

行政院及所屬各機關出國報告
(出國類別： 研究)

(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：90.04.13

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 C₉⁺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°C 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°C 以下。
- v. 取樣分析方法：反應產物經冰水冷卻至 5°C，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 C₉+芳香烴，可部份解決 C₉+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	第三段媒床出料 + 甲醇 / 水的混合液
5	第四段媒床出料 + 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°C 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°C 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，造成氣塞現象。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

【附件 1】

IPCL 研究中心近年來在各式觸媒方面的研究成就

Development Summary

Catalyst

Synthesis, Modification, Performance

Deactivation

Short Term - carbon deposition

Long Term - dealumination

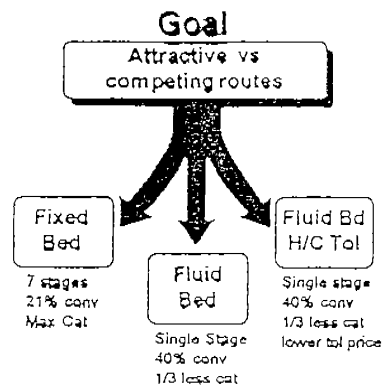
Pilot Plant Demonstration

Multi-bed reactor with recycle

Pilot Plant Demonstration

- **Catalyst utility and aging**
- **Product distribution and yields**
- **Recycle of toluene and water**
- **p-Xylene product quality**
- **Materials of construction**

Scouting Study Potential Development Options

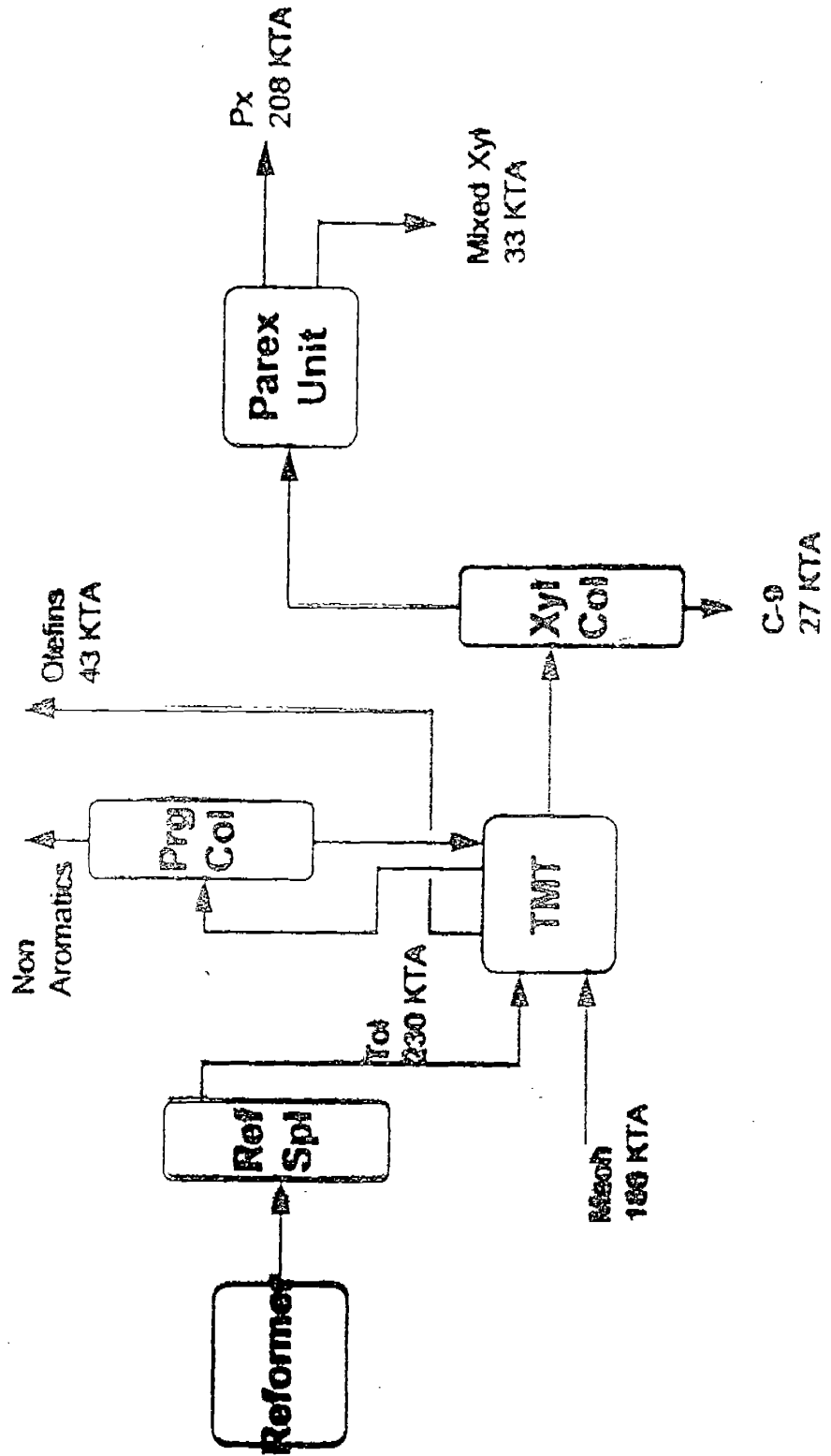


Development Considerations Fluid Bed Process

- Kinetics in new reaction environment
- Catalyst
 - decoking
 - attrition
 - production
- Water recycle
- Process concept to reject non-aromatics
- Potential methanol synergies?

TMT

New Fluid Bed Version



【附件 2】

IPCL 在 Toluene methylation 之研發成果介紹

Introduction

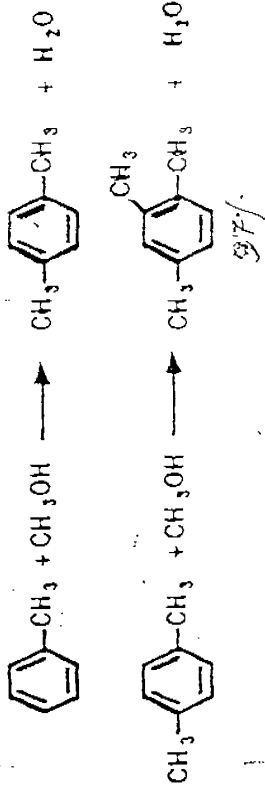
On average toluene and methanol cheaper than p-xylene



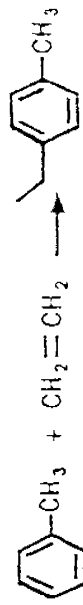
Developments in shape selective catalysis reinforced decision to develop chemistry

Catalytic Reactions

Methylation



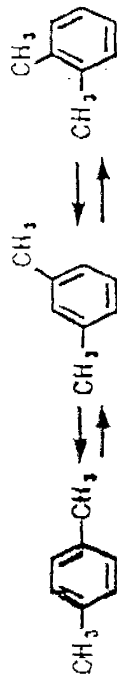
Alkylation



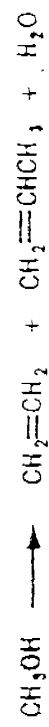
Disproportionation



Isomerization

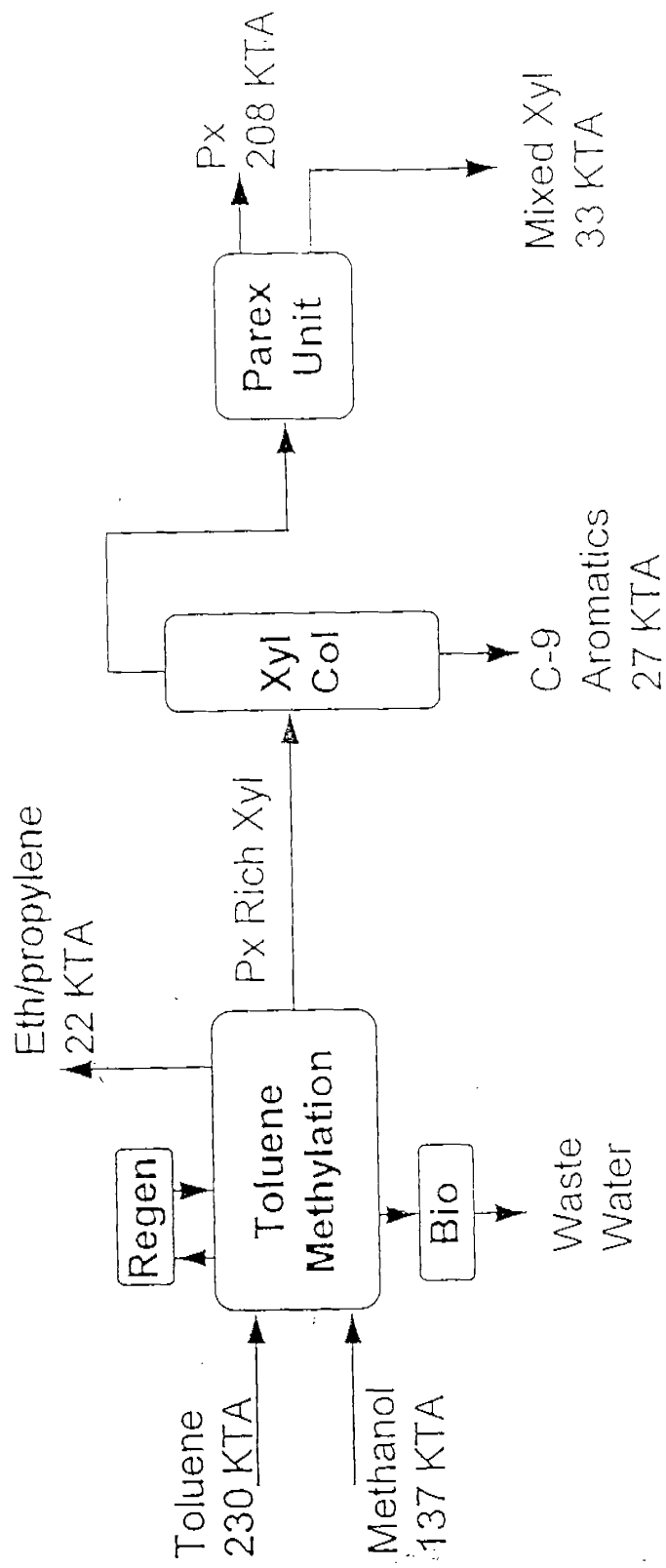


Dehydration



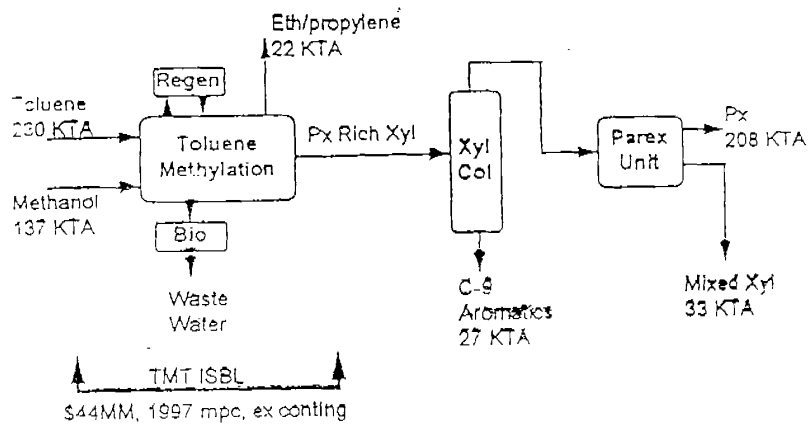
Px by TMT

Original USGC Version



TMT ISBL
 \$44MM, 1997 mpc, ex contig

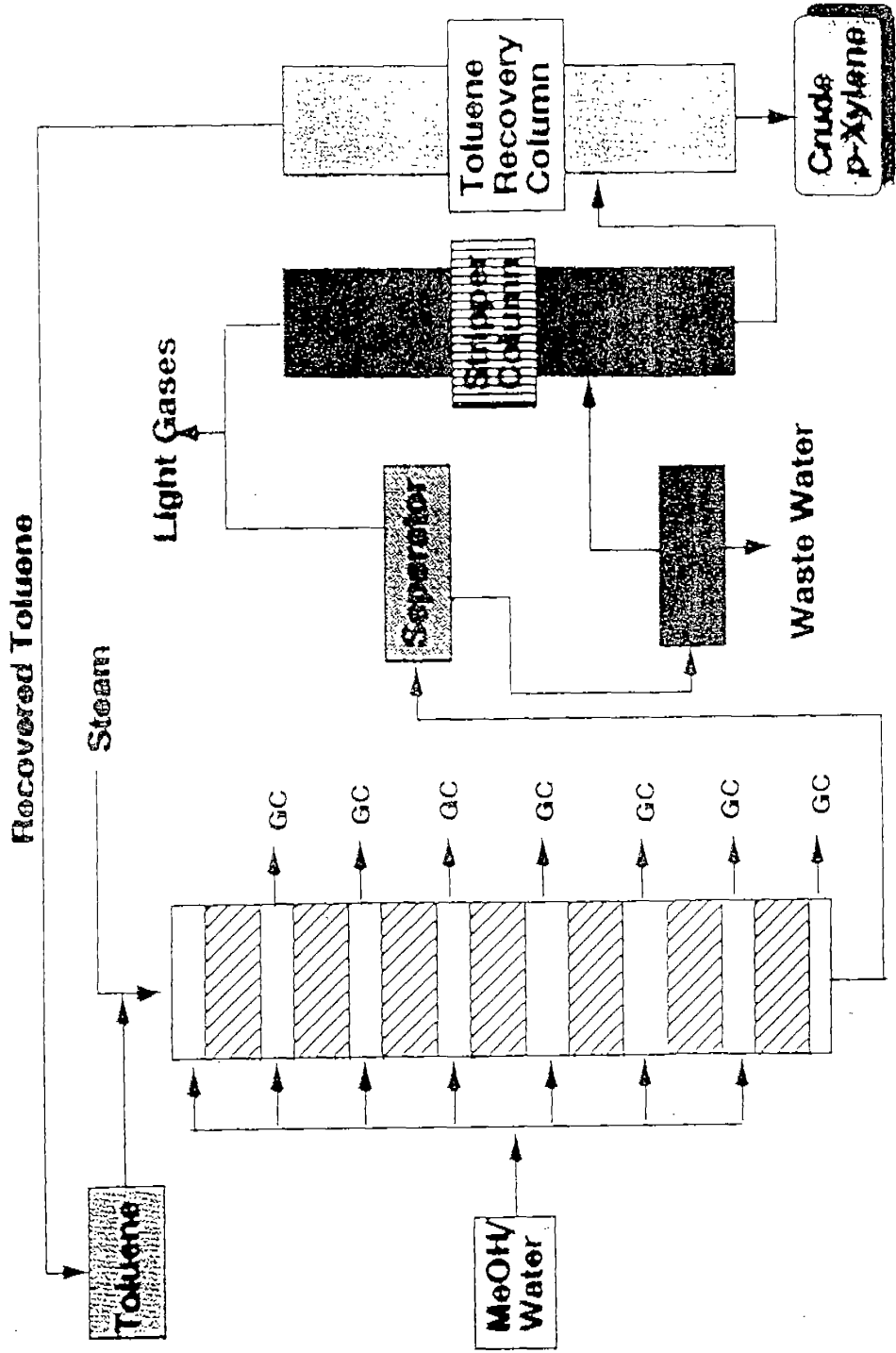
Px by TMT Original USGC Version



Scale-Up Considerations Fixed Bed Process

- Feed stream mixing
- Catalyst bed channelling
- Reaction water recycle
- Reaction system mechanical considerations
- Catalyst production

Toluene Methylation Pilot Plant



Toluene Methylation Mid-1980's Version

Technology status

- Solvent extracted toluene
- Reaction/catalyst behavior defined
- Catalyst preparation technique
- Demonstrated through polymer synthesis
- 2-3X Parex capacity increase

Commercial unit

- 230 KTA toluene feed
- 7-stage, fixed bed reaction
- 21% toluene conversion
- Near schedule A design
- Definitive cost estimate, project level

Original TMT Process Fixed Bed Reaction

