

第三章 熱力學與動力學模式

3.1 簡介

蒸餾的過程是利用各物質之間相對揮發度的不同，逐次蒸發冷凝而達到分離目的，在分離程序上必須依賴汽液平衡(VLE)及汽液液平衡(VLLE)的關係來進行分離。因此所選定的熱力模式必須足以描述系統中雙成分及三成分之汽液平衡和汽液液平衡。因此採用合適的熱力學模式，才能夠準確的模擬其現象，精確地計算每一理論板上汽液比例。本研究採用 modified Raoult's law 之相平衡關係，在液相使用 NRTL 的熱力學數學模式，求得液相活性係數以修正液相的非理想性，汽相方面則利用 Marek and standant (1955)所提出之乙酸聚合作用 (association)數學模式來修正汽相的非理想性。

另一方面，在蒸餾器部分則是先利用觸媒的反應動力學模式來計算，爾後，再以汽液相平衡的熱力學模式來進行計算。另外，本研究模擬所需的物理性質，則有飽和蒸汽壓(P^{sat})、混合液體之密度(ρ_m)、混合物之焓(H_m)與 VLE、LLE 相平衡運算，其分別敘述如下。

3.2 反應動力學模式

許多應用反應蒸餾技術於液相酯化反應的製程，大多使用會對設備造成腐蝕的液體酸觸媒(如硫酸、對甲基苯磺酸 等)，而其後的副反應亦多後續處理程序更是繁瑣，又容易造成環境污染，且在實際工廠操作中，如何回收液體酸觸媒也是一大問題。近年來，固體酸觸媒逐漸受到重視，而其中又以強酸型陽離子交換樹脂觸媒最受矚目。另一方面，反應速率通常會隨著觸媒的不同而異。研究上在觸媒的選擇，則採用歐洲共同市場所發表的陽離子交換樹脂 Purolite CT179 (Hangx et al., 2001)。Purolite CT179 具多孔性結構和表面酸性特性，對酯化反應具有良好的催化能力，又因為是異相催化反應，固液兩相容易分離，因此簡化了許多後續處理之程序。

本研究之酯化反應，為由醋酸與乙醇反應生成醋酸乙酯與水，其為一可逆且放熱之反應，即



若採用 Purolite CT179 觸媒，則其反應速率式為

$$r_A = k_1 x_{HAc}^{1.5} x_{EtOH} - k_2 x_{EtOAc} x_{H_2O} \quad (3.2)$$

而反應平衡常數為 $K_{eq} = \frac{k_2}{k_1}$ 。正向反應速率常數 (k_1) 及逆向反應速率常數 (k_2) 亦可以下式表示

$$k_i = k_{i,0} e^{-E_a / RT} \quad (3.3)$$

其中 $k_{i,0}$ 為 Arrhenius 常數 $\left(\frac{\text{mole}}{\text{kg cat} \cdot \text{sec}}\right)$, E_a 為活化能 $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mole}}\right)$, R 為氣體常數 $8.314 \left(\frac{\text{J}}{\text{mole} \cdot \text{K}}\right)$, 溫度 T 之單位為 K 。此系統中 , 正逆反應速率常數分別為

$$k_1 = 4240000 \cdot e^{(-48.3)/RT} \quad (3.4)$$

$$k_2 = 455000000 \cdot e^{(-66.2)/RT} \quad (3.5)$$

此外 , 反應平衡常數 (K_{eq}) 受溫度的影響 , 溫度越高越不利於正向反應的進行。

反應熱

醋酸與乙醇之酯化反應為放熱反應 , 所以應於反應板上加入反應熱 (Q_R) 的考量。

$$Q_R = R \cdot \Delta H_{rxn} \quad (3.6)$$

$$\Delta H_{rxn} = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 \quad (3.7)$$

其中 R : 醋酸乙酯生成速率 $\left(\frac{\text{mole}}{\text{min}}\right)$; ν_i : 化學計量係數

ΔH_{rxn} : 生成一莫耳醋酸乙酯之放熱量 $\left(18,564 \frac{\text{J}}{\text{mole}}\right)$

$\Delta H_{f,i}^0$: 物質 i 在標準狀態下的生成熱 $\left(\frac{\text{J}}{\text{mole}}\right)$

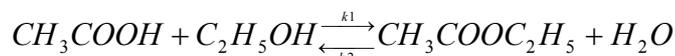
表 3.1 物質之反應生成熱

	HAc	EtOH	EtOAc	H ₂ O
$\Delta H_{f,i}^0 \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}}\right)$	-432800	-234950	-444500	-241814

註 : 資料取自 Aspen Plus (1998)

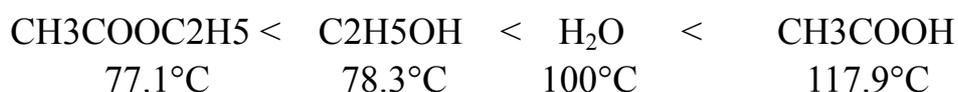
3.3 熱力學模式

EtOAc 製程之反應式為：



參與反應之成分共有四種物質，反應物為 HAc 及 EtOH，生成物為

EtOAc 及 H₂O，其沸點之高低如下：



由表 3.2 之共沸物基本資料所示，系統中存在一個三元共沸物及三個二元共沸物；其中三元共沸物的沸點最低，其次是 EtOAc / H₂O 的二元非均相共沸物及兩個均相的二元共沸物。若以傳統酯化製程將反應與蒸餾分開進行，則需要多次純化步驟，相當耗費能源。在本研究中，經過預先反應器、共沸塔的塔頂分相器以及反應蒸餾器之未反應完全酸醇回流前處理，可以減少純化步驟的困難度及減少能耗。

表 3.2 醋酸乙酯蒸餾系統之共沸物物性資料

Azeotrope	Boiling point()	EtOH(mole %)	H ₂ O(mole %)	EtOAc(mole %)
EtOH / H ₂ O / EtOAc	70.23	11.26	30.85	57.89
EtOAc / H ₂ O	70.38	—	31.15	68.85
EtOAc / EtOH	71.81	46.2	—	53.8
EtOH / H ₂ O	78.174	90.37	9.63	—

註：資料取自 Lai et al. (2007)

圖 3-1 為本系統各物質在一大氣壓下，利用 ChemCAD (1998)軟體所繪之二成份系統汽液平衡曲線。由圖 3-1 可知 H₂O / EtOAc、H₂O / EtOH、EtOAc / EtOH 皆有一共沸點產生；且 H₂O / EtOAc 在汽液平衡圖上會有一水平線，即其有產生分相之可能。

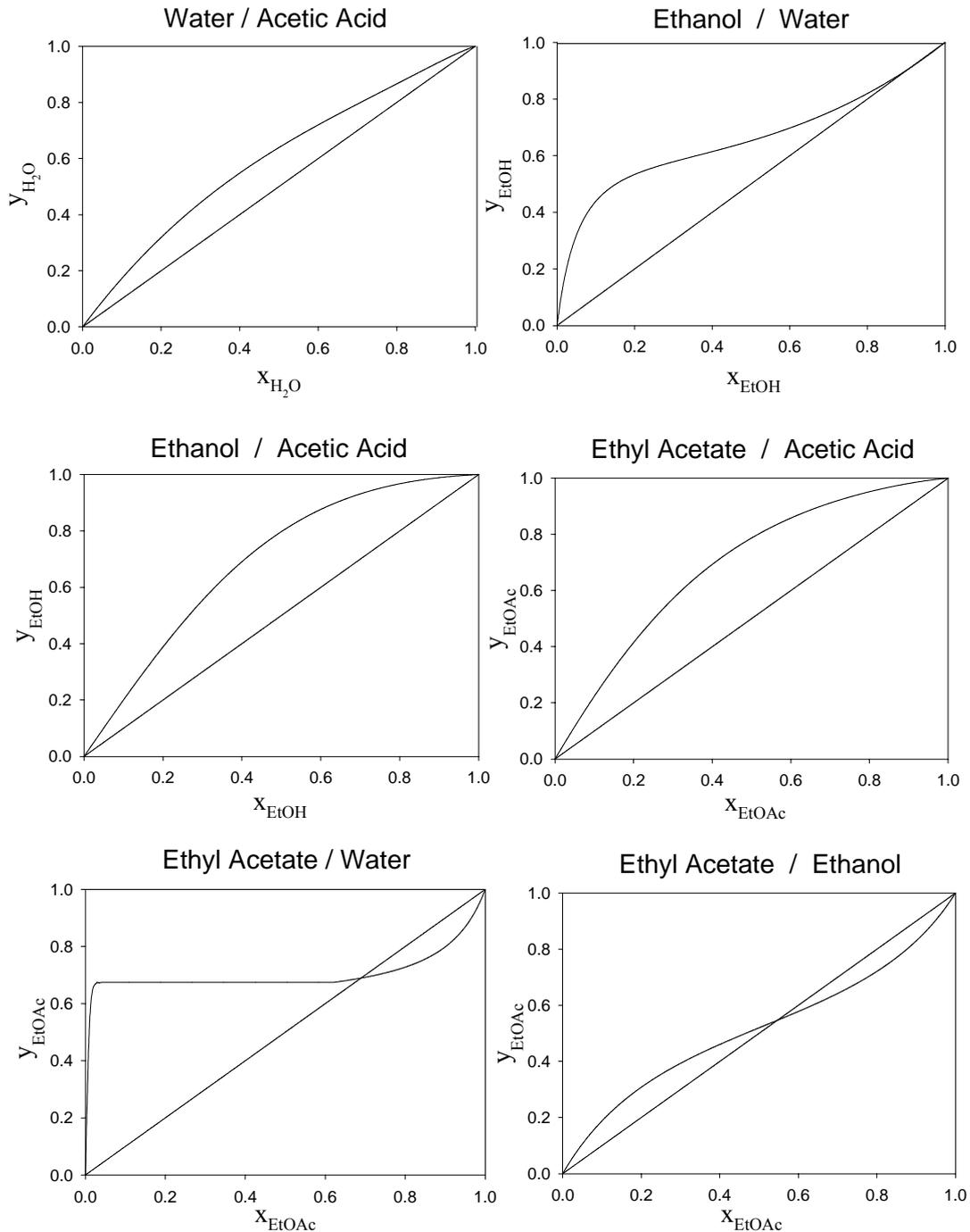


圖 3-1 二成份系統在一大氣壓下之汽液平衡圖

液相熱力學模式

在汽液相平衡計算方面，本系統操作在低壓下，其氣相行為接近理想氣體，所以只需要對液相溶液的非理想性做修正即可，至於汽液平衡組成的估算，則採用 modified Raoult's law 熱力學模式。

其表示式為

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (3.8)$$

液相活性係數 γ_i 的計算方面，本研究採用由 Renon and Prausnitz (1968) 所提出之 NRTL 熱力學模式，其表示式為

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right] \quad (3.9)$$

其中 $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$

$$G_{ii} = 1$$

$$\tau_{ii} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T(K)}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

a_{ij} 與 b_{ij} 為由 VLE 資料迴歸所得到之雙成分對參數，本系統中兩兩物質間的雙成分對參數如表 3.3 所示。

表 3.3 *NRTL* 參數 (1=H₂O ; 2=HAc ; 3=EtOAc ; 4= EtOH)

<i>a_{ij}</i>	j=1	j=2	j=3	j=4
i=1	0	3.3293	3.853826	0.514285
i=2	-1.9763	0	0	0
i=3	-2.34561	0	0	-4.41293
i=4	0.806535	0	-1.817306	0
<i>b_{ij}</i>	j=1	j=2	j=3	j=4
i=1	0	-723.888	-4.42868	444.8857
i=2	609.8886	0	-235.279	-252.482
i=3	1290.464	515.8212	0	1614.287
i=4	-266.533	225.4756	-421.289	0
<i>α_{ij}</i>	j=1	j=2	j=3	j=4
i=1	0.0	0.3	0.3643	0.4
i=2	0.3	0.0	0.3	0.3
i=3	0.3643	0.3	0.0	0.1
i=4	0.4	0.3	0.1	0.0

註:資料取自 Lai et al. (2007)

氣相醋酸聚合修正

由於醋酸蒸氣會產生雙元體或三元體的結聚(association)現象,使得即使是在低壓的情形下,其行為與理想氣體仍有頗大的差異,因此在汽液平衡計算上也考慮了醋酸的結聚情形,以符合實際醋酸在氣體上之行為。在文獻上,計算醋酸聚合效應的方法有二種:第一種方法由 Marek and Standart (1955)所提出的化學平衡理論(chemical theory)之數學模式計算;第二種方法是 Hayden & O'Connell (1975)所提出的第二維里係數(the second virial coefficients) Hayden-O'Connell 修正

法，修正醋酸之蒸氣逸壓。

在本研究中則採用 Marek and Standart (1955)之化學平衡理論來修正醋酸結聚的氣體行為。若考慮汽相中的醋酸只會產生二結聚的現象，且假設液相中的醋酸不會有結聚的現象產生。此汽相發生雙體結聚現象並達到平衡則為：



上式下標 1 表單體，2 表雙體。

若以 n_{HAc1} 代表汽相中醋酸單體(monomer)的莫耳數，以 n_{HAc2} 代表醋酸雙體(dimer)的莫耳數，則醋酸的表觀莫耳數(n_{HAc})實為單體莫耳數(n_{HAc1})與兩倍雙體莫耳數(n_{HAc2})之總合，即 $n_{HAc} = n_{HAc1} + 2n_{HAc2}$ 。

若醋酸的表觀莫耳分率為 y_{HAc} ，而實際莫耳分率為 Y_{HAc1} ，醋酸雙體莫耳分率為 Y_{HAc2} ，則有下列之關係：

$$y_{HAc} = \frac{n_{HAc}}{n_{HAc} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} = \frac{n_{HAc1} + 2n_{HAc2}}{n_{HAc1} + 2n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.11)$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{HAc1} + 2n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.12)$$

$$y_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{HAc1} + 2n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.13)$$

$$y_{EtOAc} = \frac{n_{EtOAc}}{n_{HAc1} + 2n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.14)$$

$$Y_{HAc1} = \frac{n_{HAc1}}{n_{HAc1} + n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.15)$$

$$Y_{HAc2} = \frac{n_{HAc2}}{n_{HAc1} + n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.16)$$

$$Y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{HAc1} + n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.17)$$

$$Y_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{HAc1} + n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.18)$$

$$Y_{EtOAc} = \frac{n_{EtOAc}}{n_{HAc1} + n_{HAc2} + n_{H_2O} + n_{EtOH} + n_{EtOAc}} \quad (3.19)$$

由上列的表觀莫耳分率與實際莫耳分率關係，表觀莫耳分率 (y_i) 可修正為可推導出：

$$y_{HAc} = \frac{Y_{HAc1} + 2Y_{HAc2}}{1 + Y_{HAc2}} \quad (3.20)$$

$$y_{H_2O} = \frac{Y_{H_2O}}{1 + Y_{HAc2}} \quad (3.21)$$

$$y_{EtOAc} = \frac{Y_{EtOAc}}{1 + Y_{HAc2}} \quad (3.22)$$

$$y_{EtOH} = \frac{Y_{EtOH}}{1 + Y_{HAc2}} \quad (3.23)$$

此外，醋酸雙聚體和單體存在一平衡關係，如方程式(3.10)所示則為

$$K_D = \frac{Y_{HAc2}}{PY_{HAc1}^2} = \frac{P_{HAc2}^{sat}}{(P_{HAc1}^{sat})^2} \quad (3.24)$$

而 K_D 為結合效應之反應平衡常數(其單位為 $mmHg^{-1}$)，其與溫度的關係可由 Gmehling and Onken (1977)所提出之方程式來估算，即

$$\log K_D = -10.421 + \frac{3166}{T(K)}$$

$$P_{HAc}^{sat} = P_{HAc1}^{sat} + P_{HAc2}^{sat} = P_{HAc1}^{sat} + K_D (P_{HAc1}^{sat})^2 \quad (3.25)$$

$$K_D (P_{HAc1}^{sat})^2 + P_{HAc2}^{sat} - P_{HAc}^{sat} = 0 \quad (3.26)$$

經由(3.24)~(3.26)式的一連串推導，可推導出醋酸單元體之視蒸氣壓 (hypothetical vapor pressure) P_{HAc1}^{sat} 為

$$P_{HAc1}^{sat} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_D P_{HAc}^{sat}}}{2K_D} \quad (3.27)$$

其中 P_{HAc}^{sat} 為 extended Antoine 方程式所求得的醋酸飽和蒸氣壓。

另一方面，對於醋酸單體及其它成分，修正後的汽液平衡關係式如下：

$$Y_{HAc1} = \gamma_{HAc} x_{HAc} P_{HAc1}^{sat} / P \quad (3.28)$$

$$Y_{H_2O} = \gamma_{H_2O} x_{H_2O} P_{H_2O}^{sat} / P \quad (3.29)$$

$$Y_{EtOH} = \gamma_{EtOH} x_{EtOH} P_{EtOH}^{sat} / P \quad (3.30)$$

$$Y_{EtOAc} = \gamma_{EtOAc} x_{EtOAc} P_{EtOAc}^{sat} / P \quad (3.31)$$

由上列四個方程式，給定液相組成、系統溫度與系統總壓後可得醋酸單體及其它成分的實際莫耳分率，然後將 Y_{HAc1} 代入方程式(3.24)即可求得 Y_{HAc2} ，如下式

$$Y_{HAc2} = P \cdot Y_{HAc1}^2 \cdot K_D \quad (3.32)$$

求得 Y_{HAc2} 後，在滿足 $Y_{HAc1} + Y_{HAc2} + Y_{H_2O} + Y_{EtOH} + Y_{EtOAc} = 1$ 的情況下，將算得的實際莫耳分率代入(3.20)~(3.23)式，轉換成表觀莫耳分率；即可完成汽相組成的修正。

3.4 物理性質

飽和蒸汽壓

純物質的飽和蒸氣壓可由 Antoine 方程式或 extended Antoine 方程式計算獲得；本系統則採用較準確的 extended Antoine 方程式作為模擬依據。

$$\ln(P^{sat}) = A_1 + \frac{A_2}{A_3 + T} + A_4 T + A_5 T^{A_6} + A_7 \ln(T) \quad (3.33)$$

其中 P^{sat} 之單位為 kpa ， A_i 為常數，列於表 3.4。

表 3.4 Extended Antoine equation 常數

	H ₂ O	HAc	EtOAc	EtOH
A_1	66.74124	46.36224	59.91624	66.39624
A_2	-7258.2	-6304.5	-6227.6	-7122.3
A_3	0	0	0	0
A_4	0	0	0	0
A_5	4.17E-06	8.89E-18	1.79E-17	2.89E-06
A_6	2	6	6	2
A_7	-7.3037	-4.2985	-6.41	-7.1424

註：資料取自 Aspen Plus (1998)。

混合液體密度

對於液體混合物密度 ρ_m 的計算方面，在氣泡點 (bubble point) 的狀態下，以 modified Rackett (Reid et al., 1987) 方程式計算之，其為

$$\frac{1}{\rho_m} = R \left(\sum_i^{NC} \frac{x_i T_{ci}}{P_{ci}} \right) Z_{RA_m}^{[1+(1-T_r)^{2/7}]} \quad (3.34)$$

$$Z_{RA_m} = \sum_i^{NC} x_i Z_{RA_i} \quad (3.35)$$

$$T_r = T / T_{cm} \quad (3.36)$$

其中 R 為氣體常數等於 $83.144 (\text{bar} \cdot \text{cm}^3 / \text{mole} \cdot \text{K})$ ； T_r 為 reduced temperature； P_c 為臨界壓力 (bar)； T_c 為臨界溫度 (K)。

混合焓

忽略混合熱的情況之下，考慮每莫耳混合物的焓 H_m 即為各成分比例與純物質焓之乘積總和，其為

$$H_m = \sum_{i=1}^{NC} x_i \cdot H_i \quad (3.37)$$

純物質的焓則視為溫度的函數，並忽略壓力對焓的影響，一般採用比熱的多項式來計算，下式(3.38)、(3.39)分別為液體及氣體焓的計算：

$$H_{Li} = H_{0,i} + \bar{C}_{Pi} (T - T_0) \quad (3.38)$$

$$H_{Vi} = H_{0,i} + H_i^{evp'} + \bar{C}_{Pi} (T - T_0) \quad (3.39)$$

其中 \bar{C}_{Pi} 為平均比熱值，其為常數； $H_{0i} = H(T_0) = 0$ ； $T_0 = 298.15\text{K}$ ，焓的單位為 (J/Kmole) 。 $H_i^{evp'}$ 為經過 Watson's Equation 修正的汽化焓，

修正方程式如下：

Watson's Equation:

$$H^{evp'} = H^{evp} \left(\frac{1-T_r'}{1-T_r} \right)^{0.38} \quad (3.40)$$

H_i^{evp} : 純物質在正常沸點下的汽化焓

$$T_r = \frac{T_b}{T_c} \quad ; \quad T_r' = \frac{T}{T_c}$$

T_b : 純物質的正常沸點, T : 某壓力下的汽泡點溫度, T_c : 臨界溫度。

上述所有參數均列於表 3.5。

表 3.5 臨界物理常數與汽液體焓值參數

Property	Symbol	HAc	EtOH	EtOAc	H ₂ O
Critical Property	T_c (K)	591.95	514	523.3	647.13
	P_c (bar)	57.86	61.37	38.8	220.55
	V_c (cm ³ /mol)	179.7	168	286	55.9478
	Z_r	0.211	0.241	0.255	0.229
Normal Boiling Point(K)	T_b	391.05	351.44	350.21	373.15
heat of vaporization (J/Kmole)	H^{vap}	23920900	38934900	32230800	40799200
Parameters for Liquid Enthalpy ($J/Kmole \cdot K$)	C_1	139640	102640	226230	276370
	C_2	-320.8	-139.63	-624.8	-2090.1
	C_3	0.8985	-0.030341	1.472	8.125
	C_4	---	0.0020386	---	-0.014116
	C_5	---	---	---	9.3701e-6

註：資料取自 Aspen Plus (1988)，而汽液體比熱之算法如下。

$$C_{P_i} = C_{1,i} + C_{2,i}T + C_{3,i}T^2 + C_{4,i}T^3 + C_{5,i}T^4$$

液液相平衡計算(LLE)

本研究液液相平衡(LLE)計算所須之多組成活性係數 γ_i ，是採用 NRTL 模式來估算，而 LLE 的演算法則使用一般最常使用 Newton-Raphson 疊代法則。圖 3-2 中之包覆曲線為乙醇-醋酸乙酯-水三組成系統於溫度 323.15 K 時以 NRTL 模式計算的 binodal curve，藉由此曲線便可判斷該液相組成是否分相。圖 3-3 為 LLE 計算流程。

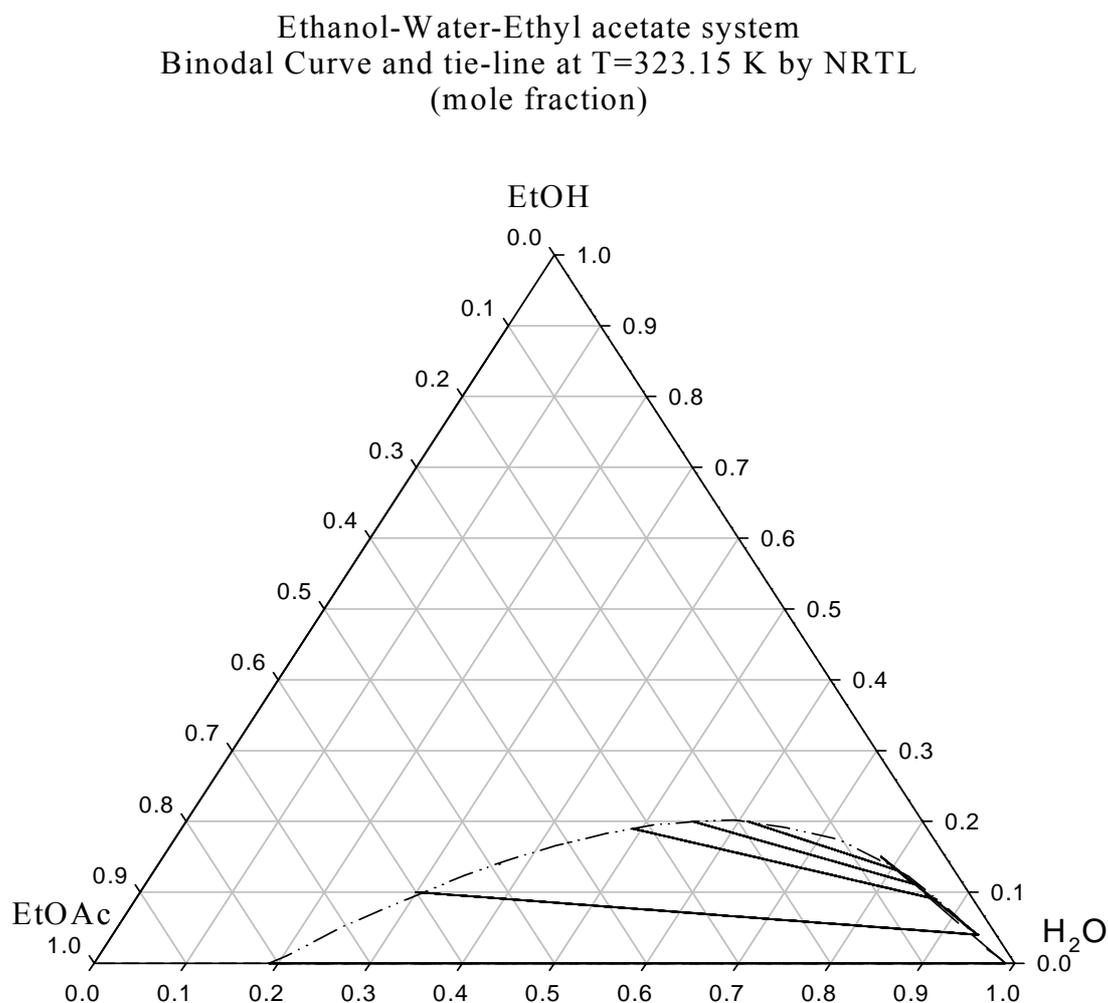


圖 3-2 EtOH/EtOAc/H₂O 系統之 binodal curve

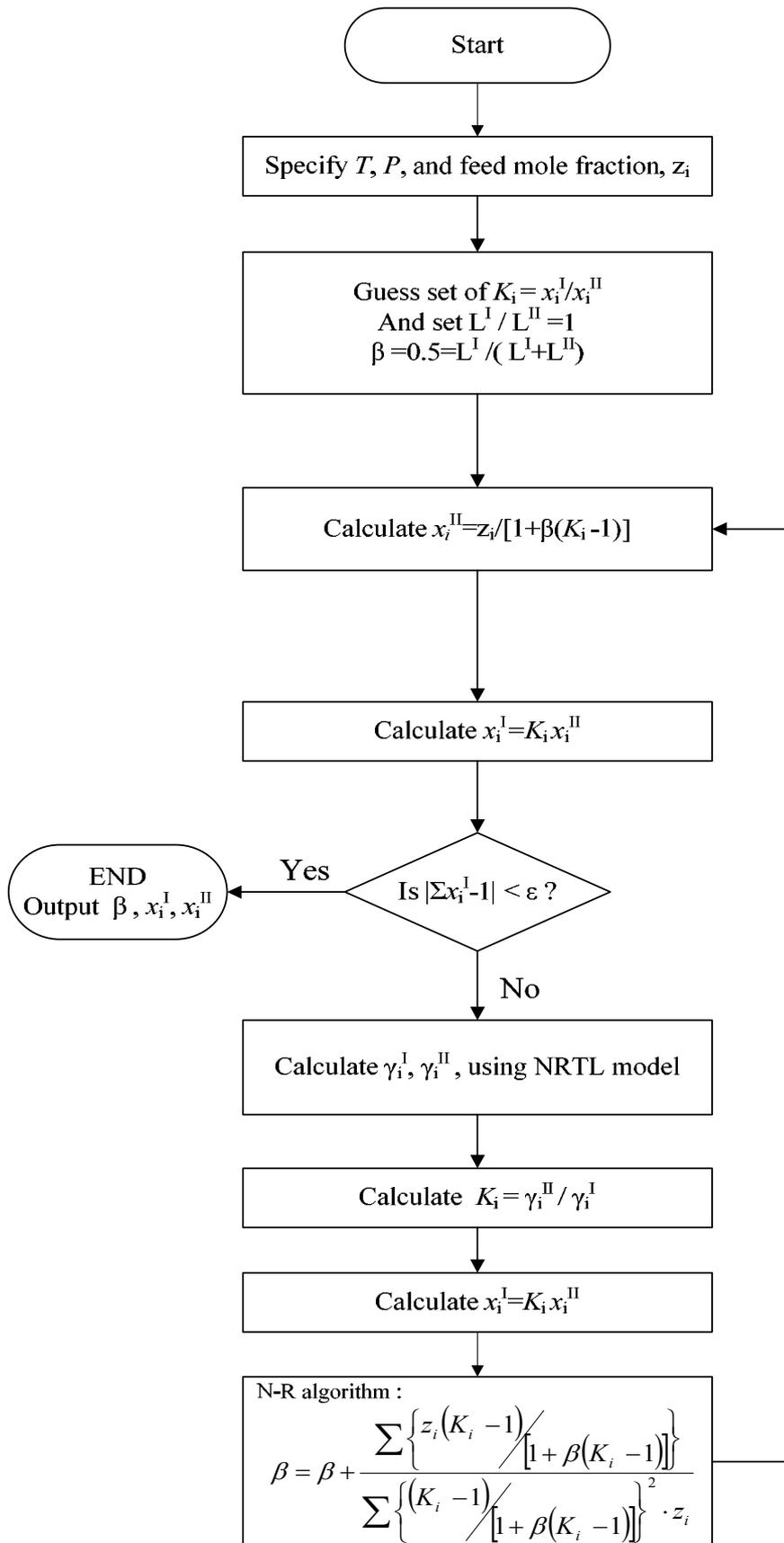


圖 3-3 LLE 計算流程圖

汽液相平衡計算(VLE)

在汽液相平衡(VLE)的計算上，本研究之收斂方法採用 King (1980)之方法，King (1980)認為在汽泡點(或露點)計算時，

$f(T) = \sum K_i x_i - 1$ ，其 $f(T)$ vs T 之圖，如圖 3-4(a)所示，圖形較接近曲線。然而若將其轉換為 $\psi\left(\frac{1}{T}\right) = \ln \sum K_i x_i$ 時， $\psi\left(\frac{1}{T}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$ 之圖，如圖 3-4(b)所示。其圖形則較接近直線。因此，採用圖 3-4(a)疊代法則，可直接用下列之代數式直接求得其解，即

$$\frac{1}{T_{BP}} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right) \frac{\psi\left(\frac{1}{T_0}\right)}{\psi\left(\frac{1}{T_0}\right) - \psi\left(\frac{1}{T_1}\right)} \quad (3.41)$$

利用此種方法求汽泡點之計算，可避免數值微分之計算。此外，亦可加速其收斂之速度。VLE 詳細的計算流程於圖 3-5 所示。

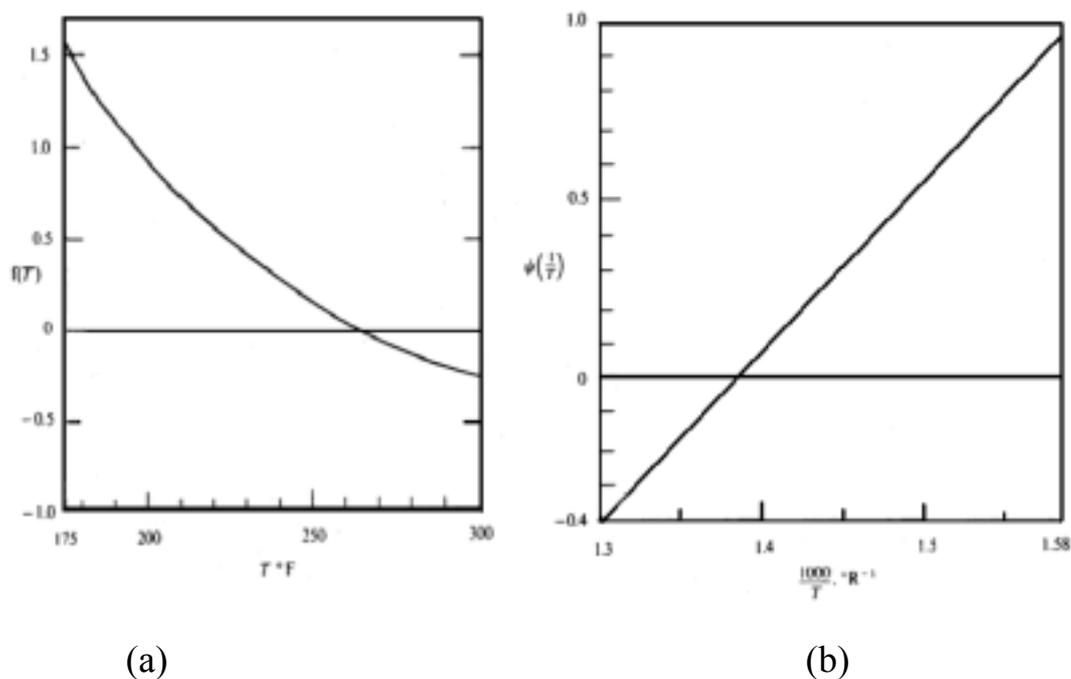


圖 3-4 汽泡點之計算

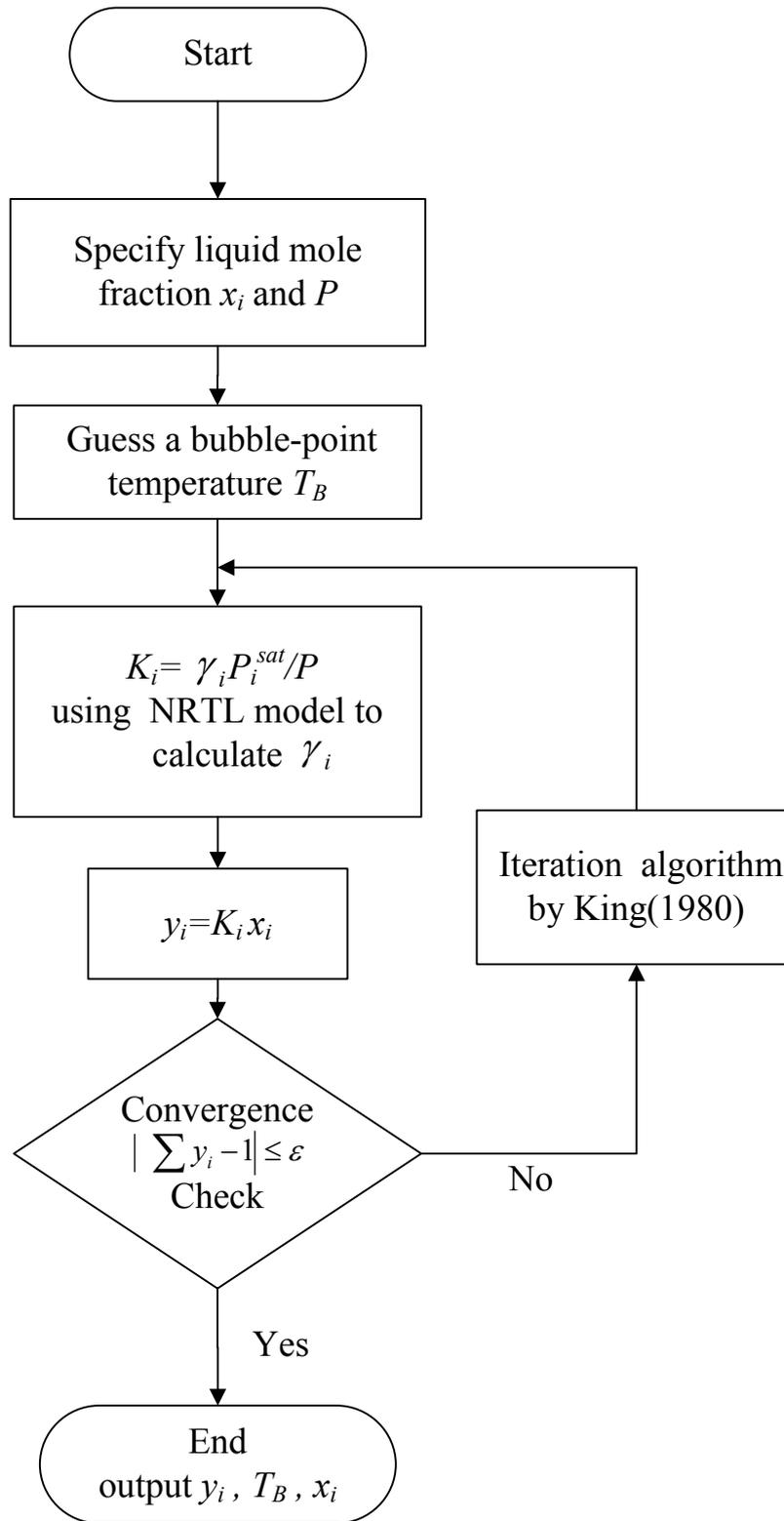


圖 3-5 VLE 計算流程圖