

Derouane, E. G., J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. Van Hooff, B. P. Speakman, J. C. Vjzdrine, C. Naccache, 1978. Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbons on a New Type of Synthetic Zeolite. *Journal of Catalysis* 53: 40-55.

#### 論文摘要：

1. 利用  $^{13}\text{C}$  NMR ( Nuclear Magnetic Resonance ) 與 Vapor-phase chromatography 觀察利用合成之 zeolites 將 methanol 與 ethanol 轉換成 hydrocarbons。
2. 提出 methanol 與 ethanol  $\rightarrow$  hydrocarbon 之轉換機制。

#### 實驗方法與內容：

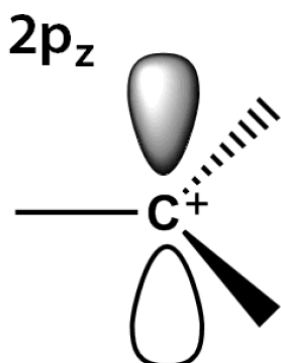
1. Kinetic studies : 使用 fixed-bed continuous-flow microreactor ( 33-cm-long, 1.13-cm-diameter ) ; Catalyst 1 g ; 進量 ( methanol 與 ethanol ) 之蒸汽以 He 稀釋, He 流率為 3.9 ml/min, 進料速率 0.155、0.310、0.620 及 1.24 ml/hr ; 反應溫度 250、300、350、400°C。利用 GC 分析產物。
2.  $^{13}\text{C}$  NMR studies : 0.08 ml alcohol is adsorbed on 1 g of catalyst powder in the NMR sample cel. The catalyst is then progressive heated ( 150 to 350°C ) and spectra are recorded ( solid + adsorbate、reactant、intermediates、products )。

#### 研究結果：

1. New experimental facts :
  - (1) 高溫下 ( 350~400°C ), methanol 與 ethanol 之產物分佈相似。
  - (2) Ethers 在轉換過程扮演一定之角色。
  - (3) 高活性之 ethylene ( observed in the methanol conversion at high LHSV and in the ethanol conversion ) 看似一種中間產物。
  - (4) Aliphatic 與 aromatics 依轉換條件不同分別形成, 顯示轉換路徑並非 sequential reactions。
2. 綜合 GC 分析結果與 NMR data, 提出 methanol  $\rightarrow$  hydrocarbon 之機制 :
  - (1) 150~200°C, 發生脫水反應並生成 dimethyl ester :
 
$$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
  - (2) 200~300°C, DME 脫水生成乙烯 :
 
$$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
  - (3) 活躍之乙烯與 zeolites 之 Brønsted acid sites 反應生成 carbenium ion :
 
$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HOZ} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2^+ \cdots \text{OZ}^-$$
  - (4) 生成之 carbenium ion (  $\text{CH}_3\text{-CH}_2^+ \cdots \text{OZ}^-$  ) 或與 methanol 反應形成 higher



【1】A carbonium ion (carbocation, 碳正離子, 也稱作碳陽離子) 是含有正電碳之活性中間體, 通常碳為  $sp^2$  雜化, 與三個官能團結合, 留下一對垂直於平面的 p 軌道。



Carbocations are classified as primary (一級碳正離子), secondary (二級碳正離子), or tertiary (三級碳正離子) depending on the number of carbon atoms bonded to the ionized carbon. Primary carbocations have one or zero carbons attached to the ionized carbon, secondary carbocations have two carbons attached to the ionized carbon, and tertiary carbocations have three carbons attached to the ionized carbon. Order of stability of examples of tertiary (III), secondary (II), and primary (I) alkyl carbocations

