

東海大學化學工程與材料工程研究所  
碩士論文

指導教授：程學恒 博士

內隔板式反應蒸餾與共沸蒸餾程序之設計

**Design of Reactive Distillation and Azeotropic Distillation**

**Systems by Dividing-Wall Columns**

研究生：陳玟羽 撰

中華民國一百零二年一月

## 摘要

近年來由於能源短缺及油價起伏，開發節能程序已成為備受關注的議題，由於新開發之內隔板式蒸餾塔(Dividing-Wall Column)具降低分離程序能耗的效果，本研究針對反應蒸餾及不均相共沸蒸餾系統，運用模擬軟體 ChemCad 進行了此二系統中含內隔板式蒸餾程序之設計。第一個系統乃以混合酸(乙酸、丙酸)與甲醇進行酯化反應，且生成了乙酸甲酯、丙酸甲酯與水等產物之反應為探討對象，分別進行了包括傳統反應蒸餾程序與內隔板式反應蒸餾程序之模擬與最適化設計，結果顯示在蒸汽負荷量方面，內隔板式反應蒸餾程序較傳統反應蒸餾程序可節能約 45.2%，而在總年成本方面，內隔板式反應蒸餾程序相較於傳統反應蒸餾程序約降低 34-37% 左右。第二個案為異丙醇脫水製程，以環己烷作為夾帶劑，此為一非均相共沸蒸餾系統，吾人整合出二個最適分離程序，包括含一個內隔板之共沸蒸餾與含有二個內隔板之共沸蒸餾程序，並比較了文獻中含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序，最適化模擬結果顯示在蒸汽負荷量方面，前二者皆較文獻中之分離程序節能約 6.0% 左右，而在經濟效益方面，前二者之設計可節省 6-10% 左右之總年成本。經由以上二個案例之模擬，顯示內隔板式蒸餾程序在總年成本與節能方面皆優於傳統蒸餾程序。

## Abstract

Due to shortage of energy resources and fluctuating oil prices in recent years, the development of energy-saving processes has become an important issue. In view of energy-efficient features of newly developed dividing-wall columns (DWC), this study looks into the design of a reactive distillation system and a heterogeneous azeotropic system by incorporating DWCs using ChemCad. The first system involves the esterification of mixed acids (acetic acid and propionic acid) with methanol to yield methyl acetate, methyl propionate, and water. Simulation and optimal design are carried out for conventional reactive distillation sequence as well as for reactive dividing-wall distillation system. Results show that the reactive dividing-wall system saves steam consumption by about 45.2%, compared with that of the conventional reactive distillation sequence. The reactive dividing-wall column reduces total annual costs (TAC) by 34-37%, when compared with that of its counterpart. The second case studied is a heterogeneous azeotropic distillation system, involving dehydration of crude isopropyl alcohol. Cyclohexane is used as an entrainer for the system. Two optimal separation systems are generated, including one with a single dividing wall column and one with a double dividing wall column. In comparison with an azeotropic distillation sequence containing two stripping columns, reported in the literature (Chang et al., 2012), simulation results show that the former two systems can cut steam usage further by 6.0%. The two systems save about 6-10% in terms of TAC. The use of DWCs has been demonstrated in the case studies, and DWCs prove to be superior to the convention distillation system, with respect to costs and energy efficiency.

## 誌謝

於求學期間，感謝吾師程學恆老師的諄諄教誨，謝謝您給予我的幫助，讓我的研究能夠順利完成，並且於研究上能給予我寶貴的意見，讓我能夠學習更多的知識。

感謝王聖潔老師，指導我完成本研究，謝謝您解答我在模擬過程中之問題，使我了解模擬蒸餾程序方面之知識，讓我在製程模擬方面能駕輕就熟。

感謝淡江大學張煖老師、大華科技大學王聖潔老師、東海大學喬緒明老師與林大溱老師四位口試委員提出許多寶貴意見，使得本論文能更加豐富且完整。

感謝東海大學化學工程與材料工程系上的所有老師們及學長姐們，謝謝你們這幾年來的關懷與幫助。另外要特別感謝文騰學長、啟智學長、永長學長、忠諺學長及鴻琦學長在學習過程中的指導；亦感謝學弟育玄、品豪、宗穎及劉浩等人，這些日子以來的支持及幫助，同時也感謝國科會之經費補助，讓我能順利完成實驗。

最後，感謝我在家人及朋友，謝謝你們讓我無憂無慮升學，因為有你們的陪伴與關心，讓我在求學過程一路順遂，並期望能早日歸鄉拓展事業。在此，將本文獻給我身邊幫助我、陪伴我及鼓勵我的人。

# 目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	1
1.3 論文組織與架構.....	2
第二章 熱整合式蒸餾程序之演化.....	3
2.1 部分熱整合蒸餾程序.....	4
2.2 Petlyuk 程序.....	6
2.3 內部熱整合式蒸餾程序 (HIDiC).....	7
2.4 內隔板式蒸餾程序.....	10

第三章 內隔板式蒸餾程序 .....	15
3.1 內隔板式反應蒸餾程序 .....	15
3.2 內隔板式共沸蒸餾程序 .....	19
3.3 內隔板式萃取蒸餾程序 .....	22
第四章 CASE I -內隔板式反應蒸餾程序.....	25
4.1 前言 .....	25
4.2 熱力學模式 .....	26
4.3 動力學模式 .....	41
4.3.1 乙酸甲酯系統 .....	41
4.3.2 丙酸甲酯系統 .....	42
4.4 傳統反應蒸餾程序 .....	44
4.4.1 設計概念 .....	44
4.4.2 流程設計 .....	45
4.4.3 最適化步驟 .....	47
4.4.4 最適化結果 .....	49
4.4.5 溫度分布與濃度分布探討 .....	57
4.5 內隔板式反應蒸餾程序 .....	60

4.5.1 設計概念 .....	60
4.5.2 最佳流程設計 .....	61
4.5.3 最適化結果 .....	63
4.5.4 溫度分布與濃度分布探討 .....	66
4.6 模擬結果比較 .....	68
第五章 CASE II-內隔板式共沸蒸餾程序.....	69
5.1 前言 .....	69
5.2 熱力學模式 .....	70
5.3 傳統共沸蒸餾程序 .....	74
5.3.1 三支塔之傳統共沸蒸餾程序.....	74
5.3.2 兩支塔之傳統共沸蒸餾程序 .....	74
5.3.3 含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序 .....	78
5.3.4 含一支汽提塔之共沸蒸餾程序 .....	78
5.4 內隔板式共沸蒸餾程序(單隔板) .....	85
5.4.1 設計概念 .....	85
5.4.2 最佳流程設計 .....	86
5.4.3 最適化結果 .....	92

5.4.4 溫度分布與濃度分布探討 .....	96
5.5 內隔板式共沸蒸餾程序(雙隔板) .....	100
5.5.1 最佳流程設計 .....	100
5.5.2 最適化結果 .....	106
5.5.3 溫度分布與濃度分布探討 .....	111
5.6 模擬結果比較 .....	113
第六章 結論與未來展望 .....	117
6.1 結論 .....	117
6.2 未來展望 .....	118
符號說明 .....	119
參考文獻 .....	123
附錄 A 總年成本之估算(Turton et al., 2009) .....	129
附錄 B 總年成本之估算(Douglas,1988) .....	138
附錄 C 2012 年化工廠成本指數 .....	142
附錄 D 設備成本參數值 .....	143
附錄 E 2011 年 M&S 設備成本指數 .....	148
簡 歷 .....	149



## 表目錄

表 4-1 各成份之物理性質 .....	26
表 4-2 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之共沸組成與溫度.....	28
表 4-3 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之 NRTL 模式參數 .....	29
表 4-4 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統之相平衡數據來源.....	32
表 4-5 實驗共沸點與迴歸共沸點之結果比較.....	37
表 4-6 乙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式參數.....	42
表 4-7 丙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式參數.....	43
表 4-8 純成份與共沸物之沸點排序表 .....	44
表 4-9 混合酸酯化反應蒸餾系統之最適化模擬結果.....	56
表 4-10 最適化 R-DWC <sub>L</sub> 程序模擬結果 .....	65
表 4-11 傳統反應蒸餾程序與內隔板式反應蒸餾程序最適化結果比較.....	68
表 5-1 各成份之物性 .....	69
表 5-2 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之 NRTL 活性係數參數	71
表 5-3 實驗共沸點與 NRTL 計算出的共沸點之比較.....	71
表 5-4 所有流程設計之再沸器負荷比與 TAC 之比較(Douglas, 1988) .....	82
表 5-5 所有流程設計之再沸器負荷比與 TAC 之比較(Turton et al.,	

2009) .....	82
表 5- 6 A-DWC <sub>L</sub> 之自由度分析 .....	91
表 5- 7 Scheme 5 最佳化模擬結果 .....	94
表 5- 8 A-DWC <sub>L-DW</sub> 之自由度分析 .....	104
表 5- 9 Scheme 6 最佳化模擬結果 .....	109
表 5- 10 Schemes 1- 6 耗能與總年成本結果比較(Turton et al., 2009) .....	115
表 5- 11 Schemes 1- 6 耗能與總年成本結果比較(Douglas, 1988) .....	116



## 圖目錄

圖 2- 1 未進行熱整合的傳統分離程序 (a)直接序列 (b)間接序列.....	3
圖 2- 2 (a)直接序列與 (b)間接序列進行部分熱整合之蒸餾程序.....	4
圖 2- 3 (a)後兩支塔進行熱整合之蒸餾程序 (b)三支塔皆進行熱整合 之蒸餾程序.....	5
圖 2- 4 完全熱整合之 Petlyuk 程序.....	6
圖 2- 5 內部熱整合式蒸餾程序(Naito et al., 2000).....	8
圖 2- 6 (a)反應 HIDiC 程序 (b)傳統反應蒸餾程序.....	9
圖 2- 7 內隔板式蒸餾程序(DWC).....	11
圖 2- 8 DWC 之型式(a) $DWC_U$ (b) $DWC_M$ (c) $DWC_L$ .....	11
圖 2- 9 (a)三成份分離之直接序列 (b)成份 B 在塔內之濃度分布圖..	12
圖 2-10 (a)三成份分離之 DWC 程序 (b)成份 B 在塔內之濃度分布圖 .....	13
圖 2- 11 DWC 程序之工業應用量(Yildirim et al., 2011).....	14
圖 3- 1 (a)直接序列 (b)間接序列 (c)內隔板式反應蒸餾程序 .....	15
圖 3- 2 (a) 3 支傳統反應蒸餾程序 (b) 2 支傳統反應蒸餾程序.....	17
圖 3- 3 (a)反應 DWC 程序 (b)傳統反應蒸餾程序 .....	18
圖 3- 4 (a)反應 DWC 程序 (b) 2 支傳統反應蒸餾程序 .....	19
圖 3- 5 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC) ..	20

圖 3- 6 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)含側汽提塔之共沸蒸餾程序 (c)內隔 板式共沸蒸餾程序(A-DWC <sub>L</sub> ) .....	21
圖 3- 7 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC) ..	22
圖 3- 8 (a)傳統萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序(E-DWC)...	23
圖 3- 9 (a)MORPHYLANE 萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序 .....	23
圖 3- 10 (a)傳統萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序(E-DWC).	24
圖 4- 1 (a)傳統反應蒸餾程序 (b)內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)...	26
圖 4- 2 雙成份之汽液平衡曲線圖 (a)乙酸/丙酸系統 (b)甲醇/乙酸系 統 (c)乙酸甲酯/乙酸系統 (d)丙酸甲酯/乙酸系統 (e)水/乙酸系統 (f)甲醇/丙酸系統 (g)乙酸甲酯/丙酸系統 (h)丙酸甲酯/丙酸系統 (i)水/丙酸系統 (j)乙酸甲酯/甲醇系統 (k)甲醇/丙酸甲酯系統 (l) 甲醇/水系統 (m)乙酸甲酯/丙酸甲酯系統 (n)乙酸甲酯/水系統 (o) 丙酸甲酯/水系統 .....	36
圖 4- 3 (a)乙酸甲酯/水之 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖 (b)丙酸甲酯/水之 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖 .....	37
圖 4- 4 殘餘曲線圖 .....	38
圖 4-5 混合酸與甲醇酯化反應之三成分殘餘曲線圖 (a)甲醇-乙酸甲 酯-丙酸甲酯 (b)甲醇-乙酸甲酯-水 (c)甲醇-丙酸甲酯-水 (d) 乙 酸甲酯-丙酸甲酯-水 .....	40

圖 4- 6 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾程序 .....	45
圖 4- 7 RD 塔之初步設計圖 .....	46
圖 4- 8 回流比對轉化率之關係圖 .....	46
圖 4- 9 RD 塔反應段板數對 TAC 之關係圖 .....	49
圖 4- 10 RD 塔精餾段板數與汽提段板數對 TAC 之關係圖 .....	50
圖 4- 11 RD 塔混合酸進料板位置與甲醇進料板位置對 TAC 之關係圖 .....	51
圖 4- 12 RD 塔回流比對 TAC 之關係圖 .....	52
圖 4- 13 CD 塔總板數對 TAC 之關係圖 .....	53
圖 4- 14 CD 塔進料板位置對 TAC 之關係圖 .....	54
圖 4- 15 傳統反應蒸餾程序之最適化設計 .....	55
圖 4- 16 RD 塔塔內溫度分佈圖 .....	57
圖 4- 17 CD 塔塔內溫度分佈圖 .....	58
圖 4- 18 RD 塔塔內之組成分佈圖 .....	59
圖 4- 19 CD 塔塔內之組成分佈圖 .....	60
圖 4- 20 混合酸與甲醇之內隔板式反應蒸餾程序 .....	61
圖 4- 21 混合酸與甲醇之初步設計內隔板式反應蒸餾程序 .....	63
圖 4- 22 混合酸與甲醇之最適化內隔板式反應蒸餾程序 .....	64
圖 4- 23 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC <sub>L</sub> )溫度分佈圖 .....	66
圖 4- 24 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC <sub>L</sub> ) 組成分佈圖 .....	67

圖 5- 1 雙成份之汽液平衡曲線圖 (a)環己烷-異丙醇之 x-y 圖與 T-x-y 圖 (b)環己烷-水之 x-y 圖與 T-x-y 圖 (c)異丙醇-水之 x-y 圖與 T-x-y 圖.....	72
圖 5- 2 異丙醇、水與環己烷之三成分殘餘曲線圖 .....	73
圖 5- 3 三支塔之傳統共沸蒸餾程序(Scheme 1).....	76
圖 5- 4 兩支塔之傳統共沸蒸餾程序(Scheme 2).....	77
圖 5- 5 含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序(Scheme 3).....	80
圖 5- 6 含一支汽提塔之共沸蒸餾程序(Scheme 4).....	81
圖 5- 7 ChemCad 軟體模擬 Scheme 3 之流程設計圖 .....	84
圖 5- 8 異丙醇與水之內隔板式共沸蒸餾程序 .....	85
圖 5- 9 異丙醇與水之初步設計內隔板式共沸蒸餾程序.....	86
圖 5- 10 A-DWC <sub>L</sub> (C201)流程分解圖.....	88
圖 5- 11 異丙醇與水之最適化內隔板式共沸蒸餾程序(Scheme 5).....	93
圖 5- 12 Scheme 5 之 RCM 與操作曲線 .....	95
圖 5- 13 Scheme 5 之第一支濃縮塔溫度分佈圖 .....	96
圖 5- 14 Scheme 5 之 A-DWC <sub>L</sub> 塔溫度分佈圖 .....	97
圖 5- 15 Scheme 5 之第一支濃縮塔組成分佈圖 .....	98
圖 5- 16 Scheme 5 之 A-DWC <sub>L</sub> 塔組成分佈圖 .....	99
圖 5- 17 異丙醇與水之初步設計雙內隔板式共沸蒸餾程序.....	101

圖 5- 18 A-DWC <sub>L-DW</sub> 之流程分解圖 .....	103
圖 5- 19 異丙醇與水之最適化內隔板式共沸蒸餾程序(雙隔板) (Scheme 6) .....	108
圖 5- 20 Scheme 6 之 RCM 與操作曲線 .....	110
圖 5- 21 Scheme 6 之塔內組成分佈圖 .....	111
圖 5- 22 Scheme 6 之塔內組成分佈圖 .....	113



# 第一章 緒論

## 1.1 前言

在目前全國工業部門中，化學工業所佔的能源消耗比例約為 30%，蒸餾裝置是化工產業中能源耗用量最大的，所消耗的能源約佔整個化學工業的 45%，再加上國際能源價格的不斷攀升、京都議定書的實施與環保意識的抬頭，開發節約能源的程序已成為國際間相當關注的重要議題。

近年來，學術界與產業界已開發各種新式蒸餾程序來克服高能耗的問題，其中以熱整合蒸餾塔(Thermally Coupled Distillation Column, TCDC)、內部熱整合式蒸餾塔(Heat Integrated Distillation Column, HIDiC)和內隔板式蒸餾塔(Dividing-Wall Column, DWC)等能獲得不錯的節能效果。

## 1.2 研究動機

內隔板式蒸餾程序乃利用熱能整合的觀念，利用設備單元自身的熱能回收再利用，來減少熱能供給。相較於傳統的蒸餾程序，可降低能源消耗量，對化工產業的能源效率提升有很大的助益。本研究將探討較複雜之程序，在第一案例中探討了內隔板式蒸餾程序應用於反應



蒸餾系統之最佳化設計，另一案例則選取了異丙醇與水所形成之不均相共沸蒸餾系統，探討了內隔板式蒸餾程序在其分離製程之節能效果之研究。

### 1.3 論文組織與架構

本論文之架構主要分為六章節，第一章介紹本研究之緣起與研究動機；第二章為熱整合式蒸餾程序之演化；第三章則介紹內隔板式蒸餾程序之應用，包括反應、共沸與萃取蒸餾系統；第四章為本研究案例一之探討，進行了內隔板式反應蒸餾程序之最適化；第五章為本研究之案例二，探討了內隔板式共沸蒸餾程序之最適化；最後在第六章則為總結本研究的成果，並提出未來研究方向之建議方向。

## 第二章 熱整合式蒸餾程序之演化

近年來，針對多成分混和物的分離程序，如何降低能耗和成本乃相當被重視的課題，以分離三成分混和物為例，成分 A 為輕沸物(light component)，成分 B 為中沸物(intermediate component)，而成分 C 為重沸物(heavy component)，在直接序列(Direct Sequence, DS)中，第一塔主要進行成份 A 與成份 B 關鍵成分之分離，成份 A 由塔頂出料，成份 B 與成份 C 由塔底進入第二支塔進行分離，每支塔塔頂皆需要一個冷凝器來將氣體冷卻回流，每支塔塔底也皆需要一個再沸器來將液料加熱回流，如圖 2-1(a)所示。圖 2-1(b)顯示了間接序列(Indirect Sequence, IS)，其中第一塔主要進行成份 B 與成份 C 之分離，成份 C 由塔底出料，成份 A 與成份 B 由塔頂進入第二支塔進行分離，每支塔塔頂皆需要一個冷凝器來將氣體冷卻回流，每支塔塔底也皆需要一個再沸器來將液料加熱回流。

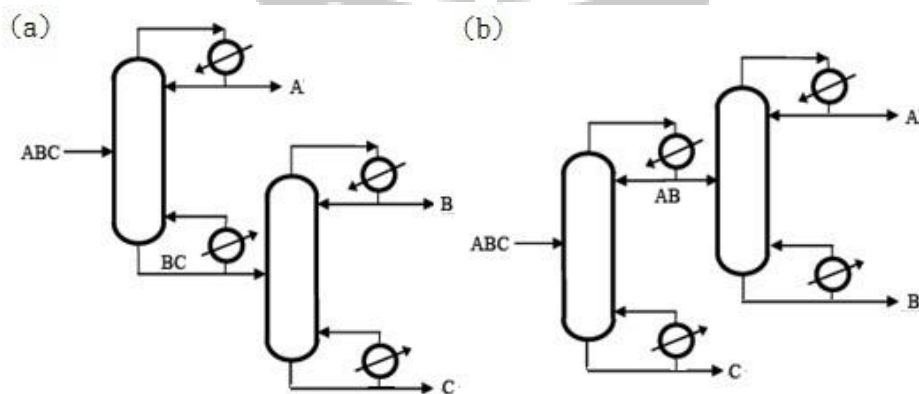


圖 2-1 未進行熱整合的傳統分離程序 (a)直接序列 (b)間接序列

## 2.1 部分熱整合蒸餾程序

圖 2-2(a)熱整合直接序列(Thermally Coupled Direct Sequence, TCDS)與含側精餾塔之蒸餾程序(Thermally Coupled Direct Sequence with Side Rectifier, TCDS-SR)為將 DS 序列中之第一支塔與第二支塔之間進行熱整合，即移除第一支塔塔底與第二支塔之間的再沸器，第一支塔的蒸汽改由第二支塔塔底之再沸器提供。圖 2-2 (b)熱整合間接序列(Thermally Coupled Indirect Sequence, TCIS)與含側汽提塔之蒸餾程序(Thermally Coupled Direct Sequence with Side Stripper, TCDS-SS)為將 IS 的第一支塔與第二支塔之間進行熱整合，即移除第一支塔塔頂與第二支塔之間的冷凝器，第一支塔的回流液體改由第二支塔塔頂之冷凝器提供。

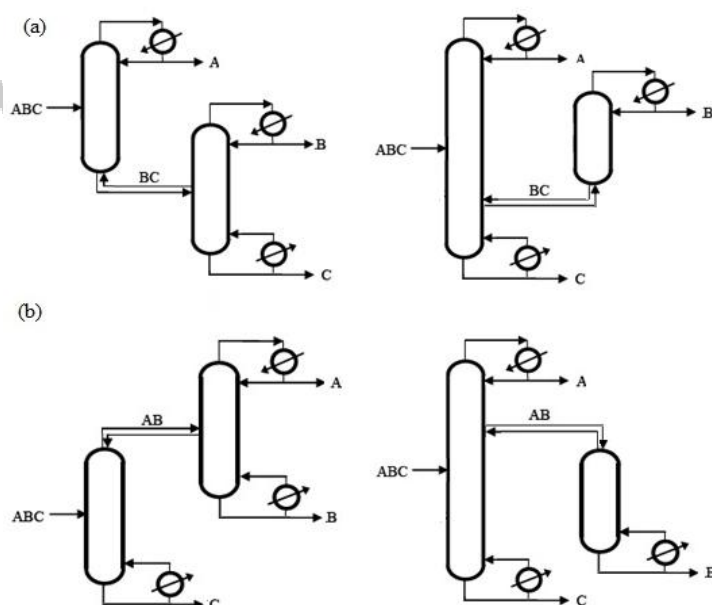


圖 2-2 (a)直接序列與 (b)間接序列進行部分熱整合之蒸餾程序

Gutierrez-Guerra et al.(2009)將四氫呋喃與水之分離應用於 TCDS-SR，因為其系統難以分離，故加入溶劑丙二醇使其產物純度達到 99 mole % ，進料四氫呋喃：水=9：1，選用 UNIQUAC 熱力學模式，最後與傳統萃取蒸餾程序比較 CO<sub>2</sub> 排放量與總年成本(Total Annual Cost, TAC)，結果顯示 TCDS-SR 在 CO<sub>2</sub> 排放量與 TAC 方面皆較傳統萃取蒸餾程序降低 20~30 %。

Wang et al.(2010) 進行 A+B 反應生成 C+D 的熱整合反應蒸餾程序之設計，如圖 2-3 所示，(a)圖為進行第 2 支塔與第 3 支塔之間的熱整合，(b)圖則在每兩支塔之間進行熱整合，與未進行熱整合之反應蒸餾程序比較能源消耗量，結果顯示熱整合反應蒸餾程序約可節省 8~20 % 左右的能源消耗量。

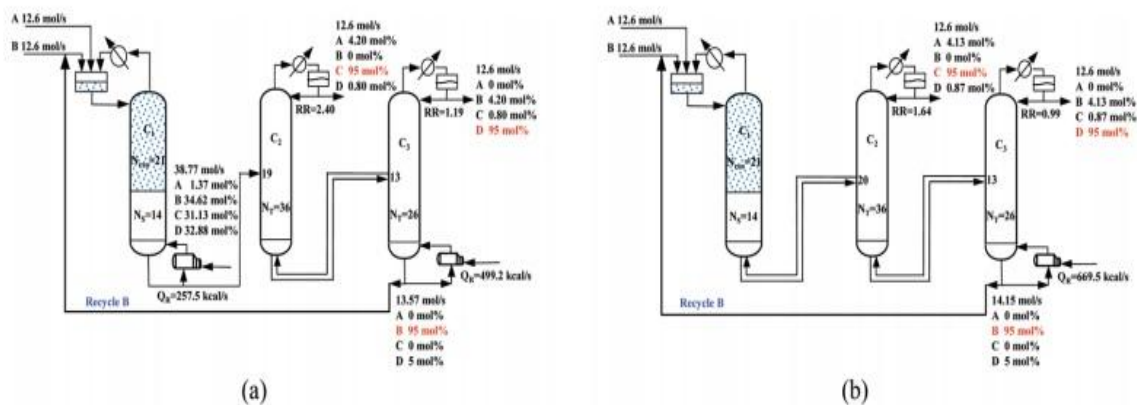


圖 2-3 (a)後兩支塔進行熱整合之蒸餾程序 (b)三支塔皆進行熱整合之蒸餾程序

## 2.2 Petlyuk 程序

Petlyuk et al.(1965)開發了含有預蒸餾塔和完全熱整合的蒸餾程序，稱為 Petlyuk 程序，如圖 2-4 所示。預蒸餾塔主要分離 A 成分與 C 成分，成份 A 與成份 B 再由塔頂進入隔板右邊進行分離，成份 B 與成份 C 再由塔底進入隔板右邊進行分離，進而達到高純度的產物。預蒸餾塔塔頂所需的回流液體與塔底所需的回流氣體不再需要由冷凝器與再沸器提供，而由第二支塔塔頂冷凝器冷凝的回流液和塔底再沸器加熱的回流氣體所提供。Petlyuk 程序相較於傳統蒸餾程序，少了一個冷凝器與一個再沸器，因此可以有效節能，設備成本也可降低。

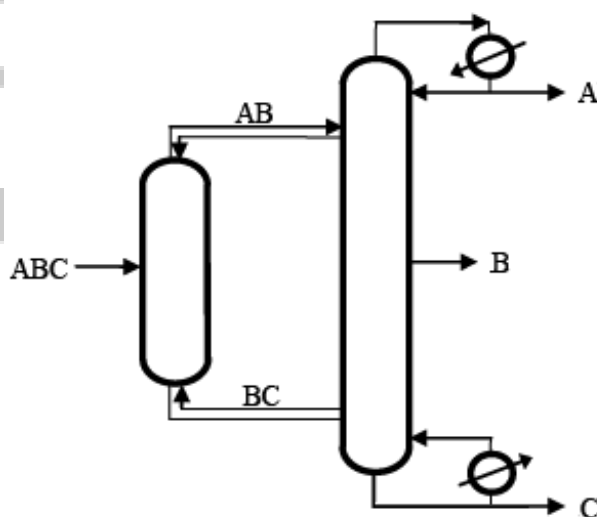


圖 2-4 完全熱整合之 Petlyuk 程序

Dünnebier and Pantelides(1999)利用 Petlyuk 程序進行沸點相近 ( $3.2^{\circ}\text{C} < \Delta T_b < 18.6^{\circ}\text{C}$ ) 的 C4 碳氫化合物之分離，進料分別為 4.9mole % 異丁烷、50.71mole % 1-丁烷、6.95mole % 正丁烷、9.46 mole % 反-2-丁烷、27.98 mole % 順-2-丁烷。產物 1-丁烷純度設為 95mole %，與傳統蒸餾程序比較能耗量與 TAC，結果顯示 Petlyuk 程序能源消耗量降低 28.2 %、TAC 也減少了 12.6 %。

Dünnebier and Pantelides(1999)也利用 Petlyuk 程序進行了 C5~C7 的碳氫化合物之分離，進料分別為 10 mole % 2-甲基丁烷、40 mole % 戊烷、40 mole % 己烷、10 mole % 庚烷。一股產物純度設為 99 mole % 的己烷與庚烷，一股產物純度設為 95mole % 的戊烷，一股產物為戊烷回流到進料之中，與傳統蒸餾程序比較能耗量與 TAC，結果顯示 Petlyuk 程序能源消耗量降低 24.3 %、TAC 也減少了 12.7 %。

### 2.3 內部熱整合式蒸餾程序 (HIDiC)

第一次石油危機之後，Mah et al.(1977)提出內部熱整合式蒸餾程序(Heat Integrated Distillation Column, HIDiC)之概念，當時稱為 SRV 蒸餾(Secondary Reflux and Vaporization)。HIDiC 的原理乃利用氣體再壓縮原理，以壓縮機將汽提段的出口氣體送到精餾段，提高精餾段的操作壓力，使精餾段溫度高於汽提段，然後再將精餾段所移除的熱傳

送到汽提段，當成汽提段熱能的來源，如 Figure 2-5 所示。相較於傳統蒸餾程序，可以減少能源消耗量。

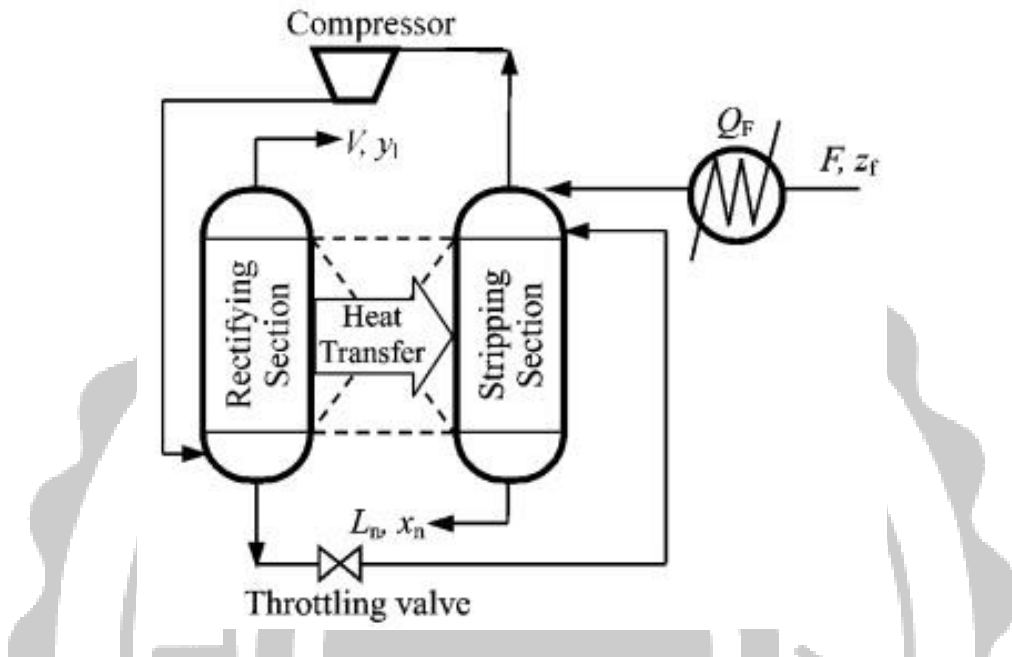


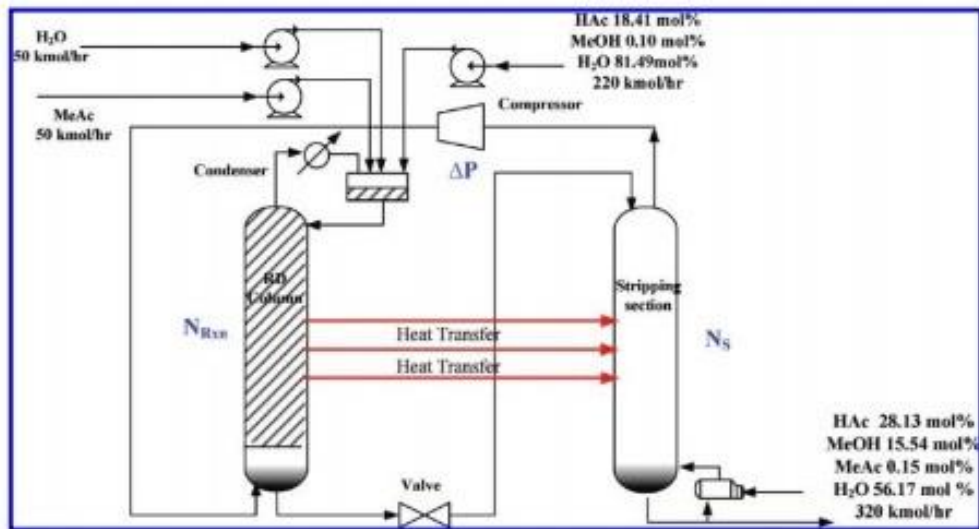
圖 2-5 內部熱整合式蒸餾程序(Naito et al., 2000)

Nakaiwa et al.(2003)將苯與甲苯之分離應用於 HIDiC 程序，其沸點相差 30.5 °C，進料苯：甲苯=1：1，與傳統蒸餾程序比較能源消耗量，結果顯示 HIDiC 程序減少了 40 % 左右的能源消耗量。

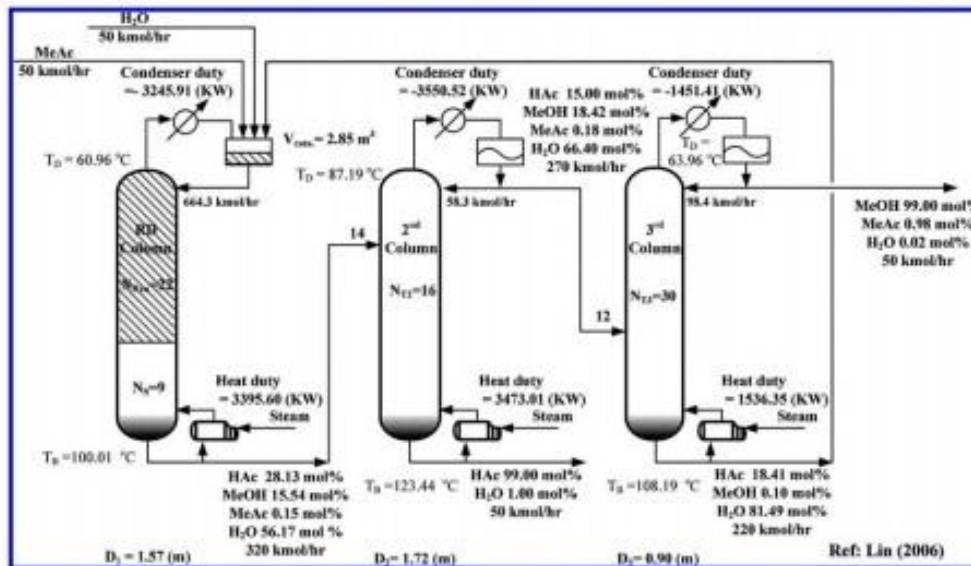
Harwardt et al.(2010)利用 HIDiC 程序模擬苯與氟化苯之分離，進料比為 1：1，相對揮發度為 1.18，與傳統蒸餾程序進行比較，結果顯示 HIDiC 降低了 90 % 的能源消耗量，TAC 也減少了 41 %。

Lee et al.(2010)利用 HIDiC 程序模擬乙酸甲酯與水反應生成乙酸與甲醇之反應蒸餾系統，如圖 2-6(a)所示。乙酸甲酯與水之進料比為

1:1，選用 UNIQUAC 之熱力學活性係數模式，與傳統反應蒸餾程序之模擬結果作比較，如圖 2-6(a)所示，結果顯示 HIDiC 能源消耗量較後者降低了 26.88%，TAC 也減少了 33.13%。



(a)



(b)

圖 2- 6 (a)反應 HIDiC 程序 (b)傳統反應蒸餾程序



## 2.4 內隔板式蒸餾程序

Wright and Elizabeth(1949)最早提出了內隔板式蒸餾程序的概念，將兩支蒸餾塔結合成一支蒸餾塔，並在塔內中間放置一個垂直隔板，不僅可降低能源消耗，還可降低設備成本，如圖 2-7 所示。由於 DWC 的操作和控制條件相當複雜，因此一開始並沒有被廣泛研究，直到 80 年代能源危機出現後，才重新開始被廣泛探討。DWC 的熱力學效率相當於 Petlyuk 程序(Suphanit et al., 2007)，可以有效地節約能源，亦可降低設備成本，故是極佳之熱整合蒸餾程序。

但並非所有系統皆適用於 DWC，有些情況在傳統蒸餾程序分離會比在 DWC 分離的效益更佳。可以由三種情況來初估是否適用於 DWC(黃琦聰 et al., 2006)：

1. 中間產物純度要求較高時，DWC 會比傳統蒸餾程序適合。
2. 當進料組成以中間物質 B 成分較多，A 成分與 C 成分含量大約相等時，此時較適用於 DWC。
3. 當 A、B 兩成分分離難度與 B、C 成分分離難度相近時，此時 DWC 較傳統蒸餾程序適合。

上述只是廣泛的篩選概念，並非完全準確應用於 DWC。

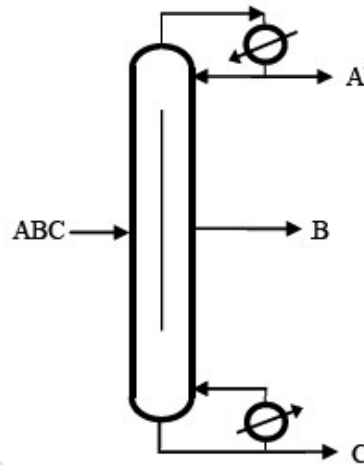


圖 2-7 內隔板式蒸餾程序(DWC)

DWC 除了將隔板置於塔中間( $DWC_M$ )外，亦有將隔板連接於塔頂端( $DWC_U$ )或塔底端( $DWC_L$ )，如圖 2-8 所示，針對不同的系統，會有對應之最適合節能 DWC 程序。

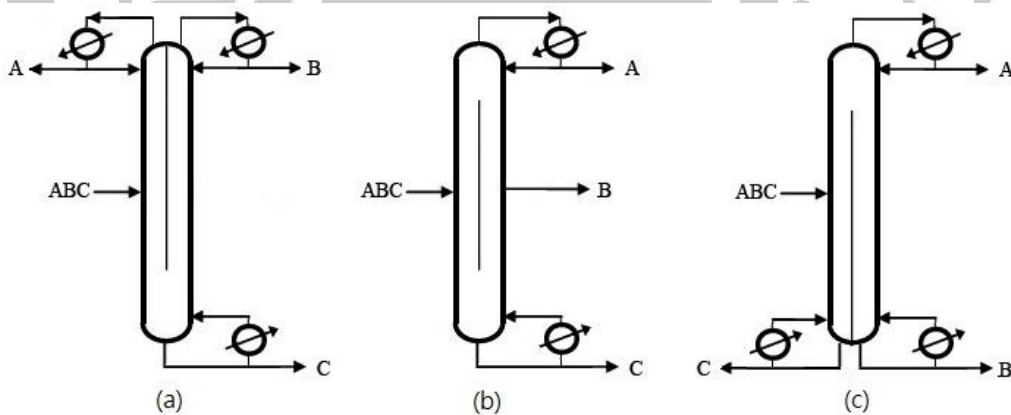


圖 2-8 DWC 之型式(a) $DWC_U$  (b) $DWC_M$  (c) $DWC_L$

再混和效應(remixing effect)是造成傳統蒸餾程序能源消耗大的原因之一。以分離三成分混和物為例，成分 A 為輕沸物(light component)，成分 B 為中沸物(intermediate component)，而成分 C 為重沸物(heavy component)，在直接序列中，進料進入第一支塔，越往

塔頂走，成份 A 的含量越多，成份 B 與成份 C 的含量相對降低；越往塔底走，成份 B 與成份 C 的含量越來越多，成份 B 在塔中下段的某一板時含量達到最高，但此時並沒有送入第二支塔進行分離，卻持續往第一支塔塔底走，此時成份 C 的含量增加而成份 B 的含量相對減少，最後再送入第二支塔，造成再沸器的負荷量增加，降低熱力學效率，我們稱此段為再混和效應，如圖 2-9 所示。

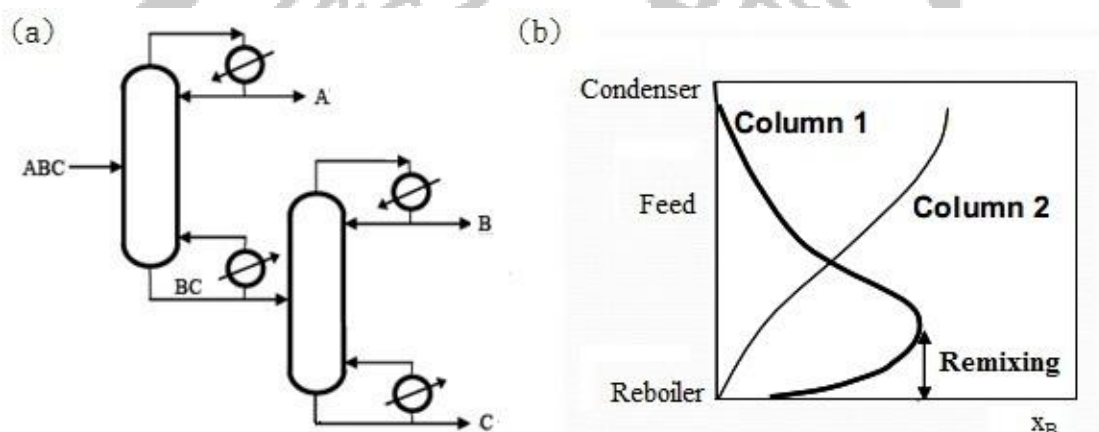


圖 2-9 (a)三成份分離之直接序列 (b)成份 B 在塔內之濃度分布圖

DWC 程序可避免再混和效應的發生，如圖 2-10 所示。進料進入預蒸餾段，主要進行成份 A 與成份 C 的分離，成份 B 越往塔頂與塔底走時，濃度越大，但分別在靠近塔頂與塔底某一板時達到最大值，此時在塔頂將大量的 A 成份與少量 B 成份送入主塔(main column)進行分離，在塔底將大量的 C 成份與少量 B 成份送入主塔進行分離，如此可將分離三成份所需的能耗降至最低。

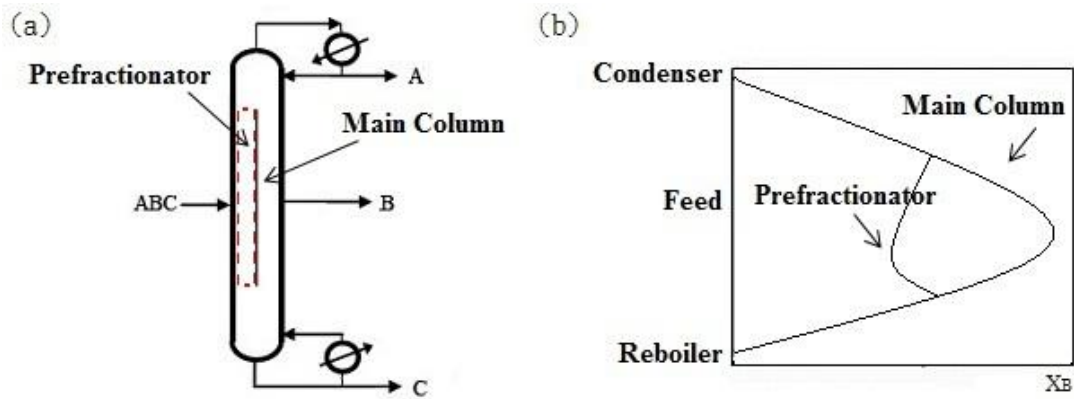


圖 2-10 (a)三成份分離之 DWC 程序 (b)成份 B 在塔內之濃度分布圖

BASF 早在 1985 年建立第一座在工業上應用的 DWC(Parkinson, 2007)，而到目前為止，全世界已有超過 100 座工業實際運作之 DWC 程序(Harmsen, 2010)。

Kellogg 公司曾替 BP 公司的煉油廠建造一座分離烷基系統之 DWC，改造一條原有旁流塔的流程，將精餾、汽提和溶劑回收皆在內隔板式的蒸餾程序內進行，改造後不僅操作效率加倍，更使中間產物的產率也增加了 50 % (Parkinson, 2000)。

UOP 公司將 DWC 應用於 Pacol Enhancement Process(PEP)之分離，進料為戊烷、苯與 C7+烯烴與 C7+芳香族之混合物，結果顯示 DWC 相較於傳統蒸餾程序可以節約能源約 50 %，且設備成本也降低了 30 % 左右(Schultz et al., 2006)。

Dünnebier and Pantelides(1999)利用 DWC 進行沸點相近的 C4 碳氫化合物之分離系統，進料分別為 4.9mole % 異丁烷、50.71mole % 1-

丁烷、6.95mole % 正丁烷、9.46 mole % 反-2-丁烷、27.98 mole % 順-2-丁烷，中沸物產物 1-丁烷純度為 95mole %，與傳統蒸餾程序比較  
能耗量與 TAC，結果顯示 DWC 能源消耗量降低 32 %、TAC 也減少了 21.6 %。

Isopescu et al.(2008)進行苯、甲苯和乙苯與鄰二甲苯混和物的分離，進料苯：甲苯：乙苯：鄰二甲苯比例為 0.3：0.3：0.1：0.3 利用捷徑法(Shortcut)方法估算出 DWC 的一些起始設定值，例如板數、進料板位置、回流比等，再利用 HYSYS 進行模擬，結果顯示 DWC 比傳統蒸餾程序節約能源約 25 % 左右。

全球 DWC 程序之工業應用每年呈直線增加，因此估計在 2015 年，DWC 程序之工業應用可達 350 座(Kenig et al., 2011)，如圖 2-11 所示。

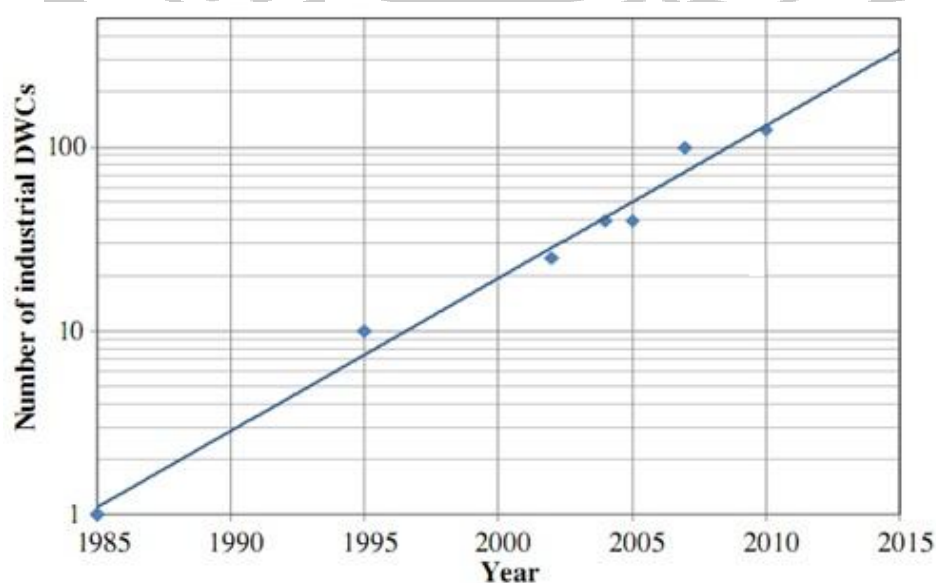


圖 2- 11 DWC 程序之工業應用量(Yildirim et al., 2011)

### 第三章 內隔板式蒸餾程序

#### 3.1 內隔板式反應蒸餾程序

如圖 3-1(a)(b)所示，傳統反應蒸餾程序將反應與分離分別在兩支塔進行，每支塔皆需要冷凝器與再沸器，但若將反應與分離結合在內隔板式反應蒸餾程序(Reactive Dividing-Wall Column, R-DWC)內進行，即反應物先進入反應段，之後再往上進入精餾段、往下進入汽提段分離，而隔板右邊中上端主要進行輕沸產物與中沸產物之分離，隔板右邊中下端主要進行中沸產物與重沸產物之分離，如圖 3-1(c)所示，將可大幅減少能源消耗量與 TAC。

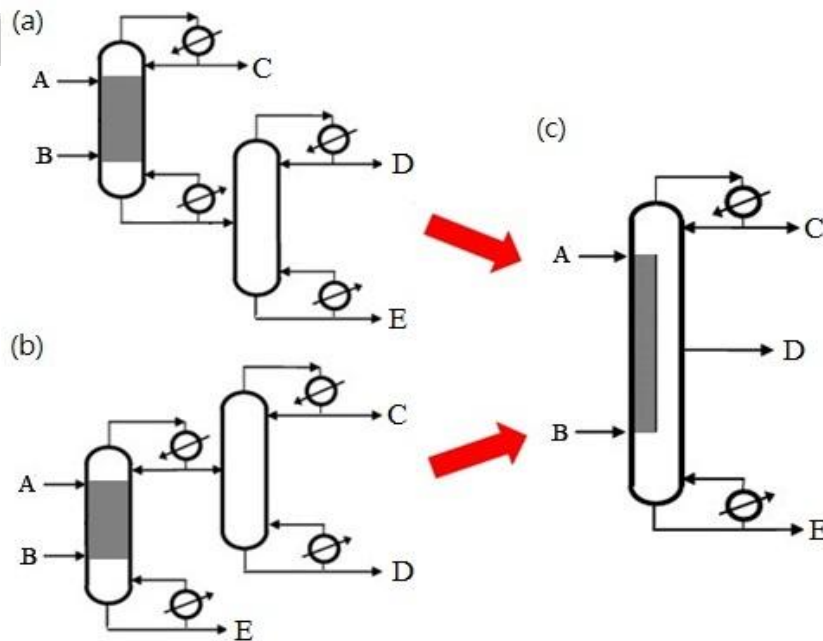


圖 3-1 (a)直接序列 (b)間接序列 (c)內隔板式反應蒸餾程序

(陰影區為反應段)

將反應與分離結合在一起的反應蒸餾程序具有 5 項優點(kiss et al., 2009)：

1. 能源消耗與設備成本的降低,
2. 抑制副反應的產生從提高反應選擇率,
3. 提高轉化率,
4. 充分利用反應熱，減少蒸汽量,
5. 經由反應而避免共沸物的產生

Kenig et al.(2007)使用 rate-based 模式，模擬了碳酸二甲酯 (Dimethyl Carbonate, DMC)與乙醇(Ethanol, EtOH)之酯化反應系統，該反應生成了碳酸二乙酯(Diethyl Carbonate, DEC)與甲醇(Methanol, MeOH)，反應過程會同時生成副產物碳酸甲乙酯(Ethyl Methyl Carbonate, EMC)，反應式如下：



Kenig et al.(2007)使用了 Aspen Plus 軟體進行模擬，選擇了 UNIQUAC 熱力學活性係數模式，進行 3 支傳統反應蒸餾程序、2 支傳統反應蒸餾程序和反應 DWC 程序的模擬，如圖 3-2 所示，結果顯示當進料比為 EtOH:DMC=2:1 時，2 支傳統反應蒸餾程序相較於 3 支傳統反應蒸餾程序，約可以節省 9% 之能源消耗，R-DWC 程序相較

於 3 支傳統反應蒸餾程序，節約能源比例更高達 65 %，TAC 降低 58 % 左右。當進料比為 EtOH:DMC=4:1 時，其節能效果也是 R-DWC 最佳，比 3 支傳統反應蒸餾程序少了約 55 % 的能源，TAC 則降低 58 % 左右。

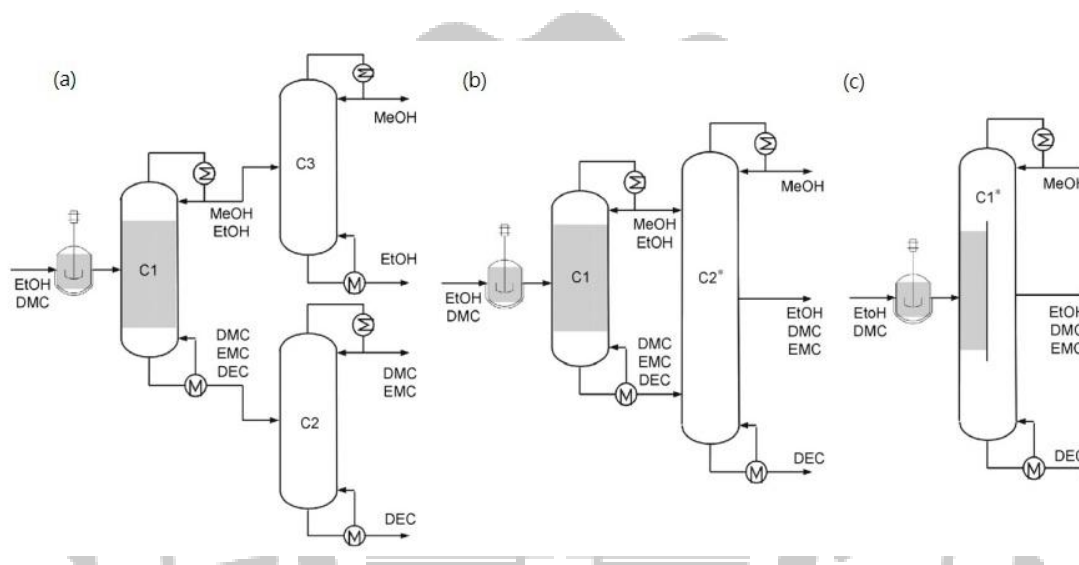


圖 3- 2 (a) 3 支傳統反應蒸餾程序 (b) 2 支傳統反應蒸餾程序

(c)反應 DWC 程序

Cho et al.(2008)進行了乳酸(Lactic Acid)與甲醇(Methanol)的酯化反應系統的模擬，選用了 UNIQUAC 模式，反應式如下：



將 R-DWC 程序〔圖 3-3(a)〕分為預蒸餾段與主塔，預蒸餾段之變數為反應段、熱負荷量、進料莫爾比、觸媒量和遲滯量，而主塔之變數為再沸器熱負荷量、反應段、進料莫爾比、遲滯量、回流比、觸媒量、側產物之塔板與側產物之流量，經由調整上述之變數而使



R-DWC 程序達到最適化，最後與含一支汽提反應塔之反應蒸餾程序

〔圖 3-3(b)〕作比較，結果顯示 R-DWC 較含一支汽提反應塔之反應

蒸餾程序節約了 20 % 左右的能源。

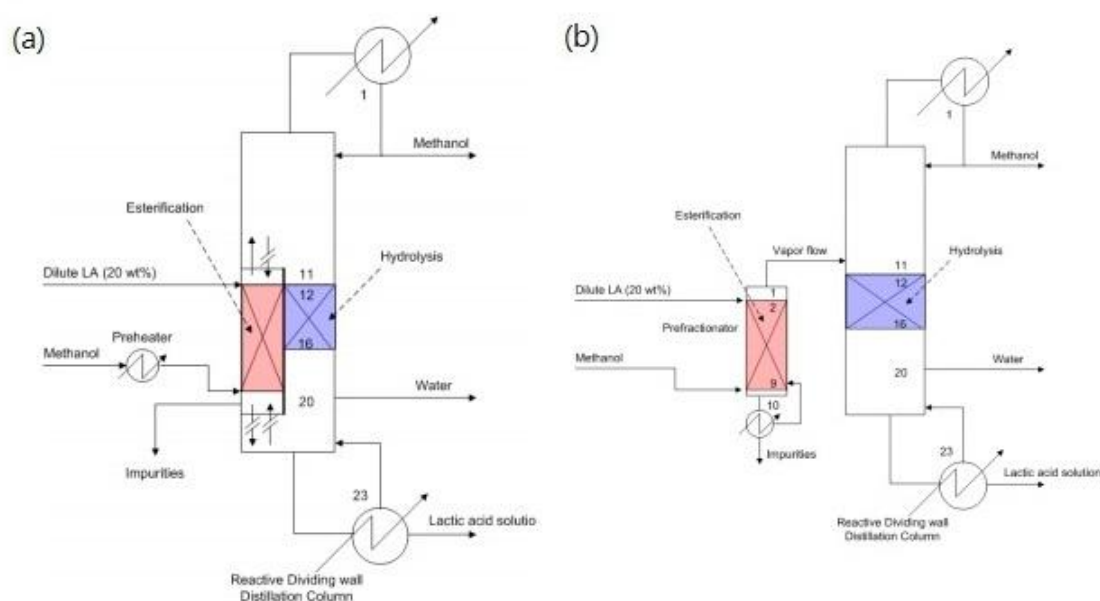


圖 3- 3 (a)反應 DWC 程序 (b)傳統反應蒸餾程序

Kiss and Suszwalak(2011)進行甲醇與甲醇脫水反應生成二甲醚系統的模擬，選擇了 UNIQUAC 熱力學模式，並以 RADFRAC 模式來模擬該系統。完全熱整合的傳統反應蒸餾程序之熱力學效率相當於 R-DWC 〔圖 3-4(a)〕程序，該程序之設定條件參考了傳統反應蒸餾程序 〔圖 3-4(b)〕，其調整各個變數：總板數、反應段、隔板位置與長度、進料板位置、側產物位置、氣體與液體分配比、回流比與蒸汽量，使 R-DWC 程序達到最適化，結果顯示 R-DWC 之熱負荷量較傳統反應蒸餾程序低 58 % 左右，而 R-DWC 之 TAC 則少於傳統反應蒸餾程

序 51 %。

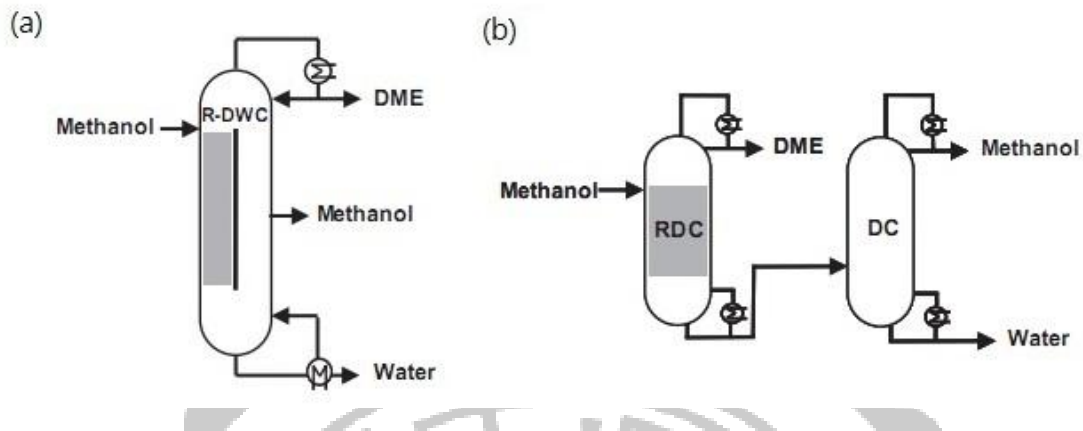


圖 3- 4 (a)反應 DWC 程序 (b) 2 支傳統反應蒸餾程序

### 3.2 內隔板式共沸蒸餾程序

具共沸物或沸點相當接近的兩物質在傳統蒸餾程序內要分離出純度高的物質很困難，甚至於無法分離，因此可加入夾帶劑(Entrainer)與其中一物質形成共沸物，即可以將混和物分離成純度高的物質。

如圖 3-5(a)所示，在傳統共沸蒸餾程序的第一支塔內 A 成份(輕沸物)與夾帶劑會形成共沸物往塔頂走，而塔底可以得到純度高的 B 成份(重沸物)，而塔頂共沸物經過分相器後再進入到第二支塔塔內進行分離，即可得到高純度的 A 成份，每支塔皆需要冷凝器與再沸器，但若將兩支塔結合在內隔板式共沸蒸餾程序(Azeotropic Dividing-Wall Column, A-DWC)內進行，則可以移除一個冷凝器，可降低能耗與成本，如圖 3-5(b)所示。

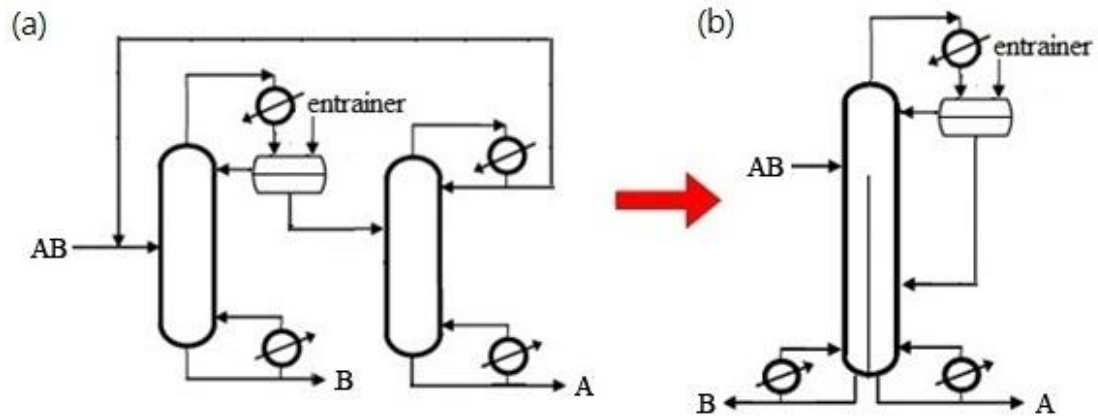


圖 3- 5 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC)

Sun et al.(2010)利用 Aspen Plus 進行了含側汽提塔的熱整合共沸蒸餾程序(Thermally Coupled Azeotropic Distillation Sequence with a Side Stripper, TCAD-SS)之模擬，如圖 3-6(b)所示，進料比為異丙醇：水=1：1，使用夾帶劑為環己烷。首先先利用捷徑法估算出傳統共沸蒸餾序列(Conventional Heterogeneous Azeotropic Distillation Sequence, CHADS)初步判斷所需的變數，TCAD-SS 再依據 CHADS 進行初步設計，例如 TCAD-SS 主塔的理論板數與 CHADS 中之共沸塔內的理論板數相同，側汽提塔則與 CHADS 之第二支塔的理論板數一樣。TCAD-SS 選用平衡板模式，即每板根據質量平衡、平衡關係、莫爾分率總和關係式與平衡板之能量平衡(mass balance, equilibrium relations, summation of mole fractions, and enthalpy balance, MESH)方程式來進行模擬，最後進程序最適化，當板數與進料位置確定之後，再利用以下四個自由度進行調整達到最適化，包括了回流比、主塔塔

底的流量、側汽提塔塔底的流量和液體分配比。結果顯示 TCAD-SS 相較於 CHADS，約可以減少 22.6 % 的能源消耗量，而熱力學效率可以增加約 2.2 %，因為 TCAD-SS 熱力學效率相當於 A-DWC<sub>L</sub> 程序 [如圖 3-6(c)]，同時顯示了 A-DWC<sub>L</sub> 程序的 TAC 比 CHADS 少 24 % 左右。

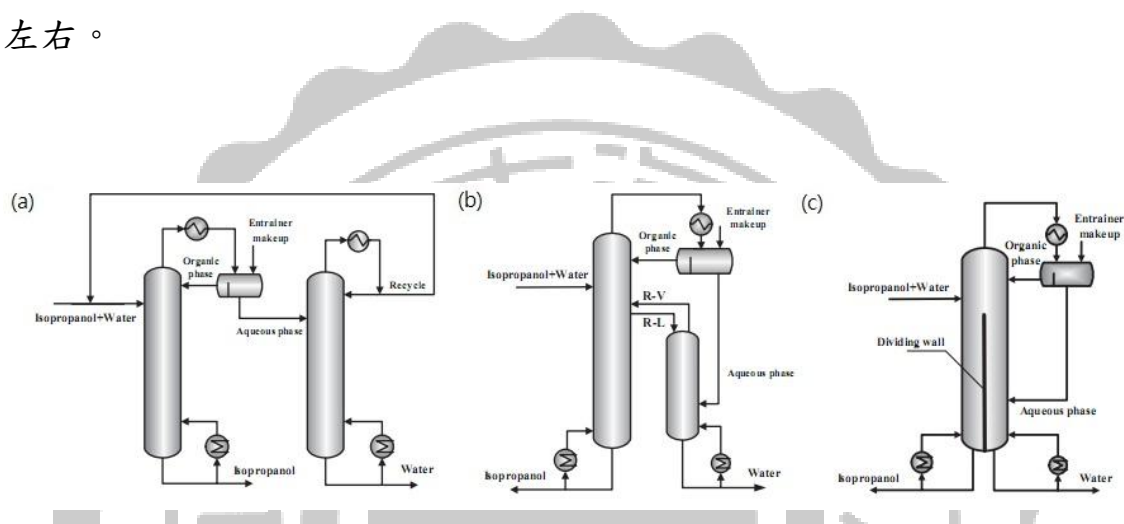


圖 3- 6 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)含側汽提塔之共沸蒸餾程序 (c)內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC<sub>L</sub>)

Kiss and Suszwalak(2011)進行乙醇與水的共沸系統之分離程序模擬，使用了夾帶劑正戊烷，如圖 3-7 所示。此程序之進料比為乙醇/水=0.85/0.15，利用連續二次規劃法(Sequential Quadratic Programming, SQP)方法進行非線性的最適化，使用最小的能耗量以達到設定之產物規格，水為 97.4mole %、乙醇為 99.7mole %，嚴謹的模擬結果顯示 A-DWC 程序相較於傳統共沸蒸餾程序節約 10 % 左右的能耗。

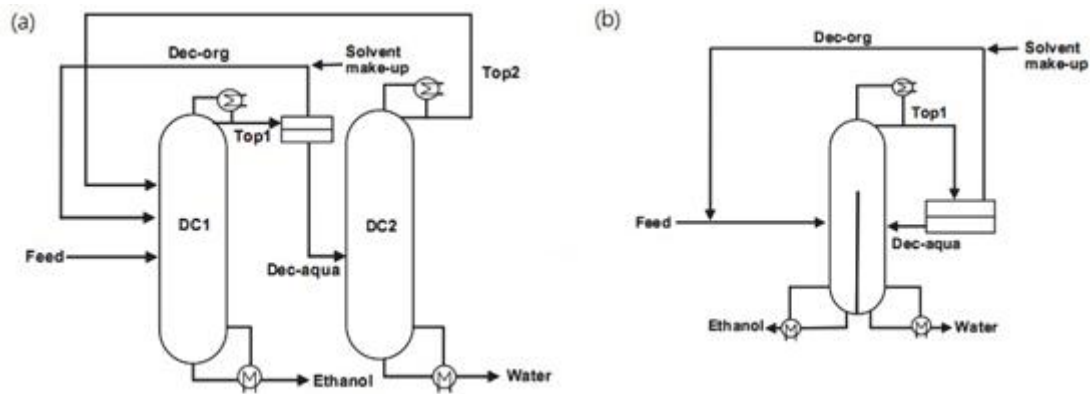


圖 3-7 (a)傳統共沸蒸餾程序 (b)內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC)

### 3.3 內隔板式萃取蒸餾程序

難分離之共沸物或沸點相當接近的混和物可在加入一種溶劑 (Solvent)後，以萃取蒸餾方式進行分離，溶劑通常將重沸物往下帶，即可以使輕沸物由塔頂產出，提高其純度。

在傳統萃取蒸餾程序的第一支塔內，成份 B 與溶劑在塔底回收，而塔頂可以得到純度高的成份 A，而塔底之混和物再進入到第二支塔塔內進行分離，可得到純度高的 B 成份，每支塔皆需冷凝器與再沸器，如圖 3-8(a)所示，但若將兩支塔結合在內隔板式萃取蒸餾程序 (Extractive Dividing-Wall Column, E-DWC)內進行，則可以移除一個再沸器，可降低能耗與成本，如圖 3-8(b)所示。

Kolbe and Wenzel(2004)利用 Uhde 公司開發的 MORPHYLANE 工藝進行萃取蒸餾程序的模擬，進料為 C6 碳氫化合物，主要將苯與

非芳香族分離，使用了溶劑 N-甲酰基嗎啉，如圖 3-9 所示。該程序經由調整塔頂產物流量、側產物流量、回流比、液體分配比與氣體分配比來使 E-DWC 達到最適化，結果顯示 E-DWC 比傳統萃取蒸餾程序減少了 36 % 的能源消耗量。

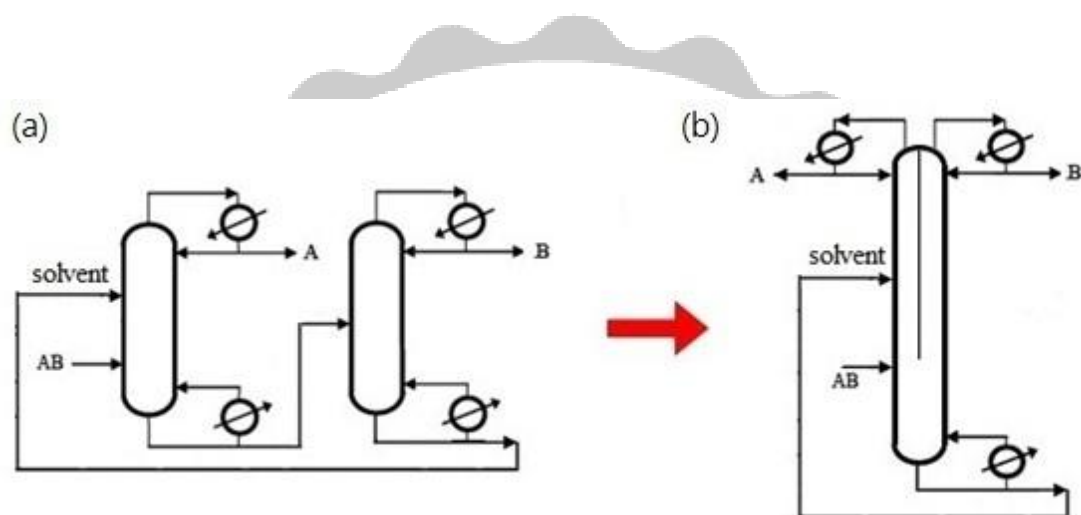


圖 3- 8 (a)傳統萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序(E-DWC)

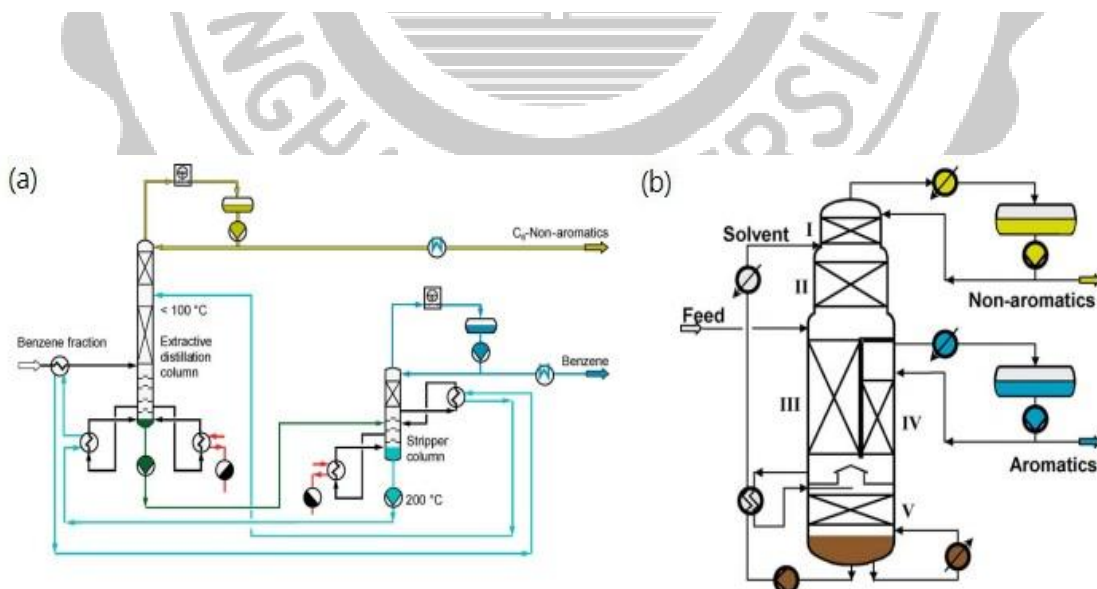


圖 3- 9 (a)MORPHYLANE 萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序

Kiss and Suszwalak(2011)進行乙醇與水的系統之分離模擬，如圖 3-10 所示，使用了溶劑乙二醇，進料比為乙醇/水=0.85/0.15，利用 SQP 方法進行非線性的最適化，使用最小的能耗量以達到設定之產物規格，水為 99.1mole %、乙醇為 99.8mole %，嚴謹的模擬結果顯示 E-DWC 相較於傳統萃取蒸餾程序節約 20 % 左右的能耗。

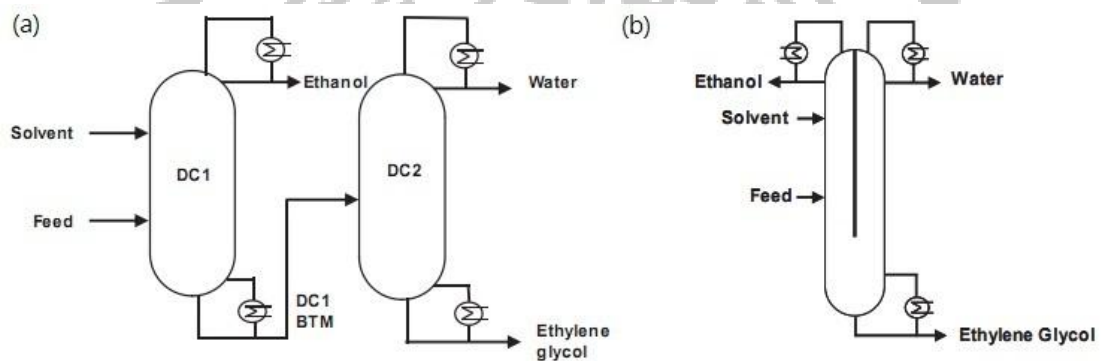


圖 3- 10 (a)傳統萃取蒸餾程序 (b)內隔板式萃取蒸餾程序(E-DWC)

## 第四章 CASE I -內隔板式反應蒸餾程序

### 4.1 前言

本案例模擬乙酸(Acetic Acid, HAc)、丙酸(Propionic Acid, HPr)與甲醇(Methanol, MeOH)進行酯化反應生成乙酸甲酯(Methyl Acetate, MeAc)、丙酸甲酯(Methyl Propionate, MePr)與水(Water, H<sub>2</sub>O)之系統，反應式分別如下：



一大氣壓之下，此六成分之物理性質如表 4-1，混合酸(乙酸、丙酸)因為較甲醇沸點高，故從反應蒸餾塔較上端板數進料，而甲醇從反應蒸餾塔較下端板數進料，3 成份在反應蒸餾塔內進行反應，在塔底得到高純度的水(重沸物)，乙酸甲酯與丙酸甲酯從反應蒸餾塔塔頂流入第二支蒸餾塔內進行分離，在塔頂得到高純度的乙酸甲酯(輕沸物)，在塔底得到高純度的丙酸甲酯(中沸物)，如圖 4-1(a)所示。而圖 4-1(b)為反應蒸餾塔(Reactive Distillation, RD)與傳統蒸餾塔(Conventional Distillation, CD)結合在同一支塔內進行，我們稱之為內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)。

本系統採用 ChemCad 進行傳統反應蒸餾程序與內隔板式反應蒸



餾程序之模擬，包含質量平衡式、能量平衡式與氣液(液)相平衡方程式等計算，藉由更改進料板位置、總板數、回流比、再沸器負荷量、精餾段板數、汽提段板數與反應段板數而設計出最佳的程序及得到最低的總年成本(TAC)。

表 4-1 各成份之物理性質

分子量 (kg/kmol)	60.05	74.08	32.04	74.08	88.1	18.016
沸點(°C)	118.1	141.1	64.7	57.1	79.7	100

(Ref : Perry's Chemical Engineerings' Handbook, 1984)

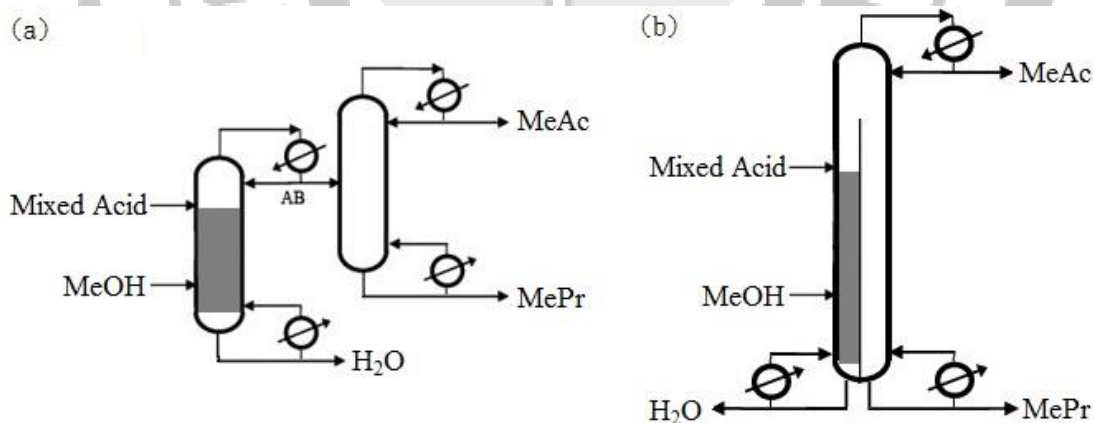


圖 4-1 (a)傳統反應蒸餾程序 (b)內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)

## 4.2 熱力學模式

蒸餾是利用各物質彼此之間相對揮發度( $\alpha_{ij}$ )的不同而達到物質分

離。分離程序必須依靠汽液平衡(vapor-liquid equilibrium, VLE)之關係來進行物質之分離，因此選用適當的熱力學模式，才能準確的模擬該系統，並計算每個理論板上的汽液平衡組成。

本系統在液相中使用 NRTL(Renon and Prausnitz,1968)熱力學模式來計算液相活性係數，在氣相中則利用第二維里係數(Hayden and O'Connell, 1975)修正因聚合作用(Association)而造成的二聚體、三聚體等非理想氣體之行為。

在本研究中，根據 NRTL 熱力學模式來計算 VLE 液相之活性係數( $\gamma_i$ )。NRTL 熱力學模式表示式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right]$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

混和酸與甲醇的酯化反應系統在文獻中(Gmehling et al., 2004)含有 5 個共沸物，其中含有 4 個均相二元共沸物：甲醇+乙酸甲酯、乙酸甲酯+水、甲+丙酸甲酯、丙酸+水，另一個為非均相之丙酸甲酯+水共沸物，其共沸組成與共沸溫度如表 4-2 所示。

本系統含有 6 種成份，故有 15 組二元交互作用之熱力學參數，

每一組參數皆由實驗數據用以擬合活性係數模式，迴歸而求得所需要的參數，乙酸+丙酸之實驗數據來自於 Malijevsica et al.(1986)，甲醇+乙酸之實驗數據來自於文獻(Sawistowski and Pllavakis, 1982)，乙酸+丙酸甲酯、丙酸+乙酸甲酯、丙酸+丙酸甲酯、乙酸甲酯+丙酸甲酯之實驗數據來自於 Hsieh et al.(2008)，水+丙酸之實驗數據由 Ito and Yoshida(1963)所提供，乙酸甲酯+水之實驗數據來自於 Hsieh et al.(2008) 提供之 VLLE 數據與 DECHEMA 提供之 VLE 數據，丙酸甲酯+水之實驗數據來自於 Hsieh et al.(2008) 所提供之 VLLE 數據與 Stephenson and Stuart(1986)提供之 LLE 數據，其餘 6 組實驗數據由 DECHEMA 提供。本系統之二元交互作用參數如表 4-3 所示。

表 4-2 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之共沸組成與溫度

<b>Binary (1)-(2)</b>	<b>Azeotrope Composition (mole fraction)</b>	<b>Azeotrope Temp. (°C)</b>
<b>MeOH-MeAc</b>	(0.3390,0.6610)	53.67
<b>MeAc-H<sub>2</sub>O</b>	(0.8804,0.1196)	56.4
<b>MeOH-MePr</b>	(0.7133,0.2867)	62.45
<b>MePr-H<sub>2</sub>O</b>	(0.6950,0.3050)	71.6
<b>HPr-H<sub>2</sub>O</b>	(0.0497,0.9503)	99.9

(Ref : Gmehling et al., 2004)

表 4-3 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之 NRTL 模式參數

<b>Comp.i Comp.j</b>	<b>HAc HPr</b>	<b>HAc MeOH</b>	<b>HAc MeAc</b>	<b>HAc MePr</b>
$a_{ij}$	0	0	0	0
$a_{ji}$	0	0	0	0
$b_{ij}$	-60.97606	-122.7962	-257.9757	-190.22
$b_{ji}$	94.7943	102.4353	450.5294	448.2141
$c_{ij}$	0	0	0	0
$c_{ji}$	0	0	0	0
$\alpha_{ij}$	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Regression data source</b>	(Malijevska et al., 1986)	(Sawistowski and Pllavakis, 1982)	DECHEMA (1982)	(Hsieh et al., 2008)

<b>Comp.i Comp.j</b>	<b>HAc H<sub>2</sub>O</b>	<b>HPr MeOH</b>	<b>HPr MeAc</b>	<b>HPr MePr</b>
$a_{ij}$	0	0	0	0
$a_{ji}$	0	0	0	0
$b_{ij}$	-191.0529	1296.574	-232.8317	-311.81
$b_{ji}$	587.7127	-694.3849	347.5604	611.89
$c_{ij}$	0	0	0	0
$c_{ji}$	0	0	0	0
$\alpha_{ij}$	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Regression data source</b>	DECHEMA (1968)	DECHEMA (1977)	(Hsieh et al., 2008)	(Hsieh et al., 2008)

<b>Comp.i</b> <b>Comp.j</b>	<b>HPr</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>MeOH</b> <b>MeAc</b>	<b>MeOH</b> <b>MePr</b>	<b>MeOH</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>
<i>a</i> <sub>ij</sub>	0	0	0	0
<i>a</i> <sub>ji</sub>	0	0	0	0
<b>b</b> <sub>ij</sub>	-84.6510	240.3357	151.2656	-79.16406
<b>b</b> <sub>ji</sub>	879.7869	133.8708	306.3816	375.6612
<b>c</b> <sub>ij</sub>	0	0	0	0
<b>c</b> <sub>ji</sub>	0	0	0	0
<b>α</b> <sub>ij</sub>	0.3	0.3	0.3	0.3
<b>Regression data source</b>	(Ito and Yoshida, 1963)	DECHEMA (1967)	DECHEMA (1972)	DECHEMA (1973)

<b>Comp.i</b> <b>Comp.j</b>	<b>MeAc</b> <b>MePr</b>	<b>MeAc</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>MePr</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>
<i>a</i> <sub>ij</sub>	0	-3.765252	0
<i>a</i> <sub>ji</sub>	0	2.278852	0
<b>b</b> <sub>ij</sub>	-13.883	1716.77	221.9769
<b>b</b> <sub>ji</sub>	16.72	107.4711	1254.732
<b>c</b> <sub>ij</sub>	0	0	0
<b>c</b> <sub>ji</sub>	0	0	0
<b>α</b> <sub>ij</sub>	0.3	0.415	0.2
<b>Regression data source</b>	(Hsieh et al., 2008)	(Hsieh et al., 2008) and DECHEMA (1970)	(Stephenson and Stuart, 1986) and (Hsieh et al., 2008)

乙酸與丙酸在氣相中會產生解離或聚合作用而造成非理想氣體，因此利用第二維里係數來修正逸壓係數，其表示式如下：

$$Z_m = 1 + \frac{B_p}{RT}$$

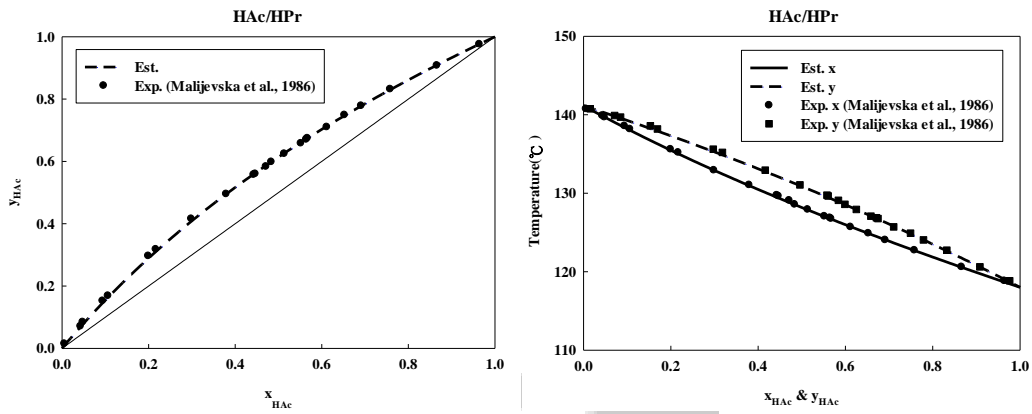
表 4-4 為本系統中相平衡數據之文獻來源，用以擬合活性係數模式，迴歸而求得所需要的 15 組二元交互作用參數。圖 4-2 為本系統汽液平衡之雙成份的 x-y、T-x-y 及 P-x-y 實驗與迴歸結果比較圖，其預測結果良好。圖 4-3 為汽液液平衡之雙成份的 T-x-x-y 實驗與迴歸結果比較圖，其預測結果良好。



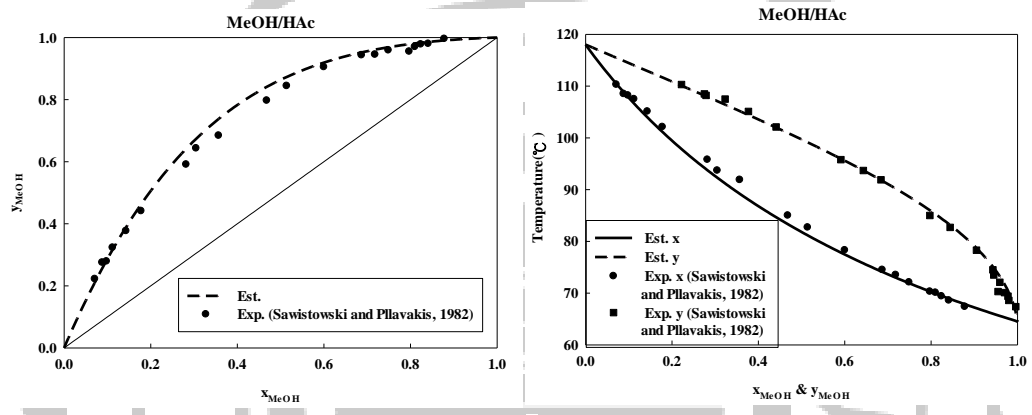
表 4-4 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統之相平衡數據來源

Composition	VLE	LLE	VLLE
HAc/HPr	(Malijevska et al., 1986)		
MeOH/HAc	(Sawistowski and Pllavakis, 1982)		
MeAc/HAc	DECHEMA (1982)		
MePr/HAc	(Hsieh et al., 2008)		
H <sub>2</sub> O/HAc	DECHEMA (1968)		
MeOH/HPr	DECHEMA (1977)		
MeAc/HPr	(Hsieh et al., 2008)		
MePr/HPr	(Hsieh et al., 2008)		
H <sub>2</sub> O/HPr	(Ito and Yoshida, 1963)		
MeAc/MeOH	DECHEMA (1967)		
MeOH/MePr	DECHEMA (1972)		
MeOH/H <sub>2</sub> O	DECHEMA (1973)		
MeAc/MePr	(Hsieh et al., 2008)		
MeAc/H <sub>2</sub> O	DECHEMA (1970)		(Hsieh et al., 2008)
MePr/H <sub>2</sub> O		(Stephenson and Stuart, 1986)	(Hsieh et al., 2008)

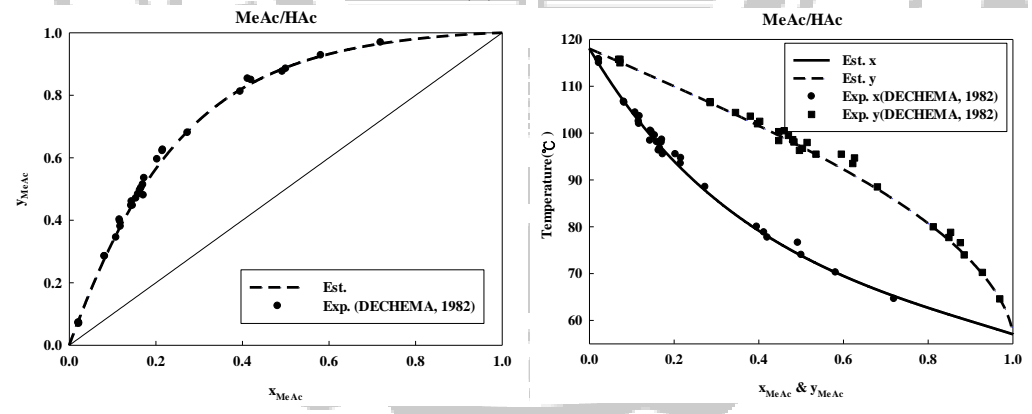
(a) P=1atm



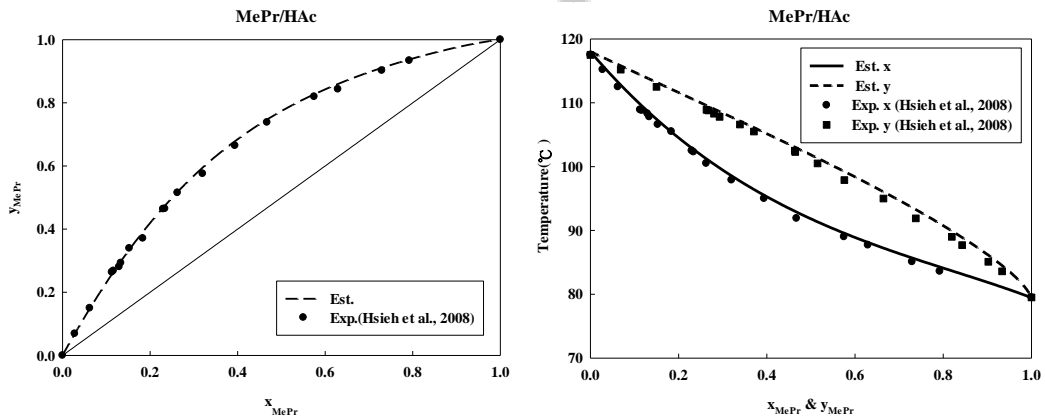
(b) P=1atm



(c) P=1atm

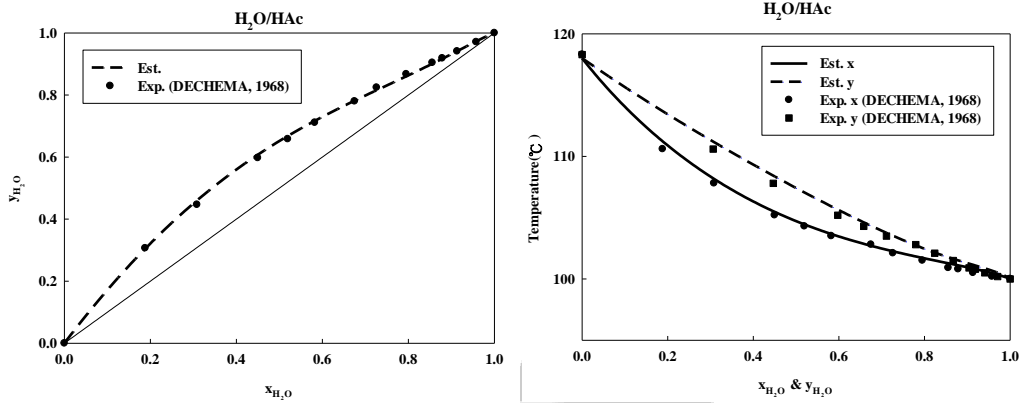


(d) P=1atm

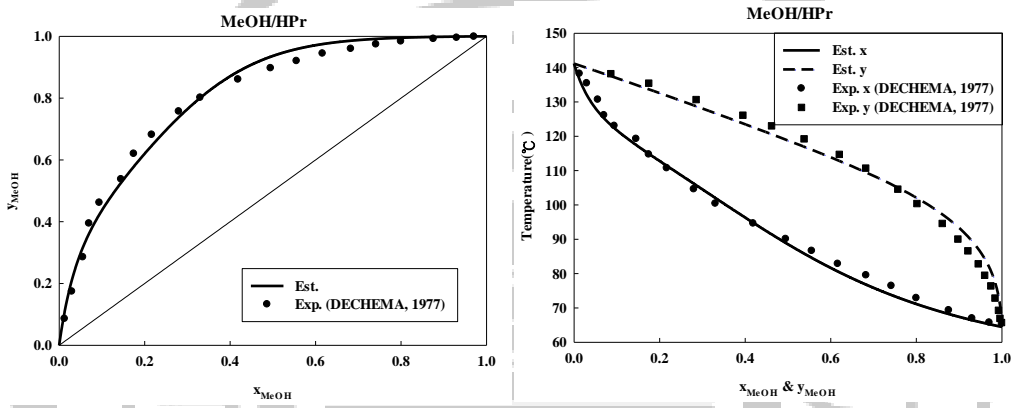




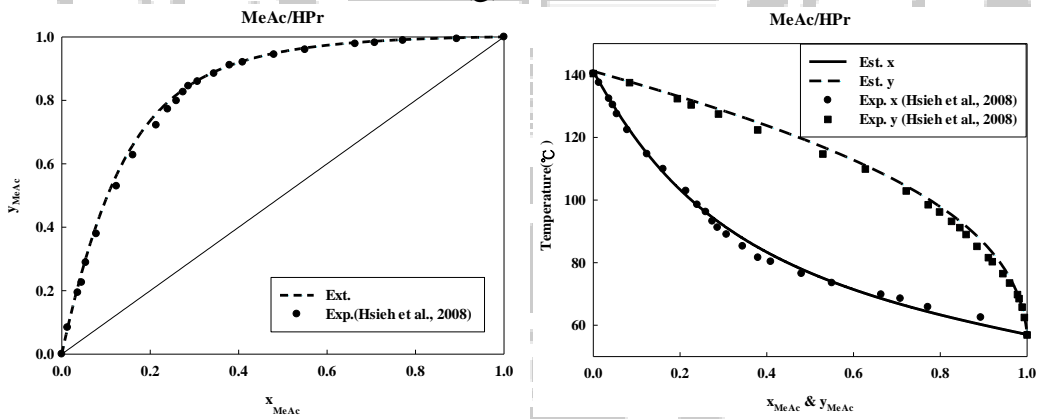
(e) P=1atm



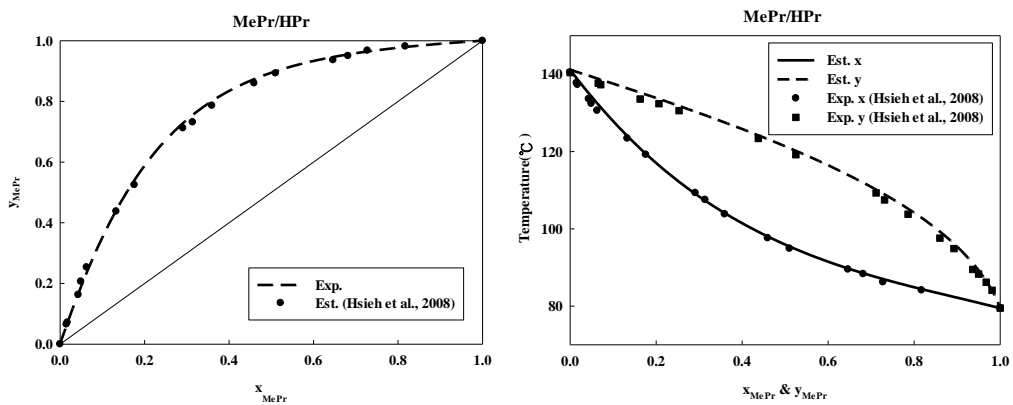
(f) P=1atm



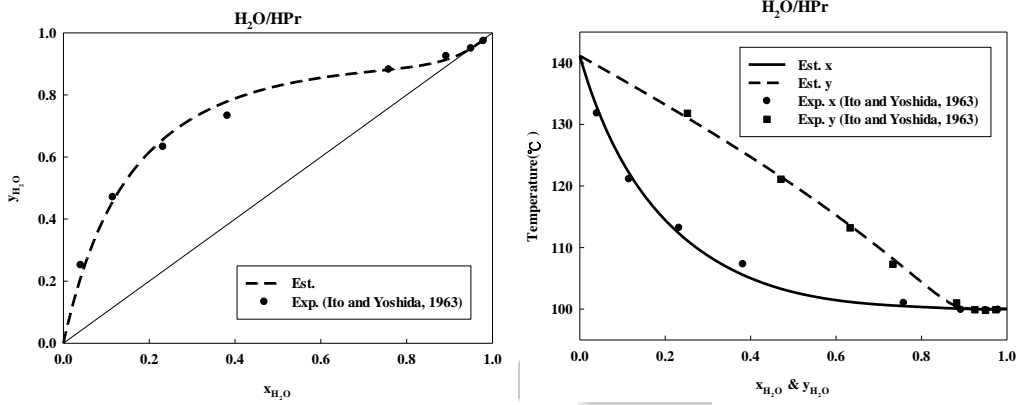
(g) P=1atm



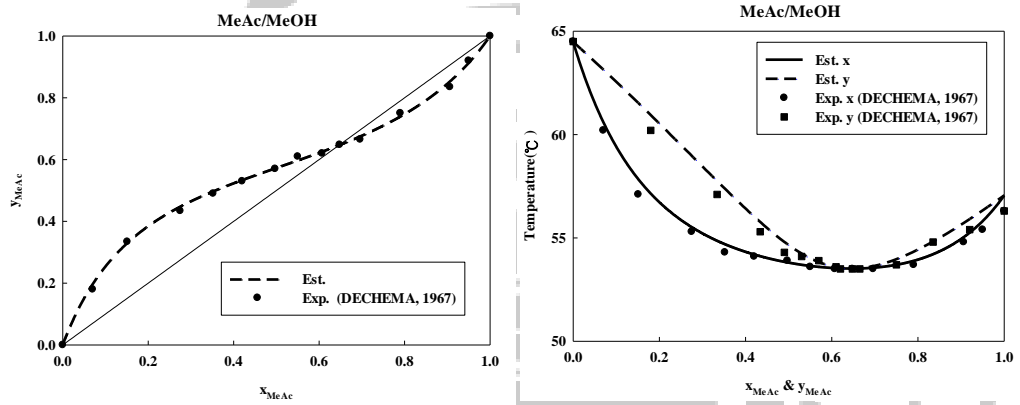
(h) P=1atm



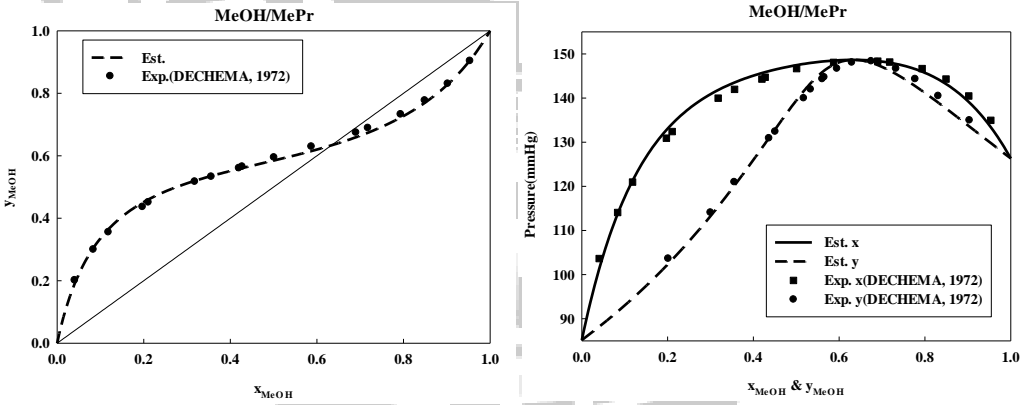
(i) P=1 atm



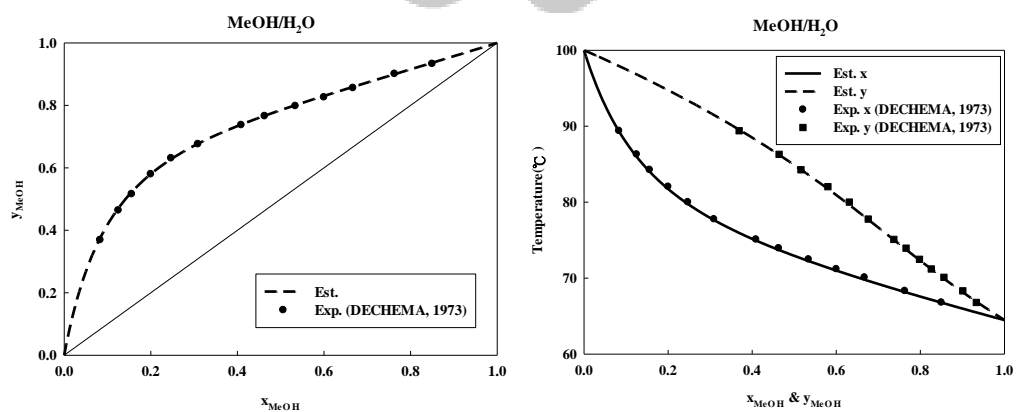
(j) P=1 atm



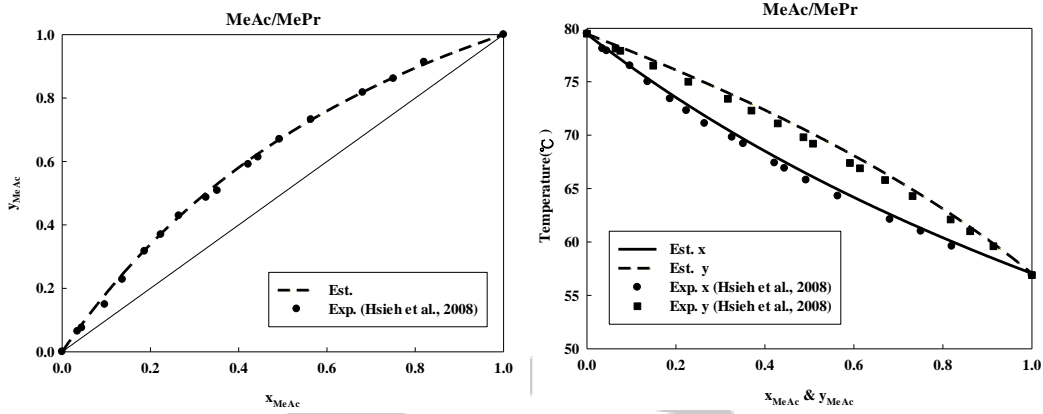
(k) T=25°C



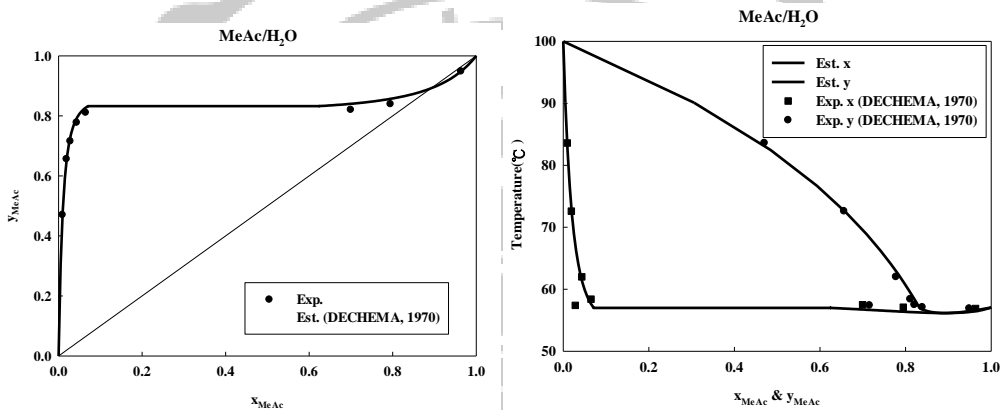
(l) P=1 atm



(m) P=1atm



(n) P=1atm



(o) P=1atm

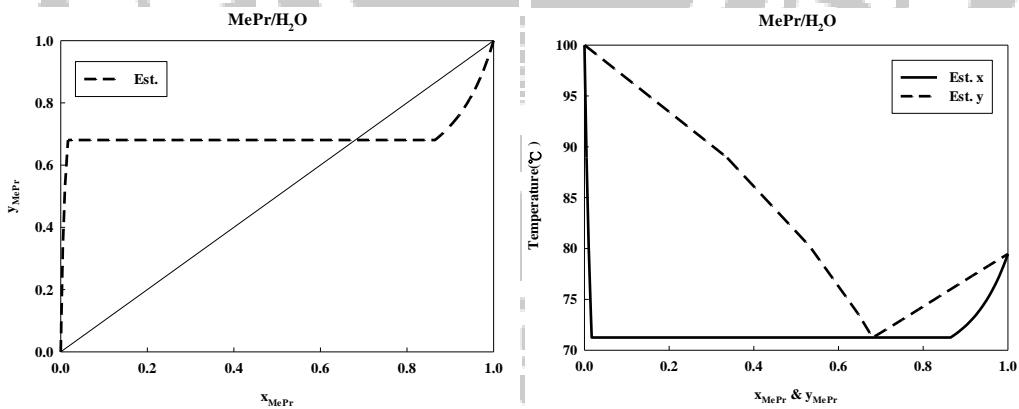


圖 4- 2 雙成份之汽液平衡曲線圖 (a)乙酸/丙酸系統 (b)甲醇/乙酸系統 (c)乙酸甲酯/乙酸系統 (d)丙酸甲酯/乙酸系統 (e)水/乙酸系統 (f)甲醇/丙酸系統 (g)乙酸甲酯/丙酸系統 (h)丙酸甲酯/丙酸系統 (i)水/丙酸系統 (j)乙酸甲酯/甲醇系統 (k)甲醇/丙酸甲酯系統 (l)甲醇/水系統 (m)乙酸甲酯/丙酸甲酯系統 (n)乙酸甲酯/水系統 (o)丙酸甲酯/水系統

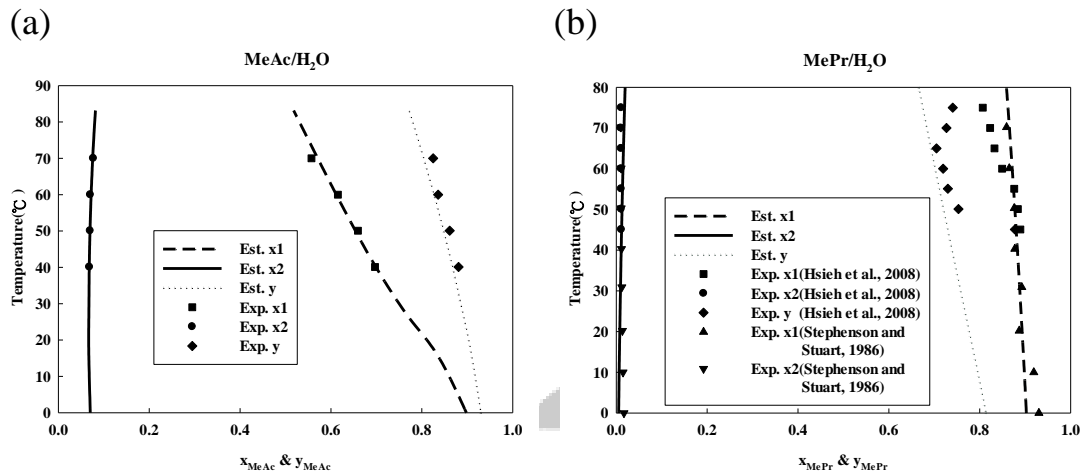


圖 4-3 (a)乙酸甲酯/水之 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖 (b)丙酸甲酯/水之 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖

由 DECHEMA 與文獻得到之實驗數據迴歸後，可得到 6 組共沸組成及溫度，並與實驗數據(Gmehling et al., 2004)作比較，如表 4-5 所示，其誤差值極小。

表 4-5 實驗共沸點與迴歸共沸點之結果比較

Comp.	Expt. Azeotrope <sup>*</sup>		Computed Azeotrope	
	Composition (mole fraction)	T (°C)	Composition (mole fraction)	T (°C)
MeOH-MeAc	(0.3390,0.6610)	53.67	(0.3538,0.6462)	53.52
MeAc-H <sub>2</sub> O	(0.8804,0.1196)	56.4	(0.8944,0.1056)	56.21
MeOH-MePr	(0.7133,0.2867)	62.45	(0.6965,0.3035)	61.92
MePr-H <sub>2</sub> O	(0.6950,0.3050)	71.6	(0.6802,0.3198)	71.19
HPr-H <sub>2</sub> O	(0.0497,0.9503)	99.9	(0.0541,0.9459)	99.97

(Ref<sup>\*</sup> : Gmehling et al., 2004)

殘餘曲線圖(Residue Curve Maps, RCM, Pham and Doherty, 1990)

可用於分析比較複雜之系統。如圖 4-4 所示，在 RCM 中不穩定節點(Unstable Node)為最低沸點之共沸點或純物質；穩定節點(Stable Node)為最高沸點之共沸點或純物質；鞍點(Saddle)為溫度介於穩定節點與不穩定節點之間之共沸點或純物質，而共沸點彼此之間會形成蒸餾邊界。殘餘曲線由不穩定節點開始，往鞍點方向靠近，最終到達穩定節點，而每一條殘餘曲線皆不會相交。

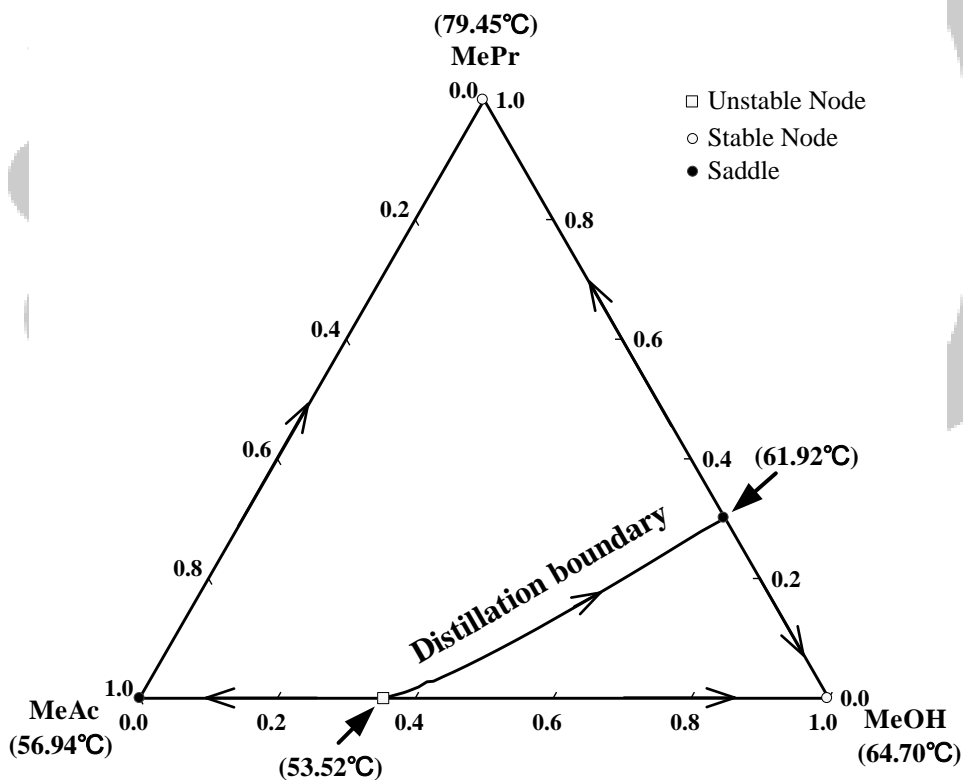
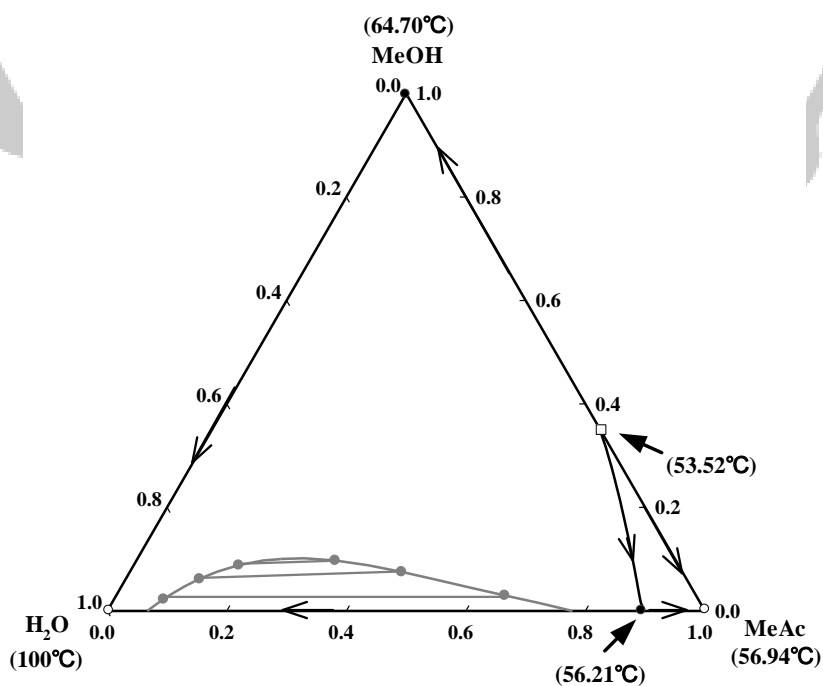
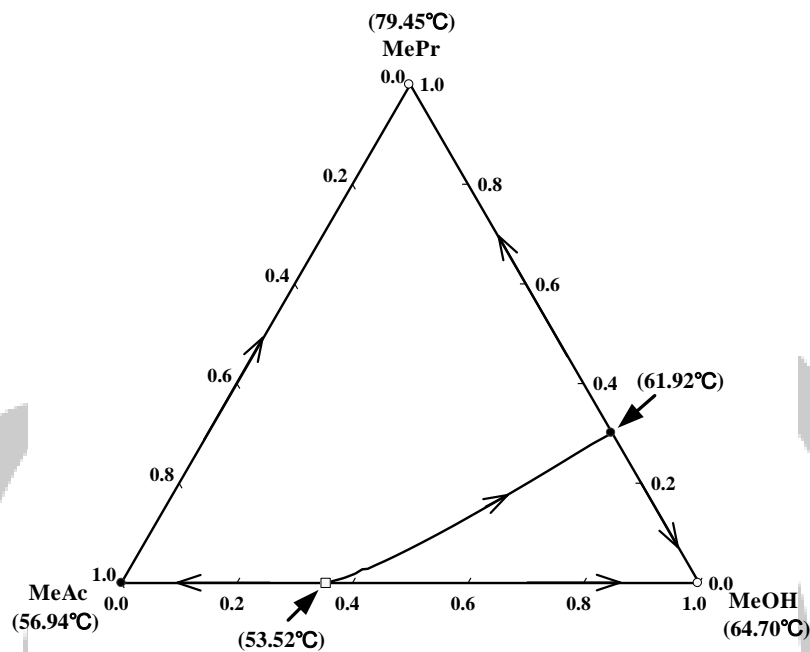


圖 4-4 殘餘曲線圖

混合酸(乙酸、丙酸)與甲醇之酯化系統採用 NRTL 熱力學模式，在沒有化學反應之下，忽略沸點最高的乙酸與丙酸反應物，而進行甲

醇、乙酸甲酯、丙酸甲酯與水的殘餘曲線之分析，如圖 4-5 所示。



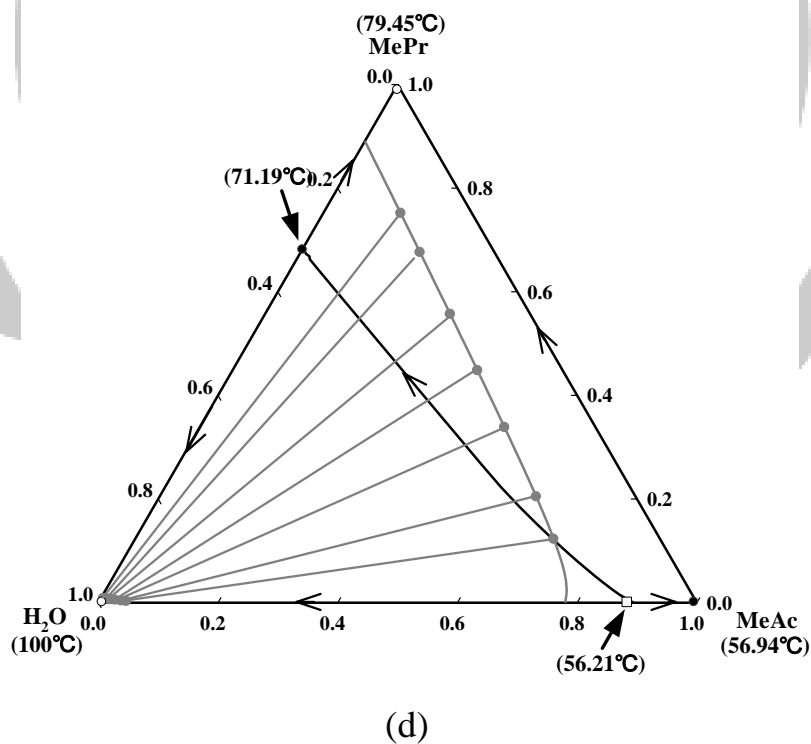
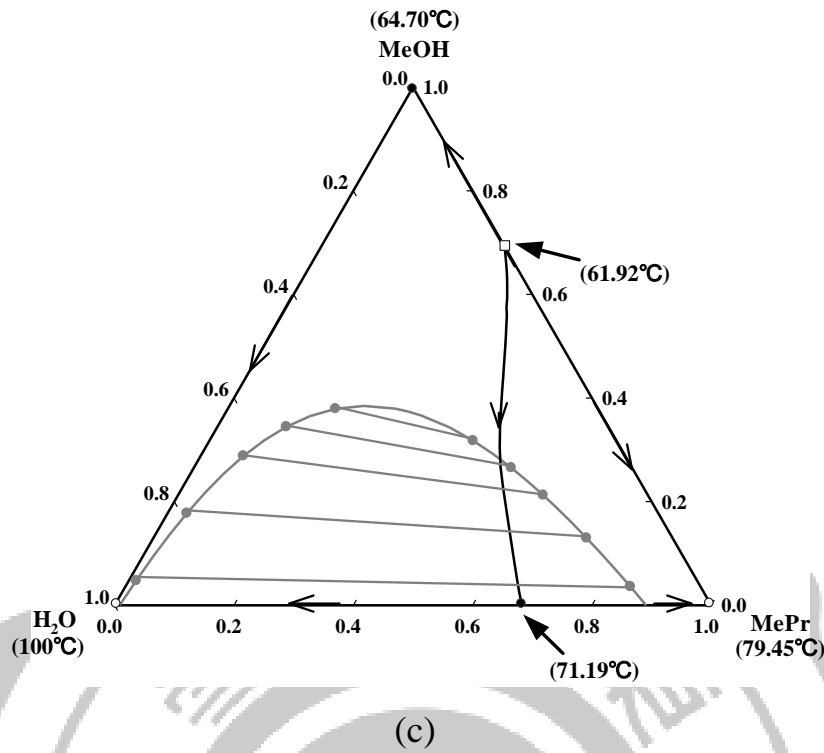


圖 4-5 混合酸與甲醇酯化反應之三成分殘餘曲線圖 (a) 甲醇-乙酸甲酯-丙酸甲酯 (b) 甲醇-乙酸甲酯-水 (c) 甲醇-丙酸甲酯-水 (d) 乙酸甲酯-丙酸甲酯-水

經由這四個殘餘曲線圖可得知本系統沒有三成份之共沸點，僅有雙成份之共沸點；且由圖 4-5(c)可發現液液兩相有跨越蒸餾邊界，但由圖 4-5(b)卻發現液液兩相並沒有跨越蒸餾邊界，因此在設計過程可能可以移除分相器設備。

## 4.3 動力學模式

### 4.3.1 乙酸甲酯系統

乙酸甲酯系統採用 Tsai et al.(2011)所提出之反應速率式，其使用的催化劑為固體異相酸性觸媒 (Amberlyst 36)，動力學參數與 ideal-quasi-homogeneous(IQH)、nonideal-quasi-homogeneous(NIQH)、Eley-Rideal(ER) 和 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston(LHHW) 模式相關，結果顯示 ER 和 LHHW 模式之下之動力學參數差不多且都較 IQH 佳，而本文採用 LHHW 模式進行模擬，其反應速率式如下：

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[ a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right]}{(1 + 0.282K_D a_A + 0.246K_D a_B + 0.943K_D a_C + K_D a_D)^2}$$

其中  $r_A$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，正反應之前指數因子  $A_f$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，逆反應之前指數因子  $A_r$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，正反應之活化能  $E_{0,f}$  的單位為  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ ，氣體常數  $R$  為  $8.314 [\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ ，溫度  $T$  的單位為  $[\text{K}]$ ， $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 、 $a_D$  為各



成分之活性 (A：乙酸，B：甲醇，C：乙酸甲酯，D：水)， $K_D$  為水之吸附平衡係數。

乙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式的個別參數如表 4-6 所示。

將各個參數帶入 LHHW 反應速率式，可得到乙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式：

$$-r_A = \frac{1.074 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-6239.8}{T}\right) \left[ a_A a_B - 3.55 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{37.06}{T}\right) a_C a_D \right]}{(1 + 0.040 a_A + 0.110 a_B + 0.024 a_C + 0.448 a_D)^2}$$

表 4-6 乙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式參數

model	$10^8 A_f (\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1})$	$E_{0,f} (\text{kJ mol}^{-1})$	$A_f/A_r$	$\Delta h_f/R(\text{K})$	$K_D$
LHHW	107.40	51.88	28.18	-37.06	0.45

### 4.3.2 丙酸甲酯系統

丙酸甲酯系統採用 Tsai et al.(2010)所提出之反應速率式，其使用的催化劑為固體異相酸性觸媒 (Amberlyst 36)，動力學參數與 ideal-quasi-homogeneous(IQH)、nonideal-quasi-homogeneous(NIQH)、Eley-Rideal(ER) 和 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston(LHHW) 模式相關，結果顯示 LHHW 模式之下之動力學參數為最佳，因此採用此模式進行模擬，LHHW 之反應速率式如下：

$$-r_A = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[ a_A a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_C a_D \right]}{(1 + 0.282K_D a_A + 0.246K_D a_B + 0.943K_D a_C + K_D a_D)^2}$$

其中  $r_A$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，正反應之前指數因子  $A_f$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，逆反應之前指數因子  $A_r$  的單位為  $[\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1}]$ ，正反應之活化能  $E_{0,f}$  的單位為  $[\text{kJ mol}^{-1}]$ ，氣體常數  $R$  為  $8.314 [\text{kJ kmol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ ，溫度  $T$  的單位為  $[\text{K}]$ ， $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 、 $a_D$  為各成分之活性 (A：丙酸，B：甲醇，C：丙酸甲酯，D：水)， $K_D$  為水之吸附平衡係數。

丙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式的個別參數如表 4-7 所示。將各個參數帶入 LHHW 反應速率式，可得到丙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式：

$$-r_A = \frac{9.58 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-6966.8}{T}\right) \left[ a_A a_B - 7.1 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{56.0}{T}\right) a_C a_D \right]}{(1 + 1.96a_A + 1.71a_B + 6.55a_C + 6.94a_D)^2}$$

表 4-7 丙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率式參數

model	$10^{-8}A_f(\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1})$	$E_{0,f}(\text{kJ mol}^{-1})$	$A_f/A_r$	$\Delta h_f/R(\text{K})$	$K_D$
LHHW	9576.50	57.922	141.28	-56.04	6.94

## 4.4 傳統反應蒸餾程序

### 4.4.1 設計概念

根據熱力學物性分析，將所有純物質與共沸物之沸點高低做排序，如表 4-8 所示，混合酸為較重之反應物，故從 RD 塔上端進料，甲醇相較於混合酸則較輕，故從 RD 塔下端進料，反應物充分混合反應之後，塔底可得到大量的水，塔頂主要為乙酸甲酯與丙酸甲酯，接著塔頂混合物流入 CD 塔進行分離，塔底產物主要為丙酸甲酯；塔頂產物則主要為乙酸甲酯，如圖 4-6 所示。

Comp. i	Computed Azeotrope	Boiling Point or Azeotrope Temp.(°C)
	Composition (mole fraction)	
MeOH-MeAc	(0.3538,0.6462)	53.52
MeAc-H <sub>2</sub> O	(0.8944,0.1056)	56.21
MeAc		57.05
MeOH-MePr	(0.6965,0.3035)	61.92
MeOH		64.54
MePr -H <sub>2</sub> O	(0.6802,0.3198)	71.19
MePr		79.45
HPr-H <sub>2</sub> O	(0.0541,0.9459)	99.97
H <sub>2</sub> O		100.0
HAc		117.89
HPr		141.16

表 4-8 純成份與共沸物之沸點排序表

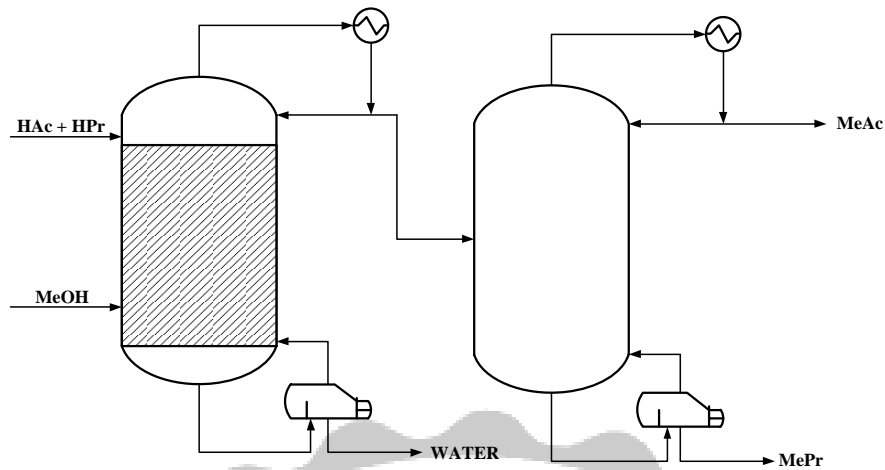


圖 4-6 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾程序

#### 4.4.2 流程設計

首先根據工業上實際製程產出之廢酸液組成為依據(巫衍儀, 2007), 混合酸進料組成為 88 mole % 乙酸與 12 mole % 丙酸, 進料量為 50 kmol/h, 甲醇與混合酸等比例進料, 在常壓之下進行模擬, 從圖 4-7 初步設計可發現 RD 塔塔頂水含量越多, 則會影響到接下來乙酸甲酯與丙酸甲酯之分離效果, 故我們設定 RD 塔塔底水之規格為 99 mole %, 分別作回流比對轉化率之關係圖, 如圖 4-8 所示, RD 塔塔底產物之乙酸甲酯與丙酸甲酯含量相當少, 故計算轉化率時, 忽略塔底產物乙酸甲酯與丙酸甲酯含量。轉化率之計算為 RD 塔塔頂產物混合酯(乙酸甲酯與丙酸甲酯)含量與混合酸進料量之比值。根據圖 4-8 結果顯示, 我們設定轉化率為 99.1 % 來得到高純度之乙酸甲酯與丙酸甲酯。

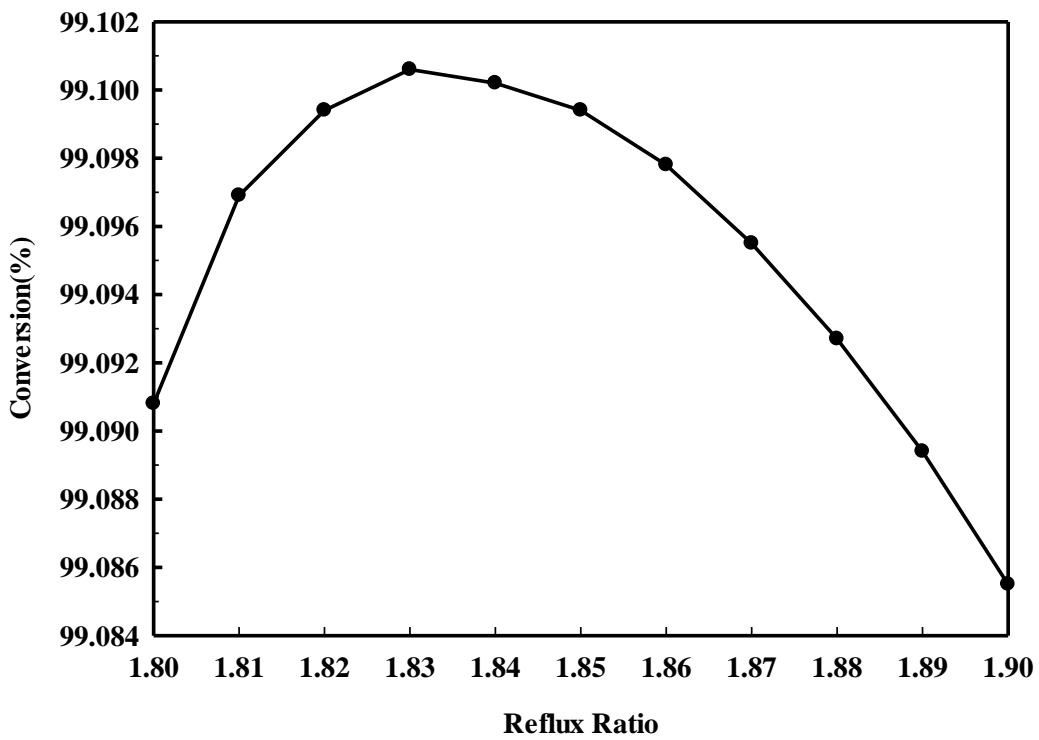
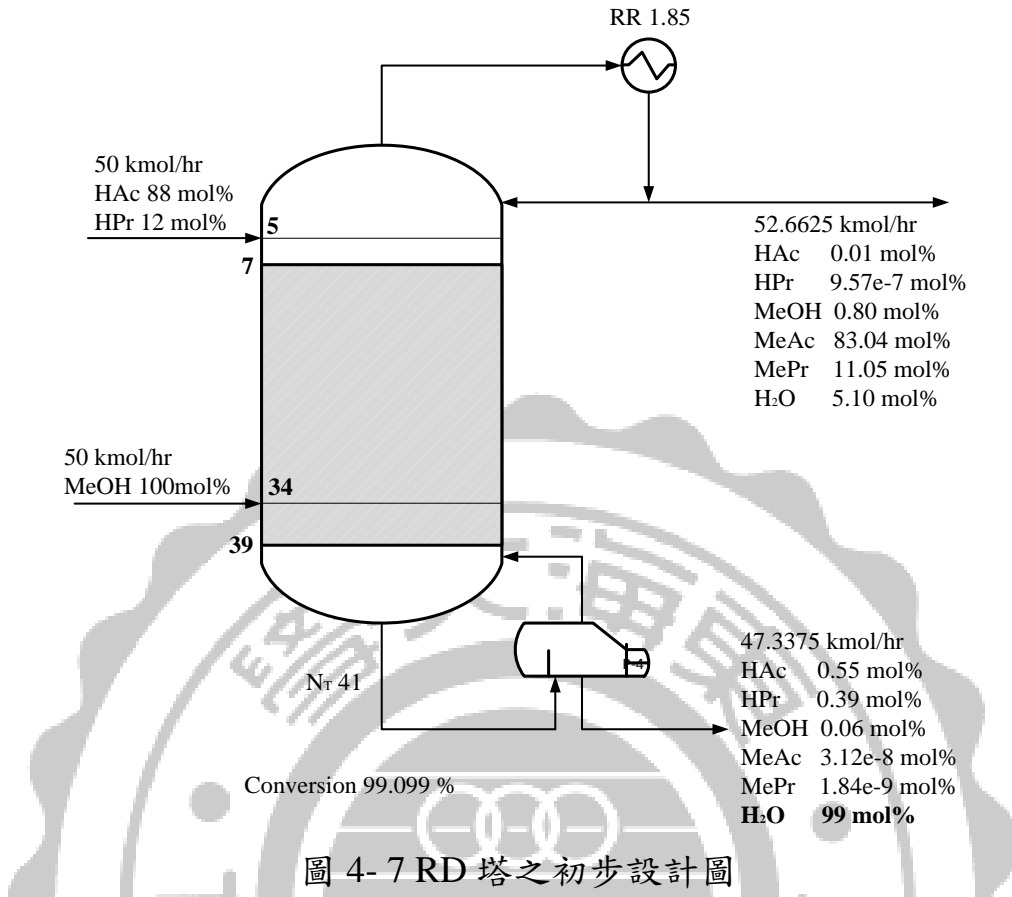


圖 4-8 回流比對轉化率之關係圖

在產物規格方面，設定 RD 塔塔底產物的水組成為 99 mole %，同時吾人設定乙酸甲酯組成為 98 wt % 與丙酸甲酯組成為 99 mole %，並且做了以下三點假設：

1. 甲醇、混合酸進料皆為飽和液相。
2. RD 塔各板堰高為 10.16 公分，CD 塔各板堰高為 5.08 公分。
3. 反應段觸媒填充量為液體在塔板內反應體積的一半。

#### 4.4.3 最適化步驟

本程序之總年成本計算公式如下：

$$TAC = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{\min}}$$

其中，操作成本(operating cost)包含蒸汽、冷卻水及觸媒之成本，設備成本(capital cost)包括塔殼、塔板與熱交換器之成本， $i_{\min}$  為設備成本回收最低年限，詳細總年成本計算請參考附錄 A (Turton et al. 2009)。

影響總年成本的變數為以下幾種：混合酸進料板位置、甲醇進料板位置、RD 塔之反應段板數、RD 塔之精餾段板數、RD 塔之汽提段板數、RD 塔之回流比、RD 塔之再沸器負荷量、CD 塔之進料板位置、CD 塔之回流比、CD 塔之再沸器負荷量與 CD 塔之總板數，本程序以最小總年成本為目標，故最佳化步驟如下(巫衍儀, 2007)：

1. 固定 RD 塔之反應段板數,
2. 設定 RD 塔之精餾段板數,
3. 設定 RD 塔之汽提段板數,
4. 設定兩股新鮮進料之進料位置,
5. 設定 RD 塔之回流比,
6. 設定 CD 塔之總板數,
7. 設定 CD 塔之進料位置,
8. 設定 RD 塔再沸器負荷量與 CD 塔之回流比及再沸器負荷量使產物達到設定之規格
9. 回到第 7 步驟, 調整 CD 塔之進料位置使總年成本為最小,
10. 回到第 6 步驟, 調整 CD 塔之總板數使總年成本為最小,
11. 回到第 5 步驟, 調整 RD 塔之回流比使總年成本為最小,
12. 回到第 4 步驟, 調整兩股進料之進料位置使總年成本為最小,
13. 回到第 3 步驟, 調整 RD 塔之汽提段板數使總年成本為最小,
14. 回到第 2 步驟, 調整 RD 塔之精餾段板數使總年成本為最小,
15. 回到第 1 步驟, 調整 RD 塔之反應段板數使總年成本為最小為止。

#### 4.4.4 最適化結果

設備成本回收最低年限以 3 年為基準，進行最適化。由圖 4-9 所示，就反應段而言，增加反應段板數可提高反應轉化率，減少再沸器蒸汽量，降低操作成本，且塔徑些微變小，但板數過多，觸媒用量增加，設備成本也會增加；反之，減少反應段板數可以減少觸媒用量，但是反應轉化率降低，故需要較多的再沸器蒸汽量，故操作成本會增加，且塔徑變大，設備成本也會增加。模擬之後發現當反應段板數為 30 板時，總年成本為最低。

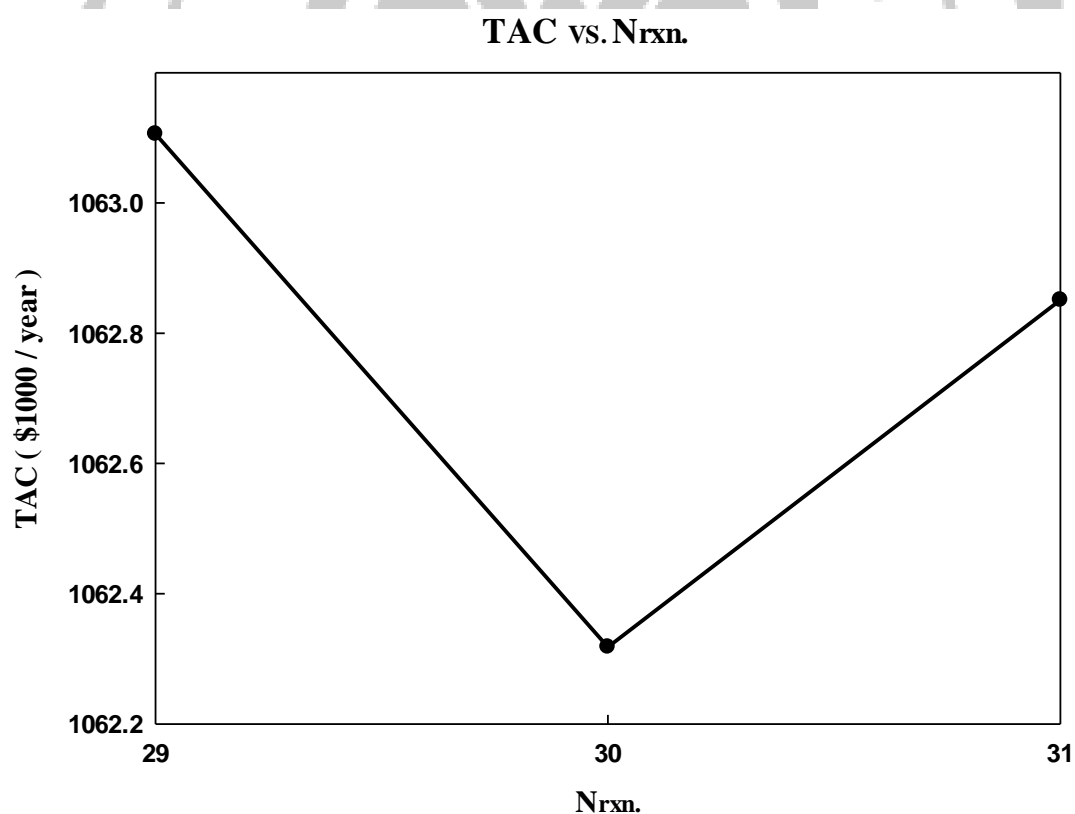


圖 4-9 RD 塔反應段板數對 TAC 之關係圖



就 RD 塔精餾段而言，增加精餾段板數會減少冷凝器的負荷量，降低操作成本，但板數過多，設備成本會增加；而減少精餾段板數可以使設備成本降低，但是需要較多的冷凝器的負荷量使產物分離，故操作成本會增加。就汽提段而言，增加汽提段板數可以降低再沸器之蒸汽量，降低操作成本，但是板數過多，設備成本會增加；反之，減少汽提段板數可以使設備成本降低，但是需要較多的蒸汽量使產物分離，故操作成本會增加。模擬之後發現當 RD 塔反應段板數固定 30 板之下，精餾段板數為 9 板(含冷凝器)、汽提段板數為 5 板(含再沸器)時總年成本為最低，如圖 4-10 所示。

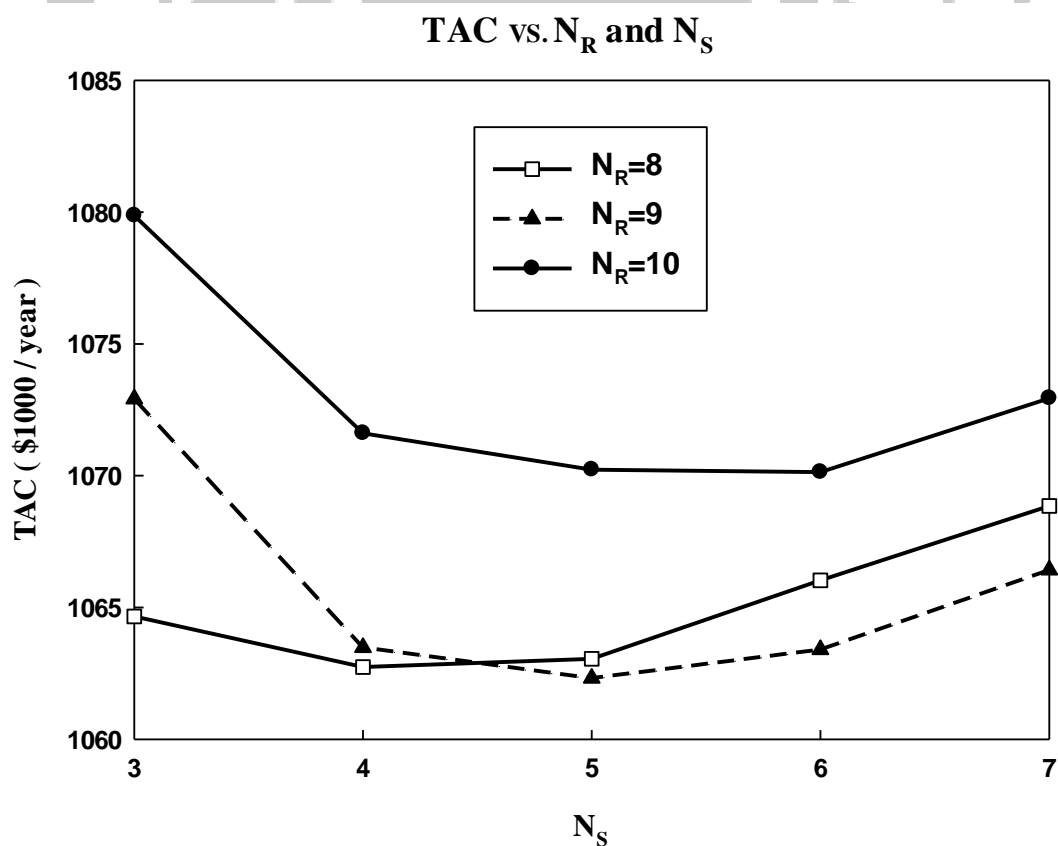


圖 4-10 RD 塔精餾段板數與汽提段板數對 TAC 之關係圖

各股進料之位置會影響反應與分離效果，故找出最佳之進料位置可得到最低之總年成本。模擬該程序時，因為混合酸為重沸物，故從反應段上端進料，而反應段另一股進料為甲醇，其沸點低於混合酸，故從反應段下段進料。模擬之後發現當混合酸進料為RD塔第4板時，產物達不到設定之規格，故給定RD塔反應段板數30板、精餾段板數為9板、汽提段板數為5板之下，混合酸最佳進料位置為RD塔第5板、甲醇最佳進料位置為RD塔第32板，如圖4-11所示。

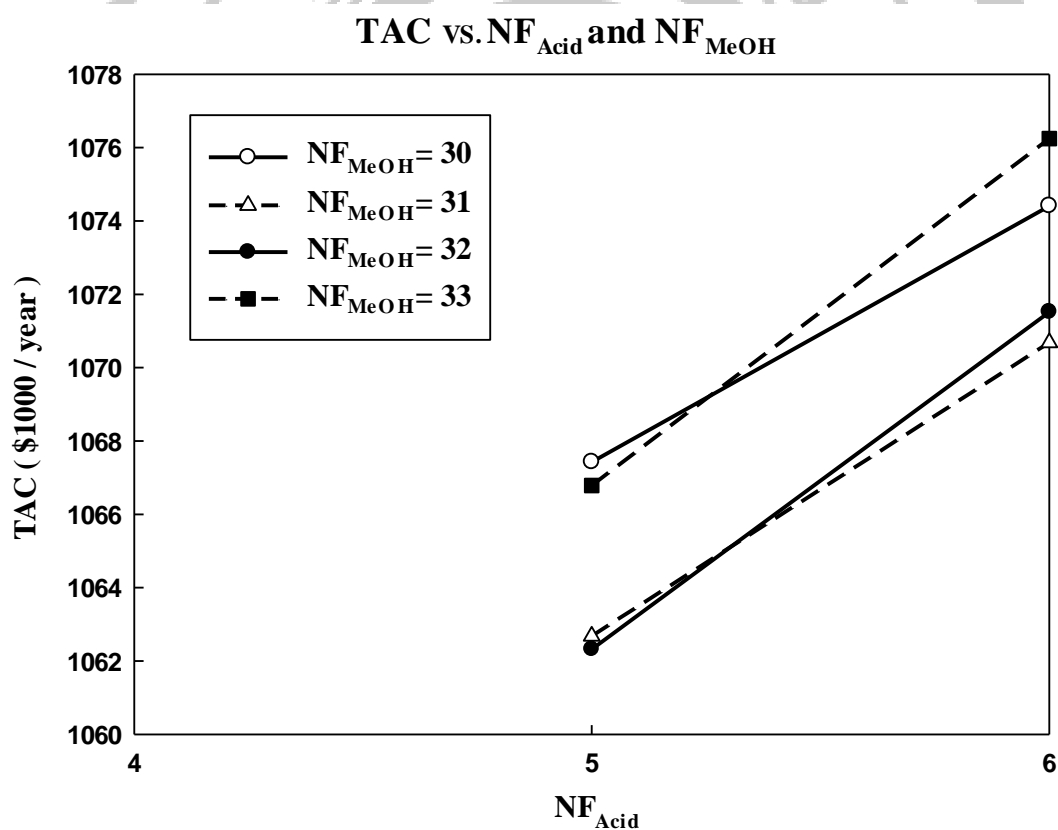


圖 4-11 RD 塔混合酸進料板位置與甲醇進料板位置對 TAC 之關係圖

回流比越大，需要更多的蒸汽量來分離出需要之產物規格，回流比太小，則達不到所需之產物規格，故設定 RD 塔反應段板數 30 板、精餾段板數為 9 板、汽提段板數為 5 板、混合酸進料位置為 RD 塔第 5 板、甲醇最佳進料位置為 RD 塔第 32 板之下，RD 塔最佳之回流比為 1.756，如圖 4-12 所示。

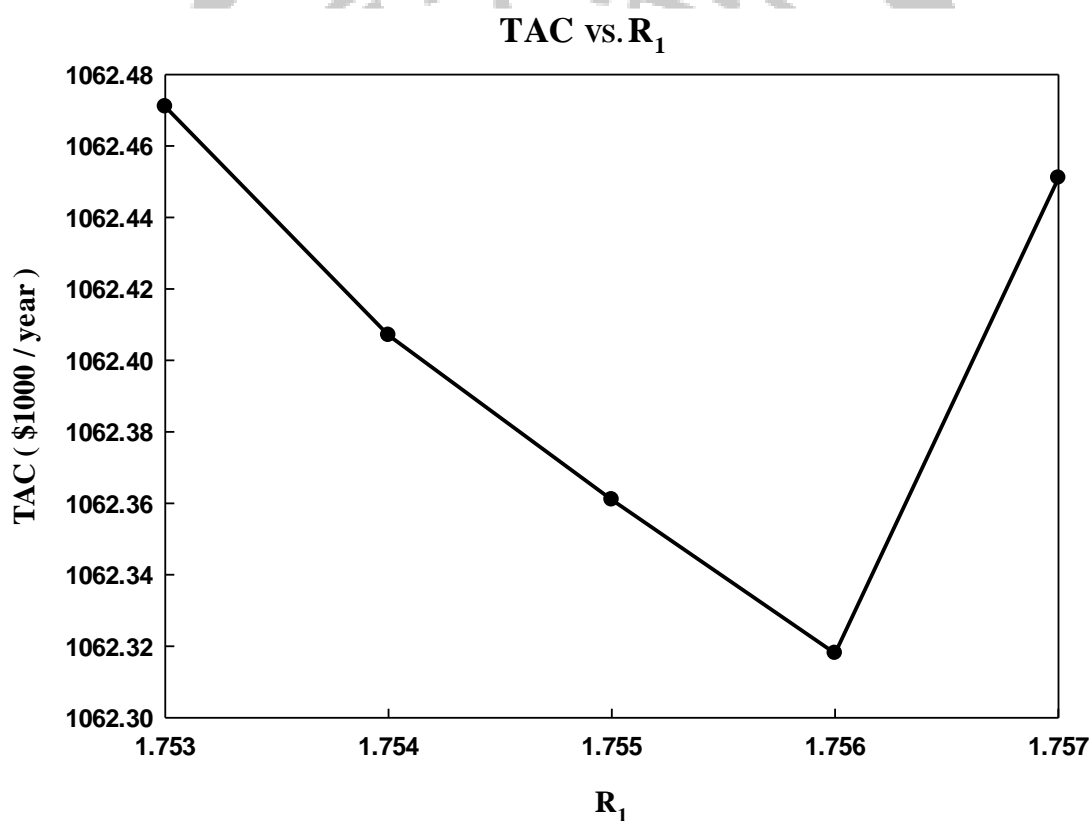


圖 4-12 RD 塔回流比對 TAC 之關係圖

由圖 4-13 所示，CD 塔總板數越多，可以提高分離效果且可降低再沸器蒸汽量，降低操作成本，但設備成本越高。CD 塔總板數越少，設備成本可以減少，但再沸器蒸汽量會增加，增加操作成本。模擬之後發現當 RD 塔之各段板數、進料位置與回流比固定之下，CD 塔總板數為 39 板(含再沸器與冷凝器)時，總年成本為最低。另外圖 4-14 顯示 CD 塔進料板位置為 25 板時，總年成本為最低。

根據最適化之步驟得到的最佳之傳統反應蒸餾程序如圖 4-15 所示，表 4-9 則顯示最佳化結果。

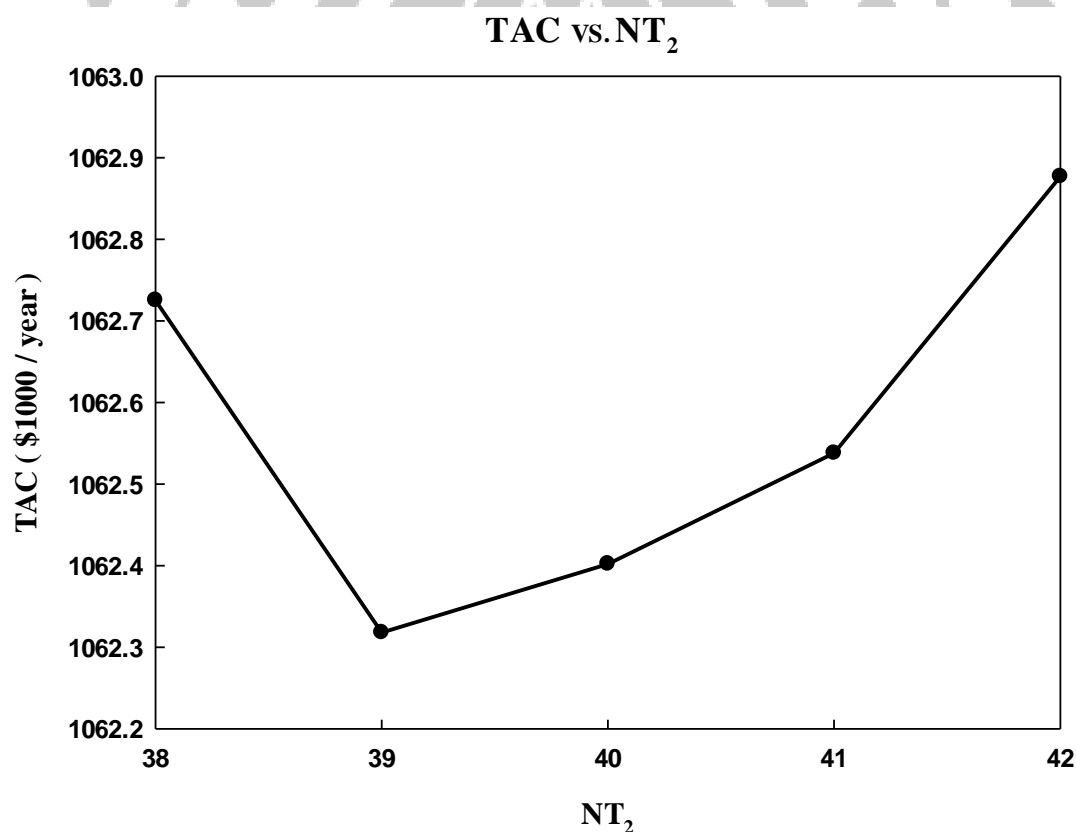


圖 4-13 CD 塔總板數對 TAC 之關係圖

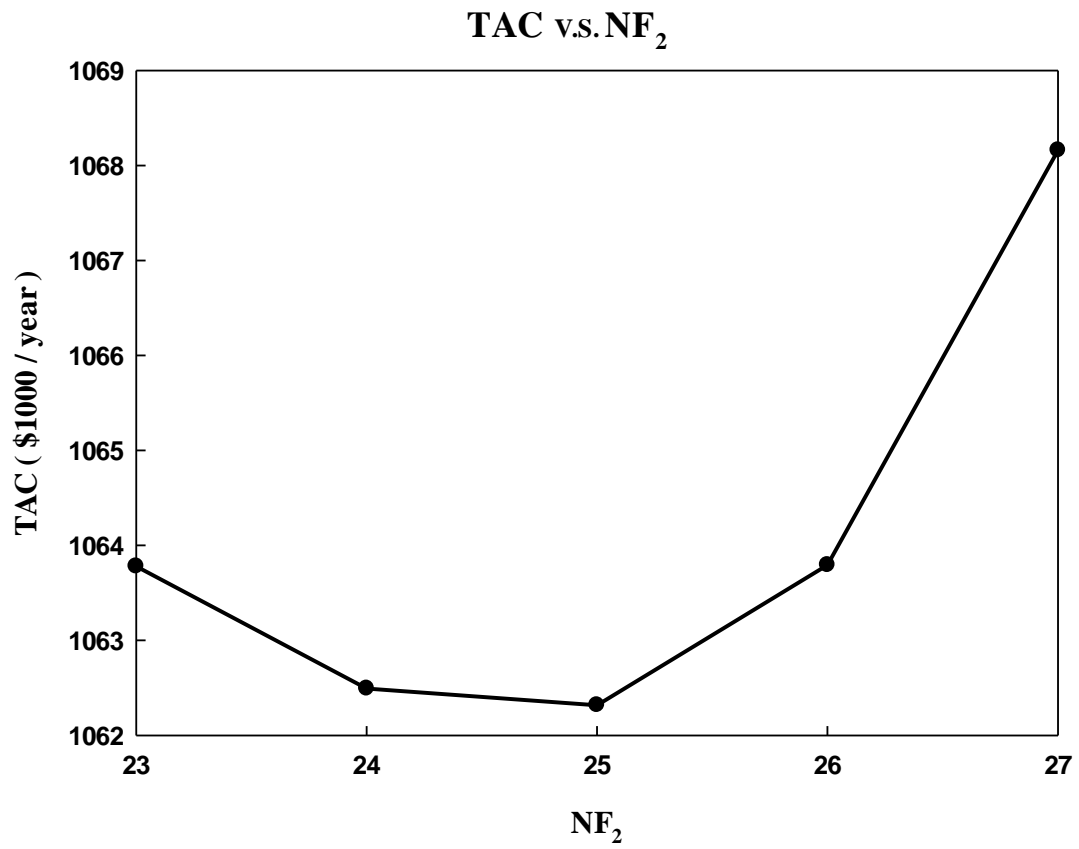


圖 4-14 CD 塔進料板位置對 TAC 之關係圖



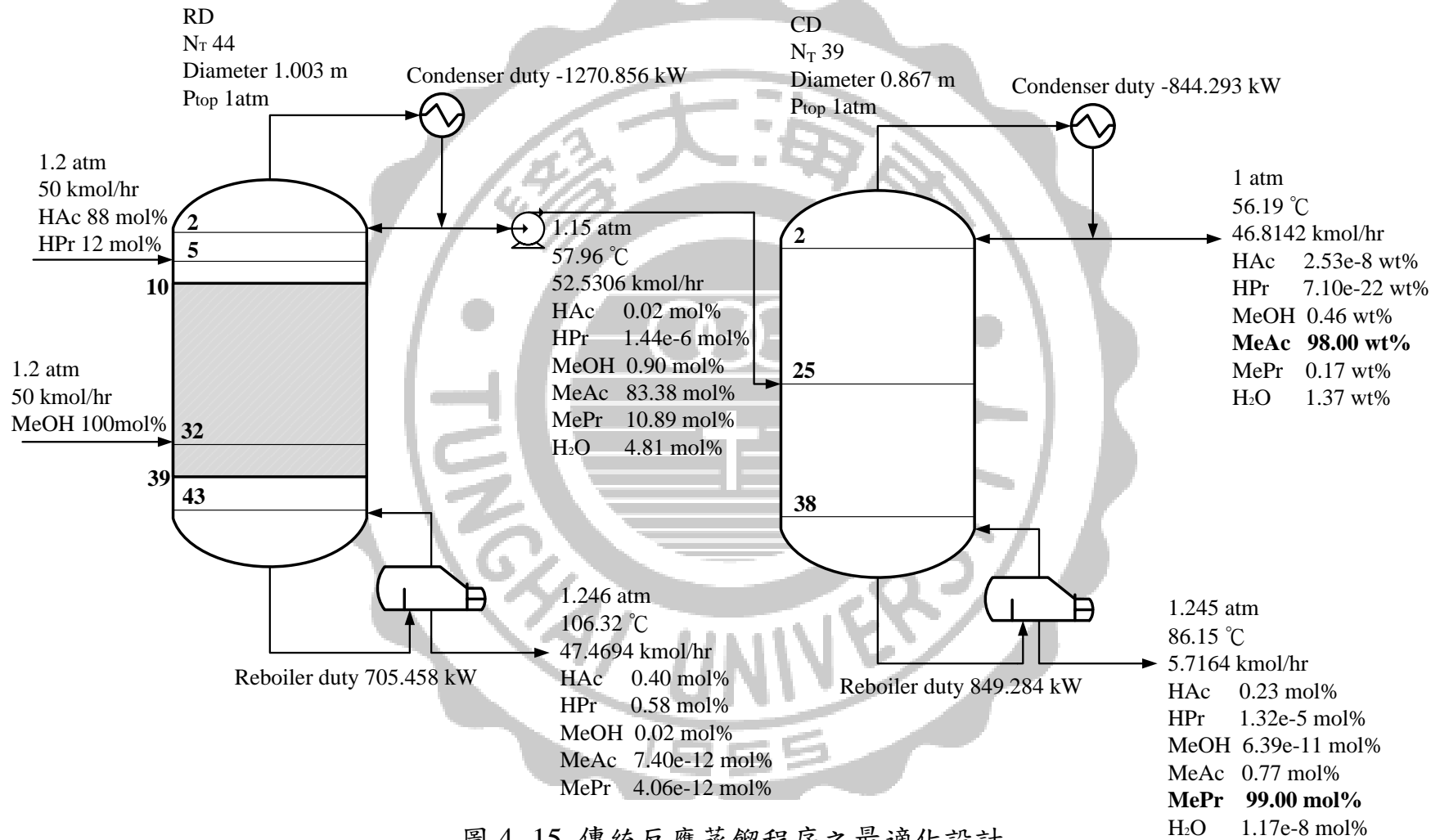


圖 4- 15 傳統反應蒸餾程序之最適化設計

表 4-9 混合酸酯化反應蒸餾系統之最適化模擬結果

Column	RD Column	CD Column
Total no. of trays	44	39
No. of trays in stripping section	4	23
No. of trays in reactive section	30	
No. of trays in rectifying section	8	14
Reactive trays	10~39	
No. of mixed acid feed tray	5	
No. of methanol feed tray	32	
Mixed ester feed tray		25
Feed flow rate of mixed acid (kmol/hr)	50	
Feed flow rate of methanol (kmol/hr)	50	
Top product rate (kmol/hr)	52.5	46.8
Bottom product rate (kmol/hr)	47.5	5.7
Purity of methyl acetate product (wt %)		98
Purity of methyl propionate product (mole %)		99
Purity of water product (mole %)	99	
Column diameter (cm)	100.3	86.7
Weir height (m)	0.1016	0.0508
Condenser duty (kW)	-1270.8	-844.3
Reboiler duty (kW)	705.4	849.3
Condenser heat transfer area (m <sup>2</sup> )	79.4	62.1
Reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	12.8	11.2
Column cost (\$)	195,224	141,720
Column trays cost (\$)	112,848	90,686
Heat exchangers (\$)	246,891	209,002
Total capital cost (\$)		996,370
Catalyst cost (\$/year)	89,196	
Energy cost (\$/year)	294,150	346,849
Total operating cost (\$/year)		730,195

#### 4.4.5 溫度分布與濃度分布探討

圖 4-16 顯示了 RD 塔塔內各板之溫度變化，塔底產物為 99 mole % 水，故含有約 1 mole % 未反應之混合酸，且塔底壓力為 1.25 atm，因此塔底溫度略高於水在常壓下之溫度，其溫度約為 106.3°C。塔頂產物主要為乙酸甲酯與丙酸甲酯，僅含有少量其他成分，塔頂溫度為 57.95°C。溫度從混合酸進料板往塔底方向些微遞增，而近甲醇之進料板處之溫度則大幅降低，乃由於甲醇之進料板溫度較低(69.18°C)之緣故，然後繼續往塔底，溫度又漸漸上升。

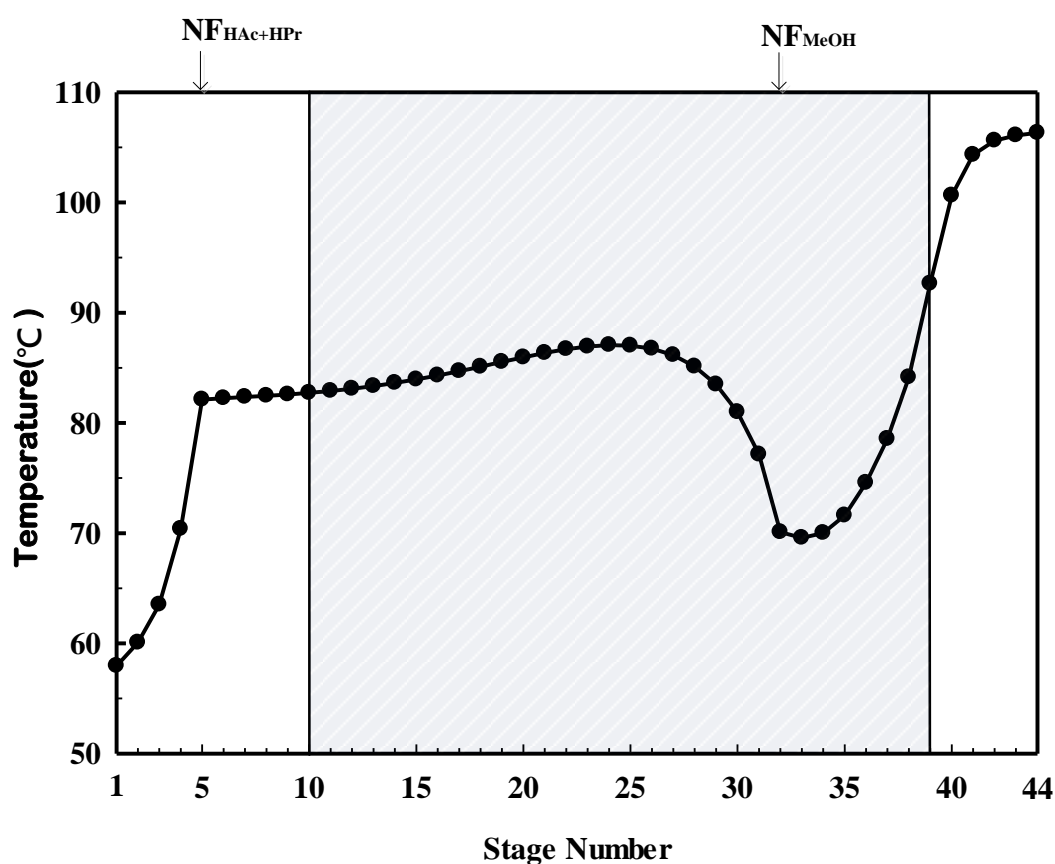


圖 4-16 RD 塔塔內溫度分佈圖



圖 4-17 顯示了 CD 塔塔內各板之溫度變化，塔頂產物為 98 wt % 之乙酸甲酯，含有少許其他成分，且塔頂壓力為一大氣壓，故塔頂溫度略低於乙酸甲酯之沸點，其溫度為 56.2°C。塔底產物為 99 mole % 之丙酸甲酯，而塔底壓力為 1.245 atm，故塔底溫度為 86.1°C，相當接近於丙酸甲酯在 1.245 atm 下的沸點。

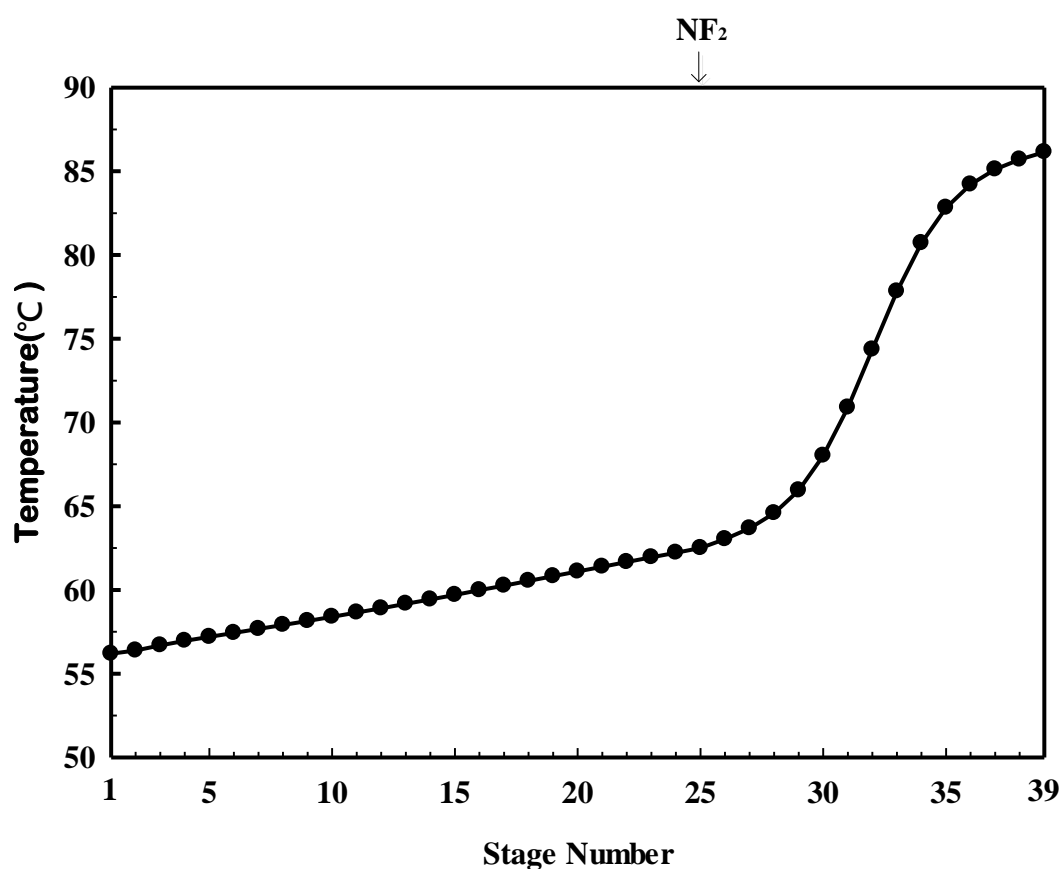


圖 4-17 CD 塔塔內溫度分佈圖

圖 4-18 表示 RD 塔塔內各板的濃度分佈組成，乙酸組成從第 28 板之後有明顯下降之趨勢，代表該正反應有很大比率發生在反應段下端。丙酸組成從第 32 板之後有明顯下降之趨勢，代表該正反應均發

生在反應段下端。MePr 成分在第 3 板時組成比例達到最高點，此時並沒有將該物流送至第二支塔進行下一步分離，卻持續往塔頂走，越往塔頂 MeAc 含量越高，故 MePr 含量就降低，我們稱此段(1-3 板)為回混現象。

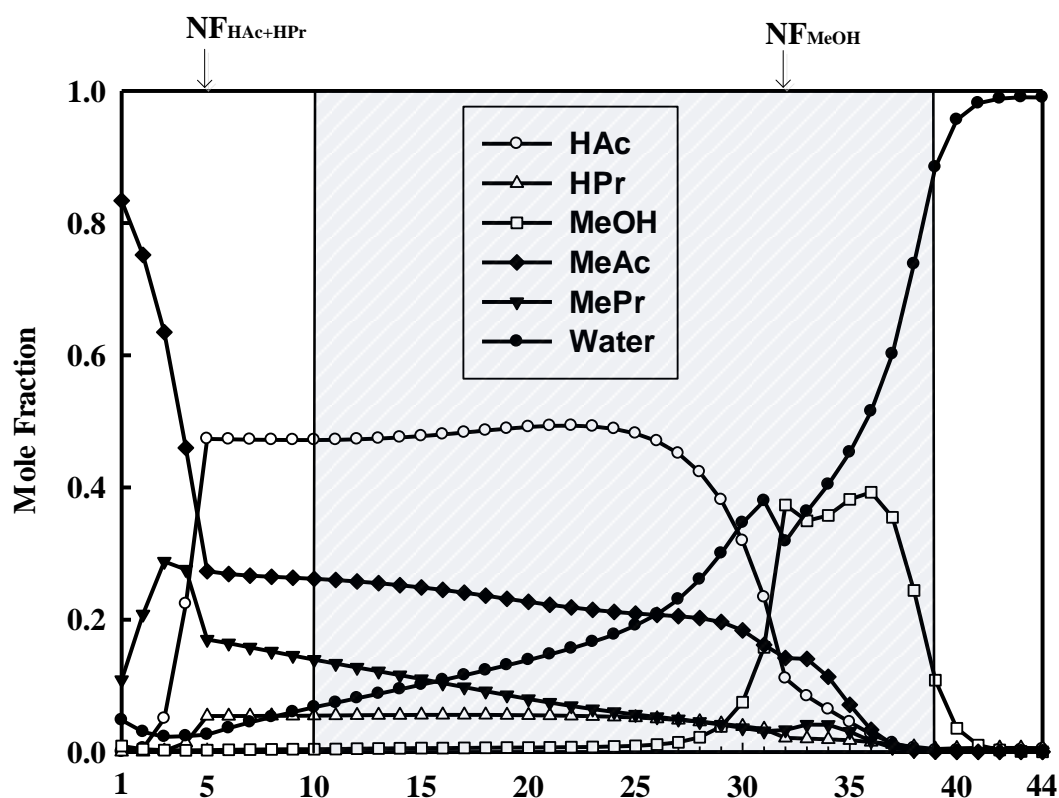


圖 4-18 RD 塔塔內之組成分佈圖

圖 4-19 表示 CD 塔塔內各板的濃度分佈組成，反應物在每一板之含量皆很少，因為在 RD 塔塔內進行了充分之反應，故塔底只有少量之混合酸，主要為丙酸甲酯。而塔頂受到水之影響，故乙酸甲酯之含量為 98 wt %。

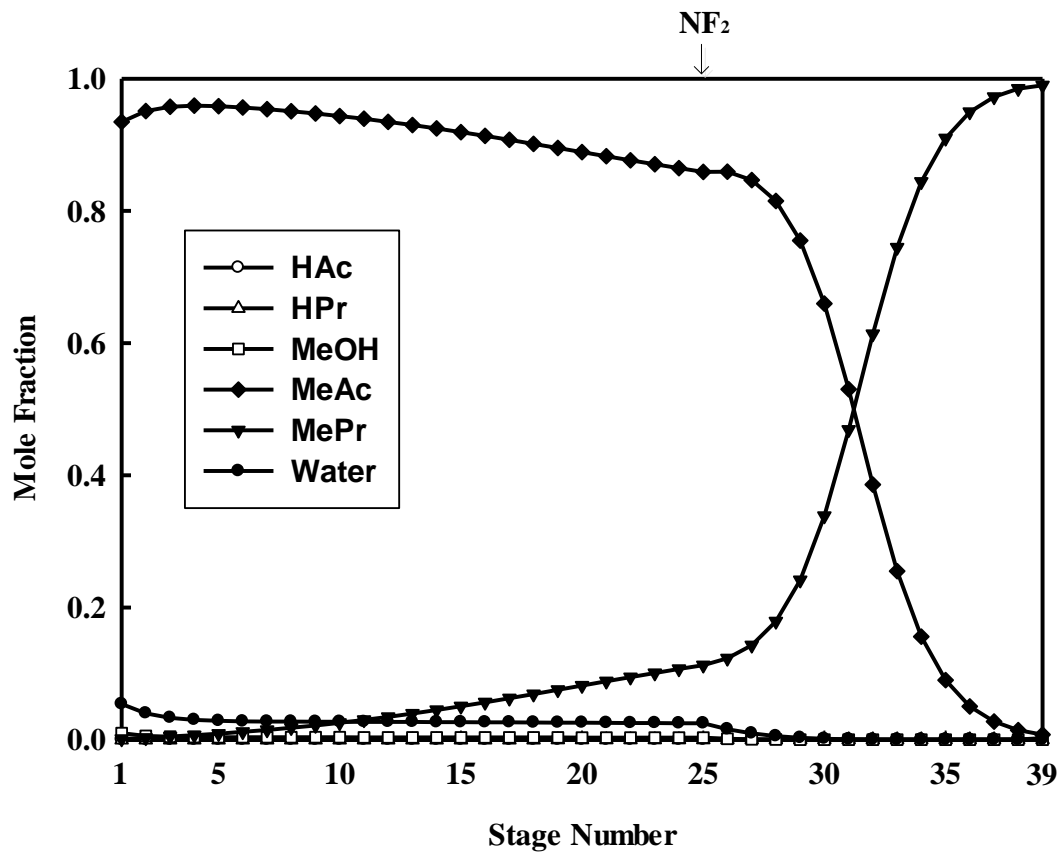


圖 4-19 CD 塔塔內之組成分佈圖

## 4.5 內隔板式反應蒸餾程序

### 4.5.1 設計概念

將 RD 塔與 CD 塔結合在內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC<sub>L</sub>)內進行，如圖 4-20 所示。即混合酸反應物從反應段上端進料，甲醇反應物從反應段下端進料，反應物充分混合反應之後，水等較重之物質往下進入汽提段分離，左邊塔底產物可得到大量之水；乙酸甲酯與丙酸甲酯等較輕之物質往上進入精餾段，而內隔板右邊主要進行乙酸甲酯

與丙酸甲酯之分離，故塔頂產物主要為乙酸甲酯，右邊塔底產物可得到大量之丙酸甲酯。我們假設隔板上方與隔板左邊相當於 RD 塔，在此稱為主塔(Main Column)，而隔板右邊則相當於側汽提塔(Side-Stripper)。

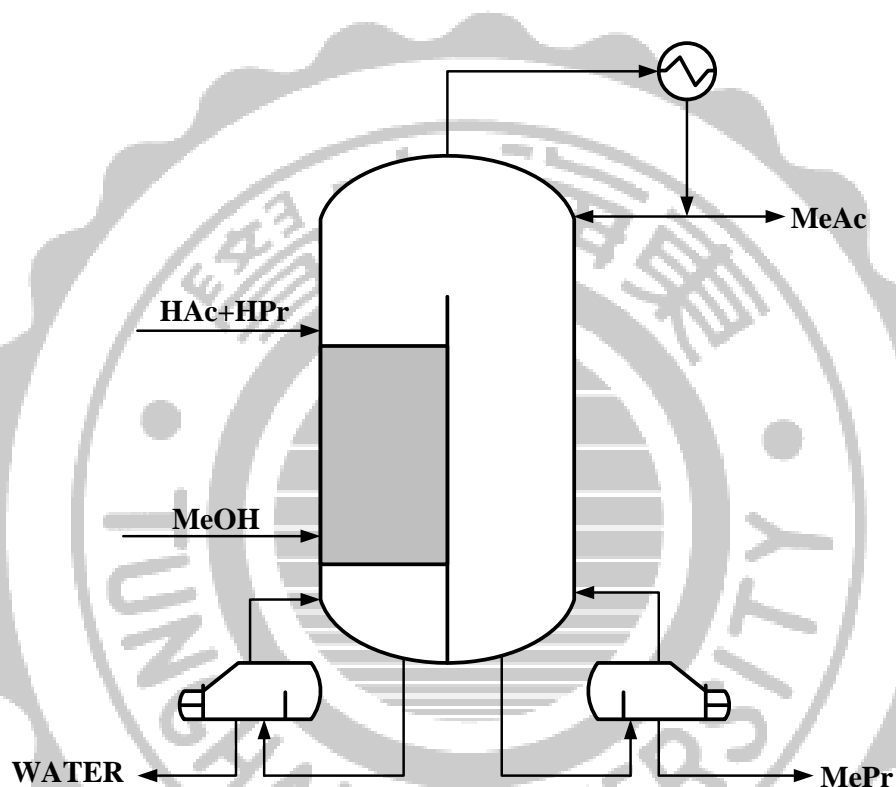


圖 4-20 混合酸與甲醇之內隔板式反應蒸餾程序

#### 4.5.2 最佳流程設計

R-DWC<sub>L</sub> 設計起始值乃根據最適化之傳統反應蒸餾程序，其操作壓力為一大氣壓，R-DWC<sub>L</sub> 反應段與傳統反應蒸餾程序一致，皆為 30 板； R-DWC<sub>L</sub> 主塔反應段以上之板數等於 RD 塔反應段以上之板數加上 CD 塔進料板以上之板數，即為 33 板 (含冷凝器)，R-DWC<sub>L</sub> 主

塔反應段以下之板數等於 RD 塔反應段以下之板數，乃為 5 板(含再沸器)，而 R-DWC<sub>L</sub> 隔板右邊板數相當於 CD 塔進料板以下之板數，為 15 板(含再沸器)。R-DWC<sub>L</sub> 產品規格與傳統反應蒸餾程序一致，隔板左邊塔底產物含有 99 mole % 水；塔頂產物含有 98 wt % 乙酸甲酯；隔板右邊塔底產物含有 99 mole % 丙酸甲酯。如圖 4-21 所示。

本程序含有 7 個變數：回流比、混合酸進料位置、甲醇進料位置、液體分配比、隔板上端之位置與兩個再沸器負荷量，本程序以最小再沸器總負荷量為目標(Wang et al., 2011)，最佳化步驟如下：

1. 固定隔板上端之位置，
2. 設定液體分配比，
3. 設定混合酸與甲醇進料進入 DWC 之進料位置，
4. 設定塔頂回流比及兩個再沸器負荷量使產物達到設定之規格
5. 回到第 3 步驟，調整進料進入 DWC 之進料位置使再沸器總蒸氣量最小，
6. 回到第 2 步驟，調整液體分配比使再沸器總蒸氣量最小，
7. 回到第 1 步驟，調整隔板上端之位置使再沸器總蒸氣量最小為止。

最後根據以上步驟計算出最適化程序之總年成本，詳細總年成本計算請參考附錄 A (Turton et al. 2009)。

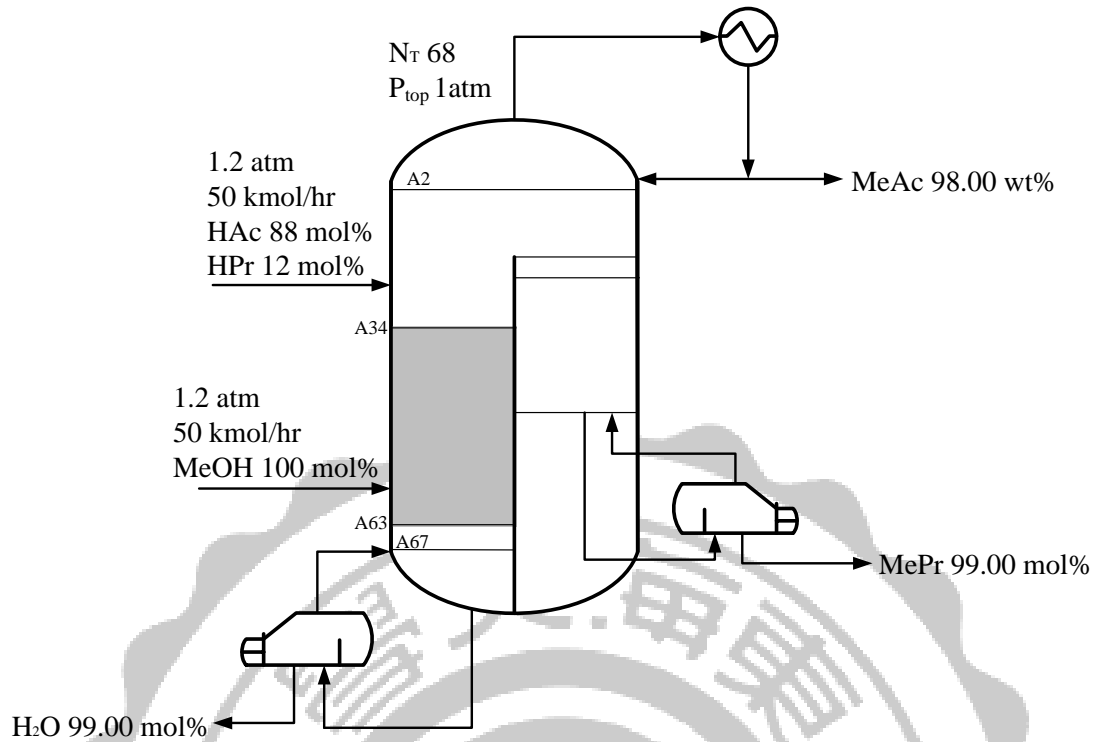


圖 4-21 混合酸與甲醇之初步設計內隔板式反應蒸餾程序

### 4.5.3 最適化結果

R-DWC<sub>L</sub> 在固定板數與產物規格之下，混合酸最佳進料位置與甲醇最佳進料位置為第 25 與 56 板，隔板上端之最佳位置為第 20 板，即隔板上端尚有 19 板(A1-A19)。液體分配比為流入隔板右邊之液體量除以第 19 板往下流之液體量，其比值為 0.24。經由以上之設定之後，可以得到最小之再沸器總負荷量。最佳回流比為 2.457，隔板左邊之再沸器負荷量為 709.8 kW，隔板右邊之再沸器負荷量為 141.7kW。

根據根據最適化之步驟得到的最佳 R-DWC<sub>L</sub> 程序如圖 4-22 所示，表 4-10 顯示最佳化結果。

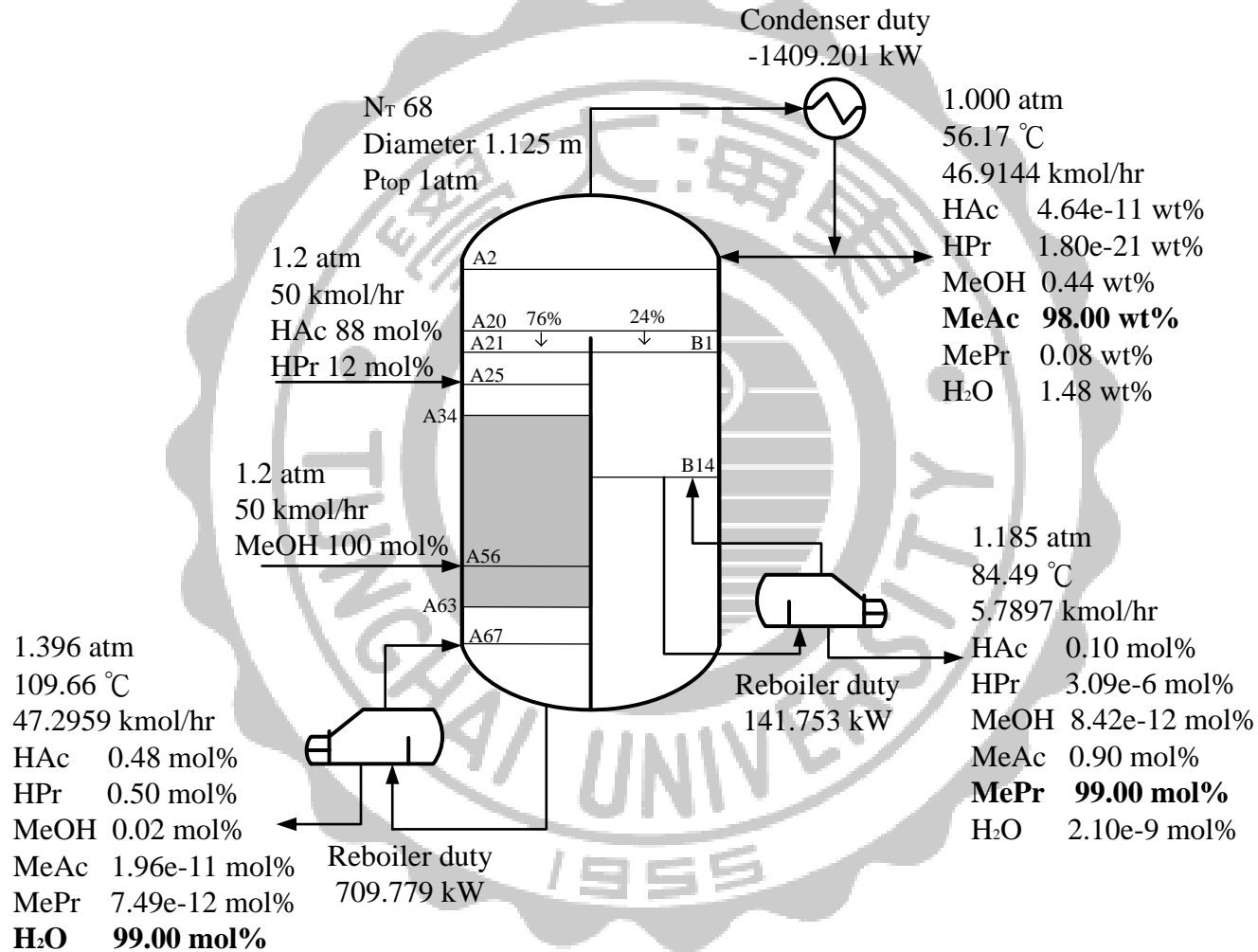


圖 4- 22 混合酸與甲醇之最適化內隔板式反應蒸餾程序

表 4- 10 最適化 R-DWC<sub>L</sub> 程序模擬結果

Column	R-DWC <sub>L</sub>
Total no. of trays	68
Reactive trays	34~63
No. of mixed acid feed tray	25
No. of methanol feed tray	56
Wall position (no. of tray )	21~67
Feed rate of mixed acid (kmol/hr)	50
Feed rate of methanol (kmol/hr)	50
Top product rate (kmol/hr)	46.9
Right bottom product rate (kmol/hr)	5.8
Left bottom product rate (kmol/hr)	47.3
Purity of methyl acetate product (wt %)	98
Purity of methyl propionate product (mole %)	99
Purity of water product (mole %)	99
Column diameter (cm)	112.5
Condenser duty (kW)	-1409.2
Right reboiler duty (kW)	141.7
Left reboiler duty (kW)	709.8
Condenser heat transfer (m <sup>2</sup> )	104.0
Right reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	1.83
Left reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	13.7
Column cost (\$)	372,613
Column trays cost (\$)	110,498
Heat exchangers (\$)	243,277
Total capital cost (\$)	726,388
Catalyst cost (\$/year)	100,187
Energy cost (\$/year)	353,735
Total operating cost (\$/year)	453,921



#### 4.5.4 溫度分布與濃度分布探討

圖 4-23 顯示了 R-DWC<sub>L</sub> 各板之溫度變化，主塔塔底產物為 99 mole % 水，故含有約 1 mole % 未反應之混合酸，且左邊塔底壓力為 1.4atm，因此塔底溫度略高於水在常壓下之溫度，其溫度約為 109.7 °C。塔頂產物主要為乙酸甲酯，僅含有少量其他成分，故主塔塔頂溫度為 56.2 °C。隔板右邊塔底產物為 99 mole % 丙酸甲酯，且壓力為 1.2 atm，因此塔底溫度約為 84.5 °C。溫度在近甲醇之進料板處之溫度大幅降低，乃由於甲醇之進料板溫度較低(69.2°C)之緣故，然後繼續往塔底，溫度又漸漸上升。

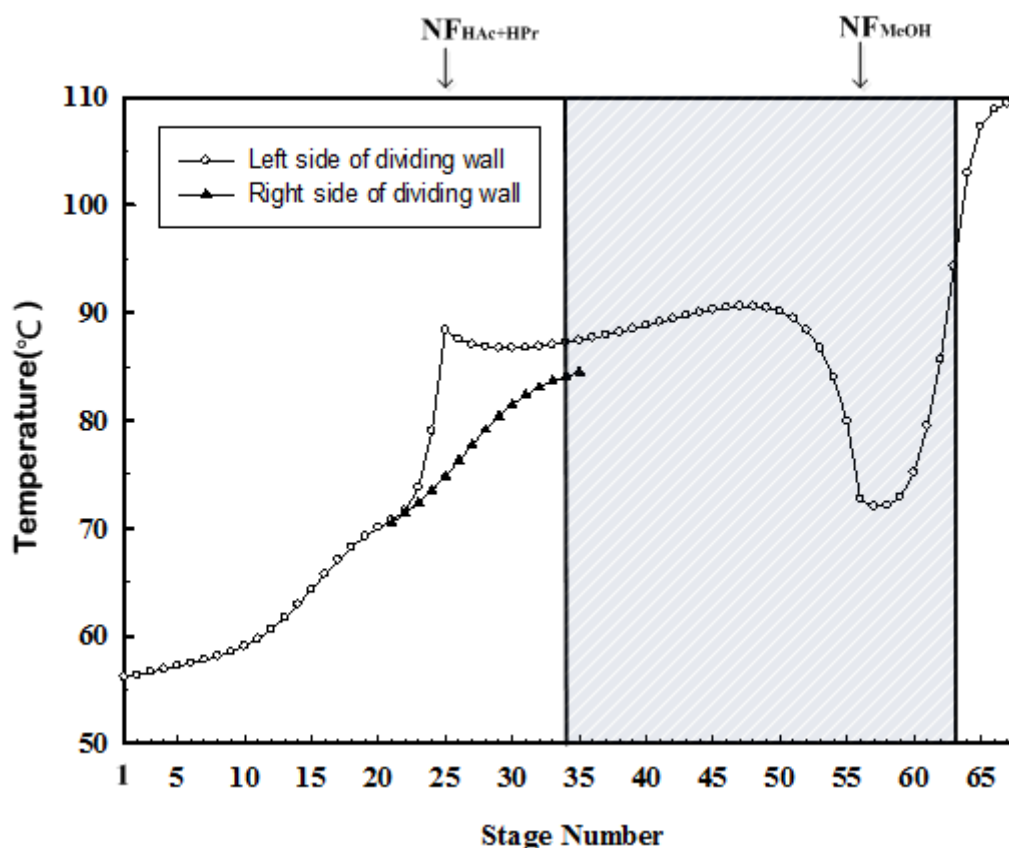


圖 4-23 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC<sub>L</sub>)溫度分佈圖

圖 4-24 表示 R-DWC<sub>L</sub> 塔內各板的濃度分佈組成，混合酸在隔板左邊從第 51 板之後有明顯下降之趨勢，代表該正反應有很大比率發生在反應段下端。丙酸組成從第 53 板之後有明顯下降之趨勢，代表該正反應均發生在反應段下端，由於反應相當完全，故塔底可得到 99 mole % 水，而塔頂受到水之影響，故乙酸甲酯之含量為 98 wt %。丙酸甲酯在主塔第 22 板時達到最大值，故我們在第 20 板時將部分液體送入隔板右邊進行分離，因可避免回混效應的發生，在隔板右邊塔底產物為 99 mole % 丙酸甲酯。

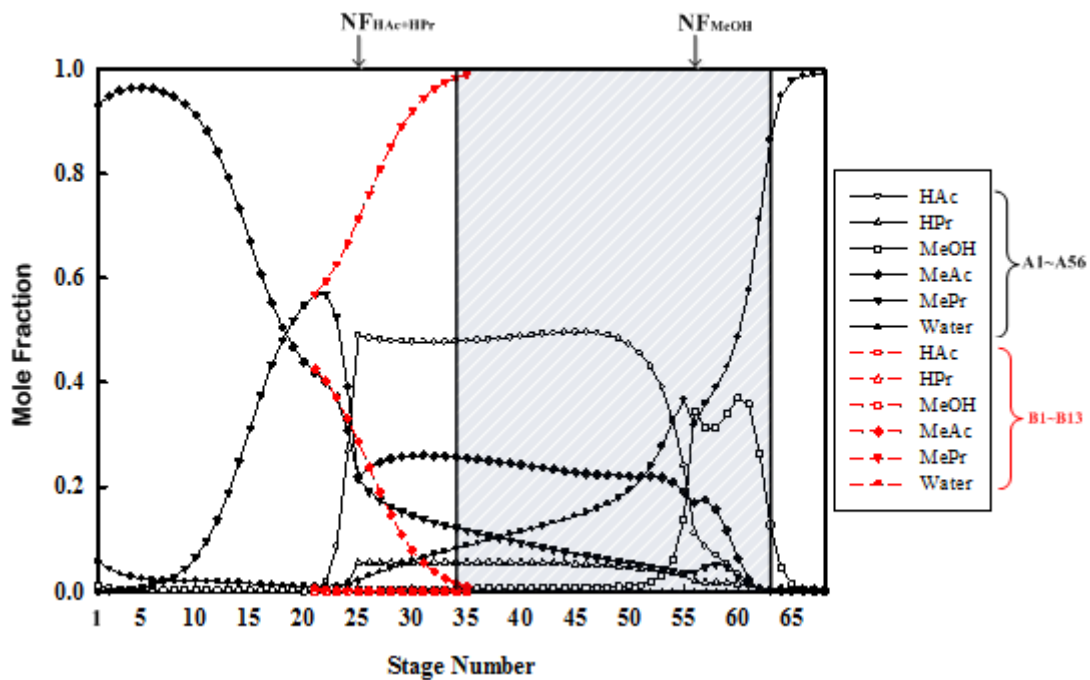


圖 4-24 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC<sub>L</sub>) 組成分佈圖

## 4.6 模擬結果比較

傳統反應蒸餾程序(RD+CD)與內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC<sub>L</sub>)之產物規格一致，分別為 99 mole % 水、98 wt % 乙酸甲酯與 99 mole % 丙酸甲酯，經由模擬而得到最佳之設計結果，並且比較兩者之能源消耗量與總年成本，如表 4-11 所示。再沸器總負荷量方面，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 降低了 45.2 %。總年成本方面，設備成本回收最低年限為 3 年，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 減少了 34.5%；設備成本回收最低年限為 5 年，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 也減少了 35.5%；設備成本回收最低年限為 10 年，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 更是減少了 36.5%。

表 4-11 傳統反應蒸餾程序與內隔板式反應蒸餾程序最適化結果比較

Column Configuration	RD+CD	R-DWC <sub>L</sub>
Total condenser duty (W)	-2,115,150	-1,409,202
Total reboiler duty (W)	1,554,742	851,532
Total reboiler duty ratio	1.000(base)	0.548
Total capital cost (\$)	996,370	726,388
Total operating cost (\$/year)	730,195	453,921
$i_{\min}=3$	TAC (\$/year)	1,062,318
	Cost ratio	1.000(Base)
$i_{\min}=5$	TAC (\$/year)	929,469
	Cost ratio	1.000(Base)
$i_{\min}=10$	TAC (\$/year)	829,832
	Cost ratio	1.000(Base)

## 第五章 CASE II -內隔板式共沸蒸餾程序

### 5.1 前言

本案例為異丙醇(Isopropyl Alcohol, IPA)與水(Water, H<sub>2</sub>O)系統之分離。由於異丙醇與水會形成共沸物，故無法同時得到高純度的異丙醇與高純度的水，因此我們加入夾帶劑-環己烷(Cyclohexane, CyH)使該系統可以得到所需之產物規格。該系統為非均相共沸系統，在某些板會存在液液兩相，故需加入一個分相器(Decanter)使液液兩相分離。一大氣壓之下，本系統之純成分的物理性質如表 5-1 所示。產物規格方面，IPA 純度為 99.9999 %，H<sub>2</sub>O 純度為 99.9 % (Arifin and Chien, 2007)。

表 5-1 各成份之物性

	環己烷	異丙醇	水
分子量 (kg/kmol)	84.161	60.096	18.015
沸點(°C)	80.8	82.2	100.0

## 5.2 熱力學模式

蒸餾是利用各物質彼此之間相對揮發度( $\alpha_{ij}$ )的不同而達到物質分離。分離程序必須依靠汽液平衡(vapor-liquid equilibrium, VLE)之關係來進行物質之分離，因此選用適當的熱力學模式，才能準確的模擬該系統，並計算每個理論板上的汽液平衡組成。

本系統在液相中使用 NRTL(Renon and Prausnitz,1968)熱力學模式來計算液相中活性係數，在氣相中則假設為理想氣體。

在本研究中，根據 NRTL 熱力學模式來計算 VLE 液相之活性係數( $\gamma_i$ )。NRTL 熱力學模式表示式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right]$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

本系統含有 3 種成份，故有 3 組兩兩交互作用之二元交互作用參數，其參數來自於文獻(Wang et al., 1998)，如表 5-2 所示。圖 5-1 為一大氣壓之下，氣液平衡之雙成份的 x-y 及 T-x-y 曲線圖。

將由文獻得到之 3 組二元交互作用參數在一大氣壓之下找出共

沸組成與溫度，並與實驗數據(Dean, 1999)做比較，如表 5-3 所示。

表 5-2 混合酸與甲醇的酯化反應蒸餾系統之 NRTL 活性係數參數

<b>Comp.i</b> <b>Comp.j</b>	<b>CyH</b> <b>IPA</b>	<b>CyH</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>IPA</b> <b>H<sub>2</sub>O</b>
$a_{ij}$	0	0	0
$a_{ji}$	0	0	0
$b_{ij}$	662.5507	1629	185.4495
$b_{ji}$	294.5264	2328	777.3484
$c_{ij}$	0	0	0
$c_{ji}$	0	0	0
$\alpha_{ij}$	0.5	0.242	0.5

表 5-3 實驗共沸點與 NRTL 計算出的共沸點之比較

<b>Comp.</b>	<b>Expt. Azeotrope<sup>*</sup></b>		<b>Computed Azeotrope</b>	
	<b>Composition</b> <b>(mole fraction)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Composition</b> <b>(mole fraction)</b>	<b>T(°C)</b>
<b>CyH-IPA</b>	0.6028,0.3972	69.4	0.6094,0.3906	69.14
<b>CyH-H<sub>2</sub>O</b>	0.7001,0.2999	69.5	0.6997,0.3003	69.44
<b>IPA-H<sub>2</sub>O</b>	0.6753,0.3247	80.3	0.6878,0.3122	80.00
<b>CyH-IPA-H<sub>2</sub>O</b>	0.5484,0.1920,0.2596	64.3	0.5352,0.2513,0.2135	63.62

(Ref<sup>\*</sup> : Dean, 1999)

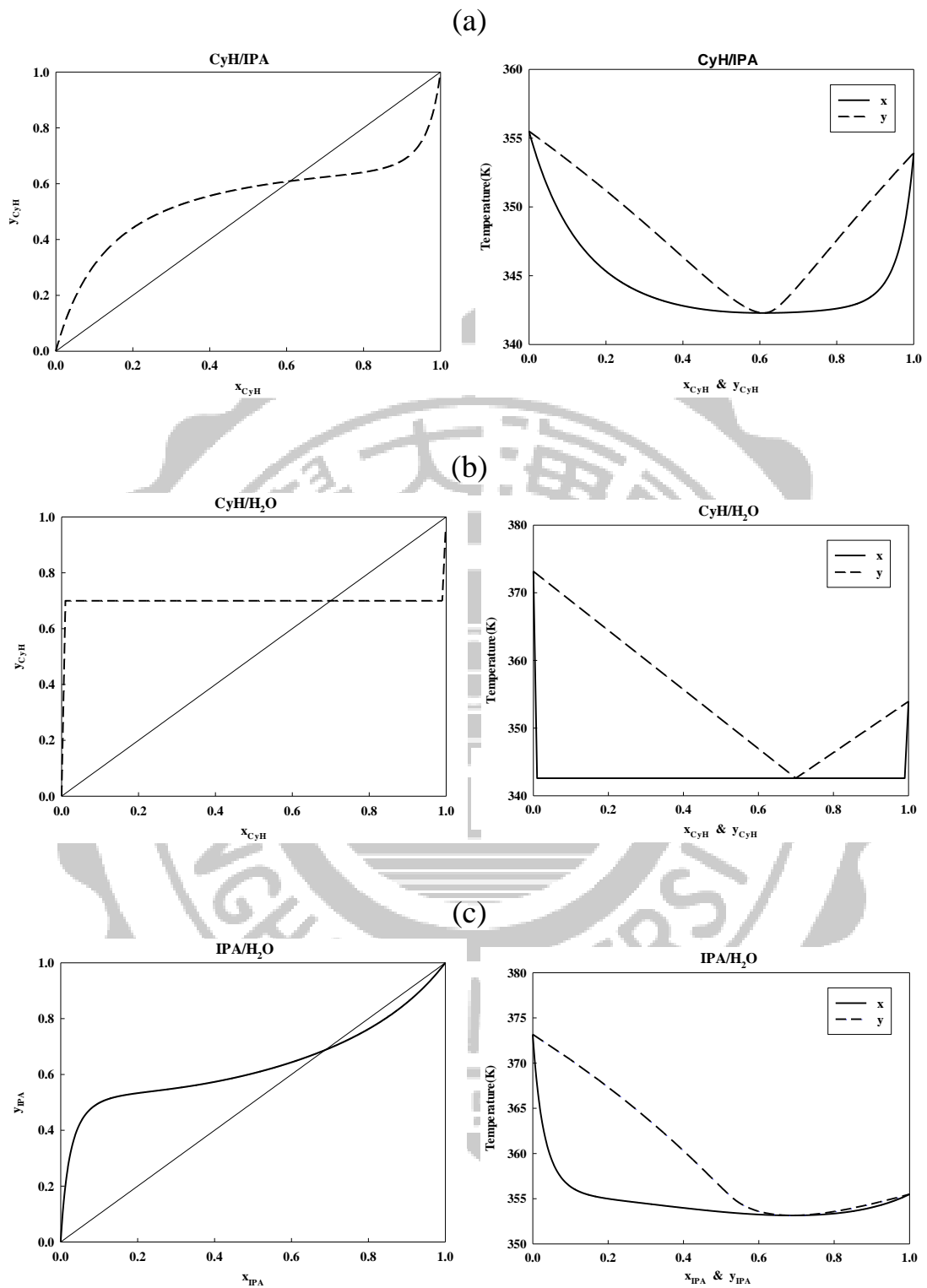


圖 5-1 雙成份之汽液平衡曲線圖 (a)環己烷-異丙醇之 x-y 圖與 T-x-y 圖 (b)環己烷-水之 x-y 圖與 T-x-y 圖 (c)異丙醇-水之 x-y 圖與 T-x-y 圖

圖 5-2 為本系統三成分之殘餘曲線圖，除了三組兩兩共沸物之外，還有一組三成分之共沸物，此四組共沸點形成了三個蒸餾邊界，即把蒸餾區分成三個區域。三成分之共沸物之沸點溫度最低，故為不穩定節點；三組純成分之沸點溫度最高，故為穩定節點；而三組兩兩共沸物之沸點溫度皆介於不穩定節點與穩定節點之間，故稱為鞍點。由圖 5-2 發現液液平衡曲線跨越了兩個蒸餾區域，故當進料落在不互溶區域內時，可經由分相器跨越蒸餾邊界進入到另一蒸餾區域進行分離，進而達到所需的產物規格。

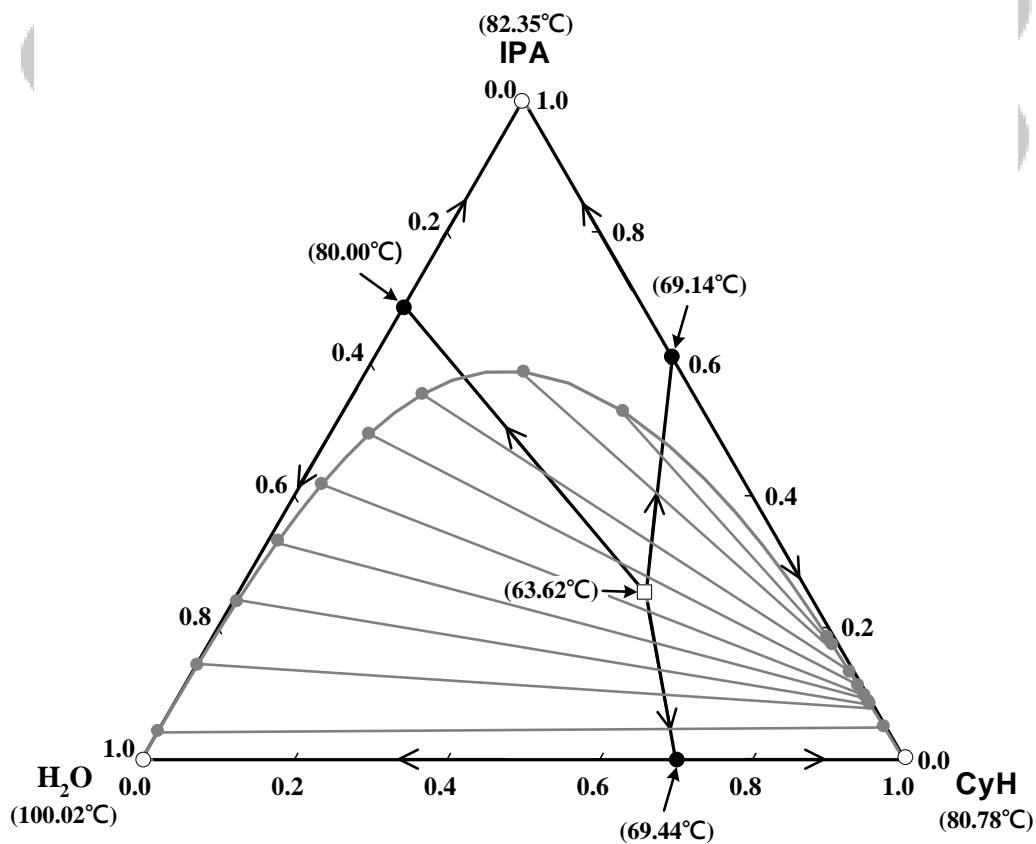


圖 5-2 異丙醇、水與環己烷之三成分殘餘曲線圖



## 5.3 傳統共沸蒸餾程序

### 5.3.1 三支塔之傳統共沸蒸餾程序

文獻(Arifin and Chien, 2007)利用三支塔之傳統共沸蒸餾程序進行 IPA 與 H<sub>2</sub>O 之共沸系統之模擬，我們稱之為 Scheme 1，如圖 5-3 所示。IPA-H<sub>2</sub>O 進料從第 3 板進入到預濃縮塔，塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，塔頂得到接近 IPA-H<sub>2</sub>O 共沸點之物質，塔頂產物加上回收塔塔頂之回流，作為共沸塔之進料，共沸塔塔頂產物為接近三成份共沸點之物質，此物質與少量之夾帶劑-CyH 流入分相器，含有大量 CyH 之有機相流回共沸塔，而水相當成回收塔之進料，共沸塔塔底可得到 99.9999 mole % IPA，回收塔塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。

### 5.3.2 兩支塔之傳統共沸蒸餾程序

Arifin and Chien(2007)除了利用三支塔之傳統共沸蒸餾程序進行 IPA 與 H<sub>2</sub>O 之共沸系統之模擬，也模擬了兩支塔之傳統共沸蒸餾程序，我們稱之為 Scheme 2，如圖 5-4 所示。Scheme 2 之 IPA-H<sub>2</sub>O 進料先與水相混合，當成預濃縮與夾帶劑回收塔之進料，預濃縮與夾帶劑回收塔塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，塔頂出料為接近 IPA-H<sub>2</sub>O 共沸點之物質，該物質流入共沸塔進行分離，共沸塔塔頂為接近三成份共沸

點之物質，此物質與少量之夾帶劑-CyH 流入分相器，含有大量 CyH 之有機相流回共沸塔，而水相與新鮮進料流入預濃縮與夾帶劑回收塔，共沸塔塔底可得到 99.9999 mole % IPA。

此兩種設計不同之處在於 Scheme 2 少了 Scheme 1 之第一支塔 (預濃縮塔)，且 Scheme 1 進料進入預濃縮塔，而 Scheme 2 為在同一支塔內進行預濃縮與夾帶劑之回收，且進料進入預濃縮與夾帶劑回收塔。



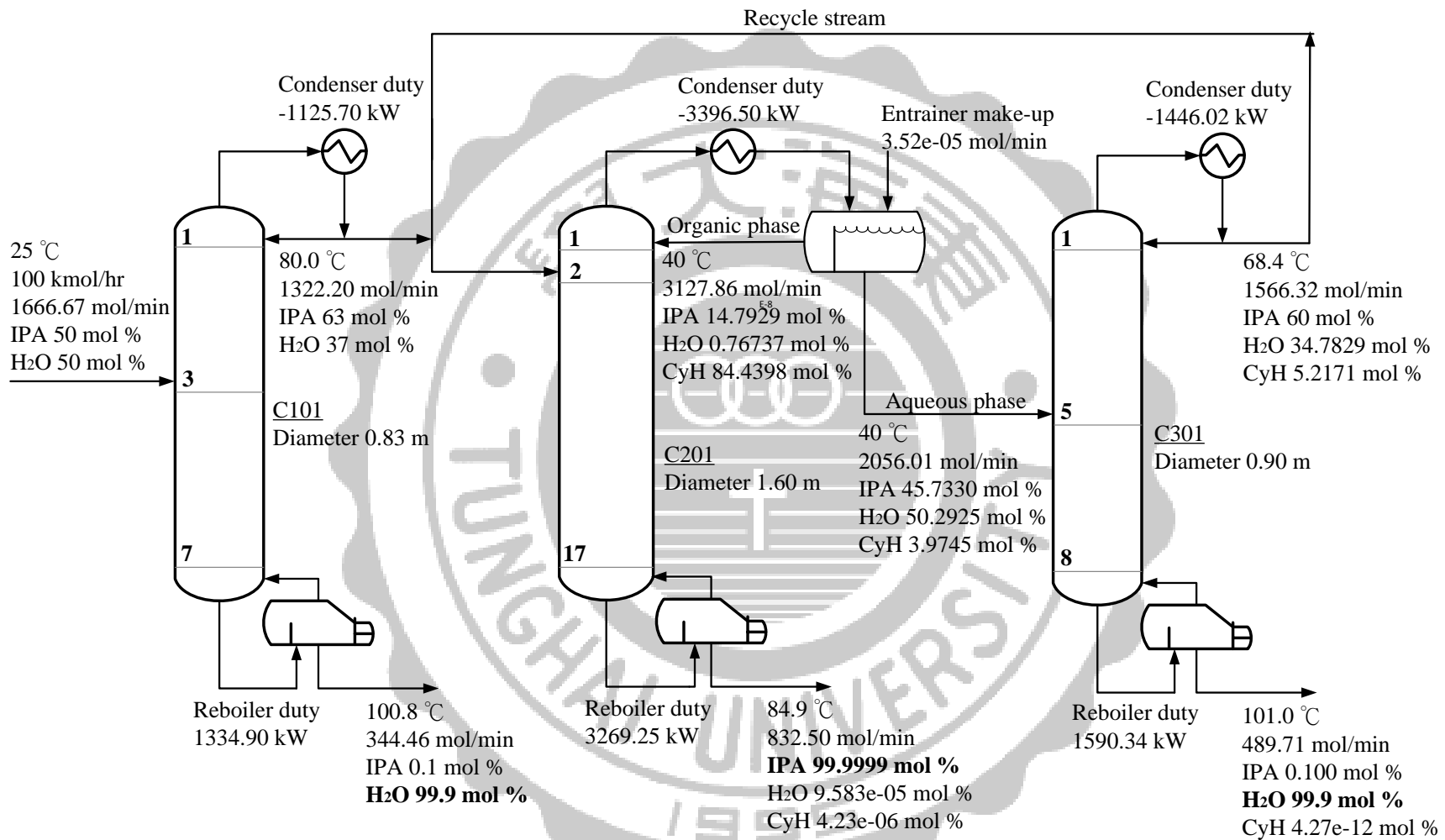


圖 5-3 三支塔之傳統共沸蒸餾程序(Scheme 1)

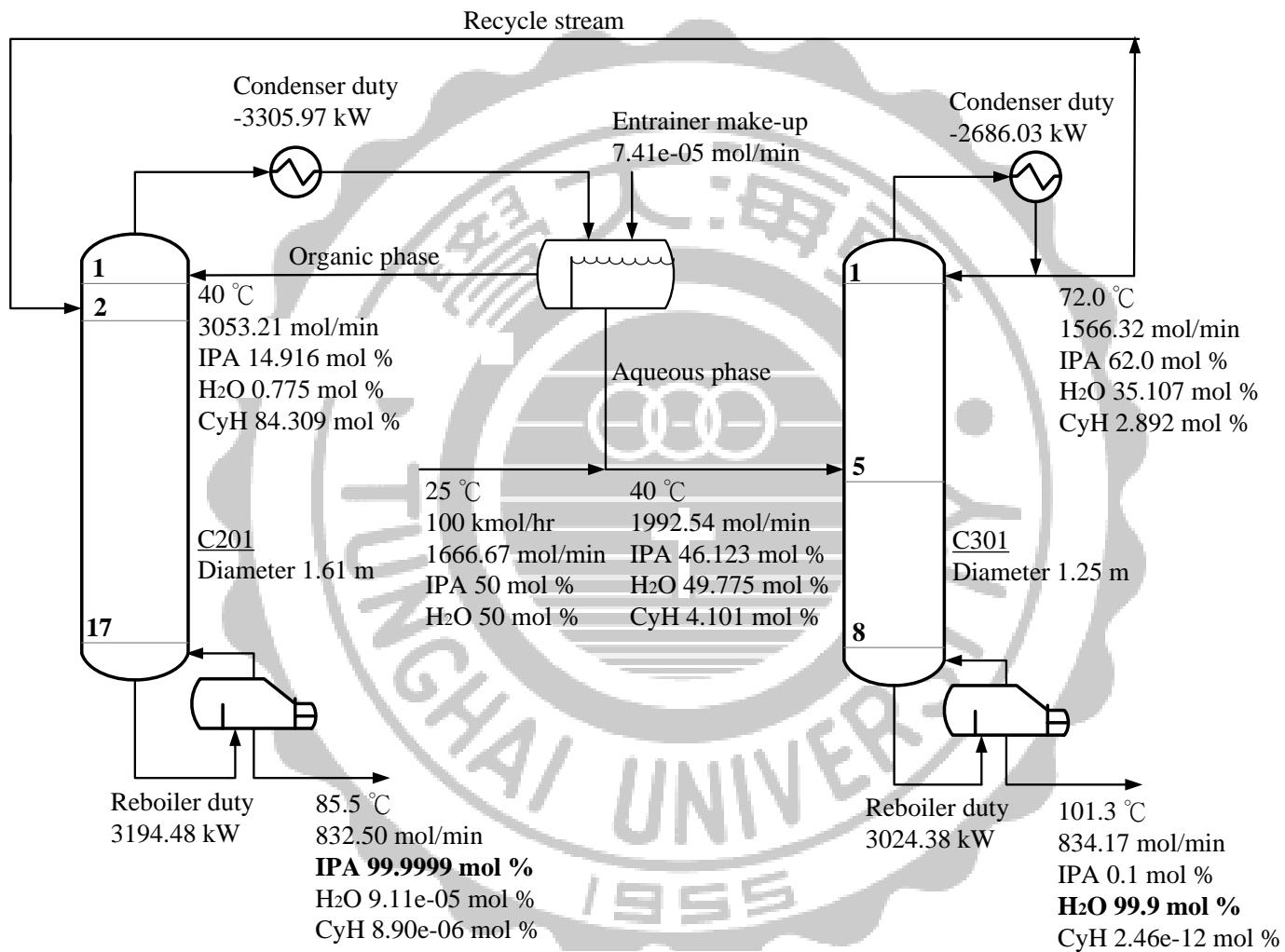


圖 5-4 兩支塔之傳統共沸蒸餾程序(Scheme 2)

### 5.3.3 含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序

文獻(Chang et al., 2012)發現 Scheme 1 之預濃縮塔與回收塔塔頂之回流比相當小，因此改良三支塔之傳統共沸蒸餾程序的設計，利用 Aspen Plus 軟體進行該程序之模擬，將第一支與第三支蒸餾塔改為汽提塔，即移除塔頂之冷凝器，我們稱之為 Scheme 3，如圖 5-5 所示。

IPA-H<sub>2</sub>O 進料從第 1 板進入到預濃縮汽提塔，塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，塔頂得到接近 IPA-H<sub>2</sub>O 共沸點之物質，塔頂產物加上回收汽提塔塔頂之回流，作為共沸塔之進料，該進料為氣體，共沸塔塔頂產物為接近三成份共沸點之物質，經由全冷凝冷卻至 40 °C，此物質與少量之夾帶劑-CyH 流入分相器，含有大量 CyH 之有機相流回共沸塔，而水相當成回收汽提塔之進料，共沸塔塔底可得到 99.9999 mole % IPA，回收汽提塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。該設計之程序(Chang et al., 2012)與未改良前之程序(Arifin and Chien, 2007)最大不同之處在於濃縮塔與回收塔塔頂有無冷凝器。

### 5.3.4 含一支汽提塔之共沸蒸餾程序

Chang(2012)也改良兩支塔之傳統共沸蒸餾程序的設計，將第二支蒸餾塔改為汽提塔，我們稱之為 Scheme 4，如圖 5-6 所示。Scheme 4 之 IPA-H<sub>2</sub>O 進料先與水相混合，當成預濃縮與夾帶劑回收之汽提塔

之進料，預濃縮與夾帶劑回收之汽提塔塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，塔頂出料為接近 IPA-H<sub>2</sub>O 共沸點之物質，該物質流入共沸塔進行分離，共沸塔塔頂為接近三成份共沸點之物質，經由全冷凝冷卻至 40 °C，此物質與少量之夾帶劑(CyH)流入分相器，含有大量 CyH 之有機相回流共沸塔，而水相與新鮮進料流入預濃縮與夾帶劑回收之汽提塔，共沸塔塔底可得到 99.9999 mole % IPA。

Chang(2012)發現以上四種程序之再沸器總負荷量比由少至多為 Scheme 3 < Scheme 4 < Scheme 1 < Scheme 2，代表 Scheme 3 節約能源效果最佳，而在 TAC 方面，設備成本回收年限不論是三年、五年或十年，Scheme 3 皆為最低，如表 5-4 與表 5-5 所示。

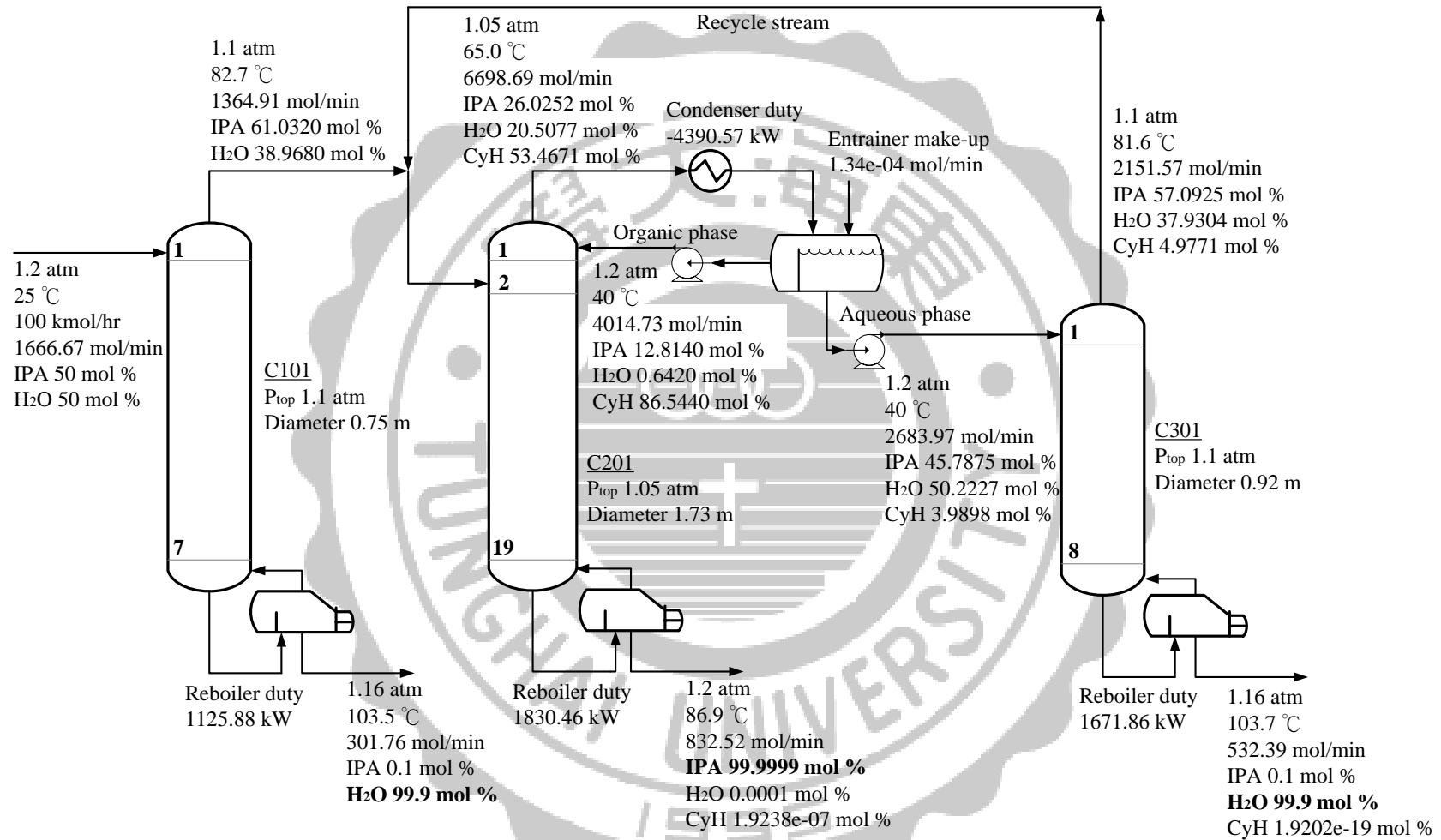


圖 5-5 含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序(Scheme 3)

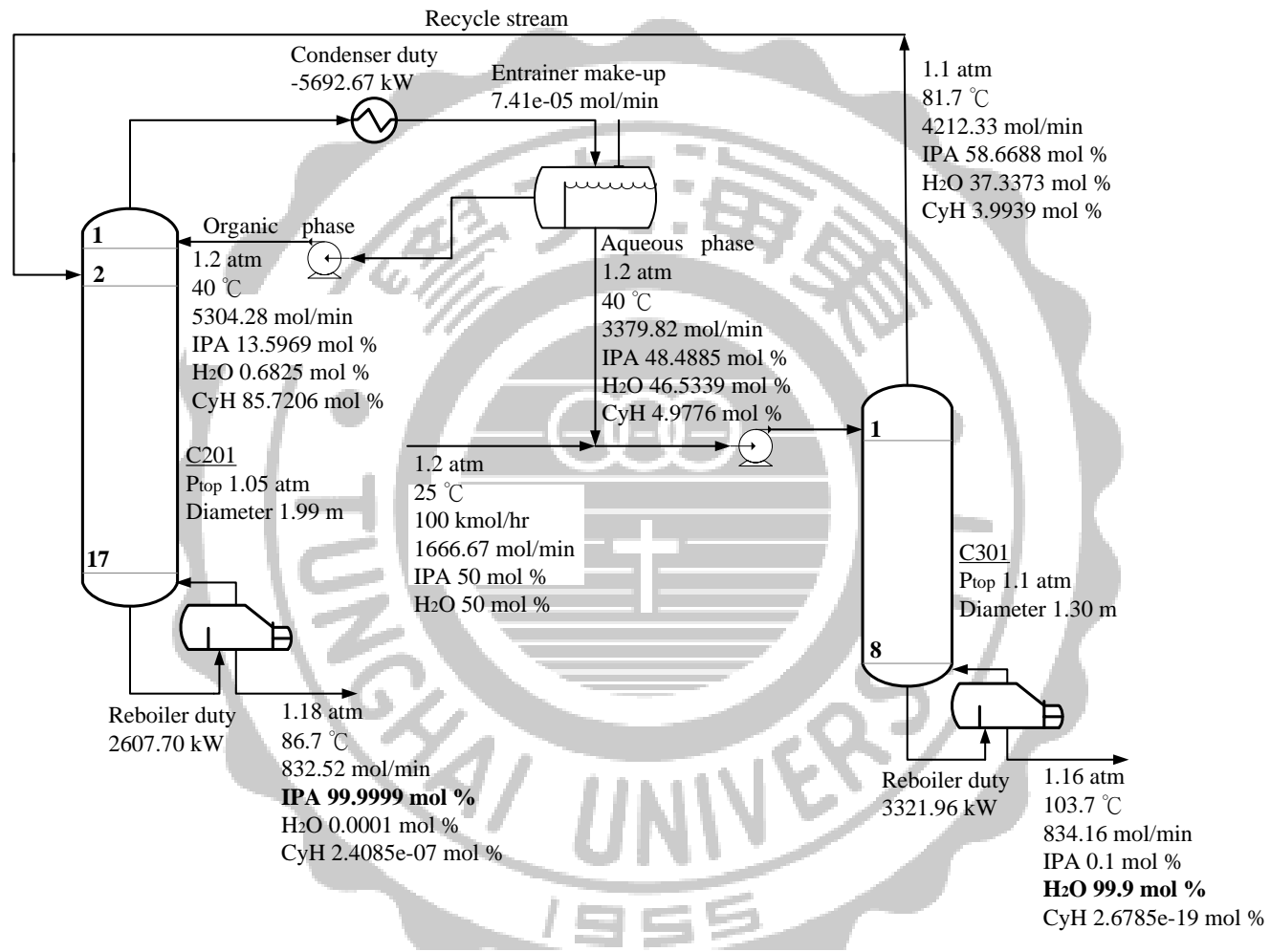


圖 5-6 含一支汽提塔之共沸蒸餾程序(Scheme 4)



表 5- 4 所有流程設計之再沸器負荷比與 TAC 之比較(Douglas, 1988)

		Scheme 1	Scheme 2	<b>Scheme 3</b>	Scheme 4
總再沸器 負荷比	kW	6194.49	6218.86	<b>4628.20</b>	5929.66
	Ratio	1.000	1.004	<b>0.747</b>	0.957
$i_{\min}=3$	TAC(\$)	3,066,737	3,032,707	2,381,610	2,935,309
	Cost ratio	1.000(Base)	0.989	0.777	0.957
$i_{\min}=5$	TAC(\$)	2,851,172	2,834,733	2,184,138	2,729,001
	Cost ratio	1.000(Base)	0.994	0.766	0.957
$i_{\min}=10$	TAC(\$)	2,689,499	2,686,253	2,036,034	2,574,269
	Cost ratio	1.000(Base)	0.999	0.757	0.957

\*Costing basis : Douglas (1988) and M&S index=1536.5(4<sup>th</sup> quarter, 2011)

表 5- 5 所有流程設計之再沸器負荷比與 TAC 之比較(Turton et al., 2009)

		Scheme 1	Scheme 2	<b>Scheme 3</b>	Scheme 4
總再沸器 負荷比	kW	6194.49	6218.86	<b>4628.20</b>	5929.66
	Ratio	1.000	1.004	<b>0.747</b>	0.957
$i_{\min}=3$	TAC(\$)	2,649,750	2,652,180	<b>2,002,950</b>	2,542,480
	Cost ratio	1.000	1.001	<b>0.756</b>	0.960
$i_{\min}=5$	TAC(\$)	2,771,800	2,766,460	<b>2,115,900</b>	2,664,960
	Cost ratio	1.000	0.998	<b>0.763</b>	0.961
$i_{\min}=10$	TAC(\$)	2,934,533	2,918,833	<b>2,266,500</b>	2,828,267
	Cost ratio	1.000	0.995	<b>0.770</b>	0.964

\*Costing basis : Turton et al. (2009) and CEPCI=593.8 (May, 2012)

由表 5-4 與表 5-5 可得知 Scheme 3 為最佳之設計，而文獻(Chang et al., 2012)利用 Aspen Plus 軟體進行 Scheme 3 之模擬，本論文利用 ChemCad 軟體模擬 Scheme 3，熱力學參數、安東尼係數皆與文獻(Chang et al., 2012)一致，焓值之計算模式選用 Latent Heat，所有板數、設定與產物規格也都與文獻(Chang et al., 2012)相同，其模擬結果如圖 5-7 所示。其回流比與 Scheme 3 之回流比相當接近；而塔底產物流量與 Scheme 3 相比差值最大為 0.1 % ；而第一支塔與第三支塔之再沸器負荷量與 Scheme 3 相比皆小於 0.12 % ；唯獨第二支塔與 Scheme 3 相比相差 1.5 % 左右；而總沸器負荷量相差 0.55 % 左右，其差值是可被接受的，因此接下來將利用 ChemCad 軟體進行該系統之模擬。

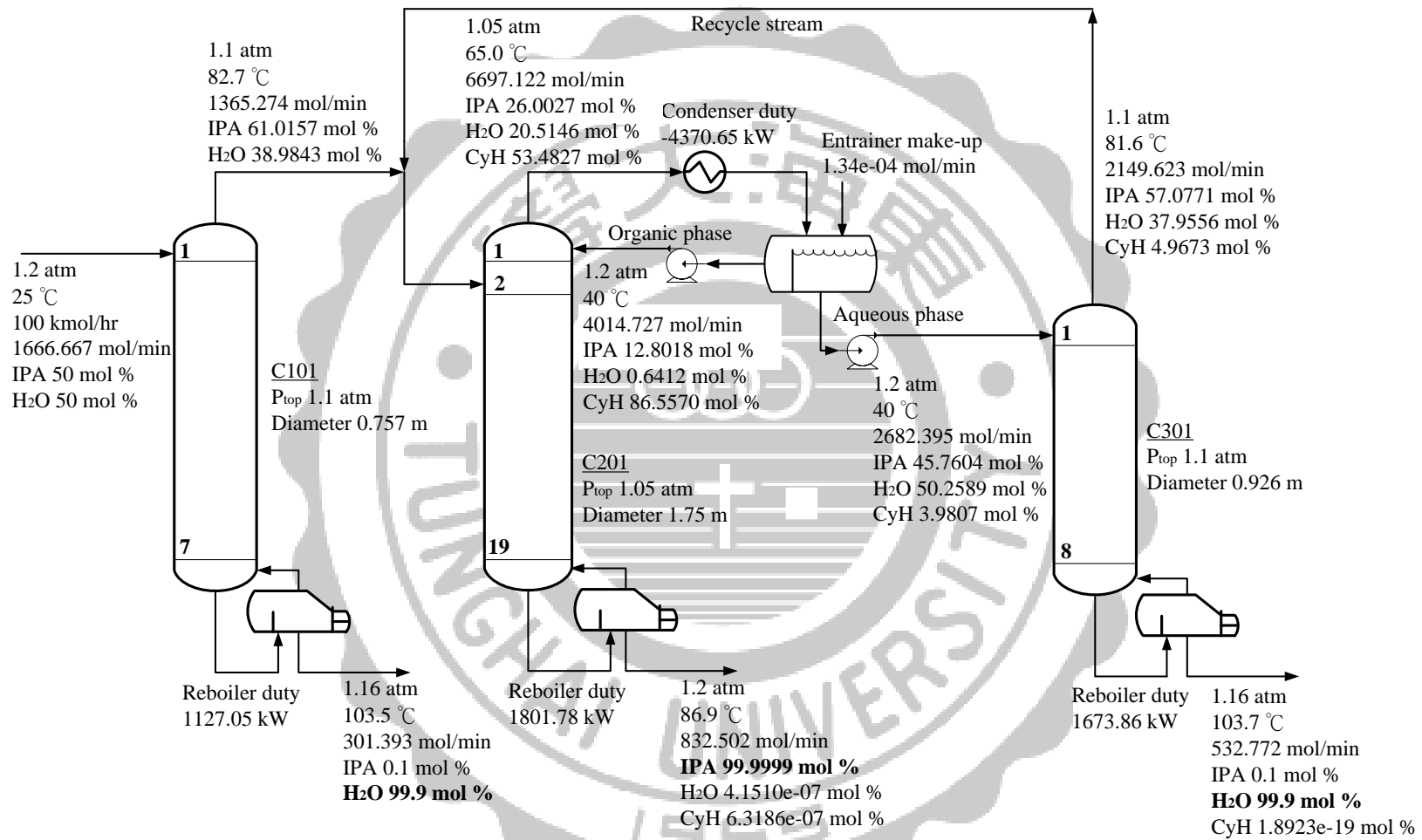


圖 5- 7 ChemCad 軟體模擬 Scheme 3 之流程設計圖

## 5.4 內隔板式共沸蒸餾程序(單隔板)

### 5.4.1 設計概念

內隔板式共沸蒸餾程序(A-DWC<sub>L</sub>)之概念來自於(Chang et al., 2012)，異丙醇與水進料比例為 1：1，進料量為 100 kmole/h，進料溫度為 25 °C。進料先進入濃縮塔，將部分水移除，即在塔底得到 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，剩餘的異丙醇與水之共沸物進入到 A-DWC<sub>L</sub> 進行進一步的分離，在隔板左邊塔底得到 99.9999mole % 之 IPA，在隔板右邊塔底得到 99.9mole % H<sub>2</sub>O，如圖 5-8 所示。

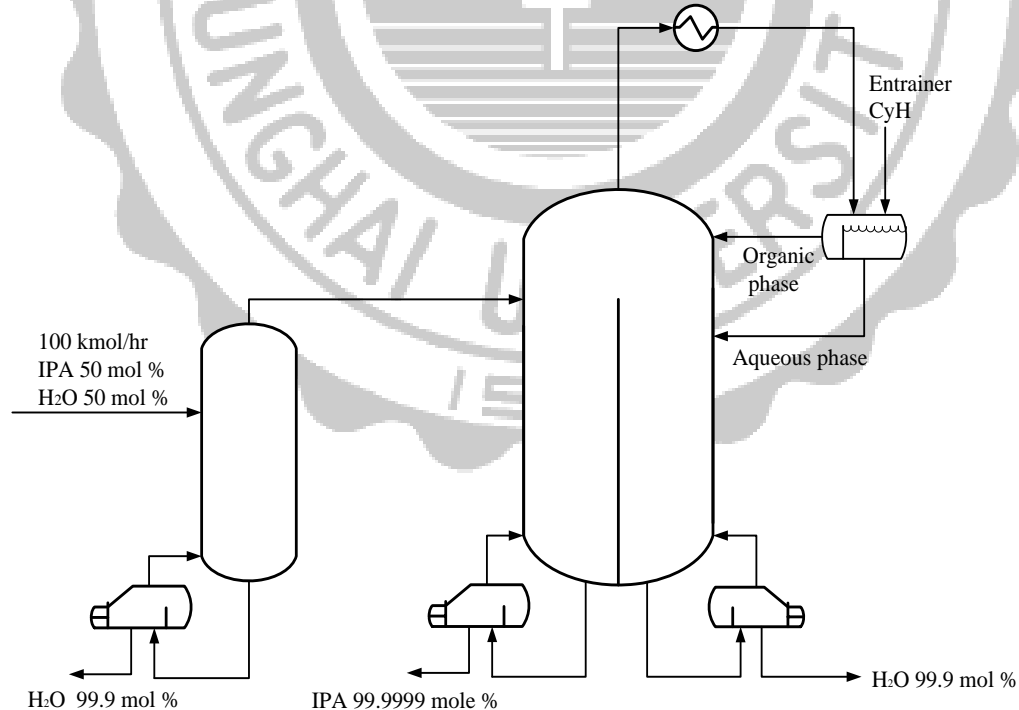


圖 5-8 異丙醇與水之內隔板式共沸蒸餾程序

## 5.4.2 最佳流程設計

A-DWC<sub>L</sub> 設計起始值乃根據 Scheme 3 最適化之蒸餾程序，第一支濃縮塔(C101)與 Scheme 3 第一支之濃縮塔板數一致，皆為 8 板(含再沸器)；A-DWC<sub>L</sub>(C201)隔板左邊板數加上隔板上端板數與 Scheme 3 共沸塔板數一致，皆為 20 板(含再沸器)；而 A-DWC<sub>L</sub>(C201)隔板右邊板數相當於 Scheme 3 最後一支之回收塔板數，皆為 9 板(含再沸器)。A-DWC<sub>L</sub> 產品規格與 Scheme 3 一致，第一支濃縮塔塔底產物含有 99.9 mole % H<sub>2</sub>O；隔板左邊塔底產物含有 99.9999 mole % IPA；隔板右邊塔底產物含有 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。如圖 5-9 所示。

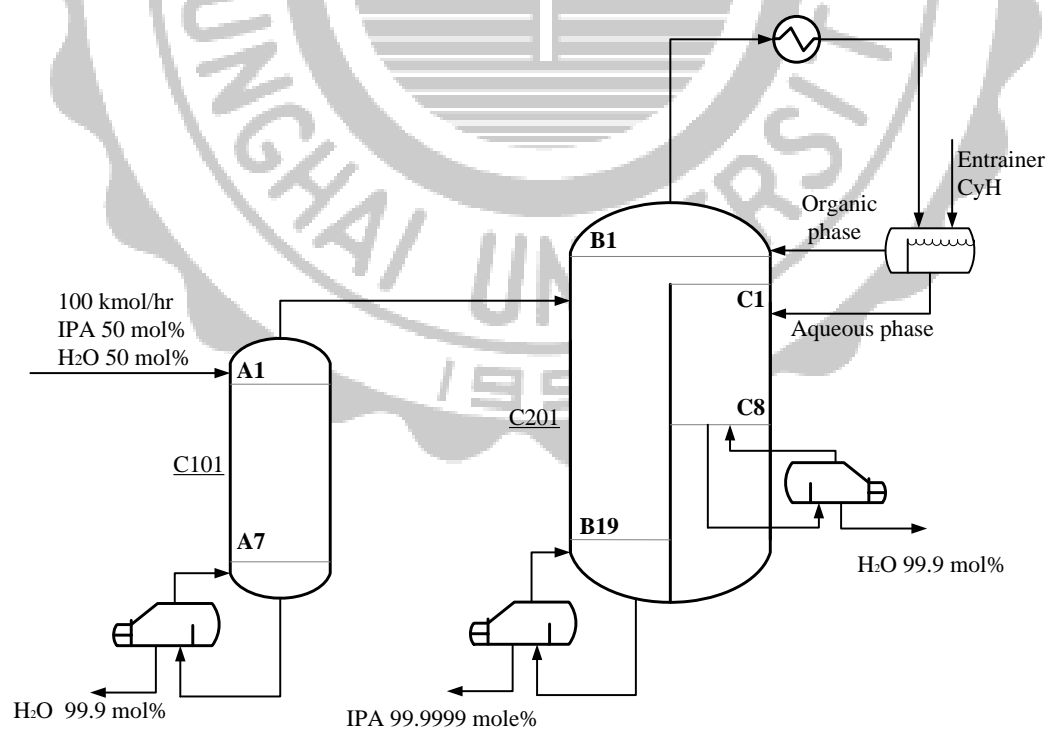


圖 5-9 異丙醇與水之初步設計內隔板式共沸蒸餾程序

對於複雜的系統，如此處討論之 DWC，吾人可由自由度(Degrees Of Freedom, DOF)之分析，在設計時決定該程序的可調整參數個數，Abdul Mutalib and Smith(1998)探討了中間內隔板式之 DWC(DWC<sub>M</sub>) 程序的自由度，此處吾人則探討了 A-DWC<sub>L</sub> 程序中的 C201 塔之自由度，其流程分解情形如圖 5-10 所示，本程序包含了 8 個元件(Element)，分別為 3 個進料板、冷凝器、分相器、2 個再沸器、液體分配器，每一元件之 DOF 表示式如下：

$$N_i^e = Nv^e - Nc^e$$

其中

$N_i^e$ ：該元件的自由度

$Nv^e$ ：該元件的總變數個數

$Nc^e$ ：該元件的限制條件個數

當相同元件連接在一起時，吾人稱之為單元(Unit)，除了上述所提及之 8 個元件外，本程序尚含有 5 個單元，如圖 5-10 顯示之 1~5 五個單元，每一單元之自由度為：

$$N_i^u = N_{v,i}^u - N_{c,i}^u$$

其中

$N_i^u$ ：該單元的自由度

$N_{v,i}^u$ ：該單元的總變數個數， $N_{v,i}^u = N_{r,i} + \sum_i N_i^e$

$N_{r,i}$  : 該單元被重複計算元件之相關變數個數

$N_{c,i}^u$  : 該單元的限制條件個數

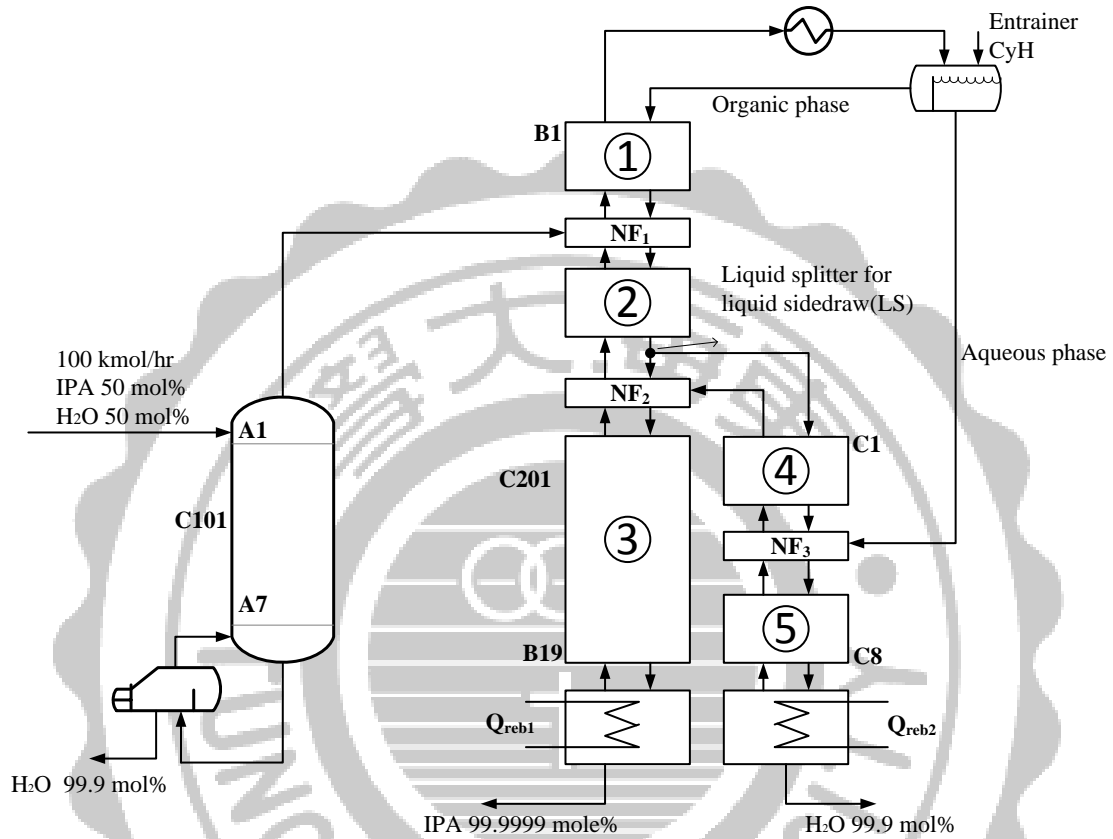


圖 5- 10 A-DWC<sub>L</sub>(C201)流程分解圖

每一股物流含有(C+2)個變數，分別為組成(C-1)、溫度(1)、壓力(1)與流量(1)，限制條件為零，故自由度為 C+2。進料板含有 5 股物流， $N_v^e = 5(C+2)+1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = 2C+3$ ，包含進料板向下液體與蒸汽向上之溫度與壓力相同(2)、組成質量平衡(C)、能量平衡(1)與相平衡 C(2-1)，故  $N_i^e = 3C+8$ 。冷凝器含有 2 股物流， $N_v^e = 2(C+2)+1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = C+1$ ，包

含組成質量平衡(C)、能量平衡(1)，故  $N_i^e = C + 4$ 。分相器含有 3 股物流， $N_v^e = 3(C + 2) + 1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = 2C + 3$ ，包含兩股出料物流之溫度與壓力相同(2)、相平衡 C(2-1)、組成質量平衡(C)與能量平衡(1)，故  $N_i^e = C + 4$ 。再沸器含有 3 股物流， $N_v^e = 3(C + 2) + 1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = 2C + 3$ ，包含出料與回流蒸汽之溫度與壓力相同(2)、組成質量平衡(C)、能量平衡(1)與相平衡 C(2-1)，故  $N_i^e = C + 4$ 。液體分配器含有 3 股物流， $N_v^e = 3(C + 2) + 1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = 2C + 2$ ，包含兩股出料物流之溫度與壓力相同(2)、進料分別與兩股出料物流之組成相同〔2(C-1)〕、質量平衡(1)與能量平衡(1)，故  $N_i^e = C + 5$ 。

每一平衡板含有 4 股物流， $N_v^e = 4(C + 2) + 1$ ，其中的 1 代表著熱量(Q)， $N_c^e = 2C + 3$ ，包含進料板向下液體與蒸汽向上之溫度與壓力相同(2)、組成質量平衡(C)、能量平衡(1)與相平衡 C(2-1)，故  $N_i^e = 2C + 6$ ，在 1~5 區內，各單元之變數個數為  $N_{v,i}^u = 1 + (NT_i)(2C + 6)$ ，其中  $NT_i$  為  $i$  區內之總板數， $N_{c,i}^u = 2(NT_i - 1)(C + 2)$ ，各單元之 DOF  $N_i^u = 2NT_i + 2C + 5$ 。

A-DWC<sub>L</sub> 的自由度等於每一元件與單元加起來後減掉重複算之物流， $DOF = 2(NT_1 + NT_2 + NT_3 + NT_4 + NT_5) + C + 24$ 。模擬該系統時，已給定了每一元件與每一單元之壓力、進料(組成、壓力、溫度與流



量)、液體分配器與每一板之熱散失(Heat Leaks)、分相器溫度、B 區 (B1-B19)總板數、C 區(C1-C8)總板數與 2 個塔底產物之規格，故剩餘之  $DOF=5$ ，分別為塔頂回流量、 $NF_1$ 、 $NF_2$ 、 $NF_3$  與液體分配比，其所有  $DOF$  顯示於表 5-6。本程序以再沸器總負荷量之最小化為目標，最佳化步驟如下：

1. 固定隔板上端之位置，
2. 設定液體分配比，
3. 設定水相進料位置，
4. 設定第一支塔塔頂產物進入 DWC 之進料位置，
5. 設定塔頂回流量與 DWC 塔底之兩個再沸器負荷量使產物達到設定之規格
6. 調整塔頂回流量使再沸器總負荷量最小，
7. 回到第 4 步驟，調整第一支塔塔頂產物進入 DWC 之進料位置使再沸器總負荷量最小(即可得知第 1 區與第 2 區之板數)，
8. 回到第 3 步驟，調整水相進料位置使再沸器總負荷量最小(即可得知第 4 區與第 5 區之板數)，
9. 回到第 2 步驟，調整液體分配比使再沸器總負荷量最小(即可得知第 2 區最下面一板之液體流入  $NF_2$  與流入第 4 區之比例)，
10. 回到第 1 步驟，調整隔板上端之位置使再沸器總負荷量最小為

止(即可得知第 3 區之板數)。

表 5- 6 A-DWC<sub>L</sub>之自由度分析

元件與單元		自由度(DOF)
冷凝器		C+4
分相器		C+4
第 1 區		2NT <sub>1</sub> +2C+5
進料版(NF <sub>1</sub> )		3C+8
第 2 區		2NT <sub>2</sub> +2C+5
液體分配器		C+5
進料版(NF <sub>2</sub> )		3C+8
第 3 區		2NT <sub>3</sub> +2C+5
再沸器(reb.1)		C+4
第 4 區		2NT <sub>4</sub> +2C+5
進料版(NF <sub>3</sub> )		3C+8
第 5 區		2NT <sub>5</sub> +2C+5
再沸器(reb.2)		C+4
所有單元與元件之自由度		2(NT <sub>1</sub> + NT <sub>2</sub> + NT <sub>3</sub> + NT <sub>4</sub> +NT <sub>5</sub> )+24C+70
重複計算物流(23 股)		23C+46
A-DWC <sub>L</sub> 之總自由度		2(NT <sub>1</sub> + NT <sub>2</sub> + NT <sub>3</sub> + NT <sub>4</sub> +NT <sub>5</sub> )+C+24
已 設 定 之 參 數	所有單元與元件之壓力	NT <sub>1</sub> + NT <sub>2</sub> + NT <sub>3</sub> + NT <sub>4</sub> +NT <sub>5</sub> +8
	每一板與液體分相器之熱散失	NT <sub>1</sub> + NT <sub>2</sub> + NT <sub>3</sub> + NT <sub>4</sub> +NT <sub>5</sub> +4
	進料(組成、溫度、壓力、流量)	C+2
	分相器溫度	1
	B 區總板數與 C 區總板數	2
	2 個塔底產物規格	2
可改變之參數個數		5

本文以最小再沸器總負荷量為目標，找出該程序之最小總年成本，

總年成本計算公式如下：

$$TAC = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{\min}}$$

其中，操作成本(operating cost)包含蒸汽與冷卻水之成本，設備成本(capital cost)包括塔、板、分相器與熱交換器之成本， $i_{\min}$  為設備成本回收最低年限，詳細總年成本計算請參考附錄 A (Turton et al. 2009)與附錄 B (Douglas, 1988)。

### 5.4.3 最適化結果

第一支濃縮塔板數與產物規格固定之下，塔底再沸器負荷量為 1127.053 kW，A-DWC<sub>L</sub> 固定板數與產物規格之下，回流量越大，需要更多的蒸汽量來分離出需要之產物規格，回流量太小，則達不到所需之產物規格，故得到之最佳有機相回流量為 3725.299 mol/min。第一支塔塔頂接近 IPA- H<sub>2</sub>O 共沸物之組成進入 A-DWC<sub>L</sub> 之最佳位置為第二板(B2)，水相之最佳位置為隔板右邊之第一板(C1)。液體分配比為 B1 板液體流入隔板右邊之液體量除以 B1 板液體量，其比值為 0.03 %，其餘液體量流入隔板左邊，隔板上端之最佳位置為第二板，即隔板上端尚有一板(B1)。在以上之設定之下，可得到最小之再沸器總負荷量，隔板左邊塔底之再沸器負荷量為 1625.472 kW，隔板右邊塔底之再沸器負荷量為 1597.797 kW。

根據最佳化步驟得到之最適化 A-DWC<sub>L</sub> 程序如圖 5-11 所示，我們稱之為 Scheme 5，表 5-7 顯示最佳化結果。

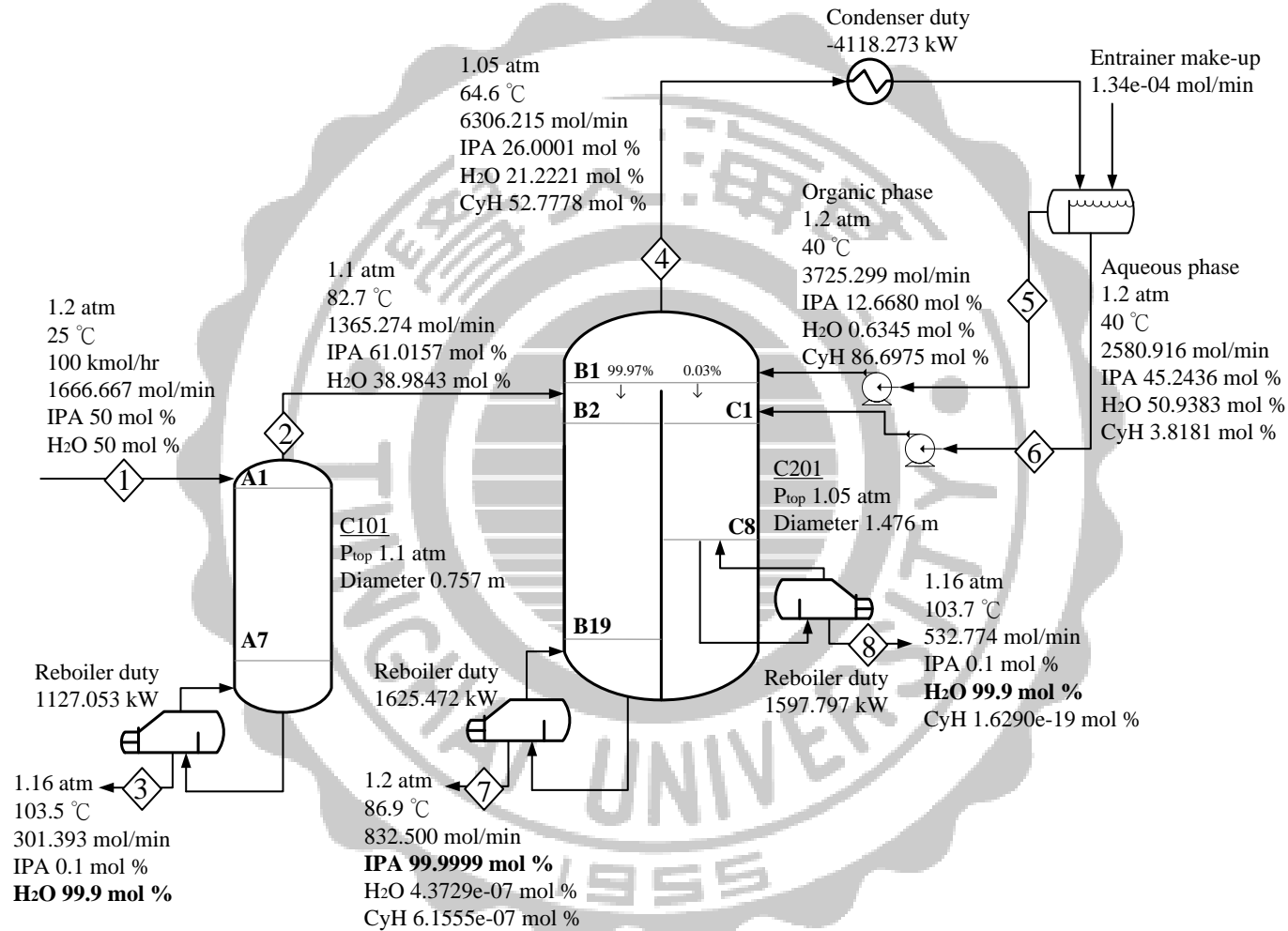


圖 5- 11 異丙醇與水之最適化內隔板式共沸蒸餾程序(Scheme 5)

表 5- 7 Scheme 5 最佳化模擬結果

Column	C101	C102
Total no. of trays	8	20
Feed tray of IPA/H <sub>2</sub> O feed	1	
Wall position (no. of tray )		2~19
Feed rate of IPA/H <sub>2</sub> O feed (mol/min)	1666.7	
Feed rate of CyH (mol/min)		1.34e-04
Top product rate (mol/min)	1365.3	6306.2
Bottom product rate (mol/min)	301.4	
Left bottom product rate (mol/min)		832.5
Right bottom product rate (mol/min)		532.8
Purity of H <sub>2</sub> O product (mole %)	99.9	99.9
Purity of IPA (mole %)		99.9999
Column diameter (cm)	75.7	147.6
Condenser duty (kW)		-4118.3
Reboiler duty (kW)	1127.1	
Left Reboiler duty (kW)		1625.5
Right reboiler duty (kW)		1597.8
Condenser heat transfer (m <sup>2</sup> )		210.1
Reboiler heat transfer (m <sup>2</sup> )	31.8	
Left reboiler heat transfer area(m <sup>2</sup> )		45.9
Right reboiler heat transfer area(m <sup>2</sup> )		45.1
Douglas, 1988		
Column cost (\$)	153,871	782,124
Column trays cost (\$)	9,574	58,846
Heat exchangers cost (\$)	181,301	965,592
Decanter cost (\$)		81,542
Total capital cost (\$)	2,232,850	
Cooling water cost (\$/year)		57,262
Stream cost (\$/year)	446,147	1,275,940
Total operating cost (\$/year)	1,779,350	
Turton et al. 2009		
Column cost (\$)	43,700	138,546
Column trays cost (\$)	16,169	60,353
Heat exchangers cost (\$)	135,972	462,643
Decanter cost (\$)		72,019
Total capital cost (\$)	929,402	
Cooling water cost (\$/year)		1,974
Stream cost (\$/year)	479,472	1,371,245
Total operating cost (\$/year)	1,852,691	

吾人利用殘餘曲線圖表示 Scheme 5 之流程圖，如圖 5-12 所示，進料(物流 1)進入預濃縮汽提塔(C101)，塔底產生 99.9 mol% 的 H<sub>2</sub>O (物流 3)，塔頂為接近 IPA-H<sub>2</sub>O 共沸點之蒸汽產物(物流 2)，物流 2 加上有機相的回流(物流 5)與隔板右邊向上之蒸汽 [ C1(V) ] 當為進入 C201(B1-B20)之進料，在隔板左邊塔底可得到 99.9999 mol% 的 IPA(物流 7)，塔頂則為接近三成分共沸物之物質(物流 4)，經由冷凝器冷卻至 40°C，再經由分相器分成有機相與水相(物流 6)，有機相回流至 C201 之 B1 板，水相加上 B1 板之液體 [ B1(l) ] 當成隔板右邊 C201(C1)之進料，在隔板右邊塔底產物為 99.9 mol% 的 H<sub>2</sub>O (物流 8)。

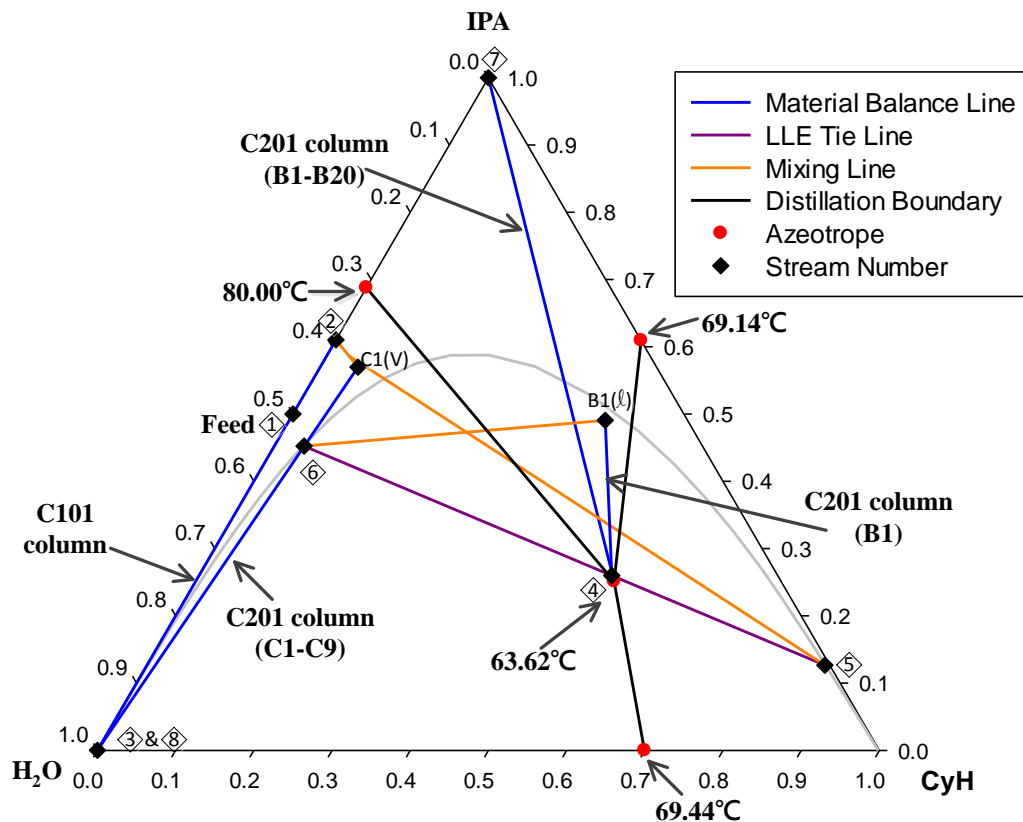


圖 5- 12 Scheme 5 之 RCM 與操作曲線

#### 5.4.4 溫度分布與濃度分布探討

圖 5-13 顯示了 Scheme 5 各板之溫度變化，第一支濃縮塔塔底產物為 99.9 mole % 的  $H_2O$ ，且塔底壓力為 1.16 atm，因此塔底溫度略高於  $H_2O$  在常壓下之沸點溫度，其溫度約為  $103.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。塔頂產物為接近  $H_2O$ -IPA 共沸物之物質，壓力為 1.1 atm，故塔頂溫度為  $82.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

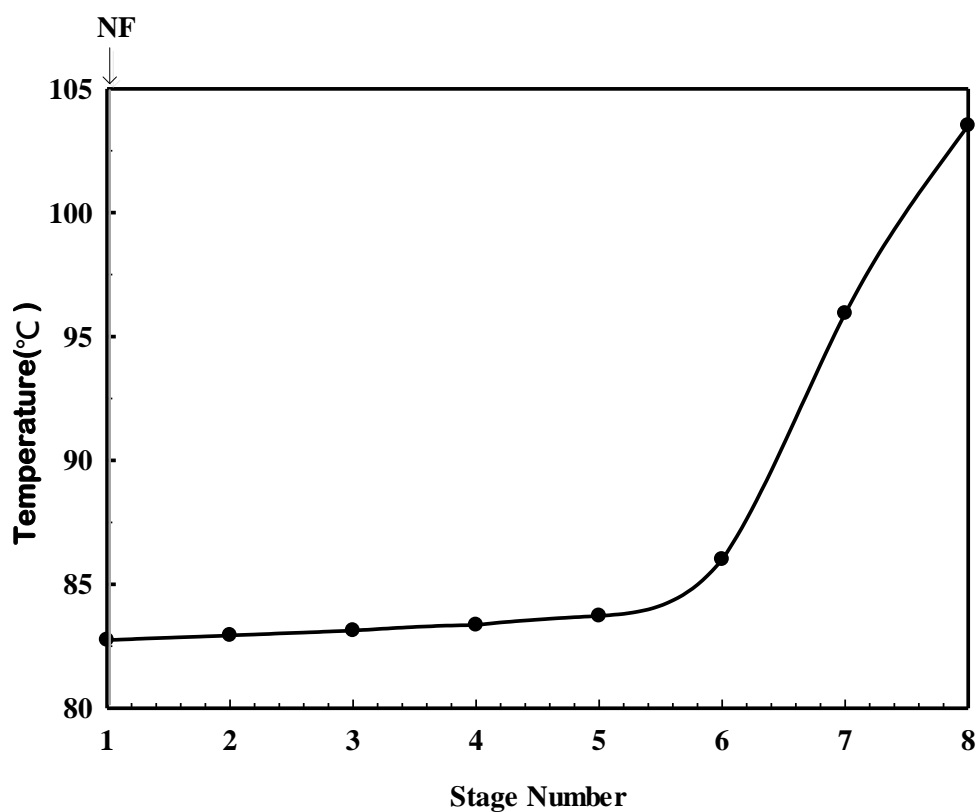


圖 5- 13 Scheme 5 之第一支濃縮塔溫度分佈圖

圖 5-14 顯示了 Scheme 5 之 A-DWC<sub>L</sub> 塔溫度變化，隔板左邊塔底產物為 99.9999 mole % IPA，且塔底壓力為 1.2 atm，因此塔底溫度略高於 IPA 在常壓下之溫度，其溫度約為  $86.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。塔頂產物為接近

IPA-H<sub>2</sub>O-CyH 三成分共沸物之物質，故塔頂溫度為 64.6 °C。隔板右邊塔底產物為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，且壓力為 1.16 atm，因此塔底溫度約為 103.7 °C。

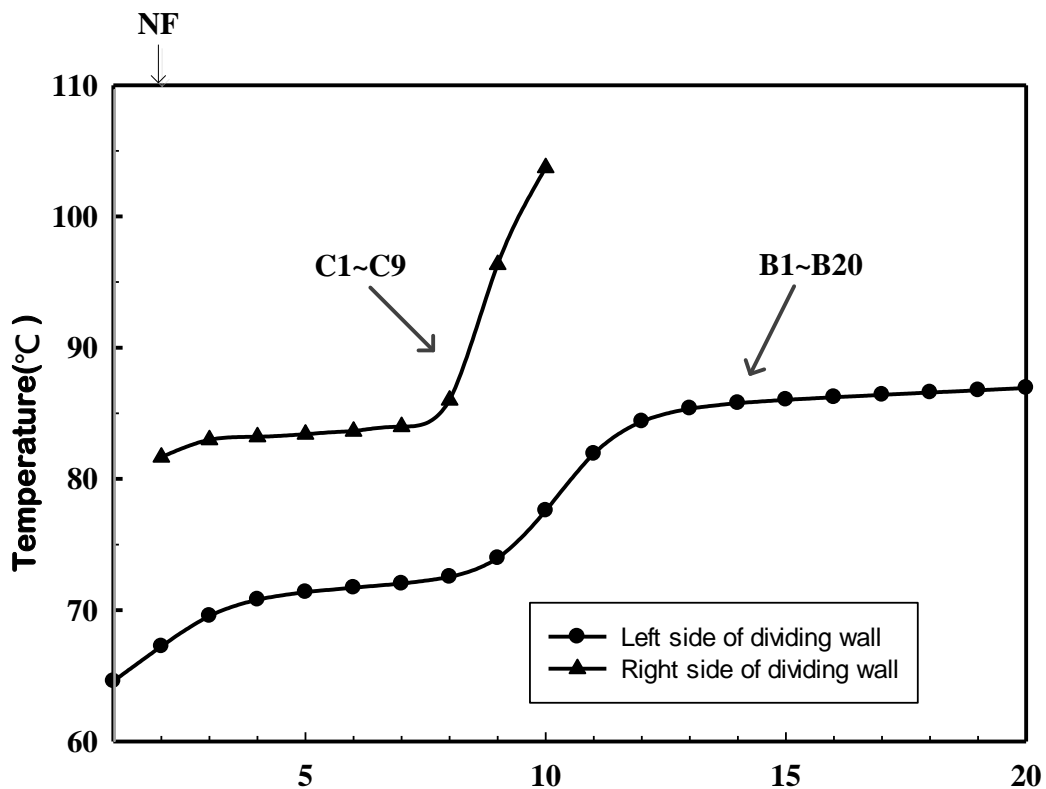


圖 5-14 Scheme 5 之 A-DWC<sub>L</sub> 塔溫度分佈圖

圖 5-15 表示 Scheme 5 第一支濃縮塔塔內各板的濃度分佈組成，H<sub>2</sub>O-IPA 混合物從第 1 板進料，從第 1 板至第 5 板 IPA 含量緩緩減少、H<sub>2</sub>O 含量則少量增加；但從第 5 板之後可發現其分離效果顯著。塔底可得到 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，塔頂則為接近 H<sub>2</sub>O-IPA 共沸物之物質。



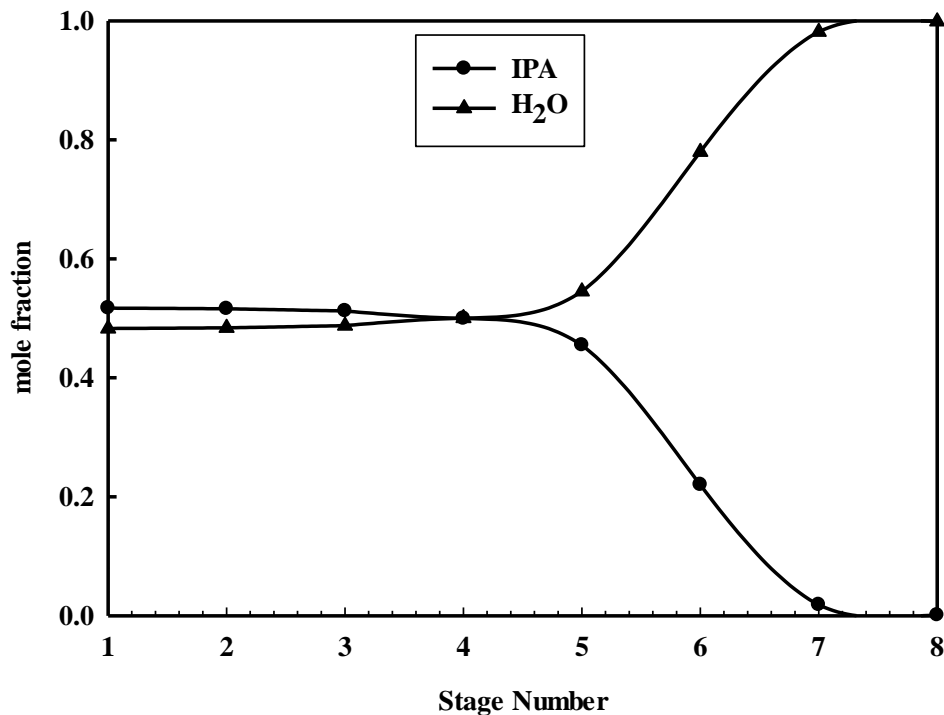


圖 5- 15 Scheme 5 之第一支濃縮塔組成分佈圖

圖 5-16 表示 Scheme 5 之 A-DWC<sub>L</sub> 塔塔內各板的濃度分佈組成，接近 H<sub>2</sub>O-IPA 共沸物之物質從第 1 板進料，隔板左邊主要分離出純度高的 IPA，從塔頂第 1 板至隔板左邊第 7 板 IPA 含量緩緩增加，但從第 7 板至第 12 板有明顯上升之趨勢，代表此段分離效果顯著。而第 12 板之後其濃度分布皆很相近，乃由於塔底產物 IPA 純度高達 99.9999 mole %，分離過程較為困難；塔頂產物則為接近 H<sub>2</sub>O-IPA-CyH 共沸物之物質。隔板右邊塔底主要分離出純度高的 H<sub>2</sub>O，隔板右邊第一板進料主要為分相器分離出之水相組成，從隔板右邊第 1 板至第 5 板 H<sub>2</sub>O 含量緩緩增加，但從第 5 板之後有明顯上升之趨勢，代表此

段分離效果顯著，而塔底可得到 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。由圖 5-16 顯示之 H<sub>2</sub>O 含量在 B1-B20 內的分布狀況，可發現到在 B1 板時含量達到最高，故此時將 B1 板之液體送至隔板右邊(C1-C9)進行分離，即可避免再混合效應的發生。

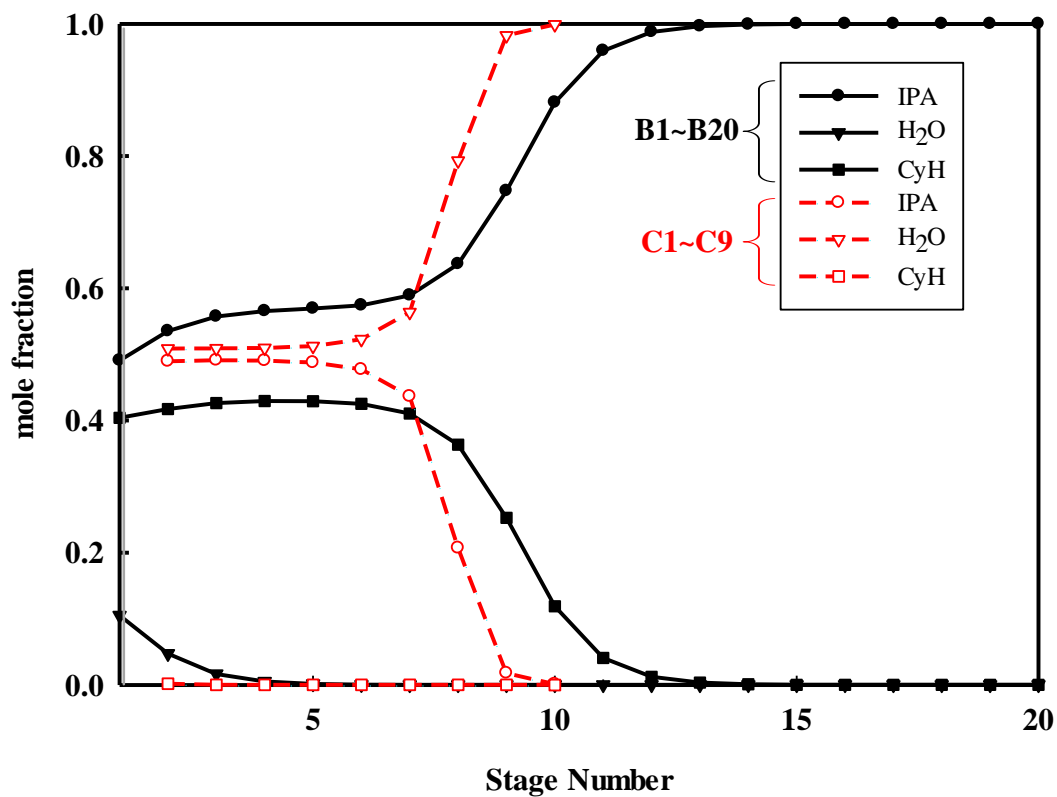


圖 5- 16 Scheme 5 之 A-DWC<sub>L</sub> 塔組成分佈圖

## 5.5 內隔板式共沸蒸餾程序(雙隔板)

### 5.5.1 最佳流程設計

A-DWC<sub>L-DW</sub> 設計起始值乃根據 Scheme 5 最適化之蒸餾程序，A-DWC<sub>L-DW</sub> 乃將 Scheme 5 第一支濃縮塔與 A-DWC<sub>L</sub> 結合在一起而形成含雙隔板之內隔板式共沸蒸餾程序，A-DWC<sub>L-DW</sub> 左隔板左邊板數等於 Scheme 5 第一支濃縮塔之板數，皆為 8 板(含再沸器)；A-DWC<sub>L-DW</sub> 雙隔板之間板數加上隔板上端板數與 Scheme 5 隔板左邊板數加上隔板上端板數一致，皆為 20 板(含再沸器)，而 A-DWC<sub>L-DW</sub> 右隔板右邊板數相當於 Scheme 5 隔板右邊板數，皆為 9 板(含再沸器)。A-DWC<sub>L-DW</sub> 產品規格與 Scheme 5 一致，左隔板左邊塔底產物含有 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，雙隔板之間塔底產物含有 99.9999 mole % IPA，右隔板右邊塔底產物含有 99.9 mole % H<sub>2</sub>O，如圖 5-17 所示。

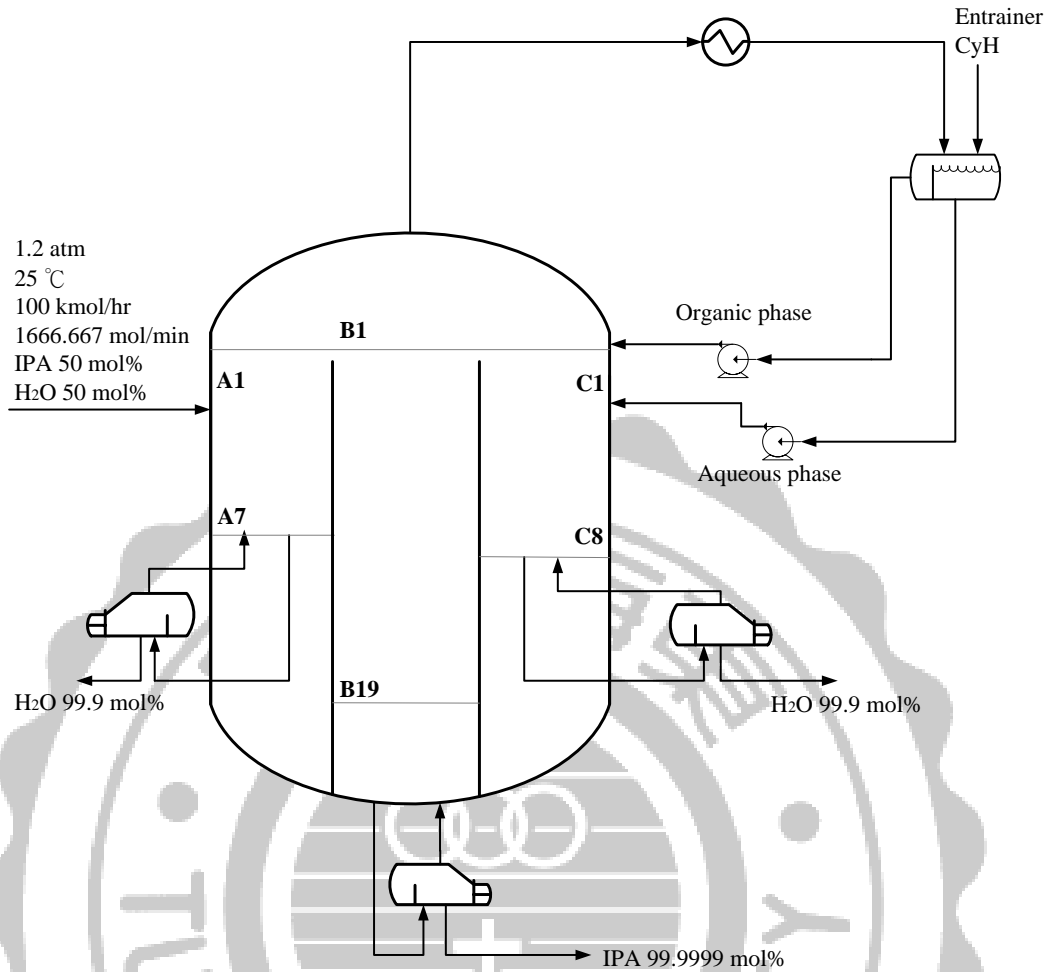


圖 5- 17 異丙醇與水之初步設計雙內隔板式共沸蒸餾程序

A-DWC<sub>L-DW</sub> 之自由度，其流程分解圖如圖 5-18 所示，本程序包含了 12 個元件，分別為 5 個進料板、冷凝器、分相器、3 個再沸器、2 個液體分配器，除了以上 12 個元件外，本程序還含有 8 個單元，分別為圖 5-18 所顯示之 1~8。每一股物流之自由度為  $C+2$ 。進料板之自由度  $N_i^e = 3C+8$ 。冷凝器之自由度  $N_i^e = C+4$ 。分相器之自由度  $N_i^e = C+4$ 。再沸器之自由度  $N_i^e = C+4$ 。液體分配器之自由度  $N_i^e = C+5$ 。每一平衡板之自由度  $N_i^e = 2C+6$ ，當  $N$  個板連接在一

起時，該單元之自由度  $N_i'' = 2NT_i + 2C + 5$ 。

A-DWC<sub>L-DW</sub> 的自由度等於每一元件與單元加起來後減掉重複算之物流， $DOF = 2(NT_1 + NT_2 + NT_3 + NT_4 + NT_5) + C + 33$ 。模擬該系統時，已給定了每一元件與每一單元之壓力、進料(組成、壓力、溫度與流量)、兩個液體分配器與每一板之熱散失(Heat Leaks)、分相器溫度、A 區(A1-A7)總板數、B 區(B1-B19)總板數、C 區(C1-C8)總板數與 3 個塔底產物之規格，故剩餘之  $DOF = 7$ ，分別為塔頂回流量、 $NF_1$ 、 $NF_2$ 、 $NF_3$ 、 $NF_4$  與 2 個液體分配比，其所有  $DOF$  顯示於表 5-8。



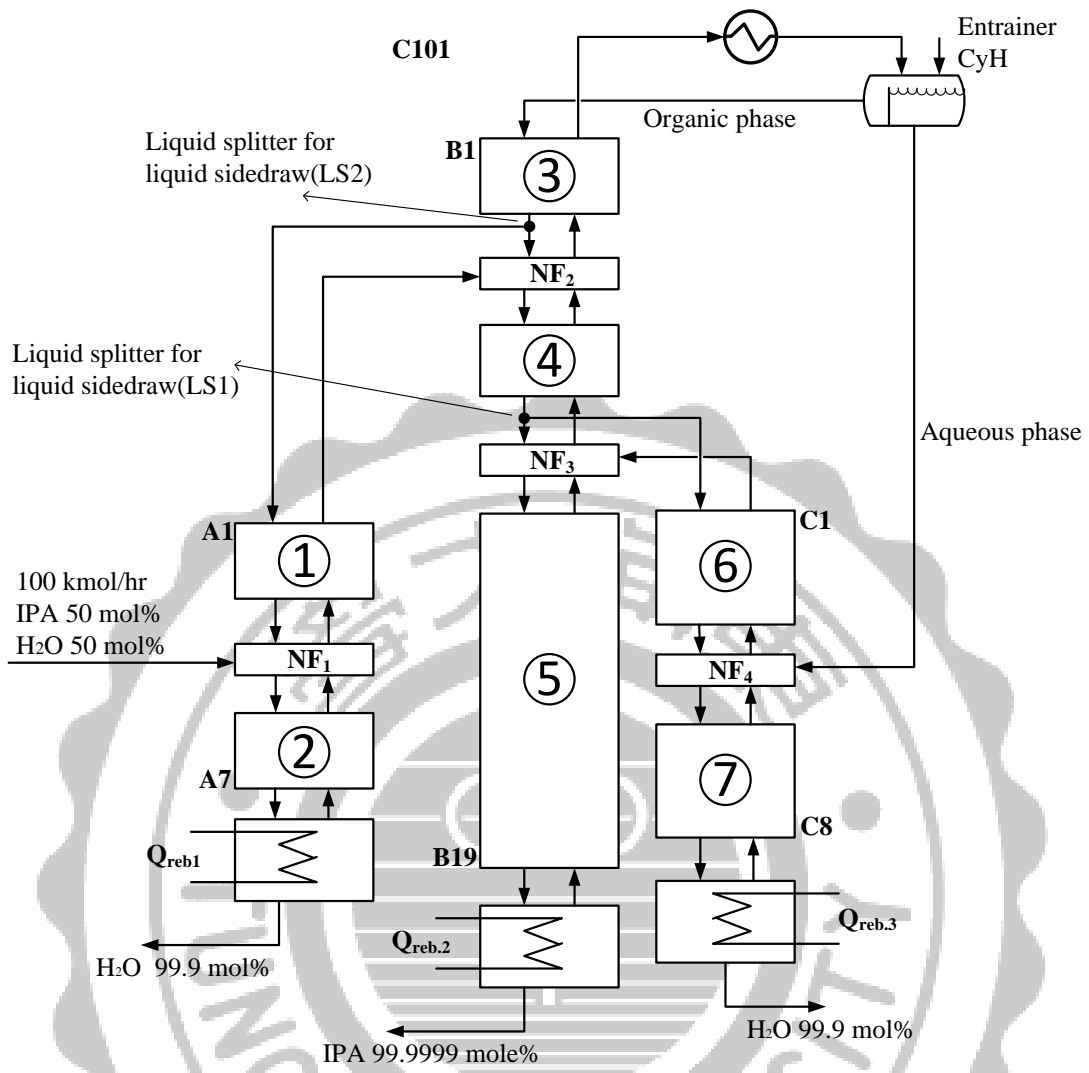


圖 5- 18 A-DWCL-DW 之流程分解圖

表 5- 8 A-DWC<sub>L-DW</sub> 之自由度分析

元件與單元	自由度(DOF)	
第 1 區	$2NT_1+2C+5$	
進料版(NF <sub>1</sub> )	$3C+8$	
第 2 區	$2NT_2+2C+5$	
再沸器(1)	$C+4$	
冷凝器	$C+4$	
分相器	$C+4$	
第 3 區	$2NT_3+2C+5$	
液體分配器(LS2)	$C+5$	
進料版(NF <sub>2</sub> )	$3C+8$	
第 4 區	$2NT_4+2C+5$	
液體分配器(LS1)	$C+5$	
進料版(NF <sub>3</sub> )	$3C+8$	
第 5 區	$2NT_5+2C+5$	
再沸器(2)	$C+4$	
第 6 區	$2NT_6+2C+5$	
進料版(NF <sub>4</sub> )	$3C+8$	
第 7 區	$2NT_7+2C+5$	
再沸器(3)	$C+4$	
所有單元與元件之自由度	$2(NT_1+NT_2+NT_3+NT_4+NT_5+NT_6+NT_7)+33C+97$	
重複計算物流(32 股)	$32C+64$	
A-DWC <sub>L-DW</sub> 之總自由度	$2(NT_1+NT_2+NT_3+NT_4+NT_5+NT_6+NT_7)+C+33$	
已設定之參數	所有單元與元件之壓力	$NT_1+NT_2+NT_3+NT_4+NT_5+NT_6+NT_7+11$
	每一板與液體分相器之熱散失	$NT_1+NT_2+NT_3+NT_4+NT_5+NT_6+NT_7+6$
	進料(組成、溫度、壓力、流量)	$C+2$
	分相器溫度	1
	A 區總板數、B 區總板數與 C 區總板數	3
	3 個塔底產物規格	3
可改變之參數個數	7	

本程序以最小之再沸器總負荷量為目標，最佳化步驟如下：

1. 固定右隔板上端之位置，
2. 設定左隔板上端之位置，
3. 設定第一個液體分配比(LS1)，
4. 設定第二個液體分配比(LS2)，
5. 設定水相進料位置，
6. 設定新鮮進料位置，
7. 設定塔頂回流量與塔底之三個再沸器負荷量使產物達到設定之規格
8. 調整塔頂回流量使再沸器總負荷量最小，
9. 回到第 6 步驟，調整新鮮進料位置使再沸器總負荷量最小(即可得知第 1 區與第 2 區板數)，
10. 回到第 5 步驟，調整水相進料位置使再沸器總負荷量最小(即可得知第 6 區與第 7 區板數)，
11. 回到第 4 步驟，調整第二個液體分配比使再沸器總負荷量最小(即得知第 3 區最下面一板之液體流入第 1 區與流入  $NF_2$  之比例)，
12. 回到第 3 步驟，調整第一個液體分配比使再沸器總負荷量最小(即得知第 4 區最下面一板之液體流入第 6 區與流入  $NF_3$  之比例)，
13. 回到第 2 步驟，調整左隔板上端之位置使再沸器總負荷量最小



(即可得知第 3 區板數),

14. 回到第 1 步驟，調整右隔板上端之位置使再沸器總負荷量最小為止(即可得知第 4 區與第 5 區板數)。

最後依上面步驟計算出最適化程序之總年成本，詳細總年成本計算請參考附錄 A (Turton et al. 2009)與附錄 B (Douglas, 1988)。

### 5.5.2 最適化結果

A-DWC<sub>L-DW</sub> 在固定板數與產物規格之下，回流量越大，需要更多的蒸汽量來分離出需要之產物規格，回流量太小，則達不到所需之產物規格，故最佳之有機相回流量為 3725.299 mol/min。新鮮進料進入 A-DWC<sub>L-DW</sub> 之最佳位置為 A 區的第一板(A1)，水相進入 A-DWC<sub>L-DW</sub> 之最佳位置為 C 區的第一板(C1)。而 B1 板液體流入 A1 板之液體分配比為 B1 板液體流入 A1 板之液體量除以 B1 板之液體量，其最佳比值為 0.000 %，B1 板液體流入 B2 板之液體分配比 B1 板液體流入 B2 板之液體量除以 B1 板之液體量，其最佳比值為 99.970 %，其餘液體量流入 C1 板。左邊隔板之最佳位置為第二板，即隔板上端還有一板(B1)，右邊隔板之最佳位置為第二板，即隔板上端還有一板(B1)。在以上所述之設定下，可以得到最小之再沸器總負荷量，隔板左邊塔底之再沸器負荷量為 1127.053 kW，隔板中間塔底之再沸器負

荷量為 1625.472 kW，隔板右邊塔底之再沸器負荷量為 1597.797 kW。

最適化 A-DWC<sub>L</sub> 程序如圖 5-19 所示，我們稱之為 Scheme 6，表 5-9

顯示最佳化結果。



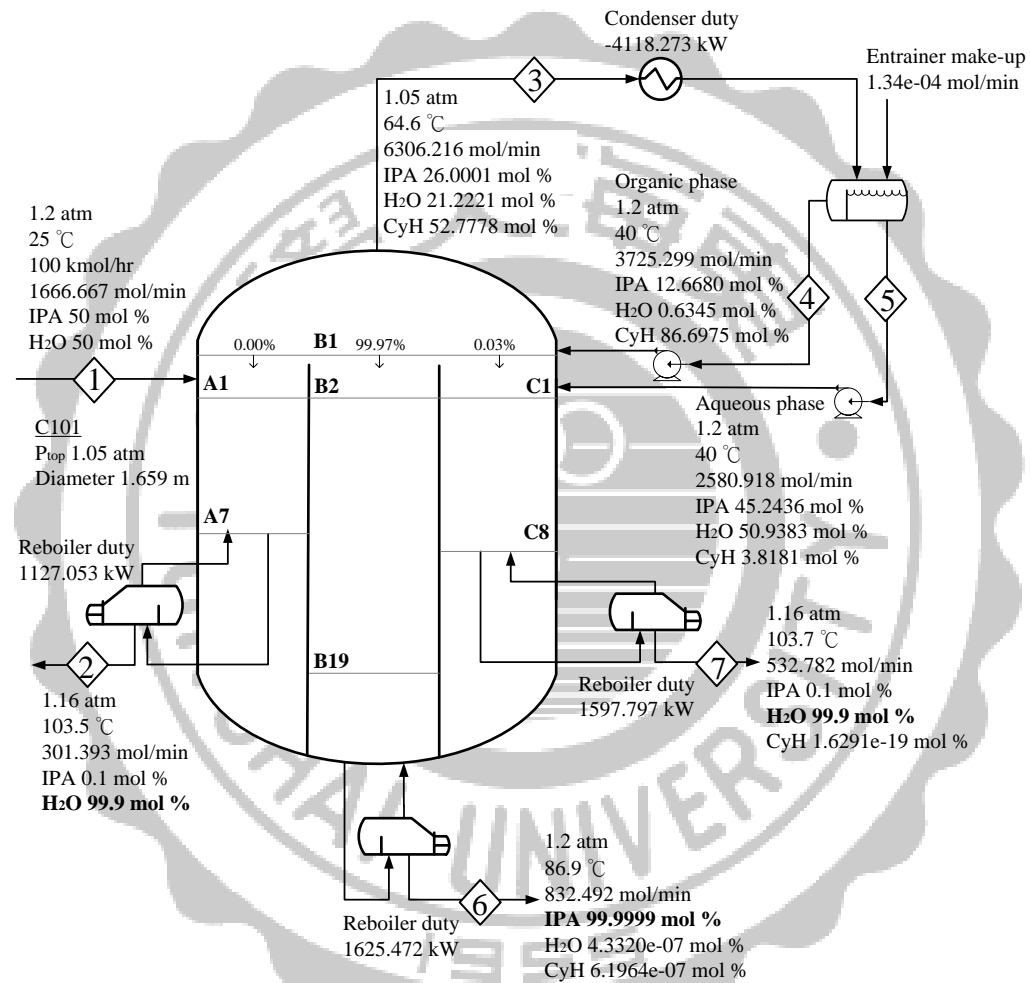


圖 5- 19 異丙醇與水之最適化內隔板式共沸蒸餾程序(雙隔板) (Scheme 6)

表 5- 9 Scheme 6 最佳化模擬結果

Column	C101	
Total no. of trays	20	
Feed tray of IPA&H <sub>2</sub> O	2	
Wall position (no. of tray )	2~19	
Feed rate of IPA&H <sub>2</sub> O (mol/min)	1666.7	
Feed rate of CyH (mol/min)	1.34e-04	
Top product rate (mol/min)	6306.2	
Left bottom product rate (mol/min)	301.4	
Medium bottom product rate (mol/min)	832.5	
Right bottom product rate (mol/min)	532.8	
Purity of H <sub>2</sub> O product (mole %)	99.9	
Purity of IPA (mole %)	99.9999	
Column diameter (cm)	165.9	
Condenser duty (kW)	-4118.3	
Left reboiler duty (kW)	1127.1	
Medium reboiler duty (kW)	1625.5	
Right reboiler duty (kW)	1597.8	
Condenser heat transfer (m <sup>2</sup> )	377.6	
Left reboiler heat transfer (m <sup>2</sup> )	19.4	
Medium reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	21.7	
Right reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	27.7	
	Douglas,1988	Turton et al. 2009
Column cost (\$)	926,170	172,776
Column trays cost (\$)	63,527	61,272
Heat exchangers cost (\$)	1,146,893	575,081
Decanter cost (\$)	81,542	21,688
Total capital cost (\$)	2,218,132	830,817
Cooling water cost (\$/year)	57,262	1,974
Stream cost (\$/year)	1,722,087	1,850,717
Total operating cost (\$/year)	1,779,350	1,852,691

Scheme 6 之操作曲線用殘餘曲線圖呈現，如圖 5-20 所示，新鮮進料(物流 1)進入 C101 之 A1 板，在右隔板右邊塔底(A8)產生 99.9 mol% 的 H<sub>2</sub>O (物流 2)，C101 之 A1 板向上之蒸汽 [ A1(V) ] 加上有機相的回流(物流 4)與 C101 之 C1 板向上之蒸汽 [ C1(V) ] 當為進入 C101(B1-B20)之進料，在雙隔板中間塔底(B20)可得到 99.9999 mol% 的 IPA(物流 6)，塔頂則為接近三成分共沸物之物質(物流 3)，經由冷凝器冷卻至 40°C，再經過分相器分成有機相與水相(物流 5)，有機相回流至 C101 之 B1 板，物流 5 加上 C101 之 B1 板之液體 [ B1(l) ] 當成右隔板右邊 C201(C1)之進料，右隔板右邊塔底(C9)產物為 99.9 mol% 的 H<sub>2</sub>O (物流 7)。

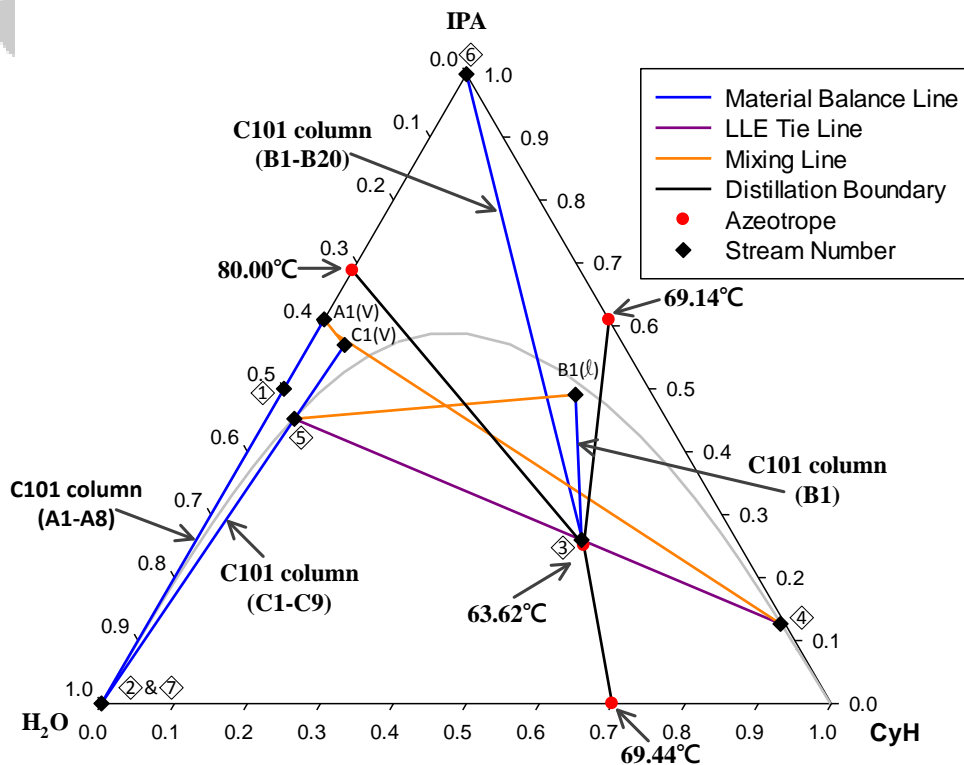


圖 5- 20 Scheme 6 之 RCM 與操作曲線

### 5.5.3 溫度分布與濃度分布探討

圖 5-21 顯示了 Scheme 6 之塔內溫度變化，隔板左邊塔底產物為 99.9 mole %  $H_2O$ ，且塔底壓力為 1.16 atm，因此塔底溫度約為  $103.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。隔板中間塔底產物為 99.9999 mole % IPA，且塔底壓力為 1.2 atm，因此塔底溫度略高於 IPA 在常壓下之沸點溫度，其溫度約為  $86.9\text{ }^\circ\text{C}$ 。塔頂產物為接近 IPA- $H_2O$ -CyH 三成分共沸物之物質，故塔頂溫度為  $64.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。隔板右邊塔底產物為 99.9 mole %  $H_2O$ ，且壓力為 1.16 atm，因此塔底溫度約為  $103.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

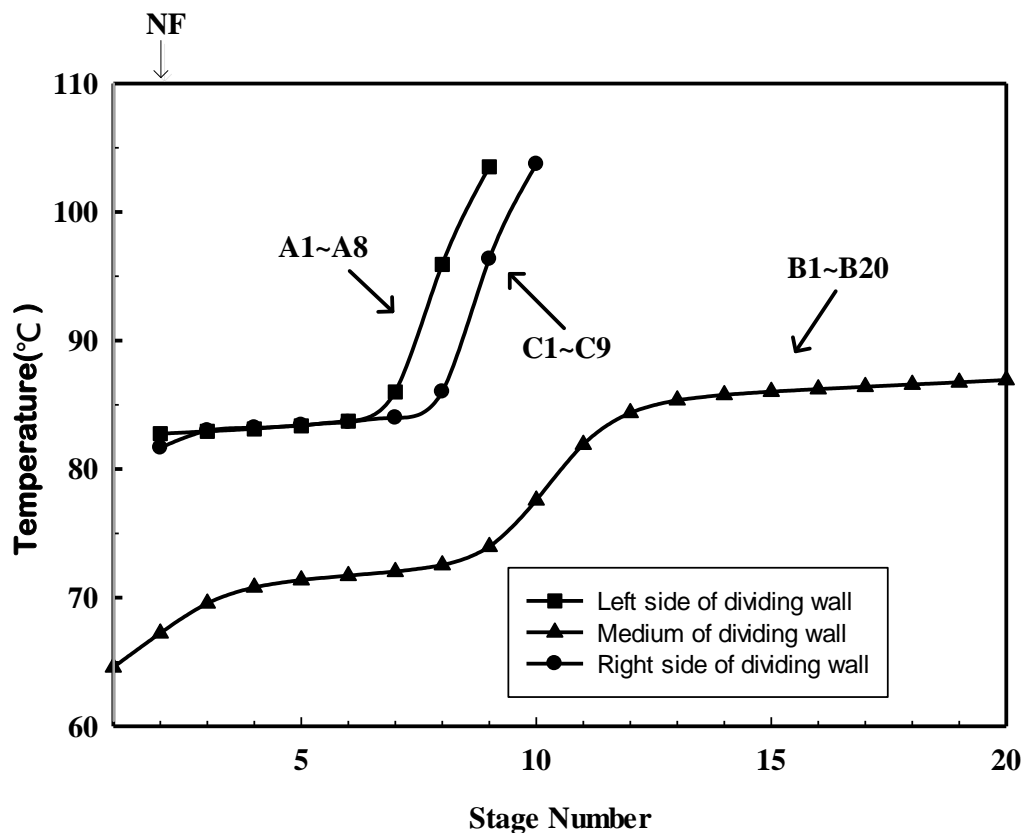


圖 5- 21 Scheme 6 之塔內組成分佈圖

圖 5-22 表示 Scheme 6 之塔內各板的濃度分佈組成，H<sub>2</sub>O-IPA 混合物從隔板左邊第 1 板進料，從隔板左邊第 1 板至第 5 板 IPA 含量緩緩減少、H<sub>2</sub>O 含量則少量增加；但從第 5 板之後可發現其分離效果顯著，塔底可得到 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。隔板中間主要分離出純度高的 IPA，從塔頂第 1 板至隔板中間第 7 板 IPA 含量緩緩增加，但從第 7 板至第 12 板有明顯上升之趨勢，代表此段分離效果顯著。而第 12 板之後其濃度分布皆很相近，乃由於塔底產物 IPA 純度高達 99.9999 mole %，分離過程較為困難；塔頂產物則為接近 H<sub>2</sub>O-IPA-CyH 共沸物之物質。隔板右邊塔底主要分離出純度高的 H<sub>2</sub>O，隔板右邊第一板進料主要為分相器分離出之水相組成，從隔板右邊第 1 板至第 5 板 H<sub>2</sub>O 含量緩緩增加，但從第 5 板之後有明顯上升之趨勢，代表此段分離效果顯著，而塔底可得到 99.9 mole % H<sub>2</sub>O。由圖 5-22 顯示之 H<sub>2</sub>O 含量在 B1-B20 內的分布狀況，可發現到在 B1 板時含量達到最高，故此時將 B1 板之液體送至隔板右邊(C1-C9)進行分離，即可避免再混合效應的發生。

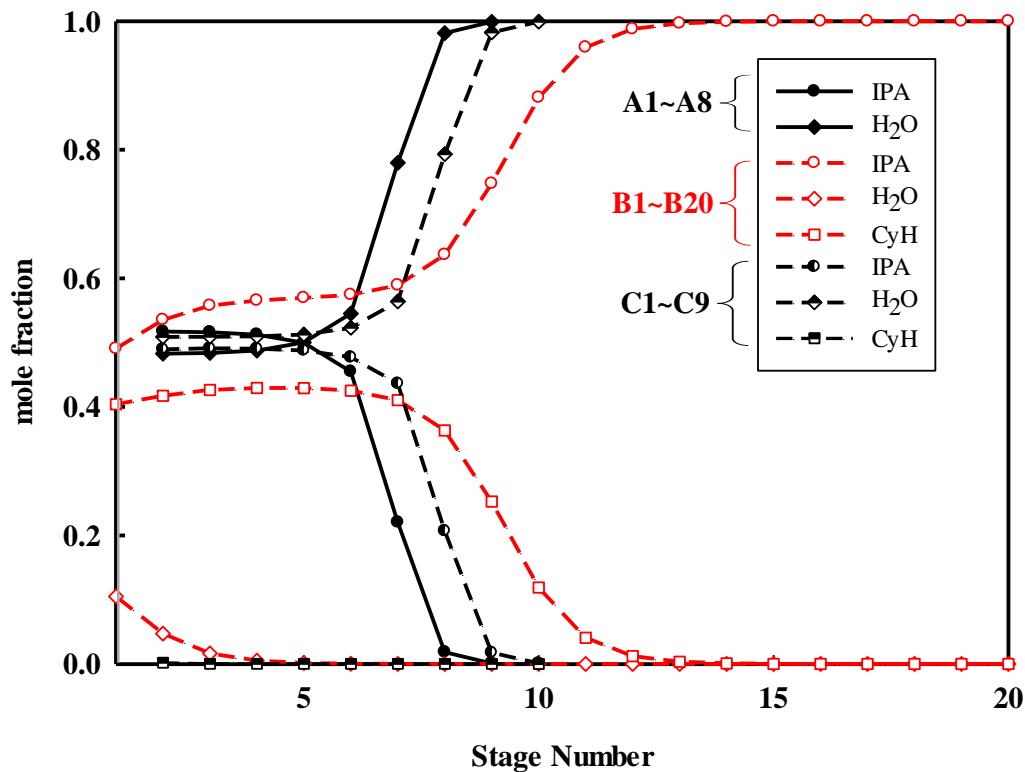


圖 5-22 Scheme 6 之塔內組成分佈圖

## 5.6 模擬結果比較

文獻中之分離程序(Chang et al., 2012)，即本文之 Scheme 3、A-DWC<sub>L</sub>(Scheme 5)與 A-DWC<sub>L-DW</sub>(Scheme 6)之產物規格一致，分別為 99.9 mole % H<sub>2</sub>O、與 99.9999 mole % IPA，經由模擬而得到最佳之設計結果，並且比較三種程序之能源消耗量與總年成本，如表 5-10 與表 5-11 所示。再沸器總負荷量方面，Scheme 5 與 Scheme 6 相較於 Scheme 3 皆降低了 6.0 %。總年成本方面，設備成本回收最低年限為 3 年，Scheme 5 相較於 Scheme 3 減少了 8.8 % 與 7.5 %，Scheme 6



相較於 Scheme 3 也減少了 10.2 % 與 7.6 % 左右；設備成本回收最低年限為 5 年，Scheme 5 相較於 Scheme 3 減少了 7.8 % 與 7.0 % ，Scheme 6 相較於 Scheme 3 也減少了 8.7 % 與 7.0 % ；設備成本回收最低年限為 10 年，Scheme 5 相較於 Scheme 3 減少了 7.0 % 與 6.5 % ，Scheme 6 相較於 Scheme 3 也減少了 7.5 % 與 6.6 % 。



表 5- 10 Schemes 1- 6 耗能與總年成本結果比較(Turton et al., 2009)

Column Configuration	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5	Scheme 6
	Arifin and Chien, 2007	Arifin and Chien, 2007	Chang et al., 2012	Chang et al., 2012	A-DWC <sub>L</sub>	A-DWC <sub>L-DW</sub>
Total condenser duty (kW)	-3396.500	-5992.000	-4390.570	-5692.67	<b>-4118.273</b>	<b>-4118.273</b>
Total reboiler duty (kW)	6194.490	6218.860	4628.196	5929.66	<b>4350.322</b>	<b>4350.322</b>
Total reboiler duty ratio	1.338	1.344	1.000(Base)	1.281	<b>0.940</b>	<b>0.940</b>
Total capital cost (\$)	1,170,502	1,209,522	1,193,301	1,282,770	<b>929,402</b>	<b>830,817</b>
Total operating cost (\$/year)	2,527,825	2,537,773	1,887,930	2,419,538	<b>1,774,488</b>	<b>1,774,488</b>
$i_{\min}=3$ TAC (\$/year)	2,890,718	2,940,947	2,285,697	2,847,128	<b>2,084,288</b>	<b>2,051,427</b>
$i_{\min}=3$ Cost ratio	1.265	1.287	1.000(Base)	1.246	<b>0.912</b>	<b>0.898</b>
$i_{\min}=5$ TAC (\$/year)	2,734,651	2,779,677	2,126,590	2,676,092	<b>1,960,368</b>	<b>1,940,651</b>
$i_{\min}=5$ Cost ratio	1.286	1.307	1.000(Base)	1.258	<b>0.922</b>	<b>0.913</b>
$i_{\min}=10$ TAC (\$/year)	2,617,600	2,658,725	2,007,260	2,547,815	<b>1,867,428</b>	<b>1,857,569</b>
$i_{\min}=10$ Cost ratio	1.304	1.325	1.000(Base)	1.269	<b>0.930</b>	<b>0.925</b>

\*Costing basis : Turton et al. (2009) and CEPCI=593.8 (May, 2012)

表 5- 11 Schemes 1- 6 耗能與總年成本結果比較(Douglas, 1988)

Column Configuration	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5	Scheme 6
	Arifin and Chien, 2007	Arifin and Chien, 2007	Chang et al., 2012	Chang et al., 2012	A-DWC <sub>L</sub>	A-DWC <sub>L-DW</sub>
Total condenser duty (kW)	-3396.500	-5992.000	-4390.570	-5692.67	<b>-4118.273</b>	<b>-4118.273</b>
Total reboiler duty (kW)	6194.490	6218.860	4628.196	5929.66	<b>4350.322</b>	<b>4350.322</b>
Total reboiler duty ratio	1.338	1.344	1.000(Base)	1.281	<b>0.940</b>	<b>0.940</b>
Total capital cost (\$)	1,616,738	1,484,802	1,481,038	1,547,315	<b>1,286,081</b>	<b>1,278,928</b>
Total operating cost (\$/year)	2,527,825	2,537,773	1,887,930	2,419,538	<b>1,774,488</b>	<b>1,774,488</b>
$i_{\min}=3$ TAC (\$/year)	3,066,737	3,032,707	2,381,610	2,935,309	<b>2,203,181</b>	<b>2,200,797</b>
$i_{\min}=3$ Cost ratio	1.288	1.273	1.000(Base)	1.232	<b>0.925</b>	<b>0.924</b>
$i_{\min}=5$ TAC (\$/year)	2,851,172	2,834,733	2,184,1398	2,729,001	<b>2,031,704</b>	<b>2,030,273</b>
$i_{\min}=5$ Cost ratio	1.305	1.298	1.000(Base)	1.249	<b>0.930</b>	<b>0.930</b>
$i_{\min}=10$ TAC (\$/year)	2,689,499	2,686,253	2,036,034	2,574,269	<b>1,903,096</b>	<b>1,902,381</b>
$i_{\min}=10$ Cost ratio	1.321	1.319	1.000(Base)	1.264	<b>0.935</b>	<b>0.934</b>

\*Costing basis : Douglas (1988) and M&S index=1536.5(4<sup>th</sup> quarter, 2011)

## 第六章 結論與未來展望

### 6.1 結論

本研究利用 ChemCad 進行反應蒸餾與共沸蒸餾程序之模擬，固定進料與產物規格後，傳統蒸餾程序以最小總年成本為目標而進行最適化；而內隔板式蒸餾程序之設計起始值乃根據最適化之傳統蒸餾程序，最後以最小能耗為目標而進行最適化調整。最後吾人比較傳統蒸餾程序與內隔板式蒸餾程序之能源消耗量與總年成本。

Case I 為混合酸(乙酸與丙酸)與甲醇進行酯化反應生成乙酸甲酯、丙酸甲酯與水之系統的模擬，在產物規格一致下，分別進行 RD+CD 與 R-DWC<sub>L</sub> 之最適化模擬，結果顯示再沸器總負荷量，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 可降低 45.2%，而在總年成本方面，R-DWC<sub>L</sub> 比 RD+CD 則減少 34-37%。

Case II 為異丙醇與水之共沸系統的模擬，夾帶劑為環己烷，在所有產物規格一致條件下，文獻中之最佳分離程序(Chang et al., 2012) 為含兩支汽提塔及一支共沸蒸餾塔之程序(本文稱為 Scheme 3)，其能耗與總年成本皆較之前文獻中之最適化共沸蒸餾程序(Arifin and Chien, 2007)為佳，本文乃根據 Scheme 3 探討了單隔板之共沸蒸餾程序(A-DWC)與雙隔板之共沸蒸餾程序(A-DWC<sub>L-DW</sub>)之最適化模擬，並

分析 A-DWC 與 A-DWC<sub>L-DW</sub> 之自由度，結果分別得到 Scheme 5(A-DWC)與 Scheme 6(A-DWC<sub>L-DW</sub>)之分離程序，同時吾人經由殘餘曲線圖分別找出此二程序相對應之操作線。在蒸汽負荷量方面，Scheme 5 與 Scheme 6 相較於 Scheme 3 皆降低 6.0 %，而在總年成本方面，此二程序則比 Scheme 3 減少 6-10 %。

經由以上二個案例之模擬，顯示內隔板式蒸餾程序不論應用於反應蒸餾或共沸蒸餾程序，在總年成本與經濟效益方面均有優於傳統蒸餾程序之效果。

## 6.2 未來展望

本研究進行了內隔板式反應蒸餾程序與內隔板式共沸蒸餾程序之靜態模擬與最適化設計，日後可更一步對該兩種系統動態行為進行探討，以提出有效的控制策略；亦可與其他節能程序(如 HiDIC 等)做一比較，以期發展出節能且經濟效益高之程序，以達到工業上的實用性。

## 符號說明



$A$	設備參數
$A_1、A_2$	塔板截面積
$A_C$	冷凝器熱交換器面積
$A_f$	正反應之前指數因子
$A_R$	再沸器熱交換面積
$A_r$	逆反應之前指數因子
$a_A、a_B、a_C、a_D$	各成分之活性
$a_{ij}、b_{ij}、c_{ij}、d_{ij}$	Non-randomness parameters of NRTL model
$B_1、B_2$	與設備類型有關之常數
$B_p$	溫度函數
$C_{BM}$	裸模組成本
$C_P^0$	購價基本條件
$D_D$	分相器之直徑
$D_T$	蒸餾塔之塔徑
$D_V$	容器直徑
$E_{0,f}$	正反應之活化能
$F$	Correction factor

$F_{BM}$	裸模組成本因子
$F_M$	構造材料因子
$F_P$	壓力因子
$f_q$	板數參數
$H_T$	蒸餾塔之塔高
$h$	堰高
$i_{\min}$	設備成本回收最低年限
$K_1, K_2, K_3$	與設備類型有關之常數
$K_D$	水之吸附平衡常數
$L_D$	分相器之長度
$N, N_1, N_2$	板數
$Nc^e$	該元件的限制條件個數
$N_{c,i}^u$	該單元的限制條件個數
$Ni^e$	該元件的自由度
$N_i^u$	該單元的自由度
$N_{r,i}$	該單元被重複計算元件之相關變數個數
$Nv^e$	該元件的總變數個數
$N_{v,i}^u$	該單元的總變數個數
$NT_{rxn.}$	反應段板數

$Q_C$	冷凝器熱交換之熱傳量
$Q_R$	再沸器熱交換之熱傳量
$R$	氣體常數
$r_A$	反應速率
$r_i$	活性係數
$T$	溫度
$T_C$	冷凝器溫度
$T_1$	蒸餾塔塔底出口溫度
$T_{ci}$	冷物流之進口溫度
$T_{co}$	冷物流之出口溫度
$T_{hi}$	熱物流之進口溫度
$T_{ho}$	熱物流之出口溫度
$U$	總熱傳係數
$u$	體積流量
$V$	每一板之液體體積
$V_T$	蒸餾塔之體積
$V_V$	容器體積
$Z_m$	逸壓係數
$\alpha_{ij}$ 、 $\alpha_{ji}$	Non-randomness parameters of NRTL



$\beta$	修正因子
$\tau_{ij}$ 、 $\tau_{ji}$	Dimensionless interaction parameters of NRTL
$\Delta h_f$	乙酸甲酯或丙酸甲酯之莫耳熱
$\Delta T_{LMTD}$	以對數平均溫度決定冷熱物流之溫度差



## 參考文獻

1. Abdul Mutalib, M. I.; Smith, R., "Operation and control of dividing wall distillation columns Part 1: Degrees of freedom and dynamic simulation. *Trans. IChemE*. **1998**, 76, 308-318.
2. Arifin, S.; Chien, I. L., "Combined preconcentrator/recovery column design for isopropyl alcohol dehydration process," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 2535-2543.
3. Chang, W. T., C. T. Huang and S. H. Cheng, "Design and control of a complete azeotropic distillation system incorporating stripping columns for isopropyl alcohol dehydration," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 2997-3006.
4. Chien, I. L.; Zeng, K. L.; Chao, H. Y., "Design and control of a complete heterogeneous azeotropic distillation column system," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 2160-2174.
5. Cho, Y.; Kim, B.; Kim, D.; Han, M., "Recovery of lactic acid by reactive dividing wall column," *International Conference on Control*. **2008**, 2596-2599.
6. Dean, J. A., "*Lange's Handbook of Chemistry*," 15<sup>th</sup> ed. McGraw-Hill Publisher: New York, **1999**.
7. Douglas, J. M., "Conceptual Design of Chemical Processes," New York, McGraw-Hill, **1988**
8. Dünnebier, G.; Pantelides, C. C., "Optimal design of thermally coupled distillation columns," *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 162-176.
9. Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K., "Azeotropic Data," Weinheim: Wiley-VCH, Germany **2004**

10. Gutierrez-Guerra, R.; Segovia-Hernández, J. G.; Hernandez, S.; Bonilla-Petriciolet, A.; Hernández, H., "Design and optimization of thermally coupled extractive distillation sequences," *Comput. Chem. Eng.* **2009**, 26, 189-194.
11. Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., "Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 1. V min diagram for a two-product column," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 596-604.
12. Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., "Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 2. Three-product petlyuk arrangements," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 605-615.
13. Harmsen, J., "Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation," *Chemical Engineering and Processing.* **2010**, 49, 70-73.
14. Harwardt, A.; Kraemer, K.; Marquardt, W., "Identifying optimal mixture properties for HIDiC application," *Proceedings Distillation and Absorption.* **2010**, 55-60.
15. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P., "A generalized method for predicting second virial coefficients," *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **1975**, 14, 209-216.
16. Hsieh, C. T.; Lee, M. J.; Lin, H. M., "Vapor-Liquid-Liquid Equilibria for Aqueous Systems with Methyl Acetate, Methyl Propionate, and Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 7927-7933
17. Hsieh, C. T.; Ji, W. Y.; Lin, H.; Lee, M. J., "Multiphase equilibria for mixtures containing water, acetic acid, propionic acid, methyl acetate and methyl propionate," *Fluid Phase Equilib.* **2008**, 271, 69-75.
18. Isopescu, R.; Woinaroschy, A.; Draghiciu, L., "Energy reduction in a divided wall distillation column," *Rev. Chim.* **2008**, 59, 812-815.
19. Kiss, A. A.; Pragt, J.; Van Strien, C., "Reactive dividing-wall columns-How to get more with less resources?," *Chem. Eng.*

*Commun.* **2009**, 196, 1366-1374.

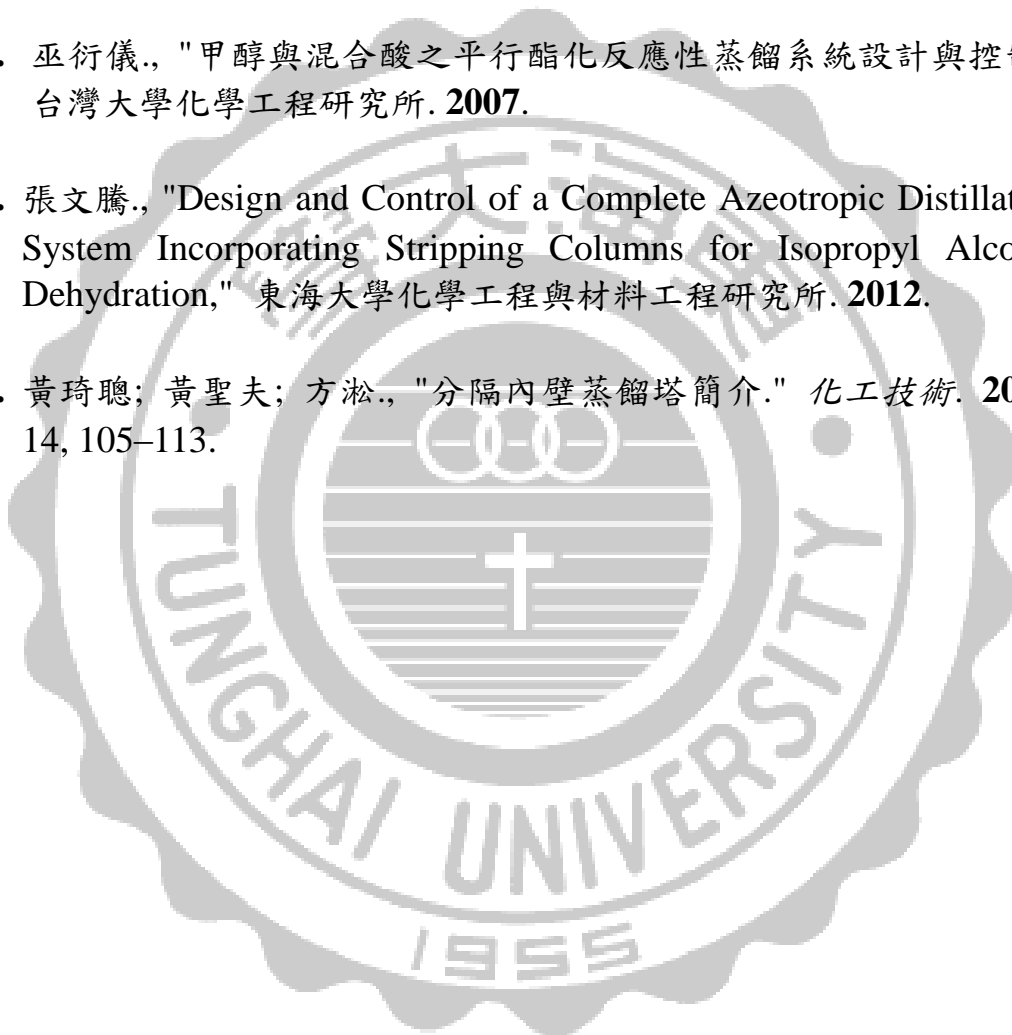
20. Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P., "Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns," *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 86, 70-78.
21. Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P., "Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column," *Comput. Chem. Eng.* **2011**, 38, 74-81.
22. Kolbe, B.; Wenzel, S., "Novel distillation concepts using one-shell columns," *Chem. Eng. Process.* **2004**, 43, 339-346.
23. Lee, H. Y.; Lee, Y. C.; Chien, I. L.; Huang, H. P., "Design and control of a heat-integrated reactive distillation system for the hydrolysis of methyl acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 7398-7411.
24. Lee, S.; Shamsuzzoha, M.; Lee, M., "Structural design and separation characteristic of divided wall column by the shortcut method," *AIChE J.* **2007**,
25. Mah, R.; Nicholas Jr, J.; Wodnik, R., "Distillation with secondary reflux and vaporization: A comparative evaluation," *AIChE J.* **1977**, 23, 651-658.
26. Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D., "Vapour-Liquid Equilibrium in Strongly Associated Systems. The Systems Acetic Acid-Propionic Acid and Acetic Acid-Trifluoroacetic Acid," *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1986**, 51, 194-205.
27. Mueller, I.; Kenig, E. Y., "Reactive distillation in a dividing wall column: Rate-based modeling and simulation," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 3709-3719.
28. Mueller, I.; Pech, C.; Bhatia, D.; Kenig, E., "Rate-based analysis of reactive distillation sequences with different degrees of integration," *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 7327-7335.

29. Naito, K.; Nakaiwa, M.; Huang, K.; Endo, A.; Aso, K.; Nakanishi, T.; Nakamura, T.; Noda, H.; Takamatsu, T., "Operation of a bench-scale ideal heat integrated distillation column (HIDiC): An experimental study," *Comput. Chem. Eng.* **2000**, 24, 495-499.
30. Nakaiwa, M.; Huang, K.; Endo, A.; Ohmori, T.; Akiya, T.; Takamatsu, T., "Internally heat-integrated distillation columns: A review," *Chem. Eng. Res. Des.* **2003**, 81, 162-177.
31. Parkinson, G., "Drip and drop in column internals," *Chem. Eng. Process.* **2000**, 107, 27-31.
32. Parkinson, G., "Dividing-wall columns find greater appeal," *Chem. Eng. Prog.* **2007**, 103, 8-11.
33. Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O., "Perry's Chemical Engineers' Handbook," (6<sup>th</sup> ed.) McGraw-Hill: Singapore, **1984**
34. Petlyuk, F. B.; Platonov, V. M.; Slavinskii, D. M., "Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.* **1965**, 5, 555-561.
35. Pham, H. N.; Doherty, M. F., "Design and synthesis of heterogeneous azeotropic distillations--iii. Column sequences," *Chem. Eng. Sci.* **1990**, 45, 1845-1854.
36. Renon, H.; Prausnitz, J. M., "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.
37. Sawistowski, H.; Pilavakis P. A., "Vapor-Liquid Equilibrium with Association in Both Phases. Multicomponent Systems Containing Acetic Acid." *J. Chem. Eng. Data.* **1982**, 27, 64-71.
38. Schultz, M. A.; O'Brien, D. E.; Hoehn, R. K.; Luebke, C. P.; Stewart, D. G., "Innovative flowschemes using dividing wall columns," *Comput. Chem. Eng.* **2006**, 21, 695-700.

39. Stephenson, R.; Stuart, J., "Mutual binary solubilities: water-alcohols and water-esters," *J. Chem. Eng. Data*, **1986**, 31, 56–70.
40. Sun, L. Y.; Chang, X. W.; Zhang, Y. M.; Li, J.; Li, Q. S., "Reducing energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions in thermally coupled azeotropic distillation," *Chem. Eng. Technol.* **2010**, 33, 395-404.
41. Suphanit, B.; Bischert, A.; Narataruksa, P., "Exergy loss analysis of heat transfer across the wall of the dividing-wall distillation column," *Energy*. **2007**, 32, 2121-2134.
42. Ito, T.; Yoshida, F., "Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid Systems: Water-Formic Acid, Water Acetic Acid and Water-Propionic Acid," *J. Chem. Eng. Data*. **1963**, 8, 315–320.
43. Tsai, Y. T.; Lin, H.; Lee, M. J., "Kinetics of catalytic esterification of propionic acid with methanol over amberlyst 36," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 50, 1171-1176.
44. Tsai, Y. T.; Lin, H.; Lee, M. J., "Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over amberlyst 36," *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 1367-1372.
45. Turton, R.; Bailie, R. C.; Whiting, W. B.; Shaeiwitz J. A., "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes," 3rd Edition, *Prentice Hall*, 2009.
46. Wang, S. J.; Huang, H. P.; Yu, C. C., "Design and control of a heat-integrated reactive distillation process to produce methanol and n-butyl acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 1321-1329.
47. Wang, S. J.; Lee, H. Y.; Ho, J. H.; Yu, C. C.; Huang, H. P.; Lee, M. J., "Plantwide design of ideal reactive distillation processes with thermal coupling," *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 3262-3274.
48. Wang, C. J.; Wong, D. S. H.; Chien, I.-L.; Shih, R. F.; Liu, W. T.; Tsai, C. S., "Critical Reflux, Parametric Sensitivity, and Hysteresis in Azeotropic Distillation of Isopropyl Alcohol+Water+Cyclohexane,"

*Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2835-2843.

49. Wright, R. O.; Elizabeth, N. J., "Fractional apparatus," **1949**, *US Patent*. 2,471,134.
50. Yildirim, Ö.; Kiss, A. A.; Kenig, E. Y., "Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities," *Sep. Purif. Technol.* **2011**, 80, 403-417.
51. 巫衍儀., "甲醇與混合酸之平行酯化反應性蒸餾系統設計與控制," 台灣大學化學工程研究所. **2007**.
52. 張文騰., "Design and Control of a Complete Azeotropic Distillation System Incorporating Stripping Columns for Isopropyl Alcohol Dehydration," 東海大學化學工程與材料工程研究所. **2012**.
53. 黃琦聰; 黃聖夫; 方淞., "分隔內壁蒸餾塔簡介." *化工技術*. **2006**, 14, 105-113.



## 附錄 A 總年成本之估算(Turton et al., 2009)

根據文獻(Turton et al., 2009 and Chang et al., 2012)所提供之計算式進行設備成本之估算，化工廠成本指數(Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI) 在 2001 年為 397，而在 2012 年五月為 593.8，如附錄 C 所示，假設每年操作時間為 8832 小時，板間距為 0.6 m，flooding 為 0.8 %，塔板每板之板效率為 0.5，蒸餾塔材質為碳鋼。

1. 再沸器熱交換面積,  $A_R$  (ft<sup>2</sup>) :

$$A_R = \frac{Q_R}{U \times \Delta T \times F}$$

其中

$Q_R$  : 再沸器熱交換之熱傳量(W)

$U$  : 總熱傳係數,  $U = 1140$  (W/m<sup>2</sup>°C)

$\Delta T = 160 - T_1$  (°C)

$T_1$  : 蒸餾塔出口溫度(°C)

$F$  : Correction factor, 為一經驗值 0.9

2. 冷凝器熱交換面積,  $A_C$  (m<sup>2</sup>) :

$$A_C = \frac{Q_C}{U \times \Delta T \times F}$$

$$\Delta T = \frac{(T_{hi} - 45) - (T_{ho} - 30)}{\ln \left( \frac{T_{hi} - 45}{T_{ho} - 30} \right)}$$



其中

$Q_C$  : 熱交換之熱傳量 (W)

$U$  : 總熱傳係數,  $U = 850(W/m^2 \cdot ^\circ C)$

$T_{hi}$  : 熱物流之進口溫度 ( $^\circ C$ )

$T_{ho}$  : 熱物流之出口溫度 ( $^\circ C$ )

$F$  : Correction factor, 為一經驗值 0.9

3. 塔高之計算  $H_T(m)$  :

$$H_T = (N_{actual} - 1)(tray\ spacing) + 1.2 + 1.8$$

其中

$N_{actual}$  : 實際板數

tray spacing : 板間距離, tray spacing = 0.6(m)

4. 塔體積之計算  $V_t(m^3)$  :

$$V_T = \frac{\pi \times D_T^2 \times H_T}{4}$$

其中

$D_T$  : 蒸餾塔之塔徑 (m)

$H_T$  : 蒸餾塔之高度 (m)

5. 蒸餾塔主體之價格計算：

設備購買費用計算式：

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2$$

其中

$C_p^o$ ：基本條件之購價 (Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ ：Constant，如附錄 D

$A$ ：設備參數，此為蒸餾塔體積

裸模組成本  $C_{BM,1}$  (Bare module cost) 計算式：

$$C_{BM,1} = \beta \times C_{BM,1}^* \times \frac{CEPCI(2012)}{CEPCI(2001)}$$

$$C_{BM,1}^* = C_p^o F_{BM}$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_p$$

其中

$\beta$ ：修正因子，傳統蒸餾程序之  $\beta=1$ ，DWC 塔中間含有一個隔板，

故 DWC 之  $\beta=1.1$ ，DWC 塔中間含有二個隔板，故 DWC 之  $\beta=1.15$

$B_1$ 、 $B_2$ ：Constant，如附錄 D

$F_{BM}$ ：裸模組成本因子 (Bare module cost factor)

$F_M$ ：構造材質因子 (Material of construction factor)， $F_M = 1$

$F_p$ ：壓力因子 (Pressure factor)， $F_p = 1$

$C_{BM,1}$ ：裸模組成本，為塔殼之設備成本

6. 蒸餾塔塔板之價格計算：

設備購買費用計算式：

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2$$

其中

$C_p^o$ ：基本條件之購價 (Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ ：Constant，如附錄 D

$A$ ：設備參數，此為蒸餾塔之截面積

裸模組成本  $C_{BM}$  (Bare module cost) 計算式：

$$C_{BM,2} = \beta \times C_{BM,2}^* \times \frac{CEPCI(2012)}{CEPCI(2001)}$$

$$C_{BM,2}^* = C_p^o N F_{BM} f_q$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P$$

$$\log f_q = 0.4771 + 0.08516 \log N - 0.3473 (\log N)^2$$

其中

$B_1$ 、 $B_2$ ：Constant，如附錄 D

$F_{BM}$ ：裸模組成本因子 (Bare module cost factor)

$f_q$ ：板數參數，適用於板數小於 20 板時，若板數大於或等於 20 板時，

$$f_q = 1$$

$F_M$ ：構造材質因子 (Material of construction factor)， $F_M = 1$

$F_P$ ：壓力因子 (Pressure factor)， $F_P = 1$

$N$ ：板數

$C_{BM,2}$ ：裸模組成本，為隔板左右兩端板數相同時，塔殼之設備成本

由於隔板左右兩邊之板數不同，故分成兩部分計算塔板之價格，一部分為隔板左右兩端板數相同，另一部分為隔板左右兩端板數不同。先計算出隔板左右兩端板數相同之每一個塔板成本，接著再利用截面積比計算出隔板左右兩端板數不同時的所有塔板成本。

$$C_{BM,3} = \frac{C_{BM,2}}{N_1} \times \frac{A_1}{A_2} \times N_2$$

其中

$C_{BM,3}$ ：為隔板左右兩端板數不同時，塔殼之設備成本

$N_1$ ：為隔板左右兩端板數相同時之塔板數

$A_1$ ：為隔板左右兩端板數相同時之塔截面積

$A_2$ ：為隔板左右兩端板數不同時之塔截面積

$N_2$ ：為隔板左右兩端板數不同時之塔板數

## 7. 熱交換器之價格計算：

設備購買費用計算式：

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2$$

其中

$C_p^o$ ：基本條件之購價 (Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ ：Constant，如附 D

A：設備參數，此為熱交換面積

裸模組成本  $C_{BM,4}$  (Bare module cost) 計算式：

$$C_{BM,4} = \beta \times C_{BM,4}^* \times \frac{CEPCI(2012)}{CEPCI(2001)}$$

$$C_{BM,4}^* = C_P^o F_{BM}$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P$$

其中

$B_1$ 、 $B_2$ ：Constant，如附錄 D

$F_{BM}$ ：裸模組成本因子 (Bare module cost factor)

$F_M$ ：構造材質因子 (Material of construction factor)， $F_M = 1$

$F_P$ ：壓力因子 (Pressure factor)， $F_P = 1$

$C_{BM,4}$ ：裸模組成本，為熱交換器之設備成本

#### 8. 分相器之價格計算：

容器是屬於液體儲存容器，其設計主要重點為：

- 容器之長與直徑之比為 3：1。
- 容器之大小必須依據其體積流量，並估算擁有 20 分鐘緩衝時間。
- 將視體積流量於容器中為半滿狀態。

容器體積大小計算式：

$$V_V = u \times 20(\text{min}) \times 2$$

其中

$V_V$  : 容器體積 ( $m^3$ )

$u$  : 體積流量 ( $m^3/min$ )

利用下式求得容器直徑  $D_V$  :

$$V_V = \pi \times D_V^2 / 4 \times H_V$$

其中

$H_V$  : 容器高度 (m)

$D_V$  : 容器直徑 (m)

利用下式求得容器高度  $H_V$  :

$$V_V = \pi \times D_V^2 / 4 \times 3 \times D_V$$

設備購買費用計算式 :

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2$$

其中

$C_p^o$  : 基本條件之購價 (Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  : Constant, 如附錄 D

$A$  : 設備參數, 此為容器之體積

裸模組成本  $C_{BM,5}$  (Bare module cost) 計算式 :

$$C_{BM,5} = \beta \times C_{BM,5}^* \times \frac{CEPCI(2012)}{CEPCI(2001)}$$

$$C_{BM,5}^* = C_P^o F_{BM}$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P$$

其中

$B_1$ 、 $B_2$ ：Constant，如附錄 D

$F_{BM}$ ：裸模組成本因子 (Bare module cost factor)

$F_M$ ：構造材質因子 (Material of construction factor) ， $F_M = 1$

$F_P$ ：壓力因子 (Pressure factor) ， $F_P = 1$

$C_{BM,5}$ ：裸模組成本，為熱交換器之設備成本

9. 觸媒之價格計算：

$$\text{Catalyst cost} (\$/\text{year}) = 9259.32 (\$/\text{m}^3) \times V \times 0.5 \times NT_{rxn}$$

其中

$V$ ：每一板之液體體積( $\text{m}^3$ )

$NT_{rxn}$ ：反應段板數

觸媒壽命為每三個月更換一次

10. 蒸汽之價格計算：

$$\text{Steam cost} (\$/\text{year}) = 13.28 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9 \text{J}} \times Q_R (\text{W}) \times \frac{3600\text{s}}{\text{hr}} \times \frac{8332\text{hr}}{\text{year}}$$

11. 冷卻水之價格計算：

$$\text{Cooling water cost} (\$/\text{year}) = 0.354 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9 \text{J}} \times Q_C (\text{W}) \times \frac{3600\text{s}}{\text{hr}} \times \frac{8332\text{hr}}{\text{year}}$$

12. 總年成本(TAC)：

$$\text{TAC} = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{\min}}$$

其中

設備成本(capital cost)=蒸餾塔主體成本+蒸餾塔塔板成本+熱交換器

成本+分相器成本

操作成本(operating cost)=冷卻水成本+蒸汽成本+觸媒成本

$i_{\min}$ ：設備成本回收最低年限





## 附錄 B 總年成本之估算(Douglas,1988)

根據文獻(Douglas, 1988 and Arifin and Chien, 2007 and Chang et al., 2012)所提供之計算式進行設備成本之估算，Marshall & Swift equipment cost index (M&S)在 2011 年 4th 為 1536.5，如附錄 E 所示，假設每年操作時間為 8322 小時，板間距為 0.6 m，flooding 為 0.8%，塔板每板之板效率為 0.5，蒸餾塔材質為碳鋼。

1. 再沸器熱交換面積,  $A_R$  (ft<sup>2</sup>) :

$$A_R = \frac{Q_R}{U \cdot \Delta T}$$

其中

$Q_R$  : 再沸器熱交換之熱傳量(Btu/hr)

$U$  : 總熱傳係數,  $U=250$  Btu/(hr·ft<sup>2</sup>·°F)

$\Delta T$  : 45°F

2. 冷凝器熱交換面積,  $A_C$  (ft<sup>2</sup>) :

$$A_C = -\frac{Q_C}{U \cdot \Delta T}$$

其中

$Q_C$  : 冷凝器熱交換之熱傳量(Btu/hr)

$U$  : 總熱傳係數,  $U=150$  Btu/(hr·ft<sup>2</sup>·°F)

$$\Delta T = \frac{120 - 90}{\ln\left(\frac{T_c - 90}{T_c - 120}\right)}$$

$T_c$  : 冷凝器之溫度(°F)

3. 塔徑之計算  $D_c(\text{ft})$  :

$$D_c = \sqrt{\frac{1}{900\pi} \left( \frac{M_w \cdot R_{gas} \cdot T}{\rho_v} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot V_{\max}^{\frac{1}{2}}}$$

其中

$$M_w = \frac{M_w \text{塔頂} + M_w \text{塔底}}{2} \quad (\text{lb/lbmole})$$

$$\rho_v = \frac{\rho_v \text{塔頂} + \rho_v \text{塔底}}{2} \quad (\text{lb/ft}^3)$$

$$V = \frac{V \text{塔頂} + V \text{塔底}}{2} \quad (\text{lbmole/hr})$$

4. 塔高之計算  $L_c(\text{ft})$  :

$$L_c = 2.4 \times N_T$$

其中

$N_T$  : 總板數

5. 蒸餾塔主體之價格計算 :

$$\text{Column cost}(\$) = \beta \cdot \frac{M \& S}{280} 101.9 D_c^{1.066} L_c^{0.82} \cdot (2.18 + 1 \times 1)$$

其中

$\beta$  : 修正因子, 傳統蒸餾塔之  $\beta=1$ , 而 DWC 塔中間含有一個隔板,

故 DWC 之  $\beta=1.1$ ，而 DWC 塔中間含有二個隔板之程序， $\beta=1.15$

6. 蒸餾塔塔板之價格計算：

$$\text{tray cost}(\$) = \frac{M \& S}{280} 4.7 D_c^{1.55} L_{C1} \cdot (1+0+0) + \frac{M \& S}{280} 4.7 D_c^{1.55} L_{C2} \cdot (1+0+0) \cdot \frac{A_2}{A_1}$$

由於隔板左右兩邊之板數不同，故分成兩部分計算塔板之價格，第一部分為隔板左右兩端板數相同，第二部分為隔板左右兩端只有一邊有塔板。

其中

$L_{C1}$ ：隔板左右兩端板數相同時，其板數加上隔板上端板數之塔高

$L_{C2}$ ：隔板左右兩端只有一邊有塔板時之塔高

$A_1$ ：隔板左右兩端板數相同時，其塔板之面積

$A_2$ ：隔板左右兩端只有一邊有塔板時之塔板面積

7. 熱交換器之價格計算：

$$\text{Reboiler cost}(\$) = \frac{M \& S}{280} \times 101.3 \times A_R^{0.65} (2.29 + F_C)$$

$$\text{Condenser cost}(\$) = \frac{M \& S}{280} \times 101.3 \times A_C^{0.65} (2.29 + F_C)$$

其中

$$F_C = (F_d + F_p) F_m$$

再沸器之  $F_C = (1.35 + 0) \times 1$

冷凝器之  $F_C = (1 + 0) \times 1$

8. 分相器之價格計算：

$$\text{Column cost}(\$) = \frac{M \& S}{280} 101.9 D_D^{1.066} L_D^{0.82} \cdot (2.18 + 1 \times 1)$$

其中

$D_D$ ：分相器之直徑

$L_D$ ：分相器之長度

9. 蒸汽之價格計算：

$$\text{Steam cost}(\$ / \text{year}) = 13.28 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9 \text{J}} \times Q_R (W) \times \frac{3600s}{hr} \times \frac{8332hr}{year}$$

10. 冷卻水之價格計算：

$$\text{Cooling water cost}(\$ / \text{year}) = 0.354 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9 \text{J}} \times Q_C (W) \times \frac{3600s}{hr} \times \frac{8332hr}{year}$$

11. 總年成本(TAC)：

$$\text{TAC} = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{\min}}$$

其中

設備成本(capital cost)=蒸餾塔主體成本+蒸餾塔塔板成本+熱交換器

成本+分相器成本

操作成本(operating cost)=冷卻水成本+蒸汽成本+觸媒成本

$i_{\min}$ ：設備成本回收最低年限， $i_{\min}=3、5、10$

# 附錄 C 2012 年化工廠成本指數

## Economic Indicators

2010 2011 2012

DOWNLOAD THE CEPCI TWO WEEKS SOONER AT [WWW.CHE.COM/PCI](http://WWW.CHE.COM/PCI)

### CHEMICAL ENGINEERING PLANT COST INDEX (CEPCI)

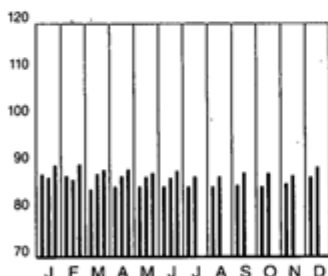
(1957-59 = 100)	May '12 Prelim.	Apr. '12 Final	May '11 Final	Annual Index:
<b>CE Index</b>	593.8	595.9	581.9	<b>2004 = 444.2</b>
Equipment	726.2	730.2	707.5	<b>2005 = 468.2</b>
Heat exchangers & tanks	683.6	686.9	673.0	<b>2006 = 499.6</b>
Process machinery	680.1	680.7	663.7	<b>2007 = 525.4</b>
Pipe, valves & fittings	926.7	935.7	861.8	<b>2008 = 575.4</b>
Process instruments	428.9	430.8	441.8	<b>2009 = 521.9</b>
Pumps & compressors	928.1	921.8	905.4	<b>2010 = 550.8</b>
Electrical equipment	515.2	514.9	503.0	<b>2011 = 585.7</b>
Structural supports & misc	763.8	774.2	755.7	
Construction labor	322.9	320.7	325.2	
Buildings	527.7	527.1	518.6	
Engineering & supervision	328.3	328.4	332.9	



### CURRENT BUSINESS INDICATORS

	LATEST	PREVIOUS	YEAR AGO
CPI output index (2007 = 100)	Jun. '12 = 88.4	May '12 = 87.9	Apr. '12 = 88.7
CPI value of output, \$ billions	May '12 = 2,133.8	Apr. '12 = 2,132.5	Mar. '12 = 2,167.3
CPI operating rate, %	Jun. '12 = 76.3	May '12 = 75.9	Apr. '12 = 76.6
Producer prices, industrial chemicals (1982 = 100)	Jun. '12 = 312.7	May '12 = 324.4	Apr. '12 = 339.6
Industrial Production in Manufacturing (2007 = 100)	Jun. '12 = 94.7	May '12 = 94.3	Apr. '12 = 94.7
Hourly earnings index, chemical & allied products (1992 = 100)	Jun. '12 = 156.7	May '12 = 157.5	Apr. '12 = 160.5
Productivity index, chemicals & allied products (1992 = 100)	Jun. '12 = 104.5	May '12 = 104.2	Apr. '12 = 104.7

### CPI OUTPUT INDEX (2007 = 100)



### CPI OUTPUT VALUE (\$ BILLIONS)



### CPI OPERATING RATE (%)



Current Business Indicators provided by IHS Global Insight, Inc., Lexington, Mass.

### CURRENT TRENDS

Capital equipment prices, as reflected in the CE Plant Cost Index (CEPCI; top), dropped 2% from April to May (the most recent data). Meanwhile, all of the Current Business Indicators from IHS Global Insight (middle), including the operating rate, increased slightly from May to June.

According to the American Chemistry Council (ACC; Washington, D.C.; [www.americanchemistry.com](http://www.americanchemistry.com)), in its most recent weekly report at CE press time, overall prices for chemicals fell by 1.0% in June after rising 0.5% in May. June prices fell for pharmaceuticals (-0.6%) and other chemistry (excluding pharmaceuticals; -1.2%), ACC says. Prices for basic chemicals fell by 1.4% as de-

clining prices for organic chemicals (-1.1%), inorganic chemicals (-0.1%), synthetic rubber (-7.8%), and plastics resins (-2.6%) were only partially offset by a gain in manmade fiber prices (+2.8%). Feedstock costs fell 21.3% in June following a 3.3% decline in May. Specialty chemical prices fell 0.7%, with similar declines in coatings and other specialties. Small increases occurred in agricultural chemicals (0.9%) and consumer chemistry (0.2%).

Compared to last year, prices for basic chemicals, inorganic chemicals, specialty chemicals, synthetic rubber and plastic resins are up, ACC says. Prices for bulk petrochemical and organics, however, are off compared to a year ago, down by 1.2%. ■

資料來源：

Chemical Engineering Plant Cost Index, Chemical Engineering, Vol.119 Issue 8, 2012.

## 附錄 D 設備成本參數值

Case 1 (混合酸與甲醇之反應蒸餾蒸餾系統)

● RD+CD :

設備	類型	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$B_1$	$B_2$	$F_M$	$F_P$
蒸餾塔塔殼	Vertical vessel	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	1.0	1.0
蒸餾塔塔板	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	-	-	-	-
冷凝器(RD)	Multiple-pipe	2.7652	0.7282	0.0783	1.74	1.55	1.0	1.0
冷凝器(CD)	Multiple-pipe	2.7652	0.7282	0.0783	1.74	1.55	1.0	1.0
再沸器(RD)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(CD)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0

● R-DWC<sub>L</sub> :

設備	類型	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$B_1$	$B_2$	$F_M$	$F_P$
蒸餾塔塔殼	Vertical vessel	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	1.0	1.0
蒸餾塔塔板	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	-	-	-	-
冷凝器	Fixed-tube	4.3247	-0.303	0.1634	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(左)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(右)	Double-pipe	3.3444	0.2745	-0.0472	1.74	1.55	1.0	1.0

Case 2 (異丙醇與水之共沸蒸餾系統)

● Scheme 3 (文獻)：

設備	類型	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$B_1$	$B_2$	$F_M$	$F_P$
蒸餾塔塔殼	Vertical vessel	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	1.0	1.0
蒸餾塔塔板	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	-	-	-	-
冷凝器	Fixed-tube	4.3247	-0.303	0.1634	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C101)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C201)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C301)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
分相器	Horizontal vessel	3.5565	0.3776	0.0905	1.49	1.52	1.0	1.0



● Scheme 5 (A-DWC) :

設備	類型	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$B_1$	$B_2$	$F_M$	$F_P$
蒸餾塔塔殼	Vertical vessel	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	1.0	1.0
蒸餾塔塔板	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	-	-	-	-
冷凝器	Fixed-tube	4.3247	-0.303	0.1634	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C101)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C201 左)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C201 右)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
分相器	Horizontal vessel	3.5565	0.3776	0.0905	1.49	1.52	1.0	1.0

● Scheme 6 [A-DWC<sub>L-DW</sub>] :

設備	類型	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$B_1$	$B_2$	$F_M$	$F_P$
蒸餾塔塔殼	Vertical vessel	3.4974	0.4485	0.1074	2.25	1.82	1.0	1.0
蒸餾塔塔板	Sieve	2.9949	0.4465	0.3961	-	-	-	-
冷凝器	Fixed-tube	4.3247	-0.303	0.1634	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C101 左)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C101 中)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
再沸器(C101 右)	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0
分相器	Horizontal vessel	3.5565	0.3776	0.0905	1.49	1.52	1.0	1.0

# 附錄 E 2011 年 M&S 設備成本指數

## Economic Indicators

2009 2010 2011

DOWNLOAD THE CEPCI TWO WEEKS SOONER AT [WWW.CHE.COM/PCI](http://WWW.CHE.COM/PCI)

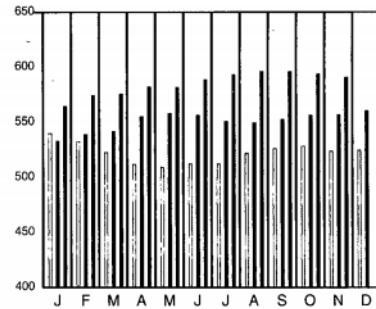
### CHEMICAL ENGINEERING PLANT COST INDEX (CEPCI)

(1957-59 = 100)

	Nov.'11 Prelim.	Oct.'11 Final	Nov.'10 Final
<b>CE Index</b>	590.8	594.0	556.7
Equipment	721.0	724.7	669.0
Heat exchangers & tanks	686.6	691.5	618.3
Process machinery	674.0	674.9	627.0
Pipe, valves & fittings	899.3	906.3	847.0
Process instruments	428.0	432.5	426.1
Pumps & compressors	910.4	911.5	904.0
Electrical equipment	510.6	508.8	487.1
Structural supports & misc	767.5	769.8	688.2
Construction labor	326.9	330.0	328.8
Buildings	518.5	521.2	501.4
Engineering & supervision	330.4	330.4	336.1

**Annual Index:**

2003 = 402.0
2004 = 444.2
2005 = 468.2
2006 = 499.6
2007 = 525.4
2008 = 575.4
2009 = 521.9
2010 = 550.8



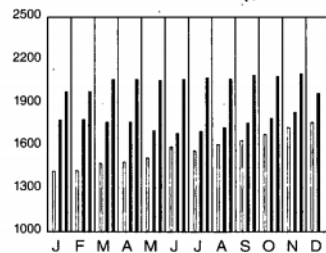
### CURRENT BUSINESS INDICATORS

	LATEST	PREVIOUS	YEAR AGO
CPI output index (2007 = 100)	Dec.'11 = 88.6	Nov.'11 = 87.7	Oct.'11 = 87.9
CPI value of output, \$ billions	Nov.'11 = 2,110.9	Oct.'11 = 2,095.8	Sep.'11 = 2,102.2
CPI operating rate, %	Dec.'11 = 76.6	Nov.'11 = 75.8	Oct.'11 = 75.9
Producer prices, industrial chemicals (1982 = 100)	Dec.'11 = 309.6	Nov.'11 = 320.2	Oct.'11 = 331.0
Industrial Production in Manufacturing (2007 = 100)	Dec.'11 = 92.1	Nov.'11 = 91.3	Oct.'11 = 91.6
Hourly earnings index, chemical & allied products (1992 = 100)	Dec.'11 = 164.8	Nov.'11 = 156.7	Oct.'11 = 157.2
Productivity index, chemicals & allied products (1992 = 100)	Dec.'11 = 111.0	Nov.'11 = 111.0	Oct.'11 = 109.8

#### CPI OUTPUT INDEX (2007 = 100)



#### CPI OUTPUT VALUE (\$ BILLIONS)



#### CPI OPERATING RATE (%)



Current Business Indicators provided by IHS Global Insight, Inc., Lexington, Mass.

### MARSHALL & SWIFT EQUIPMENT COST INDEX

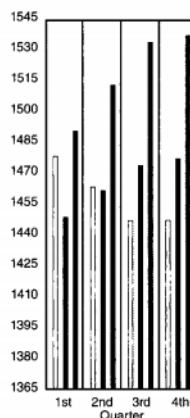
(1926 = 100)

	4th Q 2011	3rd Q 2011	2nd Q 2011	1st Q 2011	4th Q 2010
<b>M &amp; S INDEX</b>	1,536.5	1,533.3	1,512.5	1,490.2	1,476.7
Process industries, average	1,597.7	1,592.5	1,569.0	1,549.8	1,537.0
Cement	1,596.7	1,589.3	1,568.0	1,546.6	1,532.5
Chemicals	1,565.0	1,559.8	1,537.4	1,519.8	1,507.3
Clay products	1,583.6	1,579.2	1,557.5	1,534.9	1,521.4
Glass	1,495.7	1,491.1	1,469.2	1,447.2	1,432.7
Paint	1,613.6	1,608.7	1,584.1	1,560.7	1,545.8
Paper	1,507.6	1,502.4	1,480.7	1,459.4	1,447.6
Petroleum products	1,704.9	1,698.7	1,672.0	1,652.5	1,640.4
Rubber	1,644.2	1,641.4	1,617.4	1,596.2	1,581.5
<b>Related Industries</b>					
Electrical power	1,515.0	1,517.6	1,494.9	1,461.2	1,434.9
Mining, milling	1,659.6	1,648.6	1,623.5	1,599.7	1,579.4
Refrigeration	1,889.4	1,884.4	1,856.4	1,827.8	1,809.3
Steam power	1,574.3	1,572.2	1,546.5	1,523.0	1,506.4

**Annual Index:**

2003 = 1,123.6	2004 = 1,178.5	2005 = 1,244.5	2006 = 1,302.3
2007 = 1,373.3	2008 = 1,449.3	2009 = 1,468.6	2010 = 1,457.4

Source: Marshall & Swift's Marshall Valuation Service manual. Reprinted and published with permission of Marshall & Swift/Boeckh, LLC and its licensors, copyright 2010. May not be reprinted, copied, automated or used for valuation without permission.



### CURRENT TRENDS

Capital equipment prices, as reflected in the CE Plant Cost Index (CEPCI), decreased 0.53% from October to November. Decreases are typical during the third quarter.

Meanwhile, the CPI Operating Rate, as reported from IHS Global Insight, increased 0.8% from November to December. The CPI Output Index increased from 87.7 to 88.6 (where 2007=100).

Visit [www.che.com/pci](http://www.che.com/pci) for more information and other tips on capital cost trends and methodology. ■

# 簡 歷

姓 名： 陳玟羽

出 生 地： 南投縣

出生年月日： 民國七十七年六月六日

學 歷： 東海大學化學工程與材料工程所畢業

經 歷： 東海大學化學工程與材料工程系教學助理

