

Makarfi, Y. I., M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval, V. F. Tretiyakov, 2009. Conversion of bioethanol over zeolites. *Chemical Engineering Journal*.

doi:10.1016/j.cej.2009.06.001

#### 論文摘要：

1. Catalyst preparation.
2. 探討 HZSM-5 (I)、HZSM-5 (II)、HZSM-5 (III) 之產物分佈，並比較 oligomerization activity。
3. 比較 Si/Al = 30、50、90，fresh ( $p = 3 \text{ atm}$ ) 與 regenerated ( $p = 1 \text{ atm}$ ) 之 HZSM-5 (I) 液態與氣態產物分佈。
4. 探討混入  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之影響。
5. 探討滲入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  之影響。
6. 探討 Si/Al 與壓力之影響。

#### 文獻探討

1. Several catalysts have been used in the conversion of cheap and readily available compounds into more valuable hydrocarbons.
2. Nature of the catalysts has a significant effect on the products' yield and distribution, certain catalyst properties and reaction conditions have to be controlled to achieve the desired hydrocarbons.
3. Zeolites are used as catalysts for the conversion of low molecular alcohols into more valuable hydrocarbons due to their high selectivity.
4. Much attention is given to boost the activity and selectivity of zeolites. However, little efforts have significantly yielded a high conversion into liquid hydrocarbons that are likely to substitute those obtainable from fossil fuels.
5. 目前為止，如何獲得較高之 liquid hydrocarbons 產率之探討相對較少。

#### Catalyst preparation

1. 製備 HZSM-5 (I)、HZSM-5 (II)、HZSM-5 (III)：在 zeolites (Si/Al 30、50、90) 合成、結晶階段，分別添加 hexamethylenediamine、X-oils (oligomers of cyclohexanone、dicyclohexanone、cyclohexanone、cyclohexanol 及 phenol)、spirit fractions ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  alcohols containing 75% amyl alcohol)，製得 HZSM-5 (I)、HZSM-5 (II)、HZSM-5 (III)。
2. 將 Si/Al = 30 與 50 之 HZSM-5 (I) 與  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  混合 (mechanically mixed)。

3. 於結晶前，分別將 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 滲入 (impregnated into) 質子化  $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 之ZSM-5。

### 反應條件

含水乙醇 (96%乙醇、4%水)；壓力 1 atm~3 atm；溫度 400 C；WHSV 10  $\text{h}^{-1}$ ；反應時間 2~4 h。

### 再生條件

Air (GHSV = 0.2  $\text{S}^{-1}$ )；500°C；60 min.。

## 研究結果

### 1. 比較 HZSM-5 (I)、HZSM-5 (II)、HZSM-5 (III)

- (1) 於溫度 400°C、WHSV 10  $\text{h}^{-1}$ 、P 3 atm、累積 2 h 反應下，比較  $\text{Si}/\text{Al} = 50$  之 HZSM-5 (I)、HZSM-5 (II)、HZSM-5 (III) 之產物分佈，得知 HZSM-5 (I) 之 liquid hydrocarbons 之選擇性最高。
  - (2) 利用 HZSM-5 (I) 者，ethylene 於反應初始 20 min.之濃度約 0.1 %，累計 4 h，可增加至 10 %左右。顯示 HZSM-5 (I) 之 oligomerization activity 最佳。
  - (3) 利用 HZSM-5 (II) 者，ethylene之初始濃度即可達95 %。顯示 HZSM-5 (II) 之 oligomerization activity極低，甚至在反應4 h後，遞減至0。
  - (4) 利用 HZSM-5 (III) 者，反應 2 h後，累計之 ethylene濃度達10 wt.%左右。
- 乙烯之寡聚合反應 (Ethylene oligomerization) 活躍順序依序為 HZSM-5 (I) > HZSM-5 (III) > HZSM-5 (II)。即合成 HZSM-5 過程中加入 Hexamethylenediammine 有助於提高觸媒之異構化 (Isomerization) 活性。
- (5) HZSM-5 (I)、HZSM-5 (III)、HZSM-5 (II) 之結晶度依序為 91%、80%、72%。因此，liquid hydrocarbons 之選擇性與觸媒之結晶度呈現線性關係，

### 2. 於溫度 400°C、WHSV 10 $\text{h}^{-1}$ 下，比較 $\text{Si}/\text{Al} = 30$ 、50 或 90，fresh (p = 3 atm) 或 regenerated (p = 1 atm) 之 HZSM-5 (I) 液態產物分佈

- (1)  $\text{Si}/\text{Al} = 30$ 者，liquid product產率受壓力影響不大 (29.98 % 與 29.46 %)；惟其中之aromatic hydrocarbons濃度隨壓力下降 (3 → 1 atm) 而降低， $\text{C}_{5-7}$ 成分則增加，其原因是來自低壓導致中間產物 $\text{C}_{5-7}$ 與catalyst surface之接觸時間縮短。
- (2)  $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 者，liquid product產率受壓力影響較大 (26.20 % 與 20.61 %)。雖liquid product產率低於 $\text{Si}/\text{Al} = 30$ 者，然aromatic hydrocarbons濃度高於  $\text{Si}/\text{Al} = 30$ 者。另， $\text{Si}/\text{Al} = 50$ 者之Propane - propylene濃度高於

Si/Al = 30者，而ethylene之濃度則幾乎相同。

- (3) Si/Al = 90 (fresh) 者，liquid product產率略高於Si/Al = 30 (fresh) 者。
- (4) Si/Al = 50者，liquid product產率最低，然aromatic hydrocarbons濃度卻非最低，與C<sub>5-7</sub>濃度最低且C<sub>3</sub> hydrocarbons濃度最高之觀察結果相符。
- (5) Fresh HZSM-5 catalysts (Si/Al = 30、50、90) 之Aromatic hydrocarbon產率幾乎相同，約90%。

### 3. 於溫度 400°C、WHSV 10 h<sup>-1</sup>下，比較 Si/Al = 30 或 90，fresh (p = 3 atm) 或 regenerated (p = 1 atm) 之 HZSM-5 (I) 氣態產物分佈與反應時間之關係

- (1) Fresh (P = 3 atm)、Si/Al = 30者，反應初期之C<sub>3</sub> hydrocarbons (propane - propylene) 之濃度約為C<sub>4</sub> hydrocarbons之兩倍，隨後C<sub>3</sub> hydrocarbons 濃度下降，C<sub>4</sub> hydrocarbons 濃度上升超過C<sub>3</sub> hydrocarbons。
- (2) Fresh (P = 3 atm)、Si/Al = 30 者，ethylene (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) 之濃度低於ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)。
- (3) Regenerated (P = 1 atm)、Si/Al = 30者，ethylene濃度隨反應時間之增加而增加，C<sub>3-4</sub> hydrocarbons濃度隨之降低，顯示oligomerization active center已受封鎖，且C<sub>3-4</sub> hydrocarbons並非來自ethylene，而是來自含有超個四個碳原子之oligomers之裂解(Cracking)。
- (4) Si/Al = 90者，ethylene濃度隨反應時間之增加而微增。
- (5) Regenerated (P = 1 atm)、Si/Al = 90者，C<sub>3-4</sub> hydrocarbons產出幾乎維持不變。

### 4. 混入 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之影響

- (1) 於HZSM-5 (I) (Si/Al = 50) 混入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，pore volume雖由0.11 cm<sup>3</sup>/g 增加至0.15 cm<sup>3</sup>/g，然liquid hydrocarbons產率，相對未混入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>者，並沒有明顯改變(26.20% 與24.16%)。經再生後，混入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>者之liquid hydrocarbons產率反而較高，惟liquid fraction之aromatics含量較少。(比較Table 4與Table 3)
- (2) 於HZSM-5 (I) (Si/Al = 50) 混入Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，結晶度降低，預期之methane產量與saturated aliphatic hydrocarbons並未看到。
- (3) 「混入Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之影響」在論文中並未交待清楚。

### 5. 滲入 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O 之影響。

- (1) 滲入 Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O 者，liquid hydrocarbons 產率明顯降低，反應 2 h 後，gaseous products 之 ethylene 濃度達 75%，反應 4 h 後，ethylene

oligomerization 活性消失。

- (2) 滲入  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  者，ethylene oligomerization 活性不活躍，高濃度之 ethylene 顯示 oligomerization active center 被阻塞。

## 6. Effect of Si/Al ratio and Pressure

- (1) Si/Al = 50 者，每個 elementary zeolite cell 有 2 個鋁原子，Si/Al = 30 或 90 者，每個 elementary cell 有 1 或 3 個鋁原子。有 2 個鋁原子者，會有 2 個 acidic centers。由於 Brönsted centers 在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  下，會發生 dehydroxylation (脫羥基) 反應，形成 Lewis center，不利於 liquid hydrocarbons 之產出。故 Si/Al = 50 者，liquid hydrocarbons 選擇性最低。
- (2) Ethylene 部分，Si/Al = 50 者 25 %，Si/Al = 30 者 15 %，Si/Al = 90 者 3 %。
- (3)  $\text{C}_3$  hydrocarbons 部分，Si/Al = 50 者 64 %，Si/Al = 30 者 52 %，Si/Al = 90 者 45 %。
- (4) 壓力 3 atm 者，liquid hydrocarbons 產率高於 1 atm 者。

### ► Conclusions

- (1) HZSM-5 (I) 之 liquid product 選擇性最高，ethylene oligomerization 之活性最高。
- (2) 將  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  混入 Si/Al = 50 之 HZSM-5 (I)，可提高 catalyst life，且不會形成太多 ethylene。
- (3) 將  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  滲入 (impregnated into) Si/Al = 50 之 ZSM-5 將導致 liquid product 選擇性迅速流失。
- (4) 每個 elementary zeolite cell 有 1 或 3 個鋁原子者，liquid hydrocarbons 選擇性較佳；反之，每個 elementary zeolite cell 有 2 個鋁原子者，ethylene oligomerization activity 流失。