



厦门大学学报(自然科学版)  
*Journal of Xiamen University(Natural Science)*  
ISSN 0438-0479,CN 35-1070/N

## 《厦门大学学报(自然科学版)》网络首发论文

题目: 丝光沸石改性对合成气一器化制乙醇的影响  
作者: 郭莉莉, 张诺伟, 陈秉辉  
收稿日期: 2022-03-30  
网络首发日期: 2022-06-06  
引用格式: 郭莉莉, 张诺伟, 陈秉辉. 丝光沸石改性对合成气一器化制乙醇的影响 [J/OL]. 厦门大学学报(自然科学版).  
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/35.1070.N.20220602.2113.006.html>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

# 丝光沸石改性对合成气一器化制乙醇的影响

郭莉莉, 张诺伟<sup>✉</sup>, 陈秉辉

(厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

\*通信作者 zhnw@xmu.edu.cn

**摘要** 合成气经二甲醚羰基化和乙酸甲酯加氢一器化制乙醇技术因原子经济和环境友好而备受关注, 但二甲醚羰基化催化剂作为该过程的关键技术之一存在活性较低, 进而导致乙醇选择性不高的问题。本文以丝光沸石(MOR)分子筛为研究对象, 利用硬模板剂在水热过程中对MOR的微观形貌尺寸和酸性质进行调控, 以提高Cu/MOR催化剂的羰基化能力, 进而提升乙醇的选择性。结果表明: 碳纳米管(CNT)硬模板剂可以最有效提升乙醇的选择性, Cu/MOR-0.1CNT-24 h(合成过程CNT的添加量为0.1 g, 晶化时间为24 h)作为羰基化组分时乙醇的选择性最优, 在压力为2.0 MPa, 温度为210 °C, 进料空速为2400 mL/(g·h), 进料气组成为 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=60:30:5:5$ 的反应条件下, CO的转化率为5%, 而乙醇选择性达到60%以上。X射线粉末衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(SEM)、氮气物理吸附脱附、吡啶吸附红外(Py-IR)和氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)表征结果表明, 在MOR合成过程中添加CNT可以调变其形貌尺寸, 并同时提升其强酸量, 从而使得Cu/MOR催化剂具有良好的羰基化性能, 进而提升乙醇的选择性。

**关键词** Cu/丝光沸石; 二甲醚羰基化; 硬模板剂; 合成气; 乙醇

中图分类号 TQ 530.54

文献标志码 A

DOI: 10.6043/j.issn.0438-0479.202203039

## Influence of mordenite modification on ethanol production from syngas in one reactor

GUO Lili, ZHANG Nuowei<sup>✉</sup>, CHEN Binghui

(National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract** Production of ethanol from syngas in one reactor via carbonylation of dimethyl ether (DME) and hydrogenation of methyl acetate (MA) has attracted much attention because of its atomic economy and environmental friendliness. However, as one of the key technologies of the process, the catalyst for DME carbonylation has poor catalytic performance, which leads to the problem of low ethanol selectivity. In this paper, the microscopic morphology and acidity of MOR were modified by adding hard template during the hydrothermal process to enhance the carbonylation ability of the Cu/MOR catalysts, thereby to improve the selectivity of ethanol. It is found that carbon nanotube (CNT) hard template can improve the selectivity of ethanol most effectively. When the Cu/MOR-0.1CNT-24 h (the CNT addition is 0.1 g, and the crystallization time is 24 h) was used as carbonylation catalyst, the selectivity of ethanol was the best. Cu/MOR-0.1CNT-24 h reached ethanol selectivity more than 60% with about 5% CO conversions under the conditions of 2.0 MPa, 210 °C and the space velocity of 2400 mL/(g·h) ( $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=60:30:5:5$ ). The characterization results of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), nitrogen physical adsorption and desorption, pyridine adsorption infrared (Py-IR) and ammonia temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) showed that the addition of CNT can modulate the morphology and size of MOR, and increase its strong acid content. As a result, the Cu/MOR catalyst exhibited excellent carbonylation performance, and then the selectivity of ethanol was the best.

**Key words** Cu/MOR; dimethyl ether carbonylation; hard template; syngas; ethanol

乙醇不仅是基本的化工原料和重要的有机溶剂, 还因环保特性而被广泛用作清洁燃料和油品质量改良剂<sup>[1-2]</sup>。目前, 工业上一般用淀粉发酵法和乙烯水合法生产乙醇。但淀粉发酵法不仅严重污染环

境,还存在与人争粮的问题,而我国石油资源的匮乏使得原料乙烯供应严重不足。合成气可由煤炭、天然气、生物质等非石油资源制备,是一种来源广泛的原料气,利用合成气制备乙醇不但可以改善我国每年需上千万吨粮食用于生产乙醇的现状,而且也可改善我国 60% 的石油需依赖进口的现状。合成气制备乙醇的方法主要有:直接法、间接法和一器化法等<sup>[3-5]</sup>。直接法因催化剂价格昂贵和乙醇收率低而难以实现工业化应用。间接法是指先将合成气转化为乙酸、草酸二甲酯或乙酸甲酯(MA),然后再经加氢制得乙醇的工艺,其中,合成气经 MA 加氢制乙醇被认为是合成气间接制乙醇的最经济工艺。合成气经 MA 制乙醇包含 4 个连续工艺:合成气合成甲醇、甲醇脱水生成二甲醚(DME)、DME 羰基化生成 MA 和 MA 加氢获得产物乙醇。由于 4 个连续工艺可在相近的条件下操作,研究者开发出了在一个反应器内将 4 个连续工艺耦合的一器化法制备乙醇技术。该技术是将铜锌铝催化剂(合成气制甲醇)、HZSM-5 或 HY 分子筛催化剂(甲醇脱水制 DME)、金属修饰的 MOR 或 ZSM-35 催化剂(DME 羰基化制 MA)和铜锌铝或铜锌催化剂(MA 加氢制乙醇)按顺序依次装入同一反应器,在同一反应器内实现合成气到乙醇的制备<sup>[6]</sup>。与间接法相比,合成气一器化法因工艺流程简短而成为研究者新的关注焦点,但关于一器化法的研究仍处于刚起步阶段。

合成气经 DME 羰基化和 MA 加氢制乙醇(包括间接法和一器化法)的技术难点在于将 DME 高效转化为 MA(DME 羰基化)催化剂的研制。DME 羰基化催化剂有均相催化剂和多相催化剂。均相催化剂因使用大量贵金属(价格昂贵)和卤素(腐蚀性强)而难以实现工业应用<sup>[7]</sup>。多相催化剂为分子筛,因分离简单和成本低等优点而具有广阔的工业应用前景。其中, MOR 分子筛因其优异的羰基化性能而被广泛关注和研究。2006 年 Iglesia 等<sup>[8]</sup>首次将分子筛应用于 DME 羰基化生产 MA,对比研究了 HMOR ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=10:1$ )、HFER ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=33.5:1$ )、HZSM-5 ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=12.5:1$ )、HUSY ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=3:1$ )、HBEA ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=12.5:1$ ) 分子筛和无定形的  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $n(\text{Si}):n(\text{Al})=3:1$ ) 的 DME 羰基化的性能,结果表明,仅 HMOR 和 HFER 能将 DME 转化为 MA。Iglesia 等<sup>[9]</sup>进一步研究发现,中间产物甲氧基( $\text{CH}_3\text{O}-$ )与 CO 生成乙酰基( $\text{CH}_3\text{COO}-$ )是 DME 羰基化反应的速率控制步骤。Corma 等<sup>[10]</sup>研究结果表明, HMOR 分子筛 12 元环和 8 元环孔道均有甲氧基中间产物的生成,但仅 8 元环孔道的酸性位能够催化中间产物乙酰基的生成,而 12 元环孔道的酸性位则导致如  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  和积炭等副产物的产生。原位固体核磁共振研究发现,目标产物 MA 首先在 HMOR 分子筛的 8 元环孔道中合成,接着向 12 元环内扩散。但 12 元环孔道易被反应过程产生的积炭堵塞,催化剂因 MA 的传输通道被切断而快速失活<sup>[11]</sup>。

压缩 8 元环孔道( $0.26\text{ nm}\times 0.57\text{ nm}$ )的独特尺寸使得 HMOR 可以高选择性地 DME 羰基化为 MA,但小的孔道尺寸不仅使得底物 DME 难以扩散至活性中心,也使得产物 MA 难以及时从孔道内脱附<sup>[12]</sup>。研究者通过制备多级孔催化剂和减小催化剂的微观尺寸两条路径来解决传质问题。Ma 等<sup>[13]</sup>通过  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液刻蚀处理得到了不同孔隙率的多级孔 MOR,当刻蚀温度为  $50\text{ }^\circ\text{C}$  时,MA 的收率提高明显。Sheng 等<sup>[14]</sup>在水热合成的过程中分别添加聚丙烯酰胺和正丁胺为软模板剂以制备多级孔 HMOR,结果表明,高的孔隙率使得 DME 转化率达到 45%,同时传质速率的提高也使积炭量减少。除研究开发多级孔催化剂外,研究者还通过减小 HMOR 的微观尺寸以增强其扩散性能,进而提升催化剂的羰基化能力。利用双模板剂(四乙基氢氧化铵和表面活性剂)可以制备出颗粒尺寸为  $20\sim 50\text{ nm}$  的纳米 HMOR,良好的扩散性能使得纳米 HMOR 具有比常规 HMOR 更高的 DME 羰基化活性和 MA 选择性<sup>[15]</sup>。Li 等<sup>[16]</sup>制备了纳米片层形貌的 HMOR 分子筛,纳米片层结构更有利于反应物及产物的传质,同时也使得催化剂具有更多的 B 酸酸性位,因而,即使在  $453\text{ K}$  的低温下,该催化剂 MA 的收率也可高达 55%。在 HMOR 合成过程中添加单季铵盐表面活性剂,可以使得 HMOR 晶体沿  $a$  轴和  $b$  轴生长,从而得到  $c$  轴厚度为  $20\sim 40\text{ nm}$  的纳米片 HMOR。 $c$  轴厚度的减小有利于 DME 在 8 元环孔道以及 MA 在 12 元环孔道的扩散,进而使得催化剂的羰基化性能得以大幅度提高<sup>[17]</sup>。在合成过程加入硬模板剂也可有效降低分子筛的微观尺寸。Jafar 等<sup>[18]</sup>以氧化石墨烯(GO)为硬模板剂制备 Beta 分子筛,结果表明,GO 的添加有效降低了 Beta 分子筛的晶体尺寸,并增加了其外表面与总表面的比值。Claus Madsen 等<sup>[19]</sup>通过在 ZSM-5 合成过程中添加炭黑(BP),大幅度降低合成的分子筛的微观

尺寸,从而加快了传质速率。与有机软模板剂相比,硬模板剂具有来源广泛和无污染等优点,但将硬模板剂应用于 MOR 的合成还鲜见报道,更不用说将硬模板调变的 MOR 催化剂用于 DME 羰基化和合成气一器化制乙醇。

本文以 Cu 修饰的 MOR 分子筛为羰基化活性组分,在合成过程中利用硬模板剂调变 MOR 的微观形貌结构,以改善 Cu/MOR 的传质效果和提升其羰基化性能,从而实现合成气一器化高选择性制备乙醇;并对所制备的常规 Cu/MOR 和硬模板剂调变 Cu/MOR 做 X 射线粉末衍射 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (SEM)、氮气物理吸脱附、吡啶吸附红外 (Py-IR) 和氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 系列表征,研究 Cu/MOR 催化剂微观形貌和酸碱特性与其羰基化性能以及和乙醇选择性的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

$\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、硅溶胶 ( $\text{SiO}_2$  质量分数为 30%) 均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司; CNT (纯度 > 90%, 内径 5~10 nm, 外径 10~30 nm, 长度 10~30  $\mu\text{m}$ )、GO (纯度为 95%)、纤维素 (CNCs, 纯度为 99%)、BP (纯度为 99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 商业 MOR (纯度为 99%), 天津南化催化剂有限公司; 工业铜锌铝催化剂 ( $\text{CuZnAl}$ ) 和工业铜锌催化剂 ( $\text{CuZn}$ ), 卓然环保科技有限公司; 原料气  $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=60:30:5:5$ , 林德气体有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

HMOR 采用水热合成法制备, Cu/MOR 采用离子交换法制备。具体制备过程如下: 在烧杯中按比例加入  $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaAlO}_2$  溶于去离子水中, 1 g 原料对应 30 mL 去离子水, 搅拌均匀。将所需量的硬模板剂分散于 20 mL 去离子水中, 然后加入上述混合溶液。之后逐滴加入计量好的硅溶胶溶液, 搅拌 2 h 后, 加入适量商业 MOR 作为晶种, 继续搅拌 1 h 后, 将溶液移入聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 之后将反应釜放入均相反应器中加热至 170  $^\circ\text{C}$ , 晶化一定时间。待反应釜冷却至室温后, 取出聚四氟乙烯内衬中的混合溶液, 置于布氏漏斗中过滤, 然后使用去离子水进行洗涤, 洗涤至  $\text{pH} \approx 7$ 。将洗涤后的催化剂放置在 110  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h, 取出将其置于 550  $^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧 5 h 获得 Na-MOR。取计量好的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于去离子水中配成 0.2 mol/L 的溶液, 将 Na-MOR 置于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中 (1 g 催化剂对应 50 mL 溶液), 在 80  $^\circ\text{C}$  下搅拌 4 h 进行离子交换。将交换完成的催化剂进行过滤、洗涤至  $\text{pH} \approx 7$ , 再放入 110  $^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 12 h, 取出后置于马弗炉中 550  $^\circ\text{C}$  焙烧 5 h, 获得 HMOR。取计量的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  配制成浓度为 0.05 mol/L 的溶液, 将 HMOR 置于溶液中 (1 g 催化剂对应 50 mL 溶液) 进行铜离子交换, 在 80  $^\circ\text{C}$  下搅拌 4 h, 最终制得 Cu/MOR 系列催化剂。同时, 制备未添加硬模板剂、晶化时间为 24 h 的常规 Cu/MOR, 标记为 Cu/MOR, 以作为空白对照组, 制备步骤同上 (省去硬模板剂的添加这一步骤)。催化剂 Cu 含量通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, ThermoFisher iCap 7000 型) 进行分析, 测得 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂 Cu 质量分数都在 1.5% 左右。

### 1.3 催化剂的性能评价与表征

#### 1.3.1 催化剂性能评价

采用固定床反应器进行合成气经 DME 一器化制乙醇反应的催化剂性能评价。催化剂依次填充为: 0.35 g  $\text{CuZnAl}$ 、0.28 g HY、2.5 g Cu/MOR 和 0.7 g  $\text{CuZn}$ 。所有催化剂在反应前通入纯氢气还原, 还原温度 260  $^\circ\text{C}$ , 还原时间 5 h, 还原空速 800  $\text{mL}/(\text{g h})$ 。还原结束后, 关闭氢气阀门, 通入原料合成气  $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=60:30:5:5$ , 保持进料空速为 2400  $\text{mL}/(\text{g h})$ , 反应温度为 210  $^\circ\text{C}$ , 反应压力为 2 MPa, 反应尾气直接引入 GC 六通阀, 进入气相色谱仪 (7890A), 并由该色谱的 TCD 检测器和 FID 检测器进行在线分析。反应物的转化率和产物的选择性计算方法如下:

CO 转化率 ( $X_{\text{CO}}$ ) 采用  $\text{N}_2$  内标法计算:

$$X_{CO} = 1 - \frac{F_{out} \cdot \varphi_{CO,out}}{F_{in} \cdot \varphi_{CO,in}} = 1 - \frac{\varphi_{CO,out} / \varphi_{N_2,out}}{\varphi_{CO,in} / \varphi_{N_2,in}} = 1 - \frac{A_{CO,out} / A_{N_2,out}}{A_{CO,in} / A_{N_2,in}} \quad (1)$$

式中： $F_{in}$ 为固定床反应器进口处的气体流量， $F_{out}$ 为固定床反应器出口处的气体流量，单位均为 mL/min； $\varphi_{CO,in}$ 为 CO 输入的体积分数， $\varphi_{CO,out}$ 为 CO 输出的体积分数， $\varphi_{N_2,in}$ 为  $N_2$  输入的体积分数， $\varphi_{N_2,out}$ 为  $N_2$  输出的体积分数； $A_{CO,in}$ 为 CO 输入的色谱峰面积， $A_{CO,out}$ 为 CO 输出的色谱峰面积， $A_{N_2,in}$ 为  $N_2$  输入的色谱峰面积， $A_{N_2,out}$ 为  $N_2$  输出的色谱峰面积。

乙醇及其他产物的选择性采用 C 基内部归一化法计算：

$$S_{EtOH} = 2 \frac{f_{EtOH} A_{EtOH}}{C_{total}} \quad (2)$$

$$C_{total} = f_{CH_4} A_{CH_4} + 2f_{C_2H_6} A_{C_2H_6} + 3f_{C_3H_8} A_{C_3H_8} + f_{CH_3OH} A_{CH_3OH} + 2f_{CH_3OCH_3} A_{CH_3OCH_3} + 2f_{C_2H_5OH} A_{C_2H_5OH} + 3f_{CH_3COOCH_3} A_{CH_3COOCH_3} + 4f_{CH_3COOC_2H_5} A_{CH_3COOC_2H_5} \quad (3)$$

式中： $S_{EtOH}$ 为乙醇的选择性， $C_{total}$ 为产物中带有碳原子物质的质量总和， $f$ 为相应组分的校正因子， $A$ 为相应组分输出的色谱峰面积。其他组分的选择性，如甲醇、DME 和烃类化合物 ( $CH_x$ ) 的计算方法同上。

### 1.3.2 催化剂表征

XRD 表征在日本理学 Rigaku 公司生产的 Ultima-IV 型多晶 XRD 仪测试得到。辐射源为 Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15418$  nm) 射线，在 30 mA, 40 kV, 10 (°)/min 的条件下进行测试。催化剂样品的形貌特征由 SUPRA 55 型 SEM 和 FEI Talos F200X 型透射电子显微镜 (TEM) 测得。氮气物理吸附脱附表征采用 Micromeritics ASAP 2460 型测试。NH<sub>3</sub>-TPD 表征采用固定床进行，用质谱 OmniStar 进行检测。测试过程为：取 100 mg 催化剂装入两端填充石英棉的石英管中，在 He 气氛中，以 10 °C/min 的升温速率升温至 300 °C 后保温 1 h；然后降温至 100 °C，通入气体  $V(NH_3):V(He)=1:9$  吸附 1 h，吸附结束后切换成 He 气吹扫至基线平直。最后，以 10 °C/min 的升温速率从 100 °C 升到 850 °C 进行程序升温脱附，得到 NH<sub>3</sub> 脱附曲线。Py-IR 表征采用 Thermo fisher Nicolet iS50 FTIR 傅里叶变换红外光谱仪，采用 MCT 检测器，谱图分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>，红外扫描次数为 32 次，扫描波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。铝固体核磁共振表征 (<sup>27</sup>Al MAS NMR) 采用 Bruker 的 Avance III 400MHz 核磁共振波谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的性能评价与讨论

首先考察了硬模板剂种类对合成气一器化制乙醇反应性能的影响，所选的硬模板剂种类包括：GO、CNT、CNCs 和 BP，性能评价结果如表 1 所示。可以看出，各催化剂的催化活性相当，CO 的转化率均为 5% 左右，但其产物分布差别明显。未经硬模板剂修饰的 Cu/MOR 催化剂的主要产物为甲醇，选择性高达 61.3%，而目标产物乙醇的选择性仅为 34.5%。产物中还检测到了 DME（选择性为 2.4%），可见，未经硬模板剂修饰的 Cu/MOR 催化剂因羰基化能力不足而导致了低的乙醇选择性。硬模板剂的添加可以提升合成气一器化制乙醇的选择性，但取决于硬模板剂的种类。Cu/MOR-GO 催化剂乙醇的选择性仅为 25.7%，而 DME 的选择性达到了 12.7%。可见，GO 的添加进一步降低了 MOR 的羰基化能力，进而降低了乙醇的选择性。与 GO 不同，CNT、CNCs 和 BP 的添加都可有效提升乙醇的选择性，3 个催化剂的乙醇选择性均大于 50%。低的 DME 选择性 (<1%) 表明，Cu/MOR 催化剂羰基化能力的提升导致了乙醇选择性的提升。水的存在会影响 MOR 的羰基化性能，进而影响乙醇的选择性。本文通过填充相同量的甲醇合成催化剂和甲醇脱水催化剂，使得反应过程中甲醇生成 DME 时脱的水量相同，进而同样量的水对各催化剂的影响相同。在同样量的水的存在条件下，相比其他催化剂，Cu/MOR-CNT 催化剂具有最为优异的性能，乙醇的选择性高达 57.9%，而 DME 被完全转化。本文优选 CNT 为硬模板剂进行后续研究。

表1 硬模板剂种类对合成气一器化制乙醇反应性能的影响

Tab. 1 The effect of hard template on the catalytic performance for ethanol production from syngas in one reactor

催化剂	$X_{CO}/\%$	选择性/%			
		DME	MeOH	EtOH	$CH_x$
Cu/MOR	5.4	2.4	61.3	34.5	1.8
Cu/MOR-GO	5.6	12.7	59.0	25.7	2.6
Cu/MOR-CNT	5.3	0	38.2	57.9	3.9
Cu/MOR-CNCs	5.4	0.4	42.7	54.4	2.5
Cu/MOR-BP	5.1	0.5	41.9	54.0	3.6

注：表中的数据是连续反应 3 h 的性能结果，硬模板剂添加量为 0.1 g，MOR 的晶化时间为 24 h。

在优选 CNT 为硬模板剂的基础上，进一步研究了 CNT 的添加量对催化性能的影响，并将其与未经 CNT 修饰的 Cu/MOR 催化剂进行对比。CNT 的添加量分别为 0.01，0.1，0.5 和 1.0 g 时催化剂的性能测试结果如图 1 所示。可以看出，CNT 的添加对催化活性没有显著影响，但可有效提升乙醇的选择性。Cu/MOR 催化剂乙醇的选择性仅为 34.5%，而甲醇的选择性高达 61.3%。在添加量为 0.01~0.5 g 范围内，催化剂表现出优良的催化性能，DME 的选择性小于 2%，乙醇的选择性大于 50%。当添加量仅为 0.01 g 时，乙醇的选择性为 50.2%（远高于 Cu/MOR 的 34.5%）。当 CNT 添加量为 0.1g 时，乙醇的选择性到达最大值（57.9%）。此后，随着 CNT 添加量的继续增加，乙醇的选择性逐渐降低。当 CNT 添加量为 1.0 g 时，乙醇的选择性降低为 41.4%，而甲醇的选择性上升至 52.6%，且产物中出现了较多的 DME（选择性为 3.5%）。可见，过多 CNT 的添加会降低催化剂碳基化的性能，进而降低了乙醇的选择性。

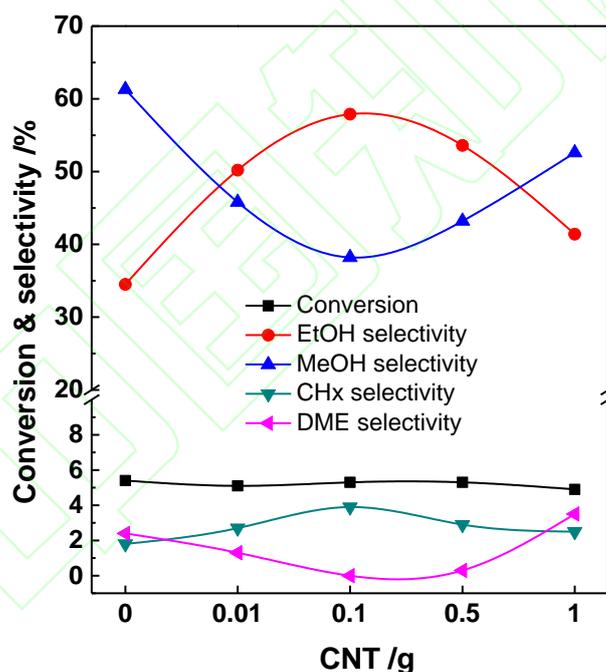


图1 CNT添加量对合成气一器化制乙醇催化性能的影响

Fig. 1 The effect of CNT addition on the catalytic performance for ethanol production from syngas in one reactor

在 CNT 添加量为 0.1 g 的条件下，进一步研究了 MOR 分子筛的晶化时间对合成气一器化制乙醇催化性能的影响，结果如表 2 所示。可以看出，在所考察的时间范围内，分子筛的晶化时间对其催化活性没有影响，CO 的转化率一直稳定在 5% 左右。而乙醇的选择性随着晶化时间的增加呈现先升高后降低的趋势。整体而言，在 12~48 h 范围内，催化剂表现出了良好的乙醇选择性（大于 50%）。但值得注意的是，当晶化时间为 48 h 时，尽管乙醇的选择性仍高达 52.0%，但产物中已出现少量 DME（选择性为 0.5%）。当晶化时间继续增加至 72 h 时，产物中 DME 的选择性增大至 4.2%，而乙醇的选择性显著降低，仅为 39.7%。羰基化能力的不足导致了 Cu/MOR-0.1CNT-72 h 催化剂低的乙醇选择

性。

表2 晶化时间对合成气一器化制乙醇反应性能的影响

Tab. 2 The effect of crystallization time on catalytic performance for ethanol production from syngas in one reactor

催化剂	$X_{CO}/\%$	选择性/%			
		DME	MeOH	EtOH	$CH_x$
Cu/MOR-0.1CNT-12 h	5.4	0	42.8	54.7	2.5
Cu/MOR-0.1CNT-24 h	5.3	0	38.2	57.9	3.9
Cu/MOR-0.1CNT-48 h	5.3	0.5	44.6	52.0	2.9
Cu/MOR-0.1CNT-72 h	5.0	4.2	53.9	39.7	2.2

为了进一步研究 CNT 对合成气一器化制乙醇反应性能的影响,对 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的稳定性进行了测试,结果如图 2 所示。在评价时间内,两个催化剂的 CO 转化率均稳定在 5% 左右,故图中未给出 CO 转化率的数据。两个催化剂都存在诱导期,连续反应 3 h 后,反应进入平稳期。对于 Cu/MOR 而言,反应 3 h 时,其乙醇选择性不高于 40%,远低于甲醇的选择性 (>50%),且在反应 7 h 后,乙醇的选择性开始下降,反应至 16 h 时,乙醇的选择性降低至小于 20%,催化剂已经失活<sup>[20]</sup>。Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂不仅具有更高的乙醇选择性,而且具有更好的稳定性。在 3~16 h 内,Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂的乙醇选择性稳定保持在 50% 以上。

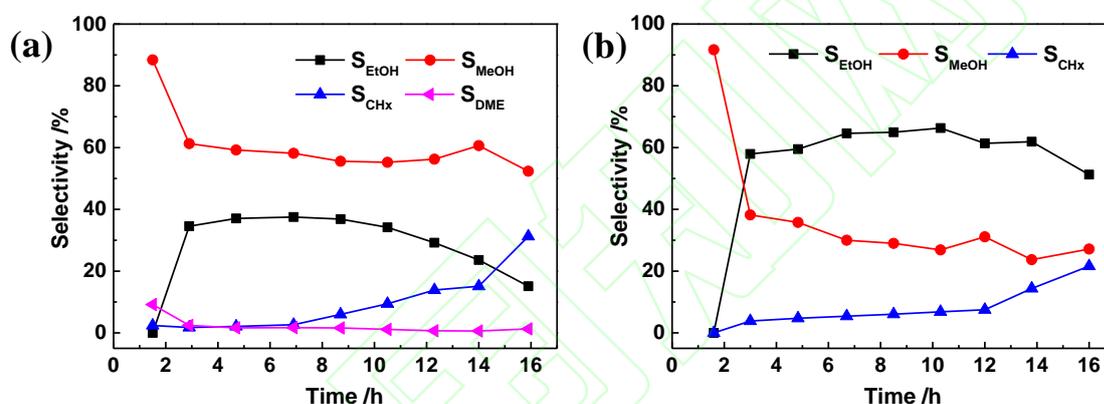


图2 Cu/MOR (a) 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h (b) 的稳定性评价  
Fig. 2 Stability evaluation of Cu/MOR (a) and Cu/MOR-0.1CNT-24 h (b)

表 3 列出合成气一器化制乙醇研究的具有代表性的两篇文献<sup>[21-22]</sup>。可以发现,Zhou 等<sup>[21]</sup>使用  $ZnAl_2O_4 | H-MOR | ZnAl_2O_4$  催化剂,在反应温度为 330℃,反应压力为 3MPa,  $V(H_2):V(CO)$  为 1:1 的条件下,得到 CO 转化率约 6%,乙醇选择性为 52%的结果。Kang 等<sup>[22]</sup>采用  $K^+-ZnO-ZrO_2 | H-MOR-DA-12MR | Pt-Sn/SiC$  催化剂,在较高的反应温度和反应压力下,使得乙醇的选择性提高到 70%。尽管上述报道取得了不错的乙醇选择性,但反应条件相对苛刻。高的反应温度和反应压力对催化剂和反应装置都提出了较高的要求。本文在更温和的条件下,采用  $CuZnAl | HY | Cu/MOR-0.1CNT-24 h | CuZn$  催化剂,得到了与文献报道中相近的乙醇选择性。

表3 合成气一器化制乙醇的催化剂及其性能评价  
Tab. 3 Catalysts reported for ethanol production from syngas in one reactor and their evaluation performance

催化剂	温度/ °C	压力/MPa	进料空速/mL/(g·h)	$I(\text{H}_2):$ $I(\text{CO})$	$X_{\text{CO}}$ /%	乙醇选择性/%	参考文献
$\text{ZnAl}_2\text{O}_4   \text{H-MOR}   \text{ZnAl}_2\text{O}_4$	330	3	2235	1:1	~6	52	[21]
$\text{K}^+ - \text{ZnO} - \text{ZrO}_2   \text{H-MOR-DA-12MR}   \text{Pt-Sn/SiC}$	310	5	2270	1:1	5.7	70	[22]
$\text{CuZnAl}   \text{HY}   \text{Cu/MOR-0.1CNT-24 h}   \text{CuZn}$	210	2	2400	2:1	5.3	57.9	本文

注：|为不同组分催化剂之间采用石英棉或石英砂隔开。

## 2.2 催化剂的物相结构和形貌

为了探究 CNT 添加对 MOR 催化剂羰基化能力提升的具体原因，对 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 两个催化剂做了系列表征。图 3 所示的是 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的物相结构分析结果。由图可以看出，两个催化剂的衍射峰均与标准 MOR 的特征峰高度匹配（标准 MOR 的主要衍射峰为  $9.75^\circ$ 、 $13.52^\circ$ 、 $15.30^\circ$ 、 $19.70^\circ$ 、 $22.42^\circ$ 、 $25.73^\circ$ 、 $26.43^\circ$ 、 $27.64^\circ$ 、 $31.09^\circ$ ，PDF 卡片 ID: 11-0155），表明本文制备出了结晶度良好的 MOR 分子筛。值得注意的是，在 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 两个催化剂中都没有检测到任何有关 Cu 物种的衍射峰，表明 Cu 组分在催化剂中高度分散。极为相似的 XRD 衍射峰型表明 CNT 的添加并未改变 MOR 的晶体结构，也表明在本文的条件下，宏观的物相组成不是影响 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂羰基化能力的主要因素。

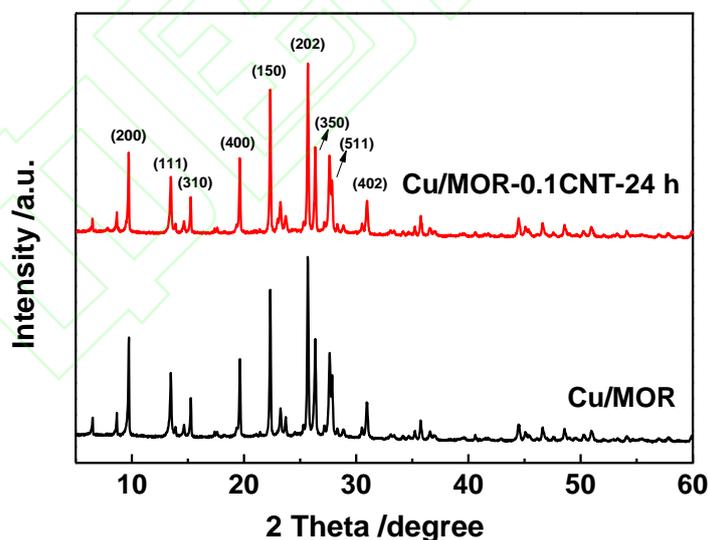


图3 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD patterns of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h

为探究添加过多 CNT 和延长晶化时间导致催化剂羰基化能力下降的原因，对不同 CNT 添加量和不同晶化时间的催化剂进行物相结构分析，结果如图 4 所示。可以看出，在 CNT 添加量为 0.01~0.5 g 范围内，催化剂的 XRD 衍射峰强度相近（与 Cu/MOR 也相近）。而当 CNT 添加量为 1.0 g 时，催化剂的 XRD 衍射峰强度较低，说明其结晶度下降。与此同时，晶化时间对催化剂物相结构的影响也显示出相类似的规律。在 12~48 h 范围内，催化剂的结晶度相近，而 Cu/MOR-0.1CNT-72 h 催化剂的结

晶度较其他三者明显下降。文献<sup>[23]</sup>报道了 MOR 分子筛结晶度下降与无定形物质的生成相关, 而无定形物种的生成导致了催化剂羰基化性能的下降。

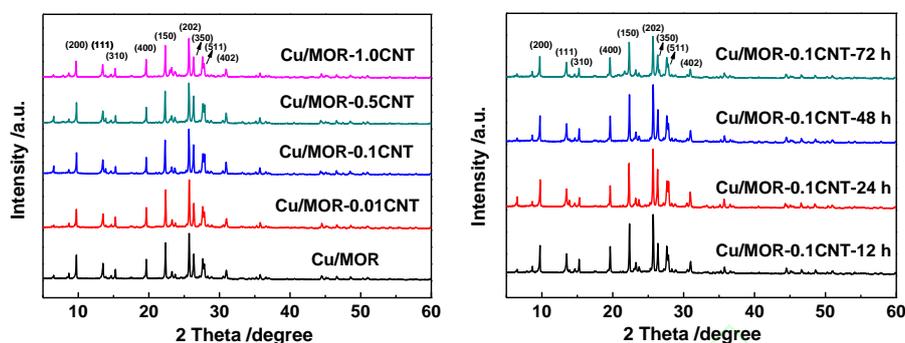


图 4 CNT 添加量和晶化时间对催化剂物相结构的影响  
Fig. 4 The effects of CNT addition and crystallization time on the structure of catalysts

图 5 所示的是 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 两个催化剂的 SEM 图像。可以看出, 两个催化剂微观形貌存在显著区别。Cu/MOR 呈现厚块状紧密堆积形貌, 块状宽度为 2~4  $\mu\text{m}$ , 厚度为 200~500 nm。Cu/MOR-0.1CNT-24 h 呈现薄片状松散堆叠形貌, 片状宽度为 4~5  $\mu\text{m}$ , 厚度为 20~70 nm。可见, CNT 的添加调变了催化剂微观形貌和尺寸, 使得催化剂颗粒宽度变宽, 而厚度变薄。催化剂的氮气物理吸脱附测定结果如表 4 所示, 结果进一步证实了 CNT 对催化剂微观结构的调变作用, Cu/MOR 催化剂的比表面积为 463.2  $\text{m}^2/\text{g}$ , Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的比表面积为 499.9  $\text{m}^2/\text{g}$ 。添加 CNT 后催化剂的比表面积、孔体积和孔径均得以提升。薄片状松散堆叠形貌使得 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有更为优异的织构组织特性。MOR 分子筛 8 元环内的酸性位点是 DME 羰基化生成 MA 的催化活性位点, 小的孔道尺寸使得 DME 的扩散成为影响羰基化性能的关键因素之一<sup>[10]</sup>。厚块状和紧密堆积不利于 DME 的扩散, 因而 Cu/MOR 催化剂表现出了弱的羰基化能力和低的乙醇选择性。而薄片状和松散堆叠则更有利于 DME 进入催化剂的 8 元环孔道, 因而 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂拥有良好的羰基化能力和高的乙醇选择性。

表 4 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的结构性质与 Cu 含量  
Tab. 4 Textural properties and Cu content of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h

催化剂	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm	Cu 质量分数/ %
Cu/MOR	462.3	0.19	2.0	1.49
Cu/MOR-0.1CNT-24 h	499.9	0.22	2.2	1.50

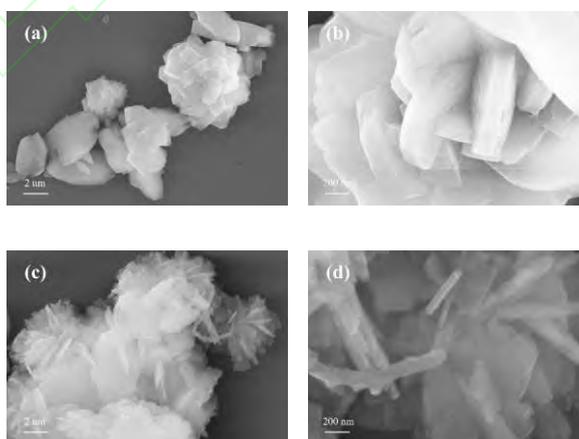


图 5 Cu/MOR (a, b) 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h (c, d) 的 SEM 图像  
Fig. 5 SEM images of Cu/MOR (a, b) and Cu/MOR-0.1CNT-24 h (c, d)

MOR 的压缩 8 元环孔道平行于  $c$  轴方向, 而 MOR 分子筛更容易沿  $c$  轴方向生长, 厚的  $c$  轴厚度使得压缩 8 元环孔道内的扩散路径过长, 进而更不利于底物和产物的扩散。Meng 等<sup>[19]</sup>制备了  $c$  轴厚度仅为 20~40 nm 的纳米片 HMOR, 结果表明, 纳米片 HMOR 因为  $c$  轴厚度的减小使得压缩 8 元环和 12 元环通道的扩散长度显著减小, 从而促进了底物和产物的扩散, 进而使得纳米片 HMOR 具有更佳的羰基化能力。为了探究 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有良好羰基化性能的原因, 对 HMOR-0.1CNT-24 h 做了 TEM 表征 (图 6), 可以看出, HMOR-0.1CNT-24 h 的晶格间距为 1.33 nm, 表明暴露的晶面为分子筛的 (110) 晶面。区域电子衍射也证明 HMOR-0.1CNT-24 h 的片状表面垂直于  $c$  轴方向。可见, CNT 的调变抑制了 HMOR 分子筛沿  $c$  轴方向的生长, 减小的  $c$  轴厚度使得压缩 8 元环孔道和 12 元环内的扩散路径变短, 提升了底物和产物的扩散性能, 进而导致了 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有良好的羰基化性能。

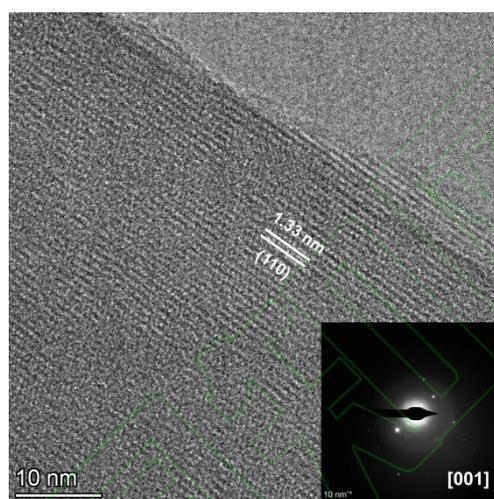


图 6 HMOR-0.1CNT-24 h 的 TEM 图像  
Fig. 6 TEM image of HMOR-0.1CNT-24 h

### 2.3 催化剂的酸性质

催化剂的酸性质与其羰基化催化性能有着直接关系, 为进一步探究 CNT 添加对催化剂酸性质的影响, 对 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂进行  $\text{NH}_3$ -TPD 表征, 结果如图 7 所示。两个催化剂均有二个明显的  $\text{NH}_3$  脱附信号峰, 低温脱附位于 150~300 °C 范围内, 高温脱附峰位于 450~650 °C 范围内。一般而言, 低于 350 °C 的  $\text{NH}_3$  脱附峰对应于分子筛的弱酸中心, 大于 450 °C 的  $\text{NH}_3$  脱附峰对应于分子筛的强酸中心。其中, 强酸中心可归属于催化剂中的 B 酸位点<sup>[24]</sup>。文献通过对 MOR 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线进行分峰拟合可得到 3 个峰, 其中 Peak 3 对应的是强酸中心, 各峰面积对应酸量的结果如表 5 所示<sup>[25]</sup>。与 Cu/MOR (强酸量为 492.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 相比, Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂 (强酸量为 618.5  $\mu\text{mol}/\text{g}$ ) 450~650 °C 范围内的  $\text{NH}_3$  脱附峰面积更大。该结果表明, CNT 的添加使得 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有更多的强酸位点, 其增加量为 125.9  $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。而 MOR 分子筛的强酸位点的存在有利于 DME 羰基化反应的进行<sup>[24]</sup>。与此同时, Py-IR 表征得出 Cu/MOR 中 12 元环的 B 酸量为 172.1  $\mu\text{mol}/\text{g}$ , Cu/MOR-0.1CNT-24 h 中 12 元环的 B 酸量为 183.4  $\mu\text{mol}/\text{g}$ , 二者相差不大。 $\text{NH}_3$ -TPD 表征得出的强酸量减去 Py-IR 表征得出的 12 元环的 B 酸量, 可以得到 MOR 分子筛中 8 元环的 B 酸量<sup>[26]</sup>。因此, Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂增加的强酸位点大多数是对羰基化有利的 8 元环内的酸性位点。更多的强酸位点是 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有优良 DME 羰基化性能和乙醇选择性的另一重要原因。

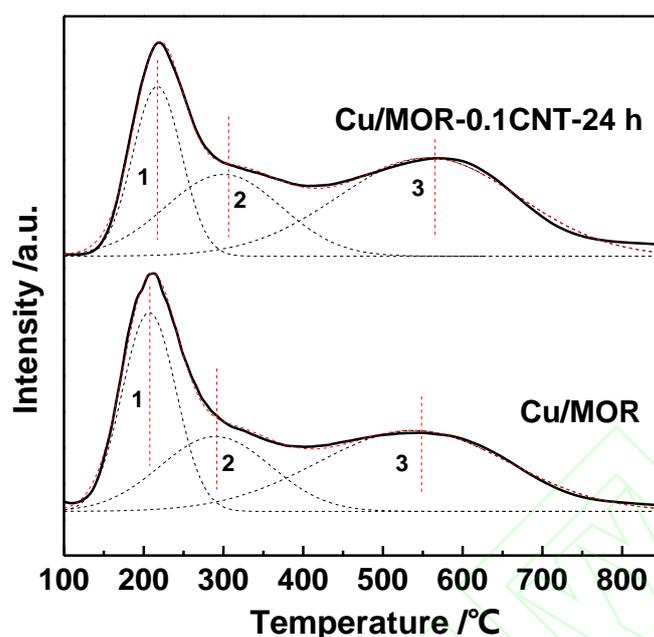


图7 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线  
Fig. 7  $\text{NH}_3$ -TPD profiles of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h

表5 Cu/MOR和Cu/MOR-0.1CNT-24 h的 $\text{NH}_3$ -TPD酸性性质  
Tab. 5 Acid properties from  $\text{NH}_3$ -TPD of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h

催化剂	酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$		
	峰 1	峰 2	峰 3
Cu/MOR	587.9	244.6	492.6
Cu/MOR-0.1CNT-24 h	484.5	247.2	618.5

表6 Py-IR所得Cu/MOR和Cu/MOR-0.1CNT-24 h的酸量  
Tab. 6 The amount of acid of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h measured by Py-IR

催化剂	B 酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	L 酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	总酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	B 酸量/L 酸量
Cu/MOR	172.1	69.3	241.4	2.5
Cu/MOR-0.1CNT-24 h	183.4	70.8	254.2	2.6

## 2.4 催化剂的铝配位环境

分子筛的酸性与铝在分子筛中的数量、物理状态及对应的配位状态密切相关。本文利用  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 进一步研究添加 CNT 对催化剂中铝的配位状态的影响, 结果如图 8 所示。MOR 分子筛中铝以两种类别存在, 一种是化学位移为 51~65 ppm 的四配位骨架铝, 另一种是化学位移为 -10~15 ppm 的六配位非骨架铝。可以看出, 两个催化剂均含有四配位骨架铝和六配位非骨架铝。但 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂在 0 ppm 处的共振信号强度明显弱于 Cu/MOR。表明与 Cu/MOR 相比, Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有更高的四配位骨架铝含量。Li 等<sup>[27]</sup>报道 MOR 分子筛强酸位点的增加与其四配位骨架铝的含量有关。文献<sup>[28]</sup>报道通过在分子筛合成过程中添加 PEG 来影响铝原子的分布从而增加其强酸位点。上述结果表明, 添加 CNT 可以改变 Cu/MOR 催化剂中铝原子的分布, 四配位骨架铝含量的增加导致了其强酸位点的增加。

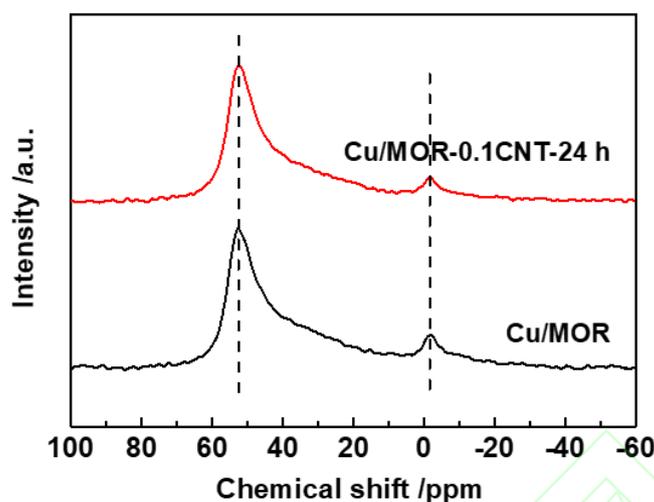


图8 Cu/MOR 和 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 图谱  
Fig. 8  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of Cu/MOR and Cu/MOR-0.1CNT-24 h

### 3 结 论

CNT 硬模板的添加可以显著提升 Cu/MOR 催化剂的 DME 羰基化性能和合成气一器化制乙醇的选择性, 添加量为 0.1 g 和晶化时间为 24 h 的 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有最优催化性能, 在压力为 2.0 MPa, 温度为 210 °C, 空速为 2400 mL/(g h), 原料气组成为  $V(\text{H}_2):V(\text{CO}):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=60:30:5:5$  的反应条件下, 在反应 3~16 h 内, 约 5% 的 CO 转化率和大于 50% 的乙醇选择性稳定保持不变。XRD、SEM、Py-IR、 $\text{NH}_3$ -TPD 和氮气物理吸脱附表征结果表明, 硬模板剂 CNT 的添加使得催化剂的微观形貌由厚块状紧密堆积转变为薄片状松散堆叠, 并增加了催化剂的强酸位点数量, 微观形貌和尺寸的改变以及较多的强酸位点使得 Cu/MOR-0.1CNT-24 h 催化剂具有良好的羰基化性能和优良的乙醇选择性。

#### 参考文献:

- [1] YüKSEL F, YüKSEL B. The use of ethanol-gasoline blend as a fuel in an SI engine[J]. *Renewable Energy: An International Journal*, 2004, 29(7): 1181.
- [2] PAOLO I, MASSIMO C. Ethanol/gasoline blends as alternative fuel in last generation spark-ignition engines: A review on CO and HC engine out emissions[J]. *Energies*, 2021, 14(4034): 4034-4034.
- [3] 冯晓博, 刘天龙, 赵小燕, 等. 合成气与二甲醚为原料直接制乙醇催化反应研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(8): 3958-3967.
- [4] NACHAL D, SUBRAMANIAN, et al. La and/or V oxide promoted Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts: effect of temperature, H<sub>2</sub>/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 272(2): 204-209.
- [5] SAN X, ZHANG Y, SHEN W, et al. New synthesis method of ethanol from dimethyl ether with a synergic effect between the zeolite catalyst and metallic catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2843-2844.
- [6] CAO Z, HU T, GUO J, et al. Stable and facile ethanol synthesis from syngas in one reactor by tandem combination CuZnAl-HZSM-5, modified-H-Mordenite with CuZnAl catalyst[J]. *Fuel*, 2019, 254: 1-6.
- [7] HOWARD M J, SUNLEY G J, POOLE A D, et al. New acetyls technologies from BP chemicals[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, 121: 61-68.
- [8] BHAN A, ALLIAN A D, SUNLEY G J, et al. Specificity of sites within eight-membered ring zeolite channels for carbonylation of methyls to acetyls[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(16): 4919-4924.
- [9] CHEUNG P, BHAN A, SUNLEY G J, et al. Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 245(1): 110-123.
- [10] BORONAT M, MARTINEZ-SANCHEZ C, LAW D, et al. Enzyme-like specificity in zeolites: A unique site position in Mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(48): 16316-16323.
- [11] HE T, REN P, LIU X, et al. Direct observation of DME carbonylation in the different channels of H-MOR zeolite by continuous-flow solid-state NMR spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(94): 16868-16870.
- [12] BORONAT M, MARTINEZ C, CORMA A. Mechanistic differences between methanol and dimethyl ether carbonylation in side pockets and large channels of Mordenite[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(7): 2603-2612.
- [13] LIU S, CHENG Z, LI Y, et al. Improved catalytic performance in dimethyl ether carbonylation over hierarchical Mordenite by enhancing mass transfer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(31): 13861-13869.
- [14] SHENG H, QIAN W, ZHANG H, et al. Synthesis of hierarchical porous H-Mordenite zeolite for carbonylation of dimethyl ether[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 295: 1-8.

- [15] YUAN Y, WANG L, LIU H, et al. Facile preparation of nanocrystal-assembled hierarchical Mordenite zeolites with remarkable catalytic performance[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(11): 1910-1919.
- [16] LIU Y, ZHAO N, XIAN H, et al. Facilely synthesized H-Mordenite nanosheet assembly for carbonylation of dimethyl ether[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8398-8403.
- [17] MA M, HUANG X, ZHAN E, et al. Synthesis of Mordenite nanosheets with shortened channel lengths and enhanced catalytic activity[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(19): 8887-8891.
- [18] SOLTANALI S, DARIAN J T. Synthesis of mesoporous beta catalysts in the presence of carbon nanostructures as hard templates in MTO process[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 286: 169-175.
- [19] MADSEN C, JACOBSEN C J H. Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis[J]. *Chemical Communications*, 1999, 8: 673-674.
- [20] WANG X, LI R, YU C, et al. Study on the deactivation process of dimethyl ether carbonylation reaction over Mordenite catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 286: 1-9.
- [21] KANG J, HE S, ZHOU W, et al. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-11.
- [22] ZHOU W, KANG J, CHENG K, et al. Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol, and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(37): 12012-12016.
- [23] 李嫻. 二甲醚羰基化反应中丝光沸石催化剂活性位调控及反应机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2018: 32-38.
- [24] WANG S, GUO W, ZHU L, et al. Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over Mordenite modified by cation exchange[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 119(1): 524-533.
- [25] CAO K, FAN D, GAO M, et al. Recognizing the important role of surface barriers in MOR zeolite catalyzed DME carbonylation reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 12(1): 1-7.
- [26] WANG M X, HUANG S Y, LU J, et al. Modifying the acidity of H-MOR and its catalytic carbonylation of dimethyl ether[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(9): 1530-1538.
- [27] LI Y, HUANG S, CHENG Z, et al. Promoting the activity of Ce-incorporated MOR in dimethyl ether carbonylation through tailoring the distribution of Brønsted acids[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256:1-12.
- [28] WANG X, LI R, YU C, et al. Dimethyl ether carbonylation over nanosheet-assembled hierarchical Mordenite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274: 227-235.