

台灣化學工程學會
100 年度(2011-2012) 大學部學生程序設計競賽題目

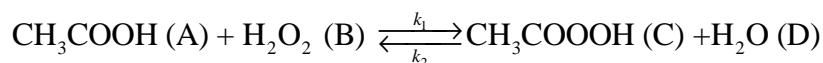
題目：過醋酸製程設計

一、背景說明

過醋酸(Peracetic Acid, PAA)化學分子式 CH_3COOOH ，是一種強氧化劑，可以應用於消毒、紡織原料及紙漿的漂白、製造環氧化物之原料。過醋酸可以取代傳統造紙與紡織工業常用之含氯溶劑，其它如應用在廢水處理設備消毒方面，過醋酸可消滅微小有機物與病毒，並且不會對環境殘留有毒物質，是一種對環境友善的化學用品。

二、過醋酸合成法與相關熱物性

過醋酸有兩種製造方法，一為雙氧水(Hydrogen Peroxide, H_2O_2)與醋酸(Acetic Acid, CH_3COOH)反應生成過醋酸跟水，另一為醋酸酐(CH_3CO) $_2\text{O}$ 與雙氧水反應，但由於後者為放熱反應且不易控制，加上有可能生成 diacetyl peroxide 增加爆炸的風險，一般使用前者方式製造，其反應為可逆反應，反應式如下：



反應動力式參考 Zhao *et al.* (2007)，該研究使用硫酸當作觸媒，其反應動力常數為：

$$k_1 = 6.83 \times 10^8 \times \exp\left(-\frac{57846.15}{RT}\right) \text{ [m}^3\text{kmol}^{-2}\text{h}^{-2}\text{]}$$

$$k_2 = 6.73 \times 10^8 \times \exp\left(-\frac{60407.78}{RT}\right) \text{ [m}^3\text{kmol}^{-2}\text{h}^{-2}\text{]}$$

以 B 及 C 成份反應速率表示為：

$$R_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_{1obs} C_A C_B - k_{2obs} C_C C_D \text{ [m}^{-3}\text{h}^{-1}\text{kmol}]$$

$$R_C = \frac{dC_C}{dt} = k_{1obs} C_A C_B - k_{2obs} C_C C_D \text{ [m}^{-3}\text{h}^{-1}\text{kmol}]$$

其中 k_{1obs} 與 k_{2obs} 為反應速率常數觀測值，與氫離子濃度($[\text{H}^+]$)相關，為簡化設計計算，假設 $k_{1obs} = k_1$ ， $k_{2obs} = k_2$ ，反應區內保有 10 wt% 硫酸進行設計。可利用上述反應動力式或是假設達反應平衡方式模擬。

由於部分汽液平衡缺少熱力學參數(醋酸-水除外)，可直接使用 UNIFAC 熱力學模式估測各物質性質。

三、製程設計問題：

請設計 PAA 40 wt% 水溶液年產能 1 萬公噸(操作時數= 8,000 小時/年)之製程。品質要求: 醋酸 < 15 wt%, H_2O_2 < 5 wt%。製程必須包含原料儲存、反應、純化、PAA 產品之儲存, 以及原料成品儲存與製造過程所產生之廢氣處理至符合台灣現有環保法規容許的排放標準。由於 PAA 是過氧化物本身為不穩定物質, 高濃度 PAA 有爆炸的風險, 可參考下圖 1 過醋酸爆炸界線圖, 圖中可以看出溫度愈低, 過醋酸愈穩定, 市售過醋酸產品濃度也不可太高, 約在 40 wt%。

原料使用醋酸(99.9 wt%)與雙氧水(35 wt%)。

設計者要特別注意設備材料之選擇: 硫酸水溶液的強腐蝕性, 以及不鏽鋼、合金鋼被腐蝕產生金屬離子(例如 Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Co, Mn)即使微量也會催化加速過醋酸之分解。

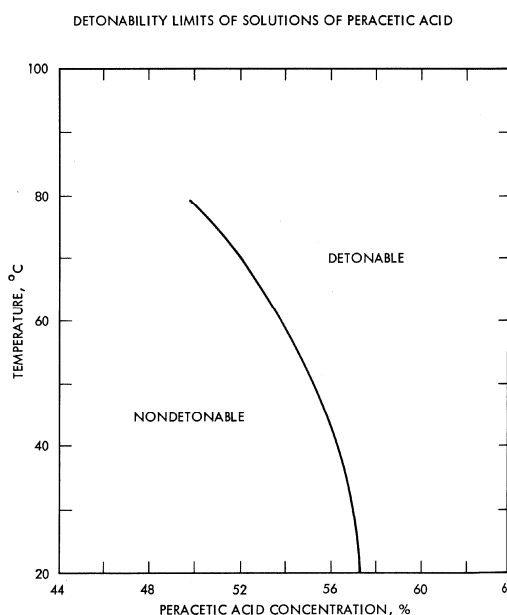


圖 1. 過醋酸爆炸界線圖(來源: 文獻 2)。

報告建議包括下列項目, 若有額外補充可為加分參考:

1. 流程:

1.1 完整之流程圖 (Process Flow Diagram)

1.2 原料成品以及中間物流 (Stream) 之流量、組成、溫度、壓力

1.3 蒸汽、冷卻水、冷凍水及電力等公用流體 (Utilities) 之使用量

2. 單元操作:

2.1 基本操作如反應器之操作壓力溫度、蒸餾塔之迴流、泵之揚程等

2.2 設備材質、大小、形式及內件 (Internals) 之選擇

3. 經濟評估: 固定投資成本、操作成本及收益估算, 投資回收年限等

4. 控制系統: 規劃程序控制流程圖 (Process Control Flow Diagram), 選擇控制變數、作動變數及控制形式

5. 本質安全及風險危害評估

6. 其它

四、各類數據參考：

1. 原料成品及公用流體之單價或成本：

雙氧水 (35 wt%)	16,500 元台幣/ton
醋酸 (99.9 wt%)	33,000 元台幣/ton
硫酸 (98 wt%)	2,000 元台幣/ton
過醋酸 (40 wt%)	100,000 元台幣/ton
蒸汽	900 元台幣/ton
電	2.8 元台幣/kwh
純水	20 元台幣/ton
冷卻水 (33 °C)	1 元台幣/ton
冷凍水 (8 °C)	3.5 元台幣/ton
廢水處理	15 元台幣/ton

2. 設備製作成本以 5 年折舊攤提

五、參考文獻：

1. Zhao, Xuebing; Zhang, Ting; Zhou, Yujie; Liu, Dehua, "Preparation of peracetic acids from peroxide. Part I: Kinetics for peracetic acid synthesis and hydrolysis." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 271, p. 246 (2007).
2. Santini D. G., "Factors Influencing the Design and Operation of a Peracetic Acid Unit." *Chemical Engineering Progress*, Vol. 57, No.12, p. 61 (1961).

台灣化學工程學會

100 年度(2011~2012)大學部學生程序設計競賽

宗旨

專業知識綜合運用、創意思考、團隊協作及報告溝通都是傑出工程師的重要特質，在化學工程教育中，「程序設計」是訓練上述能力的指標性科目。為加強各位同學相關能力的訓練，增進「程序設計」教學的趣味與效果，台灣化學工程學會特別舉辦 2011~2012 年度程序設計競賽，歡迎各位同學組隊參加。

參賽規則

1. 參賽以隊為單位，每隊最多三人，隊員必需為中華民國大學院校在學之本會學生會員。
2. 競賽以書面審查方式進行每隊需在 2012 年 4 月 1 日前將設計之書面報告以 pdf 檔 e-mail 至 hjchen@mail.tku.edu.tw(並經回郵確認)，書面報告需註明參賽人姓名，身份證號碼及就讀學校。
3. 得獎名單將於 2012 年 7 月 1 日公佈於學會網站。

獎勵辦法

1. 決選第一名，獎學金新台幣伍萬元整、第二名，獎學金新台幣貳萬元整、第三名，獎學金新台幣壹萬元整，其餘入圍複賽隊伍可獲獎學金新台幣伍仟元整。獎金由各得獎隊所有共同作者共得。
2. 第一名之作品，作者需提出 6 頁簡要報告刊登於年會會刊。第二名以下之作品，亦請作者提出 1 頁之摘要刊登。前三名得獎者於本學會年會時頒給獎牌與獎金。
3. 本學會擁有參賽作品之著作版權。
4. 得獎作品將被推薦刊登化工會刊。

評分項目

書面報告格式自由設定，單位需統一為 SI (或 Metric) 單位，但必須包括下列項目之討論(評分分配如附)：

1. 概念設計(50%)

背景說明：

產品之用途、供需及價格，原料之供需及價格，製程之原理

設計理念：

流程選擇、質量守恆結算、反應方法選擇、分離方法選擇、能源整合...

完整之流程圖(Process Flow Diagram)

各物流(Stream)流量、組成、溫度、壓力；蒸汽、冷卻水及電力等公用流體(Utilities)使用量

關鍵數據及模式來源

主要反應之動力學、主要分離裝置設計所需之熱力學

2. 裝置設計(20%)：

主要裝置之基本操作形式、大小及規格如：

- 反應器的形式及容積，混合攪拌系統
- 蒸餾塔之板數、迴流比、塔板或填充物及塔徑，
- 熱交換器之換熱量及面積等
- 泵、壓縮機所需之馬力

3. 經濟評估(20%)：

固定投資成本、操作成本及收入估算，投資回收年限等

4. 控制系統：規劃程序控制流程圖 (Process Control Flow Diagram) (5%)

選擇控制變數、對應之作動變數、控制策略等等

5. 製程本質安全評估(5%)

使用物質之 MSDS

主要操作風險及應變措施之討論

參考書目

- W.D. Seider, J.D. Seader and D.R Lewin "Product and Process Design Principles--Synthesis, Analysis, and Evaluation" 2nd Ed., Wiley, 2004
- J. Douglas "Conceptual Design of Chemical Processes" 1st Ed., McGraw-Hill, 1988
- M.S. Peters, K. D. Timmerhaus, R. E. West "Plant Design and Economics for Chemical Engineers" 5th Ed., McGraw-Hill 2003
- D.A. Crowl, J.A. Louvar "Chemical Process Safety: Fundamentals with Applications" 2nd Ed., Prentice Hall 2001