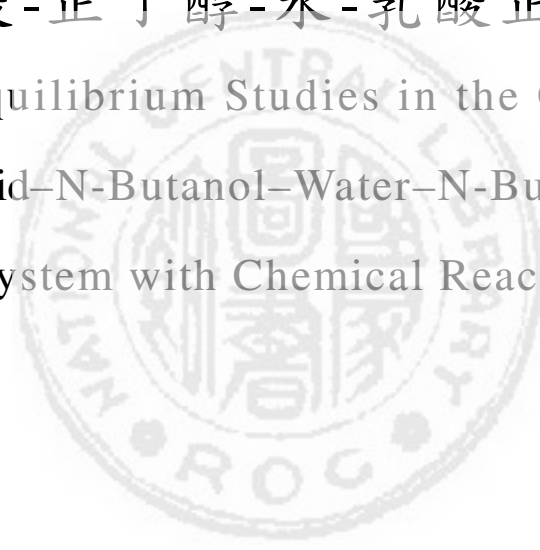


東海大學化學工程與材料工程研究所
碩士論文

指導教授：程學恆 博士

四成份反應系統之相平衡探討：
乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯

Phase Equilibrium Studies in the Quaternary
Lactic Acid-N-Butanol-Water-N-Butyl Lactate
System with Chemical Reaction



研究生：陳正翰 撰
中華民國九十九年七月

碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程研究所 陳正翰 君所提供之論文

四成份反應系統之相平衡探討：

乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程研究所所長

指導教授：程學恆

日期：99年07月29日

碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程研究所 陳正翰 君所提供之論文

四成份反應系統之相平衡探討：

乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委

員：

程學恆

張煥

謝材木

陳錫仁

指導教授：

程學恆

日期：99年07月29日

摘要

反應蒸餾法為一個有效的粗乳酸純化分離方法，可藉由加入正丁醇進行酯化反應，所生成的乳酸正丁酯再進行水解反應，可得到高純度乳酸。欲開發設計此製程，量測與迴歸該製程相關之相平衡數據乃屬必需，亦為本研究之目標。

本研究採用頂空層析方法來量測水-正丁醇及正丁醇-乳酸正丁酯於恆溫下(348.15K)二元成份系統之汽液相平衡數據，實驗結果通過了熱力學一致性檢驗，此外並量測了水-正丁醇-乳酸正丁酯三元成份系統之液液相平衡數據，再以動態再循環式裝置量測定壓下(45kPa)乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯四元成份系統之汽液相平衡數據，以及定壓下(101.3 kPa)水-正丁醇系統之汽液液相平衡數據。

本研究依照最大概似原理(Maximum-Likelihood Principle)，分別嘗試以 NRTL 與 UNIQUAC 模式進行相平衡數據迴歸，並提出四個迴歸方式，詳加分析與比較各模式之預測能力，尋找出最能代表所有相平衡數據的熱力學模式，最後使用六組 NRTL 二元交互作用參數(含非隨機參數)，可獲致不錯的結果，將可供製程模擬及設計之用。

Abstract

Reactive distillation can be an effective means for purification of crude lactic acid. It can be achieved by esterification of crude lactic acid with n-butanol, followed by hydrolysis of butyl lactate. In order to develop this reactive distillation process, measurement of phase equilibrium data and their regression are necessary and are the focus of this study.

In this study, headspace chromatography method was employed to measure binary vapor-liquid equilibrium data of n-butanol/n-butyl lactate and water/n-butanol systems at 348.15K, and the experimental results passed the thermodynamic consistency test. Liquid-liquid equilibrium data were also taken for the ternary water/n-butanol/n-butyl lactate system. In addition, a dynamic recirculating cell was used to measure isobaric quaternary vapor-liquid equilibrium data of lactic acid/n-butanol/water/n-butyl lactate system, together with vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water/n-butanol system.

Based on the Maximum Likelihood Principle, data reduction was done using NRTL and UNIQUAC models. Four regression schemes were presented and compared in terms of model predictive accuracy. Six sets of binary interaction parameters, including non-randomness parameters, that best represent the measured data were found and can be used for process simulation and design purposes.

誌謝

首先誠摯感謝指導教授程學恆教授耐心的指導與教誨，使吾人得以順利完成論文，老師嚴謹的治學態度與無私奉獻精神，使我在研究與為人處事方面，受益良多，在此謹致上由衷的謝意，同時亦要感謝口試委員謝樹木副教授及淡江大學陳錫仁教授與張煖教授對本論文所提出的寶貴建議與細心的指正，得以使本論文更完備與嚴謹。

在研究所求學期間，承蒙系上教授指導外，亦要感謝永長帶給實驗室歡樂與對我的特別照顧，另外感謝同學嘉玲、嘉祥、亦宏...等，學長姊政銳、琪偉、國粹、浚銘、好軒、宜民與智強...等，博班學長文騰，及學弟忠諺、紹秦、晨宇與鴻琦...等，在我念研究所期間給予我鼓勵與幫助，感謝大家陪我度過多采多姿的研究生生活，順利地完成研究所的學業，同時也感謝國科會與經濟部科專計畫的研究經費補助，以及瑞旗、百達、中石化...等公司亦提供本實驗室許多的經費補助，使研究可以更順利完成。

最後，要感謝養育我的雙親，謹將本論文獻給我摯愛的父母親及家人，以及曾幫助、鼓勵我的人。

目錄

摘要	I
Abstract	IV
誌謝	V
目錄	VI
圖目錄	X
表目錄	XIII
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機	1
1.3 論文組織與架構	4
第二章 文獻回顧	5
2.1 汽液相平衡	5
2.1.1 汽液相平衡理論	5
2.1.2 汽液相平衡實驗量測方法	8
2.2 液液相平衡	13
2.2.1 液液相平衡理論	13
2.2.2 液液相平衡實驗量測方法	14
2.3 汽液液相平衡	15

2.3.1 汽液液相平衡理論.....	15
2.3.2 汽液液相平衡實驗量測方法.....	16
第三章 實驗方法與步驟.....	19
3.1 實驗藥品.....	19
3.2 樣品分析方式.....	20
3.2.1 氣相層析儀分析.....	20
3.2.1.1 定性分析.....	21
3.2.1.2 定量分析.....	21
3.2.2 酸鹼滴定分析.....	22
3.3 靜態式汽液相平衡實驗.....	23
3.3.1 實驗裝置與原理.....	23
3.3.2 實驗方法.....	25
3.3.3 實驗步驟.....	27
3.4 動態再循環式汽液相平衡實驗.....	29
3.4.1 實驗裝置.....	29
3.4.2 實驗步驟.....	29
3.4.2.1 酯化反應平衡實驗步驟.....	30
3.4.2.2 汽液相平衡實驗步驟.....	31
3.5 液液相平衡實驗.....	32

3.5.1 實驗裝置	32
3.5.2 實驗步驟	33
3.6 汽液液相平衡實驗	34
3.6.1 實驗裝置	34
3.6.2 實驗步驟	34
第四章 實驗分析與數據	36
4.1 檢量曲線	36
4.2 相平衡實驗	41
4.2.1 汽液相平衡實驗數據	41
4.2.2 液液相平衡實驗	49
4.2.3 汽液液相平衡實驗	51
第五章 數據迴歸分析與討論	53
5.1 數據迴歸與檢驗	53
5.1.1 熱力學一致性檢驗	53
5.1.2 迴歸模式	56
5.2 迴歸方式	60
5.3 相平衡數據迴歸	64
5.3.1 汽液液相平衡	64
5.3.2 液液相平衡	68

5.3.3 汽液相平衡	74
5.3.4 反應性汽液相平衡.....	77
5.4 結果與討論.....	139
第六章 結論與建議	160
符號說明	164
參考文獻	168
附錄 A 汽相非理想氣體之計算	173
附錄 B Components' Antoine Parameter	179
附錄 C Objective functions.....	180
簡歷 ..	181

圖目錄

圖 1-1 反應蒸餾製程示意圖.....	3
圖 2-1 汽相締合現象	7
圖 2-2 靜態式汽液相平衡裝置示意圖	10
圖 2-3 流動式汽液相平衡裝置示意圖	11
圖 2-4 動態再循環式汽液相平衡裝置示意圖	12
圖 2-1 Font et al.(2003)之設備示意圖	17
圖 2-2 Font et al.(2003)之設備局部放大圖	18
圖 2-3 Iwakabe and Kosuge(2001)之設備示意圖	18
圖 3-1 平衡壓力頂空取樣實驗裝置示意圖	24
圖 3-2 平衡壓力轉移系統	25
圖 3-3 Progressive 模式操作示意圖	28
圖 3-4 動態再循環式相平衡裝置.....	30
圖 3-5 液液相平衡裝置示意圖.....	32
圖 4-1 氣相層析儀滯留時間分析圖譜.....	39
圖 4-2 水-甲醇之檢量線.....	39
圖 4-3 丁醇-甲醇之檢量線.....	40
圖 4-4 乳酸正丁酯-甲醇之檢量線	40
圖 4-5 酯化反應平衡濃度與時間關係圖	49

圖 4-6 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡圖	51
圖 5-1 熱力學模式選擇流程圖(Carlson, 1996)	59
圖 5-2 水(1) - 正丁醇(2)汽液相平衡系統一致性檢驗圖(348.15K) ...	68
圖 5-3 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡圖(298.15K)	73
圖 5-4 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡 Othmer and Tobias 關聯圖	73
圖 5-5 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡系統一致性檢驗圖 (348.15K)	76
圖 5-6 正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)二元系統汽液相平衡 y_i-x_i 圖 (348.15K)	76
圖 5-7 正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)二元系統汽液相平衡 $P-x_i-y_i$ 圖 (348.15K)	77
圖 5-8 水(1) - 正丁醇(2)汽液相平衡 y_i-x_i 預測圖(348.15K)	155
圖 5-9 水(1) - 正丁醇(2)汽液相平衡 $P-x_i-y_i$ 預測圖(348.15K)	155
圖 5-10 正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 y_i-x_i 預測圖 (348.15K)	156
圖 5-11 正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 $P-x_i-y_i$ 預測圖 (348.15K)	156
圖 5-12 液液相平衡 α 探討並預測水(1) - 正丁醇(2)汽液相平衡 y_i-x_i	

圖(348.15K).....	157
圖 5-13 液液相平衡 α 探討並預測水(1) - 正丁酯(2)汽液相平衡 $P-x_i-y_i$	
圖(348.15K).....	157
圖 5-14 液液相平衡 α 探討並預測正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)汽液相	
平衡 y_i-x_i 圖(348.15K).....	158
圖 5-15 液液相平衡 α 探討並預測正丁醇(1) - 乳酸正丁酯(2)汽液相	
平衡 $P-x_i-y_i$ 圖(348.15K).....	158
圖 6-1 反應蒸餾純化粗乳酸之流程示意圖	163

表目錄

表 2-1 反應性汽液相平衡所使用之量測方法	9
表 4-1 氣相層析儀滯留時間.....	37
表 4-2 檢量線實驗數據	37
表 4-3 檢量線擬合結果	38
表 4-4 水(1)-正丁醇(2)之汽液相平衡數據(348.15K)	43
表 4-5 正丁醇(1)- 乳酸正丁酯(2)之汽液相平衡數據(348.15K).....	43
表 4-6 乳酸濃度與其寡聚物關係表(Lira and Miller, 2005).....	44
表 4-7 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳 酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$)	45
表 4-8 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳 酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$)	47
表 4-9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據 (莫耳分率)	50
表 4-10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據 (重量分率)	50
表 4-11 水(1)-正丁醇(2)汽液液之相平衡數據(101.325kPa).....	52
表 5-1 目標函數之形式	58
表 5-2 文獻迴歸方式之比較.....	62

表 5-3 本研究採用之迴歸方法.....	63
表 5-4 水(1)-正丁醇(2)定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (NRTL $\alpha=0.2$).....	65
表 5-5 水(1)-正丁醇(2) 定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (NRTL $\alpha=0.45$)	65
表 5-6 水(1)-正丁醇(2)定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (UNIQUAC).....	66
表 5-7 水(1)-正丁醇(2)定壓下汽液液相平衡數據迴歸之偏差值.....	67
表 5-8 水(1)-正丁醇(2)相平衡數據迴歸之參數.....	67
表 5-9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之偏差值 (NRTL).....	70
表 5-10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之偏差 值(UNIQUAC).....	71
表 5-11 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之參數	72
表 5-12 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (NRTL).....	74
表 5-13 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (UNIQUAC).....	75
表 5-14 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2) 汽液相平衡數據迴歸之參數.....	75

表 5-15 相平衡數據迴歸步驟(Method I).....	79
表 5-16 相平衡數據迴歸步驟(Method II)	80
表 5-17 相平衡數據迴歸步驟(Method III)	81
表 5-18 相平衡數據迴歸步驟(Method IV).....	82
表 5-19 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值 (乳酸濃度 \leq 20wt%, Method I, NRTL)	83
表 5-20 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method I, UNIQUAC).....	85
表 5-21 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method II, NRTL)	87
表 5-22 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method II, UNIQUAC).....	89
表 5-23 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method III,NRTL)	91

表 5-24 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method III, UNIQUAC).....	93
表 5-25 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method IV,NRTL)	95
表 5-26 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相 平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method IV, UNIQUAC).....	97
表 5-27 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method I, NRTL)	99
表 5-28 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method I, UNIQUAC)	99
表 5-29 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method II, NRTL).....	100
表 5-30 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method II, UNIQUAC).....	100
表 5-31 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 \leq 20wt%, Method III, NRTL).....	101

表 5-32 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC).....	101
表 5-33 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, NRTL).....	102
表 5-34 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC).....	102
表 5-35 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I NRTL 模式)	103
表 5-36 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I UNIQUAC 模式) ...	107
表 5-37 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II NRTL 模式)	111
表 5-38 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II UNIQUAC 模式) ..	115
表 5-39 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III NRTL 模式).....	119
表 5-40 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸 之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III UNIQUAC 模式).	123
表 5-41 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	

之偏差值(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method IV NRTL 模式).....	127
表 5-42 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之偏差值(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method IV UNIQUAC 模式).	131
表 5-43 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method I, NRTL)	135
表 5-44 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method I, UNIQUAC)	135
表 5-45 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method II, NRTL).....	136
表 5-46 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method II, UNIQUAC).....	136
表 5-47 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method III, NRTL).....	137
表 5-48 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method III, UNIQUAC).....	137
表 5-49 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method IV, NRTL).....	138
表 5-50 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸	
之參數(乳酸濃度 \leq 90wt%, Method IV, UNIQUAC).....	138

表 5-51 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, NRTL)	141
表 5-52 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC).....	141
表 5-53 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, NRTL).....	142
表 5-54 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, UNIQUAC)	143
表 5-55 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, NRTL).....	144
表 5-56 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC).....	145
表 5-57 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, NRTL)	146
表 5-58 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC).....	146
表 5-59 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I, NRTL)	147
表 5-60 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	

Method I, UNIQUAC).....	147
表 5-61 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method II, NRTL).....	148
表 5-62 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method II, UNIQUAC)	149
表 5-63 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method III, NRTL).....	150
表 5-64 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method III, UNIQUAC).....	151
表 5-65 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method IV, NRTL)	152
表 5-66 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$,	
Method IV, UNIQUAC).....	152
表 5-67 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據於各	
模式及方法之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$)	153
表 6-1 最佳參數值下之相平衡預測偏差	162

第一章 緒論

1.1 前言

乳酸(Lactic acid)為重要的化學產品，廣泛應用於醫藥、食品、化工、皮革、合成纖維和塑膠原料等領域，可由化學合成或發酵製得，據估計於2011年全球乳酸需求量將達200萬噸左右(Reddy et al., 2008)。近年來由於環保議題備受矚目，未來乳酸需求增長主要來自兩方面：聚乳酸、乳酸酯溶劑。乳酸的需求量原逐年以5~8%的速度增加上升，由於乳酸為原料合成的綠色溶劑(乳酸酯)和生物可分解塑膠(聚乳酸)製品的成功開發與利用，未來對聚乳酸與乳酸酯之需求量大大的提升時，乳酸的需求將逐年以14~19%的速度增加上升，其中聚L型乳酸(PLA)具生物可分解性質，本身亦無毒性而深受重視，將成為生產新一代的生物可分解材料塑膠的重要起始原料，而乳酸酯乃一種綠色溶劑，可替代現所使用之有機溶劑，此可避免環境污染之問題。

1.2 研究動機

由於聚乳酸材料的合成需要較高純度的乳酸單體，因此從乳酸發酵液中分離和純化乳酸的技術已成為當前乳酸生產中的關鍵和難題。傳統的乳酸純化方法有雙極性膜電透析法(bipolar membrane

electrodialysis)、鈣鹽酸解法(precipitation by calcium salt)、雙水相萃取法(aqueous two-phase extraction)和吸附發酵法(adsorption fermentation)等，而這些方法由於成本過高或生產的乳酸純度低，其應用有一定的局限性。而採用反應蒸餾法(reactive distillation)可為一個有效的純化及分離方法，其中涉及二個階段，在第一階段，可經加入正丁醇進行酯化反應，得到高純度乳酸正丁酯，在第二階段將乳酸正丁酯經過水解反應，可得到高純度乳酸，其反應方程如 1-1 式所示。



所謂反應蒸餾法是將兩不同的化工程序單元反應與分離結合為一單元中進行，其主要優點為：

1. 降低設備成本：反應與分離結合於一設備中，大幅節省了設備的費用。
2. 提高反應轉化率、選擇率：對可逆平衡反應而言，因蒸餾之質傳效果不斷移出生成物打破動力學上平衡轉化率的限制，根據勒沙特略原理(Le Chatelier's principle)會更有利於反應物的消耗，即可使更多的產物生成且降低副產物的產生，因而提高了選擇率。
3. 充分利用反應熱：若為放熱反應系統，可利用反應熱來減少再沸器的熱負荷；若為吸熱反應系統，可利用反應熱來減少

冷凝氣的熱負荷。

4. 簡化分離程序：有時過量的反應物存在可改變系統內各成分的相對揮發度，消除可能形成之共沸物，大幅的簡化後續純化分離程序，如醋酸乙酯製程，過量的反應物-醋酸其兼具共沸劑之功能，使分離更容易，可不需再使用其他分離設備進行分離。

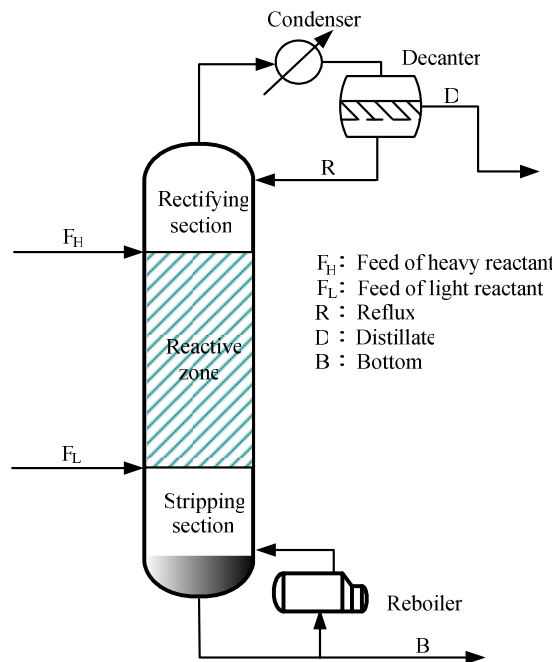


圖 1-1 反應蒸餾製程示意圖

反應蒸餾製程(圖 1-1)在塔頂常產生分相之現象(phase splitting)，如圖 1-1 中之分相器(decanter)所示，而反應蒸餾塔內則可能形成汽液或汽液液平衡之現象，故開發該反應蒸餾純化乳酸製程，皆需這些相關數據，本研究目的乃量測所有與乳酸正丁酯及乳酸以反應蒸

餾製程生產所需之相關相平衡數據，並探討熱力學最佳迴歸方式，結果將可運用於製程模擬與最適化之用。

1.3 論文組織與架構

本論文共分為六章，第一章為緒論，對本研究緣起作一說明；第二章為文獻回顧，分別闡述汽液、液液及汽液液相平衡之理論與各種相平衡之實驗方法；第三章則涵蓋本研究之實驗方法與步驟，並詳細介紹實驗裝置；第四章整理及歸納了本研究相關實驗數據；第五章為數據迴歸分析與討論，將實驗數據進行迴歸並於不同模式中找尋出最合適之方法與製程模擬所需參數，並將不同方法之結果進行比較與討論；第六章為結論與未來展望，對本研究作一總結，並對未來值得探討之方向提出建議。

第二章 文獻回顧

2.1 汽液相平衡

2.1.1 汽液相平衡理論

汽液相平衡是指純物質或混合物的汽相與液相共存時達到的平衡狀態，當達成汽液相平衡時，在固定的溫度與壓力之下，兩相中的各成份的逸壓 f_i (fugacity) 會相等：

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-1)$$

而各成份之汽相與液相之逸壓又可分別表示為

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2-2)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (2-3)$$

其中 ϕ_i^V 與 ϕ_i^L 分別為成份 i 在汽相與液相之逸壓係數 (fugacity coefficient)，汽相逸壓 f_i^V 及液相逸壓 f_i^L 理論上皆可由狀態方程式求得，如下式所示，汽相逸壓 f_i^V 可由狀態方程式求得，其中 \bar{V}_i 為成份 i 的部份莫耳體積

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2-4)$$

而本研究中因系統含極性物質，故液相逸壓 f_i^L 可經由活性係數來求得：

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^0 P_i^0 (PF)_i \quad (2-5)$$

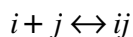
其中 γ_i 為成份 i 之活性係數， ϕ_i^0 為純成份 i 之液相逸壓係數， P_i^0 為成份 i 之飽和蒸汽壓， $(PF)_i$ 為 Poynting 因子：

$$(PF)_i = \exp\left(\int_{P_i^0}^P \frac{V_i^L}{RT} dP\right) \quad (2-6)$$

假若汽液相平衡在低壓下達到，則 $(PF)_i$ 會趨近於 1，而汽相逸壓係數亦趨近於 1，因此結合(2-1)至(2-5)式可推導出一低壓下之汽液相平衡關係式：

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0 \quad (2-7)$$

若汽相組成中含有強締合性(strong association)的羧酸時，則可用化學理論(Chemical theory)來處理。因為汽相中若含有羧酸時，容易使得兩個酸分子間會形成一對穩定的氫鍵，即兩個單體(monomer)酸分子會形成一雙體(dimer)酸分子，如圖 2-1 所示，Prausnitz et al. (1980)對此時汽相的逸壓係數採用化學平衡的熱力學觀念表示，具有強締合性的分子可形成雙體，其結合平衡式如：



其中 i 與 j 可為不同單體分子， i 與 j 亦可為同種單體分子，因強締合性而形成雙體 ij ，對此雙體結合之雙聚化(dimerization)平衡常數 K_{ij} 可表示為

$$K_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_i f_j} = \frac{z_{ij} \phi_{ij}^v P}{z_i z_j \phi_i^v \phi_j^v P^2} \quad (2-8)$$

其中 f 為單體或雙體真實分子(true molecular species)的逸壓， z_i 為成

分 i 之真實莫爾分率 (true mole fraction), ϕ_i^v 為真實分子 i 的逸壓係數, 而 P 為系統總壓。Nothnagel et al. (1973) 提出成分 i 的逸壓係數可為

$$\phi_i^v = \frac{z_i \phi_i^{v'}}{y_i} \quad (2-9)$$

其中 z_i 乃對於成分 i 實際存在之單體而言, 而 y_i 為假設忽略結合現象之成分 i 的莫爾分率。故欲計算逸壓係數 ϕ_i^v , 則先要求得真實分子的逸壓係數 $\phi_i^{v'}$ 及真實分子的莫爾分率 z_i 。

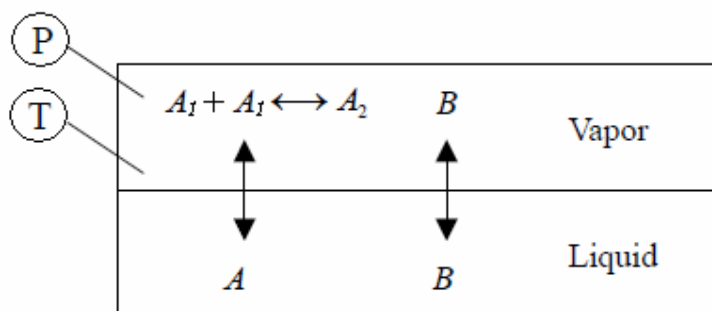


圖 2-1 汽相締合現象

對於計算真實分子的逸壓係數 $\phi_i^{v'}$, 根據 Hayden and O'Connell (1975) 利用路易士逸壓規則 (Lewis fugacity rule), 假設在汽相中成分 i 在混合物中的逸壓與其汽相莫爾分率成正比, 其比例常數為在與混合物相同溫度與壓力下純成分 i 的汽相逸壓, 可得 i 的真實莫爾分率 z_i ; 每個單體的逸壓係數可由維里係數求得:

$$\ln \phi_i^{v'} = \frac{B_i^F P}{RT} \quad (2-10)$$

其中 B_i^F 為成分 i 之第二維里係數 (second virial coefficients) 的自由貢

獻項(free contribution term)。

將式(2-8)與質量均衡($\sum Z = 1$)聯立，可求得各成份*i*的真實莫爾分率 z_i ；每個單體或雙聚體的逸壓係數均根據路易士逸壓規則計算。對於(2-8)式之雙聚體結合平衡常數 K_{ij} 可由下式求出(詳見附錄 A.2)：

$$K_{ij} = \frac{-B_{ij}^D(2-\delta_{ij})}{RT} \quad (2-11)$$

其中 δ_{ij} 為 Kronecker delta 函數($i \neq j, \delta_{ij}=0; i=j, \delta_{ij}=1$)， B_{ij}^D 為第二維里係數雙體結合貢獻項(dimerization contribution term)。最後，便可將計算得的 ϕ_i^v 和 z_i 再代入(2-9)式中，即可求出具有強締合性之成分*i*的逸壓係數 ϕ_i^v (詳見附錄 A)。

2.1.2 汽液相平衡實驗量測方法

欲取得相平衡數據可由三個方向來著手取得，可透過蒐尋文獻資料而獲得，這是最快且最直接的方法，但對於反應性汽液相平衡的文獻資料有限，而且不見得可以蒐尋到所需的資料；或者利用熱力學模式預測，利用文獻上有限的數據，透過經驗式或狀態方程式(equation of state, EOS)進行關聯，進而找出最適化的模式參數，來建立出相平衡數據，但其利用其他操作條件下的數據所關連出來的相平衡數據，其準確度仍有待商榷；另外，以實驗方法可獲得較準確相平衡數據，但相對的費力耗時。

汽液相平衡量測方法設備大致分為三大類(Sundmacher and Kienle,

2002)，靜態式(static type)、流動式(flow type)、動態再循環式(dynamic recirculation type)，表 2-1 為文獻上對於反應性汽液相平衡所使用之量測方法。

表 2-1 反應性汽液相平衡所使用之量測方法

Method	Literature
Static type	Arlt (1999)
	Patel and Young (1993)
	Krissmann et al. (1996)
	Rogers et al. (1997)
	Siddiqi et al. (1997)
	Heintz and Verevkin (2001)
Flow type	Sawlstowsk and Pllavakist (1982)
	Reichl et al. (1998)
	Maurer (1986)
	Albert et al. (1999)
	Hasse and Maurer (1991)
Dynamic recirculation type	Lee and Liang (1998)
	Lee and Kuo (1996)
	Lee and Lin (1999)
	Lee et al. (2000)
	Carvoli and Delogu (1986)

靜態式(static type)為恆溫下，量取平衡壓力與汽液相組成，為最傳統的實驗方法。如圖2-2所示，其原理是在一密閉空間放置待測溶液，讓其自行揮發與反應而達汽液相平衡，其優點為裝置簡單，且化學品使用量少。然而其缺點為達相平衡時間久，且汽相取樣與分析不易，除此外又必須進行脫氣步驟。為了改善其汽相取樣與分析不易的缺點，許多特殊的分析方法皆被使用，如Rogers et al. (1997)使用紅外

光譜來分析組成中CO₂濃度，Siddiqi et al. (1997)使用紫外光譜來分析汽相中的SO₂，Arlt (1999)使用線上氣相層析儀來進行分析。

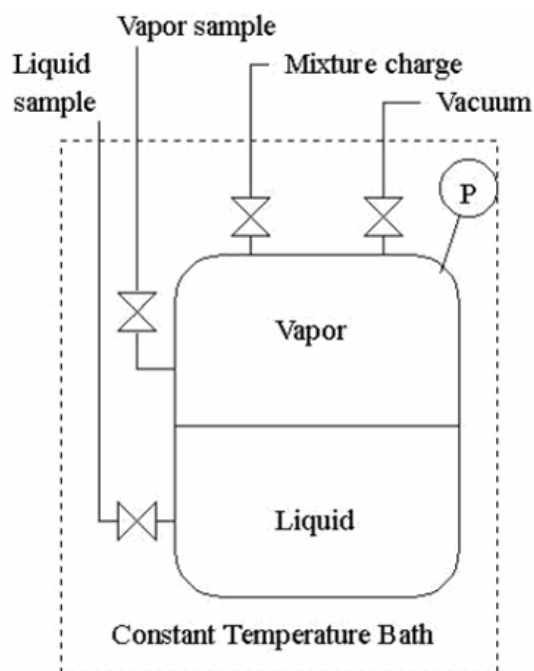


圖 2-2 靜態式汽液相平衡裝置示意圖

流動式(flow type)則採取連續式進料操作，如圖2-3所示，常用來量取溶質與輕質氣體及臨界狀態下之流體相平衡，也可以用來量取固體在超臨界流體中的溶解度，其優點為可快速達到汽液相平衡，且可高壓操作亦無須脫氣。其缺點為實驗裝置較複雜且化學品使用量大，且在反應時間需較長的系統，則無法得到系統中完全達反應平衡後之相平衡數據。Sawlstowsk and Pllavakist (1982)使用此法其達穩定時間為15至20分鐘、Reichl et al.(1998)樣品在槽內停留時間為30至60秒，而達穩定平衡時間低於30分鐘，其達穩定時間皆較短，且有些樣品在槽內樣品持續滯留，故較難完全達反應平衡，故對於此量測方式較適

合反應平衡時間較短的系統使用。

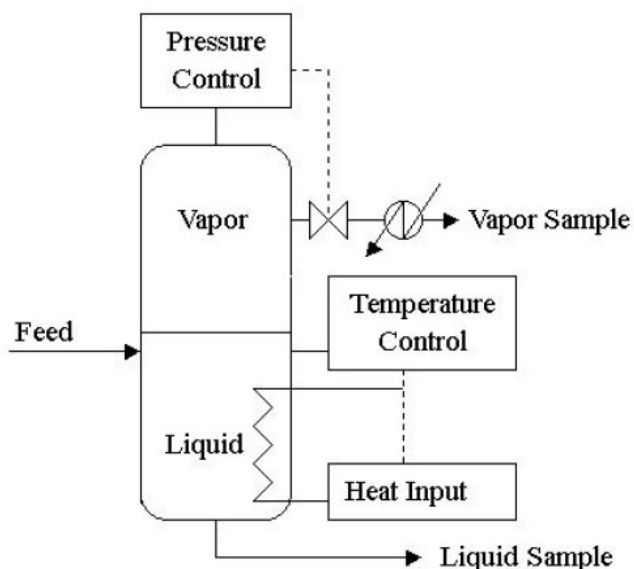


圖 2-3 流動式汽液相平衡裝置示意圖

動態再循環式(dynamic recirculation)可在恆壓下測量汽液相平衡數據，其原理是將汽相由穩定沸騰中的液相連續分離出來，再將汽相冷凝液迴流至平衡槽與液相充分均勻攪拌，也可增加汽液相中反應物接觸與參與反應的機會，如此進料組成、汽相和液相的組成隨時間不斷的改變，最後可達到一穩定平衡狀態，此時即汽液相的平衡狀態，如圖2-4所示。其優點為達相平衡時間短，且數據較準確亦無須脫氣。但仍須避免液滴挾帶現象與平衡槽內避免部分冷凝。Carvoli and Delogu(1986)、Sanz et al.(2003)、Lee and Liang (1998)等皆使用此法來確保實驗已達到相平衡。

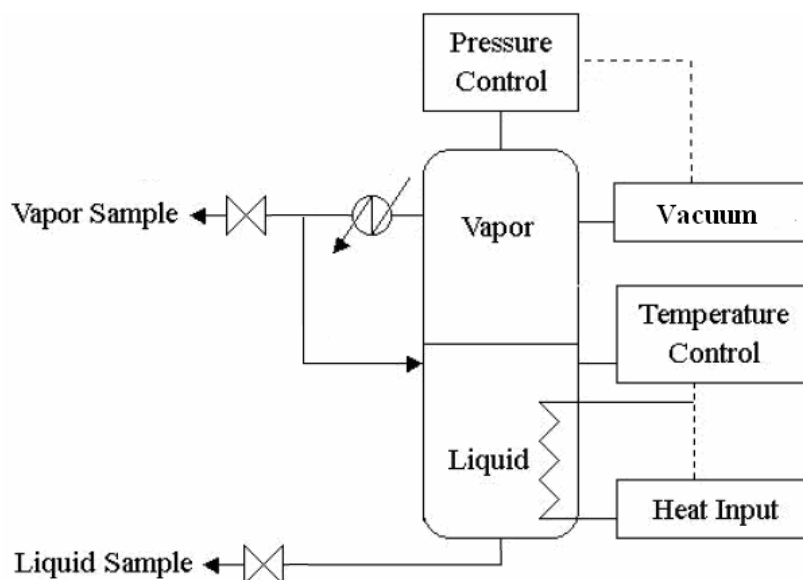


圖 2-4 動態再循環式汽液相平衡裝置示意圖

在於反應性相平衡的實驗方法大致分為三類，第一類為無添加觸媒，在反應的途中就取樣，這樣只顧慮到汽液相平衡，卻忽略了反應平衡。因為無添加觸媒則要使系統達反應平衡時間較長，Carvoli and Delogu(1986)則在不同的實驗條件下，但在相同的時間下取樣，僅考慮汽液相平衡，待汽液相平衡達到時，即對組成進行分析，此量測方法稱為擬穩態(quasi-steady state)平衡。

第二類也是無添加觸媒，將反應、生成物混合並充滿整個槽內，即可縮短操作時間。Sanz et al.(2003)、Delgado et al.(2007)不添加觸媒使用 Gillespie type still，即動態再循環式設備，為了避免化學反應速率被忽略，則將四成份於接近平衡之比例混合置於槽內，使其反應且因相平衡可在短時間內達到即可取樣。

第三類則是在過程中添加觸媒使其反應與相平衡可以更快的達

到。添加觸媒的相平衡反應有 Lee and Liang (1998)、Tischmeyer and Arlt (2004)，其原因皆為了使反應速率加快，當反應平衡快速的達到，則可使反應與汽液相平衡相對於無添加觸媒的系統亦可較快的達到，但此法必須在反應相平衡實驗之前要先量測其反應平衡時間，以方便之後再進行實驗可以在反應與相平衡雙雙達到時取樣。

2.2 液液相平衡

2.2.1 液液相平衡理論

對於一個部份互溶之兩液相混合物，當系統達到的平衡狀態時，除了兩相的溫度和壓力相等外，每一相中的逸壓 f_i 在各相中均相等，如下式所示：

$$f_i^I = f_i^{II} \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-12)$$

其中 I 、 II 代表不同的兩個液相。

液體混合物的逸壓由活性係數來求得：

$$f_i^I = x_i^I \gamma_i^I P^0 \quad (2-13)$$

$$f_i^{II} = x_i^{II} \gamma_i^{II} P^0 \quad (2-14)$$

因此結合(2-12)至(2-14)式可得：

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II} \quad (2-15)$$

對於二元成份液液相平衡系統，共有六的變數(x_1^I 、 x_1^{II} 、 x_2^I 、 x_2^{II} 、 T 與 P)。依據自由度(degrees of freedom)

$$F = 2 - \pi + N \quad (2-16)$$

其中 π 為相數， N 為成份數。

根據上式可得 $F = 2 - 2 + 2 = 2$ ，若給定溫度 T 及壓力 P 則可得以下四個關係式：

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^II \gamma_1^II \quad (2-17)$$

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^II \gamma_2^II \quad (2-18)$$

$$x_1^I + x_2^I = 1 \quad (2-19)$$

$$x_1^II + x_2^II = 1 \quad (2-20)$$

若對於也相當重要且常見的三元成份液液相平衡系統，其關係式如下：

$$x_1^I \gamma_1^I = x_1^II \gamma_1^II \quad (2-21)$$

$$x_2^I \gamma_2^I = x_2^II \gamma_2^II \quad (2-22)$$

$$x_3^I \gamma_3^I = x_3^II \gamma_3^II \quad (2-23)$$

$$x_1^I + x_2^I + x_3^I = 1 \quad (2-24)$$

$$x_1^II + x_2^II + x_3^II = 1 \quad (2-25)$$

2.2.2 液液相平衡實驗量測方法

對於液液相平衡量測方法主要分為兩大類(Walas, 1984)，分析法 (analysis method) 與雲點法 (cloud point method) 兩類。

分析法為將一已知組成的混合物溶液，均勻攪拌後仍呈現不互

溶現象，在將其靜止一段時間後，將各相進行組成分析，以得平衡組成。Peschke and Sandler (1995)的實驗中將其混合溶液利用磁石均勻的攪拌七個小時後，再將其混合溶液靜置十二小時，使其液相分離後再取樣分析。

雲點法為在一已知量的第一種溶劑溶液中逐漸加入已知量的第二種溶劑，直到雲點(cloud point)產生為止，再加入第三種溶劑直到澄清為止。Heintz et al.(2003)使用的設備是利用光的折射原理，利用光的強弱來判斷系統中的變化，即判斷系統中此時為澄清或處於雲點狀態。

Lo et al.(2009)在三成份不互溶系統中將分析法與雲點法並用，在較易形成不互溶的位置點使用分析法，在較難取得分相組成的位置點使用雲點法，反覆的量測雙節點曲線(binodal curve)之邊界，方可得到較準確的相平衡參數。

2.3 汽液液相平衡

2.3.1 汽液液相平衡理論

依相平衡法則得知，當系統達汽液液平衡時，三相中的各成份的逸壓(fugacity) f_i 會相等：

$$f_i^V = f_i^L = f_i^H \quad (2-26)$$

各成份之汽相與液相之逸壓又可分別表示為

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2-27)$$

$$f_i^I = x_i^I \gamma_i^I f_i^0 \quad (2-28)$$

$$f_i^{II} = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^0 \quad (2-29)$$

故

$$y_i \phi_i^V P = x_i^I \gamma_i^I f_i^0 = x_i^{II} \gamma_i^{II} f_i^0 \quad (2-30)$$

假若汽液相平衡在低壓下達到，則 $(PF)_i$ 會趨近於 1，而汽相逸壓係數亦趨近於 1，因此結合(2-27)到(2-30)式可推導出一低壓下之汽液相平衡關係式：

$$y_i P = x_i^I \gamma_i^I P_i^0 = x_i^{II} \gamma_i^{II} P_i^0 \quad (2-31)$$

2.3.2 汽液液相平衡實驗量測方法

汽液液相平衡量測方法主要分為三大類(Gomis et al., 2000)，即蒸餾法(distillation method)、流動法(flow method)與動態法(dynamic method)三類。

蒸餾法須裝有相對大量的混合物再從燒瓶中取出少許的餾出物進行組成分析，但量測時須大量的液體，以避免蒸餾過程中液相組成的改變，此法為最古老之方法，現今鮮少人使用。

流動法則是在實驗過程中不斷的提供穩定的進料，當液相在沸點之下均勻混合時即可取樣分析，但此法不適合多相共存之混合系統，且其操作較複雜。

動態法為一循環系統下的操作，液相因加熱後部分被汽化，而汽相經由冷凝後又回到液相再加熱，在此一循環下最終達一穩定狀態時即可取樣分析，此法由於平衡時間較短，取樣簡單，準確度較高，且藥品用量較少，故目前較廣泛被應用。Font et al.(2003)在平衡槽中不只有磁石攪拌也添加了超音波震盪器(ultrasonic homogenizer)，使得不均相的液相可攪拌的更均勻，如圖 2-1 與圖 2-2 所示。Iwakabe and Kosuge(2001)將量測設備改良如圖 2-3 所示，於平衡釜上加裝一液液分離槽，故可較精準的取得平衡槽中，平衡時之混合物。

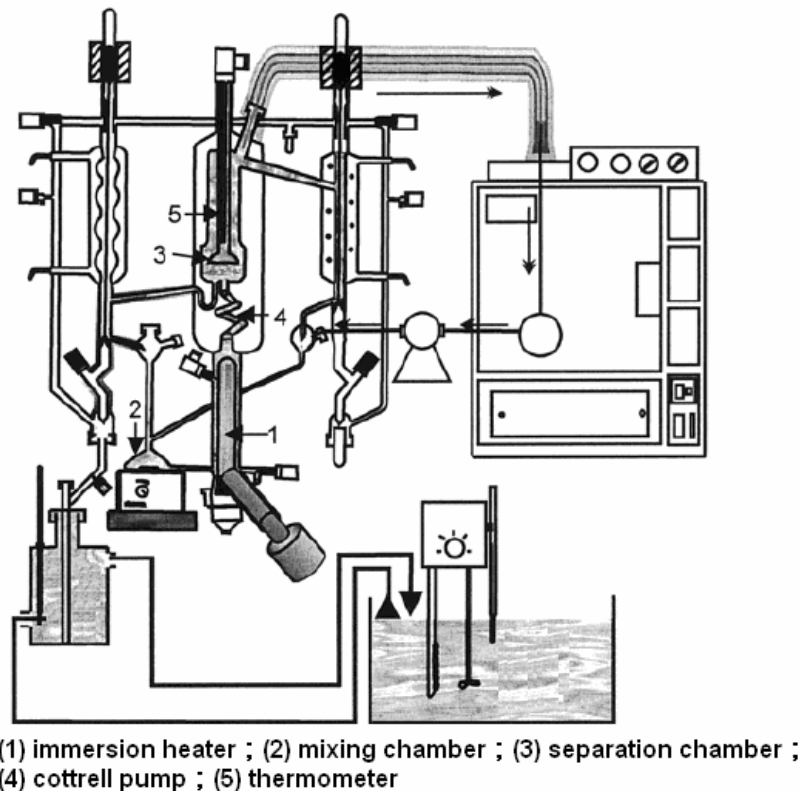


圖 2-1 Font et al.(2003)之設備示意圖

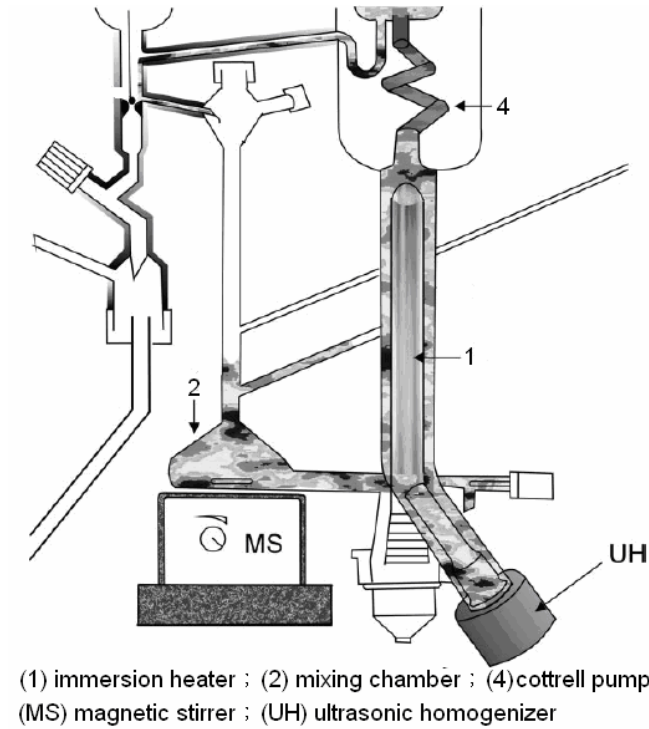


圖 2-2 Font et al.(2003)之設備局部放大圖

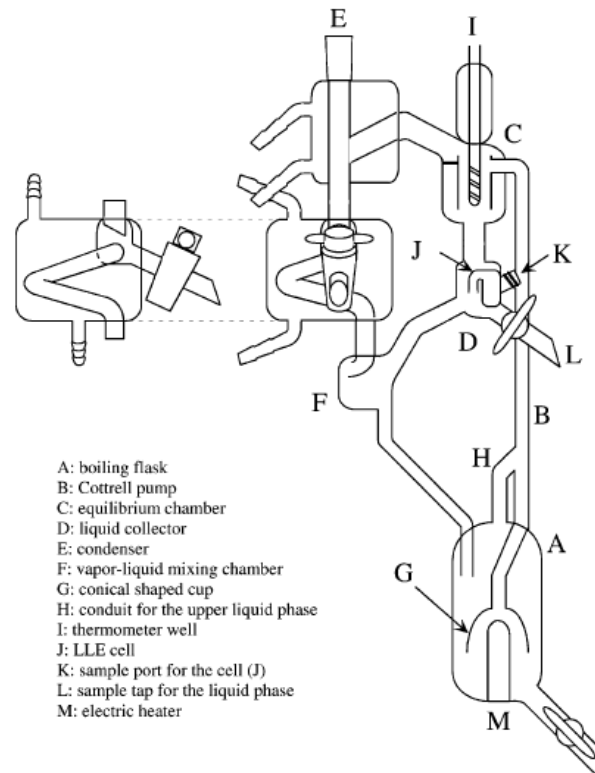


圖 2-3 Iwakabe and Kosuge(2001)之設備示意圖

第三章 實驗方法與步驟

3.1 實驗藥品

水(Water)：為去離子水，取自 Sartorius 公司之去離子水製造機，其電阻係數為 18.2MΩ-cm(mega ohm-cm)。

正丁醇(N-Butanol)：純度 99.9%，製造廠商為 ECHO Chemical Co., Ltd 公司。

乳酸(L(+)-Lactic Acid)：純度 90wt%，製造廠商為 Musashino Chemical Laboratory, Ltd.公司，將其稀釋至 20wt%備用。

乳酸正丁酯(N-Butyl L-Lactate)：純度 97%，製造廠商為 Alfa Aesar 公司。取得後自行純化至 99%備用。

氫氧化鈉(Sodium Hydroxide, NaOH)：純度 99%，製造廠商為 ECHO Chemical Co., Ltd 公司。

甲醇(Methyl Alcohol)：純度 99.9%，製造商為 Tedia 公司。

離子交換樹脂：Amberlyst[®] 15 (H)，製造商為 MP Biomedicals, Lnc. 公司。

氬氣(He)：純度 99.99%，製造廠商為聯華氣體公司。

其中水、正丁醇、乳酸、乳酸正丁酯為本論文研究之主要藥品，離子交換樹脂為使其反應時間縮短之觸媒，氫氧化鈉為滴定乳酸含量之藥品，甲醇為氣相層析儀(gas chromatography, GC)分析時的內標

藥品，同時也為相平衡中汽相冷凝液之助溶劑，而氦氣為氣相層析儀所需的載流氣體(carrier gas)。

3.2 樣品分析方式

3.2.1 氣相層析儀分析

氣相層析的技術基礎是將一液相樣品注射到氣體的樣品閥中，並使其在注入口因高溫下而完全氣化，再利用載流氣體的帶動下帶動樣品，通過分離用的管柱(column)，管柱中充填了固相的載體，當樣品通過時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但是有些樣品會與固相的載體形成相互吸引的作用力，一化合物在管柱中行進的速度快慢就由固相作用力的淨值大小來決定，不同的化合物其作用力之淨值也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，藉此能將混合物分離。

本實驗所使用的氣相層析儀為 Shimadzu GC-14B，檢測器採用熱傳導檢測器(thermal conductivity detector, TCD)，載流氣體為氦氣，層析管柱的規格與氣相層析儀分析時的設定條件如下：

層析管柱規格：

管柱：Silica Capillary Column(ZB-WAX plus)

長度：30m

內徑：0.53mm

氣相層析儀設定條件：

注入口溫度：290°C

管柱溫度：於 80°C 開始以 10°C/min 的速率開始加熱，至 110°C 保持 5 分鐘，再以 40°C/min 的速率加熱到 230°C，保持 15 分鐘，最終降溫至 80°C 待機。

偵測器溫度：230°C

偵測器電流值：60mA

載流氣體：氦氣，壓力為 50kPa

3.2.1.1 定性分析

將樣品注入氣相層析儀中，讀取儀器所傳出之訊號，其訊號傳輸至積分器，計算出波峰面積，利用不同化合物滯留時間不同的原理，分辨出樣品成分。

3.2.1.2 定量分析

為了減低氣相層析儀分析時所產生之誤差，故使用內部標準品法(internal standard method)，內部標準品法是將已知量的樣品及內部標準品注入氣相層析儀中，量計兩者的波峰面積，然後兩者重量比為橫座標，兩者面積比為縱座標，便可得到校正檢量曲線(calibration

curve)。

3.2.2 酸鹼滴定分析

酸鹼滴定法，又稱中和法，是以質子傳遞反應為基礎的一種滴定分析方法，可用來測定酸與鹼。

由於本實驗中的乳酸含量僅微量時，氣相層析儀對其敏感度不佳，故需使用酸鹼滴定法來分析乳酸含量。

乳酸濃度計算式：

$$w_{LA} = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot MW_{LA}}{M_{sample}} \times 100\% \quad (3-1)$$

其中 w_{LA} 為乳酸的重量百分比， N_{NaOH} 為氫氧化鈉的當量濃度， V_{NaOH} 為滴定用量 (cm^3)， MW_{LA} 為乳酸的分子量， M_{sample} 為待測物重。

3.3 靜態式汽液相平衡實驗

3.3.1 實驗裝置與原理

使用平衡壓力頂空取樣方法 (Balanced Pressure Headspace Sampling, BP) 來量測二元成份系統汽液相平衡之數據，如圖 3-1 所示，其中頂空取樣系統為 Perkin Elmer HS-16，將該系統以可控溫之熔融石英纖維(fused silica)材質之輸送管線(transfer line)與氣相層析儀之注射口連接，此外氦氣鋼瓶亦經由管線(1/8 英吋之 stainless steel)與上述之試樣輸送管線銜接。

在實驗過程中分成三部份，如圖 3-2 所示，說明如下：

(A) 平衡(Equilibrium)：

將配好樣品的樣品瓶放置於樣品盤上，設定好實驗參數，如平衡時間、平衡溫度和操作模式等之後，樣品盤上的樣品瓶便會被推入恆溫箱(thermostating oven)內進行汽液相平衡，此時系統狀態如圖 3-2 中的(A)所示。

(B) 加壓(Pressurization)：

待平衡時間到達後，注射針就會刺穿 PTFE 墊片，插入樣品瓶中，打開閥 V_1 利用氦氣加壓至設定的壓力。

(C) 樣品轉移(Sample Transfer)：

加壓完成後，關閉閥 V_1 與閥 V_2 ，利用壓差將汽相樣

品轉移至氣相層析儀中進行分析。

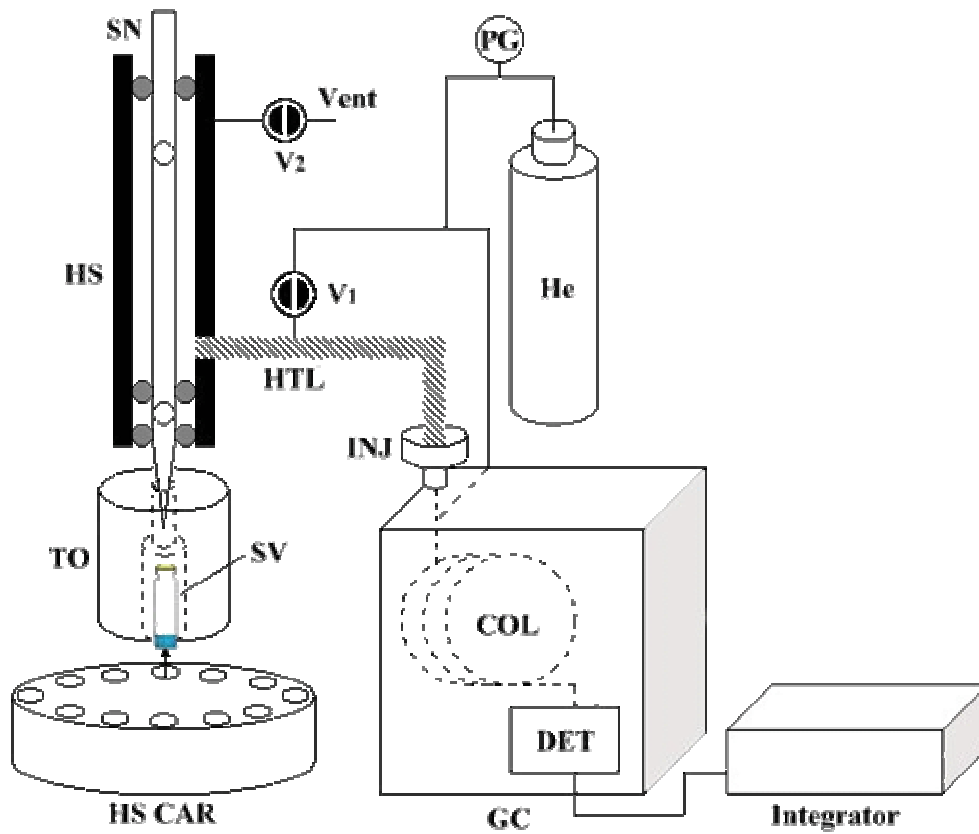


圖 3-1 平衡壓力頂空取樣實驗裝置示意圖

GC = gas chromatography , COL = GC column , HS = headspace samplers , HS CAR = headspace carousel , SN = movable sampling needle , NS = needle shaft , SV = sample vial , TO = thermostating oven , HTL =heat transfer line , PG = pressure gauge.

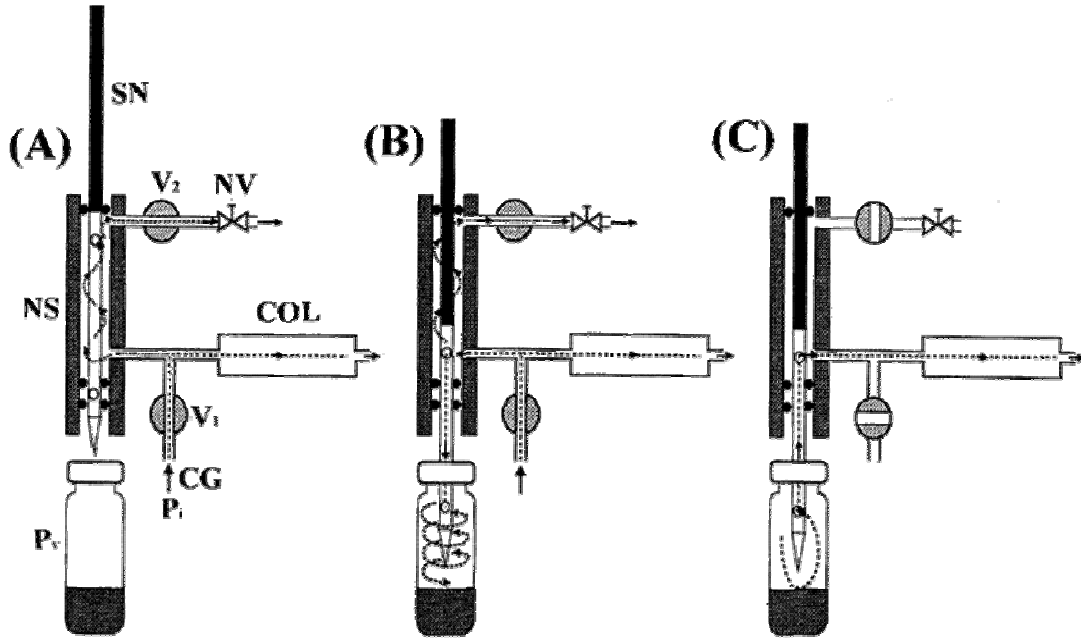


圖 3-2 平衡壓力轉移系統：(A)平衡，(B)加壓，(C)樣品轉移

CG = carrier gas, V = solenoid on/off valve, SN = movable sampling needle, NS = needle shaft, NV = needle valve, COL = column, P_i = column inlet pressure, P_v = original headspace

3.3.2 實驗方法

若在低壓下達汽液相平衡可得一相平衡關係式：

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^0 \quad (3-2)$$

另外根據氣相層析原理，氣相層析測出之波峰面積與氣相溶質濃度若成正比關係，則可推得：

$$A_i = (const.) \cdot P_i \quad (3-3)$$

對於純成份則為：

$$A_i^0 = (\text{const.}) \cdot P_i^0 \quad (3-4)$$

結合 (3-2)、(3-3) 與 (3-4) 式後可得：

$$\gamma_i = \frac{A_i}{x_i A_i^0} \quad (3-5)$$

因此對於二元成份系統，其活性係數之比值可寫為：

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{x_2 A_1 A_2^0}{x_1 A_2 A_1^0} \quad (3-6)$$

根據 Gibbs-Duhem 方程式 (Tester and Modell, 1997) 可知，若在固定溫壓下達到汽液相平衡，其相平衡數據必須滿足以下關係式：

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad (3-7)$$

將(3-6)式代入(3-7)式整理後可得：

$$\int_0^1 \ln \left(\frac{x_2 A_1}{x_1 A_2} \right) dx_1 = \ln \left(\frac{A_1^0}{A_2^0} \right) \quad (3-8)$$

故 $\ln(A_1^0 / A_2^0)$ 之值可藉由積分下面之多項式獲得：

$$\ln \left(\frac{x_2 A_1}{x_1 A_2} \right) = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + a_3 x_1^3 \quad (3-9)$$

因此 γ_1 / γ_2 之值即可由(3-6)式獲得，接著利用以下式子計算出各別成份之活性係數：

$$\ln \gamma_1 = \int_0^{x_1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 + x_2 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (3-10)$$

$$\ln \gamma_2 = \int_0^{x_1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 - x_1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) \quad (3-11)$$

最後再利用汽液相平衡關係式計算各成份之分壓，對於成份 i 之

氣相莫耳組成 y_i 可由下式獲得：

$$y_i = \frac{P_i}{P} = \frac{y_i P}{(y_1 P + y_2 P)} \quad (3-12)$$

3.3.3 實驗步驟

此部份實驗使用平衡壓力頂空取樣系統，為靜態式汽液相平衡實驗，目的在於測量水-正丁醇與正丁醇-乳酸正丁酯系統，在 348.15K 下的汽液相平衡數據，實驗步驟如下：

1. 配製兩成份之混合液，其莫耳分率分別約為 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95 等濃度，置於樣品瓶中。
2. 各濃度分別配製 3 瓶，進行 3 次實驗，務求實驗再現性(積分面積變化小於 1%，並取其平均值)。
3. 將各濃度的樣品依序擺置於頂空取樣轉盤上，以待進行實驗。
4. 接著測定平衡時間，設定操作溫度為 348.15K，利用頂空取樣系統中的 Progressive 功能，來測定平衡時間。所謂的 Progressive，是指平衡時間會呈現倍數增長，也就是第二瓶的平衡時間為第一瓶的兩倍，第三瓶則為三倍，以此類推，如圖 3-3 所示，觀察各瓶所得到的層析波峰面積大小，波峰面積不再有明顯的變化的時間點，即為平衡時間，利用此方法，可求得 348.15K 時水-正丁醇與正丁醇-乳酸正丁酯系統之平衡時間恰皆為 120 分鐘。

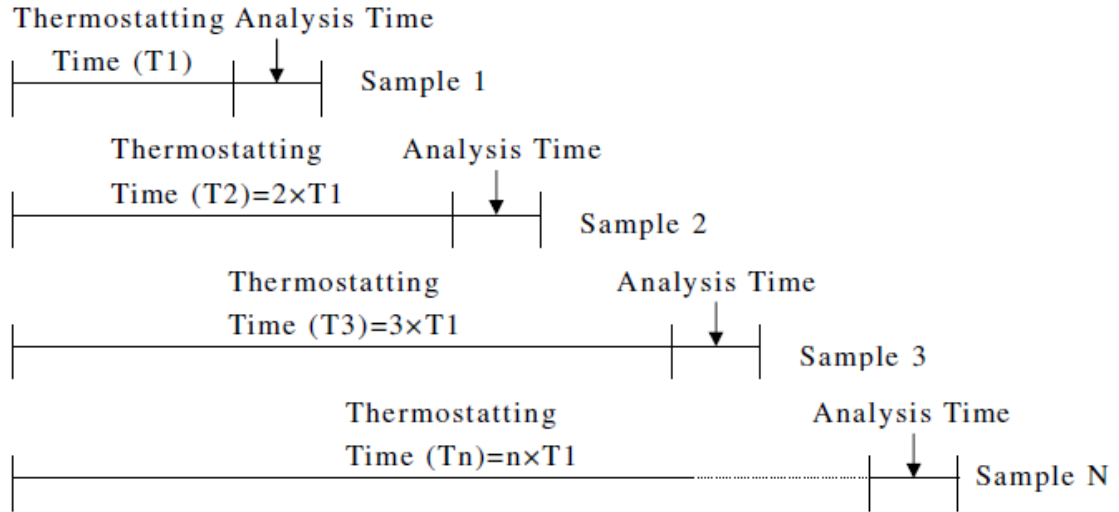


圖 3-3 Progressive 模式操作示意圖

5. 開始設定頂空取樣系統的實驗操作條件，設定如下：

Oven Temp. : 75°C

Needle Temp. : 210°C

Transfer Line Temp. : 210°C

Thermostratting Time : 120 min

Pressurization Time : 1 min

Inject Volume : 0.1mL

Withdraw Time : 0.2 min

Pressurization : 20 psig。

6. 設定氣相層析儀的操作參數。

7. 待頂空取樣系統與氣相層析儀參數設定完畢後，開始進行實驗。

8. 紀錄各成份之波峰面積。

3.4 動態再循環式汽液相平衡實驗

3.4.1 實驗裝置

為了確保實驗進行中可以在反應與相平衡達到時取樣，吾人使用動態再循環式實驗裝置，如圖3-4所示，實驗之前也須進行反應平衡時間測試來確定反應平衡時間，為避免在平衡槽內產生汽相冷凝情形，此裝置中平衡槽部分使用真空玻璃夾套，並在表面鍍上水銀，以減少平衡槽中的熱散失，並使用兩組溫度計，分別對於汽相與液相的溫度作準確的量測，待其平衡後可取得液相、汽相冷凝液，再利用氣相層析儀來進行組成分析。

3.4.2 實驗步驟

此部份實驗使用動態再循環式相平衡裝置，為了量測動態再循環式汽液相平衡實驗，即量測正丁醇-乳酸-水-乳酸正丁酯之反應性系統，在 45kPa 下的汽液相平衡數據，選擇 45kPa 原因在於乳酸超過 413.15K 時將會產生聚合現象(Li et al., 1996)，故在 45kPa 下之反應系統溫度不會超過 413.15K，即可避免乳酸產生聚合現象。在進行反應性汽液相平衡實驗之前必須先進行酯化反應平衡時間的量測，以確保汽液相平衡實驗取樣時可使反應與相平衡雙雙達到，故此部分實驗分為兩部分，其實驗步驟如下。

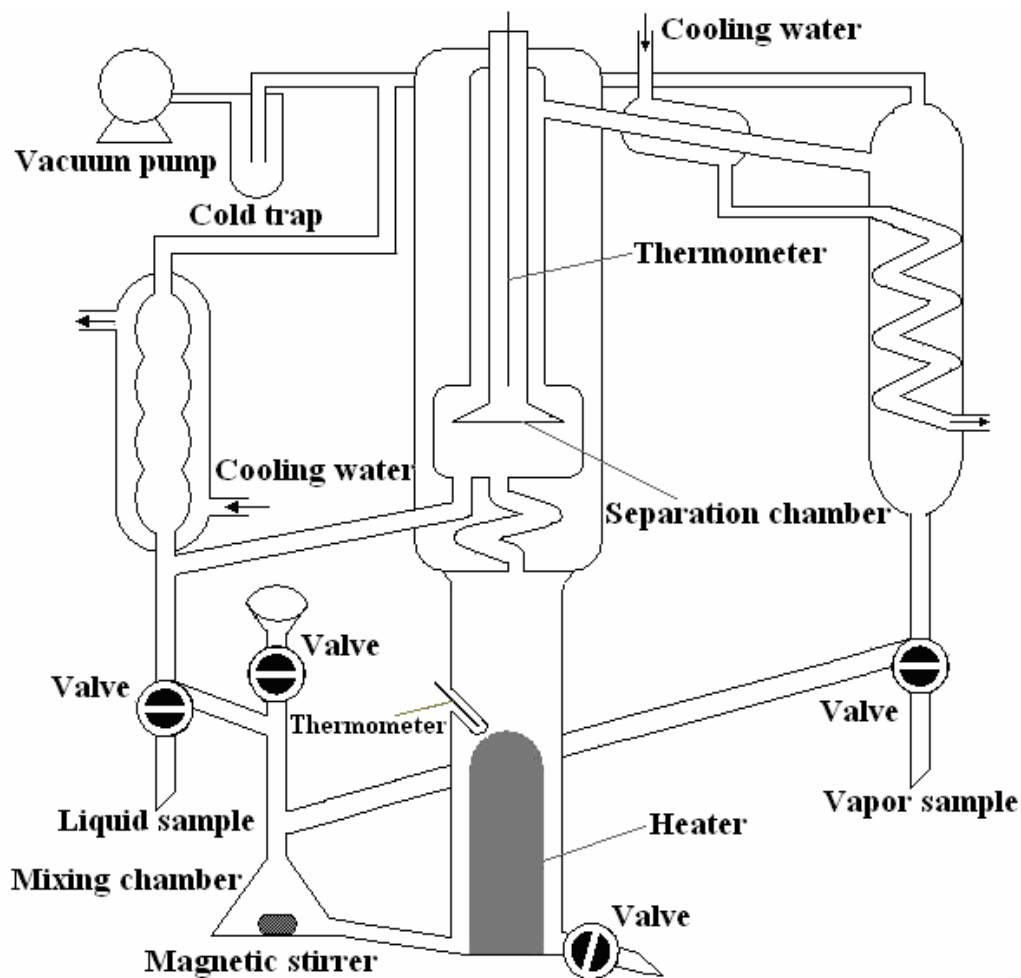


圖 3-4 動態再循環式相平衡裝置

3.4.2.1 酯化反應平衡實驗步驟

1. 控制反應平衡裝置溫度於 343.15K。
2. 將乳酸與正丁醇混合液，以莫耳比 1：1 之比例混合，再與觸媒一同倒入於一恆溫平衡槽(如圖 3-5 所示)中。
3. 每隔一段時間取樣，利用氣相層析儀量測其反應溶液組成，至其組成變化不大為止，即達反應平衡。

3.4.2.2 汽液相平衡實驗步驟

1. 實驗壓力操作在45kPa下。
2. 將乳酸與正丁醇混合液與觸媒一起倒入於平衡槽中。
3. 打開冷卻循環水。
4. 打開電源控制器，調整磁石至適當轉速。
5. 調整適當的加熱功率，避免突沸現象產生。
6. 待先前測試反應平衡時間到達，以確保反應與相平衡雙雙達到。
7. 紀錄平衡時的溫度、壓力。
8. 同時取液相與汽相冷凝後之樣品。
9. 將所取得的汽相與液相樣品分別加入內標甲醇後，分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品各打三次，以求實驗再現性。由於氣相層析儀對於低濃度下的乳酸感度不佳，故使用酸鹼滴定法來分析組成，以注射針取得樣品後，秤重後再以NaOH進行滴定。
10. 利用檢量曲線分別計算出汽相與液相的組成。
11. 實驗依序改變其乳酸與正丁醇比例，重複實驗步驟2到步驟10，求得多組實驗數據。
12. 將實驗數據進行迴歸。

3.5 液液相平衡實驗

3.5.1 實驗裝置

此部份實驗用來量測液液相平衡之實驗裝置，為改良 Peschke and Sandler (1995)的液液相平衡裝置，如圖 3-5 所示，平衡槽為夾套式，外接冷凍循環水槽進行控溫，為保持系統維持恆溫，故在平衡槽外包覆保溫棉，於常壓下實驗，對於循環水的溫度作準確的量測，待其平衡後可取得水相、有機相再利用氣相層析儀來進行組成分析。

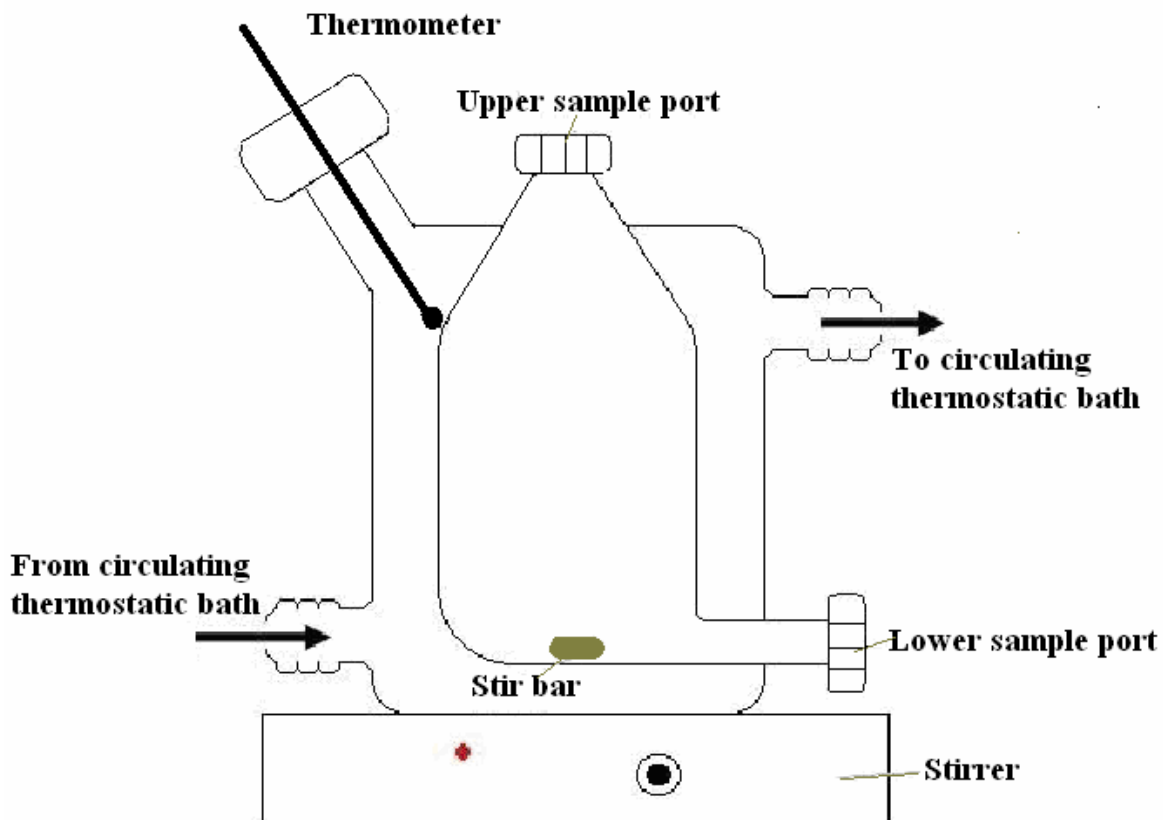


圖 3-5 液液相平衡裝置示意圖

3.5.2 實驗步驟

此部份實驗目的在於測量水-正丁醇-乳酸正丁酯之三成份系統在 298.15K 下之液液相平衡數據。

1. 配製一混合液其中包含水、正丁醇與乳酸正丁酯，置於液液平衡槽中。
2. 平衡釜內之混合液以磁石攪拌混合六小時以上。
3. 充分攪拌後，停止攪拌，將樣品靜置十二小時以上，直到兩相呈透明狀，且再兩相間形成一明顯的界面，即達平衡狀態。
4. 分別取出兩液相樣品，注入氣相層析儀中分析，重覆進行三次，務求準確性。
5. 改變混合液的組成，重複實驗步驟 1 到步驟 4。直至混合液不分相為止。
6. 將所有實驗數據進行迴歸。

3.6 汽液液相平衡實驗

3.6.1 實驗裝置

此部份實驗用來量測汽液液相平衡之實驗裝置，為先前所提及之動態循環式相平衡裝置與液液相平衡裝置並用，先利用動態循環式裝置取得平衡之汽相組成後，再將液相樣品移至液液相平衡裝置中，在相同條件狀況下靜置待其平衡後取樣，再利用氣相層析儀來進行組成分析。

3.6.2 實驗步驟

此部份實驗目的在於測量水-正丁醇於 101.325kPa 下之汽液液平衡系統。

1. 將混合物倒入動態循環式實驗裝置中。
2. 打開冷卻循環水。
3. 打開電源控制器，調整磁石至適當轉速。
4. 調整適當的加熱功率，避免突沸現象產生。
5. 紀錄平衡時的溫度、壓力。
6. 同時取出汽相冷凝與液相的樣品，汽相冷凝液進行組成分析，而液相樣品移置液液相平衡釜內。
7. 平衡釜內之混合液以磁石攪拌混合六小時以上。

8. 將樣品靜置十二小時以上，當兩相呈透明狀，且兩相間形成一明顯的界面，即達平衡狀態。
9. 分別取出兩液相樣品，注入氣相層析儀中分析，重覆進行三次，務求準確性。
10. 依序改變混合液不同的組成，重複實驗步驟1到步驟9。直至混合液成一均勻相為止。
11. 將實驗數據進行迴歸。

第四章 實驗分析與數據

4.1 檢量曲線

吾人欲分析樣品中組成，選擇使用內標準品法作(internal standard)為定量分析方法，選擇甲醇為內標物，因甲醇也可使分相之液體互溶，即為助溶劑。同時也要確定波峰的位置，避免波峰重疊，在固定氣相層析儀分析得條件下(見 3-2-1 節)，各成分之滯留時間與氣相層析圖譜，如表 4-1 與圖 4-1 所示，緊接著欲進行定量分析樣品中組成，須先建立水-甲醇、正丁醇-甲醇及乳酸正丁酯-甲醇三條檢量曲線，其兩者面積比 A_r 為橫座標，兩者重量比 W_r 為縱座標，本實驗中對於檢量線以三次多項式來擬合數據，其擬合式如下：

$$W_r = a_0 + a_1 A_r + a_2 A_r^2 + a_3 A_r^3 \quad (4-1)$$

其中 A_r 為面積比， W_r 為重量比， a_0 、 a_1 、 a_2 與 a_3 為擬合檢量曲線之多項式參數

檢量線實驗數據列於表 4-2，檢量線擬合結果列於表 4-3，所建立的三條檢量曲線分別示於圖 4-2、圖 4-3 及圖 4-4。

表 4-1 氣相層析儀滯留時間

化合物	滯留時間(min)
甲醇	2.31
水	3.43
丁醇	4.11
乳酸正丁酯	10.40
乳酸	15.66

表 4-2 檢量線實驗數據

水(1)- 甲醇(2)		正丁醇(1)- 甲醇(2)		乳酸正丁(1)- 甲醇(2)	
A_r	W_r	A_r	W_r	A_r	W_r
0	0	0	0	0	0
0.0920	0.1324	0.0895	0.1117	0.0897	0.1405
0.2488	0.2579	0.1504	0.1940	0.1524	0.2424
0.6028	0.6525	0.4052	0.5175	0.3934	0.6071
1.1541	1.2889	0.8336	1.0412	0.8560	1.2699
2.2242	2.5754	1.6965	2.0692	1.7919	2.5300
4.4075	5.1786	3.4041	4.1240	3.7733	5.0769

W_r 為 W_{r1}/W_{r2} 重量比

A_r 為 A_{r1}/A_{r2} 面積比

表 4-3 檢量線擬合結果

	水-甲醇	正丁醇-甲醇	乳酸正丁酯-甲醇
a_0	0.012503	-0.001084	0.001751
a_1	1.018539	1.300387	1.577249
a_2	0.086292	-0.068428	-0.121526
a_3	-0.011674	0.012457	0.015897
R^2	0.999952	0.999999	0.999998

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - f_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2}$$

Y_i : experimental data

\bar{Y}_i : mean of experimental data

f_i : associated modeled value

n : total number of data point

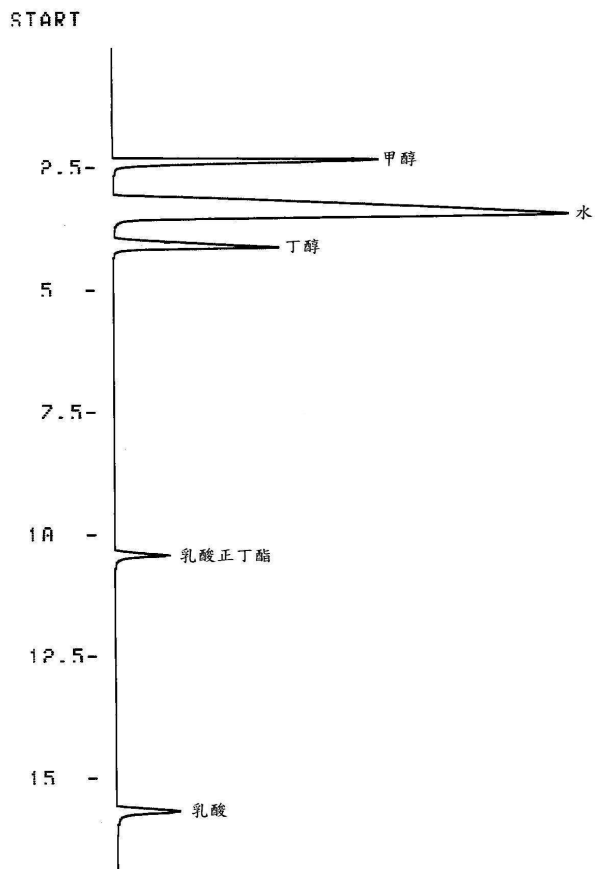


圖 4-1 氣相層析儀滯留時間分析圖譜

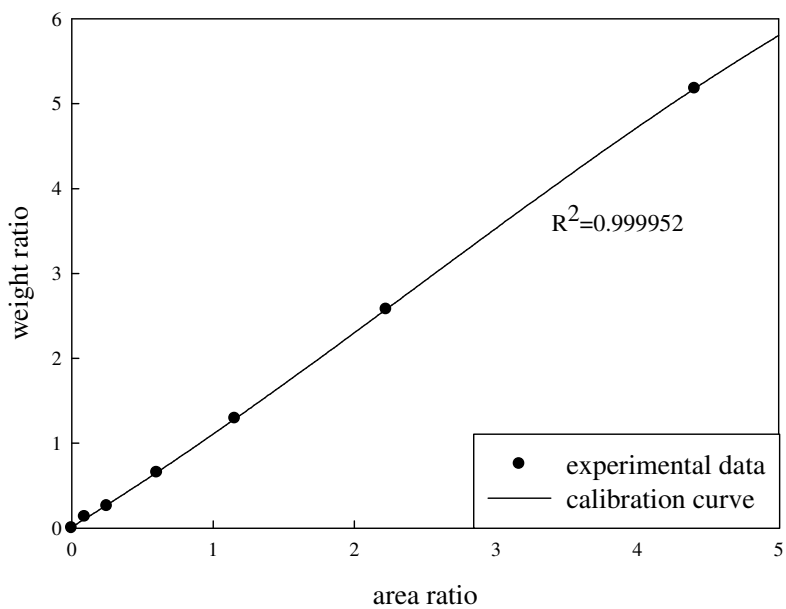


圖 4-2 水-甲醇之檢量線

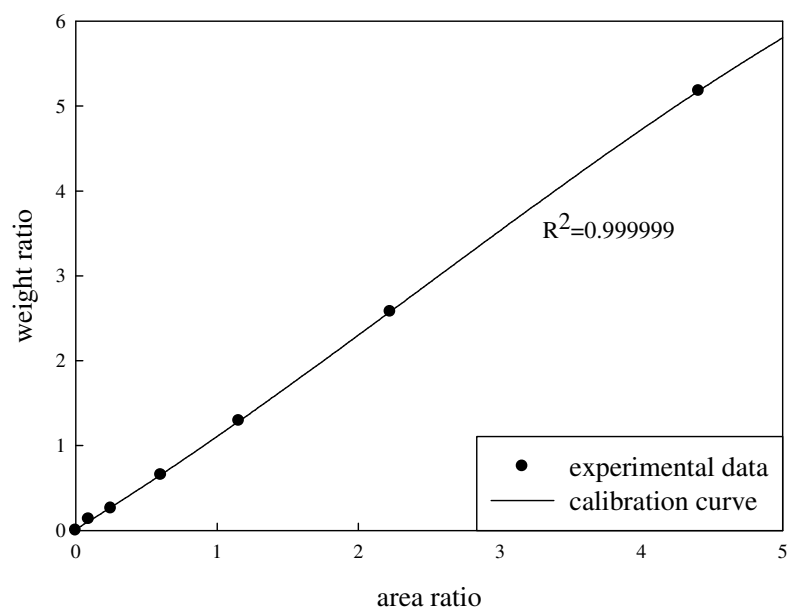


圖 4-3 丁醇-甲醇之檢量線

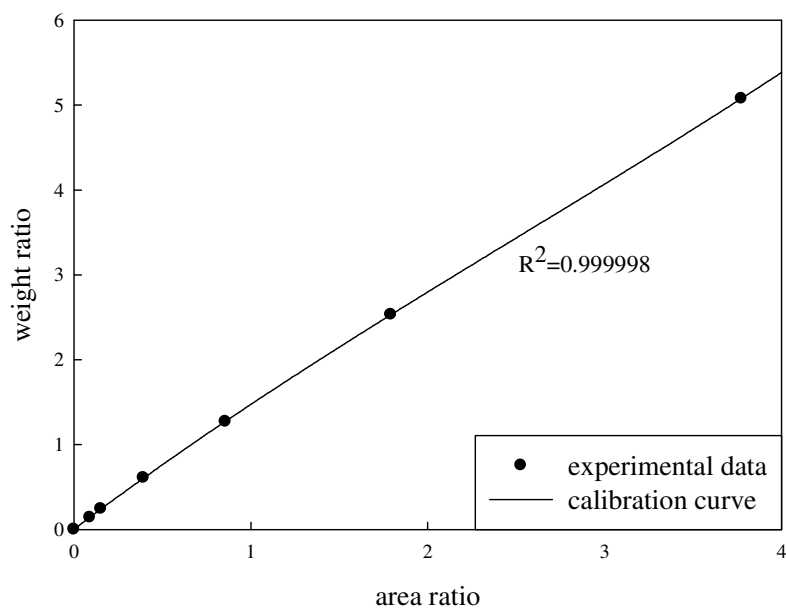


圖 4-4 乳酸正丁酯-甲醇之檢量線

4.2 相平衡實驗

4.2.1 汽液相平衡實驗數據

此部分汽液相平衡實驗分為兩個部份，分別為雙成分系統下汽液相平衡實驗，及含反應性之四成份系統之汽液相平衡實驗。

對於雙成分系統下汽液相平衡實驗，採用頂空取樣層析方法，進行水-正丁醇與正丁醇-乳酸正丁酯之實驗，首先配製不同濃度之混合液，將混合液置於定溫之頂空取樣裝置上，再將量測所得到之氣相層析波峰面積利用(3-2)式至(3-12)式進行數據處理，即可獲得不同濃度下混合液之汽液相平衡數據於表 4-4 與表 4-5。

對於含反應性之四成份系統乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯之汽液相平衡實驗，乃實驗利用動態再循環式相平衡裝置(圖 3-4)進行實驗，於實驗之前必須先進行酯化平衡時間測試，將其等莫爾之乳酸與正丁醇置於一恆溫($T=343.15\text{K}$)之平衡槽(圖 3-5)中，再添加一定量(約 1g)之觸媒使其反應，於達一定時間點時取樣，利用氣相層析儀進行產物分析，依此可量得已反應平衡達到所需之時間，如圖 4-5 所示，為了確保反應與相平衡雙雙達到，故系統取樣之時間設為十二小時。

當確定反應平衡所需之時間後，即可進行含反應性之汽液相平衡實驗，此部份實驗分為兩部份，分別考慮反應蒸餾中將進行酯化

將得到高純度乳酸正丁酯，再由乳酸正丁酯水解成高純度乳酸，故分為酯化與水解兩部份，酯化所使用之乳酸為 20wt%，而水解使用之乳酸為 90wt%，酯化部份考慮到乳酸在液相高濃度時會自行聚合形成乳酸寡聚物可能影響到實驗結果，又實際粗乳酸濃度皆小於 20wt%，Vu et al. (2005)曾進行一系列實驗證明乳酸於液相中高濃度時將會自行聚合形成寡聚物，如表 4-6 所示(LA₁：乳酸單體，LA₂：乳酸雙聚物，其餘依此類推)，若在於乳酸於 20wt%以下將僅乳酸單體為主，Delgado et al.(2007)進行乳酸與乙醇之反應相平衡量測時，所使用之乳酸濃度為 20wt%，水解部份則使用目前市售最高純度 90wt%乳酸進行實驗，欲使得爾後模擬製程中將可得到 88wt%以上之乳酸純度。

實驗部份則將乳酸與正丁醇之混合液置於動態再循環式相平衡裝置中，再添加觸媒，使其於裝置中持續進行反應與相之平衡，於十二小時後，分別取出汽相冷凝液與液相，再利用氣相層析儀進行組成分析，再改變不同組成為進料條件，進行它組實驗，即可獲得不同濃度下混合液之反應性汽液相平衡數據於表 4-7 與表 4-8。

表 4-4 水(1)-正丁醇(2)之汽液相平衡數據(348.15K)

$P(kPa)$	x_1	x_2	y_1	y_2
45.7955	0.9531	0.0469	0.7830	0.2170
48.5029	0.8845	0.1155	0.7660	0.2340
48.5912	0.8363	0.1637	0.7655	0.2345
48.7049	0.8008	0.1992	0.7726	0.2274
47.6705	0.6964	0.3036	0.7665	0.2335
47.4294	0.6048	0.3952	0.7684	0.2316
45.5347	0.4933	0.5067	0.7460	0.2540
44.6244	0.4115	0.5885	0.7319	0.2681
43.3020	0.3641	0.6359	0.7139	0.2861
43.9154	0.3079	0.6921	0.7132	0.2869
38.4693	0.2167	0.7833	0.6395	0.3605
27.8696	0.0989	0.9011	0.4377	0.5623
22.6964	0.0503	0.9497	0.2762	0.7238

表 4-5 正丁醇(1)- 乳酸正丁酯(2)之汽液相平衡數據(348.15K)

$P(kPa)$	x_1	x_2	y_1	y_2
2.3067	0.0528	0.9472	0.4674	0.5326
3.1917	0.1043	0.8957	0.6345	0.3655
4.8847	0.2002	0.7998	0.7855	0.2145
6.2795	0.2888	0.7112	0.8493	0.1507
8.0191	0.3702	0.6298	0.8985	0.1015
8.8084	0.4479	0.5521	0.9148	0.0852
9.8103	0.5199	0.4801	0.9319	0.0681
11.1221	0.6180	0.3820	0.9500	0.0500
12.9366	0.7089	0.2911	0.9696	0.0304
14.2246	0.8167	0.1833	0.9808	0.0192
15.6825	0.9130	0.0870	0.9912	0.0088
16.5827	0.9575	0.0425	0.9966	0.0034

表 4-6 乳酸濃度與其寡聚物關係表(Lira and Miller, 2005)

Superficial wt.% LA	Superficial wt.% water	True weight percent compositions											
		Water	LA ₁	LA ₂	LA ₃	LA ₄	LA ₅	LA ₆	LA ₇	LA ₈	LA ₉	LA ₁₀	LA ₁₁₊
5	95	95.0	4.98	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
10	90	90.0	9.91	0.079	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
15	85	85.0	14.8	0.187	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
20	80	80.0	19.6	0.350	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
25	75	75.1	24.3	0.575	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
30	70	70.1	29.0	0.874	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
35	65	65.1	33.6	1.26	0.038	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
40	60	60.2	38.0	1.75	0.064	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
45	55	55.3	42.3	2.35	0.105	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
50	50	50.4	46.3	3.11	0.167	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
55	45	45.5	50.2	4.03	0.260	0.015	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
60	40	40.6	53.8	5.18	0.400	0.028	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
65	35	35.8	56.9	6.58	0.611	0.051	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
70	30	31.1	59.6	8.31	0.931	0.094	0.009	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
75	25	26.4	61.5	10.4	1.42	0.175	0.020	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
80	20	21.9	62.5	13.0	2.18	0.330	0.047	0.007	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
85	15	17.5	62.2	16.2	3.37	0.636	0.113	0.019	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000
90	10	13.3	60.1	19.8	5.23	1.25	0.282	0.061	0.013	0.003	0.001	0.000	0.000
95	5	9.49	55.4	23.6	8.04	2.48	0.725	0.204	0.056	0.015	0.004	0.001	0.000
100	0	6.20	47.6	26.6	11.9	4.83	1.85	0.684	0.246	0.087	0.030	0.010	0.005
105	-5	3.61	36.6	27.0	16.0	8.56	4.34	2.12	1.01	0.469	0.216	0.098	0.079
110	-10	1.79	23.7	22.9	17.7	12.4	8.21	5.24	3.25	1.98	1.19	0.708	0.989
115	-15	0.689	11.6	14.3	14.1	12.5	10.6	8.58	6.79	5.27	4.03	3.05	8.55
120	-20	0.149	3.09	4.67	5.66	6.22	6.45	6.44	6.27	5.99	5.64	5.25	44.2
123	-23	0.0219	0.506	0.853	1.15	1.41	1.63	1.82	1.97	2.10	2.20	2.29	84.1

表 4-7 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.0383	0.9822	0.0166	0.0008	0.0004
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.0379	0.9602	0.0379	0.0015	0.0004
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.0421	0.9127	0.0839	0.0029	0.0006
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.0397	0.8678	0.1284	0.0036	0.0002
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.0388	0.8871	0.1097	0.0029	0.0004
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.0405	0.8970	0.0986	0.0041	0.0004
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.0356	0.8868	0.1088	0.0040	0.0004
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.0383	0.8722	0.1246	0.0029	0.0002
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.0329	0.8536	0.1421	0.0040	0.0003
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.0334	0.8683	0.1288	0.0026	0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.0312	0.8763	0.1215	0.0020	0.0003
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.0302	0.8643	0.1331	0.0023	0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.0292	0.8583	0.1389	0.0023	0.0005
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.0286	0.8465	0.1512	0.0020	0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.0257	0.8528	0.1449	0.0020	0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.0217	0.8443	0.1535	0.0020	0.0003

(Cont'd)

347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.0244	0.8501	0.1480	0.0017	0.0002
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.0227	0.8409	0.1568	0.0019	0.0004
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.0204	0.8453	0.1521	0.0017	0.0010
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.0325	0.8367	0.1608	0.0016	0.0009
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.0198	0.8326	0.1650	0.0015	0.0009
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.0235	0.8349	0.1627	0.0014	0.0010
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.0230	0.8422	0.1560	0.0015	0.0003
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.0249	0.8450	0.1533	0.0013	0.0004
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.0255	0.8303	0.1678	0.0016	0.0004
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.0167	0.8384	0.1598	0.0013	0.0005
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.0131	0.8294	0.1688	0.0013	0.0005
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.0116	0.8404	0.1582	0.0011	0.0003
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.0166	0.8333	0.1650	0.0011	0.0007
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.0192	0.8241	0.1746	0.0011	0.0003

表 4-8 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	x_4	y_1	y_2	y_3	y_4
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.5263	0.9878	0.0088	0.0022	0.0012
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.5361	0.9793	0.0164	0.0030	0.0013
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.5107	0.9342	0.0552	0.0094	0.0012
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.4990	0.9434	0.0437	0.0120	0.0009
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.4901	0.9343	0.0568	0.0079	0.0010
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.4722	0.9273	0.0541	0.0177	0.0009
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.4311	0.9381	0.0477	0.0132	0.0011
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.4292	0.9621	0.0315	0.0051	0.0013
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.4161	0.9422	0.0456	0.0112	0.0010
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.3985	0.9059	0.0756	0.0174	0.0011
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.3988	0.9530	0.0385	0.0079	0.0006
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.3581	0.9061	0.0766	0.0164	0.0010
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.3486	0.9247	0.0641	0.0107	0.0005
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.3094	0.9186	0.0717	0.0093	0.0005
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.2696	0.8684	0.1163	0.0147	0.0005
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.2833	0.9739	0.0228	0.0029	0.0004

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.2884	0.9167	0.0732	0.0097	0.0005
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.2179	0.8578	0.1283	0.0133	0.0007
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.2375	0.8820	0.1065	0.0108	0.0007
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.2077	0.8589	0.1297	0.0108	0.0006
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.1717	0.8478	0.1432	0.0086	0.0004
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.1612	0.8134	0.1746	0.0117	0.0003

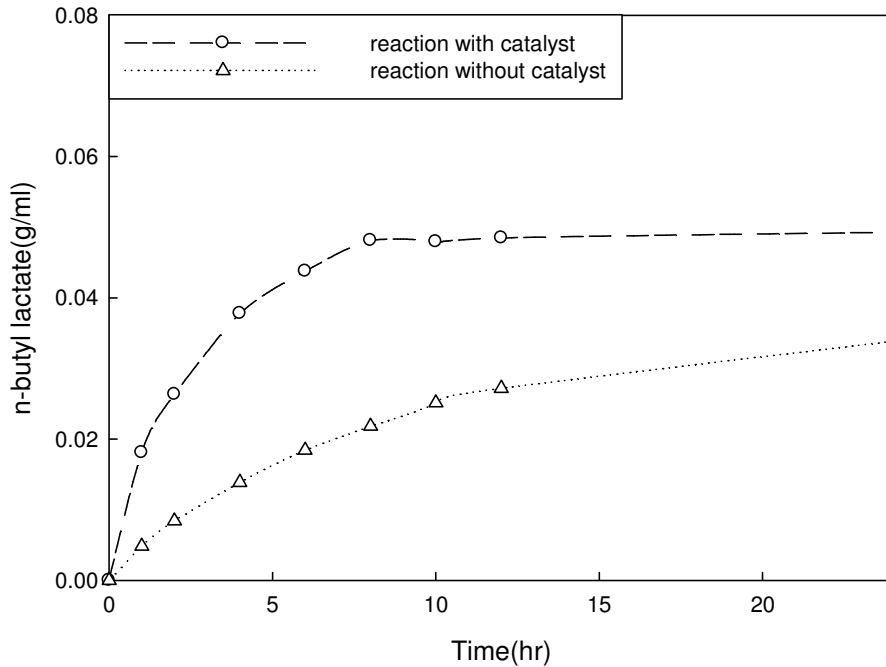


圖 4-5 酯化反應平衡濃度與時間關係圖

4.2.2 液液相平衡實驗

本研究同時進行了水-正丁醇-乳酸正丁酯三成份系統之液液相平衡實驗，實驗於常壓且於 298.15K 下進行，此溫度下經過測試後並不會使水與乳酸正丁酯產生逆反應之現象。配製不同液相組成之混合液移至液液平衡槽中，並保持相同溫度與壓力下，均勻攪拌六小時，再使其靜止十二小時以上，至兩相呈透明狀且在兩相間形成一明顯的界面時，即達平衡狀態，此時分別對兩相取樣，取樣後使用汽相層析儀進行組成分析，再以不同組成為進料條件，進行多組實驗，其液液相平衡數據列於表 4-9(莫耳分率)與表 4-10(重量分率)，而實驗之液液相平衡圖如圖 4-6 所示。

表 4-9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據(莫耳分率)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}
298.15	101.325	0.5683	0.4317	-	0.9799	0.0201	-
298.15	101.325	0.5726	0.4274	-	0.9831	0.0169	-
298.15	101.325	0.6356	0.2931	0.0713	0.9830	0.0154	0.0016
298.15	101.325	0.6353	0.2930	0.0717	0.9835	0.0150	0.0015
298.15	101.325	0.6579	0.2259	0.1162	0.9867	0.0108	0.0024
298.15	101.325	0.6551	0.2266	0.1184	0.9869	0.0107	0.0024
298.15	101.325	0.6714	0.1516	0.1770	0.9895	0.0069	0.0036
298.15	101.325	0.6634	0.0935	0.2432	0.9910	0.0043	0.0047
298.15	101.325	0.6608	0.0934	0.2458	0.9916	0.0039	0.0045
298.15	101.325	0.6451	-	0.3549	0.9944	-	0.0056
298.15	101.325	0.6535	-	0.3465	0.9945	-	0.0055

表 4-10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據(重量分率)

$T(K)$	$P(kPa)$	w_1^I	w_2^I	w_3^I	w_1^{II}	w_2^{II}	w_3^{II}
298.15	101.325	0.2424	0.7576	-	0.9223	0.0777	-
298.15	101.325	0.2456	0.7544	-	0.9339	0.0661	-
298.15	101.325	0.2626	0.4984	0.2390	0.9282	0.0598	0.0120
298.15	101.325	0.2622	0.4976	0.2402	0.9300	0.0583	0.0117
298.15	101.325	0.2601	0.3674	0.3726	0.9388	0.0425	0.0188
298.15	101.325	0.2571	0.3659	0.3770	0.9392	0.0419	0.0188
298.15	101.325	0.2458	0.2284	0.5258	0.9449	0.0270	0.0281
298.15	101.325	0.2196	0.1273	0.6532	0.9468	0.0169	0.0364
298.15	101.325	0.2175	0.1264	0.6561	0.9499	0.0155	0.0346
298.15	101.325	0.1830	-	0.8170	0.9559	-	0.0441
298.15	101.325	0.1886	-	0.8114	0.9571	-	0.0429

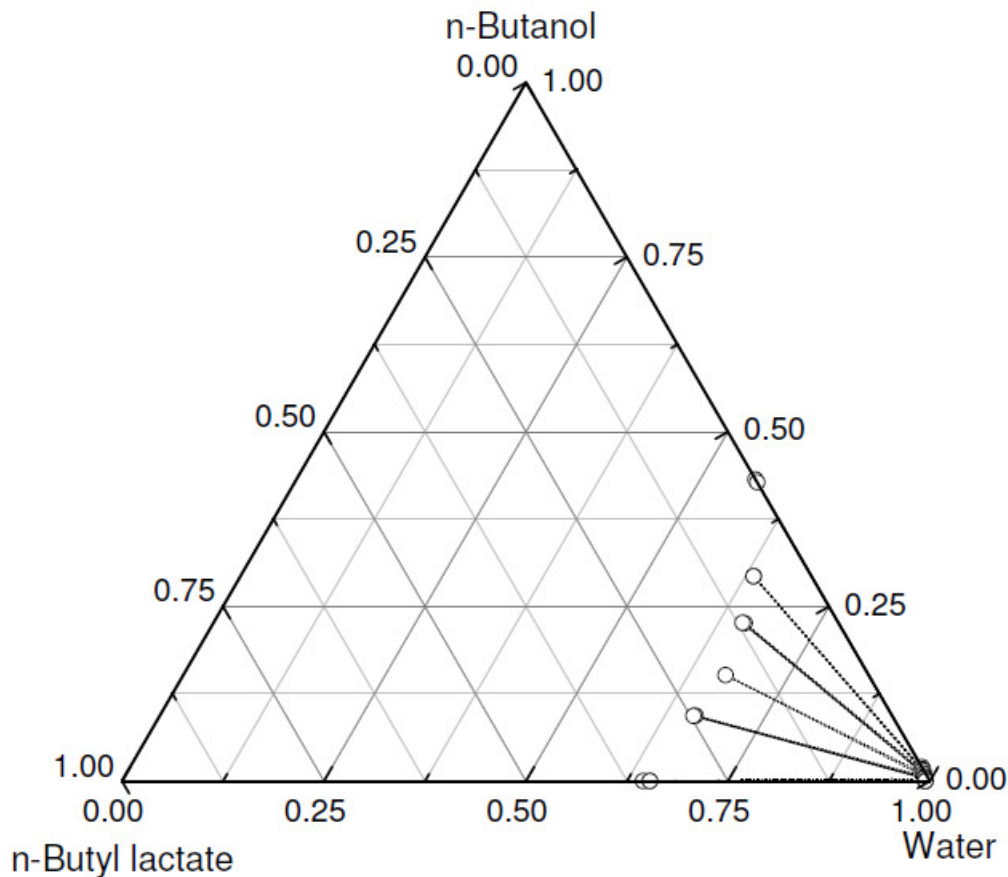


圖 4-6 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡圖

4.2.3 汽液液相平衡實驗

此部份的實驗為水-正丁醇之汽液液相平衡實驗，由於水與正丁醇在於某些混合比例下將形成分相，但在實際反應蒸餾塔中極可能於反應蒸餾過程中產生了汽液液相平衡，故吾人將此列入考慮。故在此進行了汽液液相平衡實驗，以減少製程模擬上可能被忽略的誤差。首先利用動態再循環式實驗裝置使其混合物達汽液相平衡後，取得平衡汽相冷凝液，將其加入助溶劑，同時也為分析方法之內標物甲醇，再使

用氣相層析儀進行組成分析，在取得汽相冷凝液的同時也取出液相混合液，此時液相混合液為乳化狀，再將液相混合液移至液液平衡槽(圖3-5)中，並保持與達汽液相平衡時之相同溫度與壓力下，將混合液充分攪拌六小時以上，再維持十二小時以上的液液平衡，以至於兩相呈透明狀且在兩相間形成一明顯的界面，即達平衡狀態，此時分別對兩相取樣，取樣後使用氣相層析儀進行組成分析，再以不同組成為進料條件，進行多組實驗，其汽液液相平衡數據列於表 4-11。

表 4-11 水(1)-正丁醇(2)汽液液之相平衡數據(101.325kPa)

$T(K)$	y_1	y_2	x_1'	x_2'	x_1''	x_2''
365.35	0.7855	0.2145	0.5294	0.4706	0.9813	0.0187
365.25	0.7843	0.2157	0.5334	0.4666	0.9812	0.0188

第五章 數據迴歸分析與討論

5.1 數據迴歸與檢驗

5.1.1 熱力學一致性檢驗

通過熱力學一致性之檢驗(thermodynamic consistency test, Tester and Modell, 1997)，乃是相平衡數據必須滿足的必要而非充分條件。基本上過剩 Gibbs 自由能(excess Gibbs free energy)可以由活性係數求得，如下式所示：

$$G^E = \sum_{i=1}^n x_i \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (5-1)$$

對於二元成份系統上式可簡化成：

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + \ln \gamma_1 dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2 dx_1 \quad (5-2)$$

因為 $x_2 = 1 - x_1$ ，所以 $dx_2 = -dx_1$ ，再由 Gibbs-Duhem 方程式與 G^E 定義：

$$\sum_{i=1}^n x_i d\bar{G}_i^E = S^E dT - V^E dP \quad (5-3)$$

$$G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E = H^E - TS^E \quad (5-4)$$

綜合以上式子可推導出：

$$\frac{H^E}{T} dT - V^E dP + RT \sum_{i=1}^2 x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (5-5)$$

上式重新整理成：

$$\frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dP + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (5-6)$$

將式(5-2)與(5-6)合併成：

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (5-7)$$

對上式從 $x_1=0$ 積分到 $x_1=1$ 得：

$$\begin{aligned} \int_{x_1=0}^{x_1=1} d\left(\frac{G^E}{T}\right) &= \frac{G^E}{T} \Big|_{x_1=1} - \frac{G^E}{T} \Big|_{x_1=0} \\ &= R \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 + \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{V^E}{T} dP - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H^E}{T^2} dT = 0 \end{aligned} \quad (5-8)$$

因為 $G^E(x_1=1) = G^E(x_1=0) = 0$ ，所以：

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{V^E}{RT} dP - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (5-9)$$

上式對於實驗的活性係數數據，提供了一套熱力學一致性的檢驗方式，當實驗操作在固定的溫度下時，只考慮總壓的變化，上式可簡化為：

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{V^E}{RT} dP \quad (5-10)$$

又因為總壓的變化是微小量，而且對於液相混合物而言， V^E 的值通常相當小，所以等號右邊通常可以忽略，因此最後可以得到對於活性係數數據的一致性檢驗是為：

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (5-11)$$

若實驗操作在固定的壓力下時，只考慮溫度的變化，(5-9)式可

簡化為：

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (5-12)$$

又因為溫度的變化是微小量，而且對於液相混合物而言， H^E 的值通

常相當小，所以等號右邊通常可以忽略，因此最後可以得到對於活性
係數數據的一致性檢驗如同(5-11)式

而其測試指標為：

$$D = \frac{|A - B|}{|A + B|} \times 100\% \quad (5-13)$$

當作出 $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 對 x_1 圖時， A 為 x 軸上方的面積， B 為 x 軸下方的面積，

$D \leq 10\%$ 時即符合汽液相平衡數據的一致性檢驗。

5.1.2 迴歸模式

本研究中相平衡數據以 Carlson(1996)所建議選擇之 NRTL (Renon and Prausnitz, 1968)及 UNIQUAC (Abrams and Prausnitz, 1975) 活性係數模式來迴歸相平衡數據，如圖 5-1 所示，其 NRTL 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (5-14)$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (5-15)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (5-16)$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (5-17)$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad (5-18)$$

此模式當中， α 為給定或可調非隨機參數(nonrandomness parameter)， a_{ij} 、 a_{ji} 、 b_{ij} 與 b_{ji} 為二元交互作用參數可迴歸而得。

而 UNIQUAC 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q_i \ln t_i - q_i \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{t_j} + l_i + q_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (5-19)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (5-20)$$

$$\theta_i' = \frac{q_i' x_i}{\sum_k q_k' x_k} \quad (5-21)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k} \quad (5-22)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (5-23)$$

$$t'_j = \sum_k \theta'_k \tau_{ki} \quad (5-24)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right) \quad (5-25)$$

其中 q_i 為成份 i 之面積參數， r_i 為成份 i 之體積參數

此模式當中， a_{ij} 、 a_{ji} 、 b_{ij} 與 b_{ji} 為迴歸而得之參數。

而從相平衡實驗數據迴歸液相模式的最佳化參數時，數據本身不可避免的誤差外，因此在迴歸最佳參數時在實驗誤差存在的考慮下，可於迴歸時得到最合理之最佳參數。

一般常用於熱力學相平衡數據處理的計算方法有：最小平方法 (Least squares method)、Barker's method、及活性係數法 (Activity coefficients)、最大概似法 (Maximum-likelihood) 等，其形式列於表 5-1。這些方法中僅最大概似法考慮了各實驗點誤差大小對目標函數的影響，故本研究中採取此法作為最小化之目標函數 (F)，依據不同相平衡實驗目標函數將以不同型式表示 (詳見附錄 C)，其中則根據組成分析與溫壓量測的準確程度分別設定為 $\sigma_T = 0.1K$ 、 $\sigma_p = 0.1\%$ 、 $\sigma_x = 0.5\%$ 與 $\sigma_y = 1\%$ 。

表 5-1 目標函數之形式

Method	Objective function	Literature
Least squares method	$F = \sum_i \sum_j \left(\frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{cal}}{y_{ij}^{exp}} \right)^2$	Sawistowski and Pllavakls(1982)
Barker's method	$F = \sum_i \sum_j \left(\frac{P_{ij}^{exp} - P_{ij}^{cal}}{P_{ij}^{exp}} \right)^2$	Dragoescu et al.(1999)
Activity coefficients	$F = \sum_i \sum_j (\gamma_{ij}^{exp} - \gamma_{ij}^{cal})^2$	Delgado et al.(2007)
		Teodorescu et al.(2001)
Maximum-likelihood	$F = \sum_i \left[\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal}}{\sigma_{x,ij}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{cal}}{\sigma_{y,ij}} \right)^2 \right]$	Bernatová et al.(2006)
		Hsieh et al.(2008)

i : data point, j : component number

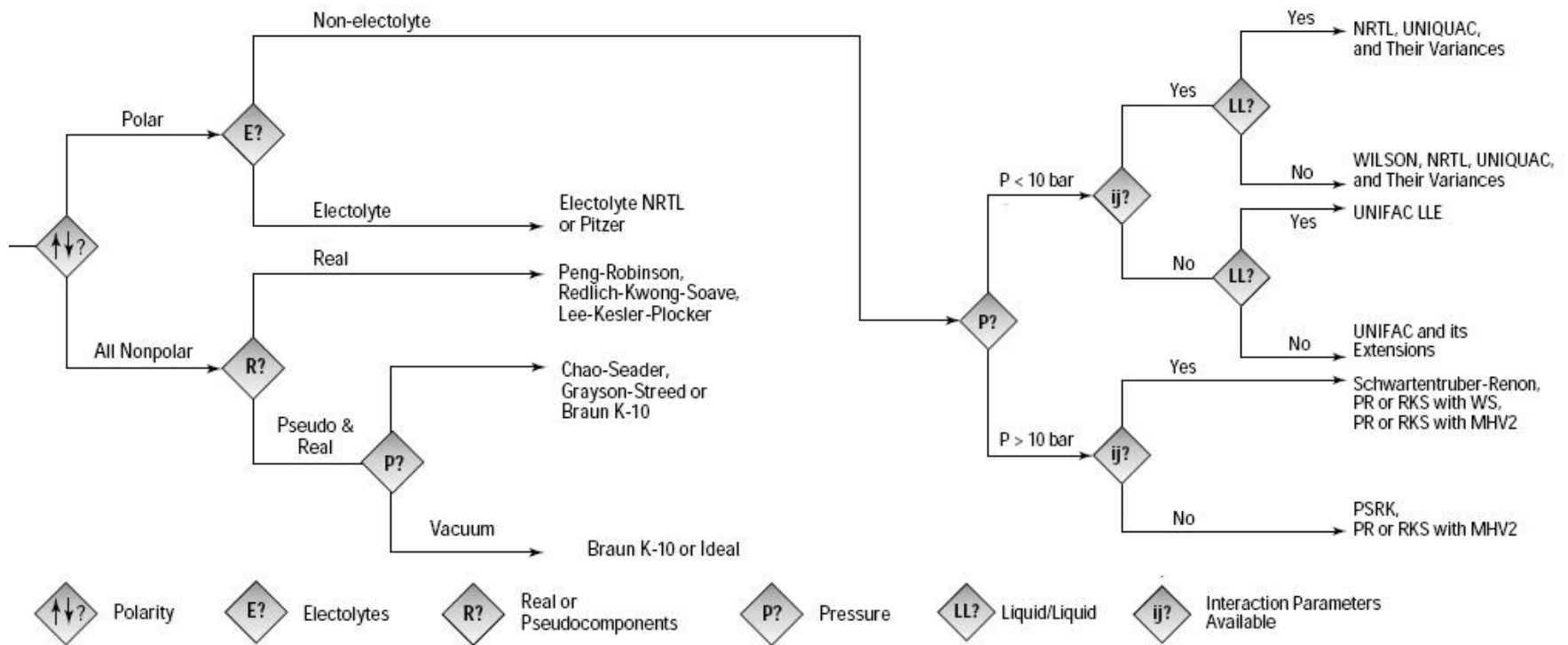


圖 5-1 熱力學模式選擇流程圖(Carlson, 1996)

5.2 迴歸方式

對於反應性汽液相平衡而言，若系統中含有四個成分則有六組 ($C_2^4=6$)二元交互作用參數，Teodorescu et al.(2001)對於四成分反應性汽液相平衡數據迴歸，其酸-醇與水-酯之二元成分系統，為所量測四成分反應性汽液相平衡數據迴歸而得，對其他四組二元成分參數則使用文獻中已完成之參數。Delgado et al.(2007)則對於四成分反應性汽液相平衡數據迴歸，也如法炮製，差異處僅在於多迴歸了一組二元成分系統之參數，即文獻上尚無資料，也同樣將所量測數據迴歸而得，故文中共有三組二元成分參數，以實驗數據迴歸而得，其餘三組參數利用文獻而得。Lee and Kuo(1996)、Lee and Liang(1998)與 Lee and Lin(1999)對於四成分反應性汽液相平衡數據迴歸，則將所有之實驗數據一同迴歸得其四個成分之六組參數，上述文獻之迴歸方式比較如表 5-2 所示。

本研究將使用 Aspen Plus 製程模擬軟體進行於反應蒸餾塔中生產乳酸及乳酸正丁酯製程模擬所需參數之迴歸，乳酸正丁酯生產過程中所使用之乳酸為濃度較低之粗乳酸，故本研究使用 20wt%稀乳酸作為涉及酯化反應之汽液相平衡之起始藥品；在另一方面乳酸的生產則需乳酸正丁酯水解產生，而研究中欲得到 88wt%以上之乳酸，故添加使用 90wt%濃乳酸作為涉及水解反應之汽液相平衡之起始藥品，由於乳

酸藥品中皆含水，故與乳酸相關之參數可由四成份之反應相平衡中提供，而乳酸與正丁醇反應生成乳酸正丁酯之酯化塔製程模擬所需參數，利用較低濃度乳酸(20wt%以下)之相平衡數據迴歸而得，但乳酸正丁酯水解反應過程中，仍有較高濃度之乳酸(90wt%)存在，故需結合高、低濃度乳酸之相平衡數據，由同步迴歸將可得水解塔製程模擬所需參數。本研究所嘗試及採用之迴歸方法，摘要在表 5-3 內。

表 5-2 文獻迴歸方式之比較

Teodorescu et al.(2001)				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	Literature	Literature
B			Literature	Literature
C				VLE-quaternary data
D				
Delgado et al.(2007)				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	Literature	VLE-quaternary data
B			Literature	Literature
C				VLE-quaternary data
D				
Lee and Kuo(1996), Lee and Liang(1998), and Lee and Lin(1999)				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
C				VLE-quaternary data
D				
Teodorescu et al.(2001) : A : Acetic acid, B : 2-Propanol, C : Water, D : Isopropyl acetate Delgado et al.(2007) : A : Lactate acid, B : Ethanol, C : Water, D : Ethyl lactate Lee and Kuo(1996) : A : Acetic acid, B : Isopropanol, C : Water, D : Isopropyl acetate Lee and Liang(1998) : A : Acetic acid, B : 1-Pentanol, C : Water, D : N-Amyl acetate Lee and Lin(1999) : A : Acetic acid, B : Isoamylalcohol, C : Water, D : Isoamyl acetate				

表 5-3 本研究採用之迴歸方法

Method I				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
C				VLE-quaternary data
D				
Method II				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			VLE-binary data	VLE-binary data
C				LLE-ternary data
D				
Method III				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			VLE-binary data	VLE-binary data
C				VLE-quaternary data
D				
Method IV				
	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			LLE-ternary data	LLE-ternary data
C				LLE-ternary data
D				
A : Lactate acid B : N-Butanol C : Water D : N-Butyl lactate				

5.3 相平衡數據迴歸

5.3.1 汽液液相平衡

將所得之水-正丁醇汽液液相平衡數據分別以 NRTL 模式及 UNIQUAC 模式來進行汽液液相平衡數據迴歸，如圖 5-1 所示，而 NRTL 模式中之 α 值，Renon and Prausnitz(1968)提出對於會形成分相之系統 α 值為 0.2 較合適，而 Kosuge and Iwakabe(2005)則提出對於汽液液平衡系統 α 值設為 0.45 時，可得到較好的預測結果，分別採用上述兩不同之 α 值進行迴歸，而 Carlson(1996)則提出許多文獻中對於在汽液相平衡量測過程中，常忽略了其中發生之汽液液相平衡現象，故吾人對於水-正丁醇之相平衡考量了此現象，且將定溫下之汽液及定壓下之汽液液相平衡數據同時迴歸，其目標函數為最大概似法(附錄 C)，所得之偏差值包含平均誤差(mean deviation)及最大絕對誤差(maximum absolute deviation)分別列於表 5-4、表 5-5、表 5-6 與表 5-7，迴歸而得最佳參數列於表 5-8，而水-正丁醇之汽液相平衡數據經由熱力學一致性計算後其值為 0.86%，小於容許值 10%，故通過了熱力學一致性檢驗，其檢驗圖如圖 5-2 所示。由偏差值相互比較之下，以 NRTL 模式以 α 值為 0.45 時，優於 α 值為 0.2，且優於 UNIQUAC 模式。

表 5-4 水(1)-正丁醇(2)定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值

(NRTL $\alpha=0.2$)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_i	y_i	ΔT	ΔP	Δx_i	Δy_i
348.15	45.7955	0.9531	0.7830	3.1323	-0.3254	-0.0006	0.0678
348.15	48.5029	0.8845	0.7660	1.2444	-0.1353	0.0013	0.0199
348.15	48.5912	0.8363	0.7655	0.8263	-0.0963	-0.0006	-0.0115
348.15	48.7049	0.8008	0.7726	0.6927	-0.0853	-0.0020	-0.0219
348.15	47.6705	0.6964	0.7665	1.3469	-0.1689	-0.0044	-0.0562
348.15	47.4294	0.6048	0.7684	1.4157	-0.1745	0.0086	-0.0539
348.15	45.5347	0.4933	0.7460	1.0068	-0.1169	0.0303	-0.0435
348.15	44.6244	0.4115	0.7319	0.1963	-0.0259	0.0122	-0.0276
348.15	43.3020	0.3641	0.7139	-0.1647	0.0127	0.0048	-0.0213
348.15	43.9154	0.3079	0.7132	-1.5684	0.1596	-0.0146	0.0065
348.15	38.4693	0.2167	0.6395	-2.1113	0.1865	-0.0152	0.0242
348.15	27.8696	0.0989	0.4377	-2.0161	0.1254	-0.0055	0.0517
348.15	22.6964	0.0503	0.2762	-1.2909	0.0659	-0.0024	0.0456
Mean Deviation				1.3087	0.1291	0.0079	0.0347
Max. Deviation				3.1323	0.3254	0.0303	0.0678

表 5-5 水(1)-正丁醇(2) 定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值

(NRTL $\alpha=0.45$)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_i	y_i	ΔT	ΔP	Δx_i	Δy_i
348.15	45.7955	0.9531	0.7830	2.6946	-0.2761	0.0002	0.0483
348.15	48.5029	0.8845	0.7660	0.6769	-0.0775	0.0000	-0.0058
348.15	48.5912	0.8363	0.7655	0.4485	-0.0574	-0.0008	-0.0236
348.15	48.7049	0.8008	0.7726	0.3709	-0.0490	-0.0006	-0.0232
348.15	47.6705	0.6964	0.7665	0.8202	-0.0990	0.0016	-0.0306
348.15	47.4294	0.6048	0.7684	0.6779	-0.0782	0.0036	-0.0154
348.15	45.5347	0.4933	0.7460	0.7867	-0.0844	0.0078	-0.0104
348.15	44.6244	0.4115	0.7319	0.3755	-0.0382	0.0020	0.0010
348.15	43.3020	0.3641	0.7139	0.3365	-0.0330	0.0015	0.0022
348.15	43.9154	0.3079	0.7132	-0.8146	0.0859	-0.0081	0.0256
348.15	38.4693	0.2167	0.6395	-0.4057	0.0371	-0.0030	0.0168
348.15	27.8696	0.0989	0.4377	0.7032	-0.0441	0.0017	-0.0162
348.15	22.6964	0.0503	0.2762	0.9225	-0.0479	0.0015	-0.0307
Mean Deviation				0.7718	0.0775	0.0025	0.0192
Max. Deviation				2.6946	0.2761	0.0081	0.0483

表 5-6 水(1)-正丁醇(2)定溫下汽液相平衡數據迴歸之偏差值

(UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_i	y_i	ΔT	ΔP	Δx_i	Δy_i
348.15	45.7955	0.9531	0.7830	2.9466	-0.3096	-0.0002	0.0601
348.15	48.5029	0.8845	0.7660	0.9922	-0.1109	0.0007	0.0092
348.15	48.5912	0.8363	0.7655	0.6513	-0.0776	-0.0009	-0.0171
348.15	48.7049	0.8008	0.7726	0.5416	-0.0674	-0.0016	-0.0235
348.15	47.6705	0.6964	0.7665	1.1172	-0.1378	-0.0012	-0.0478
348.15	47.4294	0.6048	0.7684	1.0811	-0.1319	0.0071	-0.0404
348.15	45.5347	0.4933	0.7460	0.9180	-0.1060	0.0206	-0.0332
348.15	44.6244	0.4115	0.7319	0.2369	-0.0288	0.0079	-0.0184
348.15	43.3020	0.3641	0.7139	-0.0231	-0.0002	0.0033	-0.0135
348.15	43.9154	0.3079	0.7132	-1.3724	0.1439	-0.0129	0.0135
348.15	38.4693	0.2167	0.6395	-1.6186	0.1469	-0.0112	0.0233
348.15	27.8696	0.0989	0.4377	-1.2069	0.0769	-0.0033	0.0311
348.15	22.6964	0.0503	0.2762	-0.6558	0.0346	-0.0012	0.0232
Mean Deviation				1.0278	0.1056	0.0055	0.0272
Max. Deviation				2.9466	0.3096	0.0206	0.0601

表 5-7 水(1)-正丁醇(2)定壓下汽液液相平衡數據迴歸之偏差值

NRTL($\alpha=0.2$)									
$T(K)$	$P(kPa)$	x_I'	x_I''	y_I	ΔT	ΔP	$\Delta x_I'$	$\Delta x_I''$	Δy_I
365.35	101.325	0.5294	0.9813	0.7855	-1.0885	0.3453	0.0504	0.0011	0.0123
365.25	101.325	0.5334	0.9812	0.7843	-1.1837	0.3637	0.0544	0.0009	0.0111
Mean Deviation					1.1361	0.3545	0.0524	0.0010	0.0117
Max. Deviation					1.1837	0.3637	0.0544	0.0011	0.0123
NRTL($\alpha=0.45$)									
$T(K)$	$P(kPa)$	x_I'	x_I''	y_I	ΔT	ΔP	$\Delta x_I'$	$\Delta x_I''$	Δy_I
365.35	101.325	0.5294	0.9813	0.7855	-0.7009	0.2136	-0.0640	0.0002	0.0227
365.25	101.325	0.5334	0.9812	0.7843	-0.7963	0.2314	-0.0600	0.0001	0.0215
Mean Deviation					0.7486	0.2225	0.0620	0.0002	0.0221
Max. Deviation					0.7963	0.2314	0.0640	0.0002	0.0227
UNIQUAC									
$T(K)$	$P(kPa)$	x_I'	x_I''	y_I	ΔT	ΔP	$\Delta x_I'$	$\Delta x_I''$	Δy_I
365.35	101.325	0.5294	0.9813	0.7855	-1.0697	0.3167	0.0058	0.0006	0.0123
365.25	101.325	0.5334	0.9812	0.7843	-1.1650	0.3349	0.0098	0.0005	0.0111
Mean Deviation					1.1173	0.3258	0.0078	0.0005	0.0117
Max. Deviation					1.1650	0.3349	0.0098	0.0006	0.0123

I : Organic phase, II : Aqueous phase

表 5-8 水(1)-正丁醇(2)相平衡數據迴歸之參數

Model	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}
NRTL($\alpha=0.2$)	1.6660	-0.4703	1206.4682	-171.5535
NRTL($\alpha=0.45$)	0.8878	0.1368	983.6856	218.4621
UNIQUAC	-0.0006	0.0002	-338.9348	23.7828

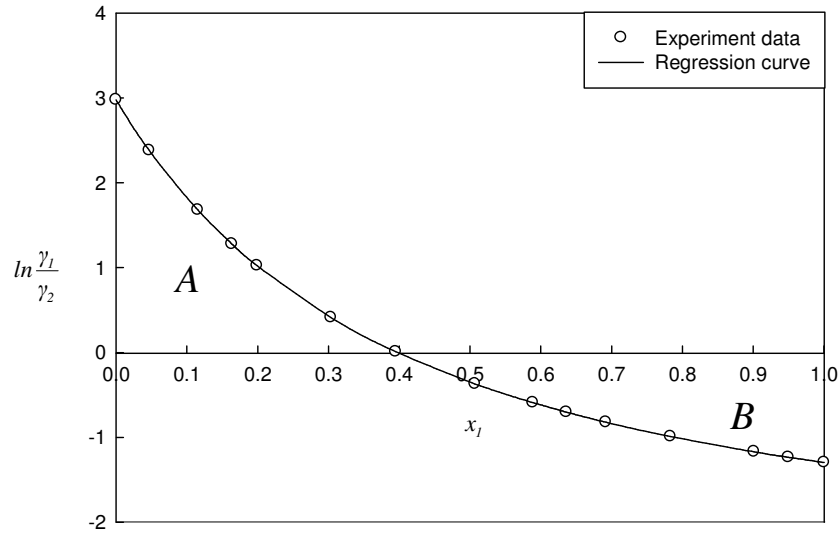


圖 5-2 水(1)-正丁醇(2)汽液相平衡系統一致性檢驗圖(348.15K)

5.3.2 液液相平衡

吾人將水-正丁醇-乳酸正丁酯三成份之液液相平衡數據分別以 NRTL 模式以及 UNIQUAC 模式來進行液液相平衡數據迴歸，而 NRTL 模式中之 α 值，對於兩成份易形成分相型態則使用之 α 值為 0.45 時，可得到較好的預測結果，先前所進行水-正丁醇之相平衡迴歸，也證實 α 值為 0.45 時，得到較好的預測結果，故水-乳酸正丁酯系統之 α 值定為 0.45，而對於其中不會產生分相之正丁醇-乳酸正丁酯系統，則使用 Renon and Prausnitz(1968)所建議未產生分相及非強締合性物質之 α 值為 0.3，所得之偏差值分別列於表 5-9 與表 5-10，迴歸而得之最佳參數列於表 5-11，圖 5-3 顯示了迴歸而得之預測線與實驗值之三成份相圖。

定溫下兩平衡液組成之關係可由 Othmer and Tobias (1942)提出的經驗式來關聯：

$$\log \frac{1-w_1^I}{w_1^I} = n \log \frac{1-w_3^{II}}{w_3^{II}} + S \quad (5-26)$$

其中 w_1^I 為水相中水之重量分率， w_3^{II} 為有機相中有機物之重量分率， n 為 $\log \frac{1-w_1^I}{w_1^I}$ 對 $\log \frac{1-w_3^{II}}{w_3^{II}}$ 圖之斜率， S 則為截距。

以此式將上面實驗結果中兩平衡相成分數據做關聯，如圖 5-4 所示，此線性關係之決定係數(R^2)可計算求得，而 R^2 值之優劣將作為判斷此實驗之可信度，本實驗中所得之 R^2 值為 0.9625。

表 5-9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之偏差值(NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}	ΔT	Δx_1^I	Δx_2^I	Δx_3^I	Δx_1^{II}	Δx_2^{II}	Δx_3^{II}
298.15	101.325	0.5683	0.4317	-	0.9799	0.0201	-	-0.3347	-0.0266	0.0266	-	-0.0009	0.0009	-
298.15	101.325	0.5726	0.4274	-	0.9831	0.0169	-	0.7943	-0.0220	0.0220	-	0.0019	-0.0019	-
298.15	101.325	0.6356	0.2931	0.0713	0.9830	0.0154	0.0016	-0.4313	0.0075	-0.0080	0.0006	-0.0008	0.0008	0.0000
298.15	101.325	0.6353	0.2930	0.0717	0.9835	0.0150	0.0015	0.0791	0.0079	-0.0101	0.0022	-0.0004	0.0005	0.0000
298.15	101.325	0.6579	0.2259	0.1162	0.9867	0.0108	0.0025	0.3575	0.0102	-0.0080	-0.0022	0.0003	-0.0002	-0.0001
298.15	101.325	0.6551	0.2266	0.1183	0.9869	0.0107	0.0024	0.6884	0.0076	-0.0080	0.0004	0.0004	-0.0003	-0.0001
298.15	101.325	0.6714	0.1516	0.1770	0.9895	0.0069	0.0036	0.1923	0.0067	-0.0036	-0.0031	0.0001	0.0000	-0.0001
298.15	101.325	0.6634	0.0935	0.2431	0.9910	0.0043	0.0047	-0.8233	-0.0059	-0.0045	0.0104	-0.0005	0.0003	0.0002
298.15	101.325	0.6608	0.0934	0.2458	0.9916	0.0039	0.0045	-0.1932	-0.0087	-0.0009	0.0097	-0.0001	0.0001	0.0000
298.15	101.325	0.6451	-	0.3549	0.9944	-	0.0056	-0.2267	-0.0132	-	0.0132	-0.0001	-	0.0001
298.15	101.325	0.6535	-	0.3465	0.9945	-	0.0055	-0.0884	-0.0048	-	0.0048	-0.0001	-	0.0001
Mean Deviation								0.3827	0.0110	0.0083	0.0042	0.0005	0.0005	0.0001
Max. Deviation								0.8233	0.0266	0.0266	0.0132	0.0019	0.0019	0.0002

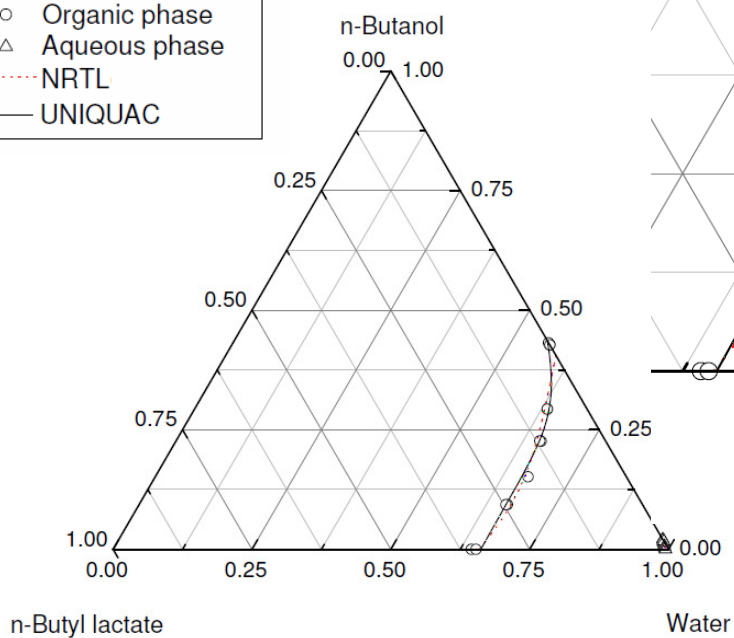
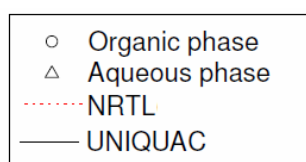
表 5-10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之偏差值(UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1^I	x_2^I	x_3^I	x_1^{II}	x_2^{II}	x_3^{II}	ΔT	Δx_1^I	Δx_2^I	Δx_3^I	Δx_1^{II}	Δx_2^{II}	Δx_3^{II}
298.15	101.325	0.5683	0.4317	-	0.9799	0.0201	-	-0.2754	0.0041	-0.0041	-	-0.0012	0.0012	-
298.15	101.325	0.5726	0.4274	-	0.9831	0.0169	-	0.4521	0.0091	-0.0091	-	0.0019	-0.0019	-
298.15	101.325	0.6356	0.2931	0.0713	0.9830	0.0154	0.0016	-0.3654	-0.0044	0.0038	0.0006	-0.0009	0.0009	0.0000
298.15	101.325	0.6353	0.2930	0.0717	0.9835	0.0150	0.0015	0.0241	-0.0036	0.0012	0.0024	-0.0005	0.0005	0.0000
298.15	101.325	0.6579	0.2259	0.1162	0.9867	0.0108	0.0025	0.1855	0.0040	-0.0027	-0.0013	0.0003	-0.0003	0.0000
298.15	101.325	0.6551	0.2266	0.1183	0.9869	0.0107	0.0024	0.4459	0.0016	-0.0029	0.0013	0.0005	-0.0004	-0.0001
298.15	101.325	0.6714	0.1516	0.1770	0.9895	0.0069	0.0036	0.1116	0.0119	-0.0049	-0.0070	0.0002	-0.0001	-0.0001
298.15	101.325	0.6634	0.0935	0.2431	0.9910	0.0043	0.0047	-0.5063	0.0024	-0.0045	0.0021	-0.0004	0.0002	0.0002
298.15	101.325	0.6608	0.0934	0.2458	0.9916	0.0039	0.0045	-0.0216	0.0002	-0.0009	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000
298.15	101.325	0.6451	-	0.3549	0.9944	-	0.0056	-0.0506	-0.0170	-	0.0170	-0.0001	-	0.0001
298.15	101.325	0.6535	-	0.3465	0.9945	-	0.0055	0.0062	-0.0086	-	0.0086	0.0000	-	0.0000
Mean Deviation								0.2222	0.0061	0.0031	0.0037	0.0005	0.0005	0.0001
Max. Deviation								0.5063	0.0170	0.0091	0.0170	0.0019	0.0019	0.0002

表 5-11 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡數據迴歸之參數

NRTL						
Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	1064.7648	0.45
		2	1	-0.0005	215.7403	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	1344.9692	0.45
		3	1	-0.0008	117.8031	0.45
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0040	-327.3119	0.3
		3	2	-0.0079	418.8395	0.3
UNIQUAC						
Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K	
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	-313.5484	
		2	1	0.0000	53.9615	
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0000	-242.0762	
		3	1	0.0000	48.1522	
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0001	-348.8184	
		3	2	0.0000	195.5163	

(a). 液液相平衡主圖



(b). 放大圖

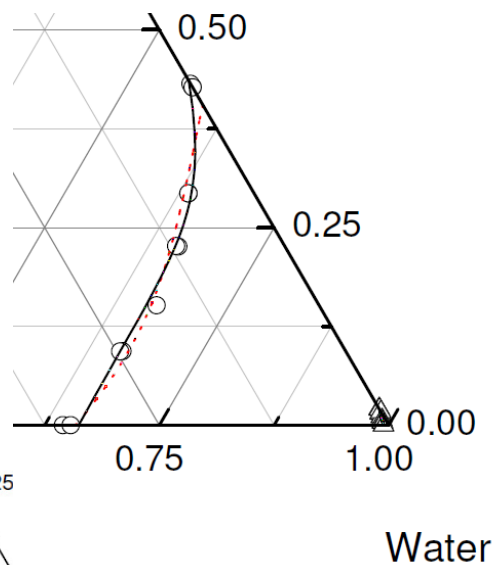


圖 5-3 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡圖(298.15K)

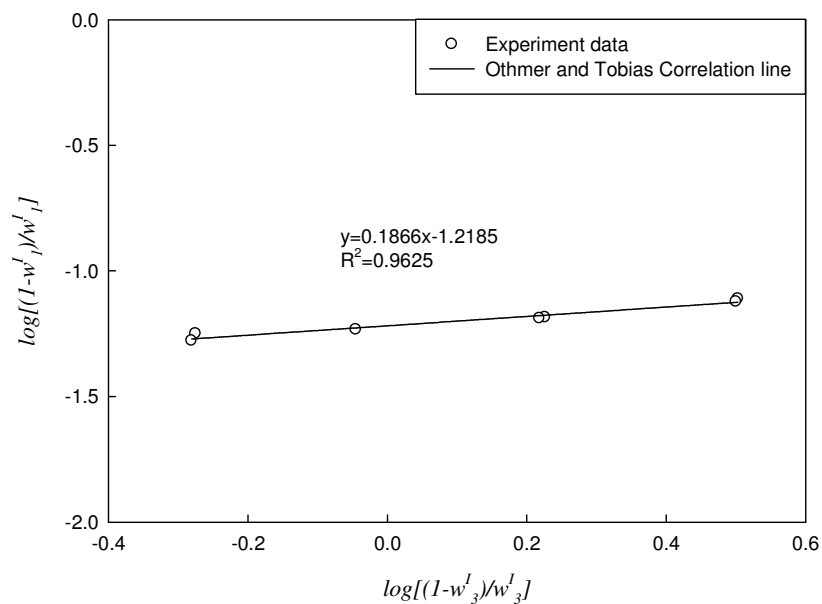


圖 5-4 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡 Othmer and Tobias

關聯圖

5.3.3 汽液相平衡

吾人將正丁醇-乳酸正丁酯之實驗數據以 NRTL 模式及 UNIQUAC 模式來進行汽液相平衡數據迴歸，所得之偏差值分別列於表 5-12 與表 5-13，其迴歸而得的最佳參數列於表 5-14，經由熱力學一致性計算後其面積積分檢驗值為 7.3%，小於容許值 10%，故通過熱力學一致性檢驗，其檢驗圖如圖 5-5 所示。其實驗與擬合之汽液相平衡圖則顯示於圖 5-6 與圖 5-7 中。

表 5-12 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	y_1	ΔT	ΔP	Δx_1	Δy_1
348.15	2.3067	0.0528	0.4674	-0.0127	0.0001	0.0000	0.0016
348.15	3.1917	0.1043	0.6345	0.1955	-0.0012	0.0008	-0.0041
348.15	4.8847	0.2002	0.7855	0.0128	-0.0001	0.0001	0.0000
348.15	6.2795	0.2888	0.8493	0.0853	-0.0012	0.0018	-0.0014
348.15	8.0191	0.3702	0.8985	-0.4865	0.0087	-0.0129	0.0046
348.15	8.8084	0.4479	0.9148	-0.0065	0.0000	0.0009	-0.0004
348.15	9.8103	0.5199	0.9319	0.0626	-0.0016	0.0049	-0.0009
348.15	11.1221	0.6180	0.9500	0.2543	-0.0069	0.0090	-0.0021
348.15	12.9366	0.7089	0.9696	-0.1339	0.0047	-0.0043	0.0011
348.15	14.2246	0.8167	0.9808	0.2268	-0.0079	0.0025	-0.0007
348.15	15.6825	0.9130	0.9912	0.2533	-0.0111	0.0019	-0.0006
348.15	16.5827	0.9575	0.9966	0.0559	0.0015	-0.0009	0.0003
Mean Deviation				0.1488	0.0038	0.0033	0.0015
Max. Deviation				0.4865	0.0111	0.0129	0.0046

表 5-13 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡數據迴歸之偏差值

(UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	y_1	ΔT	ΔP	Δx_1	Δy_1
348.15	2.3067	0.0528	0.4674	-0.0051	0.0000	0.0000	0.0014
348.15	3.1917	0.1043	0.6345	0.2130	-0.0013	0.0008	-0.0045
348.15	4.8847	0.2002	0.7855	0.0364	-0.0004	0.0003	-0.0003
348.15	6.2795	0.2888	0.8493	0.1038	-0.0014	0.0020	-0.0015
348.15	8.0191	0.3702	0.8985	-0.4800	0.0086	-0.0128	0.0046
348.15	8.8084	0.4479	0.9148	-0.0058	0.0000	0.0007	-0.0004
348.15	9.8103	0.5199	0.9319	0.0574	-0.0014	0.0044	-0.0008
348.15	11.1221	0.6180	0.9500	0.2353	-0.0064	0.0083	-0.0020
348.15	12.9366	0.7089	0.9696	-0.1605	0.0055	-0.0048	0.0012
348.15	14.2246	0.8167	0.9808	0.2023	-0.0072	0.0024	-0.0007
348.15	15.6825	0.9130	0.9912	0.2410	-0.0110	0.0020	-0.0007
348.15	16.5827	0.9575	0.9966	0.0509	0.0015	-0.0008	0.0003
Mean Deviation				0.1493	0.0037	0.0033	0.0015
Max. Deviation				0.4800	0.0110	0.0128	0.0046

表 5-14 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2) 汽液相平衡數據迴歸之參數

Model	a_{12}	a_{21}	b_{12}	b_{21}
NRTL	0.0035	-0.0045	-118.5573	196.5568
UNIQUAC	-0.0001	0.0002	118.3928	-174.8442

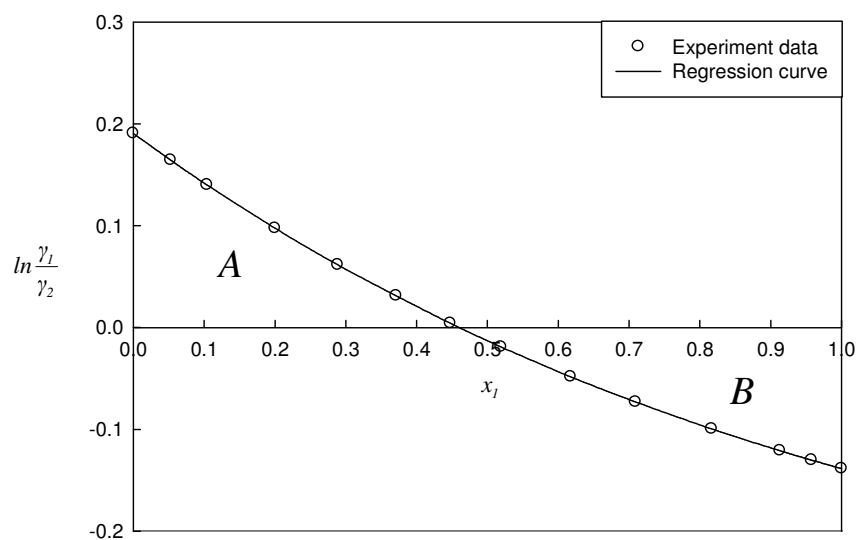


圖 5-5 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡系統一致性檢驗圖
(348.15K)

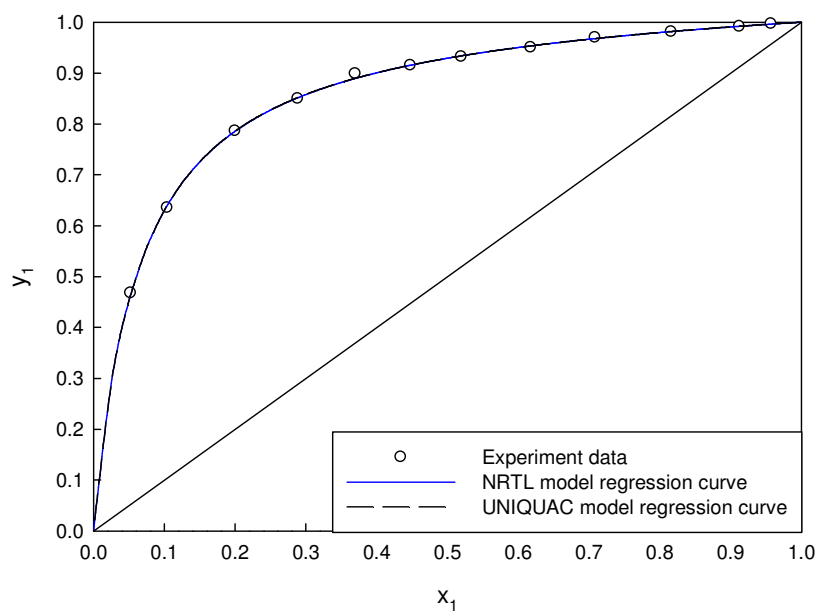


圖 5-6 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)二元系統汽液相平衡 y_1 - x_1 圖
(348.15K)

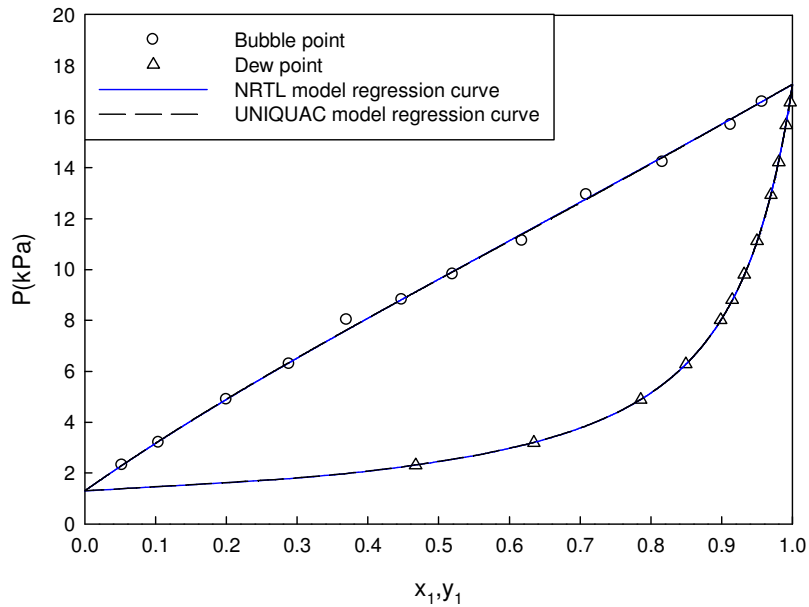


圖 5-7 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)二元系統汽液相平衡 $P-x_1-y_1$ 圖
(348.15K)

5.3.4 反應性汽液相平衡

對於含反應性之四成份系統乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯之汽液相平衡實驗數據，吾人則以 NRTL 模式及 UNIQUAC 模式來進行汽液相平衡數據迴歸，由於乳酸為強締合性物質，故 NRTL 模式之 α 值設為 0.47(Renon and Prausnitz 1968)，且所有乳酸與其他成分之非隨機參數 α 值皆設為 0.47，嘗試之迴歸方法如表 5-3 中所示。其中方法 I 為直接將四成份實驗數據迴歸，除了 α 值之外不固定任何參數，來迴歸得六組($C_2^4=6$)二元交互作用參數。方法 II 為先迴歸正丁醇-乳酸正丁酯(VLE)與水-正丁醇(VLE, VLEE)數據後，再迴歸水-正丁醇-乳

酸正丁酯液液相平衡實驗數據，最後再將這三組參數值固定下，迴歸四成份實驗數據，得剩餘其他三組參數之最佳值。方法 III 則為先迴歸正丁醇-乳酸正丁酯與水-正丁醇之汽液相平衡後，再迴歸乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯之汽液相平衡實驗數據，可迴歸得剩下其他四組參數。方法 IV 為先迴歸水-正丁醇-乳酸正丁酯液液相平衡實驗數據，得其三組二元交互作用參數，再將這三組參數固定下，再迴歸乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯之汽液相平衡實驗數據，進行迴歸得其他三組參數。以上四個方法之迴歸步驟及各步驟所使用之實驗數據及參數，摘要在表 5-15、表 5-16、表 5-17 及表 5-18 中。

本研究最終欲得到可用於乳酸酯化與乳酸正丁醇水解之反應蒸餾塔之模擬熱力學參數，故此迴歸分為兩部份進行，一為獲得適用於酯化反應塔之模擬的熱力學參數，二為適用於水解塔之參數。酯化反應塔之模擬參數由上述之四個迴歸方法分別以 NRTL 及 UNIQUAC 模式迴歸，其預測之偏差值分別列於表 5-19~表 5-26 中，而迴歸得最佳參數分別列於表 5-27~表 5-34 中。而另一方面，使用了本研究所量測之數據，涵蓋了所有四成份汽液相平衡數據下，水解塔之模擬參數亦可由上述之四個迴歸方法分別以 NRTL 及 UNIQUAC 模式來獲得，其迴歸步驟及偏差值分別列於表 5-35~表 5-42 中，迴歸得最佳參數則列於表 5-43~表 5-50 中。

表 5-15 相平衡數據迴歸步驟(Method I)

Step	Regression data	Fixed parameters	Regression parameters
1	VLE(1,2,3,4)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=2$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=2$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=3$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=1, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.3$ ($i=2, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=3$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=2, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=3, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=3, j=4$)

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

表 5-16 相平衡數據迴歸步驟(Method II)

Step	Regression data	Fixed parameters	Regression parameters
1	VLE(2,3)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.3$ ($i=2, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=3$)
2a	VLE(1,2)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=2$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=2$)
2b	VLLE(1,2)		
3	LLE(1,2,3)	param. in step 1 and 2 $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=3$)
4	VLE(1,2,3,4)	param. in step 1, 2 and 3 $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=1, j=4$) $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=2, j=4$) $\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=3, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=4$) $a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=4$) $a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=3, j=4$)

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

表 5-17 相平衡數據迴歸步驟(Method III)

Step	Regression data	Fixed parameters	Regression parameters
1	VLE(2,3)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.3$ ($i=2, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=3$)
2a	VLE(1,2)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=2$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=2$)
2b	VLLE(1,2)		
		param. in step 1 and 2	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=3$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=4$)
3	VLE(1,2,3,4)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=1, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=2, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=3, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=3, j=4$)	

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

表 5-18 相平衡數據迴歸步驟(Method IV)

Step	Regression data	Fixed parameters	Regression parameters
1	LLE(1,2,3)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=2$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=2$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.45$ ($i=1, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=3$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.3$ ($i=2, j=3$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=3$)
		param. in step 1	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=1, j=4$)
2	VLE(1,2,3,4)	$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=1, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=2, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=2, j=4$)	$a_{ij}, a_{ji}, b_{ij}, b_{ji}$ ($i=3, j=4$)
		$\alpha_{ij}=\alpha_{ji}=0.47$ ($i=3, j=4$)	

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

表 5-19 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.0188	-0.1187	-0.0010	0.0001	0.0000	0.0029	-0.0027	-0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.1255	-0.1310	-0.0003	-0.0002	0.0000	-0.0096	0.0097	-0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.6326	-0.3688	-0.0018	-0.0002	0.0000	-0.0123	0.0124	-0.0002
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.5568	0.0437	0.0020	-0.0001	0.0000	-0.0135	0.0133	0.0004
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.3225	-0.0843	-0.0001	-0.0004	0.0001	0.0092	-0.0086	-0.0006
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.2700	-0.1573	0.0001	0.0016	-0.0001	0.0160	-0.0172	0.0011
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.1167	-0.2791	-0.0014	0.0021	-0.0002	0.0084	-0.0099	0.0015
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.3017	-0.0977	0.0001	-0.0004	0.0001	0.0027	-0.0023	-0.0004
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.8359	-0.1166	-0.0007	0.0025	-0.0002	-0.0089	0.0075	0.0015
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.7881	-0.0333	0.0003	-0.0001	0.0000	0.0122	-0.0120	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	0.9968	0.1458	0.0027	-0.0008	0.0001	0.0289	-0.0287	0.0000
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.7336	-0.0228	0.0002	0.0004	0.0000	0.0156	-0.0157	0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.3538	-0.2049	-0.0024	0.0009	-0.0001	0.0084	-0.0086	0.0000
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.1700	0.0906	0.0018	-0.0014	0.0001	-0.0115	0.0119	-0.0004
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.1275	0.1230	0.0020	-0.0010	0.0001	-0.0015	0.0018	-0.0002
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1468	0.3660	0.0047	-0.0012	0.0000	-0.0139	0.0142	-0.0001
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.3981	0.2505	0.0038	-0.0013	0.0001	0.0078	-0.0077	0.0000

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.3163	0.0925	0.0013	-0.0009	0.0000	-0.0204	0.0206	-0.0002
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.2737	-0.2220	-0.0024	-0.0003	0.0001	-0.0006	0.0005	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	-0.1907	-0.5167	-0.0126	0.0089	-0.0006	-0.0106	0.0099	0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.3709	-0.1940	-0.0015	-0.0012	0.0001	-0.0089	0.0089	-0.0003
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	-0.3194	-0.3687	-0.0054	0.0013	0.0000	-0.0043	0.0039	-0.0001
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	-0.0795	0.1245	0.0019	-0.0009	0.0000	0.0007	-0.0006	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	-0.1159	-0.0929	-0.0039	0.0031	-0.0001	-0.0002	0.0001	0.0000
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-0.2451	-0.0303	-0.0007	0.0013	-0.0005	-0.0127	0.0125	0.0003
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	-0.4085	0.0084	-0.0016	0.0015	-0.0001	-0.0028	0.0027	0.0001
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	-0.4192	0.0545	0.0005	-0.0003	-0.0001	-0.0118	0.0118	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	-0.3512	0.3315	0.0135	-0.0121	0.0000	-0.0002	0.0005	-0.0001
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-0.5263	-0.0900	-0.0056	0.0044	0.0002	-0.0084	0.0083	-0.0001
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	-0.2083	0.2732	0.0143	-0.0131	0.0004	-0.0171	0.0172	-0.0001
		Mean Deviation	0.6240	0.1678	0.0030	0.0021	0.0001	0.0094	0.0094	0.0003					
		Max. Deviation	1.6326	0.5167	0.0143	0.0131	0.0006	0.0289	0.0287	0.0015					

表 5-20 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.3088	-0.0768	-0.0011	0.0000	0.0000	0.0010	-0.0008	-0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.3799	-0.1116	-0.0008	-0.0002	0.0000	-0.0122	0.0123	0.0000
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.8014	-0.3604	-0.0037	-0.0003	0.0000	-0.0184	0.0186	-0.0003
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.7636	0.0400	0.0025	-0.0009	0.0000	-0.0200	0.0202	-0.0001
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.5204	-0.0540	-0.0016	-0.0007	0.0001	0.0043	-0.0034	-0.0009
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.4490	-0.2060	0.0011	0.0008	-0.0001	0.0086	-0.0092	0.0006
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.2888	-0.3556	0.0005	0.0015	-0.0001	0.0020	-0.0033	0.0012
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.5142	-0.0792	-0.0011	-0.0008	0.0001	-0.0014	0.0020	-0.0007
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.0612	-0.1921	0.0019	0.0015	-0.0002	-0.0130	0.0118	0.0012
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.0488	-0.0327	0.0002	-0.0005	0.0001	0.0113	-0.0110	-0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.3280	0.1522	0.0033	-0.0022	0.0004	0.0325	-0.0322	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.0329	-0.0423	0.0006	0.0000	0.0000	0.0170	-0.0170	0.0000
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.6392	-0.2274	-0.0026	0.0016	-0.0002	0.0099	-0.0101	0.0001
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.4189	0.0868	0.0012	-0.0013	0.0001	-0.0136	0.0139	-0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3970	0.0956	0.0017	-0.0008	0.0001	-0.0024	0.0026	-0.0001
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.4321	0.3278	0.0052	-0.0014	0.0000	-0.0143	0.0144	0.0001
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.7493	0.2058	0.0044	-0.0023	0.0003	0.0119	-0.0118	0.0000

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.0517	0.0439	0.0010	-0.0003	0.0000	-0.0212	0.0211	0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.0315	-0.3439	-0.0048	0.0027	-0.0001	0.0007	-0.0012	0.0001
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.1270	-0.3984	-0.0058	0.0046	-0.0020	-0.0010	0.0006	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.0372	-0.3214	-0.0049	0.0029	-0.0002	-0.0065	0.0061	0.0000
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.0415	-0.4680	-0.0090	0.0065	-0.0006	-0.0006	0.0000	0.0000
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.2848	0.0639	0.0016	-0.0008	0.0001	0.0059	-0.0059	0.0001
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.1929	0.0228	-0.0026	0.0019	0.0001	0.0104	-0.0103	-0.0002
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-0.0130	0.1551	-0.0033	0.0025	0.0008	-0.0009	0.0011	-0.0001
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.0023	-0.1465	-0.0024	0.0030	-0.0003	0.0046	-0.0050	0.0002
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.0084	-0.1392	0.0011	-0.0004	-0.0004	-0.0029	0.0025	0.0003
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.0632	0.0926	0.0087	-0.0091	0.0005	0.0082	-0.0082	0.0001
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-0.1221	-0.1319	-0.0064	0.0069	-0.0007	0.0001	-0.0002	-0.0001
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.1030	0.3413	-0.0023	0.0005	0.0014	-0.0091	0.0095	-0.0002
		Mean Deviation	0.6737	0.1772	0.0029	0.0020	0.0003	0.0089	0.0089	0.0003	0.0089	0.0089	0.0003		
		Max. Deviation	1.8014	0.4680	0.0090	0.0091	0.0020	0.0325	0.0322	0.0012					

表 5-21 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II,NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	-0.0189	0.2540	-0.0024	0.0002	0.0000	0.0148	-0.0147	0.0003
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.2298	0.1920	-0.0030	0.0001	-0.0001	0.0079	-0.0082	0.0006
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.2409	-0.0286	-0.0013	0.0006	-0.0002	0.0249	-0.0257	0.0010
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.9365	0.1236	-0.0058	0.0012	-0.0003	0.0485	-0.0497	0.0014
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.7441	0.0436	-0.0032	0.0009	-0.0001	0.0710	-0.0710	0.0003
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.5326	0.0148	-0.0042	0.0030	-0.0004	0.0742	-0.0761	0.0021
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.5224	-0.1403	-0.0028	0.0037	-0.0004	0.0687	-0.0709	0.0023
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.8405	0.0068	-0.0030	0.0009	-0.0002	0.0673	-0.0674	0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.5654	-0.1021	-0.0047	0.0044	-0.0006	0.0596	-0.0616	0.0021
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.5828	-0.0242	-0.0021	0.0011	-0.0002	0.0810	-0.0811	0.0002
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.7894	0.0655	-0.0016	-0.0009	-0.0001	0.0933	-0.0932	0.0000
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.6070	-0.0746	-0.0017	0.0014	-0.0003	0.0834	-0.0835	0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.2204	-0.2082	0.0005	0.0015	-0.0002	0.0742	-0.0743	0.0000
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	1.0961	-0.0151	-0.0017	0.0009	-0.0001	0.0604	-0.0605	0.0002
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	1.1654	-0.0603	-0.0016	0.0014	-0.0001	0.0721	-0.0723	0.0002
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	1.2869	0.0069	-0.0027	0.0014	-0.0002	0.0635	-0.0639	0.0005
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.3282	0.0125	-0.0018	0.0005	-0.0002	0.0726	-0.0727	0.0001

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.7296	-0.1462	-0.0008	0.0019	-0.0001	0.0523	-0.0527	0.0003	
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.9056	-0.4755	0.0015	0.0033	-0.0001	0.0699	-0.0705	0.0000	
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.3658	-0.3484	0.0032	0.0018	-0.0005	0.0361	-0.0366	0.0000	
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.8278	-0.4785	0.0023	0.0024	0.0000	0.0607	-0.0612	-0.0001	
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.6445	-0.4762	0.0036	0.0018	-0.0001	0.0550	-0.0556	-0.0001	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.8013	-0.0902	-0.0001	0.0006	-0.0002	0.0599	-0.0600	0.0001	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.4981	-0.1335	0.0002	0.0013	-0.0004	0.0403	-0.0405	0.0001	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.3361	-0.0482	-0.0120	0.0131	-0.0013	0.0239	-0.0243	0.0004	
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.4138	-0.3279	0.0008	0.0022	-0.0005	0.0429	-0.0433	0.0001	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.3736	-0.3862	0.0027	0.0006	-0.0008	0.0246	-0.0250	0.0001	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.4322	-0.2299	0.0035	-0.0019	-0.0004	0.0356	-0.0357	0.0000	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.2499	-0.3521	0.0071	-0.0037	-0.0005	0.0286	-0.0290	0.0000	
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.4703	0.0348	-0.0058	0.0052	-0.0002	0.0183	-0.0184	0.0001	
Mean Deviation									0.9919	0.1634	0.0029	0.0021	0.0003	0.0529	0.0533	0.0005
Max. Deviation									1.9365	0.4785	0.0120	0.0131	0.0013	0.0933	0.0932	0.0023

表 5-22 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$,

Method II, UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.2671	-0.1500	-0.0003	0.0000	0.0000	0.0008	-0.0007	0.0000
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.3798	-0.1093	-0.0003	-0.0002	0.0000	-0.0124	0.0122	0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.9621	-0.1785	-0.0031	-0.0003	0.0000	-0.0165	0.0165	-0.0001
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.8369	-0.2341	0.0029	-0.0007	0.0000	-0.0131	0.0134	-0.0001
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.7260	-0.2075	-0.0010	-0.0010	0.0003	0.0139	-0.0126	-0.0012
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.6572	-0.1876	0.0012	0.0012	-0.0001	0.0149	-0.0155	0.0007
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.6049	-0.1575	0.0000	0.0020	-0.0002	0.0094	-0.0107	0.0012
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.7960	-0.2056	-0.0005	-0.0014	0.0003	0.0104	-0.0093	-0.0010
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.3940	-0.1707	0.0010	0.0021	-0.0002	-0.0017	0.0006	0.0011
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.4523	-0.1665	0.0011	-0.0018	0.0003	0.0275	-0.0267	-0.0007
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.6942	-0.2494	0.0061	-0.0051	0.0005	0.0498	-0.0493	-0.0005
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.5017	-0.1758	0.0017	-0.0017	0.0002	0.0351	-0.0347	-0.0004
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.2546	-0.0630	-0.0015	-0.0007	0.0001	0.0283	-0.0280	-0.0005
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.7487	-0.1110	0.0020	-0.0017	0.0002	0.0017	-0.0012	-0.0004
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.7453	-0.1278	0.0024	-0.0013	0.0001	0.0143	-0.0139	-0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.5606	-0.1993	0.0055	-0.0014	0.0000	0.0003	-0.0001	0.0000
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.1415	-0.2448	0.0058	-0.0034	0.0002	0.0322	-0.0320	0.0000

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.2799	-0.0617	0.0014	-0.0005	0.0000	-0.0070	0.0071	0.0000
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.7837	0.0339	-0.0039	0.0016	0.0000	0.0216	-0.0218	-0.0001
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	1.0062	0.1724	-0.0103	0.0079	-0.0015	0.0056	-0.0061	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.7747	0.0530	-0.0036	0.0012	0.0000	0.0165	-0.0167	-0.0002
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.9990	0.1404	-0.0086	0.0052	-0.0002	0.0216	-0.0220	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.8190	-0.1361	0.0020	-0.0012	0.0000	0.0260	-0.0259	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.8596	-0.0605	-0.0089	0.0101	-0.0009	0.0146	-0.0148	0.0002
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6289	-0.1753	-0.0198	0.0230	-0.0015	-0.0022	0.0017	0.0005
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.6795	-0.0354	-0.0111	0.0119	-0.0008	0.0215	-0.0218	0.0002
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.6531	-0.0626	-0.0196	0.0213	-0.0015	0.0065	-0.0070	0.0003
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.5755	-0.2311	-0.0077	0.0090	-0.0009	0.0189	-0.0191	0.0003
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.6580	0.0670	-0.0202	0.0215	-0.0015	0.0075	-0.0079	0.0002
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.5853	-0.3137	-0.0092	0.0108	-0.0004	-0.0042	0.0040	0.0003
		Mean Deviation	1.1008	0.1494	0.0054	0.0050	0.0004	0.0152	0.0151	0.0004	0.0152	0.0151	0.0004		
		Max. Deviation	1.9621	0.3137	0.0202	0.0230	0.0015	0.0498	0.0493	0.0012					

表 5-23 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III,NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.2123	-0.0216	0.0013	0.0001	0.0000	0.0074	-0.0071	-0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.3485	-0.0635	0.0008	-0.0001	0.0000	-0.0029	0.0030	0.0000
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	2.1114	-0.3234	-0.0014	0.0001	0.0000	0.0029	-0.0028	-0.0002
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	2.2650	-0.0164	0.0024	0.0002	-0.0001	0.0094	-0.0097	0.0004
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	2.1168	-0.1084	0.0009	-0.0005	0.0002	0.0346	-0.0337	-0.0008
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.9537	-0.2071	-0.0005	0.0023	-0.0002	0.0381	-0.0392	0.0012
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.8494	-0.3203	-0.0023	0.0029	-0.0002	0.0331	-0.0345	0.0015
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	2.1396	-0.1349	0.0009	-0.0006	0.0001	0.0294	-0.0287	-0.0006
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.6727	-0.1841	-0.0017	0.0034	-0.0003	0.0189	-0.0203	0.0014
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.7049	-0.0876	0.0013	-0.0008	0.0001	0.0412	-0.0408	-0.0004
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.9048	0.0577	0.0042	-0.0024	0.0001	0.0564	-0.0560	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.6710	-0.0902	0.0011	-0.0005	0.0000	0.0448	-0.0446	-0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.3085	-0.2429	-0.0010	-0.0005	0.0001	0.0376	-0.0374	-0.0004
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	1.1245	0.0223	0.0023	-0.0014	0.0001	0.0203	-0.0198	-0.0004
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	1.1155	0.0406	0.0023	-0.0011	0.0001	0.0316	-0.0313	-0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	1.1295	0.2462	0.0048	-0.0012	0.0000	0.0207	-0.0204	0.0000
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.3439	0.1291	0.0038	-0.0019	0.0000	0.0372	-0.0370	0.0000

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.6953	0.0160	0.0013	-0.0006	0.0001	0.0146	-0.0143	-0.0002
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.8678	-0.3142	-0.0028	0.0006	0.0001	0.0362	-0.0362	-0.0003
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.7342	-0.5374	-0.0065	0.0045	-0.0006	0.0121	-0.0128	0.0000
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.7745	-0.3083	-0.0020	-0.0002	0.0002	0.0272	-0.0273	-0.0004
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.7350	-0.4647	-0.0049	0.0021	0.0001	0.0253	-0.0257	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.8783	0.0044	0.0017	-0.0012	0.0000	0.0290	-0.0289	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.8030	-0.1779	-0.0053	0.0056	-0.0005	0.0215	-0.0217	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6598	-0.0977	-0.0157	0.0174	-0.0015	0.0069	-0.0074	0.0005
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.5757	-0.1949	-0.0061	0.0063	-0.0003	0.0224	-0.0226	0.0001
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.5641	-0.2327	-0.0115	0.0121	-0.0005	0.0094	-0.0097	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.6327	-0.0329	-0.0011	0.0013	-0.0003	0.0218	-0.0218	0.0001
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.4751	-0.2996	-0.0099	0.0102	-0.0004	0.0127	-0.0130	0.0000
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.7332	0.0997	-0.0026	0.0031	-0.0005	0.0036	-0.0037	0.0002
		Mean Deviation	1.2367	0.1692	0.0035	0.0028	0.0002	0.0236	0.0237	0.0003					
		Max. Deviation	2.2650	0.5374	0.0157	0.0174	0.0015	0.0564	0.0560	0.0015					

表 5-24 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.4504	-0.2082	0.0029	0.0001	0.0000	0.0059	-0.0058	-0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.5848	-0.2253	0.0008	-0.0001	0.0000	-0.0044	0.0046	-0.0002
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	2.6463	-0.0165	-0.0012	0.0000	0.0000	-0.0012	0.0012	-0.0001
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	2.0861	-0.9151	0.0009	0.0012	-0.0002	-0.0014	0.0011	0.0005
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	2.3384	-0.4563	0.0037	-0.0003	0.0001	0.0238	-0.0233	-0.0005
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	2.1168	-0.4837	-0.0045	0.0032	-0.0003	0.0303	-0.0313	0.0012
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	2.2301	-0.3327	-0.0054	0.0035	-0.0003	0.0303	-0.0314	0.0012
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	2.4113	-0.4546	0.0027	-0.0002	0.0001	0.0194	-0.0191	-0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.8598	-0.6572	-0.0045	0.0044	-0.0004	0.0156	-0.0165	0.0011
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	2.1222	-0.4168	0.0031	-0.0008	0.0000	0.0353	-0.0349	-0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	2.2342	-0.7035	0.0040	-0.0010	-0.0004	0.0512	-0.0509	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	2.1889	-0.4274	0.0022	-0.0004	-0.0001	0.0423	-0.0421	-0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	2.2833	0.1318	0.0023	-0.0026	0.0005	0.0379	-0.0376	-0.0003
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	1.3900	-0.6275	0.0052	-0.0015	0.0001	0.0195	-0.0191	-0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	1.3828	-0.7095	0.0055	-0.0016	0.0001	0.0333	-0.0328	-0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.9029	-1.3621	0.0075	-0.0012	0.0000	0.0228	-0.0222	-0.0003
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.5854	-0.9119	0.0047	-0.0015	-0.0005	0.0385	-0.0382	-0.0001

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	1.0671	-0.6112	0.0053	-0.0019	0.0001	0.0205	-0.0199	-0.0004		
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	2.0289	0.2129	0.0042	-0.0044	0.0004	0.0482	-0.0480	-0.0004		
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	2.5056	1.0015	-0.0216	0.0158	0.0012	0.0099	-0.0109	0.0003		
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	1.9765	0.2756	0.0055	-0.0060	0.0006	0.0391	-0.0389	-0.0004		
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	2.2492	0.7228	-0.0022	-0.0008	0.0008	0.0337	-0.0342	-0.0001		
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	1.4924	-0.4206	0.0026	-0.0014	-0.0003	0.0318	-0.0316	-0.0001		
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	1.9891	0.2401	-0.0200	0.0184	-0.0002	0.0137	-0.0141	0.0003		
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	1.7113	0.0013	-0.0412	0.0408	-0.0020	-0.0067	0.0061	0.0005		
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	1.6088	0.2033	-0.0023	0.0014	0.0005	0.0229	-0.0230	0.0000		
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	1.7304	0.4040	-0.0036	0.0020	0.0014	0.0034	-0.0036	0.0001		
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	1.3598	-0.1485	0.0077	-0.0078	0.0003	0.0126	-0.0125	-0.0001		
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	1.8070	0.5632	-0.0119	0.0098	0.0012	0.0070	-0.0074	0.0002		
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	1.3307	-0.5018	-0.0182	0.0194	-0.0019	-0.0090	0.0090	0.0001		
									Mean Deviation	1.8557	0.4782	0.0069	0.0051	0.0005	0.0224	0.0224	0.0003
									Max. Deviation	2.6463	1.3621	0.0412	0.0408	0.0020	0.0512	0.0509	0.0012

表 5-25 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV,NRTL)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.9328	-0.1343	-0.0001	0.0000	0.0000	0.0008	-0.0010	0.0001
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.0105	-0.1504	0.0002	-0.0002	0.0000	-0.0125	0.0120	0.0004
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.4708	-0.3644	-0.0022	-0.0001	-0.0001	-0.0172	0.0165	0.0006
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.4752	-0.0035	0.0023	0.0004	-0.0002	-0.0142	0.0134	0.0008
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.2859	-0.1018	0.0001	-0.0001	0.0001	0.0108	-0.0103	-0.0004
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.1581	-0.1854	-0.0014	0.0023	-0.0003	0.0145	-0.0161	0.0016
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.9844	-0.2720	-0.0030	0.0027	-0.0003	0.0070	-0.0089	0.0018
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.3228	-0.1155	0.0001	-0.0002	0.0001	0.0072	-0.0069	-0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.8128	-0.1212	-0.0019	0.0032	-0.0004	-0.0052	0.0035	0.0017
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.9391	-0.0413	0.0006	-0.0004	0.0001	0.0239	-0.0235	-0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.3250	0.1183	0.0037	-0.0017	0.0003	0.0511	-0.0506	-0.0003
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.9821	-0.0274	0.0007	-0.0002	0.0001	0.0328	-0.0326	-0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.6105	-0.1753	-0.0011	-0.0007	0.0002	0.0257	-0.0254	-0.0004
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.2025	0.0810	0.0020	-0.0010	0.0001	-0.0054	0.0057	-0.0002
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.1847	0.1118	0.0020	-0.0007	0.0001	0.0062	-0.0059	-0.0001
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1189	0.3272	0.0047	-0.0008	0.0000	-0.0094	0.0095	0.0001
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.7456	0.2134	0.0039	-0.0015	0.0001	0.0317	-0.0314	-0.0001

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.3535	0.0969	0.0012	-0.0005	0.0000	-0.0173	0.0173	0.0000
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.1085	-0.2153	-0.0026	0.0002	0.0001	0.0102	-0.0104	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.2799	-0.4503	-0.0033	0.0003	-0.0003	0.0204	-0.0209	0.0000
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.1151	-0.2073	-0.0015	-0.0008	0.0002	0.0062	-0.0062	-0.0003
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.1218	-0.3693	-0.0033	0.0001	0.0002	0.0203	-0.0206	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.3296	0.0996	0.0026	-0.0019	0.0001	0.0277	-0.0276	-0.0001
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.3442	-0.0643	-0.0023	0.0024	-0.0002	0.0316	-0.0317	0.0000
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.1993	0.0190	-0.0144	0.0159	-0.0012	0.0172	-0.0175	0.0004
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.0899	-0.0698	-0.0025	0.0024	-0.0001	0.0282	-0.0283	0.0000
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.0936	-0.0928	-0.0056	0.0059	-0.0003	0.0183	-0.0185	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.1637	0.1166	0.0044	-0.0044	-0.0001	0.0313	-0.0312	0.0000
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.0079	-0.1677	-0.0046	0.0045	-0.0001	0.0226	-0.0228	0.0000
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.2682	0.2383	-0.0006	0.0012	-0.0002	0.0139	-0.0138	0.0001
Mean Deviation								0.6012	0.1584	0.0026	0.0019	0.0002	0.0180	0.0180	0.0004
Max. Deviation								1.4752	0.4503	0.0144	0.0159	0.0012	0.0511	0.0506	0.0018

表 5-26 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC)

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.9392	-0.1187	0.0003	0.0000	0.0000	0.9392	-0.1187	0.0003
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.9888	-0.1370	0.0007	-0.0003	0.0000	0.9888	-0.1370	0.0007
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.3046	-0.3599	-0.0022	-0.0004	0.0000	1.3046	-0.3599	-0.0022
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.2411	0.0774	0.0031	-0.0009	0.0000	1.2411	0.0774	0.0031
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.0019	-0.0480	-0.0012	-0.0011	0.0002	1.0019	-0.0480	-0.0012
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	0.9274	-0.1457	0.0016	0.0009	-0.0001	0.9274	-0.1457	0.0016
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.7609	-0.2709	0.0006	0.0017	-0.0002	0.7609	-0.2709	0.0006
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.0169	-0.0642	-0.0008	-0.0014	0.0002	1.0169	-0.0642	-0.0008
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.5594	-0.0940	0.0013	0.0017	-0.0003	0.5594	-0.0940	0.0013
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.6044	0.0021	0.0005	-0.0018	0.0003	0.6044	0.0021	0.0005
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	0.9446	0.1901	0.0048	-0.0048	0.0007	0.9446	0.1901	0.0048
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.6211	0.0089	0.0013	-0.0019	0.0003	0.6211	0.0089	0.0013
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.2264	-0.1723	-0.0012	-0.0014	0.0002	0.2264	-0.1723	-0.0012
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	-0.0930	0.1102	0.0015	-0.0017	0.0001	-0.0930	0.1102	0.0015
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	-0.1055	0.1359	0.0018	-0.0013	0.0001	-0.1055	0.1359	0.0018
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	-0.1062	0.3862	0.0048	-0.0015	0.0000	-0.1062	0.3862	0.0048
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.3718	0.2657	0.0048	-0.0033	0.0004	0.3718	0.2657	0.0048

(Cont'd)

347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.6063	0.0947	0.0009	-0.0006	0.0000	-0.6063	0.0947	0.0009
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.4617	-0.2902	-0.0038	0.0013	0.0000	-0.4617	-0.2902	-0.0038
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	-0.2601	-0.3810	0.0033	-0.0057	-0.0011	-0.2601	-0.3810	0.0033
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.4994	-0.2803	-0.0032	0.0006	0.0001	-0.4994	-0.2803	-0.0032
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	-0.3465	-0.4349	-0.0047	0.0013	-0.0001	-0.3465	-0.4349	-0.0047
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	-0.0868	0.1260	0.0028	-0.0026	0.0002	-0.0868	0.1260	0.0028
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	-0.1628	0.0512	0.0002	-0.0003	0.0002	-0.1628	0.0512	0.0002
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-0.3253	0.1888	-0.0124	0.0137	0.0001	-0.3253	0.1888	-0.0124
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	-0.3806	-0.0420	-0.0040	0.0043	-0.0004	-0.3806	-0.0420	-0.0040
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	-0.3784	-0.0126	-0.0073	0.0081	-0.0007	-0.3784	-0.0126	-0.0073
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	-0.2990	0.2133	-0.0019	0.0021	0.0000	-0.2990	0.2133	-0.0019
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-0.4855	-0.0884	-0.0027	0.0033	-0.0007	-0.4855	-0.0884	-0.0027
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	-0.2121	0.3777	-0.0083	0.0083	0.0010	-0.2121	0.3777	-0.0083
		Mean Deviation	0.5439	0.1723	0.0029	0.0026	0.0003	0.0111	0.0110	0.0004					
		Max. Deviation	1.3046	0.4349	0.0124	0.0137	0.0011	0.0348	0.0341	0.0014					

表 5-27 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, NRTL)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.0025	1124.6859	0.45
		2	1	-0.0249	45.4473	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.3866	2066.1290	0.45
		3	1	-0.1347	-209.5744	0.45
Water	Lactic acid	1	4	0.4177	2662.9699	0.47
		4	1	0.5357	181.2868	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	1.2469	425.7655	0.3
		3	2	-0.8029	231.1300	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	2.2163	7362.8879	0.47
		4	2	-5.9335	4768.3384	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	-0.4238	669.9737	0.47
		4	3	0.6487	2016.1570	0.47

表 5-28 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	-0.0007	-481.6149
		2	1	0.0008	129.2144
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0089	-817.4712
		3	1	0.0004	360.5707
Water	Lactic acid	1	4	-11.7049	-3064.7867
		4	1	0.0002	354.6041
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0380	-623.3760
		3	2	0.0104	183.0576
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-0.0006	-594.2588
		4	2	-0.0026	128.5754
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	0.0657	-863.8142
		4	3	-0.0013	-339.4306

表 5-29 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, NRTL)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.8878	983.6856	0.45
		2	1	0.1368	218.4621	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0005	1339.6374	0.45
		3	1	-0.0008	25821.8362	0.45
Water	Lactic acid	1	4	1.6367	233.3688	0.47
		4	1	0.8997	-21.5351	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0035	-118.5573	0.3
		3	2	-0.0045	196.5568	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	2.6156	565.6042	0.47
		4	2	0.7903	-43.3004	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	3.0557	720.4936	0.47
		4	3	3.1135	737.6925	0.47

表 5-30 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, UNIQUAC)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	-0.0006	-338.9348
		2	1	0.0002	23.7828
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0013	-316.5589
		3	1	0.0011	121.7794
Water	Lactic acid	1	4	-6.0570	-2161.2260
		4	1	4.0501	-1060.8062
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0001	118.3928
		3	2	0.0002	-174.8442
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-2.2363	156.9373
		4	2	6.7662	-2199.1541
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	18.1189	-7434.7552
		4	3	21.9926	-8096.6986

表 5-31 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸
之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, NRTL)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.8878	983.6856	0.45
		2	1	0.1368	218.4621	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	2.7768	608.0897	0.45
		3	1	0.5777	-152.5572	0.45
Water	Lactic acid	1	4	4.3044	1175.3278	0.47
		4	1	1.0820	69.9041	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0035	-118.5573	0.3
		3	2	-0.0045	196.5568	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	1.6693	318.5219	0.47
		4	2	0.4292	-54.6922	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	2.6267	558.9449	0.47
		4	3	11.7902	3751.0867	0.47

表 5-32 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸
之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	-0.0006	-338.9348
		2	1	0.0002	23.7828
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0135	-868.1644
		3	1	-0.0151	68.4041
Water	Lactic acid	1	4	-17.9377	-6578.3087
		4	1	11.9097	-3815.1956
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0001	118.3928
		3	2	0.0002	-174.8442
n-Butanol	Lactic acid	2	4	41.9990	-15824.7540
		4	2	2.7429	-782.7294
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	5.1047	-1707.4183
		4	3	0.0019	-106.0554

表 5-33 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸
之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, NRTL)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	1064.7648	0.45
		2	1	-0.0005	215.7403	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	1344.9692	0.45
		3	1	-0.0008	117.8031	0.45
Water	Lactic acid	1	4	4.2047	1150.3185	0.47
		4	1	0.6195	-77.9930	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0040	-327.3119	0.3
		3	2	-0.0079	418.8395	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	1.7957	347.1977	0.47
		4	2	0.7825	-18.0097	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	3.1334	695.8874	0.47
		4	3	3.2942	790.4841	0.47

表 5-34 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴
歸之參數(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	-313.5484
		2	1	0.0000	53.9615
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	-348.8184
		3	1	0.0000	195.5163
Water	Lactic acid	1	4	0.0112	-1642.2606
		4	1	0.0008	359.6583
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0000	-242.0762
		3	2	0.0000	48.1522
n-Butanol	Lactic acid	2	4	0.0317	-729.7004
		4	2	-0.0174	148.4088
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	0.0014	-612.2092
		4	3	-0.0008	-16702.3030

表 5-35 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I

NRTL 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.5481	-0.0329	-0.0004	0.0000	0.0000	0.0016	-0.0017	0.0001
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.6187	-0.0461	-0.0018	-0.0002	0.0000	-0.0112	0.0109	0.0003
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.0729	-0.3103	-0.0044	0.0000	-0.0001	-0.0181	0.0175	0.0005
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	0.9326	0.0336	-0.0004	0.0004	-0.0002	-0.0248	0.0238	0.0010
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	0.7631	-0.0860	0.0004	-0.0002	0.0001	-0.0016	0.0017	-0.0002
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	0.6182	-0.1486	-0.0055	0.0022	-0.0003	0.0059	-0.0076	0.0017
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.5034	-0.2278	-0.0063	0.0025	-0.0003	0.0013	-0.0030	0.0017
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	0.7332	-0.1054	-0.0001	-0.0002	0.0000	-0.0086	0.0086	-0.0001
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.2196	-0.0859	-0.0047	0.0030	-0.0003	-0.0176	0.0161	0.0015
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.2330	-0.0399	0.0006	-0.0007	0.0001	0.0009	-0.0007	-0.0002
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	0.4108	0.1015	0.0034	-0.0019	0.0001	0.0137	-0.0135	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.1553	-0.0296	0.0006	-0.0008	0.0001	0.0031	-0.0030	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	-0.1922	-0.1951	-0.0006	-0.0018	0.0004	-0.0031	0.0033	-0.0004

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	-0.3603	0.1169	0.0028	-0.0018	0.0001	-0.0196	0.0199	-0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	-0.3902	0.1488	0.0031	-0.0019	0.0001	-0.0088	0.0092	-0.0004
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	-0.3551	0.3816	0.0050	-0.0021	0.0001	-0.0188	0.0192	-0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	-0.2230	0.2325	0.0043	-0.0024	0.0000	-0.0067	0.0069	-0.0001
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.7642	0.1286	0.0022	-0.0018	0.0001	-0.0240	0.0244	-0.0004
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.7071	-0.2114	0.0009	-0.0028	0.0003	-0.0070	0.0071	-0.0006
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	-0.7847	-0.5795	-0.0104	0.0033	0.0005	-0.0275	0.0267	0.0002
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.8436	-0.1943	0.0025	-0.0045	0.0005	-0.0176	0.0178	-0.0006
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	-0.8838	-0.3648	-0.0003	-0.0035	0.0005	-0.0189	0.0185	-0.0003
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	-0.7041	0.1097	0.0028	-0.0027	0.0002	-0.0149	0.0150	-0.0001
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	-0.7246	-0.1426	-0.0061	0.0047	-0.0002	-0.0178	0.0175	0.0002
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-0.8673	-0.0925	-0.0206	0.0211	-0.0016	-0.0315	0.0310	0.0005
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	-1.0341	-0.0309	-0.0001	-0.0007	0.0002	-0.0219	0.0217	0.0000
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	-1.0317	-0.0084	-0.0011	0.0008	0.0000	-0.0334	0.0332	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	-0.9863	0.2670	0.0015	-0.0010	0.0000	-0.0219	0.0221	-0.0001
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-1.1232	-0.1201	0.0009	-0.0021	0.0002	-0.0271	0.0268	0.0001
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	-0.8389	0.2602	-0.0080	0.0102	-0.0008	-0.0360	0.0360	0.0001
		Mean Deviation	0.6541	0.1611	0.0034	0.0027	0.0003	0.0155	0.0155	0.0004					
		Max. Deviation	1.1232	0.5795	0.0206	0.0211	0.0016	0.0360	0.0360	0.0017					

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : 20 wt% $\leq w_{LA} \leq$ 90 wt% 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	10.2045	-0.7871	-0.0271	0.0031	0.0007	0.0223	-0.0198	-0.0014
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	8.0340	-0.5925	-0.0300	0.0011	0.0018	0.0130	-0.0102	-0.0016
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	6.5371	-0.5412	-0.0017	-0.0004	-0.0042	-0.0095	0.0083	0.0025
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	6.5718	-0.5220	-0.0271	-0.0006	-0.0057	-0.0094	0.0073	0.0031
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	5.8594	-0.4584	-0.0111	-0.0017	0.0002	-0.0240	0.0239	0.0011
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	5.6041	-0.4774	-0.0138	0.0001	-0.0134	-0.0125	0.0061	0.0073
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	4.9744	-0.4188	0.0003	0.0002	-0.0064	-0.0020	0.0008	0.0018
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	4.7135	-0.3492	0.0028	0.0012	0.0059	0.0143	-0.0107	-0.0034
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	4.7167	-0.3868	-0.0121	0.0040	-0.0089	0.0160	-0.0155	-0.0002
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	2.6469	-0.2420	0.0177	-0.0017	-0.0067	-0.0195	0.0157	0.0042
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	5.8660	-0.4184	-0.0437	0.0004	-0.0001	0.0092	-0.0062	-0.0027
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	3.1026	-0.2893	0.0166	0.0013	-0.0120	-0.0068	0.0034	0.0036
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	4.5043	-0.3421	-0.0279	-0.0030	-0.0016	-0.0068	0.0077	-0.0007
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	5.4682	-0.4237	-0.0211	-0.0052	0.0037	-0.0100	0.0119	-0.0017
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	2.4008	-0.2210	0.0231	-0.0070	0.0002	-0.0314	0.0302	0.0014
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	6.1442	-0.3147	-0.0642	0.0086	0.0182	0.0426	-0.0356	-0.0070

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	4.0376	-0.2901	-0.0304	-0.0050	0.0004	0.0027	-0.0001	-0.0025	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	1.4110	-0.1471	0.0292	-0.0032	0.0053	-0.0191	0.0187	0.0004	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	1.0684	-0.1015	0.0189	0.0005	0.0105	0.0015	-0.0003	-0.0013	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	0.8150	-0.0855	0.0207	0.0001	0.0094	-0.0052	0.0058	-0.0007	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	1.3366	-0.1051	0.0005	-0.0002	0.0074	0.0115	-0.0103	-0.0013	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	1.9937	-0.2069	0.0242	-0.0107	-0.0080	-0.0424	0.0408	0.0016	
								Mean Deviation	4.4550	0.3509	0.0211	0.0027	0.0059	0.0151	0.0131	0.0023
								Max. Deviation	10.2045	0.7871	0.0642	0.0107	0.0182	0.0426	0.0408	0.0073
								All Mean Deviation	2.2622	0.2414	0.0109	0.0027	0.0027	0.0153	0.0145	0.0012
								All Max. Deviation	10.2045	0.7871	0.0642	0.0211	0.0182	0.0426	0.0408	0.0073

表 5-36 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I

UNIQUAC 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.6131	1.4359	0.0007	-0.0001	0.0000	-0.0039	0.0038	0.0000
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	2.2784	2.2459	0.0002	-0.0003	0.0000	-0.0118	0.0115	0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.9247	0.6608	-0.0017	-0.0005	0.0000	-0.0170	0.0167	0.0001
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.2791	-0.4758	-0.0024	0.0011	-0.0002	-0.0086	0.0084	0.0003
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	0.8543	-0.8414	0.0031	-0.0014	0.0003	0.0110	-0.0105	-0.0005
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	0.0317	-0.4358	-0.0050	0.0013	-0.0002	-0.0138	0.0132	0.0006
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.0024	-0.1962	-0.0049	0.0010	-0.0002	-0.0225	0.0218	0.0006
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	0.8474	-0.9285	0.0021	-0.0014	0.0003	0.0060	-0.0057	-0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	-0.0017	-0.4232	-0.0045	0.0024	-0.0003	-0.0244	0.0240	0.0005
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.5707	-0.6849	0.0030	-0.0026	0.0003	0.0162	-0.0160	-0.0002
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.3451	0.1728	-0.0001	0.0009	-0.0003	0.0242	-0.0241	-0.0001
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.6127	-0.2998	0.0020	-0.0018	0.0002	0.0115	-0.0114	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	-0.0499	-0.3193	0.0073	-0.0078	0.0009	-0.0056	0.0056	-0.0001

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.2401	-0.8482	0.0016	-0.0011	0.0001	0.0103	-0.0102	-0.0002
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3294	-0.7141	0.0021	-0.0013	0.0001	0.0214	-0.0212	-0.0002
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.8752	-0.9602	0.0015	0.0004	-0.0001	0.0356	-0.0353	-0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.1651	0.5789	-0.0045	0.0053	-0.0006	0.0079	-0.0079	0.0000
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.1127	-0.6337	0.0023	-0.0018	0.0001	0.0103	-0.0102	-0.0002
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.3849	-0.1598	0.0077	-0.0086	0.0006	-0.0054	0.0052	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	-2.6599	-0.6931	0.0138	-0.0150	0.0011	-0.0509	0.0507	0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.4334	-0.0450	0.0088	-0.0098	0.0007	-0.0168	0.0165	-0.0001
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	-1.4987	-0.1660	0.0121	-0.0134	0.0009	-0.0416	0.0412	0.0000
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.2028	0.5363	-0.0033	0.0037	-0.0002	-0.0168	0.0168	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	-1.0463	-0.2746	-0.0157	0.0160	-0.0010	-0.0449	0.0448	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-1.2475	-0.4277	-0.0410	0.0423	-0.0028	-0.0648	0.0647	0.0002
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	-0.6474	0.4518	-0.0011	0.0011	0.0001	-0.0429	0.0428	0.0000
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	-0.8038	0.2160	0.0008	-0.0011	0.0003	-0.0601	0.0601	0.0000
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.0696	0.7167	-0.0080	0.0086	-0.0007	-0.0504	0.0504	0.0000
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-1.3779	-0.0360	-0.0043	0.0043	-0.0001	-0.0534	0.0534	0.0001
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.1103	0.5056	-0.0407	0.0428	-0.0031	-0.0705	0.0705	0.0001
		Mean Deviation						0.8205	0.5695	0.0069	0.0066	0.0005	0.0260	0.0258	0.0002
		Max. Deviation						2.6599	2.2459	0.0410	0.0428	0.0031	0.0705	0.0705	0.0006

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : $20 \text{ wt}\% \leq w_{LA} \leq 90 \text{ wt}\%$ 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	7.7855	-0.9316	-0.0191	0.0001	-0.0011	0.0023	-0.0005	0.0002
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	8.0877	-0.1817	-0.0456	-0.0002	-0.0019	-0.0008	0.0018	0.0002
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	8.5806	0.1921	-0.0550	-0.0015	-0.0114	-0.0202	0.0170	0.0040
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	7.3042	-0.3936	-0.0483	-0.0008	-0.0139	-0.0113	0.0075	0.0046
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	8.3291	0.2671	-0.0500	-0.0011	-0.0082	-0.0212	0.0189	0.0029
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	5.1339	-0.5987	-0.0376	-0.0015	-0.0185	-0.0142	0.0075	0.0075
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	3.7472	-0.6707	-0.0127	-0.0003	-0.0083	-0.0001	-0.0011	0.0018
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	2.8418	-0.5186	-0.0033	0.0009	0.0065	0.0077	-0.0050	-0.0021
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	2.1934	-0.7157	-0.0443	0.0020	-0.0017	0.0142	-0.0111	-0.0025
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	2.0061	-0.2294	-0.0076	-0.0014	-0.0097	-0.0097	0.0070	0.0030
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	5.8293	-1.1754	-0.0356	0.0041	-0.0099	0.0270	-0.0244	-0.0023
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	1.3773	-0.5562	-0.0203	-0.0005	-0.0075	0.0067	-0.0068	0.0004
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	5.0500	-0.6472	-0.0178	0.0022	-0.0125	0.0106	-0.0104	-0.0001
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	5.9791	-0.5733	-0.0064	0.0005	-0.0053	0.0038	-0.0027	-0.0009
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	1.9570	-0.3520	0.0127	-0.0023	-0.0040	-0.0105	0.0100	0.0008
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	8.5144	0.0380	-0.0479	0.0009	0.0030	0.0369	-0.0313	-0.0057

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	4.7331	-0.3760	-0.0183	0.0003	-0.0083	0.0076	-0.0060	-0.0015		
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	1.1993	-0.0650	0.0048	-0.0026	0.0023	-0.0096	0.0103	-0.0006		
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	1.4381	0.0222	-0.0055	0.0015	0.0040	0.0111	-0.0095	-0.0016		
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	1.0987	0.1856	-0.0104	-0.0012	0.0042	-0.0068	0.0081	-0.0013		
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	1.9851	0.3859	-0.0332	-0.0077	0.0005	-0.0220	0.0242	-0.0021		
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	1.1218	-0.3739	0.0065	-0.0254	-0.0081	-0.0579	0.0578	0.0002		
									Mean Deviation	4.3769	0.4295	0.0247	0.0027	0.0069	0.0142	0.0127	0.0021
									Max. Deviation	8.5806	1.1754	0.0550	0.0254	0.0185	0.0579	0.0578	0.0075
									All Mean Deviation	2.3252	0.5103	0.0144	0.0050	0.0032	0.0210	0.0203	0.0010
									All Max. Deviation	8.5806	2.2459	0.0550	0.0428	0.0185	0.0705	0.0705	0.0075

表 5-37 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II

NRTL 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.6980	-0.3213	0.0005	0.0001	-0.0001	0.0038	-0.0041	0.0005
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.7822	-0.3683	-0.0015	0.0000	-0.0001	-0.0072	0.0065	0.0010
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.5937	-0.2951	-0.0036	0.0004	-0.0003	-0.0095	0.0078	0.0017
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.4645	-0.4503	0.0015	0.0010	-0.0006	-0.0096	0.0077	0.0021
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.4732	-0.2748	0.0007	0.0012	-0.0004	0.0152	-0.0161	0.0010
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.3153	-0.3577	-0.0020	0.0029	-0.0007	0.0205	-0.0231	0.0027
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.4031	-0.3296	-0.0036	0.0036	-0.0006	0.0219	-0.0246	0.0028
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.5816	-0.2733	0.0000	0.0015	-0.0005	0.0121	-0.0130	0.0010
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.2875	-0.3451	-0.0027	0.0043	-0.0008	0.0113	-0.0137	0.0026
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.4321	-0.2089	-0.0005	0.0023	-0.0005	0.0336	-0.0342	0.0007
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.8456	-0.2343	0.0021	0.0007	-0.0005	0.0562	-0.0564	0.0003
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.6145	-0.2035	-0.0016	0.0031	-0.0005	0.0446	-0.0451	0.0005
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.4351	-0.1035	-0.0055	0.0044	-0.0003	0.0413	-0.0417	0.0003

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.7669	-0.1913	0.0013	0.0009	-0.0003	0.0141	-0.0145	0.0006	
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.8665	-0.1979	0.0014	0.0011	-0.0003	0.0301	-0.0306	0.0006	
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.7550	-0.3043	0.0046	0.0000	-0.0004	0.0219	-0.0224	0.0008	
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.3739	-0.2135	0.0027	-0.0001	-0.0005	0.0438	-0.0440	0.0003	
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.4993	-0.1649	0.0005	0.0012	-0.0003	0.0159	-0.0164	0.0006	
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	1.1339	-0.0730	-0.0055	0.0042	-0.0002	0.0456	-0.0462	0.0003	
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	1.2611	0.0313	-0.0301	0.0230	-0.0001	0.0210	-0.0217	0.0000	
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	1.1125	-0.0564	-0.0058	0.0042	-0.0001	0.0389	-0.0394	0.0001	
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	1.2206	-0.0136	-0.0137	0.0101	0.0000	0.0384	-0.0390	0.0000	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	1.0754	-0.1183	-0.0021	0.0026	-0.0003	0.0388	-0.0390	0.0002	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	1.1648	-0.0618	-0.0183	0.0157	-0.0003	0.0289	-0.0292	0.0001	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	1.0130	-0.1158	-0.0256	0.0247	-0.0014	0.0123	-0.0128	0.0004	
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.8938	-0.0711	-0.0108	0.0100	-0.0004	0.0346	-0.0349	0.0001	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.8319	-0.0879	-0.0119	0.0116	-0.0005	0.0195	-0.0198	0.0001	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.7800	-0.0810	0.0000	0.0004	-0.0003	0.0306	-0.0306	0.0001	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.8182	-0.0427	-0.0172	0.0153	-0.0002	0.0221	-0.0225	0.0000	
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.9322	-0.1175	-0.0030	0.0037	-0.0005	0.0099	-0.0100	0.0001	
Mean Deviation									1.1475	0.1903	0.0060	0.0051	0.0004	0.0251	0.0256	0.0007
Max. Deviation									1.8456	0.4503	0.0301	0.0247	0.0014	0.0562	0.0564	0.0028

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : 20 wt% $\leq w_{LA} \leq$ 90 wt% 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	8.6662	-0.0815	-0.1204	0.0021	0.0039	0.0139	-0.0106	-0.0028
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	5.8063	-0.0447	-0.1295	0.0003	0.0050	0.0074	-0.0032	-0.0037
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	2.1706	-0.2364	-0.1027	-0.0015	0.0009	-0.0085	0.0112	-0.0019
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	2.5606	-0.3503	-0.1020	-0.0013	-0.0012	-0.0060	0.0080	-0.0012
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	1.2818	-0.3915	-0.0873	-0.0024	0.0029	-0.0238	0.0275	-0.0028
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	1.8678	-0.2798	-0.0810	-0.0007	-0.0065	-0.0035	0.0015	0.0026
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	2.4156	-0.1874	-0.0593	0.0000	-0.0009	0.0057	-0.0032	-0.0021
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	3.5108	0.0151	-0.0580	0.0003	0.0104	0.0108	-0.0049	-0.0059
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	3.2205	-0.0568	-0.0639	0.0039	0.0004	0.0252	-0.0218	-0.0033
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	0.3752	-0.0059	-0.0411	-0.0014	-0.0028	-0.0031	0.0036	-0.0004
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	4.7816	-0.3561	-0.0692	0.0007	0.0032	0.0128	-0.0080	-0.0046
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	1.3992	-0.0899	-0.0251	0.0023	-0.0038	0.0143	-0.0142	0.0000
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	3.6411	-0.3907	-0.0450	-0.0015	-0.0016	0.0048	-0.0019	-0.0027
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	4.9374	-0.5646	-0.0320	-0.0025	0.0003	0.0031	0.0005	-0.0034
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	1.5147	-0.1962	0.0015	-0.0017	0.0009	-0.0016	0.0033	-0.0016
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	6.6163	-0.0992	-0.0817	0.0156	0.0215	0.0521	-0.0444	-0.0076

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	3.9332	-0.3020	-0.0461	0.0012	-0.0004	0.0255	-0.0214	-0.0041	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	1.0176	-0.0627	0.0100	0.0053	0.0106	0.0159	-0.0135	-0.0024	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	0.9555	0.0521	-0.0035	0.0076	0.0163	0.0297	-0.0258	-0.0040	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	0.8018	0.0241	0.0043	0.0088	0.0172	0.0263	-0.0230	-0.0034	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	1.7774	-0.0601	-0.0059	0.0113	0.0190	0.0426	-0.0389	-0.0038	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	2.2552	-0.2946	0.0220	0.0004	-0.0003	-0.0072	0.0078	-0.0005	
								Mean Deviation	2.9776	0.1883	0.0542	0.0033	0.0059	0.0156	0.0135	0.0030
								Max. Deviation	8.6662	0.5646	0.1295	0.0156	0.0215	0.0521	0.0444	0.0076
								All Mean Deviation	1.9218	0.1894	0.0264	0.0044	0.0027	0.0211	0.0205	0.0017
								All Max. Deviation	8.6662	0.5646	0.1295	0.0247	0.0215	0.0562	0.0564	0.0076

表 5-38 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II

UNIQUAC 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.2959	-0.0222	-0.0005	0.0000	0.0000	0.0003	-0.0004	0.0001
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.4824	0.1416	-0.0002	-0.0002	0.0000	-0.0129	0.0126	0.0003
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	2.0933	0.0680	-0.0026	-0.0003	0.0000	-0.0170	0.0167	0.0001
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.7210	-0.4371	0.0030	-0.0004	0.0000	-0.0153	0.0153	0.0001
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.6901	-0.3136	-0.0005	-0.0008	0.0003	0.0122	-0.0111	-0.0011
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.7084	-0.1087	0.0012	0.0013	-0.0001	0.0134	-0.0143	0.0009
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.7215	0.0060	-0.0003	0.0020	-0.0002	0.0091	-0.0105	0.0014
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.7838	-0.2919	-0.0001	-0.0011	0.0003	0.0087	-0.0077	-0.0009
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.4514	-0.1467	0.0008	0.0022	-0.0002	-0.0025	0.0013	0.0012
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.4997	-0.2146	0.0013	-0.0017	0.0003	0.0263	-0.0256	-0.0007
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.8239	-0.2087	0.0065	-0.0054	0.0004	0.0482	-0.0477	-0.0005
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.5929	-0.1855	0.0019	-0.0018	0.0002	0.0342	-0.0338	-0.0004
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.3583	-0.0604	-0.0016	-0.0007	0.0001	0.0281	-0.0277	-0.0005

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.7545	-0.2280	0.0022	-0.0017	0.0002	0.0014	-0.0009	-0.0004
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.7669	-0.2426	0.0027	-0.0013	0.0001	0.0145	-0.0141	-0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.4482	-0.5266	0.0054	-0.0012	0.0000	0.0005	-0.0003	0.0000
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.2873	-0.1876	0.0066	-0.0042	0.0002	0.0312	-0.0310	-0.0001
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.3084	-0.1623	0.0015	-0.0005	0.0000	-0.0058	0.0059	-0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.9594	0.1242	-0.0035	0.0013	0.0000	0.0237	-0.0238	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.7855	-0.4307	-0.0149	0.0114	-0.0015	0.0046	-0.0050	-0.0002
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.9293	0.1087	-0.0032	0.0009	0.0001	0.0182	-0.0183	-0.0002
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	1.0410	0.0273	-0.0094	0.0057	-0.0001	0.0217	-0.0220	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.9530	-0.0984	0.0026	-0.0018	0.0001	0.0250	-0.0250	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.9243	-0.1718	-0.0100	0.0108	-0.0010	0.0130	-0.0132	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.8298	-0.0765	-0.0191	0.0221	-0.0016	-0.0042	0.0037	0.0005
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.7565	-0.0536	-0.0104	0.0111	-0.0007	0.0204	-0.0206	0.0002
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.7179	-0.0785	-0.0175	0.0191	-0.0013	0.0052	-0.0055	0.0003
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.6130	-0.2967	-0.0035	0.0048	-0.0008	0.0171	-0.0173	0.0003
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.6489	-0.1050	-0.0209	0.0219	-0.0014	0.0063	-0.0067	0.0002
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.8537	-0.0434	-0.0054	0.0071	-0.0004	-0.0062	0.0060	0.0003
Mean Deviation								1.1600	0.1722	0.0053	0.0048	0.0004	0.0149	0.0148	0.0004
Max. Deviation								2.0933	0.5266	0.0209	0.0221	0.0016	0.0482	0.0477	0.0014

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : 20 wt% $\leq w_{LA} \leq$ 90 wt% 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	10.3786	0.0764	-0.1530	0.0006	-0.0043	0.0012	-0.0015	0.0008
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	9.7710	0.7319	-0.1669	-0.0005	-0.0017	-0.0027	0.0026	0.0003
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	10.4825	0.9624	-0.1589	-0.0017	-0.0022	-0.0148	0.0134	0.0014
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	8.6325	0.6561	-0.1588	-0.0014	-0.0034	-0.0104	0.0092	0.0014
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	8.4635	0.8906	-0.1461	-0.0022	0.0032	-0.0235	0.0248	-0.0011
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	7.3603	0.5737	-0.1431	-0.0009	-0.0088	-0.0079	0.0040	0.0041
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	4.7984	0.4636	-0.1086	-0.0016	-0.0062	-0.0067	0.0052	0.0016
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	2.8380	0.4435	-0.0856	-0.0017	0.0016	-0.0047	0.0050	-0.0003
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	2.3104	0.3397	-0.0990	0.0008	-0.0148	0.0016	-0.0035	0.0020
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	3.1569	0.7598	-0.1019	-0.0040	-0.0021	-0.0147	0.0128	0.0018
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	0.4666	-0.4312	-0.0837	-0.0021	-0.0069	-0.0016	0.0027	-0.0007
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	1.2440	0.3563	-0.0776	-0.0010	-0.0113	-0.0007	-0.0015	0.0021
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	-1.6336	-0.5643	-0.0616	-0.0048	-0.0104	-0.0051	0.0064	-0.0010
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	-2.6991	-0.9283	-0.0266	-0.0080	-0.0143	-0.0087	0.0102	-0.0012
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	-2.4251	-0.0120	-0.0378	-0.0073	-0.0039	-0.0079	0.0088	-0.0008
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	-8.9808	-0.7918	0.0137	0.0090	-0.0204	0.0067	-0.0062	-0.0003

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	-5.4862	-0.4202	-0.0325	-0.0002	-0.0197	0.0094	-0.0083	-0.0009	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	-3.1535	-0.0687	-0.0336	-0.0012	0.0056	0.0240	-0.0205	-0.0035	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	-4.0549	0.0453	-0.0387	0.0053	0.0119	0.0358	-0.0324	-0.0035	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	-3.1855	-0.4238	-0.0409	-0.0047	0.0044	0.0465	-0.0402	-0.0063	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	-0.2724	-1.2740	-0.0542	-0.0501	-0.0449	0.0762	-0.0715	-0.0046	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	-5.8555	-1.0551	0.0163	-0.0008	-0.0194	0.0382	-0.0346	-0.0034	
								Mean Deviation	4.8932	0.5577	0.0836	0.0050	0.0101	0.0159	0.0148	0.0019
								Max. Deviation	10.4825	1.2740	0.1669	0.0501	0.0449	0.0762	0.0715	0.0063
								All Mean Deviation	2.7394	0.3353	0.0384	0.0049	0.0045	0.0153	0.0148	0.0011
								All Max. Deviation	10.4825	1.2740	0.1669	0.0501	0.0449	0.0762	0.0715	0.0063

表 5-39 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III

NRTL 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.9335	0.0712	0.0047	0.0001	0.0000	0.0080	-0.0078	0.0000
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.0822	0.0475	0.0017	0.0000	0.0000	-0.0008	0.0008	0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.9061	-0.2805	-0.0018	0.0003	0.0000	0.0058	-0.0062	0.0003
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	2.1408	-0.0266	0.0007	0.0009	-0.0002	0.0121	-0.0129	0.0010
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.9892	-0.1493	0.0014	0.0005	0.0000	0.0351	-0.0349	-0.0002
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.8411	-0.2081	-0.0041	0.0030	-0.0003	0.0429	-0.0445	0.0016
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.8571	-0.3051	-0.0055	0.0036	-0.0003	0.0437	-0.0453	0.0016
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	2.0555	-0.1917	0.0003	0.0007	0.0000	0.0313	-0.0312	0.0000
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.7464	-0.2113	-0.0048	0.0043	-0.0004	0.0303	-0.0318	0.0016
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.7623	-0.1813	-0.0004	0.0010	-0.0001	0.0479	-0.0478	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	2.0546	-0.0978	0.0015	0.0003	-0.0002	0.0639	-0.0639	0.0000
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.8115	-0.2102	-0.0015	0.0017	-0.0002	0.0543	-0.0544	0.0000
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	1.4704	-0.3652	-0.0040	0.0019	0.0000	0.0487	-0.0487	-0.0002

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	1.2720	-0.0305	0.0023	-0.0008	0.0001	0.0325	-0.0322	-0.0003	
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	1.3300	-0.0200	0.0022	-0.0008	0.0000	0.0464	-0.0462	-0.0002	
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	1.4304	0.2047	0.0049	-0.0017	0.0000	0.0399	-0.0396	-0.0001	
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.5580	-0.0085	0.0019	-0.0001	-0.0002	0.0489	-0.0490	0.0001	
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	1.0148	-0.0292	0.0018	-0.0009	0.0001	0.0346	-0.0342	-0.0003	
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	1.2162	-0.4046	-0.0023	0.0003	0.0002	0.0556	-0.0556	-0.0005	
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.8871	-0.7546	-0.0238	0.0167	-0.0003	0.0222	-0.0230	0.0001	
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	1.1045	-0.4053	-0.0018	-0.0004	0.0002	0.0455	-0.0456	-0.0004	
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.9827	-0.5837	-0.0087	0.0047	0.0001	0.0403	-0.0408	-0.0002	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	1.0981	-0.1385	-0.0016	0.0016	-0.0002	0.0414	-0.0415	0.0000	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.9816	-0.3896	-0.0154	0.0133	-0.0006	0.0294	-0.0297	0.0001	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.8651	-0.3514	-0.0237	0.0234	-0.0017	0.0128	-0.0134	0.0005	
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.7599	-0.2921	-0.0090	0.0082	-0.0004	0.0335	-0.0338	0.0001	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.7186	-0.2702	-0.0107	0.0107	-0.0006	0.0183	-0.0186	0.0002	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.7771	-0.0362	-0.0015	0.0020	-0.0004	0.0297	-0.0297	0.0001	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.6276	-0.3863	-0.0139	0.0124	-0.0003	0.0216	-0.0219	0.0001	
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.9258	-0.0638	-0.0036	0.0048	-0.0007	0.0100	-0.0101	0.0002	
								Mean Deviation	1.3400	0.2238	0.0054	0.0040	0.0003	0.0329	0.0332	0.0003
								Max. Deviation	2.1408	0.7546	0.0238	0.0234	0.0017	0.0639	0.0639	0.0016

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : 20 wt% $\leq w_{LA} \leq$ 90 wt% 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	10.5935	-0.8130	0.0091	0.0021	0.0027	0.0133	-0.0103	-0.0016
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	8.8429	-0.6733	-0.0015	0.0002	0.0034	0.0053	-0.0020	-0.0019
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	7.6219	-0.6345	0.0201	-0.0019	-0.0024	-0.0186	0.0182	0.0017
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	7.6700	-0.6104	-0.0100	-0.0014	-0.0044	-0.0127	0.0114	0.0024
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	7.3236	-0.6017	0.0015	-0.0026	-0.0002	-0.0302	0.0308	0.0005
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	6.6256	-0.5475	0.0021	-0.0007	-0.0101	-0.0118	0.0064	0.0064
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	6.0803	-0.5087	0.0118	0.0004	-0.0039	0.0010	-0.0014	0.0010
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	5.7268	-0.4484	0.0174	0.0010	0.0086	0.0113	-0.0069	-0.0040
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	5.6571	-0.4619	-0.0003	0.0049	-0.0025	0.0237	-0.0221	-0.0011
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	3.9714	-0.3535	0.0251	-0.0008	-0.0060	-0.0111	0.0085	0.0030
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	6.8963	-0.4988	-0.0397	0.0020	0.0008	0.0169	-0.0132	-0.0033
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	4.3299	-0.3884	0.0224	0.0033	-0.0080	0.0083	-0.0105	0.0025
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	5.7607	-0.4399	-0.0307	0.0003	-0.0045	0.0087	-0.0070	-0.0014
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	6.8089	-0.5336	-0.0285	-0.0006	-0.0022	0.0083	-0.0057	-0.0024
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	3.8809	-0.3465	0.0200	-0.0006	-0.0038	-0.0077	0.0075	0.0003
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	6.9866	-0.4061	-0.0693	0.0159	0.0167	0.0639	-0.0563	-0.0076

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	5.3188	-0.3959	-0.0370	0.0022	-0.0049	0.0286	-0.0252	-0.0032	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	2.9403	-0.2821	0.0273	0.0049	0.0033	0.0074	-0.0065	-0.0008	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	2.5366	-0.2362	0.0186	0.0075	0.0097	0.0260	-0.0234	-0.0027	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	2.3659	-0.2257	0.0207	0.0076	0.0097	0.0199	-0.0178	-0.0021	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	3.0384	-0.2592	0.0028	0.0064	0.0105	0.0346	-0.0318	-0.0028	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	3.6833	-0.3454	0.0203	-0.0013	-0.0068	-0.0152	0.0148	0.0005	
								Mean Deviation	5.6663	0.4550	0.0198	0.0031	0.0057	0.0175	0.0153	0.0024
								Max. Deviation	10.5935	0.8130	0.0693	0.0159	0.0167	0.0639	0.0563	0.0076
								All Mean Deviation	3.1704	0.3216	0.0115	0.0036	0.0026	0.0264	0.0256	0.0012
								All Max. Deviation	10.5935	0.8130	0.0693	0.0234	0.0167	0.0639	0.0639	0.0076

表 5-40 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III

UNIQUAC 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	1.4323	-0.1163	0.0020	0.0001	0.0000	0.0036	-0.0035	-0.0001
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	1.5154	-0.1807	-0.0003	-0.0001	0.0000	-0.0074	0.0075	-0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	2.4947	0.0252	-0.0021	-0.0001	0.0000	-0.0072	0.0071	0.0000
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.9203	-0.9553	0.0013	0.0009	-0.0002	-0.0067	0.0063	0.0006
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	2.2280	-0.3790	0.0032	-0.0003	0.0001	0.0189	-0.0183	-0.0005
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.9154	-0.5952	-0.0037	0.0028	-0.0003	0.0247	-0.0260	0.0013
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	2.0378	-0.4373	-0.0048	0.0032	-0.0002	0.0251	-0.0264	0.0013
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	2.3165	-0.3945	0.0025	-0.0003	0.0001	0.0155	-0.0151	-0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	1.7308	-0.7294	-0.0037	0.0040	-0.0004	0.0123	-0.0134	0.0012
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	2.0712	-0.3713	0.0029	-0.0007	0.0001	0.0337	-0.0334	-0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	2.2045	-0.7046	0.0043	-0.0012	-0.0003	0.0518	-0.0516	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	2.1554	-0.3998	0.0022	-0.0005	-0.0001	0.0420	-0.0418	-0.0002
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	2.2489	0.1878	0.0014	-0.0021	0.0004	0.0376	-0.0374	-0.0004

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	1.3184	-0.5393	0.0052	-0.0018	0.0001	0.0158	-0.0153	-0.0004	
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	1.3206	-0.6330	0.0055	-0.0019	0.0001	0.0303	-0.0297	-0.0004	
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.8247	-1.2991	0.0077	-0.0017	0.0000	0.0192	-0.0186	-0.0003	
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	1.5543	-0.9160	0.0052	-0.0020	-0.0004	0.0389	-0.0386	-0.0001	
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.9861	-0.5019	0.0050	-0.0019	0.0001	0.0161	-0.0155	-0.0005	
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	1.9844	0.3248	0.0033	-0.0039	0.0004	0.0458	-0.0455	-0.0005	
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	2.4969	1.1084	-0.0206	0.0147	0.0009	0.0103	-0.0112	0.0003	
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	1.9426	0.3813	0.0047	-0.0055	0.0005	0.0374	-0.0371	-0.0005	
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	2.2331	0.8210	-0.0024	-0.0009	0.0007	0.0332	-0.0336	-0.0002	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	1.4573	-0.4104	0.0028	-0.0016	-0.0002	0.0322	-0.0321	-0.0001	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	1.9285	0.2521	-0.0188	0.0175	-0.0004	0.0143	-0.0147	0.0003	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	1.6282	-0.0289	-0.0396	0.0396	-0.0021	-0.0055	0.0049	0.0005	
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	1.5370	0.1874	-0.0032	0.0024	0.0003	0.0233	-0.0234	0.0000	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	1.6189	0.3441	-0.0059	0.0047	0.0009	0.0040	-0.0042	0.0001	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	1.2290	-0.2520	0.0051	-0.0048	-0.0001	0.0135	-0.0134	-0.0001	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	1.7367	0.5726	-0.0123	0.0104	0.0008	0.0072	-0.0076	0.0002	
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	1.2213	-0.5850	-0.0180	0.0196	-0.0019	-0.0079	0.0078	0.0001	
								Mean Deviation	1.7763	0.4878	0.0067	0.0050	0.0004	0.0214	0.0214	0.0004
								Max. Deviation	2.4969	1.2991	0.0396	0.0396	0.0021	0.0518	0.0516	0.0013

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : $20 \text{ wt}\% \leq w_{LA} \leq 90 \text{ wt}\%$ 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	2.8305	-0.0822	-0.1549	0.0018	0.0004	0.0109	-0.0090	-0.0008
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	2.3571	0.1144	-0.1654	-0.0001	0.0006	0.0024	-0.0006	-0.0009
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	2.3944	-0.1152	-0.1349	-0.0028	-0.0071	-0.0241	0.0215	0.0032
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	2.5470	-0.1863	-0.1329	-0.0022	-0.0099	-0.0178	0.0146	0.0038
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	2.5607	-0.1123	-0.1298	-0.0031	-0.0028	-0.0337	0.0325	0.0017
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	1.4414	-0.1697	-0.1045	-0.0020	-0.0181	-0.0184	0.0112	0.0077
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	0.7508	-0.0332	-0.0784	-0.0011	-0.0102	-0.0052	0.0033	0.0021
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	0.2694	0.2150	-0.0817	0.0001	0.0053	0.0071	-0.0043	-0.0028
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	0.4657	0.0261	-0.0778	0.0034	-0.0095	0.0176	-0.0174	-0.0001
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	-1.1143	0.2135	-0.0547	-0.0032	-0.0125	-0.0177	0.0137	0.0041
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	2.6098	-0.2314	-0.0849	0.0010	-0.0030	0.0115	-0.0087	-0.0025
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	-0.6220	0.0742	-0.0374	0.0014	-0.0142	0.0040	-0.0070	0.0031
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	1.8508	-0.2308	-0.0568	-0.0010	-0.0075	0.0031	-0.0021	-0.0008
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	3.0843	-0.4197	-0.0392	-0.0018	-0.0037	0.0028	-0.0009	-0.0018
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	-0.3883	0.0558	-0.0104	-0.0023	-0.0029	-0.0067	0.0062	0.0005
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	5.9765	-0.2537	-0.0849	0.0169	0.0117	0.0503	-0.0442	-0.0061

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	2.0669	-0.1949	-0.0522	0.0023	-0.0055	0.0235	-0.0207	-0.0027	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	-0.9441	0.1973	-0.0034	0.0055	0.0081	0.0144	-0.0141	-0.0004	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	-1.0106	0.2822	-0.0170	0.0083	0.0133	0.0302	-0.0286	-0.0018	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	-1.0422	0.2694	-0.0107	0.0099	0.0138	0.0299	-0.0288	-0.0012	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	0.0792	0.1421	-0.0230	0.0137	0.0134	0.0527	-0.0511	-0.0017	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	0.4197	-0.1181	0.0108	0.0023	-0.0082	-0.0008	-0.0001	0.0009	
								Mean Deviation	1.6739	0.1699	0.0703	0.0039	0.0083	0.0175	0.0155	0.0023
								Max. Deviation	5.9765	0.4197	0.1654	0.0169	0.0181	0.0527	0.0511	0.0077
								All Mean Deviation	1.7330	0.3533	0.0336	0.0046	0.0037	0.0197	0.0189	0.0012
								All Max. Deviation	5.9765	1.2991	0.1654	0.0396	0.0181	0.0527	0.0516	0.0077

表 5-41 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV

NRTL 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.7603	-0.0637	0.0001	0.0000	0.0000	0.0009	-0.0012	0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.8694	-0.0115	-0.0008	-0.0002	-0.0001	-0.0120	0.0115	0.0006
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.4850	-0.0886	-0.0030	0.0000	-0.0001	-0.0165	0.0155	0.0009
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.3338	-0.2148	0.0025	0.0006	-0.0003	-0.0147	0.0136	0.0011
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.2756	-0.1579	0.0005	0.0003	0.0000	0.0118	-0.0117	-0.0001
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.1346	-0.1856	-0.0015	0.0025	-0.0004	0.0148	-0.0167	0.0019
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.0874	-0.1720	-0.0033	0.0030	-0.0004	0.0116	-0.0136	0.0020
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.3605	-0.1626	0.0002	0.0003	0.0000	0.0089	-0.0089	0.0000
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.9172	-0.1935	-0.0021	0.0036	-0.0005	0.0010	-0.0028	0.0018
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.0960	-0.1284	0.0004	0.0004	0.0000	0.0293	-0.0292	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.4862	-0.1869	0.0041	-0.0015	0.0000	0.0561	-0.0558	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.2126	-0.1408	0.0002	0.0007	0.0000	0.0403	-0.0402	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.9817	-0.0410	-0.0027	0.0007	0.0001	0.0350	-0.0349	-0.0003

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.3486	-0.0619	0.0021	-0.0005	0.0000	0.0035	-0.0034	-0.0001
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3602	-0.0791	0.0022	-0.0003	0.0000	0.0172	-0.0170	0.0000
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1523	-0.1388	0.0051	-0.0006	-0.0001	0.0030	-0.0030	0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.9257	-0.1722	0.0050	-0.0018	-0.0001	0.0408	-0.0406	0.0000
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.1357	-0.0224	0.0013	-0.0001	0.0000	-0.0040	0.0040	0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.4236	0.0550	-0.0029	0.0008	0.0001	0.0266	-0.0268	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.9064	0.1320	-0.0191	0.0117	0.0000	0.0242	-0.0248	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.4342	0.0771	-0.0020	-0.0002	0.0002	0.0224	-0.0224	-0.0003
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.7309	0.1161	-0.0065	0.0023	0.0002	0.0326	-0.0330	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.6172	-0.0828	0.0023	-0.0013	0.0000	0.0370	-0.0369	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.7809	-0.0087	-0.0100	0.0084	-0.0003	0.0340	-0.0342	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6198	-0.0980	-0.0205	0.0209	-0.0014	0.0173	-0.0178	0.0004
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.4314	-0.0182	-0.0032	0.0031	-0.0002	0.0364	-0.0365	0.0001
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.3663	-0.0558	-0.0038	0.0043	-0.0004	0.0243	-0.0244	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.2504	-0.1929	0.0079	-0.0063	-0.0002	0.0362	-0.0361	0.0000
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.4174	0.0655	-0.0083	0.0071	-0.0001	0.0276	-0.0278	0.0000
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.5048	-0.1632	0.0034	-0.0011	-0.0006	0.0156	-0.0157	0.0001
		Mean Deviation		0.7802	0.1096	0.0042	0.0028	0.0002	0.0219	0.0220	0.0004				
		Max. Deviation		1.4862	0.2148	0.0205	0.0209	0.0014	0.0561	0.0558	0.0020				

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : $20 \text{ wt}\% \leq w_{LA} \leq 90 \text{ wt}\%$ 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	3.2038	-0.1830	-0.1321	0.0018	-0.0013	0.0086	-0.0082	0.0002
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	2.2257	0.0325	-0.1418	0.0000	-0.0014	0.0007	-0.0003	0.0001
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	4.0606	0.1969	-0.1174	-0.0026	-0.0063	-0.0223	0.0197	0.0029
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	3.1970	-0.0243	-0.1159	-0.0018	-0.0073	-0.0143	0.0121	0.0026
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	2.2644	-0.0394	-0.1028	-0.0029	-0.0028	-0.0324	0.0318	0.0010
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	2.8994	0.0615	-0.0957	-0.0015	-0.0110	-0.0120	0.0070	0.0053
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	0.6890	-0.0147	-0.0675	-0.0001	-0.0041	0.0027	-0.0025	0.0000
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	-2.8191	-0.0863	-0.0593	0.0011	0.0060	0.0102	-0.0077	-0.0023
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	0.3964	-0.0293	-0.0684	0.0043	0.0002	0.0276	-0.0243	-0.0032
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	-0.6675	0.2177	-0.0490	-0.0019	-0.0037	-0.0070	0.0062	0.0008
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	0.5802	-0.6075	-0.0627	0.0015	0.0073	0.0204	-0.0126	-0.0074
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	0.2723	0.0289	-0.0320	0.0012	-0.0014	0.0125	-0.0110	-0.0014
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	2.3188	-0.4886	-0.0484	-0.0035	0.0046	0.0066	0.0005	-0.0069
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	4.2222	-0.6758	-0.0369	-0.0062	0.0068	0.0017	0.0056	-0.0071
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	0.8201	-0.2018	-0.0025	-0.0062	0.0075	-0.0094	0.0134	-0.0040
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	7.7796	-0.1610	-0.0977	0.0091	-0.0013	0.0441	-0.0342	-0.0099

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	3.9348	-0.4036	-0.0509	-0.0052	0.0002	0.0158	-0.0095	-0.0062		
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	0.9865	-0.0579	0.0062	-0.0024	0.0122	0.0014	0.0023	-0.0037		
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	1.1258	0.0746	-0.0086	-0.0007	0.0154	0.0175	-0.0122	-0.0054		
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	1.0585	0.0326	-0.0002	-0.0009	0.0155	0.0116	-0.0075	-0.0042		
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	2.1429	-0.1073	-0.0086	-0.0019	0.0130	0.0261	-0.0225	-0.0035		
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	2.4520	-0.3992	0.0184	-0.0092	-0.0022	-0.0243	0.0247	-0.0004		
									Mean Deviation	2.2780	0.1875	0.0601	0.0030	0.0060	0.0150	0.0125	0.0036
									Max. Deviation	7.7796	0.6758	0.1418	0.0092	0.0155	0.0441	0.0342	0.0099
									All Mean Deviation	1.4139	0.1425	0.0279	0.0029	0.0026	0.0189	0.0180	0.0017
									All Max. Deviation	7.7796	0.6758	0.1418	0.0209	0.0155	0.0561	0.0558	0.0099

表 5-42 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV

UNIQUAC 模式)

(a). Low LA conc. range : $w_{LA} \leq 20\text{wt}\%$

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.8156	-0.2005	-0.0042	0.0000	-0.0001	-0.0022	0.0017	0.0004
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.9569	-0.0378	-0.0044	-0.0002	-0.0001	-0.0168	0.0159	0.0009
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.2089	-0.4020	-0.0069	0.0001	-0.0003	-0.0283	0.0266	0.0016
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.1385	-0.0457	-0.0029	0.0016	-0.0006	-0.0307	0.0287	0.0021
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	0.8995	-0.2358	-0.0033	0.0014	-0.0004	-0.0072	0.0062	0.0010
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	0.7077	-0.3676	-0.0077	0.0033	-0.0007	-0.0021	-0.0006	0.0027
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.5495	-0.4288	-0.0083	0.0037	-0.0006	-0.0092	0.0065	0.0027
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	0.9247	-0.2457	-0.0038	0.0019	-0.0005	-0.0116	0.0105	0.0010
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.4011	-0.2287	-0.0071	0.0051	-0.0008	-0.0229	0.0204	0.0025
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.5239	-0.1911	-0.0041	0.0032	-0.0005	0.0040	-0.0048	0.0008
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	0.8855	-0.0864	-0.0039	0.0055	-0.0007	0.0303	-0.0307	0.0004
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.5588	-0.1805	-0.0051	0.0048	-0.0006	0.0125	-0.0132	0.0006
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.2159	-0.2695	-0.0063	0.0038	-0.0004	0.0052	-0.0059	0.0005

(Cont'd)

348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	-0.1400	0.0252	-0.0014	0.0014	-0.0003	-0.0233	0.0228	0.0006	
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	-0.1735	0.0364	-0.0014	0.0019	-0.0003	-0.0120	0.0115	0.0006	
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	-0.1986	0.2908	0.0017	0.0012	-0.0003	-0.0264	0.0259	0.0007	
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.2941	0.0201	-0.0039	0.0062	-0.0006	0.0110	-0.0113	0.0004	
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.6640	0.0694	-0.0013	0.0011	-0.0002	-0.0340	0.0334	0.0006	
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	-0.4048	-0.1474	-0.0054	0.0026	-0.0001	-0.0082	0.0075	0.0003	
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.1255	-0.1082	-0.0119	0.0089	-0.0014	-0.0004	-0.0007	0.0006	
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	-0.3931	-0.0832	-0.0048	0.0022	-0.0001	-0.0128	0.0123	0.0002	
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	-0.0918	-0.0890	-0.0093	0.0058	-0.0003	-0.0001	-0.0008	0.0002	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	-0.1113	-0.0410	-0.0061	0.0070	-0.0006	0.0065	-0.0068	0.0003	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	-0.0519	-0.0615	-0.0169	0.0181	-0.0018	0.0088	-0.0092	0.0004	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	-0.3344	-0.1888	-0.0338	0.0369	-0.0033	-0.0060	0.0054	0.0007	
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	-0.2808	0.0309	-0.0131	0.0136	-0.0009	0.0046	-0.0050	0.0004	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	-0.2620	0.0833	-0.0169	0.0181	-0.0014	-0.0070	0.0066	0.0004	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	-0.5614	-0.3547	-0.0107	0.0120	-0.0013	0.0053	-0.0054	0.0003	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	-0.2192	0.2082	-0.0147	0.0155	-0.0013	-0.0017	0.0012	0.0003	
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	-0.5578	-0.4548	-0.0252	0.0276	-0.0019	-0.0109	0.0108	0.0003	
								Mean Deviation	0.4884	0.1738	0.0082	0.0072	0.0007	0.0121	0.0116	0.0008
								Max. Deviation	1.2089	0.4548	0.0338	0.0369	0.0033	0.0340	0.0334	0.0027

(Cont'd)

(b). High LA conc. range : 20 wt% $\leq w_{LA} \leq$ 90 wt% 為主

$T(K)$	$P(kPa)$	x_1	x_2	x_3	y_1	y_2	y_3	ΔT	ΔP	Δx_1	Δx_2	Δx_3	Δy_1	Δy_2	Δy_3
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	6.2240	-0.7863	-0.0548	0.0004	0.0037	0.0062	-0.0022	-0.0021
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	7.7012	-0.2975	-0.0742	-0.0003	0.0041	0.0025	0.0008	-0.0021
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	8.1098	0.0027	-0.0659	-0.0023	-0.0019	-0.0208	0.0200	0.0017
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	7.4028	-0.1338	-0.0782	-0.0015	-0.0032	-0.0124	0.0115	0.0018
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	8.2310	0.1254	-0.0743	-0.0020	0.0006	-0.0252	0.0251	0.0007
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	5.6012	-0.1948	-0.0614	-0.0015	-0.0095	-0.0146	0.0106	0.0048
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	4.5870	-0.2856	-0.0449	-0.0008	-0.0009	-0.0007	0.0024	-0.0011
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	3.6112	-0.4400	-0.0258	0.0005	0.0114	0.0123	-0.0069	-0.0048
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	2.7360	-0.5324	-0.0460	0.0021	0.0002	0.0185	-0.0139	-0.0039
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	2.9773	0.0664	-0.0435	-0.0033	-0.0004	-0.0145	0.0144	0.0005
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	4.9026	-0.7590	-0.0723	0.0027	0.0011	0.0254	-0.0195	-0.0055
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	2.3438	-0.2518	-0.0361	0.0000	-0.0062	0.0060	-0.0049	-0.0008
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	4.3584	-0.4586	-0.0780	0.0008	-0.0038	0.0187	-0.0146	-0.0039
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	5.5760	-0.5367	-0.0796	-0.0003	-0.0012	0.0188	-0.0141	-0.0045
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	2.3033	-0.0843	-0.0505	-0.0064	0.0023	-0.0051	0.0079	-0.0026
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	8.4436	-0.8117	-0.2264	0.0048	-0.0341	0.0408	-0.0339	-0.0068

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	3.8058	-0.3854	-0.1038	-0.0015	-0.0047	0.0310	-0.0251	-0.0058	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	1.1173	-0.0677	-0.0493	-0.0078	0.0043	0.0105	-0.0071	-0.0034	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	0.8866	-0.1040	-0.0543	-0.0028	0.0104	0.0323	-0.0274	-0.0049	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	0.6901	-0.0482	-0.0569	-0.0073	0.0076	0.0283	-0.0244	-0.0038	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	1.0134	-0.1737	-0.0772	-0.0229	-0.0021	0.0525	-0.0489	-0.0035	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	1.4610	-0.4149	-0.0560	-0.0361	-0.0306	0.0009	-0.0006	-0.0002	
								Mean Deviation	4.2765	0.3164	0.0686	0.0049	0.0066	0.0181	0.0153	0.0031
								Max. Deviation	8.4436	0.8117	0.2264	0.0361	0.0341	0.0525	0.0489	0.0068
								All Mean Deviation	2.0910	0.2341	0.0338	0.0062	0.0032	0.0146	0.0132	0.0018
								All Max. Deviation	8.4436	0.8117	0.2264	0.0369	0.0341	0.0525	0.0489	0.0068

表 5-43 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I, NRTL)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	-0.0044	1240.5961	0.45
		2	1	0.0000	-16.9546	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0111	1646.5550	0.45
		3	1	0.1193	570.6039	0.45
Water	Lactic acid	1	4	0.0035	2044.8780	0.47
		4	1	-0.0019	-141.5750	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0998	1471.7740	0.3
		3	2	0.0001	-768.1730	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-0.0691	2554.4040	0.47
		4	2	-0.0153	282.4552	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	251.0252	6615.7961	0.47
		4	3	-0.0105	-10.4068	0.47

表 5-44 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	60.5897	-21528.8590
		2	1	7.8370	-2557.2204
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0092	-712.5930
		3	1	-0.0177	-468.8990
Water	Lactic acid	1	4	0.0551	-1609.2500
		4	1	0.0003	378.1008
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-8.2222	-2907.6000
		3	2	-12.1157	4751.7590
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-18.6574	-4673.0800
		4	2	-0.0446	-522.3410
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	0.0062	283.8951
		4	3	-0.0157	-356.3532

表 5-45 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II, NRTL)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.8878	983.6856	0.45
		2	1	0.1368	218.4621	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0005	1339.6374	0.45
		3	1	-0.0008	25821.8362	0.45
Water	Lactic acid	1	4	14.5849	-2882.4122	0.47
		4	1	-27.7177	9793.8278	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0035	-118.5573	0.3
		3	2	-0.0045	196.5568	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	0.7212	3203.4054	0.47
		4	2	0.0696	-171.2983	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	63.3167	5523.5943	0.47
		4	3	-0.3253	270.1922	0.47

表 5-46 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II, UNIQUAC)

Component <i>i</i>	Component <i>j</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	-0.0006	-338.9348
		2	1	0.0002	23.7828
Water	n-Butyl lactate	1	3	-0.0013	-316.5589
		3	1	0.0011	121.7794
Water	Lactic acid	1	4	-22.1688	-8159.8299
		4	1	8.4954	-2610.6008
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0001	118.3928
		3	2	0.0002	-174.8442
n-Butanol	Lactic acid	2	4	50.3880	-18196.9971
		4	2	-23.6113	8396.4060
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	-24.6151	-10220.0804
		4	3	40.7114	-14354.3156

表 5-47 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III, NRTL)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.8878	983.6856	0.45
		2	1	0.1368	218.4621	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0864	2102.1233	0.45
		3	1	0.0400	251.5725	0.45
Water	Lactic acid	1	4	0.0864	2045.1008	0.47
		4	1	0.0162	-19.7933	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0035	-118.5573	0.3
		3	2	-0.0045	196.5568	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	9.7681	2615.3552	0.47
		4	2	0.0851	38.6756	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	52.1237	3758.5910	0.47
		4	3	-0.0939	165.5181	0.47

表 5-48 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	-0.0006	-338.9348
		2	1	0.0002	23.7828
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0027	-679.8211
		3	1	-0.0013	62.8512
Water	Lactic acid	1	4	-40.1580	-14591.6547
		4	1	11.7718	-3767.9247
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	-0.0001	118.3928
		3	2	0.0002	-174.8442
n-Butanol	Lactic acid	2	4	0.0034	-1185.9550
		4	2	8.9330	-2883.4944
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	-1.7657	529.5633
		4	3	7.2122	-2472.6118

表 5-49 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV, NRTL)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K	α
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	1064.7648	0.45
		2	1	-0.0005	215.7403	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	1344.9692	0.45
		3	1	-0.0008	117.8031	0.45
Water	Lactic acid	1	4	-8.2915	5185.4886	0.47
		4	1	-26.2283	9146.6574	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0040	-327.3119	0.3
		3	2	-0.0079	418.8395	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	59.7185	20752.2241	0.47
		4	2	-23.3713	8346.6498	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	19.2344	8749.1974	0.47
		4	3	-66.6166	24188.1468	0.47

表 5-50 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC)

Component i	Component j	i	j	a_{ij}	b_{ij} / K
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	-313.5484
		2	1	0.0000	53.9615
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	-348.8184
		3	1	0.0000	195.5163
Water	Lactic acid	1	4	62.6251	-23661.5247
		4	1	0.0005	366.6118
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0000	-242.0762
		3	2	0.0000	48.1522
n-Butanol	Lactic acid	2	4	32.6899	-11992.3340
		4	2	-0.0028	-6.7559
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	0.0054	-16308.0460
		4	3	0.0045	325.3944

5.4 結果與討論

本研究提出四個方式來獲取酯化與水解反應蒸餾塔所需之熱力學參數，將四個迴歸方法於每一步驟之平均偏差整理於表 5-51~表 5-58 中，為酯化塔所需參數之迴歸結果，表 5-59~表 5-66 則為水解塔所需參數之迴歸結果，並將最後與四成份反應性相平衡數據之偏差值整理於表 5-67 及表 5-68。酯化塔所需之參數，以方法 IV 中 NRTL 模式所迴歸而得參數其預測之計算值與實驗值之偏差較小於其他方法，並優於 UNIQUAC 模式，其參數於表 5-33。水解塔所需參數之迴歸，以方法 IV 中依 NRTL 模式所迴歸而得參數其預測之計算值與實驗值之偏差較小於其他方法，NRTL 模式亦優於 UNIQUAC 模式，其參數見於表 5-49。

最佳之結果為方法 IV 之 NRTL 模式，即水-正丁醇-乳酸正丁酯三成份系統液液相平衡迴歸得之參數值，做為迴歸含反應四成份系統之固定參數，經迴歸後將該組參數用來預測水-正丁醇及正丁醇-乳酸正丁酯二元成分之汽液相平衡，並與先前所得之實驗值比較，圖 5-8 及圖 5-9 顯示水-正丁醇系統於 348.15K 之汽液相平衡實驗點與預測曲線，圖 5-10 及圖 5-11 則顯示正丁醇-乳酸正丁酯系統於 348.15K 下之預測汽液相平衡曲線與實驗值的相較，而液液相平衡預測則與圖 5-3 相同，其預測結果與實驗值相當貼近，上敘這些圖中將 NRTL 模式與

UNIQUAC 模式所預測得之曲線，也可明顯的得知以 NRTL 模式優於 UNIQUAC 模式，可較準確的預測到實驗點，其中發現將液液相平衡實驗數據使用 NRTL 模式迴歸時若會形成液液分相系統(水-正丁醇、水-乳酸正丁酯)之 α 值固定為 0.45，同時不形成液液分相系統(正丁醇-乳酸正丁酯)之 α 值固定為 0.3，再進行迴歸後所得之參數，進行汽液相平衡預測之結果與實驗點相當吻合，如圖 5-3、圖 5-8、圖 5-9、圖 5-10 及圖 5-11 中 NRTL 模式迴歸線所示。圖 5-12 及圖 5-13 同時也進行會形成液液分相系統之 α 值影響探討，其不會形成液液分相系統之 α 值固定為 0.3，最後結果會形成液液分相系統之 α 值為 0.45 時為最佳。再以最佳之會形成液液分相系統之 α 值固定為 0.45，再進行不會形成液液分相系統之 α 值影響探討，如圖 5-14 及圖 5-15 所示，其 α 值對不會形成液液分相系統影響較小。再對方法 I、II、III 將最後所得之結果進行液液相平衡預測，其結果仍與實驗值有些出入，如圖 5-16 所示，仍以方法 IV 擬合的最佳。以方法 IV 迴歸而得之參數方可運用於反應蒸餾塔內之製程模擬，其參數可準確的預測反應蒸餾塔內及分相器之相平衡現象，故將可大大提升反應蒸餾塔製程模擬之可靠性。

表 5-51 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(1,2,3,4)	0.6240	0.1678	0.0030	0.0021	0.0001	0.0094	0.0094	0.0003

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-52 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(1,2,3,4)	0.6737	0.1772	0.0029	0.0020	0.0003	0.0089	0.0089	0.0003

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-53 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1488	0.0038	-	-	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	0.7718	0.0775	-	-	-	-	0.0025	-	-	0.0192	-	-
2b	VLLE(1,2)	0.7486	0.2225	0.0620	-	0.0002	-	-	-	-	0.0221	-	-
3	LLE(1,2,3)	2.9616	0	0.0231	0.0146	0.0046	0.0045	-	-	-	-	-	-
4	VLE(1,2,3,4)	0.9919	0.1634	-	-	-	-	0.0029	0.0021	0.0003	0.0529	0.0533	0.0005

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-54 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method II, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1493	0.0037	-	-	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	1.0278	0.1056	-	-	-	-	0.0055	-	-	0.0272	-	-
2b	VLLE(1,2)	1.1173	0.3258	0.0078	-	0.0005	-	-	-	-	0.0117	-	-
3	LLE(1,2,3)	2.1378	0	0.0742	0.0499	0.1810	0.1789	-	-	-	-	-	-
4	VLE(1,2,3,4)	1.1008	0.1494	-	-	-	-	0.0054	0.0050	0.0004	0.0152	0.0151	0.0004

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-55 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1488	0.0038	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	0.7718	0.0775	-	-	0.0025	-	-	0.0192	-	-
2b	VLLE(1,2)	0.7486	0.2225	0.0620	0.0002	-	-	-	0.0221	-	-
3	VLE(1,2,3,4)	1.2367	0.1692			0.0035	0.0028	0.0002	0.0236	0.0237	0.0003

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-56 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1493	0.0037	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	1.0278	0.1056	-	-	0.0055	-	-	0.0272	-	-
2b	VLLE(1,2)	1.1173	0.3258	0.0078	0.0005	-	-	-	0.0117	-	-
3	VLE(1,2,3,4)	1.8557	0.4782	-	-	0.0069	0.0051	0.0005	0.0224	0.0224	0.0003

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-57 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	LLE(1,2,3)	0.3827	-	0.0110	0.0083	0.0005	0.0005	-	-	-	-	-	-
2	VLE(1,2,3,4)	0.6012	0.1584	-	-	-	-	0.0026	0.0019	0.0002	0.0180	0.0180	0.0004

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-58 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	LLE(1,2,3)	0.2222	-	0.0061	0.0031	0.0005	0.0005	-	-	-	-	-	-
2	VLE(1,2,3,4)	0.5439	0.1723	-	-	-	-	0.0029	0.0026	0.0003	0.0111	0.0110	0.0004

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-59 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(1,2,3,4)	2.2622	0.2414	0.0109	0.0027	0.0027	0.0153	0.0145	0.0012

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-60 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method I, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(1,2,3,4)	2.3252	0.5103	0.0144	0.0050	0.0032	0.0210	0.0203	0.0010

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-61 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1488	0.0038	-	-	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	0.7718	0.0775	-	-	-	-	0.0025	-	-	0.0192	-	-
2b	VLLE(1,2)	0.7486	0.2225	0.0620	-	0.0002	-	-	-	-	0.0221	-	-
3	LLE(1,2,3)	2.9616	0	0.0231	0.0146	0.0046	0.0045	-	-	-	-	-	-
4	VLE(1,2,3,4)	1.9218	0.1894					0.0264	0.0044	0.0027	0.0211	0.0205	0.0017

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-62 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method II, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1493	0.0037	-	-	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	1.0278	0.1056	-	-	-	-	0.0055	-	-	0.0272	-	-
2b	VLLE(1,2)	1.1173	0.3258	0.0078	-	0.0005	-	-	-	-	0.0117	-	-
3	LLE(1,2,3)	2.1378	0	0.0742	0.0499	0.1810	0.1789	-	-	-	-	-	-
4	VLE(1,2,3,4)	2.7394	0.3353	-	-	-	-	0.0384	0.0049	0.0045	0.0153	0.0148	0.0011

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-63 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1488	0.0038	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	0.7718	0.0775	-	-	0.0025	-	-	0.0192	-	-
2b	VLLE(1,2)	0.7486	0.2225	0.0620	0.0002	-	-	-	0.0221	-	-
3	VLE(1,2,3,4)	3.1704	0.3216			0.0115	0.0036	0.0026	0.0264	0.0256	0.0012

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-64 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method III, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	VLE(2,3)	0.1493	0.0037	-	-	-	0.0033	-	-	0.0015	-
2a	VLE(1,2)	1.0278	0.1056	-	-	0.0055	-	-	0.0272	-	-
2b	VLLE(1,2)	1.1173	0.3258	0.0078	0.0005	-	-	-	0.0117	-	-
3	VLE(1,2,3,4)	1.7330	0.3533			0.0336	0.0046	0.0037	0.0197	0.0189	0.0012

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-65 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV, NRTL)

Step	Regression data	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	LLE(1,2,3)	-	0.0110	0.0083	0.0005	0.0005	-	-	-	-	-	-
2	VLE(1,2,3,4)	0.1425	-	-	-	-	0.0279	0.0029	0.0026	0.0189	0.0180	0.0017

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-66 相平衡數據迴歸各步驟之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$, Method IV, UNIQUAC)

Step	Regression data	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
1	LLE(1,2,3)	0.2222	-	0.0061	0.0031	0.0005	0.0005	-	-	-	-	-	-
2	VLE(1,2,3,4)	2.0910	0.2341	-	-	-	-	0.0338	0.0062	0.0032	0.0146	0.0132	0.0018

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-67 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據於各模式及方法之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$)

Model	Method	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
NRTL	I	0.6240	0.1678	0.0030	0.0021	0.0001	0.0094	0.0094	0.0003
	II	0.9919	0.1634	0.0029	0.0021	0.0003	0.0529	0.0533	0.0005
	III	1.2367	0.1692	0.0035	0.0028	0.0002	0.0236	0.0237	0.0003
	IV	0.6012	0.1584	0.0026	0.0019	0.0002	0.0180	0.0180	0.0004
UNIQUAC	I	0.6737	0.1772	0.0029	0.0020	0.0003	0.0089	0.0089	0.0003
	II	1.1008	0.1494	0.0054	0.0050	0.0004	0.0152	0.0151	0.0004
	III	1.8557	0.4782	0.0069	0.0051	0.0005	0.0224	0.0224	0.0003
	IV	0.5439	0.1723	0.0029	0.0026	0.0003	0.0111	0.0110	0.0004

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

表 5-68 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據於各模式及方法之平均偏差值(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$)

Model	Method	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
NRTL	I	2.2622	0.2414	0.0109	0.0027	0.0027	0.0153	0.0145	0.0012
	II	1.9218	0.1894	0.0264	0.0044	0.0027	0.0211	0.0205	0.0017
	III	3.1704	0.3216	0.0115	0.0036	0.0026	0.0264	0.0256	0.0012
	IV	1.4139	0.1425	0.0279	0.0029	0.0026	0.0189	0.0180	0.0017
UNIQUAC	I	2.3252	0.5103	0.0144	0.0050	0.0032	0.0210	0.0203	0.0010
	II	2.7394	0.3353	0.0384	0.0049	0.0045	0.0153	0.0148	0.0011
	III	1.7330	0.3533	0.0336	0.0046	0.0037	0.0197	0.0189	0.0012
	IV	2.0910	0.2341	0.0338	0.0062	0.0032	0.0146	0.0132	0.0018

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

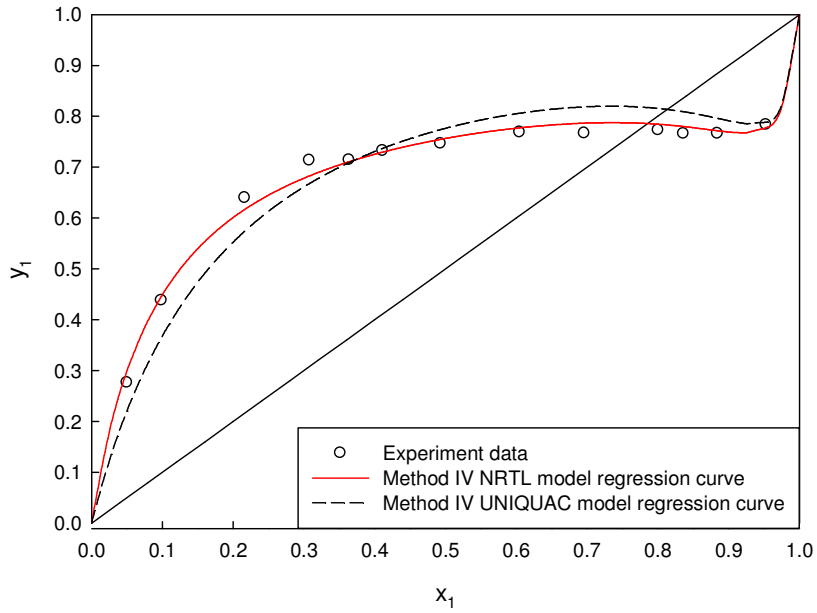


圖 5-8 水(1)-正丁醇(2)汽液相平衡 y_1-x_1 預測圖(348.15K)

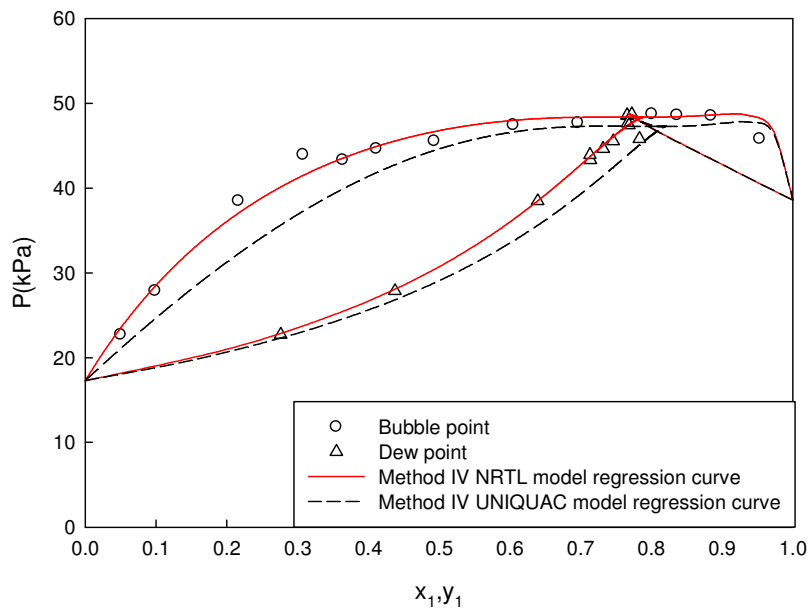


圖 5-9 水(1)-正丁醇(2)汽液相平衡 $P-x_1-y_1$ 預測圖(348.15K)

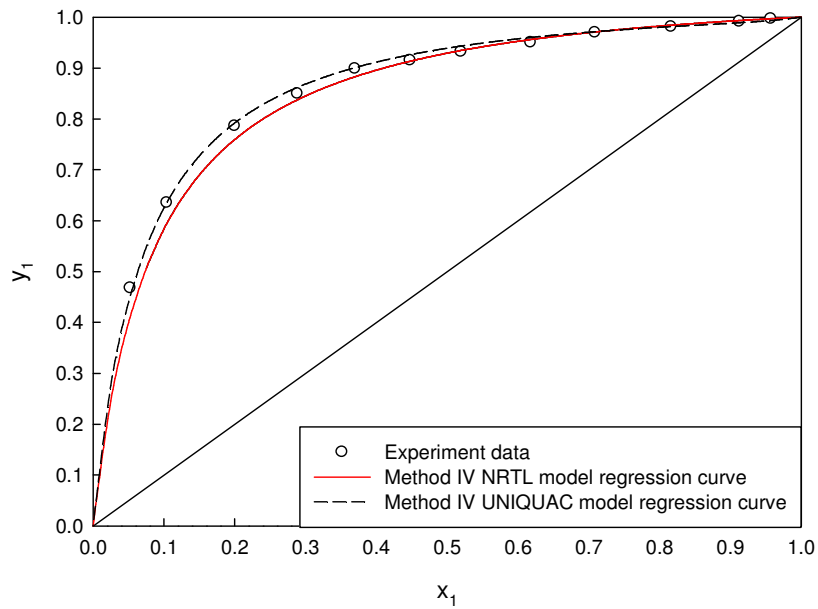


圖 5-10 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 y_1 - x_1 預測圖(348.15K)

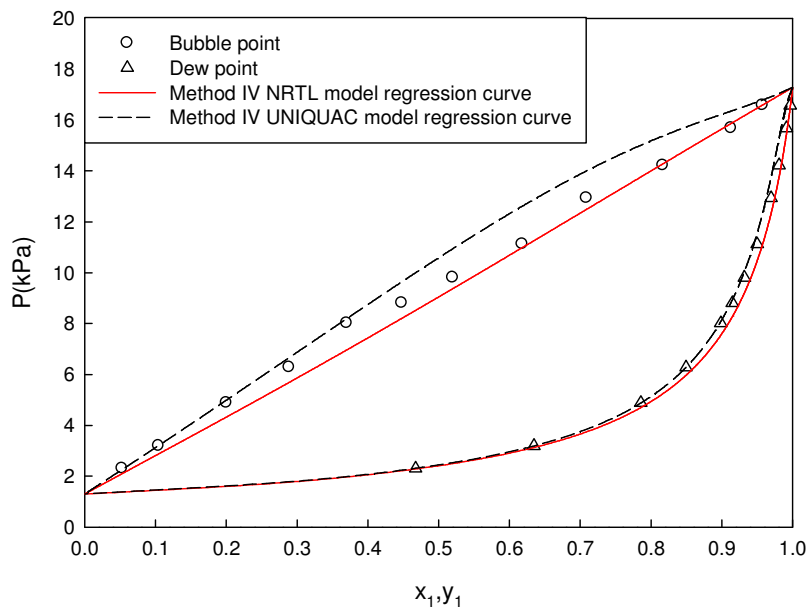


圖 5-11 正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 P - x_1 - y_1 預測圖(348.15K)

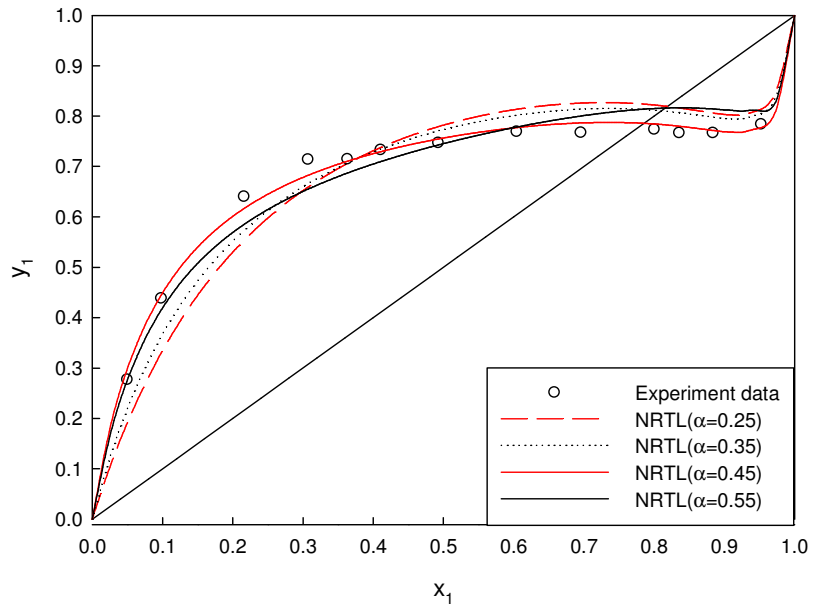


圖 5-12 液液相平衡 α 探討並預測水(1)-正丁酯(2)汽液相平衡 y_1-x_1 圖
(348.15K)

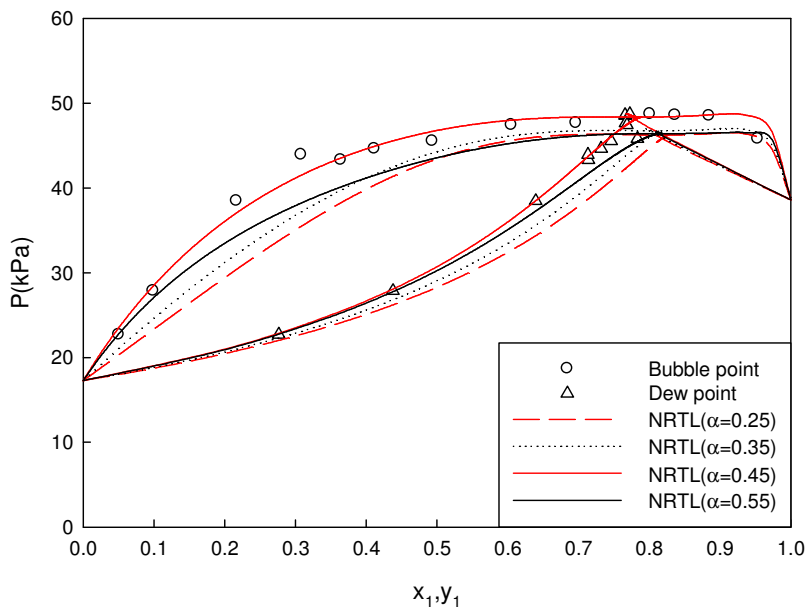


圖 5-13 液液相平衡 α 探討並預測水(1)-正丁酯(2)汽液相平衡 $P-x_1-y_1$
圖(348.15K)

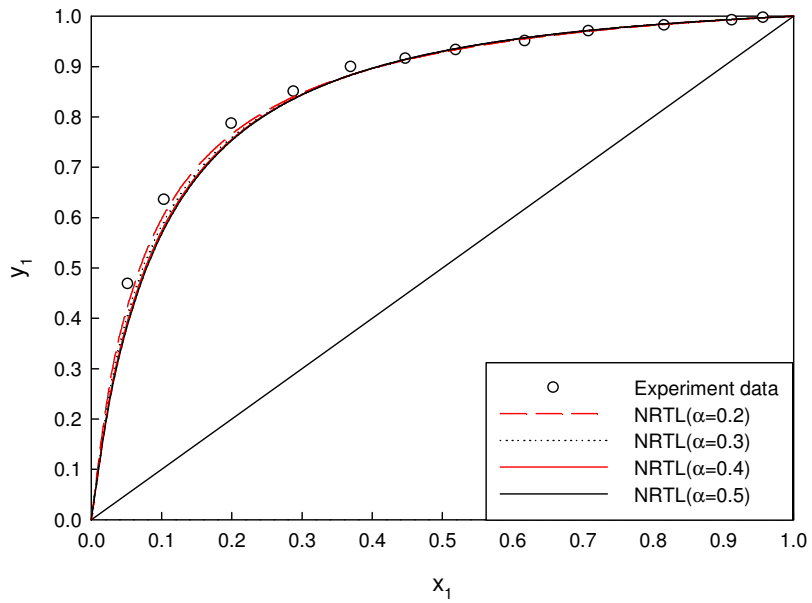


圖 5-14 液液相平衡 α 探討並預測正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 y_1-x_1 圖(348.15K)

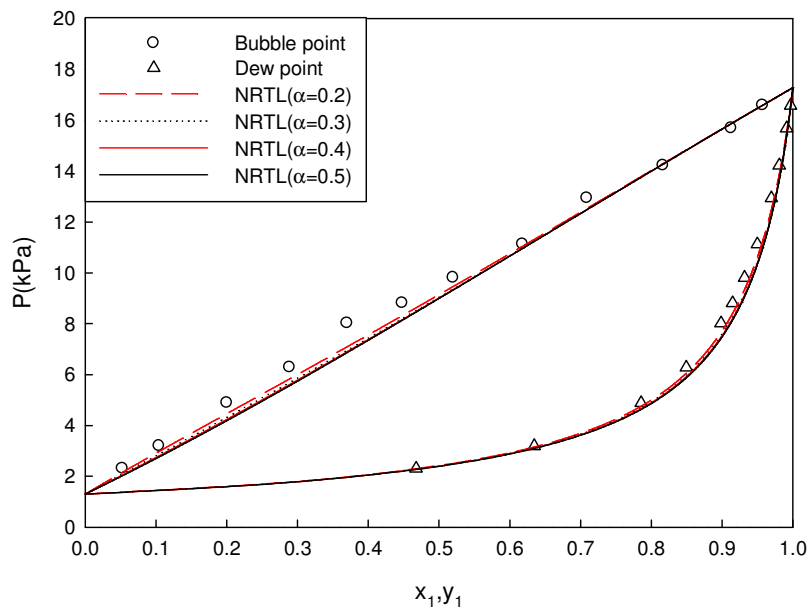


圖 5-15 液液相平衡 α 探討並預測正丁醇(1)-乳酸正丁酯(2)汽液相平衡 $P-x_1-y_1$ 圖(348.15K)

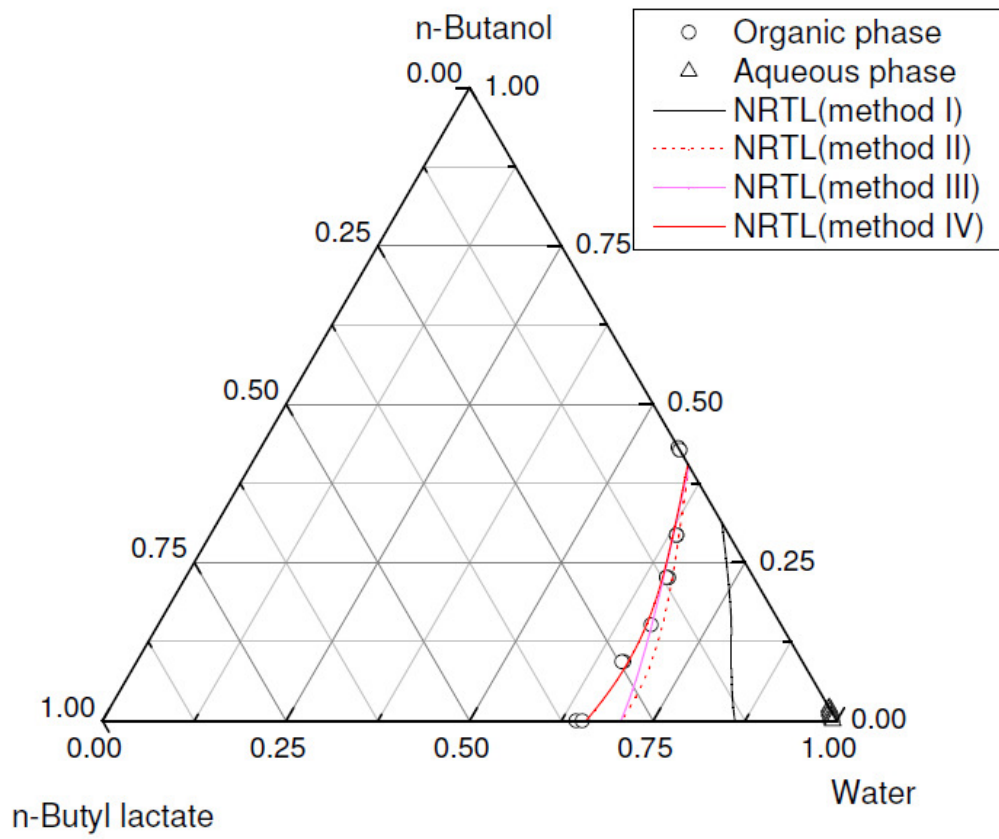


圖 5-16 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡不同方法之預測圖

第六章 結論與建議

本研究量測了多組與以反應蒸餾製程來純化粗乳酸之相關系統相平衡數據，包括未涉及平衡反應之汽液相平衡數據(水-正丁醇及正丁醇-乳酸正丁酯)、液液相平衡數據(水-正丁醇-乳酸正丁酯)、與汽液相平衡數據(水-正丁醇)，本研究亦量測了同時參於反應的四成份系統之汽液相平衡數據，此數據可分為兩類，含較低乳酸濃度(20wt%以下)及較高乳酸濃度(90wt%以下)之汽液相平衡數據，其中較低濃度乳酸相平衡數據為上述反應蒸餾製程中之酯化塔製程模擬所需，而該數據結合高濃度乳酸之相平衡數據則可於水解塔模擬之用。其中水-正丁醇及正丁醇-乳酸正丁酯之汽液相平衡數據，其實驗結果皆通過了熱力學一致性檢驗。而水-正丁醇-乳酸正丁酯之液液相平衡數據則由 Othmer and Tobias 關聯式驗證其相關性。

本研究提出四種不同的數據迴歸方式，詳加分析與比較各模式之預測能力，尋找出最能代表所有相平衡數據的熱力學模式，最後使用了六組 NRTL 二元交互作用參數(含非隨機參數)，可獲致不錯的相平衡數據擬合結果，其相平衡預測偏差值列於表 6-1，其中 a 項之 NRTL 參數值適用於酯化塔，b 項之 NRTL 參數值適用於水解塔，其最佳結果將可供整個反應蒸餾製程模擬及設計之用，而以反應蒸餾純化粗乳酸之流程如圖 6-1 所示。

吾人發現同時發現由液液相平衡數據來推估汽液相平衡數據最佳之方法，以 NRTL 模式於三成份(水-正丁醇-乳酸正丁酯)液液相平衡迴歸時，若其雙成份對(binary pair)會形成分相，則非隨機參數 α 值之選擇至為重要，如會形成液液分相系統(水-正丁醇、水-乳酸正丁醇)之 α 值固定為 0.45，同時不形成液液分相系統(正丁醇-乳酸正丁酯)之 α 值固定為 0.3，再進行迴歸後所得之參數，將此參數進行汽液相平衡預測，所得之曲線與實驗點相當吻合，如圖 5-8、圖 5-9、圖 5-10 及圖 5-11 所示。

含高、低乳酸濃度之反應性汽液相平衡數據同步迴歸時，其偏差明顯高於低濃度乳酸之數據，此現象可能由於在液相乳酸濃度較高時，易自身聚合形成乳酸寡聚物，包含雙聚體(dimer)、三聚體(trimer)，甚至其他寡聚物，建議考量到乳酸寡聚物存在的可能性，在汽液相平衡實驗中，經將單體與寡聚組成區分，同時建立適當之熱力學模式，應可改進上述偏差略大之問題。

表 6-1 最佳參數值下之相平衡預測偏差

(a). Method IV, NRTL parameters (表 5-33), 酯化塔

LLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_3^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_3^{II}}$		
0.3827	-	0.0110	0.0083	0.0042	0.0005	0.0005	0.0001		
Low LA conc. VLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$
0.6012	0.1584	0.0026	0.0019	0.0002	0.0011	0.0180	0.0180	0.0004	0.0001
VLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$
0.4191	0.0405	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0117	0.0117	0.0117	0.0117
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta x_5}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$	$\overline{\Delta y_5}$
0.8218	0.0118	0.0089	0.0089	0.0089	0.0089	0.0095	0.0095	0.0095	0.0095

(b). Method IV, NRTL parameters (表 5-49), 水解塔

LLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1^I}$	$\overline{\Delta x_2^I}$	$\overline{\Delta x_3^I}$	$\overline{\Delta x_1^{II}}$	$\overline{\Delta x_2^{II}}$	$\overline{\Delta x_3^{II}}$		
0.3827	-	0.0110	0.0083	0.0042	0.0005	0.0005	0.0001		
All LA conc. VLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$
1.4139	0.1425	0.0279	0.0029	0.0026	0.0270	0.0189	0.0180	0.0017	0.0002
VLE data									
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$
0.4191	0.0405	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0117	0.0117	0.0117	0.0117
$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta x_4}$	$\overline{\Delta x_5}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$	$\overline{\Delta y_4}$	$\overline{\Delta y_5}$
0.8218	0.0118	0.0089	0.0089	0.0089	0.0089	0.0095	0.0095	0.0095	0.0095

Components : 1 : 水, 2 : 正丁醇, 3 : 乳酸正丁酯, 4 : 乳酸

$\overline{\Delta z}$: mean deviation of Δz , where $\Delta z = |z^{exp} - z^{cal}|$

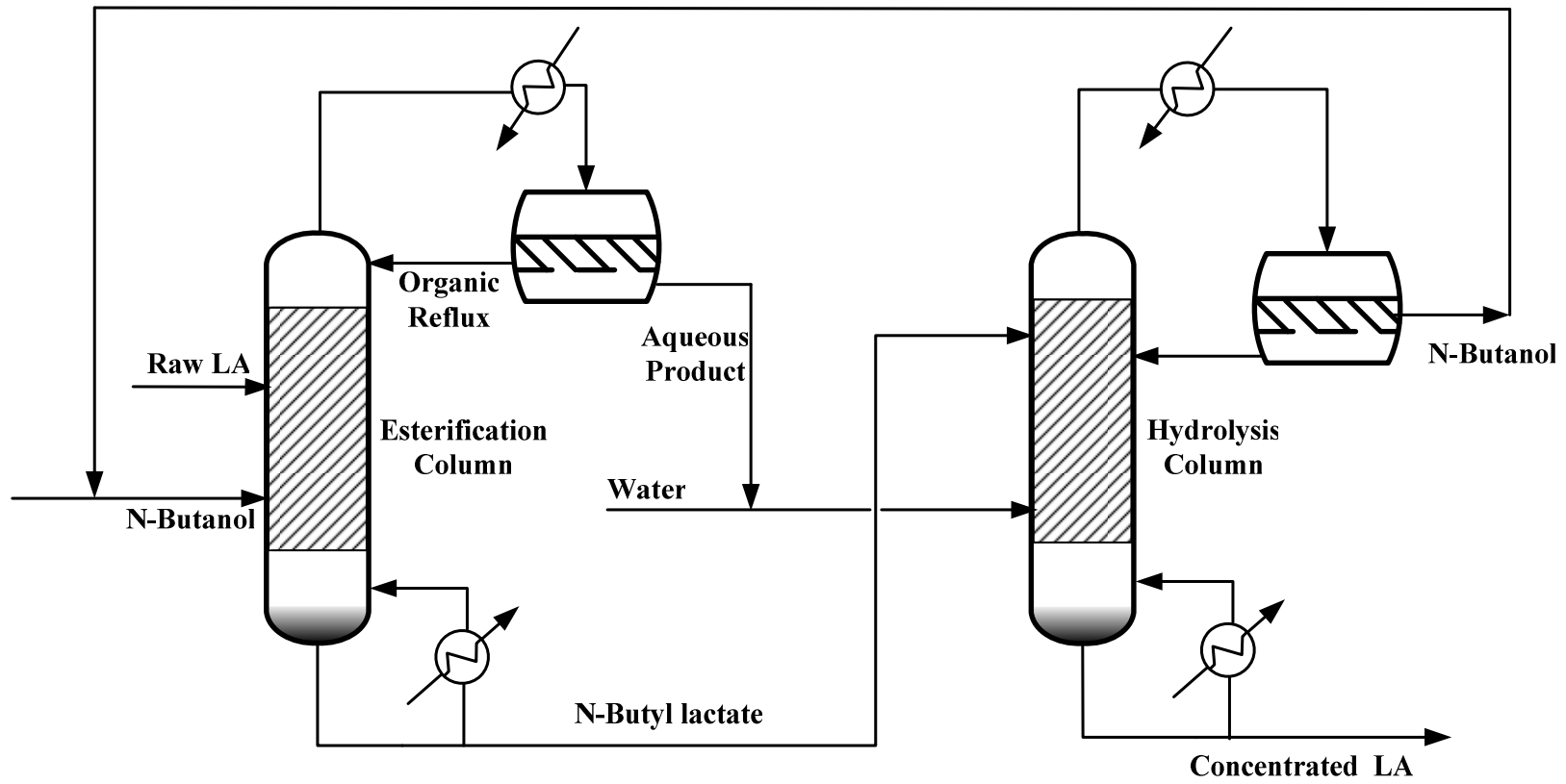


圖 6-1 反應蒸餾純化粗乳酸之流程示意圖

符號說明

Nomenclature :

A_i^0 、 A_i : 分別為純成分及成分*i*混合物於氣相層析儀之積分面積

A_r : 檢量線之面積比 (A_{r1}/A_{r2})

A 、 B : 分別為一致性檢驗時 x 軸上方及下方之面積

a_0 、 a_1 、 a_2 、 a_3 : 擬合檢量曲線之多項式參數

a_{ij} 、 b_{ij} : NRTL 與 UNIQUAC 模式之模式參數

B_i^F : 成分*i*之第二維里係數的自由貢獻項(free contribution term)

B_{ij}^D : *i*及*j*兩成分於第二維里係數雙體結合貢獻項(dimerization contribution term)

D : 一致性檢驗之測試指標

F : 自由度(degrees of freedom)

f_i : 成分*i*之逸壓(fugacity)

f_i^V 、 f_i^L : 分別為成分*i*之汽相及液相逸壓

f_i^I 、 f_i^{II} : 分別為成分*i*之水相及有機相之逸壓

G^E : 混合物之過剩莫耳吉布士自由能

G_{ij} : NRTL 模式之能量參數

\bar{G}_i^E : 成份*i*之過剩莫耳吉布士自由能

H^E : 過剩焓

i 、 j : 單體分子*i*及*j*

ij : 單體分子 i 及 j 結合形成之雙體

K_{ij} : 雙體結合之雙聚化(dimerization)平衡常數

MW_{LA} : 乳酸之分子量

M_{sample} : 酸鹼滴定待測物重

N : 計算自由度之成份個數

N_{NaOH} : 酸鹼滴定氫氧化鈉之當量濃度

n : Othmer and Tobias 關聯式之斜率

P : 系統之總壓

P_i : 系統中成份 i 之分壓

P_i^0 : 成份 i 之飽和蒸汽壓

q_i : 成份 i 於 UNIQUAC 模式之面積參數

q_i' : 成份 i 於 UNIQUAC 模式之修正面積參數

R : 氣體常數

r_i : 成份 i 於 UNIQUAC 模式之體積參數

S : Othmer and Tobias 關聯式之截距

S^E : 過剩熵

T : 系統之溫度

V^E : 過剩體積

V_{NaOH} : 酸鹼滴定氫氧化鈉之用量 cm^3

V_i^L : 純成份*i*之莫耳體積

\bar{V}_i : 成份*i*之部份莫耳體積

W_r : 檢量線之重量比 (W_{r1}/W_{r2})

w_{LA} : 乳酸之重量百分比濃度

w_i^I 、 w_i^{II} : 成份*i*分別於水相及有機相之重量分率

x_i : 成份*i*之液相莫耳分率

x_i^I 、 x_i^{II} : 成份*i*分別於水相及有機相之莫耳分率

y_i : 成份*i*之汽相莫耳分率

z_i : 成份*i*之真實莫耳分率 (true mole fraction)

$(PF)_i$: Poynting 修正因子

Greek Symbols :

α_{ij} : *i*及*j*兩成分於 NRTL 模式之非隨機參數 (nonrandomness parameter)

γ_i : 成份*i*之活性係數

γ_i^I 、 γ_i^{II} : 分別為成份*i*於水相及有機相之活性係數

δ_{ij} : Kronecker delta 函數

θ_i : 組成*i*於 UNIQUAC 模式之面積分率

θ_i' : 組成*i*於 UNIQUAC 模式之修正面積分率

π : 計算自由度之相數

σ_i : *i*於實驗時所造成之偏差值

τ_{ij} : i 及 j 兩成分於 NRTL 及 UNIQUAC 模式之交互作用能量參數

ϕ_i^v 、 ϕ_i^L : 分別為成分 i 於汽相及液相之逸壓係數(fugacity coefficient)

$\phi_i^{v'}$: 真實分子 i 的逸壓係數

ϕ_i^0 : 純成份 i 之液相逸壓係數

參考文獻

- Abrams D. S. and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess gibbs energ of partly or completely miscible systems," *AIChE Journal*, **1975**, 21, 116-128.
- Albert, M., B. C. García, C. Kreiter, and G. Maurer, "Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures, " *AICHE Journal*, **1999**, 45, 2024-2033.
- Arlt, W., "A new apparatus for phase equilibria in reacting mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 158-160, 973-977.
- Bernatová S., K. Aim, and I. Wichterle, "Isothermal vapour-liquid equilibrium with chemical reaction in the quaternary water + methanol + acetic acid + methyl acetate system, and in five binary subsystems," *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, 247, 96-101.
- Brinkmeier, C. Reder, and W. Marquardt, "A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor-liquid equilibria in reactive system, " *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, 153, 113-134.
- Rogers, W. J., J. A. Bullin, R. R. Davison, R. E. Frazier, and K. N. Marsh, "FTIR method for vle measurements of acid-gas-alkanolamine systems," *AIChE Journal*, **1997**, 43, 3223-3231.
- Carlson E. C., "Don't gamble with physical properties for simulations," *Chemical Engineering Progress*, **1996**, 35-46.
- Carvoli, G. and P. Delogu, "Phase equilibria of the quaternary system acetic acid-ethylene glycol monoethyl ether acetate-ethylene glycol monoethyl ether-water," *Fluid Phase Equilib.*, **1986**, 25, 91-105.
- Delgado, P., M. T. Sanz, and S. Beltrán, "Isobaric vapor-liquid equilibria for the quaternary reactive system: ethanol +water + ethyl lactate + lactic acid at 101.33 kPa," *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, 255, 17-23.

Dragoescu D., A. Barhala, and R. Vilcu, "Isothermal vapour-liquid equilibrium data for the binary propan-2-one-chloroalkanes mixtures at temperatures from 298.15 K to 313.15 K," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 157, 41-51.

Font A., J. C. Asensi, F. Ruiz, and V. Gomis, "Application of isooctane to the dehydration of ethanol. design of a column sequence to obtain absolute ethanol by heterogeneous azeotropic distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 140-144.

Gomis V., F. Ruiz, and J. C. Asensi, "The application of ultrasound in the determination of isobaric vapour-liquid-liquid equilibrium data," *Fluid Phase Equilib.*, **2000**, 172, 245-259.

Hasse, H. and G. Maurer, "Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde - containing mixtures at temperatures below 320 K," *Fluid Phase Equilib.*, **1991**, 64, 185-199.

Hayden J. G. and J. P. O'Connell, "A generalized method for predicting second virial coefficients," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1975**, 14, 209-216.

Heintz, A., J. K. Lehmann, and C. Wertz, "Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 3. liquid-liquid equilibria of binary mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoro methyl sulfonyl) imide with propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1-ol," *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 472-474.

Heintz, A. and S.P. Verevkin, "Simultaneous study of chemical and vapour-liquid equilibria in the reacting system of the methyl cumyl ether synthesis from methanol and α -methyl-styrene, " *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 179, 85-100.

Hsieh, C. T., M. J. Lee, and H. M. Lin, "Vapor-liquid-liquid equilibria for aqueous systems with methyl acetate, methyl propionate, and methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 7927-7933.

Krissmann, J., M. M. A. Siddiqi, and K. Lucas, "Komplexe phasen-und

reaktions-gleichgewichte bei der nassen rauchgasreinigung – einsatz der UV-spektralphotometrie am beispiel des SO₂/H₂O-system," *Chemie Ingenieur Technik*, **1996**, 68, 1598-1602.

Lee, L. S. and M. Z. Kuo, "Phase and reaction equilibria of the acetic acid-isopropanol-isopropyl acetate-water system at 760 mmHg," *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 123, 147-165.

Lee, L. S. and R. G. Lin, "Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mmHg," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 165, 261-278.

Lee, L. S. and S. J. Liang, "Phase and reaction equilibria of acetic acid–1-pentanol–water–n-amyl acetate system at 760 mmHg," *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, 149, 57-74.

Lee, M. J., S. L. Chen, C. H. Kang, and H. M. Lin, "Simultaneous chemical and phase equilibria for mixtures of acetic acid, amyl alcohol, amyl acetate, and water, " *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4383-4391.

Li, S. M., I. Rashkov, J. L. Espartero, N. Manolova, and M. Vert, "Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation of PLA / PEO / PLA triblock copolymers with long Poly(L-lactic acid) blocks, " *Macromolecules*, **1996**, 29, 57-62.

Lo Y. J., H. M. Lin, and M. J. Lee, "Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Mixtures Containing Methanol and Fatty Acid Methyl Esters," The 3rd Symposium on Green Chemical Process Technology, November 28, Taichung, Taiwan (**2009**).

Nothnagel, K. H., D. S. Abrams, and J. M. Prausnitz, "Generalized correlation for fugacity coefficients in mixtures at moderate pressures," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **1973**, 12, 25-35.

Othmer, D. F. and P. E. Tobias, "Tie line correlation," *Industrial and Engineering Chemistry*, **1942**, 34, 693-696.

Patel, N. C. and M. A. Young, "Measurement and prediction of vapor-

liquid equilibria for a reactive system: application to ethylene oxide + nonyl phenol," *Fluid Phase Equilib.*, **1993**, 82, 79-92.

Peschke, N. and S. I. Sandler, "Liquid-liquid equilibria of fuel oxygenate + water + hydrocarbon mixtures," *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 315-320.

Prausnitz, J. M., T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh, and J. P. O'Connell, "Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria," Prentice-Hall : USA (**1980**).

Reddy, G., M. Altaf, B. J. Naveena, M. Venkateshwar, and E. V. Kumar, "Amyolytic bacterial lactic acid fermentation – areview, " *Biotechnology Advances*, 2008, 26, 22-34

Reichl, A., U. Daiminger, A. Schmidt, M. Davies, U. Hoffmann, and C. Maurer, G., "Vapor-liquid equilibrium of formaldehyde and water-containing multicomponent mixtures, " *AIChE Journal*, **1986**, 32, 932-948.

Renon, H. and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE Journal*, **1968**, 14, 135-144.

Sawlstowski, H. and P. A. Pllavakis, "Vapor-liquid equilibrium with association in both phases. mumkomponent systems containing acetic acid, " *J. Chem. Eng. Data*, **1982**, 27, 64-71.

Siddiqi, M.A., J. Krissmann, and K. Lucas, "A new fibre optic-based technique for the spectrophotometric measurement of phase and chemical equilibria in aqueous solutions of volatile weak electrolytes," *Fluid Phase Equilib.*, **1997**, 136, 185-195.

Sundmacher K. and A. Kienle, "Reactive distillation," Wiley-VCH : Federal Republic of Germany (**2002**).

Teodorescu, M.,K. Aim, and I. Wichterle, "Isothermal vapor-liquid equilibrium in the quaternary water + 2-propanol + acetic acid +

isopropyl acetate system with chemical reaction," *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 261-266.

Tester, J. W. and M. Modell, "Thermodynamics and its applications." Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, N.J. (**1997**).

Tischmeyer, M. and W. Arlt, "Determination of binary vapor-liquid equilibria (VLE) of three fast reacting esterification systems," *Chem. Eng. Process.*, **2004**, 43, 357-367.

Vu, D. T., A. K. Kolah, N. S. Asthana, L. Peereboom, C. T. Lira, and D. J. Miller, "Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions," *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 236, 125-135.

Walas, S., "Phase equilibria in chemical engineering," Butterworth: Stoneham, MA (**1985**).

附錄 A 汽相非理想氣體之計算

A.1 第二維里係數之計算

由 Hayden and O'Connell 考慮溶液行為之計算處理中，第二維里係數可由下列關係式求得。

$$B_{ij} = B_{ij}^F + B_{ij}^D \quad (\text{A-1})$$

其中

$$B_{ij}^F = (B_{nonpolar}^F)_{ij} + (B_{polar}^F)_{ij} \quad (\text{A-2})$$

$$B_{ij}^D = (B_{metastable})_{ij} + (B_{bound})_{ij} + (B_{chemical})_{ij} \quad (\text{A-3})$$

而(A-2)式與(A-3)式中之各項可由下列各式求得。

$$(B_{nonpolar}^F)_{ij} = b_{0ij} \left(0.94 - \frac{1.47}{T_{ij}^*} - \frac{0.85}{T_{ij}^{*2}} - \frac{1.015}{T_{ij}^{*3}} \right) \quad (\text{A-4})$$

$$(B_{polar}^F)_{ij} = -b_{0ij} \mu_{ij}^* \left(0.74 - \frac{3}{T_{ij}^*} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*2}} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*3}} \right) \quad (\text{A-5})$$

$$(B_{metastable})_{ij} + (B_{bound})_{ij} = b_{0ij} A_{ij} \exp \left(\frac{\Delta h_{ij}}{T_{ij}^*} \right) \quad (\text{A-6})$$

$$(B_{chemical})_{ij} = b_{0ij} E_{ij} \left[1 - \exp \left(\frac{1500 \eta_{ij}}{T} \right) \right] \quad (\text{A-7})$$

$$\frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{1}{T_{ij}^*} - 1.6 \omega_{ij} \quad (\text{A-8})$$

$$T_{ij}^* = T \left(\frac{\epsilon_{ij}}{k} \right) \quad (\text{A-9})$$

$$b_{0ij} = 1.26184 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{cm}^3 / \text{g-mole}) \quad (\text{A-10})$$

$$\mu_{ij}^{*'} = \mu_{ij}^* \quad \mu_{ij}^* < 0.04 \quad (\text{A-11a})$$

$$\mu_{ij}^{*'} = 0 \quad 0.04 \leq \mu_{ij}^* < 0.25 \quad (\text{A-11b})$$

$$\mu_{ij}^{*'} = \mu_{ij}^* - 0.25 \quad \mu_{ij}^* \geq 0.25 \quad (\text{A-11c})$$

$$A_{ij} = -0.3 - 0.05\mu_{ij}^* \quad (\text{A-12})$$

$$\Delta h_{ij} = 1.99 + 0.2\mu_{ij}^{*2} \quad (\text{A-13})$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7234.8\mu_i\mu_j}{\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k}\right)\sigma_{ij}^3} \quad (\text{A-14})$$

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left[\frac{650}{\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k}\right) + 300} \right] - 4.27 \right\} \quad \text{for } \eta_{ij} < 4.5 \quad (\text{A-15a})$$

或

$$E_{ij} = \exp \left\{ \eta_{ij} \left[\frac{650}{\left(\frac{\epsilon_{ij}}{k}\right) + 300} \right] - 4.27 \right\} \quad \text{for } \eta_{ij} < 4.5 \quad (\text{A-15b})$$

其中

T = temperature, K

$\frac{\epsilon_{ij}}{k}$ = characteristic energy for the i - j interaction, K

σ_{ij} = molecular size, Å

μ_i = dipole moment of component i , Debye

η_{ij} = association parameter ($i=j$); solvation parameter ($i \neq j$)

ω_{ij} = nonpolar acentric factor

對於*i=j* 時，使用參數 $\frac{\varepsilon_{ii}}{k}$ 、 σ_{ii} 與 ω_{ii} 來預測純成分性質之算式如下：

$$\frac{\varepsilon_{ii}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \right)' \left\{ 1 - \xi c_1 \left[1 - \frac{\xi(1+c_1)}{2} \right] \right\} \quad (\text{A-16})$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}' (1 + \xi c_2)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A-17})$$

$$\omega_{ii} = 0.006026R_{D_i} + 0.02096R_{D_i}^2 - 0.001366R_{D_i}^3 \quad (\text{A-18})$$

$$\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \right)' = T_{c_i} \left[0.748 + 0.91\omega_{ii} - \frac{0.4\eta_{ii}}{2+20\omega_{ii}} \right] \quad (\text{A-19})$$

$$\sigma_{ii}' = (2.44 - \omega_{ii}) \left(1.0133 \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A-20})$$

$$\xi = 0 \text{ for } \mu_i < 1.45 \quad (\text{A-21a})$$

或

$$\xi = \frac{1.7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left[\left(2.882 - \frac{1.882\omega_{ii}}{0.03 + \omega_{ii}} \right) T_{c_i} \sigma_{ii}'^6 \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \right)' \right]} \text{ for } \mu_i \geq 1.45 \quad (\text{A-21b})$$

$$c_1 = \frac{16 + 400\omega_{ii}}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (\text{A-22})$$

$$c_2 = \frac{3}{10 + 400\omega_{ii}} \quad (\text{A-23})$$

其中

T_{c_i} = critical temperature of component *i*, K

P_{c_i} = critical pressure of component *i*, bars

R_{D_i} = mean radius of gyration of component *i*, Å

而對於 *i* ≠ *j* 參數 $\frac{\varepsilon_{ij}}{k}$ 、 σ_{ij} 與 ω_{ij} 之算式如下：

$$\frac{\varepsilon_{ij}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right)' (1 + \xi' c_1) \quad (\text{A-24})$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi' c_2) \quad (\text{A-25})$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2} (\omega_{ii} + \omega_{jj}) \quad (\text{A-26})$$

其中

$$\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right)' = 0.7 \left[\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k} \right) \left(\frac{\varepsilon_{jj}}{k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{0.6}{\left[\frac{k}{\varepsilon_{ii}} + \frac{k}{\varepsilon_{jj}} \right]} \quad (\text{A-27})$$

$$\sigma_{ij}' = (\sigma_{ii} \sigma_{jj})^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A-28})$$

$$\xi' = \frac{\mu_i^2 \left(\frac{\varepsilon_{jj}}{k} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{jj}^4}{\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right)' \sigma_{jj}'^6} \quad \text{for } \mu_i \geq 2 \text{ and } \mu_j = 0 \quad (\text{A-29a})$$

或

$$\xi' = \frac{\mu_j^2 \left(\frac{\varepsilon_{kk}}{k} \right)^{\frac{2}{3}} \sigma_{jj}^4}{\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k} \right)' \sigma_{jj}'^6} \quad \text{for } \mu_j \geq 2 \text{ and } \mu_i = 0 \quad (\text{A-29b})$$

或

$$\xi' = 0 \quad \text{for all other values of } \mu_i \text{ and } \mu_j \quad (\text{A-29c})$$

$$c_1' = \frac{16 + 400\omega_{ij}}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (\text{A-30})$$

$$c_2' = \frac{3}{10 + 400\omega_{ij}} \quad (\text{A-31})$$

A.2 化學理論

維里方程式乃合適於敘述無具強締合性或僅具弱締合性的氣體行為，(A-1)式之第二維里係數可直接應用於計算逸壓係數，當混合物中存在強結合作用成份如羧酸，則上述的考慮仍不夠正確，因此可利用化學理論來計算逸壓係數。該理論乃考慮強締合性成分於混合物中之物理交互作用(physical interaction)如氫鍵的形成，會影響各成分的平衡濃度，因此需考慮真實的平衡濃度來計算逸壓係數，如(2-9)式所示。

由(A-3)、(A-6)與(A-7)式計算 B_{ij}^D ，再以(2-11)式求出雙體結合的平衡常數 K_{ij} 。(A-2)、(A-4)與(A-5)式所計算而得的 B_{ij}^F 計算平均混合物中單體和雙體真實的逸壓係數 ϕ_i' 和 ϕ_{ij}' 。假設(1)可以使用路易士逸壓規則計算各真實分子的逸壓係數，和(2)單體 i 和雙體 ii 的第二維里係數為 B_{ii}^F 而雙體的第二維里係數為 B_{ij}^F ，根據這些假設及(2-8)、(2-10)與(2-11)式可得：

$$K_{ij} \equiv \frac{1}{p} \frac{z_{ij}}{z_i z_j} \frac{\exp\left(\frac{B_{ij}^F P}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{B_{ii}^F P}{RT}\right) \exp\left(\frac{B_{jj}^F P}{RT}\right)} = \frac{-B_{ij}^D (2-\delta_{ij})}{RT} \quad (\text{A-32})$$

令

$$C_{ij} = -(2-\delta_{ij}) B_{ij}^D \left\{ \frac{P}{RT} (B_{ii}^F + B_{jj}^F - B_{ij}^F) \right\} \quad (\text{A-33})$$

則將(A-32)式改寫為

$$C_{ij} = \frac{z_{ij}}{z_i z_j} \quad (\text{A-34})$$

由各物質之質量平衡

$$\sum_{i=1}^m y_i = 1 \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^m z_i + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^i z_{ij} = 1$$

和(A-32)式可得成分*i*的莫爾分率 y_i 為

$$y_i = \frac{z_i \left(1 + \sum_{j=1}^i \frac{z_{ij}}{z_i} + \sum_{j=1}^m \frac{z_{ji}}{z_i} \right)}{\left[1 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \left(\sum_{j=1}^k z_{kj} + \sum_{j=k}^m z_{jk} \right) \right]} \quad (\text{A-35})$$

令

$$\lambda_i \equiv \sum_{j=1}^i z_{ij} + \sum_{j=i}^m z_{ji} = z_i \left\{ \sum_{j=1}^i C_{ij} z_j + \sum_{j=i}^m C_{ji} z_j \right\} \quad (\text{A-36})$$

由(A-35)式可得成分*i*之真實莫爾分率 z_i 的疊代方程式之形式如下：

$$z_i^{(r+1)} = \frac{y_i \left\{ 1 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^m \lambda_k^{(r)} \right\}}{\left\{ 1 + \sum_{j=1}^i C_{ij} z_j^{(r)} + \sum_{j=i}^m C_{ji} z_j^{(r)} \right\}} \quad (\text{A-37})$$

其中上標(*r*)表第*r*次疊代，選擇適當的初始猜值，並透過此疊代程序

後，即可獲得成分*i*之真實莫爾分率 z_i ，再由先前計算得到的真實分

子*i*之逸壓係數 ϕ_i^v 與(2-9)式，便可求得具強締合性成分*i*之逸壓係數

ϕ_i^v 。

附錄 B Components' Antoine Parameter

<i>i</i>	水	正丁醇	乳酸正丁酯	乳酸
c_1	66.74124	99.38224	12.33955	218.2822
c_2	-7258.2	-9866.4	-2408.32	-18757
c_3	0	0	-148.75	0
c_4	0	0	0	0
c_5	-7.3037	-11.655	0	-28.816
c_6	4.17E-06	1.08E-17	0	1.30E-05
c_7	2	6	0	2

$$\ln P_i^0 = c_{1i} + \frac{c_{2i}}{T + c_{3i}} + c_{4i}T + c_{5i} \ln T + c_{6i}T^{c_{7i}}$$

附錄 C Objective functions

Data type	Objective function
Vapor-Liquid Equilibrium	$F = \sum_i \left[\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{cal}}{\sigma_{x,ij}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{cal}}{\sigma_{y,ij}} \right)^2 \right]$
Liquid-Liquid Equilibrium	$F = \sum_i \left[\left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{I exp} - x_{ij}^{I cal}}{\sigma_{x^I,ij}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{II exp} - x_{ij}^{II cal}}{\sigma_{x^{II},ij}} \right)^2 \right]$
Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium	$F = \sum_i \left[\left(\frac{P_i^{exp} - P_i^{cal}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{exp} - T_i^{cal}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{I exp} - x_{ij}^{I cal}}{\sigma_{x^I,ij}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{x_{ij}^{II exp} - x_{ij}^{II cal}}{\sigma_{x^{II},ij}} \right)^2 + \sum_j \left(\frac{y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{cal}}{\sigma_{y,ij}} \right)^2 \right]$

i : data point, j : component number

簡歷

姓 名：陳正翰

出 生 地：台南縣

出生年月日：民國 75 年 05 月 06 日

學 歷：東海大學化學工程與材料工程研究所

經 歷：東海大學化學工程學系

