

## 利用 EXCEL 試算表分析氣液相平衡數據

張榮興

豐映科技股份有限公司

### 摘要

試算表程式由於具有即時運算及圖形顯示功能，且具有大量易於使用的輔助計算工具，使得程式編寫及使用上方便而且有效率。本文利用 Excel 試算表建立氣液相平衡模式的參數推估方法，並以乙醇水溶液、二氯甲烷/正己烷溶液、異丙醇水溶液之氣液相平衡實驗數據，分別進行 NRTL 模式參數推估檢定，確定這種做法的實用性與便利性。對於實驗數據不足的情況，本文提出可以利用調節誤差平方和目標函數的配重參數，使得氣液相平衡模式在特定區段的正確性提高，以便讓參數推估值能符合實際設計蒸餾塔或分離設備之需。本文所提出的參數推估策略，亦可應用於其他的液氣相平衡模式之參數推估。

※本文 Excel 程式歡迎來函索取，E-Mail: chang.ronhsin@msa.hinet.net。

### 緒言

利用試算表撰寫蒸餾塔設計程式，可以善用試算表即時運算的優點，使得蒸餾塔設計變得簡單而且易於處理[張榮興, 1999]。而利用試算表作蒸餾塔設計時，最重要的是要取得可靠的氣液相平衡推估模式。氣液相平衡數據可以由文獻取得[Reid et. al., 1987; Gmehling, 1977]，或自行執行實驗取得可靠的數據[Schlowsky, 1995]，然後利用回歸分析法，推估最適合的氣液相平衡模式參數。利用實驗數據推估氣液相平衡參數，是屬於多變數回歸分析，其最適參數推估通常可以得到多重解，因此，對於最佳參數推估需要有一套固定的邏輯作運算，並需輔佐以作圖比較，才能作正確的判斷與選擇[張榮興, 1999]。Excel 試算表程式由於具有即時運算及圖形顯示的功能，因此，撰寫氣液相平衡參數推估程式時，Excel 是最易於使用的應用程式。Paulsen 利用 Excel 程式作氣液相平衡計算[Paulsen, 2002]，在求系統平衡溫度及氣相平衡濃度時，Paulsen 利用 Excel「工具」中的「目標搜尋」執行計算，這種作法的計算誤差較大；利用牛頓法解目標函數，可以得到較佳結果[張榮興, 1999]。本文對於利用實驗數據推估氣液相平衡參數的試算表程式建立方法，提供一完整說明以供參考使用。

### 雙成分氣液相平衡

氣液相平衡數據是設計蒸餾系統最重要的基本數據，雙成分流體的氣液相平衡，氣體

的莫耳分率 $y_i$ 與液體的莫耳分率 $x_i$ 間的關係可以用以下方程式表示：

$$y_1 = \gamma_1 p_{v,1} x_1 / P \quad (1)$$

$$y_2 = \gamma_2 p_{v,2} x_2 / P \quad (2)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (3)$$

其中  $P$  為系統操作壓力。  $p_v$  為單一流體的蒸氣壓力，可以利用安東尼方程式(Antoine Equation)表示：

$$\text{Log}(p_{v,i}) = A_i - B_i / (T + C_i) \quad (4)$$

安東尼方程式的參數  $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C_i$  在文獻中已經有大量參考數據可供查詢[Reid et. al., 1987; Yaws et. al., 1977]。  $\gamma_i$  為逸壓係數，文獻中有各種不同模式作推估，其中以雙參數模式如威爾森模式(Wilson Model)、凡拉耳模式(van Laar Model)、UNIQUAC及三個參數的模式如NRTL、瑪固耳模式(Margules Model)最常見[Reid et. al., 1987]。在實際使用上，非零亂雙液體模式(Non-Random Two Liquid Model, NRTL)由於程式規劃簡單，是最常被使用的模式之一。NRTL模式的計算方程式為

$$\tau_{12} = \Delta G_{12} / RT \quad (5)$$

$$\tau_{21} = \Delta G_{21} / RT \quad (6)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad (7)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{21} \tau_{21} \quad (8)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{[x_2 + x_1 G_{12}]^2} \right) \right] \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{[x_1 + x_2 G_{21}]^2} \right) \right] \quad (10)$$

其中分配係數  $\alpha_{12}$  及  $\alpha_{21}$  基本上可以表示成同一個參數  $\alpha$ ，但此處是為了方程式的完整性而寫成以上表示式。NRTL 模式的三個參數為  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$ ，通常需利用實驗數據以數值方法求出最佳組合。本文所介紹的方法，雖然是以 NRTL 模式為例，但同樣的策略也可以應用在不同模式的參數推估。

### 氣液相平衡計算

若兩種流體的安東尼方程式參數  $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C_i$  均為已知，且其氣液相平衡可以利用NRTL模

式描述，NRTL氣液相平衡模式的三個參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 亦均為已知，則在已知操作壓力 $P$ 及已知液體中揮發性成分之濃度 $x_i$ 的情況下，計算氣液相平衡溫度 $T$ 及氣相平衡濃度 $y_i$ 的方法簡要說明如下：

1. 由文獻中查詢二種成分之安東尼參數 $A_i$ 、 $B_i$ 、 $C_i$ 及NRTL模式的三個參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 。
2. 首先假設系統平衡溫度為 $T$ 。
3. 利用安東尼方程式(4)分別計算二種成分之分壓， $p_{v,1}$ 及 $p_{v,2}$ 。
4. 利用方程式(5)至方程式(10)，分別計算二種成分的逸壓係數 $\gamma_i$ 。
5. 利用方程式(1)及方程式(2)分別計算二種成分的氣相莫耳分率 $y_i$ 。
6. 由方程式(3)，求得目標函數 $f(T)=1-y_1-y_2$ 的值。
7. 假設平衡溫度增加一微小增量(通常使用 $T/10000$ )，即 $T=T+\Delta T$ ，重複以上計算步驟3到步驟6。並由方程式(3)求出目標函數 $f(T+\Delta T)=1-y_1-y_2$ 的值。
8. 以方程式(3)作為目標函數，即 $f(T)=1-y_1-y_2=0$ ，利用牛頓法求得新的平衡溫度 $T$ 及氣相莫耳分率 $y_i$  [張榮興，2002]。

$$T_{k+1} = T_k - \frac{f(T_k)}{f'(T_k)} = T_k - \frac{f(T_k) \Delta T}{f(T_k + \Delta T) - f(T_k)} \quad (11)$$

9. 重複以上步驟3到步驟8，直到收斂為止。
10. 由計算所得收斂結果，得到平衡溫度 $T$ 及氣相莫耳分率 $y_i$ 。

由於平衡溫度與液相莫耳分率 $x$ 的函數關係，通常為一平滑函數關係，如圖2所示。利用牛頓法求解平衡溫度時，收斂速度相當快，一般而言，迭代三次即可達到小數以下第四位的準確度。典型程式如表1所示。在撰寫試算表程式時，可以製作成五次迭代，即可確保收斂。這種計算程序，也可以直接利用Excel的「工具」中的「目標搜尋」進行求解，但是其準確度通常只為小數以下第三位，單一求解時，誤差通常可接受。但若應用於大量重複運算的情況下，可能會有誤差累積的問題。

### 氣液相平衡參數推估

氣液相平衡計算所需要的參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ ，在文獻中雖有相當多資料可資使用，但在特定用途上，常需自行建立相平衡數據，並自行推估所需要的氣液相平衡模式的參數值。例如在新溶劑開發或開發新製程時，常需面對嶄新的溶劑組合，通常需要利用實驗方法先建立基本數據，並推估參數值，以利進行蒸餾塔或其他分離純化設備之設計。

利用電腦程式推估氣液相平衡參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 時，由於這是一個多參數系統的回歸分析問題，其最適參數推估常有多重解，且常因起始值的不相同，所得結果也會有不同

的結果；必須輔佐以圖形方法表示，並利用人工工作判斷，才能獲得滿意的結果；這種需求利用可以即時顯示圖形結果的試算表編寫程式最為有利。利用 Excel 試算表編寫程式的撰寫策略及步驟如下：

1. 選擇氣液相平衡參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$  適當的起始值。

推估氣液相平衡參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$ ，首先應限制其範圍，並在此範圍內選擇適當的起始值，以便進行計算；由文獻資料可以發現，通常  $\Delta G_{12}$  及  $\Delta G_{21}$  都是介於 -5,000 到 5,000 之間，參數  $\alpha$  的範圍則通常介於 0 到 1 之間。

撰寫程式時，可以設定如表 2 的參數搜尋組合，按表設定參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$  的起始值，逐一進行計算及判斷。若無法在此範圍內搜尋得到良好的結果，再放寬搜尋範圍，重複進行計算。

2. 利用圖 1 所述之氣液相平衡計算方法，計算在液相莫耳分率  $x_j$  時的平衡溫度  $T$  及氣相莫耳分率推估值  $\hat{y}_j$ 。

由於推估模式參數值的時候，任何微小計算誤差都會不斷累積增大，因此，在利用氣液相平衡計算方法，計算在液相莫耳分率  $x_j$  時的平衡溫度  $T$  及氣相莫耳分率推估值  $\hat{y}_j$  時，建議宜直接採用牛頓法才能求得較正確的解，以避免誤差蔓延。由實際運算資料顯示，利用 Excel 中的「目標搜尋」進行求解，由於其準確度略差；最終推估參數所得結果，將使誤差較高。

3. 比較氣相莫耳分率推估值  $\hat{y}_j$  與實驗數據  $y_j$  的差異，並計算氣相莫耳分率的各種誤差值。

甲、配重誤差平方和：

$$f_{es}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \sum_n (y_j - \hat{y}_j)^2 x_j^a (1-x)_j^b \quad (12)$$

其中配重函數  $x_j^a (1-x)_j^b$  用於調節誤差的配重比率。當  $a=0$ ， $b=0$  時，為均勻配重。

若因設計蒸餾塔或分離系統時，要求當  $x$  值較大時，需要有較高準確性，以確保得到正確的設計結果，則可以將  $a$  值調大。反之，當  $x$  值較小時，需要有較高準確性，則可以將  $b$  值調大。推估參數時，可以將配重誤差平方合作為目標函數，然後調節搜尋最佳參數值，使得目標函數最小化。這種方法亦稱為最小平方法。

乙、平均絕對誤差

$$f_{ea}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \frac{1}{n} \sum_n |y_j - \hat{y}_j| \quad (13)$$

$f_{ea}$  為測量值與模式推估值誤差的絕對值之平均，可用於判斷模式推估值與實際量測值間的誤差狀況。平均絕對誤差亦可作為目標函數，以其最小化作為最佳參數值之計算指標。

### 丙、最大誤差

$$f_{me}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \text{Max} \left\{ |y_j - \hat{y}_j|_{j=1,n} \right\} \quad (14)$$

數據推估值的絕對最大誤差  $f_{me}$ ，可用於判斷數據與模式推估值的最大偏異情況，通常作為次要檢定參數，用於相同或類似配重誤差平方和的情況下，選擇相對較佳參數組合之用。

4. 選擇上述誤差表示式之一為目標函數，然後利用 Excel 的「工具」中的「規劃求解」庫存程式，進行誤差最小化的求解。

Excel 的「規劃求解」庫存程式，是使用拉斯東(Leon Lasdon, University of Texas at Austin)和瓦芮恩(Allan Waren, Cleveland State University)所發展的泛用梯度降低法(Generalized Reduced Gradient, GRG2)非線性最佳化程式碼。線性和整數的問題則是使用 simplex 方法，並對變數加入限制，以及使用分歧與限界方法(branch-and-bound)，這些方法是由傅榮特賴系統公司(Frontline Systems)的瓦特森(John Watson)和費爾斯特(Dan Fylstra)設計的[Microsoft, 2000]。

使用「規劃求解」時，需要利用參數對話方塊設定所要規劃求解的問題。

- a. 設定目標儲存格：指定想要設成某個數值或想要最大化或最小化的目標儲存格。這個儲存格必須包含一個公式。在本應用中，例如指定為前述配重誤差平方和的儲存格。
- b. 等於：指定是否希望目標儲存格最大化、最小化或設成特定的數值。就本應用而言，應指定為「最小化」。
- c. 變數儲存格：指定可調整的儲存格，以便滿足問題中的限制值，並且讓 [設定目標儲存格] 方塊中的儲存格達到它的目標值。可調整儲存格必須和目標儲存格直接或間接相關。此處應指定為對應 NRTL 的參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$  之儲存格。
- d. 限制式：列出問題內的參數限制值。例如設定參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$  之上下限。
- e. 求解：啟動定義之問題的求解程序。
- f. 選項：顯示 [規劃求解選項] 對話方塊，可以用它來載入和儲存問題模式，並

控制求解程序的進階選項。包括：最長運算時限、反覆運算次數、精確度、誤差容忍度、收斂值等。

5. 改變氣液相平衡參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$ ，作為適當的起始值，重複步驟 2 至 4 的計算程序。
6. 依序針對如表 2 所示之所有的氣液相平衡參數  $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$  及  $\alpha$  起始值組合，完成以上計算後，將所得到的計算結果依「配重誤差平方和」、「平均絕對誤差」、「最大誤差」順序進行排序，以便判定最佳結果。
7. 針對誤差小可能可以接受的結果(例如平均誤差 1%以下)逐一作圖，進行圖形比對，以判定所得參數的適用性。

以上的計算程序可以利用 Visual Basic 語言編寫 Excel 巨集指令，以利自動計算。典型的巨集指令程式碼如表 3 所示，其對應之參數推估運算邏輯流程圖如圖 3 所示。

### NRTL 模式之參數推估實例

表 4 為乙醇水溶液氣液相平衡數據與 NRTL 參數推估的程式外觀。依上述方法進行回歸分析時，首先需輸入參數起始值，例如回歸分析的原始曲線參數為  $\Delta G_{12} = 2500$ 、 $\Delta G_{21} = 0$  及  $\alpha = 0$  時，在操作壓力 760 mmHg 情況下，乙醇水溶液之氣液相平衡數據與起始模式推估結果之比較，如圖 4 所示，原始推估值與實驗數據間有極大的差異。

乙醇水溶液的 NRTL 模式參數推估結果如表 5 所示，經過程式進行誤差平方和的最小化運算，因規劃求解模式參數設定值的不同，結果會有些微差異。如表 5 所示，誤差容忍度及收斂條件設定不同，對模式推估結果影響並不明顯，但二者進行計算所需時間確有顯著差異。誤差容忍度設定為 0.05% 時，所需計算時間約為誤差容忍度 0.0001% 的五分之一。因此，計算策略上，可以先利用較差的誤差容忍度進行初步搜尋運算，然後再針對初步搜尋結果，以較精確的誤差條件重新執行規劃求解，以便求得更準確結果。以乙醇水溶液的 NRTL 模式參數推估結果為例，有七組不同的起始值會得到相同的最佳推估曲線參數，其結果均為  $\Delta G_{12} = -109.6343$ 、 $\Delta G_{21} = 1332.3138$  及  $\alpha = 0.30310$ 。最佳參數推估模式與乙醇水溶液之氣液相平衡數據比較，如圖 5 所示。此時計算共沸點所得結果，共沸點莫耳濃度為  $x = 0.9126$ ，對應之共沸溫度為  $T = 78.24^\circ\text{C}$ 。由圖可見模式推估結果與實驗數據極為一致。

由於所測試乙醇水溶液的實驗數據完整，不同的參數起始值進行模式推估所得結果都相當一致。對於有限數據的組合，最適模式推估值則需視所需要使用的範圍作適當的調整。例如，在操作壓力 630 mmHg 時的二氯甲烷 / 正己烷溶液氣液相平衡數據 [Paulsen, 2002]，進行參數推估時，則需看所需要準確範圍，而有不同推估結果。二氯甲烷 / 正己烷溶液氣液相平衡參數推估程式如表 6 所示。當方程式(12)的配重函數參數設定均勻配重，即  $a=0$ 、 $b=0$  時，二氯甲烷/正己烷溶液的 NRTL 模式參數推估結果如表 7 所示。其中，誤差最小的模式參數為  $\Delta G_{12} = 640.475$ 、 $\Delta G_{21} = 5000$  及  $\alpha = 0.6129$ 。模式推估值與實驗數據之比較，如圖 6 所示；由圖中可以發現當液相莫耳分率在 0 到 0.4 間，模式推估曲線會有一峰態出現，其他地方則幾乎穿越過每一數據點，這種近似曲線稱為 B 類近似曲線。

另一組最適模式推估值為  $\Delta G_{12} = 401.977$ 、 $\Delta G_{21} = 186.7$  及  $\alpha = 1.0$ ，圖 7 為模式推估值與實驗數據之比較，所得結果為一平滑曲線，稱為 A 類近似曲線。由模式推估值與實驗數據比較，可以發現在  $x=0.8$  至  $x=0.9$  間，模式推估值均略為高估。此模式推估值若用於設計蒸餾塔使用，將使得所設計之蒸餾塔塔高被低估，或使得分離效率高估，實際使用上並不恰當。

二氯甲烷 / 正己烷氣液相平衡數據的模式推估結果，另有部份在液相莫耳分率較大時，即  $x \rightarrow 1$  時，會有轉折點出現，如圖 8 所示，稱為 C 類近似曲線。此時曲線最佳參數為  $\Delta G_{12} = 2464.3285$ 、 $\Delta G_{21} = 573.6$  及  $\alpha = 0.878$ 。就本系統而言，此曲線的近似結果並不理想。

由於在液相莫耳分率較大時，希望有較良好的參數推估值近似實驗數據，因此，可以利用方程式的配重函數參數作配重調節，將  $x$  值較大時的配重調高，增大其誤差的影響，預期可以得到較好的結果。令配重參數  $a=2$ 、 $b=0$  時，得到 NRTL 模式參數推估結果如表 8 所示。同樣的，最佳近似模式仍然是 B 類近似曲線，最佳參數為  $\Delta G_{12} = 605.225$ 、 $\Delta G_{21} = 5000$  及  $\alpha = 0.6141$ 。與均勻配重模式所得參數  $\Delta G_{12} = 640.475$ 、 $\Delta G_{21} = 5000$  及  $\alpha = 0.6129$  相近。模式推估值與實驗數據之比較，如圖 9 所示。與圖 6 相似，模式推估值對實驗數據的推估均相當正確，但在  $x$  較小時，仍會顯現 B 型近似曲線的局部峰態情形。

表 9 為異丙醇水溶液的氣液相平衡數據與參數推估程式，操作壓力 760 mm Hg。異丙醇水溶液由於有很明顯的共沸點，其參數推估必須有相當高準確度，否則在設計蒸餾設施時，將產生極大誤差。表 10 為利用本文所建立之程式，推估異丙醇水溶液的 NRTL 模式參數得到的推估結果。所使用配重參數為均勻配重，即  $a=0$ 、 $b=0$ 。由表 9 所示異丙醇水溶液之氣液相平衡數據，執行模式參數推估，所得最佳曲線參數為  $\Delta G_{12} = 142.8860$ 、 $\Delta G_{21} = 1678.1209$  及  $\alpha = 0.3733$ 。計算其共沸點為  $x=0.6675$ ， $T_{sat} = 79.97^\circ\text{C}$ 。圖 10 顯示模式推估結果與實驗數據比較，結果相當一致。由本例可以看出，當實驗數據分布範圍均勻且涵蓋範圍分布在整個  $x$  範圍時，各種不同起始點所得到模式推估參數值都相當一致，也可避免如前述二氯甲烷的數據所產生的參數推估困擾。

## 結論

試算表程式由於具有即時運算及圖形顯示功能，且試算表具有大量有用的輔助計算工具，使得程式編寫及使用上方便且有效率。本文利用 Excel 試算表建立氣液相平衡模式的參數推估方法，並以乙醇水溶液、二氯甲烷/正己烷、異丙醇水溶液之氣液相平衡實驗數據，進行 NRTL 模式參數推估檢定，確定這種做法的實用性。本文所提出的參數推估策略，亦可應用於其他的液氣相平衡模式之參數推估。

## 符號說明

$A_i$   $i$  成分之安東尼方程式常數，[-]

$a$  配重誤差平方和目標函數的配重參數，[-]

$B_i$	$i$ 成分之安東尼方程式常數，[K]
$b$	配重誤差平方和目標函數的配重參數，[-]
$C_i$	$i$ 成分之安東尼方程式常數，[K]
$f(T)$	回歸分析之目標函數，[-]
$f_{ea}$	回歸分析之平均絕對誤差目標函數，[-]
$f_{es}$	回歸分析之配重誤差平方和目標函數，[-]
$f_{me}$	回歸分析之最大誤差目標函數，[-]
$G_{12}$	NRTL 模式之自由能常數
$G_{21}$	NRTL 模式之自由能常數
$\Delta G_{12}$	NRTL 模式之自由能，[cal/g-mole]
$\Delta G_{21}$	NRTL 模式之自由能，[cal/g-mole]
$n$	數據點數目，[-]
$P$	系統操作壓力，[mm Hg]
$p_{v,i}$	$i$ 成分之氣體分壓，[mm Hg]
$R$	氣體常數，[cal/g-mole K]
$T$	平衡溫度，[K]
$x_i$	$i$ 成分之液體莫耳分率，[-]
$y_i$	$i$ 成分之氣相莫耳分率，[-]
$\alpha$	NRTL 模式之常數
$\alpha_{12}$	NRTL 模式之常數
$\alpha_{21}$	NRTL 模式之常數
$\gamma_i$	$i$ 成分之逸壓係數，[-]
$\tau_{12}$	NRTL 模式之常數
$\tau_{21}$	NRTL 模式之常數

### 參考文獻

Gmehling, J., and Onken, U., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Dechema, Frankfurt, Germany, 1977.

Microsoft, "Excel-2000 User Manual", 2000, Microsoft.

Paulsen, Victoria S., "Use a Spreadsheet to Fit Vapor-Liquid Equilibrium Data", Chem. Eng., Vol. 109, No. 3, pp. 78-82, March 2002.

Reid, R. C., J. M. Prausnitz and T. K. Sherwood, "The properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill, New York, 1987.

Schlowsky, G., Erickson, A., and Schafer, T., "Generating Your Own VLE Data", Chem. Eng., Vol. 102, No. 3, pp.139-142, March 1995.

Yaws, C. L., "Physical Properties", McGraw-Hill, New York, 1977.

張榮興，"蒸餾塔設計程式使用說明"，RESI Report, RESI-1999-R1203, Dec. 1999.

張榮興，"Visual Basic 數值解析與工程應用"，全威圖書公司，台北，2002.

表 1 利用牛頓法計算平衡溫度的試算表程式寫法

Iteration		1			2		
Mixture Consist of		Alcohol	Water		Alcohol	Water	
Log(Pv)=A-B/(T+C)	A	8.213333812	7.9492		8.21333381	7.94915248	
	B	1652.047523	1,657.4588		1652.04752	1657.45883	
	C	231.47	227.0200		231.47	227.02	
Fugacity Parameters							
	$\Delta g_{12} =$	-109.6339		- 109.6339	-109.6339		-109.6339
	$\Delta g_{21} =$	1332.3134		1,332.3134	1332.3134		1332.3134
	$\alpha_{12} =$	0.3031		0.3031	0.3031		0.3031
Mole Fraction of Liquid	Alcohol	0.2000		0.2000	0.2		0.2
Initial Trial Temperature	Tsat	90.000000	C	90.000009	83.7293	C	83.729263
Suggestion for New Trial		83.035728	C		83.043272		
	Check	Try Again					
Operation Pressure		1.0000	atm	1.0000	1.0000	atm	1.0000
System Pressure		760.0870	mmHg	760.0870	760.0870	mmHg	760.0870
Vapor Pressure of	Alcohol	1,186.5684	mmHg	1,186.5688	937.6784	mmHg	937.6787
Vapor Pressure of	Water	525.9029	mmHg	525.9031	412.4796	mmHg	412.4798
Mole Fraction of Liquid	Alcohol	0.2000		0.2000	0.2000		0.2000
Mole Fraction of Liquid	Water	0.8000		0.8000	0.8000		0.8000
	T =	363.1500	K	363.1500	356.8793	K	356.8793
	$\tau_{12} =$	- 0.1519		- 0.1519	- 0.1546		- 0.1546
	$\tau_{21} =$	1.8464		1.8464	1.8788		1.8788
	$G_{12} =$	1.0471		1.0471	1.0480		1.0480
	$G_{21} =$	0.5714		0.5714	0.5658		0.5658
Gamma of	Alcohol	2.2113		2.2113	2.2301		2.2301
Gamma of	Water	1.0955		1.0955	1.0976		1.0976
Mole Fraction of Vapor	Alcohol	0.6904		0.6904	0.5502		0.5502
Mole Fraction of Vapor	Water	0.6064		0.6064	0.4765		0.4765
Check for Convergent	F =	-2.97E-01		-2.97E-01	-2.68E-02		-2.68E-02
	F' =	-4.73E-02			-3.90E-02		
New Trial for T	T New =	83.729255			83.043272		

表 2 參數搜尋組合編號，三個參數預定 75 種推估組合作為參數起始值。

$\alpha$	$\alpha=1$					$\alpha=0.5$					$\alpha=0$					
$\Delta G_{21}$	5000	2500	0	-2500	-5000	5000	2500	0	-2500	-5000	5000	2500	0	-2500	-5000	
$\Delta G_{12}$	5000	1	6	11	16	21	26	31	36	41	46	51	56	61	66	71
	2500	2	7	12	17	22	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72
	0	3	8	13	18	23	28	33	38	43	48	53	58	63	68	73
	-2500	4	9	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	69	74
	-5000	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75

表 3 NRTL 模式參數推估之 Excel 巨集

```

Sub Macro4()
'
' Ron Hsin Chang 在 2002/1/29 錄製的巨集 Copyright 1999-2002
'
' 快速鍵: Ctrl+Shift+A
  Sheets("分析規劃與結果").Select      '清除人工檢驗紀錄
  Range("N6:N80").Select
  Selection.ClearContents
  Sheets("分析規劃與結果").Select      '依參數序號重新排序
  Rows("5:80").Select
  Selection.Sort Key1:=Range("A6"), Order1:=xlAscending, Header:=xlYes, _
    OrderCustom:=1, MatchCase:=False, Orientation:=xlTopToBottom
' 執行計算
  For CaselD = 1 To 75                  '執行起始參數組合
    On Error Resume Next                '如遭遇錯誤就執行下一參數組合
    RID = 5 + CaselD                    '1-5 列為作業區，資料自第 6 列開始
' Move Parameter
    Sheets("分析規劃與結果").Select    '將資料表起始參數複製到作業區 J2..L2
    ActiveWindow.Panes(3).Activate
    Range(Cells(RID, 2), Cells(RID, 4)).Select
    Selection.Copy
    ActiveWindow.Panes(1).Activate
    Range("J2:L2").Select
    Selection.PasteSpecial Paste:=xlValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks:= _
      False, Transpose:=False
' Read Data From Panes(1)
    Sheets("回歸分析").Select           '由資料作業區將起始參數搬進執行程式
    Range("H12").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=分析規劃與結果!R[-10]C[+2]"
    Range("H13").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=分析規劃與結果!R[-11]c[+3]"
    Range("H14").Select
    ActiveCell.FormulaR1C1 = "=分析規劃與結果!R[-12]c[+4]"
    Range("G16").Select                 '選擇 G16 為目標函數，執行規劃求解
    SolverOk SetCell:="$G$16", MaxMinVal:=2, ValueOf:=0, ByChange:="$H$12:$H$14"
    SolverSolve
    Sheets("分析規劃與結果").Select     '將參數計算結果由作業區複製回資料表
    ActiveWindow.Panes(1).Activate
    Range("A2:H2").Select
    Selection.Copy
    ActiveWindow.Panes(3).Activate
    Range(Cells(RID, 5), Cells(RID, 12)).Select
    Selection.PasteSpecial Paste:=xlValues, Operation:=xlNone, SkipBlanks:= _
      False, Transpose:=False
' Next CaselD
    Next CaselD                          '執行下一參數起始組合
' 結果排序
  Sheets("分析規劃與結果").Select
  Rows("5:80").Select                  '執行結果依誤差值進行排序
  Selection.Sort Key1:=Range("H6"), Order1:=xlAscending, Key2:=Range("J6") _
    , Order2:=xlAscending, Key3:=Range("I6"), Order3:=xlAscending, Header:= _
    xlYes, OrderCustom:=1, MatchCase:=False, Orientation:=xlTopToBottom
  Range("N6").Select
End Sub

```

表 4 NRTL 參數推估程式，乙醇水溶液氣液相平衡數據與參數推估

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	<b>RESI</b>		<b>VLE Data Regression</b>			Approve	Ron Hsin Chang		
2			<b>Program by Dr. Ron Hsin Chang</b>			Check	Ron		
3	Project Name:		Alcohol / Water			Prepare	Ron		
4	Application:		VLE Parameter Fitting			Date	1-May-02		
5									
6	Alcohol		VLE		實驗數據		飽和操作壓力		1.0000 atm
7	液相濃度		氣相濃度		飽和溫度		混合物組成		Alcohol Water
8	0	0.0000	0.0000	100.005	Log(Pv)=A-B/(T+C)		A	8.213334	7.949152
9	1	0.0100	0.1003	97.369			B	1,652.047523	1,657.458833
10	2	0.0300	0.2370	93.410			C	231.470000	227.020000
11	3	0.0600	0.3563	89.529			Fugacity Parameters		
12	4	0.1000	0.4427	86.443	A12		$\Delta g_{12} =$	-	3,217.5310
13	5	0.1500	0.5012	84.263	A21		$\Delta g_{21} =$		4,996.6066
14	6	0.2000	0.5363	82.994			$\alpha_{12} =$		0.0375
15	7	0.3000	0.5806	81.582			Weighted Function = $(\sum m_i)^2 \sum X_i^\alpha X_j^\beta$		0
16	8	0.4000	0.6161	80.701	函數目標值		0.000045	Alpha	Beta
17	9	0.5000	0.6539	79.984	最大誤差		0.908766%	平均誤差	0.253345%
18	10	0.6000	0.6988	79.364	1. 請在左表輸入VLE實驗數據。程式將自動計算平衡溫度。 2. 請在右上表輸入操作壓力。 3. 請在右上表輸入混合物組成及Antonie常數。 4. 請利用工具中的規劃求解，設定目標儲存格為\$H\$16或\$I\$16。 4. 同一視窗，請設定目標儲存格目標值等於最小值。 5. 請設定限制範圍H12<=5000，H12>=-5000。 6. 請設定限制範圍H13<=5000，H12>=-5000。 7. 請設定限制範圍H14<=1，H12>=0。 9. 請執行規劃求解，即可求得最佳參數值。然後看數據比較圖。 10. 本程式中函數目標值為計算濃度差的平方和。				
19	11	0.7000	0.7534	78.860					
20	12	0.8000	0.8200	78.509					
21	13	0.8500	0.8586	78.398					
22	14	0.9000	0.9012	78.333					
23	15	0.9200	0.9194	78.320					
24	16	0.9400	0.9384	78.314					
25	17	0.9600	0.9581	78.315					
26	18	0.9800	0.9787	78.324					
27	19	1.0000	1.0000	78.339					
28	20	0.0000	0.0000	100.005					

表 5 乙醇水溶液的 NRTL 模式參數推估結果

(1) 規劃求解參數：精確度  $10^{-6}$ ，誤差容忍度 0.05%，收斂  $10^{-5}$

Case ID	最初嘗試值			分析結果						配重參數		收斂檢驗	
	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	函數目標值	最大誤差	平均誤差	Alpha	Beta	程式	手動
13	0	0	0	-109.615	1332.29	0.3031	0.0000000	0.0001%	0.0000%	0	0	OK	OK
38	0	0	0.5	-109.625	1332.31	0.3031	0.0000000	0.0002%	0.0000%	0	0	OK	
63	0	0	1	-109.606	1332.29	0.3031	0.0000000	0.0003%	0.0001%	0	0	OK	
37	2500	0	0.5	-109.425	1332.09	0.3032	0.0000000	0.0009%	0.0004%	0	0	OK	
35	-5000	2500	0.5	-106.44	1328.88	0.3046	0.0000000	0.0045%	0.0019%	0	0	OK	OK
62	2500	0	1	-105.301	1327.68	0.3052	0.0000000	0.0057%	0.0026%	0	0	OK	
12	2500	0	0	-103.165	1325.47	0.3063	0.0000000	0.0151%	0.0043%	0	0	OK	
33	0	2500	0.5	41.6684	1185.29	0.3916	0.0000124	0.8591%	0.1524%	0	0	OK	OK
58	0	2500	1	41.6753	1185.29	0.3916	0.0000124	0.8592%	0.1524%	0	0	OK	
8	0	2500	0	41.6793	1185.28	0.3916	0.0000124	0.8592%	0.1524%	0	0	OK	
4	-2500	5000	0	-3217.53	4996.61	0.0375	0.0000449	0.9088%	0.2533%	0	0	OK	OK

(2) 規劃求解參數：精確度  $10^{-6}$ ，誤差容忍度 0.0001%，收斂  $10^{-7}$

Case ID	最初嘗試值			分析結果						配重參數		收斂檢驗	
	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	函數目標值	最大誤差	平均誤差	Alpha	Beta	程式	手動
63	0	0	1	-109.634358	1,332.313825	0.303100	0.0000000	0.0000%	0.00000%	0	0	OK	OK
35	-5000	2500	0.5	-109.622962	1,332.301663	0.303105	0.0000000	0.0000%	0.00001%	0	0	OK	
38	0	0	0.5	-109.630249	1,332.309632	0.303101	0.0000000	0.0000%	0.00001%	0	0	OK	
37	2500	0	0.5	-109.604121	1,332.282044	0.303115	0.0000000	0.0001%	0.00002%	0	0	OK	
62	2500	0	1	-109.592052	1,332.270489	0.303120	0.0000000	0.0003%	0.00004%	0	0	OK	
13	0	0	0	-109.570135	1,332.248488	0.303131	0.0000000	0.0005%	0.00007%	0	0	OK	
12	2500	0	0	-109.331413	1,331.990216	0.303242	0.0000000	0.0004%	0.00020%	0	0	OK	
33	0	2500	0.5	41.670074	1,185.292201	0.391622	0.0000124	0.8592%	0.16930%	0	0	OK	OK
8	0	2500	0	41.676166	1,185.286691	0.391626	0.0000124	0.8592%	0.16930%	0	0	OK	
58	0	2500	1	41.677968	1,185.285123	0.391627	0.0000124	0.8592%	0.16931%	0	0	OK	

表 6 NRTL 參數推估程式，二氯甲烷/正己烷溶液氣液相平衡數據與參數推估  
操作壓力 630 mmHg

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	<b>RESI</b>		<b>VLE Parameter Fitting</b>			Approve	Ron Chang		
2			<b>Program by Dr. Ron Hsin Chang</b>			Check	Ron Chang		
3	Project Name:		Alcohol / Water			Prepare	Ron Chang		
4	Application:		VLE Parameter Fitting			Date	19-May-02		
5									
6	Methylene Chl		VLE	實驗數據		飽和操作壓力		0.8289	atm
7	液相濃度		氣相濃度	飽和溫度		混合物組成		Methylene Chlor	n-hexane
8	0	-	-	63.086		Log(Pv)=A-B/(T+C)	A	7.409	6.911
9	1	0.224	0.524	47.111			B	1,325.938	1,189.640
10	2	0.379	0.661	42.078			C	252.616000	226.280000
11	3	0.626	0.805	37.557		Fugacity Parameters			
12	4	0.809	0.874	35.769		A12	$\Delta g_{12} =$	640.4750	
13	5	0.909	0.927	35.171		A21	$\Delta g_{21} =$	5,000.0000	
14	6	0.953	0.962	35.025			$\alpha_{12} =$	0.6174	
15	7	0.953	0.962	35.025		Weighted Function = (Err) <sup>2</sup> X <sub>1</sub> <sup>a</sup> X <sub>2</sub> <sup>b</sup>		0	0
16	8	1.000	1.000	35.020		函數目標值	0.000137	Alpha	Beta
17	9	-	-	63.086		最大誤差	1.091859%	平均誤差	0.536941%
18	10	-	-	63.086		使用方法	Copyright RESI-2002		
19	11	-	-	63.086		1. 在左表輸入 VLE 實驗數據。程式將自動計算平衡溫度。			
20	12	-	-	63.086		2. 在右上表輸入操作壓力，混合物組成及 Antoine 常數。			
21	13	-	-	63.086		3. 利用工具中的規劃求解，設定目標儲存格為 \$G\$16。			
22	14	-	-	63.086		4. 同一視窗，請設定目標儲存格目標值等於最小值。			
23	15	-	-	63.086		5. 請設定限制範圍 H12 <= 5000，H12 >= -5000。			
24	16	-	-	63.086		6. 請設定限制範圍 H13 <= 5000，H13 >= -5000。			
25	17	-	-	63.086		7. 請設定限制範圍 H14 <= 1，H14 >= 0。			
26	18	-	-	63.086		8. 執行規劃求解，求得最佳參數值。然後看數據比較圖。			
27	19	-	-	63.086		9. 本程式中函數目標值為計算濃度差的平方和。			
28	20	1.0000	1.0000	35.020		10. 使用 Ctrl-Shift-A 自動重複執行以上計算及作結果排序。			

表 7 二氯甲烷/正己烷溶液的 NRTL 模式參數推估結果  
配重參數  $a=0, b=0$

Case ID	最初嘗試值			分析結果						配重參數		收斂檢驗	
	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	函數目標值	最大誤差	平均誤差	Alpha	Beta	程式	手動
51	5000	5000	1	640.5	5,000.0	0.6129	0.0001114	1.1005%	0.5412%	0	0	OK	B Fit
28	0	5000	0.5	640.6	5,000.0	0.6129	0.0001114	1.0980%	0.5412%	0	0	OK	
53	0	5000	1	640.6	5,000.0	0.6129	0.0001114	1.0980%	0.5412%	0	0	OK	
38	0	0	0.5	402.0	186.7	1.0000	0.0002346	1.0657%	0.7282%	0	0	OK	Fit
63	0	0	1	402.0	186.7	1.0000	0.0002346	1.0657%	0.7282%	0	0	OK	
65	-5000	0	1	401.7	186.7	1.0000	0.0002346	1.0666%	0.7277%	0	0	OK	
66	5000	-2500	1	3,252.0	-2,516.5	0.0229	0.0002999	1.1391%	0.8380%	0	0	OK	Fit
16	5000	-2500	0	3,253.5	-2,517.9	0.0229	0.0003000	1.1390%	0.8380%	0	0	OK	
41	5000	-2500	0.5	5,000.0	-4,151.0	0.0125	0.0003152	1.1391%	0.8639%	0	0	OK	Fit
13	0	0	0	219.3	219.3	-	0.0004121	1.5184%	0.8802%	0	0	OK	Fit
15	-5000	0	0	-116.3	554.9	-	0.0004121	1.5184%	0.8802%	0	0	OK	Fit
4	-2500	5000	0	-4,540.6	4,981.7	-	0.0004126	1.5373%	0.8968%	0	0	OK	Fit
35	-5000	2500	0.5	766.2	2,530.1	0.8249	0.0005271	3.1733%	1.0981%	0	0	OK	B Fit
58	0	2500	1	766.8	2,520.4	0.8259	0.0005298	3.1722%	1.1019%	0	0	OK	
8	0	2500	0	770.6	2,219.0	0.8605	0.0005979	3.0573%	1.2118%	0	0	OK	B Fit
33	0	2500	0.5	770.6	2,219.0	0.8605	0.0005979	3.0573%	1.2118%	0	0	OK	
37	2500	0	0.5	2,464.3	573.6	0.8779	0.0010068	2.7414%	1.3286%	0	0	OK	C Fit
62	2500	0	1	2,464.3	573.6	0.8779	0.0010068	2.7414%	1.3286%	0	0	OK	
12	2500	0	0	2,464.3	573.8	0.8779	0.0010068	2.7409%	1.3291%	0	0	OK	
57	2500	2500	1	2,669.5	562.4	0.8422	0.0010247	2.7261%	1.3210%	0	0	OK	C Fit
32	2500	2500	0.5	2,669.5	562.5	0.8422	0.0010247	2.7259%	1.3212%	0	0	OK	
61	5000	0	1	5,000.0	512.3	0.5949	0.0010288	2.3100%	1.4415%	0	0	OK	Fit
36	5000	0	0.5	5,000.0	512.3	0.5949	0.0010288	2.3100%	1.4414%	0	0	OK	

表 8 二氯甲烷/正己烷溶液的 NRTL 模式參數推估結果  
配重參數  $a=2, b=0$

Case ID	最初嘗試值			分析結果						配重參數		收斂檢驗	
	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	函數目標值	最大誤差	平均誤差	Alpha	Beta	程式	手動
53	0	5000	1	605.225	5000	0.6141	0.0000633	1.7420%	0.6228%	2	0	OK	B Fit
28	0	5000	0.5	605.224	5000	0.6141	0.0000633	1.7420%	0.6228%	2	0	OK	
63	0	0	1	430.058	201.491	1	0.0001455	1.6844%	0.8448%	2	0	OK	Fit
38	0	0	0.5	430.063	201.492	1	0.0001455	1.6845%	0.8448%	2	0	OK	
16	5000	-2500	0	3354.32	-2555.2	0.0248	0.0001925	1.7721%	0.9777%	2	0	OK	Fit
58	0	2500	1	698.339	2497.19	0.8633	0.0002287	4.1346%	1.1985%	2	0	OK	B Fit
8	0	2500	0	698.37	2362.88	0.8815	0.0002471	4.2156%	1.2619%	2	0	OK	
33	0	2500	0.5	699.411	2351.3	0.8831	0.0002486	4.2138%	1.2654%	2	0	OK	
13	0	0	0	231.054	231.054	0	0.0002819	2.0461%	1.0415%	2	0	OK	Fit
54	-2500	5000	1	-4533.56	5000	2E-06	0.0002826	2.2338%	1.0706%	2	0	OK	Fit
4	-2500	5000	0	-4528.6	5000	0.0001	0.0002843	2.2421%	1.0725%	2	0	OK	
29	-2500	5000	0.5	-4528.18	5000	0.0001	0.0002844	2.2428%	1.0726%	2	0	OK	

表 9 NRTL 參數推估程式，異丙醇水溶液氣液相平衡數據與參數推估  
操作壓力 760 mmHg

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	<b>RESI</b>		<b>VLE Data Regression</b>			Approve	Ron Hsin Chang		
2			<b>Program by Dr. Ron Hsin Chang</b>			Check	Ron		
3	Project Name:		IPA / Water			Prepare	Ron		
4	Application:		VLE Parameter Fitting			Date	2-May-02		
5									
6	IPA	VLE		實驗數據		飽和操作壓力		1.0000	atm
7	液相濃度	氣相濃度	飽和溫度		混合物組成		IPA	Water	
8	0	-	-	100.005		Log(Pv)=A-B/(T+C)	A	8.118223	7.949152
9	1	0.010	0.174	97.719			B	1,580.918773	1,657.458833
10	2	0.030	0.351	94.257			C	219.610000	227.020000
11	3	0.060	0.460	90.829		Fugacity Parameters			
12	4	0.100	0.514	88.081		A12	$\Delta g_{12} =$	-	3,217.5310
13	5	0.150	0.537	86.133		A21	$\Delta g_{21} =$		4,996.6066
14	6	0.200	0.545	84.999			$\alpha_{12} =$		0.0375
15	7	0.300	0.554	83.753		Weighted Function = $(Err)^a X_i^b X_j^c$		0	0
16	8	0.400	0.569	83.004		函數目標值	0.071665	Alpha	Beta
17	9	0.500	0.595	82.431		最大誤差	49.485960%	平均誤差	9.905457%
18	10	0.600	0.633	81.990		使用方法 Copyright RESI-2002			
19	11	0.700	0.687	81.713		1. 請在左表輸入 VLE 實驗數據。程式將自動計算平衡溫度。			
20	12	0.800	0.760	81.644		2. 請在右上表輸入操作壓力，混合物組成及 Antoine 常數。			
21	13	0.850	0.806	81.698		3. 請利用工具中的規劃求解，設定目標儲存格為 \$H\$16 或 \$I\$16。			
22	14	0.900	0.860	81.816		4. 同一視窗，請設定目標儲存格目標值等於最小值。			
23	15	0.920	0.884	81.881		5. 請設定限制範圍 $H12 \leq 5000$ ， $H12 \geq -5000$ 。			
24	16	0.940	0.910	81.956		6. 請設定限制範圍 $H13 \leq 5000$ ， $H13 \geq -5000$ 。			
25	17	0.960	0.938	82.042		7. 請設定限制範圍 $H14 \leq 1$ ， $H14 \geq 0$ 。			
26	18	0.980	0.968	82.138		8. 請執行規劃求解，即可求得最佳參數值。然後看數據比較圖。			
27	19	1.000	1.000	82.244		9. 本程式中函數目標值為計算濃度差的平方和。			
28	20	0.0000	0.0000	100.005		10. 使用 Ctrl-Shift-A 自動重複執行以上計算及作結果排序。			

表 10 異丙醇水溶液的 NRTL 模式參數推估結果

配重參數  $a=0$ ,  $b=0$

Case ID	最初嘗試值			分析結果						配重參數		收斂檢驗	
	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	$\Delta g_{12}$	$\Delta g_{21}$	$\alpha_{12}$	函數目標值	最大誤差	平均誤差	Alpha	Beta	程式	手動
38	0	0	0.5	142.886	1678.12	0.3733	0.0000000	0.0000%	0.0000%	0	0	OK	Fit
63	0	0	1	142.886	1678.12	0.3733	0.0000000	0.0000%	0.0000%	0	0	OK	
32	2500	2500	0.5	142.888	1678.12	0.3733	0.0000000	0.0000%	0.0000%	0	0	OK	
57	2500	2500	1	142.888	1678.12	0.3733	0.0000000	0.0001%	0.0000%	0	0	OK	
13	0	0	0	142.867	1678.14	0.3733	0.0000000	0.0001%	0.0001%	0	0	OK	
7	2500	2500	0	218.188	1619.05	0.4086	0.0000562	0.5441%	0.2331%	0	0	OK	Fit
58	0	2500	1	-285.986	2087.8	0.227	0.0003314	3.1782%	0.6674%	0	0	OK	Fit
8	0	2500	0	-285.987	2087.8	0.227	0.0003314	3.1782%	0.6674%	0	0	OK	
33	0	2500	0.5	-285.988	2087.8	0.227	0.0003314	3.1783%	0.6674%	0	0	OK	
29	-2500	5000	0.5	-2605.47	4916.1	0.055	0.0009685	5.5176%	1.1860%	0	0	OK	?
4	-2500	5000	0	-2663.2	4989.78	0.054	0.0009732	5.3315%	1.1777%	0	0	OK	?

圖 1 VLE 平衡計算程式的 Top-Down 流程圖

輸入參數： 安東尼方程式的參數 $A$ 、 $B$ 、 $C$ NRTL 模式的三個參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 系統操作壓力 $P$	
設定液體中揮發性成分之濃度 $x_i$	
$T=T$	$T=T+\Delta T$
$p_{v,1} = 10^{A_1-B_1/(T+C_1)}$	$p_{v,1} = 10^{A_1-B_1/(T+C_1)}$
$p_{v,2} = 10^{A_2-B_2/(T+C_2)}$	$p_{v,2} = 10^{A_2-B_2/(T+C_2)}$
$\tau_{12} = \Delta G_{12} / RT$	$\tau_{12} = \Delta G_{12} / RT$
$\tau_{21} = \Delta G_{21} / RT$	$\tau_{21} = \Delta G_{21} / RT$
$G_{12} = \text{Exp}[-\alpha_{12} \tau_{12}]$	$G_{12} = \text{Exp}[-\alpha_{12} \tau_{12}]$
$G_{21} = \text{Exp}[-\alpha_{21} \tau_{21}]$	$G_{21} = \text{Exp}[-\alpha_{21} \tau_{21}]$
$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{[x_1 + x_2 G_{21}]^2} \right) \right]$	$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{[x_1 + x_2 G_{21}]^2} \right) \right]$
$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{[x_2 + x_1 G_{12}]^2} \right) \right]$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{[x_2 + x_1 G_{12}]^2} \right) \right]$
$y_1 = \gamma_1 p_{v,1} x_1 / P$	$y_1 = \gamma_1 p_{v,1} x_1 / P$
$y_2 = \gamma_2 p_{v,2} x_2 / P$	$y_2 = \gamma_2 p_{v,2} x_2 / P$
$f(T) = y_1 + y_2 - 1$	$f(T + \Delta T) = y_1 + y_2 - 1$
$T_{k+1} = T_k - \frac{f(T_k)}{f'(T_k)} = T_k - \frac{f(T_k) \Delta T}{f(T_k + \Delta T) - f(T_k)}$	
重複以上計算直到收斂為止	
執行下一計算	

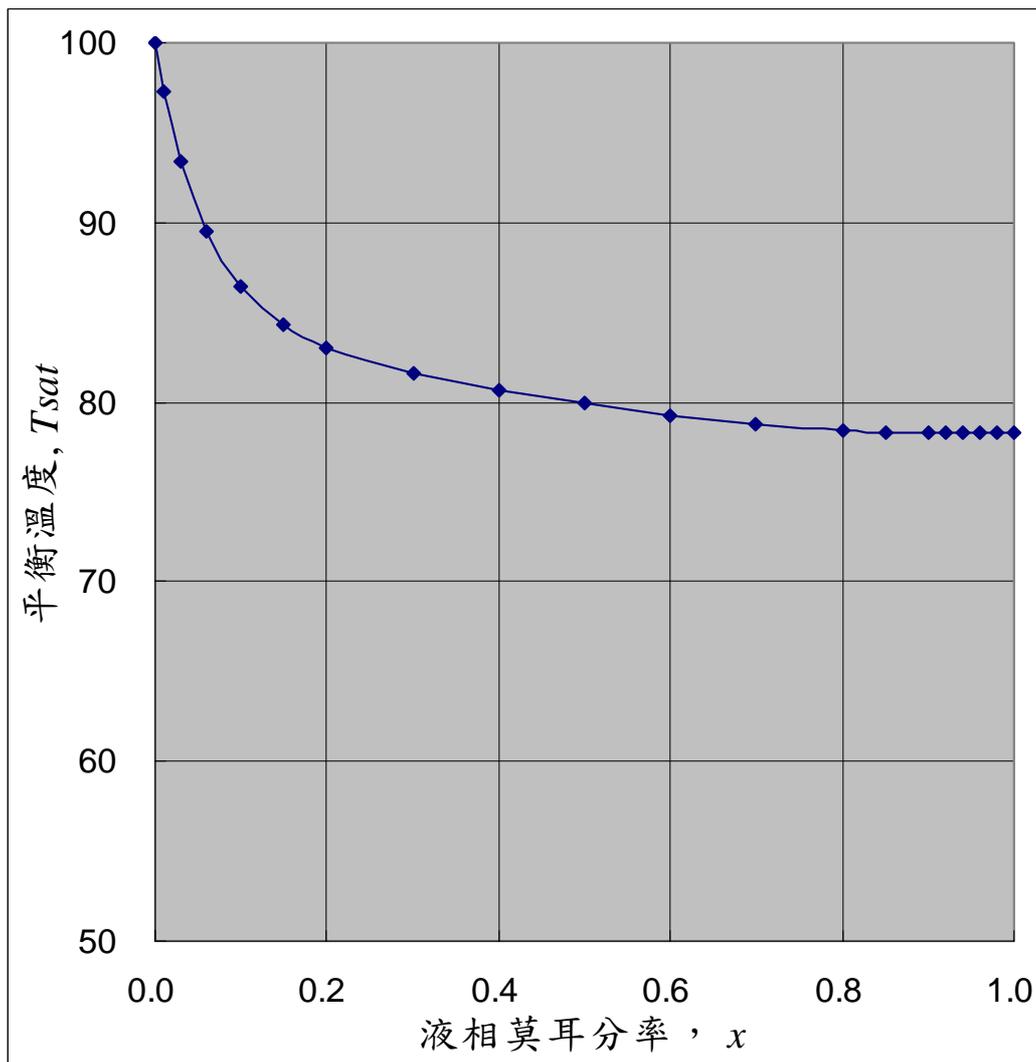


圖 2 乙醇水溶液之濃度與平衡壓力關係，操作壓力 760 mmHg。

平衡溫度與液相莫耳分率間常呈平滑曲線函數關係。

圖 3 參數推估邏輯的 Top-Down 流程圖

選擇氣液相平衡參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 的起始值
執行氣液相平衡計算，求解溫度及氣相莫耳分率(詳圖 1)
計算氣相莫耳分率的各種誤差值
$f_{es}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \sum_n (y_j - \hat{y}_j)^2 x^a (1-x)^b$ $f_{ea}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \frac{1}{n} \sum_n  y_j - \hat{y}_j $ $f_{me}(\Delta G_{12}, \Delta G_{21}, \alpha) = \text{Max}\{ y_j - \hat{y}_j _{j=1,n}\}$
利用 Excel 的「工具」中的「規劃求解」庫存程式，進行誤差最小化，求解最適氣液相平衡參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$
依次執行氣液相平衡起始參數 $\Delta G_{12}$ 、 $\Delta G_{21}$ 及 $\alpha$ 資料表，直到完成
計算結果依「配重誤差平方和」、「平均絕對誤差」、「最大誤差」順序進行排序
進行圖形比對，判定所得到參數的適用性

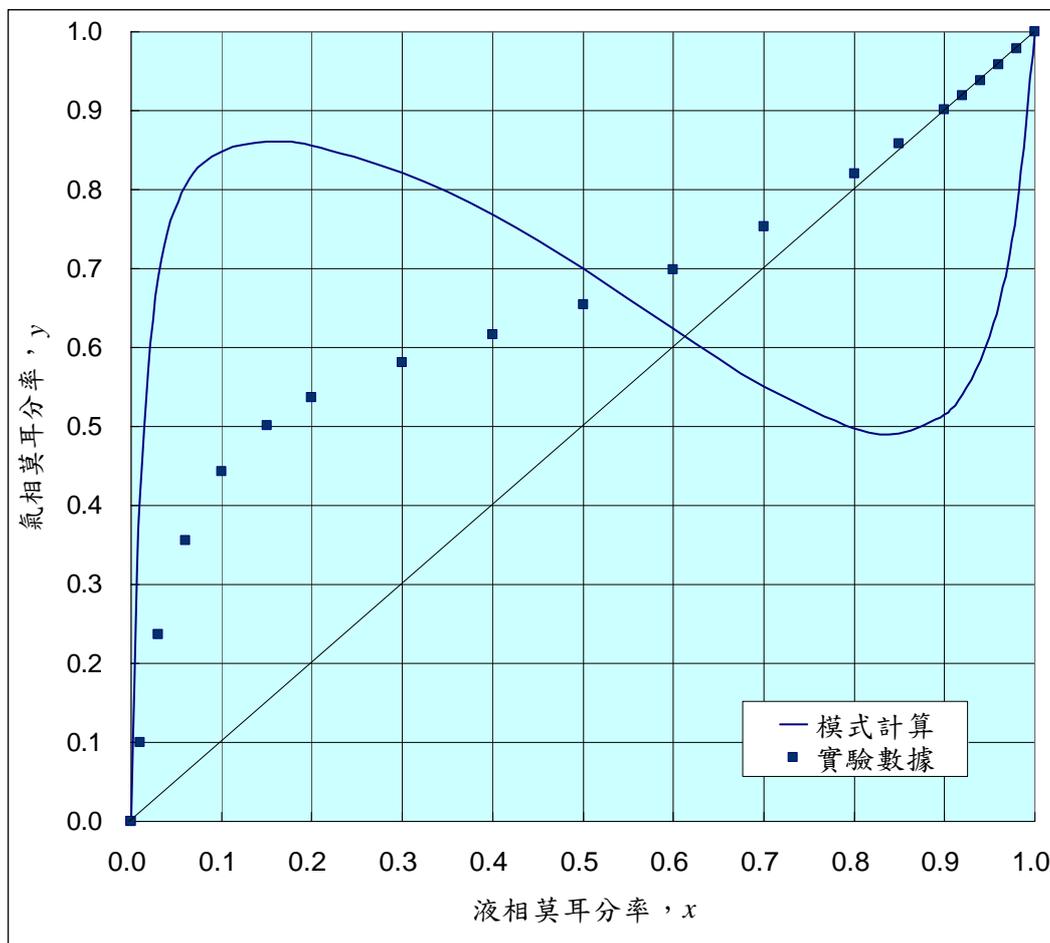


圖 4 乙醇水溶液之氣液相平衡數據，操作壓力 760 mmHg。

回歸分析原始曲線參數： $\Delta G_{12} = 2500$ 、 $\Delta G_{21} = 0$ 及 $\alpha = 0$ 。

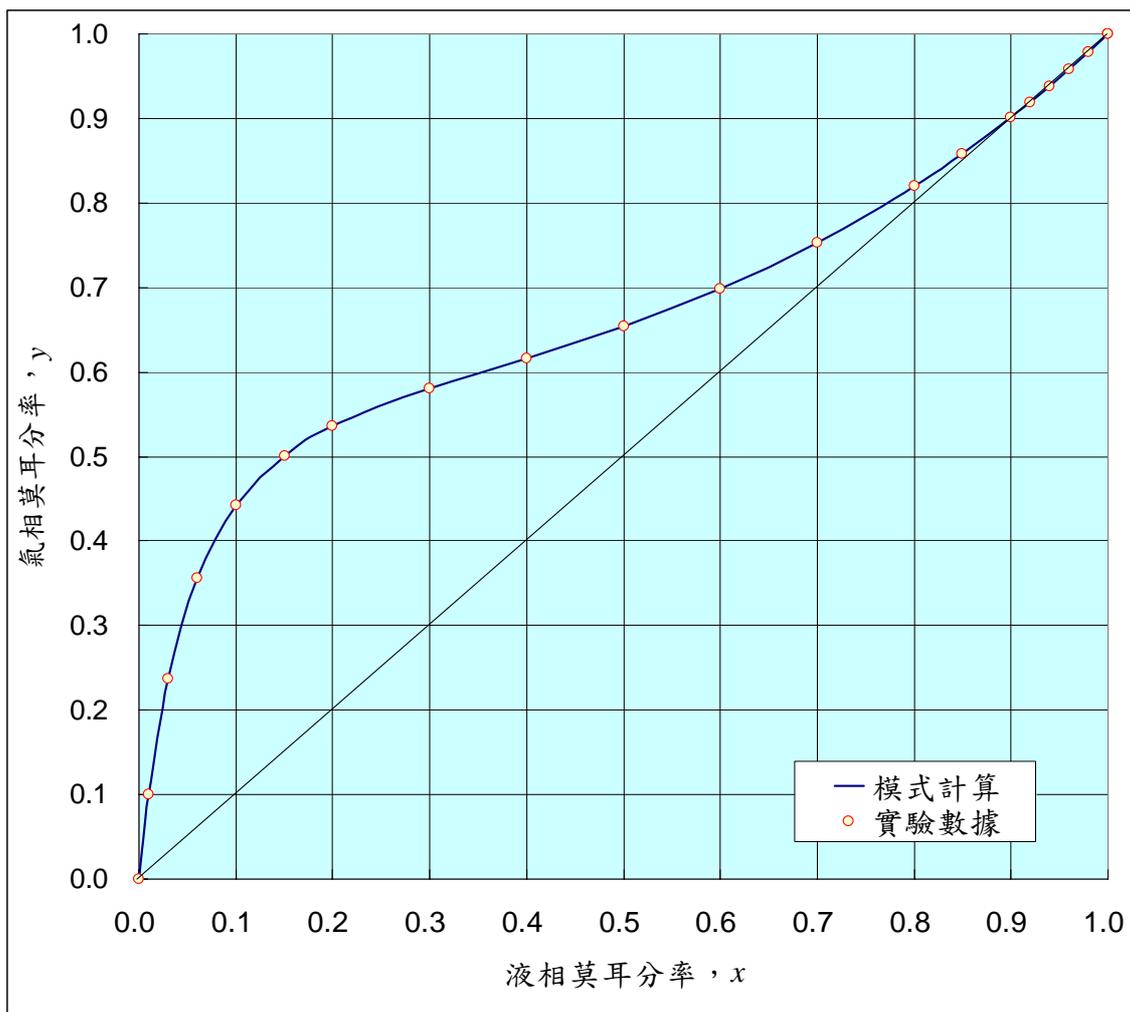


圖 5 乙醇水溶液之氣液相平衡數據，操作壓力 760 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = -109.634$ 、 $\Delta G_{21} = 1332.314$  及  $\alpha = 0.30310$ 。

計算結果：共沸點  $x=0.91259$ ， $T=78.24$ 。

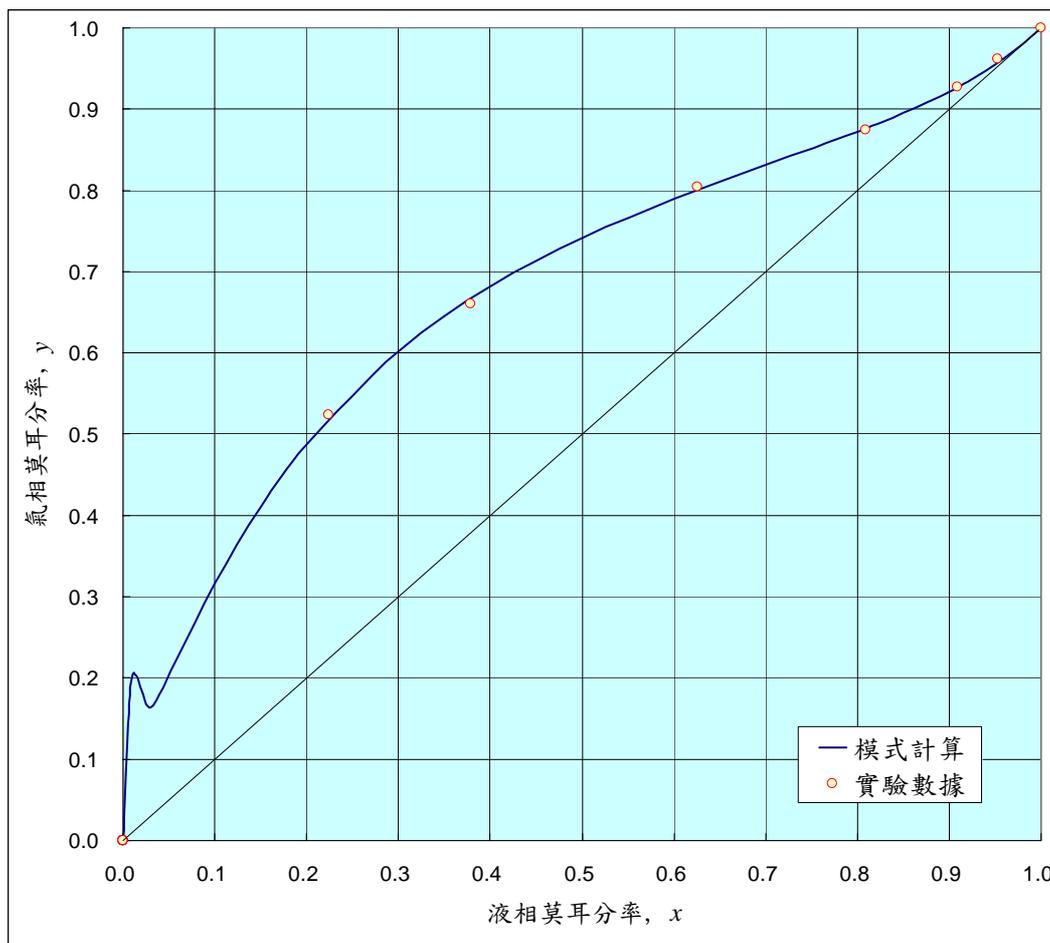


圖 6 二氣甲烷 / 正己烷之氣液相平衡數據，操作壓力 630 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = 640.475$ 、 $\Delta G_{21} = 5000$  及  $\alpha = 0.6129$ 。B 類曲線。

配重參數： $a=0$ ， $b=0$

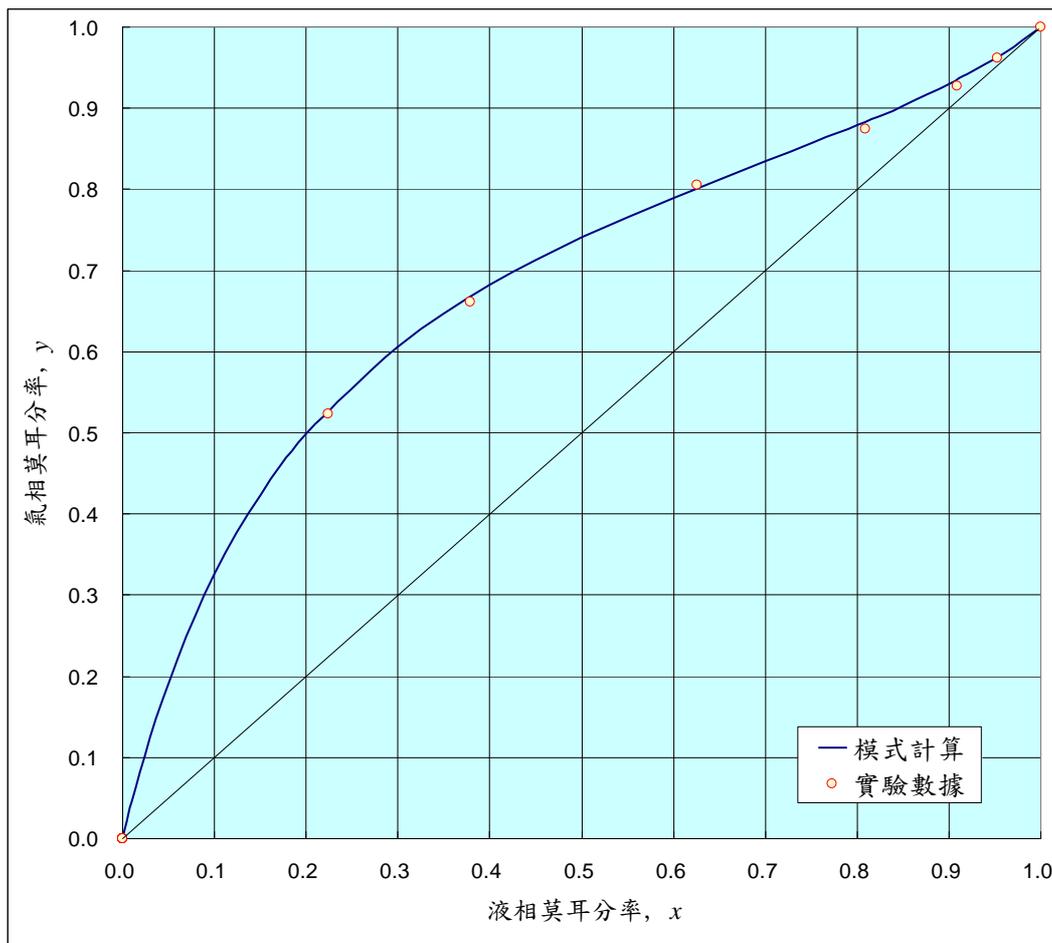


圖 7 二氯甲烷 / 正己烷之氣液相平衡數據，操作壓力 630 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = 401.977$ 、 $\Delta G_{21} = 186.7$  及  $\alpha = 1.0$ 。A 類曲線。

配重參數： $a=0$ ， $b=0$

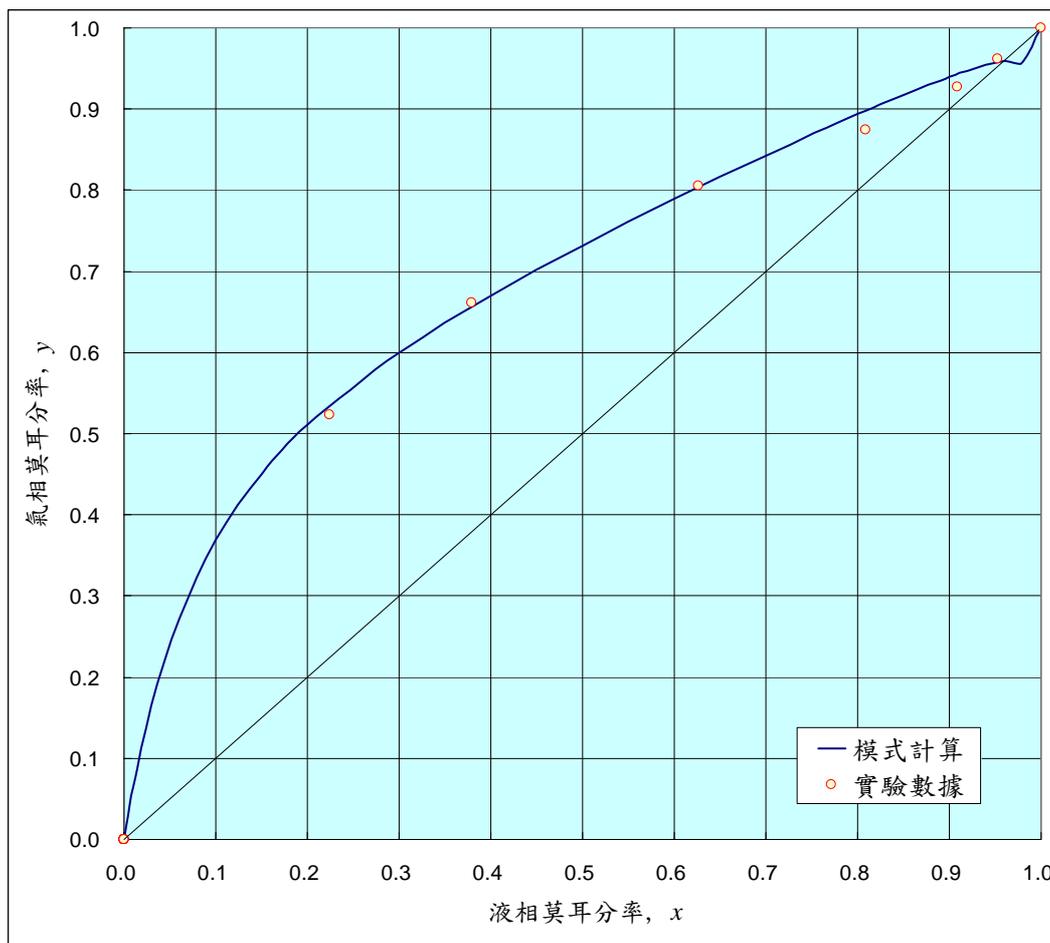


圖 8 二氯甲烷 / 正己烷之氣液相平衡數據，操作壓力 630 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = 2464.3285$ 、 $\Delta G_{21} = 573.6$  及  $\alpha = 0.878$ 。C 類曲線。

配重參數： $a=0$ ， $b=0$

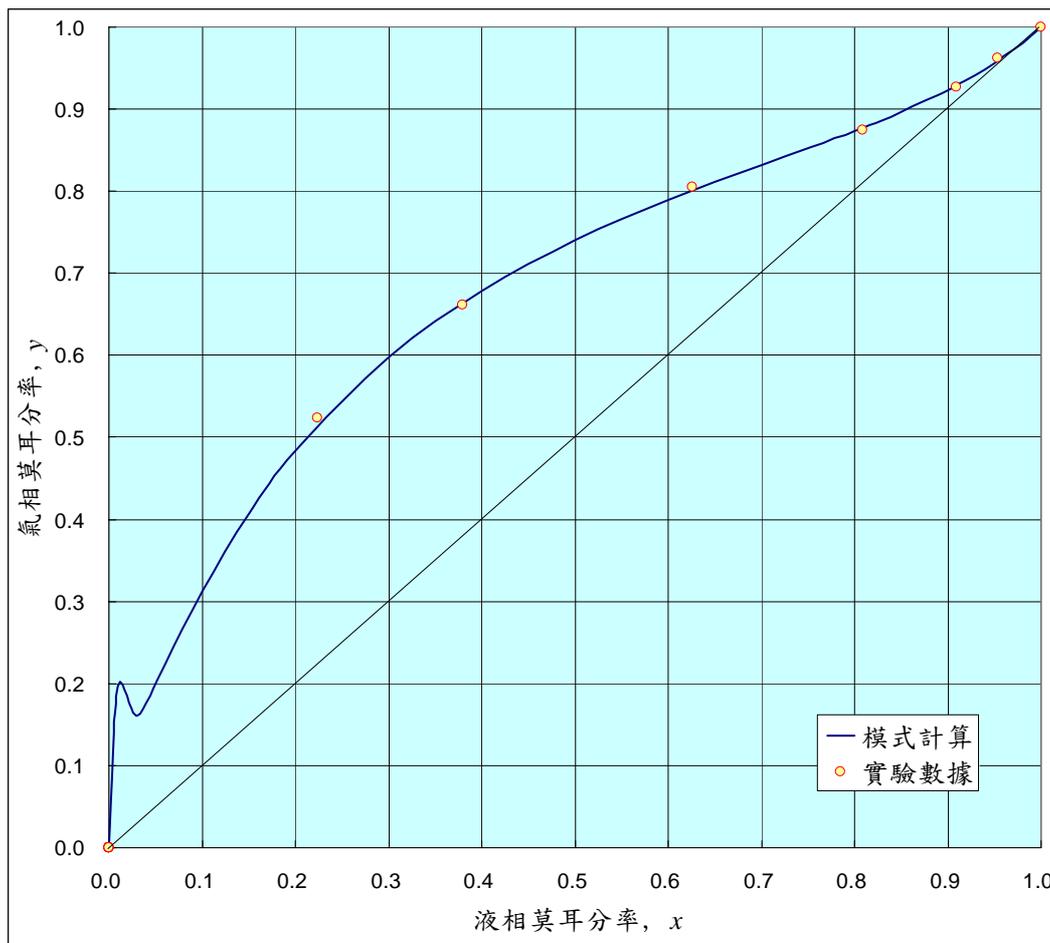


圖 9 二氯甲烷 / 正己烷之氣液相平衡數據，操作壓力 630 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = 605.225$ 、 $\Delta G_{21} = 5000$  及  $\alpha = 0.614$ 。B 類曲線。

配重參數： $a=2$ ， $b=0$

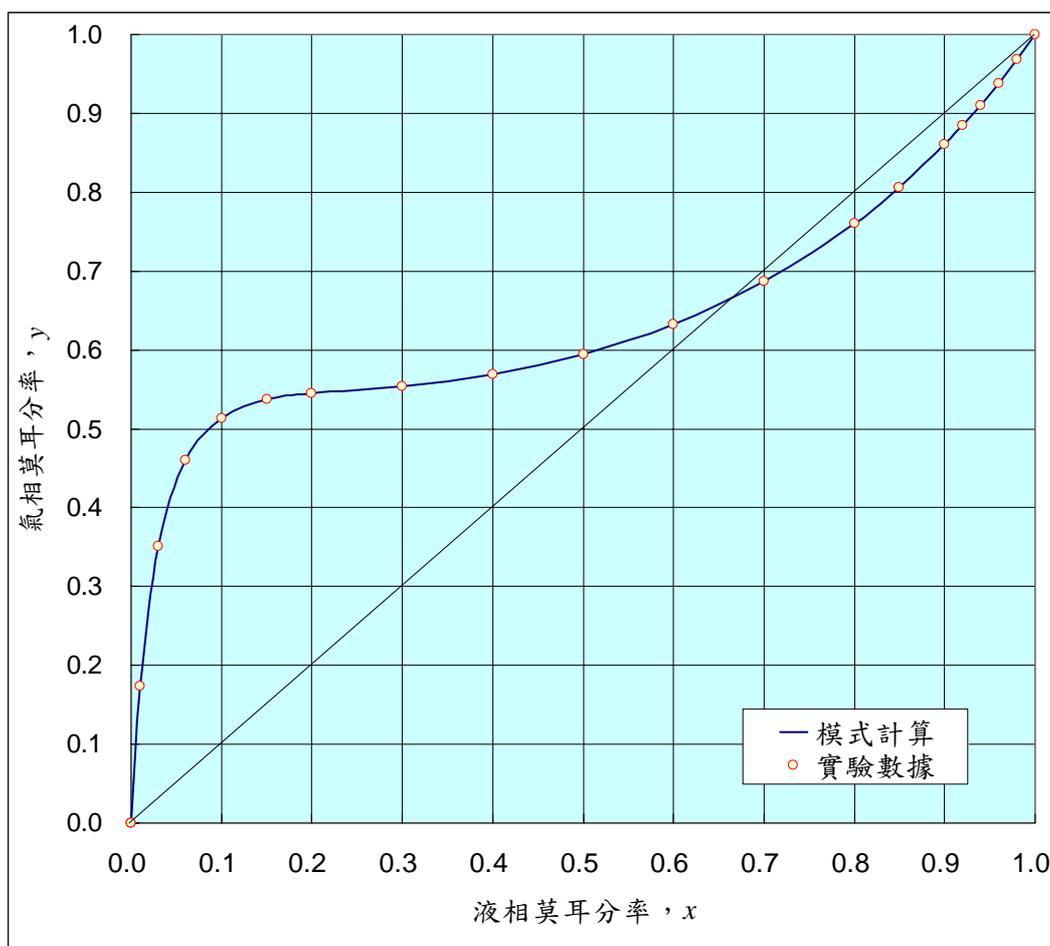


圖 10 異丙醇水溶液之氣液相平衡數據，操作壓力 760 mmHg。

曲線參數： $\Delta G_{12} = 142.8860$ 、 $\Delta G_{21} = 1678.1209$  及  $\alpha = 0.3733$ 。

配重參數： $a=0$ ， $b=0$ 。共沸點： $x=0.6675$ ， $T_{sat} = 79.97^{\circ}\text{C}$ 。

作者：張榮興

台灣大學化學工程學系學士、碩士、博士

現任：

采利環工股份有限公司董事長

豐映科技股份有限公司總經理

經歷：

台大化工系講師

中原大學化工系兼任副教授

元智大學化工所兼任副教授

華夏技術學院兼任教授

工業技術研究院能源與資源研究所主任、組長、正研究員

河南省質量工程學院客座教授

E-Mail: chang.ronhsin@msa.hinet.net