

# 利用 HZSM-5 沸石觸媒 將含水乙醇催化轉製成汽油

謝志誠<sup>1</sup>，巫廷璽<sup>2</sup>，吳敬揚<sup>2</sup>，張馬丁<sup>3</sup>，  
劉安琪<sup>4</sup>，周楚洋<sup>5</sup>，周呈霖<sup>6</sup>，陳力騏<sup>7</sup>

1. 國立台灣大學生物能源研究中心、生物產業機電工程學系教授，本文通訊作者
2. 國立台灣大學生物產業機電工程學研究所研究生
3. 美國普渡大學退休教授
4. 國立台灣大學生物產業機電工程學系研究助理
5. 國立台灣大學生物產業機電工程學系副教授
6. 國立台灣大學生物產業機電工程學系助理教授
7. 國立台灣大學生物產業機電工程學系教授

## 摘 要

本研究利用 HZSM-5 沸石觸媒 ( $\text{Si/Al} = 45$ ) 將含水乙醇轉換成以液態產物為主之碳氫化合物，並探討進料含水率、重量時空速度、溫度與壓力對產物產率之影響，找出最適液態產物之反應條件為：含水率 28% (w/w)、重量時空速度  $4.30 \text{ h}^{-1}$ 、溫度  $350^\circ\text{C}$ 、壓力  $60 \text{ kg/cm}^2$ 。在最適條件下，液態產物產量可達碳氫化合物理論產量之 70%。其次，於最適條件下，進行不同再生機制之長時間反應—再生—反應試驗，探討觸媒之活性與使用效率。再生係先以 He 氣流對留置在反應器內之觸媒沖刷 30 分鐘，再於  $550^\circ\text{C}$  下，載入流速  $25 \text{ mL/min}$  之空氣鍛燒 2 小時。結果顯示，觸媒之活性雖可經再生程序予以回復，卻無法完全回復，且在歷經 40 小時反應後，不論何種再生機制，均無法再回復其活性。長時間反應期間選用合適之再生機制，可提高觸媒之使用效率 10% 以上。轉製所得之液態產物，經與市售九五無鉛汽油比較，兩者主要成份相近。

**關鍵詞：**乙醇、沸石、觸媒、汽油、活性

## CATALYZED CONVERSION OF AQUEOUS ETHANOL TO GASOLINE OVER HZSM-5 ZEOLITE CATALYS

Jyh-Cherng Shieh<sup>1</sup>, Ting-His Wu<sup>2</sup>, Jing-Yang Wu<sup>2</sup>, Martin Chang<sup>3</sup>,  
An-Chi Liu<sup>4</sup>, Chu-Yang Chou<sup>5</sup>, Cheng-Ying Chou<sup>6</sup>, Richie Chen<sup>7</sup>

1. Professor, Bioenergy Research Center/Department of Bio-Industrial

- Mechatronics Engineering, National Taiwan University, Corresponding Author.*
2. *Graduate Student, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*
  3. *Retired professor, Purdue University.*
  4. *Research Assistant, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*
  5. *Associate Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*
  6. *Assistant professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*
  7. *Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*

## ABSTRACT

The purpose of this study was to convert aqueous ethanol to liquid hydrocarbons over HZSM-5 zeolite catalyst (Si/Al = 45). The effect of water content in the feed, weight hourly space velocity (WHSV), reaction temperature and ethanol partial pressure were studied in the catalytic conversion. The optimal conditions for the formation of liquid hydrocarbons were as follows: water content 28% (w/w), WHSV 4.30 h<sup>-1</sup>, temperature 350 °C and partial pressure 60 kg/cm<sup>2</sup>. Under optimal conditions, the yield of liquid hydrocarbons reached 70%. Furthermore, in order to examine the activity and efficiency of catalyst, two long term reaction-regeneration experiments were performed under different regeneration protocol. The catalyst was regenerated under He flow for 30 min, followed by calcination at 550 °C for 2 h under air flow of 25 mL/min. The results showed that catalyst regeneration cannot regain the full activity of the fresh one. The activity of catalyst was unrecoverable after 40 h no matter what regeneration protocol was used. However, appropriate regeneration protocol would improve the efficiency of catalyst by more than 10%. The major composition of liquid hydrocarbons from ETG was similar to that of 95 unleaded gasoline

**Keywords:** Ethanol, Zeolite, Catalyst, Gasoline, Activity

## 一、前 言

1973 年石油禁運引發能源危機後，科研界興起以初級氧化物 (O-compounds)，如甲醇 (Methanol) 及乙醇 (Ethanol) 等低醇類 (Lower alcohol)，轉製人造汽油之研究 (Butter et al., 1975; Chang et al., 1975; Meisel

et al., 1976; Chang and Silvestri, 1977; Derouane et al., 1978)。其中，以 Mobil 公司之 MTG (Methanol to Gasoline) 製程最為成功。MTG 製程以 HZSM-5 為觸媒，於固床式反應器 (Fixed-bed reactor) 將汽化之甲醇脫水成二甲基醚 (Dimethyl ether)，再脫水產出包括乙烯 (Ethylene) 在內之 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 烯烴 (Olefins)，然

後經連續脫水－醇化反應 (Dehydration-methanolation reaction) 或聚縮反應 (Polycondensation reaction) 形成合成辛烷值 (Octane rating) 92~94 之無鉛汽油 (Chang and Silvestri, 1977; Derouane et al., 1978)。

HZSM-5 沸石觸媒是一種人工合成、可大範圍改變矽鋁比之矽鋁酸鹽結晶材料，其以  $\text{SiO}_4$  及  $\text{AlO}_4$  四面體為基本單元 (Primary building unit)，由八個五元環 (Five-membered ring) 構成之次級單元 (Secondary building unit) 連結形成三維之管狀結構。結構由孔徑約 6Å 之橢圓、十元環之直筒型孔道 (Straight channels) 及接近圓形之彎曲型孔道 (Zig-zag channel) 所構成，具有極佳之催化特性、熱穩定性及分子選擇性 (Argauer and Landolt, 1972; Kokotailo et al., 1978)。

近年來，在地球暖化效應逐漸對環境及人類生活造成影響之際，許多國家開始積極投入生物質 (Biomass) 之應用及生質能源 (Biomass energy) 之開發。其中，以乙醇之發展最受重視。乙醇雖可單獨作為燃料，亦可與汽油混合用於車輛，具環境友善、潔淨能源及分散能源供應等優點。然而，添加乙醇後之混合燃料卻存在熱含量較低，以及會持續自大氣吸收水分等問題 (Malorella, 1982)。再者，要產製單獨或與汽油混合使用之無含水乙醇，必須將乙醇濃度僅為 5~12 wt % 之醱酵液，先蒸餾再脫水，所耗能量約佔乙醇製程之 50~80%。其中，又以從濃度 85% 提升至純乙醇最為耗能 (Ladisich and Dyck, 1979; Pimentel and Patzek, 2005)。

因此將低濃度乙醇 (或稱含水乙醇) 循類似 MTG 之脫水－聚縮反應路徑，合成碳數  $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$  之碳氫化合物，成為單獨或混合使用乙醇外之一種選擇，加上以乙醇轉製汽油之 ETG 製程 (Ethanol to gasoline) 產生之熱量約為 MTG 之 1/3~1/4，衍生排熱問題較少，且產物內沒有高熔點 (79°C) 之 durene (1,2,4,5-tetramethylbenzene) (Chang et al., 1975; Costa, 1985)。

乙醇於 ETG 製程中，先以化學吸附方式吸附在觸媒表面之布忍司特酸位 (Brønsted acid

site)，脫去一分子水並在表面形成 Ethoxy group，或於較高溫下直接脫水並釋出乙烯，而後循類似 MTG 之反應路徑進行寡聚化 (Oligomerization)、芳構化 (Aromatization)、裂解 (Cracking) 及碳化 (Carbonization) 等複雜反應，合成  $\text{C}_2\sim\text{C}_{10}$  之碳氫化合物並出現積碳 (Carbon deposition) 及去鋁化 (Dealumination) 現象 (Derouane et al., 1978; Schulz and Bandermann, 1994; Inaba et al., 2006)，覆蓋或破壞酸基，降低觸媒活性與使用週期，甚至破壞觸媒結構，造成不可逆之崩塌反應 (Inaba et al., 2009)。從反應機制來看，影響產物分布、觸媒活性與抗失活能力之因子包括 Si/Al (Benito et al., 1996; Gayubo et al., 1996; Murata et al., 2008; Song et al., 2009)、觸媒改質方式 (Modification) (Schulz and Bandermann, 1993; Bun et al., 1990; Talukdar et al., 1997; Inaba et al., 2006; Calsavara et al., 2008; Inaba et al., 2009; Ramesh et al., 2009) 及料源含水率 (Water contents)、重量時空速度 (Weight hourly space velocity, WHSV, g of ethanol  $\text{h}^{-1}$ /g of catalyst)、溫度與壓力等反應條件。

料源所含水份對觸媒活性之影響相當複雜。Oudejans et al. (1982) 及 Phillips and Datta (1997) 認為水份會對積碳產生稀釋作用；Costa et al. (1985) 及 Aguayo et al. (2002) 則認為反應溫度 400°C 以上，水份之出現將對觸媒造成不可逆之失活，甚至破壞觸媒之結構；Schulz and Bandermann (1994) 發現進料之含水量低於 60% 時，產物產率變化尚不大，惟含水量增加至 60% 時，乙烯之產出大幅度增加。WHSV 之高低，影響反應物之駐留時間 (Residence time)。WHSV 越高，駐留時間降低，乙烯及其他低碳數成分沒來得及完成聚縮反應，導致乙烯產出驟增 (Schulz and Bandermann, 1994)。沸石觸媒在 300~500°C 間，可將甲醇及乙醇轉換生成芳香烴 (Butter et al., 1975)；350°C 為最適汽油產出之反應溫度 (Whitcraft et al., 1983)，反應溫度超過 450°C 時，液體產物將遞減，並有大量裂解反應發生，造成積碳量升高 (Costa et al., 1985)。若溫度超

過 500°C，則出現二次反應，CO、CO<sub>2</sub> 及 Methane 等副產物增多。若溫度控制在 250°C，則只有乙烯產出 (Schulz and Bandermann, 1994)。提高壓力，有助於芳香烴產率，並降低烷、烯氣體產出 (Whitcraft et al., 1983; Costa et al., 1985; Schulz and Bandermann, 1994; Makarfi et al., 2009)。

近年來之研究以提高觸媒之活性為主，相較之下，以提高液態產物產率之討論則較少 (Makarfi et al., 2009)。由於汽油是重要之運輸用油，配合生質能源之發展，建立一個非石化之管道取得汽油更是重要 (Gujar et al., 2009)。因此本研究著眼於乙醇產量持續增加與成本降低之發展空間，以含水乙醇作為料源，透過 HZSM-5 沸石觸媒之催化轉製成汽油，並探討進料含水率、WHSV、溫度與壓力對產物產率之影響，找出最適液態產物之反應條件；再於最適條件下，進行不同再生機制之長時間反應—再生—反應試驗，探討觸媒之活性與使用效率。最後，透過氣相層析，比較轉製所得之液態產物與市售九五無鉛汽油之組成。

## 二、材料與方法

### (一)材料

本研究以台灣菸酒股份有限公司販售之濃度 95% 之藥用酒精，經摻入蒸溜水，模擬含水率為 5%~75% (w/w) 之低濃度乙醇作為轉製汽油之料源。使用之沸石觸媒由中國天津凱美思特科技發展有限公司 (Tianjin Chemist Scientific Ltd.) 提供，Si/Al 為 45，粉末顆粒 > 8 μm。

### (二)反應系統與操作

本研究架設之 ETG 反應系統，如圖 1。由一反應器 (R)、日本 Jasco 公司 880-PU 型高效率液相層析幫浦 (P)、進出料管路、壓力計 (G)、溫度計 (T) 及冷凝器 (C) 等所構成。反應器水平放置於管狀高溫爐 (臺灣登盈儀器公司 SR-D2540) 內，為一內徑 3/8 in. 之不鏽鋼管，長度 3 in. (台灣千達高壓管公司 316L S.S.)，前後端放置為防止觸媒流失、孔徑為 8 μm 之不鏽鋼網共 3 層。進出料管路為一內徑 1/8 in. 之不鏽鋼管，其接近反應器部位，為液體

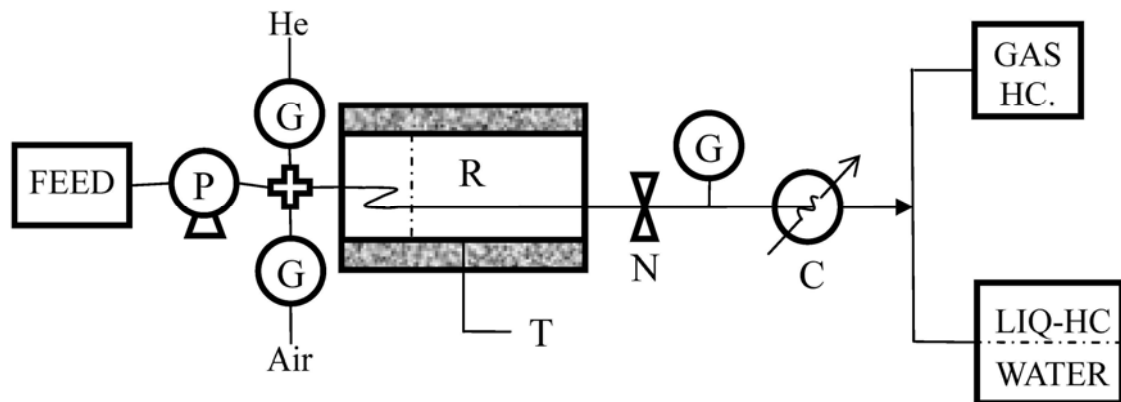


圖 1 ETG 反應系統裝置圖：液相層析幫浦 (P)、反應器 (R)、壓力計 (G)、溫度計 (T)、針閥 (N)、冷凝器 (C)、液態碳氫產物 (LIQ-HC)、氣態碳氫產物 (GAS-HC)

Fig.1 Apparatus for ETG reaction system: LC pump (P), reactor (R), pressure gauge (G), thermocouple (T), needle valve (N), condenser (C), liquid hydrocarbons (LIQ-HC), gas hydrocarbons (GAS-HC)

氣化段 (Evaporator)。反應器與進出料管路間以 Swagelok 管接頭連結。反應器出口接上一針閥 (Tescom 公司 44-1862-24-012N)，用來控制反應器內之壓力。

將含水乙醇於設定之反應溫度與以針閥設定之壓力或自然之情況下，利用幫浦打入氣化段，再進入反應器中，經催化轉製成以碳氫化合物為主之產物，再經冷凝器分類收集。

### (三)觸媒前處理

沸石觸媒於使用前先行處理，其程序包括：(1)取 20 克之觸媒於高溫爐內以 500°C 鍛燒 4 小時；(2)降至室溫後，放入燒杯中，緩緩加入 0.6 M 之 HCl 共 150 mL，攪拌 2 小時後，利用濾紙濾除酸液；(3)加入第二批次之 0.6 M HCl 共 150 mL，攪拌 10 小時後，利用濾紙濾除酸液；(4)再加入第三批次之 0.6 M HCl 共 150 mL，攪拌 2 小時後，利用濾紙濾除酸液；(5)置入高溫爐，以 230°C 鍛燒 10 小時，取出降至室溫後備用 (Butter et al., 1975)。

### (四)觸媒之再生

本研究於每次反應結束後，將留置於反應器內之觸媒先以 He 氣流沖刷 30 分鐘，再於 550°C 下，載入流速 25 mL/min 之空氣鍛燒 2 小時，以回復其活性 (Aguayo et al., 2005)。

### (五)反應產物收集與分析

轉製所得以碳氫化合物為主之產物，經冷凝器分為水層產物 (Aqueous products, AP)、氣態產物 (Gaseous products, GP) 及液態產物 (Liquid products, LP) 等分別收集。水層產物主要為水與親水性產物，氣態產物為碳數低於 4 之烯烴與烷烴，兩者之組成未加以分析。水層產物及液態產物部分，則於收集後測其重量。本研究以進料及產物之重量為基準，定義理論產量 (Theoretical production) 及產物產率 (Yield, %) 如下：

1. 理論產量：由含水乙醇之脫水反應方程式 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ )，推算水層及碳氫化合物之理論產量。以含水率 28%

之乙醇為例，水層之理論產量佔進料重量之 56.17%，碳氫化合物之理論產量佔 43.83%。

2. 液態產物產率 =  $\frac{\text{液態產物產量}}{\text{碳氫化合物理論產量}} \times 100\%$

3. 水層產率 =  $\frac{\text{水層產量}}{\text{水層理論產量}} \times 100\%$

其中，液態產物另以氣相層析儀 (Gas chromatography, GC) 分析其主要組成。

使用之氣相層析儀為 HP 6890 GC system，搭配火焰離子化偵檢器 (Flame ionization detector, FID)、HP-5MS 管柱 (30 m × 0.25 mm)、G1513A 注射器 (Injector)。分析液態產物組成之操作條件為：(1)注射量 0.2 μL；(2)分流比 100:1；(3)注入口溫度 225°C；(4)偵測器溫度 280°C；(5)烘箱溫度維持在 50°C，一分鐘後，每分鐘增溫 2°C 至 100°C，然後每分鐘增溫 50°C 至 250°C；(6)空氣、氫氣、輔助氣體、氮氣之流率分別為 300 mL/min、30 mL/min、30 mL/min、1 mL/min。

### (六)長時間催化反應－再生－反應試驗

為測試觸媒於長時間反應下之活性變化，並比較不同再生機制對觸媒使用壽命及效率之影響。本研究於壓力 60 kg/cm<sup>2</sup> 下、以不同再生機制進行長時間之反應－再生－反應測試，一為以「液態產物產率是否低於 10%」作為指標，另一為以「反應時間是否達 10 小時或液態產物產率是否低於 10%」作為指標。前者，以液態產物產率低於 10%，判定反應結束並啟動觸媒再生程序。後者，則於反應期間達 10 小時或液態產物產率已低於 10%，即啟動觸媒再生程序。反應期間，每 1~2 小時採計累積之產物。

## 三、結果與討論

以低濃度之乙醇作為料源，係著眼於降低乙醇製程之蒸餾與脫水階段之能源需求。因此，本研究先探討含水率對液態產物之影響，找出最適含水率之乙醇，進而探討 WHSV、溫度與壓力對產物產率之影響，找出最適液態產物之反應條件。

### (一) 含水率之影響

以含水率 5%~75% (w/w) 之乙醇為料源，於反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力 6 kg/cm<sup>2</sup> 等條件下，測試含水率對產物產率之影響。經 1 小時之反應，水層及液態產物產率與含水率之關係如圖 2。

當含水率低於 60% 時，水層產率均超過 100%，顯示脫水反應效率相當高，且不排除有親水性產物生成。當含水率低於 28% 時，液態產物產率維持在 50% 左右，而後隨含水率之增加略為下降，至含水率高於 60%，才出現明顯下降。因此，過高之含水率除不利於脫水反應外，亦不利於液態產物，卻有助於氣態產物 (Schulz and Bandermann, 1994)。

含水率 5%~28% 之乙醇，其液態產物產率差異低於 3%，且使用含水率高於 20% 之乙醇者，可大幅度省卻乙醇製程之蒸餾與脫水階段能源需求 (Whitcraft et al., 1983)。因此，本研究基於能源考量，以含水率 28% 之乙醇作為後續研究之料源。

### (二) WHSV 之影響

以含水率 28% (w/w) 之乙醇為料源，於反應溫度 350°C 及未以針閥調設壓力下，測試 WHSV = 1.06 ~ 12.95 h<sup>-1</sup> 範圍內，WHSV 對產物產率之影響。經 1 小時之反應，液態產物產率與 WHSV 之關係如圖 3。

為降低試驗成本，本研究以定量之觸媒為基準，透過增加單位時間之進料量來提高 WHSV。結果顯示，液態產物產率隨 WHSV 之增加，出現先增後降之情形，其原因在於 WHSV 越高，進料在反應器內駐留時間越短，低分子量之中間產物沒能來得及完成聚合反應，導致液態產物產率降低 (Whitcraft et al., 1983; Schulz and Bandermann, 1994; Aguayo et al., 2002)。因此，以獲得最高液態產物產率之觀點，4.30 h<sup>-1</sup> 為 WHSV 之最佳值。

### (三) 反應溫度之影響

以含水率 28% (w/w) 之乙醇為進料，於

WHSV = 1.07、2.12、4.30 h<sup>-1</sup>、反應溫度 300、350、400°C 且未以針閥調設壓力等條件下，探討不同 WHSV 與反應溫度對產物產率之影響。經 1 小時之反應，液態產物產率與 WHSV 及溫度之關係如圖 4。結果顯示，低溫 (300°C) 下，除非增加料源與觸媒之接觸時間 (降低 WHSV)，否則液態產物相當低；若提高溫度至 400°C，可能造成裂解反應發生，降低液態產物 (Costa et al., 1985)。因此，350°C 為最適液態產物之反應溫度 (Whitcraft et al., 1983)。

### (四) 反應壓力之影響

以含水率 28% 之乙醇，於反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup> 等條件下，先行以壓力 5 kg/cm<sup>2</sup> 試驗 1 小時後，實施觸媒再生程序；然後，將壓力增壓至 60 kg/cm<sup>2</sup> 試驗 1 小時，經再生後，依序增壓至 110、135、160 kg/cm<sup>2</sup>。歷經第一梯次增壓試驗後，再以相同之條件及增壓順序，進行第二梯次增壓試驗，其液態產物產率與壓力之關係如圖 5。結果顯示，液態產物產率隨壓力之增加而增加，顯示提高反應壓力，有助於聚合反應之催化活性，惟壓力大於 110 kg/cm<sup>2</sup> 後，液態產物產率反轉下降。

進一步分析液態產物所含苯 (Benzene, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、甲苯 (Toluene, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)、乙苯 (ethyl Benzene, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>)、鄰位二甲苯 (o-Xylene, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)、間位二甲苯 (m-Xylene, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>)、對位二甲苯 (p-Xylene, C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>) 及碳數大於 C<sub>8</sub> 之高碳數分子化合物之產率。結果顯示，苯 (C<sub>6</sub>) 及高碳數分子化合物 (>C<sub>8</sub>) 之產率隨壓力之增加而增加，甲苯 (C<sub>7</sub>)、乙苯 (C<sub>8</sub>) 及二甲苯 (C<sub>8</sub>) 之產率則隨反應壓力之增加而降低 (圖 6)。其中，高碳數分子化合物 (>C<sub>8</sub>) 產率之增加幅度最為明顯。

連續二梯次增壓試驗之液態產物產率與壓力關係均相似，且第二梯次增壓試驗之液態產物產率明顯低於第一次，顯示增壓試驗過程，與壓力超過某一臨界值將造成觸媒難以再生回復活性有關。為釐清觸媒活性衰退幅度與壓力之關係，本研究分別於壓力 5、60、110 kg/cm<sup>2</sup>，以再生前後之液態產物產率比較觸媒活性之衰退幅度，其

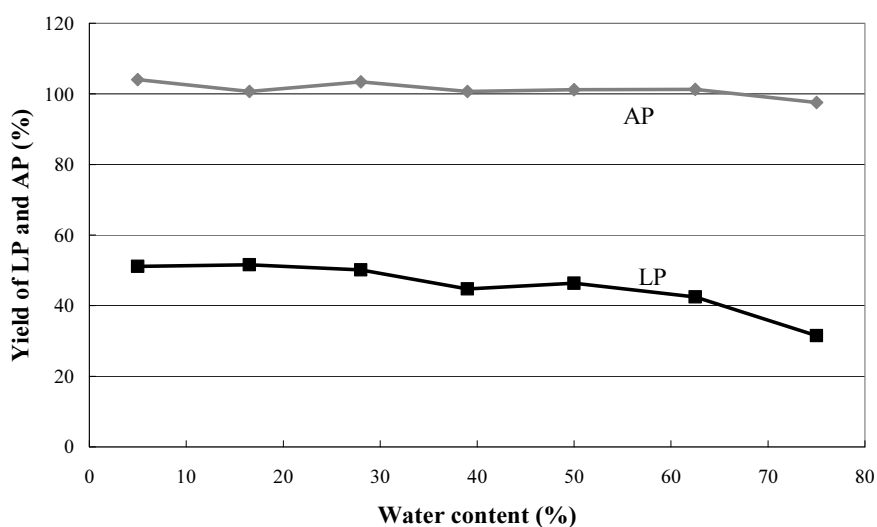


圖 2 水層與液態產物產率與含水率之關係 (反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力 6 kg/cm<sup>2</sup>、反應時間 1 h)

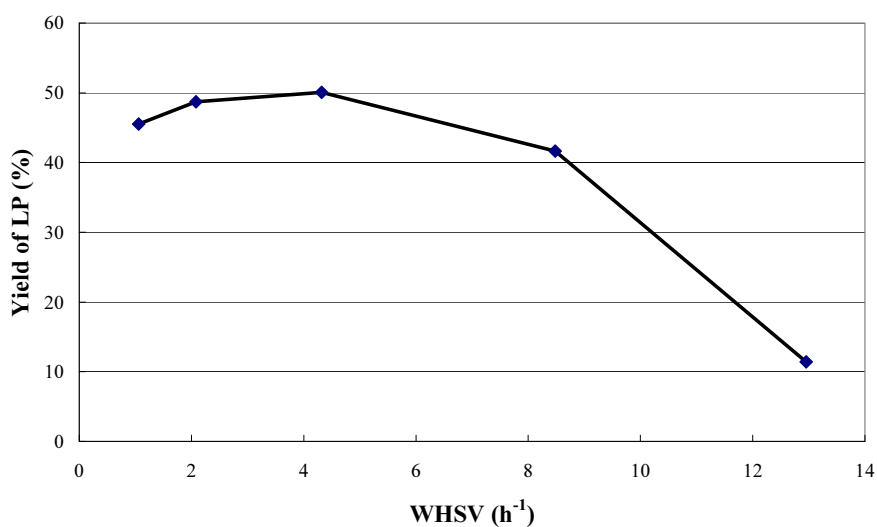


圖 3 液態產物產率與 WHSV 之關係 (反應溫度 350°C、含水率 28%、壓力 6kg/cm<sup>2</sup>、反應時間 1 h)

Fig.3 Yield of liquid product in dependence on WHSV at 350°C with 28% water content and P = 6 kg/cm<sup>2</sup> after streaming for 1 h

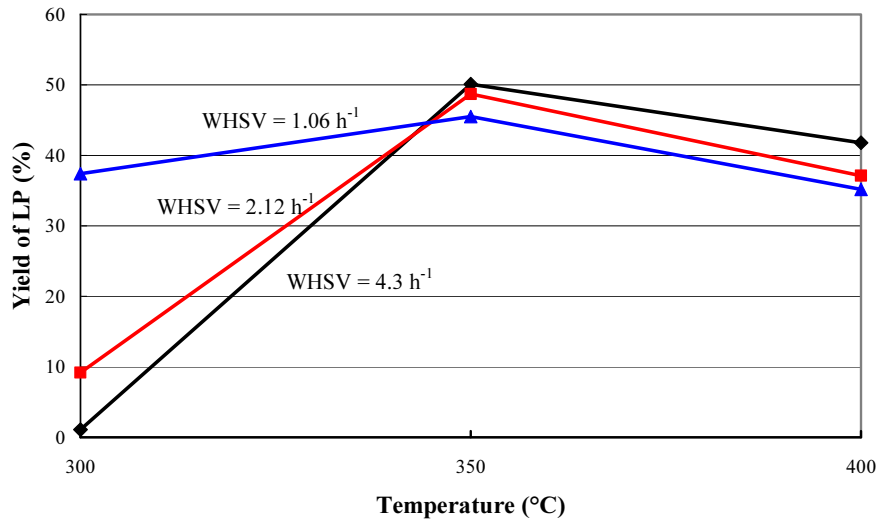


圖 4 液態產物產率與溫度、WHSV 之關係 (含水率 28%、反應時間 1 h)

Fig.4 Yield of liquid product in dependence on WHSV and temperature with 28% water content after streaming for 1 h

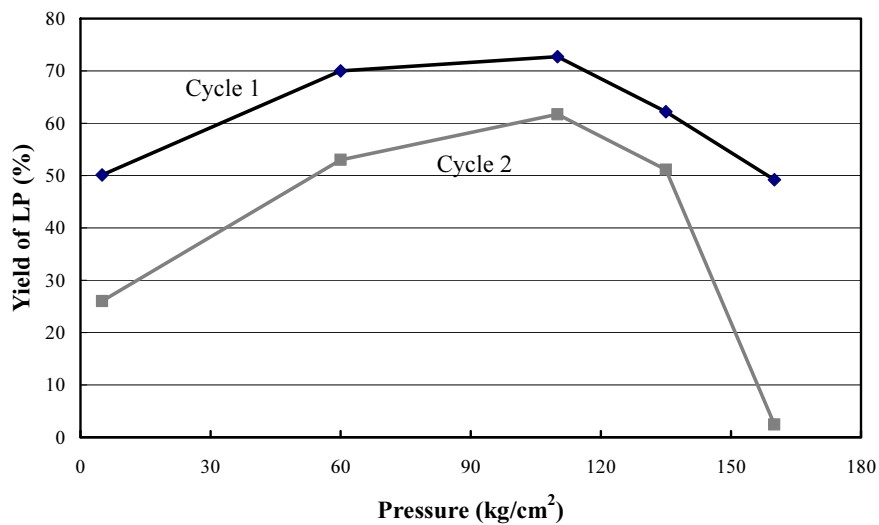


圖 5 液態產物產率與壓力之關係 (含水率 28%、反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、反應時間 1 h)

Fig.5 Yield of liquid product in dependence on the pressure at 350°C with 28% water content and WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup> after streaming for 1 h



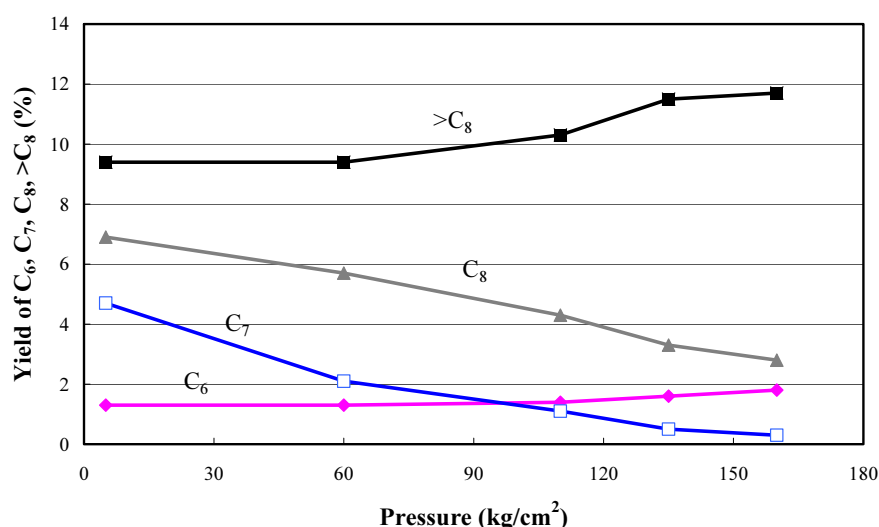


圖 6 苯 (C<sub>6</sub>)、甲苯 (C<sub>7</sub>)、乙苯、鄰位二甲苯、間位二甲苯、對位二甲苯 (C<sub>8</sub>)、高碳數分子化合物 (>C<sub>8</sub>) 產率與壓力之關係 (含水率 28%、反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、反應時間 1 h)

Fig.6 Yield of Benzene(C<sub>6</sub>), Toluene(C<sub>7</sub>), Ethyl benzene, o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene(C<sub>8</sub>) and high carbon molecular compound(>C<sub>8</sub>) in dependence on the pressure at 350°C with 28% water content and WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup> after streaming for 1 h

結果分別為 3.70%、2.98%、17.01%。

前述結果顯示，提高壓力雖有助於液態產物，然過高之壓力下，高碳數產物縮合而成之高黏性結焦，一經吸附在觸媒表面即不易揮發移除，或於移除過程連帶破壞觸媒之活性部位 (Active site)，導致觸媒活性降低，甚至壽命終止。因此，本研究以 60 kg/cm<sup>2</sup> 為最適液態產物之壓力，以避免使用過高之壓力導致負面作用。在該最適條件下，液態產物產率為 70% (圖 5)，每克含水率 28% 之乙醇可產出 0.307 克 (= 進料 1 g 之碳氫化合物理論產量 0.4383g × 70%) 之汽油。

#### (五) 長時間反應之影響及再生性之探討

以含水率 28% 之乙醇，於反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力 60 kg/cm<sup>2</sup> 等條件下，進行長時間之催化反應，並每隔 1~2 小時取樣計算液態產物之產率；當液態產物產率低於 10% 時，即啟動觸媒再生程序，再持續長時間反應，如圖 7。結果顯示，第 24、30、36 小時，因出

現液態產物產率低於 10%，故啟動觸媒再生程序。再生程序雖可回復觸媒活性，但回復程度呈現下滑，至第三次 (第 36 小時) 再生程序後，觸媒活性已明顯降低，至第 40 小時，觸媒已完全失去作用。

為避免於觸媒活性明顯降低後，才啟動再生程序。本研究於以液態產物產率是否低於 10% 外，再加上反應期間為 10 小時之條件。若反應時間已達 10 小時，即便液態產物產率高於 10%，仍強制啟動觸媒再生程序；若反應時間未達 10 小時，液態產物產率已低於 10%，則進行觸媒之再生。長時間反應之液態產物產率變化如圖 8。其中，第 10、28 小時液態產物產率雖高於 10%，然反應時間已達 10 小時，故強制啟動觸媒再生程序；第 18、36 小時則因液態產物產率低於 10%，而啟動觸媒再生程序。

兩相比較，雖觸媒之壽命未能因再生機制之改變而拉長，但在相同反應時間內，前者之平均液態產物產率為 40.5%，後者則提升至 51.42%，明顯提高觸媒之使用效率。

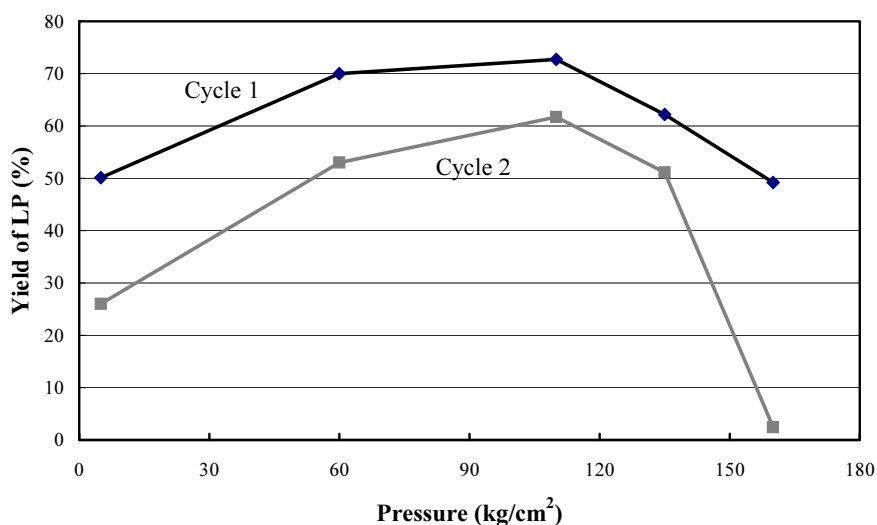


圖 7 長時間反應下液態產物產率之變化 (含水率 28%、反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力 60 kg/cm<sup>2</sup>、觸媒於液態產物產率低於 10%時啟動再生程序)

Fig.7 Yield of liquid product in dependence on the time at 350°C with 28% water content, WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>, and P = 60 kg/cm<sup>2</sup>. Catalyst is regenerated when the liquid product yield is less than 10%

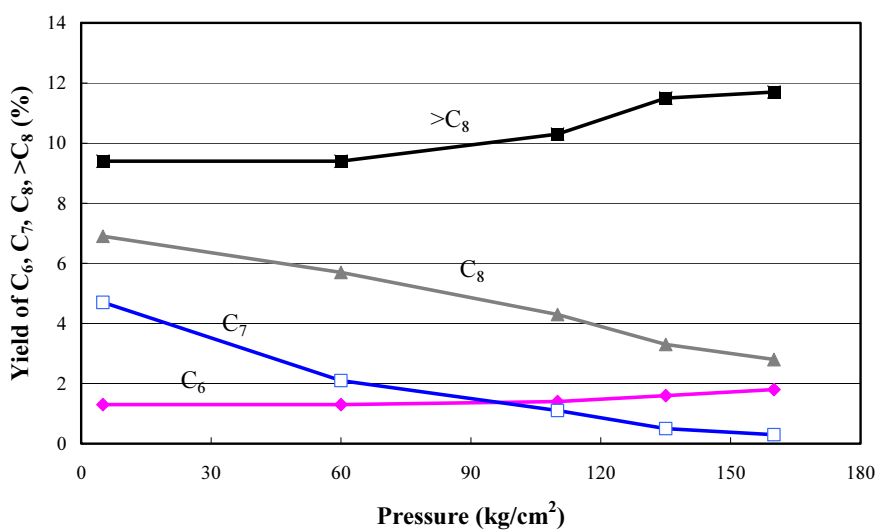


圖 8 長時間反應下液態產物產率之變化 (含水率 28%、反應溫度 350°C、WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力 60 kg/cm<sup>2</sup>、觸媒於液態產物產率低於 10%時或反應時間 10 小時後啟動再生程序)

Fig.8 Yield of liquid product in dependence on the time at 350°C with 28% water content, WHSV = 4.3 h<sup>-1</sup>, and P = 60 kg/cm<sup>2</sup>. Catalyst is regenerated when the liquid product yield is less than 10% or the time on stream is equal to 10 h

由於本研究所使用之觸媒屬於粉末狀，比表面積較大，有助於提高觸媒催化效果，卻易出現表面積碳；若使用顆粒較大之觸媒，雖可減少殘碳之累積量，卻因此降低觸媒表面積，且必須擴大反應器方可填充等量之觸媒。因此，選擇適當大小之顆粒狀觸媒是否有助於提高觸媒之活性、延長使用壽命等，皆可進一步評估。其他，尚包括使用不同 Si/Al 與透過觸媒改質手段等。

再者，本研究以固定床觸媒反應器作為反應系統，於觸媒再生時，必須停止反應，造成產能降低。若能利用石化業純熟之流動床觸媒裂解（Fluid catalytic cracking, FCC）技術，在操作中同步再生，以維持觸媒之活性，並增加產能，提高 ETG 製程之競爭力。

#### (六)產物之品質分析

本研究以含水率 28% 之乙醇，於反應溫度 350°C、WHSV 4.3 h<sup>-1</sup>、壓力分別為 5、60 kg/cm<sup>2</sup> 下進行 1 小時催化反應所得液態產物作為樣品，

與市售之中油公司九五無鉛汽油比較。由於市售九五無鉛汽油產品規範所規定之試驗項目，至少包括辛烷值、鉛含量、芳香烴含量等 13 項。受樣品產量限制，本研究僅就芳香烴含量一項加以比對，並考量標準品取得之容易度及芳香烴含量試驗方法 ASTM D5580 或 CNS 14298 之主要依據成分，以表 1 所列 2-methyl Butane 等 12 種成分作為比對依據。市售九五無鉛汽油與不同壓力之 ETG 樣品之氣相層析圖如圖 9。經積分後，個別波峰相對之成分所佔相對比重，如表 1 所示。市售九五無鉛汽油之 12 種主要組成，在 ETG 液態產物中均有出現，惟其成分比重高低不一。個別成分比重差異顯示，提高反應壓力，不利於碳數 7 及 8 者之生成，卻有助於碳數 6 或碳數大於 8 者之生成。至於其他反應條件對個別成分產率之影響，則有待進一步研究；而其他油品規範應試驗項目，得待放大試驗規模取得一定量之產物後，方能進行測試分析，並據以評估轉換所得液態產物是否符合預期目標。

表 1 市售九五無鉛汽油與 ETG 液態產物主要成分比較  
Table 1 Major product distribution from 95 unleaded gasoline and ETG liquid product

Peak	Identified hydrocarbons	Relative distribution (% Area)		
		95 Unleaded Gasoline	5 kg/cm <sup>2</sup>	60 kg/cm <sup>2</sup>
1	2-methyl Butane	8.05	6.68	10.76
2	n-Pentane	4.03	2.66	3.10
3	2-methyl Pentane	7.96	4.35	7.73
4	3-methyl Pentane	2.50	1.63	3.66
5	n-Hexane	3.63	1.03	1.36
6	Benzene	0.08	2.74	3.26
7	n-Heptane	1.33	0.44	0.31
8	Toluene	5.60	15.76	8.87
9	ethyl Benzene	1.89	5.84	4.65
10	m,p-Xylene	5.67	15.66	11.25
11	o-Xylene	2.32	1.59	1.41
12	1-ethyl 3-methyl Benzene	2.82	7.58	8.49

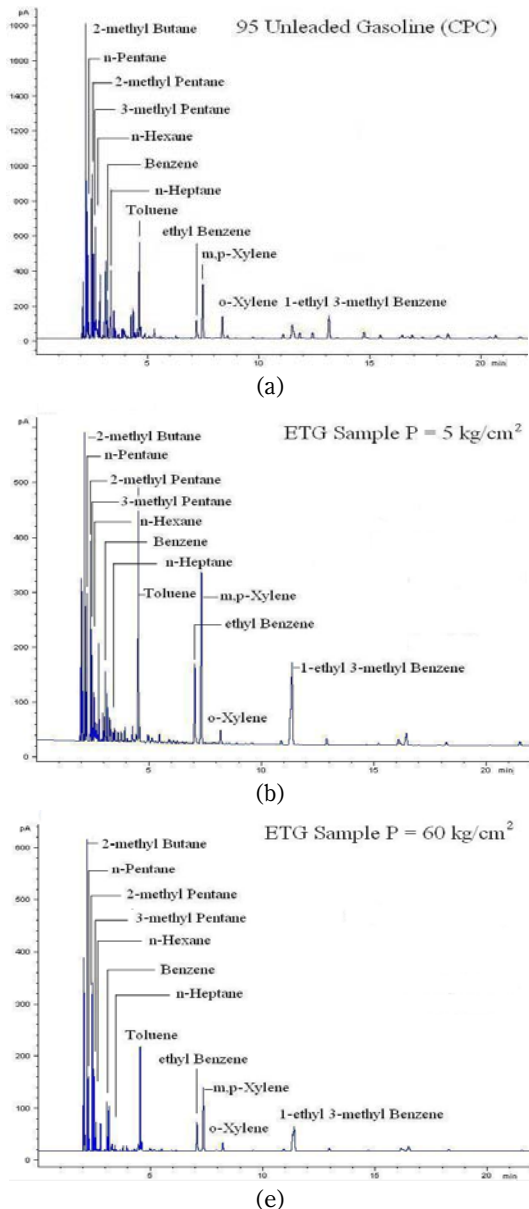


圖 9 市售九五無鉛汽油(a)與 ETG 液態產物在溫度 350°C、WHSV 4.3 h<sup>-1</sup> 與壓力 5 kg/cm<sup>2</sup> (b)或 60 kg/cm<sup>2</sup> (c)之氣相層析圖

Fig.9 Comparison of FID spectrum of 95 unleaded gasoline (a) and the liquid products from ETG reaction at 350°C with WHSV =4.3 h<sup>-1</sup> and P = 5 kg/cm<sup>2</sup> (b) or 60 kg/cm<sup>2</sup> (c). Spectra obtained after streaming for 1 h.

## 四、結論

本研究以含水乙醇為料源，經以 HZSM-5 沸石觸媒催化轉換，製得與市售中油公司九五無鉛汽油成份近似之液態產物。在以獲得最高液態產物產率之目標下，最適液態產物之反應條件為含水率為 28%、WHSV = 4.30 h<sup>-1</sup>、溫度 350°C、壓力 60 kg/cm<sup>2</sup>。在該最適條件下，每克含水率 28%之乙醇可產出 0.307 克之汽油，約為碳氫化合物理論產量 (0.4383g) 之 70%。

ETG 製程中，觸媒活性降低情形相當明顯，雖可透過再生程序回復其活性，然長時間之反應—再生—反應試驗顯示，再生程序並無法完全回復觸媒之活性。因此，如何改善觸媒活性，提高液態產物產率，值得再進一步研究。

甲醇雖可由生物質經氣化、純化及壓縮等程序合成，然其仍以被歸類為化石能源之媒、原油、天然氣作為主要原料。乙醇則可以澱粉類或含糖作物為料源，亦可使用生物化學方法將含有木質纖維素之廢棄物料分解成單醣體，再經醱酵及蒸餾程序製成，具有來源多元化之特色。當前，世界各國對於乙醇生產與應用有相當多之推廣政策，對於乙醇生產技術之提升與生產成本之降低有絕對助益。再者，以低濃度之含水乙醇作為 ETG 製程之料源，可以省卻乙醇製程最為耗能之階段，其經濟效益更形明顯。於此時配合生質能源之發展，投入 ETG 製程之開發，建立一個取得汽油之非石化管道，更是具有前瞻性。

## 五、誌謝

本研究承行政院國科會計畫 (98-3114-B-002-003) 經費補助下完成。研究初期承蒙臺灣大學生物能源研究中心提供經費，支助研究工作之推動。

## 六、參考文獻

1. Aguayo, A. T., A. G. Gayubo, A. M. Tarrío, A. Atutxa, and 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.
2. Aguayo, A. T., A. G. Gayubo, A. Atutxa, B. Valle, and J. Bilbao. 2005. Regeneration of a HZSM-5 zeolite catalyst deactivated in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons. *Catalysis Today* 107-108: 410-416.
  3. Argauer, R. J. and G. R. Landolt. 1972. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent 3,702,886.
  4. Benito, P. L., A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, M. Olazar, and J. Bilbao. 1996. Effect of Si/Al ratio and of acidity of H-ZSM5 zeolites on the primary- products of methanol to gasoline conversion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 66:183-191.
  5. Bun, S., S. Nishiyama, S. Tsuruya, and M. Masai. 1990. Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis* 59:13-29.
  6. Butter, S. A., A. T. Jurewicz, and W. W. Kaeding. 1975. Conversion of alcohols, mercaptans, sulfides, halides and/or amines. U. S. Patent 3,894,107.
  7. Calsavara, V., M. L. Baesso, and N. R. C. Fernandes-Machado. 2008. Transformation of ethanol into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites modified with iron in different ways. *Fuel* 87:1628-1636.
  8. Chang, C. D., A. J. Silvestri, and R. L. Smith. 1975. Production of gasoline hydrocarbons. U. S. Patent 3,928,483.
  9. Chang, C. D. and A. J. Silvestri. 1977. The Conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* 47:249-259.
  10. Costa, E., A. Uguina, J. Aguado, and P. J. Hernandez. 1985. Ethanol to gasoline process: effect of variables, mechanism, and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design* 24:239-244.
  11. Derouane, E. G., J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. Van Hooff, B. P. Speakman, J. C. Vjzdrine, and C. Naccache. 1978. Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite. *Journal of Catalysis* 53:40-55.
  12. Gayubo, A. G., P. L. Benito, A. T. Aguayo, M. Olazar, and J. Bilbao. 1996. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 65:186-192.
  13. Gujar, A. C., V. K. Guda, M. Nolan, Q. Yan, H. Toghiana, and M. G. White. 2009. Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5. *Applied Catalysis A: General* 363:115-121.
  14. Inaba, M., K. Murata, M. Saito, and I. Takahara. 2006. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 88:135-142.
  15. Inaba, M., K. Murata, and I. Takahara. 2009. Effect of Fe-loading and reaction temperature on the production of olefins from ethanol by Fe/H-ZSM-5 zeolite catalysts. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 97:19-26.
  16. Kokotailo, G. T., S. L. Lawton, and D. H. Olson. 1978. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* 272:437-438.
  17. Ladisch, M. R. and K. Dyck. 1979. Dehydration of ethanol: new approach gives positive energy balance. *Science* 205: 898-900.
  18. Makarfi, Y. I., M. S. Yakimova, A. S. Lermontov, V. I. Erofeev, L. M. Koval, and V. F. Tretiyakov. 2009. Conversion of bioethanol over zeolites. *Chemical Engineering Journal* 154:396-400.

19. Malorella, B. L. 1982. Fermentation alcohol: better to convert to fuel. *Hydrocarbon Processing*, August:95-97.
20. Meisel, S. L., J. P. McCullough, C. H. Lechthaler, and P. B. Weiss. 1976. Gasoline from methanol in one step. *Chemische Technik* 6:86-89.
21. Murata, K., M. Inaba, and I. Takaha. 2008. Effects of surface modification of H-ZSM-5 catalysts on direct transformation of ethanol into lower olefins. *Journal of Japan Petroleum Institute* 51:234-239.
22. Oudejans, J. C., P. F. Van Den Oosterkamp, and H. Van Bekkum. 1982. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5 in the presence of water. *Applied Catalysis* 3: 109-116.
23. Phillips C. B. and R. Datta. 1977. Production of ethylene from hydrous ethanol on H-ZSM-5 under mild conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36:4466-4475
24. Pimentel, D. and T. W. Patzek. 2005. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural Resources Research* 14:65:76.
25. Ramesh, K., L. M. Hui, Y. F. Han, and A. Borgna. 2009. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. *Catalysis Communications* 10:567-571.
26. Schulz, J. and F. Bandermann. 1993. Conversion of ethanol over metal-exchanged zeolites. *Chemical Engineering & Technology* 16:332-337.
27. Schulz, J. and F. Bandermann. 1994. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. *Chemical Engineering & Technology* 17:179-186.
28. Song, Z., A. Takahashi, N. Mimura, and T. Fujitani. 2009. Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites. *Catalysis Letters* 131:364-369.
29. Talukdar, A. K., K. G. Bhattacharyya, and S. Sivasanker. 1997. HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons. *Applied Catalysis A General* 148:357-371.
30. Whitcraft, D. R., X. E. Veryklos, and R. Yutharasan. 1983. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design* 22:452-457.

收稿日期：2010年8月23日

修改日期：2010年9月16日

接受日期：2010年11月24日