

Aguayo, A. T., A. G Gayubo, A. M Tarrío, A. Atutxa, J. Bilbao, 2002. Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77: 211-216.

#### 論文摘要：

1. 直接利用 fermentation liquid products，迴避濃縮乙醇相關之程序。
2. 使用 Si/Al 為 24，探討反應溫度、乙醇含水量 (Water/ethanol in the feed)、Space time (catalyst weight/mass flowrate of ethanol in the feed  $\text{kg h}^{-1}$ ) 對碳氫化合物產率、產物分布之影響。
3. 針對乙醇含水量對碳氫化合物產率、產物分布及觸媒失活之影響。
4. 不同反應溫度下，再生處理之有效性。

#### 相關研究：

1. 濃縮乙醇濃度，涉及極大之能量需求。因此，利用無水酒精脫水轉製成乙烯，必然有其難度。
2. 透過 catalytic transformation，將含水酒精轉換為乙烯或碳氫化合物等沸點落在汽油範圍之產物 (Oudejans et al., 1982; Costa et al., 1985; Mao, 1989; Nguyen and Mao, 1990; Schulz and Bandermann, 1994; Phillips and Datta, 1997; Talukdar et al., 1997)。
3. 將含水酒精轉換成液態碳氫化合物需要較高之溫度。溫度一但提高，即不免出現積碳 (Coke) 問題。積碳之後，觸媒即發生失活現象，C5+ 之產出將隨反應時間 (time on stream) 之增加而降低，而乙烯產量卻可達 100% (Schulz and Bandermann, 1994)。
4. 反應物內之水分對觸媒活性之影響相當複雜，Oudejans et al. (1982) 及 Phillips and Datta (1997) 認為水會對積碳產生稀釋作用，Costa et al. (1985) 則認為反應溫度  $400^{\circ}\text{C}$  以上，水之出現將對觸媒造成不可逆之失活，甚至破壞觸媒之結構。
5. 觸媒之失活若來自積碳，稱為 Reversible deactivation；若來自觸媒之脫鋁 (Dealumination) — 結構崩陷，則稱為 Irreversible deactivation。

#### 實驗內容與條件：

1. Catalyst 特徵分析：surface area、pore volume、apparent density、real density、contribution of pores of different sizes (micropores、mesopores、macropores) to the total pore volume。
2. Distribution of acid strength：Calorimetric measurement of  $\text{NH}_3$  adsorption and Temperature Programmed Desorption of  $\text{NH}_3$ 。
3. Brønsted/Lewis sites ratio：FTIR analysis。

4. Ethanol → hydrocarbon : 溫度 350°C、400°C、450°C、500°C ; 乙醇含水率 0.045、1.0、3.0 ; Space time …、0.194、… ;
5. 再生 : sweeping treatment with He at 550°C for 1 h → coke combustion with air at 550°C。

### 研究結果 :

1. Catalyst 之酸結構 → uniformly。
2. Brønsted/Lewis sites ratio = 3.4。
3. 產物分佈與 time on stream 之關係 ( water/ethanol = 1.0、space time = 0.039、450 °C ; water/ethanol = 0.045、space time = 0.827、450 °C ) :
  - (1) 產物分佈與 time on stream 之關係相似於 MTG process。惟 Ethene 係由 ethanol 脫水直接形成，只要溫度高於 300 °C，即便 space time 很低，ethanol 幾乎可完全脫水成乙烯；此與 ethene 在 MTG process 之形成與角色不同。在 ETG process，ethene 為反應物 ( reactant )，在 MTG process 中，ethene 為 中間產物 ( intermediate product )。
  - (2) Light olefin ( propene 與 butenes ) 隨著 time on stream 之增加而增加至最大值，而後又隨 time on stream 而下降。
  - (3) Gaseous paraffins ( C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ) 隨 time on stream 之增加而減少。
  - (4) Ethanol 脫水階段，只要依賴 weakly acid sites，因此不受 Coke 與觸媒失活之影響；然後續階段，則需要高之酸強度。
4. Space time 對產物分佈之影響 ( water/ethanol = 0.045、350 °C ; water/ethanol = 0.045、450 °C ) :
  - (1) Space time 對產物分佈之影響與 MTG process 相似。
  - (2) 溫度對於 Olefins 與 C<sub>5</sub>+ 產率之影響低於 MTG process。
5. Water content 對產物分佈之影響 ( 450 °C。water/ethanol = 0.045、1.0、3.0 )
  - (1) 增加進料之水含量，將減緩 hydrocarbons 之形成，並改變產物分布。除 C<sub>5</sub>+ 及 C<sub>4</sub>- paraffin 受到影響外，gaseous olefins ( propene 及 butenes ) 產率將增加，並以 ethene 最為明顯。
  - (2) 適度溫度 ( 350 °C ) 下，含水量有助於減緩因積碳而導致之觸媒失活現象；溫度提高，不可逆之失活現象增加。
  - (3) 於反應溫度 400°C 下，經過 10 個循環 ( 每次 time on stream 約 5-6 小時 ) 與再生，觸媒活性尚可維持；然溫度提高到 500°C，經過 3 個循環，觸媒活性即明顯受到破壞。顯示；在反應溫度 400°C 下，於所探討之 space time 與 water content 範圍內，觸媒並沒有出現不可逆之失活現象；然當反應溫度提高至 500°C，即便使用很小之 space time，甚至進料不含水，也會出現不可

逆之失活現象。

- (4) 反應溫度  $400^{\circ}\text{C}$  以下，歷經 reaction-regeneration 循環使用，觸媒活性仍屬穩定；若反應溫度  $450^{\circ}\text{C}$  以上，若要避免觸媒出現不可逆之失活，則進料之水含量應低於 50%。