

# 程序設計實作 書面報告

## 生質柴油副產物甘油高值化 環氧氯丙烷製程分析

組員：

B06504012 林夢蝶

B06504069 蘇峰玉

B06504076 胡昇旻

B06504084 余浩安

日期：2021/1/18

## 一、緒論

近年生質柴油作為新興燃料，產量逐年增加，其主要副產物甘油的產量也隨之提升，而甘油經加工製成環氧氯丙烷之高值化製程具有發展性，因此我們從選擇催化劑、反應器條件設計，及廢棄物處理方面研究製程是否有可改善之處，同時達到生產環氧氯丙烷之最大效益。

根據文獻查詢、製程分析及模擬，我們可在原料分離階段獲得純度接近 100% 之甘油及副產物甲醇；在甘油氯化反應中若使用壓力為 4 大氣壓、溫度為 398K 之連續式反應器，以己酸作為觸媒，可獲得最多中間產物二氯丙醇；最後則是以連續式反應器將二氯丙醇環氧化產生環氧氯丙烷，經過兩座蒸餾塔及一個分相器後可獲得高純度之環氧氯丙烷。若將廠址設在美國德州，則一年會有約四百二十四萬之淨收入。

## 二、目的與動機

隨著近年來環保意識抬頭，各國發展生質柴油作為新興燃料，產量逐步增加，根據 2012-2021 年 OECD-FAO 農業展望<sup>[1]</sup>指出，2019 年全球生質柴油生產量達到三千八百萬立方公尺。甘油是生質柴油生產過程中主要的副產物，其產量亦隨著生質柴油產量逐漸增加。為降低儲存成本及提高經濟價值，勢必得運用甘油生產其他高價值產品。除了作為食品添加劑、做成藥品及化妝品，甘油也可以加工製成油漆、樹脂等塗料，環氧氯丙烷（Epichlorohydrin，ECH）也是其中一種產物。

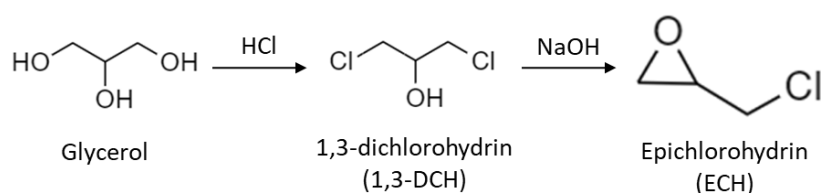
環氧氯丙烷（以下簡稱 ECH）主要作為環氧樹脂的原料，環氧樹脂可作為塗料、黏合劑，或是具有良好機械性質的複合材料。現有 ECH 的製程大致可分為四種：傳統製程中以 3-氯丙烯加上次氯酸及氫氧化鈣形成 ECH<sup>[2]</sup>，此反應需大量反應時間及體積，且氯原子使用效率低、催化劑易於管線中產生沈澱<sup>[3][4]</sup>；二是由 3-氯丙烯加上氯氣氯化形成二氯丙醇，再加氫氧化鈉皂化產生 ECH<sup>[3][4]</sup>，為避免副產物產生，此法需以極小的反應器製備產物，較難大量生產；第三種方法是

以 3-氯丙烯直接與過氧化氫經由觸媒催化反應形成 ECH<sup>[5][6]</sup>，但會有反應物混合易爆炸、觸媒再生等問題產生，最後一種方法則是甘油經氯化氫反應後形成二氯丙醇，再經環氧化產生 ECH<sup>[7]</sup>。我們認為最後一種方法具發展性，且甘油生產量大的問題確實存在，因此選擇以**生質柴油副產物甘油高值化—環氧氯丙烷的製程分析**為題，研究其製程是否有可改善之處。

針對由甘油製備 ECH 之製程，我們將從催化劑、反應器選擇及條件設計、廢棄物處理等方面著手，試圖增加產率、降低生產成本，以達到生產 ECH 之最大效益。

### 三、文獻查詢

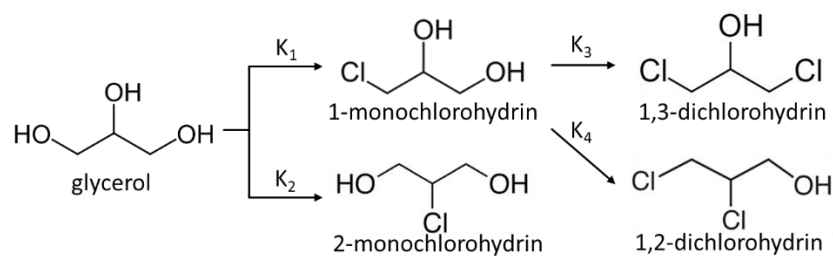
在查閱文獻後，Almena, A.等人<sup>[7]</sup>發表了如何利用甘油作為反應物，分別進行氯化、環氧化反應後得到產物 ECH。其中分成三個步驟：首先將生質柴油純化而得甘油；接著在甘油中加入氫氯酸，並以己酸作為催化劑進行氯化反應而得二氯丙醇（以下簡稱 DCH）；最後，將 DCH 加入氫氧化鈉環氧化得 ECH。



圖一、由甘油製造 ECH 總反應式

第一步純化的步驟中，文獻中將粗甘油成分設為甲醇、水及甘油，以 293 K 及 100 kPa 的條件進入蒸餾塔，得到塔頂產物為水及甲醇混合物（作為廢水排出）、塔底為 423 K 純甘油，繼續進行後續反應。

第二步驟為將純化後的甘油進行氯化反應。首先將 423 K 的甘油及回流後的催化劑及中間產物降溫至 383 K，同時將氫氯酸加壓、加溫，並加入催化劑己酸。將以上三進料加入 semi-batch 反應器中進行反應，反應條件為 383 K、760 kPa、反應時間三小時。此氯化反應為二步驟反應（如圖二所示），甘油上的 OH 基會被氫氯酸的氯離子取代，形成中間產物一氯丙二醇（以下簡稱 MCH）；再者，MCH 會進行第二次取代成為 1,2-DCH 或 1,3-DCH。反應後整體產物為 1,2-DCH 及 1,3-DCH（比例 1：30~50）、MCH、水、催化劑。分離產物後將催化劑、甘油及中間產物回流，DCH 及水則進入下階段進行反應。



圖二、由甘油反應產生 DCH 反應式

第三步驟，將 1,3-DCH 加入氫氧化鈉進行環氧化反應。此反應將 1,3-DCH 及氫氧化鈉水溶液加入恆溫的反應蒸餾塔，反應條件為 363 K、30 kPa。反應蒸餾後塔頂產物為 ECH 及水的非勻相共沸物；塔底含氯化鈉、未反應的 DCH、過量氫氧化鈉作為廢水排除。

綜觀整個製程，我們認為的缺點有二。首先，第二步驟所使用的 semi-batch 反應器為非連續反應器，對於工廠製程而言是相當大的缺點，生產效率較連續反應低，因此，我們嘗試以連續反應器進行甘油的氯化反應。再者，製程中產生過多的廢水需排除，其中含有許多有機物，我們將試圖改善分離方式。

在改善製程的過程中，我們也嘗試更換氯化反應中的催化劑，發現此反應以羧酸作為催化劑的反應機制皆相同；又，在 Tesser 等人發表之文獻<sup>[8]</sup>中看到了許多羧酸做為此氯化反應催化劑的比較，發現乙酸是其比較的羧酸中，1,3-DCH 及 1,2-DCH 選擇率最突出的催化劑。最後，我們發現了 Wang S. J.<sup>[9]</sup>等人利用乙酸作為催化劑及 Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR)反應器進行此氯化反應的文獻，因此我們嘗試以連續反應器、兩種催化劑進行反應的比較。

## 四、製程分析

### 1. 生質柴油副產物—粗甘油之純化

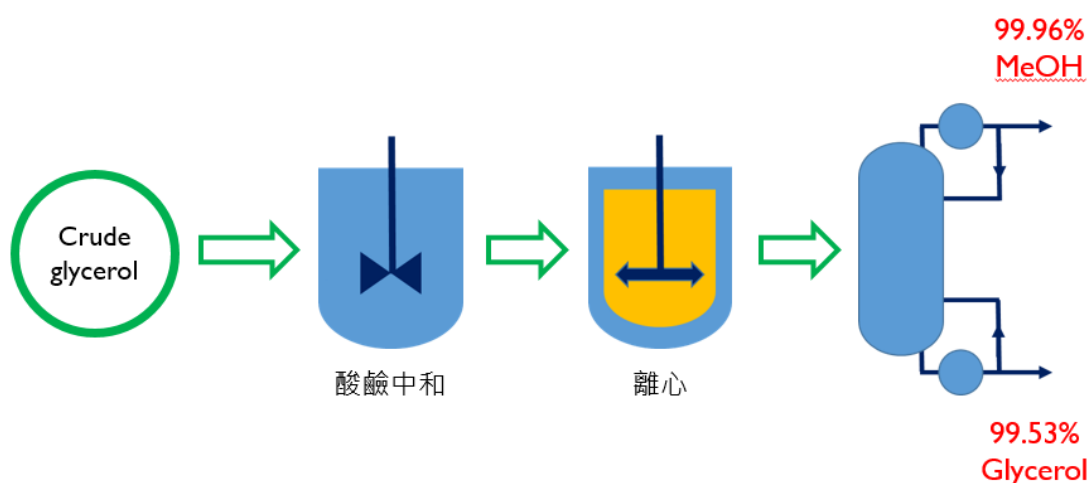
在 Almena, A. 等人 (2016) <sup>[7]</sup> 文獻中，生產生質柴油之副產物粗甘油的成分為甘油、水和甲醇。我們重新考慮粗甘油的進料成分和比例，查到 Posada, J. 等人 (2011) <sup>[10]</sup> 提出的粗甘油成分，如下表所示：

表一、生質柴油產生之粗甘油成分

Compound	Glycerol	Methanol	Sodium methoxide	Fats	Ash
Weight %	60	32	3	2	3

在 Posada, J 等人的文獻中將甲醇用蒸餾分離 (純度 99%) 作為副產物銷售，甲醇鈉則是經過酸鹼中和產生鹽類後，和脂肪、灰燼等經過離心、水洗等步驟分離，最終留下純度達 98% 的甘油送入反應器中進行甘油氯化反應。

根據上述粗乾油成分，我們提出了以下分離方法：



圖三、粗甘油分離程序概念圖

粗甘油首先經過酸鹼中和，甲醇鈉與鹽酸反應後產生氯化鈉和甲醇，接下來利用離心分離氯化鈉、脂肪和灰燼，最後利用蒸餾塔分離甲醇和甘油。從 Pinho, Simao P. (2005) <sup>[11]</sup> 文獻中的實驗結果顯示氯化鈉在甲醇中的溶解度很低，約在 1 wt% 左右，若在甲醇和甘油混合溶液中，氯化鈉的溶解度會更低<sup>[12]</sup>，因此在模擬階段我們假設透過離心就能完全分離氯化鈉。

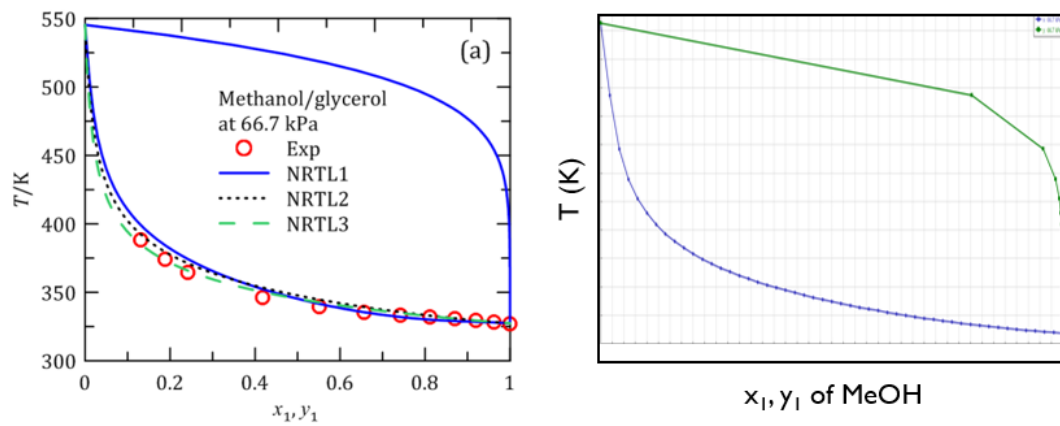
在 Aspen Plus 模擬中，甘油和甲醇的熱力學模型用 Electrolyte Non-Random-Two Liquid Model with Redlich-Kwong equation of state (ENRTL-RK) 進行模擬，甲醇鈉則是用 UNIFAC 進行模擬。模擬過程中，我們發現甲醇鈉在低溫壓的情況下反應量不高，高溫壓下模擬結果出現錯誤。因此有鑑於甲醇鈉佔粗甘油的比例僅有 3 wt%，且 Aspen Plus 中沒有離心單元可供使用，因此在模擬時我們假設只有甘油和甲醇作為進料並直接送到蒸餾塔中。蒸餾塔設定和分離結果如下表所示：

表二、蒸餾塔進料端和塔參數設定

Feed		Distillation Tower	
Temperature ( °C )	90	No. of stages	5, feed at 3 <sup>nd</sup> stage
Vapor fraction	0	Condenser	Total condense
<b>Component</b>	( kg/hr )	Phase	Vapor-liquid
Glycerol	1105	Distillate rate	625 kg/hr
Methanol	625	Reflux ratio	5

表三、蒸餾塔出口端數據

	Methanol ( Top )	Glycerol ( Bottom )
Temperature ( °C )	16.6	225.4
Pressure ( bar )	0.1	0.1
Glycerol ( kg/hr )	$3 \times 10^{-5}$	1105
Methonal ( kg/hr )	625	$3 \times 10^{-5}$
Weight %	~100%	~100%



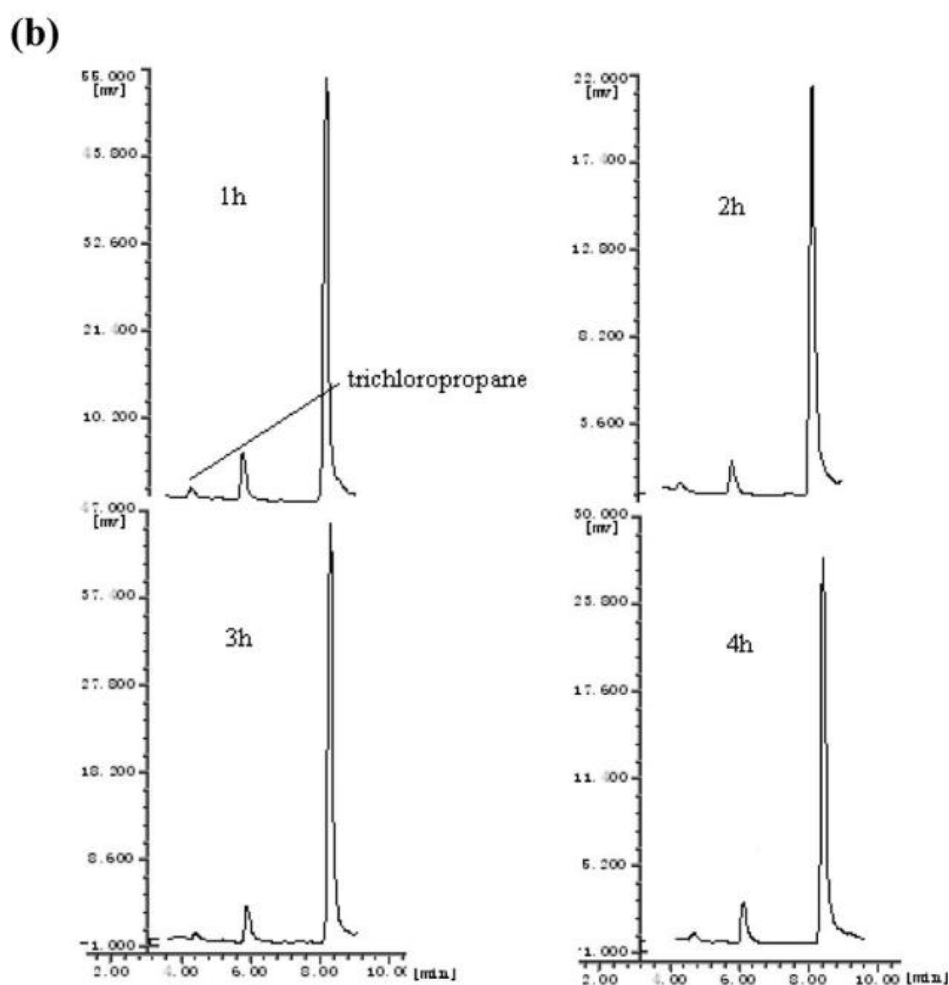
圖四、甲醇和甘油相圖熱力學驗證

圖四中，左圖出自 Albuquerque, et al. (2020) <sup>[13]</sup>，右圖為 Aspen Plus 繪製的相圖，根據熱力學驗證的結果，我們確定使用的熱力學模型能正確模擬甘油和甲醇的相平衡。經過此分離程序後得到的甘油純度接近 100%，副產物甲醇純度也接近 100%。



## 2. 甘油經氯化反應形成二氯丙醇 (DCH)

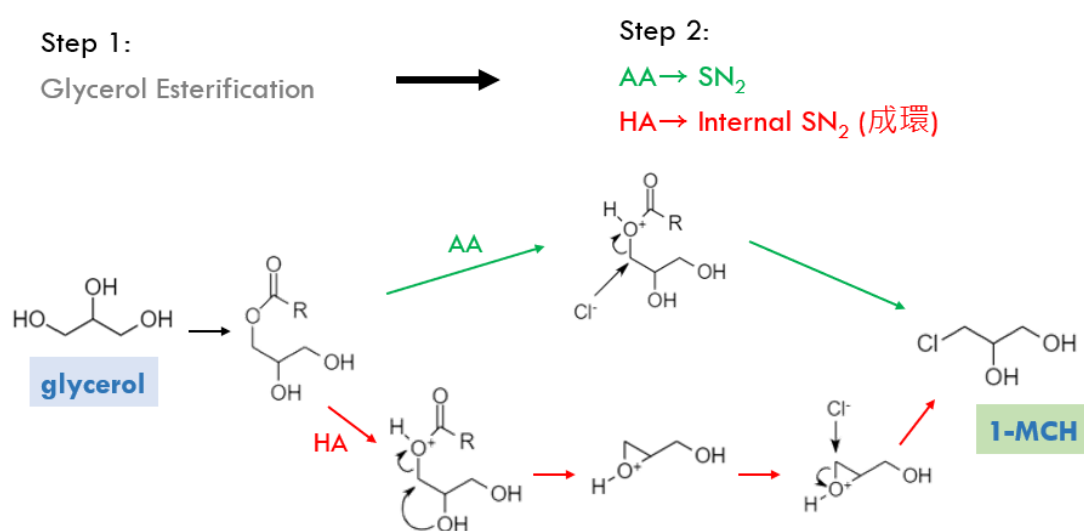
在甘油氯化反應中，我們主要考慮不同反應器種類以及不同催化劑對產物選擇性及反應性造成的影響，進而降低後續分離程序的成本。首先，由於工廠中大多偏好使用連續式反應器，因此我們以 CSTR 及 PFR 作為反應器比較之對象，Almena (2016)<sup>[7]</sup> 中提到在氫氯酸濃度過高的情況下容易有副產物 trichloropropane (以下簡稱 TCP) 產生，但 Luo (2009)<sup>[14]</sup> 中以實驗產物的 GC 圖譜說明 (圖五)：TCP 的濃度和主要產物 MCH 及 DCH 相比之下幾乎可以忽略，且 TCP 的濃度不隨反應時間增加而增加，因此在我們的程序模擬中不考慮 TCP 的生成。



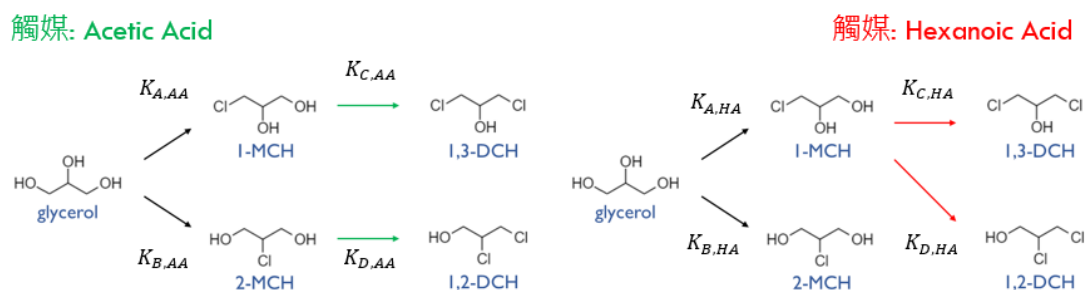
圖五、Typical gas chromatogram records: trichloropropane (Luo(2009))

## (1) 催化劑之選擇

在催化劑選擇方面，由於 Tesser (2007)<sup>[8]</sup>指出羧酸對於此反應之機制類似，因此我們選出在這篇文獻中提到選擇性及反應性皆較好之乙酸(Acetic Acid, AA)、以及 Almena (2016)<sup>[7]</sup>中使用的己酸(Hexanoic Acid, HA)做為比較對象。其中，要特別注意的是文獻中提供的反應機制有些許不同，且不同反應機制會影響由 MCH 生成 DCH 的反應式，如下圖：



圖六、乙酸及己酸之反應機制

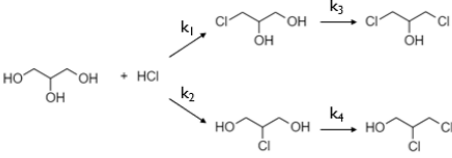
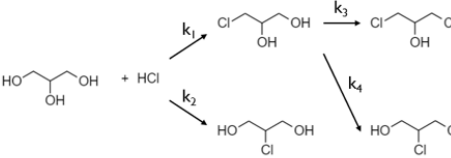


圖七、乙酸及己酸之反應式

若使用己酸作為觸媒，由氯取代羥基的反應機制需先產生環狀的中間產物，因此由一氯丙二醇(MCH)反應產生二氯丙醇(DCH)需要有相鄰的羥基存在才能進行反應。若使用乙酸作為觸媒，我們推測是因為氯離子的立體障礙問題導致 1-MCH 無法產生 1,2-DCH，但仍需要更進一步驗證才能確定。

根據這兩種反應機制，Tesser 等人<sup>[8]</sup>與 Luo 等人<sup>[15]</sup>分別建構了個別的動力學模型，相對應的反應速率常數、活化能列於下表：

表四、AA 及 HA 作為催化劑之動力學參數

	AA		HA	
				
	k (1/s)	Ea (J/mol)	k (L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> s)	Ea (J/mol)
1	491.6	44736	19.89	35200
2	55.41	45471	29.67	44300
3	0.3789	35095	1.99	34900
4	33.74	52333	0.24	42100

## (2) 反應器之選擇

我們利用 ASPEN Plus 分別模擬 CSTR 反應器，透過調整溫度、壓力，我們試圖得到最佳反應參數、進行最適化分析。

首先模擬 CSTR 反應器、以乙酸作為催化劑的甘油氯化反應：在 Wang (2017)<sup>[9]</sup>等人的文獻中，他們以 ChemCad 軟體模擬一 CSTR 反應器，反應器設定條件如表六，於此條件下當甘油進料流率為每小時 1105 公斤時，產物 1,3-DCH 出口流率則為每小時 722 公斤。

我們根據相同的 CSTR 反應器條件及進料流率，於 Aspen Plus 軟體中試圖還原 Wang (2017)<sup>[16]</sup>等人文獻中的結果，並測試不同溫度壓力下反應轉化率 (Conversion)、反應器的熱負載(Heat Duty)。首先我們固定反應器溫度在 398 K，並嘗試調整反應器壓力從 1 atm 到 6 atm，模擬結果如圖八到圖十所示。反應器的壓力在超過 2 atm 之後反應的轉化率無明顯變化；但在熱負載對反應器壓力作圖中，我們可以看出在 4 atm 下反應器所需要熱負載量最小，因此反應器壓力選在 4 atm 下進行。接下來我們固定反應器壓力在 4 atm 下，嘗試調整不同反應器溫度，模擬結果如圖十一到圖十四所示。由於 Wang (2017)<sup>[9]</sup>提出的反應動力式並非平衡反應，根據 Power law，反應速率會隨溫度上升而不停增加，但實際模擬時，我們發現在溫度超過 398 K 後模擬結果開始出現質量不平衡的情況。因此我們最後決定把反應器條件設定在壓力為 4 atm、溫度為 398 K。此反應器條件使我們在模擬時，將反應速率提升到最高（能夠反應順利進行的情況下），同時盡量減少需要提供給反應器之熱能。

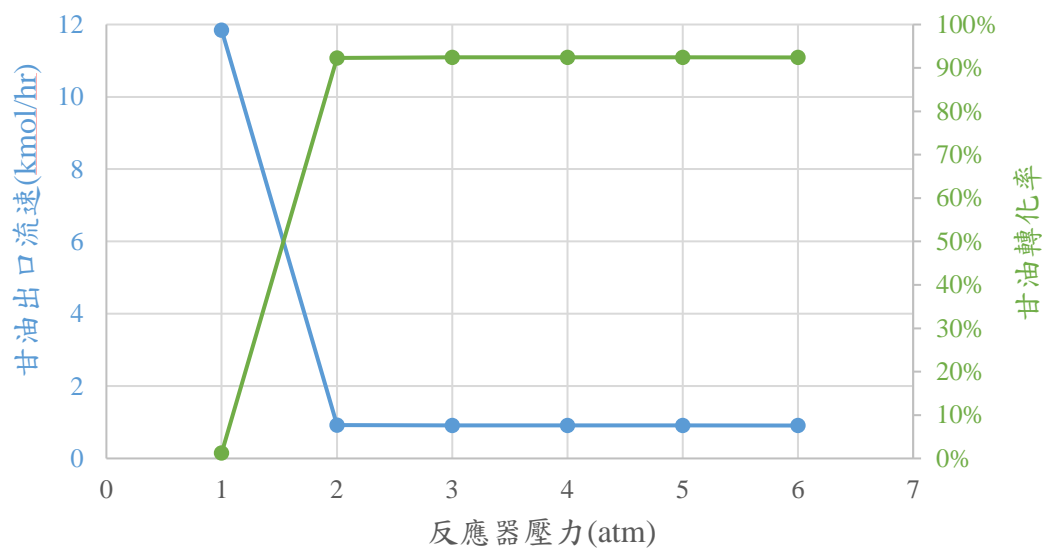
表五、Wang (2017)<sup>[16]</sup>等人的文獻中 CSTR 反應器條件

CSTR 反應器體積		20 m <sup>3</sup>	
		進料	出料
		壓力	溫度
	壓力	1 atm	4 atm
	溫度	298 K	393 K

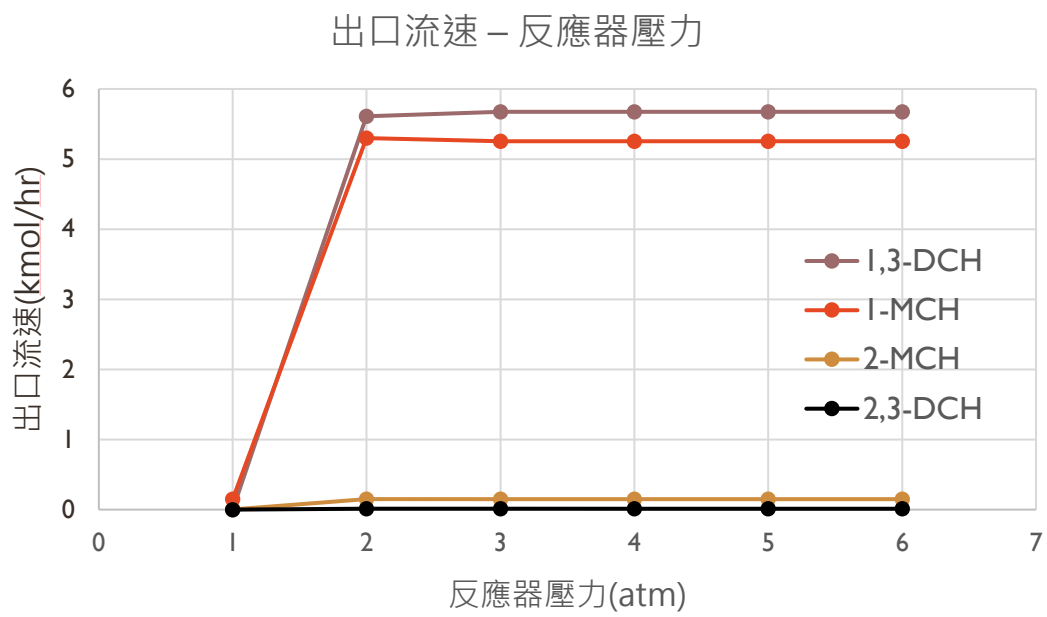
表六、反應器溫度 393 K 壓力 4 atm 之模擬結果比較

質量流率 (kg/hr)	進料	出口流率 (文獻)	出口流率 (模擬)
總質量	3711	3711	3711
甘油	1105	86	84
乙酸	241	241	241
1-MCH	0	587	581
2-MCH	0	1.6	16
1,3-DCH	0	722	732
2,3-DCH	0	2	1.5
水	1490	1790	1519

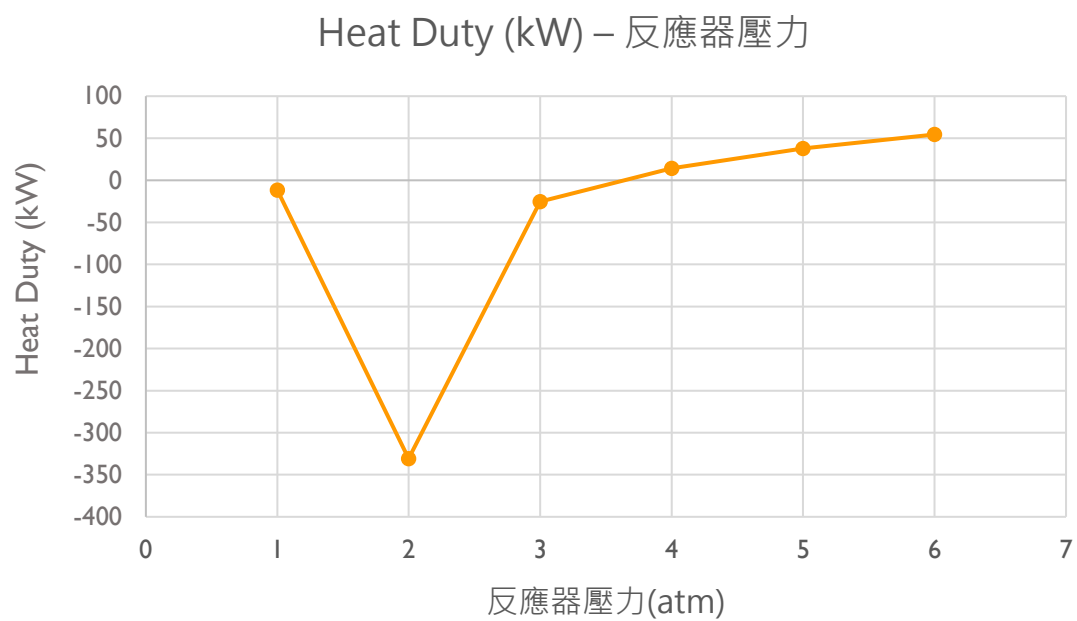
甘油出口流速&轉化率 - 反應器壓力



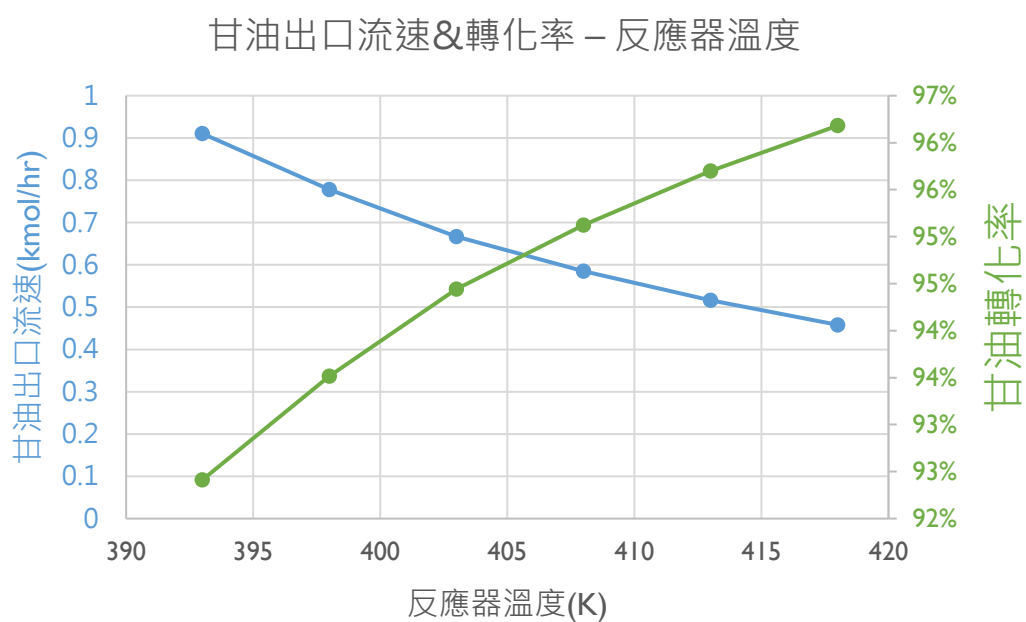
圖八、398 K 下不同壓力對應的甘油轉化率



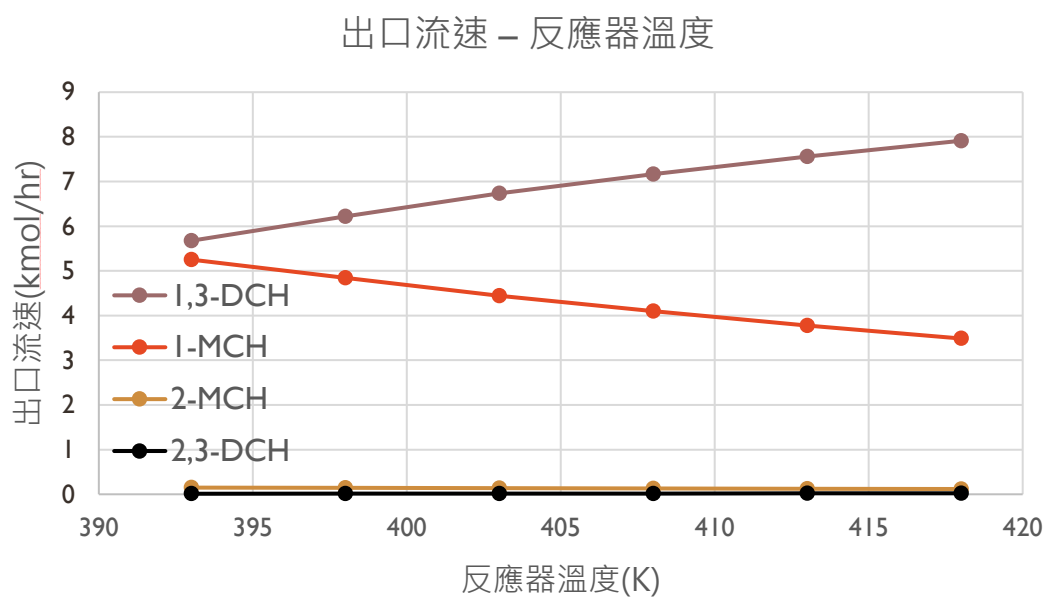
圖九、398 K 下不同壓力對應的產物出口流速



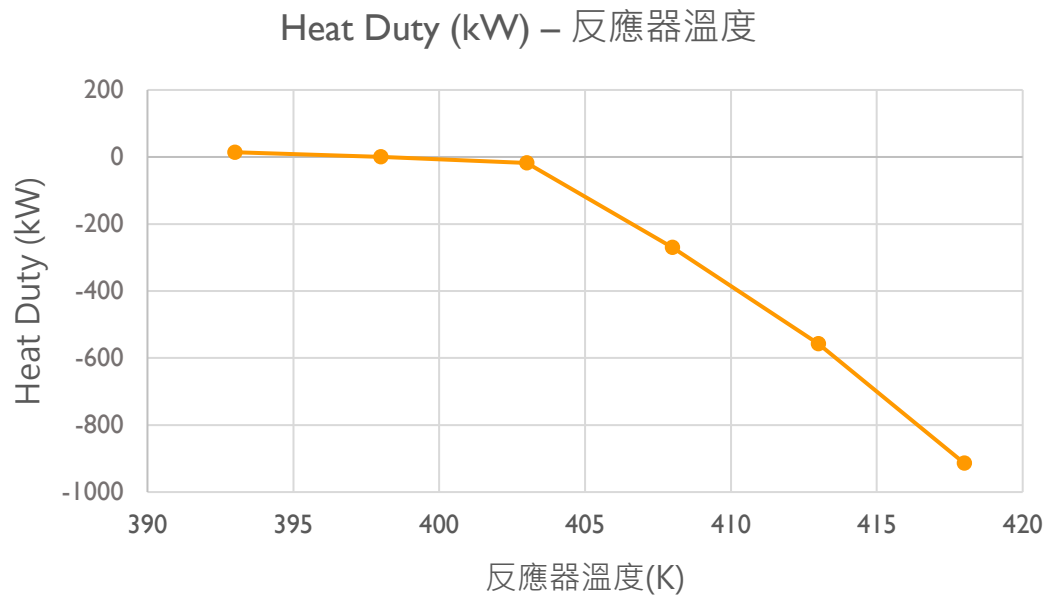
圖十、398 K 下不同反應器壓力的熱負載值



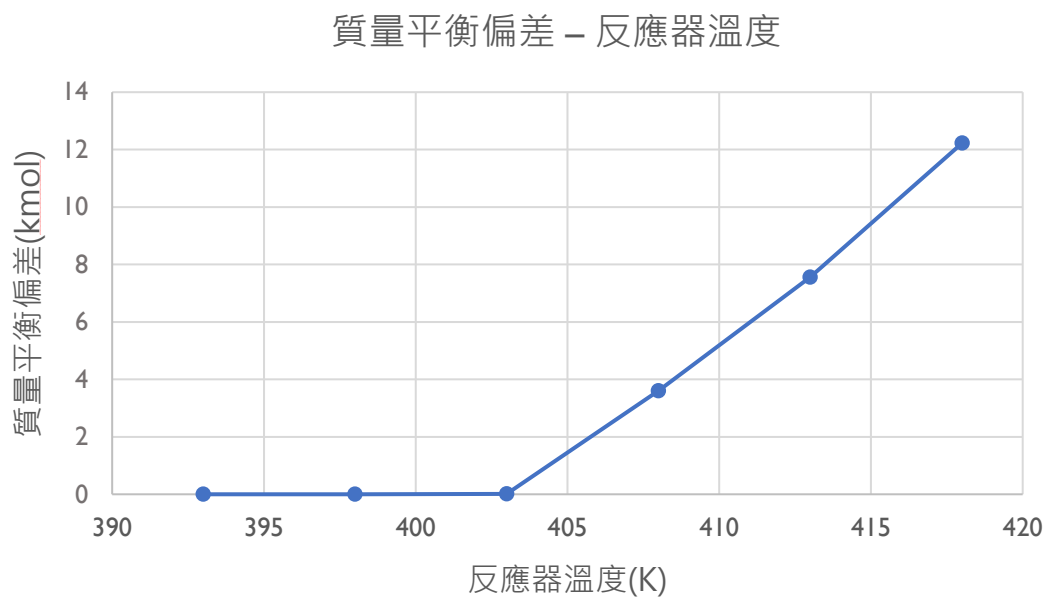
圖十一、4 atm 下反應器溫度和甘油轉化率的關係



圖十二、4 atm 下反應器溫度和甘油轉化率的關係



圖十三、4 atm 下反應器溫度和熱負載的關係



圖十四、4 atm 下受反應器溫度影響質量平衡偏差值

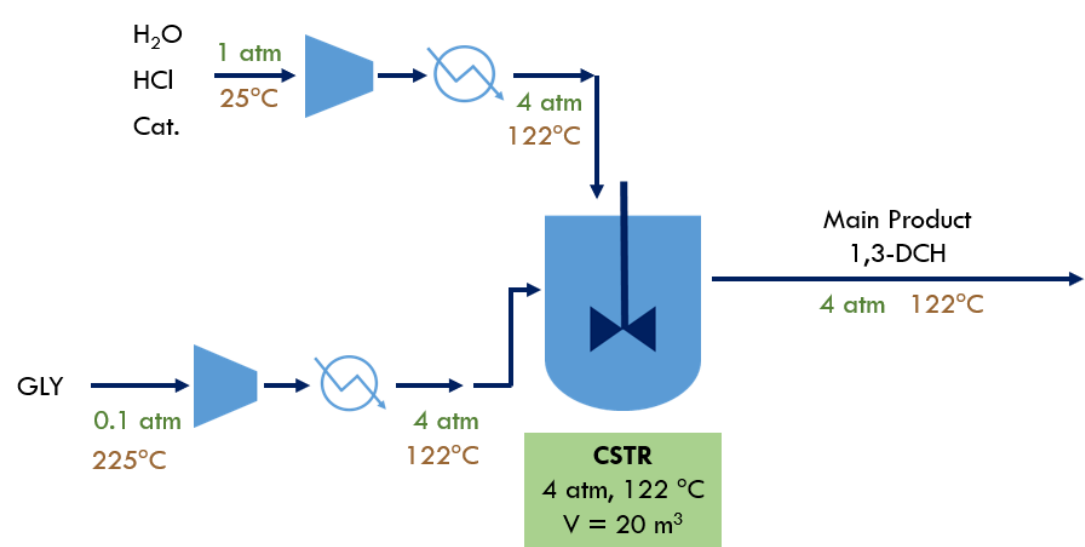


(3) 反應段使用不同觸媒的模擬結果比較

為了比較兩種觸媒的結果，我們在相同反應條件下進行模擬，結果如下表所示，由下表可以看出，在甘油氯化反應段中使用己酸作為觸媒的情況下，主要產物 1,3-DCH 的產量及甘油的轉化率較高，因此若單純看反應部分己酸觸媒效果較佳。

表七、甘油氯化反應段結果比較

模擬結果 (kg/hr)	GLY	1-MCH	2-MCH	1,3-DCH	2,3-DCH
AA	78.7	562	16	760	1.7
HA	5.25	285	41	1107	53



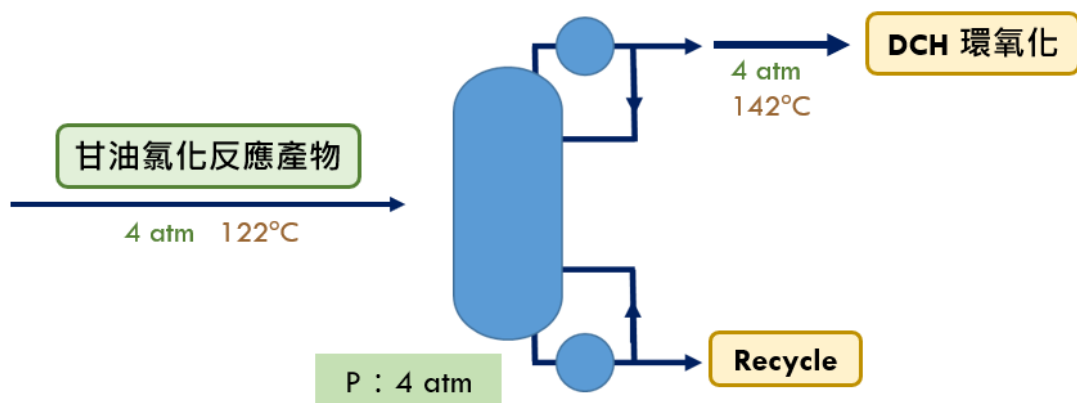
圖十五、甘油氯化反應段概念圖

### 3. 二氯丙醇 (DCH) 的分離純化

甘油氯化反應產生的化合物的沸點以及分離須注意的共沸物列在表八，我們選擇使用蒸餾塔作為分離單元。在分離主要產物 1,3-DCH 時，我們利用其與水的共沸物特性，使蒸餾塔塔頂為沸點較低的共沸物，最終成分為水、1,3-DCH 和 2,3-DCH，送到下一個反應器中加鹼進行環氧化反應產生環氧氯丙烷，塔底其他化合物則可回流到反應器中繼續反應。

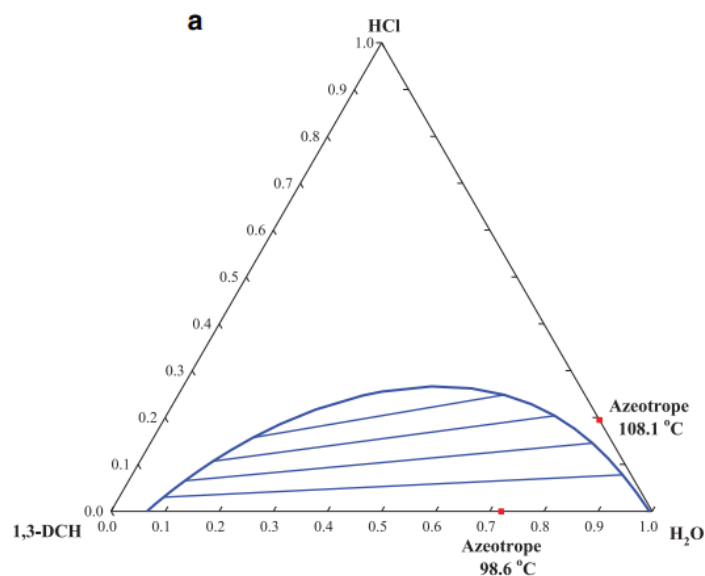
表八、甘油氯化反應產物的沸點 (Reference : Wang (2017)<sup>[9]</sup>, Wikipedia)

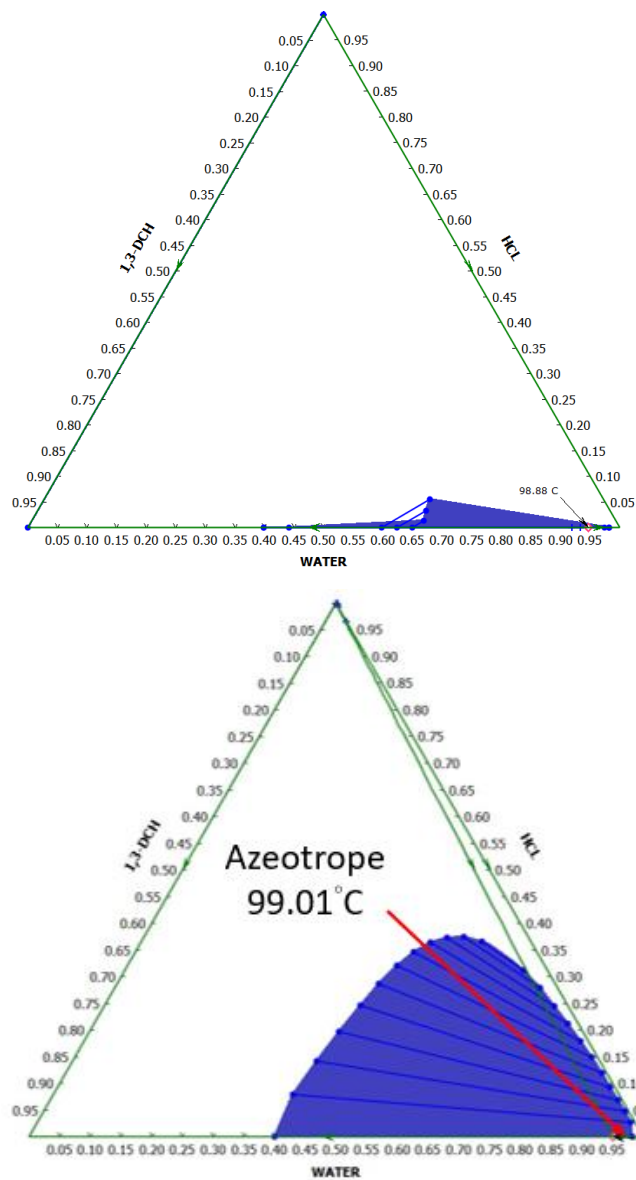
Component	Boiling point (°C)	共沸組成 (mole%)	共沸物相態
Glycerol	289.9		
HCl	-85.1		
AA	118.0		
HA	202.0		
1-MCH	213.0		
2-MCH	248.5		
1,3-DCH	174.3		
2,3-DCH	184.0		
H <sub>2</sub> O	100.0		
H <sub>2</sub> O/1,3-DCH	98.88	0.947/0.053	heterogeneous
H <sub>2</sub> O/1,3-DCH	99.22	0.957/0.043	heterogeneous



圖十六、甘油氯化產物分離概念圖

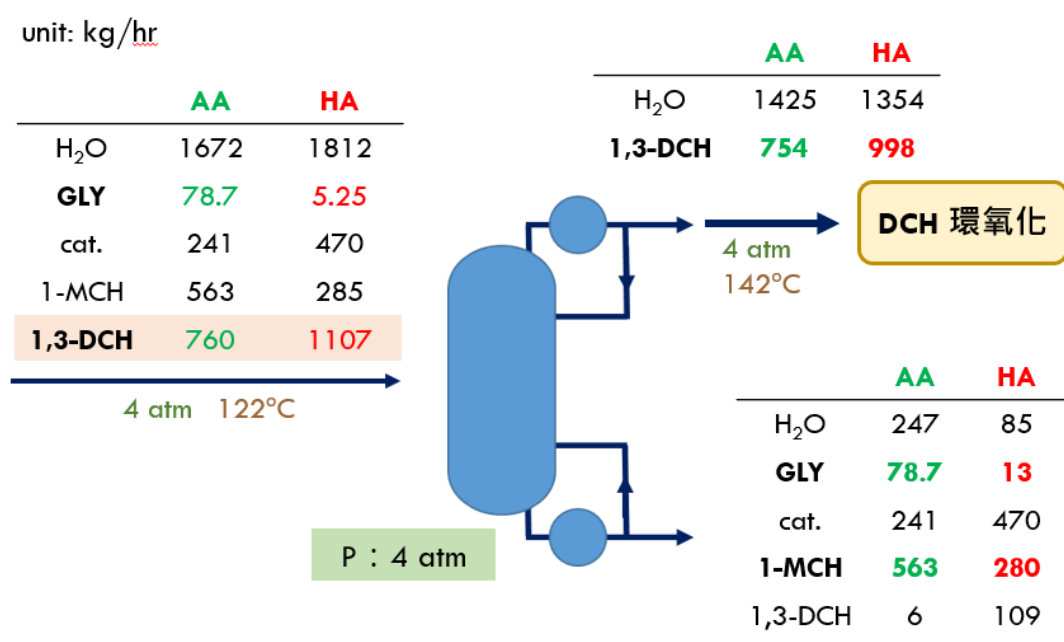
值得注意的是目前我們使用和 Wang (2017)<sup>[9]</sup>相同的熱力學模型計算出來的三元相圖(Ternary plot)和在文獻中提到的圖形並不相符，可能是因為在 Wang (2017)<sup>[9]</sup>文獻中的熱力學模型參數是根據實驗結果重新計算再進行手動設定，而我們在 ASPEN Plus 中使用的熱力學模型參數則是程式自行計算產生的數值，或有可能是使用不同的模擬程式影響熱力學參數計算結果。為了更貼近文獻中的相圖，我們最終以 NRTL-HOC 熱力學模型模擬其相圖。若要進行後續研究應先確認此處相圖問題，做熱力學驗證後再繼續設計分離程序。





圖十七、Wang (2017)<sup>[16]</sup>相圖(上)，ASPEN Plus ENRTL-RK 相圖(中)，ASPEN Plus NRTL-HOC 相圖(下)

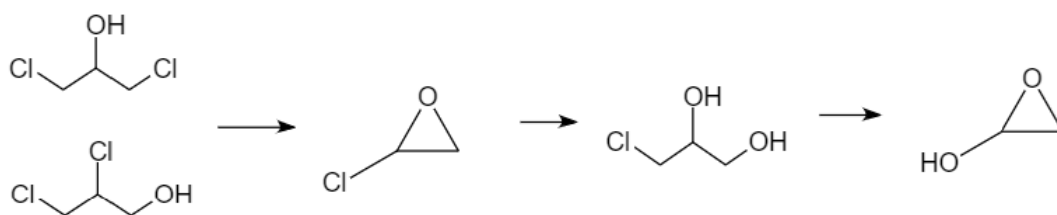
使用己酸和乙酸做為觸媒的分離結果如下圖，可以發現不論使用哪種酸作為觸媒都能成功回流到 CSTR 反應器中繼續使用。若使用乙酸做為觸媒，雖然主要產物 1,3-DCH 產量較低，但大部分的產物都能被分離送到下一階段的反應；而若用己酸作為觸媒，則會損失掉一部份的 1,3-DCH。因此如何提高使用己酸做為觸媒時的分離效率相當重要。



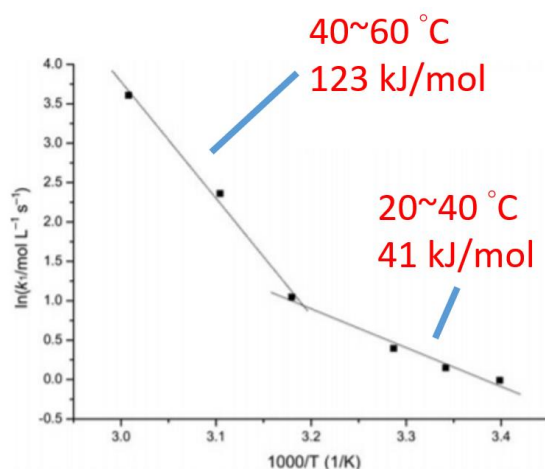
圖十八、不同觸媒甘油氯化反應產物分離結果

#### 4. 二氯丙醇 (DCH) 經環氧化反應形成環氧氯丙烷 (ECH)

在利用蒸餾塔將甘油氯化反應產物分離後，我們在塔頂可得到 DCH 和水的混合物，經過降壓及降溫後，與氫氧化鈉一同進入連續式反應器 CSTR 進行環氧化反應（氫氧化鈉作為反應物中的鹼使 DCH 環氧化）。此步驟中我們選擇 Cesar 等人<sup>[17]</sup>所發表之動力學參數進行模擬，修正了 Almendra, A. 等人<sup>[7]</sup>所使用較不準確的動力學模擬結果<sup>[18]</sup>，由原本在 20-60 °C 內活化能有顯著差異的擬合結果，改為準確度高達 99.70% 的參數（式一）；除了環氧化反應外，根據圖十八可以看到後續 ECH 可能在水中水解產生  $\alpha$ -MCH， $\alpha$ -MCH 再進行 internal nucleophilic substitution ( $S_N2$ ) 生成 glycidol (縮水甘油)。我們根據 Carrà 等人對於 ECH 水解反應的動力學參數的研究結果<sup>[16]</sup>進行模擬，模擬結果如圖二十一所示。

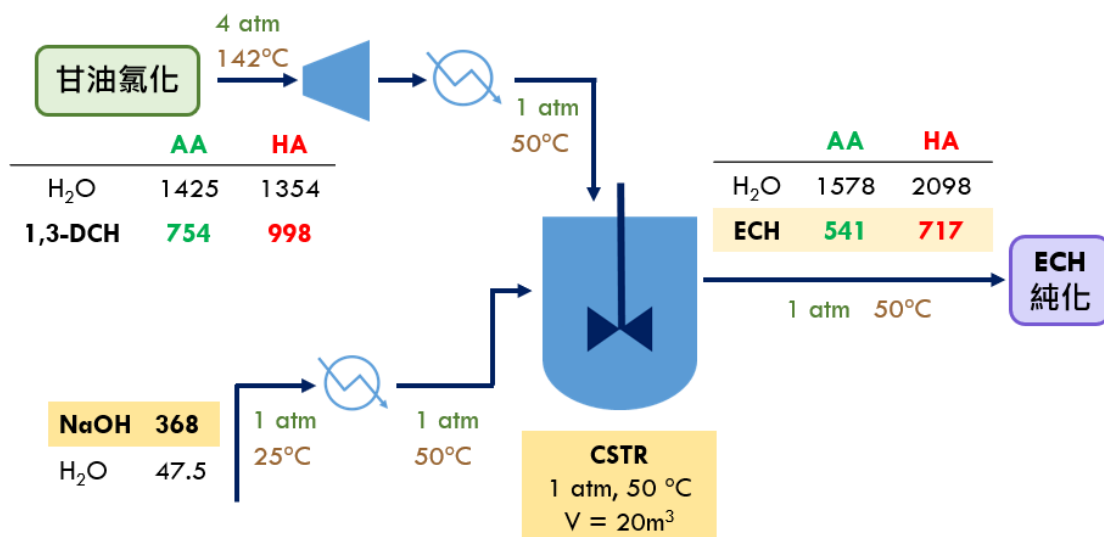


圖十九、二氯丙醇環氧化反應及其後續水解反應產物



圖二十、Ma(2007)的模擬結果<sup>[23]</sup>

$$k(T) = k_{T_{ref}} \exp \left[ \frac{-Ea}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (\text{式一})$$

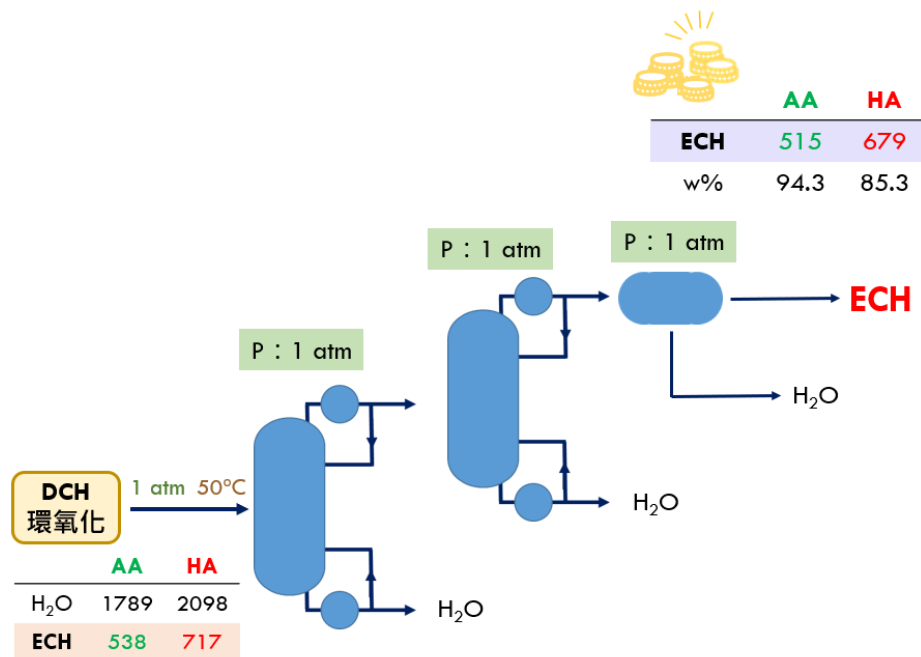


圖二十一、二氯丙醇經環氧化反應形成環氧氯丙烷反應結果

由圖二十一可看出環氧化反應段中，在 1,3-DCH 較多的情況下，主要產物 ECH 的產量也越多，而 ECH 後續的水解反應在此條件下（1 atm, 50°C）較不顯著，對於 ECH 產量無太大影響。

## 5. 環氧氯丙烷 (ECH) 的純化分離

在經由 CSTR 反應完後，出口流主要為 ECH、水及未反應完之 DCH，因此我們利用沸點及溶解度的不同將水與 DCH 分離以便回流，由於 DCH 環氧化反應產物含水量太高，利用兩個蒸餾塔除水後，再根據 ECH 和水溶解度差的特性以分相器 (Decanter) 將其分離。結果如圖二十二所示：



圖二十二、二氯丙醇環氧化反應產物分離結果



## 五、經濟評估

經濟評估分為五部分，設廠地點、原料成本、固定成本、操作成本，及收益。

### 1. 設廠地點

礙於法規之規定，台灣生質柴油的生產受到限制，無法在台灣取得生質柴油之副產物甘油作為原料，因此我們將設廠地點假定在美國。美國能源資訊管理局的資料指出，德州（Texas）為美國 2018 年生質柴油生產量第二名、消耗量第一名的州<sup>[19]</sup>，因此我們決定將廠址設計在德州。

### 2. 原料成本

原料成本計算方式為：

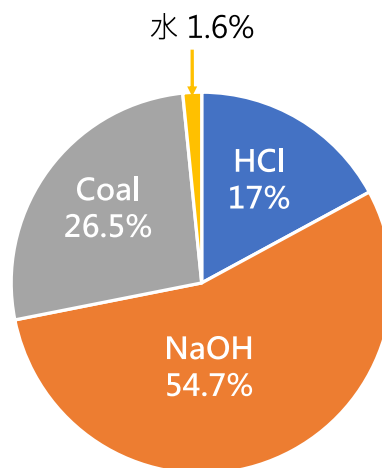
$$\text{單價} \left( \frac{\text{USD}}{\text{kg}} \right) \times \text{進料量} \left( \frac{\text{kg}}{\text{hr}} \right) \times 24 \left( \frac{\text{hr}}{\text{day}} \right) \times 260 \left( \frac{\text{day}}{\text{yr}} \right) = \text{原料成本} \left( \frac{\text{USD}}{\text{yr}} \right) \quad (\text{式二})$$

我們假設可以直接與上游廠商合作取得免費的粗甘油（生質柴油副產物），因此粗甘油之成本為零。氫氯酸之單價來源為 ECHEMI.com<sup>[20]</sup>，乙酸及氫氧化鈉則是取自阿里巴巴網站之報價<sup>[21][22]</sup>。燃煤作為主要動力來源，為水蒸氣、加熱器以及蒸餾塔提供熱能，我們選擇瀝青（bituminous coal）作為燃煤，根據 OpenEI 網站提供之瀝青熱值<sup>[23]</sup>計算所需要的進料量，其單價則是取自美國能源資訊管理局<sup>[24]</sup>。電力成本同樣來自能源資訊管理局<sup>[25]</sup>，水費則是參考德州市政聯盟網站<sup>[26]</sup>。

詳細原料成本列於表九中。

表九、原料成本

	原料名稱	單價 (USD/kg)	使用量 (kg/yr)	總成本 (USD/yr)
1	粗甘油	0	$10.8 \times 10^6$	0
2	氫氯酸	0.047	$5.46 \times 10^6$	$2.57 \times 10^5$
3	乙酸 (AA)	0.35	946	337
4	氫氧化鈉	0.27	$3.05 \times 10^6$	$8.2 \times 10^5$
5	燃煤	0.065	$6.1 \times 10^6$	$0.4 \times 10^6$
6	電力	0.052 USD/度	986 (度/yr)	51
7	水	$2.2 \times 10^{-3}$	$11 \times 10^6$	$2.4 \times 10^4$
8	Total			$1.5 \times 10^6$



圖二十三、原料成本佔比

### 3. 固定成本

固定成本包含鍋爐設備及土地的成本。我們根據所需之設備規格，於阿里巴巴網站上尋找相對應之價格，詳細成本列於表十中。除設備外，工廠土地估算需一千平方公尺，我們參考德州 A&M 大學房地產研究中心提供的數據<sup>[27]</sup>，估算土地成本約為三萬美金，同樣列於表十中。

表十、固定成本

	設備名稱	單價 (USD)	個數	總價 (USD)
1	蒸餾塔 <sup>[28]</sup>	700,000	3	2,100,000
2	CSTR <sup>[29]</sup>	50,000	2	100,000
3	Heater <sup>[30]</sup>	7,000	5	35,000
4	Pump <sup>[31]</sup>	600	3	1,800
5	土地	30000	1	30,000
6	Total			2,266,800

#### 4. 操作成本

操作成本之計算主要參考陳延平教授在化工程序設計課程中的講義，包含人事、修繕、折舊、保險，以及雜支，共五個項目。人事費用我們參考 salaryexplorer 網站提供之資料<sup>[32]</sup>，提供工廠員工一年六萬五千美元薪資。其餘成本則根據陳延平教授講義中提供之比例計算，詳細內容列於表十一中。

表十一、操作成本

	支出名稱	計算方式	總成本 (USD)
1	人事	65000 USD * 9	585,000
2	修繕	固定成本*3%	68004
3	折舊	固定成本/10	226,680
4	保險	固定成本*0.6%	13,600
5	雜支	固定成本*3%	68,004
6	Total		961,288

## 5. 收益

ECH 售價參考香港環亞經濟數據 (CEIC) 網站<sup>[33]</sup>提供之數據，甲醇售價則是參考 Methanex 公司網站<sup>[34]</sup>之數據，兩者乘上個別的年生產量即為銷貨收入，銷貨收入減掉前方之成本後即可得淨收益。以上數據皆列於表十二中。

表十二、收益列表

	產品	售價 (USD/kg)	生產量 (kg/yr)	收入 (USD)
1	ECH	1.43	$3.36 \times 10^6$	$4.8 \times 10^6$
2	甲醇	0.48	$3.90 \times 10^6$	$1.9 \times 10^6$
3	總收入			$6.7 \times 10^6$
4	第一年淨收益			$1.97 \times 10^6$
5	二至十年淨收益			$4.24 \times 10^6$

## 六、參考資料

- [1] Biofuel-OECD-FAO Agricultural Outlook 2012-2021, OECD Agricultural Outlook, <https://stats.oecd.org/Index.aspx?QueryId=36348>
- [2] 環氧氯丙烷, Wikipedia, <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%8E%AF%E6%B0%A7%E6%B0%AF%E4%B8%99%E7%83%B7>
- [3] Zhang, J.; Tan, J.; Wang, K.; Lu, Y.; Luo, G., Chlorohydration of allyl chloride to dichloropropanol in a microchemical system. *Industrial & engineering chemistry research* **2012**, *51* (45), 14685-14691.
- [4] Sun, X.; Xia, L.; Xiang, S., The Simulation of Epichlorohydrin Production Process by using NaOH Instead of Ca (OH) 2 Based on the Reaction Kinetics. *Chemical Engineering Transactions* **2017**, *61*, 1801-1806.
- [5] Wang, S.-J.; Wong, D. S.-H.; Lim, I. J. Q.; Chen, Y.-T.; Huang, C.-C., Design and control of a novel plant-wide process for epichlorohydrin synthesis by reacting allyl chloride with hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (20), 6926-6936.
- [6] Wang, L.; LIU, Y.; ZHANG, H.; WU, H.; JIANG, Y.; WU, P.; HE, M., Highly Efficient Synthesis of Epichlorohydrin by Epoxidation of Allyl Chloride over Titanosilicate Ti-MWW. *Chinese Journal of Catalysis* **2006**, *27* (8), 656-658.
- [7] Almena, A.; Martín, M., Technoeconomic analysis of the production of epichlorohydrin from glycerol. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55* (12), 3226-3238.

- [8] Tesser, R.; Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Di Nuzzi, G.; Fiandra, V., Kinetics of glycerol chlorination with hydrochloric acid: a new route to  $\alpha$ ,  $\gamma$ -dichlorohydrin. *Industrial & engineering chemistry research* **2007**, *46* (20), 6456-6465.
- [9] Wang, S. J., Wong, D. S. H., Jang, S. S., & Huang, S. H. (2017). Novel plant-wide process design for producing dichlorohydrin by glycerol hydrochlorination. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *73*, 50-61.
- [10] Posada, J., C. Higuera, J. & A. Cardona, C. in *World Renewable Energy Congress 2011- Sweden* 327-334 (Sweden, 2011).
- [11] Pinho, Simao P., and Eugénia A. Macedo. "Solubility of NaCl, NaBr, and KCl in water, methanol, ethanol, and their mixed solvents." *Journal of Chemical & Engineering Data* 50.1 (2005): 29-32.
- [12] 丙酮的高值化應用－低毒性汽油添加劑丙酮縮甘油
- [13] Albuquerque, Allan Almeida, et al. "Phase equilibrium modeling in biodiesel production by reactive distillation." *Fuel* 271 (2020): 117688.
- [14] Luo, Z.-H.; You, X.-Z.; Li, H.-R., Direct preparation kinetics of 1, 3-dichloro-2-propanol from glycerol using acetic acid catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2009**, *48* (1), 446-452.
- [15] Luo, Z. H., You, X. Z., & Li, H. R. (2010). A kinetic model for glycerol

chlorination in the presence of acetic acid catalyst. *Korean journal of chemical engineering*, 27(1), 66-72.

- [16] Carrà, S., Santacesaria, E., Morbidelli, M., Schwarz, P., & Divo, C. (1979). Synthesis of epichlorohydrin by elimination of hydrogen chloride from chlorohydrins. 1. Kinetic aspects of the process. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(3), 424-427.
- [17] de Araujo Filho, C. A., Heredia, S., Eränen, K., & Salmi, T. (2016). Advanced millireactor technology for the kinetic investigation of very rapid reactions: Dehydrochlorination of 1, 3-dichloro-2-propanol to epichlorohydrin. *Chemical Engineering Science*, 149, 35-41.
- [18] Ma, L., Zhu, J. W., Yuan, X. Q., & Yue, Q. (2007). Synthesis of epichlorohydrin from dichloropropanols: Kinetic aspects of the process. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(12), 1580-1585.
- [19] <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=44496#:~:text=Iowa%20has%20the%20largest%20biodiesel,it%20surpassed%20Illinois%20and%20Missouri>
- [20] [https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Rock19088-hydrochloric-acid.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock19088-hydrochloric-acid.html)
- [21] [https://www.alibaba.com/product-detail/Acetic-Acid-Acetic-Acid-Industry-Grade\\_1600149846757.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal\\_offer.d\\_title.7ff456baacIFyt&s=p](https://www.alibaba.com/product-detail/Acetic-Acid-Acetic-Acid-Industry-Grade_1600149846757.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.7ff456baacIFyt&s=p)



- [22] [https://www.alibaba.com/product-detail/Sodium-Hydroxide-Prices-The-Manufacturer-Caustic\\_73605531.html?spm=a2700.7724857.0.0.24821c9e3pqL80](https://www.alibaba.com/product-detail/Sodium-Hydroxide-Prices-The-Manufacturer-Caustic_73605531.html?spm=a2700.7724857.0.0.24821c9e3pqL80)
- [23] [https://openei.org/wiki/Definition:Bituminous\\_coal](https://openei.org/wiki/Definition:Bituminous_coal)
- [24] <https://www.eia.gov/energyexplained/coal/prices-and-outlook.php>
- [25] [https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm\\_table\\_grapher.php?t=epmt\\_5\\_6\\_a](https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.php?t=epmt_5_6_a)
- [26] <https://www.tml.org/229/Water-Wastewater-Survey-Results>
- [27] <https://www.recenter.tamu.edu/data/rural-land/#!/state/Texas>
- [28] [https://www.alibaba.com/showroom/distillation+column.html?fsb=y&IndexArea=product\\_en&CatId=&SearchText=distillation+column&isGalleryList=G](https://www.alibaba.com/showroom/distillation+column.html?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=distillation+column&isGalleryList=G)
- [29] <https://www.alibaba.com/showroom/cstr.html>
- [30] [https://www.alibaba.com/product-detail/Electric-Heaters-Electric-Electric-Heater-Heater\\_60784186948.html?spm=a2700.galleryofferlist.topad\\_creative.d\\_title.511b7b52bFXCev](https://www.alibaba.com/product-detail/Electric-Heaters-Electric-Electric-Heater-Heater_60784186948.html?spm=a2700.galleryofferlist.topad_creative.d_title.511b7b52bFXCev)
- [31] [https://www.alibaba.com/showroom/industrial+pump.html?fsb=y&IndexArea=product\\_en&CatId=&SearchText=industrial+pump&isGalleryList=G](https://www.alibaba.com/showroom/industrial+pump.html?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=industrial+pump&isGalleryList=G)

[32] <http://www.salaryexplorer.com/salary-survey.php?loc=110&loctype=2&job=33&jobtype=1>

[33] <https://www.ceicdata.com/en/china/china-petroleum--chemical-industry-association-petrochemical-price-organic-chemical-material/cn-market-price-monthly-avg-organic-chemical-material-epichlorohydrin>

[34] <https://www.methanex.com/our-business/pricing>