

第四章 動態模式化

4.1 簡介

一般蒸餾塔的基本架構，如圖 4-1 所示，其所考慮的是一個具有 N 個理論板數與 NC 個成份系統的模擬蒸餾塔。以板數來說，其中塔頂的分相器可視為第一板，而塔底的再沸器則定為第 N 板； F_j 、 V_j 、 L_j 及 S_j 則分別為第 j 板的進料、氣體流量、液體流量與旁流，其單位均為 $(mole/min)$ ；而 Q_j 則為第 j 板的熱散失，單位為 (J/min) 。另外對於有反應進行的平衡板而言，則需考慮因反應所造成的成分消耗與生成以及反應熱對板上能量平衡的影響。

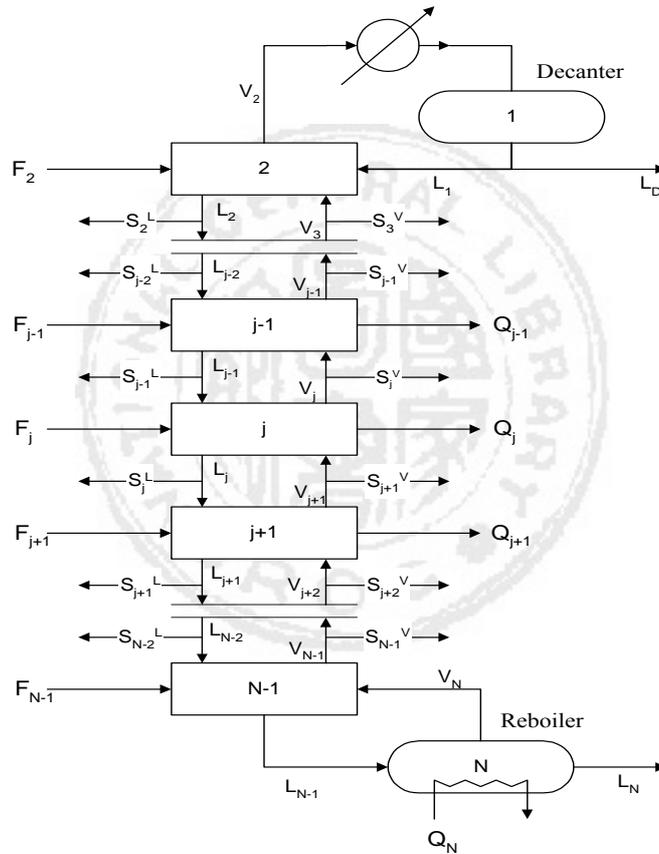


圖 4-1 蒸餾塔之架構圖

4.2 基本假設條件

進行蒸餾塔模擬時，本研究將塔內板視為理想板採取平衡板 (equilibrium stage) 的概念來處理，即假設每一板中的溫度、壓力和組成分布皆為常數；且汽相與液相的流動，均皆達到熱力學平衡後才離開該板。此外，為簡化模擬的複雜性，本研究考慮實際的情況，作了下列的假設與限制：

- (1) 每板中停留的氣體 (vapor holdup) 量極少，可以忽略不計，即假設每板中氣體流動時無夾帶液體。
- (2) 每板的板效率皆視為 100%。
- (3) 除了冷凝器與再沸器外，忽略各板及分相器內部與外界的熱傳效應，即 $Q_j = 0$ ，其中 $j = 2$ 至 $N-1$ 。
- (4) 每板的液體流動與停留液體的關係均以 Francis weir formula 表示之，即

$$L_j = 110.3067 \rho W_L W_{HO}^{1.5} \quad (4.1)$$

$$W_{HO} = \frac{M_j}{\rho A_w} - W_H \quad (4.2)$$

其中 L_j 為液體出口流量，單位為 (mole/min) ； M_j 代表該板液體滯留量，單位為 (mole) ； A_w 為該板的有效面積，單位為 (m^2) ； ρ 為液體密度，單位為 (mole/m^3) ； W_L 、 W_H 與 W_{HO} 分別是該板的堰長 (weir length)、堰高 (weir height) 及板中停留液體液位超過堰高的

高度，其單位均為公尺(m)。

- (5) 每個板所停留的液體(liquid holdup)可能會有分成兩液相的情形,如圖 4-2 中的第 I 液相與 II 液相,其分別代表有機相(organic phase)與水相(aqueous phase)。

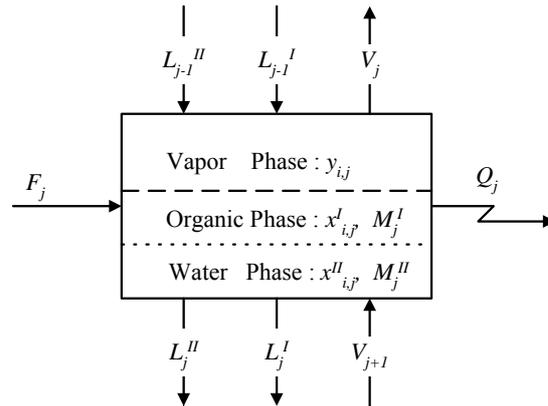


圖 4-2 三相共存平衡板

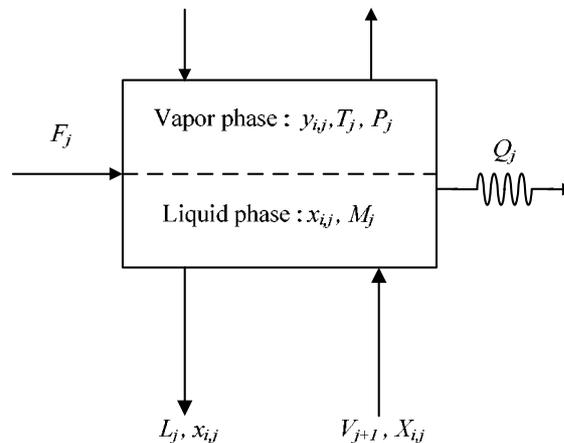


圖 4-3 汽液兩相平衡板

當板內出現兩液相共存時，根據 Schuil and Bool (1985) 的三相驟沸(three-phase flash)原理，且忽略彼此間互溶的情形下，考慮兩

液相佔總液相體積的分率分別為 β_j 與 $(1-\beta_j)$ ，其比例的大小可由兩個液相的流量 L_j^I 與 L_j^{II} 或兩液相停留在板內莫耳數 M_j^I 與 M_j^{II} 之間的比例關係獲得，且為了計算上的方便，將兩液相視為單一液相來處理，如圖 4-3。因此有關的變數如 $x_{i,j}$ 、 L_j 與 M_j 等，都是以平均量來考慮：

$$L_j = L_j^I + L_j^{II} \quad (4.3)$$

$$M_j = M_j^I + M_j^{II} \quad (4.4)$$

利用質量平衡的原理，液相組成的平均莫耳分率 $x_{i,j}$ 則為：

$$x_{i,j} = \beta_j x_{i,j}^I + (1-\beta_j) x_{i,j}^{II} \quad (4.5)$$

上式之上標 I 與 II 分別代表液相中的有機相與水相；而下標 i 與 j 則是表在第 j 板中的第 i 成份。

4.3 平衡板之動態數學模式--MESH equations

應用先前所假設的條件，對於任一平衡板(第 j 板， i 成份)，其動態特性可用下列幾組方程式來描述：

- 質量平衡方程式(material balance equations), 簡稱為 M 方程式
- 相平衡方程式(phase equilibrium equations), 簡稱為 E 方程式
- 總合方程式(summation equations of mole fraction), 簡稱為 S 方程式
- 能量平衡方程式(heat balance equations), 簡稱為 H 方程式

此四組方程式一般稱為“MESH”方程式，較詳細之方程式將分別

敘述如下：

質量平衡方程式(M)

在不考慮旁流(side stream)的情形之下，每個板內，各成份所停留液體量隨時間的變化情形，可表示為

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} + F_j - L_j - V_j + \Delta R_j \quad (4.6)$$

$$\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} = L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} + F_j z_{i,j} + R_{i,j} \quad (4.7)$$

其中 $\Delta R_j = \sum_{i=1}^{NC} R_{i,j}$ ；反應量 $R_{i,j} = 60 \times v_i \times r_{i,j} \times W$ ，單位為 $(mole/min)$ ； v_i 為化學

計量係數； W 為觸媒重量，單位為 (kg) ； $r_{i,j}$ 為反應速率，單位為

$(mole/kg \cdot cat \cdot s)$ 。

相平衡方程式(E)

每一平衡板中汽液平衡(VLE)之關係以 modified Raoult's law 來描述，即

$$y_i = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{P} x_i = K_i x_i \quad (4.8)$$

其中 γ_i 為 i 成份的活性係數； P 與 P_i^{sat} 分別為總壓力和 i 成份的飽和蒸汽壓，其單位是 kPa ，而 K_i 則是 i 成份的相平衡常數。汽液液平衡(VLLE)之關係，則為

$$\begin{aligned}
 y_i &= \frac{\gamma_i^I P_i^{sat}}{P} x_i^I = K_i^I x_i^I \\
 &= \frac{\gamma_i^{II} P_i^{sat}}{P} x_i^{II} = K_i^{II} x_i^{II}
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

其中 K_i^I 與 K_i^{II} 分別為兩液相中 i 成份的相平衡常數；而 γ_i^I 與 γ_i^{II} 分別為兩液相之活性係數。

總和方程式(S)

對於任意 j 板而言，其液相組成($x_{i,j}$)與氣相組成($y_{i,j}$)之總和可表示為

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j} = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^{NC} y_{i,j} = 1
 \tag{4.10}$$

若將兩液相分開考慮時則其式表示為

$$\sum_{i=1}^{NC} x_{i,j}^I = 1 \quad ; \quad \sum_{i=1}^{NC} x_{i,j}^{II} = 1
 \tag{4.11}$$

能量平衡方程式(H)

$$\frac{dM_j H_j^L}{dt} = L_{j-1} H_{j-1}^L + V_{j+1} H_{j+1}^V - L_j H_j^L - V_j H_j^V + F_j H_j^F + Q_{R,j}
 \tag{4.12}$$

其中 $Q_{R,j}$ 為第 j 板的反應熱。

4.4 再沸器之動態數學模式

再沸器是由一穩定的熱源來提供液體汽化的熱量，其系統內之溫度可假設為當時液體的氣泡點。基本上，再沸器之動態方程式與平衡板的 MESH 相同，因此不再做詳細的相關變數列示。而塔底產物流量(L_N)的計算，如圖 4-4 所示，當再沸器內液體體積(\bar{V}_N)很大時，並且經由簡單的液位控制，在很小的時間間隔內其體積的變化量可以忽略，由質量平衡推導可得：

$$\frac{d\bar{V}_N}{dt} = \frac{d(M_N/\rho_N)}{dt} = \frac{L_N}{\rho_N} - \frac{(L_{N-1} - V_N)}{\rho_{N-1}} = 0 \quad (4.13)$$

因此 L_N 則可表示為

$$L_N = \frac{(L_{N-1} - V_N)}{\rho_{N-1}} \rho_N \quad (4.14)$$

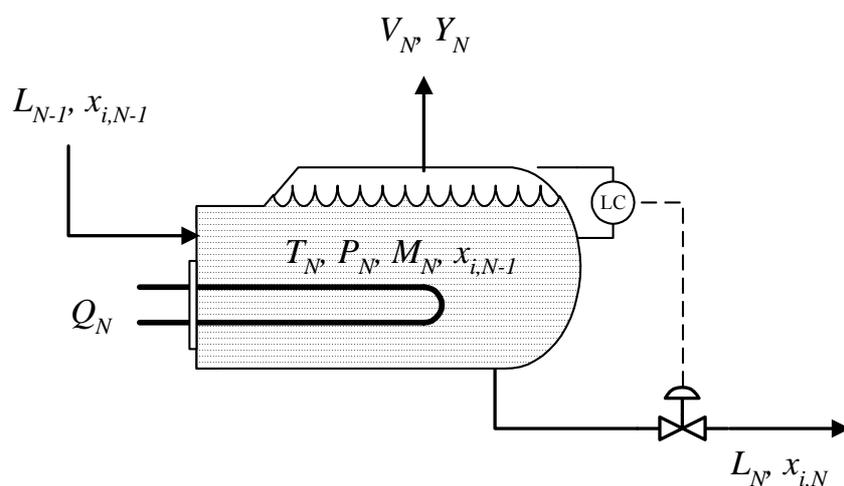


圖 4-4 再沸器之簡圖

4.5 分相器與冷凝器之動態數學模式

全冷凝器與分相器之模式化如圖 4-5 所示，塔頂蒸氣流量 V_2 經冷凝器冷卻至指定溫度 T_{con} ，再進入分相器進行分離。當 T_{con} 小於塔頂蒸氣組成之汽泡點溫度時，冷凝器為全冷凝器(total condenser)，反之則為部份冷凝器(partial condenser)。在熱量計算方面，考慮冷卻水量很大的情形下，可忽略出口溫度的動態變化，由能量守衡的原理，冷卻水所帶走的熱量可簡略估計為

$$Q_c = V_2 H_2^V - L_p H_p^L \quad (4.15)$$

其中 H_2^V 為冷凝器進口之平均焓； L_p 、 H_p^L 分別為液相出口流量、平均焓。在一般情況下，冷凝器通常是在進行全冷凝後進入分相器，因此分相器內只需模擬 LLE 液相之動態即可。本研究以全冷凝器來進行模擬。

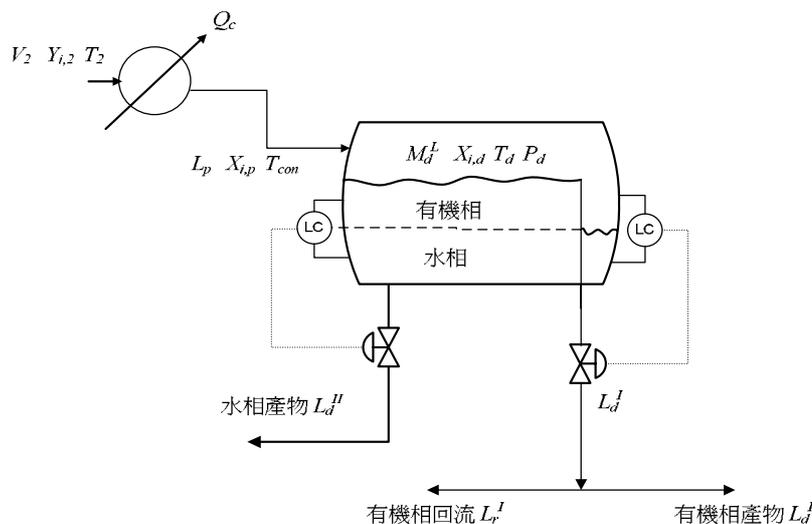


圖 4-5 冷凝器與分相器之簡圖

在液相計算上，無論是部份或全冷凝皆相同，其組成關係式為：

$$\frac{dx_{i,d}}{dt} = \frac{L_p(x_{i,p} - x_{i,d})}{M_d^L} \quad (4.16)$$

其中 $x_{i,d}$ 為液相平均組成， M_d^L 則為液相在分相器內的停留量 (*mole*)。

液相流量根據進入分相器的體積流量 $\left(\frac{L_p}{\rho_p}\right)$ 與流出分相器的體積流量 $\left(\frac{L_d}{\rho_d}\right)$ 相等，可得：

$$L_d = \frac{L_p}{\rho_p} \rho_d \quad (4.17)$$

其中的 L_p 與 L_d 分別為液相流入與流出分相器之莫耳流量，其單位為 (*mole/min*)；而 ρ_p 與 ρ_d 則分別為其平均液體密度，其單位為 (*mole/m³*)。

接著利用液液平衡(liquid-liquid equilibrium，簡稱 LLE)的原理，求出當時溫度下有機相組成 ($x_{i,d}^I$) 與水相的組成 ($x_{i,d}^{II}$)。同樣地，若利用簡單的液位控制，使有機相與水相出口流量保持一定的比例關係，則分相器中的兩個液體出口流量 L_d^I 與 L_d^{II} 為：

$$L_d^I = \beta \cdot L_d \quad (4.18)$$

$$L_d^{II} = L_d(1 - \beta) \quad (4.19)$$

其中 β 為第 一 液相(有機相)佔總液相之比例。

4.6 反應蒸餾器之動態數學模式

反應蒸餾器是為了將製程中未完全反應完的酸與醇，再作進一步的反應以及分離；反應與分離動作同時進行，一方面可以提昇轉化率一方面反應所釋放的熱量，也可提供汽液平衡時液體汽化所需的能量。進料經過反應蒸餾器操作，蒸汽與殘留液體達平衡狀態後，蒸氣與液體被分離為兩股流，如圖 4-6。基本上，反應蒸餾器之動態方程式與前述平衡板的 MESH 極為類似，其中不同點在於它是一個獨立的設備，除此之外其進料可以有兩股以上之液體流。其詳述如下。

質量平衡式

$$\frac{dM_L}{dt} = F_1 + F_2 - L - V + \Delta R \quad (4.20)$$

$$\frac{dM_L x_i}{dt} = F_1 z_{1,i} + F_2 z_{2,i} - L x_i - V y_i + R_i \quad (4.21)$$

其中 $\Delta R = \sum_{i=1}^{NC} R_i$

M_L : 反應蒸餾器中的液體滯留量 (*mole*)

R_i : i 成分之反應量 (*mole/min*)

x_i 、 y_i : 達到汽液平衡之汽、液組成

F_1 、 F_2 : 為液體之進料流量 (*mole/min*)

$z_{1,i}$ 、 $z_{2,i}$: 液體進料之組成

能量平衡式

$$\frac{dM_L H^L}{dt} = F_1 H_1^F + F_2 H_2^F - L H^L - V H^V + Q_R \quad (4.22)$$

其中

H_1^F 、 H_2^F ：進料物流之焓 ($J/mole$)

H^L ：滯留液體與達平衡液體之焓 ($J/mole$)

H^V ：達平衡氣體之焓 ($J/mole$)

Q_R ：反應所釋放出的熱 (J/min)

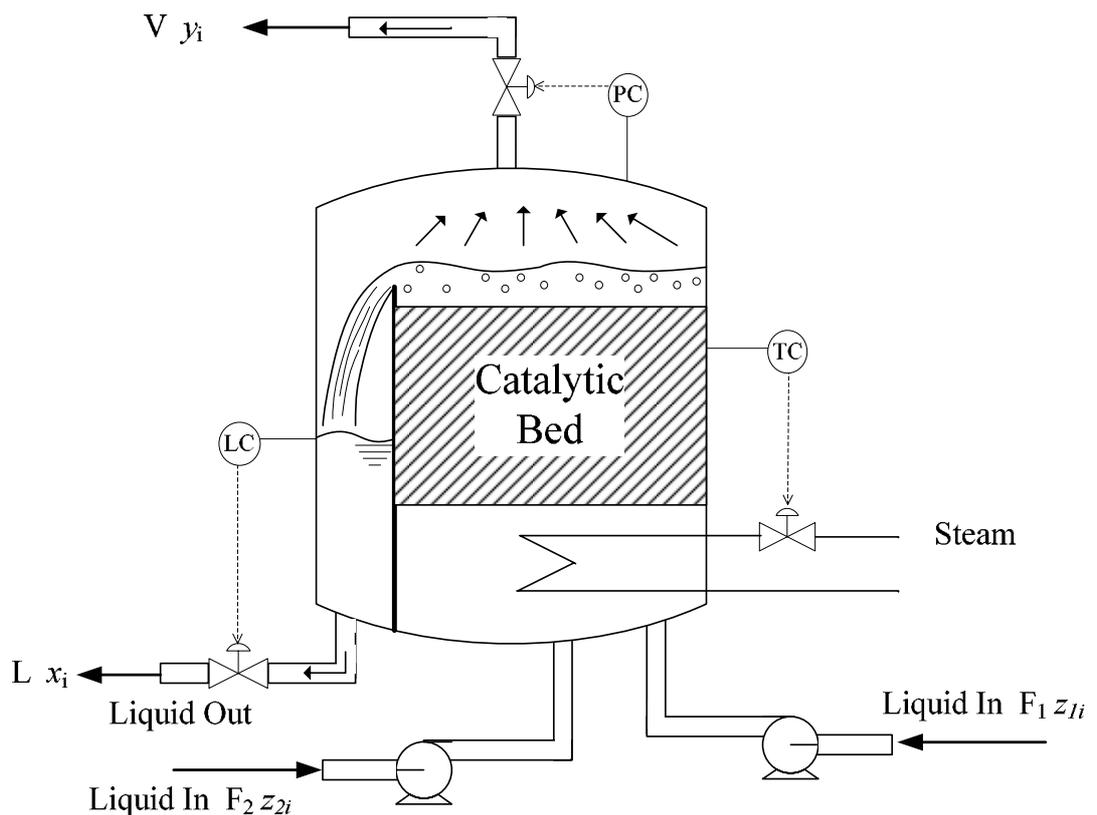


圖 4-6 反應蒸餾器示意圖

4.7 絕熱填充式反應器之動態數學模式

反應器是將新鮮的進料於觸媒填充床上進行反應，為了進行積分計算，可將反應器切割為 20 個體積(ΔV)進行積分行為，如圖 4-7 所示；將每一個 ΔV 視為一個 CSTR 來做計算。因此，每個 ΔV 計算如下：

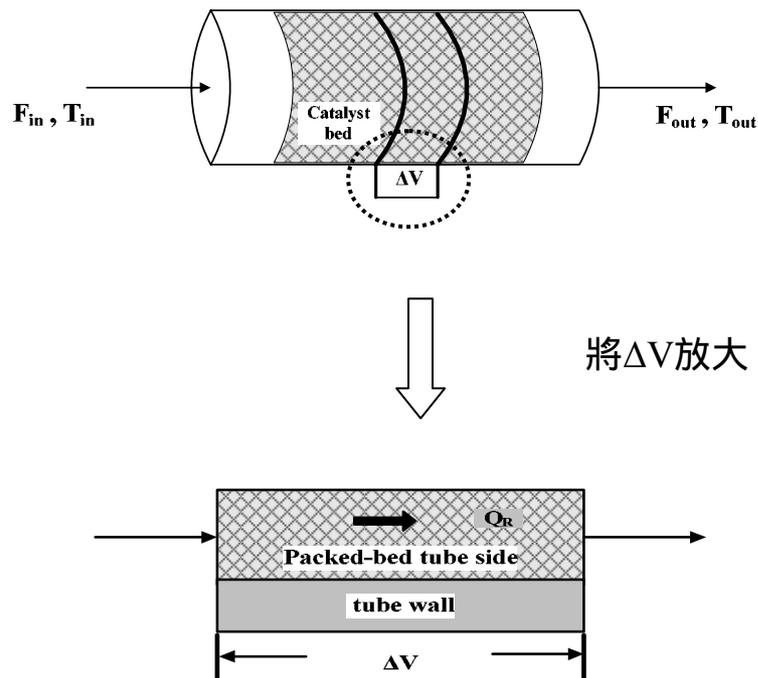


圖 4-7 填充式反應器及 control volume ΔV 示意圖

總質量平衡式為：

$$\frac{dM_{total}}{dt} = F_{in} - F_{out} + \Delta R \quad (4.23)$$

各成分(i)之質量平衡關係式為

$$\frac{dM_i}{dt} = F_{in} x_{i,in} - F_{out} x_{i,out} + R_i \quad (4.24)$$

其中 M_i 為 i 成分之莫耳量； $\Delta R = \sum_i^{NC} R_i$ ， R_i 為 i 成分之反應量 ($mole/min$)，

$R_i = 60 \times v_i \times r_i \times W$, v_i 為化學計量係數 , r_i 為反應速率 ($\text{mole}/\text{kg cat} \cdot \text{sec}$) , W 為觸媒重量 (kg)。

在絕熱預先反應器之進料流量穩定情形下, 反應時所釋放出的反應熱量 (Q_R) 為

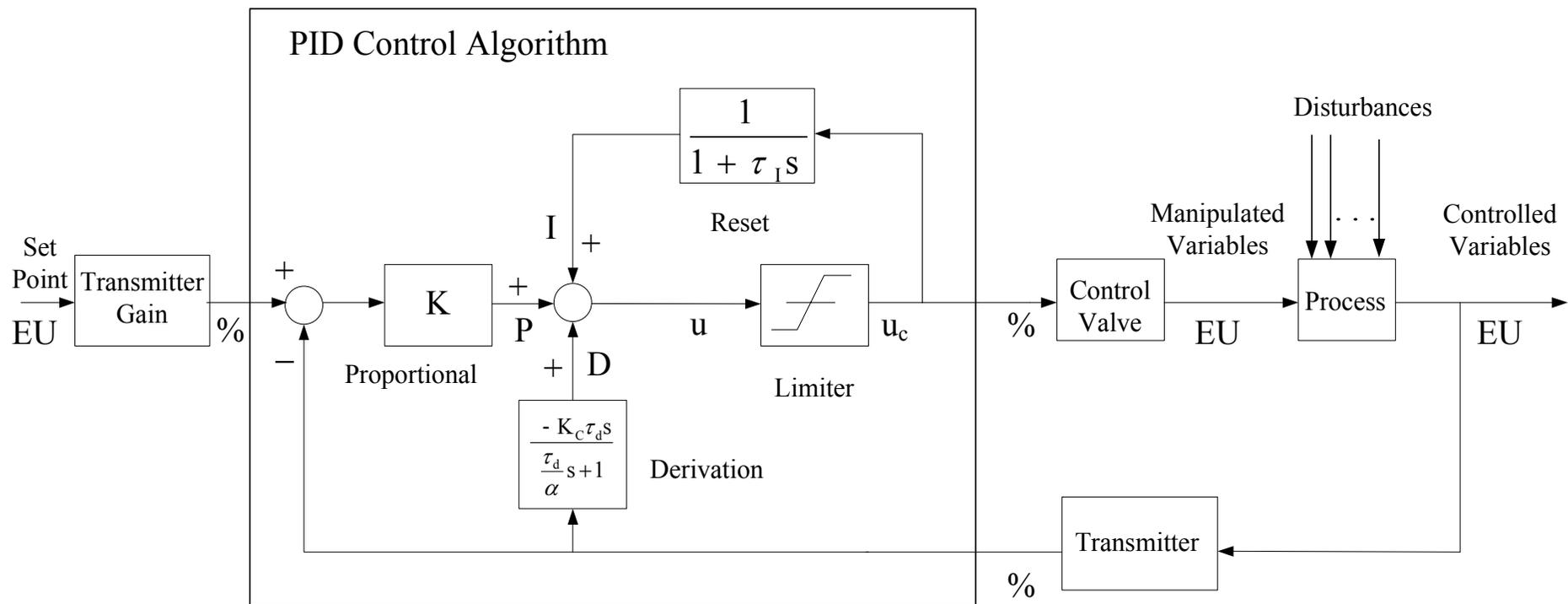
$$Q_R = |R| \cdot \Delta H_{rxn} \quad (4.25)$$

其 $\Delta H_{rxn} = \left(\sum_{product} v_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 \right) - \left(\sum_{reactant} v_i \cdot \Delta H_{f,i}^0 \right)$, 為生成一莫耳醋酸乙酯之反應放熱量。因此其總熱量平衡式為 :

$$\frac{d(M_{total} H)}{dt} = F_{in} H_{in} - F_{out} H_{out} + |R| \cdot \Delta H_{rxn} \quad (4.26)$$

4.8 控制器模組

研究中所採用的控制器為工業上普遍使用的數位式 PID 控制器, 如圖 4-8 所示之重整回饋法則 (reset-feedback algorithm)。通常 PID 控制器為了防止積分飽和的動作, 或稱 "重整停滯" (reset windup) 現象, 均採用重整回饋法則 (reset-feedback algorithm)。其中, 微分計算內的濾波器參數 α 值設為 10。而為了符合實際控制閥之動作, 控制器輸出訊號亦加了上下限之限制, 即 $0 \leq u(t) \leq 1$ 。另外, 為避免 "微分突跳" (derivative kick) 以對程序變數的微分項取代了對誤差變數的微分, 且為避免高頻雜訊干擾, 而對微分動作做了修飾, 使整個控制法則接近一般工業應用之考量。關於 PID 控制器之詳細運算法則 (algorithm), 研究上均參照 Astrom and Hagglund (1995) 之著作。



EU : Engineering Unit

圖 4-8 重整回饋式 PID 控制器及程序模擬方塊圖

4.9 數值方法

對於 stiffness 問題，於文獻中已有發表多種積分方法，這些方法多為基於 implicit 型式的積分法，且能夠針對 stiffness 改變積分的時間間隔 Δt ，進而達到加快積分速度的效果，這些方法已經逐漸地發展到相當成熟的地步。通常取用較小的 Δt ，可以避免微分方程之 stiffness 問題產生；此外，從控制的觀點來看，一般工業控制器之取樣時間則是介於 0.3 至 0.6 秒之間，如流量控制的要求最高，也僅為 1 秒之間隔。本研究並不採用複雜的積分程序，而是以物理觀點為基礎的動態模擬，使用較為簡單的 explicit 之 4th-order Runge-Kutta 積分法，而 Δt 則取 0.01 分鐘，即 0.6 秒，以解決 stiffness 的問題且符合控制的要求，4th-order Runge-Kutta 的計算公式如下：

對一微分方程式系統 $y' = f(t, y)$

其積分的步驟為 $y_{n+1} = y_n + \Delta y$

$$\Delta y = \frac{1}{6}(\Delta y_0 + 2\Delta y_1 + 2\Delta y_2 + \Delta y_3)$$

其中黑體代表該變數以向量的型式表示，且各符號意義如下：

$$\Delta y_0 = f(t_n, y_n)\Delta t$$

$$\Delta y_1 = f(t_n + \Delta t/2, y_n + \Delta y_0/2)\Delta t$$

$$\Delta y_2 = f(t_n + \Delta t/2, y_n + \Delta y_1/2)\Delta t$$

$$\Delta y_3 = f(t_{n+1}, y_n + \Delta y_2)\Delta t$$

4.10 計算流程

對於含有龐大微分方程式的蒸餾系統，一般學者的作法是將系統方程式推導成濃度與液體流量關係的微分方程式，以及氣體流量的代數方程式後用 VLE (vapor-liquid equilibrium)原理，求出當時的溫度與氣相組成。為避免同時處理微分與代數方程式的複雜性，研究在計算時將代數方程式先以個別的模組處理，而後再將其結果代入微分方程式進行積分的運算。每一平衡板之計算步驟簡述如下：

對於濃度的微分方程式，可由質量平衡(即 Eq 4.7)推導：

$$\begin{aligned}\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} &= L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} + F_j z_{i,j} + R_{i,j} \\ &= M_j \frac{dx_{i,j}}{dt} + x_{i,j} \frac{dM_j}{dt}\end{aligned}\quad (4.29)$$

將 Eq 4.6 代入可得：

$$\begin{aligned}\frac{dx_{i,j}}{dt} &= [L_{j-1}(x_{i,j-1} - x_{i,j}) + V_{j+1}(y_{i,j+1} - x_{i,j}) - V_j(y_{i,j} - x_{i,j})R_{i,j} \\ &\quad + F_j(z_{i,j-1} - x_{i,j})] \frac{1}{M_j}\end{aligned}\quad (4.30)$$

而在計算氣體流量上，則由各成份能量平衡方程式(Eq 4.12)之推導可得

$$\begin{aligned}\frac{dM_j H_j^L}{dt} &= L_{j-1} H_{j-1}^L + V_{j+1} H_{j+1}^V - L_j H_j^L - V_j H_j^V + F_j H_j^F + Q_{R,j} \\ &= H_j^L \frac{dM_j}{dt} + M_j \frac{dH_j^L}{dt}\end{aligned}\quad (4.31)$$

由於液體之焓的變化量 (dH_j^L/dt) 遠小於氣體之焓，因此可忽略不計，再將 Eq 4.6 代入，便可直接推導出 V_j 的代數式：

$$V_j = \frac{L_{j-1}(H_{j-1}^L - H_j^L) + V_{j+1}(H_{j+1}^V - H_j^L) + F_j(H_j^F - H_j^L) + Q_{R,j}}{H_j^V - H_j^L} \quad (4.32)$$

因此於研究中對每一平衡板之計算步驟簡述如下，詳細的計算流程圖如圖 4-9 所示，即

- (1) 利用已知的液相組成，以汽液平衡(VLE)的原理，利用汽泡點計算，求出當時的溫度與氣相組成。
- (2) 再利用液體流量與停留液體的關係 (Eq 4.1 與 Eq 4.2)，求出每板的液體流量。
- (3) 利用能量平衡方程式(Eq 4.12)，求出每板的氣體流量。
- (4) 以 4th-order Runge-Kutta 積分法，計算質量平衡(Eq 4.7)與板停留液體量(Eq 4.6)的微分方程式，求出下個時間間隔的液相組成與停留量。

本研究模擬程式所使用的運算法則，主要是參考 Franks (1972)蒸餾塔操作的模擬程序，以模組的方式來進行，即每一平衡板、再沸器與分相器等以個別副程式處理，再予與連接計算，如圖 4-10 所示，每個模組間傳遞為液體或氣體，以矩陣 VSTRM (IS,IP)、LSTRM (IS,IP)、

FSTRM (IS,IP)以及 STRM (IS,IP)來表示氣體、液體、進料物流以及各流線的組成、流量及一些物理性質，IS 為 stream number，IP 為 property，參考 Franks (1972)所定義出之性質編號為表 4.1 所示。模組化的程式除了容易除錯且具高擴充性外，更可減少積分整個系統微分方程式所帶來的複雜性與長時間的計算。

表 4.1 流線矩陣性質編號 (IS,IP)

Location IP	Property
1 → 10	Composition 1 → 10, generally mole fraction $x_1 \rightarrow x_{10}$
11	Flow rate (mol/min)
12	Enthalpy (J/mol)
13	Pressure (kPa)
14	Temperature (K)

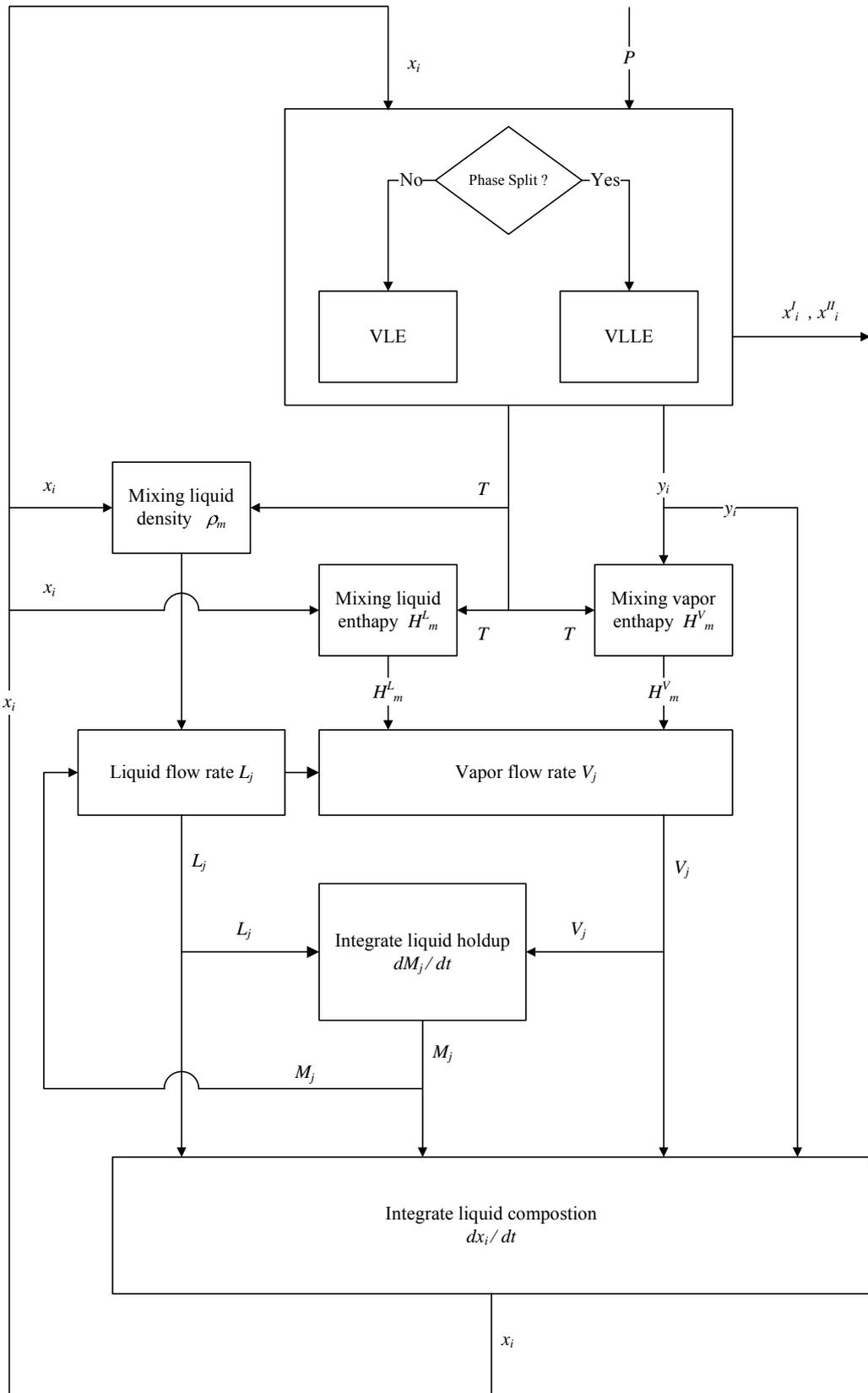


圖 4-9 平衡板計算流程

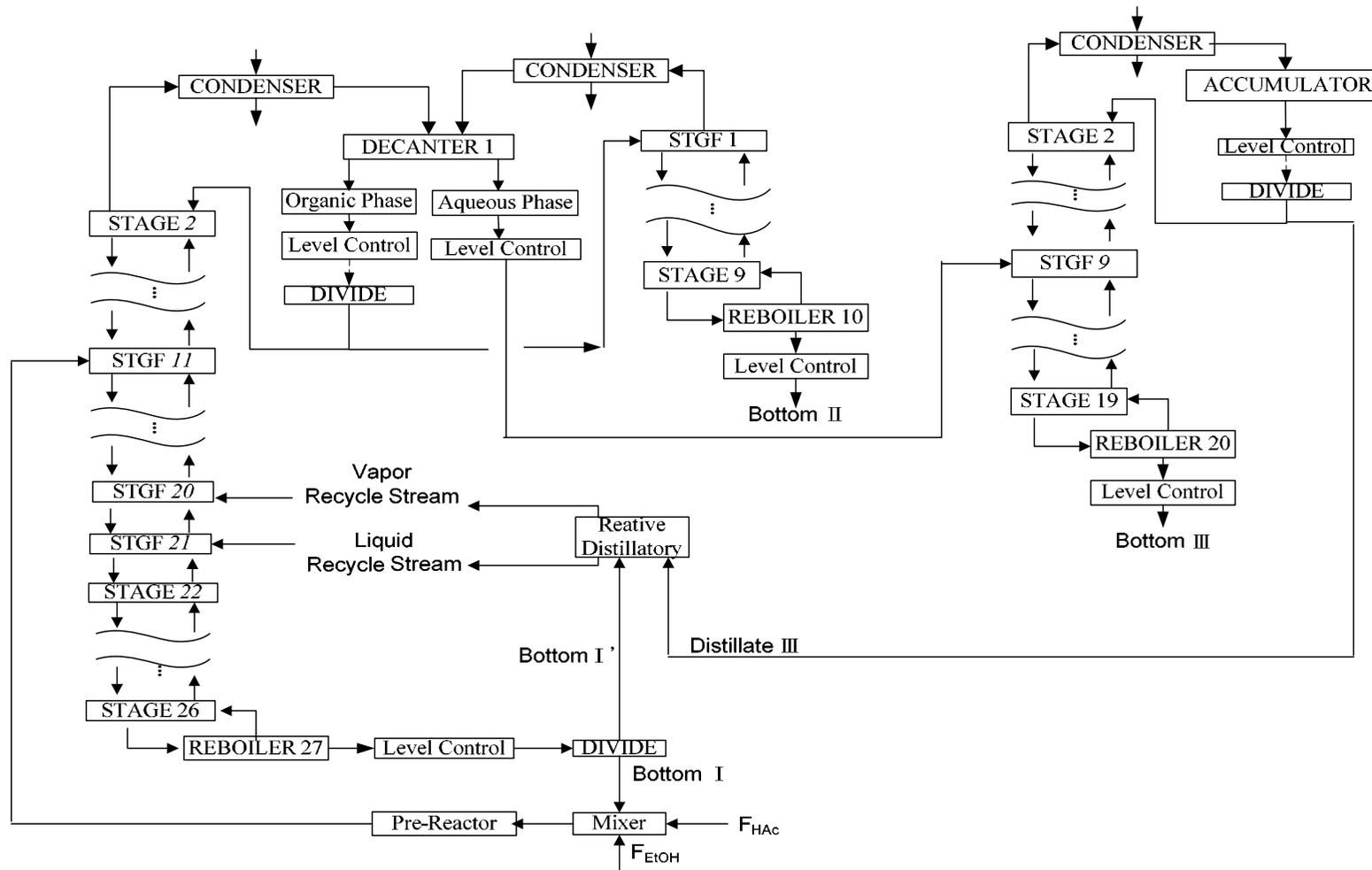


圖 4-10 製程各模組連結示意圖