

化工製程安全動態模擬探討 -

甲苯單硝化批次反應器之放大設計及熱危害分析

莊耀隆、陳俊瑜

摘要

本文利用 ChemCAD 動態模擬功能，探討甲苯單硝化批次反應器之設計、放大及熱危害分析。其中反應器放大部份將從實驗室 1 公升反應器放大至 9.09 m³ 之反應器。反應器設計方面將考慮反應器之夾層設計及冷卻水控制系統之設計。另亦考慮原料之加料順序及加料速率對反應之影響。在熱危害分析上，印證實驗室 1 公升反應器所進行之最高反應溫度(MTSR)，絕熱上昇溫度 Tad 等熱危害參數之模擬計算。所獲得之結果，可提供甲苯單硝化批次反應器設計尺寸放大參考，並提供安全設計及危害處理之參考。

一、前言

化工製程中不論是儲存、生產或運輸過程只要稍有不慎，就可能造成嚴重的化學災害，此類化學災害經常造成生命及財產的損失。多年來化工界投入大量的人力、財力、物力，進行化學災害研究，希望能達到零災害的目標。無論在人員訓練、監測系統、防制方法及防護措施上，化工工程師無不絞盡腦力防止災害的發生。經多年來的努力，在化災防制方面，更提出本質安全設計理念。就如同在環境污染防治上，不但需將生產製程產生的污染物進行管末處理外，亦同時要

在生產過程中，減少污染物或廢棄物的產生，此即製程減廢及清潔生產之理念。設計一個本質上安全，不會造成化災的化工製程，便是本質安全設計理念的目標。但問題是，只要牽扯到化學反應，即有可能有高溫、高壓、毒性...等潛在性的危害源存在。尤其是對一放熱量大的反應器來說，極易產生高溫、高壓的情況，往往造成反應操作失控，進而演變成化學災害。此類事件被稱為熱失控(thermal runaway)事件，而對於此類熱失控事件的熱力學、動力學、熱傳導等相關研究則稱為熱風險分析(thermal risk analysis)，或反應失控研究。

硝化反應為一大量放熱反應，在失控反應中佔極高之比例。本文即針對甲苯單硝化反應，進行反應器之設計及熱危害分析進行探討。藉用軟體 ChemCAD-ReACS 化工製程動態模擬的分析，說明甲苯單硝化反應器放大及操作時，所需注意的事項及熱危害分析上的部份參數，以供甲苯單硝化批次反應器設計及放大之參考。

二、 甲苯單硝化反應實驗⁽¹⁾

甲苯單硝化反應為一相當複雜的反應，因其屬於液態非均相之反應(即兩液相間之反應)，其中涉及觸媒、反應機構、質傳、界面、表面張力、反應物之物理特性及熱分解等變數。研究者非常多，本文依陳俊瑜所發表之文獻⁽¹⁾為基礎，採用其對甲苯單硝化之動力學及熱危害分析之研究結果，進行反應器設計模擬探討。

根據文獻⁽¹⁾指出甲苯與混酸(硝酸/硫酸/水 = 28/56/16 wt %)在零下 20^oC 即反應，而其反應動力學及熱穩定性簡述如下。

(1) 反應動力學部份

甲苯與混酸中的硝酸反應，生成單硝化甲苯(MonoNitro toluene, MNT)與水，其反應式如下：



由於甲苯與混酸分別為非極性的碳氫化合物與極性的水溶液，因此反應物本身即將分成兩相。文獻⁽¹⁾中以 175 rpm 之攪拌速率，消除質傳阻力，針對動力學反應機制探討可得甲苯單硝化之速率方程式為

$$r = -k_0 e^{-E/RT} C_{Toluene}^a C_{HNO_3}^b$$

其中 k_0 為頻率因子(frequency factor)， E 為活化能(activation energy) 實驗進行時，以 45 之條件下反應，得

$$k_0 = 67.7 \text{ 1/M}^{1.5}\text{-min}$$

$$E = 18400 \text{ J/mole}$$

$$a = 1.2$$

$$b = 1.3$$

(2) 熱穩定性

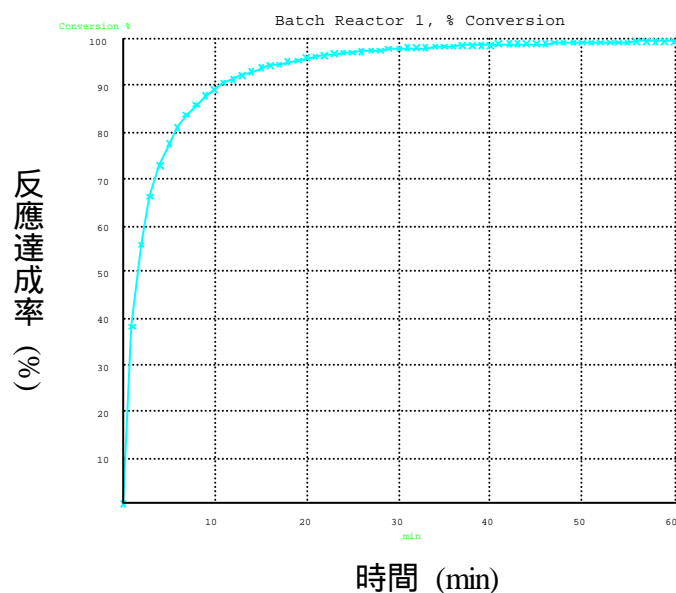
文獻⁽¹⁾指出：甲苯與三種 MNT 異構物熱分解溫度約在 250 左右，但硝酸則分兩階段分解，第一分解峰在 120，第二分解峰在 150。如果將甲苯與混酸混合，則在 70 左右有一分解峰，70-200 間放出第二階段熱分解，200 後為第三階段分解反應。由上述之結果，推斷進行甲苯單硝化反應時，操作溫度不宜超過最低之熱分解溫度為 70。

三、 甲苯單硝化批次反應器之動態模擬

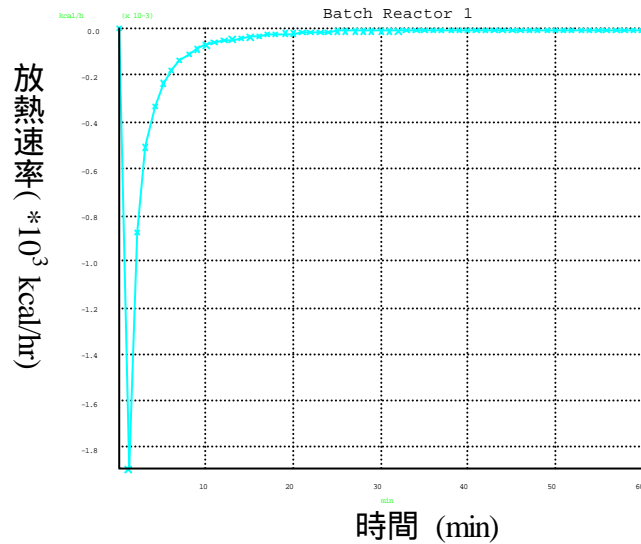
(1) 實驗室反應系統模擬

實驗室反應器體積為 1 公升，置入 374 毫升甲苯及 326 毫升混酸，將溫度控制於 45 下反應。根據文獻指出，反應進行約 12 分鐘時，反應達成率(即硝酸之轉換率)約為 90% 。

使用 ChemCAD-ReACS 中之批次反應器單元進行電腦模擬，採用上述之動力學數據，在等溫 45 下反應，經模擬計算，所得之反應達成率隨時間之變化情形如圖一所示。由圖一可看出，反應進行約 12 分鐘時，反應達成率(即硝酸之轉換率)亦約為 90% ，此與實驗所得之結果吻合。圖二則為熱生成速率變化圖(Heat Rate, kcal/hr)，其最高放熱速率約為 1800 kcal/hr。由於實驗室中反應器小，反應產生的熱量不多，可用恆溫設備將熱量即時移除，使溫度維持在 45 下反應。但工廠反應器操作時，放熱量大，如何能即時將熱量移除並維持反應溫度，即成為設計反應器及訂定操作策略時最重要課題。



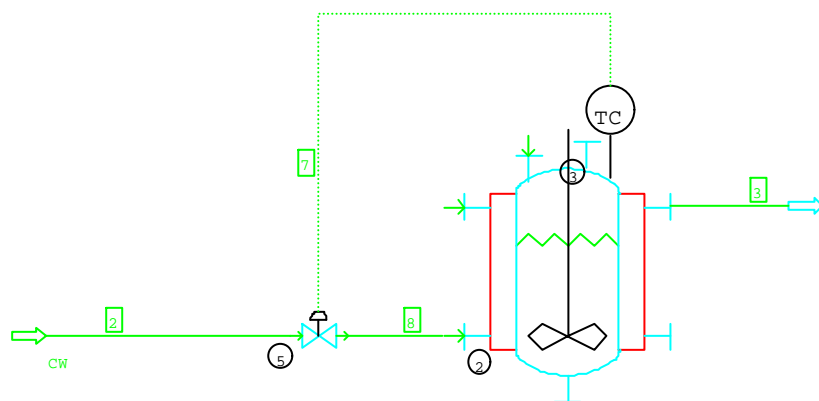
圖一、實驗室批次反應，反應達成率隨時間變化圖



圖二、實驗室批次反應，放熱速率隨時間變化圖

(2) 工廠反應系統放大模擬

為探討放大時所需考慮之變數，本文以一假設存在之反應系統(如圖三所示)進行探討，其中反應器(體積 9.09 m^3)具夾套冷卻系統，由一 PID 控制器控制反應器內部溫度，設定點(set point)為 45 ，置入 3740 公升甲苯和 3260 公升混酸反應。其反應系統中重要的設備規格及參數如表一所示。

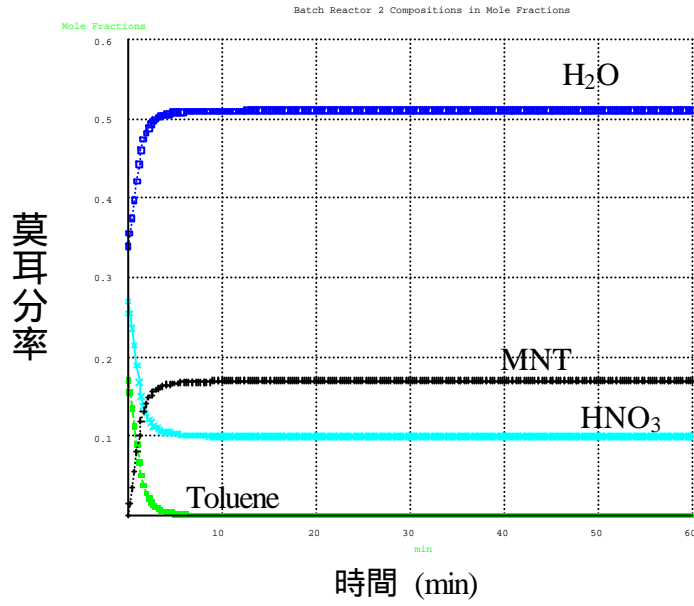


圖三、工廠批次反應，主要設備圖

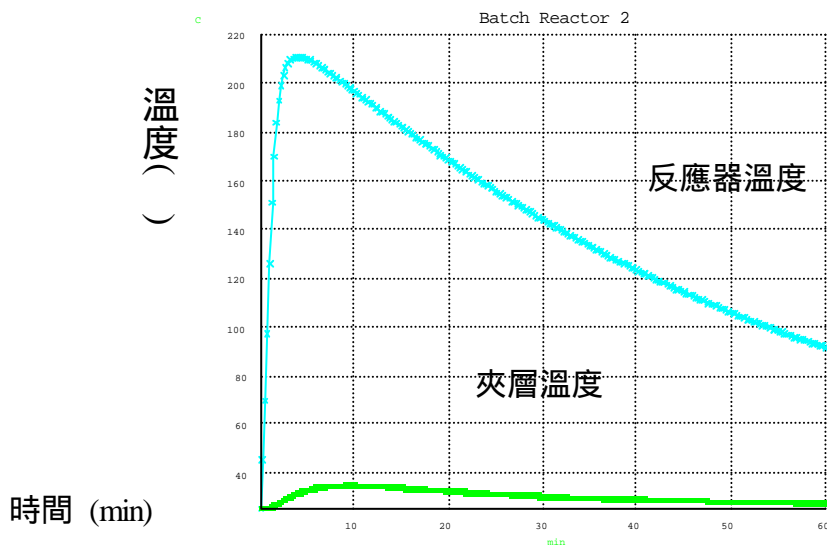
表一、反應系統中重要的設備規格及參數

反應器規格		PID 溫度控制器規格	
Reactor volume m ³	9.0900	PB (Proportional Band)	100.0000
Reactor diameter m	2.1340	Ti (Integral time, min)	50.0000
Wall thickness m	0.0500	Td (Derivative, min)	10.0000
Wall volume m ³	0.0172	Set point ()	45.0000
Wall density kg/m ³	7866.5000	Variable Min	1.0000
Wall cp kcal/kg-C	0.0740	Variable Max	101.0000
Wall therm. cond. (kcal/h-m-C)	40.9512	Ctrl input min	4.0000
Impeller diameter m	1.1180	Ctrl input max	20.0000
Impeller speed Hz	3.0000		
Jacket Specifications:		流量控制閥規格	
Jacket total vol. m ³	4.4000	Valve flow coefficient	100.0000
Amin, Min area m ²	0.5000	Rangeability	10.0000
Amax, Max area m ²	15.0000	Critical flow factor	0.9800
Vmax, Max volume m ³	8.5000	Downstream pressure bar	1.1000
Jacket P bar	1.2000	Supply pressure bar	4.0000
Jacket T C	25.0000	Valve Av	0.0625
		Valve Bv	-0.2500
		Cooling Water ()	25.0000

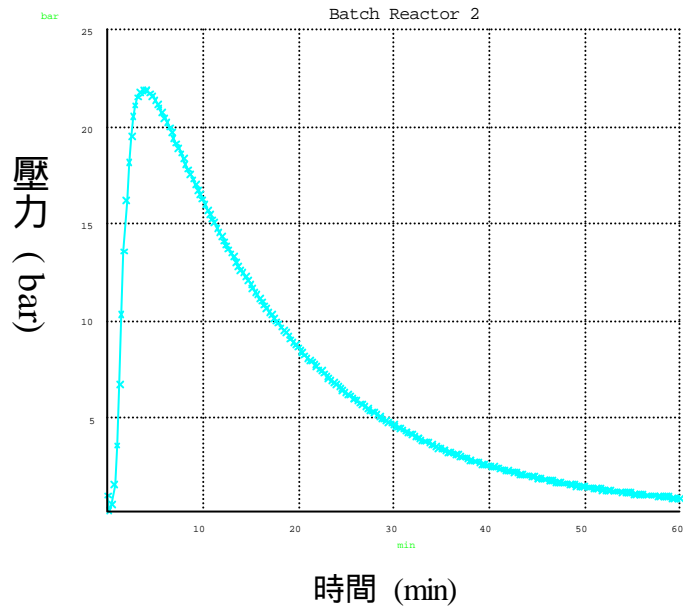
ChemCAD-ReACS 模擬之結果，反應物及產物之莫耳分率隨時間之變化情形如圖四所示。由圖中可看出反應不出 10 分鐘即幾乎反應完全。而由其溫度變化圖(圖五)可發現反應器溫度已達 210 ，遠超過上述之最低分解溫度 70 。從其反應器壓力變化圖(圖六)，可發現反應器壓力達 22 bar 左右，圖七則顯示此反應瞬間放熱速率高達 2.7×10^7 kcal/hr，如此高之放熱速率是造成反應失控之主要原因。進行放大設計時，單純以比例放大，而未考慮巨大的放熱速率，極易造成溫度及壓力於短時間內劇增，而造成爆炸或其他嚴重的災害事件。



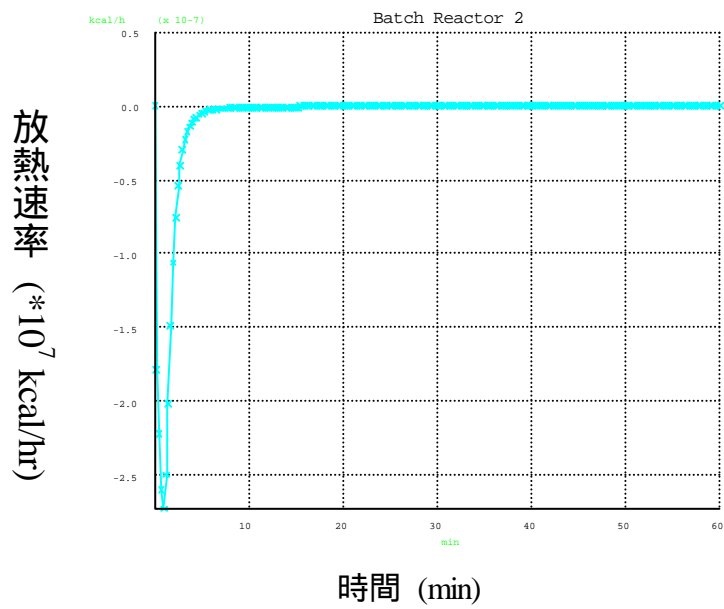
圖四、工廠批次反應，反應物及產物之莫耳分率變化圖



圖五、工廠批次反應，反應器及夾層溫度變化圖



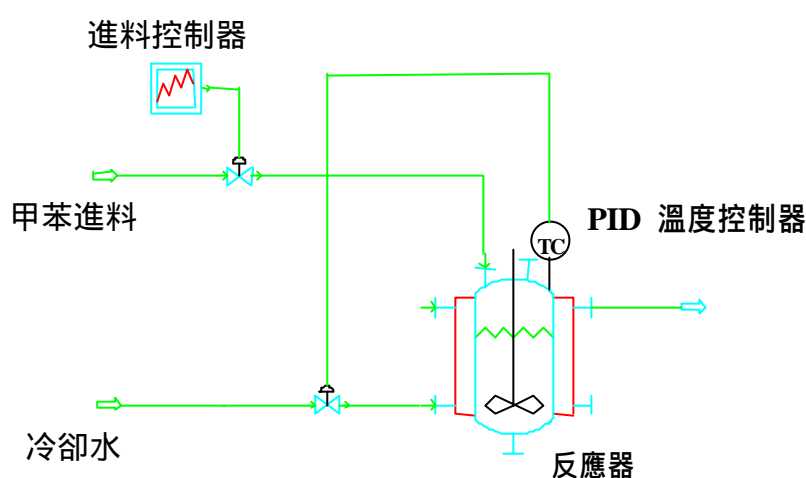
圖六、工廠批次反應，反應器壓力變化圖



圖七、工廠批次反應，反應放熱速率圖

(3) 改善製程 -- 採用半批次操作

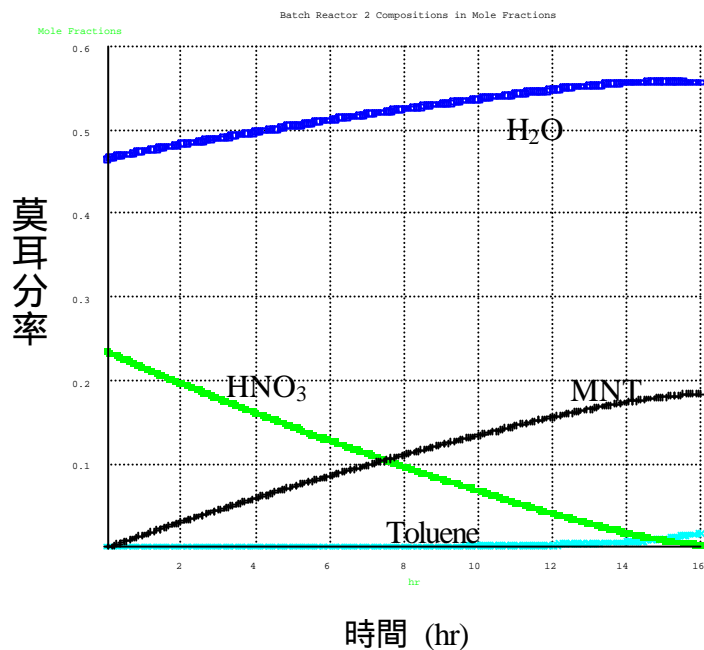
解決上述失控反應的方法很多，例如改善反應器設計、冷卻系統改成更低溫之冷凍系統、加裝內蛇管(internal coil)冷卻(凍)系統、改成半批次操作 ..等。其中自然以改成半批次操作最經濟方便。使用 ChemCAD-ReACS 進行半批次操作模擬,反應器及控制器之規格及設定均與上述表一中相同，唯一不同的是，加裝一 Ramp 控制器以控制原料進料時程及進料速度，如圖八所示。



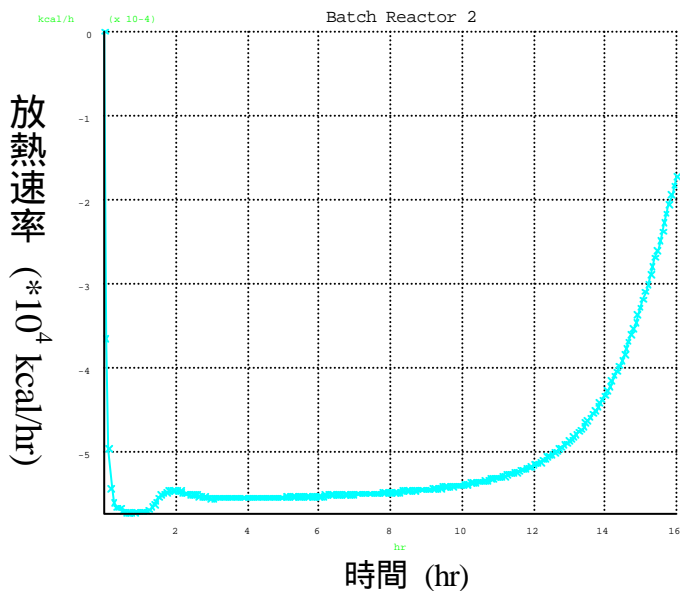
圖八、工廠半批次反應，主要設備圖

首先置入 3260 公升混酸於反應器中，甲苯則以一定之速率緩緩加入反應器，反應進行之程度完全控制於甲苯之進料速率。圖九至圖十一即甲苯之進料速率為 1.5 公升/小時之反應結果。圖九顯示各成份之莫耳分率變化情形，其中甲苯一直維持極低之含量，即加入之甲苯即馬上反應殆盡。圖十則顯示放熱速率約維持在 6×10^4 kcal/hr

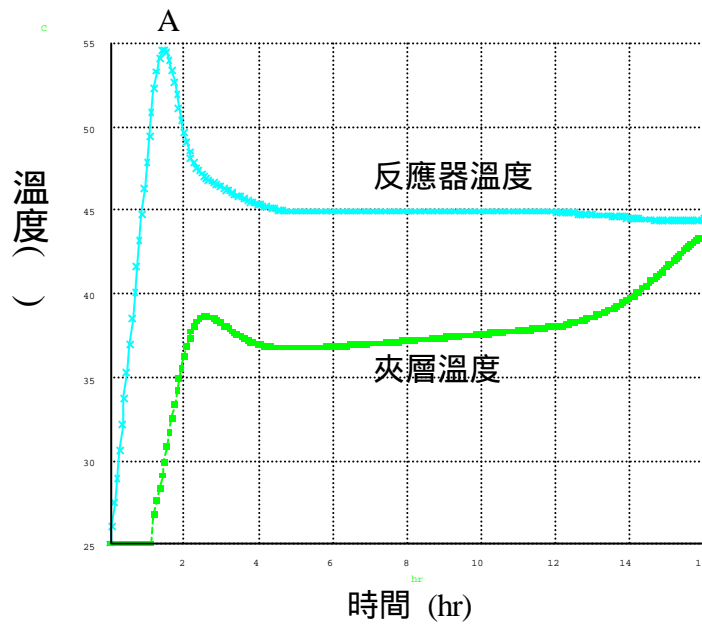
以下。反應器溫度與夾套溫度變化情形如圖十一所示，可見反應器溫度控制良好，維持在 45 進行反應。



圖九、工廠半批次反應，反應物及產物之莫耳分率變化圖



圖十、工廠半批次反應，反應放熱速率圖



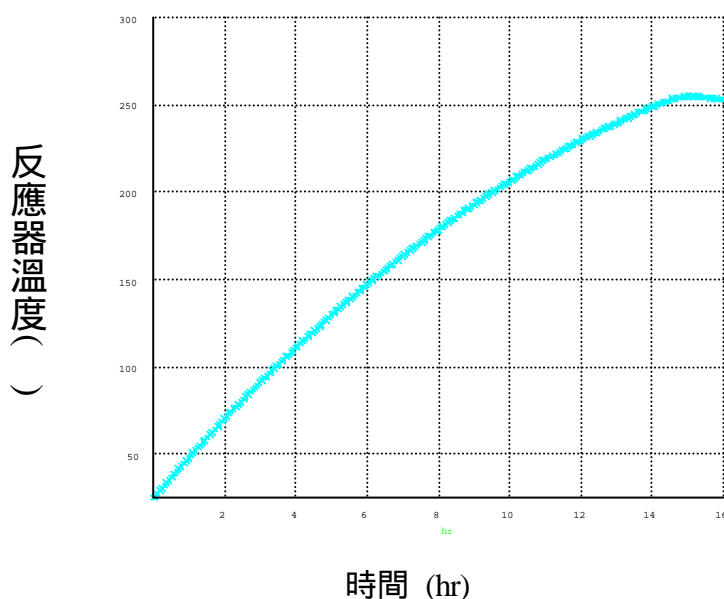
圖十一、工廠半批次反應，反應器及夾層溫度變化圖

另外反應所放出之熱，雖因控制系統將反應器溫度控制於 45 °C 下，但因剛開始之反應所放出之反應熱，仍會造成反應溫度達到一最高點如圖十一中之 A 點所示。此最高反應溫度除受 PID 控制器參數影響外，不同之進料速率亦會影響此最高反應溫度。吾人不希望此最高反應溫度超過最低分解溫度(70 °C)。因此不同之進料速率必須搭配不同之 PID 控制參數以達到此目的。由於調整 PID 參數不在本文討論範圍，此部份將另文探討。

(4) 冷卻系統失效分析

冷卻系統失效有可能是因為控制系統失效或控制閥故障。另外攪拌器故障也會影響冷卻效果。當模擬此狀況時，僅須將冷卻水切斷或將攪拌器轉數設為 0 即可。圖十二即顯示冷卻系統失效時，上述半批次操作情況下(甲苯進料速率為 1.5 公升/小時)，反應器溫度隨時

間變化圖。反應器溫度由原來之 25 ，上昇至 250 以上，吾人可判定其為失控反應。



圖十二、工廠半批次反應，冷卻系統失效時反應器溫度變化圖

四、 熱危害分析評估參數

以往熱危害分析評估參數，均是在某些基本假設下，以最安全的考慮角度，計算出單一數值，提供安全危害評估或反應操作設計之參考，例如吾人可直接計算最高反應溫度(Maximum temperature of synthetic reaction, MTSR)或絕熱上昇溫度(adiabatic temperature rise, Tad)，當作設計參考。但經由 ChemCAD-ReACS 之動態模擬，吾人不但可獲得此類參數(圖五及圖十一可得最高反應溫度，圖十二可得絕熱上昇之溫度)，更可了解整個失控反應進行過程。設計化工製程時，掌握反應特性及瞭解整個反應動態變化，將可設計更安全、更有效率的生產製程。

五、 結論

本文探討甲苯單硝化批次反應器之放大設計及熱危害評估，根據基本反應動力學之推導，使用 ChemCAD-ReACS 進行製程安全模擬。結果顯示，對甲苯單硝化批次反應來說，如欲完全按實驗室之操作條件進行放大設計，反應器所產生之熱量(最高放熱速率 2.8×10^7 kcal/hr) 必須能即時移除。然而欲移除如此高之放熱速率，一般反應器不易即時移除。唯有進行改善反應器設計、冷卻系統、加裝內蛇管冷卻(凍)系統、或改成半批次操作..等才能辦到。其中不改變反應器設備且最經濟的方法便是改成半批次操作。根據模擬結果顯示，改成半批次操作時，甲苯進料速率為 1.5 公升/小時時，可利用現有之設備操作，但反應時間則延長至將近 16 小時。如欲縮短反應時間，可增加甲苯進料速率。但增加甲苯進料速率將導致反應最高溫度的提高，為避免最高反應溫度超過最低熱分解溫度，通常可調整控制器 PID 參數，使反應最高溫度下降。但如無法單純以調整 PID 控制參數，使最高反應溫度不超過最低熱分解溫度，則必須修改反應器設備了。

由於失控反應的實驗非常難進行，本文以化工製程軟體 ChemCAD 為工具，進行失控反應之模擬。雖無設計出最佳之反應器及其操作條件，而僅就一假設之反應器進行探討。但根據失控反應之動態模擬結果，仍可做為放大設計及現場操作之參考。未來將以實際之甲苯單硝化工廠為實例，以 ChemCAD 為工具，針對操作變數及設備進行探討，期望能掌握反應特性，完全避免失控反應之發生。

六、 參考文獻

1. 陳俊瑜、吳家維、胡冠華，"甲苯單硝化反應批次製程之熱危害分析"，中國環境工程學刊，第六卷，第四期，301 頁
2. ChemCAD 3.3 使用手冊