

使酒精變成汽油的新觸媒ZSM-5

洪君如

國立臺灣師範大學物理系

具有特殊機能的新觸媒ZSM-5，在廣泛利用石油、煤、天然瓦斯等碳化氫的石油化學工業方面，目前引起衆人的注目。能用甲醇來製造汽油的這觸媒，其前途充滿希望。

一、篩分各種分子的礦物

由沸石的語源——希臘字ZEO（沸騰）與LITHO（石）——便知，這是天然出產的特殊礦物。沸石是含水量較多的結晶性矽酸鹽礦物，經過加熱，會釋出水分而不至於破壞結晶構造，所留下大隙縫，可再度吸附水或氨等氣體。

沸石由二氧化矽（ SiO_2 ）與氧化鋁（ Al_2O_3 ）所組成。這是以四個氧離子包圍矽（Si）或鋁（Al）離子的四面體（見圖1）為基體，而矽（或鋁）離子共用各氧離子所形成的三維構造結晶。四個以上的四面體連結時，即可形成很多氧離子相連的圓圈（亦

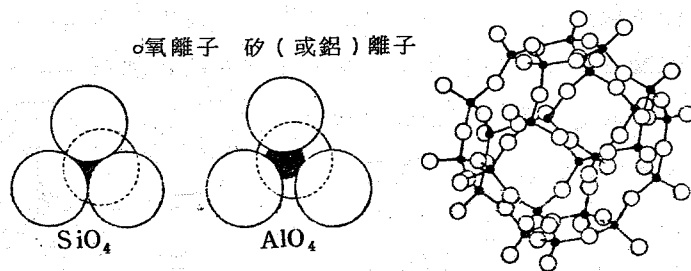


圖 1

即多員環），同時出現細孔。然而，除非氧是六員環以上的多員環，否則細孔過小，對

吸附作用毫無貢獻。

以 + 4 電荷的矽為中心的 SiO_4 ，其四面體的電荷完全均勻分布，而以 + 3 電荷的鋁為中心的 AlO_4 ，其四面體的正電荷不夠，因而由其他陽離子（例如鹼或鹼土金屬）來補充（見圖 2）。正如離子交換樹脂，這陽離子容易與其他陽離子交換，故稱為「交換性陽離子」。由於天然沸石的交換性陽離子容易被交換，早已被用作硬水軟化劑，來除去硬水中的鈣離子。

由 SiO_4 或 AlO_4 中被共用的氧所形成之氧多員環，可以產生 1 億分之 1 公分（ $= 10^{-8}$ 公分 = 1 埃）單位的細孔。例如，合成沸石中聞名的 A 型沸石，其細孔直徑為 4.3 埃。比細孔直徑為大的

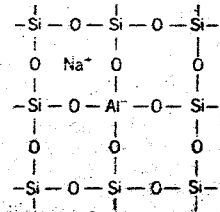


圖 2

分子，當然不會被吸附在細孔內部。換言之，可以利用細孔直徑的大小來篩分各種分子。這種特性叫做分子篩分作用(molecular sieving)，在後面敘述的氣體分離過程中廣泛利用(見圖 3)。

以鈣等多價陽離子或銨離子來取代沸石的交換性陽離子者，其分解碳氫化合物的活性很高，又顯示強酸的特性，具有將鹼予以中和的作用，猶如胺類一般。這種化合物是固體，却具備酸的性質，故稱為「固態酸」。

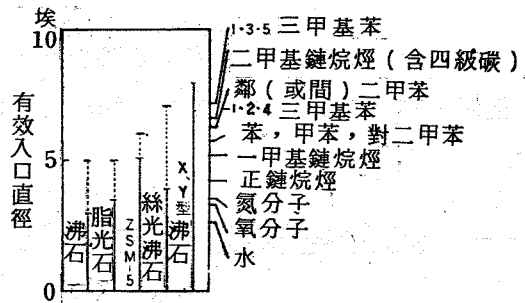


圖 3 虛線表示因離子交換而變化的範圍，右側是各種分子的直徑

二、依各種細孔直徑而各具特殊性質

沸石的吸附作用與觸媒作用，早已衆所週知，但是天然沸石含有雜質，而且結晶性欠佳，故其應用範圍有限。1956 年，自然界不存在的新沸石——8 員環 A 型沸石，順利合成以來，12 員環的 X 型與 Y 型沸石陸續合成成功，分別具有特殊性質，可作為工業材料來加以利用。

美國 Mobil 公司長期研究沸石的性質，順利合成多種沸石，命名為 ZSM (Zeolite Socony Mobil)，並予編號。其中，1970 年代初期發表的 ZSM-5，其性質與傳統應用在

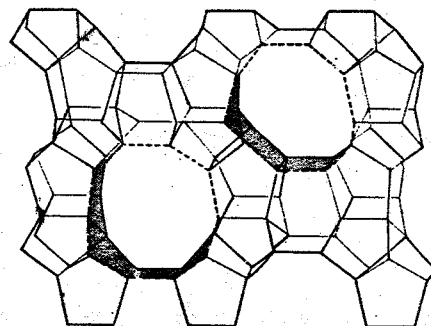


圖 4 虛線所包圍的部分就是細孔

工業上的沸石迥然不同，顯示有趣的形狀選擇性。

ZSM-5的結晶構造是，由氧的 10 員環所形成的細孔來作三維性連結（見圖 4），其細孔直徑介在 A 型沸石與 X（或 Y）型沸石之間，因而顯示特殊的形狀選擇性，與 A 型及 X（或 Y）型沸石不同。由於這種特殊的形狀選擇性，ZSM-5 具有獨特的觸媒作用。

沸石細孔內所發生的反應，其進行次序是：(1)反應物進入細孔內，(2)在細孔內發生反應，生成物擴散在細孔內，(3)反應生成物由細孔逸出外部。爲使這種反應順利進行，細孔內的擴散係數有相當重要的關係。擴散係數較小的分子，不能進入細孔內，即使在細孔內生成，也不能從細孔內出來。沒有側鏈的苯，或最小分子直徑與苯相同的對-二甲苯（paraxylene），因其擴散係數較大而容易擴散。反之，分子直徑較大的鄰-二甲苯（orthoxylyene）或菜（mesitylene，亦即 1,3,5-trimethylbenzene（1,3,5-三甲苯）），不容易擴散。直徑較小的 A 型沸石，苯不能進入其細孔內，而細孔較大的 X 型或 Y 型沸石，菜也可以在其細孔內充分擴散。

三、汽油製造廠業已啓用

ZSM-5 的二氧化矽分子對氧化鋁分子的比值（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）頗大。在已知的沸石中，絲光沸石（mordenite）的比值最大，等於 10，但是 ZSM-5 的比值遠較絲光沸石爲大，等於 20~100，由於二氧化矽分子較多，ZSM-5 的耐熱性與耐酸性甚高，溫度在 1000°C 附近，仍然非常穩定，又顯示強烈的固態酸性。此外，沸石特性之一（親水性）顯著降低，而呈現親油性。無論如何，ZSM-5 具有傳統的沸石所沒有的特性。因此，Mobil 公司積極研究開發，逐漸實現 ZSM-5 在工業上的應用。

其中最引人注目的是，以甲醇製造汽油的方法。在石油產品中，汽油的產量僅次於重油。通常是以蒸餾原油所獲得的石油腦（naphtha）來製造汽油，或利用接觸分解法，從重質油得到分解汽油。Mobil 公司的 MTG 法是，以 ZSM-5 爲觸媒，從甲醇製造汽油或其他碳氫化合物，而 1982 年 12 月，已在西德設廠製造汽油，每天產量 2,100 桶（1 桶 = 159 公升）。

依照 MTG 法，由 100 克甲醇可以生成 56 克碳氫化合物與 44 克水。這碳氫化合物的成份是， $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 20%， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 80%，而幾乎不含 C_{11} 以上的大碳氫化合物。 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 的汽油成份，其內容是，鏈烷烴（paraffin）56%，鏈烯烴（olefine）

7%，芳香族碳氫化合物 33%。能夠生成芳香族，又因不生成 C_{11} 以上的大分子而可得高辛烷值汽油，這兩點是 MTG 法的特徵。

在 ZSM-5 內部，其反應可能分為下列兩個階段來進行：

2 甲醇 $\rightleftharpoons$ 二甲醚 $\rightarrow C_2 \sim C_5$ 鏈烯烴 $\rightarrow$ 鏈烷烴，芳香族， $C_6 \sim$ 鏈烯烴 + H_2O

由此可見，在 MTG 法中，ZSM-5 的特性——形狀選擇性，強酸性及親油性，充分發揮作用。現在 MTG 法尚在評價試驗 (evaluation test) 中，但是以後如果甲醇更廉價，則 MTG 法在商業上廣泛利用的日子，相信就在不久的未來。

四、又可分離異構物

煤油或輕油的鏈烷烴類，尤其是 n -鏈烷烴太多時，流動點 (yield-point) 上升，結晶凝固的溫度也上升，因而冬季寒冷地區在處理上常感困難，於是必須從餾出石油中除去鏈烷烴類 (亦即脫鏈烷烴或脫臘過程)。這時要用 ZSM-5。所謂 MDDW 的這種程序，已經成為正式的工業製程。

各種碳氫化合物在 ZSM-5 細孔內部的流動性各異，其次序是：

n (正) 鏈烷烴，一甲基鏈烷烴 $>$ 環狀碳氫化合物 $>>$ 二甲基鏈烷烴

此外，用 ZSM-5 來把鏈烷烴類分解成為氣體，這種活性， n 鏈烷烴最高。流動性大的 n 鏈烷烴在 ZSM-5 的細孔內容易被分解，變成比較輕質的汽油或 C_3 ， C_4 等氣體，而使餾出石油的流動點降低，成為品質優異的燃料油。此外，使餾出汽油經過 MDDW 製程，則辛烷值較低的 n 鏈烷烴受到選擇性分解，而可得高辛烷值汽油。

聚脂 (polyester) 是衆所熟知的衣料，其原料二甲苯有四種異構物，亦即對 - 二甲苯 (p -xylene)，間 - 二甲苯 (m -xylene)，鄰 - 二甲苯 (o -xylene) 及乙苯 (ethyl benzene)，而聚脂的原料是對二甲苯。這些異構物以一定比例 (稱為平衡成份 equilibrium composition) 存在，所以通常以吸附分離法或化學方法來取出對二甲苯。這時，無用的間二甲苯，其成份變成最多，又因副反應而生成茈與茈，結果對二甲苯的收率降低。利用 ZSM-5

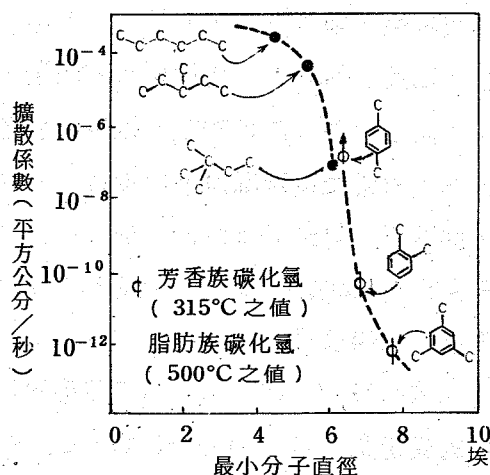


圖 5

，這個問題可以迎刃而解。

如圖 5 所示，二甲苯的四種異構物中，對二甲苯的擴散係數最大，因此，若令四種異構物的混合物通過 ZSM-5，則只有對二甲苯能夠逸出結晶外部。因為結晶內的對二甲苯含量減少，為了補充其減少量而其他二甲苯隨即生成對二甲苯，結果出現對二甲苯的選擇性生成。

ZSM-5 的出現，對沸石的使用技術之開發，貢獻頗大。尤其是高二氧化矽沸石的特性——強烈固態酸性與排水性，今後其利用範圍可望增廣。除此而外，不含二氧化矽或氧化鋁而特性與沸石相同的化合物，也有一部分合成成功。因此，利用沸石的工業，今後在解決能源危機與原料問題方面，必能擔任更重要的角色。

參考資料：日文「科學朝日」Jan. 1984.

◎ 詞語淺釋 ◎

白 皮 書

白皮書，是指由政府就某種特定政治事務，發表的官方文獻。因為德國、捷克、日本以及若干國家用白色紙裝訂故習稱「白皮書」(White Book)。

但，並不是所有國家都用白色紙。法國用黃色、俄國用柑色、奧國用紅色。英國國會文書用的是藍色包裝，也有所謂「藍皮書」「紅皮書」等稱呼。

編輯室