

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：程學恆 博士

混合酸酯化反應蒸餾系統之最佳化設計

Optimal Design of Mixed Acid Esterification System

研究生：林宗穎 撰

中華民國 105 年 7 月

## 中文摘要

反應蒸餾程序具有節省設備成本，以及提昇反應轉化率的特色，而內隔板式蒸餾程序則除了可減少設備成本之外，同時具有節能效果，本研究即以甲醇與混合酸進行酯化反應之系統為例，探討了反應蒸餾系統之設計與最適化，製程主要目的乃為了生產純度 98 wt% 乙酸甲酯及純度 99 mole% 丙酸甲酯，並移除廢水產物，其中傳統蒸餾程序以最小年總成本為目標而進行最適化，深入探討了甲醇過量比( $R_m$ )對該製程最適化之影響，發現當  $R_m$  值介於 1 與 1.022 之間時，可以使用兩支蒸餾塔達到設定之規格，而  $R_m$  值高於 1.022 時，則需三支塔方能達到設定之規格，在  $R_m$  值設定為 1.022，可得到最佳的傳統反應蒸餾程序所對應之最佳  $R_m$  值。

在另一方面，吾人同時以最適之傳統反應蒸餾程序為基礎，轉換成內隔板式反應蒸餾程序，並加以最適化，結果顯示在再沸器總負荷量方面，內隔板式反應蒸餾程序相較於傳統反應蒸餾程序節省了 49.1%，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減少了 15.1%，最後吾人發現內隔板式反應蒸餾在節能方面與年總成本方面皆優於傳統蒸餾程序。

## Abstract

Reduced equipment costs and increased conversions are notable features of reactive distillation processes. On the other hand, dividing-wall distillation units can not only reduce equipment costs, but also save energy. In the context, this study explores the design and optimization of a reactive distillation system involving the esterification of mixed acids with methanol. The main purpose of the process is to produce 98 wt% methyl acetate and 99 mole% methyl propionate, and to remove wastewater at the same time. A conventional reactive distillation process is designed and optimized with the goal of minimizing its total annual cost (TAC), and the effect of methanol to mixed acid ratio ( $R_m$ ) is explored in the process optimization. It has been shown that when  $1 \leq R_m \leq 1.022$ , only two columns are needed to achieve the specified product purities. However, when  $R_m$  is larger than 1.022, an additional column is required. It has been found an optimal conventional reactive distillation (RD) system can be obtained when  $R_m$  is set at 1.022.

On the other hand, the optimal RD system can be transformed to a reactive dividing-wall column (R-DWC) scheme. It can be done with an iterative optimization procedure. The optimized R-DWC scheme revealing a 49.1% reduction in total reboiler duty can be realized, when compared with the optimal conventional RD scheme. In terms of TAC, the R-DWC scheme is also favored with a TAC that is 15.1% less than that of the RD scheme.

## 誌謝

於求學期間，感謝吾師程學恆老師的悉心指導，給予學生在研究上幫助，讓學生的研究能夠順利完成，也獲得許多新知識以及在面對事情處理上的正確態度，使學生養成獨立思考之邏輯性與判斷力。

感謝王聖潔老師，謝謝您解答在模擬過程之問題，使學生對模擬蒸餾程序方面更容易上手。

感謝淡江大學張煖老師、淡江大學陳錫仁老師、東海大學劉佳霖老師三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。另外要特別感謝啟智學長、文騰學長、永長學長和玟羽學姐在學習過程中的指導；亦感謝同學育玄、品豪、及學弟妹婉如、季璋等人，這些日子以來的支持及幫助。

最後，感謝我的家人及身邊的朋友，謝謝你們讓我無憂無慮升學，一路上有你們的陪伴與關心，讓我能順利完成學業。在此，將本文獻給我身邊幫助我、陪伴我及鼓勵我的人。

# 目錄

中文摘要.....	III
Abstract.....	IV
誌謝.....	V
目錄.....	VI
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1.1 前言與動機.....	1
1.2 論文組織與架構.....	2
第二章 文獻回顧.....	4
第三章 熱力學與動力學模式.....	38
3.1 前言.....	38
3.2 熱力學模式.....	38
3.3 動力學模式.....	55
第四章 混合酸酯化反應系統之設計.....	57
4.1 傳統反應蒸餾系統設計.....	57
4.1.1 設計概念.....	57
4.1.2 流程設計.....	58

4.1.3 最適化步驟 .....	65
4.1.4 最適化結果 .....	68
4.1.5 溫度分佈與濃度分佈探討 .....	75
4.1.6 甲醇的過量比對混合酸酯化反應之探討 .....	79
4.2 內隔板式反應蒸餾程序 .....	84
4.2.1 概念設計 .....	84
4.2.2 系統流程設計與最適化 .....	86
4.2.3 最適化結果 .....	89
4.2.4 溫度分佈與濃度分佈探討 .....	95
4.3 模擬結果比較 .....	97
第五章 結論.....	98
符號說明.....	100
參考文獻.....	103
附錄 A 總年成本之估算.....	112
附錄 B 2015 年化工廠成本指數.....	119
附錄 C 設備成本參數值.....	120
簡 歷.....	121

## 表目錄

表 2-1 不同四成分 DWC 之組態的能量與板數需求.....	37
表 3-1 系統內六成份之物理性質 .....	39
表 3-2 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統內之共沸物組成與共沸溫度 .....	40
表 3-3 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾系統二元成分之 NRTL 模式參數 .....	42
表 3-4 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統之相平衡數據來源.....	43
表 3-5 系統組分沸點/共沸點實驗數據與迴歸結果之比較.....	50
表 3-6 混合酸酯化系統之 LHHW 反應速率式參數.....	56
表 4-1 純物質與共沸混合物之沸點排序.....	57
表 4-2 混合酸酯化反應蒸餾系統之最適化模擬結果.....	74
表 4-3 不同 $R_m$ 之 C1 塔最佳化的各項數據.....	81
表 4-4 不同甲醇過量比 $R_m$ 之 C2 塔各項數據.....	82
表 4-5 最適化 R-DWC 程序模擬結果.....	94
表 4-6 傳統反應蒸餾程序與 R-DWC 程序最適化結果比較 .....	97

## 圖目錄

圖 2-1(a)直接序列, (b)間接序列, (c)Sloppy 程序 .....	5
圖 2-2 (a)直接序列, (b) TCDS-SR, (c)間接序列, (d) TCDS-SS .....	6
圖 2-3 (a)傳統共沸程序, (b)含側汽提塔之共沸蒸餾程序(TCADS-SS)	7
圖 2-4 (a)傳統式蒸餾程序, (b)完全熱整合程序(Petlyuk 程序).....	8
圖 2-5 (a)傳統蒸餾程序, (b)Petlyuk 程序.....	8
圖 2-6 (a) Petlyuk 程序, (b)DWC 程序 .....	9
圖 2-7 DWC 之隔板位置(a)中間端, (b)塔底端, (c)塔頂端 .....	10
圖 2-8 各種不同位置與形狀之 DWC 隔板.....	10
圖 2-9 (a)直接序列, (b)成分 B 在塔內之濃度分布圖 .....	11
圖 2-10 (a)DWC 程序, (b)成分 B 在塔內的濃度分布圖.....	12
圖 2-11 (a)Kaibel 程序, (b)熱效率相同之熱整合蒸餾程序 .....	13
圖 2-12 四成分蒸餾程序 .....	15
圖 2-13 四成分蒸餾程序.....	15
圖 2-14 產生 DWC 程序之四步驟(n=成分數).....	17
圖 2-15 傳統簡單蒸餾程序(SCC).....	17
圖 2-16 熱整合蒸餾程序(OTC) .....	17
圖 2-17 與 OTC 熱效率相當之程序(TES).....	18



圖 2-18 內隔板式蒸餾程序(DWC).....	20
圖 2-19 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)演化之過程.....	21
圖 2-20 (a)傳統式之反應蒸餾程序, (b)內隔板式反應蒸餾程(R-DWC) .....	22
圖 2-21 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)R-DWC 程序, (c)最適化之 R-DWC 程序.....	23
圖 2-22 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)和(c)為熱整合之反應蒸餾程序.....	24
圖 2-23 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)R-DWC 程序, (c)最適化之 R-DWC (d) 熱效率相當於(c)之熱整合反應蒸餾程序.....	26
圖 2-24 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)經過熱整合之反應蒸餾程序.....	27
圖 2-25 R-DWC 程序.....	28
圖 2-26 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)R-DWC 程序 .....	29
圖 2-27 三成分混合物(ABC)之 $V_{\min}$ 圖.....	31
圖 2-28 三成分混合物(ABC)之 $V_{\min}$ 圖.....	35
圖 2-29 四成分混合物(ABCD)之 $V_{\min}$ 圖.....	36
圖 2-30 四成分之 DWC (a)“2-4”(b) “2-3-4”(c) “s-2-3-4”(d) “2-2-4”....	37
圖 3-1 二成分之汽液平衡曲線圖(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 .....	49
圖 3-2 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖(a)乙酸甲酯/水系統(b)丙酸甲酯/水 系統.....	49
圖 3-3 混合酸與甲醇酯化反應之三組份殘餘曲圖 (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.....	54
圖 4-1 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾系統程序.....	58
圖 4-2 反應蒸餾之初步設計( $R_m=1.0198$ ) .....	59
圖 4-3 初步系統設計( $R_m=1.05$ ) .....	62
圖 4-4 C3 塔之 RCM 圖.....	63
圖 4-5 初步系統之設計( $R_m=1.05$ ) .....	63
圖 4-6 最適化傳統反應蒸餾程序( $R_m=1.05$ ).....	64
圖 4-7 傳統反應蒸餾程序之最佳化步驟.....	67
圖 4-8 C1 塔混合酸( $N_{F_{1,MA}}$ )與甲醇進料( $N_{F_{1,MeOH}}$ )位置 vs. TAC .....	69
圖 4-9 C1 塔精餾段( $N_R$ )與汽提段板數( $N_S$ ) vs. TAC.....	70
圖 4-10 C1 塔反應段板數( $N_{rxn}$ ) vs. TAC .....	71
圖 4-11 C2 塔進料板位置( $N_{F_2}$ ) vs. TAC .....	72

圖 4-12 C2 塔總板數( $N_2$ ) vs. TAC .....	72
圖 4-13 混合酸與甲醇之最適化傳統反應蒸餾程序 .....	73
圖 4-14 C1 塔內溫度分佈圖 .....	76
圖 4-15 C2 塔內溫度分佈圖 .....	76
圖 4-16 C1 塔內部之組成分佈圖 .....	77
圖 4-17 C2 塔內部之組成分佈圖 .....	78
圖 4-18 $R_m$ vs. C1 和 C2 之 TAC(只含設備、操作成本).....	83
圖 4-19 $R_m$ vs. TAC 之分析圖 .....	83
圖 4-20 熱整合反應蒸餾程序 .....	85
圖 4-21 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC).....	85
圖 4-22 R-DWC 之系統分解圖 .....	87
圖 4-23 R-DWC 之最佳化步驟.....	88
圖 4-24 甲醇進料板位置( $N_{F,MeOH}$ ) vs. 再沸器總負荷量(or TAC).....	90
圖 4-25 混合酸進料板位置( $N_{F,MA}$ ) vs. 再沸器總負荷量(or TAC).....	90
圖 4-26 液體分配比(LS) vs. 再沸器總負荷量(or TAC).....	92
圖 4-27 隔板上端位置( $N_{DW}$ ) vs. 再沸器總負荷量(or TAC).....	92
圖 4-28 混合酸與甲醇之最適化內隔板式反應蒸餾程序.....	93
圖 4-29 R-DWC 塔內溫度分布圖 .....	95
圖 4-30 R-DWC 塔內組成分佈 .....	96

# 第一章 緒論

## 1.1 前言與動機

化工製程中，蒸餾程序是最常使用到之分離技術，不過此程序於化工設備中能源消耗量為最大者(約 45%)，因此在經濟、環境方面考量下，發展低能耗之蒸餾程序將成為未來化工製程研發之重要方向之一。

反應蒸餾系統主要根據化學平衡(Chemical Equilibrium)與勒沙列原理(LeChatelier's Principle)來操作，其將具有平衡限制的反應在系統內反應後，並同時將反應物及產物立即予以分離，此技術同時利用沸點的不同，使得反應蒸餾塔內亦具有分離之功能。

故將反應與分離結合在一起的反應蒸餾程序具有以下優點：

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

而內隔板式蒸餾塔之概念為可將多個蒸餾塔結合成一個蒸餾塔，在塔內放置隔板，不僅可降低設備成本，尚具有較傳統蒸餾塔節能之

優點。

本文即探討了以上這種的具製程強化(process intensification)系統，以乙酸與丙酸當混合酸進料，進行下方的酯化反應，以傳統反應蒸餾程序來生產純度 98 wt% 乙酸甲酯及 99 mole% 丙酸甲酯產物。

文獻中(陳玟羽, 2013)探討了等比例混合酸、醇進料之酯化反應蒸餾程序，但在反應程序中，要控制兩股反應進料比例為化學計量比(stoichiometric ratio)有其困難度，而上游程序亦可能出現一些擾動，會導致下游之反應進料無法維持為定值，此外倘若甲醇過量添加，理論上觸媒使用量與設備成本上應有節省的效果，故本研究即探討進料甲醇的過量比，對混合酸酯化反應蒸餾程序設計面之影響，在另一方面，針對此系統開發出含內隔板式之反應蒸餾程序，將其最適化，並與傳統反應蒸餾程序進行比較，探討在能源消耗及年總成本方面上之影響。



## 1.2 論文組織與架構

本論文之架構主要分為五章，第一章介紹本研究之緣起與研究動機；第二章為介紹各種熱整合式蒸餾程序；第三章則探討本研究之熱

力學模式與動力學模式；第四章為探討本研究甲醇過量比與混合酸酯化反應蒸餾程序系統之關係，且進行了內隔板式反應蒸餾程序之最適化；第五章則總結本研究的成果，並提出未來之研究方向。

## 第二章 文獻回顧

分離程序在蒸餾塔眾多程序中消耗能源部分為最多，近年來，開發許多蒸餾塔之排列方式皆為了降低能耗和成本。簡單之蒸餾塔排序有三種方式分別為直接序列(Direct Sequence)、間接序列(Indirect Sequence)、Sloppy 程序。以分離三成分混合物為例，成分 A 為輕沸物(light component)，成份 B 為中沸物(intermediate component)，而成份 C 為重沸物(heavy component)，如圖 2-1(a)直接序列所示，第一支塔先進行分離成分 A 與成分 B，輕成分 A 由塔頂出料，成分 B 與成分 C 則由塔底進入第二支塔進行分離，而圖 2-1(b)顯示了間接序列，第一支塔則先進行分離成分 B 與成分 C，重成分 C 由塔底出料，再由第二支塔來進行分離成分 A 與成分 B，最後如圖 2-1(c) 顯示了 Sloppy 程序，第一支塔先進行成分 A 與成分 C 之分離，成分 A 與成分 B 由塔頂進入第二支塔進行分離，而成分 B 與成分 C 則由塔底進入第三支塔進行分離。以上三種蒸餾塔排列方式每支塔皆需要一個冷凝器與一個再沸器來提供回流。

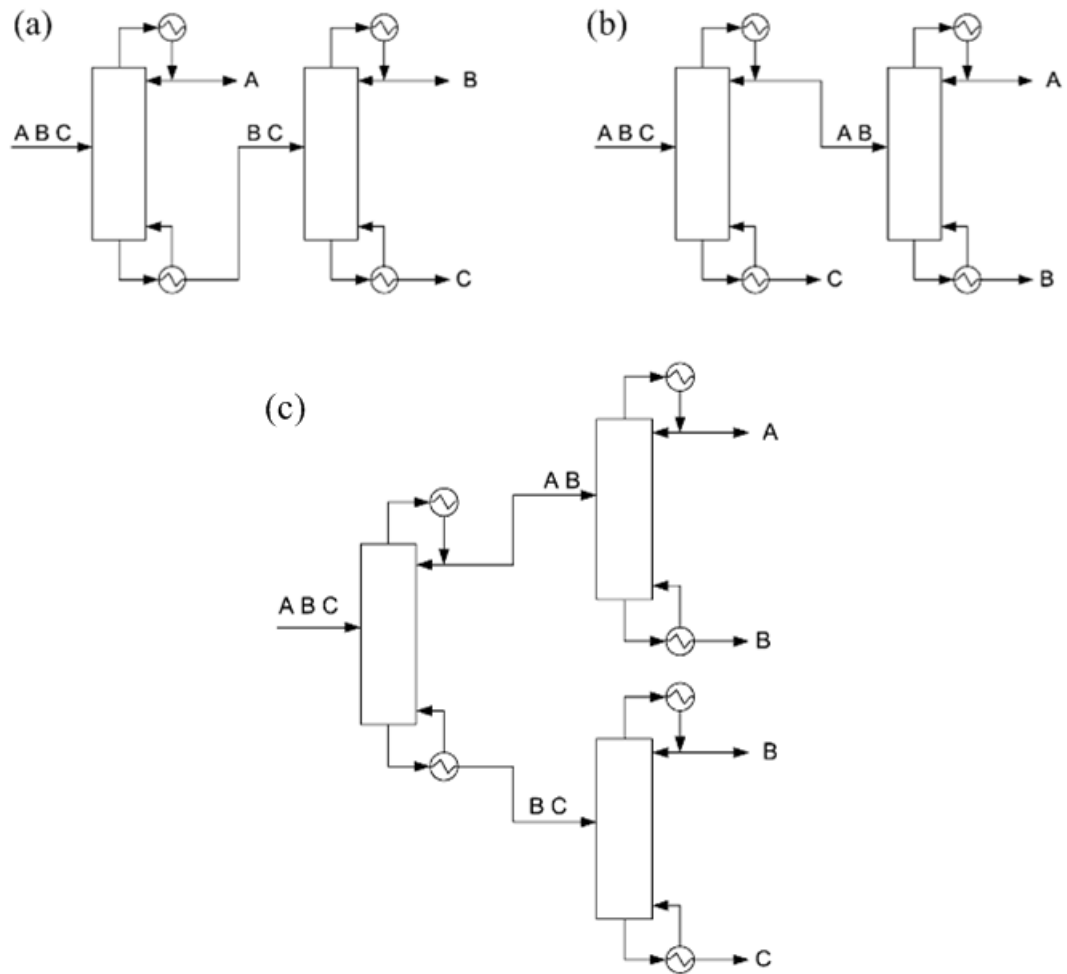


圖 2-1(a)直接序列, (b)間接序列, (c)Sloppy 程序  
(Dejanovic et al.,2010)

而複雜之蒸餾塔排序分別有含側精餾塔之蒸餾程序(Thermally Coupled Direct Sequence with Side Rectifier, TCDS-SR)、含側汽提塔之蒸餾程序(Thermally Coupled Direct Sequence with Side Stripper, TCDS-SS)、Petlyuk 程序及內隔板式蒸餾程序(Divided Wall Column, DWC)。如圖 2-2(a)直接序列(b) TCDS-SR 所示，TCDS-SR 為將直接序列中第一支塔與第二支塔之間進行了熱整合，即移除第一支塔之再



沸器，第一支塔的蒸汽則由第二支塔之再沸器提供。而圖 2-2 顯示了 (c)間接序列(d) TCDS-SS，TCDS-SS 亦將間接序列中第一支塔與第二支塔之間進行了熱整合，即移除第一支塔之冷凝器，第一支塔的回流液體則由第二支塔之冷凝器提供。

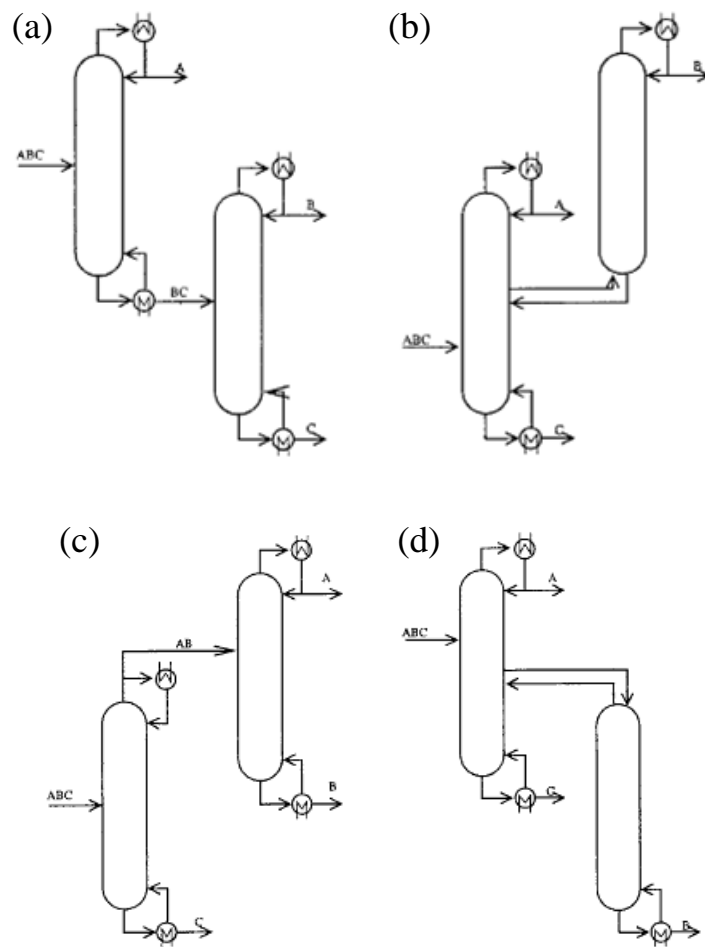


圖 2-2 (a)直接序列, (b) TCDS-SR, (c)間接序列, (d) TCDS-SS

(Dünnebier et al., 1999)

Sun et al.(2010)使用 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，進料比為異丙醇:水=1:1，夾帶劑為環己烷。模擬結果顯示圖 2-3(b)TCADS-SS 程序相較於傳統共沸蒸餾程序減少了 22.66% 左右之能耗，TAC(Total annual costs)則節省了 24.02% 左右。

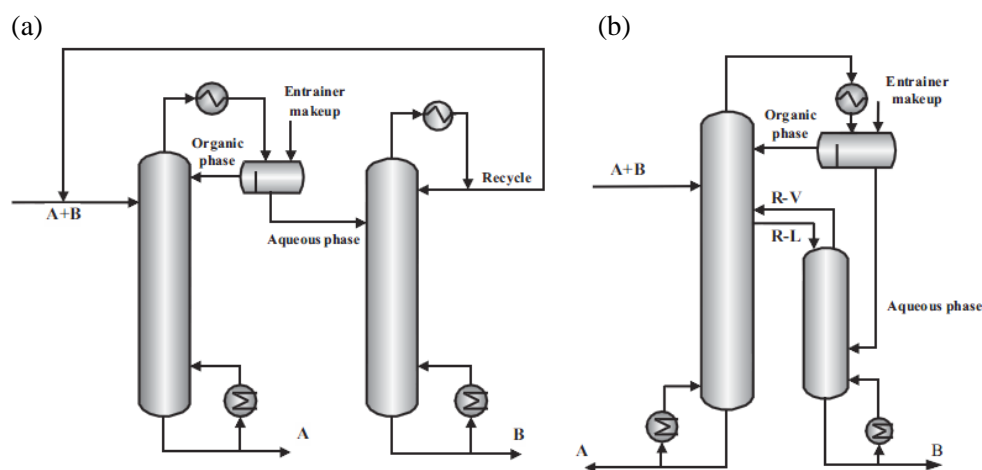


圖 2-3 (a)傳統共沸程序, (b)含側汽提塔之共沸蒸餾程序(TCADS-SS)  
(Sun et al., 2010)

Petlyuk et al.(1965)提出了預蒸餾塔與主塔完全熱整合之蒸餾程序，稱為 Petlyuk 程序，如圖 2-4(b)所示。預蒸餾塔主要分離成分  $A$  與成分  $C$ ，成分  $A$  與成分  $B$  再由塔頂進入主塔進行分離，成分  $B$  與成分  $C$  則由塔底進入主塔進行分離，進而得到高純度之產物。Petlyuk 程序之預蒸餾塔所需之回流液體和蒸氣皆由主塔的再沸器與冷凝器所提供，相較於圖 2-4 (a)傳統式蒸餾程序，少了一個冷凝器與一個再

沸器，因此可以節能，亦減少設備成本。

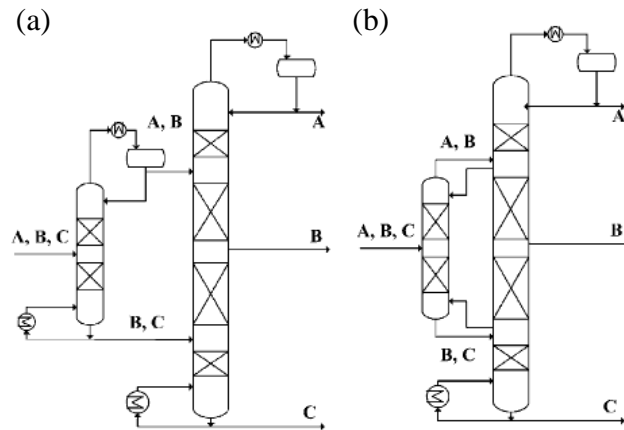


圖 2-4 (a)傳統式蒸餾程序, (b)完全熱整合程序(Petlyuk 程序)  
(Dejanovic et al., 2010)

Dünnebier et al.(1999)使用 Petlyuk 程序進行沸點相近之 C4 碳氫化合物系統分離，進料分別為 4.9mol% 異丁烷、50.71mole% 1-丁烷、6.95mol% 正丁烷、9.46mol% trans-2-丁烷、27.98mol% cis-2-丁烷。沸點排序為異丁烷< 1-丁烷< 正丁烷< trans-2-丁烷< cis-2-丁烷，產物 1-丁烷純度設為 95mole%，結果顯示 Petlyuk 程序相較於傳統蒸餾程序節省 28.2%，TAC 亦減少了 12.6%

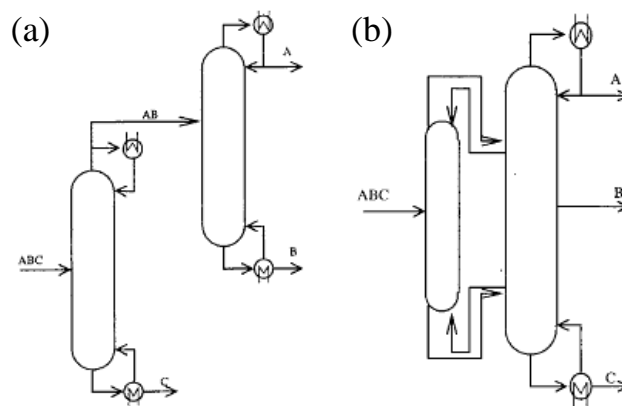


圖 2-5 (a)傳統蒸餾程序, (b)Petlyuk 程序 (Dunnebier et al., 1999)

Wright(1949)為最早提出多支蒸餾塔結合內部汽液流交換之熱整合組態的概念，這種直接汽液整合型蒸餾塔設計，稱為內隔板式蒸餾程序(Dividing Wall Column, DWC)，但由於DWC之操作和控制條件相當複雜，所以起初未受到大家廣泛討論，直到能源危機之出現，才慢慢被廣泛探討。如圖2-6所示，將預蒸餾塔與主塔結合成一支塔，並在塔中間放置一個隔板，可以減少設備成本，亦可以降低能耗。DWC熱力學效率相當於Petlyuk程序。

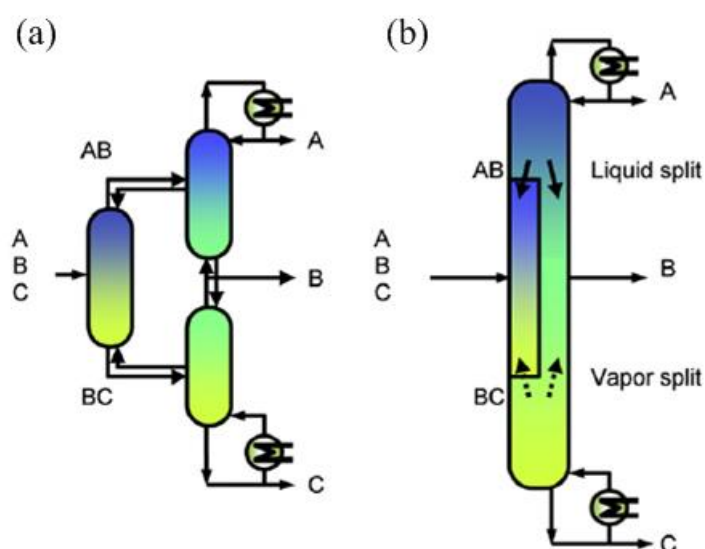


圖 2-6 (a) Petlyuk 程序, (b)DWC 程序 (Halvorsen and Skogested, 2011)

如圖 2-7 顯示了 DWC 之隔板位置不僅只放置在中間以外，亦可放置在塔上面及塔下面，所以對於不同成分之系統，皆有最適當之隔板位置。

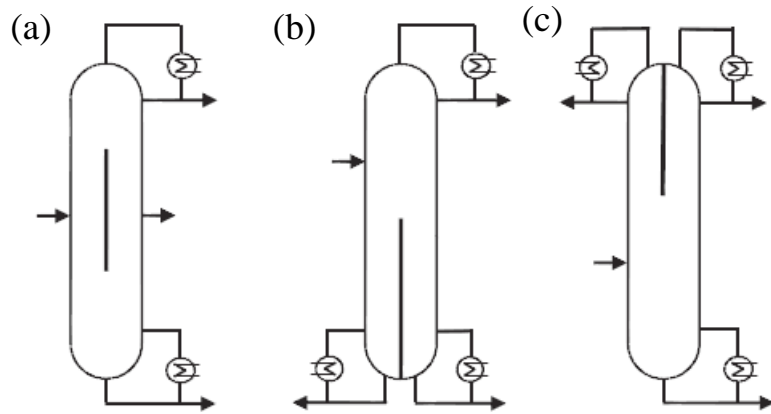


圖 2-7 DWC 之隔板位置(a)中間端, (b)塔底端, (c)塔頂端  
(Yildmirim et al, 2011)

而 DWC 之隔板位置不是只能放置在塔中間，亦可以靠近塔壁，且形狀除了垂直形狀之外，亦可以變化很多種形狀，如圖 2-8 所示。

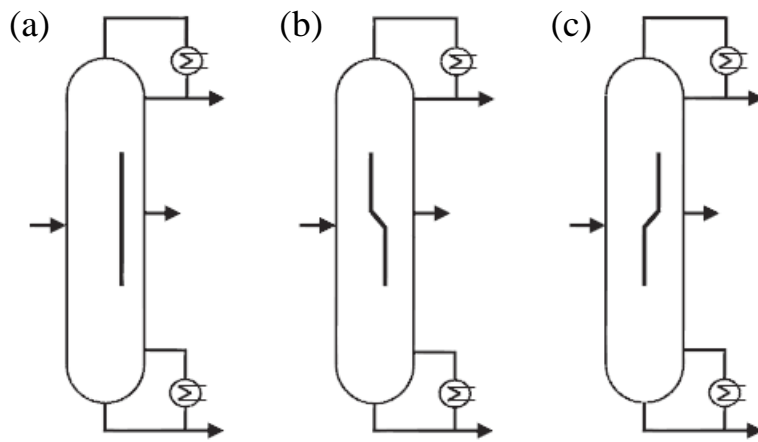


圖 2-8 各種不同位置與形狀之 DWC 隔板 (Yildmirim et al, 2011)

傳統分離三成分之蒸餾程序，一般採用直接序列式或間接序列式之蒸餾塔串連。然而此兩種串連的方式容易造成系統中間沸點產物之再混合效應(remixing effect)，為造成能耗大之主要原因。以分離三成

分混合物為例，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)，如圖2-9顯示了直接序列中，混合物進料進入第一支塔，越往塔頂走，輕成分A之濃度越多，成分B與成分C之濃度相對降低，則越往塔底走，成分B與成分C之濃度越來越多，而成分B將會在塔中下段之某一板時濃度達到最高，再越往塔底走，此時成分C之濃度增加而造成成分B之濃度相對減少，最後再送入第二支塔時，會增加再沸器之負荷量，降低熱力學效率，稱為再混合效應。

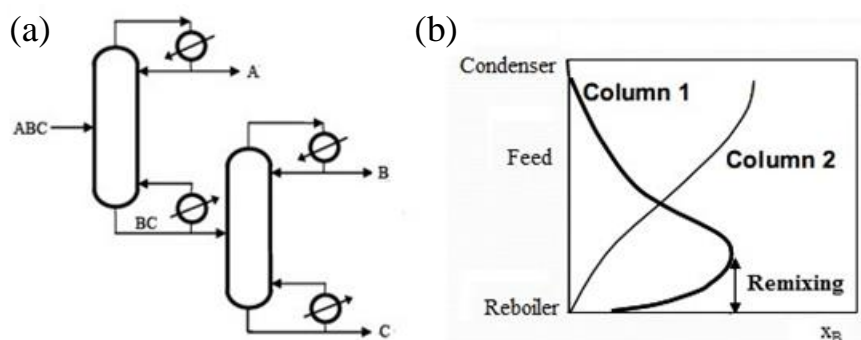


圖 2-9 (a)直接序列, (b)成分 B 在塔內之濃度分布圖

反之 DWC 程序可以避免再混合效應之發生，如圖 2-10 所示。進料進入預蒸餾段，先進行成分 A 與成分 C 之分離，而成分 B 則分別往塔頂塔底走，濃度增加，但分別往塔頂與塔底某一板時會達到最大值，此時立即將成分 A 與成分 B 送往主塔分離，而成分 C 與成分 B 亦立即送往主塔分離，這樣減少再混合現象所額外之熱，故可節省能源消耗量。

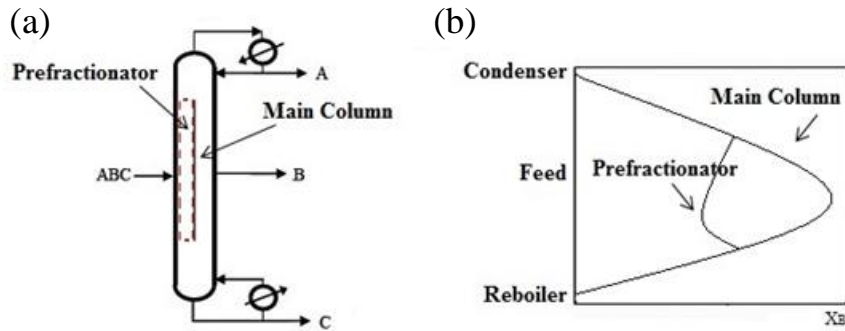


圖 2-10 (a)DWC 程序, (b)成分 B 在塔內的濃度分布圖

Dünnebier et al.(1999)利用 DWC 進行沸點相近的 C4 碳氫化合物系統之分離，進料分別為 4.9mole % 異丁烷、50.71mole % 1-丁烷、6.95mole % 正丁烷、9.46 mole % trans-2-丁烷、27.98 mole % cis -2-丁烷，產物 1-丁烷純度為 95mole %，與傳統蒸餾程序比較，結果顯示 DWC 能源消耗量降低 32 %、TAC 也減少了 21.6 %。

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)。

Premkumar et al.(2009)進行模擬 6 種混合物的分離，分別為苯/甲苯/二甲苯(BTX)，苯/甲苯/乙苯(BTE)，脫丙烷/脫丁烷，乙醇/水/乙二醇(EWE)，乙醇/丙醇/丁醇(EPB)，正戊烷/正己烷/正庚烷，結果

顯示 DWC 相較於傳統蒸餾程序可以節約操作成本分別為 43.7%、35.3%、38.9%、31%、43.5%、37.7%。

由於 DWC 程序相較於傳統蒸餾程序在節省能源消耗量與降低設備成本方面有很大潛力，所以 DWC 漸漸地被討論且應用於多成分方面上。其中 Kaibel(1987)提出一個含有兩個側流中間產物之內隔板式蒸餾程序，只需要一個再沸器與一個冷凝器，如圖 2-11(a)如示。四成分(含、B、C、D)之混合物進料，先在隔板之左邊進行之 AB/CD 分離，AB 成分往塔頂去且在隔板上方進行 A/B 分離，CD 成分則往塔底去且在隔板下方進行 C/D 分離，進而達到高純度之成分，熱效率相當於圖 2-11(b)。

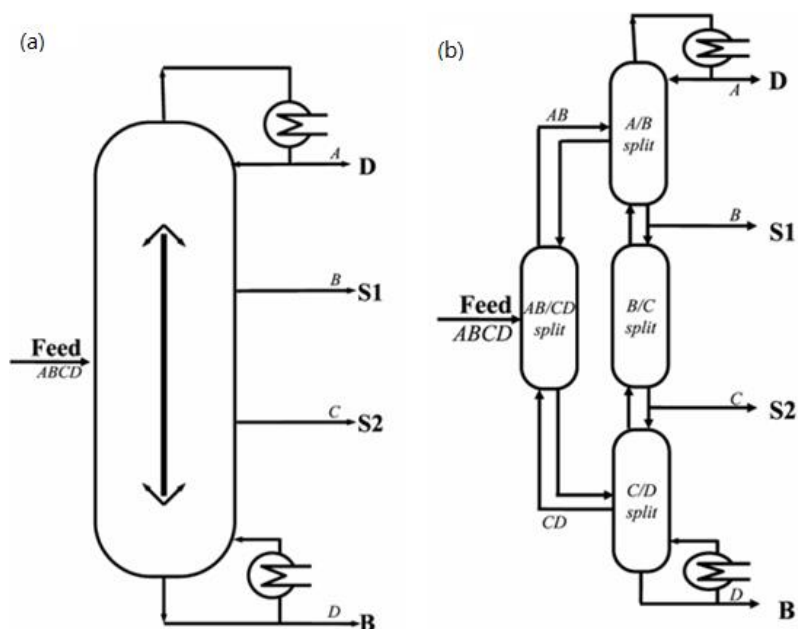


圖 2-11 (a)Kaibel 程序, (b)熱效率相同之熱整合蒸餾程序  
(Dwivedi et al,2013)



Sargent and Gaminibandara (1976)提出一個四成分混合物分離蒸餾程序，只需要一個再沸器與一個冷凝器，如圖 2-12 所示。四成分混合物(含 A, B, C, D)之進料先在第一支塔中進行 ABC/BCD 之分離，成分 ABC 與成分 BCD 分別由塔頂與塔底進入第二支塔，則第二支塔在塔頂分離出 AB 成分，側流產物分離出 BC 成分，塔底分離出 CD 成分，最後三個物流分別進入第三塔進而分離出純成分。

Agrawal(1996)開發出一個特殊之四成分離蒸餾程序，亦只需一個再沸器與一個冷凝器，如圖 2-13 所示。A, B, C, D 四成分混合物之進料進入主塔，主塔進行 AB/BCD 之分離，兩股物流分別從塔頂與塔底分別進入左邊子塔，進而分離出成分 B，而主塔進行 ABC/CD 之分離，來提供兩股物流給右邊子塔分離出成分 C，最後在主塔塔頂與塔底分別分離出成分 A 與成分 D。

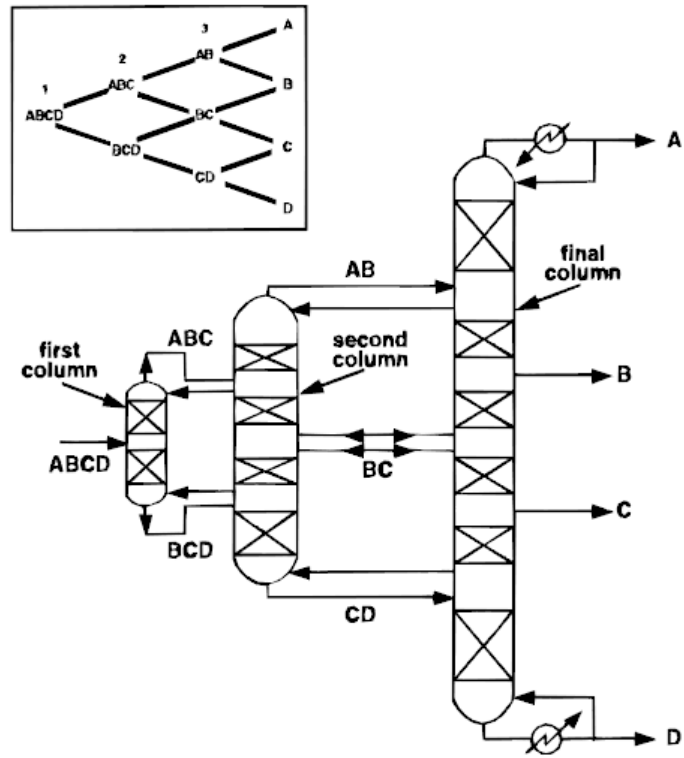


圖 2-12 四成分蒸餾程序 (Agrawal, 1996)

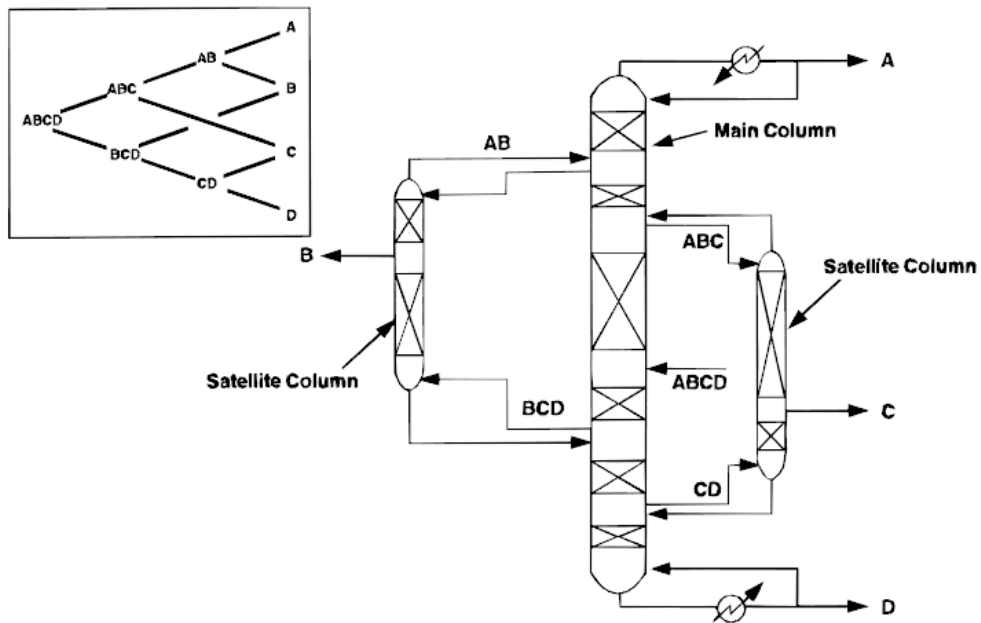


圖 2-13 四成分蒸餾程序(Agrawal, 1996)

之後，Rong(2011)提出四個步驟有系統地將簡單蒸餾程序變成可能之 DWC 程序，如圖 2-14 所示。這裡舉四成分混合物可能之簡單蒸餾程序其中一種直接序列為例，成分 A 為最輕成分，而成分 D 為最重成分，以此類推。第一步先找出簡單蒸餾程序 (Simple Column Configuration, SCC)，如圖 2-15 所示，第二步再將該傳統蒸餾程序轉換成原始之熱整合蒸餾程序(Original Therally Coupled Configuration, OTC)，如圖 2-16 所示，圖 2-16(a1)第一支塔相較於圖 2-15(a)少了一個再沸器，以此類推，而第三步再將熱整合程序轉換成熱效率相當之程序結構 (Thermodynamically Equivalent Structures, TES)，如圖 2-17 中所示，圖 2-17(a1.1)將圖 2-16(a1)之第一支塔與第二支塔合併重新排列轉換成熱效率相當之程序，其它以此類推，最後一步，如圖 2-18 所示，將上一步之 TES 轉換成 DWC 程序(Dividing-Wall Column, DWC)，圖 2-18(a1.1.1)則將圖 2-17(a1.1)第一支塔與第二支塔合併成一支內隔板式蒸餾程序，其它亦以此類推。

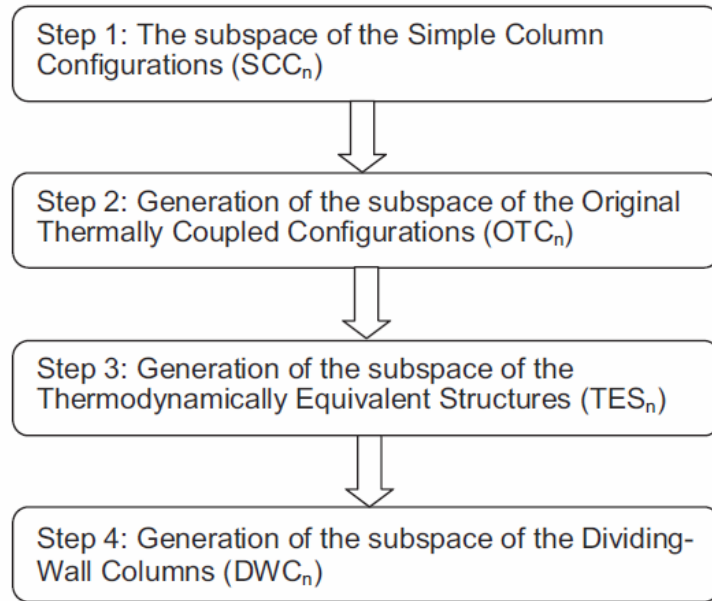


圖 2-14 產生 DWC 程序之四步驟( $n$ =成分數) (Rong, 2011)

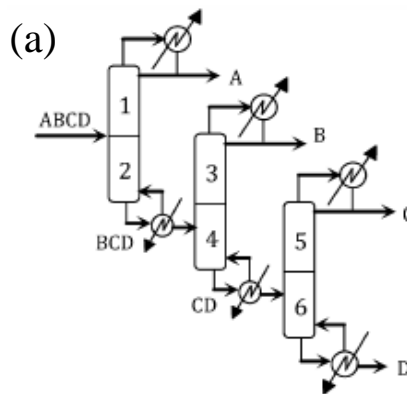


圖 2-15 傳統簡單蒸餾程序(SCC) (Rong, 2011)

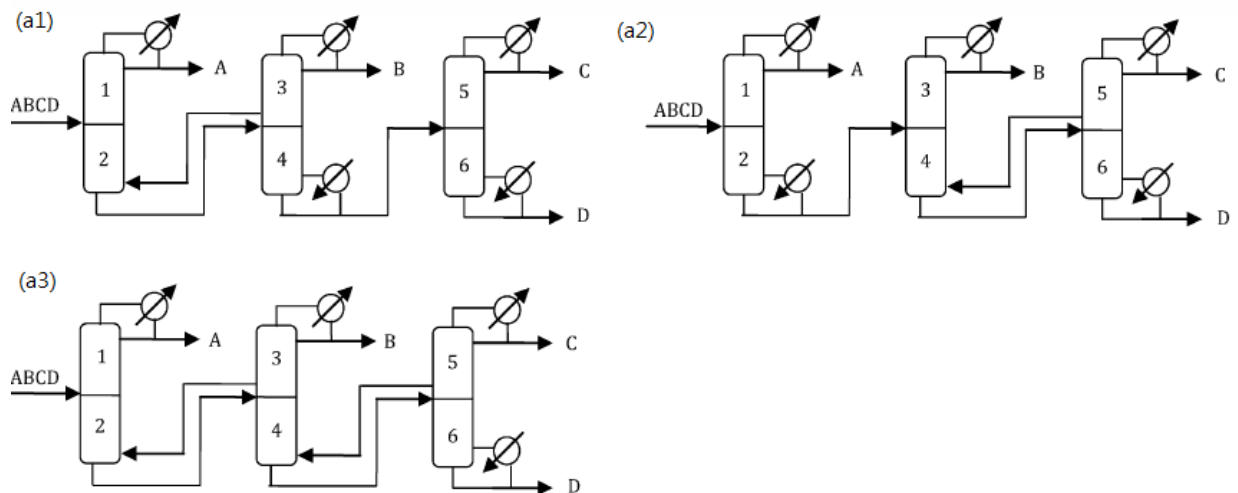


圖 2-16 熱整合蒸餾程序(OTC) (Rong, 2011)

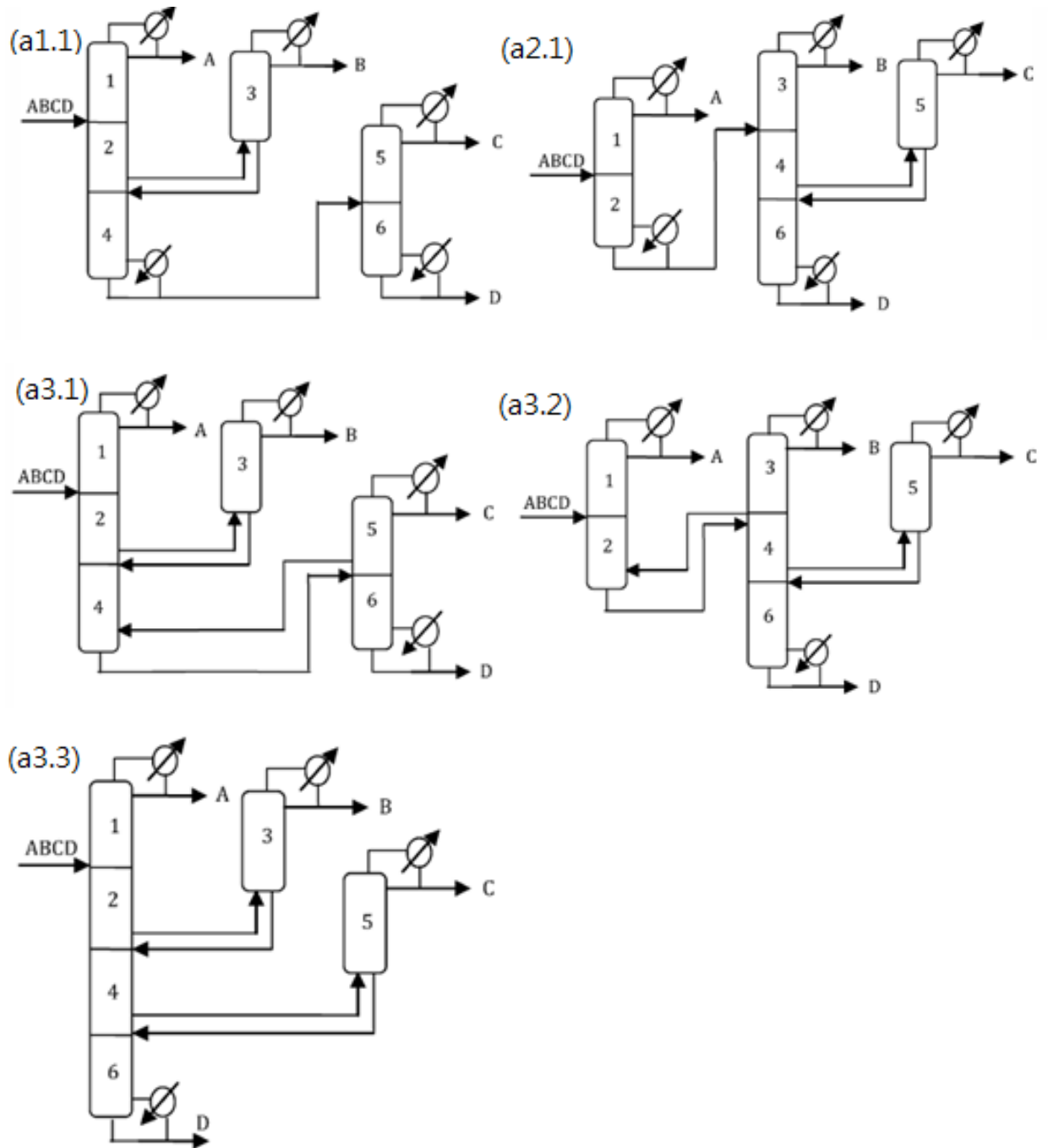
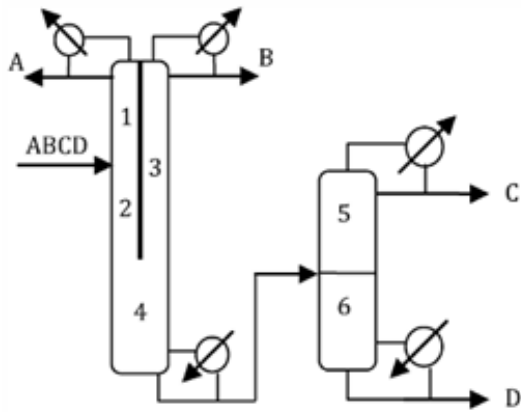
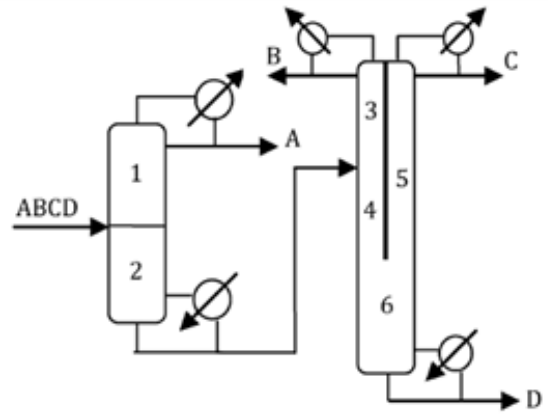


圖 2-17 與 OTC 熱效率相當之程序(TES) (Rong, 2011)

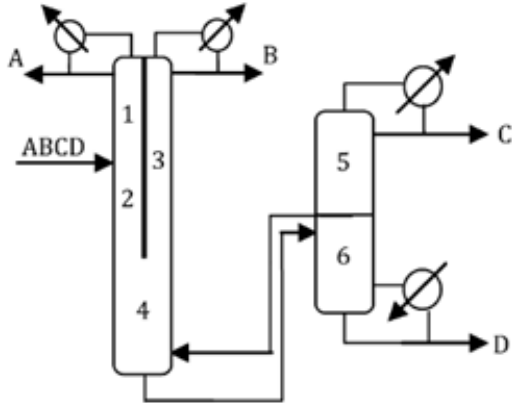
(a1.1.1)



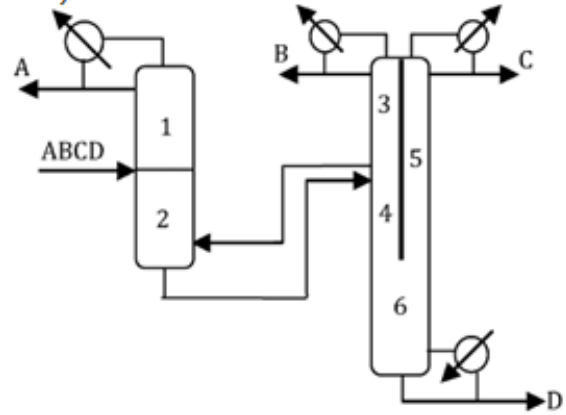
(a2.1.1)



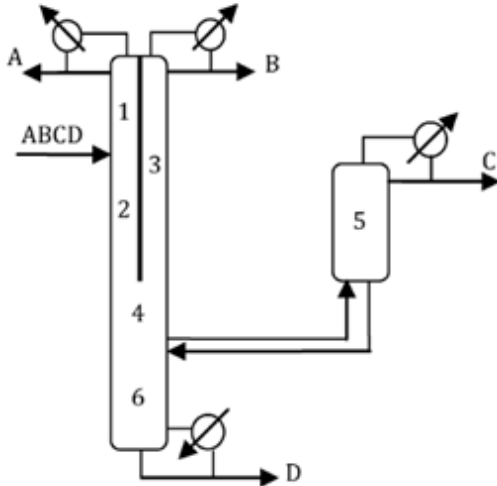
(a3.1.1)



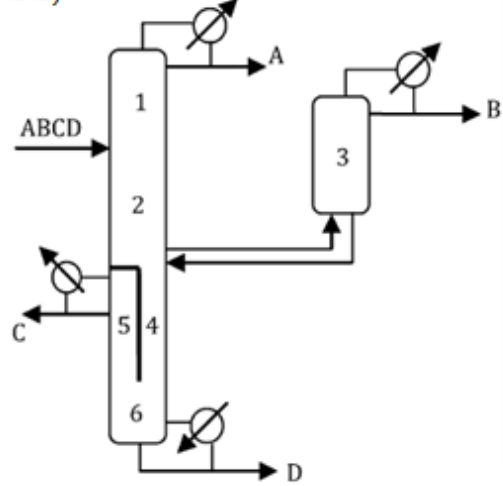
(a3.2.1)



(a3.3.1)



(a3.3.2)



(接續下一頁)

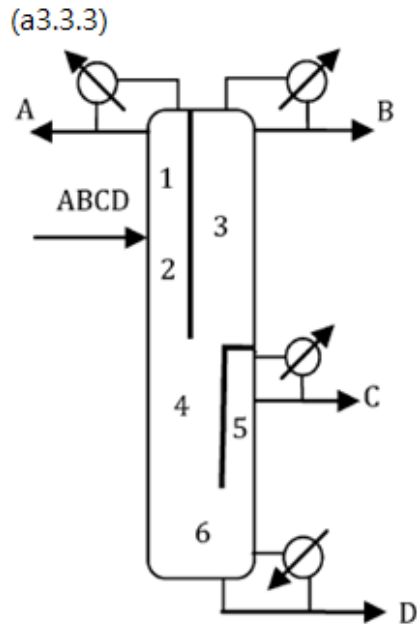


圖 2-18 內隔板式蒸餾程序(DWC) (Rong, 2011)

圖 2-19 顯示內隔板式反應蒸餾程序(Reactive Dividing-Wall Column, R-DWC)之演化過程，傳統蒸餾程序可變成傳統反應蒸餾程序或 DWC，亦可以結合在一起變成 R-DWC。若將反應與分離結合在內進行，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，而隔板右邊上端主要進行輕沸產物與中沸產物之分離，隔板右邊下端則進行中沸產物與重沸產物之分離，相較於傳統反應蒸餾程序減少了一個再沸器及一個冷凝器，將可大幅減少能源消耗量與 TAC。

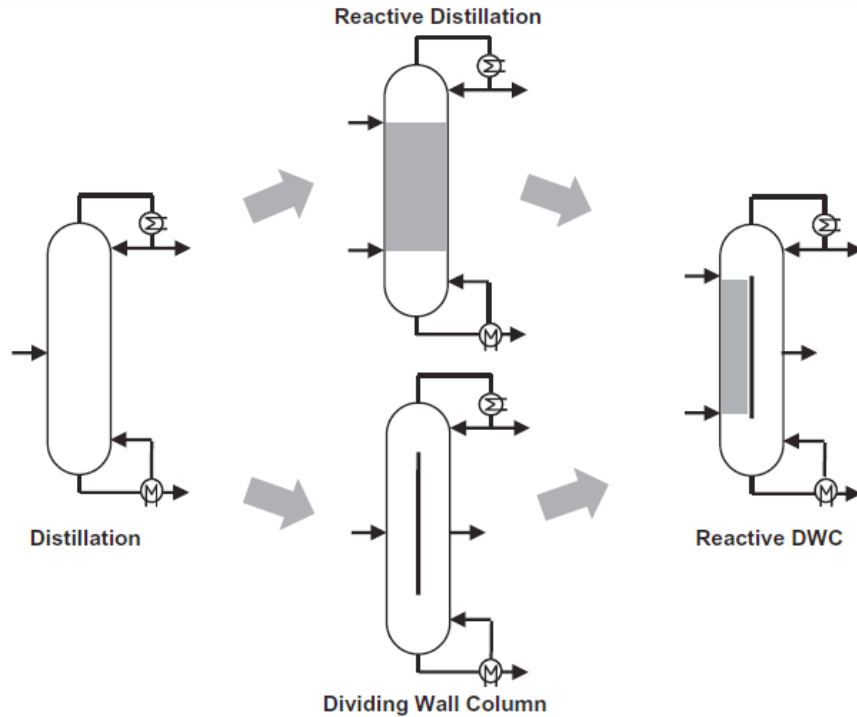
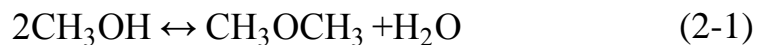


圖 2-19 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)演化之過程

(Kiss et al., 2012)

Kiss et al.(2012)探討了甲醇脫水反應生成二甲醚和水系統之模擬，其選用了 UNIQUAC 熱力學活性係數模式，並以 RadFrac 模式來模擬此系統，該系統之反應式如下：



內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC) [圖 2-20(b)] 設定條件參考了傳統反應蒸餾程序[圖 2-20(a)]，其將下面各個變數視為可調參數，其中包括總板數、進料板、反應段板數與位置、隔板長度與位置、進料板位置、側產物位置與移出流率、回流比、蒸氣量、氣體與液體分配比，



使 R-DWC 程序達到最適化之設計，模擬結果顯示 R-DWC 之能量需求比傳統反應蒸餾程序節省了 58% 左右，而 TAC 則少於傳統反應蒸餾程序 48%。

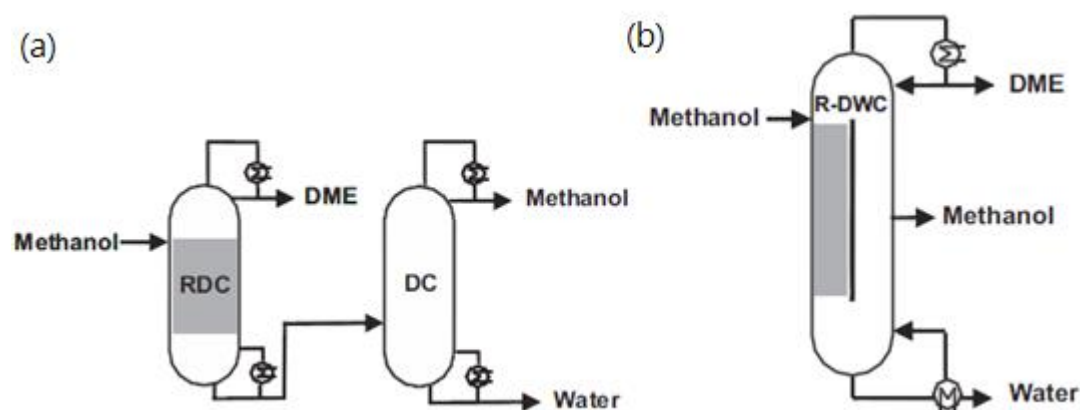


圖 2-20 (a)傳統式之反應蒸餾程序, (b)內隔板式反應蒸餾程(R-DWC)  
(Kiss et al., 2012)

Dai et al.(2015)則模擬了丙酸(PROAC)與正丙醇(PROOH)之酯化反應系統，該反應生成正丙酯(PROPRO)和水(Water)，反應式如下：



Dai et al.選擇了 UNIQUAC 活性係數模式，且設定了進料丙酸:正丙醇之進料比(=1: 1.2)，並提出了內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)，且與傳統反應蒸餾程序進行比較，結果(圖 2-21)則顯示 R-DWC 可以節省 12.4%之能耗，而 TAC 則較傳統蒸餾程序少了 16.4%。

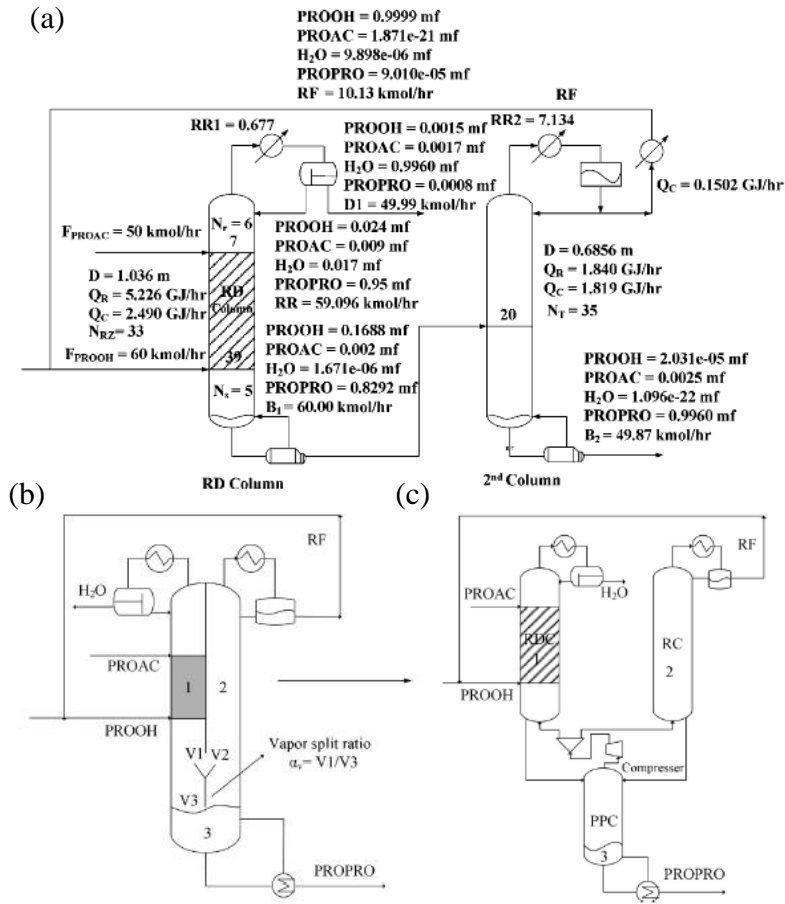


圖 2-21 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)R-DWC 程序, (c)最適化之 R-DWC

程序 (Dai et al., 2015)

Wang et al.(2014)模擬了碳酸丙烯酯(PC)與乙醇(EtOH)之酯化反應程序，該酯化反應生成了碳酸二乙酯(DEC)和丙二醇(PG)系統，反應式如下：



在模擬中同時選擇了 UNIQUAC 活性係數模式，進料以碳酸丙烯酯(PC)與過量的乙醇(EtOH)來進行反應，系統中各成分之正常沸點排序如下 - EtOH(78.3°C) < DEC(126.8°C) < PG(187.6°C) < PC(241.7°C)，

如圖 2-22 所示，圖(b)是以圖(a)中之傳統反應蒸餾為基礎來進行熱整合，板數維持不變，圖(c)之熱效率相當於圖(b)之程序，結果顯示熱整合反應蒸餾程序比傳統反應蒸餾程序可以節省 28.1%的能量需求。

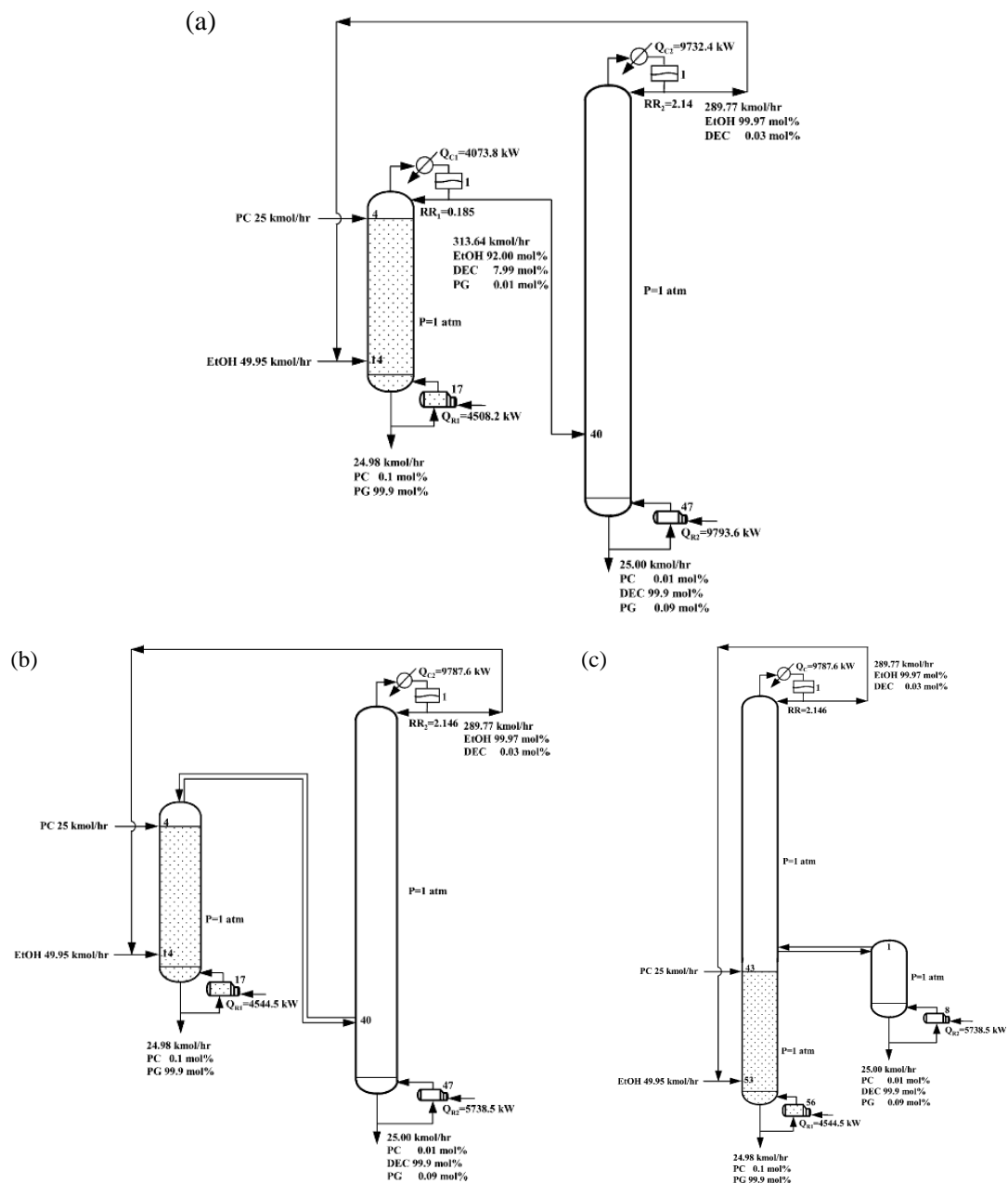


圖 2-22 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)和(c)為熱整合之反應蒸餾程序  
(Wang et al., 2014)

An et al.(2015)探討乙酸(HAc)與甲醇(MeOH)所進行之酯化反應，生成乙酸甲酯(MeAc)與水(Water)之系統，反應式如下：



其模擬選擇了 UNIQUAC 活性係數模式，系統中各成分之正常沸點排序如下 - MeAc(57.1 °C) < MeOH(64.7 °C) < Water(100 °C) < HAc(118.1 °C)，其比較了三種反應蒸餾程序設計之優劣，包括圖 2-23(a) 為設定進料等比例之單塔反應蒸餾程序，而圖 2-23(b)為設定進料乙酸:甲醇比例(=1: 1.2)之雙塔反應蒸餾程序，圖 2-23(c)亦設定進料比與圖 2-23(b)相同條件之內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)，模擬結果顯示圖 2-23(c)R-DWC 程序比圖 2-23(b)雙塔反應蒸餾程序節省了 7.7% 左右的能量消耗，少了 8.3% 操作成本，且減少 15.5%的設備成本，但圖 2-23(a)單塔反應蒸餾程序分別在能量需求與 TAC 上比其它兩種節省，最後如果有考慮到控制方面，圖 2-23(C)R-DWC 程序會較有吸引力於其他兩種設計上。

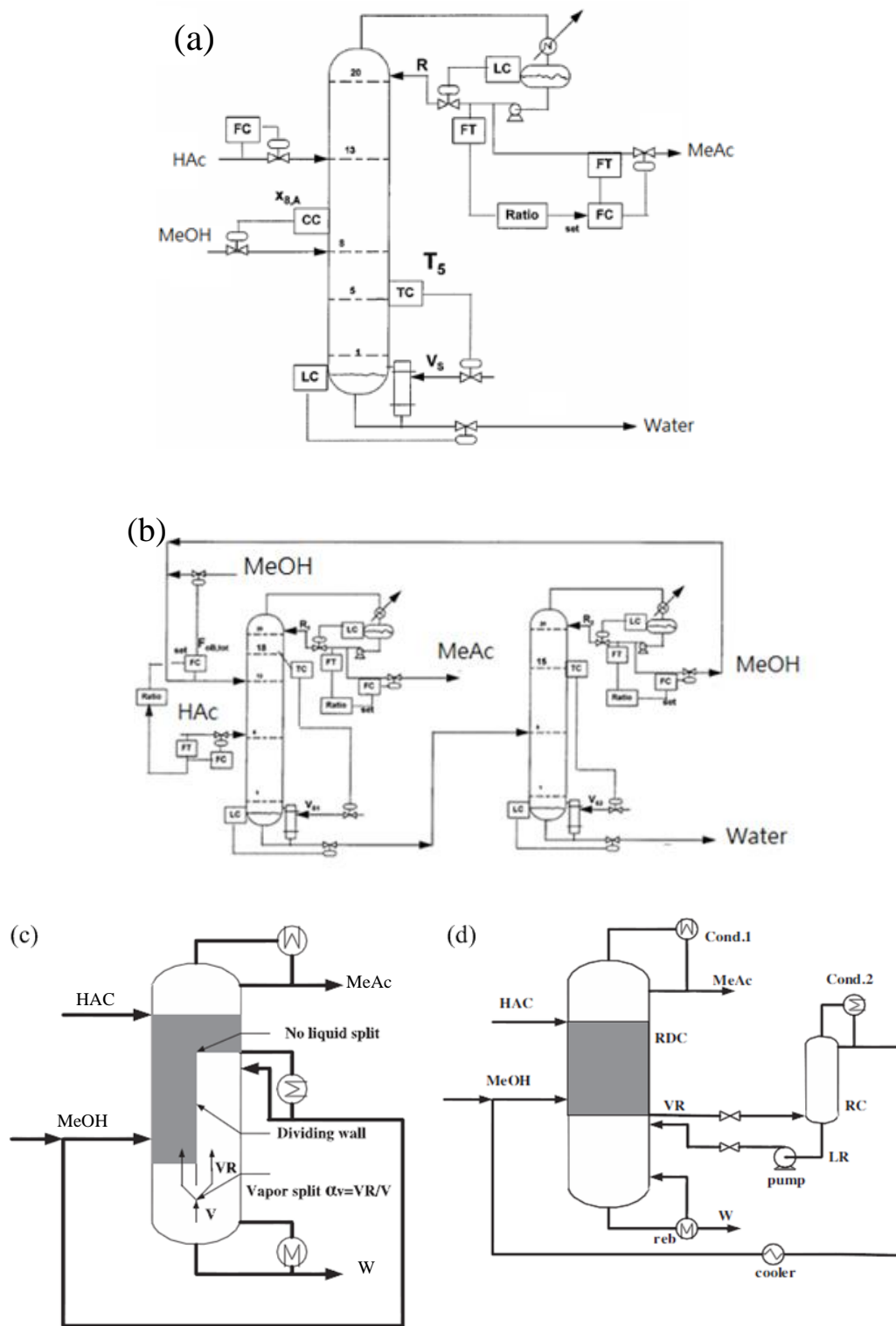


圖 2-23 (a)單塔反應蒸餾程序, (b)雙塔反應蒸餾程序, (c)R-DWC 程序,

(d)熱效率相當於(c)之熱整合反應蒸餾程序

(Luyben, 2000) (An et al., 2015)

Kiss(2011)模擬了脂肪酸(Fatty acid, R-COOH)與甲醇(CH<sub>3</sub>OH, MeOH)之酯化反應蒸餾系統，反應生成了脂肪酸甲酯(Fatty acid methyl ester, FAME)與水(H<sub>2</sub>O)系統模擬，反應式如下：



模擬選擇內建之活性係數參數與以 UNIFAC 來預測欠缺成分對之活性係數，並選擇了 RadFrac 模式，且使用 RateSep 模式來進行模擬，圖 2-24(b)之熱交換器(FEHE)代替了圖 2-24(a)之兩個熱交換器 (HEX1 和 HEX2)，模擬結果顯示經過熱整合之反應程序較傳統反應程序大概少於 45%左右之能量需求。

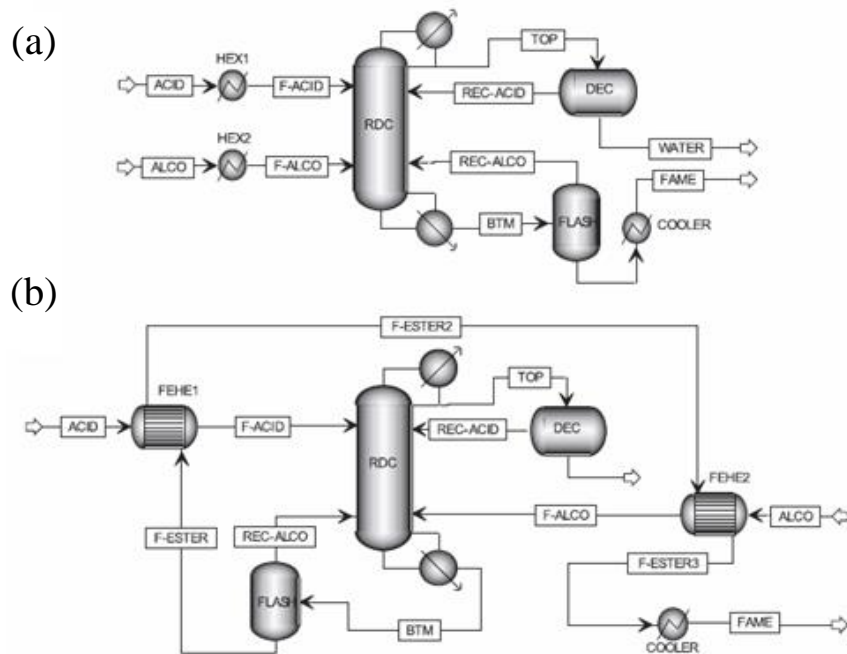


圖 2-24 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)經過熱整合之反應蒸餾程序  
(Kiss, 2011)

針對上述生產 FAME 之系統，Kiss et al.(2012)同時提出了內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)，選擇了相同之活性係數參數，且亦選擇了 RadFrac 以 RateSep 模式來進行模擬，並設定了進料甲醇: 脂肪酸之進料比例大於 1.15，模擬結果(圖 2-25)顯示 R-DWC 程序較於傳統反應程序減少能量需求超過 25% 左右。

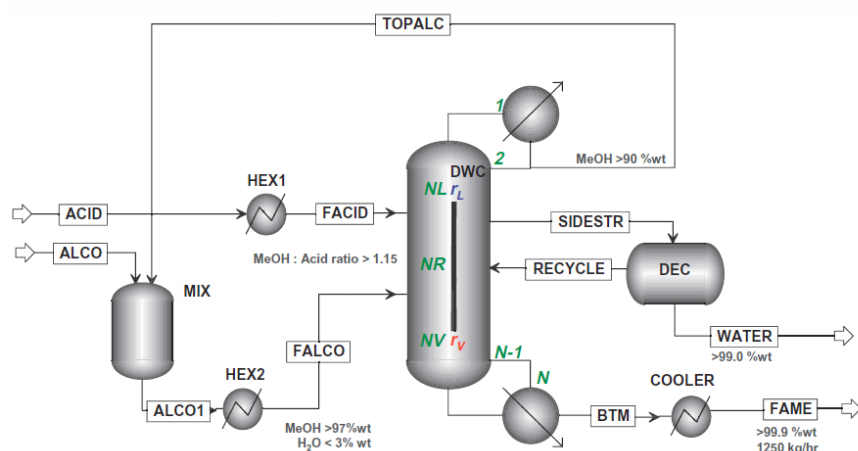


圖 2-25 R-DWC 程序 (Kiss et al., 2012)

Sander et al.(2007)模擬了乙酸甲酯(Methyl acetate)與水(Water)之水解反應，反應生成了甲醇(Methanol)和乙酸(acetic acid)，反應式如下：



其選擇了 UNIQUAC 活性係數模式進行模擬，系統中各成分之沸點排序如下- MeAc < MeOH < H<sub>2</sub>O < HAc，且將圖 2-26(a)傳統反應蒸餾程序變成圖 2-26(b)內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)，並以實驗來驗證 R-DWC 程序之模擬結果。

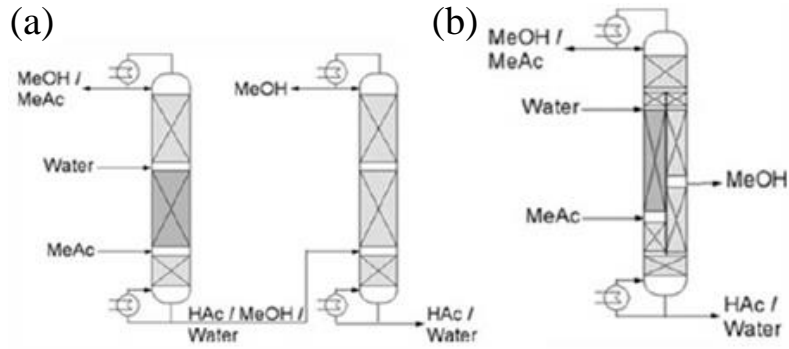


圖 2-26 (a)傳統反應蒸餾程序, (b)R-DWC 程序 (Sander et al., 2007)

Halvorsen(2001)提出最小蒸氣量的設計概念，稱為  $V_{\min}$  圖，對於多成分的單一蒸餾塔或複雜排列蒸餾塔，皆可以從  $V_{\min}$  圖知道各種可能分離之難易性，此圖不僅可使用在理想蒸餾系統上，亦可使用在非理想蒸餾系統上。這裡針對理想蒸餾系統的最小蒸氣量計算方法作說明，此方法乃建立在 Underwood 方程式的基礎上，假設條件為(1)無窮多個板數，(2)各成分相對揮發度為定值，(3)各板板數為等莫爾溢流，以三成分混合物(ABC)(圖 2-27)為例，揮發度排序:  $\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C$ ，其公式為:

$$F(1-q) = V_D - V_B \quad \text{且} \quad F = D + B \quad (2-7)$$

$$(1-q) = \frac{\alpha_A Z_A}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B Z_B}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C Z_C}{\alpha_C - \theta} \quad (2-8)$$

$$\frac{V_{T,\min}}{F} = \left[ \frac{\alpha_A r_{A,T} Z_A}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B r_{B,T} Z_B}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C r_{C,T} Z_C}{\alpha_C - \theta} \right] \quad (2-9)$$

$$\frac{D}{F} = r_{A,T} Z_A + r_{B,T} Z_B + r_{C,T} Z_C \quad (2-10)$$



其中  $r_{A,T}$ 、 $r_{B,T}$ 、 $r_{C,T}$ :分別為 A、B、C 成分在塔頂之回收率

$z_A$ 、 $z_B$ 、 $z_C$ :分別為 A、B、C 成分在進料(F)之莫爾分率

q:進料狀態，F:進料流量，D:塔頂流，B:塔底流量，V:蒸氣量

按照以下步驟可解出最小蒸氣量:

1. 由式(2-28)解出 2 個 Underwood 根( $\theta$ )，具有下列之大小關係:

$$\alpha_A > \theta_A > \alpha_B > \theta_B > \alpha_C$$

2. 從系統之不同需求，來採用合適之  $\theta$  值，如圖 2-27 所示:

$P_{AB}$ :此分離塔主要進行 A/B 之分離，故採用  $\theta_A$  值，將  $\theta_A$  與

$r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 0$  帶入式(2-9)與(2-10)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_A} \right] \quad (2-11)$$

$P_{BC}$ : 此分離塔主要進行 AB/C 之分離，故採用  $\theta_B$  值，將  $\theta_B$  與

$r_{B,T} = 1, r_{C,T} = 0$  帶入式(2-9)與(2-10)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + z_B, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_B} + \frac{\alpha_B z_B}{\alpha_B - \theta_B} \right] \quad (2-12)$$

$P_{AC}$ : 此分離塔主要進行 A/C 之預分離，故採用  $\theta_B$  值，將  $\theta_B$  與

$r_{A,T} = 1, r_{B,T} = \beta, r_{C,T} = 0$  帶入式(2-9)與(2-10)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + \beta z_B, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_B} + \frac{\alpha_B \beta z_B}{\alpha_B - \theta_B} \right] \quad (2-13)$$

其中  $\beta$ : B 成分在塔頂之回收率

$P_0$ : 將  $r_{A,T} = 0, r_{B,T} = 0, r_{C,T} = 0$  帶入式(2-9)與(2-10), 即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = [0, 0] \quad (2-14)$$

$P_1$ : 將  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 1, r_{C,T} = 1$  帶入式(2-9)與(2-10), 即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = [1, 1-q] \quad (2-15)$$

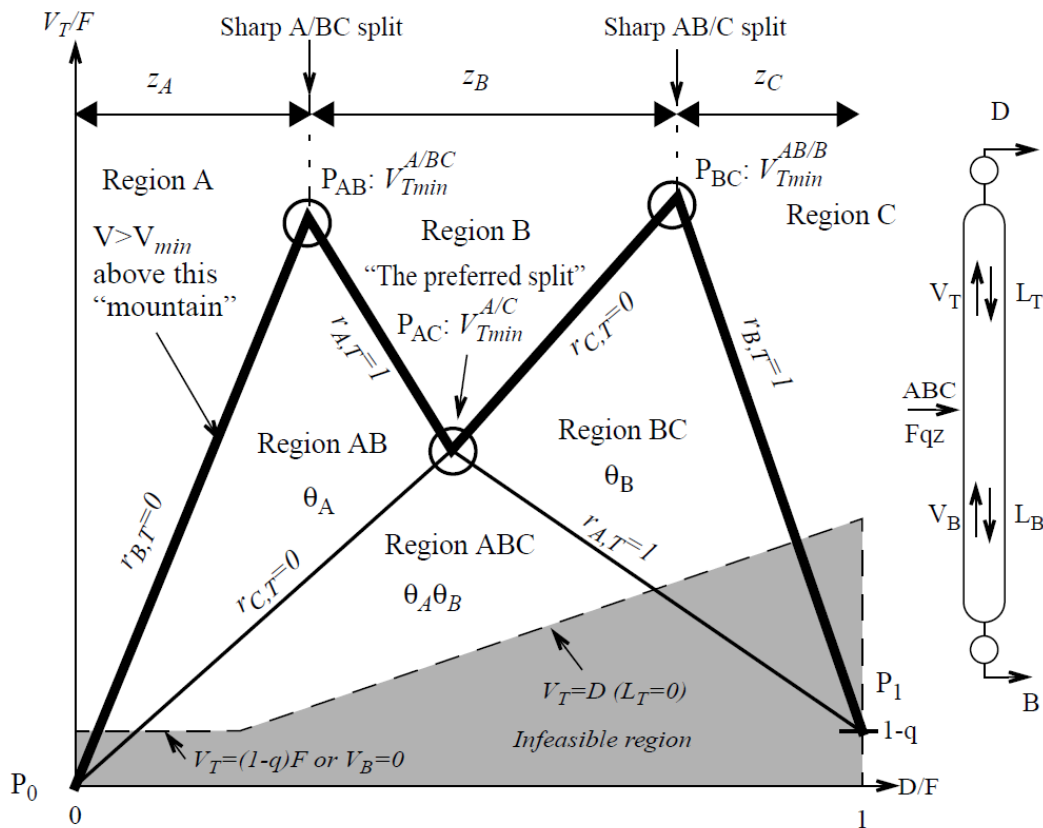


圖 2-27 三成分混合物(ABC)之  $V_{\min}$  圖

(Halvorsen and Skogestad, 2003)

而對於內隔板式蒸餾塔(DWC)，以四成分混合物(ABCD)之分離為例(圖 2-28)，揮發度排序： $\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C > \alpha_D$ ，從 Underwood 公式可得：

$$(1-q) = \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B z_B}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C z_C}{\alpha_C - \theta} + \frac{\alpha_D z_D}{\alpha_D - \theta} \quad (2-16)$$

$$\frac{V_{T,\min}}{F} = \left[ \frac{\alpha_A r_{A,T} z_A}{\alpha_A - \theta} + \frac{\alpha_B r_{B,T} z_B}{\alpha_B - \theta} + \frac{\alpha_C r_{C,T} z_C}{\alpha_C - \theta} + \frac{\alpha_D r_{D,T} z_D}{\alpha_D - \theta} \right] \quad (2-17)$$

$$\frac{D}{F} = r_{A,T} z_A + r_{B,T} z_B + r_{C,T} z_C + r_{D,T} z_D \quad (2-18)$$

其中  $r_{A,T}$ 、 $r_{B,T}$ 、 $r_{C,T}$ 、 $r_{D,T}$ ：分別為 A、B、C、D 成分在塔頂回收率  
 $z_A$ 、 $z_B$ 、 $z_C$ 、 $z_D$ ：分別為 A、B、C、D 成分在進料(F)之莫爾分率

按照以下步驟可解出最小蒸氣量：

1. 由式(2-36)解出 3 個 Underwood 根( $\theta$ )，具有下列之大小關係：

$$\alpha_A > \theta_A > \alpha_B > \theta_B > \alpha_C > \theta_C > \alpha_D$$

2. 由系統之不同需求，採用其合適之  $\theta$  值，如圖 2-29 所示：

$P_{AB}(V_{T,\min}^{C31})$ ：此分離塔主要進行 A/BCD 之分離，故採用  $\theta_A$  值，

將  $\theta_A$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 0, r_{C,T} = 0, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與

(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_A} \right] \quad (2-19)$$

$P_{BC}(V_{T,\min}^{C21} + V_{T,\min}^{C32})$ : 此分離塔主要進行 AB/CD 之分離，故採用  $\theta_B$  值，將  $\theta_B$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 1, r_{C,T} = 0, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + z_B, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_B} + \frac{\alpha_B z_B}{\alpha_B - \theta_B} \right] \quad (2-20)$$

$P_{CD}(V_{T,\min}^{C1} + V_{T,\min}^{C22} + V_{T,\min}^{C33})$ : 此分離塔主要進行 ABC/D 之分離，故採用  $\theta_C$  值，將  $\theta_C$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 1, r_{C,T} = 1, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + z_B + z_C, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_C} + \frac{\alpha_B z_B}{\alpha_B - \theta_C} + \frac{\alpha_C z_C}{\alpha_C - \theta_C} \right] \quad (2-21)$$

$P_{AC}(V_{T,\min}^{C21})$ : 此分離塔主要進行 AB/BC 之分離，故採用  $\theta_B$  值，將  $\theta_B$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = \beta, r_{C,T} = 0, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + \beta z_B, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_B} + \frac{\alpha_B \beta z_B}{\alpha_B - \theta_B} \right] \quad (2-22)$$

其中  $\beta$ : B 成分在塔頂之回收率

$P_{BD}(V_{T,\min}^{C1} + V_{T,\min}^{C22})$ : 此分離塔主要進行 BC/CD 之分離，故

採用  $\theta_C$  值，將  $\theta_C$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 1, r_{C,T} = \gamma, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + z_B + \gamma z_C, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_C} + \frac{\alpha_B z_B}{\alpha_B - \theta_C} + \frac{\alpha_C \gamma z_C}{\alpha_C - \theta_C} \right] \quad (2-23)$$

其中  $\gamma$ : C 成分在塔頂之回收率

$P_{AD}(V_{T,\min}^{Cl})$ : 此分離塔主要進行 ABC/BCD 之分離，故採用  $\theta_C$  值，

將  $\theta_C$  與  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = \beta, r_{C,T} = \gamma, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = \left[ z_A + \beta z_B + \gamma z_C, \frac{\alpha_A z_A}{\alpha_A - \theta_C} + \frac{\alpha_B \beta z_B}{\alpha_B - \theta_C} + \frac{\alpha_C \gamma z_C}{\alpha_C - \theta_C} \right] \quad (2-24)$$

$P_0$ : 將  $r_{A,T} = 0, r_{B,T} = 0, r_{C,T} = 0, r_{D,T} = 0$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = [0, 0] \quad (2-25)$$

$P_1$ : 將  $r_{A,T} = 1, r_{B,T} = 1, r_{C,T} = 1, r_{D,T} = 1$  帶入式(2-17)與(2-18)，即可得此點

$$\left[ \frac{D}{F}, \frac{V_{T,\min}}{F} \right] = [1, 1-q] \quad (2-26)$$

最後可由圖 2-29 可知，四成分混合物分離之 DWC 程序所需最小總蒸氣量之需求( $P_{CD}$  點)，亦為最難分離之兩成分。

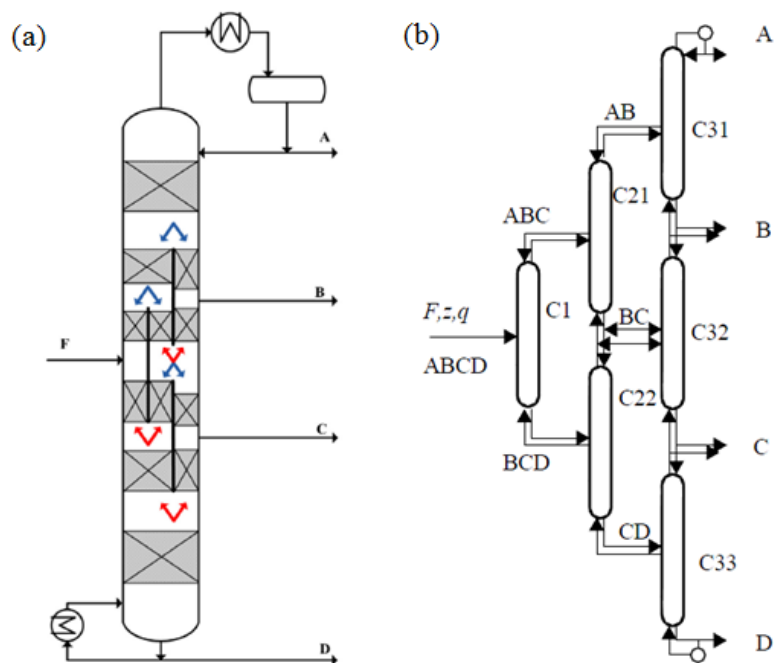


圖 2-28 四成分之 DWC(“2-3-4”塔)

(Halvorsen et al., 2013)

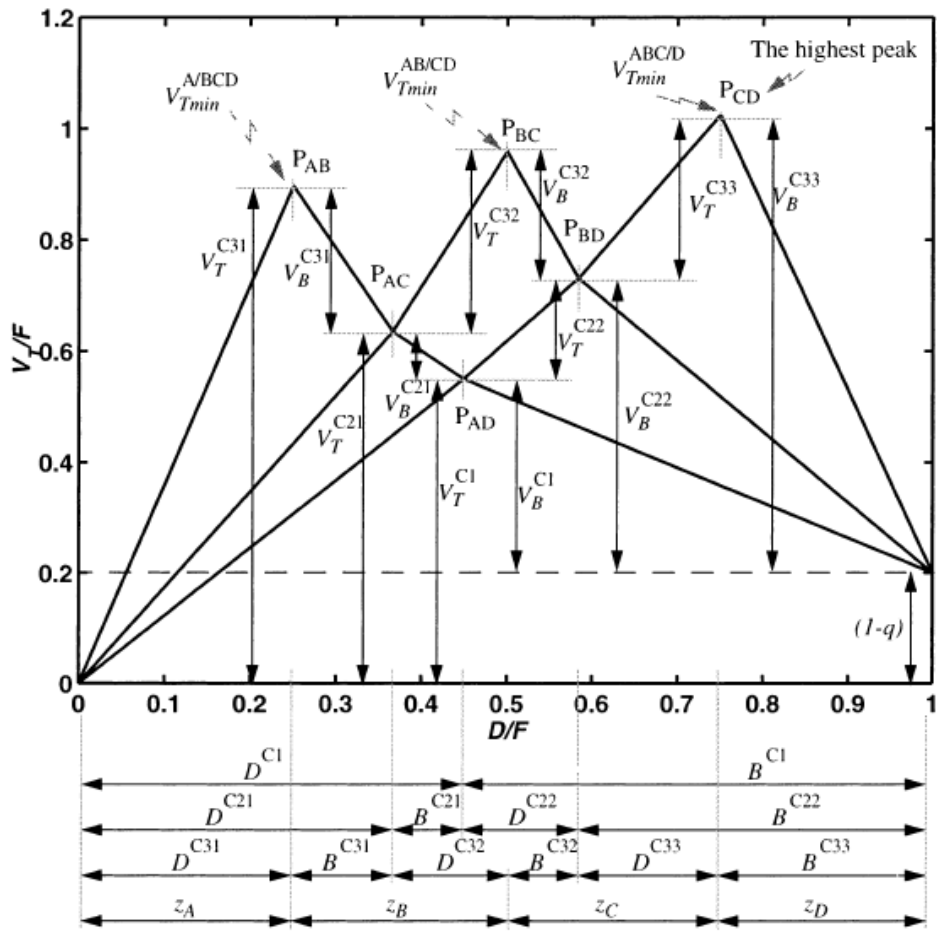


圖 2-29 四成分混合物(ABCD)分離之  $V_{\min}$  圖  
(Halvorsen and Skogsted., 2003)

針對理想混合物系統， $V_{\min}$  圖可以使用傳統 Underwood 公式來計算推出，非理想混合物則需要使用商業模擬軟體。以四成分混合物 (ABCD) 為例，分別進行四種不同 DWC 之組態之模擬，即“2-4”、“2-3-4”、“s-2-3-4”、“2-2-4”(圖 2-30)，模擬結果顯示(表 2-1)圖 2-30(a)相較於傳統蒸餾程序節省約 50% 能源，而(b)(c)(d)卻相較於(a)更減少約 18% 能源消耗。

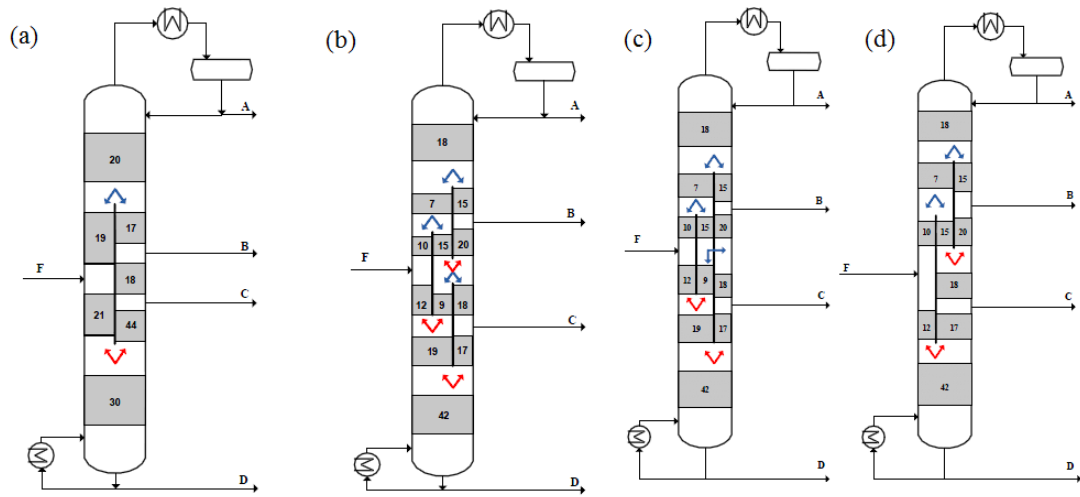


圖 2-30 四成分之 DWC (a)“2-4”(b) “2-3-4”(c) “s-2-3-4”(d) “2-2-4”

(Halvorsen et al., 2013)

表 2-1 不同四成分 DWC 之組態的能量與板數需求

DWC configuration	Conventional	“2-4”	“2-3-4”	“s-2-3-4”	“2-2-4”	“2-3-3”
Column	C1 / C2 / C3	DWC	DWC	DWC	DWC	DWC
Reboiler duty (MW)	3.8 / 3.1 / 3.1	5.82	4.81	4.81	4.81	4.81
Stages (total)	40 / 38 / 38	169	202	202	174	202
Stages (main column)	-	129	130	130	130	116

Ref: Dejanovic et al.(2013)



## 第三章 熱力學與動力學模式

### 3.1 前言

本研究乃根據陳玟羽(2013)論文中所提出的混合酸(乙酸、丙酸)與甲醇等比例進料之酯化反應蒸餾系統，延伸探討以過量甲醇進料對混合酸酯化反應系統之影響，並與前者作比較。參與反應之反應物包含乙酸(Acetic Acid, HAc)、丙酸(Propionic Acid, HPr)和甲醇(Methanol, MeOH)，酯化反應生成了乙酸甲酯(Methyl Acetate, MeAc)、丙酸甲酯(Methyl Propionate, MePr)與水(Water, H<sub>2</sub>O)，其反應式如下。



本研究利用 ChemCad 模擬軟體來進行系統之模擬與設計，而酯化反應程製程之主要目的乃設計生產出純度 98wt% (或 93.3mole%) 乙酸甲酯、純度 99 mole% 丙酸甲酯，並移除純度 99 mole% 水之最佳程序。

### 3.2 熱力學模式

參與酯化反應者共有六種成分，包括反應物乙酸(HAc)、丙酸(HPr)及甲醇(MeOH)，產物為乙酸甲酯(MeAc)、丙酸甲酯(MePr)及水(H<sub>2</sub>O)。

這些成分在一大氣壓下，其沸點排序如下：



表 3-1 為六成分之物理性質，反應物混合酸(乙酸、丙酸)分別位於次重、最重沸物之位置，另一個反應物甲醇位於次輕沸物之位置，產物乙酸甲酯則為其中最輕沸物，其它兩個產物-丙酸甲酯和水的沸點則位於甲醇與乙酸之間位置。

表 3-1 系統內六成份之物理性質

Component	分子量(kg/kmol)	沸點(°C)
<b>HAc</b>	60.05	118.1
<b>HPr</b>	74.08	141.1
<b>MeOH</b>	32.04	64.7
<b>MeAc</b>	74.08	57.1
<b>MePr</b>	88.1	79.7
<b>H<sub>2</sub>O</b>	18.016	100

Ref : Perry et al.(1984)

從文獻(Gmehling et al., 2004)可知此混合物系統共含有五組共沸物，其中四組為均相共沸物，分別為甲醇與乙酸甲酯、乙酸甲酯與水、甲醇與丙酸甲酯、丙酸與水，另一個為非均相之丙酸甲酯與水共沸物，其共沸組成與共沸溫度如表 3-2 所示。

表 3-2 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統內之共沸物組成與共沸溫度

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

Ref : Gmehling et al.(2004)

蒸餾程序是利用各物質間相對揮發度之不同，逐次地蒸發冷凝來達到分離目的。在分離程序方面必須依賴汽液平衡(vapor-liquid equilibrium, VLE)之關係來進行分離，所以選定之熱力學模式必須能預測該系統中之汽液平衡現象，因此採用適當之熱力學模式，才能準確模擬該系統，並計算每一理論板上汽液平衡組成。

吾人使用 non-random two-liquid (NRTL)熱力學模式(Renon and Prausnitz, 1968)來描述非理想液相並計算各成分之液相活性係數，而另一方面因乙酸(HAc)與丙酸(HPr)在氣相中會產生結合作用而形成非理想氣相，因此利用第二維里係數(Hayden and O'Connell, 1975)來修正非理想氣相之行為。

本研究中根據以下之 NRTL 活性係數模式來計算液相中成分 i 之活性係數( $\gamma_i$ )：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right] \quad (3-3)$$

其中

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

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

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

本系統共有 6 種成分，故有 15 組二元交互作用熱力學參數，乙酸+丙酸之實驗數據來自於 Malijevska et al.(1986)，甲醇+乙酸之實驗數據則來自於 Sawistowski et al.(1982)，乙酸+乙酸甲酯之實驗數據來自於 Gmehling et al.(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+丙酸之實驗數據則從 Ito and Yoshida(1963)得到，乙酸甲酯+水之實驗數據來自於 Gmehling and Onken(1977)提供之 VLE 數據與 Hsieh et al. (2008)提供之 VLLE 數據，丙酸甲酯+水之實驗數據來自於 Stephenson and Stuart (1986)提供之 LLE 數據與 Hsieh et al. (2008) 所提供之 VLLE 數據，剩餘 5 組實驗數據由 Gmehling and Onken(1977)提供。表 3-3 為由文獻中相平衡數據經迴歸後，得到之 15 組二元交互作用參數，表 3-4 則為本系統所有相平衡數據之來源。

圖 3-1 顯示了本系統二成分組成之汽液平衡圖- x-y、T-x-y(或 P-x-y)，將實驗數據與迴歸結果比較，其預測結果良好。

表 3-3 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾系統二元成分之 NRTL 模式參數

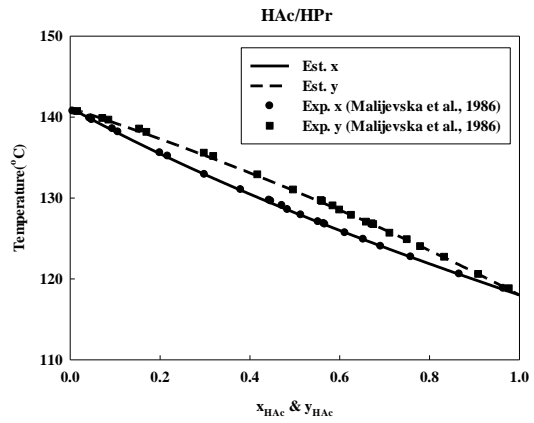
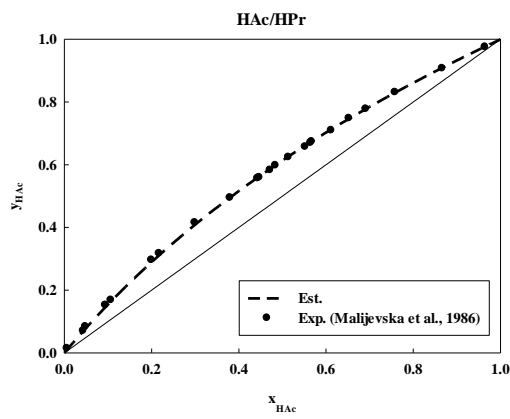
Comp. i	HAc	HAc	HAc	HAc	HAc	HPr	HPr	HPr
Comp. j	HPr	MeOH	MeAc	MePr	H <sub>2</sub> O	MeOH	MeAc	MePr
<b>a<sub>ij</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>a<sub>ji</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>b<sub>ij</sub></b>	-60.97606	-122.7962	-257.9757	-190.22	-191.0529	1296.574	-232.8317	-311.81
<b>b<sub>ji</sub></b>	94.7943	102.4353	450.5294	448.2141	587.7127	-694.3849	347.5604	611.89
<b>α<sub>ij</sub></b>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

Comp. i	HPr	MeOH	MeOH	MeOH	MeAc	MeAc	MePr
Comp. j	H <sub>2</sub> O	MeAc	MePr	H <sub>2</sub> O	MePr	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
<b>a<sub>ij</sub></b>	0	0	0	0	0	-3.765252	0
<b>a<sub>ji</sub></b>	0	0	0	0	0	2.278852	0
<b>b<sub>ij</sub></b>	-84.6510	240.3357	151.2656	-79.16406	-13.883	1716.77	221.9769
<b>b<sub>ji</sub></b>	879.7869	133.8708	306.3816	375.6612	16.72	107.4711	1254.732
<b>α<sub>ij</sub></b>	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.415	0.2

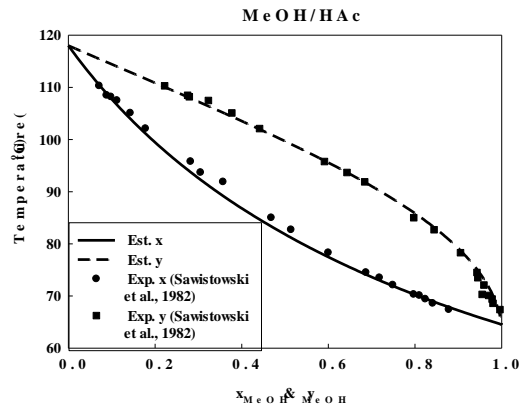
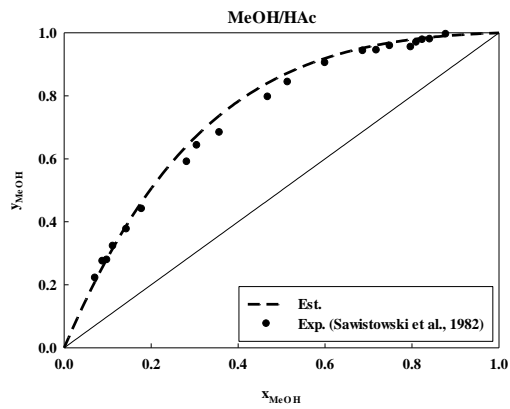
表 3-4 混合酸與甲醇酯化反應蒸餾系統之相平衡數據來源

Comp. i/j	VLE	VLLE	LLE
<b>HAc/HPr</b>	Malijevsla et al.(1986)		
<b>HAc/MeOH</b>	Sawistowski et al.(1982)		
<b>HAc/MeAc</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>HAc/MePr</b>	Hsieh et al.(2008)		
<b>HAc/H<sub>2</sub>O</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>HPr/MeOH</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>HPr/MeAc</b>	Hsieh et al.(2008)		
<b>HPr/MePr</b>	Hsieh et al.(2008)		
<b>HPr/H<sub>2</sub>O</b>	Ito et al.(1963)		
<b>MeOH/MeAc</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>MeOH/MePr</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>MeOH/ H<sub>2</sub>O</b>	Gmehing et al.(1982)		
<b>MeAc/MePr</b>	Hsieh et al.(2008)		
<b>MeAc/H<sub>2</sub>O</b>	Gmehing et al.(1982)	Hsieh et al.(2008)	
<b>MePr/ H<sub>2</sub>O</b>		Hsieh et al.(2008)	Stephenson et al.(1986)

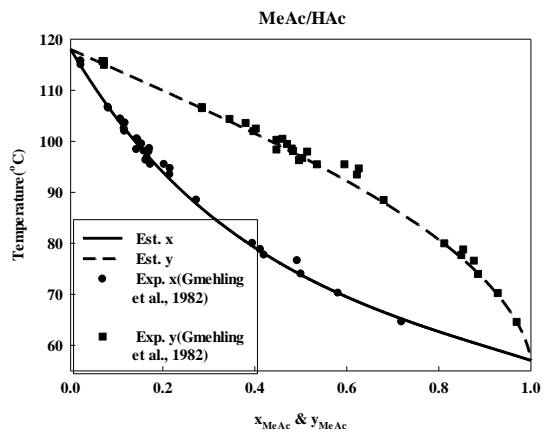
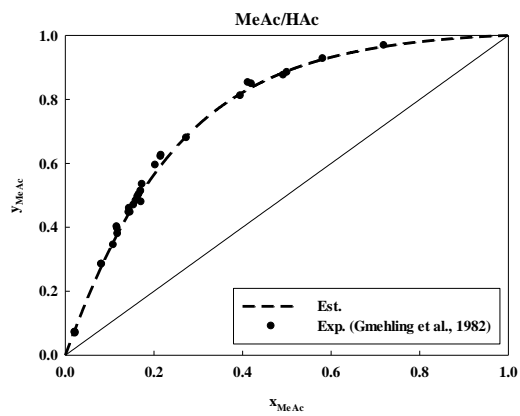
(a) P=1atm



(b) P=1atm



(c) P=1atm

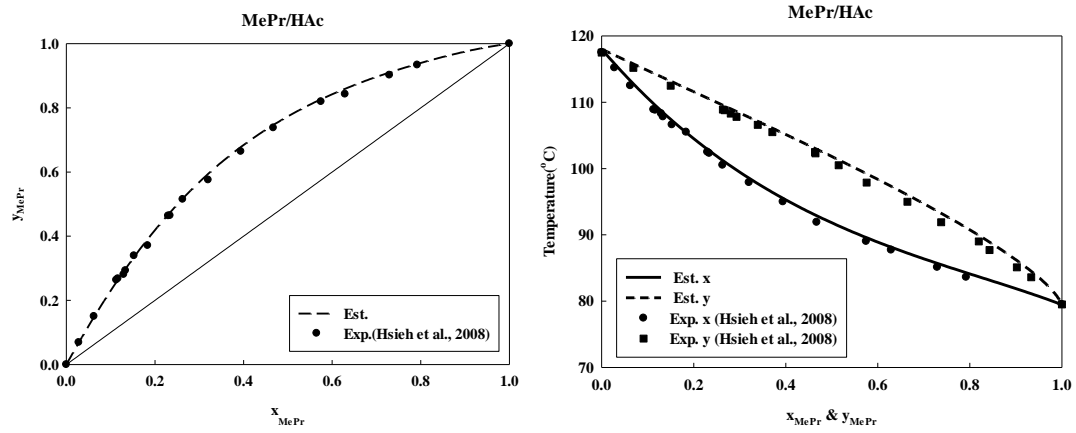


二成分之汽液平衡曲線圖(a)乙酸/丙酸系統 (b) 甲醇/乙酸系統

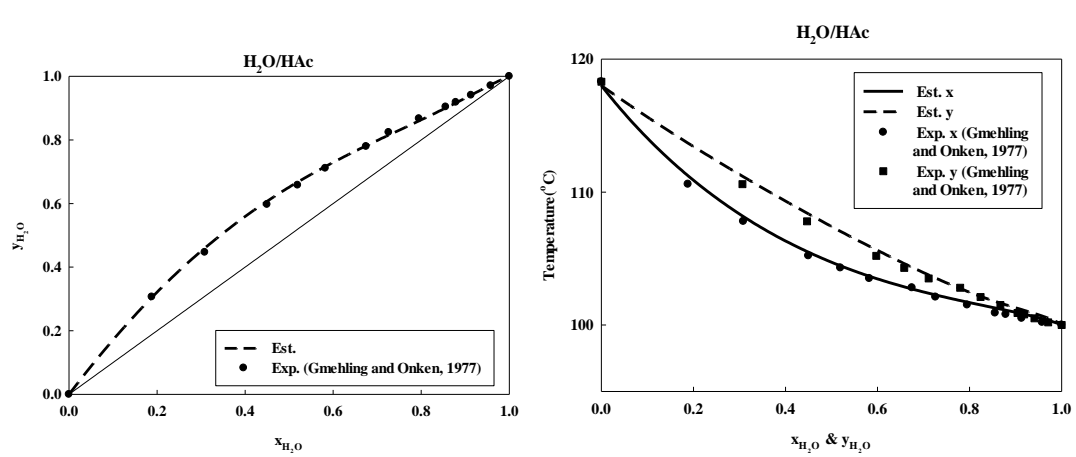
(c) 乙酸甲酯/乙酸系統

(接續下一頁)

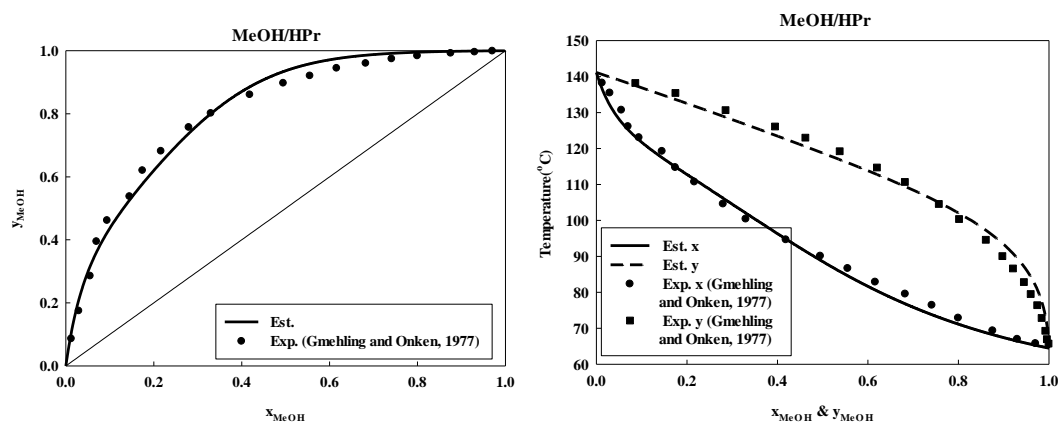
(d) P=1 atm



(e) P=1 atm



(f) P=1 atm



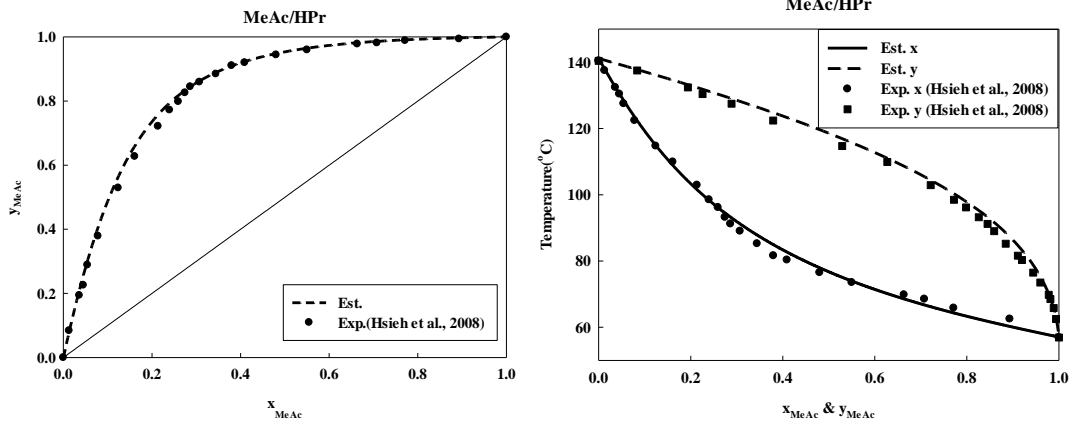
二成分之汽液平衡曲線圖(d)丙酸甲酯/乙酸系統 (e)水/乙酸系統

(f)甲醇/丙酸系統

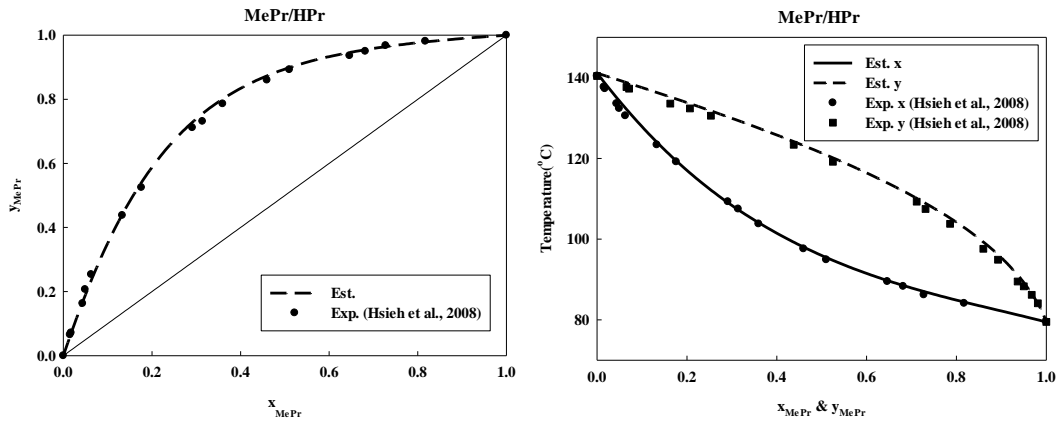
(接續下一頁)



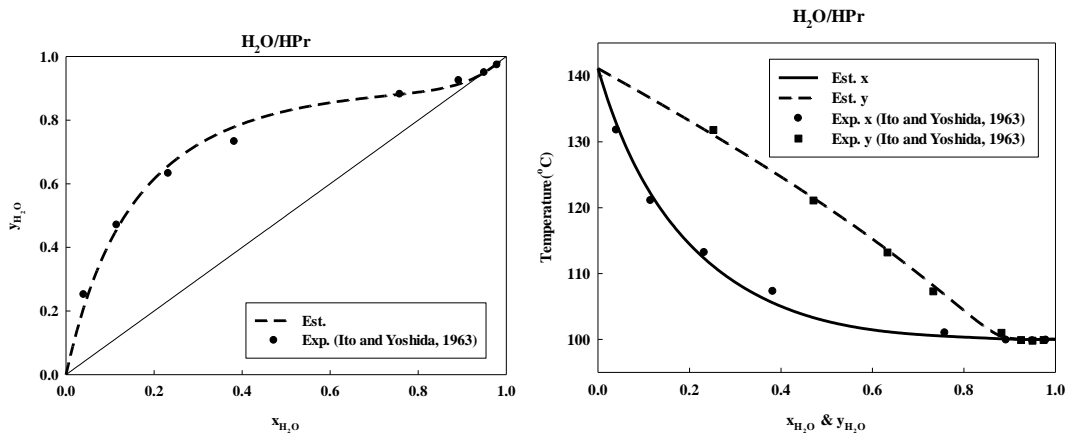
(g) P=1 atm



(h) P=1 atm



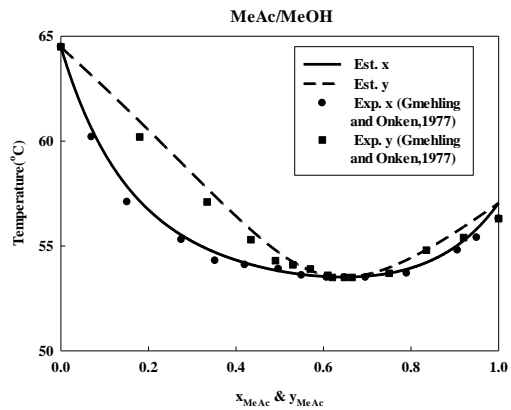
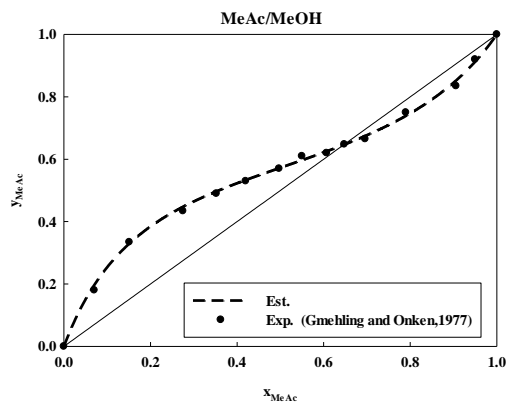
(i) P=1 atm



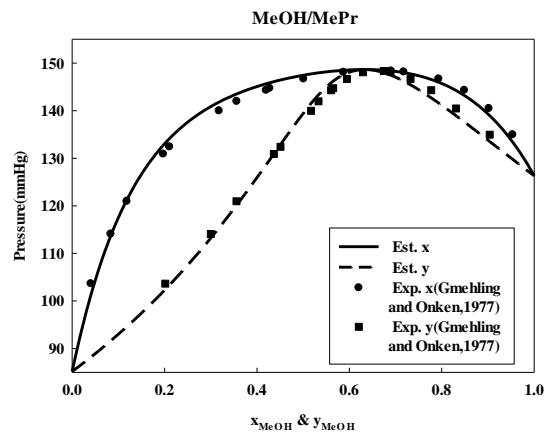
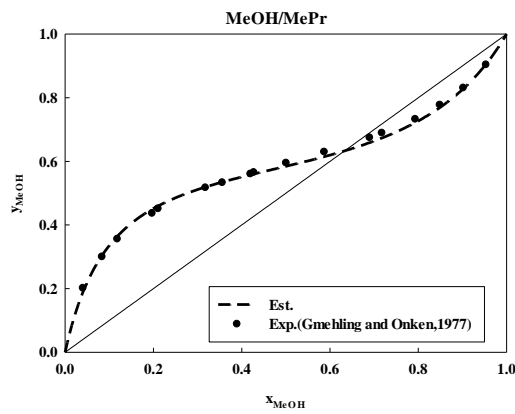
二成分之汽液平衡曲線圖(g)乙酸甲酯/丙酸系統 (h)丙酸甲酯/  
丙酸系統 (i)水/丙酸系統

(接續下一頁)

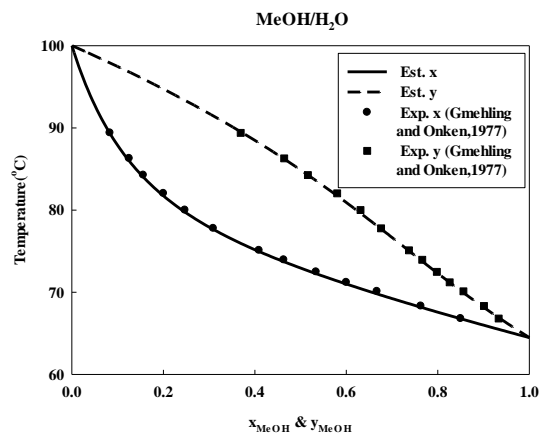
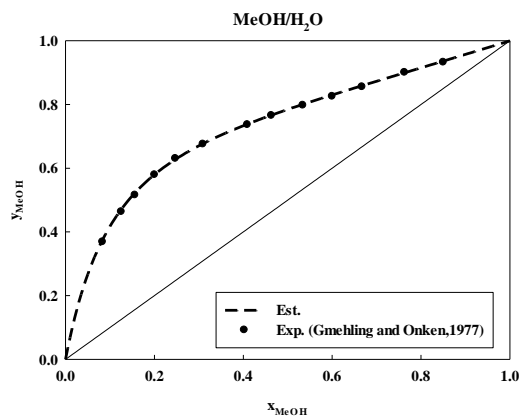
(j) P=1 atm



(k) T=25°C



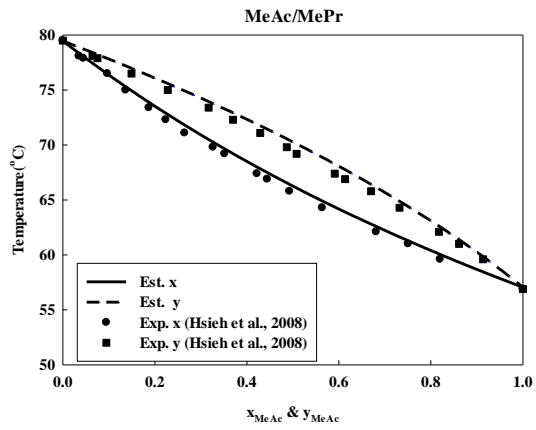
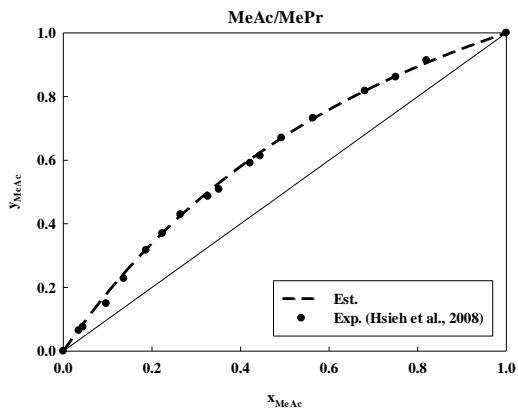
(l) P=1 atm



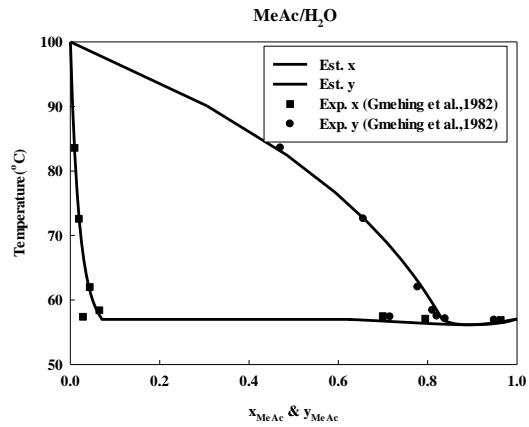
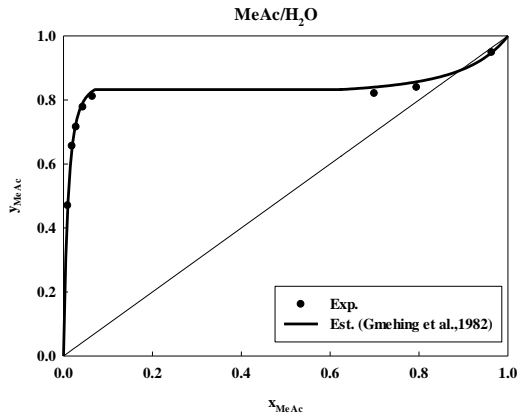
二成分之汽液平衡曲線圖(j)乙酸甲酯/甲醇系統 (k) 甲醇/丙酸甲酯系統 (l) 甲醇/水系統

(接續下一頁)

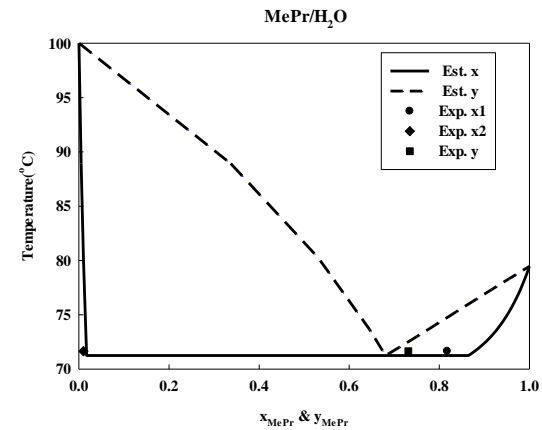
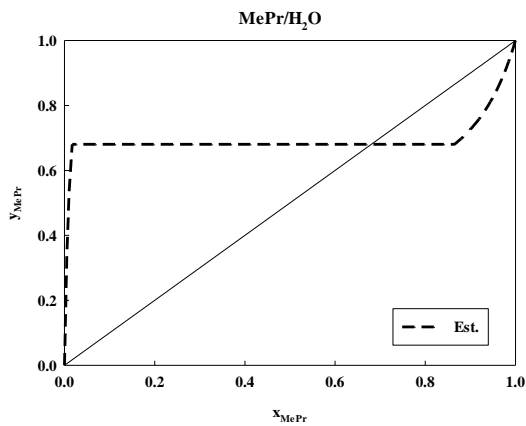
(m) P=1 atm



(n) P=1 atm



(o) P=1 atm



二成分之汽液平衡曲線圖(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

(接續下一頁)

圖 3-1 二成分之汽液平衡曲線圖(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 3-2 為二成分之汽液液平衡圖(T-x-x-y)，從實驗數據與迴歸結  
 果相比較，顯示預測結果亦良好。

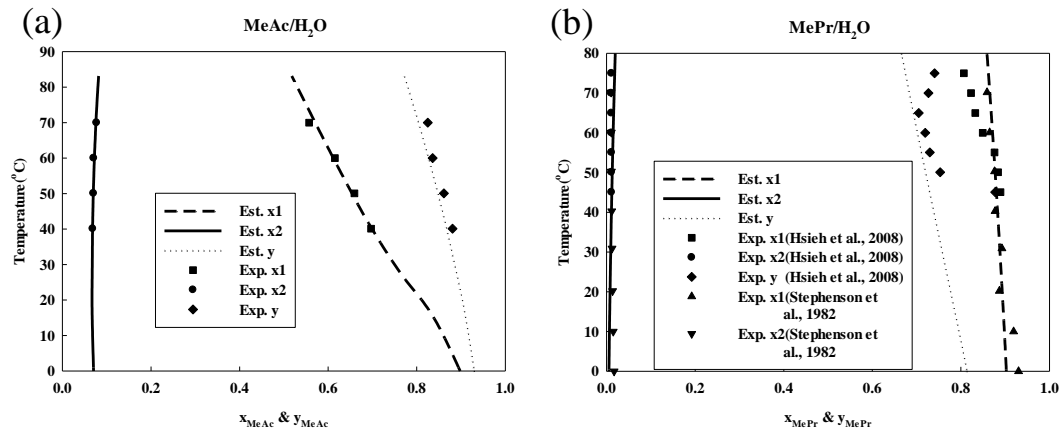


圖 3-2 T-x-x-y 汽液液平衡曲線圖(a)乙酸甲酯/水系統(b)丙酸甲酯/水  
 系統

將文獻得到之實驗數據經過迴歸後，可得到 5 組計算之共沸物  
 組成與共沸溫度，並與實驗數據(Gmehling et al., 2004)作比較，其誤  
 差值並不大，亦將純物質組成與溫度與文獻(Perry et al., 1984)之數據  
 作比較，其誤差值亦不大，如表 3-5 所示。

表 3-5 系統組分沸點/共沸點實驗數據與迴歸結果之比較

<b>Component/ azeotrope</b>	<b>Exp. Composition(mole fraction)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Calculated Composition(mole fraction)</b>	<b>T(°C)</b>
<b>MeOH/MeAc</b>	(0.3390,0.6610)	53.67 <sup>a</sup>	(0.3538,0.6462)	53.52
<b>MeAc/H<sub>2</sub>O</b>	(0.8804,0.1196)	56.4 <sup>a</sup>	(0.8955,0.1045)	56.25
<b>MeAc</b>		57.05 <sup>b</sup>		56.94
<b>MeOH-MePr</b>	(0.7133,0.2867)	62.45 <sup>a</sup>	(0.6965,0.3035)	61.92
<b>MeOH</b>		64.54 <sup>b</sup>		64.7
<b>MePr-H<sub>2</sub>O</b>	(0.6950,0.3050)	71.6 <sup>a</sup>	(0.6789,0.3211)	71.34
<b>MePr</b>		79.45 <sup>b</sup>		79.45
<b>HPr-H<sub>2</sub>O</b>	(0.0497,0.9503)	99.9 <sup>a</sup>	(0.0541,0.9459)	99.97
<b>H<sub>2</sub>O</b>		100 <sup>b</sup>		100
<b>HAc</b>		117.89 <sup>b</sup>		117.9
<b>HPr</b>		141.16 <sup>b</sup>		141.17

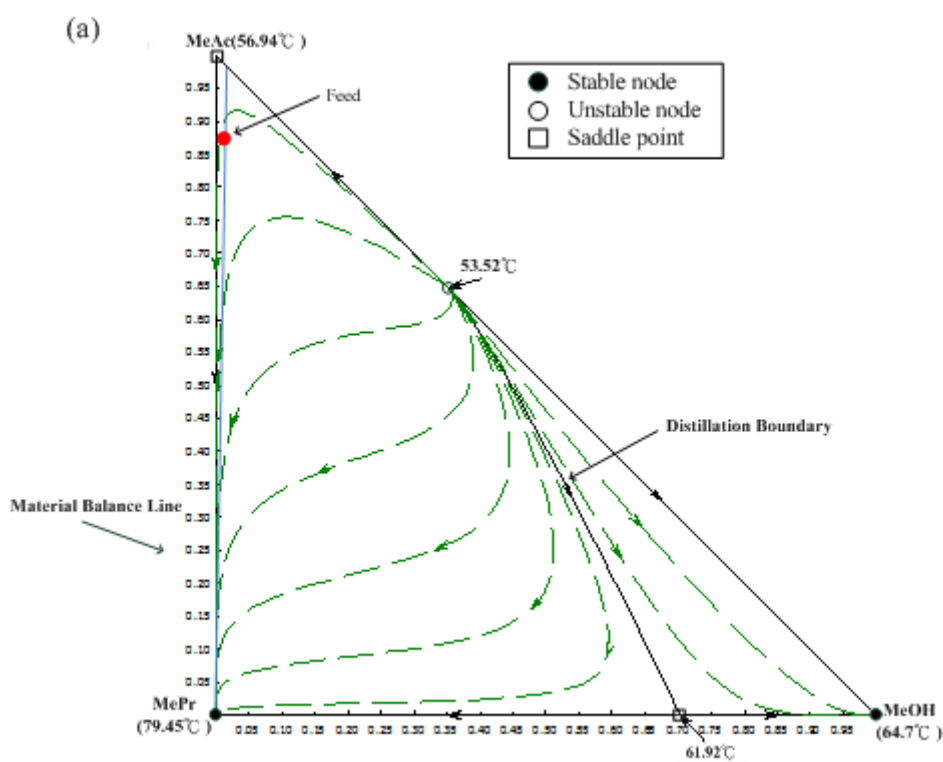
Ref : <sup>a</sup>Gmehling et al.(2004)

<sup>b</sup>Perry et al.(1984)

在系統設計過程中，除了需考慮組分間是否共沸存在之外，亦可利用殘餘曲線圖(Residue curve maps, RCM)來判斷分離過程之可行性。殘餘曲線描述了多成分混合物進料在一批次蒸餾釜中，加熱使其揮發，其殘留液組成隨時間而改變之過程。在 RCM 中通常可找到穩定節點(Stable node)、不穩定節點(Unstable node)、鞍點(Saddle point)及蒸餾邊界(Distillation boundary)，如圖 3-3 所示，其中不穩定節點(Unstable node)為殘餘曲線之起點，可為沸點最低之純物質或共沸點；穩定節點(Stable node)為殘餘曲線之終點，可為沸點最高之純物質或共沸物；鞍點(Saddle point)為殘餘曲線之過程，則為沸點介於不穩定節點與穩定節點之間之純物質或共沸點。共沸點彼此之間會形成蒸餾邊界，可為不同終點殘餘曲線區域範圍之邊界，每一條線殘餘曲線皆不會相交。

混合酸(乙酸、丙酸)與甲醇之酯化反應系統中採用 NRTL 模式來模擬，在反應蒸餾塔內若充分反應，使塔頂組成主要為乙酸甲酯、丙酸甲酯，所以殘餘混合酸之含量在塔頂為少量，忽略混合酸組分來進行純化塔甲醇、乙酸甲酯、丙酸甲酯及水的殘餘曲線之分析，如圖 3-3 所示。本研究目的乃欲得到高純度 98wt% 乙酸甲酯及 99mole% 丙酸甲酯產物，由圖 3-3(a)顯示，圖中進料組成由紅點代表，進料點無鄰近蒸餾邊界且產物(MeAc/MePr)之間亦無共沸物，可輕易分離

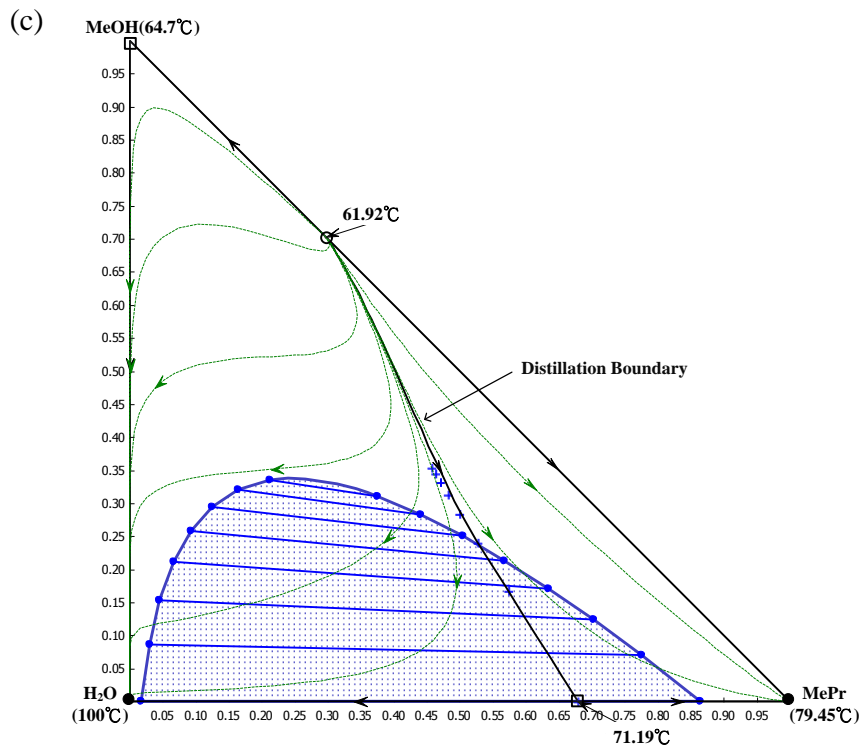
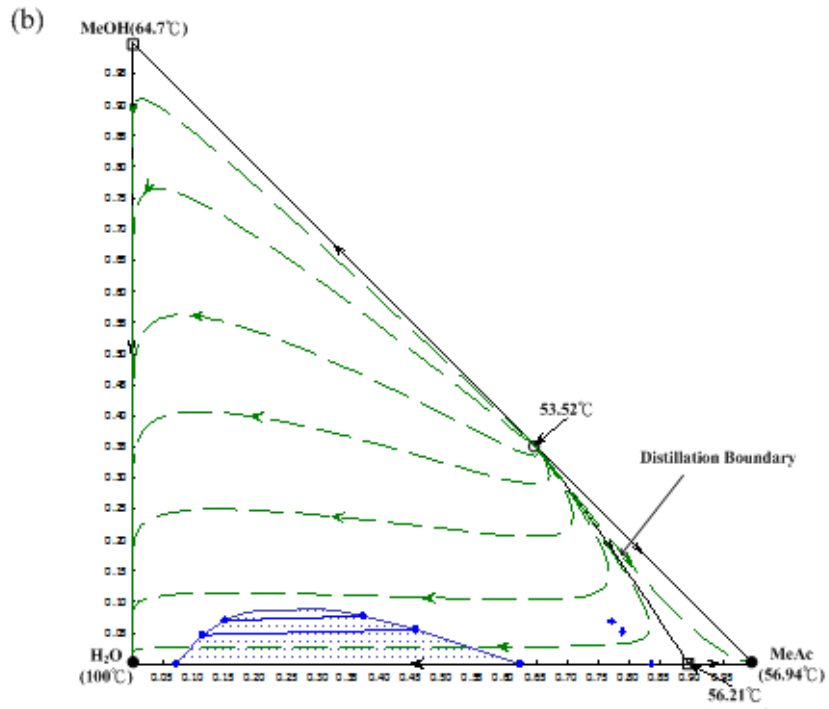
MeAc 和 MePr 產物，為了得到高純度 MePr 產物，所以 MeAc 會與少量甲醇共存。而由圖 3-3(b)與(c)顯示， MeAc 和 MePr 產物皆會與甲醇及水產生共沸物，所以產物與甲醇、水之間可能難以分離。如圖 3-3(d)所示，為了得到高純度 MePr 產物，所以 MeAc 亦會與少量水共存。最後純化塔分離產物時，MeAc 有可能夾帶少量甲醇與水共存。



混合酸與甲醇酯化反應之三組份殘餘曲線圖

(a) 甲醇-乙酸甲酯-丙酸甲酯

(接續下一頁)



混合酸與甲醇酯化反應之三組份殘餘曲線圖

(b) 甲醇-乙酸甲酯-水 (c) 甲醇-丙酸甲酯-水

(接續下一頁)



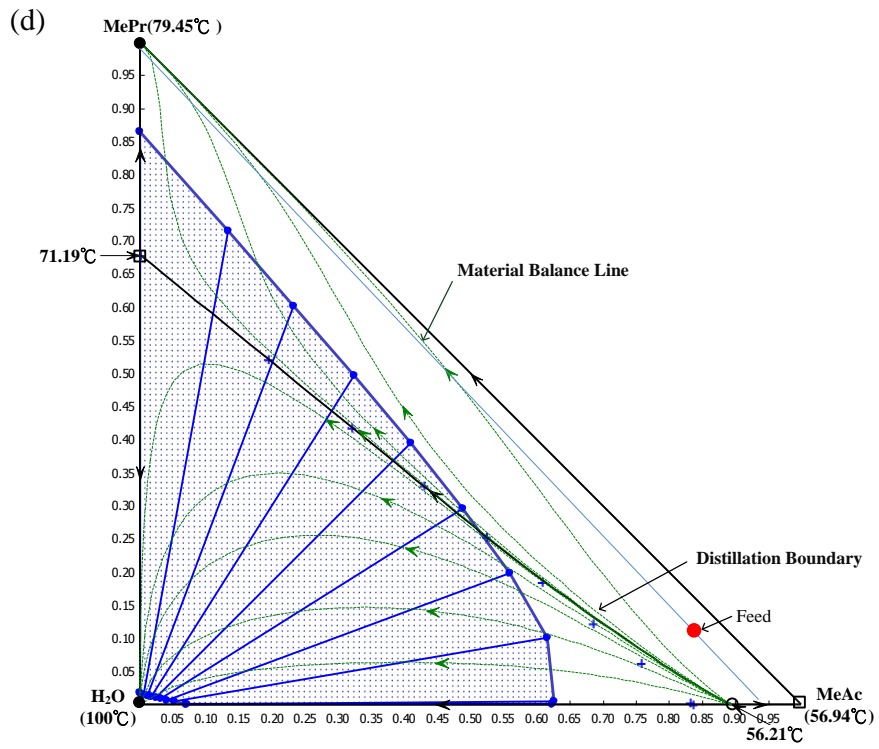


圖 3-3 混合酸與甲醇酯化反應之三組份殘餘曲圖

(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

### 3.3 動力學模式

反應蒸餾系統的模擬，與一般蒸餾塔之不同處，乃是部分塔板內會有反應發生，故本研究中混合酸之酯化反應(乙酸甲酯、丙酸甲酯)系統如同陳玟羽(2013)，亦採用 Tsai et al.(2010)所提出之反應速率式，使用固體異相酸性觸媒(Amberlyst 36)作為催化劑，有四種模式關聯動力學數據分別為 ideal-quasi-homogeneous(IQH)、nonideal-quasi-homogeneous(NIQH)、Eley-Rideal(ER)，和 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Waston(LHHW)等，Tsai et al.(2010)發現以 LHHW 模式之下之動力學參數為最佳。因此本文採用 LHHW 模式進行模擬，其酯化反應速率式分別以下表示：

$$-r_{A_1} = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[ a_{A_1} a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_{C_1} a_D \right]}{\left(1 + 0.0089K_D a_{A_1} + 0.246K_D a_B + 0.054K_D a_{C_1} + K_D a_D\right)^2} \quad (3-4)$$

$$-r_{A_2} = \frac{A_f \exp\left(\frac{-E_{0,f}}{RT}\right) \left[ a_{A_2} a_B - \frac{A_r}{A_f} \exp\left(\frac{-\Delta h_f}{RT}\right) a_{C_2} a_D \right]}{\left(1 + 0.282K_D a_{A_2} + 0.246K_D a_B + 0.943K_D a_{C_2} + K_D a_D\right)^2} \quad (3-5)$$

其中反應速率 $r_A$ 單位為〔mol min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>〕，正反應之前指數因子 $A_f$ 單位為〔mol min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>〕，逆反應之前指數因子 $A_r$ 單位為〔mol min<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>〕，正反應之活化能 $E_{0,f}$ 的單位為〔kJ mol<sup>-1</sup>〕，氣體常數 $R$ 為 8.314〔kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>〕，溫度 $T$ 的單位為〔K〕， $a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 、 $a_D$ 為各成分

之活性 [  $A_1$  : 乙酸,  $A_2$  : 丙酸,  $B$  : 甲醇,  $C_1$  : 乙酸甲酯,  $C_2$  : 丙酸甲酯,  $D$  : 水 ],  $K_D$  為水之吸附平衡係數。

將表 3-6 混合酸酯化系統之 LHHW 反應速率式的個別參數帶入 LHHW 反應速率式, 可分別得到乙酸甲酯、丙酸甲酯系統之 LHHW 反應速率:

乙酸甲酯系統:

$$-r_{A_1} = \frac{1.074 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-6239.8}{T}\right) \left[ a_{A_1} a_B - 3.55 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{37.06}{T} a_C a_D \right) \right]}{(1 + 0.04 a_{A_1} + 0.11 a_B + 0.024 a_{C_1} + 0.45 a_D)^2} \quad (3-6)$$

丙酸甲酯系統:

$$-r_{A_2} = \frac{9.58 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-6966.8}{T}\right) \left[ a_{A_2} a_B - 7.1 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{56}{T} a_C a_D \right) \right]}{(1 + 1.96 a_{A_2} + 1.71 a_B + 6.55 a_{C_2} + 6.94 a_D)^2} \quad (3-7)$$

表 3-6 混合酸酯化系統之 LHHW 反應速率式參數

系統	$10^8 A_f (\text{mol min}^{-1} \text{kg}^{-1})$	$E_{0,f} (\text{kJ mol}^{-1})$	$A_f/A_r$	$\Delta h_f/R(\text{K})$	$K_D$
乙酸甲酯	107.4	51.88	28.18	-37.06	0.45
丙酸甲酯	9576.5	57.922	141.28	-56.04	6.94

Ref : Tsai et al.(2010)

## 第四章 混合酸酯化反應系統之設計

### 4.1 傳統反應蒸餾系統設計

#### 4.1.1 設計概念

根據第三章所述混合酸酯化反應系統，將所有參與反應組分之沸點與組分間形成之共沸物，依沸點高低排序如表 4-1 之中：

表 4-1 純物質與共沸混合物之沸點排序

<b>Comp./Mixture</b>	<b>Boiling Point or Azeotrope Temp. (°C)</b>
MeOH-MeAc	53.52
MeAc-H <sub>2</sub> O	56.21
MeAc	57.05
MeOH-MePr	61.92
MeOH	64.54
MePr -H <sub>2</sub> O	71.19
MePr	79.45
HPr-H <sub>2</sub> O	99.97
H <sub>2</sub> O	100.0
HAc	117.89
HPr	141.16

根據表 4-1 沸點排序可知，混合酸丙酸(HPr)、乙酸(HAc)為沸點最高的二組分為重沸物，如圖 4-1 所示，故可從反應蒸餾塔之反應段上端進料，而甲醇之沸點比混合酸低，因此從反應段下端進料，反應

物於反應段中充分接觸進行反應之後酯化轉化率足夠高，使得混合酸絕大部分反應掉，塔底會得到大量的水，塔頂主要含有乙酸甲酯 (MeAc)與丙酸甲酯(MePr)之混合物，接著進入 純化 MeAc / MePr 蒸餾塔(C2)進行分離，塔頂產物為高純度的乙酸甲酯產物；塔底產物則為高純度的丙酸甲酯產物，其中 MeAc 之規格為 98 wt%，而 MePr 之規格為 99 mole%，如圖 4-1 所示。

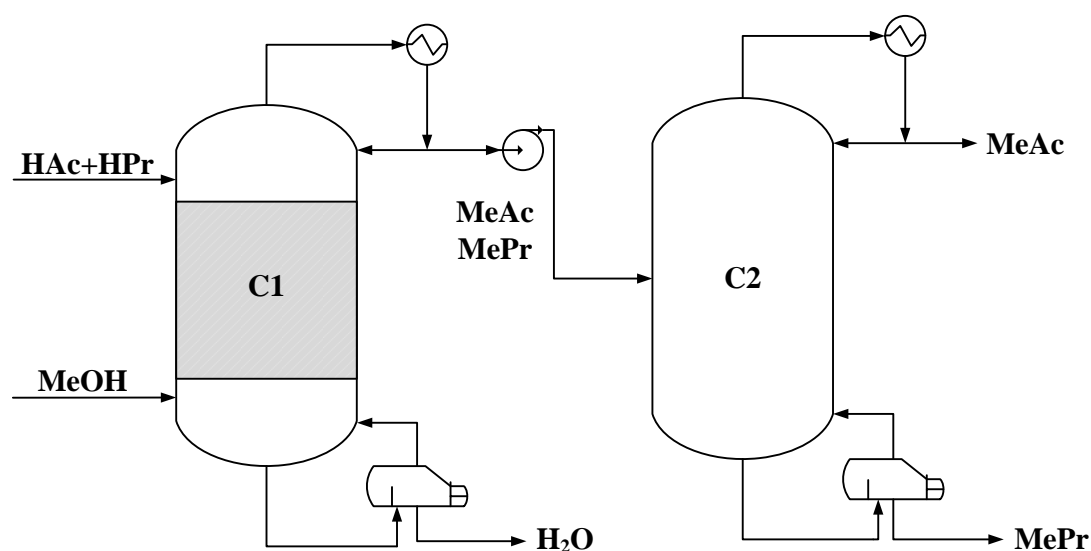


圖 4-1 混合酸與甲醇之酯化反應蒸餾系統程序

#### 4.1.2 流程設計

混合酸進料組成設定為 88 mole% 乙酸與 12 mole% 丙酸，進料量為 4,500 kmol/h，以  $R_m$  值來表示甲醇進料量對混合酸進料量之比例，系統皆操作在常壓下。假設甲醇進料過量比  $R_m=1.0198$  作初步模擬，發現 C1 塔塔頂殘餘混合酸、甲醇及水含量過高，則會影響到接下來

產物乙酸甲酯與丙酸甲酯在 C2 塔中之分離效果，故將 C1 塔底規格設為 99 mole% H<sub>2</sub>O，同時塔頂不純物總含量(含混合酸、甲醇及水)不能超過 5.97mole%，如圖 4-2 所示。塔頂不純物含量之限制條件等同於限制反應之轉化率，如此使用可使得產物達到設定之純度，其中轉化率之估算，因塔底產物乙酸甲酯及丙酸甲酯含量少，故可以 C1 塔頂產物混合酯(乙酸甲酯及丙酸甲酯)流量與混合酸進料量之比值來計算。

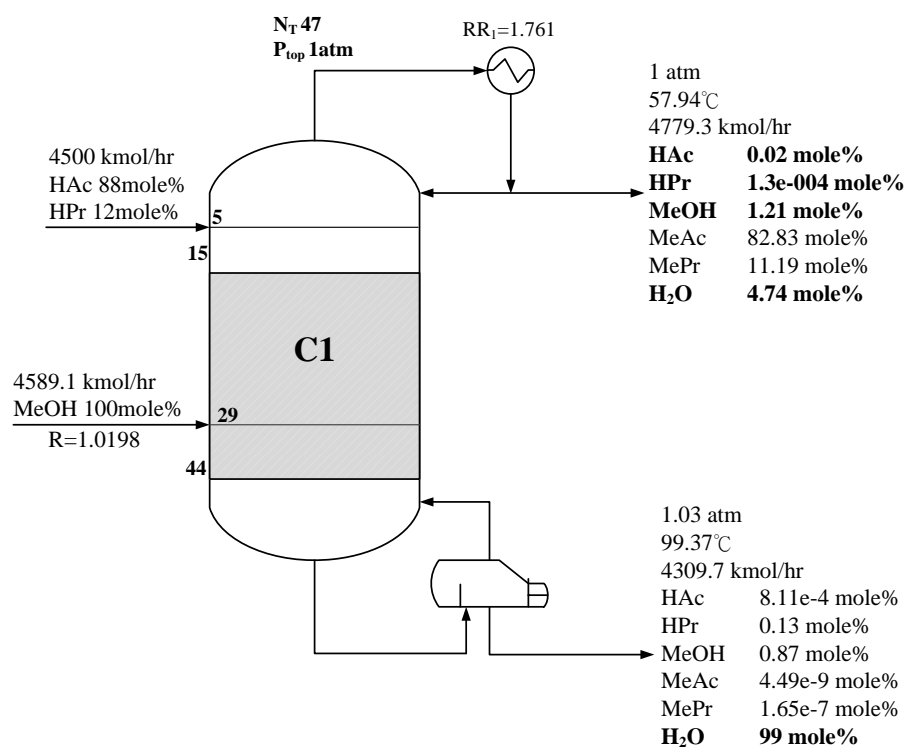


圖 4-2 反應蒸餾之初步設計( $R_m = 1.0198$ )

如果持續增加甲醇過量比  $R_m$ ，當  $R_m$  大於 1.022 時，儘管甲醇越多雖易於反應，但反應殘餘之甲醇量亦隨之增加。以過量比  $R_m = 1.05$  為例，有兩種方法可解決殘餘之甲醇，其一，如果大部分反應殘餘之

甲醇由反應蒸餾(C1)塔頂回收，該塔底回收之廢水規格雖可達到，如圖 4-3 所示，但塔頂不純物含量會增加，則會影響後續之產物分離可行性，在移除 MePr 產物後，需在下游處多加一塔(C3 塔)，而在 C1 塔底需盡可能排出水，以免塔頂分離產物時，產物純度受到水之影響而無法達到。由於產物丙酸甲酯(MePr)相對於乙酸甲酯(MeAc)沸點較高，故 C2 塔塔底可得到高純度之丙酸甲酯，塔頂則為乙酸甲酯與不純物，接著其進入 C3 塔進一步分離，塔底雖可得到高純度符合規格之乙酸甲酯，但是甲醇與乙酸甲酯之間有共沸物產生，故會有一部分乙酸甲酯被帶往塔頂，產生部分產物浪費。用 RCM 圖(圖 4-4)分析乙酸甲酯純化塔(C3)之可行性，圖中進料組成由 Stream 5 代表，Stream 8 為 C3 塔底之組成，Stream 7 為 C3 塔頂之組成，因為進料位置在鄰近 MeAc 頂點之蒸餾邊界內，儘管增加板數或回流比，皆無法跨越蒸餾邊界，故塔頂組成接近甲醇與乙酸甲酯之共沸物組成。

另一可能是(圖 4-5)如果反應殘餘之甲醇其中大部分往塔底走，故 C1 塔塔底甲醇含量將會增加(相較於  $R_m=1.0198$  條件下)，因此廢水規格( $X_{B,H_2O} \geq 0.99$ )無法達到，故需多加一塔(C3 塔)來進行分離 C1 塔底殘餘之甲醇與廢水，可使廢水規格滿足，而同時反應蒸餾塔(C1)

塔頂不純物總含量，維持在  $X_{D,impurity} \leq 0.0597$ ，則接下來分離可達到設定之產品規格，故與前一種流程設計(圖 4-3)相較，很明顯地後者設計為佳。吾人可同時根據傳統反應蒸餾程序之最佳化步驟(見下一節之圖 4-7)，可得最適之傳統反應蒸餾程序( $R_m=1.05$ )，如圖 4-6 所示。



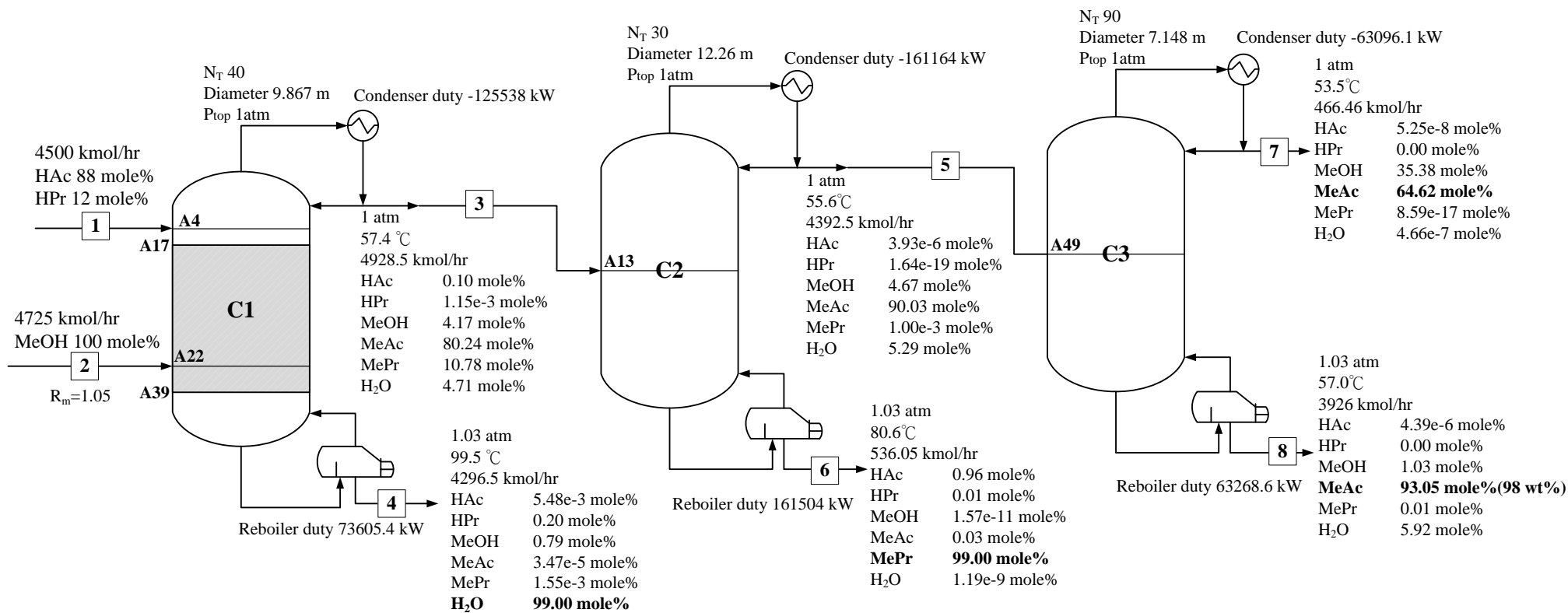


圖 4-3 初步系統之設計( $R_m=1.05$ )

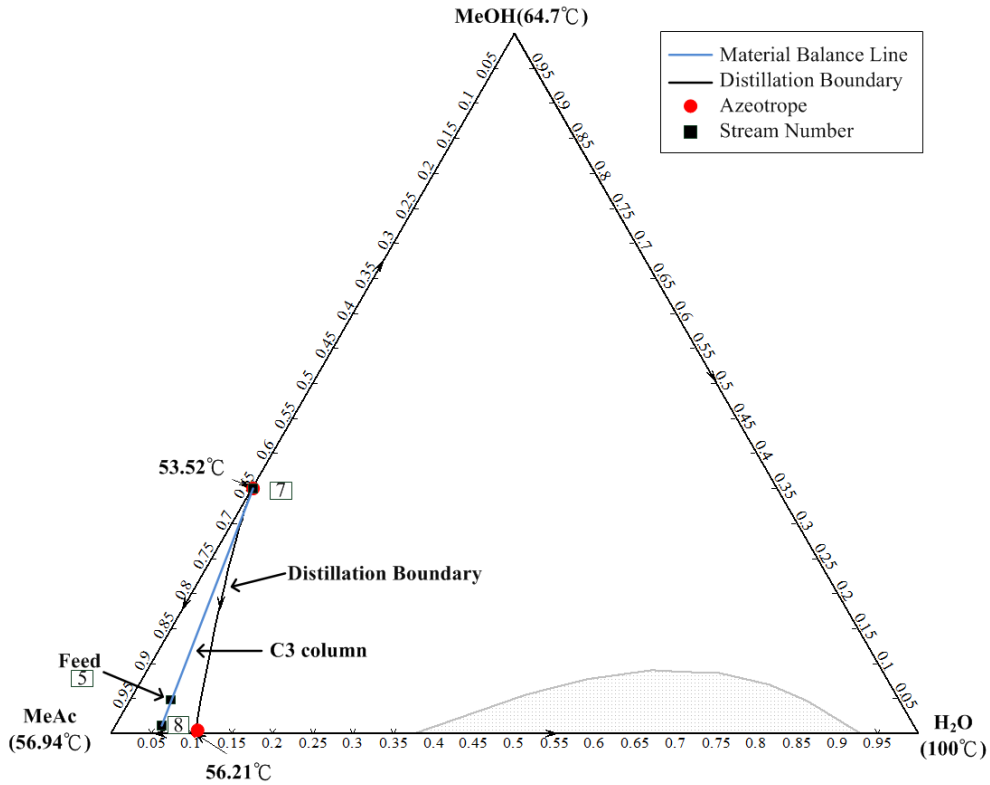


圖 4-4 C3 塔之 RCM 圖

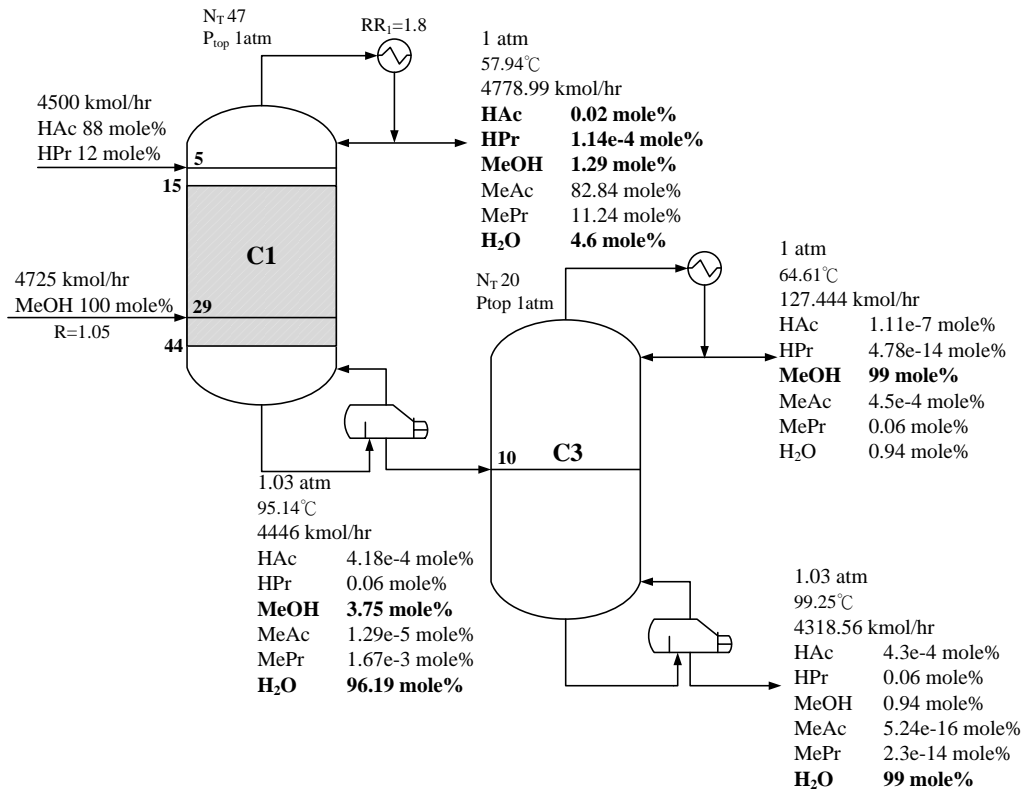


圖 4-5 初步系統設計 ( $R_m=1.05$ )

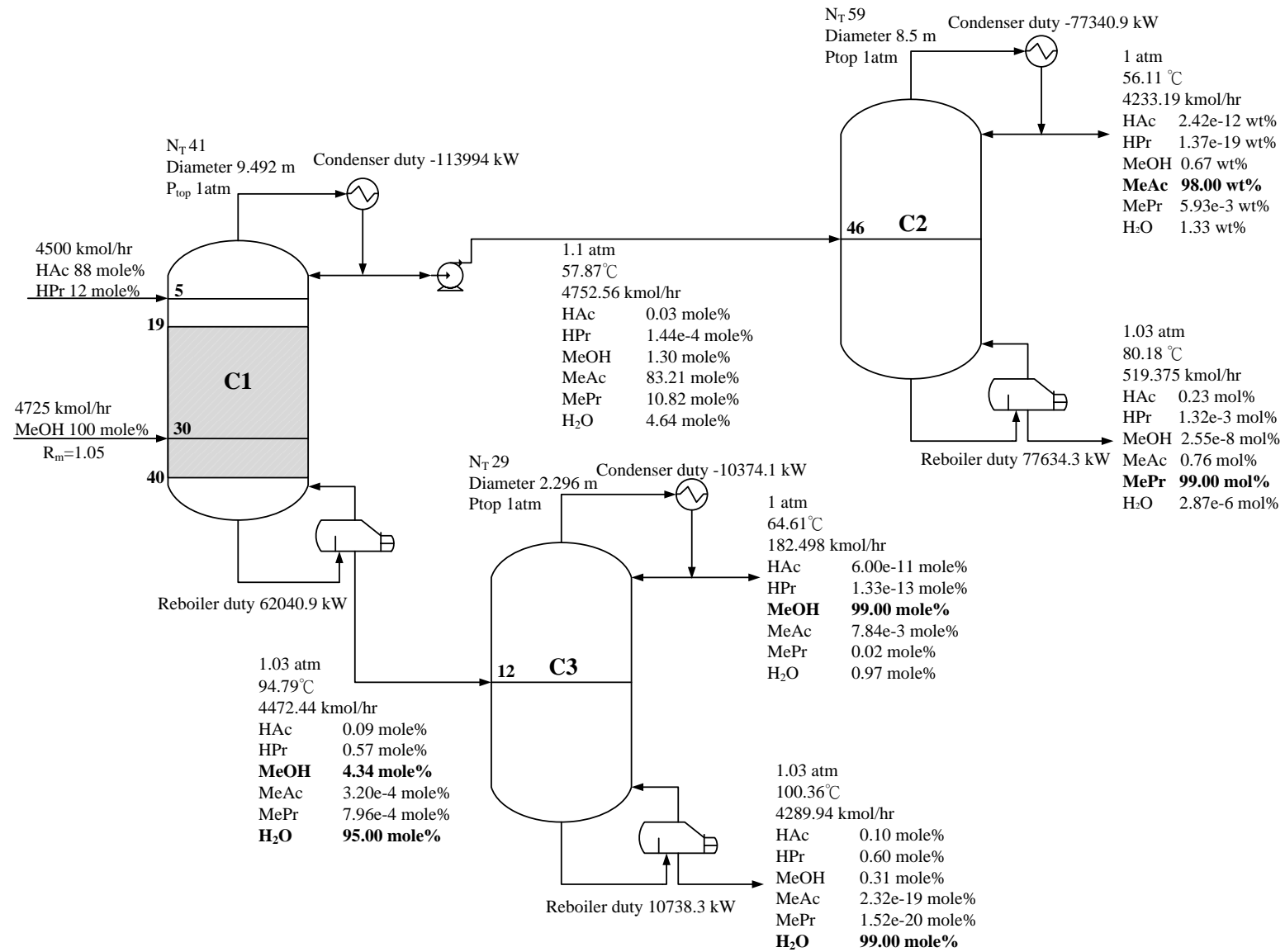


圖 4-6 最適化傳統反應蒸餾程序(R<sub>m</sub>=1.05)

模擬時，設定 C1 塔頂不純物含量不能超過 5.97 mole%、廢水規格為 99 mole% H<sub>2</sub>O，並同時設定產物之規格，其中乙酸甲酯純度為 98 wt %，與丙酸甲酯純度則為 99 mol% ，同時做了下面假設：

1. 混合酸、甲醇進料皆為飽和液相。
2. C1 塔各板堰高為 10.16 公分，其它塔各板堰高為 5.08 公分。
3. 反應段觸媒填充量為液體在塔板內滯留體積之一半。

### 4.1.3 最適化步驟

本程序之年總成本計算公式如下：

$$\text{TAC(Total Annual Cost)} = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{min}} + \text{cost due to excess MeOH used} - \text{value due to extra products generated}$$

其中，操作成本(operating cost)包含冷卻水、蒸汽與觸媒之成本，設備成本(capital cost)包含塔殼、塔板與熱交換器之成本， $i_{min}$ 為設備成本回收之最低年限(此處 $i_{min}$ 設定為 3)，過量甲醇的成本(即 cost due to excess MeOH used)，指的是相對於甲醇未過量( $R_m=1$ )時，"過量"之甲醇進料量部分之成本，產物價值(即 value due to extra products generated)，指的是相對於 MeOH 未過量( $R_m=1$ )時，"額外"之產物產生部分之價值，詳細成本計算請參考附錄 A。

影響總年成本之主要變數為包括有甲醇過量比( $R_m$ )、混合酸與甲醇之進料板位置、C1 塔之反應段板數、C1 塔之精餾段與氣提段板數、C1 塔之回流比、C2 塔之進料板位置、C2 塔之總板數、C2 塔之回流比、C3 塔之進料板位置、C3 塔之總板數、C3 塔之回流比，製程設計最適化乃以最小總年成本為目標，最佳化之步驟，如圖 4-7 所示，當  $R_m$  值介於 1 與 1.022 之間，則按照最佳化流程步驟依序將兩塔相關設計變數調整，即可得到最小總年成本所對應之最佳  $R_m$  之設計；當  $R_m$  值大於 1.022，則按照最佳化步驟，調整三塔相關之設計變數，可得到最佳設計。

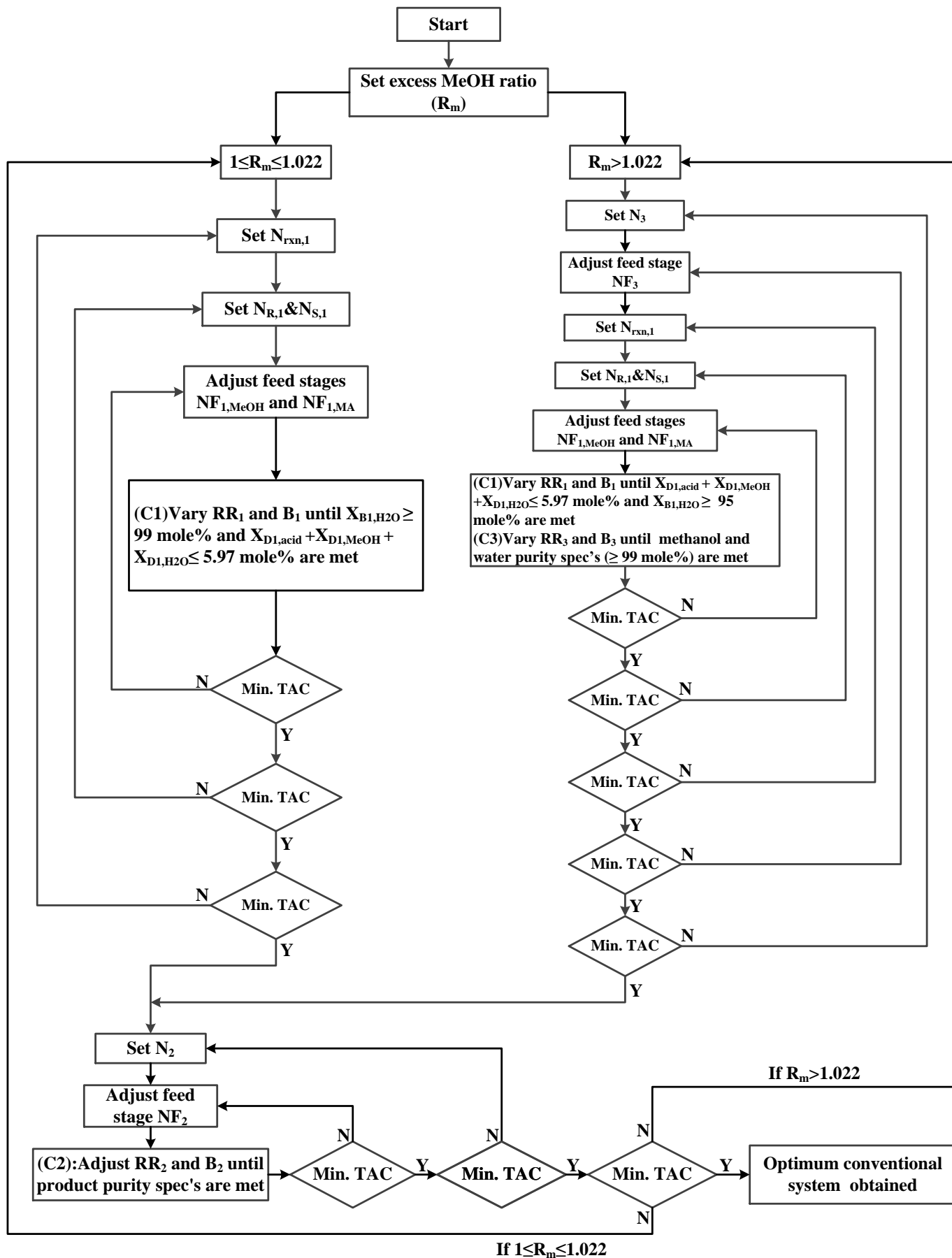


圖 4-7 傳統反應蒸餾程序之最佳化步驟

#### 4.1.4 最適化結果

在設備成本回收年限設為 3 年的條件下進行最適化。下面以  $R_m=1.022$  為例，探討了塔內各變數對 TAC 之影響。首先，C1 塔中混合酸與甲醇之進料位置皆會影響反應、分離效果及再沸器蒸汽用量，故在最佳位置進料可得到最低之年成本。該程序模擬時，由於混合酸為重沸物，故從反應段上端進料，而另一股進料甲醇，其沸點比混合酸低，故從反應段下端進料。舉例來說，當 C1 塔反應段板數( $N_{rxn,C1}$ )設定為 29 板、精餾段板數( $N_{rect,C1}$ )為 17 板(含冷凝器)，及汽提段板數( $N_{stp,C1}$ )為 1 板(含再沸器)的條件下來，模擬結果顯示(圖 4-8)當甲醇進料板數為第 29 板時，產物達不到設定之規格，而混合酸最佳進料位置為第 5 板、甲醇最佳進料位置為第 30 板。

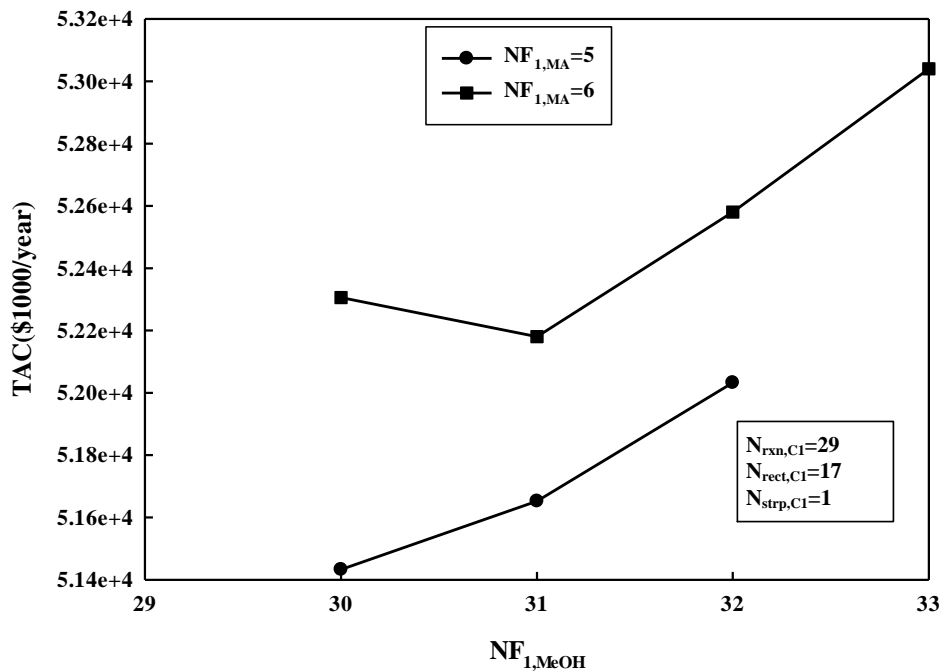


圖 4-8 C1 塔混合酸( $NF_{1,MA}$ )與甲醇進料( $NF_{1,MeOH}$ )位置 vs. TAC

就精餾段而言，若精餾段板數( $N_R$ )增加，雖可減少冷凝器之負荷量，使操作成本下降，但板數增加設備成本隨之增加；反之，精餾段板數減少，會增加冷凝器之負荷量，使操作成本上升，但板數減少設備成本隨之下降。就汽提段而言，若汽提段板數( $N_S$ )增加，可減少再沸器蒸汽之用量，使操作成本下降，但板數增加設備成本隨之增加；反之，汽提段板數減少，會增加再沸器蒸汽之用量，使操作成本增加，但板數減少設備成本隨之減少，故從最小年成本可找出最佳之精餾段及汽提段之位置。舉例來說，當反應段板數設定為 29 板之下模擬，結果顯示(圖 4-9)精餾段板數( $N_R$ )為 17 板(含冷凝器)、汽提段板數( $N_S$ )為 1 板(含再沸器)時，TAC 為最小。



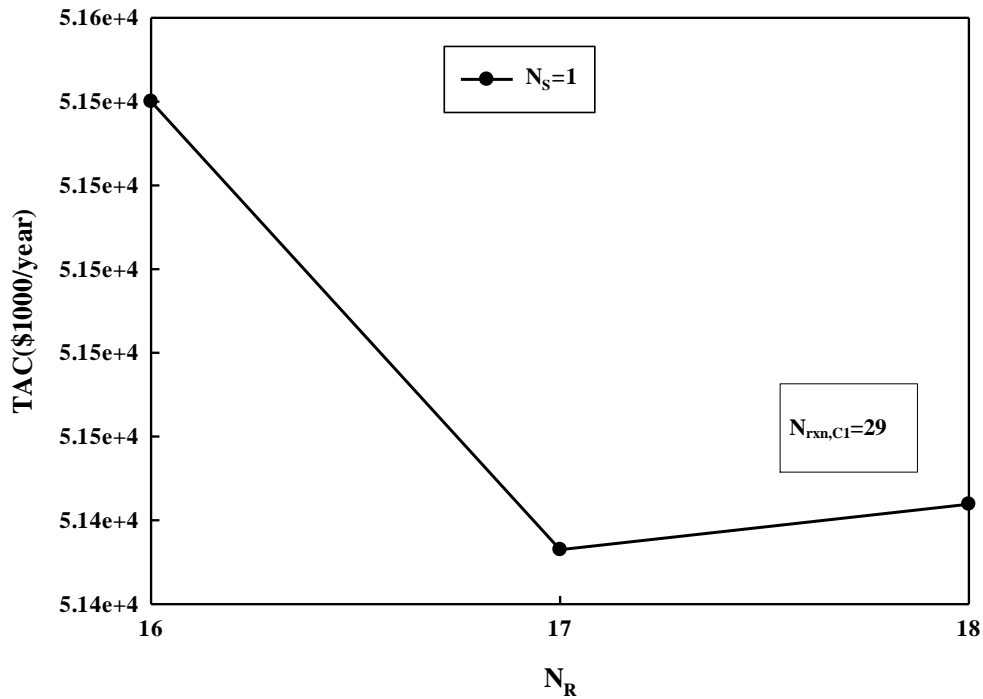


圖 4-9 C1 塔精餾段( $N_R$ )與汽提段板數( $N_S$ ) vs. TAC

就反應段而言，若反應段板數( $N_{rxn}$ )增加，可提高反應轉化率，減少再沸器蒸汽用量，此時因蒸汽用量減少之緣故，會使 C1 塔徑隨之變小，但板數增加使得設備及觸媒成本隨之增加；反之，反應段板數減少，不易達到所需之反應量，需增加再沸器蒸汽用量，此時因蒸汽用量增加之緣故，會使 C1 塔塔徑隨之變大，但板數減少故設備及觸媒成本隨之下降。模擬結果顯示(圖 4-10)當反應段板數為 27 板時，產物達不到設定之規格，而反應段板數為 28 板時，TAC 為最低。

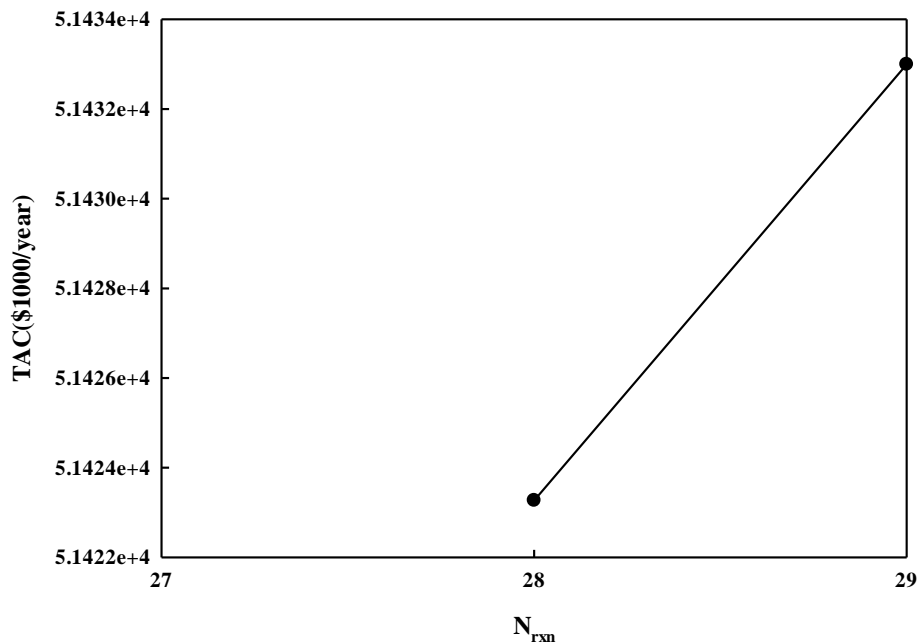


圖 4-10 C1 塔反應段板數( $N_{rxn}$ ) vs. TAC

當 C1 塔內之各段板數及進料位置，皆透過模擬找出最佳值後，接著再進行 C2 塔之最適化。當 C2 塔總板數相同之下，以圖 4-11 為例不同， $N_2$  固定為 64 板(含再沸器與冷凝器)，不同進料板位置會影響分離效果及再沸器蒸氣用量。模擬結果顯示最佳之進料位置為第 50 板，最小年成本為最小。就總板數而言，板數越多，雖可提高分離效果，減少再沸器蒸汽用量，降低操作成本，但設備成本會隨之上升；反之，板數越少，可減少設備成本，但會增加再沸器蒸汽用量，操作成本亦隨之增加，模擬結果得知 C2 塔最佳總板數為 63 板(含再沸器與冷凝器)時，TAC 為最小(圖 4-12)，而其中各點之進料位置皆為最佳值。

根據最適化之步驟，可得到最佳之傳統反應蒸餾程序，如圖 4-13

所示，表 4-2 中則摘要了最適化流程之模擬結果與設計條件。

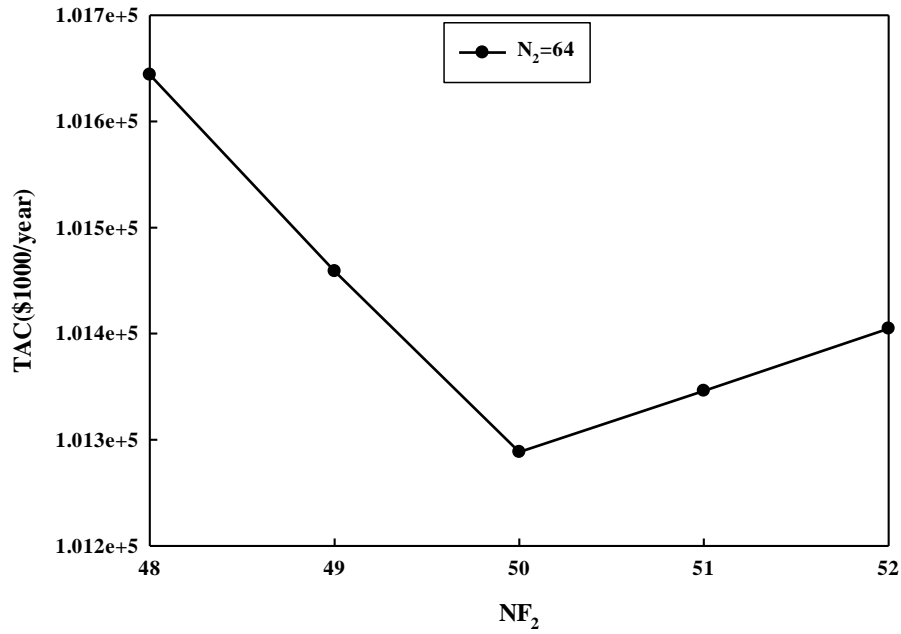


圖 4-11 C2 塔進料板位置(NF<sub>2</sub>) vs. TAC

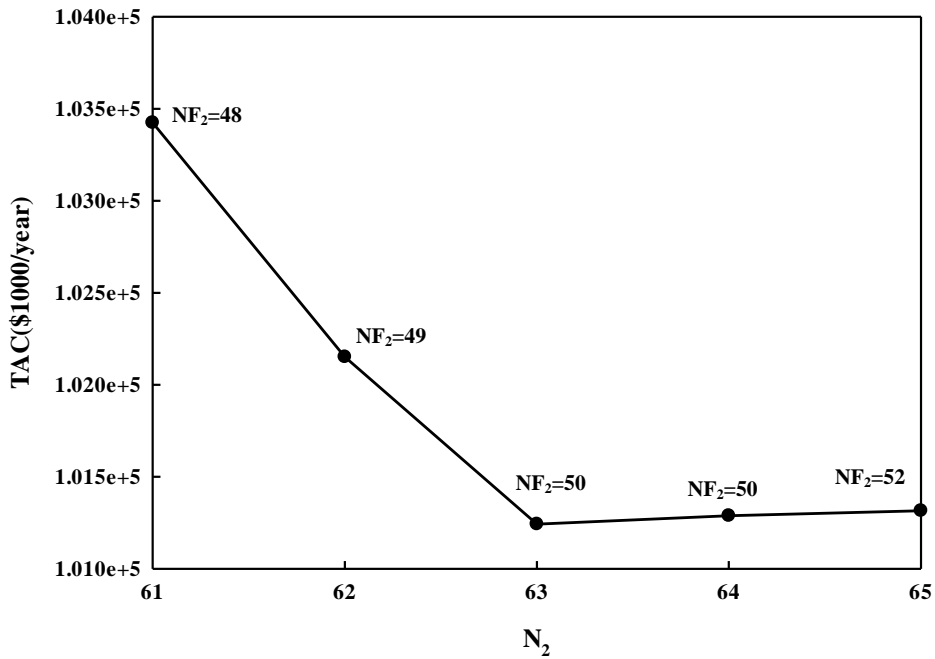


圖 4-12 C2 塔總板數(N<sub>2</sub>) vs. TAC

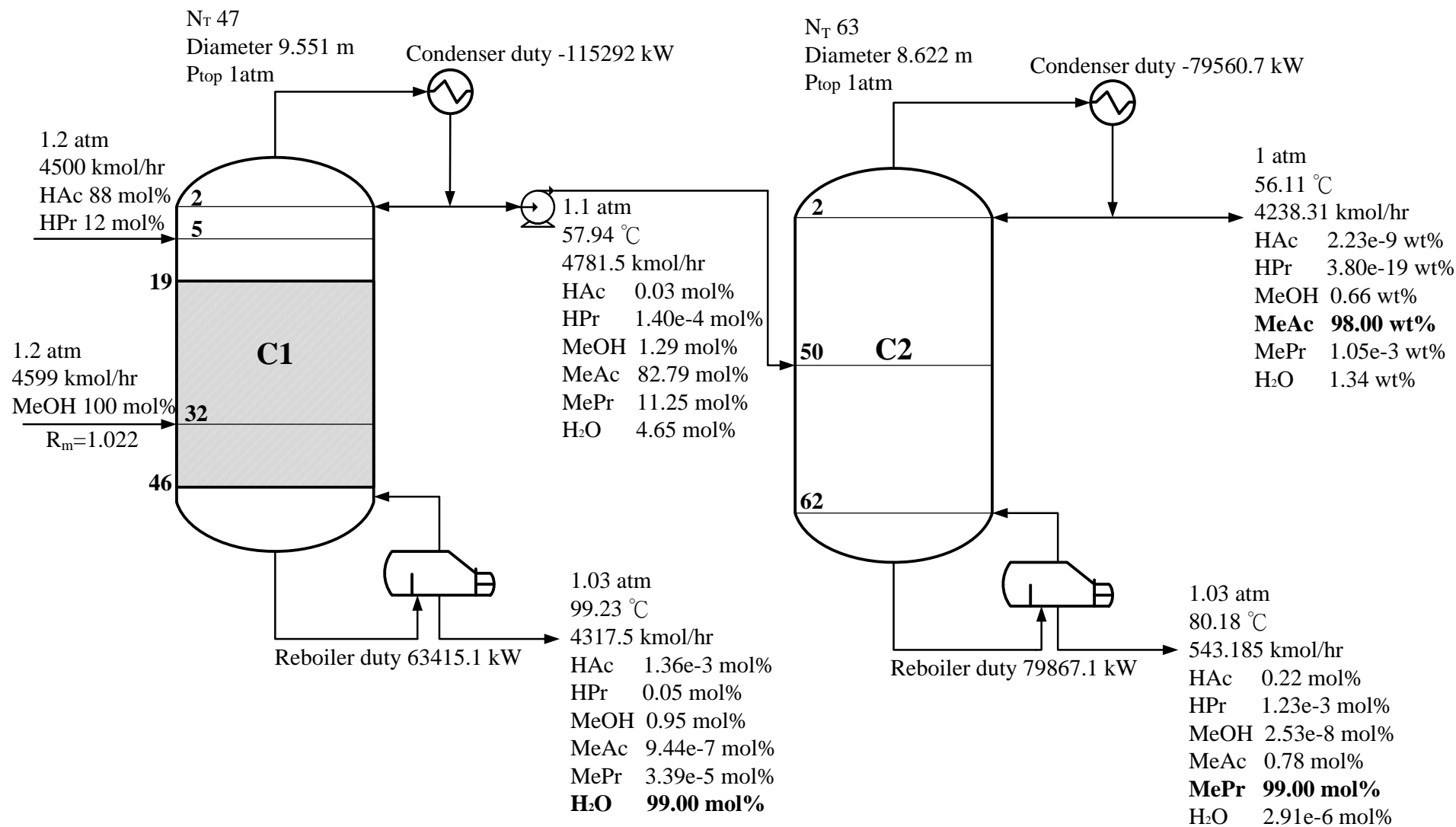


圖 4-13 混合酸與甲醇之最適化傳統反應蒸餾程序

表 4-2 混合酸酯化反應蒸餾系統之最適化模擬結果

Column	C1	C2
Total no. of trays	47	63
No. of trays in rectifying section	17	49
No. of trays in reactive section	28	
No. of trays in stripping section	0	12
Reactive trays	19-46	
Mixed acid feed tray	5	
Methanol feed tray	32	
Mixed ester feed tray		50
Feed rate of mixed acid (kmol/hr)	4,500	
Feed rate of methanol (kmol/hr)	4,599	
Top product rate (kmol/hr)	4781.5	4238.3
Bottom product rate (kmol/hr)	4317.5	543.1
Purity of methyl acetate product (wt%)		98
Purity of methyl propionate product (mole%)		99
Purity of water product (mole%)	99	
Column diameter (m)	9.551	8.622
Weir height (m)	0.1016	0.0508
Condenser duty (kW)	-115292	-79560.7
Reboiler duty (kW)	63415.1	79867.1
Condenser heat transfer area (m <sup>2</sup> )	7214.2	5883.6
Reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	1017.1	975.2
Column cost (\$)	18,335,454	20,434,864
Column trays cost (\$)	19,170,672	17,683,597
Heat exchangers (\$)	14,758,397	13,480,794
Total capital cost (\$)	103,863,779	
Catalyst cost (\$/year)	7,548,808	
Energy cost (\$/year)	26,452,952	32,619,564
Total operating cost (\$/year)	66,621,324	

#### 4.1.5 溫度分佈與濃度分佈探討

圖 4-14 顯示了反應蒸餾塔(C1)中之溫度分佈，其中陰影部分為反應段，各股進料位置則在圖上方有標示。塔底產物為 99 mole% 水，夾帶約 1 mole% 殘餘混合酸和甲醇，其中甲醇佔了 95%，塔底壓力約為 1.03 atm，塔底溫度約為 99.2°C。塔頂產物主要為以乙酸甲酯與丙酸甲酯，夾帶殘餘混合酸、甲醇與少量水，塔頂溫度約為 57.9°C。因混合酸為重成分，故溫度在混合酸之進料板上方驟減，但越往塔底方向微升，而近甲醇之進料板時，由於甲醇低溫且為輕成分，在進料點溫度則大幅降低至 66.7°C，繼續往塔底，溫度則繼續升高。

圖 4-15 顯示 C2 塔內溫度之分佈，塔頂產物主要為乙酸甲酯，及微量的甲醇與因共沸所吸引少量之水，塔頂壓力為 1 atm，故塔頂溫度略低於乙酸甲酯常壓下之沸點，其溫度為 56.1°C，而塔底產物主要為 99 mole% 丙酸甲酯，剩餘 1 mole% 含乙酸及乙酸甲酯，且塔底壓力為 1.03 atm，故塔底溫度略高於丙酸甲酯常壓沸點，其溫度為 80.18°C。

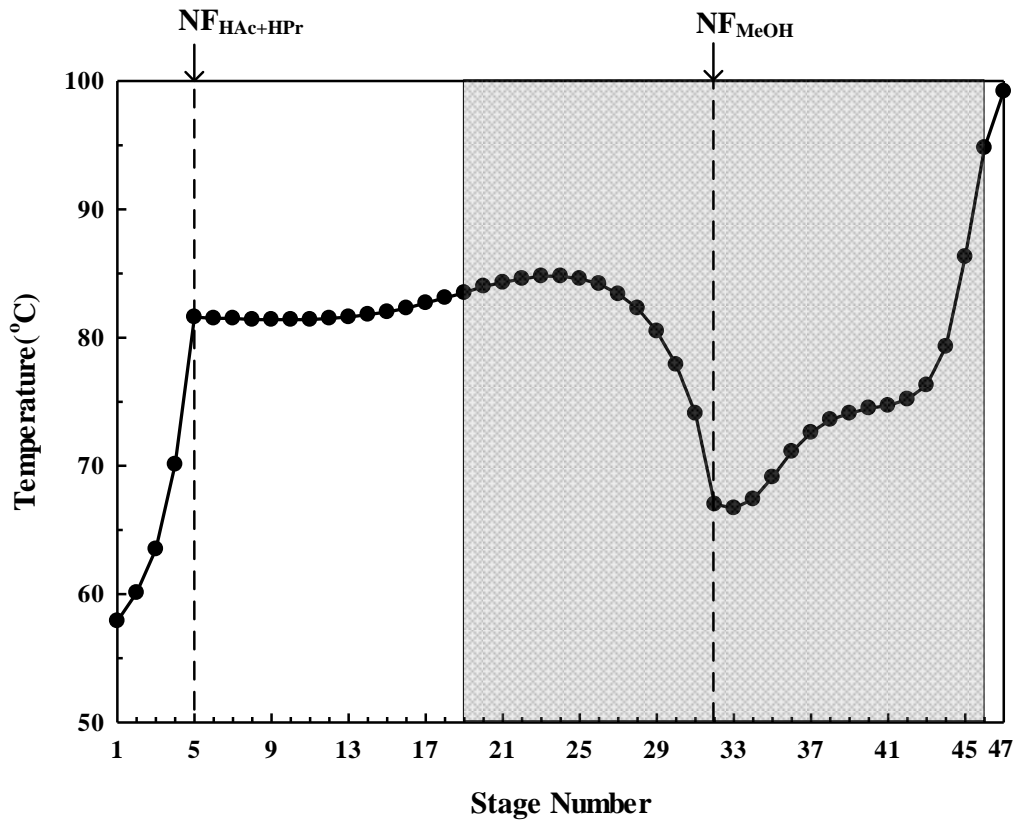


圖 4-14 C1 塔內溫度分佈圖

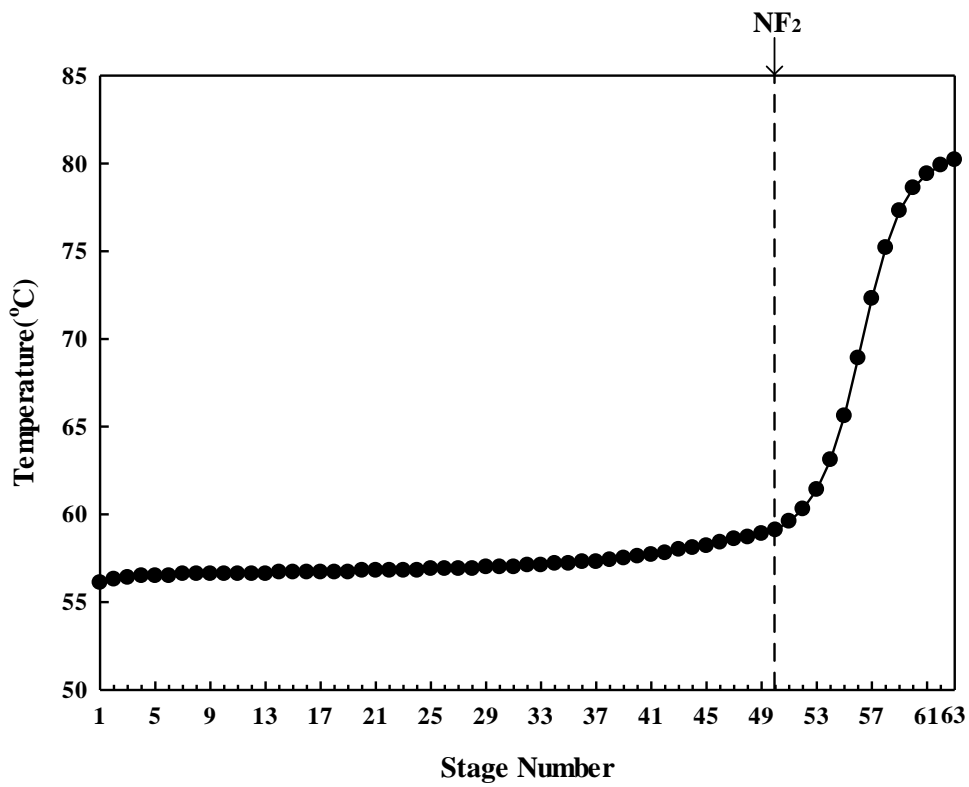


圖 4-15 C2 塔內溫度分佈圖

圖 4-16 顯示了 RD 塔(C1)內之組成分佈，虛線代表了混合酸(乙酸、丙酸)從第 5 板之進料、甲醇在第 32 板的進料。乙酸組成大約第 27 板開始往下有明顯下降之趨勢，顯現乙酸部份的酯化反應有很大比率發生在反應段中端。而丙酸組成大約第 30 板之後有明顯下降之趨勢，代表丙酸之酯化反應亦有很大比率發生在反應段中端。丙酸甲酯組成在第 3 板時濃度比例達到最高點，但此時卻沒有立即移除，送至下一支塔進行進一步分離，而在塔頂移除走，而乙酸甲酯越往塔頂走濃度越高，丙酸甲酯含量則反而降低，因此此段(1-3 板)顯示了回混現象。

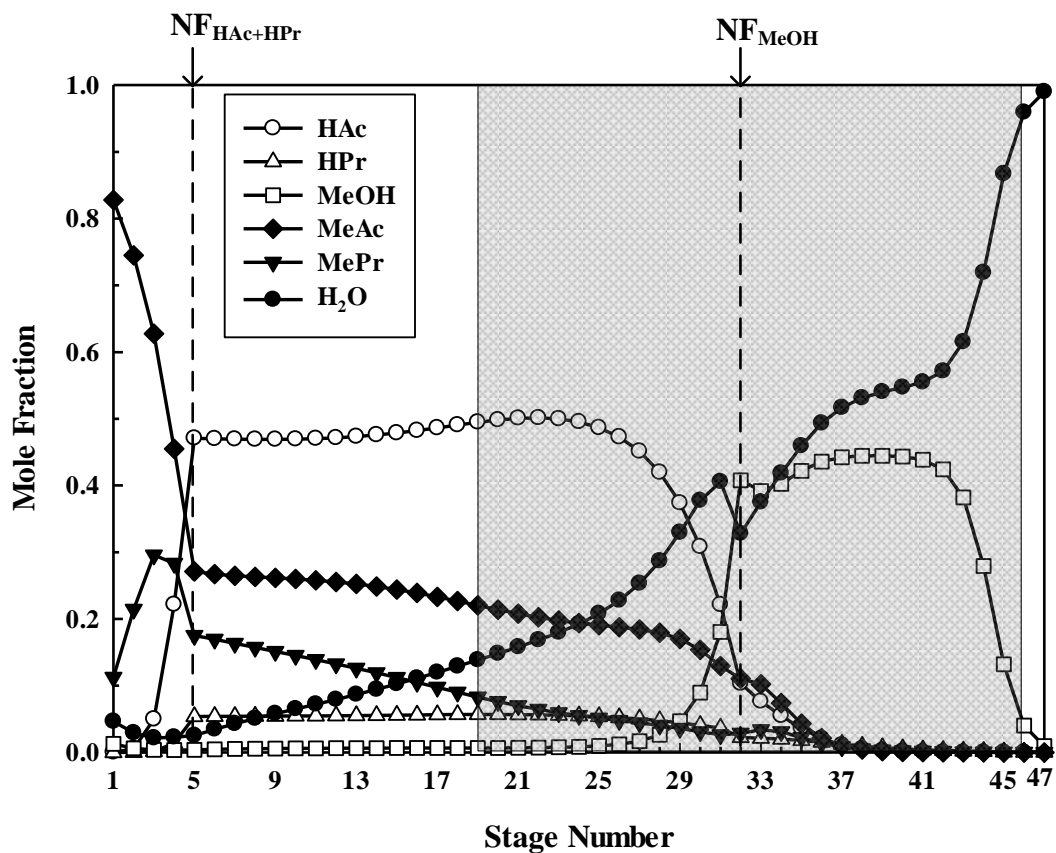


圖 4-16 C1 塔內部之組成分佈圖



圖 4-17 顯示了 C2 塔內之組成分佈圖，圖內虛線代表在第 50 板之進料點，塔底之主要組成為丙酸甲酯，其主要受混合酸之影響，由於在 C1 塔時充分反應，故反應物在 C2 塔每一板之含量皆很少，塔底只剩微量的乙酸，則丙酸甲酯之含量為 99 %。而塔頂主要組成為乙酸甲酯，其主要受到殘餘甲醇與水之影響，由於 C1 塔底移除了含 99 mole% 水，以及 C1 塔頂不純物含量之限制，故 C2 塔頂不純物含量只剩少量，而乙酸甲酯之含量為 98 wt%。

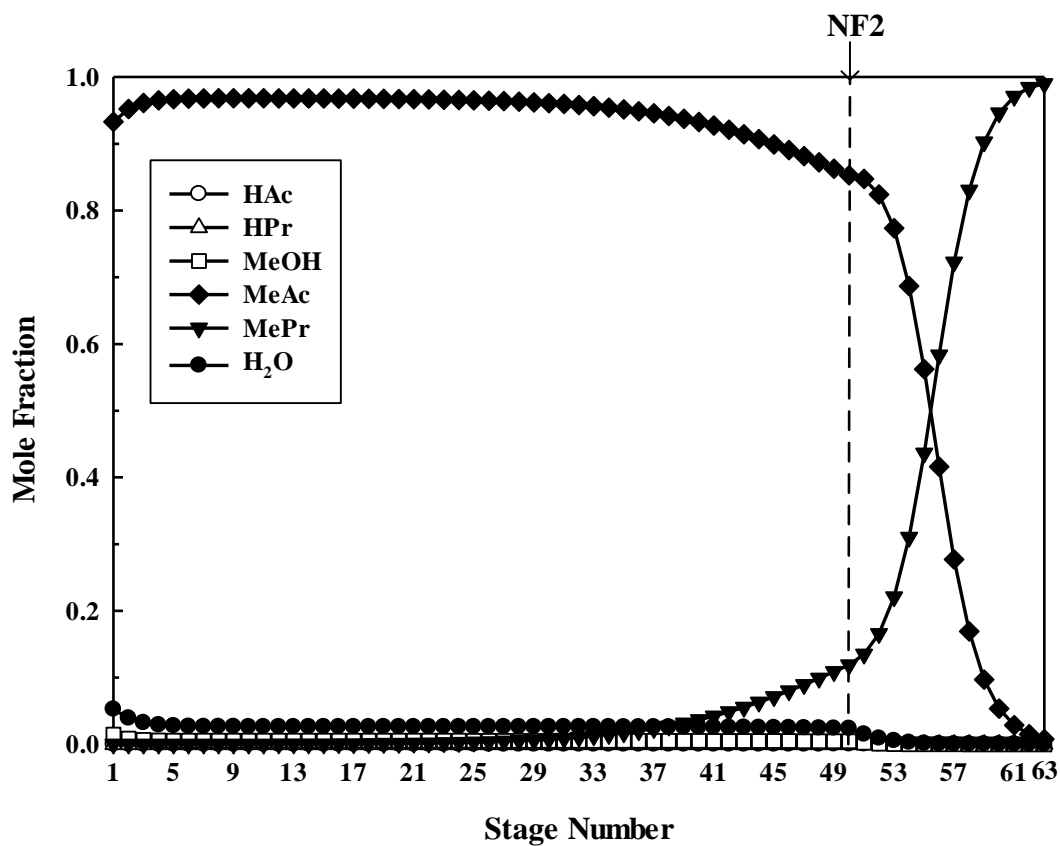


圖 4-17 C2 塔內部之組成分佈圖

#### 4.1.6 甲醇的過量比對混合酸酯化反應之探討

對非均相酯化反應而言，在觸媒量(w)固定條件下，甲醇過量比( $R_m$ )增加時，接觸時間( $\tau$ )亦會相對減少，轉化率不一定會提高，而在同一接觸時間( $\tau$ )條件下，轉化率會隨著甲醇過量比( $R_m$ )增加而增加。

在本案例中，如欲僅使用兩塔(C1+C2)來達到所設定之產物規格，設定了反應塔(C1)塔頂不純物總含量(混合酸、甲醇、水)不高於 5.97 mole%，當甲醇過量比  $R_m$  增加，代表 C1 塔頂殘餘甲醇(不純物含量)亦增加，而為了維持設定之規格( $X_{D,impurity} \leq 0.0597$ )，故需要提高轉化率來消耗掉更多殘餘甲醇，不然產物無法達到設定之規格，欲想要提高轉化率的話，則需要增加觸媒的使用量，使反應接觸時間( $\tau$ )拉長，見表 4-3( $R_m > 1$  的轉化率、觸媒量及 WHSV)。

由表 4-3(轉化率、觸媒量及 WHSV)可發現當  $R_m > 1$  時，即使在觸媒使用量(或接觸時間  $\tau$ ) 上，皆少於化學劑量比(stoichiometric ratio)( $R_m = 1$ )時之觸媒量，但轉化率卻較大，由此可知，過量甲醇是有利於提升酯化反應系統轉化率。

由表 4-3( $N_R$ 、 $N_{rxn}$ 、 $N_S$  及轉化率)與圖 4-18(C1)顯示，當  $R_m$  介於 1 與 1.006 之間時，不純物含量還是少量，所以轉化率不須太高即可符合不純物之設定規格，反應段板數減少，設備成本隨之減少，TAC 減少，但  $R_m$  高於 1.006 時，不純物含量慢慢增加，以致需要更高之

轉化率來維持不純物之規格，反應段板數增加，設備成本亦隨之增加，TAC 亦隨之增加。由於  $R_m > 1$  時，殘餘甲醇增加，轉化率需求提高，故需要更多精餾段板數(相對於  $R_m=1$ )，而由於殘餘混合酸少，氣提段板數(相對於  $R_m=1$ )減少。

由表 4-3(塔頂甲醇含量)、表 4-4 顯示，C1 塔頂甲醇含量越高，因甲醇為輕沸物，會造成 C2 塔頂 MeAc 產物的規格不易達到，所以需要更多回流比(及總板數)來達到設定之純度，設備成本及操作成本提高，故  $R_m=1.006$  時，TAC(C2)為最高，如圖 4-18 所示。

由表 4-4(塔頂、塔底出口流量)與圖 4-19 顯示， $R_m=1.022$  時，產物產率為最多，代表產物產生之價值為最高，而經由 TAC[設備成本+操作成本(含觸媒成本)+過量甲醇成本-產物產生價值]計算之後，故找到最小 TAC 之傳統反應蒸餾程序所對應  $R_m$  值為 1.022。

表 4-3 不同  $R_m$  之 C1 塔最佳化的各項數據

<b>C1</b> \ <b><math>R_m</math></b>	1	1.006	1.012	1.0198	1.022	
<b><math>N_R</math></b>	9	18	17	17	18	
<b><math>N_{rxn}</math></b>	30	21	22	25	28	
<b><math>N_S</math></b>	5	1	1	1	1	
<b><math>RR_1</math></b>	1.756	1.733	1.732	1.736	1.744	
<b>塔徑(m)</b>	9.513	9.49	9.494	9.529	9.551	
<b>轉化率(%)</b>	99.05	99.13	99.45	99.82	99.92	
<b>觸媒重(kg)</b>	259968.7	181099.2	189882.9	217369.9	244579.7	
<b>WHSV(=1/<math>\tau</math>)</b>	0.5546	0.8009	0.7684	0.6764	0.6025	
<b><math>D_1</math>(kmol/h)</b>	4727.75	4744.08	4759.24	4777.02	4781.5	
<b>Composition (mole %)</b>	<b>HAc</b>	0.02	0.03	0.03	0.03	0.03
	<b>HPr</b>	1.43e-4	1.49e-4	1.48e-4	1.44e-4	1.4e-4
	<b>MeOH</b>	0.91	1.30	1.26	1.28	1.29
	<b>MeAc</b>	83.20	83.00	82.98	82.86	82.79
	<b>MePr</b>	11.08	11.03	11.05	11.17	11.25
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	4.79	4.65	4.69	4.67	4.65
<b>塔底溫度(°C)</b>	100.92	100.72	100.13	99.43	99.23	
<b><math>B_1</math>(kmol/h)</b>	4272.25	4282.93	4294.76	4312.08	4317.5	
<b>Composition (mole %)</b>	<b>HAc</b>	0.59	0.50	0.22	0.02	0
	<b>HPr</b>	0.38	0.39	0.33	0.14	0.05
	<b>MeOH</b>	8.84e-4	0.11	0.45	0.84	0.95
	<b>MeAc</b>	3.01e-11	4.31e-5	7.51e-5	1.02e-5	9.44e-7
	<b>MePr</b>	1.99e-11	4.94e-5	1.35e-4	8.94e-5	3.39e-5
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	99.02	99.00	99.00	99.00	99.00

表 4-4 不同甲醇過量比  $R_m$  之 C2 塔各項數據

<b>C2</b>		<b><math>R_m</math></b>	<b>1</b>	<b>1.006</b>	<b>1.012</b>	<b>1.0198</b>	<b>1.022</b>
<b>N<sub>2</sub></b>			39	65	56	60	63
<b>RR<sub>2</sub></b>			1.055	1.24	1.109	1.153	1.163
<b>塔徑(m)</b>			8.37	8.752	8.504	8.606	8.622
<b>D<sub>1</sub>(kmol/hr)</b>			4204.35	4215.62	4228.48	4237.91	4238.31
<b>Composition (wt %)</b>	<b>HAc</b>		3.08e-6	5.25e-13	9.26e-10	3.25e-8	2.23e-9
	<b>HPr</b>		1.59e-18	6.17e-20	4.21e-19	0	3.80e-19
	<b>MeOH</b>		0.46	0.66	0.64	0.65	0.66
	<b>MeAc</b>		98.00	98.00	98.00	98.00	98.00
	<b>MePr</b>		0.16	1.74e-4	8.86e-3	2.15e-3	1.05e-3
	<b>H<sub>2</sub>O</b>		1.37	1.34	1.35	1.34	1.34
<b>B<sub>1</sub>(kmol/hr)</b>			523.403	528.454	530.744	539.11	543.185
<b>Composition (mole %)</b>	<b>HAc</b>		0.22	0.24	0.23	0.23	0.22
	<b>HPr</b>		1.29e-3	1.34e-3	1.32e-3	1.28e-3	1.23e-3
	<b>MeOH</b>		8.84e-9	5.01e-8	1.19e-8	2.49e-8	2.53e-8
	<b>MeAc</b>		0.77	0.76	0.76	0.77	0.78
	<b>MePr</b>		99.00	99.00	99.00	99.00	99.00
	<b>H<sub>2</sub>O</b>		1.84e-6	4.58e-6	1.74e-6	2.89e-6	2.91e-6

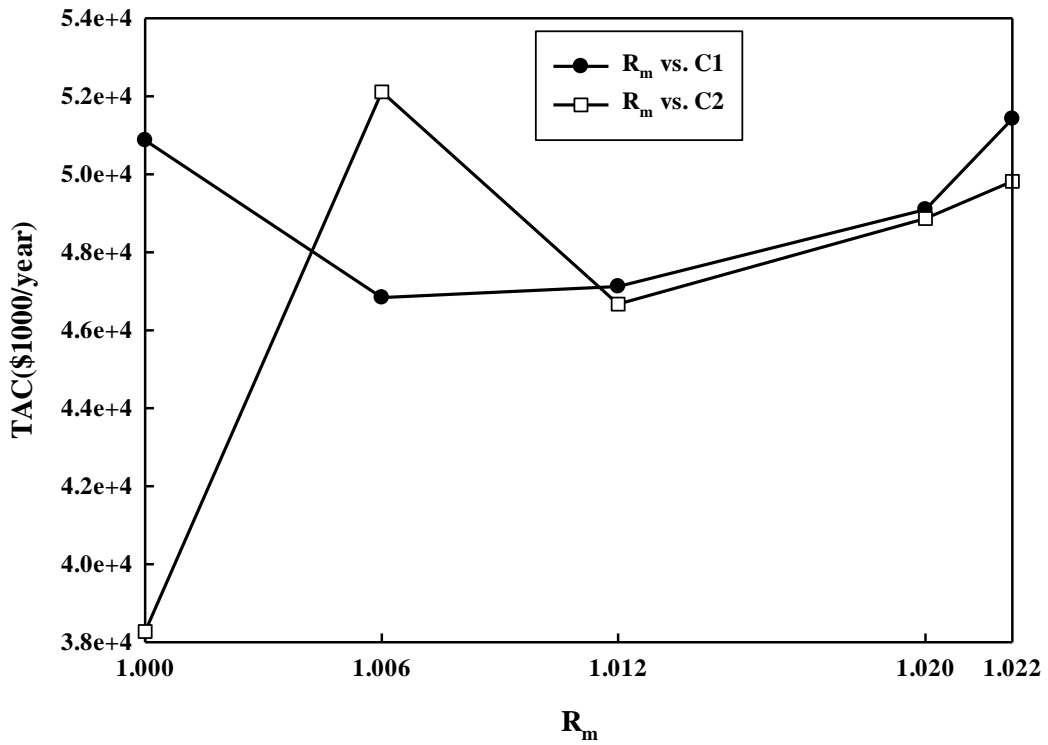


圖 4-18 R<sub>m</sub> vs. C1 和 C2 之 TAC(只含設備、操作成本)

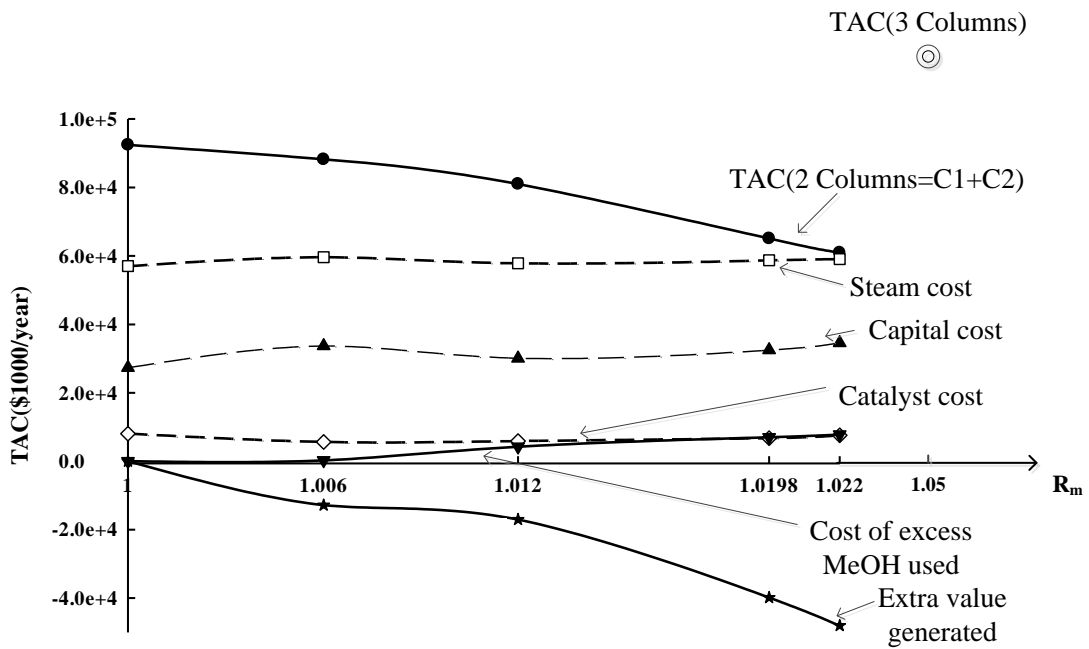


圖 4-19 R<sub>m</sub> vs. TAC 之分析圖

## 4.2 內隔板式反應蒸餾程序

### 4.2.1 概念設計

為了減少能耗及設備成本，將傳統反應蒸餾程序之 C1 塔所需的迴流(reflux)改由 C2 塔來提供，C1 塔則提供 C2 塔內部分所需的氣體，分別如圖 4-20 中  $F_L$  與  $F_V$  所示。最後將 C1 塔與 C2 塔兩塔之間的熱能整合，即可將 C1 塔與 C2 塔結合成內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)，因此減少了 C1 塔之冷凝器，如圖 4-21 所示，反應物混合酸從反應段上端進料，反應物甲醇則從反應段下端進料，於塔內反應段充分反應之後，隔板左邊主要進行分離重沸物，所以水等較高沸點之成分會在氣提段與其它成分進行分離，而在左邊塔底移除大量的廢水，而產物乙酸甲酯與丙酸甲酯等較輕沸物會則由精餾段脫離隔板進入產物純化段，進行乙酸甲酯與丙酸甲酯之分離，塔頂產物為乙酸甲酯，右邊塔底產物則為丙酸甲酯；整體來看，R-DWC 內隔板上方與塔左邊部分相當於傳統反應蒸餾程序中之 C1 塔，可視為主塔，而隔板右邊則可視為側汽提塔。

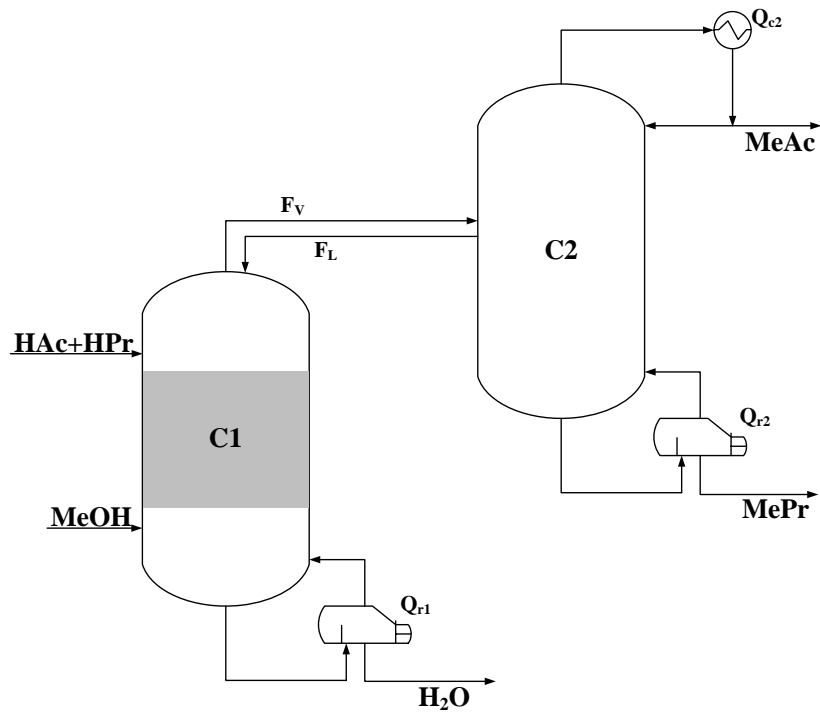


圖 4-20 熱整合反應蒸餾程序

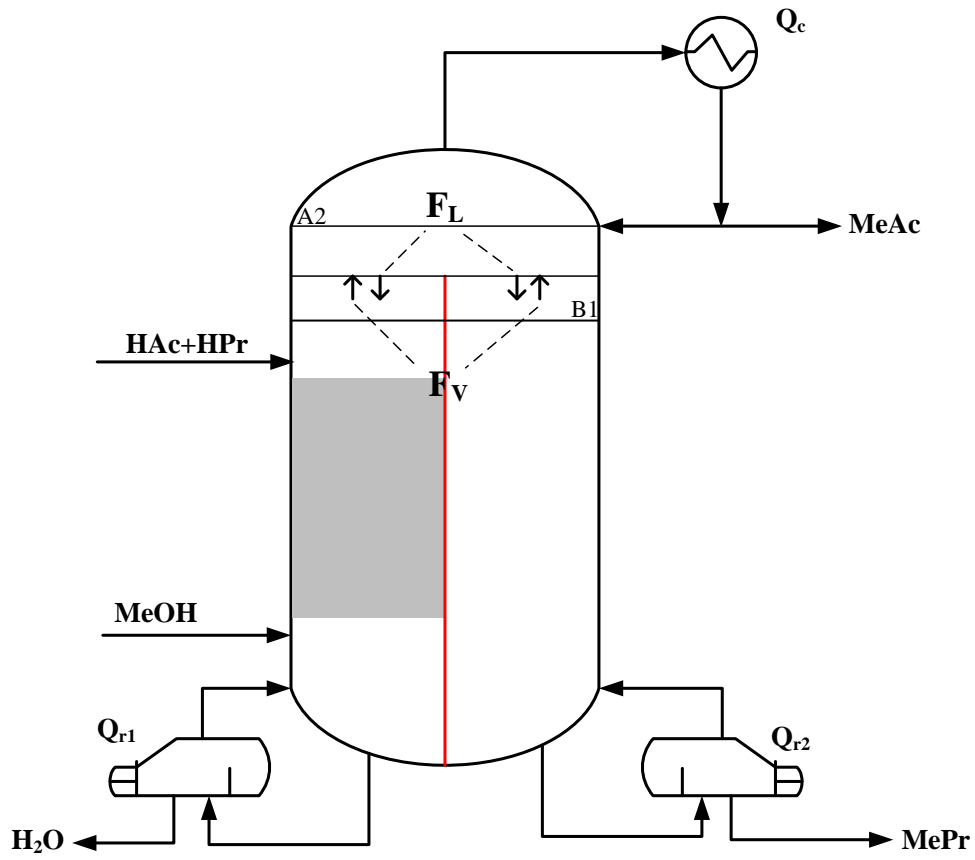


圖 4-21 內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)



## 4.2.2 系統流程設計與最適化

對於較複雜之 R-DWC 系統，可用自由度來分析在設計時該程序時可調整參數個數。如圖 4-22 為 R-DWC 之流程分解圖可分成 4 段-隔板上方之板數、隔板上端之位置、隔板左邊之板數及隔板右邊之板數，6 個元件- 2 個進料板、冷凝器、2 個再沸器、液體分配器，當設定主塔與隔板右邊之總板數(即側氣提塔)、反應段板數之後，且在固定產物規格之下，只剩餘 5 個可調整變數，分別為隔板上端之位置( $N_{DW}$ )、液體分配比( $L_S$ )、混合酸進料位置( $NF_{MA}$ )、甲醇進料位置( $NF_{MeOH}$ )、回流比( $RR$ )。由於各段板數皆固定之下，設備成本變化不大，故本程序以最小化之再沸器總負荷量為目標，最佳化步驟如圖 4-23 所示，經由模擬可得到最適化之 R-DWC，吾人同時計算了總年成本，詳細總年成本計算請參考附錄 A。

R-DWC 之板數設定乃根據最適化之傳統反應蒸餾程序的模擬結果，同樣於常壓下操作，R-DWC 反應段與傳統反應蒸餾程序皆相同，其設定為 28 板，R-DWC 主塔反應段上面的板數等於 C1 塔精餾段板數加上 C2 塔進料位置上面的板數，即為 67 板(含冷凝器)，R-DWC 主塔反應段下面的板數等於 C1 塔氣提段板數，即為 1 板(含再沸器)，而 R-DWC 隔板右邊的板數(側氣提塔)相當於 C2 塔進料位置以下之

板數，即為 14 板(含再沸器)。R-DWC 產品規格與傳統反應蒸餾塔程序皆相同，隔板左邊塔底產物為 99 mole% 水、塔頂產物為 98 wt% 乙酸甲酯與隔板右邊塔底產物為 99 mole% 丙酸甲酯。

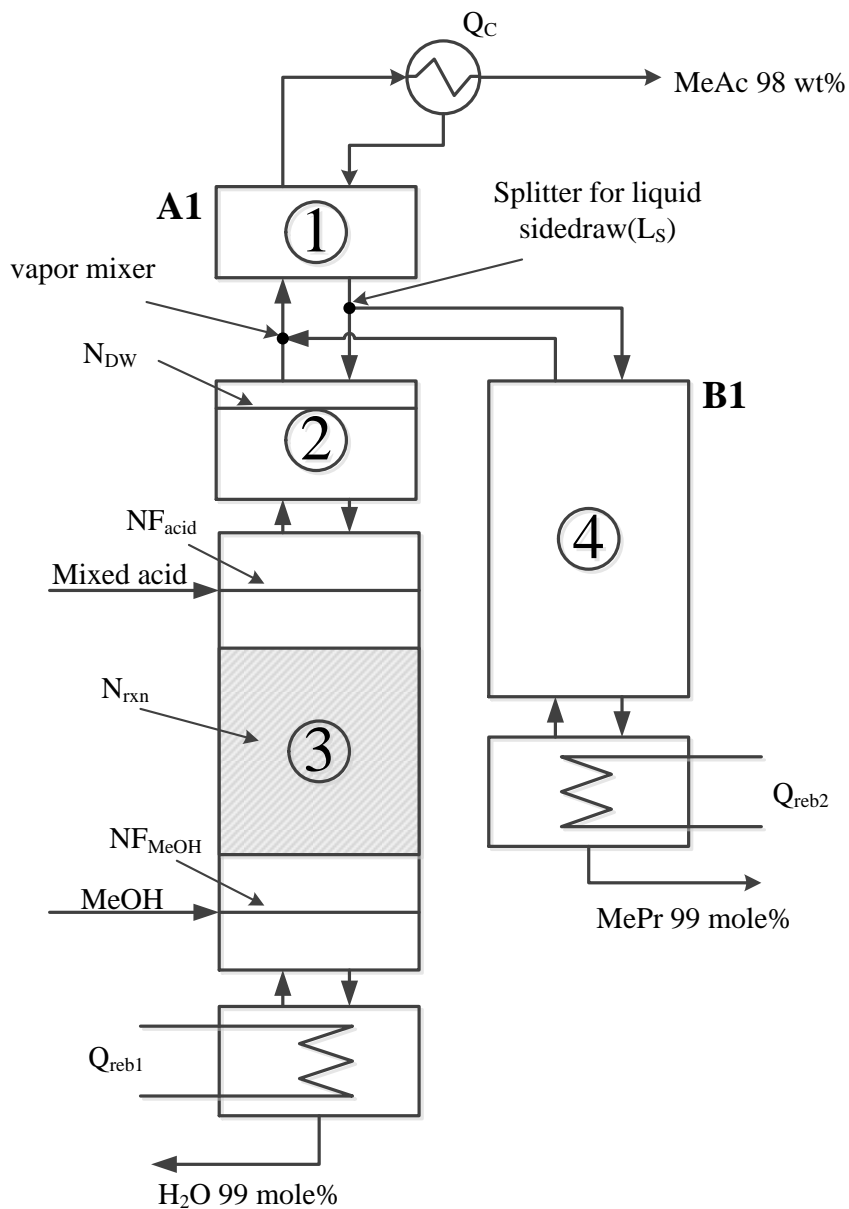


圖 4-22 R-DWC 之系統分解圖

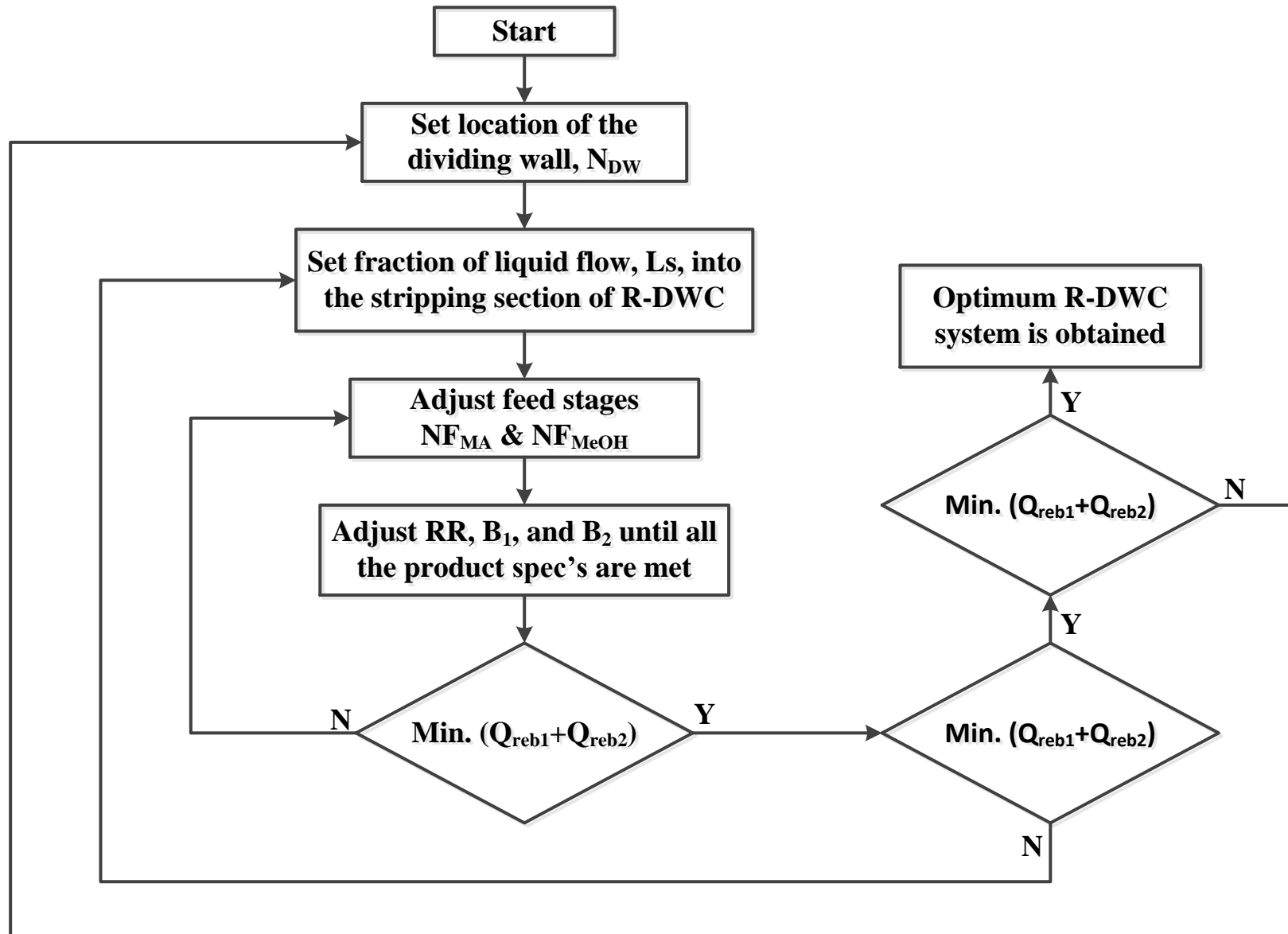


圖 4-23 R-DWC 之最佳化步驟

### 4.2.3 最適化結果

混合酸與甲醇之進料位置會影響再沸器總負荷量。如果混合酸與甲醇兩股進料位置太近或太遠皆會影響反應程度，再沸器蒸汽使用量，故找出最佳之進料位置可得到最低之總年成本。舉例來說，隔板上端之位置( $N_{DW}$ )設定為 30 板、液體分配比( $L_S$ )設定為 0.235、混合酸進料板( $N_{F,MA}$ )位置設定為第 37 板，模擬結果顯示(圖 4-24)甲醇之進料板位置( $N_{F,MEOH}$ )為第 79 板時，再沸器總負荷量為最小。而圖 4-25 所示，隔板上端之位置及液體分配比設定條件同上，甲醇進料板位置設定為第 79 板，模擬結果顯示混合酸之進料板位置為第 37 板時，再沸器總負荷量為最小。

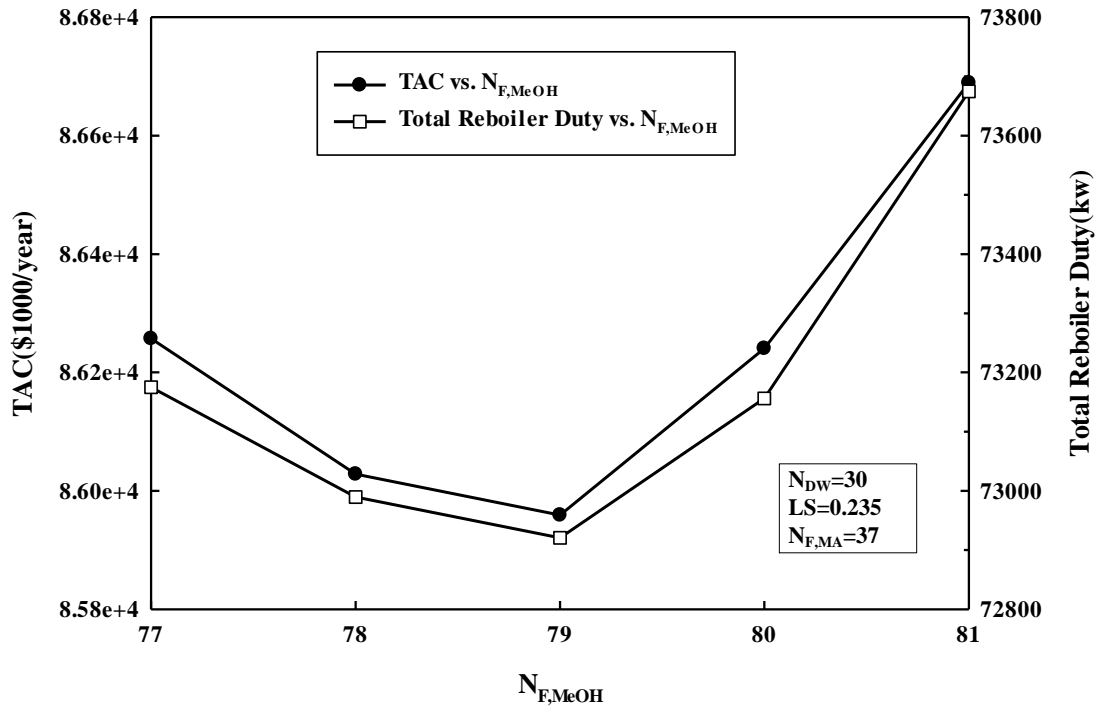


圖 4-24 甲醇進料板位置( $N_{F,MeOH}$ ) vs. 再沸器總負荷量(or TAC)

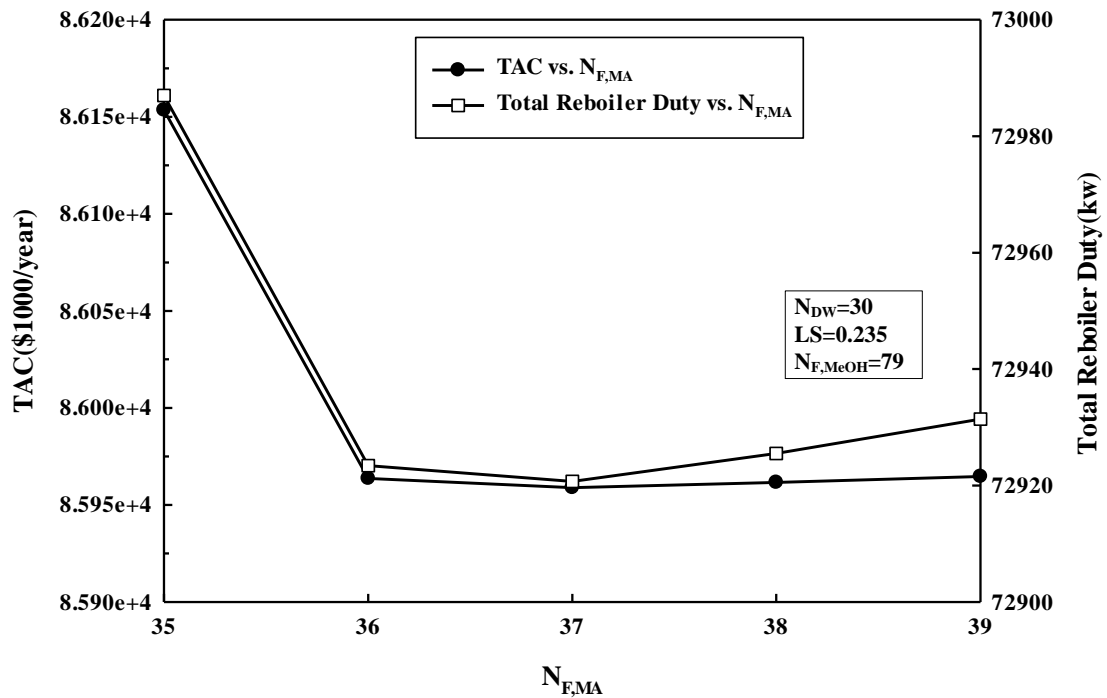


圖 4-25 混合酸進料板位置( $N_{F,MA}$ ) vs. 再沸器總負荷量(or TAC)

對液體分配比而言，隔板上端之前一板迴流液體需要流入多少給隔板左、右兩邊，它量多寡不僅會影響反應程度、再沸器蒸汽使用量，故需找出最佳之液體分配比( $L_S$ )。舉例說明，隔板上端位置設定為第 30 板，模擬結果顯示(圖 4-26)液體分配比低於 0.234，反應轉化率達不到設定值(99.92%)，而  $L_S$  為 0.234 時，其 TAC 最小。

對隔板上端位置而言，隔板上方之板數多寡會影響分離效果、再沸器蒸汽使用量及設備成本。模擬結果顯示(圖 4-27)隔板上端位置為第 31 板時，再沸器總負荷量雖為最低，但 TAC 並不是最低的，因再沸器總負荷量差距不大，設備成本成為主要影響 TAC，最後吾人以 TAC 為依據，將第 29 板作為最佳隔板上端之位置。

根據最適化步驟得到之最佳 R-DWC 系統流程(如圖 4-28 所示)，最佳化之模擬結果與設計條件則摘要於表 4-5 中。

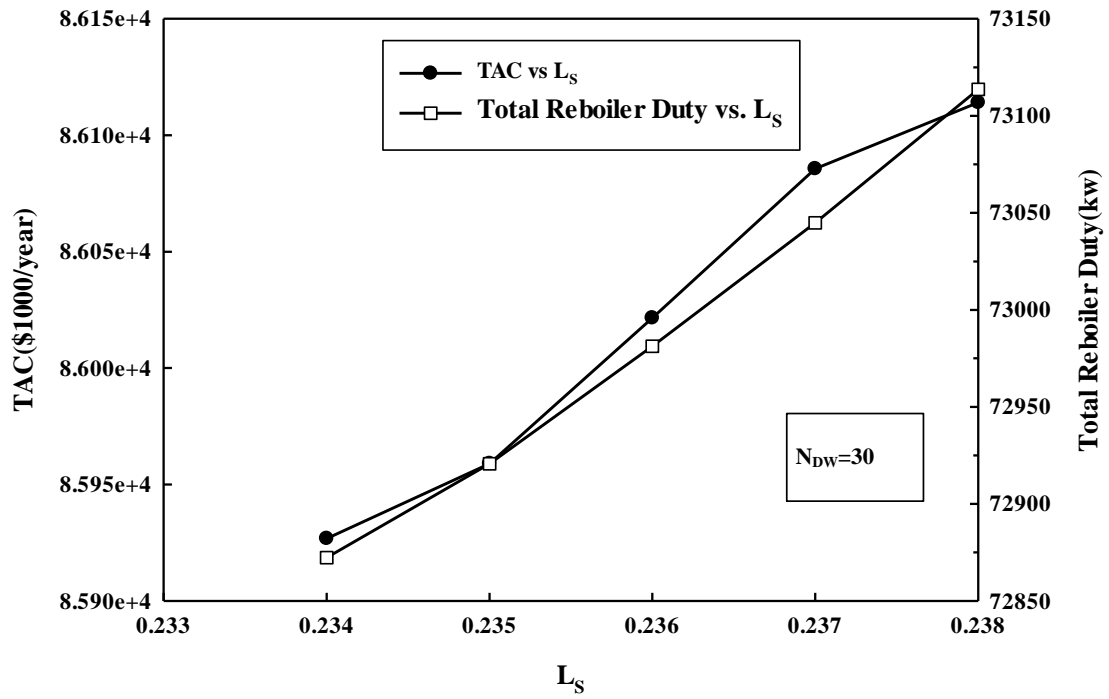


圖 4-26 液體分配比(LS) vs. 再沸器總負荷量(or TAC)

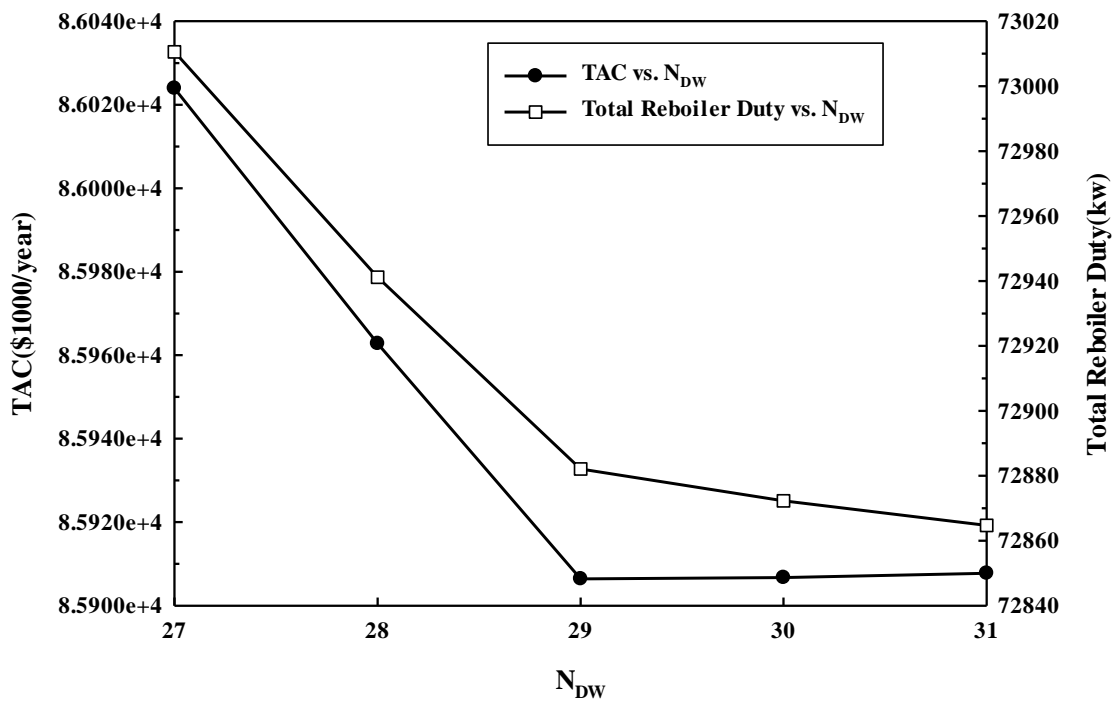


圖 4-27 隔板上端位置(NDW) vs. 再沸器總負荷量(or TAC)

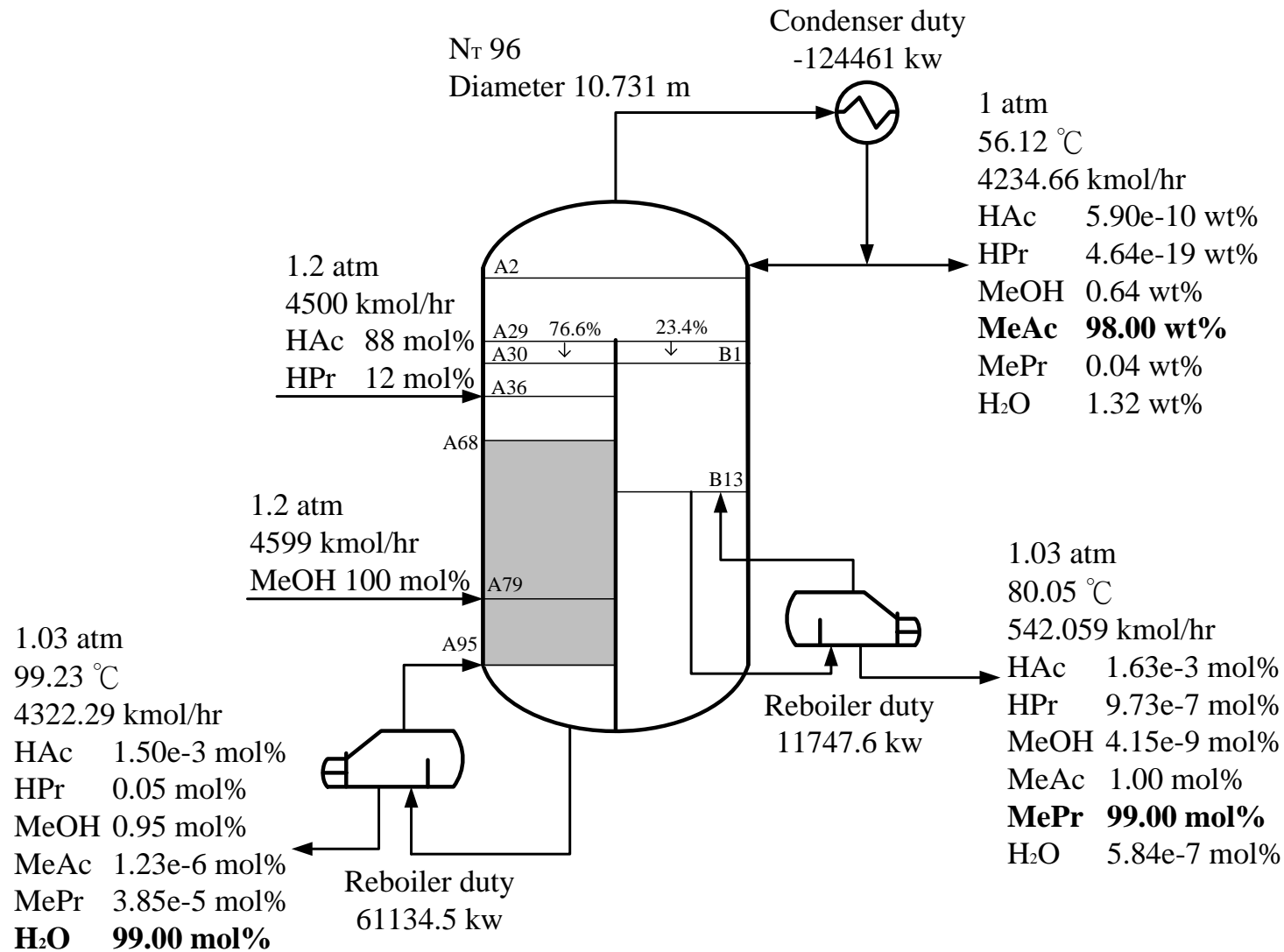


圖 4-28 混合酸與甲醇之最適化內隔板式反應蒸餾程序



表 4-5 最適化 R-DWC 程序模擬結果

Column	R-DWC <sub>L</sub>
Total no. of trays	96
Reactive trays	68~95
Mixed acid feed tray	36
Methanol feed tray	79
Wall position (tray no. )	29~95
Feed rate of mixed acid (kmol/hr)	4500
Feed rate of methanol (kmol/hr)	4599
Top product rate (kmol/hr)	4234.66
Right bottom product rate (kmol/hr)	542.059
Left bottom product rate (kmol/hr)	4322.29
Purity of methyl acetate product (wt %)	98
Purity of methyl propionate product (mole %)	99
Purity of water product (mole %)	99
Column diameter (m)	10.731
Condenser duty (kW)	-124461
Right reboiler duty (kW)	11747.6
Left reboiler duty (kW)	61134.5
Condenser heat transfer (m <sup>2</sup> )	9194.95
Right reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	143.21
Left reboiler heat transfer area (m <sup>2</sup> )	980.50
Column cost (\$)	66,989,097
Column trays cost (\$)	59,639,688
Heat exchangers (\$)	14,382,485
Total capital cost (\$)	141,011,270
Catalyst cost (\$/year)	8,585, 944
Energy cost (\$/year)	30,316,718
Total operating cost (\$/year)	38,902,662

#### 4.2.4 溫度分佈與濃度分佈探討

圖 4-29 顯示了 R-DWC 各板之溫度變化，主塔塔底產物為 99 mole% 水，即含有約 1mole% 殘餘之甲醇，且塔底壓力為 1.03atm，因此塔底溫度略低於水在常壓下之溫度，其溫度約為 99.23°C。塔頂產物主要為乙酸甲酯，僅含有少許殘餘甲醇與水，故主塔塔頂溫度為 56.12°C。側氣提塔塔底為 99 mole% 丙酸甲酯，且壓力為 1.03atm，因此溫度約為 80.05°C。圖中溫度在甲醇之進料板處附近大幅下降，最低點為 65.1°C，乃因酯化反應為吸熱反應及甲醇之進料溫度較低之原因，然後繼續往塔底，溫度又漸漸上升。

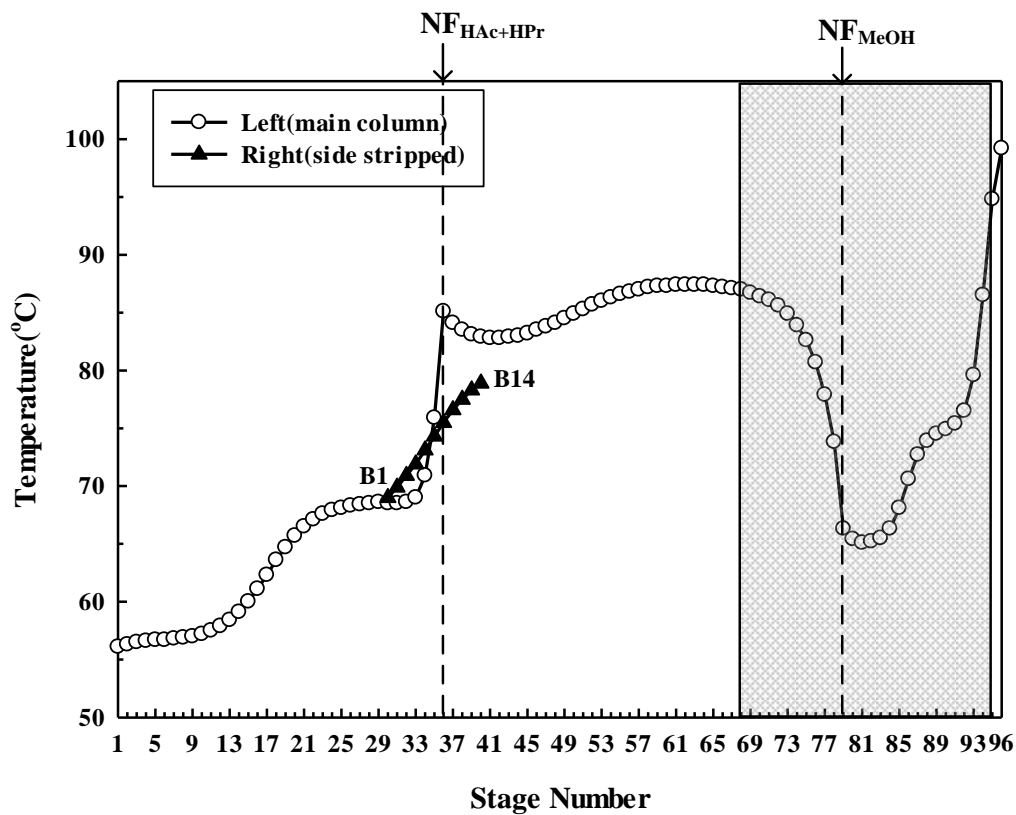


圖 4-29 R-DWC 塔內溫度分布圖

R-DWC 塔內各板之組成分布顯示於圖 4-30 中，乙酸在隔板左邊從第 74 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。而丙酸從第 72 板之後有明顯下降之趨勢，所以代表兩個正反應皆發生於反應段下端。主塔塔底得到 99 mole% 水，而塔頂因受水之影響，故乙酸甲酯之含量為 98 wt%。丙酸甲酯在主塔第 30 板時達到最大值，故我們在第 29 板時將部分液體送入隔板右邊進行分離，這樣可避免回混現象之發生，其含量為 99 mole% 丙酸甲酯。

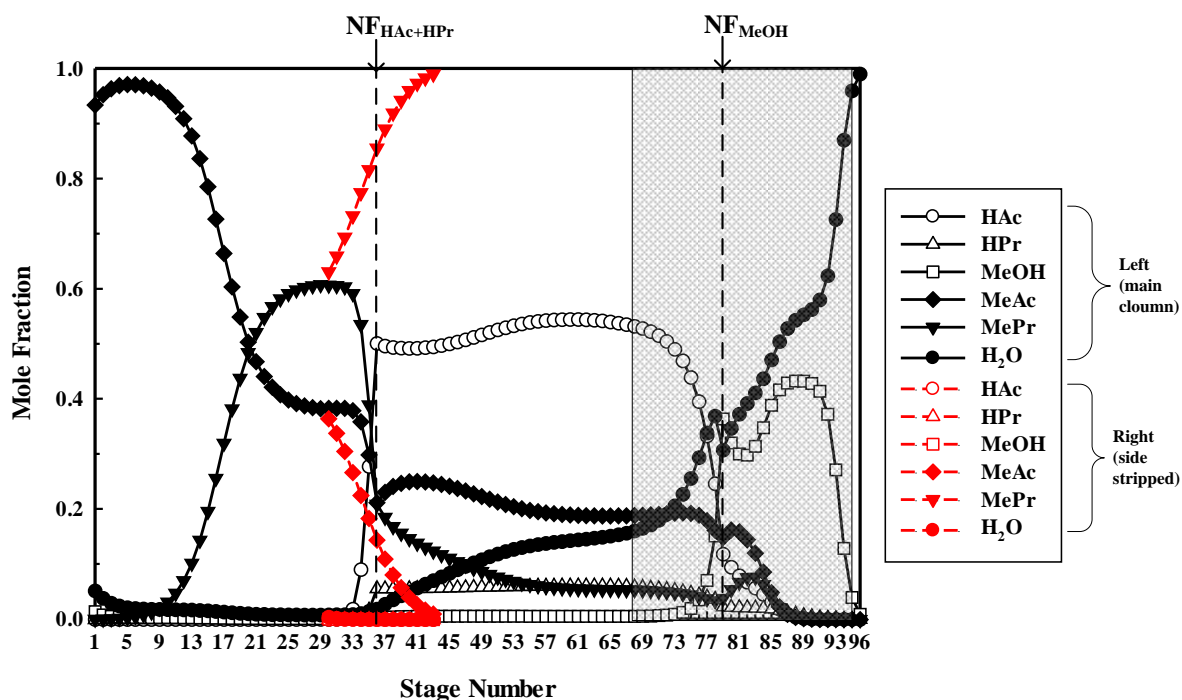


圖 4-30 R-DWC 塔內組成分佈

### 4.3 模擬結果比較

在設定之產品規格下-即廢水含 99 mole% 水、98 wt% 乙酸甲酯產物及 99 mole% 丙酸甲酯產物，經由模擬與最適化後，顯示可由經由(1)傳統反應蒸餾程序(C1+C2)與(2)內隔板式反應蒸餾程序(R-DWC)來達成，而將兩者最佳之設計結果從能耗與總年成本方面來比較，如表 4-6 所示。在再沸器總負荷量方面，R-DWC 相較於傳統反應蒸餾程序節省了 49.13%，而在總年成本方面，假設設備成本回收為 3 年下，R-DWC 程序相較於減少了 15.15%，相當程度地顯現出 DWC 技術使用在此製程的潛力。

表 4-6 傳統反應蒸餾程序與 R-DWC 程序最適化結果比較

Column Configuration	C1+C2	R-DWC
Total condenser duty (kW)	-194,852	-124,461
Total reboiler duty (kW)	143,282	72,882
Total reboiler duty ratio	1.000 (base)	0.5087
Total capital cost (\$)	103,863,779	141,011,270
Total operating cost (\$/year)	66,621,324	38,902,662
TAC (\$/year)	101,242,584	85,906,418
Cost ratio $i_{\min}=3$	1.000 (base)	0.8485

## 第五章 結論

反應蒸餾程序為結合反應與蒸餾之蒸餾塔，不但具有降低設備成本的特色，亦具有可利用反應熱，減少蒸汽使用量之潛力，而內隔板式蒸餾程序除了減少設備成本之外，最重要則是可以避免再混合現象，節省掉不必要的能源消耗。

本研究利用 ChemCad 對以過量甲醇進料對混合酸之酯化反應系統進行了模擬與設計，製程主要目的乃為了生產出純度 98 wt% 乙酸甲酯、純度 99 mole% 丙酸甲酯，並移除 99 mole% 廢水，傳統蒸餾程序以最小年總成本為目標而進行最適化，發現當  $R_m$  值介於 1 與 1.022 之間，按照最佳化流程步驟，依序將兩塔相關設計變數加以調整，即可得到最小總年成本之下的設計，以及其對應之  $R_m$  值，而當  $R_m$  值大於 1.022 時，則必須多加入一支蒸餾塔，調整三塔之相關設計變數，亦可得到最佳設計，模擬結果顯示  $R_m$  值為 1.022 時，為傳統蒸餾蒸餾程序之最佳化設計。

探討了甲醇過量比( $R_m$ )對酯化反應蒸餾系統，發現  $R_m > 1$  時，不純物含量越高，需要更提高轉化率來維持不純物含量( $X_{D,impurity} \leq 0.0597$ )，但是觸媒使用量(或接觸時間)皆比化學劑量(stoichiometric ratio)( $R_m=1$ )還小，故甲醇過量對於酯化反應系統提高轉化率是有幫助

的，過量甲醇( $R_m > 1.022$ )太多則會增加產物分離難度。

另一方面，內隔板式反應蒸餾程序之初始設計乃根據最適化( $R_m=1.022$ )之傳統反應蒸餾程序，以最小年總成本為目標來進行最適化調整，最後比較最適化之傳統反應蒸餾程序，以及內隔板式反應蒸餾程序之能源消耗量與年總成本。結果顯示在再沸器總負荷量方面，內隔板式反應蒸餾程序相較於傳統反應蒸餾程序節省了 49.1%，而在總年成本方面，內隔板式反應蒸餾程序程序相較於減少了 15.1%，顯現出內隔板式蒸餾程序應用於酯化反應系統上，在節能方面與年總成本方面皆優於傳統蒸餾程序。

本研究僅探討了單隔板之反應蒸餾程序，未來或可延伸至多隔板之反應蒸餾程序，檢視其節能效果，亦展望未來最適化系統可與實際遭遇之隔板式蒸餾設備硬體開發來相結合，來深植此技術在工業上的實際應用。

## 符號說明

$A$	設備參數
$A_c$	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
$A_{上}$ 、 $A_{左}$ 、 $A_{右}$	隔板上方、隔板左右邊之截面積
$a_A$ 、 $a_B$ 、 $a_C$ 、 $a_D$	各成分之活性
$B_1$ 、 $B_2$	與設備類型有關之常數
$C_{BM}$	裸模組成本
$C_p^0$	基本條件之購價
$D$	蒸餾塔之塔徑
$E_{0,f}$	正反應之活化能
$F$	Correction factor
$F_{MeOH}$	甲醇進料量
$F_{BM}$	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	蒸餾塔之塔高
$i_{min}$	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
N	板數
$N_{rxn}$	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
$R_m$	甲醇過量比
$r_A$	反應速率
$r_i$	活性係數
T	溫度
$T_1$	蒸餾塔塔底出口溫度
$T_{hi}$	熱物流之進口溫度
$T_{ho}$	熱物流之出口溫度
U	總熱傳係數
V	每個板之液體體積



$V_T$	蒸餾塔之體積
w	觸媒重
$\alpha_{ij}$ 、 $\alpha_{ji}$	Non-randomness parameters of NRTL
$\tau_{ij}$ 、 $\tau_{ji}$	Dimensionless interaction parameters of NRTL
$\beta$	修正因子
$\Delta h_f$	乙酸甲酯或丙酸甲酯之莫耳熱
WHSV	Weight hourly space velocity
$\tau$	Contact time

## 參考文獻

1. Agrawal, R., A method to draw fully thermally coupled distillation column configurations for multicomponent distillation, *Chem. Eng. Res. Des.* 78 (2000) 454-464.
2. Agrawal, R., Synthesis of distillation column configurations for a multicomponent separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1059-1071.
3. An, D.; Cai, W.; Xia, M.; Zhang, X.; Wang, F., Design and control of reactive dividing-wall column for the production of methyl acetate, *Chem. Eng. Process.* 92 (2015) 45-60.
4. Asprion, N.; Kaibel, G., Dividing wall columns: Fundamentals and recent advances, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 139-146.
5. Dai, X.; Ye, Q.; Yu, H.; Suo, X.; Li, R., Design and control of dividing-wall column for the synthesis of n-propyl propionate by reactive distillation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3919-3932.
6. **Dünnebier**, G.; Pantelides, C. C., Optimal design of thermally coupled distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 162-176.
7. Dejanović, I.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S.; Jansen, H.; Olujić, Ž., Hydraulic design, technical challenges and comparison of alternative configurations of a four-product dividing wall column, *Chem. Eng. Process.* 84 (2014) 71-81.
8. Dejanović, I.; Matijašević, L.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S.; Jansen, H.; Kaibel, B.; Olujić, Ž., Designing four-product dividing wall columns for separation of a multicomponent aromatics mixture, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1155-1167.
9. Dejanović, I.; Matijašević, L.; Jansen, H.; Olujić, Z., Designing a

packed dividing wall column for an aromatics processing plant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5680-5692.

10. Dejanović, I.; Matijašević, L.; Olujić, Ž., Dividing wall column—A breakthrough towards sustainable distilling, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 559-580.
11. Dejanović I.; Halvorsen I. J.; Skogestad S.; Jansen H.; Olujić, Ž., Cost-effective design of energy efficient four-product dividing wall columns, *Chem. Eng. Trans.* 35 (213) 283-288.
12. Delgado-Delgado, R.; Hernández, S.; Barroso-Muñoz, F. O.; Segovia-Hernández, J. G.; Castro-Montoya, A. J., From simulation studies to experimental tests in a reactive dividing wall distillation column, *Chem. Eng. Res. Des.* 90 (2012) 855-862.
13. Dwivedi, D.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Control structure selection for four-product Petlyuk column, *Chem. Eng. Process.* 67 (2013) 49-59.
14. Dwivedi, D.; Strandberg, J. P.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Steady state and dynamic operation of four-product dividing-wall (Kaibel) columns: experimental verification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 15696-15709.
15. Errico, M.; Pirellas, P.; Rong, B. G.; Segovia-Hernandez, J. G., Alternative Petlyuk distillation configurations for the separation of four-component mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 4788-4794.
16. Fidkowski, Z.; Krolkowski, L., Thermally coupled system of distillation columns: Optimization procedure, *AIChE J.* 32 (1986) 537-546.
17. Gómez-Castro, F. I.; Rodríguez-Ángeles, M. A.; Segovia-Hernández, J. G.; Hernández, S.; Gutiérrez-Antonio, C.; Briones-Ramírez, A.; Uribe Ramírez, A. R., Analysis of dynamic performance for multiple dividing wall distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9922-9929.

18. Gmehling, J.; Onken, U., Vapor–liquid equilibrium data collection, Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1977.
19. Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K., Azeotropic Data, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004
20. Gmehling, J.; Onken, U.; Grenzheuser, P., Vapor–liquid equilibrium data collection, Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt, Germany, 1982.
21. Ghadrđan, M.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Manipulation of vapour split in Kaibel distillation arrangements, *Chem. Eng. Process.* 72 (2013) 10-23.
22. Ghadrđan, M.; Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Optimal operation of Kaibel distillation columns, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1382-1391.
23. 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.* 47 (2008) 7927–7933.
24. 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.* 271 (2008) 69–75.
25. Halvorsen, I. J., Minimum energy requirements in complex distillation arrangements, NTNU. (2001).
26. Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 1.  $V_{\min}$  diagram for a two-product column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 596-604.
27. Halvorsen, I. J.; Skogestas, S., Minimum energy consumption in multicomponent distillation. 2. Three-product petlyuk arrangements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 605-615.
28. Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Minimum energy consumption in

- multicomponent distillation. 3. More than three products and generalized petlyuk arrangements, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 616-629.
29. Halvorsen, I. J.; Dejanović, I.; Skogestad, S.; Olujić, Ž., Internal configurations for a multi-product dividing wall column, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1954-1965.
  30. Halvorsen, I. J.; Skogestad, S., Energy efficient distillation, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 3 (2011) 571-580.
  31. Harmsen, J., Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 70-73.
  32. Hernández, S.; Sandoval-Vergara, R.; Barroso-Muñoz, F. O.; Murrieta-Dueñas, R.; Hernández-Escoto, H.; Segovia-Hernández, J. G.; Rico-Ramirez, V., Reactive dividing wall distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant, *Chem. Eng. Process.* 48 (2009) 250-258.
  33. Hernández, S.; Segovia-Hernández, J. G.; Juárez-Trujillo, L.; Estrada-Pacheco, J. E.; Maya-Yescas, R., Design Study of the Control of a Reactive Thermally coupled distillation sequence for the esterification of fatty organic acids, *Chem. Eng. Commun.* 198 (2010) 1-18.
  34. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A., A generalized method for predicting second virial coefficients, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14 (1975) 209-216.
  35. 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* 8 (1963) 315-320.
  36. Ignat, R. M.; Kiss, A. A., Optimal design, dynamics and control of a reactive DWC for biodiesel production, *Chem. Eng. Res. Des.* 91 (2013) 1760-1767.

37. Jana, A. K., Heat integrated distillation operation, *Applied Energy*. 87 (2010) 1477-1494.
38. Kaibel, B., Dividing-Wall Columns, (2014) 183-199.
39. Kang, D.; Lee, J. W., Graphical Design of Integrated Reaction and Distillation in Dividing Wall Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 3175-3185.
40. Kiss, A. A., Heat-integrated reactive distillation process for synthesis of fatty esters, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 1288-1296.
41. Kiss, A. A., *Reactive Distillation Technology*, (2014) 41-65.
42. Kiss, A. A.; Bildea, C. S., A control perspective on process intensification in dividing-wall columns, *Chem. Eng. Process.* 50 (2011) 281-292.
43. Kiss, A. A.; Flores Landaeta, S. J.; Infante Ferreira, C. A., Towards energy efficient distillation technologies – Making the right choice, *Energy*. 47 (2012) 531-542.
44. Kiss, A. A.; Ignat, R. M., Enhanced methanol recovery and glycerol separation in biodiesel production – DWC makes it happen, *Applied Energy*. 99 (2012) 146-153.
45. Kiss, A. A.; Ignat, R. M.; Flores Landaeta, S. J.; De Haan, A. B., Intensified process for aromatics separation powered by Kaibel and dividing-wall columns, *Chem. Eng. Process.* 67 (2013) 39-48.
46. Kiss, A. A.; Rewagad, R. R., Energy efficient control of a BTX dividing-wall column, *Comput. Chem. Eng.* 35 (2011) 2896-2904.
47. Kiss, A. A.; Segovia-Hernández, J. G.; Bildea, C. S.; Miranda-Galindo, E. Y.; Hernández, S., Reactive DWC leading the way to FAME and fortune, *Fuel*. 95 (2012) 352-359.
48. Kiss, A. A.; Suszwalak, D. J. P. C., Innovative dimethyl ether synthesis

- in a reactive dividing-wall column, *Comput. Chem. Eng.* 38 (2012) 74-81.
49. Lee, H.-Y.; Lai, I. K.; Huang, H. P.; Chien, I. L., Design and control of thermally coupled reactive distillation for the production of isopropyl acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 11753-11763.
  50. Long, N. V. D.; Lee, M., Review of retrofitting distillation columns using thermally coupled distillation sequences and dividing wall columns to improve energy efficiency, *J. Chem. Eng. Jpn.* 47 (2014) 87-108.
  51. Luyben, W. L., Economic and Dynamic Impact of the Use of Excess Reactant in Reactive Distillation Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2935-2946
  52. 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. Comm.* 51 (1986) 194–205.
  53. Müller, I.; Kenig, E. Y., Numerische untersuchung der reaktiven trennwandkolonne am beispiel der methylacetat-hydrolyse. numerical investigation of the reactive dividing wall column exemplified by methyl acetate hydrolysis, *Chem. Ing. Tech.* 82 (2010) 2109-2118.
  54. Olujić, Ž.; Jödecke, M.; Shilkin, A.; Schuch, G.; Kaibel, B., Equipment improvement trends in distillation, *Chem. Eng. Process.* 48 (2009) 1089-1104.
  55. Premkumar, R.; Rangaiah, G. P., Retrofitting conventional column systems to dividing-wall columns, *Chem. Eng. Res. Des.* 87 (2009) 47-60.
  56. Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J.O., *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1984.
  57. Renon, H.; Prausnitz, J. M., Local compositions in thermodynamic

- excess function for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
58. Rewagad, R. R.; Kiss, A. A., Dynamic optimization of a dividing-wall column using model predictive control, *Chem. Eng. Sci.* 68 (2012) 132-142.
  59. Rong, B.-G., Synthesis of dividing-wall columns (DWC) for multicomponent distillations—A systematic approach, *Chem. Eng. Res. Des.* 89 (2011) 1281-1294.
  60. Sawistowski, H.; Pilavakis, P. A., Vapor–liquid equilibrium with association in both phases. Multicomponent systems containing acetic acid, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 64–71.
  61. 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.* 21 (2006) 695-700.
  62. Stephenson, R.; Stuart, J., Mutual binary solubilities: water-alcohols and water- esters, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 56–70.
  63. Sander, S.; Flisch, C.; Geissler, E.; Schoenmakers, H.; Ryll, O.; Hasse, H., Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column, *Chem. Eng. Res. Des.* 85 (2007) 149-154.
  64. Shi, L.; Huang, K.; Wang, S.-J.; Yu, J.; Yuan, Y.; Chen, H.; Wong, D. S. H., Application of vapor recompression to heterogeneous azeotropic dividing-wall distillation columns, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 11592-11609.
  65. Staak, D.; Grützner, T.; Schwegler, B.; Roederer, D., Dividing wall column for industrial multi purpose use, *Chem. Eng. Process.* 75 (2014) 48-57.
  66. Sun, L.; Bi, X., Shortcut method for the design of reactive dividing wall column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2340-2347.
  67. 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, *Chemical Engineering & Technology*. 33 (2010) 395-404.
68. Sargent, R. W. H.; Gaminibandara, K., Optimum Design of Plate Distillation Columns, *Optimization in Action*; Dixon, L. W. C., Ed.; Academic Press: London, (1976) 267-314.
  69. Tsai, Y. T.; Lin, H.; Lee, M. J., Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over amberlyst 36, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1367-1372.
  70. Tsai, Y. T.; Lin, H.; Lee, M. J., Kinetics of catalytic esterification of propionic acid with methanol over amberlyst 36, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2010) 1171-1176.
  71. Van Duc Long, N.; Lee, S.; Lee, M., Design and optimization of a dividing wall column for debottlenecking of the acetic acid purification process, *Chem. Eng. Process.* 49 (2010) 825-835.
  72. Vazquez–Castillo, J. A.; Venegas–Sánchez, J. A.; Segovia–Hernández, J. G.;Hernández-Escoto, H.; Hernández, S.; Gutiérrez–Antonio, C.; Briones–Ramírez, A., Design and optimization, using genetic algorithms, of intensified distillation systems for a class of quaternary mixtures, *Comput. Chem. Eng.* 33 (2009) 1841-1850.
  73. Wang, S. J.; Chen, W. Y.; Chang, W. T.; Hu, C. C.; Cheng, S. H., Optimal design of mixed acid esterification and isopropanol dehydration systems via incorporation of dividing-wall columns, *Chem. Eng. Process.* 85 (2014) 108-124.
  74. Wang, S. J.; Cheng, S. H.; Chiu, P. H.; Huang, K., Design and control of a thermally coupled reactive distillation process synthesizing diethyl carbonate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 5982-5995.
  75. Wu, Y. C.; Lee, H. Y.; Huang, H. P.; Chien, I. L., Energy-saving dividing-wall column design and control for heterogeneous azeotropic distillation systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 1537-1552.

76. Wu, Y. Y., Design and control of reactive distillation for parallel reactions system- methanol and mixed acids, Master's Thesis, National Taiwan University, 2007.
77. Yildirim, Ö.; Kiss, A. A.; Kenig, E. Y., Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities, Sep. Purif. Technol. 80 (2011) 403-417.
78. Zhai, J.; Liu, Y.; Li, L.; Zhu, Y.; Zhong, W.; Sun, L., Applications of dividing wall column technology to industrial-scale cumene production, Chem. Eng. Res. Des. 102 (2015) 138-149.
79. 陳玟羽, 內隔板式反應蒸餾與共沸蒸餾程序之設計, 東海大學化學工程與材料工程研究所 (2013).

## 附錄 A 總年成本之估算

設備成本之估算是根據 Chang et al.(2012)所提供之計算方法，化工廠成本指數(Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI) 在 2001 年為 397，而在 2015 年 9 月為 550.4，如附錄 B 所示，同時假設每年操作時間為 8322 小時，板間距為 0.6m，flooding 設定為 80%，塔板每板之板效率為 50%，蒸餾塔殼與篩板材質為碳鋼。

1. 塔高之計算 H(m)：

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

其中

$N_{\text{actual}}$ ：實際板數

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

2. 蒸餾塔體積之計算  $V_T(\text{m}^3)$ :

$$V_T = \frac{\pi \times D^2 \times H}{4}$$

其中

D:蒸餾塔之塔徑(m)

H:蒸餾塔之塔高(m)

3. 蒸餾塔塔殼之價格計算:

設備購買費用之計算式:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

其中

$C_p^0$ :基本條件之購價(Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ :Constant，如附錄 C

$A$ :設備參數，此為蒸餾塔體積

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

$$C_{BM,I} = \beta \times C_{BM,I}^* \times \frac{\text{CEPCI}(2015)}{\text{CEPCI}(2001)}$$

$$C_{BM,I}^* = C_p^0 F_{BM}$$

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

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 $\beta=1.1$

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

$B_1$ 、 $B_2$ :Constant，見附錄 C

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

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

$C_{BM,I}$ :裸模組成本，為塔殼之設備成本

4. 蒸餾塔塔板之價格計算:

設備購買費用之計算式:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

其中

$C_p^0$ :基本條件之購價(Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ :Constant，如附錄 C

A:設備參數，此為蒸餾塔截面積

裸模組成本 $C_{BM,2}$ (Bare module cost)計算式：

$$C_{BM,2} = C_{BM,2}^* \times \frac{CEPCI(2015)}{CEPCI(2001)}$$

$$C_{BM,2}^* = C_p^0 N F_{BM} f_q$$

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

$$\log_{10} f_q = 0.4771 + 0.08516 \log_{10} N - 0.3473 (\log_{10} N)^2$$

其中

$F_{BM}$ : 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，

$$f_q = 1$$

$B_1$ 、 $B_2$ : Constant，如附錄 C

$F_M$ : 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，為傳統蒸餾塔塔板之設備成本

計算 DWC 成本時，由於隔板左右兩邊板數不同，需個別計算塔板之價格。由於 DWC 程序採用下隔板式，將塔分成三部分(隔板上方、隔板左邊、隔板右邊)，隔板上方之截面積(即 DWC 塔之總截面積)等於隔板左邊的截面積加上隔板右邊的截面積，由於隔板左邊比隔板上方較易達到 80% flooding，先決定了隔板左邊的塔徑，故可得 DWC 塔之總截面積，先計算出隔板上方之塔板總成本( $C_{BM2,上}$ )，故

可知每板之塔板價格，接著利用截面積比分別計算出隔板左右邊之塔板總成本( $C_{BM2,左}$ 、 $C_{BM2,右}$ )。

$$A_{上} = A_{左} + A_{右}$$

$$C_{BM,左} = \frac{C_{BM,上}}{N_{上}} \times \frac{A_{左}}{A_{上}} \times N_{左}$$

$$C_{BM,右} = \frac{C_{BM,上}}{N_{上}} \times \frac{A_{右}}{A_{上}} \times N_{右}$$

其中

$C_{BM2,上}$ 、 $C_{BM2,左}$ 、 $C_{BM2,右}$ ：分別為隔板上方、隔板左邊及右邊之塔板的設備成本

$N_{上}$ 、 $N_{左}$ 、 $N_{右}$ ：分別為隔板上方、隔板左邊及右邊之塔板數

$A_{上}$ 、 $A_{左}$ 、 $A_{右}$ ：分別為隔板上方、隔板左邊及右邊之截面積

5. 冷凝器熱交換面積 $A_c(m^2)$ ：

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

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

其中

$Q_C$ :熱交換之熱傳量(W)

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

$T_{hi}$ : 熱物流之進口溫度 ( $^\circ\text{C}$ )

$T_{ho}$ : 熱物流之出口溫度 ( $^\circ\text{C}$ )

$F$ : Correction factor, 為一經驗值 0.9

6. 再沸器熱交換面積,  $A_R(m^2)$  :

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

其中

$Q_R$ : 熱交換之熱傳量(W)

$U$ : 總熱傳係數,  $U=1140(W/m^2\text{ }^\circ\text{C})$

$\Delta T=160-T_1(^\circ\text{C})$

$T_1$ :塔底出口溫度( $^\circ\text{C}$ )

$F$ : Correction factor, 為一經驗值 0.9

7. 熱交換器之價格計算:

設備購買費用計算式:

$$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

$C_p^0$ :基本條件之購價(Purchased cost of base condition)

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

$A$ :設備參數, 此為熱交換面積

裸模組成本  $C_{BM,3}$ (Bare module cost)計算式:

$$C_{BM,3} = C_{BM,3}^* \times \frac{\text{CEPCI}(2015)}{\text{CEPCI}(2001)}$$

$$C_{BM,3}^* = C_p^0 F_{BM}$$

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

其中

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

$B_1$ 、 $B_2$ : Constant, 如附錄 C

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

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

$C_{BM,3}$ : 裸模組成本, 為熱交換器之設備成本

8. 蒸汽之價格計算:

$$\text{Steam cost}(\$/\text{year}) = 13.28 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9\text{J}} \times Q_R(\text{W}) \times \frac{3600\text{s}}{1\text{hr}} \times \frac{8322\text{hr}}{1\text{year}}$$

9. 冷卻水之價格計算:

$$\text{Cooling water cost}(\$/\text{year}) = 0.354 (\$/\text{GJ}) \times \frac{1\text{GJ}}{10^9\text{J}} \times Q_C(\text{W}) \times \frac{3600\text{s}}{1\text{hr}} \times \frac{8322\text{hr}}{1\text{year}}$$

10. 觸媒之價格計算:

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

其中

$V$ : 每板之滯留體積 (hold-up) ( $\text{m}^3$ )

$N_{\text{rxn}}$ : 反應段板數

設觸媒壽命為每三個月更換一次

11. 年總成本 (Total Annual Cost, TAC) :

$$\text{TAC} = \text{operating cost} + \frac{\text{capital cost}}{i_{\text{min}}} + \text{cost due to excess MeOH used} - \text{value due to extra products generated}$$

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



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( $i_{min}=3$ )

過量甲醇成本之計算:

$$\text{Cost due to excess MeOH used}(\$/\text{year})=9.42(\$/\text{kmol})\times (F_{\text{MeOH}}-4500)\times \frac{8322\text{hr}}{1\text{year}}$$

$F_{\text{MeOH}}$ : 甲醇進料流量(kmole/hr)

額外產物價值產生之計算(value due to extra products generated):

$$\text{額外乙酸甲酯價值}(\$/\text{year})=31.06(\$/\text{kmol})\times (D_2-4204.35)\times \frac{8322\text{hr}}{1\text{year}}$$

$$\text{額外丙酸甲酯價值}(\$/\text{year})=238.52(\$/\text{kmol})\times (B_2-523.404)\times \frac{8322\text{hr}}{1\text{year}}$$

$D_2$ : C2 塔塔頂出口流量(kmole/hr)

$B_2$ : C2 塔塔底出口流量(kmole/hr)

12. Weight hourly space velocity(WHSV) :

$$\text{WHSV}=\frac{1}{\tau}=\frac{F_{\text{MeOH}}}{W}$$

其中

$\tau$ : 滯留時間

$F_{\text{MeOH}}$ : 甲醇進料量(kg/hr)

$W$ : 觸媒重(kg)

# 附錄 B 2015 年化工廠成本指數

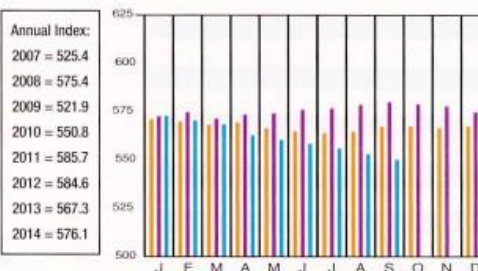
## Economic Indicators

2013 2014 2015

Download the CEPCI two weeks sooner at [www.chemengonline.com/pci](http://www.chemengonline.com/pci)

### CHEMICAL ENGINEERING PLANT COST INDEX (CEPCI)

(1957-59 = 100)	Sept. '15 Prelim.	Aug. '15 Final	Sept. '14 Final
CE Index	550.4	553.9	580.1
Equipment	661.2	665.6	704.6
Heat exchangers & tanks	586.2	592.2	650.9
Process machinery	655.6	658.2	668.1
Pipe, valves & fittings	816.8	822.3	877.4
Process instruments	390.5	392.1	413.4
Pumps & compressors	956.4	956.5	939.0
Electrical equipment	510.0	511.8	515.7
Structural supports & misc.	728.7	733.2	775.1
Construction labor	320.3	323.4	323.9
Buildings	540.3	542.0	546.3
Engineering & supervision	318.5	318.2	321.4

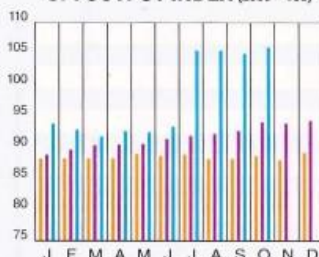


Starting with the April 2007 Final numbers, several of the data series for labor and compressors have been converted to accommodate series IDs that were discontinued by the U.S. Bureau of Labor Statistics

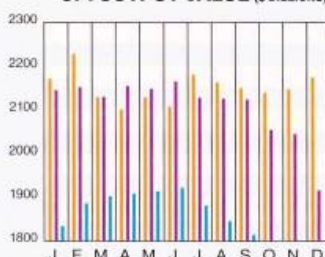
### CURRENT BUSINESS INDICATORS

	LATEST	PREVIOUS	YEAR AGO
CPI output index (2012 = 100)	Oct. '15 = 106.0	Sept. '15 = 105.1	Oct. '14 = 104.0
CPI value of output, \$ billions	Sept. '15 = 1,815.5	Aug. '15 = 1,841.6	Sept. '14 = 2,141.2
CPI operating rate, %	Oct. '15 = 76.5	Sept. '15 = 75.9	Oct. '14 = 75.7
Producer prices, industrial chemicals (1982 = 100)	Oct. '15 = 237.3	Sept. '15 = 238.1	Oct. '14 = 284.6
Industrial Production in Manufacturing (2012 = 100)*	Oct. '15 = 106.3	Sept. '15 = 105.9	Oct. '14 = 104.3
Hourly earnings index, chemical & allied products (1992 = 100)	Oct. '15 = 159.3	Sept. '15 = 160.6	Oct. '14 = 156.2
Productivity index, chemicals & allied products (1992 = 100)†	Oct. '15 = 107.0	Sept. '15 = 107.2	Oct. '14 = 105.9

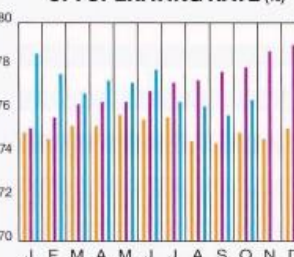
### CPI OUTPUT INDEX (2000 = 100)†



### CPI OUTPUT VALUE (\$ BILLIONS)



### CPI OPERATING RATE (%)



\*Due to discontinuance, the Index of Industrial Activity has been replaced by the Industrial Production in Manufacturing index from the U.S. Federal Reserve Board.

†For the current month's CPI output index values, the base year was changed from 2000 to 2012

#Correction: The values for the Productivity Index published in the September and October issues of Chem. Eng. were not correct due to the omission of an adjustment factor. The correct value for the July Productivity Index in the September issue should have been reported as 106.9, and the correct value for the August Productivity Index (October issue) should have been 107.3. We apologize for any confusion.

Current business indicators provided by Global Insight, Inc., Lexington, Mass.

## EXCLUSIVE AD SPACE AVAILABLE!

Feature your marketing message

The Economic Indicators department includes current industry trends and the Plant Cost Index. As one of the most valued sections in the magazine, your ad is guaranteed to reach decision makers each month. Contact your sales representative to secure this spot.

**JASON BULLOCK**  
jbullock@chemengonline.com

**TERRY DAVIS**  
tdavis@chemengonline.com

**DAN GENTILE**  
dgentile@chemengonline.com

**PETRA TRAUTES**  
ptrautes@accessintel.com



[chemengonline.com/medakit](http://chemengonline.com/medakit)

### CURRENT TRENDS

The preliminary value for the September 2015 CE Plant Cost Index (CEPCI; top; the most recent available) once again fell compared to the previous month's value, driven by declines in Equipment producer prices, as well as drops in the Buildings and Construction Labor subindices. The September CEPCI value is 5.1% lower than the corresponding value from a year ago at the same time. This represents continued growth of the year-to-year differential over the past several months. Meanwhile, the latest Current Business Indicators (CBI; middle) numbers showed a small decrease in the CPI output index and in producer prices. All indicators fell in October, except for the CPI operating rate, which ticked upward.

## 附錄 C 設備成本參數值

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	Kettle reboiler	4.4646	-0.5277	0.3955	1.63	1.66	1.0	1.0