

國立臺灣大學生物資源暨農學院生物產業機電工程學系

碩士論文

Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

以HZSM-5沸石觸媒轉換含水乙醇為汽油

Conversion of Hydrated Ethanol to Gasoline over HZSM-5
Catalyst



Jing-Yang Wu

指導教授：謝志誠 博士

Advisor: Jyh-Cherng Shieh, Ph.D.

中華民國 100 年 6 月

June, 2011

誌謝

有幸就讀於台大的研究所是我人生的重要歷程，處於這台灣第一學府，除有許多優秀的老師外，身邊的同學們都是相當卓越且上進的，在這樣的環境下給了我許多的激勵與提升。

在這兩年間，首先最主要感謝恩師謝志誠教授以及周楚洋教授給予的指導與教誨，使我的研究能夠更趨完善；助理劉安琪學姐協助與建議；巫廷璽學長的悉心指導及打下的穩固基礎；而要特別感謝張馬丁教授提供本研究的最初概念、程序改良的點子，使的本研究在觸媒活性的改良上有所進展。另外也感謝其他對本研究提供意見及協助的老師及廠商：中興生機陳天鴻教授對論文內容的指教；台大化工谷家嵩教授提供汽油檢測之常識；警大王勝盟教授協助樣本的分析；偉吉達公司黃光輝先生、系上技工何萬中、黃清隆先生協助反應器之架設與改進；思必可公司廖玉惠小姐提供之 GC 設備操作經驗與材料；尚偉公司蕭博丞先生提供 HPLC 之維修與操作技巧。有了這些前輩先進的指導與協助，才使得我的研究能夠順利進行。

最後，我要感謝我的家人，給我的鼓勵與支持；女友佩倫的包容與關懷；同窗好友王志文、邱子威彼此間的砥礪以及研究室其他同儕的關心，成為我能順利完成碩士學位的動力，在此誠摯地感謝他們。

摘要

能源問題已成了近半個世紀以來世人普遍關注的議題之一。1973 年，石油危機爆發後，許多依賴石化資源之國家經濟受到重大打擊。此一時期，Mobil 公司於發展 MTG (Methanol to Gasoline) 技術，成功地將甲醇轉化成汽油，提供合成汽油之生產管道。爾後，在石油短缺及環保意識高漲之雙重影響下，再生能源之開發漸獲重視，其中以生物質為料源之生質乙醇更是發展之重點。

本研究利用沸石觸媒 HZSM-5 作為催化劑，以低濃度之乙醇溶液為料源，經催化轉換成與汽油組成相似之碳氫化合物，並探討乙醇濃度、進料速率、溫度與壓力對產率及產物分佈之影響，找出最佳之操作條件。

實驗結果發現，在最佳條件：350°C、WHSV 1 hr⁻¹ 及壓力 60 kg/cm² 等條件下，選擇濃度 72 wt% 之乙醇作為料源，液態產物產率可達 69.32%。為探討觸媒清理機制對於觸媒之活性與使用效率之影響，本研究進一步於乙醇濃度 72 wt%、350°C、WHSV 1 hr⁻¹ 及壓力 5 kg/cm² 條件下進行長時間之反應試驗。結果顯示，於關機前或再生前持續通入乙醇並降溫至 80°C 以下，再通入氮氣降至室溫之乙醇沖刷 (Ethanol flush) 程序，可有效將殘留在反應器內之產物清理乾淨，確實延長觸媒之壽命至少達 210 小時，期間之液態產物產率維持在 48.88±1.66%。

關鍵字：含水乙醇、沸石觸媒、汽油、碳氫化合物、再生

Abstract

Energy issue has attracted worldwide attention during the past half a century. In 1973, the oil crisis erupted. Many countries suffered huge economic loss because these countries were dependent on imports of fossil fuel resources. At the same time, Mobil developed the MTG (Methanol to gasoline) process. MTG process successfully converted methanol to gasoline range hydrocarbons using a zeolite catalyst. It provided a way for synthetic fuels production. Later, under the impact of oil shortage and the raise of environmental awareness, the developments of renewable energy were gradually emphasized. Among which bioethanol from biomass was the focus of developments.

In this study, we used HZSM-5 as catalyst to convert ethanol broth to gasoline range hydrocarbons, and we discussed the influences of the concentration of ethanol, feeding rate, temperature, and pressure on the yield and product distribution.

The optimal conditions for the formation of liquid hydrocarbons were as follows: water content 28% (w/w), WHSV 1 hr^{-1} , temperature 350°C and partial pressure 60 kg/cm^2 . Under optimal conditions, the yield of liquid hydrocarbons reached 69.32%. Furthermore, in order to examine the effects of cleaning mechanism on the activity and efficiency of catalyst, long term reaction-regeneration experiments were performed under the conditions: water content 28% (w/w), WHSV 1 hr^{-1} , temperature 350°C and partial pressure 5 kg/cm^2 .

The results showed that the ethanol flush program can effectively remove residual reactants left in the reactor. The ethanol flush program initiated before shutdown or

regeneration. In that program, ethanol broth continuously fed and temperature was gradually reduced to 80°C, then helium was fed before the reactor was cooled to room temperature. After 210 hours reaction, the activity of catalysts was not reduced significantly. During the period of reaction, the liquid product yield remained at $48.88 \pm 1.66\%$.

Keyword: Hydrated ethanol, zeolite catalyst, gasoline, hydrocarbon, regeneration.



目錄

誌謝	I
摘要	II
ABSTRACT	III
目錄	V
圖目錄	VII
表目錄	X
第一章 前言	1
第二章 文獻探討	3
2.1 汽油之生產方式	3
2.1.1 汽油之合成	3
2.1.2 甲醇轉製汽油 (Methanol to gasoline, MTG)	4
2.2 ZSM-5 沸石觸媒	6
2.3 乙醇轉製汽油 (ETHANOL TO GASOLINE, ETG)	9
2.3.1 發展背景	9
2.3.2 ETG 反應途徑	11
2.3.3 影響因子	11
第三章 研究方法	16
3.1 反應系統架設與操作	16
3.1.1 觸媒前處理	17

3.1.2 觸媒之填充	17
3.2 實驗設計	18
3.3 分析方法	20
3.3.1 產出效率分析	20
3.3.2 產物組成分析	22
3.3.3 儀器參數設定	25
第四章 結果與討論	26
4.1 進料濃度與 WHSV 之影響	26
4.2 反應溫度之影響	33
4.3 反應壓力之影響	36
4.4 長時間反應之影響	39
4.5 產物組成分析	42
第五章 結論	44
第六章 參考文獻	45
附錄一	50



圖目錄

圖 2.1 MTG 反應途徑 (CHANG AND SILVESTRI, 1977)	4
圖 2.2 轉化煤或天然氣為汽油之生產流程 (CHANG ET AL., 1978)	6
圖 2.3 ZSM-5 之 PENTASIL UNIT 及 PENTASIL CHAINS (KOKOTAILO ET AL., 1978)	7
圖 2.4 ZSM-5 之孔洞結構 (KOKOTAILO ET AL., 1978)	8
圖 2.5 ZSM-5 之通道結構 (KOKOTAILO ET AL., 1978)	8
圖 2.6 ETG 反應途徑 (INABA, 2006)	11
圖 3.1 ETG 反應系統設置圖	16
圖 3.2 反應器的觸媒填充方式	17
圖 3.3 實驗操作流程	18
圖 3.4 無鉛汽油之氣相層析圖	22
圖 4.1 產率與濃度、WHSV 之關係 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 55~72 WT%)	27
圖 4.2 T _{ALI} 和 T _{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 55 WT%)	27
圖 4.3 T _{ALI} 和 T _{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 63.5 WT%)	28
圖 4.4 T _{ALI} 和 T _{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	28
圖 4.5 ALIPHATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 55 WT%)	29
圖 4.6 ALIPHATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 63.5 WT%)	

.....	30
圖 4.7 ALIPHATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	30
.....	30
圖 4.8 AROMATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 55 WT%)	31
.....	31
圖 4.9 AROMATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 63.5 WT%)	31
.....	31
圖 4.10 AROMATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	32
.....	32
圖 4.11 產率與反應溫度之關係 (操作條件：300~400°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%).....	33
圖 4.12 T _{ALI} 和 T _{ARO} 之產率 (操作條件：300~400°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%).....	34
圖 4.13 ALIPHATICS 之產物分佈 (300~400°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	35
.....	35
圖 4.14 AROMATICS 之產物分佈 (300~400°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	35
.....	35
圖 4.15 產率與反應壓力之關係 (350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	36
.....	36
圖 4.16 T _{ALI} 和 T _{ARO} 之產率 (操作條件：350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%).....	37
圖 4.17 ALIPHATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	38
.....	38
圖 4.18 AROMATICS 之產物分佈 (350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%)	

.....	38
圖 4.19 產率與長時間反應之關係 (350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%).....	40
圖 4.20 產率與長時間反應之關係 (連續操作)(350°C、WHSV = 1 HR ⁻¹ 、5~80 KG/CM ² 、濃度 72 WT%).....	41
圖 4.21 ETG PRODUCT 與 92 無鉛汽油之氣相層析圖比較	42
圖 4.22 ETG 產品與 92 無鉛汽油之組成成份比較.....	43



表目錄

表 2.1 各種燃料之熱含量 (DAVIS ET AL., 2009)	9
表 2.2 乙醇的轉換或蒸餾程序之耗能比較 (WHITCRAFT ET AL., 1983).....	10
表 3.1 操作參數測試範圍.....	19
表 3.2 油層成份檢測項目.....	23
表 3.3 檢測項目之分類.....	24



第一章 前言

能源問題已成了近半個世紀以來世人普遍關注的議題之一，開發替代能源更是各國積極發展之目標。1973 年首次石油危機，使得一些過度依賴石化資源之國家經濟受到重大打擊；以巴西為例，由於其對石油之進口依存度達 80~90%，因而在遭受衝擊後，於 1975 年提出酒精燃料計畫，作為因應石油危機之對策：先廣為種植甘蔗，以提煉糖份、醱酵製成乙醇，再於 2003 年推行 FFV (Flex fuel vehicle)。FFV 可單獨使用汽油或酒精，亦可以混合汽油及酒精之酒精汽油作為燃料。在政策之積極推動下，2006 年巴西之生質酒精產量已超過 160 億公升，使其對石油資源之依賴降到最低 (曾，2008)。

同一時期，Mobil 公司也發展出另一種形式之能源技術—MTG (Methanol to gasoline)。所謂 MTG 是將甲醇在高溫下，經過觸媒之催化反應，轉換成與 92~95 無鉛汽油成份相近之產物。Mobil 公司在 1980 年時與紐西蘭政府合作建廠，年產量達 600,000 噸，後因國際油價下跌，工廠停止運作。

時至今日，隨著經濟之快速發展，石油消耗量也越趨劇烈，在石油短缺及環保意識高漲之雙重影響之下，力求節能之餘，再生能源之開發成為無法迴避之課題；其中，以生物質作為再生能源之料源最受矚目。生物質可為一般常見作物，如玉米、番薯等，或是農產廢棄物等，將其藉由物理、化學或生物之方式轉換成化學品或燃料，例如乙醇，更是發展之重點。

將汽油摻配燃料乙醇，稱之為酒精汽油 (Gasohol)。例如，將乙醇與汽油以 1:9 比例混合而成之酒精汽油可表示為 E10。使用酒精汽油之優點在於減少二氧化碳排放量、汙染物較少、不需添加四乙基鉛即可提升辛烷值等 (Niven, 2005)。但以乙醇做為燃料仍存在其他的問題，包括：(1) 燃料乙醇或用來摻配汽油之乙醇須為無

水酒精，醱酵獲得的乙醇濃度約只有 8-10%，要進一步獲得高濃度之乙醇，得藉由蒸餾程序，其成本與能量相當可觀，經濟效益比直接使用汽油來得不划算 (Whitcraft et al., 1983)；(2) 乙醇之熱含量約只為一般汽油之 68%，即便是使用酒精汽油 E85 也，其熱含量也只有汽油熱含量的 73% (Davis et al., 2009)；(3) 使用或添加乙醇會增加蒸氣壓引發軟性零件的滲漏，氧化後的酸性物質會腐蝕零件；(4) 酒精汽油雖然可以減少汙染物，但會使得 NO_x 、甲醇、丙烯醛之排放量增加，造成新空氣汙染源 (Niven, 2005)。

生質乙醇不僅得先經過蒸餾純化，在作為添加劑或直接使用都可能產生其他問題，要以生質乙醇作為再生能源，仍有許多問題尚待改善。

以乙醇作為料源，使用類似於與 MTG 之程序，予以轉換成汽油之製程稱之為 ETG (Ethanol to gasoline process)。ETG 之優勢在於：(1) 作為原料之乙醇不需要為無水酒精等級，而且轉換後之產物並無重金屬、硫等其他雜質，不需再增設其他分離設備；(2) 產物中不含 Durene (1,2,4,5-Tetramethylbenzene，均四甲苯)，Durene 雖具高辛烷值 (Octane number)，但其高熔點之故會在化油器中結晶，傷害引擎；(3) 生質乙醇目前為生質能源之發展重點，隨著更多技術及研究之投入，可望有效降低生產成本。藉此降低對石化燃料的依賴性，而能源多元化也可抵制石油出口國的獨佔性，達到經濟平衡的目的。

本研究以低濃度乙醇溶液作為料源，探討乙醇濃度、進料速率、溫度與壓力對產率及產物分佈之影響，並藉由操作程序之改良，能夠延長觸媒之使用壽命，以供未來進入工業生產規模之參考，為能源之供應來源提供另一實用之選項。

第二章 文獻探討

2.1 汽油之生產方式

2.1.1 汽油之合成

現今汽油仍主要提煉自石油，經由分餾、裂解、重組等程序，獲得市面上販售之一種燃料。汽油的組成碳原子數主要落在 $C_5\sim C_{11}$ 之間，通常為長鏈烷或其異構烷，以及 Aromatics 等碳氫化合物，但並沒有固定之構成比例。

石油之分餾程序是藉由各種成分有不同之沸點及蒸汽壓，去分離出各種產品。而分餾後分子量高的部分，可藉由裂解程序將油品中較大的分子分解為較小之分子 ($C_5\sim C_9$ 之間)，來增加部份產品之產量。裂解的方式包含流體觸媒床、加氫裂解及重油裂解等。經由分餾或裂解中得到的汽油辛烷值約介於 60~80 之間，得藉由重組程序將分子異構化或芳香化來提高其辛烷值。另外，MTBE (Methyl tertiary butyl ether, 甲基第三丁基醚) 也常作為辛烷值之增進劑，近年來因環保之因素，逐漸改以乙醇作為添加物幫助燃燒。

隨著全球人口不斷地增加，開發中及已開發國家對於生活品質和交通運輸的需求激增，輕油的需求量也跟著增加。石油探勘技術之進步，使得許多尚未開採之油田被發現，但原油的品質似乎並不如以往，API 值逐漸下降且含硫量也逐漸上升。如此一來，得需要更多之處理，才能從品質較差之石油獲得到市面上需要之油品。

石化工業隨著環境保護意識之高漲，已被視為高汙染及高危險性的產業；加上許多國際公約如蒙特婁議定書、聯合國氣候變化綱要公約等條約的限制，使得

石化產業備受壓力。在此全球性潮流之影響下，尋找具再生性、低汙染及高效率之能源便成了第一要務。

2.1.2 甲醇轉製汽油 (Methanol to gasoline, MTG)

1970~1990 年代出現兩次之石油危機，第一次發生在 1973 年，因為中東國家不滿西方支持以色列，採取石油禁運，導致石油價格從最初每桶 3 美元漲到超過 13 美元；第二次發生在 1980 年，因爆發兩伊戰爭影響部分原油出口量，導致石油從 14 美元漲至 35 美元。許多國家為降低對於中東產油國之依賴，開始尋找替代能源，因而有了 MTG 製程技術之研發。MTG 製成是 Mobil 於 1975 年所研發，是一種利用 ZSM-5 沸石觸媒將甲醇轉化為近似汽油之碳氫化合物 (Chang et al., 1975)，其產物內含 Aliphatic (脂肪族) 及 Aromatic (芳香族) 等，與市售汽油 (C₄~C₁₀) 沸點相近。

Chang & Silvestri (1977) 以甲醇或其他的 O-compounds 如乙醇、丁醇和醛類等，藉由 MTG 之催化程序探討其反應途徑，如圖 2.1 所示：

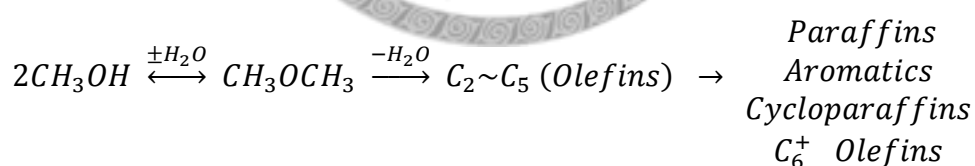


圖 2.1 MTG 反應途徑 (Chang and Silvestri, 1977)

其中，甲醇脫水後合成 DME (Dimethyl ether，二甲基醚)，為中間產物，再脫水後獲得之 C₂~C₅ 烯類經純化或聚縮後合成辛烷值 92~94 之無鉛汽油；另外，操作溫度與 LHSV (Volume of liquid methanol) / (Volume of catalyst, hr⁻¹) 大小，也會影響液態產物產率與產物分佈。例如，操作溫度低於 300°C 或是進料速率較高，多

數中間產物 DME 未能持續反應，造成產率降低 (Chang and Silvestri, 1977; Derouane et al., 1978)。

Chang et al. (1978)以一 single-pass 之固定式觸媒床反應器，探討 MTG 製程下，溫度 (315~537°C)與壓力 (0~50 kg/cm²)對甲醇轉換率與產物分佈之影響：當反應溫度升高至 371°C 以上，甲醇轉換率可達到 99%以上、產物中之 C₂-C₄ olefins (低碳烯烴)增加，但 Aromatics 的產量並無明顯變化，其中之 Durene 為 MTG 製程之特別產物。雖 Durene 之辛烷值超過 100，對於提升汽油之辛烷值有很大之幫助，然因其高熔點 (79°C)之性質，將造成化油器內部結晶，影響可操控性，為不良之產物成份。Durene 之產量，隨著反應溫度之上升而降低。另外，提高反應壓力等同於增加反應物與觸媒之接觸時間，雖有助於增加 Aromatics 之產率，卻助長 Durene 之形成。

Derouane et al. (1978)之實驗結果顯示，低溫下之 MTG 製程 (小於 300°C)，甲醇轉換率偏低；惟溫度提高至 350°C 時，其轉換率幾可達 100%，且 Aromatics 之產率也隨之上升。

Chang et al. (1979)探討壓力 (1~50 kg/cm²)對 MTG 製程之影響，結果顯示，提高壓力下，Durene 產率可佔 Aromatics 之 50%；以乙醇作為料源之 ETG 製程中，Aromatics 產率與前者接近，但 Durene 佔 Aromatics 之比例則低於 1%。

1980 年，Mobil 公司與紐西蘭政府合作建廠，並以當地天然氣源作為產製甲醇之料源，每年產量達 600,000 噸 (Bjørngen et al., 2007; Johansson et al., 2009)。其生產流程如圖 2.2 所示：

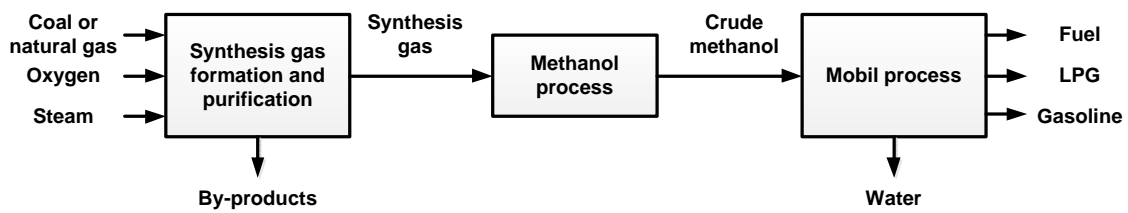


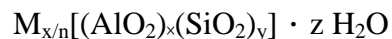
圖 2.2 轉化煤或天然氣為汽油之生產流程 (Chang et al., 1978)

1990 年之後，因國際石油價格下降，MTG 製程成本難以競爭，導致以甲醇產製汽油之工廠停止經營。

MTG 製程技術不僅已達到工業化之生產規模，加上其係以甲醇作為料源，由單純之碳氫化合物合成之汽油，產品中不含硫及其他雜質，比起一般石化汽油，純化分離程序簡單許多。然而 MTG 還是有其缺點：一為產物含有 Durene，其結晶易造成引擎效能降低；另一為 MTG 屬高放熱反應，每公斤甲醇放出 1,740 千焦耳熱量，熱量之移除為一大問題。Mobil 公司為提高能源效率，將循環器導入反應器外部，用以吸收熱量再利用。

2.2 ZSM-5 沸石觸媒

沸石 (Zeolite) 是由氧化矽、氧化鋁形成之矽鋁酸鹽結晶，以 SiO_4 或 AlO_4 為基本單元，再以氧原子連接矽、鋁所形成之立體架構，其結構式可表示為：



其中，M 為陽離子數，n 為陽離子之氧化數，x、y 為鋁和矽的數目，z 為結構內之水分子數，因兩個氧化鋁四面體無法相連，故 $x \leq y$ 。

沸石具有環面構成、一定大小之孔洞，只能通過一定大小之反應物或產物，

因而對產物具有形狀選擇性 (Shape selectivity)，常被用作分子篩 (Molecular sieve)。沸石表面之 Acid site (酸位)是其活性中心，其中之 Brønsted acid sites 提供質子，而 Lewis acid sites 接受電子，具離子交換性，對於裂解、聚合等反應有催化的效果，故沸石也常被稱作固體酸 (Solid acid) (趙，1990)。

ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil)為沸石觸媒的一種，1975 年，由 Mobil 公司取得產品專利，已被廣泛地用於石化工業中之催化反應。ZSM-5 型沸石觸媒是以八個五元環 (Five membered rings)為一基本單元 (Pentasil unit)，由 Pentasil unit 再構成之 Pentasil chains (圖 2.3)連結形成三維之管狀結構。結構由孔徑約 6 \AA 之橢圓、十元環之直筒型孔道 (Straight channel)及接近圓形之彎曲型孔道 (Zig-Zag channel)所構成 (圖 2.4)。立體結構如圖 2.5 所示。

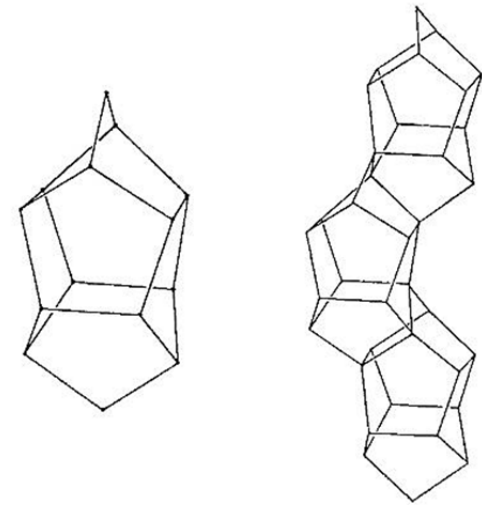


圖 2.3 ZSM-5 之 Pentasil unit 及 Pentasil chains (Kokotailo et al., 1978)

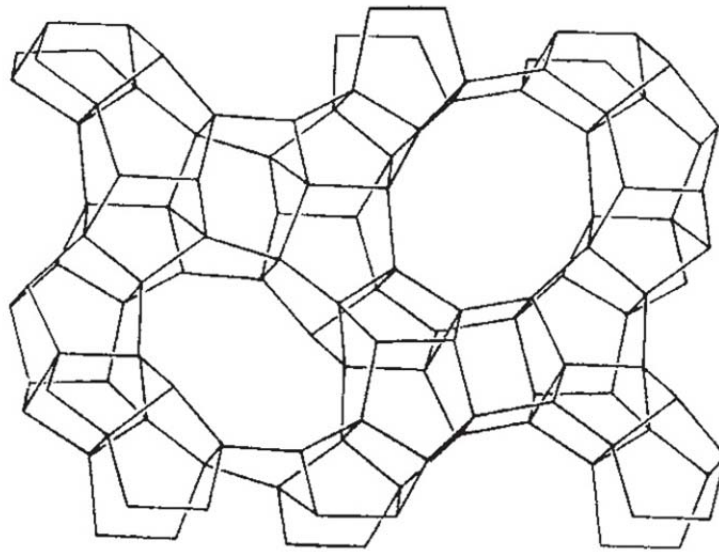


圖 2.4 ZSM-5 之孔洞結構 (Kokotailo et al., 1978)

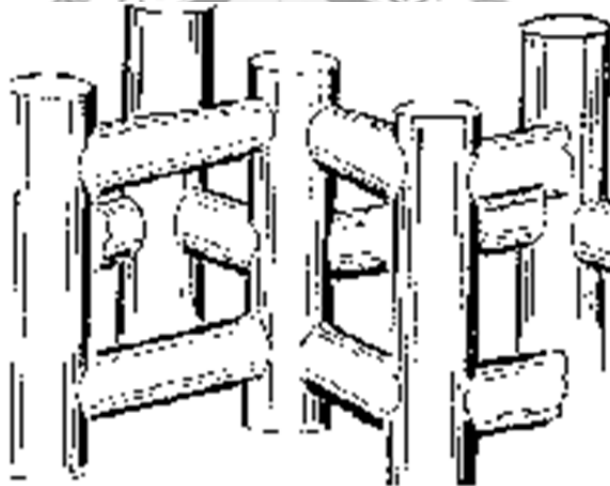


圖 2.5 ZSM-5 之通道結構 (Kokotailo et al., 1978)

帶質子之 ZSM-5 沸石觸媒稱為 H-ZSM-5，具高活性、熱穩定性、形狀選擇性 (Shape selectivity) 及可重複再生利用的特性，常用於觸媒裂解重組、異構化及 MTG 製程等，在石化工業中扮演著重要的角色。本研究以 H-ZSM-5 作為使用之觸媒。

2.3 乙醇轉製汽油 (Ethanol to Gasoline, ETG)

2.3.1 發展背景

ETG 製程之基礎源自 MTG 製程技術，其料源乙醇為以含糖或澱粉質作物 (如玉米、甘蔗) 經水解、醱酵程序製成之乙醇。近年因糧食問題，製作乙醇之原料改以富含多醣體 (Polysaccharides) 之木質纖維素材料 (Lignocellulosic materials)，如農業廢棄物等，經分解成單醣體 (Monosaccharides)，再予以醱酵成乙醇等，即為俗稱之纖維酒精 (Cellulosic alcohol) 或纖維乙醇 (Cellulosic ethanol) (Pimentel and Patzek, 2005; Balat and Öz, 2008; Dias et al., 2010)。

乙醇是近年來全球發展生質能源當中相當重要之一環。以乙醇直接或與汽油混合作為燃料仍有不少潛在問題：(1) 乙醇氧化後形成之酸性物質會腐蝕軟性零件；(2) 於寒帶地區因汽化不易，造成機器啟動困難；(3) 乙醇熱含量約為汽油之 68%，酒精汽油 E85 約為汽油熱含量之 73%，如表 2.1 所示；(4) 酒精汽油會增加 NO_x、甲醇、醛類等污染物的排放量。其中 NO_x 與醛類受到光解後會形成光煙霧，另外乙醛又為 Peroxylacetate nitrate (PAN) 之前身物，此種硝酸鹽類為具有刺激性之毒物 (Niven, 2004; 周, 2008)。

表 2.1 各種燃料之熱含量 (Davis et al., 2009)

Heat content for various fuels	
Conventional gasoline	125,000 Btu/gal (gross) = 115,400 Btu/gal (net)
Methanol	64,600 Btu/gal (gross) = 56,560 Btu/gal (net)
Ethanol	84,600 Btu/gal (gross) = 75,670 Btu/gal (net)
E85	90,660 Btu/gal (gross) = 81,630 Btu/gal (net)

ETG 係以乙醇作為料源，其反應機制與 MTG 十分相似。然相對於 MTG，ETG 之發展具有下列優勢：

1. 由於經由醱酵程序所得到之乙醇濃度約 6~12%，若要達到市售工業酒精 (約 95%) 之濃度，其蒸餾程序成本約占整體製程 50~80%，而且當濃度達 95% 時，水和乙醇形成共沸點，已無法利用蒸餾程序進行脫水 (Ladisich & Dyck, 1979)。因此，利用低濃度之乙醇，可減少製造無水酒精之能量需求。乙醇轉化與蒸餾程序之耗能比較如表 2.2。
2. ETG 產物中幾乎沒有 Durene。
3. 在未來生質乙醇之持續發展下，乙醇之生產成本可望進一步下降。

表 2.2 乙醇的轉換或蒸餾程序之耗能比較 (Whitcraft et al., 1983)

Process	Net process requirement	
	Btu/gal	10 ⁶ J/L
Recovery of ethanol from fermentation broth :		
(i) Conventional two-stage distillation	27,400	7.6
(ii) Conventional distillation (95%) followed by dehydration	19,200	5.4
(ii) Conventional distillation (95%) followed by low temperature blending with gasoline	21,000	5.9
Distillation (to 60%) followed by reactions to gasoline (based on 1 gal of gasoline processed which produces 0.678 gal of gasoline)	1,800	0.5
Direct conversion of ethanol (from the fermentation broth) to ethylene or B.E.T.E process	5,500	1.5

2.3.2 ETG 反應途徑

ETG 製程之反應途徑，如圖 2.6 表示：

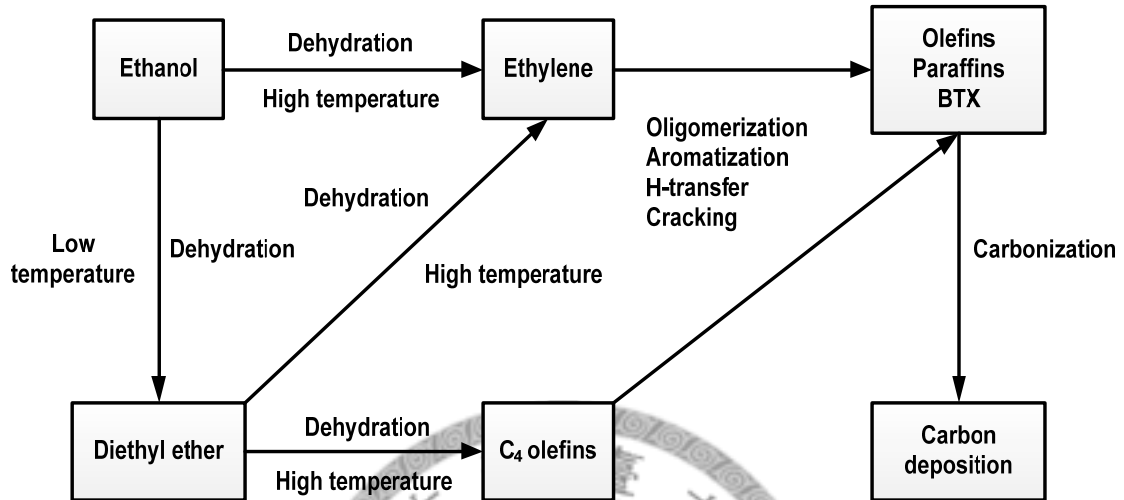


圖 2.6 ETG 反應途徑 (Inaba, 2006)

若反應溫度夠高，則乙醇直接脫水形成乙烯；反之，則先轉換成乙醚。接著是經由裂解、聚合、芳香化及 H-transfer 等反應，得到較大分子之烯烴、烷烴、BTX (Benzene、Toluene、Xylene) 等產物。這些產物殘留在觸媒表面或觸媒孔洞中時，形成積碳，造成觸媒的活性降低。

2.3.3 影響因子

ETG 製程係在一個反應器內完成，其過程相當複雜。從反應途徑來看，影響產物分佈、觸媒活性與抗失活能力之因子包括觸媒特性 (Characteristics of H-ZSM5 catalyst)、乙醇濃度 (Concentration of ethanol broth)、溫度、WHSV (重量時空速度，Weight hourly space velocity, gram of ethanol h^{-1} /gram of catalyst)、與壓力等。

1. H-ZSM-5 觸媒特性

影響催化反應之觸媒特性包括矽鋁比 (Si/Al ratio)、表面酸種類及孔洞結構等。觸媒之孔洞結構關係產物之選擇性 (Selectivity)，根據 2.2 節所述，孔洞之大小、形狀及骨架之通道 (Channel) 直接限制產物之種類，特別是介於 C₅~C₁₀ 之 Aliphatics (脂肪族) 和 Aromatics (芳香族)。Madeira et al. (2009) 比較在同酸度下，不同孔洞大小之三種觸媒 (HFAU、HBEA 和 H-ZSM-5)，發現 H-ZSM-5 之規格最適合 ETG 製程。

觸媒之矽鋁比與表面酸種類、觸媒活性及產物類型有關。矽鋁比越低者，觸媒表面之 Brönsted acid sites 越多、Lewis acid sites 越少，總酸度 (Total acidity) 也越低；當矽鋁比高達 154 時，產物多為 Olefins (低碳烯烴)，液態產物之產率極低 (Gayubo et al., 1996)。

Pillips and Datta (1997) 指出，由於酸位鍵上之質子可協助進行共吸附作用，且在形成水之過程中可同時獲得脫水後之乙烯，故乙醇會先在 Brönsted acid sites 上進行脫水反應，而乙烯也會先在 Brönsted acid sites 進行聚合反應，尤其是酸性越高之 Brönsted acid sites。

Inaba et al. (2006) 比較了不同矽鋁比之五種觸媒，結果顯示酸強度有助於乙烯之轉換，但不見得與 BTX 之產率有關；其中，H-ZSM-5 (Si/Al = 29，低矽鋁比) 酸強度並非最強，但有最高之 BTX 產率。

Makarfi et al. (2009) 亦比較 Si/Al = 30、50、90 三種不同矽鋁比之 H-ZSM-5 觸媒之產物分布，結果顯示在 400°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5 kg/cm² 等條件下，矽鋁比為 30 之觸媒，液態產物之產率最高。

觸媒之選擇，因目標產物不同而異。當目標為液態產物，如 BTX 等，則觸媒偏向於選擇低矽鋁比、酸强度高者。

2. 乙醇濃度

Johansson et al. (2009)分析 MTG 和 ETG 製程中殘留於觸媒之物質，也就是積碳之組成，發現 MTG 製程之積碳成分多為帶有甲基之 Aromatics，碳數範圍介於 C₈~C₁₂ 之間；ETG 製程之積碳成分多為帶有乙基之 Aromatics，範圍介於 C₈~C₁₄ 之間。ETG 之反應活性比 MTG 早衰退，其主要原因在積碳之情形較嚴重。研究顯示，降低乙醇之濃度，或將甲醇與低濃度之乙醇混和作為進料，皆有助減緩觸媒之失活。

Aguayo et al. (2002)指出，提高乙醇含水率有助於減緩觸媒之失活，若 ETG 製程反應溫度超過 450°C，含水率高於 50%，則可能造成觸媒脫鋁，使得觸媒結構崩解，活性無法回復。

Oudejans et al. (1982)發現，T = 305°C、WHSV = 0.07 hr⁻¹、H₂O/C₂H₅OH = 1 (molar ratio)之條件下，Aromatics 之產率最高；隨水分增加，當 H₂O/C₂H₅OH = 1~4 時，Aromatics 之產率持平；間接反應觸媒活性可因增加水分維持。

Pillips and Datta (1997)認為，乙烯會在觸媒之酸位上進行聚合反應，負責橋接之質子正是形成積碳之主要因素；若降低乙醇之濃度，將減少積碳之產生，有助於觸媒活性之維持。

3. WHSV

Whitcraft et al. (1993)於不同反應壓力及溫度下觀測 WHSV 之影響，發現：(1) 當壓力為 8 kg/cm²、溫度為 300°C、WHSV 為 0~2 hr⁻¹ (低 WHSV 下)，液態產物較多，若提高 WHSV，則氣體產物 C₁-C₄ 佔 60% 以上。(2) 在相同壓力下，若反應溫度提高至 400°C，則液態產物在 WHSV 大於 2 hr⁻¹ 後，才出現明顯下降；然過高之 WHSV，將使得 Aromatics 和 C₅₊ Paraffins 產率偏低，轉換率也受到影響。因此，較小之進料流速，會使反應較為完全，但過低之反應溫度下，反應程序仍只是停

留在中間產物之階段。

Schulz and Bandermann (1994)發現，當 $WHSV = 0\sim 20 \text{ hr}^{-1}$ ，最適之反應溫度為 400°C ；當 $WHSV = 1 \text{ hr}^{-1}$ 時，液態產物最多；隨著 $WHSV$ 之增加，烯烴產量快速增加，當 $WHSV = 3 \text{ hr}^{-1}$ 時，烯烴產率就已經超過 40 wt%；若再增加 $WHSV$ ，產物則多屬氣態之烯烴。

因此， $WHSV$ 越高，料源停留在反應器中時間降低，僅完成脫水程序形成乙烯，尚未來得及進行芳香化、環烷化、異構化等反應，故液態產物明顯減少，產物也多為氣態之烯類或低碳烷。

4. 溫度 (Temperature)

Derouane et al. (1978)探討不同溫度下之 MTG 和 ETG 製程產物分佈：(1) 低溫下 (250°C)，MTG 製程之反應不完全，故產物多為中間產物 DME，及未來得及進行脫水之甲醇分子；(2) 低溫下，ETG 製程之中間產物為乙烯，且比例將近 100%；(3) 溫度提高至 300°C 時，MTG 和 ETG 製程之中間產物皆將近 50%；(4) 溫度提高至 $350\sim 400^\circ\text{C}$ ，MTG 和 ETG 製程之反應幾近完全， C_{5+} Aliphatics 和 Aromatics 各佔有一半以上。

Costa et al. (1985)在 $WHSV = 0.5 \text{ hr}^{-1}$ 下，探討溫度 ($250\sim 600^\circ\text{C}$)與 Olefins、Paraffins、Non-aromatics 和 Aromatics 等產物分佈的關係：(1) 溫度 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 間，可獲得最多之液態產物，其產量約 50 wt%；(2) Aromatics 產率在高溫下相對穩定，氣態產物則因 Paraffins 之再裂解反應而有明顯增加。

Schulz and Bandermann (1994)使用一固定式觸媒床 (內徑 15 mm，長 500 mm)，於乙醇濃度為 99%、壓力為 0.2 kg/cm^2 、 $WHSV = 3 \text{ hr}^{-1}$ 等條件下，觀察溫度 ($250\sim 600^\circ\text{C}$)對 ETG 製程產物分佈之影響：(1) 當溫度為 250°C ，乙醇僅完成初步脫水反應，產物多為乙烯；(2) 當溫度為 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 時， C_{5+} Aliphatics 和 Aromatics

產率明顯提升，其中以溫度為 350°C 時，C₅₊ Aliphatics 和 Aromatics 之產率最大，之後隨著溫度的升高造成產物的再裂解為乙烯及其他 olefins；而其中以約 60 wt%；

(3) 當溫度進一步升高，產物再裂解為乙烯及其他 Olefins。

前述研究顯示，溫度影響料源能否完全反應：(1) 低溫時 (250~300°C) 只能行脫水反應，生成中間產物；(2) 高溫 (350~400°C) 時，則可完成烷類異構化、環化反應，生成 Aromatics 等，液態產物產率最高；(3) 進一步提高溫度，部分烷類或 Aromatics 再裂解為 Olefins，液態產物反而降低。

5. 壓力 (Pressure)

Chang et al. (1978) 於一固定化觸媒床進行增壓 (0~50 kg/cm²) 測試，以探討壓力對 MTG 製程之影響，其結果顯示，當壓力達 24 kg/cm² 時，可見提升壓力有助於 Aromatics 之形成；然壓力達 50 kg/cm² 時，Aromatics 之增長卻來自 Durene；提升壓力有助於 Aromatics 產率之原因，在於增加壓力相當於增加反應物之接觸時間。Chang et al. (1979) 進一步指出，壓力之影響對於脫水及芳香化的程序特別明顯，有助於帶支鏈之苯環產物之產率。

Whitcraft et al. (1983) 於 WHSV = 2.37 hr⁻¹、溫度 350°C 等條件下，探討壓力 (3~15 kg/cm²) 對產物分佈之影響：(1) 最低壓時，產物以 C₁-C₄ 之 Olefins 為主，占 80% 以上；(2) 壓力增至 9 kg/cm² 時，Aromatics 約佔 37 wt%，C₅₊ Paraffins 約 40 wt%；(3) 進一步提高壓力，Aromatics 與 C₅₊ Paraffins 並未隨之提升，而是呈現持平。

巫 (2010) 指出，液態產物及所含 Aromatics 及部分高碳數分子產物會隨壓力上升而增加，惟壓力大於 110 kg/cm² 時，產率反而下降；其推測原因在於隨著 Aromatics 之增加，可能也造成積碳之快速累積，因而使得觸媒的活性下降。

第三章 研究方法

3.1 反應系統架設與操作

圖 3.1 為本研究 ETG process 之反應系統設計：

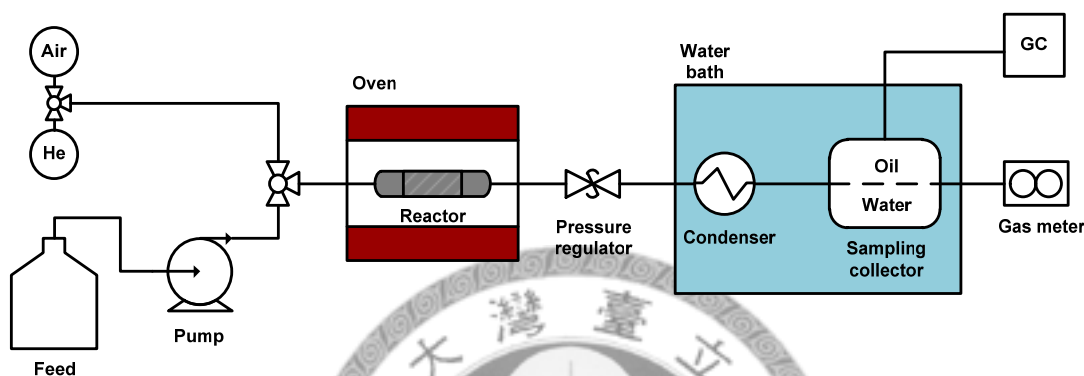


圖 3.1 ETG 反應系統設置圖

以含水乙醇 (95 度藥用酒精，台灣菸酒股份有限公司製造) 為料源，先置於進料瓶內 (Feed)，利用高壓微量幫浦 (Intelligent HPLC pump) (880-PU, Jasco, Japan) 控制流速。反應器 (Reactor) 置於高溫爐 (Oven) (高溫至 1200°C，登盈儀器公司，台灣) 內，其出口端設有一壓力調節閥 (Pressure regulator) (Tescom, USA)，藉由積蓄壓力的方式來控壓；壓力大小可由進料幫浦及壓力調節閥內建之壓力計讀取。產物流經一置於冷水浴 (Water bath) 中之冷凝管路 (Condenser) (Stainless steel 316, 千達高壓管公司, Taiwan)，再以試管 (Collector) 收集。反應器為一直徑 3/8 inch 之不鏽鋼管 (Stainless steel 316, 千達高壓管公司, Taiwan)，長 12 cm。前後端各放置孔徑為 8 μ m 之不鏽鋼網各三層，以避免觸媒於反應過程中被流動之反應物及產物沖刷流失。前處理後之觸媒，填充於前後不鏽鋼網間。

3.1.1 觸媒前處理

填充於反應器之 ZSM-5 沸石觸媒 (CBV 5524G, Zeolyst, USA) 先經過浸漬法進行離子交換成為帶氫離子之 H-ZSM-5 (巫, 2010), 其處理步驟如下:

1. 100 克 ZSM-5 於 500°C 下煅燒 4 小時, 冷卻至室溫。
2. 將煅燒後之 ZSM-5 浸於 0.6 M HCl (500 mL) 中攪拌 2 小時, 注意均勻浸潤且避免 air pocket 產生。
3. 濾去酸液後, 再浸於 0.6 M HCl (500 mL) 中攪拌約 10 小時。
4. 濾去酸液後, 再浸於 0.6 M HCl (500 mL) 攪拌 2 小時。
5. 濾掉酸液, 於 230°C 下煅燒 10 小時, 完成前處理程序。

3.1.2 觸媒之填充

將前處理後、獲得之 H-ZSM-5 研磨, 以 18 和 20 mesh 之篩網, 取得粒徑小於 0.833 mm 及 0.833~0.991 mm 間之 H-ZSM-5 顆粒。前者 (粒徑小於 0.833 mm), 填充於反應器入口端處 (填至 8 cm 處); 後者 (0.833~0.991 mm), 填充於出口端處。出口端填充較大粒徑之觸媒有助於產物之流出, 避免小粒徑之觸媒與不鏽鋼網間因產物停留於出口端累積過大之壓力 (圖 3.2)。

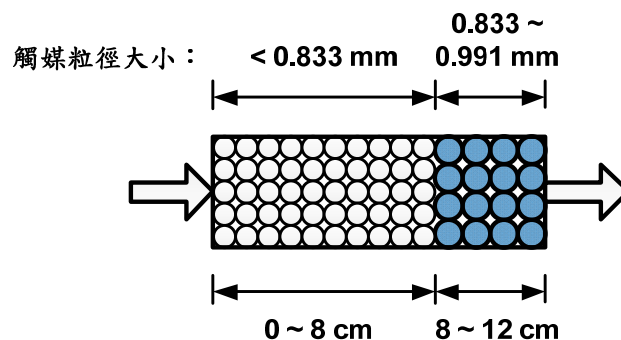


圖 3.2 反應器的觸媒填充方式

3.2 實驗設計

圖 3.3 為本研究實驗操作流程。實驗條件之控制項目包括：進料控制（包含乙醇濃度和 WHSV）、溫度控制以及壓力控制，乙醇濃度、WHSV、溫度及壓力等參數之範圍，如表 3.1 所列。

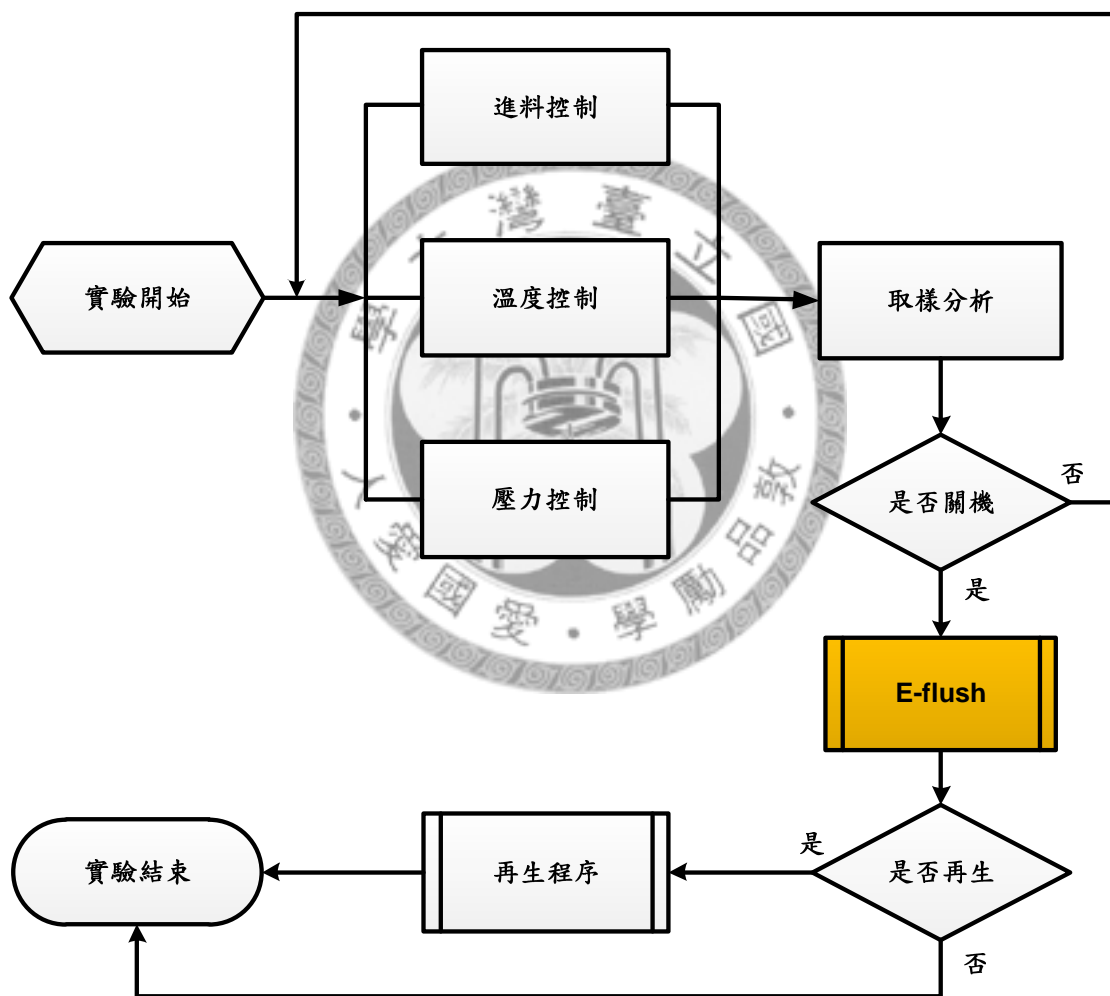


圖 3.3 實驗操作流程

表 3.1 操作參數測試範圍

操作因子	測試範圍
乙醇濃度 (%)	55, 63.5 and 72
WHSV (hr ⁻¹)	0.5, 1, 2, 3 and 4
溫度 (°C)	300, 350 and 400
壓力 (kg/cm ²)	5, 40, 60 and 80

由於反應過程出現之積碳現象，將造成觸媒孔洞堵塞或表面覆蓋，使得觸媒活性降低 (Johansson et al., 2009；Aguayo et al. 2002；Aguayo et al., 2005)。為解決積碳問題，維持觸媒之活性並延長觸媒之壽命，巫 (2010)所採取之再生程序，係於該次實驗後，以氫氣沖刷反應器 30 分鐘，然後升溫至 550°C，通入空氣兩小時，燒去觸媒上之積碳。然由其結果顯示，採取之再生程序對於觸媒的活性之維持效果並不佳。

探究其原因，在於「再生程序」前部分產物留存在反應器內，堵塞在觸媒孔洞或覆蓋在觸媒表面，直接以氫氣沖刷並未能有效清除殘留之產物，而隨後之增溫反而增加積碳之可能。因此，本研究特於每批次實驗結束，關機之前，啟動「E-flush (Ethanol flush)」清理程序，將殘留在反應器內之產物清理乾淨。

E-flush (Ethanol flush)清理程序如下：

1. 持續通入乙醇並降溫至 80°C 以下；
2. 改通入氫氣降至室溫。

3.3 分析方法

3.3.1 產出效率分析

ETG 製程之產物可分為水層產物 (Water product, WP)、氣態產物 (Gas product, GP)和液態產物 (Liquid product, LP)，其成分如下：

1. 水層產物：

係指水與親水性之產物，其主要成分為乙醇、乙酸、丙酮等。

2. 氣體產物：

碳數低於 4 之烯烴與烷烴，其主要成分為乙烯、丙烯 (Propene)、丁烯、甲烷、乙烷 (Ethane)、丙烷 (Propane)等。

3. 液態產物：

分為芳香烴與脂肪烴兩部分。芳香烴包括苯環及其他由苯連接或苯環相駢之化合物，其主要成分為苯、甲苯、二甲苯、乙苯等；脂肪烴為碳數大於 4 之烷烴，碳數大於 5 之環烷烴。碳數大於 5 之烯烴與環烯烴。碳數大於 5 之環烷烴，含有 $C\equiv C$ 鍵 (碳-碳參鍵) 之炔烴，主要成分為丁烷、正己烷、二甲基丁烯、甲基環戊烷等。

其中，水層產物與液態產物部分，直接測量重量；氣體產物部分，則記錄體積。至於水層產物與氣態產物之組成，則未進一步分析。

為表現個別產物之產出，本研究以進料及產物之重量為基準，定義理論產量及液態產物之產率如下：

1. 理論產量 (Theoretical productivity) :

由含水乙醇之脫水反應方程式 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$)，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，水層之理論產率 (Theoretical yield, %)為 42.16%，碳氫化合物之理論產率為 57.84%。

2. 液態產物產率 (Yield, w/w %) = 【液態產物產量÷碳氫化合物理論產量】× 100%。

另外，液態產物內含成分之產率，亦以其重量除以碳氫化合物理論產量計算之。個別成分產物間產率大小比較，亦可稱為產物分佈。



3.3.2 產物組成分析

液態產物之成份分析，係以徐 (2007)提汽油沸點範圍內常見之碳氫化合物作為分析的對象。圖 3.4 為 92 無鉛汽油打入 GC 後之氣相層析圖，表 3.1 為各檢測項目之滯留時間：

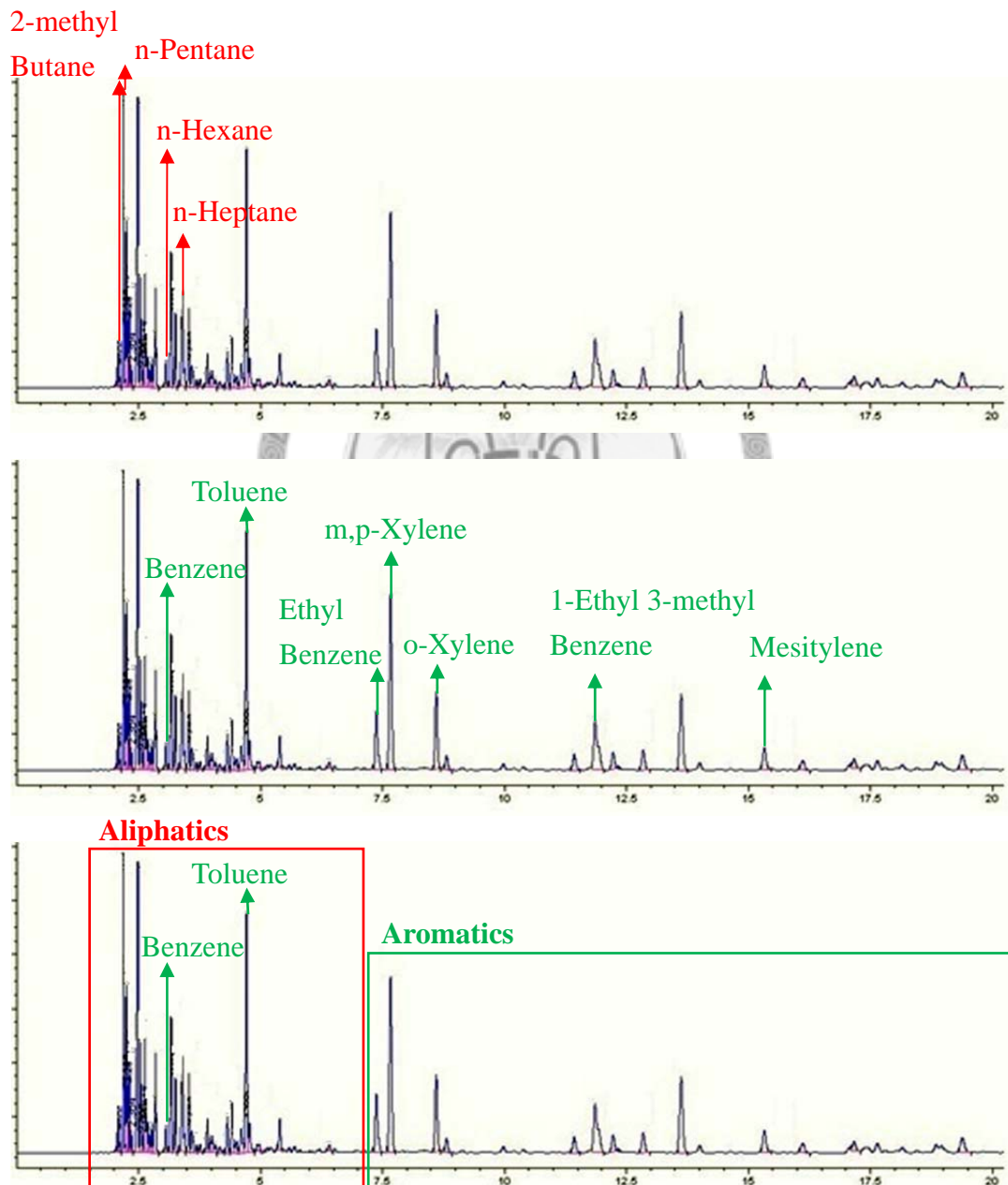


圖 3.4 無鉛汽油之氣相層析圖

表 3.2 油層成份檢測項目

碳氫化合物種類	滯留時間
2-methyl Butane	2.170
n-Pentane	2.236
n-Hexane	2.600
Benzene	3.100
n-Heptane	3.485
Toluene	4.600
Ethyl Benzene	7.119
m,p-Xylene	7.377
o-Xylene	8.272
1-ethyl 3-methyl Benzene	11.600
Mesitylene	15.342

個別分析項目於 92 無鉛汽油氣相層析圖之對應波峰，如圖 3.4 所示。經比對 WILEY275 資料庫 (附錄一)，發現滯留時間在 Ethyl benzene 以後之成份大多為 Aromatics，而 Non-aromatics 所占總比例不超過 2.5%，因此本研究將 Ethyl Benzene 以後之總波峰面積加上 Benzene 及 Toluene 部分，視為 Aromatics 總量 (Total aromatics, T_{ARO})；其餘，則為 Aliphatics 總量 (Total aliphatics, T_{ALI})。至於成份中，未經標準品定性之部分，則稱之為 Undefined aliphatics (UD_{ALI})和 Undefined aromatics (UD_{ARO})。其中， UD_{ALI} 部分係根據附錄一之分析結果，多為異構化之長鏈烷或是環烷。依圖 3.4 所示，有標準品定義之項目佔 Aliphatics 總量比例不大，因此 UD_{ALI} 相對較高。此外，Aromatics 部分由於碳數及苯環形狀之限制，異構物種類較少。分析項目之分類，如表 3.3 所示。

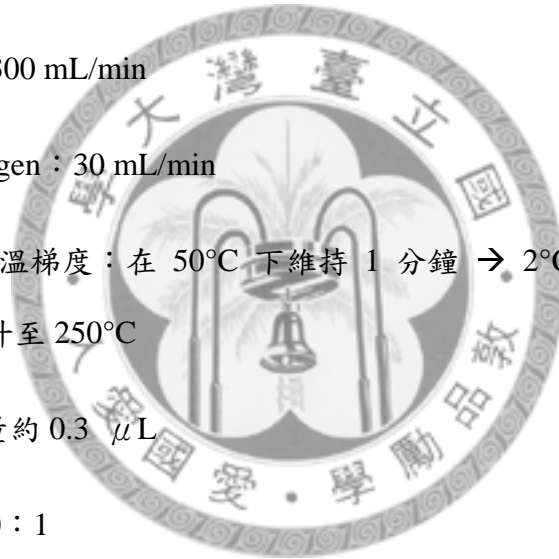
表 3.3 檢測項目之分類

分類	碳氫化合物項目
C ₅ aliphatics	2-methyl Butane、n-Pentane
C ₆ aliphatics	n-Hexane
C ₇ aliphatics	n-Heptane
C ₆ aromatics	Benzene
C ₇ aromatics	Toluene
C ₈ aromatics	Ethyl Benzene、m,p-Xylene、o-Xylene
C ₉ aromatics	1-ethyl,3-methyl Benzene、Mesitylene
UD _{ALI}	未有標準品定義的脂肪族
UD _{ARO}	未有標準品定義的芳香族

3.3.3 儀器參數設定

以氣相層析儀 HP 6890 GC system 分析液態產物之成分。該層析儀配有：(1) Detector：火焰離子化偵測器 FID；(2) Column：HP-5MS，30 m x 0.25 mm。安捷倫科技股份有限公司；(3) Injector：G1513A。其操作參數設定如下：

1. Carrier gas：Nitrogen, 1 mL/min
2. Inlet：225°C
3. Detector：280°C
 - (1) Air：300 mL/min
 - (2) Hydrogen：30 mL/min
4. Oven 之升溫梯度：在 50°C 下維持 1 分鐘 → 2°C/min 升至 100°C → 50°C/min 升至 250°C
5. 樣品注入量約 0.3 μ L
6. 分流比 100：1



第四章 結果與討論

4.1 進料濃度與 WHSV 之影響

Whitcraft et al. (1983)提到乙醇蒸餾之成本花費相當龐大，特別是轉換成 95% 以上之部分，如對濃度要求降低至 80% 以下，則能源需求可降低約十倍；另外含水率過高，也可能會造成轉換效率不佳。故本研究選擇濃度為 55 wt%、63.5 wt% 和 72 wt% 之乙醇作為料源。

圖 4.1 是以濃度分別為 55、63.5、72 wt% 之乙醇作為料源，在溫度 350°C、壓力 5 kg/cm² 等操作條件，液態產物產率與 WHSV (0.5~4 hr⁻¹) 之關係。其中，濃度為 55 wt% 者，當 WHSV = 0.5、1 hr⁻¹ 時，液態產物產率可達到 50% 以上，而後隨進料速率之提高，產率在 WHSV = 2 hr⁻¹ 之上就出現明顯下降，當 WHSV = 4 hr⁻¹ 時，產率已降至 12.34%。濃度為 63.5 wt% 者，液態產物之產率在低 WHSV 時，有較好表現，在高 WHSV 時，產率衰退之情形與前者相似，甚至比其更為明顯。進料濃度為 72 wt% 者，液態產物產率在 WHSV = 3 hr⁻¹ 以下，都還能維持 50% 以上，即便 WHSV = 4 hr⁻¹，仍有 40% 以上。

根據 Pillips and Datta (1977) 之研究，隨著乙醇進料濃度之減少、反應物中之水分增加，可能減緩觸媒之酸性，使得聚合反應受到影響。總結三種不同進料濃度之產率比較結果 (圖 4.1)，發現產率隨著進料濃度下降而降低；且隨著含水率之增加，碳氫化合物反應分子間之碰撞機會也因此減少，因而降低了液態產物之產出。

在低 WHSV (0.5~1 hr⁻¹) 時，不同之乙醇濃度都能有較高之液態產物產率，但隨著 WHSV 之提高，低濃度乙醇之液態產物產率下降情形較為明顯。未來進入工業化生產程序時，若希望單位時間能有較多之產出，則選擇濃度 72 wt% 之乙醇作為料源，可以在較高之 WHSV 下，保有較多之液態產物產出，並可避開蒸餾成本

最高之階段。因此，在生產效率、料源成本及未來量化生產綜合考量下，使用濃度 72 wt% 之乙醇作為料源，是較佳之選擇。

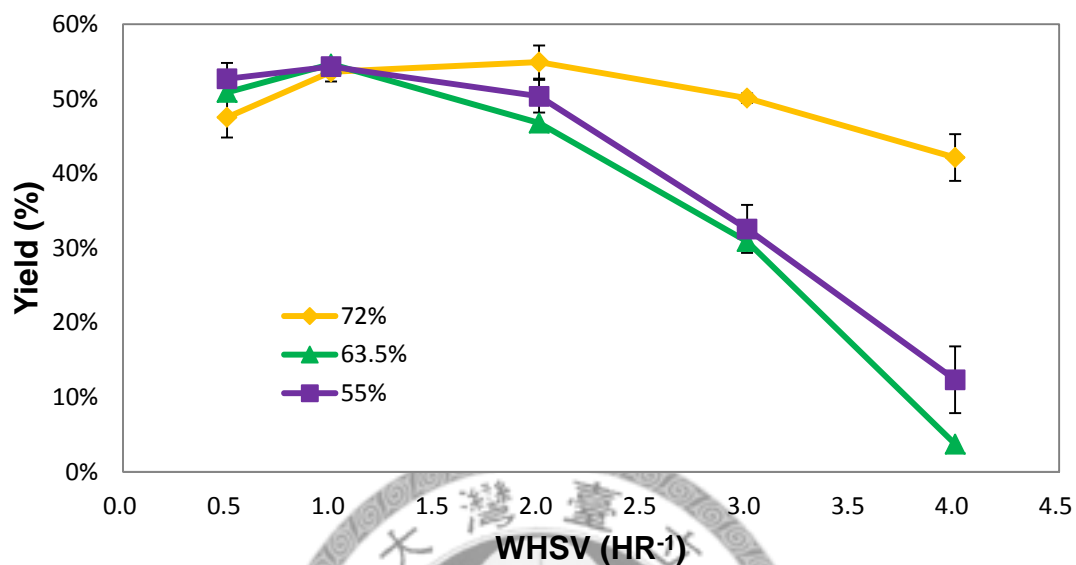


圖 4.1 產率與濃度、WHSV 之關係 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 55~72 wt%)

圖 4.2~4.10 分別為濃度 55%、63.5%、72 wt% 之乙醇在溫度 350°C、壓力 5 kg/cm² 下，液態產物產物組成分佈與 WHSV (0.5 ~ 4 hr⁻¹) 之關係。

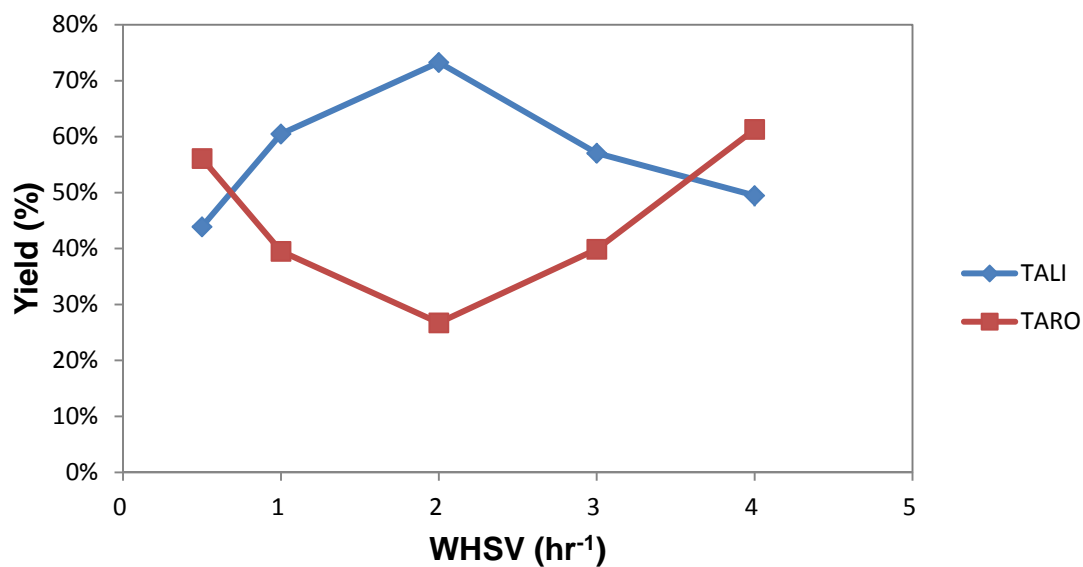


圖 4.2 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 55 wt%)

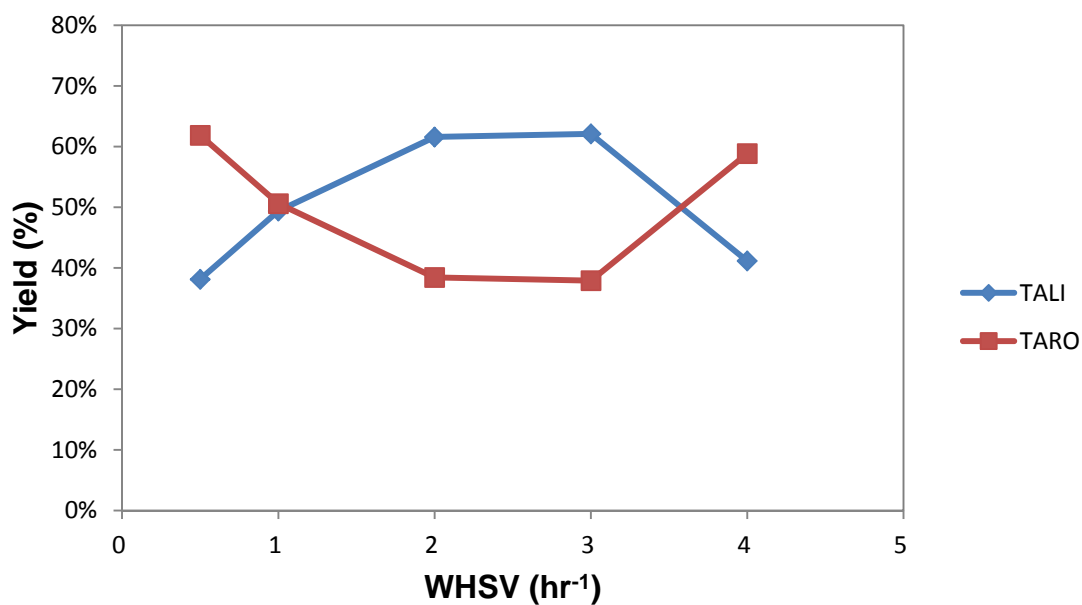


圖 4.3 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 63.5 wt%)

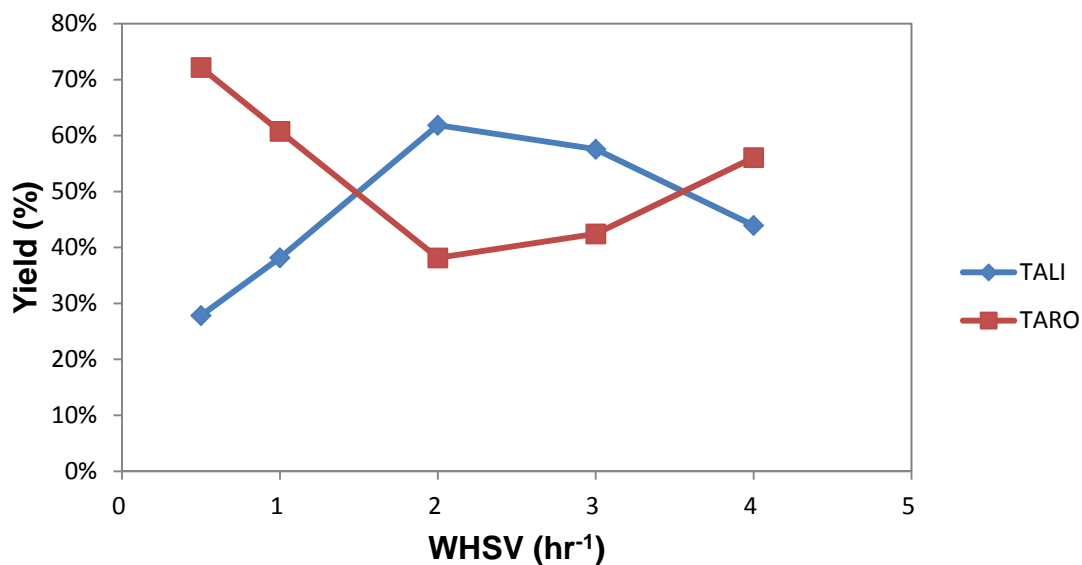


圖 4.4 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)

圖 4.2~4.4 是在不同進料濃度下，T_{ALI} 和 T_{ARO} 與 WHSV 之關係。其中，T_{ALI} 在 WHSV = 2~3 hr⁻¹ 時，有較高之比例，顯示此時之反應可能多為鏈成長以及烷烴

異構化； T_{ARO} 則是在 $\text{WHSV} = 0.5、1、4 \text{ hr}^{-1}$ 時居多。

Aliphatics 部分 (圖 4.5~4.7)： C_5 佔有很大之比例，其他如 $C_6、C_7$ 等直鏈烷所佔比例相當少。

Aromatics 部分 (圖 4.8~4.10)：進料濃度為 72 wt% 者 (圖 4.8)， $C_7、C_8$ 占有比例較高， C_6 與 C_9 所佔比例都不超過 10%；進料濃度 55 wt% 和 63.5 wt% 者 (圖 4.9 和圖 4.10)， C_7 與 C_8 在 $\text{WHSV} = 0.5\sim 3 \text{ hr}^{-1}$ 範圍內為主要產物，在 $\text{WHSV} = 4 \text{ hr}^{-1}$ 時， C_9 所佔比例出現急遽上升之現象。高 WHSV 時，液態產物之產率會有明顯下降；但在產物組成分析中，高碳數之芳香族比例卻隨著 WHSV 之上升。

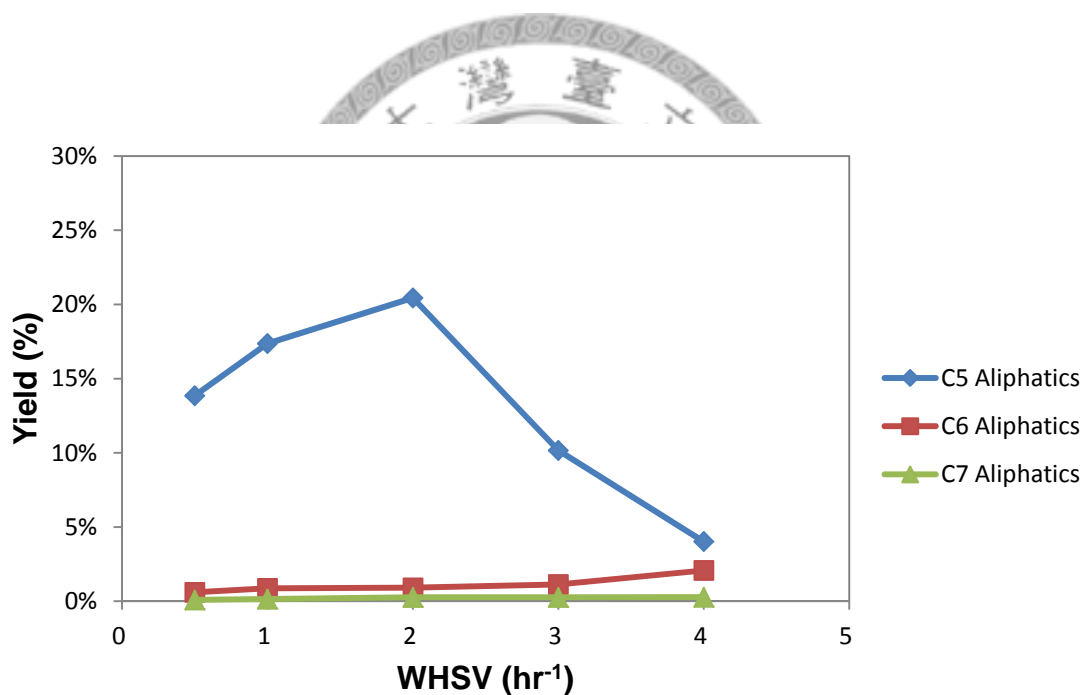


圖 4.5 Aliphatics 之產物分佈 (350°C 、 $\text{WHSV} = 0.5\sim 4 \text{ hr}^{-1}$ 、 5 kg/cm^2 、濃度 55 wt%)

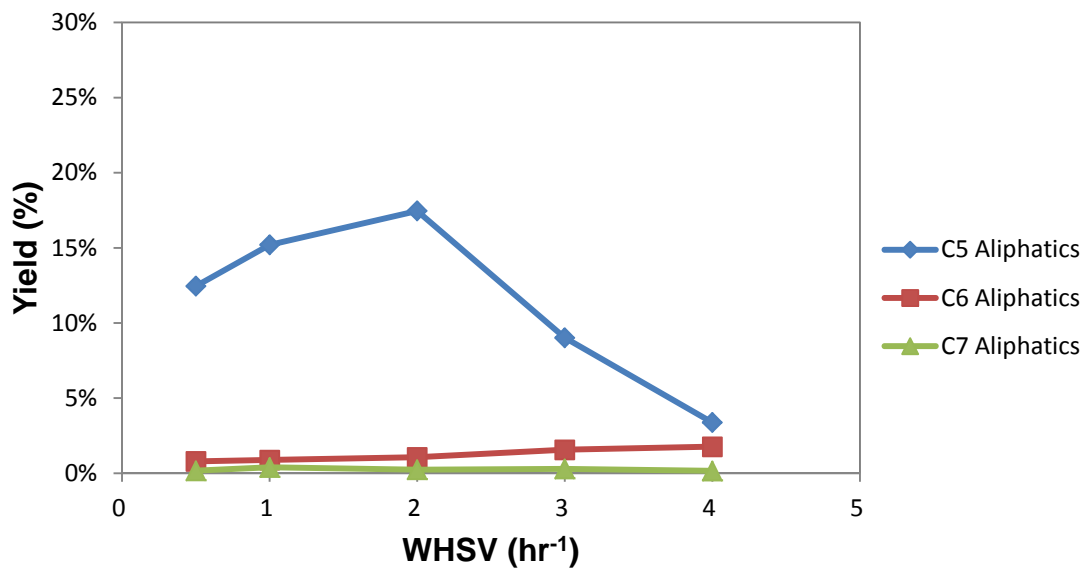


圖 4.6 Aliphatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 63.5 wt%)

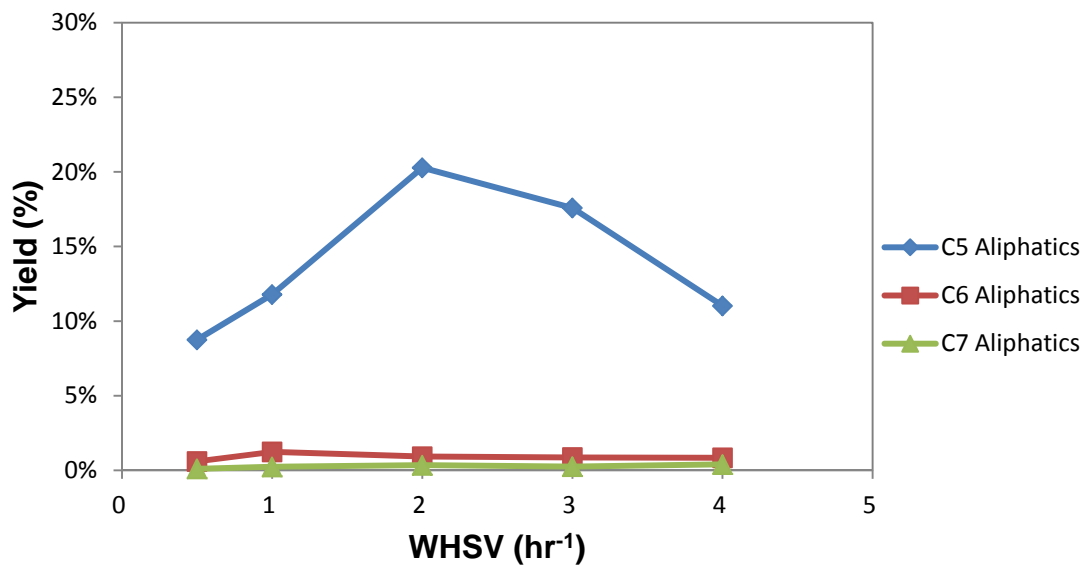
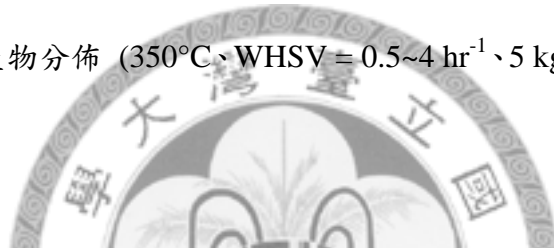


圖 4.7 Aliphatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)

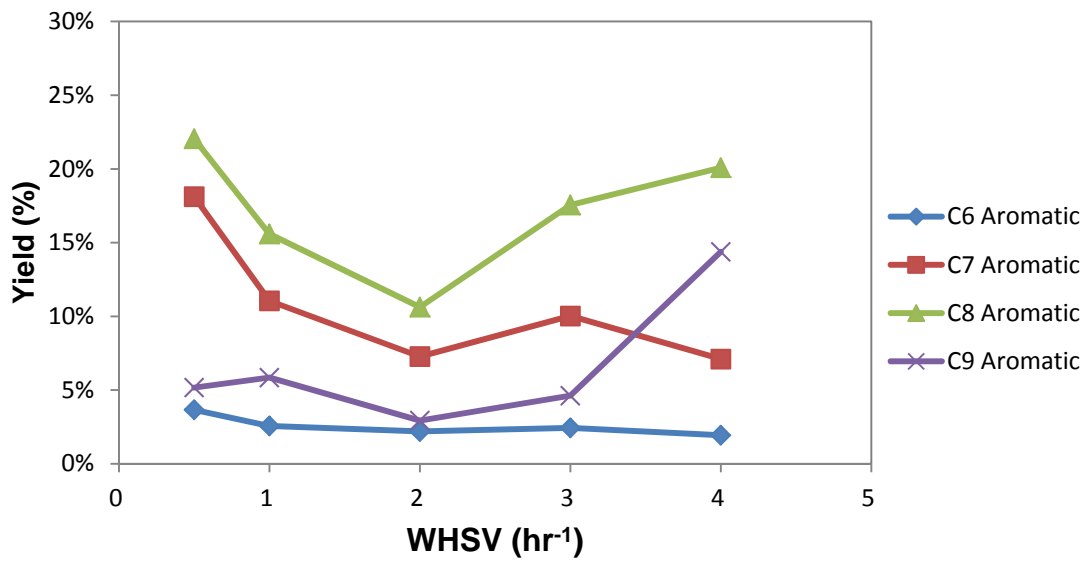


圖 4.8 Aromatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 55 wt%)

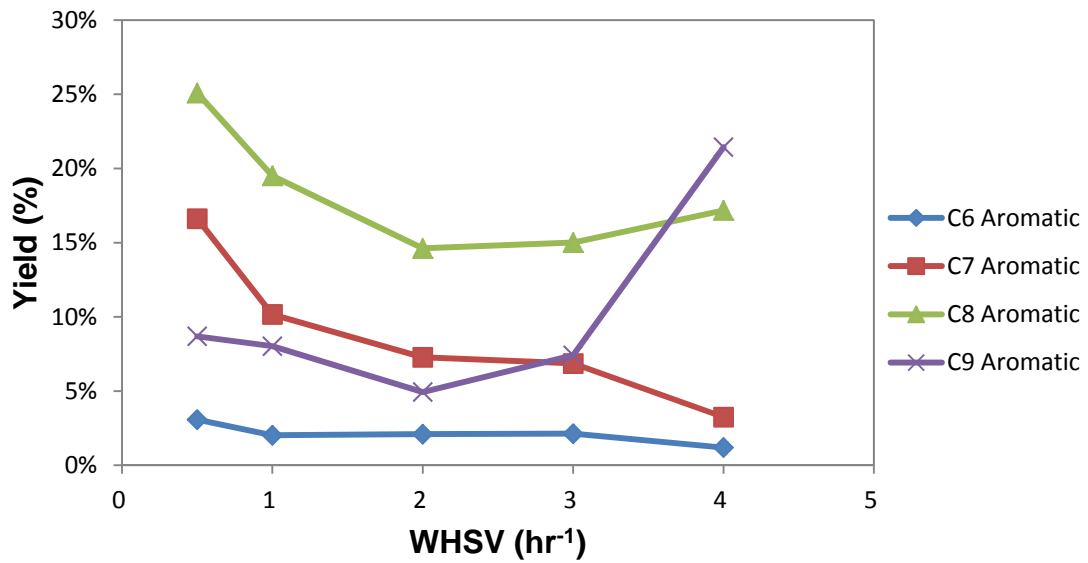
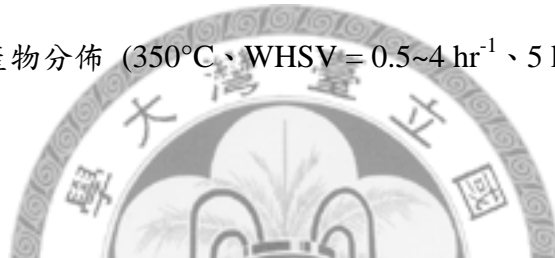


圖 4.9 Aromatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 63.5 wt%)

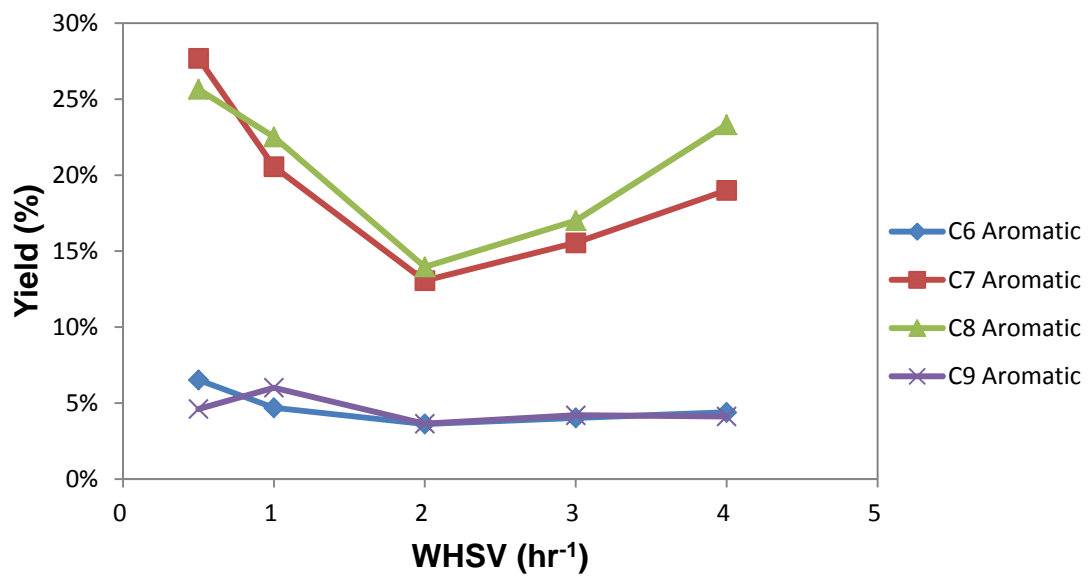


圖 4.10 Aromatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 0.5~4 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)



4.2 反應溫度之影響

前述結果顯示，濃度為 72 wt% 之乙醇溶液在 $WHSV = 1 \text{ hr}^{-1}$ 、壓力 5 kg/cm^2 下，有最好之產率。本研究進一步於此條件下，檢視溫度（範圍為 $300\sim 400^\circ\text{C}$ ）對產率的影響。結果如圖 4.11 所示。

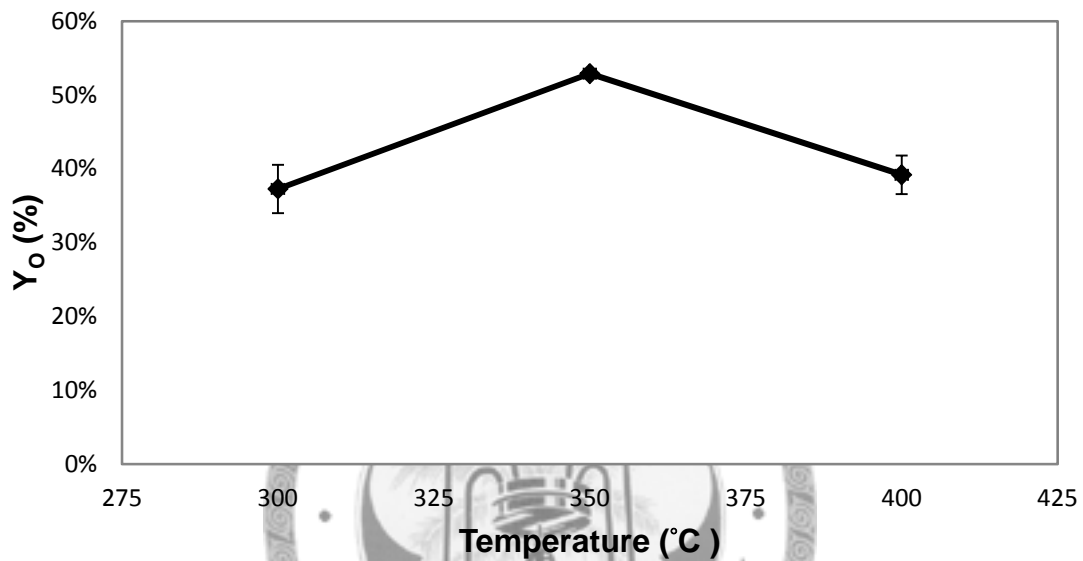


圖 4.11 產率與反應溫度之關係（操作條件： $300\sim 400^\circ\text{C}$ 、 $WHSV = 1 \text{ hr}^{-1}$ 、 5 kg/cm^2 、濃度 72 wt%）

由圖 4.11 得知，溫度 350°C 下，液態產物產率最高。由於溫度為 300°C 時，可能僅進行初步之脫水反應或形成中間產物，故液態產物之產率明顯低於 350°C 者。溫度提高至 400°C 時，則可能出現反應物之再裂解，故產率低於 350°C 者。因此，初步歸納如下：濃度 72 wt% 之乙醇溶液，在壓力 5 kg/cm^2 、 $WHSV = 1 \text{ hr}^{-1}$ 及溫度 350°C 等操作條件下，有最佳之產率表現（約 53%）。

在產物分佈部分：(1) T_{ALI} 之產率隨著反應溫度之上升而降低，而 T_{ARO} 則是相反；根據 Costa et al. (1985) 之研究，Aromatics 之產率在高溫下較為穩定，而

Aliphatics 之產率則因在高溫下再裂解之故，產率因而受到影響 (圖 4.12)；(2) Aliphatics 在不同溫度條件下，以 C₅ 所佔比例較高，其餘 C₆、C₇ 等直鏈烷成份相當少 (圖 4.13)；(3) Aromatics 之產率則隨著溫度升高而增加，其中又以 C₇、C₈ 所佔比例居多 (圖 4.14)。

結果顯示，低溫下之反應較適於 Aliphatics 之生成；當溫度上升至 350 度以上，觸媒催化反應傾向於反應物之芳香化，產物以 Aromatics 居多。此外在 T_{ALI} 當中，扣除已知之 Aliphatics 後發現，UD_{ALI} 之比例相當地高，顯示 Aliphatics 之異構化情形相當明顯；因直鏈烷在高溫下易合成多樣異構物或是環烷化。在 Aromatics 中，苯含量通常較低，因其在反應過程中容易接上甲基或乙基，使得芳香族之異構物比例也相當地高。

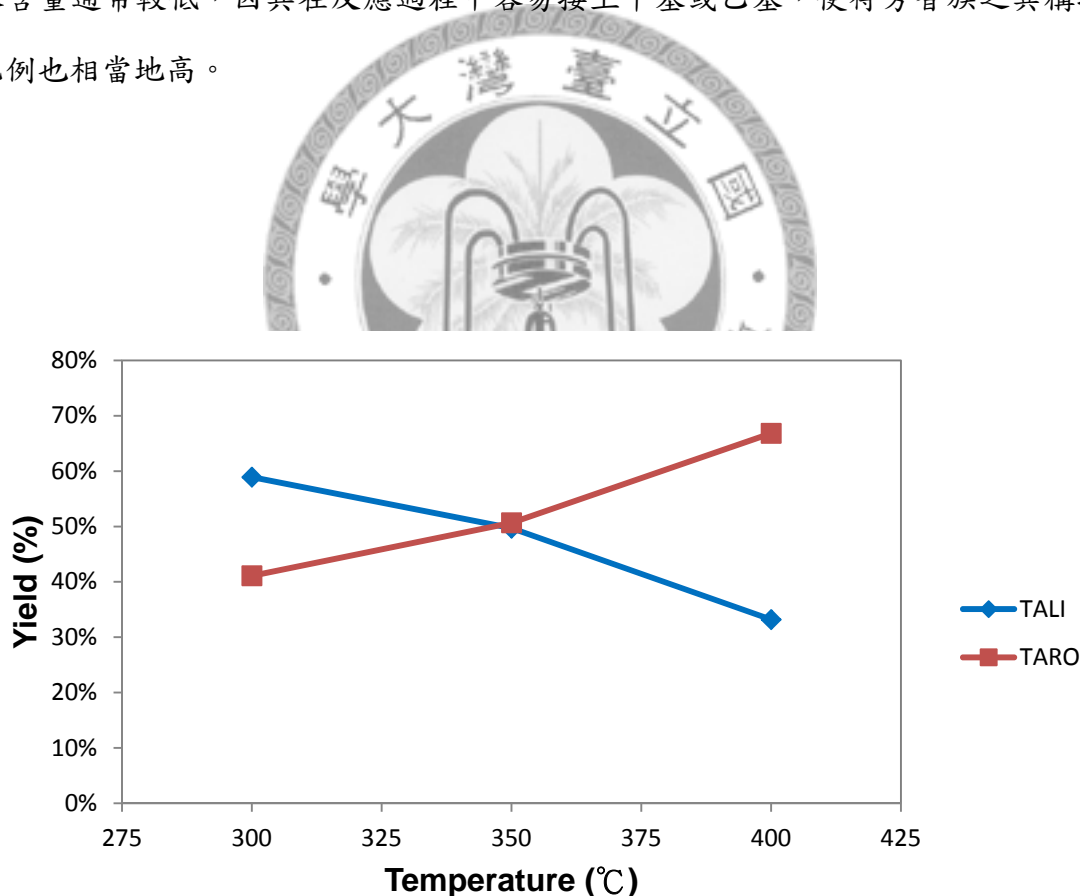


圖 4.12 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率 (操作條件：300~400°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)

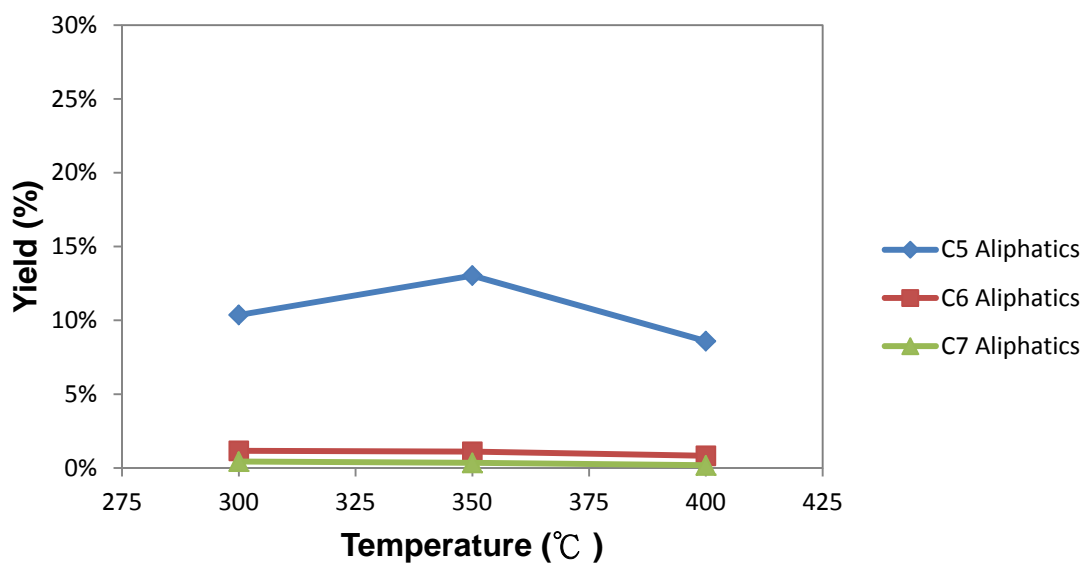


圖 4.13 Aliphatics 之產物分佈 (300~400°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)

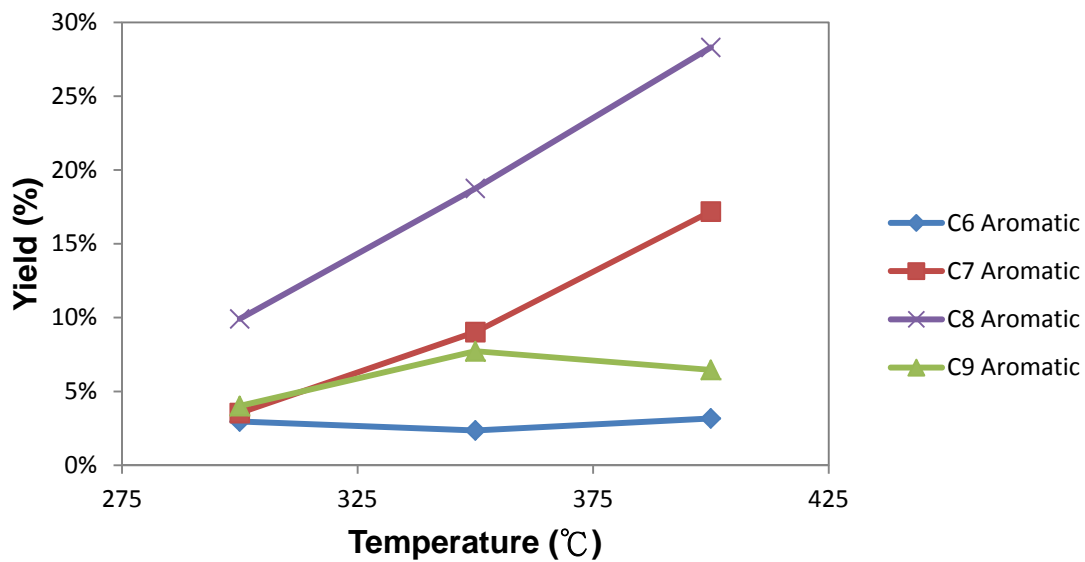


圖 4.14 Aromatics 之產物分佈 (300~400°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5 kg/cm²、濃度 72 wt%)

4.3 反應壓力之影響

Chang et al. (1978)提到壓力之增加效果相當於增加反應物與觸媒間之接觸時間，有助於液態產物之產出。在反應壓力之影響測試中，將以前述歸納所得之最佳反應條件為基礎，觀察壓力 (5~80 kg/cm²)對產率之影響，結果如圖 4.15 所示：

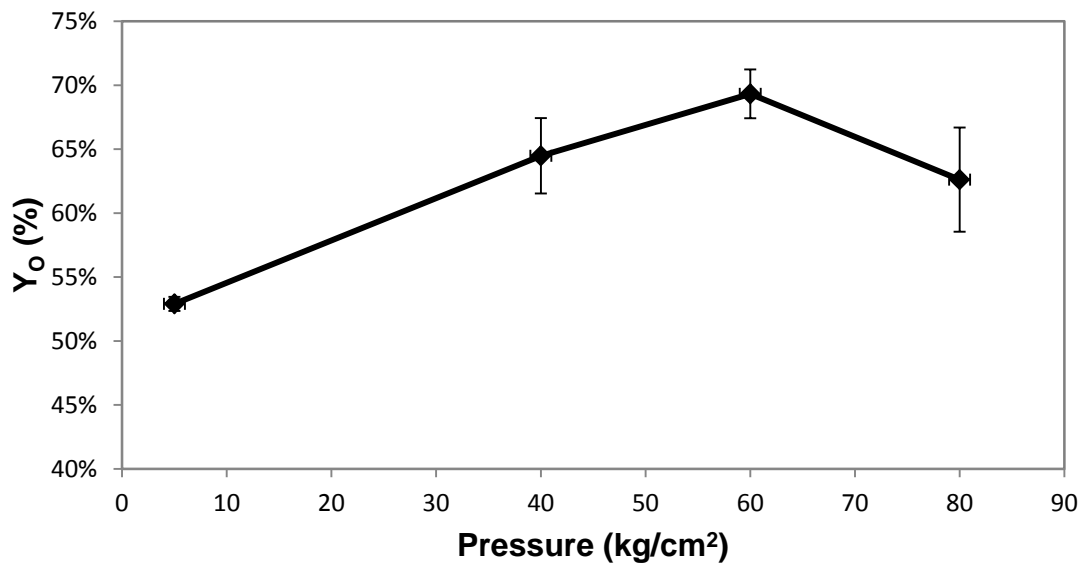


圖 4.15 產率與反應壓力之關係 (350°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5~80 kg/cm²、濃度 72 wt%)

由圖 4.15 得知，增加壓力確實有助於液態產物產率之提升。當壓力提升到 40~80 kg/cm² 時，產率約提升 10~17%。加壓至 60 kg/cm² 時，產率將近 70%；若繼續增壓至 80 kg/cm²，產率不升反降。其原因可能為：隨著壓力持續提升，液態產物增加之同時也讓 Coke 快速累積，因而造成觸媒活性下降，液態產率因而受到影響。

反應壓力操作範圍 (5~60 kg/cm²)對於 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率無明顯影響。但繼續升壓之同時 (60~80 kg/cm²)，T_{ALI} 產率上升，T_{ARO} 產率下降 (圖 4.16)。另，由圖 4.17 發現，Aliphatics 內 C₆、C₇ 之比例極少，若進一步從 T_{ALI} 中扣除已定義之部分，

可發現 UD_{ALI} 部分將佔有相當大之比例。在 Aromatics 部份，壓力上升之同時， C_7 、 C_8 比例隨之下降， C_6 、 C_9 比例變動不大，且反應壓力 80 kg/cm^2 時， UD_{ARO} 產率也隨之下降 (圖 4.18)。

ETG 相關研究中，巫 (2010)指出芳香族在較大壓力下有減少之趨勢，而積碳之累積也因壓力之增大而增加；Madeira et al. (2010)指出，積碳只要累積於觸媒之孔洞中，在孔洞內部充滿積碳之情形下，使得反應無法於孔洞中進行，而是在孔洞口 (Pore mouth)進行。在反應物無法通過 H-ZSM-5 特殊形狀孔洞之情況下，芳香化就不易進行，取而代之的則是較初步之反應如鏈結及烷類異構化等，本研究之加壓實驗結果，呼應了此一論點。

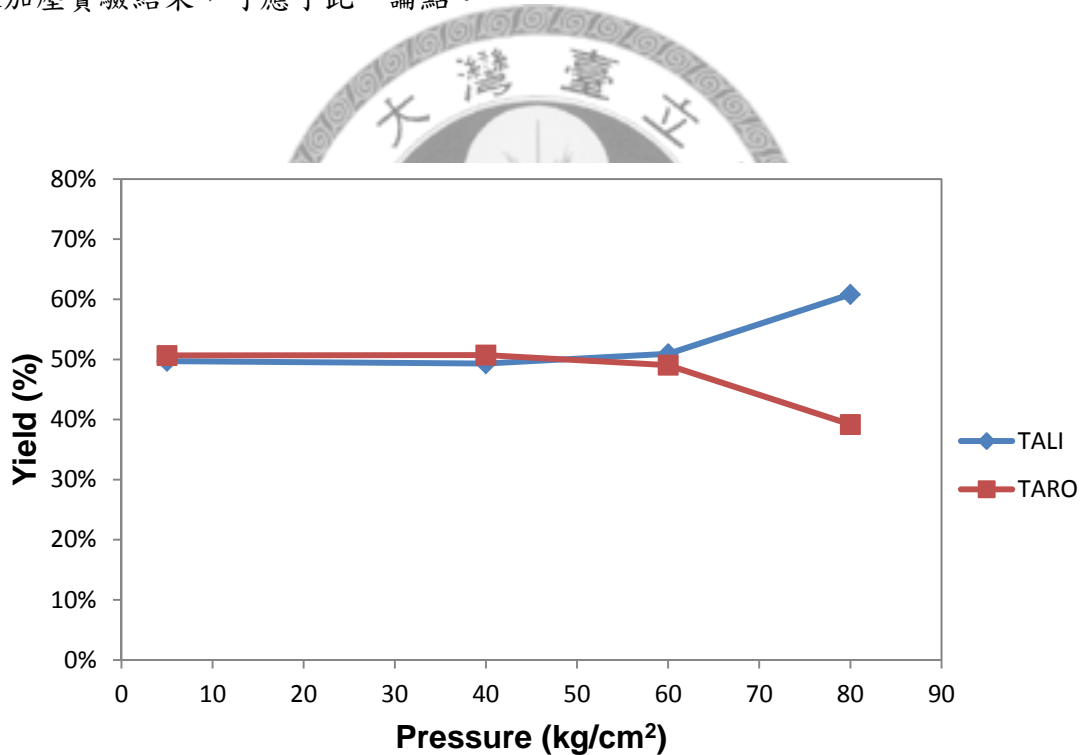


圖 4.16 T_{ALI} 和 T_{ARO} 之產率 (操作條件： 350°C 、 $WHSV = 1 \text{ hr}^{-1}$ 、 $5\sim 80 \text{ kg/cm}^2$ 、濃度 72 wt%)

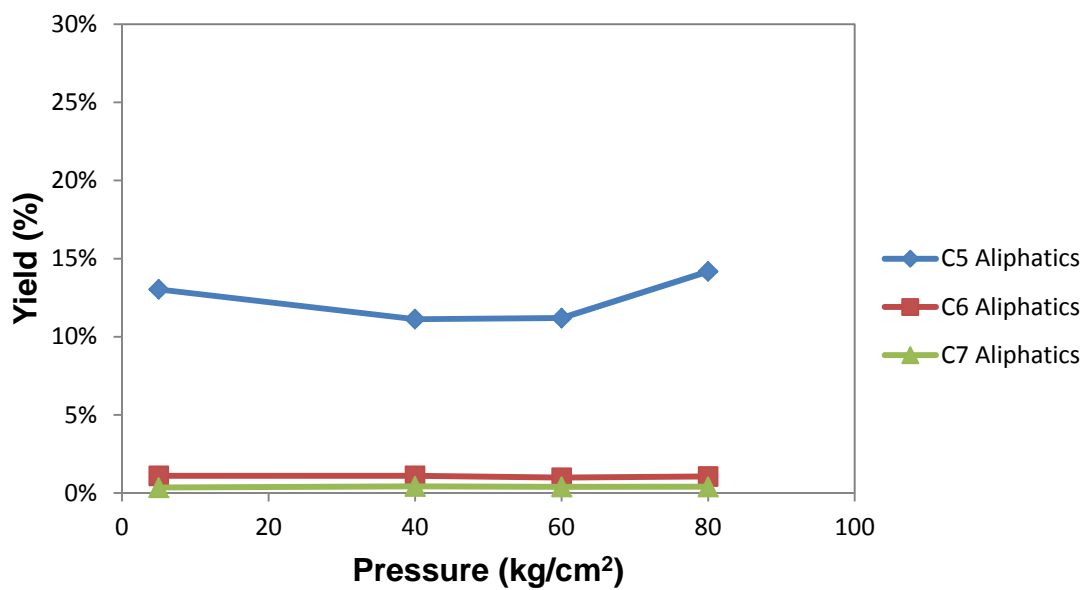


圖 4.17 Aliphatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5~80 kg/cm²、濃度 72 wt%)

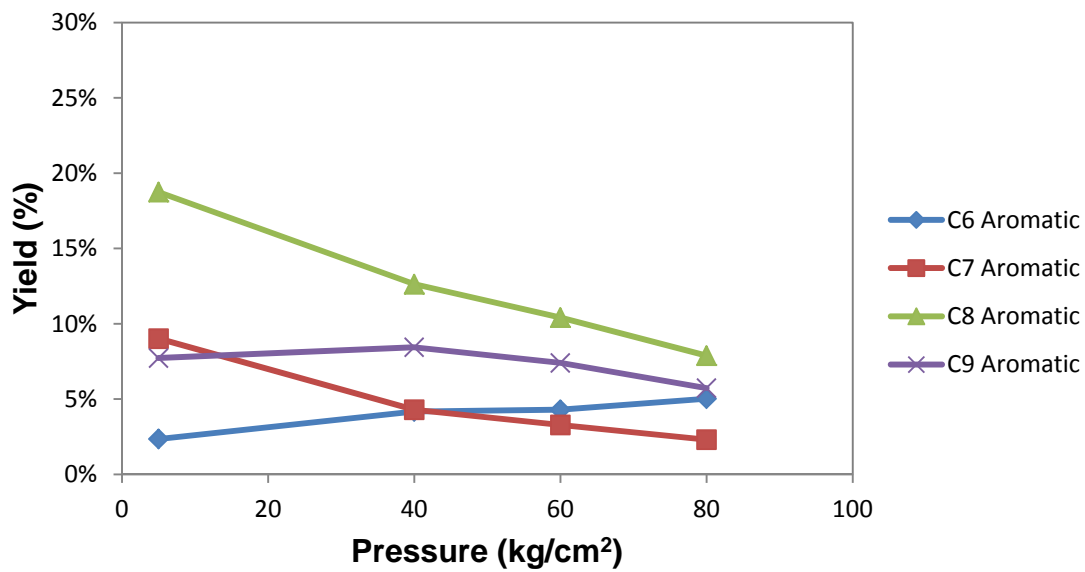


圖 4.18 Aromatics 之產物分佈 (350°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5~80 kg/cm²、濃度 72 wt%)

4.4 長時間反應之影響

本研究以濃度為 72 wt% 之乙醇溶液，於 350°C 、 $\text{WHSV} = 1 \text{ hr}^{-1}$ 及壓力 5 kg/cm^2 等條件下，進行一長時間之觸媒壽命測試，而每次操作時間為 10 小時，且在每次停止實驗時僅以前述實驗設計中提到之乙醇沖刷 (E-flush) 清理程序進行冷機，其結果如圖 4.19 所示：在前 40 小時之操作，油層產率大約介於 55~60% 之間；發現在第 40 個小時後產率出現明顯急遽下降，且 E-flush 在第 50 個小時後，仍無法發揮作用，故決定於第 60 個小時後，除進行 E-flush 外，再進行再生程序。

藉由 E-flush 與再生程序下，液態產物之產率回到與前 40 小時相同之水準，並決定之後之操作，每間隔 30 小時，除 E-flush 之外，再搭配再生程序，以避免遭遇到最初連續 40 小時操作所造成之產率急速下降。依照此操作程序來到第 140 個小時，仍有 50% 以上之產率，之後隨著反應時間之推移，產率逐漸有下降之趨勢。在第 150 & 180 個小時後，特別進行一連續 30 小時之連續測試，以檢視 E-flush 成效，結果發現產率雖已下降，但卻不會有急遽掉落之情形。

根據圖 4.19 之結果，決定以 30 小時作為操作時間，並於每次實驗結束後，同時進行 E-flush 和再生，再次檢視觸媒活性之維持情形，結果如圖 4.20 所示。藉由此連續操作實驗之結果顯示，即使在經過長時間連續之操作下，觸媒之活性仍可藉由 E-flush 搭配再生程序之方式，維持產率不急遽掉落，並有效延長觸媒之使用壽命。

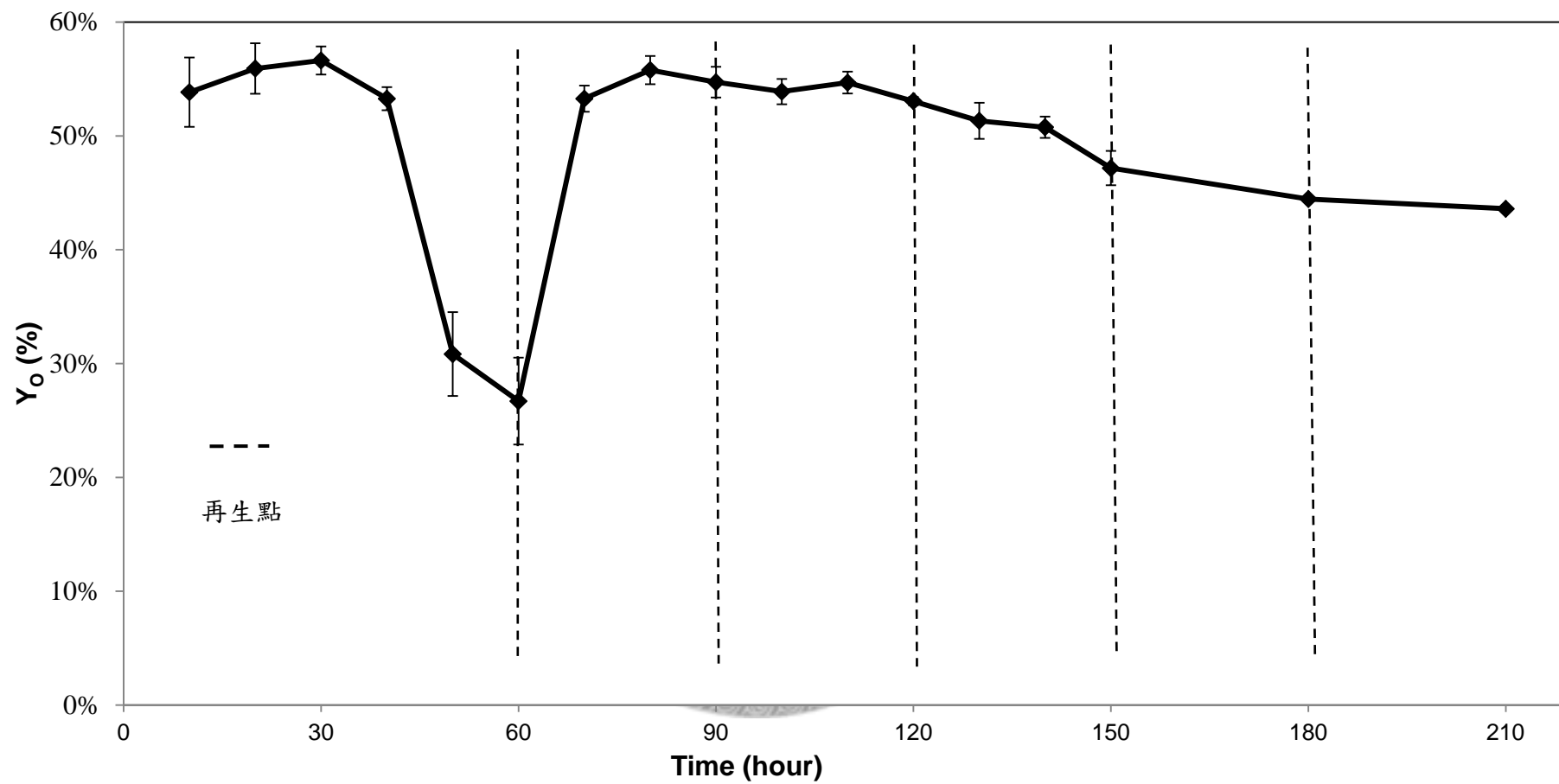


圖 4.19 產率與長時間反應之關係 (350°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5~80 kg/cm²、濃度 72 wt%)

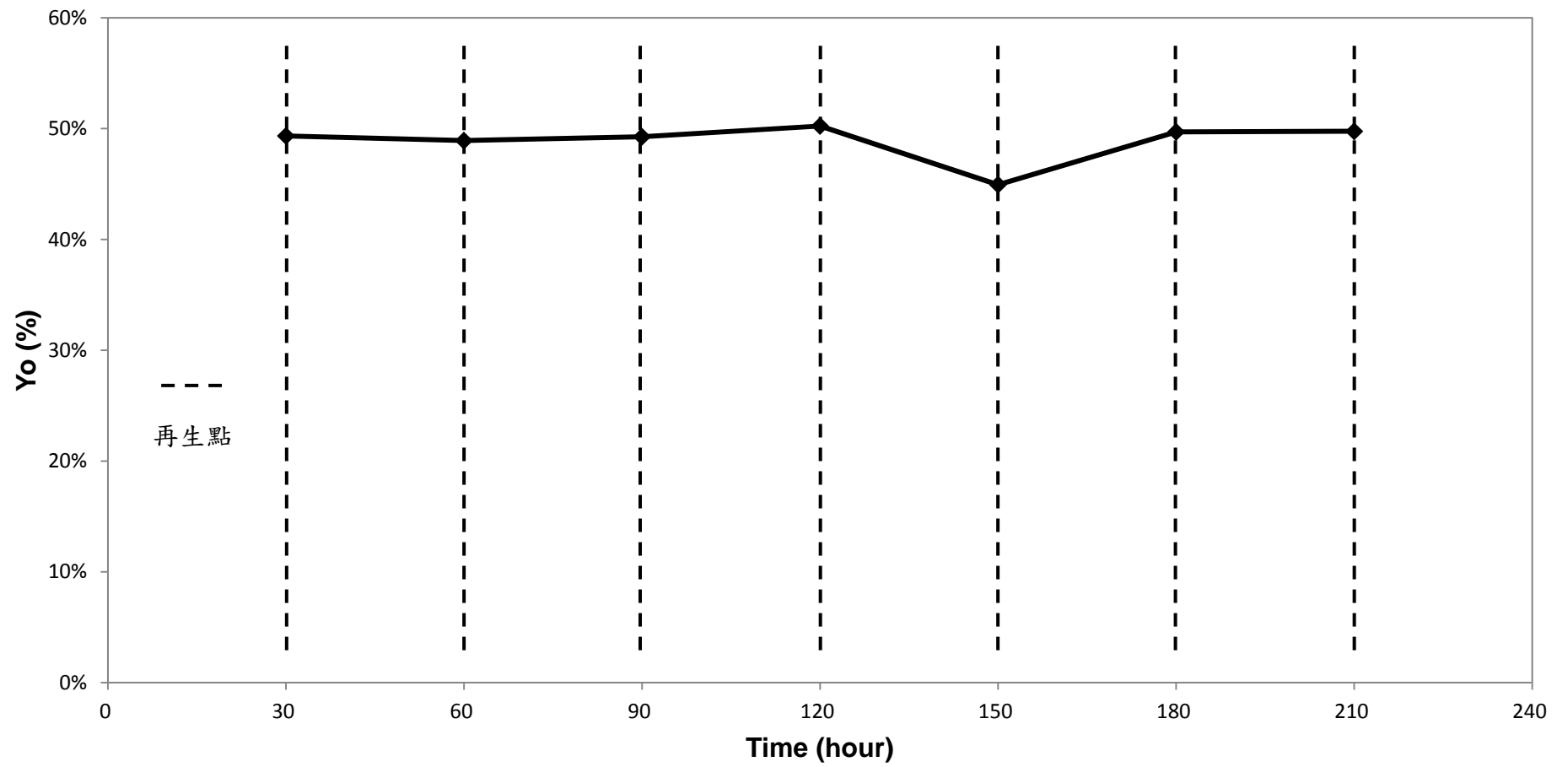


圖 4.20 產率與長時間反應之關係 (連續操作) (350°C、WHSV = 1 hr⁻¹、5~80 kg/cm²、濃度 72 wt%)

4.5 產物組成分析

圖 4.21 為本研究之 ETG 產品與市售 92 無鉛汽油之氣相層析圖比較，從圖中可見其兩者之產物分佈情形相當類似，惟各成份所佔比例大小略有不同；由此可知本研究之產品組成與市售 92 無鉛汽油之成份近似。

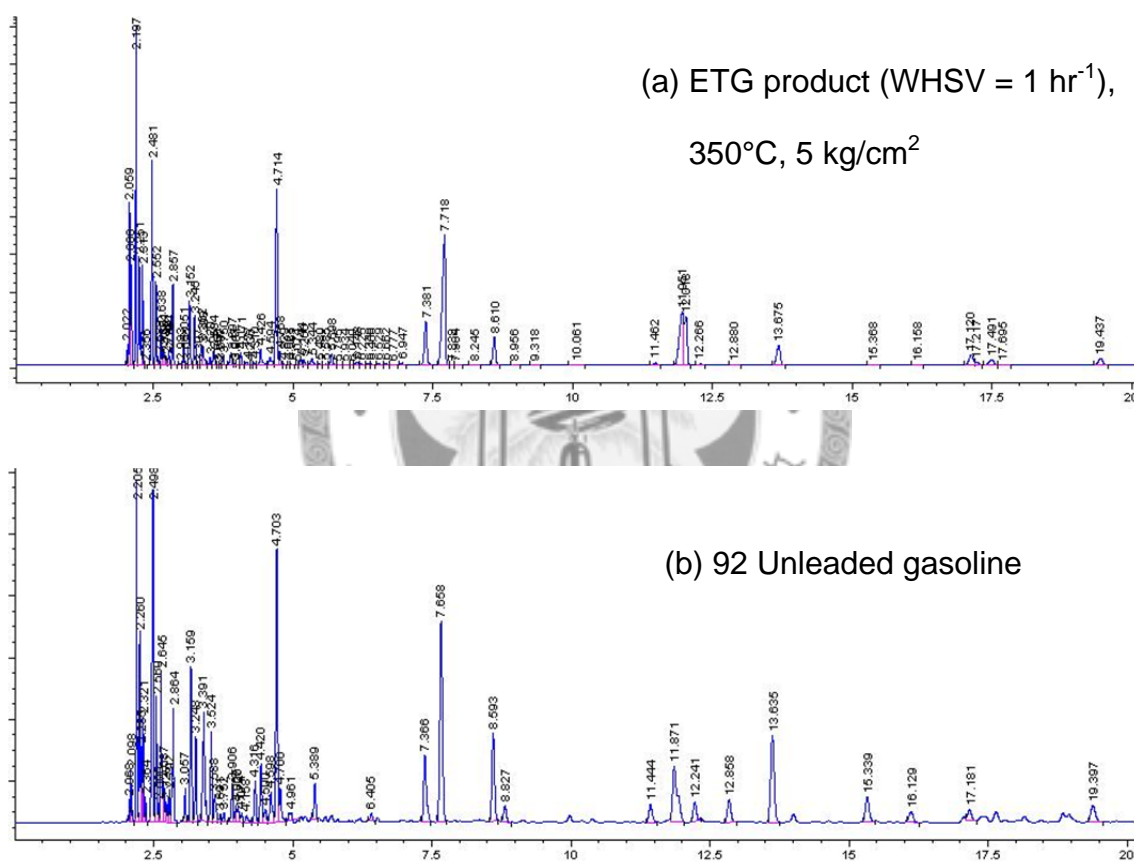


圖 4.21 ETG product 與 92 無鉛汽油之氣相層析圖比較

ETG 產品與市售 92 無鉛汽油之組成分析比較結果如圖 4.22。其中，定義之 Aliphatics 部分，以 C₅ 所佔比例較高，而 UD_{ALI} 佔了 T_{ALI} 相當大之比例；Aromatics 部分，以 C₇、C₈ 為主，C₆、C₉ 比例較小。藉由組成成份之比對，再次證實本研究之產物與市售 92 無鉛汽油之品質相當接近。

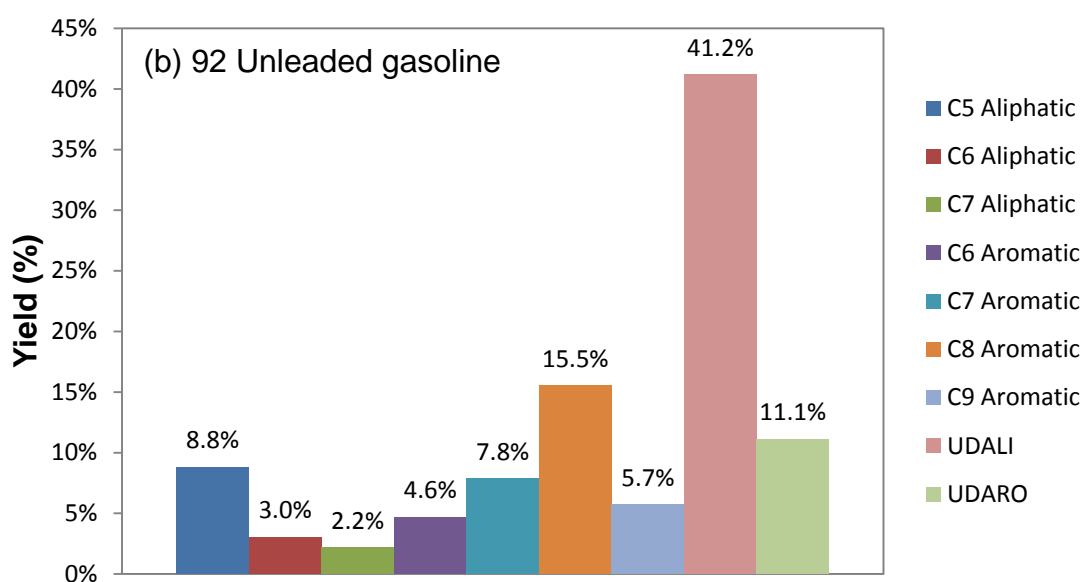
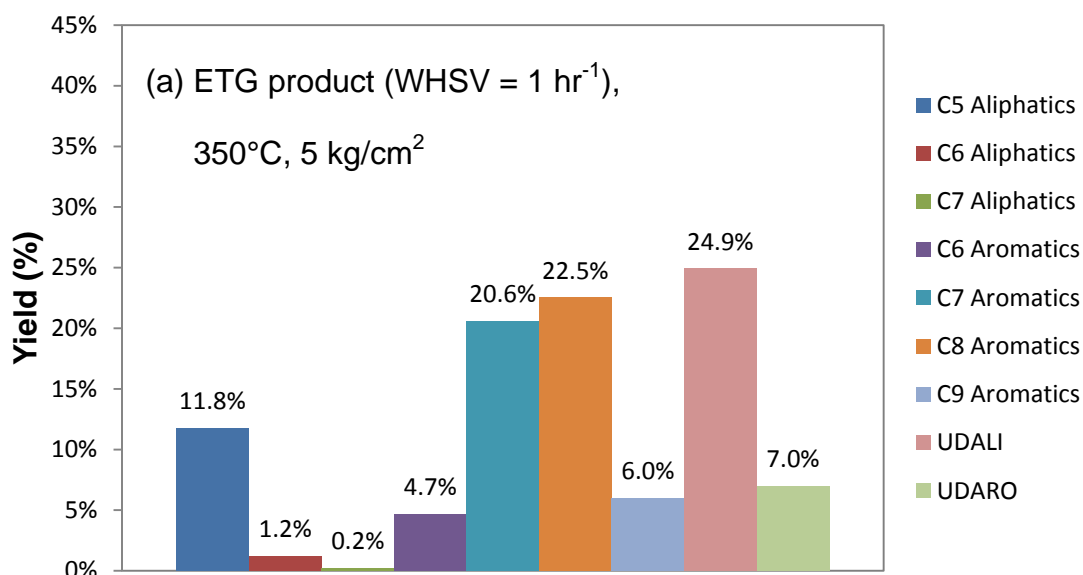


圖 4.22 ETG 產品與 92 無鉛汽油之組成成份比較

第五章 結論

本研究主要在探討乙醇進料濃度、WHSV、溫度和壓力等操作因子對液態產物產率之影響，並分析產物組成以釐清操作條件與反應機制間之關係。研究結果發現：在溫度 350°C、WHSV = 1 hr⁻¹ 及壓力 5 kg/cm² 等條件下，選擇濃度 72 wt% 之乙醇作為料源，液態產物產率可達 54%。另外，藉由加壓方式如進一步提升液態產物之產率，得知壓力 60 kg/cm² 時，產率約可達到 70%，但須注意隨著壓力之增加，積碳持續累積之影響。在前述最佳操作條件下，進行一長時間之觸媒壽命測試實驗，發現於關機前或再生前持續通入乙醇並降溫至 80°C 以下，再通入氮氣降至室溫之乙醇沖刷 (Ethanol flush) 程序，可有效將殘留在反應器內之產物清理乾淨，確實延長觸媒之壽命至少達 210 小時，期間之液態產物產率維持在 48.88±1.66%。

ETG process 與現行之石化工業程序相比，雖仍處於研究階段而無法和自石油提煉汽油之經濟規模相比，但仍有其優勢之處：(1) 使用低濃度乙醇作為料源，可省去大量消耗在生產燃料及乙醇之成本，在隨著生產技術進步之同時，原料價格可能低於石油；(2) ETG 之操作程序單純，經由觸媒床轉化出來之產品即為汽油，不需複雜之分離及純化設備；(3) 經由 ETG process 合成出之汽油產品純度高且無其他雜質，且在操作程序中不會有額外之污染物產生，減少對環境之危害及維護成本。

最後，藉由產品之分析得知，本研究自 ETG 程序獲得之產物組成與市售無鉛汽油之組成十分相近；又 ETG 之料源來自乙醇，並只經過觸媒床之反應，即可得到無雜質、純度高之汽油產品，也不會對環境造成額外之汙染及純化成本。

ETG 程序在獲得高品質的汽油產品的同時，也兼顧對環境友善的特色，並可結合再生能源—乙醇做為料源，而未來隨著 ETG 製程的持續改良與進步，可有望發展為一能夠永續經營且具有高能源效率的前瞻技術。

第六章 參考文獻

1. 巫廷璽。2010。利用 HZSM-5 沸石轉換含水乙醇製成汽油。台北：國立臺灣大學生物產業機電工程學系。
2. 周欣慧。2008。酒精汽油對不同里程車輛引擎排放氣態污染物影響研究。台南：國立成功大學環境工程學系。
3. 曾益民。2007。生質酒精汽油之發展。綠色能源專輯，22-31。台北：社團法人台灣環境管理協會。
4. 徐武軍。2007。石油化學工業—原料製程及市場。第二版。台北：武南。
5. 趙桂蓉。1990。冒泡泡之分子篩—沸石在觸媒界之應用。科學月刊全文資料庫，第 250 期。
6. 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(2): 211-216.
7. Aguayo, Andres T., Ana G. Gayubo, Alaitz Atutxa, Martin Olazar, and Javier Bilbao. 2002. Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(17): 4216-4224.
8. 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.

9. Balat M., H. Balat and C. Öz. 2008. Progress in bioethanol processing. *Progress in Energy and Combustion Science* 34(5): 551-573.
10. Bjørgen, M., S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga and U. Olsbye. 2007. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *Journal of Catalysis* 249(2): 195-207.
11. Chang, C. D., A. J. Silvestri, and R. L. Smith. 1975. Production of gasoline hydrocarbons. US Patent 3,928,483.
12. 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(2): 249-259.
13. Chang, C. D., J. C. W. Kuo, W. H. Lang, S. M. Jacob, J. J. Wise, and A. J. Silvestri. 1978. Process studies on the conversion of methanol to gasoline. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 17(3): 255-260.
14. Chang, C. D., W. H. Lang, and R. L. Smith. 1979. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts : II. Pressure effects. *Journal of Catalysis* 56(2): 169-173.
15. Costa, E., A. Uguina, J. Aguado, and P. J. Hernández. 1985. Ethanol to gasoline process: Effect of variables, mechanism, and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24(2): 239-244.
16. Davis, S. C., S. W. Deigel, and R. G. Boundy. 2009. *Transportation energy data book : Edition 28*. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. U.S.

Department of Energy.

17. Derouane, E. G., J. B. Nagy, P. Dejaifve, J. H. C. Van Hooff, B. P. Speakman, J. C. Vjzdrine, 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.
18. Dias, M. O. S., M. Modesto, A. V. Ensinas, S. A. Nebra, R. M. Filho and C. E. V. Rossell. 2010. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy* 1-13.
19. Gayubo, A. G., P. L. Benito, A. T. Aguayo, M. Olazar and J. Bilbao. Relationship between surface acidity and activity of catalysts in the transformation of methanol into hydrocarbons. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 65(2): 186-192.
20. 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(1): 135-141.
21. Johansson, R., S. L. Hruby, J. Rass-Hansen, and C. H. Christensen. 2009. The hydrocarbon pool in ethanol-to-gasoline over HZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters* 127(1-2): 1-6.
22. Kokotailo, G. T., S. L. Lawton, Olson, D. H., and W. M. Meier. 1978. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* 272(5652): 437-438.
23. Ladisch M. R. and K. Dyck. 1979. Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance. *Science* 205(4409):898-900.

24. Madeira, F. F., N. S. Gnep, P. Magnoux, S. Maury, N. Cadran. 2009. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity. *Applied Catalysis A: General* 367(1-2): 39-46.
25. Madeira, F. F., N. S. Gnep, P. Magnoux, H. Vezin, S. Maury, N. Cadran. 2010. Mechanistic insights on the ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 zeolite. *Chemical Engineering Journal* 161(3): 403-408.
26. 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* 154(1-3): 396-400.
27. Niven, R. K. 2005. Ethanol in gasoline: Environmental impacts and sustainability review article. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9(6): 535-555.
28. 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(2): 109-115.
29. Phillips C. B. and R. Datta. 1997. Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36(11): 4466-4475.
30. Pimentel D. and T. W. Patzek. 2005. Ethanol production using corn, switchgrass, and wood; Biodiesel production using soybean and sunflower. *Natural Resources Research* 14(1): 65-76.
31. Schulz, J. and F. Bandermann. 1994. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. *Chemical Engineering and Technology* 17(3): 179-186.

32. Whitcraft, D. R., X. E. Verykios, and R. Mutharasan. 1983. Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 22(3): 452-457.



附錄一

95 無鉛汽油於 GC/MS 之分析結果 (巫, 2010)

RT 順序	成份	Area (%)
1	Propane, 2-methyl-	0.07
2	n-Butane	0.41
3	Butane, 2-methyl-	3.48
4	n-Pentane	2.09
5	2-Butene, 2-methyl-	1
6	1-Butene, 2-methyl-	
7	Butane, 2,2-dimethyl-	0.45
8	Pentane, 2-methyl-	3.68
9	Propane, 2-methoxy-2-methyl-	4.69
10	Pentane, 3-methyl-	1.5
11	n-Hexane	2.01
12	4-Methyl-2-Pentene	
13	3-Methyl-2-Pentene	0.44
14	Pentane, 2,4-dimethyl-	0.44
15	Cyclopentane, methyl-	1.74
16	Cyclopentene, 1-methyl-	0.77
17	Benzene	3.78
18	Hexane, 2-methyl-	
19	Hexane, 3-methyl-	1.83

20	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-, cis-	4.76
21	Cyclopentane, 1,3-dimethyl-, trans-	
22	n-Heptane	1.45
23	1-Butene, 2-ethyl-3-methyl-	0.86
24	3-Methyl-2-hexene	0.13
25	Cyclopentene, 4,4-dimethyl-	0.26
26	Hexane, 2,2,5,5-tetramethyl-	0.04
27	Cyclohexane, methyl-	0.74
28	2-Isopropylfuran	
29	Hexane, 2,5-dimethyl-	0.51
30	Hexane, 2,4-dimethyl-	0.62
31	Cyclopentane, ethyl-	0.17
32	1,2,4-Trimethylcyclopentane	0.15
33	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	1.93
34	Hexane, 3,3-dimethyl-	2.53
35	Cyclopentene, 1,5-dimethyl-	
36	Hexane, 2,3-dimethyl-	0.61
37	Heptane, 2-methyl-	1.05
38	Toluene	9.82
39	Cyclohexane, 1,4-dimethyl	
40	Hexane, 2,2,5-trimethyl-	0.79
41	2-Heptene, 5-methyl-	0.04
42	Cyclopentane, 1-ethyl-2-methyl-,	0.13
43	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-	0.08

44	Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl-	
45	Octane	0.96
46	2-Ethyl-3-methylcyclopentene	
47	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	0.21
48	1,4-Pentadiene, 2,3,3-trimethyl-	0.29
49	Heptane, 2,4-dimethyl-	0.11
50	2,4 Heptadienal	
51	Heptane, 2,4-dimethyl-	0.04
52	3,5-Dimethylcyclohexene	
53	Heptane, 2,6-dimethyl-	0.16
54	1,4-Dimethyl-1-cyclohexene	
55	Cyclopentane, propyl-	
56	Heptane, 2,5-dimethyl-	0.27
57	Methyl ethyl cyclopentene	
58	1,2,4,4-Tetramethylcyclopentene	
59	Decane, 5,6-dimethyl-	0.06
60	2,4-Heptadiene, 2,6-dimethyl-	
61	Benzene, ethyl-	3.36
62	p-Xylene	9.75
63	Cyclohexene, 1,2-dimethyl-	
64	1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2-methyl-	0.04
65	2-Pentene, 2,4-dimethyl-	
66	Cyclohexene, 3,5,5-trimethyl-	
67	1,3-Hexadiene, 3-ethyl-2-methyl-	

68	Benzene, 1,3-dimethyl-	4.19
69	Nonane	0.45
70	3-Heptyne, 5,5-dimethyl-	
71	Furan, 4-methyl-2-propyl-	
72	Benzene, (1-methylethyl) -	0.29
73	2,6-Dimethyl octane	0.08
74	Benzene, propyl-	1.07
75	Octane, 2,4,6-trimethyl-	0.19
76	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	3.4
77	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	
78	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1.18
79	Nonane, 3-methyl-	
80	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1.5
81	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	5.63
82	Decane	0.25
83	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1.74
84	PARA-CYMENE	
85	Dodecane, 2,5-dimethyl-	0.13
86	1H-Indene, 2,3-dihydro-	0.53
87	Benzene, 1,2-diethyl-	0.3
88	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0.55
89	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	0.24
90	Benzene, 1,2-diethyl-	
91	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0.65

92	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	0.34
93	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0.56
94	1-Isopropyl-4-methylbenzene	0.33
95	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1.22
96	Undecane	0.11
97	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	0.19
98	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	0.51
99	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0.37
100	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	0.49
101	Benzene, (1,1-dimethylpropyl) -	
102	2,3-Dihydro-1-methylindene	0.19
103	1,2,3,4-Tetramethylbenzene	0.25
104	Benzene, (1-methylbutyl) -	0.09
105	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.05
106	Benzene, 2,4-diethyl-1-methyl-	
107	2- (4'-methylphenyl) -propanal	
108	Naphthalene	0.25
109	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethy	
110	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethy	0.12
111	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1-	0.04
112	5-Ethylindan	
113	4-ethylindan	0.06
114	1H-indene, 4-ethyl-2,3-dihydro-	0.2
115	Benzene, 1,3-dimethylbutyl-	0.05

116	Dodecane, 6-methyl-	0.04
117	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	
118	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethy	0.08
119	6-Methyltetraline	0.24
120	Dodecane, 3-methyl-	0.06
121	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro	0.05
122	4-sec-Butyl-ethylbenzene	
123	3-Methyl-3-phenylpentene	0.04
124	Naphthalene, 1-methyl-	0.6
125	Tridecane	0.12
126	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1	
127	Naphthalene, 1-methyl-	0.25
128	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2	
129	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	0.06
130	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	
131	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	0.03
132	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	

註：數據資料為 GC/MS report，資料庫採用 WILEY275。