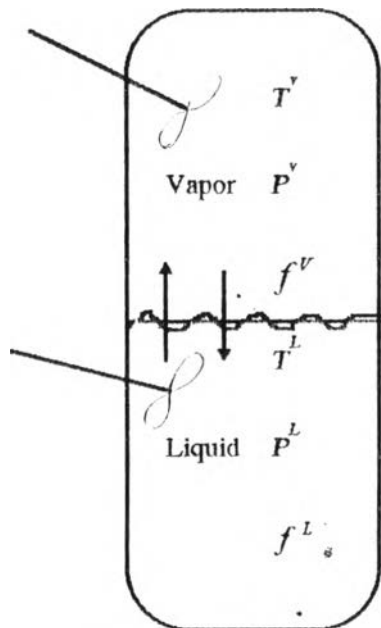


บทที่ 2

สมดุลไอ-ของเหลว และการคำนวณค่าคุณสมบัติทางด้านอุณหพลศาสตร์

2.1 สมดุลไอ-ของเหลว



รูปที่ 2.1 แสดงสมดุลไอ-ของเหลว และที่สภาวะสมดุล $T^V = T^L$ $P^V = P^L$

$$f^V = f^L \text{ และ } f_i^V = f_i^L$$

จากเงื่อนไขสมดุลไอ-ของเหลว

$$f_i^V = f_i^L \quad (1)$$

พีวากิตีขององค์ประกอบของของผสม (f_i) ในวัฏภาคไอหาคสมการ (2)

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

ในวัฏภาคของของเหลว f_i^L หาคสมการ (3)

$$f_i^L = x_i \gamma_i f_i^L \quad (3)$$

พีวากิตีของสารบริสุทธิ์ (f_i) หาคสมการ (4)

$$f_i^L = \phi_i^s P_i^{VP} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{VP})}{RT}\right) \quad (4)$$

แทนค่าสมการ (4) ลงในสมการ (3)

$$f_i^L = x_i \gamma_i \phi_i^s P_i^{VP} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{VP})}{RT}\right) \quad (5)$$

แทนค่าสมการ (4) และ สมการ (5) ลงในสมการ (1)

$$y_i P = x_i \gamma_i \frac{\phi_i^s}{\phi_i} P_i^{VP} \exp\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{VP})}{RT}\right) \quad (6)$$

จากสมการ (6) เทอม $\left(\frac{V_i^L(P - P_i^{VP})}{RT}\right)$ หรือแฟกเตอร์ Poynting จะมีค่าน้อยที่สภาวะความดันของ

ระบบมีค่าน้อยกว่า 20 บรรยากาศและอุณหภูมิมากกว่า 273 เคลวิน ดังนั้นสมการ (6) ลดรูปได้

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{VP} \frac{\phi_i^s}{\phi_i} \quad (7)$$

และที่สภาวะความดันของระบบน้อยกว่า 2 บรรยากาศ และอุณหภูมิของระบบมีค่ามากกว่า 273 เคลวิน วัฏภาคไอน้ำมีสภาวะคล้ายก๊าซอุดมคติ และที่สภาวะก๊าซอุดมคติสัมประสิทธิ์ที่วากาศิต์ขององค์ประกอบของของผสม ($\hat{\phi}_i$) และสัมประสิทธิ์ที่วากาศิต์ของสารบริสุทธิ์ ($\hat{\phi}_i^s$) มีค่าที่ขมเท่ากับ 1 ($\hat{\phi}_i = 1$ และ $\hat{\phi}_i^s = 1$) ดังนั้นสมการ (7) ลสรุปได้

$$y_i^P = x_i \gamma_i P_i^{VP} \quad (8)$$

สำหรับกระบวนการกลั่นที่ศึกษาความดันของระบบอยู่ในช่วง 0.2 - 0.3 บรรยากาศและอุณหภูมิอยู่ในช่วง 298 - 433 เคลวิน และในของผสมที่ประกอบด้วย เมทานอล น้ำ ไกลออกซอลเรซิน และฟอร์มัลดีไฮด์ ความเข้มข้นของฟอร์มัลดีไฮด์มีค่าน้อยมาก จากการวิเคราะห์ผลโดยแยกแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่ามีฟอร์มัลดีไฮด์อยู่ในวัฏภาคของเหลวประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและองค์ประกอบไกลออกซอลเรซินมีความเสถียรภาพ ดังนั้นในแบบจำลองจะไม่คิดถึงผลของการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสมการ (8) จะนำไปใช้จำลองสมดุลไอ-ของเหลวของกระบวนการกลั่นที่ศึกษา

2.2 การคำนวณคุณสมบัติทางด้านอุณหพลศาสตร์

2.2.1 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity Coefficient) และแบบจำลองของ

UNIFAC

เนื่องจากของผสมที่ศึกษามีส่วนประกอบของ น้ำ เมทานอล ไกลออกซอลเรซิน และฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งจัดเป็นของผสมประเภทมีขั้ว เนื่องจากองค์ประกอบไกลออกซอลเรซินทราาเพียงสูตรโครงสร้าง และยังขาดข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์ การคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่เหมาะสมและสามารถประยุกต์ได้ในระบบนี้ คือ แบบจำลองของ UNIFAC ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละองค์ประกอบในของผสมพิจารณาจากปัจจัยพื้นฐาน 2 ส่วน คือ

ส่วนที่เกิดจากความแตกต่างของรูปร่างและขนาดของโมเลกุล (Combinatorial Part) และส่วนที่เกิดจากแรงดึงดูดหรือผลักรันระหว่างโมเลกุล (Residual Part) ซึ่งแสดงดังสมการ

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (9)$$

Combinatorial

Residual

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (10)$$

จากสมการ (10) เทอม $\ln \frac{\Phi_i}{x_i}$ แสดงอิทธิพลของปริมาตรวัลเคอร์วาล์วต่อค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

และสำหรับเทอมที่เหลือคือ $5q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i$ และ $\frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$ เป็นผลเนื่องจากการกระทำ

ร่วมกันของปริมาตรวัลเคอร์วาล์วและพื้นที่ผิววัลเคอร์วาล์วต่อค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (11)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (12)$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (13)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (14)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (15)$$

$$\ln r_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (17)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (18)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (19)$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m^{(i)} \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m^{(i)} \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n^{(i)} \Psi_{nm}} \right] \quad (20)$$

$$\theta_m^{(i)} = \frac{Q_m X_n^{(i)}}{\sum_n Q_n^{(i)} X_n^{(i)}} \quad (21)$$

$$X_m^{(i)} = \frac{v_m^{(i)}}{\sum_n v_n^{(i)}} \quad (22)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left(\frac{-a_{mn}}{T} \right) \quad (23)$$

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละองค์ประกอบโดยใช้สมการ (9) ถึงสมการ (23) ค่าคงที่ที่ใช้ในการคำนวณคือ ค่าพารามิเตอร์ R_k ค่าพารามิเตอร์ Q_k และค่าพารามิเตอร์ a_{mn} และตัวแปรที่คงทราบคือ ค่าอุณหภูมิในหน่วยเคลวินและค่าเศษส่วนโมลของสาร ซึ่งโดยวิธีของ UNIFAC จะต้องจำแนกหมู่ฟังก์ชันนอลของแต่ละองค์ประกอบในระบบของผสม ซึ่งในของผสมของเมทานอล น้ำ ไกลคอลกอฮอล์เรซิน และฟอร์มัลดีไฮด์ สามารถจำแนกได้ดังนี้

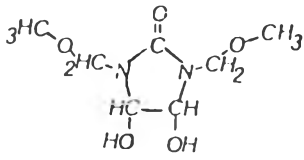
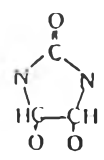
ก. การจำแนกหมู่ฟังก์ชันนอลในระบบของของผสมที่ประกอบด้วย เมทานอล น้ำ ไกลออกซอลเรซิน และฟอร์มัลดีไฮด์

เนื่องจากในระบบของของผสมที่ศึกษาสำหรับองค์ประกอบของ น้ำ เมทานอล และฟอร์มัลดีไฮด์ จากตารางของ UNIFAC สามารถหาชนิดหมู่ฟังก์ชันนอลขององค์ประกอบดังกล่าวได้ ส่วนองค์ประกอบของไกลออกซอลเรซินไม่สามารถหาชนิดหมู่ฟังก์ชันนอลจากตารางของ UNIFAC ได้โดยตรง เนื่องจากยังขาดข้อมูลในส่วนขององค์ประกอบไกลออกซอลเรซินดังกล่าว

จากการศึกษาทฤษฎี UNIFAC ซึ่งเสนอโดย Predenslund ในทฤษฎีของ UNIFAC ไม่กล่าวถึงการจำแนกชนิดของหมู่ฟังก์ชันนอลไว้อย่างชัดเจน ดังเช่น โมเลกุลของเอทานอล ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$) ซึ่งสามารถแยกออกเป็นหมู่ฟังก์ชันนอลได้ดังนี้ คือ เอทานอลประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันนอล CH_3 , CH_2 และ OH หรือ เอทานอลประกอบด้วย CH_3 และ CH_2OH หรือเอทานอลประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันนอลของ CH_3CH_2 และ OH และจากการศึกษางานวิจัยของ Wu และ Sandler ซึ่งได้ประยุกต์เทคนิคของ *ab Initio Quantum Mechanics* มาใช้ในการจำแนกชนิดของหมู่ฟังก์ชันนอลของโมเลกุลต่าง ๆ จากงานวิจัยนี้พบว่า การแยกหมู่ฟังก์ชันนอลโดยเทคนิคดังกล่าวจะให้การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอสติวิตี เมื่อเปรียบเทียบกับ การทดลอง ได้ถูกต้องกว่า

ในงานวิจัยนี้จะแยกโมเลกุลของไกลออกซอลเรซิน เป็นหมู่ฟังก์ชันนอลดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งเหตุผลในการจำแนกเป็นชนิดหมู่ฟังก์ชันนอลดังกล่าว เนื่องจากยังขาดการศึกษาและเครื่องมือในการวิเคราะห์ทาง Quantum Mechanics ประกอบกับยังขาดข้อมูลของค่าพารามิเตอร์ R_k , Q_k และ a_{mm} ซึ่งจะใช้ทฤษฎีในการประมาณค่าพารามิเตอร์ดังกล่าว เพื่อการลดความผิดพลาดในการประมาณค่าพารามิเตอร์ดังกล่าว จึงแยกโมเลกุลของไกลออกซอลเรซินเป็นหมู่ฟังก์ชันนอลดังแสดงในตารางที่ 2.1 ซึ่งจากตารางที่ 2.1 ค่าพารามิเตอร์ R_k และ Q_k ที่ไม่ทราบค่าอยู่

ตารางที่ 2.1 แสดงการจำแนกหมู่ฟังก์ชันแอล และแสดงค่าพารามิเตอร์ R_K และ Q_K

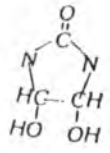
สาร			หมู่ฟังก์ชันแอล		พารามิเตอร์'	พารามิเตอร์
ลำดับที่	ชื่อสาร	สูตรโครงสร้าง *	สูตรโครงสร้าง	ลำดับที่	R_K	Q_K
1	น้ำ	H_2O	H_2O	1	0.9200	1.400
2	เมทานอล	CH_3-OH	CH_3-OH	2	1.4311	1.432
3	ฟอร์มัลดีไฮด์	CH_2O	CH_2O	3	0.9183	0.780
4	ไกลออกซอล		CH_2	4	0.6744	0.540
	เรซิน		CH_3O	5	1.1450	1.088
				6	*	*

หมายเหตุ เครื่องหมาย "*" ขาดข้อมูล

ข. การคำนวณค่าพารามิเตอร์ปริมาตรวัลเดอร์วาล์วเปรียบเทียบ (Relative Vander Waals Volume, R_K) และพื้นที่ผิววัลเดอร์วาล์วเปรียบเทียบ (Relative Vander Waals Surface Area, Q_K)

ค่าพารามิเตอร์ R_K และ Q_K ในตารางที่ 2.1 มาจากตาราง UNIFAC ในภาคผนวกตารางที่ ก.4 จากตารางที่ 2.1 ยังขาดข้อมูลค่าพารามิเตอร์ R_K และ Q_K ของหมู่ฟังก์ชันแอลลำดับที่ 6 ในงานวิจัยนี้จะประมาณค่าพารามิเตอร์ R_K และ Q_K ที่ยังขาดข้อมูล โดยจะประยุกต์ใช้สมการที่ (14) และ (15) ตามลำดับภายใต้สมมติฐานรูปร่างระยะห่างระหว่างอะตอม มุมในการจับตัวของอะตอม

ในแต่ละหมู่ฟังก์ชันนอลจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อรวมตัวกันเป็น โมเลกุล ภายใต้สมมุติฐานดังกล่าว การคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ R_k และ Q_k ของหมู่ฟังก์ชันนอลลำดับที่ 6 จะหาจากหมู่ฟังก์ชันนอลซึ่งทราบค่าพารามิเตอร์ R_k และ Q_k การคำนวณแสดงในภาคผนวก ก. ตารางที่ 2.2 แสดงค่าพารามิเตอร์ R_k และ Q_k

สาร		หมู่ฟังก์ชันนอล		พารามิเตอร์	พารามิเตอร์
ลำดับที่	ชื่อสาร	ลำดับที่	สูตรโครงสร้าง	R_k	Q_k
1	น้ำ	1	H ₂ O	0.9200	1.400
2	เมทานอล	2	CH ₃ -OH	1.4311	1.432
3	ฟอร์มัลดีไฮด์	3	CH ₂ O	0.9183	0.780
4	ไกลออกซอล เรซิน	4	CH ₂	0.6744	0.540
		5	CH ₃ O	1.1450	1.088
		6		4.2359	3.680

ก. การคำนวณค่าอินเตอร์แอคชันพารามิเตอร์ (Interaction Parameter, a_{mn})

ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอคทีวิตี โดยแบบจำลองของ UNIFAC เพื่อจำแนกหมู่ฟังก์ชันนอลได้ตามตารางที่ 2.2 ข้อมูลแสดงค่าอินเตอร์แอคชันพารามิเตอร์เพื่อประกอบในการคำนวณแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 แสดงค่าอินเตอร์แอกซ์พารามิเตอร์ a_{mn} (เคลวิน)

หมู่ฟังก์ชันนอล		n					
		1	2	3	4	5	6
m	1	0.000	289.600	540.500	300.000	540.500	*
	2	-181.000	0.000	-128.600	16.510	-128.600	*
	3	-314.700	238.400	0.000	83.360	0.000	*
	4	1,318.000	679.200	251.500	0.000	251.500	*
	5	-314.700	238.400	0.000	83.360	0.000	*
	6	*	*	*	*	*	*

หมายเหตุ สัญลักษณ์ “*” ขาดข้อมูล

ค่าพารามิเตอร์ a_{mn} ในตารางที่ 2.3 เป็นค่าที่ได้จากตารางของ UNIFAC และจากตารางที่ 2.3 ยังขาดข้อมูล ค่าพารามิเตอร์ a_{61} , a_{62} , a_{63} , a_{64} , a_{65} , a_{16} , a_{26} , a_{36} , a_{46} และ a_{56} ในงานวิจัยนี้จะทำการประมาณค่าพารามิเตอร์ดังกล่าว เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณหาความสัมพันธ์แอกซ์คิวิตีต่อไป

ค่าพารามิเตอร์ a_{mn} เป็นค่าแสดงถึงการดึงดูดหรือผลักกันระหว่างโมเลกุล 2 โมเลกุลต่างชนิดกันโดยปกติค่าพารามิเตอร์ a_{mn} จะหาได้จากการประเมินค่าจากผลการทดลองของสมกุล

ระหว่างภูมิภาคไอกับของเหลว ในระบบ 2 องค์ประกอบ แต่เนื่องจากยังขาดข้อมูลของสมมูลไอกับของเหลวของไกลออกซอลเรซินกับน้ำ ไกลออกซอลเรซินกับเมทานอล ไกลออกซอลเรซินกับฟอร์มัลดีไฮด์ ในงานวิจัยนี้จะทำการประมาณค่าพารามิเตอร์ a_{mn} ตามวิธีการของ Abrams และ Prausnitz แสดงได้ดังนี้

$$a_{mn} = \frac{u_{mn} - u_{nn}}{R} \quad (24)$$

$$u_{mn} = u_{nn} = -(u_{nn}u_{nn})^{0.5} (1 - C_{mn}) \quad (25)$$

$$u_{nn} = (\Delta H_{v,M}^S - RT) \quad (26)$$

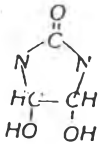
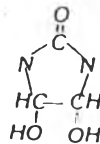
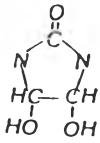
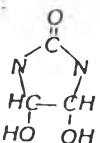
ค่า u_{mn} แสดงถึงพลังงานที่เกิดจากการกระทำต่อกันขององค์ประกอบ m กับองค์ประกอบ n เมื่อให้องค์ประกอบ m เป็นองค์ประกอบอ้างอิงและค่า u_{nn} เป็นค่าพลังงานภายในขององค์ประกอบ n สำหรับค่าพารามิเตอร์ C_{mn} เป็นค่าที่ประเมินจากข้อมูลของการทดลองของสมมูลในระบบ 2 องค์ประกอบคือ องค์ประกอบ m และ n ซึ่ง Abrams และ Prausnitz ได้รวบรวมข้อมูลแสดงค่าพารามิเตอร์ C_{mn} ในระบบ 2 องค์ประกอบ ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งค่าพารามิเตอร์ C_{mn} จะขึ้นกับชนิดขององค์ประกอบ m, n ซึ่งจำแนกได้ 3 ประเภทคือ

1. องค์ประกอบ m, n ใด ๆ เป็นโมเลกุลประเภทไม่มีขั้ว ค่าพารามิเตอร์ C_{mn} จะมีค่าเป็นบวก และมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับหนึ่ง
2. องค์ประกอบ m, n ใด ๆ มีองค์ประกอบหนึ่งเป็นโมเลกุลประเภทมีขั้ว และอีกองค์ประกอบเป็นโมเลกุลประเภทไม่มีขั้ว ค่าพารามิเตอร์ C_{mn} มีค่าเป็นบวก แต่มีค่ามากกว่าประเภทที่ 1
3. สำหรับในกรณีที่องค์ประกอบ m, n ใด ๆ เป็นโมเลกุลประเภทมีขั้วทั้ง 2 ประเภท โดยทั่วไปค่าพารามิเตอร์ C_{mn} จะมีค่าประมาณเป็นบวก ยกเว้นในระบบของอะซีโตน-คลอโรฟอร์ม ซึ่งค่าพารามิเตอร์ C_{mn} มีค่าเป็นลบ ซึ่งเป็นอิทธิพลเนื่องจากการเกิดพันธะไฮโดรเจน

ตารางที่ 2.4 แสดงค่าพารามิเตอร์ ($u_{1111} - u_{111}$) และค่าพารามิเตอร์ C_{1111}

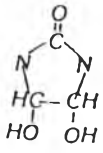
ระบบ (1) -(2)	ค่าพารามิเตอร์			จากผลงาน
	($u_{21} - u_{11}$) (แคลอรี/โมล)	($u_{12} - u_{22}$) (แคลอรี/โมล)	C_{12}	วิจัยของ
เมทิลไซโคลเพนเทน-เบนซีน	-36.9	138.1	0.092	Myers(1956)
เบนซีน-ไอโซออกเทน	182.1	76.5	0.078	Chu(1956)
ไอโซออกเทน-ไนโตรอีเทน	5.3	492.3	0.412	Edwards(1962)
ไนโตรอีเทน-เบนซีน	309.1	35.45	0.218	Brown(1957)
เฮกเซน-ไนโตรอีเทน	-36.3	471.6	0.351	Edwards(1962)
เมทานอล-เบนซีน	1355.8	-417.4	0.182	Scatchard(1946)
เอทานอล-ไอโซออกเทน	968.2	-357.6	0.229	Kretschner(1948)
เอทานอล-เฮกเซน	940.9	-335.0	0.308	Sinor(1960)
เอทานอล-น้ำ	258.4	378.1	0.272	Mertl(1972)
เอทิลอะซีเตรต-เอทานอล	-292.3	446.5	0.034	Mertl(1972)
น้ำ-เมทิลคีโตน	622.3	222.2	0.419	Othmer(1972)
อะซีโตน-เบนซีน	331.0	-208.9	0.059	Brown(1957)
คาร์บอนเตตระคลอไรด์-อะซีโตนไนโตร	-100.1	953.4	0.494	Brown(1957)
เมทิลอะซีเตรต-เอทานอล	-40.5	426.5	0.229	Nagata(1962)
อะซีโตน-กลูโคโรฟอร์ม	149.8	-315.5	-0.183	Severns(1953)

ดังนั้นในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ a_{mn} จะตั้งประมาณค่าพารามิเตอร์ a_{61} , a_{62} , a_{63} , a_{64} , a_{65} , a_{16} , a_{26} , a_{36} , a_{46} , a_{56} และเนื่องจาก $C_{nn} = C_{nm}$ ค่าพารามิเตอร์ที่ต้องประมาณคือ C_{61} , C_{62} , C_{63} , C_{64} , C_{65} และจากตารางที่ ก.5 หมู่ฟังก์ชันนอล ลำดับที่ 3 (CH_2O) ลำดับที่ 5 (CH_3O) จะให้ค่าพารามิเตอร์ a_{mn} เท่ากัน ($a_{3n} = a_{5n}$ หรือ $a_{n3} = a_{n5}$) ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ C_{mn} ที่ต้องประมาณ คือ C_{61} , C_{62} , C_{63} และ C_{56} ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.5 ตารางที่ 2.5 แสดงการประมาณค่าพารามิเตอร์ C_{mn}

หมู่ฟังก์ชันนอล m-n		พารามิเตอร์ C	
ลำดับที่	ชนิด		
6-1		H_2O	0.200
6-2		CH_3OH	0.200
6-3 หรือ 6-4		CH_2O CH_3O	0.200
6-5		CH_2	0.100

ค่าพารามิเตอร์ $C_{m,n}$ จากตารางที่ 2.5 เป็นค่าที่ได้จากการประมาณค่าขึ้น โดยดูความเป็นขั้วของหมู่ฟังก์ชันนอล m และ n พิจารณาหมู่ฟังก์ชันนอลที่ 1 2 3 5 และ 6 เป็นหมู่ฟังก์ชันนอลประเภทมีขั้ว และประมาณให้ความเป็นขั้วมีค่าใกล้เคียงกัน ส่วนหมู่ฟังก์ชันนอลที่ 4 เป็นหมู่ฟังก์ชันนอลประเภทไม่มีขั้ว สำหรับข้อมูลค่า ΔH_v^s เพื่อนำมาใช้ในการคำนวณตามสมการ (25) ของหมู่ฟังก์ชันนอลลำดับที่ 1 2 3 หรือ 5 จะใช้ข้อมูลจากงานวิจัยของ Stefano B. และ Vincenzo B. และสำหรับหมู่ฟังก์ชันนอลที่ 4 และ 6 การประมาณค่า ΔH_v^s จะใช้วิธีการตามหัวข้อที่ 2.2.3 และค่าพารามิเตอร์ Q_m ของหมู่ฟังก์ชันนอลที่ 6 ได้จากตารางที่ 2.2 ค่าอุณหภูมิที่ใช้แทนค่าในสมการ (25) จะใช้ค่าอุณหภูมิที่ 298.15 เคลวิน ภายใต้สมมุติฐานค่าพารามิเตอร์ $a_{m,n}$ ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่ออุณหภูมิของระบบเปลี่ยนแปลง ซึ่งสรุปได้ตามตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 แสดงข้อมูลค่า ΔH_v^s และ Q_m และผลการคำนวณค่า u_{mm}

หมู่ฟังก์ชันนอล		ΔH_v^s (แคลอรี/โมล)	พารามิเตอร์ Q_m	u_{mm} (แคลอรี/โมล)
ลำดับที่	ชนิด			
1	H ₂ O	10,520.00	1.400	-5,091
2	CH ₃ OH	8,410.00	1.432	-5,459
3	CH ₂ O	5,020.00	0.780	-5,676
4	CH ₂	-2,163.00	0.540	4,006
5	CH ₃ O	-	-	-5,676
6		39,334.00	3.680	-10,530

จากข้อมูลที่ได้จากตารางที่ 2.5 และตารางที่ 2.6 นำไปหาค่าพารามิเตอร์ a_{mn} ได้ดังนี้

$$a_{16} = 1,820.332 \text{ เคลวิน} \quad a_{26} = 2,246.986 \text{ เคลวิน} \quad a_{36} = 2,186.714 \text{ เคลวิน}$$

$$a_{46} = 8,241.070 \text{ เคลวิน} \quad a_{56} = 2,186.741 \text{ เคลวิน} \quad a_{61} = 89.528 \text{ เคลวิน}$$

$$a_{62} = -304.982 \text{ เคลวิน} \quad a_{63} = -256.165 \text{ เคลวิน} \quad a_{64} = 4,957.725 \text{ เคลวิน}$$

$a_{56} = -256.165$ เคลวิน เมื่อนำไปแทนค่าลงในตารางที่ 2.3 จะได้ตารางแสดงค่าพารามิเตอร์ที่

นำไปใช้ในการคำนวณดังนี้

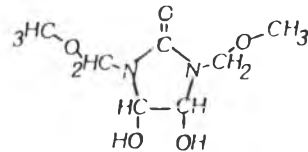
ตารางที่ 2.7 แสดงค่าพารามิเตอร์ s_{nm} (เคลวิน) ที่ใช้ในการคำนวณ

หมู่ฟังก์ชันนอล		n					
		1	2	3	4	5	6
m	1	0.000	289.600	540.500	300.000	540.500	1,820.332
	2	-181.000	0.000	-128.600	16.510	-128.600	2,246.986
	3	-314.700	238.400	0.000	83.360	0.000	2,186.714
	4	1,318.000	679.200	251.500	0.000	251.500	8,241.070
	5	-314.700	238.400	0.000	83.360	0.000	2,186.741
	6	89.582	-304.982	-256.165	4957.725	-256.165	0.000

2.2.2 การคำนวณค่าคุณสมบัติวิกฤตและอุณหภูมิจุดเดือดของสารบริสุทธิ์

เนื่องจากองค์ประกอบไกลออกซอลเรซินซึ่งมีที่ตทางวิทยาศาสตร์คือ N,N-Dimethoxy

Methyl 4,5 Dihydroxy Ethylene Urea และมีสูตร โครงสร้าง ดังนี้



องค์ประกอบไกลออกซอลเรซินซึ่งทราบเพียงสูตร โครงสร้าง และยังสามารถหา

อุณหภูมิศาสตร์ซึ่งจำเป็นต้องใช้ในการคำนวณ ในงานวิจัยนี้จะใช้ทฤษฎีในการคำนวณค่าคุณสมบัติ

บัติทางอุณหภูมิศาสตร์ ค่าอุณหภูมิวิกฤต (T_c) ความดันวิกฤต (P_c) และค่าปริมาตรวิกฤต (V_c)

ขององค์ประกอบไกลออกซอลเรซินจะใช้วิธีการของ Miller ดังสมการ

$$T_c = \frac{e^\beta}{R} \quad (27)$$

ค่า R เป็นค่าคงที่ของแก๊สมีค่าเท่ากับ 82.054 จม³.ความดันบรรยากาศ/ (โมล.เคลวิน)

และอุณหภูมิ T_c มีหน่วยเป็นเคลวิน เมื่อใช้แทนในสมการ (27) และค่า β หาได้จากสมการ (28)

$$\beta = \frac{\left[(1-\theta)^{2/7} - 0.048 \right] \ln V_c + (1-\theta)^{2/7} \ln(P_c) + 1.255}{(1-\theta)^{2/7}} \quad (28)$$

ค่า P_c และ V_c หาได้จาก สมการ (29) และสมการ (30) ตามลำดับ

$$P_c = \frac{M.W.}{(0.34 + \Sigma \Delta P)^2} \quad (29)$$

$$V_c = 40 + \Sigma \Delta V \quad (30)$$

หาค่า θ ในสมการ (28) หาได้จากวิธีการของ Lydersen ดังสมการ (31)

$$\theta = 0.567 + \Sigma\Delta T - (\Sigma\Delta T)^2 \quad (31)$$

ค่า ΔT , ΔP และ ΔV มาจากตารางของ Lydersen's Increments ซึ่งแสดงในภาคผนวก ก.6

ค่าอุณหภูมิจุดเดือดของสารบริสุทธิ์ที่สภาวะความดัน 1 บรรยากาศหรือจุดเดือดปกติ (T_b) หาได้จากวิธีการของ Lydersen ซึ่งแสดงดังสมการ (32)

$$T_b = T_c (\theta) \quad (32)$$

ค่า θ ที่ใช้แทนในสมการ (32) มาจากสมการ (31) และจากการคำนวณด้วยวิธีดังกล่าว สำหรับ

ประกอบไกลออกซอลเรซิน หาค่า $T_b = 699.4$ เคลวิน $T_c = 878.0$ เคลวิน $P_c = 32.1$ เคลวิน

$V_c = 496.0$ ซม.³/โมล

2.2.3 การคำนวณค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สภาวะจุดเดือดปกติ

ในการคำนวณค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (ΔH_{vb}) ที่สภาวะจุดเดือดปกติขององค์ประกอบไกลออกซอลเรซินหาได้จากวิธีการของ Chen แสดงดังสมการ (33)

$$\Delta H_{vb} = \frac{T_b \left[7.11 \log P_c - 7.82 + 7.9 \left(\frac{T_b}{T_c} \right) \right]}{1.07 - \left(\frac{T_b}{T_c} \right)} \quad (33)$$

ค่า T_c , T_b และ P_c มาจากตารางที่ 2.8

สำหรับค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สภาวะอุณหภูมิไม่ใช่จุดเดือดปกติ (ΔH_v) หาได้จากความสัมพันธ์ ดังสมการ (34)

$$\Delta H_v = \Delta H_{vb} \left[\frac{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)}{1 - \left(\frac{T_b}{T_c} \right)} \right]^n \quad (34)$$

ค่า n ในสมการ (34) จะเป็นฟังก์ชันของ $\left(\frac{T_b}{T_c} \right)$ สรุปได้ดังตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\left(\frac{T_b}{T_c}\right)$ กับค่าแอมไพริคอล n

$\left(\frac{T_b}{T_c}\right)$	n
<0.57	0.30
0.57 - 0.71	$0.74 \left(\frac{T_b}{T_c}\right) - 0.116$
>0.71	0.41

2.2.4 การคำนวณค่าความดันไอของสารบริสุทธิ์

เนื่องจากกระบวนการกลั่นที่ศึกษาความดันปฏิบัติงานอยู่ในช่วง 0.2 - 0.3 บรรยากาศ สมการที่ใช้ในการประมาณค่าความดันไอของสารบริสุทธิ์จะใช้สมการที่พัฒนาจากสมการของแอนโทอิน (Antoin's Equation) สมการ (35)

$$\ln P^{VP} = A - \frac{B}{T+C} \quad (35)$$

เนื่องจากองค์ประกอบไกลออกซอลเรซิน ไม่มีข้อมูลของค่าคงที่ A, B และ C ดังนั้นจึงใช้สมการที่พัฒนาโดย Grain ซึ่งพัฒนาสมการคำนวณค่าความดันไอของสารจากสมการแอนโทอิน ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ดังสมการ (36)

$$\ln P^{VP} = \frac{\Delta H_{Vb}(T_b - C_2)^2}{1.91866T_b^2} \left[\frac{1}{(T_b - C_2)} - \frac{1}{(T - C_2)} \right] \quad (36)$$

ค่า C_2 หาได้จากกฎของ Thomson ดังสมการ (37)

$$C_2 = -18 + 0.19 T_b \quad (37)$$

สมการ (36) เป็นสมการที่ใช้ได้กับค่าอุณหภูมิมิหน่วยเป็นเคลวินค่า ΔH_{vb} หน่วยเป็น แคลอรี/โมลและค่าความดันไอมีหน่วยเป็นบรรยากาศ

ตารางที่ 2.9 แสดงค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอ (ΔH_{vb}) และค่าคงที่แลนโทกิน (C_2) ของเมทานอล น้ำ ฟอรัมาลดีไฮด์ และไกลออกซอลเรซิน

ชื่อสาร	ΔH_{vb} แคลอรี / โมล	C_2
เมทานอล	8,592	46.16
น้ำ	9,720	52.91
ฟอรัมาลดีไฮด์	5,535	30.3
ไกลออกซอลเรซิน	200,753	114.9

2.2.5 การคำนวณค่าเอนทัลปีของสารบริสุทธิ์

เนื่องจากในกระบวนการกลั่นที่ศึกษาเป็นระบบที่สภาวะความดันต่ำ และพิจารณาให้ วัฏภาคไอมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ การคำนวณค่าเอนทัลปีของแต่ละองค์ประกอบจะไม่ พิจารณาถึงฟังก์ชันบายเบน(Departure Function) ซึ่งเป็นค่าบายเบนของฟังก์ชันอุณหพลศาสตร์ ภายใต้สภาวะดังกล่าว พิจารณาให้ P' , T' เป็นสภาวะอ้างอิงเริ่มต้นและ P, T เป็นสภาวะสุดท้าย ถ้าเลือก P' และ T' ให้อยู่ที่ความดันต่ำมาก การเปลี่ยนแปลงค่าเอนทัลปีจะแสดงได้ดังสมการ (38)

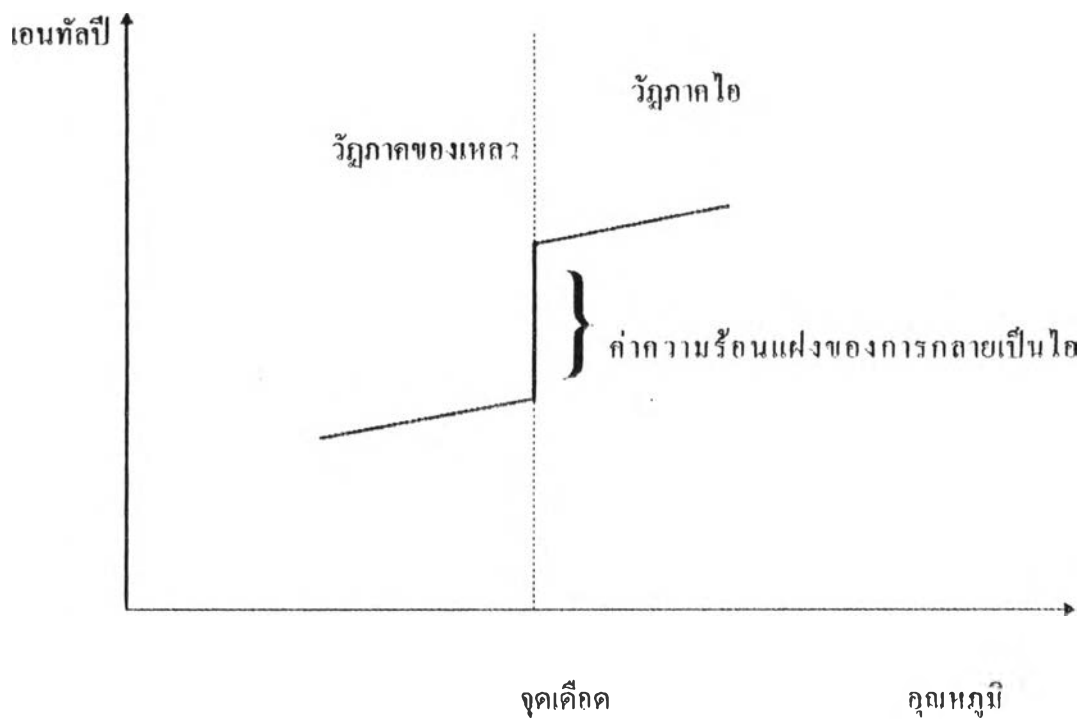
$$\Delta H = \int_{P'}^P \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_{T'}^T C_p dT \quad (38)$$

เมื่อไม่พิจารณาถึงผลของฟังก์ชันบ๋ายเบนสมการ (38) จะลดรูปได้

$$\Delta H = \int_T^T C_p dT \quad (39)$$

และเมื่อพิจารณาการเปลี่ยนค่าเอนทัลปีของสารบริสุทธิ์จากสถานะของเหลวไปเป็นก๊าซจะแสดงได้

ดังกราฟรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าเอนทัลปีต่ออุณหภูมิของสารบริสุทธิ์

ก. การคำนวณค่าเอนทัลปีของวัฏภาคไอ

ในการคำนวณค่าเอนทัลปีของวัฏภาคไอของแต่ละองค์ประกอบจะแสดงได้ดัง

สมการ (40)

$$\Delta H = \Delta H_v^s + \int_T^T C_p^v dT \quad (40)$$

จากสมการที่ (40) เลือก T' เป็นอุณหภูมิอ้างอิงที่ 298.15 เคลวินและค่า ΔH_V^S เป็นค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอที่สภาวะมาตรฐานหรือที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน ค่า C_p^V เป็นค่าความจุความร้อนของวัฏภาคไอที่สภาวะความดันคงที่ และเนื่องจากวัฏภาคไอมีพฤติกรรมเป็นก๊าซอุดมคติ ค่า C_p^V จะหาได้จากตารางในภาคผนวก ก.2 และเพื่อความสะดวกในการคำนวณ สมการที่ (40) จะเขียนให้อยู่ในรูปดังนี้

$$\Delta H = h^V = \Delta H_V^S + C_{pmh}^V (T - T') \quad (41)$$

ซึ่งค่า h^V เป็นค่าเอนทัลปีของวัฏภาคไอเมื่อเทียบกับค่าเอนทัลปีของวัฏภาคไอที่อุณหภูมิอ้างอิง และค่า C_{pmh}^V หรือค่าความจุความร้อนเฉลี่ยหาจากสมการ (42)

$$C_{pmh}^V = \frac{\int_{T_1}^{T_2} C_p^V dT}{T_2 - T_1} \quad (42)$$

เนื่องจากในกระบวนการกลั่นอุณหภูมิของระบบอยู่ในช่วงอุณหภูมิบรรยากาศถึงอุณหภูมิประมาณ 333.15 เคลวิน ดังนั้นกำหนดให้ $T_1 = 298.15$ และ $T_2 = 333.15$ เคลวิน

สำหรับองค์ประกอบไคลออกซอลเรซินค่า C_p^V หาได้จากวิธีการของ Rihani และ Doraiswamy ซึ่งมีพื้นฐานจากทฤษฎีของ Group Contribution ซึ่งการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก. 6.1 และในการคำนวณหาค่าเอนทัลปีรวมของวัฏภาคไอจะใช้กฎการผสมเฉลี่ยเชิงโมล ซึ่งแสดงดังสมการ (43)

$$H^V = \sum_i y_i h_i^V \quad (43)$$

ซึ่งค่า H^V เป็นค่าเอนทัลปีรวมของวัฏภาคไอ และค่า y_i เป็นค่าสัดส่วนโมลขององค์ประกอบ i ในวัฏภาคไอ

ข. การคำนวณค่าเอนทัลปีของวิภาคของเหลว

ในการคำนวณค่าเอนทัลปีของวิภาคของเหลวของแต่ละองค์ประกอบหาได้จาก

สมการ (44)

$$\Delta H = h^L = C_{pmh}^L (T - T^*) \quad (44)$$

ค่า h^L เป็นค่าเอนทัลปีของวิภาคของเหลวเมื่อเทียบกับค่าเอนทัลปีของวิภาคของเหลวที่อุณหภูมิอ้างอิง และค่าหาได้จากวิธีการเดียวกับการหาค่า C_{pmh}^V โดยค่า C_p^L ของเมธานอล และน้ำ หาได้จากตารางในภาคผนวก ก.3

สำหรับองค์ประกอบไกลออกซอลเรซินและฟอร์มัลดีไฮด์ การประมาณค่า C_p^L หาจากวิธีการของ Missenard ซึ่งแสดงการคำนวณในภาคผนวก ก.6.2 และในการคำนวณค่าเอนทัลปีรวมของวิภาคของเหลวจะใช้กฎการผสมแก๊สเชิงโมล ซึ่งแสดงคัมพการ (45)

$$H^L = \sum_i x_i h_i^L \quad (45)$$

ค่า H^L เป็นค่าเอนทัลปีรวมของวิภาคของเหลวและค่า x_i เป็นค่าสัดส่วนโมลขององค์ประกอบ i ในวิภาคของเหลว

ตารางที่ 2.10 แสดงค่าความจุความร้อนเฉลี่ยของวัฏภาคไอ และวัฏภาคของเหลวของ เมทานอล

น้ำ ฟอรัมาลดีไฮด์ และไกลอออกซอลเรซิน

ชื่อสาร	$C_{p,th}^V$ แคลลอรี่ / (โมล.เคลวิน)	$C_{p,th}^L$ แคลลอรี่ / (โมล.เคลวิน)
เมทานอล	11.35	20.51
น้ำ	8.05	18.06
ฟอรัมาลดีไฮด์	8.05	14.32
ไกลอออกซอลเรซิน	57.90	108.41