

特 约 述 评

合成气制备甲醇、二甲醚的反应机理
及其动力学研究进展

肖文德,滕丽华,鲁文质

(华东理工大学 联合化学反应工程研究所,上海 200237)

[摘要] 论述了甲醇合成机理,按甲醇合成的碳源将甲醇合成机理分为 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成机理、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 合成机理以及 $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ 合成机理,按照原料气的不同对甲醇合成机理的相关研究进行了分类总结。根据对 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 合成甲醇机理的普遍认同,详细阐述了基于该机理的动力学研究。同时对甲醇脱水生成二甲醚的机理及动力学研究进行了总结,并提出新的反应机理和动力学。最后展望了合成气制二甲醚机理研究工作的发展方向。

[关键词] 甲醇;合成;脱水;二甲醚;合成气;反应机理;动力学

[文章编号] 1000-8144(2004)06-0497-11

[中图分类号] O 643.12

[文献标识码] A

甲醇不仅是大宗中间化工原料,而且是一种较为理想的代用燃料,也是生产无铅汽油添加剂甲基叔丁基醚的主要原料。与乙烯、合成氨一样,甲醇产量也是衡量一个国家化工水平的重要标志。甲醇脱水制备二甲醚(DME)被认为是甲醇转化中重要的一步。DME是一种新型的、理想的、可替代车用燃料及民用燃料的“21世纪的绿色燃料”^[1,2]。近年,随着环境污染的日益严重及石油资源的日益匮乏,对甲醇、DME的需求量迅速增加,对DME的研究更是成为各国学者的研究焦点。

以合成气为原料,经甲醇制DME的一步法工艺可打破合成甲醇反应的热力学平衡限制,大大提高原料气的转化率,具有显著的经济效益及理论意义^[3,4]。目前,对一步法制DME的研究主要集中在催化剂、反应工艺及动力学等方面,而对机理的研究却很少。一步法制DME包括甲醇合成反应、甲醇脱水反应及水气变换反应,其中甲醇合成是生成DME的前提和基础,因此,研究DME的合成机理也应建立在甲醇合成机理基础之上,并且应结合甲醇合成、甲醇脱水以及水气变换反应的机理。

甲醇可来源于 CO 加氢 ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$),也可来源于 CO_2 加氢 ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$)。由于水气变换反应 ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) 的存在引起了甲醇合成机理的复杂性,虽然国内外学者用程序升温脱附、红外光谱、化学示踪等方法进行了长达几十年的研究,但至今仍各抒己见、分歧犹在。其争议焦点集中于以下几点:(1)甲醇合成反应的直接碳源(CO 或 CO_2);(2)甲醇

合成反应过程的中间物种;(3)反应控速步骤;(4) CO_2 (或 CO) 在反应体系中的作用。

甲醇脱水机理相对来说研究较少,一般分为两种机理,即 L-H 和 R-E 机理,涉及到甲醇是以吸附态还是以气态分子与另一吸附态甲醇反应的问题。对于水气变换的机理,争论主要在于水气变换反应是否与甲醇合成反应具有同一中间体。

本文根据甲醇合成的不同碳源以及不同原料气对甲醇合成机理进行了分类总结,重点介绍了基于 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 合成甲醇机理的动力学研究,并介绍了甲醇脱水生成二甲醚的机理及动力学。在此基础上提出了新的反应机理和动力学,并对合成气制二甲醚的下一步机理研究工作进行了展望。

1 甲醇合成机理

甲醇合成机理可按甲醇合成的碳源分为 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成机理、 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 合成甲醇机理以及 $\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$ 合成甲醇机理,即碳源分别来源于 CO 、 CO_2 或 CO 和 CO_2 。另外,人们认为在不同原料气中存在不同的反应机理,因此,可按不同原料气中的不同机理划分如下。

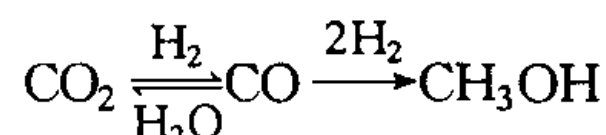
1.1 $\text{CO} + \text{H}_2$ 合成甲醇机理

1.1.1 原料气为 $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$, CO_2/H_2 的反应体系
1932年 Boomer 和 Morris 首次提出 CO 是甲醇

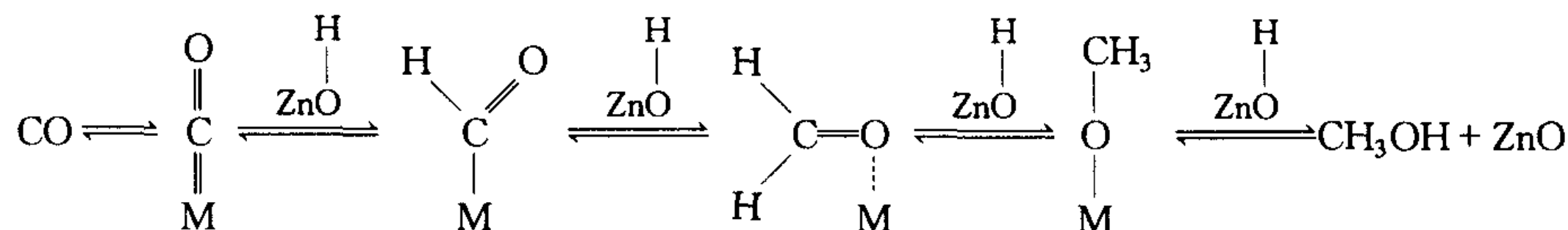
[收稿日期] 2004-04-07。

[作者简介] 肖文德(1965-),男,四川省资中县人,教授,博士生导师,电话 021-64252814,电邮 wdxiao@ecust.edu.cn。

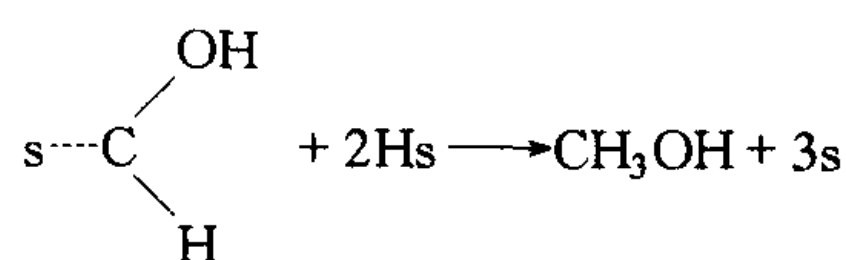
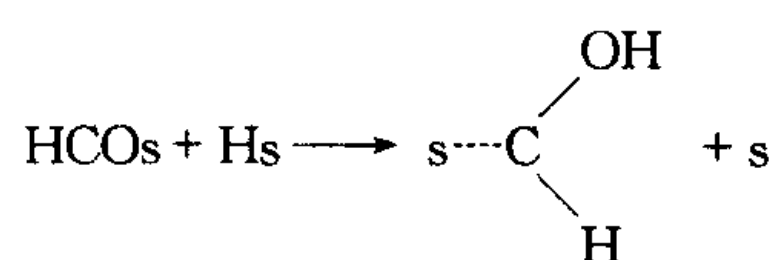
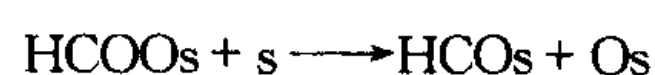
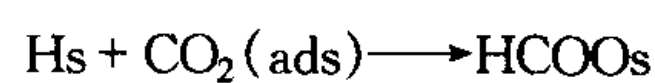
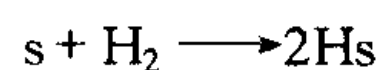
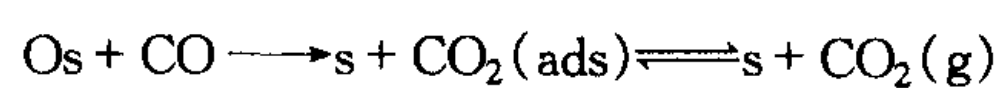
合成的直接碳源^[5],当体系中含有 CO₂ 时,CO₂ 需通过逆水气变换反应转化成 CO 后再参与甲醇合成。即



后来,Kiennemann^[6]提出同样的观点。但该观点不能解释 CO + H₂ 原料气中引入少量 CO₂ 时,合成甲醇速率大大提高这一现象。此后放射性同位素及原位红外技术在研究机理方面的应用,使持续了近半个世纪的 Boomer 式的 CO + H₂ 合成甲醇机理遭到

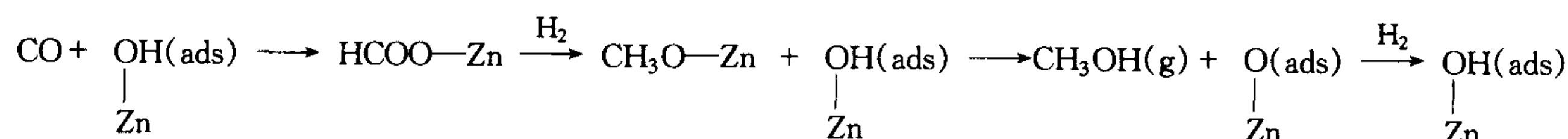


Kazanskii^[8]提出催化剂的表面氧是 CO 加氢合成甲醇的关键。反应具体步骤为:



式中,s 代表催化剂表面上的吸附位。气态 CO 分子首先与催化剂上表面氧反应生成吸附态 CO₂,然后加氢生成甲酸盐中间体,甲酸盐中间体又转化为甲醛基,随后甲醛基加氢生成甲醇。但该机理中甲酸盐转变为甲醛基的过程与其他研究者的表述不一致。

Saussey 等^[9]在 15% Cu-ZnAl₂O₄ 催化剂上,1 MPa、525 K 条件下进行合成气制甲醇的机理研究。

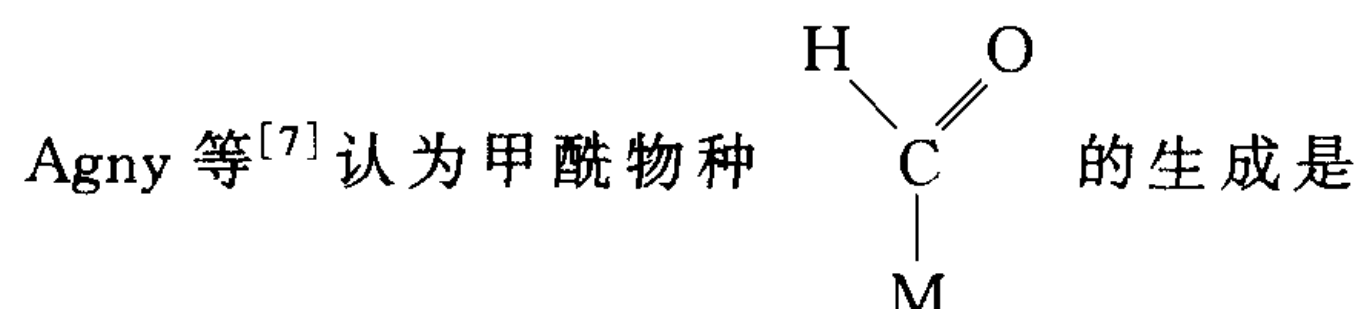


Saussey 与 Fujita 的研究均表明催化剂中 Zn 上形成的羟基是反应能够进行的关键,甲酸盐是反应中间物种。也有研究者认为 CO 和 H₂ 在干净的催化剂表面上得不到甲醇产物。Chinchen 等^[11]在金属 Cu 上分别进行 CO + H₂ 和 CO₂ + H₂ 实验,结果对于 CO + H₂ 没有甲醇生成,而对于 CO₂ + H₂ 却很容易生成甲醇。

怀疑甚至否定。

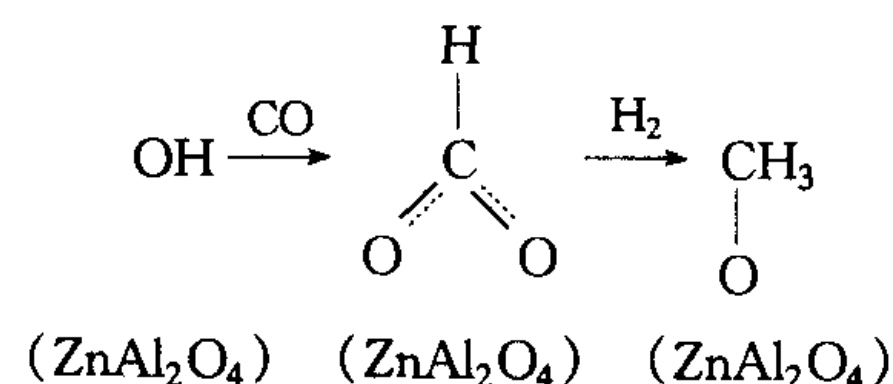
1.1.2 原料气为 CO/H₂ 的反应体系

在 CO/H₂ 反应体系中,CO 加氢机理仍得到了很多研究者的支持。人们对 CO 加氢过程的中间体也进行了一系列研究,但在反应中间体和速控步骤上存在不同的观点。



CO 加氢的第一步,也是中间物种,反应机理如下。

由 FTIR 检测结果得出,CO + H₂ 和 CO₂ + H₂ 遵循两种不同的机理,当以 CO 和 H₂ 为原料时,ZnAl₂O₄ 起重要作用,ZnAl₂O₄ 双齿甲酸盐和甲醇盐为中间物种,其机理为



催化剂中的铜促进甲酸 ZnAl₂O₄ 的还原,控速步骤为甲醇盐的脱附。该机理的特点是认为催化剂还原后表面上存在大量的羟基,能与 CO 反应生成甲酸盐。

Fujita 等^[10]在 Cu/ZnO 催化剂上,438 K、常压条件下对 CO 加氢和 CO₂ 加氢进行研究后得出了类似观点。他也认为 CO + H₂ 和 CO₂ + H₂ 遵循两种不同的机理,当原料气为 CO 和 H₂ 时,CO 是甲醇合成的直接碳源。结合 IR 光谱和 TPD 结果,确定 CO 加氢过程中有 HCOO-Zn 和 CH₃O-Zn 生成,而无 HCOO-Cu 生成,CH₃O-Zn 来自 HCOO-Zn 加氢。HCOO-Zn 加氢为控速步骤。具体过程为

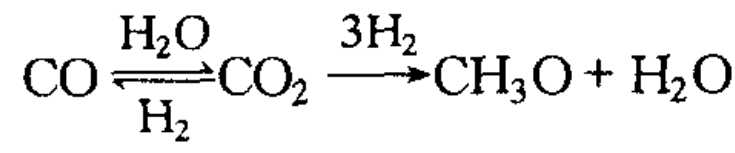
综上所述,CO 加氢机理虽然得到了一定的支持,但大部分研究者都认为只有当催化剂表面上存在表面氧或羟基时合成甲醇反应才能进行,催化剂的表面性质是 CO 加氢反应生成甲醇的关键。

1.2 CO₂ + H₂ 合成甲醇机理

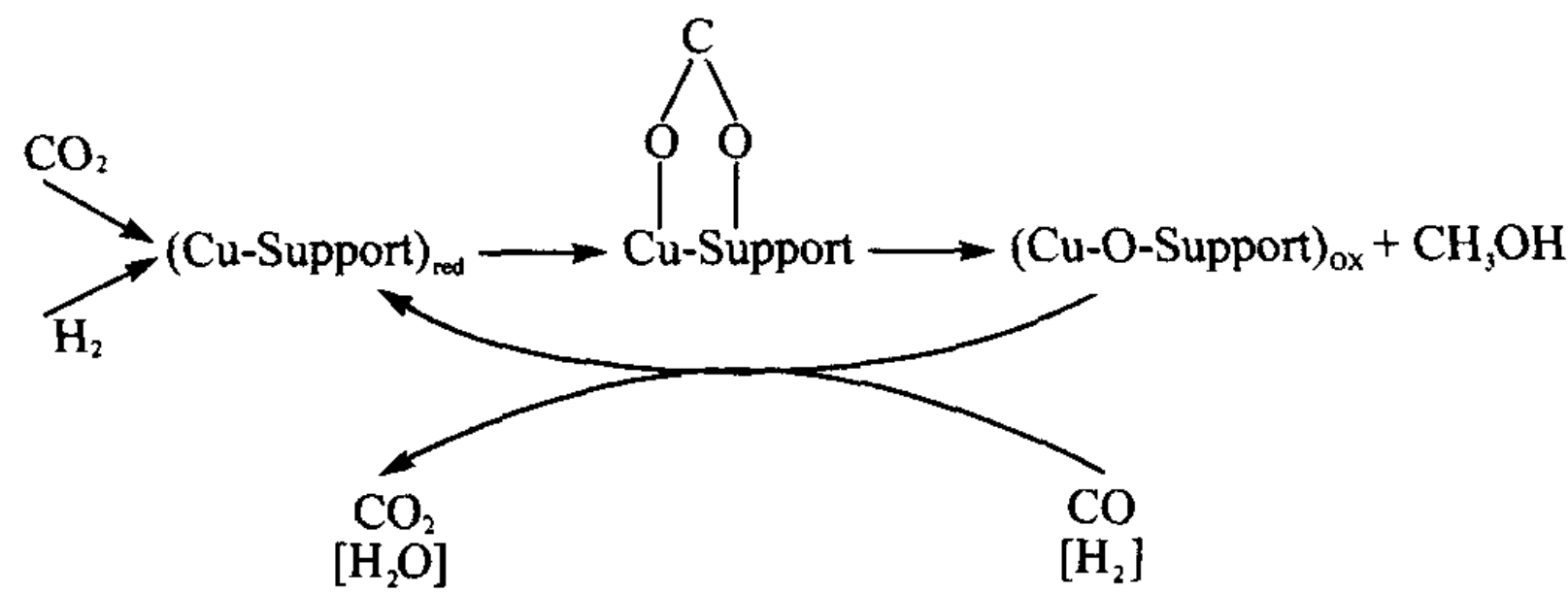
1.2.1 原料气为 CO/CO₂/H₂,CO/H₂ 的体系

20 世纪 70 年代 Kagan 等^[12]使用放射性同位

素¹⁴C 来研究甲醇合成过程机理,最先提出甲醇主要来源于 CO₂,当体系中含有 CO 时,CO 需通过水气变换反应转化成 CO₂ 后再参与甲醇合成。CO₂ 是甲醇的主要碳源。



Vedage 等^[13]用放射性同位素¹⁸O,¹⁴C,D 对甲醇合成反应宏观机理的研究结果表明,甲醇分子中的碳来源于 CO₂。Chinchen 等^[14,15]将示踪剂¹⁴CO 或¹⁴CO₂ 加入到反应物 CO₂/CO/H₂ 中,室温下在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上得到的实验结果也证实了



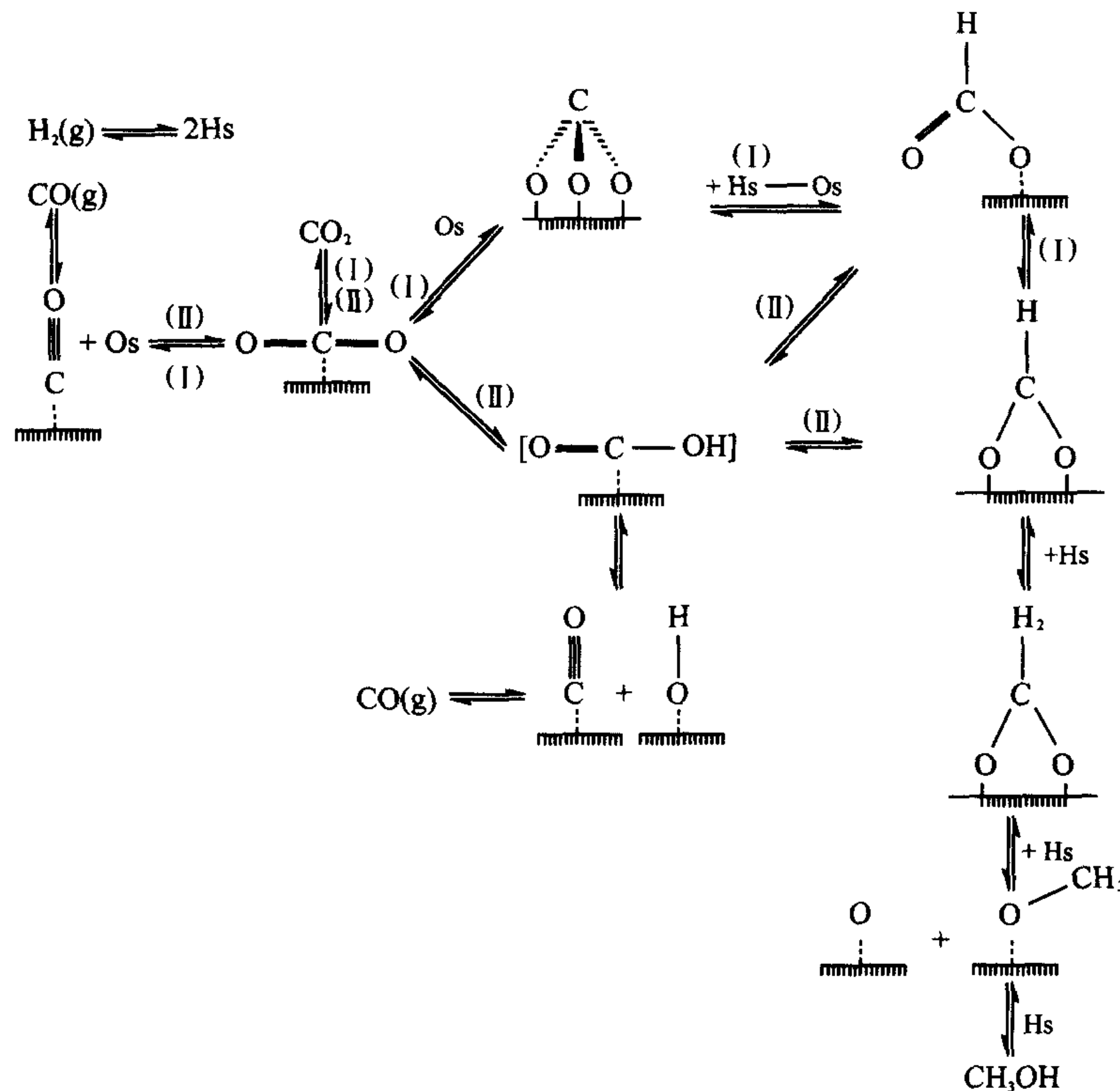
Sun 等^[17]利用原位红外技术,在反应条件(高温、高压)下研究了 Cu/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上以 CO₂/H₂ 和 CO/CO₂/H₂ 为原料的甲醇合成。由实验结果得出,对于 CO₂/H₂ 和 CO/CO₂/H₂ 反应体系,甲醇直接来源于 CO₂,吸附态双齿甲酸基物种(b-

该观点。

Lee 等^[5]使用同一催化剂,在相同的反应条件下比较了 CO₂/H₂ 合成甲醇与 CO/H₂ 合成甲醇的不同。对于 CO₂/H₂,随空速增加甲醇生成速率增加,而对于 CO/H₂,低空速时甲醇合成速率高,由此得出 CO 需经两步反应转化为甲醇,即首先转化为 CO₂,然后再由 CO₂ 生成甲醇。

Bowker 等^[16]在 Cu/ZnO 催化剂上得出的机理表明,CO₂ 和 H₂ 可在催化剂表面上生成甲醇,而且 CO 具有还原被氧化的铜使之再生为活性位的作用。

HCOO_{ads}⁻是甲醇合成的关键中间物种,b-HCOO_{ads}⁻加氢是控速步骤;当向 CO₂/H₂ 体系中引入 CO 时,甲醇合成速率大大提高。其原因是,一方面 CO 抑制 CO₂ 的解离吸附、促进水气变换反应、补充 CO₂,另一方面降低了反应的活化能。反应机理如下。

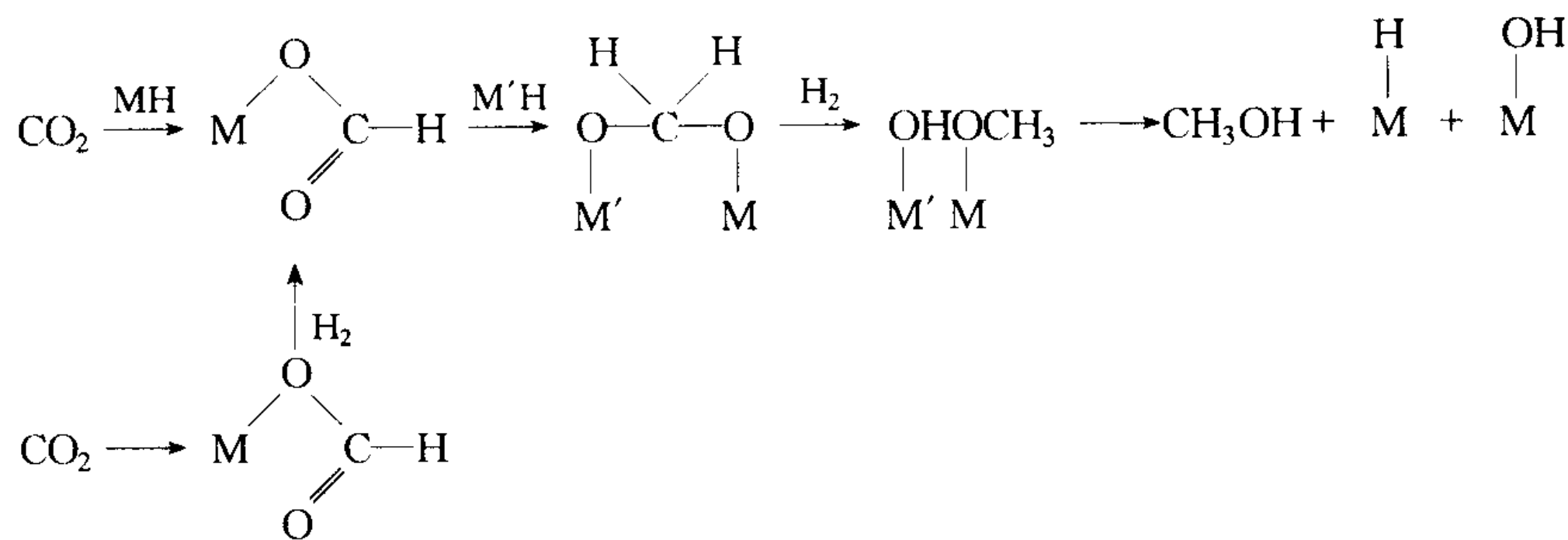


1.2.2 原料气为 CO₂/H₂ 的反应体系

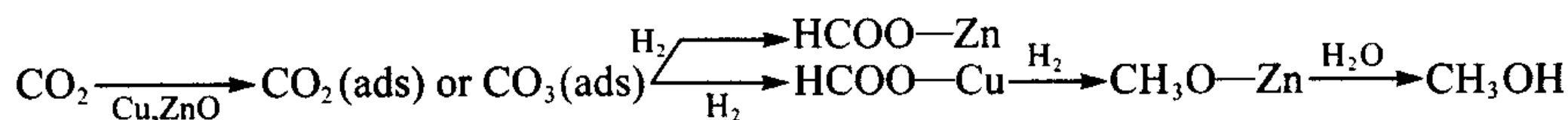
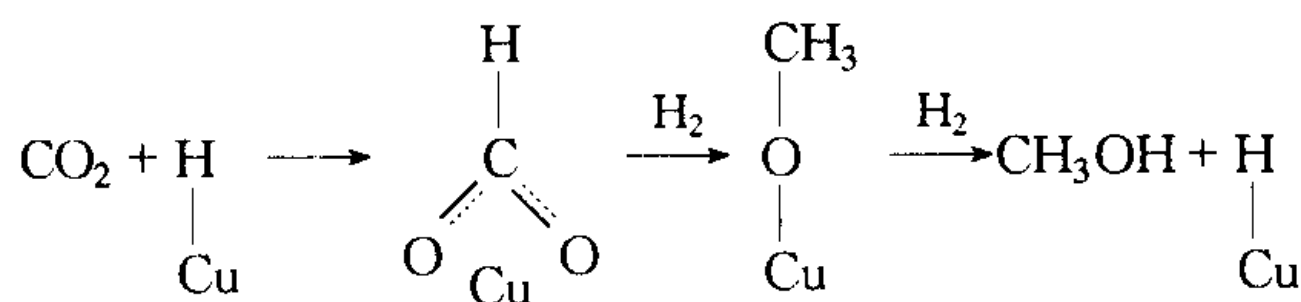
Amenomiya^[18]利用红外光谱和 TPD 技术对

CO₂,H₂ 合成反应的研究证实了 CO₂ 不须分解为 CO,而直接合成甲醇。

Denise 等^[19]提出的机理历程为

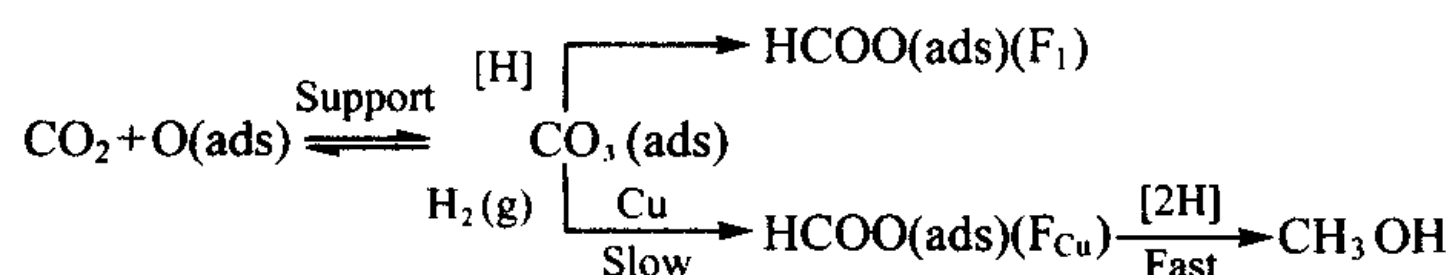


Amenomiya^[20]和 Ramarosan^[21]等在 Cu/ZnO 催化剂上研究得出相似的反应机理。Saussey 等^[9]研究得出,当原料气为 CO₂ + H₂ 时,在 15% Cu-ZnAl₂O₄ 催化剂上,反应主要发生在铜位上,中间体为甲酸铜。



Fujita 描述的机理中认为 HCOO—Cu 加氢为控速步骤,解释为 H₂O 对甲醇合成有阻碍作用,或者是气相中 CO₂ 的存在,削弱了同一吸附位上 H₂ 的吸附,从而导致 HCOO—Cu 加氢速率降低。这与 Neophytides 等^[22]的研究结果一致。Neophytides 结合 TPRS 和 DRIFTS 技术,在 Cu/ZnO/Al₂O₃ 上的 ICI 研究结果表明,由 CO₂ 和 H₂ 共吸附形成的甲酸铜是甲醇合成的关键中间物种,其加氢生成甲氧基物种的过程为控速步骤,ZnO 上的甲酸盐物种加氢活性较低,推测其为水气变换反应的中间体。

Peltier 等^[23]的研究结果与 Fujita 也有相似之处。Peltier 分别在 ZnAl₂O₄ 和 Cu-ZnAl₂O₄ 上对 CO₂ 加氢合成甲醇进行研究。通过 FTIR 确定在 ZnAl₂O₄ 上存在甲氧基物种、碳酸盐物种和 3 种甲酸盐物种,而对于 Cu-ZnAl₂O₄,除上述物种外,还有甲酸铜及羰基物种。甲氧基及 ZnAl₂O₄ 上的一种甲酸盐物种对加氢没有活性,ZnAl₂O₄ 上的另一种甲酸盐物种可与 Cu 上的甲酸盐物种互为溢流,碳酸盐加氢为速率控制步骤。结合动力学结果推出反应历程为:



Fujita 等^[10]在 Cu/ZnO 催化剂上进行 CO₂ + H₂ 合成甲醇机理研究时,观察到甲酸铜(HCOO—Cu)、甲酸锌(HCOO—Zn)和甲氧锌(CH₃O—Zn)中间体。

CH₃O—Zn 可来自 HCOO—Cu 和 HCOO—Zn 的加氢,但 HCOO—Cu 加氢速率比 HCOO—Zn 快 10 倍,且前者的活化能远远低于后者。

机理描述为

式中,F₁ 代表 ZnAl₂O₄ 上的甲酸盐物种,F_{Cu} 代表 Cu 上的甲酸盐物种。此外,Fujita 和 Peltier 均指出,CO₂ 加氢合成甲醇过程中还存在生成 CO 的逆水气变换反应,二者按不同反应路径生成。

1.3 CO₂ + CO + H₂ 合成甲醇机理

研究表明,当向 CO/H₂ 体系中引入少量 CO₂ 时,甲醇生成速率不但大大提高,而且还出现一极大值。对于 CO₂ 的作用,Klier 等^[24]认为,当 CO₂ 含量较低时,催化剂因过度还原而失活;当 CO₂ 含量过高时又因其强吸附性而阻碍了其它反应物的吸附。

Saussey 等^[9]认为,当 CO₂ 与 CO 比例达到一定值时,两者均参与甲醇合成。即甲醇来源于两条途径:一是 CO + 2H₂ ⇌ CH₃OH,二是 CO₂ + 3H₂ ⇌ CH₃OH + H₂O。Liu 等^[25]通过标记 CO₂ 中的氧得出,甲醇来源于 CO 和 CO₂。Graaf 等^[26]将机理假设与动力学实验相结合也得出相同的结论。Lee 等^[5]的实验现象为该观点提供了实践依据。他在实验中发现,对于 CO/CO₂/H₂ 体系,当空速大于 12 m³/(kg·h)时,甲醇合成速率较低,且随 CO₂ 含量的增加甲醇合成速率单调上升。而当空速降至 6 m³/(kg·h)时,CO₂ 在 CO/CO₂ 混合气中的体积分数为 5% 时,甲醇生成速率出现一极大值。为了解释过多甲醇的来源,Lee 在做上述实验时,对气相出口产物中水的体积分数进行检测。发现当空速由

12 m³/(kg·h)降至 6 m³/(kg·h)时,水的体积分数变化不大,这表明低空速下过多的甲醇应来源于不生成水的反应,即 CO + 2H₂ ⇌ CH₃OH。由此得出,对于 CO/CO₂/H₂ 体系,当 CO₂ 体积分数达到某一值时,甲醇来源于 CO 加氢和 CO₂ 加氢。

2 甲醇合成动力学

动力学方程的确定往往建立在机理基础上,结果如甲醇合成机理一样,即使使用相同催化剂,对动力学的研究结果也存在分歧。目前,对于含有 CO₂ 的原料气,各国研究者普遍认为 CO₂ 是甲醇合成的直接碳源,因此本文只阐述建立在 CO₂ 加氢合成甲醇机理基础上的动力学研究。

研究已表明,CO₂ 加氢合成甲醇过程中还伴随逆水气变换反应 CO₂ + H₂ ⇌ CO + H₂O 的进行。随着研究的深入,人们将该反应引入模型中,从而克服了早期模型的弊端,使模型的准确性大大提高。

Malinovskaya 等^[27] 利用实验数据从一系列模型中筛选出以下甲醇合成反应及逆水气变换反应(RWGS)的速率方程,但未阐明模型的物理背景,也

未给出不同的参数值。

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} [1 - p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / (K_1^* p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3)]}{p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2\text{O}} + K'' p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_2 p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} [1 - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} K_3^* / (p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2})]}{p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2} + K'' p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Dybkjaer^[28] 通过 Cu-Zn-Al 及 Cu-Zn-Cr 催化剂上 H₂, H₂O, CO, CO₂ 的化学吸附实验得出, H₂ 和 H₂O 竞争吸附于一种活性位上,而 CO 和 CO₂ 吸附在另一种活性位上,在此基础上,他采用双活性位 L-H 机理,认为 H₂ 解离吸附并与吸附态的 CO₂ 反应,得到甲醇合成速率表达式和水的生成速率表达式。

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{A_1 A_2 A_3^{1/2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^2 K_{p_3}^0)]}{(1 + A_2 f_{\text{CO}_2}) [1 + A_3^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + A_4 f_{\text{H}_2\text{O}} / (A_3 f_{\text{H}_2})^{1/2}]}$$

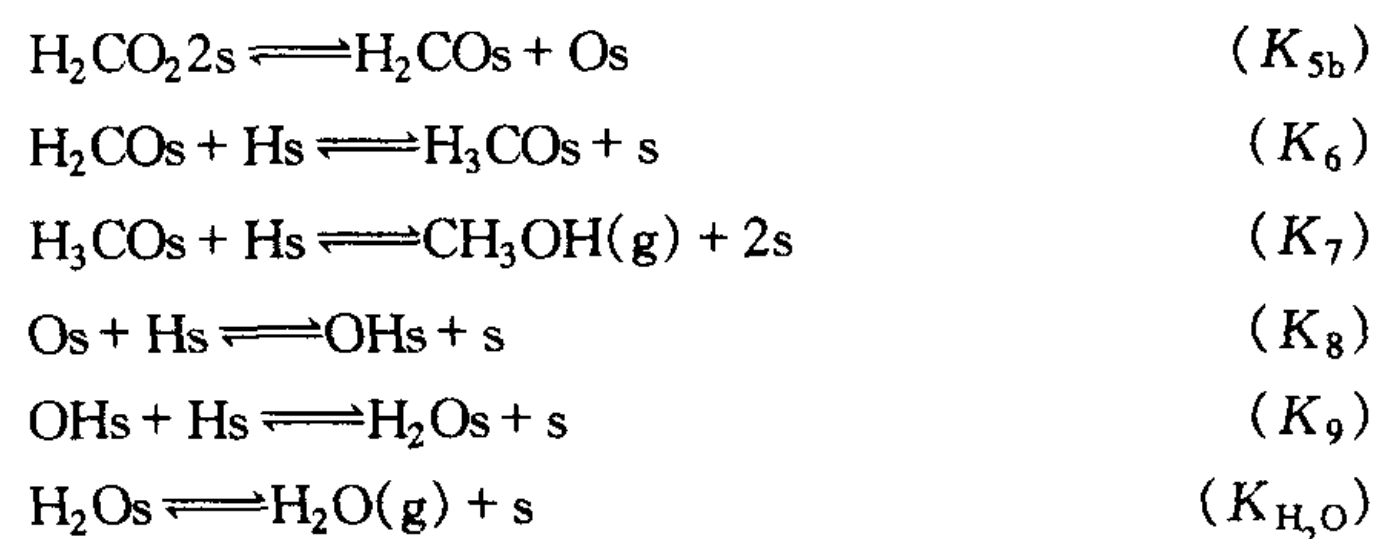
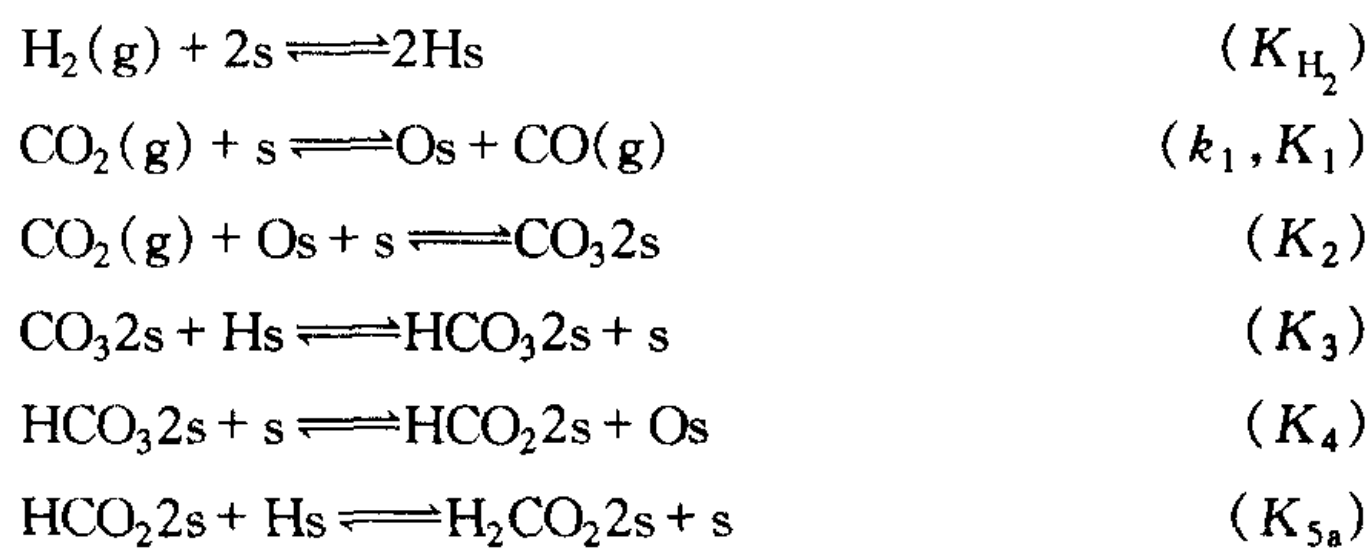
$$r_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{A_5 A_2 A_3^{1/2} [f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1/2} - f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}} / (f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p_2}^0)]}{(1 + A_2 f_{\text{CO}_2}) [1 + A_3^{1/2} f_{\text{H}_2}^{1/2} + A_4 f_{\text{H}_2\text{O}} / (A_3 f_{\text{H}_2})^{1/2}]}$$

Skrzypek 等^[29] 分别以 CO₂/H₂/N₂ 和 CO/CO₂/H₂/N₂ 为原料,在工业 CuO/ZnO/Al₂O₃ 催化剂上进行反应,由实验结果获得以 CO₂ 与 H₂ 之间的表面反应为控速步骤的 L-H 型动力学方程。

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = k_1 K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CO}_2} \left[\frac{(p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}_2}) - (1/K_{p_1})(p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2})}{(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}})^3} \right]$$

$$r_{\text{RWGS}} = k_2 K_{\text{H}_2} K_{\text{CO}_2} \left[\frac{(p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}) - (1/K_{p_2})(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}})}{(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}})^3} \right]$$

文献^[30] 报道,假定两个反应均在催化剂的铜相上进行, H₂ 和 CO₂ 解离吸附于铜的表面,在此基础上推出甲醇合成和逆水气变换反应的机理历程:



甲醇合成反应和逆水气变换反应的控速步骤分别为 HCO₂2s + Hs ⇌ H₂CO₂2s + s 和 CO₂(g) + s ⇌ Os + CO(g)。根据此机理获得动力学方程:

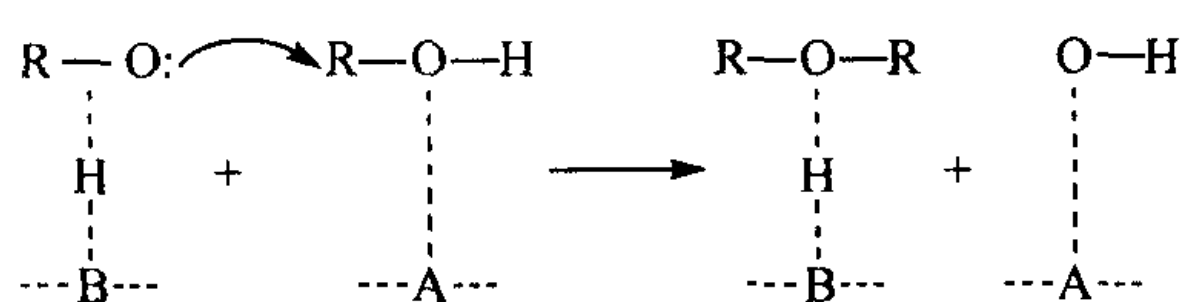
$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} [1 - (1/K^*) (p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2})]}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} / K_8 K_9 K_{\text{H}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}}^3$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k'_1 p_{\text{CO}_2} [1 - K_3^* (p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}} / p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2})]}{(1 + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_8 K_9 K_{\text{H}_2}) (p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}) + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}}^3$$

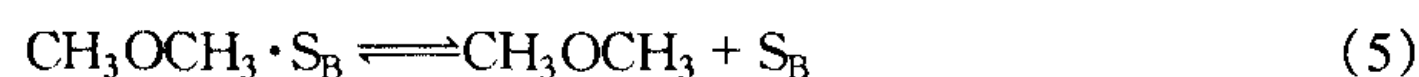
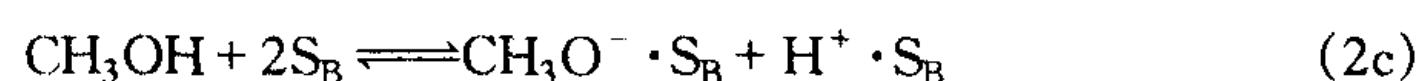
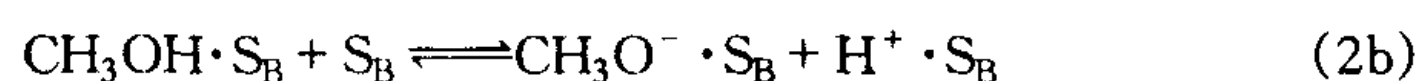
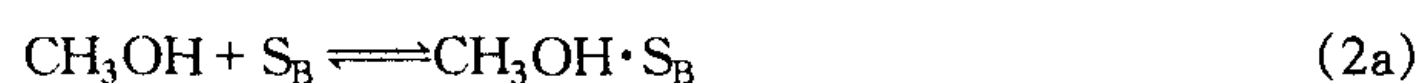
该模型计算值与在工业催化剂 Cu/ZnO/Al₂O₃ 上,温度 180~280 °C、压力 1.5~5.1 MPa 反应条件下获得的实验值吻合较好,模型对操作条件改变的响应也较好。而且由该模型描述的进口温度影响、压力影响及进料组成影响均可接受。

3 甲醇脱水机理及动力学

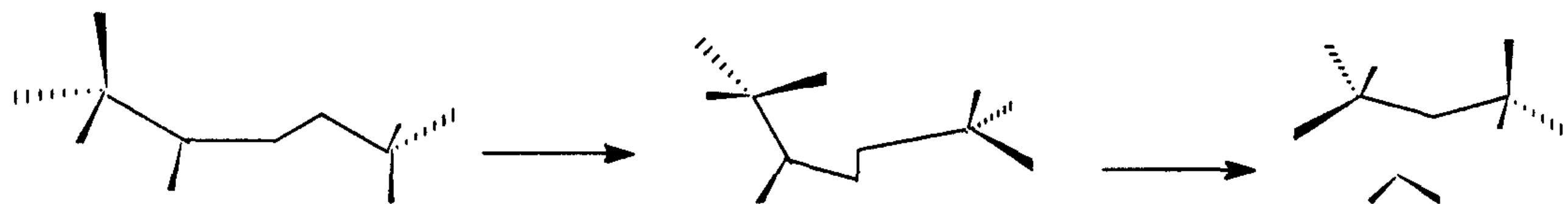
早在 1967 年, Jain 提出醚是通过一个吸附态的醇(ROH)分子与另一个吸附在不同种活性位上的 ROH 分子发生亲核转移而生成的。机理为



在此基础上, Padmanabhan 等^[31]提出甲醇脱水制 DME 的机理历程:



式中, S_A 和 S_B 分别代表酸性位和碱性位。Padmanabhan 推导 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 上甲醇脱水生成 DME 的动力学方程时假设:(1) S_A 上饱和吸附甲醇, S_B 上未饱和吸附甲醇;(2) 甲醇在 S_B 上弱解离吸附, 解离的质子转移到另一个 S_B 上;(3) 与甲醇在 S_B 上的解离吸



附相比, 水在 S_B 上的解离吸附更弱, 以致反应(2b)是质子的唯一来源;(4) 反应(3)为速率控制步骤;(5) Al_2O_3 上的 S_A 位吸附处于饱和态, 脱水反应对吸附在酸性位上的甲醇浓度影响不大;(6) 催化剂表面的空碱性位浓度与吸附分子的总浓度相比可以忽略。最后得到速率方程

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{k_4'(c_i - c_{aA})\sqrt{p_a}}{\sqrt{p_a} + [(K_e + K_w)/(2\sqrt{K_a})]p_w} \right)$$

式中, c_{aA} 是吸附在 S_A 上的甲醇浓度, 近似为常数。该方程与 Knoezinger 的数据、Balaceanu 的数据以及 Padmanabhan 在 1970 年获得的数据相符。

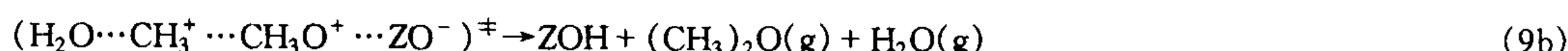
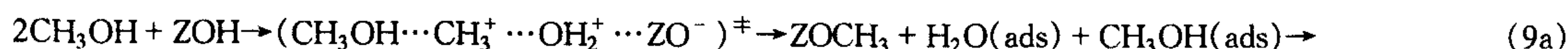
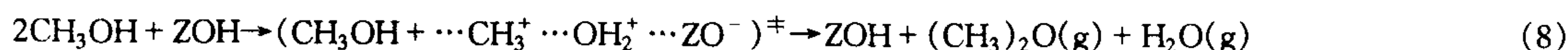
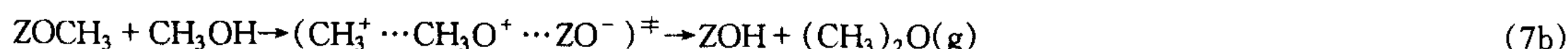
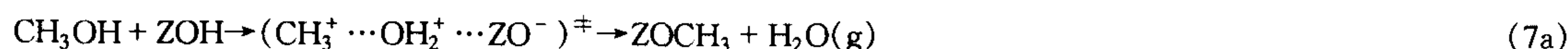
梁宇等^[32]根据质谱和量子化学方法对甲醇缩合生成 DME 的研究提出, 甲醇脱水反应的原始反应物是甲醇二聚体, 而不是单个甲醇分子。不同构型的甲醇二聚体从不同的反应坐标出发, 可以经过不同的过渡态进行脱水缩合反应, 得到 DME 或乙醇等不同的脱水产物。生成 DME 的路径及中间过渡态如下。

催化剂帮助稳定过渡态构型, 促进缩合反应的进行。且由甲醇二聚体的几何构型和分子内电荷分布得出, 用于甲醇缩合脱水的催化剂应具有酸性, 即具有较强的给质子能力。目前, 用于甲醇脱水制 DME 的酸性催化剂主要是 HZSM-5 和 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 。Blaszowski 等^[33]指出氧化铝型催化剂的催化机理与分子筛不同。 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性与其表面脱氢过程中形成的 L 酸-L 碱对有关, 富电子的阴离子氧表现出碱的特性, 缺电子的阳离子铝表现出酸的特性。相反, 酸性分子筛的催化活性与 B 酸-L 碱对有关, B 酸位发生氢

转移, 而它邻近的 L 碱位能稳定表面形成的正碳离子, 或接受质子, 再生酸性位。

3.1 甲醇在 HZSM-5 上的脱水

Blaszowski 等^[33]利用密度函数理论对酸性分子筛上进行的甲醇脱水进行了理论研究, 提出 3 种不同反应途径:(1) 甲醇分子解离吸附生成表面甲氧基物种, 然后与另一个甲醇分子反应生成 DME;(2) 两个甲醇分子同时吸附并活化, 然后生成 DME 和水;(3) 两个甲醇分子同时吸附并活化, 其中一个脱氢生成甲氧基, 然后吸附的甲氧基与吸附的甲醇分子反应。具体反应式为:

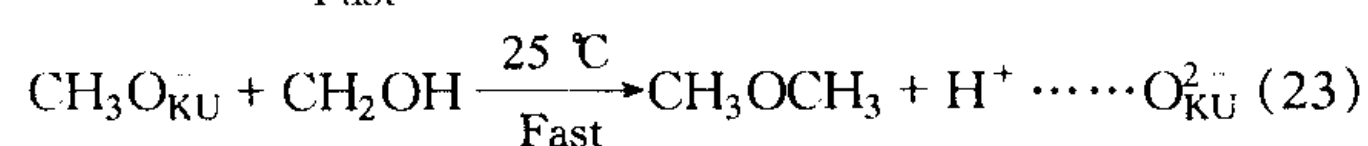
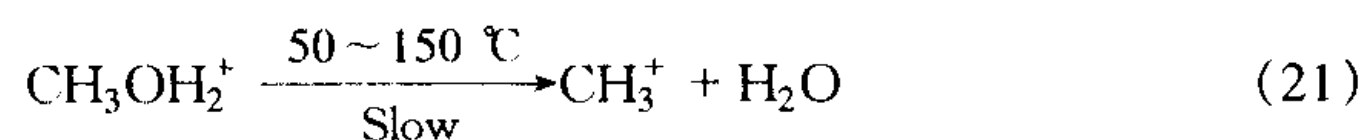
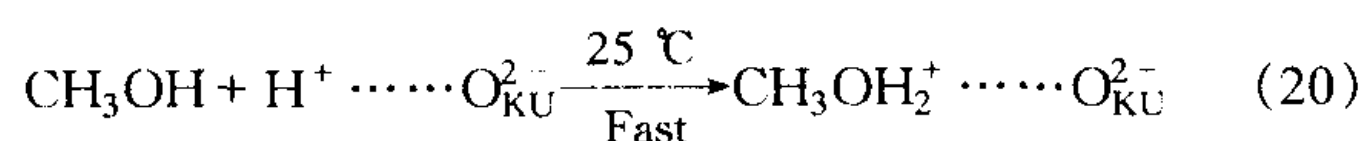


第 3 种路径发生较容易。Kaeding 等^[34]认为甲醇脱水是在 HZSM-5 表面上的 B 酸中心上进行。但董庆年^[35]通过红外光谱法研究得出, 甲醇脱水生成 DME 的过程主要是在 L 酸中心上进行, 这与钟炳等^[36]利用 TPSR 和 GC-MS 技术对甲醇在 HZSM-5 上的吸附和反应

第 3 种路径发生较容易。

Kaeding 等^[34]认为甲醇脱水是在 HZSM-5 表面上的 B 酸中心上进行。但董庆年^[35]通过红外光谱法研究得出, 甲醇脱水生成 DME 的过程主要是在 L 酸中心上进行, 这与钟炳等^[36]利用 TPSR 和 GC-MS 技术对甲醇在 HZSM-5 上的吸附和反应

主要因素;甲醇脱水生成 DME 的第一步是吸附的甲醇质子转化为中间体 CH_3OH_2^+ , 质子的作用是诱导 C—O 键断裂, 使之甲基化及生成 H_2O , 具体过程为



式中, $\text{O}_{\text{KU}}^{2-}$ 代表 Keggin Unit 中的氧离子。步骤(21)为控速步骤。

4 二甲醚合成机理及动力学

目前对由合成气到 DME 过程的普遍观点是合成气 ($\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$) 在甲醇催化剂 ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 作用下生成甲醇, 然后生成的甲醇再转移到脱水催化剂上发生脱水反应生成 DME。因此, 正如双功能催化剂是通过甲醇催化剂和甲醇脱水催化剂进行组合一样, 人们认为合成气一步法制 DME 的机理和动力学是甲醇合成、甲醇脱水和水气变换反应机理和动力学的组合。

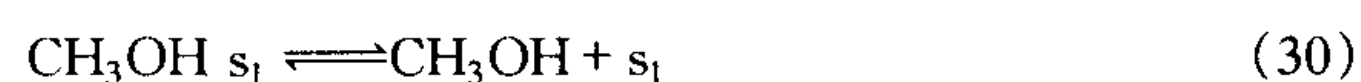
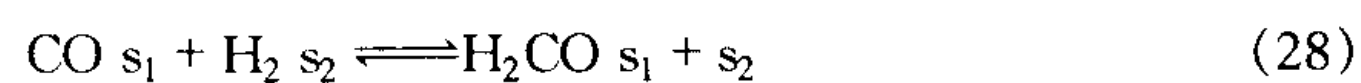
Ng 等^[43]使用内循环无梯度反应器在 250 °C、5 MPa 条件下, 在双功能催化剂 $\text{CuO}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上考察了合成气合成二甲醚的动力学。甲醇合成采用 Vanden Bussche 的模型, 甲醇脱水采用 Bercic^[44]的模型, 即

$$r_{\text{Dehy}} = k_6 K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 \left[\frac{c_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - (c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{DME}}) / K_{\text{eqm3}}}{(1 + 2 \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} c_{\text{CH}_3\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}}})^4} \right]$$

在一定范围内改变 CO_2 浓度和碳氢比时, 所得实验值与模型计算值吻合较好。

郭莹等^[45]也采用 Vanden Bussche 和 Bercic 的模型, 利用固定床等温积分反应器在 480~550 K 和 3~8 MPa 条件下, 对双功能催化剂 $\text{C301}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上合成气一步法制 DME 反应体系进行了动力学研究。结果实验值与模型计算值基本吻合, 偏差在 ± 8% 以内。

国内对合成气制 DME 动力学的研究多采用 $\text{CO} + \text{H}_2$ 模型为甲醇合成模型, 如山西煤炭化学研究所的杜明仙^[46], 甲醇合成采用 Graaf^[26]的模型, 甲醇脱水采用 Lin^[41]的模型。浙江大学的江大好^[47]在进行合成气一步法制 DME 的动力学研究时, 假设水气变换反应处于平衡状态, 并提出 CO 加氢合成甲醇机理:



式中, s_1 和 s_2 代表两种不同的吸附位。最后从多种模型中筛选出以式(28)为控速步骤的甲醇合成动力学表达式和甲醇脱水表达式如下。

$$r = \frac{k_1 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2} (1 - \beta_1)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})(1 + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}})}$$

$$r = \frac{k_2 p_{\text{M}} (1 - \beta_2)}{(1 + K_{\text{M}}^{0.5} p_{\text{M}}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}})^2}$$

本课题组李霞^[48]采用 XPS, XAES 对反应后 C207-HZSM-5 催化剂的 Cu 价态进行了表征, 得出催化剂在 3 MPa、260 °C 及在 $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 原料气中反应后, Cu 为零价态。

本课题组采用 FTIR 在常压和程序升温控制下进行原位红外表征后得出, 对于不同的原料气, 甲醇合成机理不同。对 $\text{CO} + \text{H}_2$ (体积比 1/1) 原料气, 随反应温度升高, 催化剂表面羟基峰很快下降, ZnO 上甲酸盐逐渐下降, 而 ZnO 上甲氧基一直增加, 过程中无甲酸铜及甲氧基铜生成。该结果表明, 反应步骤为 CO 首先与羟基反应生成 ZnO 上的甲酸盐, 甲酸盐加氢生成甲氧基, 甲氧基加氢为控制步骤。与 Saussey^[9]、Fujita^[10] 等的结论类似。

原料气中加入体积分数为 5% 的 CO_2 后, 催化剂表面上羟基大量增加, CO , H_2O 峰也逐渐增大, 表明发生了逆水气变换反应。升温后羟基的量下降, CO_2 峰逐渐增大, H_2O 峰逐渐减小; ZnO 上甲酸盐则先增加后减少, 其上甲氧基的量先上升后下降, 然后再上升, 反应过程中仍没有检测到有甲酸铜生成。该结果表明 $\text{CO} + \text{H}_2$ 原料气中引入少量 CO_2 后, 反应机理与 $\text{CO} + \text{H}_2$ 机理类似, 但甲氧基加氢速率大大加快。

对于 $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (体积比 1/1) 原料气, 室温时即有大量 H_2O , CO 气相与吸附峰生成, 表明水气变换反应很快进行。室温下在 ZnO 上还有大量甲酸盐形成, 升温后还出现了甲酸铜和 ZnO 上的甲氧基峰。其中甲酸铜峰在 130 °C 后即消失, ZnO 上的甲酸盐峰一直减小, 而其上的甲氧基峰则先增大后减小, 然后再增大。

比较在室温下通过 3 种原料气的催化剂的原位红外谱图发现, 对 $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 原料气, 催化剂表

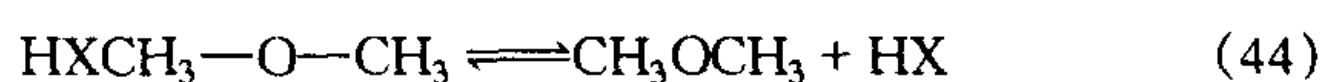
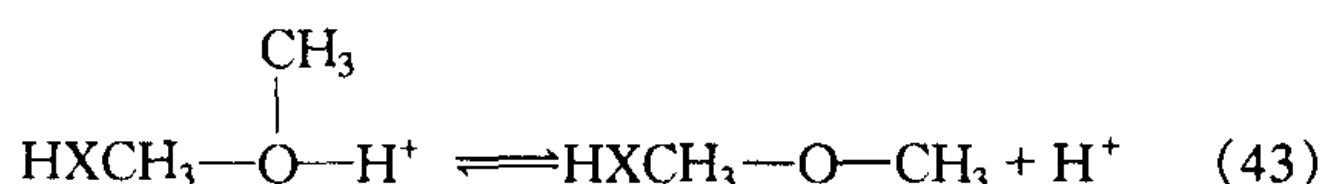
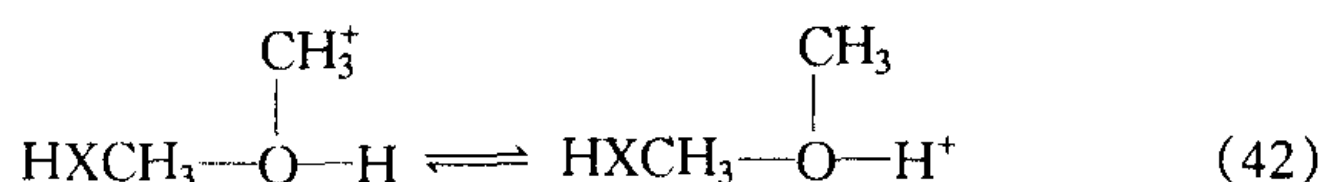
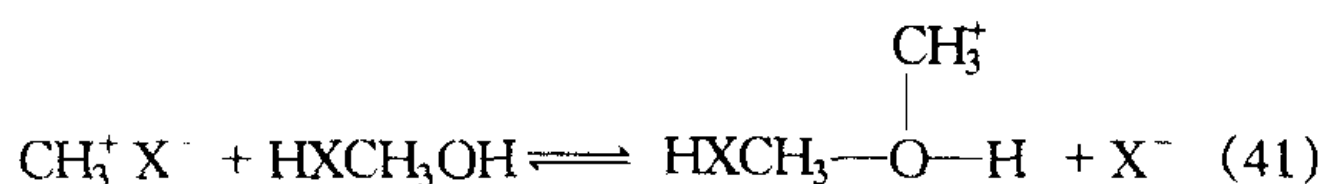
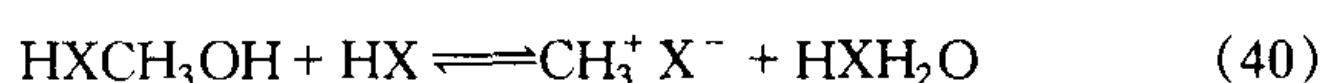
面上羟基峰最强, CO + H₂ 原料气中羟基峰最弱; 比较 250 °C 反应后催化剂的红外谱图发现, 对 CO + H₂ 原料气, 催化剂表面上 ZnO 位甲氧基峰最强, 甲酸基峰最弱; 对 CO + CO₂ + H₂ 原料气, ZnO 位甲酸基峰最强, 甲氧基峰最弱。表明对于工业上合成甲醇常用的 CO + CO₂ + H₂ 原料气, 其反应机理为 CO 首先与羟基生成 ZnO 上的甲酸盐, 然后进行甲氧基加氢。反应步骤与 CO + H₂ 原料气相同, 但由于 CO₂ 的引入, 催化剂表面上羟基大量增加, 另外 CO₂ 通过逆水气变换反应生成的水加快了 ZnO 上甲氧基的水解速率^[9], 使控制步骤由甲氧基加氢转变为甲酸盐加氢。

因此, 对于 CO + CO₂ + H₂ (体积比 47.5/5/

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1(p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}^{1.5} - \frac{p_{\text{M}}}{K_{p1}p_{\text{H}_2}^{0.5}})}{(1 + K_{\text{MEO}}p_{\text{MEO}})(1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + K_{\text{W}}p_{\text{W}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}})^2}$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_3(p_{\text{CO}_2} - \frac{p_{\text{W}}p_{\text{CO}}}{K_{p3}p_{\text{H}_2}})}{1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + K_{\text{W}}p_{\text{W}} + \sqrt{K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}}}$$

甲醇脱水机理可认为是甲醇合成催化剂上得到的吸附态甲醇转移到 HZSM-5 上, 在其上得到一个 H 质子, 从而形成离去基团 H₂O, 并形成正碳离子。然后吸附态甲醇分子与正碳离子发生亲核取代反应, 并形成 DME。反应机理如下:

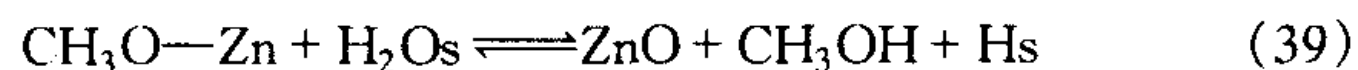
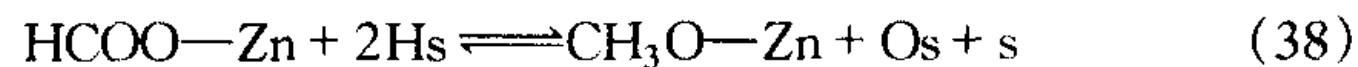
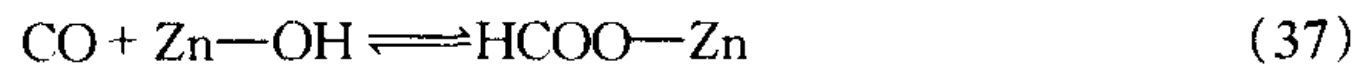
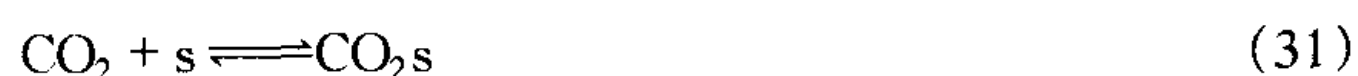


式中, HX 表示 HZSM-5。假设步骤 (41) 为速率控制步骤, 可得到如下甲醇脱水速率表达式。

$$r_{\text{Dehy}} = \frac{k_2(\frac{p_{\text{M}}}{p_{\text{W}}} - \frac{p_{\text{D}}}{K_{p2}})}{(1 + K_{\text{M}}p_{\text{M}} + K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{W}})^2}$$

本课题组采用固定床等温积分反应器中在催化剂 C207-HZSM-5 上进行了合成气一步法制 DME 的动力学实验, 实验结果表明, 在出口尾气中甲醇和水的含量都很低, 而且反应基本按 3CO + 3H₂ ⇌ DME + CO₂ 反应式进行。因此, 在如上反应速率表

47.5) 原料气, C207-HZSM-5 催化剂上甲醇合成及逆水气变换反应的机理为:



分别取反应步骤 (34) 和 (38) 为逆水气变换和甲醇合成反应的速率控制步骤, 可得到甲醇合成和逆水气变换反应的速率表达式如下。

达式中可忽略甲醇和水的吸附项, 得到简化后的甲醇合成、甲醇脱水以及逆水气变换反应的速率表达式:

$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{k_1(p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}^{1.5} - \frac{p_{\text{M}}}{K_{p1}p_{\text{H}_2}^{0.5}})}{(1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + \sqrt{K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}})^2}$$

$$r_{\text{Dehy}} = k_2(\frac{p_{\text{M}}}{p_{\text{W}}} - \frac{p_{\text{D}}}{K_{p2}})$$

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_3(p_{\text{CO}_2} - \frac{p_{\text{W}}p_{\text{CO}}}{K_{p3}p_{\text{H}_2}})}{1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + \sqrt{K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}}}$$

计算表明, 该模型计算值与实验值吻合很好。

另外, 对于合成气一步法合成二甲醚的机理, 我们认为, 催化剂上实际反应的机理可能是甲醇合成的中间体直接从甲醇合成催化剂上迁移到甲醇脱水催化剂上, 从而并不产生中间体甲醇。如甲醇合成催化剂的水气变换功能较强, 可能在产物中也不出现中间体水, 总反应式即可写为: 3CO + 3H₂ ⇌ DME + CO₂。

本课题组在复合催化剂 C207/HZSM-5 上用氢碳摩尔比比分别为 1 和 2 的原料气进行实验, 发现产物中甲醇和水组分含量极少, 而且反应基本按 3CO + 3H₂ ⇌ DME + CO₂ 反应式进行, 表明合成气一步法制备二甲醚可能存在新的反应机理。

5 结语

综上所述,大多数研究者都认为,甲醇的合成在不同原料气中存在不同的反应途径。在 Cu-ZnO-Al₂O₃ 催化剂上,对于 CO+H₂ 原料气,反应主要通过 CO 与催化剂表面上的吸附氧或羟基生成甲酸盐,再逐步加氢生成甲氧基和甲醇,催化剂活性位主要为 ZnO;对于 CO₂+H₂ 原料气,反应在 Cu 和 ZnO 活性位上均可进行,反应中间体有甲酸铜、甲酸锌,加氢后主要得到甲氧基锌;对于 CO+CO₂+H₂ 原料气,反应途径视 CO₂ 含量而定,CO₂ 含量低则接近 CO+H₂ 机理,但对反应速率影响很大,CO₂ 的引入可以改变反应控制步骤,而 CO₂ 含量高时则接近 CO₂+H₂ 机理。

合成气一步法制 DME 是一条解决世界能源危机及环境污染的有效途径。目前对其机理及动力学的研究主要建立在甲醇合成、甲醇脱水基础之上,假设体系中所存在的甲醇合成反应、甲醇脱水反应及水气变换反应分别按顺序孤立进行。因此,目前得到的一步法合成 DME 机理和动力学就以这 3 个反应的机械结合形式出现。但一步法制 DME 所包括的 3 个反应,可能在其中 2 个或 3 个反应都存在共同的中间物种,而且已有研究者发现催化剂之间存在相互促进作用,因此对合成气一步法制 DME 机理的深入研究应在单独考察各个反应的基础上,更多地直接考察整个过程。探索整个过程的中间物种,或找到中间物种之间的联系,完善合成气一步法合成二甲醚的机理研究,从而为新型一步法合成 DME 催化剂的优化和开发提供理论依据。

参 考 文 献

- 倪维斗,靳晖,李政等.二甲醚(DME)经济解决中国能源与环境问题的重大关键.中国能源,2003,(1):9~14
- 安军信.清洁燃料二甲醚的生产技术和发展前景.石化技术与应用,2001,19(6):389~392
- 黄大庆.合成气制二甲醚的研究进展.煤炭转化,1997,20(2):57~61
- Fujimoto K, Asami K, Shikada T, et al. Selective Synthesis of Dimethyl Ether from Synthesis Gas. *Chem Lett*, 1984, 12: 2 051 ~ 2 054
- Lee J S, Lee K H, Lee S Y, et al. A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *J Catal*, 1993, 144: 414 ~ 424
- Kiennemann A, Idriss H, Hindermann J P, et al. Methanol Synthesis on Cu/ZnAl₂O₄ and Cu/ZnO-Al₂O₃ Catalysts: Influence of Carbon Monoxide Pretreatment on the Formation and Concentration of Formate Species. *Appl Catal*, 1990, 59(1): 165 ~ 184
- Agy R M, Takoudis C G. Synthesis of Methanol from Carbon Monoxide and Hydrogen over a Copper-Zinc Oxide-Alumina Catalyst. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1985, 24: 50 ~ 55
- Kazanskii V B. Reaction Mechanism in the Synthesis of Methanol over Low-Temperature Zinc Copper Oxide Catalysts. *Kinet Katal*, 1986, 27(2): 489 ~ 492
- Saussey J, Lavalley J C. An in Situ FT-IR Study of Adsorbed Species on a Cu-ZnAl₂O₄ Methanol Catalyst under 1 MPa Pressure and at 525 K: Effect of the H₂/CO/CO₂ Feed Stream Composition. *J Mol Catal*, 1989, 50: 343 ~ 353
- Fujita S I, Usui M, Ito H, et al. Mechanisms of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and from Carbon Monoxide at Atmospheric Pressure over Cu/ZnO. *J Catal*, 1995, 157: 403 ~ 413
- Chinchen G C, Spencer M S, Waugh K C, et al. Promotion of Methanol Synthesis and the Water-Gas Shift Reactions by Adsorbed Oxygen on Supported Copper Catalysts. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1987, 83(7): 2 193 ~ 2 212
- Kagan Y B, Rozovskii A Y, Bashkirov A N, et al. Mechanism of Methanol Synthesis from Carbon and Hydrogen Oxides. In: Shopov D, Andreev A, Palazov A, eds. *Geterogennyi Katal, Tr Mezhdunar Simp, 3rd, Bulg: Sofia (Russian)*, 1978. 282 ~ 288.
- Vedage G A, Pitchai R, Herman R G, et al. Water Promotion and Identification of Intermediates in Methanol Synthesis. In: Verlag Chemie eds. *Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin: Weinheim, Fed Rep Ger, 1985. 2: II 47 ~ II 58*
- Chinchen G C, Denny P J, Parker D J, et al. Mechanism of Methanol Synthesis from CO₂/CO/H₂ Mixtures over Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts: Use of ¹⁴C-Labelled Reactants. *Appl Catal*, 1987, 30: 333 ~ 338
- Chinchen G C, Mansfield K, Spenser M S. The Methanol Synthesis: How Does it Work?. *CHEMTECH*, 1990, 20(11): 692 ~ 699
- Bowker M, Houghton H, Waugh K C. Mechanism and Kinetics of Methanol Synthesis on Zinc Oxide. *J Chem Soc, Faraday Trans 1*, 1981, 77(12): 3 023 ~ 3 036
- Sun Q, Liu C W, Pan W, et al. In Situ IR Studies on the Mechanism of Methanol Synthesis over an Ultrafine Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *Appl Catal A*, 1998, 171: 301 ~ 308
- Amenomiya Y. Methanol Synthesis from Carbon Dioxide + Hydrogen II. Copper-Based Binary and Ternary Catalysts. *Appl Catal*, 1987, 30(1): 57 ~ 68
- Denise B, Sneed R P A. Hydrocondensation of Carbon Dioxide IV. *J Mol Catal*, 1982, 17(2~3): 359 ~ 366
- Amenomiya Y, Tagawa T. Infrared Study of Methanol Synthesis from CO₂+H₂ on Supported Copper-Zinc Oxide Catalysts. In: Verlag Chemie eds. *Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin: Weinheim, Fed Rep Ger, 1985. 2: II 557 ~ II 567*
- Ramaroson E, Kieffer R, Kiennemann A. Reactions of Carbon Monoxide-Hydrogen and Carbon Dioxide-Hydrogen on Copper-Zinc Catalysts Promoted by Metal Oxides of Groups III and IV. *Appl Catal*, 1982, 4(3): 281 ~ 286
- Neophytides S G, Marchi A J, Froment G F. Methanol Synthesis by Means of Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform and Temperature-Programmed Reaction Spectroscopy. *Appl Catal A*, 1992, 86: 45 ~ 64
- Peltier F L, Chaumette P, Saussey J, et al. In-Situ FT-IR and Kinetic Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ over ZnAl₂O₄ and

- Cu-ZnAl₂O₄ Catalysts. *J Mol Catal A*, 1998, **132**: 91~100
- 24 Klier K, Chatikavanij V, Herman R G, et al. Catalytic Synthesis of Methanol from Carbon Monoxide/Hydrogen IV: The Effects of Carbon Dioxide. *J Catal*, 1982, **74**(2): 343~360
- 25 Liu G, Willeox D, Garland M, et al. The Role of CO₂ in Methanol Synthesis on Cu-Zn oxide: An Isotope Labeling Study. *J Catal*, 1985, **96**: 251~260
- 26 Graaf G H, Stamhuis E J, Beenackers A A C M. Kinetics of Low-Pressure Methanol Synthesis. *Chem Eng Sci*, 1988, **43**(12): 3 185~3 195
- 27 Malinovskaya O A, Rozovskii A Y, Zdotarskii I A, et al. Synthesis of Methanol on Copper-Based Catalyst: Kinetic Model. *React Kinet Catal Lett*, 1987, **34**(1): 87~92
- 28 Dybkjaer I B. Design of Ammonia and Methanol Synthesis Reactors. *Chem React Des Technol*, 1986, **110**: 795~819
- 29 Skrzypek J, Lachowska M, Moroz H. Kinetics of Methanol Synthesis over Commercial Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalysts. *Chem Eng Sci*, 1991, **46**(11): 2 809~2 815
- 30 Vanden Bussche K M, Froment G F. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. *J Catal*, 1996, **161**: 1~10
- 31 Padmanabhan V R, Eastburn F J. Mechanism of Ether Formation from Alcohols over Alumina Catalyst. *J Catal*, 1972, **24**: 88~91
- 32 梁宇, 毛燕梅, 钟凯等. 甲醇缩合生成二甲醚的质谱和量子化学研究. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(3): 465~469
- 33 Blaszkowski S R, Santen R A. Theoretical Study of the Mechanism of Surface Methoxy and Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons. *J Phys Chem B*, 1997, **101**(13): 2 292~2 305
- 34 Kaeding W W, Butter S A. Production of Chemicals from Methanol I. Low-Molecular Weight Olefins. *J Catal*, 1980, **61**(1): 155~164
- 35 董庆年. 甲醇在 HZSM-5 沸石上转化为烃类的红外光谱研究. *催化学报*, 1986, **7**(1): 22~27
- 36 钟炳, 罗庆云, 肖有燮等. 甲醇在 HZSM-5 上转化为烃类的催化反应机理. *燃料化学学报*, 1986, **14**(1): 9~16
- 37 陶克毅, 高峰, 臧雅茹等. 甲醇气相缩合制二甲醚反应动力学研究. *燃料化学学报*, 1993, **21**(4): 387~394
- 38 Knozinger H, Scheghila A, Watson A M. The Dehydration of Alcohols over Alumina VIII. The Ether Formation from the Deuterated Methanols CH₃OH, CD₃OH, CH₃OD, and CD₃OD. *J Phy Chem*, 1968, **72**(8): 2 770~2 774
- 39 Rinaldo S S, Robert P M. A Mechanistic Study of the Methanol Dehydration Reaction on γ -Alumina Catalyst. *J Phys Chem*, 1993, **97**: 6 425~6 435
- 40 胡惠民, 栗同林. 甲醇脱水制二甲醚过程的动力学. *天然气化工*, 1990, **2**: 17~20
- 41 Lin Y M, Wang Y K. A Kinetic Study of Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Solid Acid-Base Catalysts. *J Chin Inst Chem Eng*, 1981, **12**: 173~182
- 42 Highfield J G, Moffat J B. Elucidation of the Mechanism of Dehydration of Methanol over 12-Tungstophosphoric Acid Using Infrared Photoacoustic Spectroscopy. *J Catal*, 1985, **95**(1): 108~119
- 43 Ng K L, Chadwick D, Toseland B A. Kinetics and Modeling of Dimethyl Ether Synthesis from Synthesis Gas. *Chem Eng Sci*, 1999, **54**: 3 587~3 592
- 44 Bercic G, Levec J. Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ -Alumina Pellets. *Ind Eng Chem Res*, 1992, **31**(4): 1 035~1 040
- 45 郭莹, 黎汉生, 王德崢等. 合成气一步法制二甲醚反应宏观动力学. *石油化工*, 2003, **32**(6): 478~482
- 46 杜明仙, 李永旺, 胡惠民等. CO+H₂ 合成甲醇、二甲醚过程及其动力学研究 II. 动力学研究. *煤炭转化*, 1993, **16**(4): 68~75
- 47 江大好, 费金华, 张一平等. 合成气一步法合成二甲醚的动力学研究. *浙江大学学报*, 2003, **30**(2): 167~172
- 48 李霞. 合成气一步法制二甲醚催化剂的研制及其动力学研究: [硕士学位论文]. 上海: 华东理工大学, 2004

Progress in the Study of the Mechanism and Kinetics of Synthesis of Methanol and DME from Syngas

Xiao Wende, Teng Lihua, Lu Wenzhi

(UNILAB Research Center of Chemical Reaction Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] The mechanism of methanol synthesis was discussed separately as according to different feed gases of CO+H₂, CO₂+H₂ and CO₂+CO+H₂, and various reaction mechanism and kinetics based on CO₂+H₂ was expounded. The mechanism and kinetics of dimethyl ether (DME) synthesis from syngas and dehydration of methanol were also summarized. Recent work on mechanism and kinetics of DME synthesis from syngas and a proposal of reaction mechanism and kinetics for DME synthesis from syngas based on the authors' research work were introduced. Future research work in the area was suggested.

[Keywords] methanol; synthesis; dehydration; dimethyl ether; syngas; reaction mechanism; dynamics

(编辑 安静)