

# 內隔板式反應蒸餾與共沸蒸餾程序之設計

研究生：陳玟羽

指導教授：程學恒 博士

**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。  
**關鍵字：**內隔板式蒸餾、反應蒸餾、共沸蒸餾、設計

## 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%，蒸餾裝置所消耗的能源約佔整個化學工業的 45%，國際能源價格近年來不斷攀升、京都議定書的實施與環保意識的抬頭，開發節能的系統已成為國際間相當關注的重要議題。針對三成份的分離系統，將傳統蒸餾程序的第一支塔與第二支塔之間進行熱結合(thermal coupling)，如圖 1(a)所示，即移除一個再沸器或冷凝器，在此稱為部分熱結合蒸餾程序。若將兩支塔進行完全熱結合，即移除一個再沸器與冷凝器，稱此為 Petlyuk 程序。最後將兩支塔結合成一支蒸餾塔，並在塔內中間放置一個垂直隔板，稱之為內隔板式蒸餾塔 (Dividing-Wall Column, DWC)，此種程序相較於傳統蒸餾程序，除了節能外，尚可降低總年成本 (Total Annual Cost, TAC)。

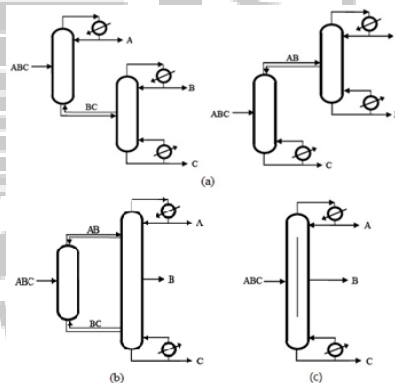


圖 1、(a)部分熱結合蒸餾程序 (b)Petlyuk 程序 (c) 內隔板式蒸餾程序

DWC 除了可將隔板置於中間(DWC<sub>M</sub>)外，還可置於上端(DWC<sub>U</sub>)或下端(DWC<sub>L</sub>)；亦有雙隔板之程序(DWC<sub>DW</sub>)，如圖 2 所示。理論上 DWC 可應用於反應蒸餾(R-DWC)、共沸蒸餾(A-DWC)與萃取蒸餾(E-DWC)，如圖 3 所示。

基本上再混和效應是造成傳統蒸餾程序耗能大的主因之一，圖 4 顯示成份 B 在傳統蒸餾程序與 DWC 程序塔內之濃度分布

圖，傳統蒸餾程序在第一支塔下段有再混和效應發生，而 DWC 程序則無此現象發生。

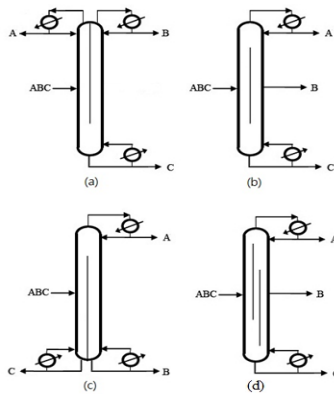


圖 2、DWC 之型式 (a)  $DWC_U$  (b)  $DWC_M$  (c)  $DWC_L$  (d)  $DWC_{DW}$

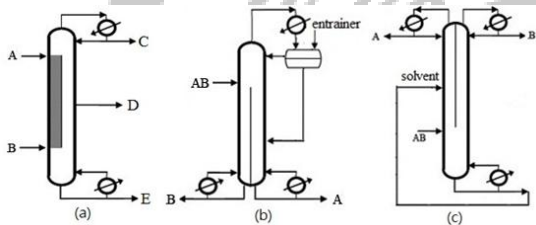


圖 3、DWC 之程序應用 (a) R-DWC (b) A-DWC (c) E-DWC

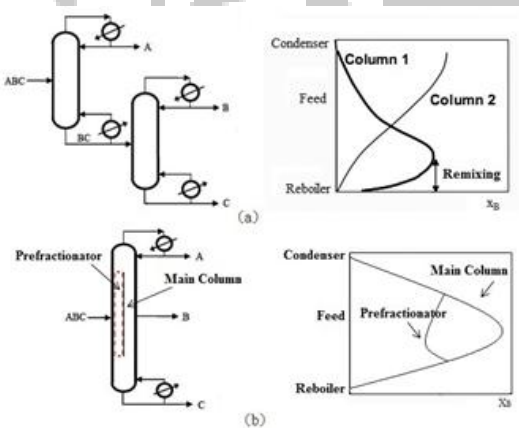


圖 4、成份 B 濃度分布圖 (a) 傳統蒸餾程序 (b) DWC 程序

BASF 早在 1985 年即建立第一座工業應用 DWC 程序，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，如 UOP 公司將 DWC 應用於 Pacol Process 方面，進料為戊烷、苯、C7+ 烯烴類及 C7+ 芳香族之混合物，結果顯示 DWC 相較於傳統蒸餾程序可節能約 50%，設備成本也降

低了 30% (Yildirim et al., 2011)。Dünnebier and Pantelides (1999) 則利用 DWC 進行 C4 碳氫化合物之分離系統模擬，結果亦顯示 DWC 能源消耗量較傳統蒸餾程序少 32%、總年成本可減少 21.6%。Sun et al. (2010) 模擬了異丙醇與水之非均相共沸系統，顯示出 A-DWC<sub>L</sub> 程序比傳統共沸蒸餾序列少 22.6% 能源消耗量，總年成本少 24%。

### CASE I - 內隔板式反應蒸餾程序

本案例模擬乙酸 (Acetic Acid, HAc)、丙酸 (Propionic Acid, HPr) 與甲醇 (Methanol, MeOH) 進行酯化反應生成醋酸乙酯 (Methyl Acetate, MeAc)、醋酸丙酯 (Methyl Propionate, MePr) 與水 (H<sub>2</sub>O) 之系統 (巫衍儀, 2007)，在液相中使用 NRTL 模式來計算液相活性係數，在氣相中則以第二維里係數修正了因聚合而產生的二聚體、三聚體等非理想氣體之行為。熱力學參數由實驗數據用以擬合活性係數模式迴歸而求得，乙酸+丙酸之實驗數據來自 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 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。動力學模式採用 Tsai et al. (2010, 2011) 所提出之 LHHW 反應速率式，其催化劑為固體酸性觸媒 (Amberlyst 36)。

該系統之混合酸進料組成為 88mole% 乙酸與 12mole% 丙酸，進料量為 50 kmol/h，

甲醇與混合酸等比例進料，產物規格則為 99mole% 水、98wt% 乙酸甲酯與 99mole% 丙酸甲酯，操作皆在常壓之下。首先進行傳統反應蒸餾程序之最適化設計，此處稱第一支塔為反應蒸餾塔(Reactive Distillation, RD)，第二支塔稱為傳統蒸餾塔(Conventional Distillation, CD)，模擬該系統時做了下面 3 點假設：

1. 甲醇、混合酸進料條件皆為飽和液體。
2. 反應蒸餾塔塔板堰高度為 10.16 公分，傳統蒸餾塔塔板堰高度為 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。

針對傳統反應蒸餾程序，影響總年成本的變數為混合酸進料板位置、甲醇進料板位置、RD 塔之反應段板數、RD 塔之精餾段板數、RD 塔之氣提段板數、CD 塔之進料板位置與 CD 塔之總板數、各個塔之回流比與再沸器蒸汽量，如以最小 TAC 為目標，穩態之最佳設計步驟如下：

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。

本程序之總年成本乃根據 Turton et al. (2009)，根據最適化之步驟得到的最佳傳統反應蒸餾程序(RD+CD)如圖 5 所示。

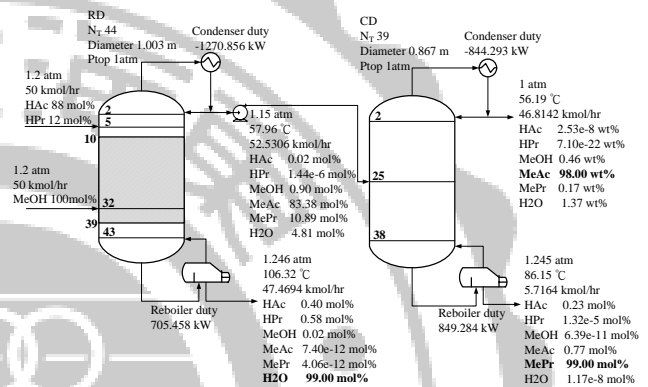


圖 5、傳統反應蒸餾程序之最適化設計

本研究同時探討了內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC<sub>L</sub>)之設計，此程序含有 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、隔板上端位置與兩個再沸器之負荷量。此處以最小化再沸器總負荷量為目標，最佳化設計步驟如下：

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汽量最小，
6. 回到第 2 步驟，調整液體分配比使再沸器總蒸汽量最小，
7. 回到第 1 步驟，調整隔板上端之位置使再沸器總蒸汽量最小為止。

經由上面設計步驟所得之最佳

R-DWC<sub>L</sub> 程序如圖 6 所示。

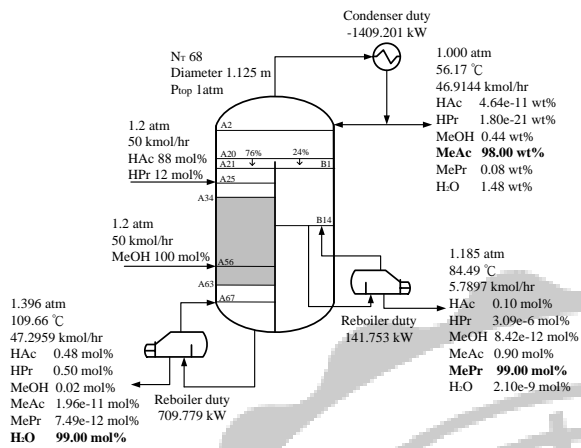


圖 6、R-DWC<sub>L</sub> 之最適化設計程序

表 1 顯示傳統反應蒸餾程序與 R-DWC<sub>L</sub> 程序之再沸器負荷量與 TAC，在再沸器總負荷方面，R-DWC<sub>L</sub> 相較於 RD+CD 降低了 45.2%。在總年成本方面， $i_{min}$  為設備成本回收最低年限，分別為 3 年、5 年與 10 年，R-DWC<sub>L</sub> 較 RD+CD 減少了 34-37%。

表 1、RD+CD 程序與 R-DWC<sub>L</sub> 程序耗能與經濟效益之比較

System Configuration	RD+CD	R-DWC <sub>L</sub>
Total reboiler duty (W)	1,554,742	851,532
Total reboiler duty ratio	1.000(base)	0.548
$i_{min}=3$	TAC ( $10^3$ \$/year)	1,062,318
	Cost ratio	1.000(Base)
$i_{min}=5$	TAC ( $10^3$ \$/year)	929,469
	Cost ratio	1.000(Base)
$i_{min}=10$	TAC ( $10^3$ \$/year)	829,832
	Cost ratio	1.000(Base)

### CASE II - 內隔板式共沸蒸餾程序

本案例模擬了異丙醇 (Isopropyl Alcohol, IPA) 與水 (H<sub>2</sub>O) 之非均相共沸系統之分離，使用之夾帶劑為環己烷 (Cyclohexane, CyH)。在液相中使用 NRTL 模式來計算液相活性係數，在氣相中則假設為理想氣體，該系統之二元交互作用參數來

自於文獻 (Wang et al., 1998)。

Chang et al. (2012) 提出了含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序 (圖 7)，其再沸器總負荷量與總年成本為文獻中較優之程序，故本文乃根據該程序 (Scheme 1) 的進料條件與產物規格進行了內隔板式共沸蒸餾程序 (A-DWC<sub>L</sub>) 之最適化設計，進料異丙醇與水比為 1:1，進料量為 100 kmol/h，進料溫度為 25°C，產物規格為 99.9 mole% H<sub>2</sub>O 與 99.9999 mole% IPA，本程序只調整第二支塔 (DWC)，其

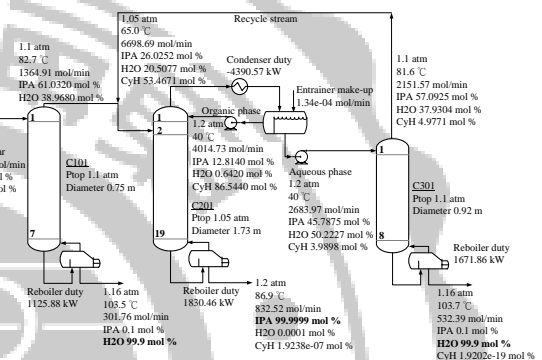


圖 7、含兩支汽提塔之共沸蒸餾程序 (Chang et al., 2012)

自由度為 5，分別是：塔頂回流量、第一支塔塔頂進入 DWC 之位置、隔板上端位置、水相進料位置與液體分配比，以最小再沸器總負荷量為目標，最佳設計步驟如下：

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，
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，

- 回到第 2 步驟，調整液體分配比使再沸器總負荷量最小，
- 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。

依上面步驟所得之最適化 A-DW<sub>L</sub> 程序顯示在圖 8 中，稱之為 Scheme 2。同時在殘餘曲線圖(Residue Curve Maps, RCM)繪出相對應之操作曲線，如圖 9 所示。

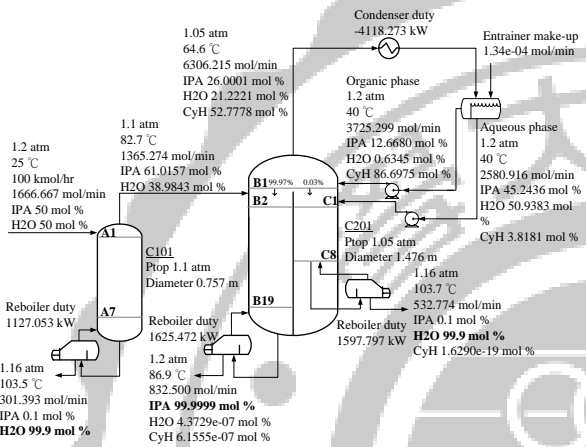


圖 8、最適化內隔板式共沸蒸餾程序 (Scheme 2)

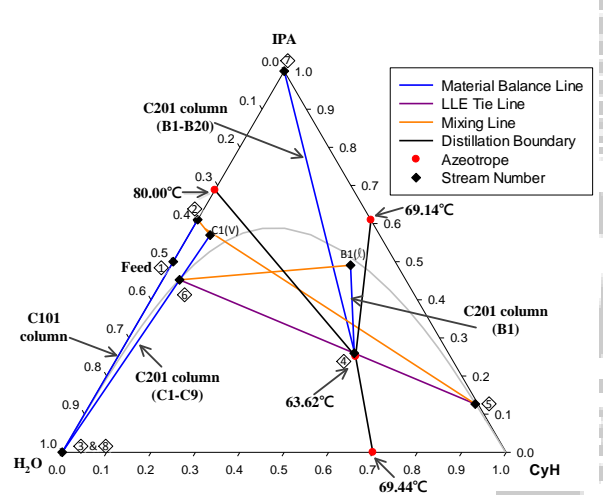


圖 9、Scheme 2 之 RCM 與操作曲線

本研究還探討了 DW<sub>L</sub> 塔內含有兩個隔板之程序(DW<sub>L</sub>-DW)，其自由度為 7，分別是新鮮進料位置、水相進料位置、塔頂回流量、2 個隔板上端位置與 2 個液體分配比，此程序以再沸器總負荷量最小為目標，最佳設計步驟如下：

- 固定右隔板上端之位置，
- 設定左隔板上端之位置，
- 設定第一個液體分配比，
- 設定第二個液體分配比，
- 設定水相進料位置，
- 設定新鮮進料位置，
- 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
- 調整回流量使再沸器總負荷量最小，
- 回到第 6 步驟，調整新鮮進料位置使再沸器總負荷量最小，
- 回到第 5 步驟，調整水相進料位置比使再沸器總負荷量最小，
- 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，
- 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，
- 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，
- 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。

最適化的 DW<sub>L</sub>-DW 程序顯示於圖 10，

稱之為 Scheme 3。其 RCM 與相對應之操作曲線如圖 11 所示。

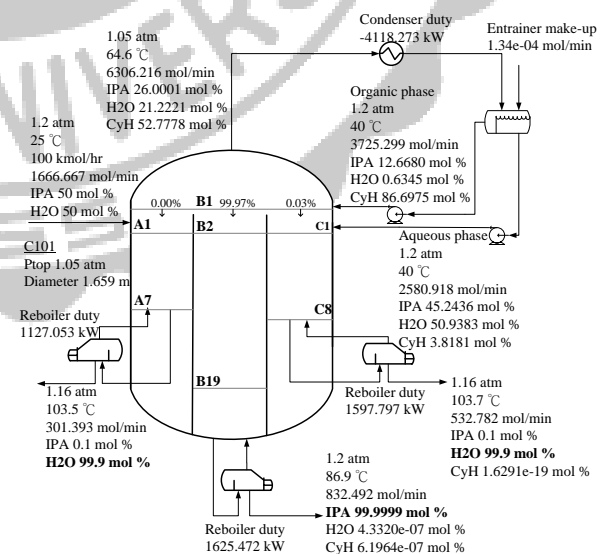


圖 10、最適化含雙隔板之內隔板式共沸蒸餾程序(Scheme 3)

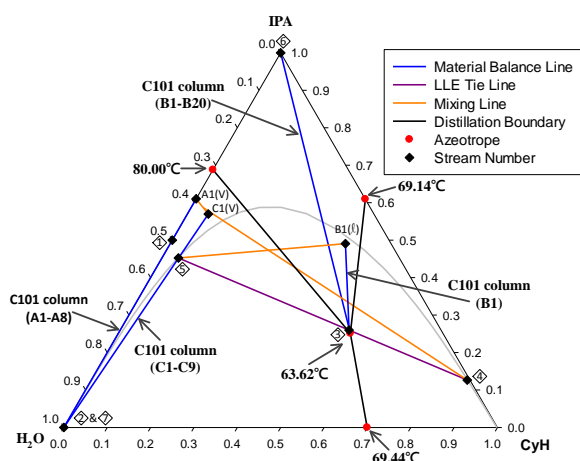


圖 11、Scheme 3 之 RCM 與操作曲線

表 2 顯示了 Scheme 1-3 之能源消耗量與總年成本，在再沸器總負荷量方面，Scheme 2 與 Scheme 3 相較於 Scheme 1 皆降低了 6.0%。在總年成本方面，Scheme 2 相較於 Scheme 1 減少了 7-9%，Scheme 3 相較於 Scheme 1 也減少了約 7.5-10%。

表 2、Scheme 1- 3 耗能與經濟效益之比較

System Configuration	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	
Total reboiler duty (W)	4,628,196	4,350,322	4,350,322	
Total reboiler duty ratio	1.000(Base)	0.940	0.940	
$i_{\min}=3$	TAC (\$/year)	2,285,697	2,084,288	1,774,488
	Cost ratio	1.000(Base)	0.912	0.898
$i_{\min}=5$	TAC (\$/year)	2,126,590	1,960,368	1,940,651
	Cost ratio	1.000(Base)	0.922	0.913
$i_{\min}=10$	TAC (\$/year)	2,007,260	1,867,428	1,857,569
	Cost ratio	1.000(Base)	0.930	0.925

#### 四、結論

本研究探討了以內隔板式蒸餾程序應用於兩個不同的反應蒸餾與共沸蒸餾系統，經由以上二個案例之模擬，顯示內隔板式蒸餾程序在節能與總年成本方面皆優於傳統蒸餾程序。

#### 參考文獻

- Chang, W. T., C. T. Huang and S. H. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2997-3006 (2012).
- Dünnebier, G., C. C. Pantelides, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 162-176 (1999).
- Hsieh, C. T.; Ji, W. Y.; Lin, H.; Lee, M. J., *Fluid Phase Equilib.*, **271**, 69-75 (2008).
- Hsieh, C. T.; Lee, M. J.; Lin, H. M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7927-7933 (2008).
- Ito, T.; Yoshida, F., *J. Chem. Eng. Data.*, **8**, 315-320 (1963).
- Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **51**, 194-205(1986).
- Sawistowski, H.; Pilavakis P. A., *J. Chem. Eng. Data.*, **27**, 64-71(1982).
- Stephenson, R.; Stuart, J., *J. Chem. Eng. Data.*, **31**, 56-70 (1986).
- Sun, L. Y., X. W. Chang, Y. M. Zhang, J. Li and Q. S. Li, *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 395-404 (2010).
- Tsai, Y. T., H. Lin and M. J. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 1171-1176 (2010).
- Tsai, Y. T., H. Lin and M. J. Lee, *Chem. Eng. J.*, **171**, 1367-1372 (2011).
- Turton, R.; Bailie, R. C.; Whiting, W. B.; Shaeiwitz J. A., "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes," 3rd Edition, Prentice Hall, (2009).
- Wang, C. J., D. S. H. Wong, I.-L. Chien, R. F. Shih, W. T. Liu and C. S. Tsai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2835-2843 (1998).
- Yildirim, Ö., A. A. Kiss and E. Y. Kenig, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 403-417 (2011).
- 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," 碩士論文, 台灣大學化學工程研究所. (2007).