

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

混合丁戊醇酯化反應蒸餾系統之控制架構研究

Process Control of Reactive Distillation for Esterification
of Butanol and Pentanol Mixtures



郭紘睿

Hung-Jui Kou

指導教授：黃孝平 博士

Advisor: Hsiao-Ping Huang, Ph.D.

中華民國 98 年 7 月

July, 2009



謝辭

本研究能完成最首先必須感謝吾師 黃孝平教授這兩年來的悉心指導與教誨。老師為人溫和，用語幽默但又不失嚴謹，對我待人處事有極大啟發；而我更佩服的是老師對於教學的熱忱，學生如果有不懂下課去問依然願意撥冗教到會，對於研究也是充滿熱情。然後還要感謝台科大的錢義隆教授，老師多次指點我研究的方向，提醒我所犯下的錯誤與歸納我雜亂的結論，十分感激。同時還要感謝與緬懷 余政靖教授，余老師是個治學嚴謹，卻也不失幽默的好老師，但天妒英才讓我們失去了一位敬重的長輩。另外也要感謝陳誠亮教授精湛的教學與對於本研究提供的指教，使本論文能順利完成。也特別感謝口試委員東海大學黃琦聰教授，老師為人和善且針對本研究提出字字珠璣鞭辟入裡的寶貴意見。萬分感謝以上的各位教授。

再來必須感謝李豪業學長。任何研究實務上的困難往往幾乎都靠學長解決，有時候會覺得似乎此領域學長沒有不懂的，對於學長的學問之深感到佩服。更令人佩服的是學長的為人處事是我學習的榜樣，應對進退都是如此合宜。感謝學長總是很有耐心的指導我，面對我犯下的錯誤也都不會放在心上。

另外衷心感謝實驗室各位同學與學長的幫助與照顧，實驗室就像一個大家庭一般溫暖。在此要特別感謝學弟江明璟，幫助我處理許多大大小小的事情，實在幫了我很多忙，非常感謝。

最後，我必須感謝我身邊的所有朋友，沒有你們的陪伴我不可能順利完成研究。感謝秉睿、康榮、怡秀、佳鴻、恩淑、楚暉、暉恩、雅希、兆祥等等朋友的幫助和支持。特別感謝椰風搖滾社全體幹部與社員，椰搖真的是很棒的社團，感謝你們讓我生活更豐富精彩。最終，僅以此論文獻給我的父母，感謝他們的鼓勵與栽培。



摘要

本研究根據顏琳庭[6]於 2008 提出的混合丁、戊醇酯化反應蒸餾系統之穩態設計，建構動態控制架構系統，並探討其動態響應與現象。針對前述的穩態設計架構，發現該系統擁有多重穩態現象。根據最小年度總成本計算，發現最適化操作點位於水相回流分率為 0.66 時，且該操作點正好位在一個多重穩態軌跡的轉折點上。故，推斷該最適化點並不適於進行動態控制。因此本研究決定使用較為保守的操作點來建構動態控制系統，並觀察動態響應與現象，並瞭解在較保守的操作點上是否能進行動態控制與干擾排除；接著再進一步測試介於保守點與最適化點之間的次保守點，並透過與保守點的比較找出水相回流分率與動態可操作性之間的關係。

在決定庫存控制架構環路的過程中，本研究發現傳統的庫存控制架構環路穩定範圍過小不適用於操作。因此本研究改用另一種較特殊的庫存控制架構環路(使用反應蒸餾塔再沸器負載控制反應蒸餾塔底液位而不是使用反應蒸餾塔底流量)，其穩定範圍較大足以應付動態控制需求。

根據此庫存控制環路，本研究使用溫度控制進一步建構品質控制環路：三種可能的控制架構 CS1、CS2 及 CS3 被提出，經過簡單的分析發現只有 CS3 架構足以應付混醇進料比例干擾，因此只選擇 CS3 作進一步探討。由奇異值分解法(SVD)與相對增益矩陣(RGA)等分析決定品質控制器配對，並利用自動變異調諧方法(ATV)配合 Tyreus 與 Lyben[22]的調諧規則調諧控制器參數。模擬結果顯示，該架構應付進料組成變化干擾與鍊量干擾的整體動態響應表現很好。故在水相回流分率等於 0.7 之保守點使用 CS3 控制架構可得到很好得動態控制效果。

關鍵字：反應蒸餾塔、混醇酯化反應、控制架構、多重穩態、階梯測試



Abstract

The objective of this work is to design a feasible control system for the esterifications process of mixed butanol and pentanol (Yen, 2008[6]). It is found that the abovementioned process has a steady-state bifurcation. The optimal operating condition at the aqueous split ratio (abbrev ASR) of 0.66, which minimizes the total annual cost (TAC), is a turning point on the bifurcation trajectory. Thus, the optimal point at ASR of 0.66 is not feasible for designing control system. A more conservative ASR (i.e. 0.75) for control system design is thus used.

In constructing the inventory loops, it is found that the stable range of the traditional inventory loops is too small to operate. Thus, an alternative design, which uses reboiler duty of RD column to control the RD sump level, is used. The results from simulation show that good performance in both dynamic response and range of disturbance management can be achieved with this chosen ASR at 0.75.

After fixing the inventory loops, temperature control loops are designed to control the quality of products. Three control schemes (CS-1, CS-2, CS-3) with Multi-loop control are thus proposed. By simple analyses, it is found that only CS-3 is feasible for disturbance rejection. As a consequence, CS-3 only is taken for further study. Controller pairing is determined by using the SVD and RGA analyses, and controller parameters are tuned by using ATV test with Tyreus and Luyben's tuning rules[22]. Disturbances from feed rate, feed composition changes are used to test the control performance. Simulation results show that at ASR of 0.75, the control scheme CS-3 works well in all aspects.

Keywords: Reactive distillation, esterification, control scheme, multi steady-state, bifurcation, step change.



目錄

謝辭	I
摘要	III
Abstract	V
目錄	VII
圖索引	IX
表索引	XII
1. 緒論	1
1.1. 前言	1
1.2. 文獻回顧	2
1.3. 研究動機與目的	4
1.4. 組織章節	5
2. 混醇酯化系統穩態設計之回顧	6
2.1. 前言	6
2.2. 穩態設計之流程簡介	6
2.2.1. 先分離後反應程序	7
2.2.2. 先反應後分離程序	9
2.2.3. Direct Sequence 架構	11
2.2.4. Indirect Sequence 架構	13
2.3. 最適化之穩態設計結果與討論	17
2.4. 多重穩態現象	18
3. 動態控制之模擬 Case I (ASR=0.75)	23
3.1. 前言	23
3.2. 控制環路設計	23
3.3. 庫存控制環路架構探討	24
3.3.1. 庫存控制環路 Inventory A	24
3.3.2. 庫存控制環路 Inventory A 之穩定性	26
3.3.3. 庫存控制環路 Inventory B 及其穩定性	31
3.4. 控制點與操作變數之決定	39
3.4.1. 操作變數分析	39
3.4.2. 開環路靈敏度分析	40
3.4.3. NRG 與 SVD 分析	42
3.4.4. 閉環路靈敏度分析	45
3.5. 品質控制環路架構探討	47
3.5.1. 控制架構分類(CS1~CS3)	47
3.5.2. 系統承受之干擾	50
3.6. CS1 兩點溫度控制	50
3.7. CS2 三點溫度控制	50
3.8. CS3 三點溫度控制	50
3.8.1. 控制器參數調諧方法	52

3.8.2.	CS3 初步動態模擬結果	54
3.8.3.	CS3 架構之品質控制器參數調整	58
3.8.4.	CS3 最終動態模擬結果	67
4.	動態控制之模擬 Case II (ASR=0.7)	74
4.1.	前言	74
4.2.	控制點與操作變數之決定	74
4.2.1.	開環路靈敏度分析	74
4.2.2.	NRG 與 SVD 分析	76
4.2.3.	閉環路靈敏度分析	78
4.3.	動態模擬結果	79
4.3.1.	控制器參數調諧方法	79
4.3.2.	初步動態模擬結果	83
4.3.3.	品質控制環路參數調整	87
4.3.4.	最終動態模擬結果	91
5.	Case I 與 Case II 之結果比較	95
5.1.	年度總成本與水相回流分率之關係	95
5.2.	Case I 與 Case II 之動態響應比較	96
5.3.	緩步階梯式干擾極限測試	97
6.	結論	107
附錄 A	TAC 計算公式	108
附錄 B	酯化反應熱力學及動力學模式	110
附錄 C	符號與縮寫說明	114
參考文獻	116

圖索引

圖 1-1	反應性蒸餾塔結構圖	2
圖 2-1	「先分離後反應」之流程圖	7
圖 2-2	Direct 及 Indirect Sequence 的反應蒸餾塔差異示意圖	9
圖 2-3	Direct Sequence 架構示意圖	10
圖 2-4	Indirect Sequence 的有機相回流架構示意圖	10
圖 2-5	Indirect Sequence 的水相回流架構示意圖	10
圖 2-6	Direct Sequence 之最適化結果	12
圖 2-7	Indirect Sequence-「有機相回流」初步流程圖	14
圖 2-8	Indirect Sequence-「水相回流」初步流程圖	14
圖 2-9	Indirect Sequence-「水相回流」之最適化流程圖	16
圖 2-10	水相回流最適化架構反應蒸餾塔濃度分佈圖 case α	18
圖 2-11	水相回流最適化架構應蒸餾塔濃度分佈圖 case β	18
圖 2-12	BuAc 出料的 HAc 濃度對 ASR 之圖	20
圖 2-13	AmAc 出料濃度對 ASR 之圖	20
圖 2-14	BuAc 出料濃度對 ASR 之圖	21
圖 2-15	反應蒸餾塔再沸器負載對 ASR 之圖	21
圖 3-1	庫存控制環路架構 Inventory A	25
圖 3-2	Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(產品濃度變化)	27
圖 3-3	Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(反應蒸餾塔進出料流量、塔頂壓力與塔底液位控制環路)	28
圖 3-4	Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(蒸餾塔頂回流鼓液位、塔頂壓力與塔底液位控制環路)	29
圖 3-5	Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(分相槽進出料流量及液位控制環路)	30
圖 3-6	庫存控制環路架構 Inventory B	32
圖 3-7	Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(產品濃度變化)	34
圖 3-8	Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(反應蒸餾塔進出料流量、塔頂壓力與塔底液位控制環路)	35
圖 3-9	Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(蒸餾塔頂回流鼓液位、塔頂壓力與塔底液位控制環路)	36
圖 3-10	Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(分相槽進出料流量及液位控制環路)	37
圖 3-11	Inventory A 與 Inventory B 的比較示意圖	38
圖 3-12	開環路靈敏度分析	41
圖 3-13	反應蒸餾塔(上)與蒸餾塔(下)的 NRG 結果	43
圖 3-14	反應蒸餾塔與蒸餾塔的 SVD 結果	44
圖 3-15	固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下反應蒸餾塔之溫度變化	46
圖 3-16	固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾蒸餾塔之溫度變化	46

圖 3-17	: F_b 與 D_{Qr} 溫度控制環路閉環下 FR 之靈敏度分析	46
圖 3-18	: 3 種可能的控制架構示意圖	48
圖 3-19	: CS3 控制架構圖	51
圖 3-20	: CS3 進行 10% 進料酸純度干擾結果	55
圖 3-21	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 混醇進料流量干擾結果	56
圖 3-22	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 進料混醇比例干擾結果	57
圖 3-23	: 將 FR 溫度控制環路以值 0.5 調鬆(進料酸純度干擾)	59
圖 3-24	: 將 F_b 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)	60
圖 3-25	: 將 D_{Qr} 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆與未調鬆之比較	61
圖 3-26	: 將 TC2 分別以 0.5(虛線)與 1/3(實線)進行調鬆之比較	62
圖 3-27	: TC2 以 0.5 調鬆與 F_b 以 0.5 調鬆且 FR 以 2 倍加緊之比較	63
圖 3-28	: TC2 以 0.5 調鬆且 TC1 以 2 倍加緊(混醇進料流量干擾)	64
圖 3-29	: TC2 以 0.5 調鬆與 TC2 以 0.5 調鬆且 TC3 以 2 倍加緊之比較	65
圖 3-30	: TC2 以 0.5 調鬆且 TC3 以 2 倍加緊之比較 (混醇進料流量干擾)	66
圖 3-31	: CS3 進行 10% 進料酸純度干擾結果	68
圖 3-32	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 混醇進料流量干擾結果	69
圖 3-33	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 進料混醇比例干擾結果	70
圖 3-34	: CS3 最大可承受干擾: -15% 進料酸純度干擾結果	71
圖 3-35	: CS3 最大可承受干擾: +25%, -15% 混醇進料流量干擾結果	72
圖 3-36	: CS3 進行 +40%, -30% 進料混醇比例干擾結果	73
圖 4-1	: ASR=0.7 開環路零敏度分析	75
圖 4-2	: 反應蒸餾塔與蒸餾塔的 NRG 圖	76
圖 4-3	: ASR=0.7 之 SVD 結果	77
圖 4-4	: ASR=0.7 固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下反應蒸餾塔溫度變化	78
圖 4-5	: ASR=0.7 固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下蒸餾塔之溫度變化	78
圖 4-6	: F_b 與 D_{Qr} 溫度控制環路閉環下 FR 之靈敏度分析	79
圖 4-7	: CS3 控制架構圖(ASR=0.7)	80
圖 4-8	: CS3 進行 10% 進料酸純度干擾結果	84
圖 4-9	: CS3 進行 +10% 及 -3% 混醇進料流量干擾結果	85
圖 4-10	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 進料混醇比例干擾結果	86
圖 4-11	: 將 FR 控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)	88
圖 4-12	: 將 F_b 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)	89
圖 4-13	: 將 D_{Qr} 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)	90
圖 4-14	: CS3 進行 10% 進料酸純度干擾結果	92
圖 4-15	: CS3 進行 +10% 及 -3% 混醇進料流量干擾結果	93
圖 4-16	: CS3 進行 $\pm 10\%$ 進料混醇比例干擾結果	94
圖 5-1	: 年度總成本與水相回流分率之關係	95

圖 5-2	: 總再沸器負載與水相回流分率之關係	95
圖 5-3	: 產品濃度與水相回流分率之關係	96
圖 5-4	: ASR=0.75 酸進料純度干擾極限測試	98
圖 5-5	: ASR=0.7 酸進料純度干擾極限測試	99
圖 5-6	: ASR=0.75 混醇進料流量干擾極限測試	101
圖 5-7	: ASR=0.7 混醇進料流量干擾極限測試	102
圖 5-8	: ASR=0.75 混醇進料比例干擾極限測試	104
圖 5-9	: ASR=0.7 混醇進料比例干擾極限測試	105



表索引

表 2-1：「先分離後反應」之最適化設計結果.....	8
表 2-2：Direct Sequence 最適化穩態模擬結果	11
表 2-3：Indirect Sequence-「水相回流」最適化穩態模擬結果	15
表 2-4：所有架構的 TAC 及能源消耗比較.....	17
表 3-1：Inventory A 的控制器參數列表	26
表 3-2：Inventory B 的控制器列表	33
表 3-3：每個操作變數最佳的控制板數	45
表 3-4：3 種控制架構的操作變數	47
表 3-5：ATV 方法求得的 CS3 品質控制環路控制參數	53
表 3-6：庫存控制環路控制器參數	53
表 3-7：CS3 品質環路控制器最終參數.....	67
表 4-1：ATV 方法求得的 CS3 品質控制環路控制參數	81
表 4-2：ASR=0.75 之庫存控制環路架構 Inventory B 參數列表	82



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。反應蒸餾塔在結構上由上而下可分成精餾段 (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，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。而根據勒沙特列原理 (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。故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之相行為，使產品更易分離出來，可克服一般傳統蒸餾的共沸物蒸餾問題。

綜合以上，反應蒸餾塔主要具有以下優點：

1. 此裝置為結合反應器和蒸餾塔故降低設備成本。
2. 因程序不斷的進行分離操作，可增加化學反應之轉化率，減少副反應的發生，提高反應的選擇率。
3. 若為放熱反應則可充分地利用反應熱，減少再沸器蒸汽量;若為吸熱反應，則可減少冷凝器中冷卻水使用量。
4. 可克服共沸點的限制，簡化分離程序。

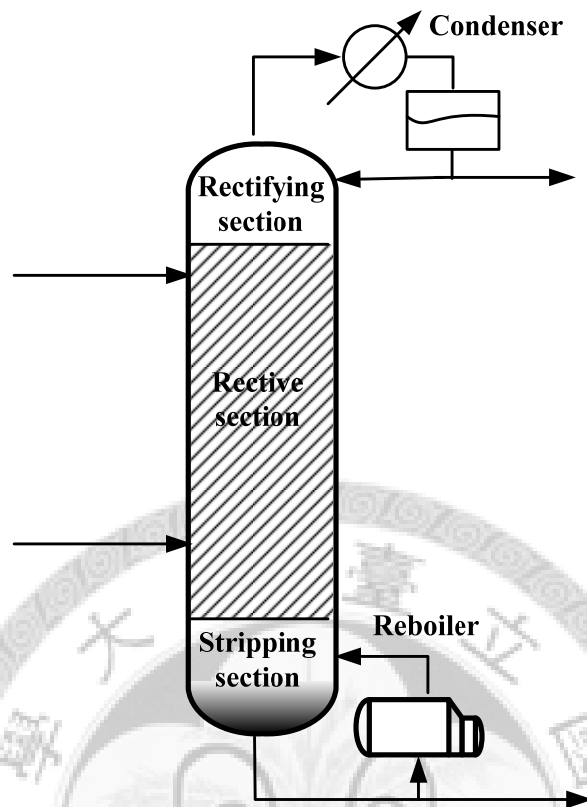
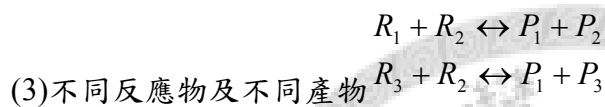
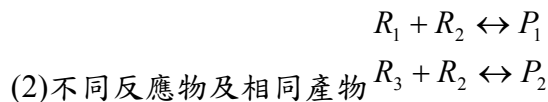
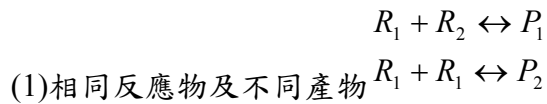


圖 1-1：反應性蒸餾塔結構圖

1.2. 文獻回顧

Backhaus[10]於 1921 便曾發表過美國專利，針對乙酸甲酯製程所提出有關反應性蒸餾技術的概念，但在早期並未受到重視。直到 1983 年，美國工程師 Agreda 等人[7]開發出乙酸甲酯之均相反應性蒸餾製程，將原本需要一個反應器及九個蒸餾塔才能純化的乙酸甲酯製程轉成只需一個反應蒸餾塔即可達到，大幅降低乙酸甲酯的生產成本，使得反應性蒸餾技術的開發逐漸受到重視。許多研究學者對於反應性蒸餾系統的特性及穩態分析做深入的研究，例如：Barbosa 與 Doherty[11]；Al-Arfaj 與 Luyben[8]；Pöpken 等人[27]；Tuchlenski 等人[37]；Smejkal 等人[29]。但反應蒸餾技術因同時包含分離程序與化學反應之間的交互作用，使系統具有高度的非線性行為，增加了系統之操作與控制的困難性，顯示探討反應蒸餾系統動態之重要性。Al-Arfaj 和 Luyben[8]整理動態控制相關文獻，並提出六種控制架構並探討其對反應性蒸餾系統之適用性。

若將反應蒸餾製程以反應動力式來分類，可包含一階段可逆性反應 (reversible reaction)、二階段連續反應 (series reaction) 以及二階段平行反應 (parallel reaction)。其中，研究二階段平行反應反應蒸餾系統又可分為三種，分別是：



第一種類型和第二種類型主要是醚化反應居多，第三種類型以酯化反應為主。第一種類型例如 MTBE (methyl tert-butyl ether) 製程 (Jacobs 與 Krishna[20]; Isla 與 Irazoqui[19]; Sundmacher 等人[34]; Wang 等人[39])，和 ETBE (ethyl tert-butyl ether) 製程 (Sneesby 等人[30&31])，其同時進行異丁烯 (isobutene) 醚化反應和聚合反應。第二種類型例如 TAME (tert-amyl-methyl ether) 製程 (Subwalla 與 Fair[33]; Al-Arfaj 與 Luyben[9]; Luyben[24])，主要是二甲基一丁烯 (2-methyl-1-butene) 與二甲基二丁烯 (2-methyl-2-butene) 同時與甲醇行醚化反應。第三種如混合酸與單醇酯化反應製程，巫衍儀[3]針對混合乙酸和丙酸與甲醇之酯化反應進行反應蒸餾系統穩態設計與動態分析；或是混合醇與單酸酯化反應製程，混合異丙醇和丁醇 (Thurman 等人[36])、混合乙醇或正丁醇 (Cooke 與 Yeomans[15]; Van acker 等人[38]; Schulz 等人[28]) 與乙酸之酯化反應製程，上述混合醇酯化反應製程皆於專利提及，顯示有混醇進料實例，本研究之混合正丁、戊醇酯化系統即屬此類型。

混醇系統產生之乙酸丁酯和乙酸戊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。對於乙酸丁酯和乙酸戊酯之反應蒸餾系統相關文獻皆探討單一酯化反應之研究。在乙酸丁酯系統方面，Steinigeweg 和 Gmehling[32]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；而 Gangadwala 等人[17]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。乙酸戊酯系統方面，江

勝峰[1]探討乙酸戊酯系統反應蒸餾製程設計，Chiang 等人[14]比較反應蒸餾架構和結合反應器/蒸餾塔的架構，得反應蒸餾系統較有效率且較少的年總成本。其中，Tang 等人[35]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，其中乙酸丁酯和乙酸戊酯因有相似熱力學特性而皆屬 Type III 系統。

部份相關文獻曾對於四成份理想系統做探討，Kayma 和 Luyben[21]討論平衡常數對反應蒸餾設計變數的影響：當平衡常數較小時利於低壓操作，其最適設計需較多的反應段板數及能源使用量，故有較高年總成本；Cheng 和 Yu[13]則討論反應物與產物之相對揮發度、反應活化能、反應速率常數對反應蒸餾塔進料位置設計的影響，並針對這些設計變數的改變，將入料位置從反應段兩端移動至最適的位置可省下 6%~47%的能源，其主要是與組成與溫度的效應有關。Luyben[25]討論反應平衡常數和程序設計變數對三成份理想系統的影響，並基於當進料含有惰性物質時會影響架構設計和汽液平衡之現象，故亦觀察設計變數對於含惰性物質系統之影響。

1.3. 研究動機與目的

有些情況下會從工廠的上游得到混醇廢液的進料，例如：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液，成份包含高達 20~40%的有機溶劑，李丁讚和蘇鐘輝[2]表示其中含有乙醇、甲醇、正丁醇等化學物質；或如面板廠製造 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。在半導體產業中晶圓製程中每個步驟都大量使用有機溶劑，諸如光阻液清洗、溼像液清除、蝕刻液清除及晶圓清洗等，以確保材料表面沒有污染物和粒子，而這些醇類溶劑包含甲醇、乙醇、異丙醇等。試想將以上這些製程產生的混合廢醇溶劑回收再利用，藉由設計反應蒸餾系統行將之分離並同時酯化變成有用的有機溶劑。因此，對於混合醇酯化反應架構的可行性分析是在工業用途上重要的議題。

顏琳庭[6]於 2008 年提出一個針對混合丁戊醇同時與乙酸進行酯化作用以及分離的穩態設計系統，能夠有效的將混合的丁戊醇進料與乙酸反應後產生乙酸丁酯

與乙酸戊酯並將之分離，兩者的濃度能達到 99mol%。針對這個穩態架構由於顏琳庭並未探討到該穩態設計於動態上的操作現象，而由前述的章節說明可得知，反應蒸餾系統的動態控制是必須特別被注意的，因為其往往具有高度的非線性現象。故本文研究動機乃針對此，主要以顏琳庭提出的穩態設計架構為基礎，進一步研究延伸其上的動態現象，提出可行的控制架構，並闡明其現象，希冀能提出足夠應用在實際工廠操作的控制架構。

1.4. 組織章節

本論文分為六章，第一章為緒論，主要是簡述反應蒸餾系統與回顧相關文獻，並說明本研究之動機與簡介各章節之內容。第二章為回顧顏琳庭於 2008 年提出的穩態設計架構，作簡單的概述並闡明其中的多重穩態現象。第三章將基於此穩態設計架構去建構動態控制架構並進行模擬，基於第二章的多重穩態現象，本研究將先從較保守的操作點而非最適化操作點進行動態模擬，以確認整體控制架構的可行性，並觀察該架構的動態控制響應與產品濃度偏離程度，瞭解該系統的動態特性。第四章將會選擇次保守的操作點(離最適化點較近的點)，同樣建構動態控制環路並觀察動態響應與濃度偏離程度，瞭解該系統的動態特性。第五章將會比較第三章與第四章的結果，試圖找出動態控制結果與操作點之間的關聯性。第六章為結論，將綜合上述內容做出整篇論文的總結與討論。文中使用的縮寫或是符號可查閱附錄 C 的符號與縮寫說明。

2. 混醇酯化系統穩態設計之回顧

2.1. 前言

本章將先簡單回顧顏琳庭[6]於2008提出來的混合正丁戊醇之酯化系統穩態設計，對於穩態設計的流程做大概的介紹，以及提出穩態設計中遇到的困難及多重穩態現象，並加以討論，作為後續建構動態控制架構的基礎。穩態設計的規格(Design Spec.)為：在莫爾比例接近1:1的正戊醇(Pentanol，或是縮寫為AmOH)及正丁醇(Butanol，或是縮寫為BuOH)混合醇進料下與純的乙酸(Acetic acid，或是縮寫為HAc)進行反應，可以得到濃度均為99 mole%以上的乙酸戊酯(Amyl acetate，或是縮寫為AmAc)及乙酸丁酯(Butyl acetate，或是縮寫為BuAc)出料，且乙酸戊酯的出料股中乙酸的濃度不得超過50ppm。

穩態設計過程使用 Aspen®公司的 Aspen Plus 軟體做為穩態模擬的工具，並藉由程序最小年總成本(Total Annual Cost,或是縮寫為TAC)的計算(公式收錄於附錄A)獲得混合丁、戊醇系統最適設計。

2.2. 穩態設計之流程簡介

穩態設計中，熱力學部份因為乙酸會在氣相中二聚合，所以氣相模型壓力修正使用第二維里係數修正法(Hayden與O'Connell[18])修正逸壓(fugacity)，公式與參數分別列於附錄B.3與B.4；液相部份使用NRTL模型，公式與參數分別列於附錄B.6與B.7中。動力學模式方面，採用固體異相酸性觸媒Amberlyst 15當催化劑，丁醇、戊醇與乙酸反應的動力學式與參數則列於附錄B.8中。所有純物質與混合共沸物之沸點排序收於附錄B.2中。

混合正丁、戊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」，即將一股混合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」，即混合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。而先反應後分離又可分為 Direct Sequence 以及 Indirect

Sequence，其中 Indirect Sequence 又可分為有機相回流設計以及水相回流設計。比較所有架構後將選擇年度總成本最低的架構作為最後的穩態設計架構。以下將會一一介紹。

2.2.1. 先分離後反應程序

「先分離後反應」是由一根傳統蒸餾塔和二根反應蒸餾塔所組成。第一根為分離丁、戊醇之蒸餾塔，混醇進料於蒸餾塔之塔頂和塔底分得純丁醇和戊醇；之後，丁、戊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，最後於兩根反應蒸餾塔塔底取得產物乙酸丁酯和乙酸戊酯。其乙酸丁酯系統之規格設定：乙酸丁酯純度達 99mol%，且反應蒸餾塔塔底乙酸純度需小於 50ppm；而乙酸戊酯純度達 99mol%，

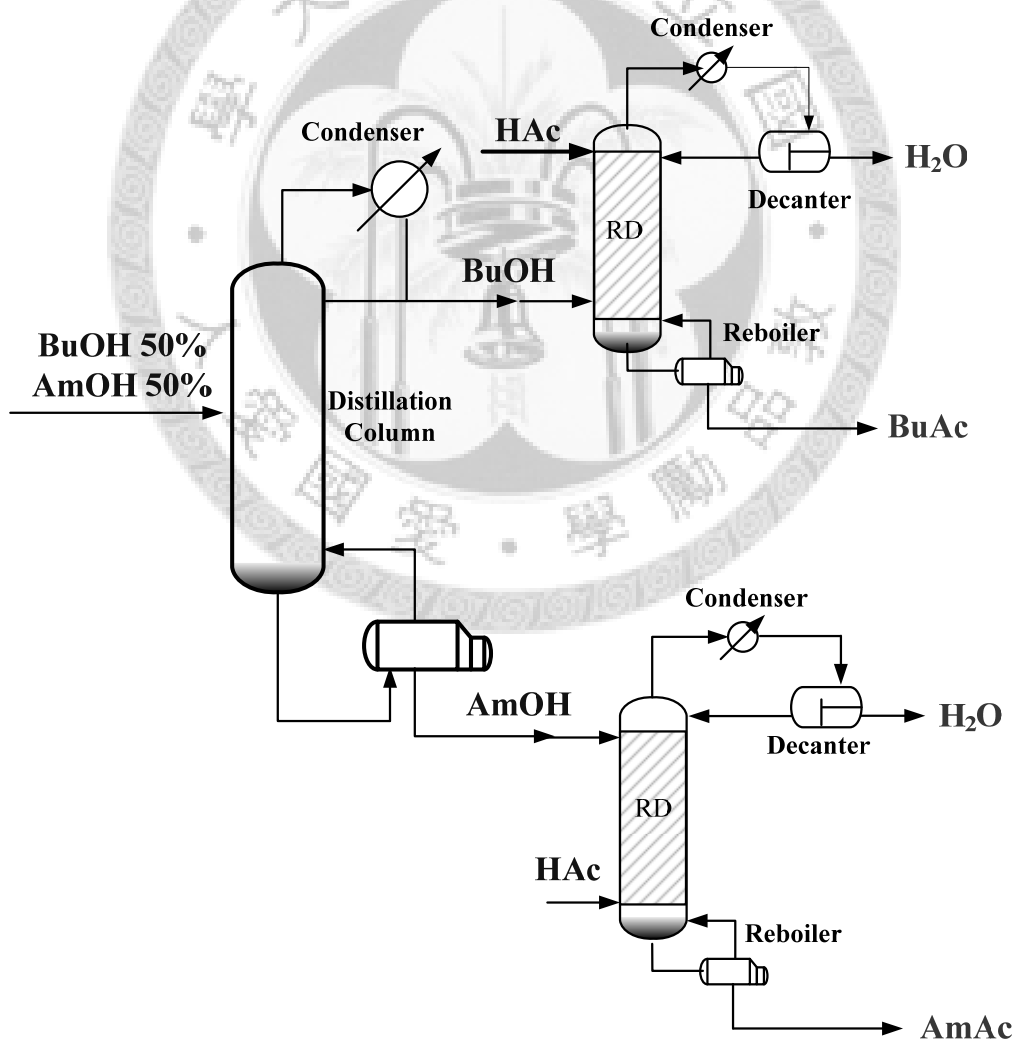


圖 2-1：「先分離後反應」之流程圖

最適化之結果如下表所示：整個系統在有 100kmol/hr 的混醇進料下(丁醇及戊醇流量各 50kmol/hr)，可以得到流量為 62kmol/hr，乙酸丁酯濃度為 0.9899mole frac.的乙酸丁酯出料，以及流量為 50.02kmol/hr，乙酸戊酯濃度為 0.99mole frac.的乙酸戊酯出料，所使用的總能量為 6677.7kW，年度總成本為 1971.1(1000USD/yr)。

表 2-1：「先分離後反應」之最適化設計結果

Column	Distillation Column	RD	RD
System		BuAc	AmAc
Diameter(m)	1.273	1.883	1.341
N _T	56	34	37
N _{rxn}		20	22
N _s		9	12
HAc feed tray		5	7
OH feed tray		9	3
Mixed alcohols feed tray	28		
Feed flow rate of HAc (kmol/hr)		50	50
Feed flow rate of OH (kmol/hr)		50	50
Feed flow rate of mixed alcohol (kmol/hr)	100		
Decanter duty (kw)		-461.4	-227.4
Condenser duty (kw)	-2136.4	-2857.9	-1483.1
Reboiler duty (kw)	2059.8	3085.4	1532.5
Total Cost			
Total capital cost (1000USD)	1110.6	1570.7	1050.9
Total operating cost (1000USD/yr)	217.9	319.1	190.1
TAC (1000USD/yr)	588.1	842.6	540.4
Total reboiler duty (kw)	6677.7		
Total TAC (1000USD/yr)	1971.1		

2.2.2. 先反應後分離程序

先反應後分離程序則是先用一個反應蒸餾塔(Reactive Distillation column, 或縮寫成 RD)將混醇同時與乙酸反應, 得到的乙酸戊酯及乙酸丁酯混合物再利用一根普通蒸餾塔(Distillation column, 或縮寫成 Dist. column)再將兩種產品分開。因此架構上只需要兩根塔。依照反應蒸餾塔由底部或是頂部出料進入普通蒸餾塔, 可以分成 Direct Sequence 和 Indirect Sequence。

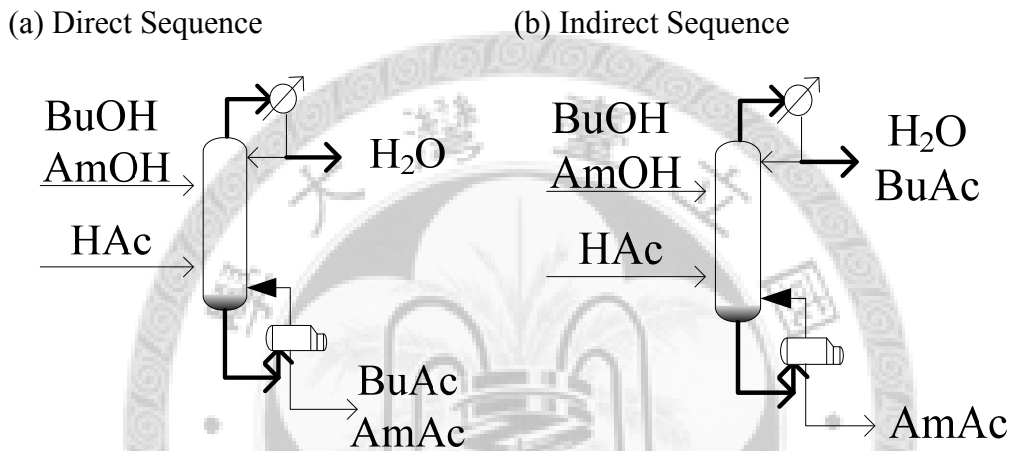


圖 2-2： Direct 及 Indirect Sequence 的反應蒸餾塔差異示意圖

而 Indirect Sequence 中又可以因為分相槽(Decanter)出料回流到反應蒸餾塔的配置不同, 而分成有機相回流設計及水相回流設計。有機相回流設計是將分相槽分離出來的有機相一部分送到蒸餾塔另一部分則回流到反應蒸餾塔; 水相回流設計是將分相槽分離出來的水相一部分排出(vent)一部分則回流到反應蒸餾塔。先反應後分離的所有架構示意圖如圖 2-3, 2-4 及 2-5。

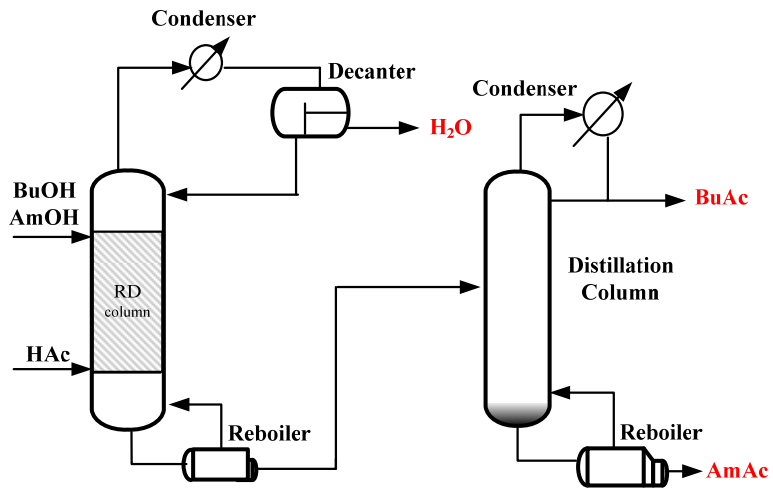


圖 2-3： Direct Sequence 架構示意圖

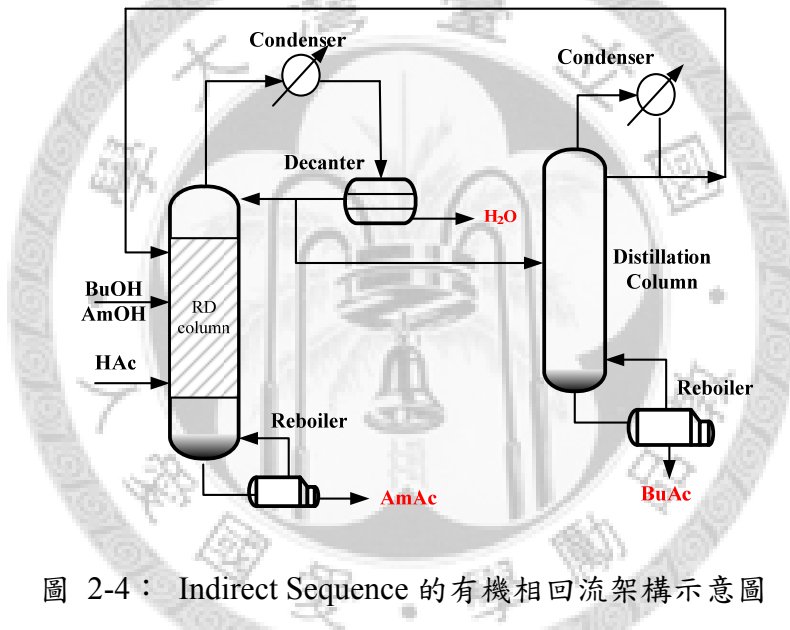


圖 2-4： Indirect Sequence 的有機相回流架構示意圖

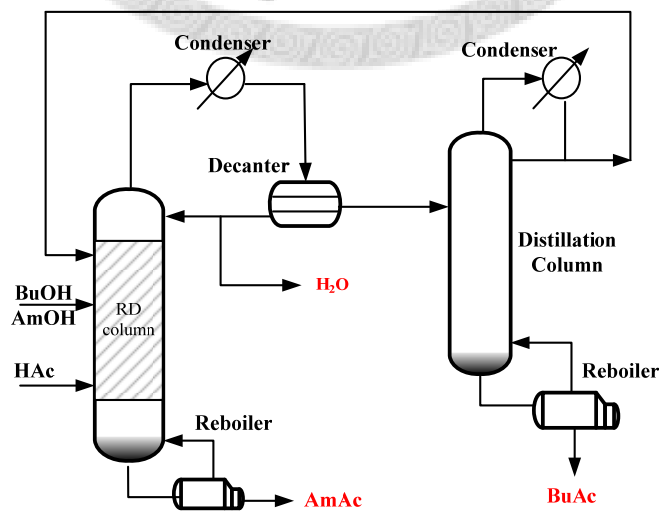


圖 2-5： Indirect Sequence 的水相回流架構示意圖

2.2.3. Direct Sequence 架構

圖 2-6 和表 2-2 是 Direct Sequence 的最適化結果。整個系統在有 100kmol/hr 的混醇進料下(丁醇及戊醇各 50kmol/hr)，可以得到流量為 49.2kmol/hr，乙酸丁酯濃度為 0.99mole frac.的乙酸丁酯產品出料，以及流量為 50.2kmol/hr，乙酸戊酯濃度為 0.99mole frac.的乙酸戊酯產品出料，所使用的總能量為 6010.4kW，年度總成本為 2286.7(1000USD/yr)。

表 2-2：Direct Sequence 最適化穩態模擬結果

Column	RD	Dist. Column
Diameter (m)	2.047	1.527
N _T	117	43
N _R	0	
N _{rxn}	27	
N _S	90	
HAc feed tray	1	
Mixed alcohols feed tray	5	
Dist. column feed tray		24
Feed flow rate of HAc (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed OH (kmol/hr)	100	
Decanter duty (kw)	-800.1	
Condenser duty (kw)	-3460.9	-2133.3
Reboiler duty (kw)	3989.2	2021.2
Total Cost		
Total capital cost (1000USD)	3412.5	1104
Total operating cost (1000USD/yr)	551.4	229.8
TAC (1000USD/yr)	1688.9	597.8
Total reboiler duty (kw)	6010.4	
Total TAC (1000USD/yr)	2286.7	

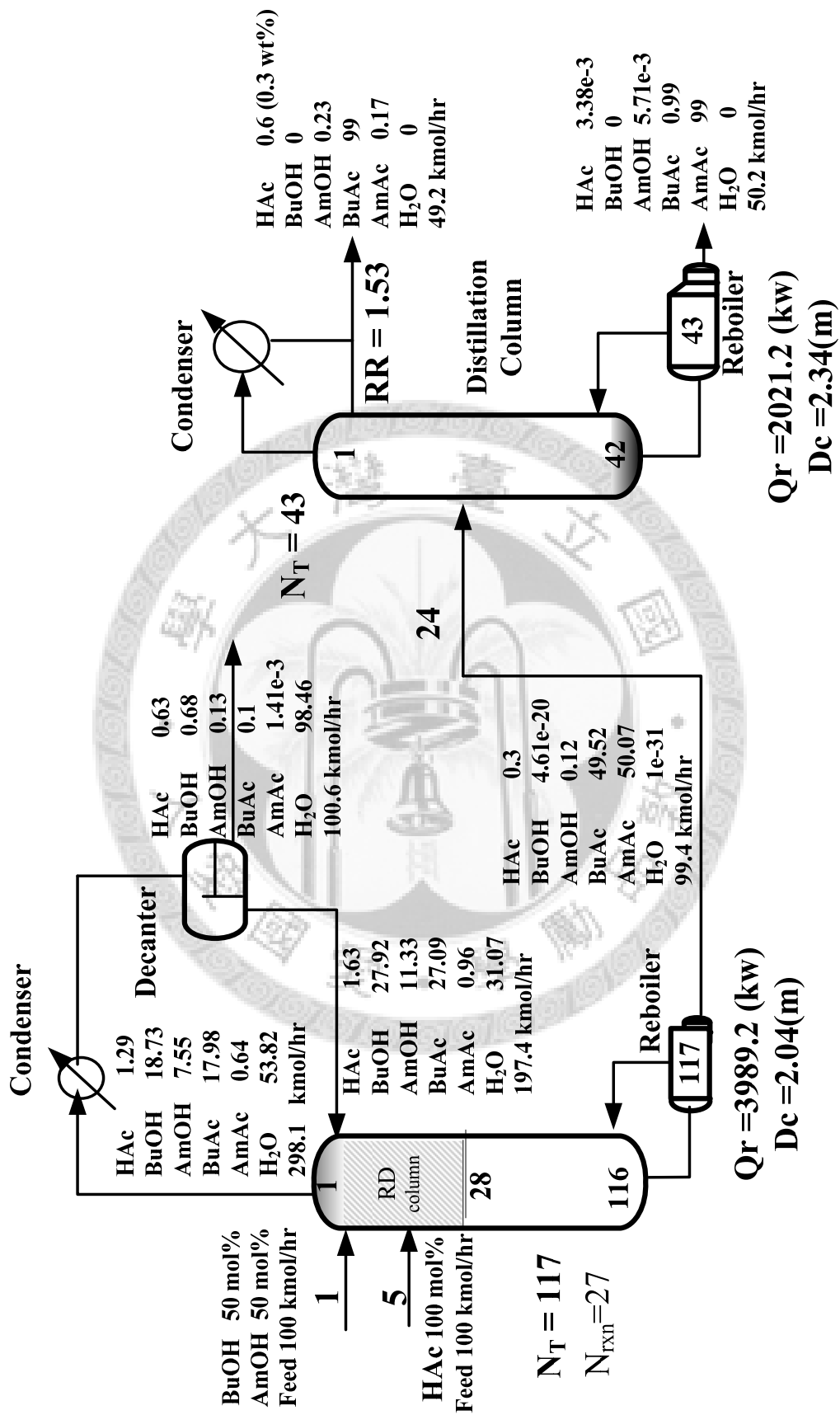


圖 2-6：Direct Sequence 之最優化結果

2.2.4. Indirect Sequence 架構

Indirect Sequence 包含有機相回流架構和水相回流架構。兩者的架構十分類似，差別只在由分相槽回流至反應蒸餾塔是有機相或是水相。因此在進行最適化之前，可以先簡單比較兩者基本上的差異，選擇原理上較佳的架構進行最適化即可。

圖 2-7 及圖 2-8 分別為有機相回流與水相回流的初步結果(base case)，比較兩張圖可以發現，兩種架構在普通蒸餾塔部份，其塔頂成份和塔底成份以及進料成份是十分接近的，也就是兩種架構的普通蒸餾塔執行的工作差不多，皆是將進料股中的乙酸丁酯蒸餾出並將剩餘的丁醇成份由塔頂出料送回反應蒸餾塔。然而在分相槽與反應蒸餾塔的架構這邊，就有比較大的差異：分相槽分出來的有機相含有大量的乙酸丁酯(兩個架構濃度都約在 50mol%上下)，在有機相回流架構中除了一部分送至普通蒸餾塔以外另一部份卻回流至反應蒸餾塔，以至於造成反應蒸餾塔轉化率下降以及耗能增加(乙酸丁酯沸點為 126.01°C)；相對的水相回流設計是將有機相全部送至普通蒸餾塔，只回流沸點較輕的水至反應蒸餾塔作為挾帶劑(因為水會與較重的乙酸丁酯形成最輕共沸物)。根據上述分析可以合理認為：水相回流架構應是比有機相回流架構省能的。因此，Indirect Sequence 中只需要考慮水相回流架構，並只需針對其做最適化。

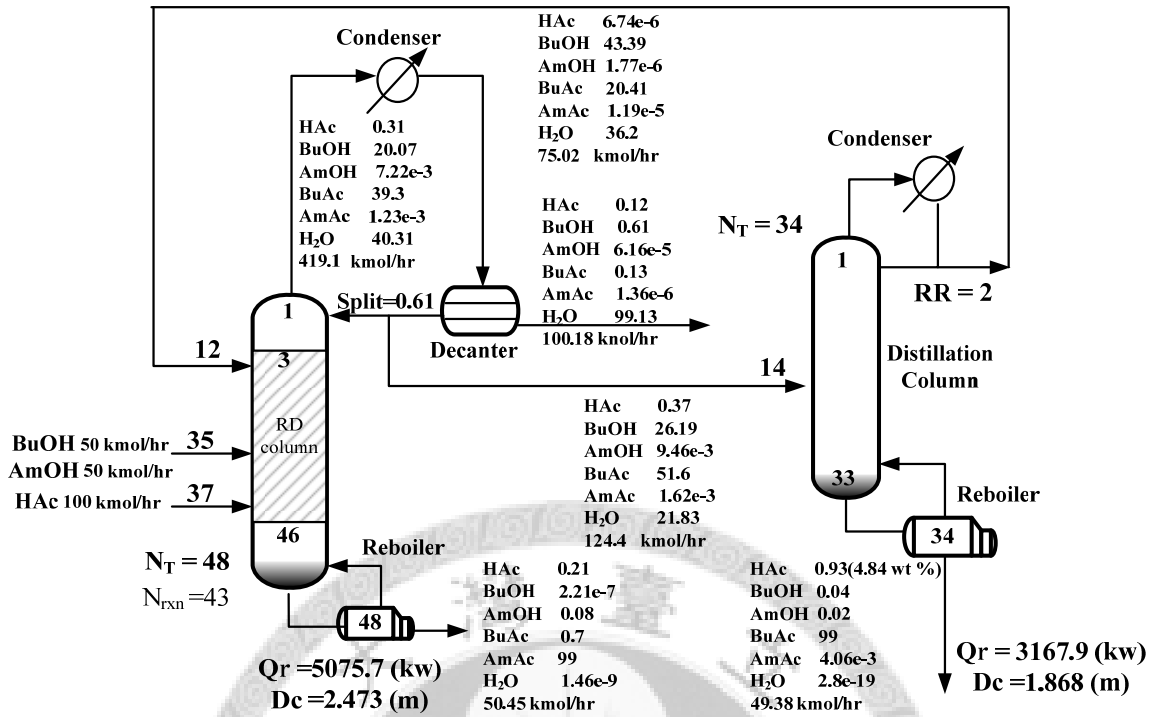


圖 2-7：Indirect Sequence-「有機相回流」初步流程圖

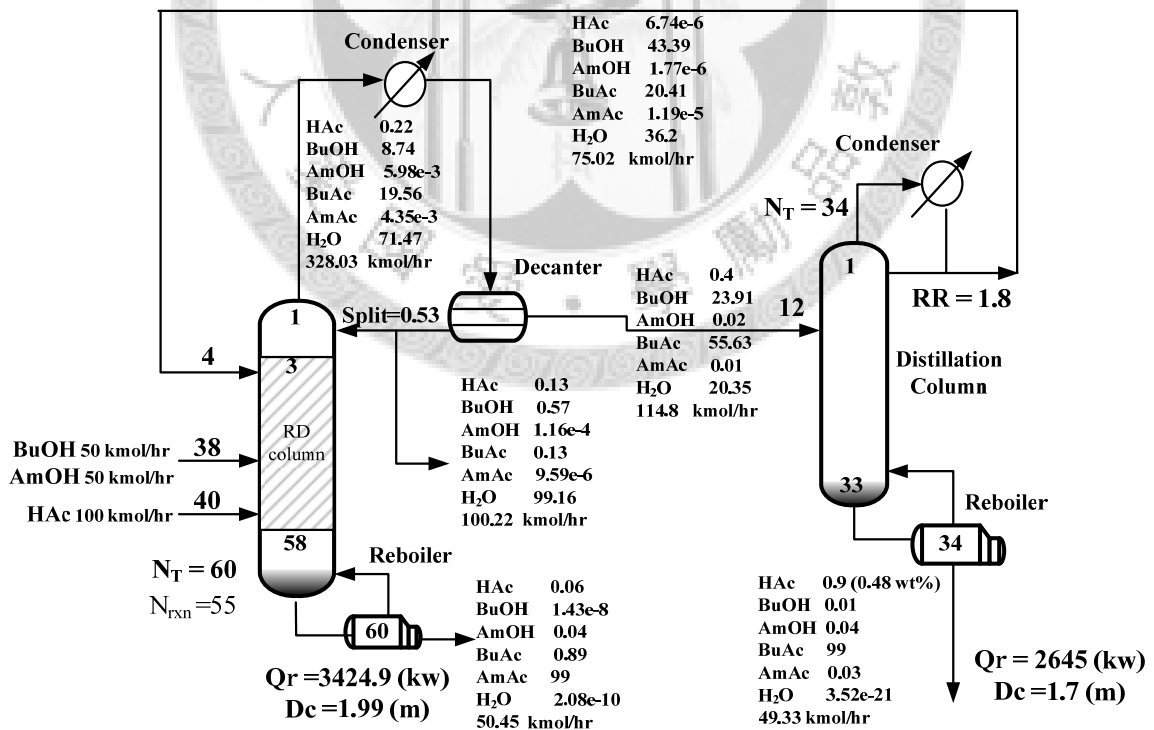


圖 2-8：Indirect Sequence-「水相回流」初步流程圖

表 2-3 及圖 2-9 為 Indirect Sequence 水相回流架構最適化的結果。在 100.3kmol/hr 的混醇進料下(丁醇為 50.3kmol/hr，戊醇為 50kmol/hr)，可以得到流量為 50.04kmol/hr，乙酸丁酯濃度為 0.99mole frac.的產品出料，以及流量為 50.12kmol/hr，乙酸戊酯濃度為 0.99mole frac.的產品出料，所使用的總能量為 4616.5kW，年度總成本為 1543.7(1000USD/yr)。

表 2-3：Indirect Sequence-「水相回流」最適化穩態模擬結果

Column	RD	Dist. Column
Diameter (m)	2.124	0.907
N_T	62	21
N_R	26	
N_{rxn}	23	
N_s	13	
Aqueous Split Ratio (ASR)	0.66	
HAc feed tray	44	
Mixed alcohols feed tray	47	
Recycled feed tray	31	
Dist. column feed tray		6
Dist. column reflux ratio		2.5
Feed flow rate of HAc (kmol/hr)	100	
Feed flow rate of mixed OH (kmol/hr)	100.3	
Decanter duty (kw)	-608.8	
Condenser duty (kw)	-3952.1	-423.5
Reboiler duty (kw)	3847.7	768.8
Total Cost		
Total capital cost (1000USD)	2427.3	410.1
Total operating cost (1000USD/yr)	526	71.9
TAC (1000USD/yr)	1335.1	208.6
Total reboiler duty (kw)	4616.5	
Total TAC (1000USD/yr)	1543.7	

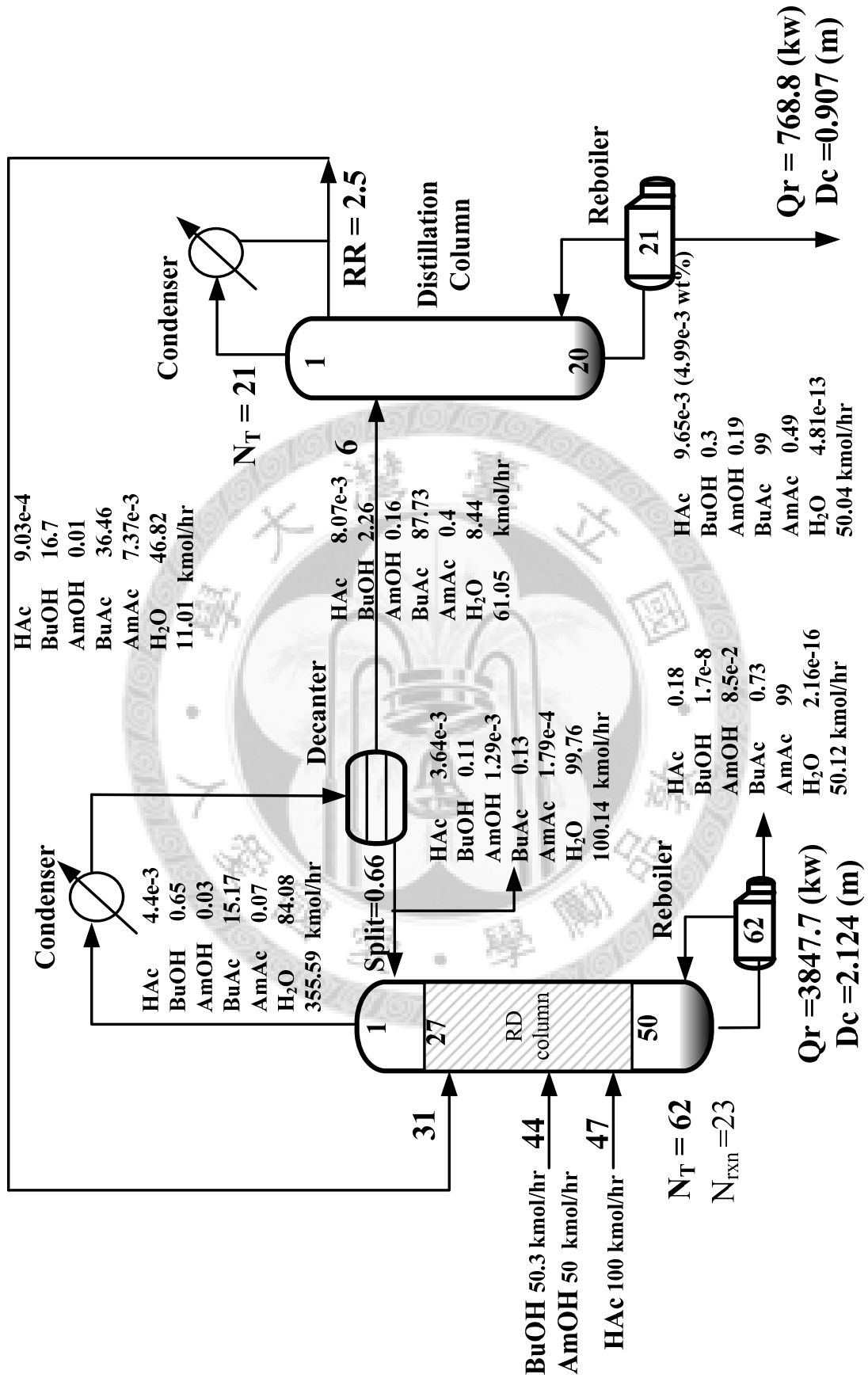


圖 2-9：Indirect Sequence-「水相回流」之最適化流程圖

2.3. 最適化之穩態設計結果與討論

前述的所有架構最適化後的成本比較如下表。由表中可以得知，Indirect Sequence 的水相回流架構乃是成本最低的混醇酯化架構，跟先分離後反應比起來足足可以省 21.68%的年度總成本。因此之後的後續討論與研究都將以 Indirect Sequence 的水相回流架構進行。

表 2-4：所有架構的 TAC 及能源消耗比較

Framework	Energy (kW)	TAC (1000USD/year)	Energy Saving (%)	TAC Saving (%)
Separation first	6677.7	1971.1	0	0
Direct Sequence	6010.4	2286.7	9.99%	-16%
Indirect Sequence - Organic Reflux (Unoptimized)	8243.6	2391.5	-23.45%	-21.33%
Indirect Sequence - Aqueous Reflux	4616.5	1543.7	30.87%	21.68% (Best!)

2.4. 多重穩態現象

在進行 Indirect Sequence 的水相回流架構模擬時，發現有時在一樣的操作條件下，卻會有兩種不同的結果。例如在最適化操作點即水相回流分率(Aqueous Split Ratio,縮寫成 ASR)=0.66 下進行操作，得到的濃度分佈卻可能有兩種，如圖 2-10 與圖 2-11 所示：

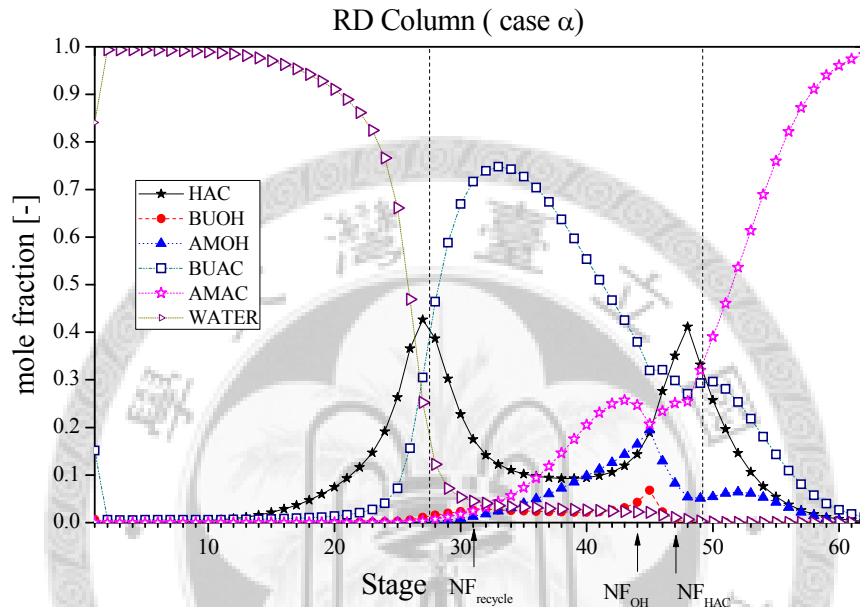


圖 2-10：水相回流最適化架構反應蒸餾塔濃度分佈圖 case α

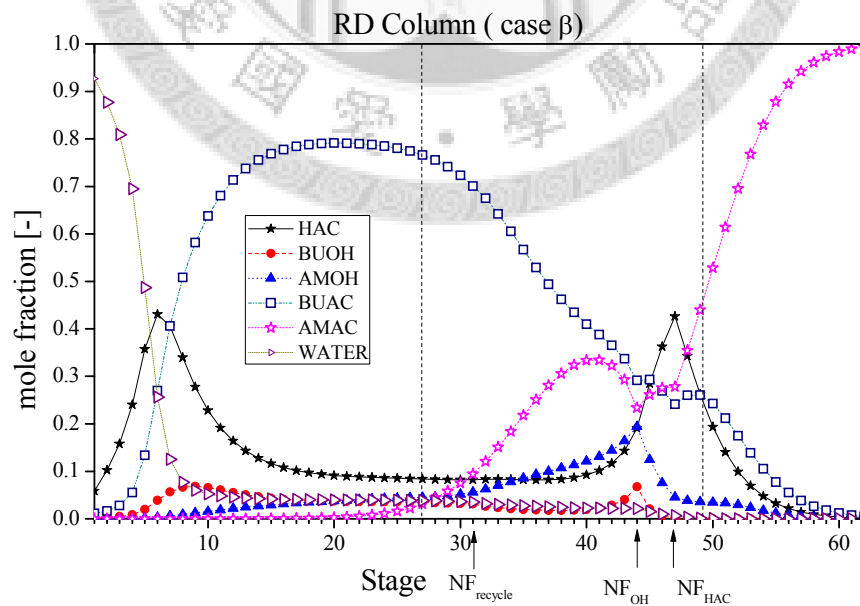


圖 2-11：水相回流最適化架構應蒸餾塔濃度分佈圖 case β

上面兩張圖是反應蒸餾塔內部的濃度分佈圖：case α 是滿足設計規格的情況，即乙酸丁酯和乙酸戊酯出料均達到 99mole%，且乙酸丁酯出料中的乙酸濃度低於 50ppm。然而在 case β 的狀況下，乙酸丁酯的出料濃度卻降至 80mol% 以下，而且乙酸丁酯出料中的乙酸濃度超過 1mol%，大幅超過 50ppm。由兩張濃度分佈圖中的乙酸(HAc)分佈曲線可以看出，在 case α 時，乙酸的濃度分佈曲線有兩個高峰(peaks)，約在第 27 板及第 48 板附近。然而在 case β 的情況，乙酸分佈曲線的高峰有一個卻往上移動到約第 6 板附近，造成反應蒸餾塔頂端的乙酸濃度遽增，使反應蒸餾塔頂出料所含的乙酸濃度大幅提高。結果會造成乙酸丁酯出料中的乙酸濃度大幅提高，因為反應蒸餾塔中殘留的乙酸在普通蒸餾塔無法藉由反應加以消耗掉，所以會跟著乙酸丁酯一起流出。故 case β 是不想要的操作狀況，應極力避免。

以上這種現象(即在同樣的操作條件下卻有不同的穩態狀況)，稱為多重穩態。為了瞭解這個現象，在固定其他操作條件只改變水相回流分率(ASR)以及反應蒸餾塔再沸器負載(Reboiler duty of RD column)的情況下繪出多重穩態的圖(利用 Aspen Plus 及 Aspen Dynamics 裡面的 Homotopy 功能)，如下面圖 2-12~2-15 所示：

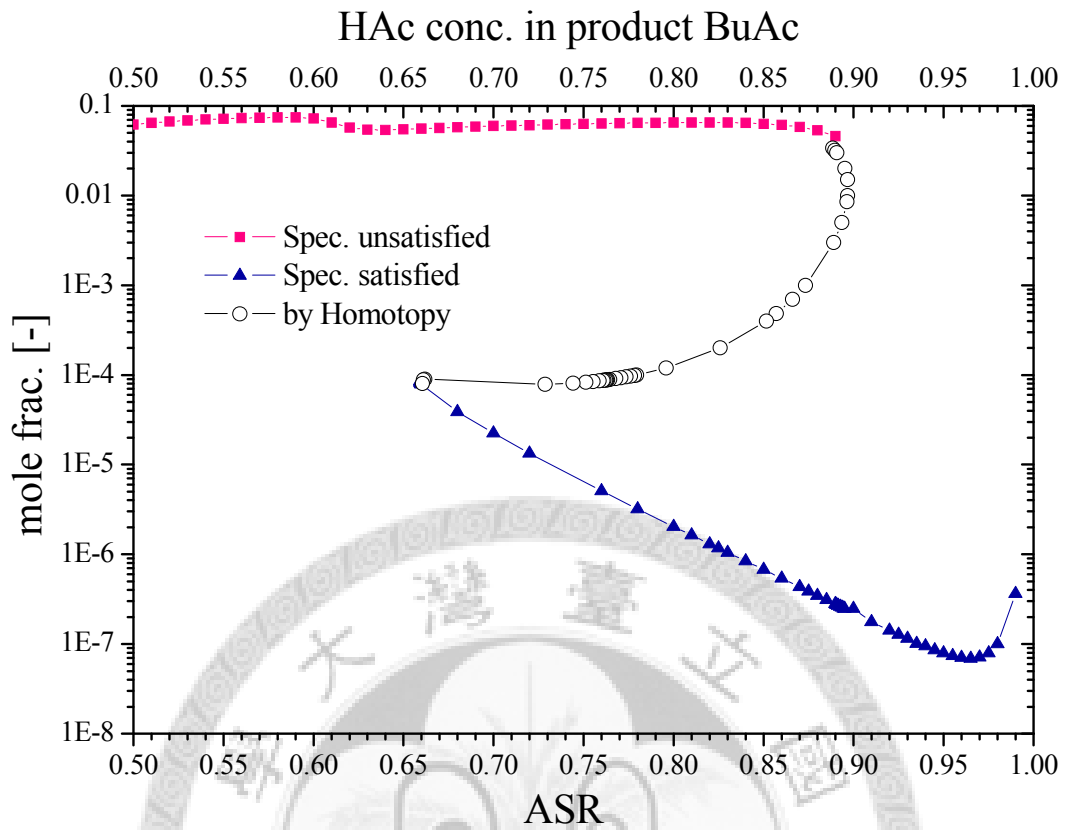


圖 2-12：BuAc 出料的 HAc 濃度對 ASR 之圖

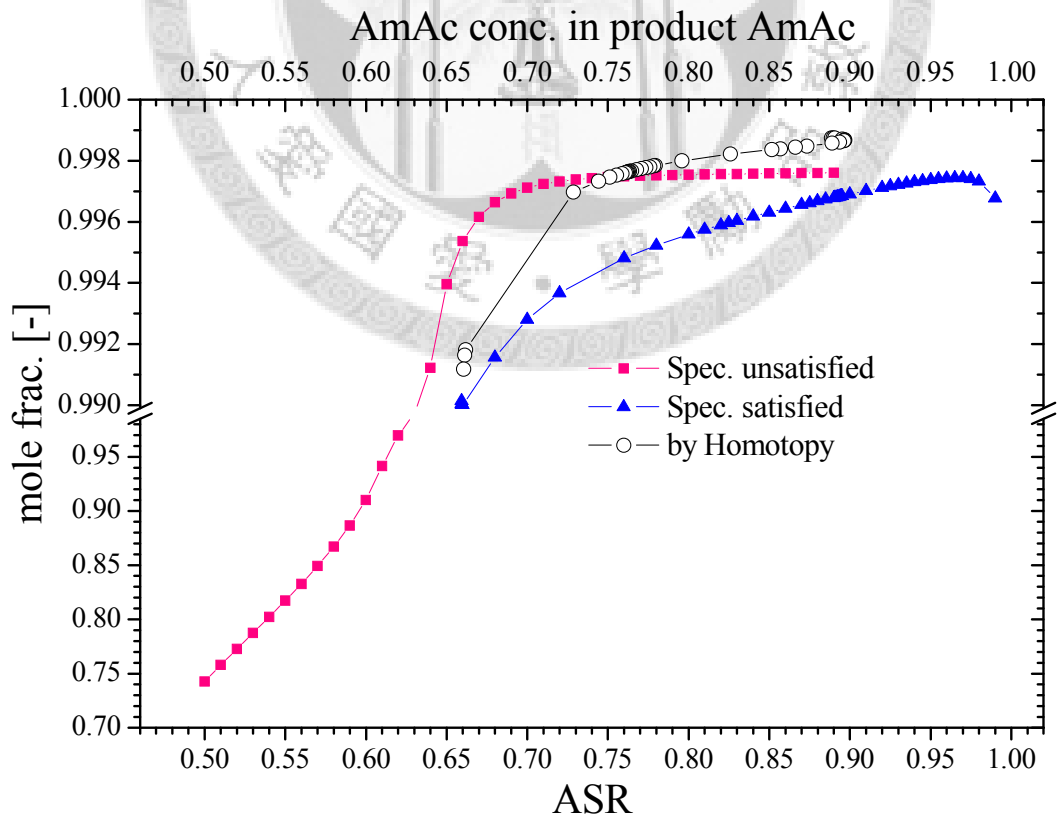


圖 2-13：AmAc 出料濃度對 ASR 之圖

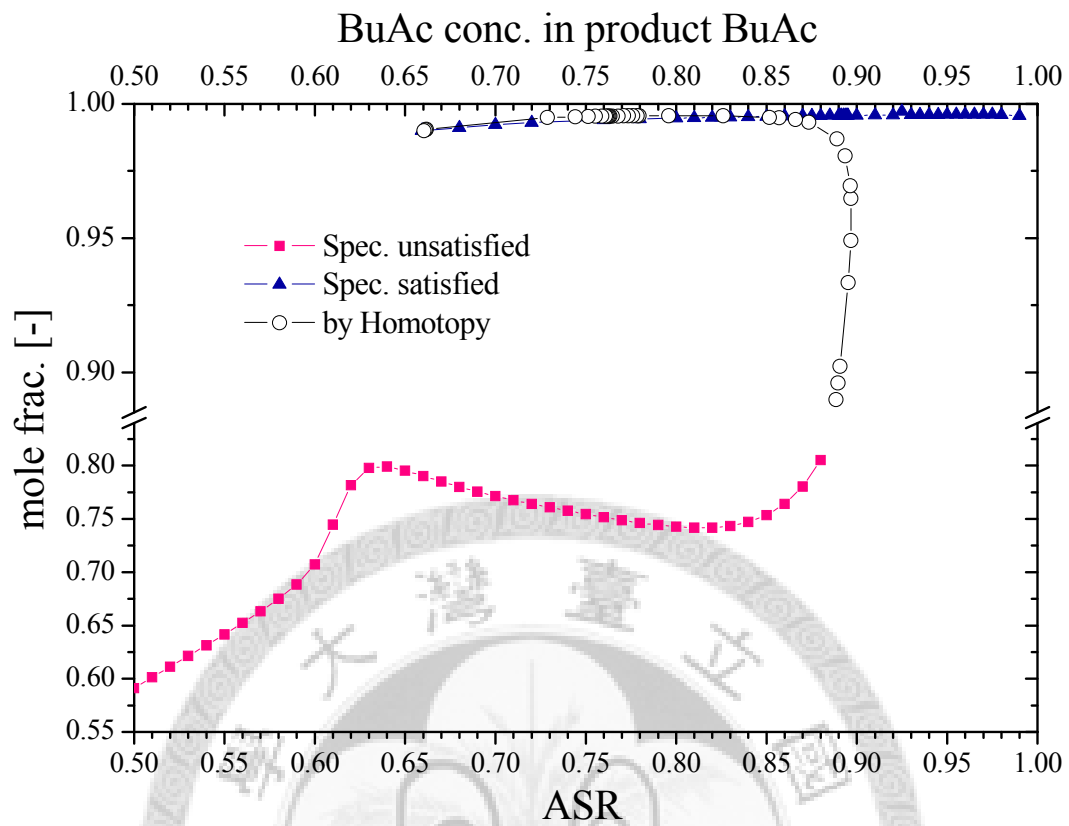


圖 2-14：BuAc 出料濃度對 ASR 之圖

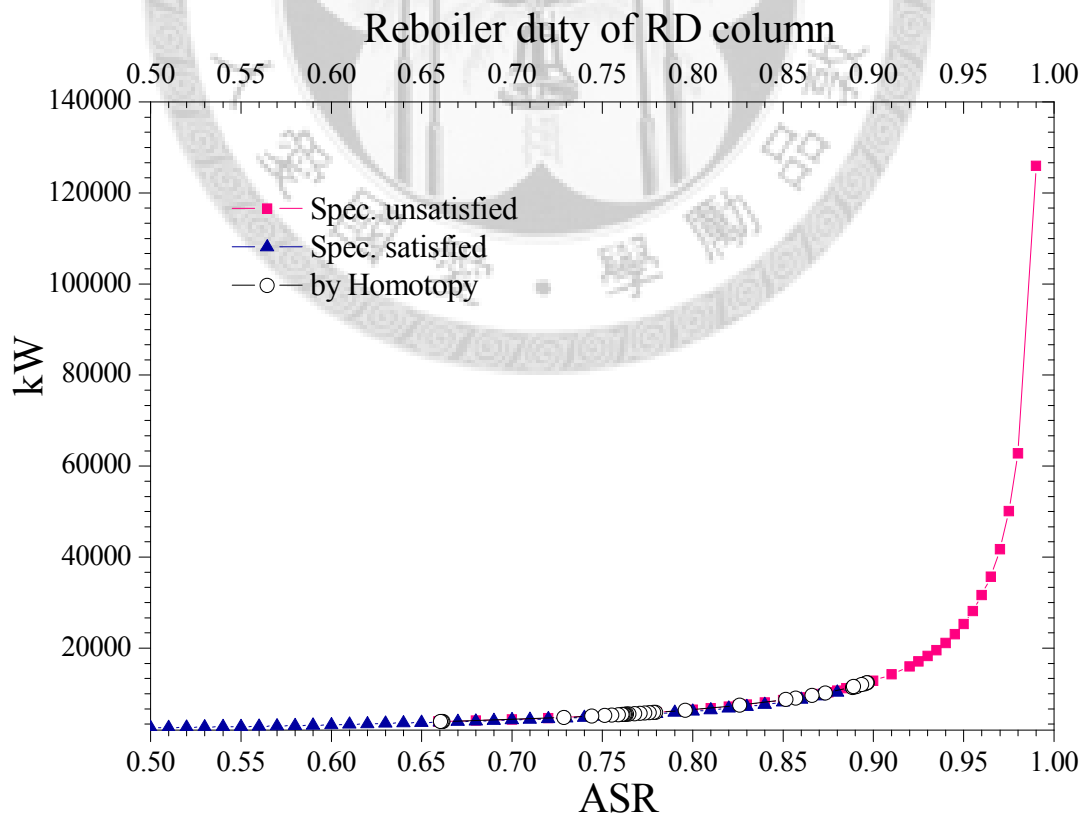


圖 2-15：反應蒸餾塔再沸器負載對 ASR 之圖

在上述四個圖中，每一個點均代表一個穩態(steady-state)。由圖 2-15 中可看到，反應蒸餾塔的再沸器負載和水相回流分率基本上是一對一關係，但是圖 2-12，2-13 及 2-14 的乙酸(HAc)、乙酸戊酯(AmAc)及乙酸丁酯(BuAc)濃度對水相回流分率卻不是一對一關係，亦即同樣的水相回流分率下可能對應有兩個以上的穩態，此即為多重穩態。圖中三角形實心點是代表可以滿足設計規格的操作點，即乙酸丁酯和乙酸戊酯濃度超過 99mole%，乙酸濃度低於 50ppm 的點；方形實心點則是代表無法滿足設計規格的操作點。三角形實心點和方形實心點皆是由 Aspen Plus 模擬得到，而圓形空心點則是由 Aspen Dynamics 的 Homotopy 功能得到。在圖 2-13 中圓形空心點與方形實心點無法完全接壤，猜測是兩種程式在計算上有誤差所致。

上述圖中，只有三角形實心點是可以滿足設計規格的點，故以下只針對其做討論。在這些點中 ASR 為 0.66 時恰巧位於邊緣一個轉折的位置，而且剛好滿足設計規格：即乙酸丁酯與乙酸戊酯產品濃度剛好等於 99mole%且乙酸丁酯產品中的乙酸濃度略低於 50ppm；而其他三角形實心點，乙酸丁酯與乙酸戊酯產品濃度皆大於 99mole%，但反應蒸餾塔再沸器負載也較水相回流分率等於 0.66 時來的高，亦即這些點較為保守。越遠離水相回流分率等於 0.66 的點(即水相回流分率越大)，其產品的濃度越高，乙酸丁酯產品中的殘餘乙酸濃度也越低，同時反應蒸餾塔的再沸器負載也越高(越耗能)，也就是越保守。考慮到水相回流分率等於 0.66 的點位於一個邊緣的轉折位置，能承受的干擾較其他保守的點為低，較難控制，在之後進行動態模擬時，本研究會先用操作成本較高但是較保守可操作性較好的點先進行測試，驗證整個穩態設計的動態可操作性，之後再討論動態操作與水相回流分率之間的關係。

3. 動態控制之模擬 Case I (ASR=0.75)

3.1. 前言

由第二章中可得知此系統在水相回流分率為 0.66 時為多重穩態的轉折點，在動態操作上可能較為困難。因此本研究將選擇較保守的水相回流分率為 0.75 的點(命名為 case I)去操作，先確定整個穩態設計系統的可操作性。本章將探討水相回流分率等於 0.75 時系統的動態操作，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之控制架構之可行性。在本研究中使用 Aspen®公司的 Aspen Dynamics 軟體做為動態模擬的工具。

動態系統的設計步驟如下，主要依據 Luyben[22]所提出的步驟做部份修改。

1. 建立控制目標。例如：塔板溫度、產品規格或是轉化率等。
2. 決定控制自由度，即計算控制閥及致動器(Actuator)的數目。
3. 利用限量試劑的進料流量(本系統中為醇的進料流量)來設定生產煉量。
4. 控制產品濃度及反應轉化率。
5. 維持系統內化學計量平衡(在本系統中由控制操作變數 FR 達成)。
6. 決定控制架構後，進行靈敏度分析，決定控制變數，例如：溫度控制板，並以 ATV 的方法求得控制器參數。
7. 改善控制效果，例如：選定不同的操作變數及控制架構等，改善系統響應的快慢或最終產品組成。

3.2. 控制環路設計

控制環路設計中可分為兩控制層級：一為庫存控制環路(Inventory Control)，目的在維持程序平衡狀態，如液位控制、流量控制及塔壓控制；另一則為品質控制，主要為維持產品的純度以符合規格，如溫度控制及濃度控制。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濃度控制；本研究之控制策略亦以溫度控制為主要探討對象。

3.3. 庫存控制環路架構探討

3.3.1. 庫存控制環路 Inventory A

在一般的傳統的庫存控制環路中，新鮮混醇進料由流量控制器控制；新鮮酸進料量為了維持化學計量(stoichiometric)平衡，由一個比例控制串級一個流量控制器保持進料酸與進料醇維持固定比例；而從蒸餾塔的迴流股流量則用以控制蒸餾塔頂的回流鼓液位。反應蒸餾塔底液位由塔底出料流量控制，塔頂壓力由塔頂氣相流量控制；蒸餾塔底底液位由塔底出料流量控制，塔頂壓力由冷凝器冷卻水量控制。分相槽的總液位由分相槽至蒸餾塔的進料流量控制，分相槽的水相液位由分相槽排出的水流量控制，而分相槽回流至反應蒸餾塔的水流量則由一個比例控制串級流量控制來調節，分相槽本身的溫度由分相槽的冷卻水流量控制。本研究將這個庫存環路控制架構命名為 Inventory A，如圖 3-1 所示。控制器的種類：液位控制均使用 P 控制器，溫度、壓力及流量控制均使用 PI 控制器，控制器設定如表所示。



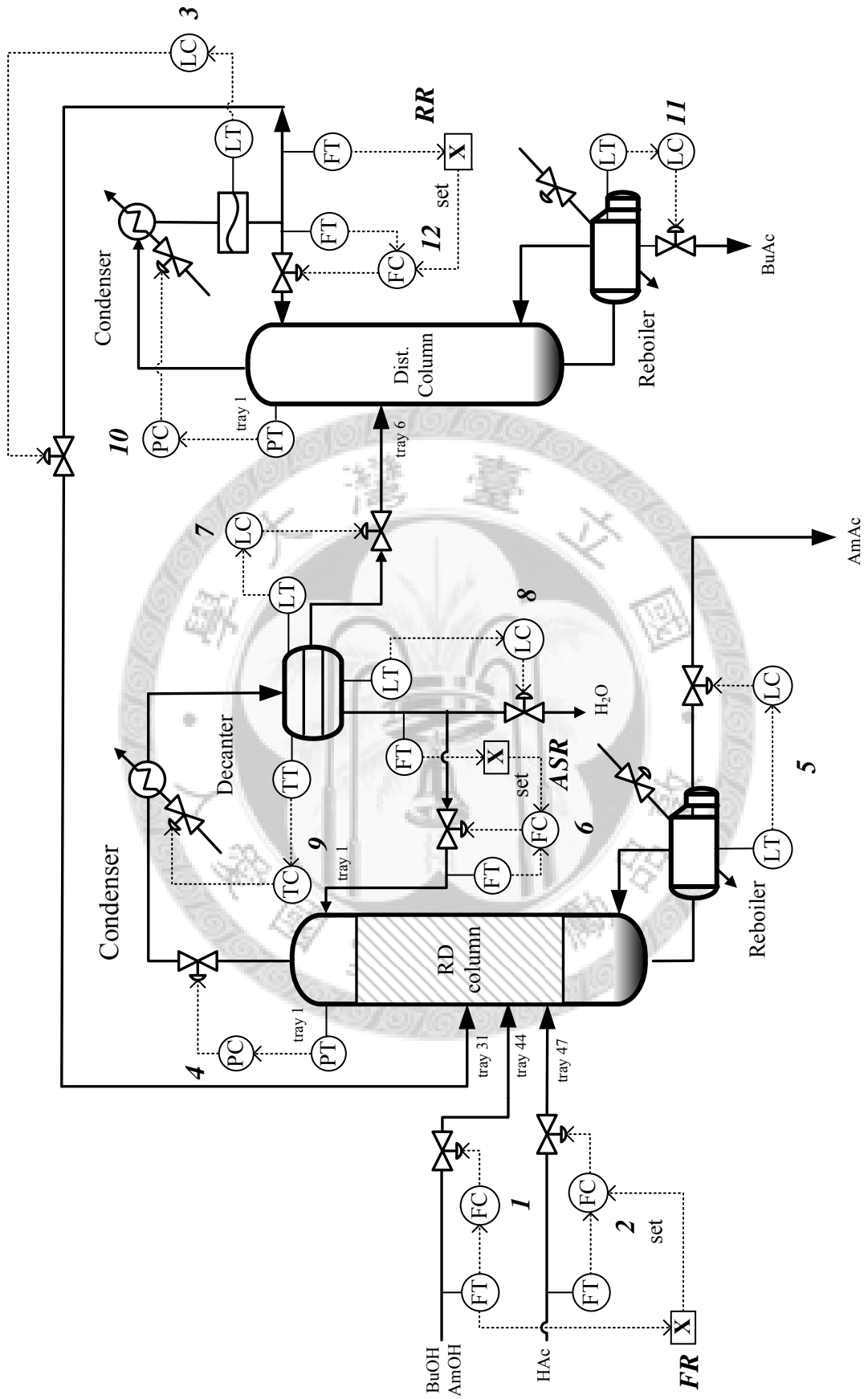


圖 3-1：庫存控制環路架構 Inventory A

表 3-1：Inventory A 的控制器參數列表

Inventory Control Loop	Controlled Variable	Manipulated Variable	
1	Flow rate of mixed alcohol feed	Mixed OH feed valve	
2	Flow rate of HAc feed	HAc feed valve	
3	Reflux drum level of Dist. Column	Recycle feed valve	
4	Top pressure of RD column	RD top vapor stream valve	
5	Bottom level of RD column	RD bottom stream valve	
6	Flow rate of aqueous reflux to RD	Aqueous Reflux stream valve	
7	Total level of decanter	Dist. Column Feed valve	
8	Aqueous level of decanter	H ₂ O vent stream valve	
9	Temperature of decanter	Decanter duty	
10	Top pressure of Dist. column	Condenser duty of Dist. column	
11	Bottom level of Dist. column	Bottom stream valve of Dist. Column	
12	Flow rate of Dist. column Reflux	Dist. column reflux valve	
Multiplier	Input	Output	Ratio
FR	Flow rate of mixed OH feed	Set point of loop 2	0.99701
ASR	Flow rate of aqueous stream from decanter	Set point of loop 7	0.75
RR	Flow rate of recycle stream	Set point of loop 13	2.5

3.3.2. 庫存控制環路 Inventory A 之穩定性

庫存控制環路的穩定性會影響到整體動態的操作。本研究利用脈衝測試 (Impulse test) 觀察庫存控制環路的穩定性。將兩種庫存控制環路架構，針對操作變數混醇與乙酸之進料流量比 (Feed Ratio，以下縮寫為 FR) 做 1% 的脈衝測試 (impulse test)，若測試後可以回到原來穩定狀況代表該架構穩定，但若是發散或是偏離代表該架構不穩定，控制上可能有困難。

下面圖 3-2~3-5 結果顯示 Inventory A 架構對 FR 做-1%大小的脈衝測試可以收斂回穩定狀態，但是+1%大小的脈衝測試則會整個發散。觀察其結果可以發現乙酸丁酯出料濃度大幅下降，同時蒸餾塔底部流量會有段時間完全降為零，所以 Inventory A 架構無法應付+1%的 FR 脈衝測試。這代表 Inventory A 架構本身是一個不穩定點或者是穩定性範圍相當小的點，對於日後要進行控制可能會造成一些困難。

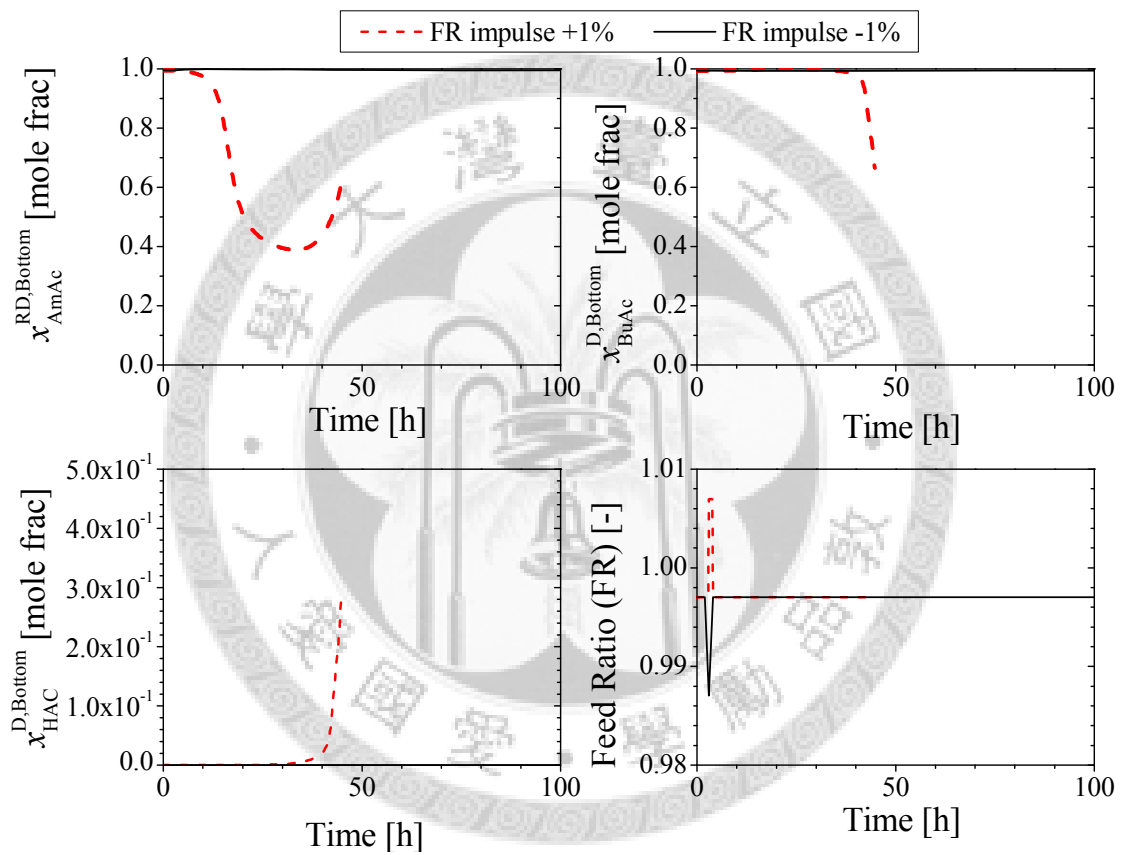


圖 3-2： Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(產品濃度變化)

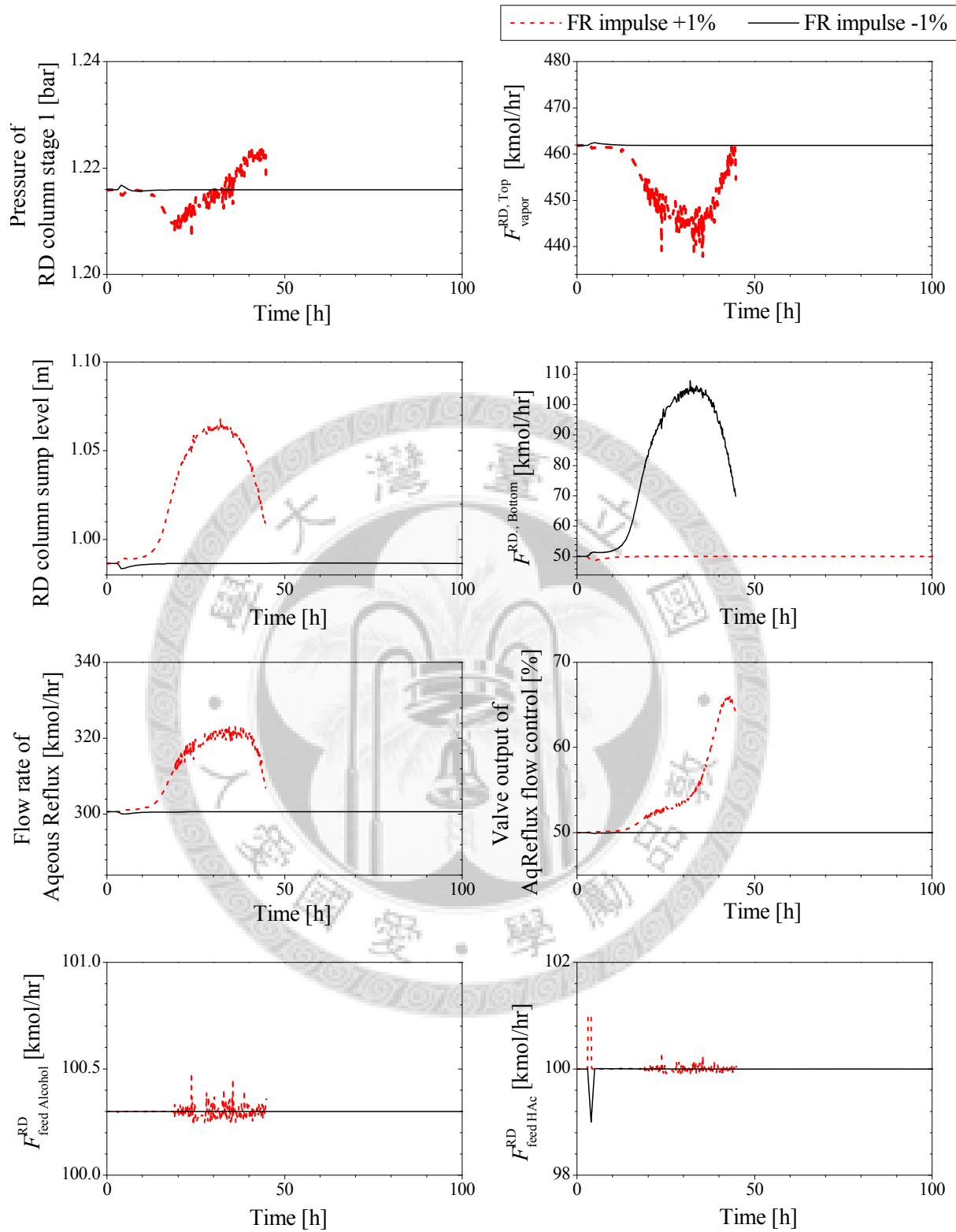


圖 3-3：Inventory A 進行 1% 大小 FR 脈衝測試(反應蒸餾塔進出料流量、塔頂壓力與塔底液位控制環路)

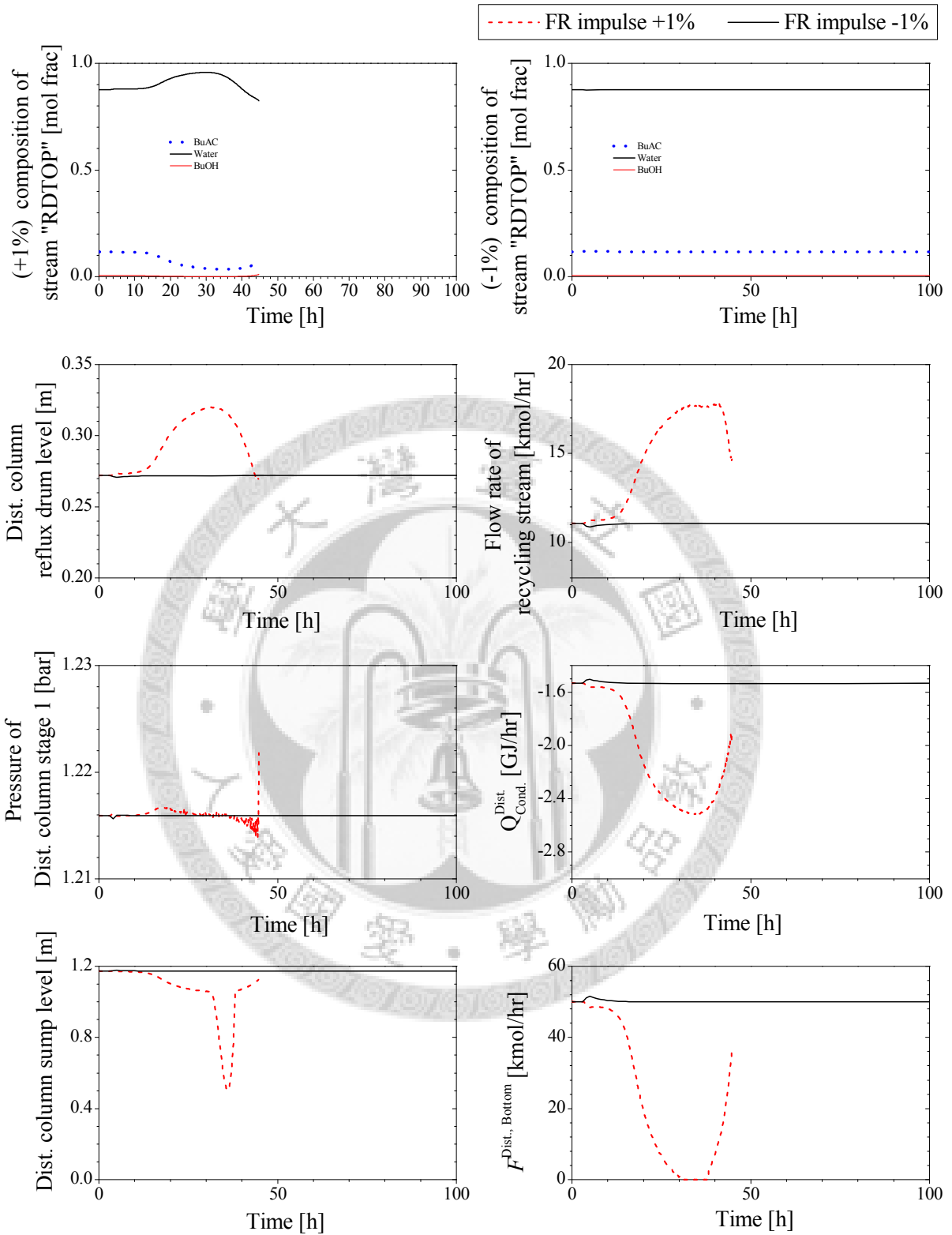


圖 3-4：Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(蒸餾塔頂回流鼓液位、塔頂壓力與塔底液位控制環路)

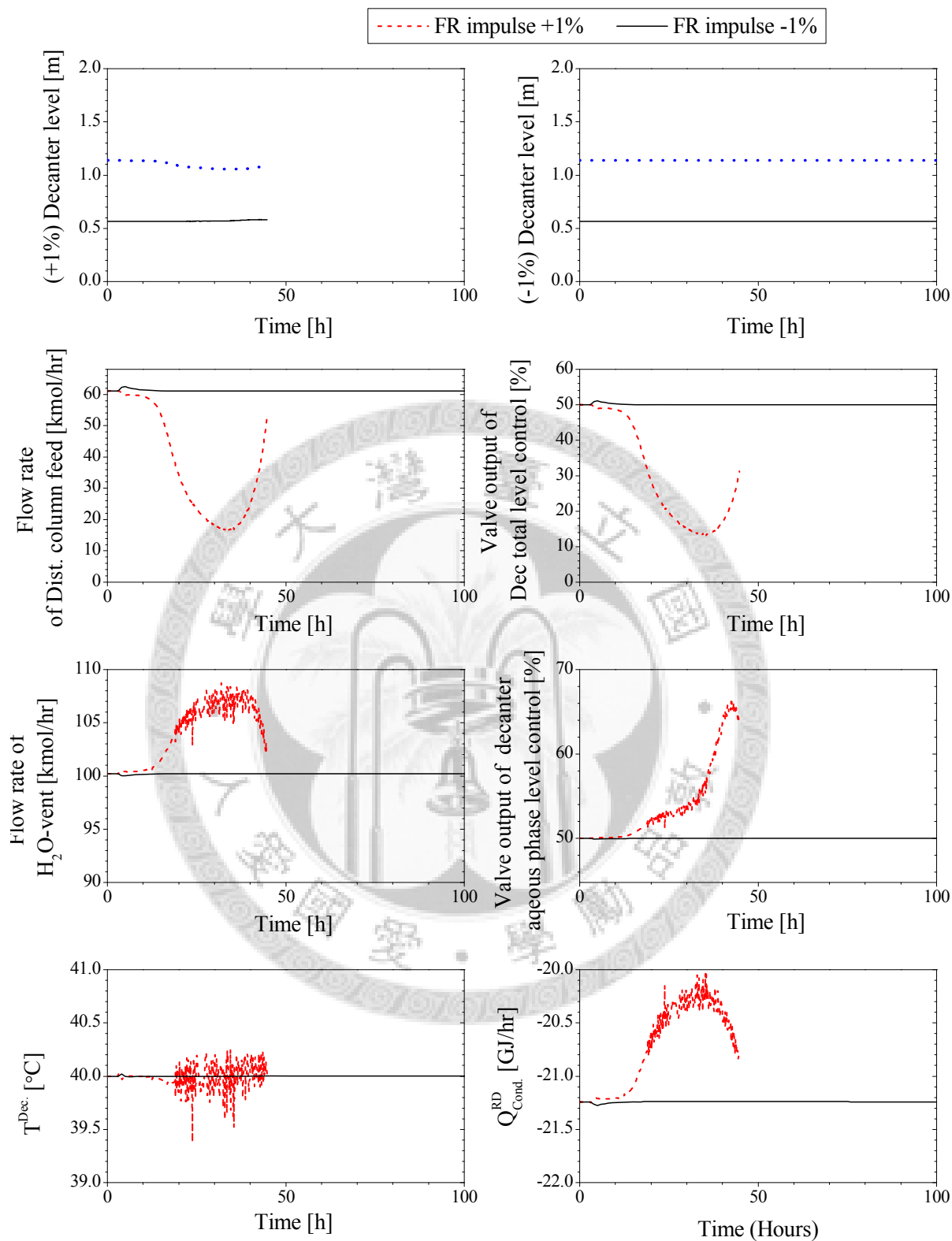


圖 3-5： Inventory A 進行 1%大小 FR 脈衝測試(分相槽進出料流量及液位控制環路)

3.3.3. 庫存控制環路 Inventory B 及其穩定性

由於 Inventory A 的穩定性範圍太小，故轉而考慮其他的庫存控制環路架構。而另一種可能的庫存控制環路架構如圖 3-6 所示，命名為 Inventory B。與 Inventory A 唯一不同的地方在於，反應蒸餾塔底的液位改用反應蒸餾塔的再沸器負載控制，反應蒸餾塔底出料流量則用一個流量控制器固定住。亦即在 Inventory B 中反應蒸餾塔的再沸器負載並不是固定不變而是會隨著塔底液位變動，而塔底出料流量會由一個流量控制器固定住流量。圖 3-6 及表 3-2 為 Inventory B 的架構圖及控制器設定表。



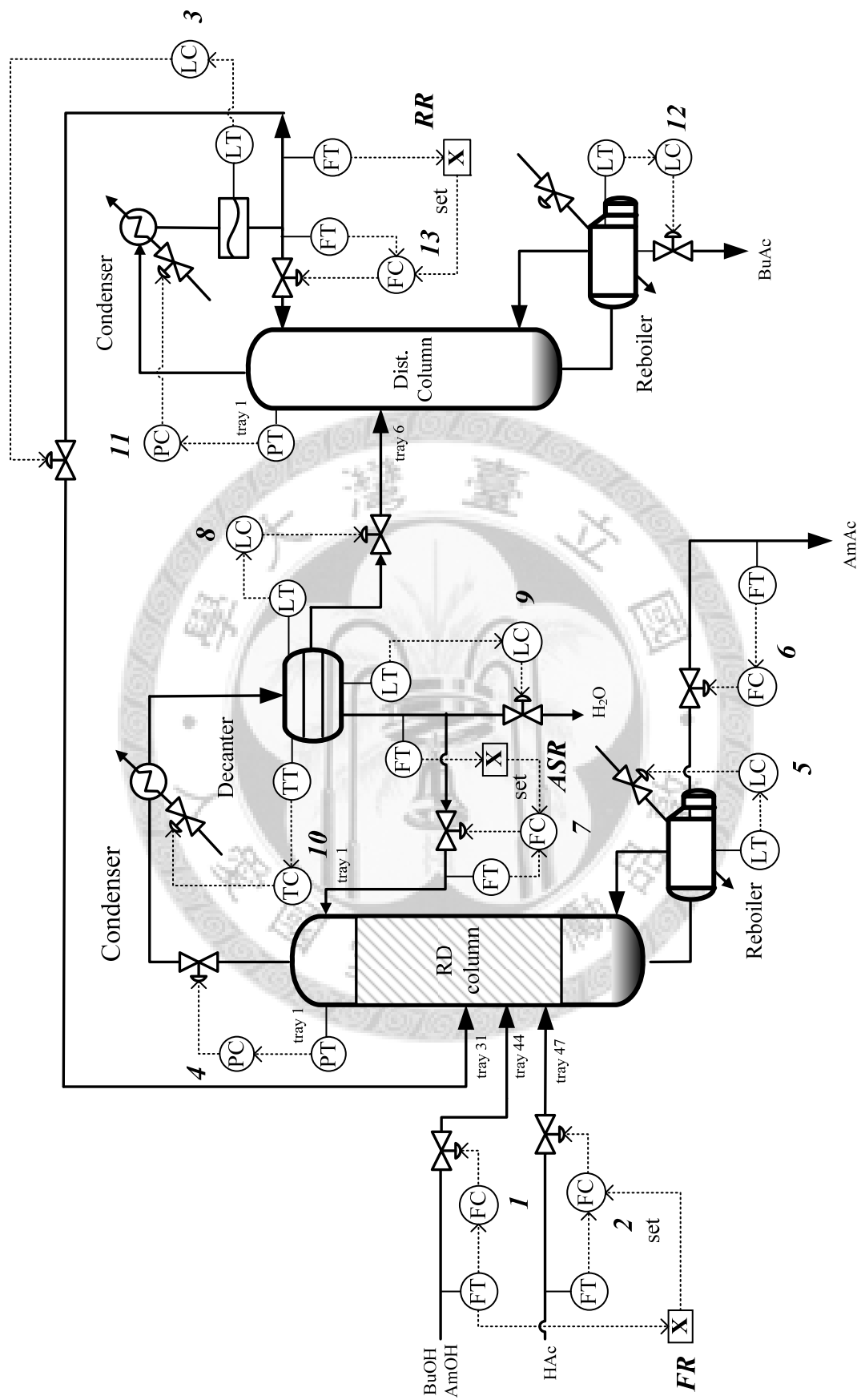


圖 3-6：庫存控制環路架構 Inventory B

表 3-2：Inventory B 的控制器列表

Inventory Control Loop	Controlled Variable	Manipulated Variable	
1	Flow rate of mixed alcohol feed	Mixed OH feed valve	
2	Flow rate of HAc feed	HAc feed valve	
3	Reflux drum level of Dist. Column	Recycle feed valve	
4	Top pressure of RD column	RD top vapor stream valve	
5	Bottom level of RD column	Reboiler duty of RD column	
6	Flow rate of RD bottom stream	RD bottom stream valve	
7	Flow rate of aqueous reflux to RD	Aqueous Reflux stream valve	
8	Total level of decanter	Dist. Column Feed valve	
9	Aqueous level of decanter	H ₂ O vent stream valve	
10	Temperature of decanter	Decanter duty	
11	Top pressure of Dist. column	Condenser duty of Dist. column	
12	Bottom level of Dist. column	Bottom stream valve of Dist. Column	
13	Flow rate of Dist. column Reflux	Dist. column reflux valve	
Multiplier	Input	Output	Ratio
FR	Flow rate of mixed OH feed	Set point of loop 2	0.99701
ASR	Flow rate of aqueous stream from decanter	Set point of loop 7	0.75
RR	Flow rate of recycle stream	Set point of loop 13	2.5

同樣的在 Inventory B 架構中，對 FR 進行一樣大小的脈衝輸入(1%)測試，結果如圖 3-7~3-10。Inventory B 架構在脈衝測試以後可以正常收斂，顯示該架構是一個穩定的操作點，比起 Inventory A 可以容許較大的擾動。由於之後的品質控制環路架構是建築在庫存控制環路架構上，故希望庫存控制環路架構本身穩定性越高越好，故之後本研究將會選擇 Inventory B 架構建構品質控制環路。

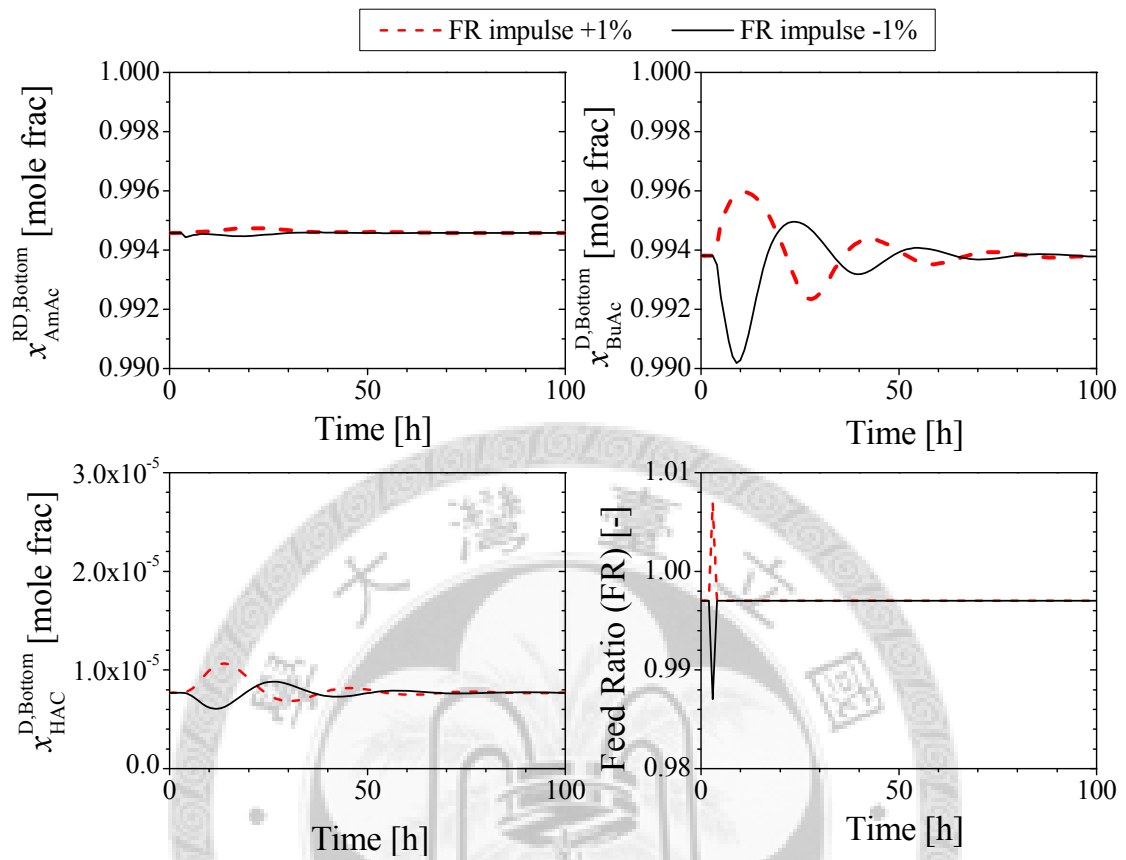


圖 3-7： Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(產品濃度變化)

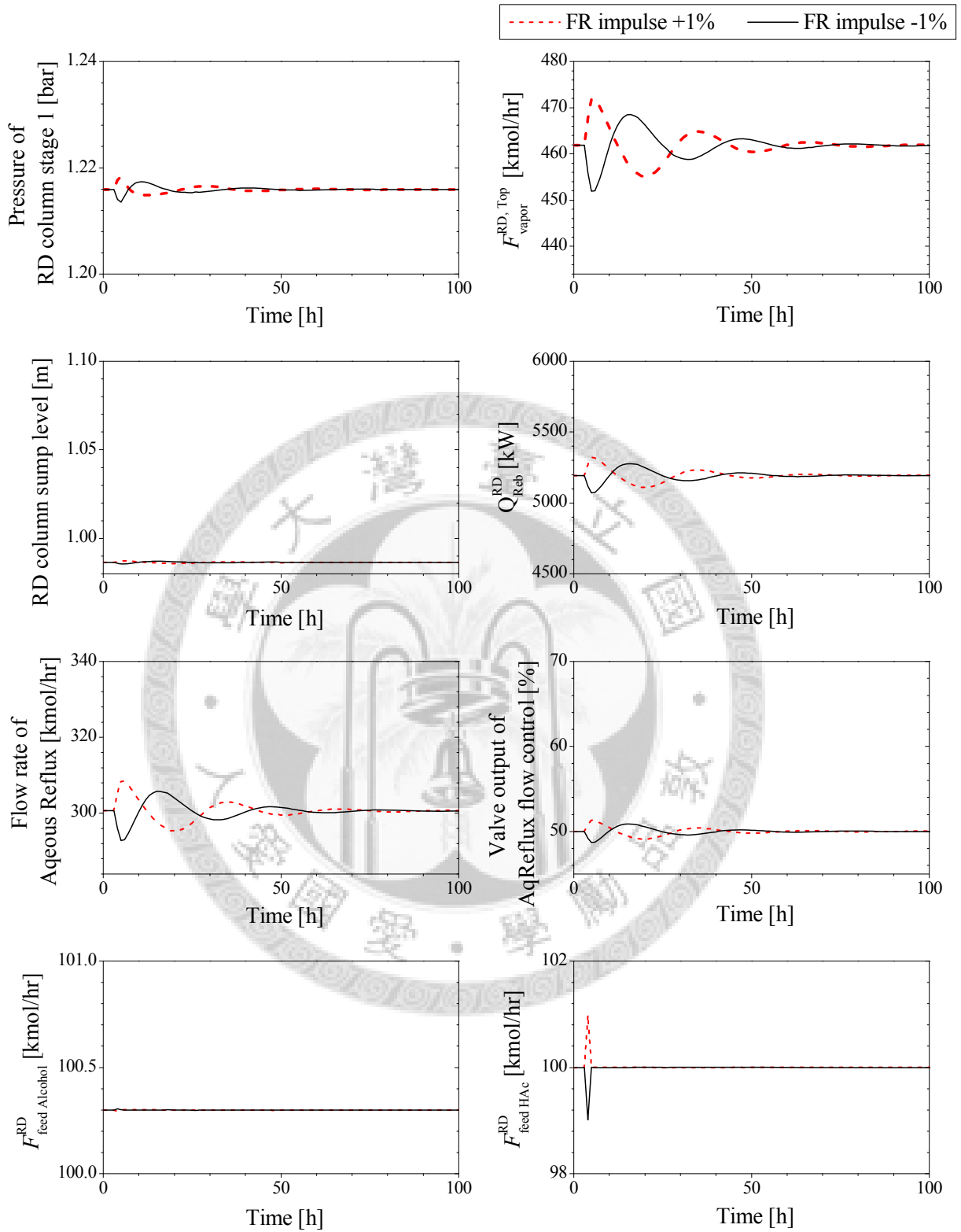


圖 3-8：Inventory B 進行 1% 大小 FR 脈衝測試(反應蒸餾塔進出料流量、塔頂壓力與塔底液位控制環路)

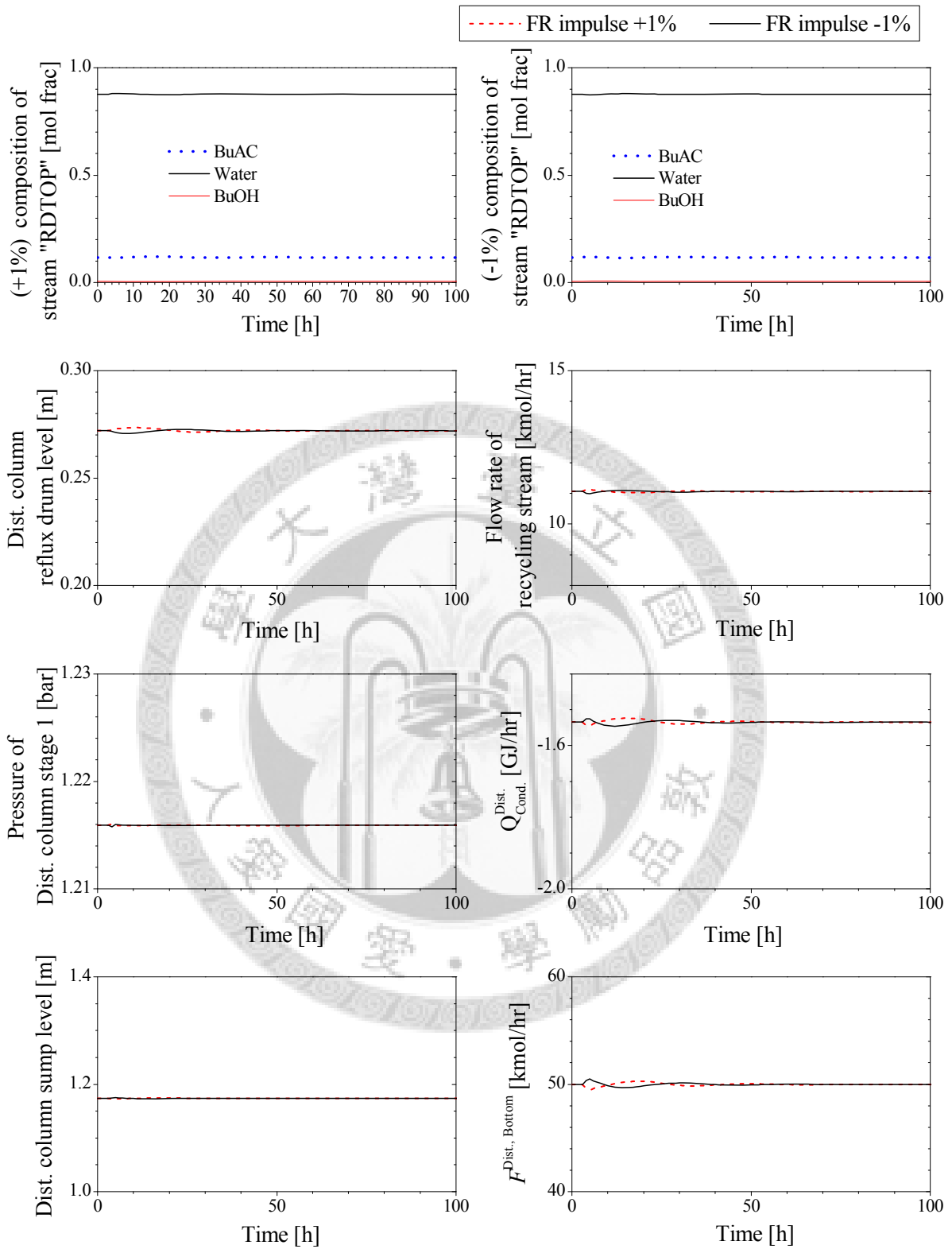


圖 3-9：Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(蒸餾塔頂回流鼓液位、塔頂壓力與塔底液位控制環路)

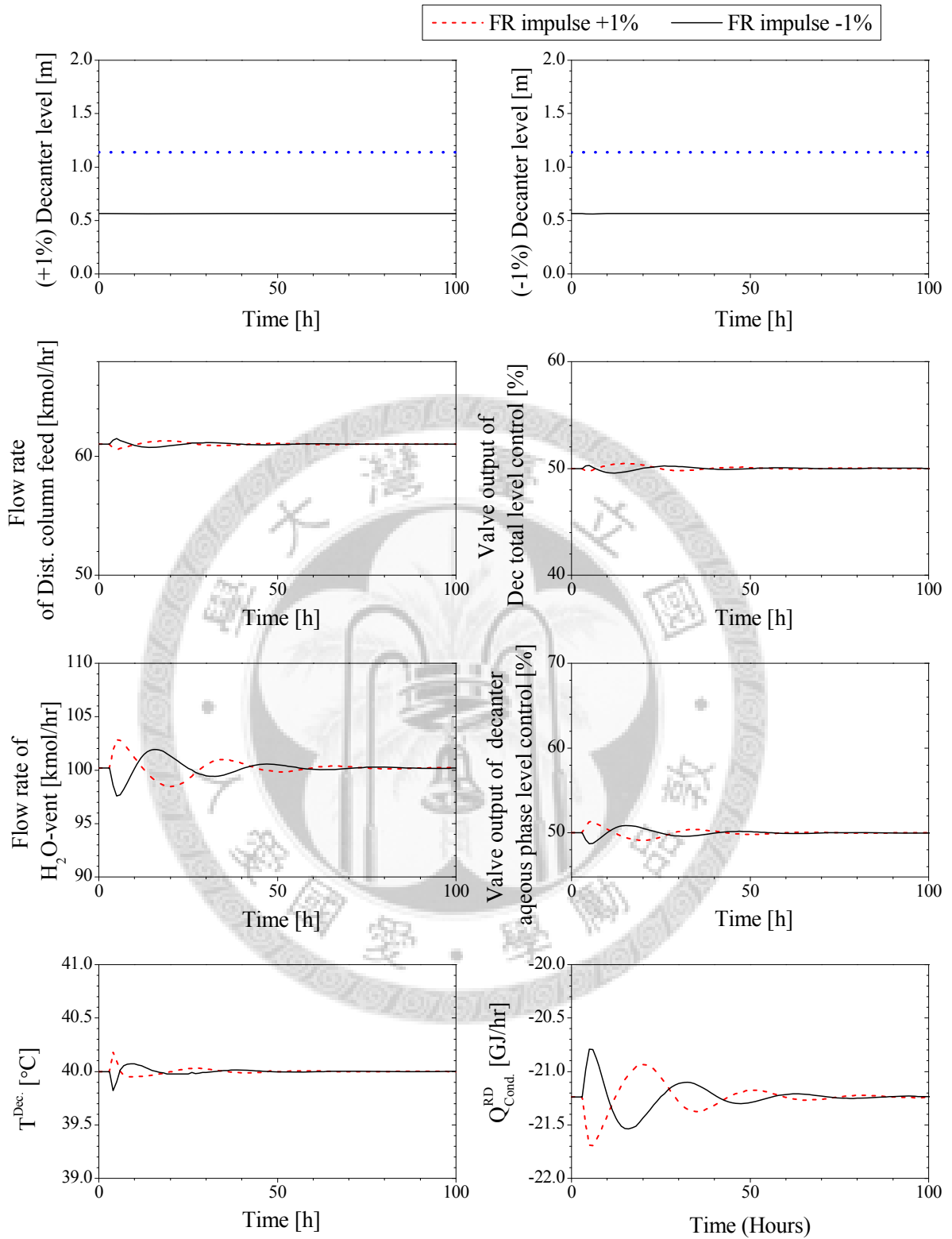


圖 3-10： Inventory B 進行 1%大小 FR 脈衝測試(分相槽進出料流量及液位控制環路)

圖 3-11 為 Inventory A 與 Inventory B 架構的比較示意圖：深色的為該架構使用的操作變數，淺色斜體的就是兩者的差別，即使用不同的控制變數去控制反應蒸餾塔底液位：Inventory A 使用反應蒸餾塔底出料流量；Inventory B 使用反應蒸餾塔再沸器負載。

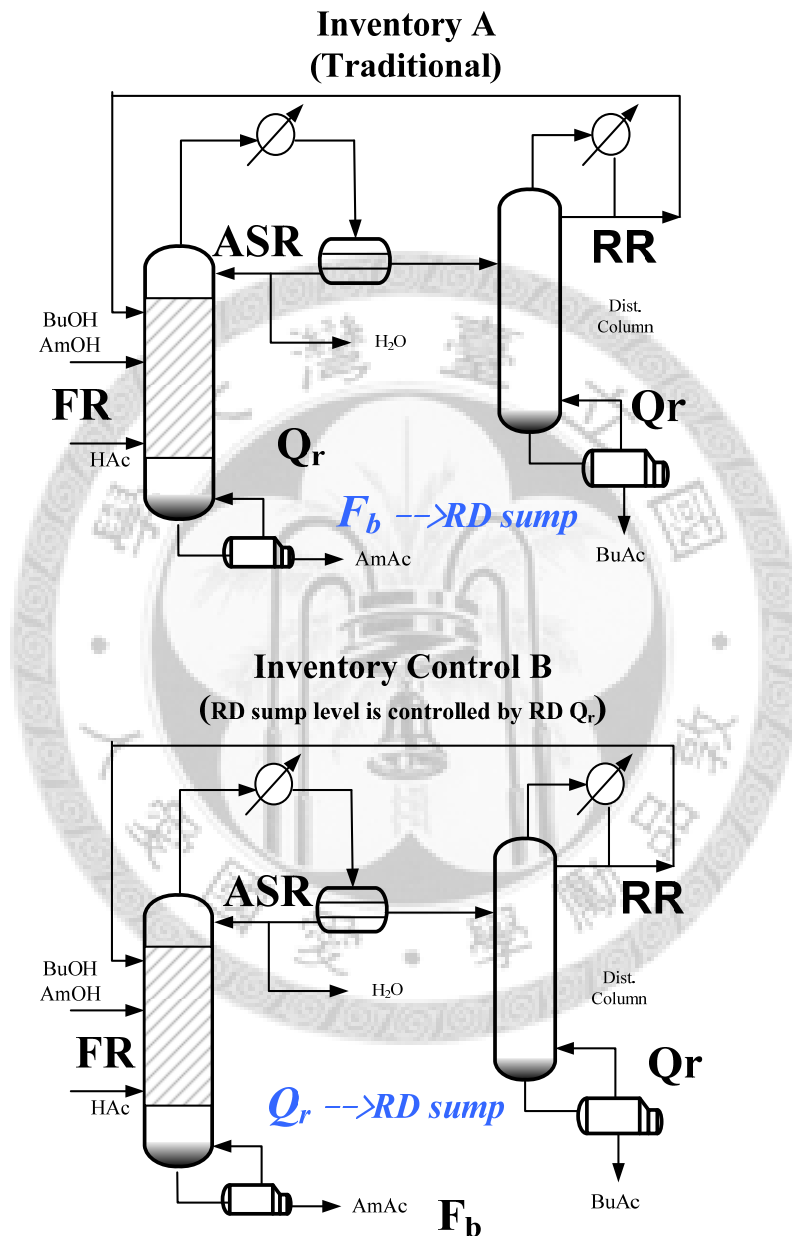


圖 3-11： Inventory A 與 Inventory B 的比較示意圖

3.4. 控制點與操作變數之決定

由前述的章節，本研究決定使用庫存控制環路架構 Inventory B 來進一步建構品質控制環路，並將使用溫度控制。本節要探討如何分析與挑選操作變數以及決定溫度控制的塔板數。

3.4.1. 操作變數分析

Inventory B 共有 5 個操作變數可作為品質控制之用，分別為混醇與乙酸之進料流量比(FR)，水相回流分率(ASR)，反應蒸餾塔底出料流量(F_b)，蒸餾塔迴流比(RR)及蒸餾塔再沸器負載(D_{Q_r})。FR 代表 Feed Ratio，為酸進料與混醇進料的莫爾流量比例(酸進料莫爾流量/混醇進料莫爾流量)；ASR(Aqueous Split Ratio)代表水相回流分率：由分相槽流出的水中，回流回反應蒸餾塔的比例(回流至反應蒸餾塔的水莫爾流量/從分相槽流出的水總莫爾流量)； F_b (bottom mole flow rate of RD column)代表反應蒸餾塔底出料莫爾流量； D_{Q_r} (Reboiler duty of Dist. column)代表蒸餾塔底部的再沸器負載；RR(Reflux Ratio)代表蒸餾塔的迴流比，即由蒸餾塔迴流鼓迴流至蒸餾塔與迴流至反應蒸餾塔的比例(回流至蒸餾塔的莫爾流量/迴流至反應蒸餾塔的莫爾流量)。

在這些操作變數中，FR、ASR 與 F_b 是直接作用在反應蒸餾塔上的操作變數，而 RR 與 Q_r 為直接作用在蒸餾塔上的操作變數。通常直接作用在某個塔上的操作變數，就會選擇該塔上的塔板溫度來控制，而不會使用其他塔的塔板溫度來控制，因為交叉控制反應通常會比較慢，彼此間的交互作用也較複雜。所以針對 FR、ASR 與 F_b 將只會從反應蒸餾塔中選擇某塔板溫度來控制，不需要考慮蒸餾塔；同理，RR 與 Q_r 只需要從蒸餾塔裡選某塔板溫度來控制。接下來將討論如何選取操作變數及決定溫度控制板。

3.4.2. 開環路靈敏度分析

在只有庫存控制環路的情況下，分別對 5 個操作變數做 $\pm 0.1\%$ 或 $\pm 0.01\%$ 的階梯輸入測試(input step change)，同時紀錄兩根蒸餾塔所有板的溫度變化，計算出溫度變化與程序之間的增益關係(即溫度變化(%)除以操作變數變化(%))。由於希望找到線性關係，故所作的變化很小。其結果如圖 3-12：



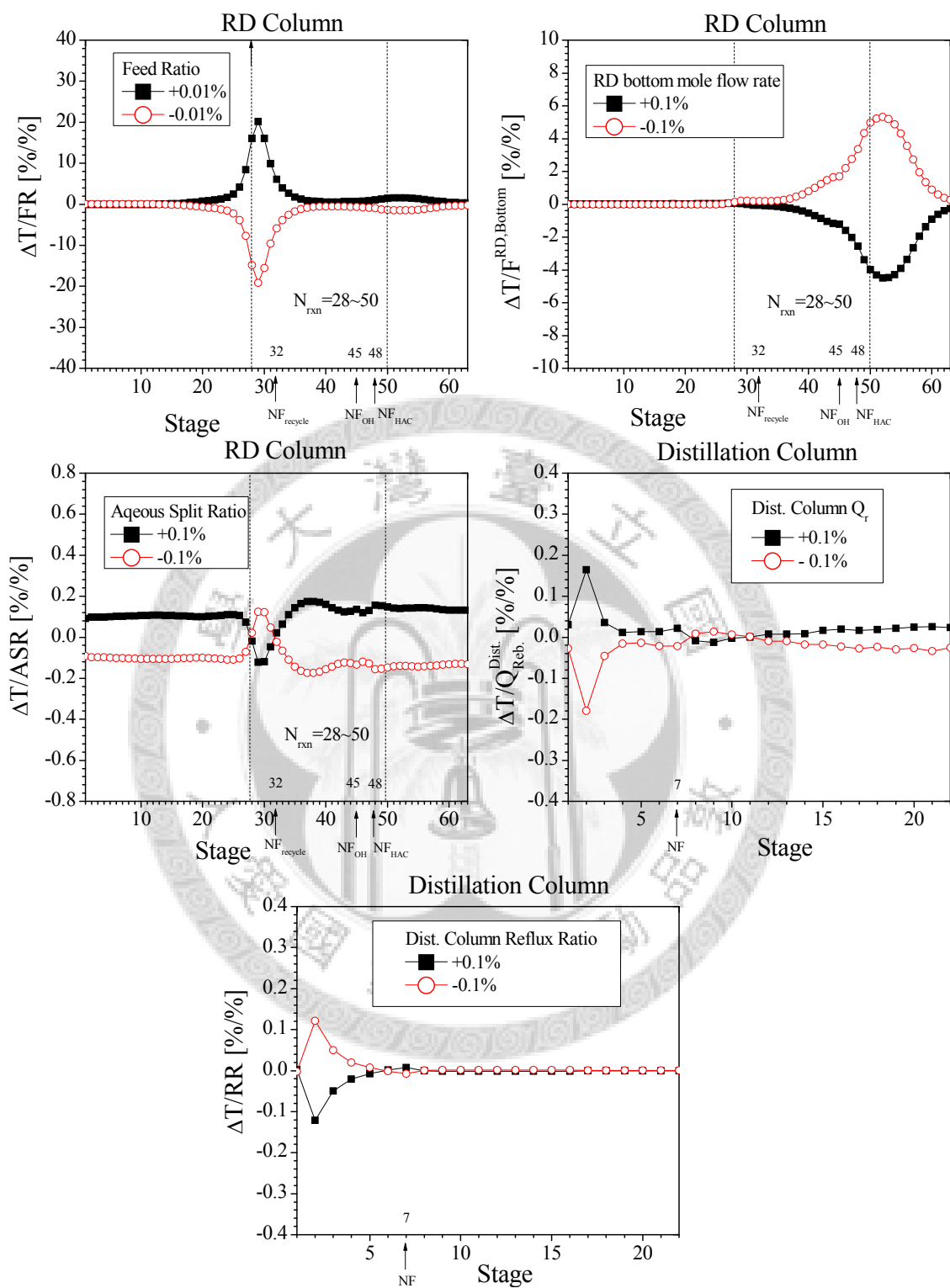


圖 3-12：開環路靈敏度分析

開環靈敏度測試結果會和下面的 NRG 以及 SVD 結果一起分析。

3.4.3. NRG 與 SVD 分析

Chang 與 Yu[12]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)理念擴展至非方形系統。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 3-1 及式 3-2 獲得。

$$K = \begin{bmatrix} K_{1,1} & K_{1,2} & K_{1,m} \\ K_{2,1} & K_{2,2} & K_{2,m} \\ \vdots & \dots & \\ K_{n,1} & K_{n,2} & K_{n,m} \end{bmatrix} \quad (3-1)$$

$$\Lambda^N = K \otimes (K^+)^T \quad (3-2)$$

其中 K 為穩態增益矩陣， $K_{i,j}$ 表第 j 個操作變數對第 i 個量測變數的增益，在此系統中可透過上述的開環路靈敏度分析而得到。而 K^+ 為虛擬反轉(Pseudo-Inverse)矩陣。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。即選擇最大之 $rs(i)$ 值。物理上將選擇較大的 $rs(i)$ 值代表維持這個系統溫度或組成固定，代表最容易維持整體系統的溫度分布或組成分布。圖 3-13 為兩根塔的 NRG 圖：

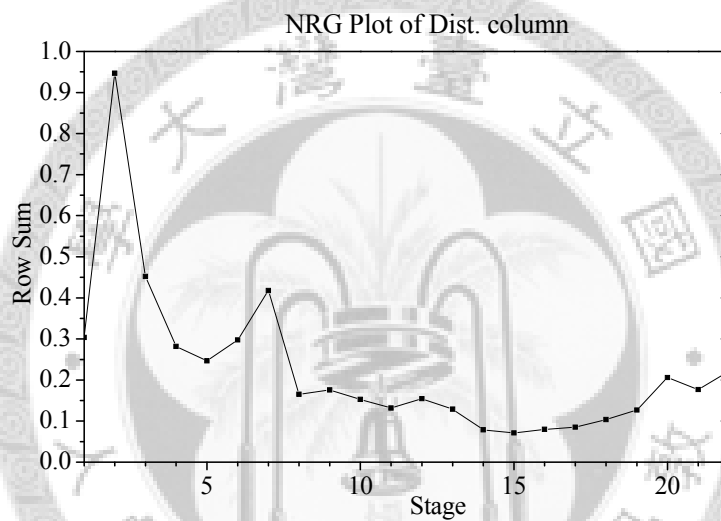
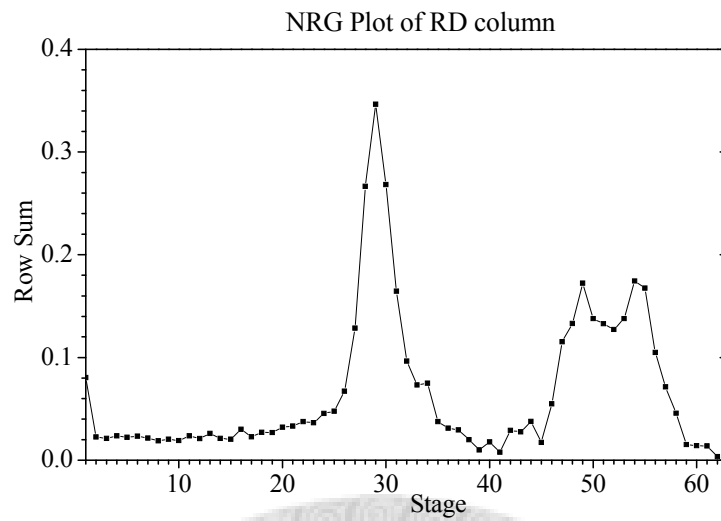


圖 3-13：反應蒸餾塔(上)與蒸餾塔(下)的 NRG 結果

由圖 3-13 中之 NRG 分析可知，反應蒸餾塔最敏感的塔板數在第 29 板，而在第 49 及 54 板各有一個較小的尖峰。蒸餾塔在第 2 板最敏感，在第 7 板有個較小的尖峰。

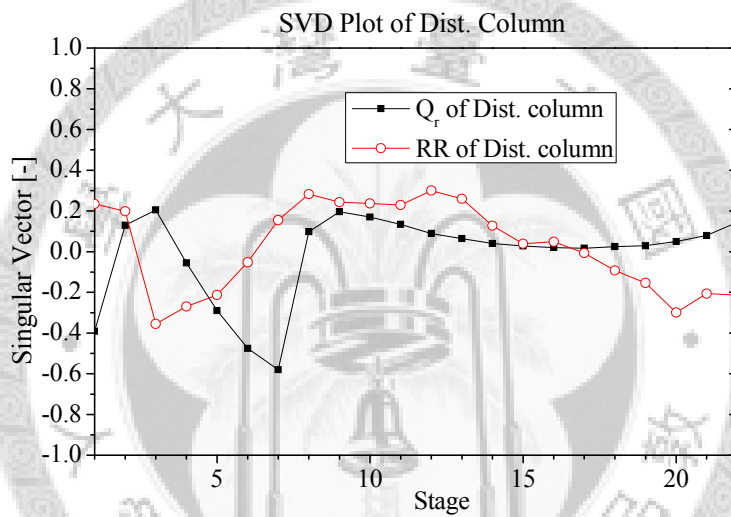
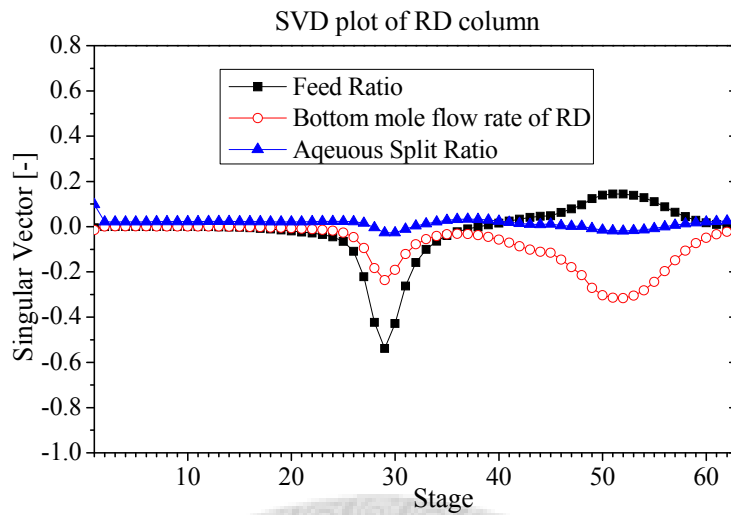


圖 3-14：反應蒸餾塔與蒸餾塔的 SVD 結果

SVD 的結果顯示對於 FR 而言尖峰出現在反應蒸餾塔第 29 板，F_b 則出現在反應蒸餾塔第 52 板，ASR 在第 29 與第 52 板尖峰大小差不多但皆比前兩個操作變數小；D_Q_r 在蒸餾塔第 2 及第 7 板有尖峰，RR 則在第 3 板及第 12 板有尖峰。此結果配合前述的開環靈敏度測試以及 NRG，即可以得到每個操作變數最佳的溫度控制塔板數，如下表。

表 3-3：每個操作變數最佳的控制板數

Manipulate Variables	Stage Number	
	RD column	Dist. column
Feed Ratio (FR)	29	
RD bottom mole flow rate (F_b)	52	
Aqueous Split Ratio (ASR)	52 (or 29)	
Reboiler duty of Dist. column (D_{Q_r})		2
Reflux Ratio (RR)		2

3.4.4. 閉環路靈敏度分析

由於實務上量測溫度比濃度快且容易許多，品質控制環路選擇控制溫度而非出料產品濃度。然而系統承受干擾後即使塔板溫度經由品質控制環路拉回設定點，實際上出料產品濃度卻有可能已經改變甚多。反過來看若是將產品出料濃度控制住並觀察每個板的溫度變化，則應該挑選溫度變化較小的板來進行溫度控制較佳，因為這代表使用溫度控制時產品的濃度偏離會較小。

故進行閉環路靈敏度分析，使用 Aspen Plus 軟體進行模擬，將乙酸戊酯及乙酸丁酯兩個出料產品濃度分別使用反應蒸餾塔塔底出料流量(F_b)及蒸餾塔再沸器負載(D_{Q_r})控制，以 1%大小分別做 3 種擾動(Step Change)，觀察每個塔板的溫度變化。結果如圖 3-15 所示(圖中的垂直實線是用來輔助塔板定位的，並非標示反應段)。由圖 3-15 中可以看到，蒸餾塔第 2 板及反應蒸餾塔第 52 板在擾動後的溫度變化都很小，所以使用這些板做溫度控制產品的濃度變化推測不會太大。但是在反應蒸餾塔第 29 板在混醇比例擾動時剛好位於溫度變化的尖峰(peak)上，若挑選此板做溫度控制恐怕做混醇比例擾動時產品濃度會偏離較多，因此希望挑選其他塔板控制 FR。為了確定閉環路下 FR 的可操作板數範圍，用 F_b 控制反應蒸餾塔第 52 板及用 D_{Q_r} 控制蒸餾塔第 2 板後對 FR 進行閉環路靈敏度分析。由圖 3-17 中可知在這兩個溫度控制環路閉環的情況下，FR 越靠近 29 板越靈敏，越遠離越難控制。在控制的難易度與濃度偏差的考量折衷下，選擇反應蒸餾塔第 28 板為 FR 的溫度控制板數。

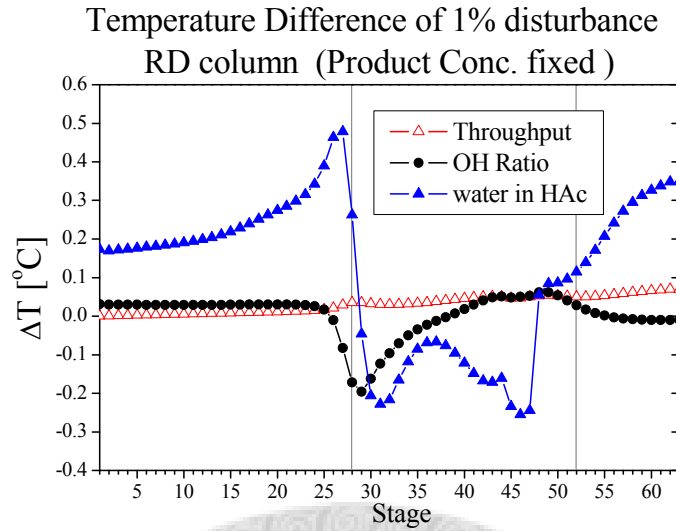


圖 3-15：固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下反應蒸餾塔之溫度變化

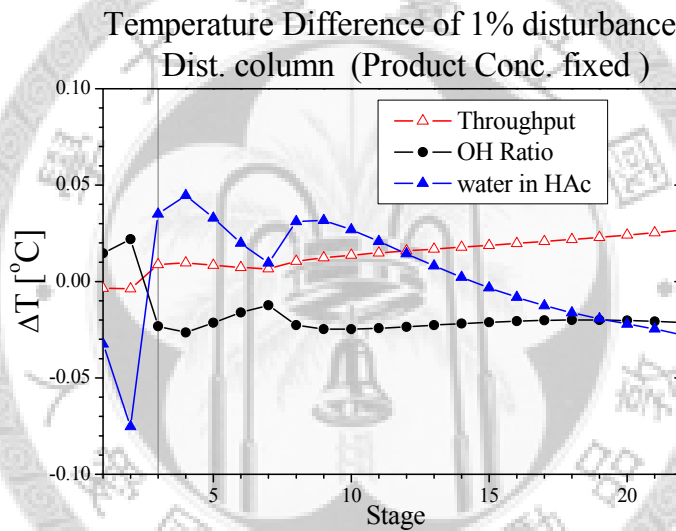


圖 3-16：固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾蒸餾塔之溫度變化

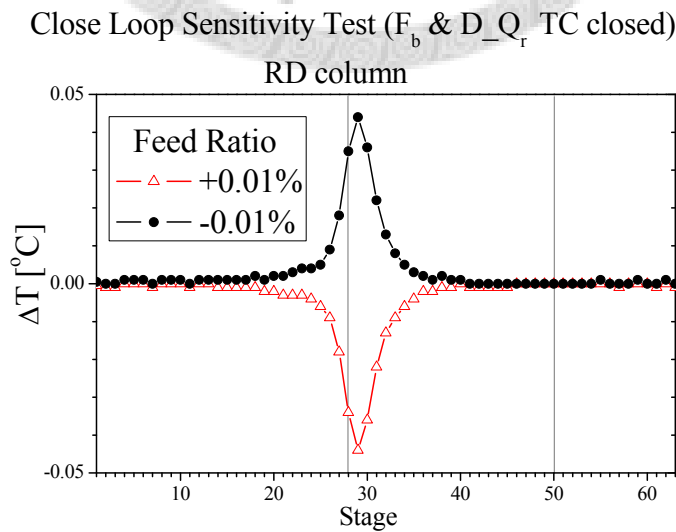


圖 3-17：F_b 與 D_{Q_r} 溫度控制環路閉環下 FR 之靈敏度分析

3.5. 品質控制環路架構探討

在品質控制環路中，本研究將使用 PI 控制器，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，會加上三個一階 Lag (Time Constant=30 sec.)，而品質控制環路除了 Lag 又會額外再串聯上一個 Dead time (Dead time=1min.)，以增進系統模擬的真實性。

3.5.1. 控制架構分類(CS1~CS3)

在 5 個可使用的操作變數中，FR 是一定要挑選的操作變數，因為 FR 決定系統的化學劑量平衡，亦即若酸或混醇的進料濃度有變化，需要透過 FR 調整來維持化學劑量比。而剩下的 4 個操作變數中，ASR 及 F_b 為直接作用在反應蒸餾塔上的操作變數，而 RR 及 D_{Q_r} 為直接作用在蒸餾塔上的操作變數。通常每個蒸餾塔只會挑選一個操作變數或是不挑選。但在蒸餾塔中，因為產品是由蒸餾塔底部出料，若是有鍊量擾動則蒸餾塔再沸器負載(D_{Q_r})一定需要變動，故蒸餾塔的控制變數直接選擇 D_{Q_r} 而不考慮 RR。由上述的操作變數之決定，得出 3 種可能的控制架構 (Control Scheme，以下縮寫為 CS)，如圖 3-18。

表 3-4：3 種控制架構的操作變數

Control Scheme	Manipulated Variables		
	RD column		Dist. column
CS1	FR		Q_r
CS2	FR	ASR	Q_r
CS3	FR	F_b	Q_r

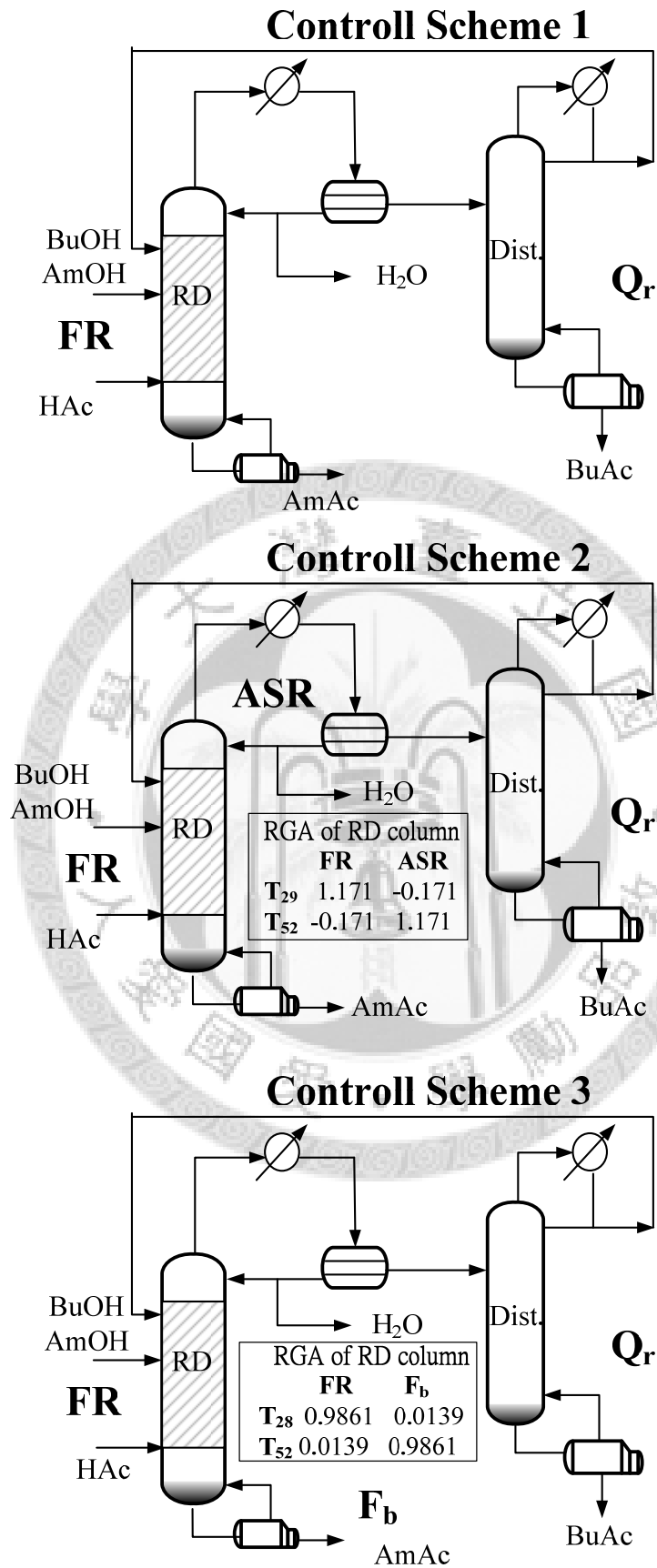


圖 3-18：3 種可能的控制架構示意圖

其中 CS1 為兩點溫度控制，CS2 以及 CS3 為三點溫度控制。在 CS2 及 CS3 中，反應蒸餾塔上同時有兩個操作變數在作用，這樣的情況下必須考慮其間的交互作用，判斷的方法是利用相對增益矩陣(Relative Gain Array,以下簡稱 RGA)。

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 $\lambda_{1,1}$ ：

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

CS2 中反應蒸餾塔的 FR 與 ASR 的 RGA 結果如下：

$$\Lambda = \begin{array}{cc} FR & ASR \\ \begin{bmatrix} 1.1712 & -0.1712 \\ -0.1712 & 1.1712 \end{bmatrix} & \begin{matrix} T_{29} \\ T_{52} \end{matrix} \end{array} \quad (3-4)$$

CS3 中反應蒸餾塔的 FR 與 F_b 的 RGA 結果如下：

$$\Lambda = \begin{array}{cc} FR & F_b \\ \begin{bmatrix} 0.9861 & 0.0139 \\ 0.0139 & 0.9861 \end{bmatrix} & \begin{matrix} T_{28} \\ T_{52} \end{matrix} \end{array} \quad (3-5)$$

結果顯示 CS2 與 CS3 的 RGA 值均介在 0.6 與 1.5 之間，而且十分接近 1，表示兩種情況皆十分容易控制。

3.5.2. 系統承受之干擾

為了模擬真實工廠操作的狀況，本文探討 3 種干擾下的可操作：

1. 煉量的增加或減少(Throughput disturbance)。

本系統中操作方法為改變混醇進料的流量，以下皆用 Throughput 干擾表示。

2. 進料酸濃度的變化(Concentration disturbance of HAc feed)。

本系統中操作方法為在酸進料中參雜水，以下皆用 water in HAc 干擾表示。

3. 混醇進料比例的改變(OH Ratio disturbance)。

本系統中混醇比例改變之標示均以 AmOH 的莫爾濃度為準，以下皆用 OH Ratio 干擾表示。

3.6. CS1 兩點溫度控制

將 CS1 架構依 3 種干擾做研究，發現 CS1 架構面對混醇進料比例干擾時會無法將干擾排除：因為 CS1 控制中沒有控制反應蒸餾塔底出料流量(F_b)，亦即在面對混醇進料中戊醇濃度的改變時，乙酸戊酯產品的鍊量亦隨之改變，反應蒸餾塔底出料無法對應而改變(因為 CS1 中 F_b 為 fixed)，會造成濃度的嚴重偏離。而因為混醇進料比例改變無法以流量手段量測到，所以對 F_b 也無法做前饋控制(Feed forward control)。故 CS1 因為無法排除混醇進料比例干擾而無法使用。

3.7. CS2 三點溫度控制

CS2 的狀況類似 CS1 的狀況：由於 CS2 中 F_b 也未被選擇為品質控制操作變數，所以也無法應付混醇進料比例干擾。故 CS2 因為無法排除混醇進料比例干擾而無法使用。

3.8. CS3 三點溫度控制

由上節的說明，本研究將只剩下 CS3 可以使用。圖 3-19 為 CS3 的全部控制環路架構圖，品質控制環路分別以 TC1、TC2 及 TC3 編號，分別代表進料比、反應蒸餾塔底流量及蒸餾塔再沸器負載品質控制環路。為了方便讀者辨認，後面會以括號標示操作變數，例：TC1(FR)，表示是 TC1 品質控制環路，操作變數是 FR，依此類推。

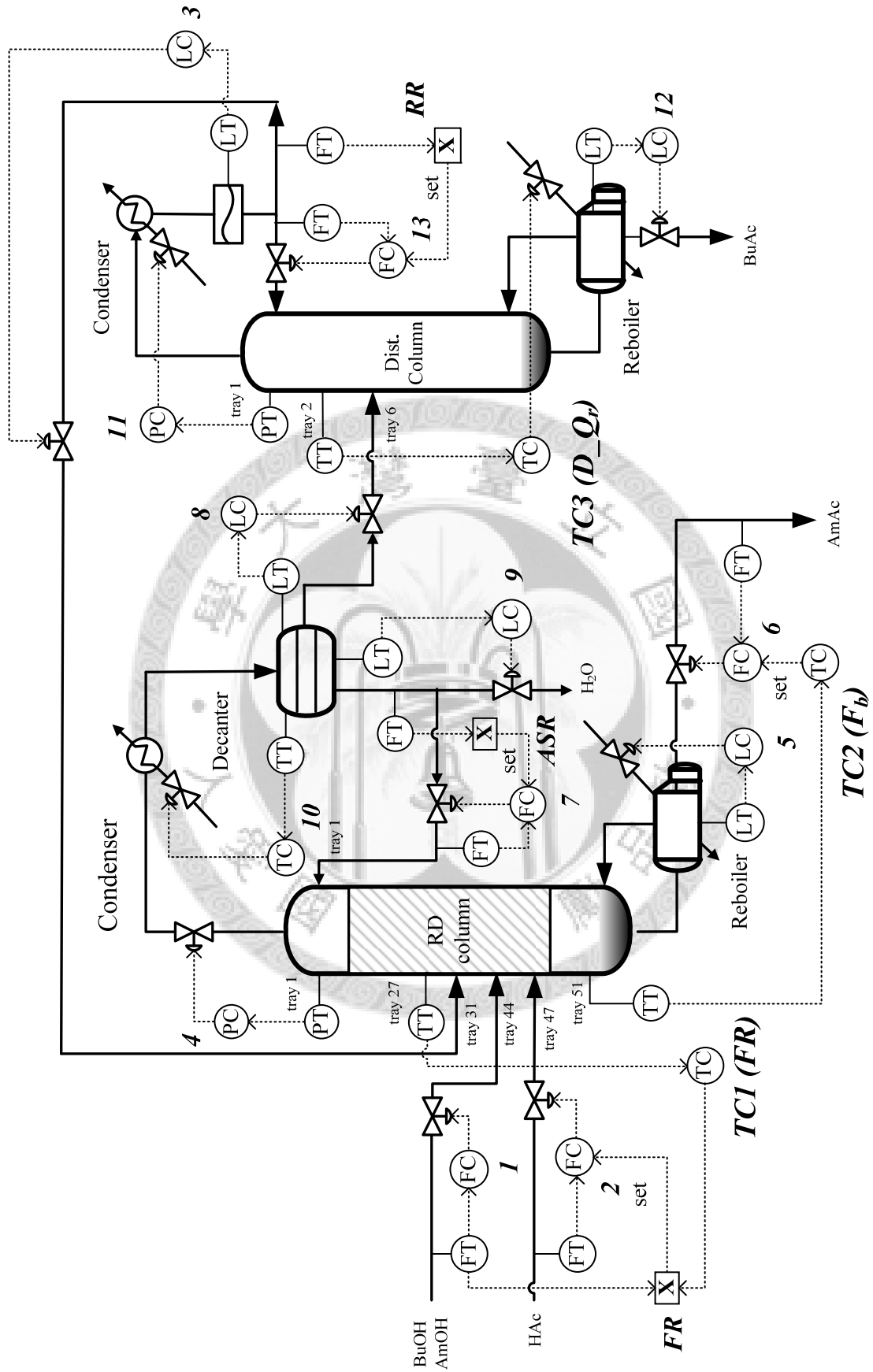


圖 3-19 : CS3 控制架構圖

3.8.1. 控制器參數調諧方法

在本程序控制架構的控制器參數的求法皆使用 ATV (autotune variation)的方式。這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，立即輸入立即以 $-2h$ 的變化量往下偏($u=uss-h$)。這樣的步驟不斷反覆，直到收斂產生極限循環 (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：

$$K_u = \frac{4h}{\pi a} \quad (3-6)$$

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，而控制器增益(K_c)和重置時間(τ_i)為：

$$K_c = \frac{K_u}{3} \quad (3-7)$$

$$\tau_i = 2P_u \quad (3-8)$$

將上述方法應用於本程序的控制器參數計算。調諧步驟為：先將 TC1(FR)與 TC2(D_Fb)維持開環並調諧 TC3(D_Qr)，調諧完畢參數代回 TC3(D_Qr)並閉環，接著維持 TC1(FR)開環下去調諧 TC2(Fb)，得到參數代回 TC2(Fb)並閉環後接著調諧 TC1(FR)，TC1(FR)調諧完畢參數代回後 3 個品質控制環路均閉環下再由 TC3(D_Qr)開始照同樣順序開始調諧，如此不斷重複直到 3 個品質控制器參數接收斂。實務上約調諧 4 輪左右。表為 ATV 求得之參數，表為 CS3 中庫存控制環路控制器參數。

表 3-5：ATV 方法求得的 CS3 品質控制環路控制參數

Quality Control Loop	Controlled Variable	Manipulated Variable	K_c (%)	τ_I (min)	Controller action
TC1	Temperature of RD stage 28	Feed Ratio	44.96	28.7	Reverse
TC2	Temperature of RD stage 52	Flowrate of RD bottom stream	7.48	168.9	Direct
TC3	Temperature of Dist. stage 2	Reboiler duty of Dist. column	2.36	16.8	Reverse

表 3-6：庫存控制環路控制器參數

Inventory Control Loop	Set point	K_C (%)	τ_I (min)	Controller Action
1	100.3 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
2	Cascaded by FR	0.5	0.3	Reverse
3	0.272 m	2	60000	Direct
4	1.2 atm (1.216 bar)	1	20	Direct
5	0.986 m	2	60000	Direct
6	50.1117 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
7	Cascaded by ASR	0.5	0.3	Reverse
8	1.138 m	2	60000	Direct
9	0.564 m	2	60000	Direct
10	40 °C	1	20	Reverse
11	1.2 atm	5	12	Reverse
12	1.174 m	2	60000	Direct
13	Cascaded by RR	0.5	0.3	Reverse

※All valve is air-to-open

3.8.2. CS3 初步動態模擬結果

圖 3-20~3-22 為將由 ATV 直接得到的控制參數代入品質控制環路，分別進行大小均為 10% 的三種擾動的結果。每張圖中包含 12 個小圖，第一列由左到右分別為乙酸戊酯(AmAc)產品濃度、乙酸丁酯(BuAc)產品濃度及乙酸丁酯產品中的乙酸(HAc)濃度對時間的響應圖；第二列由左到右分別為混醇進料(feed OH)流量、乙酸(feed HAc)進料流量及蒸餾塔底出料流量對時間的響應；第三列由左到右分別為 TC1、TC2 及 TC3 的控制板溫度(依序為反應蒸餾塔第 28 板溫度、反應蒸餾塔第 52 板溫度及蒸餾塔第 2 板溫度)；第四列由左到右分別為 TC1、TC2 及 TC3 的操作變數(依序為進料比(FR)、反應蒸餾塔底部流量(F_b)及蒸餾塔再沸器負載(D_{Qr}))。

圖 3-20 為進料酸純度干擾結果：產品濃度的最終偏移相當小，所有環圈動態響應大致上在 15 小時內會到初始值；然而震盪偏多，尤其 TC1 的震盪相當明顯，其操作變數 FR 上下震盪範圍十分大，有改進空間。圖 3-21 為鍊量干擾結果：產品濃度的最終偏移也很小，無須作前饋控制(feed forward control)，各個環圈的震盪都很少，均在 15 小時內回復初始值，整體響應相當不錯。圖 3-22 為進料混醇比例擾動，產品濃度最終偏移也很小，各個環圈均十分平緩，均在 15 小時內回復初始值，唯獨混醇進料流量環圈有振幅極小的高頻震盪，原因不明；整體響應也相當好。

整體而言，鍊量干擾和進料混醇比例干擾表現均佳，唯獨進料酸純度干擾表現較差，因此下面將進一步調整控制器參數以期能讓進料酸純度干擾有更好表現。

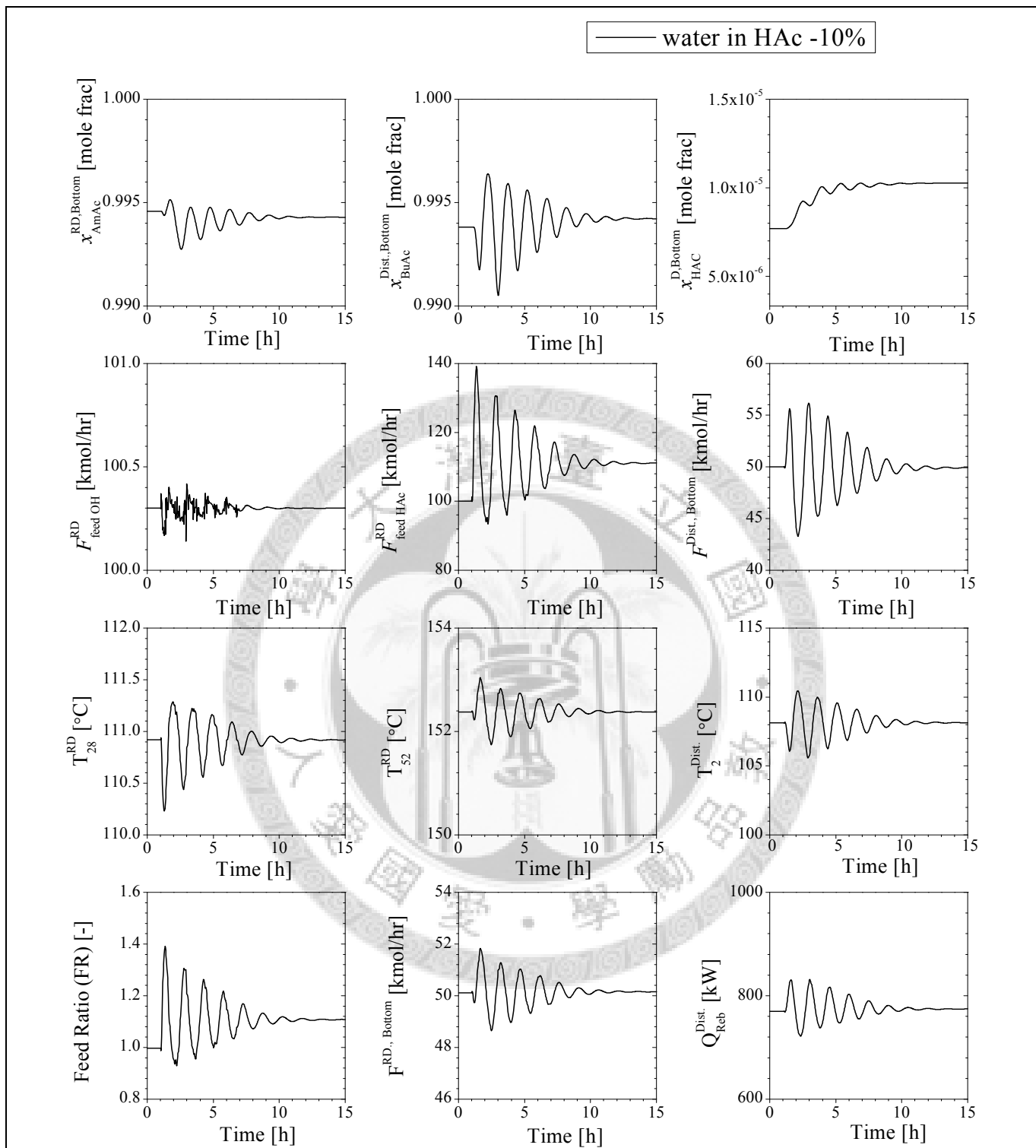


圖 3-20 : CS3 進行 10%進料酸純度干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	7.48	2.36
τ _l (min)	28.71	168.96	16.83

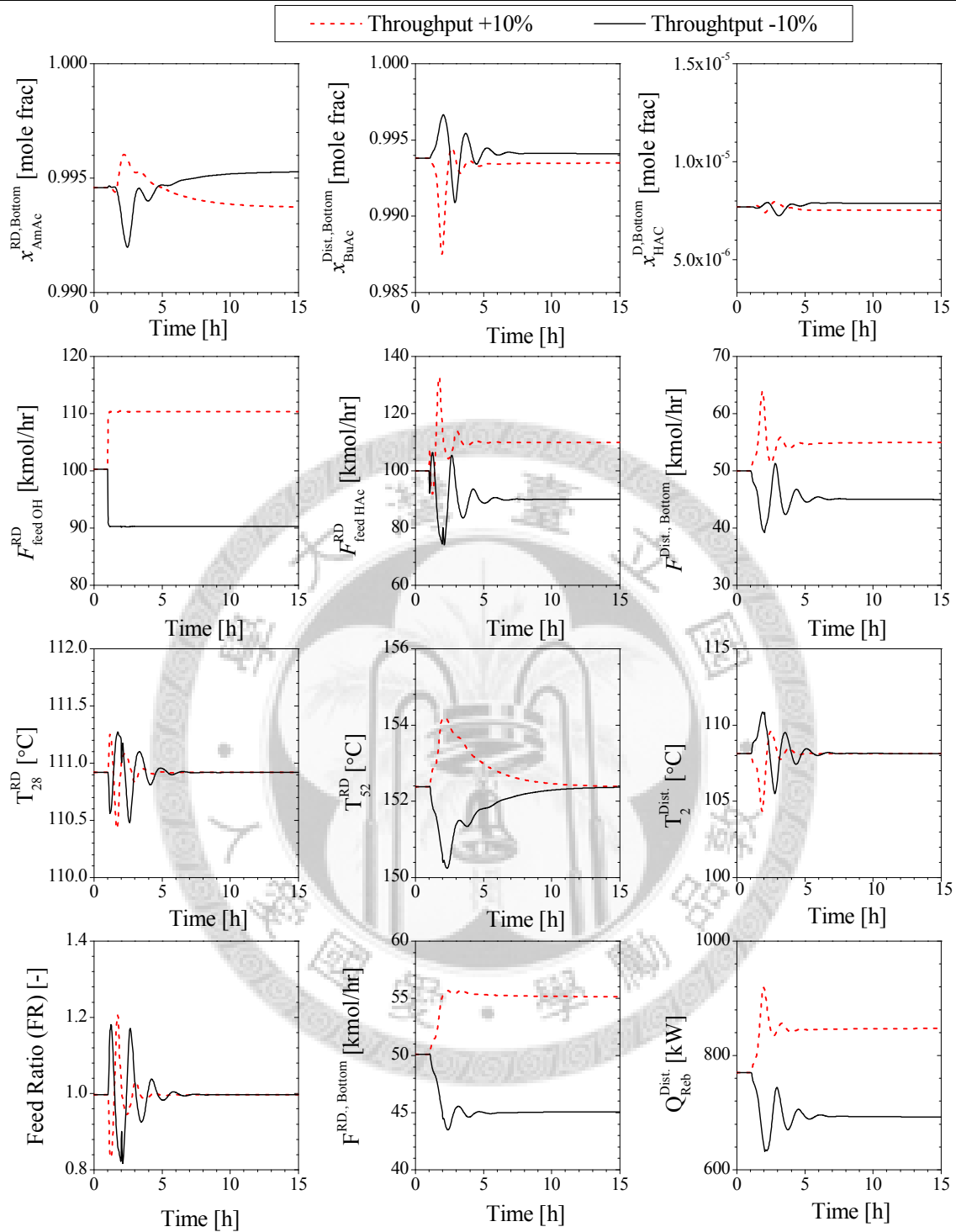


圖 3-21： CS3 進行±10%混醇進料流量干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: ±10% Throughput		
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _Q _r)	
K _c (%/%)	44.96	7.48	2.36	
τ _l (min)	28.71	168.96	16.83	

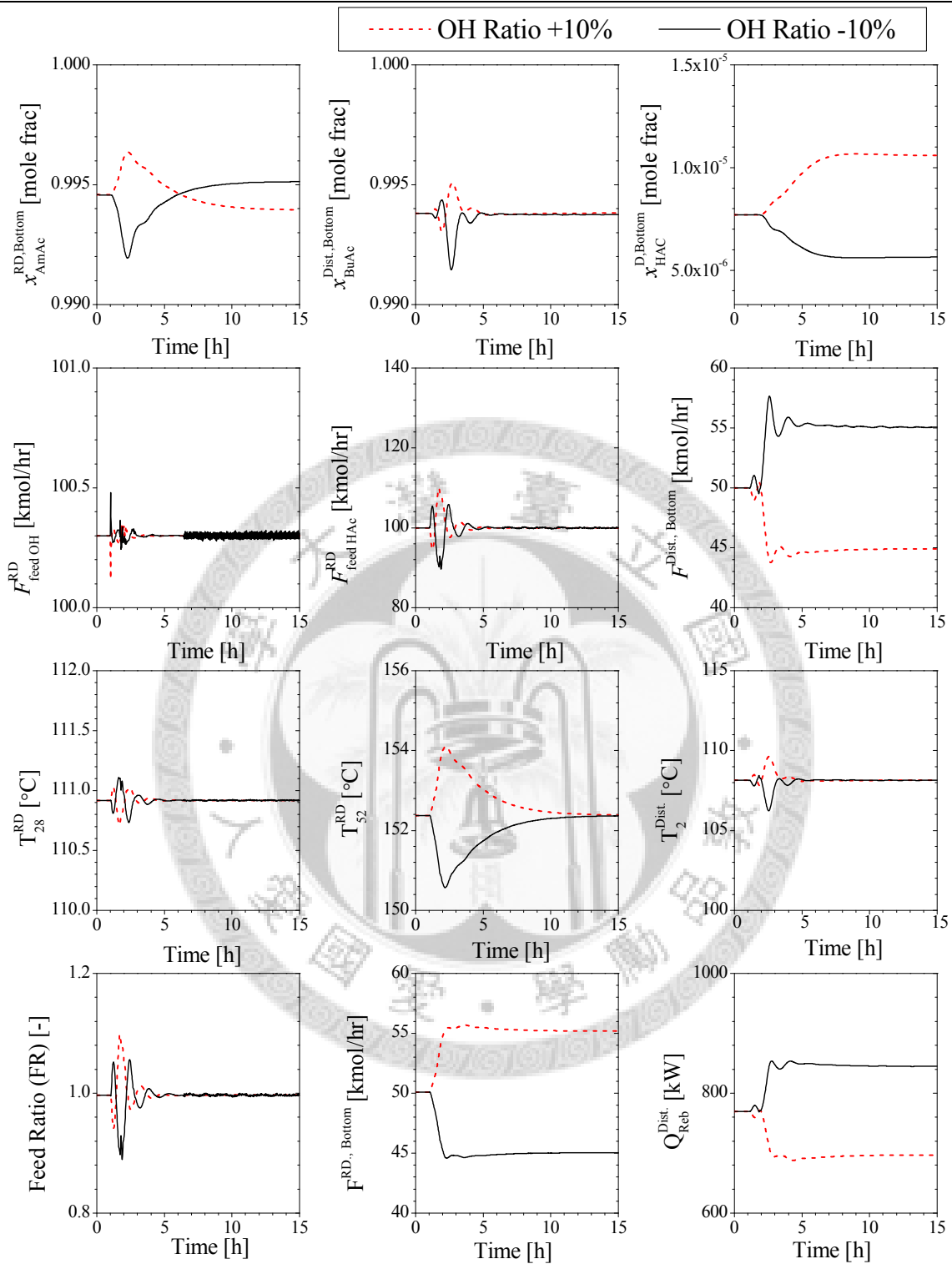


圖 3-22： CS3 進行±10%進料混醇比例干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: ±10% OH Ratio		
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _Q r)	
K _c (%/%)	44.96	7.48	2.36	
τ _l (min)	28.71	168.96	16.83	

3.8.3. CS3 架構之品質控制器參數調整

由於只有進料酸純度干擾的震盪較大，故先針對此種干擾進行調鬆(detune)。調鬆方法為先選擇一個調鬆值(例如 0.5)，將控制器的增益(K_c)乘上調鬆值，同時將積分時間(τ_i)除以調鬆值。圖 3-23~3-25 為原始未調鬆時與三個品質控制環路分別調鬆後進行進料酸純度干擾的結果比較(只表示出產品濃度和 3 個溫度控制環路，虛線為原本 ATV 得到的參數之結果，實線為該次調鬆之結果)；每張圖都包含 8 個小圖，第一列分別乙酸戊酯產品濃度與乙酸丁酯產品濃度對時間的響應；第二、三、四列分別對應 TC1、TC2 及 TC3 環圈，每列左邊的圖為控制變數右邊的圖為操作變數。

由圖 3-23 可知將 TC1(FR)以 0.5 進行調鬆結果造成發散，暗示 TC1(FR)品質控制環路應該要反向加緊。圖 3-24 知 TC2(F_b)以 0.5 進行調鬆結果明顯更好。圖 3-25 知 TC3(D_Qr)以 0.5 進行調鬆結果變差，震盪更久。故應該要將 TC2(F_b)環路進行調鬆，但是調鬆到 1/3 會不會更好？圖 3-26 是 TC2(F_b)分別以 0.5 和 0.3333 進行調鬆的結果比較，顯示差異非常小，故 F_b 應無再用更小的值調鬆的必要。

由於上述的結果知 FR 與 D_Qr 若朝加緊的方向調整，則干擾排除效果應會更好。所以在將 F_b 環路以 0.5 進行調鬆後，再分別將 TC1(FR)與 TC2(D_Qr)以兩倍調緊(亦即增益變成兩倍，積分時間減為一半)並比較其結果。TC1(FR)以兩倍調緊的結果分別如圖 3-27(進料酸純度干擾)與圖 3-28(混醇進料流量干擾)，顯示加緊 TC1(FR)對於進料酸純度干擾反應更好，但卻讓混醇進料流量干擾結果變差震盪更久；相較之下以兩倍加緊 TC3(D_Qr)結果如圖 3-29(進料酸純度干擾)與圖 3-30(混醇進料流量干擾)所示，結果都更好，所以最後採用的策略是將 TC2(F_b)品質控制環路以 0.5 調鬆且 TC3(D_Qr)品質控制環路以 2 倍加緊。

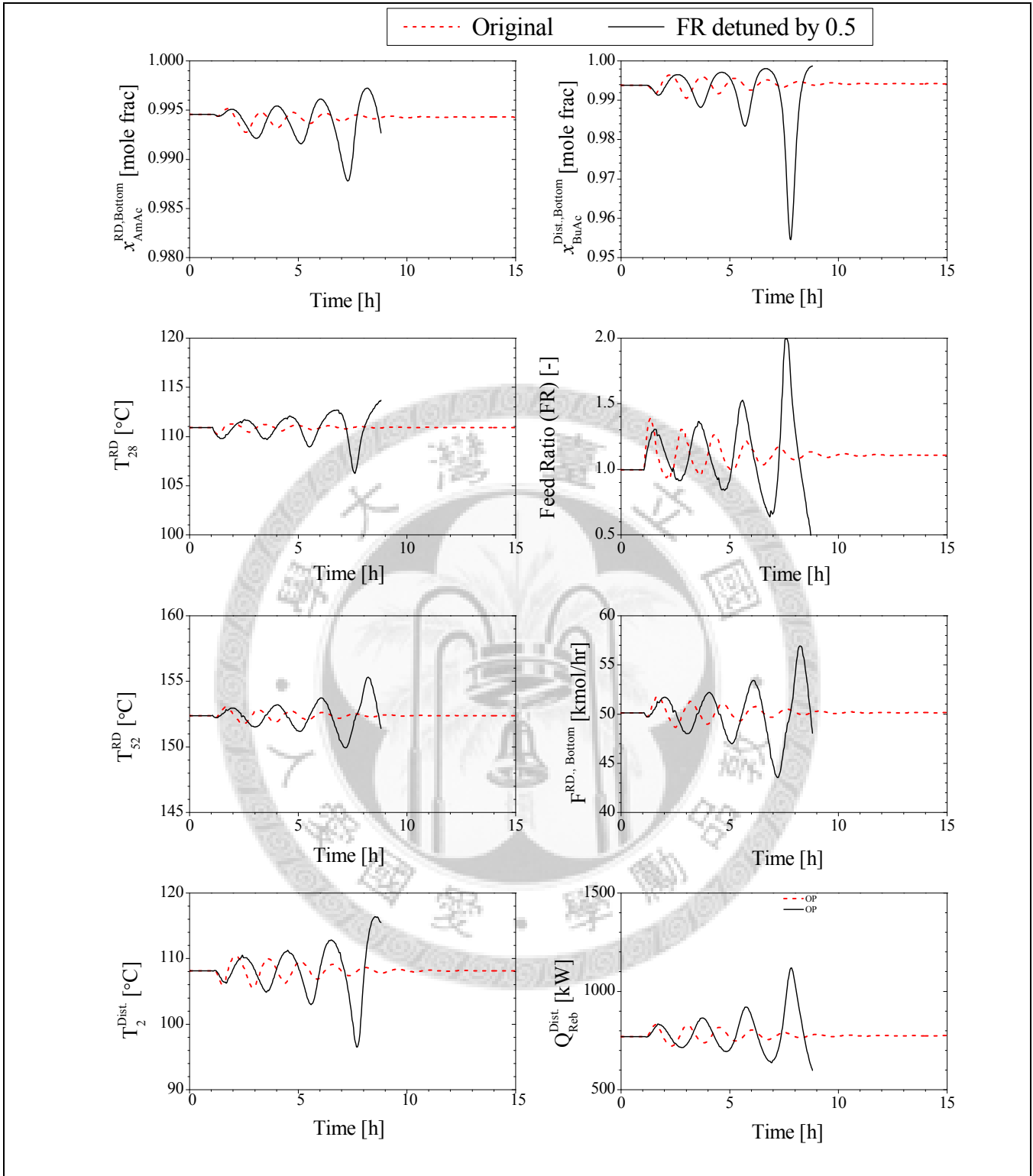


圖 3-23：將 FR 溫度控制環路以值 0.5 調鬆(進料酸純度干擾)

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: 10% water in HAc feed		TC1 detuned by 0.5
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Qr})
K _c (%/%)	22.48	7.48	2.36
τ _l (min)	57.42	168.96	16.83

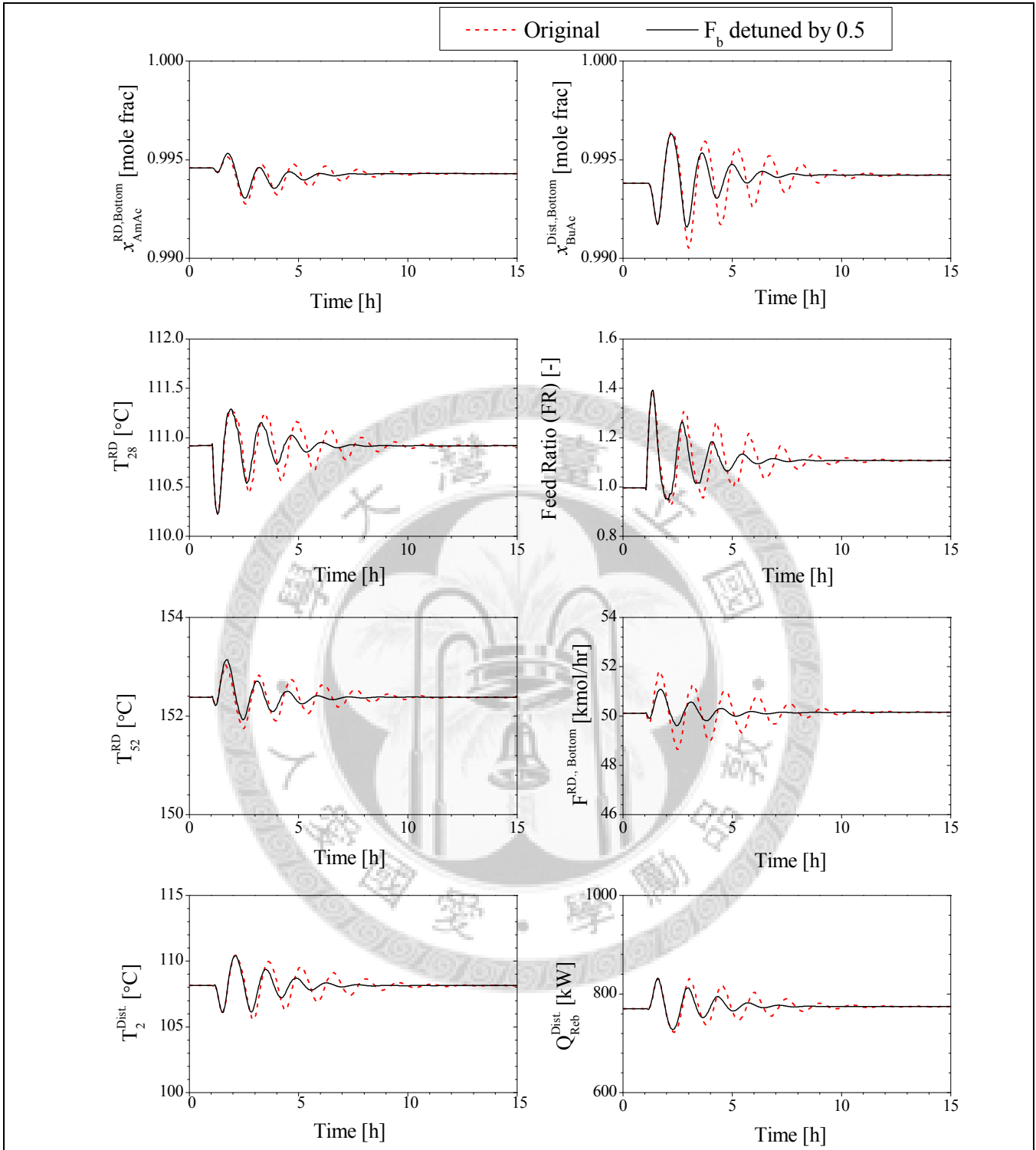


圖 3-24：將 F_b 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: 10% water in HAC feed		TC2 detuned by 0.5
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	2.36
τ _l (min)	28.71	337.9	16.83

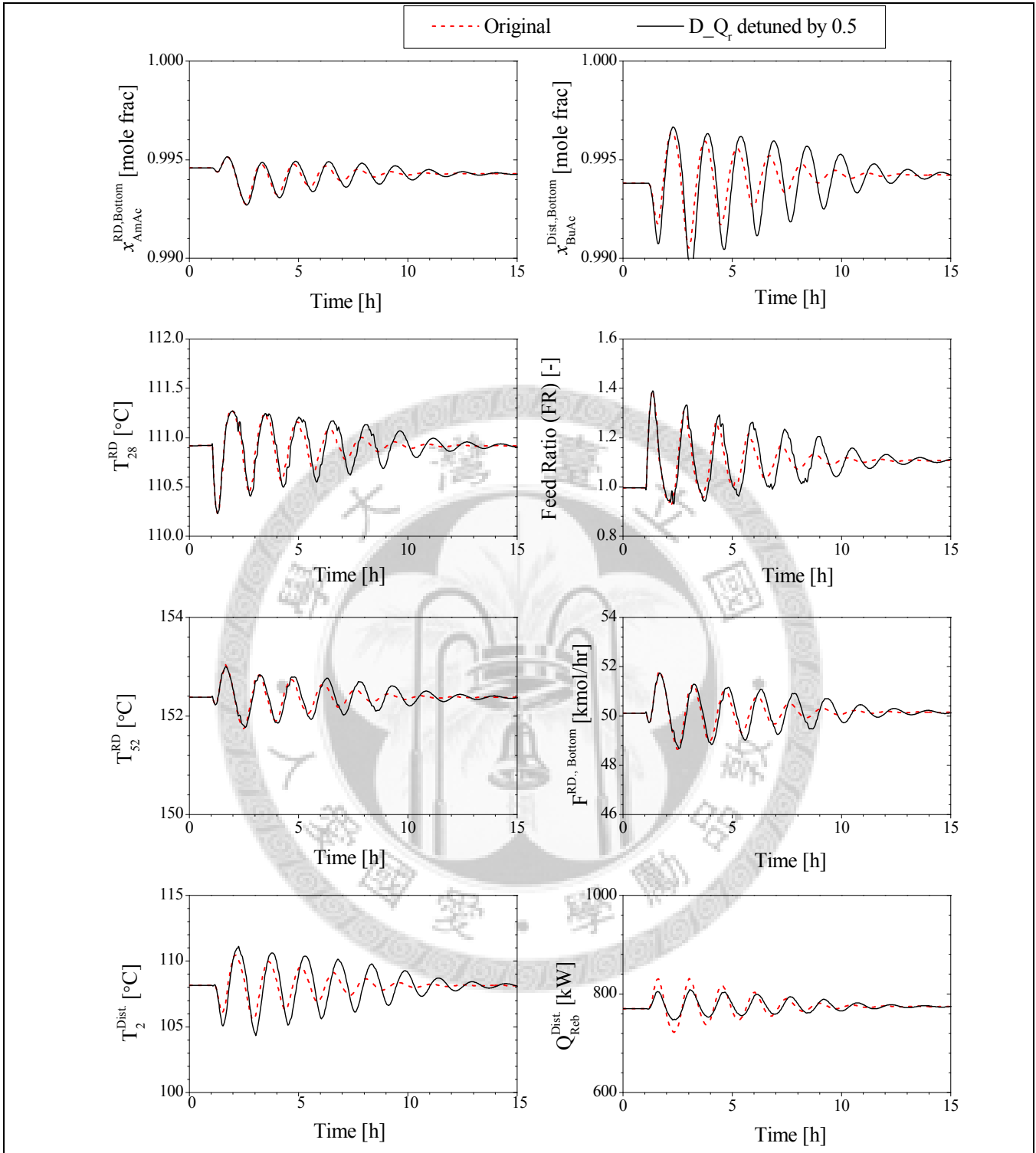


圖 3-25：將 D_{Q_r} 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆與未調鬆之比較

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: 10% water in HAc feed		TC3 detuned by 0.5
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Q_r})
K _c (%/%)	44.96	7.48	1.18
τ _l (min)	28.71	168.96	33.66

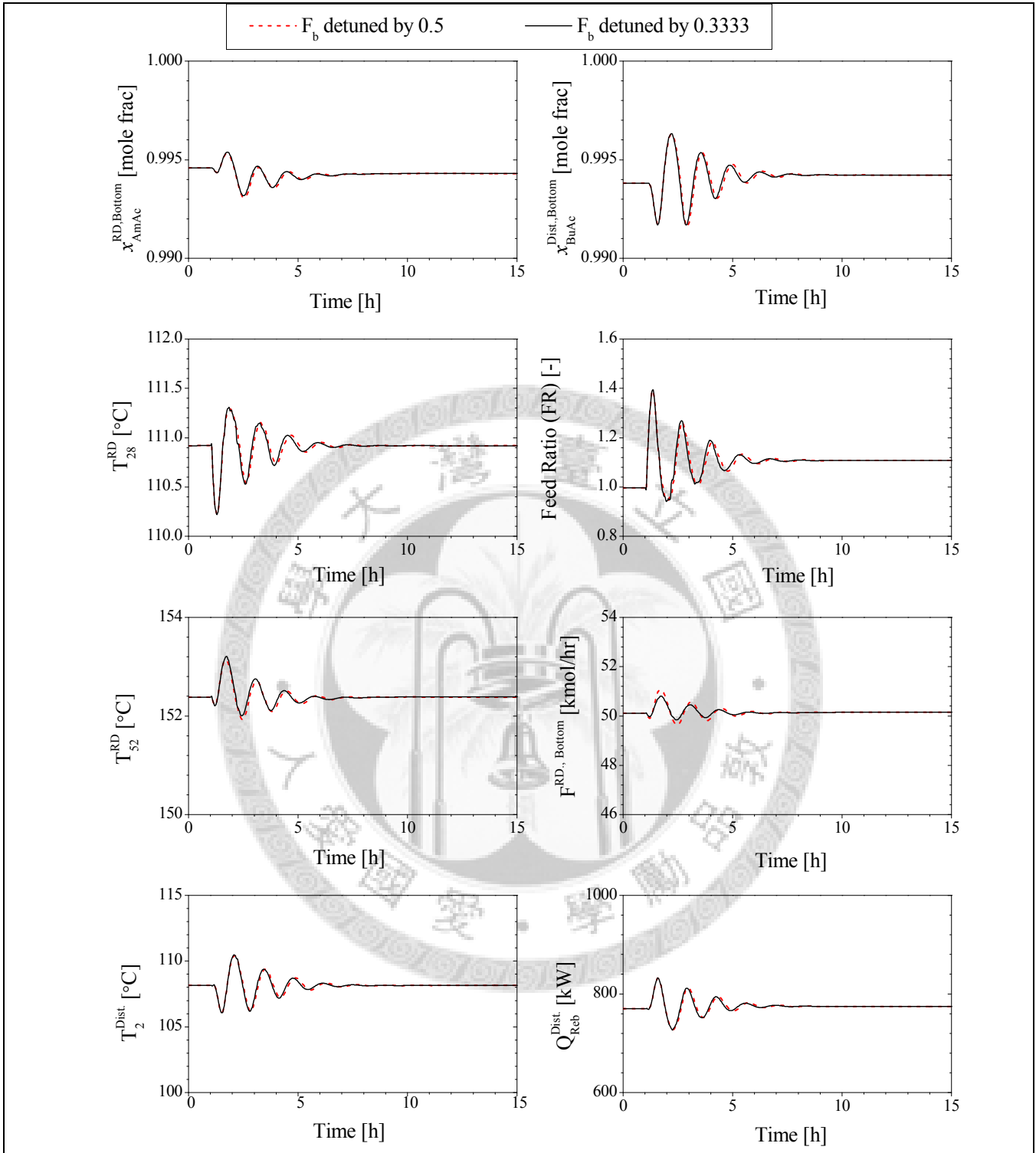


圖 3-26：將 TC2 分別以 0.5(虛線)與 1/3(實線)進行調鬆之比較

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: 10% water in HAc feed		TC2 detuned by 1/3
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Qr})
K _c (%/%)	44.96	2.49	2.36
τ _l (min)	28.71	506.88	16.83

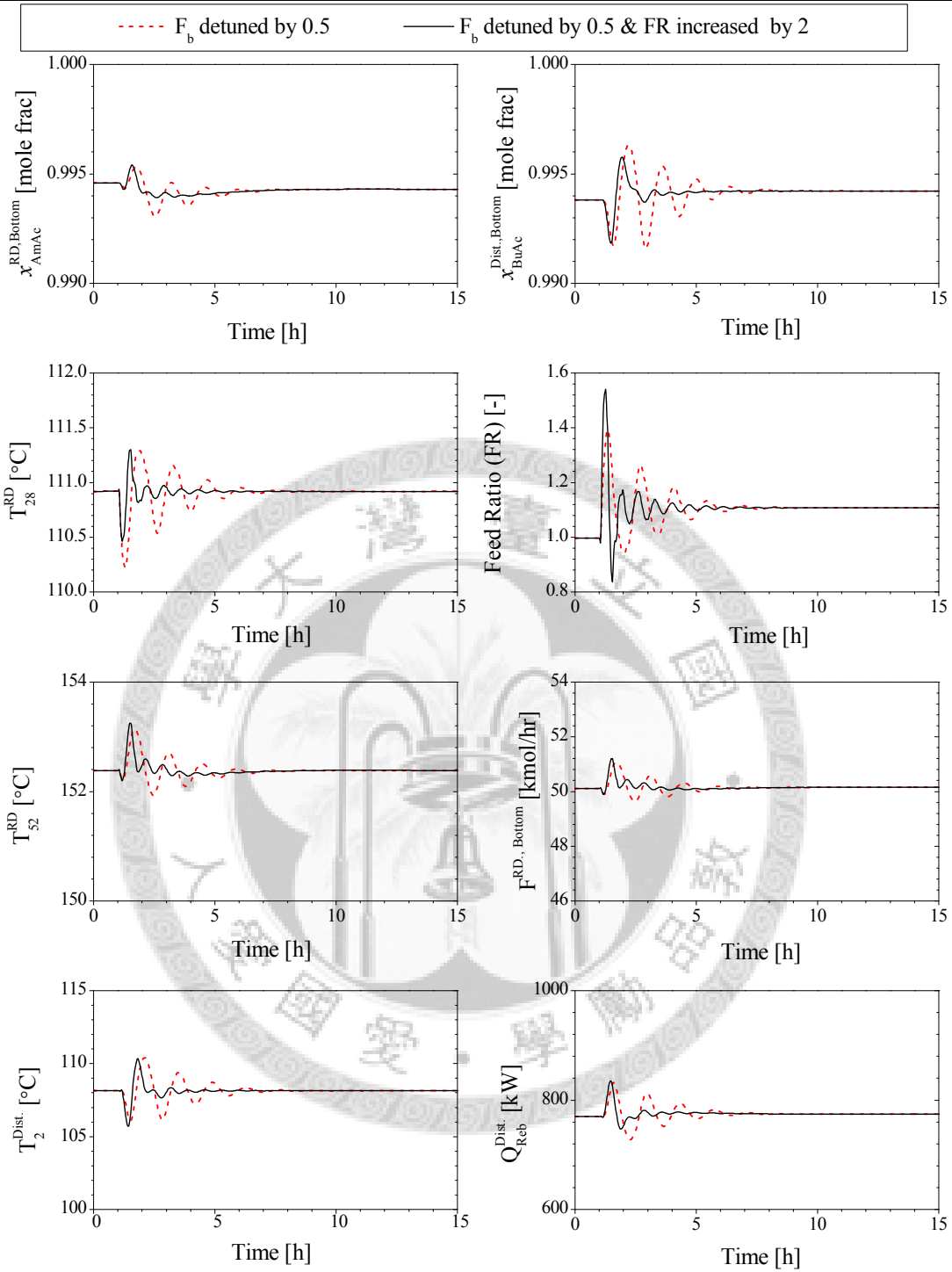


圖 3-27 : TC2 以 0.5 調鬆與 F_b 以 0.5 調鬆且 FR 以 2 倍加緊之比較

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed		TC2 detuned by 0.5	
				TC1 increased by 2	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F_b)	TC3(D_Q_r)		
K_c (%/%)	89.9	3.74	2.36		
τ_I (min)	14.36	337.9	16.83		

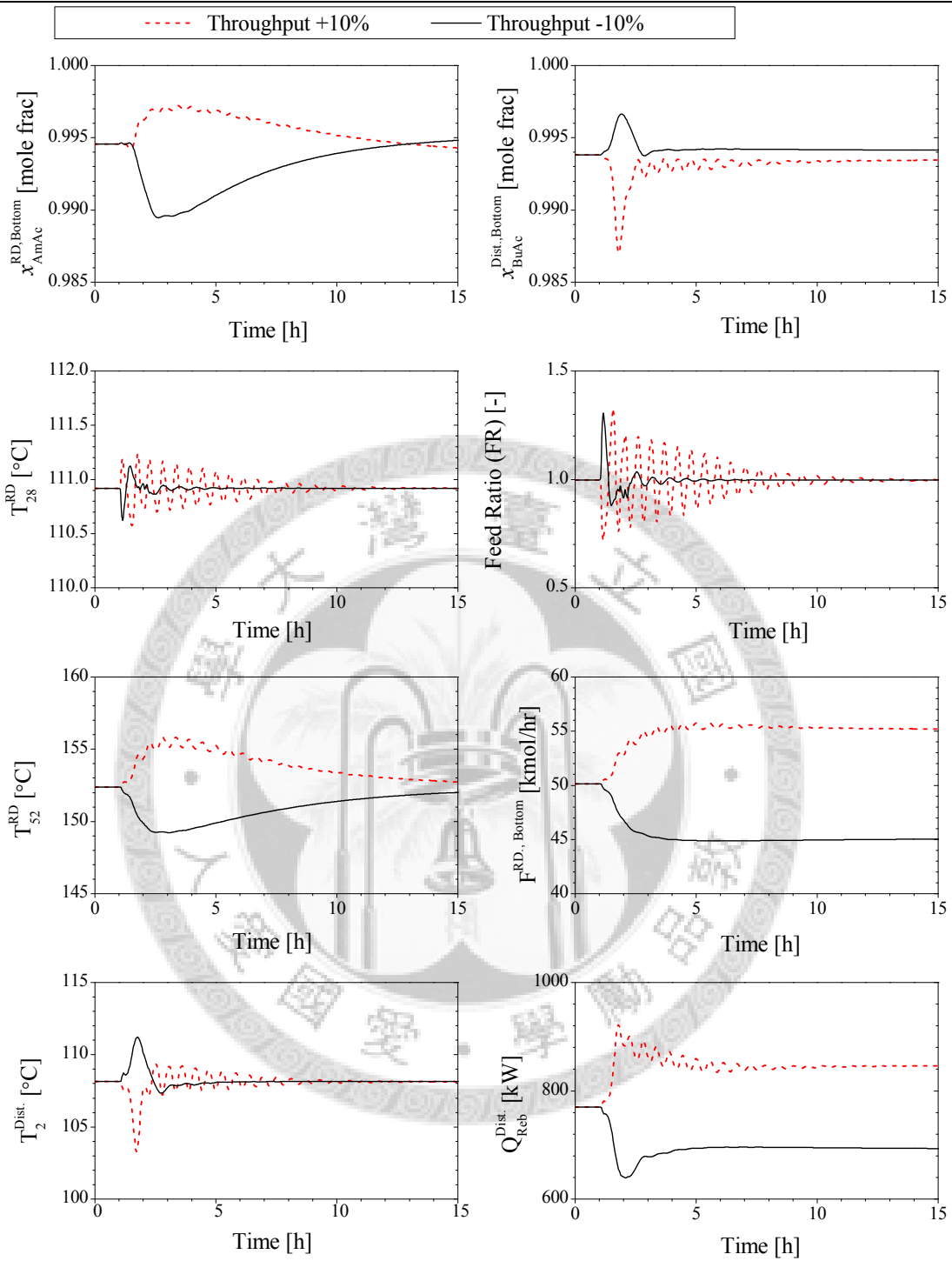


圖 3-28 : TC2 以 0.5 調鬆且 TC1 以 2 倍加緊(混醇進料流量干擾)

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: ±10% Throughput		TC2 detuned by 0.5	
				TC1 increased by 2	
QC Loop		TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _r Q _r)	
K _c (%/%)		89.9	3.74	2.36	
τ _I (min)		14.36	337.9	16.83	

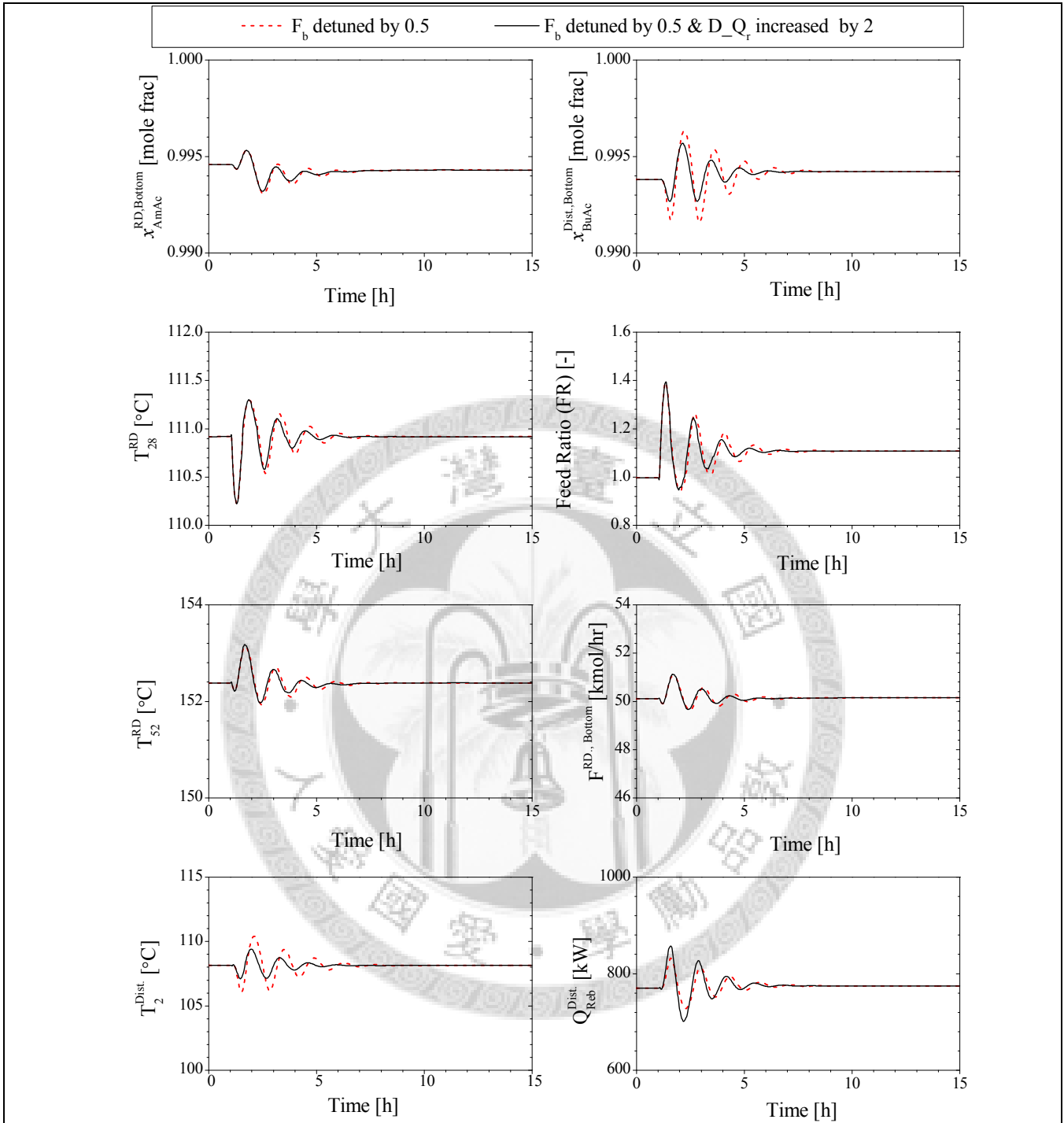


圖 3-29：TC2 以 0.5 調鬆與 TC2 以 0.5 調鬆且 TC3 以 2 倍加緊之比較

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: 10% water in HAc feed		TC2 detuned by 0.5 TC3 increased by 2
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Qr})
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

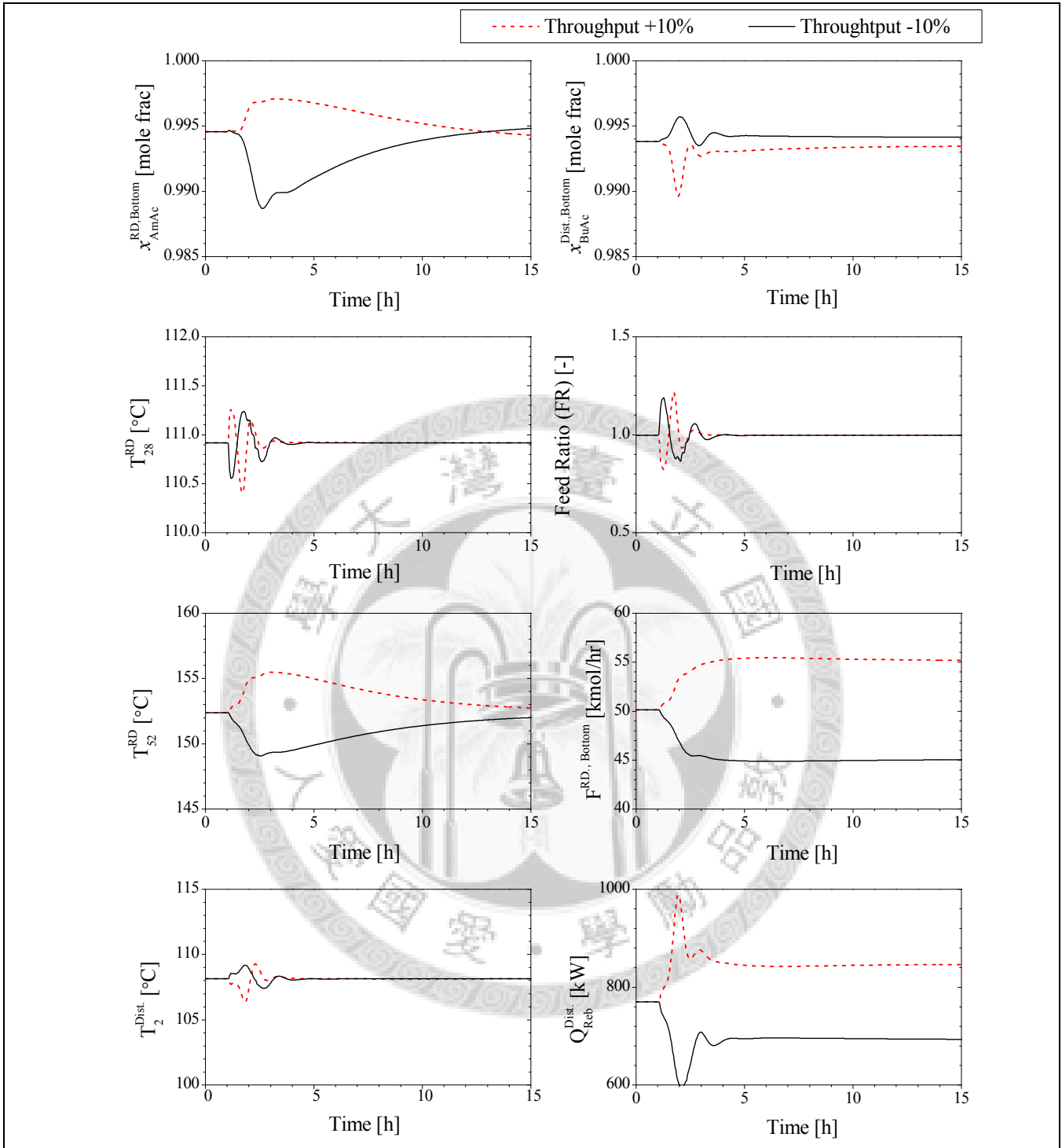


圖 3-30：TC2 以 0.5 調鬆且 TC3 以 2 倍加緊之比較 (混醇進料流量干擾)

Case: ASR=0.75, CS3	Disturb.: ±10% Throughput		TC2 detuned by 0.5 TC3 increased by 2
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _r Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _I (min)	28.71	337.9	8.42

3.8.4. CS3 最終動態模擬結果

經過上述步驟調整，CS3 最終動態模擬使用的控制器參數如下表：

表 3-7：CS3 品質環路控制器最終參數

Quality Control Loop	Controlled Variable	Manipulated Variable	K_C (%)	τ_I (min)	Controller action
TC1	Temperature of RD stage 28	Feed Ratio	44.96	28.7	Reverse
TC2	Temperature of RD stage 52	Flowrate of RD bottom stream	3.74	337.9	Direct
TC3	Temperature of Dist. stage 2	Reboiler duty of Dist. column	4.72	8.42	Reverse

最終動態模擬結果如下：先各做 10% 的 3 種干擾，結果如圖 3-31~3-33：3 種干擾的響應均相當快，震盪少，產品濃度最終偏差也很小，整體而言對於 10% 大小的階梯測試響應相當好。接著再測試可收斂的最大干擾，結果如圖 3-34~3-36：可承受 15% 進料酸純度干擾，+25% 以及 -15% 的混醇進料流量干擾，以及 +40% 與 -30% 的混醇進料比例干擾。

由整體動態反應來看，操作點水相回流分率等於 0.75 可以進行動態操作，其響應在接受範圍內，可排除的干擾範圍也夠應付實際工廠操作需求。所以對於操作點水相回流分率等於 0.75 而言動態操作是可以進行的。因此下一章本研究將會測試另一個較不保守的點即水相回流分率等於 0.7 時，試圖比較兩點之間動態上的差異。

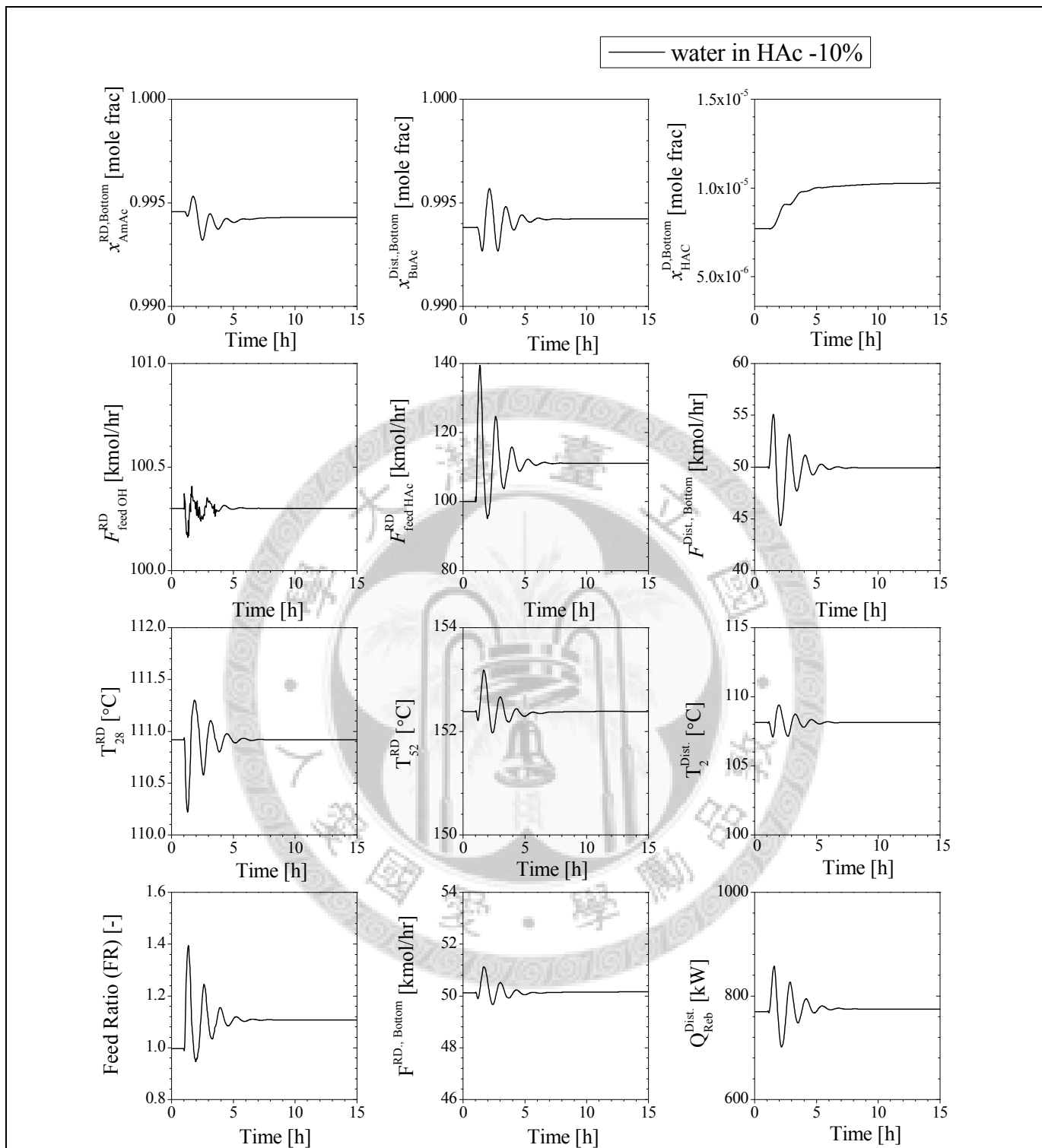


圖 3-31： CS3 進行 10%進料酸純度干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

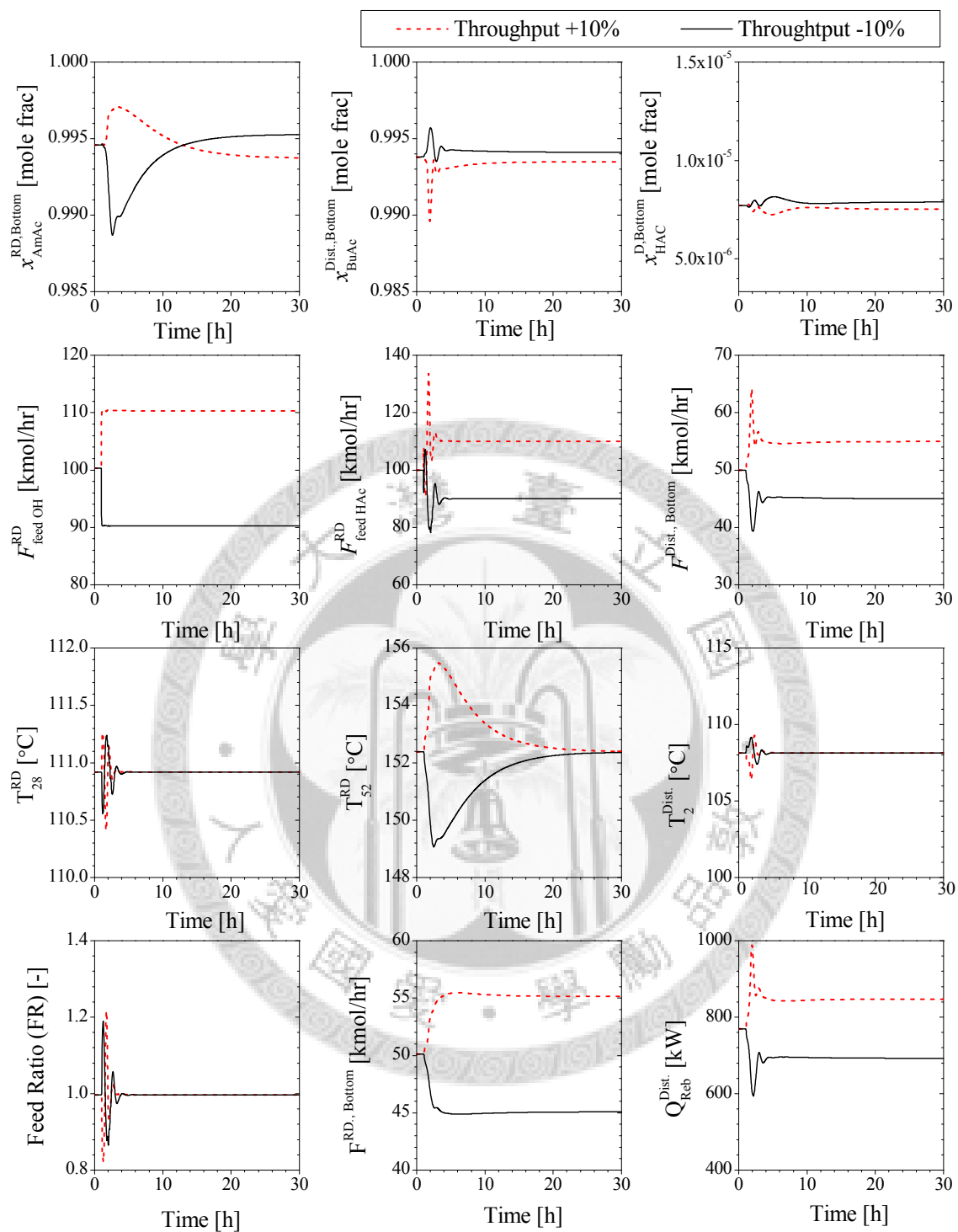


圖 3-32： CS3 進行±10%混醇進料流量干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: ±10% Throughput	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _Q r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

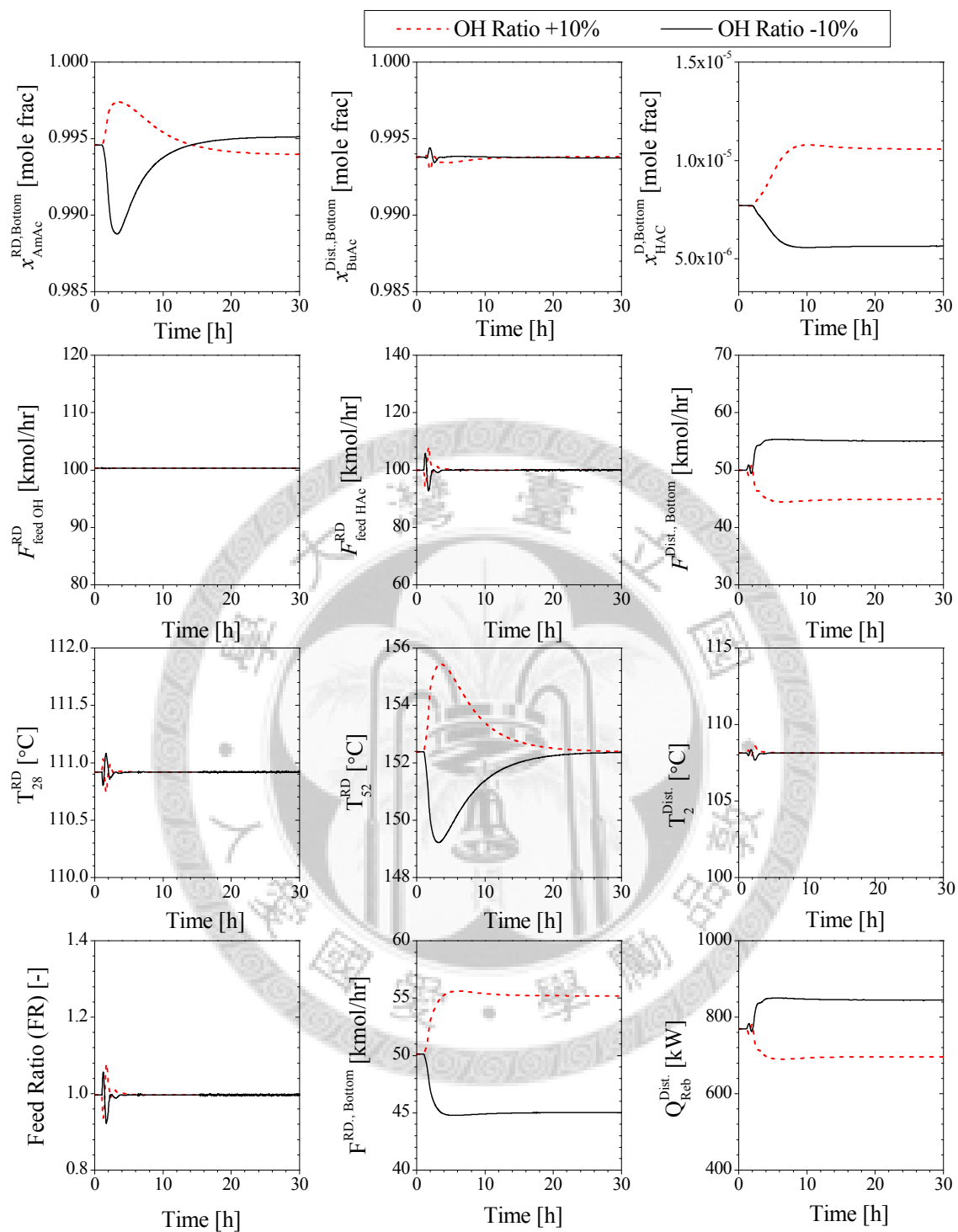


圖 3-33： CS3 進行±10%進料混醇比例干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: ±10% OH Ratio	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

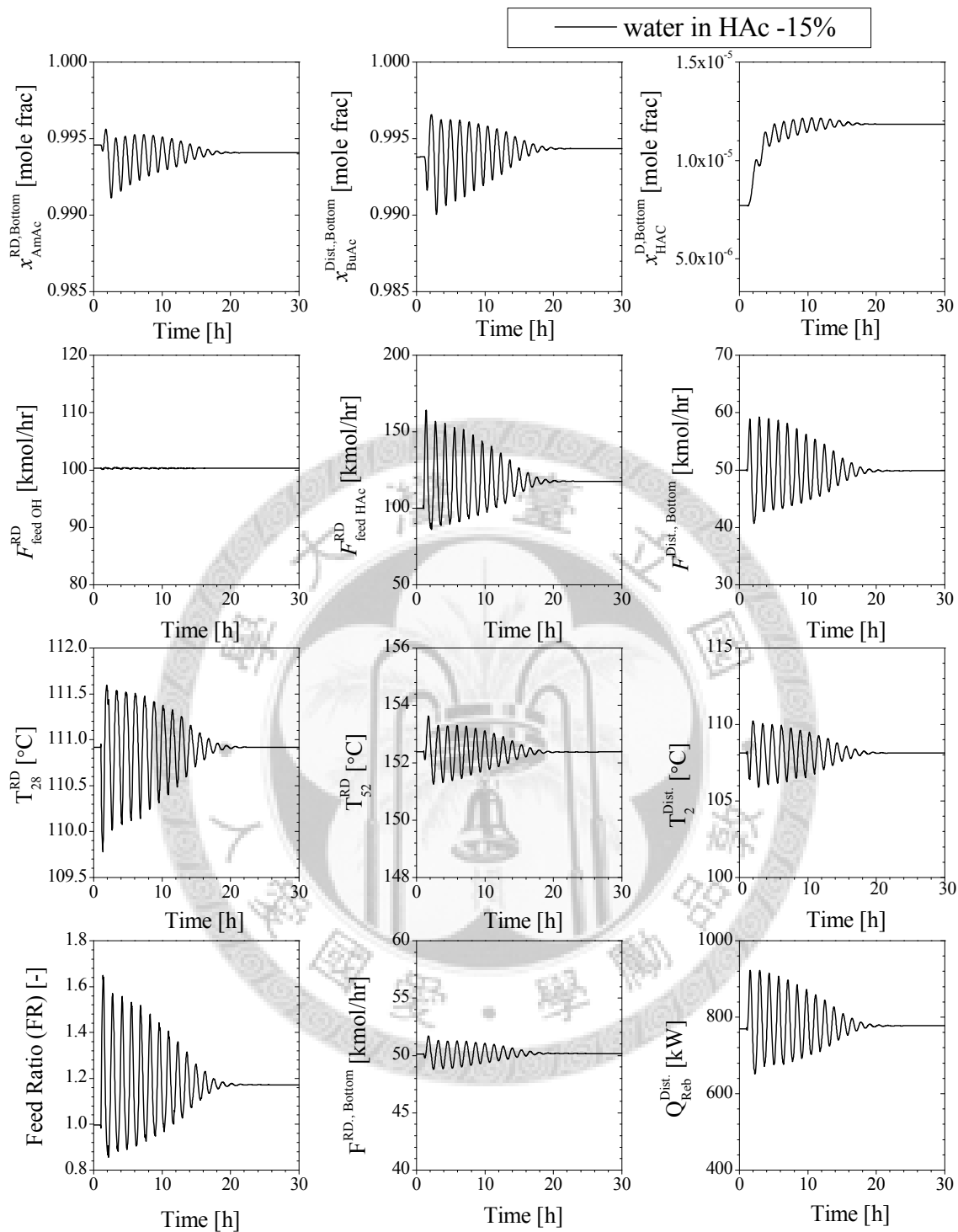


圖 3-34： CS3 最大可承受干擾:-15%進料酸純度干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: 15% water in HAc feed	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

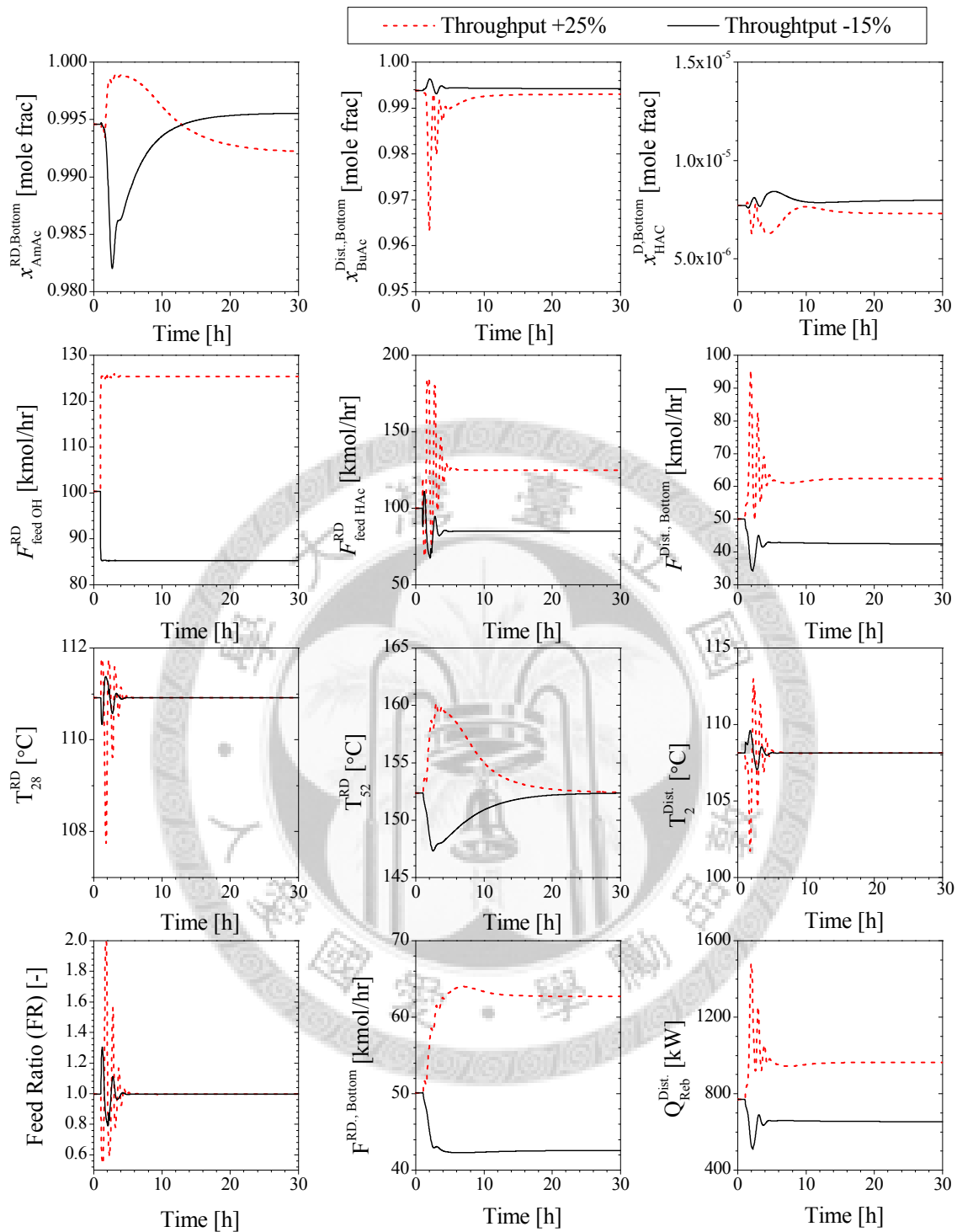


圖 3-35： CS3 最大可承受干擾：+25%, -15%混醇進料流量干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: +25%, -15% Throughput	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _l (min)	28.71	337.9	8.42

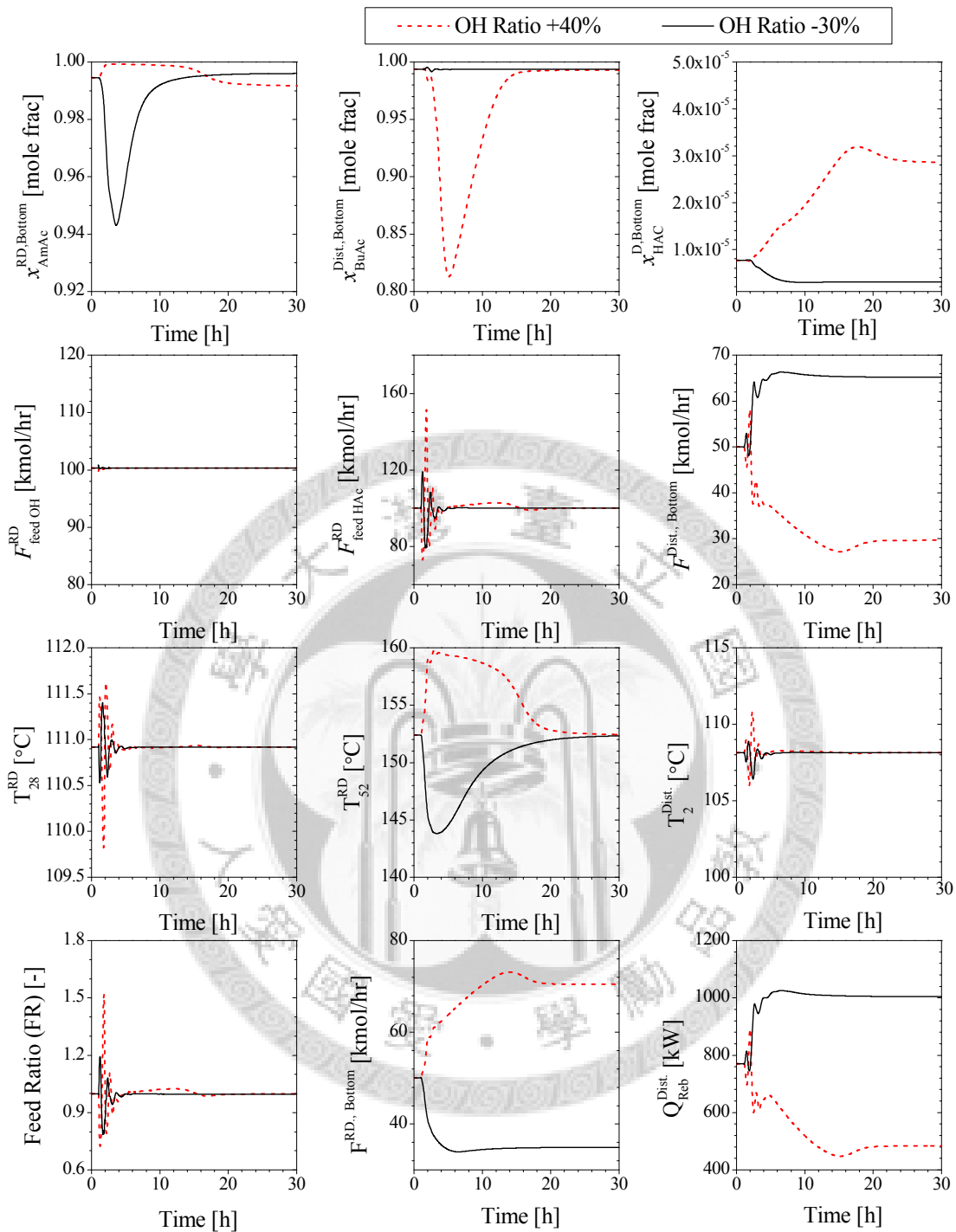


圖 3-36： CS3 進行+40%，-30%進料混醇比例干擾結果

Case: ASR=0.75, CS3		Disturb.: +40% & -30% OH Ratio	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	44.96	3.74	4.72
τ _I (min)	28.71	337.9	8.42

4. 動態控制之模擬 Case II (ASR=0.7)

4.1. 前言

由上一章節驗證較保守的 case I (水相回流分率等於 0.75) 可以操作，本研究希望可以再挑選一個次保守(介於水相回流分率等於 0.66 和水相回流分率等於 0.75 之間)的點來操作，用以和 case I 比較，觀察動態操作結果與水相回流分率之間的關係。因此挑選介於最適化點水相回流分率等於 0.66 和水相回流分率等於 0.75 的中點即水相回流分率等於 0.7(命名為 case II)時，測試其動態反應。由於是要與已有的 case I (水相回流分率等於 0.75) 比較，故將使用一模一樣的控制架構環路(即 CS3) 以維持比較的基準，亦即相同的庫存控制環路架構、操作變數與品質控制環路。但是因為穩態操作條件已經改變，每個操作變數使用的塔板數必須重新尋找，而且品質控制器環路參數也必須重新調諧。

4.2. 控制點與操作變數之決定

4.2.1. 開環路靈敏度分析

在只有庫存控制環路的情況下，分別對 5 個操作變數做 $\pm 0.1\%$ 或 $\pm 0.01\%$ 的階梯變化(Step Change)，同時紀錄兩根蒸餾塔所有板的溫度變化並計算其增益。其結果如圖 4-1：

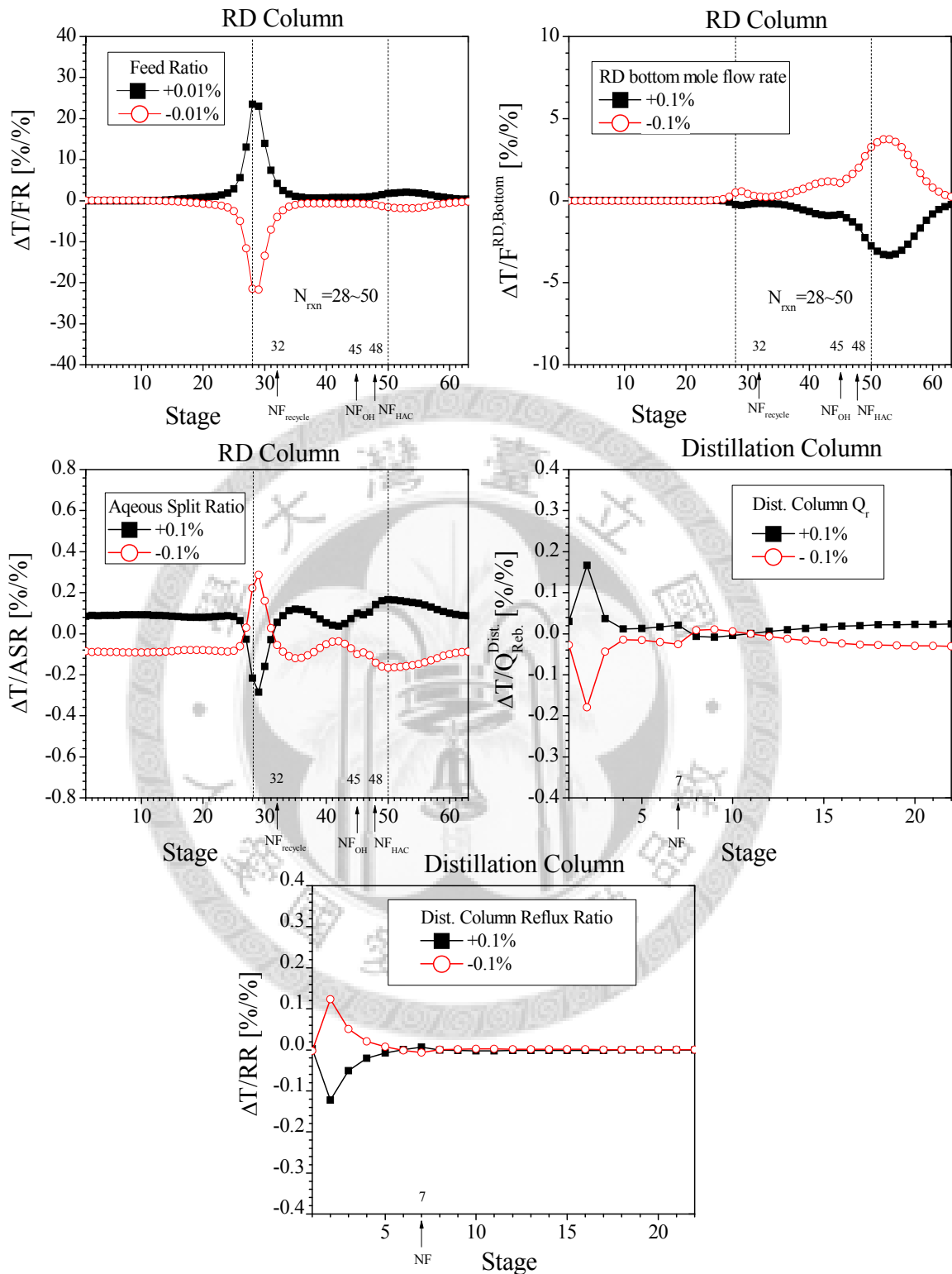


圖 4-1：ASR=0.7 開環路零敏度分析

此結果將配合下面的 NRG 與 SVD 結果一起分析

4.2.2. NRG 與 SVD 分析

圖 4-2 為 ASR=0.7 情況下的 NRG 圖：

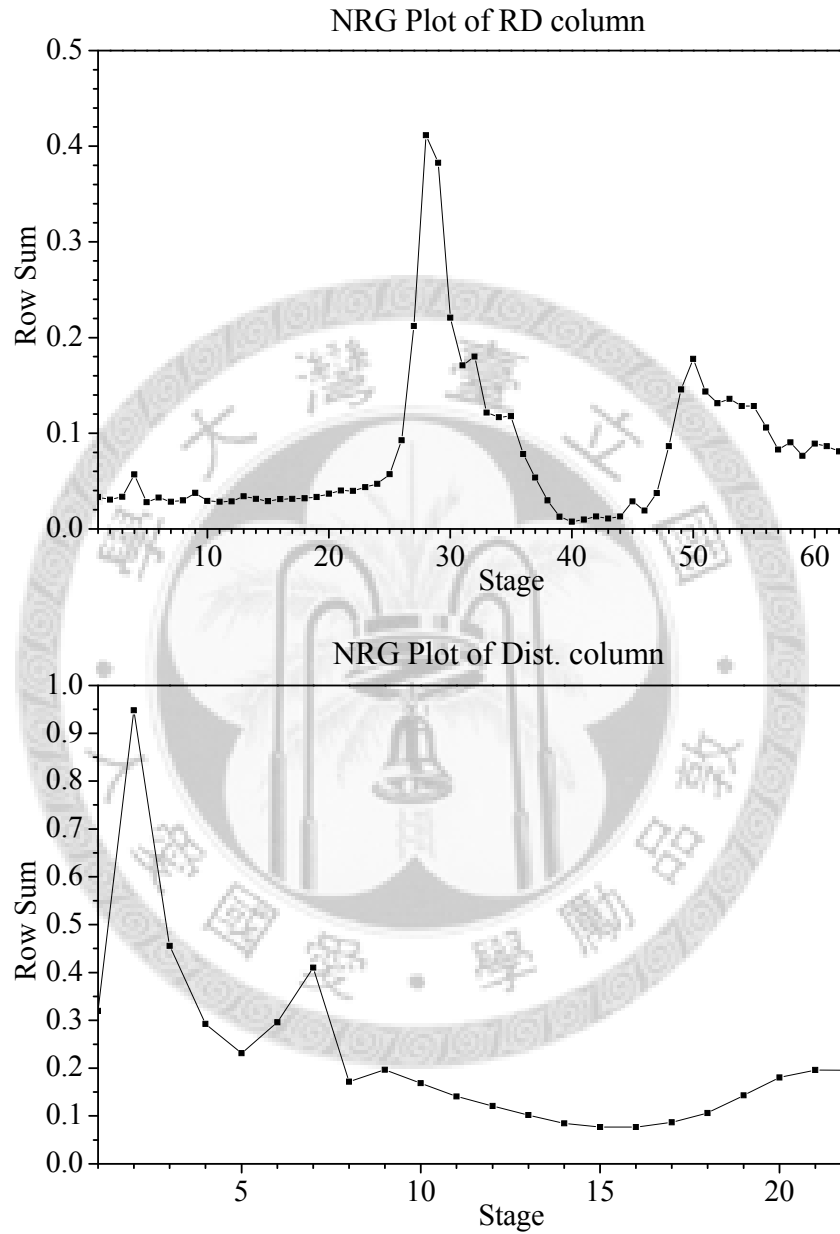


圖 4-2：反應蒸餾塔與蒸餾塔的 NRG 圖

由圖 4-2 中之 NRG 分析可知，反應蒸餾塔最敏感的塔板數在第 28 板，而在第 50 板有一個較小的尖峰。蒸餾塔在第 2 板最敏感，在第 7 板有個較小的尖峰。水相回流分率=0.7 操作點下的 SVD 結果如圖 4-3。

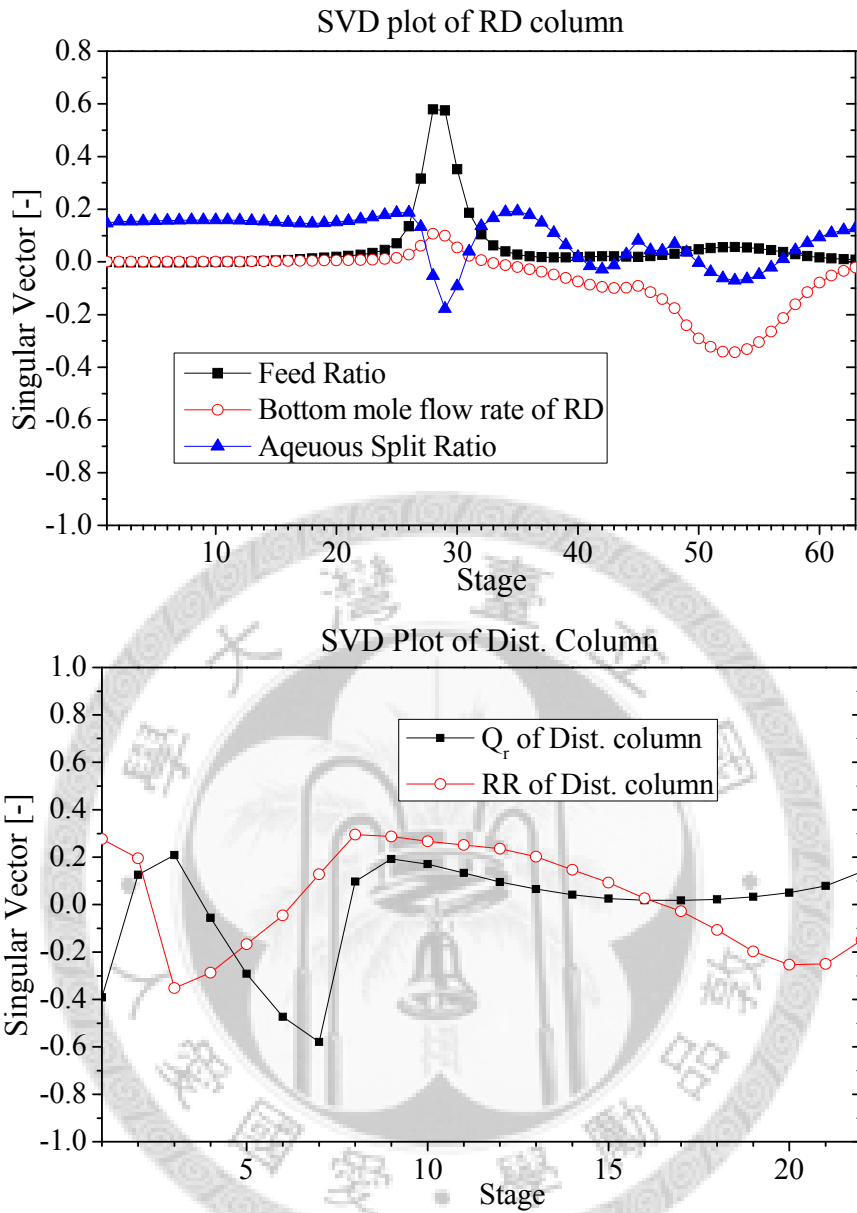


圖 4-3：ASR=0.7 之 SVD 結果

SVD 的結果顯示對於 FR 而言，尖峰出現在反應蒸餾塔第 28 板， F_b 則出現在反應蒸餾塔第 53 板； D_{Q_r} 在蒸餾塔第 2 及第 7 板有尖峰。此結果配合前述的開環靈敏度測試以及 NRG，操作變數 FR 應用反應蒸餾塔第 28 板控制，反應蒸餾塔底出料流量(F_b)應用反應蒸餾塔第 53 板控制，蒸餾塔再沸器負載(Q_r)應用蒸餾塔第 2 板控制。

4.2.3. 閉環路靈敏度分析

將乙酸戊酯及乙酸丁酯兩個出料產品濃度分別使用反應蒸餾塔塔底出料流量 (F_b)及蒸餾塔再沸器負載(Q_r)控制住,以 1%大小分別做 3 種擾動(Step Change)並觀察溫度變化。操作點水相回流分率等於 0.7 的結果如圖 4-4 與 4-5:反應蒸餾塔第 28 板在混醇比例擾動時剛好位於溫度變化的尖峰(peak)上,若挑選此板做溫度控制恐怕做混醇進料比例干擾時產品濃度會偏離較多,因此 FR 希望挑選其他塔板作溫度控制。為了確定閉環路下 FR 的可操作板數範圍,用 F_b 控制反應蒸餾塔第 53 板及用 D_{Q_r} 控制蒸餾塔第 2 板後對 FR 進行閉環靈敏度分析,結果顯示與圖 4-6。兩相對照下,選擇反應蒸餾塔第 31 板為 FR 的溫度控制板數,以避開溫度變化尖峰。

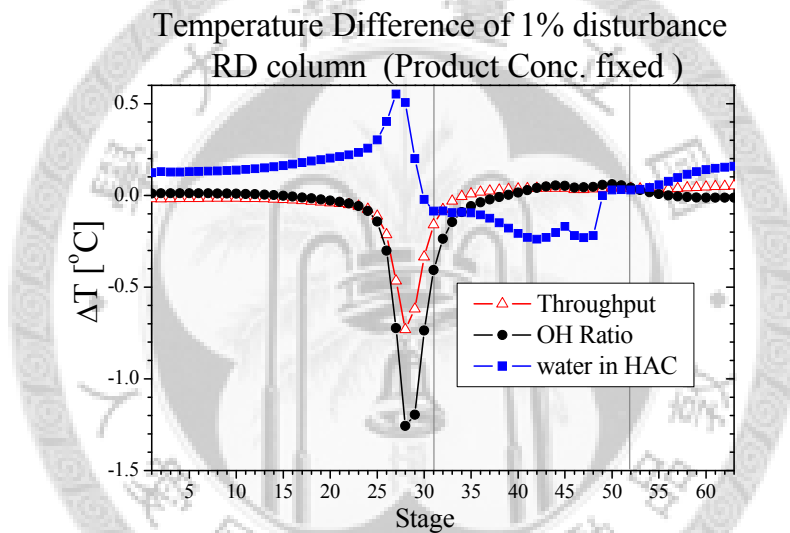


圖 4-4: ASR=0.7 固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下反應蒸餾塔溫度變化

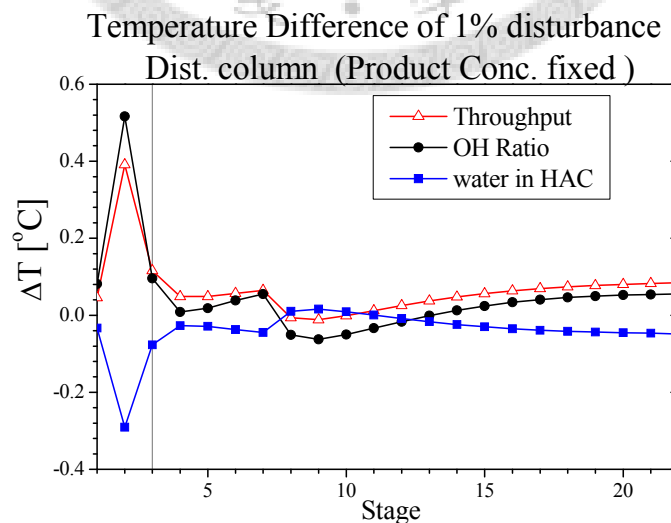


圖 4-5: ASR=0.7 固定 AmAc 與 BuAc 出料濃度並進行干擾下蒸餾塔之溫度變化

Close Loop Sensitivity Test (F_b & D_{Q_r} TC closed)

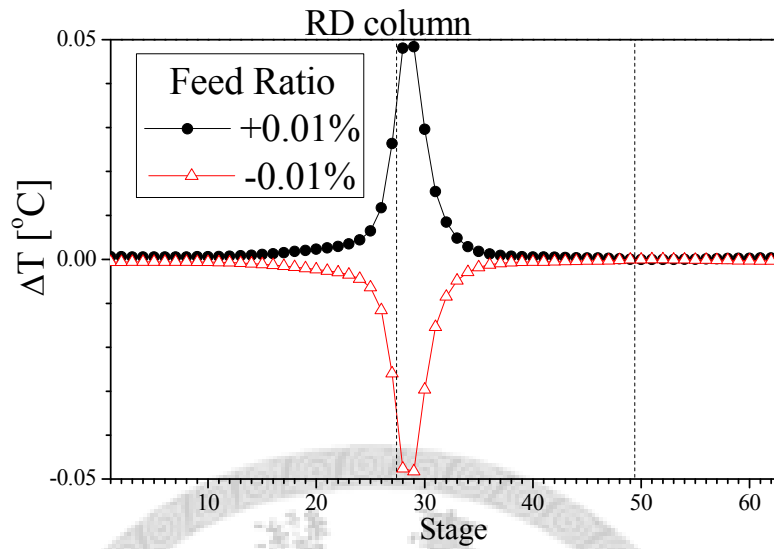


圖 4-6： F_b 與 D_{Q_r} 溫度控制環路閉環下 FR 之靈敏度分析

4.3. 動態模擬結果

4.3.1. 控制器參數調諧方法

為了和 case I(水相回流分率=0.75)作比較，所以使用和 $ASR=0.75$ 一模一樣之控制架構(CS3)，架構圖如圖 4-7 所示：

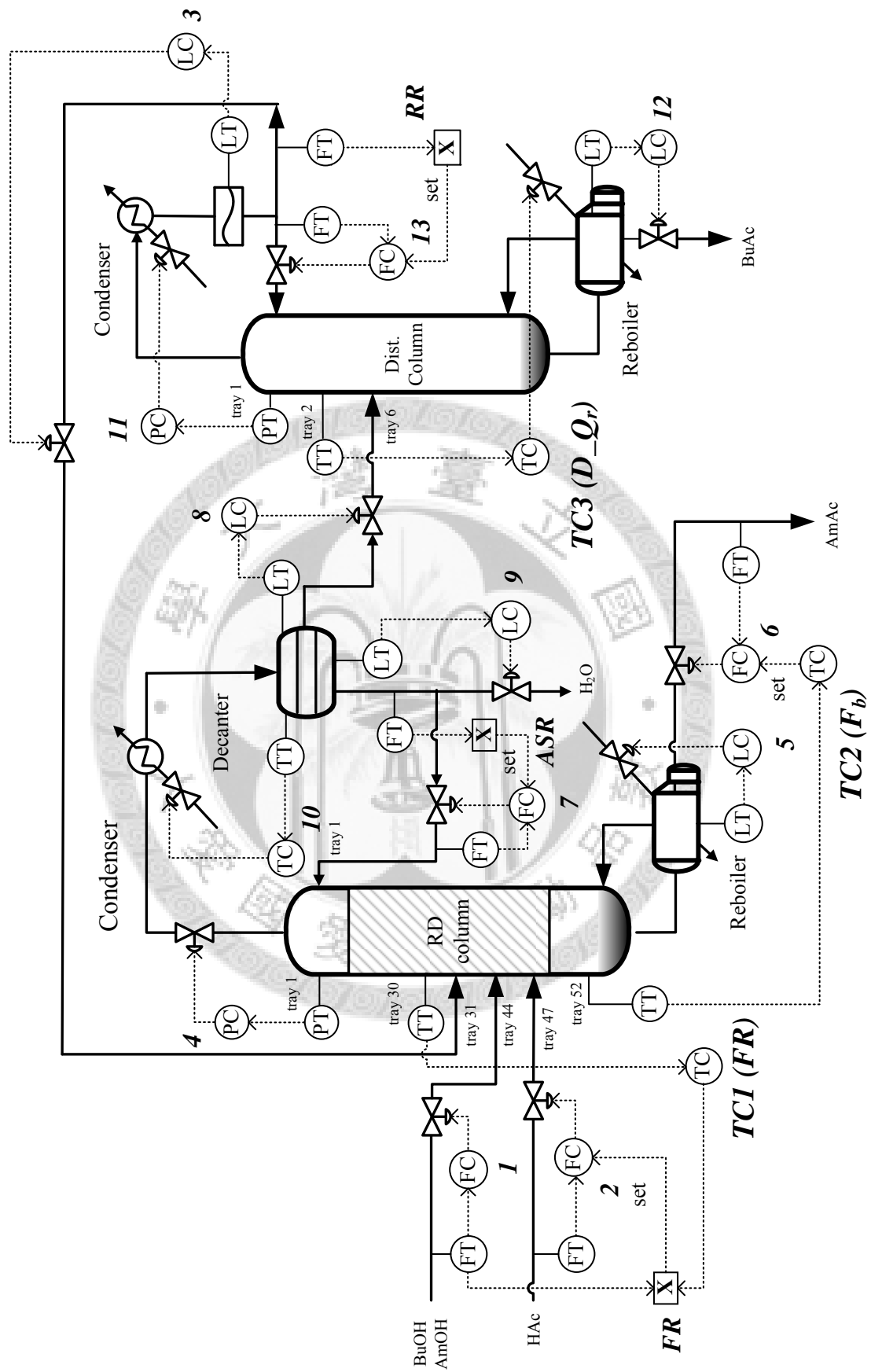


圖 4-7 : CS3 控制架構圖(ASR=0.7)

同樣使用 ATV 方法進行品質控制器參數調諧，順序一樣由 TC3(D_{Qr})往 TC1(FR)進行。然而一開始遇到問題：在調諧 TC1(FR)環路時會面臨發散的現象導致程式失敗。後來推測可能的原因為庫存環路控制架構中的控制器參數過緊，因此將庫存控制環路架構中的全部液位控制器增益由原來的 2 調鬆至 0.5。經過此一操作後 TC1(FR)方能成功進行 ATV 調諧。操作點水相回流分率為 0.7 時的庫存控制環路器參數以及品質控制器參數各如下表：

表 4-1：ATV 方法求得的 CS3 品質控制環路控制參數

Quality Control Loop	Controlled Variable	Manipulated Variable	K_c (%)	τ_I (min)	Controller action
TC1(FR)	Temperature of RD stage 31	Feed Ratio	0.434	974.2	Reverse
TC2(F _b)	Temperature of RD stage 53	Flowrate of RD bottom stream	27.04	32.18	Direct
TC3(D _{Qr})	Temperature of Dist. stage 2	Reboiler duty of Dist. column	1.58	17.5	Reverse

表 4-2：ASR=0.75 之庫存控制環路架構 Inventory B 參數列表

Inventory Control Loop	Set point	K_C (%/%)	τ_I (min)	Controller Action
1	100.3 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
2	Cascaded by FR	0.5	0.3	Reverse
3	0.272 m	0.5	60000	Direct
4	1.2 atm (1.216 bar)	1	20	Direct
5	0.9864m	0.5	60000	Direct
6	50.1117 kmol/hr	0.5	0.3	Reverse
7	Cascaded by ASR	0.5	0.3	Reverse
8	1.1385m	0.5	60000	Direct
9	0.5125m	0.5	60000	Direct
10	40°C	1	20	Reverse
11	1.2 atm	5	12	Reverse
12	1.174 m	0.5	60000	Direct
13	Cascaded by RR	0.5	0.3	Reverse

※All valve is air-to-open

4.3.2. 初步動態模擬結果

圖 4-8~4-10 為利用 ATV 方法得到的品質控制器參數進行 3 種擾動後的結果。每張圖中包含 12 個小圖，第一列由左到右分別為乙酸戊酯(AmAc)產品濃度、乙酸丁酯(BuAc)產品濃度及乙酸丁酯產品中的乙酸(HAc)濃度對時間的響應圖；第二列由左到右分別為混醇進料(feed OH)流量、乙酸(feed HAc)進料流量及蒸餾塔底出料流量對時間的響應；第三列由左到右分別為 TC1、TC2 及 TC3 的控制板溫度(依序為反應蒸餾塔第 31 板溫度、反應蒸餾塔第 53 板溫度及蒸餾塔第 2 板溫度)；第四列由左到右分別為 TC1、TC2 及 TC3 的操作變數(依序為進料比(FR)、反應蒸餾塔底部流量(F_b)及蒸餾塔再沸器負載(D_{Qr}))。

圖 4-8 中，進料酸純度干擾的產品濃度最終偏差在可接受範圍內，但是響應的時間相當久，要經歷 100 小時以上的時間產品濃度才會逐漸回復，且震盪頻繁，表現並不是很好，故需要進一步進行調整品質控制器參數。圖 4-9 的混醇進料流量干擾結果，產品濃度最終偏差很小，響應十分平緩，所有環圈約在 40 小時內回復初始值；但是負方向最大只能作到約-3%，負方向干擾排除範圍過小。圖 4-10 的混醇進料比例干擾方面，產品濃度最終偏差亦相當小，負方向響應相當好，所有環圈均在 40 小時內回復初始值且十分平緩；但是同樣大小的正方向反應震盪相當劇烈，暗示水相回流分率等於 0.75 情況下程序對混醇進料比例的干擾正負方向的靈敏度相差很大。整體而言 case II (ASR=0.75)的動態響應表現比 case I (ASR=0.75)明顯遜色許多。

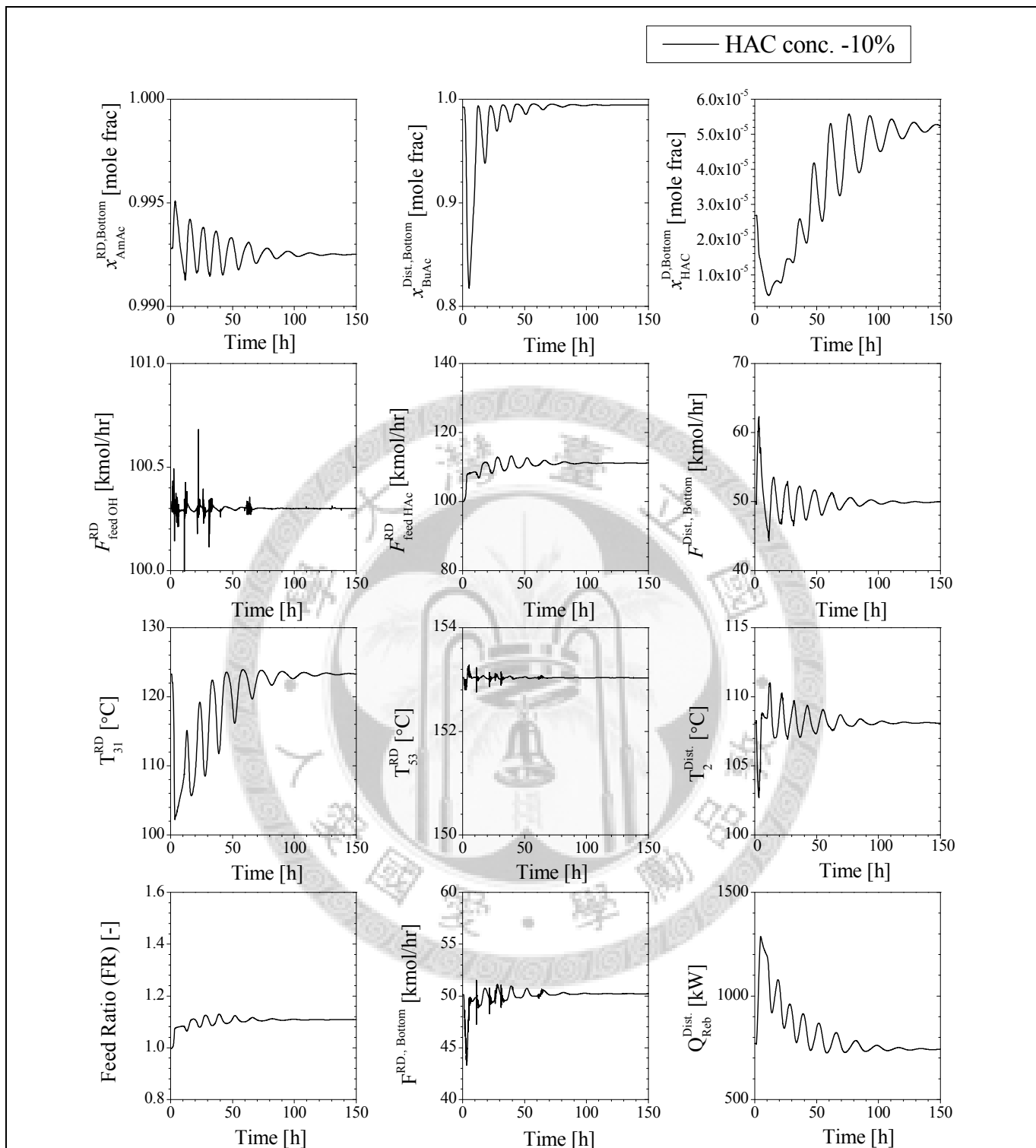


圖 4-8： CS3 進行 10%進料酸純度干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	0.434	27.04	1.58
τ _l (min)	974.16	32.175	17.5

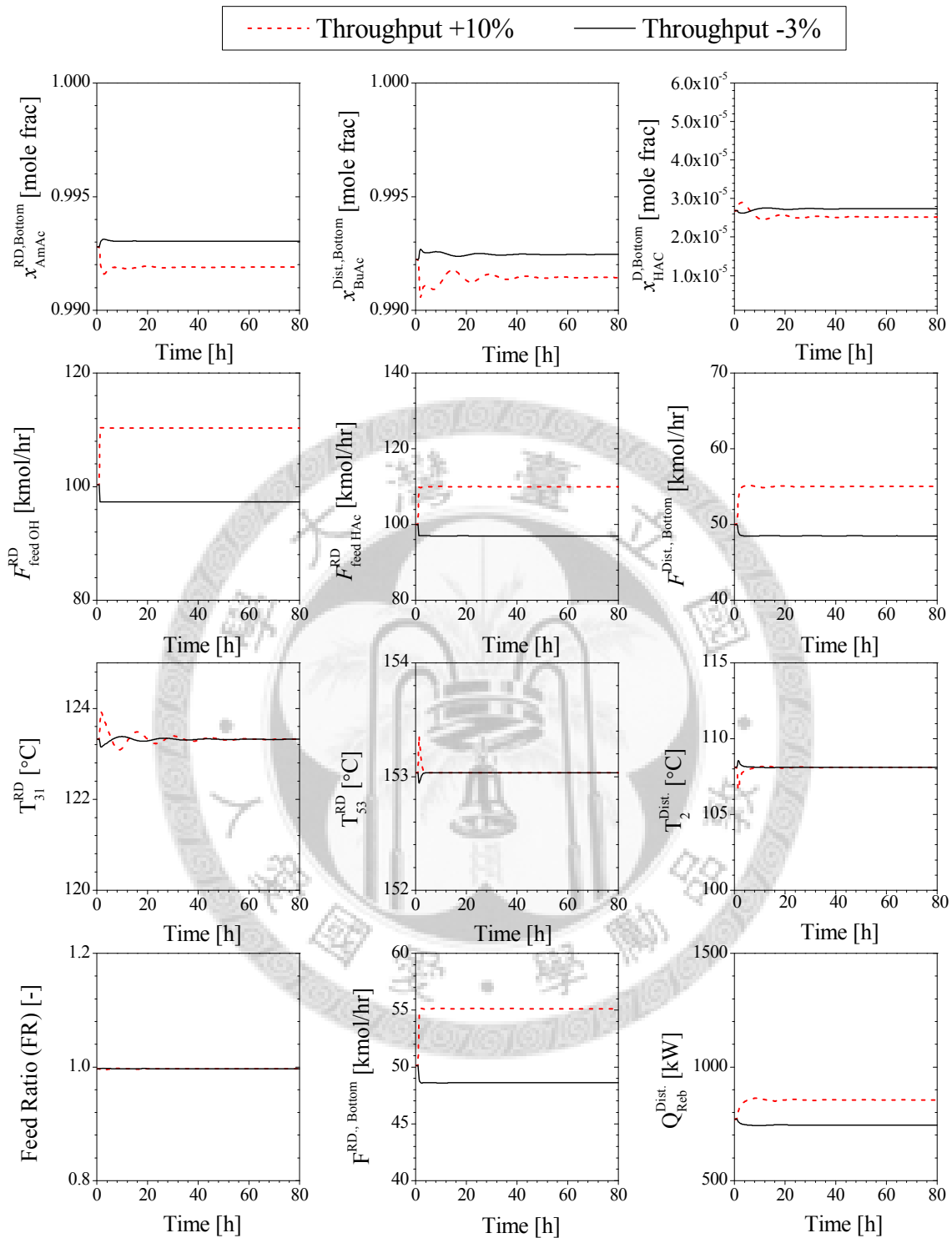


圖 4-9： CS3 進行+10%及-3%混醇進料流量干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: +10%, -3% Throughput	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	0.434	27.04	1.58
τ _I (min)	974.16	32.175	17.5

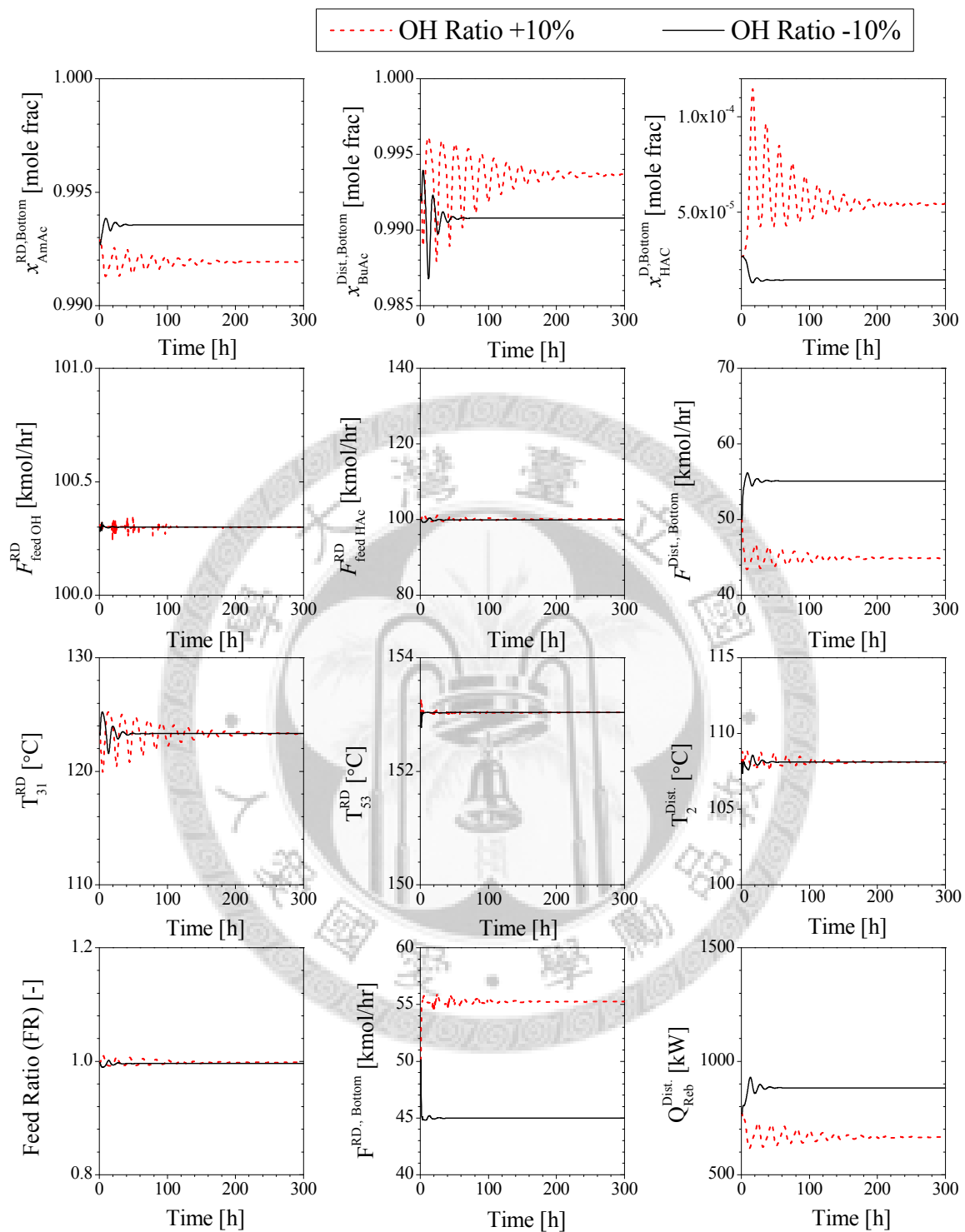


圖 4-10： CS3 進行±10%進料混醇比例干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: ±10% OH Ratio	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D ₋ Q _r)
K _c (%/%)	0.434	27.04	1.58
τ _l (min)	974.16	32.175	17.5

4.3.3. 品質控制環路參數調整

由於初步動態模擬結果表現不佳，故需要進一步調整品質控制器參數。調整的方法同水相回流分率等於 0.75 時：先依序將 3 個環路用 0.5 調鬆並觀察進料酸純度干擾。其結果如圖 4-11、4-12 與 4-13：每張圖都包含 8 個小圖，第一列分別乙酸戊酯產品濃度與乙酸丁酯產品濃度對時間的響應；第二、三、四列分別對應 TC1、TC2 及 TC3 環圈，每列左邊的圖為控制變數右邊的圖為操作變數；實線為控制器參數調鬆後的進料酸純度干擾結果，虛線為原本的控制器設定之干擾結果，用來作為對照。

初步結果可以發現，TC1(FR)若調鬆後響應更差濃度回復更慢；TC2(F_b) 調鬆後響應較原來好；而 TC3(D_{Qr}) 調鬆後雖然回來的速度差不多但震盪更加劇，故選擇只調鬆 TC2(F_b)。整體來說，調整後的效果雖然較未調整前略好但響應表現仍不佳，所以最終只選擇將 TC2(F_b)環圈調鬆，另兩個品質控制環圈參數設定維持不變。



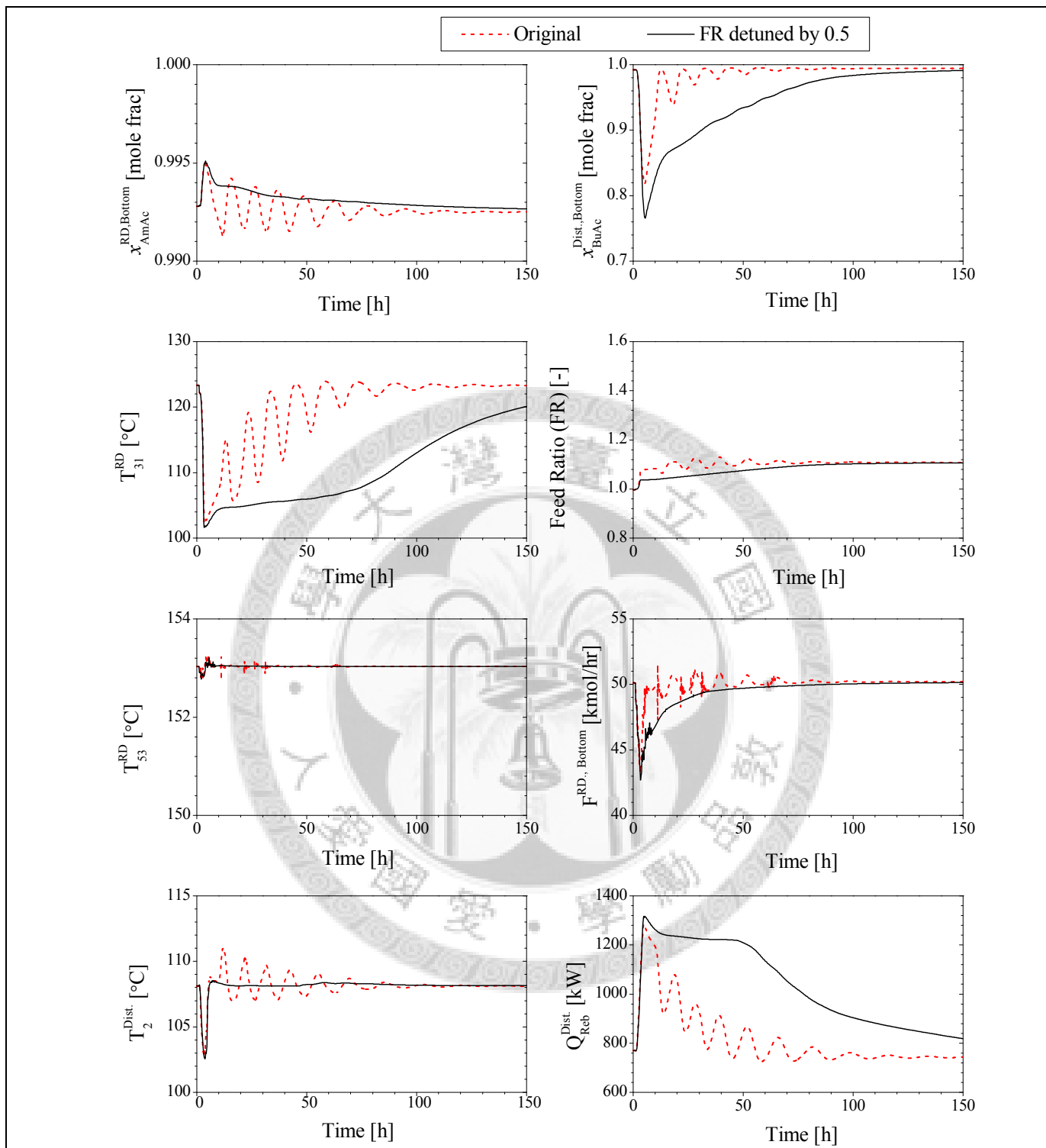


圖 4-11：將 FR 控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)

Case: ASR=0.7, CS3	Disturb.: 10% water in HAC feed		TC1 detuned by 0.5
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	0.21	27.04	1.58
τ_I (min)	1948	32.175	17.5

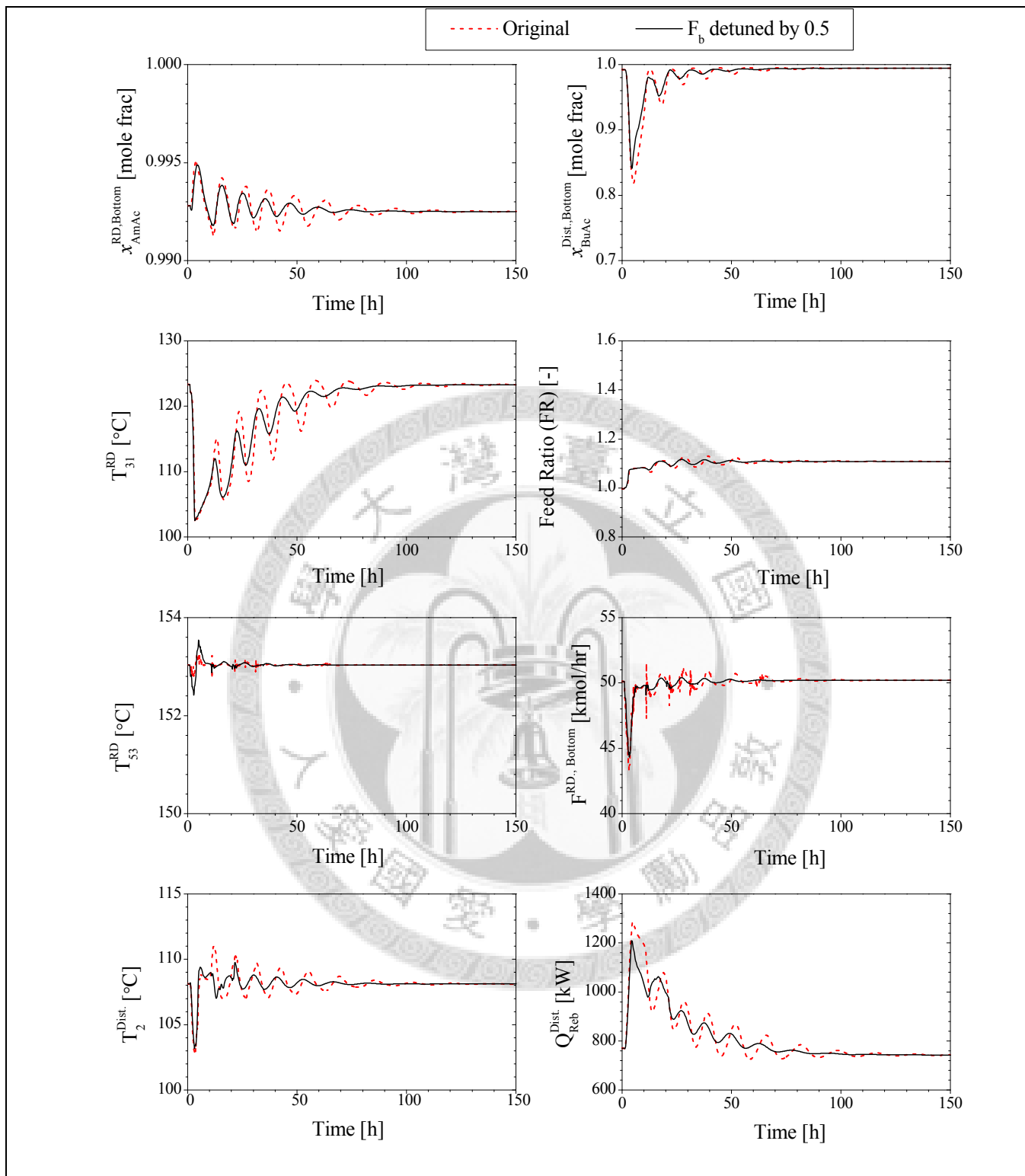


圖 4-12：將 F_b 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed	
TC2(F_b)	TC1(FR)	TC2(F_b)	TC3(D_{Q_r})
13.52	0.43	13.52	1.58
64.35	974.16	64.35	17.5

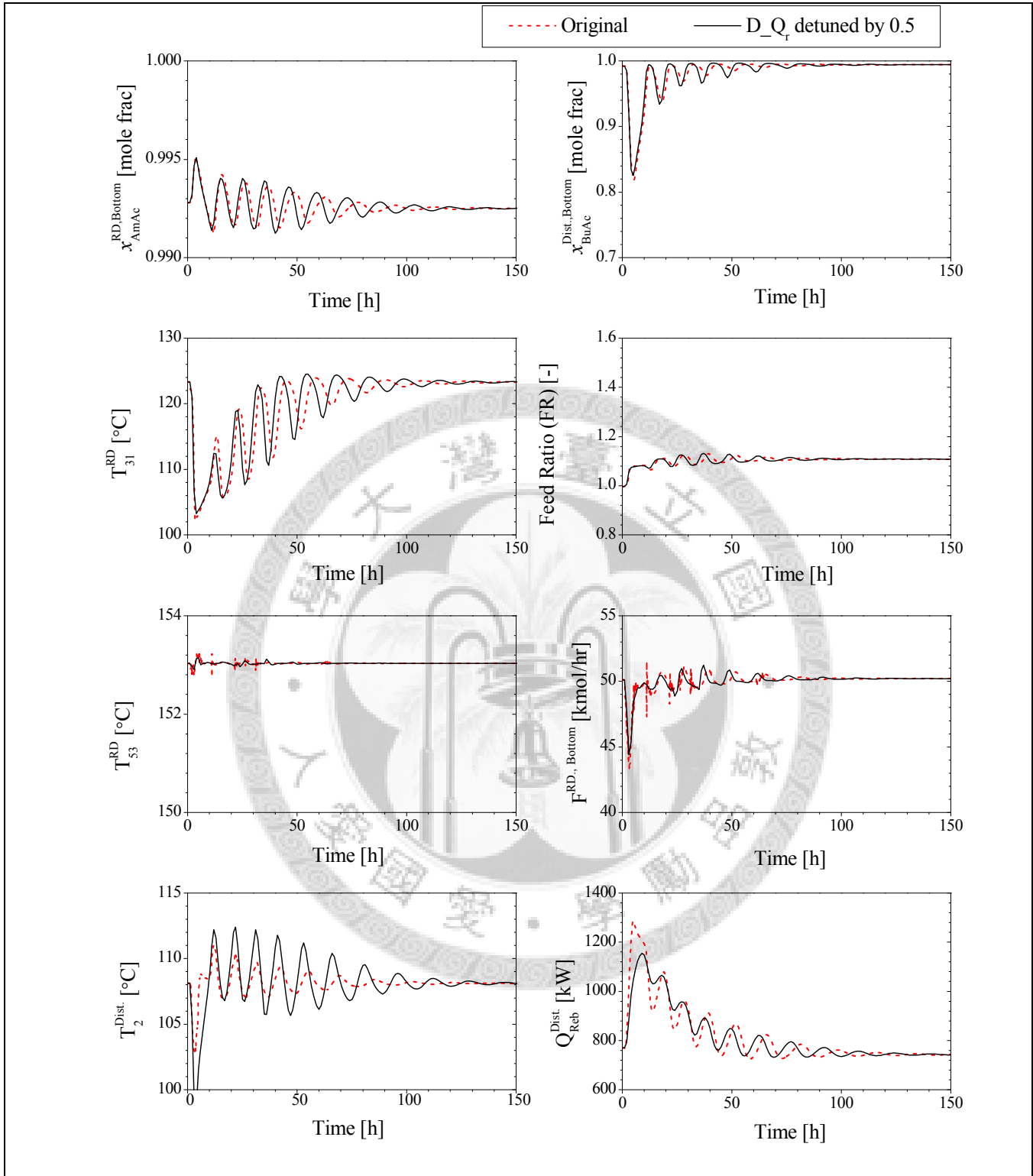


圖 4-13：將 D_Q_r 溫度控制環路以值 0.5 進行調鬆(進料酸純度干擾)

Case: ASR=0.7, CS3	Disturb.: 10% water in HAc feed		TC3 detuned by 0.5
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	0.43	27.04	0.79
τ _I (min)	974.16	32.175	34.9

4.3.4. 最終動態模擬結果

最終動態模擬結果如圖 4-14~4-16 所示。儘管品質控制環路參數已進行過調整，可以看到響應還是十分慢，圖 4-14 的進料酸純度干擾震盪還是偏多，產品濃度也要大約過 80 小時後才會逐漸回復，不過最終偏差在可接收範圍內。震盪多反應慢推測是因為 TC1(FR)品質控制環路的參數相當保守的緣故。圖 14-5 的混醇進料流量干擾結果，產品濃度最終偏差小，響應也十分快，但是負方向依然只能作到-3%，干擾排除範圍過小。圖 14-6 的混醇進料比例干擾，產品濃度最終偏差小，負方向響應快且平緩，而正方向依舊震盪得十分厲害，改善有限。此種現象可能會對實際上工廠的操作帶來一些困擾。由上述結果來說，控制器參數調整對於干擾排除的動態響應幫助十分有限，即使調整過品質控制器參數結果依然差強人意。

整體而言，case II (水相回流分率為 0.7)相當難控制，利用 ATV 調諧出來的控制器參數響應十分不理想，可操作範圍也小，即使利用調鬆等手段調整也沒有多大的改善。與 case I (水相回流分率為 0.75)的比較和討論會在下一章說明。

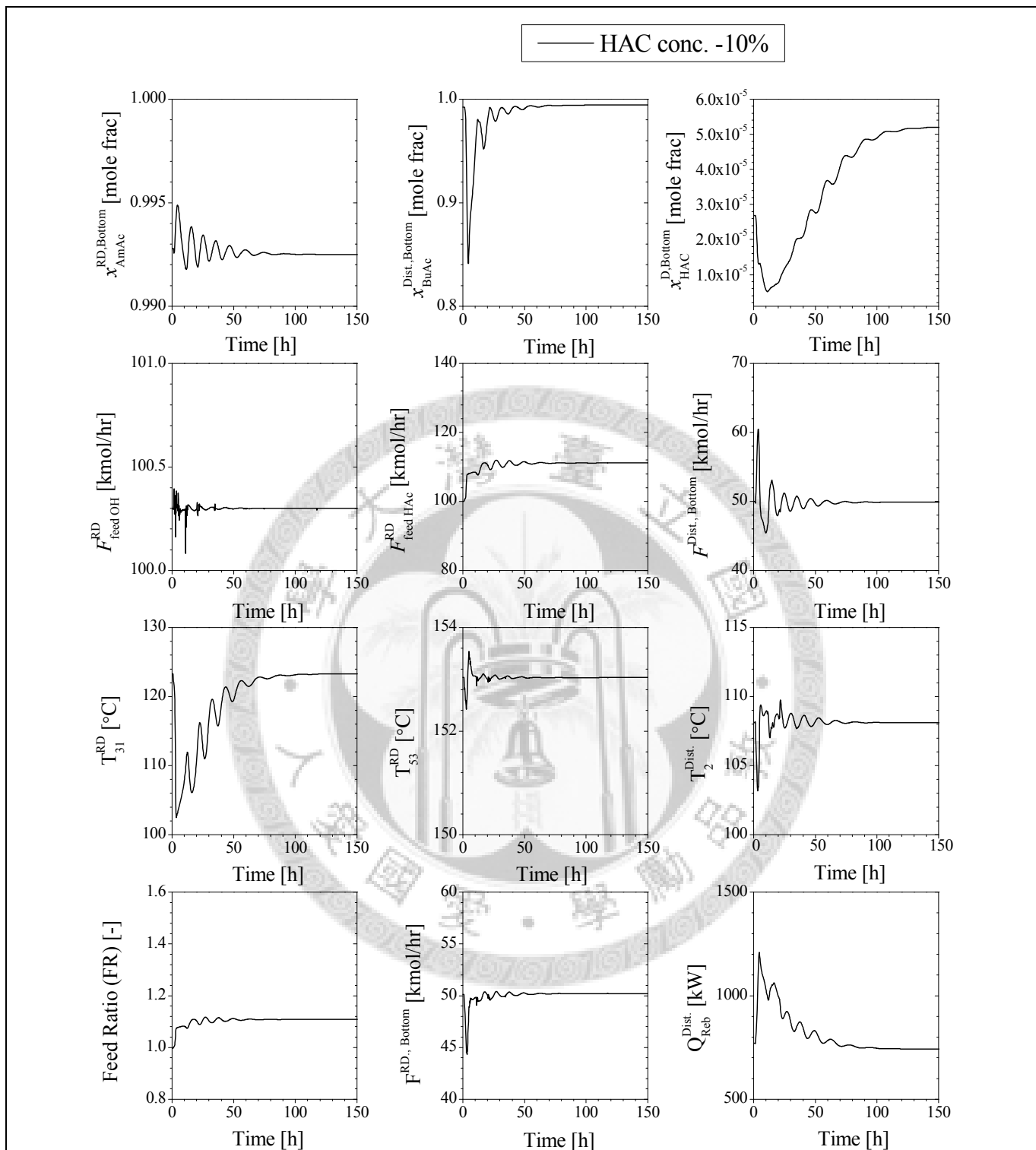


圖 4-14： CS3 進行 10%進料酸純度干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: 10% water in HAc feed	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D_Q _r)
K _c (%/%)	0.434	13.52	1.58
τ _l (min)	974.16	64.35	17.5

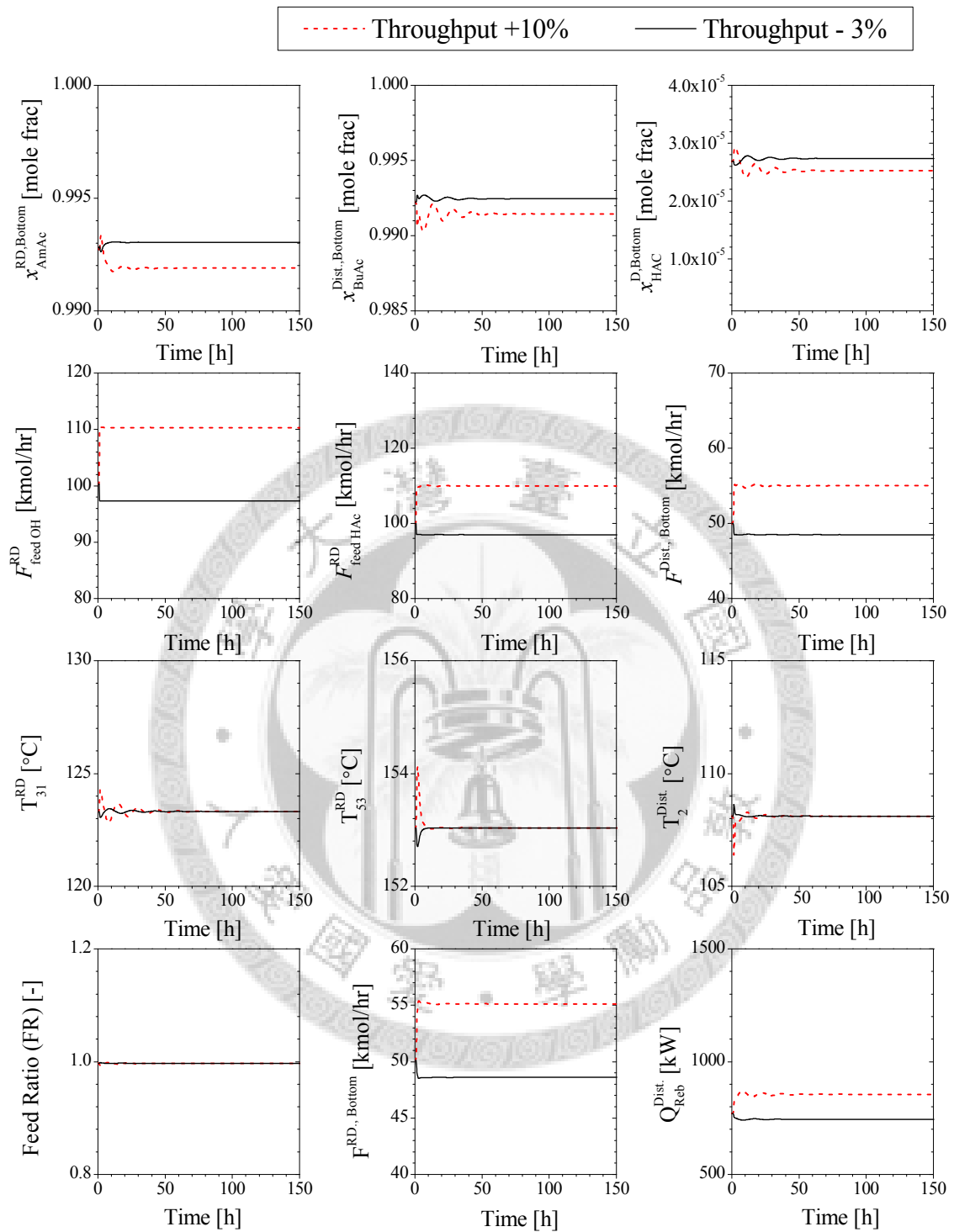


圖 4-15： CS3 進行+10%及-3%混醇進料流量干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: +10%, -3% Throughput	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Qr})
K _c (%/%)	0.434	13.52	1.58
τ _I (min)	974.16	64.35	17.5

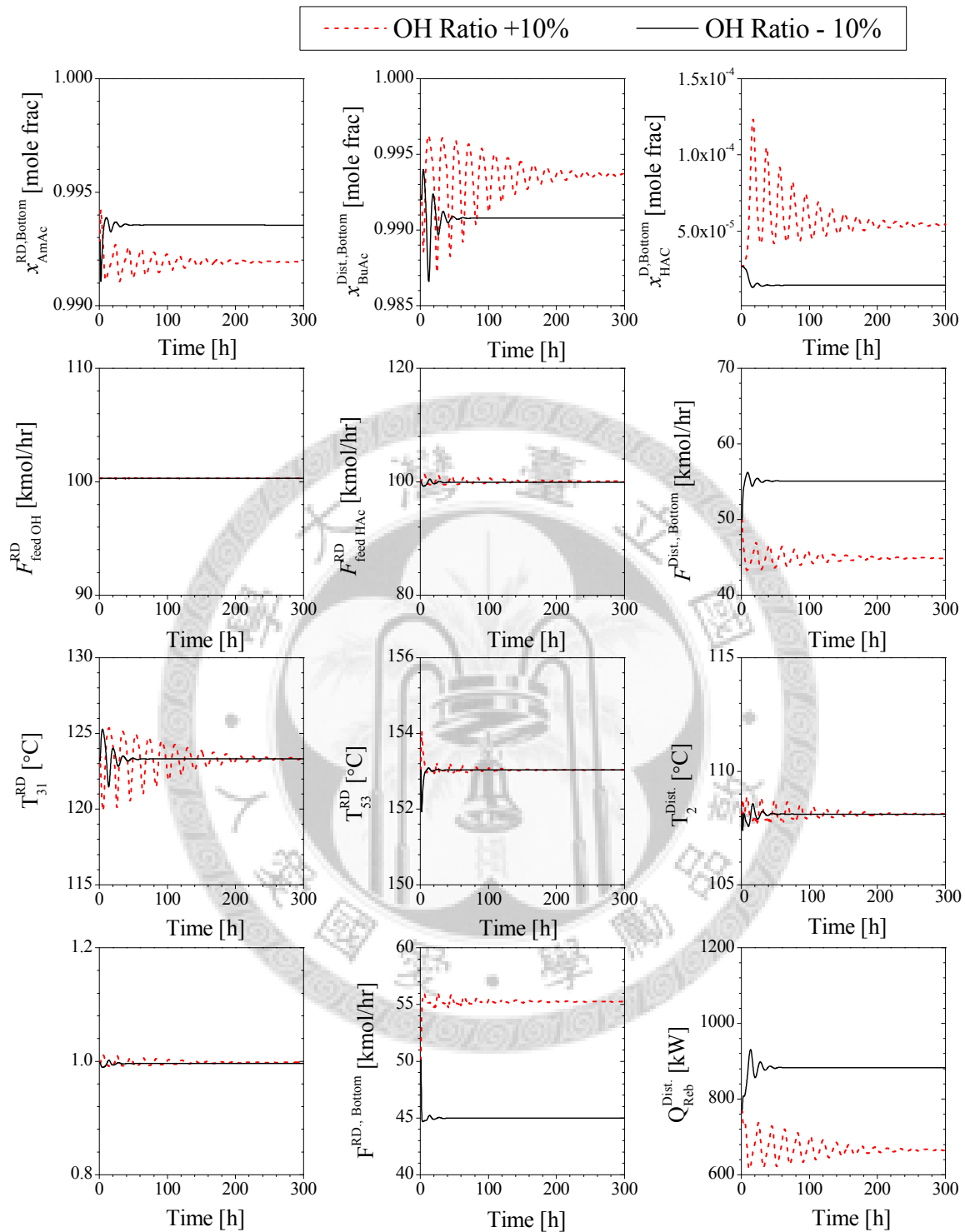


圖 4-16： CS3 進行±10%進料混醇比例干擾結果

Case: ASR=0.7, CS3		Disturb.: ±10% OH Ratio	
QC Loop	TC1(FR)	TC2(F _b)	TC3(D _{Qr})
K _c (%/%)	0.434	13.52	1.58
τ _l (min)	974.16	64.35	17.5

5. Case I 與 Case II 之結果比較

5.1. 年度總成本與水相回流分率之關係

在固定硬體設施下，年度總成本與水相回流分率之間的關係如圖 5-1：

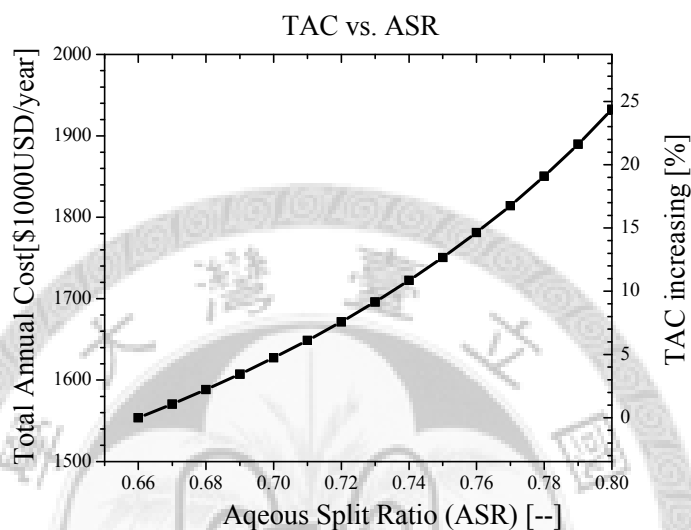


圖 5-1：年度總成本與水相回流分率之關係

圖 5-1 中很明顯的看出，水相回流分率越大年度總成本就越多。其原因主要是因為隨著回流的水比例越高，反應蒸餾塔再沸器就要花費更多能量將水往上蒸。

圖 5-2 為總再沸器能量消耗與年度總成本關係圖：

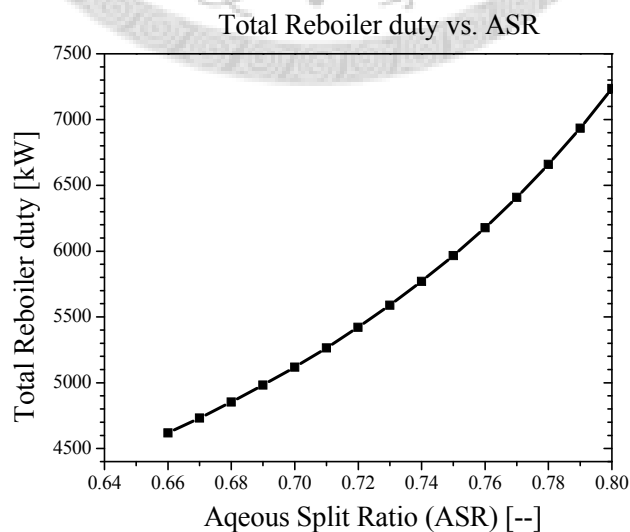


圖 5-2：總再沸器負載與水相回流分率之關係

同時隨著水相回流分率變大，產品的濃度也就越大，也就是說水相回流分率越大就是越保守的點。圖 5-3 為產品濃度與年度總成本之關係圖。

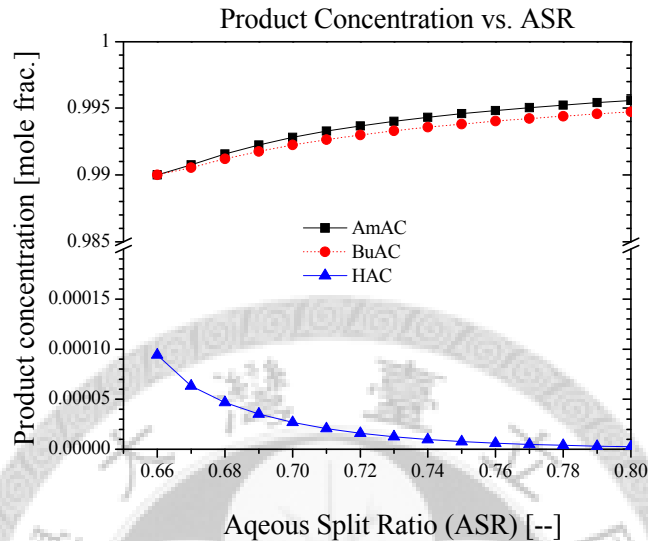


圖 5-3：產品濃度與水相回流分率之關係

當操作在水相回流分率等於 0.75 時，乙酸戊酯產品濃度為 99.46mol%，乙酸丁酯濃度為 99.38mol%，年度總成本為 1750.6 (1000USD/yr)，比起最適化點水相回流分率等於 0.66 高出 12.6%；當操作在水相回流分率等於 0.7 時，乙酸戊酯產品濃度為 99.28mol%，乙酸丁酯濃度為 99.22mol%，年度總成本為 1627(1000USD/yr)，比起最適化點水相回流分率等於 0.66 高出 4.73%。

由於年度總成本隨水相回流分率增大，但最適化點水相回流分率等於 0.66 時又是一個難以操作的轉折點，本研究希望透過比較水相回流分率等於 0.75 與水相回流分率等於 0.7 之間的動態差異，找到水相回流分率與動態操作容易度之間的關係，瞭解水相回流分率的選擇如何影響動態操作，並在水相回流分率與年度總成本中取得平衡。

5.2. Case I 與 Case II 之動態響應比較

前兩章的結果分別為 case I (水相回流分率等於 0.75)與 case II (水相回流分率等於 0.7)之動態模擬過程。單純以結果來說，水相回流分率為 0.75 時的響應明顯優於水相回流分率為 0.7 時，應付同樣 10% 的 3 種干擾時響應都比較快，震盪次

數也少，操作性較佳。而 case II (水相回流分率等於 0.7) 在混醇進料比例干擾時，還有正負方向靈敏度差異極大的問題(正方向響應較差，震盪很久才收斂)。而且同樣利用 ATV 方法調諧，水相回流分率等於 0.7 也較敏感，需要將庫存控制環路中的液位控制放鬆，才能順利進行 ATV 調諧。

然而動態響應的過程會受到品質控制環路參數的影響。由於兩者同樣使用 ATV 方法調諧出來的參數差異極大，動態響應的差異就很難歸咎原因。因此下面將嘗試利用另一種方法：一步步慢慢累積小規模階梯測試(Step Change)干擾，來測試兩個操作點的動態操作範圍差異。

5.3. 緩步階梯式干擾極限測試

本研究採用一個方法嘗試避開動態響應的影響去測量干擾排除極限：將干擾用微小的階梯測試慢慢累積干擾量，分別觀察水相回流分率等於 0.75 與水相回流分率等於 0.7 的反應。由於每次改變的干擾量相當小(約 1%)，可以盡量避免 Transition 的影響。圖 5-4 與 5-5 為水相回流分率等於 0.75 及水相回流分率等於 0.7 時進行酸進料純度干擾的結果：

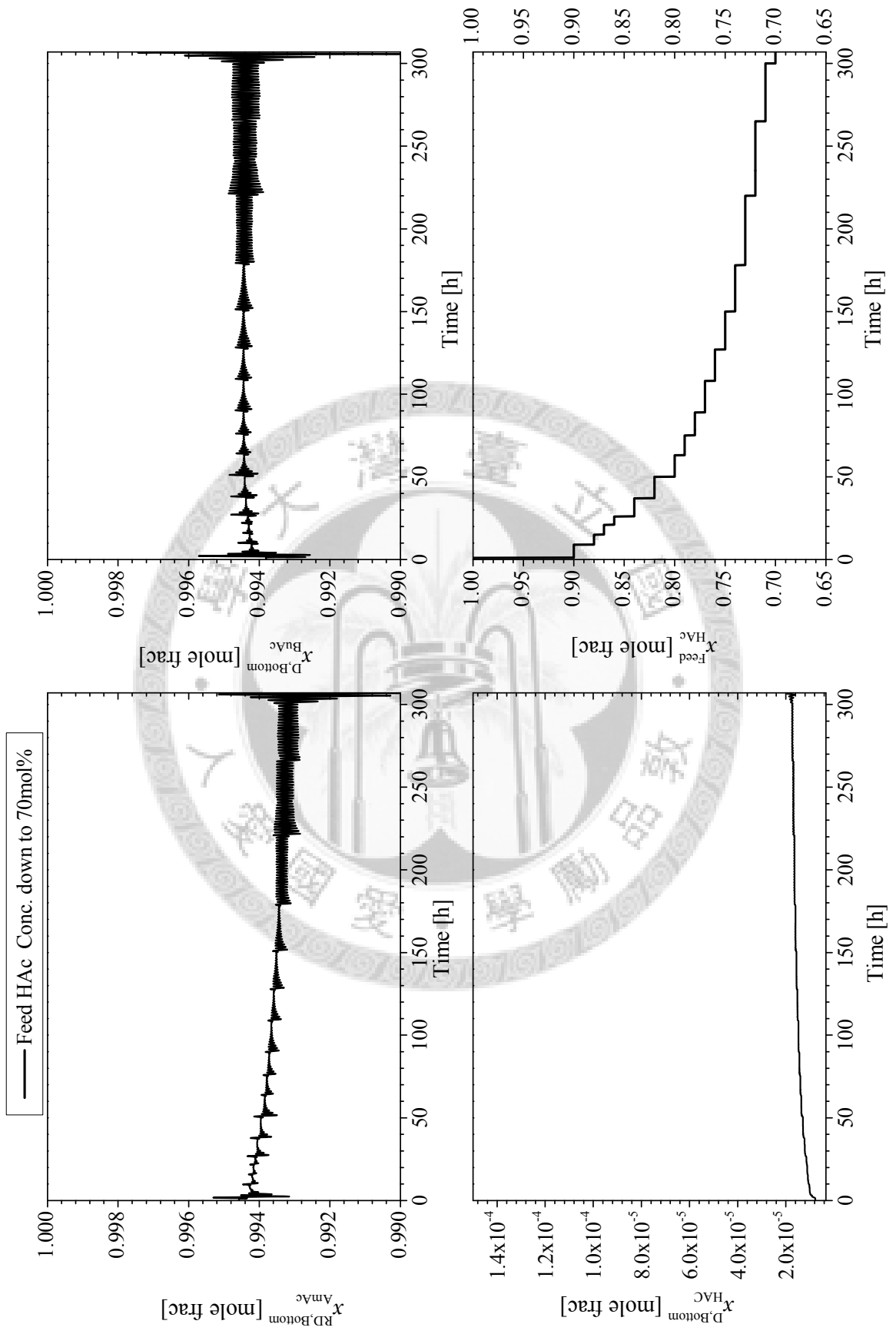


圖 5-4 : ASR=0.75 酸進料純度干擾極限測試

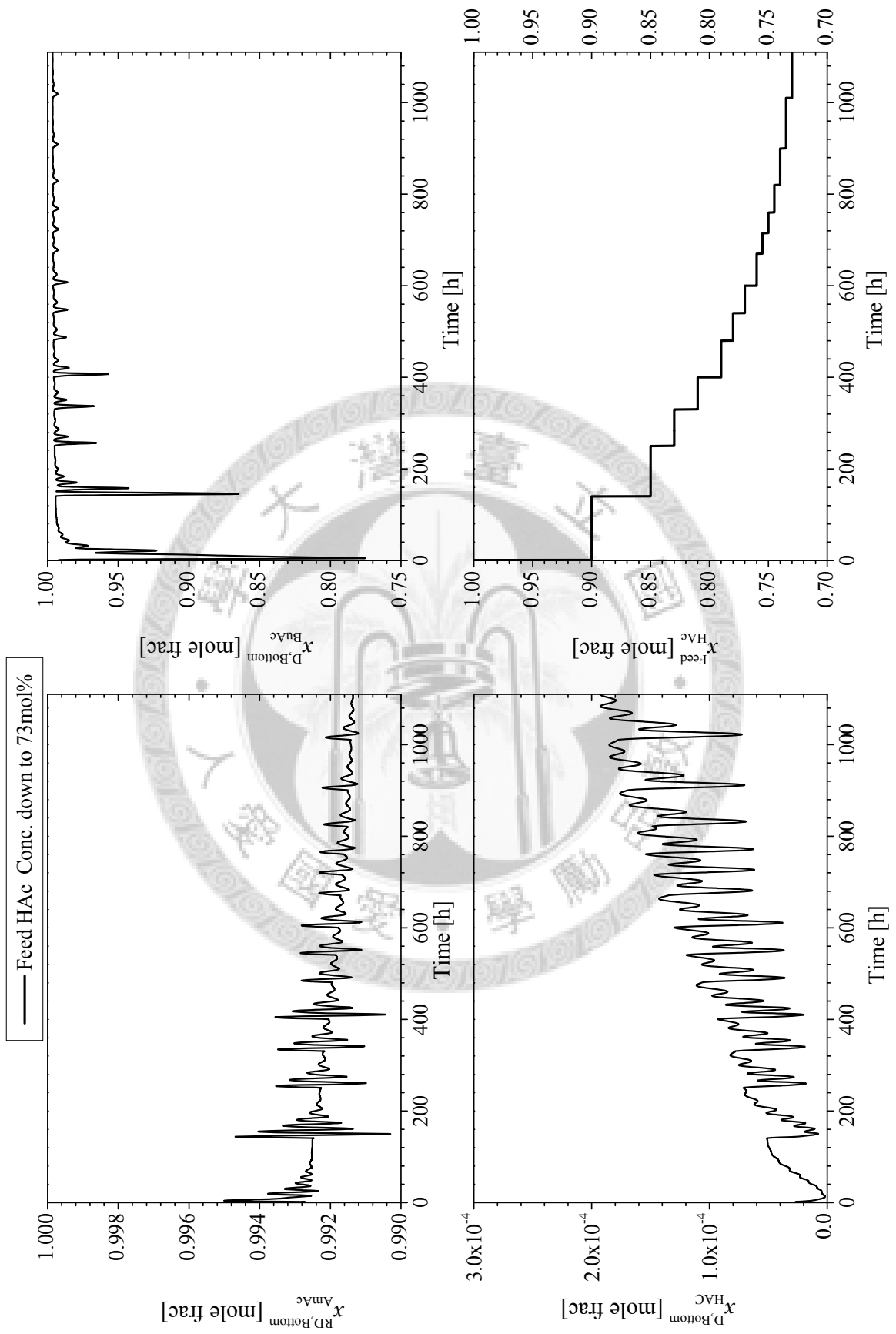


圖 5-5：ASR=0.7 酸進料純度干擾極限測試

由水相回流分率等於 0.75 的結果可以看出，當酸進料純度低於 73mol% 時，Step change(大小為 1%) 開始無法收斂，直到低於 70% 後會發散。所以可以認為水相回流分率等於 0.75 之操作點對於酸進料純度干擾的極限約在 -30% 左右。然而水相回流分率等於 0.7 時的結果卻沒有這麼好，當酸進料純度低於 70mol% 時就因程式問題而模擬失敗無法再跑下去，並沒有像水相回流分率為 0.75 時由收斂轉發散的明確結果。因為無法確定水相回流分率等於 0.7 的極限是程式問題還是程序問題，所以無法明確判定水相回流分率等於 0.7 對於酸進料純度干擾的極限，不過即使水相回流分率等於 0.7 時只能作到 -27%，表示水相回流分率等於 0.75 與水相回流分率等於 0.7 之間對於酸擾動的極限差異並不大。

圖 5-6 與 5-7 分別是水相回流分率為 0.75 與水相回流分率為 0.7 時對於混醇進料流量干擾的極限測試結果。由於最後結束都是程式無法收斂，無法確定是否是真的該操作點的干擾極限。單純就結果來看，水相回流分率等於 0.7 操作點的極限範圍均比水相回流分率等於 0.75 小，而水相回流分率等於 0.75 對混醇進料流量增加的忍受度相當高，可到 57%，然而產品濃度也偏移甚多。

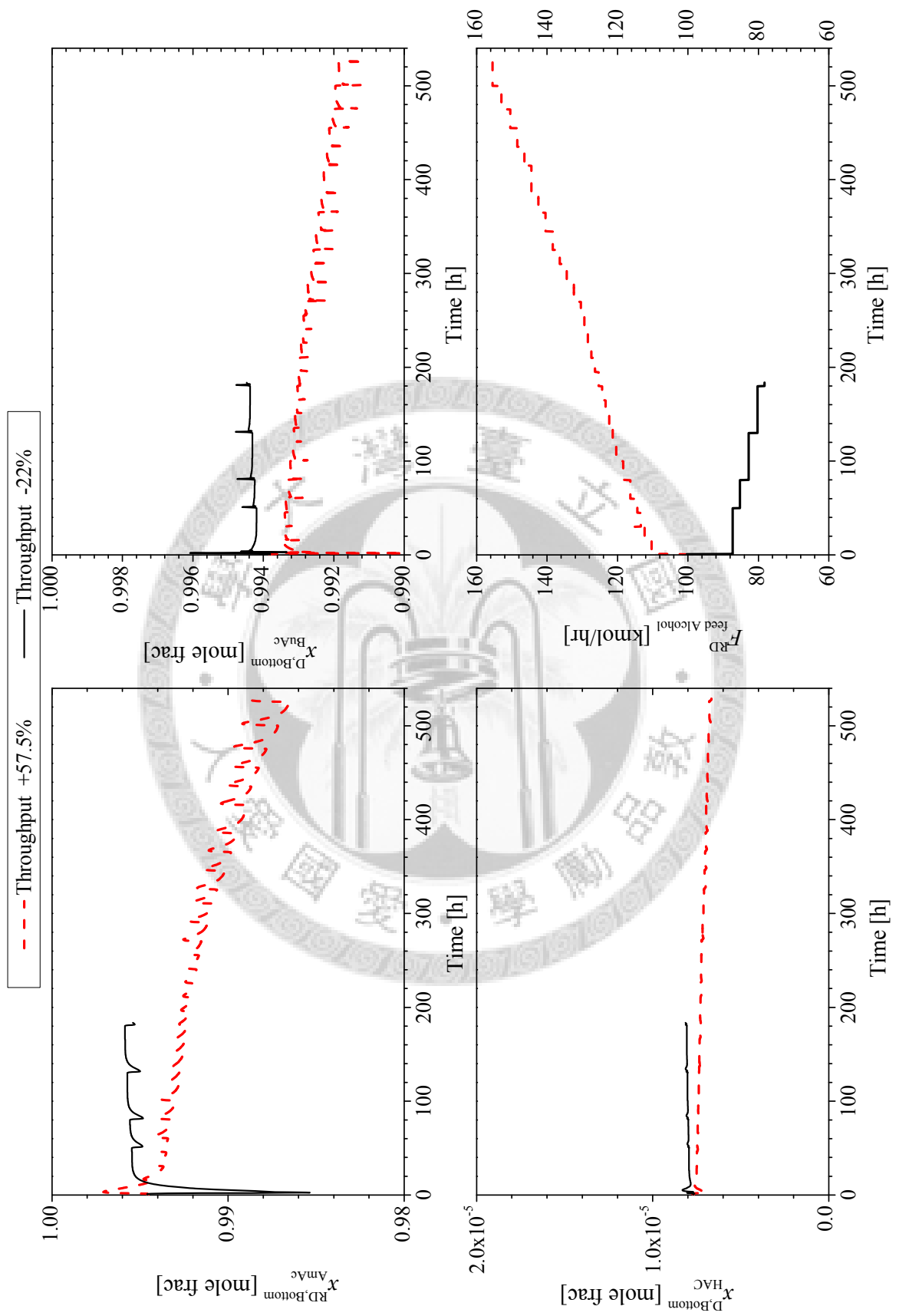


圖 5-6 : ASR=0.75 混醇進料流量干擾極限測試

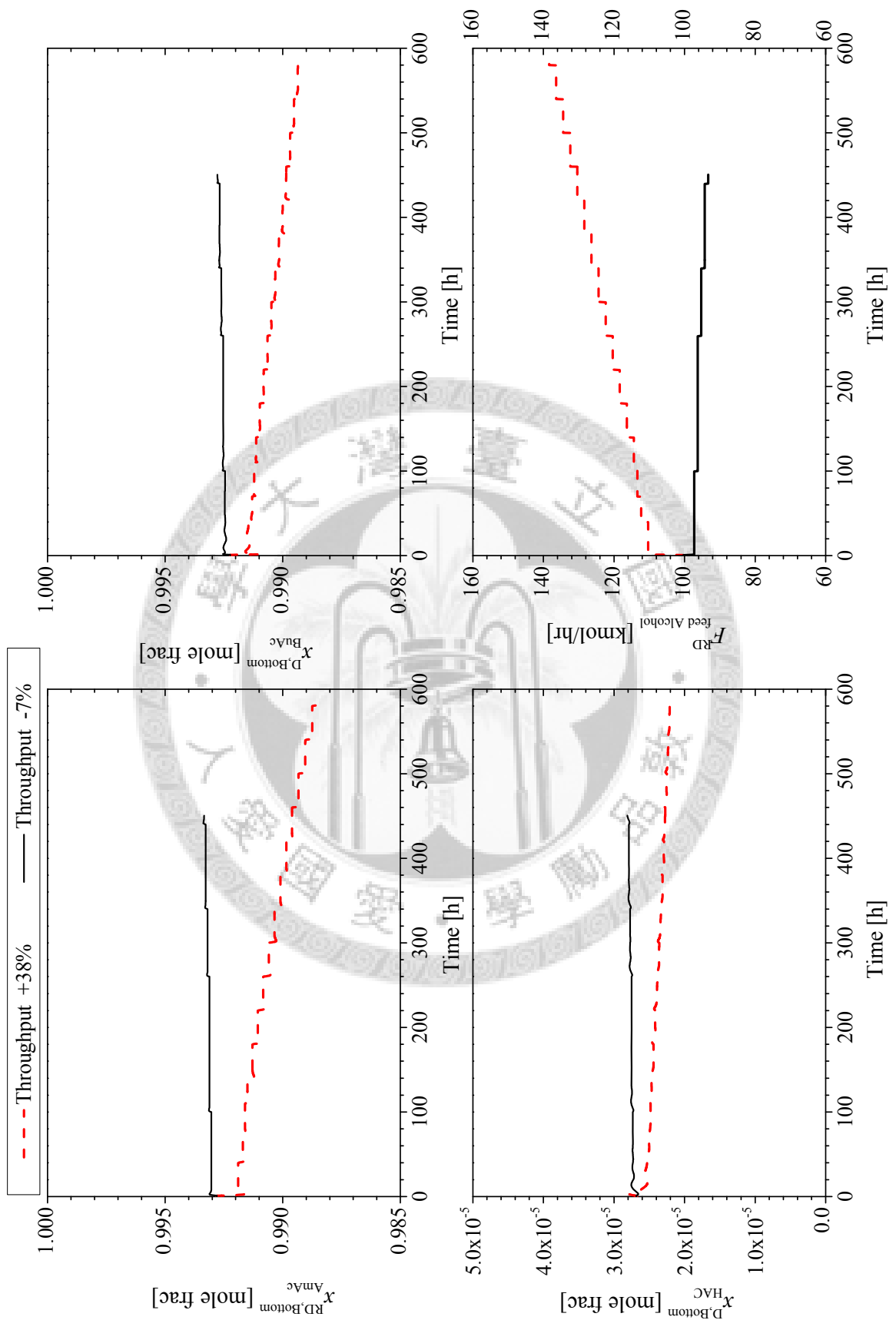


圖 5-7：ASR=0.7 混醇進料流量干擾極限測試

最後圖 5-8 與 5-9 是兩個操作點對於混醇進料比例干擾的極限測試結果。同樣也是因為最後程式無法收斂而不能繼續，無法確定是程式還是程序的問題。然而水相回流分率為 0.75 時對正方向可以忍受至 90%，也就是說混醇進料中主要幾乎都是 AmOH，忍受範圍相當大，不過濃度偏差也相當多。



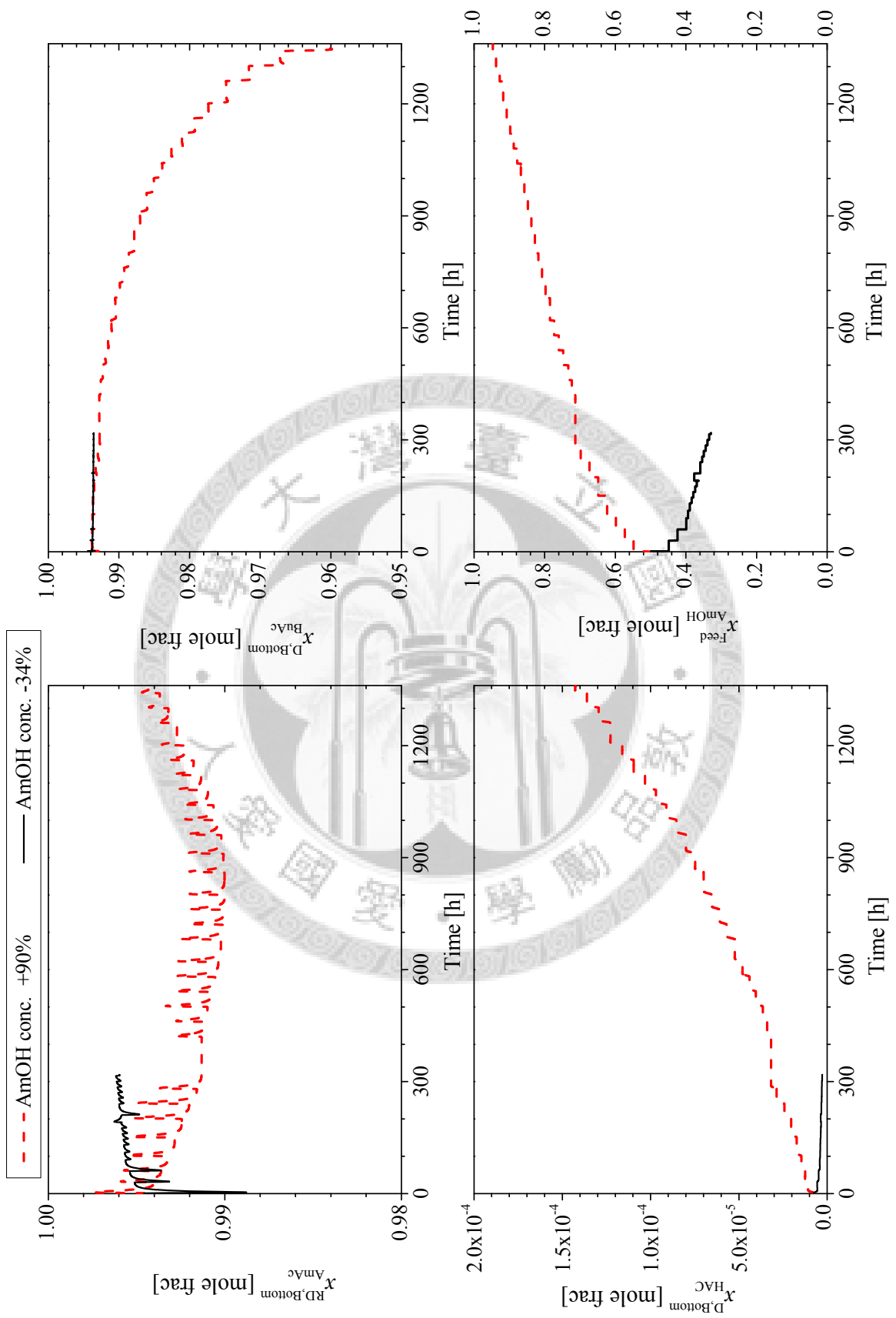


圖 5-8 : ASR=0.75 混醇進料比例干擾極限測試

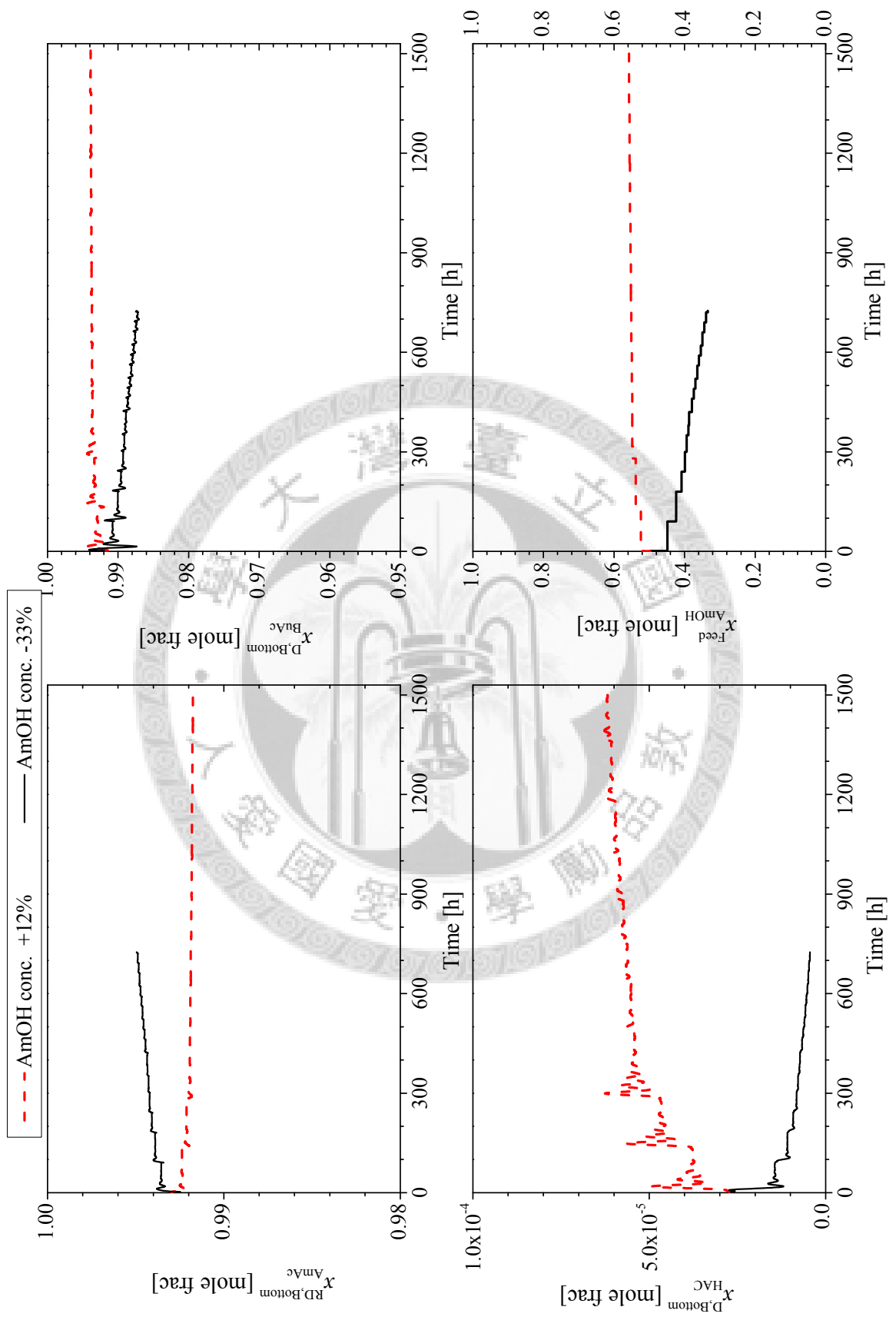


圖 5-9：ASR=0.7 混醇進料比例干擾極限測試

由於極限測試幾乎都以程式失敗作為收尾，並不能直接確定是程式上的問題亦或是程序的問題，所以參考價值並不高。不過原則上可以看到水相回流分率等於 0.7 的操作範圍均比水相回流分率等於 0.75 小，而水相回流分率等於 0.7 在動態響應中較不理想的幾個干擾在極限測試中範圍也很小：例如動態響應中混醇進料流量干擾只能作到-3%，在極限測試中也僅能作到-7%；而水相回流分率等於 0.7 在動態響應中震盪十分劇烈的混醇進料比例擾動正方向，在極限測試中也僅能作到+12%。所以也許某種程度上極限測試還是有一定程度的參考價值，但無法作為堅實的推論依據。



6. 結論

本研究根據混合丁戊醇轉酯化穩態流程設計建構動態控制架構並探討其現象。根據順序列出以下幾點：

1. 該穩態設計架構具有多重穩態的現象，亦即相同的操作條件下具有許多穩態點並且各自有不同的產品輸出結果；而以水相回流分率變化作圖發現原本的最適化操作點(水相回流分率等於 0.66)位於多重穩態中的轉折點，造成動態操作上的困難。
2. 傳統的庫存控制環路架構(Inventory A)無法應付+1%的 FR 脈衝測試，亦即穩定範圍較小可能不利於動態操作，所以改用較為特殊的庫存控制環路架構(Inventory B)。
3. 較保守的操作點(水相回流分率等於 0.75)可以應付到+15%的酸進料純度干擾，+25%和-15%的混醇進料流量干擾，以及+40%和-30%的混醇進料比例干擾；且動態響應佳，操作性可應付工廠實際需求，但是因為較保守年度總成本比最適化的操作點(水相回流分率等於 0.66)高出 12%。
4. 次保守的操作點(水相回流分率等於 0.7)的年度總成本只比最適化的操作點(水相回流分率等於 0.66)高出 7%；但應付干擾的能力較差，響應也慢，干擾排除範圍較小，實際工廠操作上可能較有困難。
5. 水相回流分率與可操作範圍之間的關係並不明確，需要進一步使用其他方法測試。

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

$[\$] = \frac{M \& S}{280} (101.9 D_c^{1.066} L_c^{0.82} (2.18 + 3.67))$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Column cost</i></p>	(A-8)
---	-------

where

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

A.6. 蒸餾塔塔板價格計算

$[\$] = \left(\frac{M \& S}{280} \right) 4.7 D_c^{1.55} L_c (1 + 1.8 + 1.7)$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Tray cost</i></p>	(A-9)
--	-------

A.7. 熱交換器裝置價格計算

$[\$] = \left(\frac{M \& S}{280} \right) 101.3 \{ A_R^{0.65} (2.29 + 1.35 + 3.75) + (A_c^{0.65} + A_{Dec}^{0.65}) (2.29 + 1 \times 3.75) \}$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Heat exchanger cost</i></p>	(A-10)
--	--------

A.8. 冷卻水價格計算

$\left[\frac{\$}{\text{year}} \right] = \frac{\$0.03}{1000 \text{ gal}} \left(\frac{1 \text{ cal}}{8.34 \text{ lb}} \right) \left(\frac{Q_C + Q_{Dec}}{30} \right) \left(8150 \frac{\text{hr}}{\text{year}} \right)$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Cooling water cost</i></p>	(A-11)
--	--------

A.9. 蒸汽價格計算

$\left[\frac{\$}{\text{year}} \right] = \frac{\$3.4}{1000 \text{ gal}} \left(\frac{Q_H}{\lambda_v} \right) \left(8150 \frac{\text{hr}}{\text{year}} \right)$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Steam cost</i></p>	(A-12)
---	--------

where

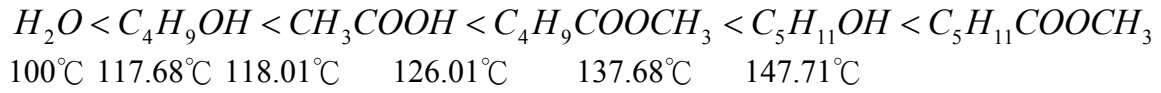
λ_v depend on bottom temp.(F)

A.10. 觸媒計算價格 (假設觸媒壽命為三個月計算)

$[\$] = \text{觸媒耗用量 [lb]} \cdot 3.5 \frac{\$}{\text{lb}}$ <p style="text-align: left; margin-left: 20px;"><i>Catalyst cost</i></p>	(A-13)
--	--------

附錄 B 酯化反應熱力學及動力學模式

B.1. 反應物與產物沸點排序



B.2. 混合醇酯化系統純成份與共沸點排序之實驗及回歸結果

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 (Ref. Azeotropic data)

B.3. Correlation by Hayden-O'Connell model

$$Z_m = 1 + \frac{B_p}{RT}$$

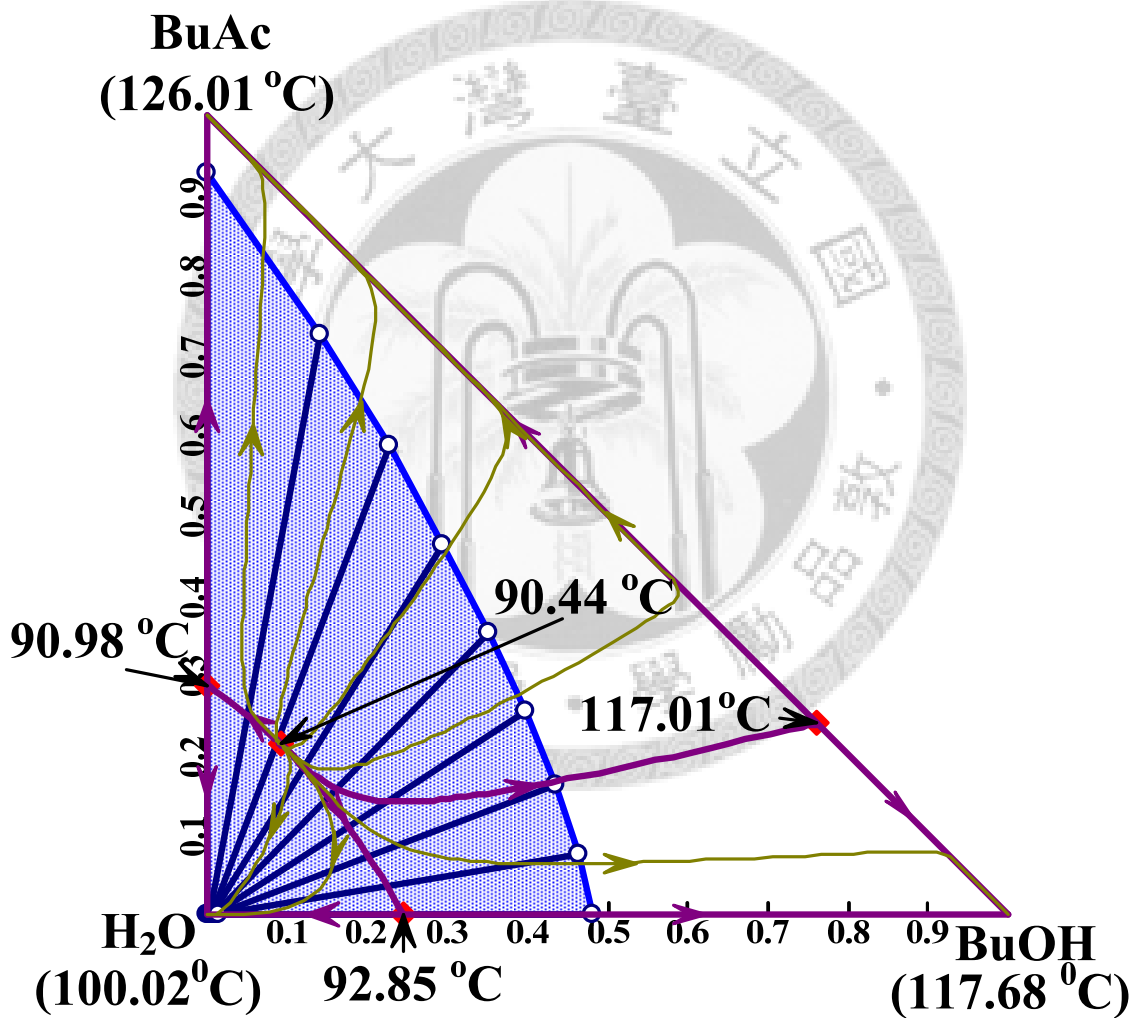
$$\text{where } B = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}$$

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

B.4. 混合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

B.5. 乙酸丁酯、丁醇與水之蒸餘曲線圖(Residual Curve Maps)



B.6. NRTL Model 公式

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

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

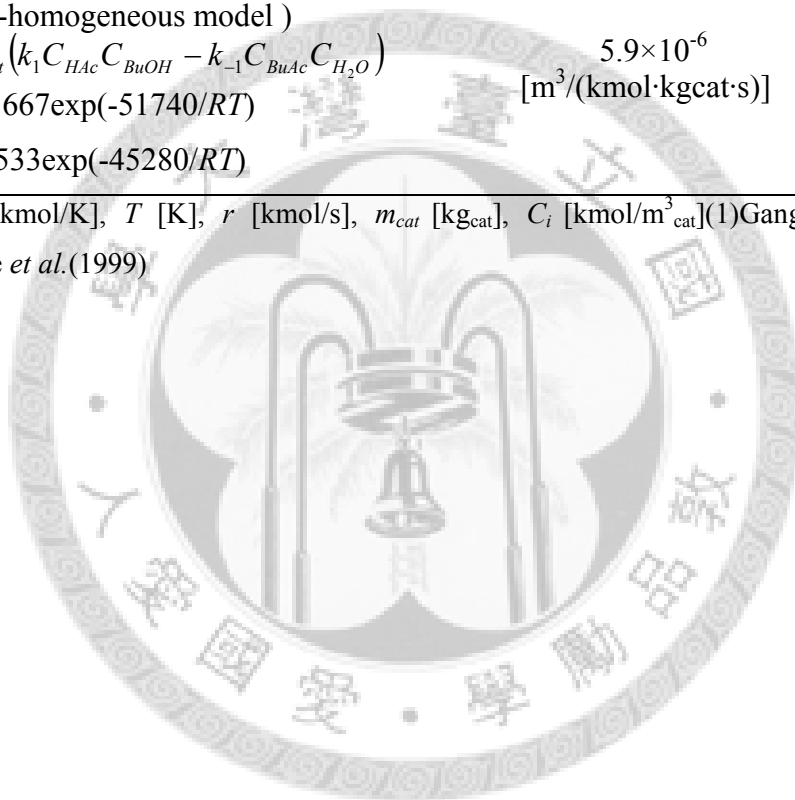
B.7. 混合醇酯化系統 NRTL Model 參數列表

Comp. i	HAc	HAc	HAc	HAc	HAc
Comp. j	BuOH	AmOH	BuAc	AmAc	H ₂ O
Source	Regression	Regression	Regression	Chiang	Chiang
A _{ij}	13.513	0	-2.909	0	0
A _{ji}	-8.415	0	3.0379	0	0
b _{ij} (K)	-4129	41.866	1194.7	-37.94	-110.6
b _{ji} (K)	2580.4	150.87	-1000	214.55	424.02
C _{ij}	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
Source	Aspen	Regression	Aspen	Regression	Regression
A _{ij}	0	1.2268	0	0	-0.039
A _{ji}	0	-2.861	0	0	0.0734
b _{ij} (K)	125.45	-442.3	203.57	161.48	793.01
b _{ji} (K)	-110.6	1264.2	138.54	1186.4	-391.9
C _{ij}	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
Source	Chiang	Regression	Aspen	Regression	Chiang
a _{ij}	0	0	0	-5.519	0
a _{ji}	0	0	0	-6.472	0
b _{ij} (K)	-144.8	57.328	128.17	2428.1	254.47
b _{ji} (K)	320.65	1424.8	-113.6	3774.4	2221.5
c _{ij}	0.3009	0.2869	0.3	0.3116	0.2

B.8. 丁醇、戊醇與乙酸之反應動力學式與參數

System	k_1 (T=402K)	K_{eq} (T=402K)
(1) BuAc (Pseudo-homogeneous model) $r = m_{cat} (k_1 a_{HAc} a_{BuOH} - k_{-1} a_{BuAc} a_{H_2O})$ $k_1 = 3.3856 \times 10^6 \exp(-70660/RT)$, $k_{-1} = 1.0135 \times 10^6 \exp(-74241.7/RT)$	2.23×10^{-3} [kmole/(kgcat·s)]	9.75
(2) AmAc (Quasi-homogeneous model) $r = m_{cat} (k_1 C_{HAc} C_{BuOH} - k_{-1} C_{BuAc} C_{H_2O})$ $k_1 = 31.1667 \exp(-51740/RT)$ $k_{-1} = 2.2533 \exp(-45280/RT)$	5.9×10^{-6} [m ³ /(kmol·kgcat·s)]	2

$R=8.314$ [kJ/kmol/K], T [K], r [kmol/s], m_{cat} [kgcat], C_i [kmol/m³_{cat}](1)Gangadwala *et al.* (2003);(2)Lee *et al.*(1999)



附錄 C 符號與縮寫說明

符號或縮寫	英文全稱	中文說明
AmAc	Amyl acetate	乙酸戊酯
AmOH	Amyl alcohol (Pentanol)	戊醇
ASR	Aqueous Split Ratio	水相回流分率
BuAc	Butyl acetate	乙酸丁酯
BuOH	Butanol	丁醇
CS	Control Scheme	控制架構
D_c	Dimeter of column	(蒸餾裝置之)直徑
Dec.	Decanter	分相槽
Dist. Column	Distillation Column	(普通)蒸餾塔
F	(mole) Flow rate	(莫爾)流量
FC	Flow rate Controller	流量控制器
FR	Feed Ratio	混醇與酸之進料莫爾比
FT	Flow rate Transmitter	流量訊號轉換器
F_b	RD bottom mole flow rate	反應蒸餾塔底出料流量
HAc	Acetic acid	乙酸
K	Gain array	增益矩陣
K_C	Gain of controller	控制器之增益
K_{ij}	gain of input i to output j	輸入 i 對輸出 j 的增益
LC	Level Controller	液位控制器
LT	Level Transmitter	液位訊號轉換器
NF	Feed tray	進料板
NRG	Non-square Relative Gain	非方形相對增益矩陣
N_R	Number of trays in rectifying section	(蒸餾裝置之)精餾段板數
N_{rxn}	Number of trays in reactive section	(反應蒸餾塔之)反應段板數

N_S	Number of trays in stripping section	(蒸餾裝置之)汽提段板數
N_T	Total number of trays	(蒸餾裝置之)總板數
PC	Pressure Controller	壓力控制器
PT	Pressure Transmitter	壓力訊號轉換器
Q_c	Condenser duty	冷凝器負載
Q_r (or Q_{Reb})	Reboiler duty	再沸器負載
RD	Reactive distillation column	反應蒸餾塔
RR	Reflux Ratio of Dist. column	蒸餾塔之迴流比
Spec.	Design Specification	設計規格
SVD	Singular Value Decomposition	奇異值分解法
TAC	Total Annual Cost	年度總成本
TC	Temperature Controller	溫度控制器
TT	Temperature Transmitter	溫度訊號轉換器
T_i	Temperature of tray i	第 i 板之溫度
x_i	liquid mole composition of component i	成份 i 之液相莫耳組成
ΔT	delta Temperature	溫度變化
Λ (or RGA)	Relative Gain Array	相對增益矩陣
τ_I	Integral time constant of controller	控制器之積分時間常數
λ_{ij}	relative gain of input i to output j	輸入 i 對輸出 j 的相對增益

參考文獻

[中文]

1. 江勝峰，乙酸戊酯製程設計，國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文(2000).
2. 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，11-13 (2003).
3. 巫衍儀，甲醇與混合酸之平行酯化反應性蒸餾系統設計與控制，國立台灣大學化學工程學研究所碩士論文(2007).
4. 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，10-11 (2002).
5. 洪士博，一階段及二階段酯化反應之反應蒸餾系統設計與控制，國立台灣大學化學工程研究所博士論文(2006)
6. 顏琳庭，混合丁、戊醇酯化之反應蒸餾研究，國立台灣大學化學工程研究所碩士論文(2008)

[英文]

7. Agreda, V. H.; Partin, L. R.; Heise, W. H., "High Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation", *Chem. Eng. Prog.*, 86, 40-46, (1990).
8. Al-Arfaj, M.; Luyben, W. L., "Comparison of Alternative Control Structures for an Ideal Two-Product Reactive Distillation Column," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39,3298-3307, (2000)
9. Al-Arfaj, M. A.; Luyben, W. L., "Plantwide Control for TAME Production Using Reactive Distillation", *AIChE J.*, 50, 1462-1473 (2004).
10. Backhaus, A. A. "Continuous Process for the Manufacture of Ester," US Patent 1,400,849 (1921).
11. Barbosa, D.; Doherty, M. F., "The Simple Distillation of Homogeneous Reactive Mixture", *Chem. Eng. Sci.*, 43, 541-550, (1988).
12. Chang, J. W.; Yu, C. C., "The Relative Gain for Non-Square Multivariable System," *Chem. Eng. Sci.*, 45, 1309-1323 (1990).

13. Cheng, Y. C.; Yu, C. C., "Effects of Feed Tray Locations to the Design of Reactive Distillation and Its Implication to Control", *Chem. Eng. Sci.*, 60, 4661-4677 (2005).
14. Chiang, S. F.; Kuo, C. L.; Yu, C. C.; Wong, D. S. H., "Design Alternatives for the Amyl Acetate Process: Coupled Reactor/Column and Reactive Distillation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3233-3246 (2002).
15. Cooke, N. C.; Yeomans, B., "Co-production of Ethyl Acetate and n-Butyl Acetate", No. 1742/73, BP Chemicals Limited (1975).
16. Doherty, M. F.; Malone, M. F., "Conceptual Design of Distillation Systems", McGraw-Hill, (2001).
17. 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).
18. Hayden, J. G.; O'Connell, J. P., "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients", *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 14, 209-216 (1975).
19. Isla, M. A.; Irazoqui, H. A., "Modeling, Analysis, and Simulation of a Methyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation Column" *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2696-2708, (1996).
20. Jacobs, R.; Krishna, R., "Multiple Solutions in Reactive Distillation for Methyl tert-Butyl Ether Synthesis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1706-1709, (1993).
21. Kaymak, D. B.; Luyben, W. L., "Effect of the Chemical Equilibrium Constant on the Design of Reactive Distillation Columns", *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 3666-3671 (2004).
22. Luyben, W. L.; Tyr us, B. D.; Luyben, M. L. *Plantwide Process Control*, McGraw-Hill: New York, (1999).
23. Luyben, W. L.; Pszalgowski, K. M.; Schaefer, M. R.; Siddons, C., "Design and Control of Conventional and Reactive Distillation Processes for the Production of Butyl Acetate." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(25), 8014, (2004).
24. 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.*, 44, 5715-5725 (2005).
25. Luyben, W. L., "Effect of Kinetic and Design Parameters on Ternary Reactive Distillation Columns", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 6944-6952 (2007).
26. Malone, M. F.; Doherty, M. F., "Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39,

- 3953 (2000).
27. Pöpkén, T.; Götze, L.; Gmehling, J., "Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2601-2611, (2000).
 28. Schulz, E.; Baucer, H.; Merscher, D., "Coupled production of two esters", No. US 7,115,773 B2, Celanese Chemicals Europe GmbH (2006).
 29. Smejkal, Q.; Hanika, J.; Kolena, J., "2-Methylpropylacetate Synthesis in A System of Equilibrium Reactor and Reactive Distillation Column", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 365-370, (2001).
 30. Sneesby, M. G.; Tade, M. O.; Datta, R.; Smith, T. N., "ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 1. Steady-State Simulation and Design Aspects", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1855-1869 (1997a).
 31. Sneesby, M. G.; Tade, M. O.; Datta, R.; Smith, T. N., "ETBE Synthesis via Reactive Distillation. 2. Dynamic Simulation and Control Aspects", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1870-1881 (1997b).
 32. Steinigeweg, S.; Gmehling, J., "n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 5483-5490 (2002).
 33. Subawalla, H.; Fair, J. R., "Design Guidelines for Solid-Catalyzed Reactive Distillation Systems", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3696-3709 (1999).
 34. Sundmacher, K.; Uhde, G.; Hoffmann, U., "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.*, 54, 2839-2847 (1999).
 35. Tang, Y. T.; Chen, Y. W.; Hung, S. B.; Huang, H. P.; Lee, M. J.; Yu, C. C., "Design of Reactive Distillations for Acetic Acid Esterification with Different Alcohols," *AIChE J.*, 51, 1683-1699, (2005).
 36. Thurman, L. R.; Harris, J. B.; McAtee, M. R., "Coproduct of Low Molecular Weight Esters of Alkanols", No. EP 0260572 A1, BASF Corporation (1987).
 37. Tuchlenski, A.; Beckmann, A.; Reusch, D.; Düssel, R.; Weidlich, U.; Janowsky, R., "Reactive Distillation – Industrial Applications, Process Design and Scale-Up", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 387-394 (2001).

38. Van Acker, P. E.; Mathieu, O.; Milner, R. J.; Pacynko, W.F., “Ester Co-production”, No. WO 98/42652, BP Chemicals Limited (1998).
39. Wang, S. J.; Wong, D. S. H.; Lee, E. K. “Effect of Interaction Multiplicity on Control System Design for A MTBE Reactive Distillation Column”, *J. Process. Contr.*, 13, 503-515, (2003).



作者簡介

姓名 郭紘睿
出生地 台灣台南市
出生日 民國 75 年 2 月 14 日
學歷 台南市立公園國民小學
台南市立後甲國民中學
國立台南第一高級中學
國立台灣大學化學工程系學士
國立台灣大學化學工程所碩士

