



以甘油產製碳酸甘油酯製程之設計最適化與經濟評估研究

Process Optimization and Economic Assessment of the Production of Glycerol Carbonate from Glycerol

徐瑋澤(Wei-Tse Hsu)[#], 林采葳(Tsai-Wei Lin)[#], 傅子袁(Tzu-Yuan Fu)[#]



一、前言

近年來，在生質能源產業的快速發展下，作為生質柴油主要副產物之一的甘油產量也大幅提升，而在其市場上有了過飽和的現象，如何有效地利用甘油並穩定其市場上的價格便也成了相當重要的問題。本研究針對利用甘油(GL)與碳酸二甲酯(DMC)生成具有高經濟價值之碳酸甘油酯(GC)之反應(另有副產物甲醇(MeOH))，以節省物流、能源乃至年度總花費(TAC, total annual cost)的前提下，提出一有效的穩態製程設計，並綜合各項可能的投資和成本作一完整經濟評估。

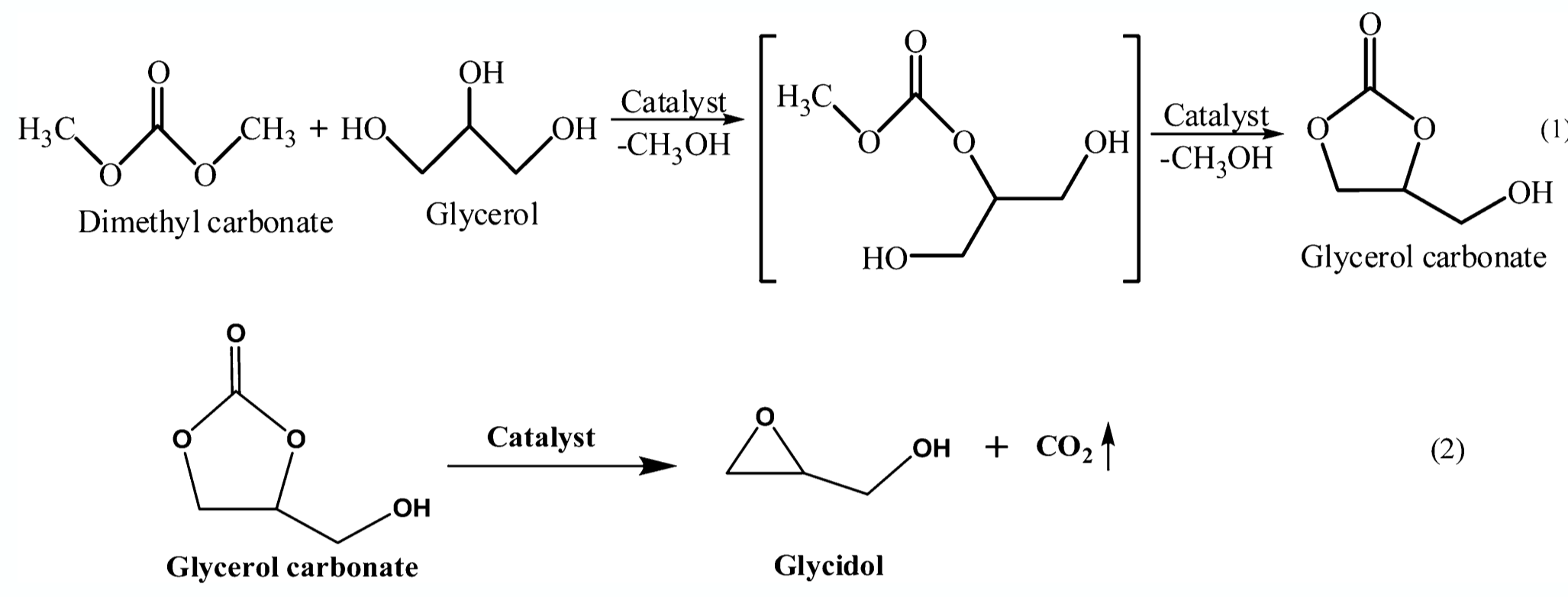
二、製程設計概念與結果

1. 熱力學模型

考慮到製程的反應系統中含有極性物質且牽涉了相衡如VLE、VLLE等，我們選用NRTL模型作為主要參考。

2. 系統主要反應

製程中甘油轉化的反應如下，並且我們採取氧化鋅與氧化鏷之混和物(莫耳比4:1)作為催化劑^[1]。



圖一、甘油轉化反應示意圖

3. 反應系統

製程中我們採用反應蒸餾塔，並將DMC對GL的進料莫耳比調整為4:1，而達到99 mol%之轉化率。而在初步模擬中發現，若要使產物GC純度達99 mol%，需將C1壓力抽至極低，對於轉化率提升與壓低成本皆相當不利。因此我們使C1於常壓下操作，再設置一純化塔將GC純化。

4. 分離系統

(1) 萃取蒸餾之前置塔

由於C1反應中DMC過量，其塔頂組成離共沸組成(MeOH莫耳分率0.8647)尚有一段距離。為了減輕後續萃取蒸餾系統之負擔並節省能量，我們在萃取蒸餾系統之前引入一前置塔C2，初步分離塔頂產物，使其組成接近共沸組成。

(2) 萃取蒸餾系統

系統中以苯胺(AN)作為物質分離劑，並包含了萃取蒸餾塔C3和回收塔C4。前者利用AN高沸點的特性，將最輕成分(MeOH)由塔頂出料，後者則為一般蒸餾塔，將DMC和AN分離後將AN回收至前方C3繼續利用。

(3) GC純化蒸餾塔

經模擬所得，透過C5分離可能產物GC純度可達99 mol%。

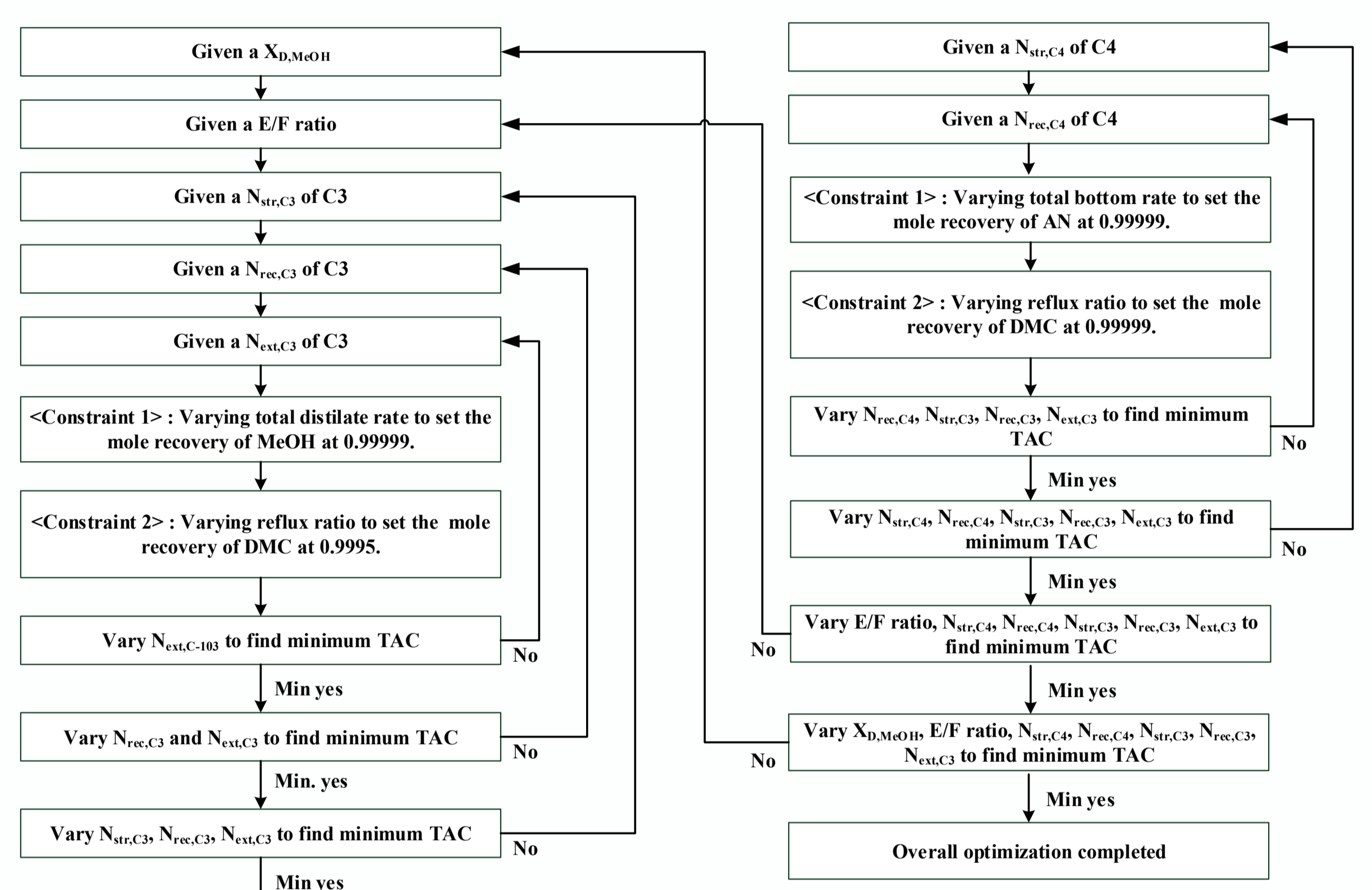
5. 熱整合系統

為了有效利用C4出口之AN降溫之能量，我們以其作為熱流，C2塔頂產物作為冷流進行熱交換，如此可減少AN能量的浪費，並使C2塔頂產物的部分液體變成氣體，減少後方C3之熱負荷，進而節省成本。

三、製程最適化分析

單元名稱	設計變數
反應蒸餾塔 C1	N_{rec} 、反應段板數(N_{rxn})、 N_{str}
前置蒸餾塔 C2	N_{rec} 、 N_{str}
萃取蒸餾塔 C3	N_{rec} 、萃取段板數(N_{ext})、 N_{str} 分離劑比例(E/F ratio) 進料組成(composition)
回收塔 C4	N_{rec} 、 N_{str}
GC純化塔 C5	N_{rec} 、 N_{str}

N_{rec} : 精餾段板數 N_{str} : 氣提段板數



圖三、蒸餾系統最適化分析之演算法

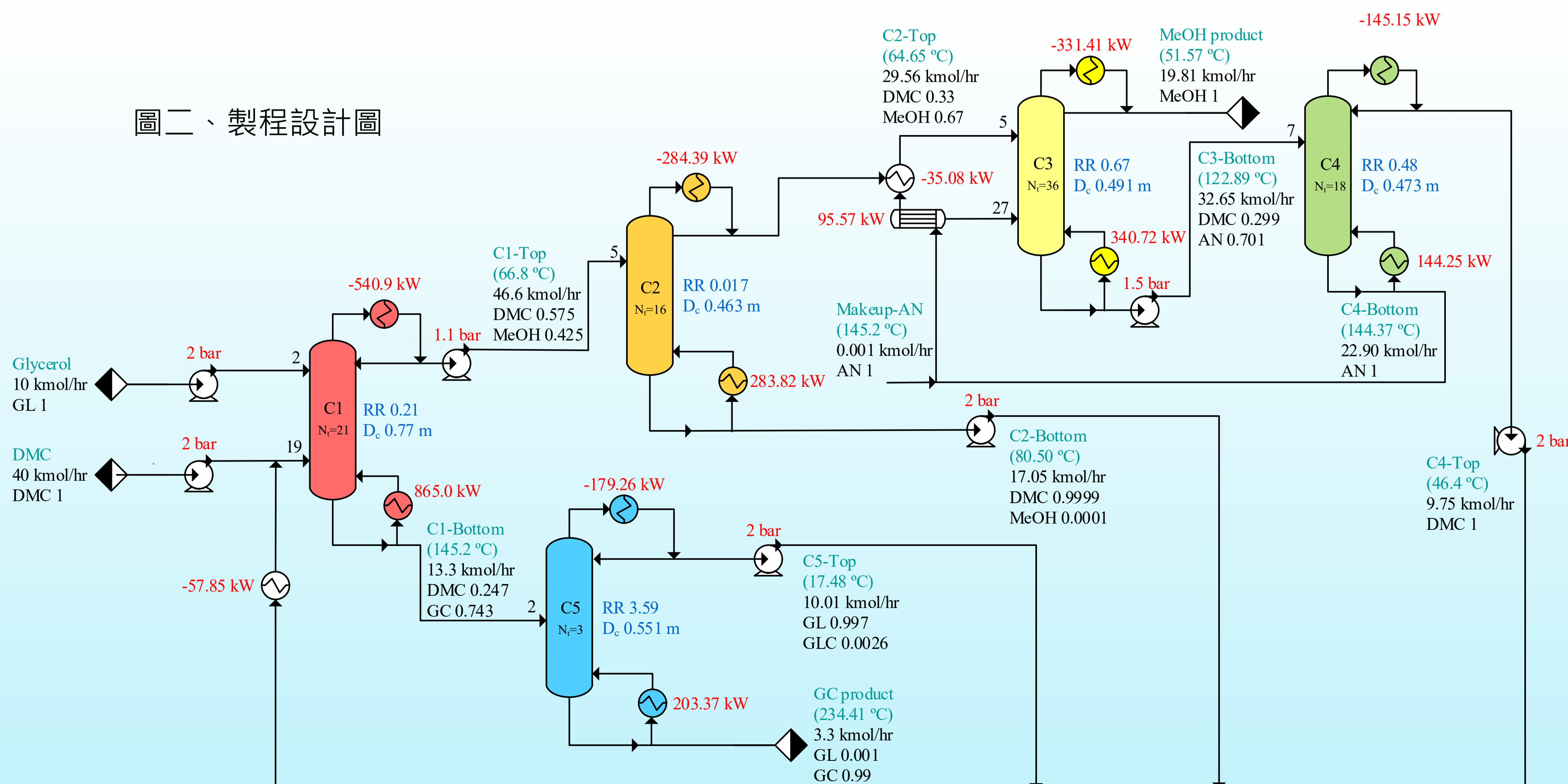
四、經濟評估

經濟評估之結果如表。於此我們假設化工廠一年運作八千小時，可得要在二十年內回本的GC理論價格約為163 \$USD/kg，和現行市場上的GC價格(1096 \$USD/kg)比較算是相當低廉，可知本製程具有相當高的經濟價值。

成本種類	價錢(\$KUSD)
年度固定營運成本	35188.9
年度變動營運成本	1314888.1
年度總投資額	178244.3
年度總花費	1528321.4

細項成本種類	價錢(\$KUSD)
Feedstocks (raw materials)	1314420344 \$USD
Total utility cost	460105 \$USD
Total labor-related operations	5457000 \$USD
Total maintenance	299084 \$USD
Total operating overhead	1212607 \$USD
Total depreciation	686345.6 \$USD
Cost of manufacture (COM)	7655037 \$USD

圖二、製程設計圖



五、參考文獻

- [1] Dheerendra Singh, Bhoja Reddy, Anuradda Ganesh, Sanjay Mahajani, Zinc/ Lanthanum Mixed-Oxide Catalyst for the Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 18786-18795
- [2] K.Y. Hsu, Y.C. Hsiao, I.L. Chien, Design and Control of Dimethyl Carbonate-Methanol Separation via Extractive Distillation in the Dimethyl Carbonate Reactive-Distillation process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 735-749
- [3] W. D. Seider, Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation, 3rd edition, John Wiley & Sons, Hoboken, 2009
- [4] Douglas, J. M. Conceptual Design of Chemical Processes, McGraw-Hill, New York, 1988