

Whitcraft, D. R., X. E. Verykios, R. Mutharasan, 1983. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 22: 452-457.

論文摘要：

- 1.初步之經濟分析，探討利用 zeolites ZSM-5 將 aqueous ethanol 轉換為 gasoline 之可行性。
- 2.分別以 diethyl ether (乙醚)、ethanol、aqueous 95% ethanol 為料源，探討溫度、壓力與 space velocity 之影響。

研究回顧：

- 1.在 biomass→hydrolysis→fermentation→recovery ethanol 之程序中，最為耗能者在於最後從乙醇濃度僅為 8~10 wt %之 fermentor broth 中分離出 ethanol 之階段。加上乙醇濃度為 95%時，水與乙醇組成共沸混合物 (constant-boiling mixture) 或稱為共沸物 (azeotrope)，不能以分餾方式將乙醇與水分離。因此，要以 biomass-based ethanol 作為燃料，至今仍缺乏吸引力。
- 2.如果使用酒精之濃度要求可以由 100%降低至 80%，則 ethanol recovery 之能源需求至少可以降低 10 倍 (Energy required for ethanol recovery by distillation can be reduced tenfold if the ethanol concentration in the product is allowed to drop from 100 to 80%.)。
- 3.Mobil 公司發展之 methanol→high octane gasoline (MTG) 製程，歸功於 development of a new family of shape-selective molecular sieve (zeolites) catalysts。Zeolites 除具有特殊性之孔結構，且孔尺度恰巧僅能容許 gasoline molecules 通過外，尚有下列特徵：
 - (1) favorable deactivation and regeneration characteristics。
 - (2) operate efficiently in the presence of steam at high concentration level。

其中，第 (2) 項特徵特別重要，一方面因 steam 對許多 zeolite catalyst 具有傷害性，二方面因 MTG 製程中會有水出現。

成本分析：

- 1.能源成本：以每 1000 lb mol、含有 3 mol % ethanol (7.32 wt %) 之 fermentor effluent 為基準。
 - (1) 利用反應器內脫水 (dehydration) 與轉換 (conversion) 所回收之熱，將酒精濃度 7.32 wt %之 fermentor effluent 蒸餾至 90 wt %。
 - (2) 濃度 90 wt %之 ethanol 先加熱至 315°C，再饋入反應器 (dehydration)

reactor 與 conversion reactor 之反應溫度為 315°C)。

(3) 前述程序須補充之熱量為 1,230 Btu/lb of ethanol。依每 Btu 之電價計算能源成本低於 1 ¢/lb of ethanol processed 或 11 ¢/gal of gasoline produced。

2. 料源成本：以 corn-based ethanol 計算，保守估計之成本為 10 ¢/lb of ethanol processed 或 \$ 1.1/gal of gasoline produced。

3. 設備與操作成本：依 Mobil 公司提供 MTG process，capital and operating costs 約為 4 ¢/gal of gasoline produced。

4. 總計能源、料源、設備與操作成本為 \$ 1.25/gal of gasoline produced。

5. pure grain alcohol 之成本 \$1.30 ~1.40 /gal。汽油之 energy content 約為 ethanol 之兩倍。

以 Diethyl ether 為料源：

1. 於溫度 573K、WHSV 0.496 h⁻¹ 下，最高壓力時，liquid hydrocarbons 產出增加、gaseous hydrocarbons 產出減少。

2. 於溫度 573 K、壓力 790.8 kPa 下，WHSV 增加，gaseous paraffins 產出增加、liquid paraffins 與 aromatics 產出減少。

以 Ethanol 為料源 (Low space velocity)：

1. 於壓力 790.8 kPa、WHSV 2.37 h⁻¹ 下，溫度 573 K → 623 K，liquid hydrocarbons 產出增加。溫度 623 → 673 K，light paraffins 產出增加。溫度 623 K 時，liquid hydrocarbons 產出最大、light paraffins 產出最少。

2. 高溫反應下，gaseous hydrocarbons 內之 methane 濃度增加，可推測發生 cracking。

3. 溫度 673 K 時，C₅ 以上之 paraffins 產出變得不穩定，可能 dehydrocyclized to form stable aromatics 或 broken down to yield light paraffins。

4. 於溫度 623 K、WHSV 2.37 h⁻¹ 下，壓力增加 → 790.8 kPa，gaseous hydrocarbons 產出降低，liquid hydrocarbons 產出增加，壓力由 790.8 kPa 提高 → 1480.3 kPa，僅 aromatics/paraffins ratio 微增，其他變化不顯著。

5. 於溫度 623 K、壓力 790.8 kPa 下，WHSV 增加，gaseous hydrocarbons 產出增加，liquid hydrocarbons 產出減少。

以 Aqueous 95% ethanol 為料源：

1. 於溫度 573 K、WHSV 2.37 h⁻¹ 下，壓力增加，gaseous hydrocarbons 產出降低，liquid hydrocarbons 產出增加。

2. 於溫度 573 K、壓力 790.8 kPa 下，WHSV 增加，gaseous hydrocarbons 產出增加，liquid hydrocarbons 產出降低。

以 Ethanol 為料源 (High space velocity) :

1.於溫度 573 K、壓力 101.4 kPa 下，大幅度提高 WHSV，則 conversion %降低，且產物偏向低於 C4。

以 Ethanol vs. Diethyl ether

1.以 ethanol 為料源者，gaseous hydrocarbons 產出高於以 Diethyl ether 為料源者，顯示 Diethyl ether 可能是 ethanol→gasoline 之中間產物。

2.以 diethyl ether 為料源者，aromatics 產出較高。

Aldridge, G. A., X. E. Verykios, R. Muthararan. 1984. Recovery of Ethanol from Fermentation Broths by Catalytic Conversion to Gasoline. 2. Energy Analysis. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 23: 733-737.