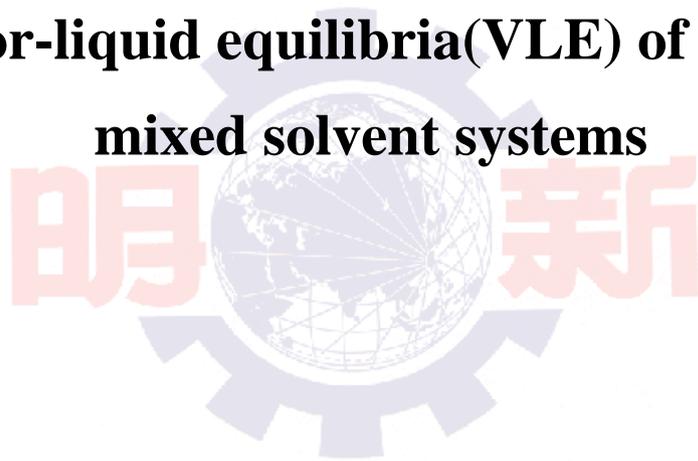


明新科技大學
化學工程研究所
碩士學位論文

混合溶劑雙成分系統汽液平衡之研究
Vapor-liquid equilibria(VLE) of binary
mixed solvent systems



研究生：蔡曜隆

指導教授：夏一民

中華民國九十七年七月

博碩士論文授權書

(國科會科學技術資料中心版本93.2.6)

本授權書所授權之論文為本人在 明新科技大學(學院)化學工程系 所

組九十六 學年度第 二 學期取得 碩 士學位之論文。

論文名稱：混合溶劑雙成份系統汽液平衡之研究

同意 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予行政院國家科學委員會科學技術資料中心(或其改制後之機構)、國家圖書館及本人畢業學校圖書館，得不限地域、時間與次數以微縮、光碟或數位化等各種方式重製後散布發行或上載網路。

本論文為本人向經濟部智慧財產局申請專利(未申請者本條款請不予理會)的附件之一，申請文號為：_____，註明文號者請將全文資料延後半年再公開。

同意 不同意

本人具有著作財產權之論文全文資料，授予教育部指定送繳之圖書館及本人畢業學校圖書館，為學術研究之目的以各種方法重製，或為上述目的再授權他人以各種方法重製，不限地域與時間，惟每人以一份為限。

上述授權內容均無須訂立讓與及授權契約書。依本授權之發行權為非專屬性發行權利。依本授權所為之收錄、重製、發行及學術研發利用均為無償。上述同意與不同意之欄位若未鈎選，本人同意視同授權。

指導教授姓名：

研究生簽名：

(親筆正楷)

日期：民國 97 年 7 月 24 日

學號：C95040012

(務必填寫)

1. 本授權書(得自<http://sticnet.stic.gov.tw/sticweb/html/theses/authorize.html> 下載或至 <http://www.stic.gov.tw> 首頁右下方下載) 請以黑筆撰寫並影印裝訂於書名頁之次頁。
2. 授權第一項者，請確認學校是否代收，若無者，請自行寄論文一本至台北市(106)和平東路二段106 號1702 室國科會科學技術資料中心黃善平小姐。(本授權書諮詢電話:02-27377606 傳真:02-27377689)

摘要

PGME(丙二醇甲醚)為廣泛運用在液晶顯示器清洗光阻之光阻洗邊液(EBR)。水+丙二醇甲醚、甲醇+丙二醇甲醚這兩種雙成份系統是個可提供準確的雙成份汽液平衡的數據。實驗部份，使用一套具有視窗平衡裝置的靜態式相平衡量測裝置，其量取常壓下之汽液相平衡數據。對於水+丙二醇甲醚雙成份系統之汽液平衡在水莫耳分率 0.83 會形成一個共沸點。汽液平衡理論數據分別以 NRTL 與 UNIQUAC 活性係數模式關聯。雙成份汽液平衡系統之計算結果顯示，預估結果絕對偏差與實驗數據相當吻合，其與汽相組成汽相溫度之平均偏差分別小於 1% 與 0.8 K。

關鍵詞：丙二醇甲醚、甲醇、汽液相平衡

Abstract

PGME (propylene glycol monomethyl ether) is widely used as photoresist edge bead remover (EBR) in the liquid crystal display (LCD) manufacturing process. It is important to provide accurate vapor-liquid equilibrium data of binary water + PGME and methanol + PGME systems for the design of separation units.

In the experimental part, a static-type VLE measurement apparatus was utilized at atmosphere pressure. For the water + PGME system, an azeotrope is formed at 83 mol% of water. The vapor-liquid equilibrium data were correlated by the NRTL and the UNIQUAC activity coefficient models. For both systems, the calculated results agree well with the experimental ones, with the mean deviation of vapor phase composition and bubble point temperature being less than 1% and 0.8K, respectively.

Keywords : PGME, Methanol, Vapor-liquid equilibrium

誌謝

本論文承蒙恩師 夏一民 老師兩年來的耐心指導及鼓勵，夏老師的自由學風讓我培養獨立思考的能力和解決問題的能力，對於學生在研究論文方面以及生活態度上有著極大之助益；同時感謝大華技術學院 王聖潔老師 與明新科技大學 王銘忠 老師於百忙之中特別抽空擔任學位口試委員，並對本論文提供寶貴的建議和觀念，得以順利完成論文學業，僅至上由衷的感謝。

感謝研究所同學平時幫助我解決研究上許多的困難，阿飛、碩惠、銘崇、小P、大龜、小葉、鈞璋、阿元、宏仁、錦華、小夫、宗德、西莎、家榮、毛毛、榕哥、阿天及研究所學弟哲誼、世超、志坤，這兩年的研究生活有你們的陪伴，讓我的日子更加地輕鬆愉快，另外感謝景翔學長、嘉凌、意敏學姊與化工系書記惠珍在研究過程中的幫助以及實驗設備方面的協助與行政工作。

感謝我的好友映子、哲郎、秀珍、雪美、勝豪、士傑、耕維、宗憲、安婷、新甜，平時的支持與關心，以及張爸爸、張媽媽在生活上的照顧與關心。

感謝父母親多年來含心茹苦的栽培，無條件的付出與支持；以及小妹翔雲的支持與鼓勵，使得我心無旁騖地完成學業。最後，僅以此論文獻給愛護我的家人及陪我走過這段路的師長、同學、學弟、學姐及所有朋友，願他們與我分享這份成果。

目錄

摘要.....	i
Abstract.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
圖目錄.....	vi
表目錄.....	ix
第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 相平衡.....	2
2-2 相平衡量測系統.....	5
2-2-1 靜態式(static type).....	5
2-2-2 半流動式(semi-flow type).....	6
2-2-3 流動式(flow type).....	6
2-3 混合逸壓(fugacity).....	7
2-4 汽液相平衡理論基礎.....	7
2-4-1 純物質蒸氣壓.....	9
2-5 熱力學模式的建立.....	9
2-5-1 NRTL.....	9
2-5-2 UNIQUAC.....	10
2-6 氣相層析原理.....	12
2-6-1 層析管.....	13
2-6-2 偵測器.....	13

2-6-3 積分器.....	14
第三章 實驗.....	15
3-1 藥品.....	15
3-2 設備.....	16
3-3 實驗裝置.....	19
3-4 汽液相平衡量測.....	20
3-4-1 汽液相平衡的量測步驟.....	21
3-4-2 檢量線製作方法.....	21
3-4-3 恆溫水槽溫度校正.....	22
3-4-4 汽液相平衡條件設定.....	22
3-4-5 氣相層析儀參數設定.....	22
3-5 汽液相平衡量測.....	23
第四章 理論說明.....	34
4-1 活性係數計算模式.....	34
4-1-1 TK-Wilson 活性係數模式.....	34
4-1-2 NRTL 模式.....	35
4-1-3 UNIQUAC 模式.....	35
4-2 理論模式之計算程序.....	36
4-3 熱力學一致性測試.....	37
第五章 結論.....	48
參考文獻.....	49
附錄.....	53
作者簡介.....	57

圖表索引

【圖 2-1】氣相層析儀構造示意圖.....	12
【圖 2-2】TCD 的惠斯頓電橋裝置略圖.....	14
【圖 3-1】汽液相平衡量測裝置圖.....	20
【圖 3-2】檢量線簡易流程圖.....	21
【圖 3-3】汽液相平衡量測之簡易流程圖.....	24
【圖 3-4】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統之 GC 檢量線.....	25
【圖 3-5】甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統之 GC 檢量線.....	26
【圖 3-6】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 圖.....	27
【圖 3-7】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 關聯結果.....	28
【圖 3-8】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統在常壓汽液平衡之實驗值與文獻值之比較圖.....	29
【圖 3-9】甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 圖.....	30
【圖 3-10】甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 之關聯結果.....	31
【圖 3-11】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 $x_i - \ln \frac{r_1}{r_2}$ 圖.....	32
【圖 3-12】甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 $x_i - \ln \frac{r_1}{r_2}$ 圖.....	33
【表 4-1】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下之汽液平衡數據.....	41
【表 4-2】甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下之汽液平衡數據.....	42
【表 4-3】水-丙二醇甲醚系統與甲醇-丙二醇甲醚系統之最高與最低沸點溫度.....	43
【表 4-4】Antoine equation constants.....	43
【表 4-5】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下與 NRTL 模式迴歸汽液平衡數據.....	44
【表 4-6】甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下與 UNIQUAC 模式迴歸之汽液平衡數據.....	45
【表 4-7】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下汽液平衡偏差之結果.....	46
【表 4-8】甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下汽液平衡偏差之結果.....	47

第一章 緒論

1-1 前言

在化學工業的程序中，分離操作程序和相平衡有著密切的關聯，其原理在於利用各成份在不同相中之平衡組成隨著變因而變化，而達成物種分離的目的。例如：蒸餾、萃取等傳統物理分離操作，這些都需要可靠且精準的相平衡數據，以進行最適當的分離程序之設計。其中最常使用之操作方式為蒸餾，其效果係受到混合物系統之汽液相平衡行為的支配，所以長久以來，汽液相平衡研究對分離程序的設計來講，更是不可或缺。

汽液相平衡的量測數據，依實驗裝置的設計而不同，大致上可分為量取恆溫下和恆壓下之汽液相平衡裝置兩種不同的設計，本研究屬於後者。其中恆壓力下數據可提供作為工業設計上之參考數據，而恆溫下之實驗數據主要在用以瞭解混合物成分間之交互作用情況。

以目前汽液相平衡研究而言，對於分子間作用力為屬於複雜之系統，例如：水溶液和極性混合物等，現今之熱力學理論模式仍不夠完整，而對於提供熱力學理論研究所需之汽液相平衡數據，仍有相當充實之處。本研究的主要目的，在於探討混合溶劑雙成份系統之汽液平衡行為，並訂定描述該行為的熱力模式之最適化參數。

本研究的重點在著重於熱力行為的研究與熱力行為模式的最適化參數且建立混合物溶液汽液平衡之計算方法，本文第二章為混合物溶液之熱力學性質方面的文獻回顧，包含活性係數及汽液相平衡的計算。第三章為實驗部份，說明雙成分系統的汽液相平衡實驗，包含實驗步驟、方法等。第四章為汽液相平衡計算模式部份，在本章中，對於溶劑之活性係數採用 NRTL、UNIQUAC 模式來計算，再利用活性相等的原則及觀念來預估平衡組成。第五章為結論。

第二章 文獻回顧

2-1 相平衡

反應與分離單元是化工程序中最重要兩個核心。其中蒸餾為最廣泛應用的技術，現今分離系統之設計已發展到相當成熟的階段，但其缺點在於能源耗用量上極大，而且對於低揮發性成分之分離，常需要再真空、高溫下操作，若此種成份具有熱敏感性，如藥物、食品或天然物等，其應用將受到限制。液相溶劑之萃取常用於食品業之純化程序中，但這些溶劑大都具有毒性且有具燃性，常因設備之設計或操作不當外洩，造成環境和人體的傷害，因此相平衡的萃取分離方法正可彌補前述分離方法的缺點。

就目前汽液相平衡研究領域而言，對於分子間作用力較為複雜之系統，例如：水溶液或其它極性混合物等，現有之熱力理論模式仍不夠完備，而對於可提供熱力學理論研究所需之相平衡數據量測，亦有很多待充實之處。本研究的主要目的，在於探討丙二醇甲醚程序中相關混合物的相行為(phase-behavior)，並訂定描述該反應系統的熱力模式之最適化參數。

然而在一系列相關成分的汽液相平衡文獻數據中，其中以醋酸甲酯和醋酸乙酯的數據較為齊全，不但有雙成分系統的數據，也有多成分系統的數據。但目前相關的丙二醇甲醚的相平衡數據，在文獻中僅限於雙成分系統，經文獻的蒐尋已有相平衡數據的系統有：丙二醇甲醚+水(Chiavone-Filho et.,1993)[6]；Katsumi Tochigi(2007)[7]；Ming-Jer Lee(2006)[8]，則本研究先進行雙成分(丙二醇甲醚+水系統)確定系統的穩定性；再予以進行(丙二醇甲醚+甲醇)的汽液相平衡數據，以期能更充分瞭解此一反應系統的相平衡行為。

1968 年 Renon 與 Prausnitz [16]根據局部組成(local composition)的理論，發展出了 NRTL(Non-Random Two-Liquid)模式，此一模式不僅可用於汽液平衡系統，也可以用於液液平衡系統。此模式包含了兩個分子間的交互作用參數及一個非隨機因子(non-randomness factor)。

1975 年 Abrams 與 Prausnitz[3]除了考慮局部組成的影響之外，引入混合物系統中分子大小的差異會對系統造成影響的觀念，而發展出 UNIQUAC 模式，因此分子大小不同對系統所造成的影響也需加以考慮。UNIQUAC 模式僅需一組二元參數及純物質的性質，可以用於汽液平衡或是液液平衡系統。

1981 年 Gmehling 等人[12]有系統地整理以往汽液平衡的實驗數據資料，這些系統分別利用化學理論模式以及活性係數模式來描述汽、液相分子間之非理想行為，在各種等壓或是等溫條件下，提供液相活性係數(包括：Wilson、NRTL、UNIQUAC 模式)的參數值。

1997 年蔡宏國[26]進行靜態式汽液平衡系統研究，水-乙酸與水-丙酸二成份系統在 760、600 以及 500 mmHg 壓力下汽液平衡之量測。則 4 組實驗數據均通過熱力學一致性測試，且每一組數據皆以半化學理論模式與化學理論模式，結合不同液相活性係數模式，進行汽液平衡計算。以化學理論模式計算所得結果與實驗值之平均絕對偏差稍低，至於液相之活性係數模式，發現採用 NRTL 或 Wilson 模式所得之平均絕對偏差較採用 UNIQUAC 模式為低。

1998 年姚天賜[27]進行電解質溶液之汽液平衡。針對不同電解質溶液系統進行汽液平衡數據的量測。對於會產生二聚體的水溶液系統，採用半化學理論模式與化學理論模式，並結合修正型 Wilson 液相活性係數模式，進行電解質水溶液汽液平衡之預估。對於不會產生二聚體系統溶液，採用 Peng-Robinson 狀態方程式並結合液相活性係數，同樣地也進行電解質水溶液汽液平衡之預估。由結果顯示，半化學理論模式與化學理論模式之方式，亦可得到相當好的結果。汽液平衡

之預估計算，分別採用蒸氣壓下降與沸點上升兩種方法，計算修正型 Wilson 模式中之參數。最後比較兩種方法得之結果，差異不大。

2001 年郭建生[29]在常壓下使用 Fischer 汽液相平衡裝置去求取二份系統之汽液相平衡數據，並先由實驗數據計算出各雙成份的液相活性係數(Activity-coefficient)，並且分別再以 Wilson、NRTL、UNIQUAC 三種液相模式去迴歸出各液相模式的最佳參數，之後再固定壓力及液相組成，將迴歸出的參數代入求取溫度及汽相組成。

2006 年 Weixian Chang[21]等人進行 NMP 與 NMA 之混合溶液汽液平衡研究。分別以 Wilson、NRTL 與 UNIQUAC 活性係數模式關聯，對於含醋酸之系統並結合 Hayden O'Connell(HOC)模式估算第二維里係數；再予以進行模擬三成份系統的參數模擬。由實驗結果得知，參數模擬均通過熱力學一致性測試，在雙成份參數模擬中 NRTL 之參數值略大於 UNIQUAC 之參數值；則三成份的模擬結果顯示出 Wilson 參數值較佳於 NRTL 之模擬結果。

2006 年 Ming-Jer Lee 等人根據(Chiavone-Filho et.,1993)的系統數據，進行混合物雙成份係由醋酸、丙二醇甲醚、丙二醇甲醚醋酸酯，溫度分別於 343.15-393.15 K 之間。分別以 NRTL 與 UNIQUAC 活性係數模式關聯；對於含醋酸之系統在計算時以 Hayden-O'Connell(HOC)模式估算第二維里係數，以便考慮汽相中醋酸分子結合成二元體效應，模式關聯結果顯示，對於醋酸+丙二醇甲醚醋酸酯系統 NRTL-HOC 法較 UNIQUAC-HOC 法為佳。

2007 年 Katsumi Tochigi 等人以 NRTL 模式為基礎，進行恆壓的丙二醇甲醚+水及丙二醇甲醚+丙二醇甲醚醋酸酯雙成份系統，因系統之局部濃度會受到不同分子間之交互作用力的影響，而改變分子間的排列組成，使得系統的局部濃度與整體濃度有所差異，並發表了以七組不同的壓力與丙二醇甲醚+水及丙二醇甲醚+丙二醇甲醚醋酸酯雙成份系統，在目前缺乏實驗數據之情況下，可用於應證本研究之相平衡行為與系統的穩定性。

2-2 相平衡量測系統

若欲充分瞭解相平衡系統的行為，最直接的方式即是由實驗的方式以獲取其相平衡數據，由相平衡數據可用來評估該操作條件是否恰當，亦可做為程序模擬與設計時的基礎應用資料。一般而言，量測相平衡數據的實驗裝置可依操作方法與進料方式區分成靜態式(static type)、半流動式(semi-flow type)、流動式(flow type)。這些方法各有其優缺點，應視所量測物質之特性而選擇要使用的系統，其特性分述如下：

2-2-1 靜態式(static type)

平衡釜(equilibrium cell)為整個相平衡系統之核心部份。其主要的原理是將待測物質置入於恒槽中之密閉真空容器中，等待時間的平衡後，再分別從各相進行取樣，進而組成分析。

靜態式常壓相平衡量測的優點為：

- (1) 操作壓力較穩定
- (2) 所需藥品量較少

而其缺點則為：

- (1) 相平衡所需達到的平衡時間較長
- (2) 在高溫操作時，易使熱感性物質造成熱分解
- (3) 在高溫操作時，氣相溫度容易波動
- (4) 樣品通常需要藉由儀器分析
- (5) 取樣時，容易對平衡溫度造成擾動

2-2-2 半流動式(semi-flow type)

此種裝置效率較靜態式高，但壓力的變動極為頻繁，而不易控制。其主要原理將量側的成分(為液體或固體)放入其平衡室中，再以氣體加壓入其平衡釜內，待平衡後，再取出其樣品分析。

半流動式高壓相平衡量測的優點為：

- (1) 可縮短取樣時間，以提高實驗效率
- (2) 取樣之量可隨樣品中濃度之高低做彈性的調整，對於低濃度物質而言可獲得較佳之數據
- (3) 適合量測含液相或固相之系統
- (4) 取樣簡單且直接

而其缺點則為：

- (1) 因溶劑不斷地輸入，故溶劑用量相對極高
- (2) 操作壓力穩定性較差(尤其在高壓狀況下)，常因高壓泵之脈動而造成間歇式擾動現象
- (3) 不適合量測多相共存之系統
- (4) 高溫條件操作時，對熱感性物質仍有熱分解的疑慮，雖然此型操作效率較高，但需隨時注意壓力之微調

2-2-3 流動式(flow type)

連續流動式裝置，其主要原理為將待系統連續不斷地匯入平衡室中混合，待平衡後再加以取樣，所以實驗效率最好，但溶質與溶劑不斷地流出，因而消耗量為極大。

靜態式常壓相平衡量測的優點為：

- (1) 因溶劑及溶質在系統內停留時間較短，故其因高溫所作之熱分解現象可獲得改善
- (2) 取樣分析可隨時調整
- (3) 操作效率高

而其缺點則為：

- (1) 溶質與溶劑用量大
- (2) 操作系統之壓力穩定性較半流動式為差，操作困難度更高
- (3) 不適合量測多相共存與進行固體之萃取
- (4) 設備費用偏高

2-3 混合物之逸壓(fugacity, \hat{f}_i)

於一混合物中組成*i*之真實分壓稱之為逸壓(\hat{f}_i)，即當系統壓力趨近於零，此時稱系統之氣相為理想氣體，則 \hat{f}_i 趨近為 P_i ，其利用 Lewis-Randall 逸壓法則來考慮汽相非理想性。其表示方式如下：

$$\hat{f}_i(T, P, X_i) = x_i P \exp\left[\frac{\bar{G}_i(T, P, x_i) - \bar{G}^{IGM}(T, P, x_i)}{RT}\right] \quad (2-1)$$

其中

\bar{G}_i ：組成*i*之部分莫耳吉布士自由能

\bar{G}^{IGM} ：理想氣體混合時組成*i*之部分莫耳吉布士自由能

2-4 汽液相平衡理論基礎

由汽液相平衡法則知，當系統處於汽液平衡時，汽相與液相中各成分之逸壓(fugacity)必須相等，即是：

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \quad (2-2)$$

汽液平衡之計算有所謂的雙模式法(two-model method, $\gamma - \phi$)以及單模式法(one-model method, $\phi - \phi$)兩種。

雙模式法係指汽液兩相之逸壓分別採用不同理論基礎的模式來求得，即是以活性係數模式來計算液相成份的逸壓，而以狀態方程式來計算汽相成份的逸壓，因此汽液兩相部分逸壓分別以不同的模式去估算。若此，(2-2)式可改寫為：

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

它的計算方式是以過剩的吉布士自由能(excess Gibbs free energy)表示計算液相的活性係數(activity coefficient)後，再透過相關的關係式進而去求得各成份在液相中的部分逸壓， r_i 則為液相成份*i*的活性係數，可選Wilson(Wilson,1964)、NRTL (Renon and Prausnitz,1968) UNIQU- UAC(Ambrams and Prausnitz, 1975)等活性係數模式計算之，汽相逸壓視為理想氣體。

由汽液相平衡理論之中可以得知，當汽液兩項達到平衡時，每各成份的部分逸壓(partial fugacity)可以利用狀態方程式(equation of state)來計算，而液相的部分逸壓則可由活性係數法得之。

因此，一般都是以二成份系統的汽液相平衡的實驗數據取得液相模式取出最適參數，再以此最適參數作多成份系統汽液相平衡的量測估算。由於本研究所探討的混合物系統均遠離臨界區，且壓力也為常壓及真空，以雙模式法較為適用，分別由實驗所得之雙成份相平衡數據訂定熱力模式中的最佳參數值。

對於二成份系統而言 x_i 、 y_i 、 P 、 T 可由實驗取得，其中 P_i^{sat} 可由Antoine蒸氣壓方程式估算， $\hat{\phi}_i$ 、 ϕ_i^{sat} 可由二次Virial狀態方程式估算，至於成份*i*的液體體積 V_i^l 以改良之Rackett方程式計算。

2-4-1 純物質蒸氣壓

應用於VLE(2-3)計算式，為VLE計算中最簡單的公式，並不能表示大部分真實系統的行為。然而它卻表達了最簡單VLE計算的形式，以Katsumi-Tochigi[7]為例所示：(純物質之蒸氣壓可由Antoine方程式求得)

$$\log P(\text{kpa}) = A - \frac{B}{(T(K) + C)} \quad (2-4)$$

2-5 熱力學模式的建立

因為考慮到汽液平衡的問題，且液相中的混合物其具有強烈的非理想行為，無法用理想狀態的假設來描述，因此需要可靠的熱力學模式來預測在不同的條件之下，系統達到平衡時汽相及液相中的組成。計算液相中的活性係數的模式有很多種，例如NRTL方程式、UNIQUAC方程式來計算，其理論背景如下；

2-5-1 NRTL

Renon及Prausnitz在1968年[3]根據局部組成的觀念，推展出了NRTL (Non-Random Two-Liquid)模式之過量吉布斯自由能。其原理基礎為假設在二元混合物溶液中由兩種類型分子所構成。此模式不僅可使用於汽-液相平衡系統，也可應用於液液相平衡系統中，此模式包含了兩個分子間之交互作用參數與一個非隨機因子 (non-randomness factor)。

$$G^E = x_1 x_2 [(\tau_{21} G_{21}) + (\tau_{12} G_{12})] \quad (2-5)$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22}) / RT \quad (2-6)$$

$$\tau_{21} = (g_{12} - g_{11}) / RT \quad (2-7)$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \quad (2-8)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \quad (2-9)$$

活性係數導出得到

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{21})^2} \right] \quad (2-10)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2-11)$$

2-5-2 UNIQUAC

Abrams 與 Prausnitz 在 1975 年 [4] 考慮到在雙成份液體與局部組成的影響，造成某部份混合物系統中的分子大小差異 (combinatorial 貢獻) 與分子間相互作用力，對於系統所造成的影響加以考慮，而提出了 UNIQUAC 模式。此模式可以適用於汽液平衡或是液液平衡之系統上。且只需要一組二元參數及純物質的性質即可。(參數： a_{12}, a_{21})

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} + \frac{g^E(\text{residual})}{RT} \quad (2-12)$$

$$\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (2-13)$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (2-14)$$

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + \Phi_i \left(l_i - \frac{\gamma_i}{\gamma_j} l_j \right) + \left[-\ln(\theta'_i + \theta'_{ji}) + \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\theta'_i + \theta'_j \tau_{ji}} - \frac{\theta'_i \tau_{ij}}{\theta'_j + \theta'_i \tau_{ij}} \right]$$

$$(i=1, j=2 \text{ 或 } i=2, j=1) \quad (2-15)$$

晶格配位數，一般介於 6~12 之間。(設定為 10)

θ_i 為面積分率， Φ_i 為片段(segment)分率。

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (i=1, 2)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2} \quad (i=1, 2) \quad (2-16)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (i=1, 2) \quad (2-17)$$

$$\theta'_i = \frac{x_i q'_i}{x_1 q'_1 + x_2 q'_2} \quad (i=1, 2) \quad (2-18)$$

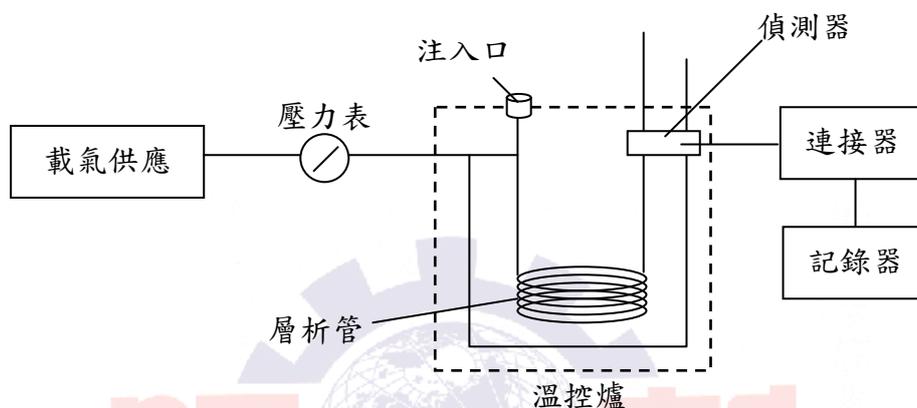
r_i, q_i 為體積和形狀因子，可由純物質分子的官能基之凡得瓦體積與表面積計算而得到[15]。

其中

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{RT}\right) \quad (i=1, j=2 \text{ 或 } i=2, j=1) \quad (2-19)$$

2-6 氣相層析原理

氣相層析為分析混合物組成的有效方法。可判斷未知試樣之混合物，是將其各成份分離並分析其構成組成之技術。氣相層析儀基本上可分為四大部份，一為注射器(injector)部份，一為管柱(column)部份，一為偵測器(detector)部份，一為記錄器(recorder)部份。



【圖 2-1】氣相層析儀構造示意圖

當藥品注入分離管柱中進行分離時，其分離之成效與分離管柱的選擇是息息相關的，所以在分離管柱(Column)的選擇上必須與藥品的特性相符合。並利用載體氣體(Carrier gas，如氫、氦、氮)傳送，當通過分離管柱時作為移動相，而分離管柱內的填充物質作為一靜止相，若填充物質屬於固態單體，則藥品將因所含之各個成份物與分離管內的填充物之間的吸附力不同而達到分離的目的。偵測器(Detector)會將藥品成份量轉變為電壓信號，並將此信號帶入紀錄器內，紀錄器會繪出含有波峰(Peak)的層析圖表示之。波峰出現的時間稱為滯留時間(Retention time)，每一個波峰都代表著一個藥品成份，波峰下的面積正比於成份的含量。

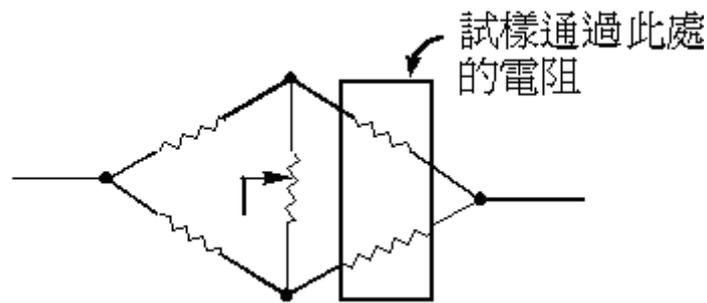
2-6-1 層析管

GC 的特點在於可使用不同材料的層析管來使樣品組成達到分離的成果，管柱是造成試樣分離最為重要的一部份，其中管柱內部充填的物質為固相的載體與載體上附著的一層液相，載體大都為矽的氧化物，其表面具有許多的烴基(-OH)，載體本身雖很穩定，但是液相的部份則要視其材料而定，有些液相並不穩定，當溫度過高時會被破壞而被攜帶氣體帶出，因此管柱就失去功能了，所以必須了解管柱內所填充之材料與極限溫度(maximum temperature)，且任何時候管柱的溫度皆不得超過此極限。層析管分則區分為毛細管式層析管與填充式層析管兩種。毛細管式的內徑大小約為 0.25mm ~ 0.53mm，管內壁覆有一層薄薄的液膜；填充式的直徑約為 0.25cm ~ 5cm，而管內是由惰性固態物質所構成。管柱材質大概可分為玻璃、金屬及塑膠這三種，一般盤成螺旋環狀，既可節省空間又利於安裝。供一般分析使用的管柱長度，約為 1 M ~ 3 M，長者也可達 150 M 以上。管柱的粗細長短亦會對分離效果造成影響，越細越長的管柱分離效果越好。同樣對於選擇層析管柱須注意其影響分離的三要素：溫度，流速，及管柱內填充材料，之外也必須以測試的方法來找尋。

2-6-2 偵測器

其目的在於顯示將層析管中之混合物分離，並量測出其含量。一般偵測器的種類有：熱導偵測器(Thermal conductivity detector, TCD)、火焰離子偵測器(Flame ionization detector, FID)、電子捕捉偵測器(Electron capture detector, ECD)、鹼焰偵測器(Alkali flame detector)、氦偵測器等等。但最常使用之兩種：一為 TCD，另一則為 FID。其餘兩者只能測某些特定化合物，所以只適用於微量和定性分析。TCD 的設計是利用一惠斯頓電橋的裝置【圖 2-2】，在上側的兩股串聯電阻絲之右側電阻讓不含試樣的攜帶氣體通過，作為比較用，在下側右方的電阻絲則讓攜帶試樣的氣體通過，電流通過時電阻絲會生熱，通過的氣體會導熱，具有散熱功能，在固定的電壓下以及固定的氣體流速下，電阻絲的溫度會達

到一平衡溫度，當通過兩側電阻絲的氣體都不含試樣時，位於惠斯頓電橋中央的架橋電阻絲之中間位置可找到一零電位點，當某一側通過兩股串聯電阻絲之氣體中含有試樣時，因為改變了氣體的導熱係數，致使兩側電阻絲溫度不同，電阻產生變化，因此就改變了架橋電阻絲兩端的電位，零電位點的位置產生偏動，於是訊號產生。將此種電壓信號送入一記錄器內繪出結果。



【圖 2-2】TCD 的惠斯頓電橋裝置略圖

2-6-3 積分器

由偵測器所偵測獲得之訊號，經由放大後傳送至積分器，經由電腦處理後可顯示出其圖形。各訊號所涵蓋的面積之比值皆具有定量的功能，但因各種化合物性質的不同，所以在積分器上訊號出現的敏感度也會不同。因此在定量時應將訊號作規範與標定，如此經由積分儀所輸出之面積比值之比例才會準確。

第三章 實驗

本實驗採用裝置為常壓之 ILUDEST VLE 100-M(附錄)汽液相平衡，為靜態式(static type)之實驗裝置，進行雙成份系統水+丙二醇甲醚系統、甲醇+丙二醇甲醚系統，以瞭解雙成份系統之相平衡之行為。

3-1 藥品

1. 丙二醇甲醚(PROPYLENE GLYCOL MONOMETHYL ETHER)

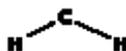
廠牌：Panreac，分子式： $C_4H_{10}O_2$ ，分子量：90.12，純度：99.5%。



2. 去離子水(DI-water)

純度：18M Ω -cm

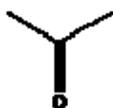
Barnstead，尚偉股份有限公司



3. 丙酮(Acetone)

供應商：友和貿易股份有限公司，分子式： C_3H_6O ，分子量：88.15

純度：工業級



4. 甲醇(Methanol)

供應商：友和貿易股份有限公司，分子式： CH_4O ，分子量：32.0419



純度：99.9+ %

上列藥品純度甚高，經氣相層析儀分析印證，並無顯著的雜質摻在其中。

3-2 設備

儀器設備

本實驗主要儀器設備如下所列：

1. 四位式電子天平

供應商：Sartorius 公司的產品

型號：BL-120S，可精確至 $\pm 0.0001g$

2. 恆溫水槽

型號：汎晨工業有限公司

型號：ACH-8000，解析度:±0.1℃

3. 超音波洗淨器

供應商：汎晨工業有限公司

型號：D-150H

4. 四位式數位溫度計

供應商：Hart Scientific

型號：High precision Thermometer 1560，準確度±0.02℃

5. 攪拌板

供應商：集廣股份有限公司

型號：IKAMAG EOA-9

6. He 鋼瓶

供應商：建發氣體股份有限公司

純度：99.999%

7. 氣相層析儀

廠牌：台灣中國層析科技公司

型號：GC9800

感測器：TCD(Thermal Conductivity Detector)

層析管(GC colum)：Porapak-Qs 80/100，SS Column 6ft×1/8”

積分器：SIC System，Chromatocorder 21

8.樣品注射器

供應商：恆毅股份有限公司

型號：Hamilton 701-N

9.常壓汽液相平衡裝置

供應商：集廣股份有限公司

型號：ILUDEST VLE 100-M，約 0.5×0.4×0.6 m³

材質：Borosilicate glass 3.3

電源輸出：230V，60 c/s

溫度控制及記錄器：Max.200°C，Pheater.100%

10.高溫烘箱

型號：DO60

供應商：集廣企業有限公司

工作範圍：40°C~200°C

11.真空烘箱

型號：V045L

製造商：CHANNEL

12.VORTEX-MIXTER

型號：VM-2000

製造商：DIGISYSTEM LABORATORY INSTRUMENTS.INC

3-3 實驗裝置

實驗裝置如圖 3-1 所示：

A：為進料槽，其容量約為 250ml (此研究進料約為 170ml 至 180ml)。

B：為液相區，可由此口收集液相樣品(以 GC 注射用針抽取約 $2\mu\text{l}$)。

C：為混合溶液之充分攪拌之攪拌區域槽。

D：石英加熱棒之加熱(石英加熱溫度為 $T_{\text{max},200}$)。

E：為真空銀夾套管且外圍以夾套(jacket)保溫，以防止平衡溫度之散失。

F：為汽相之高精密溫度計，可用來量測系統汽相之溫度。

G：為液相之高精密溫度計，可用來量測系統液相之溫度。

H：為汽相冷凝區域。

I：為汽相冷凝管。

J：為螺形汽相樣品收集區域，可由此口收集汽相樣品。

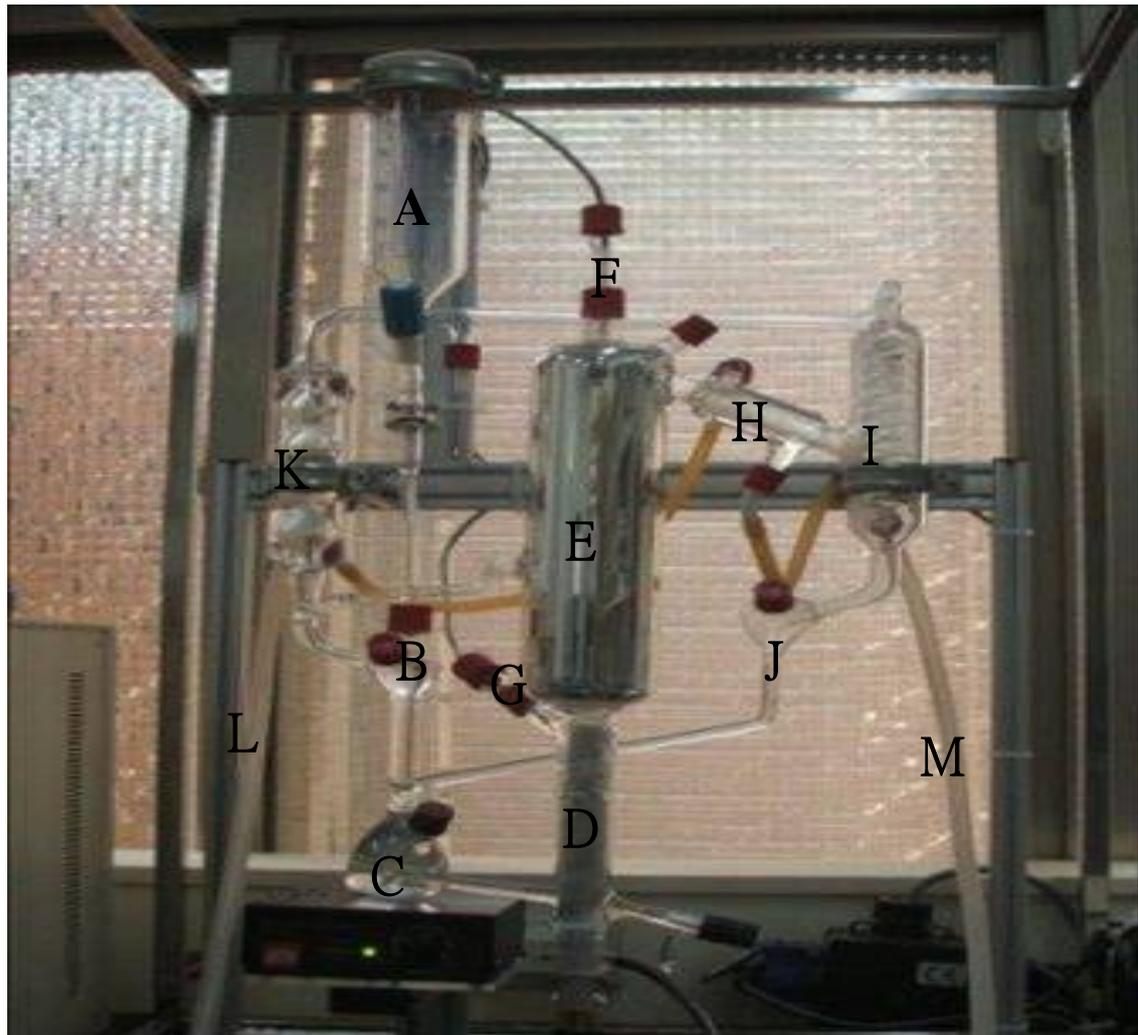
K：為液相冷凝管。

L、M：為通水浴槽之管線以進行全迴流之汽液平衡，且溫度設至為 15°C 。

本研究為常壓下之汽液平衡實驗，包含兩種不同系統：水-丙二醇甲醚系統、
甲醇-丙二醇甲醚系統，進行常壓實驗時，系統與大氣相通，因此以水銀氣壓計
量測大氣壓力。

3-4 汽液相平衡量測

本實驗採用的汽液相平衡法量測方法為靜態式(static type)。靜態式乃指將待測物質放入平衡釜，等待時間的平衡後，當達平衡狀態時，會分別分相成液相和汽相，再從各相進行取樣，進而組成分析。



【圖 3-1】汽液相平衡量測裝置圖

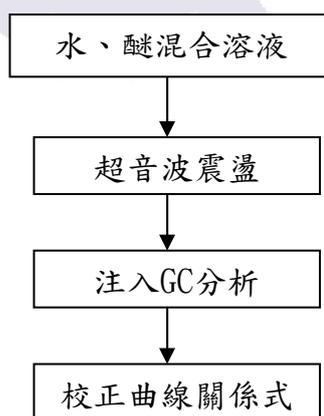
- A：進料槽
- B：液相樣品取樣口
- C：混合攪拌區(磁石)
- D：石英加熱棒
- E：真空夾套管
- F：汽相電偶計
- G：液相電偶計
- H：汽相冷擬區域
- I：汽相冷擬管
- J：汽相樣品取樣口
- K：液相冷擬管
- L：水浴槽管線
- M：水浴槽管線

3-4-1 汽液相平衡的量測步驟

在進行汽液相平衡數據量測之前，首先要取得校正曲線的關係式及實驗儀器校正，取得最適化的參數，以確保實驗的一致性並減少發生誤差的可能性。故分別進行檢量線製作、恆溫水槽溫度校正、汽液相平衡條件設定及氣相層析儀參數設定。

3-4-2 檢量線製作方法

- (1) 分別配製不同濃度的丙二醇甲醚-水、丙二醇甲醚-甲醇混合溶液，因水與醇在室溫下皆為部份互溶，故其互溶呈同一均勻相。
- (2) 將混合溶液置於超音波震盪器中震盪約 20 分鐘且均勻混合後，以 GC 注射用針取不同濃度之混合溶液（約 $2\mu\text{l}$ ），注入 GC 以進行組成分析。
- (3) 每一濃度分別取樣四次進行分析，並獲得各成份面積比值，並將其數據取平均值。
- (4) 以面積比之平均值對莫耳分率作圖，並取線性迴歸，繪製校正曲線的關係式。



【圖 3-2】檢量線簡易流程圖

3-4-3 恆溫水槽溫度校正

依序設定 10 °C、15 °C、30 °C、45 °C、50 °C 五個溫度，待每個設定溫度皆達到工作溫度並保持穩定時，以四位數之精密溫度計量測之，並每隔 30 分鐘紀錄一次，且紀錄三次以上。待五個溫度量測完成後再分別取其平均值，將其設定值與實際量測的溫度值作圖後，利用線性迴歸取得一方程式，即可推算出各個實際實驗溫度之設定值。

3-4-4 汽液相平衡條件設定

進行汽液相平衡量測時，必須先將有機相及水相之溶液混合，使兩相充分接觸後，即達到相平衡，故需依溶液之特性找尋合適的條件。分別以固定的攪拌平衡時間(3-4-6-12 小時)，發現在攪拌 3 小時及 4 小時至 6 小時為止，其相平衡在 3、4 小時並無明顯變化，故求實驗的一致性將條件設定為攪拌 6 小時及 12 小時。

3-4-5 氣相層析儀參數設定

本實驗採用氣相層析儀(GC) 進行組成分析，在實驗之前，先將各成份混合溶液於氣相層析儀中進行測試，依照各溶劑之特點找尋合適之層析管柱及工作溫度，最適化之條件如下所示：

1.層析管柱：

型號：Porapak - QS , 60/80, Column 2m × 1/8”。

2.工作溫度：

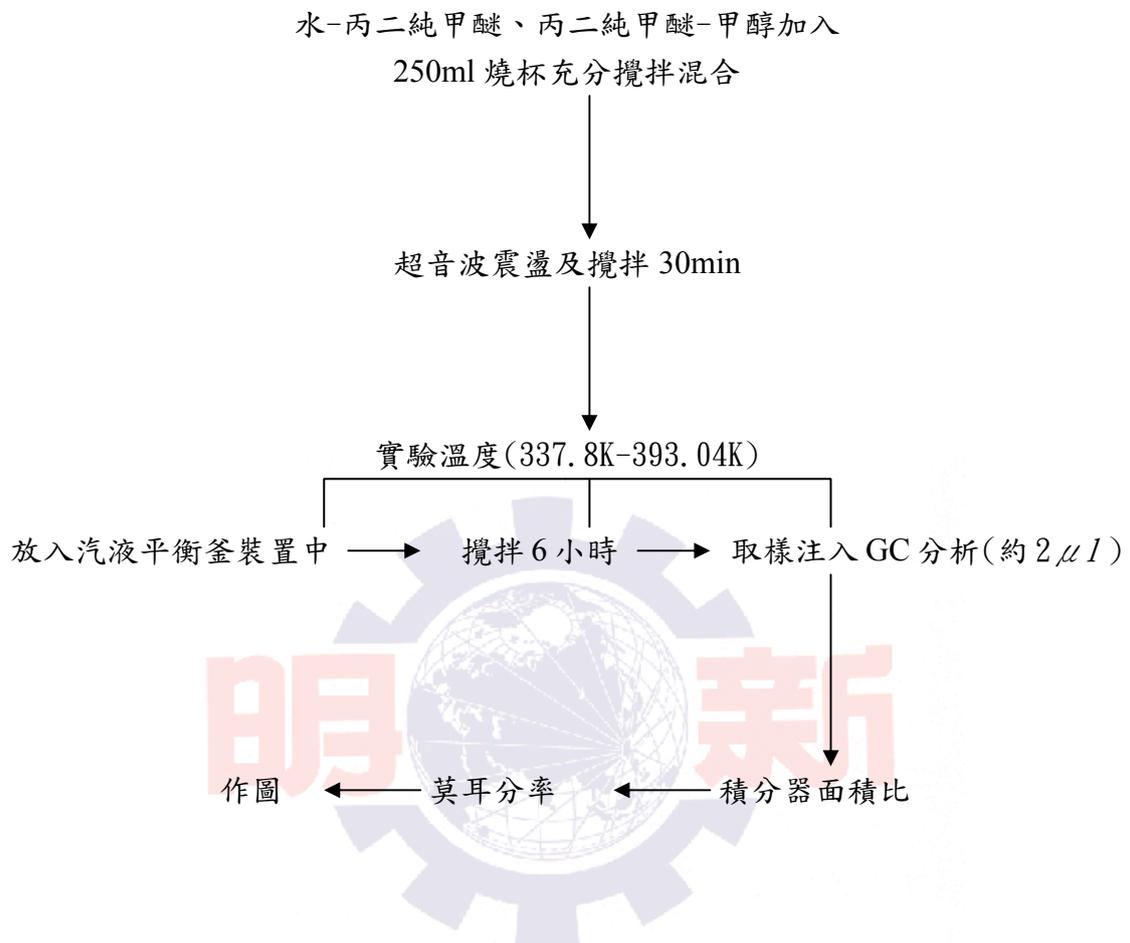
(1). Injection Temp : 443.15 K

(2). Oven Temp : 463.15 K

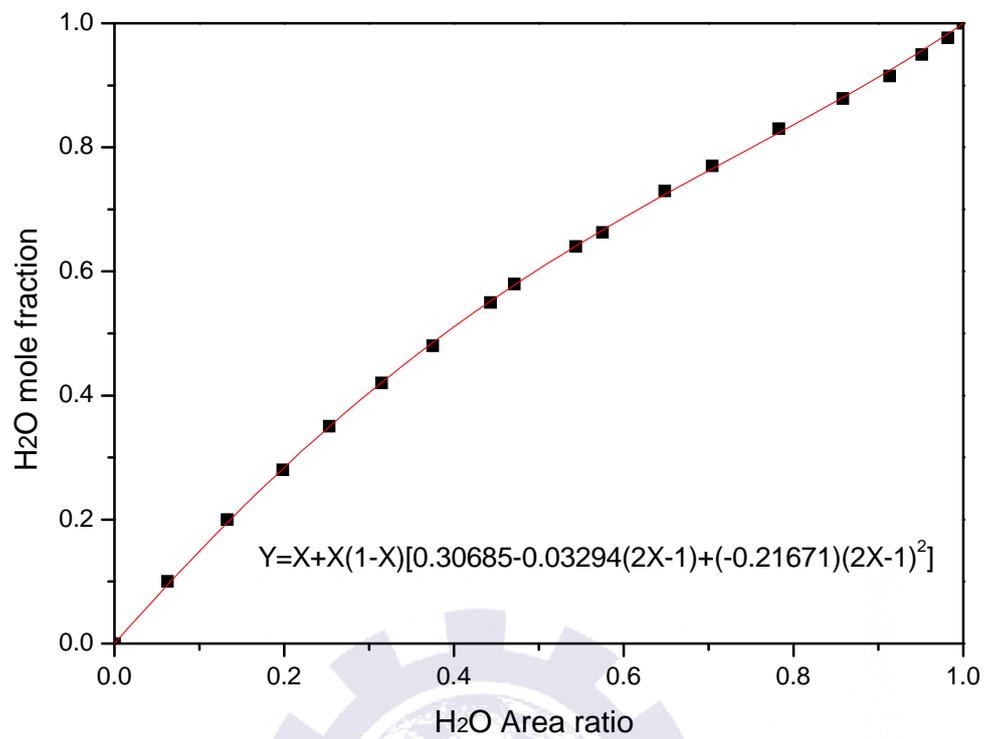
- (3). Detector Temp : 443.15 K
- (4). Carrier Gas : 3bar
- (5). Current : 80mA

3-5 汽液相平衡量測

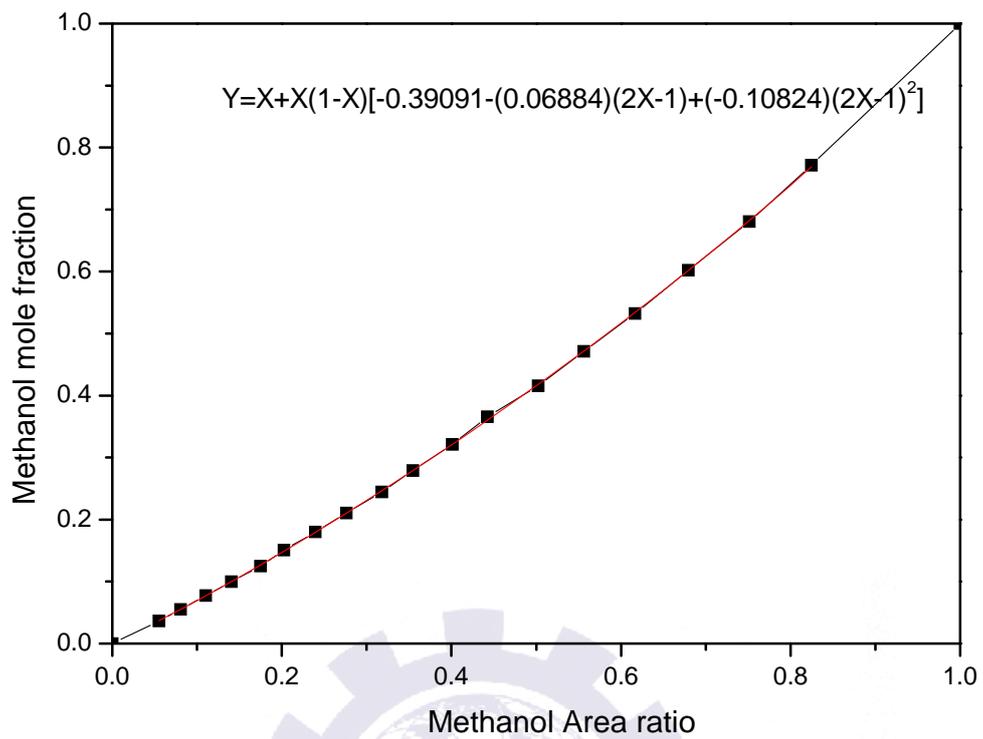
- (1). 配製一混合液置於之汽液平衡釜裝置中，平衡釜外接恆溫循環水槽以確保系統維持恆溫狀態。
- (2). 汽液平衡釜裝置內放置一磁石(stir bar)，樣品經六小時連續攪拌混合，趨於汽液相平衡狀態。
- (3). 以 GC 注射用針分別取汽、液相之樣品(約 2 μ l)，注入 GC 以進行組成析，樣品經由多次分析後，可獲取各成份間面積比之數據。
- (4). 藉由校正曲線的關係式將汽、液相之面積比數據轉換成質量分率，並驗證質量分率的數值在合理範圍內，求其平均值，即點為汽、液相之數據。
- (5). 每點即為改變混合液的總組成，重複進行步驟(1)~(4)，量測其它數值的落點。



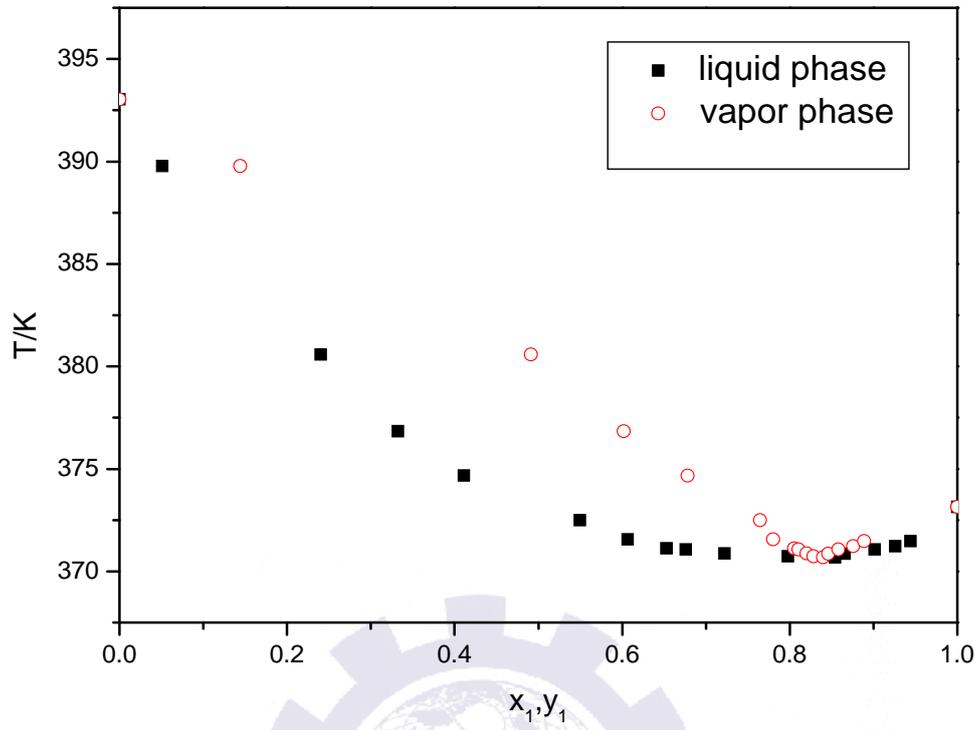
【圖 3-3】汽液相平衡量測之簡易流程圖



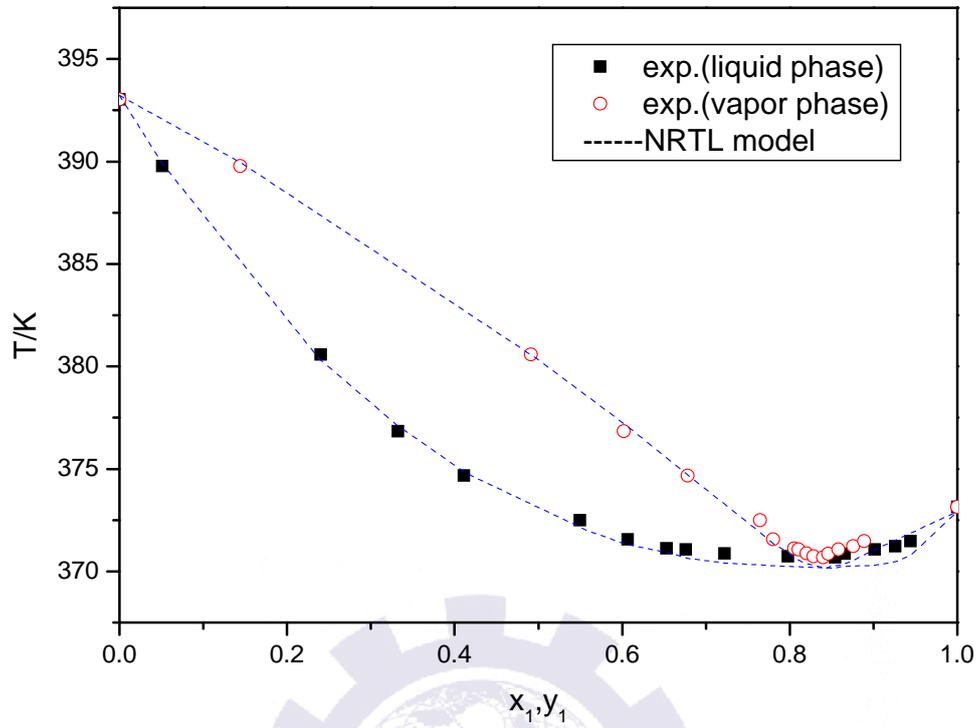
【圖 3-4】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統之 GC 檢量線



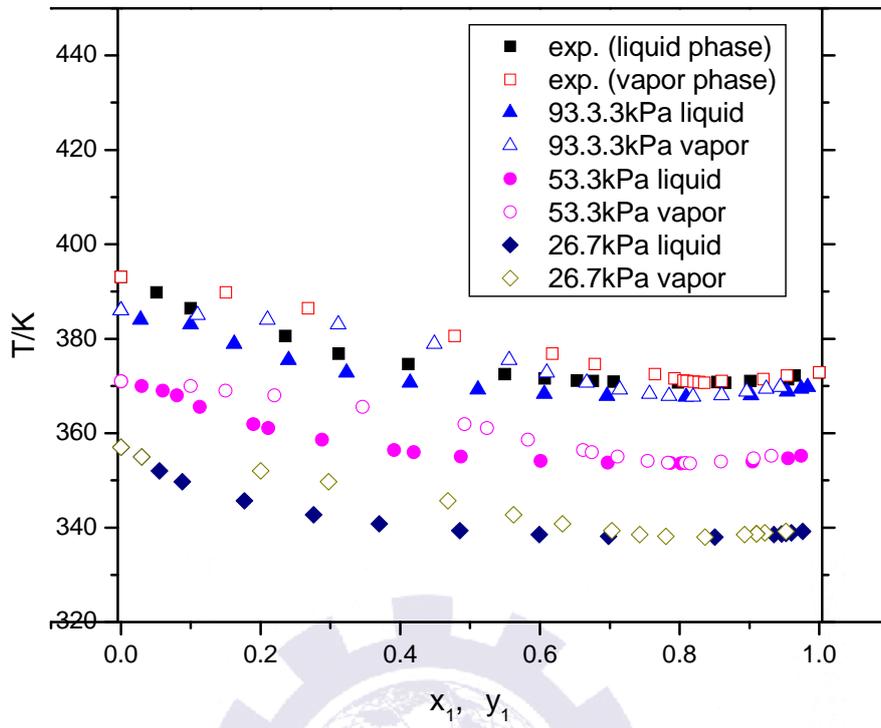
【圖 3-5】 甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統之 GC 檢量線



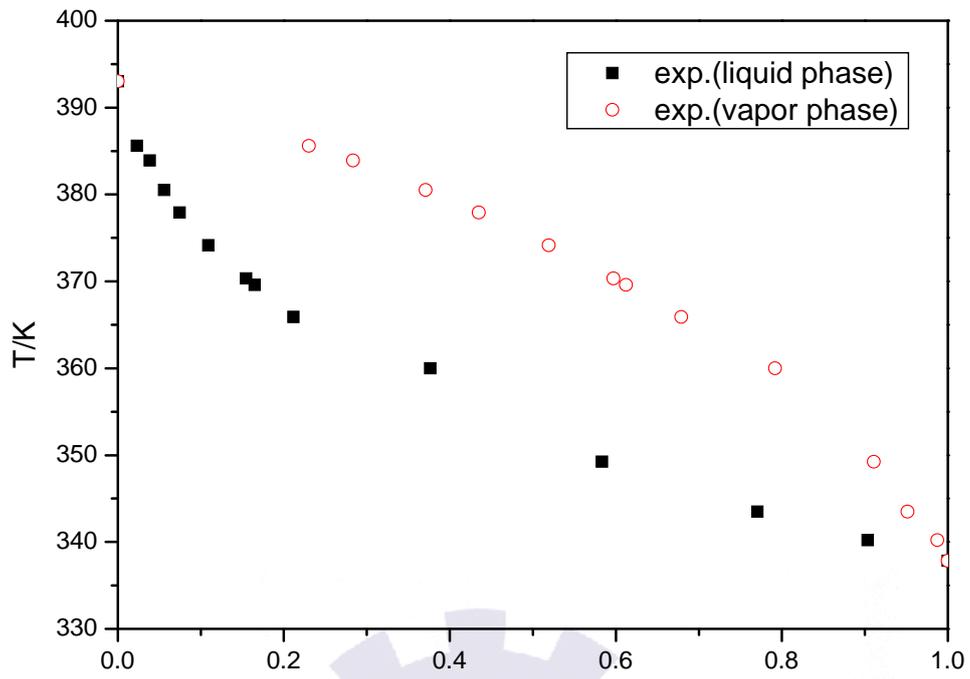
【圖 3-6】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 圖



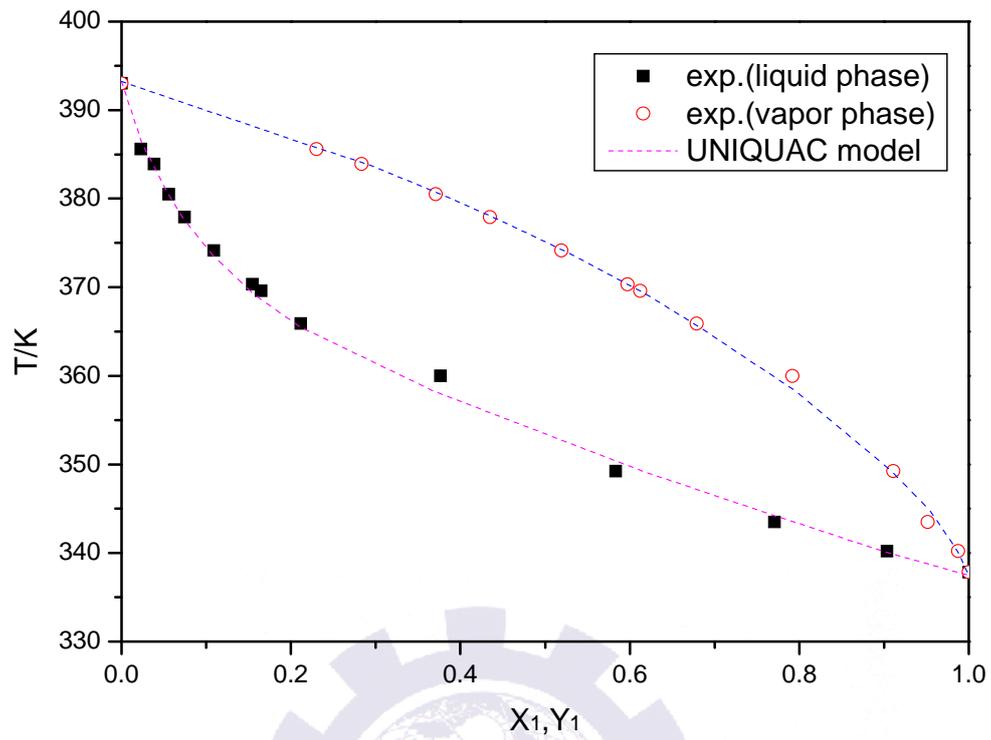
【圖 3-7】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 關聯結果



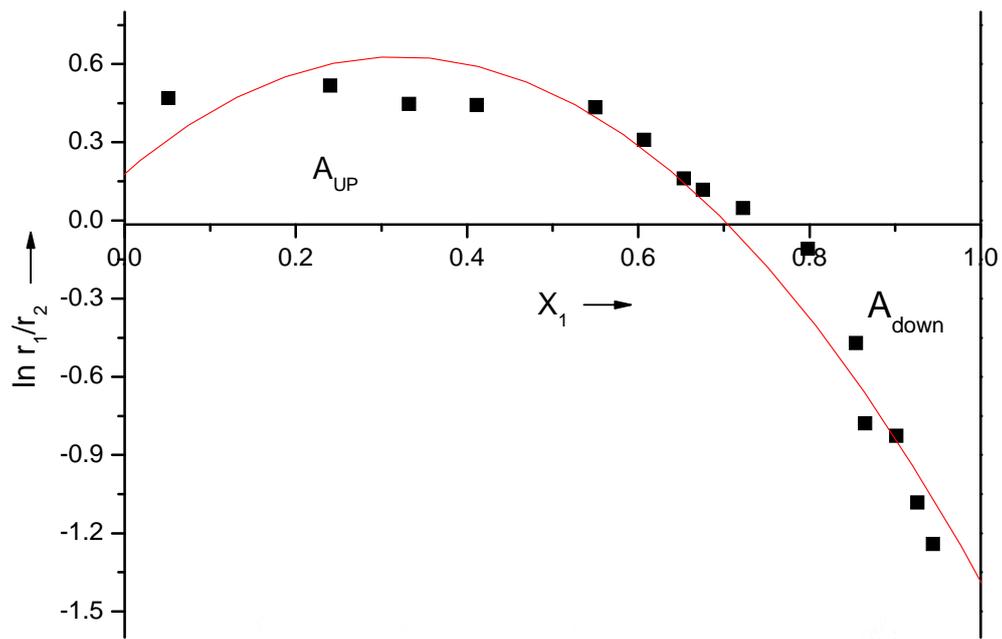
【圖 3-8】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統在常壓汽液平衡之實驗值與文獻值之比較圖



【圖 3-9】 甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 圖

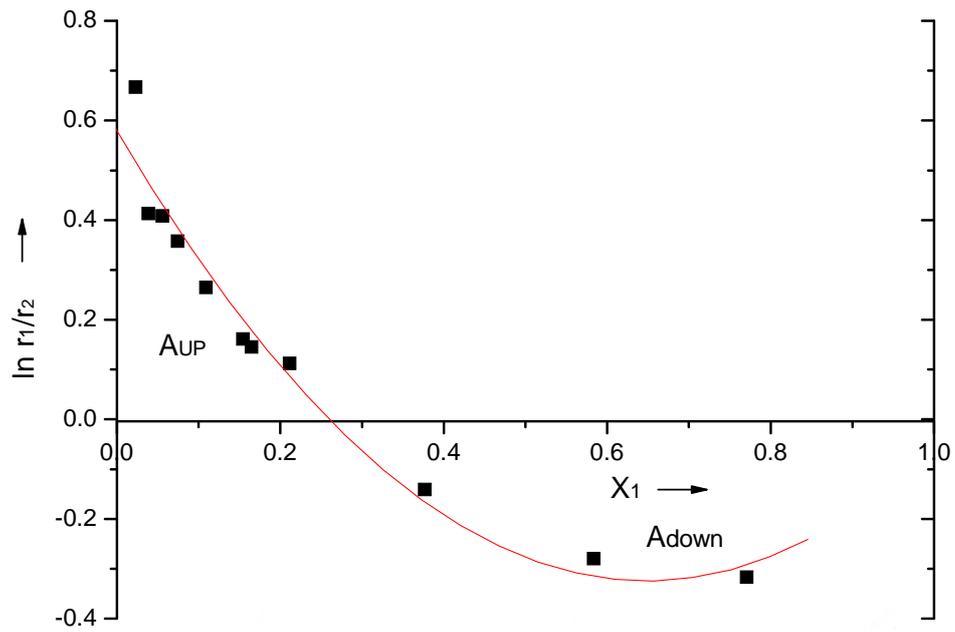


【圖 3-10】 甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 T-X-Y 之關聯結果



【圖 3-11】水(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 $x_i - \ln \frac{r_1}{r_2}$ 圖

明新



【圖 3-12】甲醇(1)-丙二醇甲醚(2)系統常壓之 $x_i - \ln \frac{r_1}{r_2}$ 圖



第四章 理論說明

本章描述汽液相平衡計算模式，其模式中所採用 NRTL[15]與 UNIQUAC[3] 模式，計算汽液相中各成分之活性係數，並根據 Prausnitz 等人[16] 的建議將 NRTL 模式中非隨機因子設定為 0.47。當活性係數模式選定後，模式中交互作用參數可利用最小化之目標函數回歸求得。

4-1 活性係數計算模式

4-1-1 TK-Wilson 活性係數模式[14]

根據 Tsuboka 與 Katayama[23]所提出之修正型 Wilson 模式，活性係數之計算式可分別表示如下：

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2) + \ln(x_1 + x_2 \rho_{12}) + x_2 \Phi \quad (4-1)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1) + \ln(x_2 + x_1 \rho_{21}) + x_1 \Phi \quad (4-2)$$

$$\Phi = \left[\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{\rho_{12}}{x_1 + x_2 \rho_{12}} \right] - \left[\frac{A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2} - \frac{\rho_{21}}{x_1 \rho_{21} + x_2} \right] \quad (4-3)$$

其中 x_1 與 x_2 是溶劑與溶質之莫耳分率。 A_{12} 與 A_{21} 為一溶劑分子間之交互作用參數，其定義與原始的 Wilson 模式相同，對於交互作用參數，本研究進行實驗數據的關聯，迴歸出新的交互作用參數值。

4-1-2 NRTL 模式

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 \right) \right] \quad (4-4)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 \right) \right] \quad (4-5)$$

式中

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21})$$

$$\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$$

其中

g_{12}, g_{21} : 能量參數

α : 非隨機因子

4-1-3 UNIQUAC 模式

$$\ln \gamma_1 = \ln \gamma_1^C + \ln \gamma_1^R \quad (4-6)$$

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\vartheta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) \quad (4-7)$$

$$\ln \gamma_1^R = -q_1 \ln(\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}) + \vartheta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\vartheta_1 + \vartheta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\vartheta_1 \tau_{12} + \vartheta_2} \right) \quad (4-8)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^C + \ln \gamma_2^R \quad (4-9)$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\vartheta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) \quad (4-10)$$

$$\ln \gamma_2^R = -q_2 \ln(\mathcal{G}_2 + \mathcal{G}_1 \tau_{12}) + \mathcal{G}_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\mathcal{G}_2 + \mathcal{G}_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\mathcal{G}_2 \tau_{21} + \mathcal{G}_1} \right) \quad (4-11)$$

其中

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \varphi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\mathcal{G}_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \mathcal{G}_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\tau_{21} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{12}}{RT}\right) \quad \tau_{12} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{21}}{RT}\right)$$

配位數(設定為 10)

$-\Delta u_{12}$, $-\Delta u_{21}$: 能量參數

4-2 理論模式之計算程序

1. 先假設系統溫度。
2. 根據步驟 1(或步驟 7)的系統溫度，採用 Katsumi Tochigi 等人[7]所提供之安東尼方程式，計算純水與丙二醇甲醚的蒸氣壓。
3. 利用 NRTL 與 UNIQUAC 模式，計算水與丙二醇甲醚分子的汽液相活係數 γ_1 與 γ_2 ，其中水與丙二醇甲醚分子間的交互作用參數可利用目標函數之最小化計算求得。
4. 計算系統壓力。

4-3 熱力學一致性測試

活性係數與各種成份組成之間的關係式，其中都有一些待定的參數，必須根據實測的相平衡數據來擬合決定。因此在沒有實驗數據的條件下，尚不能只從熱力學關係式普遍地推算出準確可靠的相平衡數據。反之，若某具體系統的相平衡關係已經測出，則所設定之參數應該符合熱力學的普遍規律。若兩者不相符合，可認定為是相平衡的實驗數據不夠正確，在測溫、測壓、組成分析或是否真正達到平衡…等方面，是否存在著誤差？所以必須重新檢查並再次進行相平衡的實驗，直至兩者符合後方能認可。這種用熱力學原理來校核實驗結果之可靠性方法，稱為熱力學一致性測試。

熱力學一致性測試基本原理是從 Gibbs-Duhm 方程式推導出來：

$$\frac{V^E}{RT} dp - \frac{H^E}{RT^2} - \sum_{i=1}^n x_i d \ln r_i = 0 \quad (4-12)$$

對於二成份系統而言：

$$\frac{V^E}{RT} dp - \frac{H^E}{RT^2} dT = x_1 d \ln r_1 + x_2 \ln r_2 \quad (4-13)$$

(4-13) 除 dx_1 ，而且定義：

$$\varepsilon = \frac{V^E}{RT} \frac{dp}{dx_1} \quad (4-14)$$

$$\varepsilon_T = -\frac{H^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \quad (4-15)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_T \quad (4-16)$$

重新整理得：

$$x_1 \frac{d \ln r_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln r_2}{dx_1} = \varepsilon \quad (4-17)$$

二成份系統過剩 Gibbs 自由能與活性係數之關係為：

$$\left[\frac{G^E}{RT} \right] = x_1 \ln r_1 + x_2 \ln r_2 \quad (4-18)$$

(4-17)式對 x_1 微分，並整理得

$$\frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \ln \frac{r_1}{r_2} + x_1 \frac{d \ln r_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln r_2}{dx_1} \quad (4-19)$$

由(4-17)式代入(4-19)式，故得

$$\frac{d(G^E / RT)}{dx_1} = \ln \frac{r_1}{r_2} + \varepsilon \quad (4-20)$$

Herington 全面積測試法：

對於二成份系統而言，將(4-20)式對 x_1 作積分，且取上下限為二純成份點，則：

$$\int_0^1 d\left(\frac{G^E}{RT}\right) = \int_0^1 \left[\ln \frac{r_1}{r_2} - \frac{H^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \frac{V^E}{RT} \frac{dP}{dx_1} \right] dx_1 = 0 \quad (4-21)$$

此即所謂之全部面積測試法(overall area test)。

對於恆溫數據而言， V^E 可忽略，則(4-21)式成為：

$$\int_0^1 \ln \frac{r_1}{r_2} dx_1 = 0 \quad (4-22)$$

對於恆壓數據而言， H^E 不一定可忽略，則(4-21) 式成為：

$$\int_0^1 \left[\ln \frac{r_1}{r_2} - \frac{H^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} \right] dx_1 = 0 \quad (4-23)$$

然而鑑於 H^E 的數據非常缺乏，Herington 提出恆壓數據一致性測試的經驗方法，係將實驗的 $\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$ 值對 x_1 作圖，並以 $\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) = 0$ 為水平線，分別定義 D, J 為：

$$D = \frac{|A_{up} - A_{down}|}{|A_{up} + A_{down}|} \times 100(\%) \quad (4-24)$$

$$J = 150(\%) \times \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \quad (4-25)$$

其中，

A_{up} : 為 $\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$ 曲線與水平線所圍之上方面積

A_{down} : 為 $\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$ 曲線與水平線所圍之下方面積

T_{max} : 為實驗中 $0 \leq x_i \leq 1$ 所量測的最高溫度

T_{min} : 為實驗中 $0 \leq x_i \leq 1$ 所量測的最低溫度

通過此測法的標準為：

$|D - J| \leq 10\%$ 時，實驗數據可符合熱力學一致性

$|D - J| > 10\%$ 時，實驗數據不符合熱力學一致性

本研究雙成份系統水+丙二醇甲醚與甲醇+丙二醇甲醚之結果均通過熱力學
一致性測試。



【表 4-1】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下之汽液平衡數據

P(mmHg)	T(K)	x_1	y_1	r_1	r_2
760	393.04	0.0000	0.0000		
760	389.78	0.0510	0.1440	1.6002	1.0009
756	380.59	0.2400	0.4910	1.5676	1.0028
760	376.84	0.3321	0.6020	1.5902	1.0212
760	374.67	0.4113	0.6781	1.5615	1.0116
760	372.5	0.5497	0.7647	1.4238	1.0450
758	371.56	0.6068	0.7800	1.3574	1.1547
760	371.12	0.6531	0.8053	1.3266	1.1797
757	371.07	0.6757	0.8103	1.2873	1.2273
757	370.88	0.7222	0.8200	1.2274	1.3685
757	370.73	0.7979	0.8282	1.1282	1.8053
756	370.68	0.8541	0.8400	1.0694	2.3307
758	370.85	0.8652	0.8460	1.0595	2.4193
757	371.07	0.9012	0.8580	1.0220	3.0160
757	371.23	0.9258	0.8758	1.0096	3.4929
760	371.47	0.9441	0.8890	1.0003	4.1231
760	373.15	1.0000	1.0000	1.0000	

【表 4-2】 甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下之汽液平衡數據

P(mmHg)	T(K)	x_1	y_1	r_1	r_2
760	393.04	0.0000	0.0000		1.0001
760	385.6	0.0231	0.2300	1.9534	1.0024
760	383.9	0.0385	0.2834	1.5166	1.0031
760	380.53	0.0560	0.3709	1.5114	1.0051
760	377.91	0.0746	0.4349	1.4414	1.0081
760	374.15	0.1089	0.5193	1.3248	1.0167
760	370.35	0.1546	0.5972	1.2105	1.0302
760	369.6	0.1648	0.6123	1.1927	1.0317
760	365.92	0.2117	0.6791	1.1610	1.0378
760	360	0.3766	0.7919	0.9283	1.0690
760	349.25	0.5834	0.9108	1.0075	1.0642
760	343.5	0.7708	0.9514	0.9865	1.3541
760	340.23	0.9036	0.9873	0.9898	0.9739
760	337.85	1.0000	1.0000	0.9940	



【表 4-3】水-丙二醇甲醚系統與甲醇-丙二醇甲醚系統之最高與最低沸點溫度

P(mmHg)	水-丙二醇甲醚系統		甲醇-丙二醇甲醚系統	
	$T_{\min}(K)$	$T_{\max}(K)$	$T_{\min}(K)$	$T_{\max}(K)$
760	373.15	393.04	337.85	393.04

【表4-4】 Antoine equation constants

Substance	A	B	C
PGME	6.33289	1367.02	-77.13
H ₂ O	7.96681	1668.21	228
Methanol	7.97328	1515.14	232.85

N : Number of data points

【表 4-5】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下與 NRTL 模式迴歸之汽液平衡數據

Experimental	Data		NRTL		
T(K)	x_1	y_1	T(K)	x_1	y_1
393.04	0.0000	0.0000	393.38	0.0000	0.0000
389.78	0.0510	0.1440	390.07	0.0505	0.1457
380.59	0.2400	0.4910	380.55	0.2379	0.4977
376.84	0.3321	0.6020	377.30	0.3308	0.6043
374.67	0.4113	0.6781	374.94	0.4141	0.6759
372.5	0.5497	0.7647	372.15	0.5577	0.7614
371.56	0.6068	0.7800	371.47	0.6051	0.7814
371.12	0.6531	0.8053	371.02	0.6583	0.8000
371.07	0.6757	0.8103	370.78	0.6790	0.8062
370.88	0.7222	0.8200	370.56	0.7233	0.8179
370.73	0.7979	0.8282	370.39	0.7963	0.8336
370.68	0.8541	0.8400	370.31	0.8530	0.8453
370.85	0.8652	0.8460	370.39	0.8648	0.8482
371.07	0.9012	0.8580	370.44	0.9009	0.8599
371.23	0.9258	0.8758	370.62	0.9264	0.8731
371.47	0.9441	0.8890	370.93	0.9445	0.8873
373.15	1.0000	1.0000	373.07	1.0000	1.0000

【表 4-6】 甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下與 UNIQUAC 模式迴歸之汽液平

衡數據

Experimental	Data		UNIQUAC		
T(K)	x_1	y_1	T(K)	x_1	y_1
393.04	0.0000	0.0000	393.38	0.0000	0.0000
385.6	0.0231	0.2300	386.40	0.0244	0.2137
383.9	0.0385	0.2834	383.96	0.0376	0.2934
380.53	0.0560	0.3709	380.63	0.0554	0.3776
377.91	0.0746	0.4349	377.85	0.0737	0.4441
374.15	0.1089	0.5193	373.76	0.1075	0.5330
370.35	0.1546	0.5972	369.65	0.1529	0.6131
369.6	0.1648	0.6123	369.01	0.1616	0.6251
365.92	0.2117	0.6791	365.70	0.2106	0.6816
360	0.3766	0.7919	358.44	0.3685	0.7958
349.25	0.5834	0.9108	349.38	0.6149	0.9087
343.5	0.7708	0.9514	344.97	0.7523	0.9539
340.23	0.9036	0.9873	340.25	0.9020	0.9875
337.85	1.0000	1.0000	337.63	1.0000	1.0000

【表 4-7】水(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下汽液平衡偏差之結果

Experimental	data		NRTL	
T(K)	x_1	y_1	ΔT	ΔY_1
393.04	0.0000	0.0000	-0.3400	0.0000
389.78	0.0510	0.1440	-0.2900	-0.0017
380.59	0.2400	0.4910	0.0400	-0.0067
376.84	0.3321	0.6020	-0.4600	-0.0023
374.67	0.4113	0.6781	-0.2700	0.0022
372.5	0.5497	0.7647	0.3500	0.0033
371.56	0.6068	0.7800	0.0900	-0.0014
371.12	0.6531	0.8053	0.1000	0.0053
371.07	0.6757	0.8103	0.2900	0.0041
370.88	0.7222	0.8200	0.3200	0.0021
370.73	0.7979	0.8282	0.3400	-0.0054
370.68	0.8541	0.8400	0.3700	-0.0053
370.85	0.8652	0.8460	0.4600	-0.0022
371.07	0.9012	0.8580	0.6300	-0.0019
371.23	0.9258	0.8758	0.6100	0.0027
371.47	0.9441	0.8890	0.5400	0.0017
373.15	1.0000	1.0000	0.0800	0.0000
Mean absolute deviation:			0.3282	0.0028

$$\Delta T = T^{\text{exp}} - T^{\text{cal}}$$

$$\Delta Y = Y^{\text{exp}} - Y^{\text{cal}}$$

【表 4-8】 甲醇(1)+丙二醇甲醚(2)系統在常壓下汽液平衡偏差之結果

Experimental	data		UNIQUAC	
T(K)	x_1	y_1	ΔT	ΔY_1
393.04	0.0000	0.0000	-0.3400	0.0000
385.6	0.0231	0.2300	-0.8000	0.0163
383.9	0.0385	0.2834	-0.0600	-0.01
380.53	0.0560	0.3709	-0.1000	-0.0067
377.91	0.0746	0.4349	0.0600	-0.0092
374.15	0.1089	0.5193	0.3900	-0.0137
370.35	0.1546	0.5972	0.7000	-0.0159
369.6	0.1648	0.6123	0.5900	-0.0128
365.92	0.2117	0.6791	0.2200	-0.0025
360	0.3766	0.7919	1.5600	-0.0039
349.25	0.5834	0.9108	-0.1300	0.0021
343.5	0.7708	0.9514	-1.4700	-0.0025
340.23	0.9036	0.9873	-0.0200	-0.0002
337.85	1.0000	1.0000	0.2200	0.0000
Mean absolute deviation:			0.4440	0.0063

$$\Delta T = T^{\text{exp}} - T^{\text{cal}}$$

$$\Delta Y = Y^{\text{exp}} - Y^{\text{cal}}$$

第五章 結論

本研究以一靜態式氣液相平衡測量裝置，針對水-丙二醇甲醚二成份系統在常壓壓力下之汽液平衡實驗，平衡溫度為 337.85 K 至 393.04 K，Tochigi[7]等人在 2007 年進行實驗重現的動作及確認實驗操作方式正確以及使用設備正常，再於進行甲醇-丙二醇甲醚二成份系統，則平衡溫度為 373.15 K 至 393.04 K，二組實驗數據在分別在 373.15 K 至 393.04 K 與 337.85 K 至 393.04 K 範圍內所量測之雙成分系統均通過熱力學一致性測試。

由實驗結果顯示出甲醇-丙二醇甲醚系統二成份之系統平衡，並無共沸點存在，及活性係數之 γ_1 與 γ_2 理論模擬結果尚未完整。水-丙二醇甲醚系統則有共沸行為的發生，且共沸點出現在溫度之最低值，共沸點經內差法計算得知在溫度 370.71 及莫耳分率 0.8363。

本研究根據 Tochigi、Lee[8]等人所提供之汽液平衡系統參數，配合汽液相平衡理論模式計算以及迴歸所得之參數值，且汽液相平衡的計算並以 NRTL 與 UNIQUAC 模式計算得知，實驗值和計算值誤差都在可接受範圍內。

本研究所量測之汽液相平衡數據，有助於對於多成份溶劑系統之汽液相平衡行為之瞭解。由數據關聯所得之模式參數值，也將有助於此熱力學模式應用在相關化工分離程序之模擬與設計。

參考文獻

1. Shah, D.J. and Tiwari, K. K., "Effect of Salt on the Distribution of Acetic Acid Between Water and Organic Solvent", *J. Chem. Eng. Data*, 26, 375(1981)
2. Wilson, G. M., "Vapor Liquid Equilibria. A new Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964)
3. Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M., "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems," *AIChE J.*, 21, 116 (1975)
4. Tsuboka, T. and Katayama, T., "Modified Wilson Equation for Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria", *J. Chem. Eng. Jap.*, 1975, 8, 181
5. Fredenslund, A., Gmehling, J. and Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC," Elsevier, New York., 1977
6. Chiavone-Filho, O., Patricio, P. and Rasmussen, P., "Vapor-Liquid Equilibria for Glycol Ether + Water Systems," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 38, pp.128-131 (1993).
7. Katsumi, T., Hideyuki, T., Yoshinori, S. and Yosyto, K., "Isobaric vapor-liquid equilibria water + propylene glycol monomethyl ether (PGME), water + propyleneglycol monomethyl ether acetate (PGMEA), and PGME + PGMEA at reduced pressures," Elsevier, *Fluid Phase Equilibria* 260 (2007) 65-69
8. Cheng-Ting, H., Ming-Jer, L. and Ho-mu, L., "Multiphase Equilibria for Mixtures Containing Acetic Acid, Water, Propylene Glycol Monomethyl Ether, and Propylene Glycol Methyl Ether Acetate," *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 2123-2130

9. Vercher, E., Muiioz, R. and Martlnez-Andreu, A., "Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for the Ethanol-Water-Potassium Acetate and Ethanol-Water-(Potassium Acetate/Sodium Acetate) Systems," *J.chem.Eng. &fa* 1991, 36,, 274-277
10. Ernesto Vercher, A. Vicent Orchille' s, M. Isabel Va' zquez, and Antoni Marti' nez-Andreu* *J.chem.Eng. Data* 2004, 49, 566-569
11. Feiyan, Gu. and Yujun Hou, Salt., "Effects on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Four Binary systems" *J.chem.Eng. Data* 2000, 45, 467-470
12. Gmehiing, J., Onken, U. and Arlt, W., 1981 . Vapor-liquid equilibrium data collection : Aqueous-organic systems. DECHEMA Chemistry Data Series.Vol. I, Part 1a, p.100 . Frankfurt, Germany.
13. Tsuboka, T. and Katayama, T., "Modified Wilson Equation for Vapor- Liquid and Liquid- Liquid Equilibria", *J. Chem. Eng. Jap.*, 8, 181 (1975)
14. Hansen, H. K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.and Gmehling, J., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2352-2355.
15. Renon, H. and Prausnitz, J. M., "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures," *AIChE J.*, 14, 135 (1968)
16. Prausnitz, J. M., T. F. Anderson, E. A. Grens, C. A. Eckert, R. Hsieh and J. P. O'Connell, "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-liquid and liquid-liquid Equilibria, " Prentice-Hall,. NY , 1980
17. Gmehling, J., Onken ; U.. Arlt, W "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION", Chemistry Data Series Vol. I, Part 1a
18. . Gmehling J;. Onken U;. Arlt, W "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION", Aqueous-Organic Systems (Supplement 1), Chemistry Data Series Vol. I, Part 1a

19. Gmehling J.; Onken, U “VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM DATA COLLECTION” ,Organic Hydroxy Compounds: Alcohols, Chemistry Data Series Vol. I, Part 2a
20. BRUCE E. POLING ; JOHN M. PRAUSNITZ ; JOHN P. O’CONNELL, “The Properties of GASES AND LIQUIDS”, MCGRAW-HILL INTERANATIONAL EDITIONS, 2001
21. 楊寶旺；雷敏宏；廖德章，化學(上)，高立圖書股份有限公司，民國八十四年
22. 陳延平，化工熱力學導論，東華書局股份有限公司，1999
23. 曾憲政，電解質溶液相平衡之研究，行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告，民國八十三年
24. 夏一民，電解質溶液相平衡之研究，國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所博士學位論文，民國八十五年
25. 翁文爐；夏一民，化工熱力學，高立圖書股份有限公司，民國八十九年
26. 蔡宏國，有機酸水溶液汽液平衡之研究，國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所碩士學位論文，民國八十六年
27. 姚天賜，鹽效應在水-有機酸與甲基第三丁基醚-甲醇兩系統之汽液平衡研究，國立台灣工業技術學院化學工程技術研究所碩士學位論文，民國八十六年
28. 黃耿崇，混合電解質乙酸水溶液汽液平衡之研究，國立台灣科技大學化學工程技術研究所碩士學位論文，民國八十七年
29. 郭建生，第三戊基甲基醚-二甲基二丁烯及第三戊基甲基醚-甲醇在常壓下之汽液相平衡研究，國立中正大學化學工程研究所碩士論文，民國九十一年
30. 李宗霖，鹽效應在混合溶劑三成份系統液液平衡之研究，國立台灣科技大學化學工程技術研究所碩士學位論文，民國九十一年
31. 謝政廷，含醋酸、丙二醇甲醚與丙二醇甲醚醋酸酯混合物的汽液相平衡研

32. 楊景翔，鹽效應在丙醇+水系統汽液液平衡之研究，明新科技大學化學工程技術研究所碩士學位論文，民國九十四年
33. 黃嘉凌，鹽效應在乙酸正丁酯+正丁醇+水系統穩定分析與液液平衡之研究，明新科技大學化學工程技術研究所碩士學位論文，民國九十五年



附錄

ILUDEST VLE 100-M 汽液平衡釜裝置

技術性數據：

操作溫度：max.200°C

操作壓力：常壓

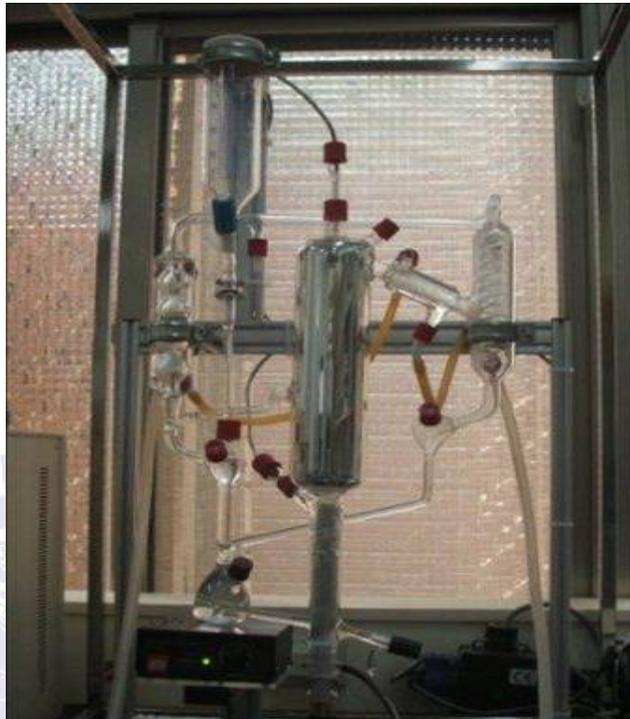
進料體積：約 100ml

平衡時間：約 30min

材質：硅硼酸玻璃 3.3

主電源：230V，60/s

大小：0.5*0.4*0.6 M³



ILUDEST 100-M 主要的結構：

- ◎為一絕熱之真空鍍銀夾套相平衡操作裝置(VLE)，主要由冷凝器、循環的蒸發器 0.25 kw 之石英加熱棒與混合空(mixingchamber) (可將循環後之蒸氣冷凝液與液體在強力混合)。
- ◎液相以及氣相可用手動抽出取樣。
- ◎可調整轉速的攪拌裝置(含攪拌子)。
- ◎進料漏斗。
- ◎PT-100 溫度計(熱電偶)以測量氣相之溫度。
- ◎PT-100 溫度計(熱電偶)以測量液相之溫度。

主要的功能選項：

1. 操作方式

◎ standby 『off』 (表示加熱和攪拌都為停止)

◎ start 『start』 (表示攪拌打開及加熱以 P_{heater} 顯示)

2. 加熱電源調整(範圍為 0~100%) 『Pheater 【%】 080』

3. 氣體溫度顯示(範圍 8.0~350.0°C) 『T vapor 【°C】 =95°C』

4. 液體溫度顯示(範圍 8.0~350.0°C) 『T liquid 【°C】 =100°C』

校正(測定)的選項：

◎ 若要進入設定項目的第二頁，壓住轉圓形旋轉鈕 3 秒鐘，即可進入設定。

1.

◎ 離開校正(測定) 『Finish』

◎ 氣體溫度的最低校正(測定)點 『T min vapor』

◎ 氣體溫度的最高校正(測定)點 『T max vapor』

◎ 液體溫度的最低校正(測定)點 『T min liquid』

◎ 液體溫度的最高校正(測定)點 『T max liquid』

◎ 基本校正(測定)值 ($a=1, b=0$) 『->Default』

設定點：

◎ 設定點或選擇測量點為第二選項 『set:100.0』

(例:沸騰的水=100°C)

2. 修改分子式

◎ 顯示出其間校正(測量)值 『1.0a+0.0b』

3. 顯示及正確值

◎ 氣體溫度 『Tv 【°C】 =19.5』

◎ 液體溫度 『Tl 【°C】 =19.8』

一般溫度感測器(pt-100)校正的提示：

- ◎ 最高溫度(Tmax)必定高於最低溫度(Tmin)
- ◎ 校正測定必定始於最低溫度(Tmin)
- ◎ 最高溫度(Tmax)及最低溫度(Tmin)應大於校正值和溫差之間的溫度。此外它應該覆蓋住操作溫度範圍。

例：

溶劑的主要單位為用於沸騰的 100°C，則溫度感測器(pt-100)可以測量週遭的溫度，即為最低溫度(Tmin)。

(如同一個準確的水銀溫度計在 100°C 之下即為最高溫度(Tmax))。

正如所知，沸騰的水溫取決於實際大氣壓。

對適當的校正(測量)來說，可以使用下列公式：

$$\text{沸騰溫度}(tb)=7,0442+0,02919*P \text{【mbar】}$$

真實壓力 P【mbar】你可以從機場外或是靠其他的機制而獲得。

技術性數據：

- ◎ 熱的電源輸出功率：0...100%
- ◎ 連接加熱和攪拌的要素：自動拆板裝置盒

220V,max.10A

- ◎ 溫度感測器(PT-100)的連接：

Socket 5-pole acc.(DIN 45322)

4 條金屬

8.0~350°C

+/- 0.1°C

◎ RS232 連接介面(設定):

Sub-D 9-pole

Baudrate:9600 ; number of bits 8 ; parity:n ; stopbit:1

◎ 主要供應:

IEC 的過濾栓

220-240 V/ 50-60 Hz,max.10 A

相平衡操作

這套 100-M VLE 汽-液平衡裝置設備是由 ILUDEST GmbH 公司製造，

Waldbuttelbrunn(Germany). VLE 100-M 是設計可以在常壓下操作。

此操作步驟是根據循環方式之原理(這個方法是一般使用在汽液相平衡之測定上)。如下列:

- ◎ 透過電子加熱器使在玻璃裝置內的部份液相混合蒸發。
- ◎ 部分的液相沸騰讓蒸氣一直上升(微量)，在真空管內有非常密集的相混合區，就稱做”COTTRELL”-pump。濃縮物在冷凝器裡面分離，這個汽液混合後被分離在汽相和液相的管子內，這個分離的設計是要預防液相跑到蒸氣相裡面。
- ◎ 在固定的條件下量測可循環在利用的液相和壓縮蒸氣相的濃度。這個循環方法需要大量的溶劑(大的操作容積)來跟滯留方法比較，而且兩個相都必須測量，則這個循環方法的優點是可以快速的完成相平衡同時精確的測量沸騰時的溫度。

警告:

循環蒸發器 VLE-100M 是一個依賴填裝產物體積的操作裝置，在另一方面應該測量要填裝的產物容量，液體的水平線(在蒸發器)大約於浸入式加熱器上方 2-3 公分。

作者簡介

姓名：蔡曜隆

出生日期：民國 72 年 2 月 16 日

籍貫：台灣省台南市

學歷：私立龍華科技大學化學工程系畢業

私立明新科技大學化學工程所碩士畢業

連絡信箱：01052013@yahoo.com.tw

