



蒸餾節能設計在化工製程上的開發與應用

國立臺灣科技大學化學工程系教授 / 李豪業

關鍵字：反應蒸餾、熱耦合、多效熱整合、複合型熱整合

於化工產業中，蒸餾程序為最為耗能之分離程序。因此各種節能之熱整合方式如多效熱整合、熱耦合組態等因應而生。本文嘗試結合多效熱整合及熱耦合組態之優點介紹一複合型熱整合組態，同時達到總能耗下降及能源再利用之目標。研究上，本文以碳酸二苯酯（Diphenyl carbonate, DPC）反應蒸餾程序作為範例，進行複合型熱整合組態與其他傳統熱整合組態之節能效益比較。穩態設計以Aspen Plus做為模擬工具。穩態模擬結果顯示，複合型熱整合組態於節能及減少操作成本方面皆有最傑出之表現，程序之複合型熱整合組態能節能35%。複合型熱整合組態也可消除再混合效應，但與熱耦合組態相比其第二座蒸餾塔冷凝器浪費之能源較少。與多效熱整合相比複合型熱整合組態可減少兩塔間熱傳所需之熱傳面積。而年操作成本結

果顯示，複合型熱整合組態其所需之熱媒量比原始反應蒸餾組態少，且反應物回收塔不須額外使用低壓蒸汽，故其年總操作成本比原本的設計降低26.7%，為四種設計中最具經濟價值者。

一、反應蒸餾

傳統之化工製程通常由許多單元所構成，主要可以區分為反應及分離兩個區塊。分離程序中又以蒸餾程序最為耗能。傳統設計中，能源利用效率低、能耗較高之製程將逐漸被淘汰。於近年來之研究中，將反應區塊與分離區塊結合之反應蒸餾程序（Reactive distillation）已開始應用於工業生產上。國際上也有相當多研究探討具有節能效益之熱整合設計（Wright [1]；Andrecovich

and Westerberg [2]; Robinson and Gilliland [3])，主要如熱耦合 (Thermal coupling) 方式、多效熱整合 (Multi-effect) 等方式。

於傳統之化工製程中，反應區塊主要由反應器構成。而化學反應常常伴隨大量吸放熱之現象，因此能源之輸入或移除為必要之操作。而分離區塊主要之單元為蒸餾塔，蒸餾塔之操作必須於塔底加入能源，於塔頂則需移除能源。反應蒸餾技術結合反應區塊及分離區塊於同一單元，此單元如圖1所示。一般反應蒸餾塔之設計由上而下可分為精餾段 (Rectifying section)、反應段 (Reactive section) 及汽提段 (Stripping section)。反應物於反應段轉化成產物後由精餾段及汽提段進行分離。當反應物於反應段中生成產物後，沸點較低之產物會因蒸餾之效果不斷於塔頂被移出，沸點較高之產物則可於塔底得到。依據勒沙特列原理 (Le Chatelier's Principle)，不斷移出產物即有利於正向反應進行，可提高反應效率。

一般而言，反應蒸餾程序於設計上與傳統蒸餾程序相比有以下幾種優勢：

1. 由於單元數下降，可減少設備成本。
2. 產物不斷由蒸餾被移出，可突破平衡轉化率之限制，提升反應之轉化率。
3. 對於高放熱之化學反應，可有效利用其反應熱。
4. 設計上可將會產生共沸組成之反應物完全轉化，減少後續分離上之困難度。

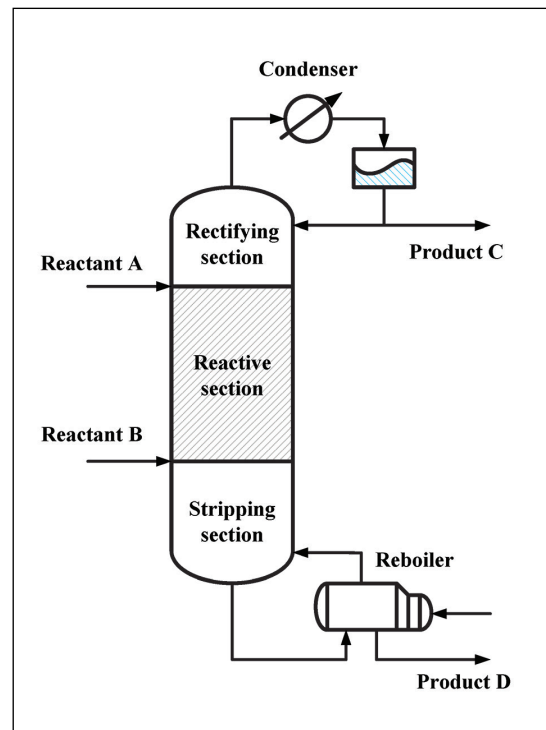


圖 1 反應蒸餾塔 (RD) 結構圖

熱整合設計之研究主要目的在於節省能源之消耗。主要之研究方向皆在於探討對一般分離程序之節能效益。而將反應蒸餾程序進行熱整合之研究則較為稀少。Wang et al. [4]接續Lin [5]之理想反應蒸餾程序研究結果，將九種可行之反應蒸餾程序皆進行熱耦合設計，研究顯示熱耦合設計結果皆有省能之效果。Lee et al. [6]; Wu et al. [7]; Cheng et al. [8]利用程序模擬軟體，針對文獻中之各式酯類製程進行熱耦合設計，設計結果皆有大小不等之省能效果。證明熱耦合設計與反應蒸餾程序結合是具有可行性的。



二、熱整合設計

(一) 熱耦合設計

於Wright [1]之專利中，熱耦合之概念首度被提出，此概念之後更衍生出隔板式蒸餾塔 (Divided Wall Column, DWC) 設計。於傳統多成分分離程序中，於塔底或塔頂常有成分之組成先上升後下降之現象，稱為再混合效應 (Remixing effect)。傳統程序經熱耦合設計後可同時消除再混合效應並減少程序能耗。Glinos and Malone [9]；Annakou and Mizsey [10]；Emtir et al. [11]等文獻已顯示傳統程序經熱耦合設計結果可減少30%能耗量。隔板式蒸餾塔與熱耦合組態之理論熱力學效益於Kaibel [12]之研究中已證明兩者相等。熱耦合組態及隔板式蒸餾塔之控制也

已經於Ling and Luyben [13, 14]；Wang and Wong [15]中進行討論。

(二) 多效熱整合設計

多效熱整合概念源自於Robinson and Gilliland [3]，其概念為利用操作於不同壓力下之蒸餾塔，可將高壓塔塔頂冷凝器移除之能源傳送至低壓塔再沸器再利用。最常見於文獻中為雙塔之雙效熱整合設計。設計上有兩種方式，一種為將進料分為兩股 (Feed split)，分別送入不同壓力之蒸餾塔，使兩塔間可進行熱回收 (Andrecovich and Westerberg [2])。Andrecovich and Westerberg [2]文中提出Feed split之設計方式並比較分析進料分流數對節能效益之影響。結果表示於圖2。結果顯示分流數越多外加能源需求越

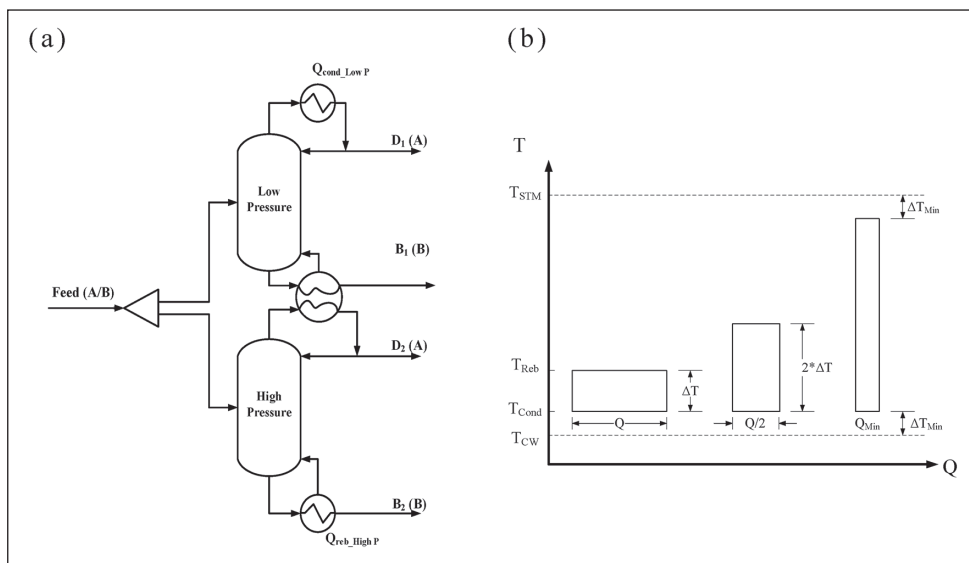


圖 2 (a) Feed split 設計概念 (b) 進料分流數對程序能耗之影響

少，但分流數越多會使蒸餾塔數增加，且佔地面積會變大。

另一種為將原始兩塔之程序，將其中一座蒸餾塔操作於較高壓力下，使兩塔間可進行熱回收 (Luyben [16]; Lee et al. [17])。Alcántara-Avila et al. [18]提出一種類似多效熱整合之熱整合設計方式。其概念為利用兩塔塔板間之溫差進行熱整合，可應用於塔底或塔頂溫度較極端之程序或加壓會造成能耗大幅增加之程序。但由模擬結果顯示，經由塔中段加入能源類似一側再沸器 (Side-boiler)，加入之能源並無法完全用於補充再沸器之能耗。且加入能源之位置越接近塔頂，熱傳能源損失越嚴重。

(三) 新式複合型熱整合設計概念

本文針對間接序列式設計之反應蒸餾程序進行不同熱整合方式其效益探討，並提出改良方式。於文獻之研究結果可知，多效熱整合組態雖然能提高能源利用率，卻無法消除再混合效應，使高壓塔塔頂必須操作於汽液兩相區較大之操作點，導致熱傳過程溫度變化大之問題。而間接序列式程序之熱耦合設計，無冷凝器之蒸餾塔其塔頂產物無冷凝直接送入下一座蒸餾塔，其能量傳遞之效應類似一側再沸器，導致能源利用率不高。本文結合這兩種設計之特性，提出一複合型 (Hybrid) 之改良設計，其概念如圖3所示。

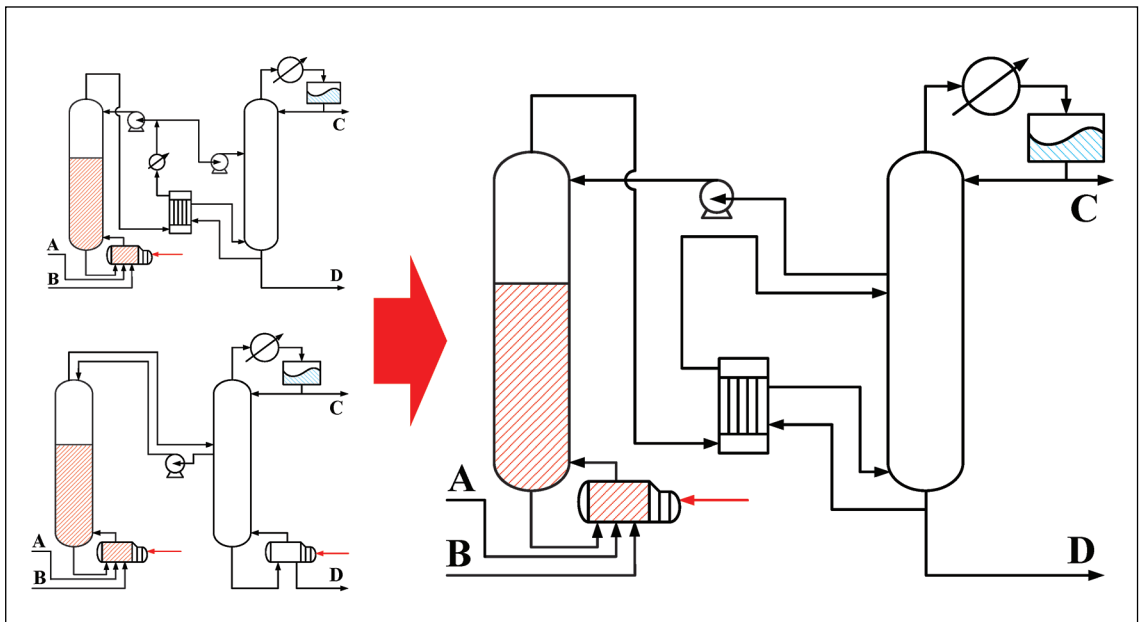


圖 3 新式複合型熱整合設計概念



複合型熱整合設計預期含有熱耦合組態減少總能耗之優點同時能具有多效熱整合之特性提高熱耦合組態下第一座蒸餾塔塔頂蒸汽所含之能源其能源利用率。以進一步減少蒸餾程序所須外加之能量量，降低操作成本。

三、熱力學及動力學模式

(一) DPC 反應蒸餾程序之熱力學模式

由於環境保護之因素，發展無光氣 (Phosgene-free) 之碳酸二苯酯 (DPC) 產品為重要的製程開發。為了進行模擬，必須先了解製程中的物性。Cheng et al. [8]曾針對此程序進行熱力學的驗證。其程序中主要含有五種成分。分別為碳酸二甲酯 (Dimethyl carbonate, DMC)、乙酸甲酯 (Methyl acetate, MA)、碳酸苯甲酯 (Methyl-phenyl carbonate, MPC)、乙酸苯酯 (Phenyl acetate, PA) 及碳酸二苯酯。其五個成分常壓下之沸點表示於表1。

為求模擬之準確性，模擬結果之汽液相平衡數據必須與實驗數據對照，且必須互相吻合。其中DMC-MA、DMC-PA、MA-PA

之相平衡數據可由姚志通[19]獲得。而MA-DPC及PA-DPC則只有平衡時之液相數據。此研究，熱力學模型直接採用理想模型(Ideal model)進行模擬，相平衡數據模擬結果與實驗結果之比較表示於圖4，沒有實驗值的部份則同樣直接以理想模型估算。由DMC、PA、MA與DPC兩兩成份的五組模擬結果與實驗值比較，已經顯示模擬結果相當準確。

(二) DPC 程序之動力學模式

而碳酸二苯酯(DPC)之合成反應動力學參數參考自鄭凱[20]，其中DPC之合成其觸媒催化結果參考自Shen et al. [21]。反應觸媒使用勻相觸媒tetra-n-butyl orthotitanate ($Ti(OC_2H_5)_4$)，濃度為0.6%。由於Shen et al. [21]只提供實驗數據，並沒有進行動力學參數回歸。鄭凱[20]由Shen et al. [21]提供之實驗數據並利用Matlab數學軟體回歸求得化學反應之反應動力式。

碳酸二苯酯 (DPC) 合成反應是為一兩階段之轉酯化反應，第一階段反應由反應物碳酸二甲酯 (DMC) 及乙酸苯酯 (PA) 經轉酯化反應生成中間產物碳酸苯甲酯 (MPC) 及副產物乙酸甲酯 (MA)。第二階段反應可能

表 1 DPC 程序中常壓下各成分之沸點

	DPC	MPC	PA	DMC	MA
Boiling point (°C)	302	234.7	195.7	90.2	57.1

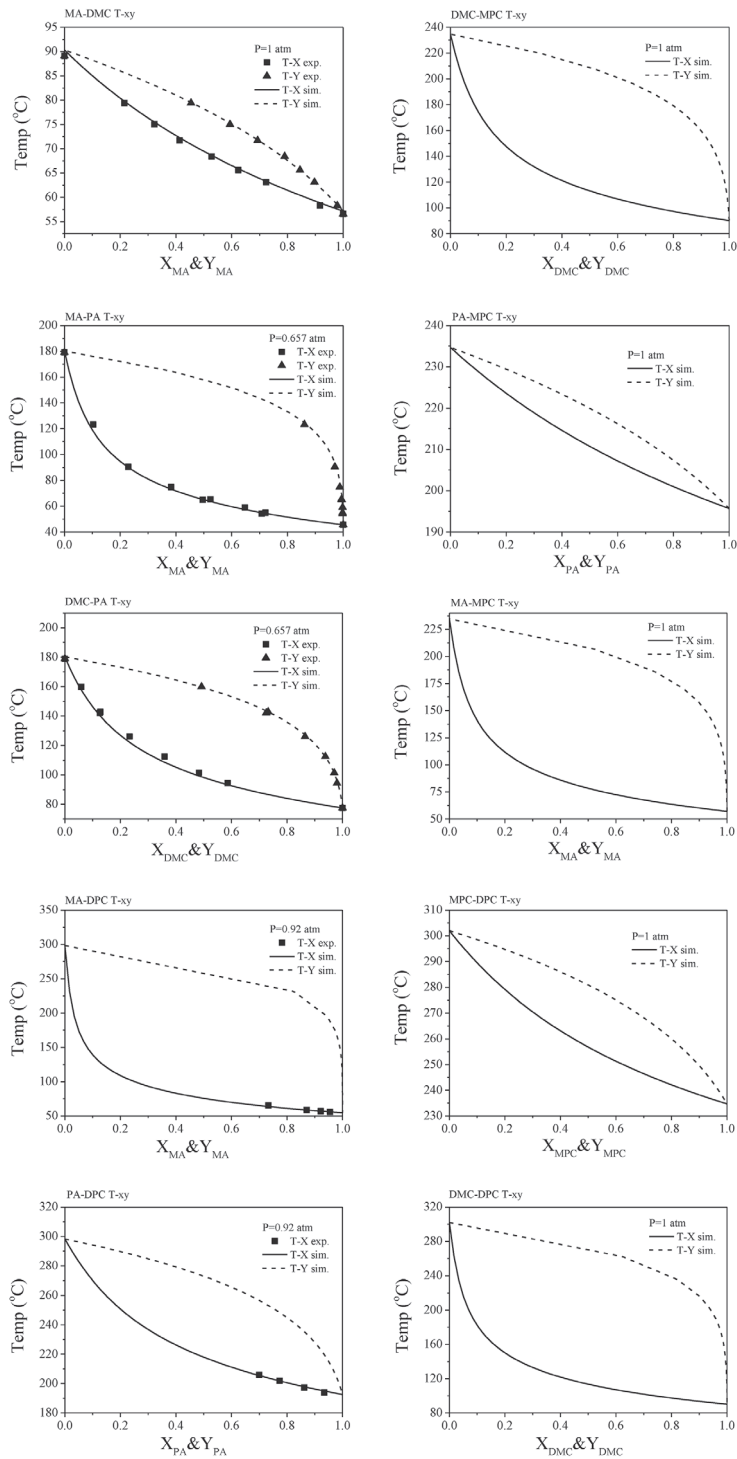
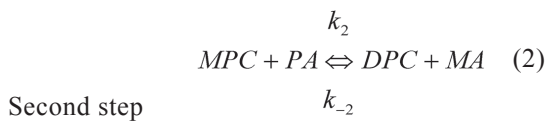
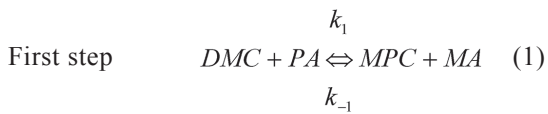


圖 4 DPC 程序中各成分之 T-xy 圖



有兩種途徑，第一種為碳酸苯甲酯（MPC）及乙酸苯酯（PA）進行轉酯化反應生成產物碳酸二苯酯（DPC）及副產物乙酸甲酯（MA），第二種為碳酸苯甲酯（MPC）自身重組為產物碳酸二苯酯（DPC）及碳酸二甲酯（DMC）。完整之化學反應表示如下：



總反應反應式表示如下：



各成分之反應速率如下所示，式中 r_1 、 r_2 、 r_3 為三反應之反應速率， k_1 、 k_2 、 k_3 為三反應之正向反應速率常數， k_{-1} 、 k_{-2} 、 k_{-3} 為三反應之逆向反應速率常數，C為各成分之體積莫爾濃度（Molarity）。

$$r_1 = k_1 C_{PA} C_{DMC} - k_{-1} C_{MPC} C_{MA} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 C_{PA} C_{MPC} - k_{-2} C_{DPC} C_{MA} \quad (6)$$

$$r_3 = k_3 C_{MPC}^2 - k_{-3} C_{DPC} C_{DMC} \quad (7)$$

反應之速率常數由阿瑞尼式方程式

表 2 DPC 合成反應之反應動力學參數

	k_0 (m ³ /kmol.s)	E_a (kJ/kmol)
k_1	135	54200
k_{-1}	52	54900
k_2	1210	61500
k_{-2}	611	56200
k_3	82000	76800
k_{-3}	109000	70800

（Arrhenius equation）表示，阿瑞尼式方程式之參數則取自鄭凱（2012），表示於表2。其中 k_0 為指數前常數， E_a 為反應之活化能。阿瑞尼式方程式表示如下：

$$k_i = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

四、DPC 反應蒸餾程序之熱整合設計

（一）程序原始組態及熱耦合組態

於Cheng et al. [8]之研究中，由Shen et al. [21]提供之反應，以碳酸二甲酯及乙酸苯酯為原料進行轉酯化反應，產物為碳酸二苯酯及乙酸甲酯。程序之設計採用反應蒸餾之概念以增加其轉化率。進料方式採碳酸二甲酯過量之過量設計，使反應物乙酸苯酯可完全反應產物可由反應蒸餾塔塔底產出。碳酸二苯酯反應蒸餾程序原始設計表示於圖5。由於反應物及產物間皆不會產生共沸物，故程序只包含一反應蒸餾塔（C1）及反應物回收塔（C2）。進料碳酸二甲酯及乙酸苯酯皆採

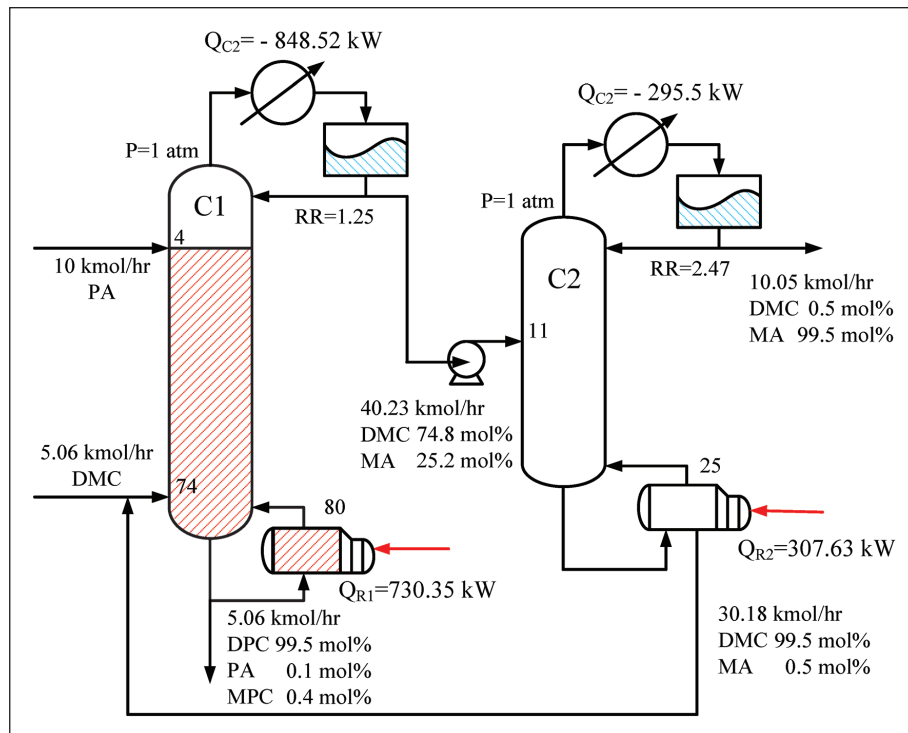


圖 5 DPC 反應蒸餾程序原始設計

純成分進料。碳酸二甲酯為沸點較低之反應物，其進料量為 5.06 kmol/hr ，與回流之碳酸二甲酯 30.2 kmol/hr 混合後，由反應蒸餾塔第74板進料。較高沸點之反應物乙酸苯酯，其進料量設計為 10 kmol/hr ，由反應塔第4板進料。反應塔之總板數由最適化結果設計為80板，只包含精餾段及反應段，無汽提段。上半部由第1板至第6板為精餾段，下半部由第7板至第80板為反應段。反應塔塔底出料為產物碳酸二苯酯，其組成設定為 $99.5 \text{ mol}\%$ 。反應塔塔頂出料為副產物乙酸甲酯及過量之反應物碳酸二甲酯，送入反應物回收塔（C2）進行分離，進料位置為第11板。反應物回收

塔總板數為25板，塔頂出料為副產物乙酸甲酯，組成設定為 $99.5 \text{ mol}\%$ 。塔底出料為回收之反應物碳酸二甲酯，其組成設定為 $99.5 \text{ mol}\%$ ，以避免過多之產物回流反應段，影響反應進行。

由模擬結果顯示，反應塔所需之能耗大於反應物回收塔。反應塔之能耗為 730.35 kW 。而反應物回收塔之能耗為 307.6 kW 。反應塔液相組成分佈表示於圖6。結果顯示反應塔頂部碳酸二甲酯之液相組成呈現先上升後下降之再混合效應。故若進行熱耦合組態設計可節省能源使用量。

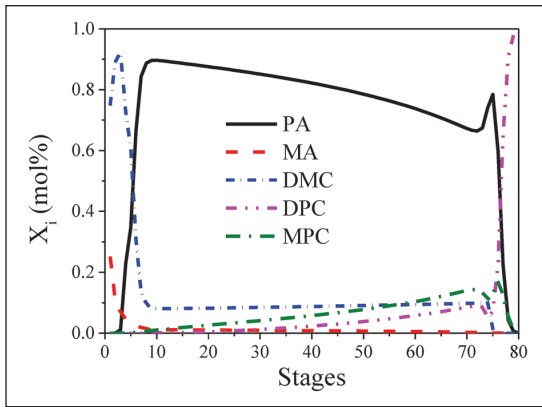


圖 6 DPC 程序原始設計反應塔液相組成分佈

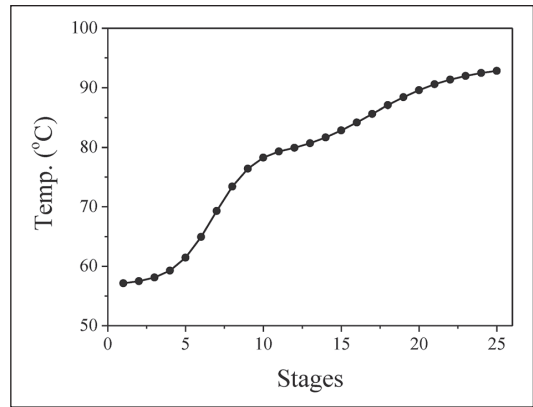


圖 8 DPC 反應蒸餾程序原始組態反應物回收塔 (C2) 之溫度分佈

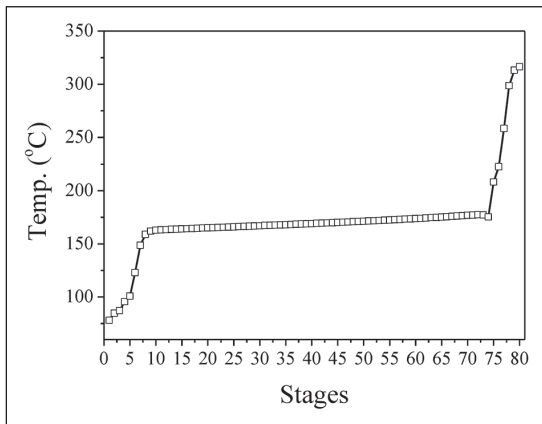


圖 7 DPC 反應蒸餾程序原始組態反應塔 (C1) 之溫度分佈

物回收塔之溫度分布變化較平緩，塔頂處主要是低沸點之乙酸甲酯，故塔頂溫度較低。越接近塔底則沸點較高之碳酸二甲酯濃度越高，因此溫度分佈隨之上升。

Cheng et al. [8]提出一以原始設計為基礎，進行熱耦合組態設計之程序。設計結果顯示程序總能耗減少24%。結果顯示塔頂之再混合效應已消除。但反應塔上半部之組成分佈卻轉換至另一種穩態。因此Cheng et al. [8]另提出一修正之熱耦合程序。修正之熱耦合程序之組態與原始設計之熱耦合組態差異只在於反應段板數。修正後之熱耦合組態反應塔總板數減少至76板，碳酸二甲酯之進料板移動至70板。結果顯示原始設計之熱耦合組態其能耗與修正後之程序差異相當小。因此研究上選用修正之熱耦合程序進行能耗比較。修正後之熱耦合組態及組成分佈表示於圖9及圖10。觀察熱耦合設計結果反應物回收

碳酸二苯酯反應蒸餾程序原始組態反應塔 (C1) 及反應物回收塔 (C2) 之溫度分布表示於圖7及圖8。反應塔中，由於高沸點成分乙酸苯酯之液相組成於第四板開始即快速上升，因此反應塔溫度也於第4板處劇烈上升。至塔底75板處由於產物碳酸二苯酯組成增加，反應塔溫度分佈因而再度上升。反應

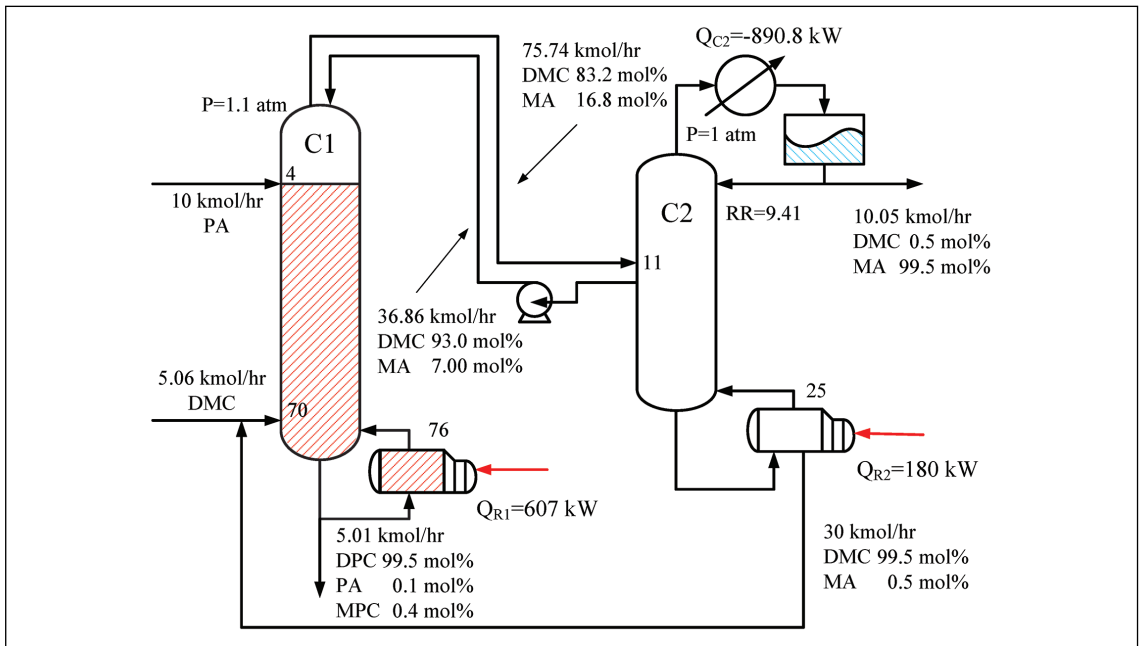


圖 9 DPC 反應蒸餾程序修正後之熱耦合設計組態

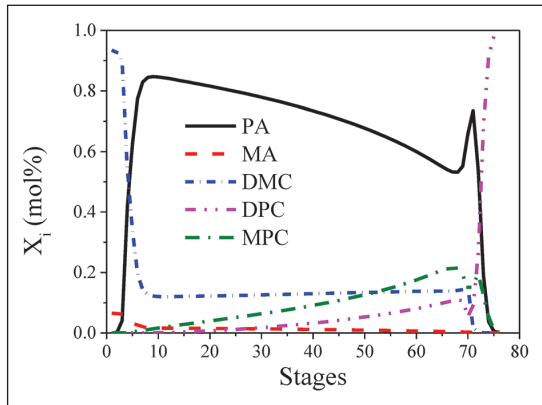


圖 10 熱耦合設計下反應蒸餾塔液相組成分佈

塔塔頂冷凝器負載可發現，其附載量由原始設計之295.5 kW上升至890.8 kW，此種熱耦合組態冷凝器負載上升之現象與理想程序熱耦合組態之結果相同。

熱耦合組態反應塔（C1）及反應物回收塔（C2）之溫度分布表示於圖11及圖12。由於熱耦合組態兩塔之液相組成分佈與原始組態類似，因此其溫度分佈之變化也類似。但因熱耦合組態反應塔塔頂再混合效應（Remixing effect）已經消除，故較高沸點成分碳酸二甲酯之液相組成於反應塔塔頂並不會有下降之情形，因此熱耦合組態反應塔塔頂之溫度會比原始組態之溫度高。

（二）DPC 反應蒸餾程序雙效熱整合組態

碳酸二苯酯反應蒸餾程序原始設計下反應塔塔頂冷凝器負載為848.5 kW，大於反應物回收塔塔底再沸器能耗。且反應塔塔頂產

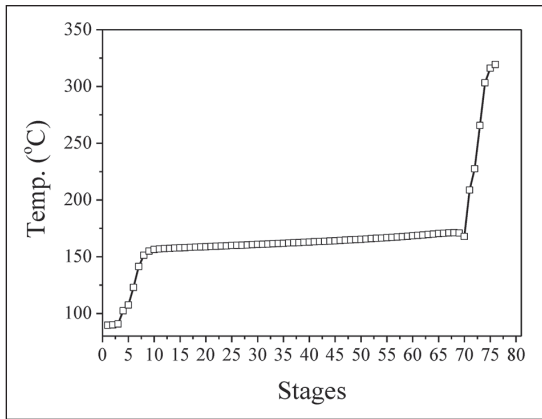


圖 11 DPC 反應蒸餾程序熱耦合組態反應塔 (C1) 之溫度分佈

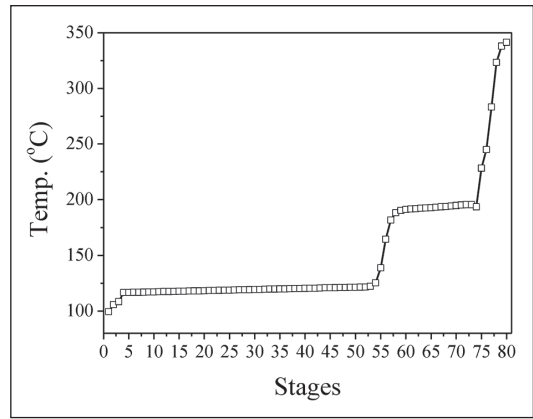


圖 13 DPC 程序 1.9 atm 下反應塔之溫度分佈

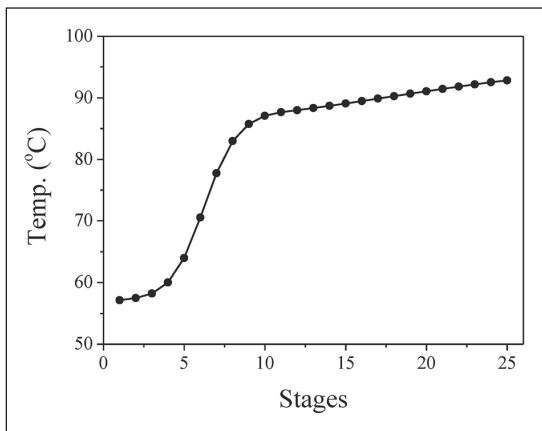


圖 12 DPC 反應蒸餾程序熱耦合組態反應物回收塔 (C2) 之溫度分佈

物中高沸點成分碳酸二甲酯之組成較高，因此反應塔塔頂之溫度與反應物回收塔塔底之溫度較為接近，因此可進行雙效熱整合設計。

能量傳送之驅動力為溫度差，為了使反應塔塔頂溫度高於反應物回收塔塔底溫度，必須對反應塔進行加壓設計。由於原始設計

下反應塔 (C1) 塔底溫度為 316°C ，而反應物回收塔 (C2) 塔底溫度為 93°C ，塔頂不到 60°C ，若採用將反應物回收塔加壓之方式，必須加壓至相當高之壓力反應物回收塔之能量才可傳送至反應塔再沸器，實際操作上並不可行。因此在雙效熱整合設計上採用將反應塔加壓，使能量可由反應塔塔頂傳送至反應物回收塔再利用。

為了進行熱傳，反應蒸餾塔頂部與回收塔底部之溫度差設計假設必須大於最小有效溫度差 (10°C)。溫度差之計算採用熱傳前後之對數平均溫度差，熱傳前後之對數平均溫度差計算公式與理想程序雙效熱整合相同。加壓測試結果顯示，反應塔加壓至 1.9 atm 時，進入熱交換器前反應塔塔頂蒸汽出料與反應物回收塔塔底之溫度差為 12.2°C 。熱傳總包係數設定為 $0.17\text{ kW/m}^2\cdot\text{hr}$ 。反應塔塔頂 1.9 atm 下反應塔之溫度分佈表示於圖 13。常

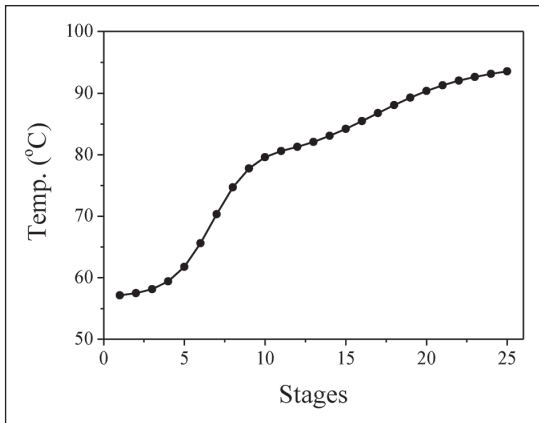


圖 14 DPC 程序常壓反應物回收塔之溫度分佈

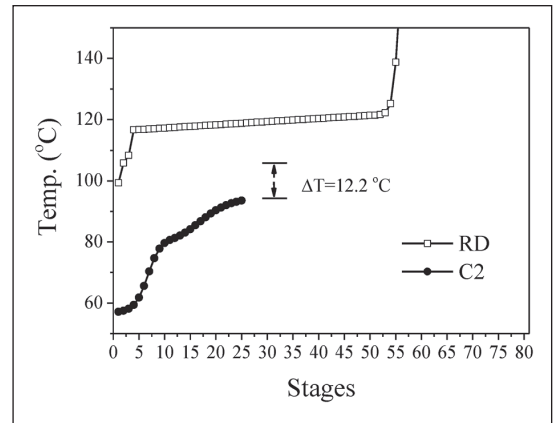


圖 15 DPC 程序高壓反應塔與反應物回收塔之溫度分佈比較

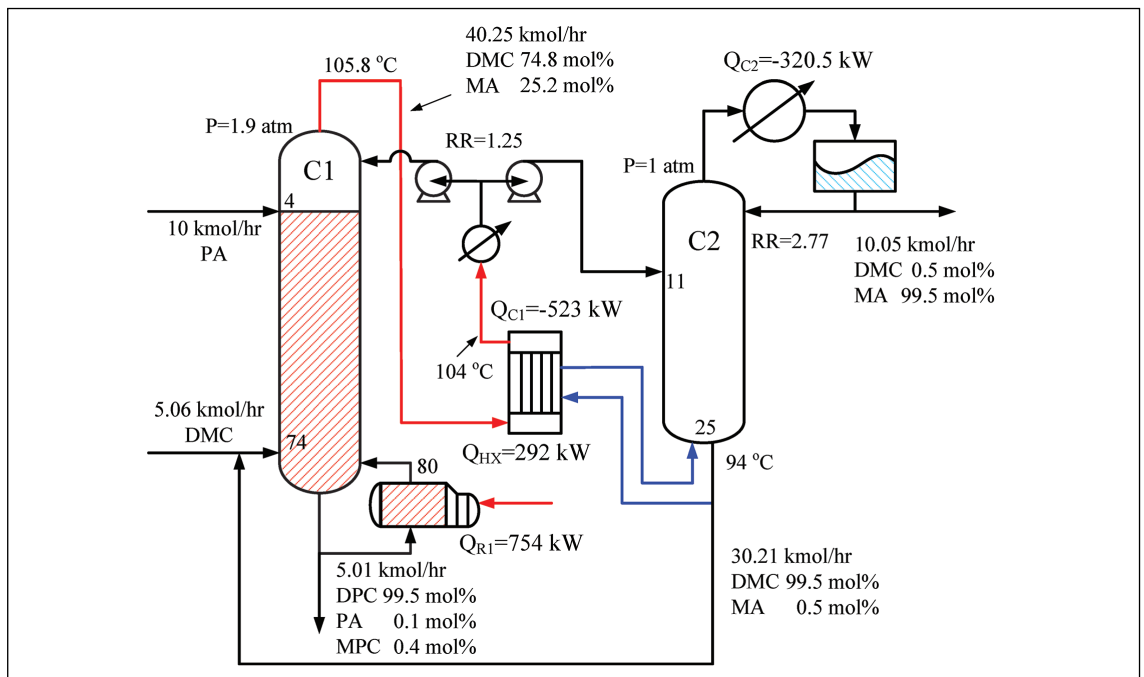


圖 16 碳酸二苯酯反應蒸餾程序雙效熱整合組態

壓反應物回收塔之溫度分佈表示於圖14。反應塔與反應物回收塔之溫度分佈比較則表示於圖15。

碳酸二苯酯反應蒸餾程序雙效熱整合設計組態表示於圖16，兩塔之板數結構皆採用與原始設計相同。程序設計上利用一熱交換



器 (Heat exchanger, HX) 將能量傳送至反應物回收塔塔底，多餘之能量再由一輔助冷凝器移除至飽和液態。全冷凝後之反應塔塔頂產物部分作為回流 (Reflux flow) 回反應塔塔頂，部分送入反應物回收塔作為進料。

碳酸二苯酯反應為吸熱反應，而加壓會使反應塔溫度上升，故有利於反應進行，但加壓會導致程序中各成分之沸點上升，且對分離有不好之影響。模擬結果顯示反應塔之能耗為754.0 kW，比起原始設計之結果略為上升。反應物回收塔之能耗為292.0 kW，可完全由反應塔塔頂之熱傳提供，熱傳後多餘之能量為523.0 kW，由輔助冷凝器移除。模擬結果兩塔間熱傳之對數平均溫度差為11°C，由熱傳公式可計算求得熱交換器面積為156.1 m²。

碳酸二苯酯程序雙效熱整合設計後反應塔之液相組成分表示於圖17，結果顯示因雙效熱整合設計無法消除再混合效應，故再混合效應仍然存在。反應段自第4板至第60板碳酸二甲酯之組成皆非常高，此結果與原始設計常壓反應塔不同，此結果顯示於高壓下反應塔之組成呈現於原始設計下另一個能耗相等之穩態。

(三) DPC 反應蒸餾程序複合型 (Hybrid) 熱整合組態

於碳酸二苯酯反應蒸餾程序熱耦合組態

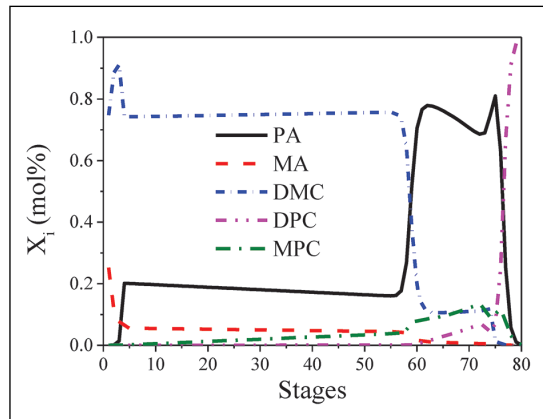


圖 17 雙效熱整合組態碳酸二苯酯反應蒸餾塔液相組成分佈

顯示，反應物回收塔 (C1) 冷凝器負載由原始設計之295.5 kW上升至890.8 kW，冷凝器負載上升約3倍。因此，此程序應有進行複合型熱整合設計之潛力。

碳酸二苯酯反應蒸餾程序之複合型熱整合組態設計以熱耦合設計之組態為基礎，反應塔及反應物回收塔之板數及結構設定與熱耦合組態相同。設計上藉由加壓反應塔，使反應塔塔頂移除之能源可傳送給反應物回收塔再利用。再進行複合型熱整合設計前必須對反應塔進行加壓設計。使反應塔塔頂與反應物回收塔塔底熱傳前後之對數平均溫度差大於最小有效溫度差 (10°C)，加壓測試結果顯示反應塔需加壓至1.8 atm，進入熱交換器前反應塔塔頂蒸汽出料與反應物回收塔塔底之溫度差為11.6°C。1.8 atm下DPC反應塔之溫度分佈表示於圖18，常壓之反應物回收塔

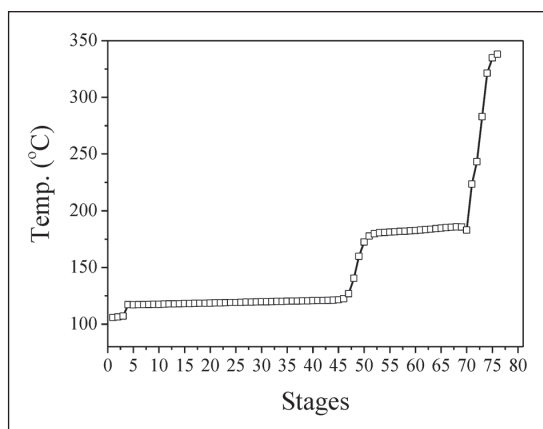


圖 18 DPC 複合型熱整合組態反應塔溫度分佈

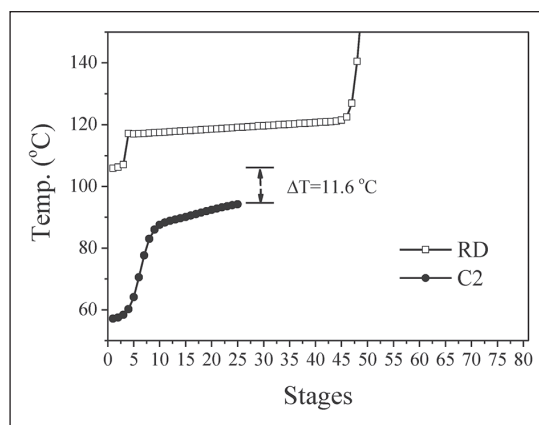


圖 20 DPC 複合型熱整合組態反應塔與反應物回收塔溫度比較

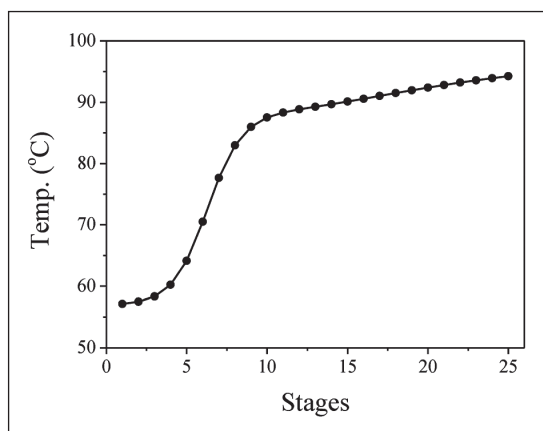


圖 19 DPC 複合型熱整合組態反應物回收塔溫度分佈

溫度分佈表示於圖19。高壓反應塔與常壓反應物回收塔之溫度分佈比較表示於圖20。

複合型熱整合設計熱傳之溫度差與雙效熱整合相近，方便進行比較。熱傳計算之公式與理想程序之熱傳計算公式相同，熱傳總包係數設定為 $0.17 \text{ kW/m}^2 \cdot \text{hr}$ 。

複合型熱整合設計組態表示於圖21。設計上加壓後之反應塔塔頂蒸汽出料先經過一熱交換器(HX)將能量傳給反應物回收塔塔底，再送入反應物回收塔第11板。反應塔之迴流則由反應物回收塔第11板抽出一股液流提供。由模擬結果顯示反應塔之能耗為 657.0 kW ，反應物回收塔之能耗為 204.3 kW ，可全部由反應塔塔頂移除之能源提供。複合型熱整合組態中反應物回收塔冷凝器負載為 750.0 kW 。與熱耦合組態結果相比，複合型組態反應物回收塔冷凝器負載只有熱耦合組態之85%。反應塔塔頂出料夾帶之能源其能源利用率於複合型熱整合組態中較高。

複合型熱整合設計組態反應蒸餾塔液相組成分佈表示於圖22。反應塔頂之液相組成分佈與熱耦合組態相同，組成分佈顯示，複合型熱整合設計組態再混合效應也會消除。然而反應塔上半部組成分佈也與修正後之

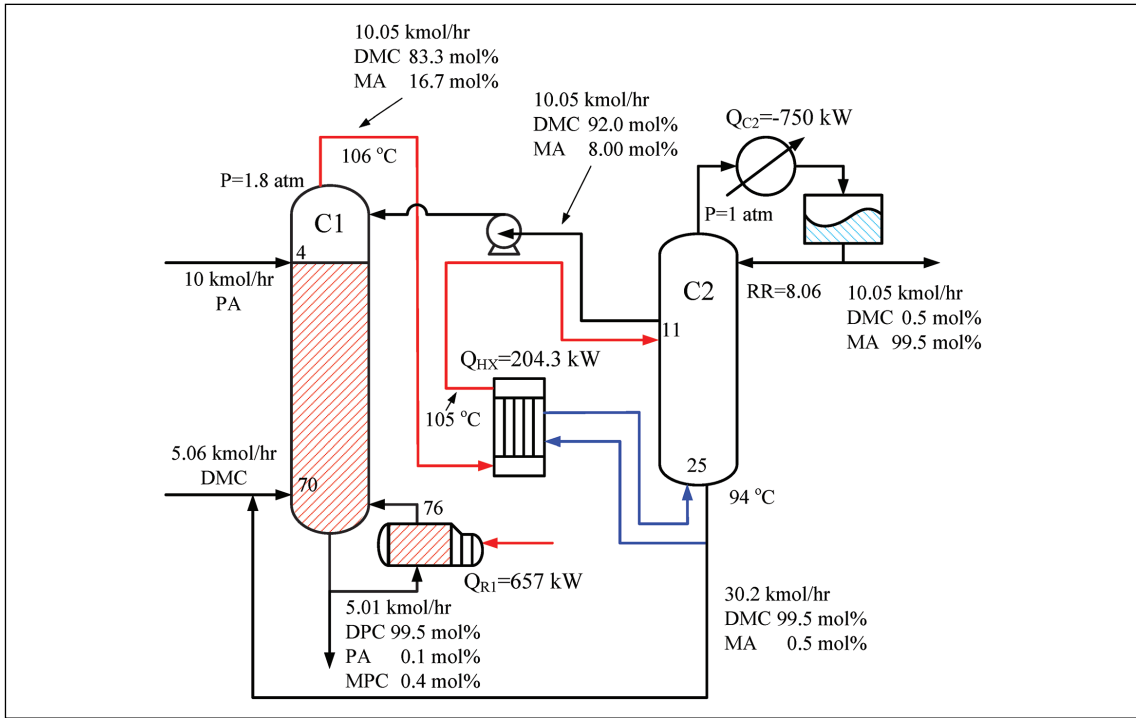


圖 21 碳酸二苯酯反應蒸餾程序複合型熱整合組態

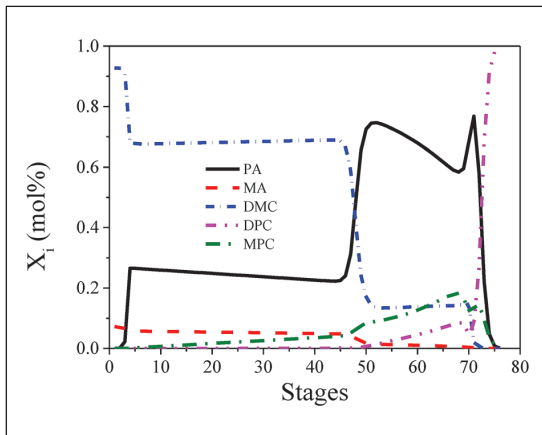


圖 22 複合型熱整合設計下反應塔液相組成分佈

熱耦合組態不同，結果顯示，加壓設計反應塔之組成分佈會有不同於原始設計之另一等

能耗穩態。

(四) DPC 程序複合型熱整合組態效益評估

碳酸二苯酯反應蒸餾程序進行雙效熱整合及複合型熱整合結果顯示，在熱傳之熱交換器進出口對數平均溫度差相同之情況下，雙效熱整合組態之反應塔必須加壓至 1.9 atm ，複合型熱整合設計只需加壓至 1.8 atm 。兩種設計反應塔所需壓力不同之原因可由反應塔塔頂組成於汽液平衡圖之位置進行探討。

由於反應物乙酸苯酯因過量設計已於反

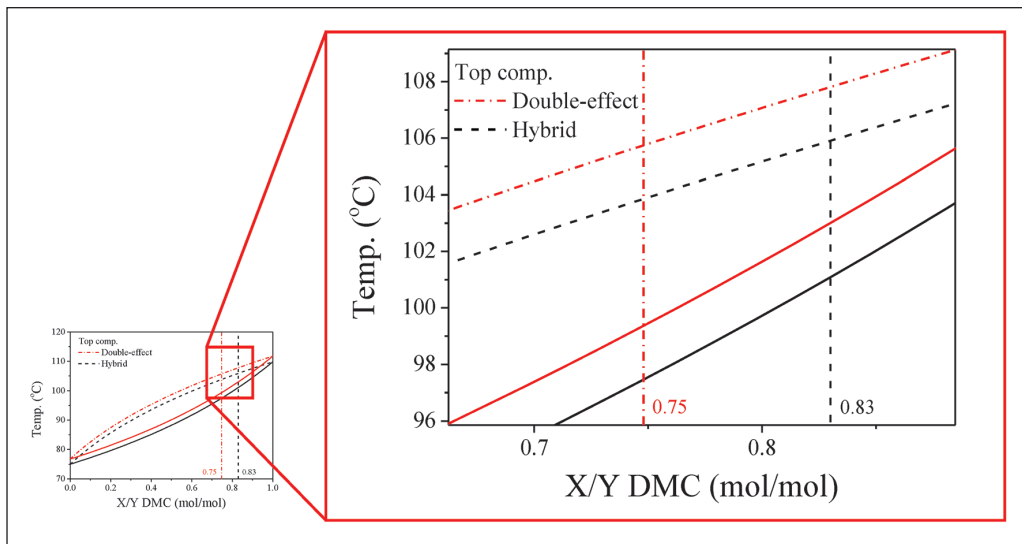


圖 23 雙效及复合型熱整合設計反應塔塔頂出料位置比較

應段完全消耗，反應塔塔頂出料只含有過量之反應物碳酸二甲酯及副產物乙酸甲酯。雙效熱整合組態及复合型熱整合組態反應塔塔頂組成表示於圖23。雙效熱整合組態中，由於再混合效應之影響，反應塔塔頂出料碳酸二甲酯組成落於0.75，屬於汽液平衡圖之較低溫區，而复合型熱整合設計下因再混合效應已消除，反應塔塔頂出料碳酸二甲酯之組成提升至0.83，落於汽液平衡圖中之較高溫區。因此於相同壓力下复合型熱整合組態反應塔塔頂之溫度高於雙效熱整合組態。

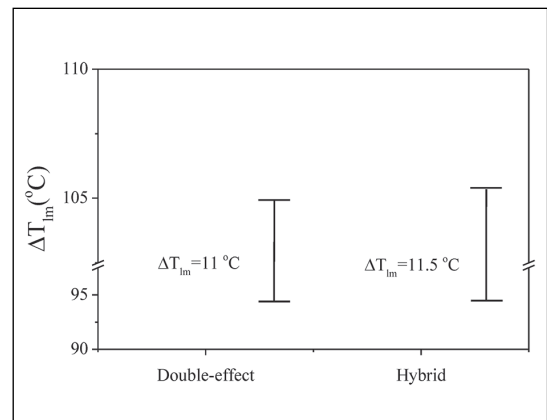


圖 24 雙效及复合型熱整合設計反應塔塔頂出料熱交換前後之對數平均溫度差

於圖23上，Double-effect表示雙效熱整合組態塔頂組成，Hybrid表示复合型熱整合組態反應塔塔頂之組成位置。結果顯示雙效熱整合組態中反應塔塔頂蒸汽出料之溫度等於复合型熱整合設計塔頂出料溫度，但因雙

效熱整合設計下熱傳量較大，且其塔頂組成位置落於汽液兩相區較大處，因此其塔頂出料於熱傳結束後溫度變化較大。雙效及复合型熱整合組態中反應塔塔頂出料於熱傳之熱交換器進出口溫度表示於圖24。



圖24中，藍色區塊之高度代表反應塔塔頂出料熱交換前後溫度之變化，I字標示則代表熱交換器進出口之對數平均溫度差。結果顯示因雙效熱整合設計因熱交換量較大，且反應塔塔頂出料組成落於兩相區較大處，導致其溫度變化較复合型熱整合設計大，因此於雙效熱整合設計中，反應塔須加壓至較高之壓力。

雙效熱整合組態及复合型組態兩塔間熱傳所需之熱交換器面積比較表示於圖25。雙效熱整合組態之熱交換器面積為156.1 m²，而复合型組態之熱交換器面積只有104.5 m²，只有雙效熱整合組態之67%。此結果與理想反應蒸餾程序之設計結果相同，皆顯示复合型組態可減少兩塔間熱傳所需之熱交換器面積。

碳酸二苯酯反應蒸餾程序於三種熱整合設計下之能耗與原始反應蒸餾程序比較表示

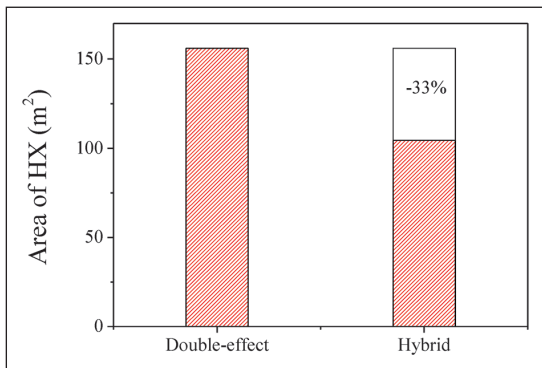


圖 25 DPC 反應蒸餾程序雙效熱整合及复合型熱整合組態兩塔間熱傳所需之熱交換器面積 (m²)

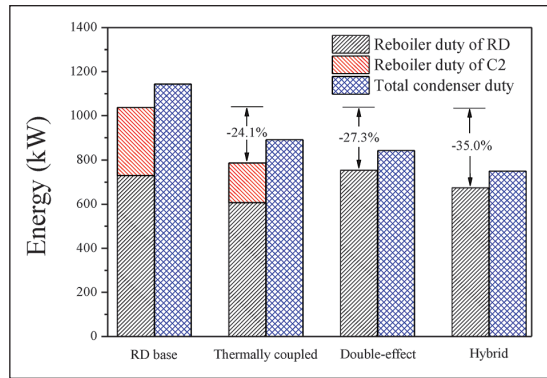


圖 26 碳酸二苯酯程序不同設計下程序能源需求比較

於圖26。由於反應塔之溫度較高，使用之能源等級與反應物回收塔不同，故兩塔之能耗採用不同顏色表示。反應塔之能耗採用黑色表示，反應物回收塔之能耗則由紅色表示，藍色則為程序冷凝器總負載。結果顯示熱耦合組態下反應塔及反應物回收塔之能耗量皆有下降，且冷凝器總負載量也比原始設計低。而雙效熱整合組態反應塔之能耗比原始設計略高，但因其反應物回收塔不必額外加入能源，故其仍然有省能效果。复合型熱整合組態下反應塔之能耗已經比原始設計低，且反應物回收塔不必額外加入能源，故其總能耗為四種設計下最低者。比較四種設計冷凝器總負荷量即可發現，复合型熱整合組態所需移除之能源最少，故其能源利用率最高。

由Douglass (1988) [22]提供之附表可計算出碳酸二苯酯反應蒸餾程序原始組態及三種熱整合組態之年操作成本。其中因碳酸二

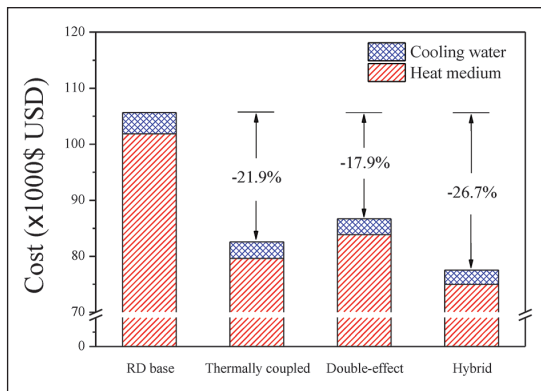


圖 27 碳酸二苯酯反應蒸餾程序原始組態與三種熱整合組態年操作成本比較

苯酯反應蒸餾塔塔底溫度已超過 300°C ，因此使用熱媒 (Fuel) 作為熱源，而反應物回收塔則採用 15 psig 低壓蒸汽作為熱源。四種設計下之年操作成本表示於圖 27。其中紅色表示加熱能源成本，藍色表示冷凝水成本。與能源成本相比，冷凝水成本非常小，對年操作成本大小無太大影響。年操作成本結果顯示，熱耦合組態因反應塔能耗較低，因此消耗之高價熱媒較少，其年操作成本比雙效熱整合組態低。雙效熱整合組態不須低壓蒸汽，但加壓導致反應塔能耗上升，因此所需之熱媒量增加，因此其年操作成本較高。而複合型熱整合組態其所需之熱媒量比原始反應蒸餾組態少，且反應物回收塔不須額外使用低壓蒸汽，故其年總操作成本上為四種設計中最具經濟價值者。

五、結論

本文提出一種應用於間接序列式設計之

新式複合型熱整合方式，並應用於反應速率較慢之過量進料反應蒸餾程序。複合型熱整合組態之設計以熱耦合組態為基礎，藉由加壓之方式使第一座蒸餾塔塔頂溫度高於第二座蒸餾塔塔底溫度。因此可以將第一座蒸餾塔塔頂蒸汽所帶之能源藉由熱交換器傳至第二座蒸餾塔塔底再利用。此種複合型熱整合方式同時包含熱耦合組態可降低程序總能耗及多效熱整合概念可提升能源效率兩種優點。在與熱耦合組態、雙效熱整合組態相比皆顯示出其最低能耗之優點，於年操作成本之比較也顯示複合型組態擁有最低年操作成本之優勢。於本研究結果，Hybrid 組態於間接序列式程序有相當好之節能表現。

參考文獻

1. Wright, R. O. (Standard Oil Development Co., Elizabeth, NJ). U.S. Patent 2471134, May 24, 1949.
2. Andreovich, M. J. and Westerberg, A. W. A Simple Synthesis Method Based on Utility Bounding for Heat-Integrated Distillation Sequences, *AIChE J.*, 31, 363-375, 1985.
3. Robinson, C. S. and Gilliland, E. R. Element of Fractional Distillation, 4th ed., McGraw-Hill: New York, 1950.
4. Wang, S. J.; Lee, H. Y.; Ho, J. H.; Yu, C. C.; Huang, H. P. and Lee, M. J. Plantwide Design of Ideal Reactive Distillation Processes with Thermal Coupling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 3262-3274, 2010.
5. Lin, L. C. Effects of Relative Volatility Ranking to the Design of Reactive Distillation: Excess-Reactant Design, *MS Thesis, National Taiwan University, Taipei*, 2007.
6. Lee, H. Y.; Lai, I. K., Huang, H. P. and Chien, I. L. Design and Control of Thermally Coupled Reactive Distillation for the Production of Isopropyl Acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 11753-11763, 2012.
7. Wu, Y. H.; Lee, H. Y.; Lee, C. H.; Huang, H. P. and Chien, I. L. Design and Control of Thermally-Coupled Reactive Distillation System for Esterification of an Alcohol Mixture Containing n-Amyl Alcohol and n-Hexanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52(48), 17184-



- 17197, 2013.
- Cheng, K.; Wang, S. J. and Wong, D. S. H. Steady-State Design of Thermally Coupled Reactive Distillation Process for the Synthesis of Diphenyl Carbonate, *Comput. Chem. Eng.*, 52, 262-271, 2013.
 - Glinos, K. A. and Malone, M. F. Optimality Regions for Complex Column Alternatives in Distillation Systems, *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 229-240, 1988
 - Annakou, O. and Mizsey, P. Rigorous Comparative Study of Energy-Integrated Distillation Schemes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1877-1885, 1996.
 - Emtir, M.; Rev, E. and Fonyo, Z. Rigorous Simulation of Energy Integrated and Thermally Coupled Distillation Schemes for Ternary Mixture, *Appl. Therm. Eng.*, 21, 1299-1317, 2001.
 - Kaibel, G. Distillation Columns with Vertical Partitions, *Chem. Eng. Tech.*, 10, 92-98, 1987.
 - Ling, H. and Luyben, W. L. Temperature Control of the BTX Divided-Wall Column, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 189-203, 2009.
 - Ling, H. and Luyben, W. L. New Control Structure for Divided-Wall Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 6034-6049, 2009.
 - Wang, S. J. and Wong, D. S. H. Controllability and Energy Efficiency of a High-Purity Divided Wall Column, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 1010-1025, 2007
 - Luyben, W. L. Design and Control of a Fully Heat-Integrated Pressure-Swing Azeotropic Distillation System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2681-2695, 2008.
 - Lee, H. Y.; Lee, Y. C.; Chien, I. L. and Huang, H. P. Design and Control of a Heat-Integrated Reactive Distillation System for the Hydrolysis of Methyl Acetate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 7398-7411, 2010.
 - Alcántara-Avila, J. R.; Hasebe, S. and Kano, M. New Synthesis Procedure to Find the Optimal Distillation Sequence with Internal and External Heat Integrations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 4851-4862, 2013.
 - 姚志通, 「乙酸甲酯、碳酸二甲酯、乙酸苯酯、碳酸二苯酯雙成份混合物之相平衡與與蒸汽壓沸點之研究」, 私立義守大學生物技術與化學工程研究所碩士論文 (101 年)。
 - 鄭凱, 「醋酸苯酯與碳酸二甲酯合成碳酸二苯酯之熱結合反應蒸餾系統的設計」, 國立清華大學化學工程研究所碩士論文 (100 年)。
 - Shen, R. C.; Fang, Y. J.; Xiao, W. D. and Zhu, K. H. Synthesis of Diphenyl Carbonate from Dimethyl Carbonate and Phenyl Acetate, *Petrochem. Tech.*, 31, 897-900, 2002 (in Chinese).
 - Douglas, J. M. Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill, New York, 1988.