

硝化甘油 Biazzi 連續製程動力學研究及安全操作條件分析

陸開泰 葉早發 林鵬舉

國防大學中正理工學院應用化學系

摘 要

硝化甘油近代被廣泛應用作為火炸藥的原料，但其製造過程中之硝化作用及含酸產品自廢酸中分離為最危險之操作程序，自工業化生產製造以來，已發生多次爆炸事故，工安危害問題不容忽視。近年來硝化甘油製造方式，從早期的批式製程，演進至連續式製程及噴射式硝化製程，雖持續改革發展，工安事故仍然不斷發生；因此，必須發展更安全的製程與程序安全控制技術。

目前文獻上並無關於硝化甘油動力學模式之探討與熱平衡危害模式之分析，本文即針對拜亞茲製程(Biazzi process)，建立硝化甘油連續製程之動力學參數，並透過質能平衡方程式，進行安全操作條件分析。

關鍵字：硝化甘油，拜亞茲製程，動力學參數，安全操作條件

The Study of Reaction Kinetics and Safe Conditions of Operations for Nitroglycerine Manufacture in Biazzi Process

Kai-Tai Lu, Tsao-Fa Yeh, and Peng-Chu Lin

Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology
National Defense University

ABSTRACT

The nitroglycerine has been widely used as explosive and propellant ingredients in recently. Its manufacturing process is quite dangerous and always causes explosion incidents owing to nitration in chemical reaction, separated production to waste mixed acid. The production mode of nitroglycerine is forever developing from previous batch reactor to continuous stirred tank reactor and injection reactor, but accidental events were not suspended yet. Therefore, it's necessary to develop more safe process and control technology for manufacture of nitroglycerine.

There are not related research for dynamics model and thermal balance analysis of nitroglycerine manufacture in the literature at present. In this investigation, we estimated its reaction kinetic parameters and used mass-energy balance equations to evaluate safe conditions of operation for the reaction system in *Biazzi process*.

Keywords: nitroglycerine, Biazzi process, kinetics parameters, safe conditions of operation

文稿收件日期 93.7.20; 文稿修正後接受日期 94.1.12.
Manuscript received July 20, 2004; revised Jan. 12, 2005.

一、前言

硝化甘油(nitroglycerine, NG)學名甘油三硝酸酯(glyceryl trinitrate),係甘油與硝酸的酯化產物,CA命名為1,2,3-丙三醇三硝酸酯(1,2,3-propanetriol trinitrate),外觀為略帶黃色之油狀液體,其化學式為 $C_3H_5(ONO_2)_3$,在 $25^\circ C$ 時之相對密度為 1.591 g/cm^3 。

硝化甘油具優異之爆炸性質,爆速可達 7600m/s [1],被廣泛應用為火炸藥的原料。其與硝化纖維合製成雙基發射藥,與硝化纖維、硝基胍組成三基發射藥,均適用於大口徑砲彈;另硝化甘油應用在火箭固體推進劑上,即所謂雙基推進劑或複合式改質雙基推進劑,可作為近、中、遠程飛彈之發射能源。此外,硝化甘油亦可作為混合炸藥的原料基礎,如粉狀炸藥(nitroglycerine power explosive),膠質炸藥(gelatine clynamite)等。

由於硝化甘油的製造過程中,原料選擇、硝化作用以及含酸產品自廢酸中分離等操作道次為最危險之操作程序;因此,硝化甘油自工業生產製造以來,已發生多次爆炸事故。根據瑞士學者G. S. Biasutti[2]的研究,自1769年至1980年間世界各地發生的500餘起重大火炸藥事故中,硝化甘油的爆炸事故就有121起,約佔總事故數的24.2%;另根據中國大陸的統計[3],其在1954年至1982年間,共發生硝化甘油生產事故43起,平均每年發生1.5起事故。由此觀之,硝化甘油工業生產的安全問題,不容忽視。

自1862年諾貝爾(Alfred Nobel)成功的以小型工廠產製硝化甘油後,100多年來製造方法雖不斷改革發展,但其製造的化學反應和程序幾乎不變,包括以下幾個步驟:混酸配製、硝化、分離、洗滌、過濾、回收廢水中之硝化

甘油、後分離以及廢酸處理[4]。其中,發生工安事故的製程多集中在「硝化—分離」以及「洗滌」的道次上,分別佔事故頻率的50.4%與23.7%[2]。因此,必須發展更安全的製程與程序安全控制技術。

一般而言,工業上製造硝化甘油的技術發展,區分以下幾個階段:(1)批式製造法(Batch Method),以1862年諾貝爾製程(Nobel process)、1908年納唐-湯姆生與林拖爾製程(Nathan, Thomson and Rintoul process)為代表,(2)連續製造法(Continuous Method),以1927年施密德製程(Sehmid process)、1935年拜亞茲製程(Biazzi process)為代表[5]。至1950年時,瑞典的工程師尼爾遜(Nilssen)與布魯格(Brunnberg)發展出新的連續製造硝化甘油的方法,稱為噴射硝化製程(N.A.B Injector Nitration process)[6]。1978年,美國海克力斯公司(Hercules Co.)開發出另一種連續製造硝化甘油的方法,稱為管道法製程(Hercules tubular process)[7]。目前,生產硝化甘油的工廠多使用連續製造法以及噴射硝化法。惟至今文獻上並無與硝化甘油製程動力學模式相關的探討,本文即針對拜亞茲製程(Biazzi process),嘗試建立硝化甘油連續式製程之動力學參數,並分析其與冷卻系統參數的相對關係。

二、工廠連續製程模式分析

本文係以中科院43廠之硝化甘油製程為研究對象,該廠於1970年引進瑞士Biazzi廠儀器設備,使用拜亞茲製程(Biazzi process)生產硝化甘油,並將硝化甘油成品輸送至軍備局生產製造中心203廠,提供製作硝基藥的主要原料來源。

其製造方法是先配置一定比例之混酸,與原料甘油以固定料比之方式進入硝化反應器內

產生酯化反應，硝化反應器內透過攪拌與不銹鋼冷卻蛇管將硝化溫度維持在 15°C 左右，反應完成後生成的是硝化甘油在硝化廢酸中的非均相乳濁液，進入分離器中將相對純淨的硝化甘油相從廢酸相中分離出來；此分離器是一種旋液分離器，上、下部為錐形，中間部分直徑最大，硝化液從分離器中部以切線方向進入，以較低的圓周切線速度在分離器中旋轉流動，利於硝化混合物中油水兩相的分離，油相從上部

溢流至洗滌槽，酸相排放至廢酸槽稀釋[8]。

硝化甘油自分離器流出後即進入串聯的洗滌槽，以 12% 的 Na_2CO_3 溶液鹼洗中和後，用溫水乳化送至儲存槽。由分離器排出之廢酸加水稀釋經後分離處理程序，送至廢酸槽再做廢酸處理。

硝化甘油之製程流程如圖 1 所示，儀器設備流線詳如圖 2 所示。

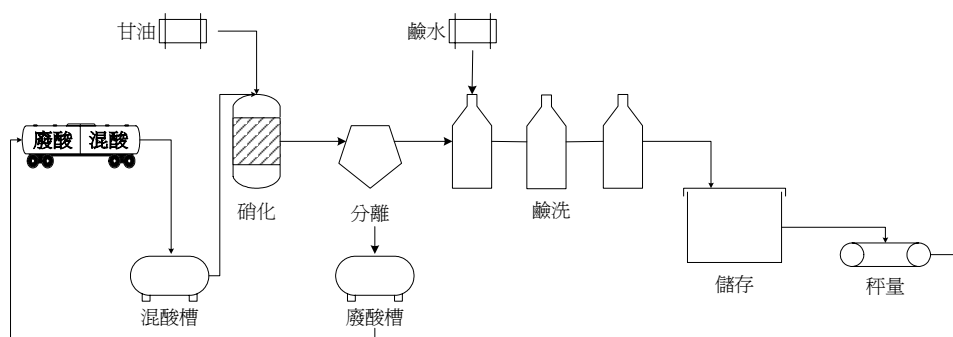


圖 1. 硝化甘油製程流程圖。

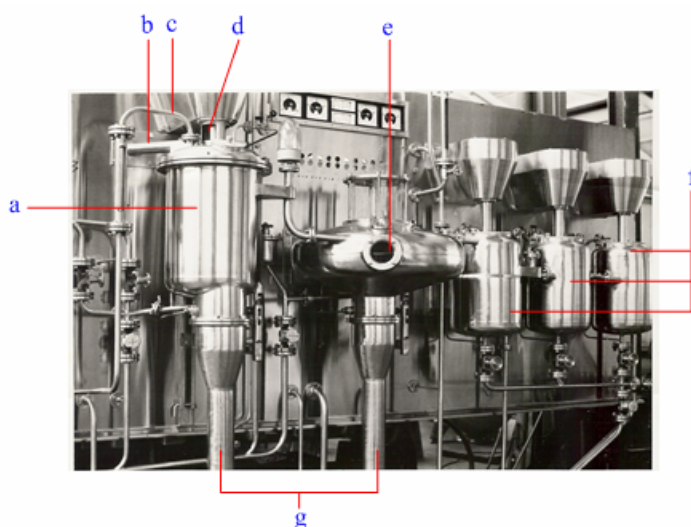
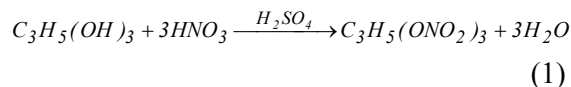


圖 2. 硝化甘油設備流線圖。

(a.硝化器，b.混酸進料，c.甘油進料，d.攪拌器，e.分離器，f.洗滌槽，g.廢酸)

三、動力學參數分析

硝化甘油製造的基本反應，是甘油與硝酸的酯化反應，化學反應式如下：



其中硫酸為脫水劑，並不參與反應。

依據中科院 43 廠硝化甘油 Biazzi 連續製程操作條件，反應器的溫度控制藉由冷卻系統控制在常溫 15°C，在不同硝化比及混酸比之進料條件下，各項操作數據經分析如表 1 及表 2 所示。假設硝化反應中甘油為一級反應，硝酸為 n 級反應，則反應速率式可表示如下：

$$-r_G = kC_{G,f}C_{N,f}^n \quad (2)$$

藉由數值分析，以曲線擬合方法，可得反應濃度與反應速率間之線性關係，如圖 3 所示。其中， k 值為 0.8454， n 值為 1.3173，依據誤差分析，反應速率平均誤差率為 0.77%，詳如表 3。

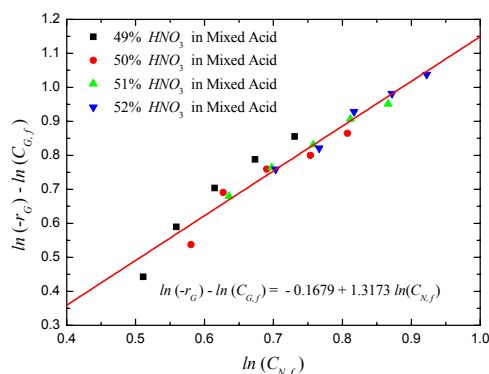


圖 3. 硝化甘油製程中反應速率與反應物濃度關係圖。

表 1. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統操作數據 (一)。

¹ 硝化比 (R)	² 混酸比 (R_N)	進料 (kg/min)			出料 (kg/min)		廢酸中 硝酸含量 (wt %)	廢酸中 硝化甘油 含量(wt %)	甘油 轉化率 (%)
		甘油	混酸		³ 硝化 甘油	廢酸			
			硝酸	硫酸					
1:4.8	49%	1.06	2.4931	2.5949	2.5922	3.5558	4.80	4.52	92.1732
	50%	1.06	2.5440	2.5440	2.6098	3.5382	6.30	3.99	92.6532
	51%	1.06	2.5949	2.4931	2.6342	3.5138	7.90	3.19	93.6679
	52%	1.06	2.6458	2.4422	2.6463	3.5017	9.30	2.94	94.0980
1:4.9	49%	1.06	2.5451	2.6489	2.6171	3.6370	6.30	3.51	93.0601
	50%	1.06	2.5970	2.5970	2.6340	3.6200	7.80	3.01	93.6595
	51%	1.06	2.6489	2.5451	2.6452	3.6088	9.20	2.78	94.0563
	52%	1.06	2.7009	2.4931	2.6532	3.6008	10.65	2.58	94.3443
1:5.0	49%	1.06	2.5970	2.7030	2.6342	3.7258	7.65	2.83	93.6654
	50%	1.06	2.6500	2.6500	2.6425	3.7175	9.10	2.60	93.9629
	51%	1.06	2.7030	2.5970	2.6529	3.7071	10.50	2.39	94.3331
	52%	1.06	2.7560	2.5440	2.6663	3.6937	11.83	2.20	94.8104
1:5.1	49%	1.06	2.6490	2.7571	2.6452	3.8209	8.75	2.55	94.0564
	50%	1.06	2.7030	2.7030	2.6463	3.8197	10.25	2.43	94.0995
	51%	1.06	2.7571	2.6489	2.6616	3.8044	11.60	2.16	94.6434
	52%	1.06	2.8111	2.5949	2.6713	3.7947	12.95	2.04	94.9877
1:5.2	49%	1.06	2.7009	2.8111	2.6530	3.9190	10.00	2.28	94.3377
	50%	1.06	2.7560	2.7560	2.6538	3.9182	11.40	2.11	94.3642
	51%	1.06	2.8111	2.7009	2.6656	3.9064	12.70	1.98	94.7821
	52%	1.06	2.8662	2.6458	2.6767	3.8953	14.00	1.88	95.1755

¹硝化比：甘油與混酸進料之重量比例，²混酸比：硝酸在進料混酸中的重量比例，

³出料硝化甘油中約含 7% 的廢酸

表 2. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統操作數據 (二)。

硝化比 R	混酸比 R_N	總進料	總進料	容比	甘油進料	硝酸進料	甘油	硝酸	反應
		重量流率 (F_0)	體積流率 (v_0)	時間 (τ)	初濃度 (C_{G0})	初濃度 (C_{N0})	出料濃度 (C_{Gf})	出料濃度 (C_{Nf})	速率 ($-\gamma_G$)
		kg/min	liter/min	min	mole/liter	mole/liter	mole/liter	mole/liter	$\frac{\text{mole}}{\text{liter} \cdot \text{min}}$
1 : 4.8	49%	6.148	4.6265	7.5650	2.4904	8.5535	2.4904	8.5535	0.3034
	50%	6.148	4.6472	7.5315	2.4793	8.6894	0.1821	1.7979	0.3050
	51%	6.148	4.6678	7.4982	2.4683	8.8240	0.1563	1.8878	0.3083
	52%	6.148	4.6884	7.4652	2.4575	8.9574	0.1450	2.0201	0.3098
1 : 4.9	49%	6.254	4.7054	7.4383	2.4486	8.5854	0.1699	1.7493	0.3063
	50%	6.254	4.7264	7.4051	2.4377	8.7216	0.1530	1.8674	0.3085
	51%	6.254	4.7475	7.3723	2.4269	8.8566	0.1442	2.0086	0.3096
	52%	6.254	4.7686	7.3397	2.4162	8.9904	0.1367	2.1518	0.3106
1 : 5.0	49%	6.36	4.7842	7.3157	2.4083	8.6163	0.1526	1.8491	0.3083
	50%	6.36	4.8057	7.2830	2.3975	8.7528	0.1447	1.9945	0.3093
	51%	6.36	4.8272	7.2506	2.3868	8.8881	0.1353	2.1334	0.3105
	52%	6.36	4.8487	7.2184	2.3763	9.0222	0.1233	2.2634	0.3121
1 : 5.1	49%	6.466	4.8631	7.1971	2.3692	8.6461	0.1408	1.9609	0.3096
	50%	6.466	4.8850	7.1648	2.3586	8.7830	0.1392	2.1247	0.3098
	51%	6.466	4.9069	7.1328	2.3481	8.9186	0.1258	2.2518	0.3116
	52%	6.466	4.9288	7.1011	2.3376	9.0531	0.1172	2.3917	0.3127
1 : 5.2	49%	6.572	4.9419	7.0823	2.3314	8.6750	0.1320	2.0767	0.3106
	50%	6.572	4.9643	7.0504	2.3209	8.8122	0.1308	2.2418	0.3106
	51%	6.572	4.9866	7.0188	2.3105	8.9481	0.1206	2.3782	0.3120
	52%	6.572	5.0090	6.9875	2.3002	9.0829	0.1110	2.5151	0.3133

表 3. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統操作數據誤差分析。

硝化比 R	混酸比 R_N	反應速率實驗值	反應速率模擬值	誤差率 (%)
		($-\gamma_G$) mole/ liter-min		
1 : 4.8	49%	0.3034	0.3231	1.96
	50%	0.3050	0.3295	2.45
	51%	0.3083	0.3085	0.02
	52%	0.3098	0.3108	0.10
1 : 4.9	49%	0.3063	0.3058	0.05
	50%	0.3085	0.3020	0.65
	51%	0.3096	0.3070	0.26
	52%	0.3106	0.3162	0.56
1 : 5.0	49%	0.3083	0.2936	1.47
	50%	0.3093	0.3054	0.39
	51%	0.3105	0.3097	0.08
	52%	0.3121	0.3034	0.87
1 : 5.1	49%	0.3096	0.2911	1.85
	50%	0.3098	0.3171	0.73
	51%	0.3116	0.3075	0.41
	52%	0.3127	0.3082	0.45
1 : 5.2	49%	0.3106	0.2926	1.80
	50%	0.3106	0.3181	0.75
	51%	0.3120	0.3150	0.30
	52%	0.3133	0.3103	0.30

註：數值平均誤差率 0.77%

四、安全操作條件分析

4.1 質量平衡方程式分析

在連續式反應器 (CSTR) 中，其質量平衡方程式如下所示：

$$V \frac{dC_G}{dt} = v_o C_{G,o} - v_o C_{G,f} - V(-r_G) \quad (3)$$

其中 $-r_G$ 表示甘油消耗之反應速率， v_o 為反應物之體積流率， V 為反應器之體積， $C_{G,o}$ 、 $C_{G,f}$ 分別為甘油流入、流出反應器之濃度。而甘油濃度的變化與轉化率之關係可表示如下：

$$C_{G,f} = C_{G,o}(1 - x_G) \quad (4)$$

上式 x_G 表示甘油之轉化率，因此反應速率式可表示如下：

$$\begin{aligned} -r_G &= k C_{G,f} C_{N,f}^n \\ &= k C_{G,o}^{n+1} (1 - x_G)^n (m - 3x_G)^n \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式中 k 為反應速率常數， $m = C_{N,o}/C_{G,o}$ ，為硝酸對甘油初濃度的比率，又可表示為

$$m = 1.4603 R R_N \quad (6)$$

其中 R 為硝化比， R_N 為混酸比。

在穩恆狀態 (steady state) 下，因 $dC_G/dt = 0$ ，由(3)式除以 v_o 且定義空間時間參數 $\tau = (V/v_o)$ ，故(3)式可重寫為：

$$0 = C_{G,o} - C_{G,f} - \tau(-r_G) \quad (7)$$

同理， HNO_3 、 $C_3H_5(ONO_2)_3$ 和 H_2O 各成分之質量平衡可表示如下：

$$0 = C_{N,o} - C_{N,f} - \tau(-r_N) \quad (8)$$

$$0 = C_{NG,o} - C_{NG,f} + \tau(r_{NG}) \quad (9)$$

$$0 = C_{W,o} - C_{W,f} + \tau(r_W) \quad (10)$$

上列 $C_{N,o}$ 、 $C_{NG,o}$ 和 $C_{W,o}$ 分別為 HNO_3 、 $C_3H_5(ONO_2)_3$ 和 H_2O 各成分流入反應器之濃度； $C_{N,f}$ 、 $C_{NG,f}$ 和 $C_{W,f}$ 則為上述三種成分流出反應器之濃度，而由(1)式各成分之相對反應速率可表示如下：

$$-r_G = -\frac{1}{3}r_N = r_{NG} = \frac{1}{3}r_W = r \quad (11)$$

結合(7)-(11)式，得

$$C_{G,f} = C_{G,o} - \tau r \quad (12)$$

$$C_{N,f} = C_{N,o} - 3\tau r \quad (13)$$

$$C_{NG,f} = C_{NG,o} + \tau r \quad (14)$$

$$C_{W,f} = C_{W,o} + 3\tau r \quad (15)$$

而硫酸因未參與反應，則其濃度不變

$$C_{S,f} = C_{S,o} \quad (16)$$

另由(4)-(7)式可得到質量平衡方程式，如下所示：

$$x_G = \tau k C_{G,o}^n (1 - x_G)^n (m - 3x_G)^n \quad (17)$$

4.2 能量平衡方程式分析

在能量平衡部分，連續式反應器中熱量之累積方式如下式所述：

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{c} \text{在反應器內} \\ \text{熱累積速率} \end{array} \right] &= \left[\begin{array}{c} \text{流入反應器} \\ \text{之熱速率} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{流出反應器} \\ \text{之熱速率} \end{array} \right] \\ &+ \left[\begin{array}{c} \text{化學反應} \\ \text{產生熱速率} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{混酸} \\ \text{稀釋熱} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{冷卻系統} \\ \text{移去熱速率} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

假設在穩恆狀態下，即反應器中無熱量之累積，上式可寫為：

$$0 = v_o (C_{G,o} H_{G,T_o} + C_{N,o} H_{N,T_o} + C_{NG,o} H_{NG,T_o} + C_{W,o} H_{W,T_o} + C_{S,o} H_{S,T_o}) - v_o (C_{G,f} H_{G,T_f} + C_{N,f} H_{N,T_f} + C_{NG,f} H_{NG,T_f} + C_{W,f} H_{W,T_f} + C_{S,f} H_{S,T_f}) + V(-\Delta H_r) r + (-\Delta H_d) - hS(T_f - T_a) \quad (19)$$

其中 H_{G,T_o} 、 H_{N,T_o} 、 H_{NG,T_o} 、 H_{W,T_o} 和 H_{S,T_o} 是 $C_3H_5(OH)_3$ 、 HNO_3 、 $C_3H_5(ONO_2)_3$ 、 H_2O 和 H_2SO_4 各成分流入反應器之熱焓量； H_{G,T_f} 、 H_{N,T_f} 、 H_{NG,T_f} 、 H_{W,T_f} 和 H_{S,T_f} 表示上述五種成分流出反應器之熱焓量， ΔH_r 為反應熱， ΔH_d 為混酸稀釋熱， h 為冷卻系統熱傳導係數， S 為冷卻系統熱傳導面積， T_a 則為冷卻系統溫度，結合(12)-(16)式，並重排方程式得：

$$C_{G,o} (H_{G,T_o} - H_{G,T_f}) + C_{N,o} (H_{N,T_o} - H_{N,T_f}) + C_{NG,o} (H_{NG,T_o} - H_{NG,T_f}) + C_{W,o} (H_{W,T_o} - H_{W,T_f}) + C_{S,o} (H_{S,T_o} - H_{S,T_f}) + (-\Delta H_r) \tau r - (H_{NG,T_f} + 3H_{W,T_f} - H_{G,T_f} - 3H_{N,T_f}) \tau r + (-\Delta H_d) / v_o - hS(T_f - T_a) / v_o = 0 \quad (20)$$

假設各成分熱容為 C_p ，參考溫度為標準狀態溫度 T_{ref} ，則每一成分流入和流出反應器之熱焓可表示如下：

$$H_{j,T_o} = C_{p,j} (T_o - T_{ref}) \quad (21)$$

$$H_{j,T_f} = C_{p,j} (T_f - T_{ref}) \quad (22)$$

上式中，下標 j 分別表示 $C_3H_5(OH)_3$ 、 HNO_3 、 $C_3H_5(ONO_2)_3$ 、 H_2O 和 H_2SO_4 各成分，

結合(20)-(22)式，可得到下列方程式：

$$C_{G,o} C_{p,G} (T_o - T_f) + C_{N,o} C_{p,N} (T_o - T_f) + C_{NG,o} C_{p,NG} (T_o - T_f) + C_{W,o} C_{p,W} (T_o - T_f) + C_{S,o} C_{p,S} (T_o - T_f) + (-\Delta H_r) \tau r - [H_{NG,T_f} + 3H_{W,T_f} - H_{G,T_f} - 3H_{N,T_f}] \tau r + (-\Delta H_d) / v_o - hS(T_f - T_a) / v_o = 0 \quad (23)$$

而反應熱可表示如下：

$$\Delta H_r = \sum H_{j,T_{ref}} + \sum (H_{j,T_f} - H_{j,T_{ref}}) = \Delta H_{r,T_{ref}} + \sum C_{p,j} (T_f - T_{ref}) = \Delta H_{r,T_{ref}} + (C_{p,NG} + 3C_{p,W} - C_{p,G} - 3C_{p,N}) (T_f - T_{ref}) \quad (24)$$

在標準狀況($T_{ref} = 25^\circ C$)下，反應熱可表示為：

$$\Delta H_{r,T_{ref}} = H_{NG,T_{ref}} + 3H_{W,T_{ref}} - H_{G,T_{ref}} - 3H_{N,T_{ref}} \quad (25)$$

定義：

$$C_v = C_{G,o} C_{p,G} + C_{N,o} C_{p,N} + C_{NG,o} C_{p,NG} + C_{W,o} C_{p,W} + C_{S,o} C_{p,S} \quad (26)$$

$$\Delta C_p = C_{p,NG} + 3C_{p,W} - C_{p,G} - 3C_{p,N} \quad (27)$$

將(24)-(27)式代入(23)式，得到能量平衡方程式如下所示：

$$C_v (T_o - T_f) - [(\Delta H_{r,T_{ref}} + \Delta C_p (T_f - T_{ref}) + \Delta H_r)] \tau r - \Delta H_d / v_o - hS(T_f - T_a) / v_o = 0 \quad (28)$$

或

$$C_v(T_o - T_f) - 2\Delta H_r \tau r - \Delta H_d / v_o - hS(T_f - T_a) / v_o = 0 \quad (29)$$

各成分之熱容(C_p)和標準狀態形成熱(H_f^0)值列於表 4，混酸溶液的相對熱焓量如表 5 所示；混酸的稀釋熱則可表示如下：

$$\begin{aligned} \Delta H_d &= W_{mf} H_{df} - W_{mo} [H_{do} + \Delta C_{pd} (T_o - T_f)] \\ &= (W_{mf} H_{df} - W_{mo} H_{do}) - W_{mo} \Delta C_{pd} (T_o - T_f) \\ &= \Delta H_{d,T_f} - W_{mo} \Delta C_{pd} (T_o - T_f) \end{aligned} \quad (30)$$

其中 W_{mo} 及 W_{mf} 分別表示混酸進料及廢酸出料的重量流率， H_{do} 及 H_{df} 則分別表示在 T_f (15 °C) 下，混酸進料及廢酸出料的單位相對熱焓量， ΔC_{pd} 則為混酸進料的熱容； H_{df} 在 $0.1 \leq R_W \leq 0.2$ 及 $0.1 \leq R_N \leq 0.3$ 的範圍內，藉由曲線擬合方法，可表示如下：

$$H_{df} = -806.906R_W + 87.448R_N - 82.9436 \quad (31)$$

其中 R_W 表示混酸溶液中水含量的重量比率， R_N 則表示硝酸佔酸含量的重量比率， H_{do} 值在不同混酸進料的條件下如表 5 所示。

而結合方程式(5)、(11)、(28)及(30)式，則能量平衡方程式可表示為：

$$\begin{aligned} & \frac{(T_o - T_f)}{C_v} - \frac{2[\Delta H_{r,T_{ref}} + \Delta C_p (T_f - T_{ref})] \tau k C_{Go}^{n+1}}{C_v} (1 - x_G)(m - 3x_G)^n \\ & - \frac{\Delta H_{d,T_f} - W_{mo} \Delta C_{pd} (T_o - T_f)}{C_v v_o} - \frac{hS}{C_v v_o} (T_f - T_a) = 0 \end{aligned} \quad (32)$$

4.3 質能平衡方程式無因次分析

前節推導所得質量平衡方程式 (17) 及能量平衡方程式 (32) 非常複雜，為便於數值計算及分析，定義下列無因次群：

$$\phi = \tau k C_{G,o}^n \quad (33)$$

$$\theta_o = \frac{T_f - T_o}{T_f - T_{ref}} \quad (34)$$

$$\theta_a = \frac{T_f - T_a}{T_f - T_{ref}} \quad (35)$$

$$\phi_r = \frac{2[\Delta H_{r,T_{ref}} + \Delta C_p (T_f - T_{ref})] \tau k C_{Go}^{n+1}}{C_v (T_f - T_{ref})} \quad (36)$$

$$\phi_{do} = \frac{\Delta H_{d,T_f}}{C_v v_o (T_f - T_{ref})} \quad (37)$$

$$\phi_{d1} = \frac{W_{mo} \Delta C_{pd}}{C_v v_o} \quad (38)$$

$$\varepsilon = \frac{hS}{v_o C_v} \quad (39)$$

由上述無因次群方程式 (33) ~ (39) 的定義，化簡質量及能量平衡方程式 (17) 及 (32) 可得無因次之質量及能量方程式如下：

$$x_G = \phi (1 - x_G)(m - 3x_G)^n \quad (40)$$

$$(1 + \phi_{d1})\theta_o + \phi_r (1 - x_G)(m - 3x_G)^n + \phi_{do} + \varepsilon\theta_a = 0 \quad (41)$$

在不同的混酸進料條件下，所得之無因次參數值如表 6 所示。

表 4. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統反應物之熱容及生成熱。

Property	Chemical compound	$C_3H_5(OH)_3$	HNO_3	H_2SO_4	$C_2H_5(ONO_2)_3$	H_2O
	H_f°	(kJ/mole)	-665.925	-173.008	-810.399	-368.462
C_p	(kJ/mole-K)	0.214	0.125	0.140	0.339	0.075

表 5. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統中之混酸稀釋熱[9]。

H_2O 溶液 R_H (重量比)	HNO_3 $H_2SO_4 + HNO_3$ (混酸) R_N (重量比)	溶液的比熱 (kJ/kg -K)	溶液的相對熱焓量 (kJ/kg)
20/100	10/100	1.859	-216.016
	20/100	1.909	-209.446
	30/100	1.976	-201.571
15/100	10/100	1.813	-181.741
	20/100	1.846	-174.912
	30/100	1.884	-165.788
10/100	10/100	1.708	-134.759
	20/100	1.792	-127.348
	30/100	1.813	-121.511
0/100	49/100	1.671	-35.602
	50/100	1.675	-35.355
	51/100	1.679	-35.108
	52/100	1.683	-34.861

註：1.溫度=15°C；

2.假設純成分 H_2SO_4 、 HNO_3 及 H_2O 的熱焓量為 0

表 6. 硝化甘油製程甘油-硝酸反應系統中之無因次參數值

硝化比(R)	混酸比(R_N)	m	C_v	φ	ϕ_r	ϕ_{d0}	ϕ_{d1}
1 : 4.8	49%	3.4346	1.6021	21.2753	269.7126	5.4493	0.8881
	50%	3.5048	1.6167	21.0569	263.3533	5.3417	1.1342
	51%	3.5749	1.6312	20.8413	257.1941	5.2575	1.1220
	52%	3.6449	1.6456	20.6301	251.2553	5.1525	1.1100
1 : 4.9	49%	3.5062	1.5972	20.4577	255.7769	5.4446	0.8941
	50%	3.5778	1.6119	20.2471	249.7180	5.3411	1.1418
	51%	3.6493	1.6264	20.0398	243.8732	5.2323	1.1294
	52%	3.7209	1.6409	19.8354	238.1979	5.1217	1.1173
1 : 5.0	49%	3.5778	1.5924	19.6855	242.8004	5.4289	0.9001
	50%	3.6508	1.6072	19.4818	237.0079	5.3129	1.1492
	51%	3.7239	1.6218	19.2812	231.4181	5.2027	1.1367
	52%	3.7967	1.6363	19.0844	226.0276	5.0993	1.1244
1 : 5.1	49%	3.6494	1.5878	18.9532	230.6394	5.4044	0.9058
	50%	3.7238	1.6026	18.7570	225.1325	5.2784	1.1565
	51%	3.7982	1.6173	18.5638	219.8055	5.1746	1.1437
	52%	3.8728	1.6319	18.3725	214.6301	5.0661	1.1313
1 : 5.2	49%	3.7209	1.5833	18.2599	219.2789	5.3757	0.9114
	50%	3.7969	1.5982	18.0699	214.0060	5.2487	1.1635
	51%	3.8728	1.6130	17.8828	208.9067	5.1402	1.1506
	52%	3.9487	1.6276	17.6986	203.9862	5.3105	1.1380

4.3 質能平衡方程式無因次分析

在質量平衡分析方面，轉化率 x_G 與無因次參數 ϕ 及 m 值之關係，如圖 4 所示，轉化率 x_G 值隨著 m 值之增加而增加，表示進料硝酸對甘油濃度的比值愈大，則轉化率愈高；而轉化率與 ϕ 值之關係，在進料硝酸對甘油濃度比值 m 值低時，轉化率 x_G 值隨著 ϕ 值的增加而減少，反之，在進料硝酸對甘油濃度比值 m 值高時，轉化率 x_G 值隨著 ϕ 值的增加而增加，亦即進料硝酸對甘油濃度的比值愈小，則甘油的初濃度愈高，轉化率愈低，而在進料硝酸對甘油濃度的比值愈大時，甘油的初濃度愈高，則有助於轉化率 x_G 值的增加。

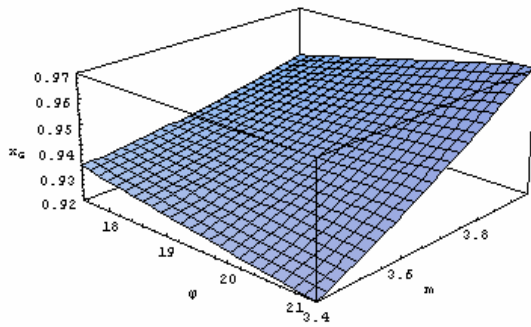


圖 4. 硝化甘油製程中轉化率 x_G 與無因次參數 ϕ 及 m 值之關係圖。

在能量平衡分析方面，不同混酸比進料(硝酸在進料混酸中的重量比率)的條件下，在硝化比 $R = 4.8 \sim 5.2$ 的範圍內，無因次冷卻系統參數 ε 值與無因次進料溫度 θ_0 值及無因次冷卻系統溫度 θ_a 值之關係，如圖 5~8 所示，無因次冷卻系統參數 ε 值隨著無因次進料溫度 θ_0 值之增加而增加，同時亦隨著無因次冷卻溫度 θ_a 值之增加而增加；亦即當反應物的進料溫度或冷卻系統溫度較高時，必須有較大的冷卻系統參數 hS 值，反之，當冷卻系統參數值 hS 較小時，則必須調整降低反應物的進料溫度及冷卻系統

溫度。

中科院 43 廠硝化甘油製程冷卻系統設備，係採不銹鋼冷卻蛇管設計，其冷卻系統熱傳係數(heat-transfer coefficient) h 值介於 $650 \sim 700 \text{ kJ/m}^2\text{-h-K}$ 之間(本研究取中間值 $675 \text{ kJ/m}^2\text{-h-K}$ 計算)，冷卻表面積(cooling surface of coils) S 值為 1.7 m^2 ；依據現有的冷卻系統操作參數設定 hS 值，則在不同混酸比 R_N 進料的條件下，無因次冷卻系統溫度 θ_a 值與無因次進料溫度 θ_0 值之關係如圖 9~12 所示，無因次冷卻系統溫度 θ_a 值與無因次進料溫度 θ_0 值呈線性關係，當無因次進料溫度 θ_0 值增加時，無因次冷卻系統溫度 θ_a 值必須減少，反之亦然，亦即反應物進料溫度升高時，則必須降低冷卻系統溫度，而在較低的反應物進料溫度，則可保持較高的冷卻系統溫度。

依據中科院 43 廠現有操作條件，甘油進料量 1.06 kg/min 、混酸進料量 5.194 kg/min ，硝化比 $R = 4.9$ 、混酸比 $R_N = 51\%$ ，理想進料溫度 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ，反應系統溫度固定在 $T_f = 15^\circ\text{C}$ ，冷卻系統溫度則控制在 $-2 \sim -5^\circ\text{C}$ ，依本研究模擬計算結果，在 25°C 的進料溫度條件，冷卻系統溫度應控制在 -3.184°C ，與實際操作條件吻合。

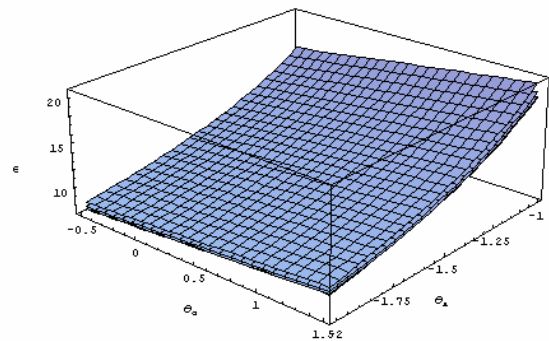


圖 5. 硝化甘油製程中在混酸比 49% 時條件下 ε 值與 θ_a 及 θ_0 值之關係 ($R_N = 49\%$, $R = 4.8 \sim 5.2$)。

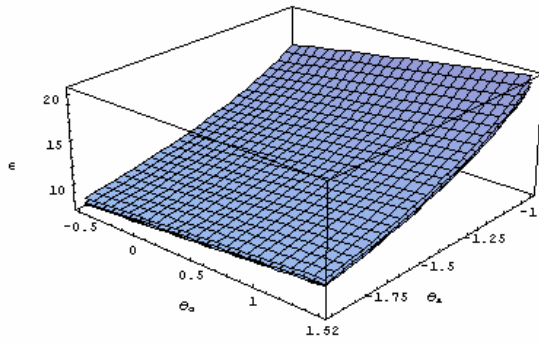


圖 6. 硝化甘油製程中在混酸比 50% 時條件下 ε 值與 θ_a 及 θ_o 值之關係 ($R_N = 50\%$, $R = 4.8 \sim 5.2$)。

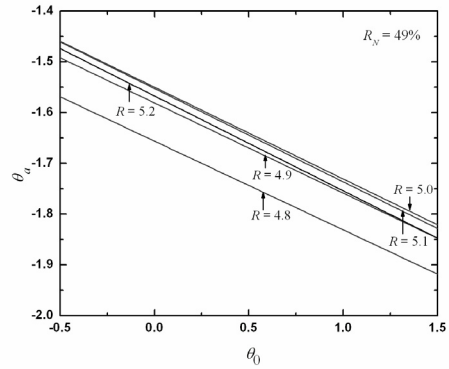


圖 9. 中科院 43 廠現有硝化甘油製程在混酸比 49% 之操作條件下 θ_a 與 θ_o 之關係。

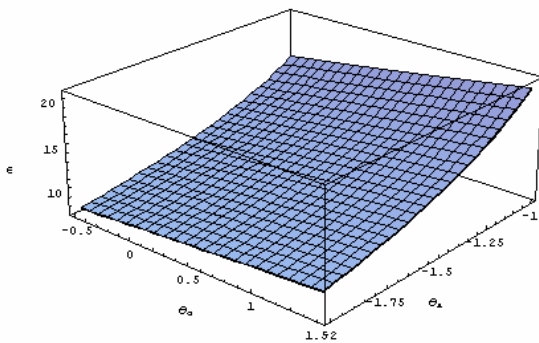


圖 7. 硝化甘油製程中在混酸比 51% 時條件下 ε 值與 θ_a 及 θ_o 值之關係 ($R_N = 51\%$, $R = 4.8 \sim 5.2$)。

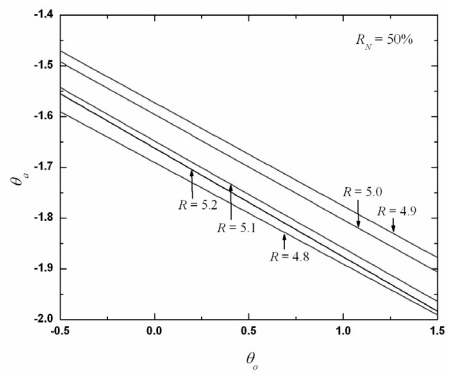


圖 10. 中科院 43 廠現有硝化甘油製程在混酸比 50% 之操作條件下 θ_a 與 θ_o 之關係。

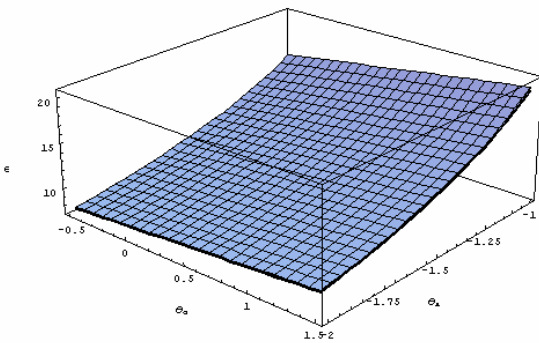


圖 8. 硝化甘油製程中在混酸比 52% 時條件下 ε 值與 θ_a 及 θ_o 值之關係 ($R_N = 52\%$, $R = 4.8 \sim 5.2$)。

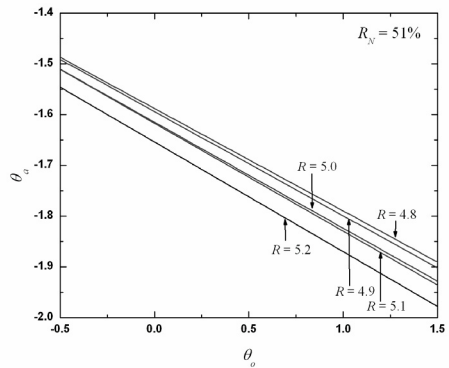


圖 11. 中科院 43 廠現有硝化甘油製程在混酸比 51% 之操作條件下 θ_a 與 θ_o 之關係。

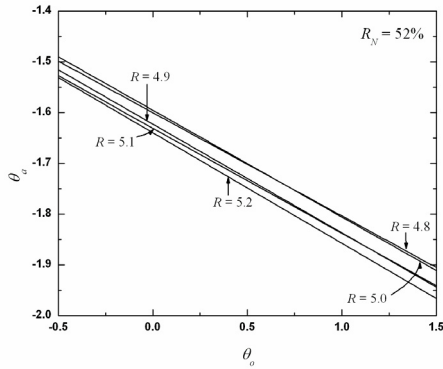


圖 11. 中科院 43 廠現有硝化甘油製程在混酸比 52% 之操作條件下 θ_a 與 θ_0 之關係

五、結論

中科院 43 廠 Biuzzi 連續製程藉由動力學參數與質量及能量平衡分析，可得到以下結論：

(一) 硝化甘油連續製程，當反應系統溫度藉由冷卻系統控制在恆溫 15°C 左右，在硝化比 $R=4.8\sim 5.2$ ，混酸比 $R_N=49\%\sim 52\%$ 的理想操作範圍內，其反應速率式經數值分析可表示成

$$-r_G = kC_{G,f}C_{N,f}^n$$

其中， k 值為 0.8454， n 值為 1.3173。

(二) 轉化率 x_G 值與反應物進料濃度的關係，取決於進料硝酸與進料甘油間初濃度之比值 ($m = C_{N,0}/C_{G,0}$)，亦即進料硝酸對甘油濃度的比值愈小，則甘油的初濃度愈高，轉化率愈低，而在進料硝酸對甘油濃度的比值愈大時，甘油的初濃度愈高，則有助於轉化率 x_G 值的增加。

(三) 反應物的進料溫度或冷卻系統溫度較高時，必須有較大的冷卻系統參數 hS 值，反之，當冷卻系統參數值 hS 較小時，則必須調整降低反應物的進料溫度及冷卻系統溫度；當冷卻系統參數 hS 固定，則反應物進料溫度升高

時，必須降低冷卻系統溫度，而在較低的反應物進料溫度，則可保持較高的冷卻系統溫度。

(四) 硝化甘油 Biuzzi 連續製程，當需改變製程進料條件時，可依圖 4 之模擬結果，預測甘油的轉化率及硝化甘油的產率；在安全操作條件分析方面，無因次冷卻系統參數 ε 值與無因次進料溫度 θ_0 值及無因次冷卻系統溫度 θ_a 值之關係如圖 5~8，當需調整冷卻系統參數 hS 值時，可提供安全操作之參考；以中科院 43 廠現有的冷卻系統設備參數，當進料條件改變時，可由圖 9~12 之模擬結果，提供進料溫度與冷卻系統溫度之關係，作為安全操作之參考。

六、誌謝

本文承蒙中科院 43 廠鼎力協助及技術員鄭元坤先生不吝指導，僅此誌謝。

七、符號說明

C	濃度 (mole/liter)
C_p	熱容量 (kJ/mole-K)
ΔC_{pd}	混酸溶液熱容量 (kJ/mole-K)
F_0	總進料重量流率 (kg/min)
H	反應物熱焓量 (kJ/mole)
ΔH_r	反應熱 (kJ/mole)
ΔH_d	混酸稀釋熱 (kJ/mole)
H_f^0	標準狀態下之生成熱
h	冷卻系統熱傳係數 (kJ/m ² -min-K)
k	反應速率常數 (mole/liter-min) ⁻ⁿ
m	($C_{N,0}/C_{G,0}$) 硝酸對甘油初濃度的比值
n	反應級數
r	反應速率 (mole/liter-min)
R_w	混酸溶液中水含量的重量比率
R_N	硝酸佔混酸含量的重量比率
S	冷卻系統熱傳導面積 (m ²)
T	溫度 (K)
V	反應器體積 (liter)

v_0 總進料體積流率 (*liter/min*)
 W_{m0} 混酸進料之重量流率 (*kg/min*)
 W_{mf} 廢酸出料之重量流率 (*kg/min*)
 x 轉化率

下標字母

a 冷卻系統
 f 出料
 G 甘油, $C_3H_5(OH)_3$
 j 反應物及生成物各成份
 N 硝酸, HNO_3
 NG 硝化甘油, $C_3H_5(ONO_2)_3$
 ref 標準狀態
 S 硫酸, H_2SO_4
 W 水, H_2O

希臘字母

φ 無因次參數定義於 (33) 式
 θ_0 無因次參數定義於 (34) 式
 θ_a 無因次參數定義於 (35) 式
 ϕ_r 無因次參數定義於 (36) 式
 ϕ_{a0} 無因次參數定義於 (37) 式
 ϕ_{d1} 無因次參數定義於 (38) 式
 τ 容比時間 (*min*)

八、參考文獻

- 360-373 頁, 1994 年。
- [5] Tadeusz Urbanski, Chemistry and Technology of Explosives, Vol. II, chap. 3, pp.63-125, 1965.
- [6] A. Nilssen, U.S. Pat 2737522, 1956.
- [7] Fedoroff B T, ed., “Encyclopedia of Explosives and Related Items”, Dover, New Jersey: Picatinny Arsenal, Vol.8, No.59, pp.65-79, 1978.
- [8] Biazzi NG Plant FO-13 Technical Manual, 中科院 43 廠技術資料, 第 50 頁, 民國 62 年。
- [9] Tadeusz Urbanski., Chemistry and Technology of Explosives, Vol. I, chap. 4, pp.142-149, 1964.
- [1] 陳俊瑜、夏炎生, 火炸藥學, 中正理工學院編印, 第四章, 第 122-132 頁, 民國 80 年 6 月。
- [2] Biasutti., G.S. History of Accidents in the Explosive Industry, Vevey, Switzerland, chap.2, pp.27, 1985.
- [3] 韓光烈、黎留鑫、趙長友、齊照東等, 硝化甘油生產安全技術與管理, 北京國防工業出版社, 第一章, 第 3-4 頁, 1988 年。
- [4] 任特生, 硝胺及硝酸脂炸藥化學與工藝學, 北京兵器工業出版社, 第八章, 第