

## บทที่ 3

### ทฤษฎี

#### 3.1 ความดันไอ (Vapor pressure)

ความดันไอของสารแต่ละชนิดมีค่าไม่เท่ากัน ในการคำนวณหาความดันไอของสารแต่ละสารมักจะใช้สมการที่อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ เช่น

สมการคลอเซียส-แคลเปyron (Clausius-Clapeyron equation).

$$\log \frac{P_1^*}{P_2^*} = \frac{\Delta H_V}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.1)$$

สมการแอนโทนี (Antoine equation)

$$\ln P^* = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.2)$$

ค่า A, B และ C เป็นค่าคงที่ ดังในตัวอย่างในตารางที่ ก.2

สมการไรเดล (Riedel equation)

$$\ln P^* = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T + C_4 \ln(T) \quad (3.3)$$

ค่า  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  และ  $C_4$  เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับสารแต่ละชนิด ดังในตารางที่ 2.9

สมการของมิลเลอร์ (Miller's equation) เป็นสมการที่ใช้ค่าที่จุดวิกฤตและอุณหภูมิจุดเดือด เพื่อใช้ในการหาค่าความดันไอ

$$\log P_r^* = -\frac{G}{T_r} \left[ 1 - T_r^2 + k(3 + T_r)(1 - T_r)^3 \right] \quad (3.4)$$

เมื่อ  $P_r = \frac{P^*}{P_C}$

$$G = 0.210 + 0.200a$$

$$a = \frac{T_{rb} \ln P_C}{1 - T_{rb}}$$

$$k = \frac{(a/2.306G) - (1 + T_{rb})}{(3 + T_{rb})(1 - T_{rb})^2}$$

$$T_{rb} = \frac{T_b}{T_C}$$

จากหนังสือ Perry Chemical Engineering Handbook, 7<sup>th</sup> ได้เสนอสมการความดันไอของสารบริสุทธิ์ดังสมการที่ 3.5 และรวบรวมค่าพารามิเตอร์ต่างๆไว้ด้วย

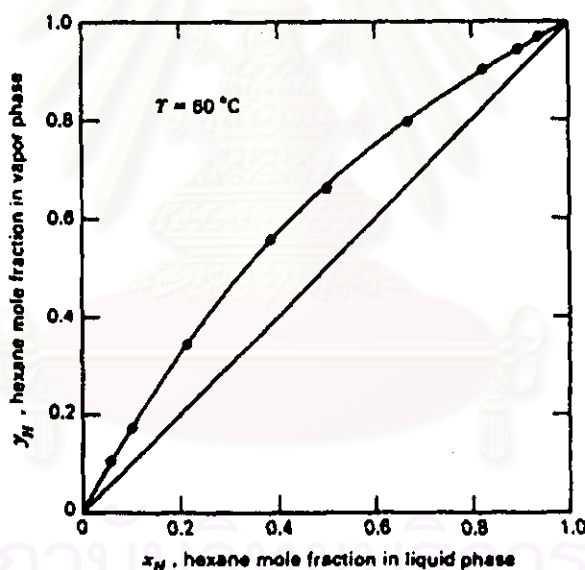
$$\ln P^* = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln(T) + C_4 T^{C_5} \quad (3.5)$$

ค่า  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  และ  $C_5$  เป็นค่าคงที่ขึ้นอยู่กับแต่ละสารดังตัวอย่างในตารางที่ ก.3

ในการหาความดันไอนอกจากจะหาจากสมการต่างๆ ที่กล่าวมาแล้วยังสามารถหาจากตารางการทดลองที่มีผู้ทำไว้แล้ว

### 3.2 เฟสไดอะแกรม (Phase Diagram)

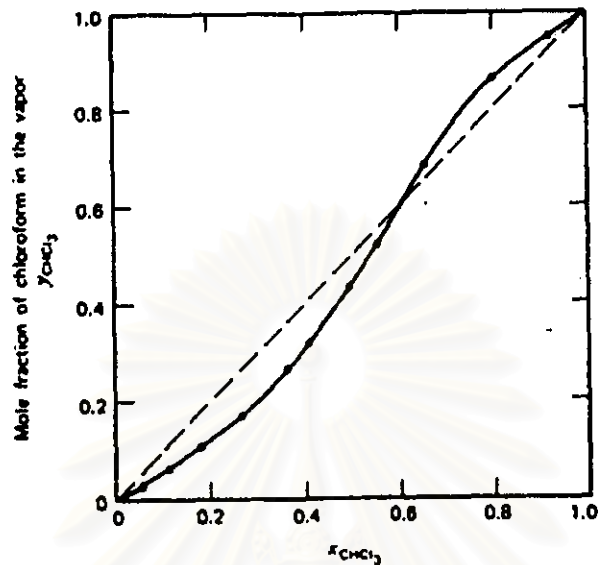
เฟสไดอะแกรมของระบบจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง P-T-x ที่จุดเปลี่ยนเฟส กราฟแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ของตัวแปรได้อย่างชัดเจนและช่วยให้เราหาค่าได้ง่ายขึ้นรวมทั้งการวิเคราะห์ระบบจะง่ายขึ้นด้วย โดยในบทนี้จะกล่าวเพียงระบบสององค์ประกอบเท่านั้น



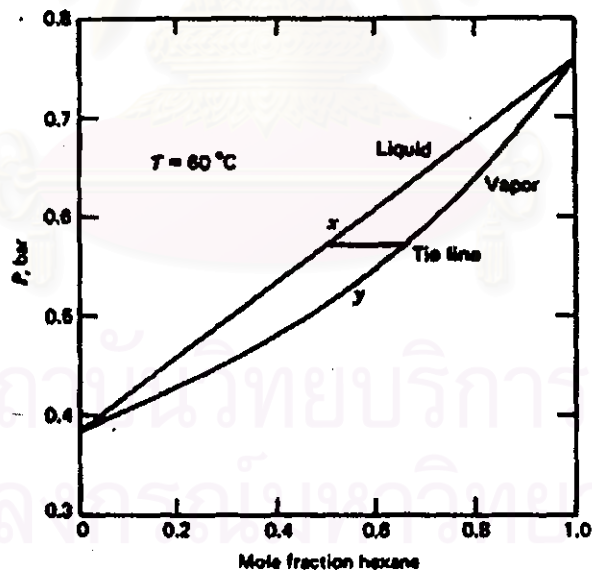
รูปที่ 3.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง x-y ของเฮกเซน-ไตรเอทิลเอมีน (hexane-triethylamine) ที่อุณหภูมิ 60 °C, Sandler(1989)

จากกราฟรูปที่ 3.1 จะเห็นว่าเส้นกราฟไม่มีการตัดกับเส้นกราฟ  $x=y$  และยังห่างจากเส้นกราฟ ทำให้ทราบว่า การแยกสารทั้งสองจะทำได้ง่ายโดยใช้การกลั่น สำหรับกราฟรูปที่ 3.2 กราฟมีการตัดกันของเส้นกราฟจุดที่ตัดกันนั้นเรียกว่า จุดอะซิโตรีโอโทรป (azeotrope point) จุดนี้สารละลาย

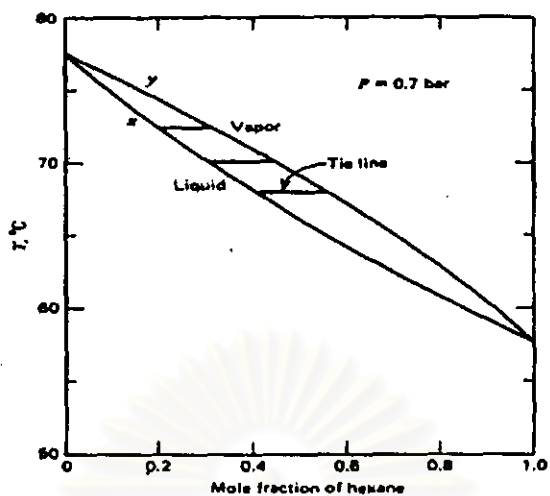
จะทำตัวเหมือนสารบริสุทธิ์คือจุดเดือดจะคงที่ และไม่สามารถแยกด้วยวิธีการกลั่นแบบธรรมดาได้ ส่วนกราฟรูปที่ 3.5 จะเป็นการรวมกราฟรูปที่ 3.3 และ 3.4



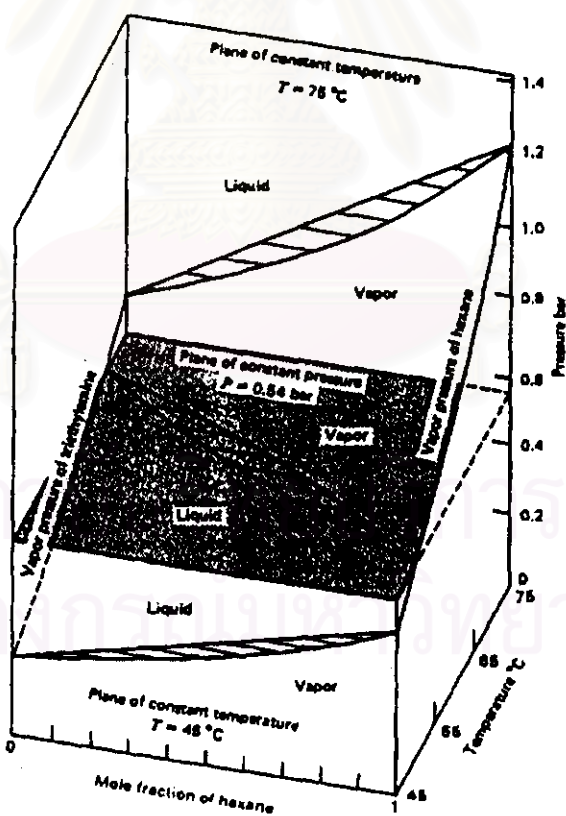
รูปที่ 3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง x-y ของคลอโรฟอร์ม-อะซิโตน (chloroform-acetone) ที่ อุณหภูมิ 35.17 °ซ, Sandler(1989)



รูปที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดันกับเศษส่วนโมล ของระบบเฮกเซน-ไตรเอทิลเอมมาย ที่อุณหภูมิ 60 °ซ, Sandler(1989)



รูปที่ 3.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง อุณหภูมิกับเศษส่วนโมล ของระบบเฮกเซน-ไตรเอทิลเอมาย ที่ความดัน 0.7 บาร์, Sandler(1989)



รูปที่ 3.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ความดัน,อุณหภูมิและเศษส่วนโมล ของระบบเฮกเซน-ไตรเอทิลเอมาย , Sandler(1989)

### 3.3 สมการสถานะ (Equation of state ,EOS)

สมการสถานะเป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดัน, ปริมาตร และอุณหภูมิ มีผู้คิดค้นสมการสถานะมากมาย ทำให้สมการสถานะมีหลายสมการด้วยกัน ในบทนี้จะกล่าวเพียงบางสมการเท่านั้น ซึ่งเป็นสมการที่เป็นรูปแบบกำลังสาม

#### สมการแวนเดอวาลส์ (Van der Waals equation (1873))

เป็นสมการที่พัฒนามาจากกฎก๊าซอุดมคติ โดยสมมติว่า ปริมาตรของโมเลกุลน้อยมาก เมื่อเทียบกับปริมาตรทั้งหมด หรือในปริมาตรซึ่งโมเลกุลสามารถเคลื่อนที่มีค่าน้อยกว่าปริมาตรทั้งหมดนั้นเท่ากับ  $b$  ซึ่งคำนึงถึงขนาดของโมเลกุลและแรงผลักระหว่างโมเลกุลแล้ว แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลเรียกว่า แรงแวนเดอวาลส์ และแรงนี้ไปลดค่าความดันให้ต่ำกว่าค่าที่คำนวณได้จากกฎก๊าซอุดมคติโดยการดึงโมเลกุลเข้ามาอยู่ด้วยกัน ทฤษฎีจลน์แสดงว่าความดันเป็นสัดส่วนผกผันกับกำลังสองของปริมาตรโมลาร์ จากข้อสังเกตข้างต้นนี้ทำให้สมการแวนเดอวาลส์เขียนได้ดังนี้

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (3.6)$$

และสามารถเขียนอยู่ในรูปโดยทั่วไปดังนี้

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (3.7)$$

ค่า  $a$  และ  $b$  เป็นลักษณะเฉพาะของสารเรียกว่า ค่าคงที่แวนเดอวาลส์ โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

สมการแวนเดอวาลส์เป็นสมการอย่างง่าย แต่การคำนวณยังไม่ถูกต้องมาก อย่างไรก็ตาม สมการแวนเดอวาลส์เป็นสมการเริ่มต้นของสมการอื่นๆ

#### สมการเรดลิช-กวง (Redlich-Kwong equation (1949))

สมการเรดลิช-กวง เป็นหนึ่งในสมการที่พัฒนามาจากสมการแวนเดอวาลส์ รูปแบบเป็นดังนี้

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (3.8)$$

ค่าคงที่ a และ b สามารถหาได้อย่างถูกต้องแม่นยำโดยการหาค่าคงที่กับข้อมูลการทดลอง PVT และให้ค่า a และ b เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของสารนั้น จะได้รูปแบบดังนี้

$$a = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$$

สมการเรดลิช-กวง-โซฟ (Redlich-Kwong-Soave equation) หรือสมการโซฟ (Soave equation (1972))

Soave ได้พัฒนามาจากสมการ Redlich-Kwong โดยนำพารามิเตอร์ตัวที่สาม นั่นคือค่าแฟกเตอร์อะเซนทริก (acentric factor  $\omega$ ) และพารามิเตอร์ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิเพิ่มเข้าไปกับพจน์พลังงานเชื่อมแน่น (cohesive energy) สำหรับคำนึงถึงผลของความไม่กลมของโมเลกุลต่อสมบัติ PVT ของไหล สมการนี้คือ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V(V+b)} \quad (3.9)$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{1/2})]^2$$

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

โดยค่า a และ b ยังเหมือนกับค่า a และ b ของสมการเรดลิช-กวง

Pitzer ได้ให้นิยามแฟกเตอร์อะเซนทริกด้วยสมการ

$$\omega = -\log \frac{P_{T_r=0.7}^*}{P_c} - 1 \quad (3.10)$$

เมื่อ  $P_{T_r=0.7}^*$  เป็นความดันไอที่  $T_r = 0.7$

ที่  $T_r = 0.7$  ก๊าซเฉื่อยได้แก่ ฮีเลียม, อาร์กอน เป็นต้น จะมีค่า  $\omega = 0$  ดังนั้นค่าอะเซนทริกแฟกเตอร์เป็นตัวที่บ่งบอกว่าก๊าซใดมีความใกล้เคียงกับก๊าซเฉื่อยหรือซิมเปิลฟลูอิด (simple fluid) การหาแฟกเตอร์อะเซนทริกอาจหาได้จากตารางซึ่งมีผู้ได้คำนวณมาให้แล้ว

สมการเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson (1976))

สมการเพง-โรบินสันก็เป็นสมการที่พัฒนาการเช่นเดียวกับสมการของโซฟ สมการจะมีรูปแบบดังนี้

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (3.11)$$

$$a = 0.457233 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - T_r^{1/2})]$$

$$m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c}$$

สมการข้างต้นนี้เป็นสมการที่ใช้กับสารบริสุทธิ์ เมื่อเป็นสารที่มีมากกว่าหนึ่งองค์ประกอบ

ต้องใช้กฎการผสม(mixing rule)

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.12)$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i$$

ส่วนค่า  $k_{ij}$  เป็นค่าที่ได้จากการทดลอง ซึ่งเป็นค่าในการปรับแต่งให้สมการสอดคล้องกับผลการทดลอง

จากสมการเพง-โรบินสันจะสามารถคำนวณค่า Fugacity coefficient,  $\phi_i$  และ Compressibility factor,  $Z$  ทั้งสถานะไอและของเหลวได้ตั้งสมการ 3.13, 3.14, 3.15 และ 3.16 ในการคำนวณหาคุณสมบัติของเฟสไอโดยใช้สมการ

$$\ln \phi_i = -\ln(Z_V - B) + (Z_V - 1)B_i - \frac{A}{2^{1.5} B} (A_i - B_i) \ln \left[ \frac{Z_V + (2^{0.5} + 1)B}{Z_V - (2^{0.5} - 1)B} \right] \quad (3.13)$$

$$Z_V^3 - (1 - B)Z_V^2 + (A - 2B - 3B^2)Z_V - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.14)$$

โดยจะสังเกตเห็นว่าสมการที่ 3.14 เป็นสมการโพลิโนเมียลกำลังสามเมื่อนหารากสมการจะมีรากสมการสามค่า ดังนั้นรากสมการที่มีค่าใกล้เคียง 1 จะเป็นค่า  $Z_V$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$A_i = \frac{1}{a} \left[ 2a_i^{0.5} \sum_j^N y_j a_j^{0.5} (1 - k_{ij}) \right], \quad B_i = \frac{b_i}{b}$$

และค่า  $a$  และ  $b$  เป็น

$$a = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}), \quad b = \sum_i^N y_i b_i$$

ส่วนสมการที่ใช้ในการหาคุณสมบัติของของเหลวจะเป็นดังนี้

$$\ln \phi_i = -\ln(Z_L - B) + (Z_L - 1)B_i - \frac{A}{2^{1.5} B} (A_i - B_i) \ln \left[ \frac{Z_L + (2^{0.5} + 1)B}{Z_L - (2^{0.5} - 1)B} \right] \quad (3.15)$$

$$Z_L^3 - (1-B)Z_L^2 + (A-2B-3B^2)Z_L - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.16)$$

สมการ 3.16 มีลักษณะเช่นเดียวกับสมการ 3.14 ดังนั้นค่า  $Z_L$  จะมีค่าเท่ากับรากสมการที่ใกล้เคียงศูนย์แต่ไม่เป็นค่าลบ

$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}$$

$$A_i = \frac{1}{a} \left[ 2a_i^{0.5} \sum_j x_j a_j^{0.5} (1-k_{ij}) \right], \quad B_i = \frac{b_i}{b}$$

และค่า  $a$  และ  $b$  เป็น

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1-k_{ij}), \quad b = \sum_i x_i b_i$$

### 3.4 การหาจุดสมดุลไอ-ของเหลวโดยใช้สมการสถานะ

ในการบ่งบอกสถานะของจุดสมดุลไอ-ของเหลวโดยใช้สมการสถานะ จะใช้ความสัมพันธ์ที่จุดเปลี่ยนเฟส คือ

$$f_i^V = f_i^L \quad (3.17)$$

$$\phi_i^V y_i = \phi_i^L x_i \quad (3.18)$$

พิจารณาการเปลี่ยนเฟสใน flash drum จากกฎทรงมวลจะได้

$$L + V = F$$

$$x_i L + y_i V = z_i F$$

รวมสมการและจัดรูปใหม่จะได้ โดยให้  $y_i = K_i x_i$  เมื่อ  $K_i$  เป็นค่าคงที่

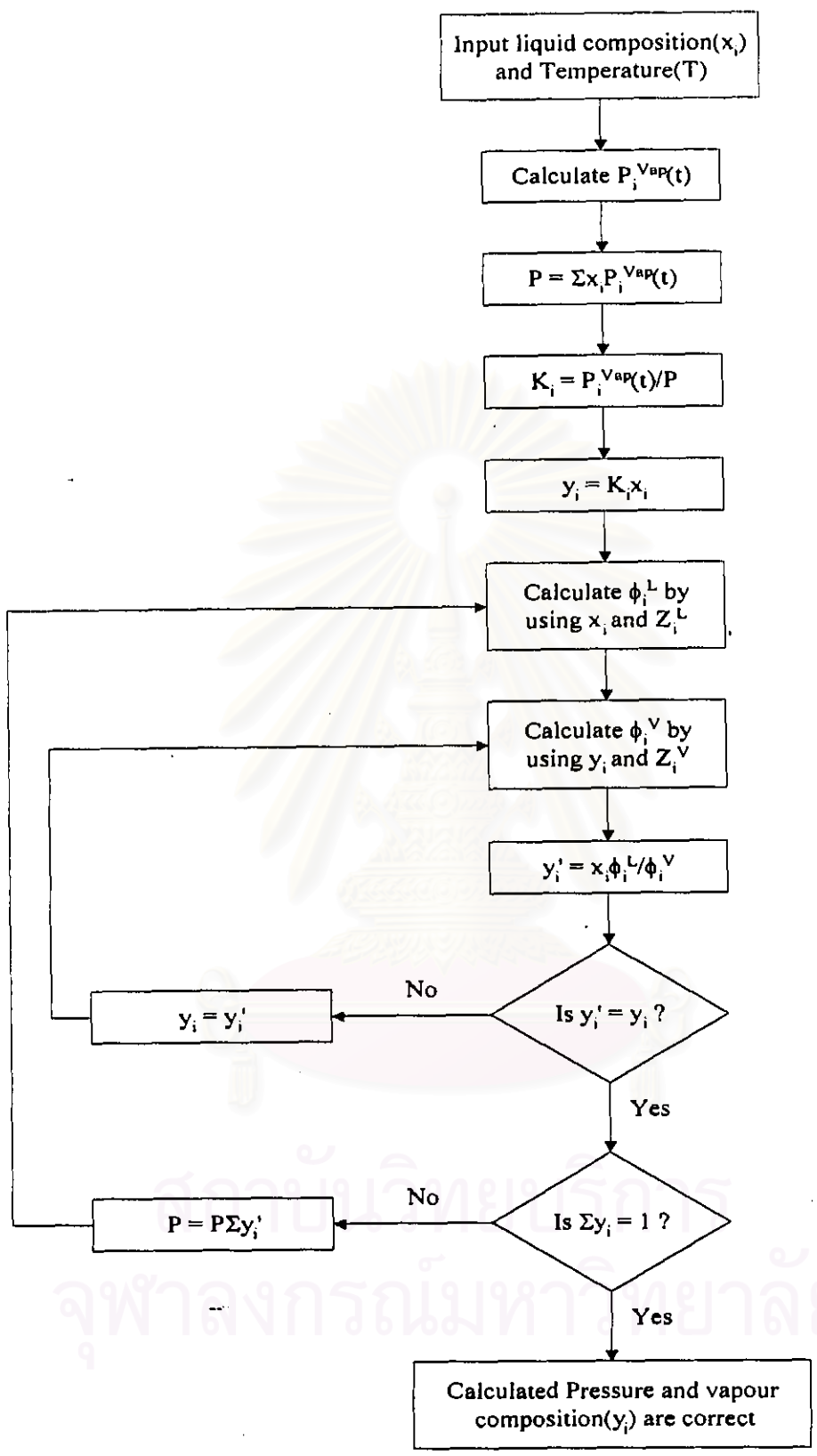
$$x_i = \frac{z_i}{\frac{L}{F} + K_i \left(1 - \frac{L}{F}\right)} \quad (3.19)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\left(1 - \frac{V}{F}\right) + K_i \frac{V}{F}} \quad (3.20)$$

ในงานวิจัยนี้ใช้จุดเกิดฟอง (Bubble point) ดังนั้นระบบเป็นของเหลวและสมมติให้การเปลี่ยนแปลงของมวลที่เกิดเป็นไอน้อยมากดังนั้น  $L=F$  และ  $V=0$  จะได้ว่า  $x_i=z_i$  และ  $y_i=K_i x_i$  แต่ถ้าเป็นจุดน้ำค้างหรือจุดเกิดหยดของเหลว (Dew point) ระบบจะเป็นไอน่มาก่อนและเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยมวลที่เปลี่ยนเป็นของเหลวน้อยมากดังนั้น  $V=F$  และ  $L=0$  จะได้ว่า  $y_i=z_i$ ,  $x_i=K_i/y_i$

จากสมการต่างๆ ข้างต้น สามารถคำนวณหาความดัน องค์ประกอบของสารต่างๆในเฟสไอ เมื่อรู้องค์ประกอบของสารต่างๆ ในเฟสของเหลว และอุณหภูมิได้ดังรูปที่ 3.6





รูปที่ 3.6 แสดงวิธีการคำนวณหาความดันและองค์ประกอบของเฟสของไอ



### 3.5 สมการคณิตศาสตร์ที่ใช้ช่วยในการคำนวณ

สมการนิวตัน(Newton equationหรือ Newton-Raphson equation)

เป็นวิธีการที่ใช้ในการหารากสมการทางคณิตศาสตร์ โดยจะต้องจัดรูปสมการในรูป

$f(x) = 0$  และคำนวณหารากสมการโดยใช้สมการ (3.21)

$$x^{k+1} = x^k - \frac{f(x^k)}{f'(x^k)} \quad (3.21)$$

เมื่อ  $k$  เป็นชั้น 1,2,3,4.....

ถ้าสมการ  $f'(x^k)$  มีความยุ่งยากต่อการคำนวณหรือไม่สามารถเขียนเป็นสมการได้ ก็อาจใช้วิธี backward differential ได้ดังนี้

$$f'(x^k) = \frac{f(x^k + h) - f(x^k)}{h} \quad (3.22)$$

เมื่อ  $h$  เป็นค่าน้อยๆ

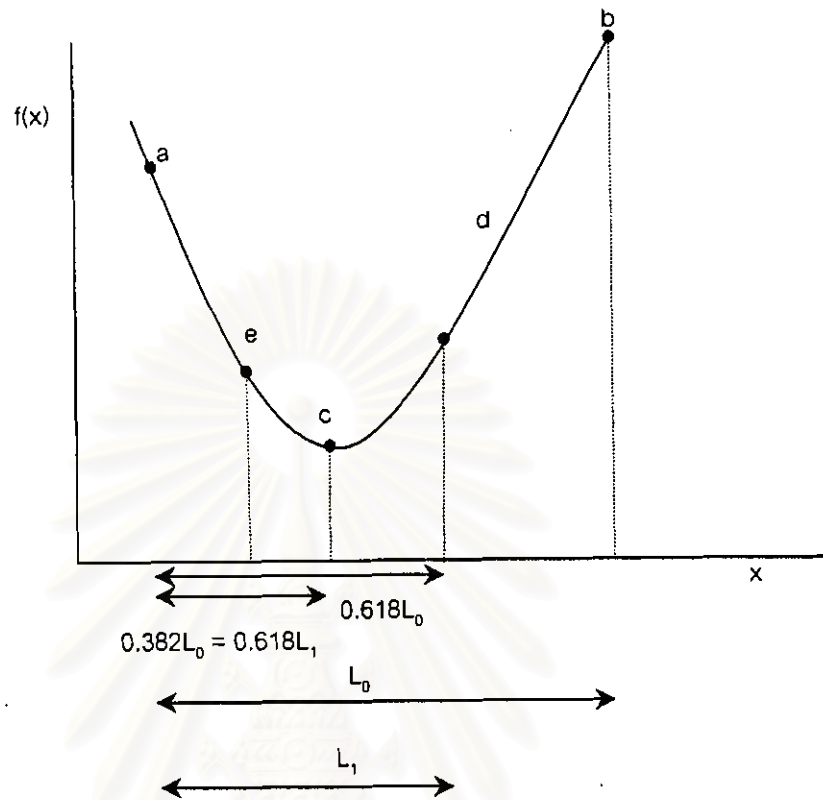
ในการหารากสมการโดยใช้วิธีนี้ต้องระวังค่าเริ่มต้นของตัวแปร เนื่องจากรากสมการอาจมีหลายรากดังนั้น ควรให้ค่าเริ่มต้นใกล้เคียงกับคำตอบมากที่สุด

สมการ Fibonacci method หรือ golden section method

เป็นวิธีในหาจุดต่ำสุดที่เกิดในช่วงที่เราคิดว่ามีจุดต่ำสุดนี้อยู่ วิธีการนี้จะทำการบีบช่วงนี้ให้แคบลงจนได้คำตอบ สมมติว่ามีฟังก์ชัน  $f(x)$  ขึ้นอยู่กับตัวแปร  $x$  จุดต่ำสุดอยู่ในช่วง  $a < x < b$  และให้  $L_0$  เป็นระยะห่างระหว่างจุดทั้งสอง จะทำการเพิ่มจุดอีกสองจุดโดยให้จุดแรก  $c$  อยู่ห่างจาก  $a$  เป็นระยะห่าง  $(3 - \sqrt{5})/2 \cong 0.382 L_0$  จุดที่สอง  $d$  จะอยู่ห่างจาก  $a$  เป็นระยะ  $1 - (3 - \sqrt{5})/2 \cong 0.618 L_0$  ดังรูปที่ 3.7 จากนั้นหาค่า  $f(c)$  และ  $f(d)$  และดูว่าค่าใดมีค่าต่ำสุด สมมติว่าค่า  $f(c)$  ต่ำกว่า  $f(d)$  ให้ตัดจุด  $b$  ทิ้งไป (แต่ถ้าค่า  $f(d)$  ต่ำกว่า  $f(c)$  จะตัดจุด  $a$  ทิ้งไป) ฉะนั้นทำให้ช่วงในการหาแคบลงไปที่จุดต่ำสุดจะอยู่ในช่วง  $a < x < d$  ทำให้จุด  $c$  อยู่ห่างจากจุด  $a$  เป็นระยะ  $0.618 L$  เมื่อ  $L$  เป็นระยะห่างระหว่าง  $a$  และ  $d$  และทำการเพิ่มจุดอีกหนึ่งจุด ให้จุด  $e$  อยู่ห่างจาก  $a$  เป็นระยะ  $0.382 L$  และหาฟังก์ชันต่ำสุดอีกจะทำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนช่วงการหาแคบลง จนกว่าจะได้คำตอบที่มีความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด

ความคลาดเคลื่อนจะขึ้นอยู่กับช่วงสุดท้ายในการหาจุดต่ำสุด ซึ่งสามารถหาช่วงสุดท้ายได้ดังนี้

$$L_k = (0.618)^k L_0 \quad (3.29)$$



รูปที่ 3.7 แสดงวิธีการหาจุดต่ำสุดของวิธี Fibonacci method

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย