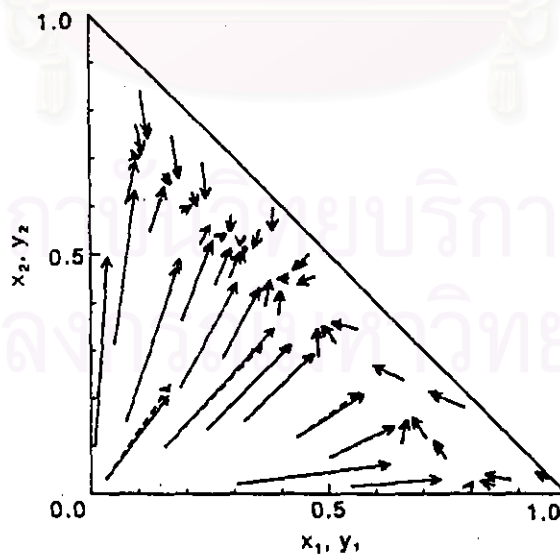


บทที่ 2

ตรวจเอกสาร

ผลงานวิจัยที่ผ่านมา มีผู้วิจัยทดลองเกี่ยวกับสมดุลไอ-ของเหลวมากมาย ซึ่งจะขึ้นอยู่กับระบบที่ศึกษาตัวอย่างเช่น Kurihara และคณะ (1997) ศึกษาคุณสมบัติที่จุดสมดุลไอ-ของเหลวของเบนซีน, ไซโคลเฮกเซนและ 1-โพรพานอล ที่อุณหภูมิคงที่ที่ 323.15 และ 333.15 องศาเซลเซียส และได้ทดลองคู่สารแต่ละคู่ด้วย เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ในสมการ NRTL ซึ่งใช้ทำนายในระบบสามองค์ประกอบ ในการทดลองระบบสององค์ประกอบนั้นปรากฏว่าเกิดจุดอะซีโอโทรป (azeotrope) ขึ้น ทั้งสามคู่สารโดยสังเกตเห็นได้จากการวาดกราฟ $x-y$ ซึ่งกราฟจะตัดกับกราฟ $x=y$ และส่วนในระบบสามองค์ประกอบเมื่อวาดเส้นจากจุดองค์ประกอบของเหลวไปยังจุดองค์ประกอบไอในกราฟตามเหลี่ยมจะได้อเส้นกราฟที่เรียกว่า ไทไลน์ (Tie line) ดังแสดงในกราฟรูปที่ 2.1 โดยองค์ประกอบของไอจะเป็นหัวลูกศร เส้นประจะแสดงผลการคำนวณโดยในสมการ NRTL และจุด \bullet จะเป็นจุดอะซีโอโทรป ซึ่งจุดอะซีโอโทรปนี้จะหาได้จากการลากเส้นความดันคงที่ผ่านจุดองค์ประกอบของเหลวตัดกับเส้นความดันคงที่ที่ผ่านจุดองค์ประกอบของไอ (องค์ประกอบของเฟสไอจะเท่ากับองค์ประกอบของเฟสของเหลวที่ความดันและอุณหภูมิเดียวกันจะเป็นจุดอะซีโอโทรป) และกราฟที่ได้จะมีลักษณะเป็นวงกลมล้อมรอบจุดอะซีโอโทรป



รูปที่ 2.1 แสดงเส้นไทไลน์ ที่เกิดจุดอะซีโอโทรปของระบบ เบนซีน(1)+ไซโคลเฮกเซน(2)+ 1-โพรพานอล(3)ที่ 333.15 องศาเซลเซียส

2.1 ผลการทดลองเกี่ยวกับสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ เบนซีน,โทลูอินและเมตาไซลีนที่ผ่านมา

มีผู้ทำการทดลองเกี่ยวกับสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ เบนซีน,โทลูอิน และเมตาไซลีน ดังนี้ Willman และ Teja(1985) ได้ศึกษาสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ โทลูอินกับเมตาไซลีน, โทลูอินกับนอร์มอลเดคเคน(n-Decane) และนอร์มอลเดคเคนกับเมตาไซลีน ที่อุณหภูมิ 373.6 , 383.6 และ 393.7 องศาเซลเซียส ตัวอย่างผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.1 Willman และ Teja วิเคราะห์ผลการทดลองโดยคำนวณค่า activity coefficient เพื่อนำไปหาค่าพารามิเตอร์ในสมการ Van Laar , UNIQUAC, Margules และ Wilson

ตารางที่ 2.1 ผลการทดลองที่จุดสมดุลของระบบโทลูอิน(1)กับเมตาไซลีน(2)ของ Willman และ Teja(1985)

T = 373.6 องศาเซลเซียส			T = 383.6 องศาเซลเซียส			T = 393.7 องศาเซลเซียส		
P	x_1	y_1	P	x_1	y_1	P	x_1	y_1
31.60	0.0000	0.0000	43.86	0.0000	0.0000	59.75	0.0000	0.0000
35.28	0.0756	0.1664	47.70	0.0712	0.1150	64.92	0.0602	0.1106
37.61	0.1300	0.2674	52.84	0.1385	0.2781	75.22	0.1780	0.3427
40.55	0.1947	0.3884	56.00	0.2061	0.3764	84.56	0.2960	0.4981
45.39	0.3026	0.5123	62.16	0.3157	0.5121	93.75	0.4306	0.6320
46.93	0.3279	0.5503	68.80	0.4383	0.6385	99.89	0.5051	0.7009
48.27	0.3707	0.5959	76.22	0.5558	0.7524	106.14	0.5953	0.7589
50.12	0.4148	0.6379	83.57	0.6988	0.8393	114.37	0.6952	0.8422
51.82	0.4569	0.6720	90.89	0.8073	0.9087	122.32	0.7982	0.9087
53.63	0.4975	0.7069	98.54	0.9289	0.9690	128.25	0.8945	0.9467
55.95	0.5404	0.7449	101.07	1.0000	1.0000	133.15	1.0000	1.0000
57.27	0.5936	0.7841						
61.34	0.6672	0.8333						
66.11	0.7859	0.9004						
68.73	0.8457	0.9278						
71.20	0.8945	0.9545						
75.56	1.0000	1.0000						

หมายเหตุ หน่วยของความดันเป็นกิโลปาสกาล(kPa)

Klara และคณะ (1987) ได้ศึกษาสมมูลไอ-ของเหลวของระบบ เบนซีนกับโทลูอิน, ไดฟีนีลมีเทน(Diphenylmethane) กับโทลูอิน, เมตาครีซอล(m-Cresol) กับ 1,2,3,4 เตตระไฮโดรแนฟทาลิน(1,2,3,4 Tetrahydronaphthalene) และควินโนไลน์(Quinoline)กับเบนซีน โดยระบบที่สนใจคือเบนซีนกับโทลูอินที่อุณหภูมิคงที่ที่ 325.15, 373.15 และ 410.15 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 2.2 Klara และคณะ ได้ใช้ทฤษฎีจุดเกิดฟอง(Bubble point) ซึ่งจะหาความดันที่จุดเกิดฟองโดยจะไม่ได้เก็บตัวอย่างไอ ดังนั้นผลการทดลองที่ได้จะไม่แสดงองค์ประกอบไอ ส่วนการวิเคราะห์จะใช้สมการเปง-โรบินสัน กับสมการเปง-โรบินสันที่ใช้ร่วมกับสมการ UNIQUAC (Universal quasi-chemical) โดยหาค่า ไบนารีอินเตอร์แอคชันพารามิเตอร์ (Binary interaction parameter, k_{ij}) และพารามิเตอร์ในสมการ UNIQUAC โดยจากจุดต่ำสุดของฟังก์ชันที่ (2.1) ค่า k_{ij} ที่คำนวณได้จะเป็นค่าคงที่ที่อุณหภูมินั้นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.3

$$\left(\sum_{k=1}^N \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \right) / N \quad (2.1)$$

Güitekin (1990) เสนอสมมูลไอ-ของเหลวสำหรับระบบสององค์ประกอบและสามองค์ประกอบของ เบนซีน,โทลูอิน และเมตาไซลีนที่ความดัน 1 บรรยากาศ ผลการทดลองแสดงดังในตารางที่ 2.4 ถึง 2.7 ผลการทดลองที่ได้จะคำนวณค่า activity coefficient โดยใช้สมการวิลสัน (Wilson equation) และวิเคราะห์โดยทำนายค่าอุณหภูมิและองค์ประกอบในเฟสไอผลการทำนายที่ได้จะแสดงเป็นค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ย

ตารางที่ 2.2 สมมูลไอ-ของเหลวของระบบเบนซีน(1)-โทลูอิน(2)ของ Klara และคณะ (1987)

T = 325.15		T = 373.15		T = 410.15	
x_1	P	x_1	P	x_1	P
0.000	13.4	0.000	75.8	0.000	201.9
0.226	19.9	0.226	92.5	0.226	236.8
0.306	21.8	0.306	101.4	0.306	255.4
0.566	32.6	0.566	138.1	0.566	329.8
0.793	36.0	0.793	157.7	0.793	385.9
1.000	44.1	1.000	185.8	1.000	447.7

หมายเหตุ T คืออุณหภูมิมีหน่วยเป็นองศาเซลเซียส

P คือความดันมีหน่วยเป็นกิโลปาสคาล

x และ y คือองค์ประกอบของเฟสของเหลวและเฟสไอนี้มีหน่วยเป็นสัดส่วนโดยโมล

ตารางที่ 2.3 แสดงค่า k_{ij} และค่าพารามิเตอร์ของ UNIQUAC ที่คำนวณได้

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	k_{ij}	ค่าพารามิเตอร์ UNIQUAC		ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของความดัน	
		a_{12} (K)	a_{23} (K)	สมการเป็ง-โรบินสัน	สมการร่วม*
325.15	-0.00427	-146.0	180.7	0.022	0.022
373.15	-0.02050	-168.8	178.5	0.013	0.013
410.15	-0.02555	-168.9	168.5	0.010	0.008

หมายเหตุ * เป็นค่าเบี่ยงเบนของความดันคำนวณจากสมการที่ 5.4 และความดันที่ใช้คำนวณจากสมการเป็ง-โรบินสันร่วมกับสมการ UNIQUAC

ตารางที่ 2.4 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบเบนซีน(1)กับโทลูอิน(2) ที่ ความดัน 1 บรรยากาศ ของ Gültekin (1990)

x_1	y_1	T
0.008	0.018	383.90
0.022	0.051	383.17
0.077	0.170	380.45
0.088	0.191	379.95
0.230	0.424	373.94
0.352	0.573	369.53
0.449	0.668	366.44
0.519	0.727	364.37
0.599	0.786	362.20

หมายเหตุ T เป็น อุณหภูมิหน่วยเป็นองศาเซลเซียส

x_1 และ y_1 เป็นองค์ประกอบของเบนซีนในเฟสของเหลวและเฟสไอ หน่วยเป็น สัดส่วน
โดยโมล

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ y_1 เป็น 0.002

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ T เป็น 0.07 องศาเซลเซียส

ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของ y_1 (Δy_1) เป็น 0.001

ตารางที่ 2.5 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบเบนซีน(1)กับเมตาไธลีน(2) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ
ของ Gültekin (1990)

x_1	y_1	T
0.102	0.447	397.95
0.175	0.598	392.09
0.214	0.655	388.55
0.284	0.732	385.45
0.340	0.780	379.50
0.427	0.833	375.23
0.494	0.865	372.30
0.595	0.903	369.85
0.681	0.930	364.04

หมายเหตุ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ y_1 เป็น 0.002
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ T เป็น 0.16 องศาเซลเซียส
ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของ y_1 (Δy_1) เป็น 0.001

ตารางที่ 2.6 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบโทลูอิน(1)กับเมตาไธลีน(2) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ของ
Gültekin (1990)

x_1	y_1	T
0.111	0.358	406.35
0.186	0.462	403.02
0.523	0.718	392.83
0.561	0.741	391.71
0.593	0.760	391.06
0.625	0.779	390.52
0.677	0.802	389.47
0.688	0.816	389.51
0.698	0.822	389.12
0.736	0.844	388.45

หมายเหตุ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ y_1 เป็น 0.005
ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ T เป็น 0.14 องศาเซลเซียส
ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของ y_1 (Δy_1) เป็น 0.004

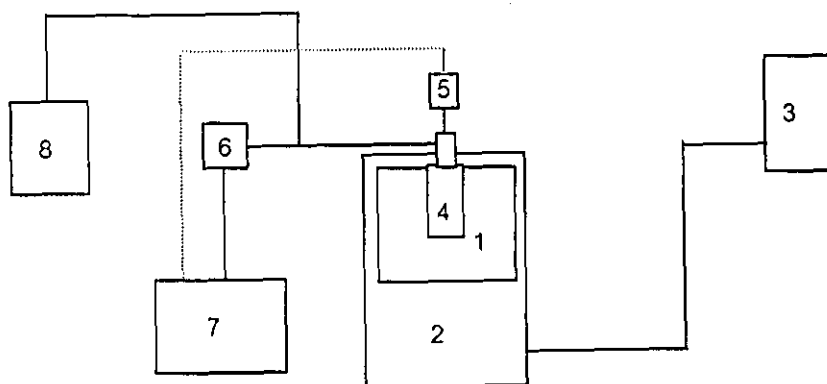
ตารางที่ 2.7 สมดุลไอ-ของเหลวของระบบเบนซีน(1), โทลูอิน(2)กับเมตาไซลีน(3) ที่ความดัน 1 บรรยากาศ ของ Gültekin (1990)

x_1	x_2	y_1	y_2	T
0.136	0.252	0.360	0.359	388.13
0.153	0.147	0.463	0.247	389.36
0.217	0.198	0.513	0.253	383.35
0.298	0.201	0.611	0.213	378.32
0.375	0.224	0.675	0.197	371.81
0.143	0.262	0.694	0.205	371.37
0.462	0.293	0.722	0.205	368.92
0.506	0.333	0.743	0.211	366.62
0.525	0.315	0.758	0.197	366.02
0.565	0.346	0.776	0.200	364.13

หมายเหตุ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ y_1 เป็น 0.004
 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ y_2 เป็น 0.003
 ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน(SD) ของ T เป็น 0.18 องศาเซลเซียส
 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของ y_1 (Δy_1) เป็น 0.004
 ค่าเบี่ยงเบนเฉลี่ยของ y_2 (Δy_2) เป็น 0.004

2.2 แนวทางการดำเนินการทดลอง

มีผู้วิจัยทำการทดลองเกี่ยวกับการหาสมดุลไอ-ของเหลวเป็นจำนวนมาก ดังนั้นเครื่องมือที่ใช้มีหลายแบบ แต่จะมีลักษณะเหมือนกันคือจะทำให้ระบบอยู่ในสมดุลก่อน แล้วตรวจสอบคุณภาพเฟสของไอและเฟสของเหลว ตัวอย่างเช่น Klara และคณะ (1987) ทดลองหาจุดสมดุลไอ-ของเหลวโดยใช้เครื่องมือดังรูปที่ 2.2 โดยใส่สารลงในเซลล์ประมาณ 50 มิลลิลิตร จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิและอ่านความดันเป็นแบบขั้นๆ โดยแต่ละขั้นจะรอ 15 นาที หรือนานกว่านั้น ความดันที่อ่านได้จะสามารถบ่งบอกถึงจุดเกิดฟองได้



รูปที่ 2.2 เครื่องมือของ Scott M. Klara และคณะ (1987)

โดย (1) ถังทรายให้ความร้อน(sandbath), (2) ตัวควบคุมความร้อน, (3) ถังอากาศ, (4) เซลล์สมดุล (equilibrium cell), (5) เทอร์โมคอปเปอร์(thermocouple), (6) pressure transducer ,(7) จอแสดงผลการทดลอง และ (8) บั๊มสุญญากาศ

2.3 แนวทางในการวิเคราะห์

ความดันไอของสารบริสุทธิ์สามารถคำนวณได้จากสมการหลายสมการ บางสมการมีค่าคงที่ในการคำนวณ ซึ่งจะได้จากการทดลอง เช่น Gültekin (1990) ได้ใช้สมการไรเดิล(Riedel)

$$\ln P^* = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T + C_4 \ln(T) \quad (2.2)$$

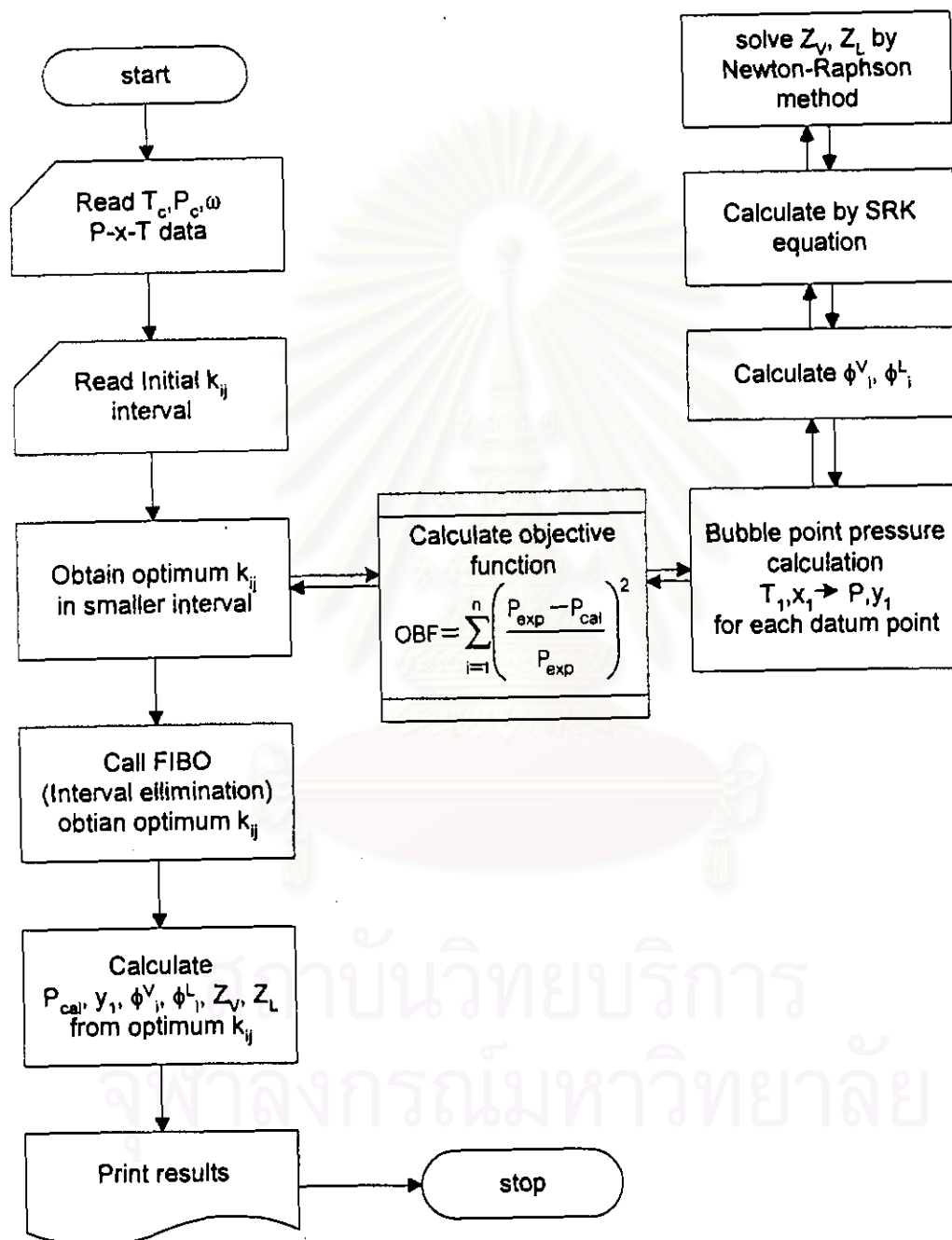
โดย P^* เป็นความดันไอหน่วยเป็น บรรยากาศ และอุณหภูมิหน่วยเป็นองศาเซลเซียส ส่วนค่า C_1 , C_2 , C_3 และ C_4 เป็นค่าคงที่ดังในตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ค่าคงที่ของสมการไรเดิล

สาร	C_1	C_2	C_3	C_4
เบนซีน	978.622633	-32050.796227	0.244124	-166.03037
โทลูอิน	85.415932	-7153.257436	0.011228	-11.946659
เมตาไซลีน	72.700426	-7949.796502	0.005357	-9.421028

ส่วนใหญ่การวิเคราะห์ผลการทดลองเกี่ยวกับสมดุลไอ-ของเหลว มักหาค่า activity coefficient หรือใช้สมการสถานะ(equation of state) ในงานวิจัยนี้ใช้สมการสถานะปง-โรบินสัน ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง ผลงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับสมการปง-โรบินสันและการหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆเป็นดังนี้

Chang และคณะ (1983) ได้ใช้สมการโซฟ-เรตติช-กวง วิเคราะห์ระบบของก๊าซที่เกิดจากการเผาผ่านหินที่ละลายในของเหลวเมทานอล สิ่งที่น่าสนใจในงานวิจัยนี้คือวิธีสร้างโปรแกรมที่ใช้ในการคำนวณค่าโบนาริอินเตอร์แอคชันพารามิเตอร์ (k_{ij}) ดังรูปที่ 2.3 ค่า k_{ij} ที่คำนวณได้มีค่าแปรผันตรงกับอุณหภูมิ



รูปที่ 2.3 ไตอะแกรมในการหาค่าพารามิเตอร์ k_{ij}

Sanchez และคณะ(1987) ทดลองหาจุดสมดุลของระบบมีเทนกับไดเมทิลอีเทอร์และมีเทนกับไดเอทิลอีเทอร์ วิเคราะห์ผลการทดลองใช้สมการโซฟ, สมการเปง-โรบินสันและสมการแมททิส (Mathias equation) สิ่งที่น่าสนใจคือการใช้ ออฟเจกทีฟฟังก์ชัน (objective function, OBF) นั่นคือพิจารณาถึงผลความเข้มข้นขององค์ประกอบในเฟสไอ

$$OBF = \sum_{k=1}^n \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)_k^2 + \sum_{k=1}^n \left(\frac{y_{exp} - y_{cal}}{y_{exp}} \right)_k^2 \quad (2.3)$$

เมื่อค่า y เป็นค่าความเข้มข้นของเฟสไอของสารตัวที่ 1

Lee and Holder (1993) ทดลองหาสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ โทลูอินกับแนฟทาลิน และไซโคลเฮกเซนกับแนฟทาลิน และจะใช้สมการที่ปรับปรุงจากสมการเปง-โรบินสันในการวิเคราะห์ โดยเปลี่ยนกฎการผสม(mixing rule) ให้ขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของของผสมในเฟสนั้นๆ ที่อุณหภูมิคงที่ จากสมการเปง-โรบินสันพารามิเตอร์ a และ b หาได้จากสมการต่อไปนี้

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.4)$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.5)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.6)$$

$$k_{ij} = \alpha_{ij} + \frac{\beta_{ij}}{V} \quad (2.7)$$

โดยค่า α_{ij} และ β_{ij} คำนวณจากผลการทดลองโดยการทำให้ออฟเจกทีฟฟังก์ชันต่ำสุด และค่า α_{ij} และ β_{ij} ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ การทำนายความดันของระบบทั้งสองมีค่าเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดสัมบูรณ์(average absolute percent error, AAPE) มากสุด 1.5 %

Weng และคณะ(1994) นำผลการทดลองสมดุลไอ-ของเหลวของระบบคาร์บอนไดออกไซด์, อีเทนและเอทานอลที่ละลายอยู่ในสารไฮโดรคาร์บอนที่ความดันสูง ซึ่งสภาวะของผสมนั้นจะอยู่สูงกว่าจุดวิกฤตของก๊าซที่ละลาย โดยจะใช้อุณหภูมิอยู่ระหว่าง 348.15 ถึง 453.15 K โดยจะนำผลดังกล่าวไปทำการทดสอบกับสมการเปง-โรบินสันและสมการปาเทล-เทจา(Patel-Teja equation) โดยใช้กฎการผสมหลายชนิด ดังต่อไปนี้

กฎการผสมทุกชนิดจะใช้สมการ 2.8, 2.9 และ 2.10 ส่วนค่า c เป็นของสมการปาเทล-เทจา ส่วนค่าพารามิเตอร์ a_{ij} , b_{ij} และ c_{ij} จะขึ้นอยู่กับกฎการผสมแต่ละชนิด

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (2.8)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.9)$$

$$c = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij} \quad (2.10)$$

$$c_{ij} = (c_i + c_j) / 2 \quad (2.11)$$

กฎการผสมที่ 1

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.12)$$

$$b_{ij} = (b_i + b_j) / 2 \quad (2.13)$$

กฎการผสมที่ 2 ค่า a_{ij} จะใช้สมการที่ 2.12

$$b_{ij} = (1 - k_{b_{ij}}) (b_i + b_j) / 2 \quad (2.14)$$

กฎการผสมที่ 3 ค่า b_{ij} จะใช้สมการที่ 2.13

$$a_{ij} = (1 - k_{1_{ij}} - k_{2_{ij}} \rho) (a_i a_j)^{0.5} \quad (2.15)$$

กฎการผสมที่ 4 ค่า b_{ij} จะใช้สมการที่ 2.13

$$a_{ij} = [(1 - k_{a_{ij}}) + x_i (k_{a_{ij}} - k_{a_{ij}})] (a_i a_j)^{0.5} \quad (2.16)$$

พารามิเตอร์ต่างๆสามารถหาได้จากการทดลอง โดยคำนวณค่าออฟเจกทีฟฟังก์ชันต่ำสุด โดยออฟเจกทีฟฟังก์ชันเป็นดังนี้

$$OBF = \frac{100}{2n} \sum_{k=1}^n \left(\frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} + |y_{exp} - y_{cal}| \right)_k \quad (2.17)$$

ผลจากการคำนวณสำหรับสมการเปง-โรบินสันกฎการผสมที่ 3 จะทำนายผลได้ไม่ดีมาก โดยจะเทียบกับกฎการผสมที่ 2 และ 4 แสดงว่าความหนาแน่นของสารมีผลต่อพารามิเตอร์ a_{ij} ไม่มาก ส่วนกฎการผสมที่ 1 เป็นกฎการผสมที่ง่ายที่สุดแต่ทำนายได้ไม่ดีเมื่อเทียบกับกฎการผสมทั้งหมด

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย