

以修飾後的 ZSM-5 觸媒進行甲苯歧化與甲苯甲醇烷基化之研究 The study of the modified ZSM-5 catalyst carry out on the toluene disproportionation and toluene methylation

呂春美¹、倪聖中¹、陳亭穆²、劉芳婷¹

¹勤益科技大學化工與材料工程系

Department of Chemical and Materials Engineering,
National Chin-Yi University of Technology

E-mail : lucm@ncut.edu.tw

E-mail : scni@ncut.edu.tw

E-mail : nina12315@yahoo.com.tw

²國喬石化有限公司

Grand Pacific Petrochemical Corporation

E-mail : sivil.chen@gmail.com

摘要

本研究以商業化 ZSM-5 的 CBV2314 與 T-4480 作為甲苯歧化反應之觸媒，並利用 Si-CVD 與鹼化物吸附進行觸媒修飾作用，以提高對-二甲苯(PX)之選擇率，並探討在相同的修飾方法下進行甲苯甲醇烷基化反應對 PX 之選擇率之影響。以 Si-CVD 與鹼化物吸附進行觸媒修飾，可以成功的減少觸媒外表面異構化反應的產生進而提高對-二甲苯產物之選擇率。CBV2314 觸媒經由 Si-CVD 修飾後進行甲苯歧化反應可再利用鹼化物吸附表面修飾，使 PX 選擇率再提升。CBV2314 觸媒在 420°C、400psi 下，分別進行甲苯歧化反應與甲苯甲醇烷基化反應，以甲苯歧化反應中之 PX 選擇率較高，為 85.8%。CBV2314 與 T-4480 觸媒在反應溫度為 390°C、14.7psi 下進行甲苯甲醇烷基化反應，以 CBV2314 觸媒之 PX 選擇率較好，可達 95.7%。

關鍵字詞：ZSM-5、甲苯歧化、甲苯/甲醇烷基化、矽化學氣相沉積

Abstract

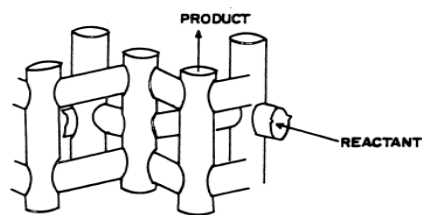
In this study, the commercialization of ZSM-5 CBV2314 and T-4480 as toluene disproportionation reaction catalyst, and use of the Si-CVD and basified of adsorptive catalyst modification, to enhance the selectivity of para-xylene (PX), discussion toluene methylation reaction catalyst the same method of modifying the effect of the PX selectivity. Si-CVD and basified of adsorptive catalyst modification, can be successfully decreases the generation catalyst outer surface of isomerization reaction and to improve para-xylene product selectivity. CBV2314 catalyst carry out the toluene disproportionation through the Si-CVD modified can be reuse basified of adsorptive surface modification, the PX selectivity re-enhancement. CBV2314 catalyst at 420°C, 400psi, toluene disproportionation reaction and toluene methanol alkylation reaction, to a higher PX selectivity of the toluene disproportionation reaction, 85.8% respectively. CBV2314 and T-4480 catalyst in the reaction temperature was 390°C and 14.7psi execute toluene methylation reaction, PX selectivity of CBV2314 catalyst is better, up to 95.7%.

Keywords: ZSM-5, Toluene disproportionation, toluene methylation, Si-CVD

1. 前言

二甲苯可分為鄰位、間位、對位三種同分子異構物，其中以對-二甲苯(Para-Xylene, PX)之工業需求量最為龐大，現貨價格也最高^{[1][2]}。PX 主要用於合成對苯二甲酸(PTA)或對苯二甲酸二甲酯(DMT)，而 PTA 或 DMT 與乙二醇反應可生成聚酯產品，廣泛用於聚酯纖維、聚酯(Polyester)樹脂、聚酯膜、塑料等領域^[3]。

ZSM-5 沸石觸媒具有十圓環的孔洞結構，如圖 1.^[4]所示，其孔洞直徑與苯環分子大小相近。



ZIG-ZAG CHANNELS = 5-1 X 5-5 Å
STRAIGHT CHANNELS = 5-3 X 5-6 Å

圖 1. ZSM-5 的孔道結構

以 ZSM-5 沸石觸媒進行甲苯歧化反應，其孔徑特性可允許分子動力學直徑較小的對-二甲苯在孔道內迅速擴散，並阻礙分子動力學直徑較大的鄰-二甲苯及間-二甲苯的擴散，使得甲苯歧化反應可生成較高產率之對-二甲苯產物。但是以 ZSM-5 沸石觸媒為甲苯歧化反應所生成之對-二甲苯自孔洞中擴散出孔道後，會在孔洞外表面的活性位點被進一步異構化^[5]，造成 PX 選擇性下降。

為了提高對-二甲苯的選擇性，必須對觸媒外表面上的活性位點進行毒化或是覆蓋修飾以避免此異構化反應造成 PX 的選擇率下降，如圖 2.^[6]所示。

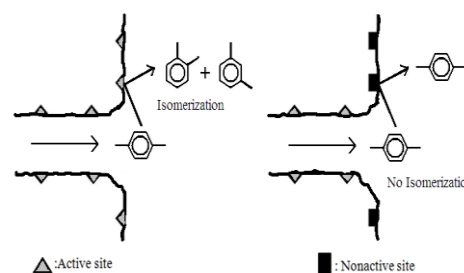


圖 2. ZSM-5 觸媒外表面活性位點對二甲苯異構化之影響

本研究以商業化 ZSM-5 沸石觸媒中的 CBV2314 與 T-4480 作為甲苯歧化反應與甲苯甲醇烷基化反應之實驗觸媒，探討此種 ZSM-5 沸石觸媒在上述反應中甲苯的轉化率與對-二甲苯的選擇率。

2. 實驗

2.1 實驗材料

表 1. 實驗藥品

中文名稱	英文名稱	分子式	購買來源
甲苯	Toluene	C ₆ H ₅ CH ₃	景明化工
甲醇	Methanol	CH ₃ OH	
四氧乙基矽	Tetraethyl Silicate	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	日本 SHOWA
石英砂	Quartz Sand	SiO ₂	
氫氣	Hydrogen	H ₂	嘉欣氣體
氮氣	Nitrogen	N ₂	

表 2. 觸媒種類

ZSM-5 商品代號	觸媒供應商	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
T-4480	Süd-Chemie AG	90
CBV2314	ZEOLYST	23

2.2 矽-化學氣相沉積(Si-CVD)^[7]

以甲苯、甲醇、TEOS 及水之混合物作為矽-化學氣相沉積的反應進料，以修飾 ZSM-5 觸媒外表面之活性位點。

2.3 鹼化物吸附表面修飾^[8]

以 β -萘醌及苯喹啉之混合物作為鹼化物吸附表面的反應進料，以修飾 ZSM-5 觸媒外表面之活性位點。

2.4 實驗反應測試

為了模擬工業上的操作之條件，並對觸媒作直接的測試及評估，本實驗所進行甲苯歧化反應及甲苯甲醇烷基化反應所使用的反應裝置，為高壓栓流式固定床反應裝置。

反應系統可分為進料控制系統及反應器系統兩部分，如圖 3.所示。進料控制系統使用氣體質量流量控制器(MFC)來調整高壓鋼瓶流出之氣體，並與微量幫浦所打入固定量的反應進料混合後進入反應器系統。系統壓力則可由壓力調節器調整至所需之壓力大小。

實驗中所使用之反應器上外接三支熱電偶，可用以偵測控制反應器上、中、下三段加熱爐之溫度，另外配合觸媒床中心之熱電偶偵測其反應溫度。

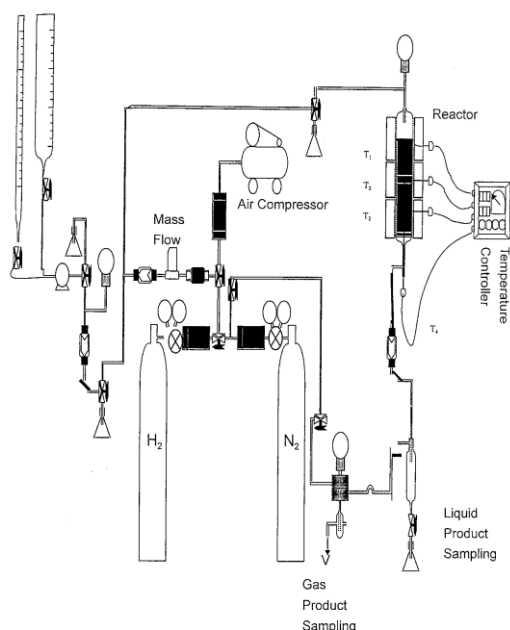


圖 3. 反應裝置示意圖

甲苯歧化反應與甲苯甲醇烷基化反應後所獲得之產物由氣相層析儀(中國層析 GC-9800)進行分析。甲苯之轉化率與對-二甲苯之選擇率的計算方式如下：

甲苯轉化率：

$$\text{甲苯轉化率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{產物中甲苯含量}}{\text{產物總量}}\right) \times 100\%$$

對-二甲苯選擇率：

$$\text{對-二甲苯選擇率(\%)} = \left(\frac{\text{對-二甲苯含量}}{\text{二甲苯總量}}\right) \times 100\%$$

3. 結果與討論

3.1 經 Si-CVD 與鹼化物吸附表面修飾之觸媒活性測試

β -萘醌及苯喹啉之分子直徑遠大於 ZSM-5 沸石觸媒之孔洞大小，故無法進入觸媒孔洞結構內，此兩種鹼化物對於觸媒外表之酸活性位點具有較強之吸附力，可減少表面異構化反應的產生進而提高對-二甲苯產物之選擇性。

表 3.為 CBV2314 觸媒經 Si-CVD 與鹼化物吸附修飾後對甲苯歧化反應之影響。反應 a.為 Si-CVD 修飾。反應 b.為鹼化物吸附表面修飾。

在反應 a.中，甲苯之轉化率可達 11.4%，且 PX 之選擇率則有 70.6%；然而經由反應 b.毒化修飾表面後，PX 的選擇率由 70.6%增加至 89.8%，而甲苯的轉化率由 11.4%降低至 7.5%。由表 3.中觀察到，經由 Si-CVD 修飾後進行甲苯歧化反應可再利用鹼化物吸附表面修飾，使 PX 選擇率再提升。

3.2 反應溫度與壓力對甲苯歧化與烷基化反應之影響

表 4.為 CBV2314 觸媒經由 Si-CVD 與鹼化物吸附進行觸媒修飾後，在反應壓力為 400psi 下改變溫度所進行甲苯歧化反應的甲苯之轉化率、PX 選擇率及苯的產率。由表 4.中可觀察到，隨著溫度提升，甲苯之轉化率隨之增加(4.5 倍)，但對-二甲苯之選擇率則略微降低。

表 5.為 CBV2314 觸媒經由 Si-CVD 與鹼化物吸附進行觸媒修飾後在反應壓力為 400psi，反應

溫度為 390°C、420°C、450°C 下進行甲苯甲醇烷基化反應的甲苯之轉化率、PX 選擇率及苯的產率。

由表 5. 可發現到，反應溫度為 450°C 時，甲苯之轉化率略微下降，此反應則以反應溫度為 420°C 時進行甲苯甲醇烷基化反應最為適當。當溫度由 390°C 提升至 450°C，苯的產率也隨著溫度的提升，由原本的 0.6wt.% 增加至 2.34wt.%，表示高溫時反應會易傾向甲苯歧化反應之路徑進行反應。

綜合表 4. 及表 5. 的結果可發現，在反應溫度為 420°C 及反應壓力為 400psi 的條件下，分別進行甲苯歧化反應與甲苯甲醇烷基化反應，實驗結果顯示以甲苯歧化反應的對-二甲苯選擇率 85.8 較高。

表 6. 為 CBV2314 觸媒經由 Si-CVD 與鹼化物吸附進行觸媒表面修飾後，在反應溫度為 390°C 下改變反應壓力，進行甲苯甲醇烷基化反應的甲苯之轉化率、PX 選擇率及苯的產率。

由表 6. 的結果發現當反應溫度為 390°C，反應壓分別為 400psi 與 14.7psi 時，PX 之選擇率大幅提升至 95.7%，而此時苯的產率由 0.6wt.% 降低至 0.04wt.%。

表 7. 為 T-4480 觸媒經由 Si-CVD 進行觸媒表面修飾後，在反應壓力為 14.7psi，反應溫度為 390°C、420°C、450°C 下進行甲苯甲醇烷基化反應的甲苯之轉化率、PX 選擇率及苯的產率。

由表 7. 可觀察到，經過 Si-CVD 修飾後進行甲苯甲醇烷基化反應，隨著溫度的提升，甲苯的轉化率與 PX 選擇率皆隨之增加。

綜合表 6. 及表 7. 的結果可發現，CBV2314 與 T-4480 觸媒在反應溫度為 390°C 及反應壓力為 14.7psi 的條件下，進行甲苯甲醇烷基化反應，以 CBV2314 觸媒之 PX 選擇率較好，可達 95.7%。

4. 結論

本研究以商業化 ZSM-5 的 CBV2314 與 T-4480 作為甲苯歧化與甲苯甲醇烷基化反應的

觸媒，並利用 Si-CVD 與鹼化物吸附表面進行觸媒修飾，成功的減少觸媒外表面異構化反應的產生進而提高對-二甲苯產物之選擇率。

CBV2314 觸媒經由 Si-CVD 修飾後進行甲苯歧化反應可再利用鹼化物吸附表面修飾，使 PX 選擇率再提升。

CBV2314 觸媒在 400psi 下，進行甲苯歧化反應，隨著溫度的提升，甲苯之轉化率隨之增加 (4.5 倍)，苯的產率也會隨之增加 (5.4 倍)，而 PX 選擇率下降。CBV2314 觸媒在 400psi 下，進行甲苯甲醇烷基化反應，隨著溫度的提升，PX 選擇率下降，苯的產率也隨之增加 (4 倍)，甲苯之轉化率則為不變。CBV2314 觸媒在 420°C、400psi 下，分別進行甲苯歧化反應與甲苯甲醇烷基化反應，以在甲苯歧化反應中的 PX 選擇率較高，為 85.8%。

CBV2314 觸媒在反應溫度為 390°C 下，進行甲苯甲醇烷基化反應，隨著壓力降低，PX 選擇率增加。T-4480 觸媒在 14.7psi 下，進行甲苯甲醇烷基化反應，隨著溫度的增加，PX 選擇率亦增加。CBV2314 與 T-4480 觸媒在反應溫度為 390°C、14.7psi 下進行甲苯甲醇烷基化反應，以 CBV2314 觸媒之 PX 選擇率較好，可達 95.7%。

5. 參考文獻

1. 謝俊雄，“石化工業對台灣經濟奇蹟的貢獻”，化工技術第五卷第九期，pp 71-75，2011。
2. 景虎士，“芳香烴(BTX)利用”，化工技術第五卷第九期，pp 158-163，1997。
3. 谷家嵩、林俊雄、蔡振章，“芳香烴原料整合”，化工技術第九卷第七期，pp 234-249，2001。
4. Prasada Rao, T. S. R., Viswanadham, N., Murali Dhar, G., Ray, N., “Role of Shape Selectivity in *n*-Heptane Cracking and Aromatization Reaction on Modified ZSM-5”, Indian Institute of Petroleum, Dehra Dun 248005, India, Nov. 1999.
5. 盧俊憲，“高純度對-二甲苯生產製程之觸媒篩

選與修飾”，國立勤益科技大學，碩士論文，
2012。

6. Keating, W. W., Young, B. L., Chu, C.C., "Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce *para*-Xylene", *J. Catal.*, 89, 267, 1984.
7. 陳美惠，“以改良型 ZSM-5 觸媒合成對二烷基苯”，國立清華大學，碩士論文，1987。
8. 錢佳興，“探討 ZSM-5 沸石觸媒之修飾方法改進”，國立清華大學，碩士論文，2000。

表 7. T-4480 觸媒經由 Si-CVD 修飾，其溫度對甲苯/甲醇烷基化反應之影響

T-4480	甲苯 轉化率(%)	PX 選擇率(%)	Benzene (wt.%)
390°C	4.8	59.9	0.01
420°C	7.1	71.1	0.01
450°C	10.3	79.6	0.02

*甲苯甲醇烷基化反應條件：反應壓力 14.7psi、WHSV=6.3h⁻¹

表 3. CBV2314 觸媒經不同修飾後對甲苯歧化反應之影響

ZSM-5 商品代號	觸媒修飾	甲苯 轉化率 (%)	PX 選擇率 (%)
CBV2314	a. Si-CVD	11.4	70.6
	b. 鹼化物吸附	7.5	89.8

表 4. 溫度對甲苯歧化反應之影響

CBV2314	甲苯 轉化率 (%)	PX 選擇率 (%)	Benzene (wt.%)
420°C	4.1	85.8	1.74
450°C	8.9	81.7	4.07
480°C	18.5	76.2	9.43

*甲苯歧化反應條件：反應壓力 400psi、WHSV=6.3h⁻¹

表 5. 溫度對甲苯/甲醇烷基化反應之影響

CBV2314	甲苯 轉化率(%)	PX 選擇率(%)	Benzene (wt.%)
390°C	6.5	72.0	0.60
420°C	9.2	70.4	1.36
450°C	8.6	64.3	2.34

*甲苯甲醇烷基化反應條件：反應壓力 400psi、WHSV=6.3h⁻¹

表 6. 壓力對甲苯/甲醇烷基化反應之影響

CBV2314	甲苯 轉化率(%)	PX 選擇率(%)	Benzene (wt.%)
400psi	6.5	72.0	0.60
14.7psi	8.3	95.7	0.04

*甲苯甲醇烷基化反應條件：反應溫度 390°C、WHSV=6.3h⁻¹