

轉烷化反應中甲基乙基苯之反應途徑

蕭秀雄* 賴維新 林進明

台灣中油公司煉製研究所

*Email: 077801@cpc.com.tw

摘要

對二甲苯是工業上應用最廣與需求最大的八碳芳香烴異構物，是製造聚酯纖維、合成樹脂與膠捲的原料。高純度對二甲苯可藉由吸附分離製程自混合二甲苯產製；混合二甲苯除了產自觸媒重組製程之外，最主要是來自轉烷化製程，將甲苯與九碳芳烴轉化成苯與混合二甲苯，它的乙基苯含量一般很低，是對二甲苯吸附分離製程很好的原料。由實驗數據解析指出轉烷化反應中甲基乙基苯，除了一般文獻所見的，斷乙基產生甲苯與乙烷反應外，發現也會與苯反應產生乙基苯，而且此反應是乙基苯生成的最大宗。以苯與九碳芳烴為進料的減苯轉烷化實驗，不同觸媒所產混合二甲苯的乙基苯含量有很大的差異，從1%至9.5%不等，應歸因於各觸媒催化甲基乙基苯斷乙基產生甲苯與乙烷反應能力的差異。

Keywords: Transalkylation, Methyl ethyl benzene, Ethyl benzene

1. 芳香烴生產體系

圖(一)是工業上生產苯、對二甲苯與鄰二甲苯的典型芳香烴生產體系，輕油(Naphtha)藉加氫處理除去硫與氮化合物後，送連續再生型觸媒重組工場，於此將烷烴與環烷烴轉化成芳香烴，八碳餾份只含微量的非芳香烴不純物，因此無須送萃取工場；觸媒重組工場所生產的主要產品重組油送重組油分離塔，六碳至七碳餾份送Sulfolane萃取工場，將苯、甲苯與非芳香烴分離，藉由苯塔與甲苯塔精餾，產出高純度苯與甲苯；於轉烷化工場內甲苯進行不均化反應(disproportionation)以及和九碳芳香烴(重芳香烴塔頂油)進行轉烷化反應(transalkylation)，生產的混合二甲苯送二甲苯分離塔。混合二甲苯來源有來自轉烷化工場的油料與來自重組

油分離塔的塔底油，混合二甲苯含有四種八碳同分異構物，即對二甲苯、鄰二甲苯、間二甲苯與乙基苯。對二甲苯是工業上應用最廣與需求最大的八碳芳香烴異構物，是製造聚酯纖維、合成樹脂與膠捲的原料；鄰二甲苯可供製作酞酸酐，作為塑化劑使用。圖(一)是利用吸附分離製程生產純度99.7wt%以上的對二甲苯，該製程另一股貧對二甲苯出料則藉由異構化製程轉化成具平衡組成的混合二甲苯，即為富對二甲苯油料，再送回分離製程而構成一對二甲苯生產環路。

工業上為了增大對二甲苯產能，異構化觸媒一般常採用脫烷基型觸媒，此類觸媒除了進行二甲苯間的異構化反應外，也會將乙基苯轉化成苯與乙烷，而降低環路內乙基苯濃度，換言之提升了二甲苯濃度，另一方面由於乙基苯吸附力比起間二甲苯與鄰二甲苯強，降低其濃度對於以吸附分離原理生產的對二甲苯起了雙重增進產能的有利作用。

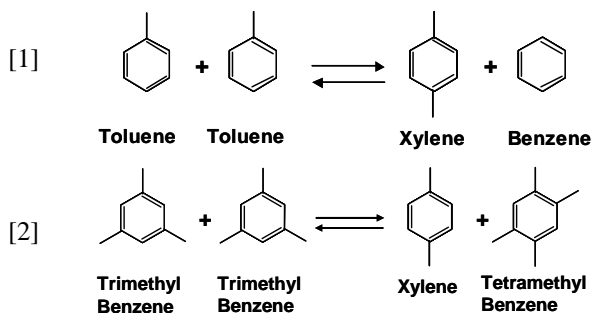
因此生產對二甲苯原料為混合二甲苯，其來源除了輕油重組工場之外，另一個主要來源是以甲苯與九碳芳香烴為原料的轉烷化工場。

2. 轉烷化反應與製程

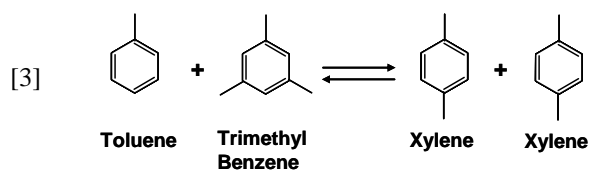
現代轉烷化製程均為臨氫觸媒固定床製程，係將甲苯和九碳芳香烴反應，生產苯和混合二甲苯等產品。

轉烷化觸媒具有下列等主要反應：

1. 不均化反應(Disproportionation)

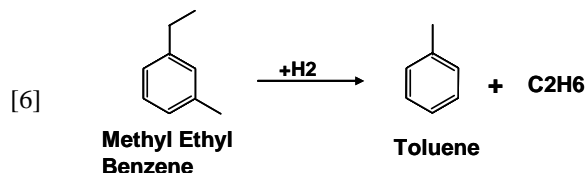
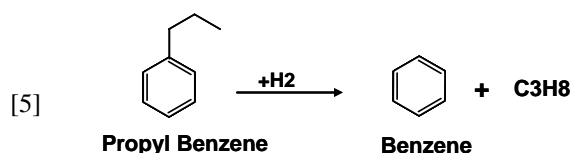
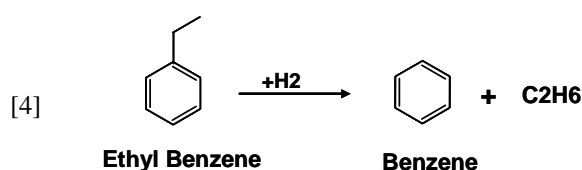


2. 轉烷化反應(Transalkylation)



不均化反應是相同分子在觸媒酸性作用下甲基自一分子轉接至另一分子；轉烷化反應則是不同分子間甲基轉移，甲基有自甲基數較多分子轉移至甲基數較少分子的傾向。這兩類牽涉甲基轉移的反應是個平衡反應系統，平衡方向的控制因子是反應進料的 MP ratio (Methyl to Phenyl ratio)，即進料中甲基與苯環數的比值，各成份之理論平衡組成與 MP ratio 關係如圖(二)所示。以純甲苯為進料的反應是依 MP ratio 為 1 進行，MP ratio 能夠以摻煉 C9+ 芳香烴提高，由圖(二)知可以因此提高二甲苯產率而且同時降低苯的產率；理論上 MP ratio 為 2 時二甲苯產率最高。

3. 脫烷基反應(Dealkylation)



觸媒的酸性功能會弱化烷基與苯環的化學鍵結，兩個碳以上(含兩碳)的烷基易脫離苯環形成烯類，這類反應稱為脫烷基反應，烯類藉由觸媒的金屬功能被飽和成烷類。這類反應屬不可逆反應，而且碳數越高的烷基轉化率越高。脫甲基的反應不容易發生因為鍵結能很高。

進料中的飽和環烷類會進行加氫裂解反應(Hydro cracking)生成長鏈烷類，長鏈烷類會進一步被斷裂成小碳數烯類而且立即氫化成乙烷與丙烷等。

3. 轉烷化觸媒的測試

(1) 觸媒的評估設備

觸媒的性能測試，係採用恆溫式固定床反應系統(見圖(三))測試，該反應器本體係直徑 1/2 吋之不銹鋼鋼管，上下兩端焊接各式管件連接進出口管線，以方便卸裝觸媒。反應器外部分成上、中、下三個區段，外部包覆三段不銹鋼套管，使得加熱時各區段填充床溫度分佈較為均勻；在反應管與套管之間有三個長度不等的圓孔，用來插入熱電偶以偵測反應管三個區段的管壁溫度，電熱爐根據設定的溫度及所測的管壁溫度，從套管外部三個區段分段個別加熱來調控各區段的溫度。反應管底部沿軸心方向裝有 1/8 吋套管，用以插入可移動式的 1/16 吋的熱電偶，用來測量煤床內各點的溫度，作為調控管壁溫度設定值的參考。測試用裝填的觸媒共 6 克分四層裝填於中段，上、下段以 10~20mesh 石英砂填充。

(2) 觸媒的試驗條件

觸媒含金屬，先乾燥並通氫氣高溫活化後，進行試驗，試驗條件如下：

觸媒裝填量：6 克

壓力：400 psig

溫度：370 °C

WHSV：3.5 hr⁻¹，2.7 hr⁻¹

H₂/HC：4 mol/mol

(3) 反應物料

反應物料為甲苯，苯以及九碳芳香烴，或是前三種油料調混而來的。甲苯與苯的純度均達到工業級產品規範。九碳芳香烴的組成，如表(一)，三甲基苯含量最多，然後依次為甲基乙基苯、三甲基苯。

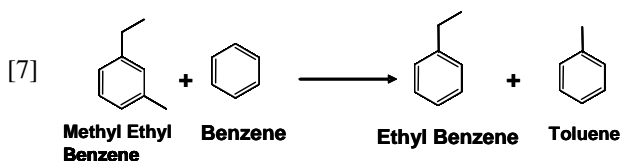
4. 純甲苯與純九碳芳香烴之測試結果

表(一)表列觸媒 1T 與 2A 對於純甲苯與純九碳芳香烴之反應結果，純甲苯的 MP ratio 為 1，而這裡的純九碳芳香烴的 MP ratio 高達 2.4，因此純甲苯的二甲苯產率不及純九碳芳香烴的；純甲苯的苯產率高達 20%，而純九碳芳香烴的苯產率只有 1.1% 左右，這些和圖(二)理論平衡圖的趨勢頗為接近。另一項值得觀察的指標是乙基苯(EB)的產率均很低，也因此八碳的混合二甲苯中乙基苯含量很低，不超過 0.6 wt%，這種低乙基苯含量

的油料如前所述是以吸附分離法生產對二甲苯最佳的油料。

純甲苯為進料的情形下，系統內並無乙基，依文獻資料的反應機制，乙基苯的產生必須是某甲苯的甲基斷裂，並接至另一甲苯的甲基碳上，由於甲基鍵結能高不易發生斷裂，因此乙基苯的產率很低。

純九碳芳香烴為進料的甲基乙基苯(MEB)含量約18%，其轉化率高達98.5%，而乙基苯產率只有0.06 wt%，表明甲基乙基苯絕大部分均進行反應[6]，即乙基自甲基乙基苯斷裂後被氫化成乙烷。依以往實驗經驗，在甲苯+九碳芳香烴的反應系統裡，產物中乙基苯產率約0.3 wt%以上比前述純九碳芳香烴為進料的0.06 wt%高出許多倍數，其中原因為何？推論至少有一部份的乙基不是被轉化成乙烷，而是轉化至苯的苯環上而產生乙基苯，如下列反應[7]所示；由於純九碳芳香烴系統裡，因MP ratio的值高達2.4，苯的產率與系統裡的濃度非常低，即反應[7]中少了苯該反應無法充分進行，所以乙基苯產率相對於甲苯+九碳芳香烴的反應系統變得非常低。



5. 苯加九碳芳香烴反應之測試結果

苯的價格起伏頗大，會影響傳統以甲苯加九碳芳香烴為進料的操作效益。因此當苯之市況不佳時，苯加九碳芳香烴為進料生產混合二甲苯與甲苯，以減少苯產量是值得探究的方案。

表(二)表列觸媒 1T、3B 與 2A 對於苯加九碳芳香烴為進料之反應結果，反應溫度、壓力與氫油比均相同且與表(一)中各個 Case 的相同。表(二)Case1 與表(一)的 Case1 與 Case2 有相同觸媒與空間流速等，可是表(二)Case1 的乙基苯產率分別是表(一)的 Case1 與 Case2 的 11.8 與 27 倍，以對吸附分離影響指標為乙基苯在八碳芳香烴中的濃度比較，表(二)Case1 的乙基苯濃度分別是表(一)的 Case1 與 Case2 的 10.7 與 29.7 倍，相差非常大。

表(一)的 Case4 與表(二)的 Case4 有相同試驗條件與觸媒，不同的是前者是以純九碳芳香烴為進料而後者以苯加九碳芳香烴為進料，結果顯示後者乙基苯產率是前者的 8.5 倍，後者乙基苯在八碳芳香烴中的濃度是前者的 10.2 倍。比較表(一)的 Case3 與表(二)的 Case3 有

相同試驗條件與觸媒，不同的是前者是以純甲苯為進料而後者以苯加九碳芳香烴為進料，結果顯示後者乙基苯產率是前者的 3.9 倍，後者乙基苯在八碳芳香烴中的濃度是前者的 3.2 倍。

因此，不論觸媒為 1T 與 2A，苯加九碳芳香烴為進料所產生的乙基苯產率大幅度地高於純甲苯或純九碳芳香烴為進料的，證實反應[7]的存在，亦即甲基乙基苯的反應途徑，除了通常文獻所提的會斷乙基且轉化成乙完的反應[6]之外，也發生斷裂乙基與苯反應成乙基苯的反應[7]。

表(二)中 Case1 與 Case5，空間流速(WHSV)相同，進料組成也相同，惟一不同的是觸媒，試驗結果顯示，Case1 的乙基苯產率是 Case5 的 4 倍多，對吸附分離影響指標為乙基苯在八碳芳香烴中的濃度，Case1 的該濃度值為 6.2wt% 是 Case5 濃度值 1.3% 的 4.8 倍。

表(二)中 Case2 與 Case3 除了反應溫度、壓力與氫油比均相同之外，空間流速(WHSV)與進料組成也幾乎相同，試驗結果顯示，Case2 的乙基苯產率是 Case3 的 8.5 倍，乙基苯在八碳芳香烴中的濃度，Case1 的乙基苯在八碳芳香烴中濃度值為 9.5wt% 是 Case3 濃度值 0.99% 的 9.6 倍。

反應[7]是甲基乙基苯與苯反應產生乙基苯與甲苯，讓混合二甲苯中乙基苯提高，而這些乙基苯於異構化工場內又被轉化成苯，因此對以減苯操作而言，反應[7]不是期望的反應；反應[6]才是甲基乙基苯較佳的反應途徑。以此做評判，觸媒 2A 之性能最佳，觸媒 1T 次之，而觸媒 3B 最差。

比較表(一)純九碳芳香烴反應與表(二)苯加九碳芳香烴反應的甲基乙基苯之轉化率，可以發現對觸媒 2A 而言，後者的轉化率下降了 2.6 單位，可是對觸媒 1T 之後者的轉化率下降了 11.4 單位。這說明觸媒 1T 在苯加九碳芳香烴反應系統中除了進行反應[7]之外，甲基乙基苯的乙基斷裂後，有一部份會與甲苯反應而生成另一甲基乙基苯，所以甲基乙基苯之淨轉化率下降頗大；對觸媒 2A 而言，這種反應比例小，即其甲基乙基苯轉化大部分是依反應[7]進行的。

6. 結論

轉化反應中，甲基乙基苯之反應途徑，除了乙基斷裂與氫反應成乙烷的途徑外，也會與苯反應成乙基苯，後者是轉化反應乙基苯生成的最大宗途徑。不同觸媒對這兩反應途徑有不同反應比例。以混合二甲苯品質與減苯操作觀點而言，甲基乙基苯的斷裂乙基與氫反應成乙烷的途徑才是理想的反應途徑。

