

Johansson, R., S. L. Hraby, J. R. Hansen, C, H. Christensen. 2009. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 Catalysts. *Catalysis Letters* 127: 1-6.

《REVIEW》

- ▶最大之 MTH 工廠位於 Nigeria 【3】。
- ▶到底是 MTH ? MTG ? MTO ? 完全依反應條件而定。
- ▶Natural gas→methanol→liquid fuel：第一個商業運轉之工廠位於 New Zealand，由 Mobil 公司設置，1980s 開始運轉，產量 600,000 tons/yr。後因 fossil fuel 價格下跌，於 1990s 將 MTG 部分關閉。
- ▶MTG 是 Chang and Silvestri 發明。
- ▶ MTG 之 product distribution 受到許多因素所影響，其中，catalyst 之 topology 是一項重要參數。
- ▶自從 MTG 研發後，許多研究者提出 MTG 之 reaction mechanisms 【5,6】。其中，最被推薦者，稱為 hydrocarbon pool model。Hydrocarbon pool model suggests that the actual catalytic sites in the zeolite are organic-inorganic hybrids consisting of cyclic organic species contained within the zeolitic framework. These organic species act as the hydrocarbon pool from which the products in the exit gas stem via cracking.
- ▶MTG 之 reaction mechanisms 之探討 【7,8~13】：藉由殘留在 spent catalyst 之物料之探討，獲得反應機制之內涵，並從中產生不少關於 hydrocarbon pool model 之觀點。
- ▶MTG process 與 ETG process 相似，兩者之 product distribution 也相近，因此，藉由探討 spent catalyst 之殘留物料，應可深入了解 ETG 【14~16】。
- ▶Ethanol 產量增加之原因：The amount of ethanol currently produced has increased significantly in recent years due to the rising demand for domestic, biorenewable alternatives to petroleum-based fuels and chemicals.
- ▶Ethanol 之應用[17]：steam reforming to hydrogen [18–20]、dehydration to ethylene [21]、oxidation to acetaldehyde[22]、oxidation to acetic acid [23, 24]、oxidation followed by condensation to butadiene [25].
- ▶Bimass→ethanol 之問題：The important drawbacks of the production of ethanol from biomass is the energy input required for distillation.
- ▶使用 aqueous ethanol：Developing new reactions aqueous ethanol would be the preferred feedstock to achieve a more favorable energy balance by reducing the required extent of distillation。（使用 aqueous ethanol 作為料源，可以省去耗能之 distillation。）
- ▶ETG 之挑戰—Coke：由於 ETG process 出現 ethylene，而 ethylene 又是 coke precursor，導致 catalyst 快速失活。【28、29】認為反應過程加入 water 將有助於抑制失活。

因此，使用 lightly distilled bio-ethanol 作為料源，可一方面延緩失活，另一方面降低進料之乙醇濃度。

- ▶ETG mechanisms：比照探討 MTG mechanisms 之作法，方析 spent catalyst 之殘留物料 (retained materials)。

《EXPERIMENT》

- ▶產物分析之反應條件：HZSM-5 (Si/Al = 11.5)，溫度 400°C，WHSV = 6 h⁻¹，反應時間 2 h。
- ▶殘留物料分析之反應條件：HZSM-5 (Si/Al = 11.5)，溫度 450°C，WHSV = 9 h⁻¹，反應時間 15 分、60 分、120 分。反應後，以 He、於 55°C 下沖洗 5 分鐘。
- ▶MTG 殘留物料分析：參照【30】。
- ▶ETG 殘留物料分析：In a closed Teflon vial 100 mg of spent catalyst was dissolved in 3 mL of 20% wt hydrofluoric acid. The mixture was shaken and allowed to stand overnight. When the zeolite was completely dissolved, the retained material was extracted with 1 mL of dichloromethane with added chlorobenzene as an internal standard. The organic phase was filtered and most of the dichloromethane was allowed to evaporate. The concentrated samples were then analyzed on an Agilent 6850 GC fitted with a quadruple mass spectrometer detector 5975C.

《RESULT》

- ▶產物部分：MTG 與 ETG 之 Gaseous products 及 Liquid products 大體相似，惟存有小差異：出現在 MTG、微量之 trimethyl benzene (三甲基苯) 及 tetramethyl benzene (四甲基苯) 沒有出現在 ETG；出現在 ETG、微量之 ethyl methyl benzene (乙基-甲基苯) 沒有出現在 MTG。
- ▶殘留物料部分：比較流出 Reactor 之產物及 Spent catalyst 之殘留物料，可發現 tetraethyl benzene、triethyl methyl benzene、triethyl benzene、diethyl dimethyl benzene 及 diethyl methyl benzene 等出現在殘留物料，卻不在產物中。許多 smaller benzenes，如 xylenes，在 ETG 及 MTG 之 spent catalyst 中都可發現。另，ETG 之 spent catalyst 有不少 mixed methyl ethyl benzenes，這些 mixed benzenes 與從 MTG 之 spent catalyst 中發現之 methyl benzenes 相似。
- ▶不同反應時間下之殘留物料部分 (ETG)：Tetraethyl benzene、triethyl methyl benzene 及 triethyl benzene 隨反應時間增加而增加。methyl benzenes 則近乎不變。顯示 ETG 與 MTG 都出現之 methyl benzenes，反應速度快過出現在 ETG 之 ethyl benzenes。

- ▶產物差異之因：ETG 與 MTG 之產物分佈大體相同，表示 hydrocarbon pool 內大多數 reactive species 都有參與；然存有差異之事實，應與 hydrocarbon pool 之部分 reactive species 在兩種不同之製程參與度有關。其中，最明顯者為 triethyl methyl benzene 及 tetraethyl benzene，兩者隨反應時間增加而明顯比其他成分增加很多，顯示這兩者並沒有明顯參與反應，可合理視為「dead ends」。但是否真為「dead ends」？如果是，則兩者在 flushing experiment 後將維持不變。事實呢？於 450°C 下，經 flushing experiment，卻出現明顯減少。顯示這兩者應為 reaction network 之一部分，只是反應速度比其他 smaller species 慢。
- ▶Coke 與失活之原因：以 ethanol 為料源者，catalyst 之失活速度高於以 methanol 為料源者。MTG 出現失活，伴隨 dimethyl ether 之形成及其他產物之下降；ETG 出現失活，則伴隨 ethylene 之增加及其他產物之下降。ETG 之快速失活因素，除與 coke 形成有關外，還包括在 spent catalyst 殘留物料中發現之 larger species 之形成。
- ▶總結：ETG 與 MTG 之產物大部分是經 hydrocarbon pool model 由相同之殘留物料產出，因此，兩者之產物分布相似。至於，液態產物所出現之差異，應與在 spent catalyst 發現之 larger hydrocarbon species 之出現有關。