

第二章 文獻回顧

對於受到反應平衡限制的有機酯化反應而言，從 1920 年代開始，學術界就已了解結合「反應」與「蒸餾」於同一塔中進行，有助於產率之提升，並且有專利的發表(Backhaus,1921)。不過由於其相關變數太多，且結合蒸餾、熱力學、反應動力學的數學解析於當時並不够成熟，因此並無法商業化。直到 1984 年美國 Eastman 公司工程師 Agreda & Partin (1984)兩人開發出醋酸甲酯之均相反應性蒸餾製程 (homogeneous reactive distillation),反應性蒸餾技術的開發才逐漸受到重視。Eastman 公司所採用的反應性蒸餾製程，將原本需要一個反應器、一根萃取塔、八根蒸餾塔才能純化的醋酸甲酯製程，轉變為只需一個反應蒸餾塔即可達到所需產能之設備。此技術大幅地降低醋酸甲酯的生產成本，並提高其經濟效益，所以最近幾年內更成為化工學術界研究的重點之一。根據 Malone & Doherty (2000)的報導，自 1970 年至 1999 年間約有 562 篇反應蒸餾之論文發表以及 571 件的美國專利被提出。然而這些文獻大部分是在穩態條件下，探討有關熱力學、多重穩態解、設計方法、與最佳化問題。另一方面，Doherty & Buzard (1992)及 DeGarmo et al. (1992)認為反應蒸餾製程有以下之優點：

(1) 降低設備投資成本：將反應器和蒸餾塔結合為一，不但減少主要

設備，亦減少相關管線儀表等周邊設備；因此反應蒸餾最大之經濟效益為設備投資成本的降低。

- (2) 提高受平衡反應限制之轉化率：使用反應蒸餾，因物料相對揮發度的不同，產物由連續蒸餾分離方式，破壞化學反應平衡限制；依據勒沙特列原理(Le Chatelier's principle)，促使反應向產物方向進行，使反應效率提高，可降低投資及操作成本。以甲基第三丁基醚(MTBE)之製程為例，傳統之固定床製程由兩個並聯反應器後接分離裝置，以回流未反應之甲醇，其異丁烯之轉化率為90~97%；若採用反應蒸餾製程，可使轉化率提高至99%以上，且MTBE之純度99.9%以上。因此，採用反應蒸餾方式，不但產物純度提高，也因為高轉化率使得殘餘之未反應物減少，讓下游分離與回流程序更為簡化，進而降低投資與操作成本。
- (3) 充分利用反應熱：若反應為放熱反應，釋放出之反應熱於蒸餾塔內可提供塔內飽和液體之汽化熱，減少再沸器之負荷和能源損耗而降低操作成本。
- (4) 簡化溫度控制：對異相催化放熱反應而言，因反應於液相發生，釋放出之反應熱均消耗於液體的汽化，反應溫度維持於液體之汽泡點(bubble point)；因此，溫度控制較容易，僅需控制塔壓即可，亦不致發生傳統異相反應器之熱點(hot spot)問題。

(5) 消除共沸及簡化分離：因反應進行而破壞混合物之共沸現象，使分離程序簡化。對於非理想系統，常因反應同時進行而影響相平衡，導致系統內共沸現象消除，或者是某反應物兼具共沸劑與萃取劑之功能；因此，其使得分離操作更為容易，不需要使用複雜之分離系統就可以得到高純度產物。

(6) 提高產品選擇率：對於序列(consecutive)反應可以將產物及時蒸出，避免副反應發生。

反應蒸餾系統現象及穩態分析，相關的著作有：Babosa & Doherty (1988)；Sneesby et al.(1997)；Al-Arfaj & Luyben (2000a)。Taylor & Krishna (2000)曾對反應蒸餾之模式化的論文發表做了詳細的文獻整理。Doherty & Malone (2001)之書籍亦敘述許多有關的資料。除此之外，尚有許多有關動態模擬的論文發表，諸如：Abufares & Douglas (1995)與 Schrans et al.(1996)則利用商業化軟體進行探討。近幾年雖然有關反應性蒸餾系統的研究相當的多，但發現這些研究多半是針對系統進行穩態分析，而較少對系統的動態進行探討，並且缺乏對整個反應性蒸餾系統做系統化的分析。

至於反應蒸餾塔的設計方面，Sneesby et al. (1997)提出一套 ETBE 反應蒸餾塔的設計程序。Subawalla & Fair (1999)建立一套固態觸媒反應蒸餾塔的設計指導方針，清楚描述出反應蒸餾塔的反應段、精餾段

和汽提段之相關設計。Bisowarno et al. (2004)探討 ETBE 反應蒸餾塔加裝側反應器(side reactor)之製程設計，其研究有效地改善反應蒸餾塔填裝觸媒時有需面臨到的問題，並且降低了反應蒸餾塔之設備成本。Bock et al. (1997)在程序控制方面提出了同時考慮反應蒸餾塔與回收塔的設計方式，認為必須對兩原始進料物流做一簡單之比例控制，以符合化學反應之計量平衡(stoichiometry)。

經由以上描述，可得知大多數有關反應蒸餾系統控制相關的研究，皆以處理化學反應系統為主。然而，涉及化學反應的程序均具有其複雜性，例如：共沸組成之汽液平衡非理想性或反應動力的影響等等。此外，若使用不同模擬軟體對所設計的系統進行模擬，即使採用相同的熱力學模式參數及反應動力學參數，其獲得的結果均有可能不同，因此模擬複雜的系統時，必須考量其不確定性。

Al-Arfaj & Luyben (2000a)對生成兩產物的反應蒸餾系統做各種控制方式的執行效益比較，他們認為必須在反應段加裝線上組成分析儀器(on-line analyzer)來操控原始進料物流，以避免反應段反應計量不平衡的問題，而在品質控制上，採用單點溫度控制即可。另外，由反應段滯留量來探討設計與控制間的關係，發現加大滯留量可以改善系統的動態可控制性(dynamic controllability)。近年來，Al-Arfaj & Luyben (2002a)再把研究延伸至 ETBE 的製程，除了雙重近料之設計

方式沿用上述之控制方法外；在單一進料設計上，則是採用單點溫度控制，用過量的乙醇進料來取代線上組成分析儀器。而對於一反應物反應成兩生成物之製程，Al-Arfaj & Luyben (2002b)則是提出兩點溫度控制方式，無需線上組成分析儀器來測量反應區之組成。另一方面，Luyben 及其同仁(Luyben & Luyben, 1997； Luyben et al., 1999)曾指出工業蒸餾塔之塔板與塔板間的液體流動，其通常具傳送落後(transportation lag)，此傳送落後對蒸餾塔的動態與控制應具相當之影響；Luyben 及其同仁亦致力於整場控制(plantwide control)方面的研究，除了探討程序控制與程式設計間的關係外，並利用動態模擬對整場之控制策略進行可控制性之探討；並強調設計的最適化條件應配合經濟與動態可控制性的考量來制定。利用電腦模擬評估整場控制之動態響應可做為程序設計之輔助，而於化工廠尚未建造之前即可對其整場之可控制性進行評估；因此，此種方法亦為國內外工業界所歡迎。

羧酸和醇類進行直接酯化法製造酯類傳統上均以濃硫酸(或其他無機強酸，如對甲苯磺酸)為觸媒，進行液相酯化反應。然而液體酸觸媒容易衍生設備腐蝕的問題，且副反應亦較多，產品選擇率因而受到影響；此外反應後液體酸觸媒亦可能存在產物中，將造成分離不易導致嚴重的廢棄物處理以及環境污染等問題。因此已有部分製程改採用污染性較低的觸媒(對甲苯磺酸等)取代原有觸媒，此外近年來使用

固體酸為觸媒(酸性離子交換樹脂、沸石分子篩及固體超強酸等)的異相反應，也日益增多(Chakrabarti & Sharma, 1993 ; Yadav & Kulkarni, 2000)。

在醋酸乙酯相關文獻方面，Savkovic-Stevanovic et al. (1992)研究以離子交換樹脂 Amberlite-120 催化醋酸和乙醇的反應蒸餾實驗，證實反應蒸餾的優越性。Lee & Dudukovic (1998) 使用醋酸乙酯合成作為測試系統，比較模擬過程中使用平衡模式和非平衡模式之差異性，認為因塔板的分離效率較難估計準確，因此非平衡模式會得到比較準確的結果。Tang et al. (2003)提出一套以硫酸為觸媒之醋酸乙酯反應蒸餾程序設計，其設計之結果，在反應塔頂部可得到不錯之產品組成，再配合汽提塔之純化便可使產物醋酸乙酯達到工業化規格。在控制方面，Tang et al. (2005)採雙環路溫度控制策略，有不錯之控制效果。除此之外，Tang et al. (2005)利用固態觸媒於三種不同之反應蒸餾架構，分別對五種醇類做最適化之反應蒸餾探討，並設計出五種醇類之反應蒸餾塔型態。Tang et al. (2006)採用三種不同之反應蒸餾架構與控制模式，分別對五種醇類做動態模擬分析，獲得不錯之控制效益。Lai et al.(2007)則針對 Tang et al. (2003)所設計之非典型反應蒸餾塔之乙酸乙酯與乙酸異丙酯製程，進行製程設計與動態可控制性研究。Alejski & Duprat (1996)探討醋酸乙酯製成之動態模擬，並做實驗以比較其精

確模式及簡化模式之準確度。Higler et al. (1998)研究醋酸乙酯合成的反應蒸餾系統，指出反應的發生對汽液分離效率影響很大，建議採用速率模式(rate-based model)能得到比較精確的結果。Barbosa & Doherty (1988)和 Vora & Daoutidis (2001)均指出雙進料方式比單一進料可得較高之醋酸乙酯轉化率。李永紅等人 (1996)在使用硫酸當觸媒下，進行醋酸乙酯反應蒸餾合成實驗中，通過對醋酸和乙醇酯化反應的相平衡計算，分析醋酸、乙醇、醋酸乙酯、水四種物質之間，共沸組成的影響，確定消除共沸物的最小醋酸濃度和酸醇比例。另外張文騰(2009)曾對不同酸醇比進料與乙醇的轉化率關係進行探討，發現當酸醇比越高，乙醇的轉化率也會受到提升，因此選擇適當的酸醇比可提高整個製程轉化率，如此一來下游的純化分離單元在處理上不只較容易也能降低能源耗費。對在反應動力學方面，Hangx et al. (2001)針對醋酸乙酯以固態陽離子交換樹脂 Purolite CT179 為觸媒，以實驗所得之數據回歸出反應動力式。Kenig et al. (2001)則利用硫酸當觸媒進行酯化反應蒸餾實驗，驗證依據速率(rate -based)模式開發出來的模擬器之準確性，得到滿意的結果。著名的 Suler Chemtech 公司宣稱擁有醋酸乙酯和丁酯的反應蒸餾合成製程(Von Scala et al., 2001)，以及其公司所推廣裝載觸媒的 KATAPAK-S 填充物，但其技術層面卻有所保留。

酯化反應可說是反應蒸餾製程中最為複雜的系統，例如在醋酸乙酯反應蒸餾中，其有四種成分(醋酸、乙醇、醋酸乙酯、水)，其共沸點的數目有二元和三元共沸物，除此之外，又有不完全互溶的水與酯兩液相，這些都大大的增加了模擬計算上的困難；而實驗的進行也因變數眾多，很難歸納出一致性，上述這些可能是造成酯化反應蒸餾製程之商業化腳步遠遠落後於醚化反應的主要原因之一。本研究擬採用張文騰(2009)所設計之醋酸乙酯整廠製程，再利用實驗室自行發展之動態模擬程式，配合整廠控制策略探討此製程設計之可行性以及其控制的方法。