

國立臺灣大學工學院化學工程研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

混合正丁戊醇及正戊己醇之酯化

反應性分隔內壁蒸餾塔之程序設計與控制

Design and Control of Reactive Divided Wall Column for

Esterification with Mixed Butanol and Pentanol or

Mixed Pentanol and Hexanol Feed



李宗翰

Chung-Han Lee

指導教授：黃孝平 博士

錢義隆 博士

Advisor: Hsiao-Ping Huang, Ph.D.

I-Lung Chien, Ph.D.

中華民國 100 年 7 月

July, 2011



誌謝

感謝吾師黃孝平教授及錢義隆教授的指導這些日子來的悉心教誨，師長們除了提供研究上的意見與方針，並適時的給予鼓勵，才使本論文得以完成。此外，也感謝口試的委員們，實驗室的陳誠亮教授、清華大學的汪上曉教授及鄭西顯教授、長庚大學的王國彬教授也對本研究提出深刻的見解與指正，讓本論文更趨於完善，在此提出誠摯的謝意。

研究所兩年期間，深受實驗室學長（豪業、一寬、建凱、乾元、士暉、義章）適時的提供協助與指導，讓我所學甚多，特別要感謝乾元、士暉以及義章再後面這段日子不厭其煩地回答我在研究上所碰到的問題，也承蒙學長姐（佳紘、媛翎），在碩一的時候，也提供了我很多的建議及幫助，在此對諸位學長姐深表感激。感謝同屆的好友（蔡渣，香腸、達叔、育賢、傳真、郁迪、摳摳），平時大家彼此討論研究並切磋學習，是一起打拼的好夥伴，也特別感謝傳真在最後這段日子留下來陪我做研究。同時感謝學弟妹們（保羅、紹群、賈澤、番茄、偉倫、子軒、騰允），讓實驗室充滿著歡樂的研究氣氛。PSE實驗室就像個大家庭，因為有你們的陪伴，讓我有快樂的兩年回憶，在此由衷的感謝每一位成員。

最後，感謝我的家人、摯友以及大學的同窗們（柏儒、攸怡、才榜、凡凱、千坪）平日給予我精神上的支持與鼓勵，讓我有勇氣突破每次的瓶頸。僅以此論文獻給我的父母、師長及好友們，希望他們一起與我分享這個喜悅。



摘要

反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)之研究文獻到目前為止所見不多，但以現有已發表的文獻來看，在設計反應性分隔內壁蒸餾塔前，須先針對原有的反應蒸餾系統(RD system)架構設計去做研究後，再進一步去進行熱整合，才能有效地利用反應性分隔內壁蒸餾塔之設計來達到節能之目的。

本研究主要參考 Lee 等人[16]針對混合丁、戊醇酯化反應製程以「先酯化反應，後分離產物」之概念做設計所提出之兩種架構直接序列設計和間接序列設計-「水相回流」，作反應性分隔內壁蒸餾塔之設計，藉由程序最小年總成本(TAC)的計算以獲得最適設計的架構，並比較此兩種架構對於混合正丁、戊醇酯化系統及混合戊、己醇酯化系統之優劣，其結果顯示在混合正丁、戊醇酯化系統中，直接序列設計由於乙酸與乙酸丁酯難以分離之緣故，因此為了顧及塔底乙酸之規格而耗費大量之精餾板數，使得間接序列設計-「水相回流」之架構較具競爭性；但在混合戊、己醇酯化系統中，排除了乙酸與乙酸丁酯難以分離之限制，所以塔底不需耗費大量之精餾板數使乙酸達至規格，雖然直接序列設計於反應蒸餾塔塔底因產生兩個酯類而有再混合效應產生，但可藉由反應性分隔內壁蒸餾塔之設計，而更具競爭性。

接著在動態模擬方面，針對混合正戊、己醇酯化系統直接序列設計整合後之架構作動態模擬之分析，由於在選取控制點上，受到了開環路靈敏度之限制，使得擾動結果在產品規格上有些許偏差。另外，在增加進料流量之擾動下，有轉化率不足之現象，導致產品規格受到影響，但在最後擾動測試之結果，僅有少部分擾動產品規格偏差較大，其餘擾動測試結果皆僅有 0.1mol% 左右的偏差。



Abstract

There are little amounts of literatures related to reactive dividing wall column (RDWC) to date. But from the already published literatures, before designing a reactive dividing wall column, a configuration with reactive distillation system (RD system) needs to be studied, then thermally integrating the system. It will help in efficiently using the reactive dividing wall column to bring about a saving in energy.

This research is based on the work of Lee et al.[16] which focuses on the esterification of alcohol mixtures of butanol and pentanol, using the concept of reaction first then separation. There are two types of configurations in which are direct sequence and indirect sequence - aqueous reflux in their work. We not only use the above as the foundation of the reactive dividing wall column design, but also minimize the total annual cost (TAC) to find the optimum design. Comparison of the pros and cons between the two configuration of esterification of butanol and pentanol system and esterification of pentanol and hexanol system has been conducted. The results show that in the esterification of pentanol and hexanol system that the separation of acetic acid and butyl acetate is hard to separate in the direct system, in order to maintain the product specification of acetic acid in the bottoms requires a lot of trays. Therefore the indirect sequence-aqua phase reflux is more competitive. But in the esterification of pentanol and hexanol system, ignoring the problem relating to the limit in separation of acetic acid and butyl acetate, so the column doesn't need that much amount of trays to maintain the product specifications. Even though the direct sequence has a remixing effect of the two esters in the bottom of the reactive distillation column, using a reactive dividing wall column design is more competitive.

In the dynamic simulation, the pentanol and hexanol system in the direct sequence

after integration is studied, due to the limit of the open loop sensitivity analysis, the choice of control points are affected, causing the product specification to have small deviations under disturbances. Also, under throughput disturbances, the conversion also dropped, affecting the product specifications. But in the end of the disturbances test, only some of the disturbances causes a large deviation to the product specification, the rest of the disturbances shows only a 0.1mol% deviation.



目錄

誌謝	i
摘要	iii
Abstract	v
目錄	vii
圖索引	x
表索引	xiv
1 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 文獻回顧	7
1.3 研究動機與目的	10
1.4 組織章節	12
2 混合醇酯化系統熱力學與動力學模式	13
2.1 前言	13
2.2 熱力學模式	14
2.2.1 氣相熱力學模式	14
2.2.2 液相熱力學模式	15
2.3 蒸餘曲線圖(Residual Curve Maps)	20
2.4 動力學模式	22
3 穩態設計	27
3.1 前言	27
3.2 架構設計概念	27
3.2.1 直接序列設計	27
3.2.2 間接序列設計-「水相回流」	30

3.3	混合正丁、戊醇酯化系統熱整合穩態設計	36
3.3.1	設計概念	36
3.3.2	最適化設計之結果	37
3.3.3	熱整合前後之結果及討論	40
3.4	混合正戊、己醇酯化系統之穩態設計	42
3.4.1	直接序列設計	43
3.4.1.1	設計概念	43
3.4.1.2	最適化步驟	43
3.4.1.3	最適化結果	45
3.4.2	間接序列設計-「水相回流」	53
3.4.2.1	設計概念	53
3.4.2.2	最適化步驟	53
3.4.2.3	最適化結果	55
3.4.3	混合正戊、己醇酯化系統熱整合穩態設計	62
3.4.3.1	設計概念	62
3.4.3.2	最適化設計之結果	63
3.4.4	熱整合前後之結果及討論	66
3.5	架構比較及分析	68
3.6	總結	70
4	動態模擬與控制	71
4.1	前言	71
4.2	控制環路設計	71
4.3	控制架構探討	72
4.3.1	控制點及操作變數之決定	72
4.3.2	開環路靈敏度分析	73

4.3.3	閉環路靈敏度分析.....	75
4.3.4	溫度控制點之決定.....	75
4.3.5	NRGA 配對分析	79
4.3.6	控制器參數調諧方法	83
4.4	動態模擬結果.....	85
4.5	進料組成擾動測試.....	87
4.6	蒸餾塔側流氣體和塔內上升氣體流率比例擾動測試	92
4.7	進料流率擾動測試.....	97
5	結論	102
	參考文獻	104
	附錄 A TAC 計算公式	109
	作者簡介	111



圖索引

圖 1-1 傳統之三成份蒸餾程序與 B 成份之組成分佈	2
圖 1-2 熱整合之三成份蒸餾程序與 B 成份之組成分佈	2
圖 1-3 分隔內壁蒸餾塔(DWC)	3
圖 1-4 分隔內壁蒸餾塔之整合概念	4
圖 1-5 反應蒸餾塔	6
圖 1-6 反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)	7
圖 1-7 混合正丁戊醇酯化反應蒸餾製程之穩態設計架構	11
圖 2-1 簡單批式蒸餾示意圖與蒸餘曲線圖	20
圖 2-2 混合醇酯化系統三成份蒸餘曲線圖	21
圖 3-1 直接序列設計之流程圖	28
圖 3-2 混合丁、戊醇酯化系統直接序列設計最適化架構組成分佈圖	28
圖 3-3 混合正丁、戊醇酯化系統 直接序列設計 反應蒸餾塔塔底乙酸 規格 0.3mol% 之最適化流程圖	29
圖 3-4 混合正丁、戊醇酯化系統直接序列設計熱整合示意圖	30
圖 3-5 混合正丁、戊醇酯化系統間接序列設計-「水相回流」流程圖	30
圖 3-6 混合正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(等莫耳 進料)之最適化流程圖	31
圖 3-7 混合正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(正丁醇 過量)之最適化流程圖	32
圖 3-8 正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(正丁醇過量) 最適化架構之組成分佈圖	33
圖 3-9 正丁、戊醇酯化系統間接序列設計-「水相回流」熱整合示意圖	34

圖 3-10 直接序列設計熱整合架構之年總成本關係圖	37
圖 3-11 直接序列設計熱整合之最適化流程圖	38
圖 3-12 乙酸和乙酸丁酯之汽液平衡線圖	41
圖 3-13 乙酸和乙酸戊酯之汽液平衡線圖	41
圖 3-14 Direct Sequence 之流程圖	42
圖 3-15 Direct Sequence 整合後之流程圖	42
圖 3-16 Indirect Sequence-「水相回流」之流程圖	42
圖 3-17 直接序列設計反應蒸餾塔反應段板數與年總成本之關係圖 ..	45
圖 3-18 直接序列設計反應蒸餾塔精餾段板數與年總成本之關係圖 ..	46
圖 3-19 直接序列設計反應蒸餾塔汽提段板數與年總成本之關係圖 ..	47
圖 3-20 直接序列設計反應蒸餾塔進料位置與年總成本之關係圖	48
圖 3-21 直接序列設計反應蒸餾塔再沸器之熱量與年總成本之關係圖	49
圖 3-22 直接序列設計蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本之關係圖	50
圖 3-23 混合正戊、己醇酯化系統之直接序列設計最適化流程圖	51
圖 3-24 間接序列設計「水相回流」	55
圖 3-25 間接序列設計-「水相回流」 反應蒸餾塔回流分率與年總成本之關係圖	57
圖 3-26 間接序列設計-「水相回流」 反應蒸餾塔反應段和汽提段板數與年總成本關係圖	57
圖 3-27 間接序列設計-「水相回流」 反應蒸餾塔之混醇和乙酸進料位置與年總成本關係圖	58
圖 3-28 間接序列設計-「水相回流」 蒸餾塔塔頂回流進料位置與年總成本關係圖	58

圖 3-29 間接序列設計-「水相回流」	
蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本關係圖	59
圖 3-30 間接序列設計-「水相回流」	
蒸餾塔回流比與年總成本關係圖	59
圖 3-31 間接序列設計-「水相回流」之最適化流程圖	60
圖 3-32 直接序列設計熱整合架構之年總成本關係圖	63
圖 3-33 直接序列設計熱整合之最適化流程圖	64
圖 3-34 直接序列設計熱整合前後反應蒸餾塔之組成分佈圖	66
圖 4-1 各操作變數之開環靈敏度分析	74
圖 4-3 乙酸己酯達規格下乙酸戊酯規格與塔頂回流量之關係圖	77
圖 4-4 各擾動下之閉環路靈敏度分析	78
圖 4-5 直接序列設計整合後架構	
正戊、己醇酯化系統之雙點溫度控制架構圖	82
圖 4-6 溫度控制點於反應蒸餾塔第三十九板之	
混醇組成 $\pm 10\%$ 擾動測試	86
圖 4-7 混醇組成 $\pm 10\%$ 及進料酸純度-10% 擾動測試	88
圖 4-8 混醇組成 $\pm 10\%$ 及進料酸純度-10% 擾動測試	89
圖 4-9 混醇組成 $\pm 10\%$ 及進料酸純度-10% 擾動測試	90
圖 4-10 混醇組成 $\pm 10\%$ 及進料酸純度-10% 擾動測試	91
圖 4-11 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例 $\pm 10\%$ 擾動測試	
.....	93
圖 4-12 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例 $\pm 10\%$ 擾動測試	
.....	94
圖 4-13 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例 $\pm 10\%$ 擾動測試	
.....	95

圖 4-14 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例 $\pm 10\%$ 擾動測試	96
圖 4-15 乙酸己酯達規格下乙酸戊酯規格與塔頂回流量之關係圖	97
圖 4-16 混醇進料流率 $\pm 10\%$ 擾動測試.....	98
圖 4-17 混醇進料流率 $\pm 10\%$ 擾動測試.....	99
圖 4-18 混醇進料流率 $\pm 10\%$ 擾動測試.....	100
圖 4-19 混醇進料流率 $\pm 10\%$ 擾動測試.....	101



表索引

表 2-1 混合丁、戊醇酯化系統氣相結合參數列表	15
表 2-2 混合戊、己醇酯化系統氣相結合參數列表	15
表 2-3 混合正丁、戊醇酯化系統 NRTL Model 參數列表	16
表 2-4 混合正丁、戊醇酯化系統成份與共沸點排序	17
表 2-5 混合正戊、己醇酯化系統 NRTL Model 參數列表	18
表 2-6 混合正戊、己醇酯化系統成份與共沸點排序	19
表 2-7 乙酸丁酯、乙酸戊酯及乙酸己酯之反應動力式	24
表 3-1 直接序列設計整合後之最適化穩態模擬結果	39
表 3-2 各架構之能耗及年總成本之比較	40
表 3-3 直接序列設計最適化穩態模擬結果	52
表 3-4 間接序列設計「水相回流」最適化穩態模擬結果	61
表 3-5 直接序列設計整合後之最適化穩態模擬結果	65
表 3-6 各架構之能耗及年總成本之比較	66
表 3-7 混合正丁、戊醇酯化系統各架構之能耗比較	68
表 3-8 混合正戊、己醇酯化系統各架構之能耗比較	68
表 4-1 各擾動達規格下每股流之流量與再沸器熱量	80
表 4-2 在各擾動下各股流與再沸器熱量之改變率	81
表 4-3 在各擾動下各股流與塔頂回流量之改變率	81
表 4-4 控制器參數列表	84
表 4-5 反應蒸餾塔第三十五板為控制點之溫度控制器參數列表	85

1 緒論

1.1 前言

由於國際原油價格不斷攀升，需大量耗能的工業程序必將因操作成本不斷增加而遭致淘汰，因此發展低耗能的熱整合蒸餾塔技術以及將蒸餾塔與其他製程單元進行整合之多功程序勢必為化工製程開發的主要方向之一。然而在眾多化工製程單元中，蒸餾塔是最耗能的一項分離技術，並且如何將蒸餾塔與其他製程單元做整合更是眾多學者研究的方向，分隔內壁蒸餾塔(Dividing wall column, DWC)、反應性蒸餾塔(Reactive distillation, RD)及反應性分隔內壁蒸餾塔(Reactive dividing wall column, RDWC)等新型程序即為近年來研究之熱門題目。

在傳統蒸餾製程中，分離多成份混合物之高耗能主因在於再混合效應(Remixing effect)的發生。以分離三成份混合物(相對揮發度排序： $\alpha_A > \alpha_B > \alpha_C$)為例：若考慮以兩根蒸餾塔進行三成份混合物之分離，首先由第一根塔塔頂分離出揮發度最高之成份 A，而塔底將成份 B 及成份 C 流至第二根塔中進行分離，分析第一根塔之濃度組成分佈圖(圖 1-1)，塔底出料中揮發度次低之成份 B 在塔內由上而下時濃度漸增，而在靠近塔底之某板達到最高值後，由於揮發度最低之成份 C 在塔底逐漸餾出，使得成份 B 之濃度逐漸下降，此一現象即為再混合效應，降低分離效率，造成能源使用之不經濟。倘若將上述第一根塔之再沸器(reboiler)移除，而第一根塔所需之蒸氣來源由第二根塔提供，因此在第一根塔中成份 B 在塔底之再混合效應則將消失(圖 1-2)，如此即可達到節能效果；而此架構亦可視為在單一根塔中內建立一絕熱內壁(圖

1-3)，此即分隔內壁蒸餾塔(DWC)之架構。

DWC 除了可降低能源消耗量，降低操作成本之外，由於將兩根蒸餾塔整合為一根 DWC，因此在設備成本上亦有大程度的改善，由此足見 DWC 此整合技術之優勢。

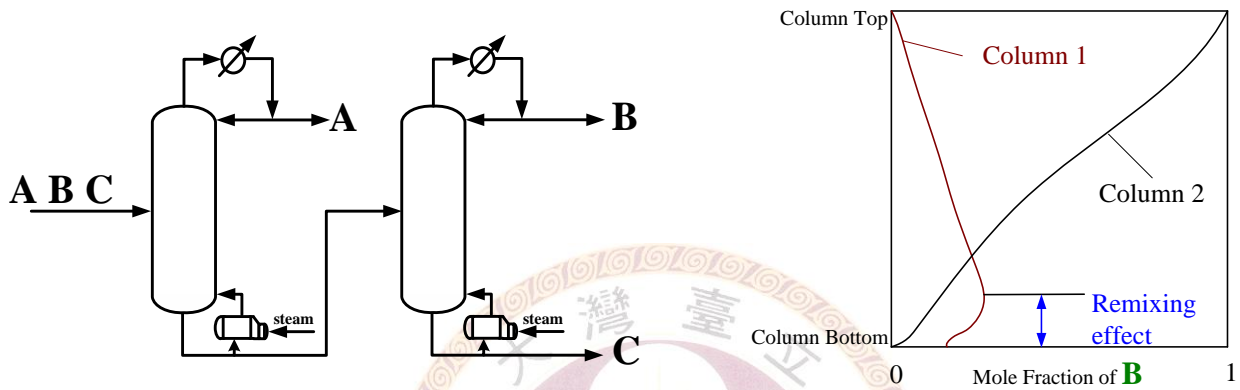


圖 1-1 傳統之三成份蒸餾程序與 B 成份之組成分佈

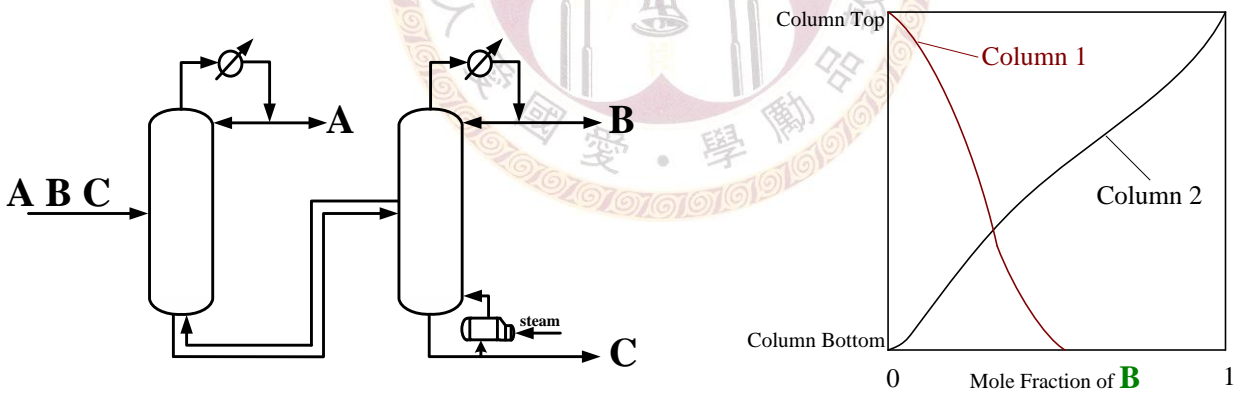


圖 1-2 熱整合之三成份蒸餾程序與 B 成份之組成分佈

Ref：何瑞鴻(1)

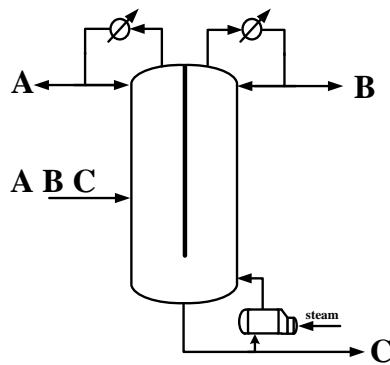


圖 1-3 分隔內壁蒸餾塔(DWC)

工業上主要常見的分離三成份混合物程序是用序列式蒸餾塔(圖 1-4)，而序列式可再分為直接序列式(Direct Sequence)，間接序列式(Indirect Sequence)，另一用在分離三成份混合物的特殊設計為前置塔設計(Prefractionator arrangement)，然而上述這些設計又分別可進行熱整合以減少單元數及減少能源消耗，直接序列式的熱整合方式是將第一根塔底的再沸器移除，所需蒸汽來源由第二根塔提供，此即為直接序列式部分熱整合(Partial Thermally Coupled Direct Sequence)，間接序列式直接的熱整合方式是將第一根塔底的冷凝器移除，塔內所需液相來源由第二根塔提供，此即為間接序列式部分熱整合(Partial Thermally Coupled Indirect Sequence)，前置塔設計可整合為完全熱整合式蒸餾塔(Fully Thermally Coupled Prefractionator)也可稱為 Petlyuk tower，其熱整合方式是將第一根塔底的再沸器及冷凝器移除，所需蒸汽來源及液相來源由第二根塔提供，上述熱整合的設計又分別與側精餾塔(Side-rectifier arrangement)、側汽提塔(Side-rectifier arrangement)熱力學相當(Thermal Equivalence)，而在一根塔裡加入一完全絕熱的分隔牆即可以做到跟先前的設計是熱力學相當，但其設備成本可再更進一步降低，這些設計即為分隔內壁蒸餾塔(Divided Wall Column)亦可稱為 Partitioned column。

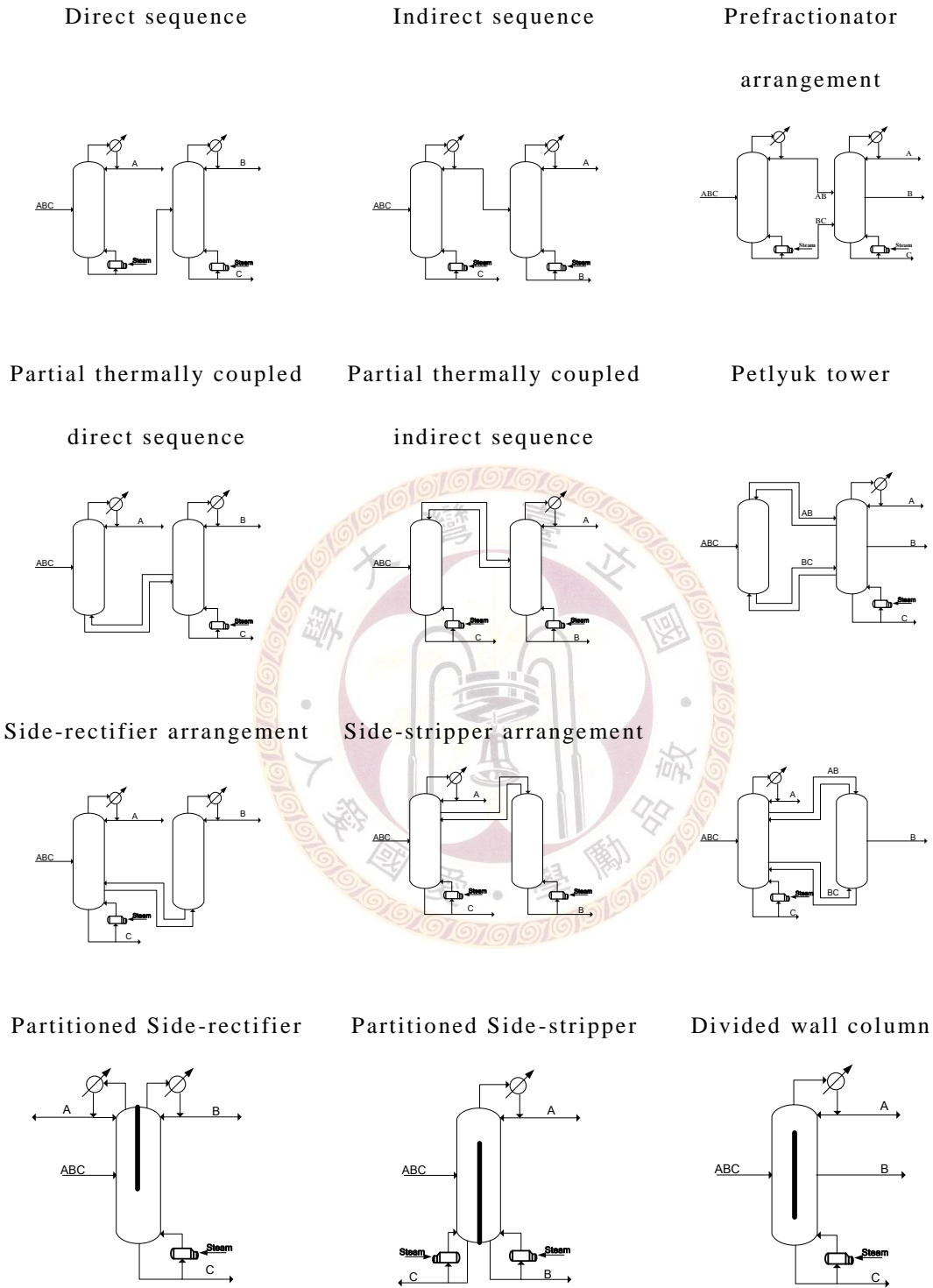


圖 1-4 分隔內壁蒸餾塔之整合概念

Ref: 許智鈞(2)

反應蒸餾塔的結構(圖 1-5)由上至下可分為精餾段(Rectifying Section)、反應段(Reaction Section)及汽提段(Stripping Section)，如圖 1-3 所示。反應物分別由反應段兩端入料進行反應，隨後經由精餾段和汽提段將產物與反應物分離。反應的過程中，通常需加入催化劑，常見的觸媒可分為均相(Homogeneous)及非均相(Heterogeneous)兩類。液體觸媒容易衍生設備腐蝕、後續處理繁瑣及環境汙染等問題，因此大多使用固體觸媒(酸性陽離子交換樹脂等)填充於反應段中。一般而言，反應蒸餾技術主要具有以下幾項優點：(1)提高化學反應的轉化率及產品選擇率；(2)能抑制反應過程中，不需要之副反應的產生；(3)結合反應器與蒸餾裝置於同一設備中，減少單元的數量，可降低投資成本及程序中迴流(Recycle)的操作成本；(4)對於放熱反應的系統，可充分利用釋出的反應熱轉變為使液體蒸發的汽化熱，有助於各成份的分離；(5)可克服共沸點的限制。對於非理想系統，常因反應同時進行而影響相平衡，導致系統內之共沸點消失，或是某反應物兼具共沸/萃取劑之功能，使得分離更容易，得到高純度的產品。近二十年來，相當多的研究學者對反應蒸餾系統做深入的研究，並已將成果發表於化工相關學術期刊。國外廠商也已實際應用反應性蒸餾技術製造乙酸甲酯(Methyl Acetate)、甲基第三丁基醚(MTBE)等產品；國內研究機構也開始針對乙酸乙酯系統進行工廠試驗，更加突顯其對未來化學工業發展的重要性。

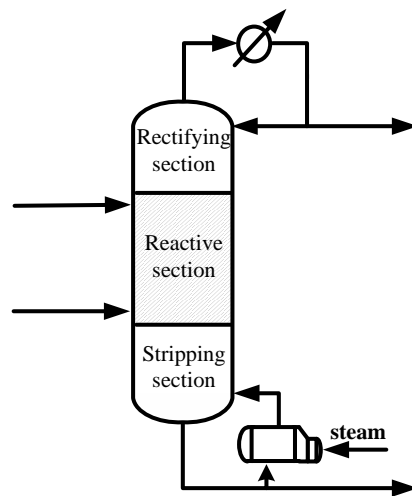


圖 1-5 反應蒸餾塔

對於傳統化工製程中，其能源耗費主要原因在於當反應不完全時，需額外增加蒸餾塔以分離產品及回收反應物，在反應是平衡反應時尤其明顯，而反應蒸餾塔的設計概念即在於將反應器與蒸餾塔作整合(圖 1-6)，由於單元數的減少，設備成本亦大幅下降。反應蒸餾塔技術特別適用於受化學平衡(Chemical Equilibrium)限制，以致轉化率無法提升的反應，例如：酯化、水解、醚化反應等。其原理為反應物於系統內發生反應，所得產物立即受到分離效應的作用，利用其相對揮發度的不同，沸點較低的產物不斷地自液相移除，與反應物分離，根據勒沙特列原理(Le Chatelier' s Principle)，反應將持續朝正向進行，有利於產物生成。部份原本有共沸點存在的系統，因為有化學反應發生，改變混合物的相行為，使得所需產物更容易由混合物中分離出來，足見此新型態的生產技術具備經濟優勢。

近年來有學者提出新的整合方向，將 RD 與 DWC 做更進一步的整合稱為反應性分隔內壁蒸餾塔(Reactive dividing wall column, RDWC)。相較於 RD system，熱整合後的 RDWC 除了減少設備成本外，亦提高了分離效率，降低能源消耗量，由此可預期 RDWC 在工業應用上之優勢。

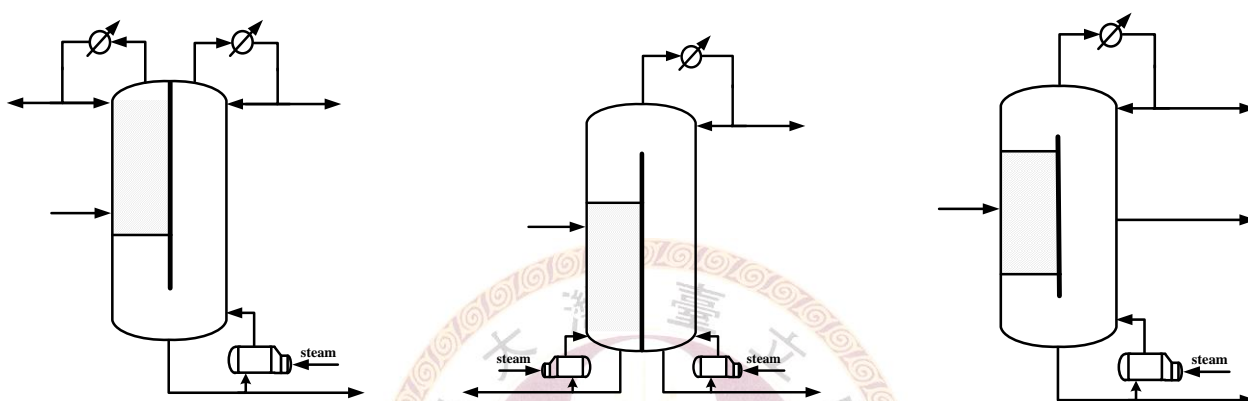


圖 1-6 反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)

1.2 文獻回顧

分隔內壁蒸餾塔(DWC)的概念最早 1949 年由 Wright 與 Elizabeth 所提出的，是屬於一種熱整合式蒸餾塔的設計，但由於當時缺乏一些可行性的控制架構以及操控方式下，因此並無發展成果和實際之應用。在 1980 年能源危機後，此技術才逐漸受到重視，並且深入探討。直至目前全世界已有好幾家公司具備建造 DWC 的技術能力，如：BASF、Coryton、UOP、Sasol、Kyowa Yuka。

關於熱整合型蒸餾塔理論研究，有 Petlyuk 等人[26]； Fidskowski 與 Krolikowski[8]，文獻上顯示熱整合型蒸餾塔較傳統型蒸餾塔可省下約莫 30% 的能量。針對熱整合型蒸餾塔最適化設計的文獻有

Triantafyllou 與 Smith[32]; Mutalib 等人[23]; Amminudin 與 Smith[3]; Kim[13][14]; Sotudeh 與 Shahraki[30][31]。針對 DWC 研究動態控制的文獻有 Wang 與 Wong[34]; Ling 與 Luyben[18][19]。

有關反應性蒸餾(RD)技術的概念，起初是在 1921 年 Beckhaus 針對乙酸甲酯製程所提出，但此概念在當時並未受到重視。直至 1983 年美國 Eastman 化學公司工程師 Agreda 與 Partin 兩人開發出乙酸甲酯之均相反應性蒸餾製程，將原本需要多個反應器及蒸餾塔才能純化的乙酸甲酯製程轉變成只需一根反應蒸餾塔即可達到所需產能，反應性蒸餾技術的開發逐漸受到重視，接著才陸續應用於其他酯類、醚類產品的製造。近幾年以來，有愈來愈多的文獻在探討反應性蒸餾系統的特性，有些研究著重於系統現象的了解及穩態分析，例如：Barbosa 與 Doherty[4]; Doherty 與 Buzad[7]。有些文獻討論反應性蒸餾塔的設計方法，例如：Okasinski 與 Doherty[25]。亦有相關文獻討論反應性蒸餾系統所存在之多重穩態現象的問題，如：Jacob 與 Krishna[12]; Nijhuis 等人[24]; Ciric 與 Maio[6]; Huan 等人[10]。Al-Arfaj 與 Luyben[1]; Malone 與 Doherty[20]則將過去有關反應性蒸餾的研究發展做一完整的描述與整理，並對反應性蒸餾系統所發生之現象及穩態分析做更為深入的討論。Al-Arfaj 與 Luyben[2]則對近幾年有關反應蒸餾塔的動態控制之相關文獻做一完整的回顧，並提出兩種動態控制架構，探討其對反應性蒸餾系統之適用性。大部分的文獻均指出，相較於利用濃度控制的方式，利用溫度控制的方法控制產品組成更為經濟且有效。

目前有關於反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)之文獻相當地少，其設計概念最早是在 2004 年由 Kenig 提出；Muller 與 Kenig[21]提出嚴謹的數學模式來描述 RDWC 架構，另外亦修正一般文獻未探討的分隔內壁之熱傳問題，在文中對於 DMC 轉酯化反應製程進行模擬，模擬結果

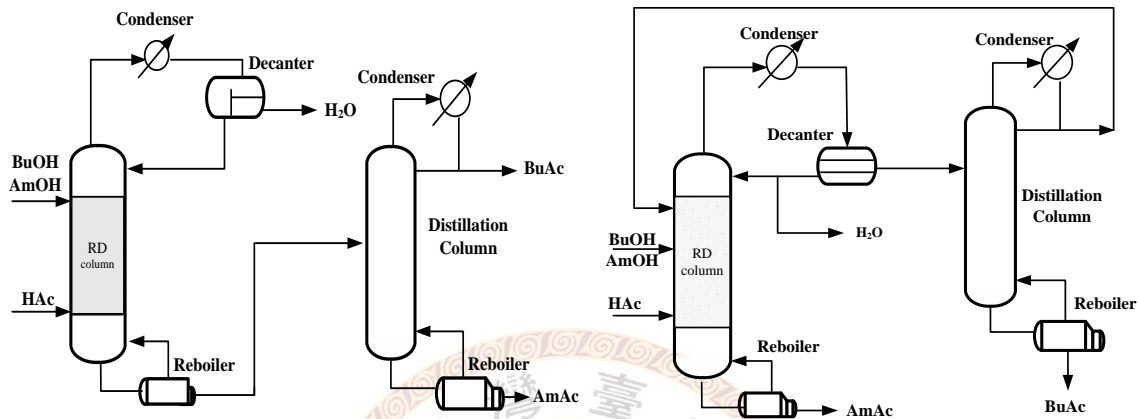
所顯示的轉化率結果並不理想，但在無反應段的分隔內壁蒸餾塔的模擬上與文獻的模擬工廠實驗數據吻合；Muller 等人[22]則針對 DMC 製程作三種架構的討論與比較，指出在轉酯化反應後的分離上，以反應蒸餾塔與兩根分離塔、一根前置反應蒸餾塔與一根側取塔、一根反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)，將依序得到較低的生產成本，其中 RDWC 的生產成本甚至只有前兩種架構所需成本的一半。Barroso 等人[5]對於文獻上傳統反應性蒸餾的乙酸乙酯的酯化製程進行 RDWC 之熱整合，文中比較三種型態之 RDWC，即直接序列式部分熱整合、間接序列式部分熱整合、完全熱整合式，其中完全熱整合式 RDWC 不但可達到最高的反應轉化率(80%)，同時亦有較低的能耗量；而 Hernandez 等人[11]則對 Barroso 等人[5]之酯化製程中完全熱整合式 RDWC 以溫度控制產品組成的方式進行動態模擬。Wang 等人[35]針對乙酸甲酯在傳統轉酯化的反應蒸餾系統上，進行熱整合穩態模擬及動態控制。Sander 等人[27]針對乙酸甲酯水解反應提出反應性分隔內壁蒸餾塔的設計，同時亦有實驗室小規模的實驗數據及小型模擬工廠實驗數據，文中提到反應性分隔內壁蒸餾塔的操作是可行的，以及使用模擬軟體如 Aspen Plus 做反應性分隔內壁蒸餾塔的模擬與實際實驗數據是吻合的，但文中的反應程度及產品純度並未達到理想的高轉化率及高純度。許智鈞(2)對於乙酸甲酯水解系統提出一系列完整討論各種 RDWC 熱整合可能型態的討論，文中指出在考慮年總成本的情況下，相較於傳統反應性蒸餾系統，RDWC 可在乙酸甲酯水解系統達到約莫 12% 的節省。何瑞鴻(1)在 Tung 與 Yu[33]及 Lin 等人[17]針對各種相對揮發度排序之反應蒸餾系統架構中，採用其中 6 個雙塔架構，對其進行反應性分隔內壁蒸餾塔熱整合之探討，將所採用的 6 個雙塔架構中，進行熱整合後均有相當程度的節能效益，而在年總成本上亦有相當大的改善。

1.3 研究動機與目的

有些情況下我們會從工廠的上游得到混醇廢液的進料，李丁讚和蘇鐘輝（2003）表示製藥廠之廢水主要來自於有機合成反應後，利用水相和有機相萃取分離時所產生之製程廢水，如圖 1-2，廢水成份包含高達 20~40% 的有機溶劑，其中含有乙醇、甲醇、正丁醇等化學物質。台灣工研院電子所王友志（2002）（<http://www.oeinfo.com/2005-07-15/1121425711805.html>）表示面板廠製造 LCD（Liquid Crystal Display）過程中需使用溶劑清洗沾附液晶分子，而醇類溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇等。中山大學環工所曾發表探討半導體產業製程與污染之文章（<http://www2.nsysu.edu.tw/IEE/lou/elec/web/process/semi.htm>），提到晶圓製程中每個步驟都使用有機溶劑，像是光阻液清洗、溼像液清除、蝕刻液清除及晶圓清洗等，如圖 1-3 所示，確保材料表面沒有污染物和粒子的干擾，醇類溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇等。試想將這些混合廢醇溶劑回收再利用，藉由設計反應蒸餾系統行酯化反應變成有用的有機溶劑。因此，對於混合醇酯化反應架構的分析是在工業用途上重要的議題。

反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)之研究文獻到目前為止所見不多，但以現有已發表的文獻來看，在設計反應性分隔內壁蒸餾塔前，須先針對原有的反應蒸餾系統(RD system)架構設計去做研究後，再進一步去進行熱整合，才能有效地利用反應性分隔內壁蒸餾塔之設計來達到節能之目的。由於此種分隔內壁之設計，除了因設備整合而減少了設備成本，在塔內設計上亦因藉由熱整合有效地避免再混和效應(Remixing effect)的發生，改善分離效率而減少能源消耗量。

本研究主要參考 Lee 等人[16]針對混合丁、戊醇酯化反應製程以「先酯化反應，後分離產物」之概念做設計所提出之兩種架構，進行反應性分隔內壁蒸餾塔之設計。其架構如圖 1-7:



(i)直接序列設計-水從反應蒸餾塔塔頂產出,乙酸丁酯和乙酸戊酯從塔底產出。
 (ii)間接序列設計-水和乙酸丁酯從反應蒸餾塔塔頂產出,乙酸戊酯從塔底產出。

圖 1-7 混合正丁戊醇酯化反應蒸餾製程之穩態設計架構

由於直接序列設計在反應蒸餾塔塔底因產生兩個酯類而有再混合效應(Remixing effect)，徒增再沸器蒸汽量，更因塔底乙酸規格造成汽提段板數增加而提高設備成本，而間接序列設計因只從反應蒸餾塔塔底取出乙酸戊酯，解決了直接序列設計反應蒸餾塔塔底之再混合效應(Remixing effect)。Lee 等人[16]利用傳統蒸餾塔之架構，有效地解決因再混合效應(Remixing effect)之影響，使其分離效率提升，成功改善能耗的問題。就目前已發表的文獻來看，鮮少有針對同一系統來探討再混合效應(Remixing effect)對於傳統反應蒸餾塔(RD)以及分隔內壁設計之影響，因此由此方向進行探討。本研究除了對混合正丁戊醇酯化系統參考此兩種反應蒸餾系統(RD system)架構設計各別作熱整合設計外，由於在模擬中塔底之乙酸規格而造成設備成本提高，為了詳細了解乙

酸對此系統之影響，另外也對混合正戊己醇酯化系統用相同架構進行模擬，觀察並比較兩系統之差異。

1.4 組織章節

本論文共分為五章，第一章為緒論，分別針對分隔內壁蒸餾塔(DWC)、反應性蒸餾塔(RD)及反應性分隔內壁蒸餾塔(RDWC)作概略性的介紹，並回顧其相關文獻，並闡述研究動機與目的，最後並對本文組織章節進行說明。第二章為本研究所模擬之兩種混合醇酯化系統在模擬中所使用之熱力學及動力學模式，以及熱力學參數，使模擬能夠精確描述真實系統。第三章則針對 Lee 等人 [16]所提出的兩種架構，分別對兩種醇酯化系統作反應性分隔內壁蒸餾塔設計之穩態分析。穩態設計結果將根據年總成本 (Total Annual Cost, TAC) 的計算，並探討整合效益及其節能原因。第四章的主題為反應性分隔內壁蒸餾塔之動態模擬與控制，本章將針對混合正戊、己醇酯化系統直接序列設計整合後架構之最適化設計結果進行動態模擬，且對系統採用適當之控制策略並針對系統動態的現象進行探討。第五章為本論文的結論，本章將綜合上述章節的研究結果與討論，提出本論文的結論。

2 混合醇酯化系統熱力學與動力學模式

2.1 前言

反應蒸餾系統是在液相進行反應，並結合蒸餾，即塔內維持汽液平衡及汽液液平衡的關係，利用各物質相對揮發度的不同，逐次蒸發冷凝並進行分離，達到純化的目的。因此，為使模擬接近真實系統，選用的熱力學模式需能足以描述系統中雙成份及三成份之汽液平衡及汽液液平衡的現象。本次使用的熱力學模式，在氣相方面，利用各個純物質之飽和蒸氣壓，並以維里係數 (Hayden and O'Connell, 1975) 修正乙酸在極低壓的情況下，產生聚合作用 (Association) 造成氣相的非理想性。在液相方面，選用 NRTL model (Non-Random Two-Liquid; Renon and Prausnitz, 1968) 估算液相之活性係數；為了更加符合模擬的正確性，必須收集文獻上相關的汽液平衡及汽液液平衡的實驗數據，回歸以求取符合本系統中各成份混合物相平衡之熱力學模式參數。此外，蒐集文獻上混合系統的共沸物資料，檢驗此熱力學模式是否能準確預測共沸物之組成及溫度。

在反應性蒸餾系統中，在液相有化學反應進行，因此在模擬過程中須給定適當的反應動力式。本研究在混合正丁、戊醇酯化系統中，採用與 Lee 等人[16]相同之酸性陽離子交換樹脂 Amberlist® 15 為觸媒相同之動力式；至於混合正戊、己醇酯化系統，由於在目前已發表之文獻中，在正己酯化系統中並無以 Amberlist® 15 發表之動力式，因此只能找尋相似之酸性陽離子交換樹脂 Amberlist® CSP2 之動力式來進行模擬。

2.2 熱力學模式

2.2.1 氣相熱力學模式

由於在混醇與乙酸反應的系統中，乙酸蒸氣在極低壓的情況下會產生結合作用，造成乙酸在氣相形成二聚體(Dimer)、三聚體(Trimer)等，因而偏離理想氣體。為了修正此非理想性的行為，利用各純物質在一溫度下之飽和蒸汽壓，以第二維里係數修正法(Hayden and O'Connell, 1975)修正逸壓(fugacity)，其公式如(2-1)所示。其聚合參數(Association Parameter, $i = j$)與溶合參數(Solvation Parameter, $i = j$)可自得 Aspen plus 內建資料庫，如表 2-1 及表 2-2 所示。

$$Z_m = 1 + \frac{B_p}{RT} \quad (2-1)$$

其中

$$B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij} \quad (2-2)$$

$$B_{ij} = (B_{free - nonpolar})_{ij} + (B_{free - polar})_{ij} + (B_{metastable})_{ij} + (B_{bound})_{ij} + (B_{chem})_{ij} \quad (2-3)$$

表 2-1 混合丁、戊醇酯化系統氣相結合參數列表

Component	HAc	BuOH	AmOH	BuAc	AmAc	H ₂ O
HAc	4.5	2.5	-	2	-	2.5
BuOH	2.5	2.2	-	1.3	-	1.55
AmOH	-	-	-	-	-	-
BuAc	2	1.3	-	0.53	-	1.3
AmAc	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	2.5	1.55	-	1.3	-	1.7

表 2-2 混合戊、己醇酯化系統氣相結合參數列表

Component	HAc	AmOH	HexOH	AmAc	HexAc	H ₂ O
HAc	4.5	-	-	-	-	2.5
AmOH	-	-	-	-	-	-
HexOH	-	-	-	-	-	-
AmAc	-	-	-	-	-	-
HexAc	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	2.5	-	-	-	-	1.7

2.2.2 液相熱力學模式

混合醇酯化系統選擇 NRTL Model 來描述液相行為，因為 NRTL Model 能處理非理想性的完全互溶和部份互溶的系統，且只需雙成份配對參數(binary interaction parameter)即可描述多成份系統，故使用 NRTL Model 來計算各成份之液相活性係數(γ_i)。NRTL Model 公式及計算液相活性係數參數之公式如(2-4)所示。

$$\ln r_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{nc} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} x_k \tau_k G_{ki}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{kj} x_k} \right] ; \quad (2-4)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}), \quad \tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T(K)}, \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 0, \quad c_{ij} = c_{ji} = \alpha$$

混合醇酯化系統共有六成份，即需要十五組的配對參數。本研究於混合正丁、戊醇酯化系統的模擬中，採用 Lee 等人[16]所回歸之配對參數進行模擬。表 2-3 為 Lee 等人[16]回歸之參數列表；另外混合正丁、戊醇酯化系統之成份與共沸點排序實驗數據及回歸結果整理至表 2-4，其結果顯示比實驗數據多出了二個共沸點，分別是丁醇+乙酸戊酯+水和乙酸+丁醇+乙酸丁酯，但此二共沸點溫度排序在中間，故不會影響我們模擬的真實性。

表 2-3 混合正丁、戊醇酯化系統 NRTL Model 參數列表

Comp. i	HAc	HAc	HAc	HAc	HAc
Comp. j	BuOH	AmOH	BuAc	AmAc	H ₂ O
aij	13.513	0	-2.909	0	0
aji	-8.415	0	3.0379	0	0
bij (K)	-4129	41.866	1194.7	-37.94	-110.6
bji (K)	2580.4	150.87	-1000	214.55	424.02
cij	0.18	0.3	0.301	0.2	0.2987

Comp. i	BuOH	BuOH	BuOH	BuOH	AmOH
Comp. j	AmOH	BuAc	AmAc	H ₂ O	BuAc
aij	0	1.2268	0	0	-0.039
aji	0	-2.861	0	0	0.0734
bij (K)	125.45	-442.3	203.57	161.48	793.01
bji (K)	-110.6	1264.2	138.54	1186.4	-391.9
cij	0.3	0.3112	0.3	0.3962	0.2662

Comp. i	AmOH	AmOH	BuAc	BuAc	AmAc
Comp. j	AmAc	H ₂ O	AmAc	H ₂ O	H ₂ O
aij	0	0	0	-5.519	0
aji	0	0	0	-6.472	0
bij (K)	-144.8	57.328	128.17	2428.1	254.47
bji (K)	320.65	1424.8	-113.6	3774.4	2221.5
cij	0.3009	0.2869	0.3	0.3116	0.2

表 2-4 混合正丁、戊醇酯化系統成份與共沸點排序

實驗數據及回歸結果比較

Component	Experimental data		Computed data	
	mole fraction	temp. °C	mole fraction	temp. °C
*BuOH/BuAc/H ₂ O	(0.0726,0.224,0.7034)	90.38	(0.0912,0.2142,0.6946)	90.44
*BuAc/H ₂ O	(0.299, 0.701)	91	(0.2871, 0.7129)	90.98
*BuOH/AmAc/H ₂ O	-	-	(0.1882,0.0823,0.7295)	91.82
*BuOH/H ₂ O	(0.247, 0.753)	92.8	(0.2458,0.7542)	92.85
*AmOH/AmAc/H ₂ O	(0.046, 0.107, 0.847)	94.9	(0.0418, 0.1352, 0.823)	94.76
*AmAc/H ₂ O	(0.166,0.834)	95.2	(0.1696, 0.8304)	94.9
*AmOH/H ₂ O	(0.146,0.854)	95.8	(0.1471, 0.8529)	96
H ₂ O	1	100.02	1	100.02
BuOH/BuAc	(0.773, 0.227)	117	(0.7614, 0.2386)	117.01
BuOH	1	117.68	1	117.68
HAc	1	118.01	1	118.01
HAc/BuOH/BuAc	-	-	(0.4283,0.4754,0.0963)	122.43
HAc/BuOH	(0.404, 0.596)	122.6	(0.4174, 0.5826)	122.48
BuAc	1	126.01	1	126.01
AmOH	1	137.68	1	137.68
AmAc	1	147.71	1	147.71

*Heterogeneous Azeotrope

在混合正戊、己醇酯化系統中，正戊醇酯化配對之參數，則採用 Lee 等人[16]之回歸參數；正己醇酯化系統之參數，則採用 Schmitt 與 Hasse[28]針對正己酯化反應蒸餾之相平衡所回歸出來的參數來進行模擬。剩餘的兩系統交錯配的之參數，則因文獻上缺乏配對實驗數據而採用 Aspen Plus 內建參數。表 2-5 為混合正戊、己醇酯化系統所採用之 NRTL 參數及來源。表 2-6 為混合正丁、戊醇酯化系統之成份與共沸點排序實驗數據及回歸結果。回歸結果比實驗數據多出了四個共沸點，分別是戊醇+乙酸己醇+水、己醇+乙酸戊醇、戊醇+己醇+乙酸戊酯及戊醇+己醇+乙酸己酯，但此四共沸點溫度排序在中間，故不會影響我們模擬的真實性。

表 2-5 混合正戊、己醇酯化系統 NRTL Model 參數列表

Comp. i	HAc	HAc	HAc	HAc	HAc
Comp. j	AmOH	HexOH	AmAc	HexAc	H ₂ O
Source	Lee et al.	Schmitt & Hasse	Lee et al.	Schmitt & Hasse	Lee et al.
aij	0	-2.8409	0	-2.9897	0
aji	0	0.8255	0	5.8822	0
bij (K)	41.866	1091.78	-37.94	801.34	-110.6
bji (K)	150.87	-351.26	214.55	-1264.46	424.02
cij	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2987

Comp. i	AmOH	AmOH	AmOH	AmOH	HexOH
Comp. j	HexOH	AmAc	HexAc	H ₂ O	AmAc
Source	Aspen	Lee et al.	Aspen	Lee et al.	Aspen
aij	1.0548	0	0	0	0
aji	1.005	0	0	0	0
bij (K)	-536.7770	-144.8	127.2314	57.328	67.7188
bji (K)	-211.1423	320.65	150.269	1424.8	191.4062
cij	0.3	0.3009	0.3	0.2869	0.3

表 2-5 混合正戊、己醇酯化系統所採用之 NRTL 參數

Comp. i	HexOH	HexOH	AmAc	AmAc	HexAc
Comp. j	HexAc	H ₂ O	HexAc	H ₂ O	H ₂ O
Source	Schmitt &Hasse	Schmitt &Hasse	Aspen	Lee et al.	Schmitt &Hasse
aij	2.6355	-3.1777	0	0	-1.3148
aji	-3.2599	-0.1522	0	0	-1.7481
bij (K)	-839.81	1381.31	126.173	254.47	998.70
bji (K)	1225.85	1945.07	-111.433	2221.5	3545.58
cij	0.3	0.3323	0.3	0.2	0.2

表 2-6 混合正戊、己醇酯化系統成份與共沸點排序

實驗數據及回歸結果比較

Component	Experimental data		Computed data	
	mole fraction	temp. °C	mole fraction	temp. °C
*AmOH/AmAc/H ₂ O	(0.046,0.107,0.847)	94.9	(0.0418,0.1352,0.8230)	94.76
*AmAc/H ₂ O	(0.166, 0.834)	95.2	(0.1696, 0.8304)	94.90
*AmOH/HexAc/H ₂ O	-	-	(0.1203,0.0307,0.849)	95.79
*AmOH/H ₂ O	(0.146, 0.854)	95.8	(0.1471,0.8529)	96.00
*HexOH/HexAc/H ₂ O	(0.235,0.060,0.705)	96.00	(0.0363,0.0544,0.5862)	97.39
*H ₂ O/HexAc	(0.926,0.074)	97.40	(0.9168, 0.0823)	97.58
*H ₂ O/HexOH	(0.926,0.074)	97.80	(0.9279, 0.0721)	97.99
H ₂ O	1	100.02	1	100.02
HAc	1	118.01	1	118.01
AmOH	1	137.68	1	137.68
*HexOH/AmAc	-	-	(0.7707, 0.2293)	146.41
*AmOH/HexOH/AmAc	-	-	(0.0173,0.0461,0.9367)	147.25
AmAc	1	147.71	1	147.71
HexOH	1	157.63	1	157.63
*AmOH/HexOH/HexAc	-	-	(0.0481,0.1519,0.8000)	168.63
HexAc	1	171.21	1	171.20

*Heterogeneous Azeotrope

2.3 蒸餘曲線圖 (Residual Curve Maps)

所謂蒸餘曲線是描述多成分的混合物在批式蒸餾中以極慢的速度蒸發，殘留液相組成隨著時間而改變之過程。

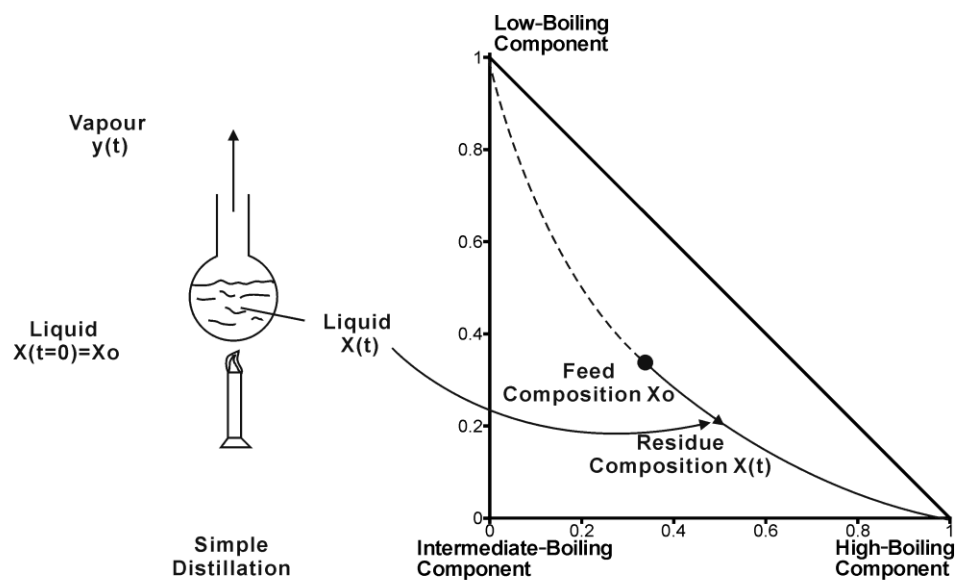


圖 2-1 簡單批式蒸餾示意圖與蒸餘曲線圖

(Doherty and Malone, 2001)

在進行反應蒸餾系統的設計之前，可先藉由觀察蒸餘曲線圖來了解系統蒸餾的路徑與特性。由蒸餘曲線圖可清楚的看到組成空間中之蒸餘曲線其不穩定節點 (Unstable Node)、穩定節點 (Stable Node)、鞍點 (Saddle) 及蒸餾邊界 (Distillation Boundary, 不同終點蒸餘曲線組成的區域範圍之邊界)。其中不穩定節點 (Unstable Node) 為蒸餘曲線的起點，為最低沸點的共沸點或純物質；穩定節點 (Stable Node) 為蒸餘曲線的終點，為最高沸點的共沸點或純物質；鞍點 (Saddle) 會造成蒸餘曲線方向改變的分歧點；由圖 2-2 所示，蒸餘曲線由最低沸點的不穩定節點出發，經過鞍點而最後到達穩定節點，其中每一條蒸餘曲線不會相交。

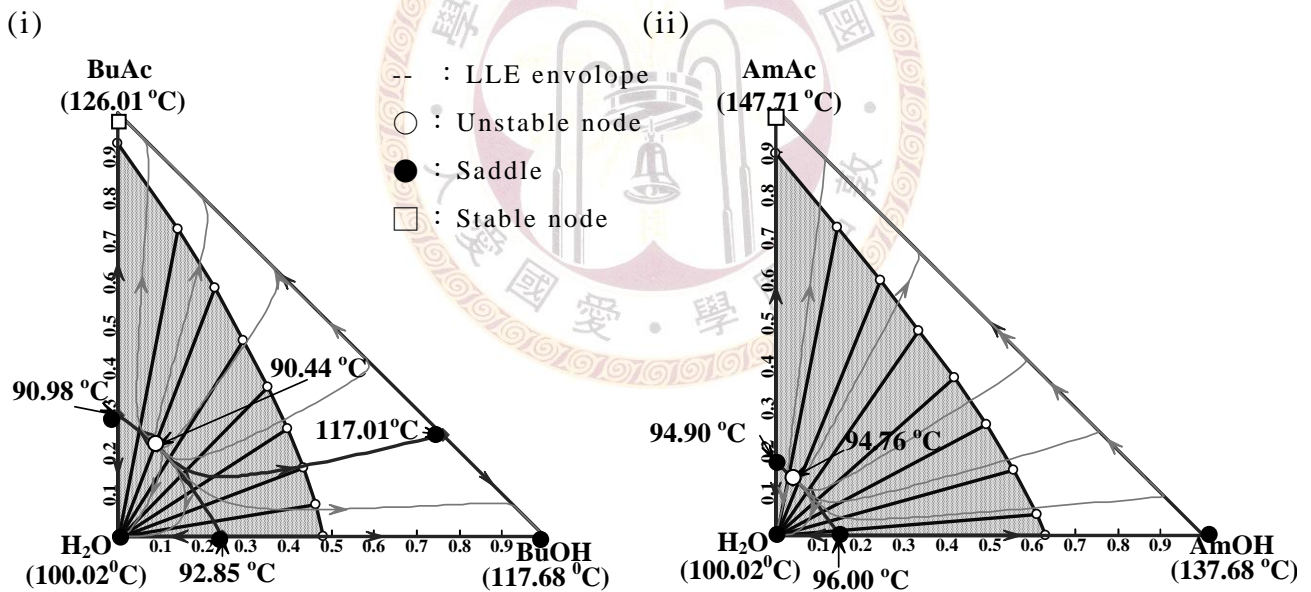


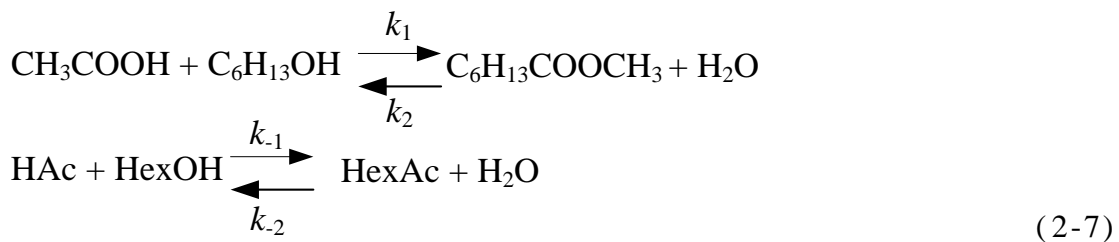
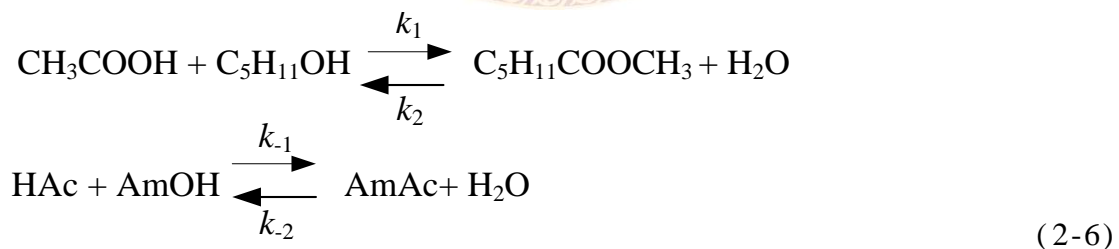
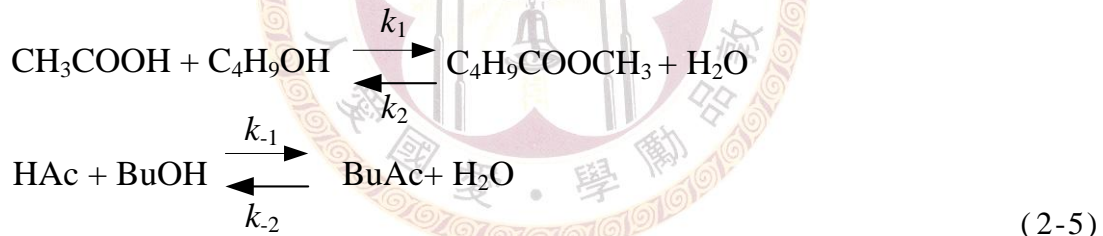
圖 2-2 混合醇酯化系統三成份蒸餘曲線圖

(i) 丁醇+乙酸丁酯+水 (ii) 戊醇+乙酸戊酯+水

圖 2-2 為混合醇酯化系統在一大氣壓 40°C 下的蒸餘曲線圖，分別是丁醇+乙酸丁酯+水、戊醇+乙酸戊酯+水。此兩張圖分別為兩混醇酯化系統之最輕共沸點的組成，其最輕共沸點座落在很大的兩相區內，且液液平衡線皆指向純水，皆可在設計反應蒸餾塔塔頂使用分相槽 (decanter)，打破蒸餾邊界得到產物純水，因此此兩混醇酯化系統皆可用相同之架構來進行模擬。

2.4 動力學模式

在模擬反應性蒸餾系統過程中，需給定適當的反應動力式描述在液相的化學反應。以下正丁醇、正戊醇及正己醇與乙酸之並行酯化反應，反應式表示如下：



正丁、戊醇酯化反應採用與 Lee 等人[16]相同之固體異相酸性觸媒 Amberlist® 15 當催化劑，並且取自相同出處，比起過去使用硫酸等勻相的酸性觸媒，非勻相酸性固態觸媒-離子交換樹脂具有少腐蝕性、易更換塔中觸媒等優點，故這幾年來被廣泛使用中。Amberlist® 15 為離子交換樹脂，其顆粒大小約略低於 0.5mm，即可忽略內部質傳速率；在己醇酯化反應中，由於文獻上並未找到相同之觸媒之動力式來進行模擬，因此只能選用另一固體異相酸性觸媒 Amberlist® CSP2。

其反應速率式如表 2-7 所示。BuAc 動力式取自 Gangadwala et al.[9]，AmAc 動力式取自 Lee et al.[15]，HexAc 動力式取自 Schmitt 與 Hasse[28]。



表 2-7 乙酸丁酯、乙酸戊酯及乙酸己酯之反應動力式

System	k_1 T=402K	K_{eq} T=402K
(1) BuAc		
$r = m_{cat} \left(k_1 a_{HAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuAc} a_{H_2O} \right)$	2.23×10^{-3} [kmole/(kgcat·s)]	9.75
$k_1 = 3.3856 \times 10^6 \exp(-70660/RT),$ $k_{-1} = 1.0135 \times 10^6 \exp(-74241.7/RT)$		
(2) AmAc		
$r = m_{cat} \left(k_1 C_{HAc} C_{BuOH} - k_{-1} C_{BuAc} C_{H_2O} \right)$	5.9×10^{-6} [m ⁶ /(kmol·kgcat·s)]	2
$k_1 = 31.1667 \exp(-51740/RT)$ $k_{-1} = 2.2533 \exp(-45280/RT)$		
(3) HexAc		
$r = m_{cat} \left(k_1 a_{HAc} a_{HexOH} - k_{-1} a_{HexAc} a_{H_2O} \right)$	$2.09 \times 10^{-3} \sim 4.90 \times 10^{-5}$ [kmole/(kgcat·s)]	29.5
$k_1 = [4883.18 - 4769.06 X_{HexOH}] \exp(-49000/RT)$ $k_{-1} = [4883.18 - 4769.06 X_{HexOH}] \exp(-46215/RT)$		
R=8.314 [kJ/kmol/K], T [K], r [kmol/s], mcat [kgcat], Ci [kmol/m ³ cat], X _{HexOH} = mole fraction of hexanol		

觀察兩個反應式 k_1 的單位並不適用於使用之套裝軟體中，必須轉換單位及將觸媒填充量一併考慮。假設在每一塔板上觸媒填充量為塔板 liquid holdup 的 50%，且 Amberlist® 15 觸媒密度為 770kg/m^3 ，Amberlist® CSP2 觸媒密度為 600kg/m^3 。經由轉換之後，速率常數如下所示：

(1) BuAc

$$k_1 = 3.3856 \times 10^6 \exp(-70660 / RT) \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ holdup}}$$

$$= 1.3 \times 10^9 \exp(-70660 / RT) \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ holdup} \cdot \text{sec}} \quad (2-8)$$

$$k_{-1} = 1.0135 \times 10^6 \exp(-74241.7 / RT) \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ holdup}}$$

$$= 3.9 \times 10^8 \exp(-74241.7 / RT) \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \text{ holdup} \cdot \text{sec}} \quad (2-9)$$

(2) AmAc

$$k_1 = 31.1667 \exp(-51740 / RT) \frac{\text{m}^3}{\text{kmole} \cdot \text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ holdup}}$$

$$= 1.2 \times 10^4 \exp(-51740 / RT) \frac{\text{m}^6}{\text{kmol} \cdot \text{m}^3 \text{ holdup} \cdot \text{sec}} \quad (2-10)$$

$$k_{-1} = 2.2533 \exp(-45280 / RT) \frac{\text{m}^6}{\text{kmole} \cdot \text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3 \text{ holdup}}$$

$$= 867.5 \exp(-45280 / RT) \frac{\text{m}^6}{\text{kmol} \cdot \text{m}^3 \text{ holdup} \cdot \text{sec}} \quad (2-11)$$

(2)HexAc

$$k_1 = [4883 \cdot 18 - 4769 \cdot 06 X_{HexOH}] \exp(-49000 / RT) \frac{kmol}{kgcat \cdot sec} \times 600 \frac{kgcat}{m^3} \times 0.5 \frac{m^3}{m^3 holdup}$$

$$= [1.46 \times 10^6 - 1.43 \times 10^6 X_{HexOH}] \exp(-49000 / RT) \frac{kmol}{m^3 holdup \cdot sec} \quad (2-12)$$

$$k_{-1} = [4883 \cdot 18 - 4769 \cdot 06 X_{HexOH}] \exp(-46215 / RT) \frac{kmol}{kgcat \cdot sec} \times 600 \frac{kgcat}{m^3} \times 0.5 \frac{m^3}{m^3 holdup}$$

$$= [1.46 \times 10^6 - 1.43 \times 10^6 X_{HexOH}] \exp(-46215 / RT) \frac{kmol}{m^3 holdup \cdot sec} \quad (2-13)$$

轉換過後，乙酸丁酯及乙酸己酯之反應速率單位由 $\frac{kmole}{sec}$ 變成

$\frac{kmole}{m^3 holdup \cdot sec}$ ，乙酸戊酯之反應速率單位由 $\frac{kmole}{sec}$ 變成 $\frac{m^6}{kmol \cdot m^3 holdup \cdot sec}$ ，

即填充觸媒量由重量(公斤)變體積(立方米)。

3 穩態設計

3.1 前言

本研究主要參考 Lee 等人[16]對混合正丁、戊醇酯化系統所提出之「先反應後分離」之兩種架構直接序列設計和間接序列設計-「水相回流」，分別針對混合正丁、戊醇酯化系統以及混合正戊、己醇酯化系統，進行反應性分隔內壁蒸餾塔之穩態設計與模擬，採用 Aspen Plus 其 RadFrac 之模組進程序之模擬，包括各塔板之總質量及成份質量與總能量平衡式、汽液（液）相平衡方程式等計算，並藉由程序最小年總成本（TAC）的計算來進行最適化設計。

3.2 架構設計概念

3.2.1 直接序列設計

參考第一章前言部分的分隔內壁蒸餾塔之介紹後，可以了解分隔內壁蒸餾塔的可能架構有三種，分別是塔頂隔牆、塔中隔牆、塔底隔牆；直接序列設計主要是由第一根反應蒸餾塔塔頂之異相共沸點進入分相槽後，水相產出純水，有機相全回流至塔內；而反應蒸餾塔塔底產出較重混合酯類後，進入第二根蒸餾塔做分離，於蒸餾塔塔頂得到較輕之酯類，並於塔底得到較重之酯類。圖 3-1 為混醇酯化系統直接序列設計之流程圖。

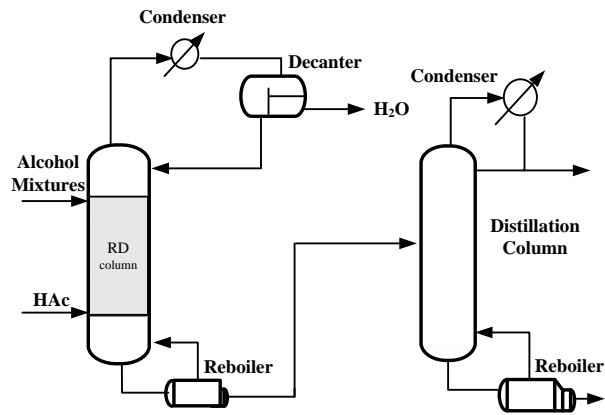


圖 3-1 直接序列設計之流程圖

根據 Lee 等人[16]之結果我們可以從圖 3-2 之左圖看出在混合丁、戊醇酯化系統中反應蒸餾塔塔底因產生兩個酯類而有再混合效應。

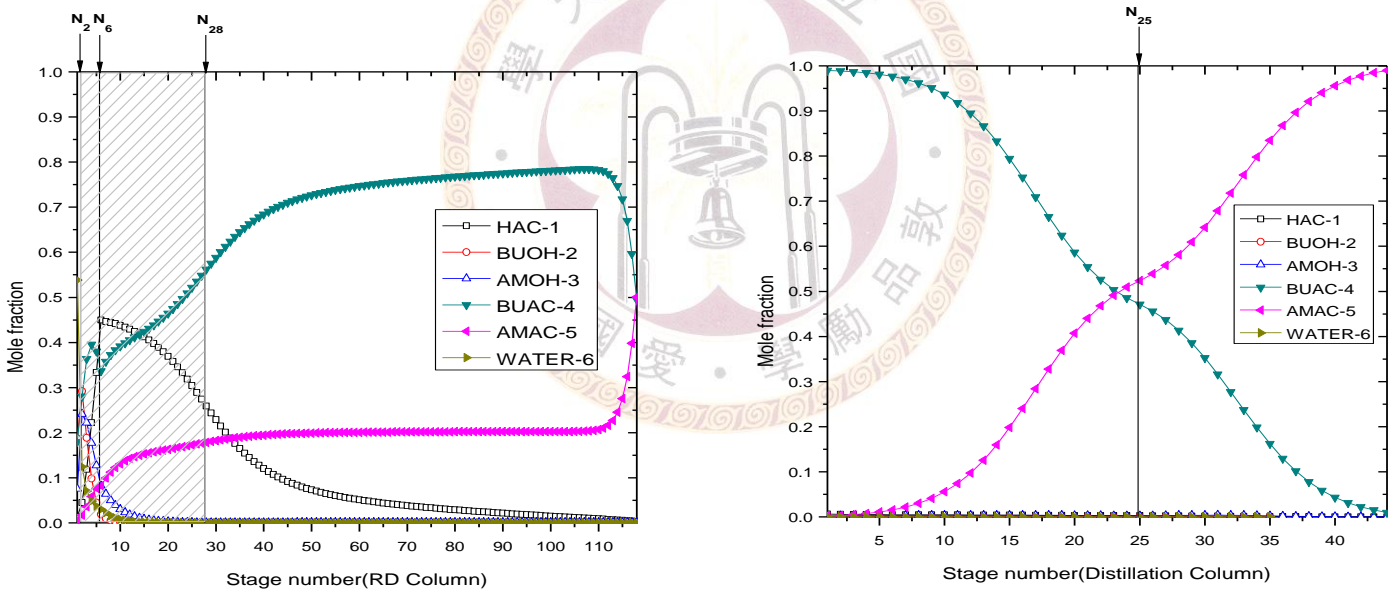


圖 3-2 混合丁、戊醇酯化系統直接序列設計最適化架構組成分佈圖

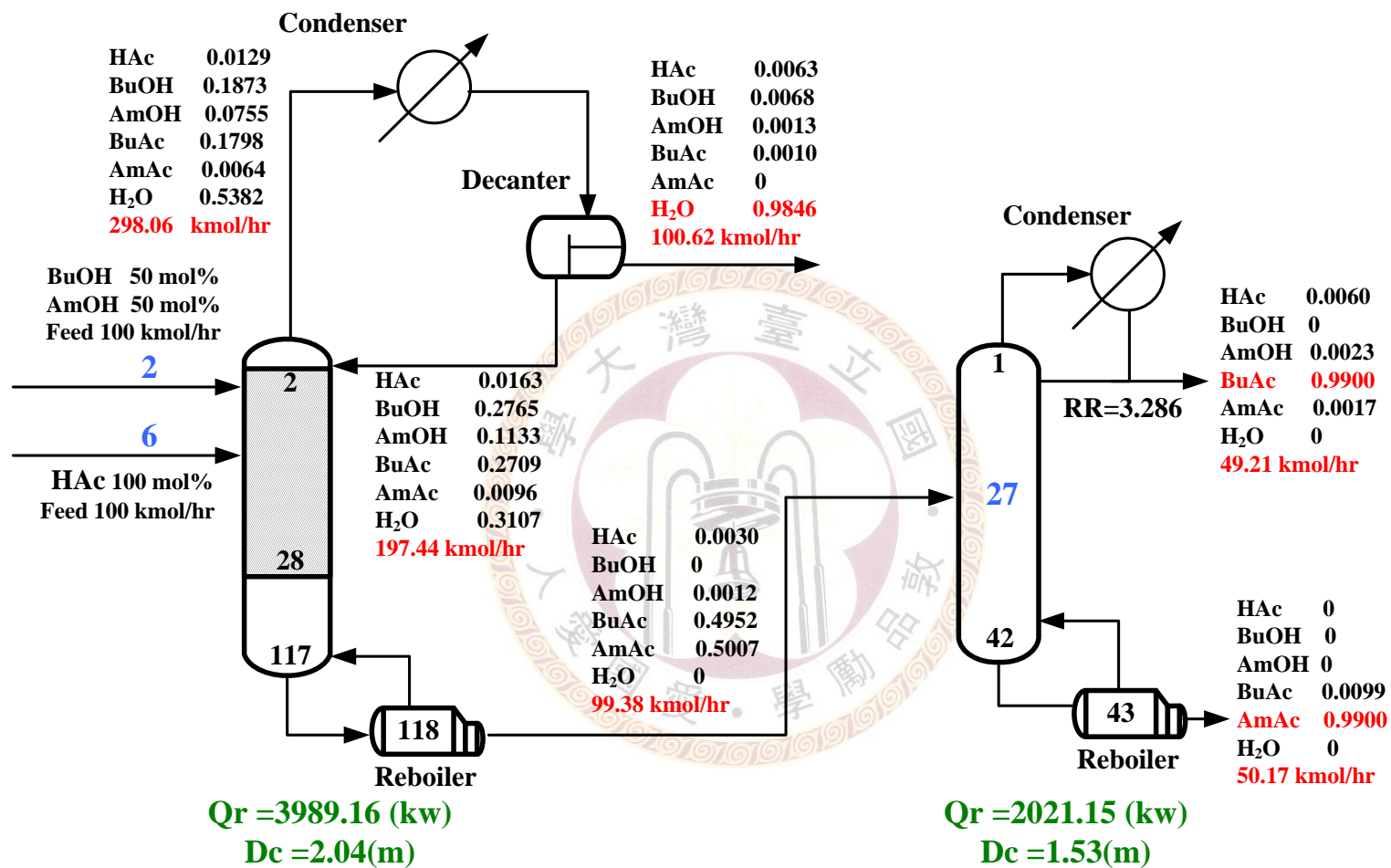


圖 3-3 混合正丁、戊醇酯化系統 直接序列設計 反應蒸餾塔塔底乙酸規格 0.3mol% 之最優化流程圖

因此在維持原架構的情況下，針對反應蒸餾塔之塔底來進行整合，利用第二根分離塔之進料相同板之蒸汽取代原本反應蒸餾塔之再沸器，整合示意圖如圖 3-4 所示：

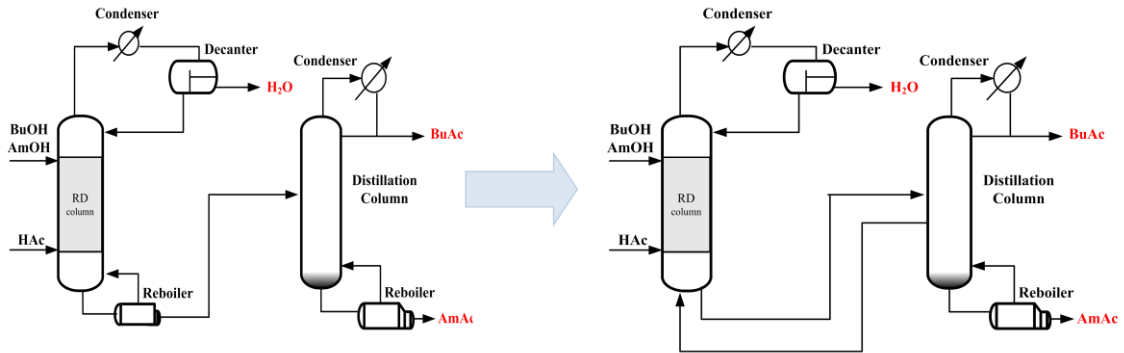


圖 3-4 混合正丁、戊醇酯化系統直接序列設計熱整合示意圖

3.2.2 間接序列設計-「水相回流」

間接序列設計-「水相回流」即類似使用挾帶劑的設計，下圖為混合丁、戊醇酯化系統間接序列設計之流程圖。

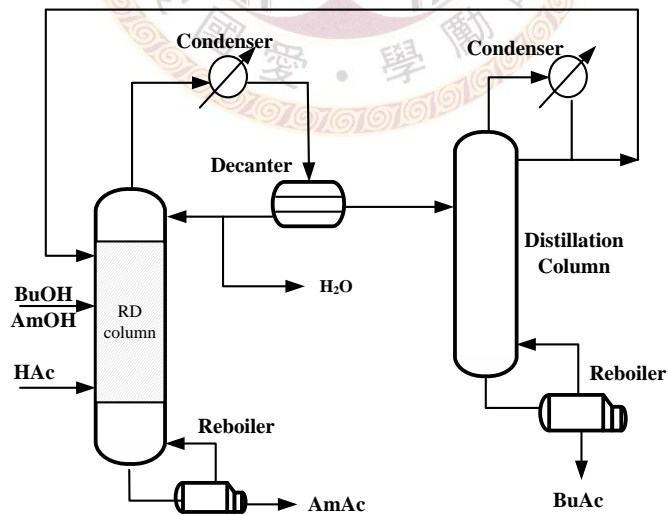


圖 3-5 混合正丁、戊醇酯化系統間接序列設計-「水相回流」流程圖

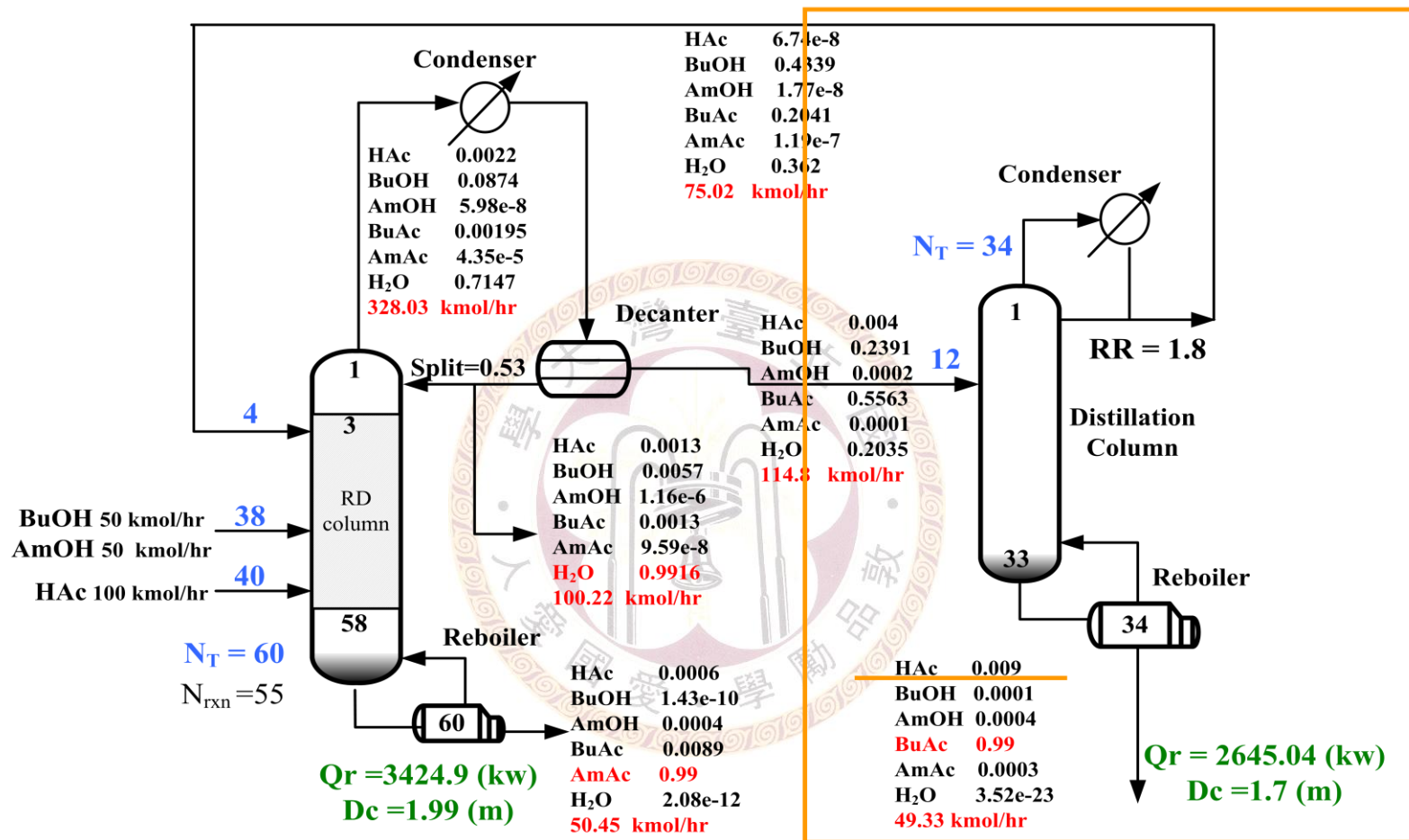


圖 3-6 混合正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(等莫耳進料)之最適化流程圖

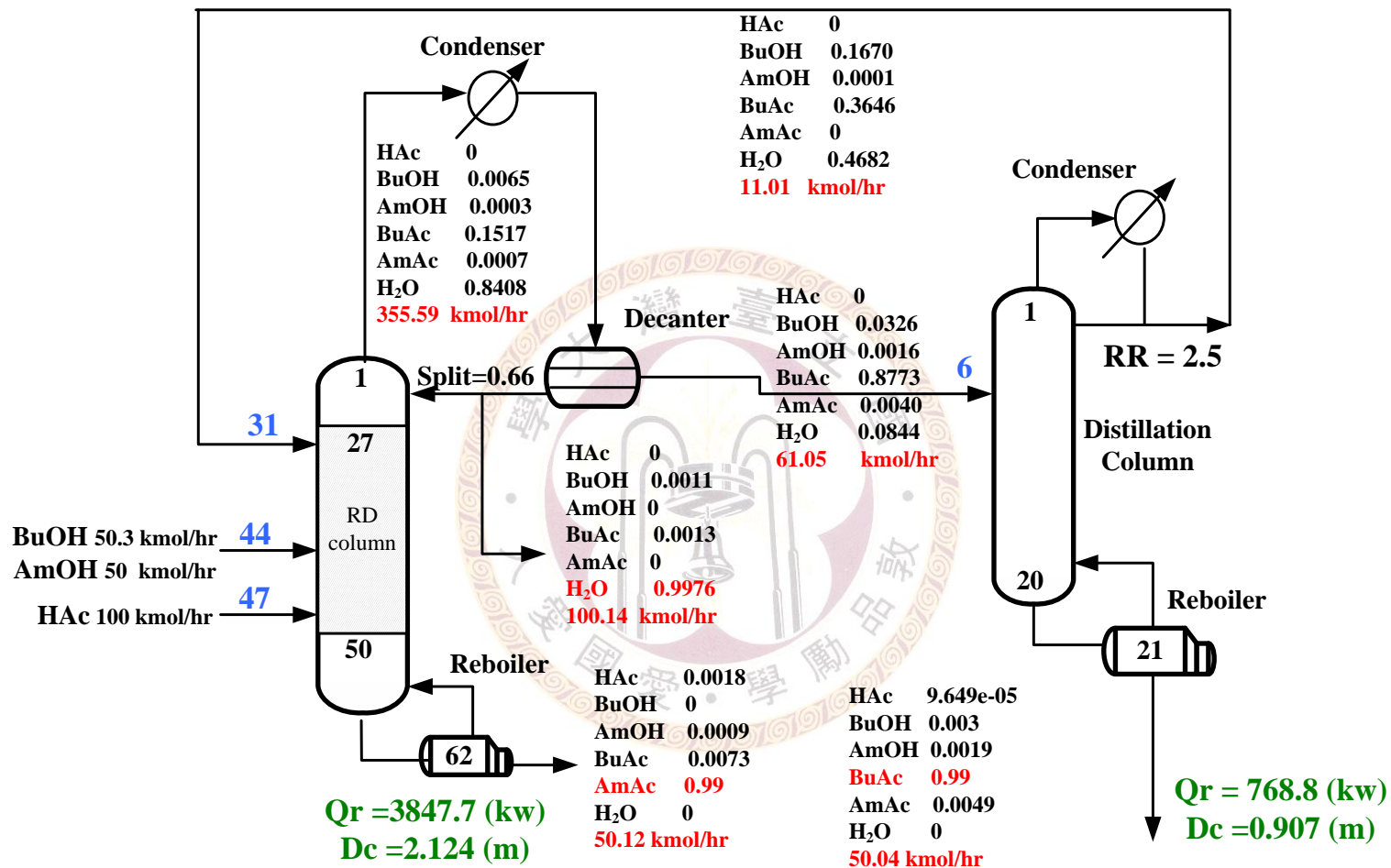


圖 3-7 混合正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(正丁醇過量)之最適化流程圖

與直接序列設計不同的是，間接序列設計-「水相回流」是從反應蒸餾塔塔底取出乙酸戊酯，由於在此架構中，未反應完之乙酸皆由第二根塔之下方與乙酸丁酯一併出料，造成第二根塔為了分離乙酸及乙酸丁酯而耗費相當大的能耗，因此利用丁醇過量的方式提高轉化率之方式，解決了乙酸以及乙酸丁酯難以分離之問題。由圖 3-8 可以看出此設計解決了直接序列設計反應蒸餾塔塔底再混合效應；由於塔頂最輕共沸組成也含有水，以水相當中的水當作挾帶劑與較重的乙酸丁酯形成最輕共沸物，進入分相槽後，有機相全流入第二根蒸餾塔，在塔底分離出乙酸丁酯，因此也避免了直接序列設計之蒸餾塔須分離沸點相近的酯類，接著再將塔頂產物回流至反應蒸餾塔做反應。

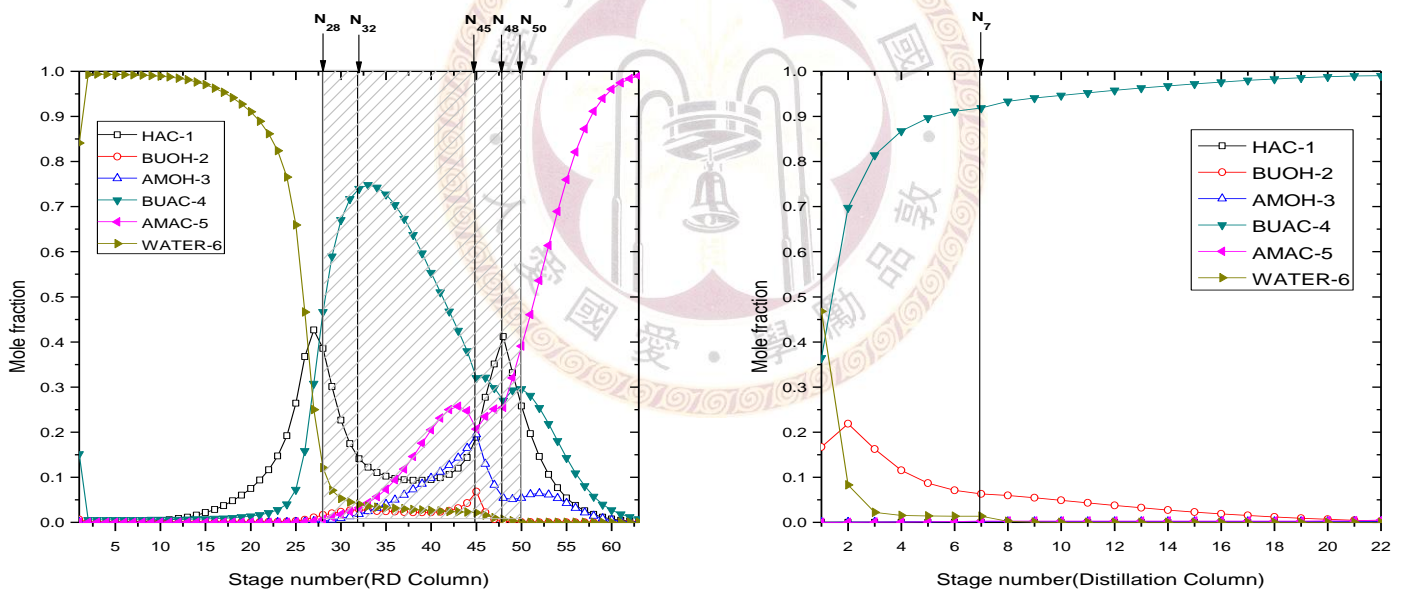


圖 3-8 正丁、戊醇酯化系統 間接序列設計-「水相回流」(正丁醇過量)
最適化架構之組成分佈圖

在一般間接序列設計之架構下，若要進行熱整合設計，試必得在塔頂進行整合，可參考第一章前言圖 1-4 分隔內壁蒸餾塔之整合概念，但 Lee 等人[16]所提出的架構，是在塔頂藉由分相槽分離出有機相，在流至第二根蒸餾塔作分離，所以並不適用於分隔內壁整合之概念。若要保持原本使用挾帶劑設計之架構，僅能從兩根塔底之再沸器來進行整合，如圖 3-9 所示，將第二根之再沸器用反應蒸餾塔之蒸氣進行整合，然後乙酸丁酯利用蒸餾塔側流的方式出料。

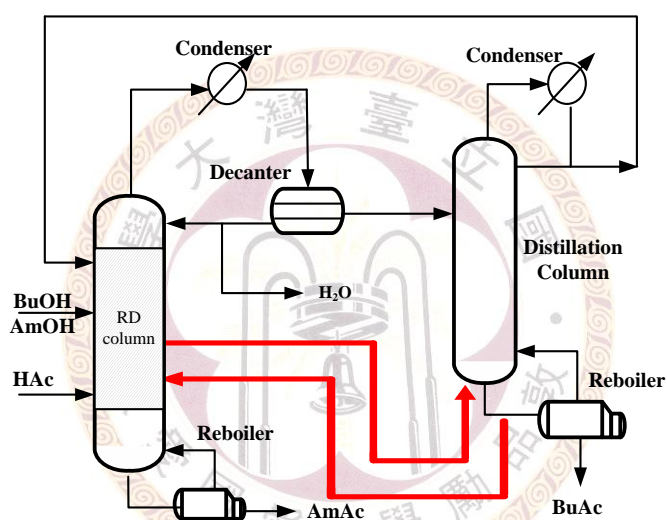


圖 3-9 正丁、戊醇酯化系統間接序列設計-「水相回流」熱整合示意圖

但此種整合方式之可行性，我們可以由組成分布圖來看，如圖 3-8 所示，由於在第二根蒸餾塔內，其主要成分為乙酸丁酯、水以及未反應完之正丁醇，另外從反應蒸餾塔之組成分布可以看到，若將反應蒸餾塔之蒸氣來進行整合，會將塔內除了上述三個成分外之成分如乙酸、乙酸戊酯，以及未反應完之戊醇，一併帶至第二根蒸餾塔中，不僅無法達到熱整合之效果，反而消耗更多能源。故接下來之章節，我們只針對直接序列設計進行熱整合之模擬，並將熱整合之架構與間接序列設計-「水相回流」架構一併比較，並且作能耗之探討。所以在接下來

的章節中，首先我們會先針對正丁、戊醇酯化系統進行熱整合之穩態模擬，接著再對正戊、己醇酯化系統作未整合前架構以及整合後之穩態模擬，最後針對兩系統之模擬結果進行比較及總結。



3.3 混合正丁、戊醇酯化系統熱整合穩態設計

3.3.1 設計概念

直接序列設計整合架構，可以參考圖 3-1 所示。為了比較原架構和整合後之架構，再混合效應對系統之影響，所以在進行最適化設計時，我們將固定以下之變數：1.反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；2.反應蒸餾塔精餾段板數 (N_R)；3.反應蒸餾塔汽提段板數 (N_S)；4.乙酸進料位置 (N_{FHAc})；5.混合醇進料位置(N_{FOH})；6.蒸餾塔總板數 (N_T)，因此我們以 7.第二根蒸餾塔液氣交換之位置(N_F)；8.第二根蒸餾塔之側流氣體流率(SV)，當作最適化設計之變數。

在進行直接序列設計熱整合模擬之前，為了與 Lee 等人[16]結果相比較，我們做了相同之假設：

- (1) 混醇與乙酸進料各為 100 kmol/hr 且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol% 丁醇與 50mol% 戊醇。
- (3) 塔內並無液液相存在，皆為氣液兩相。
- (4) 冷凝器塔內氣相分率為零。
- (5) 分相槽溫度為 40°C。
- (6) 反應蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm，傳統蒸餾塔塔板堰高為 5.08 cm。
- (7) 固態觸媒 Amberlyst 15 密度為 770kg/m³，且在反應段填充量為液體在塔板內滯留體積的一半。
- (8) 選擇混合醇於乙酸上方進料，在反應段充分混合進行反應，並且限定乙酸丁酯規格 99mol%，乙酸戊酯規格 99mol%，以及第二根蒸餾塔塔頂之乙酸限制為 0.6mol%

由於在原架構中，塔底除了主要產出乙酸丁酯和乙酸戊酯外，尚有較多的反應物乙酸。此殘餘的乙酸會進入第二根蒸餾塔，影響乙酸丁酯和乙酸戊酯規格。在反應蒸餾塔塔底乙酸濃度在 0.3mol% 內才可使第二根蒸餾塔之產物達規格，如圖 3-4 所示。

但由圖 3-3 可以看出，在第二根蒸餾塔當中大部份之乙酸皆由塔頂上方與乙酸丁酯一同出料，為了比較與原架構之差異，我們改以訂定第二根蒸餾塔塔頂之乙酸規格為 0.6mol% 當作我們最適化設計之限制。為了簡化最適化步驟，側流氣體流率每 1kmol/hr 做間隔改變，直到找到最小成本之設計變數。

3.3.2 最適化設計之結果

經由最適化步驟後，我們得到混合正丁、戊醇系統直接序列設計熱整合後之最適化結果，如下圖所示，我們可以第二根蒸餾塔之液氣交換板為 29 板以及側流氣體流率為 413kmol/hr 時，有最小年總成本 (TAC)。

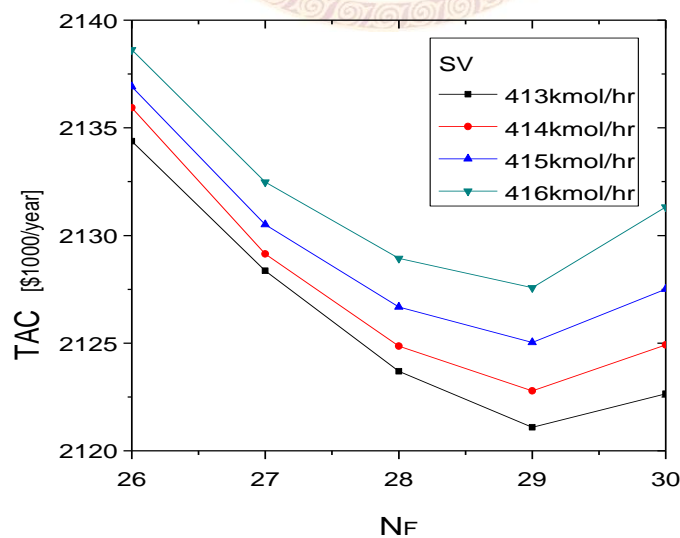


圖 3-10 直接序列設計熱整合架構之年總成本關係圖

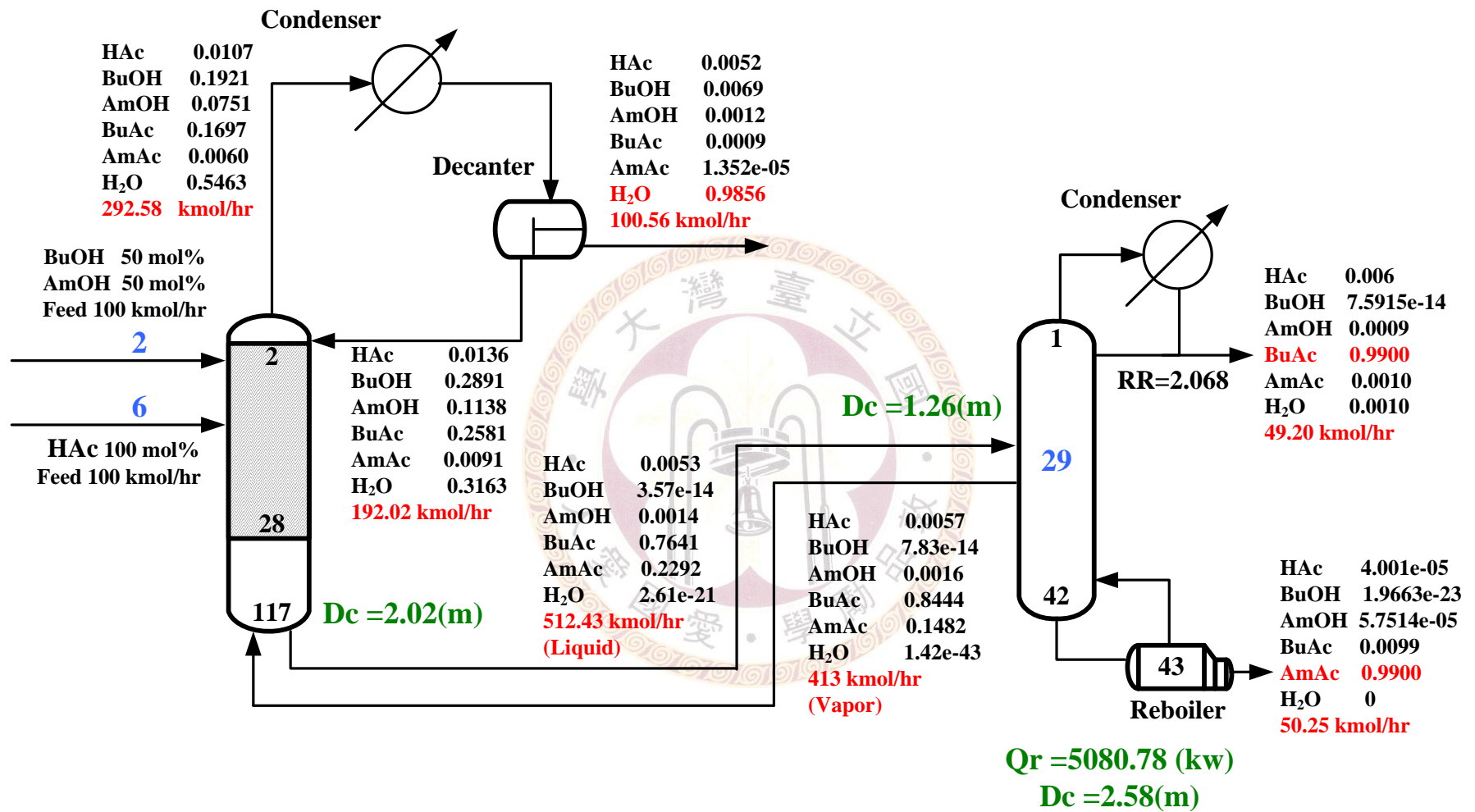


圖 3-11 直接序列設計熱整合之最適化流程圖

表 3-1 直接序列設計整合後之最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Distillation Column
Total no. of trays including the reboiler	117	43
No. of trays in rectifying section (N_R)	0	
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	27	
No. of trays in stripping section (N_s)	90	
Acetic acid feed tray	1	
Mixed alcohols feed tray	5	
Distillation column feed tray		29
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed alcohol(kmol/hr)	100	
Top product flow rate (kmol/hr)	100.62	49.20
Bottom product flow rate (kmol/hr)		50.25
X_D		
HAc (m.f.)	0.006	0.006
BuOH (m.f.)	0.069	0
AmOH (m.f.)	0.012	0.00099
BuAc (m.f.)	0.001	0.99
AmAc (m.f.)	1.32E-05	0.01
H ₂ O (m.f.)	0.9856	0
X_B		
HAc (m.f.)		4.001E-05
BuOH (m.f.)		0
AmOH (m.f.)		5.75E-05
BuAc (m.f.)		0.0099
AmAc (m.f.)		0.99
H ₂ O (m.f.)		0
Reboiler duty (kw)		5080.78
Total capital cost/3 (\$1000)	997.29	448.39
Total operating cost (\$1000/yr)	11.37	566.43
Catalyst cost	97.61	0
TAC (\$1000/yr)	1106.27	1014.82
Total reboiler duty (kw)		5080.78
Total TAC (\$1000/yr)		2121.09

3.3.3 熱整合前後之結果及討論

表 3-2 各架構之能耗及年總成本之比較

Case	直接序列設計	直接序列設計 (整合後)	間接序列設計 「水相回流」 (等莫耳進料)	間接序列設計 「水相回流」 (正丁醇過量)
Qr (kw)	6010.3	5080.78	6069.9	4616.5
Qr saving	-	-15.4%	1.0%	-23.2%
Total capital cost/3 (\$1000)	1505.5	1445.68	1295.33	945.8
Total operating cost (\$1000/yr)	781.2	577.8	642.65	597.9
TAC (\$1000/yr)	2286.7	2121.09	1937.98	1543.7

由表 3-2 來看，直接序列設計整合後之結果顯示，雖然反應性分隔內壁之設計，雖然能夠有效地消除再混合效應所造成之能耗，但卻沒辦法避免原架構乙酸及乙酸丁酯需耗費大量板數分離之現象，而造成設備成本依然比間接序列設計-「水相回流」之架構還要來的大上許多。至於能耗部分，由於整合後還是無法避免乙酸及乙酸丁酯所造成之現象，所以在能耗方面還是略大於間接序列設計-「水相回流」(正丁醇過量)之結果。

為了能更加應證上述之結果，所以試著對混合戊、己醇酯化系統作相同架構之穩態分析，由下圖可以看出乙酸和乙酸戊酯相較於乙酸及乙酸丁酯更易於分離，因此，希望反應性分隔內壁之架構與間接序列設計相比能夠更具競爭性。

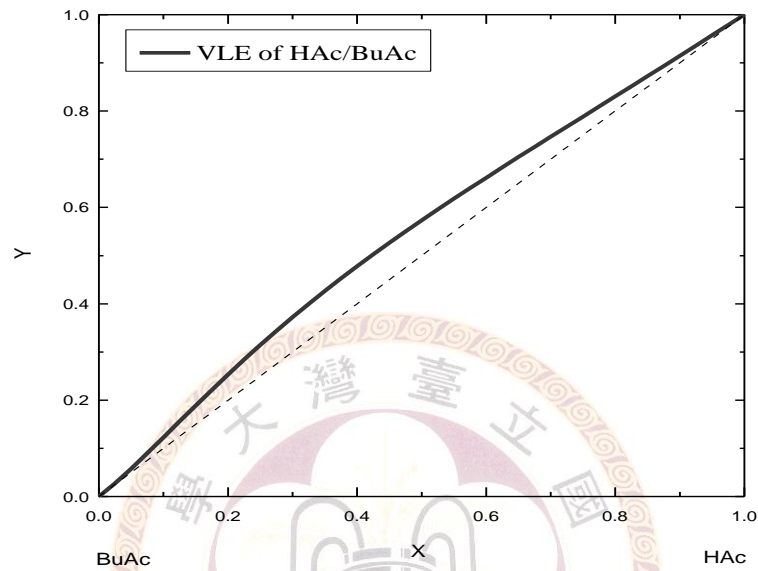


圖 3-12 乙酸和乙酸丁酯之汽液平衡線圖

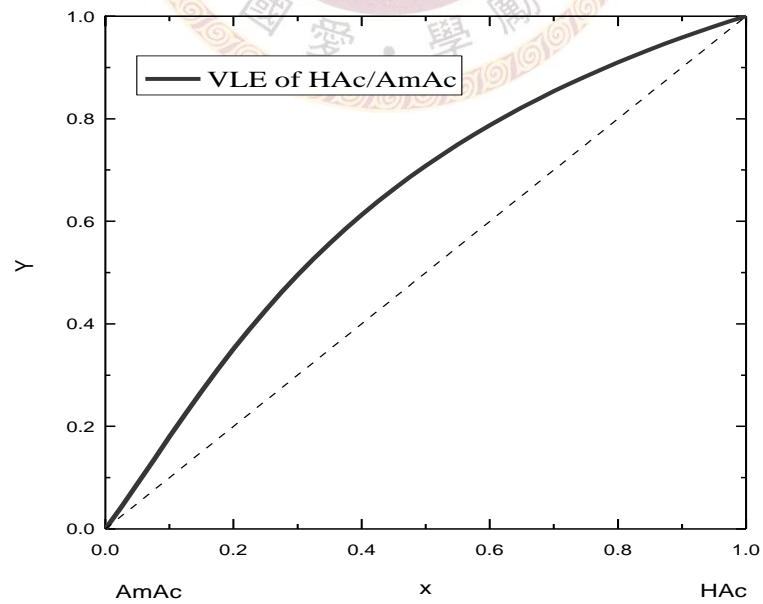


圖 3-13 乙酸和乙酸戊酯之汽液平衡線圖

3.4 混合正戊、己醇酯化系統之穩態設計

本節將針對混合正戊、己醇酯化系統分別進行直接序列設計及間接序列設計-「水相回流」之穩態設計，最後在針對直接序列設計作反應性分隔內壁之設計進行穩態設計。架構模擬圖如下所示。

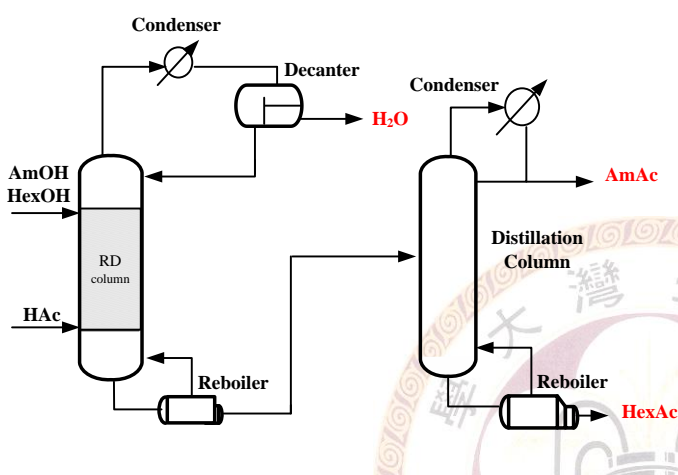


圖 3-14 Direct Sequence 之流程圖

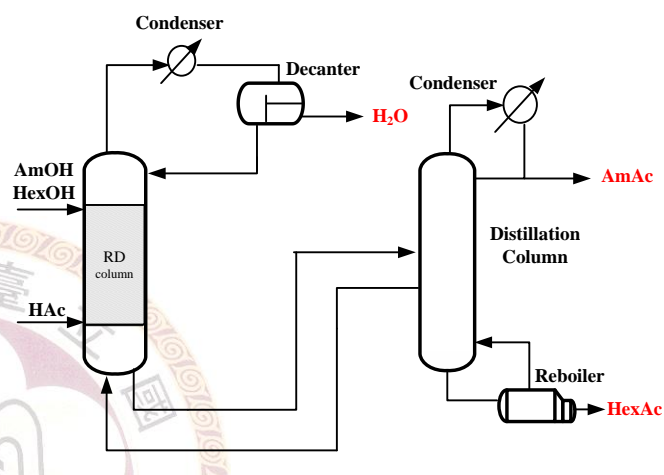


圖 3-15 Direct Sequence 整合後之流程圖

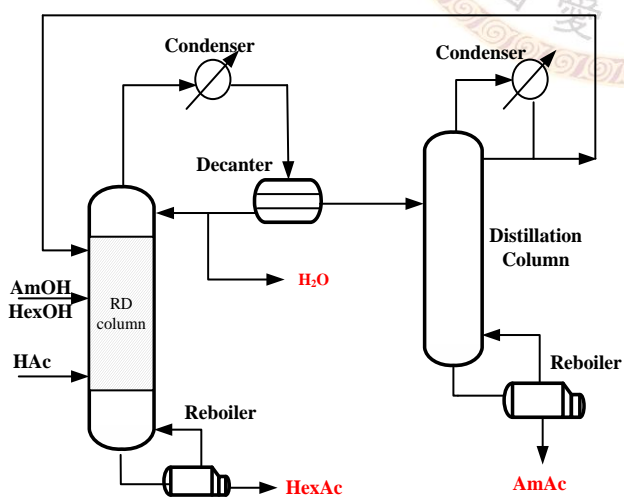


圖 3-16 Indirect Sequence-「水相回流」之
流程圖

3.4.1 直接序列設計

3.4.1.1 設計概念

在進行直接序列設計模擬之前，我們做了幾點假設：

- (1) 混醇與乙酸進料各為 100 kmol/hr 且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol% 丁醇與 50mol% 戊醇。
- (3) 塔內並無液液相存在，皆為氣液兩相。
- (4) 冷凝器塔內氣相分率為零。
- (5) 分相槽溫度為 40°C。
- (6) 反應蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm，傳統蒸餾塔塔板堰高為 5.08 cm。
- (7) 固態觸媒 Amberlyst 15 密度為 770kg/m³，Amberlyst CSP2 密度為 600kg/m³ 且在反應段填充量為液體在塔板內滯留體積的一半。
- (8) 選擇混合醇於乙酸上方進料，在反應段充分混合進行反應。

一切設定完成後，限定乙酸戊酯規格 99mol%，乙酸丁酯規格 99mol%。

3.4.1.2 最適化步驟

根據混合戊、己醇和乙酸進料 100 kmol/hr 為基礎，做混合醇系統直接序列設計之最適化設計。利用 (3-1) 式年總成本 (TAC) 的計算找出最小年總成本 (TAC min)。直接序列設計包括一根反應蒸餾塔和一根傳統蒸餾塔，其中反應蒸餾塔所需之觸媒成本包含於操作成本中，其觸媒壽命假設 3 個月更換一次。反應蒸餾塔主要可以分為三部份：精餾段、反應段和汽提段。精餾段和汽提段而言，增加板數可減少能源使用量，即減少操作成本，但增加設備成本；減少板數可降低設備

成本，卻需要提供較多冷凝水或再沸器蒸汽量來幫助產物分離。反應段而言，增加板數助於反應物進行反應，減少再沸器蒸汽量，但相對的增加設備成本和觸媒成本；減少板數，雖降低設備成本，相對的需要較多再沸器蒸汽量來提升塔內反應程度，進而增加操作成本。同樣的，傳統蒸餾塔之總板數和再蒸器蒸汽量也同時影響著年總成本。因此，在規格設定條件下，直接序列設計會有最小年總成本之最適化設計。

直接序列設計中影響年總成本的變數有：1.反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；2.反應蒸餾塔精餾段板數 (NR)；3.反應蒸餾塔汽提段板數 (NS)；4.乙酸進料位置 (N_{FHAc})；5.混合醇進料位置 (N_{FOH})；6.蒸餾塔總板數 (NT)；7.反應蒸餾塔再沸器之熱量 7.蒸餾塔的進料位置 (NF)。穩態設計過程中，我們訂定蒸餾塔塔頂之乙酸戊酯規格為 99mol%，而蒸餾塔塔底之乙酸己酯規格為 99mol%，操作變數為蒸餾塔之回流比 ($Reflux\ Ratio$) 與再沸器蒸汽量。

直接序列設計最適化步驟如下所示：

反應蒸餾塔：

1. 固定反應蒸餾塔之反應段板數 (N_{rxn})。
2. 設定不同反應蒸餾塔精餾段板數 (NR)，改變反應蒸餾塔汽提段板數 (NS)使年總成本最小。
3. 設定不同混合醇進料位置 (N_{FOH})，改變乙酸進料位置 (N_{FHAc})使年總成本最小。
4. 設定不同反應蒸餾塔再沸器之熱量，為了簡化最適化步驟，並設定再沸器熱量為 10kW 作間隔改變，使其年總成本最小。

傳統蒸餾塔：

5. 設定不同總板數 (NT)，改變蒸餾塔進料位置 (NF) 使年總成本最小。
6. 回到步驟 2，找到此反應段板數最小年總成本。
7. 回到步驟 1，給定另一個反應蒸餾塔反應段板數，直到找到最小年總成本。

3.4.1.3 最適化結果

經由最適化步驟後，我們得到混合正戊、己醇系統之直接序列設計最適化結果。圖 3-17 顯示最外圈-不同反應段板數之年總成本，當反應段為 40 板時，有最小的年總成本。

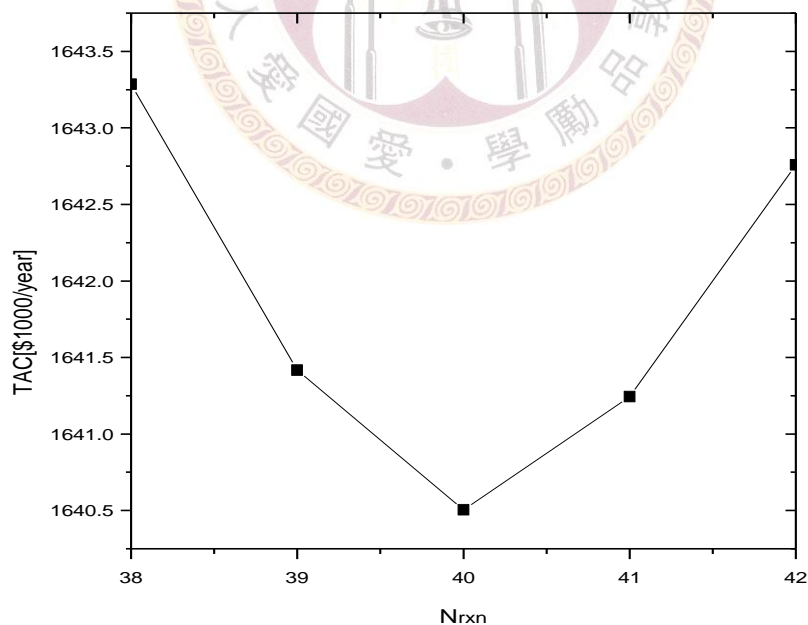


圖 3-17 直接序列設計反應蒸餾塔反應段板數與年總成本之關係圖

圖 3-18 顯示反應段板數 40 板時，不同精餾段板數下之年總成本。因為直接序列設計最適化結果之混醇進料位置在第一板，若在固定進料位置的情況下做增加精餾段之擾動，會導致混醇在精餾段進料，故選擇做不同精餾段板數之最小年總成本。結果顯示當精餾段板數 2 板有最小年總成本主要是因為塔內最輕共沸點座落於兩項區且 tie-line 指向純水，故不需太多精餾段板數幫助純水分離，過多精餾段板數只是徒增設備成本。

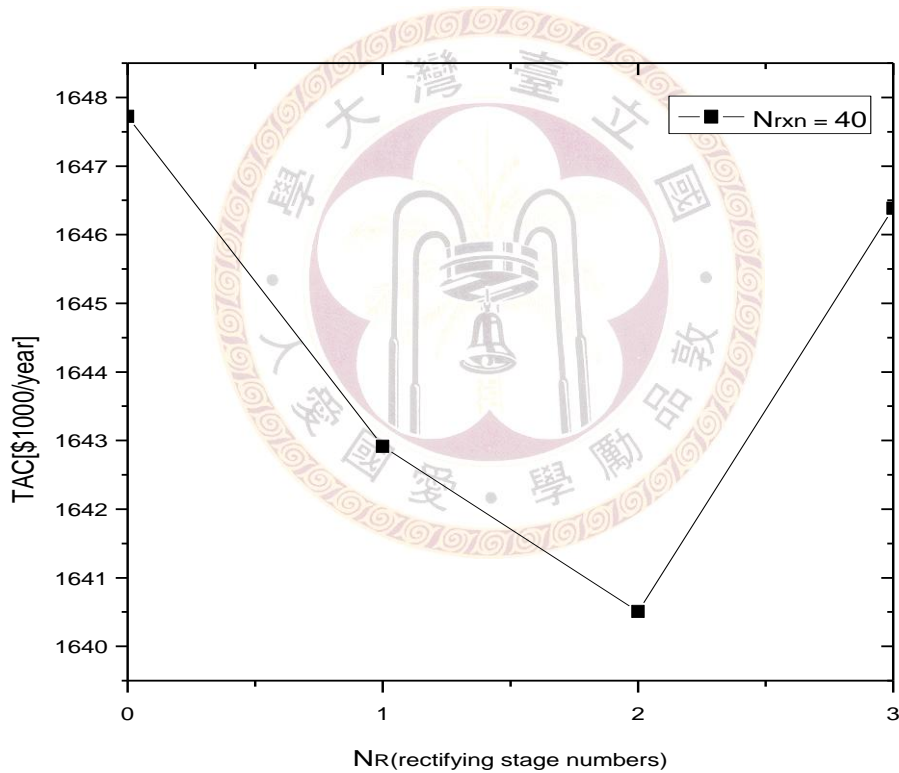


圖 3-18 直接序列設計反應蒸餾塔精餾段板數與年總成本之關係圖

汽提段板數增加可幫助產物分離，減少再沸器蒸汽量，降低操作成本，卻增加設備成本，故亦有最佳板數設計，圖 3-19 顯示當汽提段板數 5 板時有最小年總成本。不同於混合正丁、戊醇酯化系統的是，乙酸及乙酸戊酯並不需要很多板數來分離。

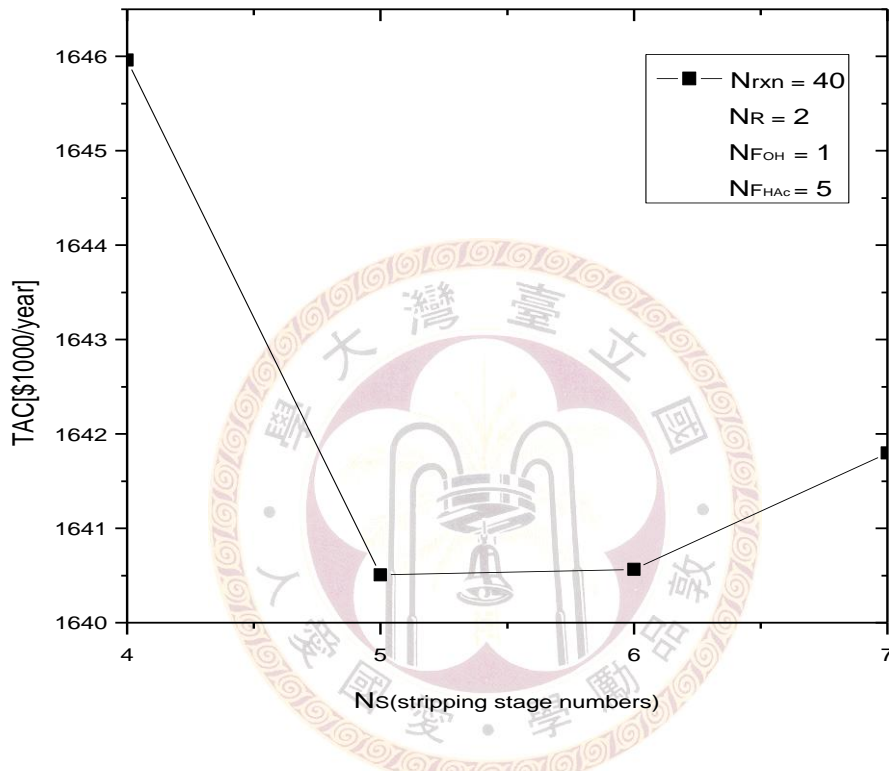


圖 3-19 直接序列設計反應蒸餾塔汽提段板數與年總成本之關係圖

進料位置也為設計變數之一，因適當之進料位置可有效節省再沸器蒸汽量，進而減少年總成本。顯示直接序列設計適合偏塔頂位置進料，同時年總成本隨著乙酸偏塔頂進料呈現單調遞減的趨勢。因反應蒸餾塔內為並行酯化反應，進料位置同時也影響著兩個酯化反應的轉化率，當 $N_{FOH} = 1$ 、 $N_{FHAc} = 4$ 時，乙酸戊酯轉化率下降使得反應蒸餾塔塔底殘餘戊醇太多，導致第二根蒸餾塔之乙酸戊酯和乙酸己酯無法到達規格，最後顯示在 $N_{FOH} = 1$ 、 $N_{FHAc} = 5$ 有最小年總成本。

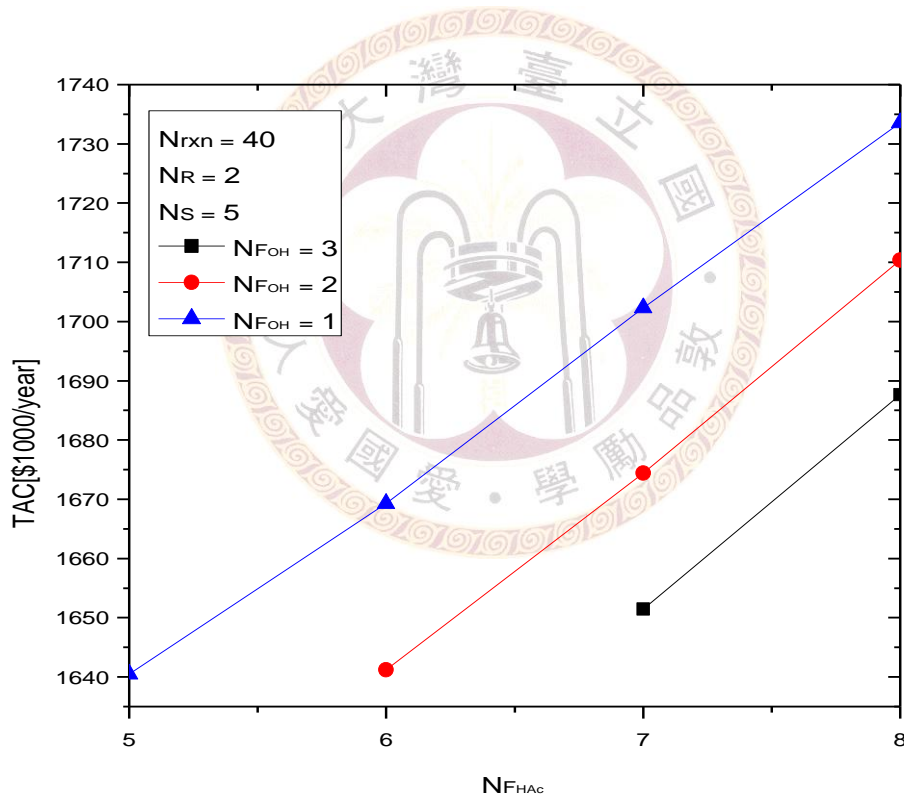


圖 3-20 直接序列設計反應蒸餾塔進料位置與年總成本之關係圖

再沸器之熱量會影響到轉化率，過高的轉化率也會間接的影響第二根塔因分離所需耗費之能耗。圖 3-21 顯示再沸器之熱量為 2560kW 時，有最小之年總成本。

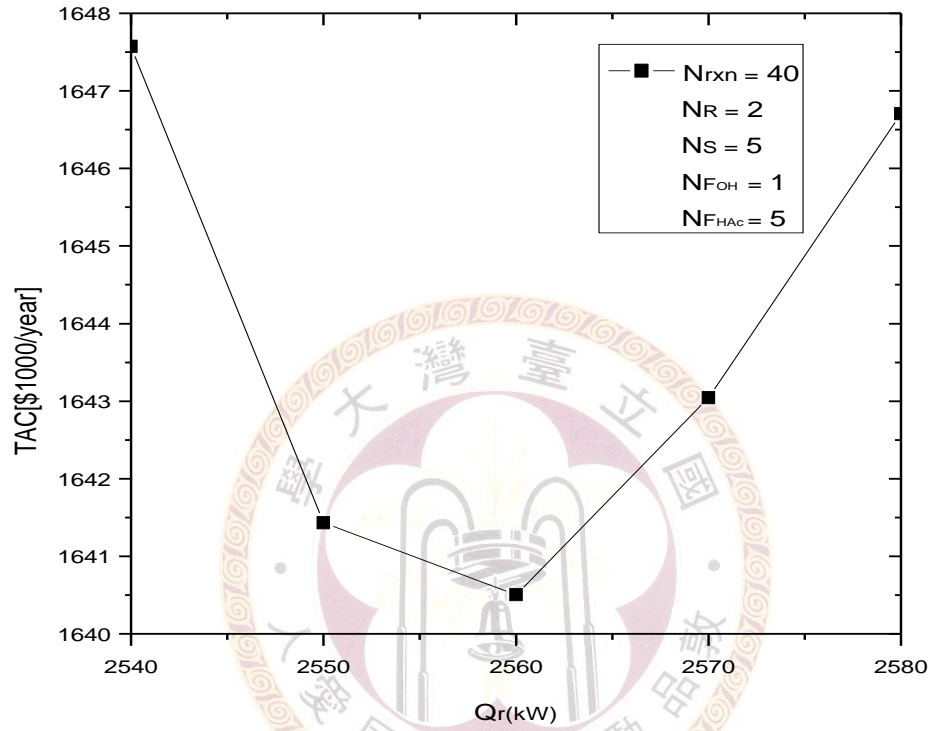


圖 3-21 直接序列設計反應蒸餾塔再沸器之熱量與年總成本之關係圖

而圖 3-22 為蒸餾塔在不同總板數下，進料位置對年總成本的影響。當總板數增加，幫助產物分離，因此設備成本上升而操作成本下降；當總板數減少，所需再沸器蒸汽量增加，因此設備成本下降而操作成本上升。適當的進料位置也能有效分離產物，並減少再沸器蒸汽量。圖 3-22 顯示在總板數 20 板、進料位置 37 板時，有最小年總成本。

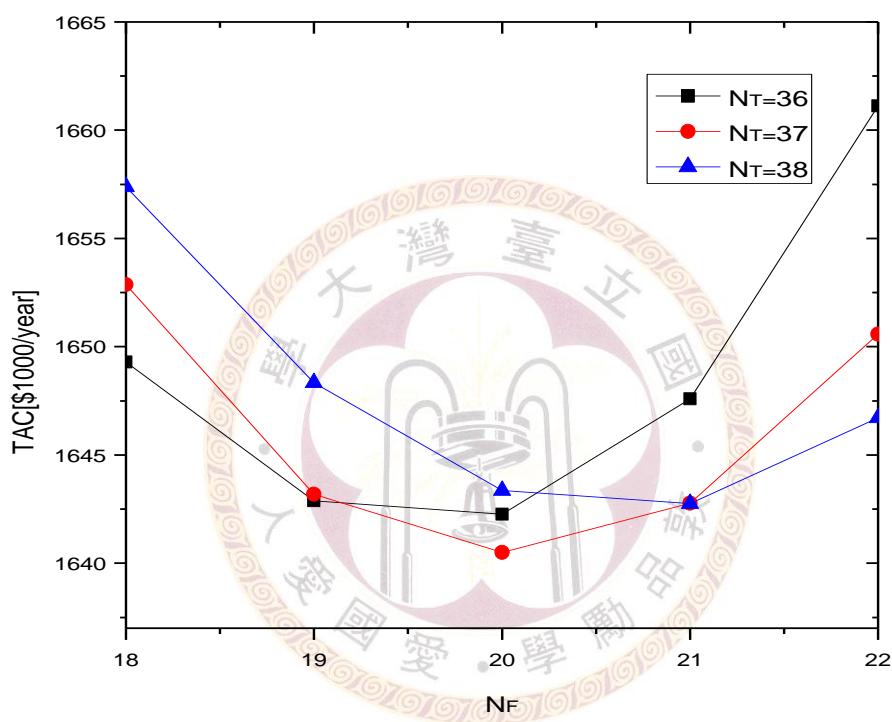


圖 3-22 直接序列設計蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本之關係圖

直接序列設計最適化流程圖於圖 3-23 表示，其所有之設計變數和操作變數於表 3-3 列出，並於後面章節進行結果討論。

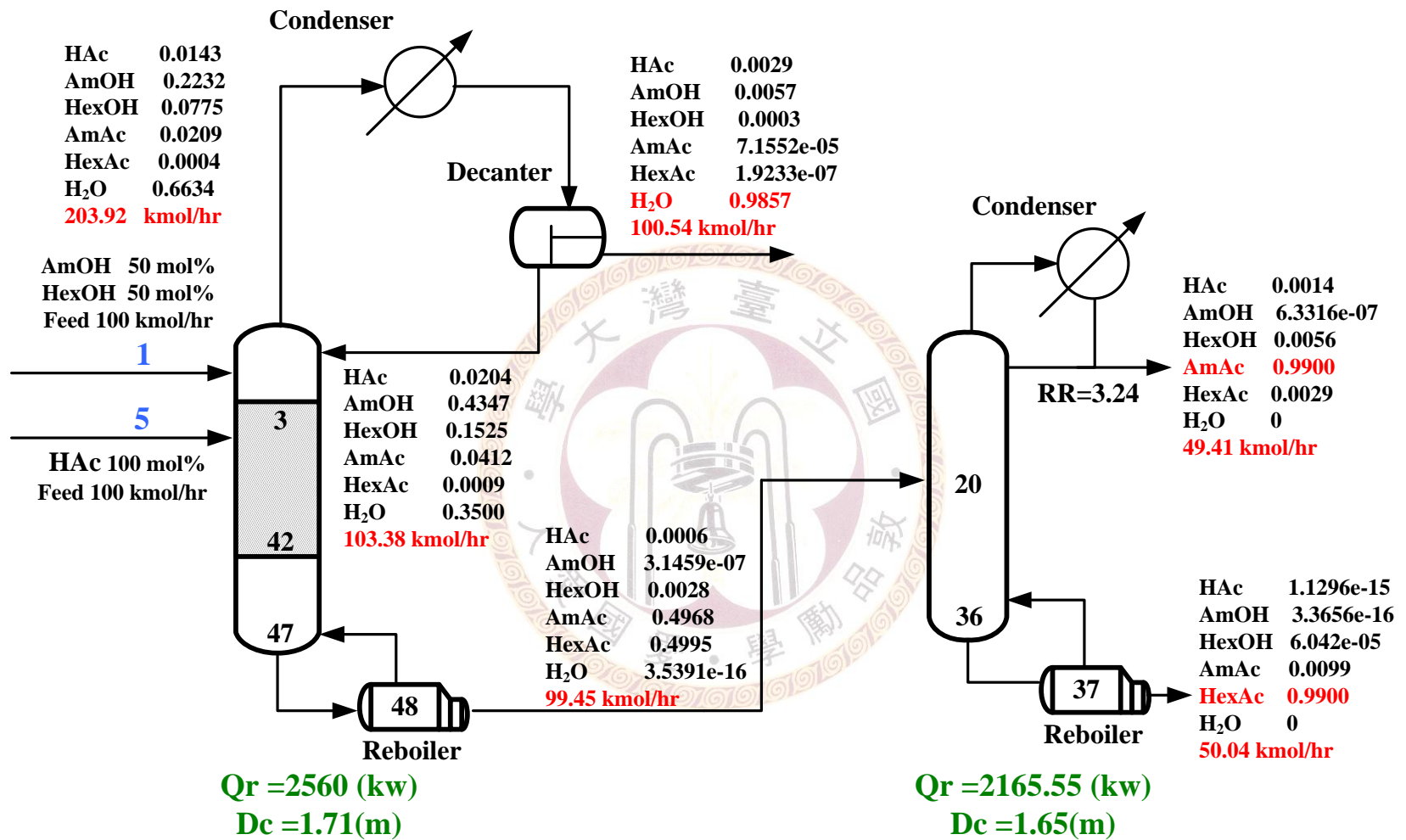


圖 3-23 混合正戊、己醇酯化系統之直接序列設計最適化流程圖

表 3-3 直接序列設計最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Distillation Column
Total no. of trays including the reboiler	49	37
No. of trays in rectifying section (N_R)	2	
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	41	
No. of trays in stripping section (N_s)	5	
Acetic acid feed tray	1	
Mixed alcohols feed tray	5	
Distillation column feed tray		20
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed alcohol (kmol/hr)	100	
Top product flow rate (kmol/hr)	100.54	49.41
Bottom product flow rate (kmol/hr)	99.45	50.04
X_D		
HAc (m.f.)	0.0029	0.006
AmOH (m.f.)	0.0057	0
HexOH (m.f.)	0.003	0.0023
AmAc (m.f.)	7.15E-05	0.99
HexAc (m.f.)	1.92E-07	0.017
H ₂ O (m.f.)	0.9857	0
X_B		
HAc (m.f.)	0.0006	3.38E-05
AmOH (m.f.)	3.14E-7	0
HexOH (m.f.)	0.0028	5.71E-05
AmAc (m.f.)	0.4968	0.0099
HexAc (m.f.)	0.4995	0.99
H ₂ O (m.f.)	3.53E-16	0
Reboiler duty (kw)	2560	2165.55
Total capital cost/3 (\$1000)	533.02	458.03
Total operating cost (\$1000/yr)	293.86	251.11
Catalyst cost	104.46	0
TAC (\$1000/yr)	939.34	717.14
Total reboiler duty (kw)		4725.55
Total TAC (\$1000/yr)		1640.48

3.4.2 間接序列設計-「水相回流」

3.4.2.1 設計概念

在進行間接序列設計-「水相回流」架構模擬之前，提出了以下幾點假設：

- (1) 混醇與乙酸進料各為 100 kmol/hr 且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol% 丁醇與 50mol% 戊醇。
- (3) 塔內並無液液相存在，皆為氣液兩相。
- (4) 冷凝器塔內氣相分率為零。
- (5) 分相槽溫度為 40°C。
- (6) 反應蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm，傳統蒸餾塔塔板堰高為 5.08 cm。
- (7) 固態觸媒 Amberlyst 15 密度為 770kg/m³，Amberlyst CSP2 密度為 600kg/m³ 且在反應段填充量為液體在塔板內滯留體積的一半。
- (8) 選擇混合醇於乙酸上方進料，在反應段充分混合進行反應並限定產物乙酸戊酯與乙酸己酯規格為 99mol%。

3.4.2.2 最適化步驟

根據混合戊、己醇和乙酸進料 100 kmol/hr 為基礎，做間接序列設計-「水相回流」之最適化設計。利用 (3-1) 式年總成本 (TAC) 的計算找出最小年總成本 (TAC min)。

「水相回流」中影響年總成本的變數有：1. 反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；2. 反應蒸餾塔精餾段板數 (N_R)；3. 反應蒸餾塔汽提段板數 (N_S)；4. 乙酸進料位置 (N_{FHAc})；5. 混合醇進料位置 (N_{FOH})；6. 蒸餾塔塔頂回流進料位置 (N_{FRecycle})；7. 水相回流分率 (Split ratio)；

8.蒸餾塔總板數 (NT); 9.蒸餾塔的進料位置 (NF); 10.蒸餾塔回流比 (RR)。當中有兩個連續設計變數，分別是水相回流分率 (Split ratio) 及蒸餾塔回流比 (RR)，為了簡化最適化步驟，水相回流分率每 0.01 做間隔改變，蒸餾塔回流比每 0.1 做間隔改變，直到找到最小成本之設計變數。穩態設計過程中，我們設定反應蒸餾塔塔底乙酸己酯規格為 99mol%，蒸餾塔塔底乙酸戊酯規格 99mol%，操作變數為反應蒸餾塔塔底流量 (Bottoms rate) 及蒸餾塔再沸器蒸汽量 (Reboiler duty)。

間接序列設計-「水相回流」最適化步驟如下所示：

反應蒸餾塔：

1. 固定反應蒸餾塔精餾段板數 (NR)。
2. 改變水相回流分率 (Split ratio) 使年總成本最小。
3. 改變蒸餾塔塔頂回流進料位置 (NFRecycle) 使年總成本最小。
4. 設定不同混合醇進料位置 (NFOH)，改變乙酸進料位置 (NFHAc) 使年總成本最小。
5. 設定不同反應反應蒸餾塔之反應段板數 (Nrxn)，改變反應蒸餾塔汽提段板數 (NS) 使年總成本最小。

傳統蒸餾塔：

6. 設定不同總板數 (NT)，改變蒸餾塔進料位置 (NF) 使年總成本最小。
7. 改變回流比 (RR) 使年總成本最小。
8. 回到步驟 2，找到此精餾段板數最小年總成本。
9. 回到步驟 1，給定另一個反應蒸餾塔精餾段板數，直到找到最小年總成本。

3.4.2.3 最適化結果

經由最適化步驟後，我們得到混合戊、己醇酯化系統之間接序列設計-「水相回流」最適化設計。圖 3-24 顯示最外圍設計變數-不同精餾段板數之年總成本，在精餾段板數 1 板時有最小年總成本。由於在混合丁、戊醇酯化系統中，乙酸丁酯有乙酸規格之限制，所以需藉由大量之精餾板數來抑制乙酸進入蒸餾塔塔底，但乙酸戊酯並無乙酸規格之限制；另外，乙酸與乙酸戊酯較易於分離，因此並不需要如此大量之精餾板數。

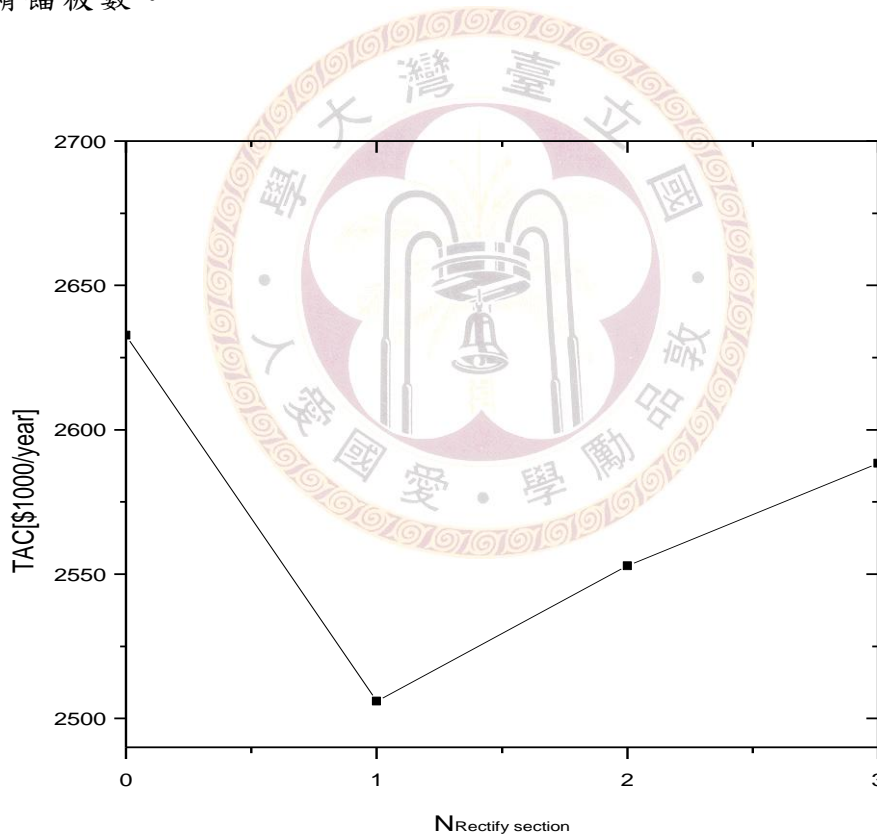


圖 3-24 間接序列設計「水相回流」

反應蒸餾塔精餾段板數與年總成本之關係圖

觀察圖 3-25，水相回流量增加時，使反應蒸餾塔塔內再沸器蒸汽量增加，能增加轉化率，減少反應段板數，使設備成本下降，但因所需能量增加也使操作成本上升，故也有最適水相回流量，且回流分率 0.58 時有最小年總成本。圖 3-26 顯示不同反應段下，改變汽提段板數對年總成本之影響，汽提段板數增加可幫助產物分離，減少再沸器蒸汽量，降低操作成本，卻增加設備成本，故亦有最佳板數設計，圖 3-26 顯示當汽提段板數 12 板及反應段為 51 板時有最小年總成本。圖 3-27 和圖 3-28 為改變不同進料位置對年總成本的影響，其顯示當混醇和乙酸有較近的進料位置時，有較小的年總成本，最後得 $N_{FOH}=49$ 、 $N_{FHAc}=51$ 時為最適進料位置。圖 3-29 顯示蒸餾塔改變不同總板數和進料位置對年總成本的影響，結果顯示需總板數 30 板，且進料位置在第 13 板時有最小年總成本。圖 3-30 顯示蒸餾塔塔頂回流比對年總成本的影響，當回流比增加，會增加蒸餾塔再沸器蒸汽量，但可使蒸餾塔塔頂組成位置靠近蒸餾邊界，抑制較多乙酸戊酯回流至反應蒸餾塔，減少反應蒸餾塔再沸器蒸汽使用量，故會有個最佳回流比，其顯示當回流比為 1.5 時有最小年總成本。

間接序列設計「水相回流」最適化流程圖於表示，其所有之設計變數和操作變數於列出，並於後面章節進行結果討論。另外，由圖可看出在第二根蒸餾塔塔底之乙酸殘留量並不多，其主要不純物為未反應完之正戊、己醇，雖然利用混醇過量之方式，能夠提高其轉化率，進而影響第二根蒸餾塔之能耗，但由於此系統並無與乙酸難分離之現象，即使能夠降低能耗，但幅度有限；除此之外，混醇過量之設計也會導致反應蒸餾塔需提供更多蒸汽量，因此，於此系統我們不考慮混醇過量之最適化設計。

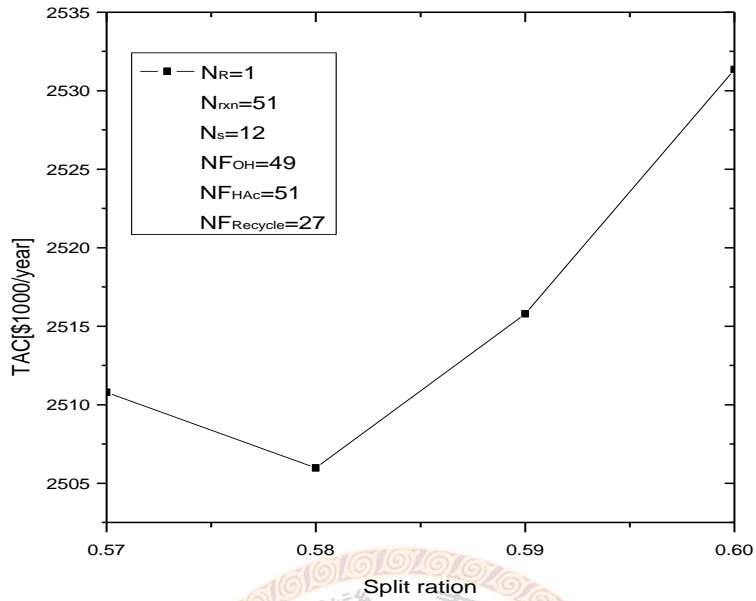


圖 3-25 間接序列設計-「水相回流」
反應蒸餾塔回流分率與年總成本之關係圖

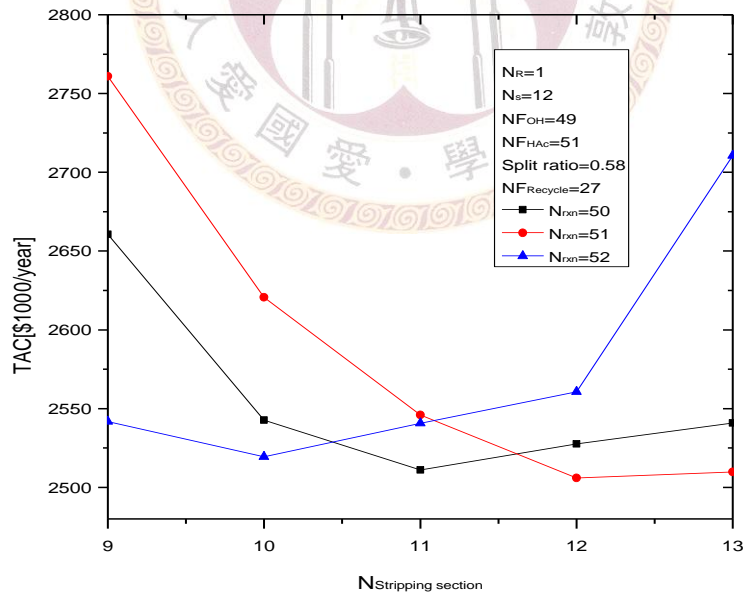


圖 3-26 間接序列設計-「水相回流」
反應蒸餾塔反應段和汽提段板數與年總成本關係圖

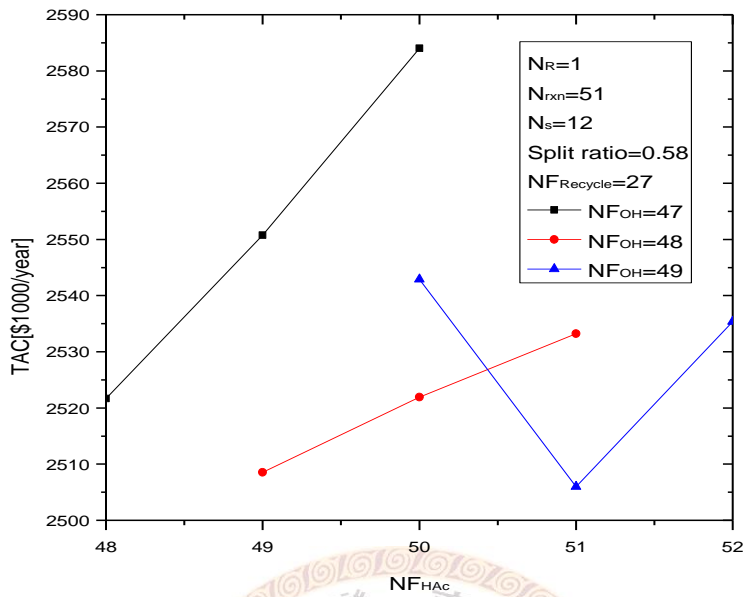


圖 3-27 間接序列設計-「水相回流」

反應蒸餾塔之混醇和乙酸進料位置與年總成本關係圖

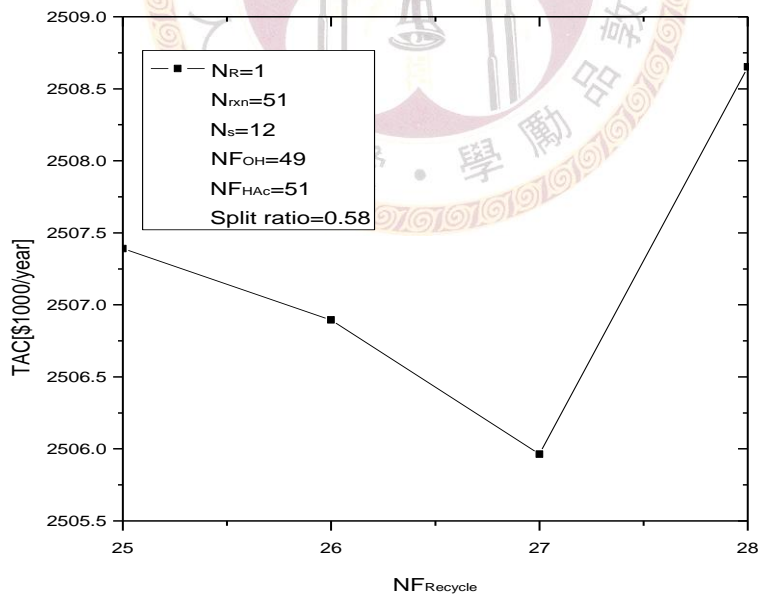


圖 3-28 間接序列設計-「水相回流」

蒸餾塔塔頂回流進料位置與年總成本關係圖

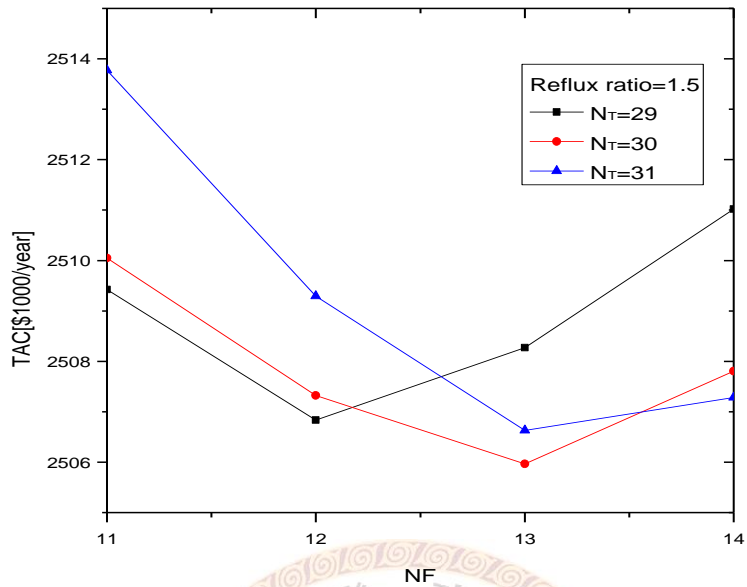


圖 3-29 間接序列設計-「水相回流」

蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本關係圖

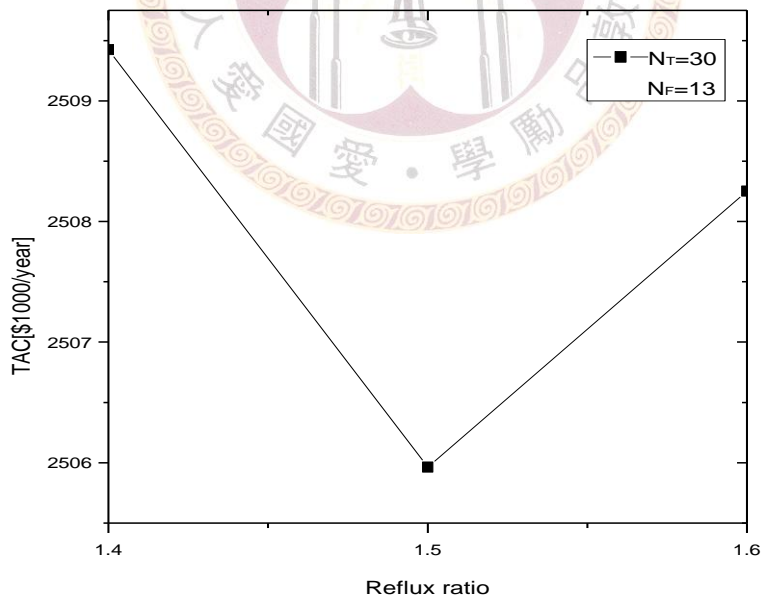


圖 3-30 間接序列設計-「水相回流」

蒸餾塔回流比與年總成本關係圖

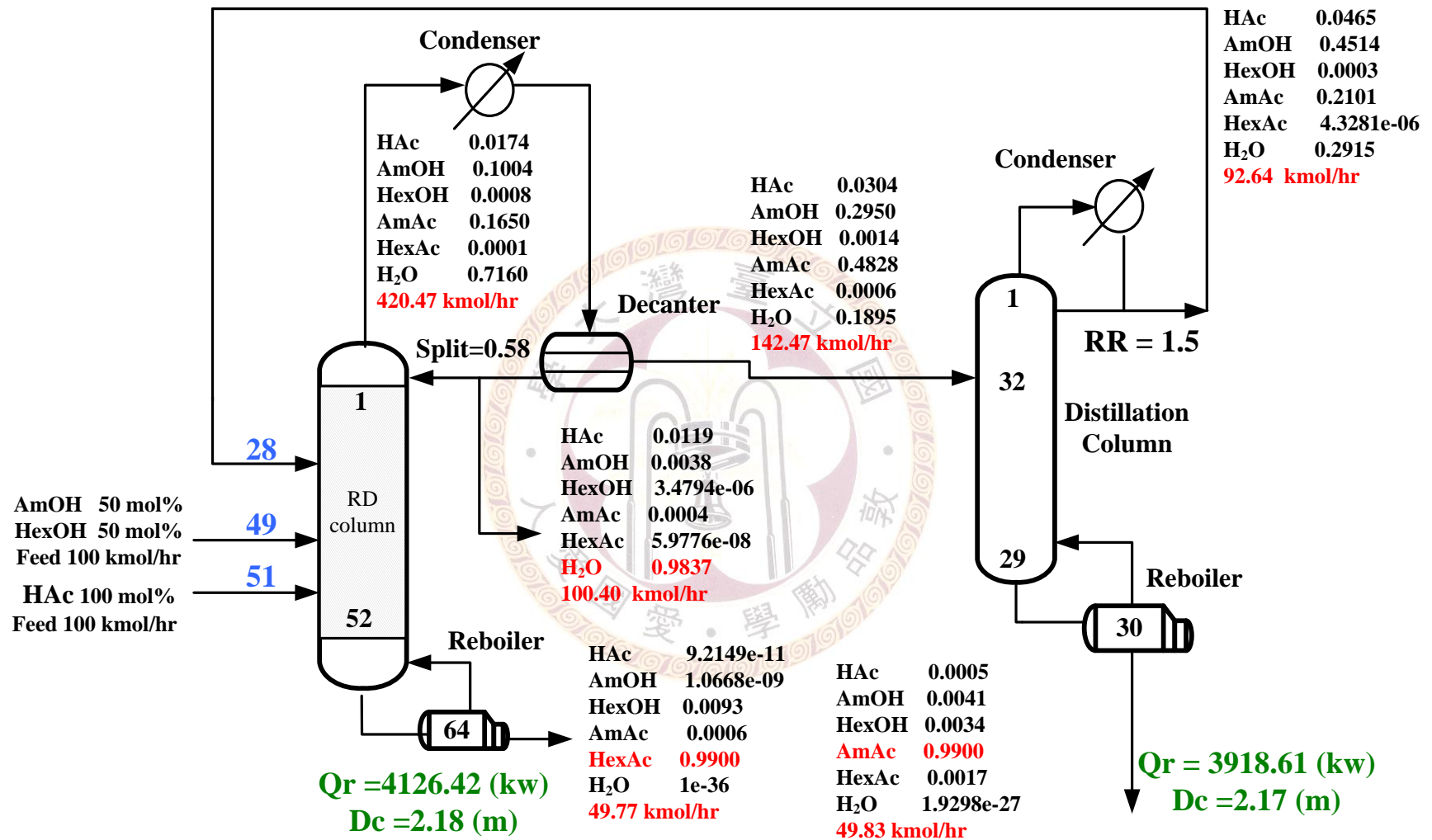


圖 3-31 間接序列設計-「水相回流」之最適化流程圖

表 3-4 間接序列設計「水相回流」最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Distillation Column
Total no. of trays including the reboiler	66	30
No. of trays in rectifying section (N_R)	0	
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	45	
No. of trays in stripping section (N_s)	21	
Split ratio of aqueous phase	0.25	
Acetic acid feed tray	51	
Mixed alcohols feed tray	49	
Recycled feed tray	28	
Distillation column feed tray		32
Distillation column reflux ratio		1.5
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed alcohol(kmol/hr)	100	
Top product flow rate (kmol/hr)	100.40	
Bottom product flow rate (kmol/hr)	49.77	49.83
X_D		
HAc (m.f.)	0.11	0.046
AmOH (m.f.)	0.0038	0.451
HexOH (m.f.)	3.47E-06	0.0003
AmAc (m.f.)	0.0004	0.210
HexAc (m.f.)	5.97E-08	4.32E-06
H ₂ O (m.f.)	0.9837	0.291
X_B		
HAc (m.f.)	9.21E-11	0.0005
AmOH (m.f.)	1.06E-9	0.0041
HexOH (m.f.)	0.009	0.0034
AmAc (m.f.)	0.0006	0.99
HexAc (m.f.)	0.99	0.0017
H ₂ O (m.f.)	1E-36	1.92E-27
Reboiler duty (kw)	4126.42	3918.61
Total capital cost/3 (\$1000)	851.09	438.12
Total operating cost (\$1000/yr)	567.98	443.05
Catalyst cost	206.55	0
TAC (\$1000/yr)	1625.63	881.18
Total reboiler duty (kw)		8045.03
Total TAC (\$1000/yr)		2506.81

3.4.3 混合正戊、己醇酯化系統熱整合穩態設計

3.4.3.1 設計概念

為了比較原架構和整合後之架構，再混合效應對系統之影響，所以在進行最適化設計時，我們將固定以下之變數：1.反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；2.反應蒸餾塔精餾段板數 (N_R)；3.反應蒸餾塔汽提段板數 (N_S)；4.乙酸進料位置 (N_{FHAc})；5.混合醇進料位置 (N_{FOH})；6.蒸餾塔總板數 (N_T)，因此我們以 7.第二根蒸餾塔液氣交換之位置 (N_F)；8.第二根蒸餾塔之側流氣體流率 (SV)，當作最適化設計之變數。

在進行直接序列設計熱整合模擬之前，我們作了以下假設：

- (1) 混醇與乙酸進料各為 100 kmol/hr 且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol% 戊醇與 50mol% 己醇。
- (3) 塔內並無液液相存在，皆為氣液兩相。
- (4) 冷凝器塔內氣相分率為零。
- (5) 分相槽溫度為 40°C。
- (6) 反應蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm，傳統蒸餾塔塔板堰高為 5.08 cm。
- (7) 固態觸媒 Amberlyst 15 密度為 770kg/m³，Amberlyst CSP2 密度為 600kg/m³ 且在反應段填充量為液體在塔板內滯留體積的一半。
- (8) 選擇混合醇於乙酸上方進料，在反應段充分混合進行反應，並且限定乙酸戊酯規格 99mol%，乙酸己酯規格 99mol%

為了簡化最適化步驟，側流氣體流率每 1kmol/hr 做間隔改變，直到找到最小成本之設計變數。

3.4.3.2 最適化設計之結果

經由最適化步驟後，我們得到混合戊、己醇系統直接序列設計熱整合後之最適化結果，如下圖所示，我們可以第二根蒸餾塔之液氣交換板為 23 板以及側流氣體流率為 248kmol/hr 時，有最小年總成本 (TAC)。

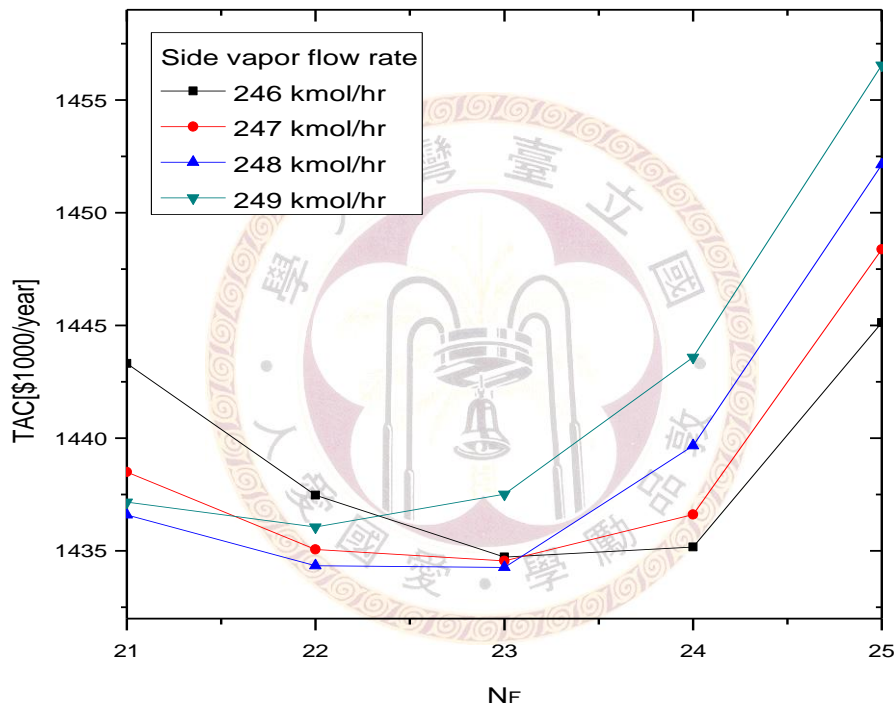


圖 3-32 直接序列設計熱整合架構之年總成本關係圖

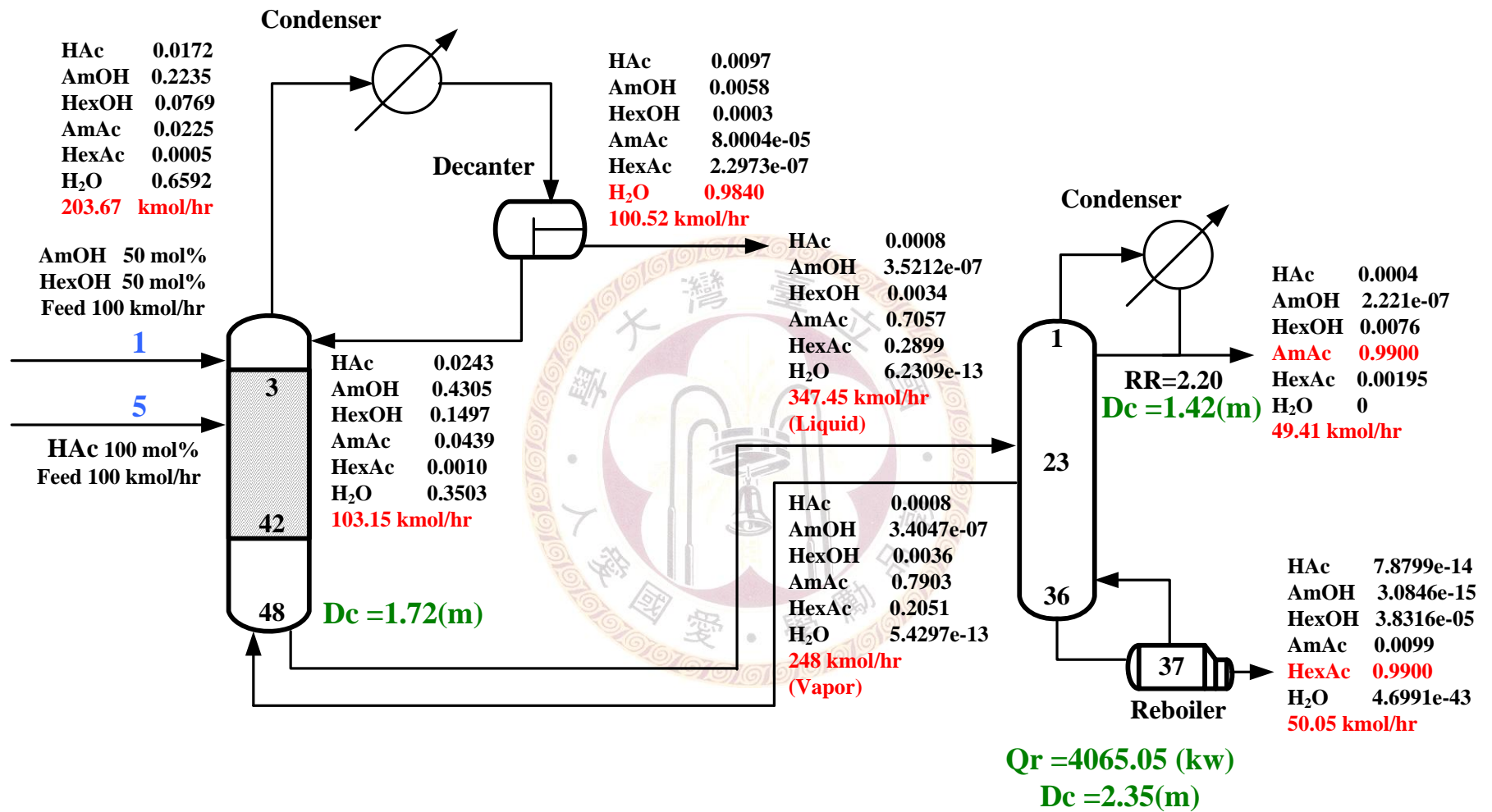


圖 3-33 直接序列設計熱整合之最適化流程圖

表 3-5 直接序列設計整合後之最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Distillation Column
Total no. of trays	49	37
No. of trays in rectifying section (N_R)	2	
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	41	
No. of trays in stripping section (N_s)	5	
Acetic acid feed tray	1	
Mixed alcohols feed tray	5	
Distillation column feed tray		20
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed alcohol(kmol/hr)	100	
Top product flow rate (kmol/hr)	100.52	49.41
Bottom product flow rate (kmol/hr)		50.05
X_D		
HAc (m.f.)	0.0097	0.0004
AmOH (m.f.)	0.0058	2.21E-07
HexOH (m.f.)	0.0003	0.0076
AmAc (m.f.)	8E-05	0.99
HexAc (m.f.)	2.29E-07	0.019
H ₂ O (m.f.)	0.9840	0
X_B		
HAc (m.f.)		7.87E-14
AmOH (m.f.)		3.08E-15
HexOH (m.f.)		3.83E-05
AmAc (m.f.)		0.0099
HexAc (m.f.)		0.99
H ₂ O (m.f.)		4.69E-43
Total capital cost/3 (\$1000)	447.67	501.0
Total operating cost (\$1000/yr)	8.418	475.40
Catalyst cost	103.77	0
TAC (\$1000/yr)	559.87	874.40
Total reboiler duty (kw)		4065.5
Total TAC (\$1000/yr)		1434.27

3.4.4 熱整合前後之結果及討論

表 3-6 各架構之能耗及年總成本之比較

Case	直接序列設計	直接序列設計 (整合後)	間接序列設計 (等莫耳進料)
Qr (kw)	4725.54	4065.05	8045.03
Qr saving	-	-14.0%	70.2%
Total capital cost/3 (\$1000)	983.08	947.87	1289.22
Total operating cost (\$1000/yr)	657.42	486.33	1217.58
TAC (\$1000/yr)	1640.5	1434.2	2506.8

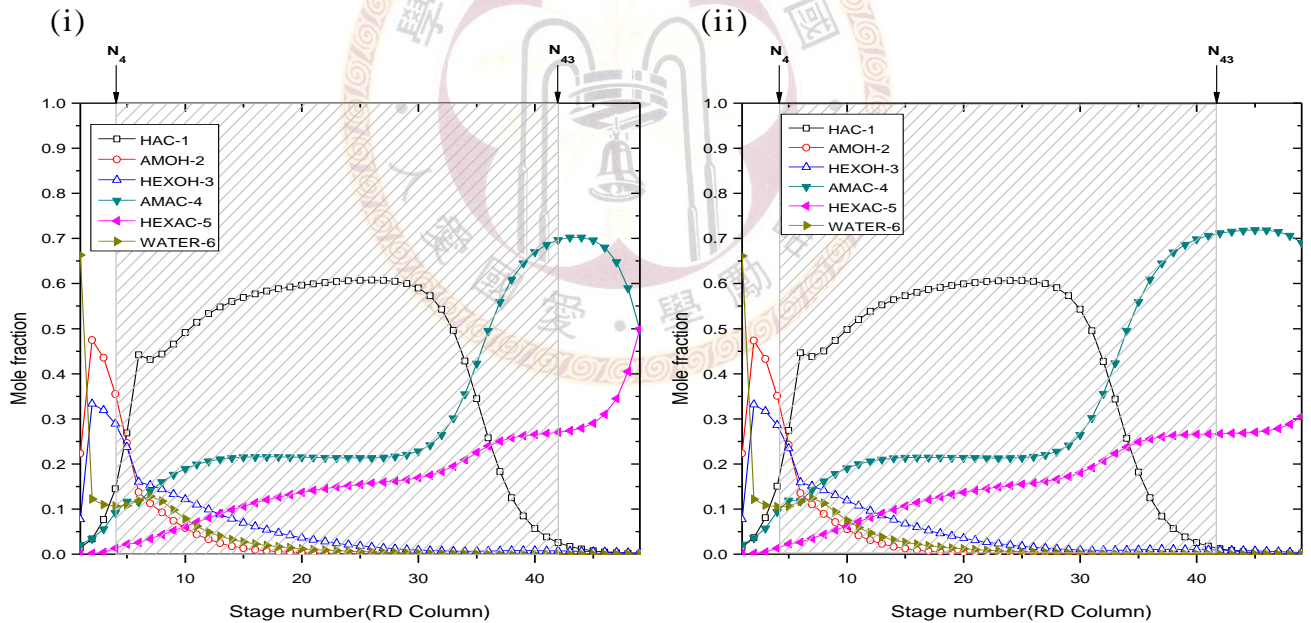


圖 3-34 直接序列設計熱整合前後反應蒸餾塔之組成分佈圖

(i)整合前；(ii)整合後

由圖 3-34 可以看出整合後有改善原本位於反應蒸餾塔塔底之再混合效應，與未整合前之總能耗相比節省了 14.2% 左右，由於將原本的正丁、戊醇換成正戊、己醇進行模擬，排除了與乙酸與乙酸丁酯難分離之現象，所以不需耗費大量之精餾板數也正如我們所預期，因此就設備成本來看也比間接序列設計-「水相回流」之設計更具競爭性，但就能耗方面，直接序列設計與間接序列設計-「水相回流」相比，卻有相當大之差異，其詳細之比較將於下個小節進行討論。



3.5 架構比較及分析

表 3-7 混合正丁、戊醇酯化系統各架構之能耗比較

Case	直接序列 設計	直接序列設計 (整合後)	間接序列設計 (等莫耳進料)	間接序列設計 (正丁醇過量)
Qr (kw)	6010.3	5080.78	6069.9	4616.5
Qr saving	-	-15.4%	1.0%	-23.2%
Energy Consumption (kW)				
RD Column	3989.16	-	3424.9	3847.7
DC Column	2021.15	5080.78	2645.04	768.8

表 3-8 混合正戊、己醇酯化系統各架構之能耗比較

Case	直接序列 設計	直接序列設計 (整合後)	間接序列設計 (等莫耳進料)
Qr (kw)	4725.54	4065.05	8045.03
Qr saving	-	-14.0%	70.2%
Energy Consumption (kW)			
RD Column	2560	-	4126.42
DC Column	2165.55	4065.05	3918.61

首先就架構來進行分析，直接序列設計是將兩個較重之酯類由反應蒸餾塔之塔底出料，間接序列設計-「水相回流」則是將較重之酯類由反應蒸餾塔之塔底出料，其餘之成分送至塔頂進行分相，因此就反應蒸餾塔之能耗而言，間接序列設計-「水相回流」應當耗費較多之能源，將其餘成分送至塔頂，但從表 3-7 和表 3-8 之結果顯示，對於混合正丁、戊醇酯化系統而言卻有相反之結果。此結果造成之原因，主要是直接序列設計因為乙酸和乙酸丁酯難以分離，為了顧及塔底乙酸之規格而耗費大量之精餾板數，導致反應蒸餾塔耗費更多能源，再加上再混合效應之影響，導致於混合正丁、戊醇酯化系統採用間接序列設計-「水相回流」而較具優勢。

從混合正戊、己醇酯化系統可以很明顯地看到兩架構之差距，直接序列設計由於少了乙酸和乙酸丁酯難以分離之影響，減少了反應蒸餾塔之精餾板數，大大地降低反應蒸餾塔因分離所需耗費之能源；至於間接序列設計-「水相回流」，從所模擬之兩系統來看，由於將原本之混合正丁、戊醇換成碳數較高之正戊、己醇後，同時也需將較高碳數之酯類送至塔頂進行分相；此外，因為混合正戊、己醇酯化系統之反應平衡常數 K_{eq} 差異過大，導致乙酸戊酯轉化率不佳，需使用很多反應板數來提高乙酸戊酯之轉化率，轉化率不佳也會使得第二根蒸餾塔因分離所需能源增加，也使得第二根蒸餾塔需回流更多未反應完之成分至反應蒸餾塔，進而影響反應蒸餾塔之能耗。

3.6 總結

對於混合正丁、戊醇酯化系統，由於乙酸及乙酸丁酯難以分離之緣故，導致使用間接序列設計-「水相回流」之架構而更具競爭性；於混合正戊、己醇酯化系統時，則採用直接序列設計之架構，不需藉由間接序列設計-「水相回流」來避免成分難以分離之情況；另外在設計反應性分隔內壁蒸餾塔時，需考慮再混合效應之位置，以及原架構之組成分佈圖，來思考熱整合之可行性。希望本研究能有助於未來對於反應性分隔內壁蒸餾塔之程序設計。



4 動態模擬與控制

4.1 前言

在第三章中，透過設計步驟及計算年總成本下，可得到混合正戊、己醇酯化系統之直接序列設計整合後架構其最適化結果，如圖 3-33 所示。本章將延續此系統之架構，探討其動態行為。在架構上採用溫度控制，設計較好控制架構，並在動態測試中驗證所提出控制架構之可行性。在本研究中使用 Aspen® 公司的 Aspen Dynamics 軟體做為動態模擬的工具。

4.2 控制環路設計

控制環路設計中可分為兩種控制層級：一為庫存控制環路 (Inventory Control)，目的在維持程序平衡之狀態，如：液位控制、流量控制及塔壓控制；另一為品質控制環路，其主要在於維持產品的純度以符合產品規格，如：溫度控制、濃度控制。

在庫存控制環路中，我們將參考 Ling 與 Luyben[19]對於 BTX 系統 (The benzene-toluene-o-xylene (BTX) system)所提出之分隔內壁蒸餾塔之溫度控制架構，因此我們於第二根蒸餾塔熱整合之位置，拆成兩個部分來進行動態模擬。新鮮混醇進料由流量控制器控制；新鮮酸進料量為了維持其化學計量數 (Stoichiometric) 由一比例控制器串級一流量控制器來保持進料酸與進料醇維持固定之比例；反應蒸餾塔塔壓由塔頂氣相流量控制，塔底液位由塔底流量控制，塔頂蒸氣冷卻至 40°C 進入分相槽進行分相，有機相液位及水相液位分別由分相槽有機相流量及水相流量控制；第二根蒸餾塔上半部塔壓由冷凝器之冷卻水量來控制，塔頂液位由塔頂出料控制，塔底液位則由塔底流量控制；第二根

蒸餾塔下半部塔壓由壓縮機之 BP(Break Power)來控制，塔底液位則由塔底出料流量控制；至於側流氣體為了增加實際分隔內壁設計模擬之真實性利用一流量控制器串級一比例控制器，固定上升氣體流量與側流氣體流量之比例。在產品品質控制環路方面，由於濃度控制即時量測儀器昂貴且不易維護，量測誤差較大，故一般工業界均以溫度控制替代。因此控制策略將以溫度控制為主要探討對象。

4.3 控制架構探討

本研究的控制架構中，利用 PI 控制器做流量及溫度控制，而以 P 控制器做液位控制。溫度量測點是透過靈敏度分析所決定。控制器參數的調諧方法是以 ATV (Autotune Variation)的方法所得。藉由 Relay Feedback 的測試，得知系統的終極增益 (Ultimate Gain, K_u)和終極週期 (Ultimate Period, P_u)，利用 Tyreus-Luyben 調諧法則求得控制器參數。此外，在每一溫度控制環路裡，我們會加上三個一階 Lag (Time Constant=30 sec.)以增進系統模擬的真實性。

4.3.1 控制點及操作變數之決定

在本架構中共有三個操作變數。對於反應蒸餾塔其操作變數為混醇及酸之進料比例(FR)；對於第二根蒸餾塔分別為上半部之塔頂回流量(R)，以及下半部之再沸器能量(QR)。我們將對此三個操作變數做靈敏度分析，找出對溫度影響最大的變數及板層，做為溫度控制點。本研究主要考慮雙點溫度控制，由雙塔各選取一溫度控制點來進行控制，在控制點的選擇上，將藉由下面章節開環路敏感度分析及閉環路敏感度分析，作為我們控制點選擇的依據。

4.3.2 開環路靈敏度分析

首先分別對系統做 $\pm 1\%$ 之所有操作變數的開環擾動，作其一變數擾動時，將其餘兩個變數設定成閉環路，達穩態時，各板溫度靈敏度分析。靈敏度分析結果如圖 4-1 所示，在 1% 擾動下其結果顯示進料比例 (FR)，對於反應蒸餾塔而言呈現一非線性之變化，但對於第二根蒸餾塔卻只有單一方向之靈敏度，這可能會影響之後參考閉環路靈敏度分析找出控制的溫度點時，會有一定程度上之限制。從在 1% 擾動下其擾動結果對於反應蒸餾塔而言在第三十二板有最敏感之溫度點，但在第二根蒸餾塔中，其開環靈敏度在圖形上呈現相同但方向性相反之擾動結果。

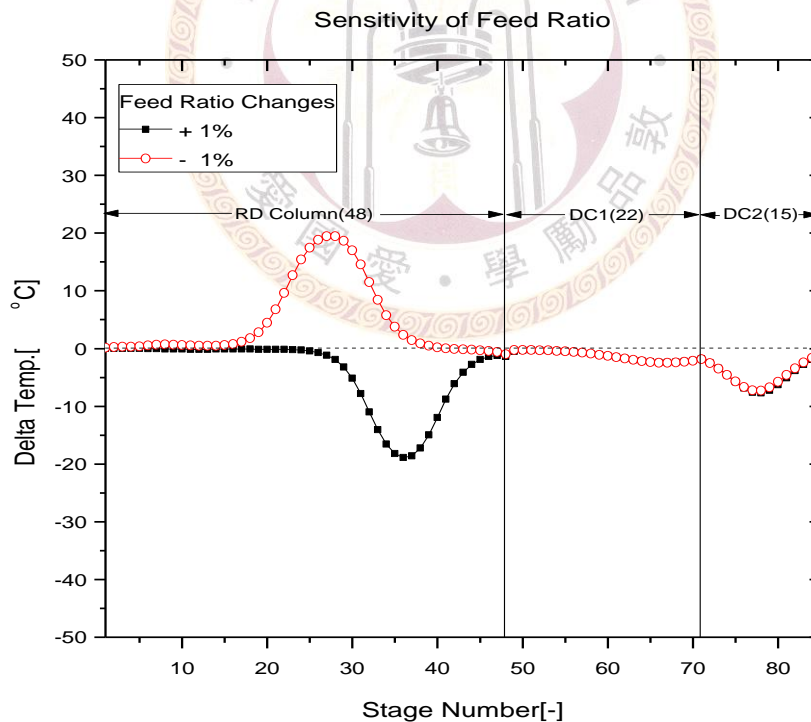


圖 4-1 各操作變數之開環靈敏度分析

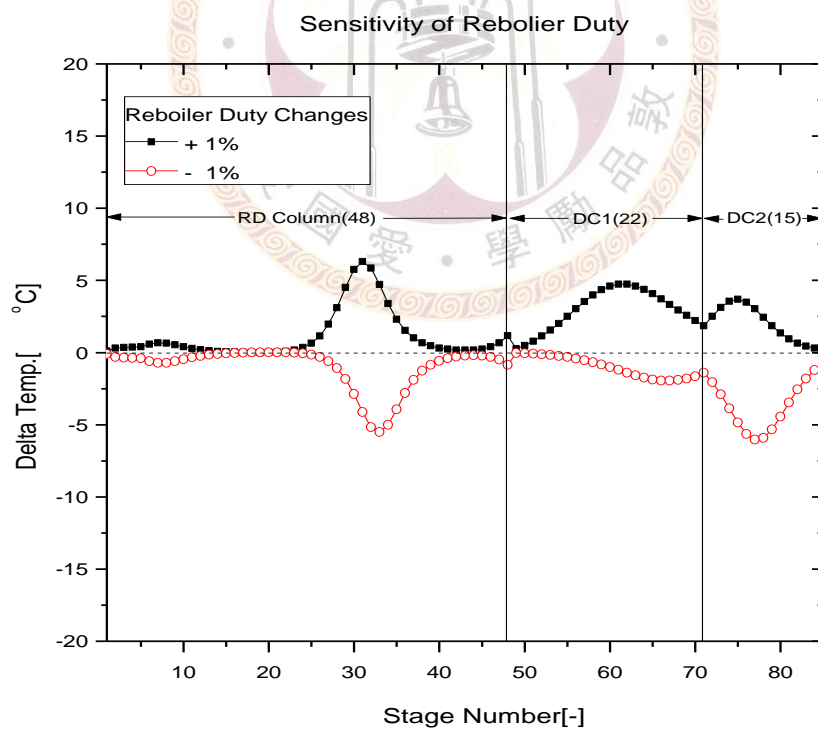
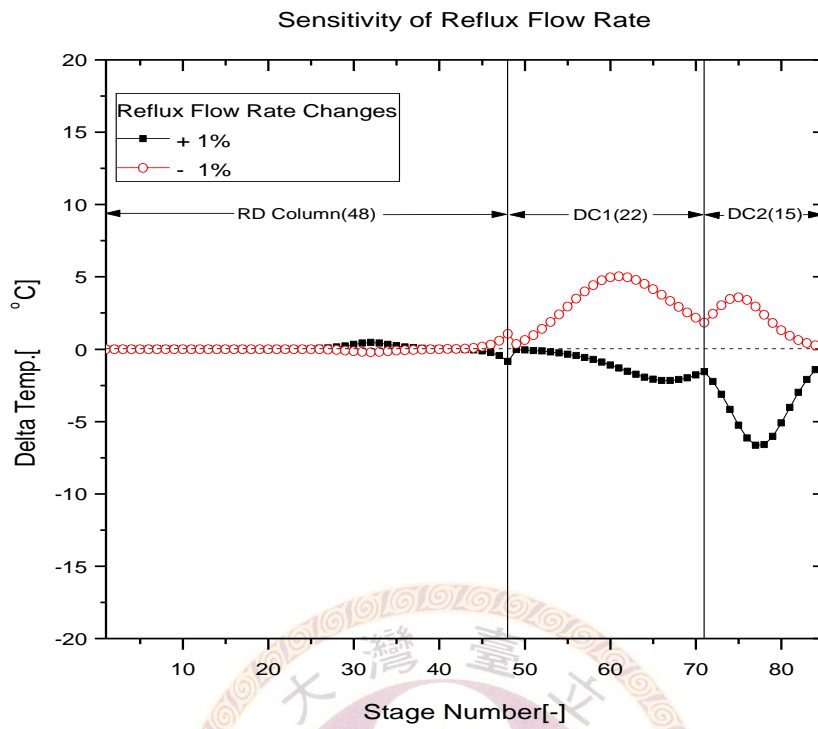


圖 4-1 各操作變數之開環靈敏度分析

4.3.3 閉環路靈敏度分析

接下來分別對系統作混醇進料組成 $\pm 10\%$ 、進料酸純度 90%及第二根蒸餾塔側流氣體流率和上升氣體流率之比例 $\pm 10\%$ 之變化擾動，本研究是利用 Aspen Dynamics 軟體進行我們的閉環路敏感度分析，在固定進料之化學計量比之比例，利用組成控制由第二根蒸餾塔塔頂回流量控制塔頂產物濃度；由第二根塔底再沸器熱量控制塔底產物濃度，於各擾動下達穩態時，記錄各板之溫度變化。圖 4-2 顯示在固定化學計量比之情況下，對於混醇組成 AmOH:HexOH=60:40 之閉環路分析，乙酸戊酯並未能達至規格，因此試著在其他情況下進行分析，因此改由固定塔頂回流流量，改變進料比例及再沸器熱量，可使其達至規格。由閉環路靈敏度測試可看出針對三種擾動其跳動幅度較小之板數為反應蒸餾塔第二十一板、第三十九板，以及第二根蒸餾塔第三十三板至第三十七板之板數。

4.3.4 溫度控制點之決定

由閉環路靈敏度分析之結果，在反應蒸餾塔而言在第三十二板及第二根蒸餾塔中第二十九板有最敏感之溫度點，但在考慮閉環路敏感度分析下，此兩點之溫度跳動幅度過大，因此作為我們的溫度控制點是不適合的。因此由閉環路敏感度分析中，針對三種擾動其跳動幅度較小之板數為反應蒸餾塔第二十一板、第三十九板，以及第二根蒸餾塔第三十三板至第三十七板之板數，在反應蒸餾塔第二十一板及第三十九板對於進料比例同樣都僅有單方向之靈敏度，且對於塔頂回流量 (RF) 及再沸器能量 (QR) 其靈敏度變化極小，在相對比較之下，因此，我們以反應蒸餾塔第三十九板作為溫度控制點；在第二根蒸餾塔中，考

慮開環靈敏度之結果，我們選擇開環路靈敏度相對大之第三十三板為溫度控制點。由於在閉環路靈敏度分析中，反應蒸餾塔內第三十九板依然有些許跳動，在之後測試也可能因靈敏度不足而調整控制點，所以可以預見規格應會產生些微偏差。



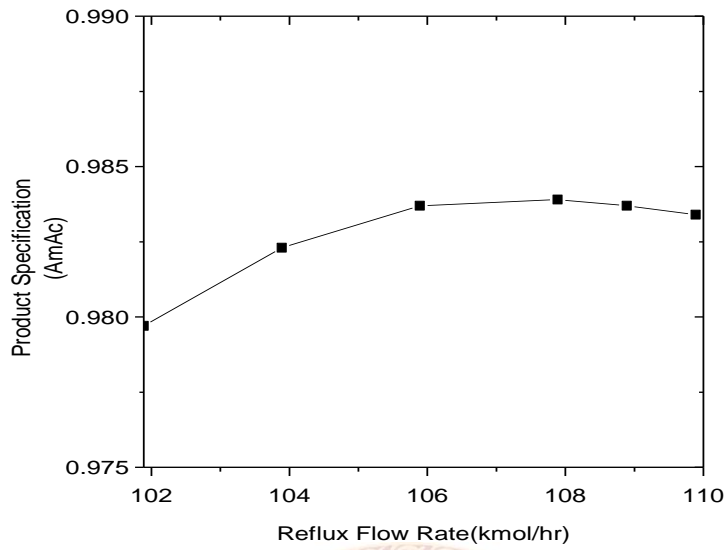


圖 4-2 乙酸己酯達規格下乙酸戊酯規格與塔頂回流量之關係圖

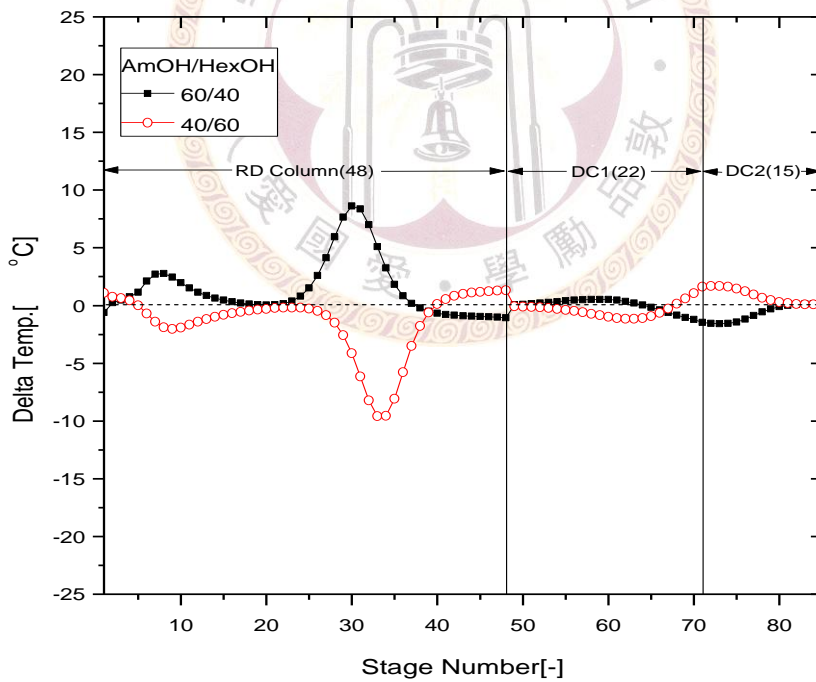


圖 4-3 各擾動下之閉環路靈敏度分析

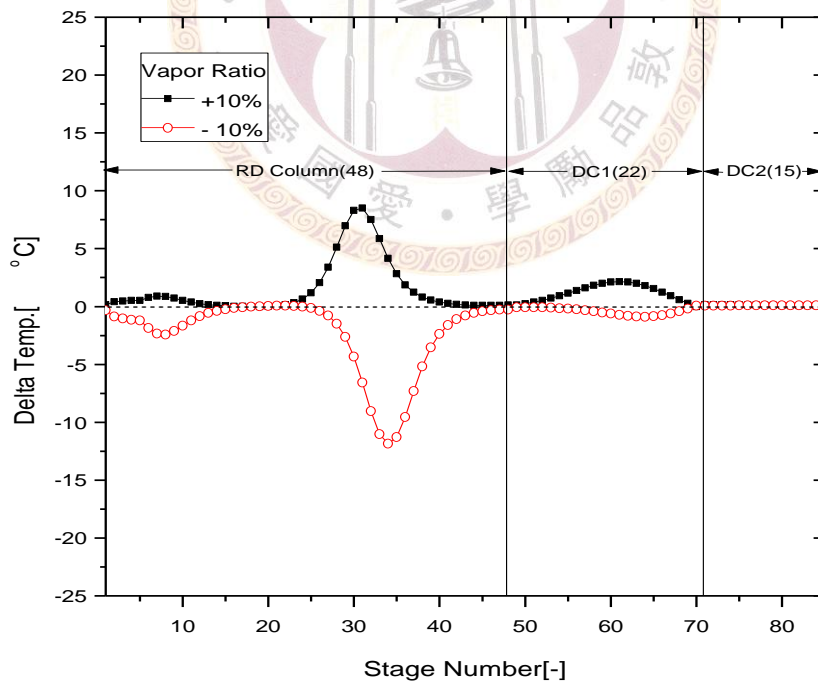
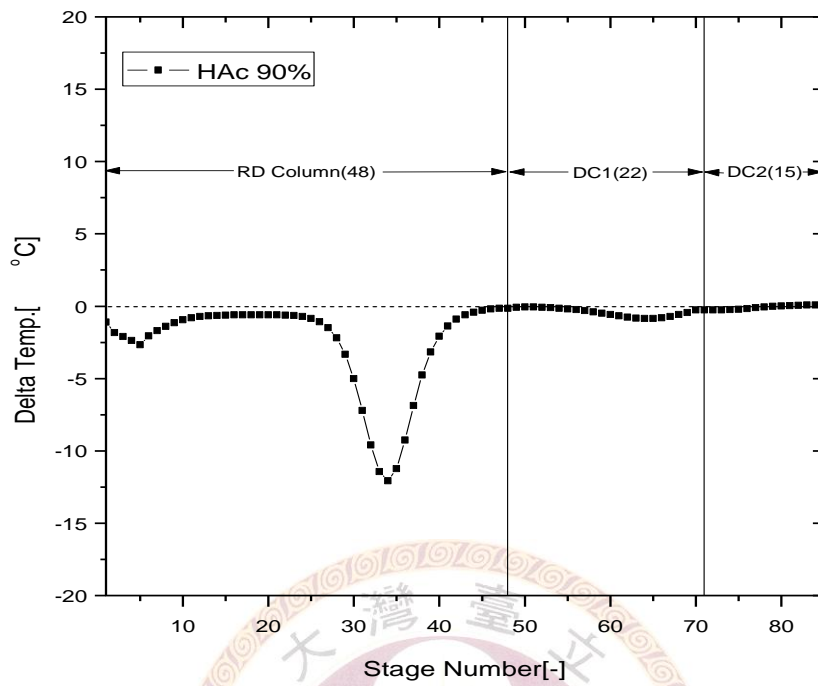


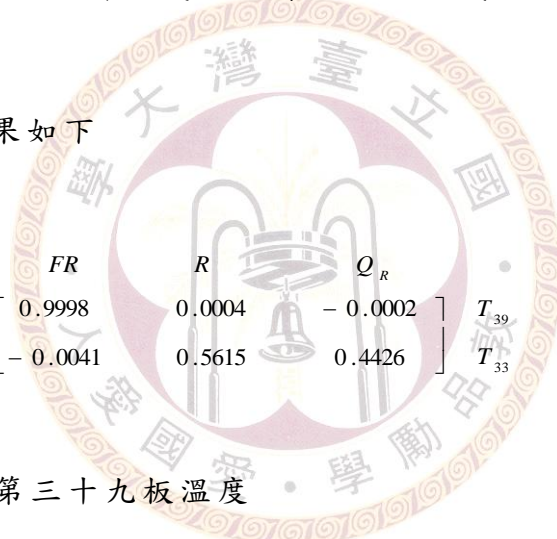
圖 4-3 各擾動下之閉環路靈敏度分析

4.3.5 NRGGA 配對分析

由於本系統中有三個操作變數、兩個控制點，因此將利用非方陣相對增益矩陣(Non-Square Relative Gain Array, NRGGA)，判斷適當的配對組合。

而 NRGGA 之判斷與 RGA 相同，(1) $0 < \lambda \leq 0.67$ ：存在很強的相互作用 interaction，多環路控制不適用。(2) $0.67 < \lambda \leq 1.5$ ：多環路控制一般可以操作。(3) $2 < \lambda \leq 10$ ：需要 multi-loop decoupler。(4) $\lambda > 25$ ：屬於 ill-condition plant，對模式誤差有很大的敏感度。

其 NRGGA 配對結果如下


$$\Lambda = \begin{bmatrix} FR & R & Q_R \\ 0.9998 & 0.0004 & -0.0002 \\ -0.0041 & 0.5615 & 0.4426 \end{bmatrix} \begin{matrix} T_{39} \\ T_{33} \end{matrix} \quad (4-1)$$

T_{32} ：反應蒸餾塔第三十九板溫度

T_{15} ：第二根蒸餾塔第三十三板溫度

由 NRGGA 結果顯示，以混醇與酸之進料比例(FR)來控制反應蒸餾塔第三十九板之溫度；由於第二根蒸餾塔頂之回流量(R)及再沸器能量(Qr)之 NRGGA 分析很相近，因此將以閉環路靈敏度之結果針對其一操作變數作一比例控制。由表 4-1、表 4-2 及表 4-3 可看出再沸器熱量與混醇進料之比例，有最小改變率，所以將固定其比例作為我們之控制架構。其控制架構如圖 4-4 所示。

但由圖 4-1 進料比例(FR)對於反應蒸餾塔之開環靈敏度分析之結果，仍有單方向靈敏度過小之情形，可能對接下來選擇控制點時，造成影響，會以第三十九板為基準，依序往靈敏度較大之方向找出適合之控制點。

表 4-1 各擾動達規格下每股流之流量與再沸器熱量

Stream (kmol/hr)	FOH	FHAc	B	D	OR	AO	Qr	R
Case								
Optimum Design	100	100	50.01	49.40	105.08	100.57	14.63	112.89
AmOH/HexOH (60/40)	100	100.5	39.75	59.50	115.15	101.23	15.34	112.89
AmOH/HexOH (40/60)	100	100	60.20	39.32	101.44	100.47	14.43	119.11
HAc 90%	100	111.11	50.13	49.36	104.16	111.60	15.34	120.15
Vapor Ratio +10%	100	100	49.49	49.88	107.32	100.62	14.438	98.91
Vapor Ratio - 10%	100	100	50.17	49.42	100.64	100.40	14.832	126.21

FOH：混醇進料流量；

R：蒸餾塔塔頂之回流量；

FHAc：酸進料流量；

Qr：再沸器熱量；

B：第二根蒸餾塔塔底之出料流量；

D：第二根蒸餾塔塔頂之出料流量；

OR：有機相回流量；

AO：水相出料流量。

表 4-2 在各擾動下各股流與再沸器熱量之改變率

Ratio	Qr/FOH	Qr/HAc	Qr/B	Qr/D	Qr/OR	Qr/AO
Case						
Optimum Design	-	-	-	-	-	-
AmOH/HexOH (60/40)	4.80%	4.28%	31.83%	-12.98%	-4.36%	4.12%
AmOH/HexOH (40/60)	-1.36%	-1.36%	-18.06%	23.93%	2.18%	-1.26%
HAc 90%	4.86%	-5.63%	4.61%	4.95%	5.80%	-5.50%
Vapor Ratio +10%	-1.36%	-1.36%	-0.31%	-2.31%	-3.41%	-1.40%
Vapor Ratio - 10%	1.34%	1.34%	1.01%	1.30%	5.81%	1.52%
Average	2.74%	2.79%	11.16%	9.09%	4.31%	2.76%

表 4-3 在各擾動下各股流與塔頂回流量之改變率

Ratio	R/FOH	R/HAc	R/B	R/D	R/OR	R/AO
Case						
Optimum Design	-	-	-	-	-	-
AmOH/HexOH (60/40)	-4.86%	-4.86%	20.67%	-21.48%	-9.14%	-4.98%
AmOH/HexOH (40/60)	5.51%	5.51%	-12.34%	32.57%	9.30%	5.62%
HAc 90%	6.43%	-4.21%	6.18%	6.524%	7.38%	-4.08%
Vapor Ratio +10%	-12.38%	-12.38%	-11.45%	-13.22%	-14.20%	-12.42%
Vapor Ratio - 10%	11.80%	11.80%	11.44%	11.76%	16.73%	12.00%
Average	8.20%	7.75%	12.41%	17.11%	11.35%	7.82%

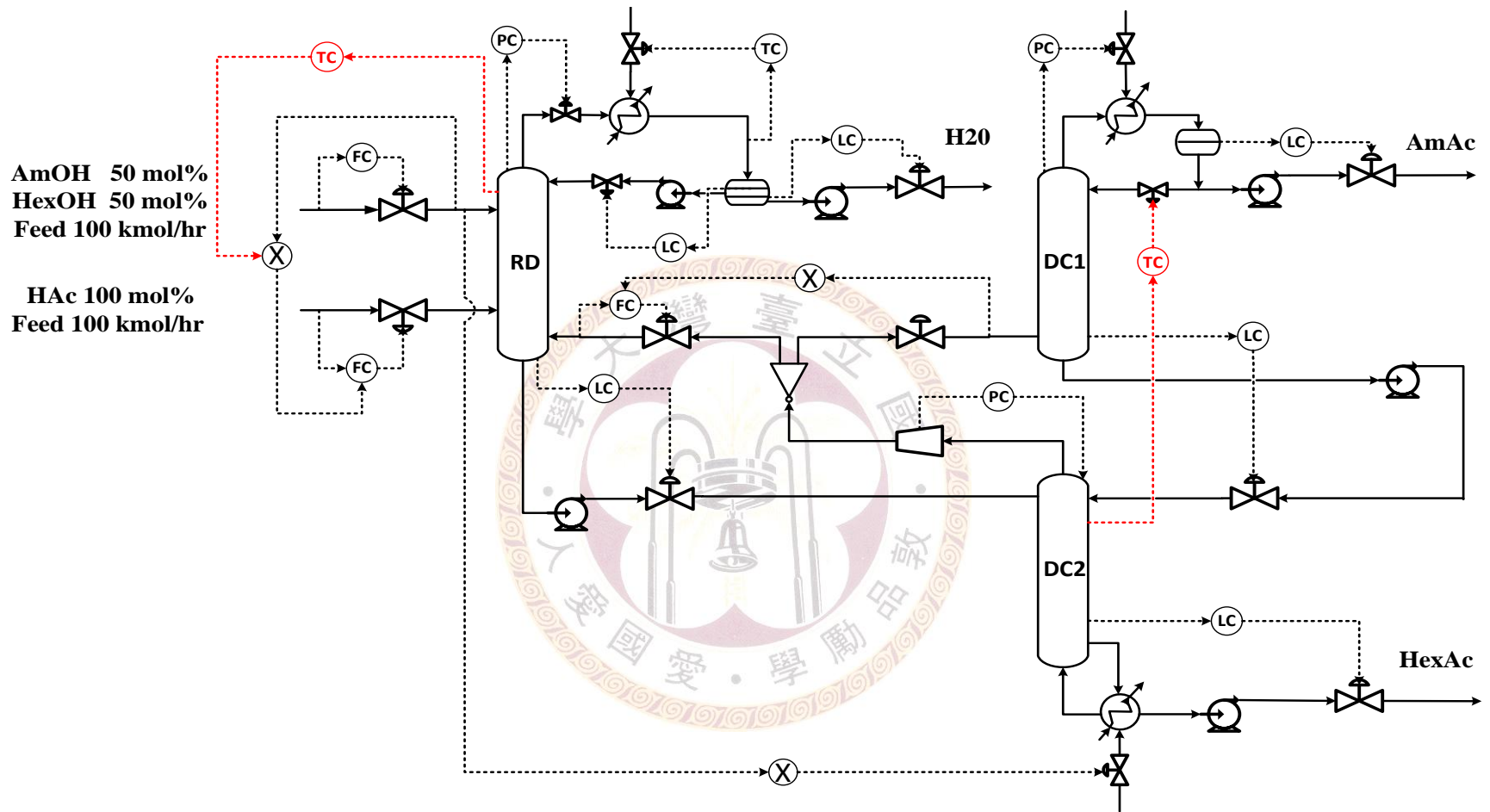


圖 4-4 直接序列設計整合後架構

正戊、己醇酯化系統之雙點溫度控制架構圖

4.3.6 控制器參數調諧方法

決定配對後，接下來是關於控制器參數的調諧。在本程序中，控制架構的控制器參數的求法皆是使用 ATV (autotune variation)的方式。這個方法一般應用在高度非線性的程序，如高純度蒸餾塔。首先，輸入 u 增加 h 單位 ($u=uss+h$ ，其中 uss 為輸入的穩態值)，當輸出值開始要往上偏時，即輸入立即以 $-2h$ 的變化量往下偏 ($u=uss-h$)。這樣的步驟一直反覆，直到極限循環(limit cycle)產生為止。藉由這樣的步驟，可以求得系統重要的訊息—終極增益(K_u)和終極週期(P_u)，其中：

$$K_u = \frac{4h}{\pi a} \quad (4-2)$$

a : 輸出振幅

控制器的調諧可以根據終極增益(K_u)和終極週期 P_u 求得，控制器增益(K_c)和重置時間(τ_I)為：

$$K_c = \frac{K_u}{3} \quad (4-3)$$

$$\tau_I = 2P_u \quad (4-4)$$

將上述方法應用於本程序的控制器參數計算，分別作雙環路閉環測試便可得到 PI 控制器的參數。表 4-4 為本架構之控制器參數列表。

表 4-4 控制器參數列表

loop	Controlled variable	Manipulated variable	Controlled variable value	K_c	τ_i (min)	Controller Action
1	RD column tray 39 temp*	Feed Ratio	165.54°C	11.16	290.40	Direct
2	DC2 column tray 11 temp*	Reflux Flow	176.53°C	37.95	66	Direct
3	RD column pressure	RD column vapor exit flow rate	1.2 atm	20	12	Direct
4	DC1 column pressure	DC1 column condenser Qc	1 atm	20	12	Direct
5	DC2 column pressure	Compressor break power	1.1391 atm	20	12	Direct
6	RD column bottom level	RD column bottom flow rate	2.6694 m	2	60000	Direct
7	DC1 column top level	DC1 column top flow rate	2.1211 m	2	60000	Direct
8	DC1 column bottom level	DC1 column bottom flow rate	1.823 m	2	60000	Direct
9	DC2 column bottom level	DC2 column bottom flow rate	2.8641 m	2	60000	Direct
10	RD decanter organic level	RD decanter organic flow rate	1.4807 m	2	60000	Direct
11	RD decanter aqueous level	RD decanter aqueous flow rate	0.3563 m	2	60000	Direct
12	Alcohol feed flow rate	Alcohol feed flow rate	100 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
13	Acetic acid feed flow rate	Acetic acid feed flow rate	100 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
14	Side vapor flow rate	Side vapor flow rate	248 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse

4.4 動態模擬結果

將得到的控制器參數套入控制器，首先會先針對無法預期之擾動：(1)進料混醇組成 $\pm 10\%$ 擾動測試，(2)進料酸純度 -10% 擾動測試，(3)第二根蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率之比例 $\pm 10\%$ 擾動測試，接著在對可預期之擾動：(4)進料流量 $\pm 10\%$ 擾動測試，測試在不同的擾動之下，所設計系統的可控制性能。由前面小節所做之開環路靈敏度分析中有單方向靈敏度過低之情形，可以由圖 4-5 看出其影響，在混醇組成 $\pm 10\%$ 擾動測試時，於混醇比例 AmOH:HexOH=60:40 之擾動時，系統無法將溫度拉回設定點，但在混醇比例 AmOH:HexOH=40:60 之擾動時，可以達至穩態，且產物規格僅有 0.1mol% 之偏差。因此僅能將選取的控制點往開環路靈敏度較大之方向進行測試，測試之結果以反應蒸餾塔第三十五板為控制點時，才足以承受所有之擾動。從開環路靈敏度分析之結果可以看出溫度跳動情形非常劇烈，所以產物規格將有一定程度上之偏差。表 4-5 為以反應蒸餾塔第三十五板為控制點之溫度控制器參數列表。

表 4-5 反應蒸餾塔第三十五板為控制點之溫度控制器參數列表

loop	Controlled variable	Manipulated variable	Controlled variable value	K_c	τ_i (min)	Controller Action
1	RD column tray 35 temp*	Feed Ratio	161.09°C	4.271	237.6	Direct
2	DC2 column tray 11 temp*	Reflux Flow Rate	176.53°C	37.95	66	Direct

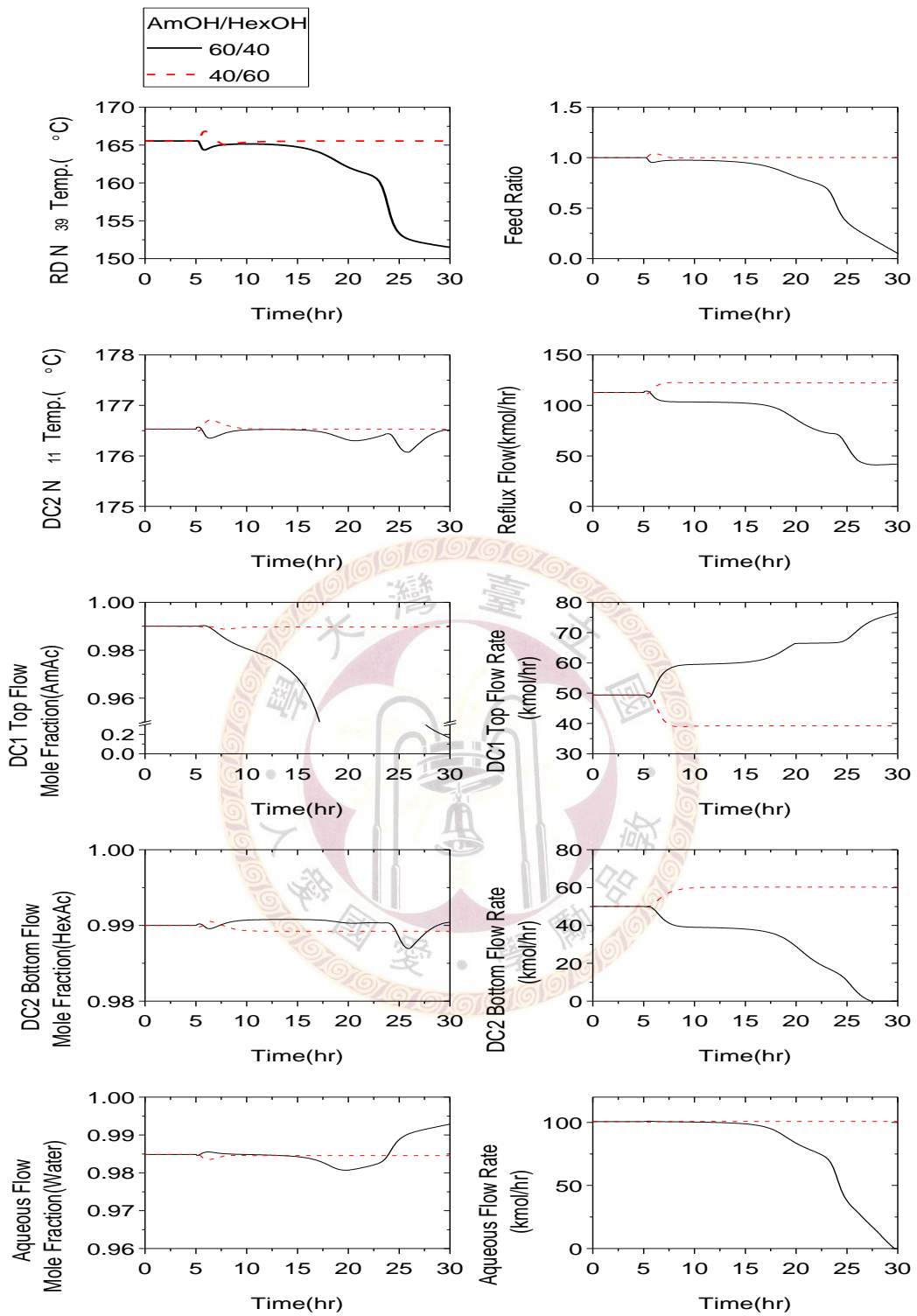


圖 4-5 溫度控制點於反應蒸餾塔第三十九板之
混醇組成±10% 擾動測試

4.5 進料組成擾動測試

如圖 4-6~圖 4-9 所示，約 25 小時內系統可達穩定，達穩態時，於混醇比例 AmOH:HexOH=60:40 之擾動時，乙酸戊酯之規格偏差較大，由於為了考慮開環路靈敏度過小之情形，改由控制反應蒸餾塔第三十五板之板溫，從閉環路敏感度分析中可以看出，在反應蒸餾塔第三十五板時其溫度跳動幅度較大所導致，但在其餘擾動時，產品規格僅有 0.1mol% 之偏差。透過進料比例控制環路，系統根據控制塔板溫度，來自動調節混醇及酸之進料流量比。於進料酸純度-10% 擾動時，具有自動調節功能，可調整到原先設計之化學劑量比。



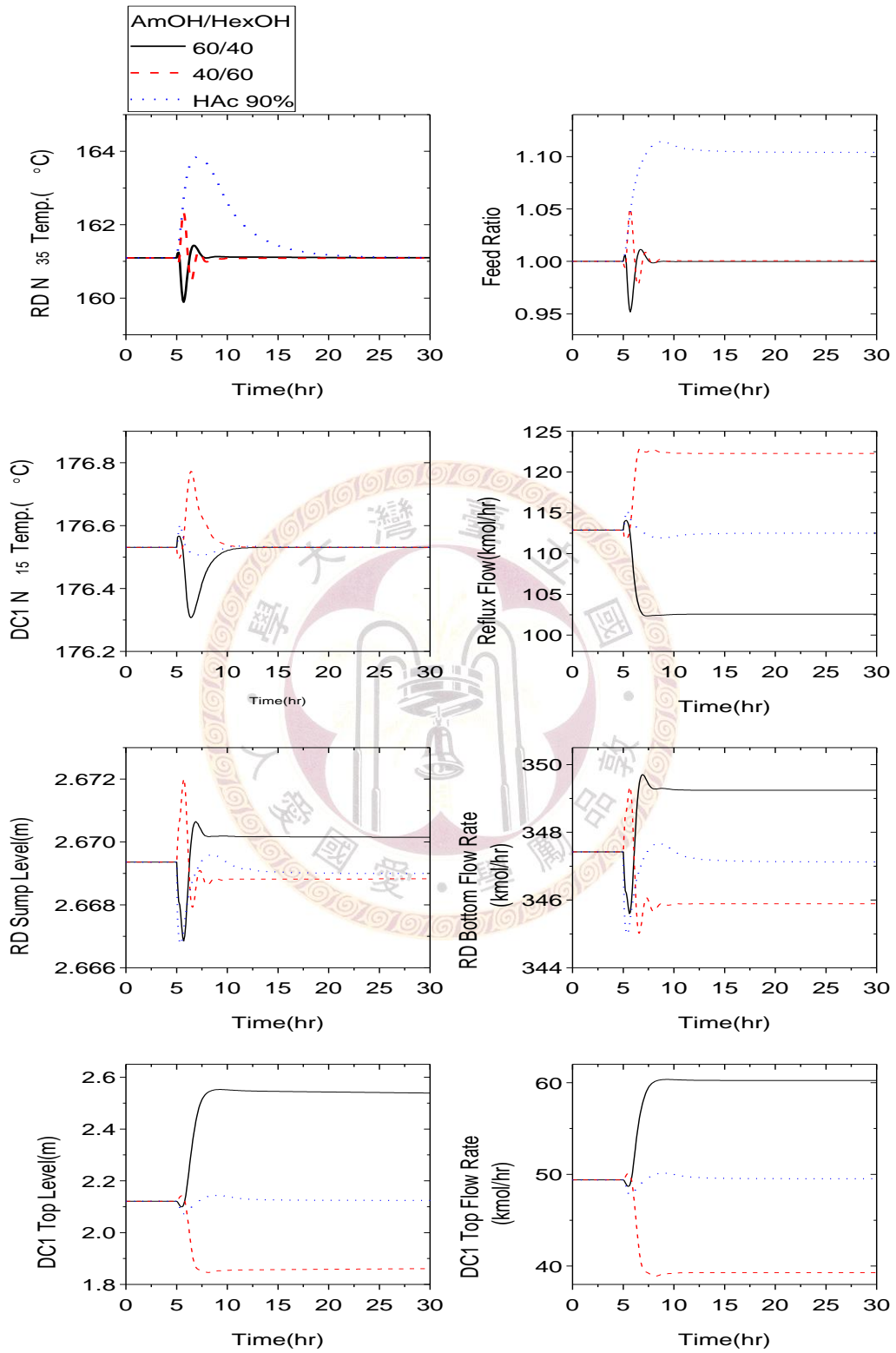


圖 4-6 混醇組成±10%及進料酸純度-10% 擾動測試

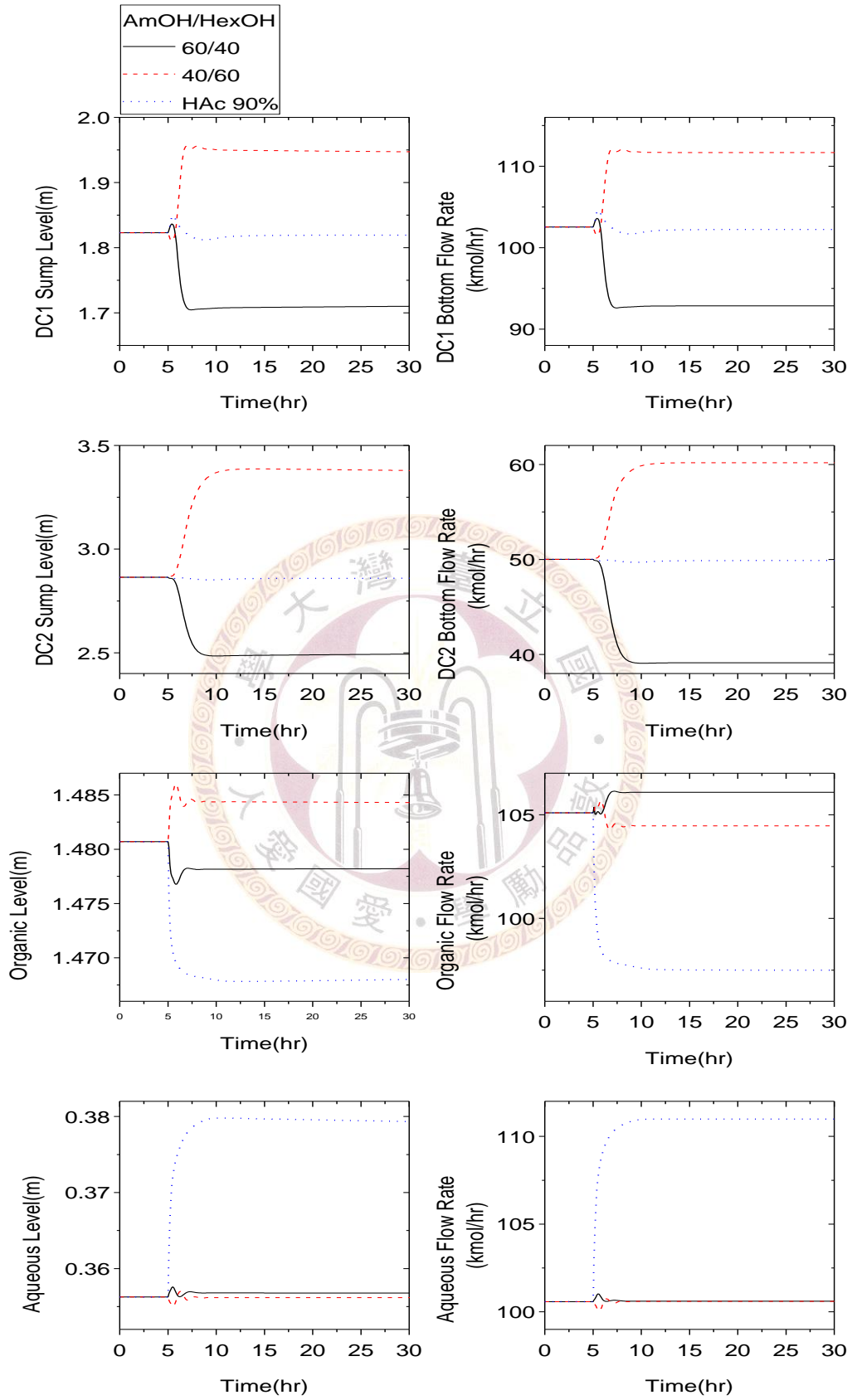


圖 4-7 混醇組成±10%及進料酸純度-10% 擾動測試

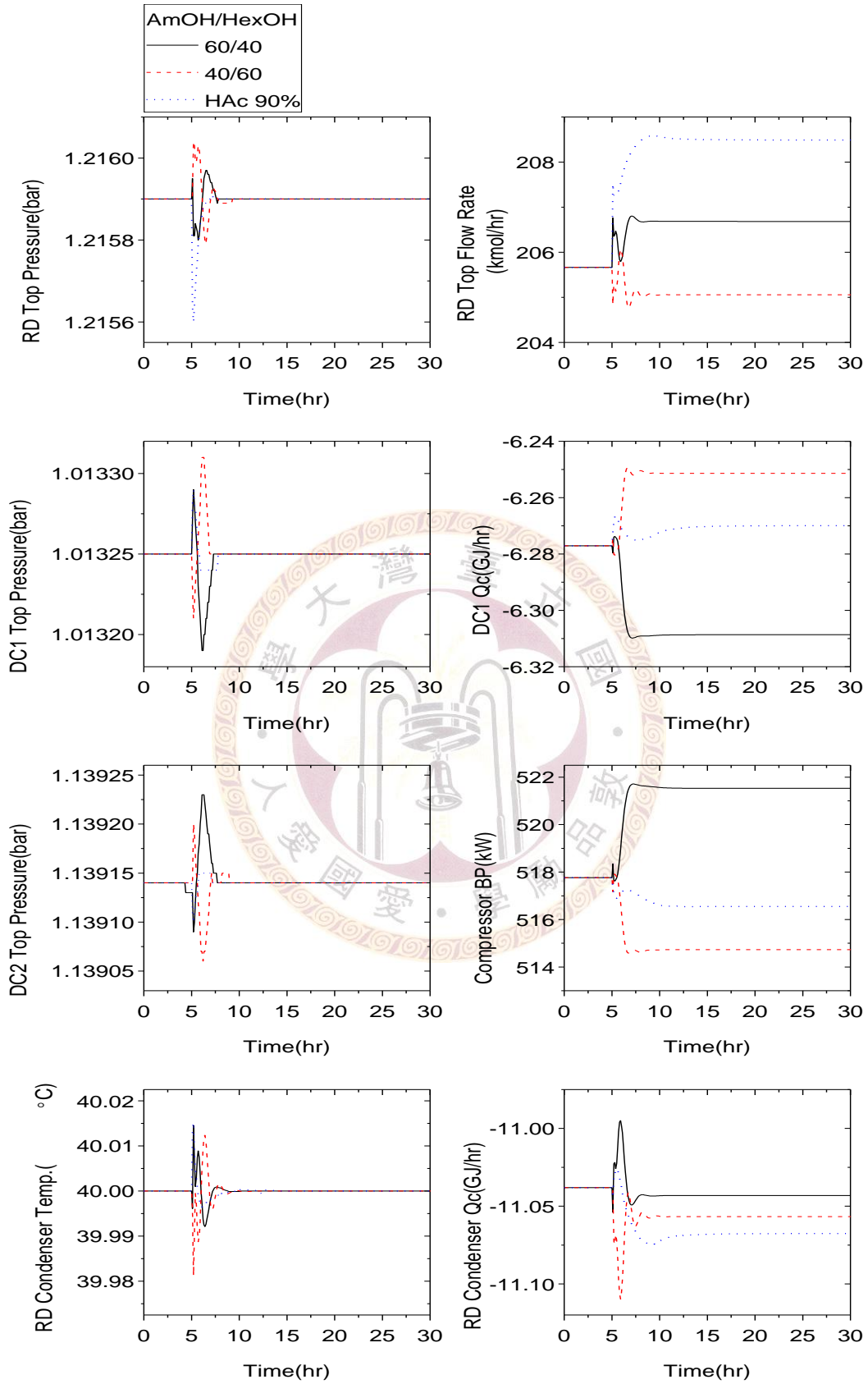


圖 4-8 混醇組成±10%及進料酸純度-10% 擾動測試

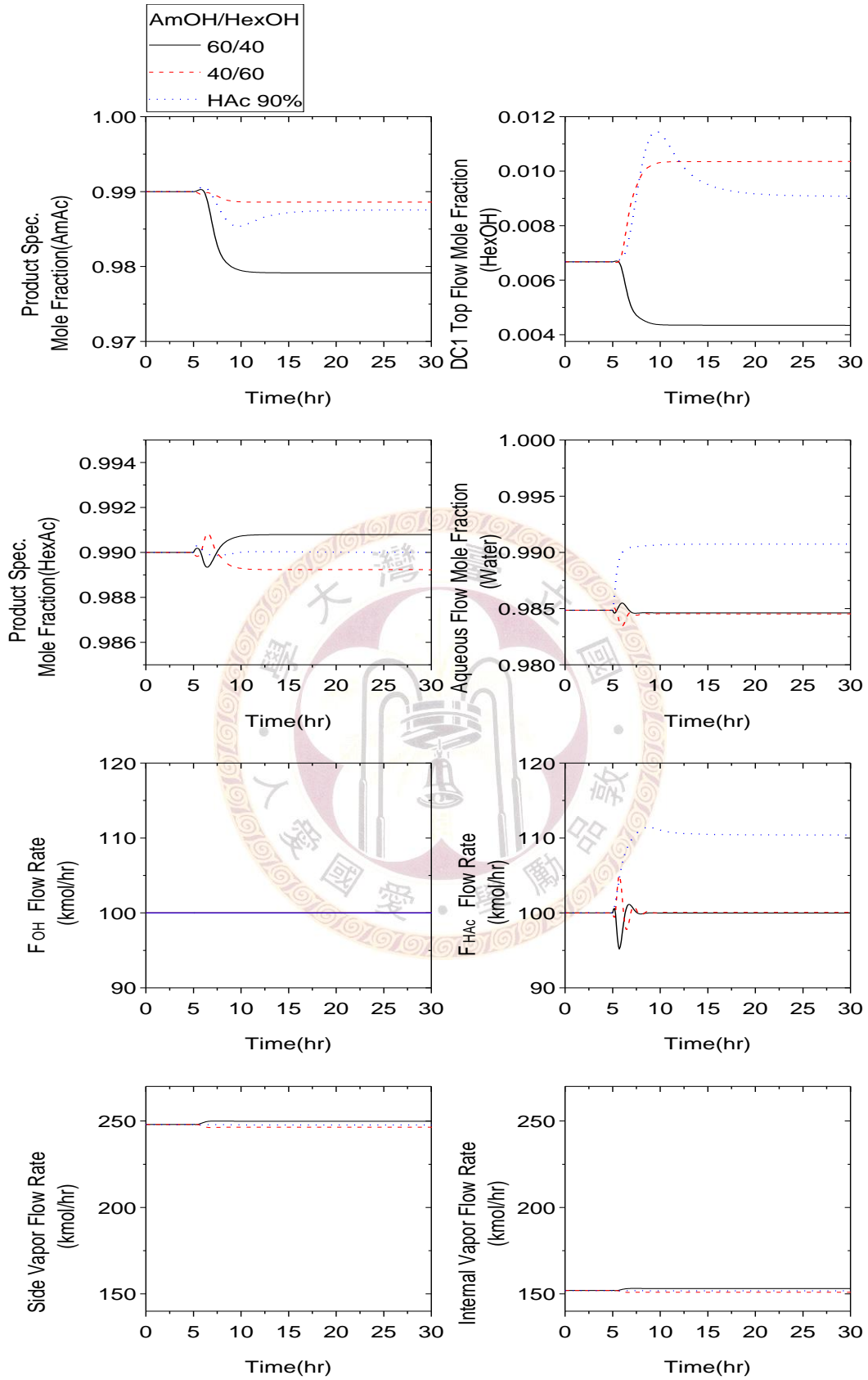


圖 4-9 混醇組成±10%及進料酸純度-10% 擾動測試

4.6 蒸餾塔側流氣體和塔內上升氣體流率比例擾動測試

如圖 4-10~圖 4-13 所示，約 20 小時內系統可達穩定，達穩態時，蒸汽比例+10%之擾動時，乙酸戊酯之規格偏差略大於蒸汽比例-10%之擾動，其原因可以從閉環路敏感度分析中看出，在蒸汽比例+10%之擾動下，反應蒸餾塔第三十五板時其溫度跳動幅度較大所導致。



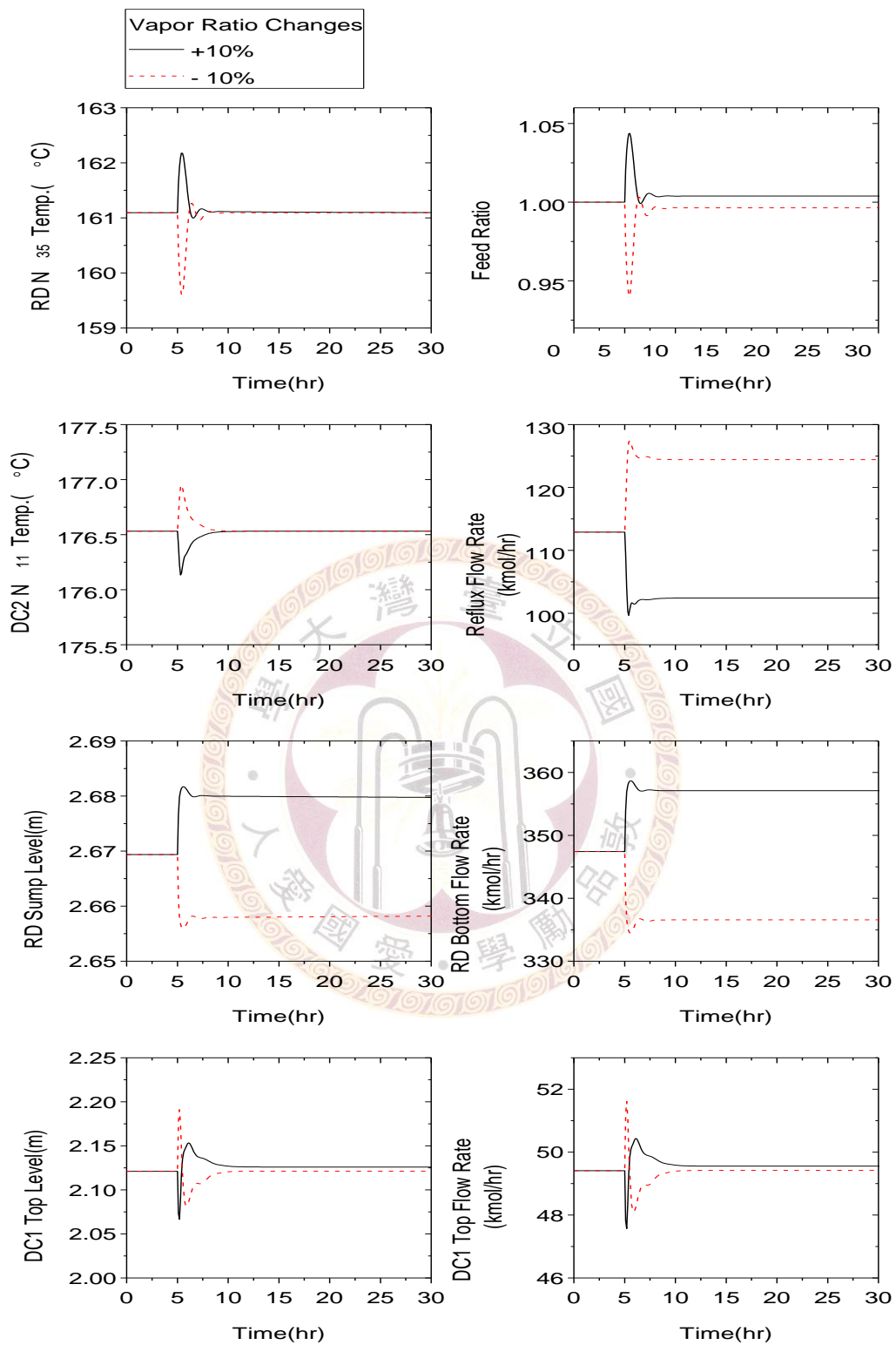


圖 4-10 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例 $\pm 10\%$ 擾動測試

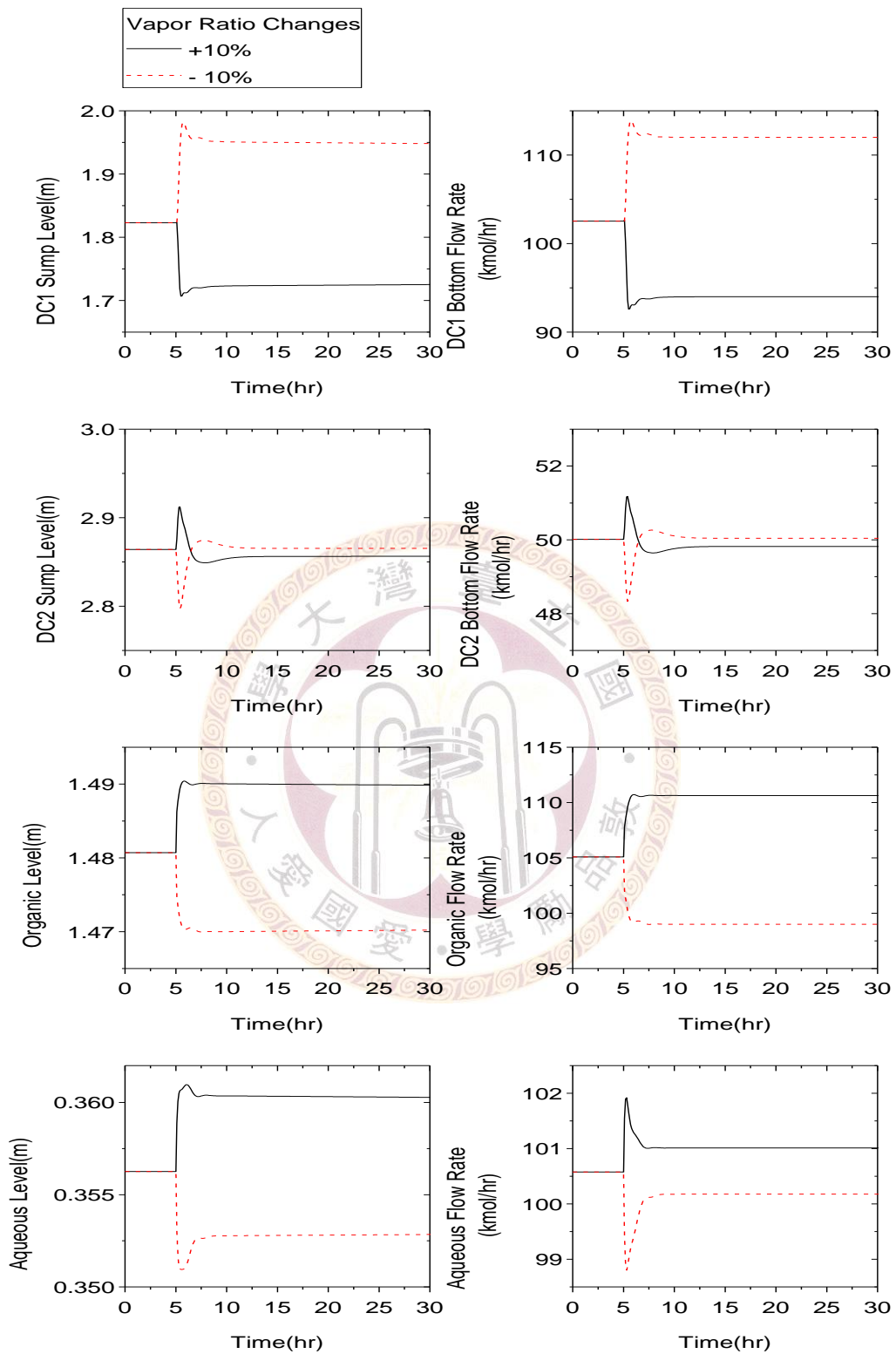


圖 4-11 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例±10% 擾動測試

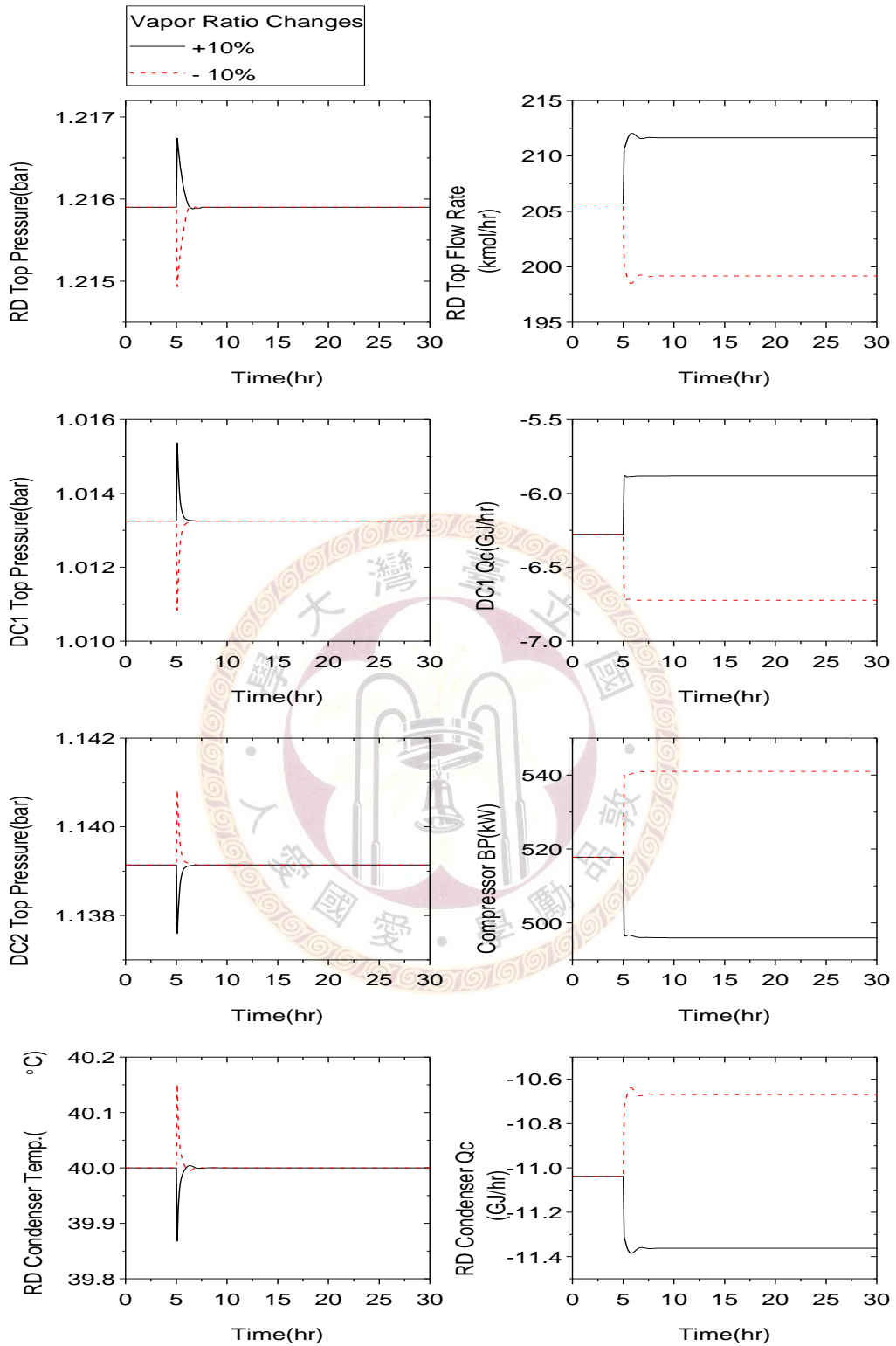


圖 4-12 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例±10% 擾動測試

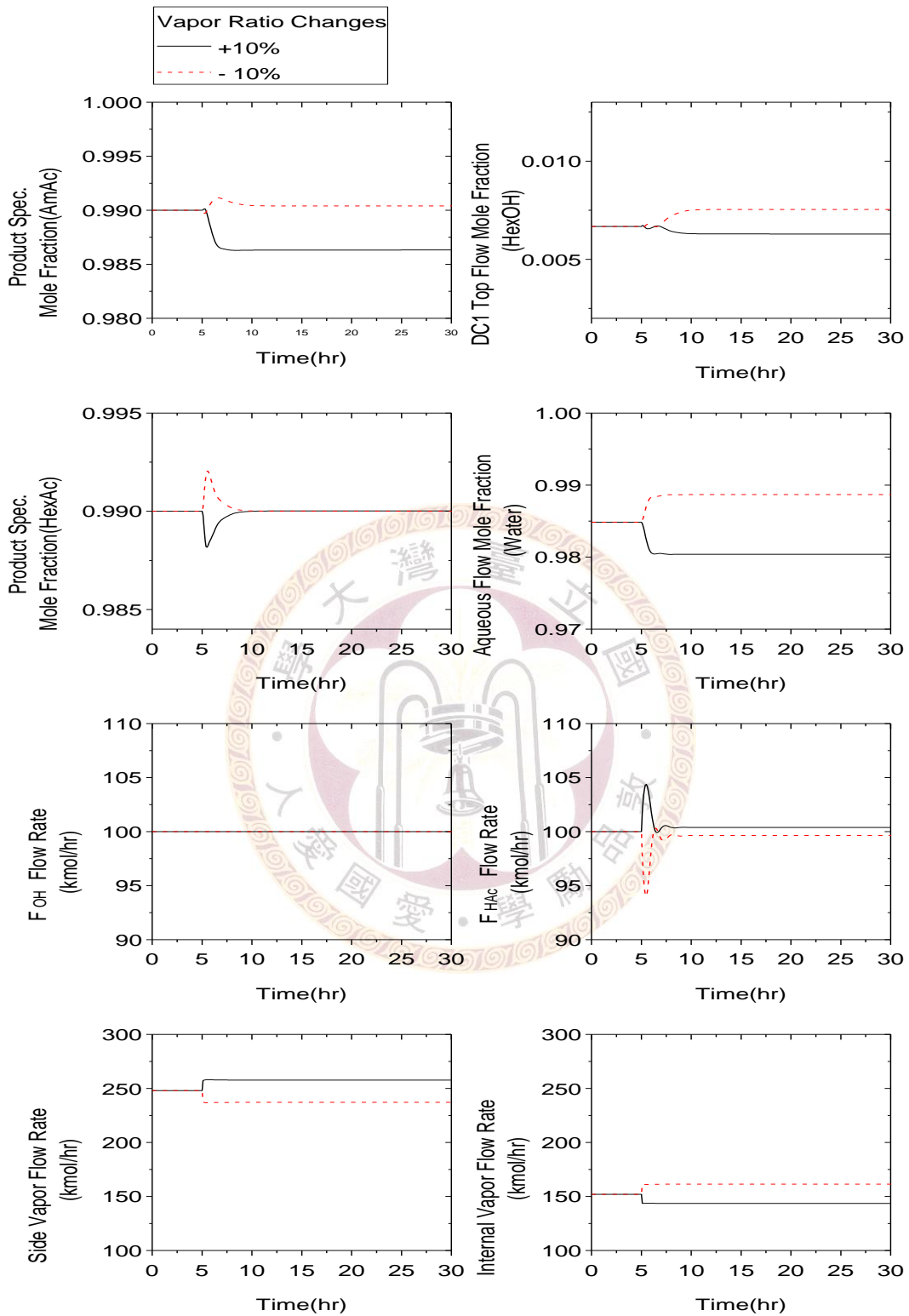


圖 4-13 蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率比例±10% 擾動測試

4.7 進料流率擾動測試

圖 4-14 為進料流率+20%之閉環路分析，且固定混醇及新鮮酸進料之化學劑量比，乙酸己酯達規格下乙酸戊酯規格與塔頂回流量之關係圖，其結果顯示出進料流率+20%之擾動下，由於轉化率過低，而導致產物無法達至規格，因此試著降低系統之容忍度，對進料流率 $\pm 10\%$ 擾動作測試。由圖 4-15~圖 4-18 混醇進料流率 $\pm 10\%$ 擾動測試中顯示，對系統整體而言，對於進料流量擾動測試部份，約 15 小時內系統可達穩定，而且在產物規格上僅有 0.1mole% 左右之偏差，偏差原因主要是由於轉化率不足，使得第二根蒸餾塔塔頂主要不純物己醇增加，進而影響產物規格。

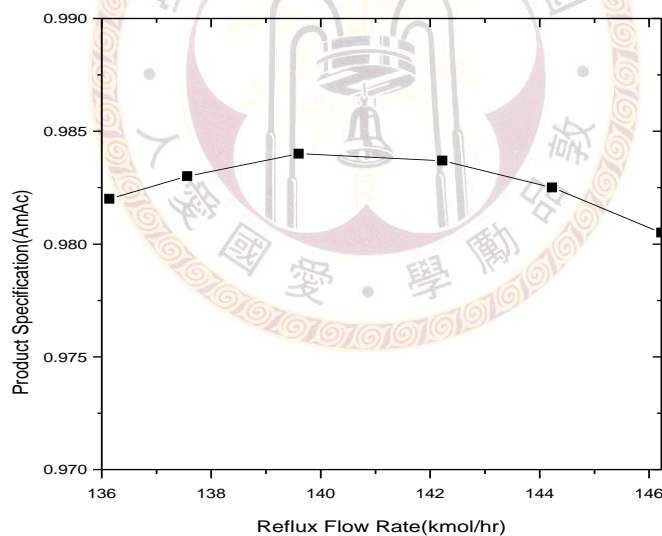


圖 4-14 乙酸己酯達規格下乙酸戊酯規格與塔頂回流量之關係圖

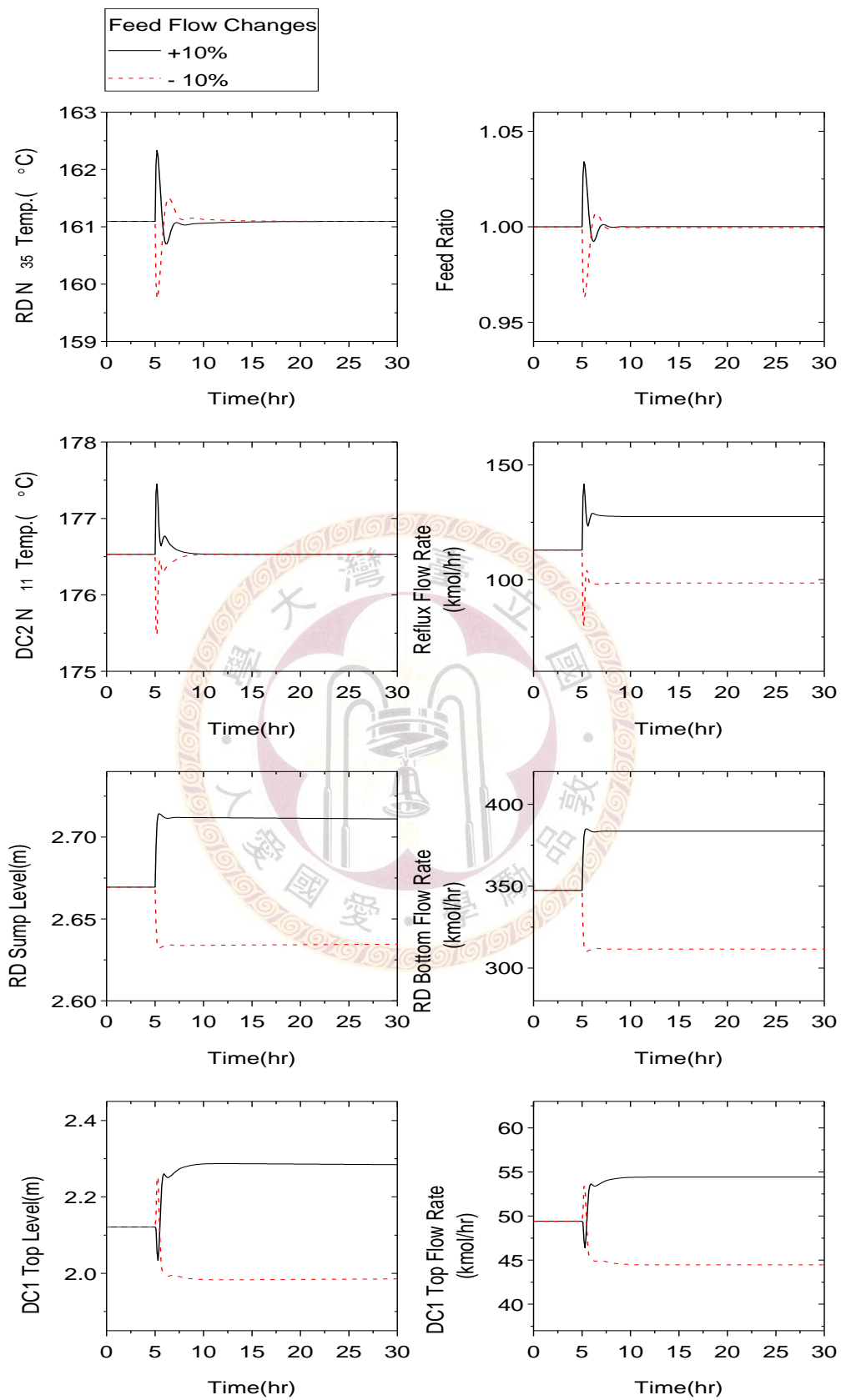


圖 4-15 混醇進料流率±10% 擾動測試

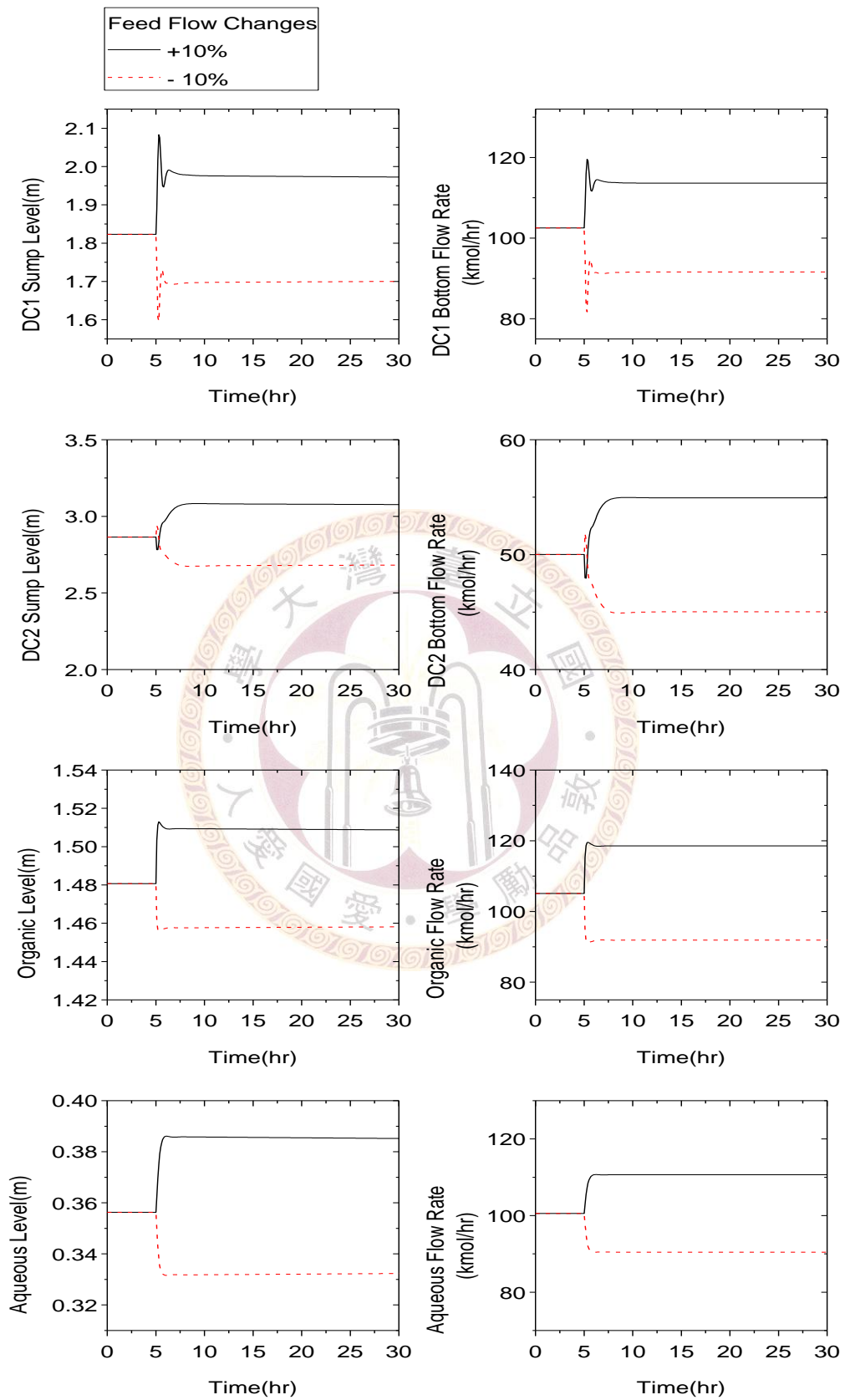


圖 4-16 混醇進料流率±10% 擾動測試

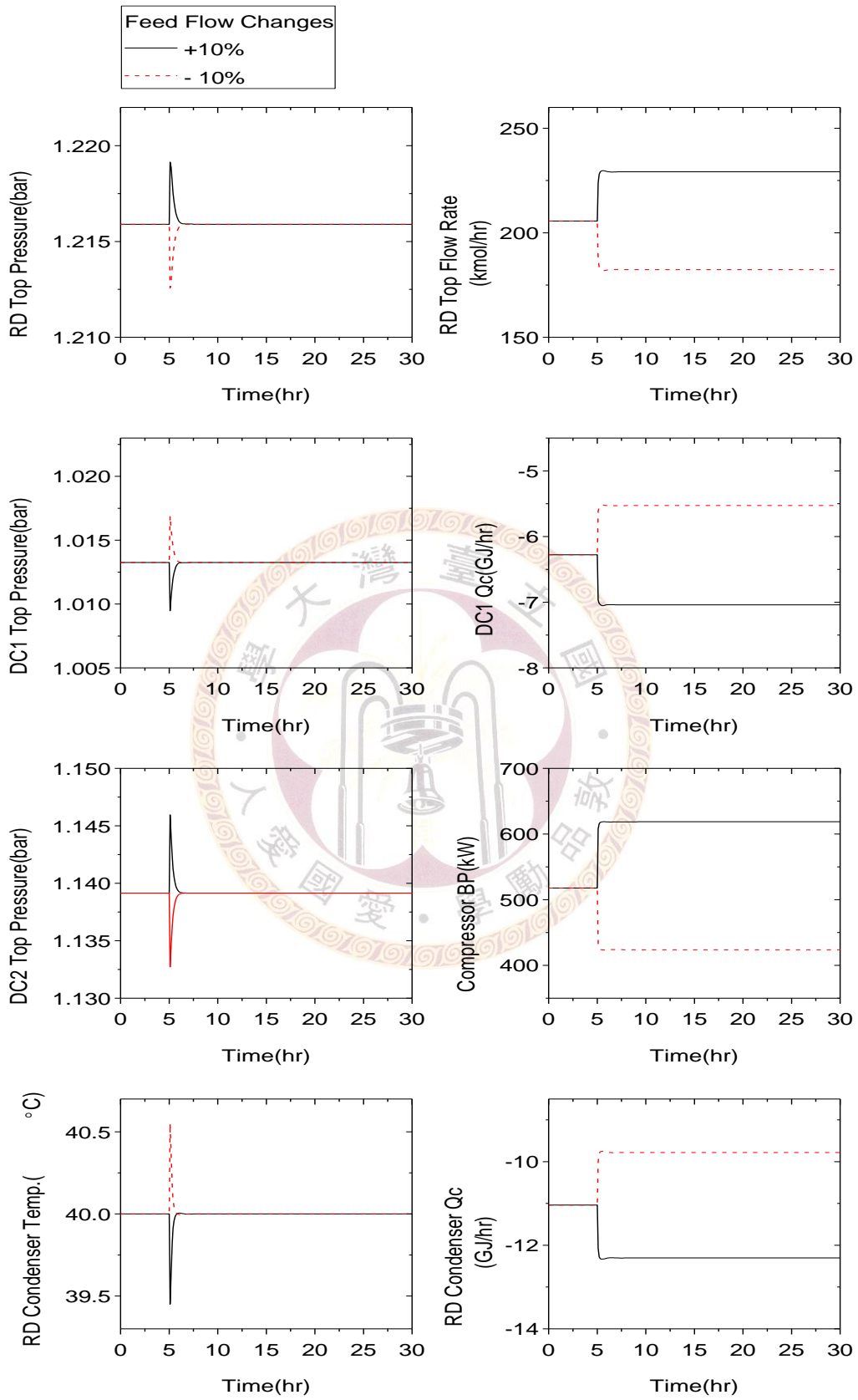


圖 4-17 混醇進料流率±10% 擾動測試

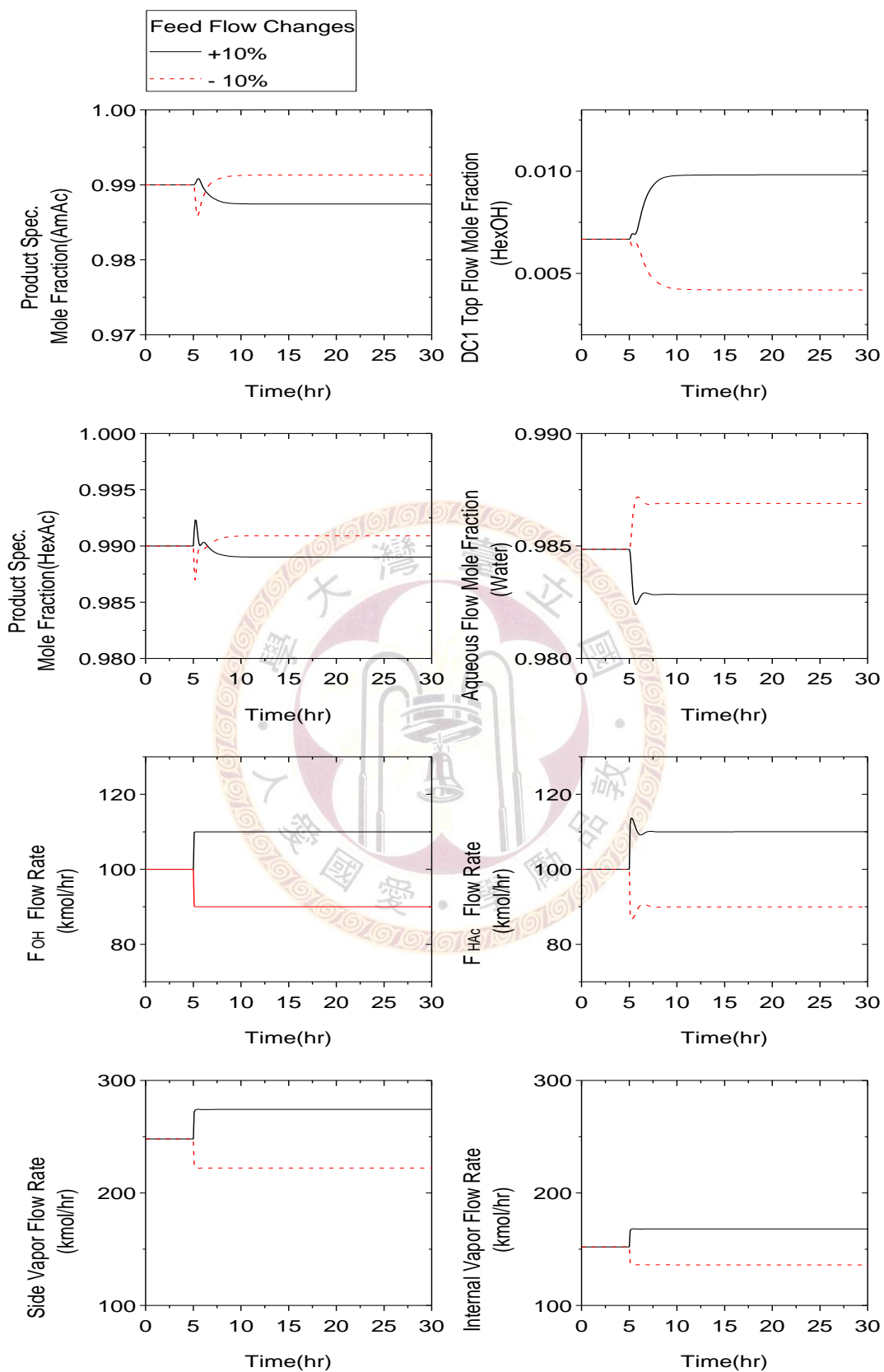


圖 4-18 混醇進料流率±10% 擾動測試

5 結論

在穩態模擬方面，分別對混合正丁、戊醇及正戊、己醇酯化系統進行模擬，並比較了直接序列設計與間接序列設計-「水相回流」兩種架構之優劣。在混合正丁、戊醇酯化系統中，由於乙酸和乙酸丁酯難以分離，而導致 Direct Sequenc 反應蒸餾塔塔底為了顧及塔底乙酸之規格而耗費大量之精餾板數，導致反應蒸餾塔耗費更多能源，再加上再混合效應之影響，導致於混合正丁、戊醇酯化系統採用間接序列設計-「水相回流」而較具優勢；為了比較兩架構之差異，排除了乙酸與較輕之產物難以分離之現象，選擇混合正戊、己醇酯化系統分別對兩架構進行模擬，雖然直接序列設計會於塔底產生再混合效應，但可經由反應性分隔內壁蒸餾塔之設計，節省能耗而更具競爭性。

另外，熱整合前後僅能減少再混合效應所產生之能耗，並無法消除乙酸和乙酸丁酯難以分離之現象，只能藉由改變蒸餾塔之架構來避免。在間接序列設計-「水相回流」架構中，由於塔頂利用分相槽來進行分相，所以塔內並無傳統間接序列設計架構中，於塔頂有再混合效應之現象，因此不適用反應性分隔內壁蒸餾塔之設計。

在動態模擬方面，在進料組成擾動測試及第二根蒸餾塔側流氣體流率和塔內上升氣體流率之比例擾動測試當中，產品規格主要偏差之原因是由於在選取控制點上，受到了開環路靈敏度之限制所導致，但在其擾動測試中，除了混醇比例 $\text{AmOH}:\text{HexOH}=60:40$ 及蒸汽比例 +10% 之擾動，其乙酸戊酯之規格偏差較大外，在其餘擾動下，產物規格僅有 0.1mol% 左右；另外在進料流量擾動測試中，主要是在增加進料流量擾動測試之部分會有轉化率不佳之情形，導致產物規格有偏差；但在減少進料流量擾動測試時，都有合乎其產品之規格。

總結以上論述，在穩態部份，參考了 Lee 等人[16]之設計架構，提出了適當的反應分隔內壁蒸餾塔之架構並比較，滿足最低年總成本，並比較相同架構下，對於混合正丁、戊醇及正戊、己醇酯化系統間之差異；在動態部份，針對直接序列設計熱整合後之架構採用使用 Aspen® 公司的 Aspen Dynamics 軟體進行動態模擬控制，在擾動測試結果上，由於受到開環路靈敏度在選擇溫度控制點上受到限制，以及在增加進料流率之擾動下會有轉化率不足，而造成其產品規格而有些許偏差，但僅有少部分擾動偏差較大外，其餘擾動皆僅有 0.1mol% 左右。希望能透過本研究，提供於反應分隔內壁蒸餾塔之設計一個可靠的參考。



參考文獻

[中文]

- (1) 何瑞鴻，[理想系統之反應性分隔內壁蒸餾塔設計與節能研究]，
國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2009)
- (2) 許智鈞，[乙酸甲酯水解反應之反應性分隔內壁蒸餾塔架構設計與
控制]，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2008)

[英文]

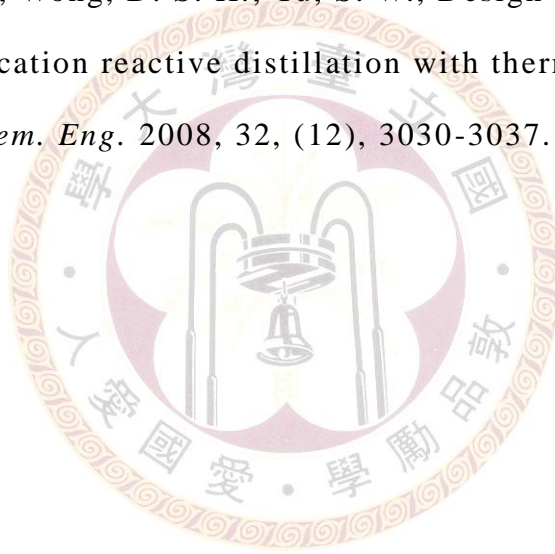
- [1] Al-Arfaj, M.; Luyben, W. L., Comparison of alternative control structures for an ideal two-product reactive distillation column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, (9), 3298-3307.
- [2] Al-Arfaj, M. A.; Luyben, W. L., Control study of ethyl tert-butyl ether reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, (16), 3784-3796.
- [3] Amminudin, K. A.; Smith, R., Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns part 2: Application of dividing wall columns in retrofit. *Chem. Eng. Res. Des.* 2001, 79, (A7), 716-724.
- [4] Barbosa, D.; Doherty, M. F., The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures. *Chem. Eng. Sci.* 1988, 43, (3), 541-550.
- [5] Barroso-Munoz, F. O.; Hernandez, S.; Segovia-Hernandez, J. G.; Hernandez-Escoto, H.; Aguilera-Alvarado, A. F., Thermally coupled distillation systems: Study of an energy-efficient reactive case. *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2007, 21, (2), 115-120.

- [6] Ciric, A. R.; Miao, P. Z., Steady-State Multiplicities in an Ethylene-Glycol Reactive Distillation Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1994, 33, (11), 2738-2748.
- [7] Doherty, M. F.; Buzad, G., Reactive Distillation by Design. *Chem. Eng. Res. Des.* 1992, 70, (A5), 448-458
- [8] Fidkowski, Z.; Krolikowski, L., Minimum Energy-Requirements of Thermally Coupled Distillation Systems. *AIChE J.* 1987, 33, (4), 643-653.
- [9] Gangadwala, J.; Mankar, S.; Mahajani, S.; Kienle, A.; Stein, E., Esterification of Acetic Acid with Butanol in the Presence of Ion-exchange Resins as Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 2146-2155 (2003).
- [10] Huan, S.; Hertzberg, T.; Lien, K. M., Why Methyl Tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, (3), 987-991.
- [11] Hernandez, S.; Sandoval-Vergara, R.; Barroso-Munoz, F. O.; Murrieta-Duenas, R.; Hernandez-Escoto, H.; Segovia-Hernandez, J. G.; Rico-Ramirez, V., Reactive dividing wall distillation columns: Simulation and implementation in a pilot plant. *Chem. Eng. Process* 2009, 48, (1), 250-258.
- [12] Jacobs, R.; Krishna, R., Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, (8), 1706-1709.
- [13] Kim, Y. H., Rigorous design of extended fully thermally coupled distillation columns. *Chem. Eng. J.* 2002, 89, (1-3), 89-99.

- [14] Kim, Y. H., Structural design and operation of a fully thermally coupled distillation column. *Chem. Eng. J.* 2002, 85, (2-3), 289-301.
- [15] Lee, M. J.; Wu, H. T.; Kang, C. H.; Lin, H. M., Kinetic Behavior of Amyl Acetate Synthesis Catalyzed by Acidic Cation Exchange Resin, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 30,117-122 (1999).
- [16] Lee, H. Y.; Yen, L. T.; Chien, I. L.; Huang H. P., Reactive Distillation for Esterification of an Alcohol Mixture Containing n-Butanol and n-Amyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 7186–7204
- [17] Lin, L. C.; Cheng, J. K.; Yu, C. C., Use of Excess Reactant for the Design of Reactive Distillation. *AIChE J.* 2008 (submitted)
- [18] Ling, H.; Luyben, W. L., New Control Structure for Divided-Wall Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 6034–6049
- [19] Ling, H.; Luyben, W. L., Temperature Control of the BTX Divided-Wall Column. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 6034–6049
- [20] Malone, M. F.; Doherty, M. F., Reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, (11), 3953-3957.
- [21] Mueller, I.; Kenig, E. Y., Reactive distillation in a dividing wall column: Rate-based modeling and simulation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, (11), 3709-3719.
- [22] Mueller, I.; Pech, C.; Bhatia, D.; Kenig, E. Y., Rate-based analysis of reactive distillation sequences with different degrees of integration. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, (24), 7327-7335.

- [23] Mutalib, M. I. A.; Zeglam, A. O.; Smith, R., Operation and control of dividing wall distillation columns - Part 2: Simulation and pilot plant studies using temperature control. *Chem. Eng. Res. Des.* 1998, 76, (A3), 319-334.
- [24] Nijhuis, S. A.; Kerkhof, F. P. J. M.; Mak, A. N. S., Multiple Steady-States during Reactive Distillation of Methyl Tert-Butyl Ether. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, (11), 2767-2774.
- [25] Okasinski, M. J.; Doherty, M. F., Thermodynamic behavior of reactive azeotropes. *AIChE J.* 1997, 43, (9), 2227-2238.
- [26] Petlyuk, F. B.; Platonov, V. M.; Slavinsk.Dm, Thermodynamically Optimal Method for Separating Multicomponent Mixtures. *Int. Chem. Eng.* 1965, 5, (3), 555-&.
- [27] Sander, S.; Flisch, C.; Geissier, E.; SchoenmakerS, H.; Ryll, O.; Hasse, H., Methyl acetate hydrolysis in a reactive divided wall column. *Chem. Eng. Res. Des.* 2007, 85, (A1), 149-154.
- [28] Schmitt, M.; Hasse, H., Phase Equilibria for Hexyl Acetate Reactive Distillation. *J. Chem. Eng. Data.* 2005, 50, 1677-1683
- [29] Schmitt, M.; Hasse, H., Chemical Equilibrium and Reaction Kinetics of Heterogeneously Catalyzed n-Hexyl Acetate Esterification. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 4123-4132
- [30] Sotudeh, N.; Shahraki, B. H., A method for the design of divided wall columns. *Chem. Eng. Technol.* 2007, 30, (9), 1284-1291.
- [31] Sotudeh, N.; Shahraki, B. H., Extension of a method for the design of divided wall columns. *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, (1), 83-86.

- [32] Triantafyllou, C.; Smith, R., The Design and Optimization of Fully Thermally Coupled Distillation-Columns. *Chem. Eng. Res. Des.* 1992, 70, (2), 118-132.
- [33] Tung, S. T.; Yu, C. C., Effects of relative volatility ranking to the design of reactive distillation. *AIChE J.* 2007, 53, (5), 1278-1297.
- [34] Wang, S. J.; Wong, D. S. H., Controllability and energy efficiency of a high-purity divided wall column. *Chem. Eng. Sci.* 2007, 62, (4), 1010-1025.
- [35] Wang, S. J.; Wong, D. S. H.; Yu, S. W., Design and control of transesterification reactive distillation with thermal coupling. *Comput. Chem. Eng.* 2008, 32, (12), 3030-3037.



附錄 A TAC 計算公式

1. 再沸器熱交換面積 (A_R)

$A_R [ft^2] = \frac{Q_R}{U_R \cdot \Delta T_R}$	(A-1)
---	-------

where

$U_R = 250 \frac{Btu}{hr \cdot ft^2}; \quad \Delta T_R = 45^\circ F$	(A-2)
--	-------

2. 冷凝器熱交換面積 (A_C)

$A_C [ft^2] = \frac{Q_C}{U_C \cdot \Delta T_C}$	(A-3)
---	-------

where

$U_C = 150 \frac{Btu}{hr \cdot ft^2}; \quad \Delta T_C = \frac{(T_D - 120) - (T_B - 90)}{\ln \left(\frac{T_D - 90}{T_B - 120} \right)}$	(A-4)
--	-------

3. 分相槽熱交換面積 (A_{Dec})

$A_{Dec} [ft^2] = \frac{Q_{Dec}}{U_{Dec} \cdot \Delta T_{Dec}}$	(A-5)
---	-------

where

$U_{Dec} = 50 \frac{Btu}{hr \cdot ft^2}; \quad \Delta T_{Dec} = \frac{(T_B - 100) - (T_{Dec} - 90)}{\ln \left(\frac{T_B - 100}{T_{Dec} - 90} \right)}$	(A-6)
---	-------

4. 塔高之計算 (L_C)

$L_C [ft] = 2.4 \cdot N_t$	(A-7)
----------------------------	-------

5. 蒸餾塔主體價格計算

$Column\ cost\ [\$] = \frac{M \ \& \ S}{280} (101.9 D_c^{1.066} L_c^{0.82} (2.18 + 3.67))$	(A - 8)
--	---------

where

$$M \ \& \ S = 1362.7 (2007 \ 1^{nd} \ Q)$$

6. 蒸餾塔塔板價格計算

$Tray\ cost\ [\$] = \left(\frac{M \ \& \ S}{280} \right) 4.7 D_c^{1.55} L_c (1 + 1.8 + 1.7)$	(A - 9)
---	---------

7. 熱交換器裝置價格計算

$Heat\ exchanger\ cost\ [\$] = \left(\frac{M \ \& \ S}{280} \right) 101.3 \{ A_R^{0.65} (2.29 + 1.35 + 3.75) + (A_c^{0.65} + A_{Dec}^{0.65}) (2.29 + 1 \times 3.75) \}$	(A - 10)
--	----------

8. 冷卻水價格計算

$Cooling\ water\ cost\ \left[\frac{\$}{year} \right] = \frac{\$0.03}{1000 \ gal} \left(\frac{1 \ cal}{8.34 \ lb} \right) \left(\frac{Q_c + Q_{Dec}}{30} \right) \left(8150 \ \frac{hr}{year} \right)$	(A - 11)
---	----------

9. 蒸汽價格計算

$Steam\ cost\ \left[\frac{\$}{year} \right] = \frac{\$3.4}{1000 \ gal} \left(\frac{Q_H}{\lambda_v} \right) \left(8150 \ \frac{hr}{year} \right)$	(A - 12)
---	----------

where

λ_v depend on bottom temp.(F)

10. 觸媒計算價格 (假設觸媒壽命為三個月計算)

$Catalyst\ cost\ [\$] = \text{觸媒耗用量} \ [lb] \cdot 3.5 \ \frac{\$}{lb}$	(A - 13)
--	----------

作者簡介

姓名：李宗翰

出生地：台灣省台北縣

出生日：民國 76 年 4 月 27 日

學歷：臺北縣立新莊高級中學

國立中興大學化學工程學系學士

國立台灣大學化學工程所碩士

