

以酸性樹脂觸媒合成乙二醇第三丁基醚動力學研究

The Kinetic Study of Synthesis of Ethylene Glycol *tert*-Butyl Ether by a Acidic Resin

黃志豪* 張哲魁 黃訓義 蘇維彬 洪正宗

台灣中油股份有限公司 煉製研究所

*078522@cpc.com.tw

摘要

在商用酸性離子交換樹脂 Amberlyst 35 的催化下，反應溫度於 50 °C 至 90 °C 之間，探討乙二醇第三丁基醚的合成系統的反應動力學。實驗上使用批次式高壓反應釜，在壓力 17 bar 之條件下，測得液相醚化反應速率。醇醚合成反應系統的動力學模式是以 Eley-Rideal 機制來描述，並將速率方程式以活性法表示，其中活性係數以 UNIFAC 方法來計算。比較實驗取樣分析數據與模擬計算值顯示提出的反應機制模式對乙二醇第三丁基醚的合成反應系統之動力學具有很好的描述。乙二醇和異丁烯反應生成乙二醇第三丁基醚(單醚)計算所得的反應活化能為 50.3 KJ/mole，而單醚與異丁烯反應生成乙二醇雙第三丁基醚(雙醚)的反應活化能為 52.6 KJ/mole。

關鍵詞：醚化反應、乙二醇第三丁基醚、離子交換樹脂、反應動力學

Abstract

The kinetic of synthesis of ethylene glycol *tert*-butyl ether was studied by utilizing a commercial ion exchange resin, Amberlyst 35, as catalyst at temperature range from 50 to 90 °C. The rates of reactions were measured experimentally in the liquid phase in an autoclave at a pressure 17 bar. The kinetic model to the ethylene glycol *tert*-butyl ether synthesis system was described by an Eley-Rideal mechanism. The rate equations are presented in terms of activities, and the activity coefficients were calculated by the UNIFAC method. The results of computation showed the proposed model has a good fit to experimental data. The activation energy for the etherification of ethylene glycol and isobutene was given to be 50.3 KJ/mole, and that for the etherification of

ethylene glycol *tert*-butyl ether and isobutene was determined to be 52.6 KJ/mole.

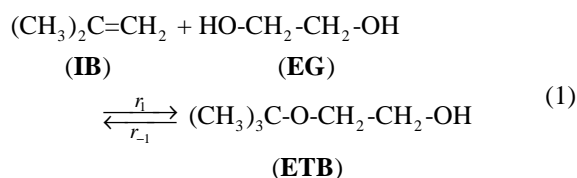
Keywords : Etherification, Ethylene glycol *tert*-butyl ether, Ion-exchange resin, Reaction kinetics

1 前言

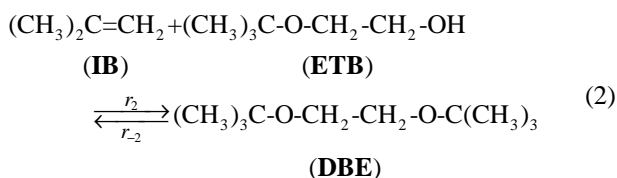
由於芳香族溶劑具有高度的光化學反應性，經可見光和紫外光照射容易發生氧化分解或聚合等反應，產生低碳烴化合物和臭氧等有害物質污染環境。因此當溶劑法規實施後，芳香族溶劑被列為環境控制的標的。而二元醇醚溶劑具有低光化學反應性，廣泛地用於替代芳香族溶劑。

乙二醇醚類溶劑中以乙二醇第三丁基醚(ethylene glycol *tert*-butyl ether, ETB)的光化學活性最低[1]，且分子具有醚基和羥基對有機溶劑和水有極佳的互溶性能等優點，已被大量應用在塗料、油墨、染料、清潔劑等許多領域。

乙二醇第三丁基醚的生產技術發展至今，文獻上曾出現兩種合成路徑：第一種是使用環氧乙烷和異丁醇在鹼性觸媒下催化反應[2]，由於該方法對乙二醇第三丁基醚的選擇性偏低而未發展出商業化生產製程；第二種則是採用乙二醇和異丁烯(IB)在酸性觸媒催化下反應合成[1,3-6]，此法是現今生產乙二醇第三丁基醚主要的生產路徑。乙二醇和異丁烯的醚化反應如下：



其中 r_1 與 r_{-1} 分別為醚化反應的正向與逆向速率。反應式(1)獲得的 ETB 會再和異丁烯醚化生成乙二醇雙第三丁基醚(ethylene glycol di-*tert*-butyl ether, DBE)：



其中 r_2 與 r_{-2} 分別為式(2)反應之正向與逆向速率。

文獻上有關異丁烯和乙二醇的反應動力學參數的探討首見 Sakata 等人[1]使用固定床反應器(fixed-bed reactor)裝填酸性樹脂觸媒 Amberlyst 15，以丁二烯工場萃餘油(butane-butene raffinate, BBR)和 EG 做為進料，在溫度在 30~70 °C 的範圍內反應合成乙二醇第三丁基醚。文獻[1]中對式(1)和式(2)的反應動力學採用體積莫耳濃度與擬均勻相模式(pseudo-homogeneous model)來描述，由於實驗以管式反應器進行，無法判定反應器出口濃度是否已經達到化學平衡，其所提供的動力學參數與化學平衡常數係藉由參數擬合方式獲得。Klepacova 等人[7]則是在批次反應器內加入分析等級的異丁烯和乙二醇進行醚化反應，探討在不同的催化劑、稀釋溶劑與反應溫度等因素下對反應動力學之影響。該篇論文提出的動力學方程式也是以體積莫耳濃度表示之擬均勻相模式來描述，除了兩條醚化反應式之外，加入異丁烯雙聚(dimerisation)、異丁烯和水反應生成異丁醇(tertiary butyl alcohol, TBA)以及兩個 ETB 反應變成 EG 和 DBE 等 3 個反應。文獻[10]則是使用批次式高壓反應釜進行乙二醇第三丁基醚醚化系統的平衡反應實驗，探討單醚與雙醚莫耳生成焓實驗值與理論值之差異。

醇類與烯類以酸性樹脂非均勻相催化的醚化反應系統如 MTBE、TAME 與 TAEE 等，其動力學通常引入分子在觸媒表面的吸附(adsorption)、脫附(desorption)以及表面化學反應(surface reaction)等反應機制，並且以活性(activity)表示來闡述極性組成的非理想溶液行為[8,9]。本篇論文探討的主題即是以商用樹脂 Amberlyst 35 為觸媒，催化乙二醇和異丁烯進行醚化反應，與上述提及之 MTBE 或 TAME 合成系統相同。此外，在文獻[10]中也獲得乙二醇第三丁基合成系統的反應平衡常數(chemical equilibrium constant)以活性法表示比濃度法具有較高一致性之結論。因此，本研究引用非均相催化反應機制並將反應速率式以組成活性法表示，透過改變反應的條件來獲得模式內的動力

學參數。

2 醚化反應實驗

(一) 實驗裝置

醚化平衡反應實驗在批次式高壓反應釜進行，外層以夾套式電加熱器逐行溫度控制，反應器內容積約 750 mL，內附觸媒籃附掛在反應器的攪拌軸上，最大觸媒負載量 20 g。

(二) 分析設備與方法

取樣樣品使用惠普(HP)公司編號 6890A 氣相層析儀，裝配 Ultra 2 毛細管柱(5% phenylmethyl siloxane, ID = 0.25 mm, Length = 100 m)作產物分析，以內建積分軟體計算組成分析結果，個別組成面積比即相當於組成重量比。

(三) 實驗藥品和觸媒

本實驗用的觸媒為 Rohm & Haas 公司的商用離子交換樹脂 Amberlyst 35，反應器裝填觸媒之前先以工業級甲醇清洗 3 次，每次靜置 15 分鐘，瀝乾甲醇後，將樹脂觸媒置入烘箱以 100 °C 溫度乾燥超過 12 小時。離子交換樹脂 Amberlyst 35 的酸當量以滴定法測出為 5.2 eq/Kg。EG 是由 J.T. Baker 公司所生產提供，純度 99.5 wt% 以上。ETB 則是由 HY Biocare Chem 公司所生產提供，純度達 99.0 wt% 以上。而異丁烯的來源則是取自台灣中油公司林園石化廠四輕區的丁二烯工場萃餘油，其主要組成與濃度如表 1 所列，其中異丁烯濃度為 53.3 wt%。

表 1 丁二烯工場萃餘油(BBR)中主要組成濃度

組成名稱	重量百分率 (wt%)
異丁烷	1.2
正丁烷	5.9
1-丁烯	25.9
2-丁烯	13.7
異丁烯	53.3

(四) 實驗過程

實驗前秤取適量觸媒裝填入觸媒籃內，並加入不同摻配比例之醇烯混合物於容器內，隨後組裝設備並進行氮封至系統壓力 17 bar，以確保反應過程皆為液

相反應。啟動攪拌並將轉速控制在 200 rpm，避免液固相反應的外質傳阻力，並以約 5 °C/min 速率升溫至所需反應溫度(50~90°C)，首次達操作溫度時進行第一次取樣，爾後每一至二小時取樣分析一次，直到設定的最終反應時間即停止實驗。

乙二醇第三丁基醚(ETB)的合成實驗設計成實驗組(合成 ETB 反應)、與對照組(ETB 消耗反應)，其中對照組中的 ETB 消耗方式除可由 ETB 分解為異丁烯與 EG 外(相當於實驗組的逆反應)，ETB 亦會與生成的異丁烯合成 DBE 雙醚。實驗組乃是固定乙二醇、異丁烯和 ETB 單醚的反應莫耳數比約為 1:1:1，共完成反應溫度 50、70 和 90 °C 3 組之實驗，其中添加 ETB 是爲了提高異丁烯與 EG 的互溶性。對照組則是於反應初始僅置入 ETB，在 67、80 和 90 °C 3 個溫度下進行反應，完成 ETB 單醚的消耗反應實驗。

3 反應動力學機制與參數估計

(一) 反應動力學機制

醚化反應的非均勻相動力學模式是以 Eley-Rideal 機制爲基礎，假設樹脂觸媒上所有的活性基(active site)在能量上都相等且每個活性基具有競爭吸附的特性。假設活性基吸附分子是快速步驟，而極性組成在離子交換樹脂活性基上的吸附力遠強過非極性組成。對乙二醇第三丁基醚的反應動力學機制而言，假設只有 EG 和 ETB 會吸附在相當程度的觸媒活性基上，而其他組成吸附在活性基上所佔的比例忽略不計。再者，假設反應式(1)和反應式(2)的正向反應是由被吸附的 EG 和被吸附的 ETB 與液相中的異丁烯碰撞所引起。因此，藉由以上的假設，可列出醚化反應的機制包含以下的反應步驟：



其中 S_a 表示空著的活性基座。式(3)和式(5)分別是描述乙二醇和醇醚(ETB)被吸附與脫附的步驟，而式(4)與式(6)則是在觸媒表面的醚化反應。假設 EG 和 ETB 在觸媒上的吸附與脫附速率很快且達到所謂擬穩定狀

態(pseudo steady state)，由此可得到 EG 和 ETB 的吸附平衡常數的關係式

$$K_{EG} \equiv \frac{k_{EG}}{k_{-EG}} = \frac{\theta_{EG-S_a}}{a_{EG}\theta_{S_a}} \quad (7)$$

$$K_{ETB} \equiv \frac{k_{ETB}}{k_{-ETB}} = \frac{\theta_{ETB-S_a}}{a_{ETB}\theta_{S_a}} \quad (8)$$

與 EG 和 ETB 比較，反應系統中其他成分如 DBE 或 BBR 中的組成(包含異丁烯)等對離子交換樹脂觸媒的吸附能力小很多，在競爭吸附的環境下，總活性基的平衡只考慮被 EG 和 ETB 佔據的活性基以及空的活性基，其平衡關係式爲

$$\theta_{S_a} + \theta_{EG-S_a} + \theta_{ETB-S_a} = 1 \quad (9)$$

因此，利用式(7)-式(9)可得到

$$\theta_{S_a} = \frac{1}{1 + K_{EG}a_{EG} + K_{ETB}a_{ETB}} \quad (10)$$

以上 θ_i 表示活性基被成份 i 覆蓋的比例，而 θ_{S_a} 則代表空的活性基座之部分。從以上的描述式可將式(4)和式(6)中正向與逆向的反應速率式表示如下：

$$r_1 = k_1\theta_{EG-S_a}a_{IB} = \frac{k_1K_{EG}a_{EG}a_{IB}}{1 + K_{EG}a_{EG} + K_{ETB}a_{ETB}} \quad (11)$$

$$r_{-1} = k_{-1}\theta_{ETB-S_a} = \frac{k_{-1}K_{ETB}a_{ETB}}{1 + K_{EG}a_{EG} + K_{ETB}a_{ETB}} \quad (12)$$

$$r_2 = k_2\theta_{ETB-S_a}a_{IB} = \frac{k_2K_{ETB}a_{ETB}a_{IB}}{1 + K_{EG}a_{EG} + K_{ETB}a_{ETB}} \quad (13)$$

$$r_{-2} = k_{-2}a_{DBE}\theta_{S_a} = \frac{k_{-2}a_{DBE}}{1 + K_{EG}a_{EG} + K_{ETB}a_{ETB}} \quad (14)$$

而 EG、ETB、DBE 和 IB 參與醚化反應的 4 個組成的淨速率式如下：

$$R_{EG} = -r_1 + r_{-1} \quad (15)$$

$$R_{ETB} = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} \quad (16)$$

$$R_{DBE} = r_2 - r_{-2} \quad (17)$$

$$R_{IB} = -r_1 + r_{-1} - r_2 + r_{-2} \quad (18)$$

將式(15)-(18)中的速率式以式(11)-(14)取代後即可得到以活性表示之速率式。

(二) 參數估計

在上一章節所建立的 ETB 合成反應系統的動力學模式中，當表面化學反應式(4)和(6)達平衡時，即 $r_1 = r_{-1}$ 和 $r_2 = r_{-2}$ 可得到下列的平衡方程式：

$$K_1 = \frac{k_1 K_{EG}}{k_{-1} K_{ETB}} = \frac{a_{ETB}}{a_{EG} a_{IB}} \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{k_2 K_{ETB}}{k_{-2}} = \frac{a_{DBE}}{a_{ETB} a_{IB}} \quad (20)$$

這兩個化學平衡常數 K_1 和 K_2 可從文獻[10]發表的數據可獲得，平衡常數 K_1 和 K_2 其對數值與絕對溫度倒數的關係如下：

$$\ln K_1 = \frac{4154.53}{T} - 10.89 \quad (21)$$

$$\ln K_2 = \frac{4387.09}{T} - 11.17 \quad (22)$$

因此，乙二醇第三丁基醚的合成反應動力學機制的模式中共包含 r_1 的正向反應速率常數 k_1 、 r_2 的正向反應速率常數 k_2 和 EG 和 ETB 吸附平衡常數之比值 K_{ETB} / K_{EG} 等 3 個待測定的模式參數。

在上一段的文章已將醚化反應的動力學模式以活性($a_i = \gamma_i x_i$)表示，但由於乙二醇第三丁基醚合成系統的相關組成之熱力學相關文獻如 VLE 數據發表相當罕見，因此應用基團貢獻法 UNIFAC 模式[11]來計算液相中各組成的活性係數 γ_i ，而所需的 UNIFAC 參數取自於文獻[12]。UNIFAC 模式應用於乙二醇第三丁基醚合成系統其基團的分解方式與參數詳如附錄 A。

一般而言，反應動力學參數估計的步驟通常是先在各個不同的反應溫度下，分別求出擬合實驗數據的最適化參數值，再以作圖法求出 Arrhenius 方程式中的頻率因子 (frequency factor) 和活化能 (activation energy)。在本篇論文中則先將 2 個反應速率常數以 Arrhenius 方程式的形式表示，而吸附平衡常數的比值則參考文獻[8]設定為和絕對溫度呈線性關係：

$$k_1 = A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (23a)$$

$$k_2 = A_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (23b)$$

$$(K_{ETB} / K_{EG}) = cT + d \quad (23c)$$

其中 A_i 和 E_i 分別表示頻率因子和活化能， $i = 1, 2$ ，並將式(23)的關係式置入 EG、ETB、DBE 和 IB 四個組成的淨反應速率式中，換言之，使原來待定的參數由 k_1 、 k_2 和 K_{ETB} / K_{EG} 變成 A_i 和 E_i ， $i = 1, 2$ 以及 c 和 d 。其次，在參數回歸時，將實驗組與對照組所有反應溫度下的實驗數據同時進行參數擬合。因此，求取動力

學參數的最適化問題定義為

$$\min_{c,d,A_i \& E_i} \sum_{i=1,2} \sum_{k=1}^6 \sum_{j=1}^{NP_k} \sum_{l=EG,ETB,DBE} \left(\frac{x_{l,j,k}^{calc}}{x_{EG,j,k}^{calc} + x_{ETB,j,k}^{calc} + x_{DBE,j,k}^{calc}} - \frac{x_{l,j,k}^{expl}}{x_{EG,j,k}^{expl} + x_{ETB,j,k}^{expl} + x_{DBE,j,k}^{expl}} \right)^2 \quad (24)$$

其中 NP_k 表示第 k 組實驗的取樣點數，而 $x_{l,j,k}^{calc}$ 和 $x_{l,j,k}^{expl}$ 則分別是第 k 組實驗中第 j 個取樣樣品組成 l 的莫耳分率模擬計算值與實驗分析值。在反應系統中，雖然異丁烯(IB)參與醚化反應但因其沸點與 EG、ETB 和 DBE 相差甚多，容易造成取樣分析上的誤差，因此不列入最適化的目標函數之中。

求解最佳化問題式(24)有許多計算方法可供選擇，最常見的如直接搜尋法(direct search method)或梯度法(gradient method)[13]。梯度法為基礎的計算技術的優點是收斂快速，但缺點是獲得的解答常受起始猜值(initial guess)的影響，易收斂至區域解(local solution)。本文求解最適化問題的技術則是選擇使用 differential evolution algorithm (DEA)[14]，屬隨機式的最適化方法，具有較佳機會獲得全域解(global solution)之演算法，目前已廣泛地被應用在科學與工程等領域的最適化問題上。

4 結果與討論

藉由 DEA 的搜尋與計算後，表 2 所列的活化能 E_1 和 E_2 分別是反應式(1)和式(2)的活化能、平均殘數平方(mean residual square, MRS)以及殘數平方總和(sum of residual square, SRS)，而兩個反應頻率因子的比值 A_1 / A_2 為 0.4969。將所獲得的最適化參數應用在實驗組($T=50$ 、 70 、 90 °C)和對照組($T=67$ 、 80 、 90 °C)實驗的條件下，模擬反應釜內 EG、ETB 和 DBE 濃度的變化情形，分別如圖 1 與圖 2 所示，其中圖上標示的實心符號是實驗取樣分析數據，而線條則是模擬計算值。從這些圖的結果可看出模擬計算和實驗值相當吻合，顯示所選用的動力學機制適合描述乙二醇第三丁基醚合成反應系統。

為了能確認所獲得的計算模式能描述反應系統的變化速率，將 ETB 和 DBE 的初始淨速率之實驗值與計算值做圖，如圖 3。假若實驗的淨速率與計算值相近，則兩者於圖上的點應會落在對角直線附近。從圖 3 顯現的結果可知僅有在對照組的 90 °C 的 ETB 的初

始淨速率的實驗值與計算值之間存在較大的偏差，其餘的則有很好的表現，而從圖 2 的模擬也顯現出相同的結果。

表 2. 醚化反應(1)和(2)的活化能 E_i 、MRS 以及 SRS

	E_1 , KJ/mole	E_2 , KJ/mole	MRS	SRS
計算值	50.3	52.6	0.0008	0.1501

在探討第三戊基甲基醚(TAME)的合成系統動力學的文獻[8]提及 TAME 和甲醇在離子交換樹脂上的吸附平衡常數之比值在 334 K 與 354 K 分別為 0.1405 和 0.1283。此結果顯示在競爭吸附的環境下具有 OH 基的甲醇對樹脂的吸附能力遠高於無 OH 基之醚類。醇醚的合成系統中，乙二醇(EG)和單醚(ETB)分子上分別具有 2 個和 1 個 OH 基，而兩者的吸附平衡常數比值 K_{ETB} / K_{EG} 隨溫度之變化如圖 4。從圖 4 的結果可看出在競爭吸附的環境下，ETB 上的 1 個 OH 基便能提供相當程度的吸附能力，不讓具有 2 個 OH 基的 EG 完全主宰可吸附的活性基。由此可知在動力學模式中僅考慮活性基吸附 EG 和 ETB 的假設應可成立。

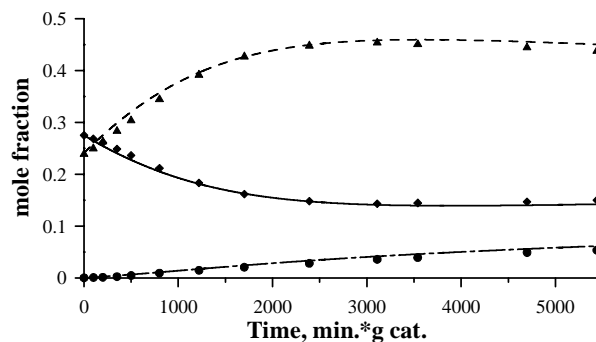
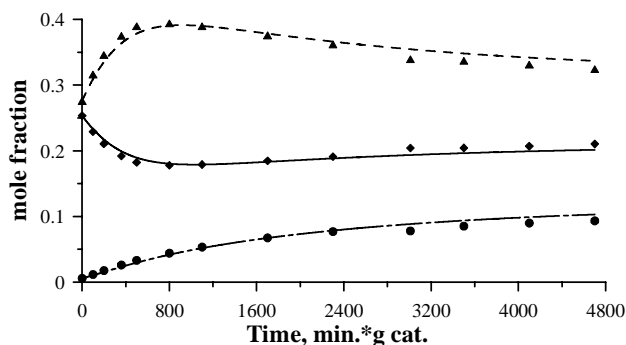
應用文獻[1]中所提供的動力學數據可計算出醚化反應式(1)和式(2)的活化能分別為 51.1 和 68.1 KJ/mole，而文獻[7]則僅提供醚化反應式(1)的活化能為 55.0 KJ/mole。從表 2 所列的數據可知醚化反應式(1)的活化能與兩個文獻值非常相近，而醚化反應式(2)的活化能則與文獻[1]所提出的數據有些許的差距。兩個數值的差異可能來自雙方使用的反應器型態不同且文獻[1]以管式反應器進行實驗，無法判定反應器出口濃度是否已經達到化學平衡等因素所造成。另外從文獻[7]發表之甘油(丙三醇)和異丁烯的合成系統中，單醚與異丁烯反應產生雙醚的反應活化能為 54 KJ/mole，此反應與 ETB 和 IB 的反應相似，而與本文所得的活化能 52.6 KJ/mole 相當接近。

在副反應對動力學的影響方面，BBR 進料中的異丁烯在酸性觸媒的催化下，應該會有雙聚反應發生，而實驗取樣的分析結果中也出現 C8 的烯類訊號但是其莫爾分率僅約 0.002，所以不考慮其對動力學的影響。而 Klepacova 等人[7]的乙二醇與異丁烯反應系統中，雙聚產生出的 C8 烯類則有顯著的生成量，因此其動力學模式中包含異丁烯的雙聚反應。C8 烯類生成

量在兩者之間的差異可能是來自實驗設計上 IB/EG 莫爾比不同所導致。Klepacova 等人的實驗使用 IB/EG 莫爾比為 2.7 高於本文的 1.0，過量的異丁烯讓雙聚反應明顯增加。另一個副反應 IB 和水反應生成異丁醇(TBA)也因為 TBA 的生成量遠低於其他反應組成，因此在此不納入動力學系統之中。

5 結論

本研究以乙二醇、BBR 和乙二醇第三丁基醚做為進料，在酸性離子交換樹脂的催化下，於不同的溫度完成乙二醇第三丁基醚的合成、分解和再醚化之實驗。本研究引用 Eley-Rideal 機制並以組成活性法表示方式來建立醇醚合成反應系統的動力學模式。醇醚的反應機制中，僅 EG 和單醚(ETB)吸附在觸媒的活性基上，而速率決定步驟為表面的化學反應。從實驗的分析數據與模擬計算值兩者比較的結果顯示提出的模式對乙二醇第三丁基醚的合成反應系統的動力學具有很好的描述。藉由速率常數的計算可得到乙二醇和異丁烯反應生成乙二醇第三丁基醚(單醚)計算所得的反應活化能為 50.3 KJ/mole，而單醚與異丁烯反應生成乙二醇雙第三丁基醚(雙醚)的反應活化能為 52.6 KJ/mole。



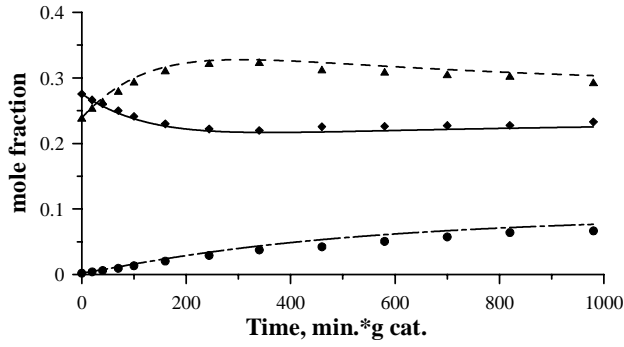


圖 1. 乙二醇第三丁基醚合成系統實驗組在 50 °C(上圖)、70 °C(中圖)和 90 °C(下圖)，取樣值(○：EG、□：ETB、△：DBE)和計算值(線條)的比較

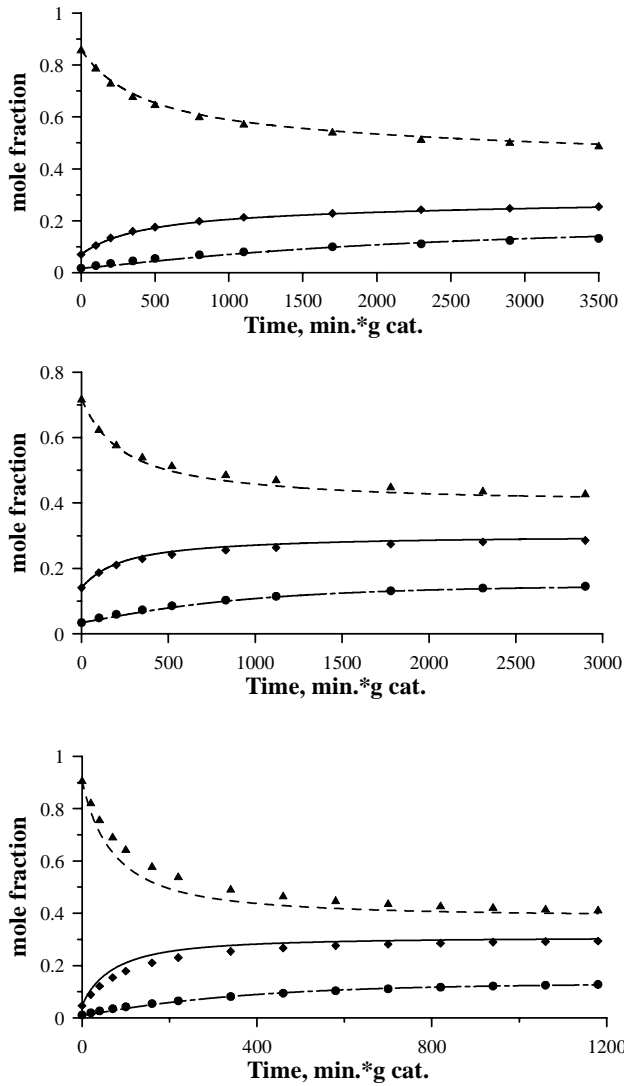


圖 2. 乙二醇第三丁基醚合成系統對照組在 67 °C(上圖)、80 °C(中圖)和 90 °C(下圖)，取樣值(○：EG、□：ETB、△：DBE)和計算值(線條)的比較

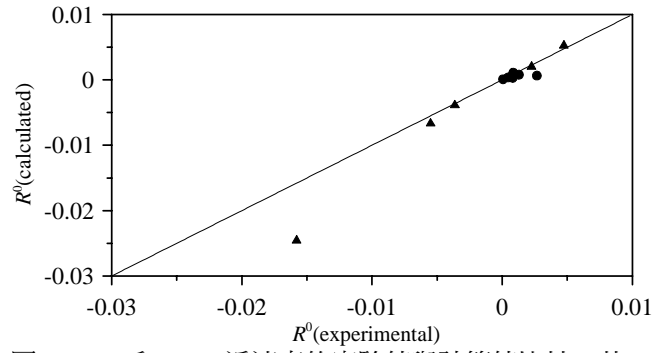


圖 3. ETB 和 DBE 淨速率的實驗值與計算值比較，其中 ○：ETB、△：DBE

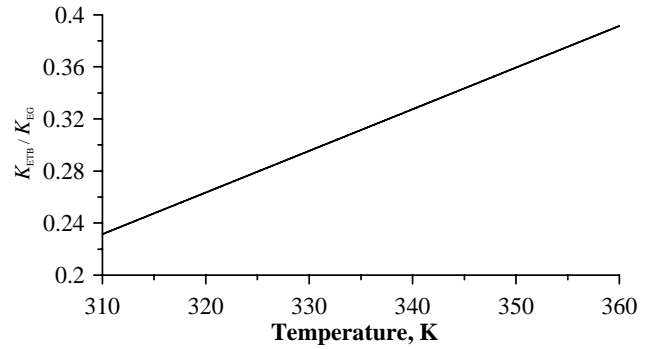


圖 4. 吸附平衡常數比值 K_{ETB} / K_{EG} 隨溫度變化圖

6 符號說明

- a_i activity of component i
- A_j frequency factor for a reaction $j, j=1,2$
- c temperature dependent parameter for adsorption constant ratio, $1/K$
- d parameter for adsorption constant ratio
- E_j activation energy for a reaction $j, j=1,2$, KJ/mole
- k_i adsorption rate constant of component i , mole/g catalyst/min
- k_{-i} desorption rate constant of component i , mole/g catalyst/min
- k_j rate constant for a reaction $j, j=1,2$, mole/g catalyst/min
- k_{-j} rate constant of reverse reaction $j, j=1,2$, mole/g catalyst/min
- K_i adsorption equilibrium constant for a component i
- K_j reaction equilibrium constant for a reaction $j, j=1,2$
- NP_k number of sampling for the k -th run
- q molecular surface parameter
- r molecular-size parameter
- R gas constant, 8.314, J/mol/K
- R^0 initial net reaction rate for a component, mole/g catalyst/min
- R_i net reaction rate for a component i , mole/g catalyst/min
- r_i rate of reaction $i, i=1,2$, mole/g catalyst/min
- r_{-i} rate of reverse reaction $i, i=1,2$, mole/g

	catalyst/min
S_a	vacant adsorption active site
T	temperature, °C or K
x_i	mole fraction for a component i
$x_{l,j,k}^{\text{calc}}$	calculated mole fraction for a component l at the j -th sample of the k -th experimental run
$x_{l,j,k}^{\text{expl}}$	experimental mole fraction for a component l at the j -th sample of the k -th experimental run

Greek Letters

γ_i	activity coefficient for a component i
θ_i	fraction of surface covered by a component i

Abbreviations

BBR	Butane-butene raffinate
EG	Ethylene Glycol
ETB	Ethylene Glycol tert-Butyl Ether
DBE	Ethylene Glycol Di-tert-Butyl Ether
IB	Isobutene
TBA	tert-Butyl Alcohol

附錄A

乙二醇第三丁基醚合成系統的各組成其 UNIFAC

基團的分割乃仿照文獻[10]中所使用之方式，如表 A-1，而計算各組成活性所需的純物值參數與主群交互作用參數分別如表 A-2 和 A-3 所列[12]。

表 A-1 醚醇系統各組成根據 UNIFAC 劃分群組之結果

Main group	Subgroup	IC4=	EG	ETB	DBE
1	CH ₃	2	0	3	6
1	CH ₂	0	2	1	0
1	CH	0	0	0	0
1	C	0	0	1	2
2	CH ₂ =CH	0	0	0	0
2	CH=CH	0	0	0	0
2	CH ₂ =C	1	0	0	0
5	OH	0	2	1	0
13	CH ₂ O	0	0	1	2

表 A-2 各純物質之相對分子體積 r 與相對分子表面積 q

	iC4=	EG	ETB	DBE
r	2.919	3.349	5.516	7.682
q	2.684	3.480	5.064	6.648

表 A-3 主群間之交互作用參數

Main group interaction	1	2	5	13
1	0	86.02	986.5	251.5
2	-35.36	0	524.1	214.5
5	156.4	457	0	28.06
13	83.36	26.51	237.7	0

參考文獻

[1] Sakata, K.; Hara, H.; Imaizumi, M.; Fujiwara, Y.,

“New Production Method for Ethylene Glycol Ether Having Low Photochemical Reactivity,” Symposium on Recent Advances in Petrochemical Processing, Preprints, Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., vol. 24, pp. 344–354, 1979.

[2] Lebedev, N. N. et al.; Zh. Prikl. Khim., vol. 42, pp. 1815–1824, 1969.

[3] Matsumoto, T.; Kuratani, O.; Hirose, Y.; Toba, S.; “Process for Producing Ethylene Glycol Mono-tert-butyl Ether,” US Patent No. 4,299,997, 1981.

[4] Matsumoto, T.; Kuratani, O.; Hirose, Y.; Toba, S.; “Process for Producing Ethylene Glycol Mono-tert-butyl Ether,” US Patent No. 4,345,103, 1982.

[5] 謝在庫, 盧文奎, 朱躍亮, 張輝, “乙二醇特丁醚合成工藝的開發研究”, 精細石油化工, 第3期, pp. 19-23, 1997.

[6] 盧文奎, 謝在庫, 崔世純, “異丁烯與乙二醇合成乙二醇特丁基醚的研究”, 石油化工, 第26卷, 第2期, pp. 112–115, 1997.

[7] Klepacova, K.; Mravec, D.; Kaszonyi, A.; Bajus, M.; “Etherification of glycol and ethylene glycol by isobutylene,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, pp. 1–13, 2007.

[8] Rihko, L. K.; Krause, A. O. I.; “Kinetics of heterogeneously catalyzed *tert*-amyl methyl ether reactions in the liquid phase,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, pp. 1172–1180, 1995.

[9] Rihko, L. K.; Kiviranta-Pääkkönen, P. K.; Krause, A. O. I.; “Kinetics model for the etherification of isoamylenes with methanol,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, pp. 614–621, 1997.

[10] 張哲魁, 黃志豪, 黃訓義, 蘇維彬, 洪正宗, “乙二醇第三丁基醚與乙二醇雙第三丁基醚的熱力學物性研究,” 石油季刊, 第 48 卷, 第 1 期, pp. 21–37, 2012.

[11] Fredenslund, A.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; *Vapour-liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 1977.

[12] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O’Connell, J. P.; *The Properties of Gases and Liquids* (5th edition), McGraw-Hill, 2000.

[13] Beveridge, G. S. G.; Schechter, R. S.; *Optimization: Theory and Practice*, McGraw-Hill, 1970.

[14] Storn, R.; Price, K.; “Differential evolution – A simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces,” *Journal of Global Optimization*, vol. 11, pp. 341–359, 1997.