



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103987454 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201280062144. 9

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所  
11247

(22) 申请日 2012. 10. 16

代理人 徐国栋 林柏楠

(30) 优先权数据

(51) Int. Cl.

61/548, 015 2011. 10. 17 US

*B01J 21/04* (2006. 01)

61/548, 038 2011. 10. 17 US

61/548, 044 2011. 10. 17 US

61/548, 052 2011. 10. 17 US

61/548, 057 2011. 10. 17 US

61/548, 064 2011. 10. 17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/060372 2012. 10. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/059164 EN 2013. 04. 25

(71) 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 T·W·比特尔 S·J·麦卡锡

权利要求书1页 说明书7页 附图6页

(54) 发明名称

醇选择性脱水成二烷基醚和联合醇制汽油方法

(57) 摘要

方法涉及将C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇转化成汽油和/或柴油沸程产物的联合方法,所述方法包括:使C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>醇进料在选择性脱水条件下与包含γ-氧化铝且在催化剂的四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的催化剂接触以形成二烷基醚脱水产物;和使二烷基醚脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和/或柴油沸程烃产物。

1. 将  $C_1-C_4$  醇转化成汽油和 / 或柴油沸程产物的联合方法, 所述方法包括:  
使  $C_1-C_4$  醇进料在选择性脱水条件下与包含  $\gamma$ -氧化铝且在催化剂的四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的催化剂接触以形成二烷基醚脱水产物; 和  
使二烷基醚脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和 / 或柴油沸程烃产物。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其中选择性脱水催化剂的  $\gamma$ -氧化铝具有在  $\sim 3770\text{cm}^{-1}$  下小于  $10\text{cm/g}$  的归一化 IR 吸收率。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中选择性脱水催化剂具有小于 1 的  $\alpha$  值。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中选择性脱水催化剂在  $\sim 350^\circ\text{C}$ 、约大气压力和约 2.4 的重时空速下使 2-甲基-2-戊烯异构化时产生其中 2,3-二甲基-2-丁烯与 4-甲基-2-戊烯的重量比小于 0.2 的异构化产物。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中选择性脱水条件包括约  $250$  至约  $500^\circ\text{C}$  的温度和约  $100$  至约  $700\text{kPa}$  的压力。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中  $C_1-C_4$  醇进料包含小于 15 重量%水。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中二烷基醚产物包含小于 1 重量%相应链烷烃。
8. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中  $C_1-C_4$  醇为甲醇, 且其中二烷基醚为二甲醚。
9. 根据权利要求 8 的方法, 其中转化步骤产生包含汽油和柴油沸程烃的产物。

## 醇选择性脱水成二烷基醚和联合醇制汽油方法

### 发明领域

[0001] 本公开内容涉及醇选择性脱水成二烷基醚,以及包括该选择性脱水作为第一步骤的联合醇制汽油形成方法。

### [0002] 发明背景

[0003] 甲醇选择性脱水制备二甲醚作为甲醇转化成汽油和柴油沸程烃中的第一步骤是商业上重要的反应。类似地,高级醇如乙醇的选择性脱水在合成大量商业上重要的二烷基醚如二乙醚中是重要的。

[0004] 如例如美国专利 No. 4, 536, 485 所述,醇选择性脱水的现有方法使用固体酸催化剂,例如氧化铝、二氧化硅、氧化铝-二氧化硅混合物和结晶铝硅酸盐,例如沸石。然而,除所需醚产物外,这些固体酸催化剂通常产生不理想的副产物,例如焦炭、甲烷、二氧化碳和氢气。副产物形成通常降低选择性并可在绝热反应器内潜在地触发危险的温度剧增。因此,副产物形成可通过调整醇进料的水浓度以控制反应器出口温度而保持为低的。然而,提高醇进料的水浓度可降低每反应器程的醇平衡转化率,并可降低总选择性脱水方法效率。

[0005] 根据本发明,现在发现可通过选择四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的  $\gamma$ -氧化铝形式作为选择性脱水催化剂而将  $C_1$ - $C_4$  醇如甲醇甚至在醇进料中相对低水浓度下选择性地脱水成二烷基醚而不明显形成副产物或反应器温度剧增,如通过催化剂的 IR 光谱中基本不存在  $\sim 3770\text{cm}^{-1}$  下的吸收带所测定。

### [0006] 发明概述

[0007] 一方面,本发明在于将  $C_1$ - $C_4$  醇转化成汽油和 / 或柴油沸程产物的联合方法,所述方法包括:使  $C_1$ - $C_4$  醇进料在选择性脱水条件与包含  $\gamma$ -氧化铝且在催化剂的四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的催化剂接触以形成二烷基醚脱水产物;和使二烷基醚脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和 / 或柴油沸程烃产物。

[0008] 方便地,选择性脱水催化剂的  $\gamma$ -氧化铝具有在  $\sim 3770\text{cm}^{-1}$  下小于  $0.010\text{cm/mg}$  的归一化吸收率。

[0009] 另外或者作为选择,选择性脱水催化剂可具有小于 1 的  $\alpha$  值。

[0010] 另外或者作为选择,选择性脱水催化剂在用于在  $\sim 350^\circ\text{C}$ 、约大气压力和  $\sim 2.4\text{hr}^{-1}$  的重时空速下使 2-甲基-2-戊烯异构化时可产生其中 2,3-二甲基-2-丁烯与 4-甲基-2-戊烯的重量比小于 0.2 的异构化产物。

[0011] 另外或者作为选择,脱水条件可包括约  $250$  至约  $500^\circ\text{C}$  的温度和约  $100$  至约  $7000\text{kPa}$  的压力。

[0012] 另外或者作为选择, $C_1$ - $C_4$  醇进料包含小于 15 重量%水。

[0013] 在特定实施方案中,醇可包含甲醇或者为甲醇,因此,二烷基醚可包含二甲醚或者为二甲醚,在这种情况下,转化步骤在其产物中有利地形成汽油和柴油沸程烃。

[0014] 应当指出,本申请涉及各自于 2011 年 10 月 17 日提交的美国临时申请 Nos. 61/548,015、61/548,038、61/548,044、61/548,052、61/548,057 和 61/548,064,通过引用将其各自的全部内容并入本文中至描述本文所述本发明的任何部分所需的程度。本申

请还涉及 5 个其它共同未决国际 (PCT) 申请,其各自在与其相同日期提交且要求前述美国临时专利申请的益处,并分别标题为“磷改性沸石催化剂的制备方法”、“磷改性沸石催化剂的制备方法”、“磷改性沸石催化剂”、“磷改性沸石催化剂”和“磷改性沸石催化剂”,通过引用将其各自的全部内容进一步并入本文中至描述本文所述本发明的任何部分所需的程度。

#### [0015] 附图简述

[0016] 图 1 显示绘出实施例 1 的甲醇脱水方法中的甲醇转化率和二甲醚和甲烷产量相对于温度的图。

[0017] 图 2 显示绘出在实施例 1 的甲醇脱水方法中产生的甲烷的重量分数相对于温度的图,其中将~10 重量%水加入或不加入甲醇进料中。

[0018] 图 3 显示绘出对于实施例 2 的甲醇脱水方法中所用不同的  $\gamma$ -氧化铝催化剂,产生的甲烷的重量分数相对于温度的图。

[0019] 图 4 显示对比用实施例 3 的 2-甲基-2-戊烯异构化方法中所用的不同  $\gamma$ -氧化铝催化剂得到的产物分布的图。

[0020] 图 5 显示对实施例 2 的甲醇脱水方法中所用不同  $\gamma$ -氧化铝催化剂的路易斯酸部位浓度进行比较的图。

[0021] 图 6 对比在~150°C 下吡啶吸附,其后在~150°C 下抽空~30 分钟以后,与在~450°C 下在真空下除气~2 小时以后,实施例 2 的甲醇脱水方法中所用  $\gamma$ -氧化铝催化剂的不同 IR 光谱。

[0022] 图 7 显示对于实施例 2 的甲醇脱水方法中所用不同的  $\gamma$ -氧化铝催化剂,在~440°C 下的甲烷形成相对于~3771 $\text{cm}^{-1}$  下的羟基浓度的图。

#### [0023] 实施方案详述

[0024] 本文描述将  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  醇转化成汽油和 / 或柴油沸程产物的联合方法。作为第一步骤,联合方法包括使用包含  $\gamma$ -氧化铝且在选择性脱水催化剂的四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的催化剂将醇选择性脱水成二烷基醚。第二步骤可有利地包括使二烷基醚脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和 / 或柴油沸程烃产物。

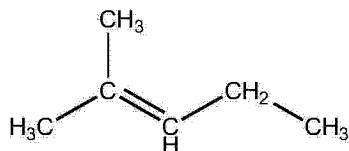
[0025] 醇脱水通常可在约 250 至约 500°C 的温度和约 100 至约 7000kPa 的压力下进行。在较高操作温度下,发现选择性脱水催化剂上强路易斯酸度的存在可导致非选择性醇分解成焦炭、甲烷、二氧化碳和氢气副产物,倾向于导致收率的损失、减活以及商业反应器中可能的危险温度提高。通过选择不具有强路易斯酸度且在四配位氧化铝部位上基本不含末端 [OH-] 基团的氧化铝(在吡啶 IR 谱中通过~3770 $\text{cm}^{-1}$  下的吸收带表示),醇分解可明显降低而不会负面地影响醇脱水反应。特别地,发现当选择性脱水催化剂的  $\gamma$ -氧化铝具有在~3770 $\text{cm}^{-1}$  下小于 10 $\text{cm}^2/\text{g}$  的归一化 IR 吸收率时得到有利结果。

[0026] 如本文所用,术语“在~3770 $\text{cm}^{-1}$  下的归一化吸收率”在本文中用于意指包含  $\gamma$ -氧化铝的选择性脱水催化剂的吡啶 FTIR 谱中集中在约 3770 $\text{cm}^{-1}$  的吸收率与包含  $\gamma$ -氧化铝的选择性脱水催化剂的背景谱线图中集中在约 3770 $\text{cm}^{-1}$  的相应吸收率之间的差,除以每单位面积的试样重量。在该试验中,背景 FTIR 谱在约~450°C 下在真空,包括约 1.3mPa 或更小的压力 P 下除气至少~1 小时以后,在~20 至~80°C 的温度 T 下取得。吡啶 FTIR 谱在 (i) 在约~450°C 下在真空,包括约 1.3mPa 或更小的压力 P 下除气至少~1 小时, (ii) 将试样冷却至约 150°C, (iii) 使试样在约 18 托(约 2.4kPa) 的吡啶分压下在约 150°C 下吸

收吡啶至少~ 20 分钟, (iv) 将试样在约 150°C和所述压力 P 下抽空至少~ 20 分钟, 和 (v) 然后将试样冷却至所述温度 T 以后在相同温度 T 下取得。

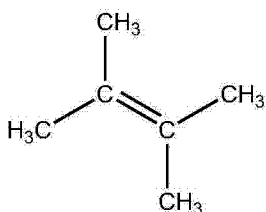
[0027] 本文所用优选催化剂中强路易斯酸度的不存在可方便地通过研究在催化剂用于使 2- 甲基 -2- 戊烯异构化时的产物分布而证明:

[0028]



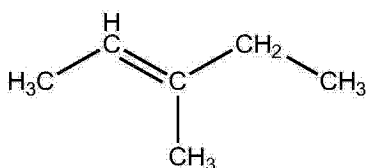
[0029] 因此, 如 G. M. Kramer 和 G. B. McVicker, *Acc. Chem. Res.* 19(1986), 第 78 页所述, 催化剂上强酸部位的存在可倾向于有利于产生 2, 3 二甲基 -2 丁烯:

[0030]



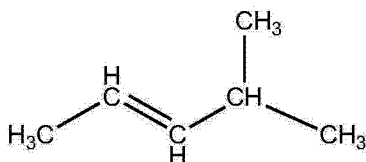
[0031] 而中等强度的部位可倾向于有利于 3- 甲基 -2- 戊烯:

[0032]



[0033] 且弱酸部位可倾向于有利于 4- 甲基 -2- 戊烯:

[0034]



[0035] 特别地, 发现在~ 350°C、大气压力和~ 2.4hr<sup>-1</sup> 的重时空速下使 2- 甲基 -2- 戊烯异构化时, 有利的结果可在本发明选择性脱水方法中使用  $\gamma$ -氧化铝得到, 可产生其中 2, 3- 二甲基 -2- 丁烯与 4- 甲基 -2- 戊烯的重量比可以为小于 0.2, 例如小于 0.05 的异构化产物。

[0036] 优选本发明方法中所用选择性脱水催化剂可具有小于 1 的  $\alpha$  值。 $\alpha$  值可以为与标准二氧化硅 - 氧化铝催化剂相比, 沸石催化剂的酸活性的度量。 $\alpha$  试验描述于美国专利 No. 3, 354, 078; *the Journal of Catalysis*, 第 4 卷, 第 527 页 (1965); 第 6 卷, 第 278 页 (1966); 和第 61 卷, 第 395 页 (1980) 中, 通过引用将其各自关于该描述的内容并入本文中。其中所用试验的实验条件包括~ 538°C 的恒定温度和可变的流速, 如 *the Journal of Catalysis*, 第 61 页, 第 395 页中详细描述。

[0037] 本文所述选择性醇脱水方法可在水的存在下进行, 但醇进料的水浓度可低于用常

规催化剂所需的,由此有利地提高每反应器程的醇的平衡转化率,和/或提高总方法效率。通常, $C_1$ - $C_4$ 醇进料可包含小于15重量%水,例如小于10重量%水、小于7重量%水或小于4重量%水。另外或者作为选择, $C_1$ - $C_4$ 醇进料可包含至少0.5重量%水,例如至少2重量%水。

[0038] 本发明方法可用于将多种醇选择性脱水成它们相应的二烷基醚,但方法通常可用于具有1-6个碳原子,优选1-4个碳的正醇,尤其是甲醇和/或乙醇。通过使用本文所述选择性脱水催化剂,可将链烷烃副产物的量降至选择性脱水转化产物的小于1重量%。在特定实施方案中,醇可包含甲醇或者为甲醇,且二烷基醚可包含二甲醚或者为二甲醚。通常,联合方法可进一步包括使至少一部分二烷基醚(例如二甲醚)选择性脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和/或柴油沸程烃产物的转化步骤。

[0039] 另外或者作为选择,本发明可包括以下实施方案中的一个或多个。

[0040] 实施方案1. 将 $C_1$ - $C_4$ 醇转化成汽油和/或柴油沸程产物的联合方法,所述方法包括:使 $C_1$ - $C_4$ 醇进料在选择性脱水条件下与包含 $\gamma$ -氧化铝且在催化剂的四面体配位铝部位上基本不含末端羟基的催化剂接触以形成二烷基醚脱水产物;和使二烷基醚脱水产物与沸石转化催化剂在转化条件下接触以形成汽油和/或柴油沸程烃产物。

[0041] 实施方案2. 实施方案1的方法,其中选择性脱水催化剂的 $\gamma$ -氧化铝具有在 $\sim 3770\text{cm}^{-1}$ 下小于 $10\text{cm}^2/\text{g}$ 的归一化IR吸收率。

[0042] 实施方案3. 前述实施方案中任一项的方法,其中选择性脱水催化剂具有小于1的 $\alpha$ 值。

[0043] 实施方案4. 前述实施方案中任一项的方法,其中选择性脱水催化剂在 $\sim 350^\circ\text{C}$ 、约大气压力和约2.4的重时空速下使2-甲基-2-戊烯异构化时产生其中2,3-二甲基-2-丁烯与4-甲基-2-戊烯的重量比小于0.2的异构化产物。

[0044] 实施方案5. 前述实施方案中任一项的方法,其中选择性脱水条件包括约250至约 $500^\circ\text{C}$ 的温度和约100至约700kPa的压力。

[0045] 实施方案6. 前述实施方案中任一项的方法,其中 $C_1$ - $C_4$ 醇进料包含小于15重量%水。

[0046] 实施方案7. 前述实施方案中任一项的方法,其中二烷基醚产物包含小于1重量%相应链烷烃。

[0047] 实施方案8. 前述实施方案中任一项的方法,其中 $C_1$ - $C_4$ 醇包含甲醇或者为甲醇,且其中二烷基醚包含二甲醚或者为二甲醚。

[0048] 实施方案9. 实施方案8的方法,其中转化步骤产生包含汽油和柴油沸程烃的产物。

[0049] 现在参考以下非限定性实施例和附图更特别地描述本发明。

## 实施例

[0050] 实施例1

[0051] 在 $\sim 100\%$ 甲醇在 $\sim 55\text{psig}$ ( $\sim 380\text{kPa}$ )、 $\sim 10\text{hr}^{-1}\text{WHSV}$ 和 $\sim 380^\circ\text{C}$ 、 $\sim 400^\circ\text{C}$ 、 $\sim 420^\circ\text{C}$ 和 $\sim 440^\circ\text{C}$ 的多个温度下脱水中测试在本文中指定为催化剂1的市售 $\gamma$ -氧化铝的 $\sim 50\text{g}$ 试样。结果显示于图1中。每种情况下,将甲醇脱水成二甲醚和甲醇的平衡混合物。然

而,显著量的甲烷由甲醇分解形成,在较高温度下特别如此。

[0052] 随着将~ 10 重量%水加入甲醇进料中而重复该方法,结果显示图 2 中,所述图还绘出碳化硅对照(无甲醇脱水或分解)结果。可以看出甲醇进料的水含量提高至~ 10 重量%显著降低非选择性甲醇分解和甲烷形成。然而,甲烷形成仍高于所需的。

[0053] 实施例 2

[0054] 重复实施例 1 的方法,但使用下表 1 中汇总的三种不同的市售  $\gamma$ -氧化铝,以进行~ 100%甲醇的脱水。结果显示于图 3 中,并证明最好的结果显示用催化剂 3 得到。

[0055] 表 1

[0056]

氧化铝催化剂	2	1	3	4
形状	压出物	压出物	1/8"球	1/16"圆柱体
表面积, m <sup>2</sup> /g	~216	~193	~191	~88
颗粒密度, g/cc	~1.15	~1.28	~1.13	~1.33
孔体积, cc/g	~0.61	~0.44	~0.47	~0.43
$\alpha$ 活性	~3.7	~2.7	~0.91	~2.2
TPAA*, meq/g	~0.43	~0.44	~0.26	~0.15
痕量金属, 通过 XRF, 重量%				
Na	~0.07	~0.07	~0.095	nd
Si	~0.02	~0.023	~0.033	~0.036
S	nd	~0.003	~0.0061	~0.0048
Cl	nd	nd	nd	nd
Fe	~0.0026	~0.015	~0.01	~0.0043

[0057] \*TPAA = 程序升温氨吸附

[0058] 在例行  $\alpha$  试验中在标准条件(在流过保持在~ 1000 °F 下的反应器的 He 载气中的~ 100 托己烷蒸气压力)下用正己烷裂化测量筛分  $\gamma$ -氧化铝试样的酸性活性。 $\alpha$  试验由经~ 30 分钟的 4 个均匀间隔测量组成。将数据绘出,并相对于定义具有 1 的  $\alpha$  值的二氧化硅-氧化铝计算相对裂化速率。结果显示于上表 1 中。

[0059] 实施例 3

[0060] 在塞流反应器中研究 2-甲基-2-戊烯(2M2P)在实施例 2 中所用各催化剂下的气相异构化。在反应以前将~ 0.1g 的量的各催化剂在~ 723K 下在流动氦气中预处理约 1 小时。反应起初在~ 473K 下进行~ 1 小时,同时使~ 15mL/min 的在氦气中的~ 7 体积% 2M2P 流在约大气压力经过催化剂。然后将进料变换成氦气,并将催化剂冷却至~ 448K,然后冷却至~ 423K。在~ 473K、~ 448K 和~ 423K 下转换进料以后~ 10 分钟取出催化剂试样。通过用 FID 检测器 GC 分析产物,结果汇总于图 4 中。

[0061] 可以看出催化剂 1 显示出为最酸性的氧化铝,其具有约 50% 的中和强酸部位,而催化剂 3 的氧化铝显示出几乎不具有强酸部位,和总体上比其它氧化铝更少的酸部位。

[0062] 实施例 4

[0063] 对于吸附吡啶的 IR 测量,将实施例 2 所用催化剂试样研磨并压成薄自持型片。片比重为约 20 - 35mg/cm<sup>2</sup>。将各片放入装配有 CaF<sub>2</sub> 窗的 IR 透射池中。将 IR 比色杯加热并抽空。对于试样处理,将比色杯连接在高真空歧管上。可使用涡流分子泵在歧管中实现通过

电离压力计测量的 $\sim 2 \times 10^{-6}$ 托( $\sim 0.3\text{mPa}$ )的压力。吡啶的吸附由连接在歧管上的玻璃瓶进行。吡啶分压通过 Baratron™ 测量。对于 IR 测量,将试样皿转移至 Nicolet™670FTIR 分光计中。光谱以 $\sim 2\text{cm}^{-1}$ 分辨率进行,累积约 512 扫描。

[0064] 在载入各片以前,将 IR 比色杯在流动空气中在 $\sim 520^\circ\text{C}$ 下以约 50ml/min 的流速除气以除去痕量吡啶,其可能吸附在先前实验的比色杯的壁上。然后将催化剂片放入再生比色杯中并在 $\sim 450^\circ\text{C}$ 下抽空 $\sim 2$ 小时以除去物理吸着的水并使试样活化。将试样在约 $2 \times 10^{-6}$ 托( $\sim 0.3\text{mPa}$ )的最终压力下真空冷却至 $\sim 80^\circ\text{C}$ 。在该状态下,将比色杯从歧管上分离并由除气试样取得光谱。该光谱称为背景谱线图。

[0065] 对于吡啶的吸附,将比色杯再连接在歧管上,并使吡啶在室温( $\sim 23^\circ\text{C}$ )下用其蒸气平衡 $\sim 20$ 分钟,导致约 18 托( $\sim 2.4\text{kPa}$ )的吡啶分压。在此期间,关闭比色杯上的阀并将试样加热至 $\sim 150^\circ\text{C}$ 。在比色杯温度达到 $\sim 150^\circ\text{C}$ 以后,关闭液体吡啶瓶上的阀,并使吡啶蒸气扩大到池中。使试样在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下暴露于吡啶蒸气下 $\sim 30$ 分钟,然后在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下抽空另外 $\sim 30$ 分钟,随后在真空下冷却至 $\sim 80^\circ\text{C}$ 。最终压力为 $\sim 5 \times 10^{-6}$ 至 $\sim 1 \times 10^{-5}$ 托。取得具有吸附吡啶的催化剂的试样光谱。在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下吡啶吸附和抽空以后吸附在试样上的吡啶的量称为弱和强结合吡啶的总量,其分别相当于弱和强路易斯酸部位的量。

[0066] 在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下吡啶吸附和随后在 $\sim 150^\circ\text{C}$ 下将池抽空以后,将池再连接在歧管上并在 $\sim 450^\circ\text{C}$ 下继续抽空 $\sim 30$ 分钟。在冷却至 $\sim 80^\circ\text{C}$ 以后,收集另一试样光谱。在 $\sim 450^\circ\text{C}$ 下抽空以后保留在试样上的吡啶的量称为强结合吡啶,其相当于强路易斯酸部位的量。

[0067] 选择具有在 $\sim 1450\text{cm}^{-1}$ 与 $\sim 1455\text{cm}^{-1}$ 之间的峰位置的路易斯结合吡啶的 19b 环振动带评估路易斯酸部位。该带的基线定义为带的高频与低频侧的最小值之间的线性曲线。路易斯带结合到 $\sim 1470\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 1420\text{cm}^{-1}$ 的极限之间,并将综合极限设置与限定基线的点一致。在该研究中没有观察到具有在 $\sim 1540\text{cm}^{-1}$ 与 $\sim 1545\text{cm}^{-1}$ 之间的峰位置的吡啶<sup>鎓</sup>离子的 19a 环振动带,其相当于布朗斯台德(Bronsted)酸部位。每 g 试样,路易斯结合吡啶的量使用方程式 1) 和 2) 中给出的比尔-朗伯法则计算:

[0068] 1)  $A_i / \epsilon_i = c * d$

[0069] 2)  $A_i / \epsilon_i = n / Q$

[0070] 其中:

[0071]  $A_i$ :综合吸收率 [ $\text{cm}^{-1}$ ]

[0072]  $\epsilon_i$ :综合摩尔消光系数 [ $\text{cm} / \mu\text{mol}$ ]

[0073]  $c$ :吸附于片中的吡啶的浓度 [ $\mu\text{mol} / \text{cm}^3$ ]

[0074]  $d$ :片厚度 [ $\text{cm}$ ]

[0075]  $Q$ :片的几何表面积 [ $\text{cm}^2$ ]

[0076]  $n$ :吡啶的量 [ $\mu\text{mol}$ ]

[0077] 综合摩尔消光系数从文献中采用,对路易斯结合吡啶而言为  $\epsilon_L \approx 2.22\text{cm} / \mu\text{mol}$ 。更改方程式 1) 并除以片质量  $m[\text{mg}]$ ,得到方程式 3):

[0078] 3)  $n / m = (A_i * Q) / (\epsilon_i * m)$

[0079] 其表述每 g 试样吸附的毫摩尔吡啶的量。

[0080] 包含羟基且具有 $\sim 3770\text{cm}^{-1}$ 至 $\sim 3772\text{cm}^{-1}$ 的 OH 拉伸频率的特定路易斯酸-布朗斯台德碱对的浓度由吡啶吸附时 $\sim 3771\text{cm}^{-1}$ 下的吸收率变化测定。



[0081] 通过片比重归一化获得方程式 4：

[0082]  $4) c[\text{OH} \sim 3771\text{cm}^{-1}] = A[\sim 3771\text{cm}^{-1}, \text{py} \sim 150^\circ\text{C}] - A[\sim 3771\text{cm}^{-1}, \text{vac} \sim 450^\circ\text{C}] / (m/Q)$

[0083] 差示光谱  $[\text{py} \sim 150^\circ\text{C}] - [\text{vac} \sim 450^\circ\text{C}]$  产生相对于与 OH 拉伸方案相邻的高频区在  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  的 OH 带位置上的最小值。 $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  带的密度定义为  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下的最小值与  $\sim 3850\text{cm}^{-1}$  下的基线之间的吸收率差。如方程式 4 中所定义， $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下的相应羟基浓度具有单位  $[\text{cm}/\text{mg} \text{ 试样}]$ 。

[0084] 图 5 显示在  $\sim 150^\circ\text{C}$  下吡啶吸附和抽空以后路易斯酸部位的总数量，和随后在  $\sim 450^\circ\text{C}$  下抽空以后评估的强结合吡啶的量。可以看出路易斯部位的总数以催化剂 4 < 催化剂 3 < 催化剂 2  $\approx$  催化剂 1 的顺序提高，而强路易斯酸部位的量遵循催化剂 4  $\approx$  催化剂 3 < 催化剂 2  $\approx$  催化剂 1 的顺序。通过吸附吡啶的 IR 没有检测到布朗斯台德酸部位。

[0085] 图 6 显示从在  $\sim 150^\circ\text{C}$  下吡啶吸附和随后抽空以后取得的试样光谱中减去在  $\sim 450^\circ\text{C}$  下真空除气  $\sim 2$  小时以后的背景光谱而形成的氧化铝试样的 OH 拉伸频率范围内的不同光谱。

[0086] 观察到吡啶通过在  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下与羟基 H 键合而相互作用，产生转移至较低频率的扰动羟基的新 OH 带。H 键合导致  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下的带消失。因此，H 键合在  $\sim 150^\circ\text{C}$  下吡啶吸附以后取得的试样光谱与在  $\sim 450^\circ\text{C}$  下除气以后取得的背景谱线图之间的差示光谱中产生在  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下的未扰动 OH 拉伸频率位置上的负带。

[0087] 图 7 显示  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下羟基浓度与在 DME 反应器中在  $\sim 440^\circ\text{C}$  下在氧化铝下制备的重量%甲烷之间关系。催化剂将甲醇转化成甲烷的活性随着在  $\sim 3771\text{cm}^{-1}$  下的羟基浓度近似线性地提高。

[0088] 尽管通过参考特定实施方案描述和阐述了本发明，本领域技术人员理解本发明本身适用于本文未必阐述的变化方案。为此，则应仅参考所附权利要求书以确定本发明的真实范围。

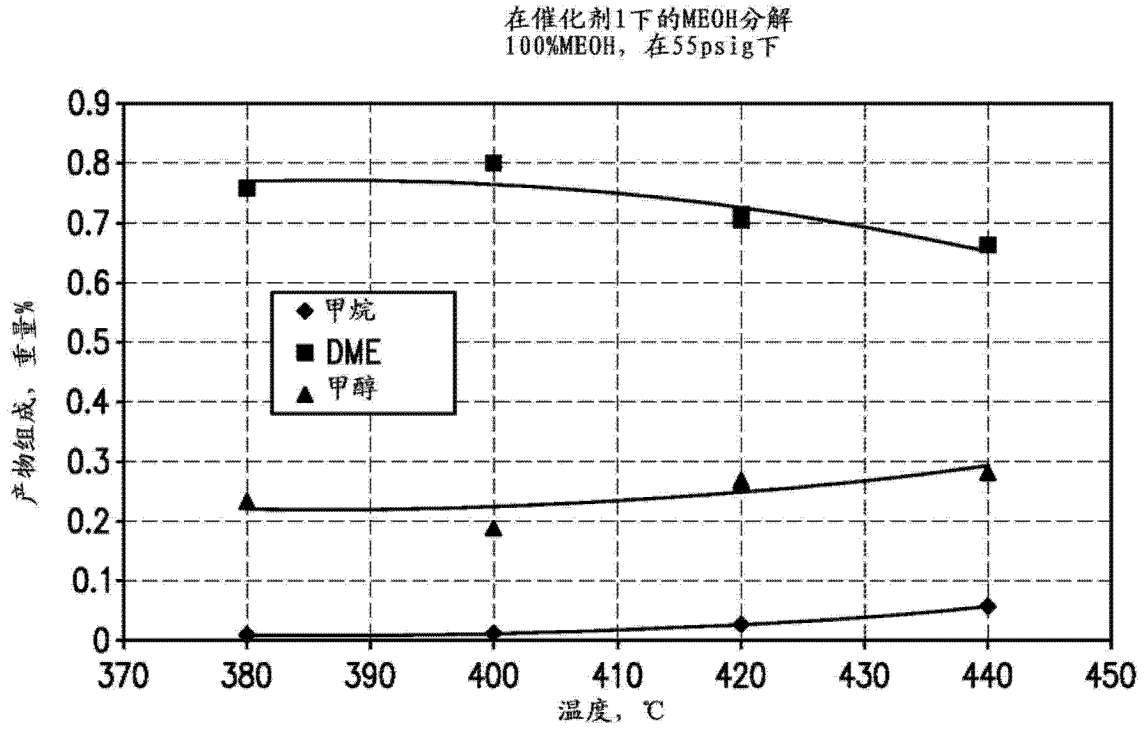


图 1

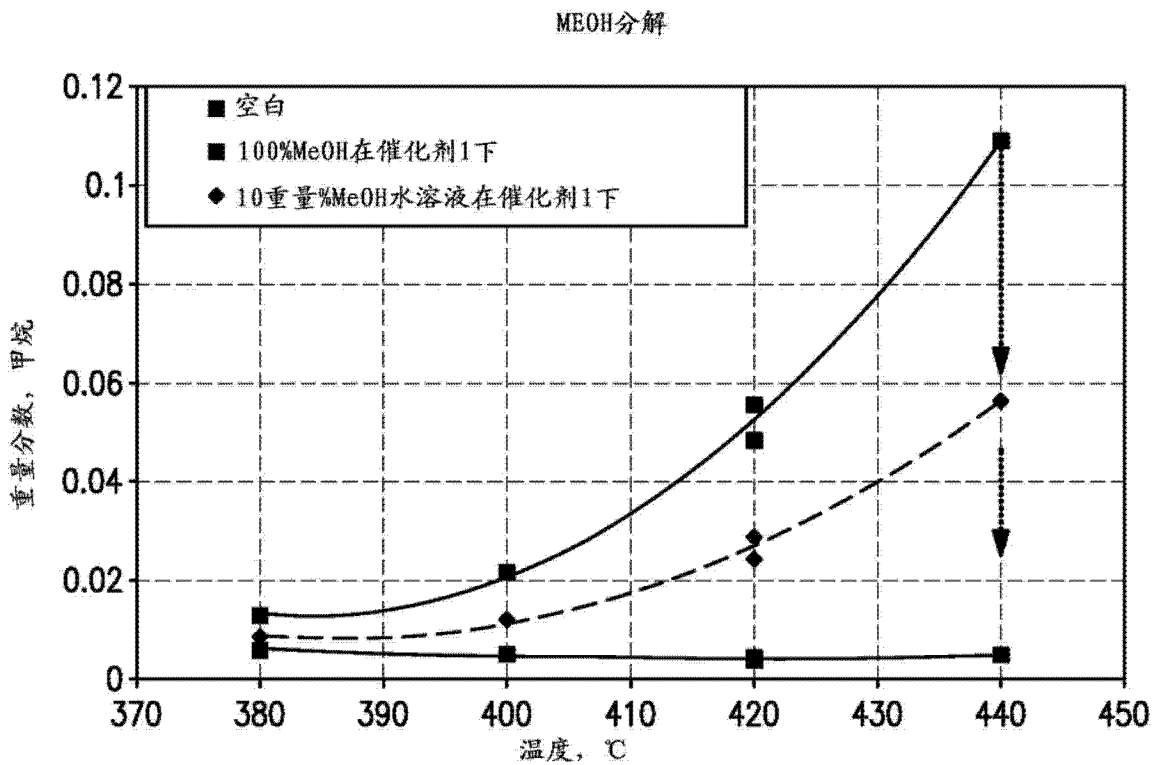


图 2

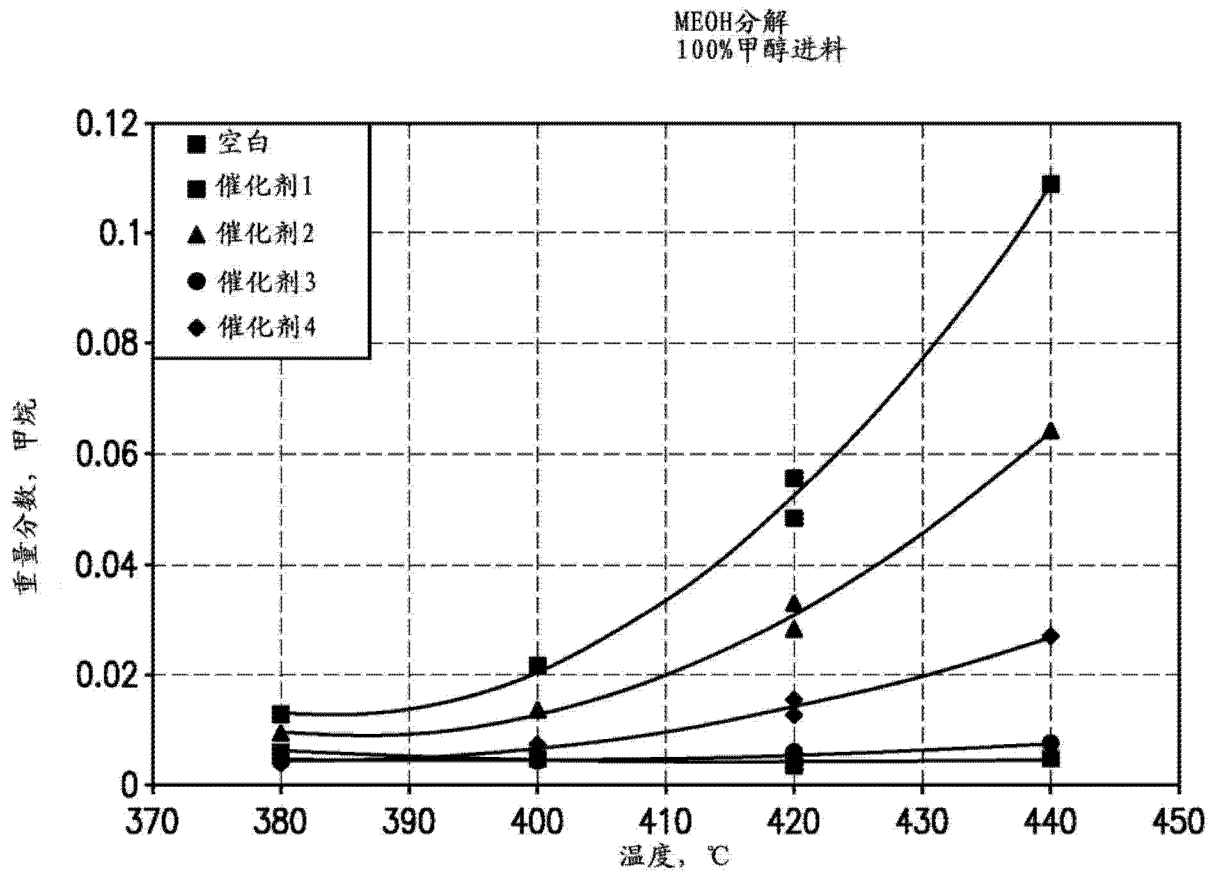
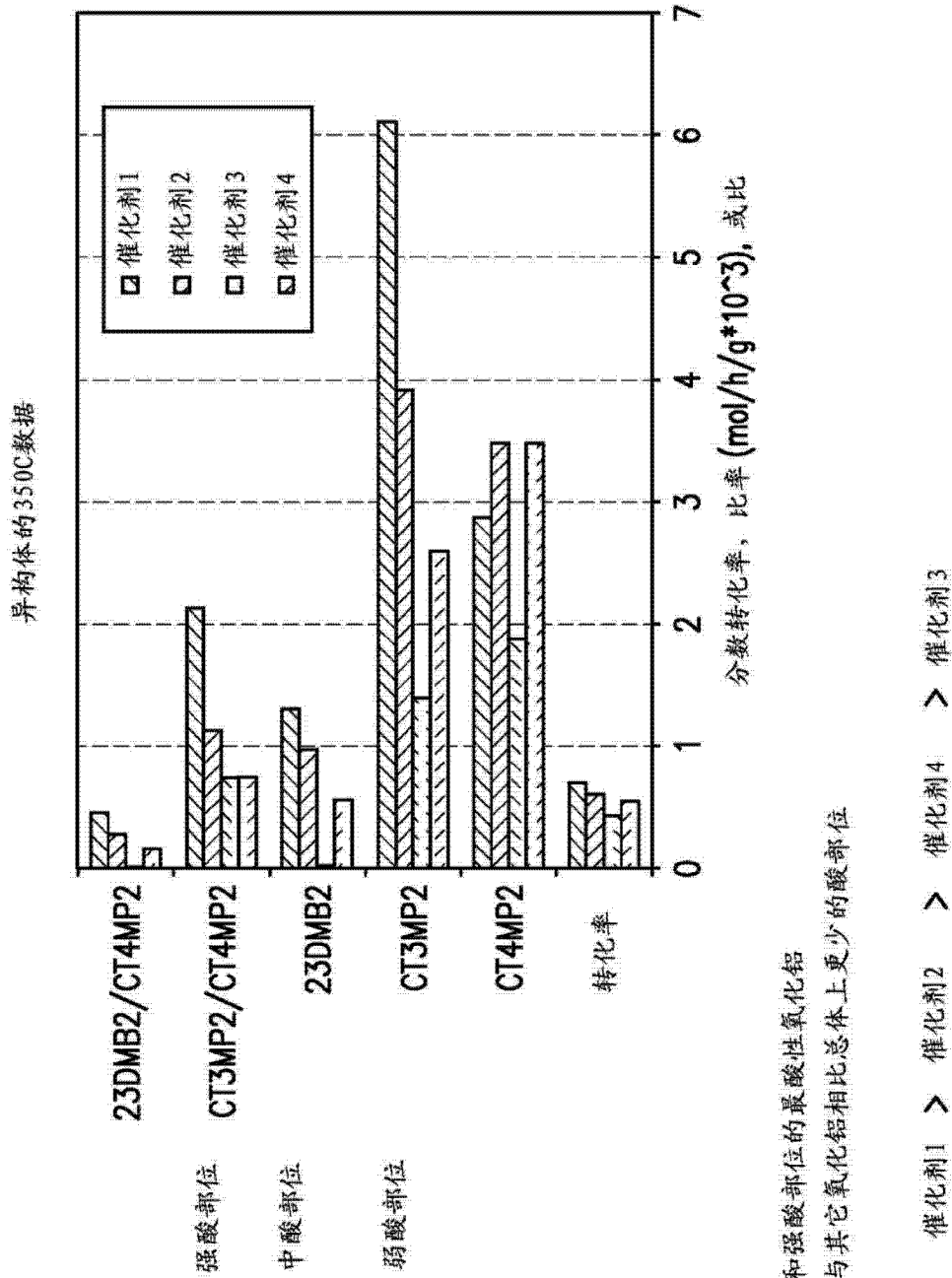


图 3

在氧化铝载体上的2-甲基-2-戊烯试验结果

T = 350°C



- 催化剂1为具有约50%+更多介质和强酸部位的最酸性氧化铝
- 催化剂3几乎不具有强酸部位和与其它氧化铝相比总体上更少的酸部位
- 总酸度对比

图 4

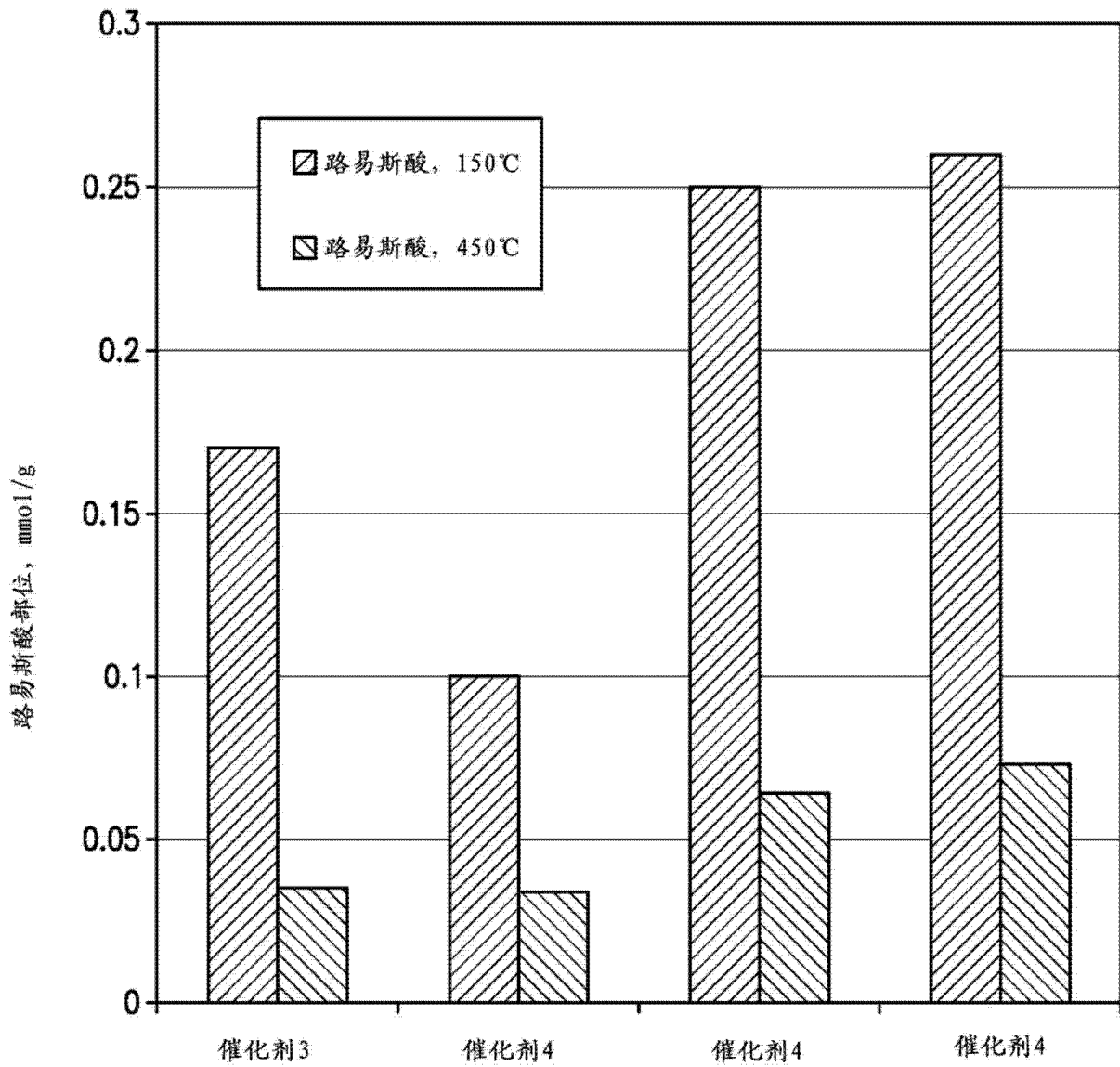


图 5

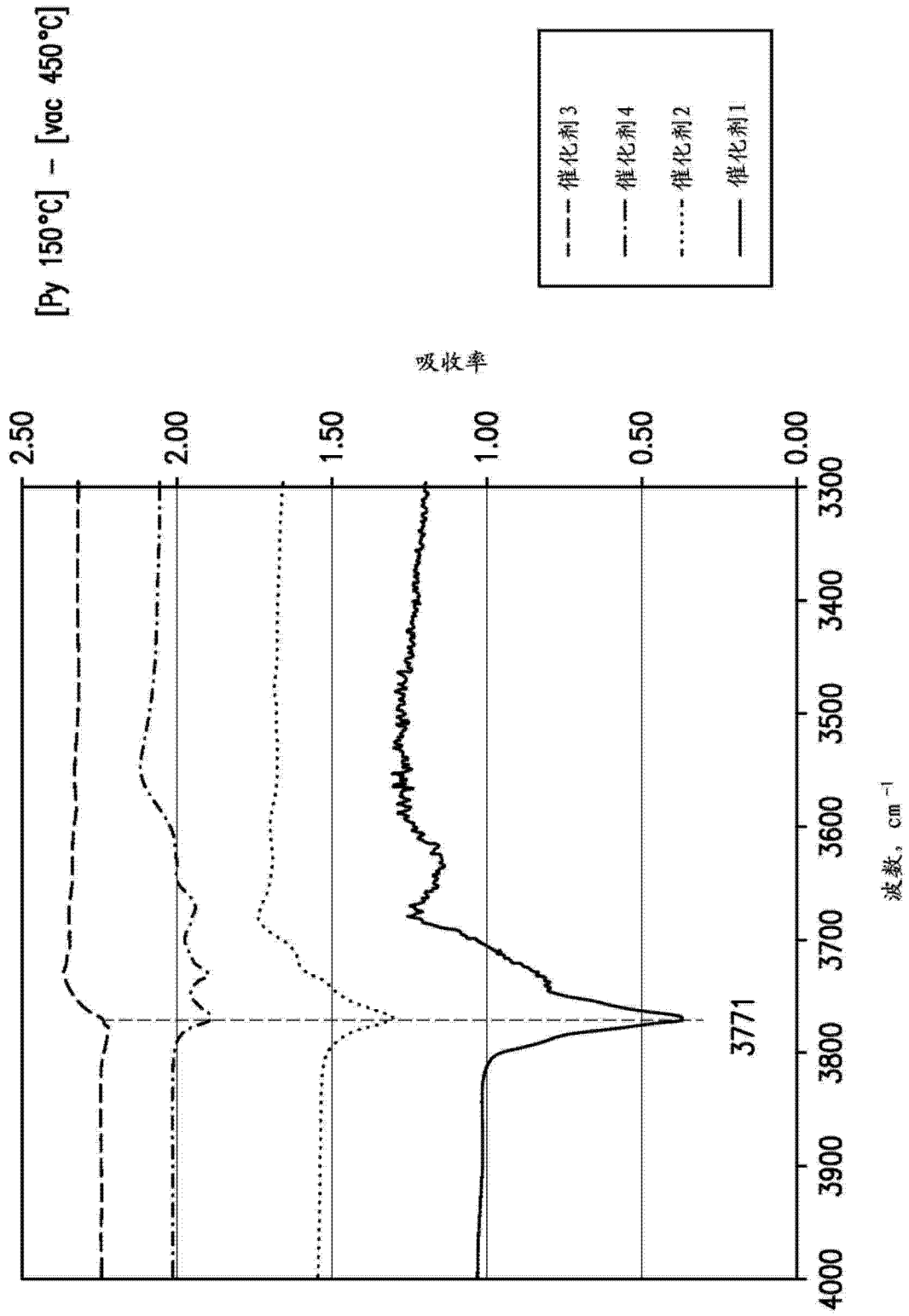


图 6

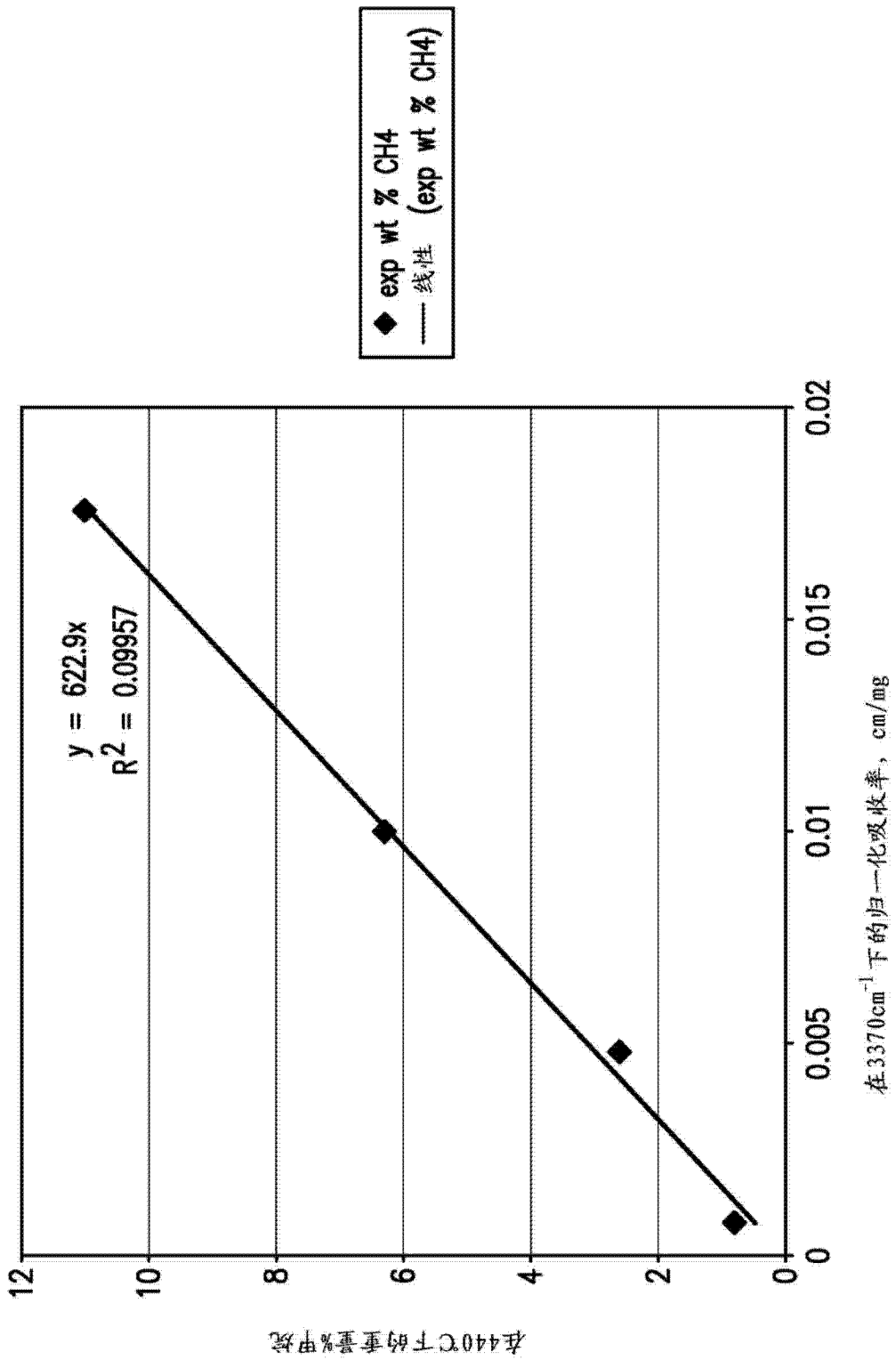


图 7