

Chang, C. D. and A. J. Silvestri. 1977. The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts. *Journal of Catalysis* 47:249-259.

論文摘要：

1. 利用 zeolites catalyst，將 methanol 及其他 O-compounds 轉換成 hydrocarbons。
2. O-Compounds 包括醇類 (alcohol) - 甲醇 (methanol)、丁醇 (t-Butanol)、庚醇 (1-Heptanol)、甲硫醇 (Methanethiol)；醛類 (aldehydes) - 丙醛 (propanal)、二甲氧基甲烷 (methylal 或 dimethoxymethane)；酮類 (ketone) - 丙酮 (acetone)；羧酸 (carboxylic acid) 與酯 (ester) - 乙酸 (acetic acid)、乙酸正丙酯 (n-propyl acetate)、甲酸丁酯 (n-butyl formate)。
3. 以甲醇為主要對象，討論反應之熱化學 (thermochemistry) 及推測反應機制。

實驗方法與內容：

1. 於大氣壓力、不同之反應溫度與 WHSV 條件，進行催化反應。
2. 產物分析：
 - (1) Alcohols and Aldehydes conversion : Hydrocarbon distribution。
 - (2) Acetone conversion : Carbon selectivity (Diacetone、Mesityl oxide、Isophorone、other O-compounds、CO+CO₂、hydrocarbon) (C in product/ΣC converted) → Hydrocarbon distribution。
 - (3) Carbonyl conversion : Hydrocarbon distribution。
 - (4) Methanol conversion : Product distribution (water、methanol、DME、Hydrocarbon) → Hydrocarbon distribution
 - (5) Hydrocarbon distribution : Methane、Ethane、Ethylene、Propane、Propylene、i-Butane、n-Butane、Butenes、i-Pentane、n-Pentane、Pentenes、C₆₊ aliphatics、Benzene、Toluene、Ethylbenzene、Xylenes、C₉ aromatics、C₁₀ aromatics、C₁₁₊ aromatics。

研究結果：

1. O-compounds 經 zeolites 之催化反應特徵：The reactions of O-compounds over the new zeolites can be most generally characterized as dehydration (脫水) or decarboxylation (去碳酸基、脫羧反應： $R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$) with shape-selective transformation leading to hydrocarbons having a narrow distribution of molecular weights.

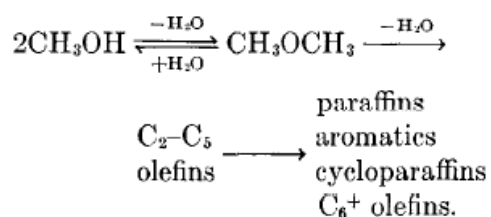
1. 不同 O-compounds 經 zeolites 催化反應後，產物分佈：

- (1) Alcohols conversion：甲醇 (methanol)、丁醇 (t-Butanol)、庚醇 (1-

Heptanol) 等三種醇於反應溫度 371°C 下，產物分佈相似；甲硫醇 (Methanethiol) 於反應溫度 482°C 下，除有 27.2% 之進料轉換成 Dimethyl sulfide (CH₃)₂S 外，也因反應溫度較高，出現較多之 light gas，另，aromatics peak 出現在 C₉，非前三種醇之 C₈。

- (2) Aldehydes conversion: 丙醛 (Propanal) 之 aromatics 選擇性高於醇類；二甲氧基甲烷 (methylal 或 dimethoxymethane) 之產物與醇類轉換之產物相似，惟有 11.0% 之產物分裂成 CO+CO₂。
- (3) Kentose conversion: 反應溫度 250、280°C 下，轉換率很低，hydrocarbon distribution 中以丁烯 (isobutene) 最多。當溫度超過 288°C 時，hydrocarbon distribution 發生顯著改變，Mesitylene 急速下降，產物分佈與來自 Alcohol 或 Aldehydes 轉換者相似。
- (4) Carboxylic acids and ester conversion: 於 371°C、LHSV = 1 下，乙酸轉換所得產物以丁烯 (isobutene) 為主，並存有可偵測到之 acetone；乙酸正丙酯 (n-propyl acetate) 之產物以丙烯 (propylene) 為主。

2.Methanol→Hydrocarbons 之反應路徑 (reaction path) :



3.Methanol→Hydrocarbons 之產物分佈：

(1) The hydrocarbons produced exhibit a relatively narrow range of molecular weights, terminating abruptly at about C₁₀。碳鏈之最大碳數：C₁₀。碳鏈之限制來自 unique molecular shape selectivity of the zeolites used。

(2) 產物分佈與 space velocity 有關。

4.溫度 (260~538°C) 對 methanol→Hydrocarbons 之產物分佈之影響：

(1) 260°C，主要為脫水反應，產物以二甲醚 (Dimethyl ether, DME) 為主，合成之 hydrocarbons 以 C₂-C₅ Olefins 為主。

(2) 340~375°C，出現數量較多之 Aromatics。

(3) 溫度增加，因 secondary cracking reaction，導致 light olefins 及 methane 之產出。

(4) 500°C 以上，methanol 分解成 H₂ 及 CO。

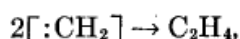
5.Methanol→Hydrocarbons 之熱化學分析：

(1) 為放熱 (exothermic) 反應過程。

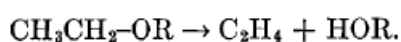
- (2) 以反應溫度 371°C 者為例， $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{-C}_5$ Olefins、 $\text{C}_2\text{-C}_5$ Olefins \rightarrow final hydrocarbon distribution 等三階段放熱比例為 1 : 2 : 2。

6. Methanol \rightarrow Hydrocarbons 之反應機制 (reaction mechanism) :

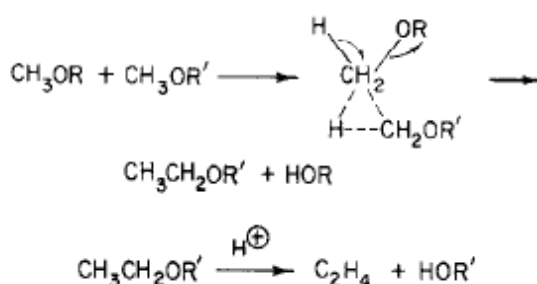
- (1) Formation of carbenoid species is a primary step.
 (2) Methylene diradical once formed can dimerize (成為二聚物)



Or interact with methanol and dimethyl ester (DME, CH_3OCH_3) via sp^3 C-H insertion :

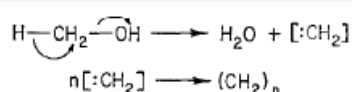


- (3) The primary mechanism in Methanol/DME conversion to olefins is a concerted bimolecular reaction between methylene donor and acceptor (methanol 或 methyl ether 甲基醚). Subsequent protolysis (質子解) yields olefins :



R、R' = H 或烷基 (alkyl)

Venuto and Landis (1971) : an initial α -elimination step followed by polymerization of the divalent carbenoid species ($:\text{CH}_2$) to form olefins :



P. B. Venuto, P. B. And P. S. Landis, 1971. Formation of stilbenes and related compounds from reaction of benzyl-type mercaptans over zeolites. Journal of Catalysis 21: 330-335.

【1】 烯烴 (alkene, olefin, or olefine) 為含有 C=C 鍵 (carbon-to-carbon double bond) 之碳氫化合物，屬於不飽和烴，分為鏈烯烴與環烯烴 (環烯烴是具有環內碳碳雙鍵之環狀烴。簡單之環狀單烯烴包括環丙烯、環丁烯、環戊烯和環己烯等)。按含雙鍵之多少分別稱單烯烴、二烯烴等。只擁有一個雙鍵之簡單烯烴，組成了一個由通式 C_nH_{2n} 代表之同系物 (Homolog)。最簡單之烯烴為乙烴 (C_2H_4)。

- 【2】脂肪族化合物 (Aliphatic)：碳原子以直鏈 (straight chain)、支鏈 (branched chains) 或環狀排列 (non-aromatic rings—Called alicyclic—脂環族化合物，既屬於脂肪族化合物，又為環狀之有機化合物。它們含有一個或多個飽和或不飽和碳環，但不具備芳香性)，分別稱為直鏈脂肪烴、支鏈脂肪烴及脂環烴。脂肪族化合物可以是烷烴、烯烴或炔烴。最簡單的脂肪族化合物是甲烷 (CH_4)。大多數脂肪族化合物都可燃，有些可作為燃料，比如本生燈中的甲烷和電焊氣中的乙炔。
- 【3】芳香族化合物 (Aromatic)，指包括苯環及其他由苯連接或苯環相駢之化合物，如苯 (Benzene, C_6H_6)、甲苯 (Toluene)、二甲苯 (Xylene)、萘 (Naphthalene, C_{10}H_8)、蒽 (anthracene, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)、乙苯 (Ethyl benzene) 及苯乙烯等，為具有未定域共振 π 電子之平面環狀化合物。這些烴類化合物中有些具有相當之穩定性及特異之氣味，所以稱為芳香烴。芳香烴分子內雖具有不飽和鍵，但在一般條件下，卻不易起加成反應，在某些條件下，芳香烴較易發生取代反應。
- 【4】Carbene，又稱碳烯，是含二價碳之電中性化合物。Carbene 是由一個碳和其他兩個基團以共價鍵結合形成的，碳上還有兩個自由電子。最簡單之 Carbene 是 methylene (亞甲基 H_2C)，亞甲基很不穩定，從未分離出來，是比碳正離子 (Carbocation)、自由基 (Radical) 更不穩定之活性中間體 (Reaction intermediate)。其他 Carbene 可以看作是取代 methylene，取代基 (Substituent) 可以是烷基 (Alkyl, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$)、芳基 (Aryl)、醯基 (Acyl)、鹵素 (Halogen) 等。