

Talukdar, A. K., K. G. Bhattacharyya, S. Sivasanker, 1997. HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons. *Applied Catalysis A General* 148: 357-371.

論文摘要

1. 製備 Si/Al = 40 (Catalyst E) 、206 之 HZSM-5 (Catalyst D)
2. 將 Si/Al = 206 之 HZSM-5 與連結劑 (Binder) Al_2O_3 混合成 20% HZSM-5+ 80% Al_2O_3 (Catalyst C) 、40% HZSM-5+ 60% Al_2O_3 (Catalyst B) 、20% HZSM-5+ 80% Al_2O_3 (Catalyst A) 。
3. 利用五種 Catalysts 將含水乙醇轉換成碳氫化合物，並探討 Si/Al 比、溫度、 Al_2O_3 混入量、乙醇含水量對產物分布之影響。

文獻回顧

1. Brönsted acid sites 是 HZSM-5 之 actual active sites，任何影響觸媒上 Brönsted acid sites 數量之因子，皆會對產物分布造成影響。
2. 降低 Si/Al 比，會增加 HZSM-5 之 acid sites 數量，導致低碳烯烴 (Light olefins) 轉換至 aromatics 及 paraffins。因此，以 acid sites 數量較少之觸媒轉換乙醇時，所獲得之產物以乙烯為主。
3. 反應路徑 (Bun et al., 1990) : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{2n} \rightarrow \text{paraffins} + \text{primary aromatics} \rightarrow \text{Isomerisation/Dealkylation} \rightarrow \text{secondary aromatics}$ 。
Bun, S., S. Nishiyama, S. Tsuruya, M. Masai, 1990, Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis* 59(1): 13-29.

反應條件與產物分析

1. Catalyst : 30 g、Si/Al 40 (catalyst E) 、206 (Catalyst D) 、80% HZSM-5+ 20% Al_2O_3 (Catalyst C) 、40% HZSM-5+ 60% Al_2O_3 (Catalyst B) 、20% HZSM-5+ 80% Al_2O_3 (Catalyst A) ; Ethanol : 20%、50%、80%、100% ; WHSV : 1 h^{-1} ; 溫度 : 673、723、773 K ; 壓力 : 0.1 Mpa、反應時間 : 10 h (避免失活) 。
2. Catalyst 使用前先於 Air、773 K 下，鍛燒 6 h，再以 N 沖洗 30 min. 。
3. 產物分成 Liquid hydrocarbons 與 Gaseous hydrocarbon。LH 部分，依 boiling point 不同分成 Gasoline、Kerosine (煤油)、Diesel 與 Heavies ; GH 部分，分成 GO—gaseous olefins ($\text{C}_2=$ 、 $\text{C}_3=$ 、 $\text{C}_4=$)、GP—gaseous paraffins (C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5) 與 C_{6+} aromatics 。

再生條件

於 Air、773 K 下，鍛燒 16 h。

研究結果：

1. Effect of Temperature (673→773 K)

- (1) Cracking activity 增加，導致 Liquid hydrocarbons 產出降低。
- (2) GO/GP 增 (Catalyst A、B、C、D、E)。
- (3) C_1 、 $C_{2=}$ 、 $C_{3=}$ 增 (Catalyst A、B、C、D、E)。
- (4) C_2 降 (Catalyst A、B、C)； C_2 增 (Catalyst D、E)。
- (5) $C_{4=}$ 降 (Catalyst A、B、C、D)； $C_{4=}$ 增 (Catalyst E)。
- (6) C_{6+} 降 (Catalyst A、B、C、D)； C_{6+} 增 (Catalyst E)。
- (7) Gasoline 部分，因 higher aromatics 隨溫度之增加出現 dealkylation (去烷基)，導致 simple aromatics 如 Benzene (苯)、Toluene (甲苯) 或 Xylene (二甲苯) 增加，ethylbenzene (乙苯) 減少。
- (8) 由 Catalyst E (Si/Al = 40) 可見催化劑酸度對於產物分布之影響，

2. Effect of Binder (Si/Al ratio = 226，混入比例 80%→0%)

- (1) 就 LH 內之 Gasoline 而言，Aromatic 增、Olefins 減、Paraffin 減、Non-aromatic 減。
- (2) GH 減：Gaseous olefins 減 ($C_{2=}$ 減、 $C_{3=}$ 及 $C_{4=}$ 維持 constant)、gaseous paraffins 微增 (主要是因 C_4 增)、 C_{6+} 微增。

3. Effect of Co-fed water (含水比例 80%→20%、20%→0%)

- (1) 含水比例 0%→20%，Gaseous olefins 減、Gaseous paraffins 增、Liquid hydrocarbons 增；含水比例 20%→80%，Gaseous olefins 增、Gaseous paraffins 降、Liquid hydrocarbons 降。
- (2) 含水比例 0%→80%， $C_{3=}$ 、 $C_{4=}$ 變化不大。
- (3) 含水比例 0%→20%， $C_{2=}$ 降，伴隨 Paraffins (C_3 、 C_4 、 C_5) 增加，以 C_4 最顯著；含水比例 20%→80%， $C_{2=}$ 增加至穩定值
- (4) 含水比例 0%→20%， C_3 、 C_4 、 C_5 增，以 C_4 最顯著。含水比例 20%→80%， C_3 、 C_4 、 C_5 降，
- (5) 含水比例 0%→80%， C_1 、 C_2 增。
- (6) 含水比例 0%→80%， C_{6+} 降 (其他研究者之結果不一)。

4. Effect of Si/Al ratio

- (1) Si/Al 低，Brönsted acid sites 增加，有助於 light olefins→aromatic & paraffins。
- (2) Si/Al 高，light olefins ($C_{2=}$ 、 $C_{3=}$ 、 $C_{4=}$) 高。
- (3) Si/Al 低，gaseous C_{6+} 、 C_1 ~ C_5 paraffins 產出較多。