

東海大學化學工程與材料工程所

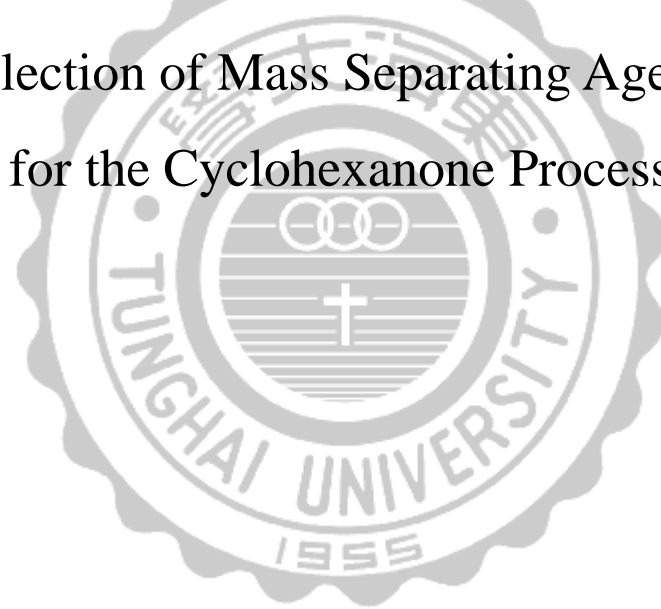
碩士論文

指導教授：程學恆 博士

環己酮製程之質量分離劑篩選

Selection of Mass Separating Agents

for the Cyclohexanone Process



研究生：謝忠諺 撰

中華民國 101 年 6 月

## 摘要

本研究探討環己酮(1)/酚(2)之分離程序，由於環己酮與酚具有二元共沸物，故可添加質量分離劑(mass separating agent, MSA)來打破共沸組成，並以萃取蒸餾或共沸蒸餾方式達到物質分離效果。本研究重點即在質量分離劑之篩選，吾人在篩選之始，先利用熱力學模式，針對 20 種有機溶劑作初步篩選，挑出三種較佳之質量分離劑(丙酮、丁酮、丙醇)，除了上述三種有機溶劑外，接著針對另外兩種鹽類( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ )、兩種離子液體( $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ )及五種相關專利所使用之化學品(TBP、TPP、DPP、TTP、環己醇)等，利用頂空取樣分析之相比比例改變法，來測各分離劑在二元系統中無限稀釋下之選擇率，同時量測在共沸組成下，添加分離劑後相對揮發度之變化，最後挑選出丙酮與 $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$ ，來進行汽液相平衡實驗，並以熱力學模式迴歸結果為依據，進行了製程模擬與最適化，並與專利中使用環丁砜之分離程序作經濟效益之比較，結果顯示丙酮為探討物質中最具經濟效益之質量分離劑。

## Abstracts

Because cyclohexanone/phenol mixture exhibits a binary azeotrope, a third component which is commonly referred to as mass separation agent (MSA) can be added to break the azeotrope and make separation of such a mixture possible via azeotropic distillation or extractive distillation. In this study, we focused on the selection of MSA. First, thermodynamic models were employed to help screen some twenty organic solvents as potential MSA candidates. Three best MSAs were selected, namely propanol, acetone, and butanone.

In addition to the three organic solvents, two salts ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), two ionic solutions ( $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ ), and five other chemicals (TBP, TPP, DPP, TTP and cyclohexanol) covered in prior patents were further assessed and compared in terms of their MSA selectivities at infinite dilution, which were obtained by means of a variable-phase ratio method using headspace gas chromatography. Changes in relative volatility of cyclohexanone to phenol in the presence of these MSAs were also measured at the azeotropic composition.

Based on MSA selectivities and changes in relative volatility, acetone and  $[\text{EMIM}][\text{PF}_6]$  were screened out. Subsequent vapor-liquid equilibrium data for these two MSAs were measured and fitted with thermodynamic models. Separation systems using the two MSAs were simulated and compared against the one using sulfolane as an MSA. Results of economic analysis showed that acetone was the best MSA among the ones considered.

## 誌謝

於求學期間，感謝程學恆老師，謝謝您給予我的幫助，讓我的研究能夠順利完成，並且於研究上能給予我寶貴的意見，讓我能夠學習更多的知識，亦感謝謝樹木老師及黃琦聰老師，謝謝您於課堂中，教授關於蒸餾程序方面之知識，讓我在製程模擬方面能駕輕就熟。

同時感謝淡江大學張煖教授、陳錫仁教授兩位口試委員遠道而來，並提出許多寶貴意見，使得本論文能更加豐富且完整。

感謝東海大學化學工程與材料工程系上的所有老師們及學長姐們，謝謝你們這些日子以來的關懷與幫助。

另外要特別感謝陳正翰學長、張文騰學長及張永長學長在學習過程中，謝謝你們的指導，因為有你們寶貴的經驗，讓我在實驗及模擬過程中之問題能夠迎刃而解；亦感謝同學張鴻崎、學弟林育玄、學妹陳玟羽等人，這幾年來的支持及幫助，彼此相互成長，同時也感謝經濟部及國科會，以及百達、中石化等公司之經費補助，讓我能順利完成實驗。

最後，感謝我在高雄的家人、親戚及眾多朋友，謝謝你們讓我無憂無慮升學，因為有你們的陪伴與關心，讓我在求學過程中能夠一路順遂，並期望能早日歸鄉來拓展事業。在此，將本文獻給我身邊幫助我、陪伴我及鼓勵我的人。

# 目錄

摘要.....	I
Abstrate.....	II
致謝.....	III
目錄.....	IV
表目錄.....	IX
圖目錄.....	XXIII
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.....	3
第二章 文獻回顧.....	4
2.1 環己酮製程.....	4
2.2 物性及環己酮分離程序.....	6
2.2.1 物性.....	6
2.2.2 環己酮製程之探討.....	7
2.2.3 環己酮分離系統之探討.....	8
2.2.4 反應系統之改良.....	10
2.3 質量分離劑介紹.....	12

2.3.1	有機溶劑為質量分離劑.....	12
2.3.2	鹽類為質量分離劑.....	13
2.3.3	離子液體當作質量分離劑.....	15
2.3.4	利用相對揮發度來篩選質量分離劑.....	26
2.4	無限稀釋端之汽液相平衡.....	29
2.4.1	無限稀釋活性係數之定義.....	29
2.4.2	無限稀釋活性係數之測量方法.....	30
2.4.2.1	固定相汽液相層析法.....	31
2.4.2.2	非穩態汽液相層析法.....	32
2.4.2.3	頂空汽液相層析法.....	33
2.4.2.4	液液相層析法.....	33
2.4.2.5	微分沸騰器法.....	34
2.4.2.6	氣提法.....	35
2.4.2.7	Rayleigh 蒸餾法.....	37
2.4.3	無限稀釋活性係數之模式預測.....	38
2.4.3.1	正規溶液理論.....	38
2.4.3.2	UNIFAC 模式預測.....	39
2.4.3.3	UNIFAC-FV 及 modified UNIFAC 模式....	40
2.4.4	無限稀釋活性係數之應用.....	42
2.4.4.1	汽液相平衡之預測.....	42

2.4.4.2 質量分離劑的選擇.....	43
2.4.4.3 廢水中有機揮發物的去除.....	45
2.4.4.4 共沸物存在之預測.....	45
2.5 有限濃度之汽液相平衡.....	48
第三章 實驗方法與步驟.....	51
3.1 實驗藥品.....	51
3.2 分析儀器與條件.....	53
3.3 樣品分析方式.....	55
3.3.1 氣相儀器分析.....	55
3.3.2 定性分析.....	55
3.3.3 定量分析.....	55
3.4 實驗裝置.....	56
3.4.1 動態再循環裝置.....	56
3.4.2 平衡壓力頂空取樣裝置.....	57
3.5 實驗方法.....	61
3.5.1 無限稀釋端汽液相平衡之實驗方法.....	61
3.5.1.1 平衡壓力取樣系統之基本原理.....	61
3.5.2.2 活性係數之量測.....	63
3.5.2.3 無限稀釋端汽液相平衡之實驗方法.....	64

3.6 實驗步驟.....	66
3.6.1 有限濃度汽液相平衡.....	66
3.6.1.1 酚及環己酮共沸系統測試.....	67
3.6.1.2 酚/環己酮/質量分離劑三元成分相平衡.....	68
3.6.2 無限濃度端汽液相平衡之實驗步驟.....	68
第四章 實驗結果.....	72
4.1 校正曲線.....	72
4.2 二元成分混合物汽液相平衡實驗.....	77
4.3 無限稀釋活性係數之量測實驗.....	78
4.3.1 環己酮及酚在有機溶劑內之無限稀釋活性係數... 78	
4.3.2 環己酮(1)/鹽類或離子液體(3)及酚(2)/鹽類或離子 液體(3) .....	144
4.4 質量分離劑對環己酮與酚共沸點之影響實驗.....	177
4.5 添加質量分離劑後之相平衡實驗.....	180
4.5.1 添加丙酮對於環己酮/酚共沸系統之影響.....	181
4.5.2 添加1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸對於環己酮/酚共沸 系統之影響.....	186
第五章 結果討論.....	191
5.1 數據迴歸與檢驗.....	193



5.1.1 迴歸模式.....	193
5.1.2 熱力學一致性檢驗.....	195
5.1.3 環己酮與酚之汽液相平衡實驗數據迴歸.....	196
5.2 質量分離劑之選擇率比較.....	203
5.3 利用NRTL模式來迴歸環己酮/酚/質量分離劑之三成分相平衡實驗結果.....	215
5.4 製程模擬.....	224
5.4.1 純化系統設計.....	224
5.4.2 理論板數與迴流比之關係.....	237
5.5 年度總成本.....	241
5.5.1 蒸餾塔之成本估算.....	242
5.5.2 熱交換器之成本估算.....	248
5.5.3 能源成本之計算.....	253
5.5.4 分離系統之最佳化.....	255
5.5.5 整體經濟評估.....	262
第六章 結論與建議.....	263
參考文獻.....	265
附錄.....	271
簡歷.....	282

## 表目錄

表 2-1	酚、環己酮及環己醇之物性.....	6
表 2-2	常壓下及低壓下之酚、環己醇、環己酮之沸點與共沸點性質.....	6
表 2-3	離子液體(陽離子)種類及其常見物質.....	16
表 2-4	離子液體(陰離子)種類及其常見物質.....	16
表 2-5	離子液體中陰離子之性質及影響比較.....	24
表 2-6	離子液體中陽離子之性質與影響比較.....	24
表 2-7	混合溶液性質之判定.....	46
表 3-1	實驗藥品與分析所用之氣體.....	51
表 3-2	各個試樣系統在氣相層析儀所設定之條件.....	54
表 4-1	校正曲線實驗數據.....	73
表 4-2	環己酮(1)-酚(2)標準曲線擬合結果.....	73
表 4-3	環己酮(1)-酚(2)-丙酮(3)標準曲線擬合結果.....	73
表 4-4	環己酮(1)-酚(2)-離子液體(3)標準曲線擬合結果.....	74
表 4-5	環己酮(1)-酚(2)之汽液相平衡數據.....	77
表 4-6	PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統相平衡數據(160°C) .....	80
表 4-7	PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統相平衡數據(160°C)..	81
表 4-8	PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數(170°C) .....	82

表 4-9	PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)..	83
表 4-10	PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C).....	84
表 4-11	PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)	85
表 4-12	環己酮(1)在丙酮(3)中之稀釋端相平衡數據.....	86
表 4-13	酚(2)在丙酮(3)中之稀釋端相平衡數據.....	86
表 4-14	PRV 方法量測環己酮(1)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C).....	88
表 4-15	PRV 方法量測酚(2)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C).....	89
表 4-16	PRV 方法量測環己酮(1)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C).....	90
表 4-17	PRV 方法量測酚(2)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C).....	91
表 4-18	PRV 方法量測環己酮(1)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C).....	92
表 4-19	PRV 方法量測酚(2)/二丁酮(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C).....	93
表 4-20	環己酮(1)在二丁酮(3)中之稀釋端相平衡數據.....	94

表 4-21	酚(2)在二丁酮(3)中之稀釋端相平衡數據.....	94
表 4-22	PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C).....	96
表 4-23	PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)液系統之相平衡數據(160°C)...	97
表 4-24	PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C).....	98
表 4-25	PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據(170°C) .....	99
表 4-26	PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C) .....	100
表 4-27	PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	101
表 4-28	環己酮(1)在丙醇(3)中之稀釋端相平衡數據.....	102
表 4-29	酚(2)在丙醇(3)中之稀釋端相平衡數據.....	102
表 4-30	PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C) .....	104
表 4-31	PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據(160°C) .....	105
表 4-32	PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C).....	106
表 4-33	PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據	

	(170°C).....	107
表 4-34	PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C) .....	108
表 4-35	PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C).....	109
表 4-36	環己酮(1)在環己醇(3)中之稀釋端相平衡據.....	110
表 4-37	酚(2)在環己醇(3)中之稀釋端相平衡據.....	110
表 4-38	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡 數據(160°C) .....	112
表 4-39	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C) .....	113
表 4-40	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡 數據(170°C) .....	114
表 4-41	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C) .....	115
表 4-42	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡 數據(180°C).....	116
表 4-43	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C) .....	117

表 4-44	環己酮(1)在磷酸三丁酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	118
表 4-45	酚(2)在磷酸三丁酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	118
表 4-46	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡 數據(160°C) .....	120
表 4-47	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C) .....	121
表 4-48	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡 數據(170°C) .....	122
表 4-49	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C) .....	123
表 4-50	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡 數據(180°C) .....	124
表 4-51	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C) .....	125
表 4-52	環己酮(1)在磷酸三苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	126
表 4-53	酚(2)在磷酸三苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	126
表 4-54	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相 平衡數據(160°C) .....	128
表 4-55	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相平衡	

	數據(160°C) .....	129
表 4-56	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相 平衡數據(170°C) .....	130
表 4-57	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相平衡 數據(170°C) .....	131
表 4-58	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相 平衡數據(180°C) .....	132
表 4-59	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之相平衡 數據(180°C) .....	133
表 4-60	環己酮(1)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據.	134
表 4-61	酚(2)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	135
表 4-62	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相 平衡數據(160°C) .....	136
表 4-63	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相平衡 數據(160°C) .....	137
表 4-64	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相 平衡數據(170°C) .....	138
表 4-65	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相平衡 數據(170°C) .....	139

表 4-66	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	140
表 4-67	PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	141
表 4-68	環己酮(1)在磷酸三甲苯基酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	142
表 4-69	酚(2)在磷酸三甲苯基酯(3)中之稀釋端相平衡數據.....	142
表 4-70	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(160°C) .....	145
表 4-71	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(160°C) .....	146
表 4-72	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(170°C) .....	147
表 4-73	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(170°C) .....	148
表 4-74	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(180°C).....	149
表 4-75	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	150
表 4-76	環己酮(1)在磷酸二氫鈉(3)中之稀釋端相平衡數據.....	151



表 4-77	酚(2)在磷酸二氫鈉(3)中之稀釋端相平衡數據.....	151
表 4-78	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡 數據(160°C).....	153
表 4-79	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據 (160°C) .....	154
表 4-80	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡 數據(170°C) .....	155
表 4-81	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據 (170°C) .....	156
表 4-82	PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡 數據(180°C) .....	157
表 4-83	PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據 (180°C) .....	158
表 4-84	環己酮(1)在磷酸二氫銨(3)中之稀釋端相平衡數據.....	159
表 4-85	酚(2)在磷酸二氫銨(3)中之稀釋端相平衡數據.....	159
表 4-86	PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶 液系統之相平衡數據(160°C) .....	161
表 4-87	PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系 統之相平衡數據(160°C) .....	162

表 4-88	PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(170°C) .....	163
表 4-89	PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(170°C).....	164
表 4-90	PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	165
表 4-91	PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(180°C) .....	166
表 4-92	環己酮(1)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之稀釋端相平衡數據.....	167
表 4-93	酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之稀釋端相平衡數據.....	167
表 4-94	PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(160°C) .....	169
表 4-95	PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(160°C) .....	170
表 4-96	PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統之相平衡數據(170°C) .....	171
表 4-97	PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統	

	之相平衡數據(170°C) .....	172
表 4-98	PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液 系統之相平衡數據(180°C) .....	173
表 4-99	PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統 之相平衡數據(180°C).....	174
表 4-100	環己酮(1)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之稀釋端相平 衡數據.....	175
表 4-101	酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之稀釋端相平衡 數據.....	175
表 4-102	環己酮(1)/酚(2)添加質量分離劑之汽液相平衡組成 (P=1 atm) .....	178
表 4-103	環己酮(1)/酚(2)添加質量分離劑之相對揮發度(1 atm)...	179
表 4-104	添加 6%丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡實驗結果.....	182
表 4-105	添加 12%丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡實驗結果...	182
表 4-106	添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2) 汽液相平衡實驗結果.....	187
表 4-107	添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2) 汽液相平衡實驗結果.....	187
表 5-1	實驗值、模擬值與文獻上所述共沸情況之比較.....	197
表 5-2	環己酮(1)/酚(2)系統之實驗數據與利用UNIQUAC模式所關	

	連之汽液相平衡數據.....	198
表 5-3	環己酮(1)/酚(2)系統之實驗數據與利用NRTL模式所關連之 汽液相平衡數據.....	199
表 5-4	環己酮(1)與酚(2)汽液相平衡之二元成分交互作用參數....	200
表 5-5	環己酮(1)與酚(2)之延展安東尼方程式.....	200
表 5-6	熱力學一致性驗.....	200
表 5-7	利用熱力學模式來估算環己酮(1)/質量分離劑(3)與酚(2)/質 量分離劑(3)無限稀式活性系數及選擇率 $S_{12}^{\infty}$ (168.5°C).....	204
表 5-8	環己酮(1)與酚(2)在160°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率 結果比較表(添加有機劑).....	207
表 5-9	環己酮(1)與酚(2)在170°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇 率結果比較表(添加有機溶劑).....	208
表 5-10	環己酮(1)與酚(2)在180°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇 率結果比較表(添加有機劑).....	209
表 5-11	環己酮(1)與酚(2)在160°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇 率結果比較表(添加鹽類或離子液體).....	210
表 5-12	環己酮(1)與酚(2)在170°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇 率結果比較表(添加鹽類或離子液體).....	211
表 5-13	環己酮(1)與酚(2)在180°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇	

	率結果比較表(添加鹽類或離子液體).....	212
表 5-14	環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)系統之實驗數據利用NRTL模式所 關連之汽液相平衡數據.....	216
表 5-15	環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)系統之實驗數據與利用NRTL模式 所關連之誤差值.....	217
表 5-16	環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)汽液相平衡之NRTL二元交互作用 參數及模式預測偏差.....	219
表 5-17	環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)系統 之實驗數據利用 NRTL 模式所關連之汽液相平衡數據....	220
表 5-18	環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)系統 之實驗數據與利用NRTL模式所關連之誤差值.....	221
表 5-19	環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基六氟磷酸汽液相平衡之 NRTL二元交互作用參數.....	223
表 5-20	設備編號及名稱.....	226
表 5-21	T1 塔之設定條件及模擬結果.....	226
表 5-22	T2 塔之設定條件及模擬結果.....	227
表 5-23	設備編號及名稱.....	230
表 5-24	T3 塔之設定條件及模擬結果.....	230
表 5-25	T4 塔之設定條件及模擬結果.....	231

表 5-26	設備編號及名稱.....	234
表 5-27	T5 塔之設定條件及模擬結果.....	234
表 5-28	T6 塔之設定條件及模擬結果.....	235
表 5-29	Scheme 1 之蒸餾塔 T1 理論板數對於與迴流比之關係...	237
表 5-30	Scheme 1 之蒸餾塔 T2 理論板數對於與迴流比之關係...	237
表 5-31	Scheme 2 之蒸餾塔 T3 理論板數對於與迴流比之關係...	239
表 5-32	Scheme 2 之蒸餾塔 T4 理論板數對於與迴流比之關係...	239
表 5-33	經濟評估參考之數據表.....	241
表 5-34	設備成本所需計算之單元數.....	242
表 5-35	Aspen plus 模擬蒸餾塔之基本規格.....	243
表 5-36	蒸餾塔之設備成本(外殼與塔板).....	247
表 5-37	冷凝器之設備參數.....	251
表 5-38	再沸器之設備參數.....	252
表 5-39	各熱交換器之類型及其規格與成本.....	253
表 5-40	分離程序之耗能比較.....	254
表 5-41	所需冷凝水及中壓蒸氣或高壓蒸氣之花費表.....	254
表 5-42	Scheme 1 蒸餾塔 T1 中迴流比對於年度總成本之關係.....	257
表 5-43	Scheme 1 蒸餾塔 T2 中迴流比對於年度總成本之關係.....	257
表 5-44	Scheme 2 蒸餾塔 T3 中迴流比對於年度總成本之關係.....	257

表 5-45	Scheme 2 蒸餾塔 T4 中迴流比對於年度總成本之關係.....	257
表 5-46	Scheme 1 之質量分離劑循環量對於年度總成本之關係..	260
表 5-47	Scheme 2 之質量分離劑循環量對於年度總成本之關係...	260
表 5-48	總年度成本表.....	262
表 A-1	各物質物性.....	271
表 A-2	[EMIM][PF <sub>6</sub> ]個官能基之 Joback 數值.....	272
表 A-3	1-乙基-3-甲基六氟磷酸蒸氣壓.....	275
表 A-4	1-乙基-3-甲基六氟磷酸之 Antoine 參數.....	275
表 A-5	實驗物質之 Antoine 參數.....	275
表 B-1	環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之文獻數據.....	276
表 B-2	環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之實驗數據利用 NRTL 模式所 關連之汽液相平衡數據.....	277
表 B-3	環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之實驗數據與利用 NRTL 模式 所關連之誤差值.....	277
表 B-4	環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)汽液相平衡之 NRTL 二元交互作用 參數及模式預測偏差.....	278

## 圖目錄

圖 1-1	環己酮之製備方法.....	2
圖 1-2	RCM之蒸餾邊界.....	3
圖 2-1	添加 Rh/C 後酚的轉化率與對環己酮之選擇率.....	5
圖 2-2	添加 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 後酚的轉化率與對環己酮之選擇率.....	5
圖 2-3	在不同溫度下氫與酚之比例對於選擇率之關係.....	7
圖 2-4	環己酮之製程及分離流程.....	8
圖 2-5	在 0.1 大氣壓下的酚/環己醇/環己酮混合物之 RCM 圖.....	9
圖 2-6	直接序列法之液相分離系統.....	10
圖 2-7	非直接序列法之液相分離系統.....	10
圖 2-8	離子熔液陽離子基團之配位圖.....	17
圖 2-9	[EMIM][PF <sub>6</sub> ]-之分子晶體結構模型.....	18
圖 2-10	[EMIM][F(HF) <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> 之結構圖.....	19
圖 2-11	有機溶劑在[bmim][PF <sub>6</sub> ]-H <sub>2</sub> O及1-Octanol-H <sub>2</sub> O系統中分配 係數之比較.....	20
圖 2-12	五種不同之離子液體下，對正己烷/1-己烯選擇率之影響..	22
圖 2-13	在 60% 苯乙烯/40% 乙苯系統中添加 8 種不同之離子液體及 環丁砜後，其選擇率對回流比之影響.....	25



圖 2-14	二成分系統(A與B)之汽液相平衡.....	27
圖 2-15	靜態相平衡裝置圖.....	49
圖 2-16	流動式相平衡裝置圖.....	50
圖 3-1	動態再循環式相平衡裝置.....	57
圖 3-2	平衡壓力頂空取樣實驗裝置示意圖.....	59
圖 3-3	平衡壓力轉移系統：(A)平衡，(B)加壓，(C)樣品轉移.....	60
圖 3-4	平衡系統-樣品瓶.....	61
圖 4-1	二元成分環己酮(1)-酚(2)檢量線.....	74
圖 4-2	三元成分環己酮(1)酚(2)丙酮(3)檢量線(計算環己酮分率用) .....	75
圖 4-3	三元成份環己酮(1)酚(2)丙酮(3)檢量線(計算酚分率用).....	75
圖 4-4	三元成分環己酮(1)酚(2)離子液體(3)檢量線(計算環己酮分 率用).....	76
圖 4-5	三元成分環己酮(1)酚(2)離子液體(3)檢量線(計算酚分率用) .....	76
圖 4-6	環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	80
圖 4-7	酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	81
圖 4-8	環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	82
圖 4-9	酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	83
圖 4-10	環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 180°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	84

圖 4-11 酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	85
圖 4-12 環己酮(1)在丙酮(3)中之無限稀釋活性系數 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	87
圖 4-13 酚(2)在丙酮(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	87
圖 4-14 環己酮(1)/丁酮(2)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	88
圖 4-15 酚(1)/丁酮(2)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	89
圖 4-16 環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	90
圖 4-17 酚(2)/丁酮(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	91
圖 4-18 環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	92
圖 4-19 酚(2)/丁酮(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	93
圖 4-20 環己酮(1)在丁酮(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	95
圖 4-21 酚(2)在丁酮(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	95
圖 4-22 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	96
圖 4-23 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	97
圖 4-24 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	98
圖 4-25 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	99
圖 4-26 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	100
圖 4-27 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	101

圖 4-28 環己酮(1)在丙醇(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	103
圖 4-29 酚(2)在丙醇(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	103
圖 4-30 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	104
圖 4-31 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	105
圖 4-32 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 $170^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	106
圖 4-33 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 $170^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	107
圖 4-34 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 $180^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	108
圖 4-35 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 $180^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	109
圖 4-36 環己酮(1)在環己醇(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	111
圖 4-37 酚(2)在環己醇(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	111
圖 4-38 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	112
圖 4-39 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	113

圖 4-40 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	114
圖 4-41 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	115
圖 4-42 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	116
圖 4-43 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	117
圖 4-44 環己酮(1)在磷酸三丁酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	119
圖 4-45 酚(2)在磷酸三丁酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	119
圖 4-46 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	120
圖 4-47 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	122
圖 4-48 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	122
圖 4-49 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	123
圖 4-50 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	

係.....	124
圖 4-51 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係 .....	125
圖 4-52 環己酮(1)在磷酸三苯酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	127
圖 4-53 酚(2)在磷酸三苯酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	127
圖 4-54 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	128
圖 4-55 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 160°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	129
圖 4-56 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	130
圖 4-57 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 170°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	131
圖 4-58 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	132
圖 4-59 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 180°C 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	133
圖 4-60 環己酮(1)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之無限稀釋活性系之	

$\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	135
圖 4-61 酚(2)在磷酸二苯基酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	135
圖 4-62 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	136
圖 4-63 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $160^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	137
圖 4-64 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $170^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	138
圖 4-65 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $170^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	139
圖 4-66 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $180^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	140
圖 4-67 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 $180^\circ\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關 係.....	141
圖 4-68 環己酮(1)在磷酸三甲苯基酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	143
圖 4-69 酚(2)在磷酸三甲苯基酯(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	143

圖 4-70 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	145
圖 4-71 酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	146
圖 4-72 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	147
圖 4-73 酚(1)/磷酸二氫鈉(2)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	148
圖 4-74 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 180°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	149
圖 4-75 酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 180°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	150
圖 4-76 環己酮(1)在磷酸二氫鈉(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 1/T 關係.....	152
圖 4-77 酚(2)在磷酸二氫鈉(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 1/T 關係.....	152
圖 4-78 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	153
圖 4-79 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	154
圖 4-80 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	

係.....	155
圖 4-81 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係 .....	156
圖 4-82 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 180°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係 .....	157
圖 4-83 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 180°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係 .....	158
圖 4-84 環己酮(1)在磷酸二氫銨(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 1/T 關係.....	160
圖 4-85 酚(2)在磷酸二氫銨(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 1/T 關係.....	160
圖 4-86 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	161
圖 4-87 酚(2)/ 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 160°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	162
圖 4-88 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	163
圖 4-89 酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與 $\beta$ 之關係.....	164
圖 4-90 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 180°C	



下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	165
圖 4-91 酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $180^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	166
圖 4-92 環己酮(1)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋 活係數之 $\ln\gamma_1^{\infty}$ 與 $1/T$ 關係.....	168
圖 4-93 酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活 係數之 $\ln\gamma_1^{\infty}$ 與 $1/T$ 關係.....	168
圖 4-94 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $160^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	169
圖 4-95 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $160^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	170
圖 4-96 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $170^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	171
圖 4-97 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $170^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	172
圖 4-98 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $180^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	173
圖 4-99 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統在 $180^{\circ}\text{C}$ 下 $1/A$ 與 $\beta$ 之關係.....	174

圖 4-100	環己酮(1)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	176
圖 4-101	酚(2)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活性系數之 $\ln\gamma_1^\infty$ 與 $1/T$ 關係.....	176
圖 4-102	添加 6% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖.....	183
圖 4-103	添加 6% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 T-X-Y 圖..	183
圖 4-104	添加 12% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖...	184
圖 4-105	添加 12% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 T-X-Y 圖.....	184
圖 4-106	添加不同量之丙酮對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響( $Y_1-X_1$ 圖)( $P=1\text{atm}$ ).....	185
圖 4-107	添加不同量之丙酮對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響( $T-Y_1-X_1$ 圖)( $P=1\text{atm}$ ).....	185
圖 4-108	添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖.....	188
圖 4-109	添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 T-X-Y 圖.....	188
圖 4-110	添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖.....	189
圖 4-111	添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽	

液相平衡之 T-X-Y 圖.....	189
圖 4-112 添加不同量之[EMIM][PF <sub>6</sub> ]對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響(Y <sub>1</sub> -X <sub>1</sub> 圖)(P=1atm).....	190
圖 4-113 添加不同量之[EMIM][PF <sub>6</sub> ]對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響(T-X <sub>1</sub> -Y <sub>1</sub> 圖)(P=1atm).....	190
圖 5-1 質量分離劑篩選流程圖.....	192
圖 5-2 環己酮(1)與酚(2)實驗數據之熱力學一致性檢驗.....	200
圖 5-3 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統之實驗數據及利用UNIQUAC模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線.....	201
圖 5-4 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統之實驗數據及利用NRTL模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線.....	201
圖 5-5 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統T-X-Y之實驗數據及利用UNIQUAC 模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線..	202
圖 5-6 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統T-X-Y之實驗數據及利用NRTL 模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線.....	202
圖 5-7 在添加不同種類之MSA下之選擇率比較.....	205
圖 5-8 對加入八種不同之質量分離劑-溫度對環己酮(1)與酚(2)二元系統選擇率之影響.....	210
圖 5-9 對加入四種不同之質量分離劑-溫度對環己酮(1)與酚(2)二元	

系統選擇率之影響.....	212
圖 5-10 環己酮/酚/丙酮之殘餘曲線圖.....	219
圖 5-11 環己酮/酚/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之殘餘曲線圖 .....	223
圖 5-12 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)之逆向萃取蒸餾流程圖.....	225
圖 5-13 環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之萃 取蒸餾流程圖.....	229
圖 5-14 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)之萃取蒸餾設計圖.....	233
圖 5-15 蒸餾塔 T1 理論板數對於與迴流比之關係.....	238
圖 5-16 蒸餾塔 T2 理論板數對於與迴流比之關係.....	238
圖 5-17 蒸餾塔 T3 理論板數對於與迴流比之關係.....	239
圖 5-18 蒸餾塔 T4 理論板數對於與迴流比之關係.....	240
圖 5-19 Scheme 1 蒸餾塔 T1 之迴流比與各項成本之關係.....	258
圖 5-20 Scheme 1 蒸餾塔 T2 之迴流比與各項成本之關係.....	258
圖 5-21 Scheme 2 蒸餾塔 T3 之板數與各項成本之關係.....	259
圖 5-22 Scheme 2 蒸餾塔 T4 之板數與各項成本之關係.....	259
圖 5-23 Scheme 1 質量分離劑循環量與各項成本之關係.....	261
圖 5-24 Scheme 2 質量分離劑循環量與各項成本之關係.....	261
圖 B-1 環己酮/酚/環丁砜之殘餘曲線.....	278
圖 D-1 Scheme 1 之 T1 塔頂冷凝器冷凝曲線.....	281

圖 D-2 Scheme 2 之 T1 塔底再沸器加熱曲線.....281



# 第一章 緒論

## 1-1 前言

在分離程序的開發與設計過程中，汽液相平衡的資料常扮演著重要的角色，其中稀釋端的汽液相平衡數據比有限濃度端的汽液相平衡數據更具有廣泛的應用性，吾人可利用稀釋端的汽液相平衡數據來預測整個濃度的相平衡，對於一些近沸物及共沸物之蒸餾、萃取、汽提或是高純度規格化學品(純度要求高於 99%)之分離等程序開發或設計具有可觀的助益。

在化工製程中經常遭遇近沸或共沸混合物純化分離的問題，而一般難分離的近沸物常指的是相對揮發度極接近於一( $0.95 < \alpha < 1.05$ )的混合物，用平常的蒸餾方式來分離此系統變得很不經濟，若經由質量分離劑(mass separating agents, MSAs)的加入，而改變系統成分之活性係數，而使得原系統成分之有效蒸汽壓改變，進而使得相對揮發度變化，此即萃取蒸餾(extractive distillation)與共沸蒸餾(azeotrope distillation)程序的理論基礎。

## 1-2 研究動機

環己酮(cyclohexanone)對於工業製程上佔有很重要的地位，它可用來生產己內醯胺(caprolactam)、己二酸(adipic acid)原料，此二化學品為製造耐倫 6 及耐倫 66 之重要原料，而在市面上販售的修正液及

廣告墨水，其原料也出自於環己酮。此外，在半導體運用上，環己酮和氯苯及氯仿混合溶劑可以製造藍光高分子發光二極體，所以環己酮算是運用非常廣泛且重要的有機溶劑。而目前工業上製造環己酮有以下兩種途徑：

(1) 將酚氫化後所得的環己醇，再經由脫氫反應得到環己酮。

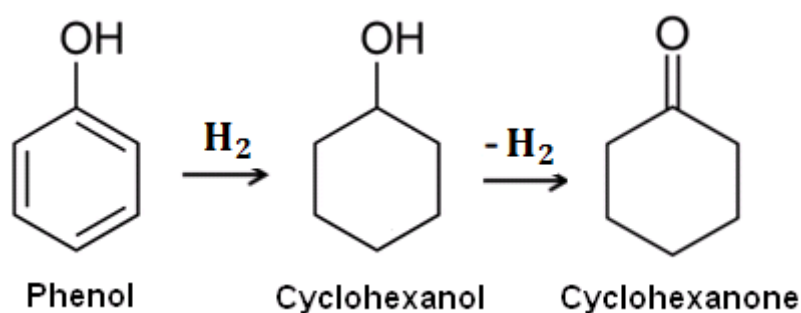


圖1-1 環己酮之製備方法

(2) 將苯氫化得環己烷之後，再將其氧化成環己醇及少量環己酮，環己醇再經由脫氫反應最後得環己酮。

本研究是以第一個反應途徑當作基礎，利用酚為進料，加入Rh/C(金屬Rh為擔體上之活性金屬，非金屬碳為擔體)當作觸媒，在高壓的二氧化碳的氣體下氫化成環己醇及環己酮，之後再將環己醇氫化成環己酮(Fujita, 2010)，但離開反應器之產物中主要有酚/環己醇/環己酮三種物質，所以必須利用分離器來分離這三項物質，其中環己酮為主要產物，需要從酚與環己醇中分離出來，從文獻中(Dimian, 2008)得知環己酮/酚二元成分系統具最高共沸點(溫度為185°C、共沸組成之環己酮莫爾分率為0.245)，故無法由傳統蒸餾分離來獲得高純度的

環己酮與酚。為了獲得高純度的環己酮與酚，本研究乃探討以加入MSA來打破共沸點或者是跨越蒸餾邊界(圖1-2)來達到目的，其中探討之質量分離劑包括有機溶劑、鹽類及離子液體等。

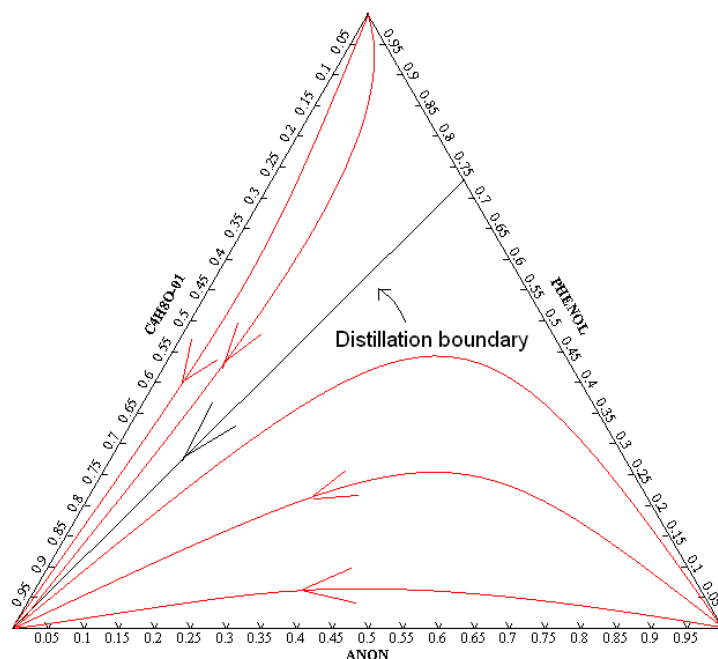


圖1-2 RCM之蒸餾邊界

### 1-3 論文組織及架構

本論文的內容主要分為六章，第一章為緒論部份，針對本研究之緣起作一說明；第二章則是文獻回顧，針對MSA篩選與無限稀釋活性係數作一倍景介紹；第三章則涵蓋本研究之實驗方法與步驟，並且詳細介紹了實驗裝置；第四章為實驗結果，歸納整理了實驗所得之數據；第五章則分析了實驗數據並進行分離程序之模擬，並評估與比較其製程成本；第六章則為結論及建議部分，為本研究之總結，以及針對未來值得探討的方向提出建議。



## 第二章 文獻回顧

### 2.1 環己酮之製程

全球每年總共生產約 1.2 億噸的環己酮，而環己酮可用來製造環己酮肟，它是用來製造耐綸 6 和耐綸 66 的原料，其製造方法是將酚經由觸媒氫化成環己醇後，再將環己醇進一步來脫氫成環己酮，這種製程方法早在三十年前 Du Pont 公司就已經開始著手，目的是用來製造尼龍纖維；而另一種方法是將苯氫化成環己烷之後，再將其氧化成環己醇及少量的環己酮，最後利用環己醇經由脫氫反應成主要產物環己酮。利用酚來製造環己酮所用的觸媒為 Pd/SiO<sub>2</sub>、Pd/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Pd/AC、Pd/graphite、Pd membrane(Dimian, 2008)，經實驗發現效果最佳乃是 Pd membrane，其轉化率及選擇率分別為 75% 及 90%；此外亦有學者也提出利用 Rh/C、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作為觸媒來將酚直接氫化為環己酮(Fujita, 2010)，如圖 2-1 及 2-2，顯示了轉化率與選擇率的關係；更早之前也有學者將合金(將兩種以上之金屬元素合成)作為載體觸媒，如 Pt-Cr/C、Pt-V/C、Pt-Zr/C 來進行實驗研究(Srinivas, 1994)，迄今有關觸媒對酚氫化成環己酮之研究不勝枚舉，而工業應用上，在氫化反應後仍須將酚、環己醇以及環己酮加以分離，來達成產物純化之目的，下一節將介紹三種物質之物性及分離程序。

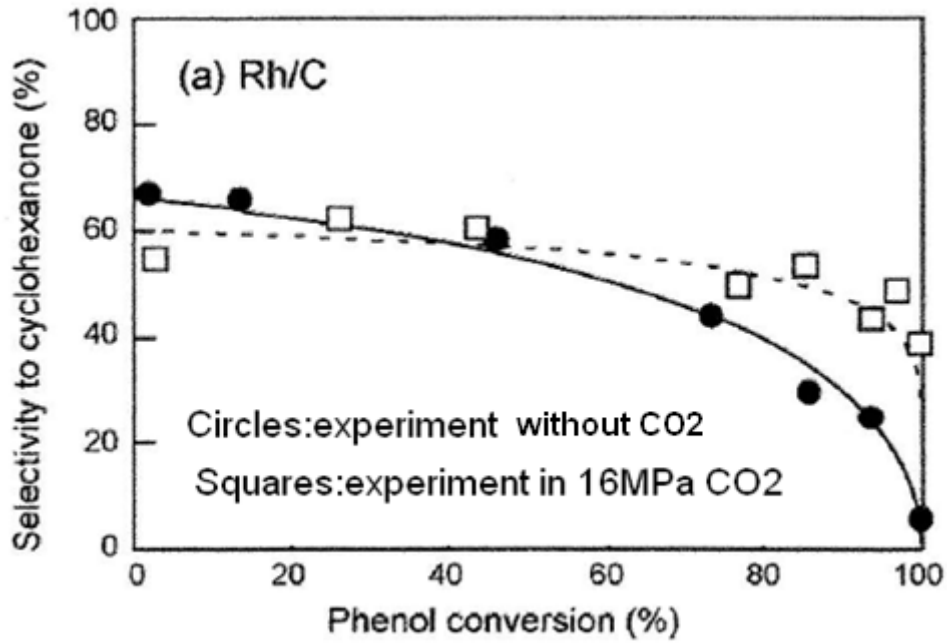


圖 2-1 添加 Rh/C 後酚的轉化率與對環己酮之選擇率(Fujita, 2010)

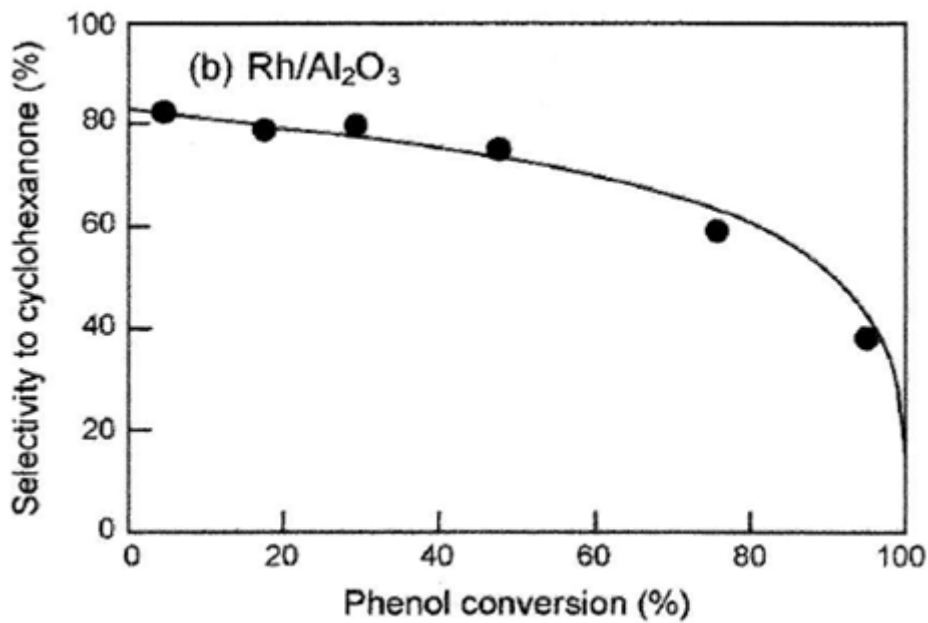


圖 2-2 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 後酚的轉化率與對環己酮之選擇率(Fujita, 2010)

在圖 2-1 中比較在無 CO<sub>2</sub> 之環境與在 16MPa 之 CO<sub>2</sub> 下，發現後者在轉化率較高時對環己酮之選擇率提升；在圖 2-2 則顯示在無 CO<sub>2</sub> 之環境下添加 Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比添加 Rh/C 會有較高之選擇率。

## 2.2 物性及環己酮分離程序

### 2.2.1 物性

在環己酮分離程序方面，需要處理主要含有酚/環己醇/環己酮之反應產物，這三個成分之純成份性質及共沸物資料摘要再表 2-1 及表 2-2 中，其中表 2-2 可得知在常壓(P=1 atm)及低壓(P=0.1 atm)下有酚/環己醇及酚/環己酮等二元成分之共沸物，此外在表 2-1 也可得知環己醇、環己酮及酚之基本物性。

表 2-1 酚、環己酮及環己醇之物性

	酚	環己酮	環己醇
分子量	94.11	98.15	111.6
熔點, °C	40.9	-47	25.15
常壓沸點, °C	181.9	155.4	160.8
液體密度, g/L	0.933	0.9493	0.9455
水中溶解度, g/100g	Large	3.6	9.0
蒸發熱, kJ/mol	46.18	45.51	44.92

表 2-2 常壓下及低壓下之酚、環己醇、環己酮之沸點與共沸點性質

(Linnhoff, 1994)

沸點與共沸點(°C)	1atm	0.1atm
環己酮	155.4°C	83.8°C
環己醇	160.8°C	99.2°C
酚	181.9°C	114.1°C
環己酮/酚共沸溫度、組成	185.0°C (0.245mol 環己酮)	119.1(0.250mol 環己酮)
環己醇/酚共沸溫度、組成	184.8°C (0.230mol 環己醇)	116.5(0.245mol 環己醇)

## 2.2.2 環己酮製程之探討

工業製程通常是以酚作為進料，然後添加觸媒，而觸媒通常乃選擇  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、silica gel、active carbon 作為擔體，而將第八類金屬(Pd、Rh)作為擔體上的活性金屬，若使用 Pd/membrane 作為觸媒，其轉化率及選擇率可分別達到 75%及 90%。首先反應一開始，酚在反應器內具有氫氣之環境下先氫化成環己酮，而觸媒之種類、氫氣與酚的比例、反應器之溫度皆會影響選擇率，如圖 2-3 顯示，在 220°C 下，酚從氫氣與酚的比例為 3.5 降至 1.5 時有較高之選擇率。

在氫化反應器內，酚會轉化為之環己酮，而環己酮會繼續氫化成環己醇，在文獻中藉由  $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  觸媒之添加可將反應器內所生成 85%環己醇之脫氫成環己酮(Dimian 2008)，最後，反應器內的反應物及生成物將送至蒸餾塔進行分離程序如圖 2-4。

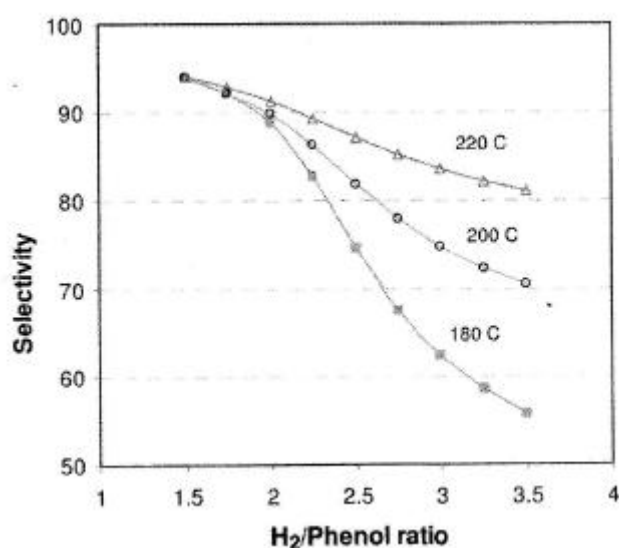


圖 2-3 在不同溫度下氫與酚之比例對於選擇率之關係

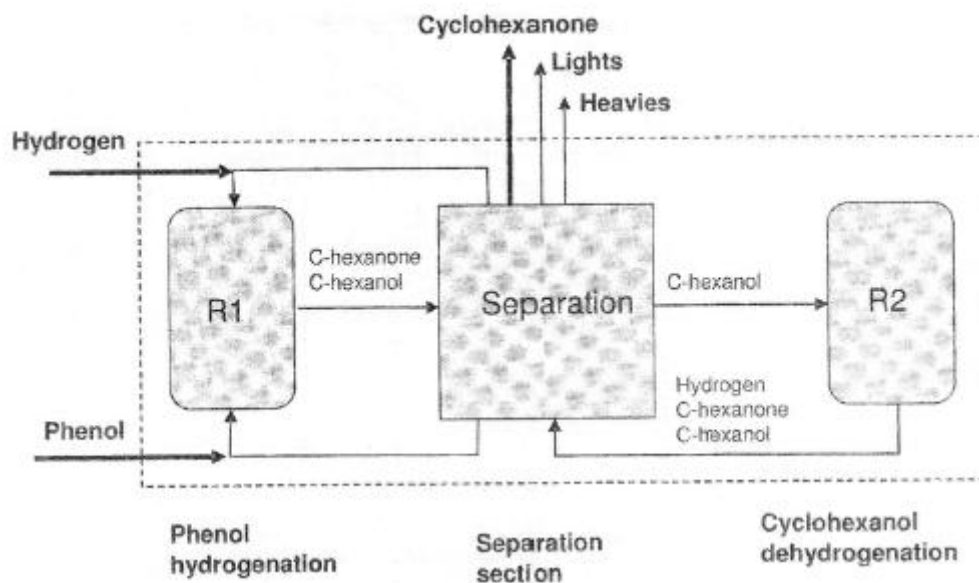


圖 2-4 環己酮之製程及分離流程

### 2.2.3 環己酮分離系統之探討

反應物酚在經過反應器後，除了低沸物及高沸物之外，主要生成了環己醇、環己酮、殘餘未反應掉的酚後，再經過流體輸送至分餾塔，開啟了蒸餾序列。吾人可利用其中三成分(酚、環己醇、環己酮)之殘餘曲線圖(residue curve map, RCM)來了解 0.1 大氣壓下之酚/環己醇及酚/環己酮之共沸溫度及組成，可見於圖 2-5(Dimian et al., 2008)。

接下來將介紹兩種蒸餾方式：

(a)直接蒸餾序列:如圖 2-6(Dimian et al., 2008)所示，在反應後所得到的環己醇與環己酮(產物)及未反應完全之酚(反應物)送至 C-1 塔後，在該塔內之塔頂先初步蒸餾出低沸點物，而塔底酚、環己醇、環己酮產物將流入 C-2 塔中，在 C-2 塔頂可獲得環己酮之產物，剩餘的酚與

環己醇從 C-2 塔底流出後，直接流入 C-3 塔內，再進行蒸餾，在 C-3 之塔頂移除部分環己醇，而塔底產物繼續流入 C-4 塔內進行最終階段之蒸餾步驟，及在塔底除去重沸物，而在塔頂會得到酚/環己醇之共沸物，將迴流至反應器。

(b)非直接序列:如圖 2-7 所示之一非直接序列(Dimian et al. ,2008)，在反應段所得到的產物在送至 C-1 塔後，移除了輕沸物，而塔底產物將流入 C-2 塔，在該塔塔頂會移除環己酮及部分環己醇後，直接流入 C-3 塔內，將環己酮與環己醇分離，而在 C-2 塔底產物在送入 C-4 塔後，在 C-4 塔內的酚與環己醇之共沸物可在該塔塔頂移除，該共沸物可迴流至反應器。實際上，此僅為非直接序列之一種(如圖 2-7)，尚有其它可能之序列，吾人需要進行模擬分析，方可獲得最佳之分離程序。

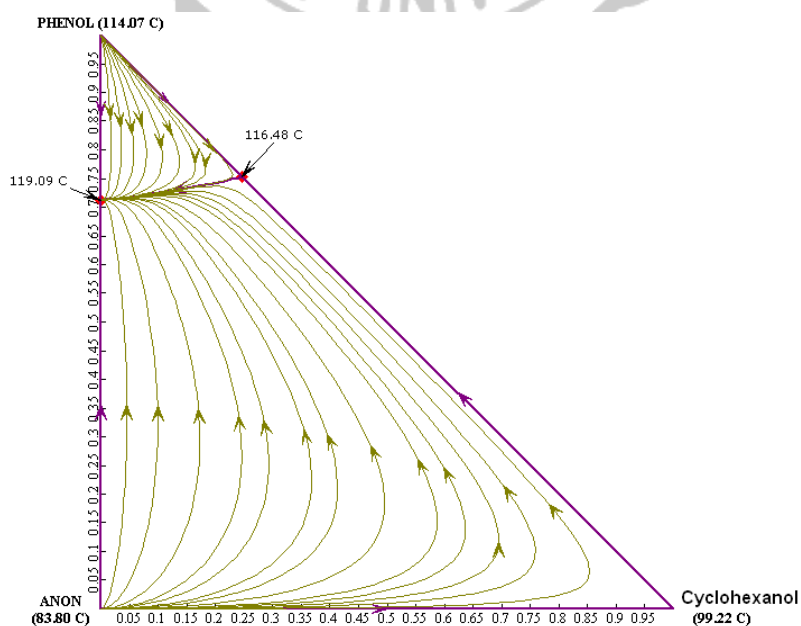


圖 2-5 在 0.1 大氣壓下的酚/環己醇/環己酮混合物之 RCM 圖

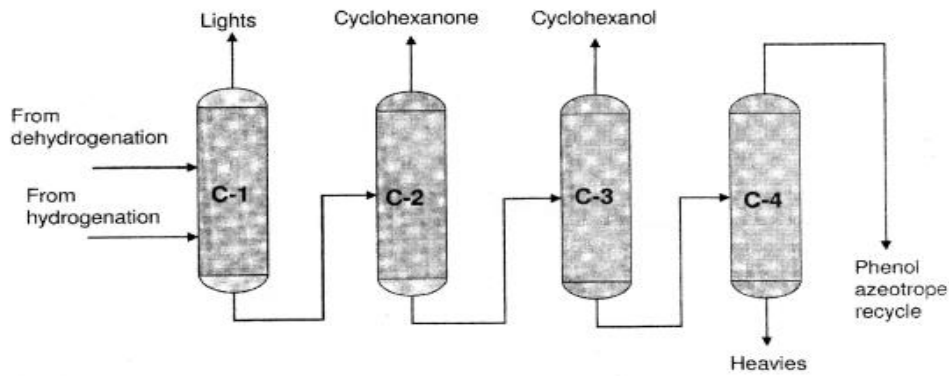


圖 2-6 直接序列法之液相分離系統

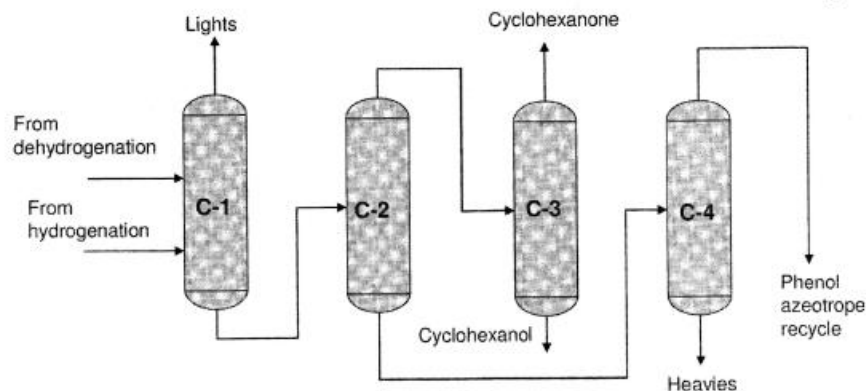


圖 2-7 非直接序列法之液相分離系統

## 2.2.4 反應系統之改良

近年來在反應系統方面，對於添加 Pd-Lewis Acid 觸媒來氫化酚的反應，有長足的進展(Lei et al., 2009)，而其與之前 2.1 節所提到之觸媒相比，其乃以 Pd 作為觸媒載體，另外分別添加了  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{InCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_3$  四種路易斯酸(Lewis Acid)作為 Pd-Lewis Acid 雙載體觸媒，相較於未添加 Lewis Acid 之反應，其優點如下：

- (a) 反應最高溫度只需要  $100^\circ\text{C}$ ，而通入之  $\text{H}_2$  壓力只需要 1MPa。
- (b) 酚轉化率高於 95%，而選擇率則高於 99.9%。

Huizhen 更發現在反應系統中通入  $\text{CO}_2$  作為反應溶劑來取代有

機溶劑，不但可以減少反應所需時間，更可以減少有機溶劑之污染，實驗結果發現如添加 Pd-AlCl<sub>3</sub>/C 作為觸媒，H<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 之總壓為 7MPa 下經 1.7 小時後，酚轉化率可高達 99%，而選擇率則為 99.9%，幾乎無環己醇之產生，如此一來不但可以降低分離程序之難度，並能達到節能及降低設備成本之要求。





## 2.3 質量分離劑的種類及介紹

在化工分離程序上，質量分離劑的選擇扮演非常重要的角色，一個有效的質量分離劑的添加可以改變原本二元成分的相對揮發度，進而使難分離的物質變的比較容易分離，本研究著重於質量分離劑的篩選，目的是為了選出一個最佳質量分離劑，如此一來，不但可以節省製程時間及製程能源消耗，更能節省設備成本及達到最小回流比，下列四項為篩選質量分離劑時，所應該遵循的條件(Kossack et al., 2008)。

- (1)質量分離劑不應與原來的二元成分系統產生新的共沸物。
- (2)質量分離劑不應與原來的二元成分系統造成不互溶之區域。
- (3)質量分離劑最好與原來的二元成分系統有高度沸點差，以利於在第二支蒸餾塔之分離。
- (4)挑選質量分離劑時，應該以安全因素為第一考量，其次才是經濟效益。

而質量分離劑可分為三大類(有機溶劑、鹽類、離子液體)，以下將分別介紹其性質及使用方式。

### 2.3.1 有機溶劑為質量分離劑

所謂的有機溶劑為包含碳原子的有機化合物溶劑，是一般工業常用溶劑。有機溶劑可分為烷類、烯類、醇類、酮類、醚類、醛類、酸

類、酯類、胺類、芳香族等，因其性質通常擁有比較低的沸點、低密度(大多數比水低)、高極性和容易揮發性，所以有機溶劑常用於乾洗 (四氯乙烯)、塗料稀釋劑 (甲苯，松節油)，指甲水或除膠水 (丙酮，醋酸甲酯，醋酸乙酯)、除鏽 (己烷)、作洗潔精 (檸檬精)、香水 (乙酸乙酯)，跟用於化學合成等之用。

在本節有機溶劑將被用來當質量分離劑，在文獻中有學者利用正己烷當作質量分離劑，來打破水與乙醇的共沸點(Gomis et al., 2007)；另外，在苯與環己烷二元共沸蒸餾系統中，有諸多學者利用有機溶劑當質量分離劑，來改進分離製程的方法，例如添加anisole，可對環己烷產生高度極性，以利於苯從環己烷中分離(Orge et al., 2001)；此外亦有藉由氯苯的添加，來改變苯與環己烷之相對揮度，而與anisole的添加不同之處，在於氯苯對於環己烷間並無較強的極性，所以蒸餾後所得到塔頂產物(苯)之純度只有98%(Silva et al., 2006)，分離效果並不如anisole之添加。

### 2.3.2 鹽類為質量分離劑

鹽類為金屬離子與非金屬離子結合的化合物，另可視為由陽離子(正電荷離子)與陰離子(負電荷離子)所組成之中性(不帶電荷)離子化合物，如氯化鈉、氫氧化鈉、硫酸鈣、碘化鉀等鹽類。鹽類也是一種複分解反應的生成物，如硫酸與氫氧化鈉生成硫酸鈉和水，也有其他

的反應可生成鹽，例如置換反應。鹽分為單鹽和合鹽，單鹽分為中性鹽(如氯化鈉)、酸式鹽(如硫酸氫鈉)、鹼式鹽(如鹼式碳酸鈉)，合鹽分為複鹽(如明礬)和錯鹽(如普魯士藍)。其中酸式鹽除含有金屬離子與酸根離子外還含有氫離子，鹼式鹽除含有金屬離子與酸根離子外還含有氫氧根離子，複鹽溶於水時，可生成與原鹽相同離子的合鹽；錯鹽溶於水時，可生成與原鹽不相同的複雜離子的合鹽—錯合物。強鹼弱酸鹽是強鹼和弱酸反應的鹽，溶於水顯鹼性，如碳酸鈉。而強酸弱鹼鹽是強酸和弱鹼反應的鹽，溶於水顯酸性，如氯化鐵。可溶鹽的溶液有導電性，是因為溶液中有可自由遊動的離子，故此可作為電解質。

鹽類也可以當作質量分離劑，如果將某種雙成分系統中加入鹽類，以至於改變該系統之相對揮發度，將可產生更佳的分離效果，舉例來說，在丙烯酸水溶液分離系統中，可發現丙烯酸水溶液在富水端，平衡時液相與汽相之組成相當接近，造成分離上之困難，以氯化鈉、氯化鉀及氯化鈣做為質量分離劑，實驗結果發現氯化鈣為最佳的攜離劑(朱尉男, 1999)；此外對於酚/環己基苯/環己酮之分離製程，有學者嘗試使用三取代丁基磷酸鹽、三取代己基磷酸鹽、三取代環己基磷酸鹽、三取代苯基磷酸鹽及三取代氯苯磷酸鹽等五種鹽類作為質量分離劑，實驗結果發現其中三取代苯基磷酸鹽(tricresyl phosphate)對系統之分離效果最佳(Murtha et al., 1978)。

### 2.3.3 使用離子液體當作質量分離劑

離子液體 (Ionic liquid) 指液態時為離子化合物，其在冷卻時為離子性固體，可能是結晶或無定形的。近年來，離子液體在化學上的應用非常廣泛，此由於離子液體具有極低蒸氣壓、低熔點、高極性、低毒性、不可燃性、耐強酸、高熱穩定性、高導電度、電化學性佳及較廣的液體溫度範圍(-96 ~ 400 °C)等特殊性質，可替代一般所用之揮發性有機溶劑(volatile organic compounds)，應用在化學合成方面，而且離子液體可在常壓下操作，不但可降低操作成本，且可避免有機溶劑對環境的污染，並可再回收使用，也對人及生物無毒性，所以離子液體有時被認為是一種新的綠色溶劑(green solvent)。離子液體是由陰離子及陽離子所組成的有機熔鹽，依不同方式組合，組合種類可超過一兆種，而目前常見的離子液體已超過200多種。離子液體有有多工業應用，如可作為溶劑或導電液體，接近室溫的離子液體是重要的電池材料，因蒸氣壓較低，不易揮發，也常用作密封材料。以下將簡單介紹離子液體的種類，如下表2-3及表2-4所示。

表2-3 離子液體(陽離子)種類及其常見物質

離子溶液(陽離子)	
種類	該種類之常見物質
咪唑(Imidazoles)	<b>1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium chloride</b>
胍鹽(Gaunidinium)	<b>Guanidinium tris(pentafluoroethyl)trifluoro phosphate</b>
銨(ammonium)	Ethyl-dimethyl-(2-methoxyethyl)ammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate
哌啉(Piperidines)	<b>1-(2-Methoxyethyl)-1-methylpiperidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate</b>
吡啉(Pyridines)	<b>N-Butyl-3-methylpyridinium methylsulfate</b>
四氫吡咯(Pyrrolidines)	<b>1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bromide</b>

表2-4 離子液體(陰離子)種類及其常見物質

離子溶液(陰離子)	
種類	該種類之常見物質
三氟醋酸(Trifluoroacetates)	<b>1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate</b>
磷酸鹽(Phosphates)	<u>Fluoroalkylphosphates FAP</u>
硫氰酸(Thiocyanates)	1-Ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate
亞胺(Imides)	<b>1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</b>
氯(Chloride)	<b>1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium chloride</b>
二氰胺(Dicyanamids)	<b>1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide</b>

而離子液體也可被稱為離子熔液，由離子團所組成之融熔狀態之鹽類，以氯化鈉為例，其融熔狀態下可被稱為離子熔液，但溶於水之後就成為離子溶液(ionic solution)。在常態下，一般鹽類離子熔液之熔點幾乎都高於600°C，而常溫離子熔液(normal temperature ionic liquid)之熔點卻小於100°C，目前德國Solvent-Innovation及Merck公司有提供關於離子熔液之性質及目錄，並不斷研發出更多實用之常溫離子熔液。

接下來，吾人將近一步討論離子熔液之結構及物理性質，(Earle et al., 2000)認為常溫離子熔液常要使用大且不對稱之陽離子，如最近研究成果豐碩的N-alkylpyridinium與N,N'-dialkylpyridinium陽離子。另外，(Hagiwara et al., 2000)也歸納了使用關於上述兩種陽離子的相關文獻，依據圖2-8離子熔液陽離子基團之配位，在不同基團之配位取代，並配上不同之陰離子團，如表2-4之磷酸鹽、氯等，如圖2-8表示，藉由不同之取代，可獲得不同之物性和化性來配合不同之需求。

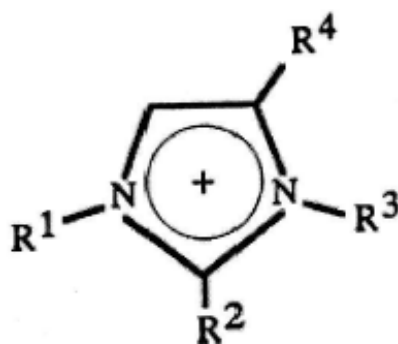


圖2-8 離子熔液陽離子基團之配位圖(Hagiwara et al., 2000)

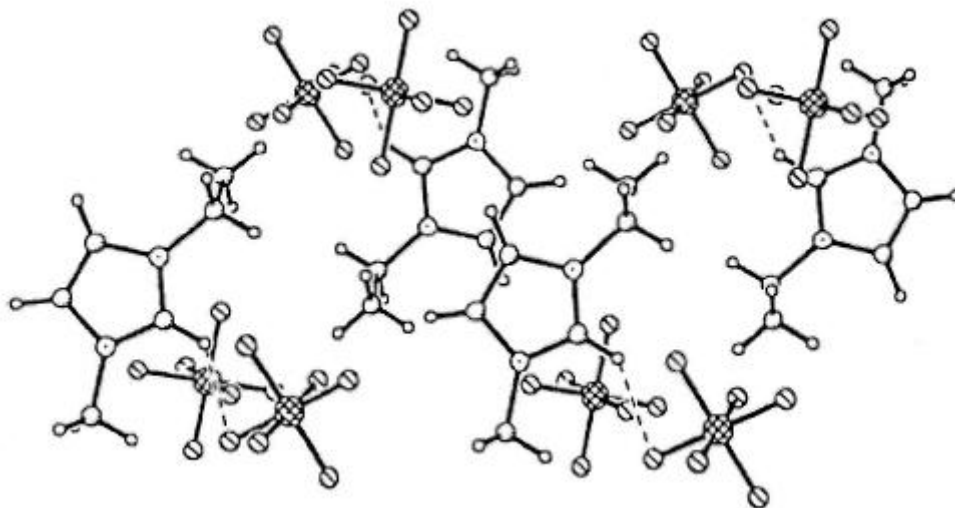


圖2-9 [EMIM][PF<sub>6</sub>]之分子晶體結構模型(Hagiwara et al., 2000)

在熔點方面，通常在分子結構對稱性較高時，其熔點較高。如圖2-9，當R<sup>2</sup>配位基上添加甲基時，可使整個分子之熔點提高，這表示陽離子藉由甲基之添加，增加了凡得瓦力及靜電交作用力。以黏度來說，離子液體的黏度通常比水還要高出10倍至100倍。其中陽離子R<sup>2</sup>配位基上之烷基若含支鏈則更能提高黏度，而黏度主要受凡得瓦力與氫鍵之影響；而陰離子方面，其大小及種類也會決定離子液體之黏度，較小之陰離子雖然有較弱之凡得瓦力，但透過氫鍵卻增加了靜電作用力，使得黏度增加。如圖2-10之離子熔液其黏度較低，此現象乃因陽離子之支鏈較短，具有較弱凡得瓦力及靜電力。在導電度方面，離子熔液之密度、黏度、陰離子結構、大小及在水中之解離程度都會影響導電度，經實驗結果發現密度較高、黏度較低且較小陰離子之離子熔液，具有較好之導電度。

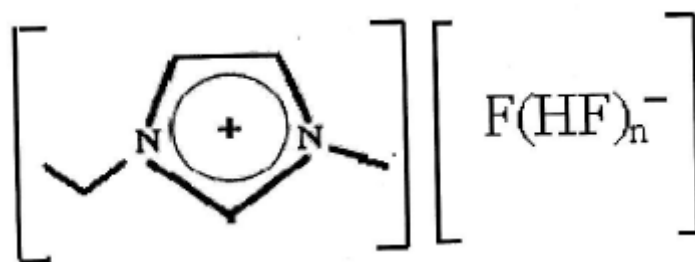


圖2-10 [EMIM][F(HF)<sub>n</sub>]<sup>-</sup>之結構圖

Huddleston and Rogers(1998)提到離子熔液在空氣及水中具有高穩定度，而高黏度及高密度也是離子熔液之特性，離子熔液也可以與有機溶劑互溶，如苯、甲苯等。而在比較其分配係數方面，如圖2-11顯示，大部分之有機溶劑在1-Octanol-H<sub>2</sub>O系統中，其分配係數較其在[bmim][PF<sub>6</sub>]-H<sub>2</sub>O系統中高出一個數量級，如苯胺、1,2,4-三氯苯、水楊酸等；而只有苯在1-Octanol-H<sub>2</sub>O及[bmim][PF<sub>6</sub>]-H<sub>2</sub>O系統中有相當之分配係數，但並不能說離子液體的萃取能力比有機溶劑差，因實際應用上，這樣的萃取能力已經充足。

陳泊余(2006)亦有提出質量分離劑在水溶液中萃取重金屬Sr<sup>2+</sup>方面之應用，當氯仿及甲苯為萃取溶劑，其分配係數分別為0.76及0.77，若使用EtMeIm<sup>+</sup>Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>此種離子液體為萃取溶劑時，其分配係數卻高達11000，在此個案離子液體其萃取能力遠大於有機溶劑。

由於近年來環保意識的提高，在工業上的生產也逐漸開始使用離子熔液來代替有機溶劑的應用，以達到無污染之目的。



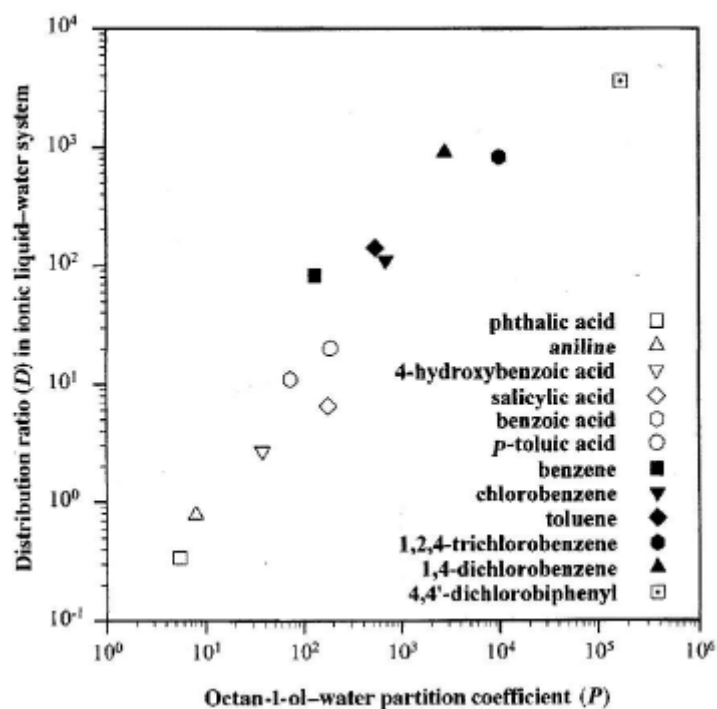


圖2-11 有機溶劑在[bmim][PF<sub>6</sub>]-H<sub>2</sub>O及1-Octanol-H<sub>2</sub>O系統中分配係數之比較

早在70年代中期，Osteryong et al.(1975)成功製備了chloroaluminate melts，從此離子液體常被大量應用於電化學、反應介質及催化劑等應用領域。而在80年代，一系列咪唑(imidazolium)陽離子及BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等陰離子組成的離子液體被開發出來(Wilkes et al.,1992)，此類離子液體在空氣及水中相當穩定，使得這些類離子液體的應用引起廣大重視，之後離子液體的發展大多以咪唑鹽類為主，進而發展出含DNA離子液體、適合電化學的兩性離子液體、磁性離子液體、及以胺基酸作為陰離子的離子液體等特殊功能的離子液體，離子液體的研究趨勢逐漸往功能性上發展。

在最近十年內，離子液體開始被拿來當作質量分離劑，如水與乙

醇共沸系統中，添加少量的1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [emim][Cl]，就能達到相對揮發度 $\alpha_{21} = 3.5$ 之分離效果(Yun et al., 2008)；而針對另一個水與異丙醇共沸蒸餾系統，有兩項研究報導，同時研究了離子液體的添加對該系統的影響，其中Zhang et al.(2007)經實驗證實1-ethyl-3-methylimidazolium chloride [emim][Cl]相較於其他離子液體([emim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][N(CN)<sub>2</sub>]、[emim][N(CN)<sub>2</sub>])之添加，水對異丙醇會有最佳之選擇率，亦有學者利用 Modified UNIFAC(Dortmund)模式來預測水/離子液體及異丙醇/離子液體之汽液相平衡、無限稀釋活性係數及過剩焓值等(Döker et al.,2004)，並測試了三種離子液體 [BMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]、[HMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]、[EMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]來當作質量分離劑，並利用Wilson、UNIQUAC、NRTL模式來迴歸實驗數據，而結果發現 [EMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]乃是水與異丙醇之共沸蒸餾系統之最佳質量分離劑；此外，離子液體亦應用在烷基類及烯烴類之分離方面，Lei et al.(2006)挑出 [C<sub>2</sub>MIM][BF<sub>4</sub>]、[C<sub>4</sub>MIM][BF<sub>4</sub>]、[C<sub>8</sub>MIM][BF<sub>4</sub>]、[C<sub>2</sub>MIM][N(CN)<sub>2</sub>]以及[C<sub>8</sub>Chin] [BTA]等五種離子液體和一種有機溶劑N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl Pyrrolidone)做為質量分離劑，並以選擇率(selectivity)和溶劑處理能力(solvent capacity)來作為篩選質量分離劑的依據(選擇率及溶劑處理能力之定義將在2.4.4.2節介紹)。實驗方法是在固定的濃度範圍(0.001 <

$x < 0.3$ )內，來測量正己烷對1-己烯的選擇率(selectivity)，結果如圖2-12顯示離子液體作為質量分離劑之相平衡系統中，溶質液相濃度包含正己烷及1-己烯的越高，正己烷對1-己烯的選擇率就越低，而溶劑處理能力就越高，而有機溶劑N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl Pyrrolidone)雖然在高濃度的溶質下選擇率較其他離子液體高，但它的熱及化學穩定度非常差，故較不易適合作為質量分離劑。

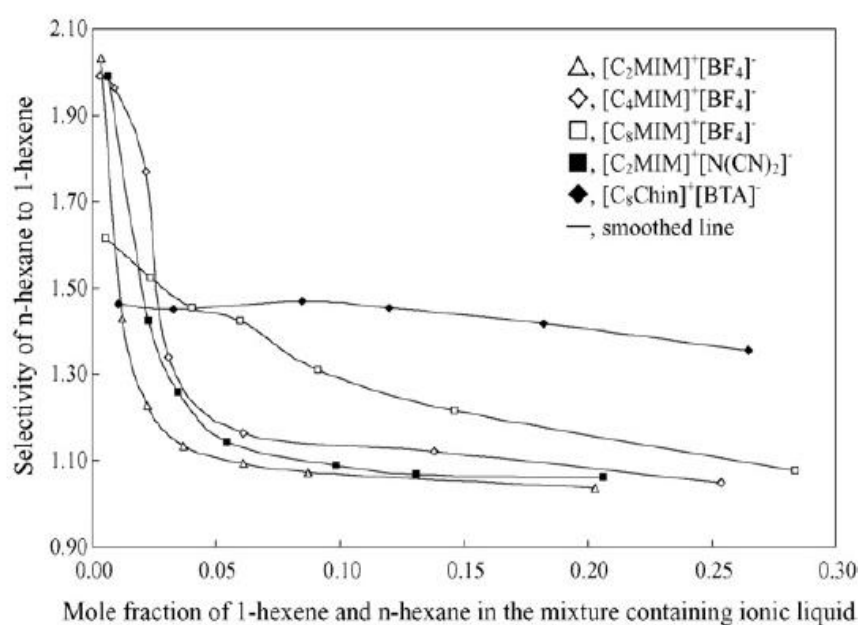


圖 2-12 五種不同之離子液體下，對正己烷/1-己烯選擇率之影響

而五種離子液體篩選結果分為高溶質濃度及低溶質濃度下兩種，在低濃度時，離子液體的分離能力為 $[C_2MIM][BF_4] > [C_4MIM][BF_4] \approx [C_2MIM][N(CN)_2] > [C_8MIM][BF_4] > [C_8Chin][BTA]$ ；而溶質在高濃度的狀況下，離子液體的分離能力為 $[C_2MIM][BF_4] < [C_4MIM][BF_4] \approx$

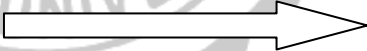
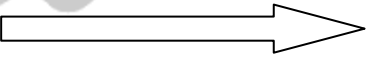
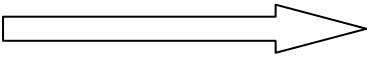
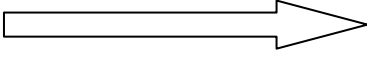
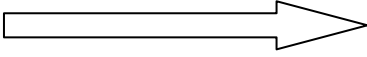
$[C_2MIM][N(CN)_2] < [C_8MIM][BF_4] < [C_8Chin][BTA]$ 。最後，在選擇率及溶劑處理能力的權衡下， $[C_8Chin][BTA]$ 認為是正己烷/1-己烯的二元成分系統之最佳質量分離劑，並可運用於其他類似此烷基類及烯烴系統。

荷蘭學者Jongmans et al.(2011)探討了離子液體對於乙苯/苯乙烯二元成分系統之萃取蒸餾的應用，苯乙烯為合成橡膠之重要單體，製造方法是經由乙苯脫氫後所獲得，但反應器內仍有未反應之乙苯需加以分離，早期是以環丁砜(sulfolane)當作萃取蒸餾之溶劑，缺點是環丁砜在130°C時就已經分解，如此一來，此萃取蒸餾系統就必須在低壓下進行，相當費能耗電，故作者提出以離子液體來代替環丁砜進行萃取蒸餾，共挑出37種離子液體(34種為購置、3種自製)，實驗方法是以液液相平衡來進行離子液體的篩選，篩選依據是利用選擇率及溶劑處理能力，作者同時也提及了離子液體之製備方法，及離子液體的種類及特性(陰陽離子之形狀、長度及極性)，並討論包括了溫度、陰離子及陽離子對於選擇率及溶劑處理能力之影響，表2-5及表2-6分別介紹陰離子及陽離子的性質對於選擇率及溶劑處理能力的影響。

表2-5 離子液體中陰離子之性質及影響比較(Jongmans et al., 2011)

離子溶液(陰離子)		
種類及其性質	$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	$[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{MeSO}_4]^-$
電子自由度	較高	較低
選擇率	較低，小於2	較高，大於2
溶劑處理能力	較高，大於0.3	較低，小於0.2

表 2-6 離子液體中陽離子之性質與影響比較(Jongmans et al., 2011)

離子溶液(陽離子)	
種類及其性質	$[\text{AMIM}]^+$ 、 $[\text{EMIM}]^+$ 、 $[\text{PMIM}]^+$ 、 $[\text{BMIM}]^+$ 、 $[\text{HMIM}]^+$ $[\text{2-mebupy}]^+$ 、 $[\text{3-mebupy}]^+$ 、 $[\text{4-mebupy}]^+$ 
庫倫交互作用力	強  弱
擴散系數	高  低
選擇率	高  低
溶劑處理能力	低  高

而溫度對於選擇率及溶劑處理能力之影響，一般而言為溫度越高，在離子液體中苯乙烯對乙苯之選擇率越低，而溶劑處理能力則為相反；唯在添加下兩種離子液體下如[EMIM][Oac]、[N<sub>4111</sub>][Tf<sub>2</sub>N]，則溫度越高，苯乙烯對乙苯之選擇率高。最後，作者將 60% 苯乙烯/40% 乙苯之二元成分進料，分別加入 8 種不同之離子液體及環丁砜來進行選擇率對蒸餾回流比之探討(圖 2-13)，發現離子液體中添加 [4-mebupy][BF<sub>4</sub>]、[EMIM][Mesy]、[EMIM][S(CN)]、[EMIM][N(CN)<sub>2</sub>]、[EMIM][MeSO<sub>4</sub>] 比添加環丁砜此種有機溶劑效果為佳，此五種離子液體中效果最佳為 [EMIM][MeSO<sub>4</sub>]，其具有高選擇率及低回流比，為本篇文獻中之最佳質量分離劑。

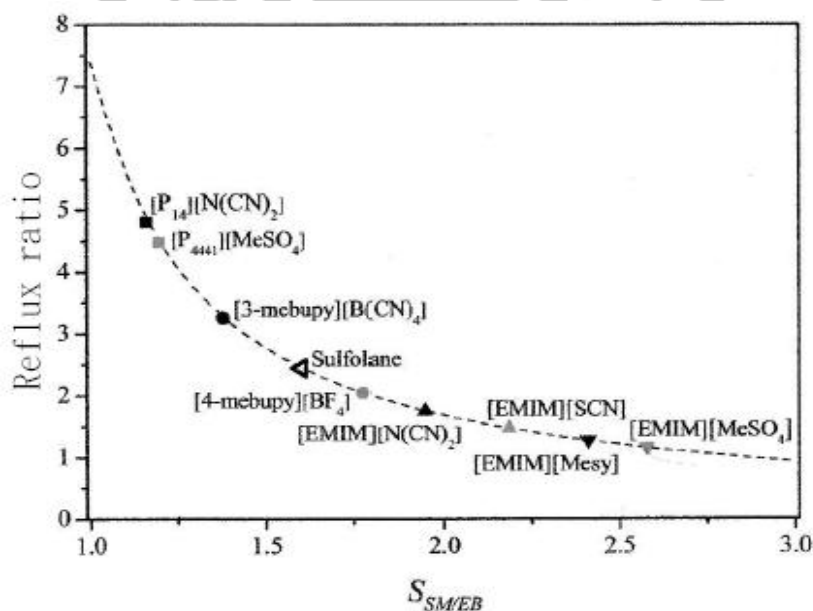


圖 2-13 在 60% 苯乙烯/40% 乙苯系統中添加 8 種不同之離子液體及環丁砜後，其選擇率對回流比之影響

在 2002 年時，總部設於德國的化工業巨頭巴斯夫公司(BASF)，推出了使用常溫離子液體，從反應混合物中去除酸性副產物的工業規模製程。目前，巴斯夫公司已經被大眾稱為「綠色環保公司」；而目前在台灣工業利用離子液體作為萃取蒸餾的方式為使用 1-丁基-3-甲基六氟磷酸來代替傳統的有機溶劑從水中萃取重金屬離子，結果顯示萃取率已超過 90%。由於離子液體不易合成且價格昂貴，目前在工業上並非廣泛被應用，但以全球環保意識提高的情況來說，離子液體的使用已經是不可避免的趨勢，冀望未來會對工業上的製程改進會有重大的突破。

#### 2.3.4 利用相對揮發度之概念來篩選質量分離劑

在工業製程中，以蒸餾分離程序來將二元混合物分離，其中相對揮發度可將分離難易程度量化，相對揮發度 $\alpha$ 其定義如下：

$$\alpha_{AB} = \text{Relative Volatility of A to B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} \quad (2-1)$$

其中

$x_A$ : 為成分A在溶液中的液相莫爾分率

$x_B$ : 為成分B在溶液中的液相莫爾分率

$y_A$ : 為成分A在溶液中的汽相莫爾分率

$y_B$ : 為成分B在溶液中的汽相莫爾分率

在溶液中，僅存在成分A及成份B，則  $x_B$  可改寫成：

$$x_B = 1 - x_A \quad (2-2)$$

在系統中，僅存在汽相成分A及成份B，則  $y_B$  可改寫成：

$$y_B = 1 - y_A \quad (2-3)$$

將(2-2)、(2-3)式帶回(2-1)式可得：

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} \quad (2-4)$$

當  $\alpha_{AB} = 1$  時，要分離成分A及成份B是不可行的，如圖2-14中之c線，

此時成分A的液相莫爾分率及汽相莫爾分率為相同，如下式：

$$y_A = x_A \quad (2-5)$$

當  $\alpha_{AB} \gg 1$  時，要分離成分A及成份B便容易許多，圖2-14中，分離難易之順序為  $c > b > a$ 。

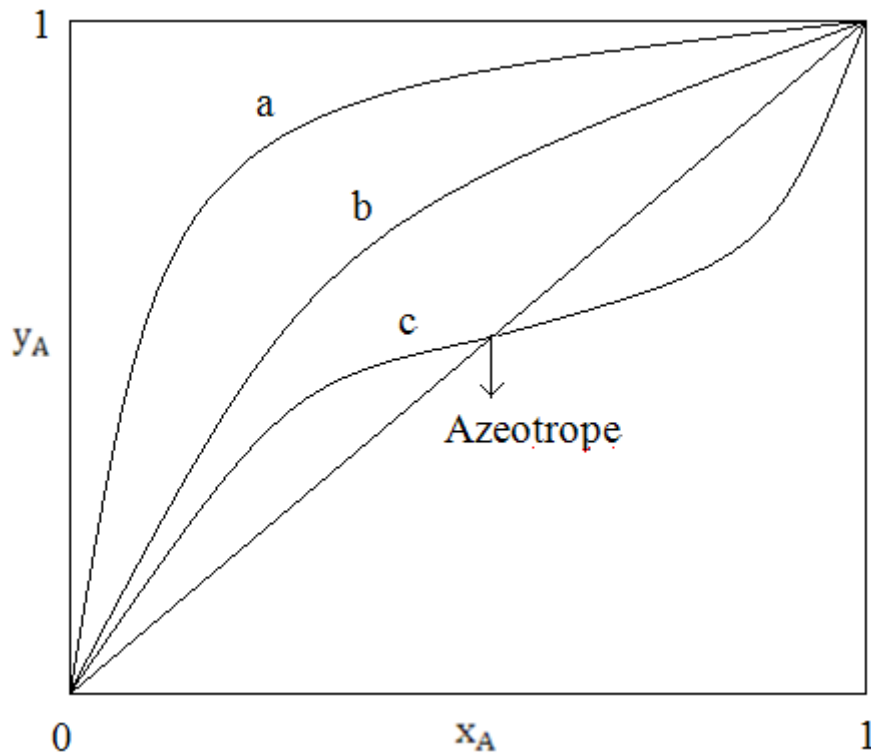


圖2-14 二成分系統(A與B)之汽液相平衡



在文獻中亦有人以相對揮發度來篩選質量分離劑，希望從鄰苯二酚(又名為兒茶酚)中萃取出加保扶(Carbofuran)來製造殺蟲劑(張建宇, 2009)，因在低壓下鄰苯二酚(1)與加保扶(2)有共沸點存在( $T=93^{\circ}\text{C}$ ， $x_1=0.5$ )，故加入質量分離劑可打破其共沸組成。其利用乙二醇、二甘醇、丁基鄰苯二酚及 3,4-二氯苯二酚甲酯等四種有機溶劑作為質量分離劑，經實驗結果發現在共沸組成與二甘醇之進料比為 2:1 的情況下分離效果最佳，相對揮發度 $\alpha_{12}$ 高達 5.41，而塔頂產物加保扶純度可達 99.5wt%。以現階段來說，利用相對揮發度與使用選擇率來篩選質量分離劑，都算是一種既快速又精確的篩選方法。



## 2.4 無限稀釋端之汽液相平衡

### 2.4.1 無限稀釋活性係數之定義

對於二元成份系統，無限稀釋活性係數通常被定義為，當溶液中有一成份*i*之濃度接近於0，另一成份*j*之莫耳分率趨近1，此時成份*i*之活性係數即為無限稀釋活性係數。

基本上，無限稀釋活性係數只是一種理想狀態，要直接測量在成分*i*濃度極小莫耳分率為*x<sub>i</sub>*的條件下是很困難的，若要量測無限稀釋活性係數的話，在*x<sub>i</sub>* = 0附近，量測無限稀釋活性係數即 $\gamma_i^\infty(\text{measured})$ ，其與實際之無限稀釋活性係數之間存在誤差值量為 $\varepsilon$ ，所以兩者存在以下之關係式：

$$\gamma_i^\infty(\text{real}) = \gamma_i^\infty(\text{measured}) + \varepsilon \quad (2-6)$$

濃度範圍為  $0 \leq x_i \leq x_i + \Delta x_i$ ，其中  $\Delta x_i = \varepsilon / \left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=0}$  基本上可以從

有限稀釋端之活性係數，用活性係數模式或直接外插到  $\left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=0}$  之區

域。因此吾人可以定義出無限稀釋之區域即  $\left( \frac{\partial \gamma_i}{\partial x_i} \right)_{x_i=0}$  不隨 *x<sub>i</sub>* 改變之區

域(Renon et al., 1996)。另外從分子的觀點，可將二元成份系統之無限稀釋區域定義為 (Alessi et al., 1991): 在*i*成份分子的周圍找不到相同的*i*成份分子，與其本身相互影響，只有不同成份分子之間的相互影響，也就是說，當極微量的溶質*i*被加到極稀釋的溶液中時，不會改

變部分莫耳性質(如  $\bar{G}_i^E$ 、 $\ln \gamma_i$ )，此濃度範圍即為無限稀釋區域。實際上，以現今之實驗技術對於大部分的系統，無限稀釋區域是很難以達到的，特別是一些具有高度締合現象的水溶液，所以直接量測無限稀釋活性係數方法，只能藉助於量測稀釋端區域，而非真正量測無限稀釋區域。而通常對於非極性-非極性系統，其稀釋區域通常在莫耳分率小於  $10^{-2}$  的區域；對於非極性-極性和極性-極性系統則在小於  $10^{-4}$  區域；另外，對於有高度締合現象之混合物，稀釋區域則在  $10^{-4}$ ，甚至在  $10^{-6}$ 、 $10^{-7}$  以下(Alessi et al., 1991)。

#### 2.4.2 無限稀釋活性係數之測量方法

通常無限稀釋活性係數之測量方法分為直接法與間接法兩種。間接法可由已知的汽液相平衡數據，如Margules、van Laar、Wilson、NRTL或UNIQUAC等迴歸後，外插至稀釋端，以求得無限稀釋活性係數；或者可經由已知各溫度下之無限稀釋活性係數值，利用過剩吉布士模式(excess Gibbs model)內插或外插至欲知溫度之無限稀釋活性係數。利用間接法的缺點是如果原本的汽液相平衡數據不夠準確，會造成外插後的結果與實際值會有相當大之出入。

另一方面，在文獻中屬於直接測量法有六種，包括汽液相層析法(gas-liquid chromatography，簡稱GLC)、頂空汽液相層析法、液液相層析法、微分沸騰法、氣提法以及Rayleigh蒸餾法等，其中GLC法又

可分為固定相汽液相層析法與非穩態汽液相層析法，上述主要幾種方法將於接下之章節中加以詳細介紹。

### 2.4.2.1 固定相汽液相層析法

此方法是以吸附在固態擔體上的溶劑為固定相(stationary phase)，載流氣體為移動相(mobile phase)，將少量之溶質注入載流氣體中，並流過填充管柱，之後載流氣體會將溶質成分溶洗而分離出來，可利用溶質滯留時間的不同來判斷無限稀釋活性係數，關係式如下(Go Inoue, 2007)：

$$\ln\gamma^\infty = \ln\left(\frac{n_2 RT_{col}}{V_N p_1^0}\right) - \frac{B_{11} - V_1^0}{RT_{col}} p_1^0 + \frac{2B_{13} - V_1^\infty}{RT_{col}} J p_{out} \quad (2-7)$$

其中 $n_2$ 為固定相管柱中之莫耳數， $p_1^0$ 為純溶質1之蒸汽壓， $V_1^0$ 純溶質1之液相莫爾體積， $V_N$ 為標準滯留體積， $V_1^\infty$ 為溶質1在無限稀釋下的部分莫爾體積， $B_{11}$ 為純溶質1之二階維里係數， $B_{13}$ 為溶質1與載流氣體之交叉維里係數， $p_{out}$ 為GC管柱出口壓力。

至於標準體積 $V_N$ 的計算方式如下：

$$V_N = JU(t_R - t_G) \frac{T_{COL}}{T_f} \left[1 - \frac{p_1^0}{p_{out}}\right] \quad (2-8)$$

其中 $J$ 為管柱中壓降之修正因子， $U$ 為載流氣體之流速， $t_R$ 與 $t_G$ 分別為溶質與空氣之滯留時間， $T_f$ 為流量計之溫度。

其中管柱中壓降之修正因子 $J$ 的計算方法為：

$$J = \frac{3 (p_{in}/p_{out})^2 - 1}{2 (p_{in}/p_{out})^3 - 1} \quad (2-9)$$

利用(2-7)與(2-8)可發現無限稀釋活性係數與溶質滯留於管柱的

時間成反比。而此法測量無限稀釋活性係數有一種限制條件，即溶質揮發度必須高於溶劑。

#### 2.4.2.2 非穩態汽液相層析法

非穩態汽液相層析法(non-steady-state gas-liquid chromatography)簡稱NSGLC，用來量測具有揮發性溶劑中的溶質成份的無限稀釋活性係數，因為溶劑具有揮發性，故不算固定相(stationary phase)，其實驗方法乃是在固定管柱溫度和載流氣體之流速下，將溶劑注入充填惰性固態擔體的管柱中，開始加熱GLC之注入口溫度，此時溶劑會先均勻的凝結在固態擔體上，並和載流氣體到平衡狀態，之後通入載流氣體，並不斷地注入溶質，因為隨著溶劑在管柱中的體積逐漸減少，所注入的溶質滯留在管柱內的時間也隨之變短，因此利用溶質滯留時間的減少，來求得無限稀釋活性係數，關係式如下(Belfer and Locke, 1984)：

$$\gamma_1^\infty = \frac{\phi_2^0 P_2^0 d\theta}{\phi_1^0 P_1^0 dt_N} \quad (2-10)$$

式中

$\phi_1^0, \phi_2^0$ ：各為溶質與溶劑在溫度 T 時的逸壓係數

$P_1^0, P_2^0$ ：各為溶質與溶劑在溫度 T 時的蒸氣壓

$d\theta$ ：溶質不同的注入時間差

$dt_N$ ：溶質在管柱中的滯留時間

使用NSGC相對於傳統的GC，主要有幾個優點：

1. 相異於傳統的GC，針對溶劑的選擇，不再侷限於非揮發性的溶劑，使用NSGC，除了可應用於揮發性溶劑的系統外，另外，對於溶劑的量，則不需明確詳知。
2. 不需知道攜帶氣體的滯留時間。
3. 改變溶劑時，不需更新管柱，只需將管柱中原有的溶劑加以蒸發。

#### 2.4.2.3 頂空汽液相層析法

頂空汽液相層析法(headspace gas-liquid chromatography)簡稱HGLC，或稱HGC，此法是將樣品封閉至密閉的樣品瓶中，在頂空層析儀內加熱至適當溫度，待樣品達汽液相平衡時，頂空層析儀會將汽相樣品送入汽相氣相層析儀進行分析，而本研究使用之量測方法即為此法，其原理與實驗操作方法將在本論文的第三章來詳細介紹。

#### 2.4.2.4 液液相層析法

液液相層析法(liquid-liquid chromatography)簡稱LLC，是以吸附在固態擔體上之液體為固定相(stationary phase)，而另一不互溶液體為流動相(mobile phase)，利用在管柱內滯留時間差異，來判斷其組成。

相較於GLC的技巧，LLC不需要知道溶質之揮發度。如果能得知溶質在某一相的無限稀釋活性係數，則其另一相的無限稀釋活性係數也可以由以下式子獲得

$$\ln V_g = \ln \frac{\gamma_2^{\infty, m}}{\gamma_2^{\infty, s}} + \ln \frac{M_m}{M_s \rho_m} + \frac{P-1}{RT} (V_2^m - V_2^s) \quad (2-11)$$

式中

$V_g$ ：溶質體積

$\rho_m$ ：密度

m：流動相

s：固定相

M：分子量

液液相層析法的基礎是將管柱內溶質在兩個液相中隔開，滯留時間與無限稀釋活性係數有相當的關係，為了獲得溶質在其中一相的活性係數，需要依靠其他技巧來獲得溶質在其他相的活性係數，最佳方法乃是結合 GLC 跟 LLC 兩種技巧，在相同的溫度及相同的固定相下操作；需要小心的是避免溶質在管柱裡跟液相或是固相表面產生吸附作用。

#### 2.4.2.5 微分沸騰器法

微分沸騰器法(differential ebulliometry method，簡稱 DE)，用此方法量測二元成份之無限稀釋活性係數，首先由 Gautreaux and Coates (1955)所提出，後來 Eckert et al. (1981)才引入非理想修正項，將之前 Gautreaux and Coates(1955)所推導之方程式加以修正如下：

$$\gamma_1^\infty = \frac{\phi_1 P_2^s \left\{ P_2^s - \left[ 1 - \frac{P_2^s V_2}{RT} + \frac{P_2^s}{\phi_2^s} \left( \frac{\partial \phi_2}{\partial P} \right)_T \right] \left( \frac{dP_2^s}{dT} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P \right\}}{P_1^s \phi_1^s \exp[(P_2^s - P_1^s)V_1 / RT]} \quad (2-12)$$

其中

$\phi_i$ : 成份*i*之汽相逸壓係數

$\phi_i^s$ : 純成份*i*之飽和汽相逸壓係數

$P_i^s$ : 純成份*i*之飽和蒸汽壓

P: 總壓

$V_i$ : 成份*i*之液相莫耳體積

若忽略逸壓係數和Poynting factor之影響，則(2-12)可改寫成：

$$\gamma_1^\infty = \frac{P_2^s - \left(\frac{dP_2^s}{dT}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_P^\infty}{P_1^s} \quad (2-13)$$

欲觀察汽液平衡時溶液沸點的變化，可在恆壓下在汽液相平衡裝置中

加入微量溶質，則 $\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_P^\infty$ 此項可由 $\Delta T-x$ 可由實驗數據來獲得，再將

其帶入(2-13)，如此一來便能計算出無限稀釋活性係數。

#### 2.4.2.6 氣提法

氣提法(gas stripping method，簡稱GS)，算是頂空層析法的一種，此法為一種可用於固或液體內微量揮發有機物測定，其原理乃將液(固)體中之揮發性成份以加入惰性氣體的方式吹提出來，並使其通過含有吸附劑之捕捉收集管，藉著分子間微弱的凡得瓦力吸附一些揮發性有機化合物，之後加熱吸附管，以載流氣體揮發可將成份送入氣相層析儀作檢測分析。

利用下式可獲得無限稀釋活性係數 (Haimi et al., 2006)：

$$\gamma_i^\infty = - \left( \frac{n_j RT}{\phi_i^s P_i^s \left( \left( \frac{F_{in}}{a} \right) + V_g \right)} \right) \quad (2-14)$$



其中

$n_j$ : 溶劑之莫耳分率

$F_{in}$ : 載流氣體之體積流速

$V_g$ : 平衡槽內之汽相體積

$\phi_i^s$ : 成份*i*之飽和液相逸壓係數

$P_i^s$ : 成份*i*之飽和蒸氣壓

$a$ 則定義如下:

$$a = \frac{\ln(A_i/A_0)}{t} \quad (2-15)$$

其中

$A_0$ : 開始量測時成份*i*之波峰面積

$A_i$ : 量測期間，在時間*t*下之波峰面積

又 $F_{in}$ 則定義如下:

$$F_{in} = F_N(1 + P_{solv}^s/P) \quad (2-16)$$

其中

$F_N$ : 用於汽提用之氣體流速

$P_{solv}^s$ : 純溶劑之飽和蒸氣壓

$P$ : 大氣壓力

此方法之優點在於不需要事先知道溶液中之濃度，而且對於量測無限稀釋活性係數很大之系統 ( $\gamma_i^\infty \sim 10^5$ )，其實驗結果有很好之一致性。

### 2.4.2.7 Rayleigh 蒸餾法

Rayleigh蒸餾法是利用已知質量的高度稀釋溶液( $x_1 < 10^{-3}$ )，將惰性氣體氣泡通入定溫操作下之溶液中，汽提掉一定的量之後，利用蒸餾前後的重量來求得無限稀釋活性係數 $\gamma_1^\infty$  (Dohnal and Horakova, 1991)：

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varepsilon_1^\infty P_2^s}{P_1^s} \left[ 1 + \frac{\ln\left(\frac{A_1}{A_1^0}\right)}{\ln\left(\frac{m}{m^0}\right)} \right] \quad (2-17)$$

其中

$m^0$ 、 $m$ ：分別為蒸餾前後的溶液重

$A_1^0$ 、 $A_1$ ：分別為蒸餾前後溶質之GC波峰面積

$P_i^s$ ：純成分 $i$ 之蒸氣壓

$\varepsilon_1^\infty$ ：汽相非理想修正因子

而汽相非理想修正因子 $\varepsilon_1^\infty$ 可由二階維里(virial)狀態方程式來求得：

$$\ln \varepsilon_1^\infty = \left[ 2B_{12}P_2^s + 2B_{13}(P - P_2^s) - 2B_{23}(P - P_2^s) - B_{11}P_1^s - B_{22}P_2^s + V_{m,2}^L(P - P_2^s) - V_{m,1}^L(P - P_1^s) \right] / RT \quad (2-18)$$

$B_{ij}$ ：二階維里係數

$V_{m,j}^L$ ：成分 $i$ 液相莫耳體積

### 2.4.3 無限稀釋活性係數預測之模式

無限稀釋活性係數除了可以實驗方式取得之外，還可利用文獻所提供之預測模式，來對無限稀釋活性係數之數值進行預測，在接下的章節吾人將介紹數種預測之模式。

#### 2.4.3.1 正規溶液理論

此理論由 Hildebrand and Scathard (1962) 所提出，基本上活性係數為系統溶液各成分之莫爾體積及溶解度參數之函數，可用下列公式來表示：

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i(\delta_i - \bar{\delta})^2}{RT} \quad (2-19)$$

其中

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_{j=1}^R \delta_j V_j x_j}{\sum_{j=1}^R V_j x_j} \quad (2-20)$$

$$\delta_i = \left[ \frac{(\Delta E_v)_i}{V_i} \right]^{0.5} \quad (2-21)$$

$\bar{\delta}$ : 所有組成平均溶解參數

$\Delta E_v$ : 蒸發潛熱

由(2-21)可推導出雙元成分之活性係數

$$\ln \gamma_1 = \frac{V_1(x_2 V_2)^2}{RT(x_1 V_1 + x_2 V_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-22)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{V_2(x_1 V_1)^2}{RT(x_1 V_1 + x_2 V_2)^2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2-23)$$

此法可以預測出無限稀釋活性係數，但不適用於極性與受氫鍵影響之溶液。

### 2.4.3.2 UNIFAC 模式預測

UNIFAC (Fredenslund et al., 1975 ; Zhong et al., 1996 ; Liaw et al., 2011) 是利用官能團的貢獻關係，來預測活性係數。在二元成分系統中，根據 UNIFAC 模式，無限稀釋活性係數表示如下：

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R \quad (2-24)$$

其中  $\ln\gamma_i^C$  為計算官能團大小與形狀差異的結合項；而  $\ln\gamma_i^R$  為殘餘性質項。在結合項  $\ln\gamma_i^C$  部分又可表示如下：

$$\ln\gamma_i^C = 1 - \phi_i + \ln\phi_i - 5q_i \left( 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2-25)$$

其中

$\phi_i$ : 成分i所佔有總體積的分率

$\theta_i$ : 成分i所佔有總表面積的分率

而  $\phi_i$  與  $\theta_i$  分別定義如下：

$$\phi_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2-26)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2-27)$$

其中

$r_i$ : 純成分i之體積參數

$q_i$ : 純成分i之面積參數

另外，在殘餘性質項  $\ln\gamma_i^R$  部分又可表示如下：

$$\ln\gamma_i^R = \sum_K v_k^{(i)} (\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}) \quad (2-28)$$

其中

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk}) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2-29)$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2-30)$$

$\Gamma_k$  為在純溶劑*i*中，官能團*k*佔所有官能團的分率。而在混合溶液中官能團之分率  $X_m$ ，與官能團之交互作用參數  $\Psi_{mk}$ ，可分別以下列式子來計算：

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_n v_n^{(i)} x_i} \quad (2-31)$$

$$\Psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (2-32)$$

使用 UNIFAC 模式來預測稀釋端之無限稀釋活性係數，其準確度並不高，平均誤差甚至超過 20%，故有學者提出或利用修正型 UNIFAC 模式，如 UNIFAC-FV 模式 (Zhong et al., 1996) 及 modified UNIFAC(Dortmund)模式 (Nebig et al., 2007; Liaw et al., 2011) 對於無限稀釋活性係數的預測 (Castells et al., 1999)，其誤差則縮減至 9.8%，相較於原始的 UNIFAC 模式有較佳之預測結果。下一節將簡單介紹 UNIFAC-FV 模式及 modified UNIFAC(Dortmund)模式。

### 2.4.3.3 UNIFAC-FV模式及modified UNIFAC(Dortmund)模式

UNIFAC-FV(free-volume)模式 (Seiler et al., 2004) 廣泛應用於高分子聚合物溶液系統，此模式計算方式為結合項和殘餘性質項之總和，其中結合項，乃是利用 UNIQUAC 模式和溶液濃度及分子的形狀和大小來判定，而殘餘性質項則是和官能團之間的交互作用所產生的能量

有關。

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb-fv}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (2-33)$$

其中

$\gamma_i^{\text{comb-fv}}$ : FV模式之結合項

$\gamma_i^{\text{res}}$ : FV模式之殘餘性質項

而 $\gamma_i^{\text{comb-fv}}$ 之計算方式如下式:

$$\gamma_i^{\text{comb-fv}} = \ln \left( \frac{\phi_i^{\text{fv}}}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i^{\text{fv}}}{x_i} \quad (2-34)$$

其中 $\phi_i^{\text{fv}}$ 為成分i之未考慮體積分率，計算方式如下:

$$\phi_i^{\text{fv}} = \frac{x_i v_i^{\text{fv}}}{\sum_j x_j v_j^{\text{fv}}} \quad (2-35)$$

$$v_i^{\text{fv}} = v_i - v_i^* \quad (2-36)$$

其中

$x_i$ : 成分i之莫爾分率

$v_i^{\text{fv}}$ : 未考慮體積之組成i

$v_i$ : 成分i之莫耳體積

$v_i^*$ : 成分i之硬核(hard-core)所佔莫耳體積

文獻中有使用此模式來預測 water-PEO (水-聚氧化乙烯)雙成分系統，

其預測結果與實驗結果相當接近(Kannan et al.,2005)。

而modified UNIFAC(Dortmund)模式(Gmehling et al.,1987)，首先

乃將結合項(2-25)式改為下式:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - \phi_i' + \ln \phi_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right) \quad (2-37)$$

$$\phi_i' = \frac{x_i r_i^{0.75}}{\sum_j x_j r_j^{0.75}} \quad (2-38)$$

而 $\phi_i$ 與 $\theta_i$ 分別與(2-28)及(2-29)相同

另外，在殘餘性質項的部分，(2-32)式則改為下列式子：

$$\Psi_{mk} = \exp \left( - \frac{(a_{mn} + b_{mn}T + c_{mn}T^2)}{T} \right) \quad (2-39)$$

之後再將(2-39)式代回(2-28)式，即可計算出修正後的殘餘性質項，最終將上述的(2-37)式與(2-28)式帶入(2-24)式後，便可獲得modified

UNIFAC (Dortmund) 之無限稀釋活性係數。使用此模式來預測無限稀釋活性係數可以將誤差從21.1%(UNIFAC model)縮減至5.3%，在二元成份系統中，添加離子液體後，使用modified UNIFAC(Dortmund)來預測無限稀釋活性係數(Nebig et al., 2007)，其預測結果與實驗值之誤差也低於4%。

#### 2.4.4 無限稀釋活性係數之應用

無限稀釋活性係數之應用範圍相當廣泛，其用途有汽液相平衡之預測、質量分離劑的選擇、廢水中有機揮發物的去除、共沸物存在之預測，以下將分別介紹這四種用途。

##### 2.4.4.1 汽液相平衡之預測

當得到無限稀釋活性係數後，可以利用剩餘 Gibbs 自由能導得之活性係數關聯模式(如 van Laar, Wilson, Margules 等模式)來推得不同濃度下之汽液相平衡(包括稀釋端與非稀釋端)數據，即吾人可以直

接從無限稀釋活性係數得到模式參數，再利用此些參數來推導整組汽液相平衡關係。

#### 2.4.4.2 質量分離劑的選擇

在許多化工分離製程系統中，常會遇到多成分近沸物或共沸混合物，一般來說，難分離之近沸物質其相對揮發度接近一之混合物，如果用平常的方法甚至用強迫的方式來蒸餾的話，將是一種耗能費時且非常不經濟的選擇，若此時經由質量分離劑(mass separating agents, MSAs)，亦稱攜離劑(entrainer)之添加，可改變系統成份之活性係數，而使得原系統成份之有效蒸汽壓改變，進而使得相對揮發度變化，此即萃取蒸餾(extractive distillation)與共沸蒸餾(azeotropic distillation)程序的理論基礎。

在質量分離劑的選擇的適當與否，對工業製程上也相當重要，在各個因素影響選擇質量分離劑中，最重要的因素乃是改變系統的相對揮發度，其次才是經濟與環保問題。

若要評估加入一種質量分離劑後所產生的分離效果，需要完整的混合物汽液相平衡數據，這是相當曠時費力的作法。但吾人可以利用二元成分之實驗數據，來進行三元成份分離效果的預測，在中低壓的情況下並忽略Poynting修正因子，則質量分離劑的選擇率(selectivity)定義為：



$$S_{ij} = \frac{(\alpha_{ij})_T}{(\alpha_{ij})_B} = \frac{(\gamma_i P_i^S / \gamma_j P_j^S)_T}{(\gamma_i P_i^S / \gamma_j P_j^S)_B} \quad (2-40)$$

其中 $P_i^S$ 、 $P_j^S$ 分別代表*i*與*j*之純成分蒸氣壓。在固定溫度下，蒸汽壓的比值可視為常數，因此質量分離劑之選擇率或是 $\alpha$ 值的增益端視於：

$$S_{ij} = \frac{(\gamma_i / \gamma_j)_T}{(\gamma_i / \gamma_j)_B} \quad (2-41)$$

在質量分離劑存在的三元成分系統中，若可得知 $(\gamma_i / \gamma_j)_T$ ，則溶劑對於該二元成分系統之選擇率 $S_{ij}$ 可決定。故可用成份*i*與*j*分別在質量分離劑中之無限稀釋活性係數 $\gamma_{is}^\infty$ 與 $\gamma_{js}^\infty$ ，來求得近似的二成份活性係數的比值 $(\gamma_i / \gamma_j)_T$ ，吾人可定義 $S_{ij}^\infty$ 為二成份在質量分離劑*S*中無限稀釋狀況下之相對選擇率(relative selectivity at infinite dilution)如下式，選擇率顯示相對揮發度隨著質量分離劑添加而增加或減少的程度。

$$S_{ij}^\infty = \frac{\gamma_{is}^\infty}{\gamma_{js}^\infty} \quad (2-42)$$

而質量分離劑的效應基本上隨MSA濃度上升而增加，故以 $\gamma^\infty$ 為基準的選擇率即為MSA效應的上限，因在無限稀釋狀況下溶質分子幾乎完全被溶劑所包圍，而溶質之無限稀釋活性係數通常代表了溶劑最大的非理想性，提供了在沒有溶質-溶質之間的交互影響下，僅存溶質-溶劑間的交互影響因素，吾人若是可以得到無限稀釋活性係數，即可首先從無限稀釋下之溶劑相對選擇率，來進行初步的溶劑篩選。

另外，溶劑處理能力(solvent capacity, SP)對於質量分離劑之篩選也相當重要(Lei, 2006)，其可解釋為在液相莫爾分率 $x_1=0\sim 1$ 中，該質

量分離劑能在其範圍內之多寡產生分離效果。在無限稀釋下之溶劑處理能力可定義如下：

$$SP = \frac{1}{\gamma_{is}^{\infty}} \quad (2-43)$$

因此，一個好的質量分離劑應該俱備高選擇率及較佳的溶劑處理能力，才能在雙成分系統中發揮好的分離效果。

#### 2.4.4.3 廢水中有機揮發物的去除

在廢水處理之程序方面，通常使用汽提設備來將廢水中所含的有機揮發物進行分離，目的是為了達到國家所規定之排放標準或有機揮發物冷凝回收再次利用。而稀釋端方面的分離程序需要精確可靠的設計，此時需要有機揮發物溶質成份 1 在溶劑 S 中之亨利常數  $H_1^S$ ，其溶質之汽液相平衡關係如下：

$$y_1 P = H_1^S x_1 \quad (2-44)$$

實際上，亨利常數與無限稀釋活性係數的關係，可利用下列式子來表示：

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{f_1^L}{x_1} = H_1^S = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\gamma_1 f_1^{oL}) = \gamma_1^{\infty} f_1^{oL} \quad (2-45)$$

其中  $f_1^L$ ：成份 1 在液相中之逸壓係數

$f_1^{oL}$ ：純成份 1 之液相逸壓

若吾人擁有無限稀釋活性係數，即可求得亨利常數，作為廢水分離程序處理之依據。

#### 2.4.4.4 共沸物存在之預測

共沸物之預測可經由文獻中關於雙成分系統中，非理想性之混合

溶液分類表2-3來先做是否存在共沸物之初步判定。其中(Blass,1989)將一般有機溶劑分類成五種物質，分別為I~V，首先，第 I 類物質是指在溶液中可以對任何方向的分子形成非常強的氫鍵，例如:水、乙二醇、羥胺、羥基酸…等；而第II類物質則是指在溶液中可以對單一方向形成弱氫鍵，例如:乙醇、醋酸…等；第III類物質是能與氫離子形成氫鍵的官能基，指的是含有氧、氮、氟…等分子，例如:乙醚、丙酮、親核芳香族化合物…等；最後，第IV類物質是能提供氫離子而與含有氧、氮、氟…等分子形成氫鍵者，例如:氯仿、二氯乙烷…等；第V類物質則是指該分子單純只有碳鏈，而無氫鍵形成者，例如:四氯乙烷、芳香族…等。

表2-7 混合溶液性質之判定(Blass,1989)

已分類物質在二元成份交互作用下來判定勞特定率之正負偏差		
交互作用種類	偏差情況及共沸判定或分相	氫鍵狀況
I + V, II + V	通常為正偏差，而 I + V 這類混合物有分相的情況產生	氫鍵發生斷裂
III + IV	通常為負偏差，而少有共沸物形成	氫鍵形成
I + IV, II + IV	通常為正偏差，而 I + IV 這類混合物有分相的情況產生	氫鍵斷裂的情況會比形成來得多
I + I, I + II, I + III	通常為正偏差，有少部分的混合物為負偏差且會有最高共沸點產生	氫鍵斷裂與形成的情況皆會發生
II + II, II + III, III + III, III + V, IV + IV, IV + V, V + V	接近理想溶液系統，有一些混合物會形成正偏差，極少情況會有最低共沸點產生	無氫鍵斷裂或形成

以上表2-7所述的五大類有機溶劑，所湊成的二元成分的混合物共15種，大部分的混合物的溶液性質均能以上表所述，但少部分的混合物的性質不符上表所述，例如，在本研究中的酚(第II類物質)/環己酮(第III類物質)在勞特定律中屬於正偏差，且有最高共沸混合物；而在表2-7中的結論中，有不符的情況為最低共沸點產生，顯示此系統屬於例外的情況，故有必要來做實驗來印證此二元成分系統之行為。

另外，在理論上藉由無限稀釋活性係數( $\gamma_i^\infty$ )的值可用來估計是否有共沸點的存在，在共沸組成存在時，汽液相關係式可以下式表示：

$$\frac{P_i^0}{P_j^0} = \frac{\gamma_j}{\gamma_i} \quad (2-46)$$

因為  $\gamma_j/\gamma_i$  之變化範圍為  $0 < x_i < 1$ ，所以，我們便可藉由成分蒸氣壓比值及無限稀釋下活性係數值之關係來判定系統是否會有共沸現象發生，如式(2-47)或(2-48)所示：

$$\frac{1}{\gamma_i^\infty} < \frac{P_i^0}{P_j^0} < \gamma_j^\infty \quad (2-47)$$

$$\text{or} \quad \frac{1}{\gamma_i^\infty} > \frac{P_i^0}{P_j^0} > \gamma_j^\infty \quad (2-48)$$

## 2.5 有限濃度端之汽液相平衡

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：

$$f_i^V = f_i^L \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2-49)$$

而各成份之汽相與液相之逸壓  $f_i^V$  與  $f_i^L$  又可分別表示為

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (2-50)$$

$$f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (2-51)$$

其中  $\phi_i^V$  與  $\phi_i^L$  分別為成份  $i$  在汽相與液相之逸壓係數 (fugacity coefficient)，理論上汽相逸壓係數可由狀態方程式求得，如(2-52)所示，其中  $\bar{V}_i$  為成份  $i$  的部份莫耳體積

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (2-52)$$

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

$$f_i^L = \gamma_i x_i \phi_i^0 P_i^0 (PF)_i \quad (2-53)$$

其中  $\gamma_i$  為成份之活性係數， $\phi_i^0$  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：

$$(PF)_i = \exp \left( \int_{P_i^0}^P \frac{V_i^L}{RT} dP \right) \quad (2-54)$$

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(2-49)至(2-53)式可推導出一低壓下之汽液相平

衡關係：

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \quad (2-55)$$

欲取得相平衡數據，通常可透過文獻資料取得，這是最直接迅速的方法，但文獻資料仍有限，故常需依靠實驗方式來獲得相平衡數據，如以較簡單之靜態式(static type)相平衡裝置(圖2-15)、或使用流動式(flow type)相平衡裝置(圖2-16)、動態循環式(dynamic recirculation)相平衡裝置(陳正翰, 2010)等，透過實驗可獲得較精確的實驗數據，儘管實驗相當耗時。

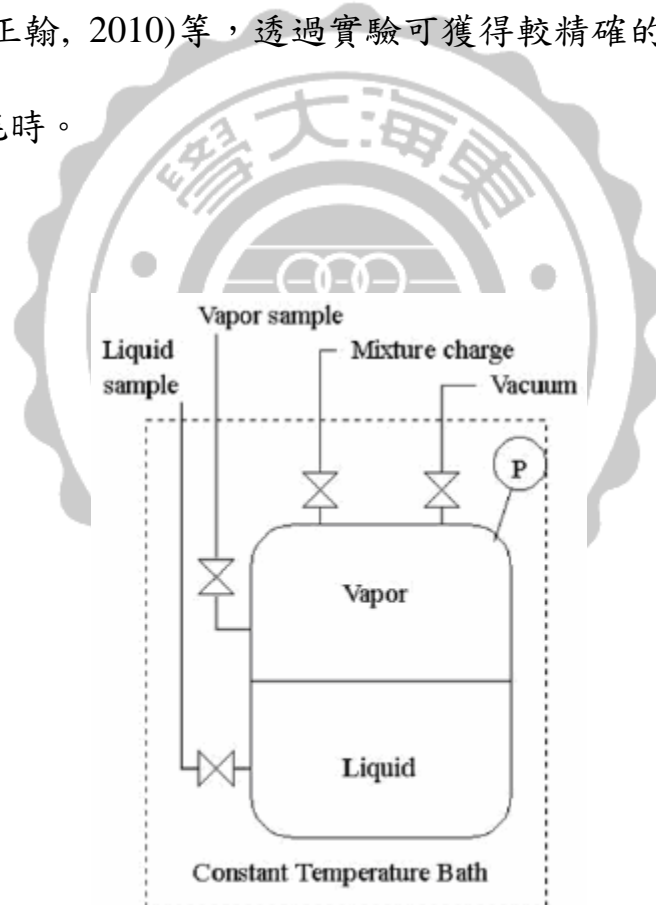


圖2-15 靜態相平衡裝置示意圖

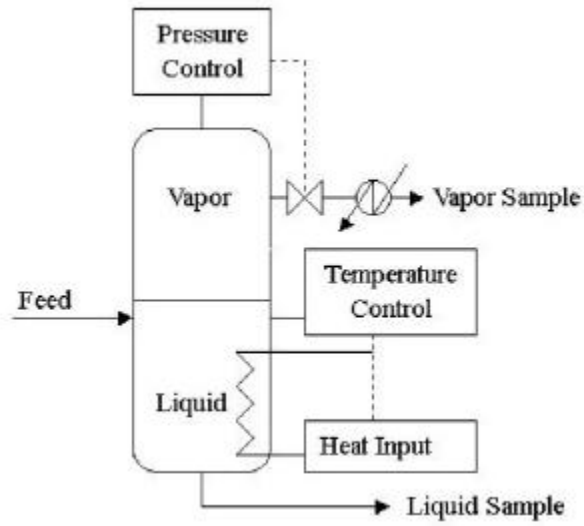
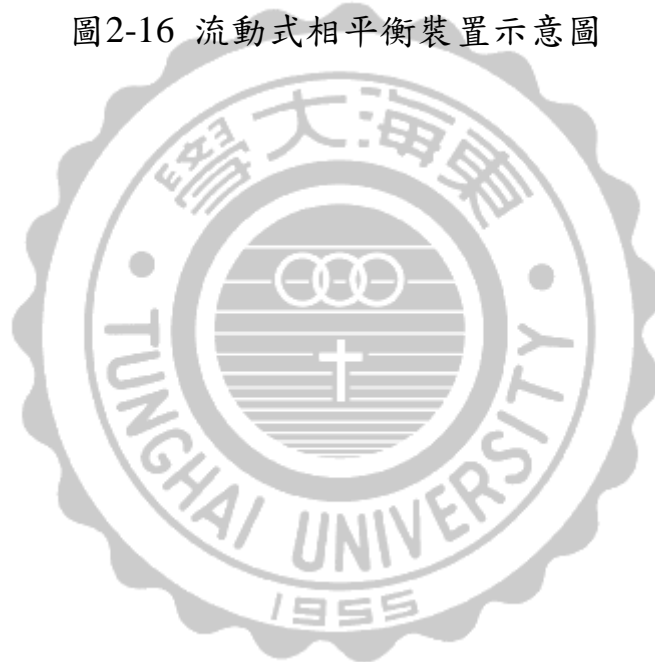


圖2-16 流動式相平衡裝置示意圖



### 第三章 實驗方法與步驟

本實驗利用頂空取樣分析系統(如圖 3-2)來測環己酮、酚與質量分離劑之無限稀釋活性係數後，進而求得選擇率；此外，利用相平衡裝置(如圖 3-1)可測得加入質量分離劑後環己酮/酚之相對揮發度。

#### 3.1 實驗藥品

本實驗使用藥品與氣體如下：

表 3-1 實驗藥品與分析所用之氣體

藥品或氣體	純度(%)	廠商
酚(phenol)	99+	Alfa Aesar 公司
環己酮(cyclohexanone)	99.5	友通股份有限公司
環己醇(cyclohexanol)	99.5	Alfa Aesar 公司
丙醇(propanol)	99.5	ACROS 股份有限公司
丙酮(acetone)	99.5	ACROS 股份有限公司
丁酮(butanone)	99.0	TEDIA 公司
磷酸三丁酯 (tributyl phosphate)	95+	ACROS 股份有限公司
磷酸三苯酯 (triphenyl phosphate)	95+	ACROS 股份有限公司
磷酸二苯甲苯酯 (diphenyl phosphate)	98	Alfa Aesar 股份有限公司



磷酸三甲苯基酯 (tritolyl phosphate)	98	Alfa Aesar 股份有限公司
磷酸二氫鈉(sodium dihydrogen phosphate)	99	Alfa Aesar 股份有限公司
磷酸二氫銨(ammonium dihydrogen phosphate)	99	Alfa Aesar 股份有限公司
1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸 (1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)	98+	Alfa Aesar 股份有限公司
1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸 (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate)	98+	Alfa Aesar 股份有限公司
氬氣	99.5	東洋氧氣儀器公司
空氣	-	東洋氧氣儀器公司

其中酚與環己酮為本研究之二元成分系統，環己醇、丙酮、丁酮、丙醇、磷酸三丁酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯甲苯酯為作為質量分離劑之有機溶劑；磷酸二氫鈉、磷酸二氫銨作為質量分離劑之可溶鹽類；1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸作為質量分離劑之離子液體。此外，分析使用之氣體如表 3-1 所示。

### 3.2 分析儀器與條件

本實驗中用以分析試樣組成的氣相層析儀為 Shimadzu GC-14B，採用熱導偵測器(TCD)，使用之 carrier gas 為氮氣，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 (RTX-5)

長度：30 m

內徑：0.25 mm ( ID )

分析時之設定條件：

壓力：101.3kPa

管柱起始溫度：依不同藥品，其起始管柱溫度不同，如表 3-2 中所示

管柱最後溫度：依不同藥品，其最後管柱溫度不同，如表 3-2 中所示

升溫速率：依不同藥品，其升溫速率不同，如表 3-2 中所示

注射器溫度：290°C

偵測器溫度：230°C

表 3-2 各個試樣系統在氣相層析儀所設定之條件

試樣系統	管柱起始溫度 (°C)	管柱最後溫度 (°C)	升溫速率 (°C/min)
酚/環己酮	145	190	9
酚/丁酮	70	190	24
環己酮/丁酮	70	160	18
酚/環己醇	150	190	8
環己醇/環己酮	145	170	5
酚/丙酮	50	190	28
環己酮/丙酮	50	160	22
酚/丙醇	70	190	24
環己酮/丙醇	70	160	18
酚/酯類有機溶劑*	190	260	14
環己酮/酯類有機溶劑*	165	260	19
酚/鹽類	190	260	14
環己酮/鹽類	165	260	19
酚/離子液體	190	260	14
環己酮/離子液體	165	260	19
酚/環己酮/丙酮	50	190	28
酚/環己酮/離子液體	150	260	22

\*酯類有機溶劑:包括了磷酸三丁酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯甲酯；鹽類包括了磷酸二氫鈉、磷酸二氫銨；離子液體包括了 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸。

### 3.3 樣品分析方式

#### 3.3.1 氣相儀器分析

氣相層析儀之技術基礎為將一液相樣品注射至氣體樣品閥中，並使其在注入口因高溫下而完全汽化，再利用載流氣體帶動樣品至層析管柱，管柱中含有填充好之固相載體，當樣品通過管柱時，一方面氣相的載流氣體會帶動樣品向前走，但有些樣品會與固相載體形成相互吸引之作用力，一化合物在管柱中行進之速度就由固相載體對其吸附能力之大小來決定，固相載體對於不同化合物其吸附能力也不盡相同，所以行進速度也會產生差異，藉此能將混合物分離。

#### 3.3.2 定性分析

將樣品注入氣相層析儀中，傳出之訊號，將之傳輸至積分器，計算出波峰面積，利用不同化合物滯留時間不同之原理，分辨出樣品成分，一種化合物將會有一個對應之波峰面積。

#### 3.3.3 定量分析

本研究之樣品分別含有雙成分及三成分，雙成分為環己酮/酚，三成分則為環己酮/酚/質量分離劑。若要分析雙成分系統需要一條檢量曲線，以環己酮波峰所佔之總面積分率為橫坐標，環己酮之莫耳分率為縱座標(如圖 4-1)，將檢量點加以迴歸，便可得到檢量曲線，假設環己酮對應之波峰面積為  $A_1$ 、酚對應之波峰面積為  $A_2$ ，將積分器顯示出之環己酮面積  $A_1$  除以總面積  $(A_1 + A_2)$  可得環己酮之面積分率，將此面積分率帶入圖 4-1 之迴歸公式後便可求得環己酮之莫爾分率  $x_1$ ，隨即可得酚之莫爾分率  $x_2$ 。

分析三成分物質則需要兩條檢量曲線，一條為計算環己酮含量之

檢量曲線(如圖 4-2)，另一條則為計算酚之檢量曲線(如圖 4-3)。假設環己酮對應之波峰面積為  $A_1$ 、酚對應之波峰面積為  $A_2$ 、丙酮對應之波峰面積為  $A_3$ ，將積分器所顯示出之環己酮波峰面積  $A_1$  除以三成份總波峰面積( $A_1 + A_2 + A_3$ )，可得環己酮之面積分率 $A_1''$ ，將此面積分率代入迴歸公式後，便可得到環己酮之莫耳酚率 $x_1$ ；若要求得酚之莫耳酚率 $x_2$ ，則要先將  $A_2$  除以總波峰面積( $A_1 + A_2 + A_3$ )後，所得之酚之面積分率 $A_2''$ 代入迴歸公式方可獲得。

### 3.4 實驗裝置

本研究用以量測汽液相平衡之實驗裝置，一為動態再循環裝置，另一為平衡壓力頂空取樣裝置，吾人乃採用這兩種實驗裝置來量測多項二元成分系統下的有限濃度端之汽液相平衡數據，以及無限稀釋端之活性係數，其中平衡壓力頂空取樣裝置最主要是用來進行質量分離劑之篩選，篩選結果將選出有機溶劑、鹽類及離子液體各一種。

#### 3.4.1 動態再循環裝置

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3-1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，再利用汽

相層析儀來進行組成分析。

而此裝置使用上有幾種限制，第一種限制為裝置上之 Teflon 閥件溫度不可超過 250°C 以上；此外，使用此裝置在真空下進行實驗時，壓力不得低於 7 kPa，否則玻璃會有碎裂之危險。

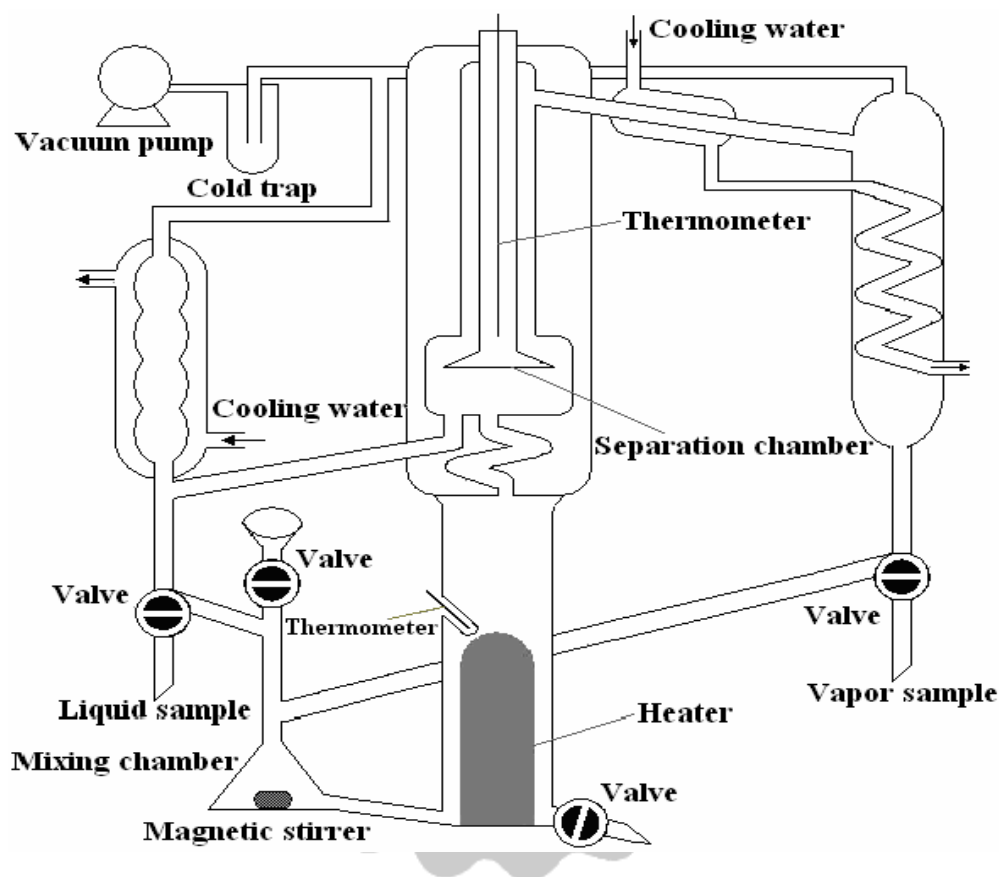


圖 3-1 動態再循環式相平衡裝置

### 3.4.2 平衡壓力頂空取樣裝置

本研究量測汽液相平衡數據，使用之平衡壓力頂空取樣裝置 (Balanced pressure Headspace Sampling, BP) 如圖 4-2 所示，其中頂空取樣系統為 Perkin Elmer HS-16，吾人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，此外氮氣鋼瓶亦經由管線(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步驟，如圖 4-3 所示，以下加以說明頂空取樣裝置對樣品取樣之順序：

(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 3-3 中的(A)所示。

(B) 加壓(Pressurization)：

待平衡時間到達後，注射針會刺穿 PTFE 墊片，插入樣品瓶中，打開閥  $V_1$  利用氮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。

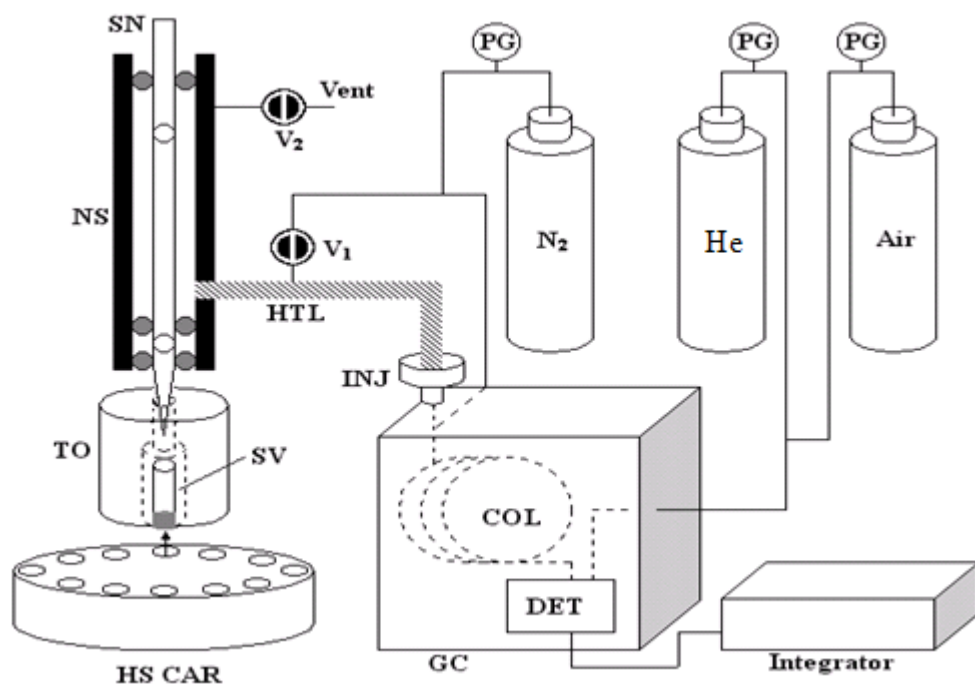


圖 3-2 平衡壓力頂空取樣實驗裝置示意圖

GC = Gas Chromatography, COL = column, HS = Headspace Samplers, HS CAR = Headspace Carousel, SN = Movable Sampling Needle, SV = Sample Vial, TO = Thermostatting Oven, HTL = Heat Transfer Line, PG = Pressure gauge.



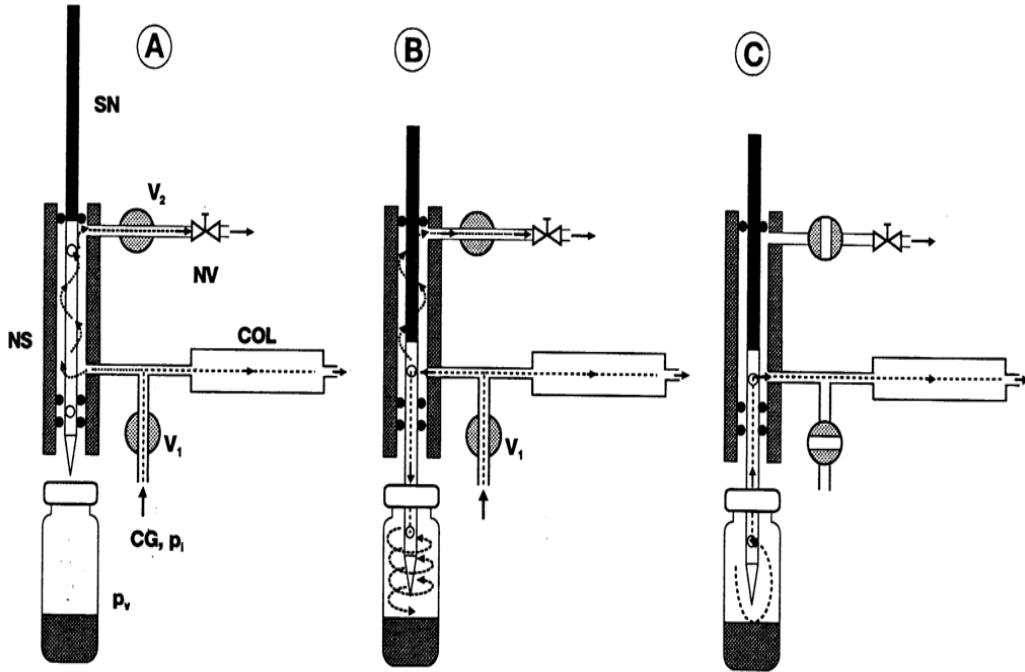


圖 3-3 平衡壓力轉移系統：(A)平衡，(B)加壓，(C)樣品轉移

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 pressure in the vial.

### 3.5 實驗方法

#### 3.5.1 無限稀釋端汽液相平衡之實驗方法

##### 3.5.1.1 平衡壓力取樣系統之基本原理

圖 3-4 為平衡頂空取樣法使用之樣品瓶，將樣品溶液放入樣品瓶後密封，讓揮發成份慢慢擴散到氣相，直到頂空達靜態平衡狀態。

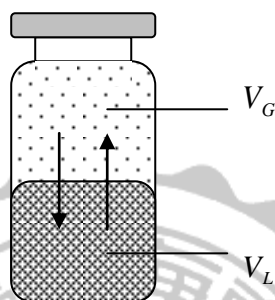


圖 3-4 平衡系統-樣品瓶

瓶中呈現的兩相，分別為液相樣品以及平衡汽相，體積各為 $V_L$ 與 $V_G$ ，而總體積 $V_v$ 為 $V_L$ 和 $V_G$ 之和。

$$V_v = V_L + V_G \quad (3-1)$$

吾人定義一個相比例  $\beta$  (phase ratio)：

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} \quad (3-2)$$

同時假設達平衡後樣品的體積 $V_L$ ，與原先樣品的體積 $V_0$ 相同，也就是說，忽略掉液相揮發轉移到汽相的量：

$$V_0 = V_L \quad (3-3)$$

則

$$C_{L0} = \frac{W_0}{V_0} = \frac{W_0}{V_L} \quad (3-4)$$

其中  $C_{L0}$ ：初始製備溶液濃度

$W_0$ ：初始製備溶液中溶質的重量

在樣品瓶內達到汽液相平衡後，可得下面關係式：

$$C_L = \frac{W_L}{V_L} \quad (3-5)$$

$$C_G = \frac{W_G}{V_G} \quad (3-6)$$

$$W_0 = W_L + W_G \quad (3-7)$$

其中  $C_L$ 、 $W_L$ ：平衡後溶質在樣品相中的濃度與重量

$C_G$ 、 $W_G$ ：平衡後溶質在汽相中的濃度與重量

將 (3-4)、(3-5)、(3-6) 式代入 (3-7) 式，整理之後可得：

$$C_{L0} \cdot V_L = C_L \cdot V_L + C_G \cdot V_G \quad (3-8)$$

當瓶內達到汽液相平衡時，溶質在兩相中的分佈情形，可以由分配係數  $K$  (partition coefficient) 來表示之：

$$K = \frac{C_L}{C_G} \quad (3-9)$$

$$K = \frac{W_L}{W_G} \cdot \frac{V_G}{V_L} = \frac{W_L}{W_G} \cdot \beta \quad (3-10)$$

將 (3-9) 式代入 (3-8) 式，整理可得：

$$C_{L0} \cdot V_L = C_G \cdot (K \cdot V_L + V_G) \quad (3-11)$$

$$C_G = \frac{C_{L0}}{K + \beta} \quad (3-12)$$

由此可知，在一已知系統中，假設  $K$  和  $\beta$  皆為已知值，則平衡汽相濃度與溶質在樣品中原始濃度呈現正比關係：

$$C_G = (\text{const}) \cdot C_{L0} \quad (3-13)$$

此外，根據氣相層析的原理，GC 測出的波峰面積(A)與汽相溶質濃度若呈正比關係，可以推導出波峰面積(A)與溶質在溶液中原始濃度關係：

$$A = \hat{f} \cdot C_G = \hat{f} \cdot \frac{C_{L0}}{K + \beta} \quad (3-14)$$

其中  $\hat{f}$  為 GC 的應答因子。

從上式中可看出波峰面積和  $K$  及  $\beta$  相關，換句話說  $K$  和  $\beta$  值影響了頂空取樣系統的敏感度，可藉由  $K$  和  $\beta$  值的改變，來達到敏感度的提升。

如欲降低  $K$  值通常可藉由實驗溫度的提升，或在極性混合物樣品其中加入無機鹽來達到；而降低  $\beta$  值的方法只有一個，即增加樣品相在系統內之體積，但受限於頂空取樣系統的樣品容量限制，因此  $\beta$  值有一最小值。故實驗溫度、樣品體積或者加鹽與否都切可影響實驗敏感度。

### 3.5.2.2 活性係數之量測

根據道耳吞定律(Dalton's law)，汽相的總壓等於汽相中各成份分壓的總和：

$$P_{\text{total}} = \sum P_i \quad (3-15)$$

成分  $i$  在汽相中的分壓與其莫耳分率  $y_i$  關係如下：

$$P_i = P_{\text{total}} \cdot y_i \quad (3-16)$$

在稀釋的情形下，成分  $i$  的汽相莫耳分率可以由汽相濃度來取代：

$$y_i = (\text{const}) \cdot C_{G(i)} \quad (3-17)$$

其中的常數項為莫耳分率與汽相濃度的單位項轉換，故結合(3-16)與(3-17)式可以推導得汽相中溶質濃度與其分壓成正比：

$$P_i \propto C_{G(i)} \quad (3-18)$$

而勞特定律(Raoult's law)為描述溶液中溶質之分壓，正比於溶質莫耳分率與純溶質的蒸氣壓，關係式如下：

$$P_i = P_i^0 \cdot x_i \quad (3-19)$$

但勞特定律乃針對於理想溶液系統，對於非理想性溶液，則可加入溶

質的活性係數來作修正：

$$P_i = P_i^0 \cdot \gamma_i \cdot x_i \quad (3-20)$$

在另一方面，根據汽相層析的原理，GC 測出的波峰面積(A)與溶質 *i* 在汽相中的濃度若呈正比關係：

$$A_i = \hat{f}_i \cdot C_G = \hat{f}_i \cdot \left(\frac{n_i}{V_G}\right) \quad (3-21)$$

且 *i* 溶質之分壓為：

$$P_i = \left(\frac{n_i}{V_G}\right) \cdot R \cdot T \quad (3-22)$$

結合上二式可得：

$$A_i = \frac{\hat{f}_i}{R \cdot T} \cdot P_i = (\text{const}) \cdot P_i \quad (3-23)$$

同理，純成分溶質的波峰面積亦正比於其純成份的蒸氣壓：

$$A_i^0 = (\text{const}) \cdot P_i^0 \quad (3-24)$$

結合(3-23)與(3-24)式後可得：

$$\frac{A_i}{A_i^0} = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (3-25)$$

再將(3-25)式代入(3-20)式整理後得：

$$\gamma_i = \frac{A_i}{A_i^0 \cdot x_i} \quad (3-26)$$

故活性係數即可以經由純成分和混合物的波峰面積比求得。

### 3.5.2.3 無限稀釋端汽液相平衡之實驗方法

本研究在稀釋端之汽液相量測方面，主要採用相比率改變法 (phase ratio variation, 簡稱 PRV) 來求得無限稀釋活性係數，而相比例改變法可分為平衡壓力系統及加壓迴路系統(曾義興,2005)，而本實驗則使用平衡壓力系統。

基於平衡壓力頂空取樣系統裝置，其原理如下：

首先，將質量平衡式(3-12)式改寫成

$$\frac{1}{C_G} = \frac{K+\beta}{C_G} = \frac{K}{C_G} + \frac{1}{C_G} \cdot \beta \quad (3-27)$$

從此式可藉由改變相比比例 $\beta$ 來求得分配係數 $K$ 值，即由不同的 $\beta$ 值以及獲得不同的汽相濃度 $C_G$ 值，將 $\frac{1}{C_G}$ 對 $\beta$ 作圖，可得到一線性關係，斜率為 $\frac{1}{C_{L0}}$ ，截距為 $\frac{K}{C_{L0}}$ ，再由截距與斜率的比值可求出分配係數 $K$ 值。

通常直接測量到之數據為 G.C.波峰面積，波峰面積與汽相濃度成正比關係，如 (3-14)式，因此將(3-14)式代入(3-27)式改寫成：

$$\frac{1}{A} = \frac{K+\beta}{\hat{f} \cdot C_{L0}} = \frac{1}{\hat{f} \cdot C_{L0}} \cdot \beta + \frac{K}{\hat{f} \cdot C_{L0}} \quad (3-28)$$

同理將 $\frac{1}{A}$ 對 $\beta$ 作圖，可得斜率 $\frac{1}{\hat{f} \cdot C_{L0}}$ ，以及截距 $\frac{K}{\hat{f} \cdot C_{L0}}$ ，由兩者比值亦可求出分配係數 $K$ 。

當溶質 1 處於無限稀釋的條件下，分配係數與無因次之亨利常數 (dimensionless Henry's constant) 呈一倒數關係：

$$K = \frac{1}{H_{1c}} \quad (3-29)$$

且含因次之亨利常數 (dimensional Henry's constant，其單位通常為壓力) 與無限稀釋活性係數之間存在一關係式

$$\frac{f_1^L}{x_1} = H_1^S = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\gamma_1 \cdot f_1^{OL}) = \gamma_1^\infty \cdot f_1^{OL} \quad (3-30)$$

$$f_1^{OL} = \phi_1^0 \cdot P_i^0 \cdot (PF)_1 \quad (3-31)$$

$$(PF)_1 = \exp \left[ \int_{P^0}^P \frac{\bar{V}_1^L}{RT} dP \right] \quad (3-32)$$

上式中的  $\phi_1^0$  可藉由維里方程式來求得：

$$\ln \phi_1^0 = \frac{BP}{RT} + \frac{(C-B)^2}{2} \cdot \left(\frac{P}{RT}\right)^2 \quad (3-33)$$

上式中的第二項相較於第一項來的小很多，故可忽略不計，考慮  $\ln \phi_1^0$  中的第一項以及 Poynting correction factor (PF)，吾人可將式(3-30) 改寫成：

$$H_1^S = \gamma_1^\infty P_1^0 \cdot \exp \left[ \frac{B_{11}P_1^0}{RT} + \frac{\bar{V}_1^L(P_2^0 - P_1^0)}{RT} \right] \quad (3-34)$$

式中的  $\bar{V}_1^L$  為溶質的莫耳體積 ( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ )。(3-29)式中的  $H_{1c}$ ，與(3-30) 式中的  $H_1^S$ ，兩者存在如下之轉換關係式：

$$\frac{H_1^S}{H_c} = \frac{RT}{\bar{V}_2} \quad (3-35)$$

其中  $\bar{V}_2$  為溶劑之莫耳體積 ( $\text{m}^3/\text{kmol}$ )

因此，吾人藉由實驗求得分配係數，代入(3-29)式得  $H_c$ ，再透過式(3-35)式轉換成  $H_1^S$ ，可再進一步由式(3-34)式求得無限稀釋活性係數，最後的式子整理如下：

$$\gamma_1^\infty = \frac{H_c \cdot \frac{RT}{\bar{V}_2}}{P_1^0 \cdot \exp \left[ \frac{B_{11}P_1^0}{RT} + \frac{\bar{V}_1^L(P_2^0 - P_1^0)}{RT} \right]} \quad (3-36)$$

## 3.6 實驗步驟

### 3.6.1 有限濃度端汽液相平衡之實驗步驟

此部分實驗使用動態再循環相平衡裝置如圖 3-1，目的是為了量測在一大氣壓下酚/環己酮之共沸系統，來印證文獻上所提供的數據。此實驗分為兩大部分，除了量測酚/環己酮共沸系統外，吾人在篩選出質量分離劑後，便針對酚/環己酮/質量分離劑來進行三元成分之汽

液相平衡實驗，以觀察質量分離劑對酚/環己酮共沸系統之影響，並描繪出酚/環己酮/質量分離劑的三元成分下之殘餘曲線圖，其實驗步驟如下。

### 3.6.1.1 酚及環己酮共沸系統測試

- 1.實驗前將動態再循環裝置用環己酮加熱至 428.15K 潤洗一次。
- 2.配置環己酮之莫爾分率為 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 共 9 組樣品倒入動態再循環裝置。
- 3.打開電源控制器，將裝置之壓力設定 101.3kPa，並手調加熱功率為 30%，使得回流液每分鐘能達 10 滴左右，並打開循環冷卻水。
- 4.打開磁石攪拌器，調整並觀察磁石對溶液的攪拌情況。
- 5.待裝置加熱棒將液體加熱至沸點後，須等待約 30~60 分鐘達汽液相平衡，溫度不再有所變化後，再分別對液相及汽相取樣端進行取樣，並記錄平衡後的溫度及壓力。
- 6.將取得之液相及汽相樣品分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品至少打兩次，以求實驗再現性。
- 7.利用檢量曲線分別計算出液相及汽相組成。
- 8.將實驗數據進行迴歸。
- 9.迴歸可得之共沸溫度及組成。

### 3.6.1.2 酚/環己酮/質量分離劑三元成分相平衡實驗步驟



1. 實驗前將動態再循環裝置用環己酮加熱至 428.15K 潤洗一次。
2. 配置環己酮之重量分率為 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9，及 1.5wt%~12wt% 有機溶劑、離子液體後將樣品倒入動態再循環裝置。
3. 打開電源控制器，將裝置之壓力設定 101.3kPa，並手調加熱功率為 40%，使得回流液每分鐘能達 10 滴左右，並打開循環冷卻水。
4. 打開磁石攪拌器，調整並觀察磁石對溶液的攪拌情況。
5. 待裝置加熱棒將液體加熱至沸點後，須等待約 30~60 分鐘達汽液相平衡，溫度不再有所變化後，再分別對液相及汽相取樣端進行取樣，並記錄平衡後的溫度及壓力。
6. 將取得之液相及汽相樣品分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品至少打兩次，以求實驗再現性。
7. 利用檢量曲線來計算出液相及汽相組成。
8. 將實驗數據進行迴歸。
9. 描繪出酚/環己酮/質量分離劑之殘餘曲線圖

### 3.6.2 無限濃度端汽液相平衡之實驗步驟

此部份實驗目的在使用平衡壓力頂空取樣系統，量測環己酮在質量分離劑與酚在質量分離劑中，分別在 160°C、170°C、180°C 下之無限稀釋活性係數，來進行質量分離劑之篩選。

(A) 酚在質量分離劑中之稀釋端實驗

1. 以天平秤重法配製酚與質量分離劑混合液濃度，酚之莫耳分率約為 0.001，分別置於 22.5mL 的樣品瓶中。
2. 利用取樣針筒量取分別為 0.5、1.0、2.0mL 的樣品到另一個空的、事先用 PTFE 墊片和瓶蓋密封好的樣品瓶中，其相比比例分別約為 44、21.5、10.25(實際量取體積並不是剛好 0.5、1.0、2.0mL，所以相比比例也並非剛好是 44、21.5、10.25，實際之體積必須另外記錄)。
3. 將相同濃度下不同相比比例的樣品依序擺置於頂空取樣轉盤上，以待進行實驗。
4. 開始設定頂空取樣系統的實驗操作條件，設定如下：

Oven Temp. : 195°C

Needle Temp. : 205°C

Transfer Line Temp. : 210°C

Thermostating Time : 15min

Pressurization Time : 1 min

Inject Time : 0.01 min

Withdraw Time : 0.2 min

注射模式為固定注射時間，Pressurization 設定為 20 psig。

5. 設定氣相層析儀的實驗參數，選定熱導偵測器(TCD)來進行實驗析，溫度設定如下：

Initial Column Temp. : 如表 3-1 中所示

Final Column Temp.:190°C

Raising Temperature Speed: 如表 3-1 中所示

Injection Temp. : 200°C

Detector Temp. : 230°C

Carrier Gas : Helium , 壓力設定 101.3kPa

6. 待頂空取樣系統與氣相層析儀參數設定完畢之後，即可開始進行實驗。
7. 紀錄成份之波峰面積。
8. 將不同相比例測得之波峰面積進行迴歸，求得相同濃度下波峰面積在相比例在 160°C、170°C、180°C 之迴歸圖。

(B) 環己酮在質量分離劑中之稀釋端實驗

1. 以天平秤重法配製配製濃度為環己酮莫耳分率約為 0.001 之環己酮與質量分離劑溶液，分別置於 22.5mL 的樣品瓶中。
2. 利用取樣針筒量取分別為 0.5、1.0、2.0mL 的樣品到另一個空的、事先用 PTFE 墊片和瓶蓋密封好的樣品瓶中，其相比例分別約為 44、21.5、10.25(實際量取體積並不是剛好 0.5、1.0、2.0mL，所以相比例也並非剛好是 44、21.5、10.25，實際之體積必須另外記錄)。
3. 將相同下不同相比例的樣品依序擺置於頂空取樣轉盤上，以待進行實驗。
4. 開始設定頂空取樣系統的實驗操作條件，設定如下：

Oven Temp. : 170°C

Needle Temp. : 180°C

Transfer Line Temp. : 185°C

Thermostatting Time : 15min

Pressurization Time : 1 min

Inject Time : 0.01 min

Withdraw Time : 0.2 min

注射模式為固定注射時間，Pressurization 設定為 20 psig。

5. 設定氣相層析儀的實驗參數，選定熱導偵測器 (TCD)來進行實驗析，溫度設定如下：

Initial Column Temp. : 如表 3-1 中所示

Final Column Temp.:160°C

Raising Temperature Speed: 如表 3-1 中所示

Injection Temp. : 180°C

Detector Temp. : 230°C

Carrier Gas : Helium，壓力設定 101.3kPa

6. 待頂空取樣系統與氣相層析儀參數設定完畢之後，即可開始進行實驗。
7. 紀錄成份之波峰面積。
8. 將不同相比例測得之波峰面積進行迴歸，求得相同濃度下波峰面積和相比例在 160°C、170°C、180°C之迴歸圖。

## 第四章 實驗結果

本章節將統整環己酮/質量分離劑、酚/質量分離劑在不同溫度(160°C、170°C、180°C)下無限稀釋活性係數的實驗結果，此外亦將12種質量分離劑加入環己酮/酚二元共沸系統來測其相對揮發度；而環己酮/酚與環己酮/酚/質量分離劑之校正曲線、實驗結果及數據迴歸亦在本章作一整理。

### 4.1 校正曲線

在進行相平衡實驗前需製作校正曲線，而方法是調配不同莫耳分率之雙成分後，利用注射器將其注入汽相層析儀來或得不同之波峰面積比來製作標準曲線，表 4-1 為環己酮-酚、環己酮-酚-丙酮、環己酮-酚-離子液體之標準曲線實驗數據，本實驗以一次方程式來擬合數據，其擬合式如下：

$$X_r = a_0 + a_1 A_r \quad (4-1)$$

其中  $A_r$ 、 $A_1''$ 、 $A_2''$  為面積分率， $X_r$  為莫耳分率， $a_0$ 、 $a_1$  為一次方程式參數。標準曲線擬合結果列於表 4-2 至表 4-4，所建立之五條標準曲線分別表示於圖 4-1 至圖 4-5，本研究用之離子液體為 1-乙基-3-甲基六氟磷酸。

表 4-1 校正曲線實驗數據

環己酮(1)-酚(2)		環己酮(1)-酚(2)-丙酮(3)				環己酮(1)-酚(2)-離子液體(3)			
$A_r$	$X_{r1}$	$A_1''$	$X_{r1}$	$A_2''$	$X_{r2}$	$A_1''$	$X_{r1}$	$A_2''$	$X_{r2}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1108	0.1	0.111	0.095	0.089	0.084	0.110	0.097	0.094	0.085
0.2142	0.2	0.220	0.192	0.187	0.182	0.213	0.195	0.189	0.185
0.3081	0.3	0.309	0.289	0.281	0.279	0.306	0.294	0.287	0.284
0.4197	0.4	0.401	0.386	0.384	0.375	0.399	0.394	0.382	0.386
0.5084	0.5	0.500	0.485	0.477	0.470	0.484	0.494	0.498	0.479
0.6168	0.6	0.594	0.584	0.575	0.565	0.599	0.599	0.582	0.576
0.7100	0.7	0.697	0.685	0.669	0.659	0.696	0.698	0.676	0.672
0.8099	0.8	0.790	0.786	0.757	0.752	0.794	0.801	0.769	0.766
0.9030	0.9	0.888	0.888	0.867	0.844	0.889	0.905	0.871	0.860

表 4-2 環己酮(1)-酚(2)標準曲線擬合結果

環己酮(1)-酚(2)	
$a_0$	-0.0145
$a_1$	1.0065
$R^2$	0.9997

表 4-3 環己酮(1)-酚(2)-丙酮(3)標準曲線擬合結果

	環己酮(1)-酚(2)-丙酮(3) (計算環己酮莫耳分率用)	環己酮(1)-酚(2)-丙酮(3) (計算環己酮酚莫耳分率用)
$a_0$	-1.719	-0.0007
$a_1$	1.012	0.9838
$R^2$	0.999	0.999

表 4-4 環己酮(1)-酚(2)-離子液體(3)標準曲線擬合結果

	環己酮(1)-酚(2)-離子液體(3) (計算環己酮莫耳分率用)	環己酮(1)-酚(2)-離子液體(3) (計算環己酮酚莫耳分率用)
$a_0$	-0.0132	-0.0029
$a_1$	1.026	0.994
$R^2$	0.999	0.998

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

$Y_i$  : experimental data

$\bar{Y}_i$  : mean of experimental data

$f_i$  : associated modeled value

$n$  : total number of data point

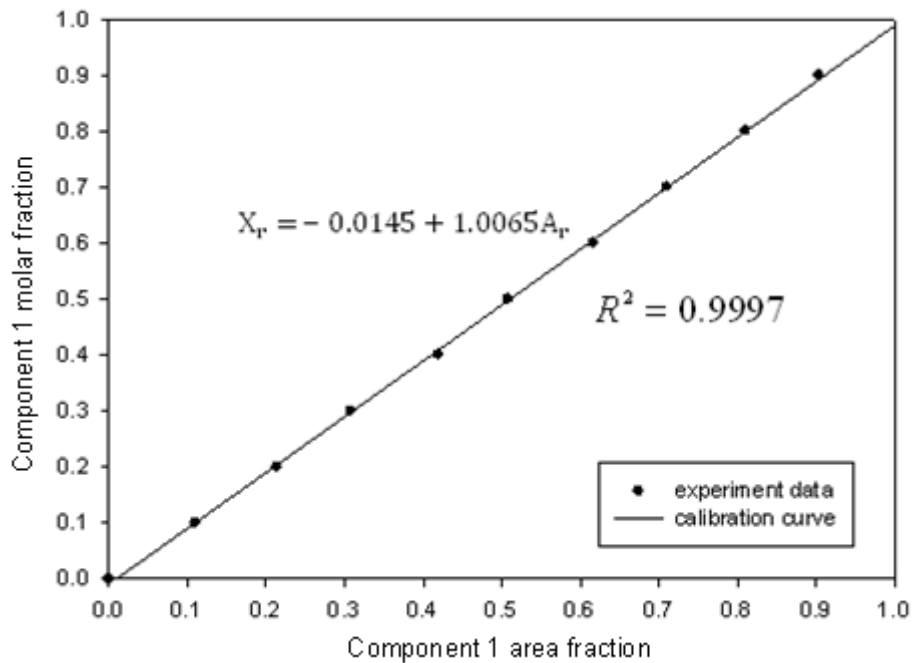


圖 4-1 二元成分環己酮(1)-酚(2)檢量線

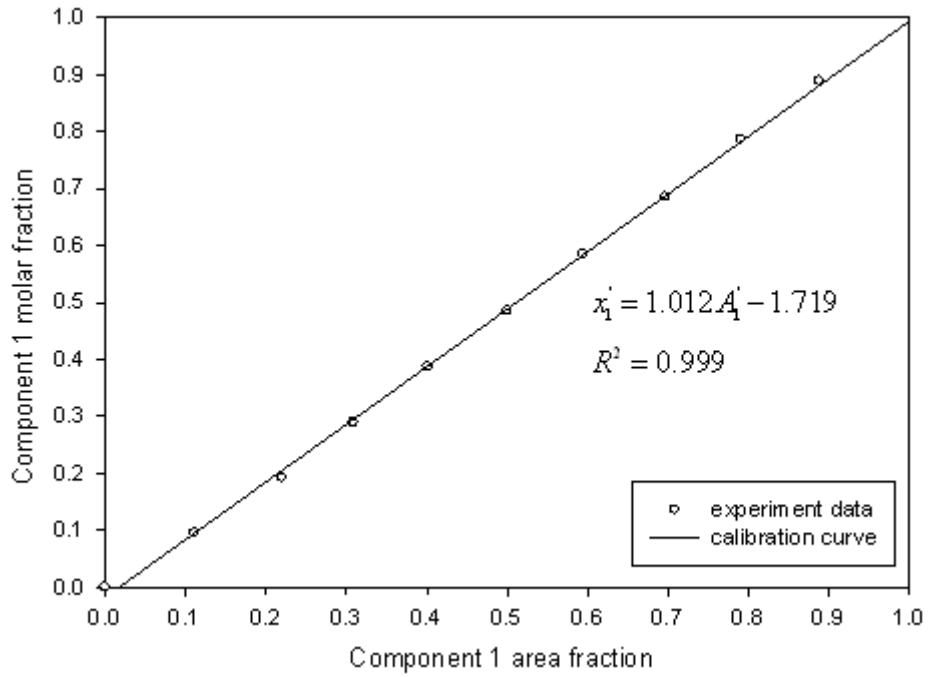


圖 4-2 三元成分環己酮(1)酚(2)丙酮(3)檢量線(計算環己酮分率用)

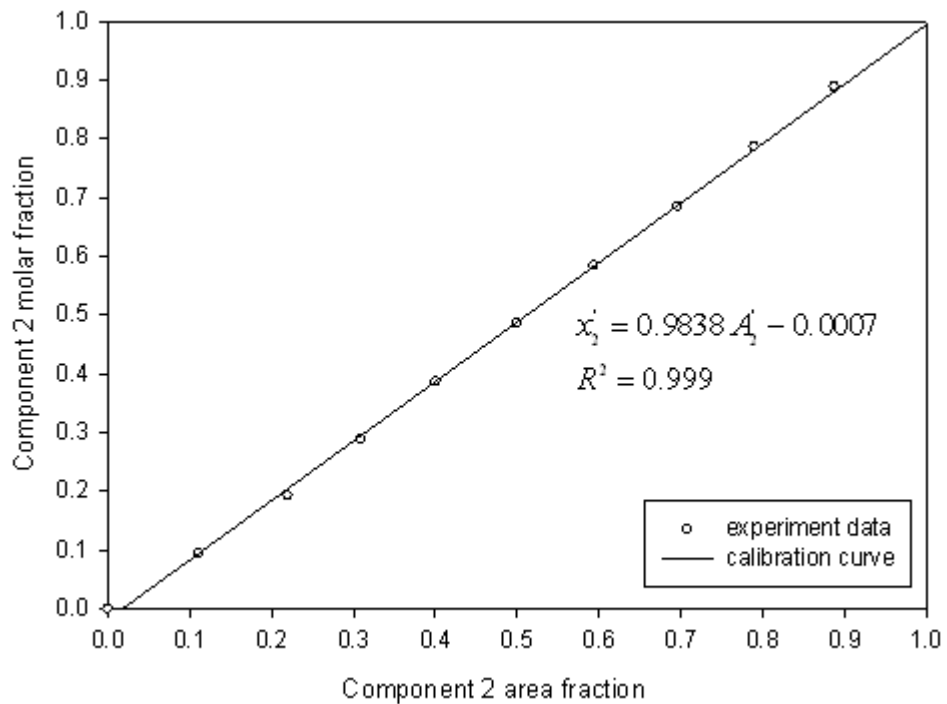


圖 4-3 三元成份環己酮(1)酚(2)丙酮(3)檢量線(計算酚分率用)



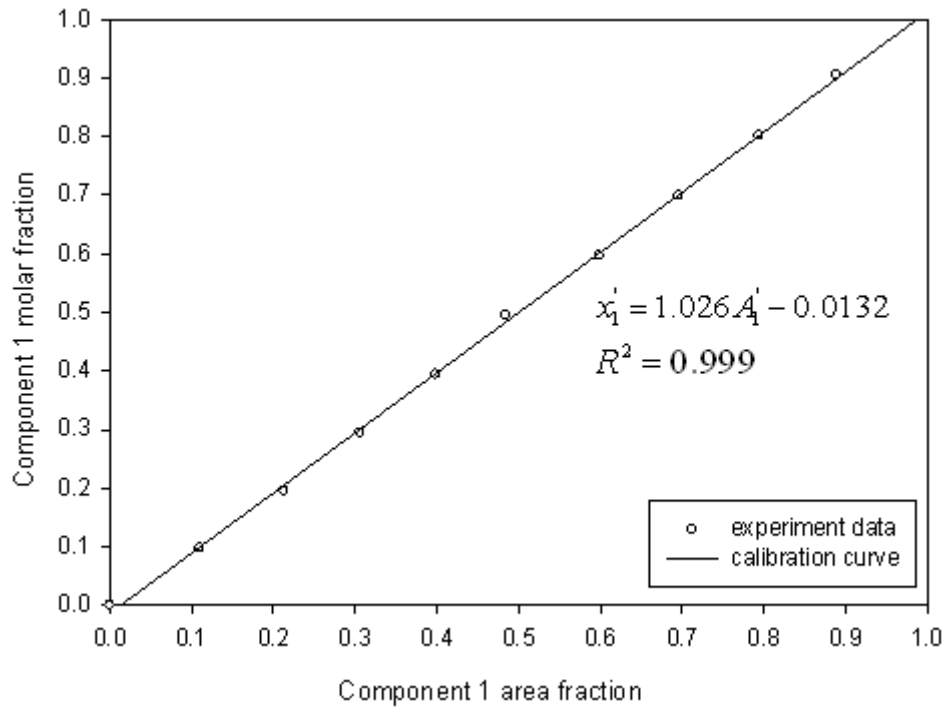


圖 4-4 三元成分環己酮(1)酚(2)離子液體(3)檢量線(計算環己酮分率用)

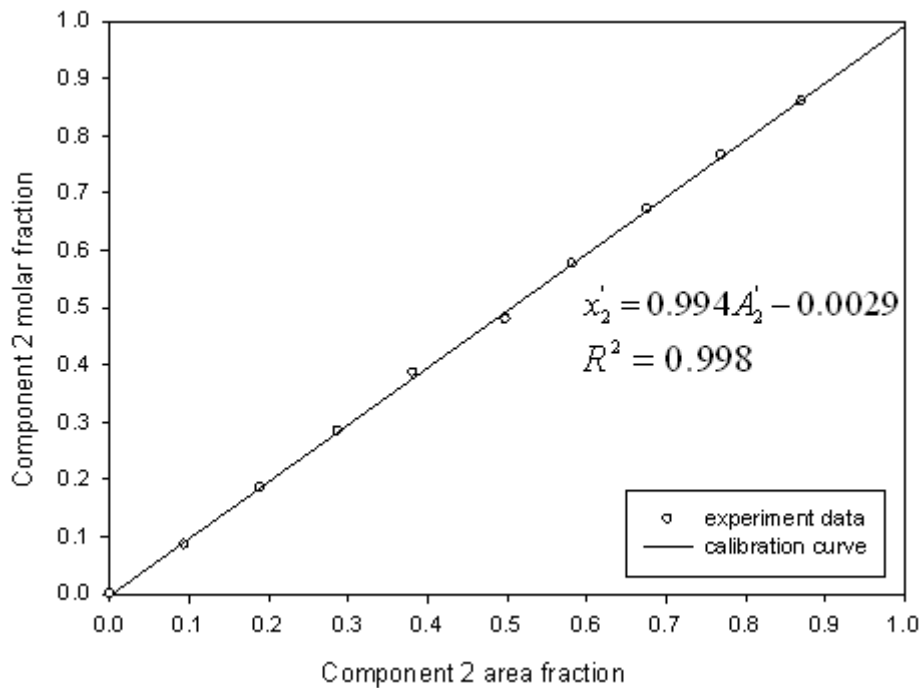


圖 4-5 三元成分環己酮(1)酚(2)離子液體(3)檢量線(計算酚分率用)

## 4.2 二元成分相平衡實驗

為了確認此環己酮-酚之二元成分系統是否真如表 2-2 所述之汽液相平衡共沸點存在，吾人首先配置不同比例之混合液，將其置入動態再循環式相平衡裝置(圖 3-1)，將加熱功率調至 30% 後進行加熱大約 1 小時，並打開冷卻水開關，待液相及汽相溫度達到相等時，分別取出液相及汽相冷凝液，利用汽相層析儀進行分析，分析所得之面積可代入(4-1)求得環己酮所佔有之莫耳分率，依序再改變不同組成為進料條件，即可獲得不同濃度下混合液之汽液相平衡數據於表 4-5。

表 4-5 環己酮(1)-酚(2)之汽液相平衡數據

T(K)	P(kPa)	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$
456.95	100.58	0.1476	0.8524	0.1127	0.8873
457.55	100.61	0.2015	0.7985	0.1733	0.8267
457.85	100.49	0.2762	0.7138	0.2914	0.7086
457.02	100.57	0.3272	0.6728	0.3727	0.6273
456.55	100.76	0.3751	0.6249	0.4534	0.5466
454.25	100.52	0.4550	0.5450	0.5862	0.4138
453.95	100.81	0.4787	0.5213	0.6162	0.3838
449.75	100.92	0.5712	0.4288	0.7513	0.2487
442.75	100.58	0.7064	0.2936	0.8831	0.1169
438.45	100.41	0.7801	0.2199	0.9306	0.0694
432.05	100.74	0.9078	0.0922	0.9802	0.0198

### 4.3 無限稀釋活性係數之量測實驗

為了要測量無限稀釋活性係數進而獲得選擇率，本實驗使用頂空取樣分析系統測量二元系統：環己酮(1)/質量分離劑(3)、酚(2)/質量分離劑(3)之無限稀釋活性係數，其中質量分離劑包括有機溶劑、鹽類及離子液體等，根據 3-4.2 節中之方法進行測試。

#### 4.3.1 環己酮及酚在有機溶劑內之無限稀釋活性係數

針對這些溶液系統，在三個不同溫度（160°C、170°C、180°C）下，以改變相比比例，求得各溫度下環己酮(1)/質量分離劑(3)及酚(2)/質量分離劑(3)系統的無限稀釋活性係數，為求實驗的再現性，吾人對於每一組實驗皆重複三次，記錄氣相層析之波峰面積數據，所得數據如表 4-4，相比比例  $\beta$  可用(3-2)式求得：

$$\beta = \frac{V_G}{V_L} = \frac{V_{\text{vial}} - V_L}{V_L} \quad (3-2)$$

其中  $V_{\text{vial}}$  為樣品瓶之體積。

依據 3.5.2.3 節相比比例改變法原理，吾人由實驗所得的汽相層析波峰面積之倒數  $\frac{1}{A}$ ，與相比比例  $\beta$  之間的關係，透過線性迴歸，可經由(3-38)式中找出分配係數  $K$ ：

$$\frac{1}{A} = \frac{K + \beta}{\hat{f} \cdot C_{L0}} = \frac{1}{\hat{f} \cdot C_{L0}} \cdot \beta + \frac{K}{\hat{f} \cdot C_{L0}} \quad (3-28)$$

將  $\frac{1}{A}$  對  $\beta$  作圖，得斜率為  $\frac{1}{\hat{f} \cdot C_{L0}}$ ，截距為  $\frac{K}{\hat{f} \cdot C_{L0}}$ ，由兩者的比值便可求出

分配係數  $K$ 。

以溫度為  $160^{\circ}\text{C}$  的實驗為例，將表 4-6 中的數據  $1/A$  對  $\beta$  作圖(圖 4-6)，再經由線性迴歸所得之方程式為：

$$\frac{1}{A} = 3.20 \times 10^{-2} \beta + 7.67 \times 10^{-4}$$

(4-2)由截距與斜率的比值可以求得分配係數  $K$  為 293.51，且在無限稀釋的條件下，再根據 (3-29)式分配係數與亨利常數間之關係，與 (3-36)式即可求出無限稀釋活性係數為 1.3542。

圖 4-7 和圖 4-8 顯示  $170^{\circ}\text{C}$  以及  $180^{\circ}\text{C}$  波峰面積之倒數  $1/A$  與相比例  $\beta$  之關係，吾人將最後迴歸所得方程式之斜率和截距，以及計算所得之分配係數、亨利常數和活性係數，整理於表 4-12 中。在(3-36)式中欲計算無限稀釋活性係數，所需的純成分維里係數可用附錄 A 中的方法估算，而在此吾人採用 Vetere 方法來估算 3 個實驗溫度下維里係數，估算所得之環己酮、酚之維里係數  $B$ ，整理於附錄 A。

表 4-6 PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5111	22.5	44.02	1103	9.0662
0.5099	22.5	44.13	1108	9.0253
0.5119	22.5	43.95	1095	9.1324
1.0451	22.5	21.53	1192	8.3893
1.0475	22.5	21.48	1201	8.3264
1.0421	22.5	21.59	1184	8.4459
2.193	22.5	10.26	1251	7.9936
2.1845	22.5	10.3	1258	7.9491
2.176	22.5	10.34	1247	8.0192

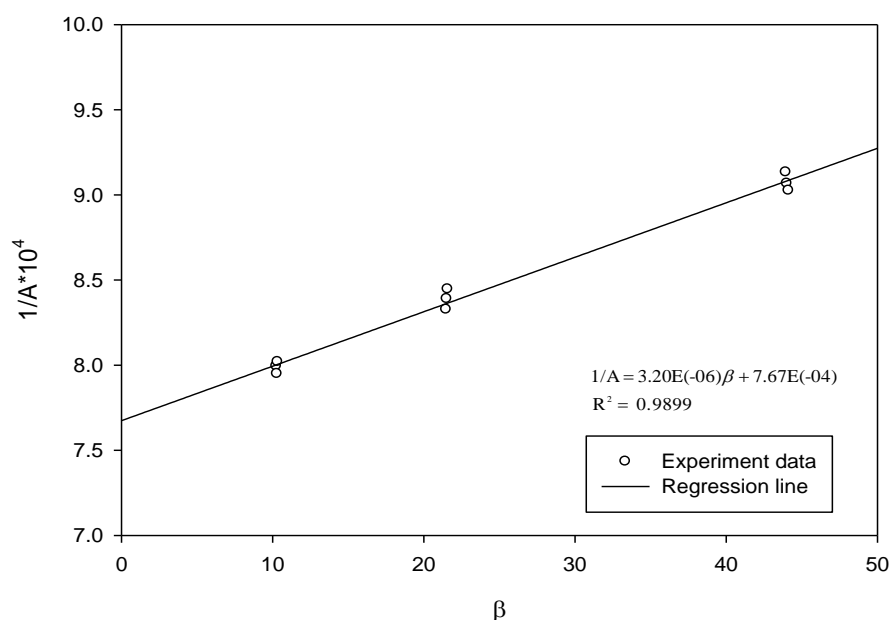


圖 4-6 環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-7 PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.5104	22.5	44.04	614	1.6287
0.5109	22.5	44.11	613	1.6313
0.51	22.5	43.92	614	1.6287
1.0455	22.5	21.50	619	1.6155
1.049	22.5	21.47	618	1.6181
1.0514	22.5	21.59	618	1.6181
2.1781	22.5	10.21	622	1.6077
2.1887	22.5	10.24	621	1.6103
2.2102	22.5	10.28	622	1.6077

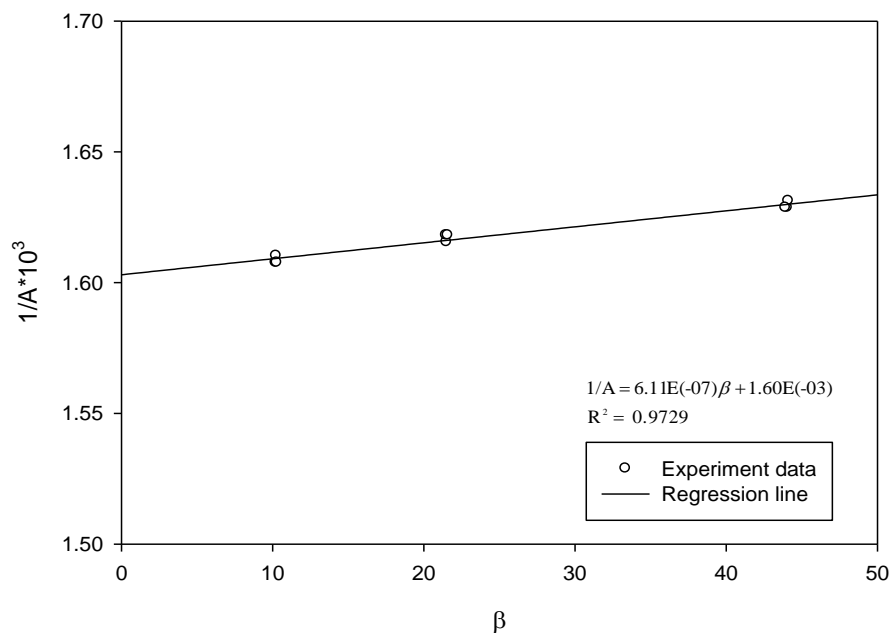


圖 4-7 酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-8 PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	1228	8.1433
0.5118	22.5	43.96	1225	8.1633
0.5107	22.5	44.06	1230	8.1301
1.0421	22.5	21.59	1345	7.4349
1.0446	22.5	21.54	1337	7.4794
1.0475	22.5	21.48	1341	7.4571
2.2124	22.5	10.17	1442	6.9348
2.1994	22.5	10.23	1451	6.8918
2.1781	22.5	10.33	1439	6.9493

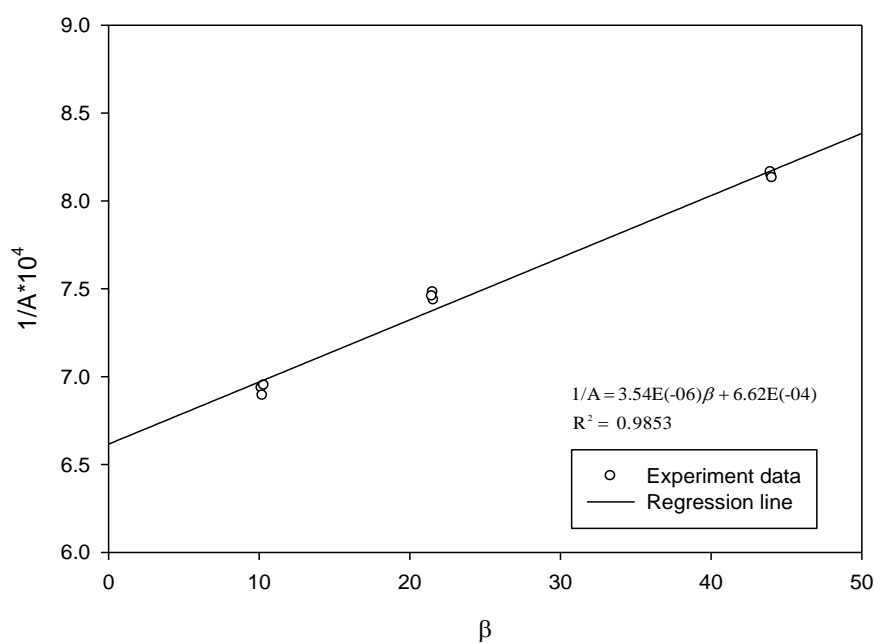


圖 4-8 環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-9 PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.5108	22.5	44.05	907	1.1025
0.5123	22.5	43.92	906	1.1038
0.5104	22.5	44.08	904	1.1062
1.0470	22.5	21.49	918	1.0893
1.0412	22.5	21.61	921	1.0858
1.0519	22.5	21.39	919	1.0881
2.2016	22.5	10.22	931	1.0741
2.1908	22.5	10.27	927	1.0787
2.2124	22.5	10.17	928	1.0776

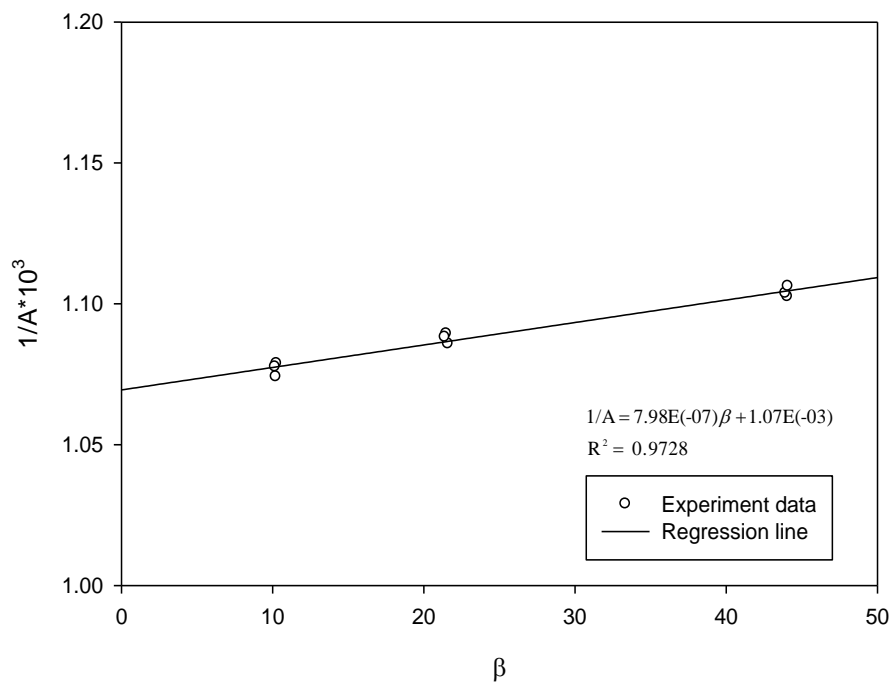


圖 4-9 酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-10 PRV 方法量測環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據  
(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	1315	7.6046
0.5108	22.5	44.05	1311	7.6278
0.5119	22.5	43.95	1306	7.6570
1.0431	22.5	21.57	1462	6.8399
1.0485	22.5	21.46	1465	6.8259
1.0412	22.5	21.61	1461	6.8446
2.2016	22.5	10.22	1593	6.2775
2.1994	22.5	10.23	1587	6.3012
2.1866	22.5	10.29	1595	6.2696

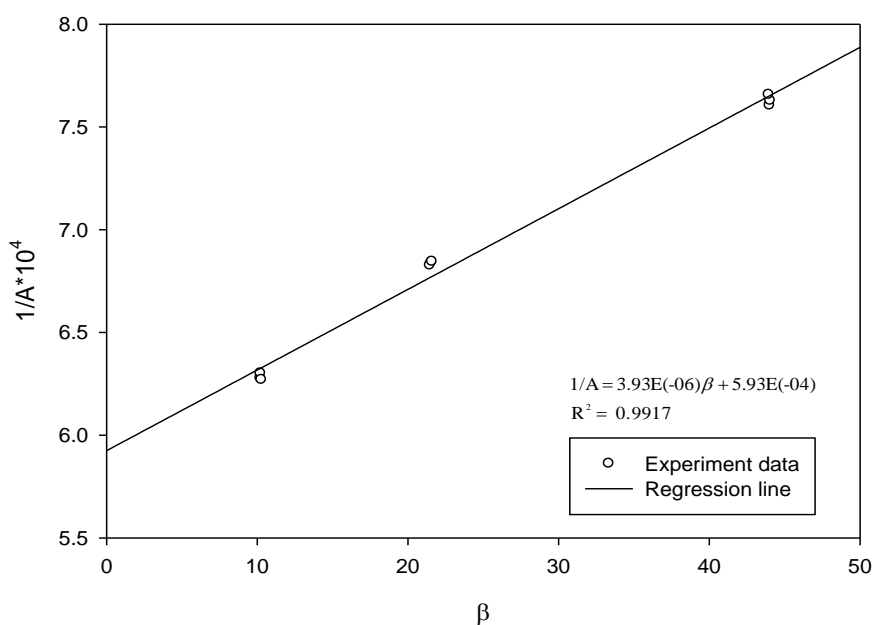


圖 4-10 環己酮(1)/丙酮(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-11 PRV 方法量測酚(2)/丙酮(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5096	22.5	44.15	1161	8.6133
0.5101	22.5	44.11	1162	8.6059
0.5114	22.5	44.00	1160	8.6207
1.0480	22.5	21.47	1180	8.4746
1.0451	22.5	21.53	1178	8.4890
1.0679	22.5	21.07	1181	8.4674
2.1845	22.5	10.3	1193	8.3822
2.1951	22.5	10.25	1192	8.3893
2.2059	22.5	10.2	1191	8.3963

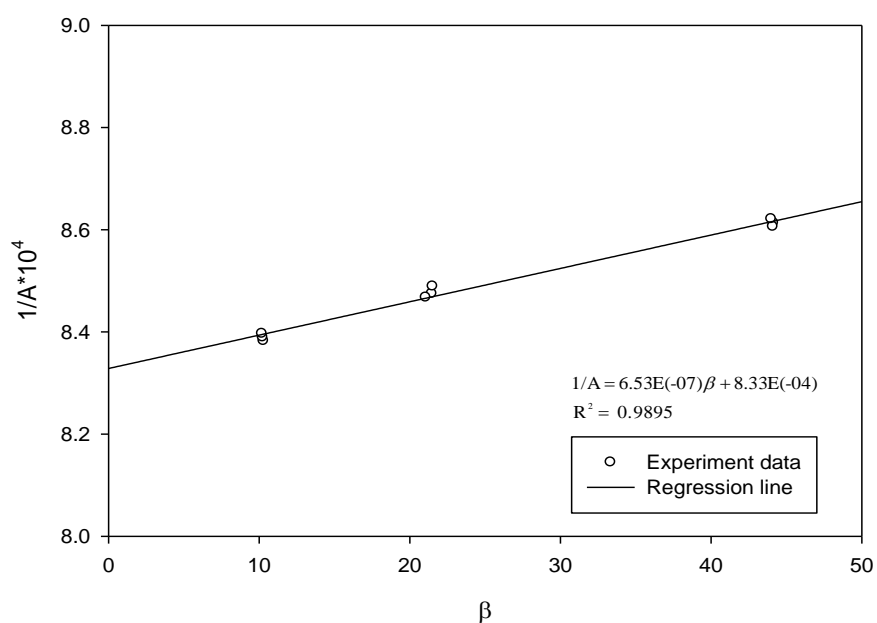


圖 4-11 酚(2)/丙酮(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-12 環己酮(1)在丙酮(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$3.20 \times 10^{-6}$	$7.67 \times 10^{-4}$	239.89	$4.17 \times 10^{-3}$	1.3542
170°C	$3.54 \times 10^{-6}$	$6.62 \times 10^{-4}$	187.10	$5.34 \times 10^{-3}$	1.3440
180°C	$3.93 \times 10^{-6}$	$5.93 \times 10^{-4}$	150.96	$6.62 \times 10^{-3}$	1.3001

表 4-13 酚(2)在丙酮(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$6.11 \times 10^{-7}$	$1.60 \times 10^{-3}$	2622.28	$3.81 \times 10^{-4}$	0.2611
170°C	$7.98 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^{-3}$	1340.27	$7.46 \times 10^{-4}$	0.2761
180°C	$6.53 \times 10^{-7}$	$8.33 \times 10^{-4}$	1275.54	$7.84 \times 10^{-4}$	0.2902

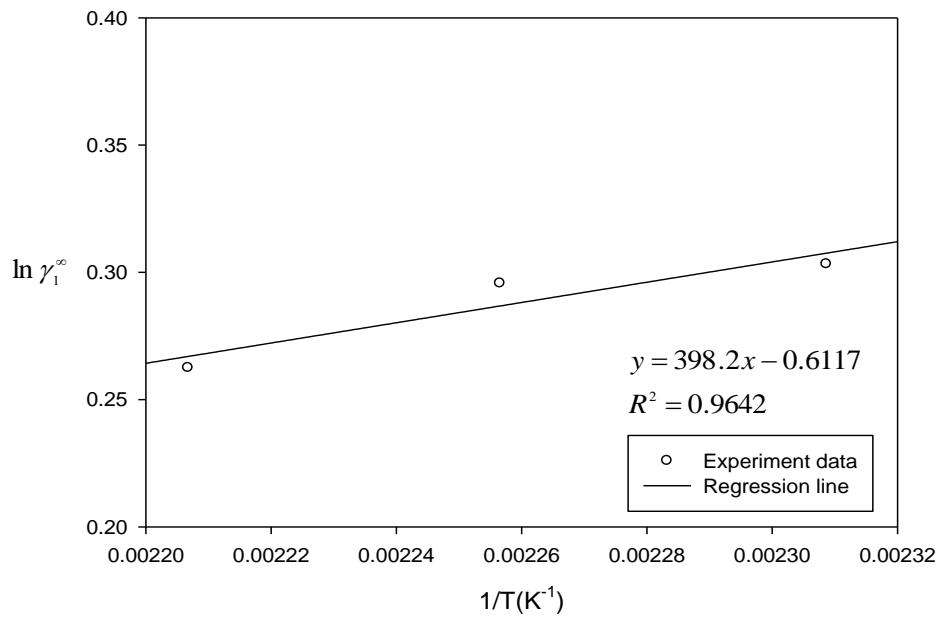


圖 4-12 環己酮(1)在丙酮(3)中之無限稀釋活性係數之  $\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

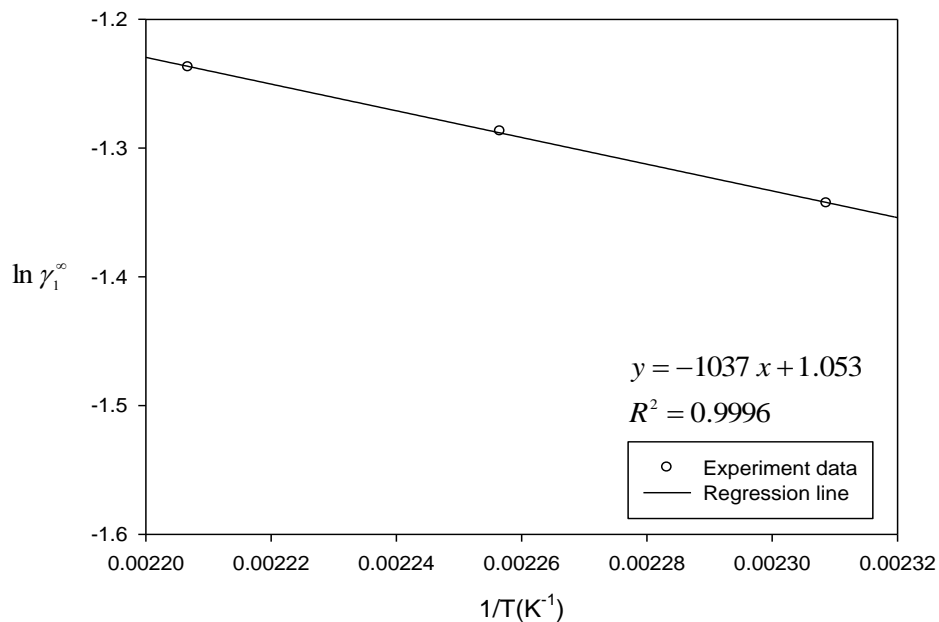


圖 4-13 酚(2)在丙酮(3)中之無限稀釋活性係數之  $\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-14 PRV 方法量測環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據  
(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.5108	22.5	44.05	910	1.0989
0.5104	22.5	44.08	925	1.0811
0.5117	22.5	43.97	915	1.0929
1.0455	22.5	21.52	1026	0.9747
1.0431	22.5	21.57	1034	0.9671
1.0490	22.5	21.45	1039	0.9625
2.1951	22.5	10.25	1187	0.8425
2.2037	22.5	10.21	1205	0.8299
2.1930	22.5	10.26	1201	0.8326

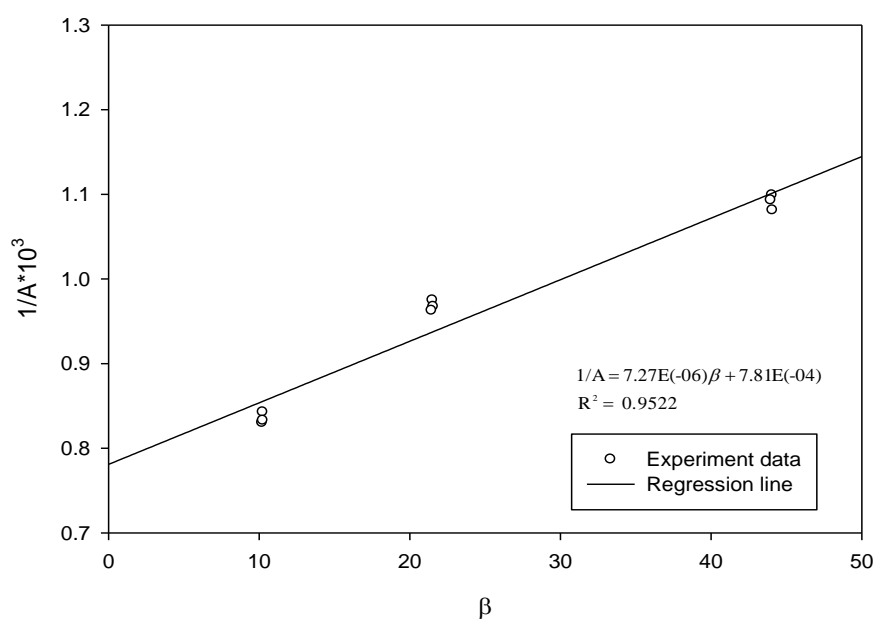


圖 4-14 環己酮(1)/丁酮(2)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-15 PRV 方法量測酚(2)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.5110	22.5	44.03	175	5.7143
0.5112	22.5	44.01	176	5.6818
0.5111	22.5	44.02	175	5.7143
1.0446	22.5	21.54	179	5.5866
1.0451	22.5	21.53	179	5.5866
1.0465	22.5	21.50	178	5.6180
2.1951	22.5	10.25	182	5.4945
2.1994	22.5	10.23	181	5.5247
2.1908	22.5	10.27	181	5.5247

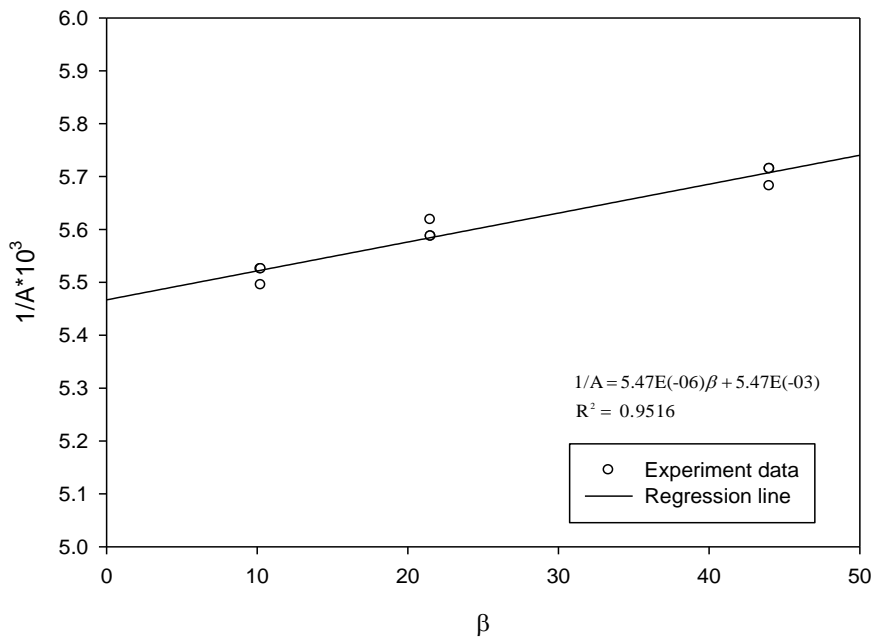


圖 4-15 酚(1)/丁酮(2)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-16 PRV 方法量測環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據  
(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.511	22.5	44.03	1956	5.1125
0.5106	22.5	44.07	1925	5.1948
0.5112	22.5	44.01	1902	5.2576
1.0436	22.5	21.56	2368	4.2230
1.0426	22.5	21.58	2374	4.2123
1.0421	22.5	21.59	2380	4.2017
2.1866	22.5	10.29	2720	3.6765
2.2037	22.5	10.21	2705	3.6969
2.2016	22.5	10.22	2745	3.6430

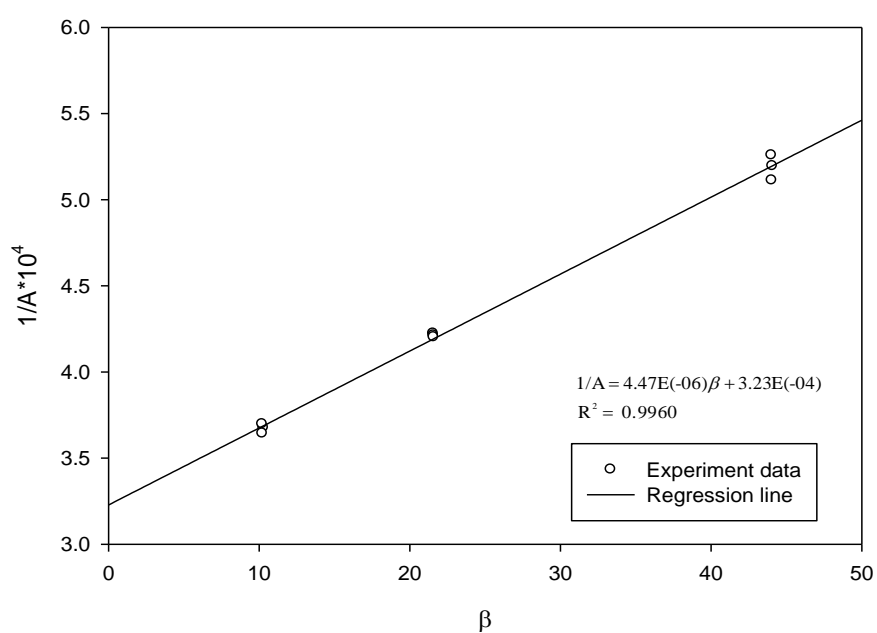


圖 4-16 環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-17 PRV 方法量測酚(2)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.5108	22.5	44.05	245	4.0816
0.5101	22.5	44.11	243	4.1152
0.5112	22.5	44.01	244	4.0984
1.0436	22.5	21.56	253	3.9526
1.0455	22.5	21.52	251	3.9841
1.0407	22.5	21.62	250	4.0000
2.2016	22.5	10.22	257	3.8911
2.1866	22.5	10.29	258	3.8760
2.1887	22.5	10.28	256	3.9063

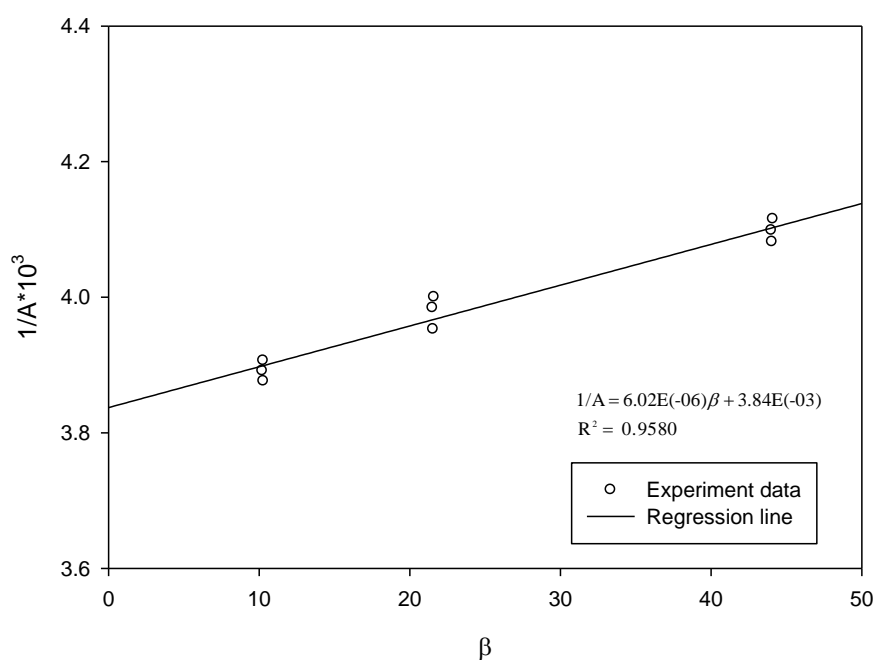


圖 4-17 酚(2)/丁酮(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-18 PRV 方法量測環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據  
(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5099	22.5	44.13	3257	3.0703
0.5119	22.5	43.95	3250	3.0769
0.5102	22.5	44.10	3259	3.0684
1.0455	22.5	21.52	4195	2.3838
1.0504	22.5	21.42	4183	2.3906
1.0397	22.5	21.64	4203	2.3793
2.1866	22.5	10.29	5222	1.9150
2.1760	22.5	10.34	5217	1.9168
2.1994	22.5	10.23	5215	1.9175

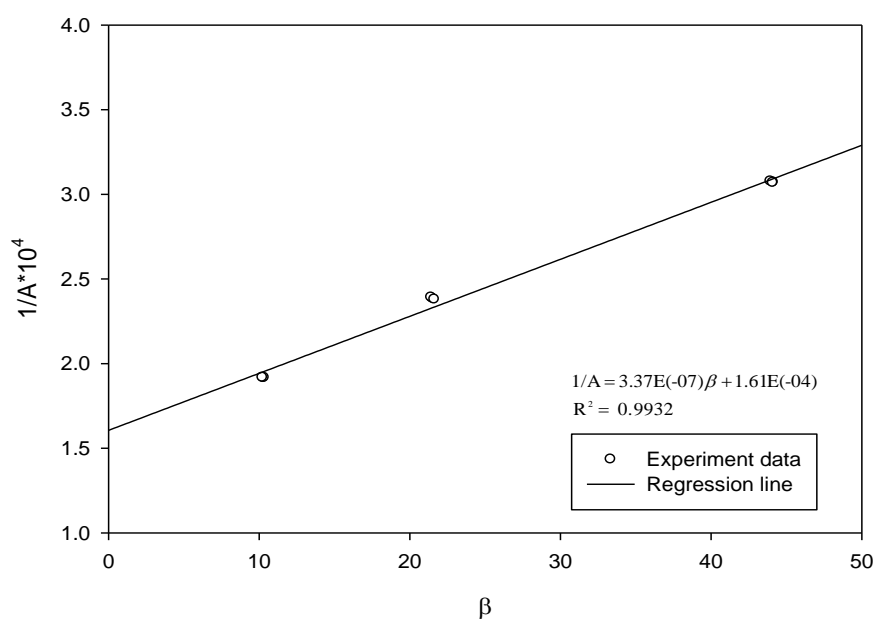


圖 4-18 環己酮(1)/丁酮(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-19 PRV 方法量測酚(2)/丁酮(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^3$
0.511	22.5	44.03	449	2.2272
0.5116	22.5	43.98	446	2.2422
0.5108	22.5	44.05	453	2.2075
1.0475	22.5	21.48	471	2.1231
1.0455	22.5	21.52	469	2.1322
1.0494	22.5	21.44	472	2.1186
2.1739	22.5	10.35	487	2.0534
2.1823	22.5	10.31	484	2.0661
2.2102	22.5	10.18	490	2.0408

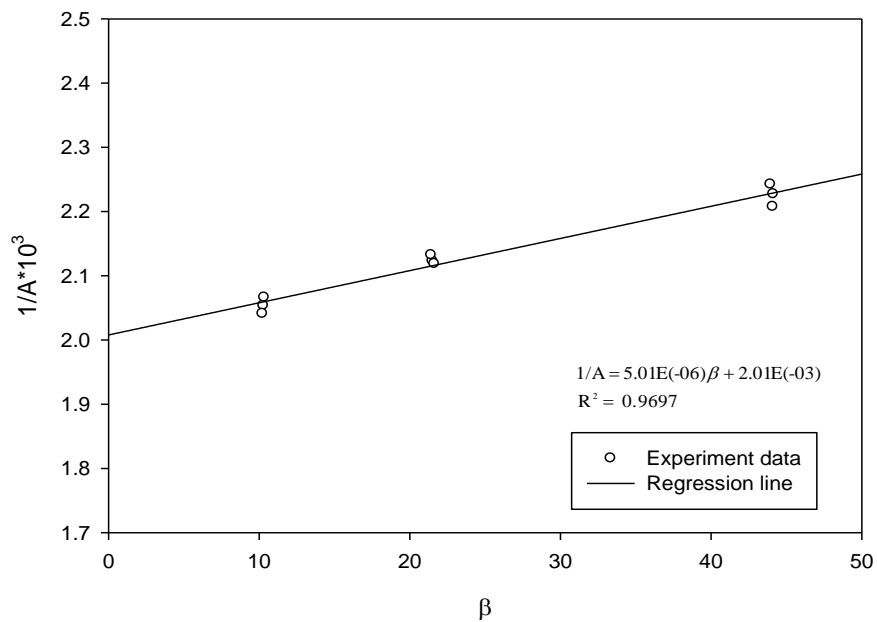


圖 4-19 酚(2)/丁酮(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-20 環己酮(1)在丁酮(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$7.27 \times 10^{-6}$	$7.81 \times 10^{-4}$	107.40	$9.31 \times 10^{-3}$	2.6010
170°C	$4.47 \times 10^{-6}$	$3.23 \times 10^{-4}$	72.28	$1.38 \times 10^{-2}$	3.0222
180°C	$3.37 \times 10^{-6}$	$1.61 \times 10^{-4}$	47.80	$2.09 \times 10^{-2}$	3.6076

表 4-21 酚(2)在丁酮(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$5.47 \times 10^{-6}$	$5.47 \times 10^{-3}$	999.63	$1.00 \times 10^{-3}$	0.5873
170°C	$6.02 \times 10^{-6}$	$3.84 \times 10^{-3}$	637.59	$1.57 \times 10^{-3}$	0.6792
180°C	$5.01 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-3}$	400.48	$2.50 \times 10^{-3}$	0.8078

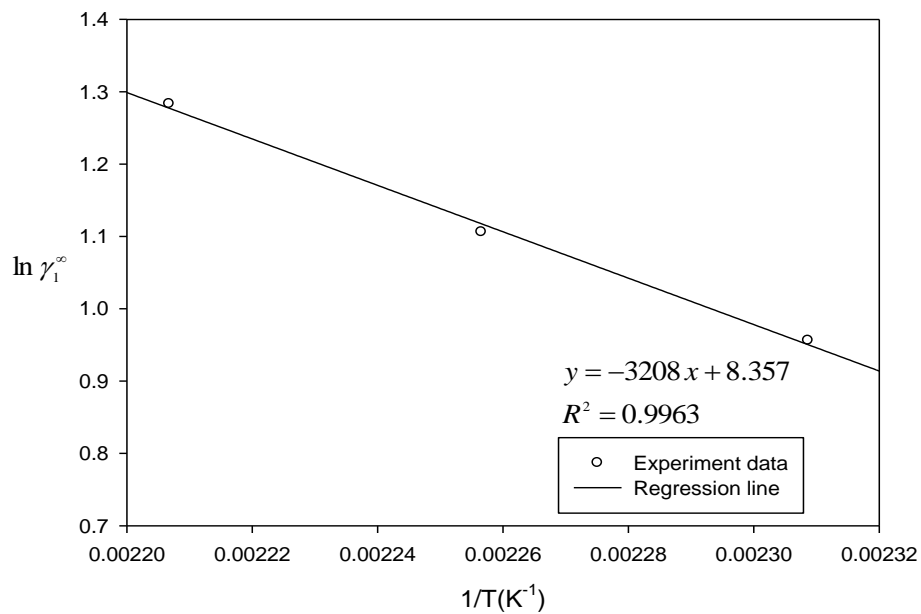


圖 4-20 環己酮(1)在丁酮(3)中之無限稀釋活性係數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

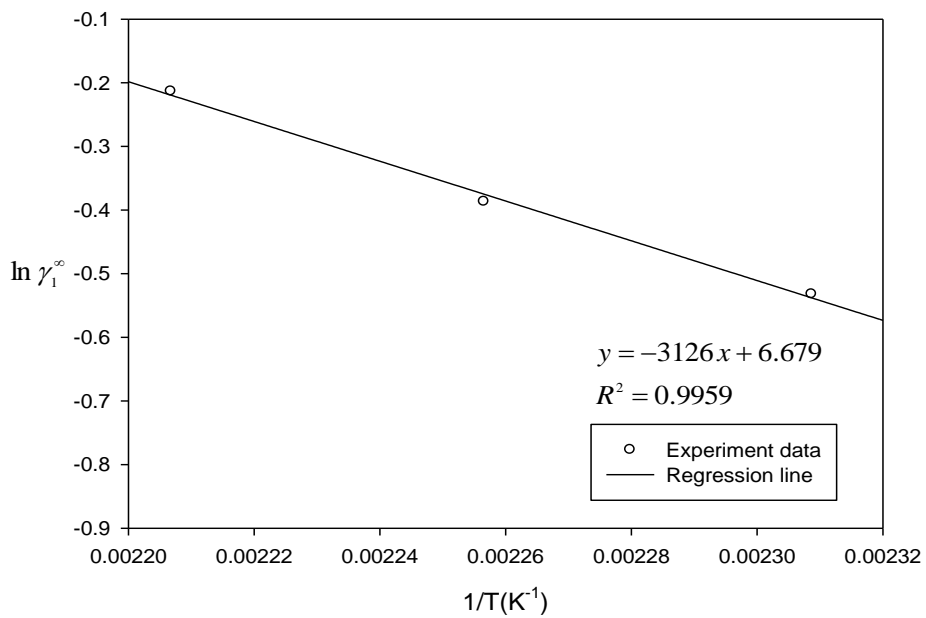


圖 4-21 酚(2)在丁酮(3)中之無限稀釋活性係數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

表 4-22 PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據  
(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	3545	2.8209
0.51	22.5	44.12	3531	2.8321
0.5117	22.5	43.97	3535	2.8289
1.0455	22.5	21.52	3804	2.6288
1.0426	22.5	21.58	3795	2.635
1.048	22.5	21.47	3801	2.6309
2.1951	22.5	10.25	3932	2.5432
2.1802	22.5	10.32	3938	2.5394
2.2016	22.5	10.22	3943	2.5361

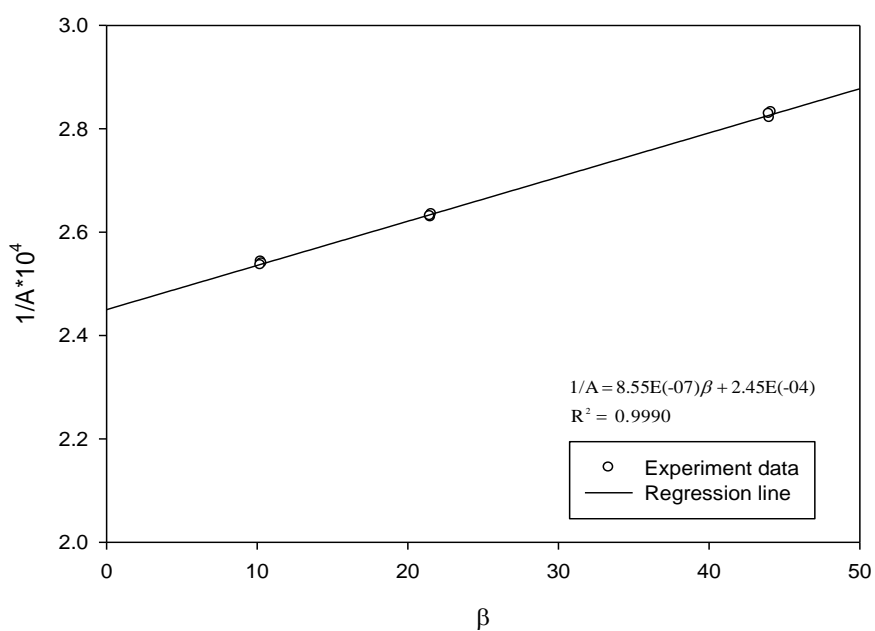


圖 4-22 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-23 PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5104	22.5	44.08	2493	4.0112
0.5107	22.5	44.06	2491	4.0145
0.5109	22.5	44.04	2496	4.0064
1.0465	22.5	21.5	2522	3.9651
1.0499	22.5	21.43	2524	3.9620
1.0529	22.5	21.37	2522	3.9651
2.1908	22.5	10.27	2541	3.9355
2.1823	22.5	10.31	2540	3.9370
2.1866	22.5	10.29	2537	3.9417

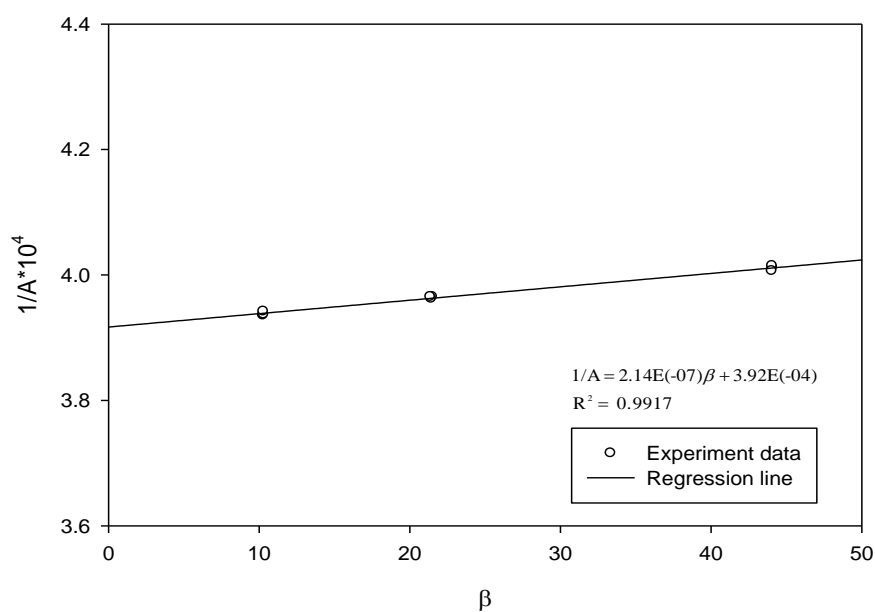


圖 4-23 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-24 PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據  
(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5121	22.5	43.94	3925	2.5478
0.5115	22.5	43.99	3928	2.5458
0.5108	22.5	44.05	3936	2.5407
1.0426	22.5	21.58	4362	2.2925
1.0519	22.5	21.39	4371	2.2878
1.0451	22.5	21.53	4378	2.2841
2.1973	22.5	10.24	4643	2.1538
2.1781	22.5	10.33	4650	2.1505
2.1845	22.5	10.30	4640	2.1552

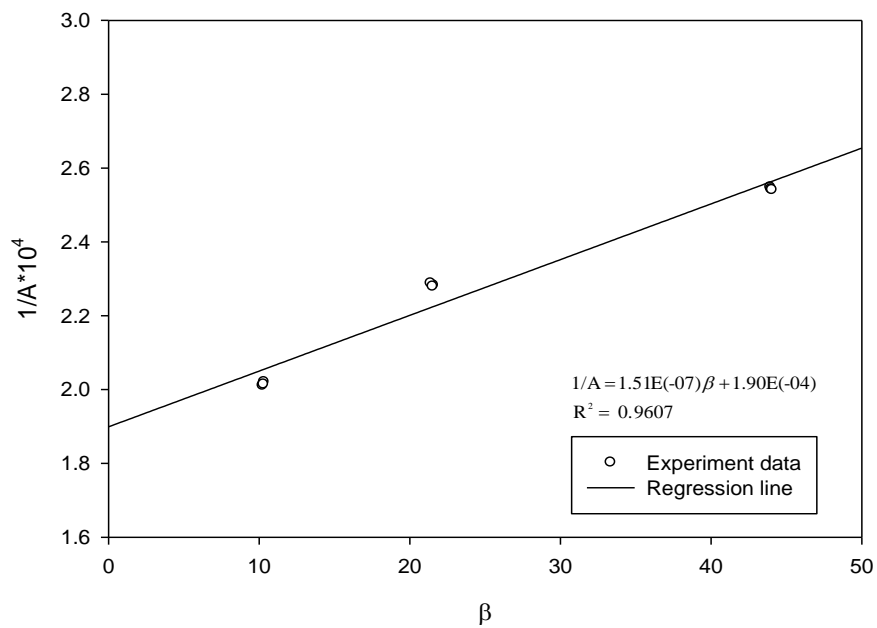


圖 4-24 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-25 PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{Vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5125	22.5	43.90	2548	3.9246
0.5100	22.5	44.12	2546	3.9277
0.5096	22.5	44.15	2545	3.9293
1.0499	22.5	21.43	2592	3.8580
1.0490	22.5	21.45	2597	3.8506
1.0470	22.5	21.49	2590	3.8610
2.1973	22.5	10.24	2620	3.8168
2.1887	22.5	10.28	2622	3.8139
2.2037	22.5	10.21	2617	3.8212

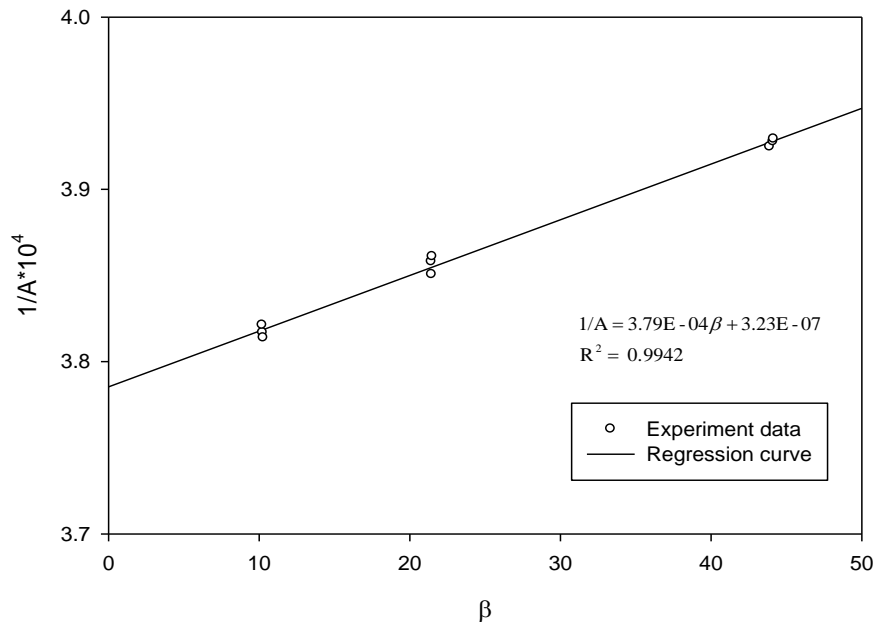


圖 4-25 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-26 PRV 方法量測環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據  
(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5118	22.5	43.96	5412	1.8477
0.5100	22.5	44.12	5430	1.8416
0.5096	22.5	44.15	5407	1.8495
1.0480	22.5	21.47	6212	1.6098
1.0490	22.5	21.45	6215	1.609
1.0470	22.5	21.49	6206	1.6113
2.2037	22.5	10.21	6900	1.4493
2.1887	22.5	10.28	6913	1.4465
2.2037	22.5	10.21	6893	1.4507

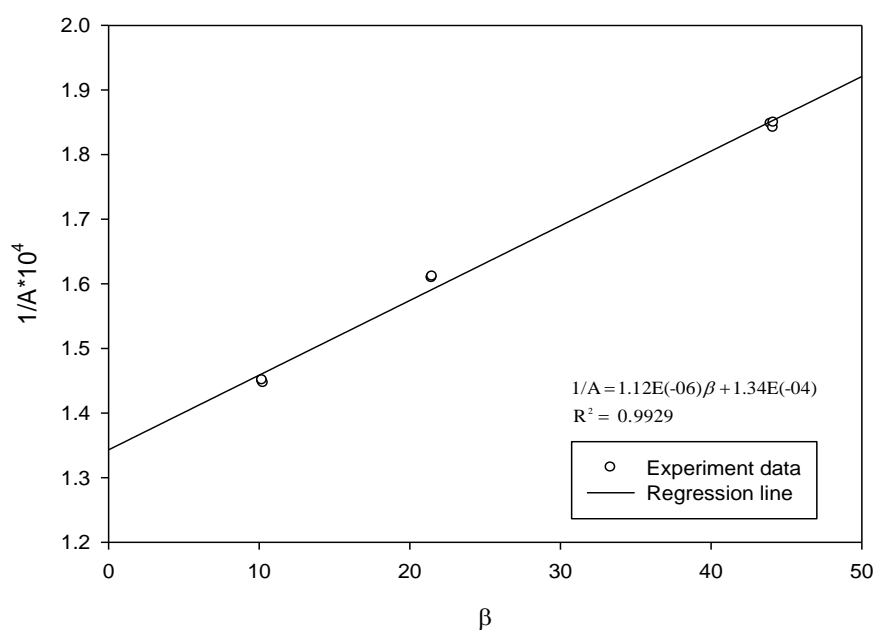


圖 4-26 環己酮(1)/丙醇(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-27 PRV 方法量測酚(2)/丙醇(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{Vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5100	22.5	44.12	2783	3.5932
0.5104	22.5	44.08	2779	3.5984
0.5102	22.5	44.1	2784	3.5920
1.0451	22.5	21.53	2855	3.5026
1.0436	22.5	21.56	2850	3.5088
1.0451	22.5	21.53	2858	3.4990
2.1887	22.5	10.28	2907	3.4400
2.2037	22.5	10.21	2905	3.4423
2.2102	22.5	10.18	2910	3.4364

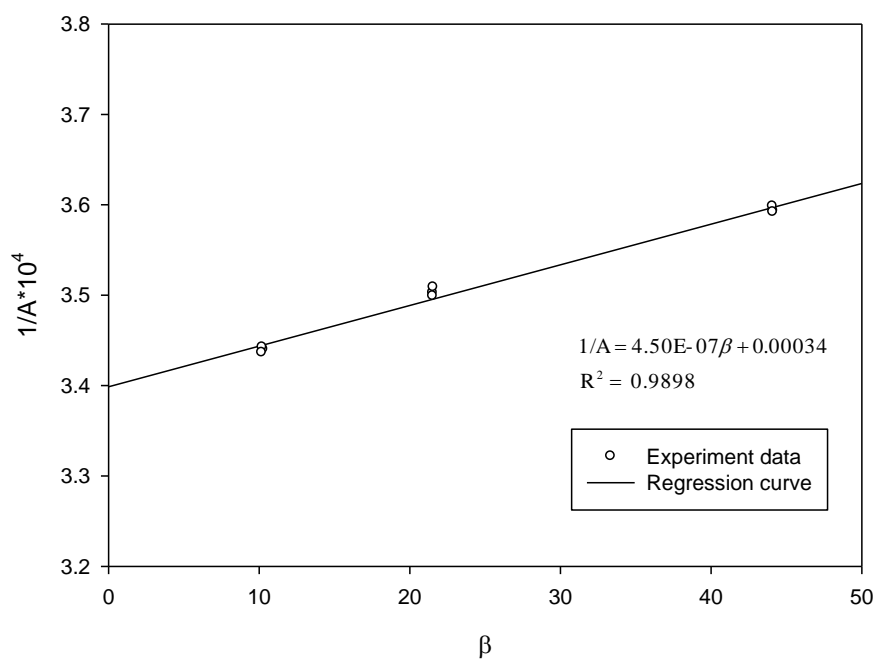


圖 4-27 酚(2)/丙醇(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-28 環己酮(1)在丙醇(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$8.55 \times 10^{-7}$	$2.45 \times 10^{-4}$	286.68	$3.49 \times 10^{-3}$	1.2296
170°C	$1.56 \times 10^{-6}$	$2.04 \times 10^{-4}$	175.67	$5.69 \times 10^{-3}$	1.5743
180°C	$1.16 \times 10^{-6}$	$1.34 \times 10^{-4}$	116.18	$8.61 \times 10^{-3}$	1.8868

表 4-29 酚(2)在丙醇(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$2.14 \times 10^{-7}$	$3.92 \times 10^{-4}$	1832.09	$5.46 \times 10^{-4}$	0.4045
170°C	$3.23 \times 10^{-7}$	$3.79 \times 10^{-4}$	1170.74	$8.54 \times 10^{-4}$	0.4678
180°C	$4.50 \times 10^{-7}$	$3.40 \times 10^{-4}$	755.67	$1.32 \times 10^{-3}$	0.5440

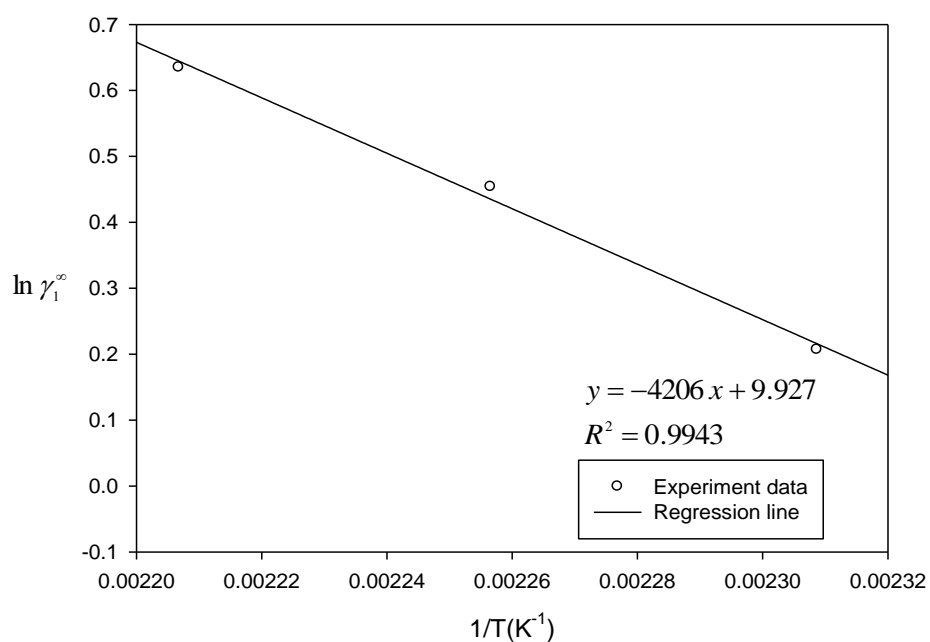


圖 4-28 環己酮(1)在丙醇(3)中之無限稀釋活性係數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

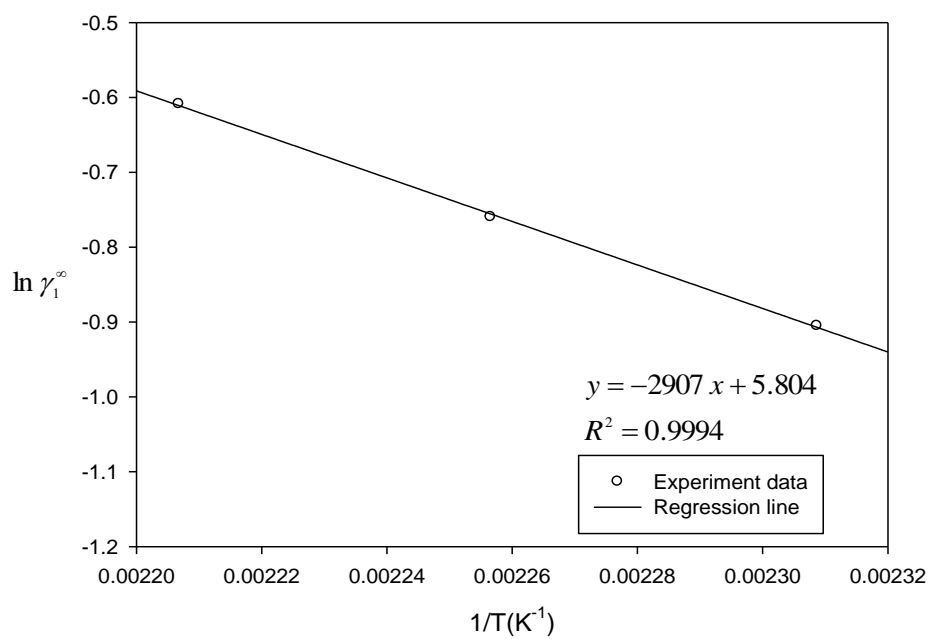


圖 4-29 酚(2)在丙醇(3)中之無限稀釋活性係數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

表 4-30 PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據

(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5108	22.5	44.05	10480	9.5420
0.5123	22.5	43.92	10372	9.6413
0.5103	22.5	44.09	10418	9.5988
1.0451	22.5	21.53	11342	8.8168
1.0431	22.5	21.57	11368	8.7966
1.0504	22.5	21.42	11305	8.8456
2.1930	22.5	10.26	12053	8.2967
2.2102	22.5	10.18	12105	8.2610
2.1973	22.5	10.24	12021	8.3188

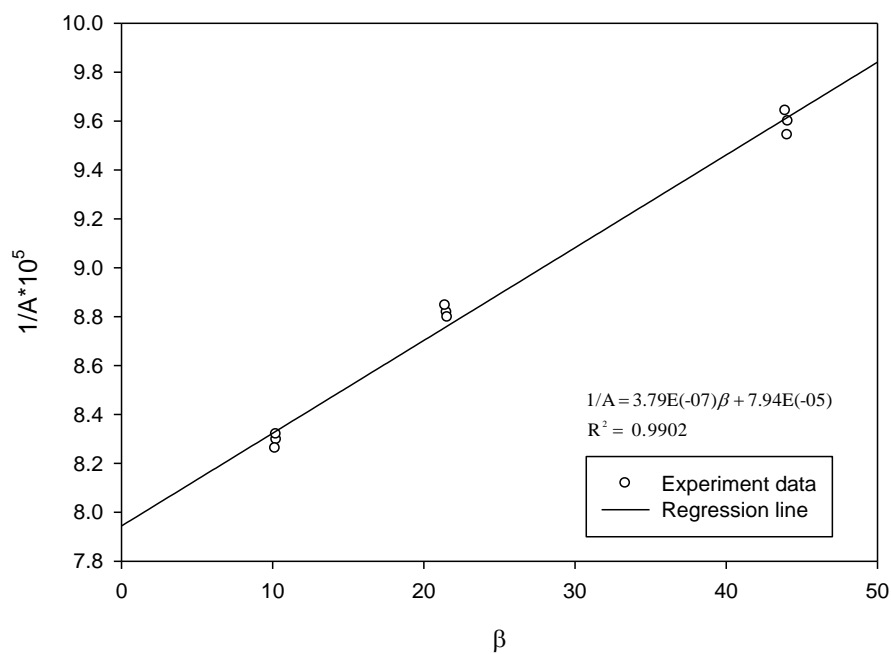


圖 4-30 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-31 PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{Vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5111	22.5	44.02	3976	2.5151
0.5106	22.5	44.07	3961	2.5246
0.5104	22.5	44.08	3971	2.5183
1.046	22.5	21.51	4049	2.4697
1.0421	22.5	21.59	4039	2.4759
1.0499	22.5	21.43	4055	2.4661
2.1973	22.5	10.24	4097	2.4408
2.2167	22.5	10.15	4088	2.4462
2.1866	22.5	10.29	4093	2.4432

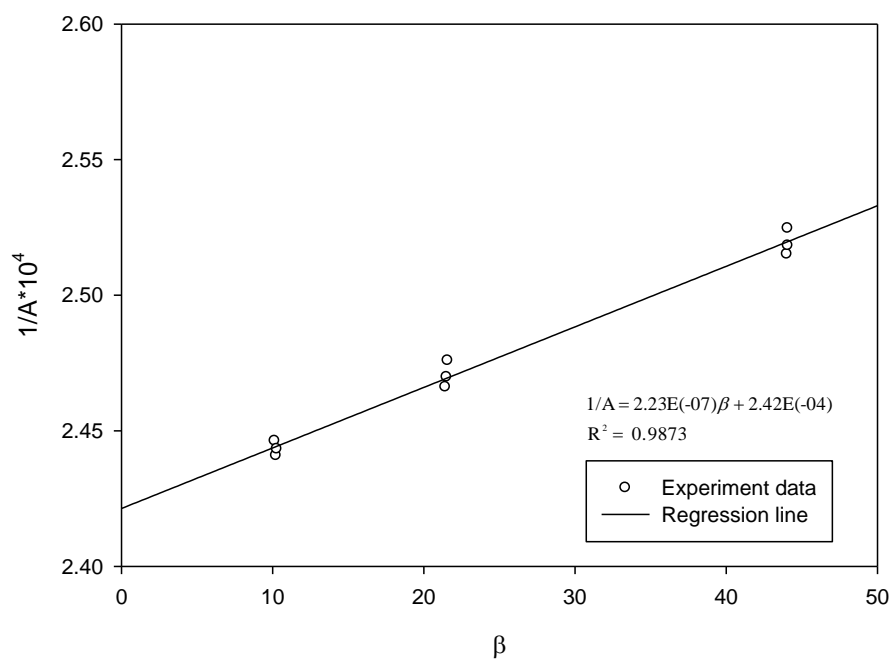


圖 4-31 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-32 PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據  
(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5111	22.5	44.02	10471	9.5502
0.5107	22.5	44.06	10432	9.5859
0.5104	22.5	44.08	10493	9.5302
1.0470	22.5	21.49	11823	8.4581
1.0451	22.5	21.53	11795	8.4782
1.0499	22.5	21.43	11851	8.4381
2.1973	22.5	10.24	13005	7.6894
2.1802	22.5	10.32	12973	7.7083
2.1887	22.5	10.28	13015	7.6834

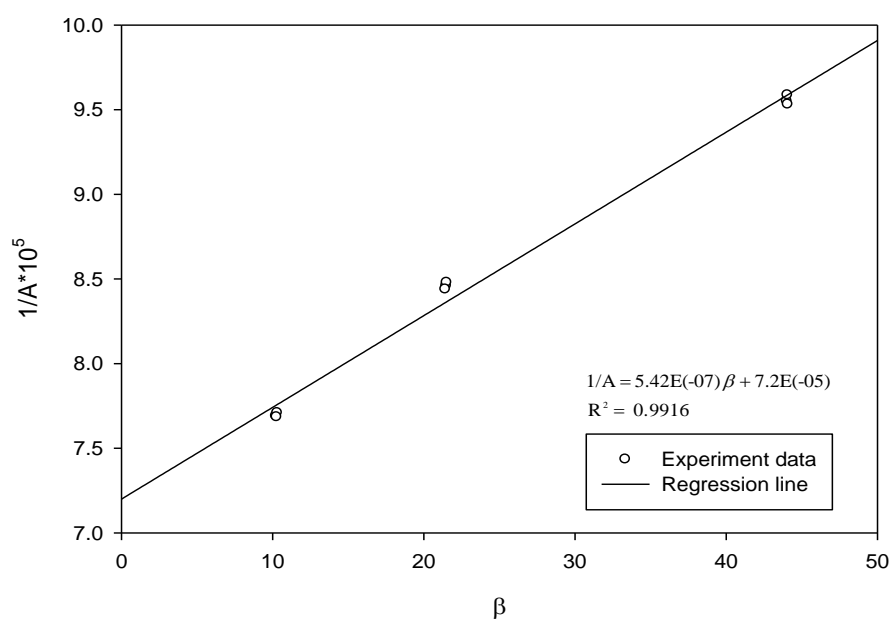


圖 4-32 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-33 PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5107	22.5	44.06	4325	2.3121
0.5112	22.5	44.01	4318	2.3159
0.5109	22.5	44.04	4323	2.3132
1.0475	22.5	21.48	4446	2.2492
1.0407	22.5	21.62	4438	2.2533
1.0524	22.5	21.38	4451	2.2467
2.1994	22.5	10.23	4535	2.2051
2.2124	22.5	10.17	4530	2.2075
2.1951	22.5	10.25	4537	2.2041

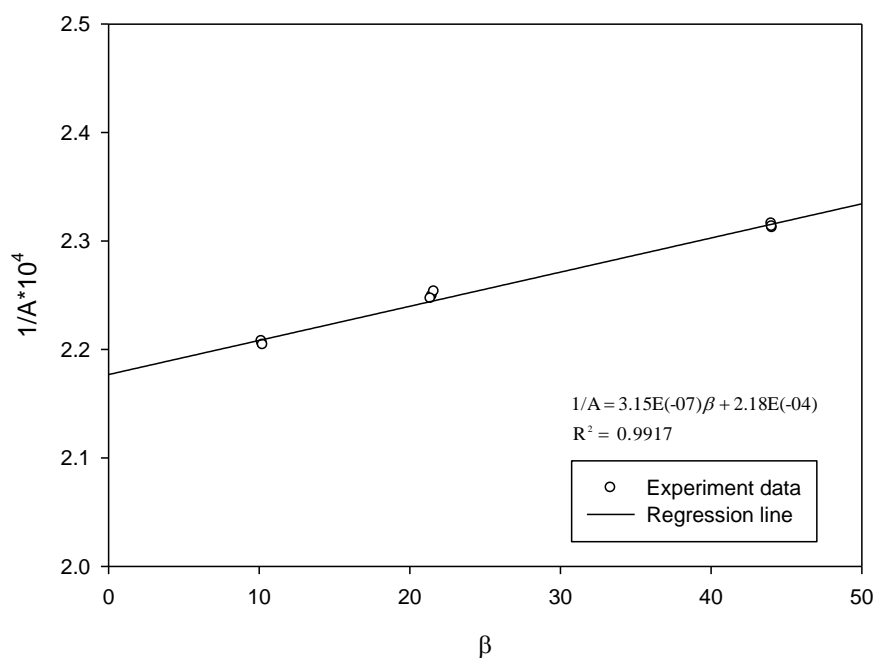


圖 4-33 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-34 PRV 方法量測環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據  
(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5109	22.5	44.04	10373	9.6404
0.5108	22.5	44.05	10406	9.6098
0.5099	22.5	44.13	10385	9.6293
1.0475	22.5	21.48	12194	8.2008
1.0499	22.5	21.43	12231	8.1759
1.0490	22.5	21.45	12188	8.2048
2.1908	22.5	10.27	13739	7.2786
2.2080	22.5	10.19	13715	7.2913
2.1823	22.5	10.31	13762	7.2664

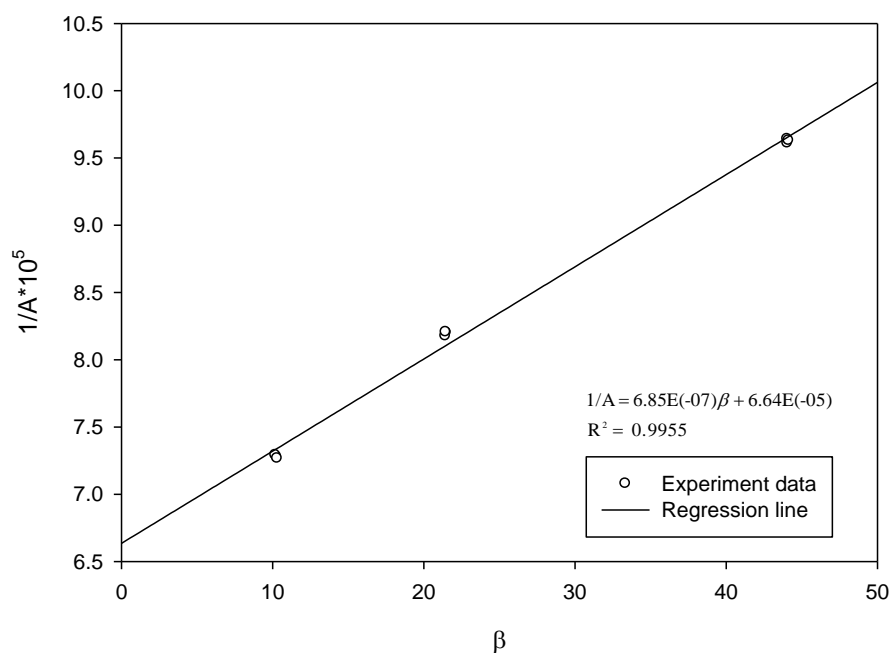


圖 4-34 環己酮(1)/環己醇(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-35 PRV 方法量測酚(2)/環己醇(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5111	22.5	44.02	4435	2.2548
0.5106	22.5	44.07	4437	2.2538
0.5095	22.5	44.16	4441	2.2517
1.0470	22.5	21.49	4647	2.1519
1.0436	22.5	21.56	4640	2.1552
1.0407	22.5	21.62	4645	2.1529
2.1994	22.5	10.23	4752	2.1044
2.2102	22.5	10.18	4758	2.1017
2.1845	22.5	10.3	4762	2.1000

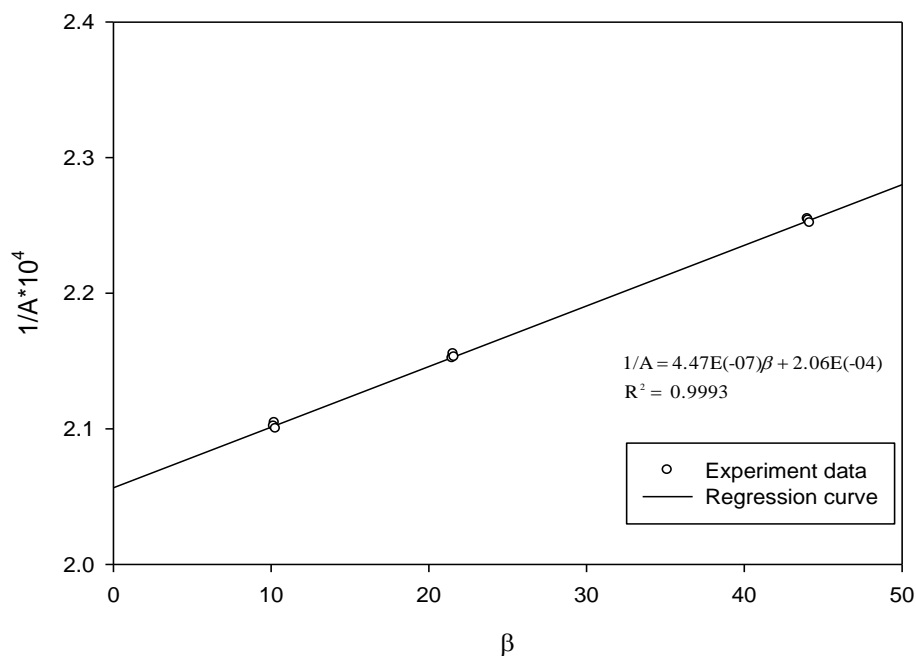


圖 4-35 酚(2)/環己醇(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-36 環己酮(1)在環己醇(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$3.79 \times 10^{-7}$	$7.94 \times 10^{-5}$	209.44	$4.77 \times 10^{-3}$	1.2842
170°C	$5.42 \times 10^{-7}$	$7.20 \times 10^{-5}$	132.89	$7.53 \times 10^{-3}$	1.6091
180°C	$6.85 \times 10^{-7}$	$6.64 \times 10^{-5}$	96.80	$1.03 \times 10^{-2}$	1.7779

表 4-37 酚(2)在環己醇(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$2.23 \times 10^{-7}$	$2.42 \times 10^{-4}$	1084.19	$9.22 \times 10^{-4}$	0.5192
170°C	$3.15 \times 10^{-7}$	$2.18 \times 10^{-4}$	691.55	$1.45 \times 10^{-3}$	0.6071
180°C	$4.47 \times 10^{-7}$	$2.06 \times 10^{-4}$	460.282	$2.17 \times 10^{-3}$	0.6966

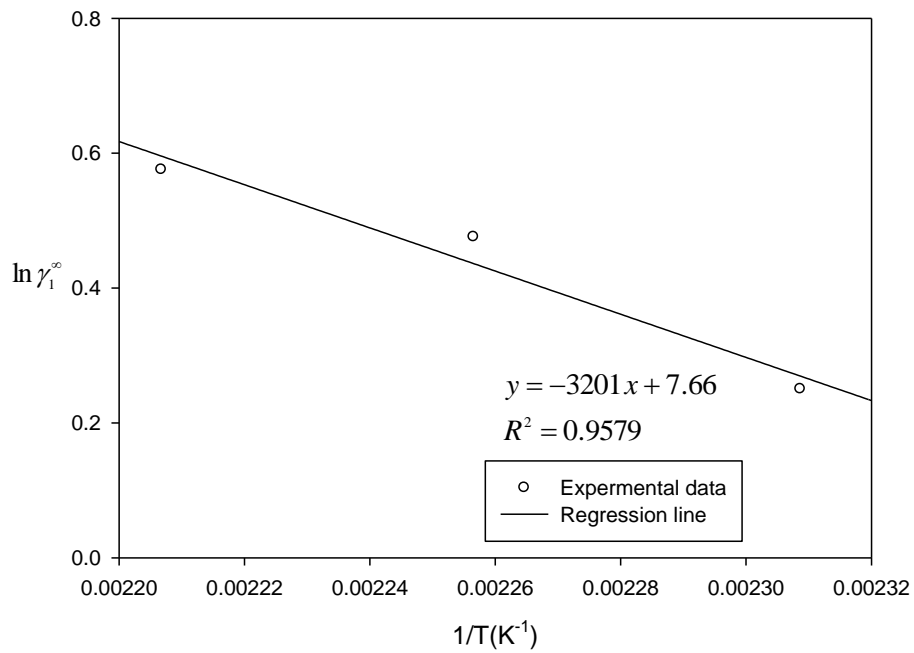


圖 4-36 環己酮(1)在環己醇(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

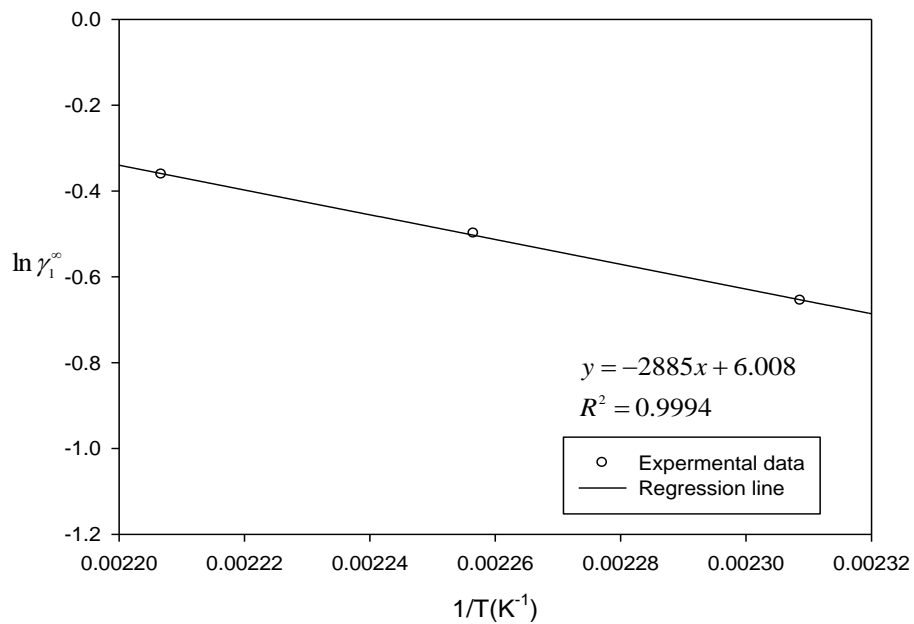


圖 4-37 酚(2)在環己醇(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-38 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	7529	1.3282
0.5122	22.5	43.93	7538	1.3266
0.5106	22.5	44.07	7536	1.3270
1.0455	22.5	21.52	8856	1.1292
1.0426	22.5	21.58	8874	1.1269
1.0475	22.5	21.48	8850	1.1299
2.1973	22.5	10.24	9881	1.0120
2.1930	22.5	10.26	9859	1.0143
2.2037	22.5	10.21	9863	1.0139

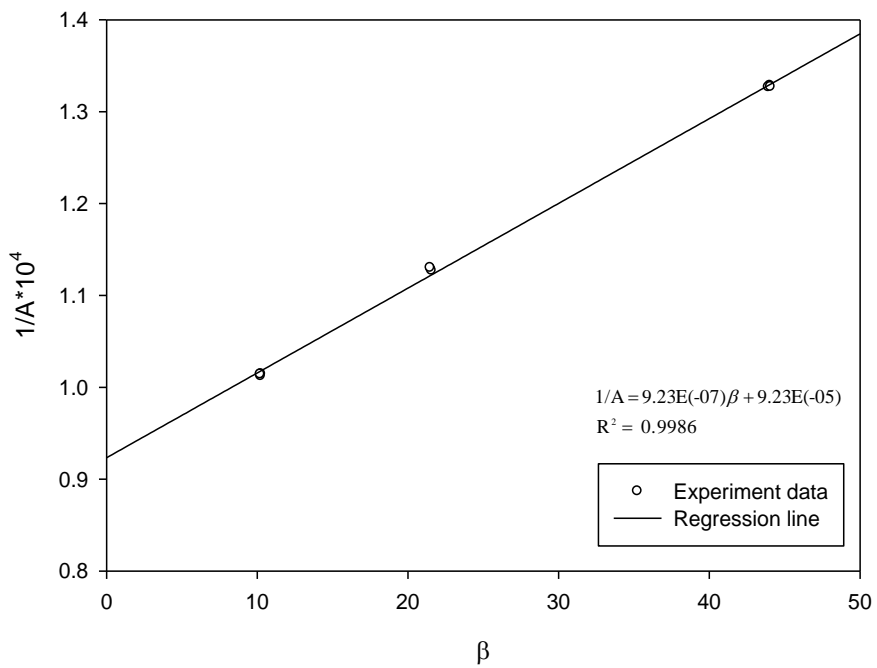


圖 4-38 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-39 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據  
(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5107	22.5	44.06	8355	1.1969
0.5106	22.5	44.07	8347	1.1980
0.5118	22.5	43.96	8364	1.1956
1.0490	22.5	21.45	8584	1.1650
1.0475	22.5	21.48	8576	1.1660
1.0421	22.5	21.59	8586	1.1647
2.1930	22.5	10.26	8754	1.1423
2.2102	22.5	10.18	8763	1.1412
2.1845	22.5	10.30	8756	1.1421

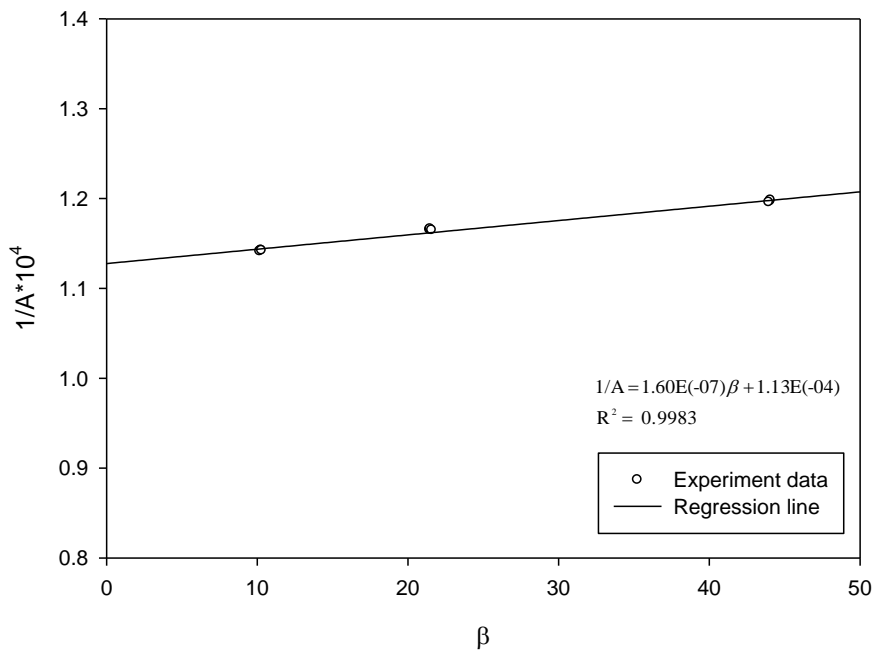


圖 4-39 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-40 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5109	22.5	44.04	8382	1.1930
0.5111	22.5	44.02	8357	1.1966
0.5117	22.5	43.97	8373	1.1943
1.0436	22.5	21.56	10190	0.9814
1.0470	22.5	21.49	10205	0.9799
1.0451	22.5	21.53	10181	0.9822
2.1908	22.5	10.27	11378	0.8789
2.2102	22.5	10.18	11370	0.8795
2.2016	22.5	10.22	11387	0.8782

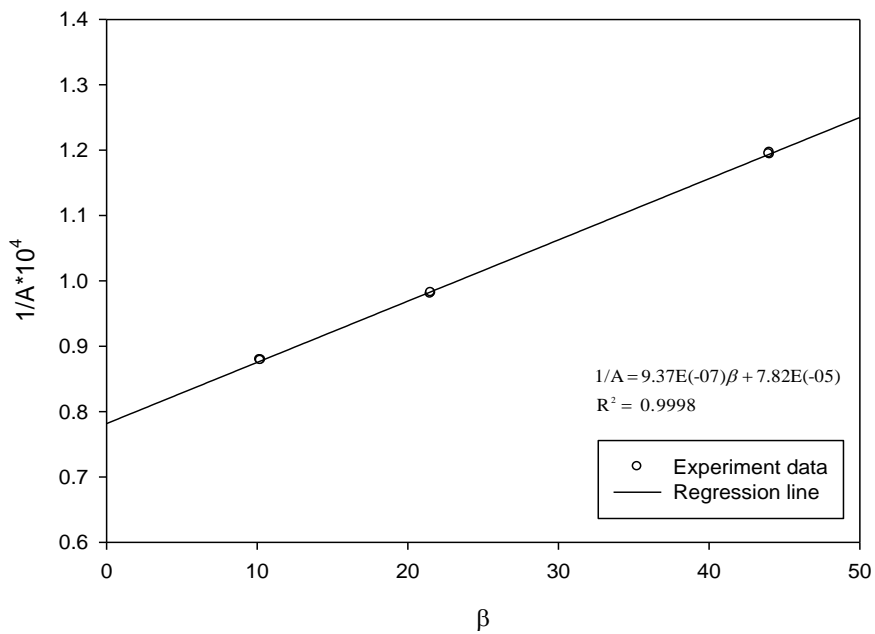


圖 4-40 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-41 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據

(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5103	22.5	44.09	8511	1.1750
0.5123	22.5	43.92	8507	1.1755
0.5108	22.5	44.05	8516	1.1743
1.0490	22.5	21.45	8852	1.1297
1.0460	22.5	21.51	8846	1.1305
1.0475	22.5	21.48	8856	1.1292
2.2016	22.5	10.22	8995	1.1117
2.1908	22.5	10.27	8987	1.1127
2.1973	22.5	10.24	9003	1.1107

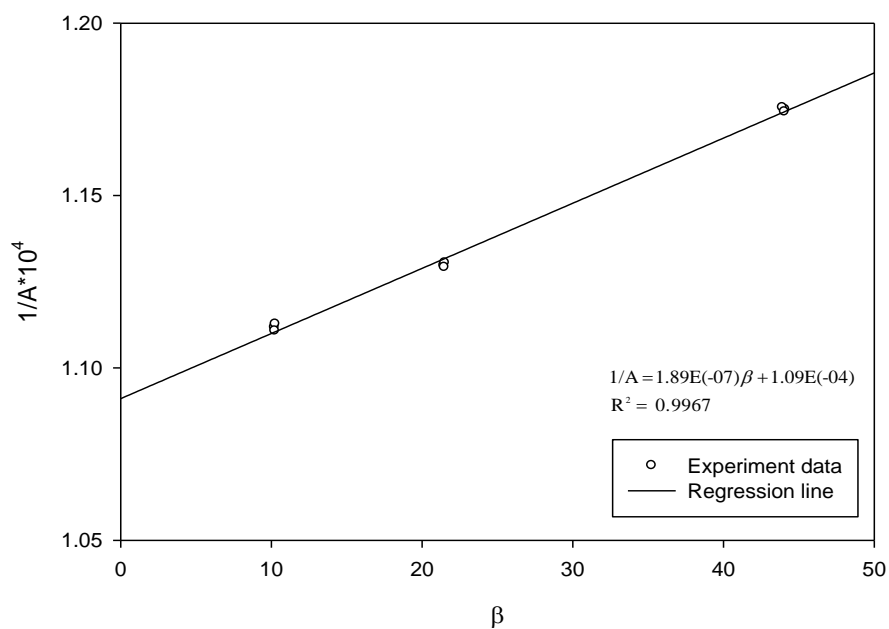


圖 4-41 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-42 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5107	22.5	44.06	8443	1.1844
0.5121	22.5	43.94	8446	1.1840
0.5112	22.5	44.01	8458	1.1823
1.0504	22.5	21.42	10548	0.9480
1.0480	22.5	21.47	10552	0.9477
1.0451	22.5	21.53	10537	0.9490
2.1908	22.5	10.27	11984	0.8344
2.2102	22.5	10.18	11971	0.8354
2.1823	22.5	10.31	11997	0.8335

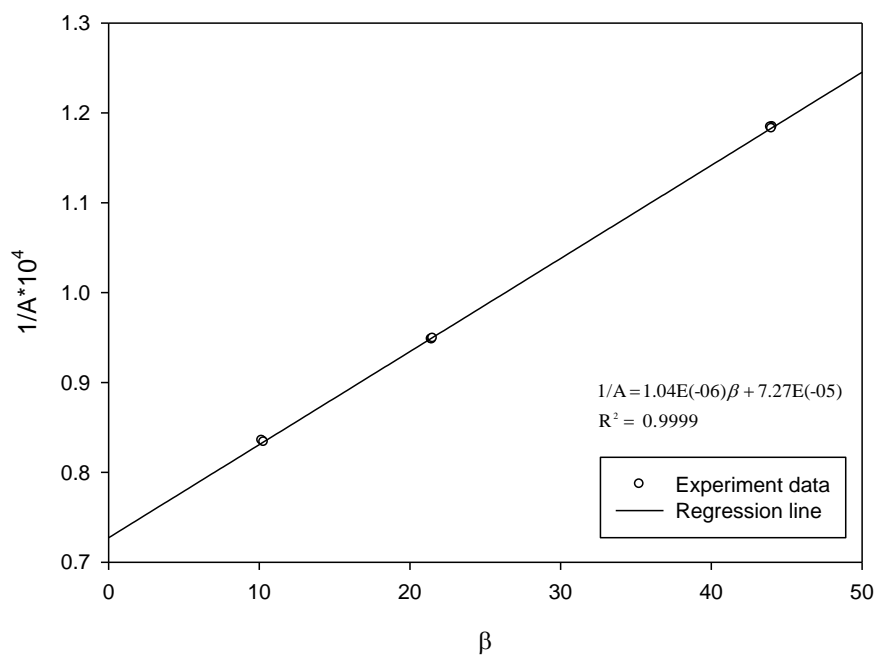


圖 4-42 環己酮(1)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-43 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統之相平衡數據

(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	9498	1.0529
0.5104	22.5	44.08	9505	1.0521
0.5118	22.5	43.96	9495	1.0532
1.0470	22.5	21.49	9922	1.0079
1.0485	22.5	21.46	9921	1.0080
1.0494	22.5	21.44	9913	1.0088
2.1930	22.5	10.26	10139	0.9863
2.2037	22.5	10.21	10148	0.9854
2.1887	22.5	10.28	10153	0.9849

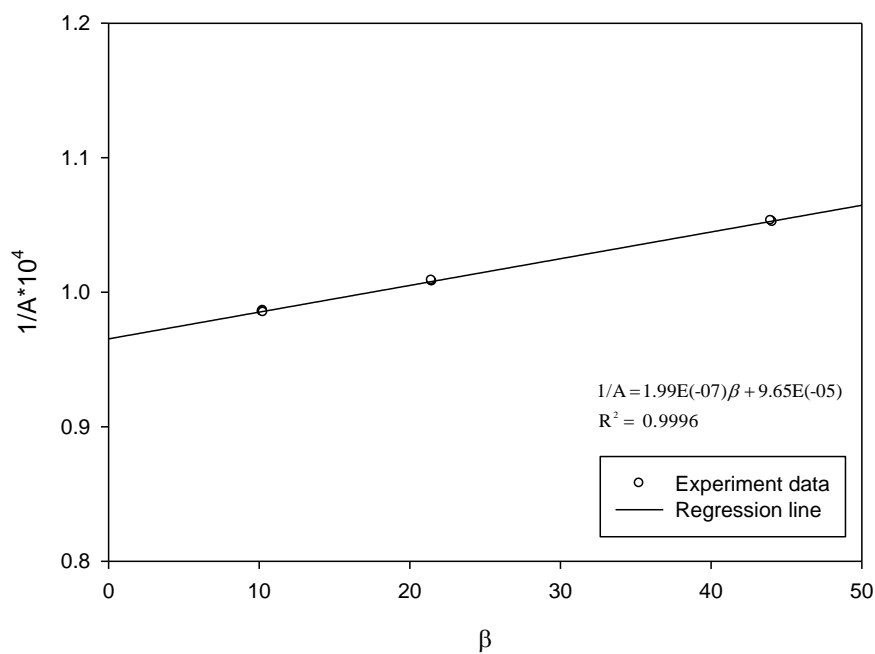


圖 4-43 酚(2)/磷酸三丁酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-44 環己酮(1)在磷酸三丁酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$9.23 \times 10^{-7}$	$9.23 \times 10^{-5}$	100.08	$9.99 \times 10^{-3}$	0.9996
170°C	$9.37 \times 10^{-7}$	$7.82 \times 10^{-5}$	83.44	$1.20 \times 10^{-2}$	0.9510
180°C	$1.04 \times 10^{-6}$	$7.27 \times 10^{-5}$	70.20	$1.43 \times 10^{-2}$	0.9031

表 4-45 酚(2)在磷酸三丁酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.60 \times 10^{-7}$	$1.13 \times 10^{-4}$	706.77	$1.41 \times 10^{-3}$	0.2929
170°C	$1.89 \times 10^{-7}$	$1.09 \times 10^{-4}$	577.55	$1.73 \times 10^{-3}$	0.2703
180°C	$1.99 \times 10^{-7}$	$9.65 \times 10^{-5}$	485.15	$2.06 \times 10^{-3}$	0.2427

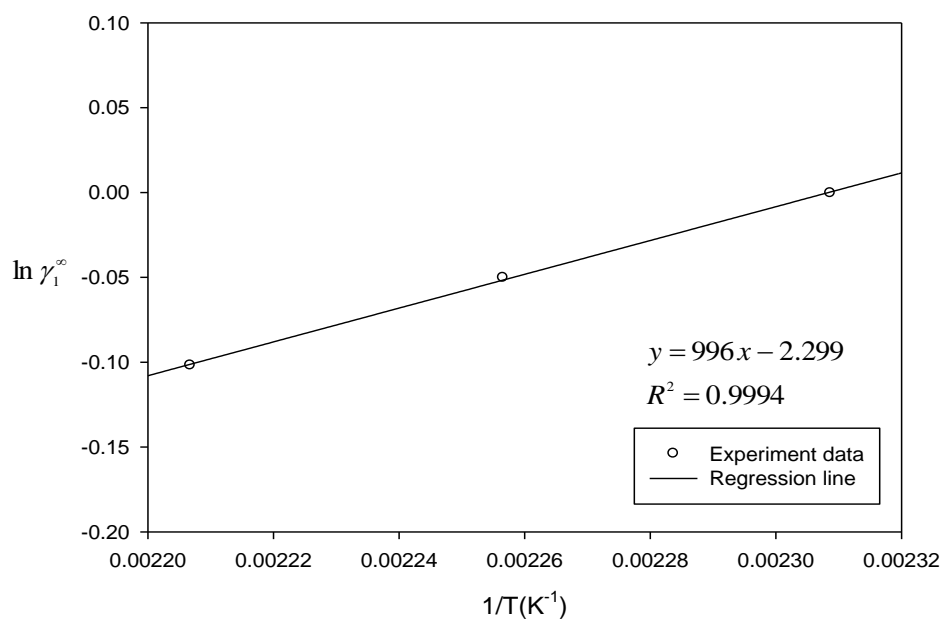


圖 4-44 環己酮(1)在磷酸三丁酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

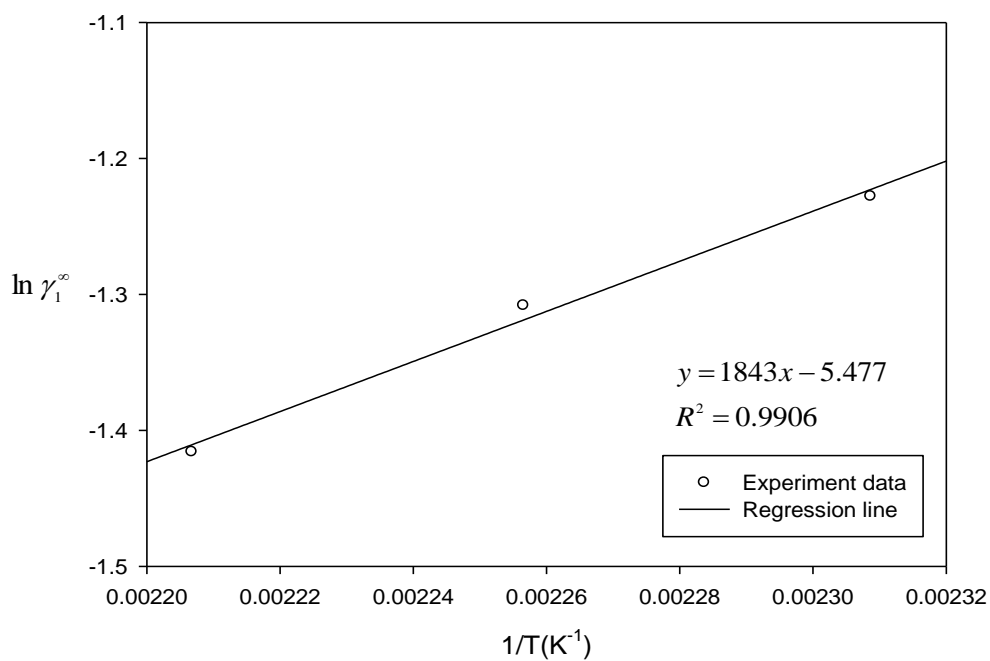


圖 4-45 酚(2)在磷酸三丁酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-46 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	6532	1.5309
0.5107	22.5	44.06	6541	1.5288
0.5119	22.5	43.95	6521	1.5335
1.0470	22.5	21.49	7760	1.2887
1.0475	22.5	21.48	7752	1.2900
1.0485	22.5	21.46	7763	1.2882
2.2016	22.5	10.22	8546	1.1701
2.1823	22.5	10.31	8553	1.1692
2.1866	22.5	10.29	8548	1.1699

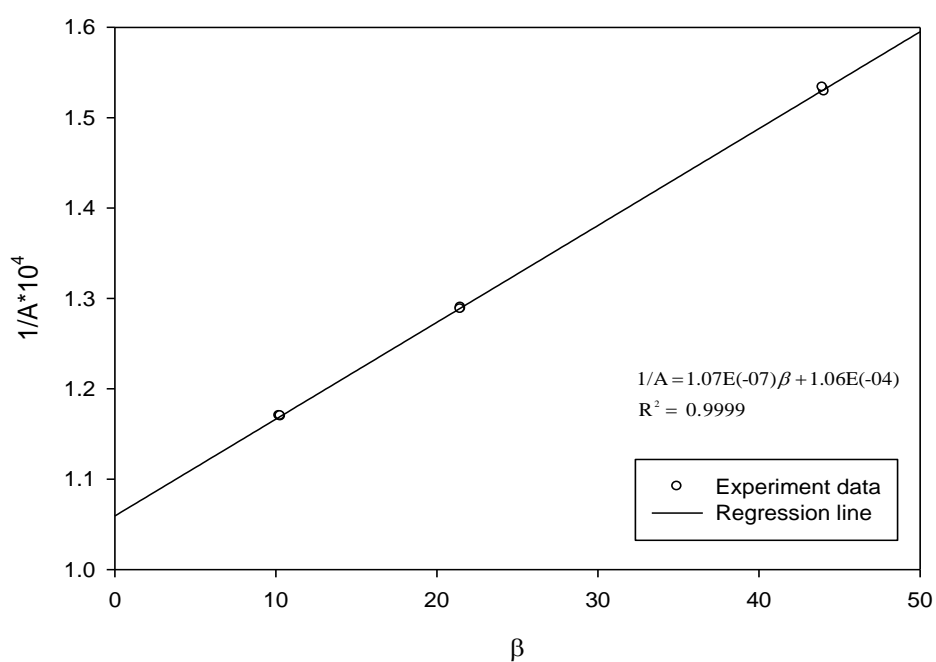


圖 4-46 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-47 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據

(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5109	22.5	44.04	7277	1.3742
0.5114	22.5	44.00	7284	1.3729
0.5117	22.5	43.97	7280	1.3736
1.0455	22.5	21.52	7468	1.339
1.0426	22.5	21.58	7466	1.3394
1.0490	22.5	21.45	7461	1.3403
2.1994	22.5	10.23	7601	1.3156
2.2102	22.5	10.18	7605	1.3149
2.1908	22.5	10.27	7598	1.3161

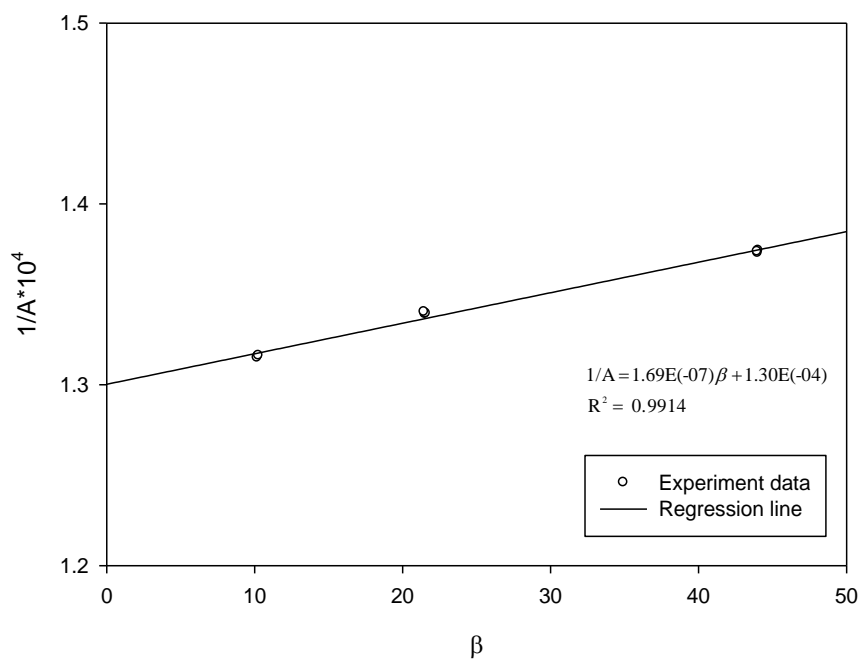


圖 4-47 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-48 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5103	22.5	44.09	7483	1.3364
0.5110	22.5	44.03	7524	1.3291
0.5107	22.5	44.06	7490	1.3351
1.0480	22.5	21.47	9085	1.1007
1.0470	22.5	21.49	9089	1.1002
1.0451	22.5	21.53	9092	1.0999
2.2037	22.5	10.21	10039	0.9961
2.1973	22.5	10.24	10027	0.9973
2.2037	22.5	10.21	10032	0.9968

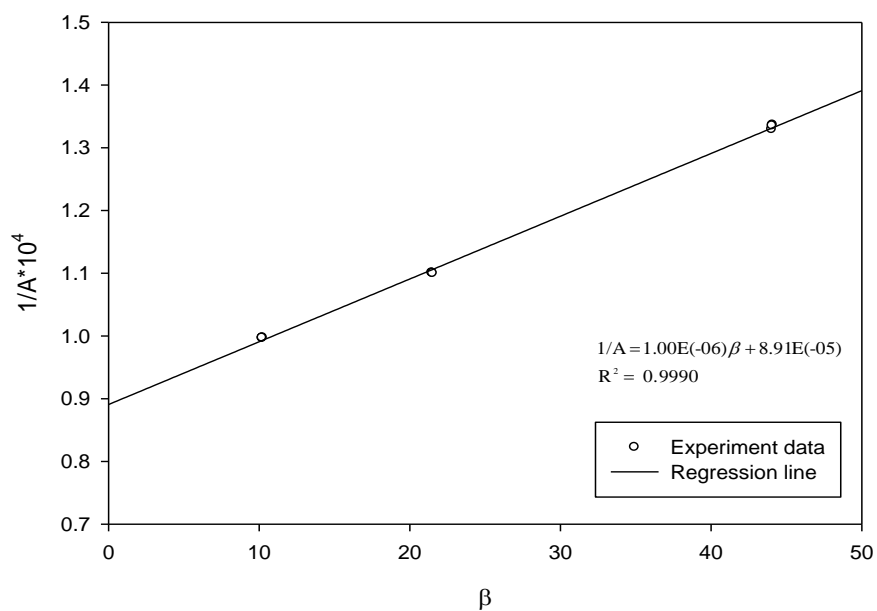


圖 4-48 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 170°C 下 1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-49 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據

(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	7422	1.3473
0.5108	22.5	44.05	7425	1.3468
0.5123	22.5	43.92	7416	1.3484
1.0446	22.5	21.54	7678	1.3024
1.0475	22.5	21.48	7683	1.3016
1.0465	22.5	21.5	7675	1.3029
2.1994	22.5	10.23	7782	1.2850
2.1823	22.5	10.31	7788	1.2840
2.1887	22.5	10.28	7791	1.2835

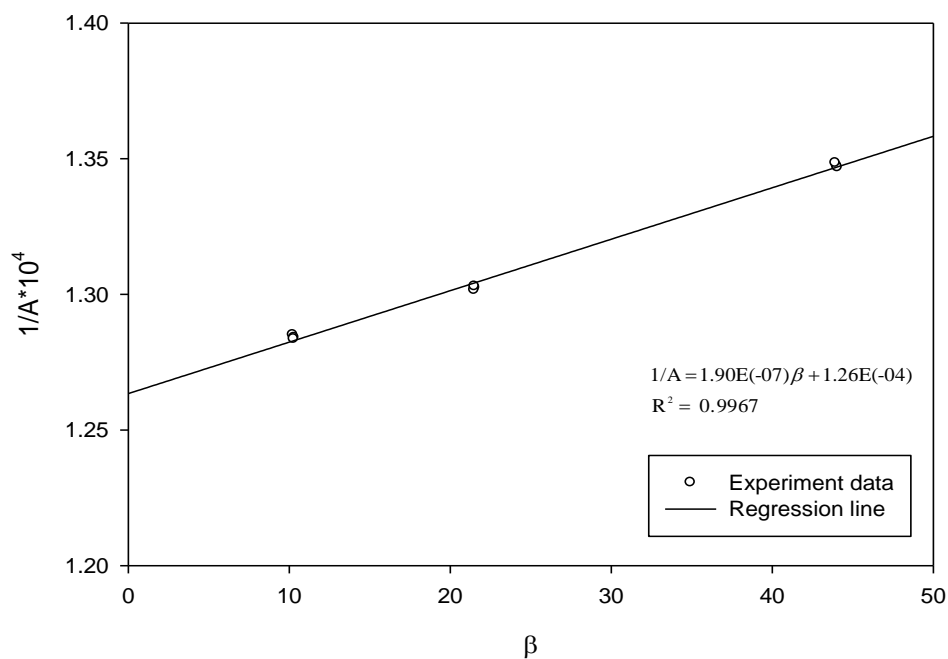


圖 4-49 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-50 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	7835	1.2763
0.5102	22.5	44.1	7826	1.2778
0.5119	22.5	43.95	7824	1.2781
1.0436	22.5	21.56	9739	1.0268
1.0451	22.5	21.53	9735	1.0272
1.0475	22.5	21.48	9742	1.0265
2.2016	22.5	10.22	10841	0.9224
2.1930	22.5	10.26	10822	0.9240
2.1823	22.5	10.31	10846	0.9220

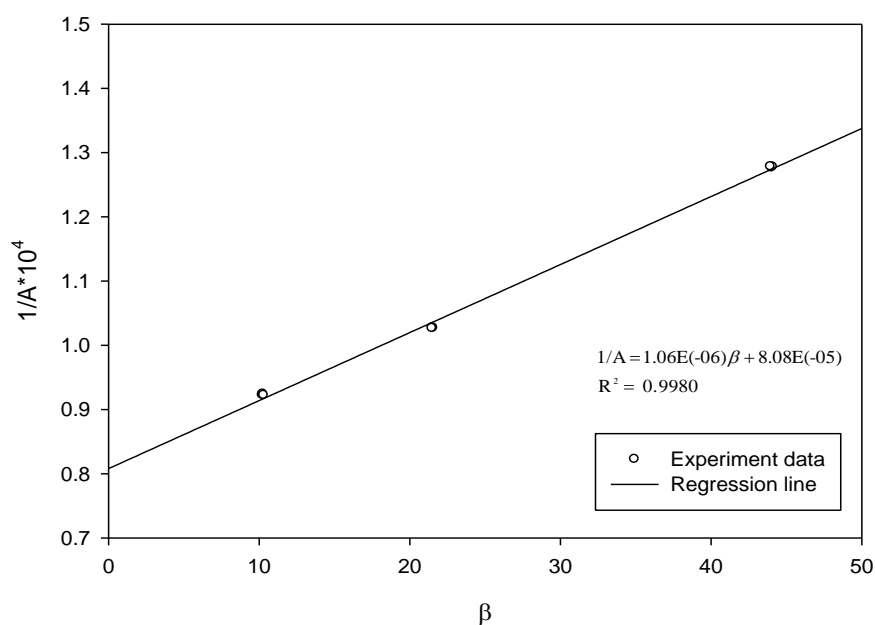


圖 4-50 環己酮(1)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-51 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統之相平衡數據

(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5111	22.5	44.02	7561	1.3226
0.5106	22.5	44.07	7566	1.3217
0.5101	22.5	44.11	7564	1.3221
1.0475	22.5	21.48	7783	1.2849
1.0504	22.5	21.42	7794	1.2830
1.0436	22.5	21.56	7789	1.2839
2.1994	22.5	10.23	7971	1.2545
2.1866	22.5	10.29	7982	1.2528
2.1887	22.5	10.28	7980	1.2531

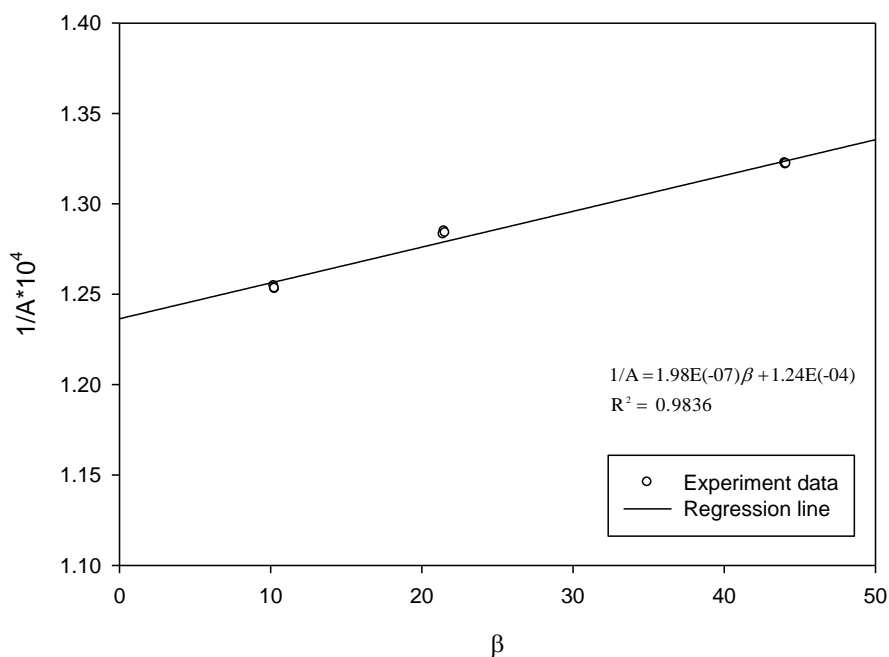


圖 4-51 酚(2)/磷酸三苯酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-52 環己酮(1)在磷酸三苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.07 \times 10^{-6}$	$1.06 \times 10^{-4}$	98.88	$1.01 \times 10^{-2}$	0.9936
170°C	$1.00 \times 10^{-6}$	$8.91 \times 10^{-5}$	88.98	$1.12 \times 10^{-2}$	0.8844
180°C	$1.06 \times 10^{-6}$	$8.08 \times 10^{-5}$	76.30	$1.31 \times 10^{-2}$	0.8351

表 4-53 酚(2)在磷酸三苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.69 \times 10^{-7}$	$1.30 \times 10^{-4}$	770.14	$1.30 \times 10^{-3}$	0.2676
170°C	$1.90 \times 10^{-7}$	$1.26 \times 10^{-4}$	665.79	$1.50 \times 10^{-3}$	0.2328
180°C	$1.98 \times 10^{-7}$	$1.24 \times 10^{-4}$	623.93	$1.60 \times 10^{-3}$	0.1903

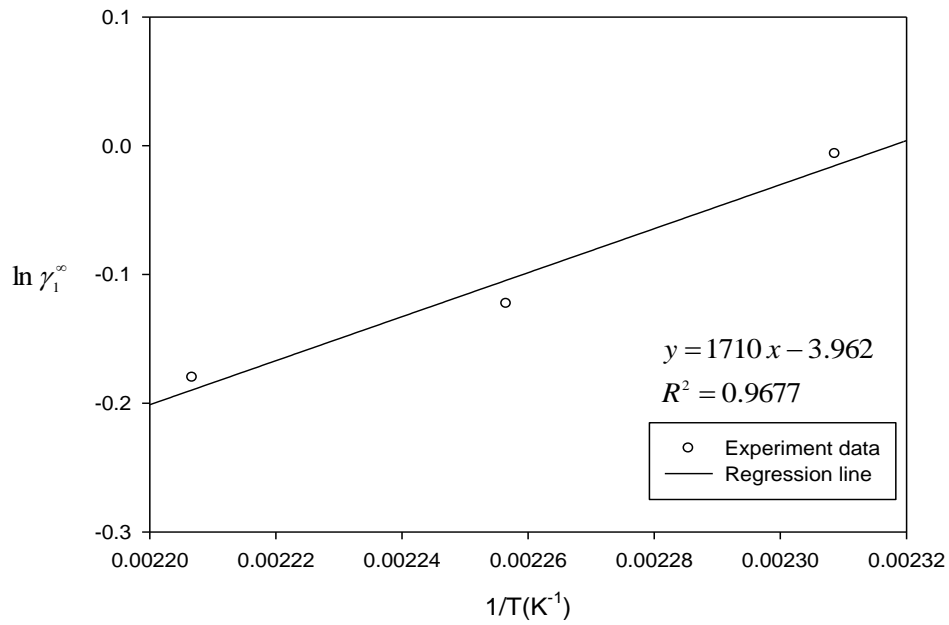


圖 4-52 環己酮(1)在磷酸三苯酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

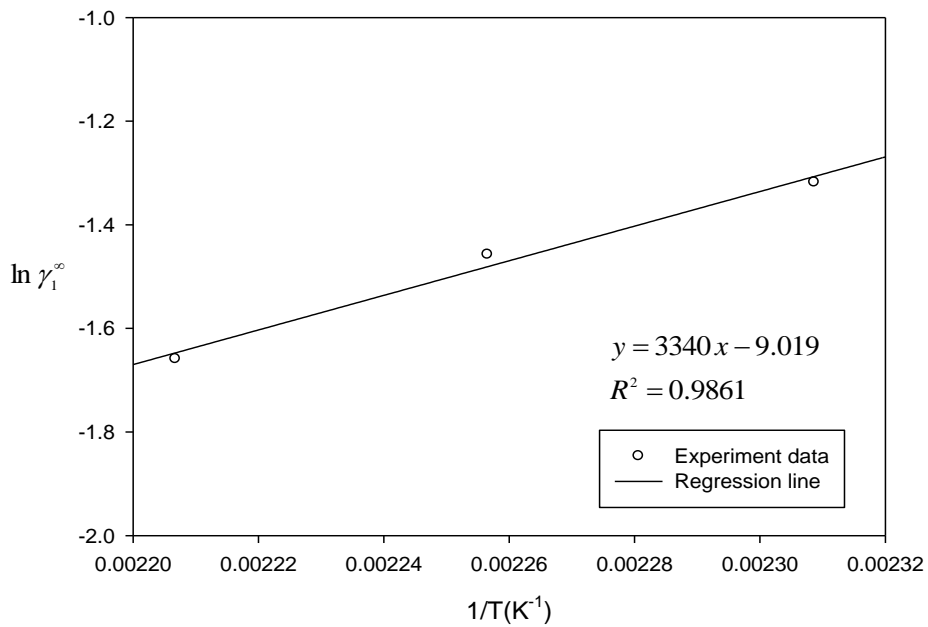


圖 4-53 酚(2)在磷酸三苯酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-54 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	7821	1.2786
0.5104	22.5	44.08	7835	1.2763
0.5104	22.5	44.08	7816	1.2794
1.0509	22.5	21.41	8622	1.1598
1.0490	22.5	21.45	8628	1.1590
1.0494	22.5	21.44	8628	1.1590
2.1908	22.5	10.27	9187	1.0885
2.2016	22.5	10.22	9178	1.0896
2.1802	22.5	10.32	9196	1.0874

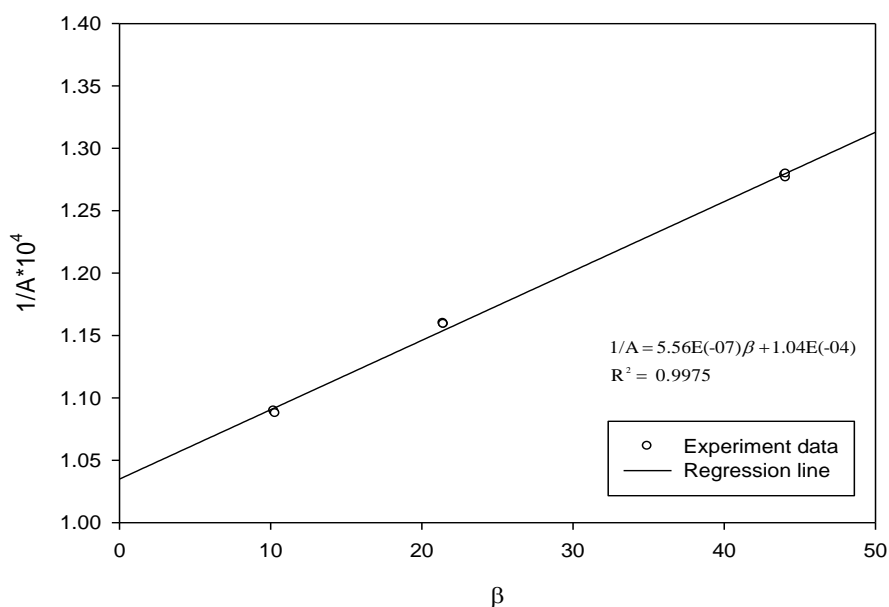


圖 4-54 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 160°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-55 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5106	22.5	44.07	107976	9.2613
0.5114	22.5	44	107954	9.2632
0.511	22.5	44.03	107988	9.2603
1.0475	22.5	21.48	110801	9.0252
1.0451	22.5	21.53	110820	9.0236
1.0436	22.5	21.56	110824	9.0233
2.1994	22.5	10.23	112032	8.926
2.1866	22.5	10.29	112058	8.924
2.1951	22.5	10.25	112045	8.925

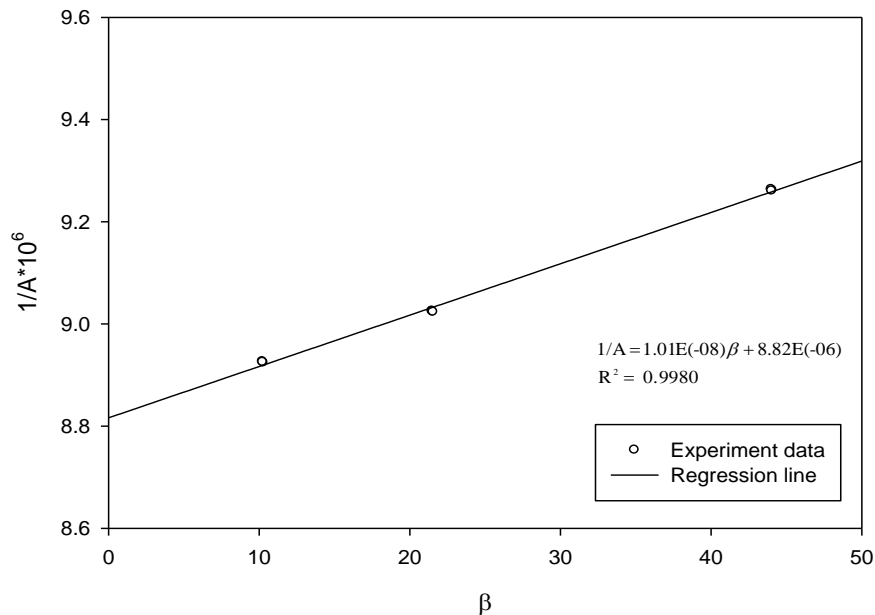


圖 4-55 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-56 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5108	22.5	44.05	8176	1.2231
0.5103	22.5	44.09	8170	1.2240
0.5121	22.5	43.94	8158	1.2258
1.0436	22.5	21.56	9233	1.0831
1.0451	22.5	21.53	9238	1.0825
1.0475	22.5	21.48	9224	1.0841
2.1866	22.5	10.29	9796	1.0208
2.1951	22.5	10.25	9801	1.0203
2.1908	22.5	10.27	9788	1.0217

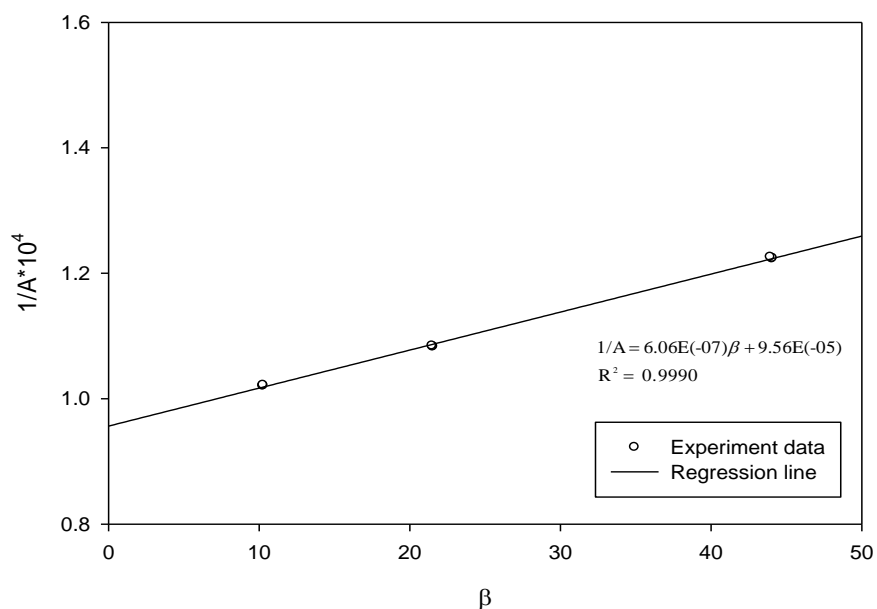


圖 4-56 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 170°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-57 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5119	22.5	43.95	113634	8.8002
0.5100	22.5	44.12	113652	8.7988
0.5111	22.5	44.02	113608	8.8022
1.0446	22.5	21.54	117091	8.5404
1.0436	22.5	21.56	117113	8.5388
1.0480	22.5	21.47	117095	8.5401
2.1994	22.5	10.23	118832	8.4152
2.1951	22.5	10.25	118819	8.4162
2.1866	22.5	10.29	118852	8.4138

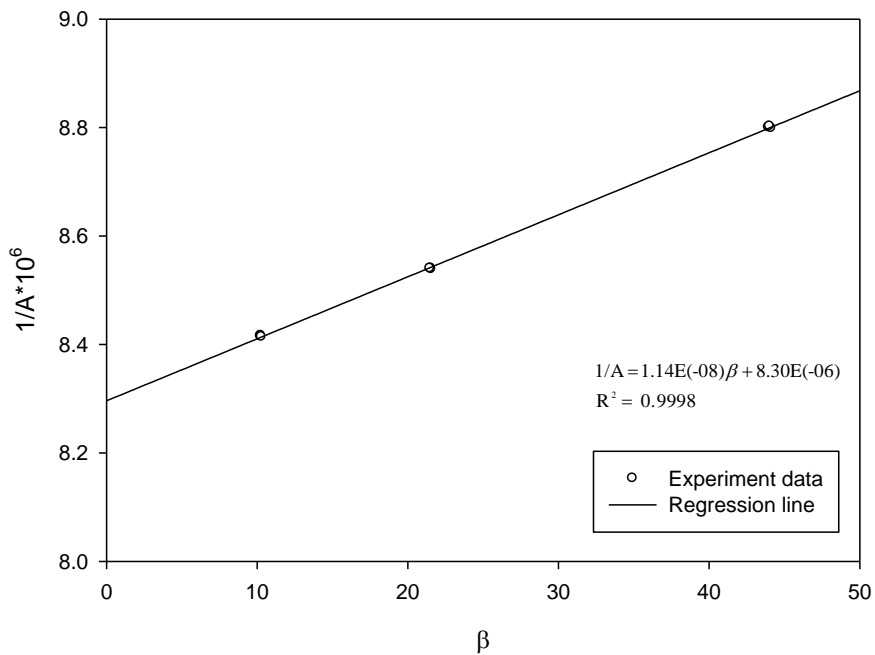


圖 4-57 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-58 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	8136	1.2291
0.5102	22.5	44.1	8145	1.2277
0.5118	22.5	43.96	8130	1.2300
1.0475	22.5	21.48	9265	1.0793
1.0436	22.5	21.56	9254	1.0806
1.0490	22.5	21.45	9273	1.0784
2.1866	22.5	10.29	9979	1.0021
2.1908	22.5	10.27	9983	1.0017
2.2016	22.5	10.22	9970	1.0030

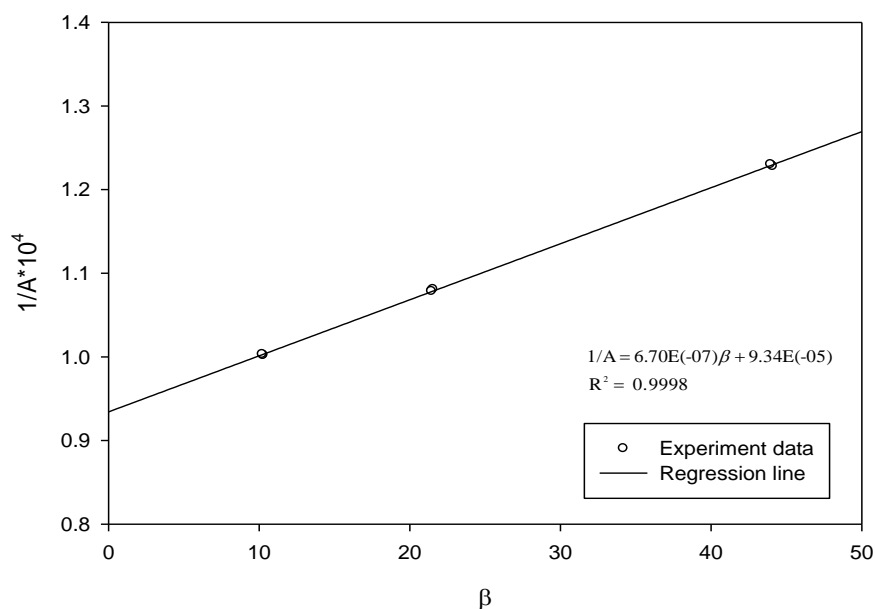


圖 4-58 環己酮(1)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 180°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-59 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5115	22.5	43.99	119215	8.3882
0.5107	22.5	44.06	119208	8.3887
0.5117	22.5	43.97	119220	8.3879
1.0451	22.5	21.53	122877	8.1382
1.0465	22.5	21.50	122901	8.1366
1.0441	22.5	21.55	122867	8.1389
2.2080	22.5	10.19	125798	7.9493
2.1887	22.5	10.28	125804	7.9489
2.1994	22.5	10.23	125790	7.9498

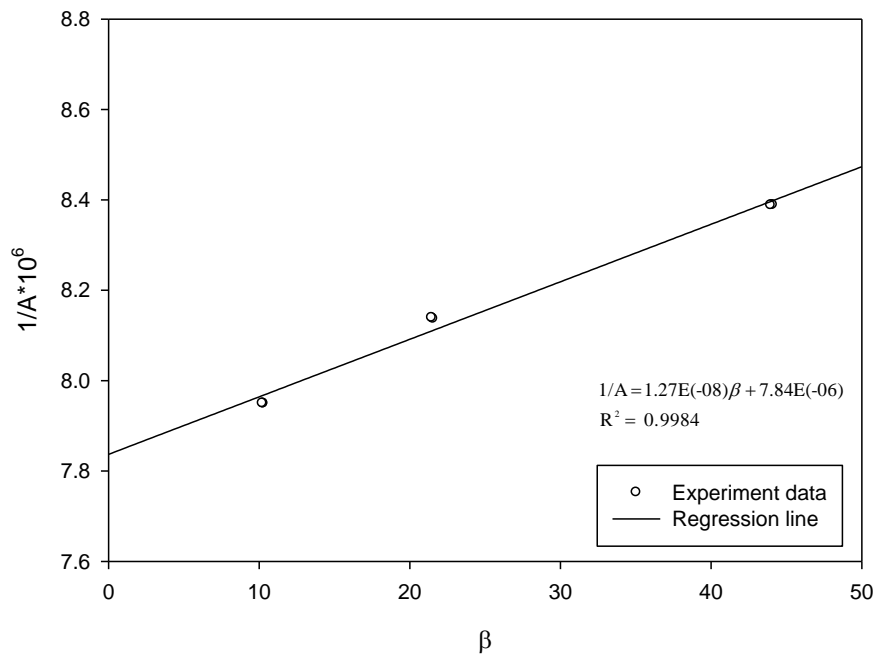


圖 4-59 酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-60 環己酮(1)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$5.56 \times 10^{-7}$	$1.04 \times 10^{-4}$	186.15	$5.37 \times 10^{-3}$	0.5193
170°C	$6.06 \times 10^{-7}$	$9.56 \times 10^{-5}$	157.85	$6.34 \times 10^{-3}$	0.4895
180°C	$6.70 \times 10^{-7}$	$9.34 \times 10^{-5}$	139.43	$7.17 \times 10^{-3}$	0.4477

表 4-61 酚(2)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.01 \times 10^{-8}$	$8.82 \times 10^{-6}$	877.21	$1.14 \times 10^{-3}$	0.2291
170°C	$1.14 \times 10^{-8}$	$8.30 \times 10^{-6}$	725.81	$1.38 \times 10^{-3}$	0.2096
180°C	$1.27 \times 10^{-8}$	$7.84 \times 10^{-6}$	615.63	$1.62 \times 10^{-3}$	0.1889

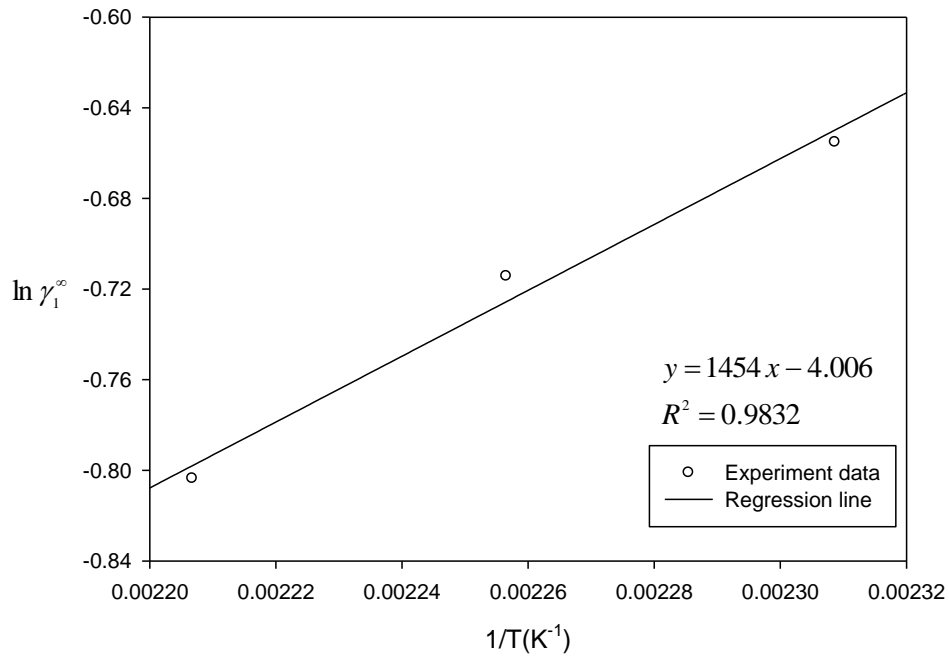


圖 4-60 環己酮(1)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

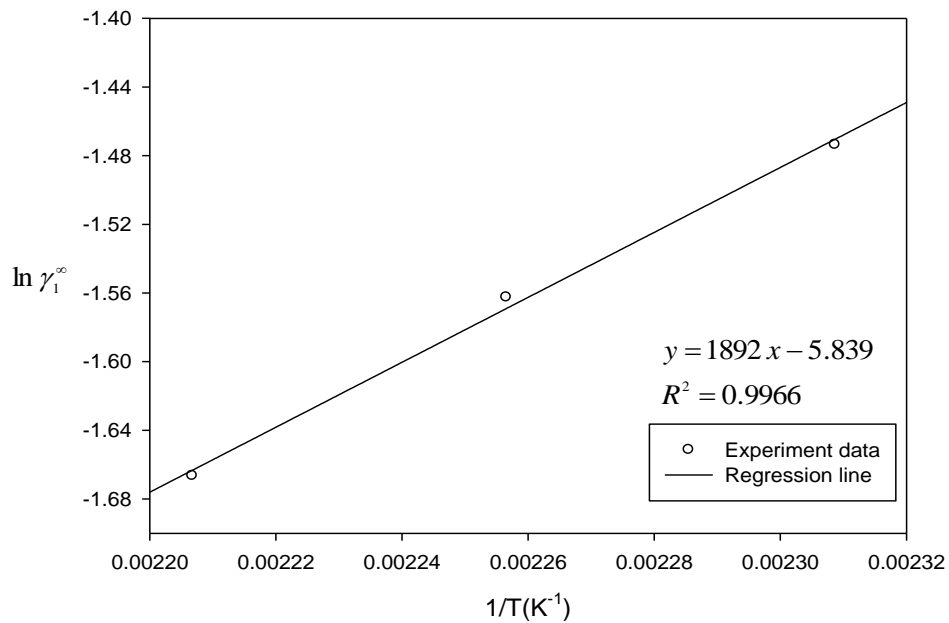


圖 4-61 酚(2)在磷酸二苯甲苯酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-62 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5118	22.5	43.96	6015	1.6625
0.5121	22.5	43.94	6023	1.6603
0.5108	22.5	44.05	6006	1.665
1.0485	22.5	21.46	6843	1.4613
1.0455	22.5	21.52	6829	1.4643
1.0431	22.5	21.57	6847	1.4605
2.1994	22.5	10.23	7228	1.3835
2.2037	22.5	10.21	7236	1.382
2.1802	22.5	10.32	7221	1.3848

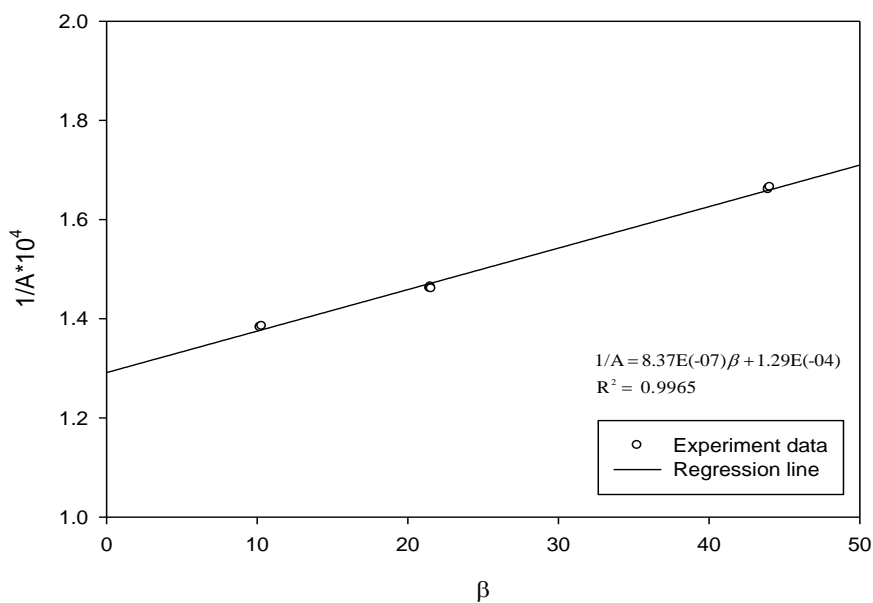


圖 4-62 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 160°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-63 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	6263	1.5967
0.5118	22.5	43.96	6247	1.6008
0.5104	22.5	44.08	6269	1.5952
1.0475	22.5	21.48	6557	1.5251
1.0441	22.5	21.55	6562	1.5239
1.0494	22.5	21.44	6551	1.5265
2.1866	22.5	10.29	6764	1.4784
2.1973	22.5	10.24	6770	1.4771
2.2059	22.5	10.20	6780	1.4749

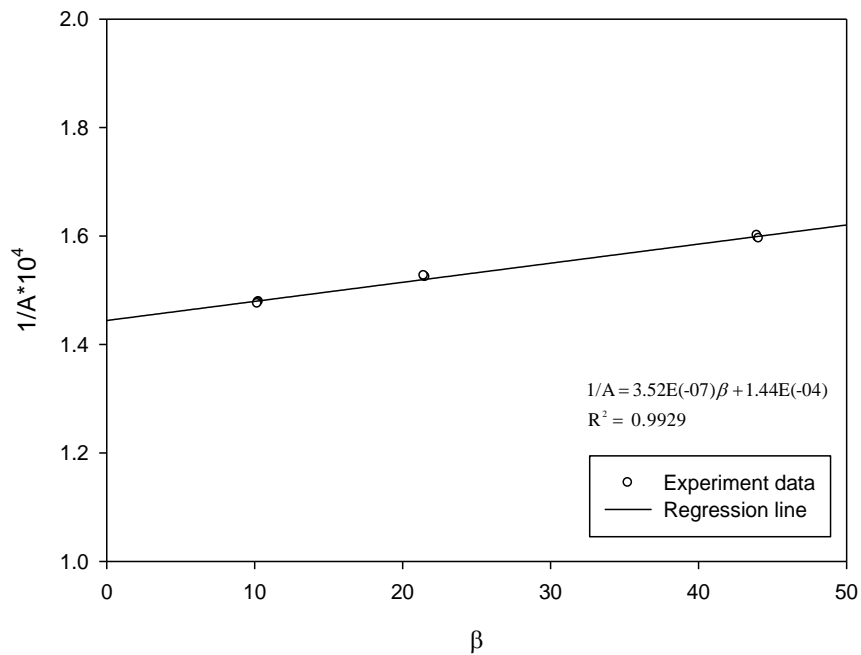


圖 4-63 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-64 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5110	22.5	44.03	7064	1.4156
0.5116	22.5	43.98	7075	1.4134
0.5121	22.5	43.94	7060	1.4164
1.0446	22.5	21.54	8191	1.2209
1.0436	22.5	21.56	8184	1.2219
1.0490	22.5	21.45	8186	1.2216
2.1930	22.5	10.26	8650	1.1561
2.1866	22.5	10.29	8657	1.1551
2.2080	22.5	10.19	8674	1.1529

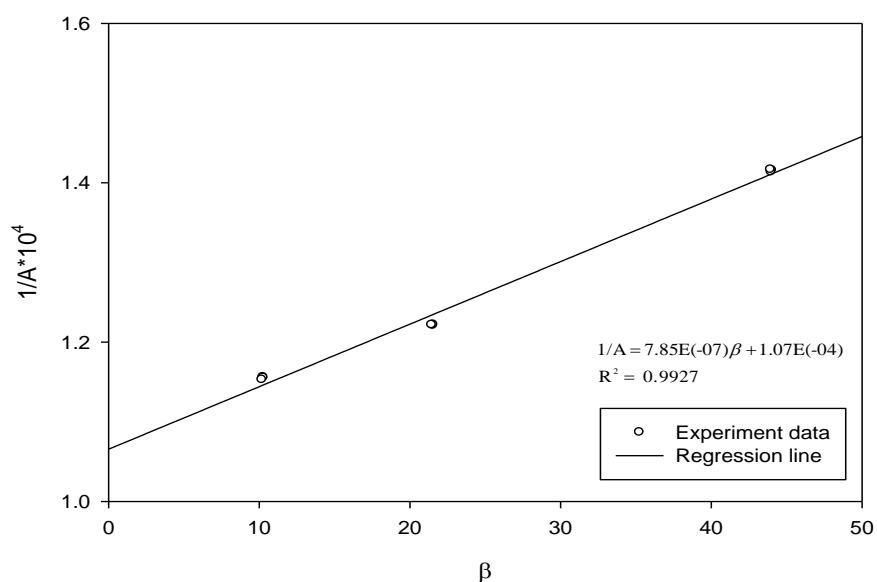


圖 4-64 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 170°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-65 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5104	22.5	44.08	6964	1.436
0.5123	22.5	43.92	6968	1.4351
0.5108	22.5	44.05	6952	1.4384
1.0436	22.5	21.56	7391	1.353
1.0451	22.5	21.53	7384	1.3543
1.046	22.5	21.51	7386	1.3539
2.1994	22.5	10.23	7650	1.3072
2.1908	22.5	10.27	7643	1.3084
2.1951	22.5	10.25	7652	1.3068

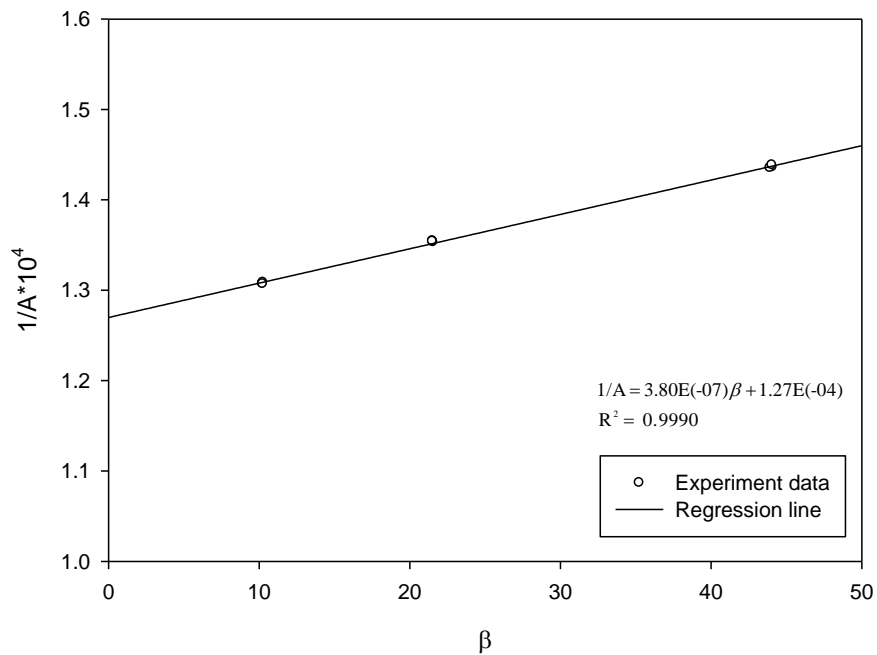


圖 4-65 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-66 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5109	22.5	44.04	7852	1.2736
0.5119	22.5	43.95	7861	1.2721
0.5115	22.5	43.99	7840	1.2755
1.0451	22.5	21.53	9194	1.0877
1.0446	22.5	21.54	9182	1.0891
1.0465	22.5	21.50	9179	1.0894
2.1823	22.5	10.31	9860	1.0142
2.1887	22.5	10.28	9868	1.0134
2.1908	22.5	10.27	9856	1.0146

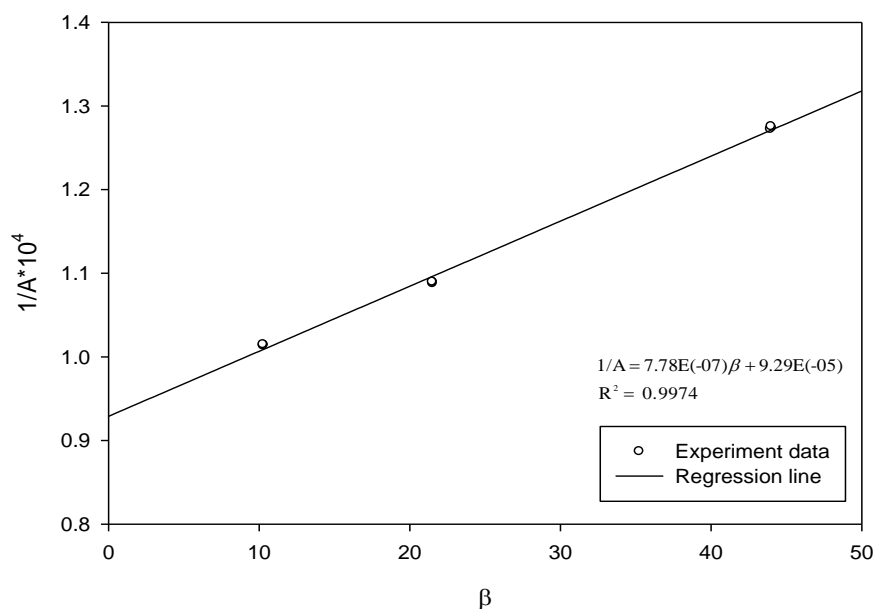


圖 4-66 環己酮(1)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 180°C 下

1/A 與  $\beta$  之關係

表 4-67 PRV 方法量測酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統之  
相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	7878	1.2694
0.5117	22.5	43.97	7861	1.2721
0.5107	22.5	44.06	7872	1.2703
1.0446	22.5	21.54	8369	1.1949
1.0470	22.5	21.49	8384	1.1927
1.0499	22.5	21.43	8362	1.1959
2.2080	22.5	10.19	8798	1.1366
2.1930	22.5	10.26	8809	1.1352
2.1887	22.5	10.28	8796	1.1369

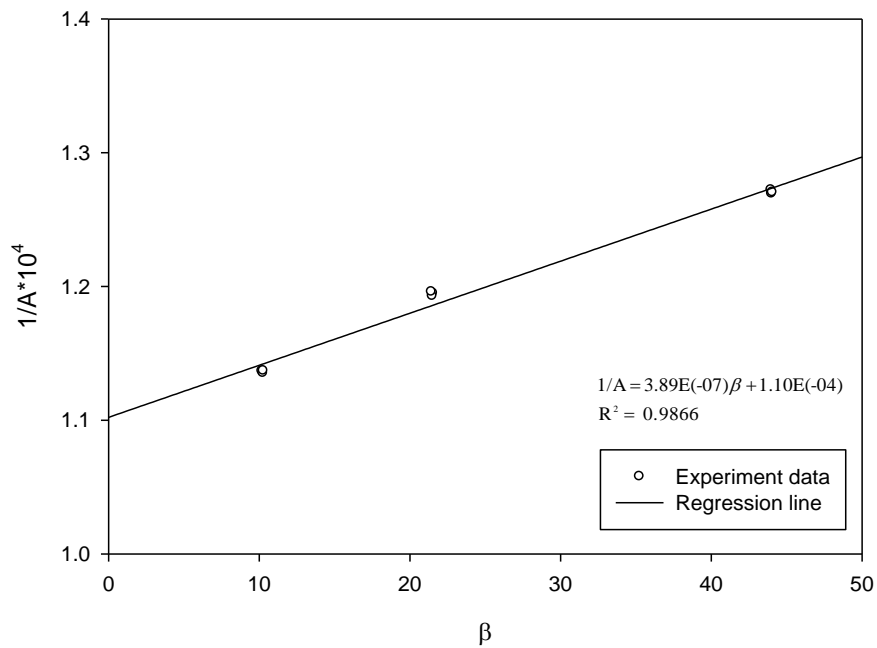


圖 4-67 酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-68 環己酮(1)在磷酸三甲苯基酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$8.37 \times 10^{-7}$	$1.29 \times 10^{-4}$	154.26	$6.48 \times 10^{-3}$	0.5707
170°C	$7.85 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^{-4}$	135.81	$7.36 \times 10^{-3}$	0.5238
180°C	$7.78 \times 10^{-7}$	$9.29 \times 10^{-5}$	119.41	$8.37 \times 10^{-3}$	0.4799

表 4-69 酚(2)在磷酸三甲苯基酯(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$3.52 \times 10^{-7}$	$1.44 \times 10^{-4}$	409.99	$2.44 \times 10^{-3}$	0.4481
170°C	$3.80 \times 10^{-7}$	$1.27 \times 10^{-4}$	334.03	$2.99 \times 10^{-3}$	0.4197
180°C	$3.89 \times 10^{-7}$	$1.10 \times 10^{-4}$	283.14	$3.53 \times 10^{-3}$	0.3772

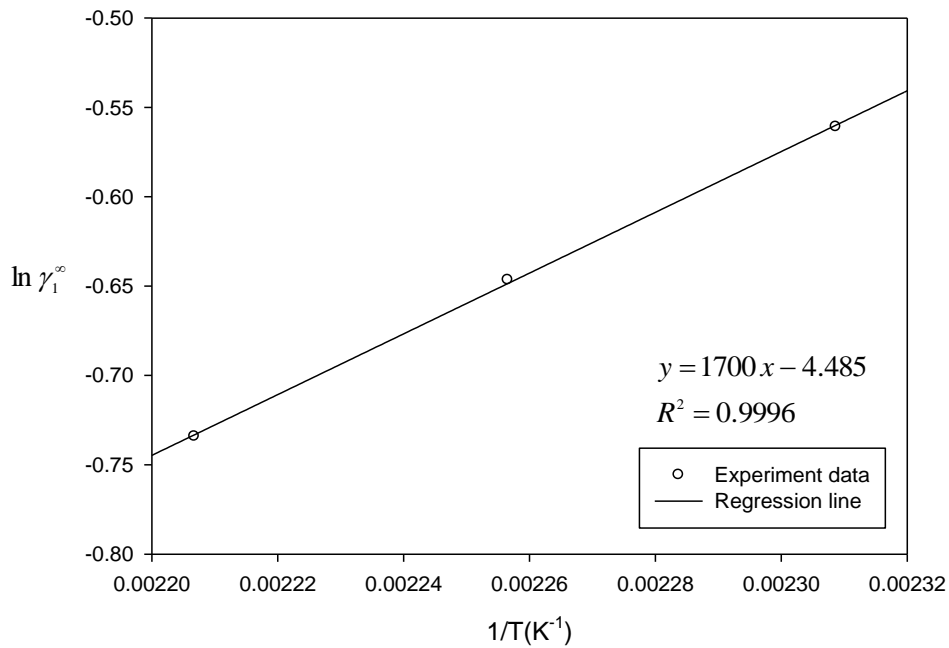


圖 4-68 環己酮(1)在磷酸三甲苯基酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

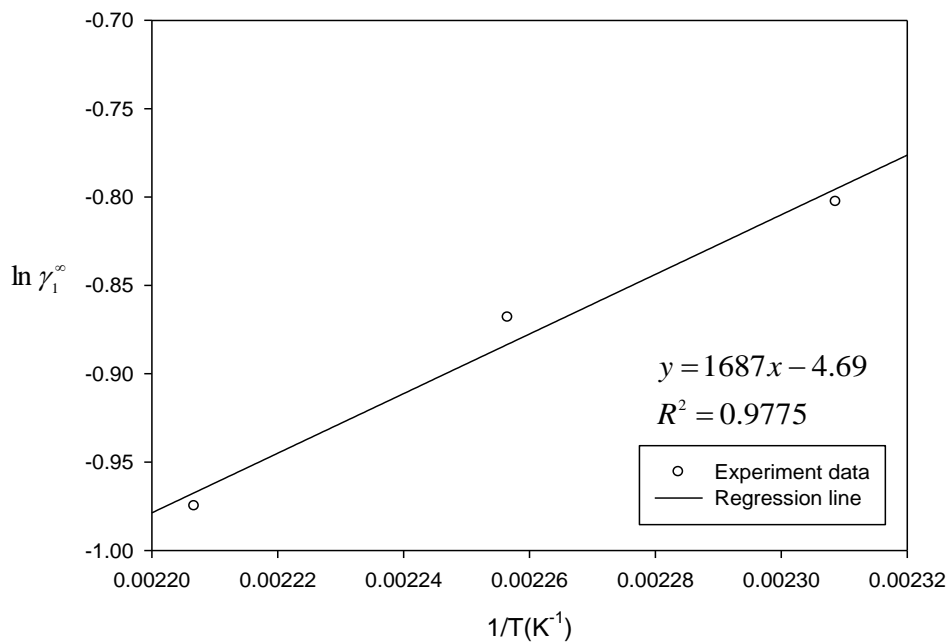


圖 4-69 酚(2)在磷酸三甲苯基酯(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

### 4.3.2 環己酮(1)/鹽類或離子液體(3)及酚(2)/鹽類或離子液體(3)

針對這些溶液系統，在三個不同溫度(160°C、170°C、180°C)下，以改變相比比例，求得各溫度下環己酮(1)/鹽類或離子液體(3)及酚(2)/鹽類或離子液體(3)系統的活性係數，為求實驗的再現性，吾人對於每一組實驗皆重複三次，記錄氣相層析之波峰面積數據，所得數據如表 4-68，相比比例 $\beta$ 可用(3-2)式求得；而分配係數 $K$ 則可利用(3-28)獲得。以溫度為 160°C 的實驗為例，將表 4-70 中的數據 $\frac{1}{A}$ 對 $\beta$ 作圖(圖 4-70)，再經由線性迴歸所得之方程式為：

$$\frac{1}{A} = 2.66 \times 10^{-7} \beta + 3.41 \times 10^{-5} \quad (4-3)$$

由截距與斜率的比值可以求得分配係數 $K$ 為 128.54，且在無限稀釋的條件下，再根據 (3-29)式分配係數與亨利常數間之關係，與(3-36)式即可求出無限稀釋活性係數為 3.1453。

圖 4-72 和圖 4-74 分別顯示 170°C 以及 180°C 波峰面積之倒數 $\frac{1}{A}$ 與相比比例 $\beta$ 之關係，吾人將最後迴歸所得方程式之斜率和截距，以及計算所得之分配係數、亨利常數和活性係數，整理於表 4-76 及表 4-77 中。此外，環己酮與酚之系統中所加入的有機溶劑或鹽類與離子液體相異的地方在(3-36)中添加有機溶劑(低沸點物質)之系統需要 $P_2^0$ 之參數，若 Aspen plus 內無該有機溶劑蒸氣壓之安東尼系數，則需進行實驗量測；而鹽類及離子液體(高沸點物質)方面，因不會或不易揮發，在汽相中幾乎無這些成分，所以 $P_2^0$ 值通常視為 0。

表 4-70 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5100	22.5	44.12	21917	4.5627
0.5104	22.5	44.08	21895	4.5673
0.5118	22.5	43.96	21932	4.5595
1.0441	22.5	21.55	24701	4.0484
1.0451	22.5	21.53	24692	4.0499
1.0426	22.5	21.58	24715	4.0461
2.2037	22.5	10.21	27432	3.6454
2.1887	22.5	10.28	27430	3.6456
2.1760	22.5	10.34	27425	3.6463

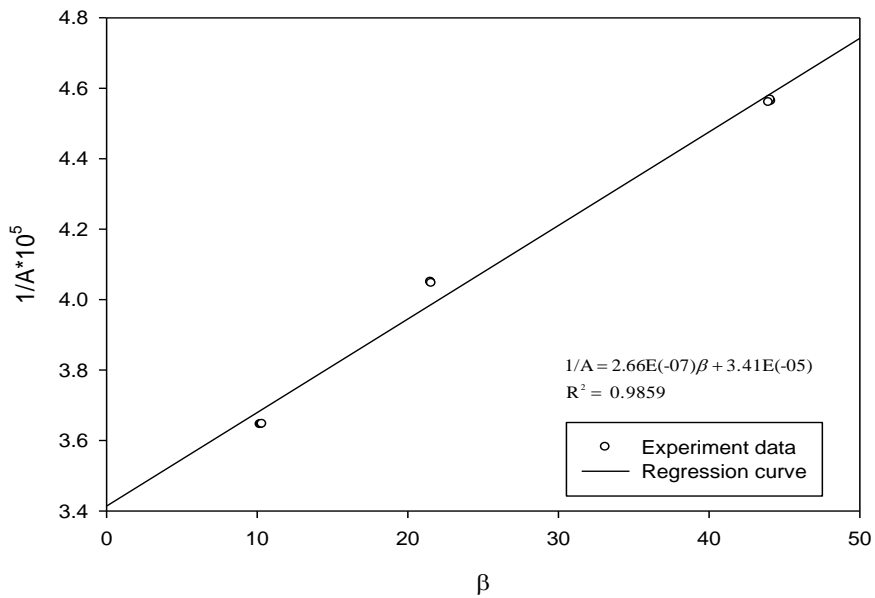


圖 4-70 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-71 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據

(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5102	22.5	44.10	15571	6.4222
0.5104	22.5	44.08	15560	6.4267
0.5118	22.5	43.96	15590	6.4144
1.0475	22.5	21.48	16442	6.082
1.0451	22.5	21.53	16430	6.0864
1.0426	22.5	21.58	16431	6.0861
2.2016	22.5	10.22	17098	5.8486
2.1887	22.5	10.28	17112	5.8439
2.176	22.5	10.34	17089	5.8517

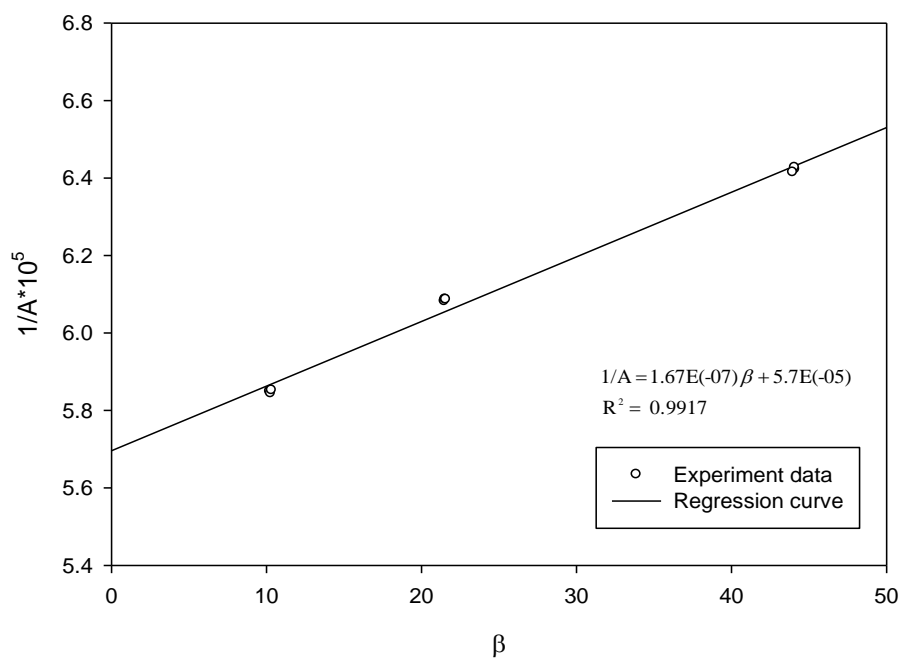


圖 4-71 酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-72 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.511	22.5	44.03	25698	3.8914
0.5108	22.5	44.05	25708	3.8898
0.5119	22.5	43.95	25687	3.893
1.0426	22.5	21.58	29902	3.3443
1.048	22.5	21.47	29911	3.3433
1.0485	22.5	21.46	29896	3.3449
2.1908	22.5	10.27	33170	3.0148
2.208	22.5	10.19	33166	3.0151
2.1802	22.5	10.32	33178	3.014

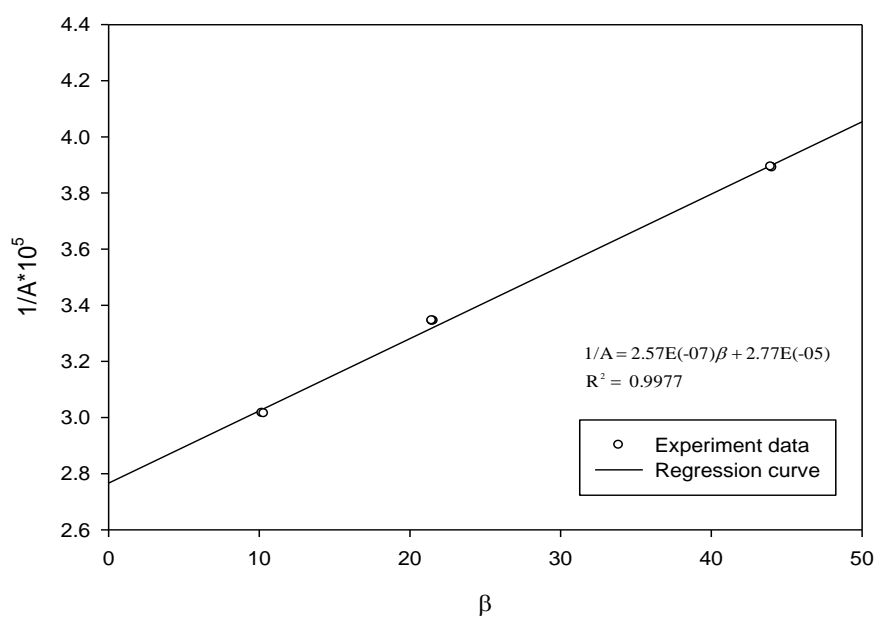


圖 4-72 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-73 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據

(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5123	22.5	43.92	20649	4.8428
0.5116	22.5	43.98	20658	4.8407
0.5106	22.5	44.07	20621	4.8494
1.0436	22.5	21.56	22153	4.5141
1.0455	22.5	21.52	22162	4.5122
1.0494	22.5	21.44	22137	4.5173
2.208	22.5	10.19	23173	4.3154
2.1994	22.5	10.23	23190	4.3122
2.193	22.5	10.26	23180	4.3141

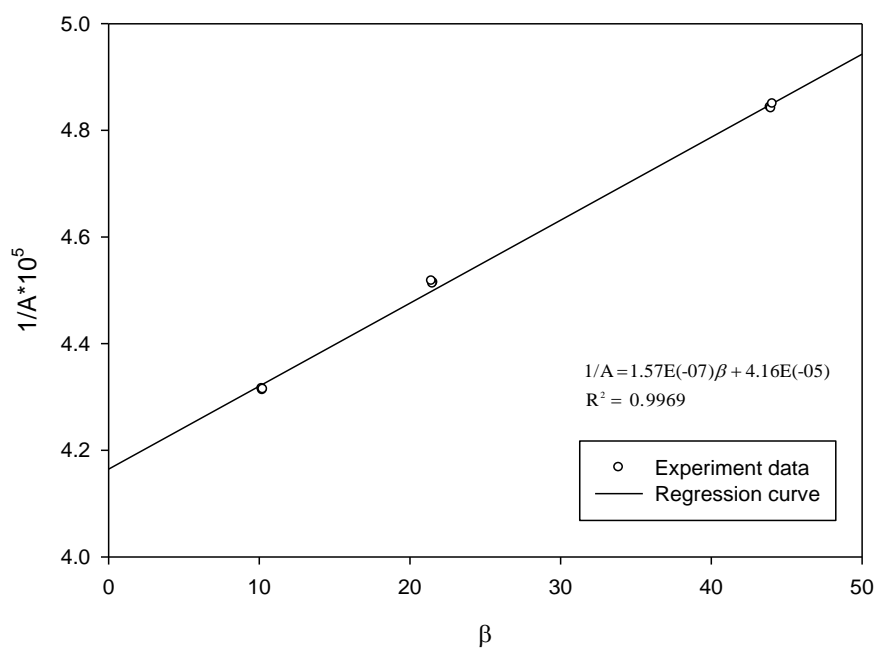


圖 4-73 酚(1)/磷酸二氫鈉(2)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-74 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5121	22.5	43.94	32321	3.0940
0.5104	22.5	44.08	32356	3.0906
0.5107	22.5	44.06	32342	3.0920
1.0514	22.5	21.4	38665	2.5863
1.0431	22.5	21.57	38677	2.5855
1.0504	22.5	21.42	38679	2.5854
2.2124	22.5	10.17	43408	2.3037
2.1951	22.5	10.25	43372	2.3056
2.1866	22.5	10.29	43361	2.3062

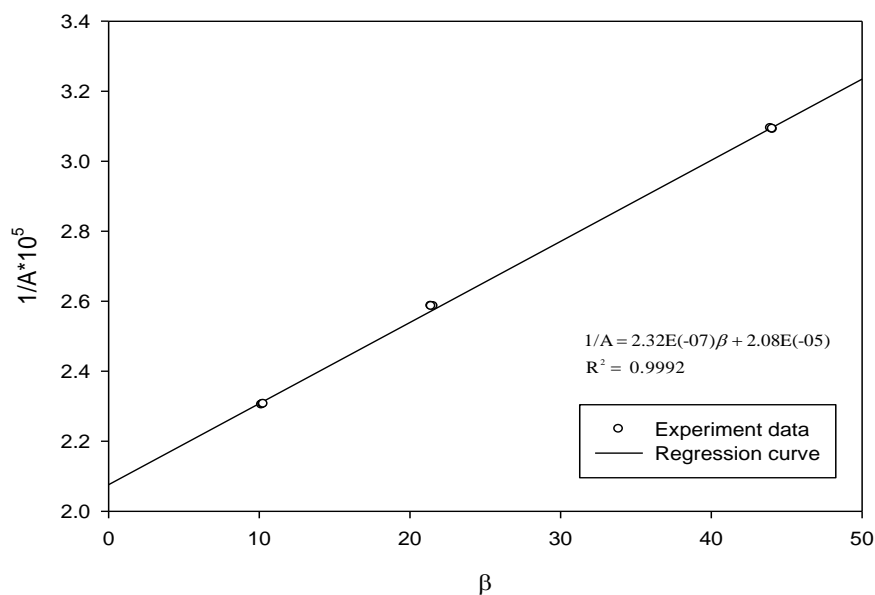


圖 4-74 環己酮(1)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-75 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統之相平衡數據

(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5107	22.5	44.06	24232	4.1268
0.5103	22.5	44.09	24276	4.1193
0.5115	22.5	43.99	24254	4.123
1.0421	22.5	21.59	25998	3.8464
1.0475	22.5	21.48	25990	3.8476
1.046	22.5	21.51	26023	3.8428
2.1994	22.5	10.23	27864	3.5889
2.1845	22.5	10.3	27910	3.5829
2.193	22.5	10.26	27903	3.5838

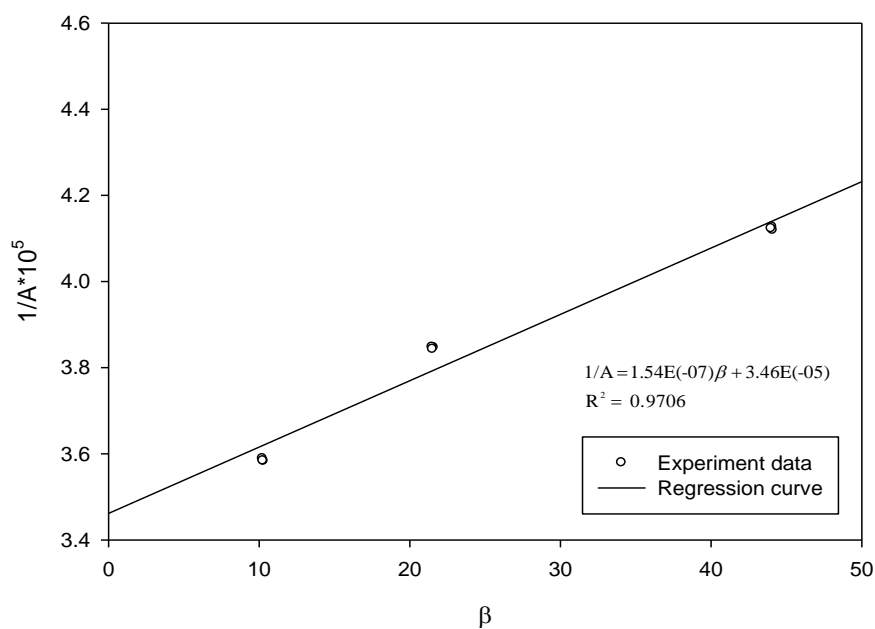


圖 4-75 酚(2)/磷酸二氫鈉(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-76 環己酮(1)在磷酸二氫鈉(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$2.66 \times 10^{-7}$	$3.41 \times 10^{-5}$	128.54	$7.78 \times 10^{-3}$	3.1453
170°C	$2.57 \times 10^{-7}$	$2.77 \times 10^{-5}$	107.50	$9.30 \times 10^{-3}$	3.0348
180°C	$2.32 \times 10^{-7}$	$2.08 \times 10^{-5}$	89.60	$1.12 \times 10^{-2}$	2.9715

表 4-77 酚(2)在磷酸二氫鈉(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.67 \times 10^{-7}$	$5.70 \times 10^{-5}$	341.49	$2.93 \times 10^{-3}$	2.4703
170°C	$1.57 \times 10^{-7}$	$4.16 \times 10^{-5}$	268.60	$3.72 \times 10^{-3}$	2.3890
180°C	$1.54 \times 10^{-7}$	$3.46 \times 10^{-5}$	224.66	$4.45 \times 10^{-3}$	2.2083

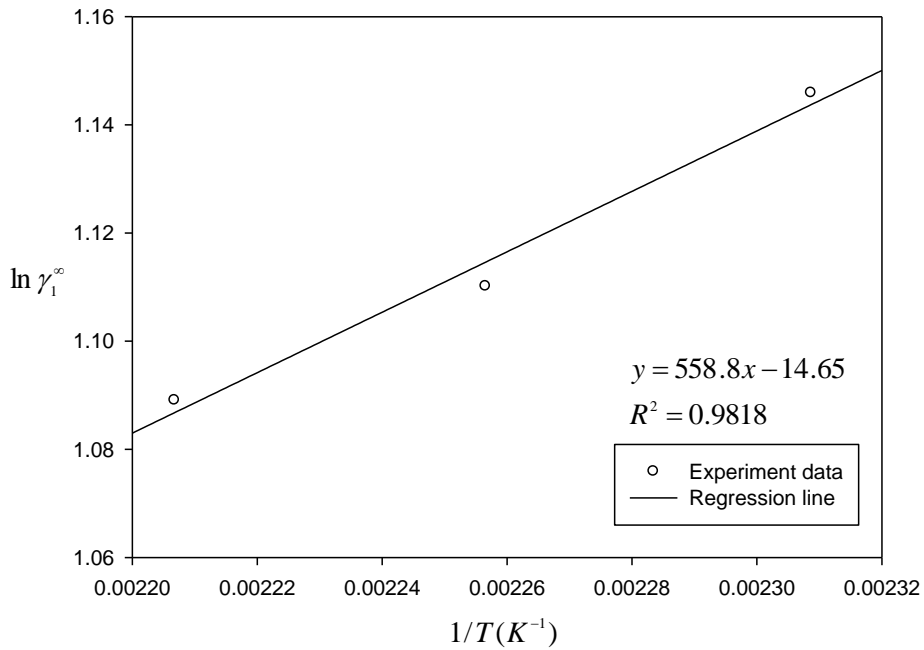


圖 4-76 環己酮(1)在磷酸二氫鈉(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

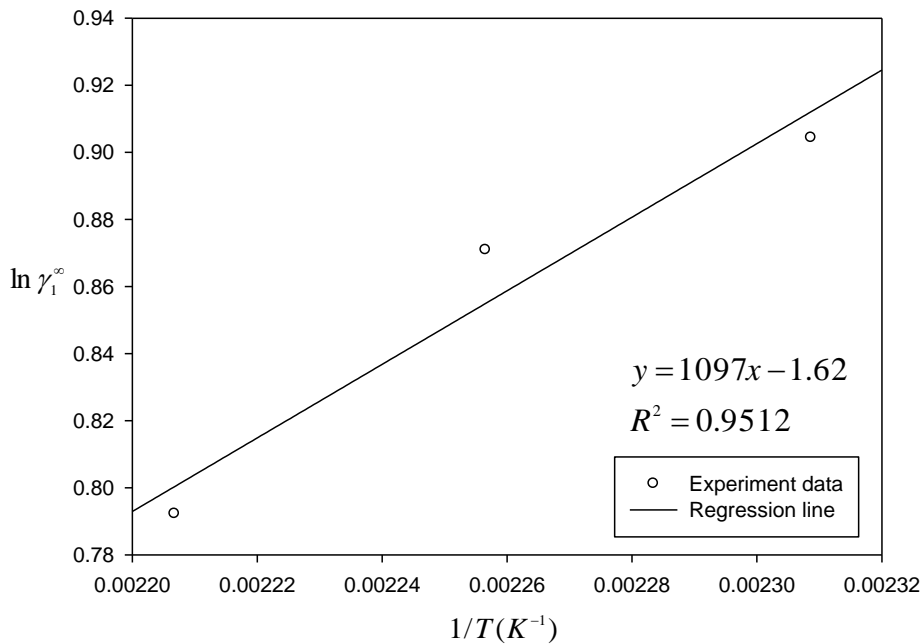


圖 4-77 酚(2)在磷酸二氫鈉(3)中之無限稀釋活性係數之  $\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關

係

表 4-78 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.511	22.5	44.03	6696	1.4934
0.5114	22.5	44.00	6702	1.4921
0.5119	22.5	43.95	6690	1.4948
1.046	22.5	21.51	7203	1.3883
1.0436	22.5	21.56	7195	1.3899
1.0446	22.5	21.54	7201	1.3887
2.1973	22.5	10.24	7565	1.3219
2.1866	22.5	10.29	7578	1.3196
2.2037	22.5	10.21	7558	1.3231

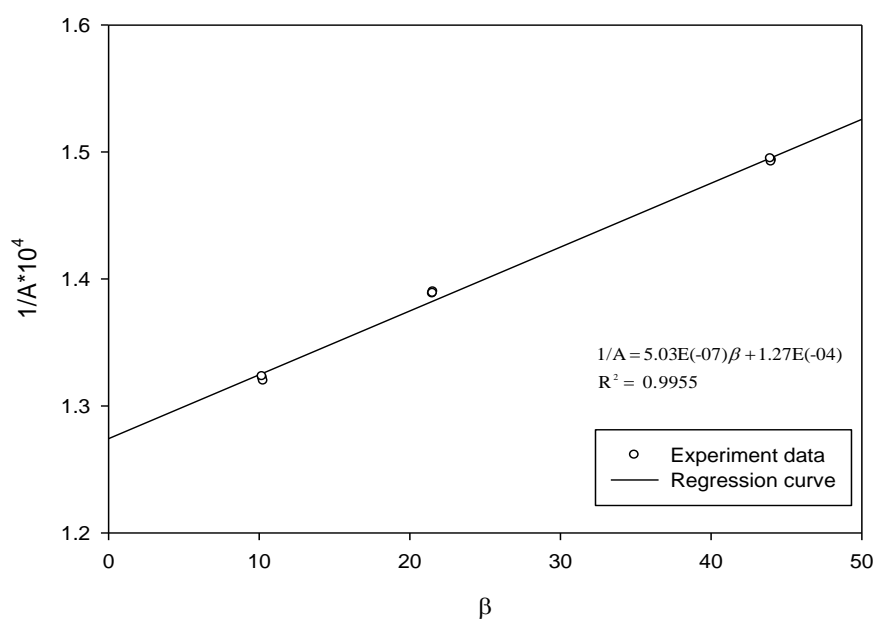


圖 4-78 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-79 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據

(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5117	22.5	43.97	7855	1.2731
0.5108	22.5	44.05	7840	1.2755
0.5124	22.5	43.91	7847	1.2744
1.047	22.5	21.49	8010	1.2484
1.049	22.5	21.45	8002	1.2497
1.0494	22.5	21.44	8003	1.2495
2.1887	22.5	10.28	8129	1.2302
2.1951	22.5	10.25	8135	1.2293
2.1802	22.5	10.32	8148	1.2273

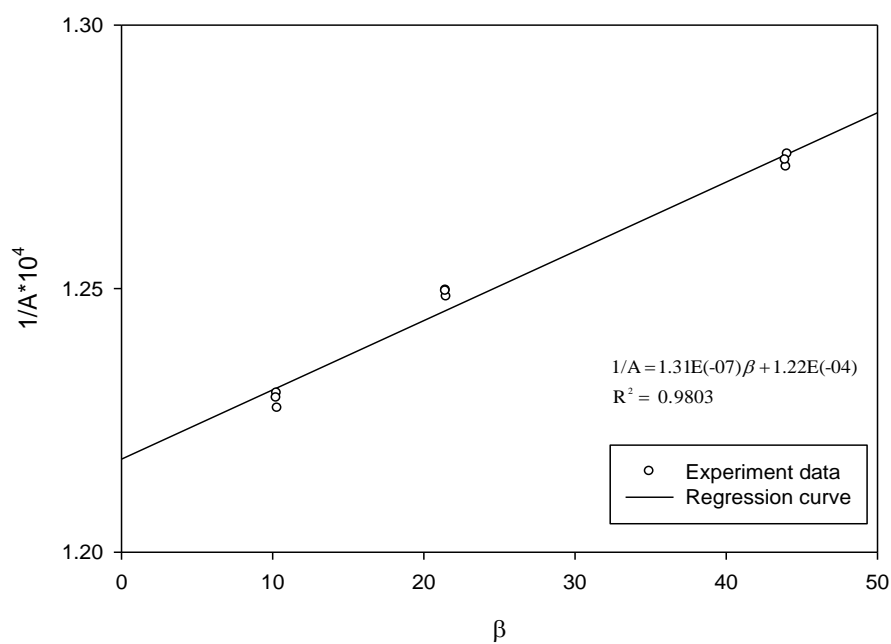


圖 4-79 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-80 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5123	22.5	43.92	7444	1.3434
0.5104	22.5	44.08	7438	1.3444
0.5121	22.5	43.94	7450	1.3423
1.0480	22.5	21.47	8039	1.2439
1.0485	22.5	21.46	8026	1.246
1.0470	22.5	21.49	8043	1.2433
2.1781	22.5	10.33	8545	1.1703
2.1845	22.5	10.30	8552	1.1693
2.1994	22.5	10.23	8535	1.1716

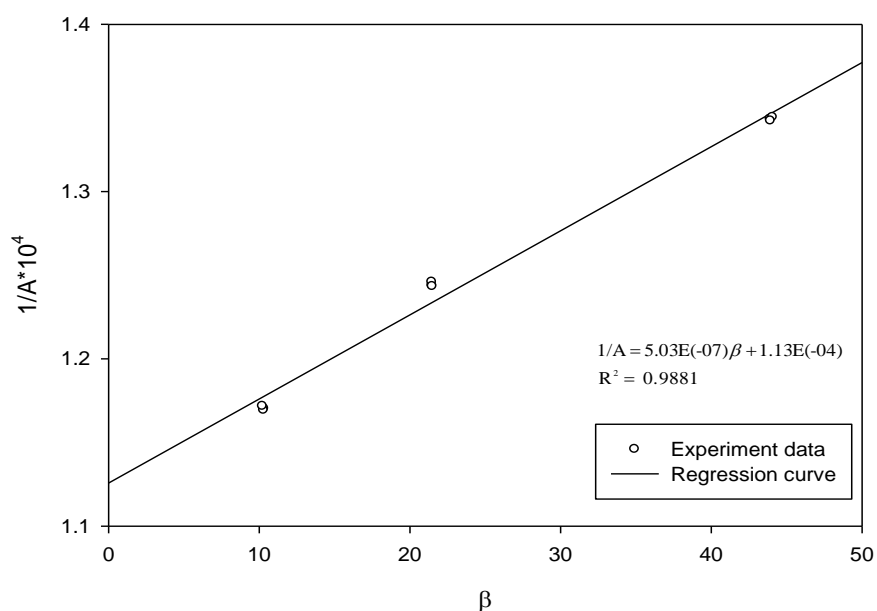


圖 4-80 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-81 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據

(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.511	22.5	44.03	8385	1.1926
0.5116	22.5	43.98	8382	1.193
0.5106	22.5	44.07	8379	1.1935
1.0426	22.5	21.58	8590	1.1641
1.0451	22.5	21.53	8592	1.1639
1.0485	22.5	21.46	8583	1.1651
2.208	22.5	10.19	8698	1.1497
2.1887	22.5	10.28	8705	1.1488
2.2016	22.5	10.22	8694	1.1502

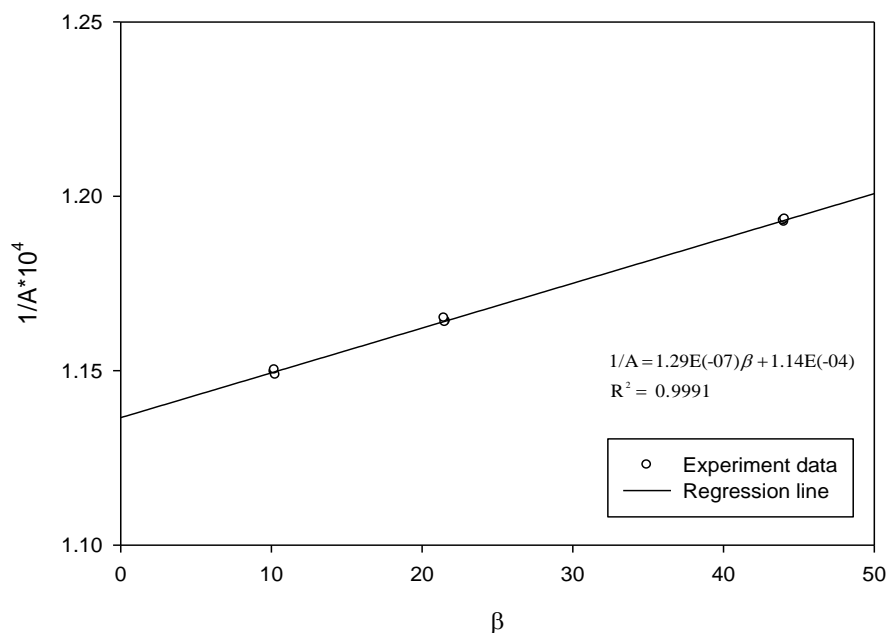


圖 4-81 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-82 PRV 方法量測環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據(180°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5119	22.5	43.95	7545	1.3254
0.5115	22.5	43.99	7553	1.324
0.5112	22.5	44.01	7536	1.327
1.0412	22.5	21.61	8218	1.2168
1.0455	22.5	21.52	8216	1.2171
1.0426	22.5	21.58	8210	1.218
2.1866	22.5	10.29	8758	1.1418
2.193	22.5	10.26	8750	1.1429
2.1908	22.5	10.27	8763	1.1412

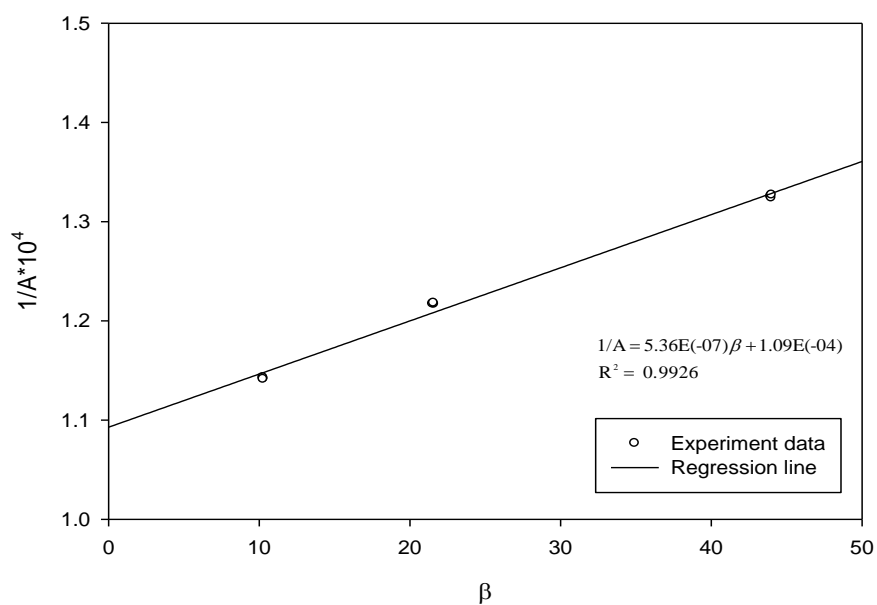


圖 4-82 環己酮(1)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-83 PRV 方法量測酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統之相平衡數據

(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5111	22.5	44.02	8694	1.1502
0.5108	22.5	44.05	8688	1.151
0.5118	22.5	43.96	8682	1.1518
1.0441	22.5	21.55	8870	1.1274
1.0436	22.5	21.56	8875	1.1268
1.0470	22.5	21.49	8873	1.1270
2.1802	22.5	10.32	9059	1.1039
2.1908	22.5	10.27	9054	1.1045
2.1951	22.5	10.25	9051	1.1049

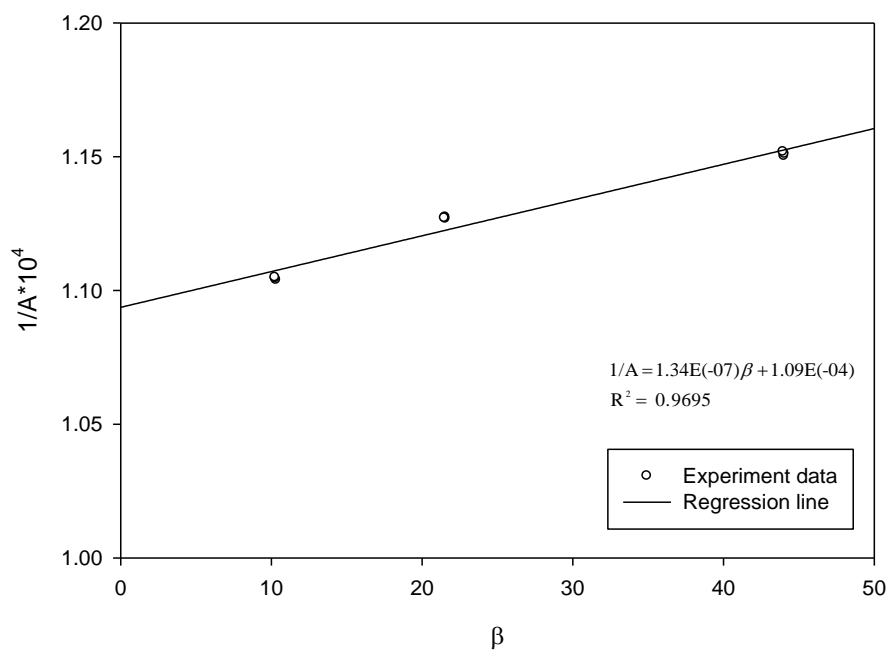


圖 4-83 酚(2)/磷酸二氫銨(3)溶液系統在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-84 環己酮(1)在磷酸二氫銨(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$5.03 \times 10^{-7}$	$1.27 \times 10^{-4}$	253.23	$3.95 \times 10^{-3}$	2.0304
170°C	$5.03 \times 10^{-7}$	$1.13 \times 10^{-4}$	223.99	$4.46 \times 10^{-3}$	1.8565
180°C	$5.36 \times 10^{-7}$	$1.09 \times 10^{-5}$	204.07	$4.90 \times 10^{-3}$	1.6660

表 4-85 酚(2)在磷酸二氫銨(3)中之稀釋端相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.31 \times 10^{-7}$	$1.22 \times 10^{-4}$	926.94	$1.08 \times 10^{-3}$	1.1667
170°C	$1.29 \times 10^{-7}$	$1.14 \times 10^{-4}$	884.82	$1.13 \times 10^{-3}$	0.9267
180°C	$1.34 \times 10^{-7}$	$1.09 \times 10^{-4}$	818.25	$1.22 \times 10^{-3}$	0.7742

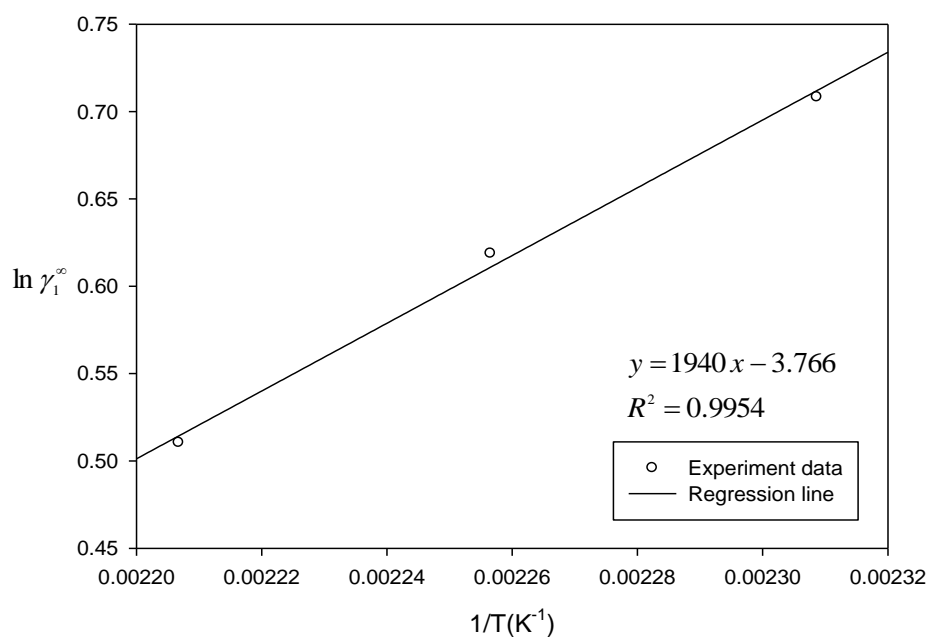


圖 4-84 環己酮(1)在磷酸二氫銨(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

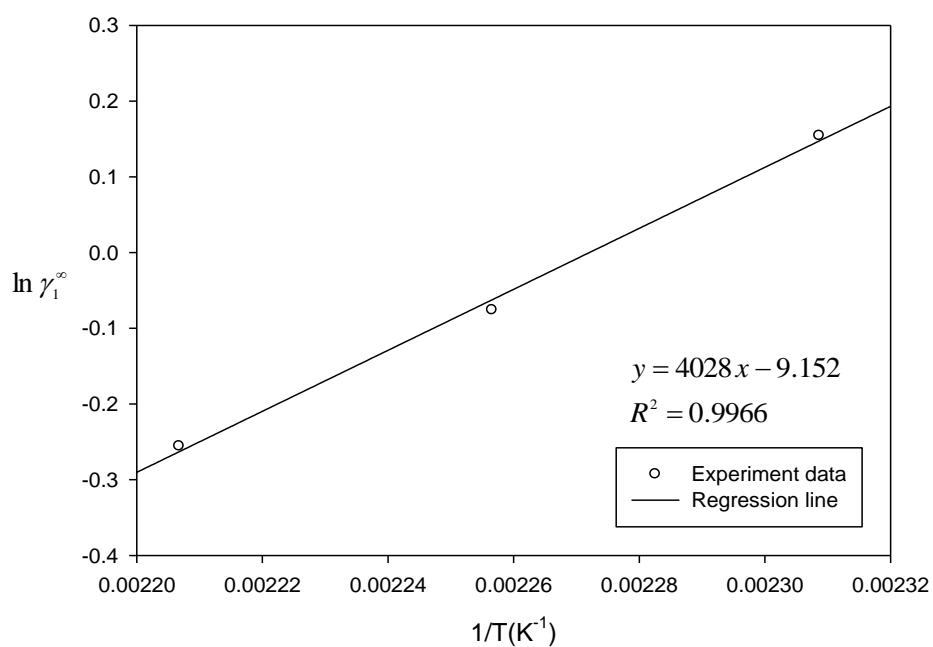


圖 4-85 酚(2)在磷酸二氫銨(3)中之無限稀釋活性係數之

$\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

表 4-86 PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(160°C)

$V_L (mL)$	$V_{vial} (mL)$	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5112	22.5	44.01	7030	1.4225
0.5107	22.5	44.06	7055	1.4174
0.5116	22.5	43.98	7046	1.4192
1.0451	22.5	21.53	8771	1.1401
1.0480	22.5	21.47	8736	1.1447
1.0431	22.5	21.57	8752	1.1426
2.1908	22.5	10.27	10680	0.9363
2.1951	22.5	10.25	10665	0.9376
2.1866	22.5	10.29	10693	0.9352

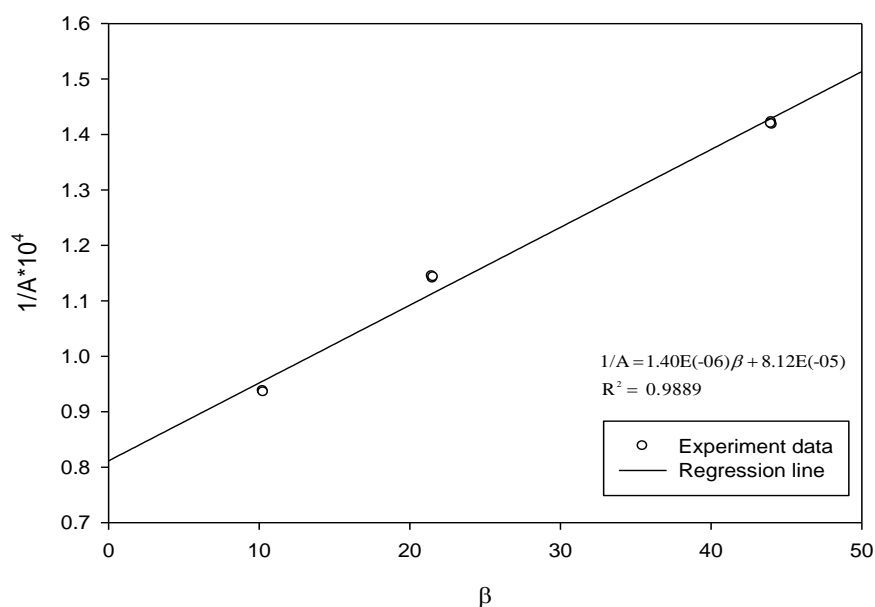


圖 4-86 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-87 PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5115	22.5	43.99	116173	8.6079
0.5108	22.5	44.05	116205	8.6055
0.5117	22.5	43.97	116185	8.6070
1.0485	22.5	21.46	122166	8.1856
1.0436	22.5	21.56	122198	8.1834
1.0441	22.5	21.55	122203	8.1831
2.1823	22.5	10.31	125869	7.9448
2.1887	22.5	10.28	125947	7.9398
2.1994	22.5	10.23	125835	7.9469

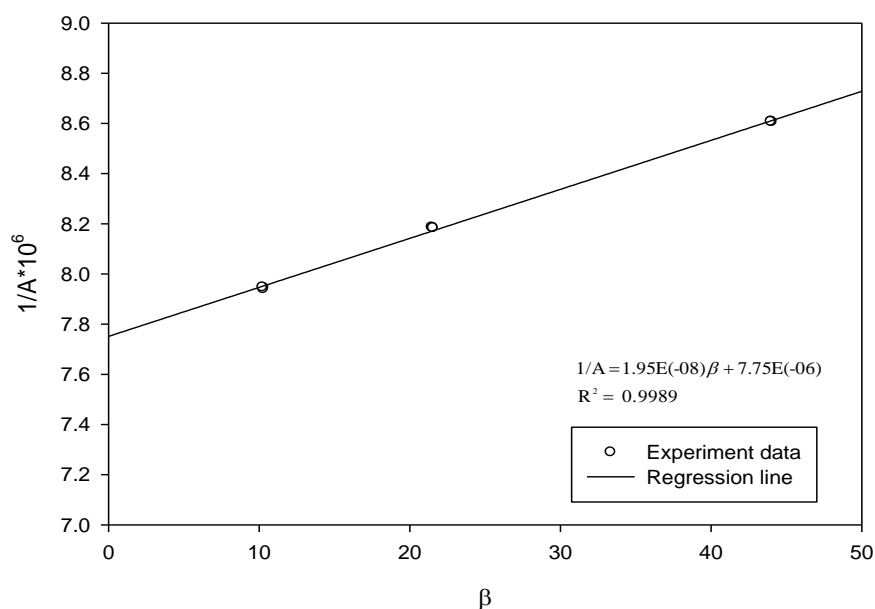


圖 4-87 酚(2)/ 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-88 PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5126	22.5	43.89	7551	1.3243
0.5104	22.5	44.08	7543	1.3257
0.5121	22.5	43.94	7563	1.3222
1.0499	22.5	21.43	9878	1.0124
1.0480	22.5	21.47	9865	1.0137
1.0475	22.5	21.48	9864	1.0138
2.1951	22.5	10.25	11846	0.8442
2.2016	22.5	10.22	11808	0.8469
2.1845	22.5	10.30	11837	0.8448

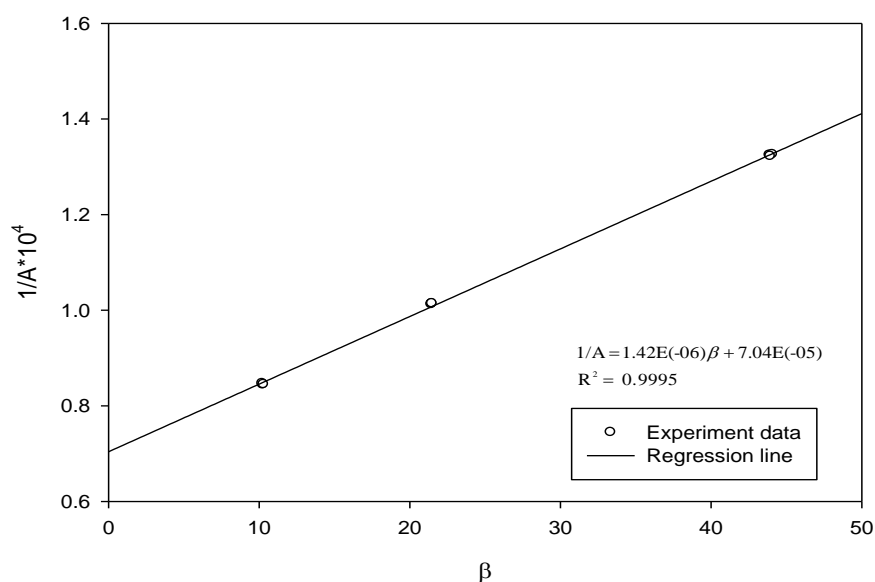


圖 4-88 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-89 PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5107	22.5	44.06	117982	8.4759
0.511	22.5	44.03	117947	8.4784
0.5111	22.5	44.02	117953	8.4780
1.0480	22.5	21.47	124426	8.0369
1.0441	22.5	21.55	124458	8.0348
1.0499	22.5	21.43	124456	8.035
2.2037	22.5	10.21	130048	7.6895
2.1866	22.5	10.29	130091	7.6869
2.2016	22.5	10.22	130025	7.6908

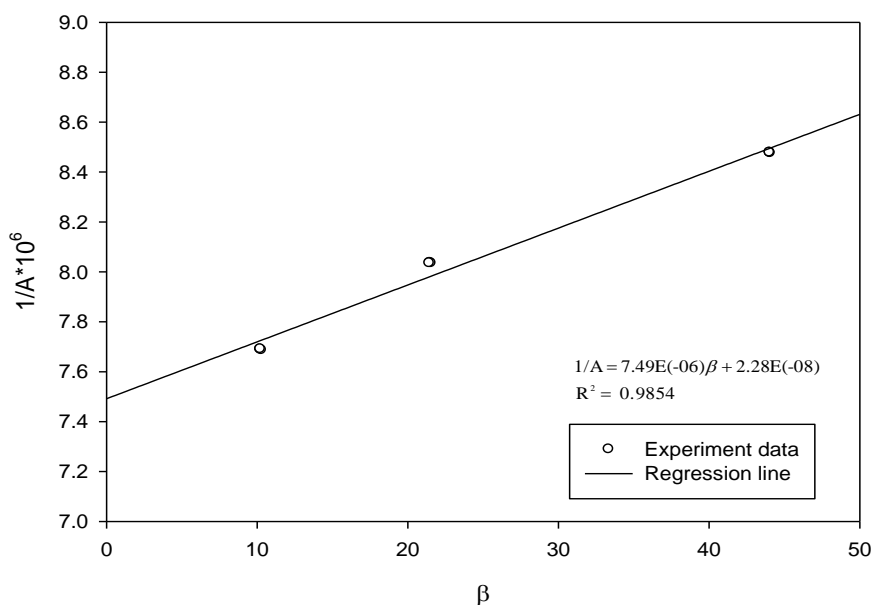


圖 4-89 酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-90 PRV 方法量測環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5104	22.5	44.08	7841	1.2753
0.5119	22.5	43.95	7822	1.2784
0.5110	22.5	44.03	7856	1.2729
1.0436	22.5	21.56	10632	0.9406
1.0475	22.5	21.48	10595	0.9438
1.0446	22.5	21.54	10643	0.9396
2.1802	22.5	10.32	12785	0.7822
2.2080	22.5	10.19	12763	0.7835
2.1930	22.5	10.26	12771	0.7830

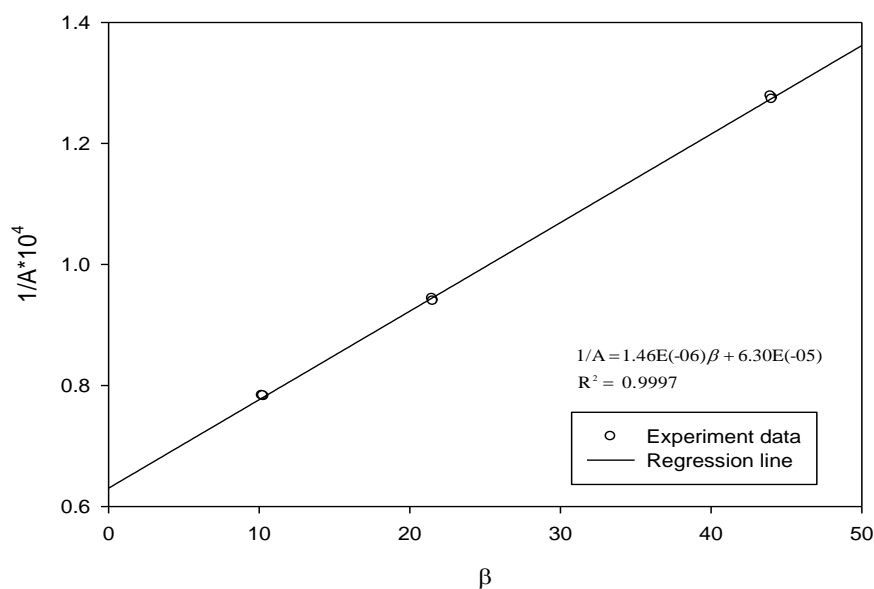


圖 4-90 環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-91 PRV 方法量測酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^6$
0.5118	22.5	43.96	121122	8.2561
0.5109	22.5	44.04	121179	8.2523
0.5123	22.5	43.92	121135	8.2553
1.0480	22.5	21.47	129735	7.7080
1.0460	22.5	21.51	129694	7.7105
1.0421	22.5	21.59	129728	7.7084
2.2037	22.5	10.21	135189	7.3971
2.1930	22.5	10.26	135208	7.3960
2.1908	22.5	10.27	135150	7.3992

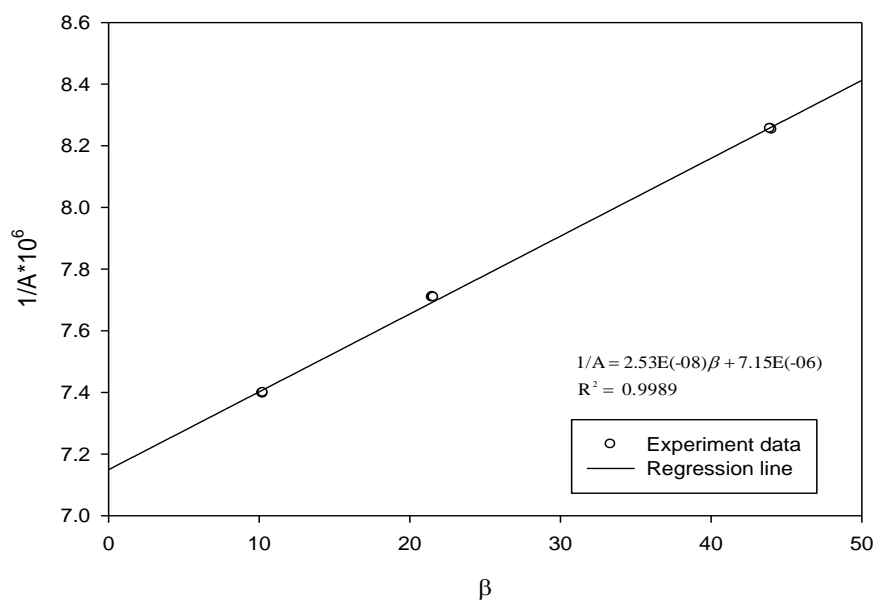


圖 4-91 酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-92 環己酮(1)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之稀釋端

相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.40 \times 10^{-6}$	$8.12 \times 10^{-5}$	57.80	$1.73 \times 10^{-2}$	2.4681
170°C	$1.42 \times 10^{-6}$	$7.04 \times 10^{-5}$	49.75	$2.01 \times 10^{-2}$	2.2626
180°C	$1.46 \times 10^{-6}$	$6.30 \times 10^{-5}$	43.08	$2.32 \times 10^{-2}$	2.1072

表 4-93 酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之稀釋端

相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.95 \times 10^{-8}$	$7.75 \times 10^{-6}$	396.88	$2.52 \times 10^{-3}$	0.7439
170°C	$2.28 \times 10^{-8}$	$7.49 \times 10^{-6}$	328.74	$3.04 \times 10^{-3}$	0.6713
180°C	$2.53 \times 10^{-8}$	$7.15 \times 10^{-6}$	282.57	$3.54 \times 10^{-3}$	0.5989

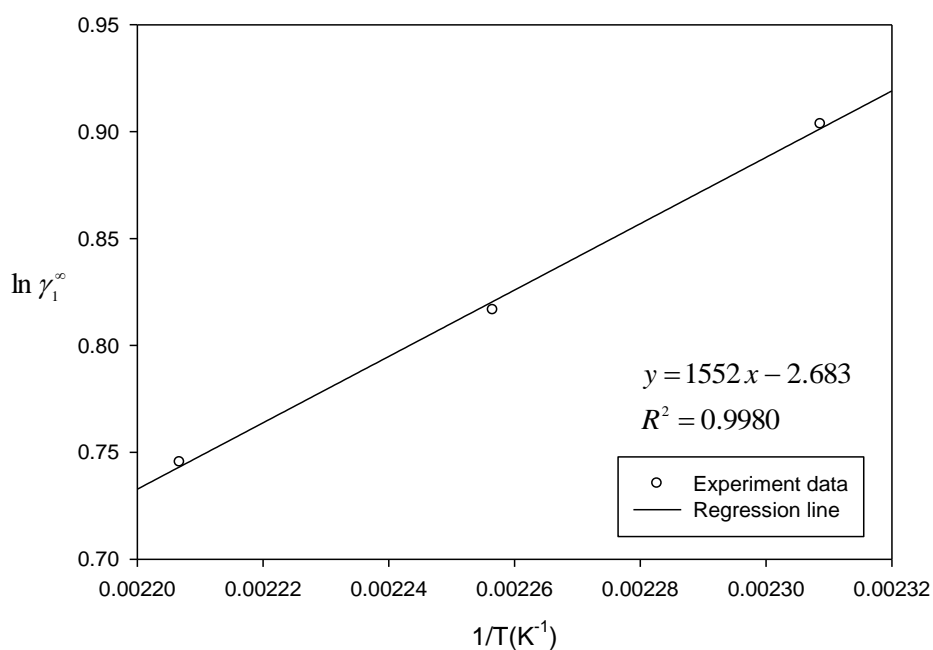


圖 4-92 環己酮(1)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活  
性係數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

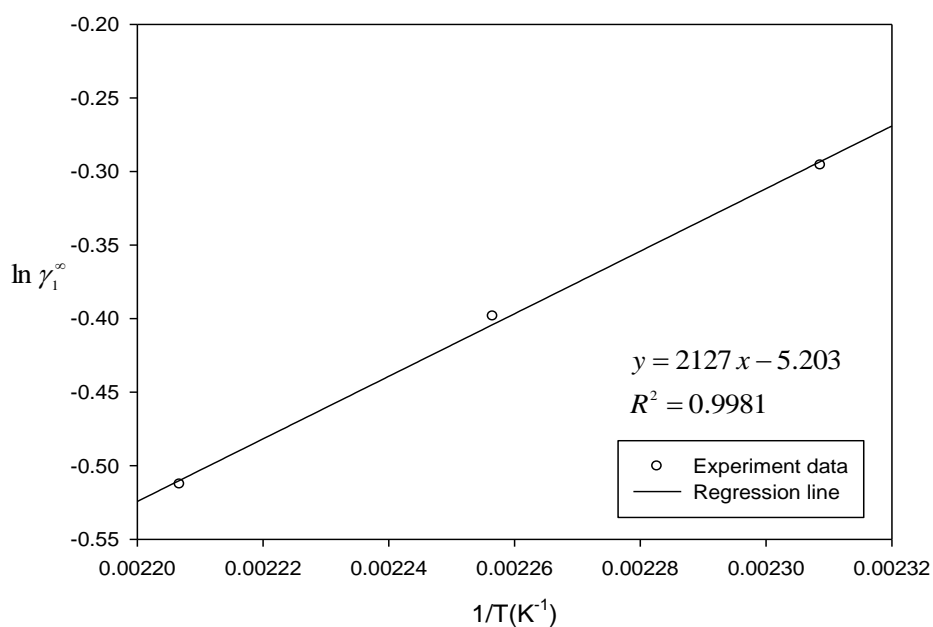


圖 4-93 酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活性係  
數之 $\ln \gamma_1^\infty$ 與  $1/T$  關係

表 4-94 PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5116	22.5	43.98	9411	1.0626
0.5104	22.5	44.08	9418	1.0618
0.5118	22.5	43.96	9396	1.0643
1.0455	22.5	21.52	10539	0.9489
1.0426	22.5	21.58	10548	0.9480
1.0441	22.5	21.55	10512	0.9513
2.1887	22.5	10.28	11609	0.8614
2.2037	22.5	10.21	11635	0.8595
2.1823	22.5	10.31	11618	0.8607

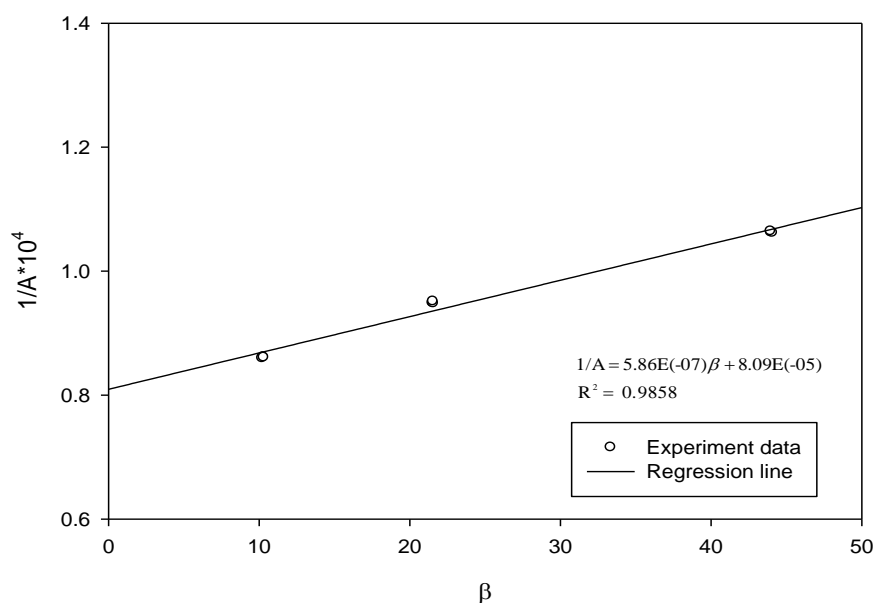


圖 4-94 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-95 PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(160°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5119	22.5	43.95	9031	1.1073
0.5111	22.5	44.02	9052	1.1047
0.5117	22.5	43.97	9035	1.1068
1.0480	22.5	21.47	9336	1.0711
1.0412	22.5	21.61	9328	1.0720
1.0441	22.5	21.55	9350	1.0695
2.1951	22.5	10.25	9582	1.0436
2.2037	22.5	10.21	9573	1.0446
2.1951	22.5	10.25	9588	1.0430

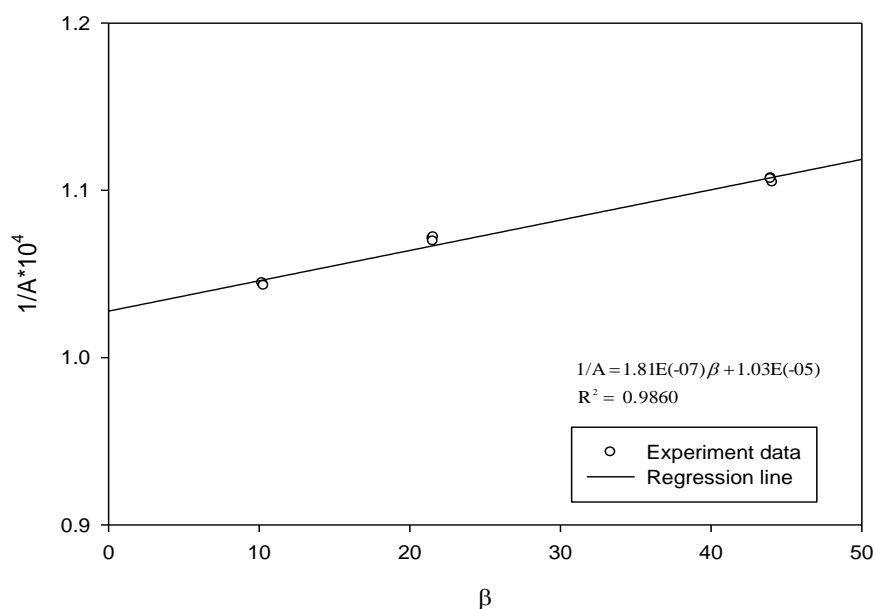


圖 4-95 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 160°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-96 PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5121	22.5	43.94	9521	1.0503
0.5104	22.5	44.08	9539	1.0483
0.5104	22.5	44.08	9531	1.0492
1.0451	22.5	21.53	10946	0.9136
1.0436	22.5	21.56	10959	0.9125
1.0441	22.5	21.55	10962	0.9122
2.1994	22.5	10.23	12153	0.8228
2.1908	22.5	10.27	12114	0.8255
2.1973	22.5	10.24	12140	0.8237

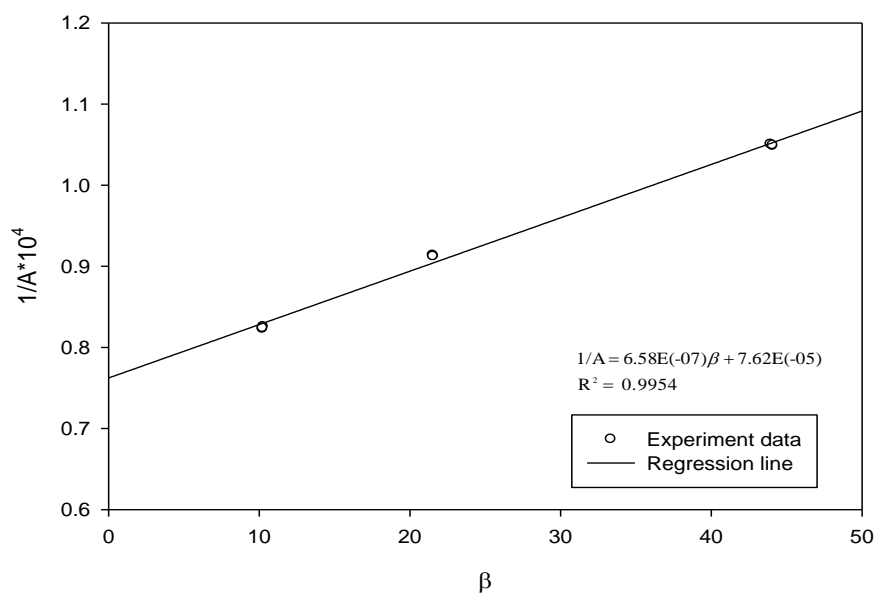


圖 4-96 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係



表 4-97 PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(170°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5124	22.5	43.91	9356	1.0688
0.5111	22.5	44.02	9370	1.0672
0.5119	22.5	43.95	9365	1.0678
1.0446	22.5	21.54	9765	1.0241
1.0485	22.5	21.46	9749	1.0257
1.0426	22.5	21.58	9754	1.0252
2.2016	22.5	10.22	10030	0.9970
2.2037	22.5	10.21	10021	0.9979
2.1887	22.5	10.28	10038	0.9962

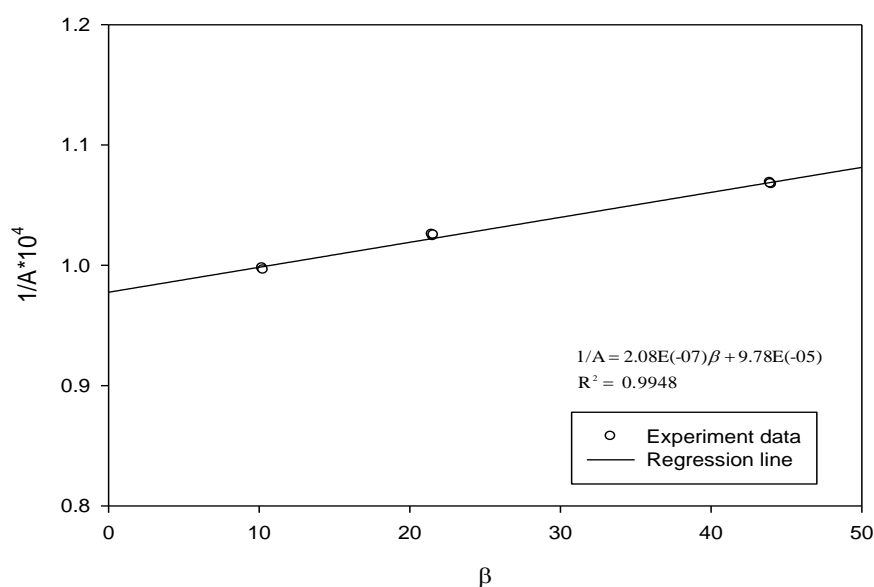


圖 4-97 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 170°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-98 PRV 方法量測環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液  
系統之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^5$
0.5106	22.5	44.07	10446	9.5730
0.5108	22.5	44.05	10430	9.5877
0.5123	22.5	43.92	10432	9.5859
1.0436	22.5	21.56	12496	8.0026
1.0451	22.5	21.53	12507	7.9955
1.0441	22.5	21.55	12475	8.0160
2.1908	22.5	10.27	13673	7.3137
2.2037	22.5	10.21	13681	7.3094
2.1930	22.5	10.26	13657	7.3223

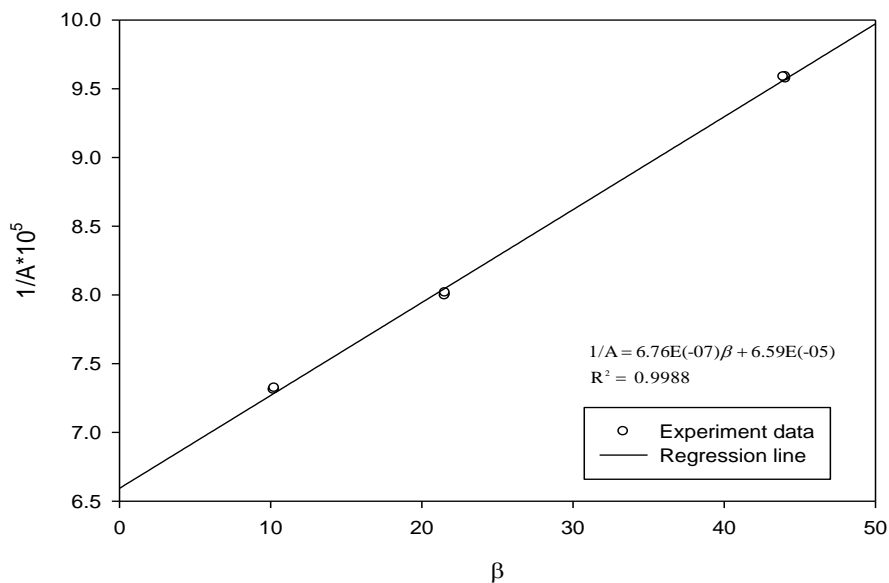


圖 4-98 環己酮(1)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-99 PRV 方法量測酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統  
之相平衡數據(180°C)

$V_L$ (mL)	$V_{vial}$ (mL)	$\beta$	$A_1$	$\frac{1}{A_1} \times 10^4$
0.5108	22.5	44.05	9537	1.0485
0.5106	22.5	44.07	9554	1.0467
0.5116	22.5	43.98	9534	1.0489
1.0446	22.5	21.54	9987	1.0013
1.0475	22.5	21.48	9983	1.0017
1.0417	22.5	21.60	9995	1.0005
2.1802	22.5	10.32	10376	0.9638
2.1930	22.5	10.26	10364	0.9649
2.2037	22.5	10.21	10381	0.9633

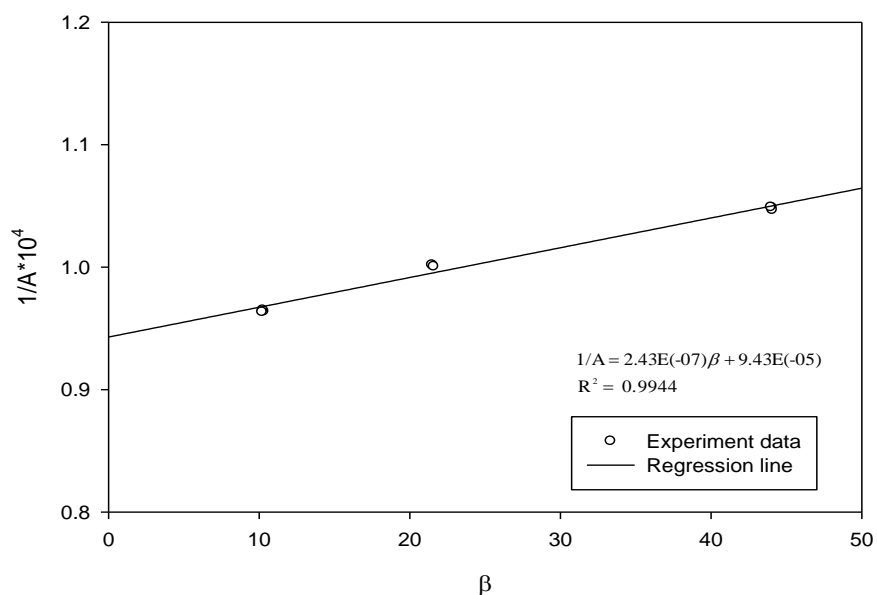


圖 4-99 酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)溶液系統

在 180°C 下  $1/A$  與  $\beta$  之關係

表 4-100 環己酮(1)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之稀釋端

相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$5.86 \times 10^{-7}$	$8.09 \times 10^{-5}$	138.03	$7.24 \times 10^{-3}$	1.1204
170°C	$6.58 \times 10^{-7}$	$7.62 \times 10^{-5}$	115.80	$8.64 \times 10^{-3}$	1.0659
180°C	$6.76 \times 10^{-7}$	$6.59 \times 10^{-5}$	97.57	$1.02 \times 10^{-2}$	1.0203

表 4-101 酚(2)在 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之稀釋端

相平衡數據

實驗 溫度	斜率	截距	分配係數 $K$	亨利常數 $H_c$	活性係數 $\gamma^\infty$
160°C	$1.81 \times 10^{-7}$	$1.03 \times 10^{-4}$	566.70	$1.76 \times 10^{-3}$	0.5695
170°C	$2.08 \times 10^{-7}$	$2.78 \times 10^{-5}$	470.91	$2.12 \times 10^{-3}$	0.5262
180°C	$2.43 \times 10^{-7}$	$9.43 \times 10^{-5}$	384.03	$2.60 \times 10^{-3}$	0.4736

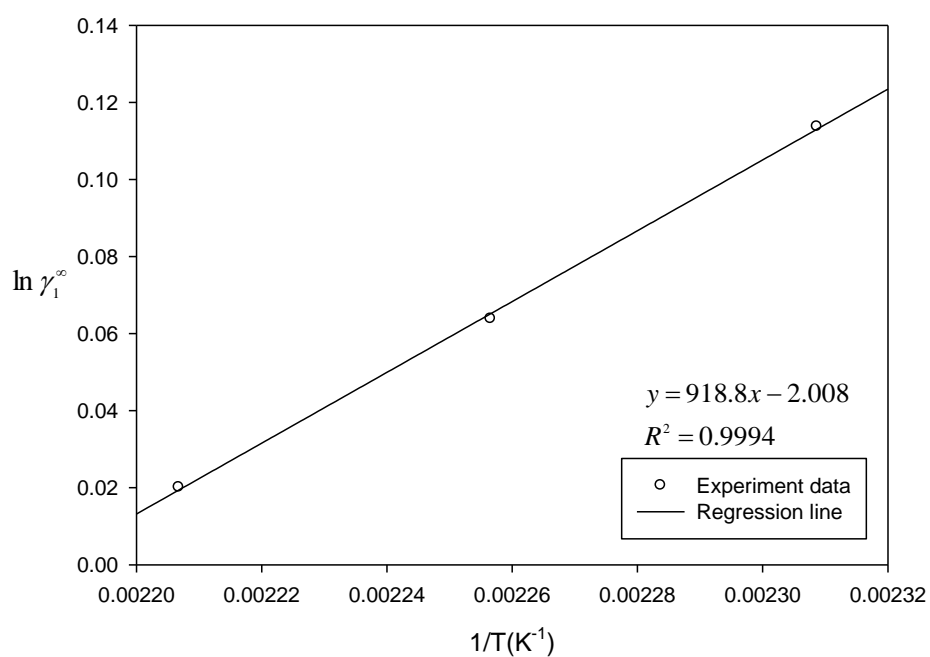


圖 4-100 環己酮(1)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活  
性係數之  $\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

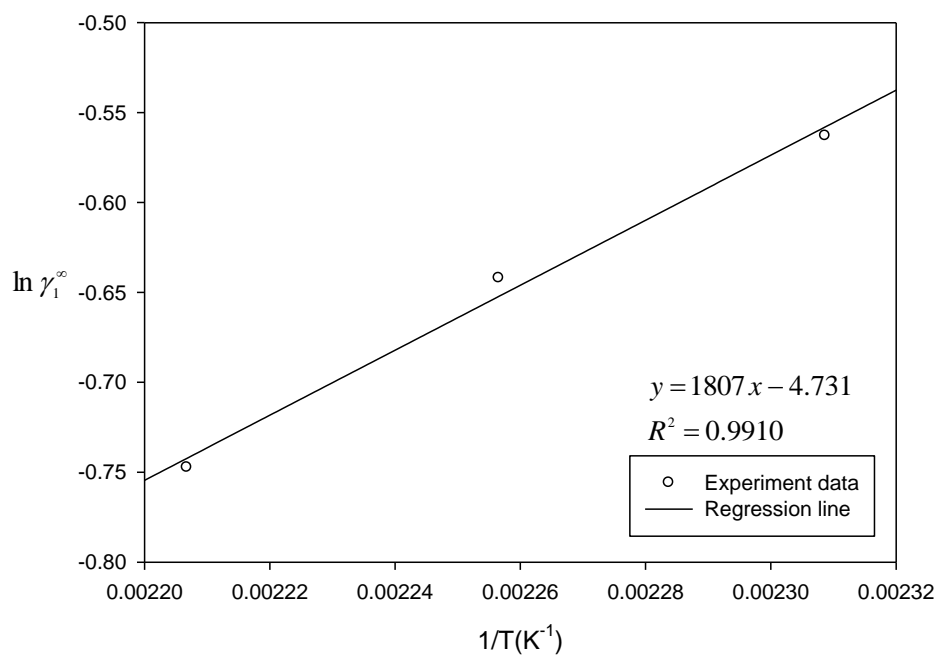


圖 4-101 酚(2)在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)中之無限稀釋活性係  
數之  $\ln \gamma_1^\infty$  與  $1/T$  關係

#### 4.4 質量分離劑對環己酮與酚共沸點之影響實驗

除了利用頂空取樣法來判定質量分離劑對環己酮/酚共沸組成之分離效果之外，吾人可配製環己酮/酚之共沸組成溶液( $z_F = 0.2444$ )，在常壓下( $P=1\text{atm}$ )加入 12 種同樣重量百分率(3%)之質量分離劑下，比較其分離效果，以達到溶劑篩選之目的。

本研究利用動態再循環式相平衡裝置(圖 3-1)來進行相平衡實驗，達平衡後取液相及汽相樣品，將其打入汽相層析儀進行分析，分析結果利用(4-1)式算出環己酮與酚之莫耳分率，最後將液相及汽相之組成帶入(2-52)式，便可求得相對揮發度 $\alpha'_{12}$  (solvent free)。

$$\alpha'_{12} = \frac{Y_1(1-X_1)}{X_1(1-Y_1)}$$

(2-52)

添加 3% 質量分離劑後之環己酮-酚之雙成分系統之分析結果列於表 4-102，而相對揮發度(Solvent free)列於表 4-103，最終吾人將利用質量分離劑之選擇率，與本節之相對揮發度之概念，其中挑選出最佳兩種質量分離劑，並執行進一步之相平衡實驗。

表 4-102 環己酮(1)/酚(2)添加質量分離劑之汽液相平衡組成(P=1 atm)

添加攜離劑種類	T(K)	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
丙酮	428.55	0.1942	0.8058	0.4589	0.5411
丁酮	428.45	0.2068	0.7932	0.4317	0.5683
丙醇	445.25	0.3032	0.6968	0.3687	0.6313
環己醇	449.25	0.1801	0.8199	0.1129	0.8871
磷酸三丁酯	458.75	0.2761	0.7239	0.5464	0.4536
磷酸三苯酯	459.25	0.2820	0.7180	0.3370	0.6630
磷酸二苯甲苯酯	459.35	0.2809	0.7191	0.3188	0.6812
磷酸三甲苯酯	459.15	0.2770	0.7230	0.3056	0.6944
磷酸二氫鈉	439.65	0.3050	0.6950	0.3524	0.6476
磷酸二氫胺	454.25	0.2888	0.7112	0.2900	0.7100
1-乙基-3-甲基咪唑 六氟磷酸	457.25	0.2646	0.7354	0.4116	0.5884
1-丁基-3-甲基咪唑 六氟磷酸	456.85	0.2546	0.7454	0.2721	0.7279

其中  $X_1(\text{solvent free}) = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$

$Y_1(\text{solvent free}) = \frac{y_1}{y_1 + y_2}$

表 4-103 環己酮(1)/酚(2)添加質量分離劑之相對揮發度(1 atm)

添加之攜離劑	相對揮發度 $\alpha'_{12}$ (solvent free)
丙酮	3.5190
丁酮	2.9141
丙醇	1.3422
環己醇	0.5796
磷酸三丁酯	3.1578
磷酸三苯酯	1.2942
磷酸二苯甲苯酯	1.1982
磷酸三甲苯酯	1.1484
磷酸二氫鈉	1.2400
磷酸二氫胺	1.0059
1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸	1.9449
1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸	1.0944



## 4.5 添加質量分離劑後之相平衡實驗

根據表 4-103 內提到之相對揮發度 $\alpha'_{12}$ ，以及在 5-3 節內所述環己酮/酚之二元成分系統添加 12 種質量分離劑之無限稀釋下之選擇率 $S_{12}^{\infty}$ (表 5-8 至表 5-13)，比較其大小後，吾人從有機溶劑與離子液體中選出較佳之質量分離劑分別為丙酮與 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸作為整體相平衡實驗與以模擬來詳細分析分離程序之對象；而鹽類之添加方面，由於添加後相對揮發度改變程度不佳(表 4-103)且無限稀釋下之選擇率 $S_{12}^{\infty}$ 小於 2.5(表 5-11 至表 5-13)，故不將此兩種鹽類(磷酸二氫鈉、磷酸二氫胺)作為篩選對象。

在添加丙酮之實驗部分，吾人比較了 6wt% 及 12wt% 之丙酮添加量，來測定其對於環己酮/酚之共沸系統分離程度之影響；而離子液體 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸方面，吾人則比較了 1.5wt% 及 3wt% 之添加量。

在添加離子液體 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸時，由於其在常溫下為固體，故需加熱至 60°C，待其轉為液相後，再添加至環己酮/酚之雙成分系統中，同時在實驗後，由於此離子液體在降溫後會變回固體，容易殘留在相平衡裝置內，故實驗後需要注意適當清洗。

#### 4.5.1 添加丙酮對於環己酮/酚共沸系統之影響

吾人將重量分率 6% 及 12% 的丙酮加入已配好之固定進料組成之環己酮/酚系統，總重量約 100 克，當加熱達相平衡後，分析液相組成及汽相組成分別含有環己酮(1)、酚(2)及丙酮(3)共有三種組成，所以這三種成分之液相組成符號分別表示為  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ ；而汽相組成符號則分別表示為  $y_1$ 、 $y_2$ 、 $y_3$ ，若要了解加入丙酮後所獲得之環己酮/酚雙成分之液相及汽相莫耳分率，則可利用下列(4-4)式與(4-5)來表示：

$$X_1 = \frac{x_1}{x_1 + x_2}$$

(4-4)

$$Y_1 = \frac{y_1}{y_1 + y_2}$$

(4-5)

其中

$X_1$ : 為添加丙酮後所得環己酮之液相莫耳分率

$Y_1$ : 為添加丙酮後所得環己酮之汽相莫耳分率

添加丙酮後之相平衡實驗結果列於表 4-104 及表 4-105，對於添加 6% 及 12% 丙酮之汽液相平衡 X-Y 圖及 T-X-Y 圖分別列於圖 4-102、圖 4-103、圖 4-104 及圖 4-105。

表 4-104 添加 6% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡實驗結果

P(kPa)	T(K)	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$X_1$	$Y_1$
100.56	438.72	0.0204	0.9548	0.0264	0.6244	0.0209	0.0406
100.58	437.36	0.0908	0.8845	0.1067	0.5247	0.0931	0.1690
100.42	433.25	0.1823	0.7928	0.1875	0.4172	0.1870	0.3101
100.54	429.31	0.2732	0.7021	0.2640	0.3199	0.2801	0.4521
100.55	426.92	0.3448	0.6308	0.3085	0.2527	0.3534	0.5497
100.56	419.33	0.4556	0.5194	0.3484	0.1625	0.4673	0.6819
100.54	414.51	0.5637	0.4119	0.379	0.1072	0.5778	0.7795
100.43	411.46	0.6624	0.3129	0.4125	0.0728	0.6792	0.8500
100.47	406.05	0.7785	0.1966	0.4261	0.0317	0.7984	0.9308
100.48	404.39	0.8662	0.1105	0.4432	0.0174	0.8869	0.9622

表 4-105 添加 12% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡實驗結果

P(kPa)	T(K)	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$X_1$	$Y_1$
100.53	422.18	0.0104	0.8924	0.0092	0.3260	0.0115	0.0274
100.5	419.75	0.0383	0.8656	0.0381	0.2876	0.0424	0.1170
100.59	418.60	0.0747	0.8402	0.0614	0.2824	0.0816	0.1786
100.56	414.05	0.1059	0.7947	0.0777	0.2231	0.1176	0.2583
100.52	408.56	0.2015	0.7007	0.1262	0.1496	0.2233	0.4576
100.54	399.14	0.3168	0.5755	0.1537	0.0895	0.3550	0.6320
100.48	393.43	0.4398	0.4583	0.1760	0.0546	0.4897	0.7632
100.69	387.55	0.6033	0.3052	0.1924	0.0272	0.6641	0.8761
100.53	382.87	0.7123	0.1888	0.1828	0.0123	0.7905	0.9370
100.47	379.25	0.8104	0.0941	0.1905	0.0055	0.8960	0.9719

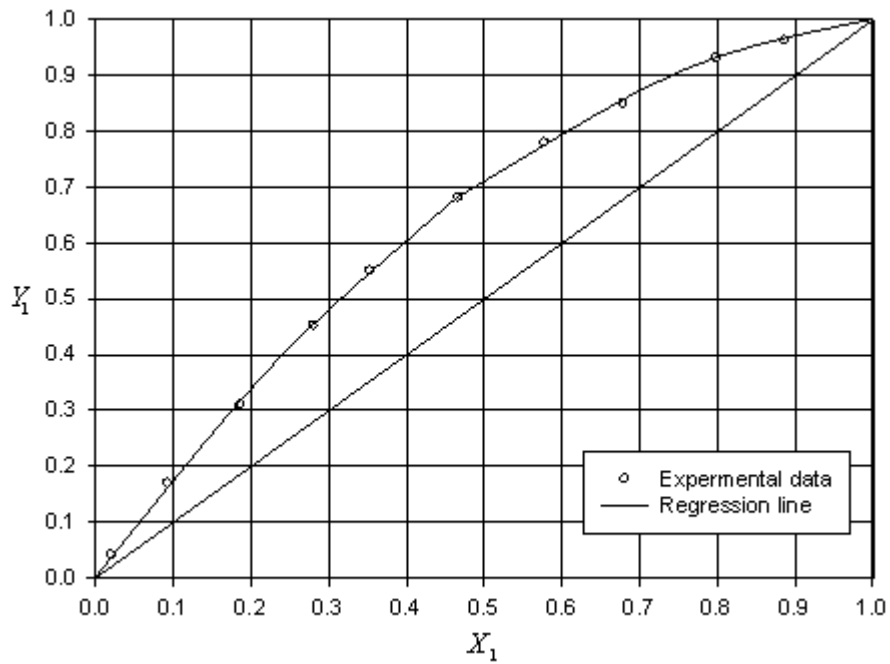


圖 4-102 添加 6% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖  
(P=1atm)

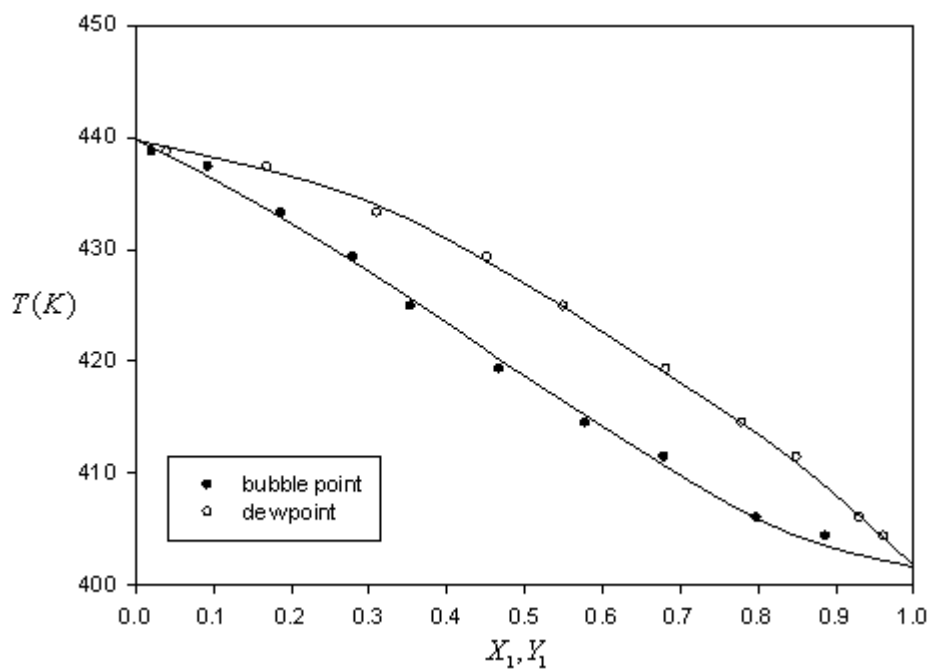


圖 4-103 添加 6% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 T-X-Y 圖  
(P=1atm)

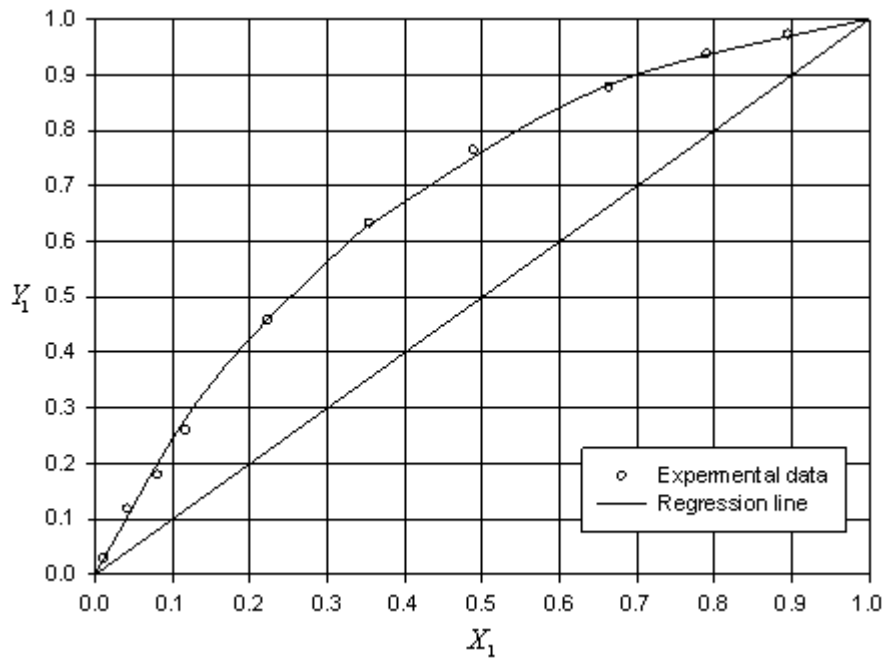


圖 4-104 添加 12% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 X-Y 圖  
(P=1atm)

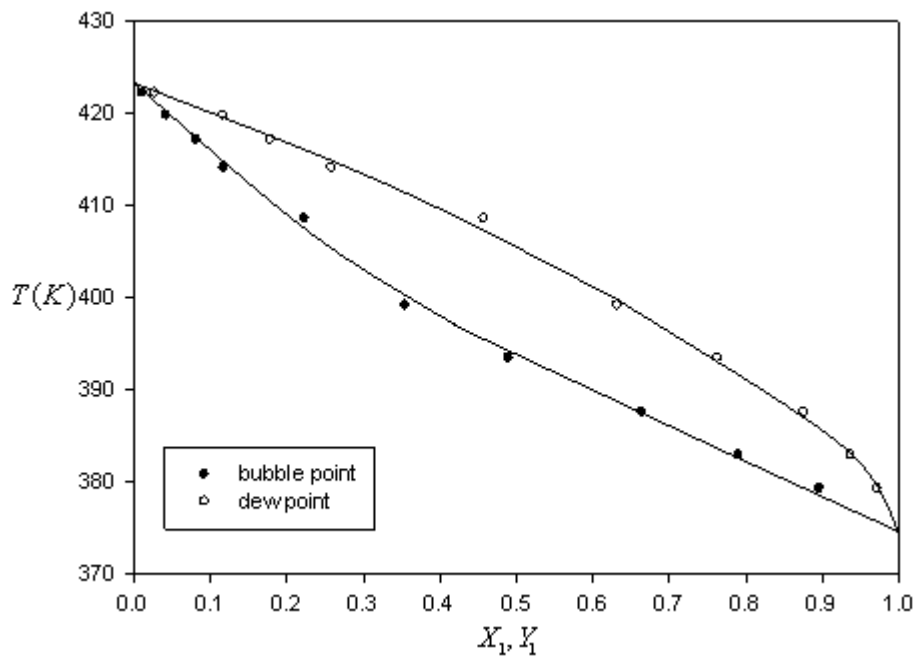


圖 4-105 添加 12% 丙酮之環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡之 T-X-Y 圖  
(P=1atm)

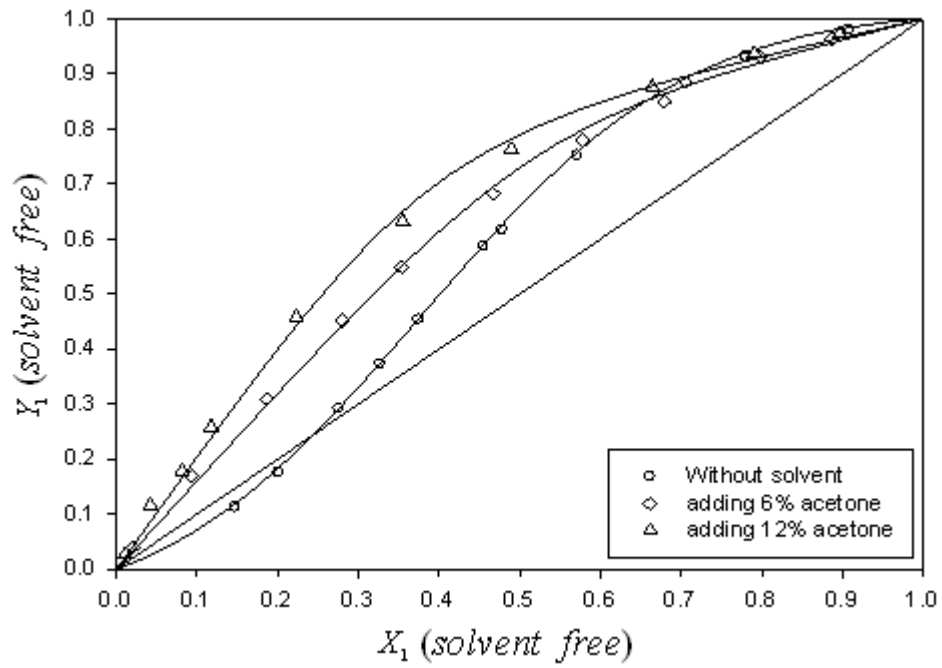


圖 4-106 添加不同量之丙酮對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響

( $Y_1$ - $X_1$  圖)( $P=1\text{atm}$ )

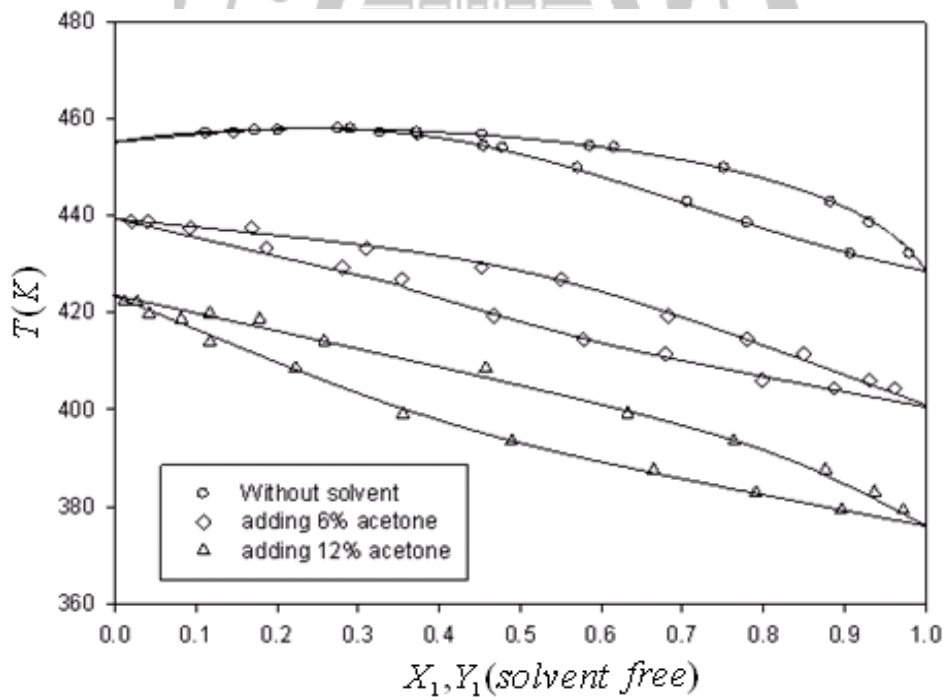


圖 4-107 添加不同量之丙酮對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響

( $T$ - $Y_1$ - $X_1$  圖)( $P=1\text{atm}$ )

#### 4.5.2 添加 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸對於環己酮/酚共沸系統之 影響

吾人將重量分率 1.5% 及 3% 的 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸加入已配好之固定進料組成之環己酮/酚系統，總重量約 100 克，當加熱達相平衡後，分析液相組成及汽相組成分別含有環己酮(1)、酚(2)及 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)共有三種組成，所以這三種成分之液相組成符號分別表示為  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ ；而汽相組成符號則分別表示為  $y_1$ 、 $y_2$ 、 $y_3$ ，若要了解加入 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸後所獲得之環己酮/酚雙成分之液相及汽相莫耳分率，則可利用(4-4)式與(4-5)來求得。

添加 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸後之相平衡實驗結果列於表 4-106 及表 4-107，對於添加 1.5% 及 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之汽液相平衡 X-Y 圖及 T-X-Y 圖分別列於圖 4-108、圖 4-109、圖 4-110 及圖 4-111。

表 4-106 添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)

汽液相平衡實驗結果

T(K)	P(kPa)	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$X_1$	$Y_1$
455.16	100.51	0.0186	0.9519	0.0473	0.9486	0.0192	0.0475
451.83	100.57	0.1072	0.8782	0.1934	0.805	0.1088	0.1937
449.95	100.54	0.1952	0.7902	0.3193	0.6796	0.1981	0.3197
446.75	100.52	0.2941	0.6912	0.4647	0.5341	0.2985	0.4653
443.25	100.54	0.3938	0.5914	0.5832	0.4155	0.3997	0.584
439.95	100.56	0.4943	0.4949	0.6677	0.3309	0.4997	0.6686
437.39	100.49	0.5985	0.3897	0.7602	0.2383	0.6056	0.7613
432.15	100.56	0.7721	0.1975	0.9008	0.0943	0.7963	0.9052

表 4-107 添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)

汽液相平衡實驗結果

T(K)	P(kPa)	$x_1$	$x_2$	$y_1$	$y_2$	$X_1$	$Y_1$
453.35	100.46	0.0921	0.8783	0.1762	0.8196	0.0949	0.1769
450.65	100.58	0.1624	0.8079	0.2862	0.7119	0.1674	0.2867
447.25	100.37	0.2504	0.7198	0.407	0.5896	0.2581	0.4084
444.15	100.56	0.3448	0.6252	0.5226	0.474	0.3555	0.5244
440.35	100.52	0.4903	0.4796	0.7007	0.2947	0.5055	0.7039
438.15	100.58	0.5963	0.3735	0.7686	0.2268	0.6149	0.7722
434.95	100.57	0.6973	0.2724	0.8515	0.1437	0.7191	0.8556
430.8	100.59	0.8643	0.1051	0.948	0.0469	0.8916	0.9529



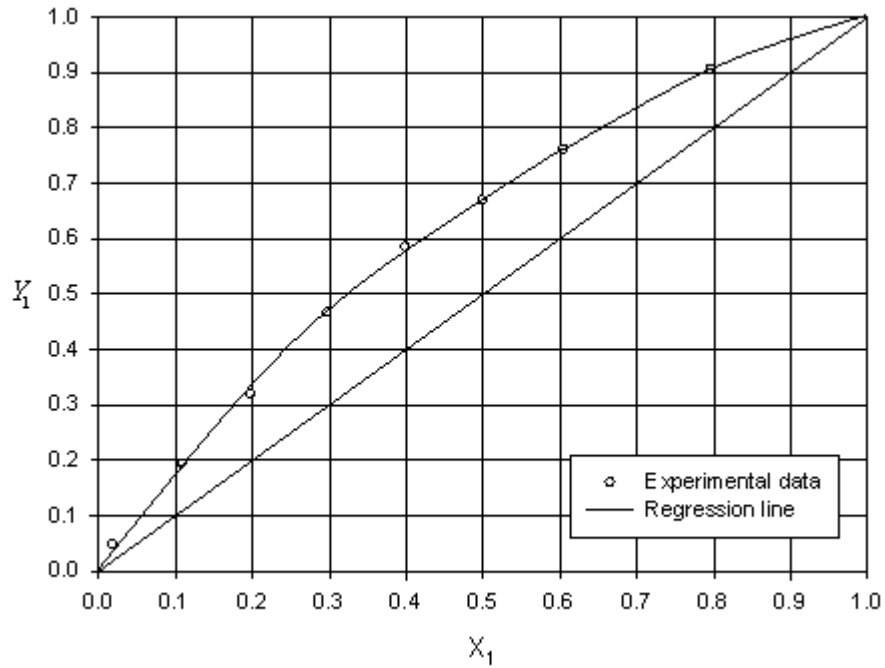


圖 4-108 添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽  
液相平衡之 X-Y 圖

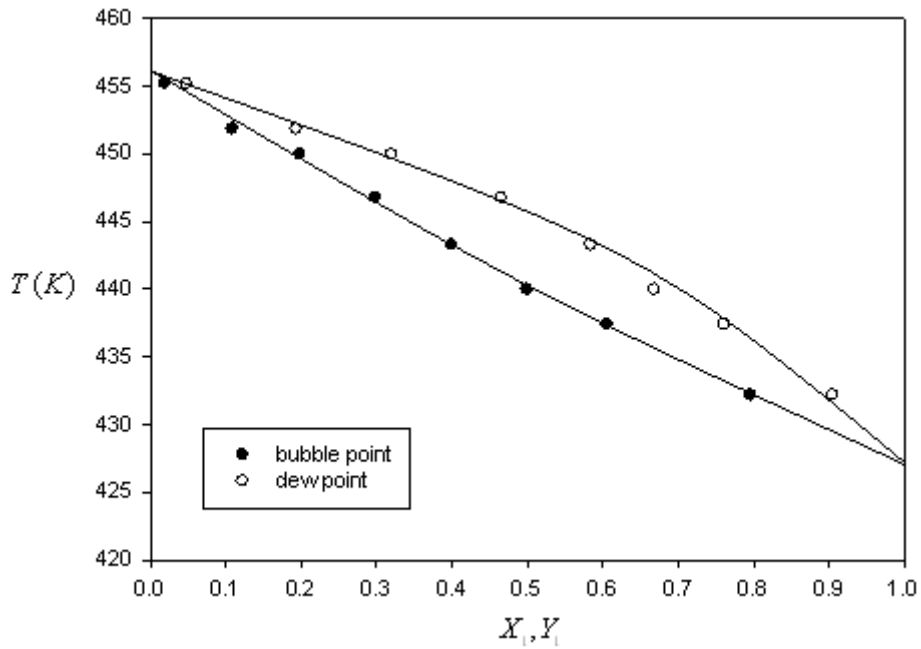


圖 4-109 添加 1.5% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽  
液相平衡之 T-X-Y 圖

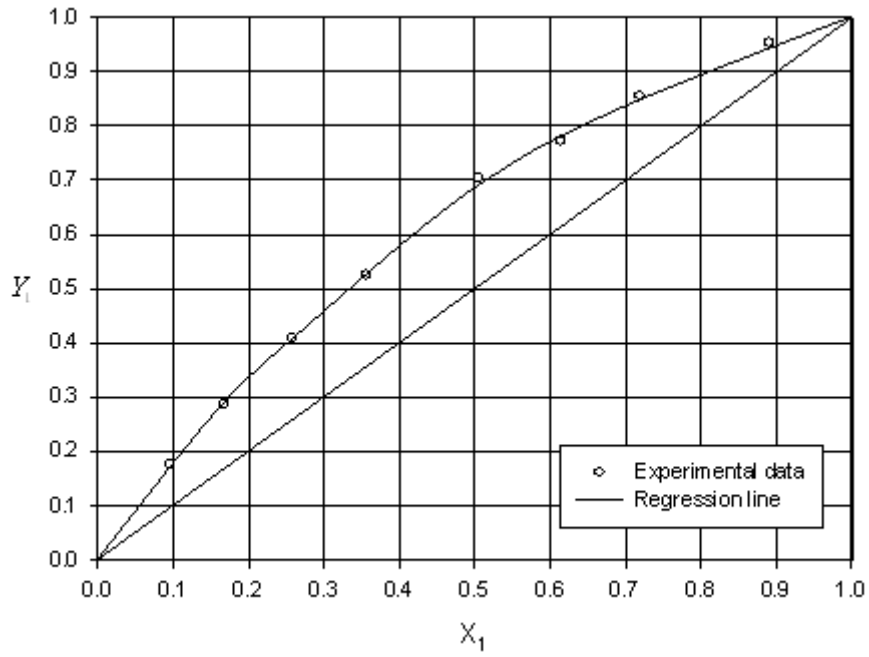


圖 4-110 添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽液

相平衡之 X-Y 圖

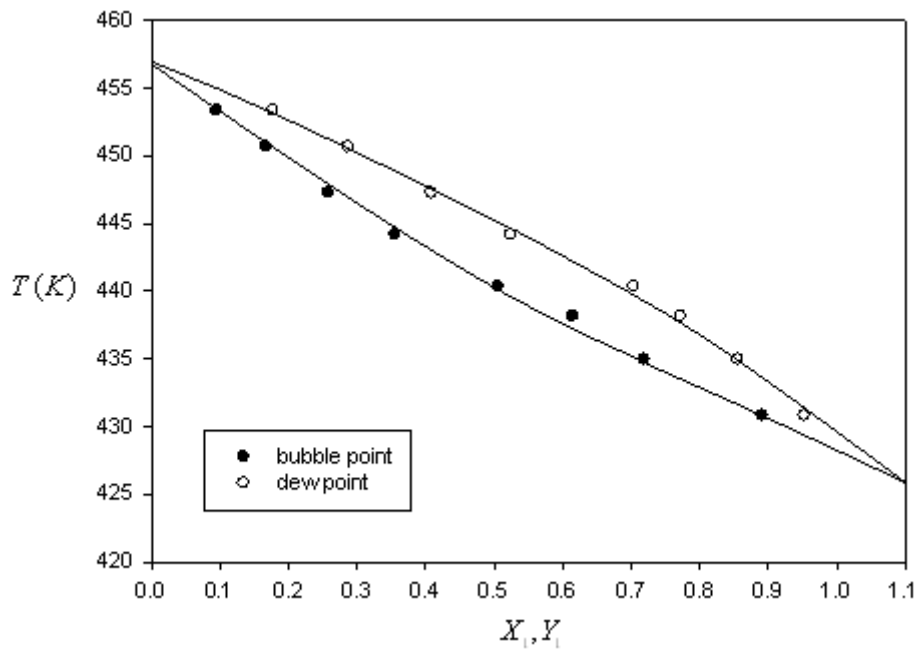


圖 4-111 添加 3% 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之環己酮(1)/酚(2)汽液

相平衡之 T-X-Y 圖

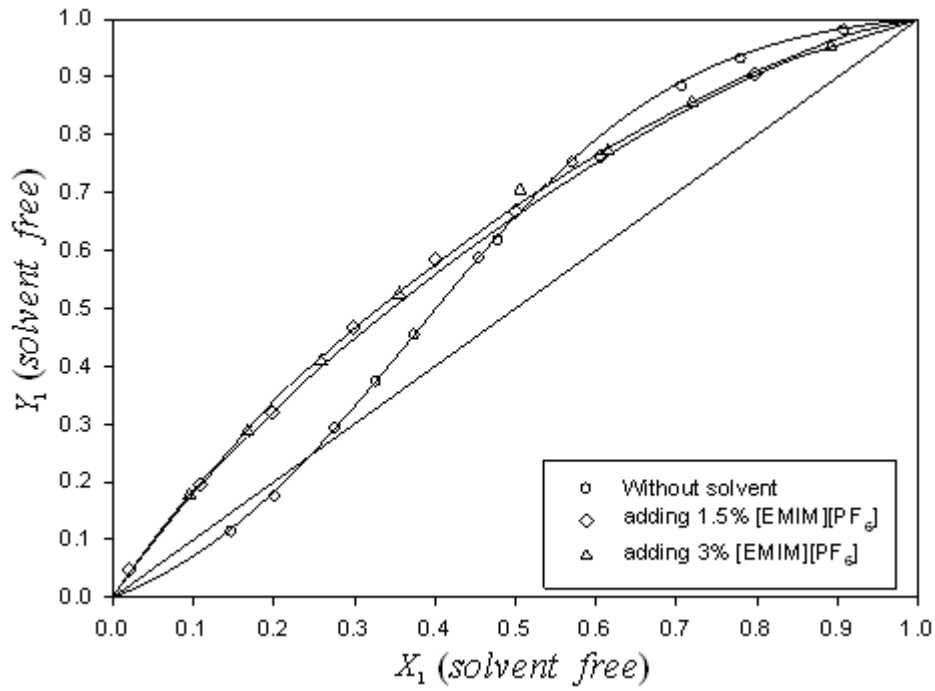


圖 4-112 添加不同量之[EMIM][PF<sub>6</sub>]對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響(Y<sub>1</sub>-X<sub>1</sub>圖)(P=1atm)

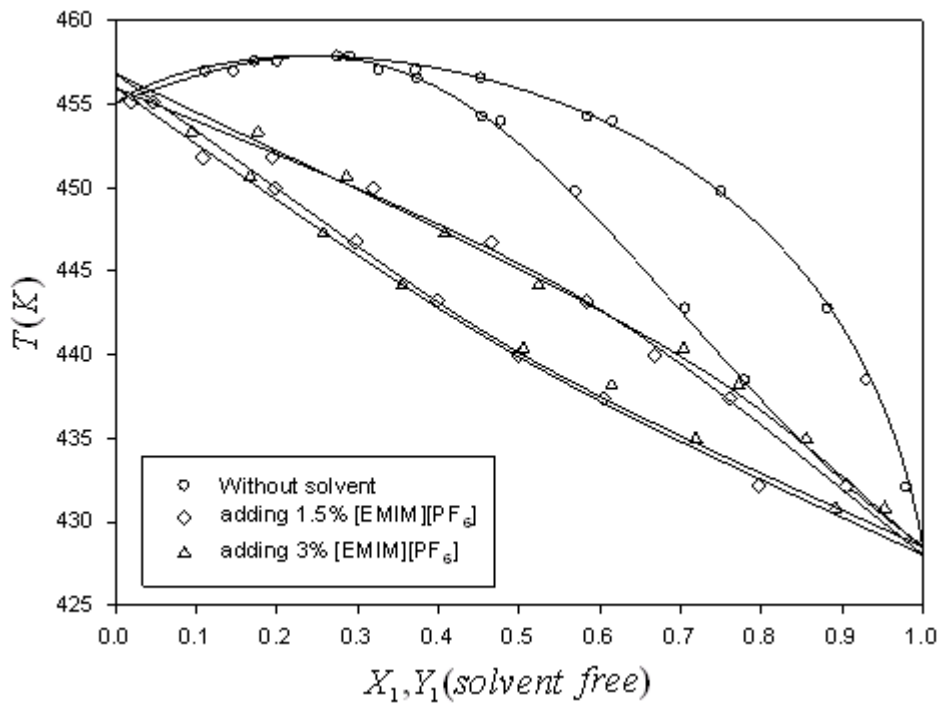


圖 4-113 添加不同量之[EMIM][PF<sub>6</sub>]對環己酮(1)/酚(2)汽液相平衡系統之影響(T-X<sub>1</sub>-Y<sub>1</sub>圖) (P=1atm)

## 第五章 結果討論

在質量分離劑之篩選過程中，包括了系統共沸點的確認、質量分離劑篩選方式、篩選準則、相關之相平衡量測與分離製程模擬及經濟評估等，可見於圖 5-1 中。首先，吾人先量測環己酮(1)/酚(2)二元成分汽液相平衡實驗，並找出了其共沸溫度及組成，並與文獻作一比較及確認。為了要打破環己酮(1)/酚(2)系統之共沸物以獲得較純之酚及環己酮，本研究進一步從烷類、醇類、酸類、酮類、醛類及酯類等六類質量分離劑，先利用 modified UNIFAC 模式來篩出選擇率較高之三種有機溶劑，同時將文獻及專利中所用之質量分離劑加入篩選之列 Richard et al.(2008), Hudson et al.(1997), Itoh et al.(1993)。篩選之方式是以頂空取樣層析及動態相平衡的方式來分別求得選擇率 $S_{12}^{\infty}$ 及相對揮發度改變量 $\alpha'_{12}$ ，並以作為其下一步之篩選依據，可挑選出最佳質量分離劑有機溶劑及最佳離子液體。接著，吾人將所挑選出的質量分離劑，加入環己酮(1)/酚(2)之二元成分系統來量測整體汽液相平衡，將所獲得之實驗數據用 NRTL 模式迴歸後，所得之二元交互作用參數用於進行製程模擬與最佳化，在固定進料組成、進料量、產物純度及循環使用之質量分離劑濃度等條件下，找出符合經濟效率之最佳分離流程，並與專利所使用之質量分離劑(環丁砜)作一經濟效益之比較，結果可挑選出一種最小年度總成本之質量分離劑。

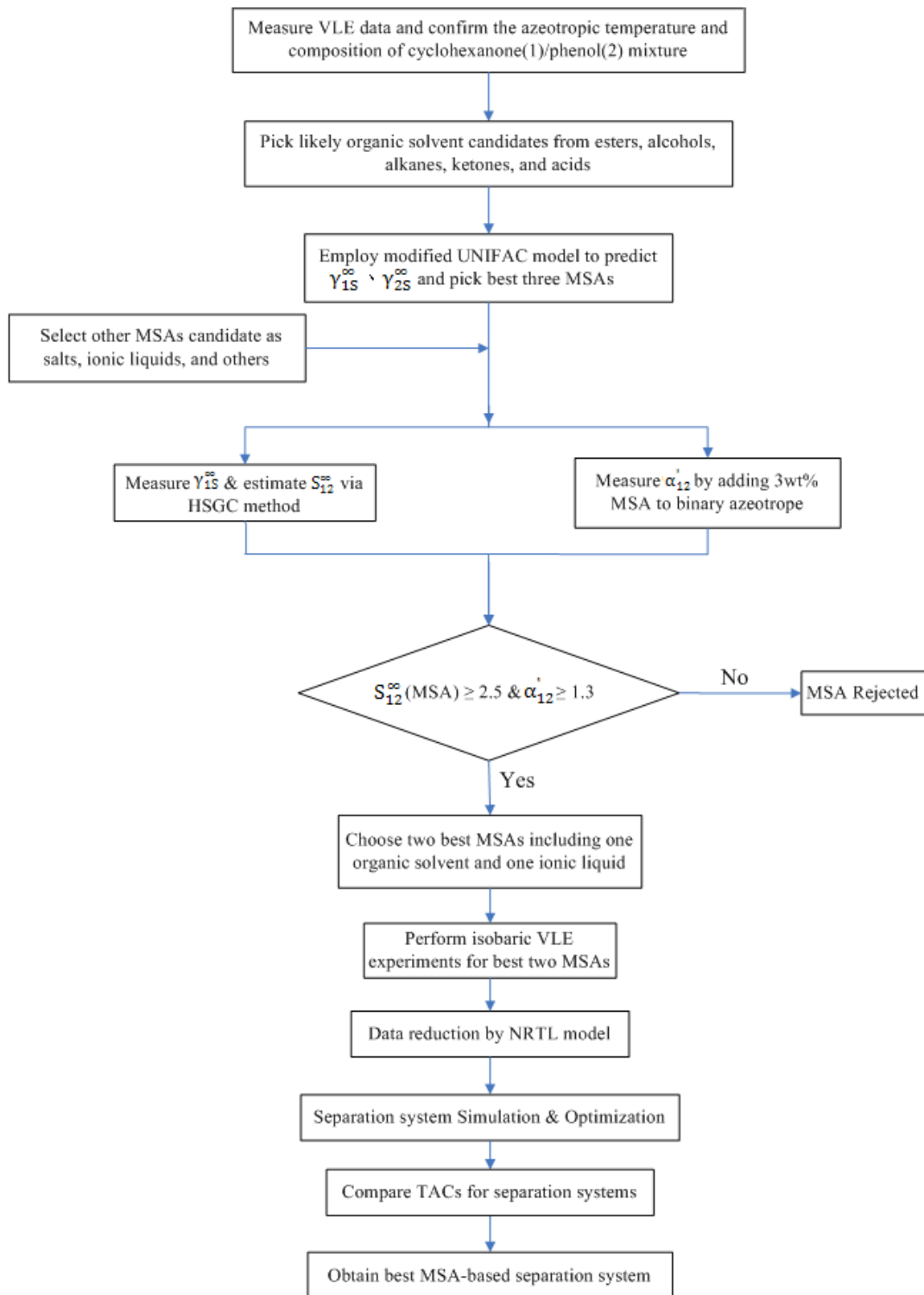


圖 5-1 質量分離劑篩選流程圖

## 5.1 數據迴歸與檢驗

### 5.1.1 迴歸模式

關於環己酮與酚之共沸系統將使用液相模式來迴歸汽液相平衡數據，同時本文採用最大概似法(Maximum-likelihood method)，最小化實驗與預測溫度、壓力與汽液相組成之差異，求得熱力模式參數，其目標函數如下式，即最小化各實驗點汽相組成之實驗值與預測值之間的相對誤差平方和(Aspen Plus V7.0):

$$\text{Min SSE} = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{\sigma_P} \right)^2 + \left( \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}}{\sigma_T} \right)^2 + \left( \frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}}{\sigma_x} \right)^2 + \left( \frac{y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}}}{\sigma_y} \right)^2 \right] \quad (5-1)$$

其中

SSE: 誤差平方和(error sum of squares, SSE)

exp: 實驗數據

cal: 計算值

$\sigma$ : 各獨立變數標準差

而標準差是根據設備的準確程度分別訂定之，本研究中採取  $\sigma_P = 0.1\%$ 、

$\sigma_T = 0.1K$ 、 $\sigma_x = 0.5\%$ 、 $\sigma_y = 1\%$ 。

NRTL 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (5-2)$$

其中

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (5-3)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (5-4)$$

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

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad (5-6)$$

此模式當中， $\alpha$  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。

UNIQUAC 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - q_i \ln t'_i - q_i \sum_j \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{t'_j} + l_i + q_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (5-7)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (5-8)$$

$$\theta'_i = \frac{q_i x_i}{\sum_k q_k x_k} \quad (5-9)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_k r_k x_k}$$

(5-10)

$$l_i = 5(r_i - q_i) + 1 - r_i \quad (5-11)$$

$$t'_j = \sum_k \theta'_k \tau_{ki} \quad (5-12)$$

$$\tau_{ij} = \exp\left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T}\right) \quad (5-13)$$

其中  $q_i$  為組成  $i$  之面積參數， $r_i$  為組成  $i$  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。

## 5.1.2 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

$$G^E = \sum_{i=1}^n x_i \bar{G}_i^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (5-14)$$

二元成份系統

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = x_1 d \ln \gamma_1 + \ln \gamma_1 dx_1 + x_2 d \ln \gamma_2 - \ln \gamma_2 dx_1 \quad (5-15)$$

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

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n x_i d\bar{G}_i^E &= S^E dT - V^E dP \\ G^E &= \sum_{i=1}^n x_i \bar{G}_i^E = H^E - TS^E \end{aligned} \quad (5-16)$$

綜合以上式子可推導出

$$\frac{H^E}{T} dT - V^E dP + RT \sum_{i=1}^2 x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (5-17)$$

上式重新整理成

$$\frac{H^E}{T} dT - V^E dP + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (5-18)$$

將式(5-15)與(5-18)合併成

$$d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 - \frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \quad (5-19)$$

對上式從  $x_1 = 0$  積分到  $x_1 = 1$



$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = \int_{P(x_1=0)}^{P(x_1=1)} \frac{V^E}{RT} dP - \int_{T(x_1=0)}^{T(x_1=1)} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (5-20)$$

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壓力下時，加上溫度的變化又是微小量， $H^E$ 對於液相混合物而言，的值通常相當小，所以等號右邊通常可以忽略

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1} dx_1 = 0 \quad (5-21)$$

而其測試指標為

$$D = \frac{|A - B|}{|A + B|} \times 100\% \quad (5-22)$$

當作出  $\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  對  $x_1$  圖時，A 為  $x$  軸上方面積，B 為軸下方面積， $D \leq 10\%$  時即符合汽液相平衡數據的一致性檢驗。

### 5.1.3 環己酮與酚之汽液相平衡實驗數據迴歸

在 1 大氣壓的條件下，利用動態再循環式相平衡裝置(圖 3-1)所獲得之實驗數據匯整的表 4-3 來進行數據迴歸，其中所選用之迴歸模式為 NRTL 模式以及 UNIQUAC 模式，將數據迴歸後再利用熱力學一致性檢驗，來檢驗實驗數據與利用模式迴歸後所得之數據的差異性。

實驗結果迴歸方面利用表 4-3，以 UNIQUAC 和 NRTL 二種液相模式來關聯從實驗所得之數據，其關聯結果列於表 5-2 及表 5-3，二種迴歸方式所得的最佳參數值列於表 5-4，而表 5-5 為環己酮與酚之蒸汽壓參數。以此兩種液相模式所迴歸的最佳參數作泡點溫度計算

後，其預測值和實驗值的差  $\Delta T$ 、 $\Delta y_1$  及列於表 5-2、表 5-3，最後，熱力學一致性檢驗結果列於表 5-6 及圖 5-2，而實驗值與兩種模式所預測之  $\Delta y_1$  及  $\Delta T$ ，NRTL 模式與 UNIQUAC 模式幾乎無明顯差別。

接下來吾人想獲知環己酮(1)/酚(2)之共沸情況，包括共沸溫度及組成，利用 NRTL 模式(圖 5-4 與 5-6)與 UNIQUAC 模式(圖 5-3 與 5-5)來跟表 2-1 與利用 modified UNIFAC(Dortmund)模式所預測之共沸點來進行比較，比較結果如下表 5-1:

表 5-1 實驗值、模擬值與文獻上所述共沸情況之比較

資料出處及實驗迴歸	共沸溫度(K)	共沸組成 $x_1$ (mol)
modified UNIFAC(Dortmund)模式	455.67	0.1273
(Alexandre C.Dimian, 2008)	458.15	0.2450
實驗點經 NRTL 模式迴歸	457.95	0.2444
實驗點經 UNIQUAC 模式迴歸	457.82	0.2438

經比較後 modified UNIFAC(Dortmund)模式所預測之共沸點與表 2-2 內容及所述之共沸情況有所差異，故有進行實驗之必要，而實驗後所得到之實驗值經 NRTL 模式與 UNIQUAC 模式迴歸後，發現與 Dimian 所述之共沸情況較相近，最後吾人將採用 NRTL 模式所得之二元交互作用參數，來運用於三成分汽液相平衡實驗數據之迴歸。

表5-2 環己酮(1)/酚(2)系統之實驗數據與利用UNIQUAC模式所關連之汽液相平衡數據

$T^{\text{exp}} / K$	$P / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	UNIQUAC						$\Delta T$	$\Delta y_1$
						$T^{\text{cal}} / K$	$P^{\text{cal}} / kPa$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$\gamma_1^{\text{cal}}$	$\gamma_2^{\text{cal}}$		
456.95	100.58	0.1476	0.1127	0.3835	0.9819	457.0306	100.5552	0.1475	0.1192	0.4052	0.9722	0.0806	0.0065
457.55	100.61	0.2015	0.1753	0.4313	0.9588	457.5146	100.6284	0.2014	0.1844	0.4546	0.9491	0.0354	0.0091
457.85	100.49	0.2762	0.2914	0.5189	0.9005	457.5559	100.6031	0.2762	0.2925	0.5252	0.9072	0.2941	0.0011
457.02	100.57	0.3272	0.3727	0.5711	0.8778	457.0861	100.545	0.3272	0.375	0.5737	0.8726	0.0661	0.0023
456.55	100.76	0.3751	0.4534	0.6136	0.8356	456.3779	100.8278	0.375	0.4557	0.6198	0.8365	0.1721	0.0023
454.25	100.52	0.455	0.5862	0.6871	0.7707	454.0576	100.5965	0.4548	0.5893	0.6947	0.7694	0.1924	0.0031
453.95	100.81	0.4787	0.6162	0.6931	0.7557	453.3910	101.0358	0.478	0.6259	0.7167	0.7484	0.559	0.0097
449.75	100.92	0.5712	0.7513	0.7805	0.6703	449.3638	101.0793	0.5702	0.7569	0.7971	0.6611	0.3862	0.0056
442.75	100.58	0.7064	0.8831	0.8718	0.5614	442.1279	100.8487	0.7056	0.892	0.8978	0.5283	0.6221	0.0089
438.45	100.41	0.7801	0.9306	0.9218	0.5051	438.0582	100.5969	0.7796	0.9379	0.9408	0.4569	0.3918	0.0073
432.05	100.74	0.9078	0.9802	0.9820	0.4201	431.9672	100.842	0.9075	0.9839	0.9891	0.3421	0.0828	0.0037
											Max Deviation	0.6221	0.0097
											Mean Deviation	0.2621	0.0054

$$\text{Deviation } \Delta z = \left| \Delta z^{\text{exp}} - \Delta z^{\text{cal}} \right|$$

表5-3 環己酮(1)/酚(2)系統之實驗數據與利用NRTL模式所關連之汽液相平衡數據

$T^{\text{exp}} / K$	$P / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	NRTL						$\Delta T$	$\Delta y_1$	
						$T^{\text{cal}} / K$	$P^{\text{cal}} / kPa$	$x_1^{\text{cal}}$	$y_1^{\text{cal}}$	$\gamma_1^{\text{cal}}$	$\gamma_2^{\text{cal}}$			
456.95	100.58	0.1476	0.1127	0.3835	0.9819	457.0284	100.5560	0.1475	0.1194	0.4057	0.9721	0.0784	0.0067	
457.55	100.61	0.2015	0.1733	0.4264	0.9612	457.5091	100.6305	0.2013	0.1846	0.4551	0.949	0.0409	0.0093	
457.85	100.49	0.2862	0.2914	0.5008	0.9131	457.5466	100.6066	0.2762	0.2927	0.5257	0.9073	0.3034	0.0013	
456.45	100.57	0.3272	0.3727	0.5794	0.8930	457.0765	100.5488	0.3272	0.3751	0.574	0.8728	0.0565	0.0024	
455.05	100.52	0.4550	0.5741	0.6612	0.7763	456.3702	100.8308	0.3750	0.4556	0.6198	0.8369	0.1798	0.0022	
453.95	100.81	0.4787	0.6162	0.6911	0.7535	454.0579	100.5963	0.4548	0.5890	0.6944	0.7699	0.1921	0.0028	
449.75	100.92	0.5712	0.7513	0.7797	0.6695	453.3939	101.0346	0.4780	0.6256	0.7163	0.749	0.5561	0.0094	
442.75	100.58	0.7064	0.8831	0.8748	0.5633	449.3774	101.0737	0.5702	0.7566	0.7964	0.6618	0.3726	0.0053	
438.45	100.41	0.7801	0.9306	0.9234	0.5060	442.1497	100.8400	0.7057	0.8918	0.8971	0.5287	0.6003	0.0087	
432.05	100.74	0.9078	0.9802	0.9788	0.4187	438.0773	100.5894	0.7796	0.9379	0.9402	0.4569	0.3727	0.0073	
456.95	100.58	0.1476	0.1127	0.3835	0.9819	457.0284	100.5560	0.1475	0.1194	0.4057	0.9721	0.0784	0.0067	
												Max Deviation	0.6003	0.0093
												Mean Deviation	0.2572	0.0054

$$\text{Deviation } \Delta z = \left| \Delta z^{\text{exp}} - \Delta z^{\text{cal}} \right|$$

表5-4 環己酮(1)與酚(2)汽液相平衡之二元成分交互作用參數

	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$
UNIQUAC	44.8266908	136.346281	-
NRTL	-278.621344	-241.060067	0.3

表5-5 環己酮(1)與酚(2)之延展安東尼方程式

	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$
環己酮	78.516245	-7944.4	-	-	-9.2862	4.9957E-6	2
酚	88.536245	-10113	-	-	-10.09	6.7603E-18	6

$$\ln P_i^* / kPa = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad T / K$$

環己酮、酚之參數均由ASPEN內建數據庫取得

表5-6 熱力學一致性檢驗

	D-value	Tolerance	Result
Experimental data	1.600%	10%	PASSED

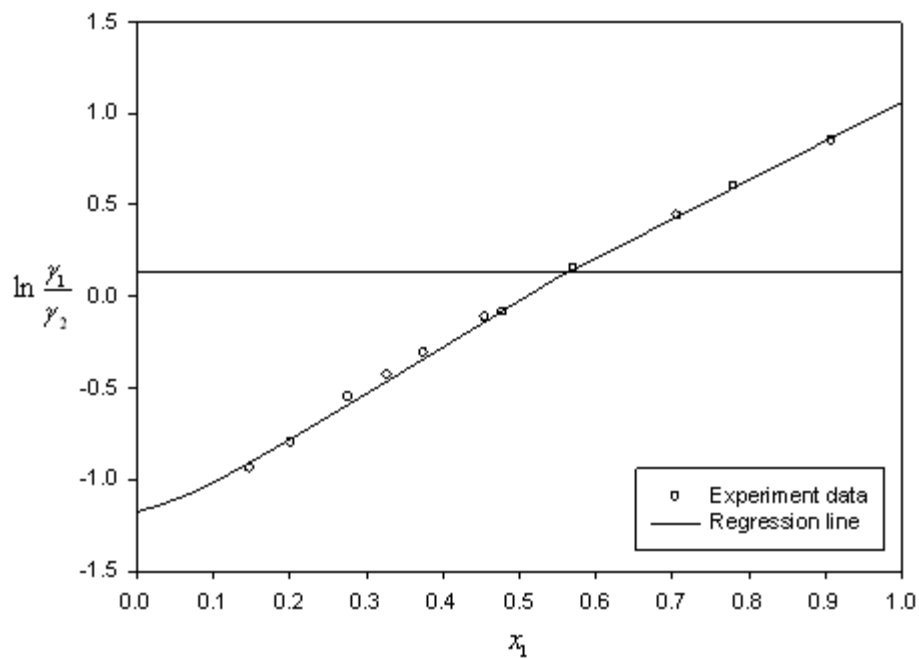


圖5-2 環己酮(1)與酚(2)實驗數據之熱力學一致性檢驗

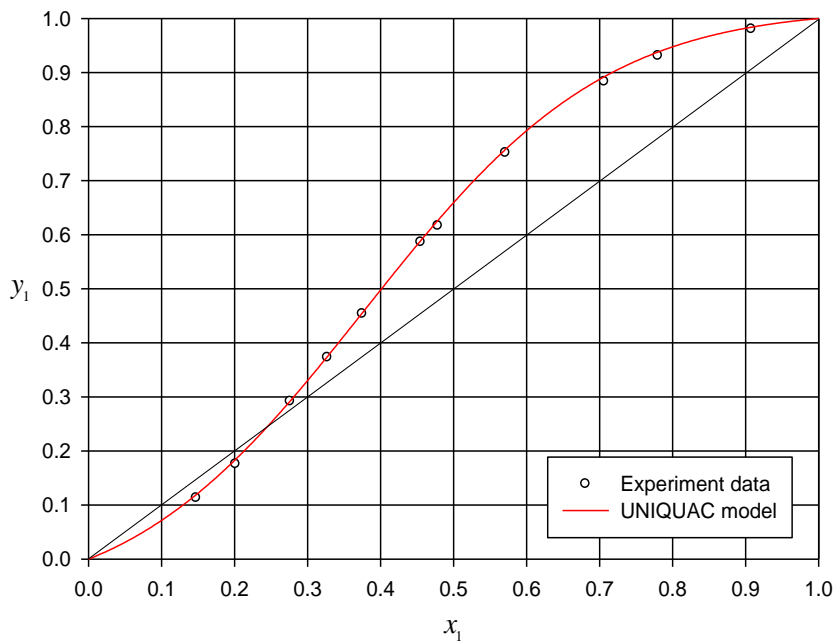


圖5-3 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統之實驗數據及利用UNIQUAC模

式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線

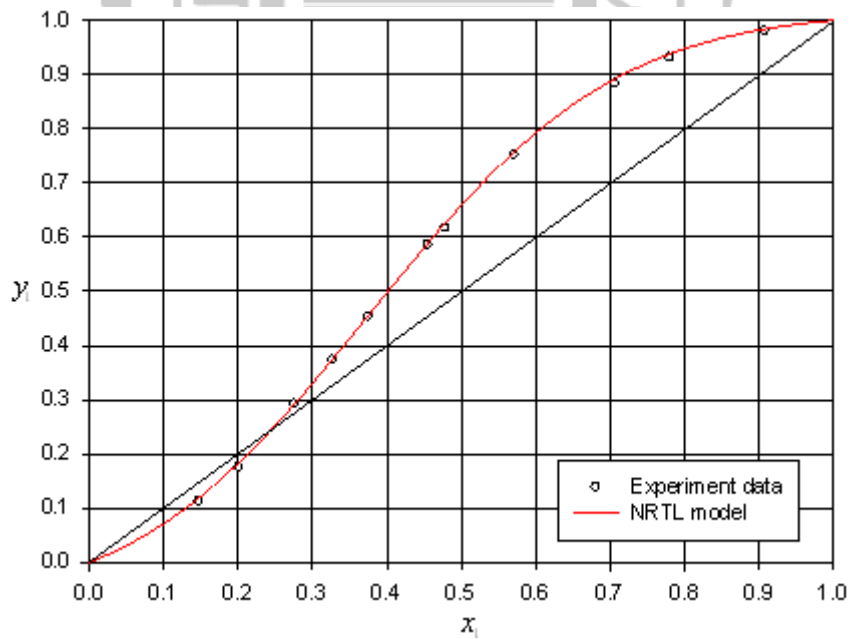


圖5-4 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統之實驗數據及利用NRTL模式對

實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線

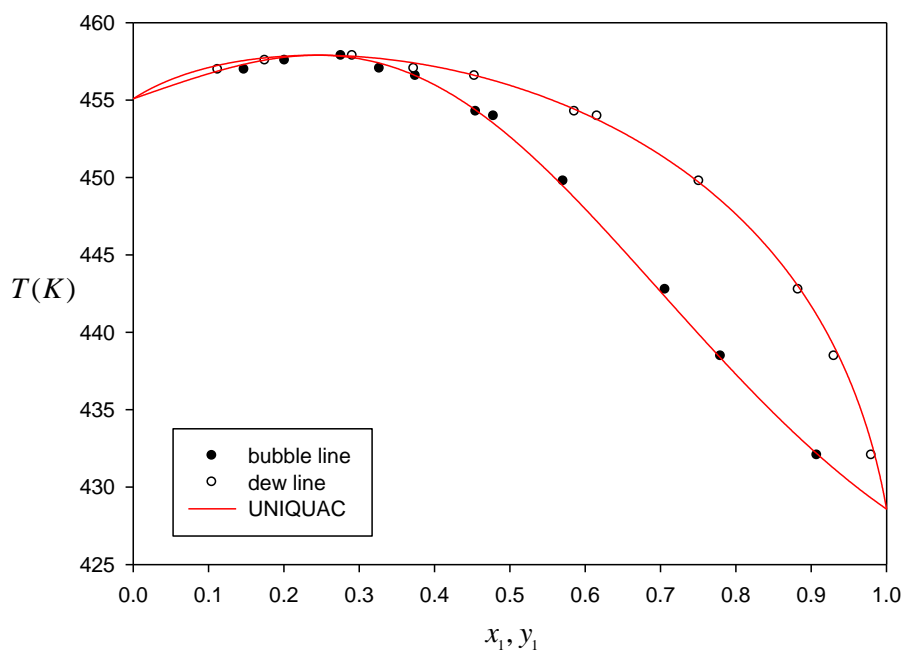


圖5-5 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統T-X-Y之實驗數據及利用UNIQUAC模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線

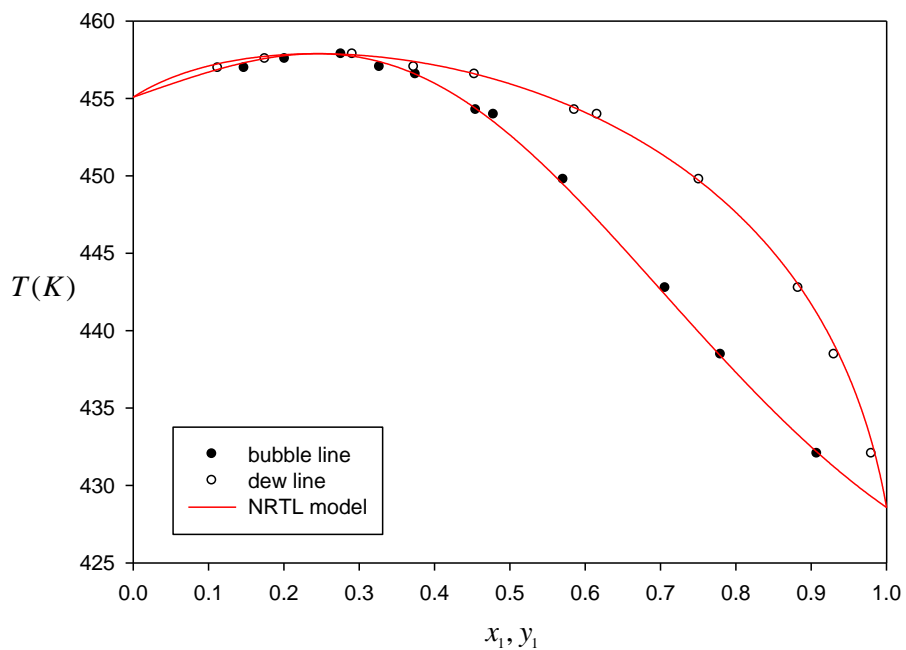


圖5-6 環己酮(1)/酚(2)二元成分系統T-X-Y之實驗數據及利用NRTL模式對實驗數據點進行迴歸所得之迴歸曲線

## 5.2 質量分離劑之選擇率比較

吾人探討針對表5-7中以烷類、醇類、酯類、醛類、酮類及酸類等作為環己酮(1)/酚(2)系統之質量分離劑，利用 modified UNIFAC(Dortmund)模式(Gmehling et al.,1987)來求得其無限稀釋活性係數，並依據(2-42)式篩選出較佳三種有機溶劑-丙酮、丁酮、正丙醇，篩選結果列於該表中；另外，吾人也比較了文獻中以環己醇、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯甲苯酯、磷酸三甲苯基酯等有機溶劑作為質量分離劑，並以實驗方式求其選擇率；此外亦挑選了磷酸化合物相關之鹽類及離子液體當作質量分離劑篩選之對象，包含了磷酸二氫鈉、磷酸二氫銨、1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸。

$$S_{12}^{\infty} = \frac{\gamma_{1s}^{\infty}}{\gamma_{2s}^{\infty}} \quad (2-42)$$

吾人透過表5-7可發現，添加醇類及酮類比添加烷類、酸類、酯類及醛類等質量分離劑，環己酮對酚之選擇率要來得佳。此外同時也發現添加醇類、酮類、醛類及酯類後，隨著碳數之增加，環己酮對酚之選擇率下降；相反地，添加烷類及酸類時，隨著碳數增加，選擇率則微幅上升。



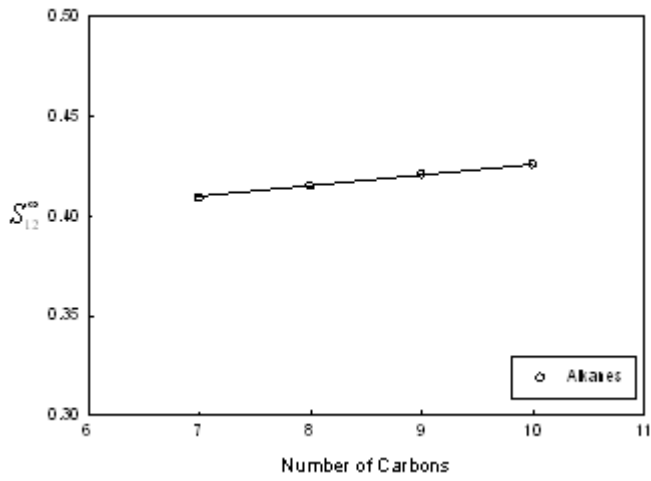
表5-7 利用熱力學模式來估算環己酮(1)/質量分離劑(3)與酚(2)/質量

分離劑(3)無限稀釋活性係數及選擇率 $S_{12}^{\infty}$  (168.5°C)

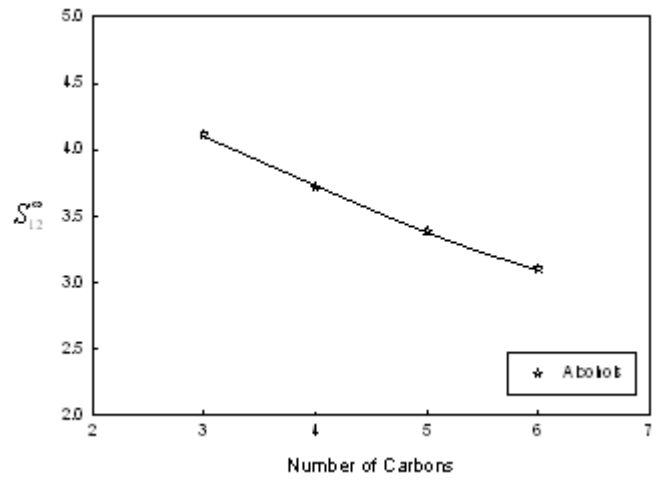
烷類	正庚烷	正辛烷	正壬烷	正癸烷
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	NRTL /NRTL	UNIFAC /NRTL	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /NRTL
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	0.409	0.415	0.421	0.426
醇類	正丙醇	正丁醇	正戊醇	正己醇
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	NRTL/ UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	4.113	3.720	3.387	3.106
酮類	丙酮	丁酮	2-戊酮	2-己酮
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	UNIFAC /NRTL	UNIFAC /NRTL	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	4.765	3.962	3.041	2.586
醛類	正丙醛	正丁醛	正戊醛	正己醛
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	2.087	1.814	1.639	1.512
酸類	正丙酸	正丁酸	正戊酸	正己酸
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	0.258	0.265	0.274	0.283
酯類	丙酸甲酯	丙酸乙酯	丙酸丙酯	丙酸丁酯
$\gamma_{13}^{\infty}/\gamma_{23}^{\infty}$	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC	UNIFAC /UNIFAC
選擇率 $S_{12}^{\infty}$	3.047	2.524	2.196	1.967

\*NRTL:依據Aspen Plus內建數據庫所提供之NRTL參數估算而得。

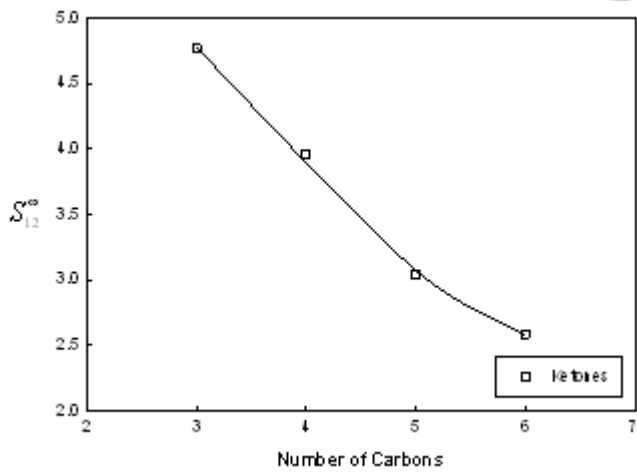
\*UNIFAC:依據 UNIFAC(DMD)模式(Weidlich, 1987)估算而得。



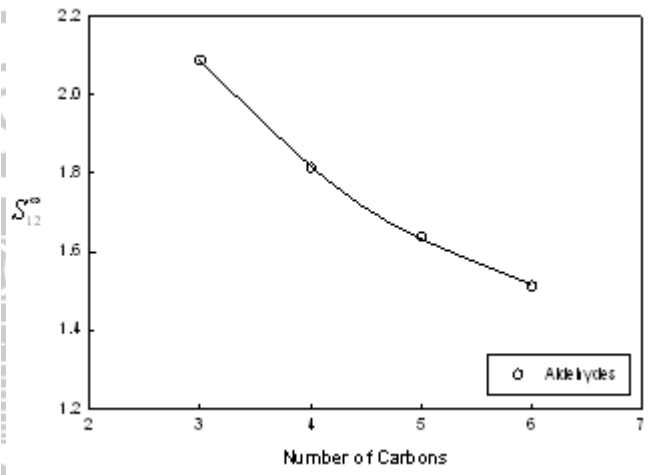
(A) 烷類



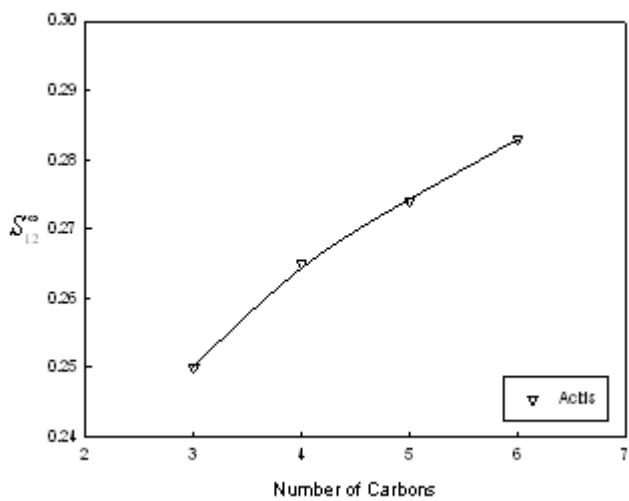
(B) 醇類



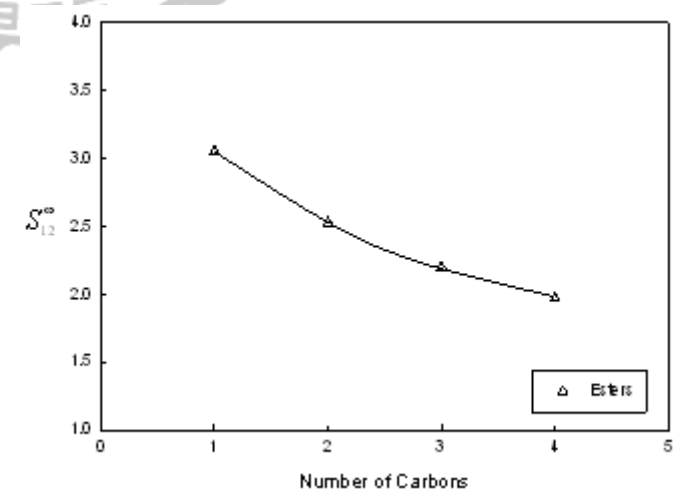
(C) 酮類



(D) 醛類



(E) 酸類



(F) 酯類

圖5-7 在添加(A)~(F)不同種類之MSA後，選擇率之比較

對於含共沸物之環己酮/酚二元成分系統，吾人進一步對篩選之有機溶劑中較佳之丙酮、丁酮、正丙醇，此外尚探討包括了環己醇、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸二苯甲苯酯、磷酸三甲苯基酯等作為質量分離劑，以實驗方式來獲取在160°C、170°C、180°C三個溫度下之無限稀釋活性係數，根據表4-10、表4-11、表4-18、表4-19、表4-26、表4-27、表4-34、表4-35、表4-42、表4-43、表4-50、表4-51、表4-58、表4-59、表4-66、表4-67，利用質量分離劑在二成份中無限稀釋狀況下之相對選擇率(relative selectivity at infinite dilution)，由(2-42)式來計算  $S_{12}^{\infty}$ ，其計算結果分別列於表5-8、表5-9、表5-10，而溫度對選擇率之影響則見於圖5-8。

若選擇鹽類及離子液體作為質量分離劑，則根據表4-74、表4-75、表4-82、表4-83、表4-90、表4-91、表4-98、表4-99，利用此些質量分離劑之無限稀釋活性係數實驗值，由(2-42)式來計算相對選擇率，其計算結果分別列於表5-11、表5-12、表5-13，而溫度對選擇率之影響則見於圖5-8。其中以表內的實驗結果，篩選出選擇率最高之離子液體作為本研究探討質量分離劑之一。

表5-8 環己酮(1)與酚(2)在160°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比較

表(添加有機溶劑)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)	1.3542	0.2611	5.1865
環己酮(1)/酚(2)/丁酮(3)	2.6010	0.5873	4.4287
環己酮(1)/酚(2)/正丙醇(3)	1.2296	0.4045	3.0398
環己酮(1)/酚(2)/環己醇(3)	1.2842	0.5192	2.4734
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三丁酯(3)	0.9996	0.2929	3.4128
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三苯酯(3)	0.9936	0.2676	3.7130
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)	0.5193	0.2291	2.2667
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)	0.5707	0.4481	1.2736

表5-9 環己酮(1)與酚(2)在170°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比較

表(添加有機溶劑)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)	1.3440	0.2761	4.8678
環己酮(1)/酚(2)/丁酮(3)	3.0222	0.6792	4.4496
環己酮(1)/酚(2)/正丙醇(3)	1.5743	0.4678	3.3653
環己酮(1)/酚(2)/環己醇(3)	1.6091	0.6071	2.6505
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三丁酯(3)	0.9510	0.2703	3.5183
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三苯酯(3)	0.8844	0.2328	3.7990
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)	0.4895	0.2096	2.3354
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)	0.5238	0.4197	1.2480

表5-10 環己酮(1)與酚(2)在180°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比

較表(添加有機溶劑)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)	1.3001	0.2902	4.4800
環己酮(1)/酚(2)/丁酮(3)	3.6076	0.8078	4.4660
環己酮(1)/酚(2)/正丙醇(3)	1.8868	0.5440	3.4684
環己酮(1)/酚(2)/環己醇(3)	1.7779	0.6966	2.5523
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三丁酯(3)	0.9031	0.2427	3.7211
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三苯酯(3)	0.8351	0.1903	4.3883
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二苯甲苯酯(3)	0.4477	0.1889	2.3700
環己酮(1)/酚(2)/磷酸三甲苯基酯(3)	0.4799	0.3772	1.2723

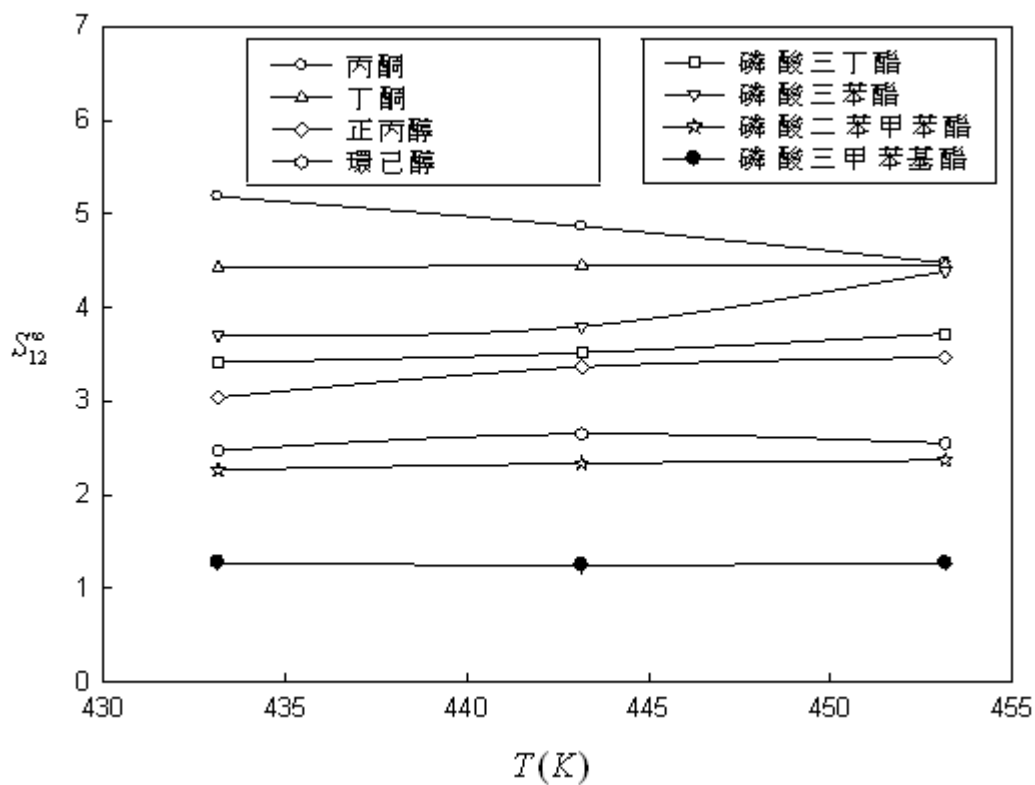


圖5-8 對加入八種不同之質量分離劑-溫度對環己酮(1)與酚(2)二元系統選擇

率之影響



表5-11 環己酮(1)與酚(2)在160°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比

較表(添加鹽類或離子液體)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫鈉(3)	3.1453	2.4703	1.2732
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫銨(3)	2.0304	1.1667	1.7403
環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	2.4681	0.7439	3.3178
環己酮(1)/酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	1.1204	0.5695	1.9673

表5-12 環己酮(1)與酚(2)在170°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比

較表(添加鹽類或離子液體)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫鈉(3)	3.0348	2.3890	1.2703
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫銨(3)	1.8565	0.9267	2.0033
環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	2.2626	0.6713	3.3705
環己酮(1)/酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	1.0659	0.5262	2.0257



表5-13 環己酮(1)與酚(2)在180°C下加入不同質量分離劑(3)之選擇率結果比

較表(添加鹽類或離子液體)

	$\gamma_{13}^{\infty}$	$\gamma_{23}^{\infty}$	$S_{12}^{\infty}$
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫鈉(3)	2.9715	2.2083	1.3456
環己酮(1)/酚(2)/磷酸二氫銨(3)	1.6660	0.7742	2.1519
環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	2.1072	0.5989	3.5185
環己酮(1)/酚(2)/1-丁基-3-甲基咪唑六 氟磷酸(3)	1.0203	0.4736	2.1543

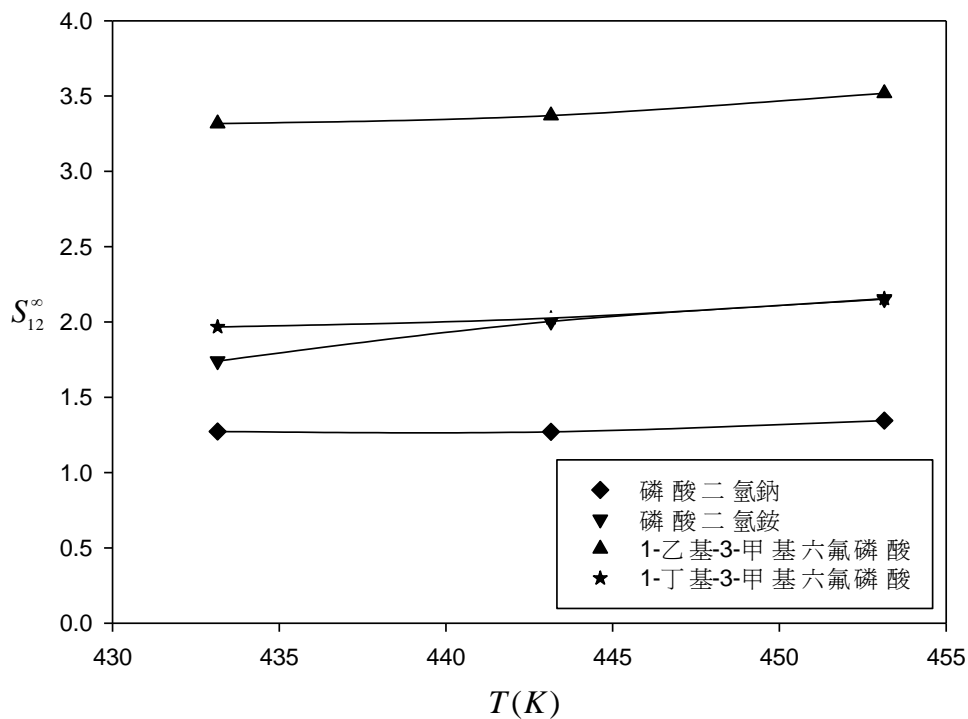


圖5-9 對加入四種不同之質量分離劑-溫度對環己酮(1)與酚(2)二元系統選擇

率之影響

對於添加有機溶劑部分，其作為質量分離劑之選擇率 $S_{12}^{\infty}$ 之大小順序為：

丙酮 > 丁酮 > 磷酸三苯酯 > 磷酸三丁酯 > 正丙醇 > 環己醇

> 磷酸二苯二甲酯 > 磷酸三甲苯基酯

至於添加鹽類及離子液體部分，利用其作為質量分離劑之選擇率其大小順序為：

1-乙基-3-甲基六氟磷酸磷酸 > 1-丁基-3-甲基六氟磷酸磷酸 > 磷酸

二氫銨 > 磷酸二氫鈉

此外以環己酮(1)與酚(2)之共沸組成( $z_1 = 0.2444$ )作為進料組成下，添加以上8種有機溶劑、2種鹽類及2種離子液體，以汽液相平衡實驗方式來測定加入質量分離劑之相對揮發度(solvent free)，依據表4-101中之實驗結果，可得到加入質量分離劑後之相對揮發度(solvent free)大小排序：

有機溶劑：

丙酮 > 磷酸三丁酯 > 丁酮 > 正丙醇 > 磷酸三苯酯 > 磷酸二苯二

甲酯磷酸三苯基酯 > 環己醇

鹽類及離子液體：

1-乙基-3-甲基六氟磷酸磷酸 > 磷酸二氫鈉 > 1-丁基-3-甲基六氟

磷酸 > 磷酸二氫銨

由上可見，丙酮為有機溶劑中之最佳質量分離劑( $S_{12}^{\infty} = 5.18, \alpha'_{12} = 3.52$ )；

而1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸作為離子液體中之最佳質量分離劑

( $S_{12}^{\infty} = 3.52, \alpha'_{12} = 1.94$ ), 而兩種鹽類部分之添加後, 選擇率 $S_{12}^{\infty}$ 並未超過2.5, 故本研究不將鹽類之添加作為研究對象, 下一節, 吾人將利用上述挑選出之兩種最佳質量分離劑, 進行全濃度範圍 ( $0 < x < 1$ ) 之汽液相平衡實驗, 來評估整體之分離效果。



### 5.3 利用NRTL模式來迴歸環己酮/酚/質量分離劑之三成分相平衡

#### 實驗結果

此部分之實驗結果分為兩大部分，第一部分為環己酮(1)/酚(2)/添加6wt%及12wt%之丙酮之三成分汽液相平衡，利用表4-101及表4-102經由NRTL模式迴歸後，添加丙酮之部分所得結果列於表5-14、表5-15，其二元交互作用參數列於表5-16，實驗數據經由NRTL模式迴歸後，環己酮/酚/丙酮之三成分相平衡圖列於圖5-10。

第二部分為環己酮(1)/酚(2)/添加1.5wt%及3wt%之1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸[EMIM][PF<sub>6</sub>]之三成分汽液相平衡利用表4-103及表4-104經由NRTL模式迴歸後，其結果列於表5-17、表5-18，其二元交互作用參數列於表5-19，實驗數據經由NRTL模式迴歸後，環己酮/酚/[EMIM][PF<sub>6</sub>]之三成分相平衡圖列於圖5-11。

表 5-14 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)系統之實驗數據利用 NRTL 模式所關聯之汽

液相平衡數據

NRTL model								
$T^{cal} / K$	$P^{cal} / kPa$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$y_1^{cal}$	$y_2^{cal}$	$\gamma_1^{cal}$	$\gamma_2^{cal}$	$\gamma_3^{cal}$
440.09	100.05	0.0204	0.9548	0.0256	0.6292	0.925	1.0005	0.8695
437.27	100.61	0.0908	0.8845	0.1059	0.5304	0.929	0.9967	0.9820
433.03	100.51	0.1822	0.7929	0.193	0.4147	0.937	0.9898	1.1366
429.02	100.65	0.2731	0.7022	0.2636	0.3200	0.948	0.9803	1.3147
426.01	100.90	0.3444	0.6313	0.3093	0.2577	0.957	0.9707	1.4736
420.82	101.02	0.0104	0.8927	0.0091	0.3194	1.067	1.0112	0.6406
419.23	100.68	0.0384	0.8657	0.032	0.2928	1.061	1.0054	0.6663
419.31	100.56	0.4549	0.5184	0.3486	0.1661	0.971	0.9498	1.7291
419.25	100.35	0.0747	0.8401	0.0610	0.2831	1.035	0.9978	0.7222
414.50	100.54	0.5624	0.4111	0.3822	0.1087	0.983	0.9257	2.0266
414.40	100.43	0.1059	0.7946	0.0776	0.2247	1.063	0.9907	0.7281
411.26	100.52	0.6623	0.313	0.4142	0.0719	0.993	0.8999	2.3127
409.02	100.33	0.2017	0.7003	0.1262	0.1599	1.057	0.968	0.8457
406.17	100.36	0.7788	0.1962	0.4242	0.036	1.000	0.864	2.6760
404.11	100.57	0.8662	0.1105	0.444	0.0182	1.002	0.8383	2.9881
399.69	100.34	0.3161	0.5724	0.1531	0.0886	1.073	0.9311	0.9754
394.03	100.26	0.4382	0.4559	0.1763	0.0544	1.063	0.8946	1.1884
388.49	100.33	0.6036	0.3047	0.1995	0.0275	1.048	0.8454	1.5507
382.13	100.80	0.7123	0.1889	0.1900	0.0122	1.050	0.7989	1.7415
378.59	100.78	0.8104	0.0942	0.1897	0.005	1.041	0.7637	1.9869

表5-15 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)系統之實驗數據與利用NRTL模式所關聯之誤差值

Experiment data									Deviation				
$T^{\text{exp}} / K$	$P^{\text{exp}} / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$y_2^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	$\gamma_3^{\text{exp}}$	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
438.72	100.56	0.0204	0.9548	0.0264	0.6244	0.9949	1.0397	0.9132	0.505	1.366	0.0008	0.0048	0.0040
437.36	100.58	0.0908	0.8845	0.1067	0.5247	0.9343	0.9830	0.9926	0.032	0.092	0.0008	0.0057	0.0049
433.25	100.42	0.1823	0.7928	0.1875	0.4172	0.9046	0.9882	1.1383	0.085	0.221	0.0055	0.0025	0.0030
429.31	100.54	0.2732	0.7021	0.264	0.3199	0.9408	0.9702	1.3034	0.110	0.286	0.0004	8E-05	0.0003
426.92	100.55	0.3448	0.6308	0.3085	0.2527	0.9269	0.9213	1.4573	0.349	0.913	0.0008	0.0050	0.0058
422.18	100.53	0.0104	0.8924	0.0092	0.326	1.0386	0.9817	0.6082	0.488	1.357	0.0001	0.0066	0.0067
419.75	100.5	0.0383	0.8656	0.0381	0.2876	1.2467	0.9687	0.6547	0.177	0.518	0.0061	0.0052	0.0009
419.33	100.56	0.4556	0.5194	0.3484	0.1625	0.9699	0.9258	1.8422	0.001	0.023	0.0002	0.0036	0.0038
418.6	100.59	0.0747	0.8402	0.0614	0.2824	1.0638	1.0199	0.7371	0.236	0.653	0.0004	0.0007	0.0003
414.51	100.54	0.5637	0.4119	0.379	0.1072	0.9739	0.9092	2.1870	0.002	0.012	0.0032	0.0015	0.0047

(cont'd)

Experiment data							Deviation							
$T^{\text{exp}} / K$	$P^{\text{exp}} / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$y_2^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	$\gamma_3^{\text{exp}}$	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$	
414.05	100.56	0.1059	0.7947	0.078	0.223	1.0768	0.9969	0.7377	0.128	0.351	0.0001	0.0016	0.0015	
411.46	100.43	0.6624	0.3129	0.413	0.073	0.9821	0.9044	2.3033	0.086	0.201	0.0017	0.0009	0.0008	
408.56	100.52	0.2015	0.7007	0.126	0.15	1.0744	0.9221	0.8709	0.188	0.457	0	0.0103	0.0103	
406.05	100.47	0.7785	0.1966	0.426	0.032	1.0097	0.7631	2.701	0.113	0.115	0.0019	0.0043	0.0024	
404.39	100.48	0.8662	0.1105	0.443	0.017	0.9914	0.7927	2.9769	0.089	0.282	0.0008	0.0008	0.0016	
399.14	100.54	0.3168	0.5755	0.154	0.09	1.1018	0.9561	1.0150	0.196	0.551	0.0006	0.0009	0.0015	
393.43	100.48	0.4398	0.4583	0.176	0.055	1.0848	0.9163	1.2406	0.218	0.601	0.0003	0.0002	0.0001	
387.55	100.69	0.6033	0.3052	0.192	0.027	1.0471	0.8734	1.6115	0.364	0.945	0.0071	0.0003	0.0074	
382.87	100.53	0.7123	0.1888	0.183	0.012	0.9830	0.7770	1.7186	0.268	0.738	0.0072	1E-04	0.0071	
379.25	100.47	0.8104	0.0941	0.191	0.006	1.0183	0.8155	1.9428	0.311	0.657	0.0008	0.0005	0.0013	
									Max Deviation	0.505	1.366	0.0072	0.0103	0.0103
									Mean Deviation	0.197	0.517	0.0019	0.0028	0.0034

$$\text{Deviation } \Delta z = \left| \Delta z^{\text{exp}} - \Delta z^{\text{cal}} \right|$$

表5-16 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)汽液相平衡之NRTL二元交互作用參

數及模式預測偏差

	$b_{12}$		$b_{21}$		$\alpha$
環己酮(1)/酚(2)	-278.621344		-241.060067		0.3
環己酮(1)/丙酮(3)	1034.98395		-363.966429		0.3
酚(2)/丙酮(3)	1438.71242		-829.167280		0.3
Mean deviation	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
	0.197	0.517	0.0019	0.0028	0.0034

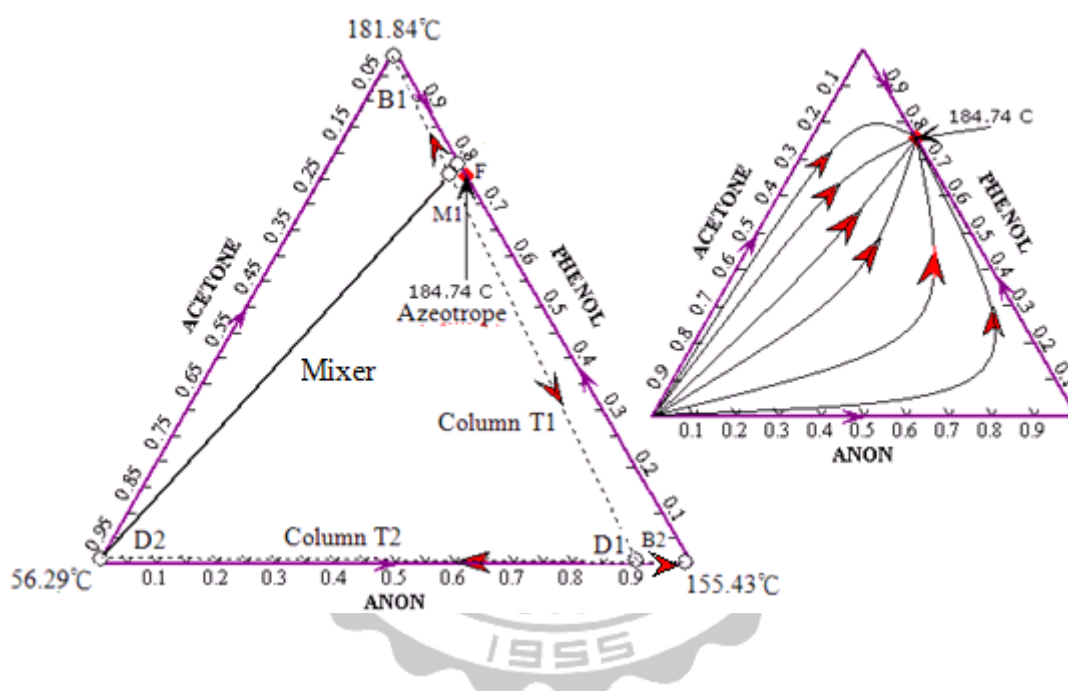


圖 5-10 環己酮/酚/丙酮之殘餘曲線圖(mole fraction basis)

T1,T2 :蒸餾塔 B1: T1 塔底產物 B2: T2 塔底產物

D1: T1 塔頂產物 D2: T2 塔頂產物 F:進料

M1:進料與回流物之混合物



表 5-17 環己酮(1)/酚(2)/ 1 - 乙基 - 3 - 甲基咪唑六氟磷酸(3)系統之

實驗數據利用 NRTL 模式所關聯之汽液相平衡數據

NRTL model								
$T^{cal} / K$	$P^{cal} / kPa$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$y_1^{cal}$	$y_2^{cal}$	$\gamma_1^{cal}$	$\gamma_2^{cal}$	$\gamma_3^{cal}$
454.83	100.57	0.0186	0.9519	0.0415	0.9548	1.1748	1.0025	1.1254
452.01	100.83	0.0920	0.8783	0.1771	0.8198	1.0849	1.0112	0.9854
451	100.86	0.1071	0.8783	0.2021	0.7964	1.0884	1.0110	0.9705
449.84	101.04	0.1625	0.8080	0.2829	0.7142	1.0335	1.0203	0.9218
448.5	101.16	0.1951	0.7904	0.3251	0.6735	1.0221	1.0230	0.9104
447.16	100.40	0.2504	0.7198	0.3993	0.5980	0.9999	1.0285	0.9053
445.83	100.86	0.2941	0.6912	0.4561	0.5425	0.9868	1.0329	0.9233
444.68	100.36	0.3451	0.6249	0.5129	0.4843	0.9873	1.0301	0.9462
443.26	100.53	0.3939	0.5909	0.5882	0.4103	0.9755	1.0348	1.0043
441.11	100.18	0.4855	0.4736	0.6924	0.3034	0.9914	1.0136	1.1136
440.68	100.28	0.4936	0.4935	0.6591	0.3395	0.9738	1.0298	1.1664
438.38	100.47	0.5911	0.3713	0.769	0.2267	1.001	0.9863	1.3241
438.03	100.24	0.5988	0.3895	0.7554	0.2431	0.9832	1.0096	1.4233
435.51	100.30	0.6976	0.272	0.8483	0.1475	1.0094	0.9478	1.6106
433.46	100.04	0.7723	0.1973	0.8982	0.097	1.0136	0.9118	1.8981
431.3	100.46	0.8643	0.1052	0.9486	0.0455	1.0147	0.8628	2.391

表5-18 環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)系統之實驗數據與利用NRTL模式所關聯之誤差值

Experiment data							Deviation						
$T^{\text{exp}} / K$	$P^{\text{exp}} / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$y_2^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	$\gamma_3^{\text{exp}}$	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
455.16	100.51	0.0186	0.9519	0.0473	0.9486	1.3285	0.9864	1.2348	0.059	0.330	0.0058	0.0062	0.0004
453.35	100.46	0.0921	0.8783	0.1762	0.8196	1.0407	0.9705	1.2907	0.371	1.338	0.0009	0.0002	0.0011
451.83	100.57	0.1072	0.8782	0.1934	0.805	1.017	0.9956	1.0185	0.287	0.834	0.0087	0.0086	1E-04
450.65	100.58	0.1624	0.8079	0.2862	0.7119	1.0209	0.9894	0.6041	0.463	0.812	0.0033	0.0023	0.001
449.95	100.54	0.1952	0.7902	0.3193	0.6796	0.9626	0.9846	0.718	0.622	1.453	0.0058	0.0061	0.0003
447.25	100.37	0.2504	0.7198	0.407	0.5896	1.0168	1.011	1.1261	0.032	0.093	0.0077	0.0084	0.0007
446.75	100.52	0.2941	0.6912	0.4647	0.5341	1.0016	0.969	0.8125	0.338	0.921	0.0086	0.0084	0.0002
444.15	100.56	0.3448	0.6252	0.5226	0.474	1.022	1.0257	1.1697	0.204	0.533	0.0097	0.0103	0.0006

(cont'd)

Experiment data							Deviation						
$T^{\text{exp}} / K$	$P^{\text{exp}} / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$y_2^{\text{exp}}$	$\gamma_1^{\text{exp}}$	$\gamma_2^{\text{exp}}$	$\gamma_3^{\text{exp}}$	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
443.25	100.54	0.3938	0.5914	0.5832	0.4155	1.0201	0.9757	0.9179	0.012	0.006	0.005	0.0048	0.0002
440.35	100.52	0.4903	0.4796	0.7007	0.2947	1.0554	0.9298	1.663	0.342	0.763	0.0083	0.0087	0.0004
439.95	100.56	0.4943	0.4949	0.6677	0.3309	1.0077	1.0244	1.4192	0.282	0.730	0.0086	0.0086	0
438.15	100.58	0.5963	0.3735	0.7686	0.2268	1.0051	0.9824	1.7112	0.113	0.233	0.0004	0.0001	0.0003
437.39	100.49	0.5985	0.3897	0.7602	0.2383	1.0082	1.0115	1.4424	0.249	0.641	0.0048	0.0048	0
434.95	100.57	0.6973	0.2724	0.8515	0.1437	1.0307	0.9411	1.8634	0.267	0.556	0.0032	0.0038	0.0006
432.15	100.56	0.7721	0.1975	0.9008	0.0943	1.0565	0.9294	1.9749	0.520	1.312	0.0026	0.0027	1E-04
430.8	100.59	0.8643	0.1051	0.948	0.0469	1.0283	0.9066	2.0837	0.134	0.500	0.0006	0.0014	0.0008
Max Deviation									0.622	1.453	0.097	0.103	0.0011
Mean Deviation									0.268	0.691	0.0053	0.0053	0.0004

Deviation  $\Delta z = |\Delta z^{\text{exp}} - \Delta z^{\text{cal}}|$

表5-19 環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基六氟磷酸汽液相

平衡之NRTL二元交互作用參數

	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$
環己酮(1)/酚(2)	-278.621344	-241.060067	0.3
環己酮(1)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)	1823.368190	-669.6468990	0.3
酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)	906.4398350	-557.7799840	0.3
Mean deviation	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$
	0.268	0.691	0.0053
			$\Delta y_2$
			0.0053
			$\Delta y_3$
			0.0004

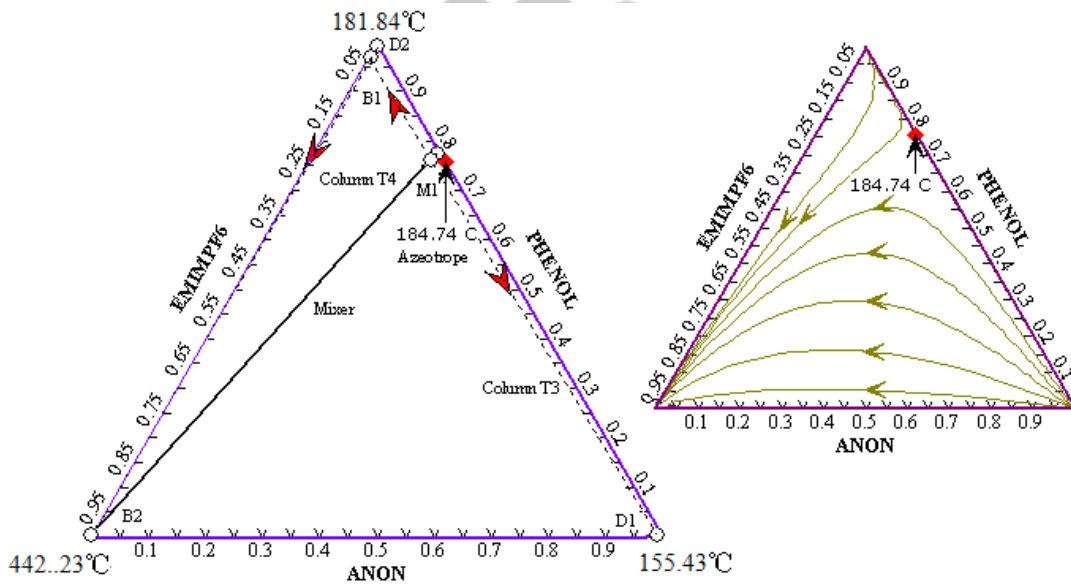


圖 5-11 環己酮/酚/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸之殘餘曲線圖 (mole fraction basis)

T3,T4 :蒸餾塔 B1: T3 塔底產物 B2: T4 塔底產物

D1: T3 塔頂產物 D2: T4 塔頂產物 F:進料

M1:進料與回流物之混合物

## 5.4 製程模擬

### 5.4.1 純化系統設計

吾人使用 Aspen 模擬軟體(Version 7.0)，並採用了表 5-16 及表 5-19 中之二元交互作用參數，來進行純化系統模擬設計與最適化。本節之純化系統設計共有三個部份，第一部分(Scheme 1)，吾人將選擇添加丙酮作為逆向萃取蒸餾(Reverse Extractive Distillation)系統之夾帶劑，並以前述之二元交互作用參數作為模擬之基礎；第二部分(Scheme 2)則探討添加 1-乙基-3-甲基六氟磷酸萃取蒸餾系統，並以實驗迴歸結果所產生之二元交互作用參數作為模擬之用；第三部分(Scheme 3)，此篇文獻一開始是利用環己基苯氫化生成酚及環己酮，而因環己酮與酚是共沸物，因此利用環丁砜作為質量分離劑，而此質量分離劑雖然能將環己酮及酚順利分離，但由於添加的量太多及高迴流比，故此分離程序可能使冷凝器及再沸器有較大之負荷，而純化分離條件包括板數、進料量、迴流比、質量分離劑使用量等，均會在本節作詳述。

而本節中亦探討夾帶劑(丙酮)及溶劑(1-乙基-3-甲基六氟磷酸)之循環量(recirculation)與蒸餾塔之迴流比對於年度總成本之影響，至於環丁砜之使用量在文獻中有詳細描述，此外，表 5-21、5-22、5-24、5-25 所述均為最小年度總成本之設定條件及模擬結果，而年度總成本之計算方式將在 5.5 節作進一步之介紹。

# Scheme 1: 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)逆向萃取蒸餾分離程序設計

(塔頂壓力設為 1 大氣壓，每板壓降為 0.007)

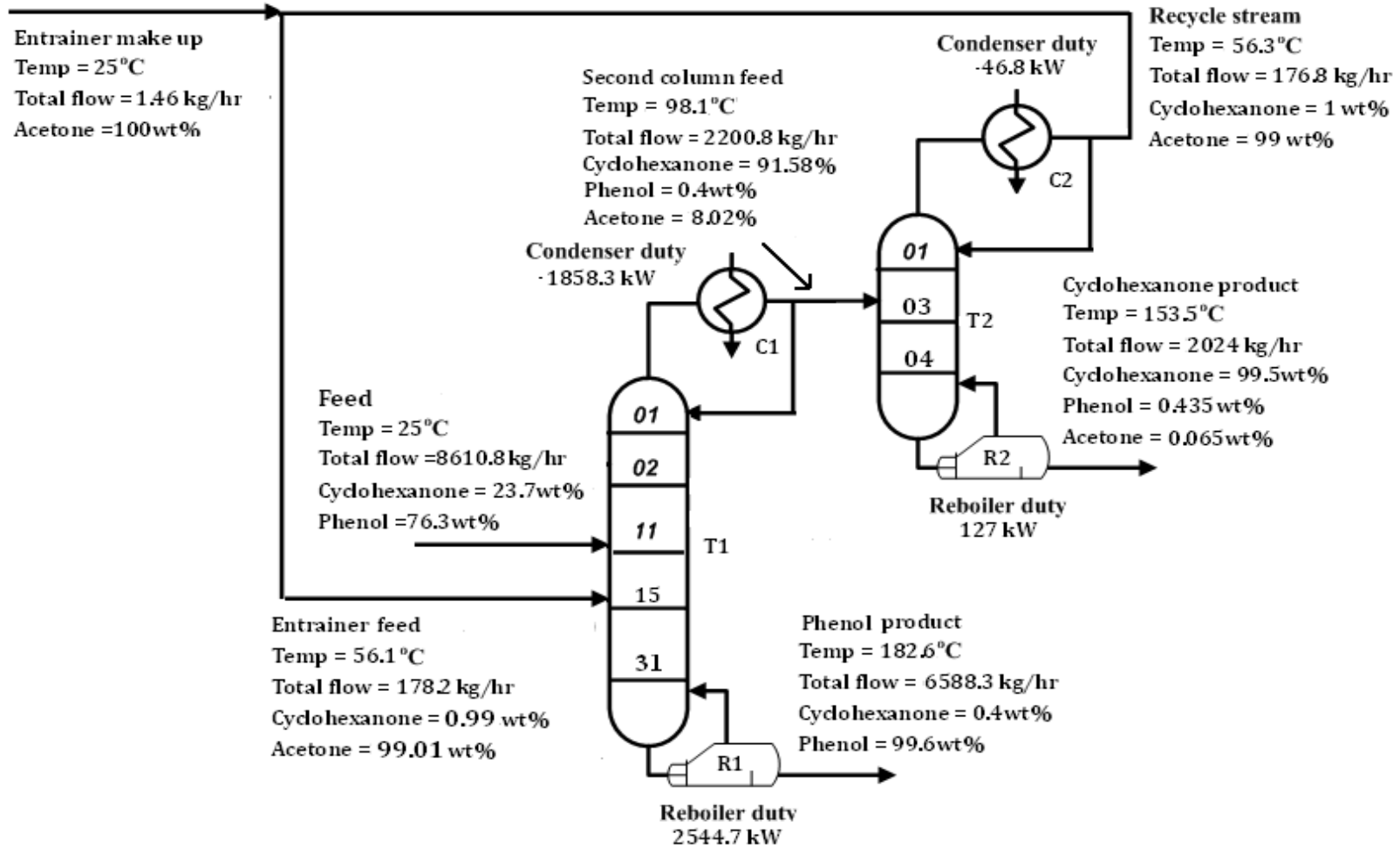


圖 5-12 環己酮(1)/酚(2)/丙酮(3)之逆向萃取蒸餾流程圖



表 5-20 設備編號及名稱

設備編號	設備名稱
T1,T2	蒸餾塔
C1,C2	冷凝器
R1,R2	再沸器

表 5-21 T1 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	31 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1 atm
設定每板壓降	0.007 atm
塔底產物酚之純度	99.6 wt%
塔頂酚之純度	0.4 wt%
最佳化進料板位置	第 11 板
最佳化丙酮進料板位置	第 15 板
塔底流量與進料比	0.7497
迴流比	4.36
蒸餾塔直徑	1.4818 m
冷凝器溫度	98.06 °C
冷凝器負荷	-1858.3 kW
餾出液量	2200.8 kg/hr
迴流量	9588.4 kg/hr
再沸器溫度	182.62 °C
再沸器負荷	2544.7 kW
塔底產物流量	6588.3 kg/hr
Boil-up 流量	17320.1 kg/hr



表 5-22 T2 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	4 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1 atm
設定每板壓降	0.007 atm
產物環己酮之純度	99.5 wt%
最佳進料板位置	第 3 板
塔底流量與進料比	0.9197
迴流比	0.8504
蒸餾塔直徑	0.3173 m
冷凝器溫度	56.3°C
冷凝器功率	-46.8 kW
餾出液量	176.8 kg/hr
迴流量	150.3 kg/hr
再沸器溫度	153.5°C
再沸器功率	127 kW
塔底產物流量	2024 kg/hr
Boil-up 流量	707.6 kg/hr

逆向萃取蒸餾有下列兩種條件：

- (1) 質量分離劑為低沸物
- (2) 未與原系統成分形成新的共沸組成

在逆向萃取蒸餾系統(Scheme 1)設計上總共使用兩個蒸餾塔、兩個冷凝器及兩個再沸器，進料及其組成是乃以文獻中之環己酮/酚之分離程序為基礎(Hudson, 1977)，而夾帶劑循環量為 177.31 kg/hr，分離程序流程為利用丙酮作為質量分離劑下，將 Feed 之物流送入蒸餾塔 T1 進行連續式蒸餾，在塔底可得純度為 99.6wt%的酚，而在塔頂則為環己酮及丙酮之混合物，將此混合物送入蒸餾塔 T2 中，經蒸餾後可獲得塔底產物 99.5wt%之環己酮，及可再作為質量分離劑之迴流物丙酮。

Scheme 2: 環己酮(1)/酚(2)/1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)萃取蒸餾分離程序設計

(塔頂壓力設為 1 大氣壓，每板壓降為 0.007)

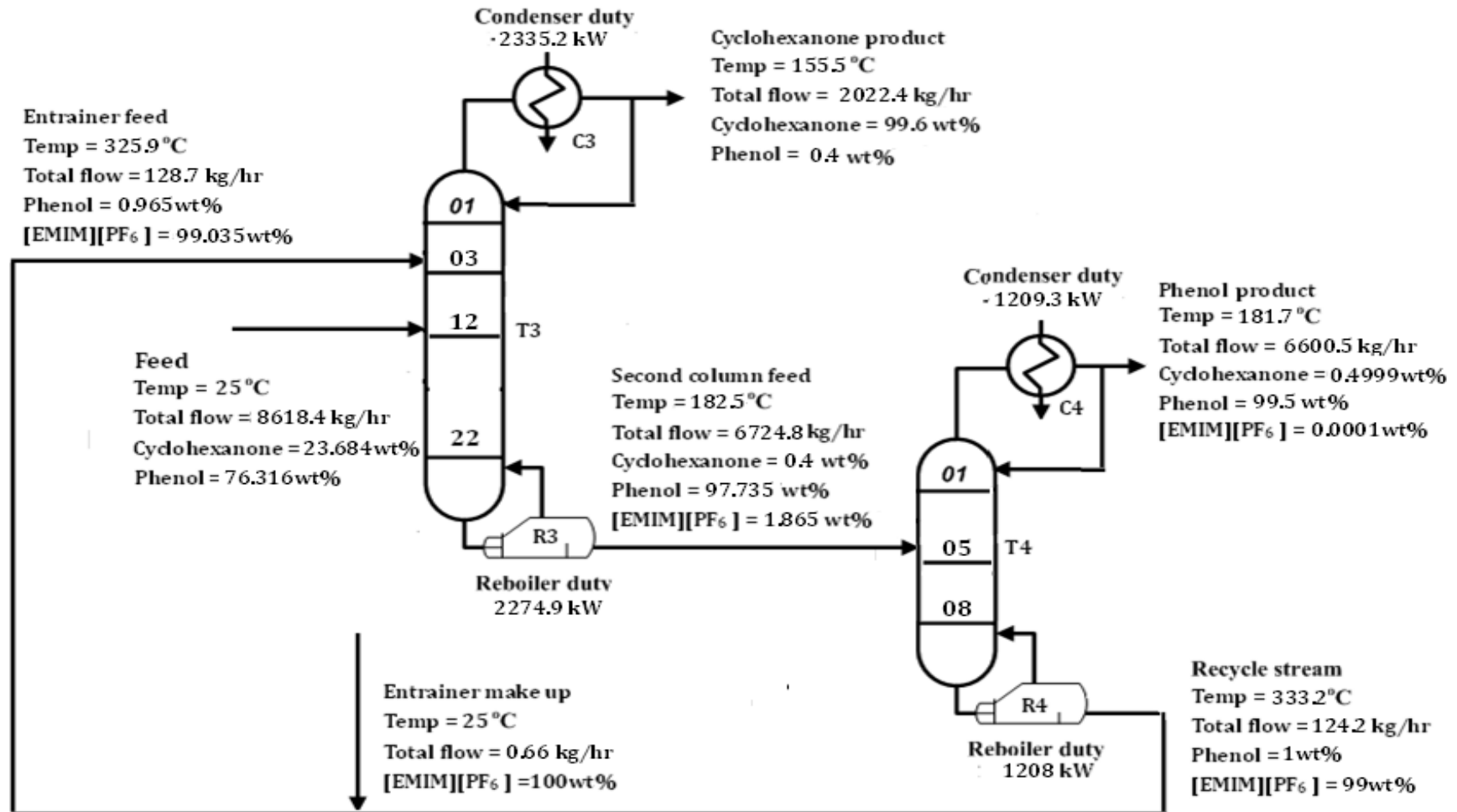


圖 5-13 環己酮(1)/酚(2)/ 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸(3)之萃取蒸餾流程圖



表 5-23 設備編號及名稱

設備編號	設備名稱
T3,T4	蒸餾塔
C3,C4	冷凝器
R3,R4	再沸器

表 5-24 T3 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	22 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1 atm
設定每板壓降	0.007 atm
塔頂產物環己酮之純度	99.6 wt%
塔底環己酮之純度	0.4 wt%
最佳化進料板位置	第 12 板
最佳化離子液體進料板位置	第 3 板
塔頂流量與進料比	0.2312
迴流比	6.335
蒸餾塔直徑	1.4839m
冷凝器溫度	155.5°C
冷凝器負荷	-2335.2kW
餾出液量	2022.4 kg/hr
迴流量	12802.1 kg/hr
再沸器溫度	182.5 °C
再沸器負荷	2549.1 kW
塔底產物流量	6724.8 kg/hr
Boil-up 流量	17362.4 kg/hr

表 5-25 T4 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	8 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1 atm
設定每板壓降	0.007 atm
產物酚之純度	99.5 wt%
進料板位置	第 5 板
塔頂流量與進料比	0.9101
迴流比	0.2158
蒸餾塔直徑	3.1353 m
冷凝器溫度	181.73 °C
冷凝器功率	-1209.3 kW
餾出液量	6600.5 kg/hr
迴流量	1255 kg/hr
再沸器溫度	181.73 °C
再沸器負荷	1208 kW
塔底產物流量	124.2 kg/hr
Boil-up 流量	15474.3 kg/hr

在萃取蒸餾系統(Scheme 2)設計上亦使用兩個蒸餾塔、兩個冷凝器及兩個再沸器，進料及其組成亦以文獻中之環己酮/酚之分離程序為依據(Hudson, 1977)，而溶劑循環量為 128.74kg/hr，分離程序流程為利用離子液體，即 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸作為質量分離劑下，將 Feed 物流送入蒸餾塔 T3 進行連續式蒸餾，在塔頂可得純度為 99.6wt%的環己酮，而在塔底則為環己酮及丙酮之混合物，將此物流送入蒸餾塔 T4，之後塔頂可得產物 99.5wt%之酚，而塔頂為質量分離劑迴流。

基本上 Scheme 1 屬於逆向萃取蒸餾程序，而 Scheme 2 則屬於萃取蒸餾程序，兩者皆為蒸餾分離程序，其相異處在於逆向萃取蒸餾設計是先將酚(重沸物)從 T1 塔分離出來後，再將環己酮從 T2 塔底蒸餾獲得，最後丙酮才從塔頂迴流至 T1 塔再次使用，其中產物皆從塔底流出，而質量分離劑則為輕沸物，從塔頂回收使用；而萃取蒸餾程序則為將環己酮(輕沸物)從 T3 塔予以分離後，再將酚從第二塔(T4)塔頂蒸餾獲得，而質量分離劑 1-乙基-3-甲基六氟磷酸(99wt%)最後才從該塔塔底迴流至 T3 塔重複使用，其中產物皆從塔頂流出，而質量分離劑則為重沸物。接下來，吾人將模擬文獻中(Hudson, 1977)所使用環丁砜作為質量分離劑之萃取蒸餾系統，並將其與本研究所提出之分離程序作一比較。

### Scheme 3: 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)萃取蒸餾分離程序設計

(塔頂壓力設為 1.7 大氣壓，每板壓降為 0.007)

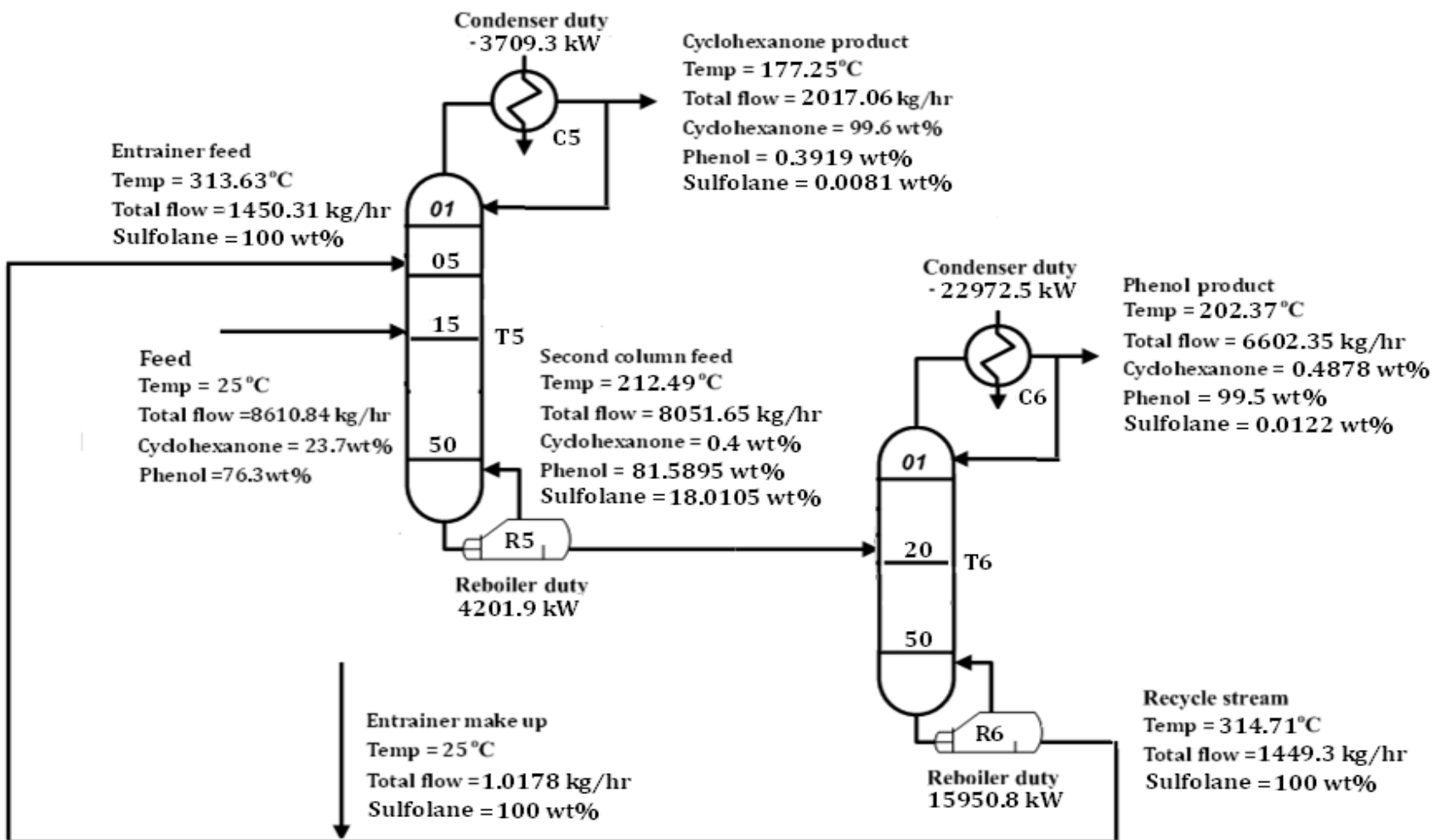




圖 5-14 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)之萃取蒸餾設計圖



表 5-26 設備編號及名稱

設備編號	設備名稱
T5,T6	蒸餾塔
C5,C6	冷凝器
R5,R6	再沸器

表 5-27 T5 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	50 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1.7 atm
設定每板壓降	0.007 atm
塔頂產物環己酮之純度	99.6wt%
塔底環己酮之純度	0.4 wt%
最佳化進料板位置	第 15 板
最佳化環丁酮進料板位置	第 5 板
塔頂流量與進料比	0.2
迴流比	10.16
蒸餾塔直徑	1.6052 m
冷凝器溫度	177.25°C
冷凝器負荷	-3709.3kW
餾出液量	2017.1 kg/hr
迴流量	20486.6 kg/hr
再沸器溫度	212.49°C
再沸器負荷	4201.9 kW
塔底產物流量	8051.7 kg/hr
Boil-up 流量	23013.8 kg/hr

表 5-28 T6 塔之設定條件及模擬結果

設定條件與模擬結果	
設定理論板數	50 板
設定冷凝狀態	全冷凝
設定塔壓	1.7 atm
設定壓力降	0.007 atm
產物酚之純度	99.5 wt%
最佳進料板位置	第 19 板
最佳塔頂流量與進料比	0.82
最佳迴流比	15.02
蒸餾塔直徑	3.2435 m
冷凝器溫度	202.37°C
冷凝器功率	-22972.5 kW
餾出液量	6602.3 kg/hr
迴流速率	99035.2 kg/hr
再沸器溫度	314.71°C
再沸器功率	15950.8 kW
塔底流速	1449.3 kg/hr
再沸速率	117003.9 kg/hr

後亦萃取蒸餾系統(Scheme 3)，在文獻中共使用兩個蒸餾塔、兩個冷凝器及兩個再沸器(Hudson,1977)，而溶劑循環量為 1450.31 kg/hr，將進料物流送入蒸餾塔 T5 進行蒸餾，在塔頂可得純度為 99.6wt%的環己酮，而塔底之酚及環丁砜則送入蒸餾塔 T6 中，蒸餾後可獲得塔頂產物酚，其純度為 99.5wt%，而塔底則為質量分離劑之迴流。

在 Scheme 1 至 Scheme 3 中所使用之質量分離劑包括丙酮、1-乙基-3-甲基六氟磷酸及環丁砜，其蒸氣壓之安東尼方程式列於附錄 A，而 Scheme 3 中所使用之二元交互作用參數則列於附錄 B。

吾人在下節將探討 Scheme 1 及 Scheme 2 蒸餾塔內之理論板數對於迴流比之影響。



## 5.4.2 理論板數與迴流比之關係

針對 Scheme 1 及 Scheme 2，吾人先固定了進料量、進料組成、產物純度(99.5%)、質量分離劑使用之循環純度(99%)來進行分離程序最適化，並考慮各塔不同理論板數及迴流比之關係。基本上在分離條件固定下，所需迴流比與理論板數及進料板位置息息相關，而迴流比之大小則會影響能源成本；此外，板數的多寡及質量分離劑之循環量則會影響設備成本。吾人提出的 Scheme 1 及 Scheme 2 之 T1~T4 塔中，在最佳進料的條件下，模擬所得之理論板數對於迴流比之關係，可見表 5-29 至 5-32 與圖 5-15 至 5-18 中。

表 5-29 Scheme 1 之蒸餾塔 T1 理論板數對於與迴流比之關係

理論板數	最佳進料板	迴流比
25	10	6.1477
30	11	4.5341
31	11	4.3600
35	12	3.7842

表 5-30 Scheme 1 之蒸餾塔 T2 理論板數對於與迴流比之關係

理論板數	最佳進料板	迴流比
3	2	3.0835
4	3	0.8504
5	4	0.5706

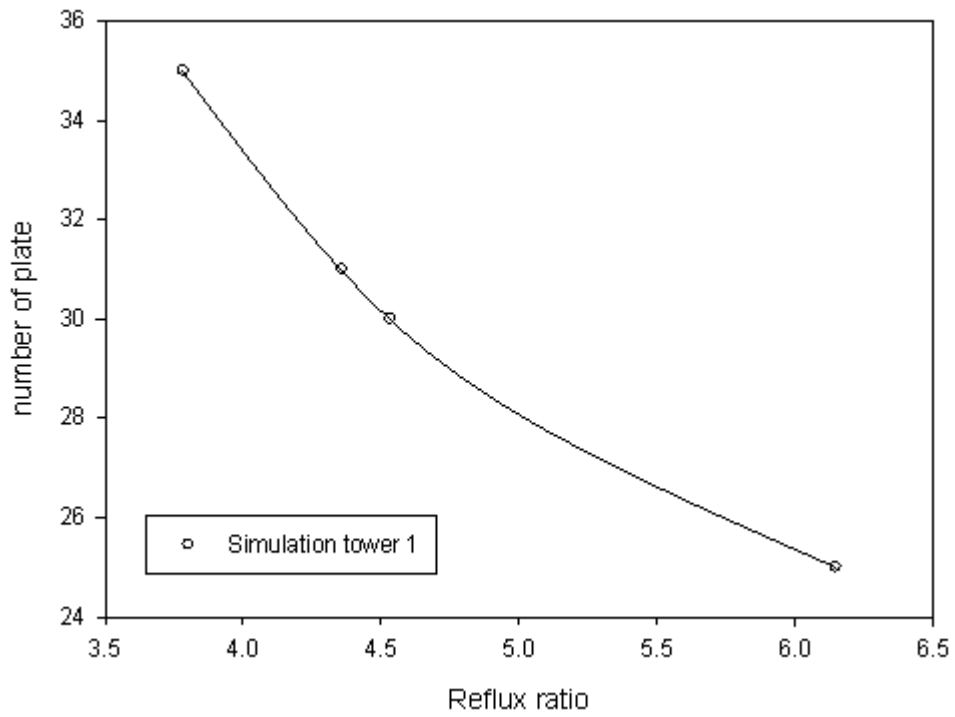


圖 5-15 蒸餾塔 T1 理論板數對於與迴流比之關係

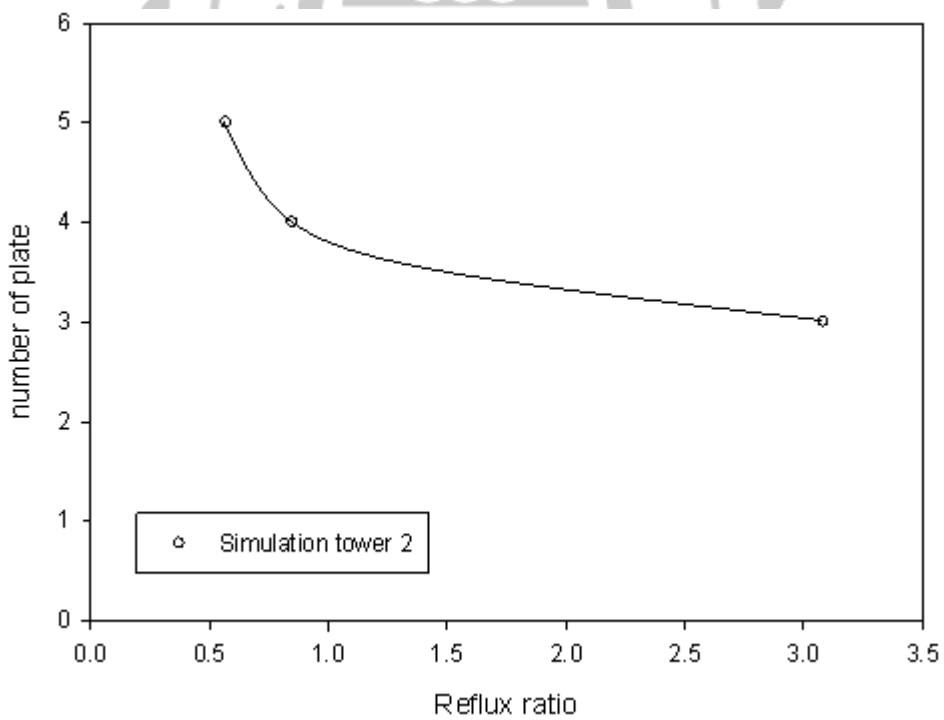


圖 5-16 蒸餾塔 T2 理論板數對於與迴流比之關係

表 5-31 Scheme 2 之蒸餾塔 T3 理論板數對於與迴流比之關係

理論板數	最佳進料板	迴流比
20	12	7.623
22	13	6.335
23	13	6.132
25	14	5.282

表 5-32 Scheme 2 之蒸餾塔 T4 理論板數對於與迴流比之關係

理論板數	最佳進料板	迴流比
7	4	1.1329
8	5	0.4006
9	6	0.2158

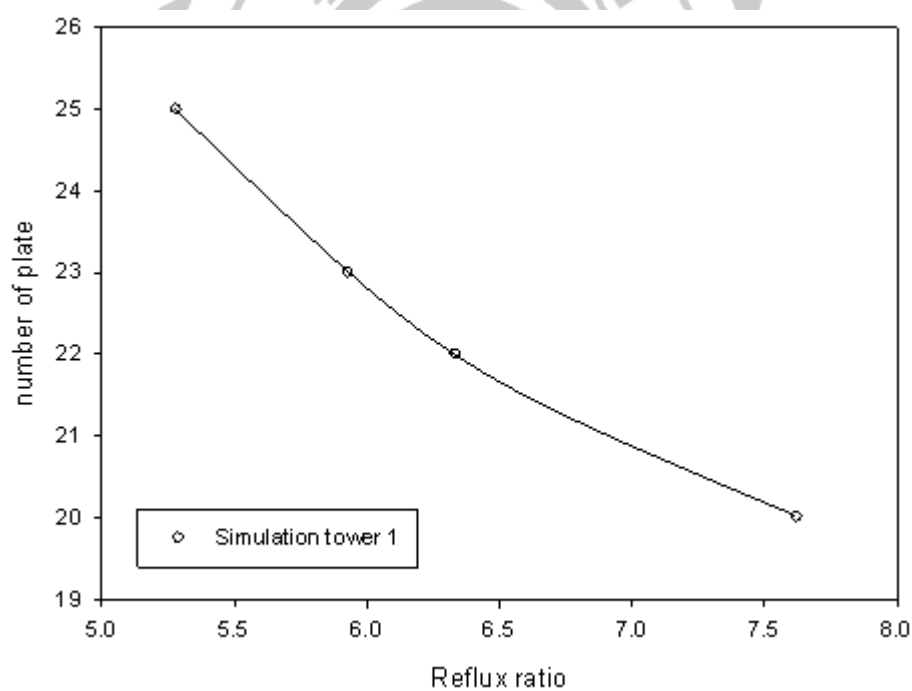


圖 5-17 蒸餾塔 T3 理論板數對於與迴流比之關係

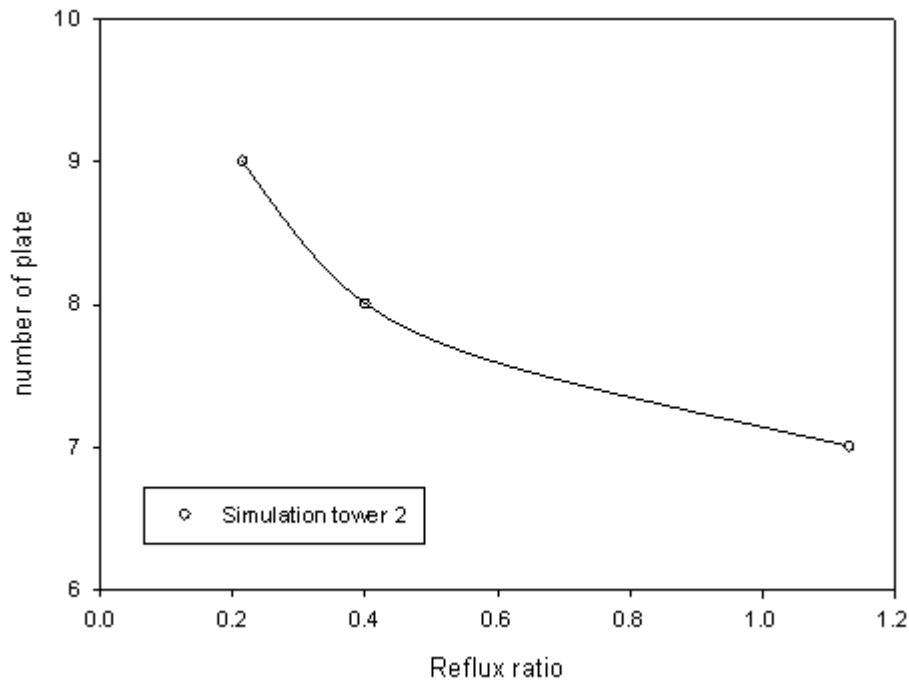


圖 5-18 蒸餾塔 T4 理論板數對於與迴流比之關係

有了這些理論板數與最小迴流比的關係，吾人可用來計算年度總成本 TAC(total annual cost)，而 TAC 包含了設備成本及能源成本，設備成本的大小與實際板數及熱交換器的面積有關，此外，能源成本則與迴流比相關，下一節吾人將詳細計算 Scheme 1、Scheme 2 及 Scheme 3 所需的設備及能源成本，找出最適化的蒸餾設計及質量分離劑之循環量。



## 5.5 年度總成本(total annual cost)

在本節中吾人將評估環己酮/酚/丙酮(Scheme 1)、環己酮/酚/1-乙基-3-甲基六氟磷酸(Scheme 2)及環己酮/酚/環丁砜(Scheme 3)製程之總年度成本(Total Annual Cost, TAC)，其計算公式如(5-23)式，其中假設每年操作時數為 8000 小時，而設備使用年限設有 3 年。

$$TAC = \text{annual energy cost (8000hr)} + \text{total capital cost}/3 \quad (5-23)$$

本節將比較 Scheme 1、Scheme 2 與 Scheme 3 之 TAC，來決定何者為最符合經濟效益的製程，所使用之經濟評估數據如表 5-33 所示，2011 年化工廠成本指數(Chemical Engineering Plant Cost Index, CEPCI)。

表 5-33 經濟評估參考之數據表

Item	
Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)	
Jan. to Dec. (2001)	394.3
Jan.(2011)	564.8
Energy Cost	
Cooling water cost (\$/kcal)	0.2
Middle Pressure Steam cost (\$/lbm)	6.767
High Pressure Steam cost (\$/lbm)	10.515

設備成本所需計算之單元如表 5-34 所示。主要考慮蒸餾塔、熱交換器之成本；熱交換器包含冷凝器(condenser)及再沸器(reboiler)。本研究利用 Turton et al. (2008)之軟體(CAPCOST)來進行設備費用的估算，設備成本計算之金額以美元為單位。以下將對各單元之成本進行探討。

表 5-34 設備成本所需計算之單元數

	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3
Tower	2	2	2
Heat exchanger			
Condenser	2	2	2
Reboiler	2	2	2

### 5.5.1 蒸餾塔之成本估算

蒸餾塔成本計算分為兩個部份，分別為塔殼及塔板費用。蒸餾塔為板式蒸餾塔，塔板類型設計為 valve tray，使用 Aspen plus 模擬 Scheme 1、Scheme 2 及 Scheme 3 三種流程，其模擬結果與設備規格如表 5-35 所示，板間距離為 0.6 公尺，在進行蒸餾塔模擬時，假設每板板效率為 100%，而在經濟評估費用時，將塔板每板之板效率設定為 0.6，所以在實際板數上有所變化，表示於表 5-35。

表 5-35 Aspen plus 模擬蒸餾塔之基本規格

Scheme 1	Column 1	Column 2
section starting stage	1	1
section ending stage	31	4
column diameter (m)	1.4818	0.3173
side weir height (m)	0.15	0.15
downcomer area / column area	0.10	0.10
side weir length (m)	0.7084	0.2437
ideal stages	31	4
actual stages	52	7
Scheme 2	Column 1	Column 2
section starting stage	1	1
section ending stage	22	8
column diameter (m)	1.4839	3.1353
side weir height (m)	0.15	0.15
downcomer area / column area	0.10	0.10
side weir length (m)	0.7094	2.0810
ideal stages	22	8
actual stages	37	13
Scheme 3	Column 1	Column 2
section starting stage	1	1
section ending stage	50	50
column diameter (m)	1.6052	3.2435
side weir height (m)	0.15	0.15
downcomer area / column area	0.10	0.10
side weir length (m)	0.7673	1.5505
ideal stages	50	50
actual stages	83	83

● 蒸餾塔設備成本分析：

計算塔高時，分別於塔頂及塔底各預留 2 倍及 3 倍之板間距；於第一板至最後一板間共有  $N-1$  個板間隔，並以 0.6 公尺作為每板間之板間距，塔高之計算式如(5-24)式表示。蒸餾塔外殼及塔板皆選用碳鋼 (carbon steel，簡稱 CS) 作為材料，並設計操作壓力於 1 atm 下，及設定塔之最大操作壓力為設計操作壓力之 1.2 倍，即為 1.2 atm。

$$H_T = (N+4) \times h \quad (5-24)$$

$H_T$ ：蒸餾塔之塔高(m)

$N$ ：板數

$h$ ：板間距離為 0.6 (m)

蒸餾塔體積計算式如(5-25)所示

$$V_T = \frac{\pi \times D_T^2 \times H_T}{4} \quad (5-25)$$

其中

$V_T$ ：蒸餾塔之體積 ( $\text{m}^3$ )

$D_T$ ：蒸餾塔之塔徑 (m)

設備購置費用如(5-26)式所示

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2 \quad (5-26)$$

其中

$C_p^o$  : 基本條件之購價 (Purchased cost of base condition)

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  : Constant, 如附錄 C

$A$  : 設備參數, 此為蒸餾塔體積

裸模組成本  $C_{BM}$  (Bare module cost) 計算式如(5-29)所示

$$C_{BM,1}^* = C_p^o F_{BM} \quad (5-27)$$

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P \quad (5-28)$$

其中

$B_1$ 、 $B_2$  : Constant, 如附錄 C

$F_{BM}$  : 裸模組成本因子 (Bare module cost factor), 包含壓力因子  $F_P$

(Pressure factor)、構造材質因子  $F_M$  (Material of construction factor),

$F_{BM}$  是由  $F_P$  及  $F_M$  找出的值。 $F_M$  : 材料參數, 材料為碳鋼, 因此

$F_M = 1$ ;  $F_P$  : 壓力參數, 操作於常壓下, 因此  $F_P = 1$

$$C_{BM,1} = C_{BM,1}^* \times \frac{CEP(201)}{CEP(200)} \quad (5-29)$$

$C_{BM}$  : 裸模組成本,  $C_{BM,1}$  為塔殼之設備成本

以上(5-24)至(5-29)式為蒸餾塔外殼之設備成本計算式(不包含塔板之設備成本)。

- 蒸餾塔之塔板進行設備成本分析：

設備購買費用計算式如(5-30)所示

$$\log C_p^o = K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2 \quad (5-30)$$

其中

$C_p^o$ ：基本條件之購價

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ ：Constant，如附錄 C

$A$ ：設備參數，此為蒸餾塔之截面積

裸模組成本計算式如(5-31)所示

$$C_{BM,2}^* = C_p^o N F_{BM} f_q \quad (5-31)$$

其中

$C_{BM,2}$ ：為塔板之設備成本

$N$ ：板數

$f_q$ ：板數參數，若板數大於 20 板時， $f_q = 1$ ；但若板數小於 20 板時，

$$\log f_q = 0.4771 + 0.08516 \log N - 0.3473(\log N)^2 \quad (5-32)$$

$$C_{BM,2} = C_{BM,2}^* \times \frac{CEPCI(2011)}{CEPCI(2001)} \quad (5-33)$$

以上(5-30)至(5-33)式為蒸餾塔塔板之設備成本計算式。

$$C_{TM} = F_{Lang} \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (5-34)$$

其中

$F_{Lang}$ ：Lang factor，Constant 為 1.18

$C_{TM}$ ：為蒸餾塔設備之總成本(包含外殼及塔板)

以上蒸餾塔之塔殼及塔板設備成本計算結果摘要於表 5-36 所示，分別為 Scheme 1、Scheme 2 及 Scheme3 蒸餾塔(外殼與塔板)之總成本。

表 5-36 蒸餾塔之設備成本(外殼與塔板)

Scheme	1	2	3
<b>Column 1</b>			
Tower MOC	CS	CS	CS
Tray type	valve	valve	valve
Tray MOC	CS	CS	CS
Tray spacing (m)	0.6	0.6	0.6
Column diameter (m)	1.4818	1.4839	1.6052
Column height (m)	33.6	24	52.2
$C_{TM}(\$)$	1,346,471	949,977	2,273,818
<b>Column 2</b>			
Tower MOC	CS	CS	CS
Tray type	valve	valve	valve
Tray MOC	CS	CS	CS
Tray spacing (m)	0.6	0.6	0.6
Column diameter (m)	0.3173	3.1353	3.2435
Column height (m)	6.6	10.2	52.2
$C_{TM}(\$)$	141,322	1,041,917	4792,142
Total column cost (\$)	1,487,793	1,991,894	7,065,960

MOC : Material of construction

CS : Carbon steel

## 5.5.2 熱交換器之成本估算

製程中熱交換器主要為冷凝器(condenser)及再沸器(reboiler)，在設計各類型熱交換器時，主要考慮重點為：

- 因探討的製程中蒸餾塔操作壓力在常壓下，且無酸鹼腐蝕性物質，故選擇碳鋼(Carbon steel)材質，另外，根據面積大小來挑選熱交換的類型，如附錄 D。
- 依照進行熱交換之冷熱物流之相狀態流體決定熱交換器的總熱傳係數  $U$  (overall heat-transfer coefficient)，其值採用工業上常用的經驗值進行設計。
- 設計熱交換器之冷熱物流之溫度差，則以對數平均溫度(log mean temperature difference, LMTD)決定，並且冷熱物流間之溫度差至少需為  $25^{\circ}\text{C}$  以上。

有了總熱傳係數及對數平均溫度差，及冷熱物流所需熱傳量  $Q$ ，即可利用(5-35)式來計算出熱交換器所需要之面積  $A$ ，並從此其計算出熱交換器的設備成本。



- 冷凝器(condenser)計算式：

$$A_{area} = \frac{Q}{U \times \Delta T_{LMTD} \times F} \quad (5-35)$$

其中

$A_{area}$ ：熱交換面積 ( $m^2$ )

$Q$ ：熱交換之熱傳量 (W)

$U$ ：總熱傳係數 ( $W/m^2 \cdot ^\circ C$ )

$F$ ：Correction factor，為一經驗值 0.9(甘嘉玲, 2010)

在總熱傳係數方面，製程流體被冷卻水冷凝過程中，包括了製程從露點冷凝至起泡點，及從泡點繼續冷卻成過冷液體兩部分，故吾人將前者定為  $U_1$ ，而將後者定為  $U_2$ ，其經驗值為  $U_1 = 851.7(W/m^2 \cdot ^\circ C)$  及  $U_2 = 283.9(W/m^2 \cdot ^\circ C)$ 。

$$\Delta T_{LMTD} = \frac{(T_{hi} - T_{co}) - (T_{ho} - T_{ci})}{\ln((T_{hi} - T_{co}) / (T_{ho} - T_{ci}))} \quad (5-36)$$

其中

$T_{hi}$ ：熱物流之進口溫度 ( $^\circ C$ )

$T_{ho}$ ：熱物流之出口溫度 ( $^\circ C$ )

$T_{ci}$ ：冷物流(即冷卻水)之進口溫度 ( $^\circ C$ )

$T_{co}$ ：冷物流(即冷卻水)之出口溫度 ( $^\circ C$ )

- 再沸器(reboiler)之計算式：

$$A = \frac{Q}{U \times \Delta T_{LMTD} \times F} \quad (5-37)$$

其中

$F$ ：Correction factor，為一經驗值 0.9

$T_{hi}$ ：蒸汽入口溫度(°C)

$T_{ho}$ ：蒸汽出口溫度 (°C)

$T_{ci}$ ：冷物流之進口溫度 (°C)

$T_{co}$ ：冷物流之出口溫度 (°C)

$\Delta T_{LMTD}$ ：如(5-36)式，熱物流為蒸氣

在再沸器中，製程流體被蒸氣加熱汽化過程中，包含了程序液體加熱至沸騰液體(起泡點)及從沸騰液體繼續加熱成汽液二相共存流體兩種形式，故吾人將前者定為  $U_1$ ，而將後者定為  $U_2$ ，其經驗值為  $U_1 = 851.7(W/m^2 \cdot ^\circ C)$  及  $U_2 = 1419.6(W/m^2 \cdot ^\circ C)$ 。

由以上方式可得熱交換器之面積，並以面積大小來決定熱交換器類型，如附錄 D 所示。本研究使用冷卻水作冷凝器的冷媒，而假設冷卻水的入出口溫度變化設計為 30°C 至 50°C 間，選用的中壓蒸汽溫度為 205 °C，高壓蒸器汽溫度為 360 °C，同時冷凝器及再沸器的總熱傳係數依經驗值來設計，其各熱交換器之設備參數結果見於表 5-37 及表 5-38；而熱交換器之類型及其規格則摘要於表 5-39。

表 5-37 冷凝器之設備參數

Scheme	1	2	3
Column 1			
$\Delta T_{LMTD,1}$ (°C)	74.321	129.780	108.041
$\Delta T_{LMTD,2}$ (°C)	37.287	64.380	57.312
$Q_1$ (kW)	-1663.9	-1597.9	-2230.8
$Q_2$ (kW)	-224.5	-737.4	-1478.5
F	0.9	0.9	0.9
$U_1$ (W/m <sup>2</sup> °C)	851.7	851.7	851.7
$U_2$ (W/m <sup>2</sup> °C)	283.9	283.9	283.9
$A_1$ (m <sup>2</sup> )	28.679	19.570	25.548
$A_2$ (m <sup>2</sup> )	25.926	50.158	89.874
Column 2			
$\Delta T_{LMTD,1}$ (°C)	10.833	134.290	155.109
$\Delta T_{LMTD,2}$ (°C)	17.259	65.757	71.951
$Q_1$ (kW)	-46.7	-1100.2	-13916.5
$Q_2$ (kW)	-0.13	-109.1	-9056
F	0.9	0.9	0.9
$U_1$ (W/m <sup>2</sup> °C)	851.7	851.7	851.7
$U_2$ (W/m <sup>2</sup> °C)	283.9	283.9	283.9
$A_1$ (m <sup>2</sup> )	5.625	10.686	131.250
$A_2$ (m <sup>2</sup> )	0.029	6.493	492.571

表 5-38 再沸器之設備參數

Scheme	1	2	3
<b>Column 1</b>			
$\Delta T_1(^{\circ}\text{C})$	26.34	22.86	154.92
$\Delta T_2(^{\circ}\text{C})$	23.59	22.67	151.72
$Q_1(\text{kW})$	0.4114	0.414	0.372
$Q_2(\text{kW})$	2544.3	2548.7	4201.5
F	0.9	0.9	0.9
$U_1(\text{W}/\text{m}^2\text{C})$	851.7	851.7	851.7
$U_2(\text{W}/\text{m}^2\text{C})$	1419.6	1419.6	1419.6
$A_1(\text{m}^2)$	0.024	0.024	0.003
$A_2(\text{m}^2)$	88.785	87.979	21.753
<b>Column 2</b>			
$\Delta T_1(^{\circ}\text{C})$	70.36	156.12	45.31
$\Delta T_2(^{\circ}\text{C})$	51.49	26.82	45.29
$Q_1(\text{kW})$	0.048	0.128	1.592
$Q_2(\text{kW})$	126.96	1207.8	15949.2
F	0.9	0.9	0.9
$U_1(\text{W}/\text{m}^2\text{C})$	851.7	851.7	851.7
$U_2(\text{W}/\text{m}^2\text{C})$	1419.6	1419.6	1419.6
$A_1(\text{m}^2)$	0.001	0.001	23.634
$A_2(\text{m}^2)$	1.930	35.248	275.636

表 5-39 各熱交換器之類型及其規格與成本

Scheme 1		Exchanger Type	MOC	Cost (\$)
Column 1	Condenser 1	Fixed tube sheet	CS / CS	77,600
	Reboiler 1	Multiple pipe	CS / CS	89,756
Column 2	Condenser 2	Fixed tube sheet	CS / CS	13,262
	Reboiler 2	Multiple pipe	CS / CS	10,408
Scheme 2		Exchanger Type	MOC	Cost (\$)
Column 1	Condenser 1	Fixed tube sheet	CS / CS	83,139
	Reboiler 1	Fixed tube sheet	CS / CS	89,483
Column 2	Condenser 2	Fixed tube sheet	CS / CS	62,990
	Reboiler 2	Fixed tube sheet	CS / CS	70,054
Scheme 3		Exchanger Type	MOC	Cost (\$)
Column 1	Condenser 1	Fixed tube sheet	CS / CS	98,439
	Reboiler 1	Fixed tube sheet	CS / CS	64,590
Column 2	Condenser 2	Fixed tube sheet	CS / CS	225,285
	Reboiler 2	Fixed tube sheet	CS / CS	149,499

MOC : material of construction (inside tube/outside tube)

CS : Carbon steel

### 5.5.3 能源成本之計算

能源成本之計算方面，主要考慮循環冷卻水、水蒸氣。冷卻水之用量由冷凝器的設計中可得到，而冷卻水費用為 1.6 (\$/GJ)。而水蒸氣使用量可由模擬結果的熱負荷與水蒸氣潛熱求得，Scheme 1 及 Scheme 2 採用了中壓蒸氣，然而蒸氣費用為 \$6.767/1,000lbm(LP steam); Scheme 3 則採用了高壓蒸氣，其蒸氣費用為 \$10.515 /1,000lbm (HP steam)。表 5-40 為 Scheme 1、Scheme 2 及 Scheme 3 各塔之冷凝器、再沸器分別

耗能，經比較後，Scheme 1 耗能較其它分離程序 Scheme 2&3 少。表

5-41 為各塔之冷凝器及再沸器所需冷凝水及蒸氣之花費，可得知

Scheme 1 在能源花費上明顯低於 Scheme 2 及 Scheme 3 少。

表 5-40 分離程序之耗能比較

	Scheme 1		Scheme 2		Scheme 3	
	Condenser (kW)	Reboiler (kW)	Condenser (kW)	Reboiler (kW)	Condenser (kW)	Reboiler (kW)
Column 1	1858.3	2544.7	2335.2	2549.1	3709.3	4201.9
Column 2	46.8	127	1209.3	1208	22972	15950.8
Total energy (kW)	1905.1	2671.7	3544.5	3757.1	26681.3	20152.7

表 5-41 所需冷凝水及中壓蒸氣或高壓蒸氣之花費表

	Scheme 1		Scheme 2		Scheme 3	
	Cooling water (\$)	Pressure steam (\$)	Cooling water (\$)	Pressure steam (\$)	Cooling water (\$)	Pressure steam (\$)
Column 1	85,234	569,313	107,108	570,297	170,133	1,460,740
Column 2	2,147	28,413	55,467	419,947	1,053,649	6,598,756
Annual energy cost (\$)	685,107		1,149,819		9,283,278	

#### 5.5.4 分離系統之最佳化

本節將討論 Scheme 1 及 Scheme 2 中所用之迴流比及溶劑循環量對分離系統年度總成本之影響。首先吾人先固定進料量、進料組成、產物(環己酮與酚)純度及質量分離劑循環量來進行模擬。表 5-42 至 5-45 及圖 5-19 至 5-22 顯示了 Scheme 1 及 Scheme 2 中蒸餾塔 T1 至 T4 中，分離劑循環量分別固定在 178.74 kg/hr 與 128.74 kg/hr 之下，蒸餾迴流比對於年度總成本之關係。

吾人同時進一步探討了不同分離劑循環量對年度總成本之影響，來達到整體系統最適化之目的。在表 5-46 及 5-47 及圖 5-23 及 5-24 中，顯示了 Scheme 1 及 Scheme 2 使用不同質量分離劑之循環量對於年度總成本之關係。

最後，在表中 5-42 至 5-45 中，可發現在固定質量分離劑循環量以及相同規格之產物純度下，迴流比與能源成本呈現正相關，而與設備成本則呈現負相關。在權衡設備成本與能源成本之後，可得到各塔對應最小年度總成本之最佳迴流比，如 Scheme 1 中，T1 塔之最佳迴流比為 4.36，而 T2 塔則為 0.85；同樣在 Scheme 2 中，T3 塔之最佳迴流比為 7.28，而 T4 塔則為 0.22。

此外隨著分離劑循環量增加，雖然可使用較少板數即可達成分離目標，節省了設備成本，但因分離劑迴流過高消耗過多的能源，故權衡

兩者存在了一個最適化循環量。Scheme 1 及 Scheme 2 之最佳分離劑循環量由表 5-46 與 5-47 中可得知，分別為 178.74 kg/hr(丙酮)與 128.74 kg/hr(1-乙基-3-甲基六氟磷酸)，該循環量即對應有最小年度總成本。





表 5-42 Scheme 1 蒸餾塔 T1 中迴流比對於年度總成本之關係  
(丙酮循環量為 178.74 kg/hr)

迴流比	實際板數	年度設備成本	能源成本	年度總成本
6.15	42	463,185	824,760	1,562,865
4.53	50	501,370	686,255	1,187,625
4.36	52	510,413	654,552	1,164,965
3.78	58	544,234	627,247	1,171,481

表 5-43 Scheme 1 蒸餾塔 T2 中迴流比對於年度總成本之關係  
(丙酮循環量為 178.74 kg/hr)

迴流比	實際板數	年度設備成本	能源成本	年度總成本
3.08	5	53,678	48,015	101,693
0.85	7	55,147	30,564	85,711
0.57	9	59,725	28,275	88,000

表 5-44 Scheme 2 蒸餾塔 T3 中迴流比對於年度總成本之關係  
(1-乙基-3-甲基六氟磷酸循環量為 128.74 kg/hr)

迴流比	實際板數	年度設備成本	能源成本	年度總成本
8.52	33	361,332	726,743	1,088,075
7.28	37	377,532	673,414	1,050,946
6.85	38	385,182	668,032	1,053,214
6.24	42	410,620	648,927	1,059,547

表 5-45 Scheme 2 蒸餾塔 T4 中迴流比對於年度總成本之關係  
(1-乙基-3-甲基六氟磷酸循環量為 128.74 kg/hr)

迴流比	實際板數	年度設備成本	能源成本	年度總成本
0.27	12	361,533	327,792	689,325
0.22	13	362,298	307,719	672,017
0.19	15	373,726	300,670	674,396

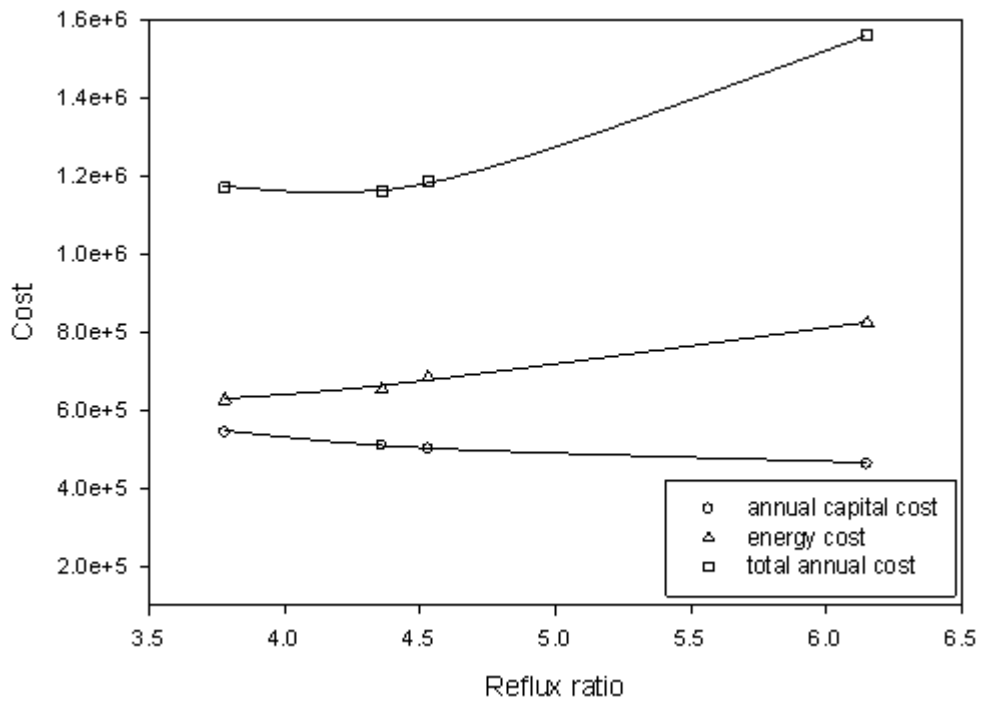


圖 5-19 Scheme 1 蒸餾塔 T1 之迴流比與各項成本之關係

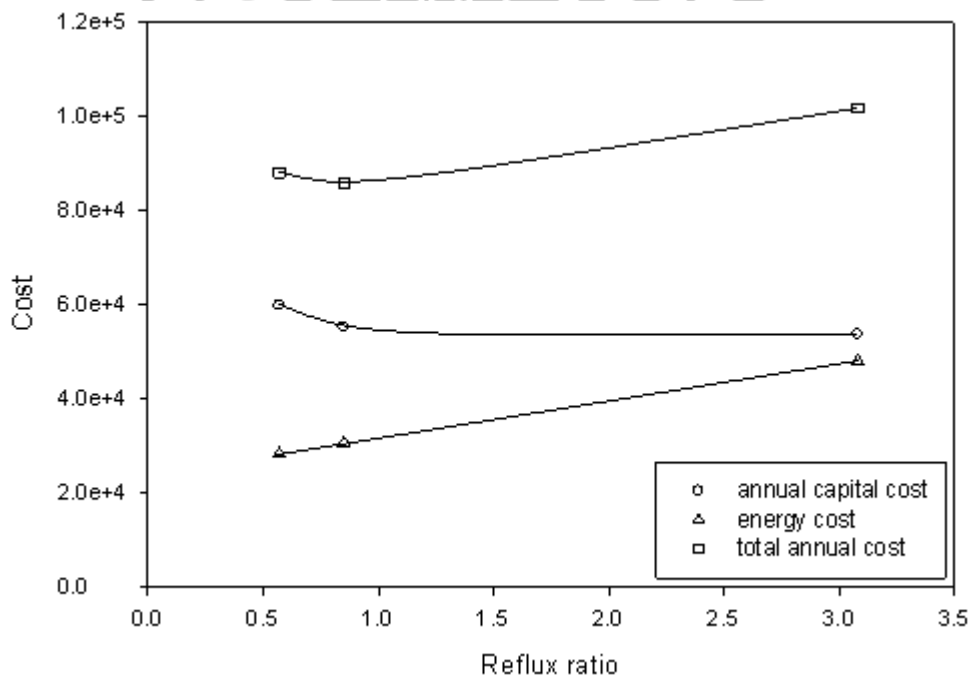


圖 5-20 Scheme 1 蒸餾塔 T2 之迴流比與各項成本之關係

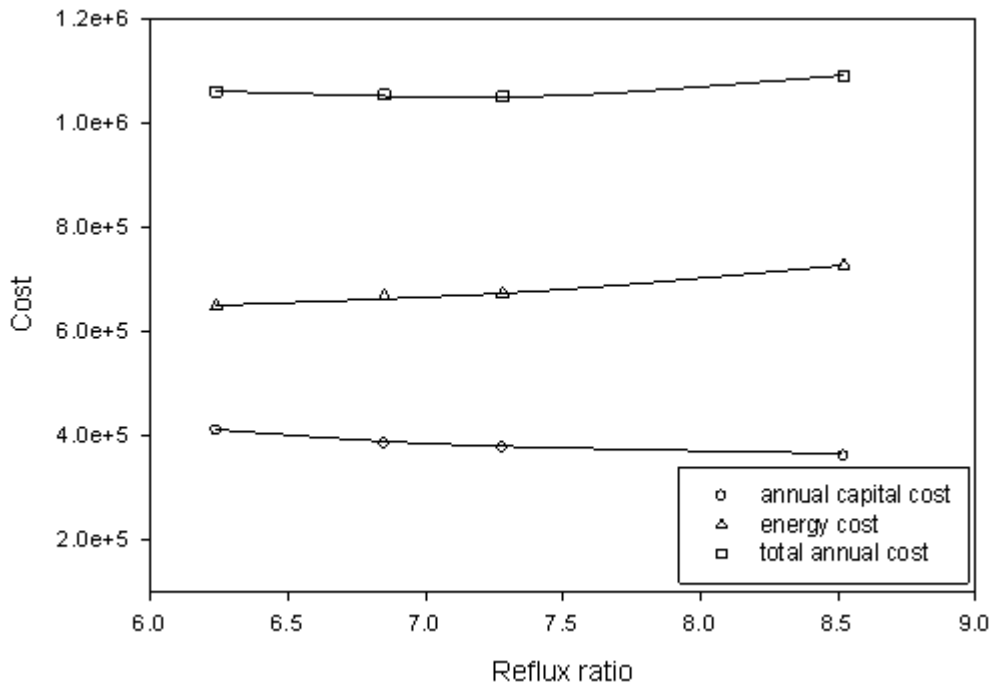


圖 5-21 Scheme 2 蒸餾塔 T3 之板數與各項成本之關係

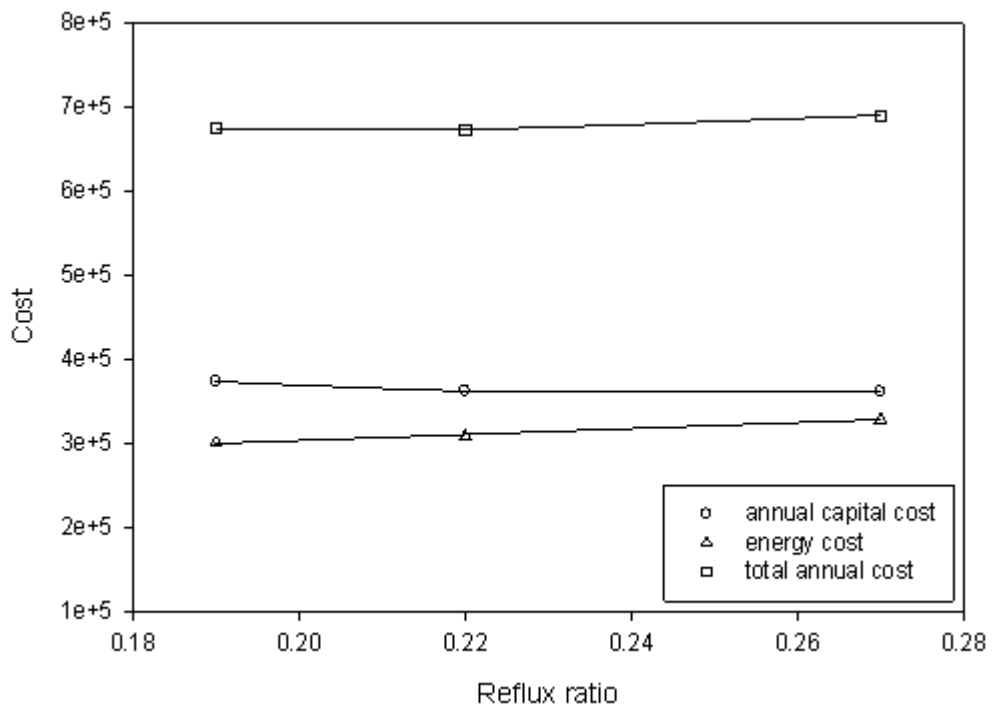


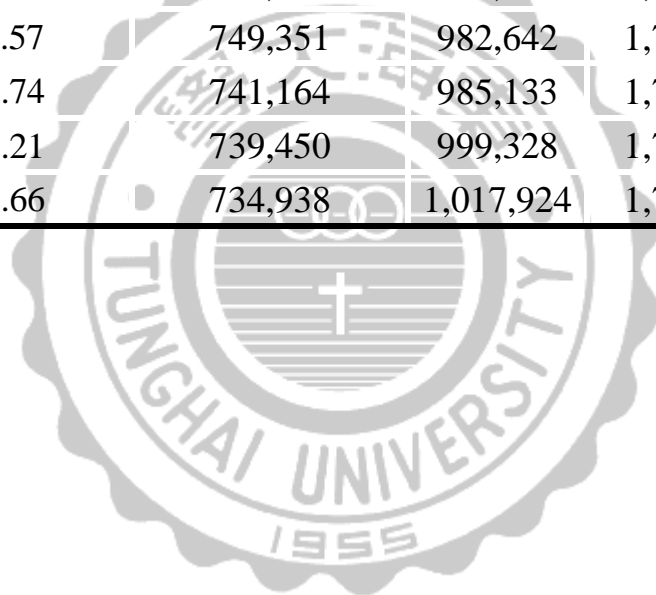
圖 5-22 Scheme 2 蒸餾塔 T4 之板數與各項成本之關係

表 5-46 Scheme 1 之質量分離劑循環量對於年度總成本之關係

循環量(kg/hr)	年度設備成本	能源成本	年度總成本
52.23	608,615	662,814	1,271,429
101.50	586,421	679,521	1,265,942
178.74	555,560	695,107	1,250,667
205.83	546,661	716,634	1,263,295
288.55	543,465	728,047	1,271,512

表 5-47 Scheme 2 之質量分離劑循環量對於年度總成本之關係

循環量(kg/hr)	年度設備成本	能源成本	年度總成本
92.72	759,983	978,962	1,738,945
110.57	749,351	982,642	1,731,993
128.74	741,164	985,133	1,726,297
149.21	739,450	999,328	1,738,778
168.66	734,938	1,017,924	1,752,862



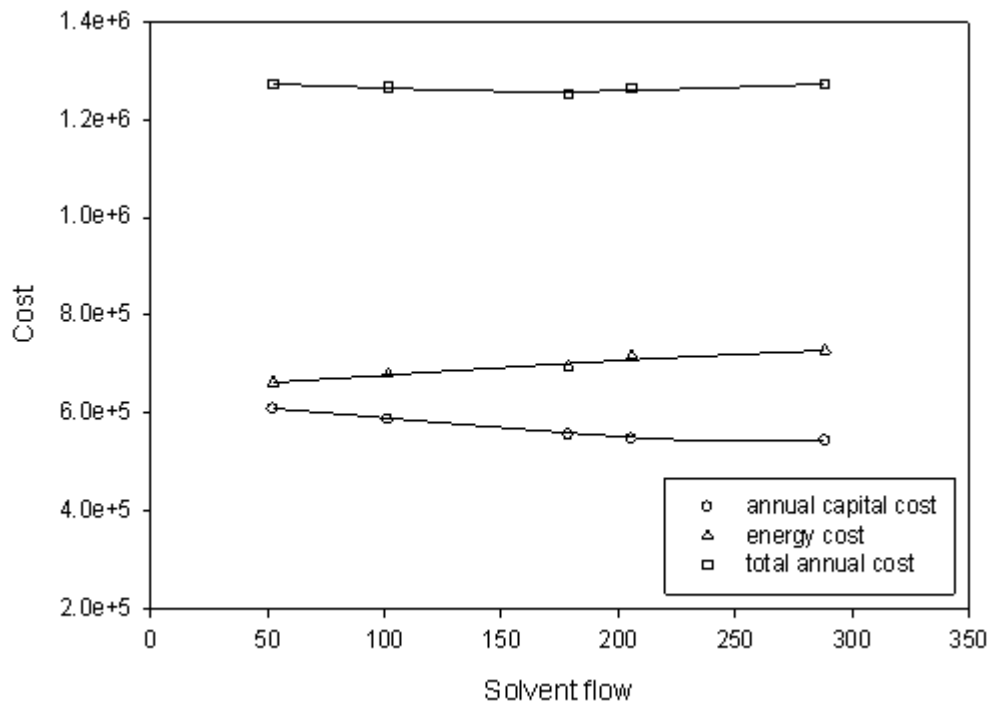


圖 5-23 Scheme 1 質量分離劑循環量與各項成本之關係

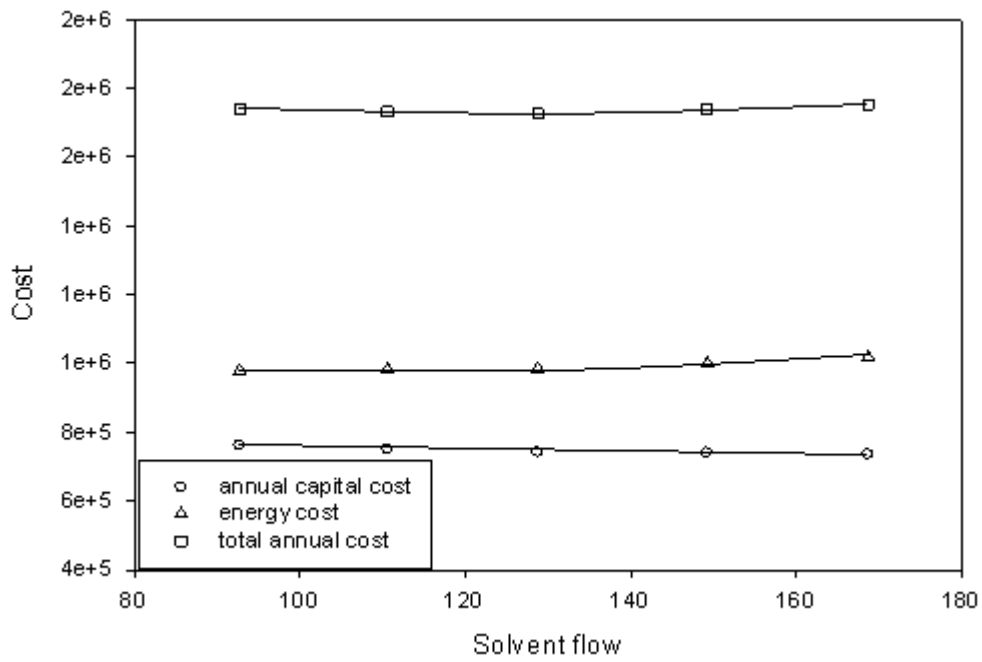


圖 5-24 Scheme 2 質量分離劑循環量與各項成本之關係

### 5.5.5 整體經濟評估

在相同進料量、進料組成及產物純度規格條件下，吾人可用 (5-23) 式計算 TAC 來進行三種分離系統(Scheme 1~3)之經濟評估，將操作時間設定為 8000 小時，結果見於表 5-48，該表顯示出 Scheme 1 在設備及能源成本上比 Scheme 2 及 Scheme 3 減少許多，且 Scheme 1 在設備成本方面比 Scheme 2 節省約 23.6%；而比 Scheme 3 節省約 77.9%；在能源成本上，Scheme 1 所耗能源約 Scheme 2 的 69.5%，而約為 Scheme 3 的 7.4%。此外，Scheme 1 較 Scheme 2 及 Scheme 3 於總年度成本花費上分別減少了 27.5% 及 89.4%，由此可知環己酮/酚之二元成分系統添加丙酮後效果為最佳，而添加 1-乙基-3-甲基六氟磷酸雖然比環丁砜效果來得佳，但 TAC 還是來的高一些。

表 5-48 總年度成本表

	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3
Total capital cost (\$)	565,560	739,830	2,558,470
Annual energy cost (\$)	685,107	985,133	9,283,278
TAC (\$/year)	1,250,786	1,724,963	11,841,749

## 第六章 結論與建議

1. 針對於環己酮(1)與酚(2)之二元成分系統具有共沸物，在本研究中以實驗方式取得其相平衡數據，吾人以 UNIQUAC 模式及 NRTL 模式來迴歸後，找出共沸溫度及組成，其與文獻值大致吻合，並發現 Aspen Plus 內建 NRTL 模式所提供之共沸溫度及共沸組成與實驗值有偏差。
2. 在質量分離劑篩選之始，如無環己酮/MSA 或酚/MSA 汽液相平衡數據之情況，吾人可利用 modified UNIFAC(Dortmund)模式來計算無限稀釋活性係數，並進一步求得選擇率 $(S_{12}^{\infty})_{\text{solvent}}$ ；反之，若 Aspen Plus 內有上述二元系統交互作用參數時，吾人使用 NRTL 模式來估算無限稀釋活性係數，並且獲得選擇率，最後篩選出三種高選擇率之有機溶劑作為質量分離劑。
3. 吾人在環己酮/酚二元成分共沸組成下，添加十二種固定比例之質量分離劑(三種前述高選擇率及五種文獻所述之有機溶劑、兩種鹽類、兩種離子液體)後，利用汽液相平衡裝置來量測其相對揮發度 $\alpha_{12}''(\text{solvent free})$ ，並與頂空取樣法所得之 $(S_{12}^{\infty})_{\text{solvent}}$ 值作一比較，發現兩者大小排序大致相仿，只有 3 個成分順序有些許差異，但不影響最佳質量分離劑之篩選結果。
4. 在質量分離劑挑選的結果中，最佳的有機溶劑為丙酮，而最佳離

子液體為 1-乙基-3-甲基六氟磷酸[EMIM][PF<sub>6</sub>]，唯獨鹽類其選擇率( $S_{12}^{\infty}$ )<sub>solvent</sub>及相對揮發度 $\alpha_{12}''$ 皆低，並無法在最佳質量分離劑之列。

5. 吾人經實驗篩選後挑出最佳之兩種質量分離劑-[EMIM][PF<sub>6</sub>]與丙酮後，其可成功打破環己酮/酚之共沸現象。由實驗取得之相平衡數據經 NRTL 模式迴歸後，進行了製程模擬與最佳化，並同時比較了以環丁砜作為分離劑之萃取蒸餾程序，並進行不同分離程序之經濟評估。
6. 經濟評估顯示，Scheme 1 相較於 Scheme 2 & 3 具有最低的年度總成本，即以丙酮作為分離劑具最佳之經濟效益，Scheme 2 的成本雖較 Scheme 3 低不少，但比起 Scheme 1 仍高出 25.8%，故離子液體[EMIM][PF<sub>6</sub>]並非最佳質量分離劑。
7. 離子液體雖然本研究探討中並非最佳質量分離劑，但由於具低揮發性、對環境友善及對人體並無危害之優點，故被稱為綠色溶劑，在萃取蒸餾應用上有其價值，並可應用在更多的近沸物及共沸物分離方面上。



## 參考文獻

Alessi P., M. Fermeglia, I. Kikic, "Significance of dilute regions," Fluid Phase Equilibria, 1991, 70, 239-250.

Castells, C.B., I.E. David, and P.W. Carr, "Headspace gas chromatographic measurements of limiting activity coefficients of eleven alkanes in organic solvents at 25°C," J. Chem. Eng. Data, 2000, 45, 369.

Christopher, J., C. Schertler, W. L. Staudenbauer, E. Blass, "Selection of Organic Solvents for In Situ Extraction of Fermentation Products from Clostridium Thermohydrosulfuricum Cultures," Biotechnology Techniques, 1989, 5, 315-320.

Dimian, A.C. and C.S. Bildea, "Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies," Wely, 2008, 129-172.

Dohnal V. and I. Horakova, "A new variant of the Rayleigh distillation method for the determination of limiting activity coefficients," Fluid Phase Equilibria, 1991, 68, 173-185.

Doker, M. and J. Gmehling, "Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids," Fluid Phase Equilibria, 2005, 227, 255-266.

Earle, M. J. and K R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future," Pure Appl. Chem., 2000, 72, 1391-1398.

Eckert, C.A., D.H. Ziger, K.P. Johnston, T.K. Ellison, "Infinite dilution activity coefficient measurements by inert gas stripping method," Fluid Phase Equilibria, 1983, 14, 167-175.

Fredenslund, A., R. Jones, J. M. Prausnitz, "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures," AIChE Journal, 1975, 21, 1086-1099.

Fujita, S.I., "Hydrogenation of phenol with supported Rh catalysts in the presence of compressed CO<sub>2</sub> : Its effects on reaction rate, product selectivity and catalyst life," *Journal of Supercritical Fluids*, 2010, 54, 190-201.

Gautreaux ,M.F. and J.Coates, "Activity coefficients at infinite dilution,"*Anal. Chem.*, 1955, 1, 496-500.

Ge, Y. , Zhang L. , X.Yuan, W. Geng, J. Ji, "Selection of ionic liquids as entrainers for separation of (water + ethanol) ," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 4012, 48-1252.

Gomis , V., A. Font, R. Pedraza, M.D. Saquete, " Isobaric vapor–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium data for the water–ethanol–hexane system," *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 259, 66-70.

Hagiwara, R. and Y.Ito , "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions," *Journal of Fluorine Chemistry*, 2000, 105, 221-227.

Haimi ,P., U.K. Petri, J.P. Pokki, A. Juhani , K. I. Keskinen, "Infinite dilution activity coefficient measurements by inert gas stripping method," *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 243, 126-132.

Hildebrand, J. H. and R. L.Scott R. L., "Regular Solutions," Prentice-Hall Inc Englewood Cliffs, 1962, 1,166-168.

Huddleston , J.G. and R. D. Rogers," Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction," *The Royal Society of Chemistry*, 1998, 1765-1766.

Hudson, P.S.,Bartlesville,Okla, "Process for production of phenol and cyclohexanone, " *United States Patent*, 1977.

Inoue, G., Y. Iwai , M. Yasutake, K. Honda, Y.Arai, "Measurement of infinite dilution activity coefficients of *n*-alkanes in 4-methyl-*n*-butylpyridinium tetrafluoroborate using gas–liquid chromatography,"*Fluid Phase Equilibria*, 2007, 151, 17-23.

Jongmans, M.T.G., B. Schuur, A. B.D. Haan, "Ionic Liquid Screening for Ethylbenzene/Styrene Separation by Extractive Distillation," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011.

Kannan, D.C. , J.L. Duda, R.P. Danner, "Application of UNIFAC–vdW–FV model to water–PEO systems," *Fluid Phase Equilibria*, 237, 86-88.

Kossack , S., K. Kraemer, R. Gani, W. Marquardt, "A systematic synthesis framework for extractive distillation processes," *Chemical Engineering Research and Design*, 2008, 86, 781-792.

Landau, I., A. J. Belfer, D. C. Locke, "Measurement of limiting activity coefficients using non-steady-state gas chromatography ," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1991, 30,1900–1906.

Lei, Z.,H. Wang, R.Zhou, Z. Duan, "Solvent improvement for separating C4 with ACN", *Computers and Chemical Engineering*, 2002, 26, 1213-1221.

Lei, Z.,W. Arlt,P. Wassercheid, "Separation of 1-hexene and n-hexane with ionic liquids," 2006, 241, 290-299.

Liaw, H.J., V. Gerbaud, Y.H. Li, "Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods," *Fluid Phase Equilibria*, 2011, 300, 70-82.



Linnhoff, B., D.W. Ownsend, D. Oand, G.F. Hewitt, B. Thomas, A.R. Guy, R.H. Marsland, "User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy," *The Institution of Chemical Engineers*, 2nd edn, 1994.

Liu, H., J. Tao, B. Han, S. Liang, Y. Zhou, "Selective Phenol Hydrogenation to Cyclohexanone Over a Dual Supported Pd–Lewis Acid Catalyst," *Science magazine*, 2009, 326 ,1250-1252.

Murtha, T.P. , "Separation of phenol-, cyclohexanone-, and cyclohexylbenzene-containing mixtures employing a trisubstituted phosphate," *United States Patent*, 1978.

Nebig, S., B. Rainer, G. Jürgen, "Measurement of vapor–liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and  $\gamma^\infty$  using modified UNIFAC (Dortmund) ," 2007, 258, 168-178.

Orge ,B. , G. Marino, M. Iglesias, J. Tojo, "Changes in refractive indices of ternary mixtures containing benzene, cyclohexane, 1-pentanol, and anisole at  $T=298.15$  K," The Journal of Chemical Thermodynamics, 2001, 33, 555-564.

Osteryoung, R. A., H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller , "An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt," Colorado State Univ Fort Collins Dept of Chemistry, 1975.

Renon, H., "Models for excess properties of electrolyte solutions: molecular bases and classification, needs and trends for new developments, Fluid Phase Equilibria," 1996, 116, 217-224.

Seiler, M., J. Rolker , L.V. Mokrushina , H. Kautz ,H. Frey, W.Arlt , "Vapor–liquid equilibria in dendrimer and hyperbranched polymer solutions: experimental data and modeling using UNIFAC-FV," Fluid Phase Equilibria, 2004, 221, 83-96.

Silva, L.M.C.,S. Mattedi, R. G. Olmos, M. Iglesias, "Azeotropic behaviour of (benzene + cyclohexane + chlorobenzene) ternary mixture using chlorobenzene as entrainer at 101.3 kPa," The Journal of Chemical Thermodynamics, 2006, 38, 1725-1736.

Srinivas, S.T. , L.J. Lakshmi, P. K. Rao , "Selectivity dependence on the alloying element of carbon supported Pt-alloy catalysts in the hydrogenation of phenol," Indian Institute of Chemical Technology, 1994, 110, 167-172.

Weidlich,U., G. Juergen, "A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ ," Ind. Eng. Chem. Res., 1987, 26, 1372–1381.

Wilkes, J. S. and M.J. Zaworotko , "Carbon-13 NMR and viscosity studies of ionic structure in 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride-aluminum chloride molten salts ," J. Chem Soc. Chem. Commun., 1992, 13, 965-967.

Zhang, J.,Hu A. ,Wang Y.,Xiao X.,Guo J. and Luo X.,"The Separation of Catechol from Carbofuran Phenol by Extractive Distillation," Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, 17, 42-46.

Zhang, L., J. Han, D. Deng, J. Ji,"Selection of ionic liquids as entrainers for separation of water and 2-propanol",Fluid Phase Equilibria, 2007, 255, 179-185.

Zhong, C. , Y. Sato, H. Masuoka, X. Chen," Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid equilibria of polymer solutions," Fluid Phase Equilibria, 2006, 123, 97-106.

甘嘉玲,"生質丁醇純化之製程設計",私立東海大學,化學工程研究所,碩士論文,2010。

朱尉男,"丙烯酸水溶液系統汽液相平衡之鹽效應",私立長庚大學,化學工程研究所,碩士論文,1998。

陳正翰,"四成分反應系統之相平衡探討:乳酸-正丁酯-水-乳酸正丁酯",私立東海大學,化學工程研究所,碩士論文,2010。

陳泊余,"離子液體的發展及其在電化學與其它領域的應用—獨特的溶劑系統",The Chinese Chem. Soc., 2006, 64, 235-258.

曾義興,"以頂空取樣為基礎之汽液相平衡量測",私立東海大學,化學工程研究所,碩士論文,2007。

黃玟憲, "無限稀釋活性係數之應用研究", 私立長庚大學, 化學工程研究所, 碩士論文, 2003。



## 附錄 A 物質之基本性質與參數

### A.1 物質之物性

在計算無限稀釋活性係數，與迴歸有限端汽液相平衡數據過程中，需要實驗物質之一些物性，如蒸氣壓或臨界性質等，在此將其整理列出。

#### A.1.1 基本物性

表 A-1 為文獻中(Poling et al., 2001)大部份物質的沸點( $T_b$ )、臨界溫度( $T_c$ )、臨界壓力( $P_c$ )、臨界體積( $V_c$ )、偏心因子( $\omega$ )。

表 A-1 各物質之物性

	$T_b(K)$	$T_c(K)$	$P_c(bar)$	$V_c(cm^3/mol)$	$\omega$
環己酮	428.58	653	40	311	0.299
酚	454.99	694.25	61.3	229	0.443
丙酮	329.44	508.2	47.01	209	0.307
1-乙基-3-甲基六氟磷酸	715.38	1017.9	20.51	513	0.825
環丁砜	560.45	853	50.3	300	0.382

其中 1-乙基-3-甲基六氟磷酸[EMIM][PF<sub>6</sub>]的臨界性質在文獻中查不到，所以採用估計方法求得。最早能成功估計出臨界性質的方法，是由 Lydersen(1955) 提出的官能基貢獻法(group contribution method)，如 Joback (1984, 1987)、Constantiou and Gani (1994)、Wilson and Jasperson (1996)、Marrero and Pardillo (1999)等方法，都能預測出臨界

性質，而吾人所用之方法為 Joback's group method，估算方法如下：

首先計算出物質所擁有之各官能基的數目，將表 A-2 中各官能基的  $tck$ 、 $pck$ 、 $vck$  數值代入(A-1)、(A-2)和(A-3)式，即可算出臨界溫度、臨界壓力以及臨界體積。

$$T_c = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \left\{ \sum_k N_k (tck) \right\} - \left\{ \sum_k N_k (tck) \right\}^2 \right]^{-1} \quad (\text{A-1})$$

$$P_c = \left[ 0.113 + 0.0032 N_{atoms} - \sum_k N_k (pck) \right]^{-2} \quad (\text{A-2})$$

$$V_c = 17.5 + \sum_k N_k (vck) \quad (\text{A-3})$$

其中  $N_k$  為官能基  $k$  之數目， $N_{atoms}$  為總原子數目。

表 A-2 [EMIM][PF<sub>6</sub>]個官能基之 Joback 數值

Group	$tck(K)$	$pck(bar)$	$vck(cm^3 mol^{-1})$
-CH <sub>3</sub> (3)	0.0141	-0.0012	65
-CH <sub>2</sub> (1)	0.0189	0	56
=CH<(3)	0.0082	0.011	41
>N-(1)	0.0169	0.0074	9
-N=(1)	0.0085	0.0076	34
-F(6)	0.0111	-0.0057	27

而偏心因子( $\omega$ )則利用 Ambrose and Walton (1989)提出之方法計算，如下：

$$\omega = - \frac{\ln(P_c/1.01325) + f^{(0)}}{f^{(1)}} \quad (\text{A-4})$$

$$f^{(0)} = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_{br}} \quad (\text{A-5})$$



$$f^{(1)} = \frac{-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_{br}} \quad (\text{A-6})$$

其中  $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$  (A-7)

$$\tau = 1 - T_{br} \quad (\text{A-8})$$

### A.1.2 物質 Antoine 參數

本實驗所得之 1-乙基-3-甲基六氟磷酸[EMIM][PF<sub>6</sub>]蒸氣壓數據 (列於 A-3)，以 Antoine Equation (A-9)式進行迴歸，得 A~G 七個參數列於表 A-4 中，本研究使用之其他物質，如環己酮、酚、丙酮、環丁砜等的 Antoine 參數則整理在表 A-5 之內。

Antoine Equation :

$$\ln P(kPa) = A - \frac{B}{T(K) + C} + D * T(K) + E * \ln T(K) + F * T(K)^G \quad (\text{A-9})$$

### A.2 純成分維里係數估算

純成分維里係數可以使用文獻中的方法進行估算，如 Tsonopoulo (1974)、Van Ness & Abbott (1982)、Abusleme & Vera (1989)、Lee & Chen (1998) 與 Vetere (1999) 等方法等，在此吾人利用 Vetere 方法來估算純成分之維里係數，其對於極性分子，以下列式子來估算純成分之間的維里係數：

$$\frac{BP_c}{RT_c} = g^{(0)} + \omega \cdot g^{(1)} + \omega_p g^{(2)} \quad (\text{A-10})$$

$$g^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.330}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} \quad (\text{A-11})$$

$$g^{(1)} = 0.073 + \frac{0.46}{T_r} - \frac{0.50}{T_r^2} - \frac{0.097}{T_r^3} - \frac{0.0073}{T_r^8} \quad (\text{A-12})$$

$$g^{(2)} = 0.1042 - \frac{0.2717}{T_r} + \frac{0.2388}{T_r^2} - \frac{0.0716}{T_r^3} + \frac{1.502 \times 10^{-4}}{T_r^8} \quad (\text{A-13})$$

其中  $\omega$  為 acentric factor,  $\omega_p = \frac{T_b^{1.72}}{M} - 263$ ,  $T_b$  為沸點,  $M$  為分子量, 首先找出各成分的  $P_c$ 、 $T_c$ 、 $T_b$ 、 $M$ 、 $\omega$ , 當有了  $T_c$  之後,  $T_r$  便可由  $T/T_c$  得知,  $T$  為實驗操作之溫度。待  $T_r$  得知後, 隨即可求得  $g^{(0)}$ ,  $g^{(1)}$ ,  $g^{(2)}$  值, 由於  $\omega_p$  可由  $T_b$  及  $M$  求得, 因此純成分之維里係數  $B$  即可求得。



表 A-3 1-乙基-3-甲基六氟磷酸蒸氣壓

$T(K)$	$P(kPa)$	$T(K)$	$P(kPa)$
373.15	7.93	493.15	24.02
413.15	11.92	533.15	32.58
453.15	17.21	573.40	43.16

表 A-4 1-乙基-3-甲基六氟磷酸之 Antoine 參數

A	B	C	D	E	F	G
-18.666	-168.757	-	-	3.578	2.61*E(-20)	6

表 A-5 實驗物質之 Antoine 參數

	環己酮	酚	丙酮	環丁砜
A	78.516	88.536	62.098	143.752
B	-7944.4	-10113	-5599.6	-13283
C	-	-	-	-
D	-	-	-	-
E	-9.286	-10.09	-7.099	-19.429
F	4.996*E(-6)	6.76*E(-18)	6.224*E(-6)	0.0134
G	2	6	2	1

## 附錄 B 文獻提供之實驗數據及參數

在 Scheme 3 中，針對環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)之萃取蒸餾設計系統，文獻所使用之汽液相平衡數據列於表 B-1，而此數據利用 NRTL 模式迴歸，在固定環己酮(1)/酚(2)二元交互作用參數下，可獲得環己酮(1)/環丁砜(3)及酚(2)/環丁砜(3)之二元交互作用參數，其列於 B-4，而利用 NRTL 模式關聯表 B-1 之數據後，其關聯結果及誤差值分別列於表 B-2 與 B-3，而殘於曲線圖則見於圖 B-1。

表 B-1 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之文獻數據

Literature data(Hudson, 1977)					
$T^{\text{exp}} / K$	$P^{\text{exp}} / kPa$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$y_1^{\text{exp}}$	$y_2^{\text{exp}}$
520.15	101.32	0.0121	0.2589	0.2247	0.5098
499.15	101.32	0.0427	0.2353	0.4876	0.3313
479.15	101.32	0.0968	0.2063	0.783	0.1419
470.15	101.32	0.1205	0.1689	0.8499	0.0864
458.15	101.32	0.1673	0.1144	0.9029	0.049
448.15	101.32	0.2407	0.0856	0.9354	0.021

表B-2 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之實驗數據利用NRTL模式所關聯之汽液相平衡數據

NRTL model								
$T^{cal} / K$	$P^{cal} / kPa$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$y_1^{cal}$	$y_2^{cal}$	$\gamma_1^{cal}$	$\gamma_2^{cal}$	$\gamma_3^{cal}$
440.09	101.943	0.0121	0.258	0.2144	0.5195	2.723	0.4632	0.954
437.27	101.156	0.0427	0.2358	0.4815	0.3373	2.7168	0.4256	0.9676
394.03	101.886	0.0965	0.2064	0.7748	0.1414	2.6162	0.3838	0.9903
388.49	101.14	0.1208	0.1688	0.8412	0.0897	2.6329	0.3541	1.0063
382.13	100.807	0.1677	0.1146	0.9095	0.0407	2.5937	0.3137	1.0301
378.59	101.171	0.2404	0.0856	0.946	0.0207	2.3906	0.2863	1.0683

表B-3 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)系統之實驗數據與利用NRTL模式所關聯之誤差值

Experiment data									Deviation				
$T^{exp} / K$	$P^{exp} / kPa$	$x_1^{exp}$	$x_2^{exp}$	$y_1^{exp}$	$y_2^{exp}$	$\gamma_1^{exp}$	$\gamma_2^{exp}$	$\gamma_3^{exp}$	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
520.15	101.32	0.0121	0.2589	0.2247	0.5098	2.7796	0.437	0.9165	0.4795	1.322	0.0103	0.0097	0.0006
499.15	101.32	0.0427	0.2353	0.4876	0.3313	2.4666	0.4811	1.1006	0.6195	0.422	0.0061	0.006	1E-04
479.15	101.32	0.0968	0.2063	0.783	0.1419	2.561	0.3708	0.8488	0.478	1.269	0.0082	0.0005	0.0087
470.15	101.32	0.1205	0.1689	0.8499	0.0864	2.6841	0.3441	0.9373	0.5932	0.274	0.0087	0.0033	0.0054
458.15	101.32	0.1673	0.1144	0.9029	0.049	2.6587	0.394	1.0434	0.6494	1.218	0.0066	0.0083	0.0017
448.15	101.32	0.2407	0.0856	0.9354	0.021	2.403	0.2979	1.4347	1.1368	0.711	0.0106	0.0003	0.0103

表B-4 環己酮(1)/酚(2)/環丁砜(3)汽液相平衡之NRTL二元交互作用參數及

模式預測偏差

	$b_{12}$	$b_{21}$	$\alpha$		
環己酮(1)/酚(2)	-278.621344	-241.060067	0.3		
環己酮(1)/環丁砜(3)	1016.7436	64.4685912	0.3		
酚(2)/環丁砜(3)	357.45275	-846.533521	0.3		
Mean deviation	$\Delta P$	$\Delta T$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
	0.659	0.869	0.0084	0.0047	0.0045

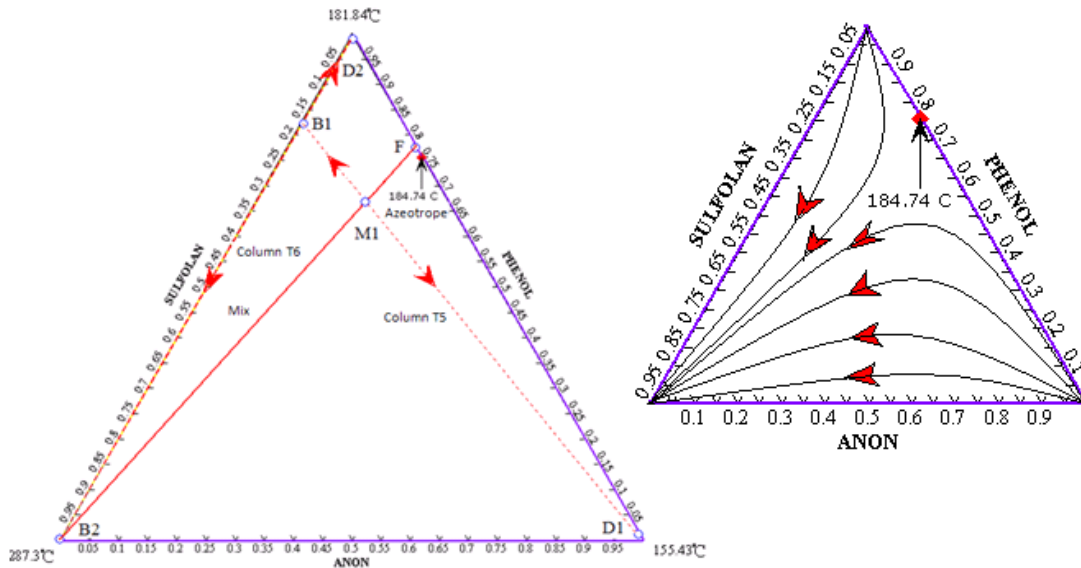


圖 B-1 環己酮/酚/環丁砜之殘餘曲線圖(mole basis)

T5,T6 :蒸餾塔 B1: T5 塔底產物 B2: T6 塔底產物

D1: T5 塔頂產物 D2: T6 塔頂產物 F:進料

M1:進料與回流物之混合物

## 附錄 C 設備成本計算之參數

### 1. equipment cost parameters

Vessel K-Values (for columns)

(including data for distillation towers and packed columns)

Vertical Vessels				
$K_1$	$K_2$	$K_3$	$V_{\min}$	$V_{\max}$
3.4974	0.4485	0.1074	0.3	520

$P_{\max(\text{barg})}=400$  (barg)

Vessel B-Values

Vessel Type	$B_1$	$B_2$
Vertical	2.25	1.82

Vessel K-Values for tray

Tray Type	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$A_{\min}(\text{m}^2)$	$A_{\max}(\text{m}^2)$
Valve	3.3322	0.4838	0.3434	0.7	10.5

## 2.Heat exchanger parameters

Exchanger Type	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	A <sub>min</sub> (m <sup>2</sup> )	A <sub>max</sub> (m <sup>2</sup> )	P <sub>max</sub> (barg)
Double Pipe 40 barg < P < 100 barg P < 40 barg	3.3444	0.2745	-0.0472	13.1467	-12.657	3.0705	1.74	1.55	1	10	300
				0.6072	-0.912	0.3327					
				0	0	0					
Multiple Pipe 40 barg < P < 100 barg P < 40 barg	2.7652	0.7282	0.0783	13.1467	-12.657	3.0705	1.74	1.55	10	100	300
				0.6072	-0.912	0.3327					
				0	0	0					
Fixed tube, sheet, or U tube tubes only > 5 barg	4.3247	-0.303	0.1634	0.03881	-0.1127	0.08183	1.63	1.66	10.0	1000	140
				-0.0016	-0.0063	0.0123					
Floating Head tubes only > 5barg	4.8306	-0.8509	0.3187	0.03881	-0.1127	0.08183	1.63	1.66	10.0	1000	140
				-0.0016	-0.0063	0.0123					
Bayonet tubes only > 5 barg	4.2768	-0.0495	0.1431	0.03881	-0.1127	0.08183	1.63	1.66	10.0	1000	140
				-0.0016	-0.0063	0.0123					
Kettle Reboiler tubes only > 5 barg	4.4646	-0.5277	0.3955	0.03881	-0.1127	0.08183	1.63	1.66	10.0	100	140
				-0.0016	-0.0063	0.0123					
Scraped Wall 40 barg < P < 100 barg P < 40 barg	3.7803	0.8569	0.0349	13.1467	-12.657	3.0705	1.74	1.55	2.0	20	300
				0.6072	-0.912	0.3327					
				0	0	0					

資料來源：

Turton, R., R. C. Bailie, W. B. Whiting, J. A. Shaeiwitz, "Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes," Third Edition, Prentice Hall, p.905-930, 2009.



## 附錄 D 蒸餾塔之冷凝及加熱曲線

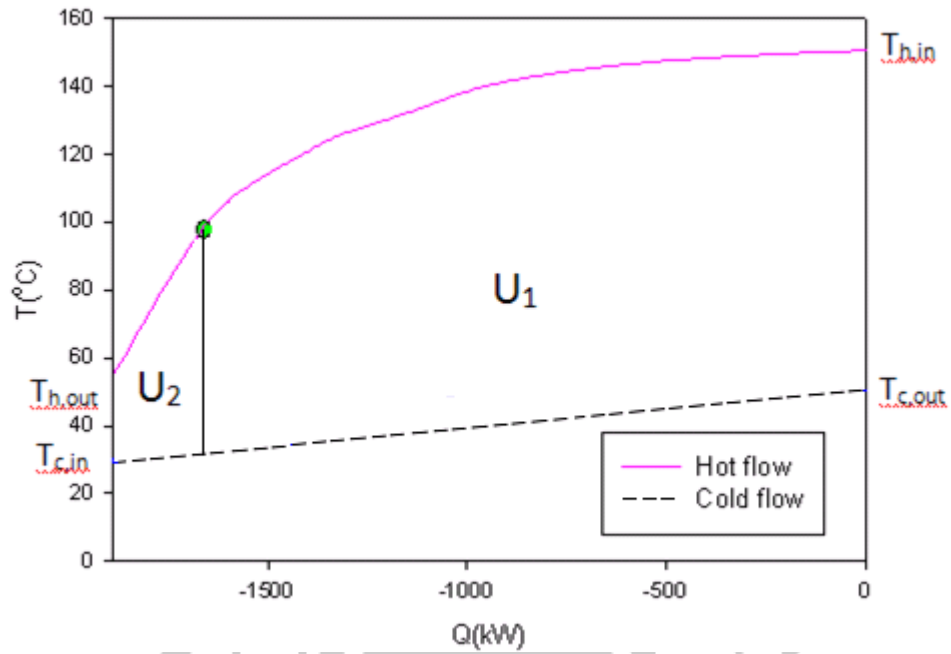


圖 D-1 Scheme 1 之 T1 塔頂冷凝器冷凝曲線

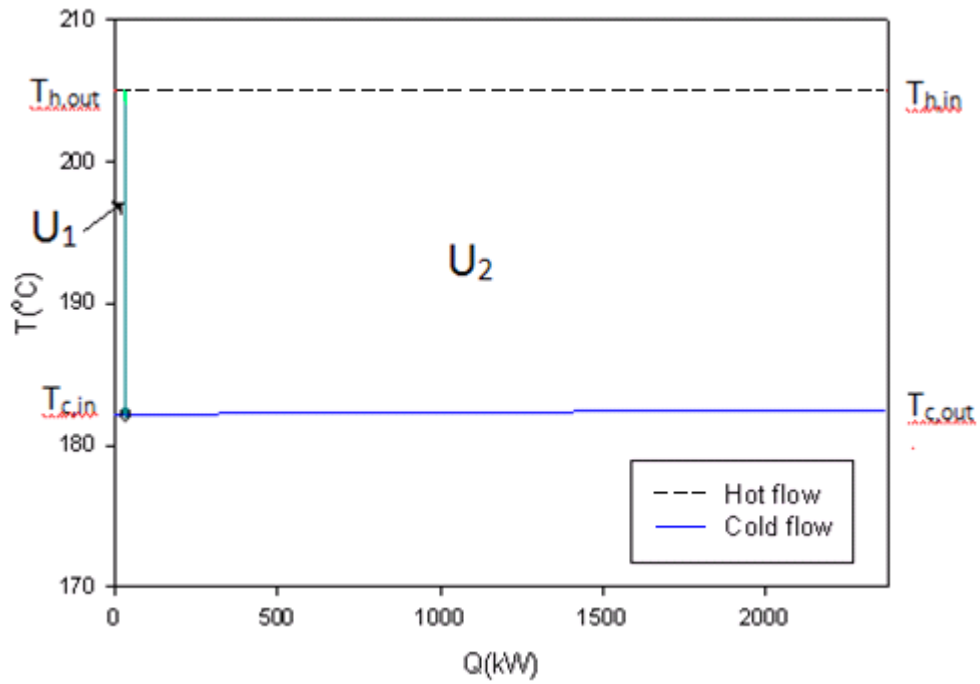


圖 D-2 Scheme 2 之 T3 塔底再沸器加熱曲線

# 簡 歷

姓 名： 謝忠諺

出 生 地： 高雄市

出生年月日： 民國七十四年十二月一十九日

學 歷： 東海大學化學工程與材料工程系畢業

東海大學化學工程與材料工程所畢業

經 歷： 東海大學化學工程與材料工程系研究助理

