

Schulz, J., F. Bandermann, 1994. Conversion of Ethanol over Zeolite H-ZSM-5. *Chemical Engineering & Technology* 17:179-186.

論文摘要：

以 H-ZSM-5 作為 Catalyst，探討 reaction temperature、ethanol partial pressure、weight hourly space velocity (WHSV)、Si/Al、失活 Deactivation、乙醇之含水濃度等對乙醇轉換成 Hydrocarbons 之影響。

文獻討論：

1. Methanol can be converted on zeolites to high octanes gasoline or to lightolefins such as ethane and propene, depending on the structure and the acidity of the zeolite and on the reaction conditions. 利用 zeolite 將甲醇轉換成 high octane gasoline 或 light olefins (乙烯或丙烯)，係依 zeolite 之結構、酸度及反應條件而定 (Chang, 1983; Chang, 1984; Gubisch and Bandermann, 1989)。
2. Ethanol can be produced from renewable sources such as biomass by fermentation, or from coal, heavy oil, tar sand and natural gas by gasification to synthesis gas and its conversion in a Fischer-Tropsch like reaction over special catalysts。
3. Table 1: 彙整以 H-ZSM-5 為 Catalyst 之 Ethanol 轉換文章。
4. 將三氟甲磺酸 (Triflic acid) 加入 H-ZSM-5，提高表面酸度，可於 200°C 或更低溫度，將含水乙醇轉換成乙烯，且含水乙醇之濃度可以低至 2 vol. % (Le Van Mao et al., 1989)。
5. 乙醇含水量高低影響 H-ZSM-5 之產物選擇性。含水量較高者，產出乙烯之選擇性亦較高 (Le Van Mao et al., 1987)。

反應條件 (常用)：

1. Catalyst 先於 He stream、300°C 下煅燒 10 h。
2. 將 pure ethanol 或 ethanol/water mixture 以 metering pump 打入 2 l/h 之 He stream (as carrier gas) 載入，預熱至反應溫度，再饋入 reactor。
3. 轉換反應條件為壓力 0.2 bar (變數)、WHSV 3 h⁻¹ (變數)、catalyst 0.33 g、反應溫度 300~500°C (變數)。

研究結果：

1. Influence of TEMPERATURE

- (1) 250°C 時，只有乙烯產出。溫度增加，乙烯產出先降後溫，最低產出 (約 30 wt.%) 之溫度約在 350~400°C。Aromatics、paraffins 與 aliphatics 之產出情形，恰與乙烯相反。以 Aromatics 為例，最高產出 (約 40 wt.%) 之溫

度約在 350~400°C。

- (2) 進一步分析 aromatics 之成分，C₉、C₁₀ 之產出隨溫度之增加而降低，Benzene (苯)、Toluene (甲苯) 之產出隨溫度之增加而增加，C₈ 之產出隨溫度之增加呈現先增後降，最高產出約在 450°C。
- (3) 反應溫度 500°C 以上，出現二次反應，形成 methane、CO 與 CO₂。

2. Influence of Ethanol partial pressure P_{EtOH}

- (1) 在維持 WHSV 下改變 P_{EtOH} ，避免降低 residence time 的方法是在 reactor 中添加 SiO₂ (inactive in ethanol conversion)。
- (2) Olefins 之產出隨 P_{EtOH} 之增加而降低，Aromatics 則相反。以反應溫度為 350°C 者，增減幅度最明顯。
- (3) Olefins 之 aromatization reaction 在高溫與高 P_{EtOH} 下，反應速率最快。就可以用來解釋高 P_{EtOH} 下，Olefins 之產出較低，Aromatics 之產出較高。

3. Influence of WHSV

- (1) 提高 WHSV，相當於降低 catalyst 之使用量。若要保持反應物在反應器內之駐留時間 (residence time)，則得添加 SiO₂。
- (2) WHSV 越高，則乙烯之產出驟增，其它產物則降低。其原因在於駐留時間降低，導致乙烯及其他 low molecular weight compounds 沒來得及形成 aromatics 與 paraffins。

⇒ Summary (T、 P_{EtOH} 、WHSV)

- (1) 反應溫度 350~450°C、高 P_{EtOH} 、低 WHSV 下，Aromatics 與 paraffins 之產出較高。
- (2) 較高之 Olefins 產出，即較低之 aromatics 產出，發生在反應溫度 350°C 以下或 450°C 以上、低 P_{EtOH} 、高 WHSV。

4. Influence of Si/Al ratios

- (1) 依據 H-ZSM-5 之 TPDA curves 顯示，Si/Al ratio 低者，可觀察到兩個 absorption maxima。其中，溫度較低之波峰，相當於 zeolites 表面之 silanol groups，溫度較高之波峰，相當於 Bronstedt 與 Lewis acidic sites。
- (2) Si/Al ratio 越高，較高溫之 maxima 往低溫移動，且波峰高度降低；即 acidic centres 數量降低。
- (3) Si/Al ratios 越高，乙烯產出增加，其他產物則降低。

5. Deactivation (失活)

- (1) 由 ethene 及 aromatics 之產出與反應時間 (time on stream) 之關係顯示，aromatics 之產出越來越低，ethene 之產出則持續增加至 100%。以 WHSV = 10 h⁻¹ 為例，即便 H-ZSM-5 已全部積碳，ethene 之產出仍可持續 50 小

時。惟反應時間拉長至 150 小時，產率則降低至 40%。因此，可判斷 catalyst 上發生之脫水反應與二次反應應該分由不同之 active sites 所引起。

(2) 將 zeolites 於空氣中，以 540°C 之溫度鍛燒後（未載明鍛燒時間），仍可回復其活性。

6. Influence of water content

(1) WHSV 與進料之質量有關，增加進料之水含量，將降低 WHSV。

(2) 進料之水含量低於 60% 時，產物選擇性變化尚不大；惟水含量增加至 60% 時，產物選擇性開始出現變化。一但水含量高於 60%，ethene 之產出大幅度增加，其他產物（Olefins、paraffins、aliphatics、aromatics）則伴隨降低。

(3) 增加水含量，相當於以 inert gas 稀釋乙醇。不管是增加水含量或以 inert gas 稀釋進料，需要之 P_{EtOH} 較低，導致 light olefins 之產出較高，aromatics 之產出較低（與 ethanol partial pressure 之影響相同）。

7. Mechanistic investigations

(1) 為了進一步探討 ethanol 在 zeolites 上之轉換機制，將 zeolites 於 330°C、He stream 下鍛燒 2 小時，以去除表面之氣態污染物。而後，降溫至 100°C 後，載入 ethanol、diethyl ether 或 ethene（吸附在 zeolites 上），再以 He 沖洗 30 min.，然後以 10 K/min. 之升溫速度增溫至 330°C，並測得升溫過程之 TPR spectrum。

(2) 由 ethanol 之 TPR spectrum 顯示，ethanol 在 zeolites 之轉換機制為：

II. Ethanol 以化學吸附方式吸附在 zeolites 表面之 Bronstedt centre。

III. 脫去一分子 water，並在 zeolite 表面形成 ethoxy group (OCH_2CH_3)。

IV. 溫度升高，釋出 ethene，且原本之 Bronstedt centre 逆生。

