

國立臺灣大學化學工程學研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

混合乙、正丁醇之酯化反應蒸餾

程序的设计與控制

Design and Control of Reactive Distillation Process with
Mixed Ethanol and Butanol Feed



Chen-Yu Tsai

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與錢義隆教授兩年來的悉心教誨，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，實驗室的陳誠亮教授、吳哲夫教授、清華大學的汪上曉教授與鄭西顯教授、台灣科技大學的周宜雄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、義章、士暉）適時的提供協助與指導，讓我所學甚多，以及承蒙學長姐（乾元、志曜、玠廷、瑞元、惠楚、建凱、玉龍）的照顧，在此對諸位學長姐深表感激。感謝同屆的好友（宗翰、傳真、郁迪、均諺、孟達、哲維、育賢），平時大家彼此討論研究並切磋學習，是一起打拼的好夥伴。同時感謝學弟妹們（紹群、恆嘉、偉倫、子軒、騰允、桐霖、旻澤），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榮耀。

摘要

本研究針對混合乙、正丁醇酯化系統設計反應蒸餾系統可行性架構。熱力學方面，用 NRTL-HOC model 來描述塔內汽液平衡的現象；動力學方面，酯化反應採用固態酸性觸媒 Amberlyst 15。混合乙、丁醇酯化系統可分為兩種程序進行探討，分別是「先分離醇進料，後酯化反應」和「先酯化反應，後分離產物」。主要針對後者做設計並提出兩種架構，(1) 直接序列設計-全部反應物由反應蒸餾塔塔底進料，然後經由第二根蒸餾塔分離出水與混和酯，最後在由第三根氣提塔分離出乙酸乙酯及乙酸丁酯的架構。(2) 間接序列設計-水和乙酸乙酯從反應蒸餾塔塔頂產出，乙酸丁酯從塔底產出的架構。比較所有架構最適化結果得間接序列設計有較小年總成本(TAC)。

有關本製程控制策略的選擇，必須分為兩個控制層級來決定，較基礎的控制層級為液位及塔壓控制；品質控制層級一般工業界的應用多用塔內溫度控制。本研究所提出的控制策略在反應蒸餾塔為雙環路溫度控制，汽提塔為單環路溫度控制。首先由開環靈敏度分析結果選擇溫度控制點，但組成擾動排除情況並不良好，之後利用閉環敏度選擇控制點。結果顯示，此控制結構對於進料流率及組成擾動具有良好的排除效果。

Abstract

This work presents a feasible design for esterifications of mixed ethanol(EtOH) and n-butanol (BuOH) feed with acetic acid (HAc). NRTL-HOC thermodynamic model is used for modeling the vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium. The reactions are catalyzed by using Amberlyst-15 catalyst. There are two alternative design regarding the alcohol mixtures as feed for reactive distillation. In the first design, separation of the mixture into pure alcohols goes first and esterifying with RD follows. In the second design, esterification by RD directly goes first and purifying the products goes next. For the second design, there are two design sequences to be considered: (1) Direct Sequence: all the reactants are fed into the bottom of the reactive distillation column, then the second column separates the water and ester mixture, the third stripping column then separates the EtAc and BuAc mixture. (2) Indirect Sequence: RD produces H₂O and EtAc at the top and produces BuAc at the bottom. After comparing the total annual cost (TAC), indirect sequence is the best for steady state design.

The basic regulatory control loops of the overall process included four level loops and pressure loop for each column.

This research proposes a double temperature control loop in the reactive distillation column, the stripping column uses a single temperature control loop. Open loop sensitivity test is used to determine the position of the temperature controller, but the results show that this control structure does not perform well in disturbances. If using closed loop sensitivity test to determine the position of the temperature controller. The results show that this control structure is good at rejecting throughput and composition changes.

目錄

誌謝	I
摘要	II
Abstract	III
圖索引	VI
表索引	IX
1 緒論	10
1.1 前言	10
1.2 文獻回顧	11
1.3 研究動機與目的	15
1.4 組織章節	16
2 混醇酯化系統熱力學與動力學模式	17
2.1 前言	17
2.2 熱力學模式	18
2.2.1 氣相熱力學模式	19
2.2.2 液相熱力學模式	19
2.2.3 活性係數參數回歸及數據擬合	21
2.3 動力學模式	25
3 混醇酯化系統之穩態設計	28
3.1 前言	28
3.2 「先分離後反應」程序	29
3.2.1 設計概念	29
3.2.2 最適化設計	31
3.3 「先反應後分離」程序-直接序列設計	36
3.3.1 設計概念	36
3.3.2 直接序列設計最適化步驟	38
3.3.3 直接序列設計最適化結果	39
3.3.4 直接序列設計結果與討論	47

3.4 「先反應後分離」程序-間接序列設計	50
3.4.1 設計概念	50
3.4.2 間接序列設計最適化步驟	53
3.4.3 間接序列設計最適化結果	54
3.4.4 間接序列設計結果與討論	60
3.5 綜合討論	63
4 混醇酯化系統之動態模擬與控制	64
4.1 前言	64
4.2 庫存控制環路探討	64
4.2.1 庫存控制環路選擇	64
4.2.2 庫存控制環路 Inventory A	65
4.2.3 庫存控制環路 Inventory B	66
4.3 控制點之決定	71
4.3.1 開環靈敏度分析	71
4.3.2 非方形相對增益	72
4.3.3 RGA 配對分析	74
4.3.4 閉環靈敏度分析	76
4.3.5 溫度控制架構分類	77
4.3.6 控制器參數調諧方法	79
4.4 CS1 溫度控制動態模擬結果	81
4.4.1 乙酸進料組成擾動測試	81
4.4.2 混醇進料組成擾動測試	84
4.5 CS2 溫度控制動態模擬結果	87
4.5.1 乙酸進料組成擾動測試	87
4.5.2 混醇進料組成擾動測試	90
4.5.3 混醇進料流量擾動測試	93
5 結論	99
參考文獻	100
附錄 A TAC 計算公式	106

圖索引

圖 1-1	: 反應性蒸餾塔結構圖	11
圖 1-2	: 單一酯化反應蒸餾程序設計	12
圖 1-3	: 混乙、正丁醇酯化反應蒸餾製程	13
圖 1-4	: 適用不純物混乙、丁醇之酯化反應蒸餾製程	14
圖 1-5	: 混乙，正丁醇之酯化反應蒸餾塔製程	15
圖 2-1	: 混合醇酯化系統雙成份汽液平衡之 T-x-y 與 x-y 圖 (a) 乙醇+丁醇 T-x-y 與 x-y 圖	22
圖 2-2	: 混醇酯化系統雙成份汽液平衡之 T-x-y 與 x-y 圖 (b) 丁醇+乙酸丁酯 T-x-y 與 x-y 圖 (c) 乙醇+乙酸丁酯 T-x-y 與 x-y 圖	23
圖 3-1	: 乙、正丁醇之汽液平衡圖	29
圖 3-2	: 「先分離後反應」之流程圖	30
圖 3-3	: 「先分離後反應」中蒸餾塔總板數和進料位置與年總成 本之關係圖	32
圖 3-4	: 「先分離後反應」中蒸餾塔之最適化流程圖	33
圖 3-5	: 直接序列設計流程圖	36
圖 3-6	: 直接序列設計未最適化之流程圖	37
圖 3-7	: 直接序列設計反應蒸餾塔總板數 與年總成本之關係圖	39
圖 3-8	: 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	40
圖 3-9	: 直接序列設計汽提塔塔頂回流位置 與年總成本之關係圖	41
圖 3-10	: 直接序列設計水相回流比與年總成本關係圖	42
圖 3-11	: 直接序列設計汽提塔總板數 與年總成本之關係圖 .	43
圖 3-12	: 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	44
圖 3-13	: 直接序列設計之最適化流程圖	45

圖 3-14	: 乙酸乙酯、乙酸丁酯、水三相圖	48
圖 3-15	: 直接序列設計最適化架構之反應蒸餾塔 反應分率圖	48
圖 3-16	: 直接序列設計最適化後汽提塔液相組成分佈	49
圖 3-17	: 最輕共沸組成乙醇-乙酸丁酯-水之蒸餘曲線圖	51
圖 3-18	: 間接序列設計流程圖	51
圖 3-19	: 間接序列設計初步流程圖	52
圖 3-20	: 間接序列設計反應蒸餾塔	54
圖 3-21	: 間接序列設計反應蒸餾塔	55
圖 3-22	: 間接序列設計混醇進料位置	56
圖 3-23	: 間接序列設計乙酸進料位置	56
圖 3-24	: 間接序列設計汽提塔總板數	57
圖 3-25	: 間接序列設計最適化流程圖	58
圖 3-26	: 間接序列設計最適化反應蒸餾塔溫度分佈	60
圖 3-27	: 間接序列設計最適化反應蒸餾塔組成分佈	61
圖 3-28	: 間接序列設計最適化反應蒸餾塔反應分率	61
圖 3-29	: 三系統反應蒸餾塔塔頂組成比較圖	62
圖 4-1	: 庫存控制環路 Inventory A 架構圖	65
圖 4-2	: 間接序列設計在 Aspen dynamic 之流程圖	66
圖 4-3	: Inventory B 架構圖	67
圖 4-4	: Inventory 轉換測試	67
圖 4-5	: Inventory B 不同再沸器蒸汽量與產品乙酸丁酯濃度關係圖	69
圖 4-6	: Inventory B 不同再沸器蒸汽量與反應蒸餾塔塔底流量關係圖	69
圖 4-7	: Inventory A 不同反應蒸餾塔塔底流量	70
圖 4-8	: Inventory A 不同反應蒸餾塔塔底流量	70
圖 4-9	: 進料流量 $\pm 0.01\%$ 對各板溫度靈敏度分析	71
圖 4-10	: 反應蒸餾塔塔底流量 $\pm 0.001\%$ 對各板溫度靈敏度分析	72

圖 4-11	: 汽提塔再沸器蒸汽量 $\pm 0.01\%$ 對各板溫度靈敏度分析	72
圖 4-12	: NRG 分析結果	73
圖 4-13	: 反應蒸餾塔第 52 板板溫正向控制結果	75
圖 4-14	: 反應蒸餾塔閉環靈敏度分析結果	76
圖 4-15	: 汽提塔閉環靈敏度分析結果	77
圖 4-16	: CS1 溫度控制架構	78
圖 4-17	: CS2 控制架構	79
圖 4-18	: 乙酸組成擾動測試	82
圖 4-19	: 混醇進料組成擾動	85
圖 4-20	: 乙酸進料組成擾動測試	88
圖 4-21	: 混醇進料組成擾動測試	91
圖 4-22	: 進料流量擾動測試下改變反應蒸餾塔第 10 板	95
圖 4-23	: 混醇進料流率與所需有機相回流量關係圖	96
圖 4-24	: 混醇進料流率擾動測試	97



表索引

表 1-1 : 混和 Type 系統	16
表 2-1 : 混合醇酯化系統之物性列表	18
表 2-2 : 混醇酯化系統之共沸點實驗值	18
表 2-3 : 混合醇酯化系統氣相結合參數列表	19
表 2-4 : 混醇酯化系統相平衡實驗數據來源	20
表 2-5 : 混醇酯化系統 NRTL 參數列表	21
表 2-6 : 混醇酯化系統純物質與共沸點排序之實驗及回歸結果 比較	22
表 2-7 : 乙酸乙酯和乙酸丁酯反應動力式	26
表 3-1 : 「先分離後反應」之最適化設計結果	34
表 3-2 : 直接序列設計最適化穩態模擬結果	46
表 3-3 : 「先分離後反應」與「先反應後分離」直接序列設計 最適化結果比較	47
表格 3-4 : 混醇系統之沸點與共沸點排序	50
表 3-5 : 間接序列設計最適化穩態模擬結果	59
表 3-6 : 混合乙，正丁醇酯化反應蒸餾系統	63
表 4-1 : 混醇進料流量擾動比較	94

1 緒論

1.1 前言

「反應蒸餾」是一種將傳統的反應器與分離系統結合的技術。蒸餾程序是化工分離單元之中最耗損能源的一項分離技術之一。將反應器與蒸餾塔裝置於同一單元中，成為一種新的技術方向，此技術不僅可以提高產能，亦能降低能源的消耗，對於改善化工產業具有極大的潛力和發展性。因此，為了持續發展高產能、低耗能之製程技術，反應性蒸餾的技術研發逐漸受到學術界和工業界的重視。

一般之反應性蒸餾系統如圖 1-1 所示。反應性蒸餾塔在結構上由上而下可分為精餾段 (rectifying section)、反應段 (reactive section)、汽提段 (stripping section) 三段區域。反應物在反應段內反應生成產物後，再利用相對揮發度的不同，於精餾段和汽提段將物質予分離以純化產物。根據勒沙特列原理 (Le Chatelier's Principle)，因蒸餾過程中產物不斷的被移除使得具有平衡限制的反應易往產品的生成方向進行，即更利於反應物消耗，提高反應轉化率。此外，蒸餾中常遇到之共沸物問題，則因有化學反應的發生而改變混合物相行為，使產品更易分離出來，顯示反應蒸餾技術更具有經濟效應。

近幾年以來，有愈來愈多的文獻在探討反應性蒸餾系統的性，有些研究著重於系統現象的了解及穩態分析，例如：Barbosa and Doherty (1988)；Doherty and Buzad (1992)；Chen et al. (2000)；Al-Arfaj and Luyben (2000)。有些文獻討論反應性蒸餾塔的設計方法，例如：Okasinski and Doherty (1997)。Al-Arfaj and Luyben (2002a)；Malone and Doherty (2001) 則將最近十年以來有關反應性蒸餾的研究發展做一完整的描述，並對反應性蒸餾的系統現象及穩態分析做了更為深入的討論。

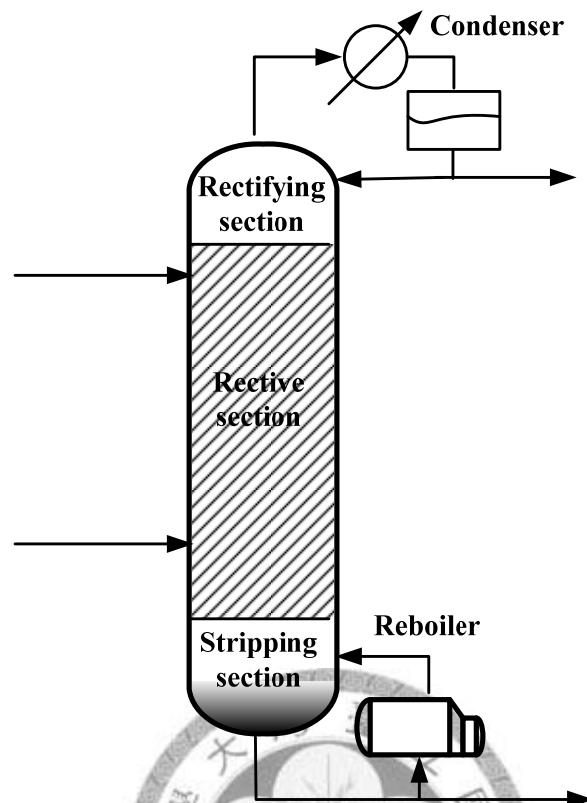


圖 1-1：反應性蒸餾塔結構圖

1.2 文獻回顧

乙酸乙酯和乙酸丁酯是工業上常用的有機溶劑，用於塗料、油漆、黏結劑、人造皮革、紡織加工等方面，也可作為香料。近年來有不少研究都針對乙酸乙酯和乙酸丁酯之單一酯化反應蒸餾系統做探討。乙酸乙酯系統方面 Keyes(1932)首先提出乙酸乙酯的多單元設計；Vora 及 Daoutidis (2001)提出兩股進料分別於單根反應性蒸餾塔不同位置進料；Georgiadis *et al.* (2002) 利用 *simultaneously* 以及 *sequential* 方法最適化設計與控制。乙酸丁酯系統方面，Steinigeweg 和 Gmehling (2002) 以反應蒸餾架構進行實驗和模擬，並針對探討設計變數的影響；Gangadwala 等人(2004)針對當反應蒸餾塔內有過量丁醇會產生副產物二丁醚，為減少副產物的產生而設計出適合的架構。

Tang 等人 (2005) 對於五種酯類系統定性上做分類並提出適合之程序流程設計，如圖 1-2 所示，五種酯類可以其熱力學特性分為三種系統，其中乙酸乙酯和乙酸丁酯因熱力學特性不同，分屬於 Type II 和 Type III 系統。

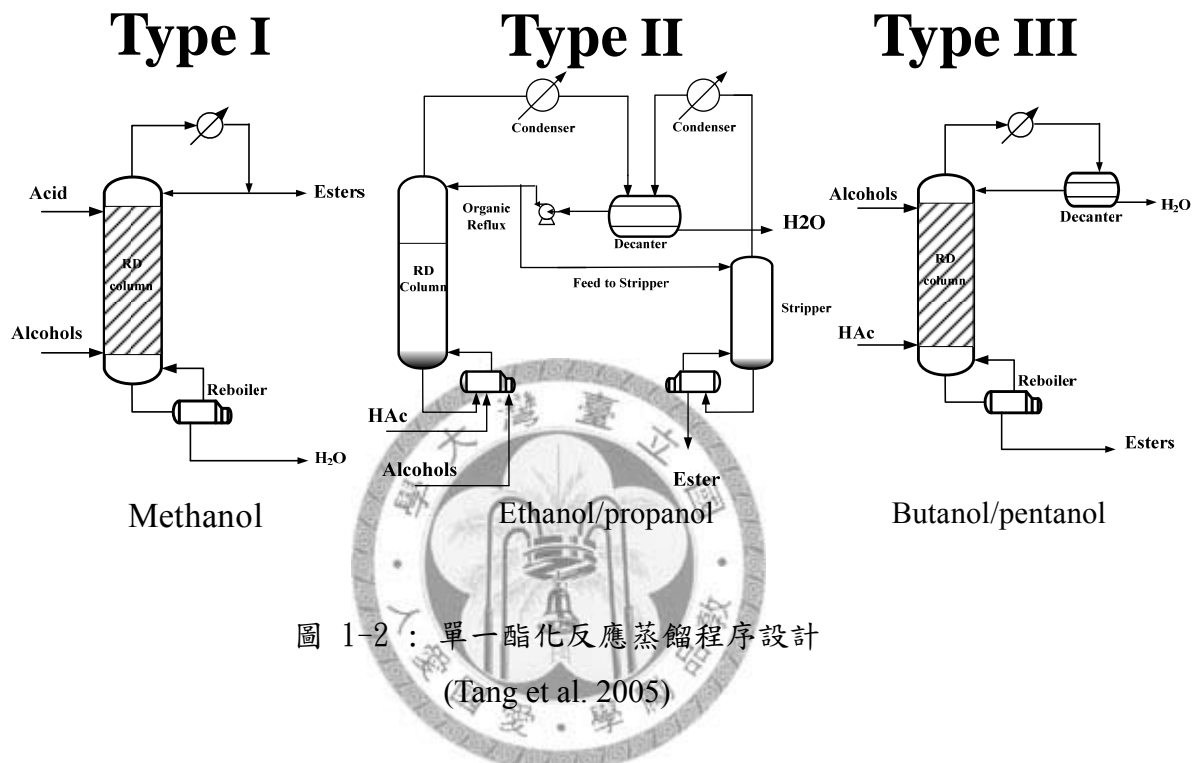


圖 1-2：單一酯化反應蒸餾程序設計
(Tang et al. 2005)

Type II 系統因最輕共沸物為醇酯水三成分共沸物，並可利用分相槽分出有機相及水相，但由於有機相酯類純度不足，所以必須再利用一根氣提塔分離出達規格的酯並將其他共沸物回流至分相槽。而在 Type III 系統部分因純酯水三成分共沸物之兩相區較大，可以直接分離出純度相當高的水，並在塔底得到達規格的酯，所以在設計上較 Type II 系統簡單。

在混醇系統方面，Cooke 和 Yeomans (1975) 針對混合乙醇、正丁醇的混醇酯化系統做出反應蒸餾設計，如圖 1-3 所示，此系統利用三根蒸餾塔其中包含一根反應蒸餾塔的設計，針對這個系統，Cooke 和 Yeomans 做了兩組不同的進料實驗，一組為使用等莫耳的混醇和乙酸從再沸器進入反應蒸餾塔(混醇比例為：乙醇 66.7%、丁醇 33.3%)，然後由塔頂的分相槽取出有機相及水相，有

機相部分回流至反應蒸餾塔，另一部分則進入第二根蒸餾塔中分離，最後可在第二根蒸餾塔塔底得到混合的兩種酯類，最後再到第三根蒸餾塔中進行分離，而經由此進料方式得到的產品純度為乙酸乙酯 99.7% w/w、乙酸丁酯 98.2% w/w，總轉化率為:97%，而第二種進料方式則是維持相同的乙酸混醇比，但在混醇中加入水 7.3%w/w，利用此方式可增加水的純度，進而使被水相帶走的乙醇減少，總轉化率可增加至 99%。

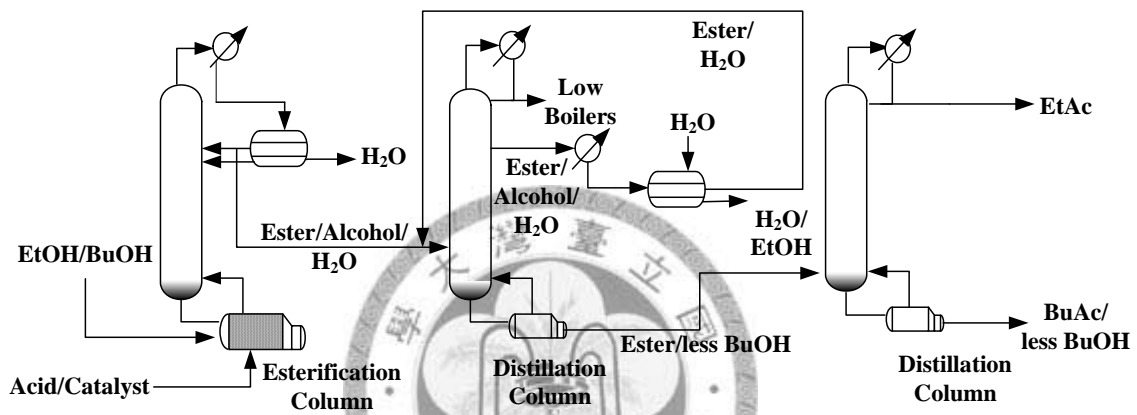


圖 1-3：混乙、正丁醇酯化反應蒸餾製程
(Cooke and Yeomans, 1975)

Van Acker 等人(1998)則提出了適用於在混乙、丁醇中含有不純物的酯化反應蒸餾系統，如圖 1-4，其原因為考慮到在工業上純度高的混醇得來不易，若使用不純反應物，可以減少進料成本，而其中的不純物包含酮類(ketone)及醛類(aldehyde)，因為考慮到不純物容易與產物產生共沸，所以必須在製程中加入離子交換樹脂床做為分離不純有機物之用，而從分相槽水相得到的產物，也必須回收到第四根蒸餾塔中分離出未反應的乙醇，使其重新回到反應蒸餾塔中反應。

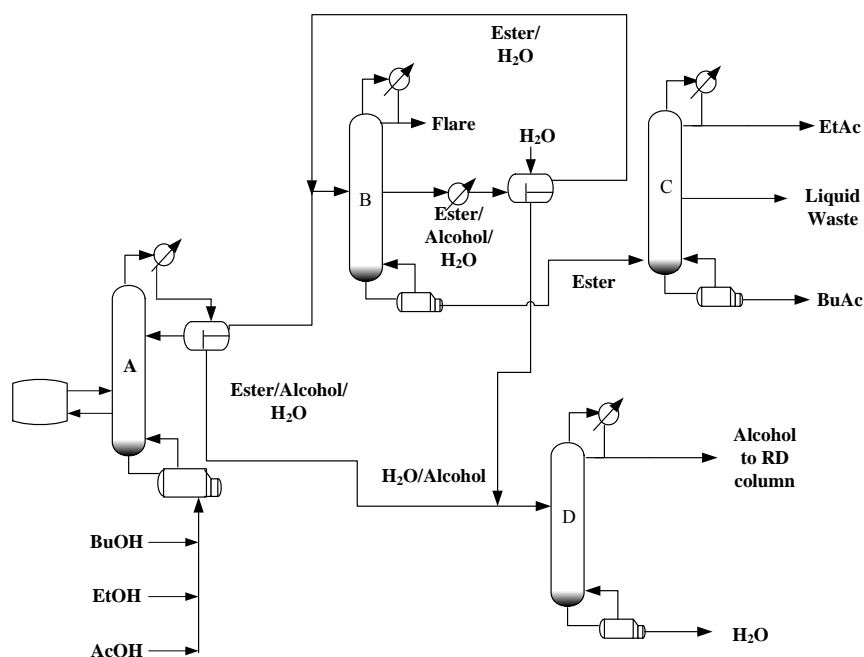


圖 1-4：適用不純物混乙、丁醇之酯化反應蒸餾製程
(Van Acke et al. 1998)

Schulz 等人 (2006) 同樣設計了混乙、丁醇之酯化反應蒸餾系統，不同於 Cooke 和 Yeomans (1975) 的是，Schulz 等人使用一比一混醇進料，如圖 1-5 所示，同樣在反應蒸餾塔塔底再沸器進料後，從反應蒸餾塔塔頂分相槽取得有機相及水相，並且將有機相進入第二根塔分離，之後直接在第二根蒸餾塔塔底得到高純度的乙酸丁酯 (99.8%wt)，然後從第二根塔塔頂取出共沸物至第二個分相槽，其有機相進入第三根蒸餾塔之後便可在塔底取得乙酸乙酯 (99.9%wt)，而其餘為反應完之醇類則由第三根塔塔頂回流至反應蒸餾塔。此製程雖可得到高純度的乙酸乙酯及乙酸丁酯，可是卻有一缺點為水相中水的純度太低，從第一分相槽得到的水相中水的純度僅有 93.4%wt，而第二及第三分相槽得到的水相中水的純度更只有 84.9%wt，因為水相中水純度太低，導致此系統會從水相流失部分的乙醇及乙酸丁酯，所以必須在使用其他分離設備去分離水相中的不純物，使其重新回到反應蒸餾塔中反應。

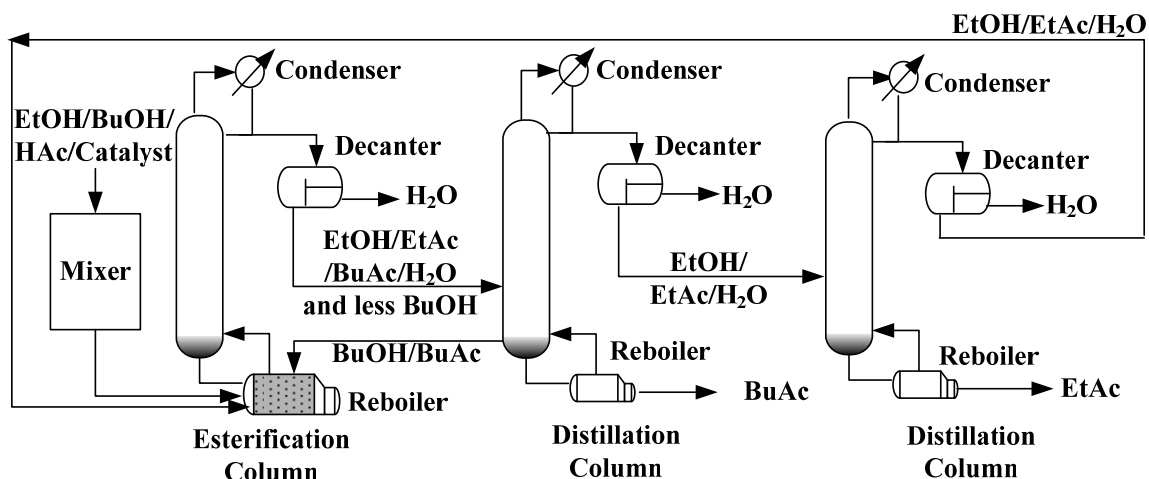


圖 1-5：混乙，正丁醇之酯化反應蒸餾塔製程
(Schulz *et al.*, 2006)

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，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。

根據 Tang 等人（2005）針對乙酸和不同醇類（C1~C5）之酯化系統做定性分類成 Type I~III，把三種 Type 混合排列，如表 1-1 所示，我們可以發現在混合乙，正丁醇的酯化反應蒸餾系統上有著比其他系統略多的研究量，而且大多都是傳產公司以專利的形式發表，由此可知這個系統在工業上是非常重要的。但由於在專利部分沒有闡述到熱力學動力學部分，而在能量的損耗和設備的成本上皆沒有提及。所以本研究主要目的是希望藉由模擬，針對混合乙、正丁醇酯化反應系統提出一最佳化製程設計，並對此製程提出一套可行的動態控制架構，希望能藉由系統化的分析方式對此類型的程序做更深入的探討與瞭解。

表 1-1：混和 Type 系統

Type	I	II	III	
I	Series	Series	Series	Alternating MeOH/AmOH MeOH/HexOH
II		Series EtOH/IPOH (Warner <i>et al.</i> ,2004)	Series PrOH/BuOH (Thurman <i>et al.</i> ,1987) EtOH/BuOH (Cooke and Yeomans, 1975) (Van acker <i>et al.</i> ,1998) (Schulz <i>et al.</i> ,2006)	Alternating EtOH/AmOH EtOH/HexOH IPOH/AmOH IPOH/HexOH
III			Series	Alternating BuOH/AmOH (Lee <i>et al.</i> ,2008) BuOH/HexOH

1.4 組織章節

本論文共分五章。第一章為緒論，主要是概述反應蒸餾系統之發展與回顧相關文獻，並說明本研究之動機與簡介各個章節內容。第二章為混醇酯化反應蒸餾系統熱力學與動力學模式，主要是藉由回歸相平衡實驗數據或蒐集文獻得混醇酯化系統之熱力學參數及動力式，使模擬能準確描述真實系統。第三章為混醇酯化系統之穩態設計，主要是以「先分離醇進料，後酯化反應」和「先酯化反應，後分離產物」兩種程序進行探討，其中後者又分為直接序列設計和間接序列設計兩種架構，接著對所提出架構做最適化設計及結果討論，最後藉著比較最小年總成本得混合乙、正丁醇酯化系統之最佳設計。第四章的主題則為混醇酯化系統之動態模擬與控制，本章將針對最適化設計的結果進行動態模擬，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。第五章為本研究之結論，綜合上述章節之研究結果與討論。

2 混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；蒐集文獻上各成份的汽液平衡及汽液液平衡的實驗數據並迴歸得 NRTL model 的參數，使此熱力學模式必須能夠準確預測各成份間的相平衡數據。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，本研究選用酸性陽離子交換樹脂 Amberlyst 15 觸媒，乙酸乙酯及乙酸丁酯的反應速率皆使用 Pseudo-homogeneous model 描述。

2.2 熱力學模式

本模擬系統為混合乙醇、丁醇與乙酸行酯化反應，共有六種參與反應的成份，其反應物為乙酸 (Acetic Acid, HAc)、乙醇 (Ethyl Alcohol, EtOH)、丁醇 (n-Butyl Alcohol, BuOH)，產物為乙酸乙酯 (Ethyl Acetate)、乙酸丁酯 (n-Butyl Acetate)、水 (water, H₂O)，六成份的各別物性列於表 2-1。

表 2-1：混合醇酯化系統之物性列表

	HAc	BuOH	BuAc	AmOH	AMAc	H ₂ O
分子量 (kg/kmol)	60.05	74.12	116.16	88.15	130.18	18.02
沸點(°C)	118.01	117.68	126.01	137.68	147.71	100

從文獻上蒐集混醇酯化系統中存在的共沸點，其共沸點的溫度及組成列於表 2-2。

表 2-2：混醇酯化系統之共沸點實驗值

Component	Exp. Composition (mole fraction)	Exp. Temperature (°C)
*EtOH/EtAc/H ₂ O	(0.1126, 0.5789, 0.3085)	70.23
*EtAc/H ₂ O	(0.6885, 0.3115)	70.38
*EtOH/H ₂ O	(0.9037, 0.0963)	78.174
*BuOH/BuAc/H ₂ O	(0.0726, 0.224, 0.703)	90.38
*BuAc/H ₂ O	(0.299, 0.701)	91
*BuOH/H ₂ O	(0.247, 0.753)	92.8
EtOH/EtAc	(0.462, 0.538)	71.81
BuOH/BuAc	(0.773, 0.227)	117
HAc/BuOH	(0.404, 0.596)	122.6

*Heterogeneous azeotrope

(Ref: Azeotropic data)

以下將詳述我們如何求出混合醇系統所使用的氣相和液相模式的參數，並以所收集的實驗數據做驗證，使之後的模擬能準確預估實際系統。

2.2.1 氣相熱力學模式

由於混合乙、正丁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, $i = j$) 可得自 Aspen plus 內建資料庫，如表 2-3 所示。

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

$$\text{where } B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij},$$

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

表 2-3：混合醇酯化系統氣相結合參數列表

Component	HAc	EtOH	BuOH	EtAc	BuAc	H ₂ O
HAc	4.5	2.5	2.5	2	2	2.5
EtOH	2.5	1.4	1.55	1.3	1.3	1.55
BuOH	2.5	1.55	2.2	1.3	1.3	1.55
EtAc	2	1.3	1.3	0.53	0.53	1.3
BuAc	2	1.3	1.3	0.53	0.53	1.3
H ₂ O	2.5	1.55	1.55	1.3	1.3	1.7

2.2.2 液相熱力學模式

混醇酯化系統選擇 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的之公式如 (2-2) 所示。

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

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

混醇系統共有六成份，即需要十五組的配對參數，其中乙醇酯化系統即乙酸、乙醇、乙酸乙酯、水，四個成分間兩兩配對參數採用 Tang 等人(2005)提出的兩兩配對參數，而丁醇酯化系統即乙酸、丁醇、乙酸丁酯、水，四成分間兩兩配對參數則採用 Lee 等人(2008)所提出的兩兩配對參數；剩餘的配對雙成份則是由 DECHEMA 公司所出版的 Chemistry Data Series 中取得實驗相平衡數據，並回歸實驗數據取得活性係數參數。表 2-4 列出混醇酯化系統相平衡實驗數據的文獻資料。表 2-5 列出所有 NRTL Model 的活性係數參數。

表 2-4：混醇酯化系統相平衡實驗數據來源

Comp.	Vapor- Liquid Equilibrium	Liquid-Liquid Equilibrium
BuOH/EtOH/H ₂ O	DECHEMA(Vol.1 Part1)	DECHEMA(Vol.V Part2)
EtAc/BuOH/H ₂ O		DECHEMA(Vol.V Part3)
EtOH/EtAc/BuOH	DECHEMA(Vol.1 Part2e)	
BuAc/EtAc/EtOH	DECHEMA(Vol.1 Part2e)	
EtOH/BuOH/H ₂ O	DECHEMA(Vol.1 Part1b)	
EtAc/BuAc/H ₂ O	DECHEMA(Vol.1 Part1a)	
EtAc/BuOH	DECHEMA(Vol.1 Part2f)	
EtOH/BuAc	DECHEMA(Vol.1 Part2e)	
EtOH/BuOH	DECHEMA(Vol.1 Part2e)	

表 2-5：混醇酯化系統 NRTL 參數列表

Comp. i	HAc	HAc	HAc	HAc	HAc
Comp. j	BuOH	EtOH	BuAc	EtAc	H ₂ O
Source	Lee	Tang	Lee	Tang	Lee
Aij	13.513	0	-2.909	0	0
Aji	-8.4154	0	3.0379	0	0
bij (K)	-4129.2	-252.48	1194.7	-235.27	-110.57
bji (K)	2580.4	225.47	-1000	515.82	424.018
Cij	0.1800	0.3	0.301	0.3	0.2987

Comp. i	BuOH	BuOH	BuOH	BuOH	EtOH
Comp. j	EtOH	BuAc	EtAc	H ₂ O	BuAc
Source	Regression	Lee	Regression	Lee	Regression
Aij	-0.1208	1.2268	3.2134	0	22.324
Aji	0.1643	-2.8605	-5.6540	0	-18.286
bij (K)	97.147	-442.3	62.499	161.47	-4972.4
bji (K)	-60.784	1264.2	1106.8	1186.3	4098.3
Cij	9.5434	0.31118	0.0201	0.3962	.00129

Comp. i	EtOH	EtOH	BuAc	BuAc	EtAc
Comp. j	EtAc	H ₂ O	EtAc	H ₂ O	H ₂ O
Source	Tang	Tang	Regression	Lee	Tang
aij	1.8173	0.8065	-5.7204	-5.5194	-2.3456
aji	-4.4129	0.5142	4.6806	-6.4722	3.8538
bij (K)	-421.28	-266.53	-7476	2428.0	1290.4
bji (K)	1614.2	444.88	8131.0	3774.3	-4.4286
cij	0.1	0.4	9.4377	0.3115	.03643

2.2.3 活性係數參數回歸及數據擬合

本節示出混合醇酯化系統中實驗值和回歸值的比較。圖 2-1 為雙成份汽液平衡之 x-y、T-x-y 之實驗數據及回歸結果比較，圖 2-2 顯示三成份液液兩相區圖之實驗數據及回歸結果比較，顯示預測結果良好。表 2-6 為混合醇酯化系統純成份與共沸點排序之實驗及回歸結果比較，回歸結果比實驗數據多出了一個共沸點為乙酸+丁醇+乙酸丁酯，但此共沸點溫度排序在中間，故不會影響我

們模擬的真實性。

表 2-6：混醇酯化系統純物質與共沸點排序之實驗及回歸結果比較

Component	Experimental data		Computed data	
	Composition (mole fraction)	Temperature (°C)	mole fraction	temp. °C
*EtOH/EtAc/H ₂ O	(0.1126,0.5789,0.3085)	70.23	(0.1069,0.6073,0.2858)	70.09
*EtAc/H ₂ O	(0.6885,0.3115)	70.38	(0.6869,0.3131)	70.37
EtOH/EtAc	(0.462,0.538)	71.81	(0.4572,0.5428)	71.81
EtAc	1	77.2	1	77.2
*EtOH/H ₂ O	(0.9037,0.0963)	78.174	(0.9016,0.0984)	78.18
EtOH	1	78.31	1	78.31
*BuOH/BuAc/H ₂ O	(0.0726, 0.224, 0.703)	90.38	(0.0913,0.2145,0.6942)	90.44
*BuAc/H ₂ O	(0.299, 0.701)	91	(0.2871,0.7129)	90.98
*BuOH/H ₂ O	(0.247, 0.753)	92.8	(0.2458,0.7524)	92.85
H ₂ O	1	100	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/BuAc/BuOH			(0.4282,0.0957,0.4761)	122.43
HAc/BuOH	(0.404, 0.596)	122.6	(0.4173,0.5827)	122.48
BuAc	1	126.01	1	126.01

*Heterogeneous Azeotrope

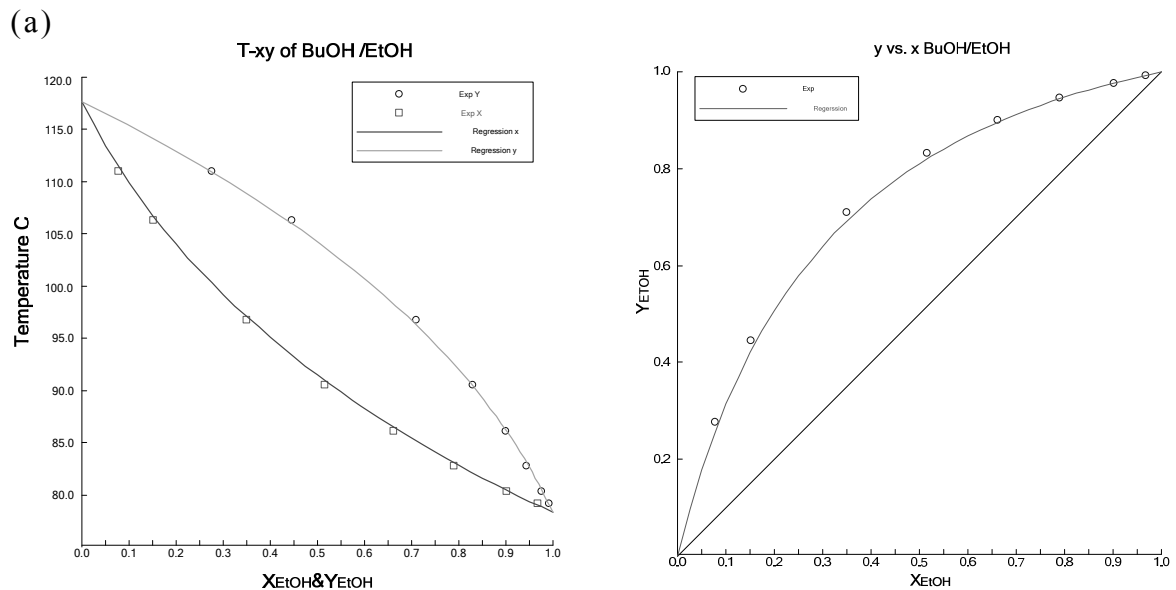


圖 2-1：混合醇酯化系統雙成份汽液平衡之 T-x-y 與 x-y 圖 (a) 乙醇 + 丁醇 T-x-y 與 x-y 圖

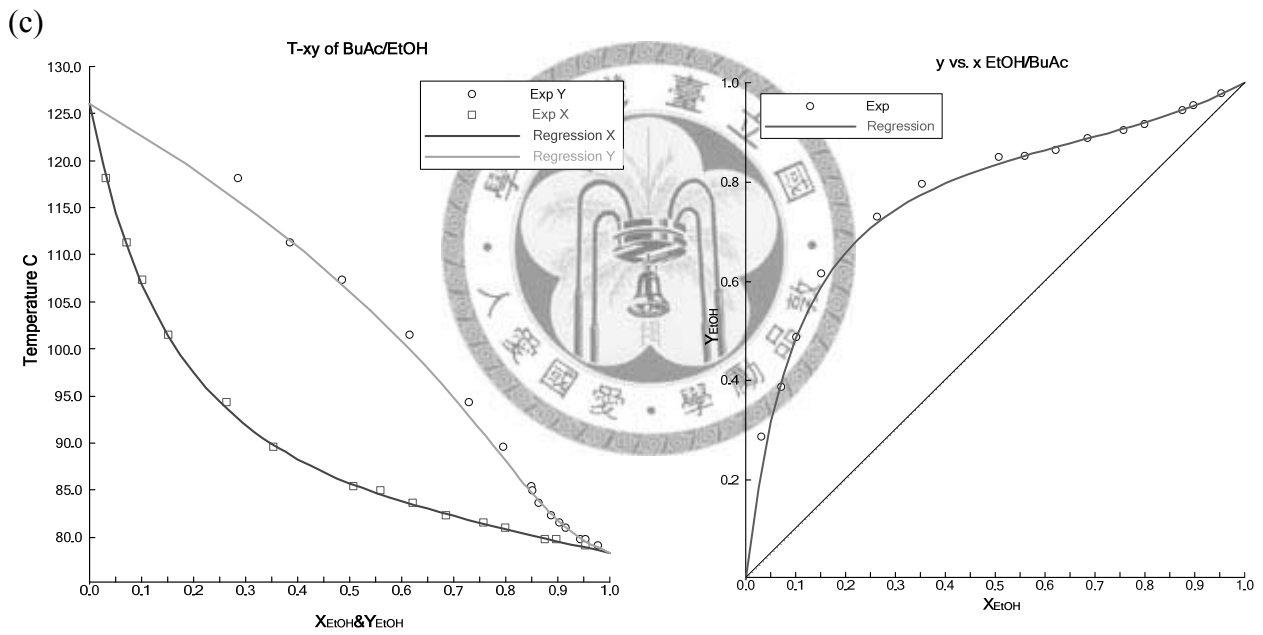
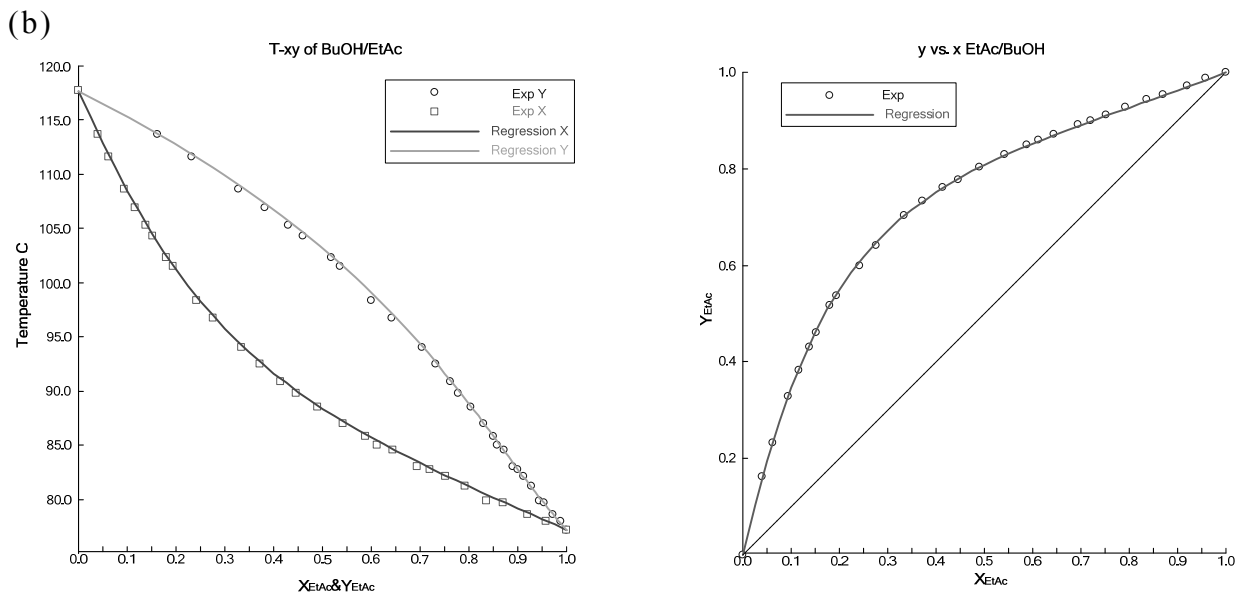
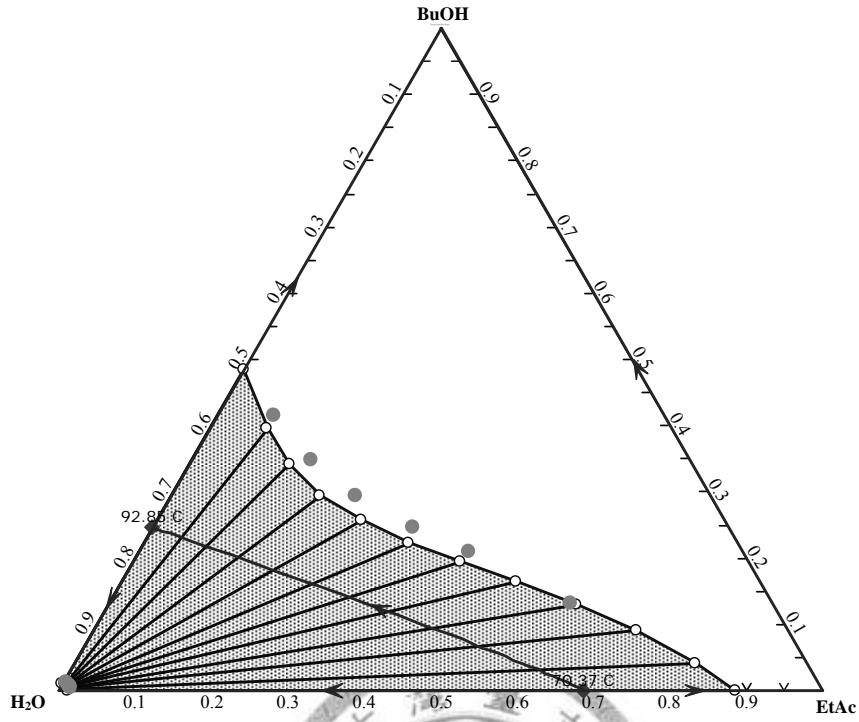


圖 2-2：混醇酯化系統雙成份汽液平衡之 T-x-y 與 x-y 圖 (b) 丁醇 + 乙酸丁酯 T-x-y 與 x-y 圖 (c) 乙醇 + 乙酸丁酯 T-x-y 與 x-y 圖

(a)



(c)

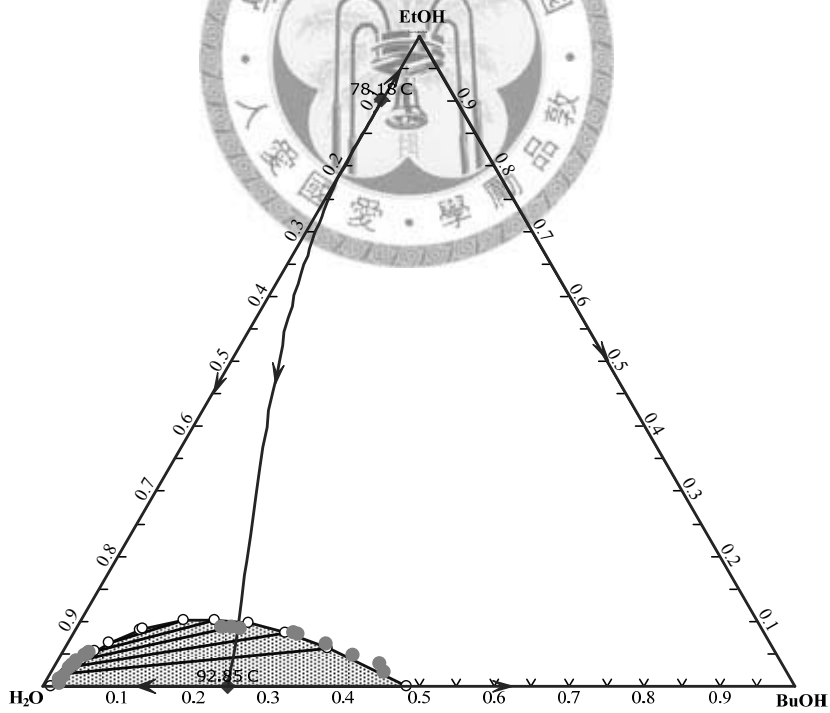
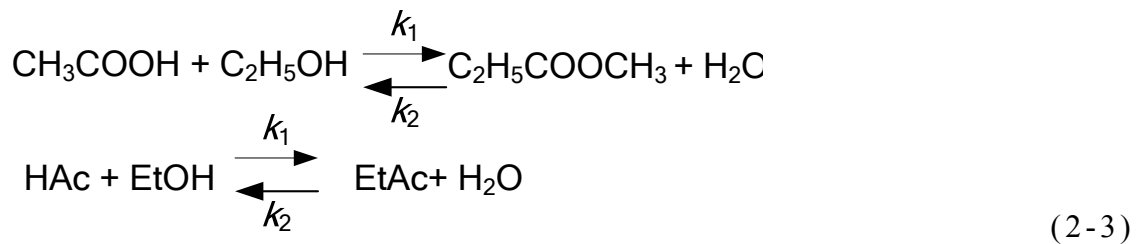


圖 2-2 :混合醇酯化系統三成份液液兩相區圖(a)20 °C 丁醇+乙酸乙酯+水(b)25°C 乙醇+丁醇+水

2.3 動力學模式

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。本研究是關於混合乙醇、正丁醇與乙酸之並行酯化反應，反應式表示如下：



我們採用固體異相酸性觸媒 Amberlyst 15 當催化劑，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。Amberlyst 15 為離子交換樹脂，其顆粒大小約略低於 0.5mm，可假設為類均相反應 (pseudo-homogeneous)，即可忽略內部質傳速率，所以對於乙酸乙酯及乙酸丁酯系統皆選用 Pseudo-homogeneous model 來表示。其反應速率式如表 2-7 所示，EtAc 動力式是取自 Calvar *et al.*(2007) 並經由江明璟(2010)經過模擬修正過後所得，BuAc 動力式則取自 Gangadwala *et al.*(2003)。

表 2-7: 乙酸乙酯和乙酸丁酯反應動力式

	$k_1 (T=402K)$	$K_{eq} (T=402K)$
(1) EtAc (Amberlyst 15)		
$r = m_{cat}(k_1 a_{HAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuAc} a_{H2O})$	5.582×10^{-4}	32.26
$k_1 = 2.811 \exp(-28490/RT)$	[kmole/(kg _{cat} ·s)]	
$k_{-1} = 5.1 \times 10^{-2} \exp(-26700/RT)$		
(2) BuAc (Amberlyst 15)		
$r = m_{cat}(k_1 a_{HAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuAc} a_{H2O})$	2.23×10^{-3}	9.75
$k_1 = 3.3856 \times 10^6 \exp(-70660/RT)$	[kmole/(kg _{cat} ·s)]	
$k_{-1} = 1.0135 \times 10^6 \exp(-74241.7/RT)$		

(1) Calvar et al.(2007) (2) Gangadwala et al.(2003)

其中 k_1 單位為 [kmol/(kg_{cat}·s)]; 活化能 (E_0) 的單位為 J/mol; T 單位為 K; 氣體常數 R 的單位為 8.314 J/(gmol·K)。

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%，且觸媒密度皆為 770kg/m³。經由轉換之後，速率常數如下所示：

(1) EtAc

$$k_1 = 2.811 \exp(-28490/RT) \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_{holdup}^3}$$

$$= 1082.235 \exp(-28490/RT) \frac{\text{kmol}}{\text{m}_{holdup}^3 \cdot \text{sec}} \quad (2-5)$$

$$k_{-1} = 5.1 \times 10^{-2} \exp(-26700/RT) \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{\text{m}^3} \times 0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{m}_{holdup}^3}$$

$$= 19.635 \exp(-26700/RT) \frac{\text{kmol}}{\text{m}_{holdup}^3 \cdot \text{sec}} \quad (2-6)$$

(2) BuAc

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

$$= 1.3 \times 10^9 \exp(-70660/RT) \frac{\text{kmol}}{m^3_{\text{holdup}} \cdot \text{sec}} \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} k_{-1} &= 1.0135 \times 10^6 \exp(-74241.7/RT) \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{sec}} \times 770 \frac{\text{kgcat}}{m^3} \times 0.5 \frac{m^3}{m^3_{\text{holdup}}} \\ &= 3.9 \times 10^8 \exp(-74241.7/RT) \frac{\text{kmol}}{m^3_{\text{holdup}} \cdot \text{sec}} \end{aligned} \quad (2-8)$$

轉換過後，反應速率單位由 $\frac{\text{kmole}}{\text{sec}}$ 變成 $\frac{\text{kmole}}{m^3_{\text{holdup}} \cdot \text{sec}}$ ，即填充觸媒

量由重量(公斤)變體積(立方米)，即可使用於軟體之中。



3 混醇酯化系統之穩態設計

3.1 前言

混合乙、正丁醇酯化系統穩態設計分兩種程序進行探討，一種是「先分離後反應」，即將一股混醇的進料先做分離再各自進入兩根反應蒸餾塔做酯化反應的程序；另一種是「先反應後分離」，即混醇與酸進料先做酯化反應，再將產物酯和水各自分離的程序。

過去對於反應蒸餾系統製程設計，通常是針對單一醇類酯化反應，因此前者「先分離後反應」的程序中，行單一酯化反應的兩根反應蒸餾塔已有文獻可探討，我們只需設計混醇分離的部分。而「先反應後分離」中反應蒸餾塔參與並行反應，專利部分大多採用直接序列設計的方式，先將所有反應物加入反應蒸餾塔反應後，再利用其餘兩根塔做產物與未反應物的分離，考慮到此製程在能耗上可能偏高的不利因素，本章節將提出另一種間接序列設計，將全部反應物在第一根反應蒸餾塔中進料後，在塔底即先分離出產物乙酸丁酯，並利用第二根汽提塔分離乙酸乙酯及未反應完的乙醇與水，最後將對這三組設計進行最適化及比較，找出最適合之設計。

本章節對混合乙、正丁醇酯化系統進行的穩態設計，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。藉由程序最小年總成本（TAC）的計算獲得混合乙、正丁醇系統最適設計。

3.2 「先分離後反應」程序

3.2.1 設計概念

觀察表 2-6 混合醇酯化系統純成份共沸組成與溫度列表，混合醇進料組成乙、正丁醇並無共沸點的存在，且如圖 3-1 所示，因乙醇與正丁醇容易分離，所以在第一根分離塔上可使用較低的成本。因此我們先考慮「先分離後反應」程序，如圖 3-2 所示。

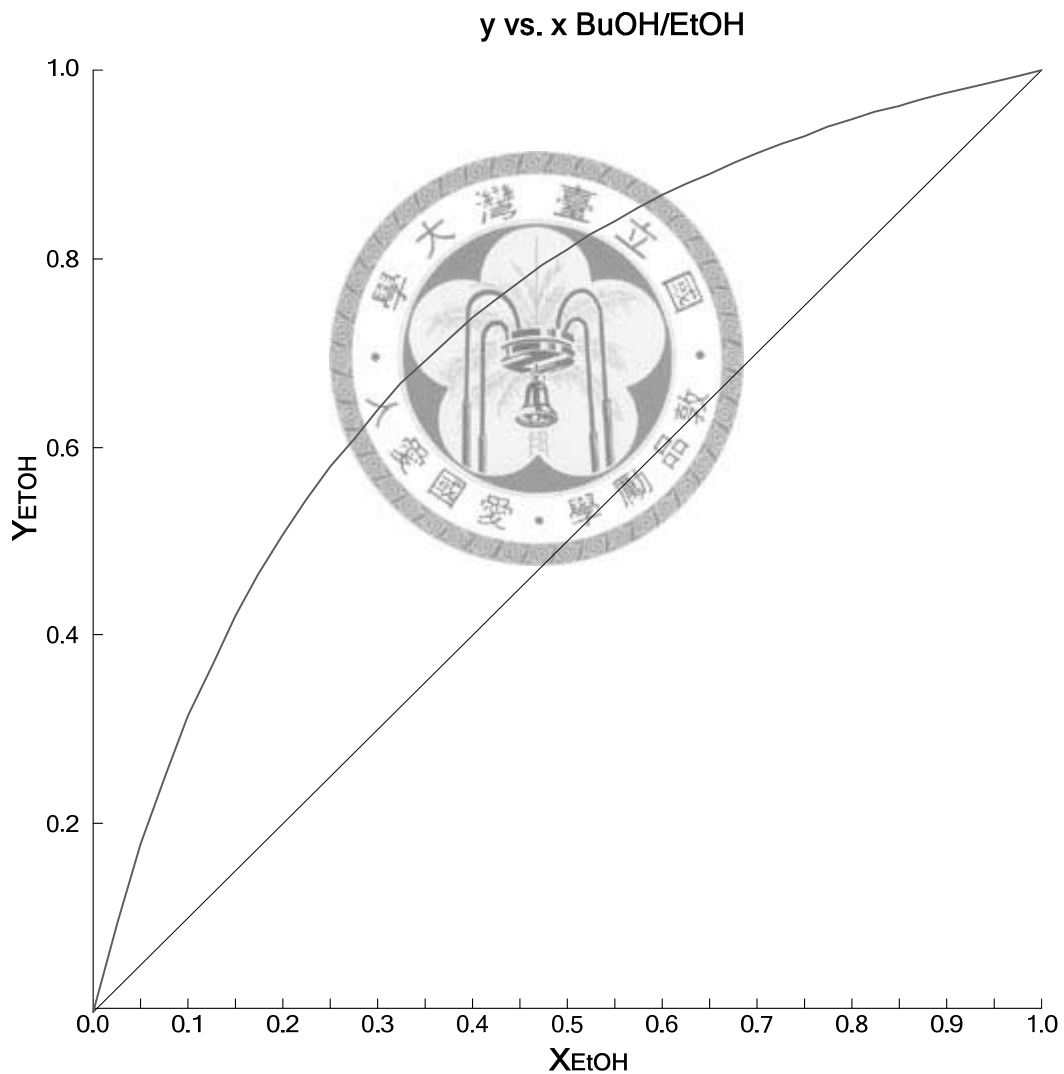


圖 3-1：乙、正丁醇之汽液平衡圖

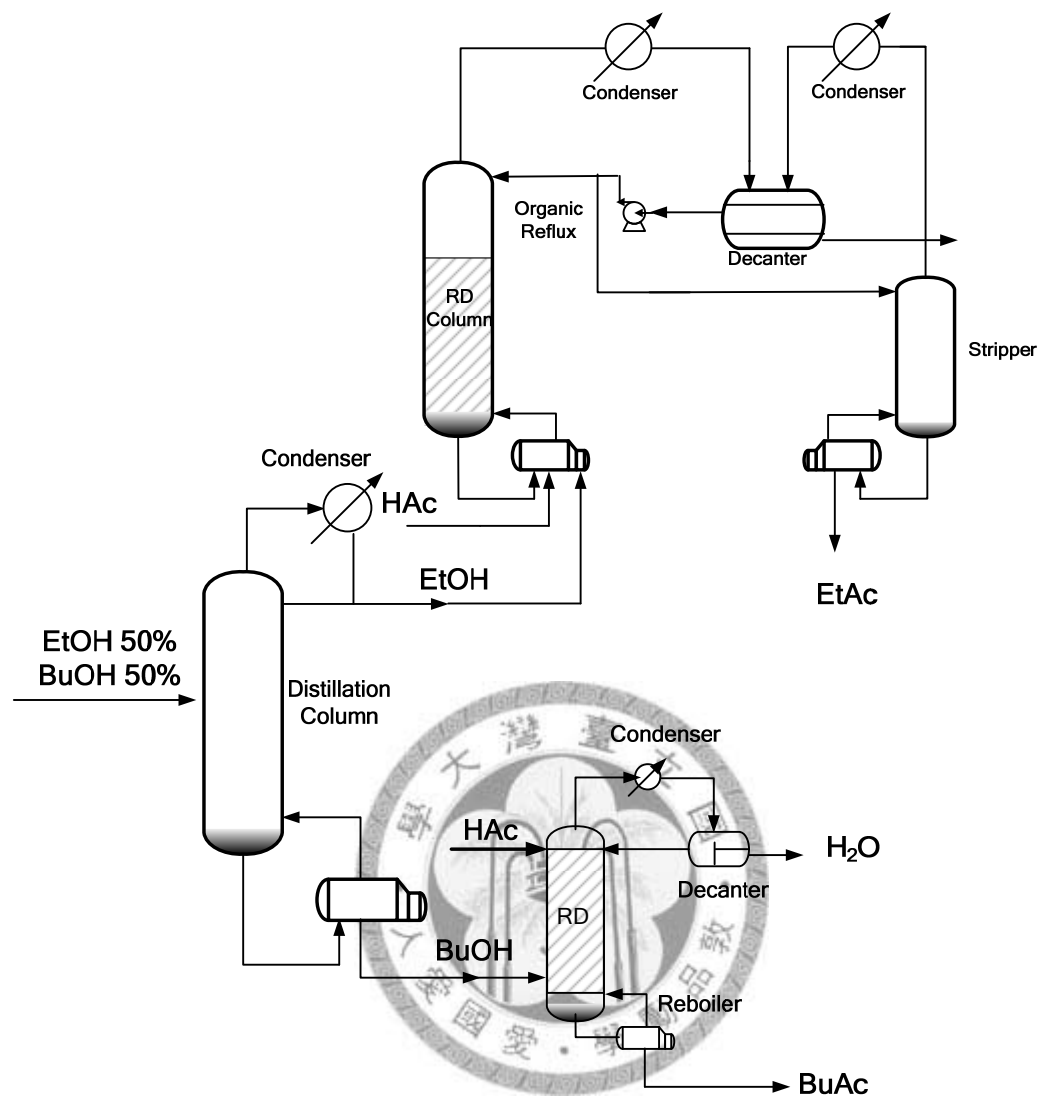


圖 3-2 :「先分離後反應」之流程圖

「先分離後反應」是由一根傳統蒸餾塔和二根反應蒸餾塔加上一根汽提塔所組成。第一根為分離乙、正丁醇之蒸餾塔，混醇進料於蒸餾塔之塔頂和塔底分得純乙醇和丁醇；之後，乙、丁醇兩股進料分別進入兩根反應蒸餾塔，各自與乙酸行單一酯化反應，乙醇酯化系統因系統最輕物質：乙醇-乙酸乙酯-水共沸物兩相區較小，其有機相乙酸乙酯純度不足，需經過汽提塔分離有機相後，才可在汽提塔塔底得到乙酸乙酯；正丁醇系統則因系統最輕物質：丁醇-乙酸丁酯-水共沸物兩相區較大，可直接經由分相槽水相得

到較純的水，所以只要轉化率足夠的情況下，在反應蒸餾塔塔底即可得乙酸丁酯。

Tang 等人 (2005) 已對乙酸乙酯和乙酸丁酯進行反應蒸餾系統最適化設計，故「先分離後反應」之乙醇酯化系統及丁醇酯化系統採用 Tang 等人 (2005) 模擬結果，其乙酸乙酯系統之規格設定：乙酸乙酯純度達 99mol%，且汽提塔塔底乙酸純度需小於 50ppm；而乙酸丁酯系統規格設定：乙酸丁酯純度達 99mol%，同樣反應蒸餾塔塔底乙酸純度需小於 50ppm，最適化設計變數和結果如表 3-1 所示。因此，我們對醇分離之蒸餾塔進行最適化設計即可。

3.2.2 最適化設計

本研究提出之「先分離後反應」流程如圖 3-1 所示，在操作上我們做了幾點假設：

- (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) 蒸餾塔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) 蒸餾塔塔板堰高為 10.16 cm。

當一切設定完成後，將利用年總成本 (TAC) 的計算找出第一根傳統蒸餾塔之最小年總成本 (TAC_{min})。年總成本由操作成本 ($TAC_{operating}$) 及設備成本 ($TAC_{capital}$) 相加而得，且我們假定設備成本回收年限為三年，年總成本計算公式如 (3-1) 式，其主要是根據 Douglas (1988) 所提出之裝置價格計算準則，並忽略泵與管線之價格計算。

$$TAC = TAC_{operating} + \frac{TAC_{capital}}{3} \quad (3-1)$$

本傳統蒸餾塔中影響年總成本的變數有：1. 蒸餾塔塔板總板數

2. 蒸餾塔的進料位置。穩態設計過程中，我們必須先訂定各產物之規格，才能在同一基準下比較不同設計架構下的年總成本。為使蒸餾塔出料之乙、正丁醇能符合 Tang 等人(2005)之純進料設定，我們設定蒸餾塔塔底丁醇規格達 99.99mol%，塔頂乙醇規格達 99.99mol%，操作變數為蒸餾塔之回流比 (Reflux Ratio) 與再沸器蒸汽量 (Reboiler Duty)。其最適化步驟如下所示：

1. 設定蒸餾塔總板數 (NT)。
2. 改變蒸餾塔進料位置 (NF)，使年總成本最小。
3. 回到步驟 1，直到找到最小年總成本為止。

因適當的進料位置能夠有效節省再沸器蒸汽量，使年總成本下降，故改變進料位置為必須的設計步驟。圖 3-3 顯示當總板數 29 板且進料位置再 16 板時有最小的年總成本。分離乙、正丁醇之蒸餾塔最適化結果如圖 3-4 所示。

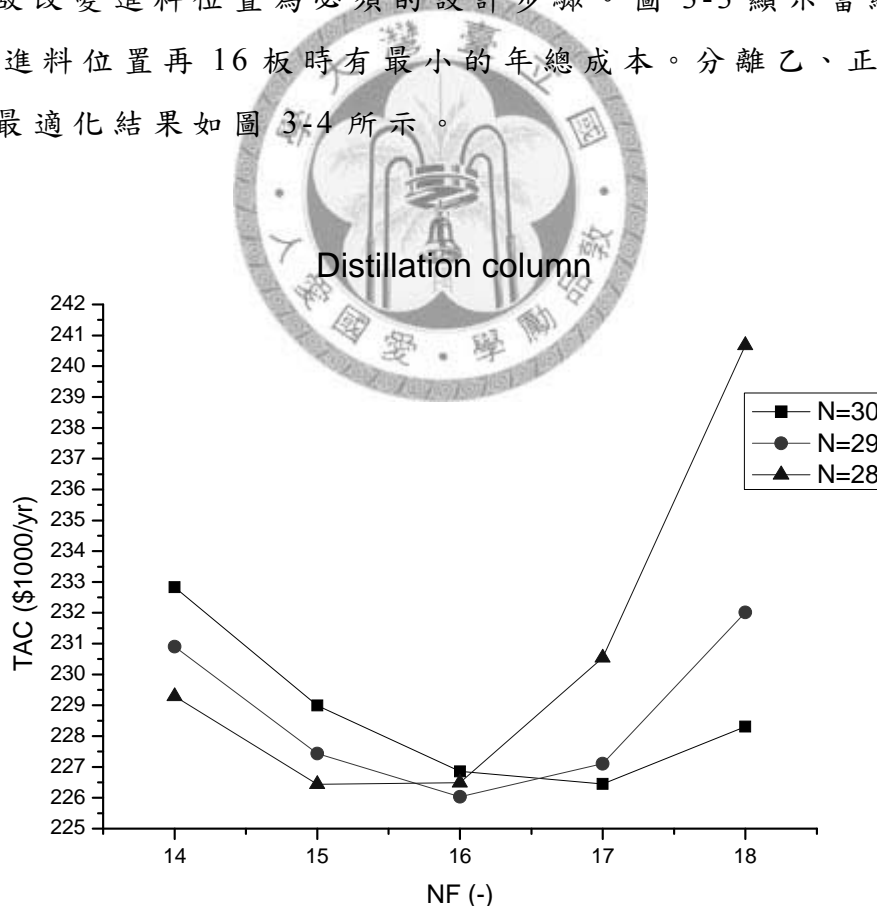


圖 3-3 :「先分離後反應」中蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本之關係圖

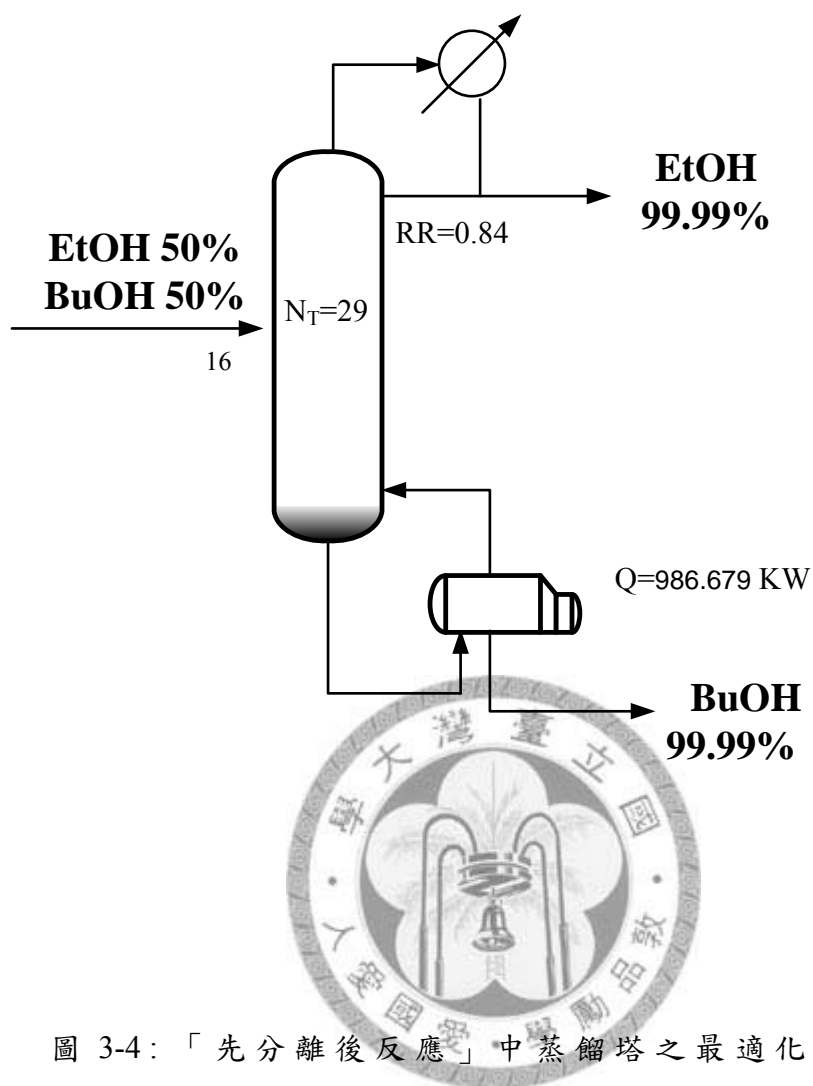


圖 3-4: 「先分離後反應」中蒸餾塔之最適化流程圖

我們將蒸餾塔之最適化結果結合 Tang 等人 (2005) 提出乙酸乙酯和乙酸丁酯之反應蒸餾塔之最適化結果，作為「先分離後反應」之最適化設計，此程序所需之再沸器蒸汽量與年總成本如表 3-1 所示。

表 3-1: 「先分離後反應」之最適化設計結果

System Column Configuration	Distillation Column	EuAc		BuAc
		RD	Stripper	RD
Total no. of trays including the reboiler	29	20	10	34
No. of trays in rectifying section (N_R)		9		4
No. of trays in reactive section (N_{rxn})		11		20
No. of trays in stripping section (N_s)			9	9
Acetic acid feed tray		0		5
Alcohol feed tray		0		9
Mixed alcohols feed tray	16			
Feed flow rate of acid (kmol/hr)		48.4		50
Feed flow rate of alcohol (kmol/hr)		50		50
Feed flow rate of mixed alcohol (kmol/hr)	100			
Top product flow rate (kmol/hr)	50	50.3		50.38
Bottom product flow rate (kmol/hr)	50		48.1	49.62
X_D				
HAc (m.f.)	0	0.00001		0.0167
EtOH (m.f.)	0.9999	0.02337		
BuOH (m.f.)	0.0001			0.0069
EtAc (m.f.)	0	0.01533		
BuAc (m.f.)	0			0.0008
H ₂ O (m.f.)	0	0.96129		0.9757
X_B				
HAc (m.f.)	0		0.0001	4.00E-05
EtOH (m.f.)	0.0001		0.00912	
BuOH (m.f.)	0.9999			0.0101
EtAc (m.f.)	0		0.99	
BuAc (m.f.)	0			0.9899
H ₂ O (m.f.)	0		0.00078	1.00E-08
Diameter (m)	0.8421	1.95	1.45	1.883
Weir height (m)	0.1016	0.1016	0.0508	0.1016
Decanter duty (kw)		-833.8		-461.4
Condenser duty (kw)	-985.7	-4265.7		-2857.9
Reboiler duty (kw)	986.6	4523.9	2195.6	3085.4
Total capital cost (\$1000/yr)	123.1	683.8		425.7
Total operating cost (\$1000/yr)	102.9	556		297.73
Catalyst cost (\$1000/yr)	0	64.9		29.8
TAC (\$1000/yr)	226	1304.8		753.2
Total reboiler duty (kw)		10805		
Total TAC (\$1000/yr)		2283.6		

EtAc 和 BuAc 系統 [Tang *et al.* (2005)]

觀察「先分離後反應」需要四根塔，在整廠設計時佔地面積較大且整體操作較複雜；而設計「先反應後分離」只需要兩至三根塔，預測「先反應後分離」能比「先分離後反應」需較少的設備成本，可能進而節省年總成本，故於後面章節對「先反應後分離」程序進行穩態設計。



3.3 「先反應後分離」程序-直接序列設計

3.3.1 設計概念

由於觀察之前關於混合乙、正丁醇系統的研究，大部分皆使用直接序列設計，使用一根反應蒸餾塔及兩根分離塔，所以我們首先做一個相似的設計，類似於 Cooke and Yeomans 等人(1975)，將所有反應物在反應蒸餾塔塔底再沸器進料，之後從第一根塔頂分相槽 (Decanter) 分離有機相及水相，有機相流入第二根塔分離出混酯及未反應完的醇類與水，最後可從第三根塔塔底得乙酸乙酯，塔頂得乙酸丁酯，而進料方面為了與先分離後反應比較，所以在乙酸進料部分取跟先分離相同的 98.4 kmol/hr，其流程如圖 3-5 所示。

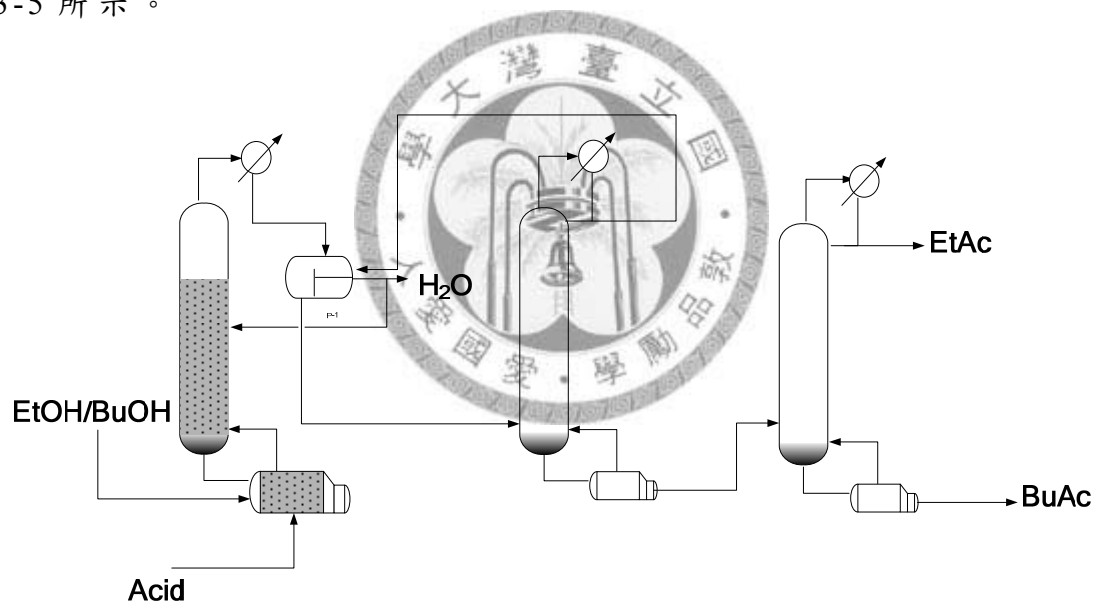


圖 3-5: 直接序列設計流程圖

在進行直接序列設計模擬之前，我們做了幾點假設：

- (1) 混醇進料為 100 kmol/hr 而乙酸進料為 98.4 kmol/hr, 且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol%乙醇與 50mol%丁醇。
- (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) 蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm。
- (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。

一切設定完成後，限定乙酸乙酯規格 99mol%，乙酸丁酯規格 99mol% 並且兩股產物流量中酸濃度小於 50ppm，進行初步模擬並討論模擬結果。

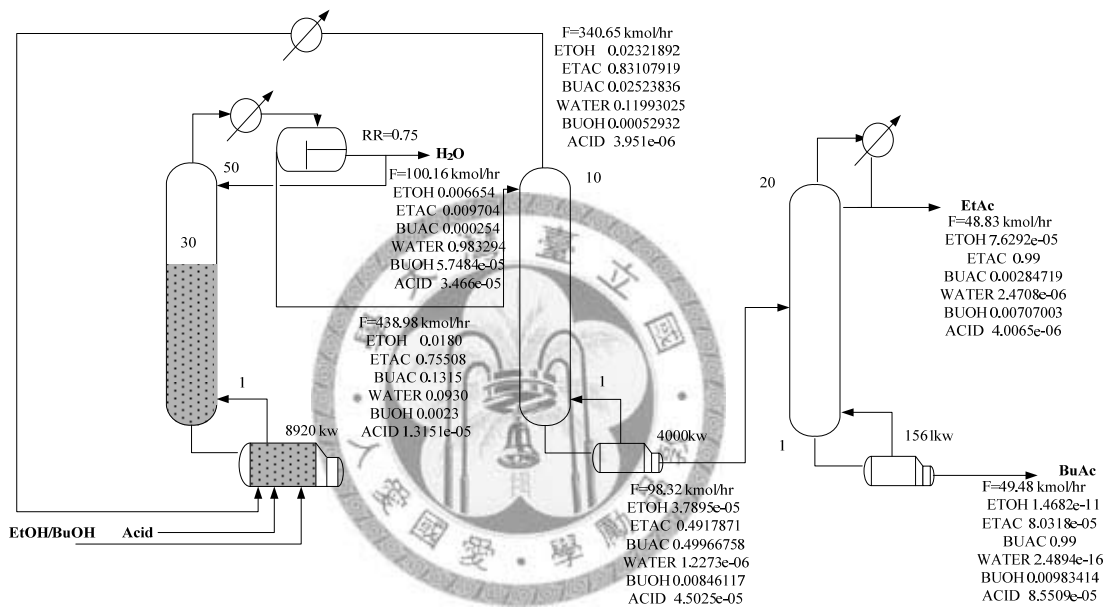


圖 3-6: 直接序列設計未最適化之流程圖

觀察初步模擬結果如圖 3-6，本架構最後採用水相部分回流而有機相不回流，主因為在模擬過程中發現丁醇反應過快，在反應段上半部容易呈現逆反應狀況，倘若使用有機相回流則會加重丁醇逆反應的情況，且若使用水相回流，可利用水與重成分乙酸丁酯及丁醇形成三成分共沸物，使丁醇容易帶到上半部反應，而分離也會更容易進行，而酸規格部分則利用汽提塔塔底再沸氣蒸氣量控制過去的酸，只要汽提塔塔底酸濃度夠低，就可使兩產物達到酸規格，之後就依此方式進行最適化設計。

3.3.2 直接序列設計最適化步驟

根據混合乙、丁醇和乙酸進料 100 kmol/hr 為基礎，做混合醇系統直接序列設計之最適化。與 3.2.2 同，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、一根汽提塔及一根傳統蒸餾塔，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兩部份：反應段和汽提段。對汽提段而言，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，而本系統中由於沒有精餾段的在存在，所以當總板數固定時決定反應段板數即可得汽提段板數。同樣的，汽提塔與傳統蒸餾塔之總板數和再沸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. 反應蒸餾塔總板數 (NT_{RD})；2. 反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；3. 水相回流比 (RR_{aq})；4. 汽提塔塔頂回流位置 5. 汽提塔總板數 ($NT_{stripper}$)；6. 蒸餾塔總板數 (NT)；7. 蒸餾塔的進料位置 (NF)。穩態設計過程中，我們訂定汽提塔塔底乙酸為 0.03mol% 以下，蒸餾塔塔頂之乙酸乙酯規格為 99mol%，而蒸餾塔塔底之乙酸丁酯規格為 99mol%，操作變數為汽提塔之再沸器蒸汽量 (Reboiler Duty)，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. 固定反應蒸餾塔之總板數 (NT_{RD})。

2. 設定不同反應蒸餾塔反應段 (N_{rxn}) 使年總成本最小。
3. 設定不同汽提塔塔頂回流位置 ($N_{F_{recycle}}$) 使年總成本最小
4. 設定不同水相回流比 (RR_{aq}) 使年總成本最小。

汽提塔：

5. 設定不同總板數 ($NT_{stripper}$) 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. 回到步驟 2，找到此反應蒸餾塔總板數最小年總成本
8. 回到步驟 1，給定另一個反應蒸餾塔總板數，直到找到最小年總成本。

3.3.3 直接序列設計最適化結果

經由最適化步驟後，我們得到混合乙、正丁醇系統之直接序列設計最適化結果。圖 3-7 顯示最外圈-不同反應段板數之年總成本，當反應蒸餾塔總板數為 32 板時，有最小的年總成本。

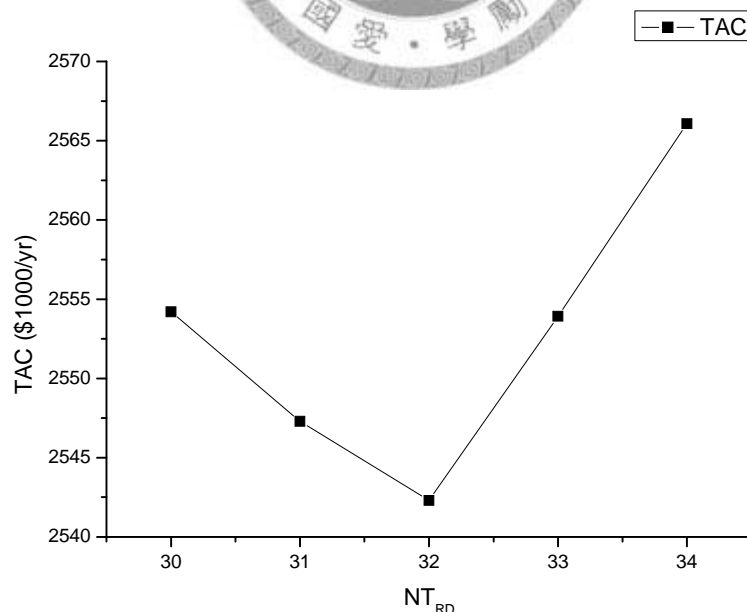


圖 3-7：直接序列設計反應蒸餾塔總板數
與年總成本之關係圖

圖 3-8 顯示反應蒸餾塔總板數 32 板時，不同反應段板數下之

年總成本。就反應段而言，若反應段板數過多，將導致設備成本提高。反之，若反應板數過少，對系統內的反應亦會不完全，使得蒸汽用量增加，使得操作成本上升，而在反應板為 12 板時可得最小年總成本。

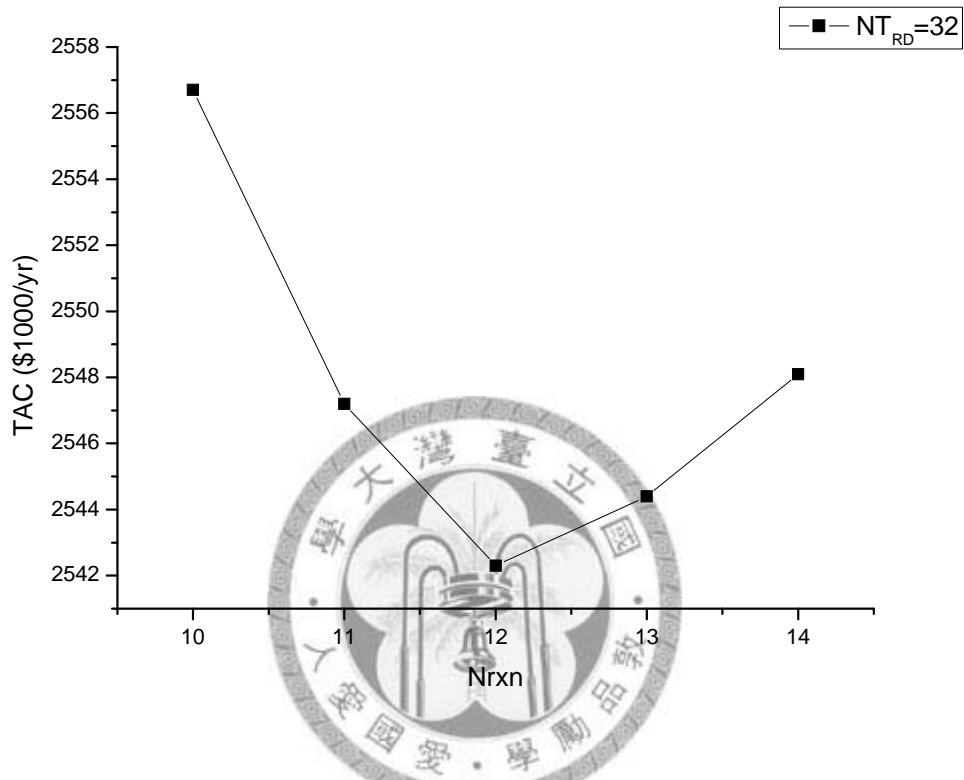


圖 3-8：直接序列設計反應蒸餾塔反應段板數與年總成本之關係圖

汽提塔塔頂回流的流量中，含有未反應物乙醇，所以此回流之進料位置是重要的設計變數，在適當位置進料時可節省再沸器蒸汽量，而且減少年總成本，如圖 3-9，由於乙醇在系統中為輕物質，而整個反應蒸餾塔主要反應區域又在反應段下半部，所以理論上最適合的進料位置為最底下的再沸器，而在圖中也可以看到，如果將回流位置往上移動年總成本則會增加。

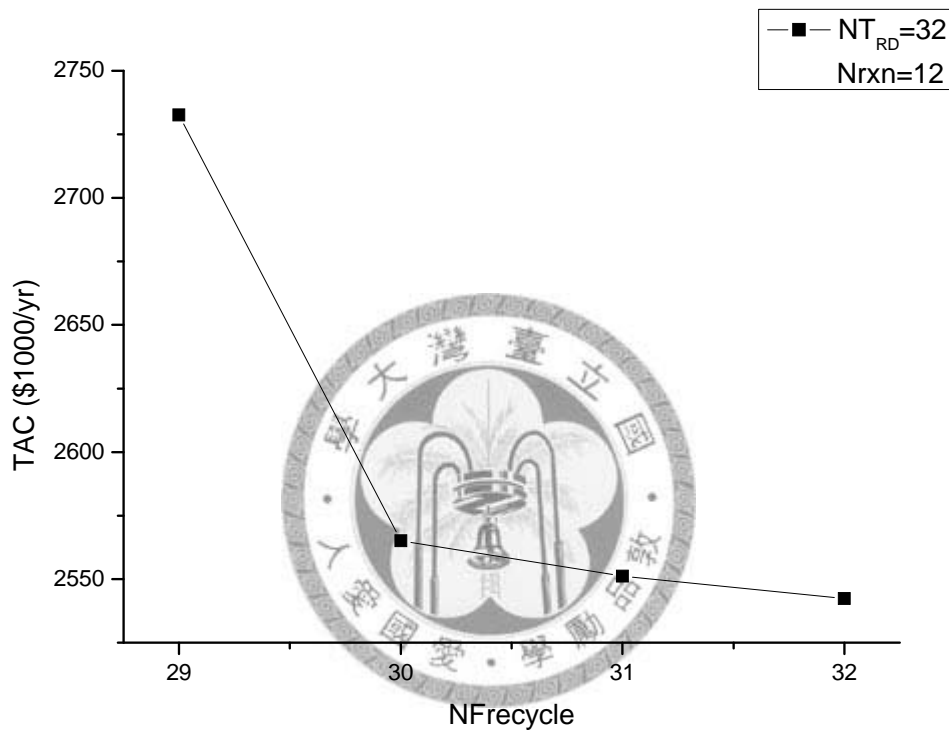


圖 3-9：直接序列設計汽提塔塔頂回流位置與年總成本之關係圖

水相回流比增加可以增加反應蒸餾塔的再沸器蒸汽量，使總轉化率提高，而減少反應段板數，減少設備成本，但同時也會增加操作成本，所以有最適水相回流比，而從圖 3-10 來看，在水相回流比為 0.75 時有最低年總成本，若是低於 0.75，則會因反應蒸餾塔再沸器蒸汽量過低，使總轉化率不足，產物則無法達到規格。

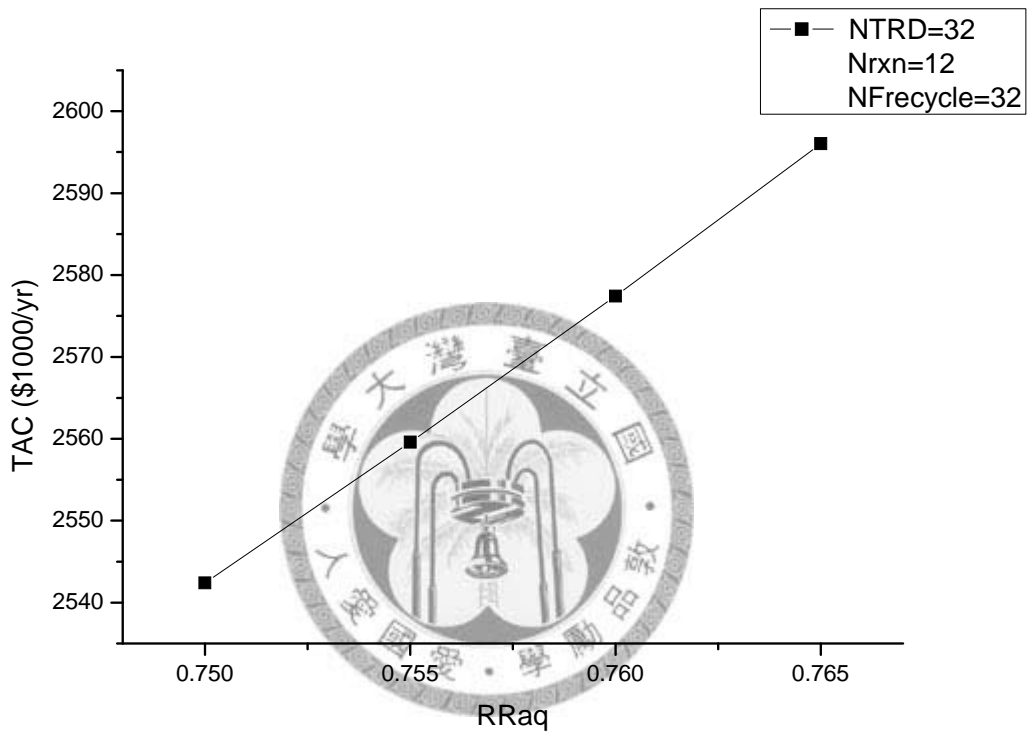


圖 3-10：直接序列設計水相回流比與年總成本關係圖

圖 3-11 為汽提塔在不同總板數下，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，而圖上顯示在總板數為 6 板時有最低年總成本，若是低於六板則會使產物無法達到規格。

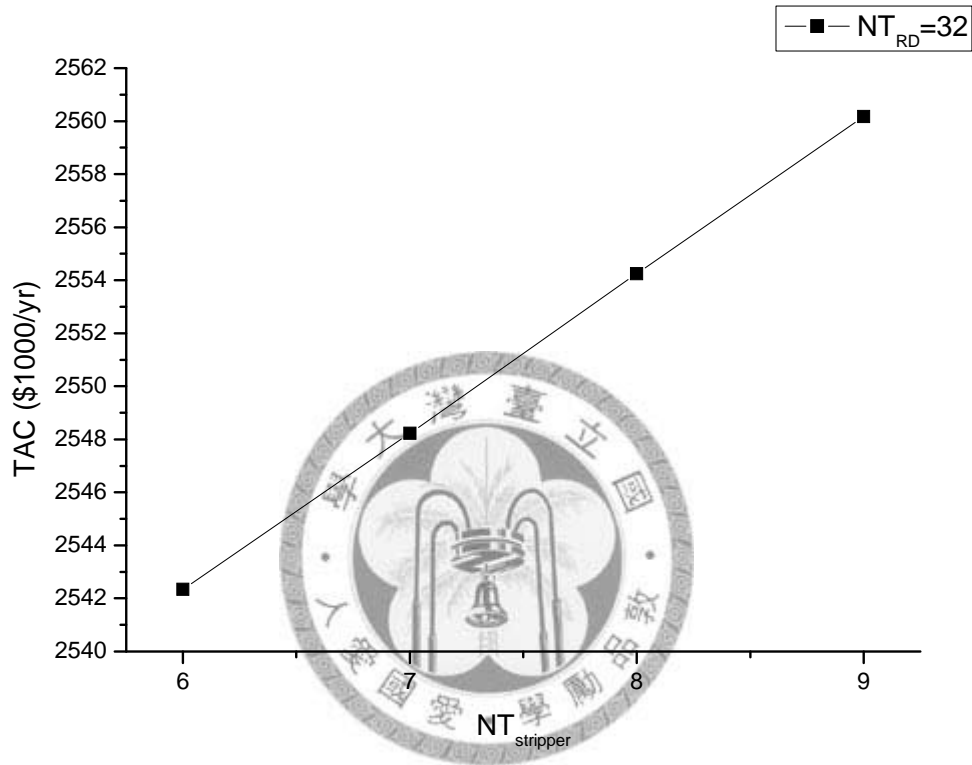


圖 3-11：直接序列設計汽提塔總板數與年總成本之關係圖

而圖 3-12 則顯示傳統蒸餾塔在總塔數在 16 板進料位置在第 9 板時有最低年總成本。

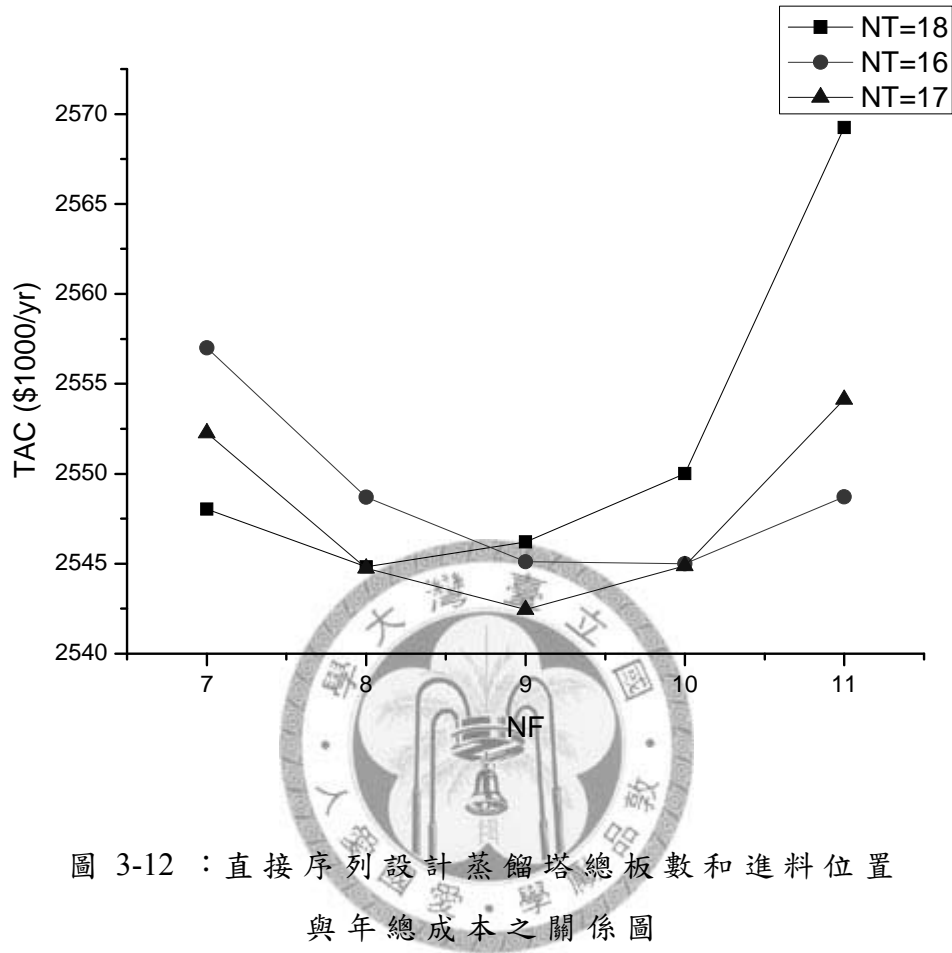


圖 3-12：直接序列設計蒸餾塔總板數和進料位置與年總成本之關係圖

直接序列設計最適化流程圖於圖 3-13 表示，其所有之設計變數和操作變數於表 3-2 列出，並於後面章節進行結果討論。

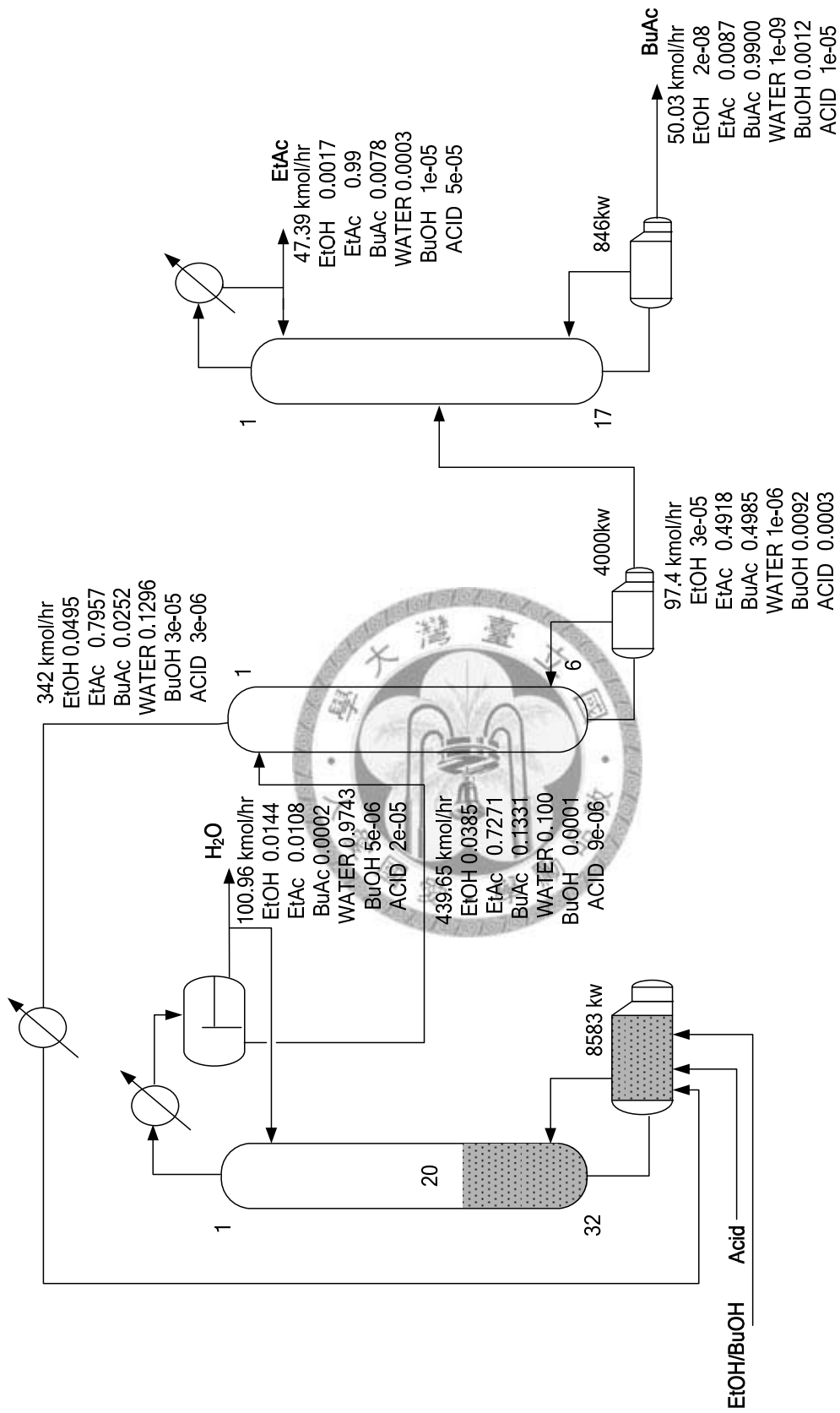


圖 3-13 : 直接序列設計之最適化流程圖

表 3-2 : 直接序列設計最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Stripper	Distillation Column
Total no. of trays including the reboiler	32	6	17
No. of trays in rectifying section (N_R)			
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	12		
No. of trays in stripping section (N_s)	20		
Acetic acid feed tray	32		
Mixed alcohols feed tray	32		
Distillation column feed tray			9
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	98.4		
Feed flow rate of mixed alcohol (kmol/hr)	100		
Top product flow rate (kmol/hr)	100.96		47.39
Bottom product flow rate (kmol/hr)			50.03
X_D			
HAc (m.f.)	2.9E-04		5.07E-05
EtOH (m.f.)	0.014		1.8E-03
BuOH (m.f.)	5.04E-06		1.55E-05
EtAc (m.f.)	0.011		0.99
BuAc (m.f.)	2.9E-04		7.8E-05
H ₂ O (m.f.)	0.974		3.17E-4
X_B			
HAc (m.f.)			1.04E-05
EtOH (m.f.)			2.01E-08
BuOH (m.f.)			1.26E-03
EtAc (m.f.)			8.72E-03
BuAc (m.f.)			0.99
H ₂ O (m.f.)			1.76E-9
Diameter (m)	2.26	1.79	0.84
Weir height (m)	0.1016	0.1016	0.1016
Decanter duty (kw)	-1283.5		
Condenser duty (kw)	-8642.9		-783.6
Reboiler duty (kw)	8583.2	4000	847
Total capital cost (\$1000/yr)	692.9	223.7	160.9
Total operating cost (\$1000/yr)	916.9	377	79.2
Catalyst cost (\$1000/yr)	91.7		0
TAC (\$1000/yr)	1701.5	600.7	240
Total reboiler duty (kw)		13429	
Total TAC (\$1000/yr)		2542.46	



3.3.4 直接序列設計結果與討論

對於混合乙、正丁醇與乙酸反應蒸餾系統，為改善「先分離後反應」程序，設計一類似於 Cooke and Yeomans 等人(1975)的直接序列設計架構，如表 3-3 比較，此一架構比起「先分離後反應」來說，確實在設備成本上有所節省，但在能耗方面卻比先分離架構來的高出不少，導致最後年總成本高於先分離架構，顯示出直接序列設計有幾個難以改善的缺點。

表 3-3：「先分離後反應」與「先反應後分離」直接序列設計最適化結果比較

Case	先反應後分離	direct squence
Q (kw)	10805.07	13429
capital cost	1232.166	1077.54
operating cost	956.65	1373.2
catalyst cost	94.77	91.72
TAC (\$1000/yr)	2283.586	2542.46

從第一根反應餾塔來看，由於塔底不出料，所以再沸器必須使用大量的蒸汽把全部的物質都蒸到塔頂，造成反應蒸餾塔再沸器的能耗偏高，而塔頂方面原先構想是在乙醇及丁醇完全反應完的情況下可得到乙酸乙酯、乙酸丁酯、水三成分所組成的產物，如圖 3-14，可看到兩相區的水相都指向純度相當高的水，所以若可得此產物後面分離工作便十分容易，但實際模擬之後發現，反應蒸餾塔中由於丁醇反應較快，如圖 3-15 大部分丁醇都在反應段下方反應完畢，導致反應段上方約 20-25 板丁醇有逆反應現象，而丁醇又屬於系統重成分，不易由第二根汽提塔塔頂回流，若使用有機相回流的方式下，更容易將乙酸丁酯帶回反應蒸餾塔，加重逆反應現象，所以最後改使用水相回流增加再沸器蒸汽量，並

藉由水與乙酸丁酯及丁醇形成共沸物，使兩重成分容易往塔頂跑加速反應和分離的進行。而塔頂則得到系統最低沸點物質乙醇-乙酸乙酯-水，此一結果與之前專利情況類似，證明直接序列設計有著丁醇難以反應完的缺點，而我們的設計方式雖然解決此缺點，卻也增加了大量的能耗，使年總成本上升。

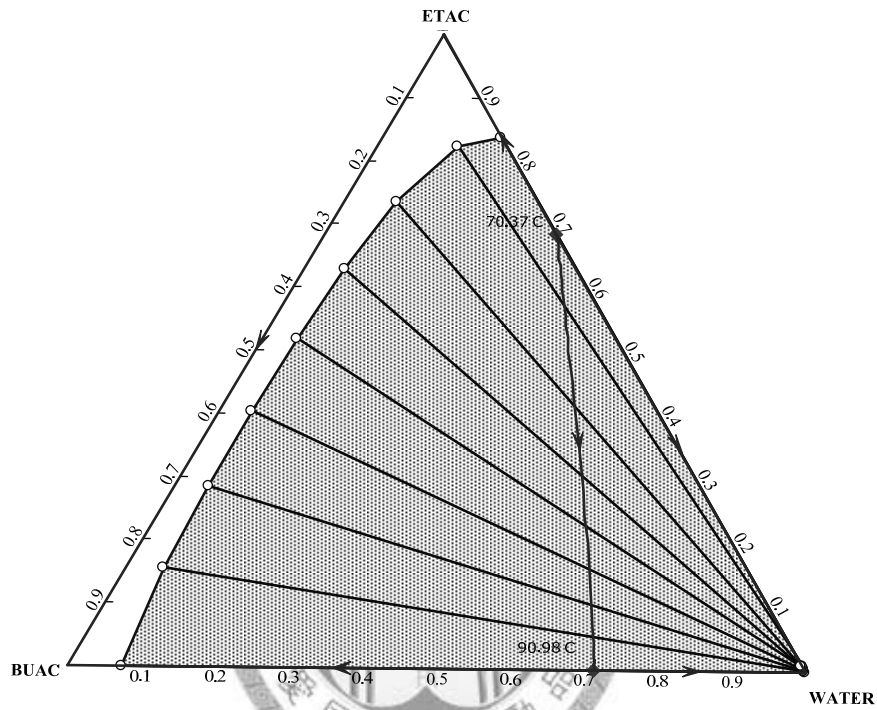


圖 3-14：乙酸乙酯、乙酸丁酯、水三相圖

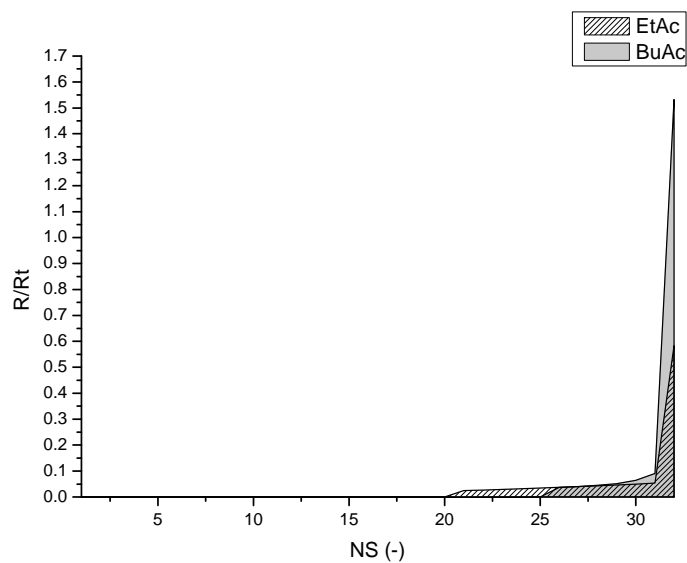


圖 3-15：直接序列設計最適化架構之反應蒸餾塔反應分率圖

而參考圖 3-16 可發現，在汽提塔塔底因受到質量平衡限制，產生了再混合效應，同樣造成了整個系統的能耗增加。

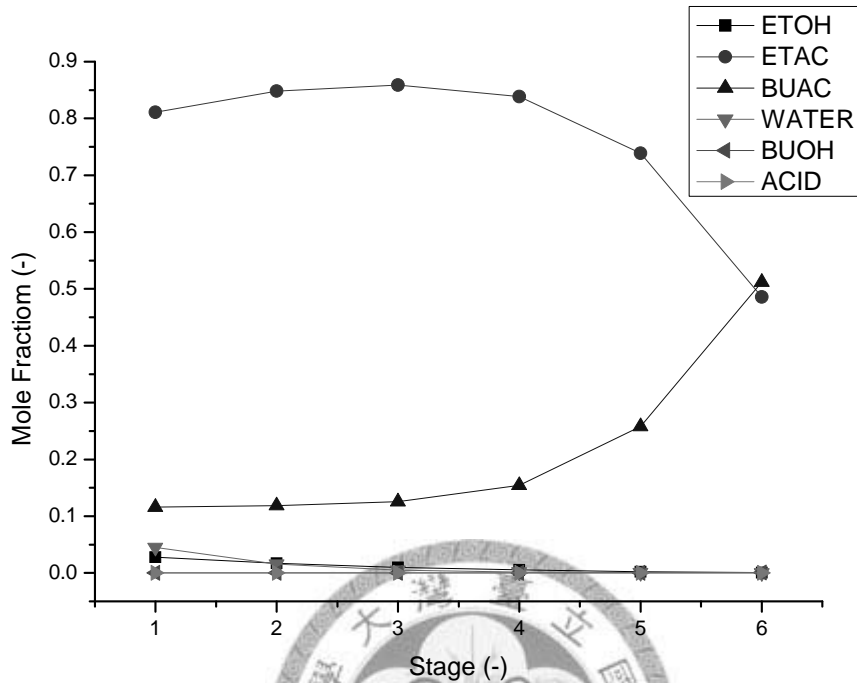


圖 3-16：直接序列設計最適化後汽提塔液相組成分佈

「先反應後分離」直接序列設計雖然解決了「先分離後反應」在設備上成本過高的問題，但同時卻也有著能耗過高的困擾，最後反而年總成本還超越先分離架構，考慮到直接序列設計的能耗來自於反應蒸餾塔再沸器需提供大量蒸汽熱蒸發所有物質、丁醇的不易反應及再混合效應，或許可藉由「先反應後分離」間接序列設計加以解決。

3.4 「先反應後分離」程序-間接序列設計

3.4.1 設計概念

為改善直接序列設計能耗過高的問題，我們重新設計了一間接序列設計架構，根據混合醇酯化反應之熱物性分析，此混合醇系統之沸點與共沸點排序如表 3-4 所示，其反應物沸點排序為乙醇 < 正丁醇 < 乙酸，故我們選擇混醇在反應蒸餾塔之反應段下方進料，乙酸在反應段上方進料的進料方式做架構設計。

表格 3-4：混醇系統之沸點與共沸點排序

Component	Mole fraction	Temp. °C
*EtOH/EtAc/H ₂ O	(0.1069,0.6073,0.2858)	70.09
*EtAc/H ₂ O	(0.6869,0.3131)	70.37
EtOH/EtAc	(0.4572,0.5428)	71.81
EtAc	1	77.2
*EtOH/H ₂ O	(0.9016,0.0984)	78.18
EtOH	1	78.31
*BuOH/BuAc/H ₂ O	(0.0913,0.2145,0.6942)	90.44
*BuAc/H ₂ O	(0.2871,0.7129)	90.98
*BuOH/H ₂ O	(0.2458,0.7524)	92.85
H ₂ O	1	100.02
BuOH/BuAc	(0.7614,0.2386)	117.01
BuOH	1	117.68
HAc	1	118.01
HAc/BuAc/BuOH	(0.4282,0.0957,0.4761)	122.43
HAc/BuOH	(0.4173,0.5827)	122.48
BuAc	1	126.01

混合醇系統沸點排序中最重為產物乙酸丁酯，因此適合直接由反應蒸餾塔塔底產出；最輕為異相共沸點乙醇-乙酸丁酯-水，觀察圖 3-17 其三成份之蒸餘曲線圖 (RCM)，與 Tang 等人 (2005) 提出 Type II 之熱力學性質類似，其最輕共沸點接近兩相區，可藉由操作使塔頂產物進入兩相區，故架構設計反應蒸餾塔塔頂接分相槽，產物水經水相由塔頂產出。

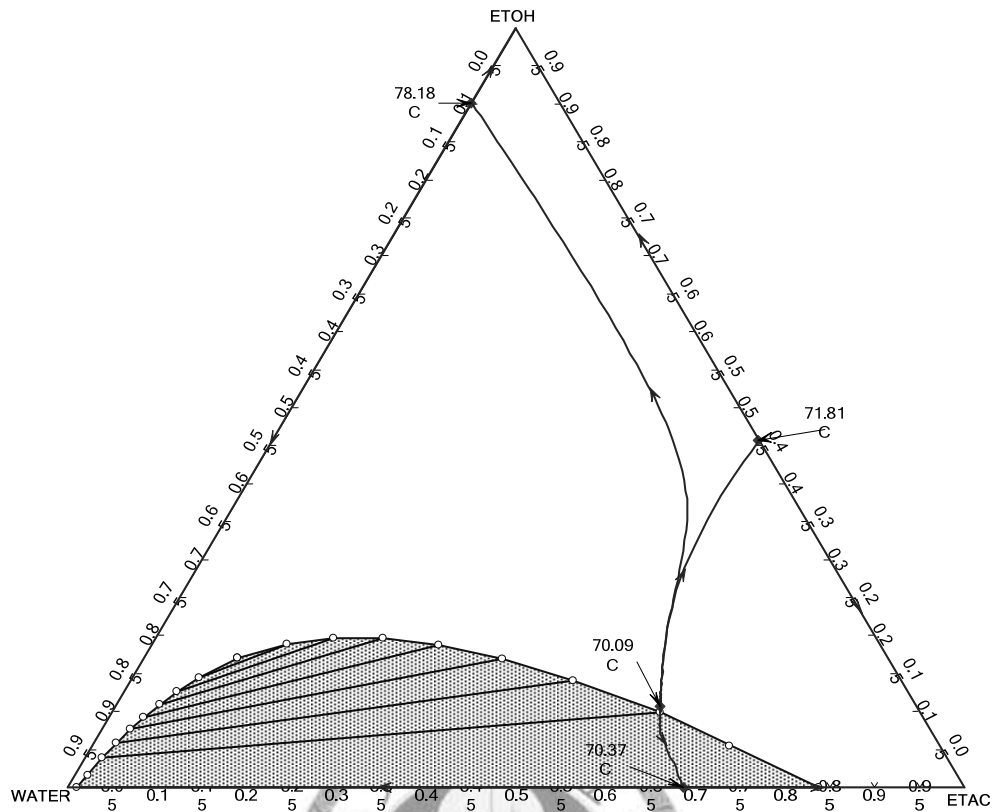


圖 3-17：最輕共沸組成乙醇-乙酸丁酯-水之蒸餘曲線圖

之後，有機相因含有大量產物乙酸乙酯與部分為反應完的乙醇及水，所以部分回流至反應蒸餾塔，另一部份則進入一根汽提塔做分離，在汽提塔塔底可得另一產物乙酸乙酯，塔頂則將為反應未完的乙醇及水回流至分相槽，整體架構如圖 3-18

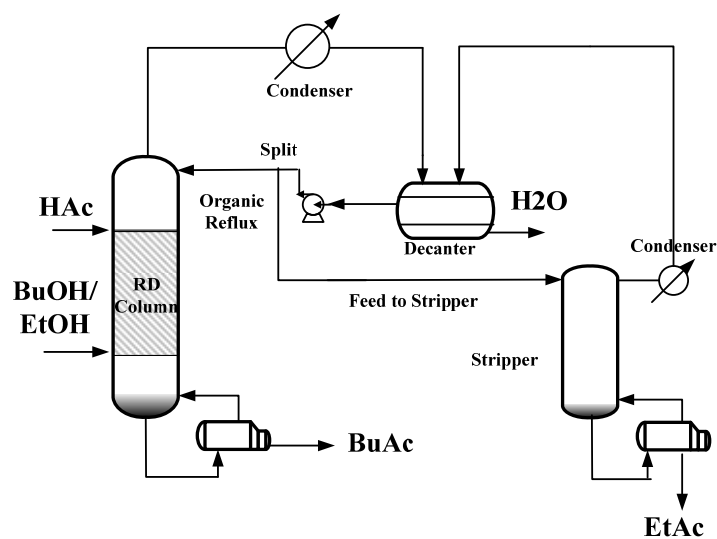


圖 3-18：間接序列設計流程圖

在進行間接序列設計架構模擬之前，提出了以下幾點假設：

- (1) 混醇進料為 100 kmol/hr 而乙酸進料為 98.4 kmol/hr，
且皆為飽和液體。
- (2) 混醇進料組成為 50mol%乙醇與 50mol%丁醇。
- (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) 蒸餾塔塔板堰高為 10.6cm。
- (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) 選擇混醇於乙酸下方進料，在反應段充分混合進行反應。

產物乙酸乙酯與乙酸丁酯規格限定 99mol%，兩產物乙酸濃度
為 50ppm 以下，設定完成後進行模擬，得圖 3-19 間接序列設計初步
結果。

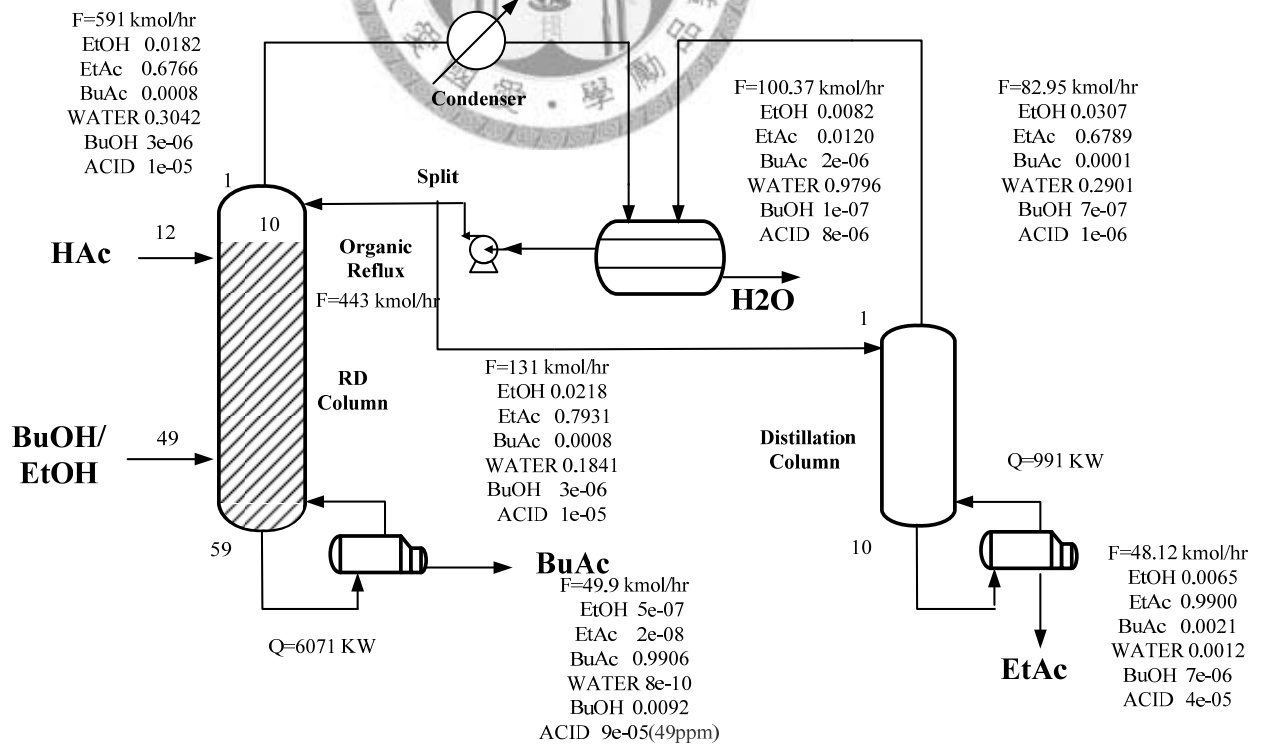


圖 3-19：間接序列設計初步流程圖

觀察圖 3-19，混醇和乙酸進入反應蒸餾塔反應後，於反應蒸餾塔塔底得最重產物乙酸丁酯；而反應蒸餾塔塔頂進入分相槽後，水相得水，並有部分乙酸乙酯及乙醇於水相流失，這也是本系統混醇進料過量之主因，有機相部分回流至塔內，部份流至第二根汽提塔，欲藉由最輕共沸點取得乙酸乙酯。汽提塔進料組成主要為乙醇、乙酸乙酯、水，因此在汽提塔底得較重之乙酸乙酯，本系統中雖然兩產物都有乙酸規格限制，但由於乙酸為重成分，容易先殘留於反應蒸餾塔塔底，所以只要將反應蒸餾塔塔底的乙酸濃度控制住，即可使兩產物達乙酸限制。

3.4.2 間接序列設計最適化步驟

根據混合過量混醇 100 kmol/hr 與乙酸 98.4 kmol/hr 進料為基礎，做間接序列設計之最適化。利用 (3-1) 式年總成本 (TAC) 的計算找出最小年總成本 (TAC_{min})。間接序列設計中影響年總成本的變數有：1. 反應蒸餾塔總板數 (NT_{RD})；2. 反應蒸餾塔反應段板數 (N_{rxn})；3. 反應蒸餾塔汽提段板數 (N_S)；4. 乙酸進料位置 (NF_{HAc})；5. 混醇進料位置 (NF_{OH})；6. 汽提塔總板數 ($NT_{stripper}$)。穩態設計過程中，我們設定反應蒸餾塔塔底乙酸丁酯規格為 99mol%，汽提塔塔底乙酸乙酯規格為 99mol%、乙酸規格為 50ppm，操作變數為反應蒸餾塔塔底流量 (Bottoms rate)、有機相回流量 (Organic reflux rate) 及汽提塔再沸器蒸汽量 (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. 固定反應蒸餾塔總板數 (NT_{RD})。
2. 設定不同反應蒸餾塔之反應段板數 (N_{rxn})，改變反應蒸餾塔汽提段板數 (N_S) 使年總成本最小。
3. 設定不同混合醇進料位置 (NF_{OH})，改變乙酸進料位置 (NF_{HAc}) 使年總成本最小。

汽提塔：

4. 設定不同總板數 ($NT_{stripper}$) 使年總成本最小。
5. 回到步驟 2，找到此反應蒸餾塔總板數最小年總成本。
6. 回到步驟 1，給定另一個反應蒸餾塔總板數，直到找到最小年總成本。

3.4.3 間接序列設計最適化結果

經由最適化步驟後，我們得到混合乙、正丁醇系統之間接序列設計最適化結果。圖 3-20 顯示最外圈設計變數-不同反應蒸餾塔總板數之年總成本，在總板數 57 板時有最小年總成本。

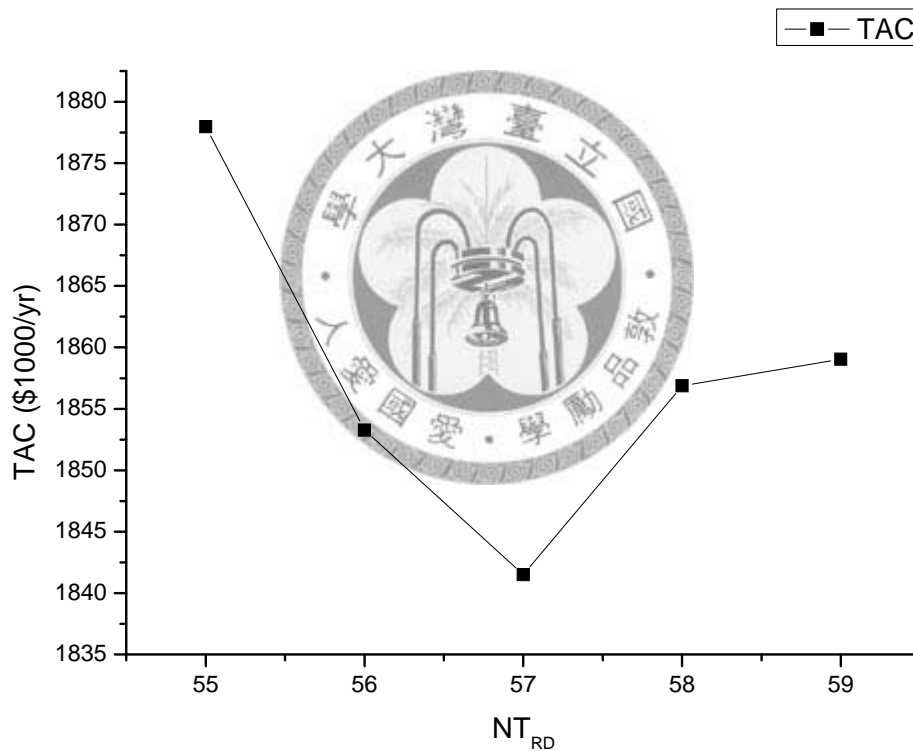


圖 3-20：間接序列設計反應蒸餾塔
總板數與年總成本之關係圖

圖 3-21 顯示當本系統反應蒸餾塔無汽提段，且反應段板數為 48 板時可得最小年總成本

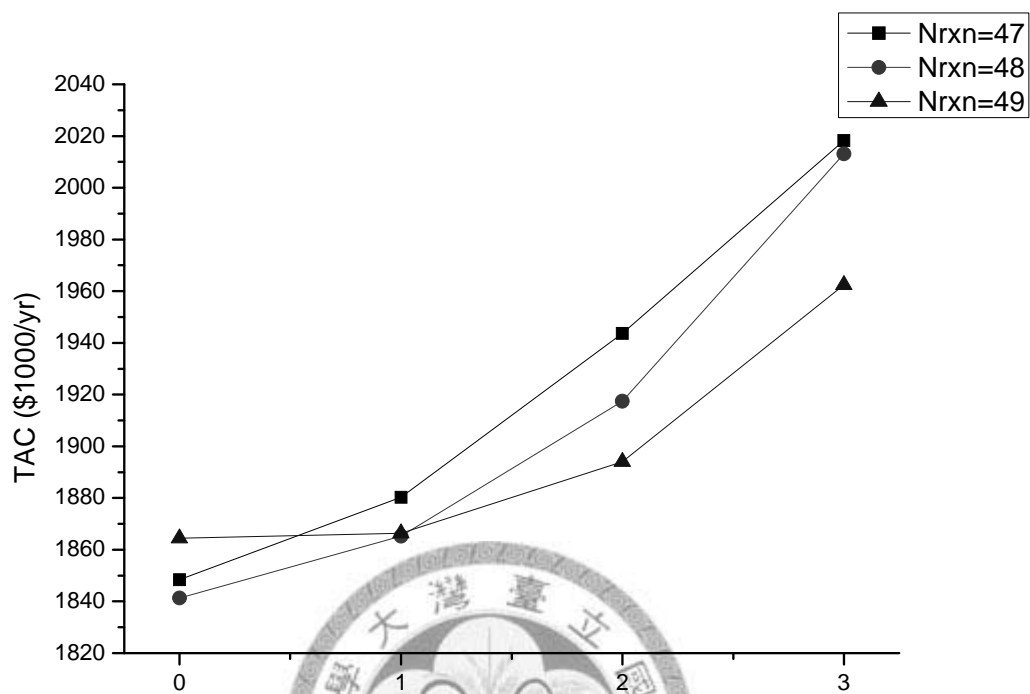


圖 3-21：間接序列設計反應蒸餾塔
反應段板數和汽提段板數與年總成本之關係圖

在進料位置方面，從圖 3-22 得知當混醇進料位置於 48 板時有小年總成本，當低於 48 板時，會因進料位置太低，使過多丁醇未反應就從塔底流出而達不到規格，而乙酸則如圖 3-23，在 14 板進料時時有最低年總成本。

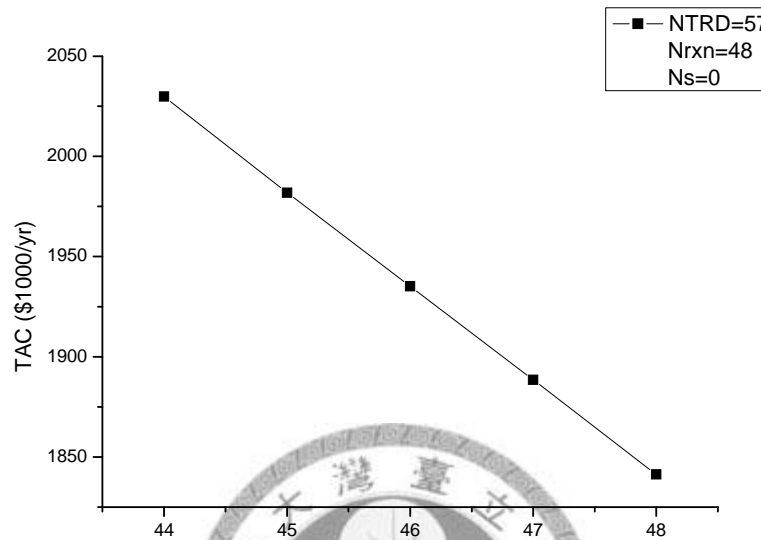


圖 3-22：間接序列設計混醇進料位置與年總成本關係圖

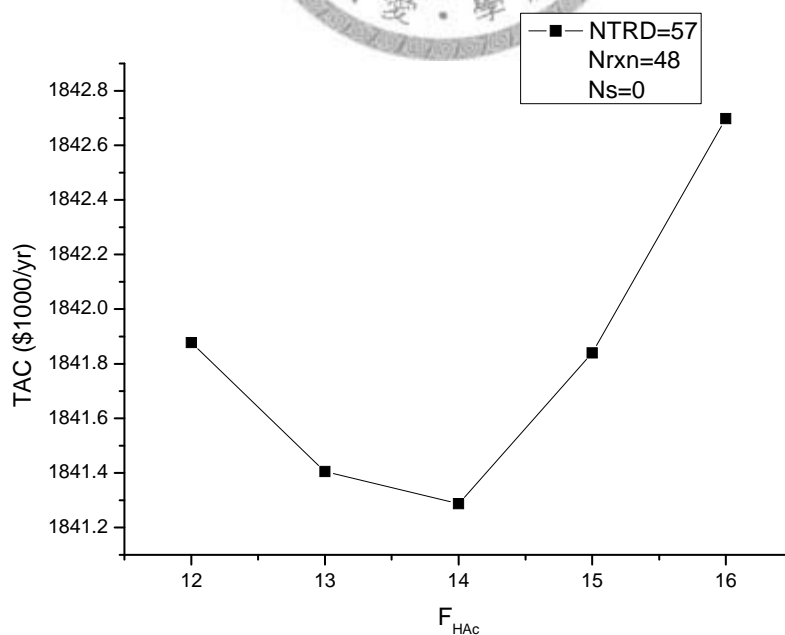


圖 3-23：間接序列設計乙酸進料位置與年總成本關係圖

最後在汽提塔方面如圖 3-24，在總板數為 10 板時可得最低年總成本。

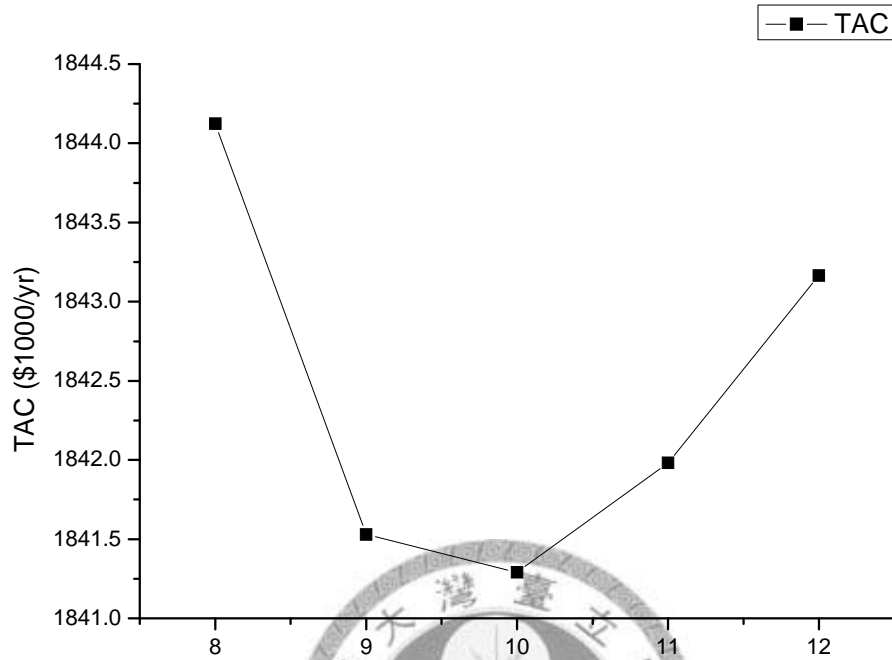


圖 3-24：間接序列設計汽提塔總板數與年總成本關係圖

間接序列設計最適化流程圖於圖 3-25 表示，其所有之設計變數和操作變數於表 3-5 列出，並於後面章節進行結果討論。

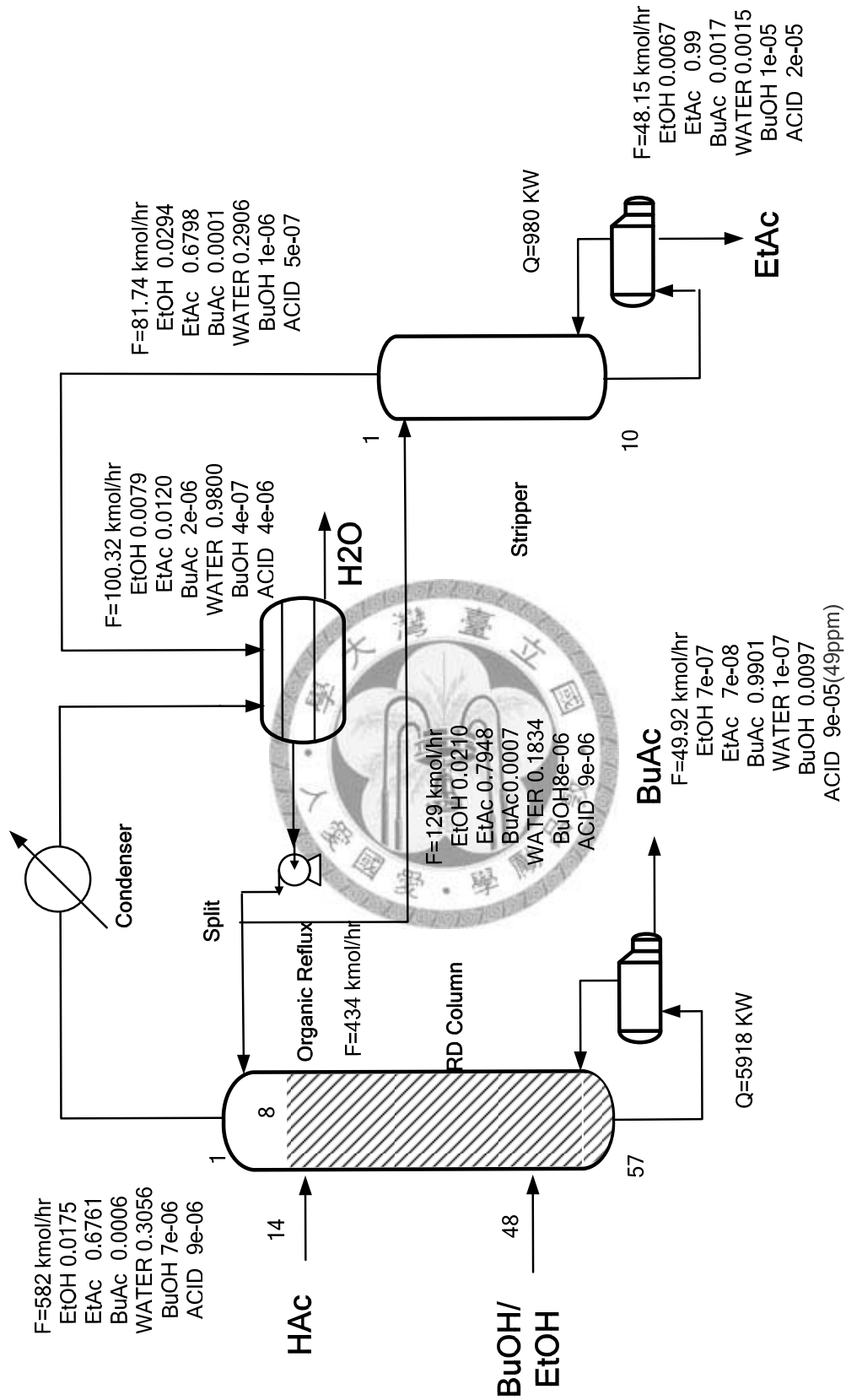
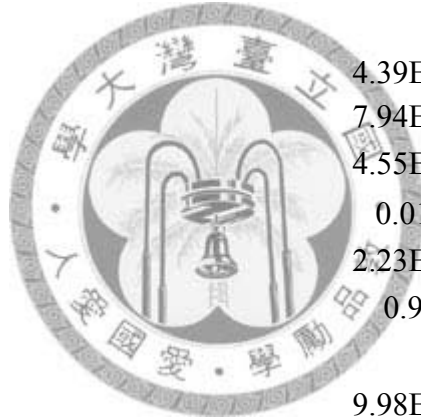


圖 3-25：間接序列設計最適化流程圖

表 3-5 : 間接序列設計最適化穩態模擬結果

Column Configuration	RD	Stripper
Total no. of trays including the reboiler	57	10
No. of trays in rectifying section (N_R)	18	
No. of trays in reactive section (N_{rxn})	49	
No. of trays in stripping section (N_s)	0	
Organic reflux rate(kmol/hr)	465	
Acetic acid feed tray	14	
Mixed alcohols feed tray	48	
Feed flow rate of acid (kmol/hr)	98.4	
Feed flow rate of mixed alcohol (kmol/hr)	100	
Top product flow rate (kmol/hr)	100.32	
Bottom product flow rate (kmol/hr)	49.92	48.15
X_D		
HAc (m.f.)	4.39E-06	
EtOH (m.f.)	7.94E-06	
BuOH (m.f.)	4.55E-07	
EtAc (m.f.)	0.012	
BuAc (m.f.)	2.23E-06	
H ₂ O (m.f.)	0.98	
X_B		
HAc (m.f.)	9.98E-05	2.41E-05
EtOH (m.f.)	7.89E-7	6.7E-03
BuOH (m.f.)	9.73E-03	1.91E-05
EtAc (m.f.)	7.43E-08	0.99
BuAc (m.f.)	0.99	1.74E-03
H ₂ O (m.f.)	2.1E-07	1.5E-03
Diameter (m)	2.279	0.867
Weir height (m)	0.1016	0.1016
Decanter duty (kw)	-1800.4	
Condenser duty (kw)	-5474.5	
Reboiler duty (kw)	5918.5	980.2
Total capital cost (\$1000/yr)	832.7	70.8
Total operating cost (\$1000/yr)	630.6	89.8
Catalyst cost (\$1000/yr)	217.3	0
TAC (\$1000/yr)	1680.6	160.6
Total reboiler duty (kw)	6898	
Total TAC (\$1000/yr)	1841.2	



3.4.4 間接序列設計結果與討論

間接序列設計經過最適化之後，無論在年總成本與能耗方面都優於先分離系統與直接序列設計系統。

圖 3-26 為反應蒸餾塔溫度分佈，一般而言蒸餾塔內分佈應該由塔底往塔頂遞減，但從此圖中可看到，因為進料假設為飽和液體，在塔底混醇進料位置因進料溫度比塔溫低，而造成降溫的效果，在塔頂乙酸進料位置則因進料溫度高於塔溫，導致有稍微增溫的效果。

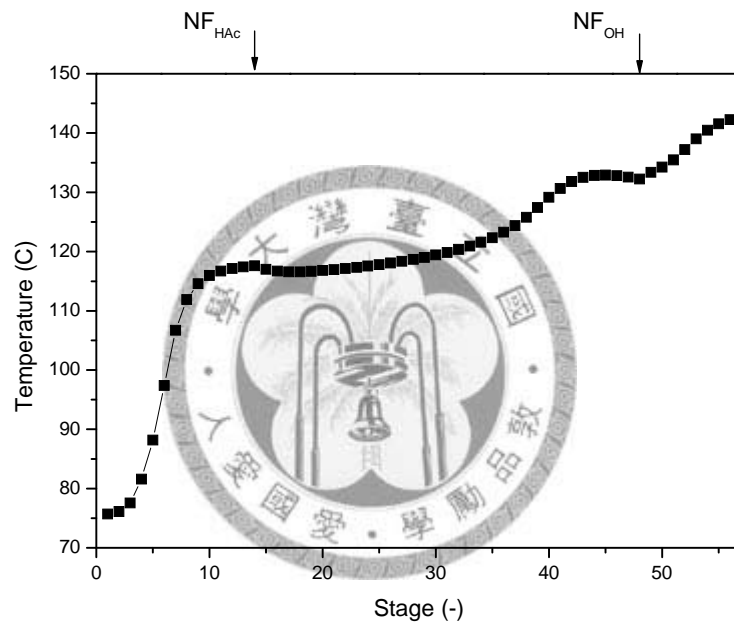


圖 3-26：間接序列設計最適化反應蒸餾塔溫度分佈

從間接序列設計反應蒸餾塔組成分布及反應分率來看，如圖 3-27 所示，在混醇進料位置的地方，因為大量醇進料而沖淡了產物乙酸丁酯的濃度，此現象在蒸餾塔來說並不是很好，雖然將進料板往上移動可排除此現象，並且使乙酸丁酯濃度提高，但卻會使乙酸乙酯的濃度降底，導致需要增加有機相回流流率來提高再沸器蒸汽量，以提升總轉化率，此舉會使能耗增加，所以考慮到年總成本的問題，混醇進料位置依然在 48 板最佳，而往塔頂位置看，乙酸乙酯的濃度往塔頂遞增，並無出現再混合效應，所以也沒有能耗上的浪費。

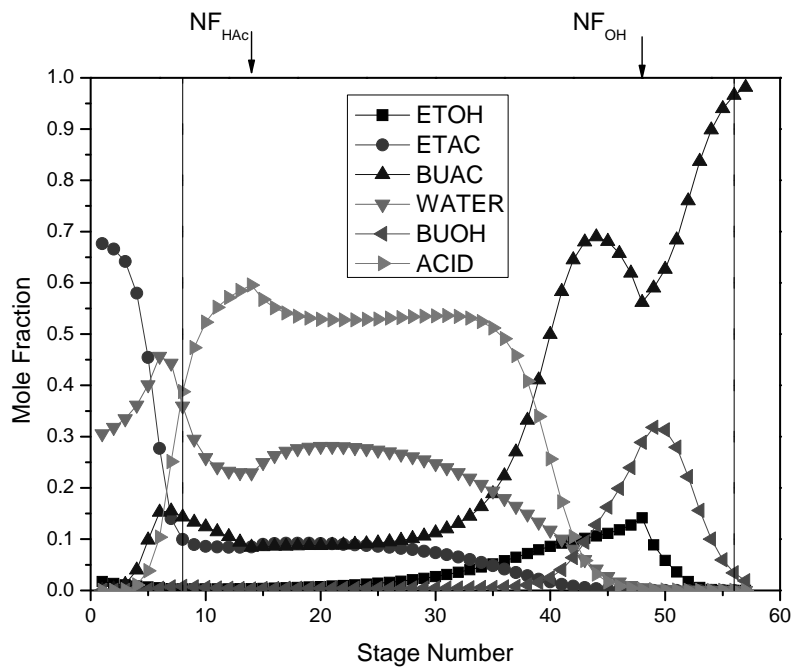


圖 3-27：間接序列設計最適化反應蒸餾塔組成分佈

而從反應來看，間接序列設計雖然在反應蒸餾塔的再沸器蒸氣量使用較低，但卻使用了非常大量的觸媒及反應板，如圖 3-28 所示，丁醇由於反應較快且又屬於重成分，反應幾乎都集中在反應段下半部，而乙醇的反應則分布比較平均。

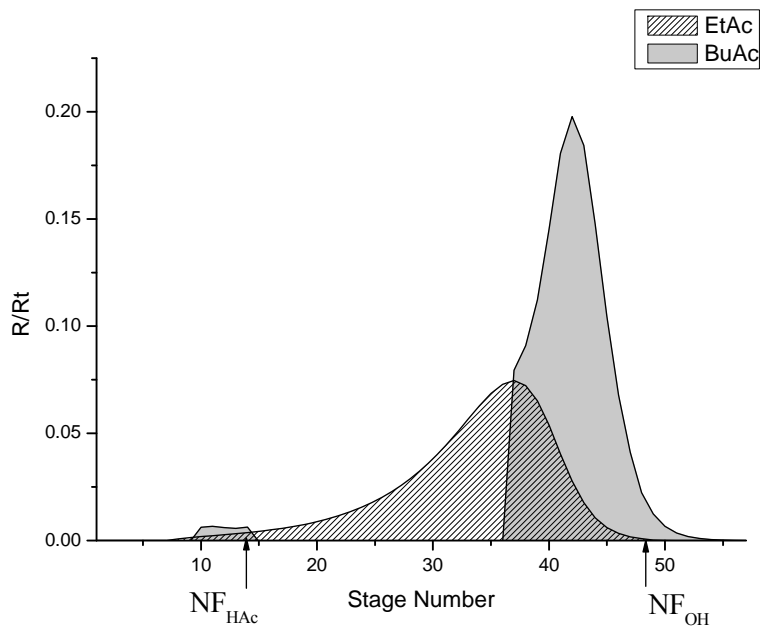


圖 3-28：間接序列設計最適化反應蒸餾塔反應分率

由於「先分離後反應」架構中乙醇酯化反應蒸餾塔，與「先反應後分離」中反應蒸餾塔的塔頂組成相近，都是由系統最輕共沸物乙醇-乙酸乙酯-水組成，理論上塔頂組成越接近乙酸乙酯-水兩成分共沸點，對後面分離塔的能耗及得到的產物流率越有幫助，如圖 3-29 所示，間接序列設計反應蒸餾塔塔頂組成最接近兩成分共沸點，所以後面汽提塔能耗低，所得到的乙酸乙酯產量也最高，而直接序列設計雖然看起來比先分離架構要好一點，但事實上因為反應蒸餾塔塔底不出料的原因，塔頂產物有不少乙酸丁酯，而且進料量本身是單一酯化反應系統的兩倍，所以水相流率也較高，導致最後反而失去比較多的乙醇及乙酸乙酯在水相中。

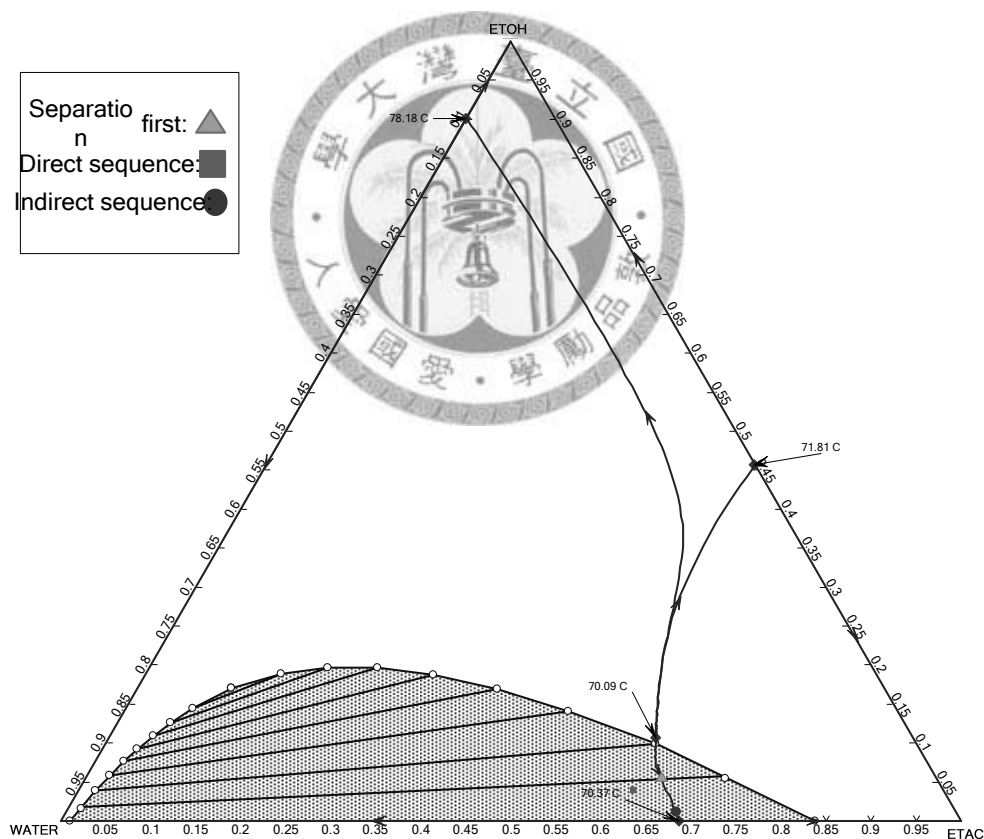


圖 3-29：三系統反應蒸餾塔塔頂組成比較圖

3.5 綜合討論

對於混合正乙、正丁醇與乙酸反應蒸餾系統，因「先分離後反應」需要四根塔，比起「先反應後分離」應有較高設備成本，故於 3.3 節提出了「先反應後分離」之直接序列架構設計，但因模擬結果不如預期，雖然減低了設備成本，但卻增加了能耗，所以另外提出間接序列架構設計。比較間接序列設計和直接序列設計，間接序列設計因只從反應蒸餾塔塔底取出乙酸丁酯，解決了直接序列設計反應蒸餾塔能耗過高，且丁酯不易反應的問題；此外，間接序列設計之汽提塔是從有較高濃度乙酸乙酯的有機相做分離，所需能耗較低。故如表 3-6 所示，間接序列設計無論在設備成本或操作成本及產物流率上都是三個系統中最好的。

表 3-6：混合乙，正丁醇酯化反應蒸餾系統之穩態最適化結果比較

Case	Separation First	Direct Sequence	Indirect Sequence
Product flow rate (kmol/hr)	97.72	97.4	98.07
Total reboiler duty (kw)	10805.07	13429	6898
Capital cost	1232.166	1077.54	903.46
Operating cost	956.65	1373.2	720.44
Catalyst cost	94.77	91.72	217.33
TAC (\$1000/yr)	2283.586	2542.46	1841.23

4 混醇酯化系統之動態模擬與控制

4.1 前言

在第三章中，利用 TAC 計算進行最適化設計的流程，可以得到混合乙、正丁醇酯化反應蒸餾系統的穩態設計，其結果如表 3-6 所示。本章節承接其結果，並測試最佳穩態設計間接序列設計之動態。在架構上採溫度控制，設計較好的控制結構，並在動態測試中驗證所提出控制架構之可行性。在本文中使用了 Aspen 公司的 Aspen Dynamic 軟體做為動態模擬的工具。

4.2 庫存控制環路探討

4.2.1 庫存控制環路選擇

在控制環路設計方面可將其分為二控制層級：一為庫存控制 (Inventory) 控制環路，另一為品質控制環路。其中庫存控制環路主要目的在於維持程序平衡狀態，如液位控制、流量控制及塔壓控制。品質控制環路則在維持產品的純度，如溫度控制以及濃度控制。

在控制系統方面，關於庫存控制層級，進料二股流分別由二個流量控制器控制。分相槽之有機相液位及水相液位分別由有機相流量及水相流量控制。兩蒸餾塔塔壓由塔頂汽相流量控制，汽提塔塔底液位由塔底流量控制，而在反應蒸餾塔塔底液位方面，傳統上是使用塔底流量控制，但本系統在穩態模擬中發現，使用塔底流量做為操作變數時，在程式計算上較易收斂，所以針對本系統提出兩種庫存控制環路；一為使用再沸器蒸氣量控制反應蒸餾塔塔底液位，並稱此庫存控制環路為 Inventory A；另一方式為傳統的使用塔底流量控制反應蒸餾塔塔底液位，並稱此庫存控制

環路為 Inventory B。

4.2.2 庫存控制環路 Inventory A

Inventory A 為使用塔底再沸器蒸汽量控制反應蒸餾塔塔底液位，其流程如圖 4-1，此架構有一個特別的地方，傳統上為了排除進料流量干擾，會在有機回流的地方使用比例控制，以保持相同回流比。但在此系統中若保持相同回流比，在組成控制干擾時，會因為乙醇組成改變，造成汽提塔塔底產量改變，而有機相進入汽提塔之流量也會改變，造成進料流量相同時回流比不同，最後導致反應蒸餾塔再沸器蒸汽量不足，進而達不到所要求的產品規格，所以在有機相回流方面只使用流量控制，在進料干擾時在手動調整回流量以達到產品規格。

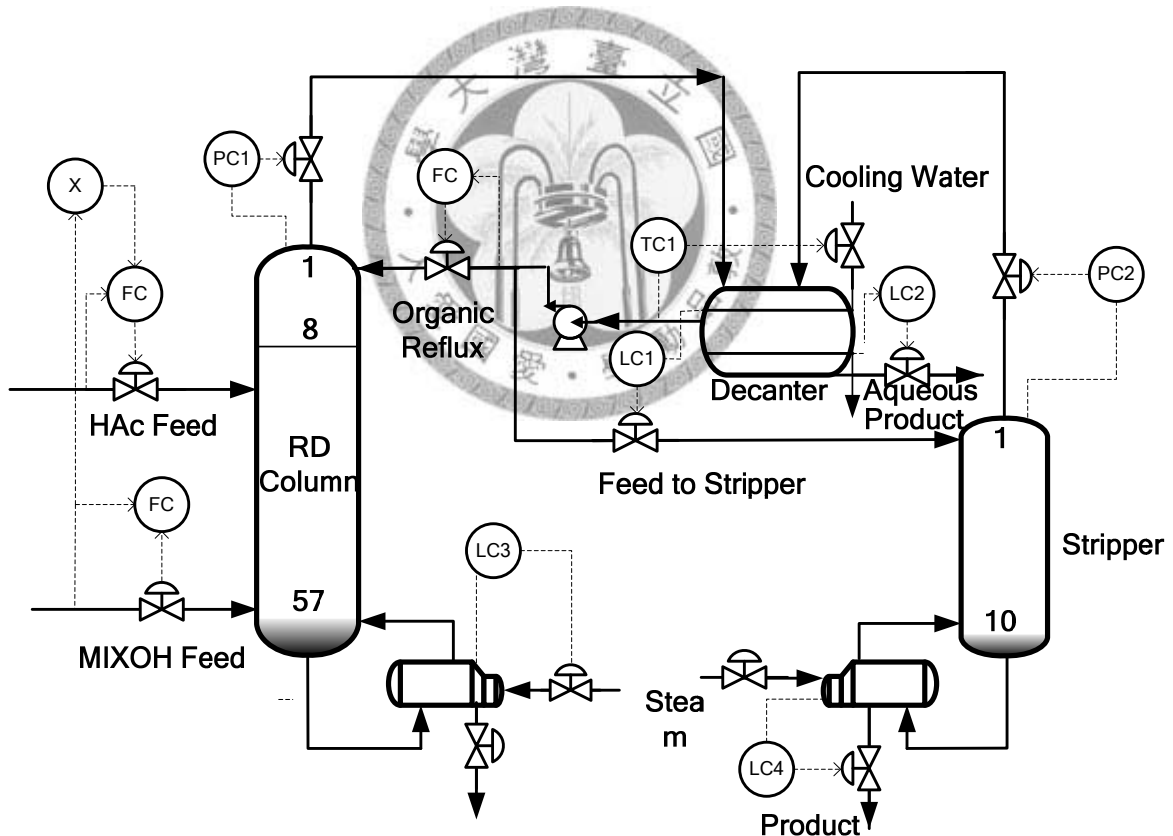


圖 4-1：庫存控制環路 Inventory A 架構圖

而本系統在將穩態檔轉為動態檔後發現 Aspen plus 與 Aspen dynamic 兩程式在計算上有些微誤差，所以在產品濃度方面有偏離的情況，為使產品濃度回到規格，在動態檔中調整最適化之操作

變數，也就是有機相回流量、反應蒸餾塔塔底濃度及汽提塔再沸器蒸汽量，回到規格後如圖 4-2 所示，雖然此流程與穩態最適化有些微不同，但差距不大，便以此為基礎做品質控制環路及干擾測試。

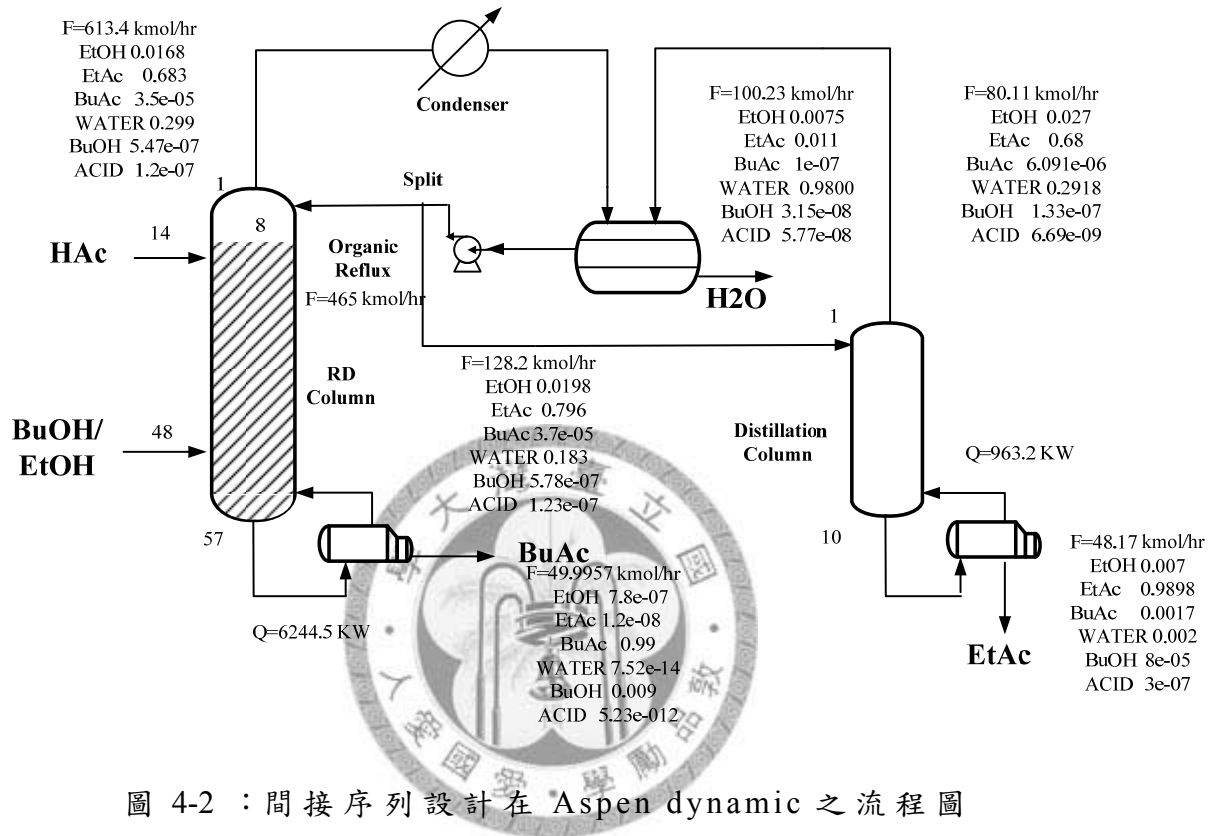


圖 4-2：間接序列設計在 Aspen dynamic 之流程圖

4.2.3 庫存控制環路 Inventory B

庫存控制環路 Inventory B 與 Inventory A 的不同點為，Inventory A 反應蒸餾塔塔底液位使用再沸器蒸汽量做控制，而 Inventory B 則利用反應蒸餾塔塔底流量控制塔底液位，如圖 4-3 所。但在將 Inventory A 轉架為 Inventory B 的時候發現，在沒有任何擾動的情況下，Inventory B 出現了與 Inventory A 不同的穩態情況，如圖 4-4 所示，虛線前面為 Inventory A，在 200 小時的時候轉換為 Inventory B，但轉換後卻出現了另一個穩態，依此推測此系統在 Inventory B 下有多重穩態的情況發生。

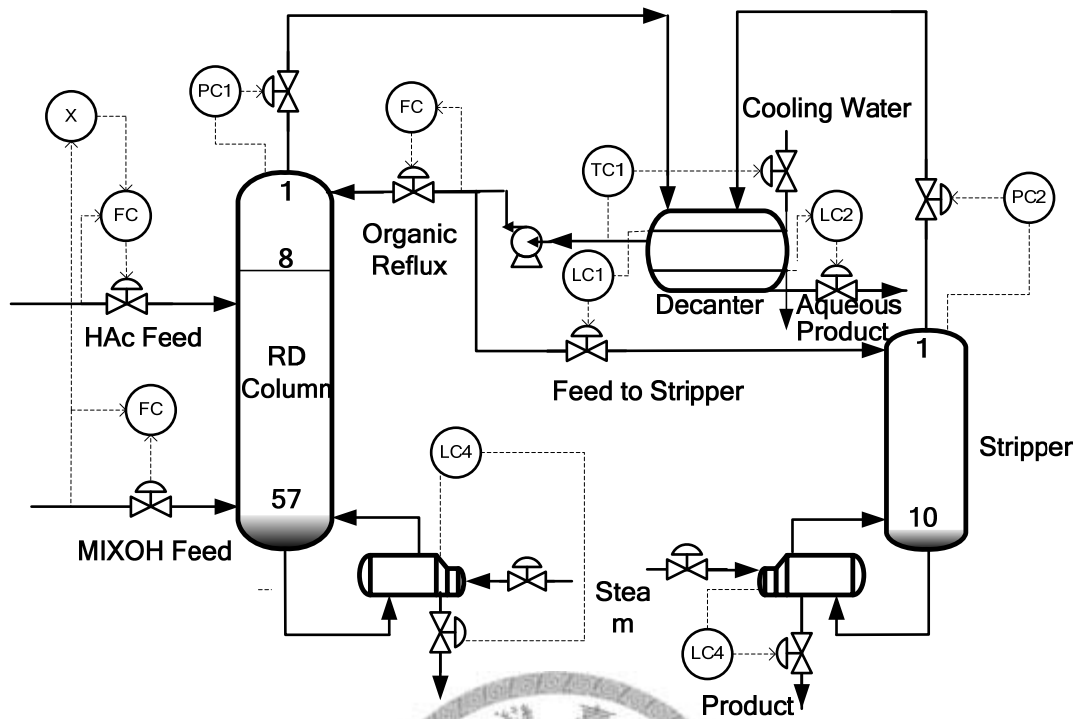


圖 4-3 : Inventory B 架構圖

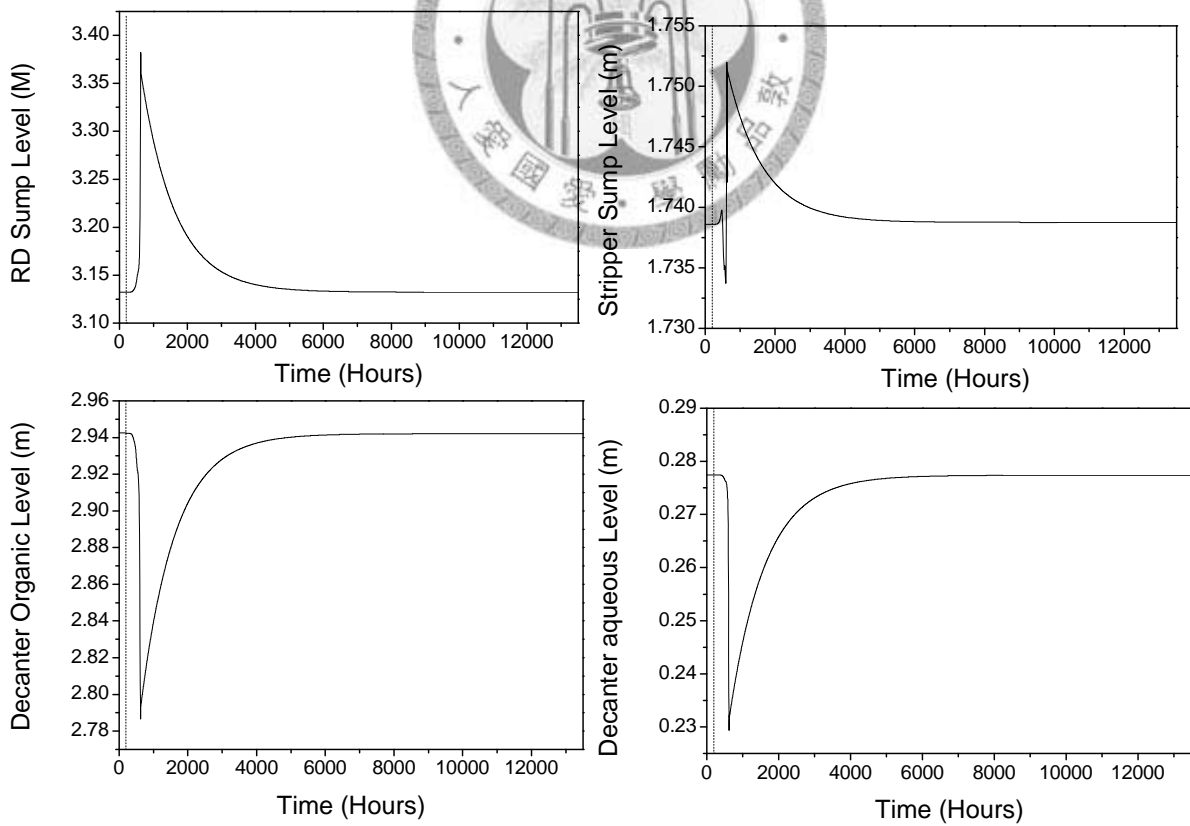


圖 4-4 : Inventory 轉換測試

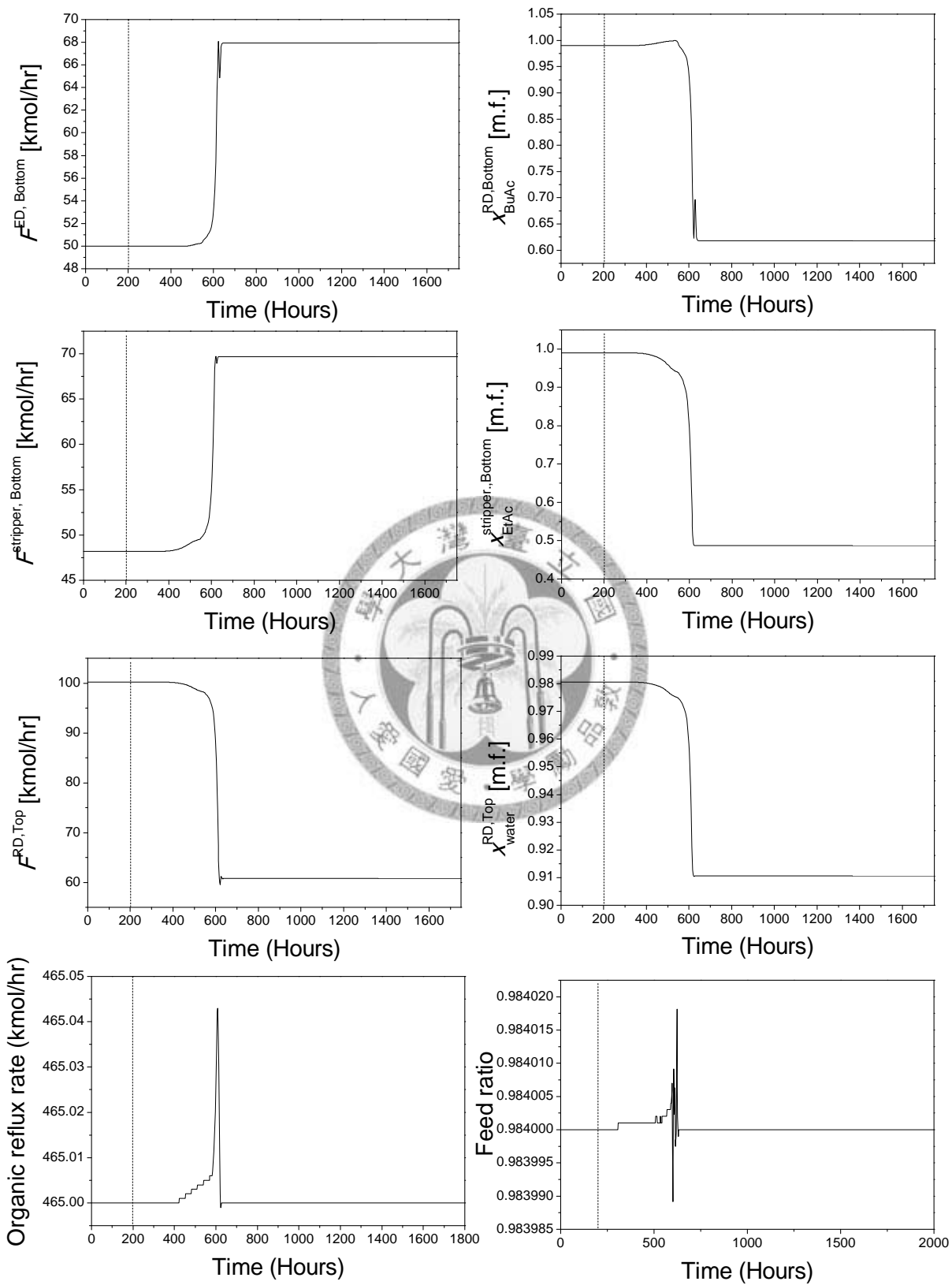


圖 4-4 : Inventory 轉換測試

同時我們利用 Inventory B 的新穩態為基礎，給予不同的再沸器蒸汽量，結果如圖 4-5、圖 4-6，實心點為穩定點(stable node)，空心點為不穩定點(unstable node)，可看見合規格的穩態在穩定點與不穩定點之交界處，所以如果想用此庫存環路會難以控制。

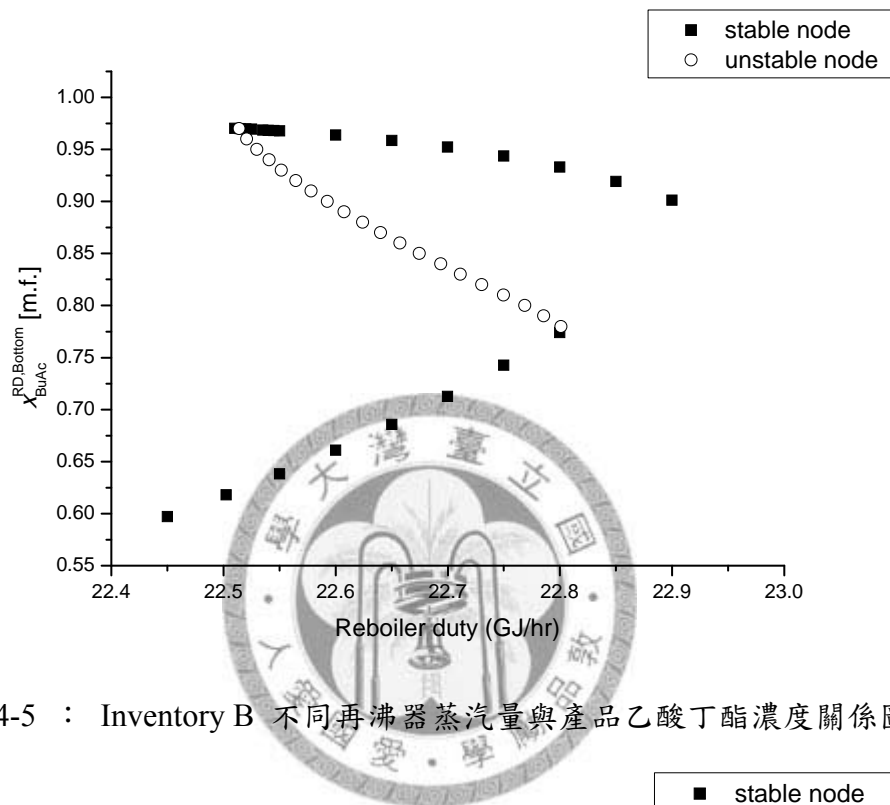


圖 4-5 : Inventory B 不同再沸器蒸汽量與產品乙酸丁酯濃度關係圖

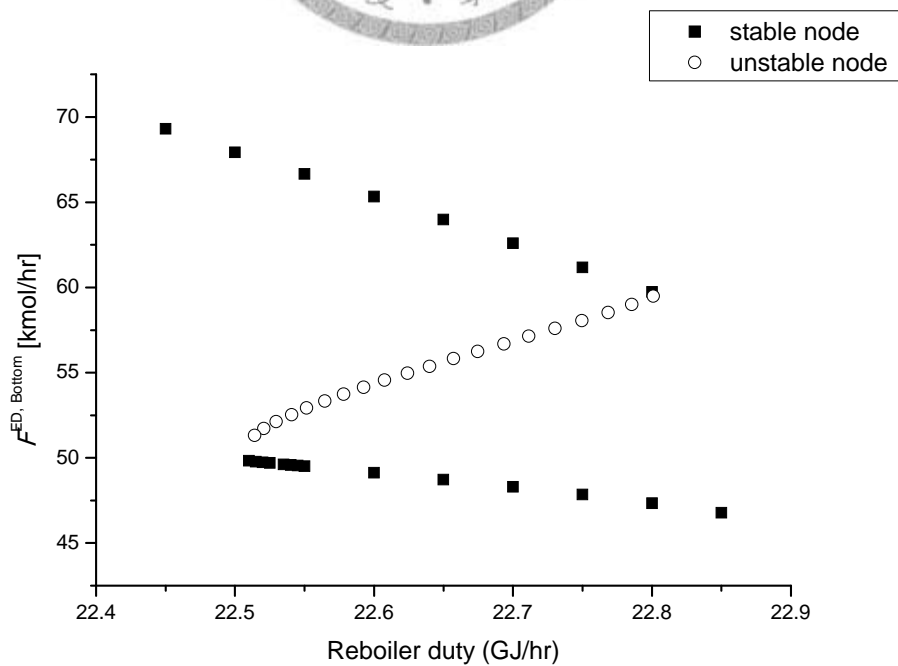


圖 4-6 : Inventory B 不同再沸器蒸汽量與反應蒸餾塔塔底流量關係圖

而我們也在 Inventory A 做不同流量的測試，如圖 4-7、圖 4-8，從圖中可以發現在 Inventory A 中並沒有多重穩態現象，所以最後我們選擇使用 Inventory A 作為我們的庫存控制架構。

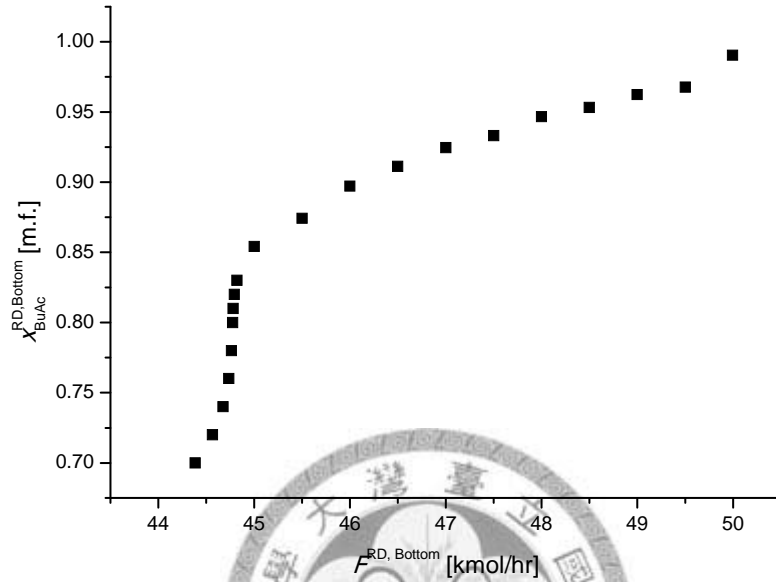


圖 4-7：Inventory A 不同反應蒸餾塔塔底流量與乙酸丁酯濃度關係圖

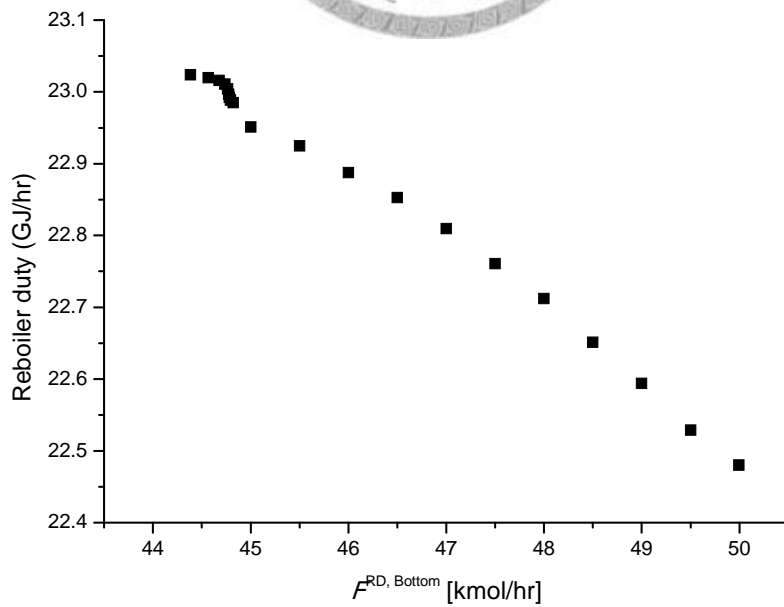


圖 4-8：Inventory A 不同反應蒸餾塔塔底流量與再沸器蒸汽量關係圖

4.3 控制點之決定

產品品質環路之控制主要在維持產品純度，故最為重要。一般工業界的蒸餾塔通常缺乏與產物直接連線的濃度量測器，即便在少數情況下可以量測，但其維護以及人力的使用皆十分可觀。反之溫度量測器構造簡單、動態反應快、價格便宜。因此工業界最常藉由塔板溫度的控制來間接確保產品的品質。

首先將針對系統溫度的靈敏度(Sensitivity)做測試分析，決定出對系統溫度動態最為靈敏的塔板位置。決定欲控制的板位置後，我們將利用相對增益矩陣(Relative Gain Array, RGA)的方法決定系統操作變數所需控制的變數為何，最後將進行控制器參數的調諧並進行系統的動態模擬。

4.3.1 開環靈敏度分析

反應蒸餾塔方面針對兩股進料流量比例做 $\pm 0.01\%$ 變化及塔底流量 $\pm 0.001\%$ 變化；而汽提塔方面則是對再沸器蒸汽量做 $\pm 0.01\%$ 變化。由於希望找出線性關係，故做的變化很小。達穩態時，各板靈敏度分析結果如圖 4-9~圖 4-11 所示。

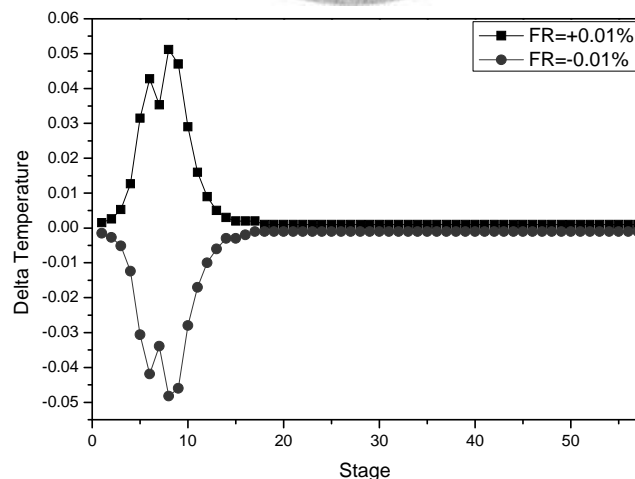


圖 4-9：進料流量 $\pm 0.01\%$ 對各板溫度靈敏度分析

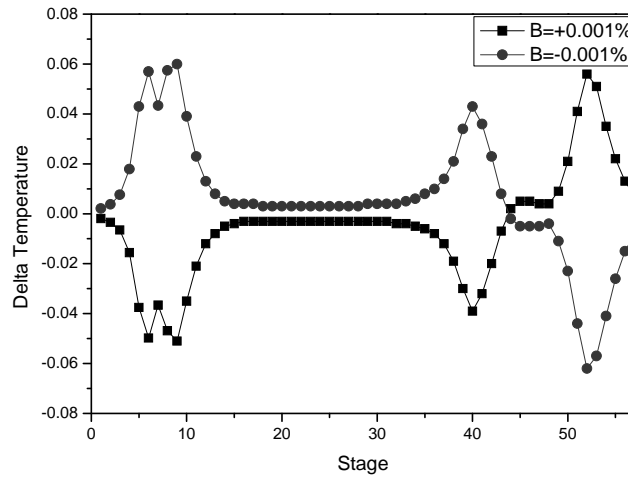


圖 4-10：反應蒸餾塔塔底流量 $\pm 0.001\%$ 對各板溫度靈敏度分析

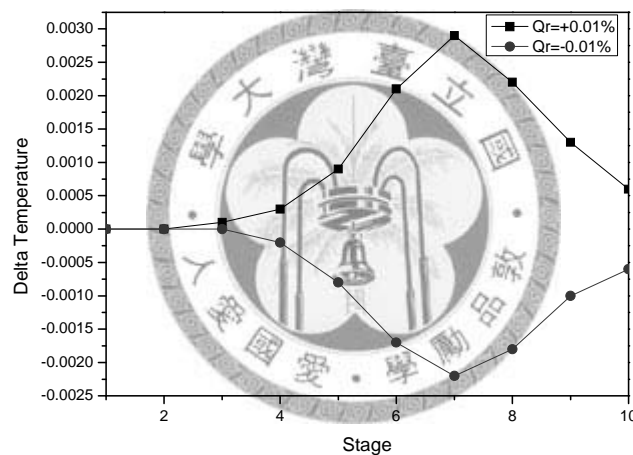


圖 4-11：汽提塔再沸器蒸汽量 $\pm 0.01\%$ 對各板溫度靈敏度分析

由開環靈敏度分析顯示，反應蒸餾塔第 8 板對進料比例最為敏感，而反應蒸餾塔第 9 板和第 52 板皆對塔底流量有高敏感度，由於反應蒸餾塔中有兩個板溫必須控制，所以後面小節將利用 NRG 分析及 RGA 配對分析來決定控制的板溫及變數為何。

4.3.2 非方形相對增益

Chang and Yu (1990)所提出的非方形相對增益(Non-Square Relative Gain，以下簡稱 NRG)。NRG 是延伸方形系統的相對增益矩陣(RGA)理念至非方形系統。對於一個非方形的 $n \times m$ 矩陣 K ，其

非方形相對增益矩陣 (Λ^N) 可由式 4-1 及式 4-2 獲得。

$$K = \begin{bmatrix} K_{1,1} & K_{1,2} & K_{1,m} \\ K_{2,1} & K_{2,2} & K_{2,m} \\ \vdots & \dots & \\ K_{n,1} & K_{n,2} & K_{n,m} \end{bmatrix} \quad (4-1)$$

$$\Lambda^N = K \otimes (K^+)^T \quad (4-2)$$

上式中 K 為穩態增益矩陣， K_{ij} 代表第 j 個操作變數對第 i 個量測變數的增益，而 K^+ 為虛擬反轉 (Pseudo-Inverse) 矩陣。對於選擇量測點的位置可藉由 Λ^N 矩陣內的列和 (Row Sum, $rs(i)$) 性質來判定。亦即選擇最大之 $rs(i)$ 值。物理上選擇較大的 $rs(i)$ 值代表維持這個系統溫度或組成固定，最容易維持整體系統的溫度分布或組成分布。

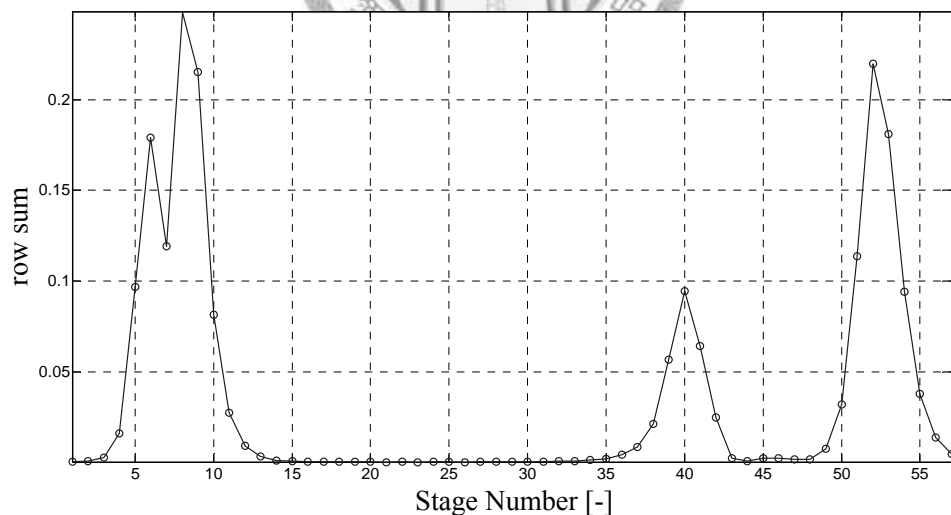


圖 4-12：NRG 分析結果

由圖 4-12 所示，我們欲控制反應蒸餾塔內塔板溫度以維持塔內溫度分佈時，需控制第 8 板及第 52 板較佳，之後我們便使用 RGA 配對分析來決定控制兩個板溫的變數。

4.3.3 RGA 配對分析

在反應蒸餾塔內具有兩個操作變數，分別為塔底流量及進料流量比例，分別用來維持塔內溫度分布。在此將利用相對增益矩陣(Relative Gain Array, RGA)，判斷適當的配對組合。

而 RGA 的判斷，(1) $0 < \lambda \leq 0.67$ ：存在很強的相互力量 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。其中 λ 如式的 $\lambda_{1,1}$ ：

$$\lambda_{1,1} = \frac{\left(\frac{\partial y_1}{\partial u_1}\right)_{open-loop}}{\left(\frac{\partial y_1}{\partial u_1}\right)_{closed-loop}}, \quad \Lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & \lambda_{12} \\ \lambda_{21} & \lambda_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{11}p_{22} & -p_{12}p_{21} \\ -p_{12}p_{21} & p_{11}p_{22} \end{bmatrix} = \det(\underline{P})^{-1} \quad (4-3)$$

由 RGA 配對分析結果如式(4-4)

$$\Lambda = \begin{bmatrix} F^{RD, Bottom} & FR \\ 0.026 & 0.974 \\ 0.974 & 0.026 \end{bmatrix} \begin{matrix} \\ T^{RD,8} \\ T^{RD,52} \end{matrix} \quad (4-4)$$

FR：進料流量比例

$F^{RD, Bottom}$ ：汽提塔再沸器熱負載量 (kw)

$T^{RD,8}$ ：反應蒸餾塔第 8 板溫度 (°C)

$T^{RD,52}$ ：反應蒸餾塔第 52 板溫度 (°C)

Λ ：相對增益矩陣 (RGA)

根據 RGA 配對分析結果，應使用進料比例控制反應蒸餾塔第 8 板，使用塔底流量控制反應蒸餾塔第 52 板，但實際操作時發現，反應蒸餾塔第 52 板溫度並不穩定，架上溫度控制器後，若照開環

靈敏度分析結果，需使用反向控制，但使用反向控制無法控制住，流量不斷上升的情況下，溫度卻沒有下降的情況，而使用正相控制的情況下，如圖 4-13 則會跑到另一個穩態點上，之後測試其他板溫度控制情況，發現在反應蒸餾塔第 44 板以下幾乎都無法控制，推測此區域溫度變化方向並不穩定，所以無法做為溫度控制點。

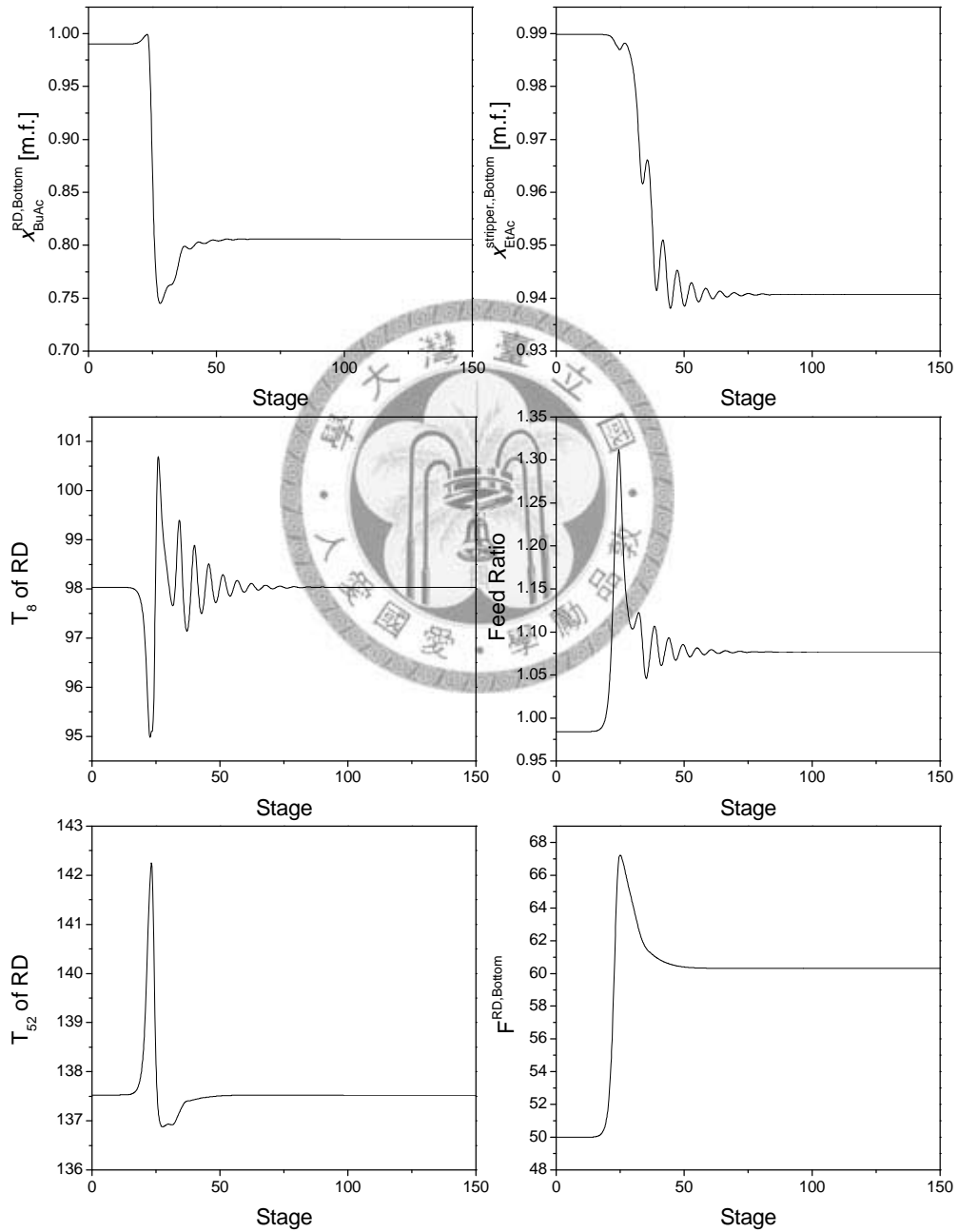


圖 4-13：反應蒸餾塔第 52 板板溫正向控制結果

由於第 52 板板溫無法作為溫度控制點，所以根據圖 4-12 NRG 分析結果選擇另一個 $rs(i)$ 較大的第 40 板作為溫度控制點，而第 8 板與第 40 板的 RGA 配對分析結果如式 (4-5)

$$\Lambda = \begin{matrix} F^{RD, Bottom} & FR \\ \begin{bmatrix} -0.0263 & 1.0263 \\ 1.0263 & -0.0263 \end{bmatrix} & \begin{matrix} T^{RD,8} \\ T^{RD,40} \end{matrix} \end{matrix} \quad (4-5)$$

根據配對結果，選用進料比例控制反應蒸餾塔第 8 板板溫，使用反應蒸餾塔塔底流量控制第 40 板板溫。

4.3.4 閉環靈敏度分析

由於反應蒸餾塔第 44 板以下板溫變化有不穩的情況，所以同時做了組成擾動的閉環靈敏度分析，閉環靈敏度分析的做法為，假設進料組成為可預測變化，根據變化調整進料比例為化學劑量比，之後以反應蒸餾塔塔底流量與汽提塔再沸器蒸汽量為調整純度之變數，結果如圖 4-14、圖 4-15 所示，可以知道在第 10 板、第 33 板及第 46 板溫度變化最小，但第 46 板溫度並不穩定，所以選擇第 10 板與第 33 板做控制；而汽提塔則同樣控制第 7 板板溫。

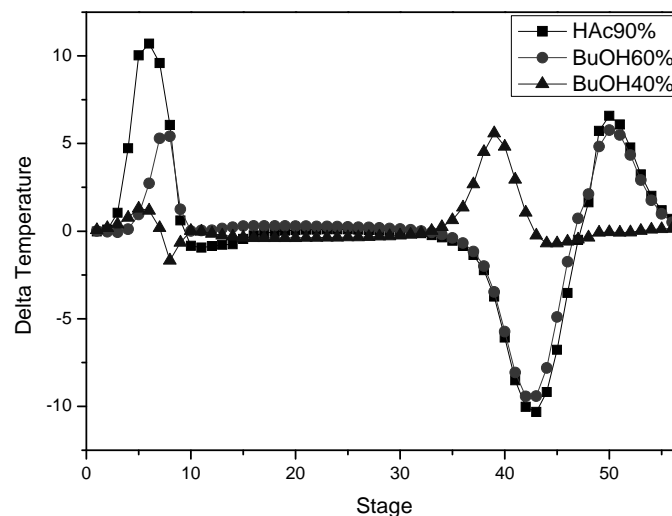


圖 4-14：反應蒸餾塔閉環靈敏度分析結果

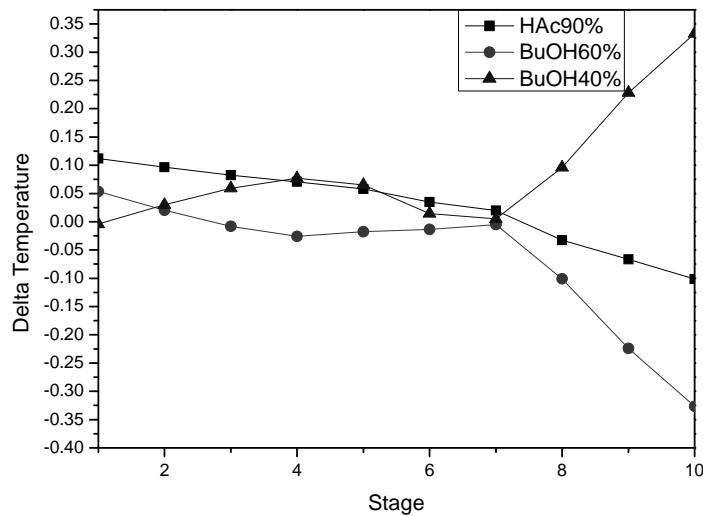


圖 4-15：汽提塔閉環靈敏度分析結果

在閉環靈敏度分析之後，針對反應蒸餾塔第 10 板與第 33 板及進料比例、塔底流量做了 RGA 配對分析，結果如式(4-6)

$$\Lambda = \begin{bmatrix} F^{RD, Bottom} & FR \\ -0.4055 & 1.4055 \\ 1.4055 & -0.4055 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T^{RD,10} \\ T^{RD,33} \end{bmatrix} \quad (4-5)$$

根據分析結果，使用進料比例控制反應蒸餾塔第 10 板，反應蒸餾塔塔底流量控制第 33 板較佳。

4.3.5 溫度控制架構分類

按照前面章節所做的兩種靈敏度分析，依照溫度控制點的不同，我們可以得到兩種控制架構(CS1~CS2)：

(1) CS1 如圖 4-16 所示，利用開環靈敏度分析結果，反應蒸餾塔使用進料比例控制第 8 板，塔底流量控制第 40 板，汽提塔使用再沸器蒸汽量控制第 7 板。

(2) CS2 如圖 4-17 所示利用閉環靈敏度分析結果，反應蒸餾塔使用進料比例控制第 10 板，塔底流量控制第 33 板，汽提塔使用再

沸器蒸汽量控制第 7 板。

之後小節便利用這兩個架構進行干擾測試，探討在動態控制方面的適用性，希望找出一個適合 Indirect Sequence 的控制策略。

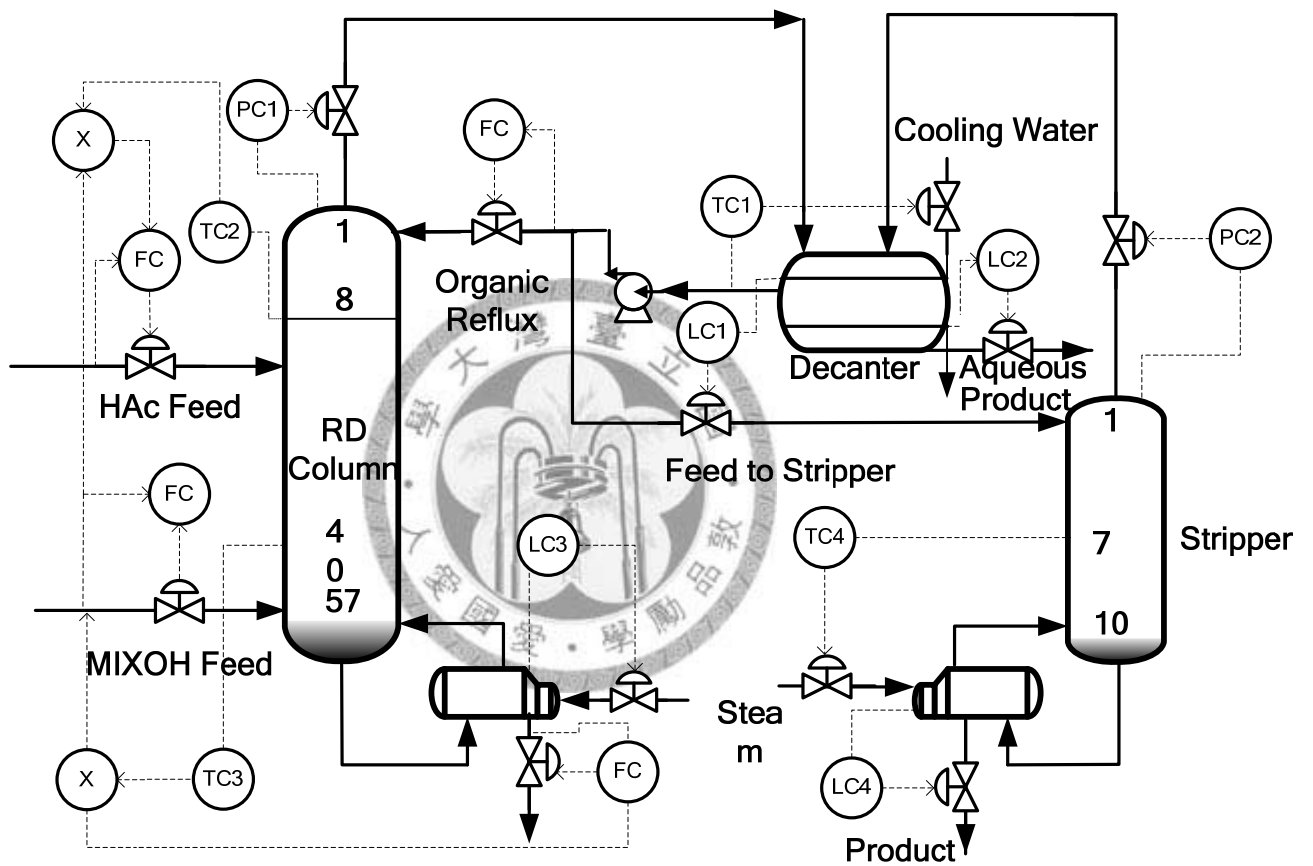


圖 4-16 : CS1 溫度控制架構

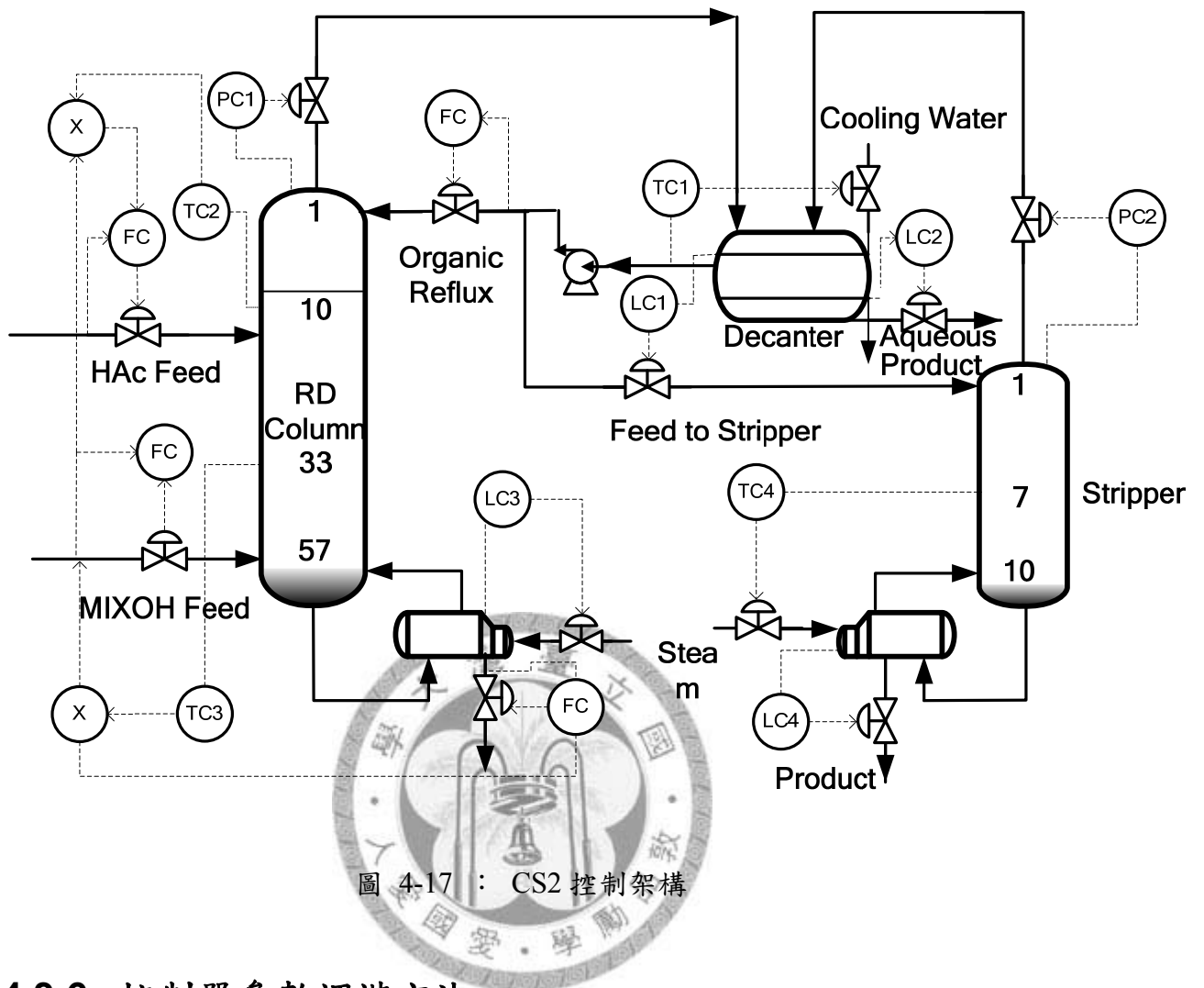


圖 4-17 : CS2 控制架構

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 ($u = u^{ss} + h$ ，其中 u^{ss} 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 ($u = u^{ss} - h$)。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：

$$K_u = \frac{4h}{\pi a} \quad (4-8)$$

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：

$$K_c = \frac{K_u}{3} \quad (4-9)$$

$$\tau_I = 2P_u \quad (4-10)$$

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。



4.4 CS1 溫度控制動態模擬結果

將得到的控制器參數套入控制器，由於組成控制為不可預知的干擾，所以首先探討：1.進料乙酸純度-10 mol% 擾動測試；2.進料混醇比例±10mol% 擾動測試；測試在不同的組成擾動之下，所設計系統的可控制性能，在產品規格可控制住的情況下，才討論進料流量±20%的干擾，所得模擬結果如下。

4.4.1 乙酸進料組成擾動測試

在一般工業上，進料組成難以保持不變，尤其是取得完全純物質之進料，所以首先針對乙酸組成擾動進行測試，於程序進行兩小時後給予擾動，在乙酸中加入 10%的水，結果如圖 4-18 所示，在溫度控制回到設定值之後，理論上進料比例至少要回到原本的 1.1 倍，但結果明顯進料比例不足，導致兩產品無法達到原本規格，所以使用 CS1 並無法對乙酸進料組成干擾有好的排除。



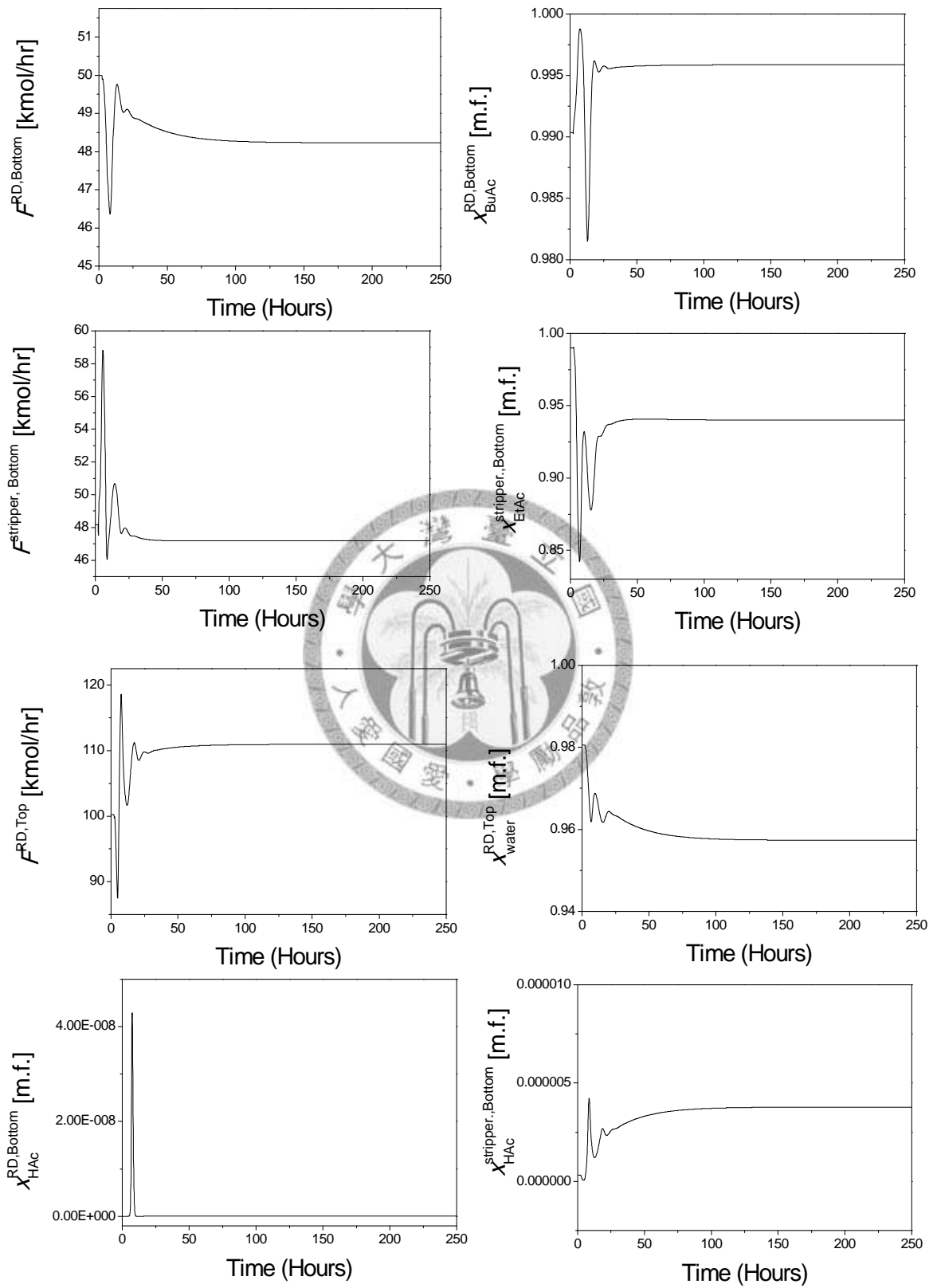


圖 4-18 : 乙酸組成擾動測試

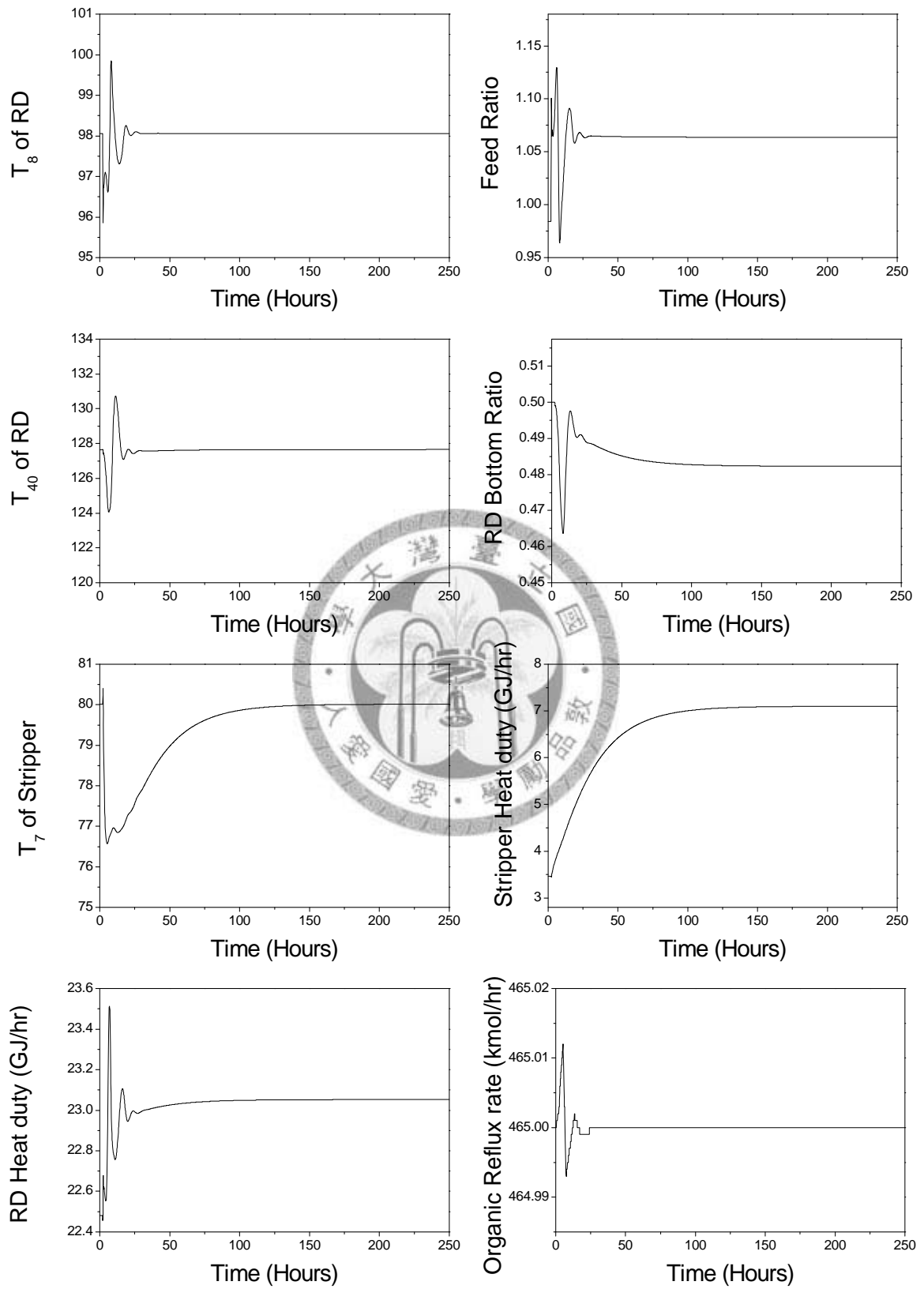


圖 4-18 : 乙酸組成擾動測試

4.4.2 混醇進料組成擾動測試

本研究中以一比一混醇比例做穩態設計，而實際我們可以得到的原料中，混醇比例並不穩定，所以我們分別對混醇比 6:4(乙醇多)及 4:6(丁醇多)的擾動進行測試，於程序進行兩小時後進行給予擾動，結果如圖 4-19，丁醇比例 40%的情況下，兩產物可藉由溫度控制穩定回到規格，而丁醇比例 60%的情況下，進料比例卻會偏離化學劑量比，使產物無法回到規格，綜合進料組成擾動結果顯示，此溫度控制架構並無法承受進料組成的干擾。



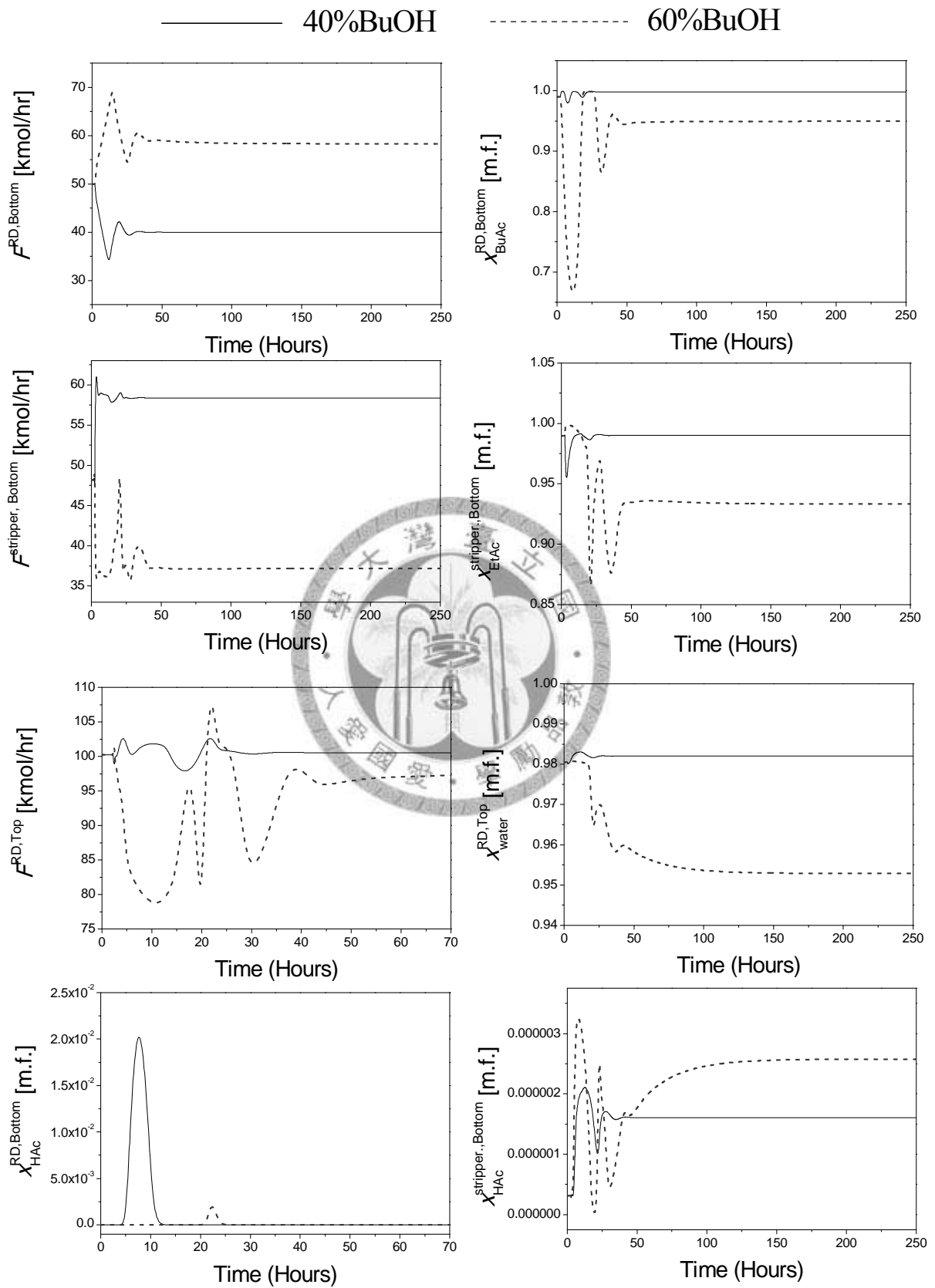


圖 4-19：混醇進料組成擾動

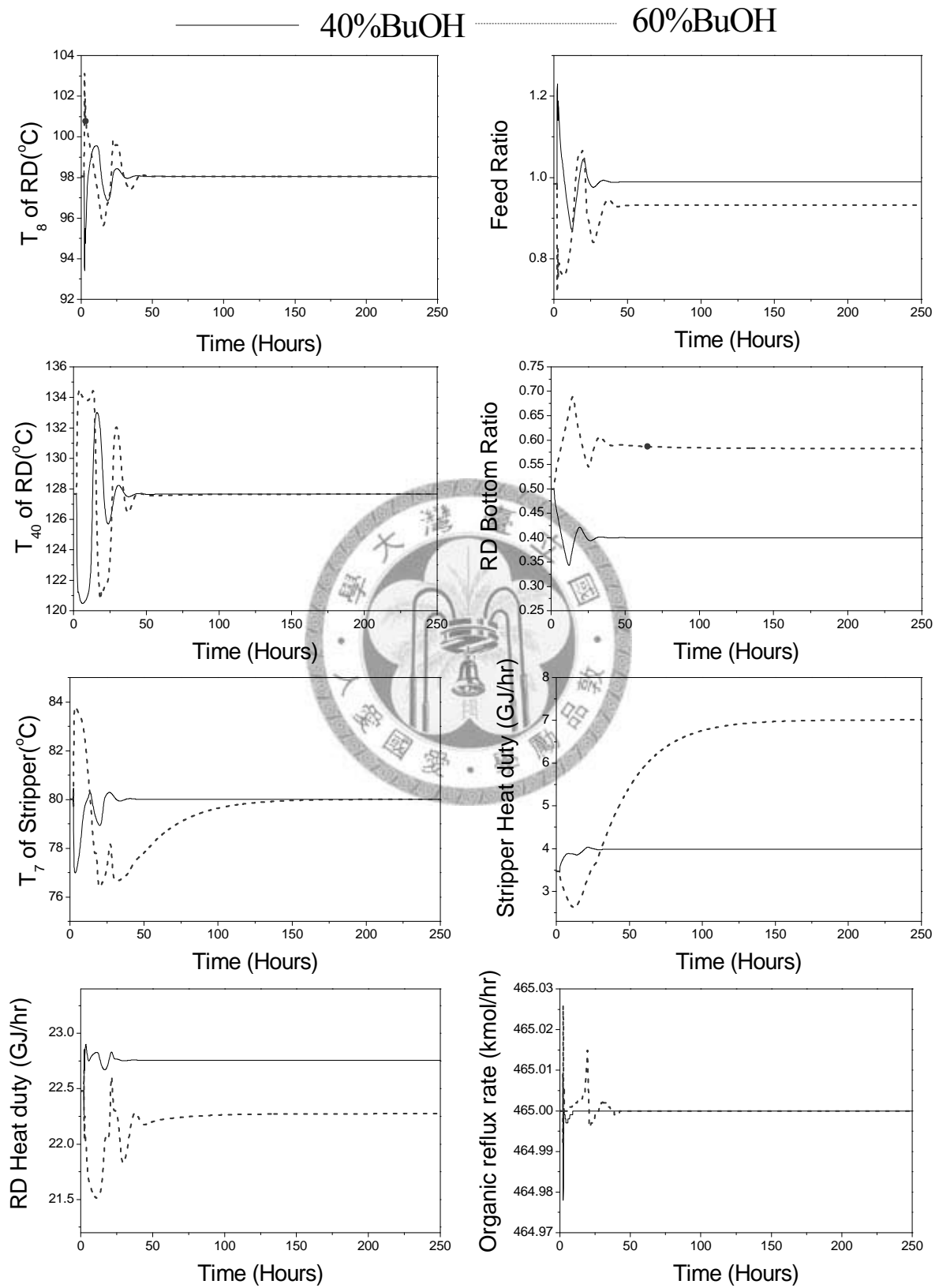


圖 4-19 : 混醇進料組成擾動測試

4.5 CS₂ 溫度控制動態模擬結果

4.5.1 乙酸進料組成擾動測試

如圖 4-20 所示，同樣於程序進行兩小時後給予擾動，由於給予的擾動使乙酸純度降低，可看見在進料比例方面有所上升，約 30 小時後整個系統達穩定，在組成方面兩產物都有過純的情況，所以在進料方面稍微高於原化學劑量比，但整體依然符合規格，整個干擾排除的情況亦算良好。



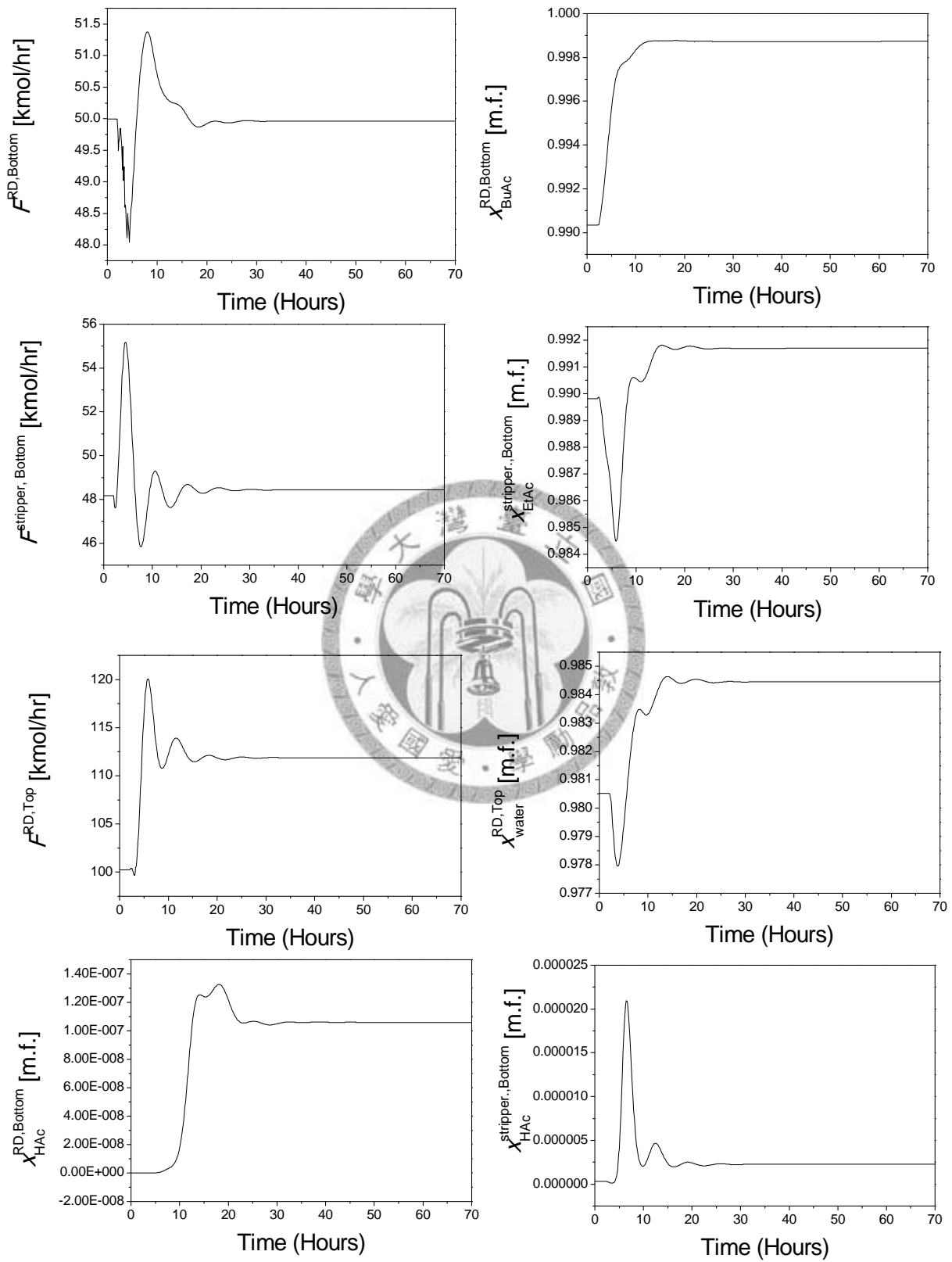


圖 4-20 : 乙酸進料組成擾動測試

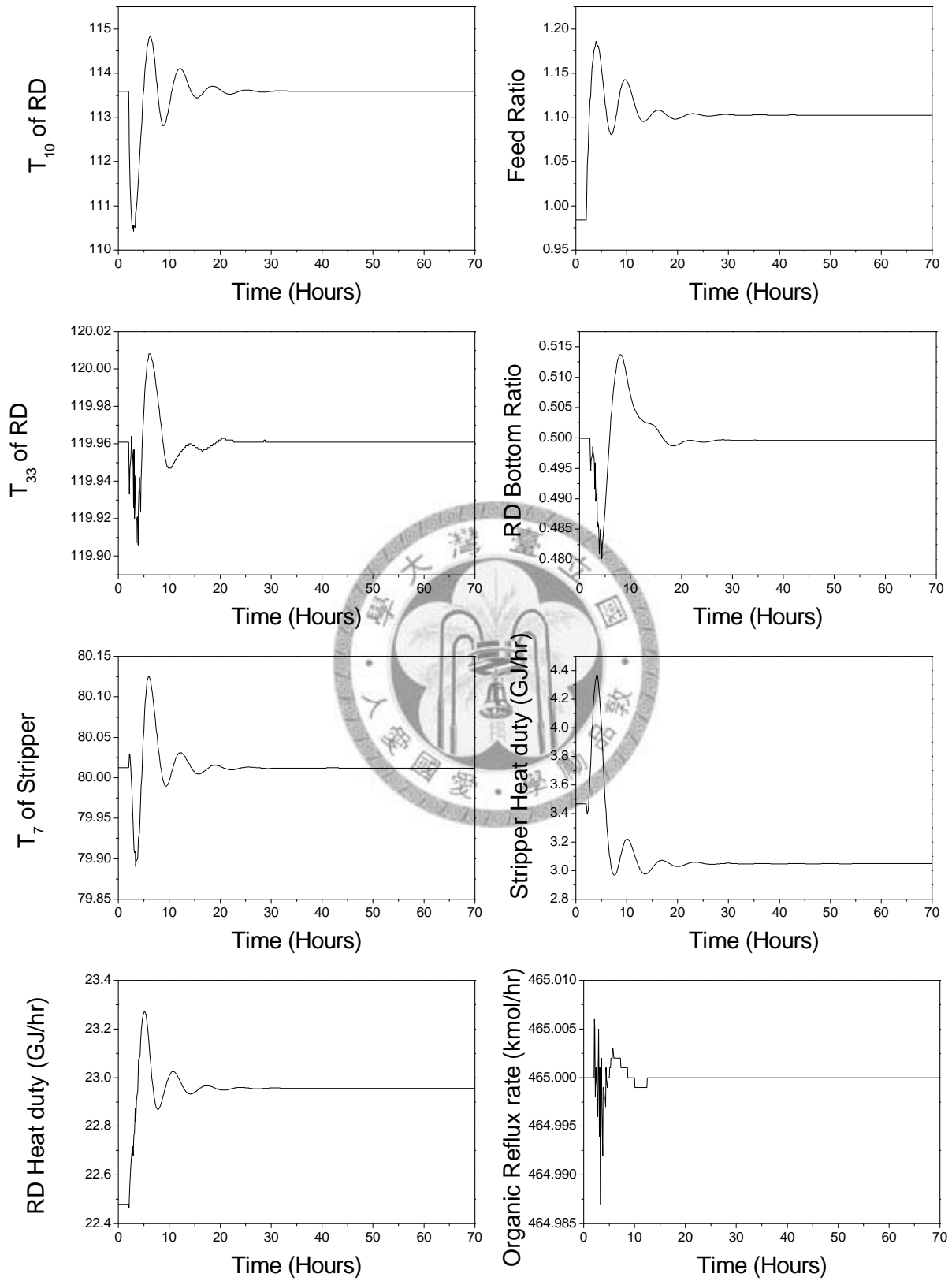


圖 4-20 : 乙酸進料組成擾動測試

4.5.2 混醇進料組成擾動測試

如圖 4-21 所示，於程序進行兩小時後進行給予擾動，在混醇比例改變的情況下，整個程序在 30 小時後達穩定，仔細觀察後發現兩個擾動後，進料組成都有穩定回到化學劑量比，所以產品也都有達到原訂規格，綜合進料組成擾動結果，CS2 比 CS1 更能承受不同進料組成變化的干擾，是一個較適合間接序列設計的控制架構。



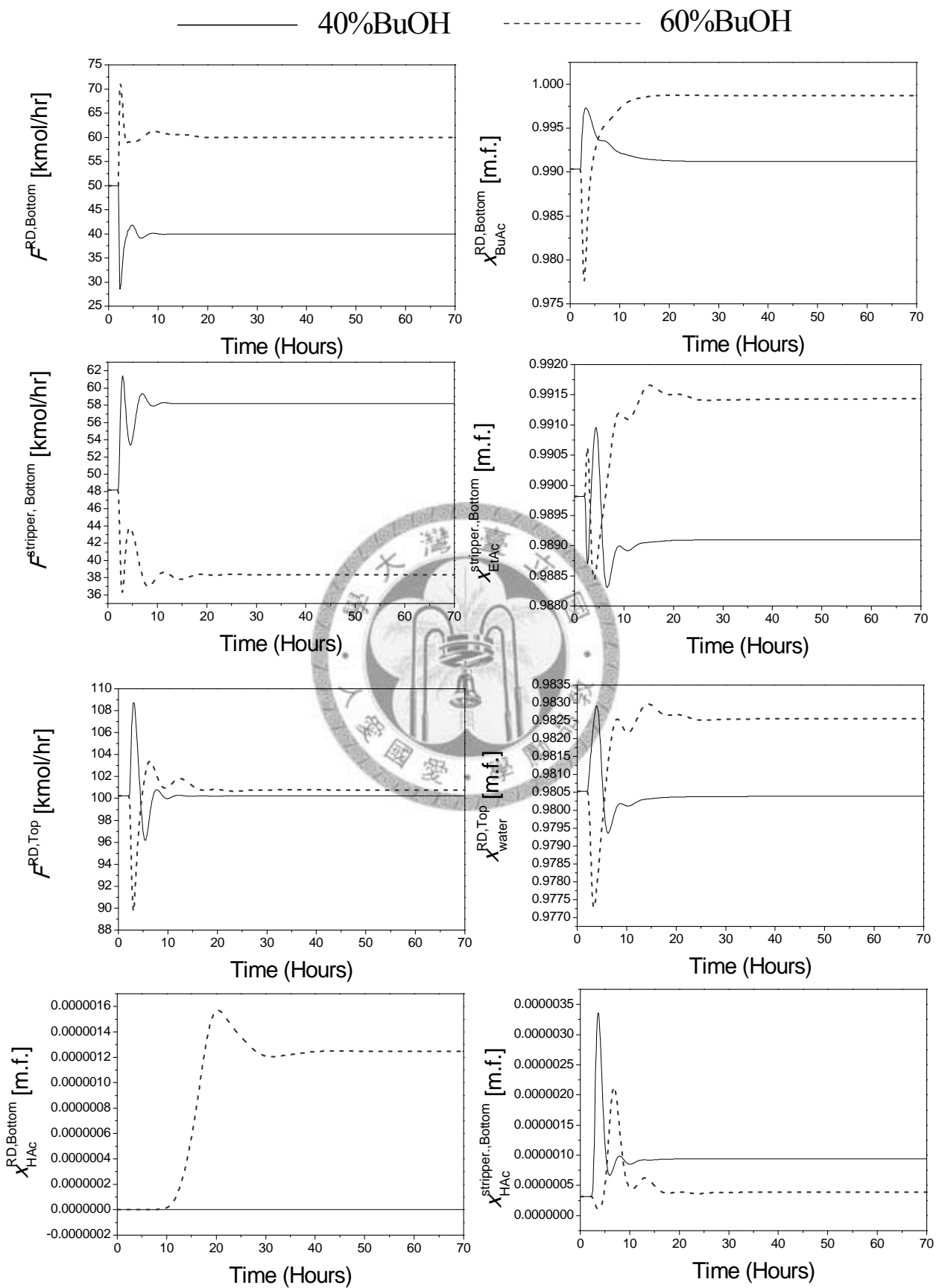


圖 4-21 : 混醇進料組成擾動測試

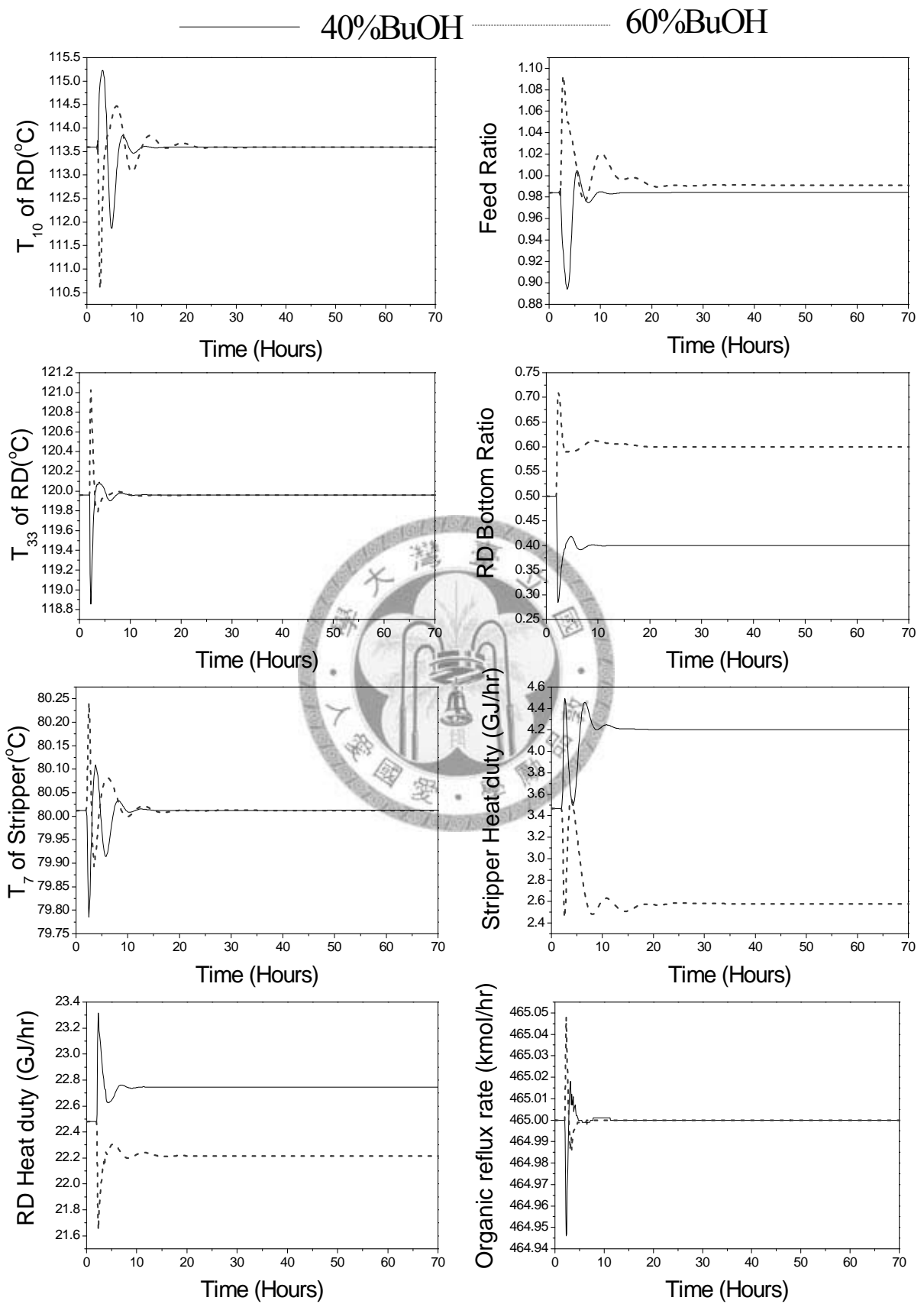


圖 4-21 : 混醇進料組成擾動測試

4.5.3 混醇進料流量擾動測試

在工廠程序中，常會因不同情況而需要做產量的增減，而進料流率直接影響到產量的增減，所以做進料干擾是非常的重要。

由於進料流率的改變是可預知的，一般我們在做進料流率的干擾時，假設無法達到產物規格，我們可以藉由改變溫度設定點或回流量來達到產物規格。所以本系統首先使用三種方法做流量干擾的測試，三種方法分別為 1.改變回流量使產物達格；2.改變溫度設定點使產物達規格；3.兩者都不改變，結果如表 4-1，可發現在兩者都不改變的情況下，進料比例完全脫離化學劑量比，產物也無法達到規格，在調整溫度設定點的情況下，雖然可維持產品規格，但並不穩定，無法剛好控制在 0.99 mol%，在過純的情況下會產生能量的浪費，而且同時控制兩個溫度設定點過於複雜，最後在改變有機回流量的情況下，可以穩定的將兩成分控制於原規格上，且做法也較簡單。

由於同時更改兩溫度設定點過於複雜，而若只改變一個溫度設定點的情況，必定選擇反應蒸餾塔第 33 板板溫，因此板溫由進料比例控制，若進料比例無法在化學劑量比上，則產物必無法到規格。改變單一溫度設定點結果如圖 4-22 所示，在 -5% 進料流率擾動的情況下，將溫度設定點調低可使進料比接近化學劑量比，但在產物乙酸丁酯濃度上升時，產物乙酸乙酯濃度也在下降，最終無法使兩產物同時達規格，而 +5% 情況下將溫度設定點升高可使進料比接近化學劑量比，但提升幅度過低，且達 117 度後產物產物乙酸乙酯濃度有下降的現象，一樣無法使兩產物同時達規格，所以改變單一溫度設定點並無法將進料流率干擾時所產生的濃度偏差調回。

表 4-1：混醇進料流量擾動比較

	Base case	Orangnic reflux rate change		Temperture set point change		No change	
		+20%	-20%	+20%	-20%	+20%	-20%
Feed ratio	0.984	0.985	0.982	0.99	0.988	0.83	1.64
RD heat duty	22.48	26.21	18.59	23.4	21.59	22.8	21.5
stripper heat duty	3.467	3.982	2.9	3.29	2.8	4.02	3.3
Orangnic reflux rate	465	537.8	388.2	465	465	465	465
$X_{BuAc}^{RD,Bottom}$ (m.f.)	0.99	0.99	0.99	0.99	0.999	0.695	0.43
$X_{EtAc}^{Stripper,Bottom}$ (m.f.)	0.9898	0.99	0.9896	0.992	0.99	0.989	0.987
T_{10} of RD (°C)	113.59	113.59	113.59	115.6492	115.3	113.59	113.59
T_{33} of RD (°C)	119.96	119.96	119.96	117	122	119.96	119.96
T_7 of Stripper (°C)	80.01	80.01	80.01	80.01	80.01	80.01	80.01
$F^{RD,Bottom}$ (kmol/hr)	49.995	59.99	39.99	59.85	39.99	61.71	92.82
$F^{Stripper,Bottom}$ (kmol/hr)	48.174	58	38.41	58.89	38.48	56.48	38.09
$F^{RD,Top}$ (kmol/hr)	100.23	120.2	80.1	120.4	80.57	101.8	80.56
$X_{HAc}^{RD,Bottom}$ (m.f.)	5.24E-12	1.5E-11	1.2E-12	1.3E-10	2.3E-05	1.E-16	0.405
$X_{HAc}^{Stripper,Bottom}$ (m.f.)	3.17E-07	3.5E-07	3.7E-07	4.5E-05	1.4E-06	6.9E-07	4.2E-07

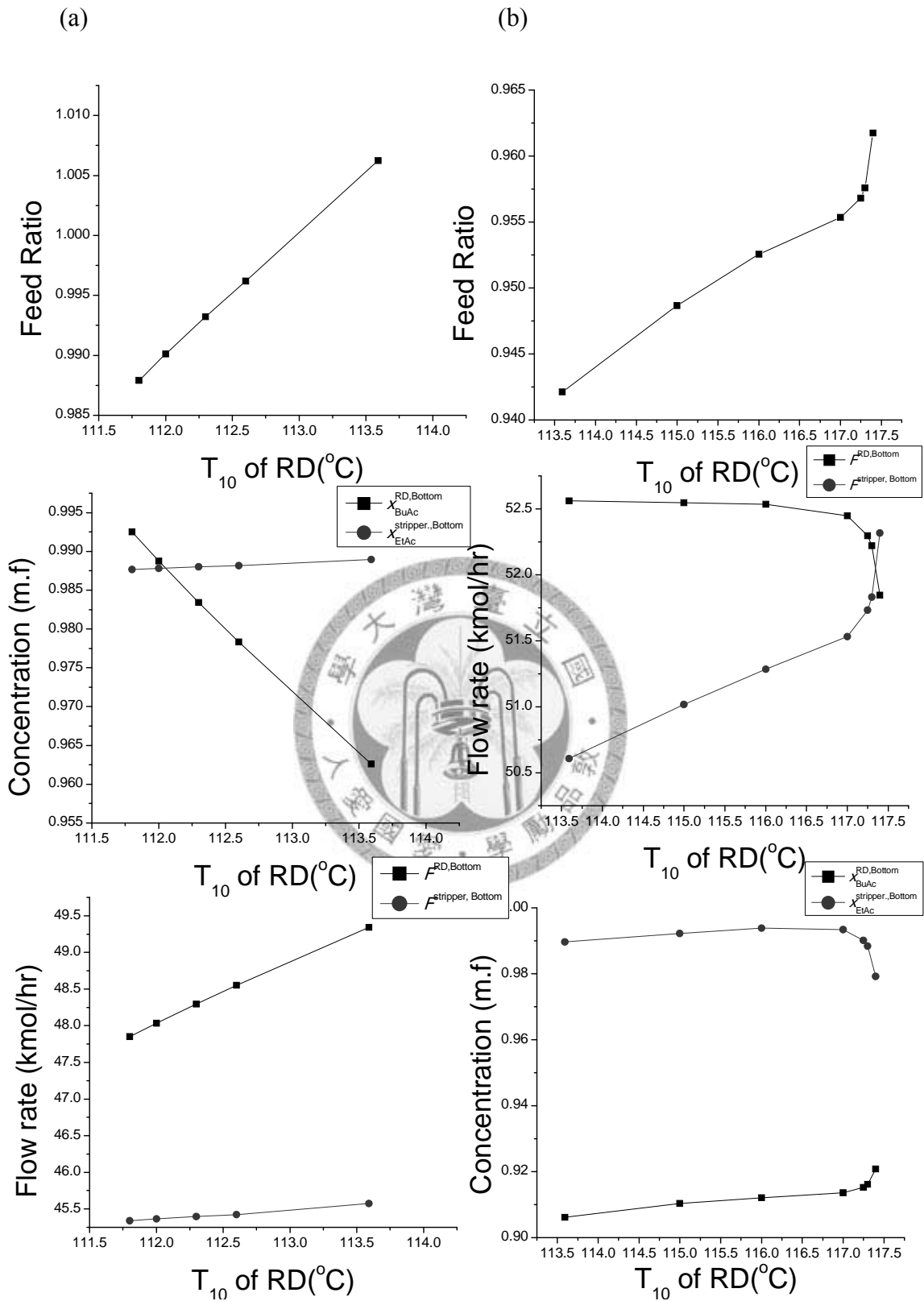


圖 4-22 : 進料流量擾動測試下改變反應蒸餾塔第 10 板
溫度設定值關係圖(a)-5% (b)+5%

由於改變溫度設定點的方式太複雜，最後選用改變有機相回流量做為進料流率干擾後，濃度偏差調整的變數。接著觀察在不同程度進料流率干擾下所需的有機相回流量，如圖 4-23 所示，整個濃度看起來與進料流量有線性關係，而±20%進料流率干擾的結果如圖 4-24，整個程序約在 15 小時達到穩定，使用有機相回流量調整產品純度也有效的將產品純度控制在所需規格，整體進料流率干擾排除也算非常良好。

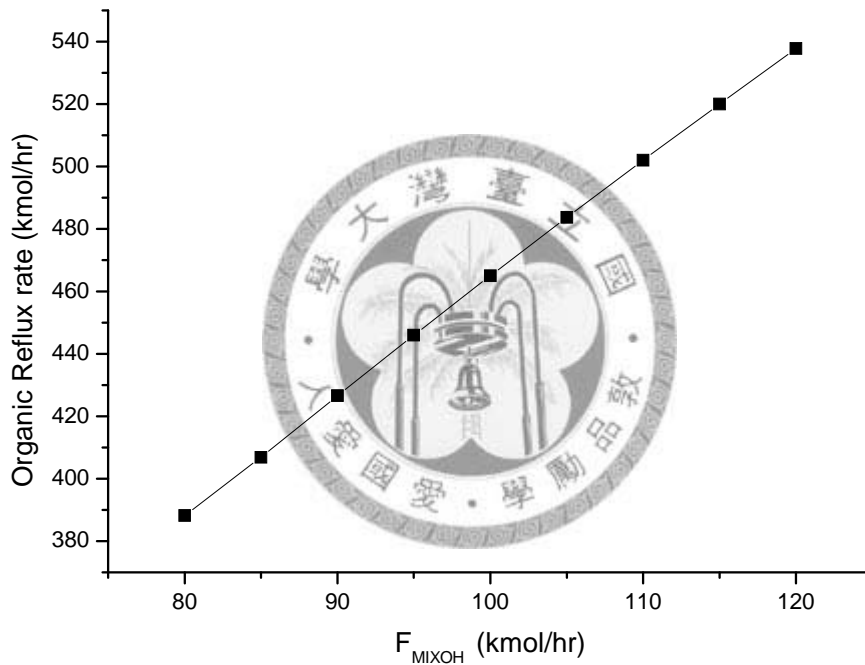


圖 4-23 : 混醇進料流率與所需有機相回流量關係圖

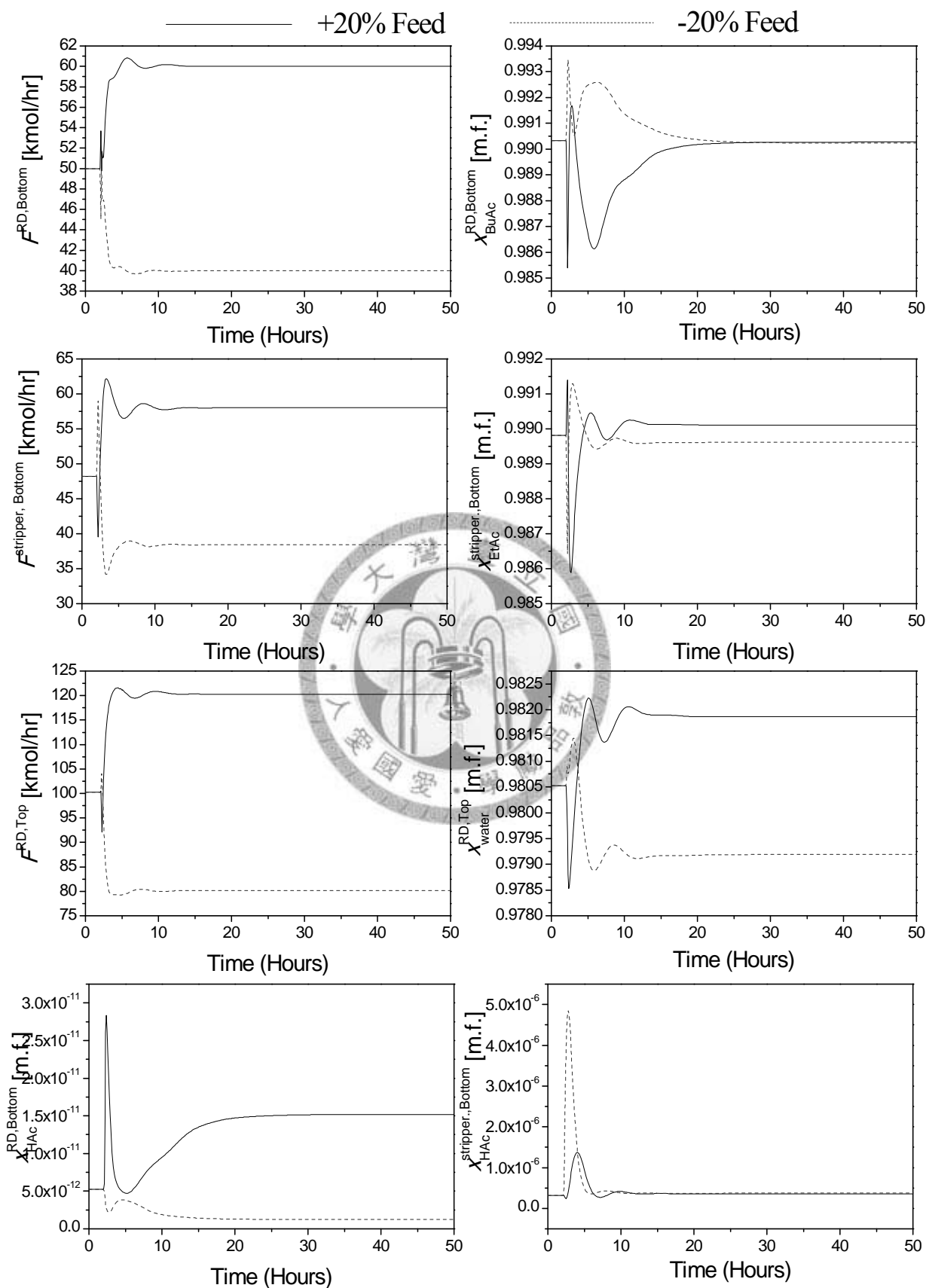


圖 4-24 : 混醇進料流率擾動測試

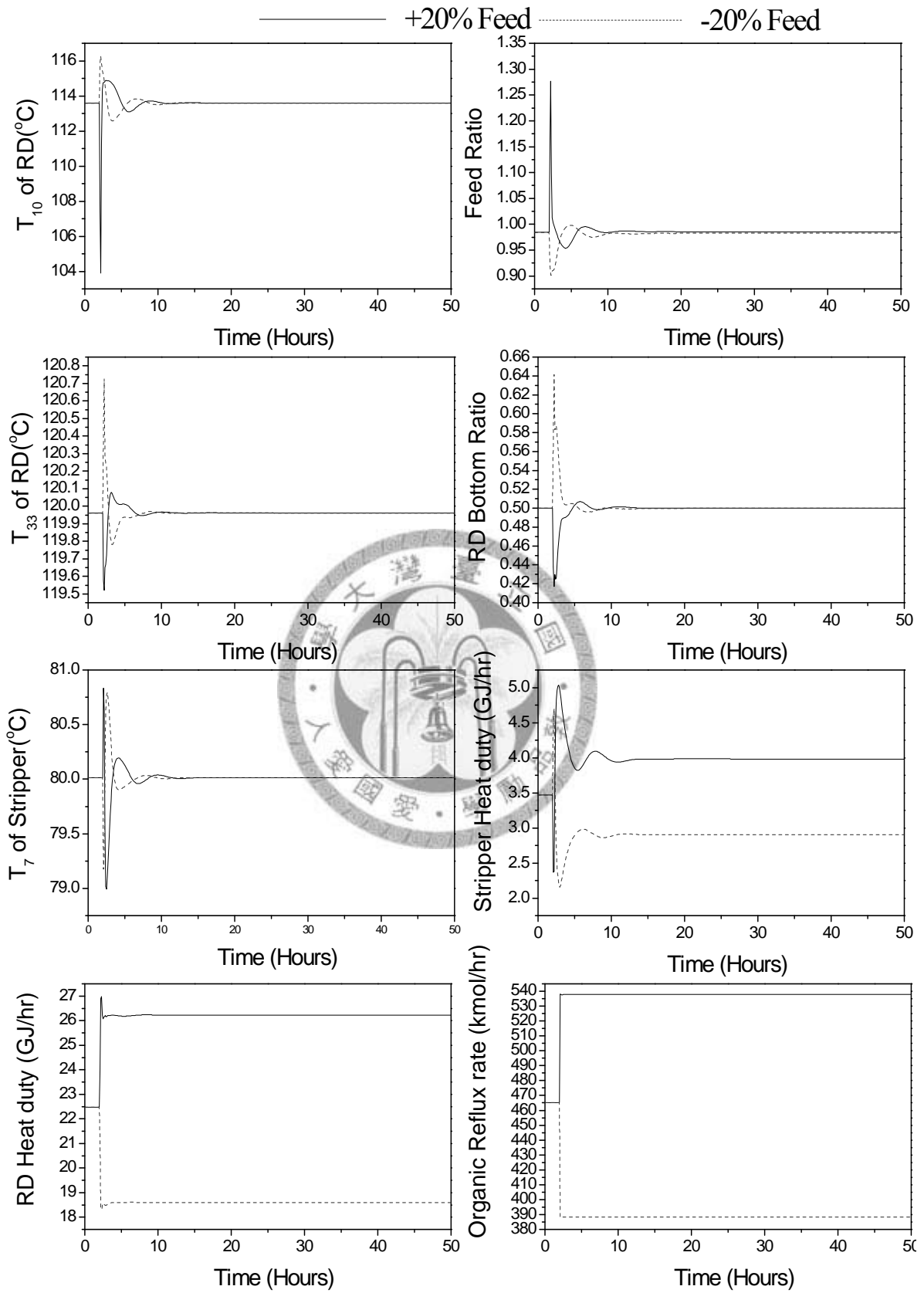


圖 4-24 : 混醇進料流率擾動測試

5 結論

本研究結合熱力學和反應動力學基礎數據之建立，探討混合乙、正丁醇酯化反應蒸餾可行性架構，比較各架構之優缺點後，以年總成本為基準，選出一最佳程序並最適化此程序的設計與其控制策略，據以未來放大設計之參考。

綜合以上各節，比較重要的結果和推論如下所示：

穩態設計方面，提出「先分離後反應」及「先反應後分離」兩種思考方向。在先分離架構方面雖然混醇分離容易，但需要總塔數較多，在設備成本及佔地面積方面都較為吃虧，所以無法做為最佳設計。

「先反應後分離」方面可分為直接序列設計和間接序列設計兩種組態；直接序列設計採用類似於 Cooke and Yeomans 等人(1975)的三根塔設計，但最後結果因丁醇反應不易及有再混合效應，導致最後能耗過高，而間接序列設計卻沒有再混合效應及丁醇不易反應兩個缺點，在能耗，年總成本及產量方面也是三個設計中最佳的，所以最後使用間接序列設計做為穩態設計的最佳架構。


在動態模擬探討中，使用了兩種庫存環路做測試，但利用塔底流量控制反應蒸餾塔塔底液位的方式會出現多重穩態的現象，所以最後反應蒸餾塔塔底液位使用再沸器蒸汽量控制。而溫度控制點的選擇方面，分別使用開環靈敏度分析及閉環靈敏度分析選擇溫度控制點；而使用開環靈敏度分析決定的溫度控制架構，無法承受進料組成的干擾，因進料比例無法回到化學劑量比而使產品達不到規格，若使用閉環靈敏度決定控制的溫度控制架構，則可在進料組成擾動及進料流率擾動的情況下，穩定的控制住產品品質，是一個比較適合間接序列設計的控制架構。

參考文獻

[中文]

- [1] 江明環，混合乙、異丙醇之反應蒸餾酯化研究，國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文 **2010**.
- [2] 吳坤立，淺談半導體產業廢水之檢驗分析，台灣環保產業，第十四期，**2002.10-11**
- [3] 李丁讚和蘇鐘輝，薄膜生物處理製藥廢水之技術，台灣環保產業，第十七期，**2003.11-13**

[英文]

- 
1. Al-Arfaj, M. and W.L. Luyben, "Comparison of alternative control structures for an ideal two-product reactive distillation column". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**. 39(9): p. 3298-3307.
 2. Al-Arfaj, M.A. and W.L. Luyben, "Plantwide control for TAME production using reactive distillation". *AIChE J.*, **2004**. 50(7): p. 1462-1473.
 3. Barbosa, D. and M.F. Doherty, "Design and Minimum-Reflux Calculations for Double-Feed Multicomponent Reactive Distillation-Columns". *Chem. Eng. Sci.*, **1988**. 43(9): p. 2377-2389.
 4. Barbosa, D. and M.F. Doherty, "Design and Minimum-Reflux Calculations for Single-Feed Multicomponent Reactive Distillation-Columns". *Chem. Eng. Sci.*, **1988**. 43(7): p. 1523-1537.
 5. Barbosa, D. and M.F. Doherty, "The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixtures". *Chem. Eng. Sci.*, **1988**. 43(3): p. 541-550.
 6. Bock, H., M. Jimoh, and G. Wozny, "Analysis of reactive distillation using the esterification of acetic acid as an example". *Chemical Engineering & Technology*,

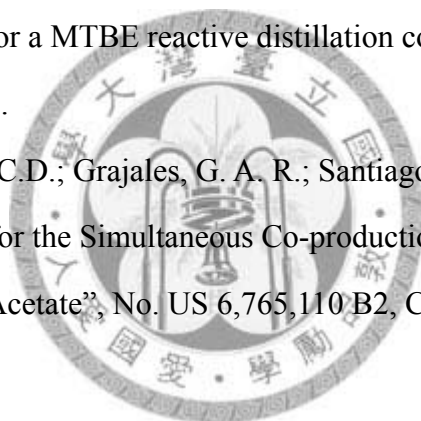
1997. 20(3): p. 182-191.
7. Burkett, R. J., and D. Rossiter, "Choosing the Right Control Structure for Industrial Distillation Columns," *Proc. of Process Control and Instrumentation*, **2000**.38
 8. Calvar, N., B. Gonzalez, and A. Dominguez, "Esterification of acetic acid with ethanol: Reaction kinetics and operation in a packed bed reactive distillation column". *Chem. Eng. Process.*, **2007**. 46(12): p. 1317-1323.
 9. Chakrabarti, A. and M.M. Sharma, "Cationic Ion-Exchange Resins as Catalyst". *React. Polym.*, **1993**. 20(1-2): p. 1-45.
 10. Chien I.L., Teng Y.P., Huang H.P., Tang Y.T., "Design and control of an ethyl acetate process: coupled reactor/column configuration". *J Process Contr*, **2005**. 15(4): p. 435-449.
 11. Cooke, N.C., Yeomans, B., "Co-production of Ethyl Acetate and n-Butyl Acetate", No. 1742/73, BP Chemicals Limited, **1975**.
ethanol catalyzed by an acidic ion-exchange resin" *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, **2001**. 25:p.569-577.
 12. Gadewar, S.B., M.F. Malone, and M.F. Doherty, "Feasible region for a countercurrent cascade of vapor-liquid CSTRs". *AIChE J.*, **2002**. 48(4): p. 800-814
 13. Gmehling, J.; Menke, J., "Azeotropic data", 2th Ed, Weinheim, **2004**
 14. Gangadwala, J.; Kienle, A.; Stein, E.; Mahajani, S., "Production of Butyl Acetate by Catalytic Distillation: Process Design Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**.43, 136-143 .
 15. Hong, G.B., M.J. Lee, and H.M. Lin, "Liquid-liquid equilibria of ternary mixtures of water+2-propanol with ethyl acetate, isopropyl acetate, or ethyl caproate". *Fluid Phase Equilib.*, **2002**. 202(2): p. 239-252.
 16. Isla, M.A. and H.A. Irazoqui, "Modeling, analysis, and simulation of a methyl tert-butyl ether reactive, distillation column". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**. 35(8): p.

- 2696-2708.
17. Jacobs, R. and R. Krishna, "Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl Tert-Butyl Ether Synthesis". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**. 32(8): p. 1706-1709.
 18. Julka, V. and M.F. Doherty, "Geometric Nonlinear-Analysis of Multicomponent Nonideal Distillation - a Simple Computer-Aided-Design Procedure". *Chem. Eng. Sci.*, **1993**. 48(8): p. 1367-1391.
 19. Kenig, E.Y., et al., "Investigation of ethyl acetate reactive distillation process". *Chem. Eng. Sci.*, **2001**. 56(21-22): p. 6185-6193.
 20. Kloker, M., et al., "Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation". *Chem. Eng. Process.*, **2004**. 43(6): p. 791-801.
 21. Lai I.K., Hung S.B., Hung W.J., Yu C.C., Lee M.J., Huang H.P., "Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetates production with azeotropic feeds". *Chem. Eng. Sci.*, **2007**. 62(3): p. 878-898.
 22. Lai I.K., Liu Y.C., Yu C.C., Lee M.J., Huang H.P., "Production of high-purity ethyl acetate using reactive distillation: Experimental and start-up procedure". *Chem. Eng. Process.*, **2008**. 47(9-10): p. 1831-1843.
 23. 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(15): p. 7186-7204.
 24. Lee, H.Y., H.P. Huang, and I.L. Chien, "Control of reactive distillation process for production of ethyl acetate". *J Process Contr*, **2007**. 17(4): p. 363-377.
 25. Lee, J.W., "Feasibility studies on quaternary reactive distillation systems". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**. 41(18): p. 4632-4642.
 26. Luyben, W.L., "Comparison of pressure-swing and extractive-distillation methods for methanol-recovery systems in the TAME reactive-distillation process". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**. 44(15): p. 5715-5725.

27. Mazzotti, M., et al., "Kinetics of liquid-phase esterification catalyzed by acidic resins". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**. 36(1): p. 3-10.
28. McCabe, W.L. and E.W. Thiele, "Graphical design of fractionating columns". *Ind. Eng. Chem.*, **1925**. 17: p. 605-611.
29. Okasinski, M.J. and M.F. Doherty, "Thermodynamic behavior of reactive azeotropes". *AIChE J.*, **1997**. 43(9): p. 2227-2238.
30. Pilavachi, P.A., et al., "Modeling and simulation of reactive distillation operations". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**. 36(8): p. 3188-3197.
31. Popken, T., L. Gotze, and J. Gmehling, "Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**. 39(7): p. 2601-2611.
32. Sanz, M.T. and J. Gmehling, "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation. Part I: Kinetics and pervaporation studies". *Chem. Eng. J.*, **2006**. 123(1-2): p. 1-8.
33. Sanz, M.T. and J. Gmehling, "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation. Part II. Study of a pervaporation reactor". *Chem. Eng. J.*, **2006**. 123(1-2): p. 9-14.
34. Sanz, M.T., et al., "Autocatalyzed and ion-exchange-resin-catalyzed esterification kinetics of lactic acid with methanol". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**. 41(3): p. 512-517.
35. Schembecker, G. and S. Tlatlik, "Process synthesis for reactive separations". *Chem. Eng. Process.*, **2003**. 42(3): p. 179-189.
36. Schmitt, M. and H. Hasse, "Chemical equilibrium and reaction kinetics of heterogeneously catalyzed n-hexyl acetate esterification". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**. 45(12): p. 4123-4132.
37. Schmitt, M. and H. Hasse, "Phase equilibria for hexyl acetate reactive distillation". *J.*

- Chem. Eng. Data*, **2005**. 50(5): p. 1677-1683.
38. Schmitt, M., et al., "Synthesis of n-hexyl acetate by reactive distillation". *Chem. Eng. Process.*, **2003**. 43(3): p. 397-409.
39. Schulz, E.; Baucer, H.; Merscher, D., "Coupled production of two esters", No. US 7,115,773 B2, Celanese Chemicals Europe GmbH, **2006**.
40. Smejkal, Q., J. Hanika, and J. Kolena, "2-methylpropylacetate synthesis in a system of equilibrium reactor and reactive distillation column". *Chem. Eng. Sci.*, **2001**. 56(2): p. 365-370.
41. Smejkal, Q., J. Kolena, and J. Hanika, "Ethyl acetate synthesis by coupling of fixed-bed reactor and reactive distillation column-Process integration aspects". *Chem. Eng. J.*, **2009**. 154(1-3): p. 236-240.
42. Sneesby, M.G., et al., "ETBE synthesis via reactive distillation .1. Steady-state simulation and design aspects". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**. 36(5): p. 1855-1869.
43. Sneesby, M.G., et al., "ETBE synthesis via reactive distillation .2. Dynamic simulation and control aspects". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**. 36(5): p. 1870-1881.
44. Song, W., et al., "Discovery of a reactive azeotrope". *Nature*, **1997**. 388(6642): p. 561-563.
45. Subawalla, H. and J.R. Fair, "Design guidelines for solid-catalyzed reactive distillation systems". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**. 38(10): p. 3696-3709
46. Sundmacher, K., G. Uhde, and U. Hoffmann, "Multiple reactions in catalytic distillation processes for the production of the fuel oxygenates MTBE and TAME: Analysis by rigorous model and experimental validation". *Chem. Eng. Sci.*, **1999**. 54(13-14): p. 2839-2847.
47. Tang, Y.T., Chen, Y.W., Huang, H.P., Yu, C.C., Hung, S.B., Lee, M.J., "Design of reactive distillations for acetic acid esterification". *AIChE J.*, **2005**. 51(6): p. 1683-1699.
48. Thurman, L. R.; Harris, J. B.; McAtee, M. R., "Coproduct of Low Molecular

- Weight Esters of Alkanols”, No. EP 0260572 A1, BASF Corporation ,**1987**.
49. Tsai, R.C., et al., "Design and Control of the Side Reactor Configuration for Production of Ethyl Acetate". *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**. 47(23): p. 9472-9484.
50. Tuchlenski, A., et al., "Reactive distillation - industrial applications, process design & scale-up". *Chem. Eng. Sci.*, **2001**. 56(2): p. 387-394.
51. Van Acker, P. E.; Mathieu, O.; Milner, R. J.; Pacynko, W.F., “Ester Co-production”, No. WO 98/42652, BP Chemicals Limited ,**1998**.
52. Venimadhavan, G., M.F. Malone, and M.F. Doherty, "Bifurcation study of kinetic effects in reactive distillation". *AIChE J.*, **1999**. 45(3): p. 546-556.
53. Wang, S.J., D.S.H. Wong, and E.K. Lee, "Effect of interaction multiplicity on control system design for a MTBE reactive distillation column". *J Process Contr*, **2003**. 13(6): p. 503-515.
54. Warner, R. J.; Murphy, C.D.; Grajales, G. A. R.; Santiago, F. J. S.; Solorzano, F. A.; Torres, J. A., “Process for the Simultaneous Co-production and Purification of Ethyl Acetate and Isopropyl Acetate”, No. US 6,765,110 B2, Celanese Chemicals Europe GmbH ,**2004**.



附錄 A TAC 計算公式

A.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)
--	-------

A.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)
---	-------

A.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)
--	-------

A.4. 塔高之計算 (L_C)

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

A.5. 蒸餾塔主體價格計算

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

where

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

A.6. 蒸餾塔塔板價格計算

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

A.7. 熱交換器裝置價格計算

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

A.8. 冷卻水價格計算

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

A.9. 蒸汽價格計算

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

where

λ_v depend on bottom temp.(F)

A.10. 觸媒計算價格 (假設觸媒壽命為三個月計算)

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

作者簡介

姓名：蔡鎮宇

出生地：台灣省台北縣

出生日：民國 76 年 1 月 9 日

學歷：臺北縣立板橋高級中學

國立中正大學化學工程學系學士

國立台灣大學化學工程所碩士

