

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：程學恆 博士

含不確定性之熱交換網路重整策略與

熱力模式參數整合

HEN Retrofit Strategy under Uncertainty and
Unification of Thermodynamic Model Parameters

研究生：陳宜民 撰
中華民國九十八年七月

摘要

在化工製程設計中，針對熱交換網路之最適化重整問題會受到不確定性因素之影響，在傳統上決策者常忽略不確定性因素(如溫度、流量等)帶來的影響，針對此類問題，本文先建立了熱交換網路重整之超架構，以及混整數非線性規劃模式(MINLP)，並使用機變規劃法(stochastic programming)來求解此一含不確定性之網路重整最適化問題，其中採用漢姆斯里序列抽樣法(Hammersly sequence sampling, HSS)進行不確定性因素抽樣，並採用較能獲得全域最佳解之遺傳演算法求得最適解。

本論文另一個研究目標，乃採用遺傳演算法來同時擬合汽液相平衡數據及過剩焓值數據，企圖整合出一組可以同時表示這兩種非理想溶液行為之熱力學參數，採用了 Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) 狀態方程式，並結合 Huron-Vidal-Orbey-Sandler (HVOS) 混合律，成功的預測丙二醇甲醚/丙二醇甲醚醋酸酯、氯仿/四氫噻吩、苯/環己烷系統之汽液相平衡及過剩焓值，且提出一個可接受區域(acceptable region)的概念，在該區域內有諸多選擇可提供給設計者來使用。

Abstract

Traditionally, process designers often neglect the influence of uncertainty factors when dealing with a myriad of different design tasks. The work will however look into the optimization problem of heat exchanger networks retrofitting in the presence of uncertainties such as flowrates and temperatures. In this study, a superstructure for retrofitting heat exchanger networks has first been established and the retrofit problem is transformed into a mixed integer nonlinear programming model (MINLP). Stochastic programming technique is then applied to solving this retrofit optimization problem, in which Hammersley sequence is employed to sample uncertainty parameters. Genetic algorithm has been used to find optimal solutions and it has a tendency of reaching the global optimum.

In addition, simultaneous correlation of vapor-liquid equilibrium and excess enthalpy data using elitist non-dominated sorting genetic algorithm (NSGA2) has been investigated, in an attempt to unify thermodynamic parameters representing the behavior of non-ideal solutions. We have successfully predicted vapor-liquid equilibrium and excess enthalpy data for three binary systems- propylene glycol monomethyl ether/propylene glycol monomethyl ether acetate, chloroform/tetrahydrofuran, and benzene/cyclohexane using Peng-Robinson-Stryjek-Vera equation of state in combination with Huron-Vidal-Orbey-Sandler mixing rules. In the study, we also proposed a concept called acceptable region, in which designers based on their needs have many choices of thermodynamic parameters to choose from.

誌謝

首先誠摯感謝指導教授程學恆博士兩年來在研究上的指導與教誨，使我得以順利完成論文，老師嚴謹的治學態度及無私奉獻的精神，使我在研究與為人處世方面受益良多，在此致上最誠摯的謝意。另外，在就學期間特別承蒙謝樹木老師及黃琦聰老師的指導與關懷，也將永銘於心。

同時亦要感謝口試委員淡江大學 張煖教授與陳錫仁教授對本論文所提出的寶貴建議與細心指正，得以使本論文更加完善與嚴謹。

在研究所求學的日子，幸有實驗室的革命夥伴們，一起度過這兩年來多采多姿的生活，無論在做研究、趕作業、趕論文、及休閒上，都因為有你們才顯得更加精采。感謝文騰、明育、毓謙、政銳、琪偉、洪信、士奇學長平日對我的照顧及研究上的指導，患難與共的夥伴智強、國粹、浚銘、好軒，我們五人一起相互扶持過碩士生涯，也感謝永長、正翰、嘉玲、嘉祥等學弟妹平日帶給我生活上的幫助以及私下的歡樂。

最後，將本論文獻給全力支持我的家人，感謝你們讓我無後顧之憂的全心投入研究，順利完成研究所學業，在此致上最誠摯的謝意，謝謝你們！

目錄

摘要.....	III
Abstract.....	錯誤! 尚未定義書籤。
誌謝.....	V
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1.1 前言.....	1
1.2 研究動機.....	2
第二章 熱力學理論及模式.....	4
2.1 汽液相平衡準則.....	4
2.1.1 汽液相平衡計算.....	4
2.1.2 逸壓係數.....	5
2.2 狀態方程式.....	6
2.3 混合律(Mixing rules).....	9
第三章 熱力模式參數之整合.....	15
3.1 汽液相平衡數據及熱力學性質之介紹.....	15
3.2 過剩 Gibbs 自由能模式.....	16
3.3 迴歸方法.....	17
3.4 迴歸結果.....	20
3.5 結果討論.....	35
第四章 熱交換網路.....	37
4.1 文獻回顧.....	37
4.2 熱交換網路重整之方法.....	38
4.2.1 狹點技術法(pinch technology).....	38
4.2.1.1 能量目標和狹點.....	39
4.2.1.2 熱傳面積目標.....	41
4.2.1.3 設定目標.....	43
4.2.1.4 設計階段.....	46

4.2.2 數學規劃法.....	47
4.2.2.1 逐步法.....	47
4.2.2.2 同步法.....	52
第五章 不確定系統分析與處理策略.....	58
5.1 不確定性簡介.....	58
5.2 操作彈性與彈性分析.....	59
5.3 不確定性處理策略.....	62
5.4 抽樣方法.....	62
5.4.1 蒙地卡羅抽樣法.....	63
5.4.2 漢姆斯里序列抽樣法.....	64
第六章 含不確定性之重整熱交換網路最適化.....	66
6.1 含不確定性之熱交換網路重整.....	66
6.2 熱交換網路超架構.....	66
6.3 網路最適化數學模式.....	67
6.3.1 熱交換網路單元模式.....	67
6.3.2 邏輯限制式.....	71
6.3.3 目標函數.....	77
6.4 不確定性重整熱交換網路最適化.....	78
6.4.1 現有熱交換網路加入不確定性參數之案例(Case 1)	80
6.4.2 Case 1 之旁路(bypass)分析.....	86
6.4.3 製程條件顯著改變之案例(Case 2).....	90
6.4.4 Case 2 之旁路(bypass)分析.....	96
6.5 結果討論.....	99
第七章 結論與未來展望.....	102
7.1 結論.....	102
7.2 未來展望.....	103
參考文獻.....	105
簡歷.....	110

圖目錄

圖 3-1 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖	22
圖 3-2 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖	22
圖 3-3 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖	23
圖 3-4 PM(1)/PMA(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖	25
圖 3-5 PM(1)/PMA(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗過剩焓值之比較圖	26
圖 3-6 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖	26
圖 3-7 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖	27
圖 3-8 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖	27
圖 3-9 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖	30
圖 3-10 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗過剩焓值之比較圖	30
圖 3-11 benzene(1)/cyclohexane(2)系統 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖	31
圖 3-12 benzene(1)/cyclohexane(2)系統 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖	31
圖 3-13 benzene(1)/cyclohexane(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖	32

圖 3-14 benzene(1)/cyclohexane(2)系統使用三參數、四參數、五參數 迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖	34
圖 3-15 benzene(1)/cyclohexane(2)系統使用三參數、四參數、五參數 迴歸與實驗過剩焓值之比較圖.....	34
圖 3-16 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數可接受區 域圖.....	36
圖 4-1 化工製程三個子系統與其相互關聯模型	38
圖 4-2 組合曲線圖	40
圖 4-3 增加 T_{min} 的組合曲線圖.....	40
圖 4-4 狹點將製程分成上狹點與下狹點示意圖	41
圖 4-5 組合曲線被劃分成焓值區間示意圖.....	42
圖 4-6 成本和能量權衡曲線圖.....	43
圖 4-7 以能量目標和熱傳面積目標為座標軸的曲線圖	44
圖 4-8 重整路徑軌跡圖.....	45
圖 4-9 重整設計範圍圖.....	46
圖 4-10 逐步法 HEN 重整策略圖.....	48
圖 4-11 冷、熱物流在區間 t 的換熱情形.....	50
圖 4-12 配對-網路之超大結構	53
圖 4-13 兩階段方法流程圖 (Yee and Grossmann, 1991)	54
圖 4-14 典型的預先篩選費用圖.....	55
圖 4-15 含三個熱交換器之超架構.....	56
圖 4-16 階層超架構	57
圖 5-1 彈性分析問題示意圖(Grossmann and Floudas, 1987)	61
圖 5-2 蒙地卡羅抽樣點圖.....	64
圖 5-3 漢姆斯里序列抽樣點圖.....	65

圖 6-1 重整熱交換網路超架構	68
圖 6-2 含不確定性重整熱交換網路最適化流程圖.....	79
圖 6-3 現有熱交換網路架構圖.....	80
圖 6-4 含不確定性最適化重整熱交換網路架構圖(Case 1).....	82
圖 6-5 不確定性參數下熱交換器 1 的模擬結果	83
圖 6-6 不確定性參數下熱交換器 2 的模擬結果	84
圖 6-7 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果	85
圖 6-8 熱交換器 1 加上旁路之示意圖	87
圖 6-9 含不確定性最適化重整熱交換網路圖	88
圖 6-10 確定性最適化熱交換網路架構圖 (Case 2).....	91
圖 6-11 含不確定性最適化重整熱交換網路架構圖(Case 2).....	92
圖 6-12 不確定性參數下熱交換器 1 的模擬結果.....	93
圖 6-13 不確定性參數下熱交換器 2 的模擬結果.....	94
圖 6-14 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果.....	95
圖 6-15 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果.....	96
圖 6-16 含不確定性最適化重整熱交換網路圖	97

表目錄

表 2-1 Soave- Redlich-Kwong 和 Peng-Robinson 狀態方程式及其參數...	9
表 2-2 不同混合律之比較.....	13
表 3-1 PM(1)/PMA(2)系統迴歸參數表	21
表 3-2 PM(1)/PMA(2)系統在 60 °C 下汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較	24
表 3-3 PM(1)/PMA(2)系統在 25 °C 下過剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較	25
表 3-4 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統迴歸參數表.....	28
表 3-5 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統在 25 °C 下過剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較	28
表 3-6 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) 系統在 40 °C 下汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較	29
表 3-7 benzene(1)/cyclohexane(2)系統迴歸參數表.....	32
表 3-8 benzene(1)/cyclohexane(2)系統在 25 °C 下汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較.....	33
表 3-9 benzene(1)/cyclohexane(2)系統在 55 °C 下過剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較.....	33
表 6-1 費用資料表	77
表 6-2 物流數據表	80
表 6-3 各傳熱配對總熱傳係數表.....	80
表 6-4 各現有熱交換器之熱傳面積	81
表 6-5 不確定性參數	81

表 6-6 熱傳面積資料.....	85
表 6-7 物流數據表.....	90
表 6-8 各配對總熱傳係數表.....	90
表 6-9 熱傳面積及熱負荷資料.....	90
表 6-10 不確定性參數分佈.....	92
表 6-11 熱傳面積資料.....	93
表 6-12 HEN 重整文獻.....	101

第一章 緒論

1.1 前言

在分離程序的開發與設計過程中，汽液相平衡 (vapor-liquid equilibrium, VLE) 的資料為一重要的依據，因此相平衡資料扮演著重要的角色。在工業程序設計中，例如在化工製程中的核心單元中(如蒸餾塔、汽提塔、驟沸器等)，混合物的焓值也是相當重要的物性，要將這些單元操作在合適的溫度下，需要經由熱交換裝置的加熱或冷卻，而其熱負荷計算則需藉由精確的物流焓值數據或預測方法來計算。

而依據熱力學原理可推導出成份 i 之部分莫耳過剩焓 (partial molar excess enthalpy) 與該成分之活性係數關係為：

$$\overline{H}_i^E = -RT^2 \left[\frac{\partial \ln g_i}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (1.1)$$

上式顯示部分莫耳過剩焓的大小，可反應出活性係數對溫度變化的敏感度，且基本上不同溫度下的汽液相平衡數據，也可透過上式的關係進一步推算其過剩焓值，亦或是可經由過剩焓值找出活性係數模式的參數值，再用以估算混合物汽液相平衡的性質，如可以利用過剩焓數據，尋求狀態方程式的雙成份交互作用參數值 (binary interaction parameter)，再用該狀態方程式計算混合物的其他熱力學性質。惟利用汽液相平衡數據和過剩焓值數據彼此交互預測，其結果皆不甚理想 (Orbey, 1996)，因此本研究企圖整合熱力學參數，使其可同時迴歸汽液相平衡數據以及過剩焓值數據。

現實世界上許多問題如工業上的生產、管理規劃、大眾運輸業之規劃與工程設計、決策、控制等皆存在不確定性 (uncertainties) 的干擾

與影響，而對於化工製程，可能由於產品規格變動、季節性因素、產品需求變化、觸媒失活、變動經濟參數等因素，在設計階段時存在著不確定性，以往在製程設計過程中通常忽略了不確定性之影響，以致原先設計並非最佳之設計，造成製程成本提高與產品規格或性質有時無法達成原先的目標，甚至在製程控制性、安全性方面皆受到其影響，因此考慮不確定性帶來之影響是重要且有必要性的。而本研究乃針對化工製程中之現有熱交換網路(heat exchanger network, HEN)，考慮製程物流的熱焓流量和溫度的不確定性下，進行熱交換網路重整(retrofit)最適化問題。

1.2 研究動機

官政銳(2008)利用 NRTL 模式搜尋熱力學參數，其可同時迴歸 PM-PMA 汽液相平衡數據以及過剩焓值，不過其結果不甚理想，因此吾人利用狀態方程式結合了混合律，企圖整合熱力學參數，其可以同時表示汽液相平衡數據及過剩焓值。

熱交換網路為製程中相當重要的一環，它提供了化工製程中所使用的能源，為了提高能源的整體利用效率，達到節能減碳目標，近年來現有熱交換網路之重整(retrofit of HEN)策略的探討被廣受重視，其中以狹點(pinch point)理論的出現，與從其演化出來以經驗法則(heuristics)為基礎的狹點技術法，對現今化工製程系統的節能影響最為深遠，而隨著流程結構的複雜性增加，特別是製程中含有不確定性參數存在時，設計時會有考慮不周全的情形，不能保證其最適性，故本研究乃針對熱交換網路製程中物流的不確定性熱焓流量及不確定性入口溫度下，進行熱交換網路重整最適化，以求得不確定性下之最適化熱交換網路。

1.3 論文組織與架構

本論文之內容可分為七章，第一章介紹本研究之緣起、研究動機與目的，以及論文組織與架構；第二章是對本研究相關之熱力學模式作一介紹；第三章針對同步迴歸汽液相平衡數據及過剩焓值數據之探討；第四章則介紹文獻中處理熱交換網路重整最適化之方法；第五章為不確定性參數及處理方法之簡介，與操作彈性和彈性分析之介紹；第六章為含不確定性熱交換網路重整最適化問題之設計探討；最後在第七章則對本研究作總結論，並提出未來研究方向的建議。

第二章 熱力學理論及模式

2.1 汽液相平衡準則

Gibbs(1875)提出了相平衡的準則，對於一個有 m 個相、 n 個成分之非均相封閉無反應系統中，其平衡的條件如下：

$$\begin{aligned}T^{(1)} &= T^{(2)} = \dots = T^{(m)} \\P^{(1)} &= P^{(2)} = \dots = P^{(m)} \\m_i^{(1)} &= m_i^{(2)} = \dots = m_i^{(m)} \quad i = 1, 2, \dots, n\end{aligned} \quad (2.1)$$

由上式可知當系統達平衡時，各相溫度、壓力均相同，且系統中任一成分在各相中的化學勢能(chemical potential)也皆相同。因此對於汽液相平衡而言，因為化學勢能無法直接量取測得，故轉而使用逸壓(fugacity)來表示，其單位與壓力相同，(2.1)式可簡化如下

$$\begin{aligned}T^v &= T^l \\P^v &= P^l \\f_i^v &= f_i^l \quad i = 1, 2, \dots, n\end{aligned} \quad (2.2)$$

其中 f_i^v 可以使用逸壓係數(fugacity coefficient, \hat{f}_i^v)表示，而 f_i^l 可以用液壓係數(fugacity coefficient, \hat{f}_i^l)表示，也可使用活性係數(activity coefficient, g_i)來表示。

2.1.1 汽液相平衡計算

一般而言，汽液相平衡的計算模式大致可分為下列兩種：

1. 雙模式法(two model method, g/f 法)

此法是將汽相及液相的逸壓分別以逸壓係數(\hat{f}_i^v)及活性係數(g_i)來求得汽、液相之逸壓，即

$$\begin{aligned}\hat{f}_i^v &= y_i \hat{f}_i^v P \\ \hat{f}_i^l &= x_i g_i f_i\end{aligned}\quad (2.3)$$

其中 f_i 為純成分 i 在標準狀態下液相之逸壓，而標準狀態一般定義為系統平衡時之溫度及壓力，因此 f_i 可表示如下：

$$f_i = P_i^s f_i^s \exp \left[\int_{P_i^s}^P \frac{v_i^l}{RT} dP \right] \quad (2.4)$$

其中 P_i^s 和 f_i^s 分別為成分 i 在平衡溫度下之飽和蒸汽壓及逸壓係數，而指數項為修正因子，為液相中壓力對逸壓的修正項。

(2.3)式中的逸壓係數則可由狀態方程式(equation of state, EOS)求得，而活性係數則需由活性係數模式(activity coefficient model)求得。

2. 單模式法(one model method, f/f 法)

此法將汽相及液相的液壓皆以逸壓係數表示，即

$$\begin{aligned}\hat{f}_i^v &= y_i \hat{f}_i^v P \\ \hat{f}_i^l &= x_i \hat{f}_i^l P\end{aligned}\quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.5)$$

故此法僅需使用狀態方程式便可完成汽液相平衡之預測及關聯，並不需配合活性係數模式使用。

2.1.2 逸壓係數

逸壓係數為描述真實氣體與理想氣體的偏離程度，當 $f_i \rightarrow 1$ 時表示真實氣體的行為越接近理想氣體。

對於純成分 i 而言，其逸壓係數可由下式求出

$$\ln f_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[v_i - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.6)$$

對於混合物中成分 i 而言，其逸壓係數可由下式求出

$$\ln \hat{f}_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left[\left(\frac{\partial(nv)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{P} \right] dP \quad (2.7)$$

(2.6)式及(2.7)式中的 v 及 $\left(\frac{\partial(nv)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$ 可由狀態方程式求得，因此當使用不同的狀態方程式時，所計算出來的逸壓係數也會有所差異，所以在相平衡的計算時，必須選用適當的狀態方程式及混合律(mixing rule)才能得到較準確的預測結果。

2.2 狀態方程式

立方型態之狀態方程式(cubic equation of states, CEOS)為化學工程計算所常用的狀態方程式為，這類狀態方程式表示壓力是溫度和莫耳體積之函數，此關係式可經數學步驟而轉化成以莫耳體積或壓縮因子為獨立變數的三次方程式，固命名為立方型態之狀態方程式。從1873年凡德瓦狀態方程式(van der Waals equation of state)開始，至今有不少修正之狀態方程式發表於文獻中，其中主要之觀念就是分子間的交互作用力的影響對於系統壓力之影響及修正，主要分為吸引力(attractive part)和排斥力(repulsive part)，凡德瓦狀態方程式表示如下：

$$P = P_r + P_a = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{V^2} \quad (2.8)$$

$$P_r = \frac{RT}{V-b} \quad (2.9)$$

$$P_a = -\frac{a}{g(V)} \quad (2.10)$$

其中 P_r 為排斥壓力(repulsion pressure)， P_a 為吸引壓力(attraction pressure)， $g(V)$ 為莫耳體積之函數， a 為分子間吸引力參數， R 為氣體常數， T 和 V 分別為溫度和莫耳體積。

排斥力項為假設一對分子在極稀薄狀態下相互碰撞而得，不過因

為過於簡化造成高密度時會產生預測錯誤的結果，而吸引力形式乃為一經驗式，但是也過於簡化，無法將分子間的吸引力表達出來，於是不斷的有學者修正凡德瓦方程式，以實現狀態方程式用以描述、預測不同系統之狀態行為，下面將介紹不同立方型態之狀態方程式。

1. Redlich-Kwong 狀態方程式

Redlich-Kwong (1949)修改凡德瓦狀態方程式中吸引力項，修改後的形式如下：

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (2.11)$$

$$a(T) = 0.42747 \left(\frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \right) \quad (2.12)$$

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (2.13)$$

其中 a 為能量參數，是溫度的函數， b 為體積參數。

此狀態方程式可以較精確的算出純物質及混合物的體積及其熱力學性質，對於多成份系統之汽液相平衡的預測效果不佳。

2. Soave-Redlich-Kwong 狀態方程式

Soave (1972)修改原始 Redlich-Kwong 狀態方程式中的吸引力項，並提出另一種與溫度相依的能量參數項來取代 Redlich-Kwong 狀態方程式中的能量參數，其形式如下：

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (2.14)$$

其中

$$a(T) = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \mathbf{a}(T) \quad (2.15)$$

$$\mathbf{a}(T) = \left[1 + \mathbf{k} (1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (2.16)$$

$$\mathbf{k} = 0.480 + 1.574\mathbf{w} - 0.176\mathbf{w}^2 \quad (2.17)$$

$$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (2.18)$$

計算混合物之相行為時，碳氫化合物以及雙成份在臨界範圍之蒸汽壓預測可比原始 Redlich-Kwong 狀態方程式來的準確，同時(2.18)式之函數形式也常被之後的學者提出新的立方型態之狀態方程式。

3. Peng-Robinson 狀態方程式

Peng-Robinson (1976)沿用了 Soave- Redlich-Kwong 狀態方程式之溫度相關函數 $a(T)$ ，而將吸引力項的體積相依函數修改，使得對於純物質的蒸氣壓預測更準確，且密度的計算結果也較佳。此外因形式簡單，又不失準確性，常常被化工產業界使用。其形式如下：

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (2.19)$$

其中 $a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \mathbf{a}(T)$ (2.20)

$$\mathbf{a}(T) = [1 + \mathbf{k}(1 - T_r)]^2 \quad (2.21)$$

$$\mathbf{k} = 0.37464 + 1.54226\mathbf{w} - 0.26992\mathbf{w}^2 \quad (\mathbf{w} < 0.49) \quad (2.22)$$

$$\mathbf{k} = 0.379642 + 1.48503\mathbf{w} - 0.164423\mathbf{w}^2 + 0.016666\mathbf{w}^3 \quad (\mathbf{w} \geq 0.49) \quad (2.23)$$

$$b = 0.0778 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (2.24)$$

\mathbf{w} : 離心因子 (acentric factor)

$$\mathbf{w} = -\log \left(P_r^{sat} \right)_{T_r=0.7} - 1.00 \quad (2.25)$$

由於 Peng-Robinson 狀態方程式的簡單性及準確性，因此許多學者大多採用此狀態方程式來與其他方法之預測結果相比較。

其它一些修改 Soave- Redlich-Kwong 和 Peng-Robinson 狀態方程式的式子如表 2-1。

表 2-1 Soave- Redlich-Kwong 和 Peng-Robinson 狀態方程式及其參數

Soave- Redlich-Kwong	$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V(V+b)}$
(SRK) Equation of State	$a(T) = 0.42748 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha(T)$
	$b = 0.08664 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)$
Peng-Robinson (PR)	$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$
Equation of State	$a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \alpha(T)$
	$b = 0.0778 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right)$
Correlation for $\alpha(T)$	
Soave (1972)	$\alpha(T) = \left[1 + k(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$
	$k = 0.480 + 1.574w - 0.176w^2$
Mathias and Copeman (1983)	$\alpha(T) = \left[1 + C_1(1 - \sqrt{T_r}) + C_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + C_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2$
Soave (1987)	$\alpha(T) = 1 + m(1 - T_r) + n(T_r^{-1} - 1)$
Stryjek and Vera (1986)	$\alpha(T) = \left[1 + k(1 - T_r^{0.5}) \right]^2$
1. PRSV	$k = k_0 + k_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r)$
2. PRSV2	$k = k_0 + \left[k_1 + k_2(k_3 - T_r)(1 - T_r^{0.5}) \right] (1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r)$
	$k_0 = 0.378893 + 1.4897153w - 0.1731848w^2 + 0.0196554w^3$
Androulakis et al. (1984)	$\alpha(T) = 1 + d_1(1 - T_r^{2/3}) + d_2(1 - T_r^{2/3})^2 + d_3(1 - T_r^{2/3})^3$
Melhem et al. (1989)	$\alpha(T) = \left(\exp \left[m(1 - T_r) + n(1 - T_r^{-1}) \right] \right)$
Twu et al. (1990)	$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \left[\exp \left(L(1 - T_r^{NM}) \right) \right]$
Zabaloy and Vera (1995)	$\alpha(T) = 1 + C_1 T_r \ln T_r + C_2 (T_r - 1) + C_3 (T_r^2 - 1)$

$T_r = T / T_c =$ Reduced Temperature ; $T_c =$ Critical Temperature, K ; $w =$ Acentric Factor ;

$C_1, C_2, C_3, d_1, d_2, d_3, L, M, N, m, n$ are constants which are specific to pure compounds.

k_0, k_1, k_2, k_3 are parameters which are specific to pure compounds

2.3 混合律(Mixing rules)

由於要將純物質之狀態方程式使用於混合物中，所以吾人將引入混合律以配合狀態方程式之各物性之計算。對於一個多相同處的平衡狀態，使用擁有雙參數之立方型態的狀態方程式就可以達到不錯的關聯性，而其結果主要根據使用了混合律中的混合物參數的計算方法，主要的參數是能量參數 a 以及體積參數 b ，典型混合律最普遍之

能量參數組合之二元相互作用參數 k_{ij} 的形式可以表示成下式：

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.26)$$

常見之分類如下：

1. 經典的混合律有：

(1) 單一交互作用參數之凡德瓦單一流體混合律(Van dar Waals one-fluid , vdw-1)：

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.27)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (2.28)$$

其中 k_{ij} 是用來校正能量參數的雙交互作用參數， l_{ij} 是校正尺寸參數值的雙交互作用參數。

(2) 雙交互作用參數之凡德瓦單一流體混合律(Van dar Waals one-fluid , vdw-2)：

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.29)$$

$$b_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \frac{(b_i + b_j)}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.30)$$

其中 k_{ij} 是用來校正能量參數的雙交互作用參數， l_{ij} 是校正尺寸參數值的雙交互作用參數。

2. 從過剩 Gibbs 自由能模式而來的混合律：

(1) Huron-Vidal (HV)混合律：

Huron and Vidal (1979)將過剩 Gibbs 自由能導入混合律中參數之計算，其假設了壓力無限大時，體積參數 b 與體積相等且過剩體積(excess volume)等於 0，如此一來經推導可得 HV 混合律，如下式所示：

$$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G^E}{C} \right] \quad (2.31)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.32)$$

其中 a_i 和 b_i 分別為狀態方程式中純物質 i 能量和體積的參數， x_i 是在液相或汽相的莫耳分率， G^E 是過剩 Gibbs 自由能，而 C 是一個定值，根據不同的狀態方程式有不同的值，以 Peng-Robinson 狀態方程式為例，其 C 等於-0.62。

(2) Huron-Vidal-Orbey-Sandler (HVOS)混合律：

Orbey and Sandler (1995)修改了 HV 混合律，其是假設壓力在無限大下體積參數 b 與體積相等，且過剩體積等於 0，基本的關係是從狀態方程式連結了過剩 Helmholtz 自由能，如下式所示：

$$\frac{A^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \frac{b_m}{b_i} + C \left(\frac{a_m}{b_m RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \right) \quad (2.33)$$

因為過剩 Helmholtz 自由能相對於過剩 Gibbs 自由能對壓力較不敏感，因此可以將過剩 Helmholtz 自由能轉換成過剩 Gibbs 自由能，如下所示：

$$\begin{aligned} A^E(T, P \rightarrow \infty, x_i) &= A^E(T, P_{low}, x_i) = G^E(T, P_{low}, x_i) - P_{low} V^E(T, P_{low}, x_i) \\ &\approx G^E(T, P_{low}, x_i) \end{aligned} \quad (2.34)$$

因此 HVOS 混合律轉換成下式：

$$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{1}{C} \left(G^E + \sum_i x_i RT \ln \frac{b_m}{b_i} \right) \right] \quad (2.35)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.36)$$

其中 C 為一常數，根據不同的狀態方程式有不同的值，以 Peng-Robinson 狀態方程式為例，其 C 等於-0.62。

(3) Wong-Sandler (WS) 混合律

Wong and Sandler (1992)發展了一個在低壓下結合了狀態方程式和自由能模式的混合律，產生了所用的狀態方程式在低和高密度

下不再需要密度的關聯式，使用現有的活性係數參數且允許在較大範圍溫度和壓力下外插，其混合律如下：

$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b_m - \frac{a_m}{RT} \right)_{ij} \quad (2.37)$$

$$\frac{G^E}{CRT} = \frac{a_m}{b_m RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.38)$$

其中 C 如同前面之混合律為一定值，隨著使用不同的狀態方程式而改變。

3. 與組成相關之混合律：

(1) Stryjek-Vera 混合律

Stryjek and Vera (1986)將混合交互作用參數中加入組成因素，使得受組成影響較大的混合物有較好的預測值，其式子如下：

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} - x_j k_{ji}) \quad (2.39)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.40)$$

上面介紹的混合律以及其他形式的混合律整理如表 2-2，其大致分為合併過剩 Gibbs 自由能模式和沒有合併過剩 Gibbs 自由能模式，其中有合併過剩 Gibbs 自由能模式又分成零參考壓力 (Zero Reference Pressure, ZRP) 和無限大參考壓力 (Infinite Reference Pressure, IRP)。

表 2-2 不同混合律之比較

A. Mixing Rules Not Incorporating G^E models	
1. Classical mixing rule (1986)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - d_{ij})$
2. Panagiotopoulos and Reid (1987)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij} + x_i (k_{ij} - k_{ji})]$
3. Stryjek-Vera (1986)	<p>(a) Margules type</p> $a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - x_i k_{ij} + x_j k_{ji})$ <p>(b) Van Laar type</p> $a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left(1 - \frac{k_{ij} k_{ji}}{x_i k_{ij} + x_j k_{ji}} \right)$
4. Sandoval-Wilczek-Vera (1986)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \left[\frac{1 - \bar{k}_{ij} - x_i \Delta k_{ij} - x_j \Delta k_{ji}}{l_{ij} (x_i - \bar{x}^2 + x_j - x_j^2)} \right]$ $\bar{k}_{ij} = \left(\frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} \right); \Delta k_{ij} = k_{ij} - \bar{k}_{ij}; \Delta k_{ji} = k_{ji} - \bar{k}_{ij}$
5. Mathias-Klotz-Prausnitz (1996)	$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) + \sum_i x_i \left[\sum_j x_j (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} (k_{ij} - k_{ji})^{\frac{1}{3}} \right]^3$
B. Mixing Rules Incorporating G^E models :	
ZRP Models –	
6. MHV1 (1990)	$a^{MHV1} = \frac{G_0^E}{C^{MHV1} RT} + \frac{1}{C^{MHV1}} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$
7. MHV2 (1990)	$C_1^{MHV2} \left(a^{MHV2} - \sum_i x_i a_i \right) + C_1^{MHV2} \left[\left(a^{MHV2} \right)^2 - \sum_i x_i a_i^2 \right] =$ $\frac{G_0^E}{RT} + \sum_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right)$
8. PSRK (1991)	$a^{PSRK} = \frac{G_0^E}{C^{PSRK} RT} + \frac{1}{C^{PSRK}} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$
9. Tochigi et al. (1994)	$\frac{a_m}{b_m RT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{1}{C^T} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \right]$ $b_m = \frac{\sum_i x_i \left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right)}{1 - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} - \frac{1}{C^T} \left[\frac{G_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) \right]}$
10. Twu et al. (1998)	$a^* = b^* \left[\frac{a_{vdW}^*}{b_{vdW}^*} + \frac{1}{C_{v0}} \left(\frac{A_0^E}{RT} - \frac{A_{0vdW}^E}{RT} - \ln \left(\frac{b_{vdW}}{b} \right) \right) \right]$ $b^* = \frac{b_{vdW}^* - a_{vdW}^*}{1 - \left[\frac{a_{vdW}^*}{b_{vdW}^*} + \frac{1}{C_{v0}} \left(\frac{A_0^E}{RT} - \frac{A_{0vdW}^E}{RT} - \ln \left(\frac{b_{vdW}}{b} \right) \right) \right]}$

$$C_{v_0} = -\frac{1}{w-u} \ln \left(\frac{v_0^* + w}{v_0^* + u} \right) ; u, w = \text{EoS constants}$$

$$v_0^* = \text{reduced zero pressure volume}; a^* = \frac{Pa}{R^2T^2}; b^* = \frac{Pb}{RT}$$

IRP Models –

11. Huron Vidal (1979)

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{G_\infty^E}{C^*}$$

12. Kurihara et al. (1987)

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} - \frac{b_m G_\infty^E}{C^*}$$

13. Wong-Sandler (1992)

$$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{A_\infty^E}{C^*} \right]$$

$$b_m = \left[\frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \frac{A_\infty^E}{C^* RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{RT b_i}} \right]$$

14. HVOS (1989)

$$\mathbf{a}^{HVOS} = \frac{A_\infty^E}{C^{HVOS} RT} + \frac{1}{C^{HVOS}} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$$

15. CHV (1997)

$$\mathbf{a}^{CHV} = \frac{A_\infty^E}{C^* RT} + \frac{1-d}{C^*} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$$

C. Other G^E Mixing Rules

16. LCVI (1996)

$$\mathbf{a}^{LCVI} = \left(\frac{1}{C^*} + \frac{1-l}{C^{MHV1}} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-l}{C^{MHV1}} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_m}{b_i} \right) + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT}$$

17. Novenario et al. (1996)

$$\mathbf{a}^N = \frac{1}{C_N} \left[\frac{G^E}{RT} + \ln(b_m) - \sum_i x_i \ln(b_i) \right] + \sum_i x_i \left(\frac{a_i}{b_i} \right)$$

$C^* = -\ln 2$ for SRK EOS

$$C, C_1 = \ln \left[\frac{v/b}{v/b+1} \right] \text{ for SRK EoS}$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left[\frac{v+(1-\sqrt{2})b}{v+(1+\sqrt{2})b} \right] \text{ for PR EoS}$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \text{ unless specified otherwise}$$

$C_2^{MHV2} = \text{constant in MHV2 model obtained by data regression}$

第三章 熱力模式參數之整合

3.1 汽液相平衡數據及熱力學性質之介紹

汽液相平衡數據及過剩熱力學性質 (excess thermodynamic properties) 對於溶液熱力學行為分析及製程設計，如蒸餾程序來說，是相當重要的資料。而這些過剩熱力學性質包含了過剩體積(V^E)、過剩熵值(S^E)、過剩焓值(H^E)、以及過剩 Gibbs 自由能(G^E) 等等，雖然它們分別代表著混合溶液不同的熱力學行為，但它們彼此之間卻存在著不可分的熱力學性質。而在描述過剩性質之熱力學模式的發展上，乃以半理論的過剩 Gibbs 自由能模式最引起大家的興趣，因為透過它不僅可以得知上述其他過剩性質，還可以得到相平衡計算中扮演重要角色的活性係數。

另一方面，過剩 Gibbs 自由能之溫度相依性 (temperature dependence) 的正確性，透過 Gibbs-Helmholtz 方程式中過剩焓值與過剩 Gibbs 自由能的關係，它提供了過剩 Gibbs 自由能(G^E)、VLE 數據與過剩焓值(H^E) 數據間交互預測 (cross-prediction) 的可能性。利用和溫度有相關的狀態方程式參數，有可能可以表達已知溫度下的混合物 VLE 數據，但要同時描述或預測相平衡及其衍生性質，像是過剩焓值和過剩體積是非常困難的。近年來發展了利用狀態方程式和 Gibbs 自由能混合律來同時描述相平衡及其衍生性質，而為了確保能同時關聯這兩種性質，必須要有強大的溫度相依模式參數。

官政銳(2008)利用 NRTL 模式同時預測 PM-PMA 系統之汽液相平衡數據及過剩焓值，但是結果不甚理想，因此吾人利用狀態方程式加上 Gibbs 自由能模式之混合律，同時預測 PM-PMA 系統之汽液相平

衡數據及過剩焓值，希冀可以得到好的結果。

3.2 過剩 Gibbs 自由能模式

在文獻上已經有許多的 Gibbs 自由能模式被提出，且也成功地被使用在混合律中，Wilson (1964)提出的 Wilson 模式、Abrams and Prausnitz (1975)提出的 UNIQUAC 模式及 Renon and Prausnitz (1986)提出的 NRTL 模式是眾多 Gibbs 自由能模式裡最引人注意的，因為在相同的可調(adjustable)參數下，這些局部組成(local composition)模式用來描述非理想混合物的性質會比全組成(overall composition)模式來的較好。下面依序列出 Wilson、UNIQUAC 和 NRTL 模式的 Gibbs 自由能表示式：

1. Wilson 模式：

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_{i=1} x_i \ln \left(\sum_{j=1} \Lambda_{ij} x_j \right) \quad (3.1)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp \frac{-a_{ij}}{RT} \quad (3.2)$$

其中

Λ_{ij} : 雙元參數(binary parameter)

$\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1, \Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$

V_i, V_j : 純成分 i 和 j 在溫度 T 下的莫耳體積

a_{ij} : 為一定值

2. UNIQUAC 模式：

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{f_i}{x_i} \right) + 5 \sum_i q_i x_i \ln (q_i / f_i) - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j q_j t_{ji} \right) \quad (3.3)$$

其中

$$f_i = r_i x_i / \sum_j (r_j x_j) \quad (3.4)$$

$$q_i = q_i x_i / \sum_j (q_j x_j) \quad (3.5)$$

$$q_j = q_j x_j / \sum_j (q_j x_j) \quad (3.6)$$

$$t_{ji} = \exp(-a_{ij} / T) \quad (3.7)$$

r, q and q' : 純物質結構的參數

3. NRTL 模式：

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j t_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (3.8)$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} t_{ij}) \quad (3.9)$$

$$t_{ij} = b_{ij} / RT \quad (3.10)$$

$a_{ij}(=a_{ji})$: 是一個非隨機(non-randomness)常數

3.3 迴歸方法

官政銳(2008)使用 NRTL 模式同時預測汽液相平衡數據及過剩焓值結果不甚理想，吾人修改其預測過剩焓值部分，採用 Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV, Ioannidis and Knox, 1999)狀態方程式，結合 Huron-Vidal -Orbey-Sandler (HVOS, Djordjevic, et al. 1999)混合律的模式，取代了 NRTL 模式來預測過剩焓值，其 PRSV 狀態方程式及 HVOS 混合律如下所示：

PRSV 狀態方程式：

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (3.11)$$

其中

$$a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \mathbf{a}(T) \quad (3.12)$$

$$b = 0.0778 \left(\frac{RT_c}{P_c} \right) \quad (3.13)$$

$$\mathbf{a}(T) = [1 + \mathbf{k}(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3.14)$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{k}_1(1 + T_r^{0.5})(0.7 - T_r) \quad (3.15)$$

$$\mathbf{k}_0 = 0.378893 + 1.4897153\mathbf{w} - 0.1731848\mathbf{w}^2 + 0.0196554\mathbf{w}^3 \quad (3.16)$$

HVOS 混合律：

$$a_m = b_m \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{1}{C} \left(G^E + \sum_i x_i RT \ln \frac{b_m}{b_i} \right) \right] \quad (3.17)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (3.18)$$

其中 G^E 採用 NRTL 過剩 Gibbs 自由能模式來計算。

計算過剩焓值的一般式如下：

$$H^E = \sum_i x_i (H_i^* - H) - (H^* - H) \quad (3.19)$$

其中 $(H_i^* - H)$ 和 $(H^* - H)$ 分別代表純物質和混合物的過剩焓值，對於純物質和混合物的過剩焓值可以藉由狀態方程式來計算，表示如下：

$$(H^* - H)_{puremix} = RT(Z - 1) + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (3.20)$$

吾人選擇 PRSV 狀態方程式，因此上式純物質和混合物的過剩焓值表示式可推導成下式：

$$\begin{aligned} (H^* - H)_{puremix} &= (1/2\sqrt{2}) \left[a + (aT/b) \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right) - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) \right] \ln \frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} \\ &+ RT(Z - 1) \left[1 - (T/b) \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.21)$$

其中

$$B = Pb / RT$$

$$Z = Pv / RT$$

當中要注意的是純物質和混合物過剩焓值式子裡的 a 、 b 是不同的，純物質中的 a 、 b 由狀態方程式得到，而混合物中的 a 、 b 是由混合律得到。

又吾人選用的 PRSV 狀態方程式中，參數 b 和溫度無關，即 $\partial b / \partial T = 0$ ，因此上式可以簡化成：

$$(H^* - H)_{\text{pureormix}} = (1/2\sqrt{2}) \left[a - T \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right) \right] \ln \frac{Z + B(1 - \sqrt{2})}{Z + B(1 + \sqrt{2})} + RT(Z - 1) \quad (3.22)$$

用以迴歸汽液相平衡數據之 NRTL 活性係數模式如下：

$$\ln g_1 = x_2^2 \left[t_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{G_{12} t_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (3.23)$$

$$\ln g_2 = x_1^2 \left[t_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{G_{21} t_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (3.24)$$

其中

$$G_{12} = \exp(-a t_{12}) \quad (3.25)$$

$$G_{21} = \exp(-a t_{21}) \quad (3.26)$$

$$t_{12} = \frac{b_{12}}{RT} \quad (3.27)$$

$$t_{21} = \frac{b_{21}}{RT} \quad (3.28)$$

本研究採用遺傳演算法進行數據之迴歸，其最小化實驗值和預測值之間的平均絕對相對誤差百分比 (percentage of absolute average relative deviation, AARD)，以求得最佳之參數值，目標函數如下：

$$\min AARD = \frac{100}{n} \sum_{n=1}^{N_{data}} \left| \frac{y_{1,n}^{exp} - y_{1,n}^{calc}}{y_{1,n}^{exp}} \right| \quad (3.29)$$

$$\min AARD = \frac{100}{n} \sum_{n=1}^{N_{data}} \left| \frac{H_{exp,n}^E - H_{calc,n}^E}{H_{exp,n}^E} \right| \quad (3.30)$$

其中 y_1^{exp} 為成分 1 氣相組成之實驗數據， y_1^{calc} 為該成分氣相組成之計算值， H_{exp}^E 為該系統之過剩焓值實驗數據， H_{calc}^E 則為該系統過剩熱焓值之計算值。

3.4 迴歸結果

吾人將(6.27)及(6.28)式中的參數 b_{12} 和 b_{21} 利用線性溫度相依關式來表示；

$$b_{12} = a_1 + a_3 \cdot T \quad (3.31)$$

$$b_{21} = a_2 + a_4 \cdot T \quad (3.32)$$

分別利用三參數($b_{12}, b_{21}, \mathbf{a}$)，和 \mathbf{a} 固定為 0.3 的四參數(a_1, a_2, a_3, a_4)，及五參數($a_1, a_2, a_3, a_4, \mathbf{a}$)來同時預測 PM-PMA 系統之汽液相平衡數據及過剩焓值，如表 3-1 列出其中迴歸所得之參數，其三參數、四參數及五參數利用遺傳演算法之迴歸結果可得到雙目標函數圖 3-1 圖 3-2 及圖 3-3，而其三參數、四參數及五參數之雙目標汽液相迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-2，過剩焓值迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-3，三參數、四參數及五參數迴歸之溶液相平衡數據與實驗數據之比較圖，如圖 3-4，以及實驗與迴歸過剩焓值的比較圖，如圖 3-5。

吾人另外針對 chloroform/tetrahydrofuran 系統和 benzene/cyclohexane 系統之汽液相平衡以及過剩焓值數據進行迴歸，

其三參數、四參數及五參數之迴歸 chloroform/tetrahydrofuran 系統結果得到雙目標函數圖 3-6、圖 3-7 及圖 3-8，如表 3-4 列出其中迴歸所得之參數，而其三參數、四參數及五參數之雙目標過剩焓值迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-5，汽液相迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-6，三參數、四參數及五參數迴歸之溶液相平衡數據與實驗數據之比較圖，如圖 3-9，以及實驗與迴歸過剩焓值的比較圖，如圖 3-10；三參數、四參數及五參數之迴歸 benzene/cyclohexane 系統結果得到雙目標函數圖 3-11 圖 3-12 圖 3-13 如表 3-7 列出其中迴歸所得之參數，而其三參數、四參數及五參數之雙目標汽液相迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-8，過剩焓值迴歸數據和實驗值數據比較則列於表 3-9，三參數、四參數及五參數迴歸之溶液相平衡數據與實驗數據之比較圖，如圖 3-14，以及實驗與迴歸過剩焓值的比較圖，如圖 3-15。

表 3-1 PM(1)/PMA(2)系統迴歸參數表

	b_{12}	b_{21}	a	a_1	a_2	a_3	a_4
三參數	1190.58	994.73	0.2				
四參數			0.3(固定)	9146.19	7611.20	-25.77	-21.19
五參數			0.2	8800	9066.28	-25.76	-24.60

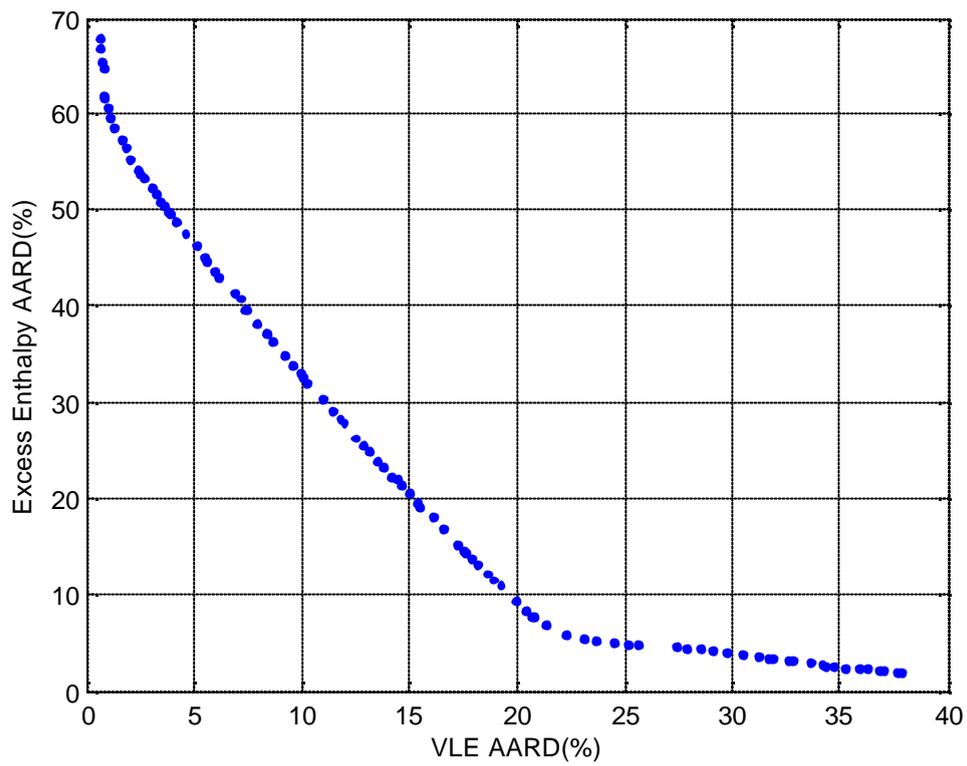


圖 3-1 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖

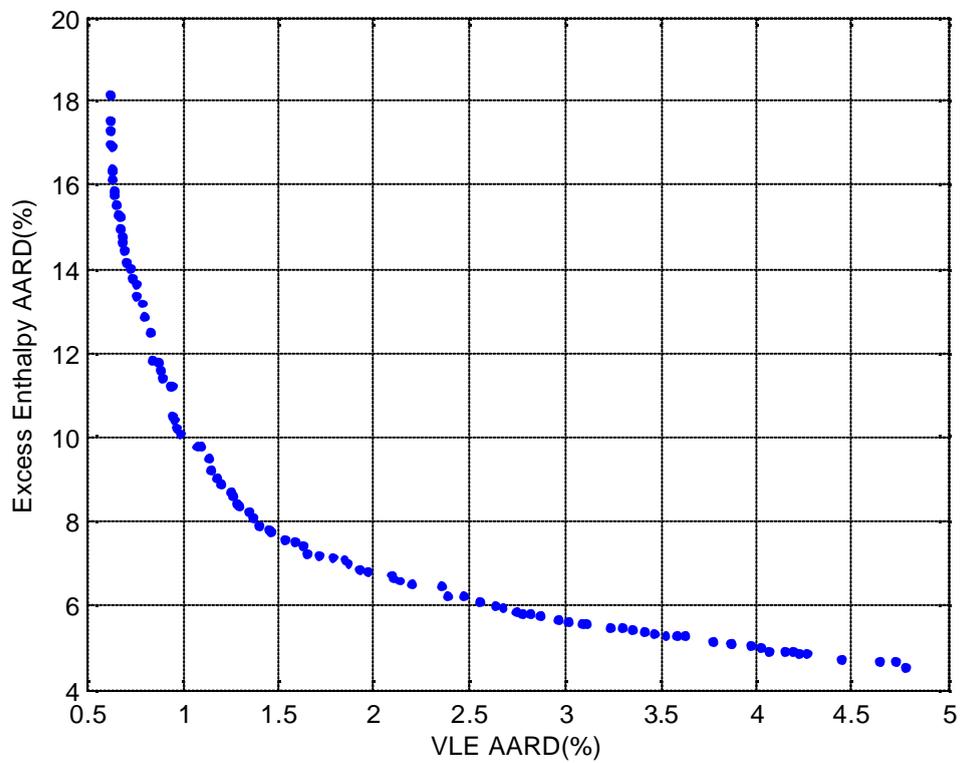


圖 3-2 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖

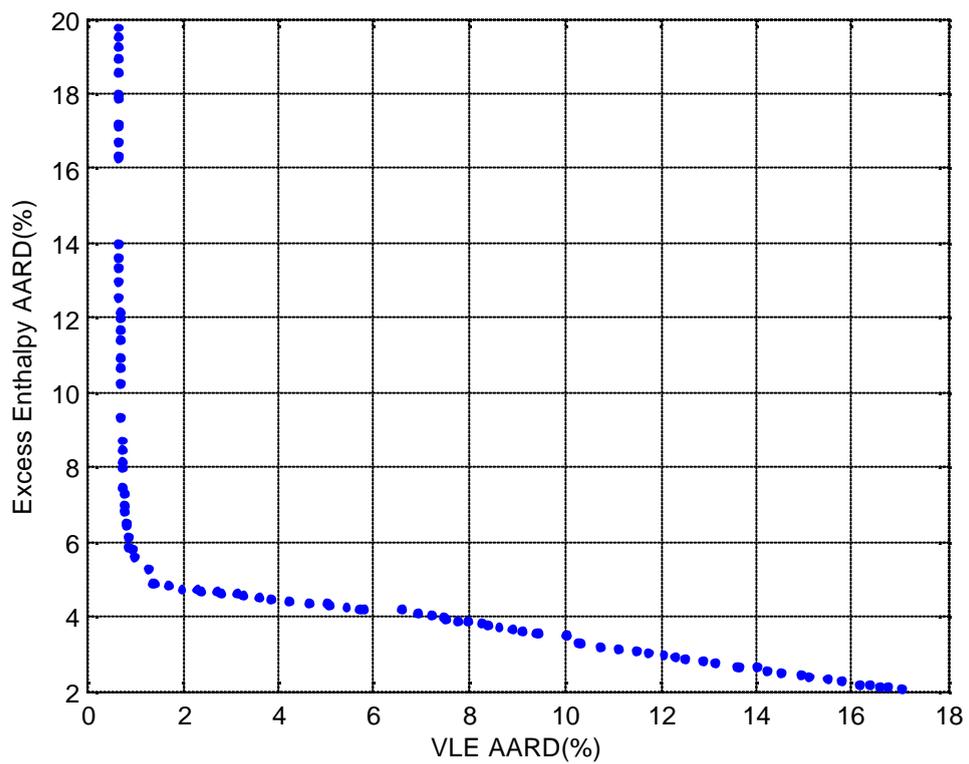


圖 3-3 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖

表 3-2 PM(1)/PMA(2)系統在 60 下
汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較

P(Pa)	x_1^{exp}	y_1^{exp}	y_1^{calc} 3-param.	y_1^{calc} 4-param.	y_1^{calc} 5-param.
4484.47	0.0500	0.1500	0.2224	0.1602	0.1602
4925.07	0.0990	0.2646	0.3747	0.2787	0.2783
5383.32	0.1503	0.3651	0.4866	0.3737	0.3728
5740.69	0.2002	0.4332	0.5714	0.4521	0.4505
6174.13	0.2497	0.5067	0.6256	0.5088	0.5068
6501.28	0.2992	0.5567	0.6746	0.5630	0.5605
6833.8	0.3500	0.6038	0.7129	0.6100	0.6072
7176.38	0.4001	0.6492	0.7403	0.6480	0.6451
7506.25	0.4501	0.6904	0.7625	0.6815	0.6785
7753.18	0.5000	0.7202	0.7882	0.7181	0.7152
8011.81	0.5501	0.7506	0.8095	0.7505	0.7478
8272.15	0.5998	0.7806	0.8279	0.7796	0.7771
8450.62	0.6498	0.8008	0.8532	0.8148	0.8126
8782.26	0.7080	0.839	0.8694	0.8418	0.8401
9001.99	0.7500	0.8644	0.8830	0.8623	0.8609
9239.85	0.7998	0.8922	0.9017	0.8881	0.8871
9446.88	0.8501	0.9171	0.9248	0.9169	0.9163
9677.27	0.9000	0.9453	0.9466	0.9430	0.9427
9878.67	0.9500	0.9709	0.9731	0.9722	0.9722
		AARD(%)	14.75%	1.39%	1.38%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|}{y_1^{\text{exp}}} \times 100\%$$

表 3-3 PM(1)/PMA(2)系統在 25 下
 过剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較

x_1^{exp}	H_{exp}^E (J/mol)	三參數 H_{calc}^E (J/mol)	四參數 H_{calc}^E (J/mol)	五參數 H_{calc}^E (J/mol)
0.1000	320.2116	229.05	267.33	303.1174
0.2001	561.4784	408.38	475.18	533.5321
0.3001	693.6524	537.39	624.07	693.3756
0.4000	745.9199	615.92	714.65	785.1127
0.5000	749.3069	643.73	747.05	810.8873
0.6004	725.5565	620.00	720.43	771.9914
0.7001	667.1424	544.67	634.36	670.5999
0.8001	538.9825	416.61	486.88	507.3171
0.9000	305.3676	235.46	276.41	283.6506
	AARD(%)	20.92%	7.91%	4.86%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{\text{exp}}^E - H_{\text{cal}}^E|}{H_{\text{exp}}^E} \times 100\%$$

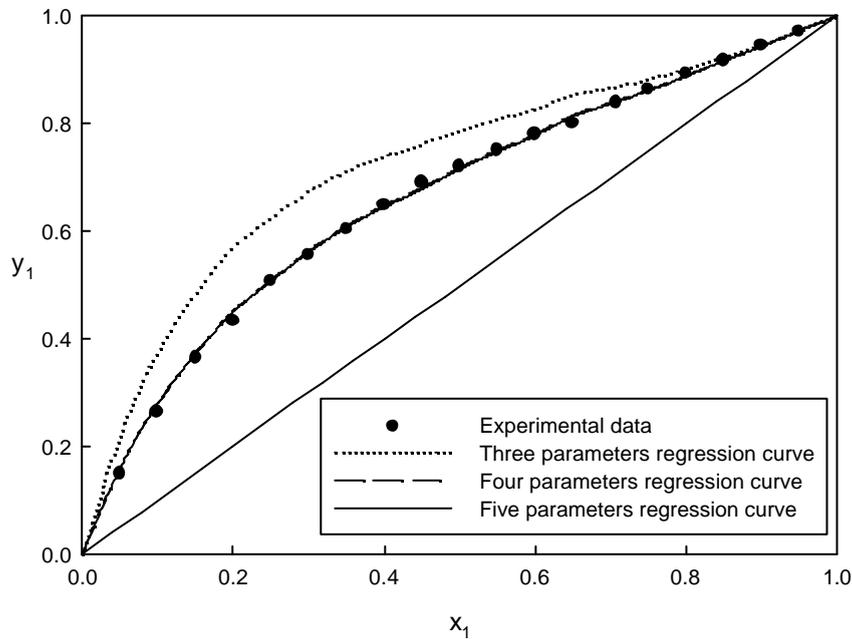


圖 3-4 PM(1)/PMA(2)系統使用三參數、
 四參數、五參數迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖

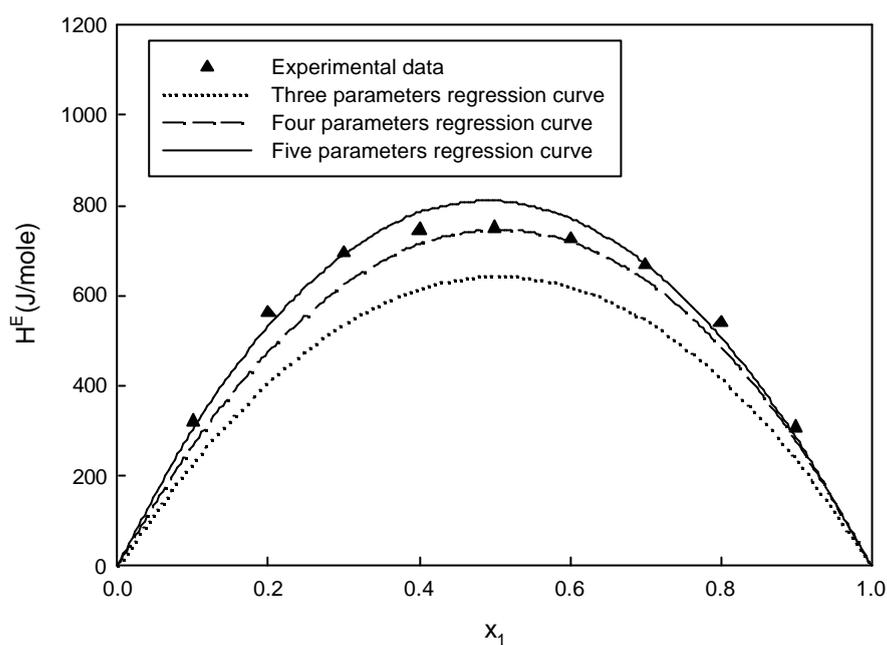


圖 3-5 PM(1)/PMA(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗過剩焓值之比較圖

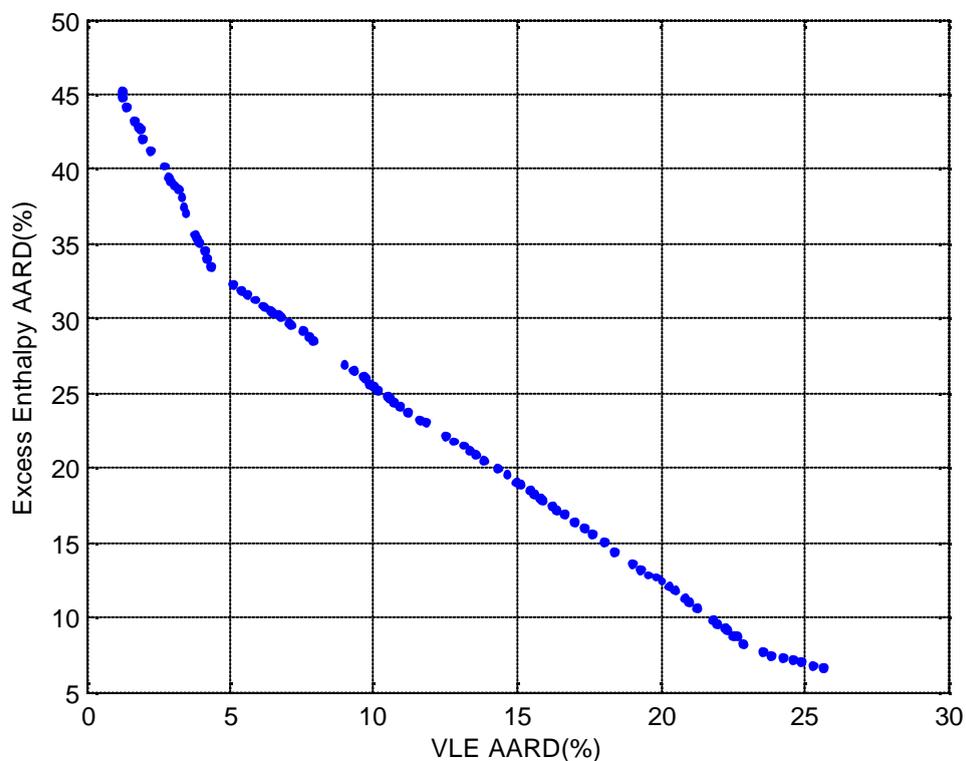


圖 3-6 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖

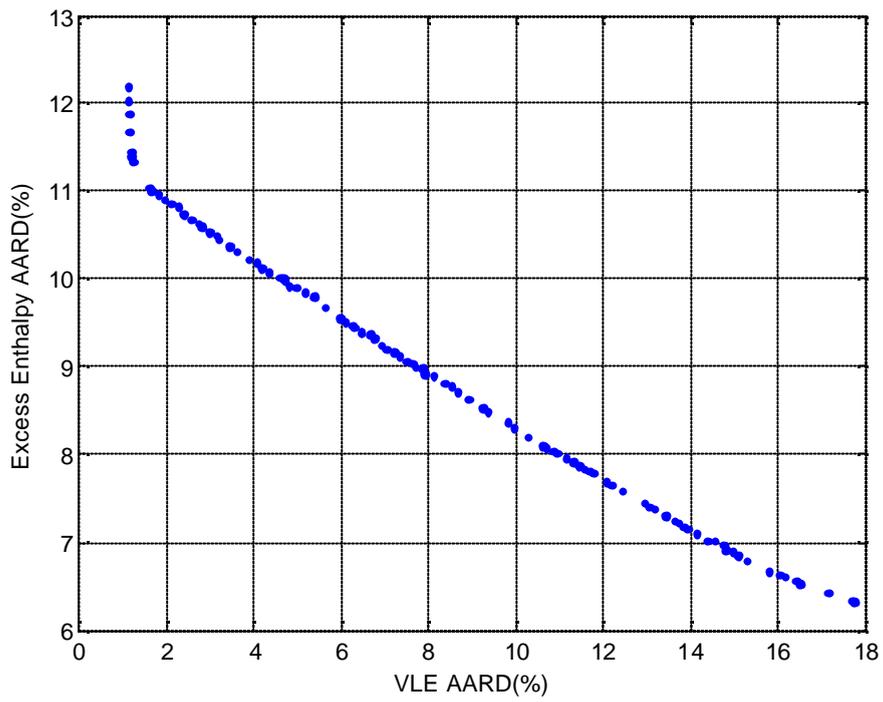


圖 3-7 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統
 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖

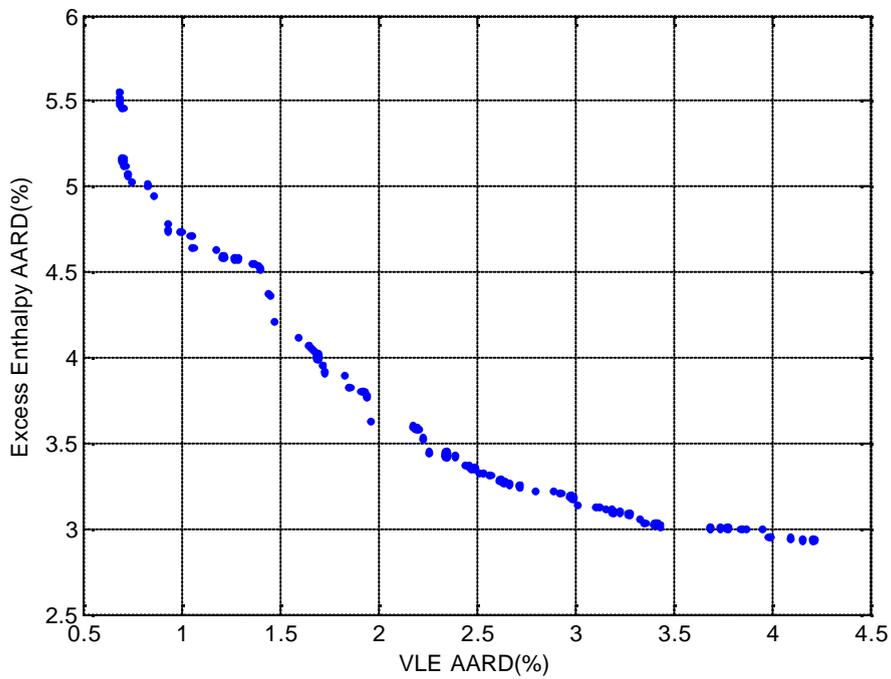


圖 3-8 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統
 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖

表 3-4 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統迴歸參數表

	b ₁₂	b ₂₁	a	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄
三參數	-2997.01	-1664.04	0.60				
四參數			0.3(固定)	6235.26	4207.53	14.75	-33.73
五參數			0.24	12068.10	14244.50	0.97	-69.05

表 3-5 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統在 25 下
過剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較

x_1^{exp}	H_{exp}^E (J/mol)	三參數 H_{calc}^E (J/mol)	四參數 H_{calc}^E (J/mol)	五參數 H_{calc}^E (J/mol)
0.1012	-810	-804.37	-742.65	-773.31
0.2021	-1553	-1364.03	-1412.35	-1455.04
0.3027	-2157	-1716.43	-1986.93	-2020.99
0.4031	-2583	-1890.06	-2437.49	-2441.01
0.5032	-2742	-1905.76	-2724.71	-2676.50
0.6031	-2633	-1778.84	-2798.39	-2681.82
0.7027	-2286	-1519.99	-2595.77	-2406.84
0.8020	-1681	-1135.95	-2049.92	-1812.41
0.9012	-908	-628.83	-1126.17	-919.55
	AARD(%)	24.41%	10.81%	4.58%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{\text{exp}}^E - H_{\text{cal}}^E|}{H_{\text{exp}}^E} \times 100\%$$

表 3-6 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) 系統在 40 下

汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較

P(Pa)	x_1^{exp}	y_1^{exp}	三參數	四參數	五參數
25509.90	0.1120	0.0473	0.0267	0.0506	0.0473
23370.08	0.1855	0.0959	0.0643	0.1011	0.0961
21510.23	0.2122	0.1184	0.0833	0.1238	0.1183
20030.35	0.2529	0.1565	0.1188	0.1638	0.1577
19630.39	0.3039	0.2156	0.1751	0.2234	0.2171
19430.40	0.3476	0.2766	0.2346	0.2835	0.2777
19359.74	0.3855	0.3349	0.2934	0.3415	0.3364
19710.38	0.4278	0.4059	0.3661	0.4121	0.4084
20670.30	0.4458	0.4380	0.3987	0.4435	0.4405
20919.61	0.4518	0.4486	0.4108	0.4554	0.4526
22630.14	0.4778	0.4954	0.4592	0.5020	0.5005
27129.77	0.4814	0.5018	0.4649	0.5074	0.5061
31560.07	0.4927	0.5232	0.4864	0.5283	0.5274
25509.90	0.5125	0.5589	0.5226	0.5632	0.5634
23370.08	0.5311	0.5922	0.5562	0.5959	0.5971
21510.23	0.5517	0.6279	0.5948	0.6337	0.6360
20030.35	0.5703	0.6594	0.6273	0.6658	0.6690
19630.39	0.5798	0.6743	0.6437	0.6821	0.6857
19430.40	0.6377	0.7630	0.7328	0.7717	0.7777
19359.74	0.6933	0.8326	0.8054	0.8465	0.8536
19710.38	0.7113	0.8513	0.8263	0.8682	0.8754
20670.30	0.7622	0.8954	0.8770	0.9200	0.9266
20919.61	0.8531	0.9531	0.9425	0.9779	0.9811
22630.14	0.8547	0.9540	0.9426	0.9776	0.9808
27129.77	0.9191	0.9783	0.9746	0.9934	0.9941
AARD(%)			10.71%	1.39%	1.26%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|}{y_1^{\text{exp}}} \times 100\%$$

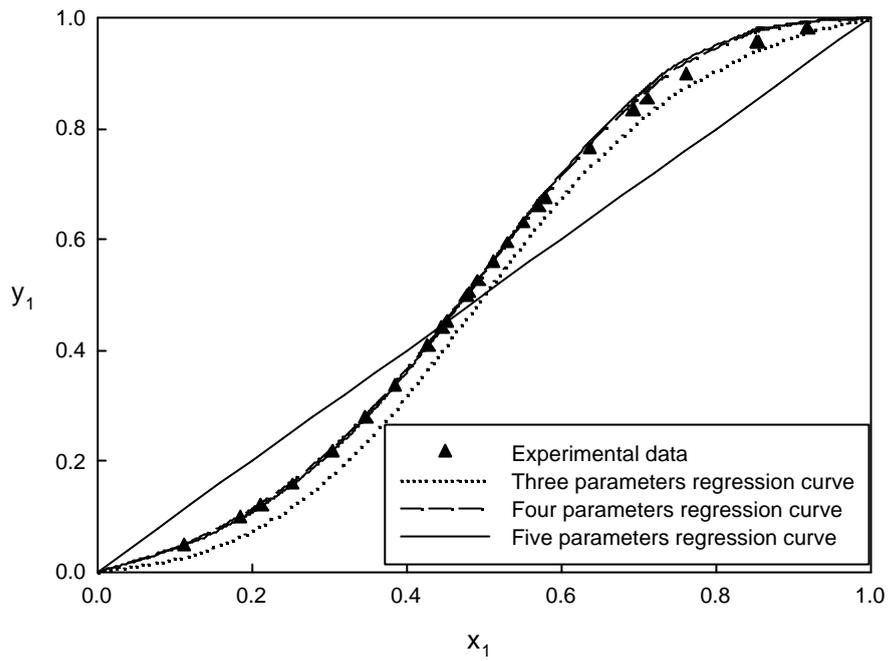


圖 3-9 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖

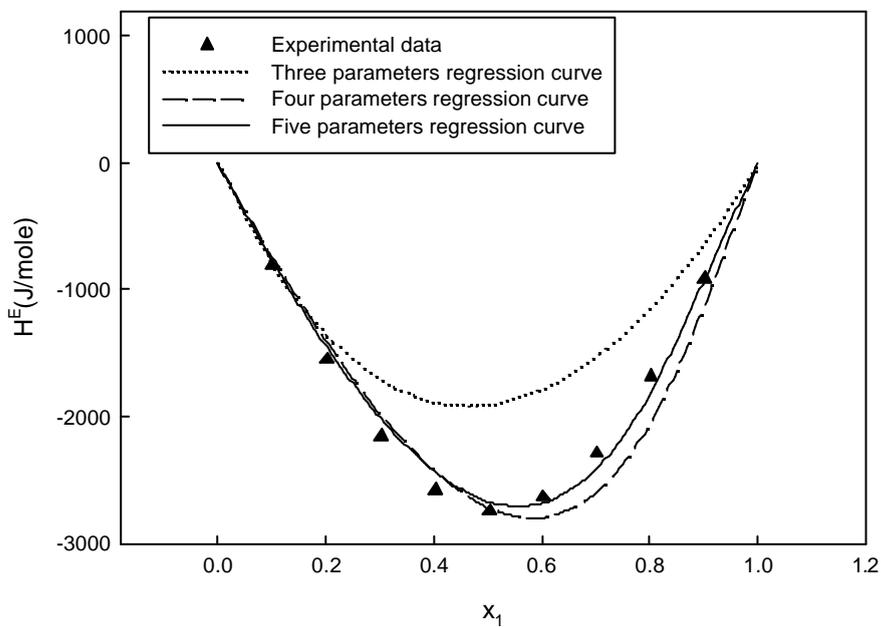


圖 3-10 chloroform(1)/tetrahydrofuran(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗過剩焓值之比較圖

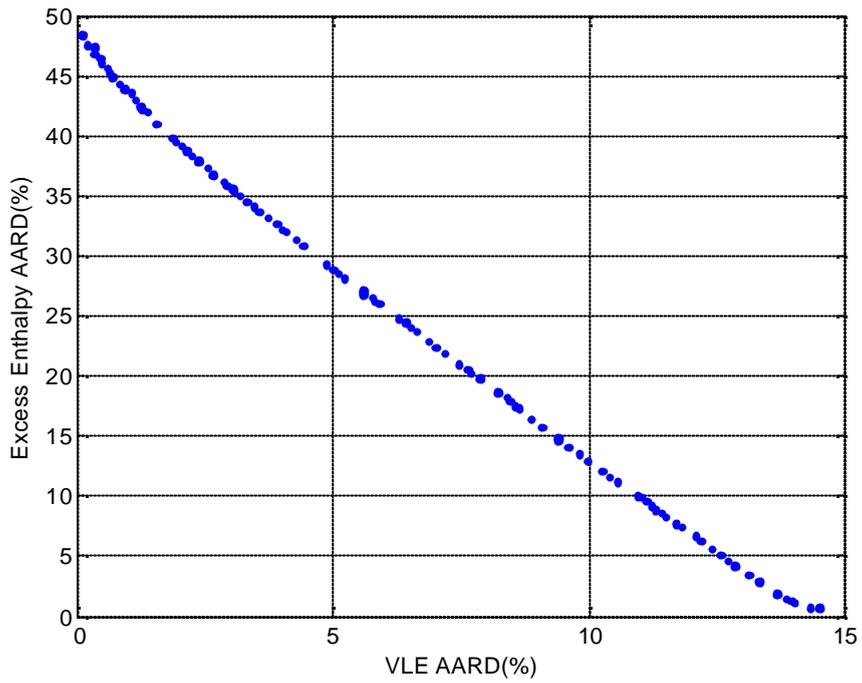


圖 3-11 benzene(1)/cyclohexane(2)系統
 H^E & VLE 三參數之雙目標函數圖

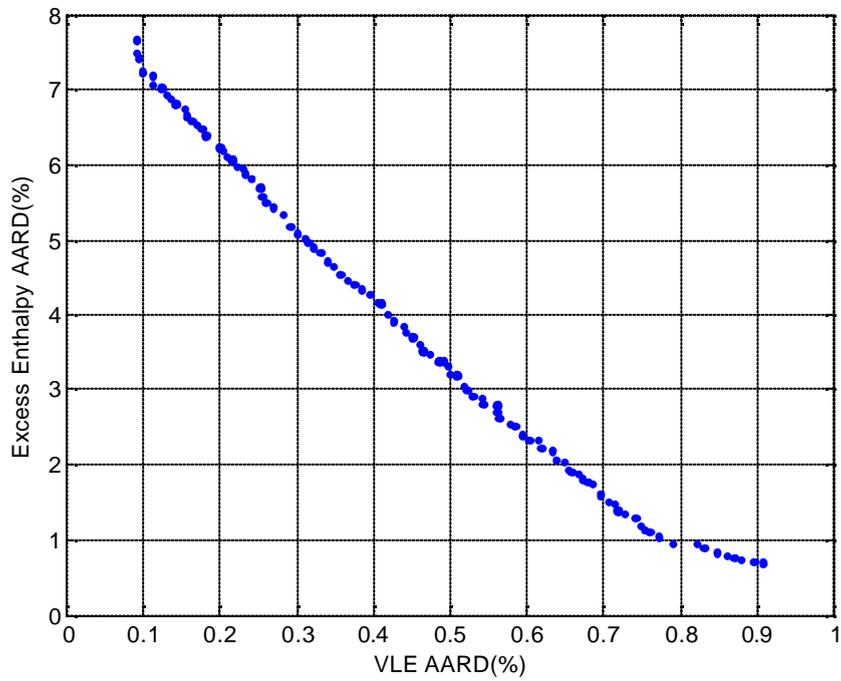


圖 3-12 benzene(1)/cyclohexane(2)系統
 H^E & VLE 四參數之雙目標函數圖

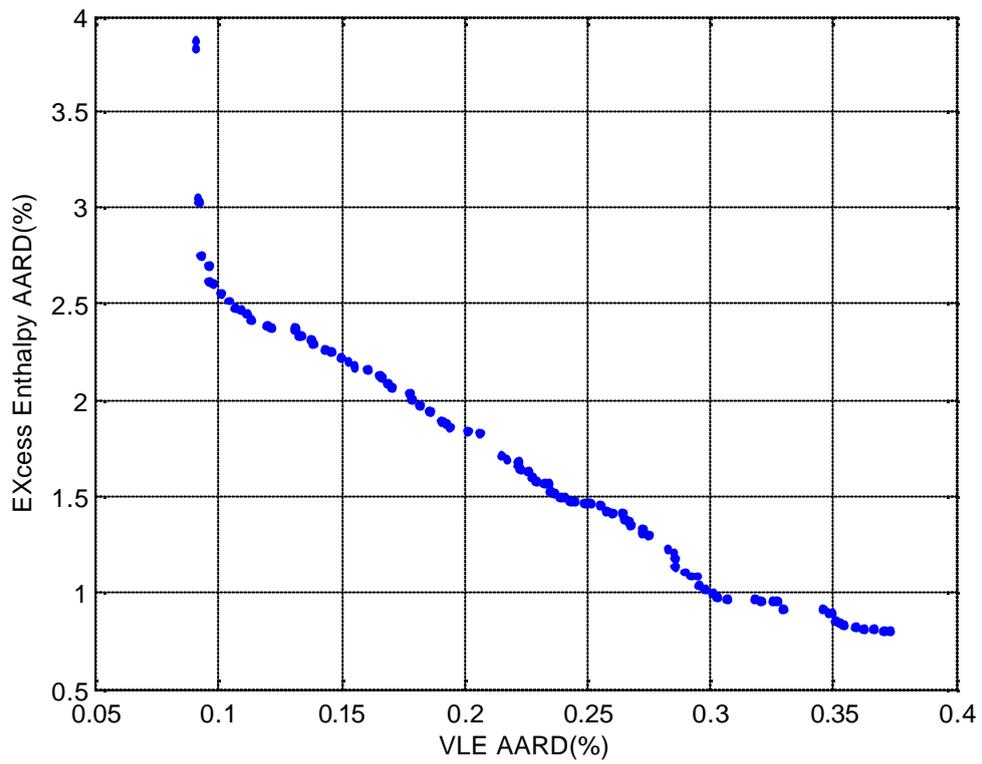


圖 3-13 benzene(1)/cyclohexane(2)系統
 H^E & VLE 五參數之雙目標函數圖

表 3-7 benzene(1)/cyclohexane(2)系統迴歸參數表

	b_{12}	b_{21}	a	a_1	a_2	a_3	a_4
三參數	1437.35	626.69	0.20				
四參數			0.3(固定)	-8140.61	-3154.45	29.96	11.90
五參數			0.21	1315.49	-998.32	6.7073	30.57

表 3-8 benzene(1)/cyclohexane(2)系統在 25 下

汽相組成實驗值及雙目標迴歸值之比較

P(Pa)	x_1^{exp}	y_1^{exp}	三參數	四參數	五參數
13605.55	0.1035	0.1375	0.1804	0.1388	0.1380
13932.19	0.1750	0.2170	0.2718	0.2173	0.2171
14232.16	0.2760	0.3130	0.3731	0.3130	0.3143
14412.15	0.3770	0.4015	0.4535	0.3973	0.4000
14458.81	0.4330	0.4460	0.4930	0.4413	0.4446
14485.48	0.5090	0.5050	0.5430	0.4992	0.5029
14438.81	0.5830	0.5620	0.5914	0.5561	0.5598
14252.16	0.6940	0.6505	0.6682	0.6460	0.6490
13932.19	0.7945	0.7410	0.7498	0.7383	0.7402
13412.23	0.9005	0.8562	0.8589	0.8557	0.8564
13085.59	0.9500	0.9220	0.9229	0.9220	0.9222
AARD(%)			10.56%	0.59%	0.24%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|y_1^{\text{exp}} - y_1^{\text{calc}}|}{y_1^{\text{exp}}} \times 100\%$$

表 3-9 benzene(1)/cyclohexane(2)系統在 55 下

過剩焓值實驗值及雙目標迴歸值之比較

x_1^{exp}	H_{exp}^E (J/mol)	三參數 H_{calc}^E (J/mol)	四參數 H_{calc}^E (J/mol)	五參數 H_{calc}^E (J/mol)
0.1600	376.81	329.27	357.24	366.34
0.3890	671.98	595.58	655.05	667.09
0.5120	718.04	633.67	702.95	712.47
0.5600	713.85	627.84	698.99	706.10
0.6560	655.23	580.42	651.15	655.65
0.7800	494.04	446.74	506.63	506.79
0.7830	487.76	442.48	501.92	501.99
0.8260	422.87	375.86	428.07	427.07
AARD(%)		11.15%	2.40%	1.47%

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|H_{\text{exp}}^E - H_{\text{calc}}^E|}{H_{\text{exp}}^E} \times 100\%$$

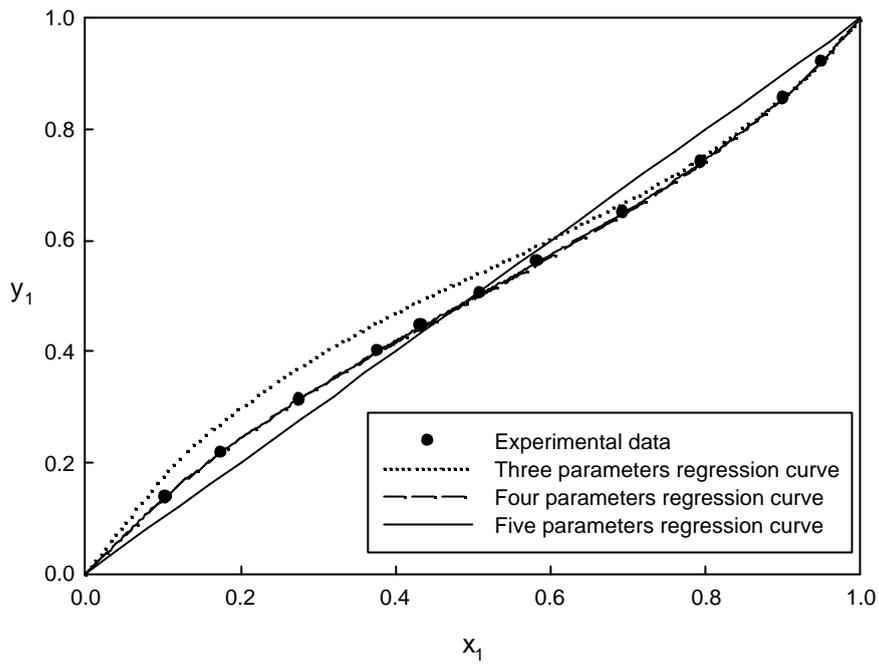


圖 3-14 benzene(1)/cyclohexane(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗汽液相平衡之比較圖

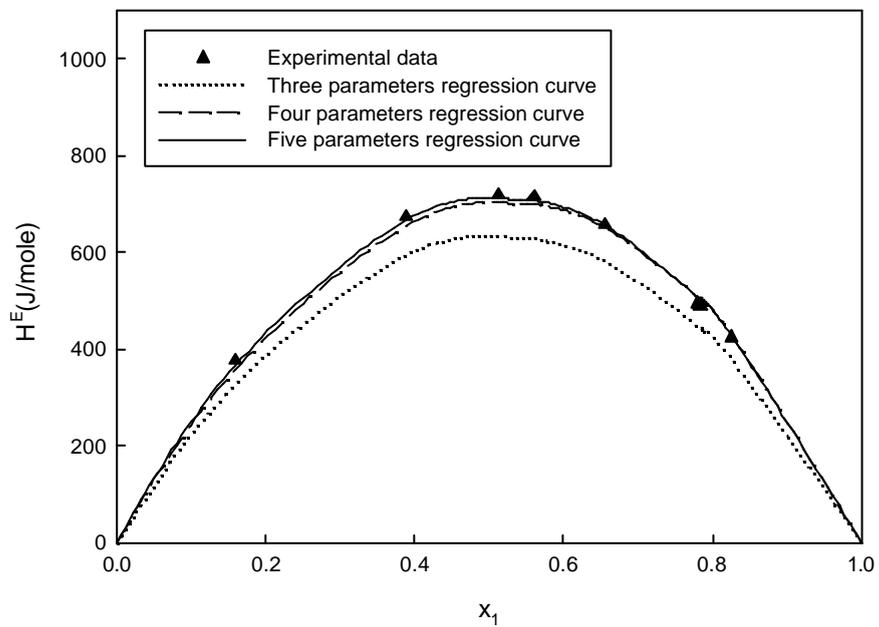


圖 3-15 benzene(1)/cyclohexane(2)系統使用三參數、四參數、五參數迴歸與實驗過剩焓值之比較圖

3.5 結果討論

1. 由上一節可知，吾人利用 Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) 狀態方程式，結合 Huron-Vidal-Orbey-Sandler (HVOS) 混合律的模式，取代官政銳(2008)利用 NRTL 模式來預測過剩焓值的部份，且分別利用三參數、四參數及五參數來擬合，所得到的雙目標平均絕對相對誤差百分比迴歸結果以五參數擬合較佳，亦即吾人成功的使用同一個熱力學模式，尋找出以同一組熱力學參數，可以適切的同時預測 PM-PMA 系統之汽液相平衡及過剩焓值。
2. 吾人還選取了 chloroform/tetrahydrofuran 和 benzene/cyclohexane 系統加以測試，所得之雙目標平均絕對相對誤差百分比皆有不錯的配適結果，也整合出一組熱力學參數可同時表示系統之汽液相平衡數據及過剩焓值，其中在 benzene/cyclohexane 系統中，四參數擬合的結果就已經相當不錯，對此系統汽液相平衡數據及過剩焓值預測之 a 參數影響並不顯著。
3. 從吾人迴歸所得之雙目標圖，可以知道其實有很多組熱力學參數，可同時適當的表示系統之汽液相平衡數據及過剩焓值，其表示熱力學參數非唯一。
4. 吾人所作之雙目標函數圖中，提供給使用者有較多之選擇，以 PM-PMA 系統五參數迴歸為例，如圖 3-16 上方兩個內插圖為該系統汽液相平衡絕對平均誤差百分比(VLE AARD)為 1.98% 和過剩焓值絕對平均誤差百分比(Excess enthalpy AARD, H^E AARD)為 5.89% 的擬合結果，可預知在汽液相平衡和過剩焓值在絕對平均誤差百分比分別在 2% 和 6% 內就擬合的相當不錯。

故吾人提出一個可接受區域(acceptable region)之概念，如圖 3-16，在該區域中各點之 VLE 誤差必在 2% 內，且 H^E 之誤差亦必在 6%

範圍之內，亦即在可接受區域內，有許多組參數皆符合吾人之準確度要求，即提供了多重解，且當使用者有需求(如蒸餾塔設計時)要在汽液相平衡有較佳之擬合結果，可在可接受區域內曲線的左邊去搜尋，反之如果要在過剩焓值冀求有較佳之擬合，就在可接受區域內該段曲線右邊來搜尋，因此雙目標函數圖提供較多的選擇，供給設計者針對需求覺得合用的選擇，如左插圖可觀察到汽液相平衡配適已能充分描繪該系統之 VLE 行為，反觀 H^E 配適來看，還有改善之空間，但若將汽液相平衡和過剩焓值之誤差之加總視為單目標(SOOP)來擬合，只能提供給使用者單一個選擇，在此單目標為使用單形法(simplex method)所得之結果，從圖可預期相同的 VLE AARD 下，使用遺傳演算法所得之 H^E AARD 較使用單形法來的好，也說明了使用遺傳演算法較易得到全域最佳解。

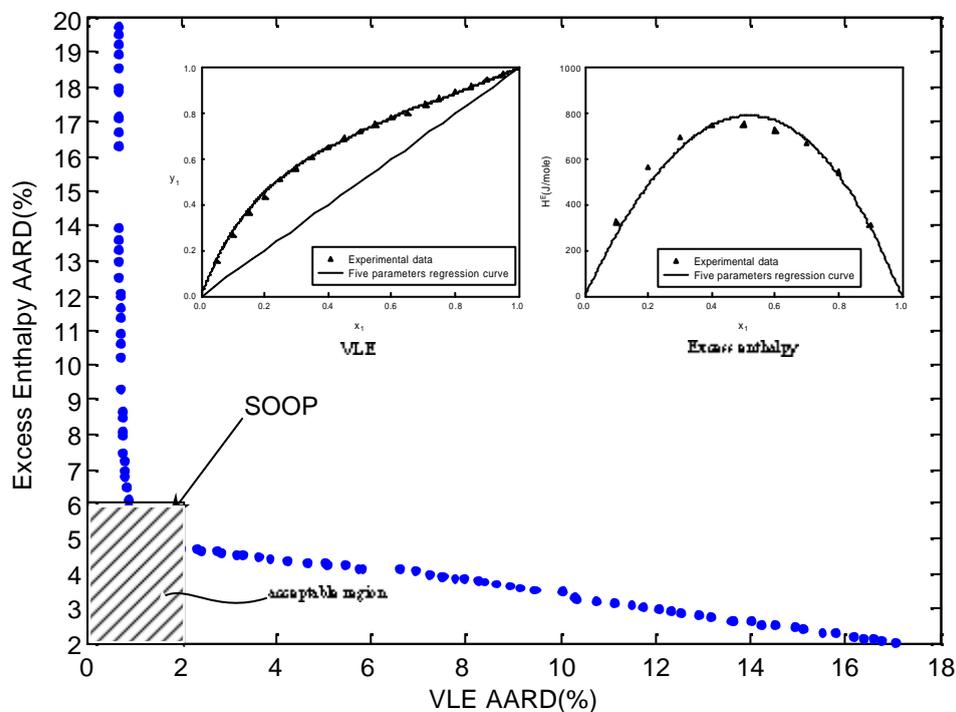


圖 3-16 PM(1)/PMA(2)系統 H^E & VLE 五參數之雙目標函數可接受區域圖

第四章 熱交換網路

4.1 文獻回顧

熱交換網路在石油化學工廠、高分子工廠、一般化學工廠等製程系統中為一個很重要的子系統，在很大程度上決定了程序能量的使用，一般而言可將化工廠劃分成如圖 4-1 所示，包含了化工製程系統、熱交換網路系統(heat exchanger networks, HEN)、公用能源系統(utility)等三個子系統，而三個子系統之間相互關聯，其中化工製程系統通常由反應段、分離段所組成，他與熱交換網路之間的關聯在於其所需要被加熱和冷卻的製程物流，乃經由熱交換網路子系統中達到加熱和冷卻的目的，製程系統與公用能源系統間也相互關聯，即製程系統所需要的動力、電力及公用蒸汽等公用能源，必須由公用能源子系統提供；而熱交換網路與公用能源系統之間的關連性，除了製程物流換熱之外，熱交換網路所需要的其它能源將由公用能源系統來提供。

對於一個全新製程之 HEN 設計(grassroot design)問題，在文獻中已經有相當深入的探討與實際應用(Furman and Sahinidis, 2002)，而針對現有製程之 HEN 重整問題(retrofitting)問題，卻是一個在現階段更值得吾人重視的問題；而重整的主要原因可能是想要去對現有 HEN 的公用能源耗費降低、增加產能或者製程上的修改等。

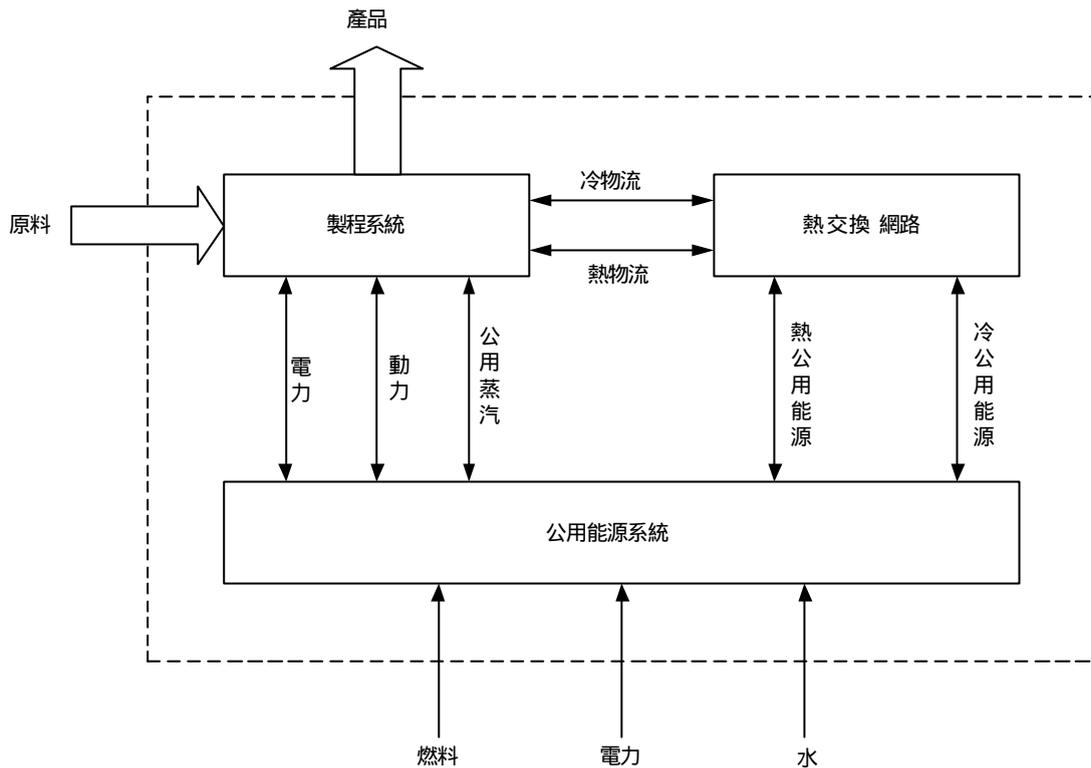


圖 4-1 化工製程三個子系統與其相互關聯模型

4.2 熱交換網路重整之方法

文獻上處理 HEN 重整問題的方法大致分成以熱力學原理為準則的狹點技術法 (pinch technology) 和演算法中的數學規劃法 (mathematical programming) 兩大類，將在後面章節介紹。

4.2.1 狹點技術法 (pinch technology)

最早利用狹點技術法來處理 HEN 重整問題的是 Tjoe and Linnhoff (1986)，此方法是由設定目標階段 (targeting stage) 和設計階段 (design stage) 所組成，在設定目標階段決定了熱回收量和熱交換面積的最適化目標，在設計階段則使用一些規則和設計工具重整熱交換網路來達到設定的目標。

4.2.1.1 能量目標和狹點

在設定目標階段，利用製程物流中的熱數據(熱焓流率、溫度、熱傳係數等)，將熱負荷組合曲線(hot composite curve, HCC)和冷負荷組合曲線(cold composite curve, CCC)畫在一個以溫度-焓為座標軸(temperature-enthalpy axis)的圖上，如圖 4-2 為一個組合曲線圖，其中將所有製程中各熱物流(hot stream)的焓值合併到一條熱負荷組合曲線，並把所有製程中各冷物流(cold stream)的焓值合併到另一條冷負荷組合曲線，曲線表示出製程中累積的熱源(heat sources)和熱收(heat sinks)，曲線的重疊的部分決定了最大能的熱回收量(maximum possible heat recovery)，而曲線越過的部份定義了最小公用能源需求(minimum utility requirements)，也就是能量目標(energy targets)；熱負荷組合曲線和冷負荷組合曲線之間最小趨近溫度(minimum approach temperature, T_{min})就是熱回收狹點(heat recovery pinch point)，如圖 4-3，增加最小趨近溫度(T_{min})會導致能量的需求變高，也就是能量的費用會增加，但是熱傳的驅動力(driving forces)會變高，所需要的熱傳面積就變小，也就是成本費用(capital cost)會減少。

狹點可將系統分成兩個子系統，如圖 4-4，在狹點以上只需要熱公用能源(hot utility)，在狹點以下只需要冷公用能源(cold utility)，下面的三條基本的規則可確保製程是最大能量效益的設計。

- (1). 狹點以上沒有冷公用能源。
- (2). 狹點以下沒有熱公用能源。
- (3). 製程中沒有跨越狹點的熱回收。

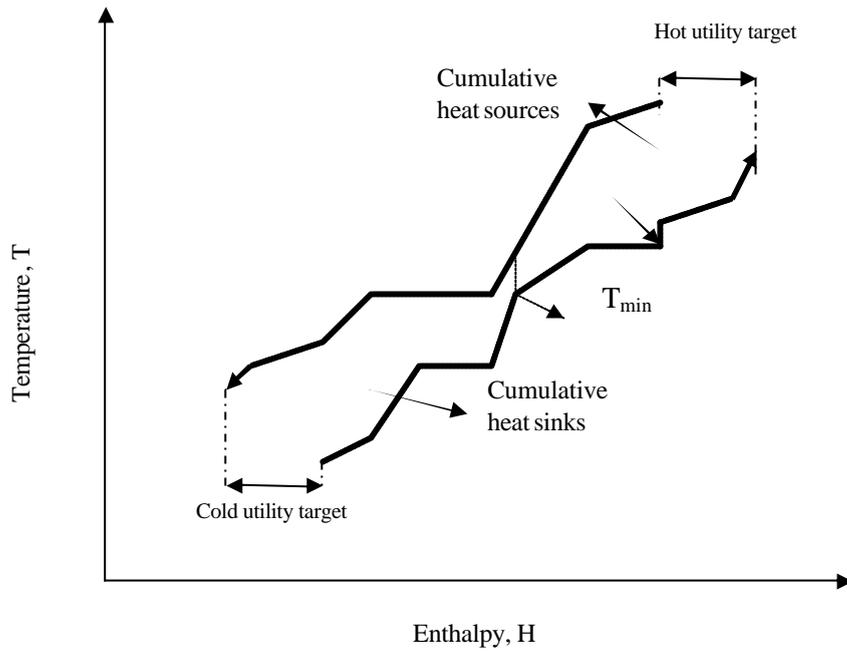


圖 4-2 組合曲線圖

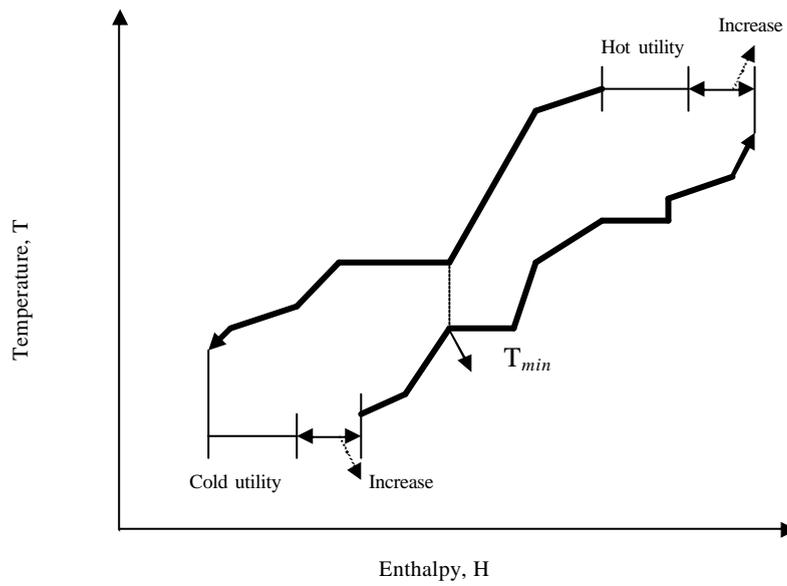


圖 4-3 增加 T_{min} 的組合曲線圖

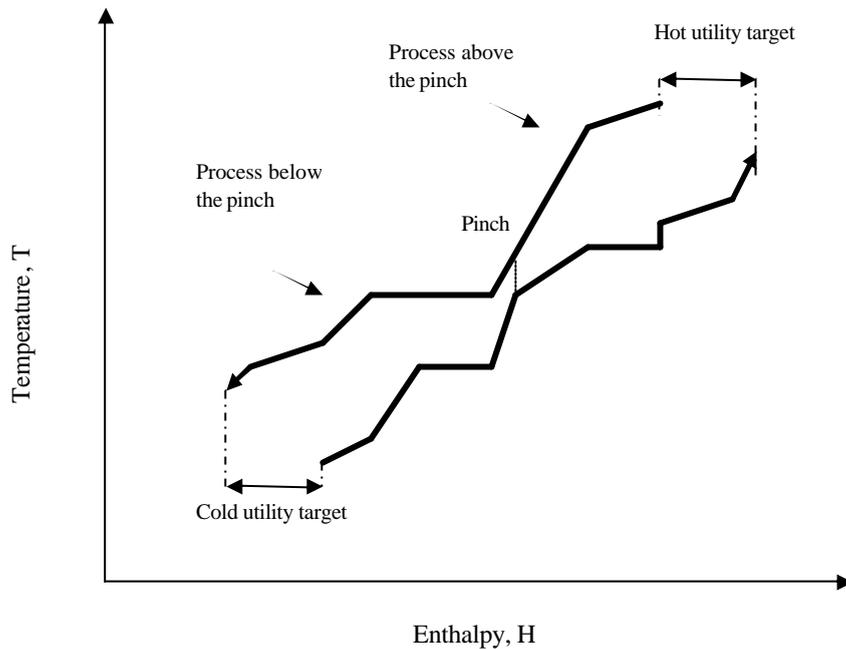


圖 4-4 狹點將製程分成上狹點與下狹點示意圖

4.2.1.2 熱傳面積目標

組合曲線除了可以預測能量目標外，熱交換網路的熱傳面積也可以藉由組合曲線來估算，組合曲線如圖 4-5 被分成垂直的焓值區間 (vertical enthalpy intervals)，假設製程總熱傳係數為定值，且為逆向流 (countercurrent) 的熱傳方式，焓值區間 k 的熱傳面積為：

$$A_k = \frac{\Delta H_k}{U \Delta T_{LM,k}} \quad (4.1)$$

式中 A_k 為區間 k 垂直熱傳所需要的熱傳面積， ΔH_k 為區間 k 的焓值變化， $\Delta T_{LM,k}$ 為區間 k 的對數平均溫度差， U 為總熱傳係數。

利用(4.1)式可以得到網路所需要的熱傳面積：

$$A_{NETWORK} = \frac{1}{U} \sum_k^{INTERVALS} \frac{\Delta H_k}{\Delta T_{LMk}} \quad (4.2)$$

式中 $A_{NETWORK}$ 為整個網路垂直熱傳所需要的總熱傳面積， K 為焓值區間的數目。

上述計算熱傳面積的式子都是假設熱傳係數為定值，如果各別物流的熱傳係數不同的話，可以藉由下式來計算熱傳面積：

$$A_{NETWORK} = \sum_k^{INTERVALS \ K} \frac{1}{\Delta T_{LMk}} \left[\sum_{i=1}^{HOT \ STREAMS \ I} \frac{q_{i,k}}{h_i} + \sum_{j=1}^{COLD \ STREAMS \ J} \frac{q_{j,k}}{h_j} \right] \quad (4.3)$$

其中 $q_{i,k}$ 為焓值區間 k 內熱物流 i 的負荷， $q_{j,k}$ 為焓值區間 k 內冷物流 j 的負荷， h_i 和 h_j 分別為熱物流 i 和冷物流 j 的熱傳係數， I 為焓值區間 k 裡熱物流的數目， J 為焓值區間 k 裡冷物流的數目， k 為焓值區間的數目。

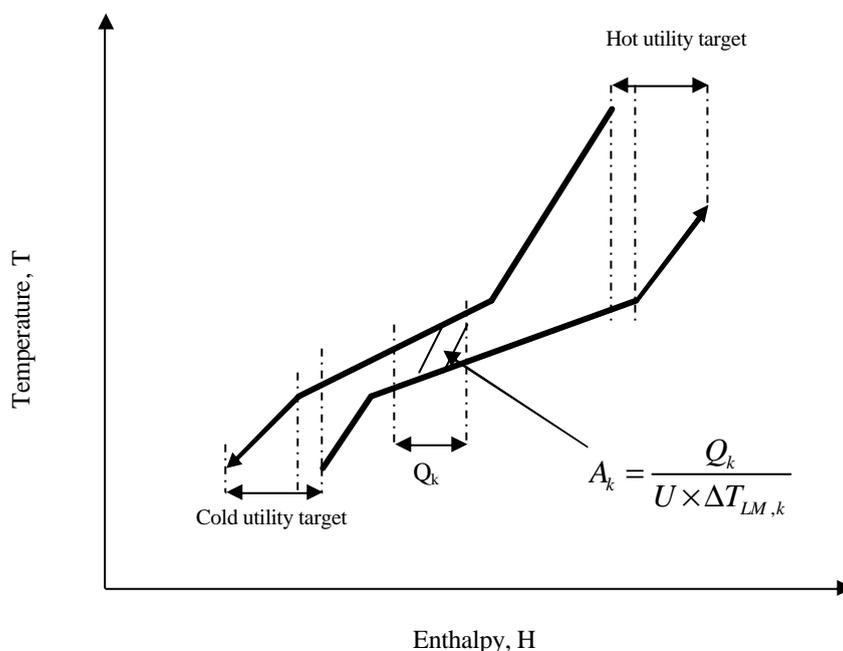


圖 4-5 組合曲線被劃分成焓值區間示意圖

對於各物流熱傳係數變化在小於或等於一個數量級內，式(4.3)預測出來的網路面積和實際的網路面積誤差在 10% 以內(Tjoe and Linnhoff, 1986)。如前所述，能量目標和熱傳面積都是最小趨近溫度的函數，吾人可以作權衡(trade-off)曲線圖來最適化找出最佳的最小趨近溫度，如圖 4-6。

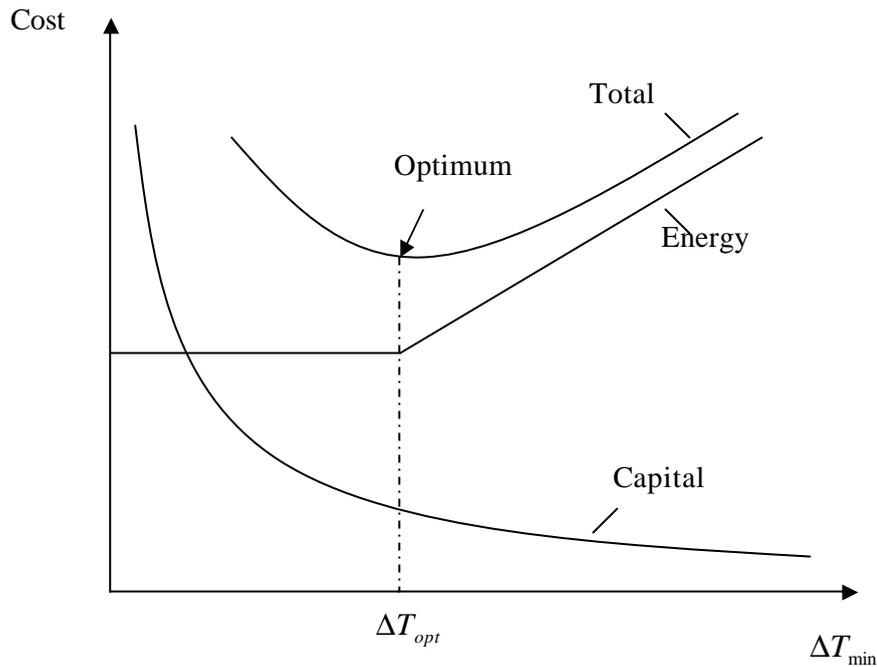


圖 4-6 成本和能量權衡曲線圖

4.2.1.3 設定目標

從熱力學的觀點來看，跨越狹點的熱傳方式是不具效率的。跨越狹點(cross-pinch)的熱傳，又叫做縱橫交錯型(criss-cross)熱交換，其產生的淨效應是增加了熱傳面積的需求。

圖 4-7 顯示出一個以能量需求-熱傳面積(energy-area)為座標軸的圖，大部分現有需要重整的 HEN 都位於曲線的右上方，例如圖上的 X 點，A 點代表熱負荷組合曲線和冷負荷組合曲線很相近的情形，相對具有能量回收高的性質，但熱傳面積的成本費用也高；C 點代表熱負荷組合曲線和冷負荷組合曲線分隔比較遠的情形，得到的熱回收量較少，但所需要的成本費用較低；B 點代表最適化的情形，其總費用(total cost)是最低的；曲線下方就是製程設計不可行的部份。設定目標的原理是利用現有的熱傳面積來節省最多的能量費用，故朝圖 4-7 中 A 點重整就是最理想的；然而實際上我們通常必須投資一些成本來改變現有網路移除跨越狹點的熱交換，而導致面積增加，其產生的

重整路徑(path)有可能像圖 4-8 所顯示的。

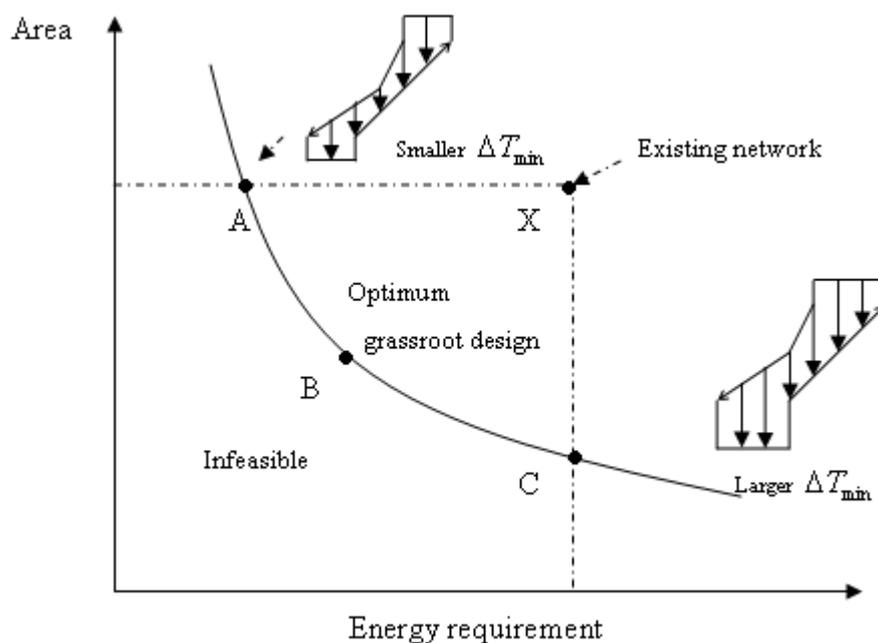


圖 4-7 以能量目標和熱傳面積目標為座標軸的曲線圖

對於設定目標，這裡假設重整後 HEN 使用面積的效率至少和一開始的一樣；如果重整計劃周詳，則不需要加入新的面積來降低面積使用的總效率。基本上吾人可定義面積效率(area efficiency, a)為最小需求面積(target)和特定能量回收水準下實際使用面積的比值：

$$a = \left(\frac{A_{target}}{A_{existing}} \right)_{existing\ energy} \quad (4.4)$$

a 如果等於 1 代表沒有跨越狹點的熱交換， a 值在實際的設計裡可以被預期是小於 1， a 越小代表面積的使用效率越差，有很嚴重跨越狹點換熱情形。

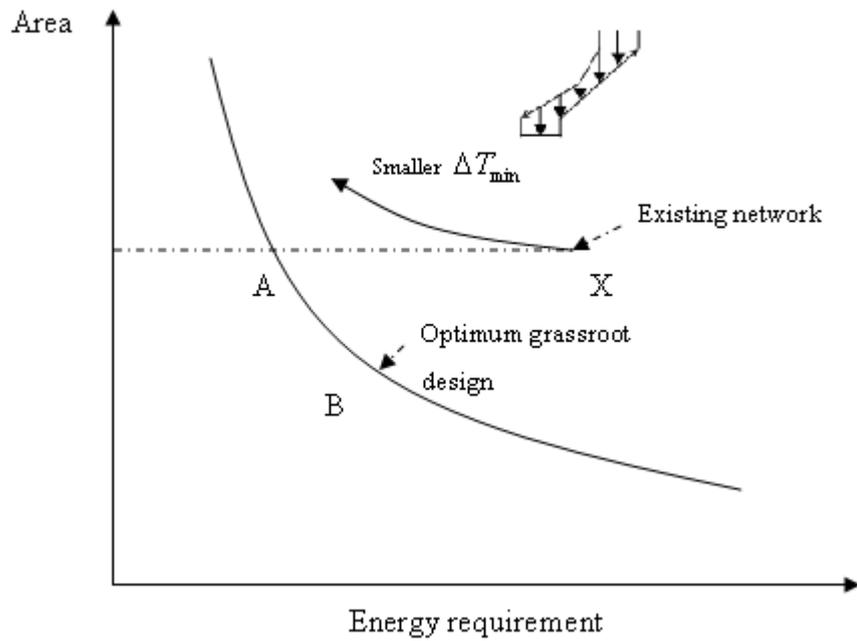


圖 4-8 重整路徑軌跡圖

如果假設整個能量跨距(energy span)面積效率都為定值，可以得到如圖 4-9 一個設計的範圍，將它分成四個區域，分別是一個不可行的區域 兩個經濟效益預期較差區域和一個好的重整熱交換網路可能出現的區域；從固定 a 的曲線可以知道不同層級的投資成本下能節省的费用。

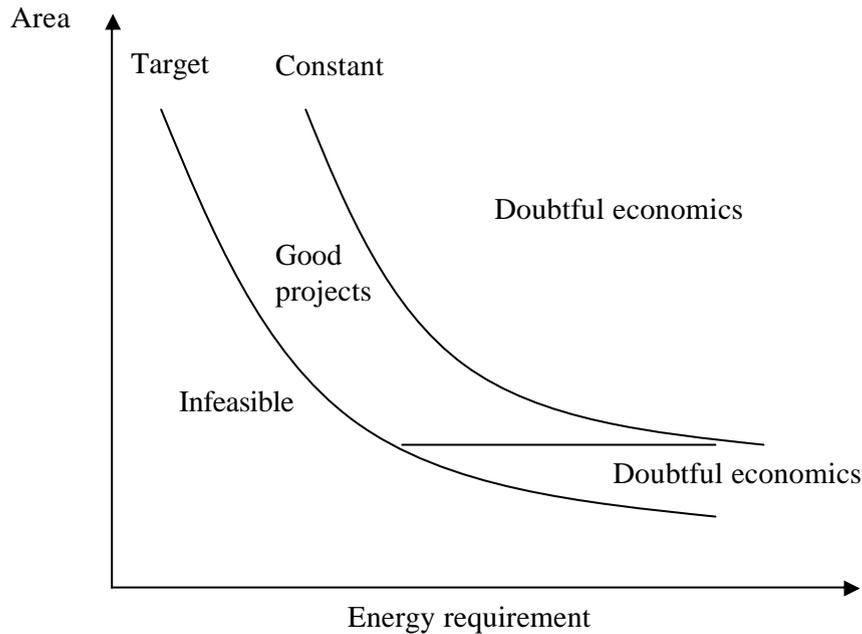


圖 4-9 重整設計範圍圖

4.2.1.4 設計階段

在設計階段，設計者可利用本身的經驗法則 (heuristics) 來重整 HEN 並達到設定的目標，設計步驟如下：

1. 將現有網路在網格(grid)圖上，找出現有網路中跨越狹點的熱交換器。
2. 將現有網路中跨越狹點的熱交換移除。
3. 安裝新的熱交換器，如果可以的話重新使用從步驟 2 移除的熱交換器，來完成 HEN。
4. 利用環路(loops)、公用能源路徑(path)和物流分流(splits)所提供的自由度(degree of freedom)來演化改進 HEN，其目的就是讓總成本達到最低。

對於使用狹點技術法來處理 HEN 重整，策略基本上乃是將現有網路朝向一個理想的全新 HEN 設計(ideal grassroot design)為其目標來做更改，如移除跨越狹點之熱交換，且在狹點下方不能有公用能源

等，依此些準則來移動熱交換器(Carlsson et al., 1994)；然而依據狹點技術法，出發點為先假設一固定的最小趨近溫度，以其來估算達到能量目標所需額外熱傳面積(Jezowski, 1994)，然而若最小趨近溫度有變化，則移動熱交換器的基礎即有所改變，故儘管從狹點理論中可設定所謂的最小能量目標，仍無法有效搜尋與明確判別最合適的節能解決之道，且以理想全新的 HEN 設計的觀點進行重整，忽略了本身已存在之現有網路架構常需要非常多的變動，為此法的主要缺點所在。

4.2.2 數學規劃法

近年來演算法(algorithm)中之數學規劃的方法成為了 HEN 最適化重整的另一種方法，基本上可大致分成下面兩類：逐步法(sequential methods)與同步法(simultaneous methods)。

4.2.2.1 逐步法

Ciric and Floudas (1989)提出一個兩階段的方法來進行重整現有 HEN 之最適化。在第一階段為混整數線性規劃問題(MILP)，其根據每一個配對所需要的熱傳面積和總修改的費用決定了製程物流配對和配對-熱交換器的分配，在第二階段利用非線性規劃問題(NLP)將 HEN 推衍出來。而在第一階段做了下面的假設：

- (1) 給定熱回收趨近溫度(heat recovery approach temperature, HRAT)。
- (2) 每一條製程物流的熱焓流量(heat capacity flowrate)都是固定的。
- (3) 每一個配對的熱傳係數都為已知且固定。
- (4) 新熱交換器的單位熱傳面積費用和現有熱交換器的單位面積費用是相同的。

HEN 重整的策略如圖 4-10 所式，包含了五個步驟：

步驟一：給定熱回收趨近溫度(HRAT)，其可以在合理的範圍裡任意

的選取或者利用設定目標階段來得到。

步驟二：執行了最小公用能源化費的計算，其可以得到熱公用能源和冷公用能源的熱負載、一年可以節省公用能源的費用和狹點的位置。

步驟三：考慮所有可能的配對和熱交換器，所以在此步驟包含了熱交換網路重新配置、購買新熱交換器、和重新接管的決定，在配對的層級上此模式的目標函數為最小化修改費用，且提供了現有熱交換器重新分配、物流重新配管、購買新熱交換器和現有熱交換器需要額外熱傳面積的資訊。

步驟四：產生一個包含所有可替代網路架構的超架構，將之模式化成非線性規劃(NLP)問題來求解網路架構(Floudas et al., 1986)。

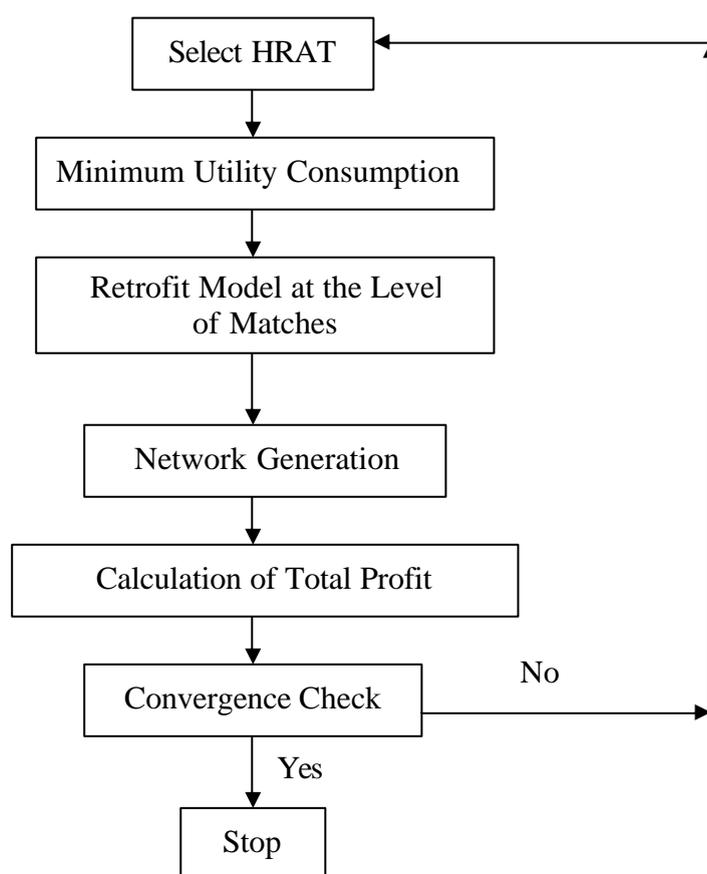


圖 4-10 逐步法 HEN 重整策略圖

在配對層級上重整的數學模式包含如下：

目標函數：

$$\begin{aligned}
 OBJ = \min & \sum_{ij} bX_{ij} + \sum_{(ijk) \in C^2} C_p^2 z_{ij}^k + \sum_{(ijk) \in C^3} C_p^3 z_{ij}^k + \sum_{(ijk) \in C^4} C_p^4 z_{ij}^k \\
 & + \sum_{(ijk) \in C^5} C_p^5 m_{ij} + \sum_{(ijk) \in C^6} C_p^6 m_{ij}
 \end{aligned} \quad (4.5)$$

其中第一項為額外面積的費用，第二項到第四項是根據配對和熱交換器的特性來區分成不同的管路和重新分配的費用，第五項和第六項是根據配對的特性來區分成不同的購買新熱交換器的費用。

限制式：

- (1) 熱流模式(heat flow model)：此模式藉由 Papoulias and Grossmann (1983)提出的轉運模式(transshipment model)來建立，此模式藉由使用每一條物流的進口溫度將整個溫度範圍劃分成 T 個溫度區間。熱可以藉由兩種方式來流動，第一種是熱物流 i 和冷物流 j 在在溫度區間 t 進行換熱，這種方式傳熱的熱負荷用 Q_{ijt} 來代表，第二種是熱物流殘餘的熱從一個溫度區間流至下一個溫度區間去進行換熱，以 R_{it} 來代表，如圖 4-11 表示製程中冷物流和熱物流在溫度區間 t 的換熱情形。一個熱物流可以在相同區間內釋放熱給一個冷物流，或者將高溫度區間的熱以殘餘熱的方式傳到地溫度區間來換熱。而冷物流必須在相同溫度區間內吸收熱物流的熱，或者吸收從較高溫度區間熱物流的殘餘熱。在每一區間熱物流 i 必須釋放 Q_{it}^H 的熱，且冷物流 j 必須吸收 Q_{jt}^C 的熱。熱物流和冷物流能量平衡式如下：

$$\sum_{j=1}^C Q_{ijt} + R_{it-1} - R_{it} = Q_{it}^H \quad i=1 \dots H, \quad j=1 \dots C \quad (4.6)$$

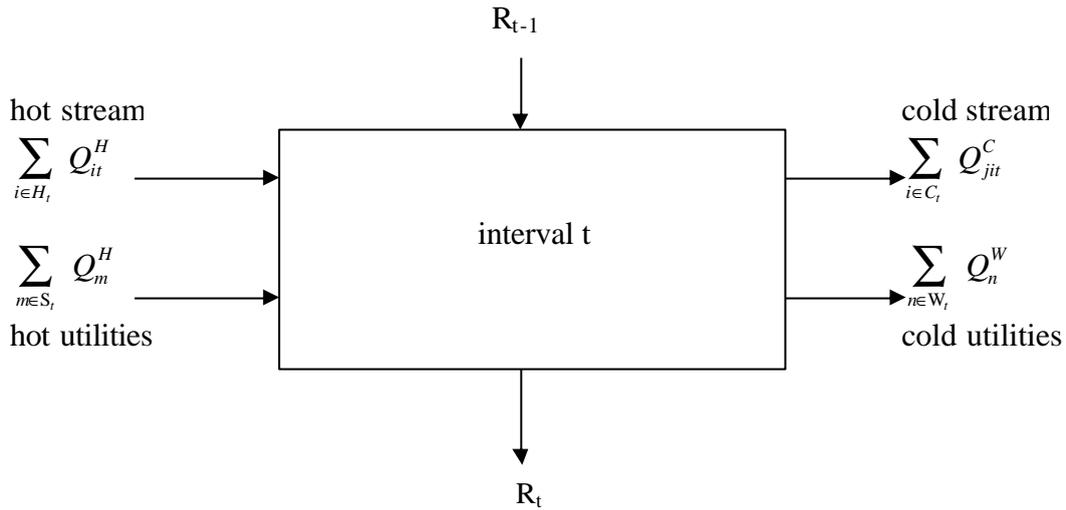
$$\sum_{i=1}^H Q_{ijt} = Q_{jt}^C \quad j=1 \dots C, \quad t=1 \dots T \quad (4.7)$$

熱物流 i 和冷物流 j 配對的存在性用整數變數 Y_{ij} 來表示， Y_{ij} 等於

1 代表物流 i 和物流 j 之間有換熱， Y_{ij} 如果等於 0，代表連續變數 Q_{ijt} 也等於 0。

$$\sum_{t=1}^T Q_{ijt} - UY_{ij} \leq 0 \quad i=1, \dots, H, \quad j=1, \dots, C \quad (4.8)$$

其中 U 代表物流 i 和物流 j 之間最大的熱負荷。



$S_t = \{m \mid \text{供應到k區間的熱公用能源}\}$

$w_t = \{n \mid \text{供應到k區間的冷公用能源}\}$

Q_{it}^H, Q_{jt}^C 分別為熱流 i 和冷流 j 在 t 區間的熱負載

Q_m^S, Q_n^W 分別為熱公用能源 m 和冷公用能源 n 的熱負載

R_t 為區間 t 的殘餘熱

圖 4-11 冷、熱物流在區間 t 的換熱情形

(2) 面積的計算：

$$A_{ij} = \sum_{l=1}^T \frac{Q_{ijl}}{\Delta T_{LM,ijl} \left\{ \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_j} \right\}} \quad (4.9)$$

其中 $\Delta T_{LM,ijl}$ 為區間 t 裡配對 ij 的對數平均溫度， h_i 和 h_j 分別為物流 i 和物流 j 的熱傳系數， A_{ij} 代表配對 ij 所需要的熱傳面積

(3) 額外面積的計算：

$$S_{ij} - \sum_{k \in Z(ij)} A_{exist}^k z_{ij}^k \leq 0 \quad (4.10)$$

$$X_{ij} - A_{ij} + S_{ij} = 0 \quad (4.11)$$

其中 S_{ij} 代表一個熱交換器分配給配對 ij 的面積， A_{exist}^k 代表現有熱交換器 k 的面積， X_{ij} 代表配對 ij 所需要的新面積， z_{ij}^k 代表配對 ij 分配給熱交換器 k 的整數變數。

(4) 配對-熱交換器的分配：

1. 每一個現有熱交換器只能分配給一個配對
2. 每一個配對只被一個熱交換器服務
3. 對於在重整網路裡沒有出現的配對，不需要分配或購買熱交換器給該配對。

根據以上三種情形來建立模式：

$$\sum_{(ij) \in M(k)} z_{ij}^k \leq 1 \quad k = 1 \dots K \quad (4.12)$$

$$\sum_{k \in Z(ij)} z_{ij}^k + m_{ij} - Y_{ij} = 0 \quad i = 1 \dots H, \quad j = 1 \dots C \quad (4.13)$$

其中 m_{ij} 代表購買新熱交換器的整數變數。

Z_{ij} 代表所有可能現有的熱交換器

$M(k)$ 代表所有可能配對的集合

Y_{ij} 代表熱物流 i 和冷物流 j 配對的整數變數

由目標函數和其限制式建構了配對層級上重整的 MILP 數學模式，不過此方法為逐步式的數學規劃法，所得到的解往往為局部最佳解(local optimum)，而不是全域最佳解(global optimum)。

4.2.2.2 同步法

Ciric and Floudas (1990)提出混整數非線性規劃法(MINLP)來處理最適化重整 HEN 之問題，其模式選擇製程物流配對、配對-熱交換器的分配，同時最適化網路的架構。此外可將熱交換器熱傳性能(rating)計算、重新配管(repiping)、壓力降(pressure drop) 和變化的熱傳係數包含在此模式裡。根據修改的費用經由此數學模式可以得到最適化的製程物流配對、配對的熱負荷、總需熱傳面積、最適化網路架構，亦即將現有熱交換器做最適化地運用，分配給新的或現有的製程物流配對。

修改的費用就是目標函數，主要的費用來源如下：

- (1) 購買新熱交換器的固定費用
- (2) 購買新熱傳面積的費用
- (3) 熱交換器重新分配的費用
- (4) 重新接管線的費用

模式除了以轉運模式(Papoulias and Grossmann, 1983)來表示熱流模式，還藉由配對-網路的超大結構(hyperstructure)來得到最適網路的架構，其超大結構如圖 4-12，包含了所有可能的配對，也就是配對不預先選擇，而是同步地隨著網路架構來決定。配對-網路超大結構的數學模式包含了質量平衡方程式、能量平衡方程式、溫度變化計算、對數平均溫度計算、熱傳面積計算等。

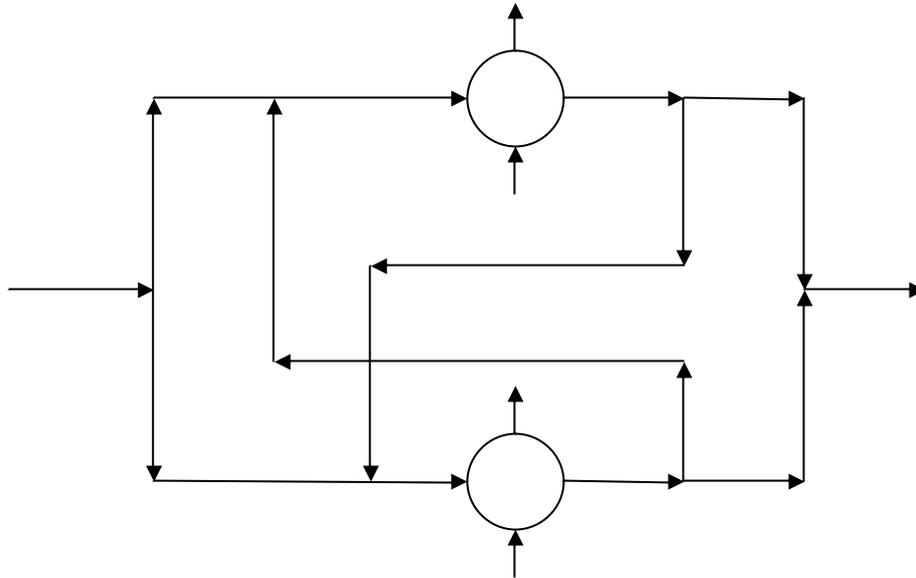


圖 4-12 配對-網路之超大結構

此模式還結合了配對-熱交換器重新分配的限制式和每個可能配對-熱交換器所需要額外面積的限制式來形成混整數非線性規劃法 (MINLP)，並藉由 Generalized Benders Decomposition (GBD) 演算法將 MINLP 問題拆成混整數線性規劃主問題 (master problem)，加上非線性規劃之次問題 (secondary problem) 等兩個子問題來進行求解，得到最適化重整之 HEN，不過亦無法保證求得全域最佳解。

Yee and Grossmann (1991) 提出一個系統式的方法來進行 HEN 重整之最適化。此方法分成預先篩選階段 (prescreening stage) 和最適化階段 (optimization stage)，如圖 4-13。

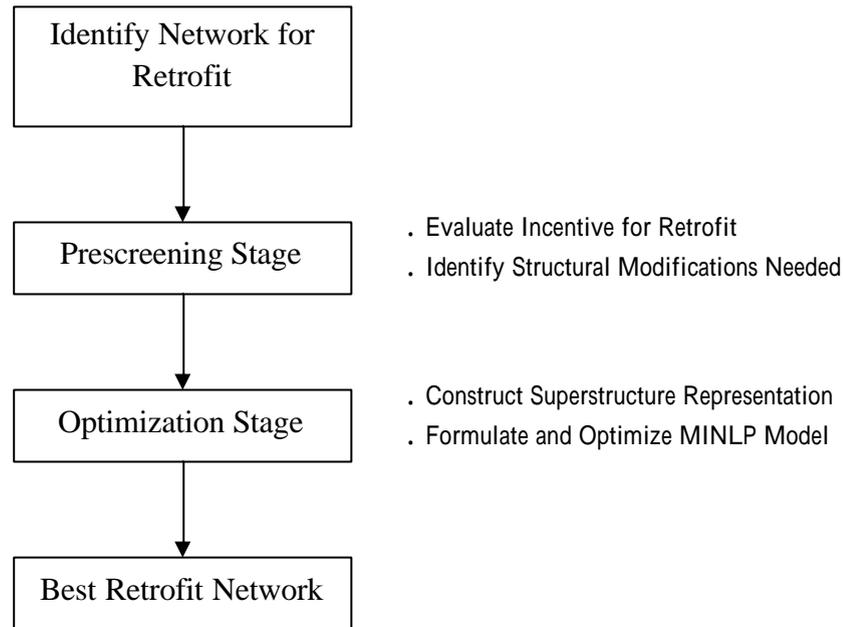


圖 4-13 兩階段方法流程圖(Yee and Grossmann, 1991)

在預先篩選階段估算總成本費用的下界(lower bounds)來決定重整計畫的經濟可行性，其總成本費用包含了以下三部份：

1. 最小化公用能源需求(Minimum utility requirement)：利用 Papoulias and Grossmann (1983)提出的線性轉運模式，在一個熱回收趨近溫度(Heat Recovery Approach Temperature, HRAT)特定範圍內，估算最小公用能源的需求。
2. 最小化額外熱傳面積需求(Minimum additional heat-transfer area requirement)：可藉由 Townsend and Linnhoff (1984)提出的面積設定目標方法(area targeting method)來估算，其產生的估算面積通常是合理的；也可利用 Colberg and Morari (1990)或 Yee et al. (1990)提出的非線性規劃模式，其可以考慮不同物流配對的熱傳效果，假設現有的熱傳面積在重整網路中可完全被利用，計算出額外熱傳面積需求。
3. 最小化結構上的修改(Minimum structural modifications)：利用 Yee and Grossmann (1987)提出的混整數線性規劃的分配-轉運模式

(assignment-transshipment model)來預測，此模式在一給定的 HRAT 下決定了物流配對，其考慮到最大化使用現有熱交換器，也就是最小化新熱交換器的數量。

有了以上的下界就可以利用總成本費用和 HRAT 來建構預先篩選費用圖，如圖 4-14 為一個典型的圖，由圖就可以確認重整計劃是可行的 HRAT 區域。

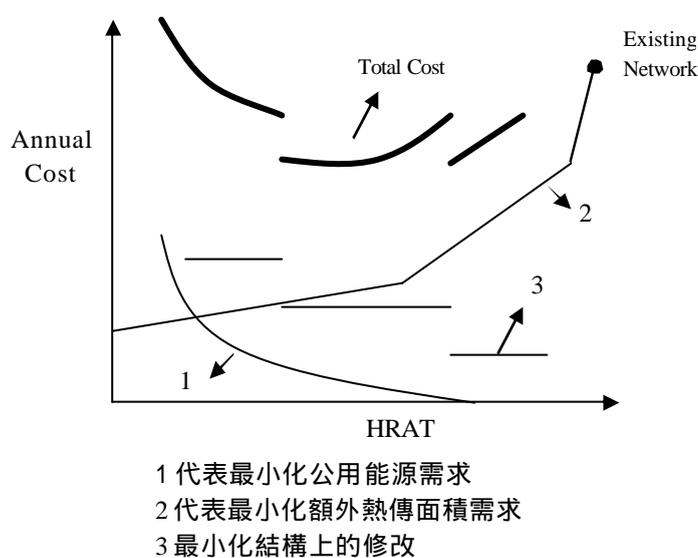


圖 4-14 典型的預先篩選費用圖

在最適化階段首先第一個步驟就是建立重整的超架構 (superstructure)，超架構為給定可能的熱交換器數目、二維的網路設計，其嵌入了所有可能的重整設計，且每個熱交換器沒有指定要使用哪個物流配對，也就是熱交換器可以分配給任何一對的熱物流和冷物流，如圖 4-15 為一個含三個熱交換器的超架構，包含了起始物流分流器 (splitters)、熱交換器入口混合器 (mixer)、熱交換器單元、熱交換器出口分流器，最後物流混合器和管線部分。為了決定超架構中最好的重整 HEN 架構，藉由將超架構模式化成一個混整數非線性規劃問題 (MINLP) 來求解。

Grossmann et al. (2008)也利用了此超架構來重整 HEN，此外建立的模式還包含無溫度變化的製程物流，也就是交換潛熱(latent heat)的問題處理，還有交換顯熱(sensible heat)物流的問題處理，利用建立起的 MINLP 來求解得到最大的總年度利潤(total annual profit)。

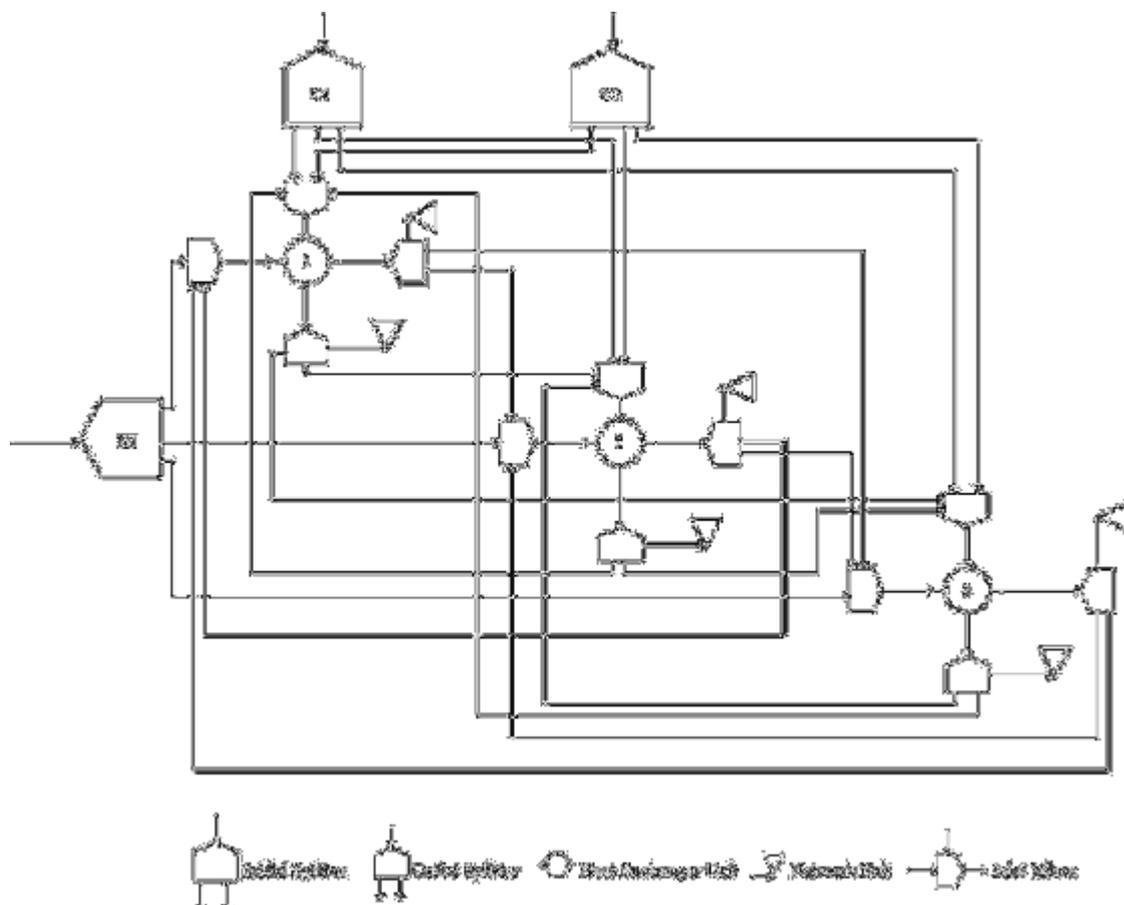


圖 4-15 含三個熱交換器之超架構

Ma et al. (1998)提出一個 MILP 模式在一個步驟求解重整 HEN 的問題，此模式採用了 Yee and Grossmann (1990a, 1990b)提出的階層 (stage-wise)超架構，如圖 4-16，且考慮了能耗費用、網路架構修改費用和新熱交換器之固定費用，而熱傳面積部分則設定了一個最小趨近溫度來移除熱傳面積計算之非線性部份。利用這模式可以迅速得到好的 HEN 架構設計，但缺點是熱傳面積的估算在此模式並不是那麼地嚴謹，因此 Ma et al. (2000)修改了此模式變成兩步驟(two-step)方法來

求解 HEN 重整問題。

在步驟 1 中使用固定的趨近溫度(constant approach temperature, CAT)模式來最適化 HEN 的架構,此 CAT 模式同步地考慮公用能源費用、架構修改費用、新熱交換器固定費用和熱傳面積費用,在 HEN 裡假設所有熱傳的趨近溫度為定值的優點是使面積的計算式變成線性,因此此模式可以變成 MILP 來進行求解。這樣一來縮短了求解的時間且得到的網路架構也非常接近全域最佳解。

在步驟 2,從步驟 1 得到的網路架構開始,建立一個 MINLP 模式來找出真正的趨近溫度,進而完成 HEN 重整的設計。

除了利用超架構建立數學模式來求解 HEN 重整問題外,Asante and Zhu (1996)發展了逐步地(step-by-step)互動式(interactive)的方法,結合了狹點技術法和數學規劃法的性質,其引入了網路狹點(network pinch)的概念,確認網路的瓶頸(bottleneck),進而改變網路架構來去除瓶頸,且一次只能改變一個網路架構,步驟一直重複直到設計者找不到更好的解為止;Briones and Kokossis (1999)使用了審查(screening)和最適化兩步驟的 MILP 模式來進行求解得到重整的 HEN;Sorsak and Kravanja (2004)考慮了不同熱交換器型式的 HEN 重整,吾人就不再多加介紹。

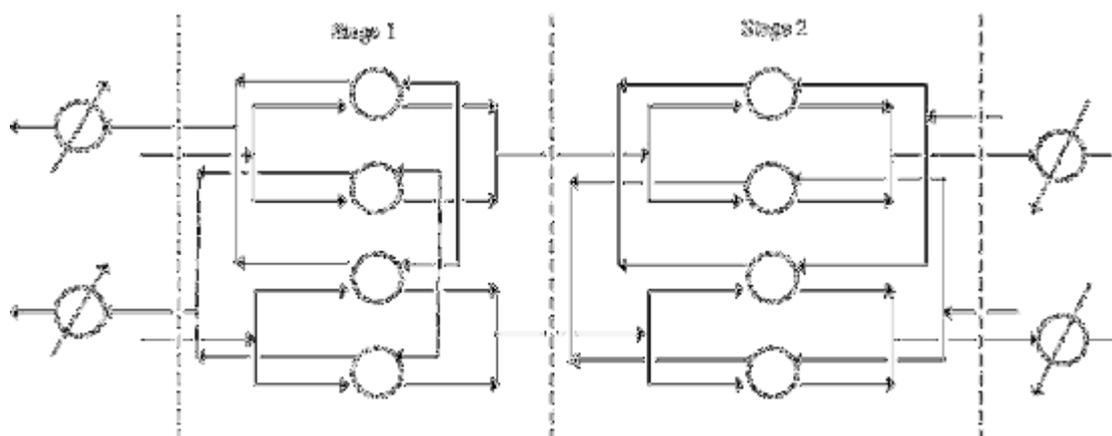


圖 4-16 階層超架構

第五章 不確定系統分析與處理策略

5.1 不確定性簡介

化工製程可能由於產能變化、季節性因素、產品規格變動、觸媒失活、回流改變、熱交換器積垢、物流流量和溫度改變等多種因素造成製程條件改變。而針對熱交換網路的不確定性，則可包括流量、溫度和熱傳係數等因素，可將這些變因歸類於製程的不確定性參數 (uncertainty parameters)，基於這些不確定性因素會對熱交換網路結構之最適化有複雜的影響。

不確定性參數基本上有連續型(continuous)和離散型(discrete)兩種，離散型不確定性參數只有在特定數值上來做討論 (Straub and Grossmann, 1990)，此類參數常出現在煉油製程上，因其常面臨季節需求不同，煉製不同種原油以得到不同油品，而設計時最後只能採取一種設計，於是乎此牽涉到存在離散型不確定性之最佳化設計問題，而通常可將此最佳化問題轉變成多週期最佳化問題 (multiperiod optimization problem) 或稱情節最佳化問題 (scenario optimization) 來求解。

連續型不確定性參數則不因製程週期有無改變都會一直出現，如進料流量、溫度和組成等，且此類不確定性參數的數值是在一個範圍以連續形式出現；連續型不確定性參數大致可分成四大類 (Pistikopoulos and Ierapetritou, 1995)：

1. 模式固有不確定性 (model-inherent uncertainty)：此類不確定性參數用於模式中如描述系統之物理特性參數、觸媒活性、熱質傳係數、反應常數等，此些參數皆在製程設計中以固定數

值考慮之，此種參數皆屬於模式本身固有之不確定性參數。

2. 製程固有不确定性(process-inherent uncertainty)：此類不确定性可為製程中物流之溫度、組成、流量等，在製程設計時常考慮為定值，但實際情況下此些數值皆可能有所變動，故在製程設計時考慮此類不确定性的存在，可以增加系統設計之代表性及正確性。
3. 外部不确定性(external uncertainty)：此類不确定性屬於製程外界所帶來之不确定性因素，如產物需求、外界環境條件、經濟參數如原料與產品價格、製程公用能源花費等，亦可考量於製程設計中。
4. 其它不确定性(other uncertainty)：此類不确定性有設備能力、其它隨機事件等，此不确定性之表示通常來自設備資料與操作條件等，但此類不确定性不常被考慮，此乃因為較難事先從已知資料中獲得該不确定性。

5.2 操作彈性與彈性分析

操作彈性對於化工製程來說是相當重要的一個考量因素，由於製程中常會有不確定參數存在，所以在重整含有不確定性參數的熱交換網路時，要使其具備操作彈性是相當複雜的工作。文獻中有很多學者探討關於熱交換網路操作彈性和可操作度的問題，如 Grossmann and Floudas (1987)、Straub and Grossmann (1990)、Aguilera and Nasini (1996)、Bansal et al. (2000)。

對於熱交換網路中物流參數的不確定性，Swaney and Grossmann (1985)和 Grossmann and Floudas (1987)相繼提出操作彈性指標 (flexibility index)，並分別以線性規劃和非線性規劃兩階段的方法求得

熱交換網路的彈性指標，其定義為實際可行區域(feasible region)的大小與設計之不確定參數範圍的比值，此外 Saboo and Morari (1984)提出回覆性指標(resilience index)來計算熱交換網路所能容忍之最大不確定性參數值。近年來 Papalexandri and Grossmann (1993)整合了 Grossmann and Floudas (1987)所提出的兩階段疊代策略，其在最低總花費目標下來改進熱交換網路的彈性。以上所提及的彈性指標和回復性指標都是假設在熱交換網路已經固定的情況下，探討網路中物流不確定性參數擾動對於系統操作可行性的影響。

一般而言化工製程中的特性常以等式和不等式條件來表示 (Swaney and Grossmann, 1995)：

$$h_m(x, d, z, \mathbf{q}) = 0, \quad m \in M \quad (5.1)$$

$$g_l(x, d, z, \mathbf{q}) \leq 0, \quad l \in L \quad (5.2)$$

其中 h_m 可能為製程中質量或能量平衡式， g_l 則可為製程中操作的限制條件， x 為狀態變數向量， d 為控制變數向量， \mathbf{q} 為不確定性參數向量， z 為用來矯正彌補當 \mathbf{q} 改變時的控制變數向量，有關彈性分析問題可以圖 5-1 來說明。

在任何不確定性參數 \mathbf{q} 下操作時，對於給定的設計變數 d ，在包含有控制變數 z 的(5.1)式中，可將狀態變數 x 以隱函數的形式來表示，以簡化(5.1)式，如下所示：

$$h_m(x, d, z, \mathbf{q}) = 0 \Rightarrow x = k(d, z, \mathbf{q}) \quad (5.3)$$

若將 x 的隱函數代入(4.2)式中，如下：

$$g_l[k(d, z, \mathbf{q}), d, z, \mathbf{q}] = f_l(d, z, \mathbf{q}) \leq 0 \quad l \in L \quad (5.4)$$

(5.4)式的物理意義為當固定的設計 d 在不確定性參數 \mathbf{q} 改變時，系統所產生之擾動，可由控制變數 z 來進行矯正彌補，而必須由此式來判斷操作是否為可行。

此外對於製程的彈性分析(flexibility analysis)可分為兩類，一類為彈性測試(flexibility test)，另一類為彈性指標(flexibility index)。彈性測試為測試給定之不確定性參數之範圍，進而由數學規劃法測試設計在不確定性範圍內，是否能滿足熱交換網路之設計與操作；彈性指標與前者不同處為彈性測試只能決定一個設計在特定不確定性參數上下界範圍內是否為可行之操作，彈性指標則定義為實際可行區域(feasible region)的大小與設計之不確定性參數範圍的比值，可用數學規劃法求得熱交換網路之彈性指標。彈性指標比值為 1 時，表示在製程限制條件下，設計的彈性剛好符合，大於 1 時表示重整出之熱交換網路能輕而易舉的駕馭不確定性參數所帶來之改變，且可以容忍更大之不確定性參數之擾動，小於 1 時則表示此熱交換網路只能駕馭某一部份之不確定性參數範圍，在某些不確定參數範圍則不能夠。經由彈性分析可最適化求得花費與彈性之間的權衡(trade-off)，由於此為最早之研究方向，文獻中有詳細介紹(Biegler et al., 1997)。

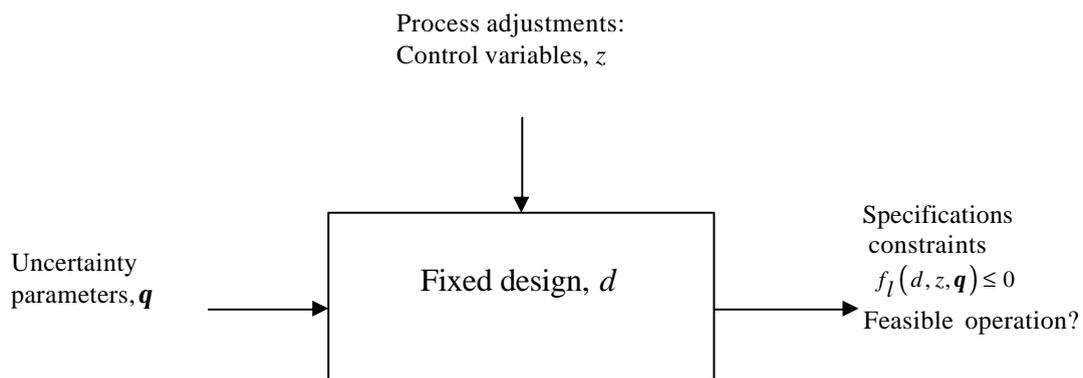


圖 5-1 彈性分析問題示意圖(Grossmann and Floudas, 1987)

5.3 不確定性處理策略

使用隨機規劃法(Liu, 2003)來處理存在不確定性之最佳化問題時，其目標為不確定性參數之函數，若是連續型不確定性參數，可用機率密度函數來表示，故欲求得目標函數期望值，須對各不確定性參數對應之機率密度函數執行積分：

$$\begin{aligned} E[P] &= \int_{\mathbf{q}} P(d, z, x, \mathbf{q}) J(\mathbf{q}) d(\mathbf{q}) \\ &= \int_{q_1^L}^{q_1^U} \int_{q_2^L}^{q_2^U} \cdots \int_{q_{K_d}^L}^{q_{K_d}^U} P(d, z, x, \mathbf{q}) J(\mathbf{q}) dq_1 dq_2 \cdots dq_{K_d} \end{aligned} \quad (5.5)$$

其中 J 代表機率密度函數， K_d 代表不確定參數個數、 P 代表目標函數、 $E[P]$ 代表目標函數期望值。當不確定性參數個數若大於等於 2 時，即面臨多重積分，要獲得正確的積分值是一個非常高計算量的任務，此即為何製程設計與規劃都以確定性為主流，而不確定性製程設計與規劃方法仍在發展中，處理此類問題可分成下列三種類型(羅啟豪, 2006)：

1. 解析解(analytical solution)：直接求得精確目標函數值。
2. 數值解(numerical solution)：使用數值積分方法得到目標函數值。
3. 期望值解(expected value solution)：以抽樣技巧得到目標函數值。

由(5.5)式可知若不確定性參數眾多且目標函數複雜，使用類型 1 和類型 2 求解是相當困難的，故大都以類型 3 求解，本論文即是以此方法求解，將在下節介紹抽樣方法。

5.4 抽樣方法

因涉及到不確定性參數，導致隨機最佳化問題須使用抽樣技巧來代替多重積分，即是在不確定性參數空間中，依據不確定性參數之分布產生抽樣點，以得到目標函數期望值 $E[P]$ (Diwekar, 2003)：

$$\begin{aligned}
E[P] &= \int_{\mathbf{q}} P(d, z, x, \mathbf{q}) J(\mathbf{q}) d(\mathbf{q}) \\
&= \frac{1}{N_{\text{samp}}} \sum_{n=1}^{N_{\text{samp}}} P(d, z, x, \mathbf{q}^n) \quad n = 1, 2, \dots, N_{\text{samp}}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

其中 N_{samp} 為總抽樣數目，此估計方法為假設有足夠大量的樣本時，最佳的期望值基於中央極限定理(Central Limit Theorem)，其目標期望值便與解析或數值積分相近(即大數法則)，計算最少需要之抽樣點數，則與抽樣技術有關，良好的抽樣方法會以較少之抽樣卻得到相同精確度之目標期望值。

5.4.1 蒙地卡羅抽樣法

蒙地卡羅抽樣法(Monte Carlo Sampling, MCS)乃是以電腦隨機亂數抽樣模擬的方法，此技術是採用擬隨機數產生器運算法來近似真實的隨機過程之均一分佈，在固定之不確定性參數維數空間，蒙地卡羅抽樣法即在空間中抽樣 N_{samp} 次，得到 N_{samp} 個抽樣點，如圖 5.2 為使用蒙地卡羅抽樣法在 2 維不確定性區域所產生的 100 個抽樣點。

由圖 5-2 可明顯看出蒙地卡羅抽樣法之抽樣點分布十分混亂，因此蒙地卡羅抽樣法不是一個有效的方法來建立抽樣點數，常遺留未加以探索之參數空間，故容易產生寬的誤差邊界與變異量，於是乎便有新的抽樣法產生，如下：

1. 分層蒙地卡羅抽樣法(Stratified Monte Carlo Sampling, SMCS)
2. 拉丁超立方體抽樣法(Latin Hypercube Sampling, LHS)
3. 中點拉丁超立方體抽樣法(Median Latin Hypercube Sampling, MLHS)
4. 漢姆斯里序列抽樣法(Hammersley Sequence Sampling, HSS)

這些方法中因漢姆斯里序列抽樣法所產生之抽樣點均勻度高，因

此吾人即使用漢姆斯里序列抽樣法作為本研究抽樣之基礎。

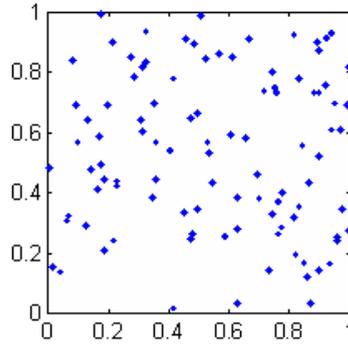


圖 5-2 蒙地卡羅抽樣點圖

5.4.2 漢姆斯里序列抽樣法

漢姆斯里序列抽樣法在 K_d 維度的不確定性空間中,產生 N_{samp} 個均勻抽樣點,而各抽樣點在不確定性參數空間中存在有低矛盾性。接下來說明漢姆斯里序列抽樣法是如何產生(Diwekar and Kalagnanam, 1997),基本上每個抽樣點 n 皆代表一個正整數($n=1,2,3,\dots,N_{samp}$),皆可以不同的進位方式表示之,現以質數 $P(P=2,3,5,7)$ 當作基數,故 n 可以表示成:

$$\begin{aligned} n &= n_m n_{m-1} \cdots n_2 n_1 n_0 \\ &= n_0 + n_1 p + n_2 p^2 + \cdots + n_m p^m \quad n=1,2,\dots,N_{samp} \end{aligned} \quad (5.7)$$

$$m = \left[\log_p n \right]_{\text{int}} = \left[(\ln n) / (\ln p) \right]_{\text{int}} \quad (5.8)$$

其中下標 int 表示只取數值整數部份。

此時因要產生 0 與 1 中間的數值之均一分佈 $U(0,1)$, 故取 n 之逆基數(inverse radix number)即可達成, 公式如下:

$$f_p(n) = 0.n_0 n_1 n_2 \dots n_m = n_0 p^{-1} + n_1 p^{-2} + \dots + n_m p^{-m-1} \quad (5.9)$$

而漢姆斯里序列則可表示成:

$$\Phi_k(n) = \left(\frac{n}{N_{samp}}, f_{p_1}(n), f_{p_2}(n), \dots, f_{p_{k_d-1}}(n) \right) \quad n = 1, 2, \dots, N_{samp} \quad (5.10)$$

而上述之抽樣序列可以下式產生 N_{samp} 個序列抽樣點：

$$\Psi_k(n) = 1 - \Phi_k(n) \quad n = 1, 2, \dots, N_{samp} \quad (5.11)$$

圖 5-3 為漢姆斯里序列抽樣法在 2 維不確定性空間所產生 100 個抽樣點，而一般而言，漢姆斯里序列抽樣法是很有效率的，故本研究建構了漢姆斯里序列抽樣法進行研究。抽樣法皆是以產生均一分布為目的，但不確定性參數分布可能以其他之機率密度函數出現，若需不同的機率密度函數時，則經由如漢姆斯里序列抽樣法，產生均一分布的抽樣點，再轉變所需之機率密度函數之分布抽樣點(Karian and Dudewicz, 1998)，而一般常見的不確定性參數分布大致有均一分布、三角分佈、常態分布、對數常態分布與 β 分布，在此就不再多加介紹。

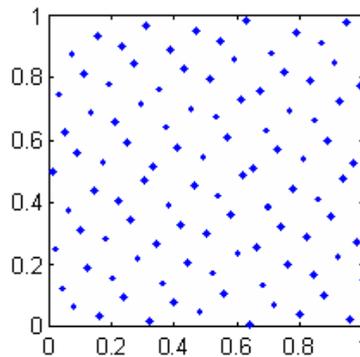


圖 5-3 漢姆斯里序列抽樣點圖

第六章 含不確定性之重整熱交換網路最適化

6.1 含不確定性之熱交換網路重整

文獻上所述及熱交換網路重整之一些方法，大多是在各物流熱焓流量、入口及目標溫度均固定在一設定值的情況下，先以其設計熱交換網路，而將操作彈性的分析與所需部分結構上之改變，架構在原設計網路之上。

對於吾人所探討之熱交換網路而言，若無法將不確定性納入考量將有可能導致整合結果的經濟效益不彰，甚至有可能無法達成實際換熱需求的情況，故在設計階段考慮不確定性是重要且有其必要性的，而本研究將探討含不確定性因素(如製程物流溫度、流量)之熱交換網路重整最適化問題。

吾人首先建立包括各種可能之重整熱交換網路超架構，如配對改變、熱交換器單側或雙側更換物流、在原熱交換器上增加熱傳面積、加入新熱交換器等選項皆納入超架構，同時並將不確定性因素列入考量之中，來進行熱交換網路之最適化重整。

6.2 熱交換網路超架構

在建立熱交換網路最佳化數學模式之前，此節將先介紹熱交換網路超架構。基本上而言，對於每個熱交換器單元來說，它的熱端或冷端的入口可以是物流直接送進來，也可以是物流經由別的熱交換器換熱後再送進來，另一方面它的熱端或冷端的出口可以直接就離開熱交換網路，也可以再進入到下一個熱交換器進行換熱，而超架構中新熱交換器在重整後之最適化網路中可能存在也有可能不存在，此超架構

考慮了物流和熱交換器所有可能的管路連接，圖 6-1 為熱交換網路超架構(Yee et al., 1991)，包含了熱交換器單元(heat exchanger unit)、起始分流器(initial splitter)、入口混合器(inlet mixer)、出口分流器(outlet splitter)、熱交換網路出口(HEN exit)。

6.3 網路最適化數學模式

數學模式包含了超架構中各單元的質量平衡、能量平衡及一些架構上和流量、溫度上的限制條件，將在下面章節介紹。

6.3.1 熱交換網路單元模式

起始分流器(initial splitter)：

起始分流器之質量平衡方程式由下式表示：

$$FCp_s^{IN} - \sum_{k \in E} FCp_s^k = 0 \quad s \in HCT \quad (6.1)$$

其中 FCp :熱焓流量

IN :熱交換網路入口

s :所有物流集合

$k \in E$:熱交換器集合

HCT :熱物流和冷物流集合

入口混合器(inlet mixer)：

每個熱交換器有熱端和冷端的入口混合器，質量平衡方程式可由下列式子表示：

$$\sum_{i \in HP} FCp_i^k + \sum_{\substack{i \in E \\ l \neq k}} FCp_{l,k}^h + \sum_{i \in HU} FCp_i \cdot a_i^k - FCp_k^{hin} = 0 \quad k \in E \quad (6.2)$$

$$\sum_{j \in CP} FCp_j^k + \sum_{\substack{l \in E \\ l \neq k}} FCp_{l,k}^c + \sum_{j \in CU} FCp_j \cdot a_j^k - FCp_k^{cin} = 0 \quad k \in E \quad (6.3)$$

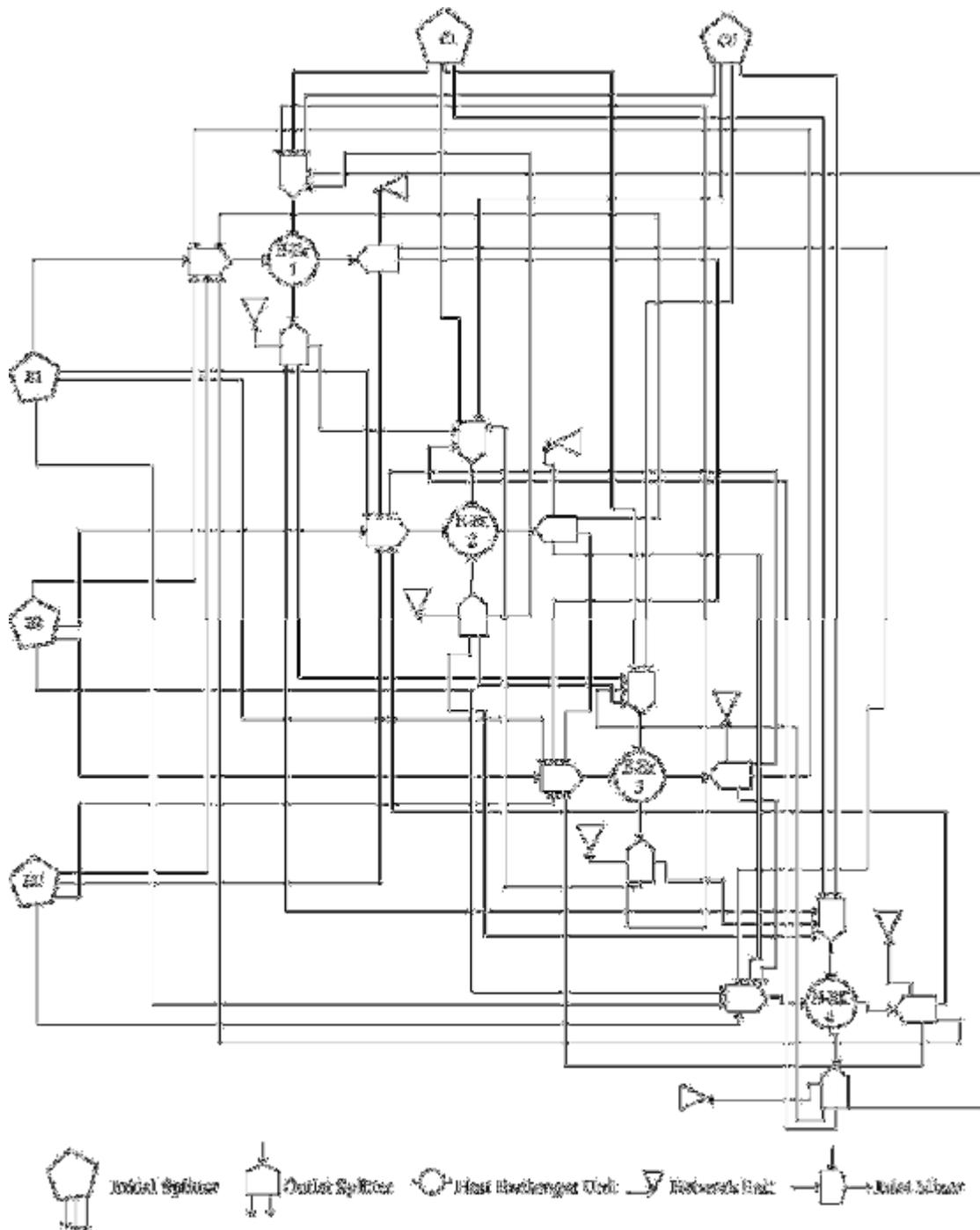


圖 6-1 重整熱交換網路超架構

其中

i :熱物流

j :冷物流

k :超架構中熱交換器

l :超架構中熱交換器

HP :熱製程物流集合

CP :冷製程物流集合

HU :熱公用能源物流集合

CU :冷公用能源物流集合

h :熱端

c :冷端

in :熱交換器入口

a_i^k :決定物流 i 是否分配給熱交換器 k , 為 0(否)或 1(是)的整數變數

a_j^k :決定物流 j 是否分配給熱交換器 k , 為 0(否)或 1(是)的整數變數

E :超架構中所有熱交換器集合

假設入口混合器無熱散失, 故熱交換器熱端和冷端的能量平衡方程式可由下列式子表示:

$$\sum_{i \in HP} (FCp_i^k \cdot T_i^{IN}) + \sum_{i \in HU} (FCp_i \cdot T_i^{IN} \cdot a_i^k) + \sum_{\substack{l \in E \\ l \neq k}} (FCp_{l,k}^h \cdot T_l^{hout}) - FCp_k^{hin} \cdot T_k^{hin} = 0 \quad k \in E \quad (6.4)$$

$$\sum_{j \in CP} (FCp_j^k \cdot T_j^{IN}) + \sum_{j \in CU} (FCp_j \cdot T_j^{IN} \cdot a_j^k) + \sum_{\substack{l \in E \\ l \neq k}} (FCp_{l,k}^c \cdot T_l^{cout}) - FCp_k^{c,in} \cdot T_k^{c,in} = 0 \quad k \in E \quad (6.5)$$

其中

T :溫度

out :熱交換器出口

出口分流器(outlet splitter)：

每個熱交換器有熱端和冷端的出口分流器，該處質量平衡方程式可由下列式子表示：

$$\sum_{\substack{l \in E \\ l \neq k}} FCp_{k,l}^h + FCp_k^{hexit} - FCp_k^{hin} = 0 \quad k \in E \quad (6.6)$$

$$\sum_{\substack{l \in E \\ l \neq k}} FCp_{k,l}^c + FCp_k^{cexit} - FCp_k^{c.in} = 0 \quad k \in E \quad (6.7)$$

其中

$exit$:熱交換網路出口點(HEN exit point)

熱交換器單元(heat exchanger unit)：

因為超架構中並未預先分配公用能源給熱交換器，對於已給定溫度變化的公用能源，等式的能量平衡方程式並不適合，故能量平衡方程式為不等式，如下表示：

$$\sum_{i \in H} \sum_{j \in C} Q_{i,j,k} - FCp_k^{hin} (T_k^{hin} - T_k^{hout}) \leq 0 \quad k \in E \quad (6.8)$$

$$\sum_{i \in H} \sum_{j \in C} Q_{i,j,k} - FCp_k^{cin} (T_k^{c,out} - T_k^{cin}) \leq 0 \quad k \in E \quad (6.9)$$

$$(T_k^{hin} - T_k^{hout}) \geq \sum_{i \in HU} DT_i \cdot a_i^k \quad k \in E \quad (6.10)$$

$$(T_k^{c,out} - T_k^{cin}) \geq \sum_{j \in CU} DT_j \cdot a_j^k \quad k \in E \quad (6.11)$$

其中

Q :熱負荷

$H = HP \cup HU$:製程熱物流和熱公用能源物流之集合

$C = CP \cup CU$:製程冷物流和冷公用能源物流之集合

DT :總溫度變化

現有熱交換器的面積本身可能已經大於所需熱傳面積，又因吾人考慮之熱交換器是一管一殼式逆向流管殼式熱交換器，所以熱交換器額外需要熱傳面積可以由下式求得：

$$\sum_{i \in H} \sum_{j \in C} (Q_{i,j,k} / U_{i,j}) - (EEA_k + AA_k) \cdot \Delta T_{LMTDk} \leq 0 \quad k \in E \quad (6.12)$$

$$\Delta T_{LMTDk} = \frac{(T_k^{hin} - T_k^{cout}) - (T_k^{hout} - T_k^{cin})}{\ln \left(\frac{T_k^{hin} - T_k^{cout}}{T_k^{hout} - T_k^{cin}} \right)} \quad k \in E \quad (6.13)$$

其中

$U_{i,j}$: 熱物流 i 和熱物流 j 配對的總熱傳係數

ΔT_{LMTD} : 對數平均溫度差 (Logarithmic mean temperature difference)

EEA_k : 超架構中熱交換器位置 k 現有的熱傳面積

AA_k : 超架構中熱交換器位置 k 所需額外之熱傳面積

熱交換器的熱物流和冷物流出口溫度必須藉由設定熱交換器最小趨近溫度 (Exchanger Minimum Approach Temperature, EMAT) 來限制，且熱交換器熱物流的進口溫度要大於等於出口溫度，冷物流的出口溫度要大於等於進口溫度，以確保在熱力學上是可行的，如下表示：

$$T_k^{hin} - T_k^{cout} \geq EMAT \quad k \in E \quad (6.14)$$

$$T_k^{hout} - T_k^{cin} \geq EMAT \quad k \in E \quad (6.15)$$

$$T_k^{hin} - T_k^{hout} \geq 0 \quad k \in E \quad (6.16)$$

$$T_k^{cout} - T_k^{cin} \geq 0 \quad k \in E \quad (6.17)$$

6.3.2 邏輯限制式

對於超架構中現有熱交換器，至少要有一熱物流和冷物流進入，由下表示：

$$\sum_{i \in H} a_i^k = 1 \quad k \in EE \quad (6.18)$$

$$\sum_{j \in C} a_j^k = 1 \quad k \in EE \quad (6.19)$$

其中

EE :超架構中現有熱交換器集合

a_i^k :決定熱物流 i 是否分配給熱交換器 k , 為 0(否)或 1(是)的整數變數

a_j^k :決定冷物流 j 是否分配給熱交換器 k , 為 0(否)或 1(是)的整數變數

而對於超架構中新熱交換器, 至多只有一熱物流和一冷物流進入, 也就是新熱交換器可以被使用也可以不被使用, 如下式所示:

$$\sum_{i \in H} a_i^k \leq 1 \quad k \in NE \quad (6.20)$$

$$\sum_{j \in C} a_j^k \leq 1 \quad k \in NE \quad (6.21)$$

其中

NE :超架構中新熱交換器集合

每個製程物流至少必須進入一個超架構中的熱交換器來進行換熱, 如下式:

$$\sum_{k \in E} Y_s^k \geq 1 \quad s \in HC \quad (6.22)$$

其中

Y_s^k :決定製程物流 s 進入熱交換器 k 的起始管路是否存在, 為 0(否)或 1(是)的整數變數

HC :熱製程物流和冷製程物流的集合

對於超架構中每一個熱交換器而言, 熱交換器的熱端和冷端的進口要避免混合到不同的製程物流, 可以利用下列式子來表示:

$$\sum_{s \in H} Y_s^k \leq 1 \quad k \in E \quad (6.23)$$

$$\sum_{s \in C} Y_s^k \leq 1 \quad k \in E \quad (6.24)$$

對於一物流如果進入熱交換器的起始管路被選擇了，則代表該物流有分配給熱交換器，但如果起始管路不被選擇，該物流也可以經由另外的熱交換器換熱後再進入該熱交換器，如此一來此物流也分配給該熱交換器，此限制式如下所示：

$$Y_s^k - a_s^k \leq 0 \quad s \in HC, k \in E \quad (6.25)$$

如果兩個熱交換器都有分配到相同的製程物流，就必須考慮到兩個熱交換器之間管路連接的限制式，如下所示：

$$X_s^{k,l} - a_s^k \leq 0 \quad s \in HC \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.26)$$

$$X_s^{k,l} - a_s^l \leq 0 \quad s \in HC \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.27)$$

$$p_{k,l}^h - \sum_{i \in HP} X_i^{k,l} \leq 0 \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.28)$$

$$p_{k,l}^c - \sum_{j \in CP} X_j^{k,l} \leq 0 \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.29)$$

$$p_{l,k}^h - \sum_{i \in HP} X_i^{k,l} \leq 0 \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.30)$$

$$p_{l,k}^c - \sum_{j \in CP} X_j^{k,l} \leq 0 \quad k=1,2, \dots, K-1, \text{ and } l=k+1, \dots, K \quad (6.31)$$

其中

$X_s^{k,l}$: 決定製程物流 s 是否同時分配給熱交換器 k 和熱交換器 l ，
為 0(否)或 1(是)的整數變數

$p_{k,l}^h$: 決定熱交換器 k 到熱交換器 l 之間的熱端管路是否存在，為
0(否)或 1(是)的整數變數

$p_{k,l}^c$: 決定熱交換器 k 到熱交換器 l 之間的冷端管路是否存在，為
0(否)或 1(是)的整數變數

$p_{l,k}^h$: 決定熱交換器 l 到熱交換器 k 之間的熱端管路是否存在，為
0(否)或 1(是)的整數變數

$p_{l,k}^c$: 決定熱交換器 l 到熱交換器 k 之間的冷端管路是否存在，為

0(否)或 1(是)的整數變數

熱交換器的出口端的熱端和冷端管路不是和別的熱交換器相連接就是直接離開 HEN(熱端和冷端的部份分別用 p_k^{hexit} 和 p_k^{cexit} 表示), 此限制條件如下 :

$$p_k^{hexit} + \sum_{l=1}^K p_{k,l}^h = 1 \quad k \in E, k \neq l \quad (6.32)$$

$$p_k^{cexit} + \sum_{l=1}^K p_{k,l}^c = 1 \quad k \in E, k \neq l \quad (5.33)$$

對於吾人所要探討的不確定性, 若熱交換器熱端或冷端出口管線, 其中一端為離開熱交換網路之管線, 則該端出口溫度為目標溫度, 另一端則為狀態變數; 而對於熱交換器兩端都非離開熱交換網路之管線, 而都是送入另一個熱交換器, 則一定要選擇熱交換器熱端出口或冷端出口其中一端的溫度為一設計變數, 如果熱端出口溫度為一設計變數, 則冷端出口溫度為狀態變數, 冷端出口溫度為設計變數, 則熱端出口溫度為狀態變數, 如下式所示 :

$$D_k^h + D_k^c = 1 \quad (6.34)$$

其中

D_k^h : 決定是否選擇熱交換器 k 熱端出口溫度為設計變數, 為 0(否)或 1(是)的整數變數

D_k^c : 決定是否選擇熱交換器 k 冷端出口溫度為設計變數, 為 0(否)或 1(是)的整數變數

起始物流流量之邏輯限制條件, 若物流 s 之起始管路未被分配給熱交換器 k 則 Y_s^k 為 0, 又流量不為負值, 故此物流進熱熱交換器 k 之起始流量為 0, 若物流 s 之起始管路分配給熱交換器 k , 即 Y_s^k 為 1, 則此限制條件一定成立, 如下式所示 :

$$FCp_s^k - U \cdot Y_s^k \leq 0 \quad k \in E, s \in HC \quad (6.35)$$

其中

U :極大值

熱交換器之間物流流量之邏輯限制條件，若從熱交換器 k 到熱交換器 l 之間管路不存在，即 $p_{k,l}^h$ 或 $p_{k,l}^c$ 為 0，又流量不為負值，故從熱交換器 k 流經熱交換器 l 的流量為 0，若從熱交換器 k 到熱交換器 l 之間管路存在，則此限制條件一定成立，又熱交換器分成熱端和冷端，限制式如下作表示：

$$FCp_{k,l}^h - U \cdot p_{k,l}^h \leq 0 \quad k, l \in E, k \neq l \quad (6.36)$$

$$FCp_{k,l}^c - U \cdot p_{k,l}^c \leq 0 \quad k, l \in E, k \neq l \quad (6.37)$$

熱交換器離開 HEN 物流流量之邏輯限制條件，若從熱交換器 k 離開 HEN 的管路不存在，即 p_k^{hexit} 或 p_k^{cexit} 為 0，又流量不為負值，故從熱交換器 k 離開 HEN 的流量為 0，若從熱交換器 k 離開 HEN 的管路被選取，則此限制條件一定成立，限制式如下作表示：

$$FCp_k^{hexit} - U \cdot p_k^{hexit} \leq 0 \quad k \in E \quad (6.38)$$

$$FCp_k^{cexit} - U \cdot p_k^{cexit} \leq 0 \quad k \in E \quad (6.39)$$

其中

p_k^{hexit} :決定熱交換器 k 離開 HEN 的熱端管路是否存在，為 0(否)或 1(是)的整數變數

p_k^{cexit} :決定熱交換器 k 離開 HEN 的冷端管路是否存在，為 0(否)或 1(是)的整數變數

熱交換器熱負載量(heat load)之邏輯限制條件，若熱物流 i 未被分配給熱交換器 k 換熱，即 a_i^k 為 0，又熱負載量不為負值，故物流 i 在熱交換器 k 的熱負載量為 0，若熱物流 i 有被分配給熱交換器 k 換熱，則此限制條件一定成立，限制式如下：

$$Q_{i,j,k} - U \cdot a_i^k \leq 0 \quad i \in H, j \in C, k \in E \quad (6.40)$$

同樣的，冷物流在熱交換器熱負載量之限制條件如下：

$$Q_{i,j,k} - U \cdot a_j^k \leq 0 \quad i \in H, j \in C, k \in E \quad (6.41)$$

考慮到超架構中熱交換器可以改變位置(relocation)，超架構中熱交換器的位置最多只能有一個熱交換器，且超架構中之熱交換器不是保留在原位置就是只能移動至另一個位置，其邏輯限制條件如下：

$$\sum_{l=1}^K r_{k,l} = 1 \quad k \in E \quad (6.42)$$

$$\sum_{k=1}^K r_{l,k} = 1 \quad k \in E \quad (6.43)$$

其中

$r_{k,l}$ ：決定是否熱交換器 l 是否移動至熱交換器位置 k ，為 0(否) 或 1(是)的整數變數

$r_{l,k}$ ：決定是否熱交換器 k 是否移動至熱交換器位置 l ，為 0(否) 或 1(是)的整數變數

熱交換器改變位置，則該熱交換器位置之熱傳面積也隨之改變成移遷過來熱交換器的熱傳面積，如果該位置之熱交換器未改變，則熱傳面積就等於該熱交換器之熱傳面積，如下式所示：

$$EEA_k = \sum_{m=1}^K (EA_m \cdot r_{k,m}) \quad k \in E \quad (6.44)$$

其中

EA_m ：熱交換器 m 之熱傳面積

EEA_k ：熱交換網路中熱交換器 k 位置之熱傳面積

6.3.3 目標函數

此目標函數為最小化重整熱交換網路之總年度費用(Total Annual Cost, TAC), 包含了額外熱傳面積的費用、購置新熱交換器的固定費用、新管路的費用、移動熱交換器的費用、熱公用能源和冷公用能源的費用, 可由下式表示:

$$\begin{aligned}
 TAC = & C_{AA}^{EE} \sum_{k \in EE} AA_k + C_{AA}^{NE} \sum_{k \in NE} AA_k + C_{NE} \sum_{k \in NE} (a_i^k + a_j^k) / 2 + \\
 & C_{NP} \left(\sum_{(k,l) \in NP} (p_{k,l}^h + p_{k,l}^c) + \sum_{(k,exit) \in NP} (p_k^{h,exit} + p_k^{c,exit}) + \sum_{(s,k) \in NP} Y_s^k \right) \quad (6.45) \\
 & + C_{HU} \left(\sum_{i \in HU} \sum_{j \in CP} \sum_{k \in E} Q_{ijk} \right) + C_{CU} \left(\sum_{i \in HP} \sum_{j \in CU} \sum_{k \in E} Q_{ijk} \right) + C_{MOV} \sum_{k \in E} \sum_{l \in E} r_{k,l}
 \end{aligned}$$

其中

C_{AA}^{EE} : 現有熱交換器額外加入熱傳面積的費用

C_{AA}^{NE} : 新熱交換器熱傳面積的費用

C_{NE} : 新熱交換器的費用

C_{NP} : 新管路的費用

C_{MOV} : 移動熱交換器的費用

C_{HU} : 熱公用能源的費用

C_{CU} : 冷公用能源的費用

其目標函數詳細的費用資料將列出在表 6-1。

表 6-1 費用資料表

設備	費用(\$)
現有熱交換器額外加入熱傳面積	$\$1300 \times (AA_k)^{0.6} / \text{m}^2$
新熱交換器熱傳面積	$\$1000 \times (AA_k)^{0.6} / \text{m}^2$
新熱交換器固定費用	\$1000
新管路固定費用	\$100
移動熱交換器固定費用	\$500
公用能源	費用(\$)
熱公用能源費用	$\$110 / \text{kW} \times \text{yr}$
冷公用能源費用	$\$20 / \text{kW} \times \text{yr}$

6.4 不確定性重整熱交換網路最適化

進行熱交換網路最適化設計時，往往將物流之熱焓流量、溫度視為定值，而本研究首先利用現有的熱交換網路架構及熱交換網路中的數據資料，將吾人所要探討之不確定性熱焓流量和溫度參數納入加以考量重新設計，接著探討製程物流之熱焓流量及溫度條件大幅改變，且考慮了物流熱焓流量及溫度不確定性下設計出熱交換網路，其物流的出口溫度都會達到設定的目標。

根據上一節介紹之數學模式，熱交換網路重整最適化為一混整數非線性規劃問題(MINLP)，依據所建立的數學模式，採用遺傳演算法進行最適化，而遺傳演算法中所必須決定的參數包括有群族數目(N_p)，世代數目(Gen)，交配池數目($pool$)，交配機率(P_c)，交配分佈指數($?_c$)，突變機率(P_m)，突變分佈指數($?_m$)，其設定參數值為 $N_p = 600$ ， $Gen = 800$ ， $pool = N_p/2$ ， $P_c = 0.85$ ， $?_c = 10$ ， $P_m = 0.05$ ， $?_m = 10$ ，圖 6-2 為吾人處理含不確定性重整熱交換網路最適化流程圖。

6.4.1 現有熱交換網路加入不確定性參數之案例(Case 1)

吾人使用的熱交換網路架構取自於 Papalexandri and Pistikopoulos (1994)，如圖 6-3，包含了三個熱交換器，其中一個是加熱器，各物流之熱焓流量、溫度和其配對之總熱傳係數分別如表 6-2 和表 6-3，各熱交換器之熱傳面積如表 6-4。

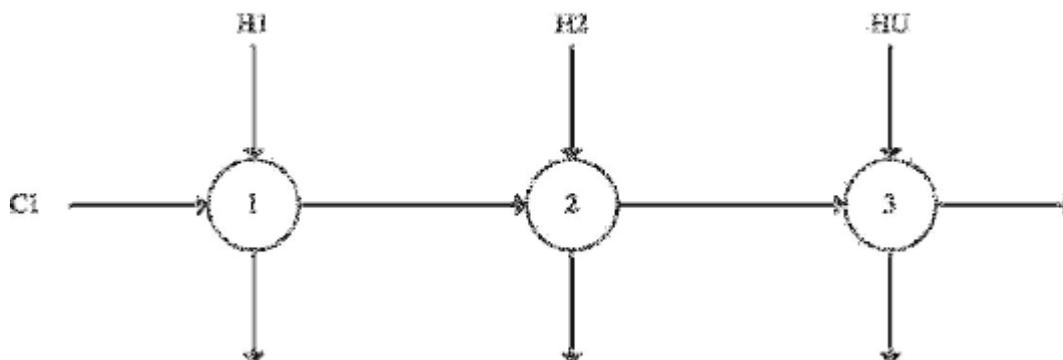


圖 6-3 現有熱交換網路架構圖

表 6-2 物流數據表

Stream	FCp (kW/)	T ⁱⁿ ()	T ^{target} ()
H1	30	180	120
H2	20	140	110
C1	60	45	140
HU		250	250
CU		30	40

表 6-3 各傳熱配對總熱傳係數表

Match	U(kW/m ²)	Match	U(kW/m ²)
H1-C1	0.1	H2-CU	0.1
H2-C1	0.1	HU-C1	0.2
H1-CU	0.1		

表 6-4 各現有熱交換器之熱傳面積

Exchanger	Area(m ²)
1	201.88
2	135.59
3	121.65

吾人考慮之不確定性參數為物流之熱焓流量及溫度，不確定性參數為高斯分布，設定之抽樣點數目為 100 個，不確定性參數之種類與分佈範圍如表 6-5。考慮不確定性參數進行熱交換網路最適化重整，吾人做了以下假設，得到的含不確定性熱交換網路最適化重整結果如圖 6-4 所示，總年度費用為 \$362,135，使用 AMD Anthlon 64 X2 3800+ dual core processor 2.01 GHz 耗費 CPU 7.03 小時。

1. 假設熱交換器 3 之熱端物流仍為熱公用能源。
2. 為了方便操作，不考慮物流的分流。
3. 根據狹點技術，吾人不考慮物流一開始進入新熱交換器進行換熱。
4. 假設熱交換器無法移動位置。
5. EMAT 設定為 10 。
6. 假設各物流之熱容 (heat capacity) 為一定值，且不考慮相變化。
7. 各傳熱配對之總熱傳係數都為定值。

表 6-5 不確定性參數

不確定性參數	平均值	偏差
H1 進料熱焓流量	30 (kW/)	± 3%(kW/)
H2 進料熱焓流量	20 (kW/)	± 3%(kW/)
C1 進料熱焓流量	60(kW/)	± 3%(kW/)
H1 進料溫度	180()	± 5
H2 進料溫度	140()	± 5
C1 進料溫度	45()	± 5

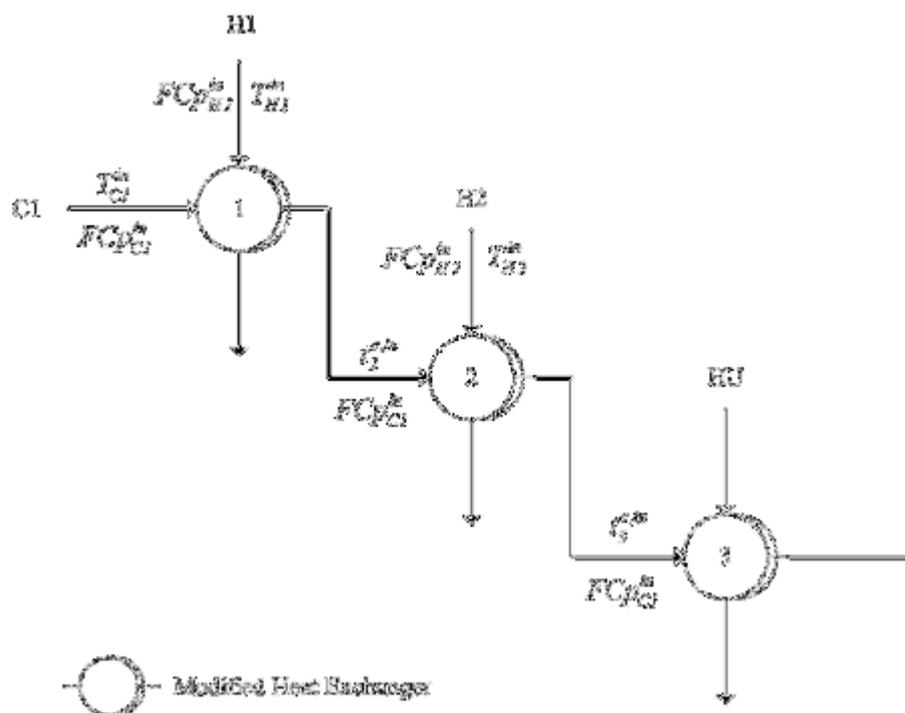


圖 6-4 含不確定性最適化重整熱交換網路架構圖(Case 1)

由於每一個不確定性參數抽樣點下，熱交換器熱負荷及熱傳面積都不同，如圖 6-5 顯示熱交換器 1 入口物流之溫度和熱焓流量不確定性參數抽樣點下所需熱負荷和所需熱傳面積的關係，圖 6-6 和圖 6-7 分別表示熱交換器 2 和熱交換器 3 的部份。不過為了滿足所有不確定性參數下熱負荷需求，熱交換器之熱傳面積必須選擇最大的，詳細熱傳面積資料如表 6-6 所示；然而對於熱負荷所需較小的抽樣點，如果將物流全部送入熱交換器，將會導致出口溫度太高或太低而達不到設定之目標溫度，因此必須在熱交換器的熱端或冷端管線上加上旁路裝置，藉由操作旁路來控制物流送入熱交換器的熱焓流量，使該物流之出口溫度達到設定之目標溫度，下節將會深入探討。

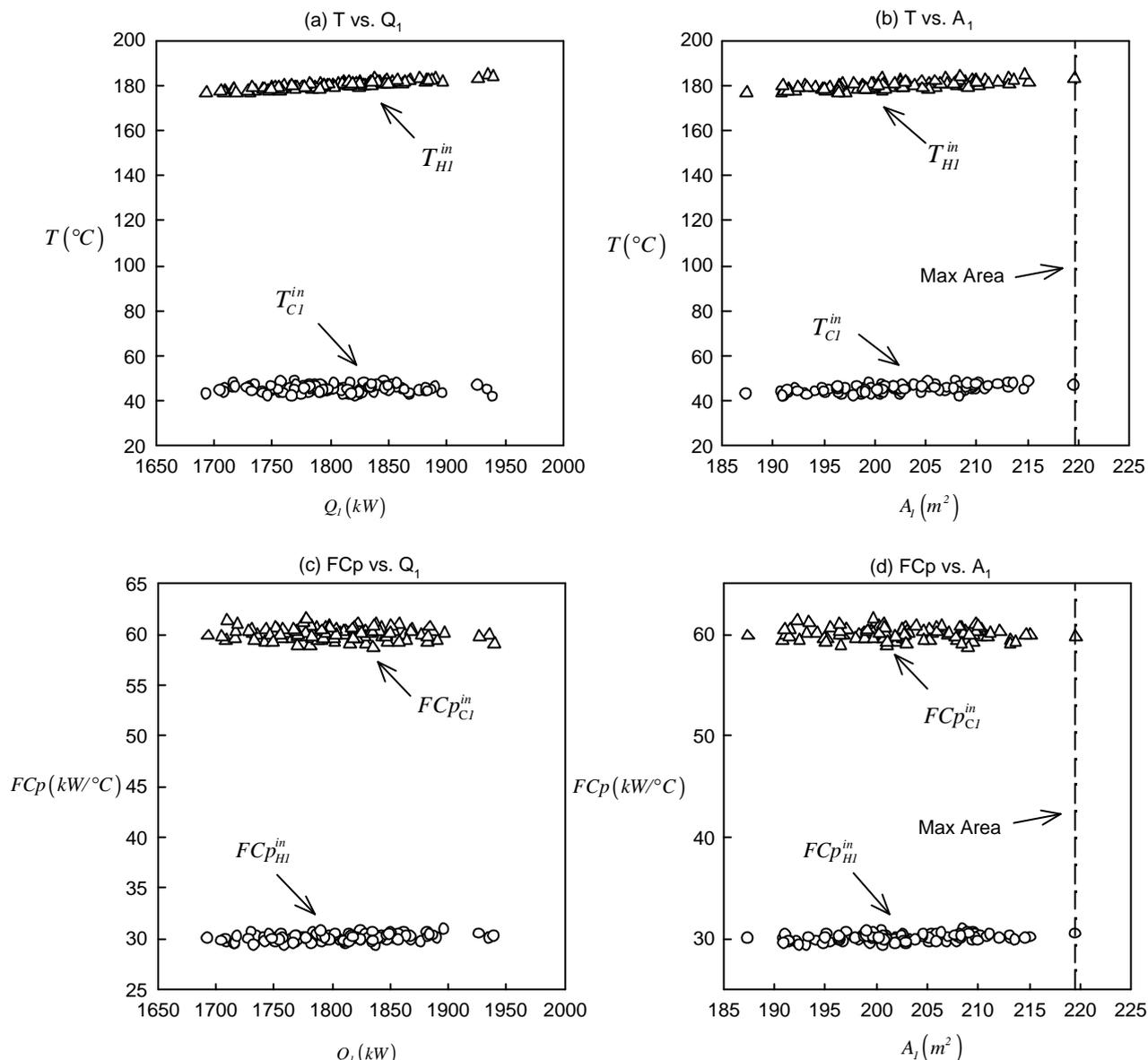


圖 6-5 不確定性參數下熱交換器 1 的模擬結果 (a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

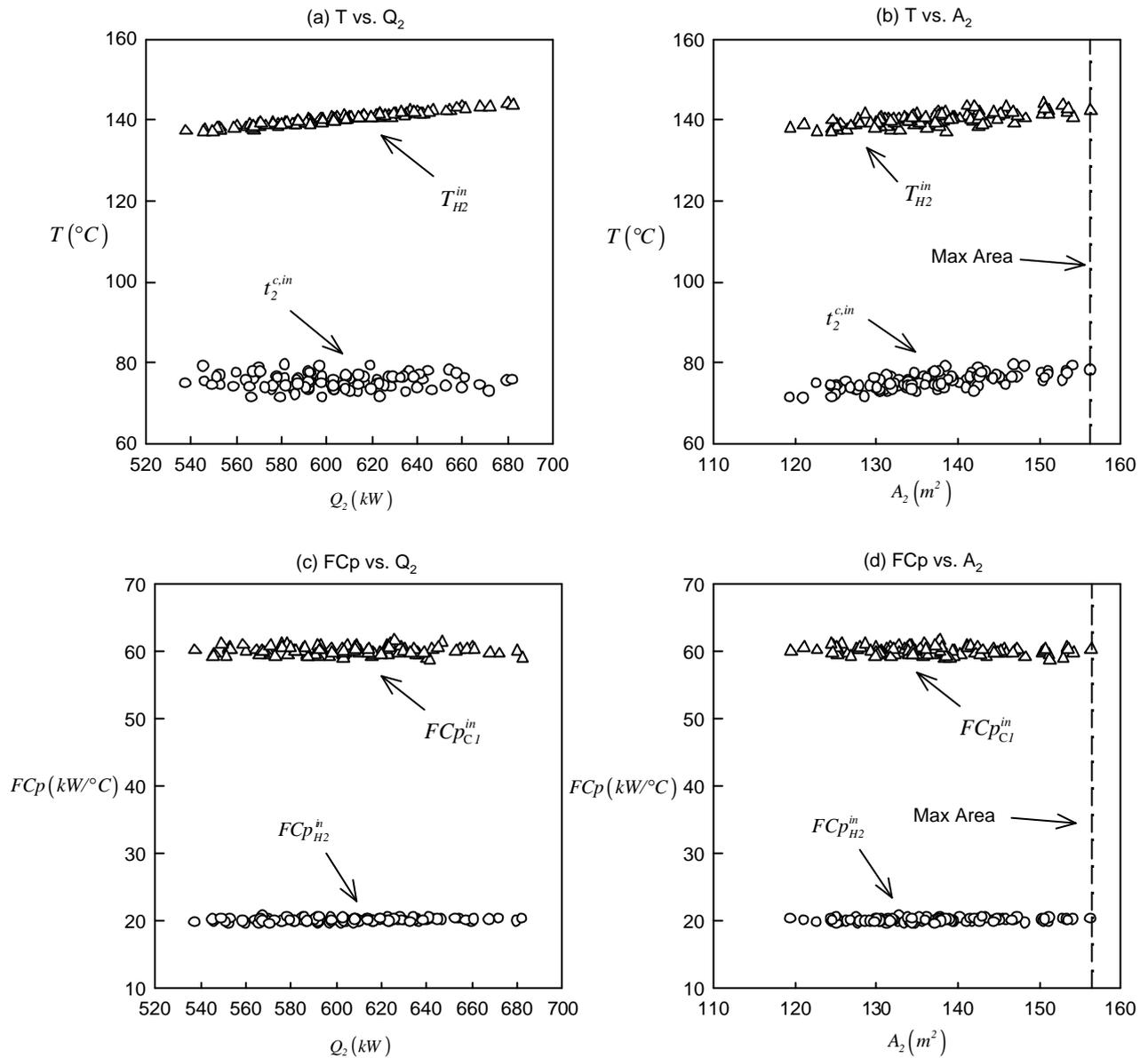


圖 6-6 不確定性參數下熱交換器 2 的模擬結果 (a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

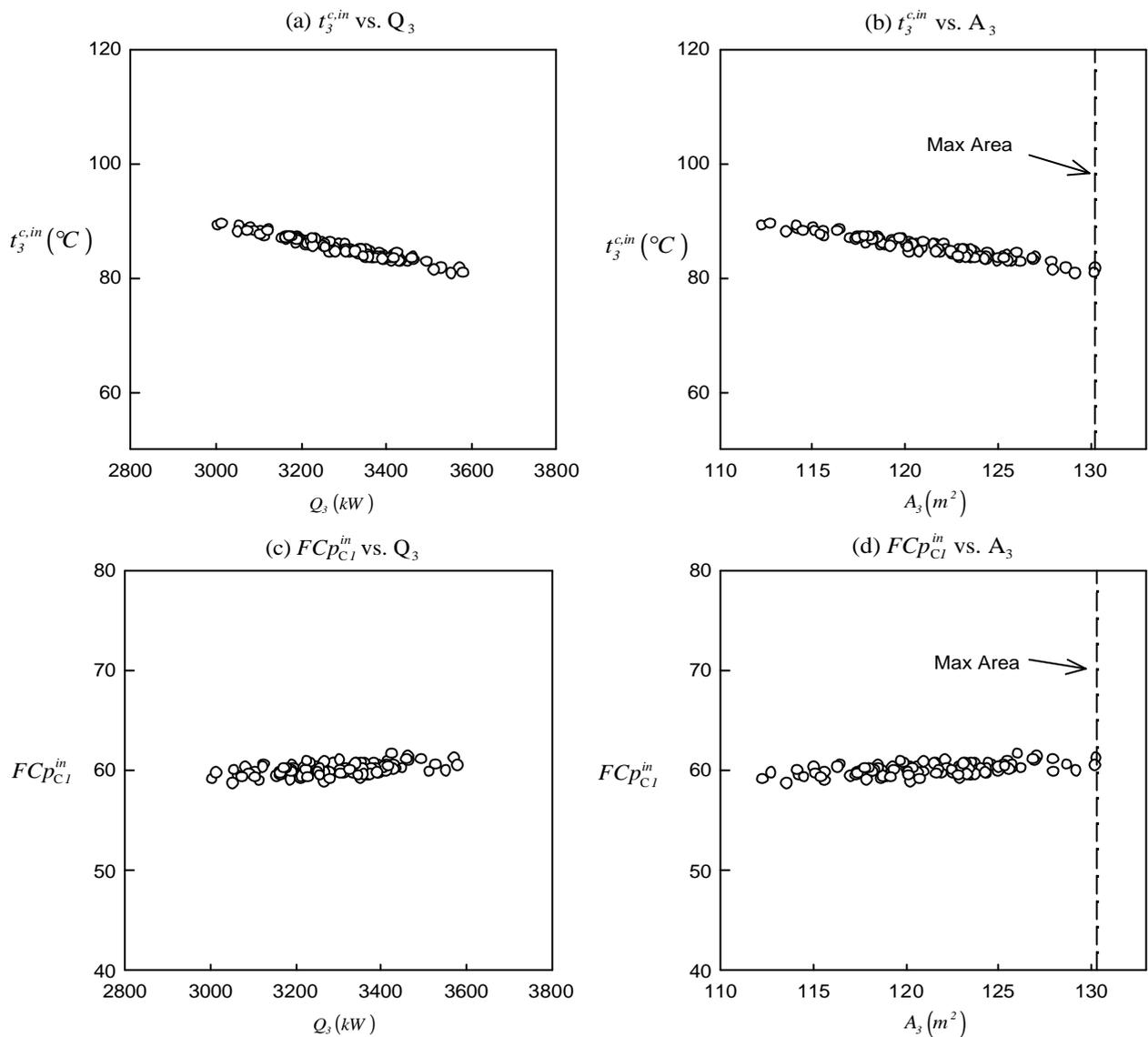


圖 6-7 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果 (a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

表 6-6 熱傳面積資料

Exchanger	Max. area needed (m ²)	Max. area added(m ²)
1	219.58	17.70
2	156.34	20.74
3	130.29	8.64

6.4.2 Case 1 之旁路(bypass)分析

對於各熱交換器熱傳面積之選擇，為所有不確定性參數抽樣點中，所需要的最大熱傳面積，針對所需熱負荷較低的不確定性參數抽樣點，若將物流全部送入熱交換器，會使得熱交換器出口溫度達不到設定之目標溫度，因此必須在管線上安裝旁路(bypass)，以調整物流進入熱交換器的流量，也就是可將一端的物流藉由旁路來分流，使之和熱交換器出口端物流混合後，達到設定之目標溫度。

以最適化熱交換網路架構圖中之熱交換器 1 為例，為了使物流 H1 的出口溫度控制在設定之目標溫度， T_{H1}^{target} ，旁路選擇在熱交換器的熱端上，藉由控制旁路來調整旁路分率(bypass fraction, b)，使該物流出口溫度達到設定之目標溫度，如圖 6-8，旁路分率的定義為通過旁路的熱焓流量和總熱焓流量的比值，如下式所示

$$b = \frac{FCp_{H1}^{bypass}}{FCp_{H1}} \quad (6.44)$$

其中：

FCp_{H1}^{bypass} ：熱物流 H1 流經旁路的熱焓流量

FCp_{H1} ：熱物流 H1 總熱焓流量

對於某一個特定熱端入口的熱焓流量和溫度，熱交換器的熱負荷不隨加入旁路而改變，此由下列式子導証。

在無安裝旁路情形下，熱交換器 1 熱負荷如下：

$$Q_1 = FCp_{H1} \times (T_{H1}^{in} - T_{H1}^{target}) \quad (6.46)$$

其中

Q_1 ：熱交換器 1 的熱負荷

在有安裝旁路情形下，熱交換器 1 熱負荷如下：

$$Q_1 = FCp_{H1} \times (1-b) \times (T_{H1}^{in} - t_1^{h,out}) \quad (6.47)$$

其中

$t_1^{h,out}$: 熱交換器 1 熱端出口溫度

又目標溫度為一定值，所以藉由能量平衡可得熱交換器熱端的出口溫度如下表示：

$$t_1^{h,out} = \frac{T_{HI}^{target} - bT_{HI}^{in}}{(1-b)} \quad (6.48)$$

將(6.47)式代入(6.46)式整理後可得(6.45)式，故熱交換器冷端出口溫度不會隨著加入旁路而有所改變。

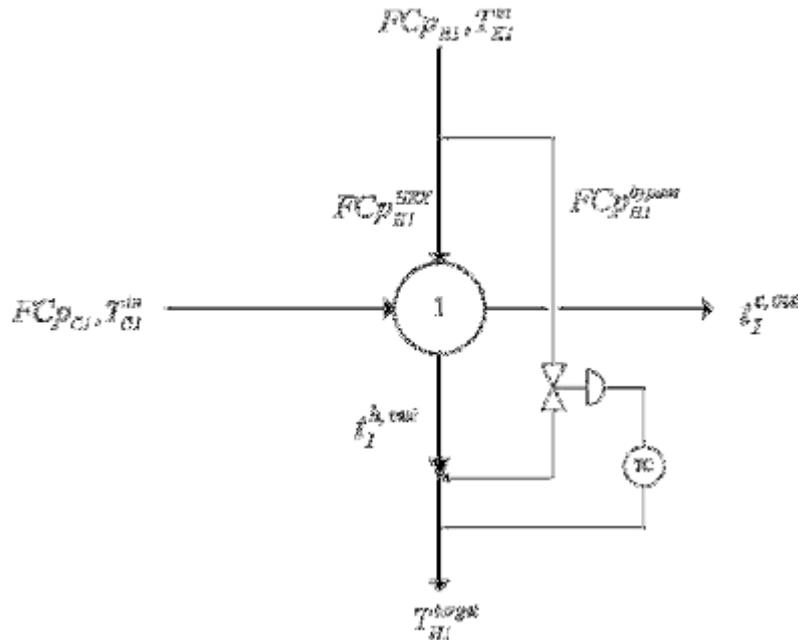


圖 6-8 熱交換器 1 加上旁路之示意圖

熱交換器面積已選擇所有不確定性參數抽樣點下，所需熱傳面積的最大值，吾人利用其旁路，多出的自由度來調整其熱負荷，亦即利用旁路將物流分流，再與熱交換器出口的物流混合後，達到設定之目標溫度，因此隨著抽樣點的不同，旁路分率不同；而旁路安裝在熱端或冷端，不會影響其冷端的出口溫度分布，因此不會影響到下一個熱

交換器的熱負荷及熱傳面積，圖 6-9 為考慮不確定性參數下最適化熱交換網路圖，在此吾人熱交換器 1 和熱交換器 2 之旁路都選擇安裝在熱交換器的熱端，直接控制熱物流的出口溫度，使之達到設定之目標，而熱交換器 3 是加熱器(Heater)，對於不確定性參數抽樣點下所需熱負荷的不同，直接控制熱公用能源流量就可以處理，如圖 6-10 顯示物流流經熱交換器 1 和熱交換器 2 的溫度和熱焓流量不確定性參數抽樣點下的旁路分率。

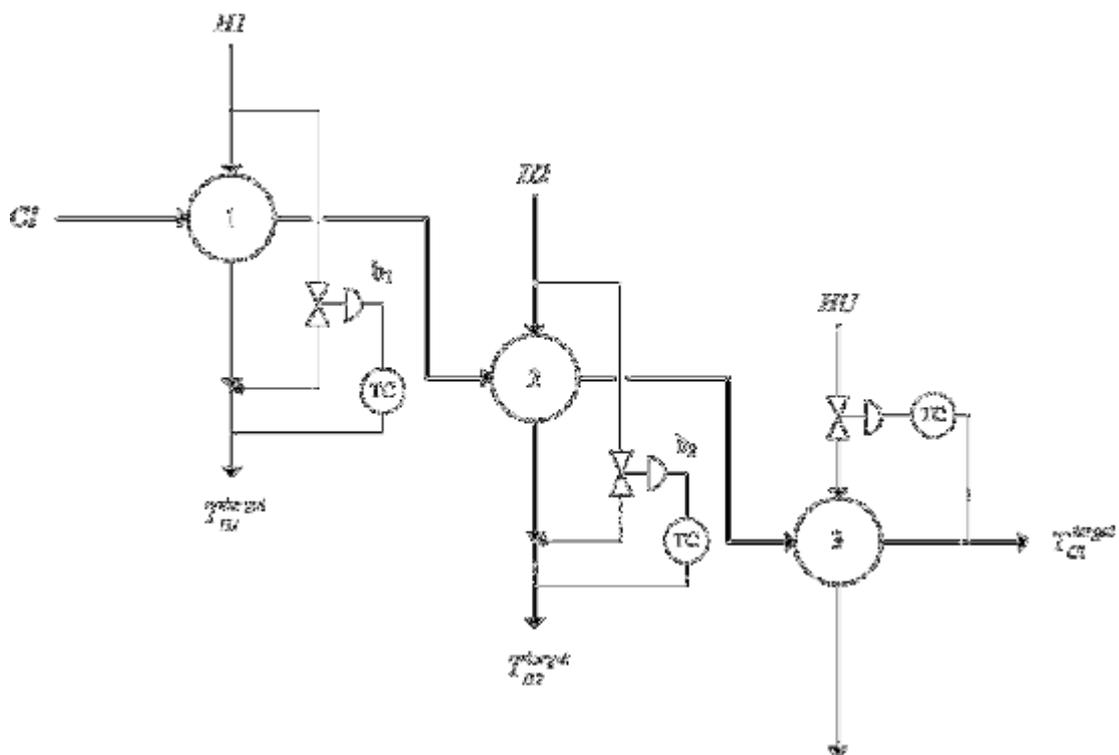


圖 6-9 含不確定性最適化重整熱交換網路圖

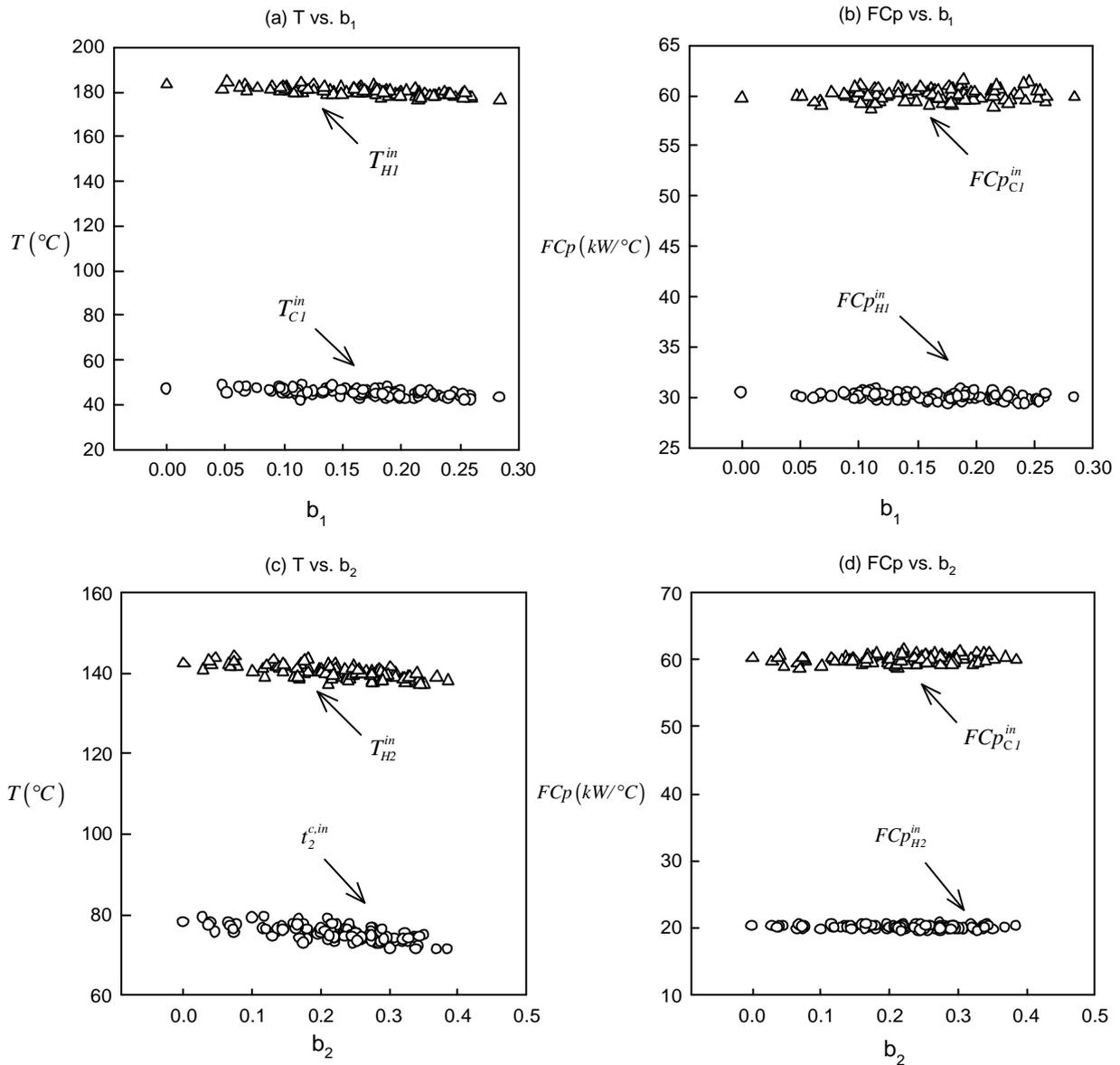


圖 6-10 不確定性參數下熱交換器 1 和熱交換器 2 之模擬結果。(a) 流經熱交換器 1 溫度為不確定性參數下之旁路分率。(b) 流經熱交換器 1 熱焓流量為不確定性參數下之旁路分率。(c) 流經熱交換器 2 溫度為不確定性參數之旁路分率。(d) 流經熱交換器 2 熱焓流量為不確定性參數下之旁路分率。

6.4.3 製程條件顯著改變之案例(Case 2)

依據 6.4.1 節圖 6-3 的熱交換網路架構，吾人考慮到製程的改變，導致物流的熱焓流量、溫度和原先的條件不同，如表 6-7 表示該製程物流的熱焓流量和溫度，配對的總熱傳係數如表 6-8，各熱交換器之現有熱傳面積如表 6-4。

表 6-7 物流數據表

Stream	FCp (kW/)	T ⁱⁿ ()	T ^{target} ()
H1	40	180	90
H2	35	125	80
C1	35	55	210
HU		250	250
CU		30	40

表 6-8 各配對總熱傳係數表

Match	U(kw/m ²)	Match	U(kw/m ²)
H1-C1	0.2	H2-CU	0.1
H2-C1	0.2	HU-C1	0.2
H1-CU	0.1		

在尚未考慮不確定性參數得到的熱交換網路最適化重整結果如圖 6-10 所示，其網路包含了新管路及新熱交換器，總年度費用為 \$274,953，使用 AMD Anthlon 64 X2 3800+ dual core processor 2.01 GHz 耗費 CPU 5.18 小時，各熱交換器之所需熱傳面積及熱負荷如表 6-9。

表 6-9 熱傳面積及熱負荷資料

Exchanger	Area needed(m2)	Heat duty(kW)	Area added(m2)
1	315	1575	113.12
2	880.24	2450	744.64
3	121.34	1400	0
4	166.79	1150	166.79

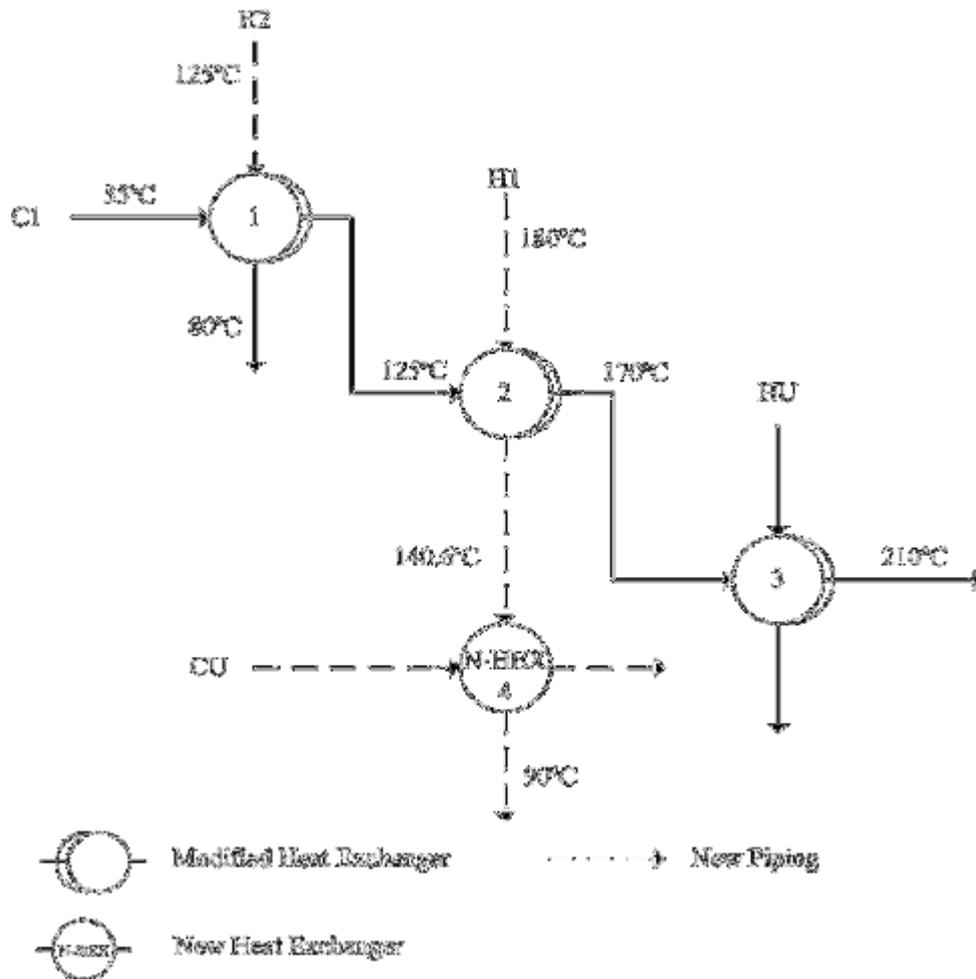


圖 6-10 確定性最適化熱交換網路架構圖 (Case 2)

接著吾人考慮製程物流之不確定性熱焓流量和溫度參數，進行熱交換網路最適化重整，其不確定性因素之種類與分佈範圍如表 6-10，得到的熱交換網路最適化重整結果如圖 6-11，總年度費用為 \$296,737，使用 AMD Anthlon 64 X2 3800+ dual core processor 2.01 GHz 耗費 CPU 7.36 小時。

根據 6.4.1 節所述，各抽樣點下各熱交換器所需熱負荷和熱傳面積不同，如圖 6-12 顯示熱交換器 1 入口物流之溫度和熱焓流量不確定性參數抽樣點下所需熱負荷和所需熱傳面積的關係，圖 6-13、圖 6-14 和圖 6-15 分別表示熱交換器 2 熱交換器 3 和熱交換器 4 的部份，而各熱交換器設計之熱傳面積，為所有抽樣點下所需的最大熱傳面

積，如表 6-11，而針對所需熱負荷較低的抽樣點，必須藉由在熱交換器的熱端管路或冷端管路上安裝旁路裝置，藉由操作旁路使得物流之出口溫度達到設定之目標，其最適化熱交換網路之旁路分析結果如下節。

表 6-10 不確定性參數分佈

不確定性參數	平均值	偏差
H1 進料熱焓流量	40 (kW/)	$\pm 3\%$ (kW/)
H2 進料熱焓流量	35 (kW/)	$\pm 3\%$ (kW/)
C1 進料熱焓流量	35(kW/)	$\pm 3\%$ (kW/)
H1 進料溫度	180()	± 5
H2 進料溫度	125()	± 5
C1 進料溫度	45()	± 5

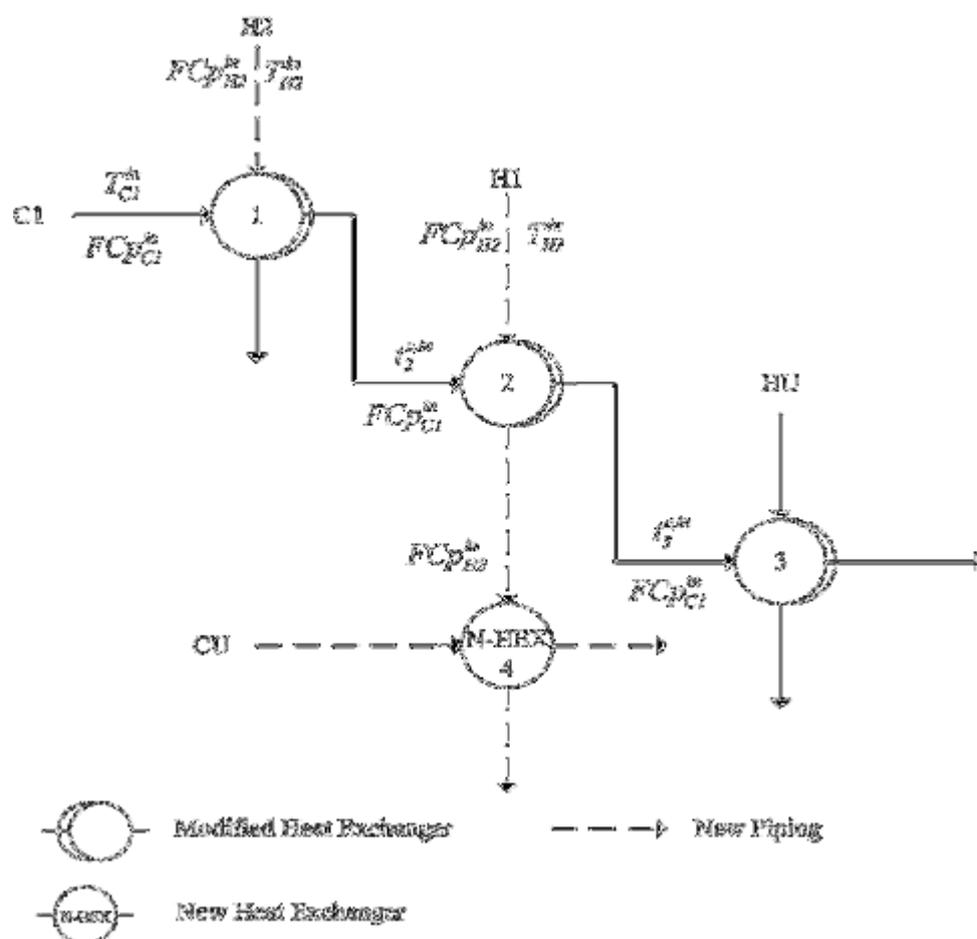


圖 6-11 含不確定性最適化重整熱交換網路架構圖(Case 2)

表 6-11 熱傳面積資料

Exchanger	Max. area needed (m ²)	Max. area added(m ²)
1	375.53	173.65
2	772.21	636.61
3	150.28	28.63
4	198.3	198.3

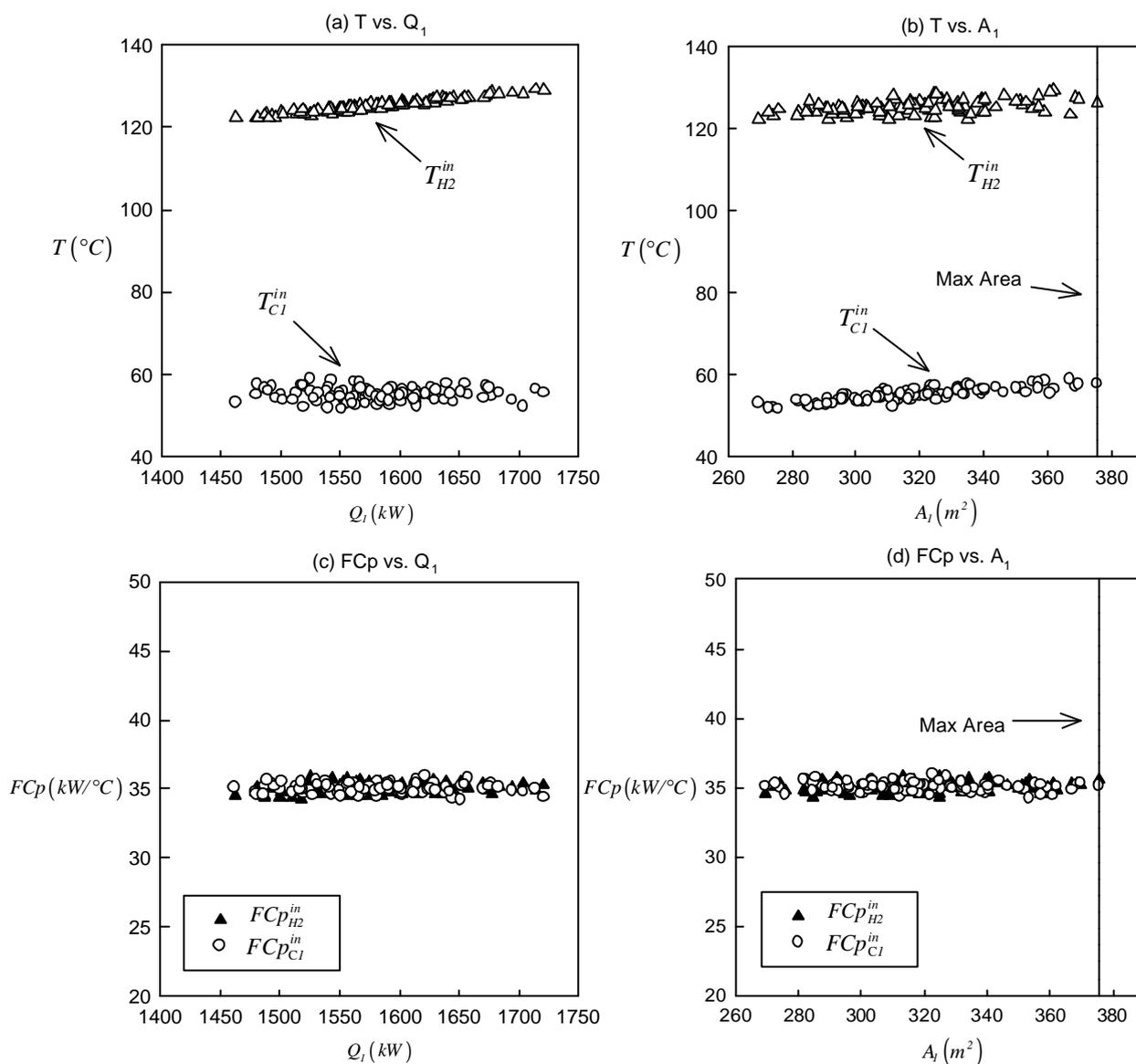


圖 6-12 不確定性參數下熱交換器 1 的模擬結果。(a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

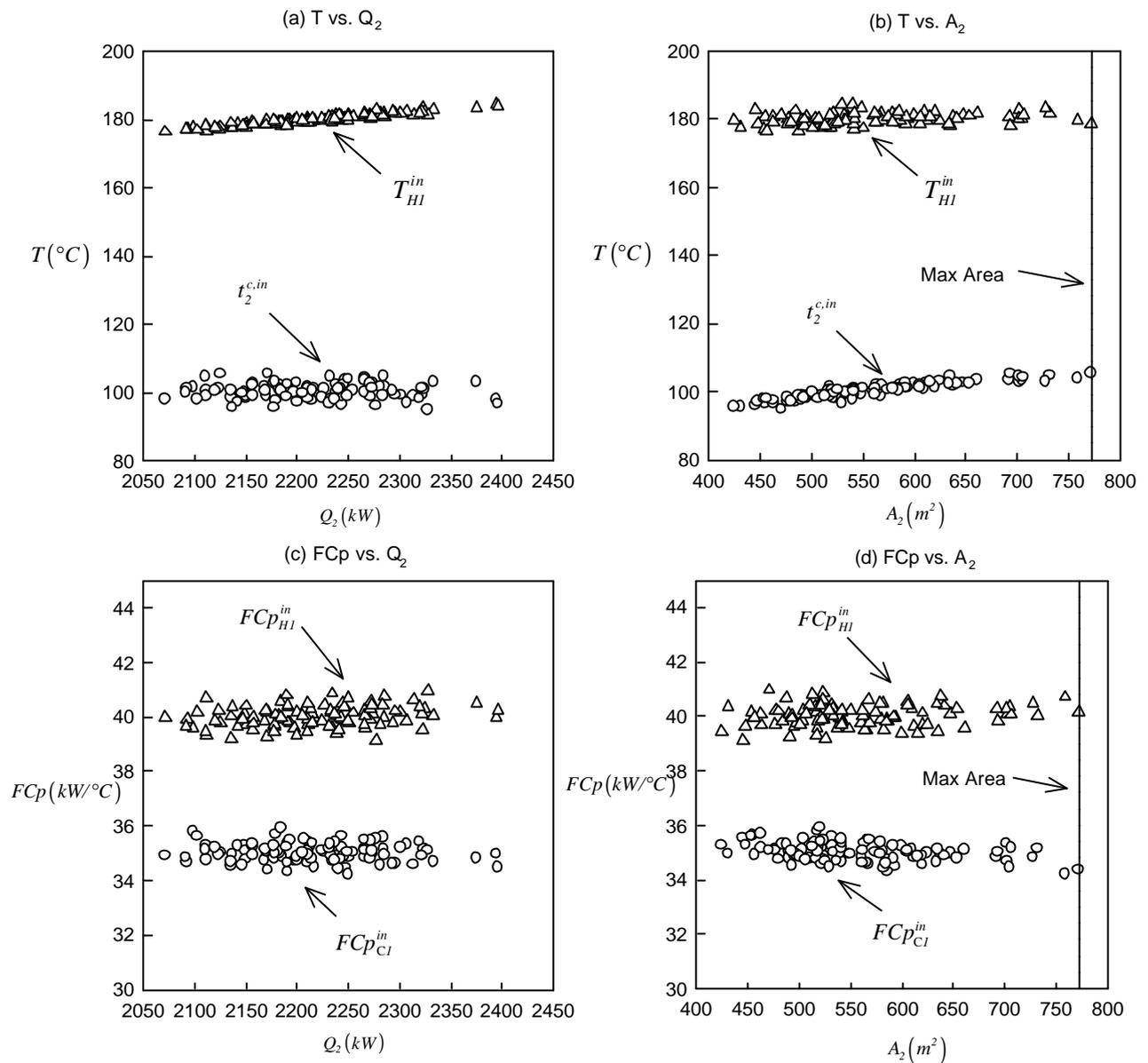


圖 6-13 不確定性參數下熱交換器 2 的模擬結果。(a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

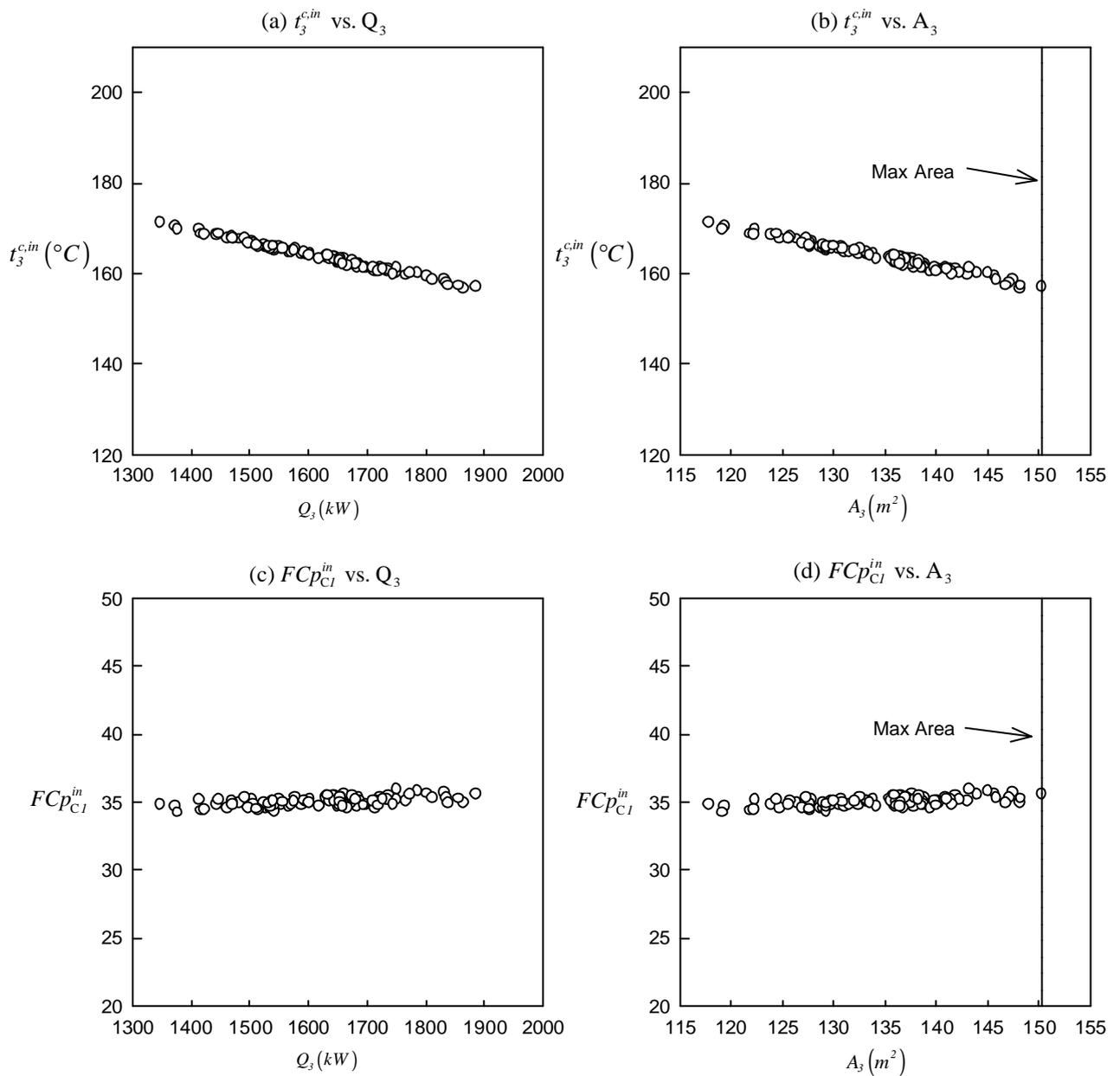


圖 6-14 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果。(a) 在不確定溫度參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性溫度參數下所需熱傳面積。(c) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(d) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

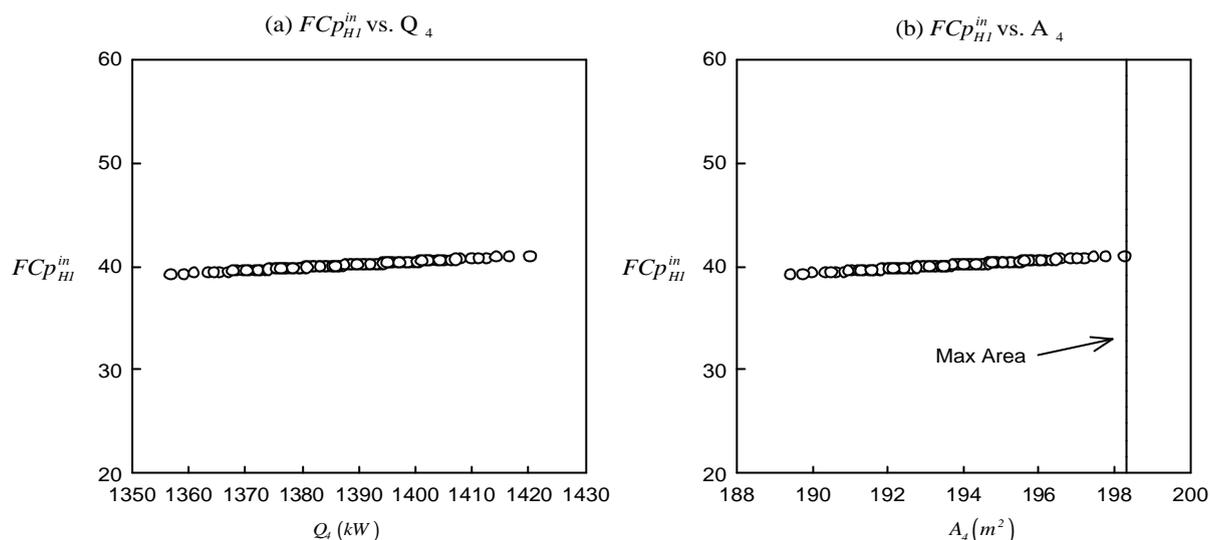


圖 6-15 不確定性參數下熱交換器 3 的模擬結果。(a) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱負荷。(b) 在不確定性熱焓流量參數下所需熱傳面積。

6.4.4 Case 2 之旁路(bypass)分析

如 6.4.2 節所述，各熱交換器熱傳面積之選擇，為考慮所有不確定性參數下所需要的最大熱傳面積，故對於所需熱負荷較低的需求情況時，必須藉由旁路調整進入熱交換器的流量，使之達到設定之溫度。如圖 6-16 為考慮不確定性下最適化熱交換網路圖，在熱交換器 2 的部份，模擬的結果為熱端出口的溫度為一定值，熱交換器 2 冷端出口溫度乃為一溫度分布，因此必須在熱交換器 2 的熱端或冷端管線上安裝旁路，在此吾人安裝在熱端的管線上，來調整其進入熱交換器的流量，使熱交換器 2 熱端出口的溫度為一定值，不過因為熱交換器 2 出口的熱焓流量仍為非定值之一熱焓流量分布，因此熱交換器 4 仍需要控制冷公用能源的流量，使熱物流 H1 的出口溫度達到設定之目標溫度，而熱交換器 3 的部份則須控制熱公用能源的流量，來處理進入熱交換器 3 的冷物流所帶來之不確定性參數，圖 6-17 顯示物流流經熱交換器 1 和熱交換器 2 的溫度和熱焓流量不確定性參數抽樣點下的旁路分率。

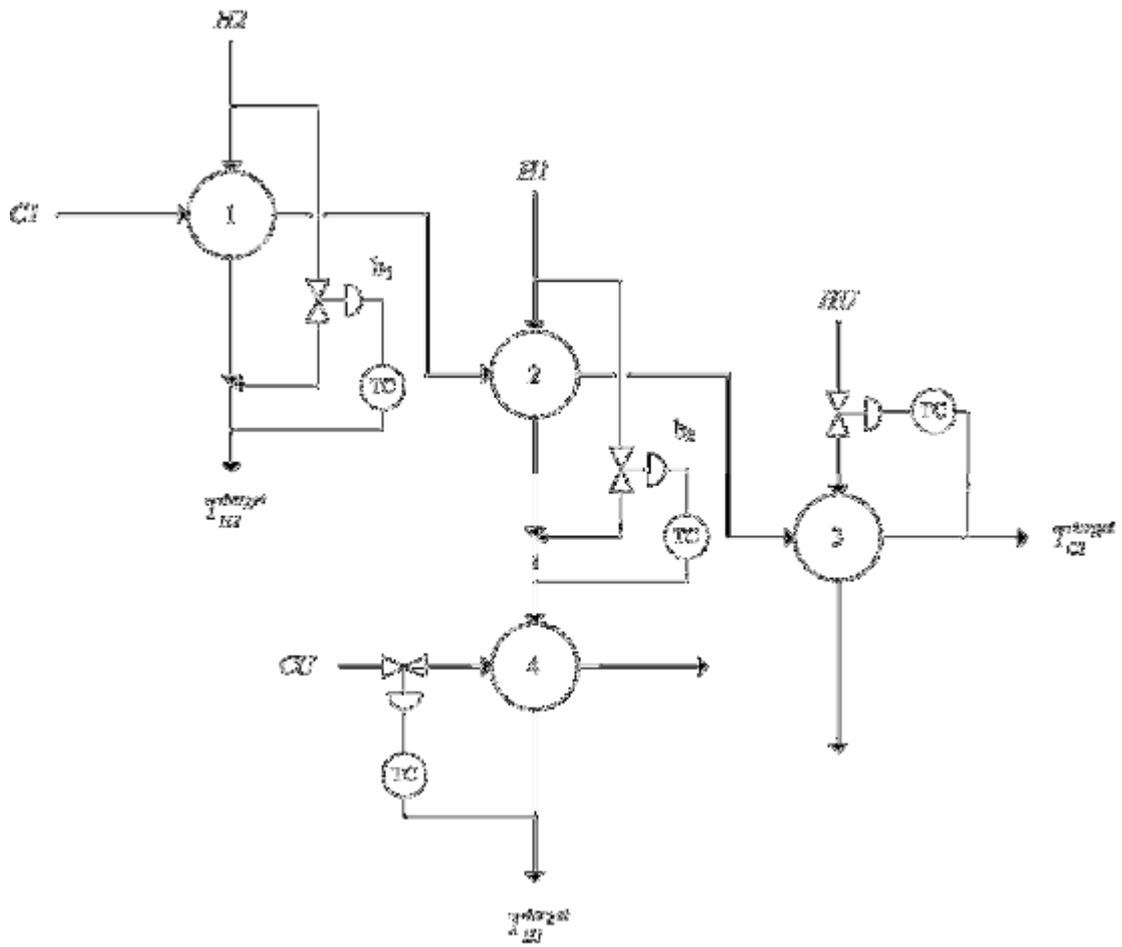


圖 6-16 含不確定性最適化重整熱交換網路圖

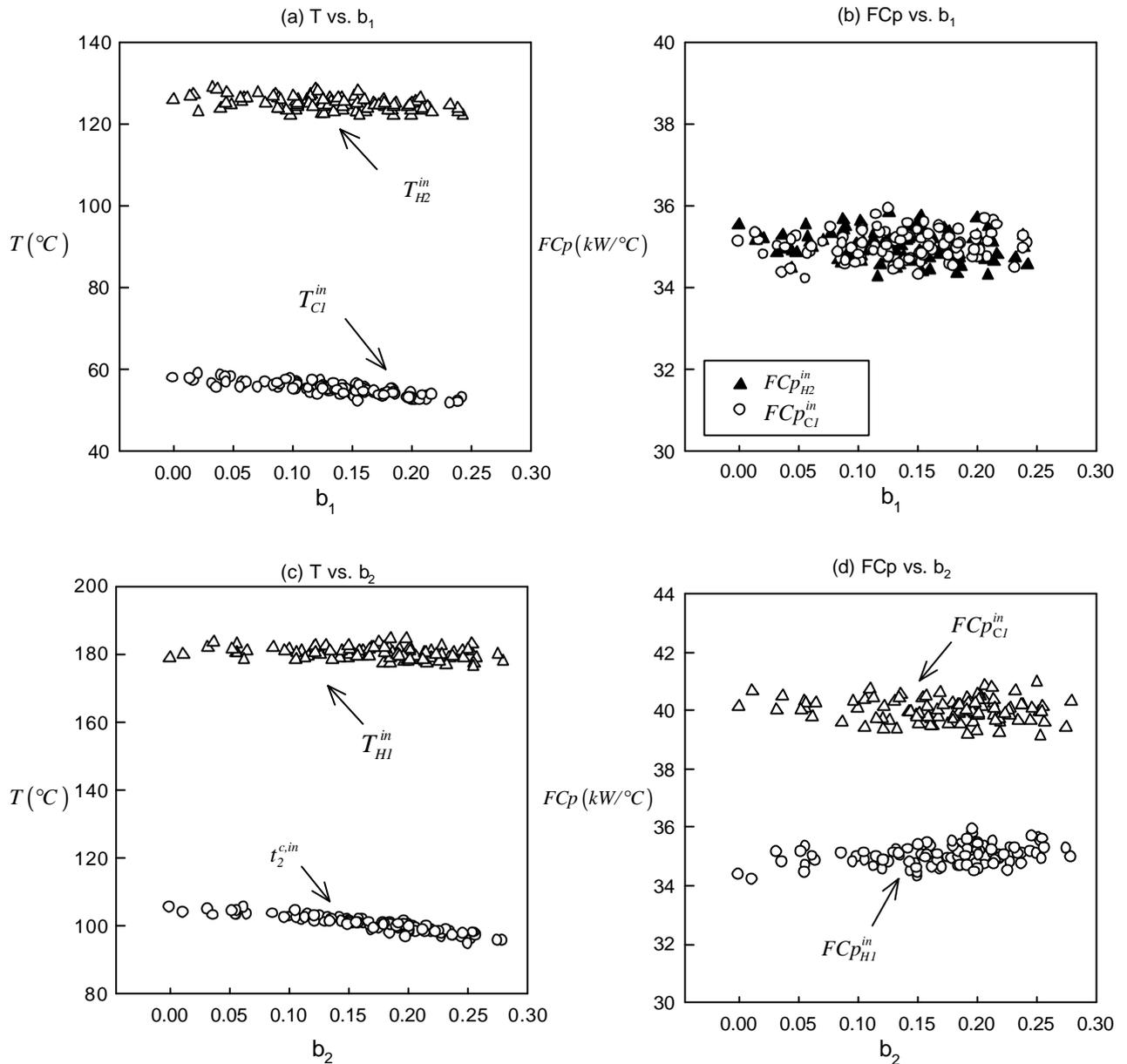


圖 6-17 不確定性參數下熱交換器 1 和熱交換器 2 之模擬結果。(a) 流經熱交換器 1 溫度為不確定性參數下之旁路分率。(b) 流經熱交換器 1 熱焓流量為不確定性參數下之旁路分率。(c) 流經熱交換器 2 溫度為不確定性參數之旁路分率。(d) 流經熱交換器 2 熱焓流量為不確定性參數下之旁路分率。

6.5 結果討論

1. 在 Case 1 現有熱交換網路中，吾人考慮了各製程物流熱焓流量和溫度之不確定性，利用遺傳演算法進行熱交換網路最適化重整，所得之含不確定性最適化熱交換網路和現有的熱交換網路相同，其原因是其不確定性只在平均值附近變動，對於熱交換網路超架構中，若選擇使用新的熱交換器或者新管線來處理不確定性所帶來之影響，其對於吾人之目標函數(TAC)而言是較不利的，因此最適化結果選擇增加各熱交換器之熱傳面積；吾人同時也考慮到操作面，因為針對熱負荷較低需求情況時，可藉由旁路來調節其進入熱交換器的流量，使物流即使在不確定性的條件下仍能達到設定之目標。
2. 在 Case 2 中，吾人利用了 Case 1 現有的熱交換網路及各熱交換器之現有熱傳面積，考慮到製程條件之顯著改變，先進行確定性熱交換網路之最適化重整，所得之最適化熱交換網路如圖 6-10，其中包含了新管線及新熱交換器，使用新熱交換器的原因可能為熱交換器最小趨近溫度($EMAT=10^{\circ}C$)的限制式，也就是熱交換器 2 的部分不能再提供更多的熱負荷，因其會導致熱交換器 2 熱物流入口溫度與冷物流出口溫度差小於吾人設定之最小趨近溫度 $EMAT$ ，所以必須使用到新熱交換器來提供熱負荷。
3. 在 Case 2 中，探討製程條件顯著改變後之確定性熱交換網路最適化重整後，吾人接著考慮到各製程物流熱焓流量和溫度的不確定性，所得到的含不確定性之最適化熱交換重整網路，和確定性熱交換重整網路是相同的，可能原因為吾人探討的問題為二個製程熱物流、一個製程冷物流，是一個規模較小的例子，但是總年度費用為\$296,737，較確定性的總年度費用\$274,953 為高，此乃因在

不確性下各熱交換器之設計熱傳面積都比確定性案例所需要的大；最適化的結果，網路中熱交換器 2 冷熱流兩端出口均送入至下一個熱交換器，惟由於熱交換器 2 之入口端均含不確定性參數，必定要有一出口端溫度為設計變數，最後模擬結果選擇在熱端出口口的溫度為設計變數，冷端出口溫度為狀態變數，因此在操作方面，也必須在熱交換器 2 的管線上安裝旁路，來處理熱負荷較小的需求情況，使之熱交換器 2 熱端物流，進入下一個熱交換器的溫度為一定值，在熱交換器 4 的部份，則因尚有熱焓流量所帶來之不確定性，所以可藉由控制冷公用能源的流量使之達到吾人所設定之目標溫度。

4. 熱交換器熱傳面積計算式為一熱焓流量和溫度之非線性式，由吾人所作不確定性熱焓流量和溫度對熱傳面積之關係圖，如圖 6-5，可知道最大熱傳面積不是出現在熱焓流量和溫度的最大值或最小值，由此可知單獨探討不確定性參數之極點(extreme points)進行最適化是不恰當的。
5. 在熱交換網路最適化重整的文獻中，表 6-12，絕大部分都將製程熱焓流量和溫度視為一定值，而忽略掉其不確定性所帶來的影響，而使得製程變的不可行而無法達到設定之目標，而吾人探討了熱焓流量和溫度不確定性所帶來對製程的影響，和提出含不確定性熱交換網路最適化重整之方法，解決了不確定性所帶來之影響。

表 6-12 HEN 重整文獻

Other works	Pinch	MP-seq.	MP-simul.	Objective	Uncertainty	Superstructure	Features
Tjoe and Linnhoff (1986)	?			Min cost of utilities			based on user's heuristics
Ciric and Floudas (1989)		?		Min TAC		?	proposed a two-stage strategy
Ciric and Floudas (1990)			?	Min TAC		?	account for pressure drop and varying heat-transfer coefficients
Yee and Grossmann (1991)		?		Min TAC		?	a two-stage retrofit approach, in the first stage involves an economic evaluation, in the second stage, a superstructure is constructed and a MINLP formulation solved for determining the retrofit design.
Papalexandri and Pistikopoulos (1993)				Min TAC	?	?	multiperiod MINLP retrofit model to improve HEN's flexibility
Papalexandri and Pistikopoulos (1994)			?	Min TAC	?	?	address HEN with flexibility and structural controllability requirements
Kovabvc and Glavibvc (1995)	?	?		Min cost of utilities			combine thermodynamic and algorithm approach
Abbas, et al. (1999)	?			Min TAC			use constraint logic programming(CLP)
Asante and Zhu (1997)	?	?		Min cost of utilities and additional surface area			user interaction
Athier, et al. (1998)		?		Min TAC			structure modifications for iteratively HEN is done
Briones and Kokossis (1999)		?		Min TAC			trade-offs among energy, units, modifications, and heat transfer area
Nie and Zhu (1999)		?		Min TAC			account for pressure drop
Ma, et al. (2000)		?		Min TAC		?	inclusion of constant approach temperature(CAT) model and MINLP model
Zhang and Zhu (2000)			?	Min cost of utilities			exploit synergetic interactions between process changes and HEN modifications.
Varbanov and Klemebvs (2000)	?			Max heat recovery			simple heuristic rules based systematic approach
Silva and Zemp (2000)		?		Min additional area			account for distribution of heat-transfer area and pressure drop
Sorsak and Kravanja (2004)			?	Min TAC		?	account for different exchanger types
Ponce-Ortega, et al. (2008)			?	Min TAC		?	account for isothermal process streams exchanging latent heat

Note:

MP-seq. : Mathematical programming-sequential approach

MP-simul. : Mathematical programming-simultaneous approach

第七章 結論與未來展望

7.1 結論

本研究在第一個部份以 MATLAB 程式語言建構混整數非線性規劃(MINLP)之熱交換網路超架構數學模式，並以遺傳演算法處理熱交換網路最適化重整問題，並採用兩階段的方式，探討含不確定性的問題，第一階段，在外環路決定設計變數，第二階段，在內環路中求得狀態變數，並配合利用漢姆斯里序列(HSS)抽樣方法處理不確定性參數，進而求得目標函數期望值。

對於吾人所探討的案例中，可以發現當製程物流含有不確定性之入口熱焓流量和入口溫度時，會造成熱交換器熱負荷的改變，而所需要的公用能源也隨之改變，除了造成這些操作成本的增加外，也可能造成設備成本的增加，例如新熱交換器和額外加入熱傳面積的費用等。

熱交換網路最適化重整問題可分為設計面和操作面，當得到含不確定性最適化熱交換重整網路設計後，對於製程物流入口熱焓流量和入口溫度的不確定性，會造成所需熱負荷的改變，所以必須在熱交換器之熱端管線或冷端管線上加裝旁路(bypass)來控制進入熱交換器的熱焓流量，或者是直接控制公用能源的熱焓流量，使的物流出口溫度達到設定之目標。

本研究第二個部份則首先改良了官政銳(2008)利用 NRTL 模式預測過 PM-PMA 系統之剩焓值的部分，改採用 Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) 狀態方程式，並且結合 Huron-Vidal-Orbey-Sandler (HVOS) 混合律，來預測過剩焓值的部份，並利用遺傳演算法企圖尋找出一組熱力學參數，可同時擬合汽

液相平衡數據及過剩焓值數據，最後迴歸有較佳的結果，也就是整合出一組熱力學參數可同時表示汽液相平衡數據及過剩焓值數據，吾人同時亦挑選了 chloroform/tetrahydrofuran 系統和 benzene/cyclohexane 系統，針對上述熱力學性質，搜尋其代表系統之熱力學參數，所得之結果都還不錯。

7.2 未來展望

針對含不確定性之熱交換網路最適化重整設計中，吾人提出下列幾點建議可供後續研究探討參考：

1. 本論文只探討製程物流之入口熱焓流量和入口溫度不確定性參數，而未考量到公用能源和總熱傳係數等之不確定性參數，在往後之研究可將這些不確定性參數考量進去，藉此得到設計更周詳之熱交換網路。
2. 水和能源在化工製程中是很重要的部份，故往後之研究可同時將製程水網路和熱交換網路結合進行最適化探討，並將製程中可能之不確定性參數納入考量，進行含不確定性之最適化。
3. 本論文所使用的超架構為四個熱交換器的超架構，如果要擴展至較多熱交換器之超架構，會導致整數變數和連續變數變多，使得遺傳演算法在熱交換網路架構上難以收斂，故可朝著使用新方法或新超架構來解決這方面的問題。

在整合熱力學參數的部份，吾人提出下列幾點建議：

1. 在本研究中僅探討汽液相平衡及過剩焓值的部份，吾人建議可將過剩體積(excess volume)和過剩熱容(excess heat capacity)一併列入探討範疇，以擴大熱力學模式之應用範圍。
2. 在預測汽液相平衡數據和過剩焓值部份，吾人建議可嘗試其他

狀態方程式(如 Soave-Redlich-Kwong 模式)，再配合其他混合律來預測之，或可得到更佳之結果。

參考文獻

Athier, G., P. Floquet, L. Pibouleau, and S. Domenech, "A mixer method for retrofitting heat-exchanger networks," *Comp. Chem. Eng.*, **1998**, 22, S505-S511. (Suppl.)

Abbass, H. A., G. A. Wiggins, R. Lakshmanan, and W. Morton, "Heat exchanger network retrofit via constraint logic programming," *Comp. Chem. Eng.*, **1999**, 23, S129-S132. (Suppl.)

Adachi, Y. and H. Sugie, "A new mixing rule-modified conventional mixing rule," *Fluid Phase Equili.*, **1986**, 28 (2), 103-118.

Asante, N. D. K. and X. X. Zhu, "An automated and interactive approach for heat exchanger network retrofit," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 75 (3), 349-360.

Briones, A. and A. C. Kokossis, "Hypertargets: A conceptual programming approach for the optimization of industrial heat exchanger networks- .Grassroots design and network complexity," *Chem. Ind. Sci.*, **1999**, 54 (4), 519-539.

Briones, A. and A. C. Kokossis, "Hypertargets: A conceptual programming approach for the optimization of industrial heat exchanger networks- .Retrofit design," *Chem. Ind. Sci.*, **1999**, 54 (4), 519-539.

Bjork, K. M. and R. Nordman, "Solving large-scale retrofit heat exchanger network synthesis problems with mathematical optimization methods," *Chem. Eng. Process.*, **2005**, 44 (8), 869-876.

Ciric, A. R. and C. A. Floudas, "A retrofit approach for heat exchanger networks," *Comp. Chem. Eng.*, **1989**, 13 (6), 703-715.

Ciric, A. R. and C. A. Floudas, "A mixed integer nonlinear programming model for retrofitting heat-exchanger-networks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 239-251.

Carlsson, A., P. Franck, and T. Berntsson, "Design better heat exchanger network retrofits," *Chem. Eng. Prog.*, **1993**, 89 (3), 87-96.

Conti, G., P. Gianni, M. Tramati, L. Lepori, and E. Matteoli, "Excess molar enthalpies and excess molar heat capacities of (chloroform + tetrahydrofuran + cyclohexane) at the temperature 298.15K," *App. Therm. Eng.*, **1997**, 29 (8), 865-877.

Colberg, R. D. and M. Morari, "Area and capital cost targets for heat exchanger network synthesis with constrained matches and unequal heat transfer coefficients," *Comp. Chem. Eng.*, **1990**, 14 (1), 1-22.

Djordjevic, B. D., M. L. Kijevcanin, and S. P. Šerbanovic, "Simultaneous presentation of VLE, H^E and c_p^E by the PRSV equation of state with the modified van der waals one-fluid and huron-vidal-orbey-sandler mixing rules," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 155 (2), 205-218.

Floudas, C. A., A. R. Ciric, and I. E. Grossmann, "Automatic synthesis of optimum heat exchanger network configurations," *AIChE, J.*, **1986**, 32 (2), 276-290.

Furman, K. C. and N. V. Sahinidis, "A critical review and annotated bibliography for heat exchanger network synthesis in the 20th century," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41 (10), 2335-2370.

Ghosh, P. "Prediction of vapor-liquid equilibria using peng-robinson and soave-redlich-kwong equations of state," *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, 22 (5), 379-399.

Grossmann, I. E. and C. A. Floudas, "Active constraint strategy for flexibility analysis in chemical process," *Comp. Chem. Eng.*, **1987**, 11 (6), 675.

Glemmestad, B., S. Skogestad, and T. Gundersen, "Optimal operation of heat exchanger networks," *Comp. Chem. Eng.*, **1999**, 23 (4), 509-522.

Huron, M. J. and J. Vidal, "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, **1979**, 3 (4), 255-271.

Ioannidis, S. and D. E. Knox, "Vapor-liquid equilibria predictions of hydrogen-hydrocarbon mixtures with the huron-vidal mixing rule," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 165 (1), 23-40.

Jezowski, J. "Heat exchanger network grassroot and retrofit design. The review of the state-of-the-art: Part . Heat exchanger network targeting and insight based methods of synthesis," *Hung. J. Ind. Chem.*, **1994**, 22, 279-294.

Jezowski, J. "Heat exchanger network grassroot and retrofit design. The review of the state-of-the-art: part . Heat exchanger network synthesis by mathematical methods and approaches for retrofit design," *Hung. J. Ind. Chem.*, **1994**, 22, 295-308.

Kijevcanin, M., A. B. Dkordjevic, I. Grguric, B. D. Djordjevic, and S. P. Šerbanovic, "Simultaneous correlation of the excess enthalpy and w-shaped excess heat capacity of 1,4-dioxane+n-alkane systems by PRSV-HVOS CEOS," *J. Serb. Chem. Soc.*, **2003**, 68 (1), 35-46.

Kovabvc, A. and P. Glavibvc, "Retrofit of complex and energy intensive processes- ," *Comp. Chem. Eng.*, **1995**, 19 (12), 1255-1270.

Kwak, C., S. I. Sandler, and H. S. Byun, "Correlation of vapor-liquid equilibria for binary mixtures with free energy-based equation of state mixing rules: carbon dioxide with alcohols, hydrocarbons, and several other compounds," *Korean J. Chem. Eng.*, **2006**, 23 (6), 1016-1022.

Liu, B. and R. Zhao, and G.. Wang, "Uncertain programming with applications, " Tsinghua University Press, Beijing (2003)

Ma, K. L., C. W. Hui, and T. F. Yee, "Constant approach temperature model for HEN retrofit," *App. Therm. Eng.*, **2000**, 20 (15-16), 1505-1533.

Nie, X. R. and X. X. Zhu, "Heat exchanger network retrofit considering pressure drop and heat-transfer enhancement," *AIChE J.*, **1999**, 45 (6), 1239-1254.

Ohta, T., "Representation of excess enthalpies by the PRSV equation of state with the modified huron-vidal first order and wong-sandler mixing rules," *Fluid Phase Equilib.*, **1997**, 129 (1-2), 89-103.

Orbey, H. and S. I. Sandler, "A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria," *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 121 (1), 67-83.

- Peng, D. Y. and D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state," *Ing. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15 (1), 59-64.
- Papoulias, S. A. and I. E. Grossmann, "A structural optimization approach in process synthesis- . Heat recovery networks," *Comp. Chem. Eng.*, **1983**, 7 (6), 577-589.
- Ponce-Ortega, J. M., A. Jimenez-Gutierrez, and I. E. Grossmann, "Simultaneous retrofit and heat integration of chemical process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47 (15), 5512-5528.
- Papalexandri, K. P. and E. N. Pistikopoulos, "An MINLP retrofit approach for improving the flexibility of heat exchanger networks," *Ann. Oper. Res.*, **1993**, 42 (1-4), 119-168.
- Papalexandri, K. P. and E. N. Pistikopoulos, "Synthesis and retrofit design of operable heat exchanger networks. 1. Flexibility and structural controllability aspects," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33 (7), 1718-1737.
- Soave, G., "Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state," *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27 (6), 1197-1203.
- Stryjek, R. and J. H. Vera, "PRSV: an improved Peng-Robinson equation of state of pure compounds and mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, **1986**, 64 (2), 323-333.
- Silva, M. L. and R. J. Zemp, "Retrofit of pressure drop constrained heat exchanger networks," *App. Therm. Eng.*, **2000**, 20 (15-16), 1469-1480.
- Sorsak, A. and Z. Kravanja, "MINLP retrofit of heat exchanger networks comprising different exchanger types," *Compl. Chem. Eng.*, **2004**, 28 (1), 235-251.
- Tjoe, T. N. and B. Linnhoff, "Using pinch technology for process retrofit," *Chem. Eng.*, **1986**, 28, 47-60.
- Varbanov, P. S. and J. Klemebvs, "Rules for paths construction for HENs debottlenecking," *App. Therm. Eng.*, **2000**, 20 (15-16), 1409-1420.
- Yee, T. F. and I. E. Grossmann, "A screening and optimization for the retrofit of heat-exchanger networks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30 (1), 146-162.

Yee, T. F., I. E. Grossmann, and Z. Kravanja, "Simultaneous optimization models for heat integration. . Area and energy targeting and modeling of multi-stream exchangers," *Comp. Chem. Eng.*, **1990**, 14 (10), 1151-1164.

Yee, T. F., I. E. Grossmann, and Z. Kravanja, "Simultaneous optimization models for heat integration. . Heat exchanger network synthesis," *Comp. Chem. Eng.*, **1990**, 14, 11565-1184.

Zhu, X. X. and N. D. K. Asante, "Diagnosis and optimization approach for heat exchanger network retrofit," *AIChE J.*, **1999**, 45 (7), 1488-1503.

Zhang, J. and X. X. Zhu, "Simultaneous optimization approach for heat exchanger network retrofit with process changes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39 (12), 4963-4973.

羅啟豪, "含不確定性之程序最適化探討", 私立東海大學, 化學工程研究所, 碩士論文, **2006**.

官政銳, "汽液相平衡與過剩焓值之實驗量測及熱立模式探討", 私立東海大學, 化學工程研究所, 碩士論文, **2008**.

簡歷

姓 名：陳宜民

籍 貫：高雄市

出生年月日：民國 74 年 1 月 18 日

學 歷：東海大學化學工程與材料工程研究所

經 歷：東海大學化學工程學系

