果较好; 反应温度为300 °C时, 甲醇转化率为30%, 乙酸甲酯和甲酸甲酯选择性之和为26%, 反而硅钛比较小(例如: 硅钛比为34和41)时, TS-1沸石分子筛的非骨架钛含量和锐钛矿含量较多, 甲醇羰基化反应性能较差. 甲醇转化率仅为5%, 乙酸甲酯和甲酸甲酯选择性之和仅为4%. 产生以上结果的原因之一是硅钛比大, TS-1沸石分子筛结晶完全、杂质少、孔道通畅; 其二为钛分布合理, 其三为所生成的中间产物可能继续进行反应生成二甲醚、乙醇及裂解生成CO₂、CO、干气等副产物.

关键词: TS-1; 硅钛比; 甲醇; 羰基化; 乙酸甲酯

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.05.13.0003

中图分类号: TQ546 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)01-0037-07

引文格式: 程灵超, 郑博玄, 高希然, 等. 硅钛比对TS-1分子筛催化甲醇羰基化反应性能的影响[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(1): 37-43.

英文引文格式: CHENG L C, ZHENG B X, GAO X R, et al. Effect of Si/Ti ratio on performance of TS-1 zeolite catalytic for methanol carbonylation[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(1): 37-43.

Effect of Si/Ti Ratio on Performance of TS-1 Zeolite Catalytic for Methanol Carbonylation

CHENG Lingchao, ZHENG Boxuan, GAO Xiran, Dilinur Ali, FANG Yaping, Aisha Nulahong

(Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, Xinjiang Uyghur Autonomous Region; School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830046, China)

Abstract: For TS-1 molecular sieve, its various physical properties affect its reaction activity. By adjusting and controlling the physical properties of the catalyst, the selectivity and yield of the products can be improved, and the by-products can be reduced, so as to improve the reaction activity. The effect of Si / Ti ratio of TS-1 molecular sieve on methanol carbonylation was investigated in this paper. In the synthesis of TS-1 zeolites, TS-1 zeolites with different Si / Ti ratios were obtained by controlling the ratio of Si to Ti, the result shows that when the ratio of Si to Ti is high (e.g. the ratio of Si to Ti is 64), the content of non framework titanium and anatase in TS-1 Zeolite is less, and the effect of methanol carbonylation is better, when the reaction temperature is 300 °C, the conversion of methanol is 30%, and the total selectivity of methyl acetate and methyl formate is 26%, and when the ratio of Si to Ti is low (e.g. the ratio of Si to Ti is 34 or 41), TS-1 zeolites have high content of non framework titanium and anatase, and poor performance of methanol carbonylation. The conversion of methanol is only 5%, and the selectivity of methyl acetate and methyl formate is only 4%. One of the reasons for the above results is the high ratio of Si to Ti, complete crystallization, less impurities and smooth pore channels of TS-1 Zeolite; the second is that the titanium distribution is reasonable; the third is that the intermediate products may continue to react to produce dimethyl ether, ethanol and pyrolysis to produce CO₂, CO, dry gas and other by-products.

Key words: TS-1; Si-Ti ratio; methanol; carbonylation; methyl acetate

* 收稿日期: 2020-05-13

基金项目: 国家级大学生创新项目(201910755071); 新疆维吾尔自治区重点实验室开放课题(2017D04005).

作者简介: 程灵超(1999-), 男, 从事沸石分子筛的合成改性及应用领域的研究.

† 通讯作者: 艾沙·努拉洪(1970-), 男, 博士, 副教授, 从事CI化工及工业催化领域的研究, E-mail: aisa705@163.com.

0 引言

TS-1沸石分子筛作为催化剂或催化剂载体在很多石油化工领域被广泛应用. 而研究不同硅钛比TS-1沸石分子筛对各种反应起到怎样的作用, 特别是不同Si/Ti的TS-1沸石分子筛作为催化剂对甲醇羰基化制备酯类产品还处于研究阶段. 本课题组在前期工作中研究了金属改性不同TS-1沸石分子筛催化剂用于甲醇羰基化、合成气羰基化反应性能方面并取得了一些成果^[1], 在此基础上, 我们对不同硅钛比对甲醇羰基化反应性能的影响做了进一步探究.

甲醇是重要的化工原料和化工中间体, 也是煤资源和石油化工的桥梁. 是煤资源充分利用时不可或缺的产品和中间物. 现今不断枯竭的原油以及对燃料和化学品的需求促进了甲醇综合利用相关研究^[2-7]. 其中, 甲醇热催化制甲酸甲酯、乙酸甲酯等高附加值产品是一种很有前景的方法, 并受到了广泛的关注. 近期多种金属催化剂、金属氧化物催化剂、负载型催化剂用于甲醇羰基化也取得了比较好的进展. 但目前所报道的催化剂, 例如Cu、Rh、Pd、Zr、Au、Pt、Ag等金属改性的负载型催化剂具有易中毒、再生难、寿命短等缺点^[8-20]. 因此, 开发具有良好催化性能、稳定性和寿命长的催化剂及催化载体迫在眉睫^[21-26]. 因此, 本文研究了TS-1沸石分子筛的硅钛比等物化性质对甲醇羰基化反应性能的影响, 进一步证实了载体物化性质的重要性.

1 实验部分

1.1 TS-1沸石分子筛的制备

TS-1分子筛的制备: 采用水热合成法. 硅源、钛源和模板剂、去离子水、晶种按一定的配比在一定时间和温度下在晶化釜进行晶化反应得到母体, 再进行过滤、干燥、焙烧得到钠型TS-1沸石分子筛^[27-29].

1.2 TS-1沸石分子筛催化剂的表征

扫描电镜照片: 原粉TS-1沸石分子筛的晶貌及晶粒大小分别采用KYKY-2800B型扫描电子显微镜进行表征.

X射线衍射: TS-1沸石分子筛晶体结构采用日本理学D/MAX-2400型X-射线粉末衍射仪测定.

TS-1沸石分子筛钛铝比: 采用德国Bruker公司SRS 3400型X-射线荧光光谱仪进行分析.

TS-1沸石分子筛的比表面积: 采用美国Quantachrome公司生产的AUTOSORB-1吸附仪进行物理吸附测定并计算BET比表面积.

1.3 反应性能评价

催化剂试样的评价实验是在自行设计和搭建的固定床反应装置中进行, 如图2所示. 首先, 将合成的催化剂粉末压片、粉碎、筛分, 粒度为40~60目, 称取0.5 g, 装入10 cm × Φ 6 mm反应管中部恒温段. 反应温度为100 °C~350 °C, 反应压力为常压; 甲醇(99.0 wt%)进料, 甲醇通入反应前预热器进行预热、预热后再通入反应器进行反应. 最后用色谱检测器对反应后的物质进行在线分析和检测. 通过微型进料泵控制甲醇的进料速率. 反应产物采用GC7890T型气相色谱仪(2HD2008型50 m × Φ 0.20 mm × 0.5 μm毛细管柱, FID检测器和GC检测器)分析.

具体反应条件为: 预热器温度设定为150 °C. 当预热器温度升至150 °C时, 打开甲醇泵开始进原料, 原料泵流量设置为: 0.5 mL/min, 反应温度为200 °C~

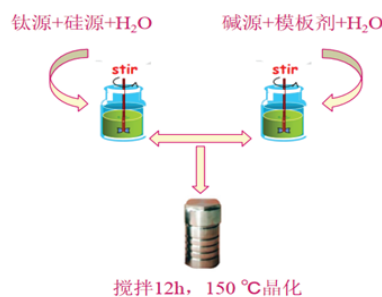


图 1 TS-1沸石分子筛合成示意图

Fig 1 Synthesis diagram of TS-1 zeolite

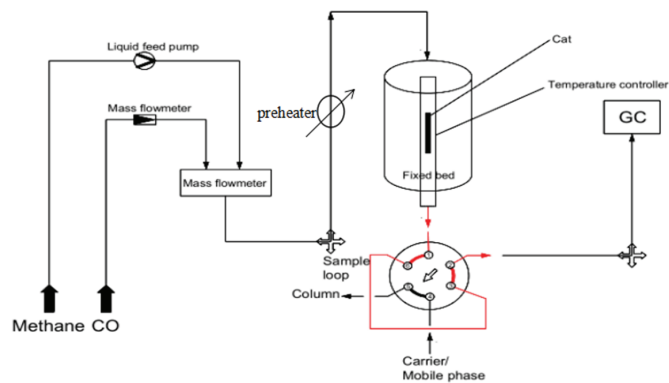


图 2 固定床实验装置示意图

Fig 2 Miniature fixed bed reactor

500 °C, 压力为常压.

甲醇转化率和产物选择性由如下公式计算:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1 - S_{\text{CH}_3\text{OH}}}{S_{\text{点面积}}}$$

$$X_{\text{MF}} = \frac{S_{\text{MF}}}{S_{\text{产物总面积}}}$$

$$X_{\text{MeOAc}} = \frac{S_{\text{MeOAc}}}{S_{\text{产物总面积}}}$$

式中: MeOAc为乙酸甲酯, MF为甲酸甲酯, S 为产物峰面积(%), X 为转化率(%).

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 TS-1 试样实际硅钛测定

表1给出了不同晶粒大小TS-1沸石分子筛催化剂硅钛比理论值和测定值.

表 1 不同晶粒大小TS-1沸石分子筛硅钛比
Tab 1 $n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ of TS-1 zeolitic with different crystal sizes

Item	TS-1 Catalyst				
	7 μm	11 μm	15 μm	20 μm	22 μm
$n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ (理论值)	21	36	49	54	68
$n(\text{Si})/n(\text{Ti})$ (实际测得值)	16	34	47	51	64

表1给出了合成TS-1沸石分子筛时按照配方比例加入硅源和钛源的比值和实际测定得到的硅钛比值. 从表1可以看出, 微米级TS-1沸石分子筛, 硅钛比值随着晶体颗粒大小的增加而增加.

2.1.2 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的形貌

本文选择五种不同硅钛比的TS-1沸石分子筛作为研究对象, 样品的扫描电镜照片如图3所示. 由图可见, TS-1沸石分子筛样品晶粒均为长方体, 相对于(a)和(b), 其它三个样品晶体形貌都比较好, 这说明当硅钛比为64时, 结晶度最好(5个样品的SEM图平均晶粒尺寸约分别为(a) 7 μm 、(b) 11 μm 、(c) 15 μm 、(d) 20 μm 、(e) 22 μm).

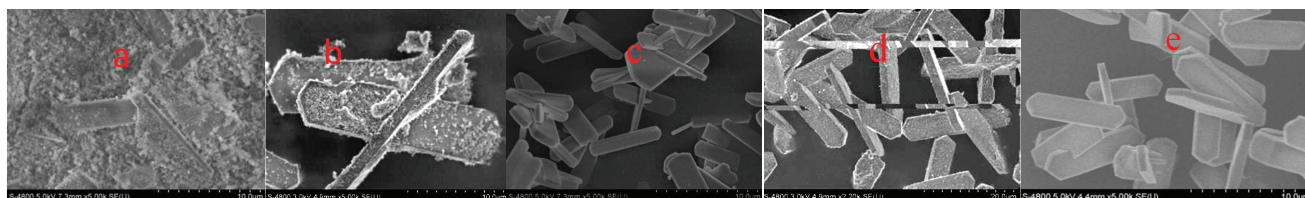


图 3 不同晶粒度TS-1的SEM

Fig 3 SEM picture of TS-1 with different crystal size

图3(a)和(b)的晶粒纯度不好, 有很多未结晶的物质和杂质, 形状也不太规则, 有大量碎片, 颗粒也不均匀; 而图3(c)和(d)未结晶的物质相对较少; 图3(e)的晶体形貌是最完整的, 颗粒表面比较光滑, 结晶体均为单晶状态. 产生上述结果可能与TS-1沸石分子筛合成过程中硅源和钛源的比例、结晶过程、净化过程等因素有关.

2.1.3 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的XRD

图4给出了不同硅钛比TS-1沸石分子筛样品的XRD谱图.

由图4可知, 在入射角 $2\theta = 5^\circ \sim 40^\circ$ 范围内, 样品均在 $2\theta = 7.80^\circ$ 、 8.70° 、 22.94° 、 23.60° 、 24.26° 附近显示出典型的TS-1沸石分子筛特征衍射峰, 且所有谱图显示出非常低的背景信号及较强的衍射信号, 这表明所有样品具有较好的结晶度且纯度较高. 从图4中还可看出, 当硅钛比值比较低时 ($\text{Si}/\text{Ti}=16$) 特征峰很低, 这说明TS-1沸石还未完全结晶, 仅含有很少的结晶体, 这与SEM照片结果一致; 而当硅钛比达到34以上时, TS-1沸石显示了良好的结晶性能, 有了很明显的晶体结构; 当硅钛比达到64时, 晶型结构完整, 几乎没有杂晶, 同样与SEM图片一致.

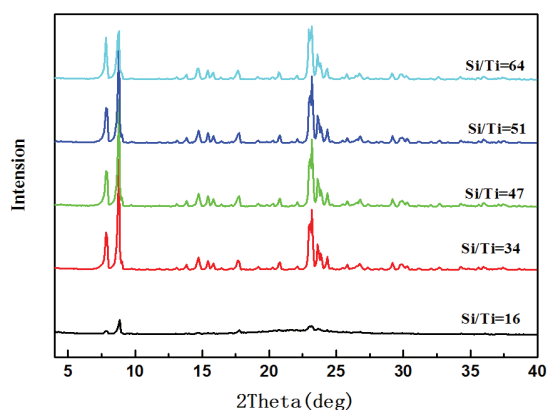


图4 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的XRD谱图

Fig 4 XRD patterns of TS-1 with different Si/Ti

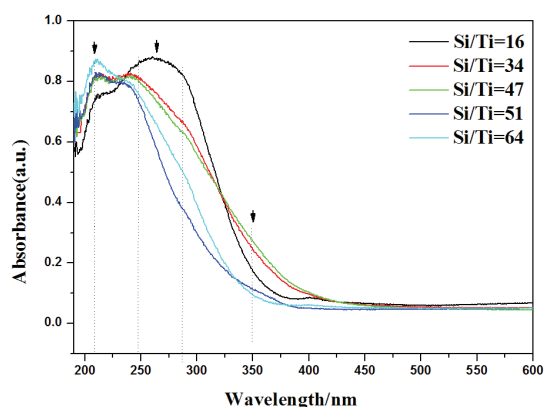


图5 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的UV-vis谱图

Fig 5 UV-vis patterns of TS-1 with different Si/Ti

2.1.4 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的紫外表征

图5给出了不同硅钛比下TS-1沸石分子筛的UV-vis谱图. 由图可见, TS-1沸石分子筛在210 nm、250~280 nm和350 nm处均出现了吸收峰. 其中在210 nm附近出现的峰归属为骨架四配位钛物种的吸收峰, 在250~280 nm附近出现的峰归属为无定型钛物种的吸收峰, 在350 nm附近出现的峰归属为锐钛矿钛物种的吸收峰. 由图可知, 硅钛比为16时, 样品在210 nm附近出现骨架四配位钛物种的吸收峰很低, 而250~280 nm处的无定型钛物种的吸收峰较为明显, 说明骨架钛含量比较少, 无定型钛物种比较多. 而其他四种样品在210 nm处的吸收峰比较强, 但在250~280 nm处的无定型钛物种的吸收峰不明显, 说明骨架钛物种比较多, 无定型钛物种很少. 五种样品350 nm处的锐钛矿含量都较低.

上述表征结果说明, 改变TS-1沸石分子筛晶粒尺寸和沸石分子筛的物理化学性质如晶粒大小、沸石分子筛的孔口数、微孔容及孔容率等会导致沸石分子筛催化甲醇羰基化反应性能的改变.

2.2 TS-1沸石分子筛反应性能

反应结果见表2、图6、图7.

表2 不同硅钛比TS-1沸石分子筛的甲醇羰基化反应性能

Tab 2 The catalytic performance of different Si/Ti in CH₃OH carbonylation⁽¹⁾

Catalysts	Conversion CH ₃ OH(%)	Selectivity to products (%)			
		CH ₃ COOCH ₃ +HCOOCH ₃	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OCH ₃	Other
TS-1(16)	5.5	2.2	2.5	6.1	89.2
TS-1(34)	20.6	19.7	4.2	13.9	62.2
TS-1(47)	25.0	22.8	4.3	20.8	52.1
TS-1(51)	29.2	24.3	3.1	22.4	50.2
TS-1(64)	30.6	26.4	3.7	24.7	45.2

⁽¹⁾Reaction conditions: catalyst dosage of 1 g, 300 °C, atmospheric pressure, batch sampling.

表2给出了不同硅钛比TS-1沸石分子筛催化剂的甲醇羰基化反应的产物分布. 由表可知, 随着TS-1沸石分子筛硅钛比的增加, 甲醇羰基化反应性能有比较大的变化. 从甲醇转化率数据来看, 随着硅钛比的增加, 甲醇转化率逐渐增加. 当硅钛比为64时, 甲醇的转化率最高为30.6%; 当硅钛比为16时, 甲醇的转化率仅为5.5%. 乙酸乙酯和甲酸甲酯的选择性也是随着TS-1沸石分子筛硅钛比的增大而逐渐增大, 乙醇的选择性先增加后降低, 二甲醚的选择性也是随着硅钛比的增加而增加, 其它副产物的选择性随着硅钛比的增加反而降低. 这充分说明, TS-1沸石分子筛硅钛比对甲醇羰基化的选择性有显著影响, TS-1沸石分子筛还未完全晶化, 还有很多未晶化的杂质物质, 因此提供反应物分子充分接触和碰撞的比表面积很小, 而当硅钛比增加时, TS-1沸石分子筛晶化完全, 它为物料进出和反应提供了有效的面积和孔道, 更利于反应的进行.

图6给出了不同硅钛比合成的TS-1沸石分子筛催化剂在不同温度下的甲醇羰基化反应性能. 由图可知, 五种TS-1沸石分子筛催化剂样品随着反应温度的提高, 转化率均提高. 不同的是, 沸石分子筛催化剂硅钛比大

于47时,反应物的转化率显著提高,明显高于硅钛比低的催化剂. 这与沸石分子筛的结晶度是否完整有密切关系. 虽然提高温度可以提高甲醇转化率,但是从反应产物分布图来看,温度增高副产物增多,而乙酸甲酯和甲酸甲酯等目的产物减少. 因此甲醇羰基化制备乙酸甲酯和甲酸甲酯等目的产物时,反应温度不宜太高.

图7给出了不同硅钛比TS-1沸石分子筛催化剂在不同温度下的甲醇羰基化反应产物选择性. 图中显示了乙酸甲酯选择性+甲酸甲酯选择性之和为总选择性,总选择性随着反应温度的升高先增加后降低. 五种不同硅钛比TS-1沸石分子筛催化剂目的产物乙酸甲酯和甲酸甲酯,在反应温度为300 °C时,目的产物乙酸甲酯和甲酸甲酯选择性最高,其中硅钛比为47、51、64的样品选择性为最好,分别为22.8%、24.3%和26.4%. 由此可见TS-1沸石分子筛的硅钛比越高反应效果越好. 这是因为随着硅钛比的增加,TS-1沸石分子筛催化剂的结晶度增强,结晶完全. 甲醇在反应过程中所生成的二甲醚、乙醇和干气等副产物的选择性随着反应温度的升高而升高,温度较高时,副产物的选择性较高,这是因为过高的反应温度会导致裂解、环化、分解等众多反应.

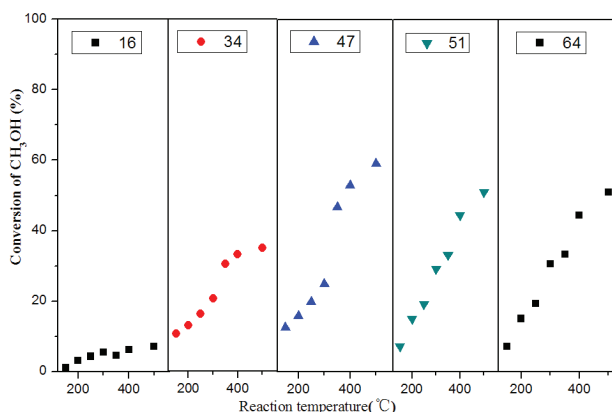


图 6 温度对不同硅钛比TS-1分子筛催化剂甲醇羰基化反应性能的影响

Fig 6 Effect of temperature on methanol carbonylation over TS-1 Zeolite Catalysts with different Si / Ti ratios

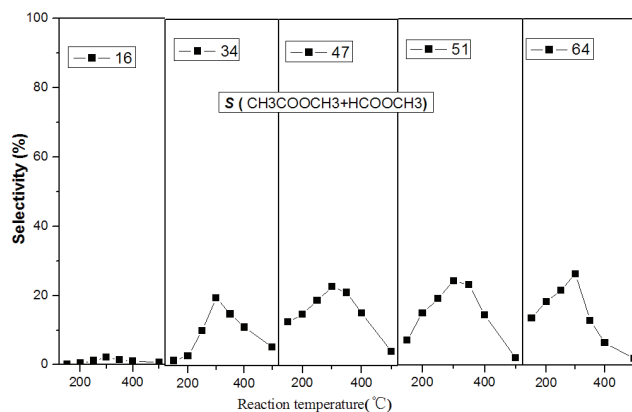


图 7 不同硅钛比TS-1沸石分子筛催化剂甲醇羰基化反应性能

Fig 7 Catalytic performance of different Si/Ti in CH_3OH carbonylation

图8给出了甲醇羰基化生成高附加值产品的简单流程. 甲醇先通过预处理进行净化和预热,然后在催化剂存在的条件下进行羰基化反应,得到的产物和未反应的原料进行吸收解吸稳定分离得到相应的产物和副产物. 图9给出了根据上述反应结果初步得到的甲醇羰基化反应历程,此反应历程还需进一步研究.

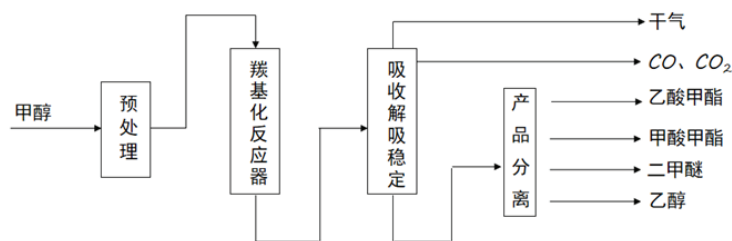


图 8 甲醇羰基化工艺流程

Fig 8 Production process of the CH_3OH carbonylation

3 结论

通过XRD和UV-vis等表征方法研究了TS-1沸石分子筛的硅钛比对甲醇羰基化反应的影响,结果如下:

(1) TS-1沸石分子筛催化剂的硅钛比对甲醇羰基化反应影响比较大,其硅钛比越大,反应效果越佳.

(2) 在不同反应温度下,TS-1沸石分子筛催化剂的羰基化反应性能不同,五种不同硅钛比TS-1沸石分子筛上目的产物先增加后降低,反应温度300 °C为甲醇羰基化最适宜温度.

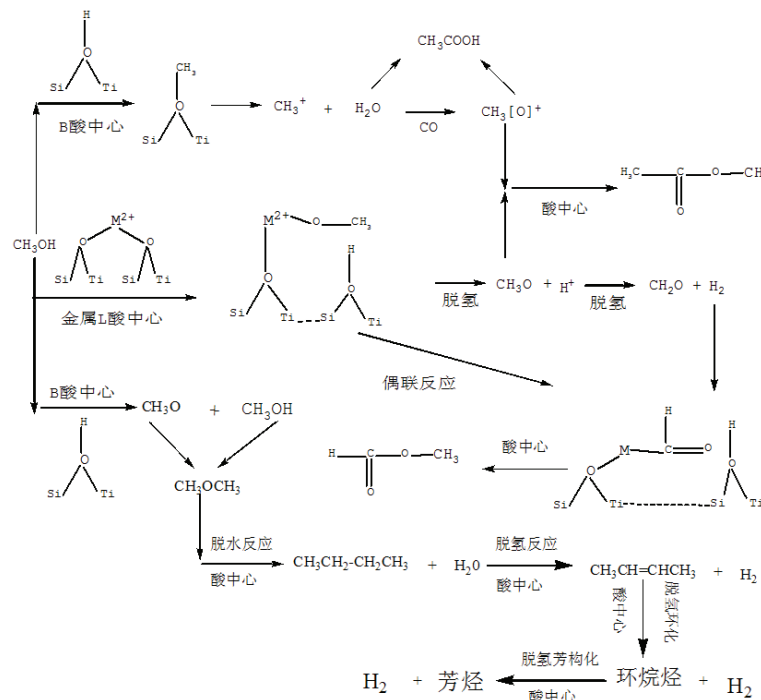


图 9 甲醇羰基反应历程

Fig 9 Reaction process of the CH₃OH carbonylation

参考文献:

- [1] 艾沙·努拉洪, 莫文龙, 马风云. 焙烧方法和焙烧条件对纳米Au/HZSM-5催化剂金粒径和催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(6): 710-717.
Aisha Nulahong, MO W L, MA F Y. Effects of calcination methods and calcination conditions on gold particle size and catalytic performance of nano Au/HZSM-5 Catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2016, 44(6): 710-717. (in Chinese)
- [2] 毛东森, 夏建超. 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[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(2): 235-240.
MAO D S, XIA J C. Effects of Si/Al ratio and grain size of zeolite on direct synthesis of dimethyl ether over CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM-5 Catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2012, 40(2): 235-240. (in Chinese)
- [3] 谢克昌, 李忠. 甲醇及其衍生物[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
XIE K C, LI Z. Methanol and its derivatives[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)
- [4] 应卫勇, 曹发海, 房鼎业. 碳一化工主要产品生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
YING W Y, CAO F H, FANG D Y. Production technology of main products of carbon one chemical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [5] 张海涛, 曹发海, 刘殿华, 等. 合成气直接合成二甲醚与甲醇的热力学分析[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2001(2): 198-201.
ZHANG H T, CAO F H, LIU D H, et al. Thermodynamic analysis of direct synthesis of dimethyl ether and methanol from Syngas[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2001(2): 198-201. (in Chinese)
- [6] 刘昌俊, 许根慧. 一碳化工产品及其发展方向[J]. 化工学报, 2003, 54: 524-530.
LIU C J, XU G H. C1 chemical products and trend of development[J]. CIESC Journal, 2003, 54: 524-530. (in Chinese)
- [7] 周晓红. 二甲醚的用途与发展前景分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2002(4): 33-35.
ZHOU X H. Application and development prospect of dimethyl ether[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2002(4): 33-35. (in Chinese)
- [8] 陆家亮, 赵素平. 中国能源消费结构调整与天然气产业发展前景[J]. 天然气工业, 2013, 33(11): 9-15.
LU J L, ZHAO S P. Adjustment of energy consumption structure and development prospect of natural gas industry in China[J]. Natural Gas Industry, 2013, 33(11): 9-15. (in Chinese)
- [9] 艾沙·努拉洪, 赵艳慧, 毕坤豪, 等. Au、Pt改性HZSM-5纳米沸石催化剂上的甲醇羰基化反应性能研究[J]. 新疆大学学报(自然

- 科学版), 2019, 36(2): 160-168+173.
- Aisha Nulahong, ZHAO Y H, BI K H, et al. Performance of Au and Pt modified HZSM-5 nano zeolite catalysts for methanol carbonylation[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition), 2019, 36(2): 160-168+173. (in Chinese)
- [10] 艾沙·努拉洪, 莫文龙, 马凤云. 基于脉冲微反装置的Au/HZSM-5催化剂上正丁烷反应性能研究[J]. 分子催化, 2014(6): 544-552.
- Aisha Nulahong, MO W L, MA F Y. Study on the performance of Au / HZSM-5 Catalyst for n-butane reaction based on pulse microreactor[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2014(6): 544-552. (in Chinese)
- [11] 艾沙·努拉洪. 纳米Au/HZSM-5沸石催化剂的制备与正丁烷转化研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- Aisha Nulahong. Preparation of nano Au/HZSM-5 zeolite catalyst and its application in n-butane conversion[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013. (in Chinese)
- [12] 丁孝涛, 张培青, 安立敦, 等. 载金微孔分子筛催化剂研究进展[J]. 分子催化, 2010(1): 93-98.
- DING X T, ZHANG P Q, AN L D, et al. Research progress of gold loaded microporous molecular sieve catalysts[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2010(1): 93-98. (in Chinese)
- [13] PESTRYAKOV A N, BOGDANCHIKOVA N, SIMAKOV A, et al. Catalytically active gold clusters and nanoparticles for CO oxidation[J]. Surface Science, 2007, 601(18): 3792-3795.
- [14] LIU G L, NIU T, CAO A, et al. The deactivation of Cu-Co alloy nanoparticles supported on ZrO₂ for higher alcohols synthesis from syngas[J]. Fuel, 2016, 176: 1-10.
- [15] KANG N, YANG Q L, AN K, et al. Mixed oxides of La-Ga-O modified Co/ZrO₂ for higher alcohol synthesis from syngas[J]. Catalysis Today, 2018, Online.
- [16] CHENG K, ZHANG L, KANG J, et al. Selective transformation of syngas into gasoline range hydrocarbons over mesoporous H-ZSM-5-supported cobalt nanoparticles[J]. Chemistry, 2015, 21(5): 1928-1937.
- [17] CHOI S M, KANG Y J, KIM S W. Effect of γ -alumina nanorods on CO hydrogenation to higher alcohols over lithium-promoted CuZn-based catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 188-196.
- [18] DA W B, HAM H, CHO J M, et al. Effect of Mn promoter on Rh/tungsten carbide on product distributions of alcohols and hydrocarbons by CO hydrogenation[J]. RSC Advances, 2016, 6(103): 101535-101543.
- [19] GAO S, LI X, LI Y, et al. Effects of gallium as an additive on activated carbon-supported cobalt catalysts for the synthesis of higher alcohols from syngas[J]. Fuel, 2018, 230: 194-201.
- [20] HUAN G C, ZHANG M, ZHU C, et al. Fabrication of highly stable SiO₂ encapsulated multiple CuFe nanoparticles for higher alcohols synthesis via CO hydrogenation[J]. Catalysis Letters, 2018, 148(4): 1080-1092.
- [21] HUI D S, ZHEN Y S. A Miracle Metal@Zeolite for selective conversion of syngas to ethanol[J]. Chem, 2020, 6: 1-12.
- [22] WANG C, ZHANG J, QIN G, et al. Direct Conversion of Syngas to Ethanol within Zeolite Crystals[J]. Chem, 2020, 6(3).
- [23] XU H S, CHEN Q L, JAWAID M, et al. Catalytic properties of ZSM-5 based Cu-Zn catalysts applies to ethanol synthesis from syngas[J]. Matec Web of Conferences, 2016, 67: 01012.
- [24] WANG D, BI Q, YIN G, et al. Photochemical preparation of anatase Titania supported Gold catalyst for ethanol synthesis from CO₂ hydrogenation[J]. Catalysis Letters, 2017, 148(1): 1-12.
- [25] LUK H T, MONDELLI C, FERRE D C, et al. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(5): 1358-1426.
- [26] KANG X, ZHENG H B, XING Z Q, et al. Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(1): 116-129.
- [27] 周颖, 张利雄. 简单水热合成法制备介孔ZSM-5分子筛[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2016, 38(1): 19-26+32.
- ZHOU Y, ZHANG L X. Preparation of mesoporous ZSM-5 molecular sieves by simple hydrothermal synthesis[J]. Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition), 2016, 38(1): 19-26+32. (in Chinese)
- [28] 孙爽, 孙成元. 浅谈水热合成法在晶体合成中的应用[J]. 内蒙古民族大学学报(自然科学版), 2014, 29(5): 520-524.
- SUN S, SUN C Y. Application of hydrothermal synthesis in crystal synthesis[J]. Journal of Inner Mongolia University for Nationalities(Natural Science Edition), 2014, 29(5): 520-524. (in Chinese)
- [29] 李钢, 郭新闻, 王祥生. 水热法合成的钛硅分子筛催化性能研究[J]. 石油学报: 石油加工, 1999(5): 75-78.
- LI G, GUO X W, WANG X S. Study on catalytic performance of titanium silicalite synthesized by hydrothermal method[J]. Acta Petrologica Sinica: Petroleum Processing, 1999(5): 75-78.(in Chinese)

责任编辑: 闫新云