

行政院及所屬各機關出國報告

(出國類別： 印度 )

( 赴印度石化公司考察甲苯甲基化製程合作案出國報告 )

服務機關：中國石油公司煉製研究所

出 國 人 職 稱：化學工程師

姓 名：邱肇堂

出國地區：印度

出國期間：90.02.06~90.02.11

報告日期：90.04.21

附件二

行政院及所屬各機關出國報告提要 系統識別號 C09000904

出國報告名稱：赴印度石化公司考察甲苯甲基化製程合作案

頁數 12 含附件：是 否

出國計畫主辦機關/聯絡人/電話 中國石油公司煉製研究所

出國人員姓名/服務機關/單位/職稱/電話

邱肇堂/中國石油公司/煉製研究所/化學工程師/05-2224171 轉 2462

出國類別： 1 考察 2 進修 3 研究 4 實習 5 其他

出國期間：90.02.06~90.02.11 出國地區：印度

報告日期：90.04.21

分類號/目

關鍵詞：甲苯甲基化、轉化率、反應選擇性、單床式反應、多床式反應

內容摘要：此次奉派赴印度考察，瞭解最新開發成功的甲苯甲基化製程，實地參與製程觸媒測試工作；發現該製程除了具有良好的甲苯轉化率，反應產物所含混合二甲苯中，對二甲苯的反應選擇性亦高達 90%以上。

該製程在試驗工場進行之製程測試工作，係採單床式反應、多次重複進料方式進行；甲醇和水的混合物流，及甲苯物流均以定量泵控制輸送，且在進入反應管混合之前，均各別先行加熱到汽態，來確保甲醇和水物流與甲苯能混合均勻。

經實地觀察所得，確定該製程經六段進料反應後，甲苯的轉化率及對二甲苯選擇率均達到預期的目標。該製程在商業化之前，尚需完成觸媒量產，及多床式反應測試工作。建議利用本公司在多床式反應測試的能力，配合印度方面的觸媒量產計劃，完成該製程的合作開發工作。

本文電子檔已上傳至出國報告資訊網

附件三

行政院及所屬各機關出國報告審核表

出國報告名稱：赴印度石化公司考察甲苯甲基化製程合作案

出國計畫主辦機關名稱：中國石油公司煉製研究所

出國人姓名：邱肇堂

職稱：化學工程師

服務單位：中國石油公司煉製研究所

出國計畫主辦機關審核意見：

1. 依限繳交出報告
2. 格式完整
3. 內容充實完備
4. 建議具參考價值
5. 送本機關參考或研辦
6. 送上級機關參考
7. 退回補正,原因:
  - (1) 不符原核定出國計畫
  - (2) 以外文撰寫或僅以所蒐集外文資料為內容
  - (3) 內容空洞簡略
  - (4) 未依行政院所屬各機關出國報告規格辦理
  - (5) 未於資訊網登錄提要資料及傳送出國報告電子檔
8. 其他處理意見：

層轉機關審核意見：

同意主辦機關審核意見

全部 部份\_\_\_\_\_ (填寫審核意見編號)

退回補正,原因:\_\_\_\_\_ (填寫審核意見編號)

其他處理意見：

說明：

- 一、出國計畫主辦機關即層轉機關時，不需填寫「層轉機關審核意見」。
- 二、各機關可依需要自行增列審核項目內容，出國報告審核完畢本表請自行保存。
- 三、審核作業應於出國報告提出後二個月內完成。

## 目錄

一、	目的-----	5
二、	過程-----	5
三、	心得-----	7
四、	建議-----	10
五、	附錄-----	11

## 一、 目的

此次奉派赴印度石化公司 India Petrochemicals Corporation Ltd. (IPCL) 考察，主要目的為實地瞭解 IPCL 研究中心最新開發成功的甲苯甲基化 (Toluene Methylation) 製程，同時參觀該製程之各項測試設備及觸媒的測試過程，順道瞭解 IPCL 研究中心之其他研究成果。希望藉由雙方人員的直接接觸討論，交換雙方對甲苯甲基化製程之研究心得，為往後進一步的研究合作，建立互利、互信的溝通管道。

## 二、 過程

本次赴印度石化公司考察，係應 IPCL 公司位於 Vadodara 地區之石化工業研究中心，觸媒研究室負責人 A.B.Halgeri 博士之邀請，實地參與位於印度 Gujarat 省的 Vadodara 實驗室，所進行之甲苯甲基化製程測試工作。行前該地區發生 7.9 級的大地震，該實驗室因距離震央較遠，幸未發生嚴重損害。

Vadodara 地區為印度重要的工業區，該地區的重要設施包括：核能發電廠、煉油廠、石化工業區等。印度石化公司 (簡稱 IPCL) 屬於印度政府控管的國營企業，為印度地區石化產品的主要生產機構；該國的石油煉製與油品銷售，另由同屬國營企業的印度石油公司 (簡稱 IOCL) 經營。

IPCL 之 Vadodara 研究中心近年來在各式的觸媒研究方面有相當的成就【附件 1】，但由於該研究中心對製程的工程設計、製程的商業化方面，缺乏足夠的行銷經驗與國際知名度。因此 IPCL 為了將觸媒研究所得成果商業化，將部份專利委託國外工程公司銷售方式，利用工程公司在工程設計，及國際行銷能力，將研發成功的製程推向全球市場。

IPCL 新開發的甲苯甲基化製程，即委託美國 GTI 工程公司負責製程的工程設計與銷售。經由 GTI 工程公司介紹，中油公司煉製研究所對 IPCL 公司提供，有關甲苯甲基化製程之各項實驗數據作多方面的審慎評估，發現該製程在甲苯轉化率、及對二甲苯的高產率的優異性能，留下深刻的印象。認為該製程對中油現有之轉烷化製程具有相當的改善潛力。

基於中油公司（CPC）與印度石化公司（IPCL）不曾有過任何合作經驗，且根據本所過去對甲苯甲基化製程研究的經驗，認為尚有些部份疑點有待澄清，需實地參與該製程的測試過程才能確認。經過審慎的考量，煉製研究所方面決定派員前往 IPCL，實地瞭解 Vadodara 實驗室的情況，作為合作研發的參考。

由於從台灣到印度的飛機航班很少，加上路途遙遠與多次轉機，致在 6 天的出國行程中，實際停留在 IPCL 的時間僅僅 2 天而已。

有關訪問印度的出國行程，如下表所列：

起訖日期	天數	到達地點	詳細工作內容
90.02.06 - 90.02.07	2	高雄 - 新加坡 - 孟買 - Vadodara	起程
90.02.08 - 90.02.09	2	Vadodara	參與甲苯甲基化製程之觸媒測試工作。
90.02.10 - 90.02.11	2	Vadodara - 孟買 - 新加坡 - 高雄	返程

### 三、心得

CPC 訪問印度 IPCL 行前，雙方經過 e-mail 就甲苯甲基化製程討論。事先共同擬定下列各項主題進行參觀討論。

- i. 參觀甲苯甲基化製程之試驗工場測試( View the facility of pilot plant for toluene methylation test. )
- ii. 甲苯甲基化製程實驗測試之觸媒裝填程序 ( Catalyst loading )
- iii. 製程進料甲醇、水及油之混合方法 ( Oil/Methanol/Water mixing )
- iv. 實驗測試時，反應管內各媒床之甲醇和水的注入方法，與流量控制方法 ( Methanol and Water flow rate control for each bed )
- v. 反應管內各媒床之溫度控制方法( Temperature control for each bed )
- vi. 各床對反應產物流出各媒床之後的溫度控制方法 (Reaction temperature control for reactant effluent from each bed)
- vii. 反應產物流之油、水分離方法 ( Separating methods for water or oil from reactant effluent )
- viii. 反應產物之油、水分析方法( Product analysis id Water and Oil. )
- ix. 製程觸媒壽命之實驗方法 ( Cycle length testing )
- x. 製程測試實驗之反應前、後之物質平衡計算 ( Calculation of mass balance. )
- xi. 製程觸媒的交與 CPC 之方式，觸媒在 CPC 作測試實驗可能性. (Catalyst conveyed & loading by CPC or IPCL)

#### 1. 參與甲苯甲基化製程之觸媒測試討論人員

中國石油公司：邱肇堂（煉製研究所製程研究組化學工程師）

印度石化公司（IPCL）：

Dr. Anand B. Halgeri ( Senior manager )

Dr. K.R. Krishnamurthy ( Senior manager )

Dr. Jagannath Das ( Senior research officer )

Dr. D. Rajeshwer ( Deputy manager )

Dr. M.Ravindranathan ( Dy. General manager )

Dr. P. P. Char ( Dy. Manager )

GTC 工程技術公司 :

Fu-Ming Lee, Ph.d., P.E. ( Director of Technology )

Dr. T. S. R. Prasada Rao ( Advisor )

2. 製程觸媒測試前簡報 :

i. IPCL 歷年之製程研發成果介紹 ( 附件 1 ) - 由 Dr. Anand B. Halgeri 報告

ii. IPCL 對 Toluene methylation 之研發成果介紹 ( 附件 2 )  
- Dr. Jagannath Das

內容包括 : 甲苯甲基化製程開發過程 ; 甲苯甲基化製程觸媒之測試 ; 甲苯甲基化製程觸媒測試方法。

iii. CPC 對 Toluene methylation 製程之看法 - 邱肇堂

3. 試驗工場製程測試

i. 測試設備 : IPCL 之 Toluene methylation 製程觸媒測試設備 , 主體部份由 Xytel 公司設計 , 另外 IPCL 為配合製程特性 , 外加的附屬設備尚包括 : 冰水 ( Chilly water ) 冷卻設備、油、水分離設備、進料汽化 ( Evaporize ) 設備及甲醇儲存 ( methanol handling ) 設備等。測試結果 Total mass balance 達 100% 以上 ( 附件 3 ), 所得數據應十分可靠。而類似該測試設備 , 在本公司煉研所有 4 套以上該設備 , 經過適當的修改 , 應該可以勝任該製程之觸媒測試工作。

ii. 觸媒裝填 : IPCL 的觸媒裝填方式與 CPC 的觸媒裝填方式雷同 , 但未用細沙填補觸媒間孔隙 , 來防止 channeling

現象。目前 CPC 的裝填方式較 IPCL 之裝填方式為佳。

- iii. 測試型態：目前該中心仍以單床反應管，測試 Toluene methylation 製程之觸媒。但為防止甲醇對甲苯過度甲基化反應，生產過多的  $C_9^+$ 重碳芳香烴，製程進料中甲醇與其他成份（主要為甲苯）的莫耳比率保持在 1:6 以下，甲醇分六次逐次加入。IPCL 將第一次反應的產物作為第一次反應的進料，如此類推下去。整個反應過程分六段進行，模仿六段的多床反應過程（附件 4）。
- iv. 進料的混合方式（Multi-bed reaction for Toluene/methanol/water mixing）：測試用各種進料，均依製程設計的進料比率，以定量泵輸送。為確保各進料混合良好，採用預熱成氣態再予以混合的方式。因此在進入反應管之前，甲苯被預熱至 300 以上的氣體；但為顧及甲醇在高溫容易發生裂解反應，因此甲醇和水的混合溶液雖被預熱成汽態，但未與甲苯蒸汽混合之前，甲醇和水的混合汽溫度被控制在 240 以下。
- v. 取樣分析方法：反應產物經冰水冷卻至 5 ，以回收各種較輕質的成份。  
氣體部份 - 利用濕式流量計，測量氣體流量；利用線上氣層分析儀，分析氫氣純度；定時用氣體取樣袋取樣，分析氣體成份。  
液體部份 - 利用分液漏斗分成水相、油相兩種液體，分別過磅計算其產量，再以氣層分析儀，分析水相、油相兩種液體的組成。

- vi. 觸媒測試結果：經重覆 6 次反應結果，甲苯的轉化率可達 25%（現有移動床式轉烷化製程之最大轉化率）；對二甲苯之產率百分比選擇性達 90%。根據 Total Mass Balance 估算，質量平衡回收率接近 100%，觸媒測試工作品質不錯。
- vii. 觸媒壽命之預估（Cycle length testing）：IPCL 根據以往之經驗，推測觸媒之壽命。即該觸媒若經過 450 小時之測試，仍無任何性能衰退的現象，即認為該觸媒至少有 1 年的操作週期。
- viii. 觸媒性能測試結果：甲苯、甲醇/水依各次不同的比率，分六次進行反應，最終甲苯的轉化率達 30%，對二甲苯產率佔總二甲苯異構物的 90% 以上。

#### 四、 建議

製程特性方面：根據實際參與 IPCL 之甲苯甲基化製程之觸媒測試工作，確定該製程具備先前所提供之各項性能表現。本人認為甲苯甲基化製程若合作開發成功，並應用於目前之轉烷化工場，對目前本公司之芳香烴生產有以下好處：

1. 甲苯甲基化製程之對二甲苯之高選擇產率，將可大幅增加對二甲苯的產量。
2. 該製程係採固定床反應，且能長期以低壓方式操作。因此目前之移動床轉烷化工場，可經由部份設備修改，即可轉變為固定床反應方式，可大幅降低工場操作成本。
3. 該製程利用甲醇將甲苯甲基化方式，生產混合二甲苯。該製

程不產生 C<sub>9</sub>+芳香烴，可部份解決 C<sub>9</sub>+過剩的問題。

製程合作研發方面：由於印度石化公司（IPCL）已完成甲苯甲基化觸媒之研究，包括 ZSM-5 沸石晶體表面之修飾、沸石 Binder 之選擇、觸媒成型燒結等實驗室級的觸媒製造工作。因此本公司可在製程觸媒之測試工作方面，利用現有完善的測試設備，及長期累積的測試技術，進行相關的製程開發研究。IPCL 已完成單床多次重複進料式反應測試工作，因此中油可從事多床式之反應測試工作。而印度石化公司（IPCL）希望直接以量產級之觸媒，提供 CPC 進行多床式的製程觸媒測試。

進行多床式的製程觸媒測試，試驗工場有以下需適度修改：

1. 試驗工場進行 Multi-Bed 之觸媒測試之設備改裝工作，需將現有之四段絕熱型反應設備需增加下列裝置：(a) 各段媒床之溫度控制，需裝設多段反應器 Thermal Couple 測量點；(b) 各段進料需各別使用定量泵輸送，需增購定量泵及磅秤各五台以上；(c) 各段進料均需保持汽態以確保混和均勻，需增多處保溫加熱裝置。
2. 甲苯甲基化製程是否成功，其主要關鍵除了觸媒特性之外，而進口物流之成份控制卻會影響反應產物組成分佈，因此多段反應器之各段媒床進口物流之成份控制非常重要。大致上甲苯甲基化製程之進料如下表所示：

媒床段數	進料組成
1	甲苯 + 甲醇 / 水的混合液
2	第一段媒床出料 + 甲醇 / 水的混合液
3	第二段媒床出料 + 甲醇 / 水的混合液

4	第三段煤床出料 + 甲醇 / 水的混合液
5	第四段煤床出料 + 甲醇 / 水的混合液

3. 甲苯甲基化製程之反應產物組成，包括油、水兩種反應產物物流。單床式之分離方法係將反應產物物流經 chilly water 冷卻至 5 左右，儘可能回收所有液體，倒入分液瓶中，靜置適當時間後，由底部排出水相液體，油相液體則留滯於分液瓶中。水相、油相液體分別秤重，並分析組成成份。在多式之反應系統，最好能結合液位控制方式，隨時將水相、油相液體自動分離。
4. 甲醇在常溫極易揮發且具毒性，因此甲醇的儲存槽最好能裝置冰水冷卻系統，並以氮氣加壓來減少揮發。此外反應產物物流需用冰水冷卻至 5 左右，來回收所有易揮發液體。所以最好有冷凍機製造冰水，透過冷卻系統管線冷卻甲醇定量泵、反應產物物流及甲醇儲槽。
5. 質量平衡之計算 ( Calculation of material balance ) : 為便於雙方交換測試結果，同意以同一表格、同一計算公式之 Excel form 處理相關數據。目前 IPCL 使用之 Excel 檔案，將以 e-mail 方式傳送到煉研所，作為共同數據處理模式。
6. 甲醇之儲存與輸送 ( Methanol handling ) : 甲醇係低沸點之常溫液態液體，除了容易揮發外，易在定量泵之吸入頭，造成氣室現象。因此除了甲醇需用 chilly water 冷卻外，在定量泵之吸入頭處，需加裝 chilly water 冷卻裝置，以確保定量泵之液體吸入正常。
7. 其他 ( miscellaneous ) : 使用 Plunger metering Pump 輸送甲苯與甲醇/水混合液時，其瞬間流量會因柱塞往復產生脈衝變化。為穩定進料之甲苯與甲醇比，宜在各 Plunger metering

Pump 出口管路上，加裝緩衝罐以緩和其瞬間之流量變化。

## 五、 附錄

1. 【附件 1】IPCL 研究中心近年來在各式觸媒方面的研究成就。
2. 【附件 2】IPCL 對 Toluene methylation 之研發成果介紹
3. 【附件 3】Toluene methylation 測試數據
4. 【附件 4】單床反應器模仿六段的多床反應過程測試數據