

東海大學化學工程與材料工程研究所

碩士論文

指導教授：程學恆 博士

乳酸/正丁醇/水/乳酸正丁酯  
四成分批式反應蒸餾系統探討

Batch Reactive Distillation of Quaternary System

Lactic Acid–N-Butanol–Water–N-Butyl Lactate

研究生：張鴻琦 撰

中華民國一百零二年一月

# 碩士學位論文指導教授推薦書

化學工程與材料工程研究所 張鴻琦 君所提供之論文

乳酸/正丁醇/水/乳酸正丁酯

四成分批式反應蒸餾系統探討

係由本人指導撰述，同意提付審查

此致

化學工程與材料工程研究所所長

指導教授：程學恆

日期：102年1月16日

# 碩士學位論文口試委員會審定書

化學工程與材料工程研究所 張鴻琦 君所提供之論文

乳酸/正丁醇/水/乳酸正丁酯

四成分批式反應蒸餾系統探討

經本委員會審定通過，特此證明。

論文口試委員會

委員：

程學恆

張煜

吳啟明

林大濤

王聖濤

指導教授：

程學恆

中華民國 102 年 1 月 16 日

東海大學化學工程與材料工程研究所  
碩士論文

指導教授：程學恆 博士

乳酸/正丁醇/水/乳酸正丁酯  
四成分批式反應蒸餾系統探討

Batch Reactive Distillation of Quaternary System

Lactic Acid–N-Butanol–Water–N-Butyl Lactate

研究生：張鴻琦 撰

中華民國一百零二年一月

## Abstract

Reactive distillation can be an effective means for purification of crude lactic acid. It can be achieved by esterification of crude lactic acid with n-butanol, followed by hydrolysis of butyl lactate. In this study, the feasibility of reactive distillation for esterification and hydrolysis reactions was evaluated through batch reactive distillation experiments. Esterification process was accomplished by batch reactive distillation using different n-butanol to lactic acid feed ratios, while hydrolysis process was conducted at vacuum condition (4.5kPa) with different water to butyl lactate feed ratios. In both esterification and hydrolysis experiments, part of the condensate of overhead vapor was recycled to the column via a decanter. It was in the form of an organic-phase reflux in the former case. In the batch hydrolysis column, it was in the form of an aqueous-phase reflux. Experimental data were collected every 0.5~1 hour. On the other hand, Chen's (2010) experimental vapor-liquid equilibrium (VLE) data were employed, and high lactic-content VLE data for the lactic acid/n-butanol/water/n-butyl lactate system were obtained and regressed with the NRTL model to yield binary interaction parameters for the system, which were subsequently used in simulating the batch reactive distillation processes with Aspen Plus, and simulation results agreed well with the experimental results, thereby verifying the applicability of the thermodynamic parameters and the feasibility of the purification of lactic acid by reactive distillation.

## 摘要

反應蒸餾法為一個有效的粗乳酸純化分離方法，可藉由加入正丁醇進行酯化反應，將所生成的乳酸正丁酯再進行水解反應，以獲得高純度乳酸。本研究建立了批次式反應蒸餾的實驗裝置，並進行了一連串乳酸酯化與乳酸正丁酯水解之反應蒸餾實驗，酯化過程中配以不同比例之正丁醇與乳酸之進料來進行批次式反應蒸餾，水解實驗則以不同比例之水與乳酸正丁酯進料於真空條件下(4.5KPa)進行批式反應蒸餾，二者塔頂冷凝液皆流經一分相器，前者為有機相回流，後者為水相回流，每0.5~1小時取樣並收集了相關實驗操作數據，最終可得到乳酸濃度88wt%。在另一方面，參考了陳正瀚(2010)所得到之乳酸、正丁醇、乳酸正丁酯、水等四成分相關系統之相平衡數據，並加入含高濃度乳酸( $\leq 90\text{wt}\%$ )之汽液相平衡數據，以NRTL模式迴歸得到了相關二元交互作用參數，並以ASPEN軟體模擬上述之酯化與水解批式反應蒸餾程序，二者模擬與吾人實驗結果相當吻合，從而驗證了使用之熱力學參數之正確性，以及以反應蒸餾生產乳酸製程之可行性。

# 目錄

Abstract.....	I
摘要.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	X
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.....	5
第二章 文獻回顧.....	6
2.1 反應蒸餾.....	6
2.2 反應蒸餾塔之程序分析.....	7
2.3 酯化水解系統之反應蒸餾.....	9
2.4 殘餘曲線.....	10
2.5 批式反應蒸餾.....	14
2.6 反應蒸餾法純化乳酸.....	14
第三章 熱力學與動力學模式.....	17
3.1 熱力學模式.....	17

3.1.1 相平衡實驗數據.....	19
3.1.2 迴歸方法與結果.....	26
3.2 動力學模式.....	42
第四章 實驗方法與步驟.....	44
3.1 實驗藥品.....	44
3.2 樣品分析方式.....	45
3.2.1 氣相層析儀分析.....	45
3.2.1.1 定性分析.....	46
3.2.1.2 定量分析.....	46
3.2.2 檢量曲線.....	46
3.3 動態再循環式汽液相平衡實驗.....	51
3.3.1 實驗裝置.....	51
3.3.2 汽液相平衡實驗步驟.....	52
3.4 批式酯化反應蒸餾實驗.....	53
3.4.1 實驗裝置.....	53
3.4.2 實驗步驟.....	54
3.5 批式水解反應蒸餾實驗.....	55
3.5.1 實驗裝置.....	55
3.5.2 實驗步驟.....	56



第五章 反應蒸餾分析.....	58
5.1 殘餘曲線圖.....	58
5.2 反應蒸餾實驗數據.....	61
5.3 反應蒸餾模擬.....	68
5.4 結果與討論.....	78
第六章 結論.....	98
參考文獻.....	104
附錄 A 座標轉換.....	109
附錄 B Components' Antoine Parameter.....	110
附錄 C 液液相平衡.....	111

## 圖目錄

圖1.1 乙酸甲酯製程(a)傳統程序(b)反應蒸餾塔(Taylor and Krishna ,2000)	4
圖2.1 近年反應蒸餾論文與專利	7
圖2.2 簡單批式蒸餾(a)示意圖(b)液相組成。	10
圖2.3 不同 $Da$ 條件下對三成分殘餘曲線影響示意圖(Doherty,2001)	13
圖2.4 批式蒸餾反應法回收粗乳酸裝置示意圖(Choi and Hong, 1999)	15
圖 3.1 (a)不同溫度下的乳酸轉化率(b)不同觸媒用量下的乳酸轉化率(c)觸 媒用量對初始反應速率的影響(d)模式預測與實驗結果乳酸正丁 酯濃度 (Kumar et al.,2007)	43
圖4.1 氣相層析儀滯留時間分析圖譜	49
圖4.2 水-甲醇之檢量線	50
圖4.3 丁醇-甲醇之檢量線	50
圖4.4 乳酸正丁酯-甲醇之檢量線	51
圖4.5 動態再循環式相平衡裝置	52
圖 4.6 批式反應蒸餾裝置(酯化反應)	54
圖 4.7 批式反應蒸餾裝置(水解反應)	56
圖5.1 三成份系統在1 atm下之殘餘曲線圖	59
圖5.2 四成份系統在1 atm下之殘餘曲線圖	60

圖 5.3a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=1.5).....	79
圖 5.4a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=2).....	80
圖 5.5a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=3).....	80
圖 5.6a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=1.5).....	81
圖 5.7a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=2).....	81
圖 5.8a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=3).....	82
圖 5.9a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係 (R=1.5).....	82
圖 5.10a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係 (R=2) .....	83
圖 5.11a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係 (R=3) .....	83

圖 5.12a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=1.5).....	84
圖 5.13a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=2).....	84
圖 5.14a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=3).....	85
圖 5.3b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=4).....	85
圖 5.4b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=5).....	86
圖 5.5b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係 (R=6).....	86
圖 5.6b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=4).....	87
圖 5.7b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=5).....	87
圖 5.8b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係 (R=6).....	88

圖 5.9b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬收集器組成與時間關係 (R=4).....	88
圖 5.10b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬收集器組成與時間關係 (R=5).....	89
圖 5.11b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬收集器組成與時間關係 (R=6).....	89
圖 5.12b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=4) .....	90
圖 5.13b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=5) .....	90
圖 5.14b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係 (R=6) .....	91
圖 6.1 不同進料條件下酯化反應蒸餾塔底組成隨時間變化圖.....	102
圖 6.2 不同進料條件下水解反應蒸餾塔底組成隨時間變化圖.....	102

## 表目錄

表 3.1 乳酸濃度與其寡聚物關係表(Lira and Miller, 2005).....	20
表 3.2 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 ≤20wt%, 陳正瀚, 2010).....	21
表 3.3 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 ≤90wt%, 陳正瀚, 2010).....	23
表 3.4 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 ≤90wt%, this work).....	24
表 3.5 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據(陳正瀚, 2010)....	25
表 3.6 VLE & LLE data for binary pairs.....	26
表 3.7 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數 (乳酸濃度 ≤20wt%, 陳正瀚, 2010).....	28
表 3.8 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數 (乳酸濃度 ≤20wt%).....	28
表 3.9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數 (乳酸濃度 ≤90wt%, 陳正瀚, 2010) .....	29
表 3.10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數 (乳酸濃度 ≤90wt%, this work).....	29

表 3.11 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)三成份系統之液液相平衡數據與模式偏差值(陳正瀚,2010).....	30
表3.12 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度<20wt%,陳正瀚,2010) .....	31
表3.13 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度<20wt%, this work).....	33
表3.14 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度<90wt%,陳正瀚,2010) .....	35
表3.15水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度<90wt%, this work).....	38
表3.16 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據之偏差值比較.....	41
表 3.17 反應蒸餾系統之反應動力式(Kumar et al.,2007).....	42
表4.1 氣相層析儀滯留時間.....	47
表4.2 檢量線實驗數據.....	48
表 4.3 檢量線擬合結果.....	48
表5.1a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=1.5).....	62
表5.2a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=2).....	62
表5.3a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=3).....	63

表5.4a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(FR=1.5).....	63
表5.5a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(FR=2).....	64
表5.6a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(FR=3) .....	64
表5.1b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(FR=4) .....	65
表5.2b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(FR=5) .....	65
表5.3b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(FR=6).....	66
表5.4b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(FR=4).....	66
表5.5b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(FR=5).....	67
表5.6b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(FR=6) .....	67
表5.7a Aspen模擬設定與實驗操作條件(酯化批式反應蒸餾) .....	70
表5.7b Aspen模擬設定與實驗操作條件(水解批式反應蒸餾) .....	71
表5.8a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=1.5).....	72
表5.9a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=2).....	72
表5.10a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(FR=3).....	73
表5.11a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=1.5).....	73
表5.12a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=2).....	74



表 5.13a Aspen 模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=3).....	74
表 5.8b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化 (FR=4).....	75
表 5.9b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化 (FR=5).....	75
表 5.10b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化 (FR=6).....	76
表 5.11b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=4).....	76
表 5.12b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=5).....	76
表 5.13b Aspen 模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化 (FR=6).....	76
表 5.14a 批式酯化反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=1.5).....	91
表 5.15a 批式酯化反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=2).....	92

表 5.16a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬之塔底偏差值(1:3).....	92
表 5.17a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=1.5).....	93
表 5.18a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=2).....	93
表 5.19a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=3).....	94
表 5.14b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=4).....	94
表 5.15b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=5).....	95
表 5.16b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=6).....	95
表 5.17b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=4).....	96
表 5.18b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=5).....	96
表 5.19b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較 (R=6).....	97

表6.1 批式酯化反應蒸餾模擬與實驗偏差值.....100

表6.2 批式水解反應蒸餾模擬與實驗偏差值.....101

# 第一章 緒論

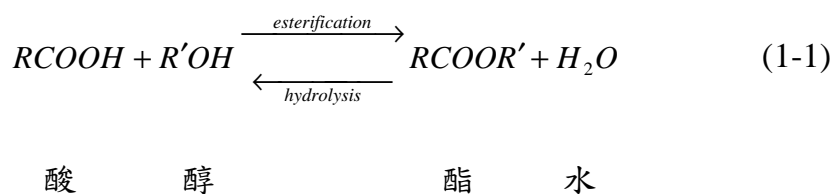
## 1.1 前言

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

## 1.2 研究動機

由於聚乳酸材料的合成需要較高純度的乳酸單體，因此從乳酸發酵液中分離和純化乳酸的技術已成為當前乳酸生產中的關鍵和難題。傳統的乳酸純化方法有雙極性膜電透析法(bipolar membrane electrodialysis)、鈣鹽酸解法(precipitation by calcium salt)、雙水相萃取法(aqueous two-phase

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



所謂反應蒸餾法是將兩不同的化工程序單元反應與分離結合為一單元中進行，Taylor and Krishna (2000) 所寫的回顧論文(review)中其主要優點為：

1. 簡化程序。在傳統的程序中，用於分離程序的單元裝置常常不止一個，若是使用反應性蒸餾的技術，分離程序的單元裝置數可以大幅地減少，降低操作和設備的成本，更具有經濟效益。
2. 反應過程中，高純度產物不斷抽出，反應物不斷進料與回流，塔內反應物濃度高，依照勒沙特列原理，反應趨向正反應。因此就可逆反應而言，可打破動力學上平衡轉化率的限制，以致使轉化率提高。
3. 同理，因產物的不斷抽出，可抑制副反應的產生，而提高選擇率。
4. 在相同的轉化率下，比傳統程序所需觸媒量還要少。

5. 可克服共沸點的限制，若產物與反應物產生共沸，可能因反應物不斷的反應消耗而使共沸點偏移或消失，進而避免因共沸點在分離上的困難，使分離更容易，而得到更純度的產物。
6. 充份利用反應熱。若反應為放熱反應，釋放出之反應熱可供給蒸餾塔內飽合液體之汽化熱，減少再沸器之熱負荷和能源損耗而降低成本。

然而反應蒸餾也有其限制與困難點如下：

1. 揮發性限制。反應段必需保持高濃度反應物與低濃度產物，避免逆反應的發生。
2. 若所需的滯留時間太長，則反應蒸餾塔的塔徑與滯留量也需要加大，如此一來，反而使用傳統反應器與蒸餾塔分離的程序會更加經濟。
3. 製程不易放大。加大流量相當於必須增加蒸餾塔的直徑，使之有足夠的反應體積，但大塔徑的蒸餾塔製造和操作都相當的不容易，其相對的設備成本也會增加。
4. 最適化操作不易。並不是所有的反應系統都適合反應蒸餾程序，有些反應系統在蒸餾所需的溫度壓力與反應所需相差甚遠，因此反應和分離程序必須分開進行，運用反應蒸餾程序無法達成目的。

在反應性蒸餾中，最明顯的成果莫過於美因Eastman 公司於1975 年開發了乙酸甲酯均相催化蒸餾製程，將原本傳統製程所需的八個蒸餾塔，一個反應器及一個萃取塔，發展出只需要一個反應蒸餾塔即可達到相同效果的專利，大幅地降低乙酸甲酯的生產成本。這種嶄新的製程完全符合下一代對低污染、低耗能、高產物選擇率的製程要求，如圖1.1 所示。因此反應性蒸餾的技術開始受到學術界與工業界的重視。

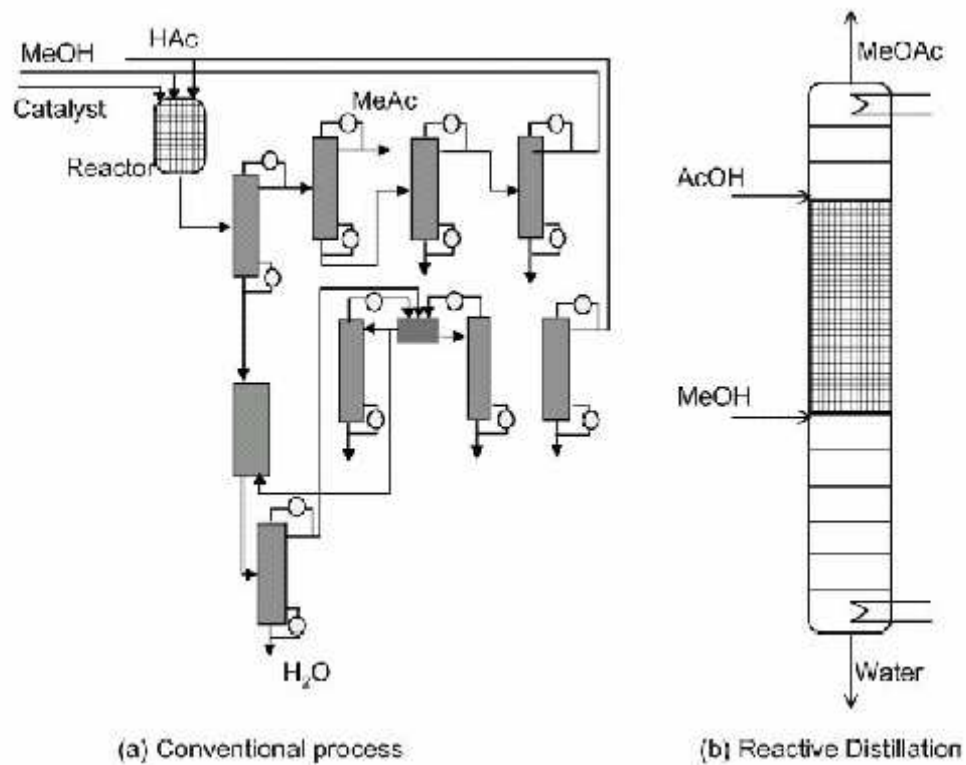


圖1.1 乙酸甲酯製程(a)傳統程序(b)反應蒸餾塔(Taylor and Krishna ,2000)

### 1.3 論文組織與架構

本論文共分為六章，第一章為緒論，對本研究緣起作一說明；第二章為文獻回顧，分別闡述反應蒸餾系統相關文獻與實驗方法；第三章為熱力學與動力學參數的選定；第四章實驗方法與步驟，並詳細介紹實驗裝置；第五章為整理及歸納了本研究相關實驗數據分析與討論；第六章為結論與未來展望，對本研究作一總結，並對未來值得探討之方向提出建議。



## 第二章 文獻回顧

文獻中對於反應蒸餾作探討的論文近十數年急速增加，顯現反應蒸餾製程逐漸受到廣泛重視。此章節將回顧反應蒸餾系統相關研究，總共分為六個小節：反應蒸餾、反應蒸餾塔之程序分析、酯化水解反應蒸餾系統、殘餘曲線、批式反應蒸餾系統與反應蒸餾純化乳酸。

### 2.1 反應蒸餾

將反應與蒸餾兩個程序合併於同一單元的技術稱為反應蒸餾，即是在塔中同時進行化學反應與蒸餾程序，使其反應與純化同時達成。反應蒸餾因包含了反應與分離程序使得系統內汽液相平衡、汽液間質傳與反應動力性質之間產生複雜交互作用，導致反應蒸餾系統設計、操作及控制的巨大挑戰。圖2.1顯示大約有180篇論文與100件專利發表於2001-2003，清楚地表示出反應蒸餾領域日漸受到重視。反應蒸餾是個相對較新的研究領域，各方面如：模式建立、模擬、程序整合、蒸餾塔設計、非線性動態與控制等研究皆在進行中。除了理論層面研究，其他研究主要分為兩個不同方向；第一，改善現有反應蒸餾性能；第二，探索新的應用程序。反應蒸餾的適用性取決於各種因素，如：反應物和產物的動力學性質、反應溫度與蒸餾溫度等，因此不是所有反應都可用反應蒸餾進行。過去有幾個反應如：醚化、酯化、加氫、脫硫與聚合，已有成功商業化的例子。

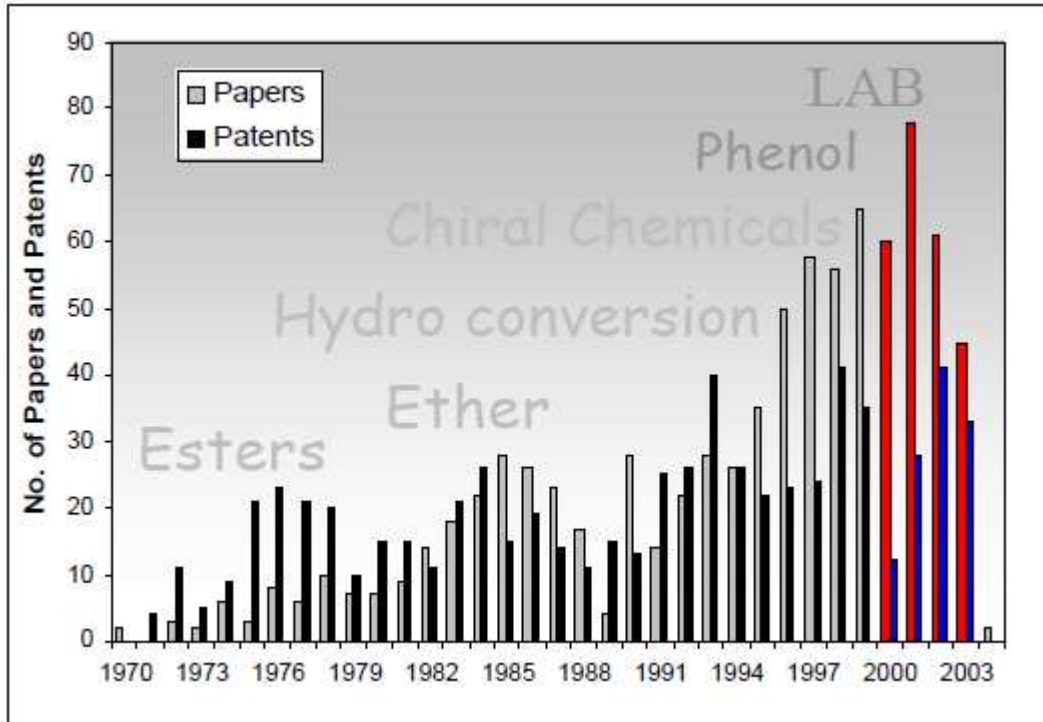


圖2.1 近年反應蒸餾論文與專利

## 2.2 反應蒸餾塔之程序分析

Paludetto et al.(1992)在假設汽-液平衡和反應平衡下以質量和能量平衡，導出反應蒸餾的數學模式。Buzad and Doherty(1994)提出以固定點法(Fixed-Point Method)計算反應蒸餾塔之最小回流比，並表示：在固定產物純度下設計時應盡量減少各板滯留量。Rev (1994)則在反應共沸點作分析，並以汽化比率作控制。Mahajani and Kolah(1996;1999a,b)將Buzad and Doherty(1995)的設計理論方式延展到填充式反應蒸餾塔和四成份以上系統。Okasinski et al.(1998)在穩態設計方面更加考慮到等莫耳和非等莫耳液相反應，熱影響，非理想汽-液平衡和各反應板滯留量分佈的影響。Taylor

and Krishna (2000) 將近年來反應蒸餾塔的設計理論作一總整理，內容包含了平衡模式(Equilibrium Stage Model, EQ)與非平衡模式(NEQ)模擬研究。並詳細說明反應蒸餾塔設計的細節，如觸媒種類、觸媒架構、壓力影響、滯留量影響、汽-液間質傳、多重穩態與最適化研究。Al-Arfaj et al.(2000)對於過量反應物進料的反應蒸餾系統進行單塔與雙塔(反應蒸餾塔加回收塔)的經濟評估與動態可控性分析，發現若進料過量10%則雙塔之年度總費用(Total Annual Cost, TAC)比單塔多了50%，但在控制方面，單塔需多一組成控制。Melles et al.(2000)設計上多考慮了精餾段與汽提段滯留量的不同，使模擬上更接近真實。Seferlis and Grivink (2001) 以平衡模式與動力控制的反應蒸餾為主，提出一正交配位有限元素之最適化(Orthogonal Collocation on Finite Element, OCFE)，在考量安全性，操作性與產物純度為限制下，得到最佳設計與操作條件。Noeres et al.(2004) 以乙酸甲酯合成系統，採用MULTIPAK 非均相觸媒，進行模擬與實驗對照研究，並提出以溫度控制方式，間接控制產物純度。Georgiadis et al.(2002)對於反應蒸餾系統最適化問題，建議將程序穩態設計與控制系統同時考量，比循序最適化的作法更具經濟與控制的益處。Lee et al.(2003)提出幾何基礎短切法,此方法係結合短切法(Shortcut Method)和狹點的固有向量分析，能快速而有效地決定反應段的分佈和最適化設計。

## 2.3 酯化水解系統之反應蒸餾

1980年以前的傳統製程，利用多個反應器中加入一過量反應物以達到高轉化率。Pöpken et al. (2001) 利用模擬軟體Aspen Plus 模擬乙酸乙酯合成及水解之反應蒸餾塔，並用一系列實驗驗證，發現：1.採用非均相觸媒時，其動力模式要有吸附項才準確。2.模擬軟體中，塔內採用平衡板(Equilibrium-Stage)即能充分描述塔內汽-液行為。3.熱損失於實驗很容易量測。4.模擬軟體中，塔內假設不同的滯留時間對模擬結果實際上影響不大。Okur and Bayramoglu (2001)模擬反應蒸餾中乙酸甲酯於不同活性係數模式下的影響。Kenig et al. (2001)討論均相催化劑提高選擇率與轉化率在反應蒸餾中潛力。Sharma and Mahajani (2003)研究中提到反應蒸餾製造乙酸甲酯製程中，高回流比將造成甲醇與乙酸甲酯共沸，操作於低回流比、乙酸與甲醇分開進料可得到高純度乙酸甲酯。Chiang et al.(2002) 在乙酸戊酯系統，作耦合反應器/蒸餾塔(Coupled Reactor/Column)與反應蒸餾塔穩態設計，以年度總成本最適化指標，發現反應蒸餾效率為另一製程四倍。Schmitt et al. (2004) 乙酸己酯之非均相觸媒反應蒸餾塔實驗與模擬，並以實驗測量反應動力參數。驗證了在反應動力與熱力學上的描述正確，所模擬的結果與實驗結果相當一致。

## 2.4 殘餘曲線

Ryan and Doherty(1989)及Pham et al.(1990)提出殘餘曲線圖(Residue Curve Map)°殘餘曲線(Residue Curve)為假設蒸餾塔是無限板數與無限回流比的條件下所得之近似蒸餾程序的平衡行為，其利用殘餘邊界(Distillate Boundary)與殘餘曲線配合的觀念可從傳統連續蒸餾塔的進料組成推斷穩態時之塔內組成分佈。因此殘餘曲線圖常用來做為蒸餾塔的可行性分析與設計。蒸餾製程的理論殘餘曲線圖乃是記錄一簡單批式蒸餾(如圖2.2)的液相濃度隨時間之變化曲線。

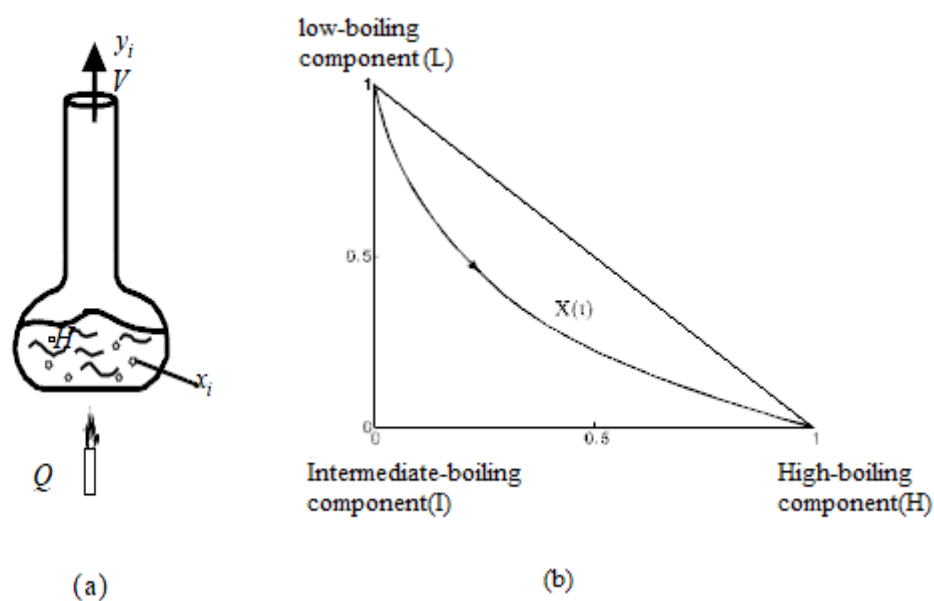


圖2.2 簡單批式蒸餾(a)示意圖(b)液相組成

簡單批式蒸餾其質量平衡式如下：

$$\frac{dH}{dt} = -V \quad (2-1)$$

$$\frac{d(Hx_i)}{dt} = -Vy_i \quad (2-2)$$

將(2-2)式整理可得：

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{V}{H}(x_i - y_i) \quad (2-3)$$

令一個無因次時間變數 $\xi$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{V}{H} dt \quad (2-4)$$

將(2-4)式代入(2-3)式，可得殘餘曲線表示式：

$$\frac{dx}{d\xi} = x_i - y_i \quad (2-5)$$

一般殘餘曲線(residue curve map, RCM)具有下列幾個特性：

- (1) 給予一起始之液相組成，其殘餘曲線軌跡是唯一的，且不會與其他殘餘曲線相交。
- (2) 一般而言，殘餘曲線會指向高沸點之組成。
- (3) 在已知壓力下，殘餘曲線只與汽液平衡(VLE)有關，不會受到進料量影響。
- (4) 殘餘曲線切線為汽液相平衡組成，可由殘餘曲線微分式觀察出汽液相組成變化。

藉殘餘曲線的特性與分析，可以觀察出共沸情形，了解簡單蒸餾之分離程序是否可行。將其應用到連續式蒸餾塔，也可預測其塔內液相組成(Doherty and Malone, 2001)，進而分析連續式蒸餾塔是否可行。在蒸餾塔可行性分析中，蒸餾除了需滿足質量平衡外且塔頂與塔底產品濃度應須在同一條殘餘曲線通過，而其殘餘曲線無法跨過蒸餾邊界(distillation boundary)。

一般蒸餾程序可以藉由殘餘曲線觀察其分離程序是否可行，反應蒸餾也可以藉由具反應修正項之殘餘曲線分析程序之可行性。具反應項之殘餘曲線公式(Solokhin, 1990)：

$$\frac{dx}{d\xi} = x_i - y_i + \frac{H}{V}(v_i - v_T x_i) k_f \left( \prod_{r=1}^{c_r} a_r^{|v_r|} - \frac{1}{K} \prod_{p=1}^{c_p} a_p^{|v_p|} \right) \quad (2-6)$$

(2-5)式中  $v_i$  代表各成份反應計量係數， $k_f$  為正向反應速率常數， $K$  為反應平衡常數， $a$  為活性， $c_r$  與  $c_p$  分別為反應物與產物之數量。無因次化反應速率：

$$R = \frac{r}{k_f} = \prod_{r=1}^{c_r} a_r^{|v_r|} - \frac{1}{K} \prod_{p=1}^{c_p} a_p^{|v_p|} \quad (2-7)$$

令 *Damköhler number*

$$Da = \frac{H_0 / V_0}{1 / k_{f,ref}} \quad (2-8)$$

將(2-7)、(2-8)式代入(2-6)式，並化簡可得下式：

$$\frac{dx}{d\xi} = x_i - y_i + \frac{H}{V} \frac{V_0}{H_0} (v_i - v_T x_i) \frac{k_f}{k_{f,ref}} DaR \quad (2-9)$$

假設系統加熱方式控制在  $\frac{V}{H} = \frac{V_0}{H_0}$ ，且系統為擬均相

(pseudo-homogeneous)，簡化上式：

$$\frac{dx}{d\xi} = x_i - y_i + (v_i - v_T x_i) \frac{k_f}{k_{f,ref}} DaR \quad (2-10)$$

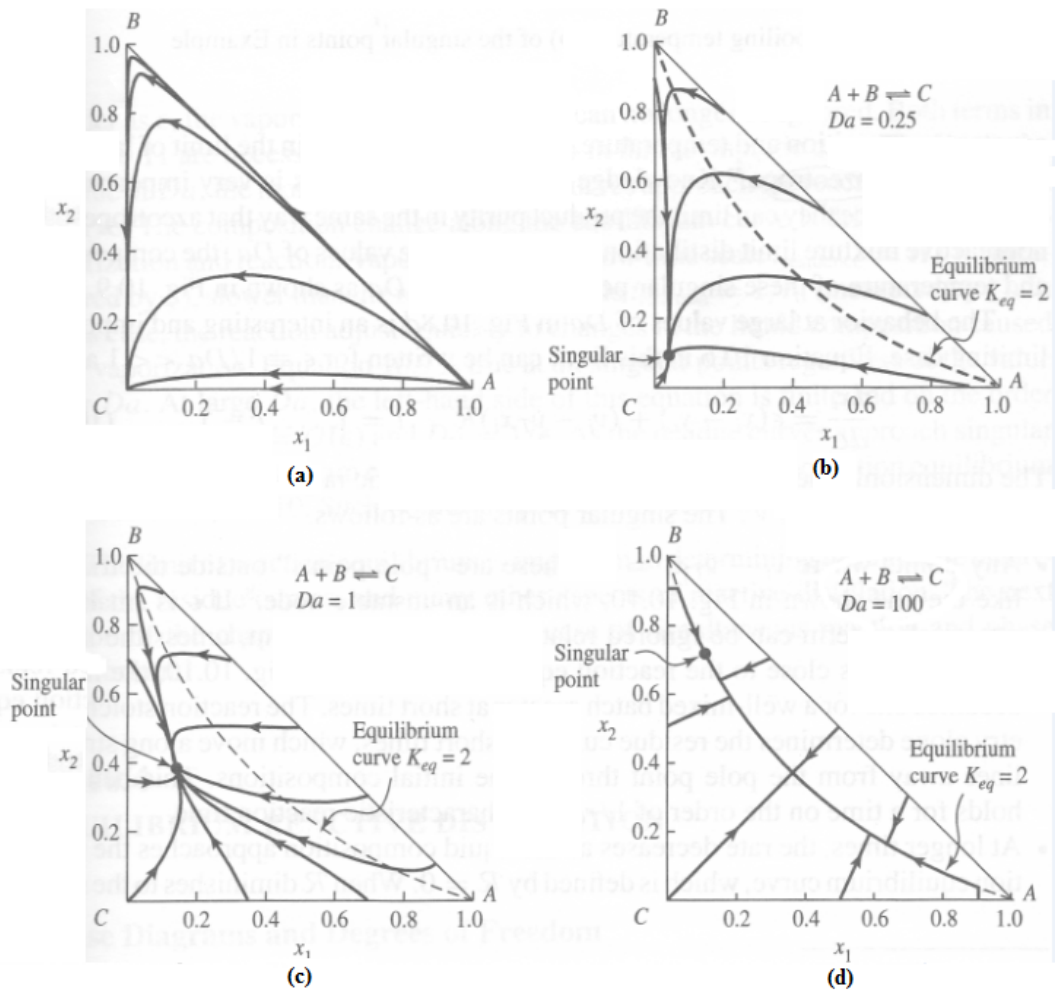


圖2.3 不同 $Da$ 條件下對三成分殘餘曲線影響示意圖(Doherty,2001)

$Da$  (Damköhler number)在具平衡反應之殘餘曲線中之重要參數，其大小代表了殘餘曲線受反應影響之程度；由圖2.3中，可看出 $Da$ 對殘餘曲線的影響，沒有反應下殘餘曲線可能如圖2.3(a)所示；當有反應參與時，則殘餘曲線如圖2.3(b)與(c)所示；當 $Da$ 相當大時，殘餘曲線基本上是直線，並迅速往反應平衡曲線接近，如圖2.3(d)。



## 2.5 批式反應蒸餾

與連續反應蒸餾系統相比，批式反應蒸餾相關研究非常稀少。然而，監測與控制產品組成方面在批式系統中非常重要。批式蒸餾是相當複雜且非線性系統，同時也是動態系統，這使得預測批式反應蒸餾成為艱鉅的挑戰。Mujtaba and Macchietto (1997)完成研究乙醇與乙酸批式反應蒸餾模擬，過程中假設絕熱並且使用Simandl and Svrcek (1991)反應速率與相平衡數據。Monroy-Loperena and Alvarez-Ramirez (2000) 對乙醇與乙酸酯化反應設計輸出回饋控制(output-feedback control)以觀察與模擬的誤差。Giessler et al. (2001) 最適化過程中選擇回流比(reflux ratio)與加熱(heat duty)作為變數，比較不同的模式與目標方程式的最適化。

## 2.6 反應蒸餾法純化乳酸

乳酸是生物可分解聚合物中重要的潛在原料，聚乳酸材料的合成需要較高純度的乳酸單體，傳統的乳酸純化方法有雙極性膜電透析法(bipolar membrane electrodialysis)、鈣鹽酸解法(precipitation by calcium salt)、雙水相萃取法(aqueous two-phase extraction)和吸附發酵法(adsorption fermentation)等，而這些方法由於成本過高或乳酸純度低，經由反應蒸餾法(reactive distillation)可從水溶液中回收高純度乳酸。

經由進行酯化反應、蒸餾與水解反應得到高純度乳酸的反應蒸餾概念早在 Schopmyer and Arnold (1944)應用於連續程序中，此程序中以硫酸作

為均相催化劑反應粗乳酸與甲醇，由於硫酸造成腐蝕與分離問題導致無法用於工業生產。

Choi and Hong (1999) 批式反應蒸餾系統中使用陽離子交換樹脂取代硫酸解決腐蝕問題，裝置如圖2.4。甲醇加入酯化反應器(Esterification Reactor)中酯化粗乳酸，汽相中有尚未反應甲醇、水與酯化產物乳酸甲酯，經過分餾塔(Fractionating Column)，乳酸甲酯與水的低揮發性質可冷凝於部分冷凝器(Partial Condenser)，流入水解反應器(Hydrolysis Reactor)，把乳酸甲酯水解為乳酸與甲醇，乳酸的非揮發性保持在水解反應器中，而甲醇會上升到全冷凝器(Total Condenser)被冷凝，回收到酯化反應器中。乳酸產率可達95%。

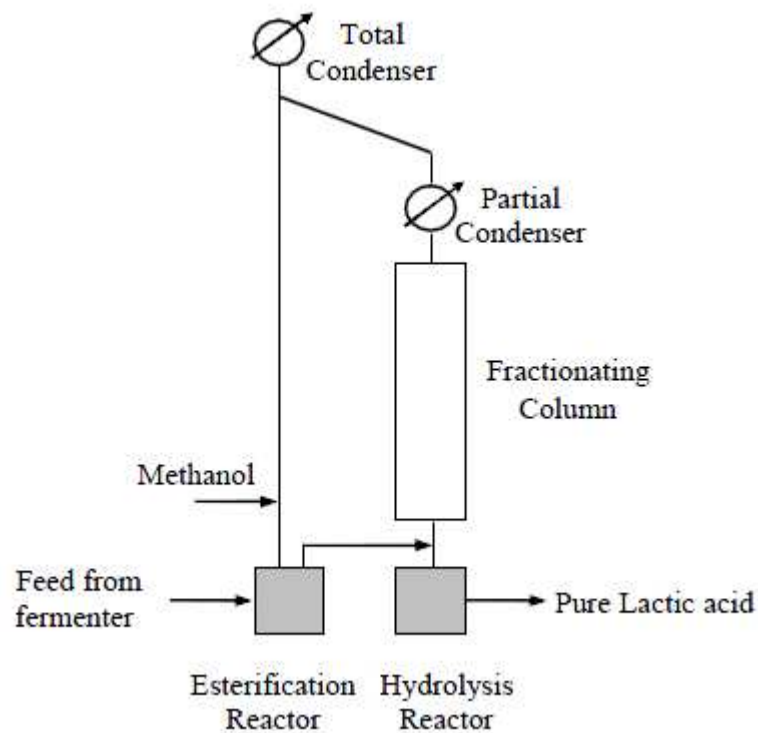


圖2.4 批式蒸餾反應法回收粗乳酸裝置示意圖(Choi and Hong, 1999)

Kumar et al. (2007) 利用批式反應器，得到乳酸與丁醇反應動力學參數，並將參數用於酯化反應蒸餾模擬，探討進料比例、觸媒用量、乳酸進料濃度、反應板數對轉化率影響，比較酯化反應下批式與連續式實驗數據對模擬的差異。

Edreder et al. (2011) 研究甲醇與乳酸批式反應蒸餾系統之最適化，其中包含乳酸甲酯水解反應，最適化結果可達到乳酸純度99.9%。

### 第三章 熱力學與動力學模式

反應蒸餾技術必須同時兼顧化學反應與相平衡等效應，其物理與化學現象相當複雜。建立此種省能的新生產方法，必須能掌握反應蒸餾系統中之均相或非均相反應動力行為、相平衡行為，並且能深入瞭解系統特性，以及反應蒸餾系統的穩態與動態行為，進而從事最適化設計，取得最佳之操作條件與控制方法，以達成節約能源、提高生產效率的目標。然而，要能完整的描述其系統特性，必須審慎的選定熱力學模式與動力學模式。在本研究中，將採用陳正瀚(2010)收集的相平衡數據，以NRTL活性係數模式重新迴歸得到熱力學參數。反應動力的部份，將採用Kumar et al.(2007)發表的動力學模式以及參數。

#### 3.1 熱力學模式

在程序分析時，必須先收集系統的熱力學相平衡與共沸點、組成的文獻值，再選用可靠的熱力學模式(如活性係數的模式或狀態方程式)進行相平衡計算，經計算後的值與文獻值比較，若差異不大，此熱力學模式的參數組對於描述此系統必有相當高的準確性。在本研究中，由於乳酸正丁酯-水、丁醇-水無法互溶，會有液液分相情況發生，亦即平衡中有兩個液相(水相和有機相)存在，此種多相共存現象增加反應蒸餾複雜度，所以在液相活性係數的模式，將採用NRTL來計算，此模式適合用於高度非理想性的系統。

本研究將使用 NRTL 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：

$$\text{Min SSE} = \sum_i \left[ \left( \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{\sigma_{P,i}} \right)^2 + \left( \frac{T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}}{\sigma_{T,i}} \right)^2 + \sum_j \left( \frac{x_{i,j}^{\text{exp}} - x_{i,j}^{\text{cal}}}{\sigma_{x,i,j}} \right)^2 + \sum_j \left( \frac{y_{i,j}^{\text{exp}} - y_{i,j}^{\text{cal}}}{\sigma_{y,i,j}} \right)^2 \right] \quad (39)$$

其中  $SSE$  代表誤差平方和(error sum of squares,  $SSE$ )， $P_i^{\text{exp}}$  成分  $i$  壓力之實驗數據， $P_i^{\text{cal}}$  成分  $i$  壓力之計算值， $T_i^{\text{exp}}$  成分  $i$  溫度之實驗數據， $T_i^{\text{cal}}$  成分  $i$  溫度之計算值， $x_i^{\text{exp}}$  為成分  $i$  液相組成之實驗數據， $x_i^{\text{cal}}$  為成分  $i$  液相組成之計算值， $y_i^{\text{exp}}$  為成分  $i$  汽相組成之實驗數據， $y_i^{\text{cal}}$  為成分  $i$  汽相組成之計算值， $\sigma_P$  為壓力標準差， $\sigma_T$  為溫度標準差， $\sigma_x$  為液相組成標準差， $\sigma_y$  為汽相組成標準差。

NRTL 模式如下：

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (40)$$

$$G_{ij} = \exp(-a\tau_{ij}) \quad (41)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (42)$$

本研究將依照陳正瀚(2010)建議汽液相平衡數據以 NRTL 模式中對於含乳酸之具強締合物質系統  $\alpha$  值固定為 0.47，對於在液相有分相現象的  $\alpha$  值固定為 0.45，其餘的  $\alpha$  值固定為 0.3，再進行數據之迴歸以求得最佳之  $a_{ij}$ 、

$a_{ji}$ 、 $b_{ij}$ 及 $b_{ji}$ 值。

### 3.1.1 相平衡實驗數據

本研究引用陳正瀚(2010)的四成分反應性之汽液相平衡數據與水-正丁醇-乳酸正丁酯三成份系統之液液相平衡數據。反應性之汽液相平衡分為兩部份，分別考慮反應蒸餾中將進行酯化將得到高純度乳酸正丁酯，再由乳酸正丁酯水解成高純度乳酸，故分為酯化與水解兩部份，酯化所使用之乳酸為20wt%，而水解使用之乳酸為90wt%，水解部份考慮到乳酸在液相高濃度時會自行聚合形成乳酸寡聚物可能影響到實驗結果，Lira and Miller(2005)曾進行一系列實驗證明乳酸於液相中高濃度時將會自行聚合形成寡聚物，如表3.1 所示(LA1：乳酸單體，LA2：乳酸雙聚物，其餘依此類推)，若在於乳酸於20wt%以下將僅乳酸單體為主。針對陳正瀚(2010)中高濃度乳酸(90wt%)實驗誤差較大幾個數據重新實驗，以取得較佳數據進行迴歸，實驗部份則將混合液置於動態再循環式相平衡裝置中，再添加觸媒，使其於裝置中持續進行反應與相之平衡，於十二小時後，分別取出汽相冷凝液與液相，再利用氣相層析儀進行組成分析，再改變不同組成為進料條件，進行它組實驗，即可獲得不同濃度下混合液之反應性汽液相平衡數據於表3.2 與表3.3為陳正瀚(2010)四成分實驗數據，表3.4為本研究使用的四成分實驗數據，表3.5三成份系統之液液相平衡數據不做任何改變。

表3.1 乳酸濃度與其寡聚物關係表(Lira and Miller, 2005)

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

表3.2 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$ ,陳正瀚,2010)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.0382	0.9822	0.0166	0.0008	0.0004
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.0379	0.9602	0.0379	0.0015	0.0004
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.0420	0.9127	0.0839	0.0029	0.0005
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.0397	0.8678	0.1284	0.0036	0.0002
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.0388	0.8871	0.1097	0.0029	0.0003
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.0405	0.8970	0.0986	0.0041	0.0003
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.0356	0.8868	0.1088	0.0040	0.0004
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.0383	0.8722	0.1246	0.0029	0.0003
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.0328	0.8536	0.1421	0.0040	0.0003
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.0334	0.8683	0.1288	0.0026	0.0003
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.0312	0.8763	0.1215	0.0020	0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.0302	0.8643	0.1331	0.0023	0.0003
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.0292	0.8583	0.1389	0.0023	0.0005
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.0287	0.8465	0.1512	0.0020	0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.0257	0.8528	0.1449	0.0020	0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.0217	0.8443	0.1535	0.0020	0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.0244	0.8501	0.1480	0.0017	0.0002
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.0227	0.8409	0.1568	0.0019	0.0004
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.0205	0.8453	0.1521	0.0017	0.0009
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.0325	0.8367	0.1608	0.0016	0.0009
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.0198	0.8326	0.1650	0.0015	0.0009



(Cont'd)

347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.0234	0.8349	0.1627	0.0014	0.0010
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.0230	0.8422	0.1560	0.0015	0.0003
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.0249	0.8450	0.1533	0.0013	0.0004
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.0256	0.8303	0.1678	0.0016	0.0003
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.0166	0.8384	0.1598	0.0013	0.0005
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.0130	0.8294	0.1688	0.0013	0.0005
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.0116	0.8404	0.1582	0.0011	0.0003
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.0166	0.8333	0.1650	0.0011	0.0006
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.0192	0.8241	0.1746	0.0011	0.0002

表3.3 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$ ,陳正瀚,2010)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.5263	0.9878	0.0088	0.0022	0.0012
372.75	45	0.4182	0.0107	0.035	0.5361	0.9793	0.0164	0.003	0.0013
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.5107	0.9342	0.0552	0.0094	0.0012
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.4989	0.9434	0.0437	0.012	0.0009
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.4901	0.9343	0.0568	0.0079	0.001
368.15	45	0.406	0.0341	0.0877	0.4722	0.9273	0.0541	0.0177	0.0009
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.4311	0.9381	0.0477	0.0132	0.001
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.4292	0.9621	0.0315	0.0051	0.0013
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.4161	0.9422	0.0456	0.0112	0.001
364.55	45	0.4036	0.0559	0.142	0.3985	0.9059	0.0756	0.0174	0.0011
363.85	45	0.4333	0.045	0.1229	0.3988	0.953	0.0385	0.0079	0.0006
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.3581	0.9061	0.0766	0.0164	0.0009
361.45	45	0.426	0.0695	0.1559	0.3486	0.9247	0.0641	0.0107	0.0005
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.3094	0.9186	0.0717	0.0093	0.0004
360.35	45	0.3921	0.124	0.2144	0.2695	0.8684	0.1163	0.0147	0.0006
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.2833	0.9739	0.0228	0.0029	0.0004
359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.2884	0.9167	0.0732	0.0097	0.0004
358.95	45	0.37	0.1742	0.2379	0.2179	0.8578	0.1283	0.0133	0.0006
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.2076	0.8589	0.1297	0.0108	0.0006
357.05	45	0.327	0.2656	0.2356	0.1718	0.8478	0.1432	0.0086	0.0004
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.1612	0.8134	0.1746	0.0117	0.0003

表3.4 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)之汽液相平衡數據(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$ , this work)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$y_4$
$\Delta 370.45$	45	0.4362	0.0141	0.0234	0.5263	0.9841	0.0092	0.0039	0.0028
$\Delta 369.75$	45	0.4243	0.0063	0.0315	0.5379	0.9755	0.0168	0.0050	0.0027
$\Delta 369.45$	45	0.3974	0.0258	0.0558	0.5210	0.9373	0.0526	0.0076	0.0025
$\Delta 367.65$	45	0.4171	0.0224	0.0756	0.4849	0.9454	0.0430	0.0096	0.0020
$\Delta 367.05$	45	0.4315	0.0235	0.0563	0.4887	0.9361	0.0547	0.0072	0.0020
$\Delta 368.15$	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.4722	0.9273	0.0541	0.0177	0.0009
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.4311	0.9381	0.0477	0.0132	0.0010
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.4292	0.9621	0.0315	0.0051	0.0013
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.4161	0.9422	0.0456	0.0112	0.0010
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.3985	0.9059	0.0756	0.0174	0.0011
$\Delta 361.6$	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.3988	0.9530	0.0385	0.0079	0.0006
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.3581	0.9061	0.0766	0.0164	0.0009
$\Delta 360.2$	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.3486	0.9247	0.0641	0.0107	0.0005
$\Delta 358.9$	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.3094	0.9186	0.0717	0.0093	0.0004
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.2695	0.8684	0.1163	0.0147	0.0006
359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.2884	0.9167	0.0732	0.0097	0.0004
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.2179	0.8578	0.1283	0.0133	0.0006
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.2375	0.8820	0.1065	0.0108	0.0007
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.2076	0.8589	0.1297	0.0108	0.0006
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.1718	0.8478	0.1432	0.0086	0.0004
$\Delta 354.8$	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.1612	0.8134	0.1746	0.0117	0.0003

表3.5 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)之液液相平衡數據(陳正瀚,2010)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1^I$	$x_2^I$	$x_3^I$	$x_1^{II}$	$x_2^{II}$	$x_3^{II}$
298.15	101.325	0.5683	0.4317	-	0.9799	0.0201	-
298.15	101.325	0.5726	0.4274	-	0.9831	0.0169	-
298.15	101.325	0.6356	0.2931	0.0713	0.9830	0.0154	0.0016
298.15	101.325	0.6353	0.2930	0.0717	0.9835	0.0150	0.0015
298.15	101.325	0.6579	0.2259	0.1162	0.9867	0.0108	0.0025
298.15	101.325	0.6551	0.2266	0.1183	0.9869	0.0107	0.0024
298.15	101.325	0.6714	0.1516	0.1770	0.9895	0.0069	0.0036
298.15	101.325	0.6634	0.0935	0.2431	0.9910	0.0043	0.0047
298.15	101.325	0.6608	0.0934	0.2458	0.9916	0.0039	0.0045
298.15	101.325	0.6451	-	0.3549	0.9944	-	0.0056
298.15	101.325	0.6535	-	0.3465	0.9945	-	0.0055

### 3.1.2 迴歸方法與結果

本研究將使用 Aspen Plus 製程模擬軟體進行於反應蒸餾塔中生產乳酸及乳酸正丁酯製程模擬所需參數之迴歸，乳酸正丁酯生產過程中所使用之乳酸為濃度較低之粗乳酸，故本研究使用20wt%稀乳酸作為涉及酯化反應之汽液相平衡之起始藥品；在另一方面乳酸的生產則需乳酸正丁酯水解產生，而研究中欲得到88wt%以上之乳酸，故添加使用90wt%濃乳酸作為涉及水解反應之汽液相平衡之起始藥品，由於乳酸藥品中皆含水，故與酸相關之參數可由四成份之反應相平衡中提供，而乳酸與正丁醇反應生成乳酸正丁酯之酯化塔製程模擬所需參數，利用較低濃度乳酸(20wt%以下)之相平衡數據迴歸而得，但乳酸正丁酯水解反應過程中，仍有較高濃度之乳酸(90wt%)存在，故需結合高、低濃度乳酸之相平衡數據，由同步迴歸將可得水解塔製程模擬所需參數。本研究所採用迴歸方式依照陳正瀚(2010)建議之方法IV以NRTL 模式進行迴歸水-正丁醇-乳酸正丁酯液液相平衡實驗數據，得其三組二元交互作用參數，再將這三組參數固定下，再迴歸乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯之汽液相平衡實驗數據，得其他三組參數，如表

3.6 。

表3.6 VLE & LLE data for binary pairs

	A	B	C	D
A		VLE-quaternary data	VLE-quaternary data	VLE-quaternary data
B			LLE-ternary data	LLE-ternary data
C				LLE-ternary data
D				

A : Lactic acid B : N-Butanol C : Water D : N-Butyl lactate

\*B-C means binary pairs such as NRTL parameters  $a_{bc}$  &  $b_{bc}$

本研究最終欲得到可用於乳酸酯化與乳酸正丁醇水解之反應蒸餾塔之模擬熱力學參數，故此迴歸分為兩部份進行，一為獲得適用於酯化反應塔之模擬的熱力學參數，二為適用於水解塔之參數。酯化反應塔之模擬參數由上述方法以NRTL模式迴歸，其預測之偏差值分別列於表3.13與3.14中，而迴歸得最佳參數分別列於表3.7與3.8 中。而另一方面，使用了本研究所量測之數據取代原本陳正瀚(2010)偏差較大的實驗數據，涵蓋了所有乳酸濃度之四成份汽液相平衡數據下，水解塔之模擬參數亦可由上述之四個迴歸方法分別以NRTL模式來獲得，其偏差值分別列於表3.14與表3.15中，迴歸得最佳參數則列於表3.9與表3.10 中。表3.16為陳正瀚(2010)與本研究迴歸後偏差值比較，本研究偏差值皆小於陳正瀚(2010)，故批式反應蒸餾模擬使用本研究熱力學參數。

表3.7 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數  
(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$ , 陳正瀚, 2010)

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

表3.8 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數  
(乳酸濃度 $\leq 20\text{wt}\%$ , this work)

Component $i$	Component $j$	$i$	$j$	$a_{ij}$	$b_{ij} / K$	$\alpha$
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	1064.7648	0.45
		2	1	-0.0005	215.7403	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	1344.9692	0.45
		3	1	-0.0008	117.8031	0.45
Water	Lactic acid	1	4	-	650.3232	0.47
		4	1	-	-236.831	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0040	-327.3119	0.3
		3	2	-0.0079	418.8395	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-	102.7573	0.47
		4	2	-	108.6087	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	-	59885.88	0.47
		4	3	-	53.15165	0.47

表3.9 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數  
(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$ , 陳正瀚, 2010)

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

表3.10 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之參數  
(乳酸濃度 $\leq 90\text{wt}\%$ , this work)

Component $i$	Component $j$	$i$	$j$	$a_{ij}$	$b_{ij} / K$	$\alpha$
Water	n-Butanol	1	2	0.0000	1064.7648	0.45
		2	1	-0.0005	215.7403	0.45
Water	n-Butyl lactate	1	3	0.0001	1344.9692	0.45
		3	1	-0.0008	117.8031	0.45
Water	Lactic acid	1	4	-	245.95802	0.47
		4	1	-	2.44511	0.47
n-Butanol	n-Butyl lactate	2	3	0.0040	-327.3119	0.3
		3	2	-0.0079	418.8395	0.3
n-Butanol	Lactic acid	2	4	-	110.73002	0.47
		4	2	-	100.21878	0.47
n-Butyl lactate	Lactic acid	3	4	-	58.2728	0.47
		4	3	-	37183.6344	0.47



表3.11 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)三成分系統之液液相平衡數據與模式偏差值(陳正瀚,2010)

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

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

表3.12 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)四成份系統之汽液相平衡數據與模式偏差值(乳酸濃度<20wt%,陳正瀚,2010)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.7603	-0.0637	0.0001	0.0000	0.0000	0.0009	-0.0012	0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.8694	-0.0115	-0.0008	-0.0002	-0.0001	-0.0120	0.0115	0.0006
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.4850	-0.0886	-0.0030	0.0000	-0.0001	-0.0165	0.0155	0.0009
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.3338	-0.2148	0.0025	0.0006	-0.0003	-0.0147	0.0136	0.0011
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.2756	-0.1579	0.0005	0.0003	0.0000	0.0118	-0.0117	-0.0001
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.1346	-0.1856	-0.0015	0.0025	-0.0004	0.0148	-0.0167	0.0019
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.0874	-0.1720	-0.0033	0.0030	-0.0004	0.0116	-0.0136	0.0020
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.3605	-0.1626	0.0002	0.0003	0.0000	0.0089	-0.0089	0.0000
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.9172	-0.1935	-0.0021	0.0036	-0.0005	0.0010	-0.0028	0.0018
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.0960	-0.1284	0.0004	0.0004	0.0000	0.0293	-0.0292	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.4862	-0.1869	0.0041	-0.0015	0.0000	0.0561	-0.0558	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.2126	-0.1408	0.0002	0.0007	0.0000	0.0403	-0.0402	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.9817	-0.0410	-0.0027	0.0007	0.0001	0.0350	-0.0349	-0.0003
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.3486	-0.0619	0.0021	-0.0005	0.0000	0.0035	-0.0034	-0.0001
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3602	-0.0791	0.0022	-0.0003	0.0000	0.0172	-0.0170	0.0000
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1523	-0.1388	0.0051	-0.0006	-0.0001	0.0030	-0.0030	0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.9257	-0.1722	0.0050	-0.0018	-0.0001	0.0408	-0.0406	0.0000
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.1357	-0.0224	0.0013	-0.0001	0.0000	-0.0040	0.0040	0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.4236	0.0550	-0.0029	0.0008	0.0001	0.0266	-0.0268	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.9064	0.1320	-0.0191	0.0117	0.0000	0.0242	-0.0248	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.4342	0.0771	-0.0020	-0.0002	0.0002	0.0224	-0.0224	-0.0003
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.7309	0.1161	-0.0065	0.0023	0.0002	0.0326	-0.0330	-0.0002

(Cont'd)

347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.6172	-0.0828	0.0023	-0.0013	0.0000	0.0370	-0.0369	0.0000		
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.7809	-0.0087	-0.0100	0.0084	-0.0003	0.0340	-0.0342	0.0001		
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6198	-0.0980	-0.0205	0.0209	-0.0014	0.0173	-0.0178	0.0004		
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.4314	-0.0182	-0.0032	0.0031	-0.0002	0.0364	-0.0365	0.0001		
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.3663	-0.0558	-0.0038	0.0043	-0.0004	0.0243	-0.0244	0.0001		
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.2504	-0.1929	0.0079	-0.0063	-0.0002	0.0362	-0.0361	0.0000		
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.4174	0.0655	-0.0083	0.0071	-0.0001	0.0276	-0.0278	0.0000		
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.6172	-0.0828	0.0023	-0.0013	0.0000	0.0370	-0.0369	0.0000		
									Mean Deviation	0.7802	0.1096	0.0042	0.0028	0.0002	0.0219	0.0220	0.0004
									Max Deviation	1.4862	0.2148	0.0205	0.0209	0.0014	0.0561	0.0558	0.0020

---

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

表 3.13 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度<20wt%, this work)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.8966	0.0547	0.0043	0.0001	0.0000	0.0078	0.0076	0.0000
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.0745	0.0272	0.0015	0.0000	0.0000	0.0012	0.0013	0.0001
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	0.8946	0.1395	0.0020	0.0003	0.0000	0.0053	0.0057	0.0003
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.1220	0.0379	0.0006	0.0009	0.0002	0.0121	0.0129	0.0009
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	0.8786	0.0444	0.0012	0.0004	0.0000	0.036	0.0157	0.0002
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.897	0.0986	0.0041	0.6461	0.1122	0.0041	0.0029	0.0003	0.0239	0.0154	0.0016
349.55	45	0.9405	0.0219	0.002	0.8868	0.1088	0.004	0.6619	0.1217	0.0054	0.0034	0.0002	0.0242	0.0258	0.0015
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	0.9775	0.19	0.0002	0.0006	0.0000	0.0123	0.0222	0.0001
348.85	45	0.9339	0.0303	0.003	0.8536	0.1421	0.004	0.6562	0.208	0.0048	0.0042	0.0004	0.0107	0.0322	0.0015
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.5754	0.156	0.0002	0.0007	0.0000	0.0292	0.0291	0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.002	0.7230	0.0316	0.0020	0.0001	0.0002	0.0567	0.0366	0.0000
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.2756	0.1323	0.0011	0.0013	0.0001	0.0358	0.0158	0.0000
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.2726	0.1408	0.0032	0.0012	0.0001	0.0295	0.0295	0.0002
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.002	0.1671	0.0218	0.0022	0.0009	0.0001	0.0321	0.0317	0.0003
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.002	0.1392	0.0026	0.0022	0.0009	0.0001	0.0258	0.0255	0.0003
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.002	1.2693	0.2196	0.0046	0.0017	0.0000	0.0388	0.0285	0.0001
347.85	45	0.9	0.0676	0.008	0.8501	0.148	0.0017	1.3608	0.0367	0.0019	0.0002	0.0002	0.0502	0.0302	0.0001
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	0.8789	0.0198	0.0018	0.0010	0.0001	0.01328	0.0325	0.0004
347.75	45	0.9362	0.039	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.9464	0.1534	0.0018	0.0001	0.0002	0.0341	0.0141	0.0005
347.65	45	0.8247	0.1268	0.016	0.8367	0.1608	0.0016	0.8272	0.1111	0.0132	0.0075	0.0005	0.0247	0.0155	0.0002
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.165	0.0015	0.9086	0.2036	0.0013	0.0008	0.0002	0.0342	0.0242	0.0005

(Cont'd)

347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.8161	0.1739	0.0067	0.0030	0.0001	0.0201	0.0406	0.0001	
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.156	0.0015	0.9487	0.0994	0.0008	0.0009	0.0001	0.0223	0.0223	0.0000	
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.845	0.1533	0.0013	0.8807	0.1507	0.0061	0.0053	0.0007	0.0324	0.0327	0.0002	
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.8038	0.1198	0.0129	0.0141	0.0018	0.0175	0.018	0.0005	
347.25	45	0.846	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.6457	0.1596	0.0061	0.0057	0.0004	0.0135	0.0338	0.0001	
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.6650	0.1404	0.0068	0.0071	0.0007	0.0182	0.0186	0.0002	
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.6719	0.0007	0.0019	0.0024	0.0003	0.0199	0.0299	0.0001	
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.165	0.0011	0.5658	0.1931	0.0046	0.0040	0.0005	0.0123	0.0126	0.0001	
347.15	45	0.765	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.8533	0.0475	0.0060	0.0074	0.0005	0.0127	0.0027	0.0001	
								Mean Deviation	0.7668	0.1083	0.0037	0.0026	0.0003	0.0236	0.0221	0.0003
								Max Deviation	1.3608	0.2196	0.0132	0.0141	0.0018	0.0567	0.0406	0.0016

---

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

表3.14 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值(乳酸濃度<90wt%,陳正瀚,2010)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.7603	-0.0637	0.0001	0.0000	0.0000	0.0009	-0.0012	0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.8694	-0.0115	-0.0008	-0.0002	-0.0001	-0.0120	0.0115	0.0006
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	1.4850	-0.0886	-0.0030	0.0000	-0.0001	-0.0165	0.0155	0.0009
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	1.3338	-0.2148	0.0025	0.0006	-0.0003	-0.0147	0.0136	0.0011
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	1.2756	-0.1579	0.0005	0.0003	0.0000	0.0118	-0.0117	-0.0001
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	1.1346	-0.1856	-0.0015	0.0025	-0.0004	0.0148	-0.0167	0.0019
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	1.0874	-0.1720	-0.0033	0.0030	-0.0004	0.0116	-0.0136	0.0020
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	1.3605	-0.1626	0.0002	0.0003	0.0000	0.0089	-0.0089	0.0000
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.9172	-0.1935	-0.0021	0.0036	-0.0005	0.0010	-0.0028	0.0018
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	1.0960	-0.1284	0.0004	0.0004	0.0000	0.0293	-0.0292	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	1.4862	-0.1869	0.0041	-0.0015	0.0000	0.0561	-0.0558	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	1.2126	-0.1408	0.0002	0.0007	0.0000	0.0403	-0.0402	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.9817	-0.0410	-0.0027	0.0007	0.0001	0.0350	-0.0349	-0.0003
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.3486	-0.0619	0.0021	-0.0005	0.0000	0.0035	-0.0034	-0.0001
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3602	-0.0791	0.0022	-0.0003	0.0000	0.0172	-0.0170	0.0000
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1523	-0.1388	0.0051	-0.0006	-0.0001	0.0030	-0.0030	0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.9257	-0.1722	0.0050	-0.0018	-0.0001	0.0408	-0.0406	0.0000
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.1357	-0.0224	0.0013	-0.0001	0.0000	-0.0040	0.0040	0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.4236	0.0550	-0.0029	0.0008	0.0001	0.0266	-0.0268	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.9064	0.1320	-0.0191	0.0117	0.0000	0.0242	-0.0248	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.4342	0.0771	-0.0020	-0.0002	0.0002	0.0224	-0.0224	-0.0003
347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.7309	0.1161	-0.0065	0.0023	0.0002	0.0326	-0.0330	-0.0002

Cont'd

347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.6172	-0.0828	0.0023	-0.0013	0.0000	0.0370	-0.0369	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.7809	-0.0087	-0.0100	0.0084	-0.0003	0.0340	-0.0342	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6198	-0.0980	-0.0205	0.0209	-0.0014	0.0173	-0.0178	0.0004
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.4314	-0.0182	-0.0032	0.0031	-0.0002	0.0364	-0.0365	0.0001
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.3663	-0.0558	-0.0038	0.0043	-0.0004	0.0243	-0.0244	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.2504	-0.1929	0.0079	-0.0063	-0.0002	0.0362	-0.0361	0.0000
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.4174	0.0655	-0.0083	0.0071	-0.0001	0.0276	-0.0278	0.0000
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.5048	-0.1632	0.0034	-0.0011	-0.0006	0.0156	-0.0157	0.0001
374.45	45	0.4344	0.0128	0.0265	0.9878	0.0088	0.0022	3.2038	-0.1830	-0.1321	0.0018	-0.0013	0.0086	-0.0082	0.0002
372.75	45	0.4182	0.0107	0.0350	0.9793	0.0164	0.0030	2.2257	0.0325	-0.1418	0.0000	-0.0014	0.0007	-0.0003	0.0001
371.45	45	0.4154	0.0213	0.0526	0.9342	0.0552	0.0094	4.0606	0.1969	-0.1174	-0.0026	-0.0063	-0.0223	0.0197	0.0029
369.65	45	0.4104	0.0201	0.0706	0.9434	0.0437	0.0120	3.1970	-0.0243	-0.1159	-0.0018	-0.0073	-0.0143	0.0121	0.0026
369.05	45	0.4417	0.0137	0.0545	0.9343	0.0568	0.0079	2.2644	-0.0394	-0.1028	-0.0029	-0.0028	-0.0324	0.0318	0.0010
368.15	45	0.4060	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	2.8994	0.0615	-0.0957	-0.0015	-0.0110	-0.0120	0.0070	0.0053
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	0.6890	-0.0147	-0.0675	-0.0001	-0.0041	0.0027	-0.0025	0.0000
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	-2.8191	-0.0863	-0.0593	0.0011	0.0060	0.0102	-0.0077	-0.0023
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	0.3964	-0.0293	-0.0684	0.0043	0.0002	0.0276	-0.0243	-0.0032
364.55	45	0.4036	0.0559	0.1420	0.9059	0.0756	0.0174	-0.6675	0.2177	-0.0490	-0.0019	-0.0037	-0.0070	0.0062	0.0008
363.85	45	0.4333	0.0450	0.1229	0.9530	0.0385	0.0079	0.5802	-0.6075	-0.0627	0.0015	0.0073	0.0204	-0.0126	-0.0074
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	0.2723	0.0289	-0.0320	0.0012	-0.0014	0.0125	-0.0110	-0.0014
361.45	45	0.4260	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	2.3188	-0.4886	-0.0484	-0.0035	0.0046	0.0066	0.0005	-0.0069
361.25	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	4.2222	-0.6758	-0.0369	-0.0062	0.0068	0.0017	0.0056	-0.0071
360.35	45	0.3921	0.1240	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	0.8201	-0.2018	-0.0025	-0.0062	0.0075	-0.0094	0.0134	-0.0040
359.85	45	0.4395	0.0993	0.1779	0.9739	0.0228	0.0029	7.7796	-0.1610	-0.0977	0.0091	-0.0013	0.0441	-0.0342	-0.0099

(Cont'd)

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	3.9348	-0.4036	-0.0509	-0.0052	0.0002	0.0158	-0.0095	-0.0062	
358.95	45	0.3700	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	0.9865	-0.0579	0.0062	-0.0024	0.0122	0.0014	0.0023	-0.0037	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.8820	0.1065	0.0108	1.1258	0.0746	-0.0086	-0.0007	0.0154	0.0175	-0.0122	-0.0054	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	1.0585	0.0326	-0.0002	-0.0009	0.0155	0.0116	-0.0075	-0.0042	
357.05	45	0.3270	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	2.1429	-0.1073	-0.0086	-0.0019	0.0130	0.0261	-0.0225	-0.0035	
356.75	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	2.4520	-0.3992	0.0184	-0.0092	-0.0022	-0.0243	0.0247	-0.0004	
								Mean Deviation	2.2780	0.1875	0.0601	0.0030	0.0060	0.0150	0.0125	0.0036
								Max. Deviation	7.7796	0.6758	0.1418	0.0092	0.0155	0.0441	0.0342	0.0099
								All Mean Deviation	1.4139	0.1425	0.0279	0.0029	0.0026	0.0189	0.018	0.0017
								All Max. Deviation	7.7796	0.6758	0.1418	0.0209	0.0155	0.0561	0.0558	0.0099

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



表 3.15 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據迴歸之偏差值 (乳酸濃度<90wt%, this work)

$T(K)$	$P(kPa)$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$	$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta y_1$	$\Delta y_2$	$\Delta y_3$
351.65	45	0.9597	0.0018	0.0003	0.9822	0.0166	0.0008	0.7603	-0.0637	0.0001	0	0.0000	0.0009	-0.0012	0.0002
351.55	45	0.9591	0.0025	0.0005	0.9602	0.0379	0.0015	0.8694	-0.0115	-0.0008	-0.0002	-0.0001	-0.0120	0.0115	0.0006
351.15	45	0.9481	0.0084	0.0015	0.9127	0.0839	0.0029	0.485	-0.0886	-0.0030	0	-0.0001	-0.0165	0.0155	0.0009
349.85	45	0.9381	0.0194	0.0028	0.8678	0.1284	0.0036	0.3338	-0.2148	0.0025	0.0006	-0.0003	-0.0147	0.0136	0.0011
349.65	45	0.9358	0.0213	0.0041	0.8871	0.1097	0.0029	0.2756	-0.1579	0.0005	0.0003	0.0000	0.0118	-0.0117	-0.0001
349.65	45	0.9363	0.0209	0.0023	0.8970	0.0986	0.0041	0.1346	-0.1856	-0.0015	0.0025	-0.0004	0.0148	-0.0167	0.0019
349.55	45	0.9405	0.0219	0.0020	0.8868	0.1088	0.0040	0.0874	-0.1720	-0.0033	0.003	-0.0004	0.0116	-0.0136	0.0020
349.45	45	0.9315	0.0256	0.0046	0.8722	0.1246	0.0029	0.3605	-0.1626	0.0002	0.0003	0.0000	0.0089	-0.0089	0.0000
348.85	45	0.9339	0.0303	0.0030	0.8536	0.1421	0.0040	0.9172	-0.1935	-0.0021	0.0036	-0.0005	0.0010	-0.0028	0.0018
348.65	45	0.9227	0.0376	0.0063	0.8683	0.1288	0.0026	0.096	-0.1284	0.0004	0.0004	0.0000	0.0293	-0.0292	-0.0001
348.55	45	0.8982	0.0612	0.0094	0.8763	0.1215	0.0020	0.4862	-0.1869	0.0041	-0.0015	0.0000	0.0561	-0.0558	-0.0002
348.45	45	0.9123	0.0501	0.0074	0.8643	0.1331	0.0023	0.2126	-0.1408	0.0002	0.0007	0.0000	0.0403	-0.0402	-0.0001
348.25	45	0.9123	0.0502	0.0083	0.8583	0.1389	0.0023	0.9817	-0.0410	-0.0027	0.0007	0.0001	0.0350	-0.0349	-0.0003
348.05	45	0.9384	0.0292	0.0037	0.8465	0.1512	0.0020	0.3486	-0.0619	0.0021	-0.0005	0.0000	0.0035	-0.0034	-0.0001
347.95	45	0.9382	0.0322	0.0039	0.8528	0.1449	0.0020	0.3602	-0.0791	0.0022	-0.0003	0.0000	0.0172	-0.0170	0.0000
347.95	45	0.9478	0.0276	0.0029	0.8443	0.1535	0.0020	0.1523	-0.1388	0.0051	-0.0006	-0.0001	0.0030	-0.0030	0.0002
347.85	45	0.9000	0.0676	0.0080	0.8501	0.1480	0.0017	0.9257	-0.1722	0.0050	-0.0018	-0.0001	0.0408	-0.0406	0.0000
347.75	45	0.9489	0.0257	0.0027	0.8409	0.1568	0.0019	-0.1357	-0.0224	0.0013	-0.0001	0.0000	-0.0040	0.0040	0.0001
347.75	45	0.9362	0.0390	0.0043	0.8453	0.1521	0.0017	0.4236	0.0550	-0.0029	0.0008	0.0001	0.0266	-0.0268	-0.0002
347.65	45	0.8247	0.1268	0.0160	0.8367	0.1608	0.0016	0.9064	0.1320	-0.0191	0.0017	0.0000	0.0242	-0.0248	-0.0001
347.55	45	0.9294	0.0457	0.0051	0.8326	0.1650	0.0015	0.4342	0.0771	-0.0020	-0.0002	0.0002	0.0224	-0.0224	-0.0003

Cont'd

347.55	45	0.8939	0.0746	0.0081	0.8349	0.1627	0.0014	0.7309	0.1161	-0.0065	0.0023	0.0002	0.0326	-0.0330	-0.0002
347.45	45	0.8864	0.0814	0.0092	0.8422	0.1560	0.0015	0.6172	-0.0828	0.0023	-0.0013	0.0000	0.0370	-0.0369	0.0000
347.45	45	0.7885	0.1687	0.0179	0.8450	0.1533	0.0013	0.7809	-0.0087	-0.0100	0.0084	-0.0003	0.0340	-0.0342	0.0001
347.25	45	0.7474	0.2073	0.0197	0.8303	0.1678	0.0016	0.6198	-0.0980	-0.0205	0.0109	-0.0014	0.0173	-0.0178	0.0004
347.25	45	0.8460	0.1251	0.0123	0.8384	0.1598	0.0013	0.4314	-0.0182	-0.0032	0.0031	-0.0002	0.0364	-0.0365	0.0001
347.25	45	0.8074	0.1631	0.0165	0.8294	0.1688	0.0013	0.3663	-0.0558	-0.0038	0.0043	-0.0004	0.0243	-0.0244	0.0001
347.15	45	0.8076	0.1647	0.0161	0.8404	0.1582	0.0011	0.2504	-0.1929	0.0079	-0.0063	-0.0002	0.0362	-0.0361	0.0000
347.15	45	0.7915	0.1754	0.0165	0.8333	0.1650	0.0011	0.4174	0.0655	-0.0083	0.0071	-0.0001	0.0276	-0.0278	0.0000
347.15	45	0.7650	0.1982	0.0176	0.8241	0.1746	0.0011	0.5048	-0.1632	0.0034	-0.0011	-0.0006	0.0156	-0.0157	0.0001
370.45	45	0.4362	0.0141	0.0234	0.9841	0.0092	0.0039	2.5735	0.4668	0.0321	0.0192	0.0004	0.0009	0.0000	0.0003
369.75	45	0.4243	0.0063	0.0315	0.9755	0.0168	0.005	2.9568	0.3920	0.0312	0.0003	0.0004	0.0008	0.0001	0.0003
369.45	45	0.3974	0.0258	0.0558	0.9373	0.0526	0.0076	3.1083	0.4048	0.0285	0.0031	0.0010	0.0002	0.0011	0.0008
367.65	45	0.4171	0.0224	0.0756	0.9454	0.043	0.0096	3.0802	0.3949	0.0243	0.0026	0.0008	0.0006	0.0006	0.0008
367.05	45	0.4315	0.0235	0.0563	0.9361	0.0547	0.0072	2.9935	0.3921	0.0289	0.0014	0.0008	0.0003	0.0013	0.0006
368.15	45	0.406	0.0341	0.0877	0.9273	0.0541	0.0177	2.5312	0.5482	0.0035	0.0078	0.0095	0.0063	0.0015	0.0058
366.75	45	0.4214	0.0379	0.1096	0.9381	0.0477	0.0132	4.1113	0.5289	0.0009	0.0042	0.0033	0.0008	0.0003	0.0002
366.15	45	0.4584	0.0275	0.0849	0.9621	0.0315	0.0051	3.865	0.4918	0.0002	0.0046	0.0088	0.0069	0.0018	0.0046
365.55	45	0.3996	0.0611	0.1232	0.9422	0.0456	0.0112	3.483	0.4380	0.0307	0.0184	0.0004	0.0078	0.0047	0.0025
364.55	45	0.4036	0.0559	0.142	0.9059	0.0756	0.0174	3.2705	0.3977	0.0105	0.0031	0.0071	0.0041	0.0021	0.0023
361.6	45	0.4333	0.045	0.1229	0.953	0.0385	0.0079	3.712	0.2636	0.0604	0.0073	0.0047	0.0087	0.0043	0.0039
363.35	45	0.4003	0.0854	0.1562	0.9061	0.0766	0.0164	3.599	0.4201	0.0095	0.0135	0.0095	0.0028	0.0037	0.0012
360.2	45	0.426	0.0695	0.1559	0.9247	0.0641	0.0107	3.3972	0.2720	0.0459	0.0053	0.0006	0.0098	0.0073	0.0022
358.9	45	0.4425	0.0798	0.1683	0.9186	0.0717	0.0093	2.5693	0.2802	0.0461	0.003	0.0022	0.0134	0.0101	0.0030
360.35	45	0.3921	0.124	0.2144	0.8684	0.1163	0.0147	2.3731	0.4124	0.0017	0.0052	0.0102	0.0080	0.0073	0.0006

Cont'd

359.75	45	0.3853	0.1184	0.2079	0.9167	0.0732	0.0097	2.0194	0.3149	0.0646	0.014	0.0007	0.0267	0.0220	0.0045	
358.95	45	0.37	0.1742	0.2379	0.8578	0.1283	0.0133	1.8355	0.4170	0.0025	0.0064	0.0135	0.0272	0.0255	0.0018	
358.65	45	0.3729	0.1648	0.2248	0.882	0.1065	0.0108	1.3604	0.3529	0.0196	0.0016	0.0058	0.0367	0.0329	0.0039	
357.85	45	0.3604	0.1996	0.2324	0.8589	0.1297	0.0108	1.2741	0.3629	0.0099	0.0067	0.0074	0.0446	0.0417	0.0030	
357.05	45	0.327	0.2656	0.2356	0.8478	0.1432	0.0086	1.4857	0.3070	0.0225	0.0057	0.0008	0.0517	0.0484	0.0034	
354.8	45	0.3755	0.2384	0.2249	0.8134	0.1746	0.0117	1.4244	0.2081	0.0070	0.0063	0.0092	0.0177	0.0180	0.0003	
								Mean Deviation	2.7154	0.3841	0.0229	0.0067	0.0046	0.0131	0.0112	0.0022
								Max. Deviation	4.1113	0.5482	0.0646	0.0192	0.0135	0.0517	0.0484	0.0058
								All Mean Deviation	1.4006	0.2766	0.0116	0.0040	0.0021	0.0183	0.0175	0.0011
								All Max. Deviation	4.1113	0.7311	0.0646	0.0192	0.0135	0.0561	0.0558	0.0058

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

表3.16 水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)-乳酸(4)汽液相平衡數據之偏差值比較

乳酸濃度		Deviation	$\overline{\Delta T}$	$\overline{\Delta P}$	$\overline{\Delta x_1}$	$\overline{\Delta x_2}$	$\overline{\Delta x_3}$	$\overline{\Delta y_1}$	$\overline{\Delta y_2}$	$\overline{\Delta y_3}$
陳正瀚 (2010)	LA ≤ 20wt%	Mean	0.7802	0.1096	0.0042	0.0028	0.0002	0.0219	0.0220	0.0004
		Max.	1.4862	0.2148	0.0205	0.0209	0.0014	0.0561	0.0558	0.0020
	20wt% ≤ LA ≤ 90wt%	Mean	2.2780	0.1875	0.0601	0.0030	0.0060	0.0150	0.0125	0.0036
		Max.	7.7796	0.6758	0.1418	0.0092	0.0155	0.0441	0.0342	0.0099
	ALL LA conc.	Mean	1.4139	0.1425	0.0279	0.0029	0.0026	0.0189	0.018	0.0017
		Max.	7.7796	0.6758	0.1418	0.0209	0.0155	0.0561	0.0558	0.0099
This Work(2012)	LA ≤ 20wt%	Mean	0.7668	0.1083	0.0037	0.0026	0.0003	0.0236	0.0221	0.0003
		Max.	1.3608	0.2196	0.0132	0.0141	0.0018	0.0567	0.0406	0.0016
	20wt% ≤ LA ≤ 90wt%	Mean	2.7154	0.1189	0.0229	0.0067	0.0046	0.0141	0.0121	0.0022
		Max.	4.1113	0.5482	0.0646	0.0192	0.0135	0.0517	0.0484	0.0058
	ALL LA conc.	Mean	1.4006	0.1132	0.0116	0.0040	0.0021	0.0183	0.0179	0.0011
		Max.	4.1113	0.5482	0.0646	0.0192	0.0135	0.0561	0.0558	0.0058

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

### 3.2 動力學模式

在進行乳酸程序模擬之前，除了要有準確的熱力學模式需建立之外，因為系統涉及到反應的部份，所以也要考慮到反應動力模式的建立。在本研究中，動力模式採用Kumar et al.(2007) 提出乳酸酯化與水解反應的 Pseudo-homogeneous Model動力學模式，反應式如下。



此反應為一個可逆的反應，其反應速率式速率式表示如表 3.17：

表 3.17 反應蒸餾系統之反應動力式(Kumar et al.,2007)

Kinetic model	Equation	
	$r_{LA} = W_{cat} (k_f x_{LA} x_{BuOH} - k_b x_{H_2O} x_{BuLA})$	
Pseudo-homogeneous	$k_f = k_{f0} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right)$	
	$k_b = k_{b0} \exp\left(-\frac{E_b}{RT}\right)$	
Parameter	Unit	Value
$E_f$	kJ/mol	53.40
$E_b$	kJ/mol	52.24
$k_{f0}$	mol/kg · hr	$9.33 \times 10^{10}$
$k_{b0}$	mol/kg · hr	$1.37 \times 10^{10}$

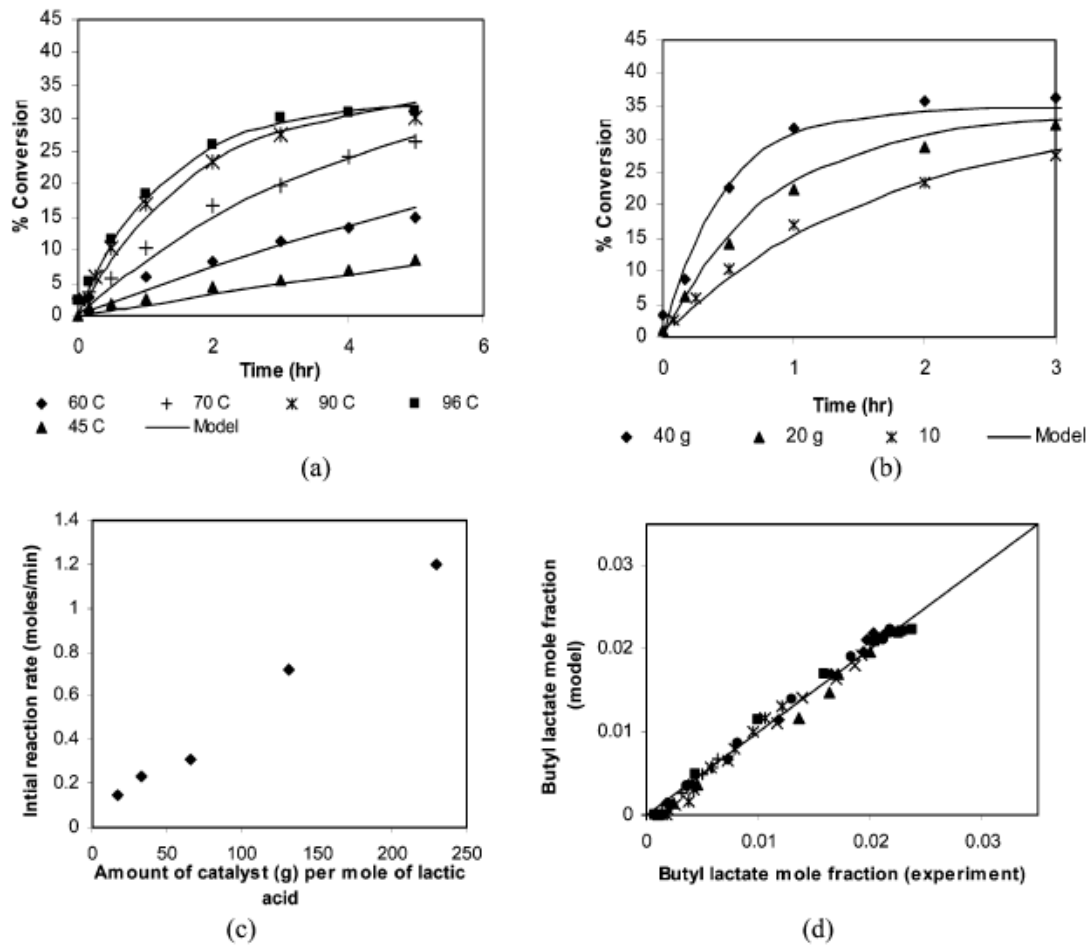


圖 3.1 (a)不同溫度下的乳酸轉化率(b)不同觸媒用量下的乳酸轉化率(c)觸媒用量對初始反應速率的影響(d)模式預測與實驗結果乳酸正丁酯濃度 (Kumar et al.,2007)

文獻中提到，觸媒是使用 Amberlyst-15 為一種酸性陽離子交換樹脂固體顆粒，在系統中屬於非均相反應。圖3.1發現當觸媒使用越多，乳酸的初始反應速率越快、固定時間內轉化率越高。觸媒用量影響轉化率，本研究固定觸媒用量為每批次進料重量的4%。

## 第四章 實驗方法與步驟

### 3.1 實驗藥品

水(Water)：為去離子水，取自 Sartorius 公司之去離子水製造機，其電阻係數為 $18.2\text{M}\Omega\text{-cm}$ (mega ohm-cm)。

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

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

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

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

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

氦氣(He)：純度99.99%，製造廠商為東洋氣體公司。

其中水、正丁醇、乳酸、乳酸正丁酯為本論文研究之主要藥品，離子交換樹脂為使其反應時間縮短之觸媒，甲醇為氣相層析儀(gas chromatography, GC)分析時的內標藥品，同時也為相平衡中汽相冷凝液之助溶劑，而氦氣為氣相層析儀所需的載流氣體(carrier gas)。

## 3.2 樣品分析方式

### 3.2.1 氣相層析儀分析

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

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

層析管柱規格：

管柱：Silica Capillary Column(ZB-WAX plus)

長度：30m

內徑：0.53mm

氣相層析儀設定條件：

注入口溫度：290°C

管柱溫度：於80°C開始以10°C/min 的速率開始加熱，至110°C保



持5 分鐘，再以40°C/min 的速率加熱到230°C，保持  
15 分鐘，最終降溫至80°C待機。

偵測器溫度：230°C

偵測器電流值：60mA

載流氣體：氦氣，壓力為50kPa

### 3.2.1.1 定性分析

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

### 3.2.1.2 定量分析

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

### 3.2.2 檢量曲線

吾人欲分析樣品中組成，選擇使用內標準品法作(internal standard)為定量分析方法，選擇甲醇為內標物，因甲醇也可使分相之液體互溶，即為助溶劑。同時也要確定波峰的位置，避免波峰重疊，在固定氣相層析儀分析得條件下，各成分之滯留時間與氣相層析圖譜，如表4.1 與圖4.1 所示，

緊接著欲進行定量分析樣品中組成，須先建立水-甲醇、正丁醇-甲醇及乳酸正丁酯-甲醇三條檢量曲線，其兩者面積比  $A_r$  為橫座標，兩者重量比  $W_r$  為縱座標，本實驗中對於檢量線以三次多項式來擬合數據，其擬合式如下：

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

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

檢量線實驗數據列於表4.2，檢量線擬合結果列於表4.3，所建立的三條檢量曲線分別示於圖4.2、圖4.3 及圖4.4。

表4.1 氣相層析儀滯留時間

化合物	滯留時間(min)
甲醇	2.33
水	3.34
正丁醇	4.15
乳酸正丁酯	10.42
乳酸	15.39

表4.2 檢量線實驗數據

水(1)- 甲醇(2)		正丁醇(1)- 甲醇(2)		乳酸正丁酯(1)- 甲醇(2)	
$A_r$	$W_r$	$A_r$	$W_r$	$A_r$	$W_r$
0	0	0	0	0	0
0.0923	0.1243	0.0893	0.1121	0.0903	0.1423
0.2501	0.2497	0.1502	0.1937	0.1531	0.2431
0.6203	0.6603	0.4037	0.5172	0.3946	0.6102
1.1485	1.2903	0.8329	1.0432	0.8592	1.2701
2.2193	2.5872	1.6989	2.0689	1.723	2.5321
4.3972	5.0975	3.4021	4.1236	3.7721	5.0791

$W_r$  為  $W_1/W_2$  重量比       $A_r$  為  $A_1/A_2$  面積比

表4.3 檢量線擬合結果

	水- 甲醇	正丁醇- 甲醇	乳酸正丁酯- 甲醇
$a_0$	-0.005118	0.001602	-0.006147
$a_1$	0.974682	0.758095	0.675173
$a_2$	-0.068475	0.044158	-0.006499
$a_3$	0.009160	-0.006795	0.003941
$R^2$	0.999935	0.999999	0.999976

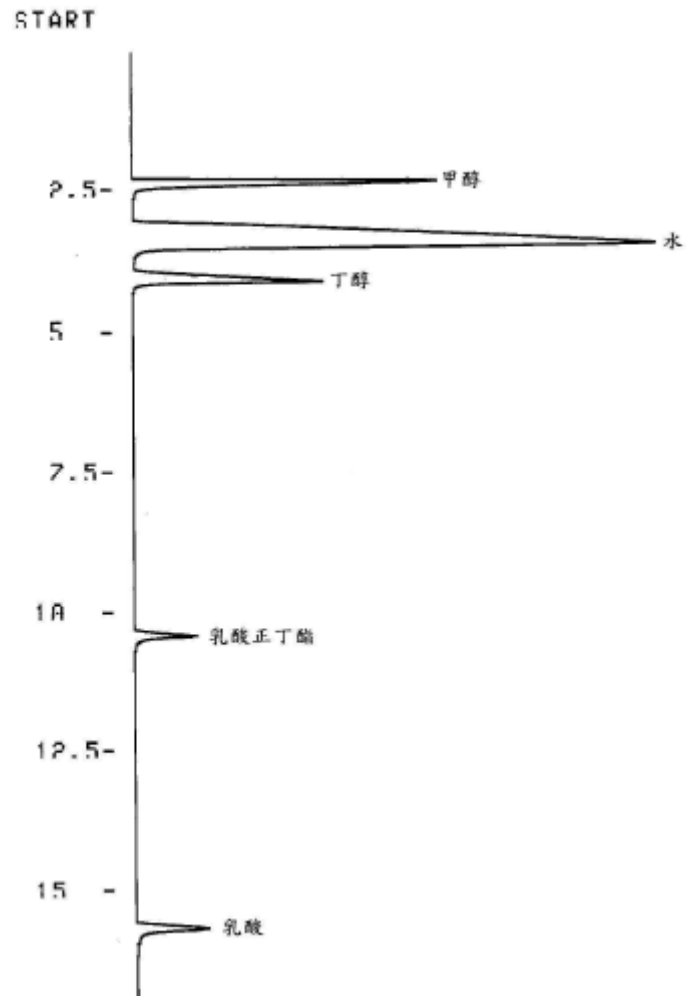


圖4.1 氣相層析儀滯留時間分析圖譜

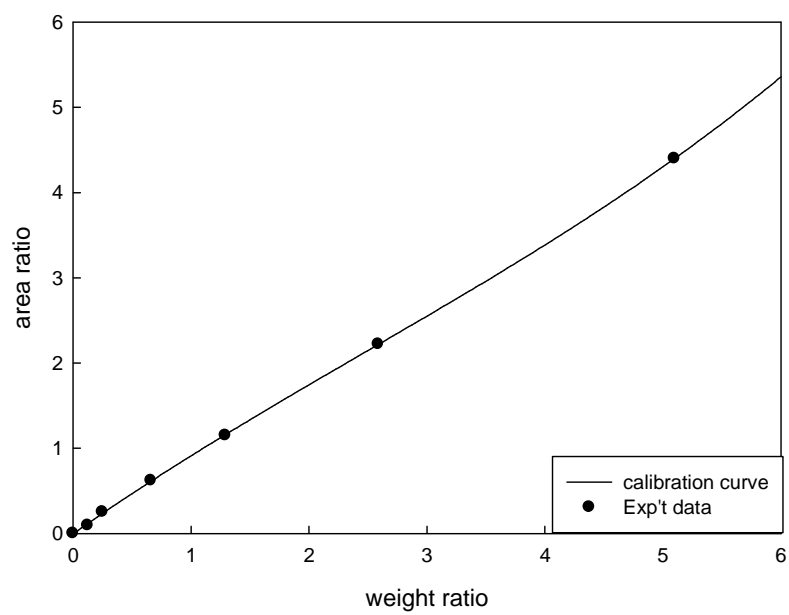


圖4.2 水-甲醇之檢量線

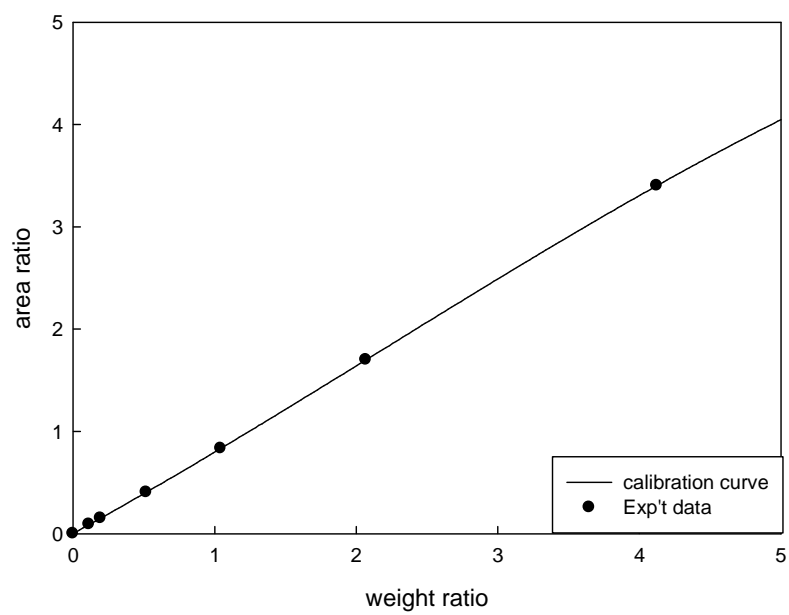


圖4.3 丁醇-甲醇之檢量線

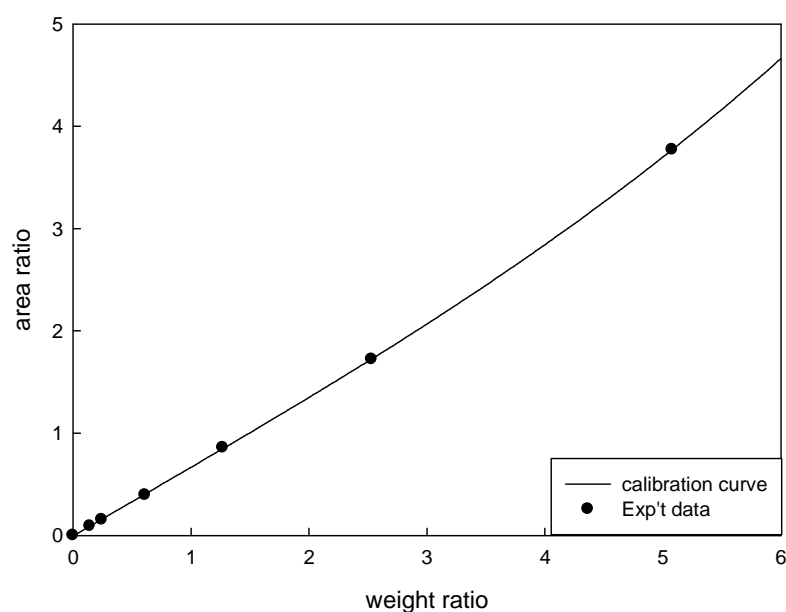


圖4.4 乳酸正丁酯-甲醇之檢量線

### 3.3 動態再循環式汽液相平衡實驗

#### 3.3.1 實驗裝置

為了確保實驗進行中可以在反應與相平衡達到時取樣，吾人使用動態再循環式實驗裝置，如圖4.5所示，實驗之前也須進行反應平衡時間測試來確定反應平衡時間，為避免在平衡槽內產生汽相冷凝情形，此裝置中平衡槽部分使用真空玻璃夾套，並在表面鍍上水銀，以減少平衡槽中的熱散失，並使用兩組溫度計，分別對於汽相與液相的溫度作準確的量測，待其平衡後可取得液相、汽相冷凝液，再利用氣相層析儀來進行組成分析。

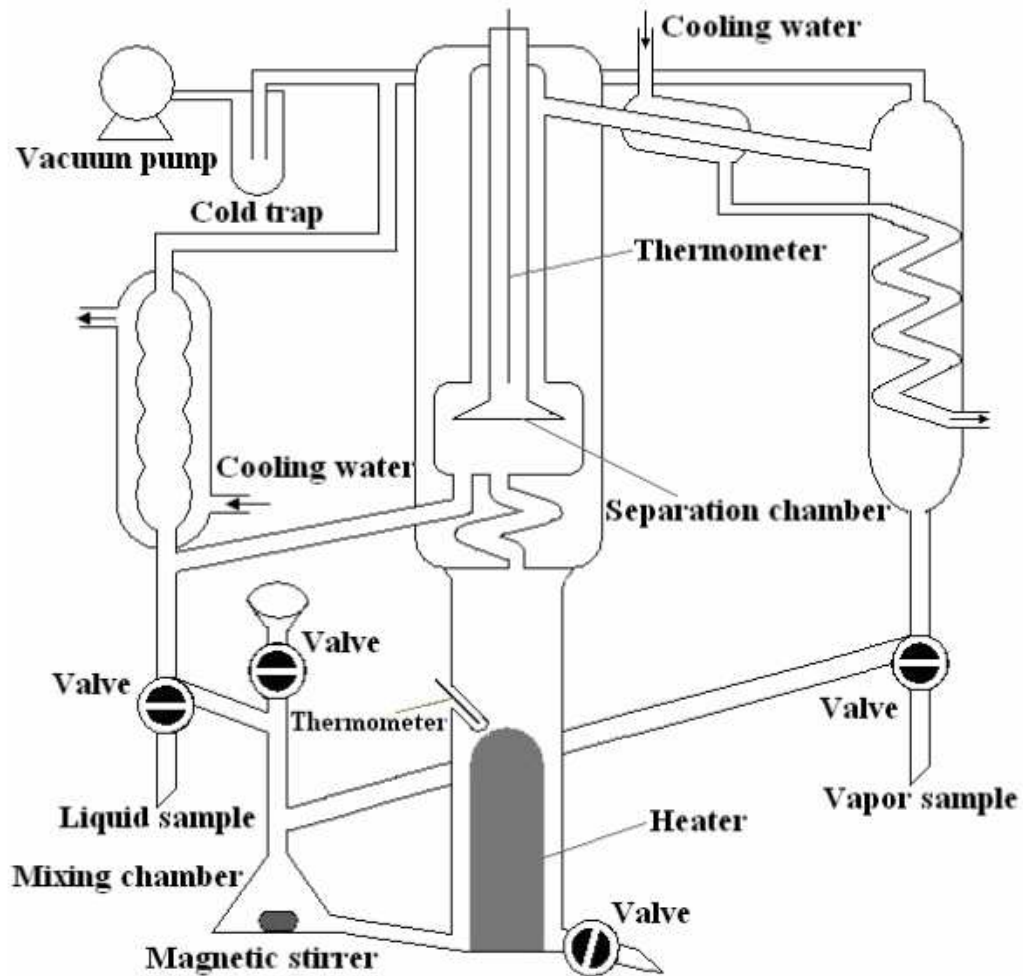


圖4.5 動態再循環式相平衡裝置

### 3.3.2 汽液相平衡實驗步驟

1. 實驗壓力操作在45kPa下。
2. 將乳酸與正丁醇混合液與觸媒一起倒入於平衡槽中。
3. 打開冷卻循環水。
4. 打開電源控制器，調整磁石至適當轉速。
5. 調整適當的加熱功率，避免突沸現象產生。
6. 待先前測試反應平衡時間到達，以確保反應與相平衡雙雙達到。
7. 紀錄平衡時的溫度、壓力。

8. 同時取液相與汽相冷凝後之樣品。
9. 將所取得的汽相與液相樣品分別加入內標甲醇後，分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品各打三次，以求實驗再現性。
10. 利用檢量曲線分別計算出汽相與液相的組成。
11. 實驗依序改變其乳酸與正丁醇比例，重複實驗步驟2到步驟10，求得多組實驗數據。
12. 將實驗數據進行迴歸。

## 3.4 批式酯化反應蒸餾實驗

### 3.4.1 實驗裝置

此裝置建立了批次式反應蒸餾的實驗系統，以驗正酯化反應蒸餾之可行性，裝置底部為1L三口圓底玻璃燒瓶並置入具磁石攪拌功能之加熱包，三口燒瓶中之二開口分別為熱電偶溫度計(K-type、 $\pm 0.1\text{K}$ )、另一為取樣口，蒸餾管柱內徑1cm、管柱高度1m內部填充了陶瓷packing、蒸餾管另插入熱電偶溫度計量測頂部溫度，冷凝器下方為Dean-Stark裝置用來分開水相與有機相。過程中隨著燒瓶溫度上升，實驗中所用高揮發性混合蒸氣從燒瓶中蒸出，沿蒸餾管進入外層通有冷卻水的迴流冷凝器，冷凝成液體，滴入Dean-Stark分離器下方接的收集管。在收集管中，無法混溶的各種液體組分發生分層。下層是水，上層是密度較小的丁醇。隨著反應進行，上層的液體逐漸增多到支管連接處時，就會沿支管流回到燒瓶中繼續充當反應



物，而下層的水則留在了收集裝置中。等到水收集到一定體積，就可以通過打開收集管底部的旋鈕收集裝置來放出收集的水，以防止水量過多後沿支管流回反應器。

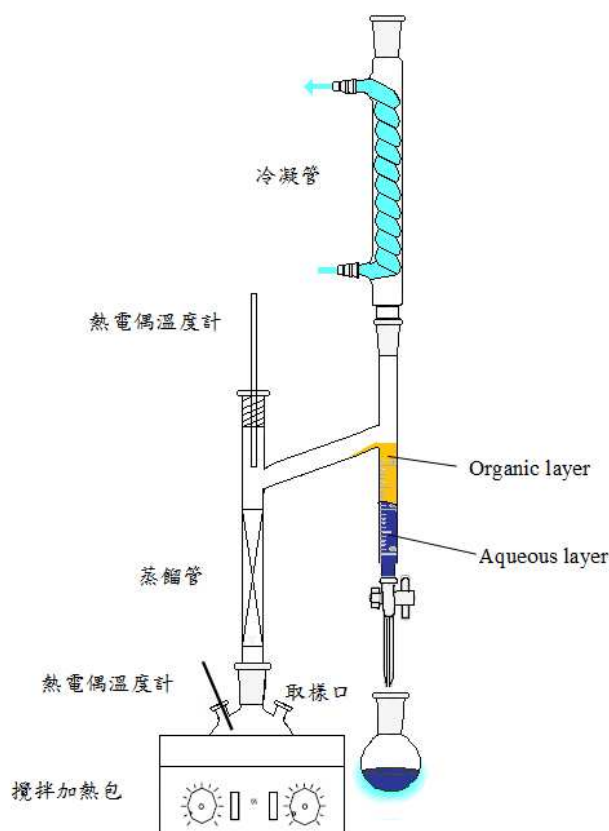


圖 4.6 批式反應蒸餾裝置(酯化反應)

### 3.4.2 實驗步驟

此部份實驗使用酯化反應蒸餾裝置，酯化實驗配製 20wt% 乳酸、不同比例的正丁醇作為進料、最後加入 4wt% 之觸媒於 1L 燒瓶並開始加熱使其反應，於每小時時取樣，利用氣相層析儀進行產物分析。

1. 組裝實驗裝置如圖4.5。
2. 將乳酸與正丁醇混合液與觸媒一起倒入於平衡槽中。
3. 打開冷卻循環水。

4. 調整磁石至適當轉速。
5. 調整適當的加熱功率，避免突沸現象產生。
6. 由燒瓶開始沸騰開始計時。
7. 每小時紀錄時的溫度、壓力。
8. 同時取燒瓶與汽相冷凝後水相之樣品。
9. 將所取得的樣品分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品各打三次，以求實驗再現性。
10. 利用檢量曲線分別計算出汽相與液相的組成。
11. 實驗依序改變其乳酸與正丁醇比例，重複實驗步驟2到步驟10，求得多組實驗數據。

### 3.5 批式水解反應蒸餾實驗

#### 3.5.1 實驗裝置

水解與酯化實驗操作在不同條件，酯化實驗過程中回流富含正丁醇的有機相，水相收集於 500ml 平底燒瓶中，於常壓下進行；水解實驗過程中回流富含水的水相，有機相收集於 500ml 平底燒瓶中，壓力設定為 4.5kPa，故改良 Dean-Stark 分離器在裝置的收集部分底部增加一個玻璃管使得可以下層的水相流回到反應器中。此裝置建立了批次式反應蒸餾的實驗系統，以驗正水解反應蒸餾之可行性。水解與酯化反應蒸餾裝置同樣有三口圓底玻璃燒瓶、具磁石攪拌功能之加熱包、填充陶瓷 packing 蒸餾管柱與熱電

偶溫度計量測頂部與燒瓶溫度。

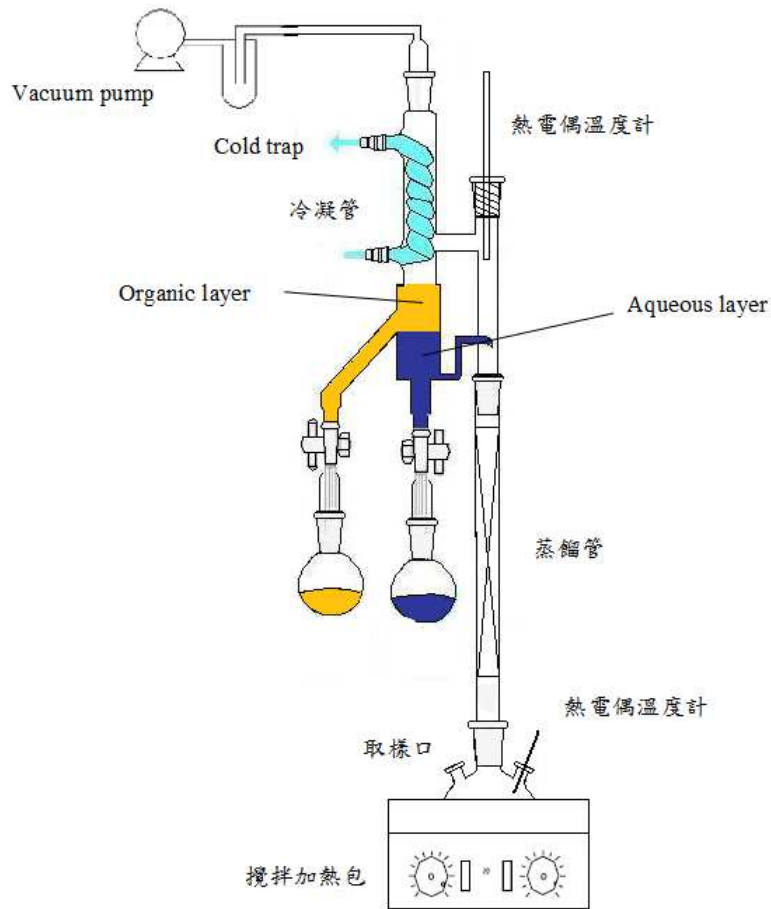


圖 4.7 批式反應蒸餾裝置(水解反應)

### 3.5.2 實驗步驟

此部份實驗使用水解反應蒸餾裝置，水解實驗配製 90wt% 乳酸、不同比例的水作為進料、最後加入 4wt% 之觸媒於 1L 燒瓶並開始加熱使其反應，於每小時時取樣，利用氣相層析儀進行產物分析。

1. 組裝實驗裝置如圖4.7。
2. 將水與乳酸正丁酯混合液與觸媒一起倒入於燒瓶中。
3. 實驗壓力操作在4.5kpa。
4. 打開冷卻循環水。

5. 調整磁石至適當轉速。
6. 調整適當的加熱功率，避免突沸現象產生。
7. 由底部燒瓶開始沸騰開始計時。
8. 每小時紀錄時的溫度、壓力。
9. 同時取塔底燒瓶內與塔頂收集器汽相冷凝後水相之樣品。
10. 將所取得的樣品分別打入氣相層析儀進行分析，每組樣品至少打三次，以求實驗再現性。
11. 利用檢量曲線，分別計算出汽相與液相的組成。
12. 實驗依序改變其水與乳酸正丁酯比例，重複實驗步驟2到步驟10，求得  
多組實驗數據。

## 第五章 反應蒸餾分析

### 5.1 殘餘曲線圖

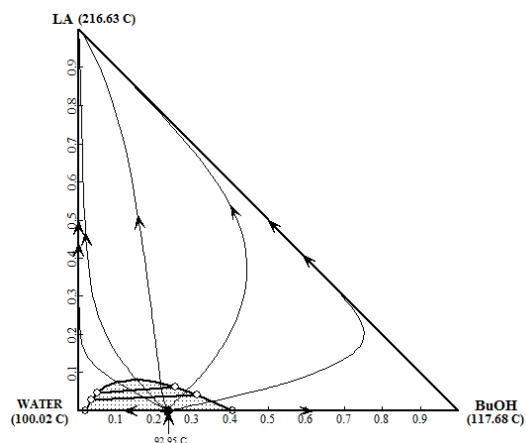
圖 5.1 為三成份系統在 1 atm 下之殘餘曲線圖，圖中正丁醇和水的共沸點  $92.95^{\circ}\text{C}$ ，乳酸正丁酯和水的共沸點  $99.42^{\circ}\text{C}$ 。圖 5.2 為四成份殘餘曲線。

在三成份殘餘曲線圖中，由圖 5.1 (a) ~ (c) 可以觀察殘餘曲線皆由最低溫的雙成份共沸點指向最高沸點的乳酸；由於乳酸與乳酸正丁酯沸點比其他成份明顯高很多，在進行蒸餾程序時，塔底為乳酸與乳酸正丁酯，塔頂則為丁醇與水，圖 5.1 (d) 為三成份在  $35^{\circ}\text{C}$  時之液液平衡與殘餘曲線圖，正丁醇-水的共沸物則是塔內沸點最輕的物質，而正丁醇和水之間存在液液共存的區域。

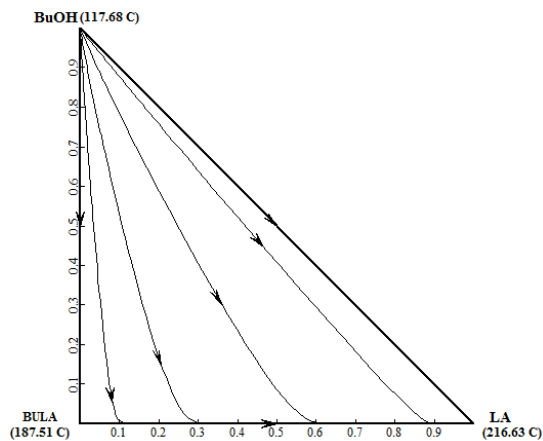
進一步分析當四成份共存時，因共沸而難以分離的情況，是否會消失或是產生新的共沸；為了更清楚觀察四成份殘餘曲線(附錄 B 有詳細介紹座標轉換方式)，將其轉換成二維圖形，轉換座標後之平面圖更可以清楚看出大部份曲線最後都指向最高沸點乳酸。由圖 5.2 四成份殘餘曲線圖中，發現並沒有形成新的共沸點，且正丁醇-水與乳酸正丁酯-水共沸點存在不變。

由於正丁醇-水產生非均相共沸，因此即可由上述特性預測批式反應蒸餾實驗，塔頂的較輕醇水共沸產物也可透過一個分相槽(Decanter)分成有機相(Organic Phase)和水相(Aqueous Phase)。酯化反應蒸餾時，將水相排出塔外並將有機相流回塔內繼續參與反應以有效促進反應轉化率；水解反應蒸

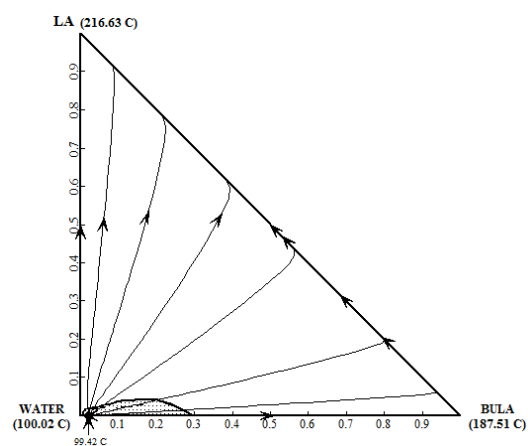
餾時，則是將水相回流。



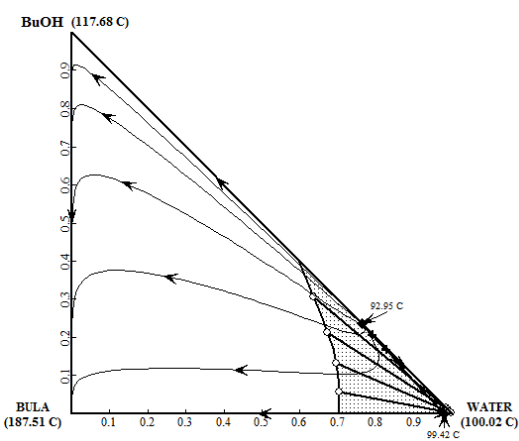
(a) 乳酸-正丁醇-水



(b) 正丁醇-乳酸-乳酸正丁酯

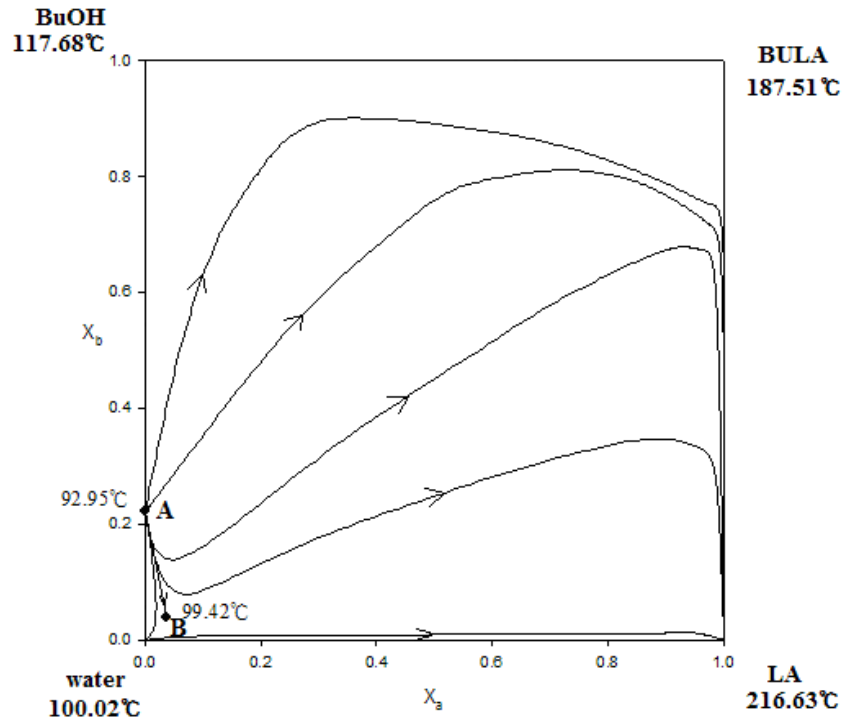


(c) 乳酸-乳酸正丁酯-水

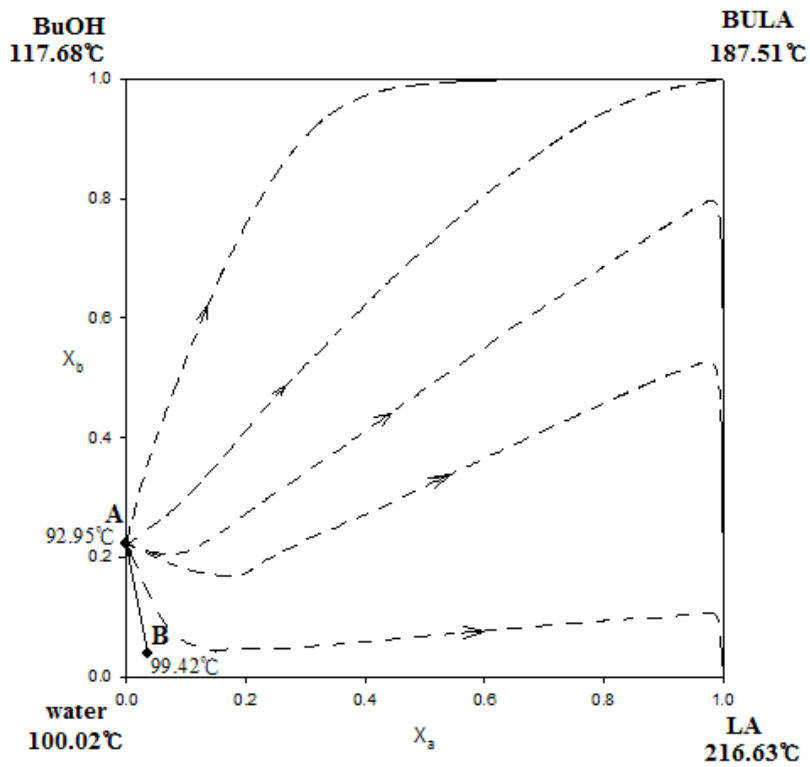


(d) 水-正丁醇-乳酸正丁酯

圖5.1 三成份系統在1 atm下之殘餘曲線圖。



(a)



(b)

圖5.2 四成份系統在1 atm下之殘餘曲線圖(a)無反應性(b)反應性(Amberlyst-15)  
(Azeotropes: point A-Water/BuOH, point B-Water/BuLa)

## 5.2 反應蒸餾實驗數據

此部分反應蒸餾實驗分為兩個部份，分別為酯化系統下反應蒸餾實驗，及水解系統之反應蒸餾實驗。考慮反應蒸餾中進行酯化與水解操作不同條件，故分為酯化與水解兩部份，酯化實驗過程中回流富含正丁醇的有機相，水相收集於500ml平底燒瓶中，於常壓下進行；水解實驗過程中回流富含水的水相，有機相收集於500ml平底燒瓶中，壓力設定為4.5kPa。反應物混合液置於批式反應蒸餾裝置中，再添加觸媒，使其於裝置中持續進行反應，實驗進行中每個小時分別取出塔頂冷凝液與塔底液相組成並記錄溫度壓力，再利用氣相層析儀進行組成分析，再改變不同組成為進料條件，進行它組實驗，即可獲得不同濃度下混合液之反應蒸餾數據。實驗數據於表5.1至5.6中，其中表5.1至5.3為塔底組成與溫度變化、表5.4至5.6為收集器中組成與塔頂溫度變化；a為酯化數據、b為水解數據。



表5.1a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=1.5)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	94.4	0.0000	0.8720	0.0768	0.0512
0.5	97.8	0.0359	0.9143	0.0143	0.0355
1	97.8	0.0443	0.9158	0.0148	0.0251
1.5	97.9	0.0521	0.8972	0.0152	0.0355
2	98.1	0.0627	0.8787	0.0212	0.0374
3	98.9	0.1004	0.8293	0.0154	0.0549
4	112.3	0.4331	0.3563	0.0079	0.2027
5	121.3	0.6184	0.2013	0.0074	0.1729
6	121.3	0.6247	0.2004	0.0073	0.1676
7	121.3	0.6277	0.1982	0.0068	0.1673
8	121.3	0.6304	0.1978	0.0065	0.1653

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.2a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=2)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	94.6	0.0000	0.7908	0.1395	0.0698
0.5	94.9	0.0000	0.7702	0.1476	0.0822
1	95.6	0.0957	0.8203	0.0787	0.0053
1.5	95.7	0.1162	0.7796	0.0993	0.0049
2	96.0	0.1464	0.744	0.1032	0.0064
3	100.7	0.3437	0.4385	0.2053	0.0125
4	113.9	0.5503	0.1547	0.2939	0.0011
5	118.7	0.5801	0.1097	0.3083	0.0019
6	121.0	0.5958	0.0899	0.3127	0.0016
7	123.4	0.6083	0.0738	0.3166	0.0013
8	124.8	0.6142	0.0662	0.3184	0.0012

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.3a 酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=3)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	93.8	0.0000	0.8335	0.1249	0.0416
0.5	95.2	0.0537	0.8724	0.0673	0.0066
1	95.1	0.0630	0.8537	0.0767	0.0066
1.5	95.2	0.0756	0.8310	0.0865	0.0069
2	95.2	0.0941	0.7984	0.1005	0.0071
3	96.1	0.1764	0.6562	0.1605	0.0068
4	132.5	0.5791	0.0181	0.4026	0.0002
5	136.8	0.5850	0.0036	0.4114	0.0000
6	136.8	0.5850	0.0036	0.4114	0.0000
7	136.8	0.5850	0.0036	0.4114	0.0000
8	136.8	0.5850	0.0036	0.4114	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.4a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=1.5)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	0.0000	92.6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	4.0308	92.6	0.0000	0.9811	0.0189	0.0000
1	7.8370	92.6	0.0000	0.9811	0.0189	0.0000
1.5	11.6659	92.6	0.0000	0.9821	0.0179	0.0000
2	15.5002	92.6	0.0000	0.9813	0.0187	0.0000
3	23.1791	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
4	30.8476	92.6	0.0000	0.9814	0.0186	0.0000
5	32.6834	92.7	0.0000	0.9810	0.0190	0.0000
6	32.6834	92.7	0.0000	0.9808	0.0192	0.0000
7	32.6834	92.7	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
8	32.6834	92.7	0.0000	0.9816	0.0184	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.5a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=2)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	0	92.5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.8931	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1	8.0021	92.4	0.0000	0.9811	0.0189	0.0000
1.5	11.8001	92.7	0.0000	0.9832	0.0168	0.0000
2	15.5198	92.6	0.0000	0.9797	0.0203	0.0000
3	23.0318	92.5	0.0000	0.9792	0.0208	0.0000
4	25.4861	92.7	0.0000	0.9808	0.0192	0.0000
5	25.7946	92.7	0.0000	0.9787	0.0213	0.0000
6	25.9137	92.7	0.0000	0.9827	0.0173	0.0000
7	26.0301	92.6	0.0000	0.9809	0.0191	0.0000
8	26.0872	92.8	0.0000	0.9762	0.0238	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.6a 酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=3)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	0.0000	92.6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	4.1098	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1	7.8879	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1.5	11.6774	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
2	15.4647	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
3	23.0158	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
4	30.1106	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
5	30.1106	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
6	30.1106	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
7	30.1106	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
8	30.1106	92.6	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.1b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(R=4)

Time (hr)	$P(\text{mbar})$	$^{\circ}\text{C}$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	45	31.7	0.1821	0.7186	0.0993	0.0000
0.5	46.2	33.4	0.1943	0.5086	0.1780	0.1191
1	45.6	34.8	0.2255	0.4722	0.1474	0.1550
1.5	45.7	36.8	0.2603	0.4189	0.1122	0.2086
2	45	40.2	0.3008	0.3352	0.0748	0.2892
3	45.1	61.1	0.3642	0.0895	0.0131	0.5332
4	45.3	88.8	0.3116	0.0223	0.0022	0.6638
5	44.8	117.7	0.2471	0.0015	0.0001	0.7513
6	44.9	117.7	0.2472	0.0014	0.0001	0.7513
7	45	117.7	0.2470	0.0013	0.0000	0.7517
8	45.1	117.7	0.2468	0.0010	0.0000	0.7522

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.2b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(R=5)

Time (hr)	$P(\text{mbar})$	$^{\circ}\text{C}$	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	45	28.7	0.1467	0.7539	0.0994	0.0000
0.5	46.2	29.1	0.2296	0.6846	0.0858	0.0000
1	45.6	30.4	0.1475	0.5809	0.1421	0.1294
1.5	45.7	32.7	0.1590	0.5595	0.1138	0.1678
2	45	37.2	0.1678	0.5252	0.0853	0.2216
3	45.1	48.4	0.1704	0.4039	0.0381	0.3876
4	45.3	78.9	0.1497	0.2077	0.0106	0.6320
5	44.8	105.2	0.0908	0.0436	0.0010	0.8646
6	44.9	120.3	0.0661	0.0267	0.0004	0.9068
7	45	121.6	0.0661	0.0267	0.0004	0.9068
8	45.1	123.9	0.0661	0.0267	0.0004	0.9068

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.3b 水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(R=6)

Time (hr)	$P(mbar)$	$^{\circ}C$	$x_1^{exp}$	$x_2^{exp}$	$x_3^{exp}$	$x_4^{exp}$
0	45	30.1	0.1203	0.7218	0.1579	0.0000
0.5	46.2	31.1	0.1256	0.5798	0.2252	0.0694
1	45.6	31.8	0.1450	0.5672	0.1993	0.0885
1.5	45.7	32.8	0.1675	0.5477	0.1668	0.1180
2	45	34.3	0.1937	0.5122	0.1286	0.1655
3	45.1	41.2	0.2485	0.3356	0.0488	0.3671
4	45.3	72.3	0.2353	0.0591	0.0043	0.7013
5	44.8	92.0	0.1757	0.0246	0.0012	0.7985
6	44.9	92.0	0.1757	0.0246	0.0012	0.7985
7	45	92.0	0.1757	0.0246	0.0012	0.7985
8	45.1	92.0	0.1757	0.0246	0.0012	0.7985

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.4b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(R=4)

Time (hr)	$mole$	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{exp}$	$x_2^{exp}$	$x_3^{exp}$	$x_4^{exp}$
0	0.0000	28.2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.0658	28.3	0.0019	0.5982	0.3999	0.0000
1	5.2248	28.3	0.0060	0.6018	0.3922	0.0000
1.5	7.1562	28.4	0.0086	0.6043	0.3872	0.0000
2	8.8563	28.4	0.0118	0.6073	0.3809	0.0000
3	11.3366	28.5	0.0198	0.6155	0.3647	0.0000
4	12.2636	28.7	0.0215	0.6171	0.3613	0.0000
5	13.2053	30.5	0.0295	0.6256	0.3448	0.0000
6	13.2053	30.5	0.0295	0.6256	0.3448	0.0000
7	13.2053	30.5	0.0295	0.6256	0.3448	0.0000
8	13.2053	30.5	0.0295	0.6256	0.3448	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.5b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(R=5)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	0	28.3	0	0	0	0
0.5	3.2120	28.3	0.0012	0.5982	0.4006	0.0000
1	4.9231	28.4	0.0043	0.5999	0.3958	0.0000
1.5	7.1832	28.3	0.0059	0.6011	0.393	0.0000
2	9.4083	28.4	0.0077	0.6103	0.382	0.0000
3	13.0983	28.5	0.0149	0.6114	0.3737	0.0000
4	14.2095	28.7	0.0189	0.6138	0.3673	0.0000
5	14.5390	28.9	0.0211	0.6149	0.364	0.0000
6	14.7504	29	0.0261	0.6201	0.3538	0.0000
7	14.8032	29.2	0.0262	0.6224	0.3514	0.0000
8	15.0034	29.1	0.0263	0.6279	0.3458	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.6b 水解反應蒸餾實驗之收集器組成與溫度變化(R=6)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{\text{exp}}$	$x_2^{\text{exp}}$	$x_3^{\text{exp}}$	$x_4^{\text{exp}}$
0	0.0000	28.2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.2141	28.3	0.0010	0.5974	0.4016	0.0000
1	5.6063	28.3	0.0029	0.5991	0.3980	0.0000
1.5	7.8316	28.3	0.0040	0.6000	0.3960	0.0000
2	9.8623	28.3	0.0052	0.6011	0.3938	0.0000
3	13.0758	28.5	0.0092	0.6049	0.3860	0.0000
4	15.0141	28.6	0.0165	0.6126	0.3709	0.0000
5	15.5138	28.8	0.0179	0.6141	0.3680	0.0000
6	15.5138	28.8	0.0179	0.6141	0.3680	0.0000
7	15.5138	28.8	0.0179	0.6141	0.3680	0.0000
8	15.5138	28.8	0.0179	0.6141	0.3680	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

### 5.3 反應蒸餾模擬

由第三章所得的熱力學與動力學模式，可建立乳酸反應程序之架構，進而使用 Aspen Plus 進行批式反應蒸餾模擬。本節將分兩個部份來探討：  
 a. 乳酸酯化反應、b. 乳酸正丁酯水解反應。本研究以相同的實驗操作方式來進行模擬。這裡採用的模擬軟體為 Aspen Plus 11.1 及其 BatchFrac 模組進行此程序的模擬。假設模式中忽略汽相滯留量(Holdup)、板上液相滯留量體積為定值、冷凝器滯留量體積為定值、全冷凝器(total condenser)、只有再沸器(reboiler)液相中有化學反應、忽略反應熱對能量平衡影響、操作在等壓與絕熱狀態，並且假設冷凝器中有液液相分離，操作酯化反應蒸餾塔回流有機相、水解塔回流水相。

收集槽(Accumulator)：

$$\frac{dM_a}{dt} = D \quad (3-22)$$

$$\frac{dM_a x_{i,a}}{dt} = Dx_{i,1}^H \quad (3-23)$$

$$\frac{dM_a h_a}{dt} = DH_1^H \quad (3-24)$$

冷凝器(Condenser)：  $i = 1, \dots, NC$      $j = 1$

$$\frac{dM_1}{dt} = V_2 - D - L_1 \quad (3-25)$$

$$\frac{dM_1 x_{i,1}}{dt} = V_2 y_{i,2} - Dx_{i,1}^H - L_1 x_{i,1}^L \quad (3-26)$$

$$\frac{dM_1 h_1}{dt} = V_2 h_2 - DH_1^H - L_1 H_1^L + Q_c \quad (3-27)$$

板(Internal plates)：  $i = 1, \dots, NC$      $j = 2, \dots, NT - 1$

$$\frac{dM_j}{dt} = L_{j-1} + V_{j+1} - L_j - V_j \quad (3-28)$$

$$\frac{dM_j x_{i,j}}{dt} = L_{j-1} x_{i,j-1} + V_{j+1} y_{i,j+1} - L_j x_{i,j} - V_j y_{i,j} \quad (3-29)$$

$$\frac{dM_j h_j}{dt} = L_{j-1} H_{j-1} + V_{j+1} h_{j+1} - L_j H_j - V_j h_j \quad (3-30)$$

再沸器(Reboiler)：  $i = 1, \dots, NC$   $j = NT$

$$\frac{dM_{NT}}{dt} = L_{NT-1} - V_{NT} + \varepsilon_T W_{cat.} r M_{NT} \quad (3-31)$$

$$\frac{dM_{NT} x_{i,NT}}{dt} = L_{NT-1} x_{i,NT-1} - V_{NT} y_{i,NT} + \varepsilon_i W_{cat.} r M_{NT} \quad (3-32)$$

$$\frac{dM_{NT} h_{NT}}{dt} = L_{NT-1} H_{NT-1} - V_{NT} h_{NT} + Q_r \quad (3-33)$$

上式  $x$  和  $y$  分別代表液相與汽相組成， $M$  代表液相滯留量， $L$  與  $V$  代表液相與汽相莫耳流率， $h$  與  $H$  代表液相與汽相混合物焓值， $Q_r$  與  $Q_c$  代表再沸器與冷凝器的熱負荷， $D$  為餾出液流量，上標 I 與 II 為液液相分離， $i$  為組成成分， $j$  為板數， $r$  為反應速率。

式(3-22) 與(3-23) 可導出收集槽中組成隨時間變化之關係式：

$$\frac{dx_{i,a}}{dt} = \frac{D(x_{i,1}^{II} - x_{i,a})}{M_a} \quad (3-32)$$

同樣(3-31) 與(3-32)可導出再沸器的關係式：

$$\frac{dx_{i,NT}}{dt} = \frac{L_{NT-1}(x_{i,NT-1} - x_{i,NT}) - V_{NT}(y_{i,NT} - x_{i,NT})}{M_{NT}} + \varepsilon_i W_{cat.} r - \varepsilon_T W_{cat.} r x_{i,NT} \quad (3-33)$$

表5.7為實驗裝置與Aspen模擬操作設定比較、表5.8至表5.10為塔底組成與溫度變化、表5.11至表5.13為收集器組成與塔頂溫度變化； $a$ 為酯化反應、 $b$ .為水解反應。



表5.7a Aspen模擬設定與實驗操作條件(批式酯化反應蒸餾)

Aspen (BatchFract)					實驗			
操作壓力	100kPa				100kPa			
再沸器功率	200W				200W			
進料量	1 L				1 L			
進料組成								
BuOH/LA ratio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
1.5	0.0000	0.8720	0.0768	0.0512	0.0000	0.8720	0.0768	0.0512
2	0.0000	0.7908	0.1395	0.0698	0.0000	0.7908	0.1395	0.0698
3	0.0000	0.8335	0.1249	0.0416	0.0000	0.8335	0.1249	0.0416
蒸餾型式	理論板				填充塔			
板數	5 (含冷凝器與再沸器)				-			
Tray Holdup	30ml/tray				-			
冷凝型式	subcooled(25°C)				subcooled(25°C)			
Decanter holdup	30ml				~30ml			
全回流	有機相				有機相			

BuLa(1) /water(2) /BuOH(3)/ LA(4)

表5.7b Aspen模擬設定與實驗操作條件(批式水解反應蒸餾)

Aspen (BatchFract)					實驗			
操作壓力	4.5kPa				4.5kPa			
再沸器功率	200W				200W			
進料量	1 L				1 L			
進料組成								
water/BuLa ratio	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
4	0.1821	0.7186	0.0993	0.0000	0.1821	0.7186	0.0993	0.0000
5	0.1467	0.7539	0.0994	0.0000	0.1467	0.7539	0.0994	0.0000
6	0.1203	0.7218	0.1579	0.0000	0.1203	0.7218	0.1579	0.0000
蒸餾型式	理論板				填充塔			
板數	5 (含冷凝器與再沸器)				-			
Tray Holdup	30ml/tray				-			
冷凝型式	subcooled(25°C)				subcooled(25°C)			
Decanter holdup	30ml				~30ml			
全回流	水相				水相			

BuLa(1) /water(2) /BuOH(3)/ LA(4)

表5.8a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=1.5)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	94.4251	0.0000	0.8720	0.0768	0.0512
0.5	97.7914	0.0369	0.9253	0.0132	0.0246
1	97.7527	0.0442	0.9154	0.0151	0.0253
1.5	97.9213	0.0513	0.9045	0.0151	0.0291
2	98.1349	0.0610	0.8896	0.0149	0.0345
3	98.9171	0.0990	0.8322	0.0143	0.0545
4	112.3148	0.4368	0.3569	0.0074	0.1988
5	121.3079	0.6290	0.1991	0.0072	0.1647
6	121.3079	0.6290	0.1991	0.0072	0.1647
7	121.3079	0.6290	0.1991	0.0072	0.1647
8	121.3079	0.6290	0.1991	0.0072	0.1647

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.9a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=2)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	94.6000	0.0000	0.7908	0.1395	0.0698
0.5	94.8992	0.0000	0.7650	0.1477	0.0872
1	95.5872	0.0955	0.8131	0.0823	0.0089
1.5	95.7129	0.1181	0.7780	0.0946	0.0091
2	96.0433	0.1534	0.7240	0.1132	0.0092
3	100.6715	0.3488	0.4350	0.2092	0.0068
4	113.8573	0.5484	0.1529	0.2959	0.0026
5	125.8653	0.5989	0.0553	0.3448	0.0009
6	125.8653	0.5989	0.0553	0.3448	0.0009
7	125.8653	0.5989	0.0553	0.3448	0.0009
8	125.8653	0.5989	0.0553	0.3448	0.0009

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.10a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=3)

Time (hr)	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	93.8447	0.0000	0.8335	0.1249	0.0416
0.5	95.1661	0.0537	0.8724	0.0673	0.0066
1	95.1339	0.0630	0.8537	0.0767	0.0066
1.5	95.1597	0.0756	0.8310	0.0865	0.0069
2	95.2205	0.0941	0.7984	0.1005	0.0071
3	96.1117	0.1764	0.6562	0.1605	0.0068
4	139.1535	0.6097	0.0004	0.3899	0.0000
5	139.2072	0.6107	0.0004	0.3889	0.0000
6	139.2072	0.6107	0.0004	0.3889	0.0000
7	139.2072	0.6107	0.0004	0.3889	0.0000
8	139.2072	0.6107	0.0004	0.3889	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.11a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=1.5)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0.0000	92.6053	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.9919	92.6053	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1	7.8084	92.6060	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1.5	11.6573	92.6064	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
2	15.5171	92.6066	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
3	23.2633	92.6074	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
4	32.9527	92.6123	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
5	32.9527	92.6728	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
6	32.9527	92.6728	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
7	32.9527	92.6728	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
8	32.9527	92.6728	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.12a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=2)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0.0000	92.6054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.8894	92.6053	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1	7.9743	92.6055	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1.5	11.7621	92.6055	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
2	15.5432	92.6055	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
3	23.0297	92.6056	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
4	25.4842	92.6057	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
5	25.4842	92.6057	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
6	25.4842	92.6057	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
7	25.4842	92.6057	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
8	25.4842	92.6057	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000

表5.13a Aspen模擬酯化反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=3)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0	92.6054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	4.1098	92.6053	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1	7.8879	92.6054	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
1.5	11.6774	92.6054	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
2	15.4647	92.6054	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
3	23.0158	92.6054	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
4	30.7513	92.6065	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
5	30.7513	92.6067	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
6	30.7513	92.6067	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
7	30.7513	92.6067	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000
8	30.7513	92.6067	0.0000	0.9812	0.0188	0.0000

表5.8b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度變化(R=4)

Time (hr)	$P(kPa)$	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	45	31.5981	0.1821	0.7186	0.0993	0.0000
0.5	45	33.2706	0.1909	0.5130	0.1783	0.1179
1	45	34.6456	0.2210	0.4779	0.1479	0.1532
1.5	45	36.6270	0.2544	0.4266	0.1131	0.2059
2	45	39.7996	0.2929	0.3459	0.0763	0.2849
3	45	59.8843	0.3569	0.0966	0.0139	0.5327
4	45	87.4771	0.3051	0.0243	0.0024	0.6682
5	45	117.1881	0.2434	0.0018	0.0001	0.7548
6	45	117.1881	0.2434	0.0018	0.0001	0.7548
7	45	117.1881	0.2434	0.0018	0.0001	0.7548
8	45	117.1881	0.2434	0.0018	0.0001	0.7548

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.9b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(R=5)

Time (hr)	$P(kPa)$	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	45	30.858	0.1467	0.7539	0.0994	0.0000
0.5	45	32.115	0.2362	0.6772	0.0866	0.0000
1	45	33.127	0.1542	0.5707	0.1434	0.1317
1.5	45	34.582	0.1673	0.5468	0.1146	0.1714
2	45	36.836	0.1782	0.5089	0.0856	0.2274
3	45	49.352	0.1858	0.3744	0.0371	0.4028
4	45	80.544	0.1679	0.1485	0.0079	0.6757
5	45	107.727	0.1083	0.0365	0.0010	0.8542
6	45	123.138	0.0827	0.0224	0.0004	0.8944
7	45	123.138	0.0827	0.0224	0.0004	0.8944
8	45	123.138	0.0827	0.0224	0.0004	0.8944

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.10b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之塔底組成與溫度壓力變化(R=6)

Time (hr)	$P(kPa)$	$^{\circ}C$	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	45	30.1440	0.1203	0.7218	0.1579	0.0000
0.5	45	31.0812	0.1261	0.5775	0.2277	0.0686
1	45	31.7833	0.1460	0.5645	0.2019	0.0876
1.5	45	32.7995	0.1693	0.5445	0.1692	0.1169
2	45	34.3789	0.1969	0.5080	0.1305	0.1646
3	45	41.5867	0.2572	0.3243	0.0484	0.3701
4	45	73.4903	0.2431	0.0552	0.0041	0.6976
5	45	93.2102	0.1827	0.0228	0.0011	0.7934
6	45	93.2102	0.1827	0.0228	0.0011	0.7934
7	45	93.2102	0.1827	0.0228	0.0011	0.7934
8	45	93.2102	0.1827	0.0228	0.0011	0.7934

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.11b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=4)

Time (hr)	$mole$	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0.0000	28.2349	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.0674	28.3058	0.0019	0.5982	0.3999	0.0000
1	5.2270	28.3106	0.0058	0.6017	0.3924	0.0000
1.5	7.1599	28.3514	0.0084	0.6041	0.3876	0.0000
2	8.8621	28.4344	0.0114	0.6070	0.3816	0.0000
3	11.4063	28.5241	0.0198	0.6155	0.3646	0.0000
4	12.3494	28.6622	0.0215	0.6172	0.3613	0.0000
5	13.2282	30.4050	0.0283	0.6246	0.3471	0.0000
6	13.2282	30.4050	0.0283	0.6246	0.3471	0.0000
7	13.2282	30.4050	0.0283	0.6246	0.3471	0.0000
8	13.2282	30.4050	0.0283	0.6246	0.3471	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.12b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=5)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0.0000	28.2349	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.1477	28.2953	0.0014	0.5977	0.4009	0.0000
1	5.4346	28.2862	0.0042	0.6002	0.3956	0.0000
1.5	7.5197	28.3063	0.0059	0.6017	0.3924	0.0000
2	9.3822	28.3401	0.0078	0.6035	0.3887	0.0000
3	12.3238	28.4991	0.0148	0.6105	0.3746	0.0000
4	13.6268	29.0694	0.0189	0.6147	0.3665	0.0000
5	14.3223	28.8612	0.0220	0.6182	0.3598	0.0000
6	14.9660	29.0747	0.0286	0.6247	0.3466	0.0000
7	14.9660	29.0747	0.0286	0.6247	0.3466	0.0000
8	14.9660	29.0747	0.0286	0.6247	0.3466	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

表5.13b Aspen模擬水解反應蒸餾實驗之收集器組成與塔頂溫度變化(R=6)

Time (hr)	<i>mole</i>	Overhead temp( $^{\circ}C$ )	$x_1^{cal}$	$x_2^{cal}$	$x_3^{cal}$	$x_4^{cal}$
0	0.0000	28.2356	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	3.2200	28.2737	0.0010	0.5974	0.4016	0.0000
1	5.6232	28.2686	0.0029	0.5990	0.3981	0.0000
1.5	7.8610	28.2823	0.0040	0.6000	0.3960	0.0000
2	9.9049	28.3087	0.0051	0.6011	0.3938	0.0000
3	13.1422	28.5003	0.0093	0.6050	0.3858	0.0000
4	15.0303	28.5827	0.0162	0.6123	0.3715	0.0000
5	15.5291	28.8216	0.0176	0.6138	0.3686	0.0000
6	15.5291	28.8216	0.0176	0.6138	0.3686	0.0000
7	15.5291	28.8216	0.0176	0.6138	0.3686	0.0000
8	15.5291	28.8216	0.0176	0.6138	0.3686	0.0000

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)



## 5.4 結果與討論

本研究紀錄了酯化水解反應蒸餾實驗於每小時取樣結果，比較其實驗結果與 ASPEN 模擬預測差距不大。圖 5.3 至圖 5.5 為塔底組成變化對時間關係、圖 5.6 至圖 5.8 為塔底溫度變化對時間關係、圖 5.9 至圖 5.11 為塔頂收集器的莫耳數與時間關係、圖 5.12 至圖 5.14 為塔頂汽相溫度變化對時間關係，a 為酯化反應蒸餾、b 為水解反應蒸餾。

由圖 5.3a 至圖 5.5a 可得酯化實驗初始階段，乳酸濃度在第一小時幾乎轉化成乳酸正丁酯，第二小時後開始移除水，乳酸正丁酯濃度開始上升。圖 5.6a 至圖 5.8a 顯示剛開始塔底溫度緩慢上升，當水開始移除後溫度有明顯增加。圖 5.9a 至圖 5.11a 顯示四小時後移除掉的水相開始大幅減少，圖 5.12a 至圖 5.14a 可得知塔頂溫度幾乎不變，塔頂可以收集到穩定的水相組成。

由圖 5.3b 至圖 5.5b 可得水解實驗初始階段，乳酸正丁酯濃度在實驗開始半小時後反應生成成乳酸，第二小時後水急遽減少，乳酸濃度開始上升。圖 5.6b 至圖 5.8b 顯示剛開始塔底溫度緩慢上升，當乳酸濃度升高後溫度有明顯增加。圖 5.9b 至圖 5.11b 顯示四小時後移除掉的有機相開始大幅減少，圖 5.12b 至圖 5.14b 可得知塔頂溫度微微上升，塔頂收集到的有機相組成有些微改變。

表 5.14 至表 5.16 為實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與溫度之偏差值、

表 5.17 至表 5.19 實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與收集器組成之偏差值；

a 為酯化反應蒸餾、b 為水解反應蒸餾。

經由相平衡實驗迴歸而得之參數用於反應蒸餾塔內之製程模擬，其參數可準確的預測反應蒸餾塔內及分相器之相平衡現象，批式反應蒸餾實驗與模擬結果相當接近，即驗證了熱力學參數正確性與反應蒸餾塔製程模擬之可靠性。

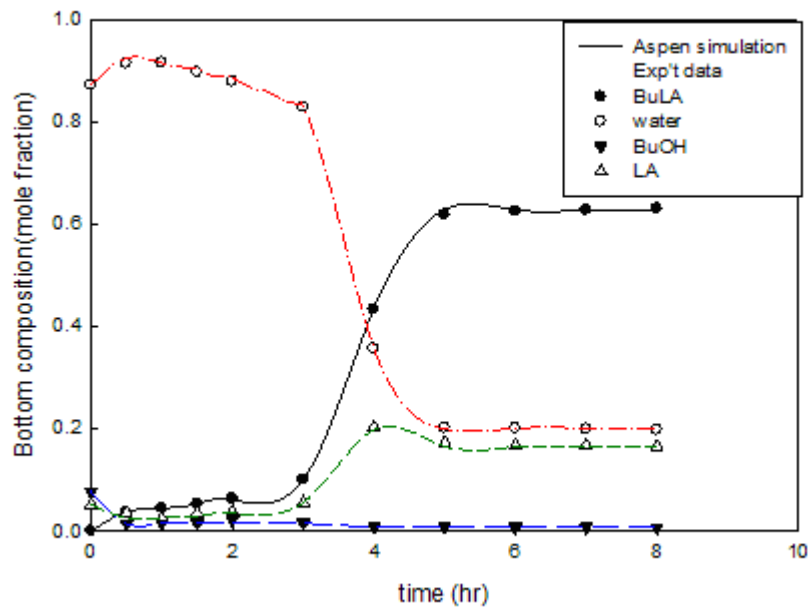


圖 5.3a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=1.5)

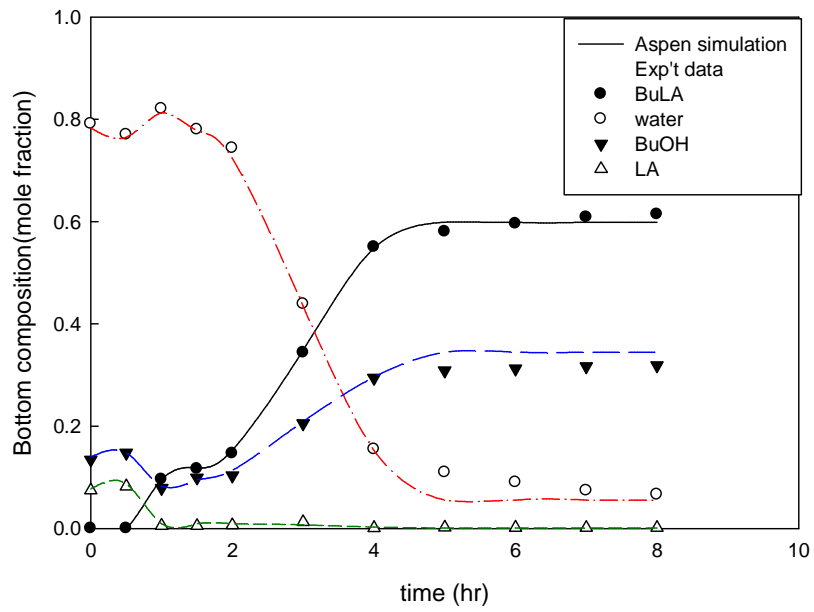


圖 5.4a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=2)

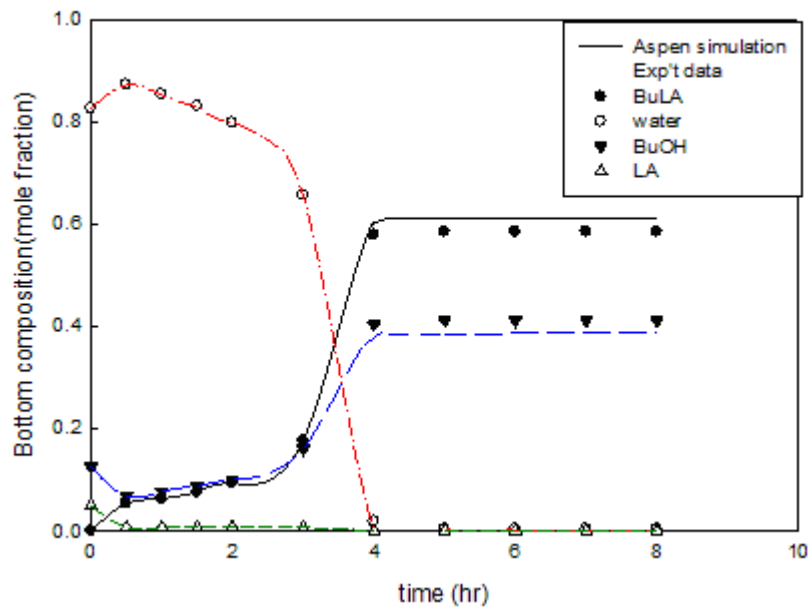


圖 5.5a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=3)

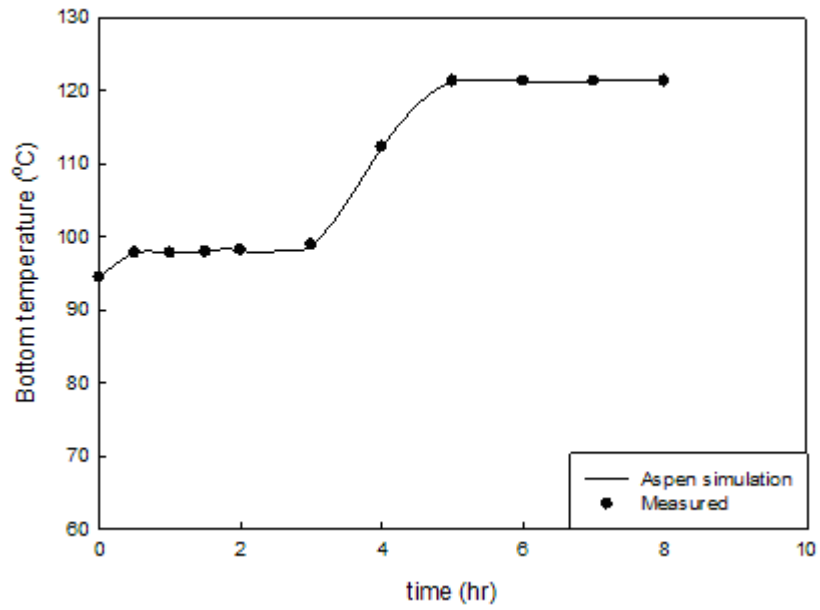


圖 5.6a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=1.5)

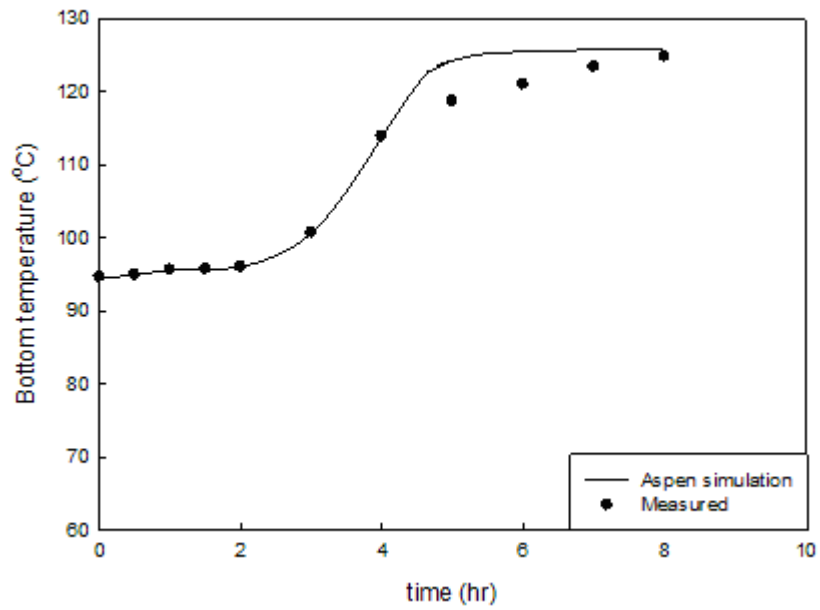


圖 5.7a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=2)

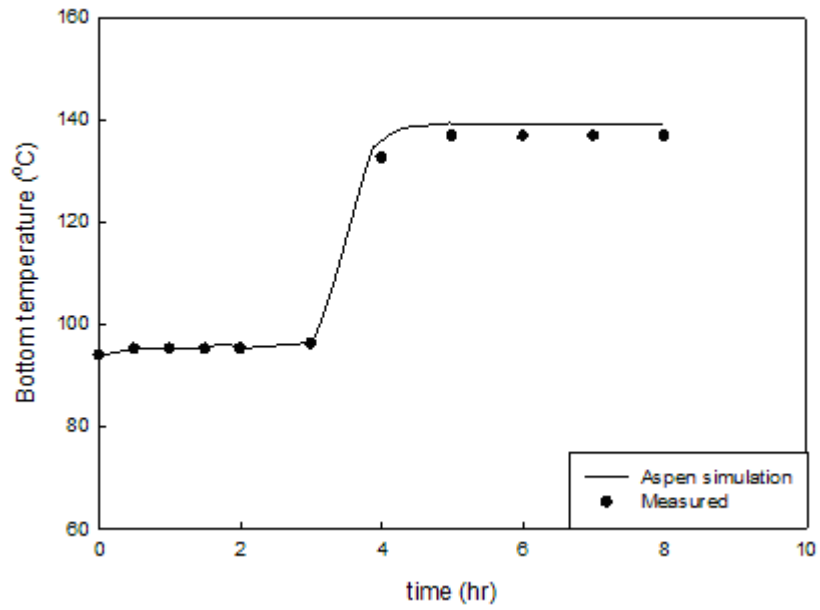


圖 5.8a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=3)

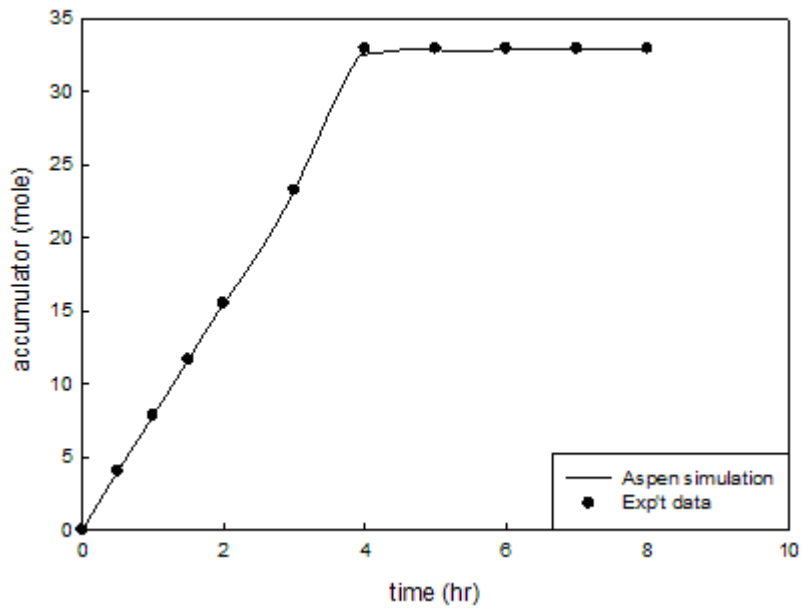


圖 5.9a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係(R=1.5)

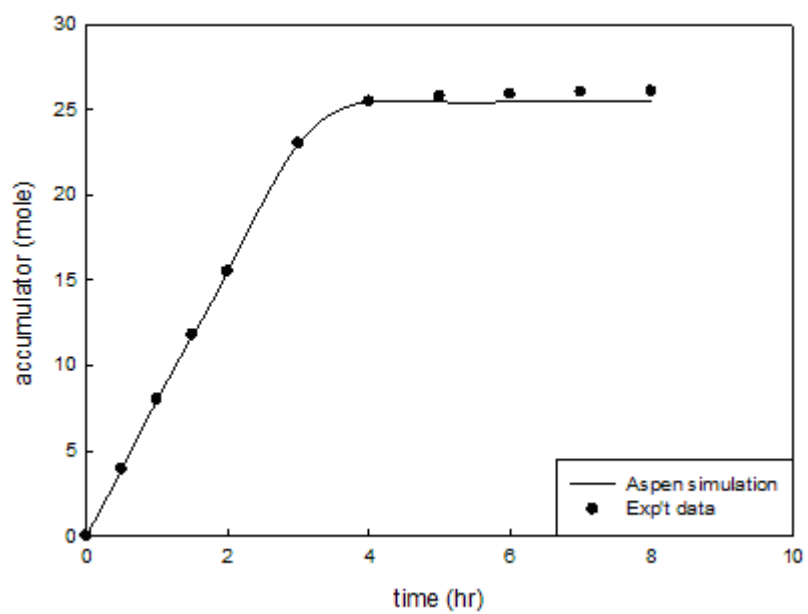


圖 5.10a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係(R=2)

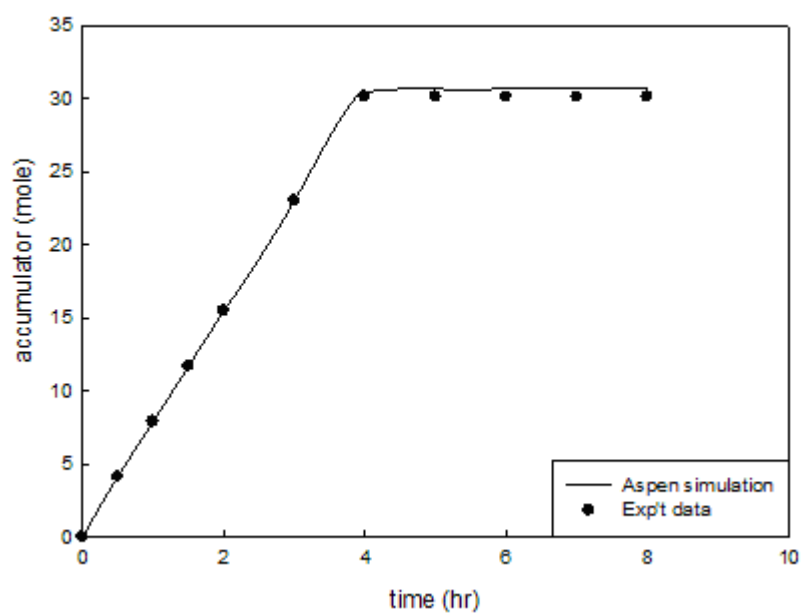


圖 5.11a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬移除水量與時間關係(R=3)

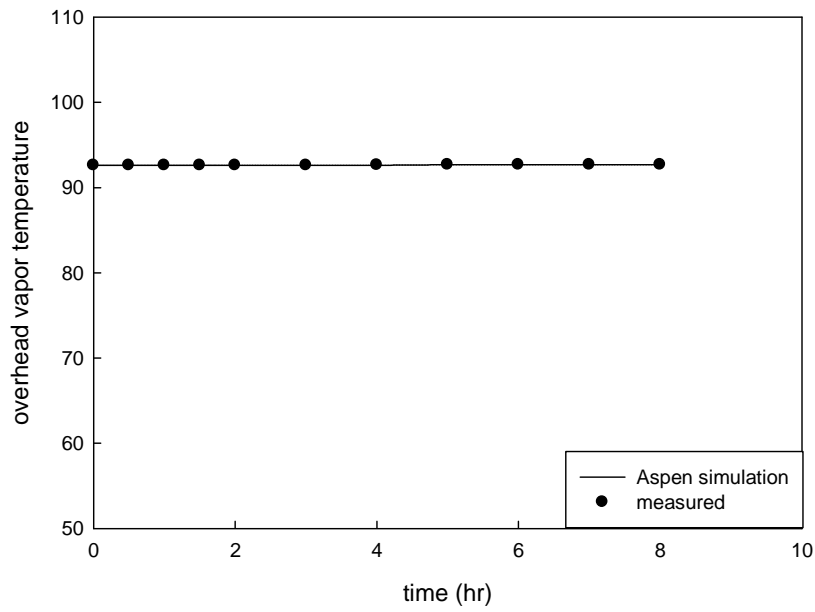


圖 5.12a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=1.5)

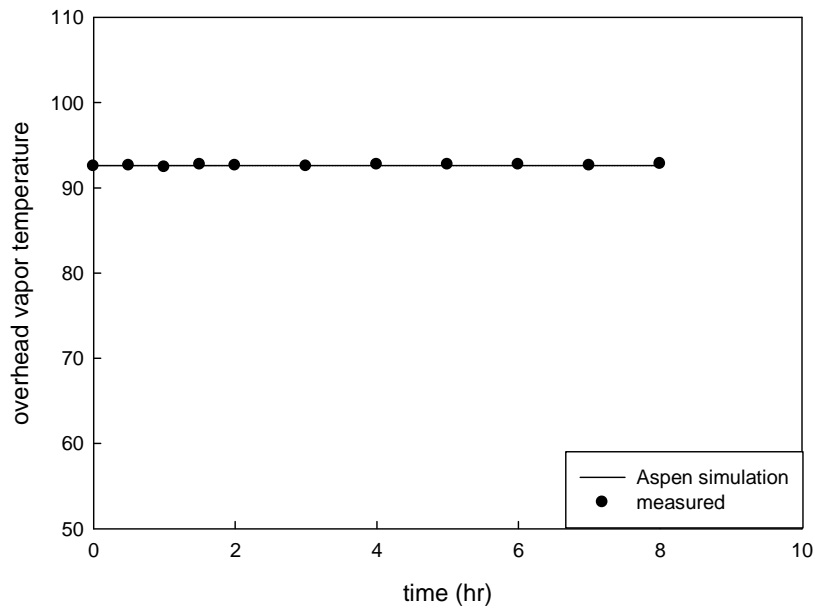


圖 5.13a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=2)

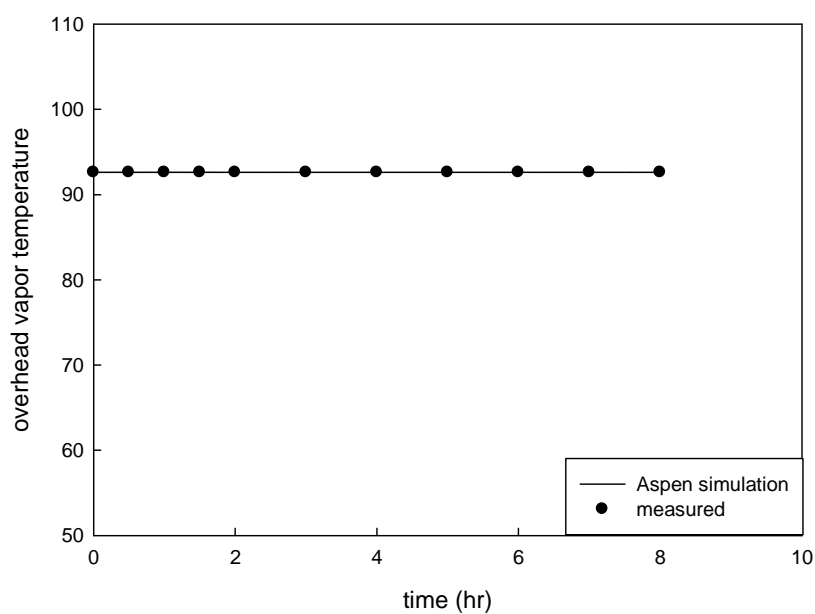


圖 5.14a 酯化批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=3)

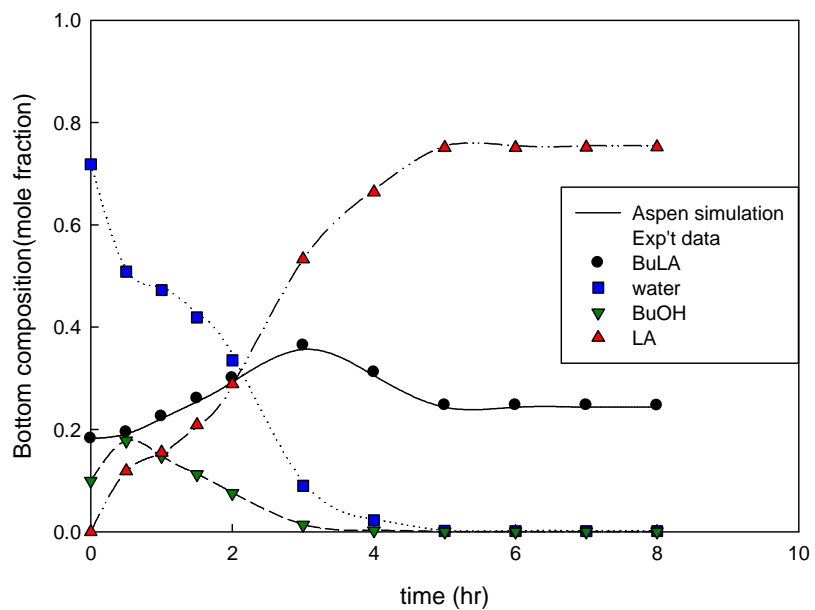


圖 5.3b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=4)



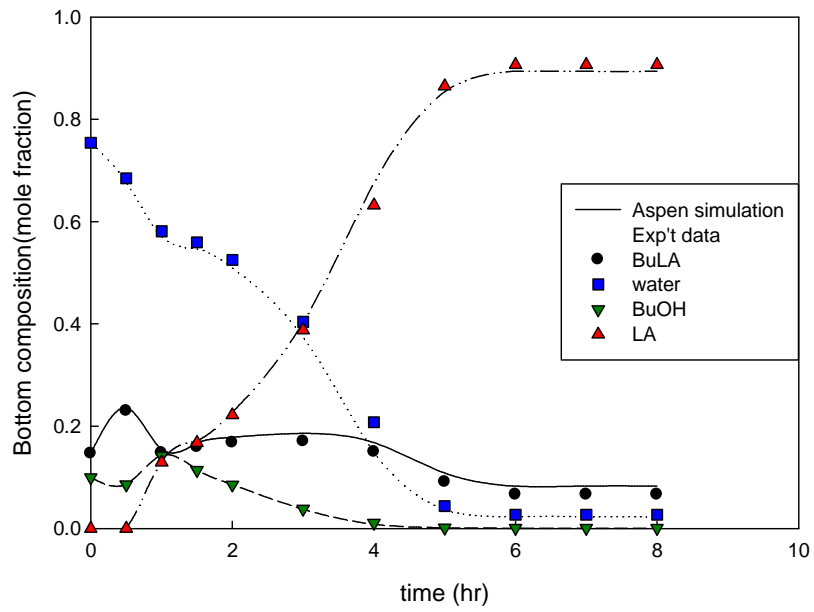


圖 5.4b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=5)

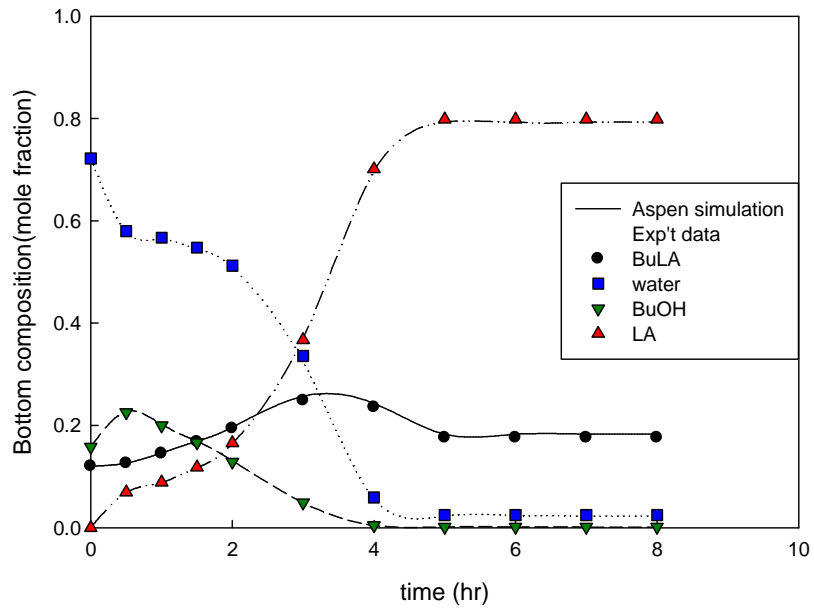


圖 5.5b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底組成與時間關係(R=6)

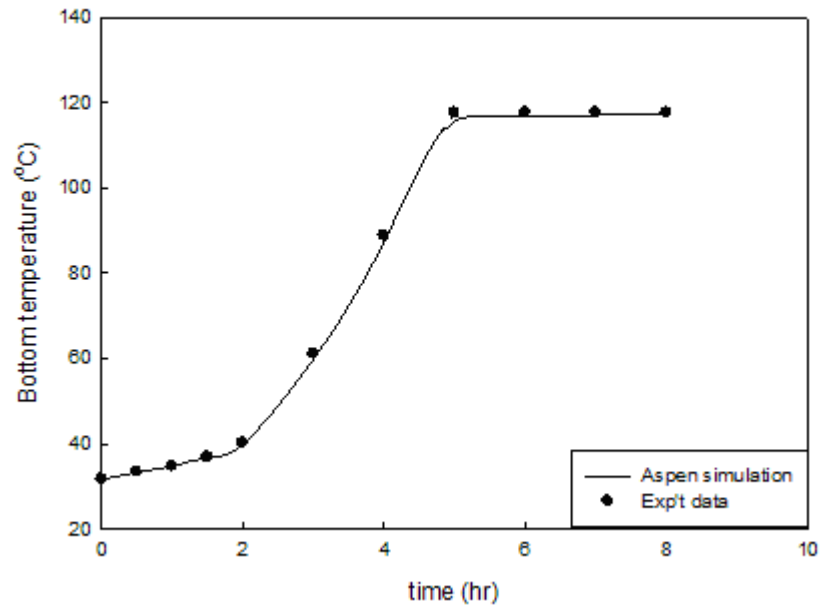


圖 5.6b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=4)

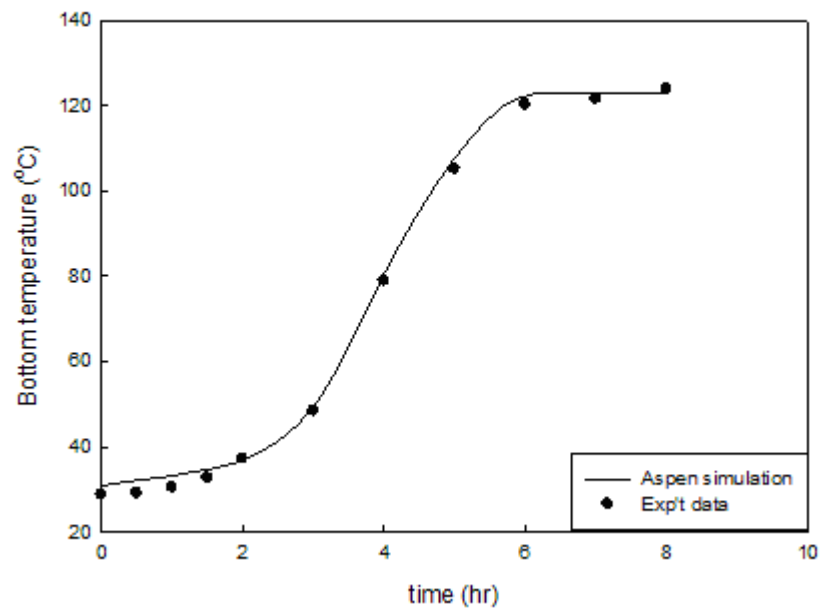


圖 5.7b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=5)

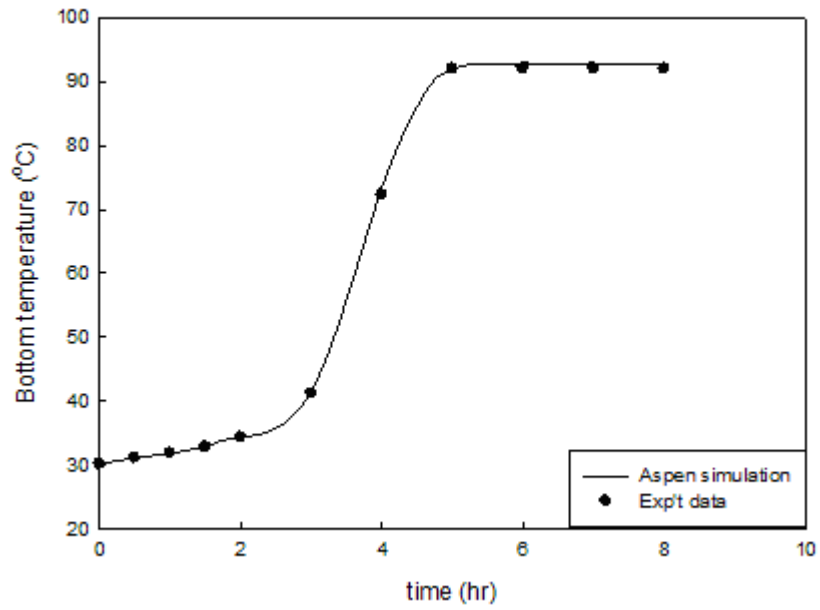


圖 5.8b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔底溫度與時間關係(R=6)

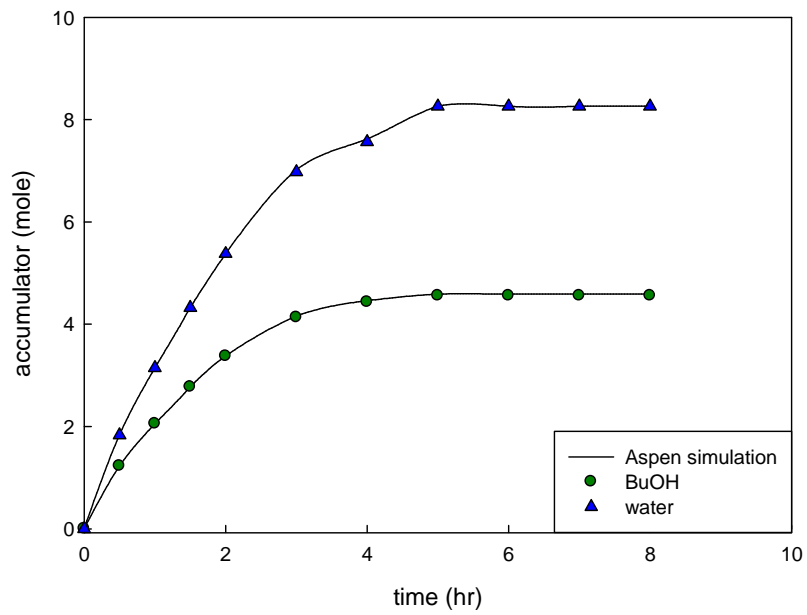


圖5.9b 水解批式反應蒸餾實驗數據與Aspen模擬收集器組成與時間關係(R=4)

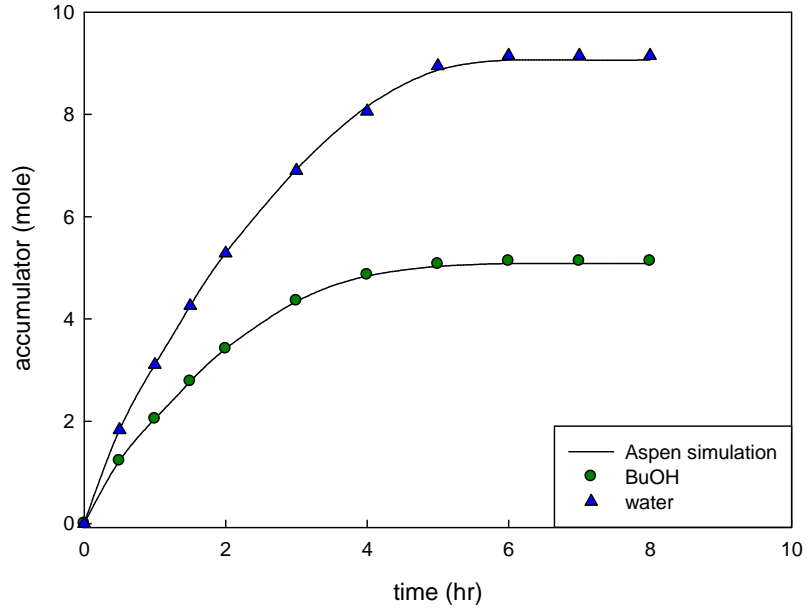


圖5.10b 水解批式反應蒸餾實驗數據與Aspen模擬收集器組成與時間關係(R=5)

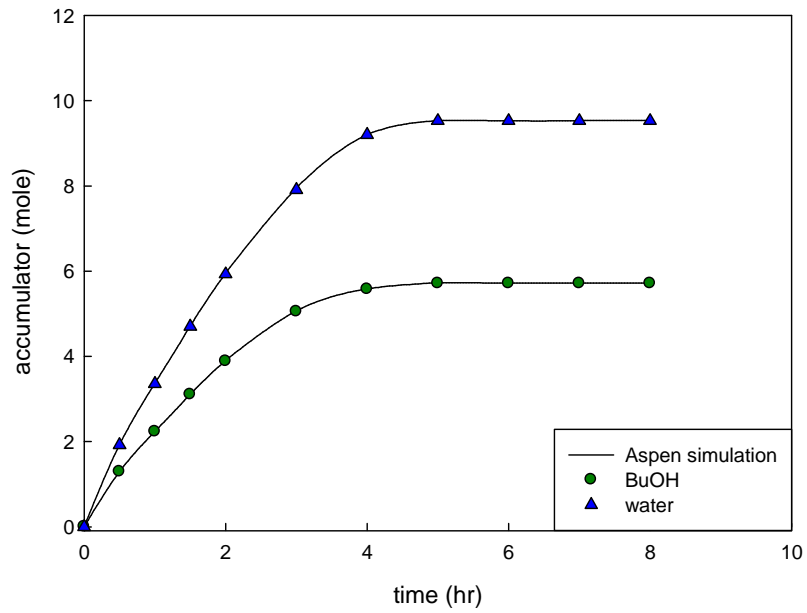


圖5.11b 水解批式反應蒸餾實驗數據與Aspen模擬收集器組成與時間關係(R=6)

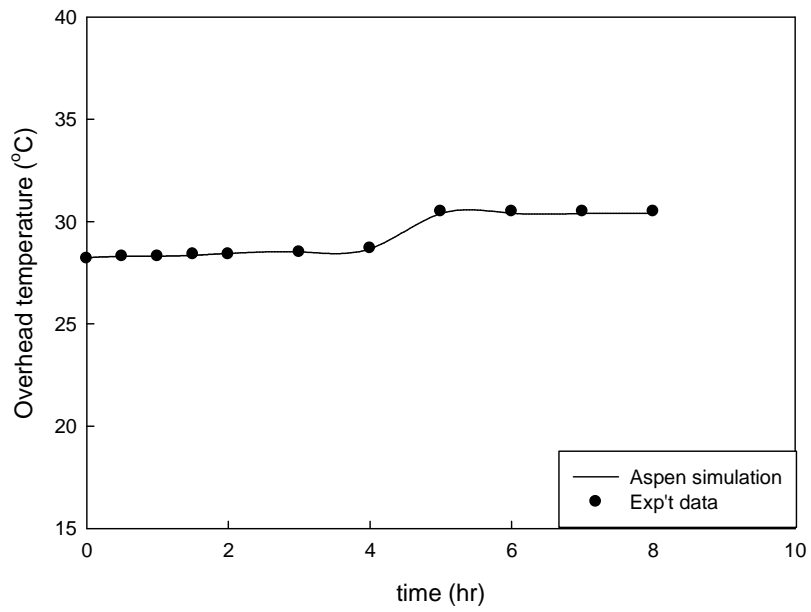


圖 5.12b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=4)

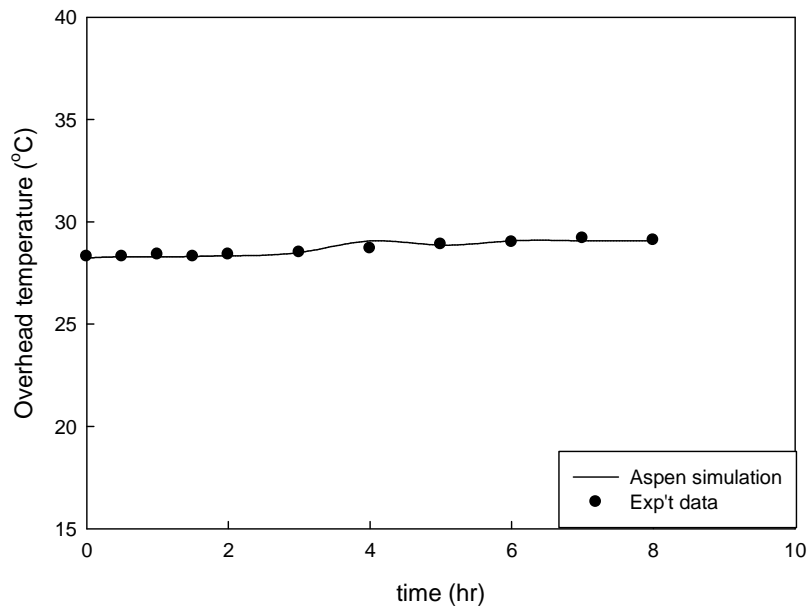


圖 5.13b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=5)

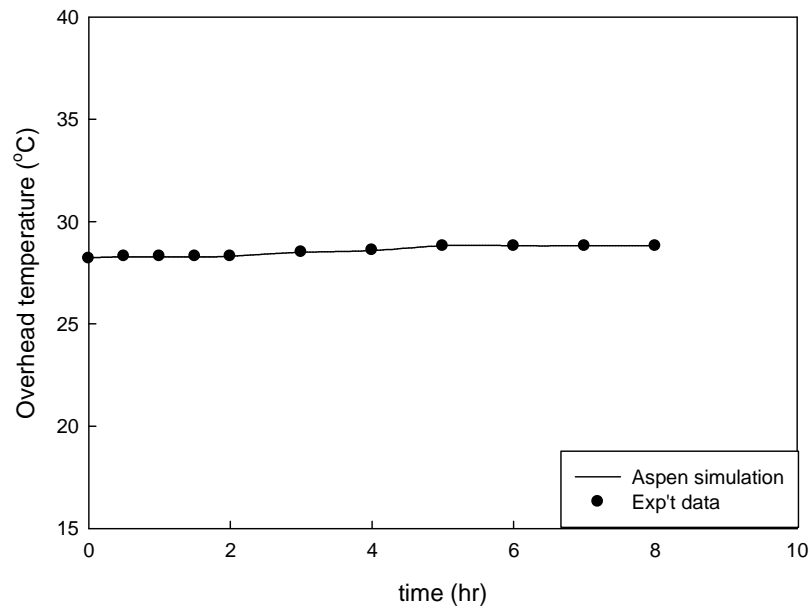


圖 5.14b 水解批式反應蒸餾實驗數據與 Aspen 模擬塔頂溫度與時間關係(R=6)

表 5.14a 批式酯化反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=1.5)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	-0.0251	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0086	0.0062	-0.0072	0.0068	-0.0058
1	0.0473	0.0069	-0.0085	0.0077	-0.0061
1.5	-0.0213	0.0086	-0.0095	0.0082	-0.0073
2	-0.0349	0.0114	-0.0111	0.0090	-0.0093
3	-0.0171	0.0235	-0.0173	0.0111	-0.0172
4	-0.0148	-0.0736	0.1798	0.0169	-0.1230
5	-0.0079	0.0034	0.0538	0.0080	-0.0653
6	-0.0079	0.0034	0.0538	0.0080	-0.0653
7	-0.0079	0.0034	0.0538	0.0080	-0.0653
8	-0.0079	0.0034	0.0538	0.0080	-0.0653

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

表 5.15a 批式酯化反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=2)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	0.0000	0.0083	-0.0053	-0.0029
0.5	0.0008	0.0000	0.0052	-0.0001	-0.0050
1	0.0128	0.0002	0.0072	-0.0036	-0.0036
1.5	-0.0129	-0.0019	0.0016	0.0047	-0.0042
2	-0.0433	-0.0070	0.0200	-0.0100	-0.0028
3	0.0285	-0.0051	0.0035	-0.0039	0.0057
4	0.0427	0.0019	0.0018	-0.0020	-0.0015
5	-7.1653	-0.0188	0.0544	-0.0365	0.0010
6	-4.8653	-0.0031	0.0346	-0.0321	0.0007
7	-2.4653	0.0094	0.0185	-0.0282	0.0004
8	-1.0653	0.0153	0.0109	-0.0264	0.0003

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

表 5.16a 批式酯化反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=3)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	-0.0447	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0339	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	-0.0339	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.5	0.0403	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	-0.0205	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	-0.0117	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	-6.6535	-0.0306	0.0177	0.0127	0.0002
5	-2.4072	-0.0257	0.0032	0.0225	0.0000
6	-2.4072	-0.0257	0.0032	0.0225	0.0000
7	-2.4072	-0.0257	0.0032	0.0225	0.0000
8	-2.4072	-0.0257	0.0032	0.0225	0.0000

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

表 5.17a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=1.5)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	-0.0053	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0389	-0.0053	0.0000	-0.0001	0.0001	0.0000
1	0.0286	-0.0060	0.0000	-0.0001	0.0001	0.0000
1.5	0.0086	-0.0064	0.0000	0.0009	-0.0009	0.0000
2	-0.0169	-0.0066	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000
3	-0.0842	-0.0074	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	-2.1051	-0.0123	0.0000	0.0002	-0.0002	0.0000
5	-0.2693	0.0272	0.0000	-0.0002	0.0002	0.0000
6	-0.2693	0.0272	0.0000	-0.0004	0.0004	0.0000
7	-0.2693	0.0272	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	-0.2693	0.0272	0.0000	0.0004	-0.0004	0.0000

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

表 5.18a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=2)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	-0.1054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0037	-0.0053	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	0.0278	-0.2055	0.0000	-0.0001	0.0001	0.0000
1.5	0.0380	0.0945	0.0000	0.0020	-0.0020	0.0000
2	-0.0234	-0.0055	0.0000	-0.0015	0.0015	0.0000
3	0.0021	-0.1056	0.0000	-0.0020	0.0020	0.0000
4	0.0019	0.0943	0.0000	-0.0004	0.0004	0.0000
5	0.3104	0.0943	0.0000	-0.0025	0.0025	0.0000
6	0.4295	0.0943	0.0000	0.0015	-0.0015	0.0000
7	0.5459	-0.0057	0.0000	-0.0003	0.0003	0.0000
8	0.6030	0.1943	0.0000	-0.0050	0.0050	0.0000

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



表 5.19a 批式酯化反應蒸餾塔頂實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=3)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	-0.0054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0000	-0.0053	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	0.0000	-0.0054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1.5	0.0000	-0.0054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0000	-0.0054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3	0.0000	-0.0054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
4	-0.6407	-0.0065	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	-0.6407	-0.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
6	-0.6407	-0.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
7	-0.6407	-0.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
8	-0.6407	-0.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

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

表 5.14b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=4)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.1019	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.1294	0.0034	-0.0044	-0.0003	0.0012
1	0.1544	0.0045	-0.0057	-0.0005	0.0018
1.5	0.1730	0.0059	-0.0077	-0.0009	0.0027
2	0.4004	0.0079	-0.0107	-0.0015	0.0043
3	1.2157	0.0073	-0.0071	-0.0008	0.0005
4	1.3229	0.0065	-0.0020	-0.0002	-0.0044
5	0.5119	0.0037	-0.0003	0.0000	-0.0035
6	0.5119	0.0038	-0.0004	0.0000	-0.0035
7	0.5119	0.0036	-0.0005	-0.0001	-0.0031
8	0.5119	0.0034	-0.0008	-0.0001	-0.0026

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

表 5.15b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=5)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	-2.1580	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	-3.0150	-0.0066	0.0074	-0.0008	0.0000
1	-2.7270	-0.0067	0.0102	-0.0013	-0.0023
1.5	-1.8820	-0.0083	0.0127	-0.0008	-0.0036
2	0.3640	-0.0104	0.0163	-0.0003	-0.0058
3	-0.9520	-0.0154	0.0295	0.0010	-0.0152
4	-1.6440	-0.0182	0.0592	0.0027	-0.0437
5	-2.5270	-0.0175	0.0071	0.0000	0.0104
6	-2.8380	-0.0166	0.0043	0.0000	0.0124
7	-1.5380	-0.0166	0.0043	0.0000	0.0124
8	0.7620	-0.0166	0.0043	0.0000	0.0124

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

表 5.16b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=6)

Time (hr)	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	-0.0440	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0188	-0.0005	0.0023	-0.0025	0.0008
1	0.0167	-0.0010	0.0027	-0.0026	0.0009
1.5	0.0005	-0.0018	0.0032	-0.0024	0.0011
2	-0.0789	-0.0032	0.0042	-0.0019	0.0009
3	-0.3867	-0.0087	0.0113	0.0004	-0.0030
4	-1.1903	-0.0078	0.0039	0.0002	0.0037
5	-1.2102	-0.0070	0.0018	0.0001	0.0051
6	-1.2102	-0.0070	0.0018	0.0001	0.0051
7	-1.2102	-0.0070	0.0018	0.0001	0.0051
8	-1.2102	-0.0070	0.0018	0.0001	0.0051

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

表 5.17b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=4)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	-0.0349	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	-0.0016	-0.0058	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	-0.0022	-0.0106	0.0002	0.0001	-0.0002	0.0000
1.5	-0.0037	0.0486	0.0002	0.0002	-0.0004	0.0000
2	-0.0058	-0.0344	0.0004	0.0003	-0.0007	0.0000
3	-0.0697	-0.0241	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000
4	-0.0858	0.0378	0.0000	-0.0001	0.0000	0.0000
5	-0.0229	0.0950	0.0012	0.0010	-0.0023	0.0000
6	-0.0229	0.0950	0.0012	0.0010	-0.0023	0.0000
7	-0.0229	0.0950	0.0012	0.0010	-0.0023	0.0000
8	-0.0229	0.0950	0.0012	0.0010	-0.0023	0.0000

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

表 5.18b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=5)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	0.0651	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	0.0643	0.0047	-0.0002	0.0005	-0.0003	0.0000
1	-0.5115	0.1138	0.0001	-0.0003	0.0002	0.0000
1.5	-0.3365	-0.0063	0.0000	-0.0006	0.0006	0.0000
2	0.0261	0.0599	-0.0001	0.0068	-0.0067	0.0000
3	0.7745	0.0009	0.0001	0.0009	-0.0009	0.0000
4	0.5827	-0.3694	0.0000	-0.0009	0.0008	0.0000
5	0.2167	0.0388	-0.0009	-0.0033	0.0042	0.0000
6	-0.2156	-0.0747	-0.0025	-0.0046	0.0072	0.0000
7	-0.1628	0.1253	-0.0024	-0.0023	0.0048	0.0000
8	0.0374	0.0253	-0.0023	0.0032	-0.0008	0.0000

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

表 5.19b 批式水解反應蒸餾塔底實驗數據與 Aspen 模擬結果之比較(R=6)

Time (hr)	$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$
0	0.0000	-0.0356	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.5	-0.0059	0.0263	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1	-0.0169	0.0314	0.0000	0.0001	-0.0001	0.0000
1.5	-0.0294	0.0177	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	-0.0426	-0.0087	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
3	-0.0664	-0.0003	-0.0001	-0.0001	0.0002	0.0000
4	-0.0162	0.0173	0.0003	0.0003	-0.0006	0.0000
5	-0.0153	-0.0216	0.0003	0.0003	-0.0006	0.0000
6	-0.0153	-0.0216	0.0003	0.0003	-0.0006	0.0000
7	-0.0153	-0.0216	0.0003	0.0003	-0.0006	0.0000
8	-0.0153	-0.0216	0.0003	0.0003	-0.0006	0.0000

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

BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

## 第六章 結論

本研究引用了陳正瀚(2010)實驗數據並重新量測多組較高乳酸濃度(90wt%以下)之汽液相平衡數據，依照陳正瀚(2010)建議之方法IV以NRTL模式進行迴歸，將迴歸後偏差值與陳正瀚(2010)比較，本研究偏差值小於陳正瀚(2010)，故批式反應蒸餾模擬使用本研究熱力學參數，其中參數分為較低濃度乳酸(20%以下)模擬反應蒸餾之酯化塔與高濃度乳酸則可用於水解塔模擬。

本研究量測了多組批式反應蒸餾數據，數據可分為兩類，含較低乳酸濃度酯化反應與較高乳酸濃度水解反應，分別以不同起始進料濃度，詳加分析不同時間下溫度與組成關係並比較Aspen模擬預測能力，可獲致不錯的預測結果，其預測與各組實驗平均與最大偏差值列於表6.1、表6.2。

本研究將不同進料條件反應蒸餾實驗數據之塔底組成變化與時間關係將其轉換成二維圖形，轉換座標後之平面圖如圖6.1與圖6.2，發現不同進料組成影響批式反應蒸餾最終組成。酯化反應蒸餾實驗數據中可得知過量的正丁醇有助於提高乳酸轉化率，由圖6.1可觀察到不同過量正丁醇濃度於實驗八小時中之曲線，正丁醇過量越多，曲線往上方移動。而水解反應蒸餾實驗數據可得知不同過量比例的水與乳酸正丁酯轉化率無明顯關係，顯示除了酯與水比例，進料正丁醇的濃度亦有影響，原因為水解反應蒸餾實驗中，塔頂移除富含正丁醇的有機相中有相當多水，導致塔底水量

不夠與乳酸正丁酯反應。圖6.2為不同進料比例之批式水解反應蒸餾塔底組成隨時間變化。

本研究批式反應蒸餾實驗數據與Aspen模擬結果相當接近，即驗證了參數正確性與反應蒸餾塔製程模擬之可靠性。反應蒸餾系統還有很多地方可以進一步改進和探討，例如連續式反應蒸餾設計、控制策略與批式設計、最適化操作與控制等討論，以上皆可供後續研究參考。

表6.1 酯化批式反應蒸餾模擬與實驗偏差值 BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

進料酸醇比例		$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$	
塔頂	R=1.5	Mean Deviation	0.3054	0.0144	0.0000	0.0002	0.0002	0.0000
		Max. Deviation	2.1051	0.0272	0.0000	0.0009	0.0009	0.0000
	R=2	Mean Deviation	0.1805	0.0913	0.0000	0.0014	0.0014	0.0000
		Max. Deviation	0.6030	0.2055	0.0000	0.0050	0.0050	0.0000
	R=3	Mean Deviation	0.2912	0.0060	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		Max. Deviation	0.6407	0.0067	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
塔底	R=1.5	Mean Deviation	-	0.0182	0.0131	0.0408	0.0083	0.0391
		Max. Deviation	-	0.0473	0.0736	0.1798	0.0169	0.1230
	R=2	Mean Deviation	-	1.4275	0.0057	0.0151	0.0139	0.0026
		Max. Deviation	-	7.1653	0.0188	0.0544	0.0365	0.0057
	R=3	Mean Deviation	-	1.4970	0.0121	0.0028	0.0093	0.0000
		Max. Deviation	-	6.6535	0.0306	0.0177	0.0225	0.0002

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

表6.2 批式水解反應蒸餾模擬與實驗偏差值 BuLa(1) water(2) BuOH(3) LA(4)

進料酯水比例		$\Delta mole$	$\Delta T$	$\Delta x_1$	$\Delta x_2$	$\Delta x_3$	$\Delta x_4$	
塔頂	R=4	Mean Deviation	0.0237	0.0524	0.0005	0.0004	0.0010	0.0000
		Max. Deviation	0.0858	0.0950	0.0012	0.0010	0.0023	0.0000
	R=5	Mean Deviation	0.2662	0.0804	0.0008	0.0021	0.0024	0.0000
		Max. Deviation	0.7745	0.3694	0.0025	0.0068	0.0072	0.0000
	R=6	Mean Deviation	0.0217	0.0203	0.0002	0.0002	0.0003	0.0000
		Max. Deviation	0.0664	0.0356	0.0003	0.0003	0.0006	0.0000
塔底	R=4	Mean Deviation	-	0.5041	0.0045	0.0036	0.0004	0.0025
		Max. Deviation	-	1.3229	0.0079	0.0107	0.0015	0.0044
	R=5	Mean Deviation	-	1.8552	0.0121	0.0141	0.0006	0.0107
		Max. Deviation	-	3.0150	0.0182	0.0592	0.0027	0.0437
	R=6	Mean Deviation	-	0.5979	0.0046	0.0032	0.0009	0.0028
		Max. Deviation	-	1.2102	0.0087	0.0113	0.0026	0.0051

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



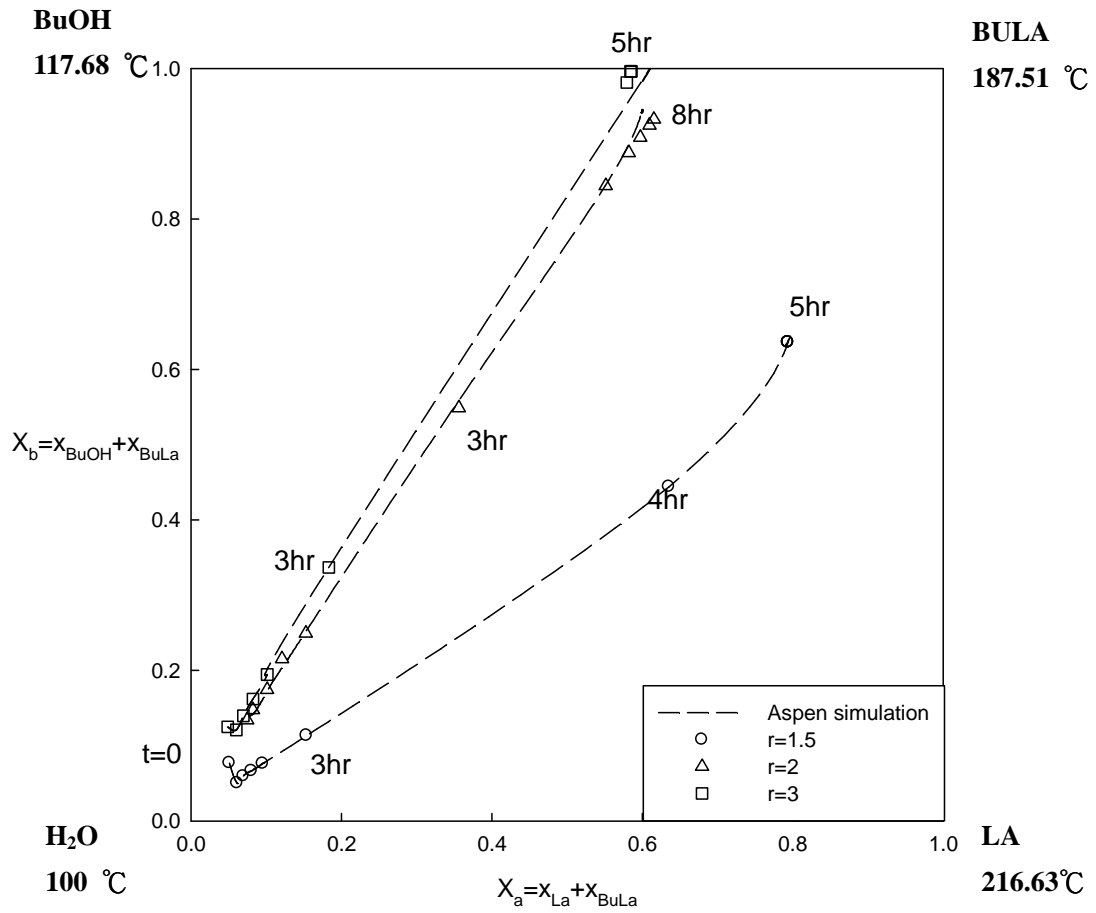


圖6.1 不同進料條件下酯化反應蒸餾塔底組成隨時間變化圖  
 (mole ratio,  $r = Feed(BuOH) / Feed(LA)$ )

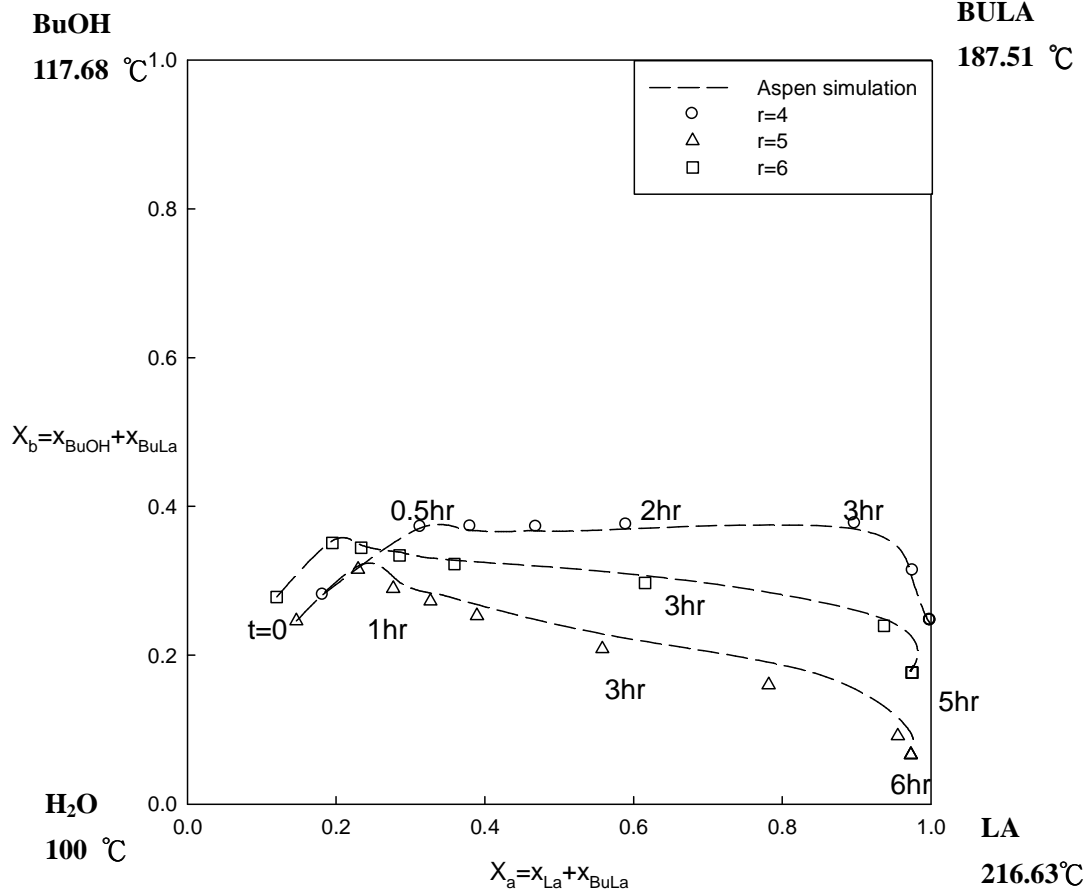


圖6.2 不同進料條件下水解反應蒸餾塔底組成隨時間變化圖  
 (mole ratio,  $r = Feed(H_2O) / Feed(BuLa)$ )

## 參考文獻

Al-Arfaj, Muhammad A., and Luyben W. L., "Comparison of Alternative Control Structures for an Ideal Two-Product Reactive Distillation Column," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 9, 3298-3307.

Al-Arfaj, Muhammad A., and Luyben W. L., "Control Study of Ethyl tert-Butyl Ether Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002a**, 41, 16, 3784-3796.

Al-Arfaj, Muhammad A., and Luyben W. L., "Control of Ethylene Glycol Reactive Distillation Column," *AIChE J.*, **2002b**, 48, 4, 905-908.

Al-Arfaj, Muhammad A., and Luyben W. L., "Design and Control of an Olefin Metathesis Reactive Distillation Column," *Chem. Eng. Sci.*, **2002c**, 57, 5, 715-733.

Al-Arfaj, Muhammad A., and Luyben W. L., "Comparative Control Study of Ideal and Methyl Acetate Reactive Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **2002d**, 57, 24, 5039-5050.

Arlt W., "A New Apparatus for Phase Equilibria in Reacting Mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 158-160, 973-977.

Bernatová S., K. Aim, and I. Wichterle, "Isothermal Vapour-liquid Equilibrium with Chemical Reaction in the Quaternary Water + Methanol + Acetic acid + Methyl Acetate System, and in Five Binary Subsystems," *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, 247, 96-101.

Buzad George., and Doherty, M. F., "Design of Three-Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed-Point Methods," *Chem. Eng. Sci.*, **1994**, 49, 12, 1947-1963.

Buzad George., and Doherty, M. F., "New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns for Ternary Mixtures," *Comput. And Chem. Eng.*, **1995**, 395-408.

Carlson E. C., "Don't Gamble with Physical Properties for Simulations," *Chemical Engineering Progress*, **1996**, 35-46.

Chiang S., Kuo C., Yu C. Wong and David S.H., "Design Alternatives for the Amyl Acetate Process: Coupled Reactor/column and Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 13, 3233- 3246.

Choi J. and Hong W. N., "Recovery of Lactic acid by Batch Distillation with Chemical Reactions Using Ion Exchange Resins," *J. of Chem. Eng. Japan*, **1999**, 32, 2, 184-189,

Doherty, M. F. and M. F. Malone, "A Systematic Method for Reaction Invariants and Mole Balances for Complex Chemistries," *Comput. Chem. Eng.*, **2001**, 25, 1199-1217.

Doherty, M. F. and M. F. Malone, "Conceptual Design of Distillation System," McGraw-Hill, **2001**, New York.

Edreder E. A., Mujtaba I. M., and Emtir M., "Optimization of Batch Distillation Involving Hydrolysis System," *Chem. Eng. Transactions*, **2011**, 25, 273-278.

Georgiadis M. C., Schenk M., Pistikopoulos E. N., and Gani R., "The Interactions of Design, Control and Operability in Reactive Distillation Systems," *Comput. and Chem. Eng.*, **2002**, 26, 4, 735-746.

Giessler S., Danilov R. Y., Pisarenko R. Y., Serafimov L. A., Hasebe S. and Hashimoto I., "Systematic Structure Generation for Reactive Distillation Processes," *Comput. and Chem. Eng.*, **2001**, 25, 1, 49-60.

Kenig E. Y., Bader H., Gorak A., Bessling B., Adrian T. and Schoenmaker H., "Investigation of Ethyl Acetate Reactive Distillation Process," *Chem. Eng. Sci.*, **2001**, 56, 21, 6185 –6193.

Kumar R. and Mahajani S. M., "Esterification of Lactic acid with N-butanol by Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 6873-6882.

Lee, L. S. and Lin R. G., "Reaction and Phase Equilibria of Esterification of Isoamyl Alcohol and Acetic Acid at 760 mmHg," *Fluid Phase Equilib.*, **1999**, 165, 261-278.

Lee, L. S. and Liang S. J., "Phase and Reaction Equilibria of Acetic acid-1-Pentanol-Water-N-amyl acetate System at 760 mmHg," *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, 149, 57-74.

Lee, J. W., Bruggemann S., and Marquardt W., "Shortcut Method for Kinetically Controlled Reactive Distillation Systems," *AIChE J.*, **2003**, 49, 6, 1471-1487.

Mahajani, S. M. and Kolah A. K., "Some Design Aspects of Reactive Distillation Columns (RDC)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 12, 4587-4596.

Mahajani, S. M., "Kinetic Azeotropy and Design of Reactive Distillation Columns," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999a**, 38, 1, 177-186.

Mahajani, S. M., "Design of Reactive Distillation Columns for Multicomponent Kinetically Controlled Reactive Systems," *Chem. Eng. Sci.*, **1999b**, 54, 10, 1425-1430.

Melles S., Grievink J., and Schrans Stany M., "Optimization of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns," *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 11, 2089-2097.

Monroy-Loperena, R., E. Perez-Cisneros, and J. Alvarez-Ramirez, "Robust PI Control Configuration for A High-Purity Ethylene Glycol Reactive Distillation Column," *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 21, 4925-4937.

Mujtaba, I.M., "Batch distillation: Design and Operation," Imperial College Press, 2004, London, UK.

Noeres, C., E. Y. Kenig, and A. Górak, "Modelling of Reactive Separation Processes: Reactive Absorption and Reactive Distillation," *Chem. Eng. Prog.*, **2003**, 42, 157-178.

Okasinski, Matthew J., and Doherty, M. F., "Thermodynamic Behavior of Reactive Azeotropes," *AIChE J*, **1997**, 43, 9, 2227-2238.

Okur H. and Bayramoglu M., "The Effect of The Liquid Phase Activity Model on the Simulation of Ethyl Acetate Production by Reactive Distillation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 16, 3639 – 3646.

Paludetto R., Paret G., and Donati G., "Multicomponent Distillation with Chemical Reaction. Mathematical Model Analysis," *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, 9, 2891-2896.

Renon H. and Prausnitz J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J*, **1968**, 14, 135-144.

Rev, Endre, "Reactive Distillation and Kinetic Azeotropy," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 9, 2174-2179.

Ryan, P. J. and M. F. Doherty, "Design/Optimization of ternary heterogeneous azeotropic distillation sequence," *AIChE J.*, **1989**, 35, 1592.

Pöpken T., Steinigeweg S. and Gmehling J., "Synthesis and Hydrolysis of Methyl Acetate by Reactive Distillation Using Structured Catalytic Packings: Experiments and Simulation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 6, 1566-1574.

Taylor, R. and Krishna, R., "Modelling Reactive Distillation," *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 5183-5229.

Seferlis P. and Grievink J., "Optimal Design and Sensitivity Analysis of Reactive Distillation Units Using Collocation Models," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 7, 1673-1685.

Sharma M. M. and Mahajani S.M., "Industrial Applications of Reactive Distillation (A review)," in "Reactive Distillation," by Sundmacher K. and Kienle A. (Eds), Wiley VCH, Germany, 1-29 , **2003**.

Schmitt M., Hasse H., Althaus K., Schoenmakers H., Gotze L., and Moritz P., "Synthesis of N-hexyl acetate by Reactive Distillation," *Chem. Eng. Proc.*, **2004**, 43, 3, 397-409.

Schopmeyer H. H. and Arnold C. R., "Lactic Acid Purification," US Pat. 2350370, **1944**.

Simandl, J. and Svrcek W. Y., "Extension of the Simultaneous-Solution Andinside-Outside Algorithms to Distillation with Chemical Reactions," *Comput. Chem.Eng.*, **1991**, 15, 337-348.

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

陳正瀚，「四成份反應系統之相平衡探討：乳酸-正丁醇-水-乳酸正丁酯」，私立東海大學化學工程所碩士論文(2010)。

## 附錄 A 座標轉換

在作圖時，四成分之殘餘曲線圖一般不易從立體圖進行繪圖及觀察，但經由座標轉換(Ung and Doherty, 1995)後，則可清楚的從圖形中得知相關的資訊。藉由式(A-1)的計算，將原本立體三角錐圖轉換成二維平面圖。

$$X_i = \left( \begin{array}{c} \frac{x_i - \frac{v_i}{v_k} x_k}{1 - \frac{v_i}{v_k} x_k} \\ \frac{v_i}{v_k} x_k \end{array} \right) \quad \text{A-1}$$

上式中  $X_i$  為各成份經轉換後的組成， $x$ 和 $v$  分別為轉換前的組成與化學計量數，下標 $k$ 表示為參考成份， $v_i$ 為各成份化學計量總合相加。因此在此四成份中選定一成份作為參考成分，即可進行座標轉換，將其作法應用於殘餘曲線上。為了研究上之便利，通常選擇各物質間的沸點溫度屬於中間值者當作為參考點，並以沸點溫度最高及最低點的兩成份來進行轉換，使得此兩成份落在對角線上。

本系統為乳酸正丁酯反應，將選擇乳酸正丁酯作為參考成份，利用丁醇和乳酸來進行轉換，表示如下：

$$X_a = x_{LA} + x_{BuLa} \quad \text{A-2}$$

$$X_b = x_{BuOH} + x_{BuLa} \quad \text{A-3}$$

藉由(A-2)和(A-3)式可將四成份殘餘曲線呈現之立體三角錐圖轉為二維平面圖，利於觀察。

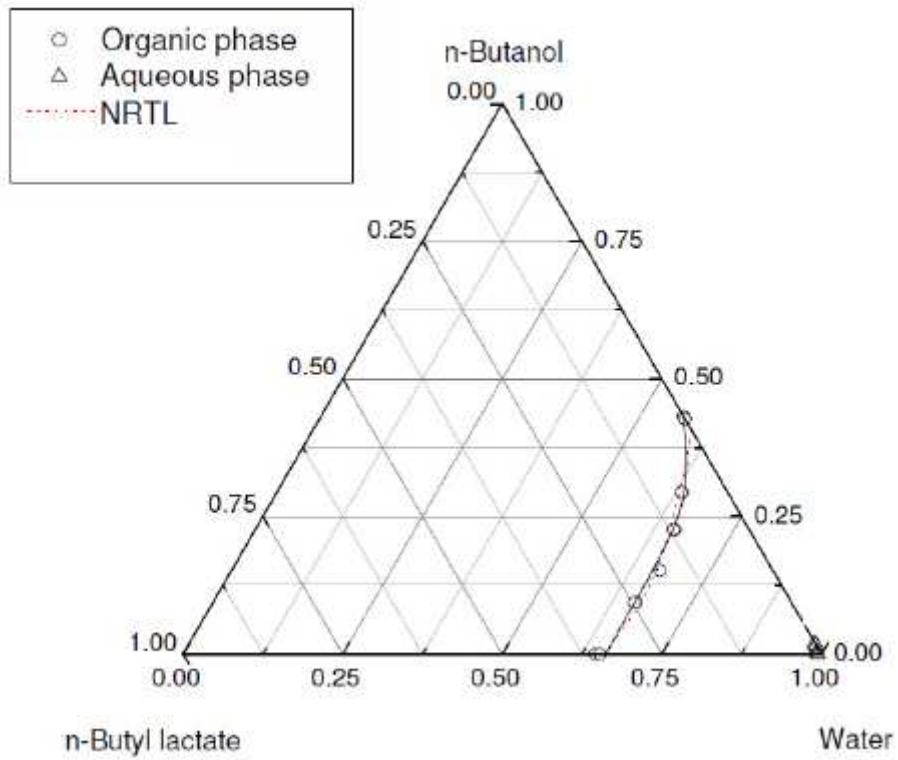


## 附錄 B Components' Antoine Parameter

<i>i</i>	水	正丁醇	乳酸正丁酯	乳酸
$C_1$	66.74124	99.38224	12.33955	218.2822
$C_2$	-7258.2	-9866.4	-2408.32	-18757
$C_3$	0	0	-148.75	0
$C_4$	0	0	0	0
$C_5$	-7.3037	-11.655	0	-28.816
$C_6$	4.17E-06	1.08E-17	0	1.30E-05
$C_7$	2	6	0	2

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

## 附錄 C 液液相平衡



水(1)-正丁醇(2)-乳酸正丁酯(3)液液相平衡圖(298.15K)