

Inaba, M., K. Murata, M. Saito, I. Takahar, 2006. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 88(1): 135-142.

### 論文摘要：

1. 比較五種觸媒 (H-Beta (Si/Al=26)、H-ZSM-5 (Si/Al=29)、H-ZSM-5 (Si/Al=190)、USY (Si/Al=6.3)、H-Mordenite (Si/Al=18.3)) 用於 Ethanol conversion 之產物 (Diethyl ester、Ethylene、C<sub>3+</sub>、Paraffins、Benzene 苯、Toluene 甲苯、Xylene 二甲苯、BTX) 選擇性。
2. 利用浸漬法，將 Mg、Cr、Fe、Co、Cu、Ga、Ru、Rh、Pd、Ag、Re、Ir、Pt、Au 等金屬載在 H-ZSM-5 (Si/Al=29) 上：(1) 從 BTX、Benzene、toluene、Xylenes 等產物之選擇性評比不同金屬間之優劣；(2) 討論 catalyst 由 0.2 g 增至 0.4 g 之影響；(3) 探討積碳與 BTX 選擇性之關係；(4) 探討反應時間之影響。

### 反應條件：

1. 汽化之乙醇與 N<sub>2</sub> 混合，以流率為 60 cm<sup>3</sup>/min. 之 N<sub>2</sub> 帶入，乙醇與 N<sub>2</sub> 之混合比例為 82.14% : 17.86 vol.%。
2. 溫度 200°C~600°C；Catalyst = 0.2 g (WHSV = 0.1589 EtOH-mol/g-cat/h)、0.4 g (WHSV = 0.0795 EtOH-mol/g-cat/h)
3. 金屬載入量，除 Pd、Ir、Pt 與 Au 之劑量為 2 wt.%，其餘金屬為 10 wt.%。

### 研究結果：

#### PART I：

1. 反應溫度低於 400°C 時，有助於乙醚 (Diethyl ether) 之單獨形成，然乙醇之轉換率偏低。若溫度上升，則乙醇之轉換率與乙烯之選擇性都隨之增加，乙醚之產出則下降。
2. 反應溫度在 400°C 或 400°C 以上時，H-ZSM-5 (Si/Al=29) 之產出以 higher hydrocarbon 為主，乙烯之選擇性下降；其它四種 catalyst 之乙烯選擇性，皆高過 H-ZSM-5 (Si/Al=29)。
3. 其他四種 catalyst 之酸強度皆高過 H-ZSM-5 (Si/Al=29)，顯示酸強度是高乙烯選擇性之必要條件，卻不必然與 BTX (Benzene 苯、Toluene 甲苯、Xylenes 二甲苯) 選擇性有關。即 BTX 選擇性與酸位數量不必然可以劃上等號。
4. H-ZSM-5 (Si/Al=29) + 低 Si/Al，最適用於 higher hydrocarbons 之產出。

#### PART II：

1. 浸漬之金屬，BTX、Benzene、Toluene、Xylenes 選擇性最高者分別 Ga、Au、Ga、Ga。

2.H-ZSM-5 (29) 之劑量由 0.2 g 提高至 0.4 g (相當於降低 WHSV)，將提高乙醇之轉換率，並大幅提高 lower olefins 與 paraffins 之連續反應、Benzene 與 Toluene 之選擇性，惟僅能小幅提高 Xylenes 之選擇性。

3.浸漬之金屬為 Noble metals 者，有助於 aromatic compounds 之形成。其中，Au 有助於 Toluene，Rh、Pd、Pt 有助於 Xylene，Mg 有助於 Ethylene，Cr、Fe、Ni 有助於 C<sub>3</sub>+ olefins 及 paraffins。

4.BTX 選擇性高低與積碳情形關聯性？

5.Au/H-ZSM-5 相對於 H-ZSM-5，有稍高之 BTX 選擇性，稍低之積碳量。

6.反應時間越長，BTX 選擇性降低，乙烯選擇性增加。

7.反應路徑

At low temperatures, the exclusive formation of diethylether by intermolecular dehydration between two ethanol molecules occurs. (低溫) However, a higher reaction temperature favors the formation of ethylene by intramolecular dehydration of ethanol or diethylether. (高溫) It appears that diethylether can be converted to C<sub>4</sub> olefins as well as to ethylene by dehydration, since has been reported that dimethylether (DME) can be dehydrated to ethylene. Ethylene and C<sub>4</sub> olefins, formed by dehydration, could undergo further reactions such as oligomerization, aromatization, Htransfer or cracking, to give higher hydrocarbons (olefins, paraffins and BTX).

