



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102333848 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 25

(21) 申请号 201080008981. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 02. 23

C10G 11/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 1/22(2006. 01)

61/154, 598 2009. 02. 23 US

C10G 3/00(2006. 01)

61/176, 605 2009. 05. 08 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 08. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/025061 2010. 02. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02010/096812 EN 2010. 08. 26

(71) 申请人 塔夫茨大学

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 玛丽亚·弗莱赞尼-斯特凡诺普洛斯

布兰科·左吉克 布赖恩·里克斯

格雷戈里·斯特凡诺普洛斯

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理

有限公司 11006

代理人 徐金国

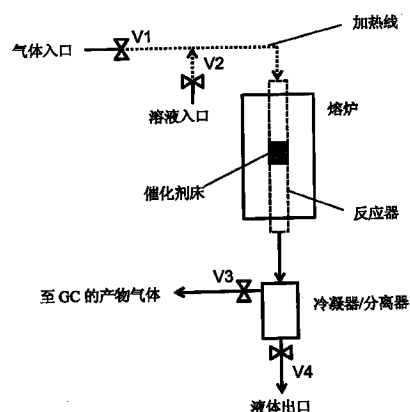
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

转换生物质为气体燃料碳氢化合物的方法

(57) 摘要

一种方法,包括提供含有得自生物质的C<sub>2-6</sub>羧酸或C<sub>2-6</sub>羧酸盐的溶液,以及将该溶液与固体催化剂接触以形成C<sub>1-5</sub>碳氢化合物。



1. 一种将  $C_{2-6}$  羧酸或  $C_{2-6}$  羧酸盐脱羧的方法,该方法包括:  
提供包含得自生物质的  $C_{2-6}$  羧酸或  $C_{2-6}$  羧酸盐的溶液;及  
将该溶液与固体催化剂接触以形成  $C_{1-5}$  碳氢化合物。
2. 如权利要求 1 的方法,其中该接触步骤在  $200^{\circ}\text{C}$  - $500^{\circ}\text{C}$  及 1-30 大气压下进行。
3. 如权利要求 1 的方法,其中该接触步骤在  $200$ - $400^{\circ}\text{C}$  及 1 大气压下进行。
4. 如权利要求 2 的方法,其中该溶液由气体携带以达到与固体催化剂接触。
5. 如权利要求 4 的方法,其中该气体是氢气、惰性气体或其混合物。
6. 如权利要求 2 的方法,其中该固体催化剂包括金属及基质。
7. 如权利要求 6 的方法,其中该金属是 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、Au 或其组合。
8. 如权利要求 7 的方法,其中该金属是 Co、Cu、Pt、Pd、Sn、Re、Au 或其组合。
9. 如权利要求 8 的方法,其中该金属是 Au。
10. 如权利要求 6 的方法,其中该溶液由气体携带以达到与固体催化剂接触。
11. 如权利要求 10 的方法,其中该气体是氢气、惰性气体或其混合物。
12. 如权利要求 6 的方法,其中该基质是金属氧化物、金属硫化物、金属氮化物、金属碳化物、沸石、分子筛、钙钛矿、黏土或其组合。
13. 如权利要求 12 的方法,其中该金属是 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、Au 或其组合。
14. 如权利要求 6 的方法,其中该基质是含碳材料。
15. 如权利要求 14 的方法,其中该金属是 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、Au 或其组合。
16. 如权利要求 14 的方法,其中该含碳材料是活性碳、碳黑、石墨、木炭、纳米碳管、碳纤维或其组合。
17. 如权利要求 14 的方法,其中该含碳材料包括纳米碳管。
18. 如权利要求 17 的方法,其中该金属是 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、Au 或其组合。
19. 如权利要求 1 的方法,其中该生物质是植物或光合作用有机体,或其部分。
20. 如权利要求 1 的方法,其中该生物质是碳水化合物。
21. 如权利要求 19 的方法,其中该溶液由气体携带以达到与固体催化剂接触,且该接触步骤在  $200^{\circ}\text{C}$  - $500^{\circ}\text{C}$  及 1-30 大气压下进行。
22. 如权利要求 21 的方法,其中该固体催化剂包括选自由 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag 及 Au 所组成组的金属。
23. 如权利要求 1 的方法,其中该溶液是水溶液。
24. 如权利要求 23 的方法,其中该溶液由气体携带以达到与固体催化剂接触,且该接触步骤在  $200^{\circ}\text{C}$  - $500^{\circ}\text{C}$  及 1-30 大气压下进行。
25. 如权利要求 24 的方法,其中该固体催化剂包括选自由 Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、及 Au 所组成组的金属。

## 转换生物质为气体燃料碳氢化合物的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张分别于 2009 年 2 月 23 日和 2009 年 5 月 8 日递交的美国临时申请系列号 NO. 61/154, 598 和 61/176, 605 的优先权, 在此将它们的全部内容引入本文。

[0003] 连邦资助研究声明

[0004] 本发明得到 National Science Foundation 第 0304515 号的支持。美国政府对本发明拥有某些权利。

### 技术领域

[0005] 本发明涉及转换生物质成为气体燃料碳氢化合物的方法。

### 背景技术

[0006] 日益减少的石油资源已提高了以生物质作为可再生能源的兴趣。已经研究了对于生物质的各种处理选择, 包括: 气化以形成合成气、热裂解及液化以产生生质油 (bio-oil) 以及经由纤维素及半纤维素生物质水解而形成的糖类发酵。上述处理选择详细描述于 Huber, G. W. 等人, Chem. Rev. 第 106 期 (2006), 第 4044-4098 页中。目前仍有需要寻找其他便宜且有效率转换生物质为燃料的可能方法。

### 发明内容

[0007] 一方面, 本发明涉及一种转换生物质为燃料 (例如: 短链碳氢化合物燃料) 的方法, 尤其是一种将  $C_{2-6}$  羧酸或  $C_{2-6}$  羧酸盐脱羧的方法。更具体而言, 该方法包括提供含有得自生物质的  $C_{2-6}$  羧酸或  $C_{2-6}$  羧酸盐的溶液, 以及将该溶液与固体催化剂接触以形成  $C_{1-5}$  碳氢化合物。

[0008] 术语“生物质”包括, 但不限于: 整株植物或其部分、都市固体废弃物中的有机物质、光合作用有机体 (例如: 蓝绿藻、巨藻类及微藻类) 或其部分、碳水化合物, 例如单糖 (例如: 葡萄糖、木糖、甘露糖及树胶糖) 及其聚合物, 例如: 淀粉、纤维素、半纤维素及木质素。术语“固体催化剂”指一种在室温及一大气压 (atm) 下为固体形式的催化剂。术语“羧酸盐”指对应羧酸的共轭碱或盐 (例如: 羟丁酸盐、醋酸钠、丁酸钾或丙酸乙酯)。

[0009] 所述羧酸可通过各种方法自生物质取得, 例如: 热化学、催化剂及生化方法。参见例如 Corma, A. 等人, J. Catal. 第 257 期 (2008): 第 163-171 页。举例而言, 短链脂肪族羧酸 (例如: 丁酸) 或其盐类 (例如: 丁酸盐) 可自糖类通过发酵后水解而取得。在另一实例中, 先将都市废弃物转换成合成气, 然后将该合成气转换成羧酸混合物。

[0010] 本发明的方法可在不同条件下执行。该含有羧酸或羧酸盐的溶液可由气体携带以与固体催化剂接触。该气体可为氢气、惰性气体或惰性气体与氢气的混合物。可将该溶液 (例如: 水溶液) 在 25-500 °C (例如: 200-350 °C 或 250-400 °C) 及在 1-30 atm (例如: 1-10 atm 或 5-15 atm) 下与该固体催化剂接触。该固体催化剂包括金属 (例如: Fe、Co、Ni、Mn、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Sn、Cu、Ag、Au 或其组合) 及基质 (例如: 金属氧化物、金属硫

化物、金属氮化物、金属碳化物、沸石、分子筛、钙钛矿、黏土、含碳材料或其组合)。

[0011] 该方法可进一步包括经由液化、中和或任何其他适当技术来移除另一产物二氧化碳(CO<sub>2</sub>)以纯化所得的C<sub>1-5</sub>碳氢化合物。也可包括将该气态载体气体回收至反应器;和/或使用该部分回收物与产生的CO<sub>2</sub>以制造燃料或化学品。经浓缩的液体流出物可进一步被处理及排放,或返回所述发酵罐下游处理单元。

[0012] 术语“金属”指元素金属、金属合金及含金属化合物(例如:金属氧化物或以其氧化物涂布的元素金属),其可在本文所述的条件下还原以形成元素金属。术语“含碳材料”指富含碳的材料,例如:具有重量占70%或更多的元素碳。含碳材料的示例包括,但不限于:活性碳、石墨、木炭、碳黑、纳米碳管、碳纤维或其组合。

[0013] 上述方法的一个优点为以此方法产生的燃料富含气态碳氢化合物,例如:丙烷及丁烷。由于该气态碳氢化合物可容易地被结合至目前的管路基础构造内,因此在此特别描述。事实上,丙烷及丁烷混合物包含液化石油气(Liquified Petroleum Gas, LPG)。另一优点为该方法意想不到地对脱羧作用具有高选择度。即,不太可能发生其他反应,例如去羰化作用。当使用氢气作为载体气体时,可产生富含烷的碳氢化合物产物。然而,通过使用惰性载体气体可能产生烷和烯的混合物(例如:丙烷及丙烯)。

[0014] 上述固体催化剂也在本发明的范畴内。

[0015] 以下随附的描述中提出一或多个具体实施例的细节。其他方面、特征及优点可通过以下的附图、实施方式的详细描述,以及由随附权利要求书而显而易见。

#### 附图说明

[0016] 图1为本发明一个实施方式的连续流动反应器系统的示意图。

[0017] 图2为以温度为函数的丁酸转换率/丙烷选择性的图表,其显示1wt%的Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在催化丁酸脱羧以形成丙烷的表现。反应条件:1大气压;99.99%氢气(H<sub>2</sub>);300-400°C;30wt%丁酸(对应于WHSV = 0.9h<sup>-1</sup>;菱形)及90wt%丁酸(对应于WHSV = 2.7h<sup>-1</sup>;正方形)。

[0018] 图3为以温度为函数的丁酸转换率/丙烷选择性的图表,其显示5wt%的Pd/C在催化丁酸脱羧以形成丙烷的表现。反应条件:1大气压;99.99%氢气(H<sub>2</sub>)载体气体;30wt%丁酸溶液;WHSV = 0.9h<sup>-1</sup>。

#### 具体实施方式

[0019] 本发明涉及一种将羧酸(例如:丁酸)或其盐类(例如:丁酸盐)脱羧以形成碳氢化合物燃料(例如:富含丙烷的燃料)的方法。本方法因此可应用来制造液化石油气(liquefied petroleum gas, LPG)。

[0020] 本方法包括:首先提供包含得自生物质的一或多种短链羧酸(例如:C<sub>2-6</sub>羧酸)或其盐类(例如:C<sub>2-6</sub>羧酸盐)的溶液,然后将气相或液相的该溶液与固体催化剂接触以形成一或多种短链碳氢化合物(例如:甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯,等等)。较佳地,该催化剂在适当温度(例如:不高于400°C)及适当压力(例如:不高于20atm)下具有高且稳定的脱羧活性。例如:可使用较高的压力(例如:约30atm)以使该溶液在该脱羧反应期间保持在液相。该溶液可为水溶液或有机溶液。在将该溶液与该催化剂接触之前,首先

可通过调整温度及压力将该溶液完全或部分气化。可使用氢气 (99.99%) 作为载体及反应气体以将该气相溶液与该催化剂接触。也可使用惰性气体 (例如 :氮 (N<sub>2</sub>)、氦 (He) 及氩 (Ar)) 作为载体气体并控制该脱羧工艺的压力。也可使用氢气来预处理 (例如 :还原) 该催化剂,将该催化剂保持在还原态,或催化所述羧酸的氢化作用以提供对应的烷。

[0021] 在一实施方式中,本发明的方法是在图 1 所示的连续管状反应器系统中实行。此系统也可用来测试在不同条件下脱羧反应的产率及选择性。一般而言,在一选定压力 (例如 :1 至 7atm) 及在一预定流速下供应气体流 (例如 :99.99% 的氢气或 5% 的氢气 / 氦)。通过该反应器的流速可由在气体注入口的上游质量流控制器或下游双边针阀 (见图 1 的“V3”) 来调整,并可由在该反应器系统出口处的皂泡计测量。包含该羧酸或羧酸盐的液体 (例如 :丁酸水溶液) 可通过高效液相色谱泵来供应。所述气体及液体进料皆导入一管状装有熔炉的反应器,该液体在所述反应器中部分或全部汽化。也如图 1 所示,气体及液体混合物在该反应器的出口处流进冷凝器内 (例如 :在室温下的 150ml 不锈钢圆柱)。该气体在该冷凝器的顶部离开该系统并进入气相色谱仪 (GC),同时收集该液体并可经由在该冷凝器的底部处的第二双边针阀 (见图 1 的“V4”) 取样并收集在玻璃瓶中。针阀允许少量液体自该反应器系统流出而不造成该系统压力的明显损失。在该瓶中的液体样本可通过配备有火焰离子化检测器 (FID) 的气相色谱仪来分析。

[0022] 该羧酸或羧酸盐的脱羧作用是使用各种受载金属催化剂来执行。在一实施方式中,上述反应器首先装载金属催化剂及石英珠,后者是前者重量的 1.5 倍,以使催化剂能均匀分布在该反应器内。接着将包围该反应器的熔炉与预处理气体在选定速率 (例如 :每分钟 2°C) 下由室温加热至该反应温度 (例如 200-400°C),该预处理气体在选定速率 (例如 :30mL/min) 及在自 1 至 20atm 的压力范围内流入。为确保加热一致并提供催化剂足够的还原时间,一旦该反应器被加热至所需的反应温度,其可在导入该羧酸或羧酸盐溶液之前保持在该温度特定一段时间 (例如 :30 分钟)。当该催化剂于该脱羧反应之前被还原时,可使用氢气或氢气 / 氦气 (或氮气) 混合物来作为预处理气体。另一方面,当该催化剂未被还原时,可使用纯氦气或氮气来作为该预处理气体。该预处理气体可与上述载体气体相同或不同。例如,5% 氢气 / 氦气 (或氮气) 气流可同时用来作为该溶液的预处理气体及载体气体。作为另一示例,当该反应器经加热并保持在预定脱羧温度 30 分钟时,用氢气作为预处理气体,接着当该脱羧反应发生时也用氢气作为该溶液的载体 / 反应气体。

[0023] 也可通过改变该羧酸 / 羧酸盐溶液的浓度或流速来控制该脱羧反应的产物产率。在一实施方式中,以在 4wt% 至 90wt% 范围间的酸浓度制备丁酸水溶液,并以 0.01 至 0.05mL/min 的速率将其抽吸至经加热的反应器内。来自该反应器出口的蒸汽流可于冷凝器中冷却,该蒸汽流的液相及气相于所述冷凝器中分开。如上所述,该液相可在整个脱羧工艺中以固定间隔取样,同时自该冷凝器顶部流出的气相可被收集或在线仪器分析,所述在线仪器例如 :配备火焰离子化检测器的气相色谱仪。收集到的液体样本可用例如具火焰离子化检测器的气相色谱仪来分析。

[0024] 无需进一步详细描述下,相信以上叙述已充分地表达本发明。因此下列实施例仅作为举例说明之用,而非以任何方式限制本公开内容的其余部分。所有本文引用的文献在此以引用的方式全部并入本文中。

[0025] 实施例 1

[0026] 1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂以初湿含浸法 (incipient wetness impregnation) 内部自行制备。为制备该催化剂, 在室温下将基质氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Puralox ®, S<sub>BET</sub> = 210m<sup>2</sup>/g) 浸入 Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的水溶液中, 其体积与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 0.5ml/g) 的总孔隙体积相等。在浸入后, 在真空中将该样本以 80°C 干燥整夜并于 200°C 下在空气中锻烧一小时。所得材料在矾土表面上具有极高度分散的铂。

[0027] 丁酸水溶液脱羧是在大气压于上述连续流动反应器中在该 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上进行。该催化剂填入由始至终保持在 0.2g 恒定。重时空速 (WHSV), 在此定义为每小时每克催化剂的酸的克数 (g<sub>acid</sub>/g<sub>cat</sub>/hr) 或简化为 h<sup>-1</sup>, 该重时空速是由改变该反应物丁酸溶液 (水中 30-90wt% 的丁酸) 的进料浓度来改变 (0.9-2.7h<sup>-1</sup>)。在反应前, 该催化剂以 99.99% 的氢气还原。在还原处理中, 将该催化剂样本于大气压下在 50mL/min 的氢气流下, 以每分钟 2°C 的速率加热至 300°C 并在 300°C 持续 30 分钟。该预处理气体在脱羧反应中也用作为载体 / 反应气体。该反应温度在 300°C 至 400°C 变化, 并循环回 350°C 以检查去活化作用。

[0028] 该 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在约 30 分钟的反应时间后达到稳定状态。如图 2 所示, 发现该主要产物具有由类似转换率得到的两种不同空间速度的丙烷。除非另外指明, 反正在此及以下所述的气体产物不包括 CO<sub>2</sub>, 因此在此及以下所提供的体积百分比的计算并不包括 CO<sub>2</sub>。提高温度造成较高的转换率以及略微下降的丙烷选择性。在 400°C 的反应下对于两种空间速度皆观察到对丙烷选择性的一些永久损失。更令人注意地是提高温度增加了丁酸转换成裂解产物的转换率 (例如: 乙烷及甲烷, 分别达到 6% 及 15% 的转换率)。然而, 在较高的空间速度条件下, 也观察到对 C<sub>4</sub> 产物的转换, 其在温度循环回 350°C 时不会下降。该催化剂显现强的稳定性, 在 15 小时的反应期间其活性 (60% 转换率) 于 400°C 及 WHSV = 2.7h<sup>-1</sup> 下不减少。

[0029] 以下表 1 显示在每一测试中对不同气态碳氢化合物的选择性。如表 1 列出的结果所指出, 该 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对催化丁酸脱羧以形成丙烷是高选择性的。少量的甲烷及乙烷表明在较高温度下出现碳裂解副反应。少量的丁酸也被氢化而产生丁烷。

[0030] 表 1. 使用 1wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的产物选择性

[0031]

温度(°C)	甲烷(%)	乙烷(%)	丙烯(%)	丙烷(%)	丁烷(%)
<b>WHSV = 0.9 h<sup>-1</sup></b>					
300	4	0	0	96	0
325	6	2	0	93	0
350	5	3	0	85	6
375	6	5	0	84	6
400	13	7	0	75	5
350	5	3	0	80	12
<b>WHSV = 2.7 h<sup>-1</sup></b>					
300	7	2	0	91	0
350	6	4	1	89	0
400	15	6	0	76	3
350	6	3	1	79	11

[0032] 反应条件: 1atm ;99.99% H<sub>2</sub> 载体气体 ;300-400°C ;水中 30wt% 及 90wt% 的丁酸 (0.01ml/min.)

[0033] 自该反应器收集到的液体样本在以气相色谱仪分析后未显示任何其他产物。仅检测到丁酸, 显示出对碳氢化合物气体的高选择性。

[0034] 实施例 2

[0035] 丁酸的脱羧作用是使用得自 Alfa Aesar 公司的 5wt% Pd/C 催化剂来执行。该催化剂以每分钟 2°C 的升温梯度, 在 300°C 下使用 99.99% 氢气来还原。在 300-400°C 的温度下, 利用氢气作为载体 / 反应气体, 使用 30wt% 丁酸的进料溶液来测试该催化剂。结果显示于图 3 中。

[0036] 丁酸的转换率随温度增加, 同时维持对丙烷极高的选择性。在提高的温度 (400°C) 下观察到最少的裂解产物。分析来自分离器的浓缩液体表明无其他液相产物。在该反应温度维持在 400°C 下观察到一些去活性作用。此反映出在温度循环回低至 350°C 下较低的丙烷转换率。

[0037] 在较低的空间速度 (WHSV = 0.06-0.24h<sup>-1</sup>) 下, 使用未还原及在 90psig 下以 5% 氢气 / 氦气作为载体气体还原的 Pd/C 催化剂进行的测试皆展现对脱羧作用及去氢化的高选择性, 且大于 95vol. % 的不含 CO<sub>2</sub> 的气体产物混合物是丙烷及丙烯。在该气体产物混合物中观察到的其他碳氢化合物是极少量的甲烷及乙烷 (即: 后来的碳裂解反应的产物) 以及微量的丁烷 (小于 0.3vol. %, 丁酸氢化的产物)。在比较产物气体流中 CO<sub>2</sub> 对 C<sub>3</sub> 碳氢化合物的数量下, 观察到 0.93CO<sub>2</sub> 对 1.0 (丙烷及丙烯) 的摩尔比。丁酸是离开该冷凝器的底部的液体流中所发现的唯一有机化合物。

**[0038] 实施例 3**

[0039] 基于 Pt 的催化剂是通过得自 Cheap Tubes 公司的多壁纳米碳管 (MWNT) (长度: 10-30  $\mu\text{m}$  长; 20-30nm 外径) 所制备。1wt% Pt/MWNT 催化剂是以实施例 1 中所述的初湿含浸法制备。在含浸之前, 该 MWNT 于硝酸中在 120 $^{\circ}\text{C}$  下处理 4 小时以产生酸性的表面官能基。该催化剂以每分钟 1 $^{\circ}\text{C}$  的升温梯度在 400 $^{\circ}\text{C}$  下使用 99.99% 氢气还原 30 分钟。还原后, 将温度降至 327 $^{\circ}\text{C}$  的反应温度。该反应在 9 $\text{h}^{-1}$  的空间速度下进行。当该丁酸转换率于 48 小时的过程中减少时, 观察到一些稳定的催化剂去活性作用。然而, 对丙烷的选择性维持在极高, 最少约 92%。

**[0040] 实施例 4**

[0041] 基于 Pt 的催化剂 (1wt% Pt/L-沸石) 是以实施例 1 中所述的初湿含浸技术制备。该 L-沸石支撑体 (孔隙体积约为 0.7mL/g) 以  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$  含浸。该催化剂 (0.2g) 在 300 $^{\circ}\text{C}$  (使用每分钟 2 $^{\circ}\text{C}$  的升温梯度) 及大气压下使用 99.99% 氢气还原 30 分钟。该反应在 0.9 $\text{h}^{-1}$  的空间速度及温度由 300 $^{\circ}\text{C}$  变化至 400 $^{\circ}\text{C}$  (根据装入的催化剂及酸流) 下, 使用预处理气体作为载体 / 反应物来进行。在 400 $^{\circ}\text{C}$  下观察到约 50% 的最高的丁酸转换率。在整个反应中对丙烷的选择性维持在 97-100%。

**[0042] 实施例 5**

[0043] 3wt% Au/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  催化剂于内部自行制备。该氧化钴粉末是根据在 Nanotech. 18(2007) 435-602 中所述的无表面活性剂制备方法以纳米粒子 (4-5nm 大小) 形式制备, 且以基于尿素的沉积-沉淀技术加入金, 该技术目的在于将该金分散在支撑体的表面上, 例如: 依照 J. Phys. Chem. B 106(2002) 7634-7642 中所描述的方法。测试该催化剂的 30wt% 丁酸水溶液进料的脱羧作用。该催化剂在 250 $^{\circ}\text{C}$  (以每分钟 2 $^{\circ}\text{C}$  加热) 于氢气下还原 30 分钟。该反应于大气压下在预处理气体 (99.99% 氢气) 中进行。温度在 250 $^{\circ}\text{C}$  至 400 $^{\circ}\text{C}$  间变化。根据该丁酸溶液流速及该催化剂填入的空间速度是 1.8 $\text{h}^{-1}$ 。该催化剂在较高的温度下具活性, 其在 400 $^{\circ}\text{C}$  时达到 15% 的总转换率, 并对丙烯具最高的选择性 ( $\sim 55\%$ )。观察到对其他碳氢化合物气体产物的选择性, 包括: 丙烷 ( $\sim 20\%$ )、乙烷 ( $\sim 4\%$ )、乙烯 ( $\sim 6\%$ ) 及甲烷 ( $\sim 15\%$ ), 其表明部分程度的裂解。

[0044] 上述实施例证明对于短链羧酸水溶液脱羧以产生气态碳氢化合物燃料的数种支撑金属催化剂系统的合适性。依据所选择的金属及其粒子大小与装入量, 以及所选择的支撑体, 在温和的压力及温度条件下可发生脱羧作用。在一些实例中, 该载体气体可不含氢气。该载体气体的示例包括但不限于惰性气体 (氦气或氩气) 及部分的二氧化碳。

**[0045] 其他实施方式**

[0046] 本说明书中所公开的所有特征可以任何组合方式组合。本说明书中所公开的每一特征可通过另一相同、等效、或相似目的的可替换特征来置换。因此, 除非明确声明, 否则每一公开的特征仅为各种等效或相似特征的一般系列的示例。

[0047] 于前述说明中, 本领域技术人员可轻易确认本发明的必要技术特征, 在不脱离其精神及范围下, 可对本发明进行各种不同改变及修改以使其适用于各种不同的用途及情况。因此, 其他的实施方式也在所附权利要求的范畴内。

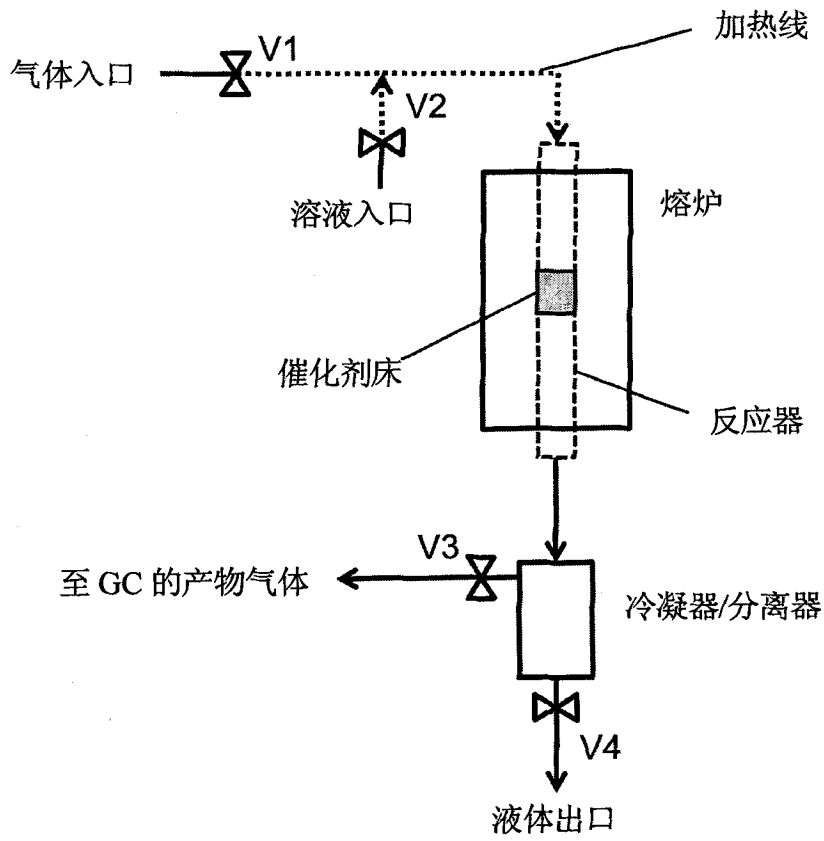


图 1

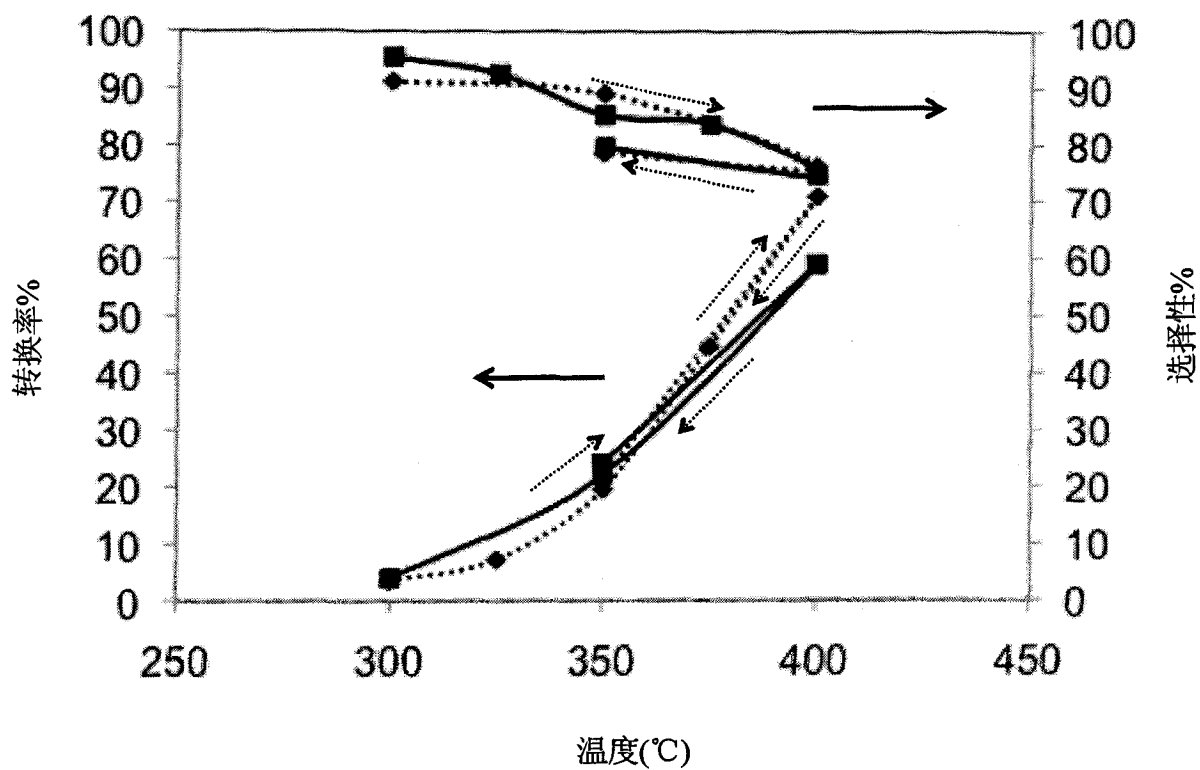


图 2

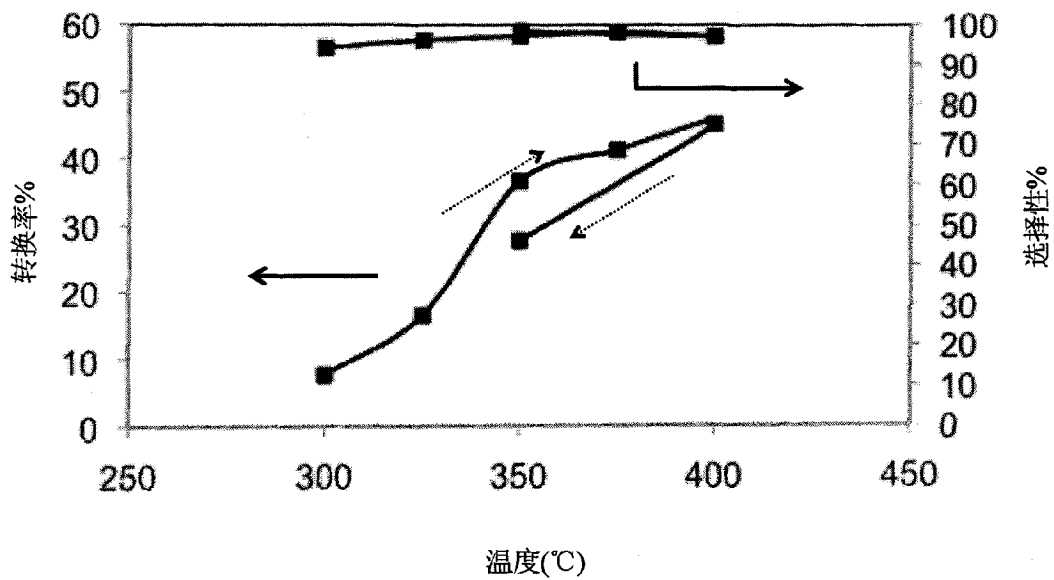


图 3