

# 高純度對-二甲苯生產製程最適化之研究

盧俊憲<sup>a</sup>, 呂春美<sup>a</sup>, 陳亭穆<sup>b</sup>

<sup>a</sup>國立勤益科技大學化工與材料工程系

<sup>b</sup>國喬石化有限公司

\*Email: lucm@ncut.edu.tw

## 摘要

本專題為產學合作案,希望利用實驗室自行組裝之高壓栓流式固定床反應設備來模擬工業製程,進行對-二甲苯之生產以提供廠商量產所需的相關參數。首先向多家觸媒供應商選購了不同矽鋁比及粒徑大小的 ZSM-5 觸媒,將其進行甲苯歧化反應之活性測試,為了提昇對-二甲苯的選擇率將以 Si-CVD/鹼分子毒化等方式進行觸媒修飾。實驗結果顯示:未修飾的 ZSM-5 觸媒中,CBV3024E 有最高的轉化活性,為 42.5%;GPPC01 轉化活性最低,僅有 1.3%,甲苯歧化反應之轉化率會隨 ZSM-5 觸媒矽鋁比的增加而降低。以不同修飾條件對 ZSM-5 觸媒進行 Si-CVD 修飾:第一種修飾條件中,CBV3024E 之對-二甲苯選擇率由 23.4% 提升至 92.5%,但轉化率會降至 3.1%;第二種修飾條件中,FX95 之對-二甲苯選擇率由 24.4% 提升至 81.9%,轉化率則降為 3.3%。以 Si-CVD 修飾 ZSM-5 觸媒確實能提高甲苯歧化反應之對-二甲苯的選擇率,而如何最適化 Si-CVD 的修飾條件,使其應用在甲苯歧化反應之轉化率和對-二甲苯選擇率皆能達到工業量產之需求,為本實驗探討之重點。

關鍵字:ZSM-5、甲苯歧化反應、對二甲苯選擇率、矽-化學氣相沉積

## 1.前言

在苯、甲苯及二甲苯這三類芳香烴化合物中,甲苯來源最為充足,但其工業上的用途卻遠不如苯和二甲苯,因此造成甲苯的產量相對過剩<sup>[1]</sup>。所以如何將甲苯透過各式工業技術轉換成為較具經濟利益的苯或二甲苯,在相關製程中是一相當重要的議題。

二甲苯可分為鄰位、間位、對位三種同分子異構物:鄰-二甲苯(Ortho-Xylene,OX)可作為染料、殺蟲劑、增塑劑及鄰苯二甲酸酐(PA);間-二甲苯(Meta-Xylene,MX)可作為塗料、殺蟲劑、飛行燃料及製造間-苯二甲酸;對-二甲苯(Para-Xylene,PX)可做為維他命藥劑、殺蟲劑及用於合成對-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對-苯二甲酸乙酯(PET),用於製造聚酯樹脂、聚酯膜和纖維。二甲苯的同分子異構物中又以對-二甲苯之工

業需求量最為龐大,鄰-二甲苯次之,間-二甲苯之需求量最少<sup>[2,3]</sup>。

ZSM-5 沸石觸媒具有十員環的孔洞結構,如圖 1.<sup>[4]</sup>所示,其孔洞直徑與苯環分子大小相近。

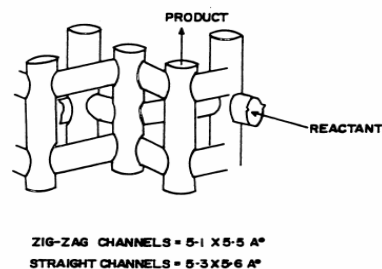


圖 1.ZSM-5 的孔道結構

此種結構在反應時可避免再烷化、多烷化或多環芳香烴的生成,且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 ZSM-5 適合作為甲苯歧化反應中生成高選擇性對-二甲苯之觸媒<sup>[5,6]</sup>。但在反應中,於 ZSM-5 沸石孔洞中歧化生成之對-二甲苯自洞中擴散出孔道後,會在孔洞附近及觸媒表面的活性位點被進一步異構化,其示意圖如圖 2.所示。

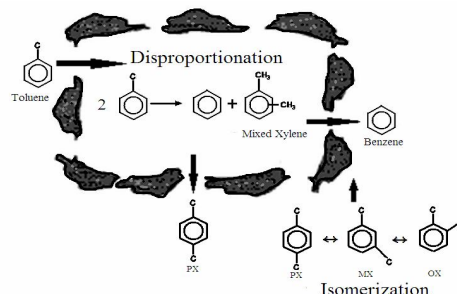


圖 2. ZSM-5 觸媒之孔洞選擇性及外表面活性位點對甲苯歧化反應之影響

二甲苯之異構化反應不具選擇性,且其反應速率遠快於甲苯歧化反應,使得產物中二甲苯的成分達到熱力

學平衡組成(鄰位：間位：對位=1：2：1)。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，避免異構化反應造成選擇性的下降，如圖 3.<sup>[7]</sup>所示。

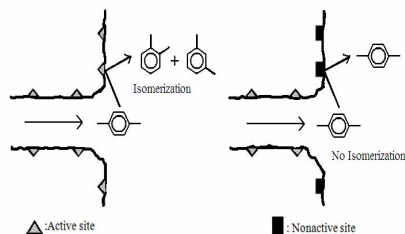


圖 3. ZSM-5 觸媒外表面活性位點對二甲苯異構化之影響

一般甲苯歧化反應研究中之 ZSM-5 的來源多為實驗室自行合成，其產量不足以供應石化廠中數量龐大的 ZSM-5 觸媒使用量，而本研究為產學合作計畫，希望提供石化廠可實際應用於製程之操作參數達到量產的目的，故本研究的觸媒來源均為市售商品，而各廠商 ZSM-5 觸媒合成條件、原料不同，且部分 ZSM-5 觸媒會添加黏著劑(Binder)以助成型，上述各點都將使觸媒之修飾過程變得複雜，較難得到一般文獻中自行合成所得 ZSM-5 觸媒之修飾效果。

本實驗主要利用矽-化學氣相沉積法<sup>[7,8,9]</sup>對市售 ZSM-5 沸石觸媒進行修飾，希望可以找出最適化的修飾條件。運用四氧乙基矽(TEOS)之分子直徑遠大於 ZSM-5 之孔洞大小，以及遇到酸或鹼即會分解的特性，於氣相沉積修飾中植入的矽分子能夠有選擇性的以強鍵結附著於觸媒外表面的活性位點上<sup>[10,11]</sup>，將其覆蓋以減少表面異構化反應的產生，提高對位產物之選擇性。

## 2. 實驗

### 2.1 觸媒材料

表 1. 觸媒種類

ZSM-5 商品代號	觸媒供應商	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ex1791 T-4480	Süd-Chemie AG	100* 90
CBV3024E CBV5524G CBV8014	ZEOLYST	30 50 80
P-DEB	台苯	3*
SH	上海化工研究院	35
FX38 FX55 FX95 FX113	上海復旭分子篩公司	38 55 95 113
GPPC01 GPPC02	國喬石化公司	400 30

\*因有摻雜黏著劑，故此處為 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>之接近值

### 2.2 矽-化學氣相沉積(Si-CVD)

以 TEOS 之混合物作為反應進料，進行矽-化學氣相沉積修飾 ZSM-5 觸媒外表面之活性位點，其修飾條件視甲苯歧化反應之轉化率而定。

### 2.3 甲苯歧化反應測試

本實驗進行甲苯歧化反應所使用的反應器，為高壓栓流式固定床反應器。此一反應系統可模擬工業上的操作條件，對觸媒作直接的測試及評估。

反應系統可分為進料控制系統及反應器系統兩部分，如圖 4.所示。進料控制系統方面，使用氣體質量流量控制器(MFC)來調整高壓鋼瓶流出之氣體，並由微量幫浦打入固定量的液體進料，兩者混合後進入反應器系統。系統壓力則可由背壓閥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，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。

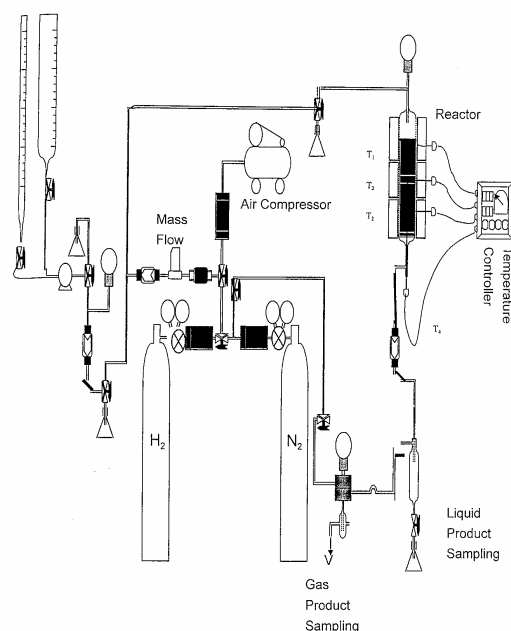


圖 4. 反應裝置示意圖

甲苯歧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。層析管柱選用填充式管柱，偵測方式則使用火焰游離子偵測器(FID)。

相關數據計算公式如下-

甲苯轉化率：

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

對-二甲苯選擇率：

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

## 2.4 觸媒特徵分析

所用之觸媒其修飾前後均以 XRD 進行晶體結構分析，以 SEM 觀察其形貌變化，以 BET 比表面積分析儀進行比表面積、平均孔徑和孔洞體積的測量，以及使用 NH<sub>3</sub> 程式升溫脫附進行觸媒酸性質分析。

表 2. ZSM-5 觸媒之物性

ZSM-5 商品代號	顆粒大小 (μm)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔徑 (nm)
Ex1791	1	330	4.08
T-4480	0.4	430	4.45
CBV3024E	0.15	400	2.45
CBV5524G	0.4	425	2.37
CBV8014	1	425	2.31
P-DEB	7	360	3.89
SH	0.6	285	2.45
FX38	0.5	200	2.77
FX55	0.8	310	2.25
FX95	1.0	310	2.14
FX113	0.6	330	2.06
GPPC01	20	380	1.93
GPPC02	-	420	3.97

## 3.結果與討論

### 3.1 初始 ZSM-5 觸媒活性

表 3. 初始甲苯轉化率和對-二甲苯選擇率

ZSM-5 商品代號	甲苯轉化率(%)	PX 選擇率(%)
Ex1791	3.6	24.3
T-4480	7.7	24.3
CBV3024E	42.5	23.4
CBV5524G	21.0	23.8
CBV8014	7.5	24.2
P-DEB	6.9	26.2
SH	18.4	24.2
FX38	27.8	23.8
FX55	18.8	24.1
FX95	16.1	24.4
FX113	5.89	25.0
GPPC01	1.28	37.2
GPPC02	19.0	26.2

由表 3.得知除了 GPPC01 外，其餘各觸媒的 PX 選擇率大多落在二甲苯熱力學平衡組成的範圍內；但甲苯轉化率卻隨著 ZSM-5 觸媒的物性特徵而有所差異。

一般來說，ZSM-5 觸媒在甲苯歧化反應中扮演固體酸觸媒的角色，由其中的 Brønsted 酸性位點提供甲苯歧化反應中所需之活性，矽鋁比越低之 ZSM-5 觸媒表示其鋁活性點多，具有較多的酸性位點，以及較佳的反應活性。綜合表 1.和表 3.的結果，我們發現 FX38 和 CBV3024E 之矽鋁比較低，故其甲苯轉化率較高，與文獻<sup>[12]</sup>中提及矽鋁比較低的 ZSM-5 觸媒有著良好的

反應活性一致。

在觸媒顆粒大小方面，根據 Bhaskar<sup>[13]</sup>等人對不同大小 ZSM-5 觸媒進行甲苯歧化反應的研究結果，得知產物的對位選擇性隨著觸媒顆粒尺寸的增加而上升，其原因為間-二甲苯和鄰-二甲苯的分子直徑大，在 ZSM-5 晶體內擴散的速度比對-二甲苯慢，因此在大顆粒的 ZSM-5 觸媒中對-二甲苯能快速的由晶體內擴散出，使得晶體內的二甲苯混合物之熱力學平衡被破壞。而為了回復熱力學上的平衡，間-二甲苯和鄰-二甲苯會異構化為對-二甲苯，使得顆粒大的 ZSM-5 觸媒其對-二甲苯選擇率會較高。在表 2.中，GPPC01 之觸媒顆粒為 20μm，與其他 ZSM-5 觸媒相比之下較大的顆粒確實使其擁有較高之 37.2%PX 選擇率，與 Bhaskar 等人之研究結果一致。圖 5.和圖 6.分別為各觸媒的初始甲苯轉化率和 PX 選擇率隨反應時間變化之曲線圖。

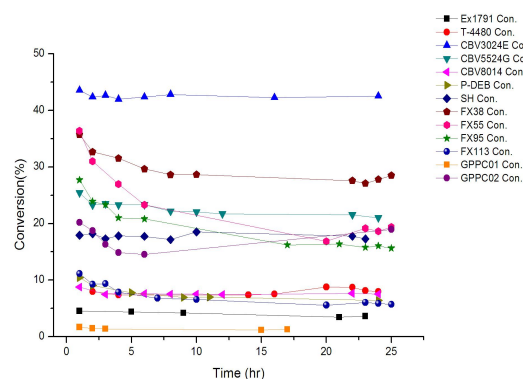


圖 5.各觸媒之初始甲苯轉化率隨時間變化曲線

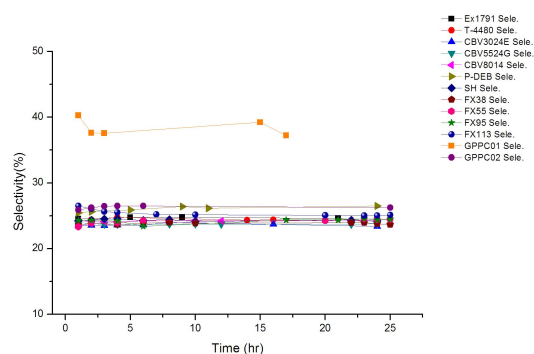


圖 6.各觸媒之初始 PX 選擇率隨時間變化曲線

### 3.2 對觸媒進行 Si-CVD 修飾

Si-CVD 修飾主要是利用 TEOS 中的矽與 ZSM-5 觸媒上的鋁活性位點鍵結，使得表面活性位點減少而降低異構化反應的發生，提高 PX 的選擇率。

本實驗之 Si-CVD 修飾條件隨著觸媒表現作調整，有以下兩種不同修飾方式：

一. 利用追蹤 TEOS 的含量變化，來決定觸媒的修飾程度。在本條件中，當 TEOS 殘留量超過 80%時即可停止修飾。

二.採用多次、短時間和降低溫度之修飾方式，並增加載流氣體流速，使修飾液在反應器中分佈更為均勻。

### 3.3 經 Si-CVD 修飾之 ZSM-5 觸媒活性反應

表 4. 修飾條件一：甲苯轉化率和 PX 選擇率

觸媒名稱	Modified 1		Modified 2	
	Con.(%)	Sele.(%)	Con.(%)	Sele.(%)
T-4480	2.73	25.09	-	-
CBV3024E	6.40	71.88	3.11	92.54
SH	3.42	36.73	1.80	82.59

表 5. 修飾條件二：甲苯轉化率和 PX 選擇率

修飾次數		觸媒名稱					
		CBV3024E-2nd	FX38	FX55	FX95	FX113	GPPC02
Fresh	Con.	42.5	27.8	18.8	16.1	5.9	19.0
	Sele.	23.4	23.8	24.1	24.4	25.0	26.2
Mod1	Con.	8.6	10.1	12.0	12.9	12.8	16.1
	Sele.	34.0	25.3	34.3	30.7	26.9	32.0
Mod2	Con.	4.2	3.1	2.6	10.5	7.0	6.7
	Sele.	67.6	53.0	79.3	48.1	43.5	45.8
Mod3	Con.	1.3	3.9		12.3	10.8	12.6
	Sele.	66.1	71.1		53.8	40.0	36.9
Mod4	Con.		3.8		3.3	14.0	
	Sele.		79.9		81.9	38.2	
Mod5	Con.				9.4	11.2	
	Sele.				45.1	38.5	
Mod6	Con.				7.0		
	Sele.				47.8		

表 4.(修飾條件一)中 T-4480 經過第一次修飾後，其 PX 選擇率並無顯著的上升，且轉化率也降至 2.73%，因此不再對此觸媒進行第二次修飾。CBV3024E 和 SH 在修飾後的 PX 選擇率大幅上升，顯示 Si-CVD 修飾確實可達到預期的效果，其中 CBV3024E 的 PX 選擇率只經一次的修飾就由 23.4%上升至 71.88%，在第二次修飾則更高達 92.54%；SH 雖然不及 CBV3024E 的增加幅度，但在經過兩次修飾處理後的選擇率亦可達到供工業化生產要求(PX 選擇率需 80%以上)的 82.59%。

修飾條件一雖然能夠有效地提升 PX 選擇率，但觸媒之轉化率下降幅度甚大，其原因可能跟長時間的修飾有關。由於 CBV3024E 和 SH 之觸媒顆粒大小皆小於 1 $\mu$ m，使其在 Si-CVD 修飾時需要較長的時間才得以使流經觸媒床的修飾液中之 TEOS 殘量達原修飾液的 80%，而過長的修飾時間可能使得觸媒外表面上的活性位點或是孔洞大部分都被覆蓋、堵塞，讓 ZSM-5 觸媒的活性大幅下降。

表 5.(修飾條件二)中各觸媒經短時間、多次之修飾後，各觸媒 PX 選擇率皆上升且高於二甲苯之熱力學平

衡組成，但 PX 選擇率的增加幅度卻不比表 4. 中之數值。表現最好的為 FX95，PX 選擇率由 24.4%上升至第四次修飾後的 81.9%；表現次之的是 FX38，其 PX 選擇率由 23.8%上升至第四次修飾後的 79.9%。

在修飾條件二的反應中，FX95、FX113 和 GPPC02 這三種觸媒皆發生了隨著修飾次數的增加，轉化率上下波動的情況，推測此現象的發生是由於在反應後進行觸媒鍛燒，可能造成觸媒骨架內的鋁原子產生遷移，往孔道開口處遷移的鋁原子可使觸媒活性點增加、轉化率因此上升。若表面的活性點因上述原因而增加，對於 PX 的選擇率當然就會造成負面的影響。

### 3.4 經 Si-CVD 修飾之 ZSM-5 觸媒特徵分析

我們將修飾過後之觸媒挑出，再次進行比表面積、平均孔徑、孔洞體積、XRD 及 NH<sub>3</sub>-TPD 之測量，並與新鮮觸媒進行比較，其分析數據如下：

表 6.ZSM-5 觸媒修飾前後 BET 特徵分析

觸媒名稱	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	平均孔徑 (nm)	孔洞體積 (cm <sup>3</sup> /g)
CBV3024E	400	2.45	0.1573
CBV3024E Modified	323	8.98	0.1165
SH	285	2.45	0.1096
SH Modified	169	2.77	0.0617
FX38	200	2.77	0.0729
FX38 Modified	149	3.32	0.0539
FX55	310	2.25	0.1200
FX55 Modified	186	2.69	0.0696
FX95	310	2.14	0.1192
FX95 Modified	201	2.57	0.0818
FX113	330	2.06	0.1278
FX113 Modified	164	2.60	0.0474

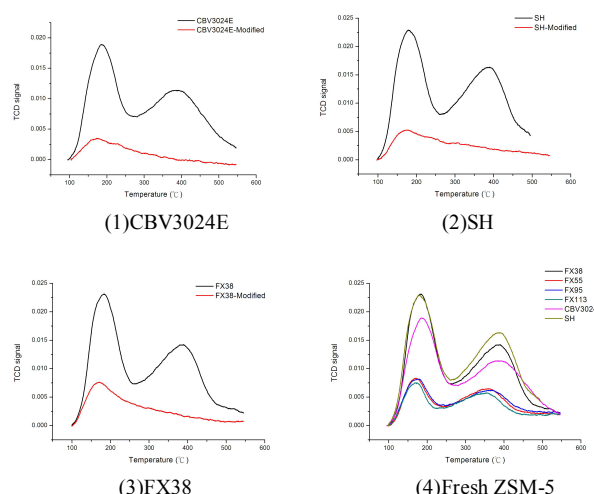


圖 7. CBV3024E、SH、FX38 修飾前後及各新鮮觸媒之 NH<sub>3</sub>-TPD 圖



表 7.CBV3024E、SH 和 FX38 修飾前後之酸量

觸媒名稱	弱脫附酸波峰		強脫附酸波峰		總酸量 (mmol/g)
	脫附 溫度 (°C)	酸量 (mmol/g)	脫附 溫度 (°C)	酸量 (mmol/g)	
CBV3024E	185	0.195	381	0.206	0.410
CBV3024E* Modified	174	0.035	-	-	0.035
SH	179	0.219	387	0.260	0.479
SH* Modified	175	0.114	-	-	0.114
FX38	182	0.212	382	0.235	0.447
FX38* Modified	171	0.130	-	-	0.130

\*修飾過之觸媒無強酸脫附訊號，故僅附弱酸脫附數據

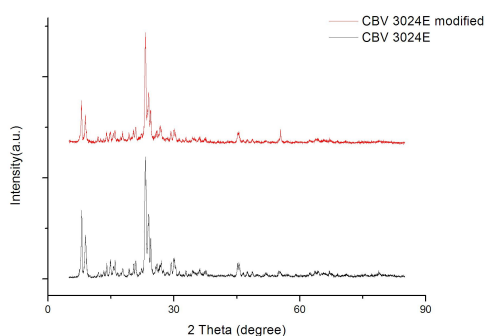


圖 8. CBV3024E &amp; CBV3024E Modified 之 XRD 圖譜

圖 8.為 CBV3024E 之 XRD 圖譜，比對修飾前後的 CBV3024E 觸媒，其結果顯示修飾對觸媒的晶體結構並無影響。由表 6.可知，經過 Si-CVD 修飾後除了觸媒外表面活性位點被矽覆蓋外，觸媒的部分孔洞亦被堵塞，造成比表面積下降，且孔徑較小的孔洞被堵塞後，讓總孔洞體積變小，平均孔徑也因此略微上升，此數據顯示 Si-CVD 的修飾改變了觸媒外表面特性，並且對 PX 選擇率造成顯著影響；使用氨程式升溫脫附(NH<sub>3</sub>-TPD)之測試，圖 7.和表 7.顯示了修飾過後的 ZSM-5 觸媒的酸量降低，原因為觸媒酸性位點被矽覆蓋毒化所致，連帶使得甲苯轉化率下降。

#### 4.結論

本實驗以矽-化學氣相沉積(Si-CVD)對市售 ZSM-5 沸石觸媒進行外表面活性位點的修飾，確實可提升對-二甲苯的選擇率達 92.5%(CBV3024E)和 81.9%(FX95)。

經修飾後的 ZSM-5 觸媒僅剩下孔道內的活性位點，使得甲苯歧化反應中由觸媒孔道中擴散出來的對-二甲苯不會在觸媒外表面再次進行異構化反應轉變為其他二甲苯異構物，進而能有效的提升 PX 選擇率，但是偏低的甲苯轉化率並不能符合實際工業上的生產需求，在未來的實驗中必須改進反應之修飾條件或配合其他修飾方法以解決此問題。如何提升對-二甲苯的選擇率，又可讓甲苯轉化率維持一定水準的數值以增加對位產物之產率，是本實驗未來重要發展方向。

#### 致謝

本研究為國立勤益科技大學編號 NCUT-CY11TEC004 之產學計畫，感謝國喬石油化學股份有限公司在研究經費上之補助，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

#### 參考文獻

- [1] 蔡振章，芳香烴產業上游原料製造技術，化工技術，第十卷，第七期，pp. 210-219，2002。
- [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] T. S. R. Prasada Rao, N. Viswanadham, G. Murali Dhar, N. Ray, "Role of Shape Selectivity in n-Heptane Cracking and Aromatization Reaction on Modified ZSM-5," Indian Institute of Petroleum, Shape-Selective Catalysis, Chapter 9, pp 130-144, 1999.
- [5] 李凱，ZSM-5 催化劑成型技術及其甲苯歧化性能，南京工業大學，碩士論文，2006。
- [6] S. M. Csicsery, "Selective Disproportionation of Alkylbenzene over Mordenite Molecular Sieve Catalyst," J. Catal., 19(3), pp. 394-397, 1970.
- [7] W. W. Keady, B. L. Young, C. Chu, "Selective Alkylation of Toluene with Methanol to Produce para-Xylene," J. Catal. Vol.67, No.1, pp. 159-174, 1981.
- [8] N. Miki, K. Masaaki, H. Tadashi, M. Yuichi, "Fine Control of the Pore-Opening Size of Zeolite ZSM-5 by Chemical Vapor Deposition of Silion Methoxide," J. Phys. Chem. 90, pp. 6233-6237, 1986.
- [9] R. W. Weber, K. P. Möller, C. T. O'Connor, "The chemical vapour and liquid deposition of tetraethoxysilane on ZSM-5, mordenite and beta," Microporous and Mesoporous Mater. 35-36, pp. 533-543, 2000.
- [10] 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。
- [11] 童玉蘭，探討不同型態之 ZSM-5 沸石觸媒對甲苯歧化反應之影響，國立清華大學，碩士論文，1998。
- [12] Teng Hui, Wang Jun, Ren Xiaoqian, Chen Demin, "Disproportionation of Toluene by ZSM-5 Zeolite Catalyst with High Shape-selectivity Prepared Using Chemical Liquid Deposition with Tetraethyl Orthosilicate," Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(2), pp. 292-298, 2011.
- [13] G. V. Bhaskar, D. D. Do, "Toluene Disproportionation Reaction over HZSM-5 Zeolite: Kinetics and Mechanism," Ind. Eng. Chem. Res. 29, pp. 355-361, 1999.