

Costa, E., A. Uguina, J. Aguado, P. J. Hernandez, 1985. Ethanol to gasoline process: Effect of Variables, Mechanism, and Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design* 24 (2) : 239-244.

文獻探討：

參照 methanol 轉換為 gasoline 之製程，利用 ZSM-5 zeolites 轉換 ethanol。這比起直接使用 ethanol 作為燃料或作為汽油添加物來得有競爭力，其原因包括 low water limitation of only 1 % 及 inconveniences。

論文摘要：

以 H-ZSM-5 將 ethanol 轉換成 Hydrocarbons。分別探討 zeolite Si/Al ratio、ethanol concentration、process variables (temperature、space velocity、pressure、recycle rate) 對轉換效果之影響。

反應條件 (常用)：

1. 溫度 300、360、400、450°C；catalyst 5 g；WHSV = 0.25、0.4、0.58、1.0；Si/Al = 34、85、323、∞；乙醇之水含量 = 4.0%、15.0%、30.0%；壓力 0.5、1、20 atm。
2. 產物分析：Hydrocarbons 產出部分，分成四類，包括 GP (gaseous paraffins C_nH_{2n+2} - methane、ethane、propane、butanes)、GO (gaseous olefins C_nH_{2n} - ethylene、propylene、butenes)、NA (nonaromatic liquid hydrocarbons - C_6 - C_8)、AR (aromatic liquid hydrocarbons - up to C_{10})。

再生處理：

Heated for over an hour in an air stream at 550°C。於 550°C 下，以空氣沖洗超過 1 小時。

研究結果：

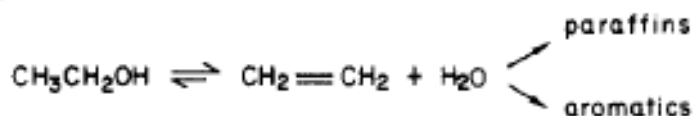
1. Effect of Catalyst Si/Al ratio：

- (1) Al 含量增加 (Si/Al 降低)，acid sites 增加。Al 含量增加，有助於 liquid hydrocarbons，特別是 Aromatics 之形成。反之，若 Si 含量增加，有助於 gaseous hydrocarbons，特別是 Olefins 之形成。
- (2) Si/Al = 85 者，所獲得之 liquid fraction，與市售之汽油最接近。
- (3) Catalyst 之活性與反應時間 (time on stream) 之關係顯示，反應時間 30 小時內，catalyst 之活性尚可維持；超過 30 小時後，catalyst 之活性即穩定衰減。伴隨而來者，氣體產物內之乙烯含量逐漸增加。顯示裂解反應 (Cracking reactions) 產生之積碳 (Coke deposition) 已導致 Catalyst 失活 (Deactivation)。

(4) 經過再生處理後，catalyst 之活性回復到原有狀態。

2. Effect of Ethanol

(1) 依據乙醇之轉換機制：



進料之水含量增加將導致第一階段反應向左移動，即延緩 ethylene 之形成及第二階段反應之開展。

(2) 進料之含水量高低影響 catalyst 之活性。當水含量由 4% 增至 15%，維持活性不變之週期減少一半，經由 XRD 分析顯示，晶體結構發生不可逆之損失。

3. Effect of temperature (300~500°C) and space time (0.1~4 h)

(1) 於反應溫度 300°C 下，觀察 WHSV 之效應顯示，space time (1/WHSV) 低於 1，唯一之產物為乙烯 (ethylene)；若 space time 大於 1，乙烯產出降低 (依循反應機制形成其他 hydrocarbons)，其它產物 (paraffins 及 aromatics) 同步增加。兩者之差，隨反應溫度增加而增加。

(2) 於 WHSV=0.5 下，觀察反應溫度對產物分布之影響顯示，溫度 400 °C 者，Liquid hydrocarbons 產出最大 (52 wt %)；反應溫度 450 °C 者，aromatic hydrocarbons 產出最大 (40 wt %)。若溫度再升，Liquid hydrocarbons 產出因出現裂解反應而下降，並伴隨甲烷之產出及 Coke 之出現。

4. Effect of pressure

(1) 壓力增加，乙醇之脫水反應相對困難。

(2) 較高之壓力，增加 paraffins 及 aromatics 之產出，並降低 Olefins 之產出。

(3) Liquid hydrocarbon 產出隨壓力之增加而增加，且其 paraffinic nature 亦同時增加。

(4) 液態產物之揮發性 (volatility) 與市售汽油相似，且不含甲醇轉換會產出之 durene (1,2,4,5-四甲基苯)。

5. Effect of recycle rate

(1) 乙醇轉換過程之第一步驟 (脫水) 為吸熱過程 (endothermic)，第二步驟 (由 olefins 形成 paraffinic 與 aromatic hydrocarbons) 為放熱過程 (exothermic)，Recycling gaseous products 一方面可消除 reaction heat，二方面可以提高 liquid hydrocarbons 之產出。

(2) 於溫度 300°C、WHSV 0.5 h⁻¹ 下，Recycle rate 由 0 增加至 0.5，liquid hydrocarbons 產出由 56% 增加至 67%；若再提高 recycle rate，liquid hydrocarbons 產出反而下降。