

กฎของการผสมที่ถูกปรับเปลี่ยนให้ใช้กับสมการสถานะเบง-โรบินสัน  
สำหรับสารผสมไอเลฟิน 2 องค์ประกอบ



นาย ต่อศักดิ์ ทองสุกดี

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

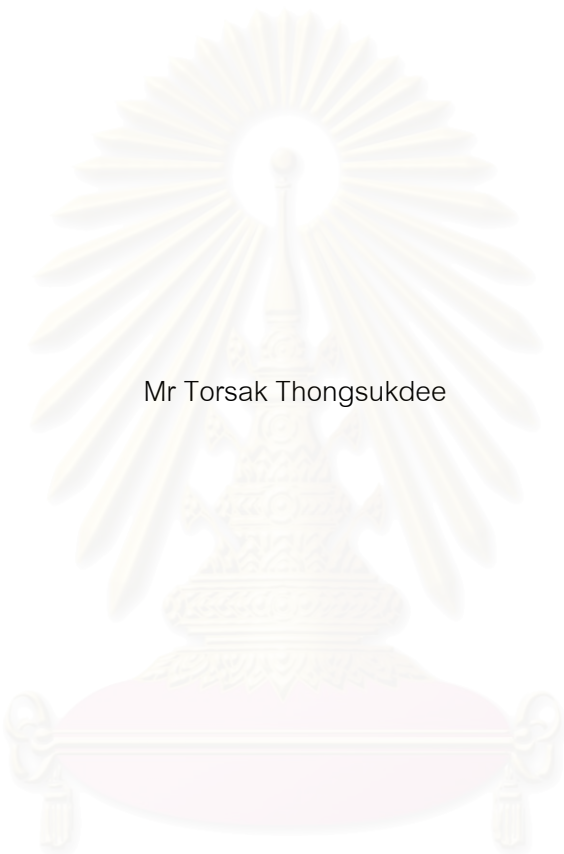
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2543

ISBN 974-13-0770-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A REFORMULATED MIXING RULE APPLIED TO THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE  
FOR TWO-COMPONENT OLEFINIC MIXTURES



Mr Torsak Thongsukdee

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2000

ISBN 974-13-0770-5



ต่อศักดิ์ ทองสุกดี : กฎของการผสมที่ถูกปรับเปลี่ยนให้ใช้กับสมการสถานะเพง-โรบินสัน สำหรับสารผสมโอเลฟิน 2 องค์ประกอบ. (A REFORMULATED MIXING RULE APPLIED TO THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE FOR TWO-COMPONENT OLEFINIC MIXTURES) อ. ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร. รัชชัย ชรินพานิชกุล , 183 หน้า. ISBN 974-13-0770-5.

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาและทดสอบการนำกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ (Wong-Sandler mixing rule) ที่ใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson equation) มาใช้ทำนายค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสมโอเลฟิน 2 องค์ประกอบ กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เป็นแบบจำลองที่พิจารณาสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (activity coefficient model) ร่วมกับสมการสถานะกำลังสามดังนั้นจึงสามารถทำนายค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ในสถานะของเหลวได้ดี แต่เนื่องจากกฎการผสมดังกล่าวประกอบด้วยพารามิเตอร์ 4 ค่าเช่นเดียวกับแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของ NRTL ดังนั้นจำเป็นต้องทำการหาค่าจากสมดุลไอ-ของเหลว (vapor-liquid equilibrium) ของระบบสารผสมที่สนใจ จากนั้นจึงได้พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์และฐานข้อมูลสำหรับค้นหาและประมาณค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสมโอเลฟินส์ โดยอาศัยกฎการผสมที่กล่าวถึงแล้ว

ผลจากการศึกษาค่าที่ประมาณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น เปรียบเทียบกับข้อมูลอ้างอิงและค่าที่ได้จากการประมาณโดยใช้โปรแกรมแบบจำลองเชิงพาณิชย์ แสดงให้เห็นว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ที่ใช้กับร่วมสมการสถานะเพง-โรบินสันสามารถใช้ทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์และสมดุลไอ-ของเหลวของระบบสารผสมโอเลฟินได้ โดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์กับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมแบบจำลองเชิงพาณิชย์กล่าวคือ มีความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของความดันที่จุดเกิดฟองเท่ากับ 2% ความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของสัดส่วนโมลในสถานะไอ 1% ความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของแฟกเตอร์สภาพอัด 6% ความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของปริมาตร 5.5% ความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีและเอนโทรปี 3.5% และ 1% ตามลำดับ

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2543.....

## 4070281621 : MAJOR CHEMICAL ENGINEER

KEY WORD: WONG-SANDLER MIXING RULE / PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE / OLEFINIC MIXTURES / VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM / PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS

TORSAK THONGSUKDEE : A REFORMULATED MIXING RULE APPLIED TO THE PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE FOR TWO-COMPONENT OLEFINIC MIXTURES. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. TAWATCHAI CHARINPANITKUL, Dr.Eng., 183 pp. ISBN 974-13-0770-5.

The objective of this research was to study and examine the Wong-Sandler mixing rule with the Peng-Robinson equation of state for prediction of thermodynamic properties of binary olefinic mixtures. The mixing rule considered here is a model, which takes into account the activity coefficient of mixture therefore it can well predict the thermodynamic properties of the mixture even in liquid phase. However, the mixing rule is composed of 4 parameters similar to those of the NRTL activity coefficient model, which can be obtained from the vapor-liquid equilibrium data of the mixture. Then, a computer program with a database system for searching and prediction the thermodynamic properties of binary olefinic mixtures based on the mixing rule model was developed.

The examination of the properties predicted by the developed program by comparison with reference data and those obtained from a commercial simulation package shows that the mixing rule employed in this work can comparatively well predict the thermodynamic properties of binary olefinic mixture. It is found that the average relative difference of bubble point pressure is lower than 2%, 1% for mole fraction in vapor phase, 6% for compressibility factor, 5.5% for mixture volume, 3.5% for enthalpy change and 1% for entropy change.

Department...CHEMICAL ENGINEERING... Student's signature.....

Field of study.CHEMICAL ENGINEERING... Advisor's signature.....

Academic year .....2000.....

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. ธวัชชัย ชรินพานิชกุล ผู้มีส่วนสำคัญในการริเริ่มงานวิจัย ตรวจสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์ ให้คำแนะนำที่มีประโยชน์ รวมทั้งความช่วยเหลือในด้านต่างๆ ตลอดจนทุนที่ใช้ในงานวิจัย

ขอขอบคุณประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. เกริกชัย สุภาภรณ์จ๊ะ และกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เดชา ฉัตรศิริเวช และ ดร. วิทย์ สุนทรนันท์ ที่ให้ความช่วยเหลือนับตั้งแต่การตรวจสอบโครงร่างวิทยานิพนธ์และวิทยานิพนธ์ ข้อเสนอแนะต่างๆ ในงานวิจัย

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) และบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้เงินสนับสนุนในงานวิจัยครั้งนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ในภาควิชาวิศวกรรมเคมีทุกท่านที่คอยอำนวยความสะดวกตลอดการศึกษา รวมทั้งพี่ เพื่อน และน้องๆ ทุกท่านที่คอยให้คำแนะนำ และข้อมูลต่างๆ

สุดท้ายนี้ ผู้เขียนขอขอบคุณครอบครัว คุณพ่อ คุณแม่ และพี่ชาย ที่คอยเป็นกำลังใจในระหว่างการศึกษาจนสำเร็จได้ด้วยดี

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

บทที่	หน้า
บทคัดย่อ.....	ง
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ) .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญรูป .....	ญ
สารบัญตาราง .....	ณ
สัญลักษณ์และอักษรย่อ .....	ถ
บทที่	
1. บทนำ .....	1
2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
3. ทฤษฎี .....	7
3.1 สมการสถานะและกฎการผสม .....	7
3.1.1 ก๊าซอุดมคติ .....	8
3.1.2 ก๊าซจริง .....	9
3.1.3 สมการสถานะกำลังสาม .....	10
3.1.4 การคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสม .....	11
3.1.5 กฎการผสมวันฟลูอิด .....	12
3.1.6 กฎการผสมวอง-แซนด์ลอร์ .....	14
3.2 สมดุลไอ-ของเหลว .....	20
3.3 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปี .....	23
3.4 การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด .....	30
3.4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับสมการหนึ่งตัวแปร .....	31
3.4.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับสมการหลายตัวแปร .....	33
3.5 รูปแบบของฐานข้อมูล .....	35
3.5.1 ฐานข้อมูลแบบลำดับขั้น .....	36
3.5.2 ฐานข้อมูลแบบข่ายงาน .....	37
3.5.3 ฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ .....	38

บทที่	หน้า
4. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	40
4.1 การดำเนินงานวิจัย .....	40
4.2 การหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซีดี .....	45
4.3 การหาค่าอุณหภูมิและความดันของจุดเกิดฟอง .....	48
4.4 การหาค่าอุณหภูมิและความดันของจุดกลั่นตัว .....	51
4.5 การคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่ .....	54
4.6 การหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปี .....	55
5. รูปแบบและวิธีการใช้โปรแกรม .....	57
5.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ .....	57
5.2 สมมุติฐานและความสามารถของโปรแกรม .....	57
5.2.1 สมมุติฐาน .....	57
5.2.2 ความสามารถของโปรแกรม .....	58
5.3 ส่วนประกอบภายในโปรแกรมและวิธีการใช้งาน .....	58
5.3.1 Run One Fluid Mixing Rule .....	58
5.3.2 Run Wong-Sandler Mixing Rule .....	64
6. ผลการคำนวณและวิเคราะห์ผล .....	67
6.1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์และกฎการผสมวันฟลูอิด .....	68
6.2 ผลการคำนวณจากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเพง- โรบินสัน .....	85
6.2.1 ความดันที่จุดเกิดฟอง .....	85
6.2.2 ความดันที่จุดกลั่นตัว .....	92
6.2.3 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด .....	94
6.2.4 ปริมาตร .....	100
6.2.5 เอนทัลปี .....	102
6.2.6 เอนโทรปี .....	104



บทที่	หน้า
6.3 ผลการคำนวณจากกฎการผสมวันฟลูอิดกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน .....	106
6.3.1 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด .....	107
6.3.2 ปริมาตร .....	112
6.3.3 เอนทัลปี .....	119
6.3.4 เอนโทรปี .....	124
6.3.5 อุณหภูมิที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว .....	129
6.3.6 การคำนวณเฟลชที่อุณหภูมิคงที่ .....	134
6.4 การประมาณค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ .....	139
7. สรุปผลและข้อเสนอแนะ .....	147
รายการอ้างอิง .....	150
ภาคผนวก ก แสดงค่าพารามิเตอร์ของสารบริสุทธิ์ .....	154
ภาคผนวก ข แสดงค่าผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้ กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	160
ภาคผนวก ค แสดงค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้ กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	166
ภาคผนวก ง แสดงค่าปริมาตรสารผสมที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้ กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	177
ประวัติผู้วิจัย .....	183

## สารบัญรูป

รูปประกอบ	หน้า
3.1 กระบวนการแฟลช .....	22
3.2 วิธีการคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีในทางเดินต่างๆ .....	24
3.3 วิธีการแบ่งช่วงของวิธีไฟโบแนนซี .....	32
3.4 วิธีการคำนวณโดยวิธีไฟโบแนนซี .....	32
3.5 เส้นชั้นความสูงและการหาจุดเหมาะสมที่สุด โดยวิธีการค้นหาแบบเกรเดียนต์ .....	34
3.6 โครงสร้างฐานข้อมูลแบบลำดับขั้น .....	36
3.7 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบลำดับขั้น .....	36
3.8 โครงสร้างฐานข้อมูลแบบข่ายงาน .....	37
3.9 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบข่ายงาน .....	37
3.10 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ .....	38
4.1 วิธีการคำนวณค่า $k_{ij}$ โดยใช้วิธีการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ 1 ตัวแปร .....	42
4.2 วิธีการคำนวณค่า $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$ โดยใช้วิธีการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ หลายตัวแปร .....	43
4.3 ขั้นตอนการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์พีวากาซีดีในสถานะของเหลว .....	46
4.4 วิธีการหาค่าความดันและสัดส่วนโมลของไอที่จุดเกิดฟอง .....	50
4.5 วิธีการหาค่าความดันและสัดส่วนโมลของไอที่จุดกลั่นตัว .....	53
4.6 ขั้นตอนการคำนวณค่าแฟลชที่อุณหภูมิคงที่ .....	56
5.1 หน้าแรกของโปรแกรมคำนวณค่าอุณหพลศาสตร์ .....	59
5.2 ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด .....	59
5.3 ไดอะล็อก Choose Substance สำหรับกฎการผสมแบบวันฟลูอิด .....	62
5.4 ไดอะล็อก Choose Property สำหรับกฎการผสมวันฟลูอิด .....	62
5.5 ไดอะล็อก Save As .....	63
5.6 ไดอะล็อกแสดงผลการคำนวณ .....	63
5.7 ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ .....	64
5.8 ไดอะล็อก Choose Substance สำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ .....	66
5.9 ไดอะล็อก Choose Property สำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ .....	66

6.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพารามิเตอร์ $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$ กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ของสารผสมของเมทิลแอซิเตตกับ1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 323.15 K.....	73
6.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพารามิเตอร์ $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$ กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ของสารผสมของเมทิลแอซิเตตกับ1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 323.15 K .....	74
6.3 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ1- บิวทีน (1)กับ1-เฮกซีน (2) ที่อุณหภูมิ 373.6 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากใช้กฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดย Wong-Sandler และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II.....	89
6.4 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ1-เฮกซีน(1)กับเอทิลแอซิเตต(2) ที่อุณหภูมิ 333.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดย Wong-Sandler และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	89
6.5 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของเอทิลลีน (1)กับอะซีโตน (2) ที่อุณหภูมิ 323.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดย Wong-Sandler และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II.....	90
6.6 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์ (1)กับ1-เฮปทีน (2) ที่อุณหภูมิ 323.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดย Wong-Sandler และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	90
6.7 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของเอทิลลีนกับ1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1=0.1$ ....	94
6.8 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1=0.3$ .....	95
6.9 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของเอทิลลีนกับอะซีโตน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1=0.5$ .....	95
6.10ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลลีนกับ1-เฮกซีนในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1=0.1$ .....	96

6.11 ค่าแฟกเตอร์สภาพัฒน์ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-เฮกซีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1=0.3$ .....	96
6.12 ค่าแฟกเตอร์สภาพัฒน์ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับอะซีโตน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1=0.5$ .....	97
6.13 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของเอทิลีน (1) กับโพรพิลีน (2) ที่อุณหภูมิ 300 K และ 260 K โดยแสดงค่าที่ได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณสำหรับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UINFAC .....	141
6.14 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของเอทิลีน (1) กับ 1-เฮปทีน (2) ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K โดยแสดงค่าที่ได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณสำหรับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UINFAC .....	141
6.15 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์ (1) กับ 1-ออกทีน (2) ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K โดยแสดงค่าที่ได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้พารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณสำหรับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UINFAC .....	142
ข1 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน สถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	162
ข2 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ กับ 1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	162
ข3 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบ 1-เฮกซีน – เอทิลเอซีเทต ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	163
ข4 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน สถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	164

ข5 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม  
 PRO/II ของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ กับ 1-เฮกซีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$ ..164

ข6 ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม  
 PRO/II ของระบบ1-เฮกซีน กับ เอทิลเอซีเทต ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$ .....165

ค1 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 1-บิวทีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$ ....167

ค2 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 1-ออกทีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$ ...168

ค3 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม  
 PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 2-เมทิล-1-เพนทีน สถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$ .....168

ค4 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 1-บิวทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$ .....169

ค5 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 1-ออกทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$ .....169

ค6 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม  
 PRO/II ของ เอทิลลีน กับ 2-เมทิล-1-เพนทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$ .....170

ค7 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$ ...171

ค8 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม  
 PRO/II ของ 2-เมทิล-1-เพนทีน กับ n-บิวเทน สถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$ .....171

ค9 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจาก  
 โปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$ .....172

ค10 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและ  
 จากโปรแกรม PRO/II ของ 2-เมทิล-1-เพนทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะก๊าซที่  
 สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$  ..... 172

ค11 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ เอทิลแอซิเตต ในสถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	173
ค12 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ เอทิลแอซิเตต ในสถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	173
ค13 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ เอทิลแอซิเตต ในสถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	174
ค14 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ เอทิลแอซิเตต ในสถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.3$ .....	174
ค15 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.1$ .....	175
ค16 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.8$ .....	175
ค17 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลลีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.1$ .....	176
ค18 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล $z_1 = 0.8$ .....	176
ง1 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Butene ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.1$ .....	178
ง2 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Octene ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.2$ .....	179

๓3 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Butene ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.1$ .....	180
๓4 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Octene ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.2$ .....	180
๓5 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-Butene กับ n-Butane ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.2$ .....	181
๓6 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-Methyl-1-Pentene กับ n-Butane ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.4$ .....	181
๓7 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-Butene กับ n-Butane ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.2$ .....	182
๓8 ปริมาณที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันพลูติดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-Methyl-1-Pentene กับ n-Butane ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล $z_1 = 0.4$ .....	182

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
3.1 ค่า $u$ , $w$ , $a$ , $b$ ของสมการสถานะกำลังสาม .....	11
6.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน ของระบบสารผสมโอเลฟิน .....	68
6.2 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณค่า $k_{ij}$ , $\tau_{ij}$ , $\tau_{ji}$ ของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วม กับสมการสถานะเปง-โรบินสันที่อุณหภูมิหนึ่งๆ สำหรับสารผสมโอเลฟิน .....	71
6.3 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวัลฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันของ ระบบสารผสมโอเลฟิน .....	72
6.4 ค่าพารามิเตอร์สำหรับหาค่า $k_{ij}$ ของกฎการผสมวัลฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง- โรบินสัน สำหรับสารผสมโอเลฟิน .....	74
6.5 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนโมลในสถานะไอ ที่ คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ กฎการ ผสมวัลฟลูอิดและค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการ ทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง .....	82
6.6 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดกลั่นตัวและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว ที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ กฎการ ผสมวัลฟลูอิดและค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการ ทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง .....	88
6.7 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ..	93
6.8 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยใช้กฎการ ผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	96
6.9 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ...	97
6.10 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ...	99



6.11 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนา ขึ้นโดยใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	102
6.12 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรสารผสมที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น โดยใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	107
6.13 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น โดยใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	114
6.14 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น โดยใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	119
6.15 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จาก โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้ จากโปรแกรม PRO/II .....	124
6.16 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวและก๊าซของการคำนวณแฟลช ที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวัณฟลูอิดเปรียบเทียบกับ ค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II .....	129
6.17 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณค่า $k_{ij}$ , $\tau_{ij}$ , $\tau_{ji}$ ของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วม กับสมการสถานะเปง-โรบินสันที่ได้จากการประมาณโดยมวลโมเลกุลที่อุณหภูมิหนึ่งๆ สำหรับระบบสารผสมของเอทิลีนกับโอเลฟิน และระบบสารผสม คาร์บอนไดออกไซด์ กับ โอเลฟิน .....	135
6.18 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่ คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และ ค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของ เอทิลีนกับโพรพิลีน ที่อุณหภูมิ 300 K และ 260 K .....	138
6.19 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่ คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และ ค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของ เอทิลีนกับ 1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 260 K .....	139

6.20 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่ คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และ ค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของ คาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-ออกทีน ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 260 K .....	140
6.21 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสม ของเอทิลีนกับโพรพิลีน ที่อุณหภูมิ 300 K และ 260 K.....	143
6.22 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสม ของเอทิลีนกับ 1-เฮปทีน ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K.....	144
6.23 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสม ของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-ออกทีนที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K.....	145
ก1 สมบัติกายภาพสำหรับสารประกอบบริสุทธิ์.....	155
ก2 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณหาค่าความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซ.....	156
ก3 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณหาค่าความดันไอ.....	157
ก4 สมดุลไอ-ของเหลวที่ได้จากการทดลองของสารผสมโอเลฟิน.....	158

## สัญลักษณ์และอักษรย่อ

### สัญลักษณ์

$a, b, u, w$	พารามิเตอร์ของสมการสถานะกำลังสาม
$A$	พลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ (j/mol)
$C_P$	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ (j/mol-K)
$G$	พลังงานเสรีกิ๊บส์ (j/mol)
$H$	เอนทัลปี (j/mol)
$K$	ค่าคงที่สมดุล (j/mol)
$k$	พารามิเตอร์อันตรกิริยา
$L$	โมลของของเหลว (mole)
$MW$	น้ำหนักโมเลกุล
$P$	ความดัน
$P_b$	ความดันที่จุดเกิดฟอง
$P_C$	ความดันวิกฤต
$P_r$	ความดันรีดิวส์
$P_d$	ความดันที่จุดกลั่นตัว
$R$	ค่าคงที่ของก๊าซ
$S$	เอนโทรปี (j/mol-K)
$T$	อุณหภูมิ
$T_C$	อุณหภูมิวิกฤต
$T_r$	อุณหภูมิรีดิวส์
$V$	ปริมาตรต่อหนึ่งโมล
$V$	โมลของก๊าซ (mole)
$V_C$	ปริมาตรวิกฤต
$V_r$	ปริมาตรรีดิวส์
$x$	สัดส่วนโมลในของเหลว
$y$	สัดส่วนโมลในก๊าซ
$z$	สัดส่วนโมลในสายป้อน

$Z$	แฟกเตอร์สภาพอัด
$\rho$	ความหนาแน่น
$f$	ฟิวกาซิตี
$\alpha$	ค่าคงที่ของสารละลายซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบของสาร (Constant characteristic of the nonrandomness of mixture)
$\tau$	แปรผันตามผลต่างระหว่างพลังงานกิบส์ระหว่างโมเลกุล กับพลังงานกิบส์ของสารบริสุทธิ์
$\phi$	สัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี
$\omega$	แฟกเตอร์อะเซนทริก

ตัวยก

$ex$	คุณสมบัติส่วนเกิน
$id$	สถานะอุดมคติ
$L$	สถานะของเหลว
$o$	สถานะอ้างอิง
$sat$	สถานะอิ่มตัว
$V$	สถานะก๊าซ
*	สมบัติก๊าซอุดมคติ

ตัวห้อย

$i$	องค์ประกอบ
$P$	ความดัน
$T$	อุณหภูมิ
$\infty$	สถานะอนันต์



## อักษรย่อ

DDLC	Density-Dependent Local Composition
EOS	สมการสถานะ
GC	Group-Contribution
HVO	กฎการผสมที่เสนอโดยฮูรอนและไวด์อล (Huron and Vidal, 1979)
HVOS	กฎการผสมที่เสนอโดยออบเบและแซนด์เลอร์ (Orbey and Sandler, 1995)
LCVM	กฎการผสมที่เสนอโดยเบาคิวาลัสและคณะ (Boukvalas et al., 1994)
MHV1	กฎการผสมที่เสนอโดยมิเชลเซน (Michelsen, 1990)
MHV2	กฎการผสมที่เสนอโดยดาทลและมิเชลเซน (Dahl and Michelsen, 1990)
NRTL	Nonrandom Two-Liquid
One Mxr	กฎการผสมวันฟลูอิด
UNIFAC	Universal Functional Activity Coefficient
WS Mxr	กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

เนื่องจากสารไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟิน (Olefin hydrocarbons) เป็นสารเคมีขั้นต้นของการผลิตในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี และอุตสาหกรรมพลาสติก ซึ่งสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินสามารถนำไปผลิตสารต่างๆ โดยเฉพาะทางด้านพอลิเมอร์ (Polymer) ได้อย่างมากมาย ในการออกแบบและปรับปรุงกระบวนการผลิตสารดังกล่าว วิศวกรจำเป็นต้องทราบข้อมูลคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamics) รวมทั้งความสัมพันธ์ของค่าความดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินซึ่งปกติจะอยู่ในรูปของสารผสม (Mixture) ข้อมูลที่ถูกต้องจะทำให้การออกแบบขนาด และเดินเครื่องของเครื่องปฏิกรณ์ (reactor), ถังเก็บกัก, ระบบขนถ่าย, และกระบวนการแยกสารที่เกี่ยวข้องมีประสิทธิภาพและปลอดภัย

อย่างไรก็ตามในปัจจุบันข้อมูลทางด้านอุณหพลศาสตร์ และข้อมูลสมมูลไอ-ของเหลวของสารผสมไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินมีอยู่น้อย และการเข้าถึงข้อมูลก็มักมีอยู่จำกัด ข้อมูลเหล่านี้ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของเอกสาร หรือคู่มือซึ่งจำเป็นต้องใช้เวลาในการค้นหา และในกรณีที่ต้องการทราบค่าที่สถานะอื่นๆ ที่ไม่ใช่สถานะมาตรฐานผู้ใช้มีความจำเป็นต้องทำการประมาณค่าโดยการคำนวณด้วยตนเอง

โดยธรรมชาติของสารไฮโดรคาร์บอนต่างๆ รวมทั้งโอเลฟินนี้จะอยู่ในสภาพสารผสมดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้การประมาณค่าคุณสมบัติของสารผสมต้องใช้กฎของการผสม (Mixing rule) ที่เหมาะสม โดยได้มีการศึกษากฎการผสมใหม่ๆ ขึ้นมากมาย เช่นกฎการผสมที่เสนอโดย Huron และ Vidal ในปี 1979 หรือกฎการผสมที่เสนอโดย Wong และ Sandler ในปี 1992 ซึ่งกฎการผสมที่เสนอโดย Wong และ Sandler ได้เสนอให้ใช้ค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ส่วนเกิน (excess Helmholtz free energy) ที่สถานะความดันมีค่าอนันต์ซึ่งหาค่ามาจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (activity coefficient model) ร่วมกับสมการสถานะกำลังสาม (Cubic Equation of State) ทำให้สามารถใช้ทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ในสถานะของเหลวได้ดีขึ้น และพบว่ายังสามารถใช้ในการประเมินค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนได้อย่างกว้างขวาง

การพัฒนาระบบโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อช่วยในการค้นหา และประเมินค่าคุณสมบัติของสารโดยอาศัยข้อมูลที่สภาวะมาตรฐานที่ถูกเก็บอยู่ในฐานข้อมูล สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ทั้งในด้านเวลาที่ใช้น้อยลง และความถูกต้องของข้อมูลที่ได้รับจากการประเมินงานวิจัยนี้ได้นำหลักความรู้พื้นฐานและความก้าวหน้าทางด้านอุณหพลศาสตร์ของสารผสม และหลักการพัฒนาโปรแกรมซึ่งทำงานร่วมกับระบบฐานข้อมูลเชิงสัมพันธ์ (Relational Database System) เพื่อที่จะสามารถทำให้ วิศวกร นักวิทยาศาสตร์ และนิสิตนักศึกษา สามารถค้นหาและประเมินค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนประเภทโอเลฟินโดยใช้คอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นนี้จะสามารถตอบสนองความต้องการการใช้งานของบุคลากรภายในประเทศ ทำให้ผู้ใช้สามารถค้นหา และประเมินค่าคุณสมบัติของสารประกอบที่มีใช้ในงานอุตสาหกรรม กระบวนการเคมีได้อย่างถูกต้องและรวดเร็ว



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 1.1 วัตถุประสงค์

1.1.1 เพื่อศึกษาและทดสอบการนำกฎของการผสมสำหรับสมการสถานะกำลังสาม มาใช้ในการทำนายสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารโอเลฟินประเภท 2 องค์ประกอบ โดยใช้สมการสถานะเพง-โรบินสัน และกฎของการผสมวอง-แซนด์เลอร์เป็นสมการหลัก

1.1.2 เพื่อพัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์ซึ่งทำงานร่วมกับฐานข้อมูล บนเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล โดยใช้สมการสถานะเพง-โรบินสัน และกฎของการผสมวอง-แซนด์เลอร์ เพื่อใช้ในการทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน

## 1.2 ขอบเขตงานวิจัย

1.2.1 นำสมการกฎของการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และสมการสถานะเพง-โรบินสันมาประยุกต์ใช้ในการประมาณค่าคุณสมบัติของสารผสมโอเลฟินประเภท 2 องค์ประกอบ โดยพิจารณาสารประกอบโอเลฟินที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม ตั้งแต่ 2 ถึง 8

1.2.2 พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมของกฎของการผสมสำหรับระบบสารผสมโอเลฟินประเภท 2 องค์ประกอบ

1.2.3 พัฒนาโปรแกรมคอมพิวเตอร์ โดยใช้สมการแบบจำลองของกฎของการผสมที่ใช้กับสมการสภาวะกำลังสาม ซึ่งเชื่อมต่อกับฐานข้อมูลค่าพารามิเตอร์ของระบบสารผสมโอเลฟินประเภท 2 องค์ประกอบ เพื่อใช้ในการทำนายคุณสมบัติของระบบของสารดังกล่าวในช่วงอุณหภูมิ 200 K ถึง 440 K

1.2.4 การตรวจสอบความถูกต้อง จะทำโดยการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการคำนวณโดยใช้กฎของการผสมดังกล่าว กับข้อมูลจากแหล่งอื่นๆ เช่น เอกสารทางวิชาการ, โปรแกรมการคำนวณทางวิศวกรรมเคมีที่มีใช้อยู่ในปัจจุบัน



## บทที่ 2

### งานวิจัยที่ผ่านมา

ในปี 1992 วองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) ได้เสนอกฎการผสมขึ้นมาใหม่โดยพัฒนาขึ้นมาใช้กับสมการสถานะกำลังสาม โดยพัฒนาขึ้นมาจากกฎการผสมที่เสนอโดยฮูรอนและไวดอล (Huron and Vidal, 1979) ซึ่งกฎการผสมที่ได้เสนอโดยฮูรอนและไวดอล (Huron and Vidal) นี้ได้มีการใช้ค่าพลังงานเสรีกิ๊บส์ส่วนเกิน (excess Gibbs free energy) ที่ความดันมีค่าอนันต์มาใช้กับสมการสถานะกำลังสาม แต่เนื่องจากกฎการผสมที่เสนอโดย Huron และ Vidal ไม่เป็นไปตามทฤษฎีกลศาสตร์สถิติ (statistical mechanical theory) ดังนั้นวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) จึงได้เสนอกฎการผสมขึ้นมาใหม่โดยใช้ค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ส่วนเกิน (excess Helmholtz free energy) ที่ความดันมีค่าอนันต์ ซึ่งค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ส่วนเกินมาจากแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (activity coefficient model) ซึ่งจากการนำค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ส่วนเกินมาใช้ในสมการสถานะกำลังสาม จะช่วยให้สมการสถานะกำลังสามสามารถทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ในสถานะของเหลวได้ดีขึ้น กฎการผสมที่ได้เสนอขึ้นมาใหม่สามารถทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ได้ถูกต้อง ทั้งที่ความหนาแน่นต่ำ และที่ความหนาแน่นสูง ได้มีการศึกษาประมาณค่าข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวสำหรับสารผสม 2 องค์ประกอบ เช่น ระบบของโพรเพน (propane) ผสมกับ เมทานอล (methanol) ระบบของคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide) ผสมกับ โพรเพน สำหรับสารผสม 3 องค์ประกอบเช่น ระบบของไซโคลเฮกเซน (cyclohexane) ผสมกับ เบนซีน (benzene) ผสมกับ น้ำ ระบบของเอทานอล (ethanol) ผสมกับ เบนซีน ผสมกับ น้ำซึ่งให้ผลการประมาณค่าที่ดี นอกจากนี้ยังสามารถใช้ได้กับสารผสมไฮโดรคาร์บอน สารอนินทรีย์ และสารผสมที่มีขั้ว โดยสามารถใช้ได้ในช่วงความดันที่กว้าง และความหนาแน่นสูงและความหนาแน่นต่ำได้

ในปี 1994 ฮวง แซนด์เลอร์และออบเบ (Huang, Sandler and Orbey) ได้ศึกษาพฤติกรรมของสมดุลไอ-ของเหลวของระบบ ไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน (hydrogen-hydrocarbon) ที่ใกล้ๆ จุดวิกฤติ (critical point) โดยใช้สมการสถานะกำลังสามและกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ ฮวง (Huang) และคณะได้แสดงให้เห็นว่ากฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เมื่อนำมาใช้กับสมการสถานะเพง-โรบินสัน สามารถที่จะใช้อธิบายถึงพฤติกรรมของสมดุลไอ-ของเหลวของระบบไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอนได้ โดยฮวง (Huang) และคณะได้เลือกแบบจำลอง NRTL ซึ่งเป็นแบบ

จำลองหนึ่งในกลุ่มของแบบจำลองสัมประสิทธิ์แยกทวิติ ซึ่งเมื่อใช้แบบจำลอง NRTL และสมการสถานะเพง-โรบินสัน จำเป็นต้องใช้ค่าพารามิเตอร์ถึง 4 ค่า ซึ่งสามารถหาได้จากสมดุลไอ-ของเหลว ซึ่งหลังจากหาค่าพารามิเตอร์ทั้งสี่ค่าแล้ว ฮวง (Huang) และคณะยังได้หาความสัมพันธ์ของค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นในเทอมของแฟกเตอร์อะเซนทริกของสารไฮโดรคาร์บอน และอุณหภูมิ ฮวง (Huang) และคณะได้สรุปไว้ว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์มีประโยชน์มากสำหรับวิศวกรที่ทำงานในกระบวนการของสารผสมไฮโดรเจน-ไฮโดรคาร์บอน และระบบสารผสมที่ไม่สมมาตรอื่นๆ

ในปี 1994 เซนและแทง (Chen and Tang) ได้ศึกษาการประมาณค่าสมดุลไอ-ของเหลวของสารผสมอะซีโอโทรป (azeotropic mixture) ของสารผสม 2 องค์ประกอบ และสารผสม 3 องค์ประกอบ โดยใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันกับกฎการผสมสามชนิดคือ กฎการผสมวันฟลูอิด (one fluid mixing rule) กฎการผสมที่เสนอโดยวิทติงและพรานนิทส์ (Whiting and Prausnitz, 1982) ซึ่งกฎการผสมนี้จะแปรผันไปตามความหนาแน่นและสัดส่วนโมล (density-dependent local composition, DDLC) และสุดท้ายเป็นกฎการผสมที่เสนอโดย ฮูรอนและไวโดล (Huron and Vidal, 1979) ซึ่งกฎการผสมสุดท้ายนี้เป็นการนำแบบจำลองสัมประสิทธิ์แยกทวิติมาใช้ร่วมกับสมการสถานะ (Group-Contribution, GC) ซึ่งจากการศึกษาพบว่ากฎการผสม GC สามารถคำนวณค่าสมดุลไอ-ของเหลวของระบบอะซีโอโทรปได้ดี ส่วนกฎการผสม DDLC จะใช้ได้ดีก็ต่อเมื่อมีการคำนวณค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับระบบสารผสมเหล่านั้น แต่ก็ทำนายได้ไม่ดีเท่ากับกฎการผสม GC ส่วนกฎการผสมวันฟลูอิดจะใช้ทำนายไม่ได้เลยถึงแม้ว่าจะมีการคำนวณค่าพารามิเตอร์มาแล้วก็ตาม

ในปี 1996 ออบเบและแซนด์เลอร์ (Orbey and Sandler) ได้ศึกษาการผสมต่างๆ ที่ใช้แบบจำลองพลังงานเสรีส่วนเกิน (excess free energy,  $G^{ex}$ ) ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson equation of state, EOS) ซึ่งก็ได้มีผู้เสนอไว้มากมายในจำนวนนั้นก็ได้แก่กฎการผสมฮูรอน-ไวโดล (Huron-Vidal, HVO, 1979) กฎการผสมที่เสนอโดยมิเชลเซน (Michelsen MHV1, 1990) กฎการผสมที่เสนอโดยดาทลและมิเชลเซน (Dahl and Michelsen, MHV2, 1990) กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ (WS, Wong และ Sandler, 1992) กฎการผสมที่ผสมกันระหว่าง HVO และ MHV1 ซึ่งเสนอโดย เบาโควาเลสและคณะ (Boukavalas และคณะ, LCVM, 1994) กฎการผสมที่ปรับปรุงจากแบบจำลองฮูรอน-ไวโดลโดยออบเบและแซนด์เลอร์ (Orbey and Sandler) (HVOs, 1995) โดยในการเปรียบเทียบจะศึกษาทั้งระบบที่ใกล้เคียงกับระบบระบบสารผสมอุดมคติ และระบบสารผสมที่เกิดอะซีโอโทรปซึ่งเป็นสารผสมที่ไม่อุดมคติ

สำหรับระบบของ อะซีโตน (acetone) ผสมกับ น้ำ ที่อุณหภูมิ 25 C ได้ใช้แบบจำลอง UNIFAC เพื่อคำนวณค่า  $G^{ex}/RT$  เพื่อใช้เป็นข้อมูลสำหรับหาค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมต่างๆ และเพื่อใช้ตรวจสอบความถูกต้อง เมื่อนำค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้มาใช้กับกฎการผสมเพื่อประมาณค่า  $G^{ex}/RT$  ปรากฏว่าแบบจำลอง WS ทำนายได้ดีที่สุด รองลงมาได้แก่ MHV2 HVOS และ LCVM

สำหรับระบบของอะซีโตน ผสมกับ น้ำ ที่อุณหภูมิ 200 C เมื่อใช้พารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากที่อุณหภูมิ 25 C มาคำนวณค่าสมดุลไอ-ของเหลว ปรากฏว่า WS ยังคงคำนวณได้ดีที่สุด

สำหรับระบบ 2-โพรพานอล (2-propanol) ผสมกับ น้ำ ที่อุณหภูมิ 25 C เมื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์จากผลการทดลองสมดุลไอ-ของเหลวที่ 25 C เพื่อนำมาใช้ในกฎการผสมในแบบจำลองต่างๆ ปรากฏว่าทุกกฎการผสมสามารถทำนายค่าสมดุลไอ-ของเหลวได้ใกล้เคียงกับผลการทดลองเป็นอย่างมาก แต่เมื่อนำค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวไปใช้ทำนายค่าสมดุลไอ-ของเหลวที่ 250 C ปรากฏว่ากฎการผสมของวองและแซนด์เลอร์สามารถทำนายได้ใกล้เคียงที่สุด

ในปี 1997 สตีเวน เจเจอร์และลูส (Stevens, Jager and Loos) ได้ทำการทดลองเพื่อหาค่าสมดุลไอ-ของเหลวที่ความดันสูงๆ ของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ - 2-บิวทานอล, - 2-บิวทิลอะซิเตต, - ไวนิลอะซิเตต และได้ใช้กฎการผสมสามแบบเพื่อนำมาใช้ทำนายพฤติกรรมของระบบดังกล่าว ซึ่งกฎการผสมทั้งสามได้แก่ กฎการผสมวันฟลูอิดแบบหนึ่งพารามิเตอร์และแบบสองพารามิเตอร์ กฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler, 1992) และกฎการผสมที่เสนอโดย เบาโควาลัส (Boukouvalas) และคณะ (1994) และได้เลือกใช้กฎการผสมเพง-โรบินสันที่ถูกแก้ไขโดย สไตรเจคและวีรา (Stryjek and Vera, 1986) ซึ่งผลจากการใช้กฎการผสมทั้งสามมาอธิบายพฤติกรรมของสมดุลไอ-ของเหลวของระบบดังกล่าวพบว่า สมการสถานะที่ใช้ร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิดสามารถใช้อธิบายระบบดังกล่าวได้ แต่ดีที่สุดคือกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับแบบจำลองแอกติวิตีของ NRTL ซึ่งค่าพารามิเตอร์ทั้งหมดของแบบจำลอง NRTL และพารามิเตอร์อันตรกิริยา ได้จากการคำนวณที่สมดุลไอ-ของเหลว ซึ่งเมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวที่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิแล้ว จะให้ค่าความดันที่สมดุลไอ-ของเหลวเบี่ยงเบนไปจากผลการทดลองเพียง 1% แต่เมื่อใช้ค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวที่ไม่เปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิจากค่าความดันที่สมดุลไอ-ของเหลวที่คำนวณได้จะเบี่ยงเบนไปจากผลการทดลองประมาณ 5% สำหรับกฎการผสมที่เสนอโดย เบาโควาลัส (Boukouvalas) และคณะ ค่าพารามิเตอร์ที่จุดเกิดฟองได้เกินกว่าที่ทดลองได้ในทุกระบบของเอสเทอร์ และสำหรับสารผสม 2-บิวทานอล - คาร์บอนไดออกไซด์ ค่าพารามิเตอร์ที่จุดเกิดฟองต่ำกว่าค่าที่ได้จากการทดลอง

## บทที่ 3

### ทฤษฎี

เนื้อหาของบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้ ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 ส่วนใหญ่ๆ โดยในส่วนแรกจะกล่าวถึงทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งจะกล่าวถึงสมการสถานะและกฎการผสม โดยสมการสถานะที่จะกล่าวถึงคือสมการสถานะเพง-โรบินสันซึ่งจะใช้ร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิด (one fluid mixing rule) และกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (wong and sandler) นอกจากนี้ในส่วนของทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์ ยังกล่าวถึงเรื่องสมมูลไอ-ของเหลว เพื่อนำไปสู่การคำนวณหาค่าจุดเกิดฟอง การคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่ และค่าเอนทัลปี เอนโทรปี เนื้อหาในส่วนที่สองจะกล่าวถึงการหาสภาวะที่เหมาะสม (optimization) เนื่องจากการใช้สมการเพง-โรบินสันร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิด จำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา,  $k_{ij}$  และในส่วน of กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์จำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์ทั้งหมด 4 ตัวด้วยกัน ดังนั้นจำเป็นต้องกล่าวถึงการหาสภาวะที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการหาค่าพารามิเตอร์ดังกล่าว ซึ่งจะแบ่งออกเป็น 2 วิธีด้วยกันคือการหาค่าพารามิเตอร์แบบหนึ่งตัวแปร และการหาค่าพารามิเตอร์แบบหลายตัวแปร เนื้อหาในส่วนสุดท้ายจะกล่าวถึงเรื่องฐานข้อมูล เนื่องจากการคำนวณหาค่าคุณสมบัติต่างๆ ของของไหล จำเป็นต้องทราบค่าสมบัติกายภาพพื้นฐาน (common physical property) สำหรับสารที่ต้องการคำนวณเป็นจำนวนมาก เช่น น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) ความดันวิกฤต (critical pressure) ค่าความจุความร้อนก๊าซอุดมคติ (ideal-gas heat capacity) เป็นต้น จึงจำเป็นต้องมีความเข้าใจในเรื่องฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการสร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์

#### 3.1 สมการสถานะและกฎการผสม

สมการสถานะ (Equation of State, EOS) เป็นสมการที่ใช้อธิบายถึงความสัมพันธ์ของ ความดัน ( $P$ ) ปริมาตร ( $V$ ) และอุณหภูมิ ( $T$ ) ซึ่งต่างก็เป็นสมบัติสถานะ (State Property) ของสาร ทั้งในสถานะก๊าซและของเหลว ความสัมพันธ์ของค่าความดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิดังกล่าว มีความสำคัญมากในการคำนวณหาขนาดของถังบรรจุ ความดันภายในถังบรรจุ รวมไปถึงการประมาณ

ค่าทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ เช่น เอนทัลปี (enthalpy) เอนโทรปี (entropy) ความร้อนของการเกิดปฏิกิริยา (heat of reaction) เป็นต้น

เมื่อพิจารณาพฤติกรรมของสารที่อยู่ในสถานะก๊าซ (gas phase) โดยทั่วไปจะสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ คือ ก๊าซอุดมคติ (Ideal Gas) ซึ่งเป็นก๊าซที่ประพฤติตัวตามกฎของก๊าซอุดมคติ และอีกประเภทหนึ่งคือ ก๊าซจริง (Real Gas) ซึ่งเป็นก๊าซที่ไม่ประพฤติตัวตามกฎของก๊าซอุดมคติ ทั้งนี้ในธรรมชาติจะพบว่าก๊าซส่วนใหญ่ประพฤติตัวแตกต่างจากพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติ และเนื่องจากในการพิจารณาสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ เรามีความจำเป็นต้องอาศัยสมมติฐานต่างๆ มากมาย เช่น การไม่พิจารณาปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลของก๊าซซึ่งมีโอกาสจะเกิดการชนกันเอง การไม่พิจารณาขนาดโมเลกุล เป็นต้น ทำให้ขอบเขตการพิจารณาก๊าซอุดมคติสามารถทำได้ในวงจำกัด เพื่อทำความเข้าใจพฤติกรรมของก๊าซต่างๆ จึงจะขอก้าวถึงสมการแบบจำลองสำหรับอธิบายพฤติกรรมของก๊าซ และกฎที่ใช้สำหรับคำนวณในกรณีที่ต้องการทราบคุณสมบัติของสารผสมตามลำดับดังต่อไปนี้

### 3.1.1 ก๊าซอุดมคติ (Ideal Gas)

สมการสำหรับอธิบายความสัมพันธ์ของคุณสมบัติของก๊าซอุดมคติได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยบอยล์ (Boyle) ชาร์ลส์ (Charles) และ เกย์-ลูสแซก (Gay-Lussac) ตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมความสัมพันธ์ดังนี้ ประการที่หนึ่ง ภายใต้อุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของก๊าซลดลงผกผันกับความดันที่เพิ่มขึ้น หรือ  $V \propto 1/P$  ประการที่สอง ภายใต้อุณหภูมิคงที่ ปริมาตรของก๊าซเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น หรือ  $V \propto T$  นอกจากนี้ยังจำเป็นต้องมีการใช้สมมติฐานอื่นอีก คือ 1) โมเลกุลของก๊าซมีขนาดเล็กมากจนถือได้ว่าปริมาตรของก๊าซเท่ากับศูนย์ 2) เมื่อโมเลกุลของก๊าซชนกันจะไม่มีแรงสูญเสียพลังงานจลน์ 3) ไม่มีแรงกระทำต่อกันระหว่างโมเลกุล เนื่องจากโมเลกุลอยู่ห่างกันมาก ดังนั้นจึงได้ความสัมพันธ์ของความดัน, ปริมาตร, และอุณหภูมิของก๊าซอุดมคติ คือ

$$PV = RT \quad \dots\dots (3.1)$$

ในที่นี้  $R$  = ค่าคงที่ของก๊าซ (Gas Constant)

$P$  = ความดัน

$V$  = ปริมาตรต่อหนึ่งโมลของก๊าซ

สมการสถานะของก๊าซอุดมคติ (Ideal Gas Equation of State) เป็นสมการที่ไม่ซับซ้อนสามารถนำไปใช้งานได้ง่าย จึงเป็นที่นิยมใช้กับก๊าซต่างๆ แต่มีข้อจำกัดคือสามารถใช้งานได้ที่เงื่อนไขอุณหภูมิสูง และความดันต่ำ กล่าวคือประมาณไม่เกิน 5 atm หรือเราอาจใช้สมการสถานะของก๊าซอุดมคตินี้ในกรณีระบบเป็นก๊าซที่สภาวะ  $T/T_c > 2$  หรือ  $P/P_c < 0.1$  (เกริกชัย สุภาบุญจันท์, 2538)

### 3.1.2 ก๊าซจริง (Real Gas)

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าสมการสถานะ  $PV = RT$  เหมาะสำหรับก๊าซอุดมคติเท่านั้นโดยสามารถใช้ทำนายก๊าซจริงได้เพียงในช่วงแคบๆ คือ ที่อุณหภูมิสูงๆ และที่ความดันต่ำถึงปานกลาง แต่ไม่สามารถใช้ได้ในช่วงอื่นๆ นักวิจัยจำนวนมาก ได้พยายามพัฒนาสมการของก๊าซอุดมคติ เพื่อใช้ในการอธิบายพฤติกรรมของก๊าซจริงที่สภาวะต่างๆ เช่น (Stanley และ Walas, 1985)

ปี 1873 แวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ได้ทำการเสนอสมการสถานะ และแนวความคิดเรื่องทฤษฎีสภาวะสมนัย (Corresponding States)

ปี 1901 ออนเนส (Onnes) ได้พัฒนาสมการสถานะไวเรียล (Virial Equation of State)

ปี 1927 เฮอร์เซล (Ursell) ได้นำเอาแนวความคิดทางกลศาสตร์เชิงสถิติ (Statistical Mechanical) มาใช้กับสมการสถานะไวเรียล

ปี 1940 เบเนดิก เว็บบ์ และรูบิน (Benedic-Webb-Rubin) ได้เสนอสมการสถานะใหม่ซึ่งพัฒนาจากการศึกษาข้อมูลการทดลองสำหรับสารไฮโดรคาร์บอนที่มีมวลโมเลกุลต่ำ

ปี 1949 เรดลิช และกวง (Redlich-Kwong) ได้ปรับปรุงสมการสถานะกำลังสามโดยพิจารณาอิทธิพลของอุณหภูมิ และชนิดของก๊าซ

นอกจากนี้ได้มีการเสนอค่าแฟกเตอร์สภาพอัด (Compressibility Factor,  $Z$ ) เป็นค่าที่ใช้บ่งชี้ว่าก๊าซแต่ละชนิดที่อุณหภูมิและความดันหนึ่งๆ มีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากพฤติกรรมของก๊าซอุดมคติมากน้อยเพียงใด ถ้าหากค่าแฟกเตอร์สภาพอัดมีค่าใกล้เคียงกับ 1 แสดงว่าที่อุณหภูมิและความดันนั้นก๊าซประพฤติตัวใกล้เคียงกับก๊าซอุดมคติมาก แต่ถ้าหากค่าแฟกเตอร์สภาพอัดมีค่าแตกต่างไปจาก 1 มากเท่าใด ก็แสดงว่าก๊าซประพฤติตัวเป็นก๊าซจริงมากเท่านั้น โดยค่าจำกัดความของค่าแฟกเตอร์สภาพอัด คือ

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad \dots\dots (3.2)$$

### 3.1.3 สมการสถานะกำลังสาม (Cubic Equation of State)

ในปี 1873 แวนเดอร์วาลส์ ได้เสนอสมการสถานะสำหรับสารบริสุทธิ์ขึ้นมาใหม่ โดยค่าปริมาตรของก๊าซที่วัดได้จะต้องหักออกด้วยปริมาตรโมเลกุลของก๊าซ และคิดถึงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลรวมเข้ากับค่าความดันที่วัดได้ (เกริกซัย สุภาณัจจ์ที่, 2538) นอกจากนี้แวนเดอร์วาลส์ยังได้เสนอทฤษฎีสถานะสมนัย (Corresponding States) ซึ่งกล่าวว่า “สารประกอบต่างชนิดกันที่สภาวะเดียวกัน คือ ที่อุณหภูมิรีดิวส์ (Reduced Temperature) และความดันรีดิวส์ (Reduced Pressure) เดียวกัน ก๊าซจะมีค่าปริมาตรรีดิวส์ (ค่าสัดส่วนของปริมาตรที่สภาวะที่พิจารณาเทียบกับค่าปริมาตรที่จุดวิกฤต) เท่ากัน” (ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ, 2538) ต่อมาหลังจากนั้นได้มีผู้พัฒนาปรับปรุงสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ไว้อีกมากมาย เช่น เรดลิกและกวง ในปี ค.ศ. 1949 โซฟ ในปี ค.ศ. 1972 และ เปงและโรบินสัน ในปี ค.ศ. 1976 ซึ่งสมการที่กล่าวมานี้เมื่อกระจายเทอมออกแล้ว จะอยู่ในรูปของสมการปริมาตรยกกำลังสาม โดยส่วนใหญ่สมการเหล่านี้จะเป็นสมการที่ประกอบด้วยค่าพารามิเตอร์ 2 ตัวขึ้นไป ซึ่งค่าพารามิเตอร์นี้สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสภาวะวิกฤต (Critical Properties) ได้ โดยในตารางที่ 3.1 ได้สรุปค่าพารามิเตอร์ของสมการสถานะกำลังสามที่สำคัญไว้ นอกจากนี้ได้มีการนำเอาทฤษฎีเชิงสถิติมาใช้กับสมการสถานะกำลังสาม เช่น คาร์นาฮานและสตาร์ลิง (Carnahan and Starling, 1972), โดโนฮิวและพรานวิทส์ (Donohue and Prausnitz, 1977) เป็นต้น (Stanley and Walas, 1985) สำหรับสมการสถานะกำลังสามนี้มีลักษณะทั่วไปดังนี้

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + ubV + wb^2} \quad \dots\dots (3.3)$$

หรือ

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad \dots\dots (3.4)$$

โดยที่

$$A^* = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad \text{และ} \quad B^* = \frac{bP}{RT}$$

### 3.1.4 การคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสม

ในส่วนของก๊าซอุดมคติและก๊าซจริงที่กล่าวมาก่อนหน้านี้ เป็นสมการที่ใช้แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างความดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิของสารบริสุทธิ์เท่านั้น แต่ถ้าหากต้องการนำสมการเหล่านี้มาใช้อธิบายความสัมพันธ์ของค่าความดัน-ปริมาตร-อุณหภูมิ ของสารผสม มีความจำเป็นที่จะต้องปรับค่าพารามิเตอร์บางตัวของสมการสถานะ เช่น สมการสถานะกำลังสามจะต้องเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์  $a, b$  ของสารบริสุทธิ์ ให้เป็นค่า  $a_m, b_m$  ของสารผสม เพื่อให้ค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นเหมาะสมกับระบบของสารผสมที่ต้องการคำนวณ

การปรับค่าพารามิเตอร์อาจใช้วิธีหาค่าเฉลี่ยของพารามิเตอร์ ของสารบริสุทธิ์ที่มีอยู่ในระบบของผสมที่ต้องการคำนวณ ซึ่งสูตรที่ใช้ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ของสารผสมเรียกว่า กฎการผสม

ตารางที่ 3.1 ค่า  $u, w, a, b$  ของสมการสถานะกำลังสาม (Reid et al., 1988)

สมการ	$u$	$w$	$b$	$a$
Van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_cT^{1/2}}$
Soave	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2$ โดยที่ $f\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0.07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2T_c^2}{P_c} [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2$ โดยที่ $f\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

โดยที่  $\omega =$  แฟกเตอร์อะเซนทริก (acentric factor)



### 3.1.5 กฎของการผสมแบบวันฟลูอิด (One fluid mixing rule)

กฎการผสมวันฟลูอิดเป็นแบบจำลองหนึ่งซึ่งใช้ในการหาค่าคุณสมบัติต่างๆ ของสารผสม 2 ชนิด โดยใช้ร่วมกับสมการสถานะ ซึ่งในที่นี้จะเลือกใช้สมการกำลังสามเปง-โรบินสัน การใช้กฎการผสมวันฟลูอิดนี้จำเป็นที่จะต้องทราบค่าของพารามิเตอร์อันตรกิริยา,  $k_{ij}$  ของสารผสมนั้นๆ ด้วย สำหรับสมการเปง-โรบินสันของสารบริสุทธิ์ สามารถเขียนได้เป็น

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad \dots\dots (3.5)$$

โดยที่

$$a(T) = 0.457233 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2$$

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

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

เมื่อจะใช้สมการสถานะเปง-โรบินสันกับของผสม จำเป็นที่จะต้องให้ควบคู่กันไปกับกฎการผสม เมื่อใช้กฎการผสมวันฟลูอิดกับสมการสถานะเปง-โรบินสันจำเป็นที่จะต้องหาค่า  $a$  และ  $b$  ใหม่จากสมการ 3.6 และ 3.7 (Reid, Prausnitz, and Poling, 1988)

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad \dots\dots (3.6)$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad \dots\dots (3.7)$$

จากสมการสถานะเปง-โรบินสัน สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี และค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะไอได้ดังนี้ (Reid, Prausnitz, and Poling, 1988)

$$\ln \phi_i^V = -\ln(Z_V - B) + (Z_V - 1)B_i - \frac{A}{2^{1.5} B} (A_i - B_i) \ln \left[ \frac{Z_V + (2^{0.5} + 1)B}{Z_V - (2^{0.5} - 1)B} \right] \quad \dots\dots (3.8)$$

$$Z_V^3 - (1-B)Z_V^2 + (A-2B-3B^2)Z_V - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \dots\dots (3.9)$$

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

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

และค่า  $a$  และ  $b$  มีค่าเป็น

$$a = \sum_i^N \sum_j^N y_i y_j (a_i a_j)^{0.5} (1-k_{ij}) , \quad b = \sum_i^N y_i b_i \quad \dots\dots (3.10)$$

สำหรับในสภาวะของเหลวจะประมาณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี และค่าแฟกเตอร์สภาพอัด  
ได้ดังนี้

$$\ln \phi_i^L = -\ln(Z_L - B) + (Z_L - 1)B_i - \frac{A}{2^{1.5}B} (A_i - B_i) \ln \left[ \frac{Z_L + (2^{0.5} + 1)B}{Z_L - (2^{0.5} - 1)B} \right] \quad \dots\dots (3.11)$$

$$Z_L^3 - (1-B)Z_L^2 + (A-2B-3B^2)Z_L - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad \dots\dots (3.12)$$

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

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

และค่า  $a$  และ  $b$  สามารถประมาณได้จากสมการในลักษณะเดียวกันเพียงแต่เปลี่ยนไปพิจารณา  
ค่าสัดส่วนโมลของของเหลวดังนี้

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1-k_{ij}) , \quad b = \sum_i^N x_i b_i \quad \dots\dots (3.13)$$

### 3.1.6 กฎของการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong และ Sandler)

วองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler, 1992) ได้เสนอกฎของการผสมขึ้นมาใหม่โดยใช้สมการสถานะกำลังสามรวมเข้ากับพลังงานเสรีส่วนเกิน (Excess Free Energy) ซึ่งกฎของการผสมที่เสนอขึ้นมาใหม่นี้สามารถใช้กับ สมการสถานะกำลังสามเพื่อใช้ทำนายสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสมได้ในช่วงอุณหภูมิ และความดันที่กว้างขึ้น เพื่อความสะดวกในการอธิบาย จะขอยกตัวอย่างของสมการสถานะเป็นสมการแวนเดอวาลส์ เพื่อใช้ประกอบในการอธิบายก่อน หลังจากนั้นจะอธิบายถึงสมการสถานะเพง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) ต่อไป

สำหรับสมการแวนเดอวาลส์ของสารบริสุทธิ์ คือ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \text{----- (3.14)}$$

สำหรับของสารผสม

$$P = \frac{RT}{V-b_m} - \frac{a_m}{V^2} \quad \text{..... (3.15)}$$

จากค่าสัมประสิทธิ์อันดับที่ 2 ของสมการสถานะไวเรียลของสารบริสุทธิ์

$$B(T) = \left( \frac{\partial Z}{\partial \rho} \right)_{T,x,\rho=0} \quad \text{..... (3.16)}$$

โดยที่  $Z = \frac{PV}{RT}$  และ  $V = \frac{1}{\rho}$

เมื่อจัดรูป  $B(T)$  ให้อยู่ในรูปของพารามิเตอร์  $a, b$  ของสมการแวนเดอวาลส์

$$B(T) = b - \frac{a}{RT} \quad \text{..... (3.17)}$$

ทำนองเดียวกันสำหรับสารผสมจะได้  $B_m(T) = b_m - \frac{a_m}{RT}$  .....(3.18)

และจากกฎของสารผสม 
$$B_m(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j B_{ij}(T) \quad \dots\dots (3.19)$$

ดังนั้น 
$$b_m - \frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \dots\dots (3.20)$$

โดยที่ 
$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{\left( b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left( b_j - \frac{a_j}{RT} \right)}{2} (1 - k_{ij}) \quad \dots\dots(3.21)$$

ในที่นี้  $k_{ij}$  = พารามิเตอร์อันตรกิริยาของสัมประสิทธิ์อันดับที่ 2 ของสมการสถานะไวเรียล  
(Second Virial Coefficient Binary Interaction Parameter)

ต่อมา ออบเบและแซนด์เลอร์ (Orbey and Sandler, 1995) ได้พัฒนาสมการสำหรับ  
คำนวณค่า  $\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}$  ใหม่เพื่อให้ได้ค่าที่ถูกต้องมากยิ่งขึ้นดังนี้

$$\left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{(b_i + b_j)}{2} - \frac{\sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{RT} \quad \dots\dots(3.22)$$

ในที่นี้  $k_{ij}$  = พารามิเตอร์อันตรกิริยา

ค่าฟังก์ชันการบายเบนของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ (Helmholtz free energy departure function) คือผลต่างของค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ต่อหนึ่งโมล (molar Helmholtz free energy) ของก๊าซบริสุทธิ์  $i$  เทียบกับค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ต่อหนึ่งโมลของก๊าซอุดมคติ  $i$  ที่อุณหภูมิและความดันเดียวกัน

$$A_i(T, P) - A_i^{IG}(T, P) = \left( - \int_{V=\infty}^{V_i} P dV \right) - \left( - \int_{V=\infty}^{V=\frac{RT}{P}} \frac{RT}{V} dV \right) \quad \dots\dots(3.23)$$

สำหรับกรณีที่ใช้สมการแวนเดอวาลส์กับสารบริสุทธิ์จะได้

$$A_i(T, P) - A_i^{IG}(T, P) = -RT \ln \left[ \frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right] - \frac{a_i}{V_i} \quad \dots\dots(3.24)$$

ทำนองเดียวกันสำหรับสารผสม

$$A_m(T, P, x) - A_m^{IGM}(T, P, x) = -RT \ln \left[ \frac{P(V_m - b_m)}{RT} \right] - \frac{a_m}{V_m} \quad \dots\dots(3.25)$$

ค่าพลังงานเสรีเฮล์มโฮลทซ์ส่วนเกิน (Excess Helmholtz free energy) สำหรับสารผสมที่อุดมสมบูรณ์ และความดันคงที่ ค่า  $A^E(T, P, x)$  หาจากสมการ

$$A^E(T, P, x) = A_m(T, P, x) - A_m^{IM}(T, P, x) \quad \dots\dots(3.26)$$

จาก 
$$A_m^{IM}(T, P, x) = \sum_i x_i A_i(T, P) + RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \dots\dots(3.27)$$

และ 
$$A_m^{IGM}(T, P, x) - \sum_i x_i A_i^{IG}(T, P) = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \dots\dots(3.28)$$

$$\begin{aligned} A^E(T, P, x) &= A_m(T, P, x) - \sum_i x_i A_i(T, P) - RT \sum_i x_i \ln x_i \\ &= -\frac{a_m}{V_m} + \sum_i x_i \frac{a_i}{V_i} - RT \ln \left[ \frac{P(V_m - b_m)}{RT} \right] + RT \sum_i x_i \ln \left[ \frac{P(V_i - b_i)}{RT} \right] \quad \dots\dots(3.29) \end{aligned}$$

เมื่อพิจารณาในกรณีที่ค่าความดันมีค่าสูงมากๆ สามารถสมมุติให้โมเลกุลอยู่ชิดกันมากจนประมาณได้ว่า

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i \quad \text{และ} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b_m$$

ทำให้สามารถลดรูปสมการ ( 3.29 ) ลงเหลือเพียง

$$A_{\infty}^E(x) = -\frac{a_m}{b_m} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} \quad \dots\dots(3.30)$$

จากสมการ ( 3.20 ) และ ( 3.30 ) จัดรูปใหม่จะได้

$$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 + \left( \frac{A_{\infty}^E(x)}{RT} \right) - \sum_i x_i \left( \frac{a_i}{b_i RT} \right)} \quad \dots\dots(3.31)$$

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - A_{\infty}^E(x) \quad \dots\dots(3.32)$$

ในส่วนต่อไปนี้จะเป็นการกล่าวถึงการประยุกต์ใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ เมื่อนำสมการสถานะเพง-โรบินสันมาใช้ในการหาค่าฟังก์ชันการปายเบนของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ สามารถจัดอยู่ในรูปของสมการดังต่อไปนี้

$$\frac{(A - A^{IGM})}{RT} = -\ln \left[ \frac{P(V-b)}{RT} \right] + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left[ \frac{V + (1-\sqrt{2})b}{V + (1+\sqrt{2})b} \right] \quad \dots\dots (3.33)$$

เมื่อพิจารณาในกรณีที่ค่าความดันมีค่าสูงมากๆ สามารถสมมติให้โมเลกุลอยู่ชิดกันมากจนประมาณได้ว่า

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_i = b_i \quad \text{และ} \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b_m$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{(A - A^{IG})}{RT} = \frac{a}{bRT} C \quad \dots\dots (3.34)$$

โดยที่ค่าคงที่  $C$  มีค่าเป็น

$$C = \frac{1}{\sqrt{2}} \ln(\sqrt{2} - 1) \quad \dots (3.35)$$

ค่าฟังก์ชันการบ่่ายเบนของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ที่ความดันสูงมากๆ สามารถจัดอยู่ในรูปของ

$$\frac{A_\infty^E}{CRT} = \frac{a_m}{b_m RT} - \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad \dots (3.36)$$

สำหรับค่า  $a_m, b_m$  สามารถจัดอยู่ในรูปของ

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad \text{และ} \quad \frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad \dots (3.37)$$

โดยที่ค่า  $Q$  และ  $D$  เขียนอยู่ในรูปของ

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \text{และ} \quad D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \quad \dots (3.38)$$

โดยค่า  $\frac{A_\infty^E}{RT}$  สามารถหาได้จากสมการของ NRTL ดังนี้

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \left( \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \right) \quad \dots (3.39)$$

โดยที่  $g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji})$

$\alpha_{ij}$  = ค่าคงที่ของสารละลายซึ่งขึ้นกับองค์ประกอบของสาร i และ j (Constant characteristic of the non randomness of mixture)

$\tau_{ij}$  = มีค่าแปรผันตามผลต่างระหว่างพลังงานกิบส์ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล i และ j กับพลังงานกิบส์ของสาร j

$\tau_{ji}$  = มีค่าแปรผันตามผลต่างระหว่างพลังงานกิบส์ที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล i และ j กับพลังงานกิบส์ของสาร i

$$\text{และ } \ln \gamma_{\infty i} = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} + \sum_j \frac{x_j g_{ij}}{\sum_k x_k g_{kj}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} g_{lj}}{\sum_k x_k g_{kj}} \right) \quad \dots (3.40)$$

ค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี (Fugacity Coefficient) สามารถกระจายอยู่ในเทอมต่างๆ ได้ดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \ln \phi_i = & -\ln \left[ \frac{P(V - b_m)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left( \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) \\ & + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{a_m}{b_m RT} \right) \left[ \frac{1}{a_m} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left( \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[ \frac{V + b_m(1 - \sqrt{2})}{V + b_m(1 + \sqrt{2})} \right] \quad \dots (3.41) \end{aligned}$$



### 3.2 สมดุลไอ-ของเหลว (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE)

สมดุลไอ-ของเหลว คือสภาวะที่ไอและของเหลวอยู่ร่วมกันได้อย่างสมดุล ซึ่งที่สภาวะดังกล่าว ค่าอุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนองค์ประกอบของสารจะมีค่าคงที่ สภาวะดังกล่าวจะเป็นสภาวะที่อยู่ได้โดยที่ไม่มีแรงขับใดๆ (driving force) ระหว่างสภาวะมากระทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าคุณสมบัติทั้งในไอของก๊าซและของเหลวนั้นๆ กล่าวอีกนัยหนึ่ง คือ สภาวะที่อุณหภูมิ ทั้งในไอและของเหลวเท่ากัน ความดันทั้งในไอและของเหลวเท่ากัน และศักย์เคมี (chemical potential) ของสารองค์ประกอบทั้งในไอและของเหลวเท่ากัน ดังนั้นเราจึงสามารถเขียนเป็นสมการได้ ดังนี้

$$T^L = T^V \quad \text{..... (3.42)}$$

$$P^L = P^V \quad \text{..... (3.43)}$$

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \text{..... (3.44)}$$

จาก  $d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i$  ที่อุณหภูมิคงที่ เมื่อทำการหาปริพันธ์ (integrate) ของสมการข้างต้นจากสถานะของเหลวถึงสถานะไอจะได้เป็น

$$\bar{G}_i^V - \bar{G}_i^L = RT \ln \frac{\hat{f}_i^V}{\hat{f}_i^L} \quad \text{..... (3.45)}$$

ที่สมดุลสถานะทราบว่า  $\mu_i^L = \mu_i^V$  และจากความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์  $\mu_i \equiv \bar{G}_i$  ดังนั้นที่สมดุลสภาวะค่าของ  $\bar{G}_i^L = \bar{G}_i^V$  และทำให้ค่าของ  $\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V$  ดังนั้นในสมการที่ 3.44 สามารถจัดรูปใหม่ได้เป็น

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad \text{..... (3.46)}$$

หรือ  $P\phi_i^L x_i = P\phi_i^V y_i \quad \text{..... (3.47)}$

ต่อไปนี้จะเป็นที่ถ้อยแถลงอย่างการประกุกตีใช้สมการสมดุลไอ-ของเหลว เพื่อในการคำนวณ แฟลช รอบอุปกรณ์แฟลชดรัม (flash drum) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ชนิดหนึ่งทางวิศวกรรมเคมี ดังรูปที่ 3.1 โดยจะมีสารป้อนเข้ามาหนึ่งสายมีปริมาตร  $F$  สัดส่วนโมลในสายป้อน  $z_i$  เมื่อสารป้อนไหลเข้ามาใน อุปกรณ์แฟลชดรัมแล้วจะแยกออกเป็นไอปริมาตร  $V$  สัดส่วนโมล  $y_i$  และของเหลวปริมาตร  $L$  สัดส่วนโมล  $x_i$  เมื่อทำการพิจารณาการเปลี่ยนสถานะในแฟลชดรัม โดยปกติจะเริ่มด้วยการพิจารณา ดุลมวลสารทั้งหมด (overall mass balance) และดุลมวลของแต่ละสาร (component mass balance) รอบแฟลชดรัมซึ่งทำให้ได้ว่า

$$L + V = F \quad \text{..... (3.48)}$$

$$x_i L + y_i V = z_i F \quad \text{..... (3.49)}$$

เมื่อจัดรูปสมการทั้งสองใหม่โดยใช้ความสัมพันธ์ค่าคงที่สมดุล (equilibrium constant,  $K_i$ ) ดังสมการ  $y_i = K_i x_i$  ทำให้ทราบค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวเป็น

$$x_i = \frac{z_i}{\frac{L}{F} + K_i \left(1 - \frac{L}{F}\right)} \quad \text{..... (3.50)}$$

แต่  $\sum_i^c x_i = 1$  ดังนั้นจะได้ว่า

$$\sum_i^c \frac{z_i}{\frac{L}{F} + K_i \left(1 - \frac{L}{F}\right)} = 1 \quad \text{..... (3.51)}$$

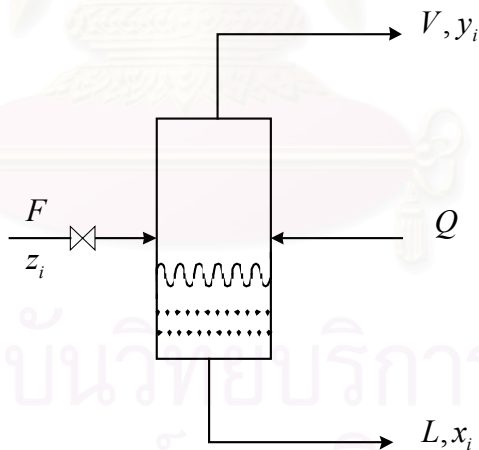
เช่นเดียวกันกับในสถานะไอ จะใช้ตัวแปร  $y_i$  และ  $V$  แทนตัวแปร  $x_i$  และ  $L$  จะได้

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\left(1 - \frac{V}{F}\right) + K_i \frac{V}{F}} \quad \text{..... (3.52)}$$

$$\sum_i^c \frac{K_i z_i}{\left(1 - \frac{V}{F}\right) + K_i \frac{V}{F}} = 1 \quad \dots\dots (3.53)$$

ถ้าเป็นการพิจารณาค่าจุดกลั่นตัว (Dew point) ซึ่งนิยามว่าเป็นที่อุณหภูมิและความดันชุดหนึ่งที่หยดแรกของของเหลวกลั่นตัว ของเหลวหยดแรกที่เกิดขึ้นปริมาณน้อยมากทำให้ส่วนประกอบทั้งหมดของไอไม่เปลี่ยนแปลง แสดงว่าระบบอยู่ในรูปของไอ ซึ่งก็คือ  $L = 0$ ,  $V = 1$  ทำให้สมการที่ 3.51 สามารถลดรูปลงได้เป็น  $\sum \frac{z_i}{K_i} = 1$  นั่นคือ  $\sum x_i = 1$  จากเงื่อนไขที่ได้มานี้สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความดัน และอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัว ได้ดังรูปที่ 4.5 ซึ่งจะกล่าวต่อไปในบทที่ 4

ถ้าเป็นการพิจารณาค่าจุดเกิดฟอง (Bubble point) ซึ่งนิยามว่าเป็นที่อุณหภูมิและความดันชุดหนึ่งที่ฟองแรกของไอเกิดขึ้น ฟองแรกที่เกิดขึ้นขนาดเล็กมากจนไม่มีผลต่อการเปลี่ยนส่วนประกอบของเหลว แสดงว่าระบบอยู่ในรูปของเหลว ซึ่งในกรณีนี้  $L = 1$ ,  $V = 0$  ดังนั้นสมการที่ 3.53 จะลดรูปลงเหลือ  $\sum K_i z_i = 1$  นั่นคือ  $\sum y_i = 1$  จากเงื่อนไขที่ได้มานี้สามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าความดัน และอุณหภูมิที่จุดเกิดฟอง ได้ดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 3.1 กระบวนการแฟลช

### 3.3 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและเอนโทรปี (Enthalpy and Entropy change, $\Delta H$ , $\Delta S$ )

ในหัวข้อต่อไปนี้จะกล่าวถึงการคำนวณคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ 2 ค่าด้วยกันคือเอนทัลปีและเอนโทรปี โดยจะใช้ความสัมพันธ์ของ  $P$ - $V$ - $T$  ที่ได้จากสมการสถานะเปง-โรบินสันมาใช้ในการคำนวณ การคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีที่จะอธิบายต่อไปนี้จะใช้เทคนิคการคำนวณผ่านทางค่าฟังก์ชันบายเบน

เอนทัลปีและเอนโทรปีเป็นค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่มีประโยชน์มากในการออกแบบอุปกรณ์กระบวนการใดๆ เช่นในการออกแบบอุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนจำเป็นต้องทราบค่าเอนทัลปี เพื่อใช้ในการคำนวณหาปริมาณความร้อนที่ต้องใช้ในการแลกเปลี่ยนกันระหว่างของไหล 2 ชนิด แวนเนสและแอบบอท (Van Ness and Abbott, 1982) กล่าวว่าค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดัน

$$H = f(P, T) \quad \dots (3.54)$$

$$S = f(P, T) \quad \dots (3.55)$$

นอกจากนี้ค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ทั้งสองยังเป็นฟังก์ชันสถานะ (state property) ซึ่งการคำนวณจะไม่ขึ้นกับทางเดิน (path) ที่ใช้ในการคำนวณจากตำแหน่งหนึ่ง ไปยังอีกตำแหน่งหนึ่ง

#### การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี

สำหรับการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีระหว่างตำแหน่ง  $P_1, T_1$  และ  $P_2, T_2$  สามารถคำนวณได้หลายวิธีขึ้นกับทางเดินที่เลือกใช้ในการคำนวณ โดยคำตอบที่ได้จะมีค่าเท่ากันในทุกทางเดินที่เลือก เอนทัลปีสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของอุณหภูมิและความดันได้ดังสมการ 3.54 ที่ได้แสดงไว้ในข้างต้น

$$H = f(P, T) \quad \dots (3.54)$$

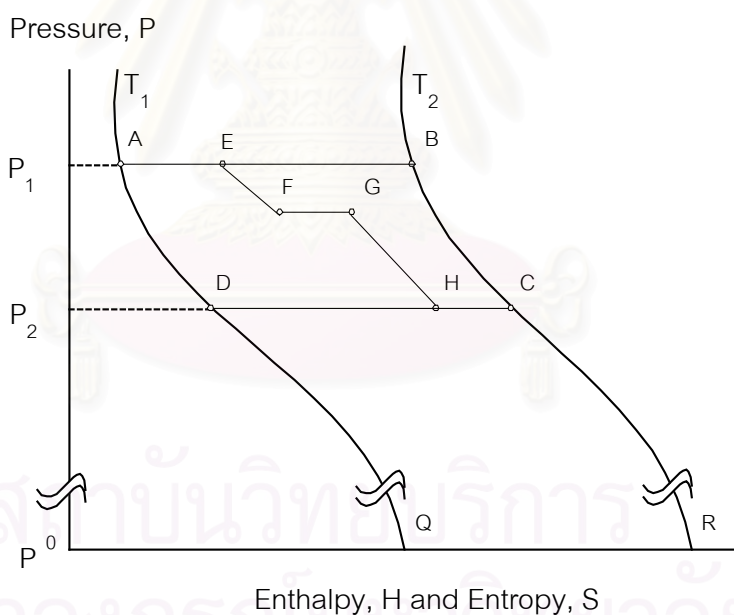
$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad \dots (3.56)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (H_D - H_A) + (H_C - H_D) \quad \dots (3.57)$$

$$= \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_2} dT \quad \dots (3.58)$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = (H_B - H_A) + (H_C - H_B) \quad \dots (3.59)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T_2} dP \quad \dots (3.60)$$



รูปที่ 3.2 วิธีการคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีในทางเดินต่างๆ

การคำนวณค่าเอนทัลปีที่เปลี่ยนแปลงจาก  $H_1(P_1, T_1)$  ไปยัง  $H_2(P_2, T_2)$  จะสามารถคำนวณได้หลายทาง โดยดูได้จากในรูปที่ 3.2 ซึ่งเป็นรูปที่แสดงเส้นทางในการคำนวณค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีในแบบต่างๆ ที่เป็นไปได้ ตัวอย่างเช่นในกรณีของสมการที่ 3.57 และ 3.58 เป็นการ

คำนวณค่าเอนทัลปีในเส้นทางเดิน ADC โดยในเส้นทางนี้จะแบ่งการคำนวณออกเป็น 2 ช่วงด้วยกัน คือในช่วงแรกจะคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีจาก  $P_1 \rightarrow P_2$  ที่อุณหภูมิคงที่  $T_1$  และในช่วงที่สองจะคำนวณจาก  $T_1 \rightarrow T_2$  ที่ความดันคงที่  $P_2$  ซึ่งค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีรวมจะมีค่าเป็น  $\Delta H = H_2 - H_1$  หรืออย่างในสมการที่ 3.59 และ 3.60 จะเป็นการคำนวณค่าเอนทัลปีในเส้นทาง ABC โดยในช่วงแรกจะเป็นการคำนวณจาก  $T_1 \rightarrow T_2$  ที่ความดันคงที่  $P_1$  และในช่วงต่อไปจะคำนวณจาก  $P_1 \rightarrow P_2$  ที่อุณหภูมิคงที่  $T_2$  ซึ่งจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีรวมเป็น  $\Delta H = H_2 - H_1$  เช่นเดียวกันกับในเส้นทางเดินแรก

นอกจากทั้ง 2 วิธีดังกล่าวข้างต้นแล้ว ยังอาจใช้วิธีการคำนวณผ่านค่าความจุความร้อน (heat capacity) ที่ความดันสมบูรณ์เป็นศูนย์ ได้อีกวิธีหนึ่ง ซึ่งก็คือเส้นทาง AQRB ในเส้นทางนี้จะต้องใช้ฟังก์ชันปายเบนมาช่วยในการคำนวณด้วย เมื่อพิจารณากระบวนการในเส้นทางเดินนี้จะเริ่มต้นจากภาวะ  $P_1 T_1$  แล้วเคลื่อนที่ไปยังความดันที่สถานะก๊าซอุดมคติ  $P^0 T_1$  จากนั้นทำการเพิ่มหรือลดอุณหภูมิที่ความดันคงที่ไปยัง  $P^0 T_2$  ต่อจากนั้นความดันจะค่อยๆ เพิ่มไปยัง  $P_2 T_2$

$$\Delta H = (H_{P^0}^* - H_{P_1})_{T_1} + (H_{T_2}^* - H_{T_1}^*)_{P^0} - (H_{P^0}^* - H_{P_2})_{T_2} \quad \dots (3.61)$$

ซึ่งหลักวิธีการนี้จะใช้ได้กับสมบัติใดๆ (เช่น เอนทัลปี) ซึ่งในสถานะก๊าซอุดมคติไม่มีผลของความดัน โดยที่  $(H_{T_2}^* - H_{T_1}^*)_{P^0}$  เป็นค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของก๊าซอุดมคติที่ความดันอ้างอิง ( $P^0 = 0$ ) โดยหาได้จากสมการ

$$(H_{T_2}^* - H_{T_1}^*)_{P^0} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P^0} dT$$

หรือ 
$$\Delta H = (H^0 - H)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_{P^0} dT - (H^0 - H)_{T_2} \quad \dots (3.62)$$

และเทอม  $(H_{P^0}^* - H_{P_1})_{T_1}$  หรือ  $(H^0 - H)_{T_1}$  และเทอม  $(H_{P^0}^* - H_{P_2})_{T_2}$  หรือ  $(H^0 - H)_{T_2}$  เรียกว่าฟังก์ชันปายเบนของเอนทัลปี โดยเป็นการเปลี่ยนแปลงของค่าเอนทัลปีจากสถานะ  $P, T$  ไปยังค่าที่ความดันอ้างอิง  $P^0$  ที่อุณหภูมิเดียวกัน

### การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี

ค่าเอนโทรปีเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความดันเช่นเดียวกับค่าเอนทัลปี ดังนั้นจึงเขียนได้อยู่ในรูปของอุณหภูมิและความดันได้ดังสมการที่ 3.55 เช่นกัน

$$S = f(P, T) \quad \dots(3.55)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT \quad \dots (3.63)$$

เมื่อพิจารณาในทางเดิน ADC จะคำนวณค่าเอนโทรปีได้เป็น

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (S_D - S_A) + (S_C - S_D) \quad \dots (3.64)$$

$$= \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_1} dP + \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_2} dT \quad \dots (3.65)$$

เมื่อพิจารณาในทางเดิน ABC จะคำนวณค่าเอนโทรปีได้เป็น

$$\Delta S = S_2 - S_1 = (S_B - S_A) + (S_C - S_B) \quad \dots (3.66)$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P_1} dT + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T_2} dP \quad \dots (3.67)$$

เมื่อพิจารณาในทางเดิน AQRC จะเริ่มต้นจากภาวะ  $P_1 T_1$  เคลื่อนไปยังความดันที่สถานะก๊าซอุดมคติ  $P^0 T_1$  ที่ความดัน  $P^0$  ให้คิดเสมือนเป็นก๊าซอุดมคติ จากนั้นเพิ่มหรือลดอุณหภูมิไปยัง  $P^0 T_2$  แล้วเพิ่มความดันไปที่  $P_2 T_2$  แต่เนื่องจากค่าเอนโทรปีของก๊าซอุดมคติจะมีผลเนื่องจากความดันเข้ามาเกี่ยวข้อง ดังนั้นจำเป็นต้องคิดพจน์ของความดันเนื่องจากก๊าซอุดมคติเดินทางจาก  $P_1$  ไปยัง  $P^0$  และในทางเดินจาก  $P^0$  ไปยัง  $P_2$  ด้วยดังนั้นค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีจะคำนวณจาก

$$\Delta S = (S_{P^0}^* - S_{P_1}^*)_{T_1} + (S_{P^0}^* - S_{P_1}^*)_{T_1} + (S_{T_2}^* - S_{T_1}^*)_{P^0} \\ + (S_{P_2}^* - S_{P^0}^*) - (S_{P^0}^* - S_{P_2}^*)_{T_2} \quad \dots(3.68)$$

เมื่อ

$$(S_{P^0}^* - S_{P_1}^*) = R \ln\left(\frac{P_1}{P^0}\right) \quad \dots(3.69)$$

$$(S_{P_2}^* - S_{P^0}^*) = R \ln\left(\frac{P^0}{P_2}\right) \quad \dots (3.70)$$

$$(S_{T_2}^* - S_{T_1}^*) = \int_{T_1}^{T_2} C_{P^0} \frac{dT}{T} \quad \dots (3.71)$$

ดังนั้นค่าเอนโทรปีสามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\Delta S = (S_{P^0}^* - S_{P_1}^*)_{T_1} + R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} C_{P^0} \frac{dT}{T} - (S_{P^0}^* - S_{P_2}^*)_{T_2}$$

หรือ

$$\Delta S = (S^0 - S)_{T_1} + R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} C_{P^0} \frac{dT}{T} - (S^0 - S)_{T_2} \quad \dots (3.72)$$

### ฟังก์ชัน پایเบน (Residual Function)

ฟังก์ชัน پایเบนหมายถึงการเปลี่ยนแปลงสมบัติอุณหพลศาสตร์ที่อ้างอิงกับก๊าซอุดมคติ โดยเขียนอยู่ในรูปของ

$$M - M^0 \text{ หรือ } M^0 - M \quad \dots (3.73)$$

โดยที่  $M$  แทนค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารบริสุทธิ์ หรือของสารผสมที่องค์ประกอบคงที่ ที่อุณหภูมิและความดันหนึ่ง และกำหนดให้  $M^0$  เป็นค่าคุณสมบัติ  $M$  ที่อุณหภูมิเดียวกันแต่อยู่ในสถานะอุดมคติที่ความดันอ้างอิง  $P^0$

ที่สถานะอ้างอิง  $T, P^0$  สามารถหาค่าปริมาตรต่อหนึ่งโมล,  $V^0$  ได้ดังสมการ



$$V^0 = \frac{RT}{P^0} \quad \dots (3.74)$$

เมื่อพิจารณาค่าฟังก์ชัน پایเบนของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์,  $A$  ที่อุณหภูมิและองค์ประกอบคงที่สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของความดันและอนุพันธ์ของปริมาตรต่อหนึ่งโมลได้เป็น

$$dA = -PdV \quad \dots (3.75)$$

เมื่อหาค่าปริพันธ์ของสมการที่ 3.75 จะได้เป็น

$$A = - \int_{V^0}^V PdV \quad \dots (3.76)$$

จากที่กล่าวมาแล้วข้างต้นค่าฟังก์ชัน پایเบนของคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ใดๆ เขียนได้ดังสมการที่ 3.73 ดังนั้นเมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ จะสามารถหาค่าฟังก์ชัน پایเบนของพลังงานเสรีเฮล์มโฮลตซ์ สามารถเขียนได้เป็น

$$A - A^0 = - \int_{V^0}^V PdV - \left[ - \int_{V^0}^{V^0} PdV \right] \quad \dots (3.77)$$

$$A - A^0 = - \int_{V^0}^V PdV - \int_{V^0}^{V^0} PdV \quad \dots (3.78)$$

ในพจน์แรกของด้านซ้ายของสมการเป็นพจน์ของก๊าซจริง ซึ่ง  $P = f(V)$  ที่อุณหภูมิคงที่ ส่วนในพจน์ที่ 2 เป็นพจน์ของก๊าซอุดมคติซึ่ง  $P = RT/V$  ซึ่งเป็นพจน์ที่หาค่าปริพันธ์ได้ทันที แต่เพื่อหลีกเลี่ยงการหาค่าปริพันธ์ที่  $V = \infty$  จึงเติมพจน์  $\int_{V^0}^V (RT/V)dV$  เข้าไปในทั้ง 2 พจน์ หลังจากนั้นทำการหาค่าปริพันธ์

$$A - A^0 = \int_{V=\infty}^V \left( P - \frac{RT}{V} \right) dV - RT \ln \left( \frac{V}{V^0} \right) \quad \dots (3.79)$$

ค่าฟังก์ชันปายเบนอื่นๆ สามารถหาได้จากสมการที่ 3.79 โดยฟังก์ชันปายเบนของเอนโทรปี และฟังก์ชันปายเบนของเอนทัลปีหาได้จาก

$$S - S^0 = -\frac{\partial}{\partial T} (A - A^0) \quad \dots (3.80)$$

$$S - S^0 = \int_{V=\infty}^V \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV + R \ln \frac{V}{V^0} \quad \dots (3.81)$$

$$H - H^0 = (A - A^0) + T(S - S^0) + RT(Z - 1) \quad \dots (3.82)$$

เมื่อประยุกต์ใช้กับสมการสถานะเพง-โรบินสัน

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2} \quad \dots (3.83)$$

$$A - A^0 = \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln \left[ \frac{2Z + B^*(2 - 2\sqrt{2})}{2Z + B^*(2 + 2\sqrt{2})} \right] - RT \ln \left[ \frac{Z - B^*}{Z} \right] - RT \ln \left[ \frac{V}{V^0} \right] \quad \dots (3.84)$$

$$S - S^0 = R \ln \left[ \frac{Z - B^*}{Z} \right] + R \ln \left[ \frac{V}{V^0} \right] - \frac{1}{b2\sqrt{2}} \frac{\partial a}{\partial T} \ln \left[ \frac{2Z + B^*(2 - 2\sqrt{2})}{2Z + B^*(2 + 2\sqrt{2})} \right] \quad \dots (3.85)$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -\frac{R}{2} \left( \frac{\Omega_a}{T} \right)^{1/2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \left[ f\omega_j \left( \frac{a_i T c_j}{P c_j} \right)^{1/2} + f\omega_i \left( \frac{a_j T c_i}{P c_i} \right)^{1/2} \right] \quad \dots (3.86)$$

เมื่อ  $f\omega_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad \dots (3.87)$

$$\Omega_a = 0.45724 \quad \dots (3.88)$$

### 3.4 การหาค่าเหมาะสมที่สุด (Optimization)

สำหรับการคำนวณแก้ปัญหาในระบบการของกระบวนการทางอุตสาหกรรม หรืองานเชิงธุรกิจ บางครั้งจำเป็นต้องหาตำแหน่งการทำงานที่เหมาะสมที่สุด ซึ่งในการหาตำแหน่งที่เหมาะสมที่สุด จำเป็นต้องสร้างเงื่อนไขบางประการขึ้นมาเพื่อใช้ในการแก้ปัญหา เพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด ภายใต้สถานการณ์ที่กำหนด ดังเช่นในการคำนวณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารผสมโดยใช้สมการเพง-โรบินสันร่วมกับกฎการผสมวุ้นผลึกจำเป็นต้องทราบพารามิเตอร์  $k_{ij}$  สำหรับสารแต่ละระบบที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ดังสมการที่ 3.6 ที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.1.5 และเมื่อใช้สมการเพง-โรบินสันกับกฎการผสมวุ้น-แซนด์เลอร์ก็จำเป็นต้องทราบค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  ของแต่ละระบบเพื่อให้สอดคล้องกับพฤติกรรมของระบบนั้นๆ ในการหาค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นจะใช้วิธีการหาค่าที่เหมาะสมสำหรับแต่ละระบบ ดังนั้นจึงจำเป็นที่จะต้องเรียนรู้ถึงวิธีการหาค่าเหมาะสมที่สุดที่แต่ละสถานะ ในหัวข้อที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้จะแบ่งออกเป็น 2 หัวข้อด้วยกันคือ การหาค่าเหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หนึ่งตัวแปร ซึ่งจะใช้สำหรับระบบสมการเพง-โรบินสันและกฎการผสมวุ้นผลึกเพื่อใช้ในการหาค่า  $k_{ij}$  และการหาค่าเหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หลายตัวแปร เพื่อใช้สำหรับหาค่า  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  สำหรับระบบสมการเพง-โรบินสันและกฎการผสมวุ้น-แซนด์เลอร์

การคำนวณหาค่าที่เหมาะสมสำหรับทุกๆ ตัวแปรของระบบ จะต้องเริ่มจากการสร้างสมการทางคณิตศาสตร์ ซึ่งแสดงฟังก์ชันจุดประสงค์ (objective function) โดยพิจารณาจากระบบที่ต้องการในรูปของตัวแปรอิสระต่างๆ (ฟังก์ชันจุดประสงค์ที่สร้างขึ้นก็คือเงื่อนไขที่ต้องการนั่นเอง) นอกจากนี้ระบบบางระบบที่จะนำมาหาค่าเหมาะสมที่สุด อาจจะมีขอบเขตหรือข้อกำหนดต่างๆ (constraints) ที่เกี่ยวข้องเพิ่มขึ้นมาอีกก็ได้ สมมติฟังก์ชันจุดประสงค์  $f$  เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับตัวแปรอิสระ (independent variable)  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  ดังนั้นฟังก์ชันจุดประสงค์ก็คือ (ทงงเกียรติเกียรติศิริโรจน์, 2539)

$$f = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad \dots (3.89)$$

### 3.4.1 การหาค่าเหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หนึ่งตัวแปร

การหาค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หนึ่งตัวแปรมีหลายวิธีด้วยกัน แต่ในที่นี้จะขอกล่าวถึงวิธีที่นำมาใช้ในวิทยานิพนธ์นี้เท่านั้น ซึ่งก็คือวิธีไฟโบแนชชี (fibonacci method) ซึ่งมีหลักการดังนี้

เมื่อทราบว่าจุดเหมาะสมอยู่ในช่วง  $a, b$  ใดๆ จะทำการแบ่งช่วงของ  $a, b$  นั้นๆ ออกเป็น 2 ส่วน คือ  $x$  และ  $y$  (ถ้าให้  $y$  เป็นส่วนที่ยาวกว่า) โดยต้องการให้อัตราส่วนระหว่าง ส่วนความยาวทั้งหมด ( $b - a$ ) ต่อส่วนความยาวที่ยาวกว่า ( $y$ ) เท่ากับ ส่วนความยาวที่ยาวกว่า ต่อส่วนความยาวที่สั้นกว่า ( $x$ ) ดังที่ได้แสดงไว้ใน รูปที่ 3.3 (Edgar and Himmelblau, 1989)

จากข้อกำหนดข้างต้นสามารถที่จะเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{x+y}{y} = \frac{y}{x} \quad \text{..... (3.90)}$$

เมื่อกำหนดให้  $x + y = 1$

ดังนั้นจะเปลี่ยนรูปสมการได้เป็น  $\frac{1}{y} = \frac{y}{x}$  ..... (3.91)

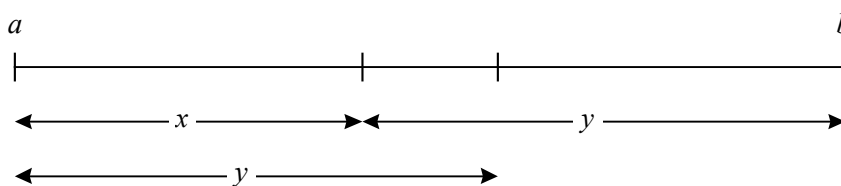
หรือ  $\frac{1}{(1-x)} = \frac{(1-x)}{x}$  ..... (3.92)

ดังนั้น  $x^2 - 3x + 1 = 0$

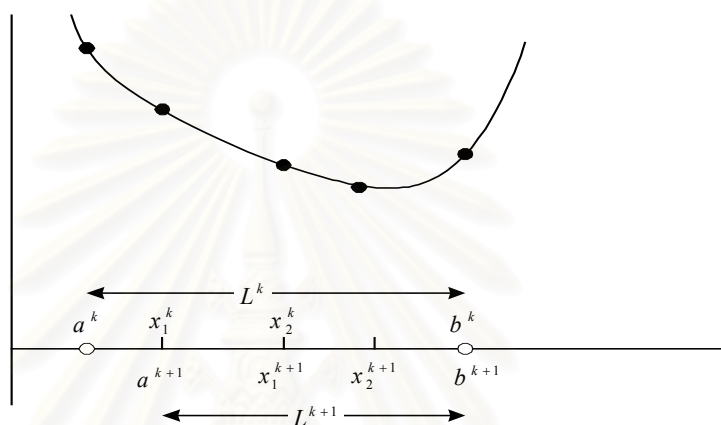
และได้ค่า  $x$  เท่ากับ 2.618 และ 0.382 ซึ่งค่าของ  $x$  ที่เป็นจริงได้ก็คือ

$$x = 0.382 = F_S \quad \text{..... (3.93)}$$

และค่าของ  $y$  มีค่าเป็น  $y = 1 - x = 0.618 = F_B$  ..... (3.94)



รูปที่ 3.3 วิธีการแบ่งช่วงของวิธีไฟโบแนชี



รูปที่ 3.4 วิธีการคำนวณโดยวิธีไฟโบแนชี

### ขั้นตอนและวิธีการคำนวณ

สำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์  $f(x)$  โดยที่  $x$  ขึ้นอยู่กับตัวแปร  $x$  และมีค่าต่ำสุดสุดอยู่ในช่วงของ  $a^k$  และ  $b^k$  หรืออาจเขียนได้ว่า  $a^k < x_{min} < b^k$  โดยจะกำหนดให้ระยะห่างระหว่างช่วงทั้งสองมีความยาวเป็น  $L^k$  ในขั้นตอนแรก,  $k$  ทำการแบ่งช่วงความยาว  $L^k$  ออกเป็นสามส่วน โดยการเพิ่มจุดเข้าไปสองจุดคือ  $x_1$  และ  $x_2$  โดย  $x_1^k = a^k + F_S L^k$  และ  $x_2^k = a^k + F_B L^k$  ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.4 หลังจากนั้นคำนวณหาค่า  $f(x_1^k)$  และค่า  $f(x_2^k)$  แล้วทำการตรวจค่าทั้งสอง ถ้าหาค่า  $f(x_1^k) > f(x_2^k)$  ขั้นตอนต่อไป,  $k+1$  ให้ตัดค่า  $a^k$  ทิ้งไปแล้วกำหนดให้ค่า  $a^{k+1} = x_1^k$  และ  $b^{k+1} = b^k$  แล้วแทนค่า  $x_1^{k+1}$  ด้วยค่า  $x_2^k$  พร้อมทั้งแทนค่า  $f(x_1^{k+1})$  ด้วยค่า  $f(x_2^k)$  หลังจากนั้นค่อยทำการคำนวณหาค่า  $x_2^{k+1}$  จากสมการ  $x_2^{k+1} = a^{k+1} + F_B (b^{k+1} - a^{k+1})$  ดังนั้นจะเห็นได้ว่าในขั้นตอนที่  $k+1$  นี้ วิธีไฟโบแนชีจะทำการคำนวณค่าฟังก์ชันเพียงแค่ว่า  $f(x_2^{k+1})$  ค่าเดียวเท่านั้น ซึ่งทำให้เวลาที่ใช้ในการคำนวณน้อยลง จากวิธีการที่ตัดค่าขอบนอกๆ ออกไปเช่นนี้จะทำให้ช่วงที่ใช้ในการค่าจุดเหมาะสมแคบลงไปในเรื่อยๆ ในแต่ละขั้นตอนจนในที่สุด ก็จะได้คำตอบที่ต้องการซึ่งมีความคลาดเคลื่อนเป็นที่ยอมรับได้นั่นเอง

### 3.4.2 การหาค่าเหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หลายตัวแปร

การหาค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หลายตัวแปรก็มีอยู่หลากหลายวิธีเช่นกัน แต่ในที่นี้ขอกล่าวถึงวิธีการค้นหาแบบเกรเดียนต์ (gradient searches) และเพื่อเป็นการง่ายต่อการอธิบายและความเข้าใจ ขอกล่าวเพียงแค่ 2 ตัวแปร ซึ่งมีหลักการดังนี้

เมื่อทำการเปรียบเทียบพื้นที่ที่มีความต่างระดับเป็นตำแหน่งใดๆ ในฟังก์ชัน วิธีง่ายๆ ในการหาค่าเหมาะที่สุดก็คือ เดินทางไปตามพื้นที่ที่ลาดลงมากที่สุด เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 3.5 เป็นการแสดงแผนที่เส้นชั้นความสูง สำหรับการคำนวณหาค่าฟังก์ชันต่ำสุด จะมีการคำนวณอยู่หลายขั้นตอนด้วยกัน โดยทิศทางในการเคลื่อนที่จะขึ้นอยู่กับเกรเดียนต์ของฟังก์ชัน (gradient of function) ซึ่งหาได้จากอนุพันธ์ย่อยของฟังก์ชันนั่นเอง ทิศทางที่ใช้จะเป็นค่าติดลบของค่าเกรเดียนต์ที่หาได้สำหรับฟังก์ชัน  $f(x, y)$  ค่าเกรเดียนต์ที่ใช้สำหรับหาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันในแต่ละขั้นตอน จะมีค่าเป็น  $-\partial f/\partial x$  ในทิศทาง  $x$  และ  $-\partial f/\partial y$  ในทิศทาง  $y$  และเพื่อให้การคำนวณงานขึ้น จะใช้ค่าคงที่ค่าหนึ่งซึ่งเป็นค่าบวก คุณเข้าไปในเทอมเกรเดียนต์ ทำให้เทอมของเกรเดียนต์เปลี่ยนไปเป็น  $-c\partial f/\partial x$  ในทิศทาง  $x$  และ  $-c\partial f/\partial y$  ในทิศทาง  $y$  (Hostetter, Santina, and D'Carpio-Montalvo, 1991)

#### ขั้นตอนและวิธีการคำนวณ

1. สำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์  $f(x, y)$  ใดๆ ให้กำหนดค่าเริ่มต้น  $(x, y)$  พร้อมทั้งคำนวณค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ออกมา
2. คำนวณหาค่าเกรเดียนต์ที่จุด  $(x, y)$

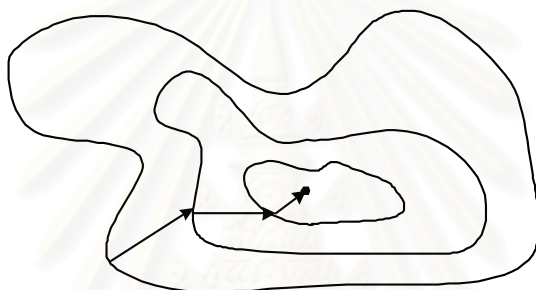
$$g = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad h = \frac{\partial f}{\partial y}$$

3. เปลี่ยนแปลงค่า  $x$  ใหม่โดยลบด้วย  $c \times g$  และค่า  $y$  ใหม่โดยลบด้วย  $c \times h$

$$x \leftarrow x - cg$$

$$y \leftarrow y - ch$$

4. จากนั้นคำนวณค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ใหม่  $f(x,y)$  โดยใช้ค่า  $x = x - cg$  และ  $y = y - ch$  ที่คำนวณได้จากขั้นตอนที่ 3
5. เปรียบเทียบค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ใหม่ และค่าฟังก์ชันจุดประสงค์เก่าว่ามีค่าแตกต่างกันค่าที่ยอมรับได้หรือไม่ ถ้าเกินค่าที่สามารถยอมรับได้ให้กลับไปทำในขั้นตอนที่ 2 ใหม่
6. แต่ถ้าค่าแตกต่างของฟังก์ชันจุดประสงค์ใหม่และเก่าอยู่ในค่าที่ยอมรับได้ก็ให้ทำการหยุดโปรแกรม



รูปที่ 3.5 เส้นความชันและการหาจุดเหมาะสมที่ต่ำที่สุด โดยวิธีการค้นหาแบบเกรเดียนต์

### 3.5 รูปแบบของฐานข้อมูล (Database Model)

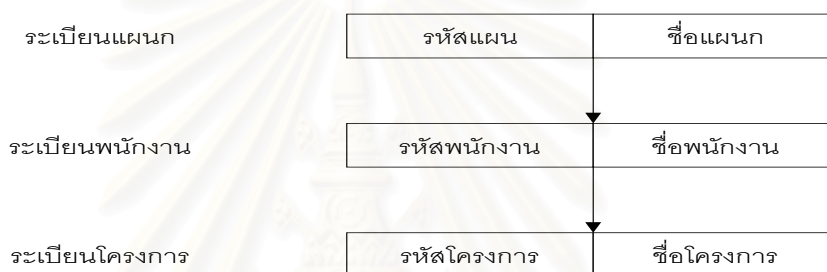
ในการสร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่จำเป็นต้องใช้ข้อมูลเป็นจำนวนมาก จำเป็นที่จะต้องสร้างฐานข้อมูลขึ้นมาสำหรับเก็บค่าข้อมูลต่างๆ เหล่านั้น ซึ่งฐานข้อมูลที่สร้างขึ้นจะทำให้การสร้างโปรแกรมสะดวกและทำให้การทำงานของโปรแกรมง่ายขึ้น เนื่องจากในงานวิจัยนี้จำเป็นต้องทราบค่าสมบัติกายภาพพื้นฐาน (common physical property) สำหรับสารที่ต้องการคำนวณเป็นจำนวนมาก เช่น น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) อุณหภูมิวิกฤต (critical temperature) ความดันวิกฤต (critical pressure) ค่าความจุความร้อนก๊าซอุดมคติ (ideal-gas heat capacity) เป็นต้น จึงจำเป็นต้องมีความเข้าใจในเรื่องฐานข้อมูลเพื่อใช้ในการสร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์

ข้อมูลในฐานข้อมูลโดยทั่วไปจะถูกสร้างให้มีโครงสร้างที่ง่ายต่อความเข้าใจ และผู้ใช้สามารถนำไปใช้งานได้สะดวก โดยมีรูปแบบที่แตกต่างกันไป เพื่อใช้เป็นเครื่องมือในการอธิบายข้อมูล ความสัมพันธ์ของข้อมูล ความหมาย รวมทั้งกฎเกณฑ์ต่างๆ ของข้อมูล ทั่วไปแล้วฐานข้อมูลที่ใช้กันอยู่ก็มีอยู่ 3 รูปแบบด้วยกัน คือ ฐานข้อมูลแบบลำดับชั้น (Hierarchical Database) ฐานข้อมูลแบบข่ายงาน (Network Database) ฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ (Relational Database) (สมจิตร อัจฉินทร์ และ งามนิช อัจฉินทร์, 2540)

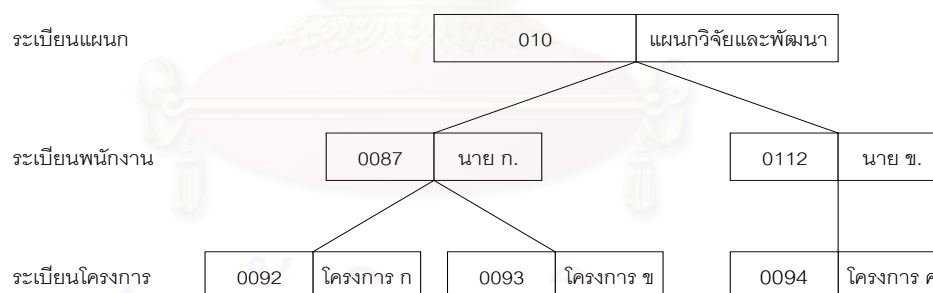


### 3.5.1 ฐานข้อมูลแบบลำดับชั้น (Hierarchical Database)

เป็นลักษณะของฐานข้อมูลที่มีโครงสร้างในการจัดเก็บข้อมูล ในลักษณะความสัมพันธ์แบบ แม่-ลูก (Parent-Child Relationship) ความสัมพันธ์ของข้อมูลจะเป็นแบบหนึ่งต่อหนึ่ง หรือ หนึ่งต่อกลุ่ม แต่จะไม่มีความสัมพันธ์แบบกลุ่มต่อกลุ่ม ในฐานข้อมูลแบบนี้ เนื่องจากโครงสร้างของฐานข้อมูลแบบลำดับชั้นมีลักษณะคล้ายกับต้นไม้ที่คว่ำหัวลง จึงอาจเรียกโครงสร้างแบบนี้ได้อีกแบบหนึ่งว่า โครงสร้างแบบต้นไม้ (Tree Structure) โดยจะมีระเบียบ (Record) ที่อยู่แถวบนซึ่งจะเรียกว่าเป็นระเบียบแม่ (Parent Record) เป็นระเบียบหลัก ในแถวถัดมาจะเรียกว่าระเบียบลูก (Child Record) (สมจิตร์ อาจอินทร์ และ งามนิจ อาจอินทร์, 2540)



รูปที่ 3.6 โครงสร้างฐานข้อมูลแบบลำดับชั้น

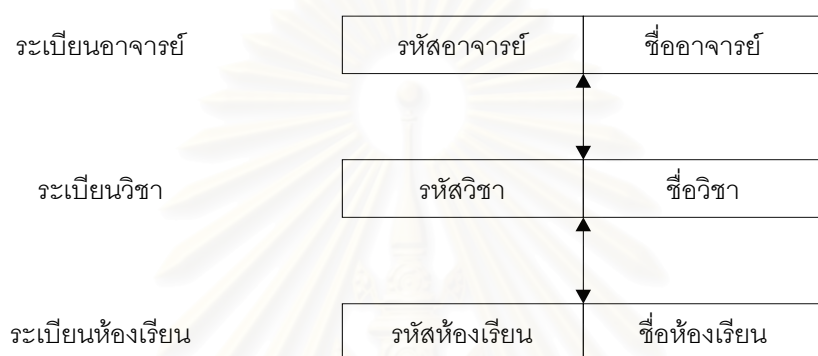


รูปที่ 3.7 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบลำดับชั้น

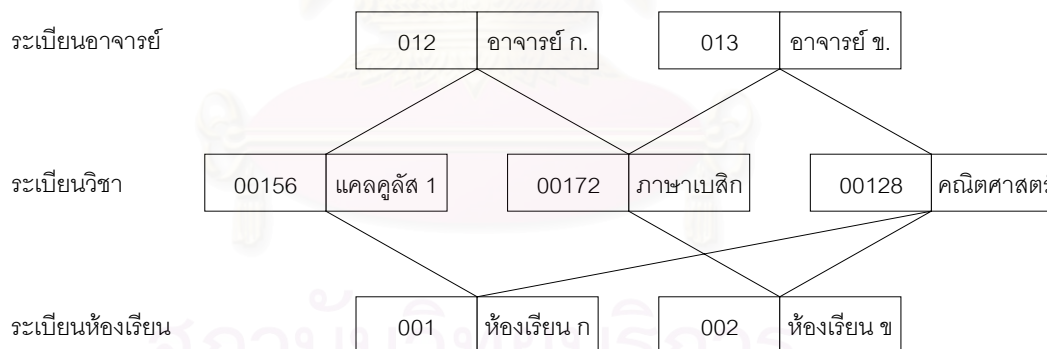
จากรูปที่ 3.6 , 3.7 จะเห็นว่าแผนกวิจัยและพัฒนาสามารถมีพนักงานได้หลายคน และพนักงานแต่ละคนสามารถมีโครงการก็ได้ แต่พนักงานแต่ละคนจะสังกัดได้เพียงแผนกเดียว และโครงการแต่ละโครงการจะมีพนักงานรับผิดชอบได้เพียงคนเดียวเท่านั้น ตัวอย่างเช่น แผนกวิจัยและพัฒนา มีพนักงานอยู่ 2 คนคือ นาย ก. และ นาย ข. โดยที่นาย ก. รับผิดชอบทำงานวิจัยโครงการ ก และโครงการ ข ในขณะที่นาย ข. รับผิดชอบโครงการ ค จะเห็นว่าแต่ละโครงการจะมีผู้รับผิดชอบได้เพียงคนเดียวเท่านั้น

### 3.5.2 ฐานข้อมูลแบบข่ายงาน (Network Database)

ในแง่การมองของผู้ใช้ฐานข้อมูลในลักษณะข่ายงานนี้จะเป็นไปในรูปแบบของการรวบรวม ระเบียบ และความสัมพันธ์ของระเบียบต่างๆ โดยความสัมพันธ์ของระเบียบนั้นจะเป็นความสัมพันธ์ในรูปแบบใดก็ได้ ไม่ว่าจะเป็นความสัมพันธ์แบบหนึ่งต่อหนึ่ง ความสัมพันธ์แบบหนึ่งต่อกลุ่ม หรือความสัมพันธ์แบบกลุ่มต่อกลุ่มก็ได้ (สมจิตร อัจฉินทร์ และ งามนิจ อัจฉินทร์, 2540)



รูปที่ 3.8 โครงสร้างฐานข้อมูลแบบข่ายงาน



รูปที่ 3.9 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบข่ายงาน

จากรูปที่ 3.8 , 3.9 จะเห็นได้ว่าอาจารย์แต่ละท่านสามารถที่จะสอนได้หลายวิชา เช่น อาจารย์ ข. ต้องสอน 2 วิชาด้วยกันคือวิชาภาษาเบสิก และวิชาคณิตศาสตร์ แต่ในทางกลับกันในวิชาหนึ่งๆ สามารถมีอาจารย์สอนได้ 2 ท่านก็ได้เช่นวิชาภาษาเบสิกจะมีอาจารย์ ก. และอาจารย์ ข. เป็นผู้สอน เช่นเดียวกันกับในส่วนของวิชาบางครั้งอาจต้องเรียนถึงสองห้องเรียนเช่นวิชาคณิตศาสตร์ นักเรียนต้องย้ายห้องเรียนระหว่างห้องเรียน ก และห้องเรียน ข และห้องเรียนก็อาจใช้สอนได้หลายวิชาเช่นกัน

### 3.5.3 ฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ (Relational Database)

ฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์เป็นรูปแบบของฐานข้อมูลที่นิยมใช้กันอยู่ในปัจจุบัน โดยมี อี เอฟ คอดด์ (E.F. Codd) เป็นผู้คิดค้นและพัฒนา เป็นรูปแบบของฐานข้อมูลที่ผู้ใช้เข้าใจได้ง่าย ไม่ซับซ้อน (ศิริลักษณ์ โรจนกิจอำนวย, 2542) โดยที่โครงสร้างของฐานข้อมูลจะแตกต่างไปจากฐานข้อมูลสองแบบแรก กล่าวคือข้อมูลจะถูกเก็บอยู่ในรูปแบบของตาราง 2 มิติ คือด้านแถว (Row) และด้านสดมภ์ (Column) โดยที่ “ตาราง” จะหมายถึงความสัมพันธ์ (Relation) ซึ่งเป็นค่านามที่แทนข้อมูลของเรื่องใดเรื่องหนึ่ง เช่นความสัมพันธ์ของข้อมูลสินค้า “แถว” จะหมายถึงคำว่า ทูเพิล (Tuple) ซึ่งก็คือค่าของข้อมูลในแต่ละแถว หรืออาจเรียกว่าเรคคอร์ด (Record) ส่วนคำว่า “สดมภ์” จะหมายถึงแอททริบิวต์ (Attribute) ซึ่งก็คือรายละเอียดของข้อมูลในแต่ละสดมภ์ หรืออาจเรียกว่าเขตข้อมูลหรือฟิลด์ (Field) ก็ได้ (ศิริลักษณ์ โรจนกิจอำนวย, 2542)

ฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์นี้จะประกอบด้วยกลุ่มของข้อมูลที่มีความสัมพันธ์กัน โดยข้อมูลของแต่ละชุดข้อมูลจะถูกเก็บอยู่ในรูปของตาราง ทำให้แต่ละตารางประกอบไปด้วยเขตข้อมูลต่างๆ กัน โดยที่ตารางจะทำหน้าที่เป็นตัวแสดงความสัมพันธ์ของข้อมูลต่างๆ ที่อยู่ในตารางว่ามีความสัมพันธ์กันแบบใด ตารางแต่ละตาราง และเขตข้อมูลแต่ละเขตจะมีชื่อกำกับอยู่ด้วยเสมอ ชื่อตารางและชื่อเขตข้อมูลจะปรากฏอยู่ที่ส่วนบนสุดของแต่ละตาราง ตัวอย่างข้อมูลของฐานข้อมูลเชิงสัมพันธ์ ดูได้จากรูปที่ 3.10

ตารางค่าคุณสมบัติพื้นฐาน

No.	Compound	MW	Tb (K)	Tc (K)	Pc (Pa)
1	1-Butene	56.107	266.90	419.59	4020000
2	Ethylene	28.054	169.47	282.36	5032000
3	Propane	44.096	231.11	369.82	4249000
4	Propylene	42.081	225.43	364.76	4613000
5	1-Hexene	84.161	336.63	504.03	3140000

ตารางค่า  $k_{ij}$

1st Compound	2nd Compound	T (K)	$k_{ij}$
1-Butene	Ethylene	332.9	0.0064
Propylene	Propane	230.0	0.0104
Ethylene	1-Hexene	293.2	0.0674

ตารางค่า  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$

1st Compound	2nd Compound	T (K)	$k_{ij}$	$\alpha_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$
1-Butene	Ethylene	293.1	0.2023	0.3000	1.5948	-1.1000
Propylene	Propane	230.0	0.2098	0.3000	1.2256	-1.2000
Propylene	Propane	270.0	0.1520	0.3000	0.7126	-0.8799

รูปที่ 3.10 ตัวอย่างข้อมูลในฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์

จากรูปที่ 3.10 จะเห็นว่าในตารางคุณสมบัติพื้นฐานจะแบ่งออกเป็น 6 สดมภ์ด้วยกัน โดยในแต่ละสดมภ์จะแสดงความหมายที่แตกต่างกันออกไป ในสดมภ์แรกแสดงถึงลำดับที่ของข้อมูล สดมภ์ที่สองแสดงชื่อสารเคมี และสดมภ์ต่อๆ ไปก็แสดงค่า  $MW$ ,  $Tb$ ,  $Tc$ ,  $Pc$  ตามลำดับเช่นในแถวที่ 1 เป็นข้อมูลของสาร 1-Butene มีค่า  $MW=56.107$ ,  $Tb=266.9$ ,  $Tc=419.59$ ,  $Pc=4020000$  ในแถวที่ 2 เป็นข้อมูลของสาร 1-Ethylene มีค่า  $MW=28.054$ ,  $Tb=169.47$ ,  $Tc=282.36$ ,  $Pc=5032000$  ส่วนในตารางค่า  $k_{ij}$  จะแบ่งออกเป็น 4 สดมภ์ โดยในสดมภ์แรกแสดงถึงสารตัวที่ 1 ในสดมภ์ที่ 2 แสดงถึงสารตัวที่ 2 ในสดมภ์ที่ 3 แสดงถึงค่าอุณหภูมิ และในสดมภ์ที่ 4 แสดงถึงค่า  $k_{ij}$  ตัวอย่างเช่นในแถวแรก สารตัวที่ 1 จะเป็น 1-Butene สารตัวที่ 2 จะเป็น Ethylene ที่อุณหภูมิที่ 332.9 จะมีค่า  $k_{ij}$  เป็น 0.0064

จากระบบฐานข้อมูลทั้ง 3 ดังกล่าวมาแล้วในข้างต้น จะเห็นได้ว่าระบบฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ มีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ เพื่อประมวลค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินในครั้งนี้เป็นอย่างมาก ไม่ว่าจะความสะดวกในการหาค่าคุณสมบัติพื้นฐานของสารเคมีต่างๆ หรือจะเป็นการหาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างสาร 2 ตัว ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ ดังนั้นในโปรแกรมที่จะเขียนขึ้นจึงจะใช้ระบบฐานข้อมูลแบบเชิงสัมพันธ์ เป็นตัวเก็บข้อมูลที่จะเป็นต้องใช้ในการคำนวณครั้งนี้

## บทที่ 4

### ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

โปรแกรมต้นแบบของระบบประมาณค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินซึ่งพัฒนาขึ้นในงานนี้สามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 ส่วนใหญ่ๆ คือ

ส่วนที่ 1 เป็นโปรแกรมสำหรับประมาณค่าพารามิเตอร์ของสมการแบบจำลองของกฎการผสมที่ใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันสำหรับสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน ซึ่งส่วนนี้เน้นส่งเสริมเพื่อใช้ในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองต่างๆ ที่เหมาะสมสำหรับสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน

ส่วนที่ 2 คือโปรแกรมที่นำค่าพารามิเตอร์จากส่วนที่ 1 มาใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) เพื่อนำมาใช้ในการพัฒนาเป็นโปรแกรมที่ใช้คำนวณ ค้นหา และประมาณค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน

ทั้งนี้เพื่อเป็นการทดสอบสมรรถนะของแบบจำลองที่พัฒนาขึ้น ผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาโปรแกรมขึ้นมาอีกหนึ่งโปรแกรม โดยอาศัยแบบจำลองกฎการผสมของวันฟลูอิด ซึ่งมีความซับซ้อนน้อยกว่า เพื่อนำมาใช้ประมาณค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินเช่นเดียวกันสำหรับนำมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณที่จะได้จากโปรแกรมที่อาศัยแบบจำลองที่ใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์

#### 4.1 การดำเนินงานวิจัย

##### ส่วนที่ 1 คำนวณค่าพารามิเตอร์สำหรับสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงวิธีการหาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา ที่จะนำมาใช้กับสารผสมไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน ซึ่งจะมีอยู่ 2 วิธีด้วยกันเพื่อให้เหมาะกับกฎการผสมทั้งของวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ ซึ่งขั้นตอนในการคำนวณจะมีดังนี้

1. พัฒนาโปรแกรมสำหรับคำนวณจุดสมดุลสถานะไอ-ของเหลว ซึ่งในขั้นตอนนี้ใช้เป็นโปรแกรมย่อยที่ใช้ในการคำนวณความดันที่จุดเกิดฟอง
2. สร้างฟังก์ชันจุดประสงค์สำหรับกฎการผสมวันฟลูอิด ซึ่งในที่นี้จะใช้ฟังก์ชันจุดประสงค์เป็น

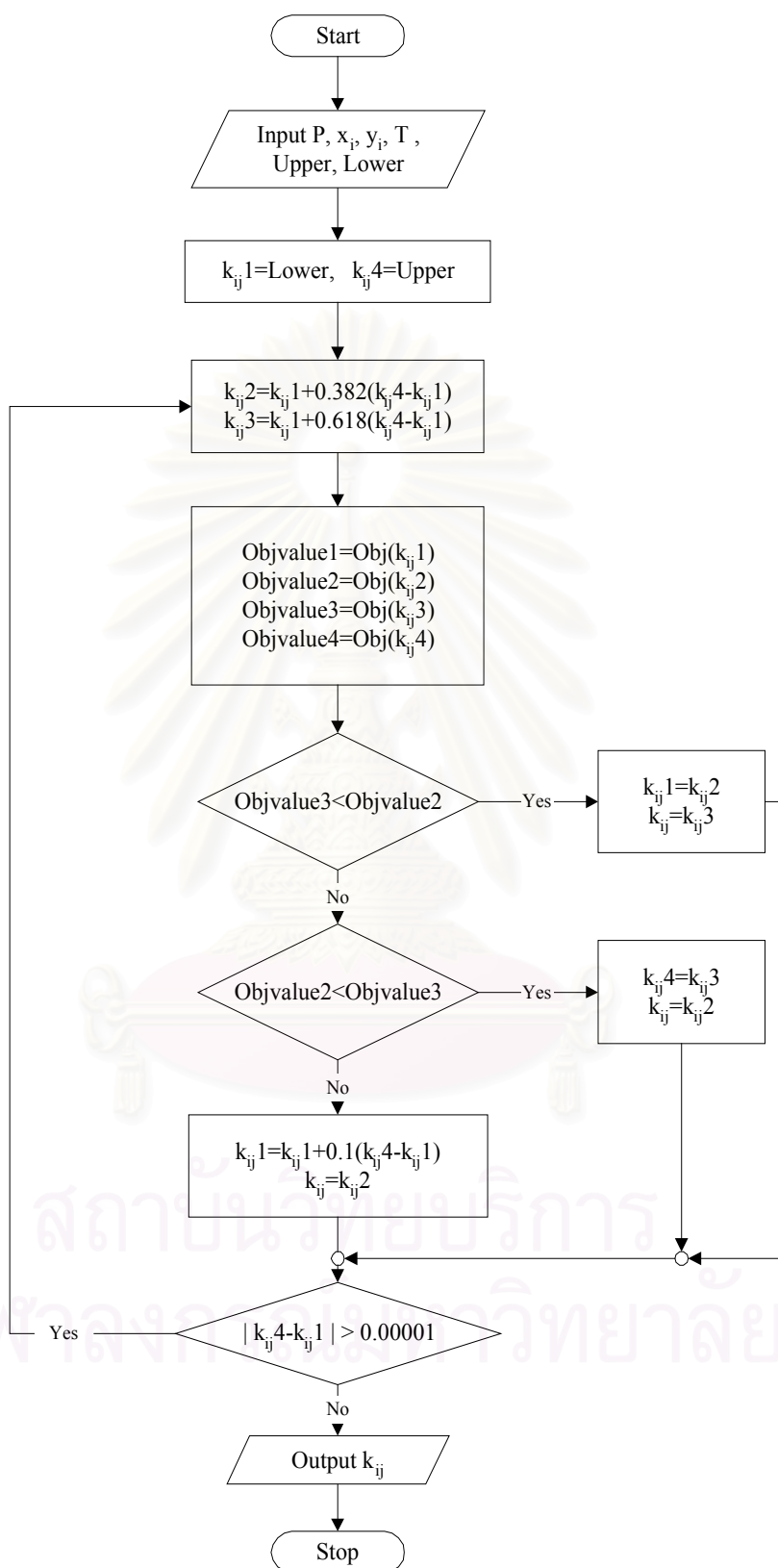
$$\text{Objective 1} = \sum_i^n (P_{cal} - P_{exp})^2 / P_{exp} + (y_i_{cal} - y_i_{exp})^2 / y_i_{exp}$$

และสำหรับกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ ใช้ฟังก์ชันจุดประสงค์เป็น

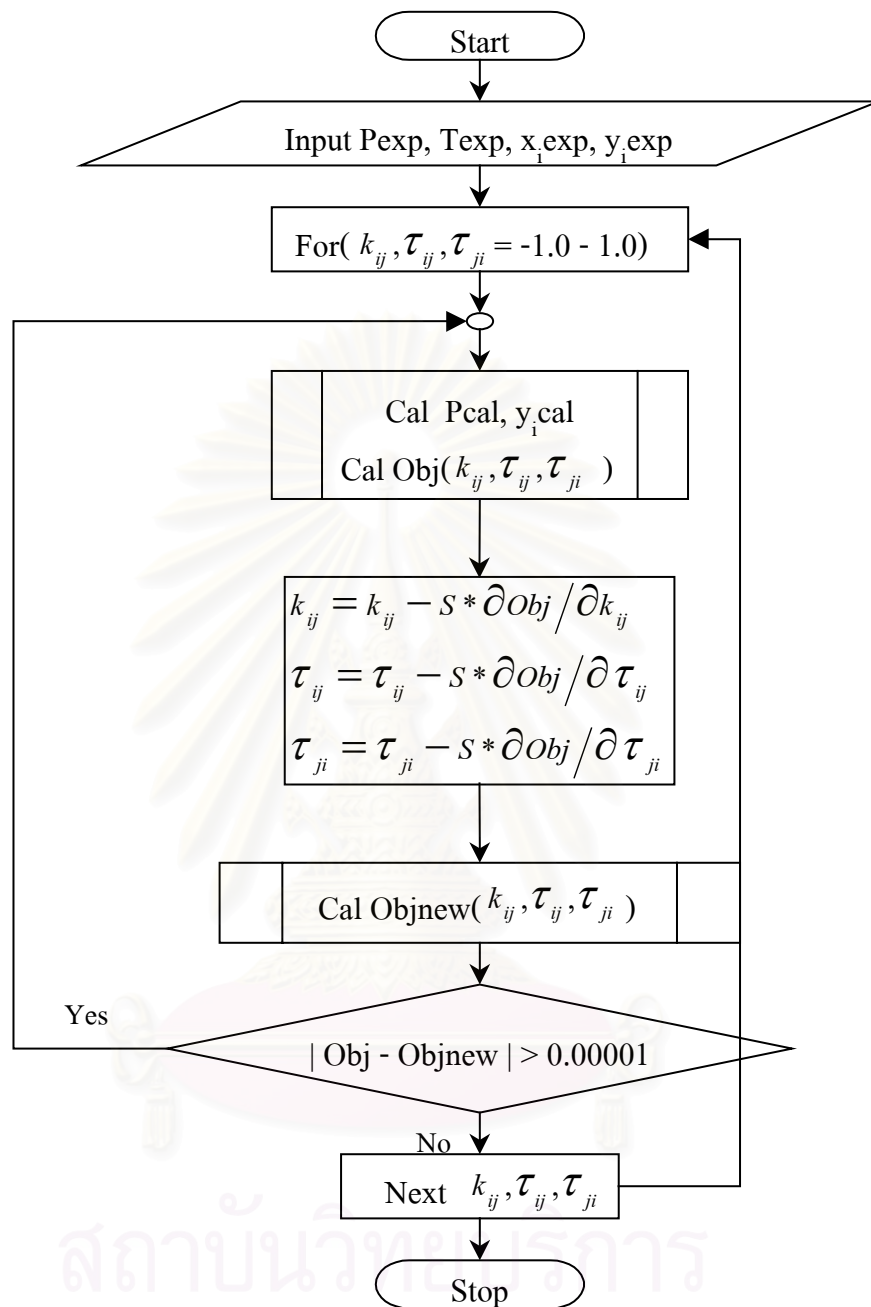
$$\text{Objective 2} = \sum_i^n (P_{cal} - P_{exp})^2 / P_{exp}^2 + (y_i_{cal} - y_i_{exp})^2 / y_i_{exp}^2$$

3. ในขั้นตอนที่ 3 นี้เป็นขั้นตอนที่ใช้ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา โดยมีการคำนวณอยู่ 2 ส่วนด้วยกันคือในส่วนแรกเป็นการคำนวณหาค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ที่ 1 (Objective 1) เพื่อใช้ในการคำนวณหาค่า  $k_{ij}$  สำหรับแบบจำลองของกฎการผสมวันฟลูอิดโดยใช้วิธีการหาค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ 1 ตัวแปรดังรูปที่ 4.1 ซึ่งเป็นวิธีไฟโบแนชี เนื่องจากวิธีนี้ใช้เวลาในการคำนวณน้อย และสามารถหาค่าตอบได้แน่นอนถ้าทราบค่าว่าค่าตอบอยู่ในช่วงใด ซึ่งในรายละเอียดของวิธีการคำนวณได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.4.1 เรื่องการหาค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หนึ่งตัวแปร และในส่วนที่ 2 จะเป็นการคำนวณเพื่อหาค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ที่ 2 (Objective 2) เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณหาค่า  $k_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  สำหรับแบบจำลองของกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ โดยใช้วิธีการหาค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับหลายตัวแปรดังรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นการใช้วิธีคำนวณแบบเกรเดียนต์ เนื่องจากเป็นวิธีที่ใช้เวลาในการคำนวณน้อยและขั้นตอนการคำนวณไม่ยุ่งยากซับซ้อน ซึ่งในรายละเอียดของวิธีการคำนวณได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.4.2 เรื่องการหาค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หลายตัวแปรเช่นกัน

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 วิธีการคำนวณค่า  $k_{ij}$  โดยใช้วิธีการหาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ 1 ตัวแปร



รูปที่ 4.2 วิธีการคำนวณค่า  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  โดยใช้วิธีการหาสถานะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับ หลายตัวแปร



## - ส่วนที่ 2 พัฒนาโปรแกรมสำหรับคำนวณ และประมาณค่าคุณสมบัติของ ไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน

สำหรับในส่วนที่ 2 นี้จะเป็นการกล่าวถึงขั้นตอนในการเขียนโปรแกรม ซึ่งจะแบ่งๆ ออก เป็นโปรแกรมย่อยๆ ประมาณ 5 โปรแกรมย่อย เมื่อทำการเขียนโปรแกรมย่อยเสร็จจึงจะค่อยนำ โปรแกรมย่อยเหล่านั้นมารวมกันเป็นโปรแกรมที่ใช้สำหรับคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์อีกทีหนึ่ง ซึ่งโปรแกรมย่อยต่างๆ และขั้นตอนการคำนวณมีดังต่อไปนี้

1. พัฒนาโปรแกรมย่อยสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์พีวากาซีดี
2. พัฒนาโปรแกรมย่อยสำหรับคำนวณอุณหภูมิจุดเดือดและความดันสำหรับจุดเกิดฟอง
3. พัฒนาโปรแกรมย่อยสำหรับคำนวณอุณหภูมิจุดกลั่นตัวและความดันสำหรับจุดกลั่นตัว
4. พัฒนาโปรแกรมย่อยสำหรับคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่
5. พัฒนาโปรแกรมย่อยสำหรับคำนวณค่าเอนทัลปี และเอนโทรปี
6. จัดรวบรวมค่าพารามิเตอร์พื้นฐาน และพารามิเตอร์อันตรกิริยาที่ได้จากการคำนวณ ในส่วนที่ 1 ของสารไฮโดรคาร์บอนเพื่อใช้เป็นฐานข้อมูลสำหรับให้โปรแกรมคำนวณ ค้นหา และประมาณค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินเรียกใช้
7. รวบรวมโปรแกรมย่อยทั้ง 5 โปรแกรม และฐานข้อมูลพารามิเตอร์พื้นฐานและพารามิเตอร์อันตรกิริยา เพื่อรวมเป็นโปรแกรมคำนวณ ค้นหา และประมาณค่าคุณสมบัติของสารไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน
8. ตรวจสอบความถูกต้องกับเอกสารอ้างอิงต่างๆ

หลังจากทราบขั้นตอนในการเขียนโปรแกรมหลักไปแล้วต่อไปนี้จะอธิบายถึงวิธีการคำนวณและขั้นตอนที่ใช้ในการคำนวณโปรแกรมย่อยต่างๆ ซึ่งจะอธิบายไปที่ละหัวข้อซึ่งได้แก่หัวข้อที่ 4.2 เป็นการอธิบายโปรแกรมย่อยในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์พีวากาซีดี หัวข้อที่ 4.3 เป็นการอธิบายถึงวิธีการเขียนโปรแกรมย่อยเพื่อคำนวณหาค่าอุณหภูมิจุดเดือดและความดันของจุดเกิดฟอง หัวข้อที่ 4.4 เป็นการอธิบายถึงวิธีการเขียนโปรแกรมย่อยเพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าอุณหภูมิจุดกลั่นตัวและความดันของจุดกลั่นตัว หัวข้อที่ 4.5 จะอธิบายถึงโปรแกรมย่อยที่ใช้ในการคำนวณค่าแฟลช และในหัวข้อสุดท้าย 4.6 เป็นการอธิบายโปรแกรมย่อยที่ใช้ในการคำนวณหาค่าเอนทัลปีและเอนโทรปี

## 4.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี

สำหรับระบบสมการสถานะเปง-โรบินสันและกฎการผสมวันฟลูอิด จะสามารถคำนวณหา ค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะไอได้ดังสมการที่ 3.8 ถึงสมการที่ 3.10 และค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกา ซิตีในสถานะของเหลวได้ดังสมการที่ 4.1 ถึงสมการที่ 4.3 ซึ่งได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.1.5 ซึ่ง ต่อไปนี้จะเป็นการยกเอาสมการที่ได้กล่าวไปแล้วมาแสดงอีกครั้งหนึ่ง สำหรับในสถานะของเหลว สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี และค่าแฟกเตอร์สภาพอัดได้ดังนี้

$$\ln \phi_i^L = -\ln(Z_L - B) + (Z_L - 1)B_i - \frac{A}{2^{1.5}B} (A_i - B_i) \ln \left[ \frac{Z_L + (2^{0.5} + 1)B}{Z_L - (2^{0.5} - 1)B} \right] \dots\dots (4.1)$$

$$Z_L^3 - (1 - B)Z_L^2 + (A - 2B - 3B^2)Z_L - (AB - B^2 - B^3) = 0 \dots\dots (4.2)$$

โดยที่

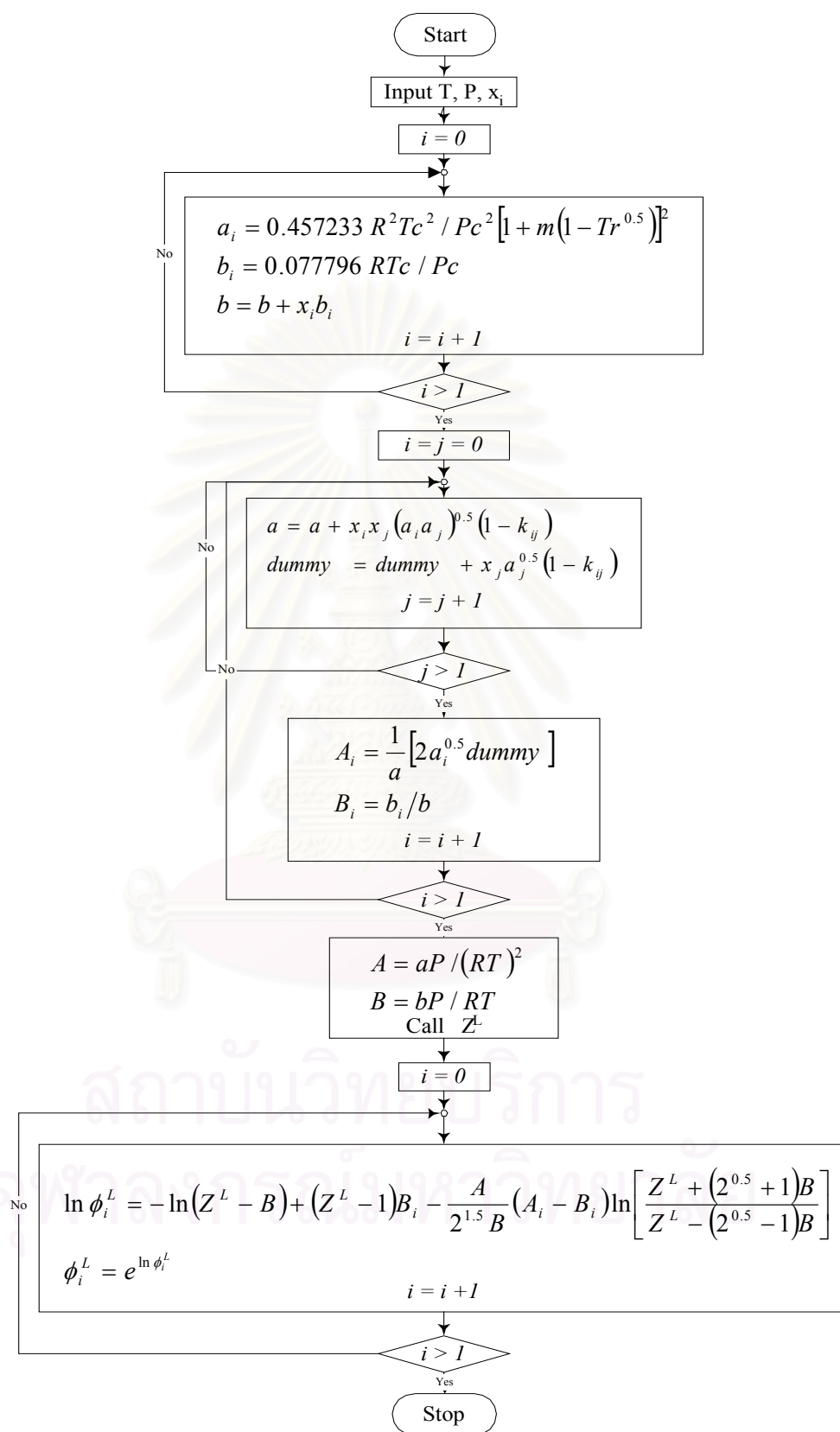
$$A = \frac{aP}{(RT)^2}, \quad B = \frac{bP}{RT}$$

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

และค่า  $a$  และ  $b$  มีค่าเป็น

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}), \quad b = \sum_i^N x_i b_i \dots\dots (4.3)$$

สำหรับในกรณีของไอสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตี ได้โดยการเปลี่ยนสัดส่วนโมลใน ส่วนของเหลว,  $x_i$  ให้เป็นสัดส่วนโมลของไอ,  $y_i$  เท่านั้นโดยดูตัวอย่างได้จากสมการที่ 4.1 ถึงสมการ ที่ 4.3 นอกจากนี้ในรูปที่ 4.3 ยังแสดงขั้นตอนการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะของ เหลวไว้ให้ดูด้วย



รูปที่ 4.3 ขั้นตอนการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะของเหลว

สำหรับระบบสมการสถานะเบง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซีตี้ได้ตั้งสมการที่ 4.4 ถึงสมการที่ 4.7 ซึ่งได้กล่าวในรายละเอียดไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.1.6 สำหรับในสถานะของเหลวสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซีตี้ได้ดังนี้

$$\ln \phi_i = -\ln \left[ \frac{P(V-b_m)}{RT} \right] + \frac{1}{b_m} \left( \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \left( \frac{PV}{RT} - 1 \right) + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left( \frac{a_m}{b_m RT} \right) \left[ \frac{1}{a_m} \left( \frac{1}{n} \frac{\partial n^2 a_m}{\partial n_i} \right) - \frac{1}{b_m} \left( \frac{\partial n b_m}{\partial n_i} \right) \right] \ln \left[ \frac{V+b_m(1-\sqrt{2})}{V+b_m(1+\sqrt{2})} \right] \dots (4.4)$$

โดยที่ค่า  $a_m$ ,  $b_m$  สามารถหาได้จาก

$$b_m = \frac{Q}{(1-D)} \quad \text{และ} \quad \frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{(1-D)} \quad \dots (4.5)$$

โดยที่ค่า  $Q$  และ  $D$  เขียนอยู่ในรูปของ

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left( b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad \text{และ} \quad D = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{CRT} \quad \dots (4.6)$$

โดยค่า  $\frac{A_\infty^E}{RT}$  สามารถหาได้จากสมการของ NRTL ดังนี้

$$\frac{A_\infty^E}{RT} = \sum_i x_i \left( \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} g_{ji}}{\sum_k x_k g_{ki}} \right) \quad \dots (4.7)$$

$$\text{โดยที่} \quad g_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji})$$

ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซีตี้ของไอสามารถหาได้ง่ายๆ โดยการเปลี่ยนสัดส่วนโมลจากสัดส่วนโมลของเหลว,  $x_i$  เป็นสัดส่วนโมลของไอ  $y_i$

### 4.3 การคำนวณอุณหภูมิและความดันที่จุดเกิดฟอง

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการการคำนวณหาค่าอุณหภูมิ และความดันที่จุดเกิดฟอง ซึ่งได้อธิบายถึงทฤษฎีและสมการบางส่วนไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.2 สำหรับในส่วนนี้จะขอกกล่าวถึงการนำไปใช้ในการเขียนโปรแกรม การสมมติค่าเริ่มต้น พร้อมทั้งขั้นตอนในการคำนวณ

#### 4.3.1 การคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟอง

ในการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟอง จำเป็นที่จะต้องทราบค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว ( $x_i$ ) และค่าอุณหภูมิ ( $T$ ) เสียก่อน หลังจากนั้นจะทำการสมมติค่าความดันที่จุดเกิดฟอง ( $Pb$ ) และค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอ ( $y_i$ ) ขึ้นมา จากนั้นนำค่า  $x_i$ ,  $T$  และ  $Pb$  ไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะของเหลว  $\phi_i^L$  และใช้ค่า  $y_i$ ,  $T$  และ  $P$  ไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะไอ  $\phi_i^V$  เมื่อได้ค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีทั้งสองสถานะแล้วนำมาคำนวณหาค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอใหม่  $y_i' = x_i \phi_i^L / \phi_i^V$  ตรวจสอบค่า  $y_i'$  เท่ากับค่า  $y_i$  หรือไม่ ถ้ามีค่าไม่เท่ากันให้แทนค่า  $y_i = y_i'$  แล้วย้อนกลับไปคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะไอใหม่ แล้วคำนวณค่า  $y_i'$  ถ้าหาค่า  $y_i'$  เท่ากับค่า  $y_i$  ให้ตรวจสอบดูค่า  $\sum y_i$  เท่ากับหนึ่งหรือไม่ถ้าไม่เท่าให้กลับไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกาซิตีในสถานะของเหลวอีกครั้ง ทำไปจนได้ค่า  $\sum y_i = 1$  ค่าความดัน และค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอสุดท้ายก็คือ ค่าความดันและค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอที่จุดเกิดฟอง

สำหรับการกำหนดค่าความดันและสัดส่วนโมลในสถานะไอเริ่มต้นสามารถหาได้ดังนี้

$$Pb = \sum x_i P_i^{sat} \quad \dots (4.8)$$

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i + B_i / T + C_i \log_{10} T + D_i T + E_i T^2 \quad \dots (4.9)$$

$$y_i = x_i K_i = x_i P_i^{sat} / Pb \quad \dots (4.10)$$

สำหรับขั้นตอนในการคำนวณสามารถดูได้จากรูปที่ 4.4

### 4.3.2 การคำนวณอุณหภูมิที่จุดเกิดฟอง

สำหรับการคำนวณหาค่าอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองจะมีขั้นตอนการคำนวณและการเขียนโปรแกรมคล้ายๆ กับในการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟอง โดยเพียงแค่เปลี่ยนจากการคำนวณค่าความดันมาเป็นการคำนวณอุณหภูมิแทน ซึ่งในการคำนวณอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองจำเป็นต้องทราบค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว ( $x_i$ ) และค่าอุณหภูมิ ( $P$ ) เสียก่อนว่ามีค่าเท่าใด จึงจะสามารถนำค่าดังกล่าวมาคำนวณหาอุณหภูมิที่จุดเกิดฟอง ( $T_b$ ) และสัดส่วนโมลในสถานะไอได้ ขั้นตอนที่แตกต่างกันจากการคำนวณค่าความดันก็คือ ต้องสมมุติค่า  $T_b$  และค่า  $y_i$  เริ่มต้นขึ้นมาก่อน โดยค่า  $T_b$  และค่า  $y_i$  เริ่มต้นใช้วิธีสมมุติโดย

$$T_b = \sum x_i T_i \quad \dots (4.11)$$

และค่า  $T_i$  หาได้จากการหาสมการที่เหมาะสมที่สุดของสมการ  $f(T_i)$  โดยวิธีนิวตัน-ราฟสัน (newton-raphson method)

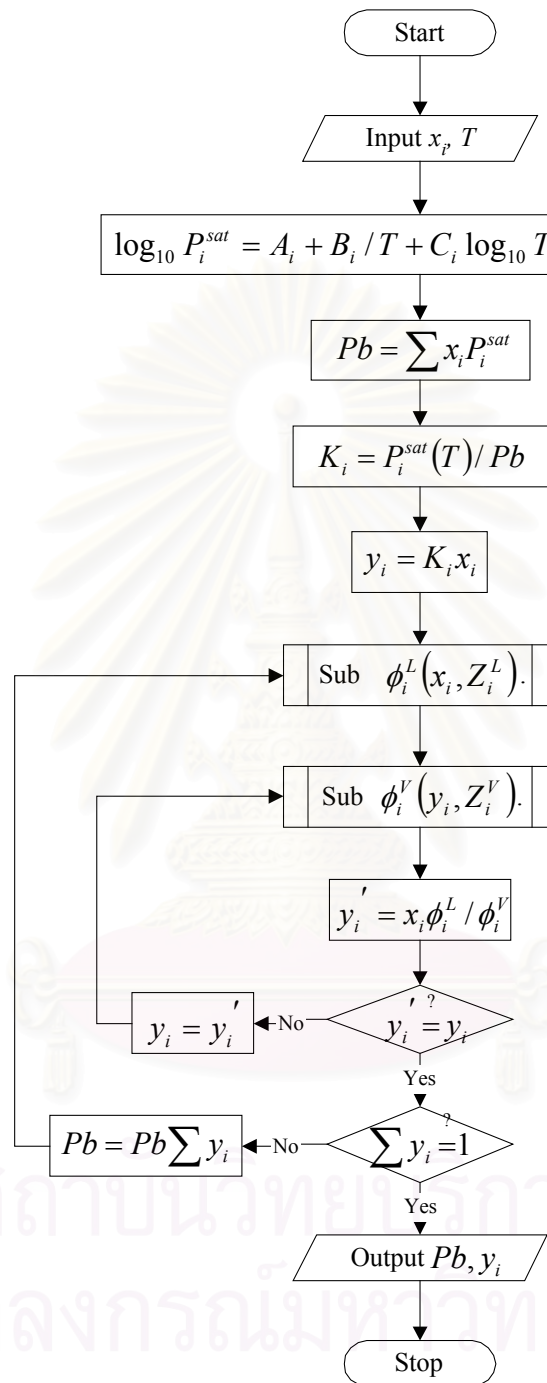
$$f(T_i) = A_i - B_i / T_i + C_i \log_{10} T_i + D_i T_i + E_i T_i^2 - \log_{10} P \quad \dots (4.12)$$

เมื่อทราบค่า  $T_b$  เริ่มต้นแล้วให้นำมาคำนวณหาค่า  $P_i^{sat}$  และค่า  $y_i$  ตามสมการข้างล่างอีกครั้ง

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i + B_i / T_b + C_i \log_{10} T_b + D_i T_b + E_i T_b^2 \quad \dots (4.13)$$

$$y_i = x_i k_i = x_i P_i^{sat} / P$$

จากนั้นใช้วิธีการคำนวณเช่นเดียวกับของการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟอง



รูปที่ 4.4 วิธีการหาค่าความดันและสัดส่วนโมลของไอที่จุดเกิดฟอง

#### 4.4 การคำนวณอุณหภูมิและความดันที่จุดกลั่นตัว

ในหัวข้อนี้เป็นการกล่าวถึงการคำนวณค่าอุณหภูมิและความดันที่จุดกลั่นตัว ซึ่งในรายละเอียดของทฤษฎีได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.2 สำหรับในหัวข้อนี้จะเป็นการอธิบายถึงวิธีและขั้นตอนการคำนวณเพื่อที่จะนำไปใช้ในการเขียนโปรแกรม

##### 4.4.1 การคำนวณความดันที่จุดกลั่นตัว

ในการคำนวณหาค่าความดันที่จุดกลั่นตัวจำเป็นต้องทราบค่าอุณหภูมิ และสัดส่วนโมลในสถานะไอเสียก่อน ซึ่งขั้นตอนในการคำนวณก็จะคล้ายๆ กับในการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองเช่นกัน โดยการคำนวณจะเริ่มจากการสมมุติค่าความดันที่จุดกลั่นตัว ( $Pd$ ) และค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว ( $x_i$ ) จากนั้นใช้ค่า  $T, P, y_i$  คำนวณหาความสัมพันธ์พีวากาซีตีในสถานะไอ  $\phi_i^V$  และใช้ค่า  $T, P, x_i$  คำนวณหาความสัมพันธ์พีวากาซีตีในสถานะของเหลว  $\phi_i^L$  เมื่อทราบความสัมพันธ์พีวากาซีตีในทั้งสองสถานะแล้ว นำค่าทั้งสองมาคำนวณหาสัดส่วนโมลของเหลวใหม่ โดยที่  $x_i' = y_i \phi_i^V / \phi_i^L$  จากนั้นทำการตรวจสอบค่า  $x_i'$  ว่ามีค่าเท่ากับ  $x_i$  เดิมหรือไม่ ถ้าได้ค่าทั้งสองไม่เท่ากันให้แทนที่ค่า  $x_i$  ด้วยค่า  $x_i'$  ที่คำนวณได้ แล้วย้อนกลับไปคำนวณความสัมพันธ์พีวากาซีตีในสถานะของเหลวใหม่ แล้วคำนวณหาค่า  $x_i'$  ใหม่ ถ้าค่า  $x_i'$  ที่คำนวณได้ใหม่มีค่าเท่ากับค่า  $x_i$  เดิม ให้ตรวจสอบดูว่า  $\sum x_i$  เท่ากับ 1 หรือไม่ ถ้าไม่เท่ากับ 1 ให้คำนวณค่าความดันที่จุดกลั่นตัวใหม่เป็น  $Pd = Pd / \sum x_i$  แล้วกลับไปคำนวณหาความสัมพันธ์พีวากาซีตีในสถานะไอใหม่ตั้งแต่นั้น พร้อมกับคำนวณย้อนกลับลงมาตามลำดับจนกว่าจะได้ค่า  $\sum x_i = 1$  จึงหยุดการคำนวณ ซึ่งจะได้ค่าความดันและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวที่จุดกลั่นตัวตามต้องการ

สำหรับการกำหนดค่าความดันและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวเริ่มต้นหาได้จาก

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i + B_i / T + C_i \log_{10} T + D_i T + E_i T^2 \quad \dots (4.14)$$

$$x_i = -y_i P_{(1-i)}^{sat} / (y_i P_i^{sat} - y_i P_{(1-i)}^{sat} - P_i^{sat}) \quad \dots (4.15)$$

$$Pd = \sum x_i P_i^{sat} \quad \dots (4.16)$$

สำหรับขั้นตอนในการคำนวณสามารถดูได้จากรูปที่ 4.5



#### 4.4.2 การคำนวณอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัว

เมื่อต้องการทราบค่าอุณหภูมิและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวที่จุดกลั่นตัว จำเป็นที่จะต้องกำหนดค่าความดัน  $P$  และสัดส่วนโมลในสถานะไอ  $y_i$  ที่ต้องการทราบก่อน จึงจะสามารถคำนวณหาค่าอุณหภูมิและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวที่จุดกลั่นตัวที่ต้องการทราบได้ ขั้นตอนการคำนวณก็คล้ายๆ กับการคำนวณค่าความดันและสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวที่จุดกลั่นตัว ซึ่งการคำนวณจะเริ่มด้วยการสมมติค่าอุณหภูมิ  $T_d$  และสัดส่วนโมลของเหลว  $x_i$  เริ่มต้นก่อน

โดยค่า  $T_d$  และค่า  $x_i$  เริ่มต้นจะสมมุติจาก

$$T_d = \sum y_i T_i \quad \dots (4.17)$$

ซึ่งค่า  $T_i$  จะสามารถหาได้จากการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของสมการ โดยวิธีนิวตัน-ราฟสัน

$$f(T_i) = A_i - B_i / T_i + C_i \log_{10} T_i + D_i T_i + E_i T_i^2 - \log_{10} P \quad \dots (4.18)$$

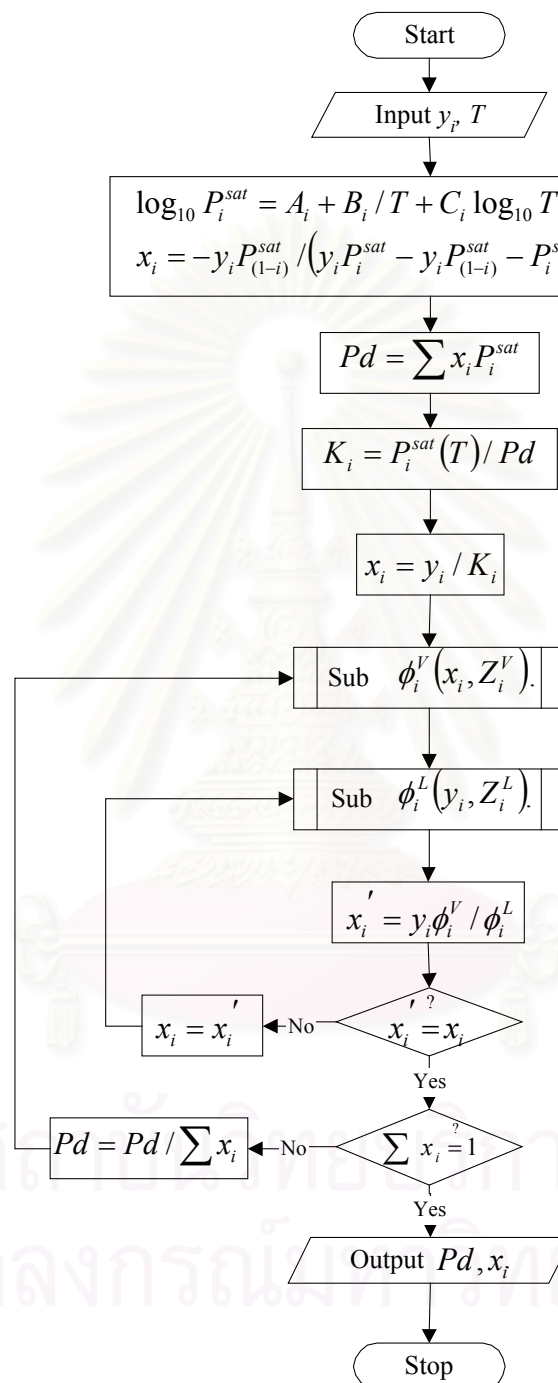
เมื่อคำนวณค่า  $T_d$  เริ่มต้นได้แล้ว นำค่า  $T_d$  ที่หาได้ไปคำนวณหาค่า  $P_i^{sat}$  ตามสมการข้างล่างอีกครั้งหนึ่ง

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i + B_i / T_d + C_i \log_{10} T_d + D_i T_d + E_i T_d^2 \quad \dots (4.19)$$

และค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว  $x_i$  จะหาได้จาก

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = y_i \frac{P}{P_i^{sat}} \quad \dots (4.20)$$

จากนั้นใช้วิธีการคำนวณเช่นเดียวกับการคำนวณค่าความดันที่จุดกลั่นตัว



รูปที่ 4.5 วิธีการหาค่าความดันและสัดส่วนโมลของไอที่จุดกลั่นตัว

#### 4.5 การคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่

สำหรับการคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่เพื่อหาปริมาณไอ  $V$  ที่สัดส่วนโมล  $y_i$  และปริมาณของเหลว  $L$  ที่สัดส่วนโมล  $x_i$  ซึ่งอยู่ในสมดุลกันที่ความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ โดยมีสารป้อนเข้ามาปริมาณ  $F$  ที่สัดส่วนโมล  $z_i$  ในส่วนของทฤษฎีและสมการได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.2 เรื่อง สมดุลสภาวะไอ-ของเหลว สำหรับรายละเอียดในการคำนวณเพื่อใช้ในการเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์จะเริ่มจากการรับค่าอุณหภูมิ,  $T$  ความดัน,  $P$  และสัดส่วนโมลในสายป้อน  $z_i$  กำหนดค่าเริ่มต้นของปริมาณของเหลวเป็น  $L=0.5$  (โดยคิดเทียบกับค่าปริมาณสายป้อน  $F=1$ ) ค่าสัดส่วนโมลของเหลว และไอมีค่าเป็น  $x_i=y_i=z_i$  จากนั้นคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะไอ,  $Z^V$  และค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะของเหลว,  $Z^L$  พร้อมทั้งค่าสัมประสิทธิ์พีวากาซีตีในสถานะไอ,  $\phi_i^V$  และค่าสัมประสิทธิ์พีวากาซีตีในสถานะของเหลว,  $\phi_i^L$  คำนวณค่าคงที่สมดุลจาก  $K_i = \phi_i^L / \phi_i^V$  เมื่อได้ค่าคงที่สมดุลแล้วนำมาคำนวณหาค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอ  $y_i = K_i x_i$  และค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว  $x_i = z_i / [K_i + L(1 - K_i)]$  หลังจากนั้นคำนวณค่าปริมาณของเหลวใหม่จากสมการ

$$L_{new} = L - \frac{\sum_i \{z_i (K_i - 1) / [K_i + (1 - K_i)L]\}}{\sum_i \{z_i (K_i - 1)^2 / [K_i + (1 - K_i)L]^2\}} \quad \dots (4.21)$$

ในการหยุดโปรแกรมจะใช้วิธีตรวจสอบค่า  $\sum_i (x_i - y_i)$  ว่ามีเท่ากับศูนย์หรือไม่ ถ้าไม่เท่ากับศูนย์ให้ย้อนกลับไปคำนวณค่าคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะไอ,  $Z^V$  ใหม่แล้วคำนวณลงมาจนกระทั่งได้ค่า  $\sum_i (x_i - y_i) = 0$  แล้วคำนวณค่าปริมาณไอได้จาก  $V = 1 - L$  ขั้นตอนในการคำนวณสามารถดูได้จากรูปที่ 4.6

#### 4.6 การคำนวณค่าเอนทัลปี และเอนโทรปี

ค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีที่จะกล่าวถึงนี้จะเป็นค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีและเอนโทรปีระหว่างตำแหน่ง  $T, P$  ใดๆ กับตำแหน่ง  $T, P$  ที่อ้างอิง ซึ่งได้กำหนดตำแหน่งอ้างอิงไว้ที่อุณหภูมิ  $273.15\text{ K}$  และที่ความดัน  $0.1\text{ Pa}$  สำหรับค่าเอนทัลปีสามารถหาได้จากสมการที่ 3.61 และค่าเอนโทรปีสามารถหาได้จากสมการที่ 3.72 แต่เมื่อนำมาประยุกต์ใช้กับตำแหน่งอ้างอิง สมการทั้งสองจึงถูกลดรูปให้อยู่ในรูปของ (สำหรับรายละเอียดสามารถอ่านได้ในหัวข้อที่ 3.3)

$$\Delta H = \int_{T=273.15}^T (C_{p^0} dT) + (H - H^0)_{T,P} \quad \dots (4.22)$$

$$\Delta S = R \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) + \int_{T=273.15}^T \left(C_{p^0} \frac{dT}{T}\right) + (S - S^0)_{T,P} \quad \dots (4.23)$$

และค่าฟังก์ชันบ๋ายเบนของเอนโทรปีหาได้จากสมการ

$$S - S^0 = R \ln\left[\frac{Z - B^*}{Z}\right] + R \ln\left[\frac{V}{V^0}\right] - \frac{1}{b2\sqrt{2}} \frac{\partial a}{\partial T} \ln\left[\frac{2Z + B^*(2 - 2\sqrt{2})}{2Z + B^*(2 + 2\sqrt{2})}\right] \quad \dots (4.24)$$

$$\frac{\partial a}{\partial T} = -\frac{R}{2} \left(\frac{\Omega_a}{T}\right)^{1/2} \sum_i \sum_j y_i y_j (1 - k_{ij}) \left[ f\omega_j \left(\frac{a_j T c_j}{P c_j}\right)^{1/2} + f\omega_i \left(\frac{a_i T c_i}{P c_i}\right)^{1/2} \right] \quad \dots (4.25)$$

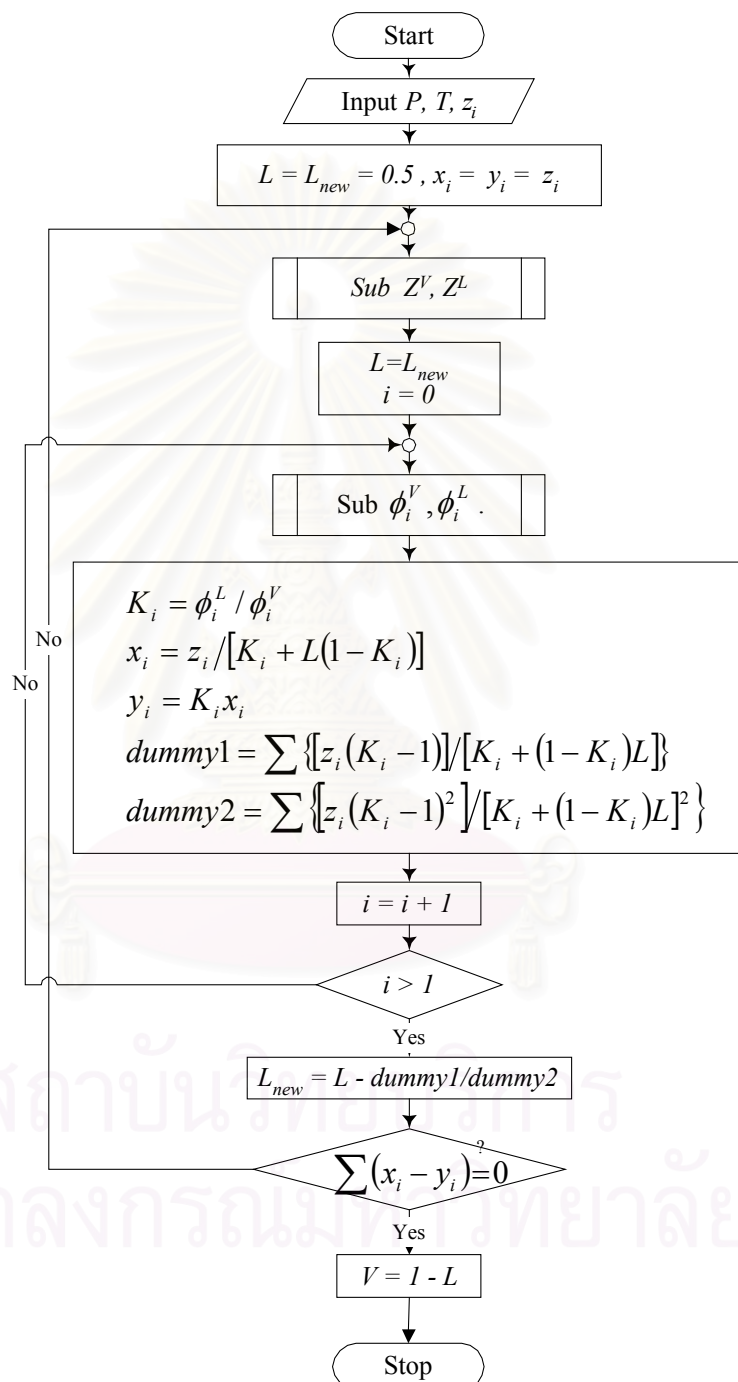
โดยที่  $f\omega_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2$ ,  $\Omega_a = 0.45724$

และค่าฟังก์ชันบ๋ายเบนของเอนทัลปีหาได้จากสมการ

$$H - H^0 = (A - A^0) + T(S - S^0) + RT(Z - 1) \quad \dots (4.26)$$

โดยที่ค่า  $A - A^0$  หาได้จากสมการ

$$A - A^0 = \frac{a}{b2\sqrt{2}} \ln\left[\frac{2Z + B^*(2 - 2\sqrt{2})}{2Z + B^*(2 + 2\sqrt{2})}\right] - RT \ln\left[\frac{Z - B^*}{Z}\right] - RT \ln\left[\frac{V}{V^0}\right] \quad \dots (4.27)$$



รูปที่ 4.6 ขั้นตอนการคำนวณเฟสที่อุณหภูมิคงที่

## บทที่ 5

### รูปแบบและวิธีการใช้โปรแกรม

ในบทนี้จะเป็นการกล่าวถึงเรื่องรูปแบบของโปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้น ว่ามีรูปแบบเป็นอย่างไร และวิธีการที่จะใช้โปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้นนี้ และได้กล่าวถึงแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ใช้ในการคำนวณหาค่าคุณสมบัติของสารผสมไฮโดรคาร์บอนโอเลฟินส์ นอกจากนี้ยังรวมไปถึงสมมุติฐานที่ใช้สำหรับการคำนวณค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ และความสามารถต่างๆ ที่ใช้ในการคำนวณของโปรแกรม

#### 5.1 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์

สำหรับโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นมาี้ ใช้สมการสถานะเพงและโรบินสันเพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ทั้งหมด แต่เนื่องจากในการใช้สมการสถานะเพงและโรบินสันในการคำนวณค่าต่างๆ ของสารผสมจะต้องใช้กฎการผสมช่วยในการคำนวณ ซึ่งในที่นี้จะใช้ 2 กฎการผสมเพื่อใช้ในการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์คือ กฎการผสมแบบวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์

#### 5.2 สมมุติฐานและความสามารถของโปรแกรม

##### 5.2.1 สมมุติฐาน

ค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่เขียนขึ้น จะตั้งอยู่บนสมมุติฐานดังต่อไปนี้

- กำหนดให้ไม่มีความร้อนเกิดขึ้นในขณะที่เกิดการผสม
- สามารถใช้สมการสถานะเพงและโรบินสันคำนวณค่าฟิวกาซิตีได้ทั้งในสถานะของเหลว และก๊าซ
- สถานะอ้างอิงของก๊าซอุดมคติอยู่ที่ อุณหภูมิ 273.15 K. และ ความดัน 0.1 Pa.

### 5.2.3 ความสามารถของโปรแกรม

โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นนี้อาศัยแบบจำลองของกฎการผสม 2 ชนิด คือกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมวงและแซนด์เลอร์ ดังนั้นจึงสามารถใช้ได้กับสารไอเลฟินและสารไฮโดรคาร์บอนอื่นที่อยู่ร่วมกับสารไอเลฟิน ทั้งนี้ในการหาค่าพารามิเตอร์และตรวจสอบยืนยันค่าที่ประมาณได้ จะเป็นการพิจารณาของกลุ่มของสารละลายที่มีจำนวนคาร์บอน 2 ถึง 8 อะตอม และในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 440 K นอกจากนี้ยังสามารถใช้ได้กับสารที่มีขั้วและไม่มีขั้ว แต่ไม่สามารถใช้ได้กับสารที่มีโมเลกุลใหญ่ (polymer) และสารอิเล็กโทรไลต์ (electrolytes)

สารที่มีอยู่ทั้งหมดในโปรแกรม มีอยู่ 4 กลุ่มด้วยกันคือ

**ไอเลฟิน** ประกอบด้วย เอทิลีน, โพรพิลีน, 1-บิวทีน, 1-เฮกซีน, 2-เมทิล-1-เพนทีน, 4-เมทิล-1-เพนทีน, 1-เฮปทีน และ 1-ออกทีน

**พาราฟิน** ประกอบด้วย n-โพรเพน และ n-บิวเทน

**เอสเตอร์** ประกอบด้วย เมทิลอะซีเตต และ เอทิลอะซีเตต

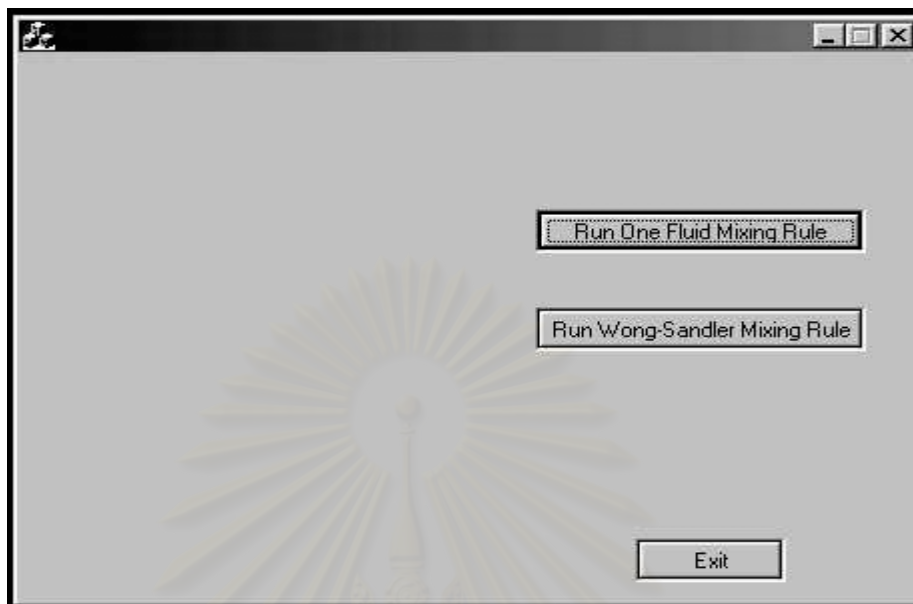
**อื่น ๆ** ประกอบด้วย คาร์บอนไดออกไซด์, อะซีโตน และ 2-บิวทานอล

### 5.3 ส่วนประกอบภายในโปรแกรมและวิธีการใช้งาน

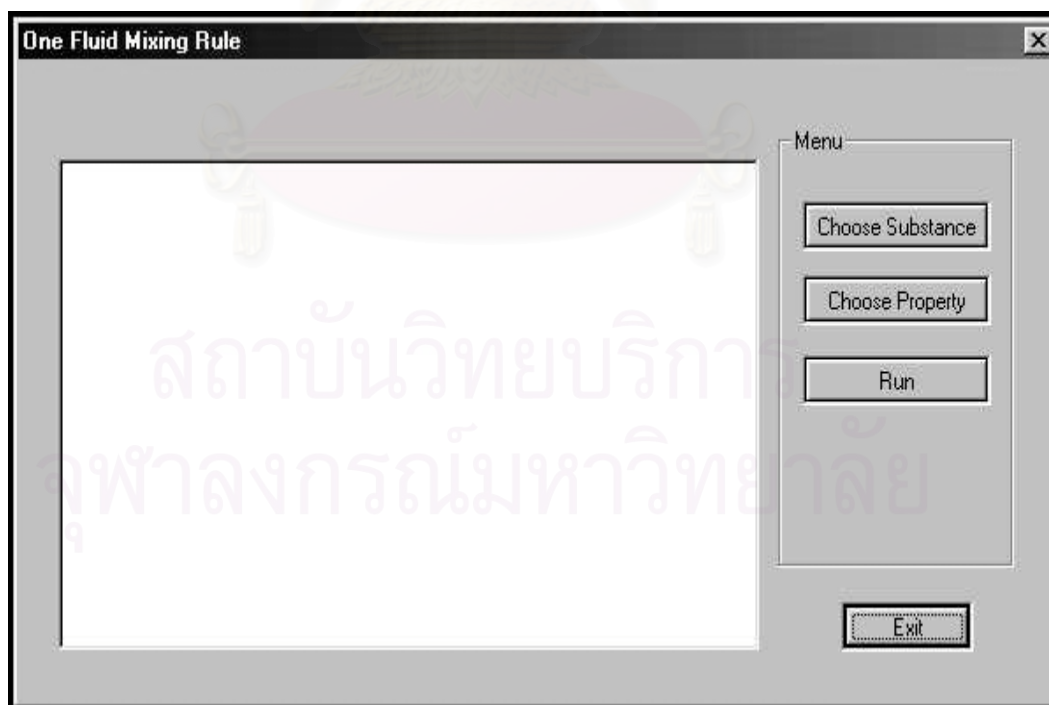
เมื่อเรียกโปรแกรมสำหรับการประมาณค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ ที่ได้พัฒนาขึ้นมา ในหน้าแรกของโปรแกรมจะมีปุ่มกดอยู่ 3 ปุ่มด้วยกัน คือปุ่ม Run One Fluid Mixing Rule ปุ่ม Run Wong-Sandler Mixing Rule และปุ่ม Exit ดังแสดงในรูปที่ 5.1 สำหรับสองปุ่มแรกจะเป็นปุ่มเพื่อเรียกเข้าไปสู่การคำนวณตามกฎการผสมที่ต้องการใช้ในการคำนวณ คือ One Fluid Mixing Rule และ Wong-Sandler Mixing Rule ส่วนในปุ่มสุดท้ายจะเป็นการออกจากโปรแกรมเพื่อกลับไปใช้งานในส่วนของ Windows ต่อไปจะได้กล่าวถึงส่วนประกอบอื่นๆ ที่อยู่ภายในปุ่มของ Run One Fluid Mixing Rule และ Run Wong-Sandler Mixing Rule

#### 5.3.1 Run One Fluid Mixing Rule

เมื่อผู้ใช้ต้องการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด ผู้ใช้สามารถเข้าสู่โปรแกรมคำนวณได้โดยการกดปุ่ม Run One Fluid Mixing Rule จากปุ่มนี้โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก (Dialog) สำหรับการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิดขึ้นมา ดังในรูปที่ 5.2



รูปที่ 5.1 หน้าแรกของโปรแกรมคำนวณค่าอุณหภูมิศาสตร์



รูปที่ 5.2 ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด



ในไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันพลูอิดมีส่วนประกอบที่เป็นปุ่ม 4 ปุ่ม สำหรับใช้ในการเลือก และ 1 ลิสต์บ็อกซ์เพื่อแสดงผลสรุปที่ได้จากการคำนวณ โดยปุ่มทั้ง 4 ปุ่มจะมีหน้าที่ดังนี้ คือ ปุ่ม Choose substant มีไว้สำหรับให้ผู้ใช้เลือกสารต่างๆ ที่ต้องการคำนวณ ปุ่ม Choose property มีไว้สำหรับให้ผู้ใช้เลือกคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่ต้องการทราบค่า ปุ่ม Run ใช้สำหรับประมวลผลข้อมูลที่ผู้ใช้ได้ป้อนเข้าไป และปุ่มสุดท้าย ปุ่ม Exit เป็นปุ่มที่ใช้สำหรับปิดไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันพลูอิด เพื่อกลับไปสู่หน้าจอแรกของโปรแกรมคำนวณค่าอุณหพลศาสตร์ รายละเอียดต่างๆ ของปุ่มกด Choose substant, Choose property และ Run จะได้อธิบายดังต่อไปนี้

#### - ปุ่ม Choose substant

เมื่อผู้ช้กดปุ่ม Choose substant โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Choose Substant ขึ้นมาเพื่อให้ผู้ใช้ได้สามารถเลือกสารต่างๆ ได้ตามกลุ่มที่กำหนดไว้ ดังรูปที่ 5.3 ซึ่งจะมีสารอยู่ทั้งหมด 4 กลุ่มด้วยกันคือ โอลิฟินส์ พาราฟินส์ เอสเตอร์ อื่นๆ และ ทั้งหมด โดยผู้ใช้จะเลือกสารตามกลุ่มต่างๆ ได้โดยเลือกจากเรดิโอบ็อกซ์ โอลิฟินส์ พาราฟินส์ เอสเตอร์ อื่นๆ หรือ ทั้งหมด เมื่อผู้ใช้เลือกกลุ่มของสารแล้วในลิสต์บ็อกซ์ จะปรากฏรายชื่อของสารให้ผู้ใช้เลือก ให้ผู้ใช้เลือกไปที่สารที่ต้องการแล้วกดปุ่ม Add→ เพื่อเลือกสารต่างๆ ตามที่ต้องการ เมื่อผู้ใช้เลือกสารได้ครบแล้วให้กดปุ่ม OK เพื่อรับรายชื่อสารเหล่านั้นเข้าไปในโปรแกรม แต่ถ้าไม่ต้องการรับรายชื่อสารเหล่านั้นให้กดปุ่ม Cancel หลังจากนั้นโปรแกรมจะกลับไปสู่ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันพลูอิด

#### - ปุ่ม Choose Property

เมื่อผู้ใช้ได้เลือกสารแล้ว ผู้ใช้ก็จะรับค่า อุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโมล ตามคุณสมบัติที่ผู้ใช้ต้องการคำนวณจากปุ่ม Choose Property ซึ่งโปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Choose Property ขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 5.4 เพื่อให้ผู้ใช้เลือกคุณสมบัติที่ต้องการจะคำนวณและป้อนค่าอุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโมล ตามแต่ที่คุณสมบัตินั้นๆ ต้องการ สำหรับคุณสมบัติที่ผู้ใช้สามารถคำนวณได้โดยใช้กฎการผสมวันพลูอิดจะแบ่งออกเป็น 4 กลุ่มคุณสมบัติคือในกลุ่มแรกจะคำนวณค่า ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด พิวกาซิตี สัมประสิทธิ์พิวกาซิตี เอนทัลปี และเอนโทรปี กลุ่มที่ 2 จะคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟอง และความดันที่จุดกลั่นตัว กลุ่มที่ 3 จะคำนวณค่า

อุณหภูมิที่จุดเกิดฟอง และอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัว กลุ่มที่ 4 จะคำนวณค่าแฟลชที่อุณหภูมิคงที่ โดยการที่จะเลือกคำนวณคุณสมบัติใดก็ให้ผู้ใช้เลือกไปที่เรดิโอบ็อกซ์หน้าคุณสมบัติเหล่านั้น จากนั้นผู้ใช้ก็ป้อนค่าอุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโมลตามที่คุณสมบัตินั้นต้องการ โดยหน่วยของอุณหภูมิผู้ใช้สามารถเลือกได้ 3 หน่วย ได้แก่ C, F และ K ส่วนความดันผู้ใช้สามารถเลือกได้ 7 หน่วย ได้แก่ atm, bars, Kpa, mm Hg, Pa, psi และ torr เมื่อผู้ใช้เลือกสารได้ครบแล้วให้กดปุ่ม OK เพื่อรับค่าคุณสมบัติเหล่านั้นเข้าไปในโปรแกรม แต่ถ้าไม่ต้องการรับค่าคุณสมบัติเหล่านั้นให้กดปุ่ม Cancel หลังจากนั้นโปรแกรมจะกลับไปสู่ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิดอีกครั้งหนึ่ง

#### - ปุ่ม Run

เมื่อผู้ใช้ป้อนชื่อสาร เลือกคุณสมบัติ อุณหภูมิ ความดัน และสัดส่วนโมล เสร็จเรียบร้อยแล้ว ให้ผู้ใช้กดปุ่ม Run เพื่อทำการประมวลผล หลังจากโปรแกรมประมวลผลข้อมูลเสร็จแล้ว โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Save As ขึ้นมา ดังรูปที่ 5.5 เพื่อให้ผู้ใช้ป้อนชื่อไฟล์และจัดเก็บข้อมูลที่ได้จากการประมวลผล เมื่อผู้ใช้จัดเก็บข้อมูลเรียบร้อยแล้ว โปรแกรมจะแสดงไดอะล็อกแสดงผลการคำนวณ ดังรูปที่ 5.6 ซึ่งในไดอะล็อกนี้จะแสดงฐานข้อมูลทั้งหมดที่ใช้ในการประมวลผล ได้แก่ ค่าอุณหภูมิกวต ความดันวิกฤต แฟกเตอร์อะเซนทริก สัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณความดันไอ สัมประสิทธิ์ที่ใช้ในการคำนวณค่าความจุความร้อนจำเพาะ ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยา และค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่ผู้ใช้ต้องการ หลังจากปิดไดอะล็อกแสดงผลการคำนวณแล้ว โปรแกรมจะกลับไปอยู่ที่หน้าไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด และที่ลิสต์บ็อกซ์ ของไดอะล็อกนี้ก็ยังคงแสดงผลรูปที่ได้จากการคำนวณไว้อีกด้วย

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**One Fluid Mixing Rule Choose Substance**

Choose Group of Substance

Olefin
  Alkane
  Acetate
  Other
  All

Input User Define Data

C2H4	Ethylene
C3H6	Propylene
C4H8	1-Butene
C6H12	1-Hexene
C6H12	2-Methyl-1-Pentene
C6H12	4-Methyl-1-Pentene
C7H14	1-Heptene
C8H16	1-Octene

For 1st Substance

Add --> C2H4 Ethylene

For 2nd Substance

Add --> C3H6 Propylene

OK Cancel

รูปที่ 5.3 ไดอะล็อกเลือกสารสำหรับกฎการผสมแบบวันฟลูอิด

**One Fluid Mixing Rule Choose Property**

Choose Property

Z, V, f, I/P, H-H0, S-S0

Bubble point and Dew point Pressure

Bubble point and Dew point Temperature

Isothermal Flash Calculation

Zi: 0 Unit

Temperature: 0

Pressure: 0

Zi: 0.2 Unit

Temperature: 300 Kelvin [K]

Zi: 0 Unit

Pressure: 0

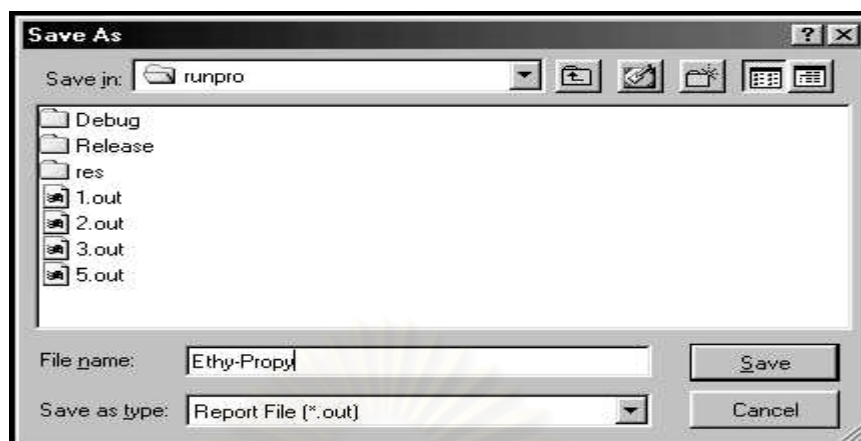
Zi: 0 Unit

Temperature: 0

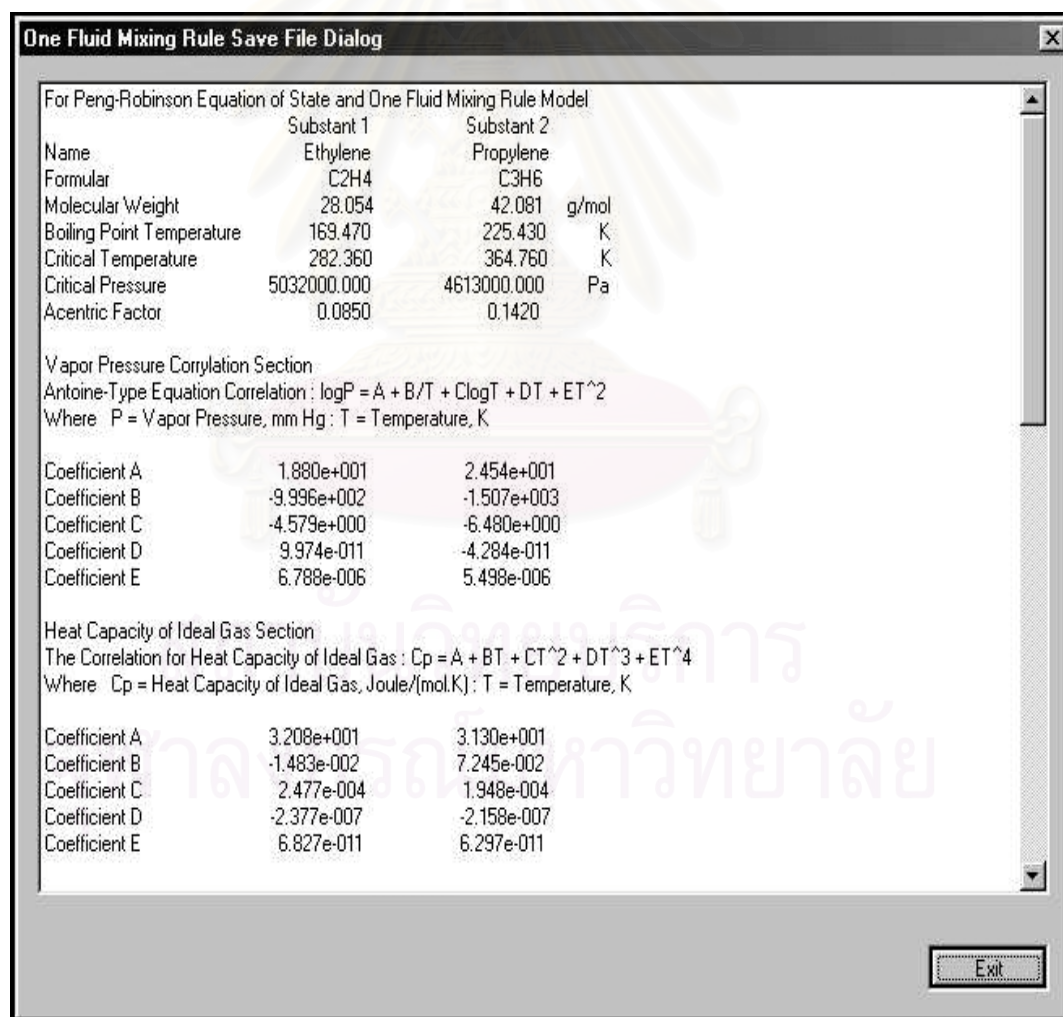
Pressure: 0

OK Cancel

รูปที่ 5.4 ไดอะล็อกเลือกสมบัติของสารสำหรับกฎการผสมแบบวันฟลูอิด



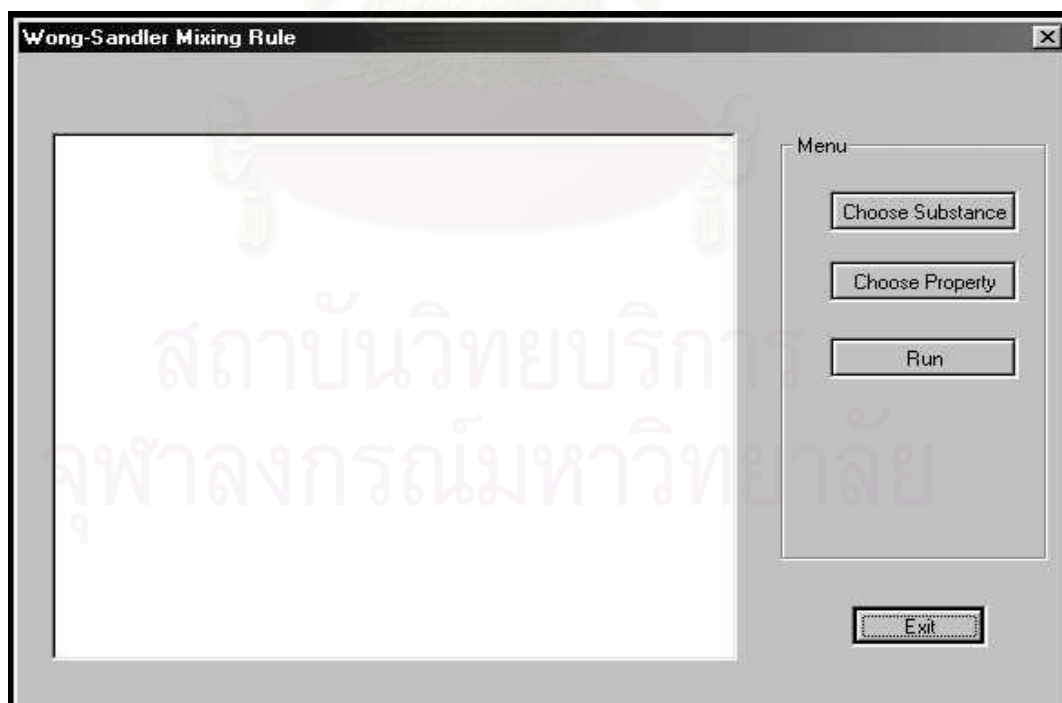
รูปที่ 5.5 ไดอะล็อกจัดเก็บไฟล์



รูปที่ 5.6 ไดอะล็อกแสดงผลการคำนวณ

### 5.3.2 Run Wong-Sandler Mixing Rule

เมื่อผู้ต้องการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ ผู้ใช้สามารถเข้าสู่โปรแกรมได้โดยการกดปุ่ม Run Wong-Sandler Mixing Rule ในหน้าแรกของโปรแกรม หลังจากกดปุ่มดังกล่าวโปรแกรมจะเรียกไดอะล็อกที่ใช้ในการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ ขึ้นมา ดังแสดงไว้ในรูปที่ 5.7 ซึ่งภายในไดอะล็อกนี้จะมีส่วนประกอบอยู่ 3 ส่วนคือ ในส่วนของเมนู (Menu) ลิสต์บ็อกซ์ และปุ่ม Exit ในส่วนของเมนู จะเป็นส่วนที่ผู้ใช้ใช้สำหรับป้อนค่าต่างๆ ที่ต้องการคำนวณเข้าไปในโปรแกรม และทำการประมวลผล ซึ่งประกอบด้วยปุ่ม 3 ปุ่มด้วยกันคือ ปุ่ม Choose substant มีไว้สำหรับให้ผู้ใช้เลือกสารต่างๆ ที่ต้องการคำนวณ ปุ่ม Choose property มีไว้สำหรับให้ผู้ใช้เลือกคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่ต้องการทราบค่า ปุ่ม Run ใช้สำหรับประมวลผลข้อมูล que ผู้ใช้ได้ป้อนเข้าไป ในส่วนของลิสต์บ็อกซ์จะเป็นส่วนที่ใช้แสดงผลที่ได้จากการคำนวณ และส่วนสุดท้าย ปุ่ม Exit เป็นปุ่มที่ใช้สำหรับปิดไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ เพื่อกลับสู่หน้าแรกของโปรแกรมคำนวณค่าอุณหพลศาสตร์ สำหรับรายละเอียดของปุ่มกดต่างๆ ในเมนูจะได้อธิบายต่อไป



รูปที่ 5.7 ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์

### - ปุ่ม Choose Substance

เมื่อผู้ใช้กดปุ่ม Choose Substance โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Choose Substance สำหรับกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ ขึ้นมา ดังรูปที่ 5.8 เพื่อใช้สำหรับเลือกสารต่างๆ ตามกลุ่มที่ได้กำหนดไว้ทั้ง 4 กลุ่ม โดยผู้ใช้จะเลือกสารตามกลุ่มต่างๆ ได้โดยเลือกจากเรดิโอบ็อกซ์ โอลิฟินส์ พาราฟินส์ (parafins) แอซีเทต (acetate) อื่นๆ หรือ ทั้งหมด เมื่อผู้ใช้เลือกกลุ่มของสารแล้ว ในลิสต์บ็อกซ์จะปรากฏรายชื่อของสารให้ผู้ใช้เลือก ให้ผู้ใช้เลือกไปที่สารที่ต้องการแล้วกดปุ่ม Add→ เพื่อเลือกสารต่างๆ ตามที่ต้องการ เมื่อผู้ใช้เลือกสารได้ครบแล้วให้กดปุ่ม OK เพื่อส่งชื่อสารเหล่านั้นเข้าไปในโปรแกรม หรือกดปุ่ม Cancel เมื่อต้องการยกเลิก หลังจากนั้นโปรแกรมจะกลับไปสู่ไดอะล็อกสำหรับการคำนวณโดยใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์

### - ปุ่ม Choose Property

หลังจากผู้ใช้กดปุ่ม Choose Property โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Choose Property สำหรับกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ ขึ้นมา ดังรูปที่ 5.9 เพื่อใช้สำหรับป้อนค่าคุณสมบัติ ความดัน และสัดส่วนโมล ที่จะเป็นต้องใช้ในการคำนวณ ซึ่งคุณสมบัติที่โปรแกรมสามารถคำนวณได้โดยใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ มีอยู่ทั้งหมด 3 กลุ่มด้วยกันก็คือ กลุ่มที่ 1 ค่ามวลค่า ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด พิวกาซิติ สัมประสิทธิ์พิวกาซิติ เอนทัลปี และเอนโทรปี กลุ่มที่ 2 ค่ามวลค่าความดันที่จุดเกิดฟอง และความดันที่จุดกลั่นตัว กลุ่มที่ 3 ค่ามวลค่าแฟลชที่อุณหภูมิคงที่ โดยผู้ใช้เลือกไปที่เรดิโอบ็อกซ์หน้าคุณสมบัติเหล่านั้น จากนั้นผู้ใช้ก็ป้อนค่าคุณสมบัติ ความดัน และสัดส่วนโมลตามที่คุณสมบัติเหล่านั้นต้องการ เมื่อผู้ใช้เลือกสารได้ครบแล้วให้กดปุ่ม OK เพื่อรับค่า หรือกดปุ่ม Cancel เมื่อไม่ต้องการรับค่า

### - ปุ่ม Run

เมื่อผู้ใช้ป้อนข้อมูลต่างๆ ครบแล้วให้ผู้ใช้กดปุ่ม Run เพื่อทำการประมวลผล หลังจากโปรแกรมประมวลผลข้อมูลเสร็จแล้ว โปรแกรมจะเรียกไดอะล็อก Save As ขึ้นมา ดังรูปที่ 5.5 เพื่อจัดเก็บข้อมูลที่ได้จากการประมวลผล เมื่อผู้ใช้จัดเก็บข้อมูลแล้ว โปรแกรมจะแสดงไดอะล็อกแสดงผลการคำนวณ ดังรูปที่ 5.6 ซึ่งในไดอะล็อกนี้จะแสดงฐานข้อมูลทั้งหมดที่ใช้ในการคำนวณ และผลที่ได้

**Wong-Sandler Mixing Rule Choose Substance**

Choose Group of Substance

Olefin    Alkane    Acetate    Other    All

Input User Define Data

C2H4 Ethylene  
 C3H6 Propylene  
**C4H8 1-Butene**  
 C6H12 1-Hexene  
 C6H12 2-Methyl-1-Pentene  
 C6H12 4-Methyl-1-Pentene  
 C7H14 1-Heptene  
 C8H16 1-Octene

For 1st Substance: Add --> C2H4 Ethylene

For 2nd Substance: Add --> C4H8 1-Butene

OK  
Cancel

รูปที่ 5.8 ไดอะล็อกเลือกสารสำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์

**Wong-Sandler Mixing Rule Choose Property**

Choose Property

Z, V, f/P, H-H0, S-S0

Zi: 0.2   Unit:   Temperature: 300   Kelvin (K)   Pressure: 350   kPa

Bubble Point and Dew Point Pressure

Zi: 0   Unit:   Temperature: 0

Bubble Point and Dew Point Temperature

Zi: 0   Unit:   Pressure: 0

Isothermal Flash Calculation

Zi: 0   Unit:   Temperature: 0   Pressure: 0

OK   Cancel

รูปที่ 5.9 ไดอะล็อกเลือกสมบัติของสารสำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์

## บทที่ 6

### ผลการคำนวณและวิเคราะห์ผล

ในบทที่ 6 นี้จะเป็นการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสมไฮโดรคาร์บอนโอเลฟิน เพื่อนำค่าที่ได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นมาเปรียบเทียบกับค่าที่ตีพิมพ์อยู่ในเอกสารอ้างอิง และที่ได้จากโปรแกรม PRO/II รุ่นที่ 4.13 ซึ่งผลิตโดยบริษัท Simulation Science Inc. โดยจะแยกการเปรียบเทียบออกเป็นสองส่วน ในส่วนการคำนวณและเปรียบเทียบในส่วนแรกจะเป็นการใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันร่วมกับกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) ในปี 1992 เปรียบเทียบกับข้อมูลที่ตีพิมพ์อยู่ในเอกสารอ้างอิงและผลที่ได้จากการประมาณค่าโดยใช้โปรแกรม PRO/II และในส่วนที่สองจะเป็นการใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับผลที่ได้จากการประมาณค่าโดยใช้โปรแกรม PRO/II (โดยในโปรแกรม PRO/II ได้เลือกใช้แบบจำลองสมการของเพง-โรบินสันร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิด) คุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่นำมาเปรียบเทียบกันมีอยู่ 6 คุณสมบัติด้วยกันคือ 1. แพลกเตอร์สภาพอัด 2. ปริมาตร 3. เอนโทรปี 4. เอนทัลปี ในสถานะของเหลวและก๊าซ 5. ความดันที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว ส่วนคุณสมบัติที่ 6. อุณหภูมิที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว ทั้งนี้ในกรณีของค่าอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว จะเป็นการศึกษาโดยอาศัยเฉพาะกฎการผสมวันฟลูอิดเท่านั้นโดยกำหนดให้ค่าอันตรกิริยามีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ

แต่ก่อนที่จะกล่าวถึงการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ และการเปรียบเทียบกับเอกสารอ้างอิงต่างๆ จะขอกล่าวถึงค่าพารามิเตอร์ที่จะนำมาใช้ในแต่ละกฎการผสมก่อน โดยค่าพารามิเตอร์สำหรับแต่ละกฎการผสมคำนวณได้จากการหาค่าที่เหมาะสมที่สุดจากสมดุลไอ-ของเหลวในแต่ละระบบที่พิจารณา ในที่นี้จะขอเริ่มจากค่าพารามิเตอร์สำหรับนำไปใช้กับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และตามด้วยค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมวันฟลูอิดต่อไป



## 6.1 ค่าพารามิเตอร์สำหรับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์และกฎการผสมวันฟลูอิด

เนื่องจากกฎการผสมเป็นแบบจำลองที่ใช้อธิบายถึงพฤติกรรมของสารบริสุทธิ์ตั้งแต่ 2 ชนิดมาผสมกัน จึงเป็นการยากที่จะใช้คุณสมบัติของสารบริสุทธิ์เหล่านั้นมาอธิบายถึงพฤติกรรมของสารผสมหลังจากที่สารบริสุทธิ์เหล่านั้นได้รวมกันแล้ว ซึ่งกฎการผสมที่สามารถใช้อธิบายถึงพฤติกรรมของสารผสมได้ดีจำเป็นต้องหาค่าพารามิเตอร์บางตัว เพื่อเป็นตัวแทนของระบบสารผสมแต่ละระบบ ซึ่งจำนวนค่าพารามิเตอร์เหล่านี้มีมากขึ้นน้อยแตกต่างกันไปตามกฎการผสมที่มีผู้เสนอขึ้นมา ซึ่งรายละเอียดของกฎการผสมสามารถดูได้จากหัวข้อที่ 3.1.4 เรื่องการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสม

สำหรับระบบของสารผสมโอเลฟินที่ใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันโดยใช้แบบจำลองแอกทิวิตีแบบ NRTL มีค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  ดังนี้

ตารางที่ 6.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันของระบบสารผสมโอเลฟิน

No.	System	Temp (K)	$k_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$\alpha_{ij}$
1	Ethylene + 1-Butene	293	0.1962	0.1647	-0.2016	0.3
		375	0.2542	0.2395	-0.1074	0.3
2	Ethylene + 1-Hexene	293	0.4752	0.6467	-0.0996	0.3
		374	0.4992	0.3436	-0.2022	0.3
3	Ethylene + 1-Octene	303	0.5371	0.4113	-0.2012	0.3
		342	0.5560	0.3906	-0.2521	0.3
4	Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	293	0.3458	-0.5947	0.9616	0.3
		373	0.3686	-0.1093	0.2057	0.3
5	1-Butene + 1-Hexene	374	0.1070	1.0031	-0.8108	0.3
6	Propylene + Propane	250	-0.1859	0.5731	0.1880	0.3
		270	-0.1590	0.5776	0.0890	0.3
		290	-0.1502	0.5277	0.0898	0.3
		310	-0.0387	0.2253	-0.0090	0.3
		330	0.1148	0.7888	-0.9114	0.3
		350	0.1222	0.5550	-0.8100	0.3

ตารางที่ 6.1 (ต่อ) ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โร  
 บินสันของระบบสารผสมไอเลฟิน \*

No.	System	Temp (K)	$k_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$\alpha_{ij}$
7	Ethylene + CO <sub>2</sub>	263	0.0590	-0.0594	0.9957	0.3
		273	0.3140	-0.8602	0.7957	0.3
8	1-Butene + CO <sub>2</sub>	311	0.4228	-0.2021	0.4442	0.3
		318	0.3651	0.4127	0.4906	0.3
9	1-Hexene + CO <sub>2</sub>	303	0.5563	-0.0767	0.7693	0.3
		343	0.5959	-0.0030	0.7801	0.3
10	1-Heptene + CO <sub>2</sub>	303	0.6263	-0.0780	0.942	0.3
		343	0.5936	0.5160	1.2174	0.3
11	2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	303	0.5041	-0.1998	1.1614	0.3
		343	0.5615	-0.0966	0.7825	0.3
12	n-Butane + CO <sub>2</sub>	311	0.4514	0.0004	0.9902	0.3
13	1-Hexene + Methyl Acetate	323	0.1090	0.3899	0.9053	0.3
14	1-Hexene + Ethyl Acetate	333	-0.2117	0.9994	0.7899	0.3
15	1-Octene + Ethyl Acetate	348	0.1462	-0.2133	1.1089	0.3
16	Ethylene + Acetone	298	0.3294	0.0867	0.6184	0.3
		323	0.3451	0.5493	0.1976	0.3
17	Propylene + 2-Butanol	333	0.3439	-0.1568	0.9629	0.47
		353	0.3248	-0.2052	0.9672	0.47

\* ดูเพิ่มเติมที่ภาคผนวก ก., ตารางที่ ก4.

พารามิเตอร์  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  ที่แสดงในตารางที่ 6.1 เป็นค่าที่ได้จากการหาค่าเหมาะสมที่สุด โดยในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีค้นหาแบบเกรเดียนต์ ซึ่งได้อธิบายไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.4.2 การหาค่าเหมาะสมที่สุดสำหรับฟังก์ชันจุดประสงค์หลายตัวแปร เนื่องจากค่าที่ได้จากวิธีการค้นหาแบบเกรเดียนต์จะขึ้นอยู่กับค่าเริ่มต้นที่ใช้ ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการกำหนดค่าเริ่มต้นเพื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์ทั้งสามเป็นจำนวนมาก โดยค่าเริ่มต้นสำหรับพารามิเตอร์ทั้งสามจะเริ่มตั้งแต่  $-1.0$  ถึง  $1.0$  และในการคำนวณแต่ละครั้งจะเพิ่มขึ้นทีละ  $0.1$  โดยส่วนใหญ่แล้วค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากค่าเริ่มต้นต่างๆ กันจะให้ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมที่สุดเดียวกันและมีค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ค่าเดียวกัน แต่ก็มีบ้างที่ให้ค่าที่เหมาะสมที่แตกต่างกัน ในกรณีเช่นนี้จะเลือกค่าที่เหมาะสมที่สุดที่มีค่าฟังก์ชันจุดประสงค์น้อยที่สุดดังในตารางที่ได้แสดงต่อไปนี้

ตารางที่ 6.2 ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมที่คำนวณได้จากจุดเริ่มต้นต่างกัน และค่าฟังก์ชันจุดประสงค์

Initial Value			Optimize Value			Objtive Value
$k_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$k_{ij}$	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	
1-Butene + 1-Hexene at Temperature 373.6 K						
-0.7	1.0	-0.8	0.1070	1.0031	-0.8108	0.003288
0.3	1.0	-0.8	0.1070	1.0031	-0.8108	0.003288
0.7	1.0	-0.8	0.1070	1.0031	-0.8108	0.003288
-0.9	1.0	-0.8	0.1070	1.0031	-0.8108	0.003288
Methyl Acetate + 1-Hexene at Temperature 323.15 K						
-1.0	1.0	0.4	0.1090	0.9053	0.3899	0.000826
-0.9	1.0	0.4	0.1090	0.9053	0.3899	0.000826
-0.8	1.0	0.4	0.1090	0.9053	0.3899	0.000826
-0.7	1.0	0.4	0.1090	0.9053	0.3899	0.000826
CO2 + 1-Heptene at Temperature 343.15 K						
-0.2	0.2	0.0	0.5936	1.2174	0.0516	0.002140
-0.2	-0.2	0.1	0.5916	1.1600	0.0982	0.002154
-0.2	0.2	0.1	0.5861	1.2121	0.0852	0.002157
-0.2	0.2	-0.1	0.5949	1.1942	0.0610	0.002164

ค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับสารผสมหลายคู่ที่พิจารณาอยู่ คำนวณมาจากค่าเริ่มต้นที่ต่างกันเช่นในกรณีของสารผสมของเมทิลเอซีเทตกับ1-เฮกซีน และสารผสมของ1-บิวทีนกับ1-เฮกซีน ดังในตารางที่ 6.2 พบว่าค่าเริ่มต้นที่ต่างกันสามารถคำนวณได้ค่าที่เหมาะสมเดียวกัน และให้ค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ค่าเดียวกัน แต่เมื่อพิจารณาที่สารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮปทีน พบว่าจากค่าเริ่มต้นที่ต่างกันกลับให้ค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ที่ต่างกันเล็กน้อย และค่าพารามิเตอร์ที่ได้ก็มีค่าต่างกันไปบ้าง แต่เมื่อนำค่าพารามิเตอร์ที่ต่างกันนั้นไปใช้ในการคำนวณความดันที่จุดเกิดฟอง ก็จะพบว่าค่าพารามิเตอร์จากชุดที่มีค่าฟังก์ชันจุดประสงค์น้อยที่สุดจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองเทียบกับค่าจากการทดลองน้อยที่สุด ดังแสดงในตารางที่ 6.3 และ 6.4

ตารางที่ 6.3 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ที่คำนวณจากค่าพารามิเตอร์  $k_{ij} = 0.5936$   $\tau_{ij} = 1.2174$   $\tau_{ji} = 0.0516$  โดยค่าฟังก์ชันจุดประสงค์มีค่าเท่ากับ 0.00214 ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮปทีน

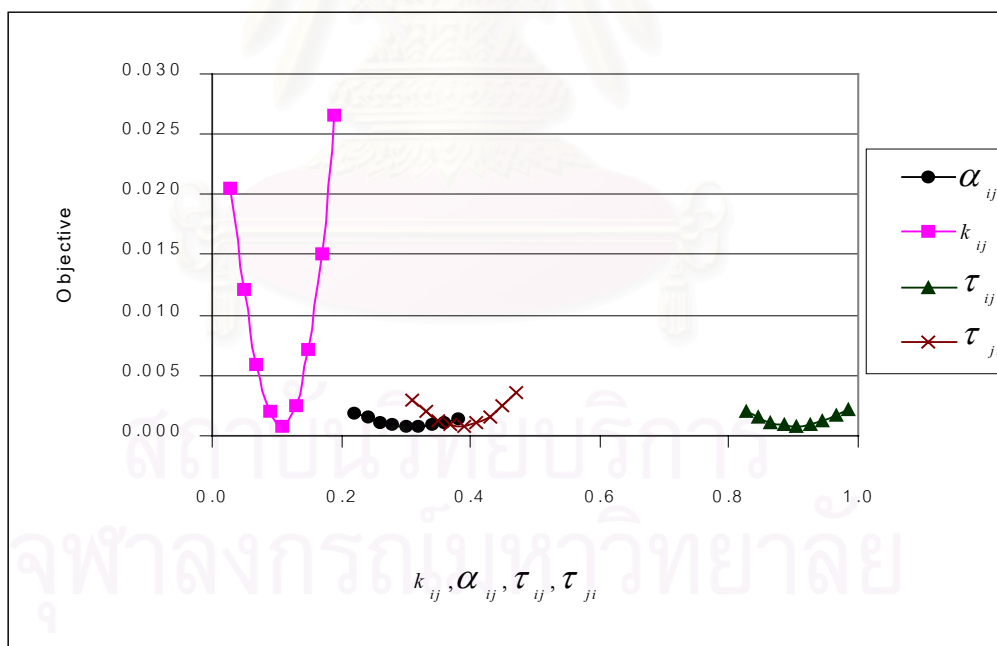
Experimental			Calculation		% Relative	% Relative
P (Pa)	xi	yi	P(pa)	yi	Difference of P	Difference of yi
1010000	0.074	0.958	1023235	0.9445	1.31	1.41
1530000	0.114	0.956	1526901	0.9594	0.20	0.36
2720000	0.206	0.972	2625792	0.9714	3.46	0.06
3700000	0.3	0.974	3674808	0.9753	0.68	0.13
4265000	0.364	0.976	4358725	0.9764	2.20	0.04
5290000	0.455	0.976	5313761	0.9769	0.45	0.09
				AVE	1.38	0.35
				AVE	0.87	

ตารางที่ 6.4 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ที่คำนวณจากค่าพารามิเตอร์  $k_{ij} = 0.5916$   $\tau_{ij} = 1.16$   $\tau_{ji} = 0.0982$  โดยค่าฟังก์ชันจุดประสงค์มีค่าเท่ากับ 0.00214 ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮปทีน

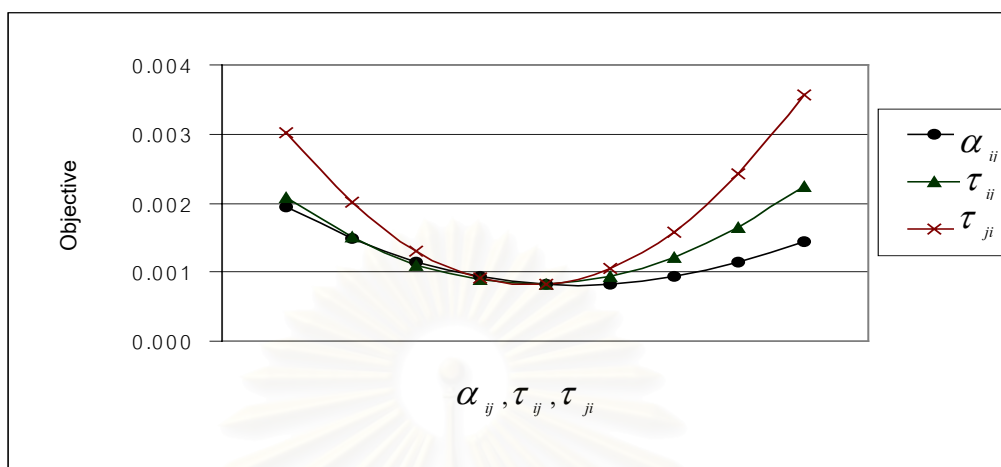
Experimental			Calculation		% Relative	% Relative
P (Pa)	xi	yi	P(pa)	yi	Difference of P	Difference of yi
1010000	0.074	0.958	1031687	0.9448	2.15	1.38
1530000	0.114	0.956	1536645	0.9595	0.43	0.37
2720000	0.206	0.972	2631512	0.9713	3.25	0.07
3700000	0.3	0.974	3669299	0.9751	0.83	0.11
4265000	0.364	0.976	4343354	0.9762	1.84	0.02
5290000	0.455	0.976	5283713	0.9767	0.12	0.07
AVE					1.44	0.34
AVE					0.89	

ในการพิจารณาลักษณะของฟังก์ชันจุดประสงค์ในบริเวณใกล้ๆ จุดที่เหมาะสม สามารถพิจารณาได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ที่คำนวณได้ แต่เนื่องจากฟังก์ชันจุดประสงค์ที่พิจารณาอยู่นี้เป็นฟังก์ชันสี่ตัวแปร ดังนั้นการสร้างกราฟระหว่างพารามิเตอร์  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์จึงทำได้ยาก เพื่อให้สามารถเห็นลักษณะของฟังก์ชันจุดประสงค์ที่เกิดขึ้นจึงแยกเป็นกราฟสี่กราฟ ได้สร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์  $k_{ij}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์โดยที่ค่า  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  มีค่าคงที่ กราฟที่สองเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์โดยที่ค่า  $k_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  มีค่าคงที่ กราฟที่สามเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์  $\tau_{ij}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์โดยที่  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ji}$  มีค่าคงที่ และกราฟสุดท้ายเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพารามิเตอร์  $\tau_{ji}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์โดยที่  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}$  มีค่าคงที่

ตัวอย่างของระบบที่ได้นำมาสร้างกราฟเพื่อดูลักษณะของค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ คือสารผสมของเมทิลแอกซีเตทกับ1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 323.15 K จากตารางที่ 6.2 พบว่าค่าเหมาะสมสำหรับพารามิเตอร์ต่างๆ มีดังนี้คือ  $k_{ij} = 0.109$ ,  $\tau_{ij} = 0.9053$  และ  $\tau_{ji} = 0.3899$  โดยกำหนดให้  $\alpha_{ij} = 0.3$  ในรูปที่ 6.1 กราฟเส้นแรกเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $k_{ij} = 0.029$  ถึง 0.189 กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ โดยที่ค่า  $\alpha_{ij} = 0.3$ ,  $\tau_{ij} = 0.9053$  และ  $\tau_{ji} = 0.3899$  กราฟเส้นต่อไปเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\alpha_{ij} = 0.22$  ถึง 0.38 กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ โดยที่ค่า  $k_{ij} = 0.109$ ,  $\tau_{ij} = 0.9053$  และ  $\tau_{ji} = 0.3899$  กราฟเส้นที่สามเป็นกราฟระหว่างค่า  $\tau_{ji} = 0.3099$  ถึง 0.4699 กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ โดยกำหนดให้  $k_{ij} = 0.109$ ,  $\tau_{ij} = 0.9053$  และ  $\alpha_{ij} = 0.3$  สำหรับกราฟเส้นสุดท้ายเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $\tau_{ij} = 0.8253$  ถึง 0.9853 กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ โดยที่ค่า  $k_{ij} = 0.109$ ,  $\tau_{ij} = 0.9053$  และ  $\alpha_{ij} = 0.3$



รูปที่ 6.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}, \alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ของสารผสมของเมทิลแอกซีเตทกับ1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 323.15 K



รูปที่ 6.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  กับค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ ของสารผสมของเมทิลแอกซีเตตกับ 1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 323.15 K

จากรูปที่ 6.1 พบว่าค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  มีผลกระทบต่อค่าฟังก์ชันจุดประสงค์มากที่สุด เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  ในช่วง 0.029 ถึง 0.189 ฟังก์ชันจุดประสงค์จะมีค่าอยู่ในช่วง 0.000826 ถึง 0.026653 ซึ่งเป็นค่าที่มากกว่าค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงค่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  ที่มีค่าอยู่ในช่วง 0.000826 ถึง 0.003576

จากรูปที่ 6.2 เป็นการขยายมาตราส่วนของพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  ให้เห็นได้ชัดขึ้น โดยมีการย้ายกราฟทั้งสามมาเขียนโดยสมมติให้จุดเหมาะสมอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน เมื่อสังเกตจะพบว่าค่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}$  มีผลกระทบต่อค่าฟังก์ชันจุดประสงค์น้อยที่สุด โดยมีค่าฟังก์ชันจุดประสงค์อยู่ในช่วง 0.000826 ถึง 0.001942 และพารามิเตอร์ที่มีผลกระทบมากขึ้นอีกคือพารามิเตอร์ของ  $\tau_{ij}$  ซึ่งมีค่าฟังก์ชันจุดประสงค์เปลี่ยนแปลงในช่วง 0.000826 ถึง 0.002248 และสุดท้ายคือพารามิเตอร์  $\tau_{ji}$  มีผลกระทบต่อฟังก์ชันจุดประสงค์มากที่สุดหากพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  มีค่าอยู่ในช่วง 0.000826 ถึง 0.03576

ข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}$  มีผลกระทบต่อค่าฟังก์ชันจุดประสงค์น้อยที่สุด

จากตารางที่ 6.1 แสดงให้เห็นว่า  $k_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังนั้นเพื่อเป็นการสะดวกในการนำค่าที่คำนวณได้ไปใช้ที่อุณหภูมิอื่นๆ จึงได้สร้างสมการ  $k_{ij}, \tau_{ij}, \tau_{ji}$  ที่แปรผันกับอุณหภูมิขึ้นมา

โดยค่า  $k_{ij}$  จะแปรผันตามอุณหภูมิ (Huang และคณะ, 1994) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้กำหนดให้แปรผันตามอุณหภูมิกำลัง 1 ดังสมการ

$$k_{ij} = A + BT \quad \dots (6.1)$$

ค่า  $\tau_{ij}, \tau_{ji}$  จะแปรผกผันกับอุณหภูมิ (Ranon และ Prausnitz, 1968) ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้กำหนดให้แปรผกผันกับอุณหภูมิกำลัง 1 ดังสมการ

$$\tau_{ij} = C + D/T \quad \dots (6.2)$$

และ 
$$\tau_{ji} = E + F/T \quad \dots (6.3)$$

โดยค่าพารามิเตอร์ A, B, C, D, E, F ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.5

พรานนิทส์ (Prausnitz) และคณะ (1999) ได้กล่าวไว้ว่าค่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}$  จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0.2 ถึง 0.47 ถ้าต้องการทราบค่าที่แน่นอนจำเป็นต้องหาจากการคำนวณหาค่าจากการทดลอง ซึ่งผลการทดลองก็มีอยู่ในจำนวนจำกัดดังนั้นจึงกำหนดให้มีค่าคงที่ โดยทั่วไปแล้วกำหนดให้มีค่าเท่ากับ 0.3 แต่สำหรับกรณีของสารผสมที่โมเลกุลสามารถรวมตัวเกิดเป็นสารโมเลกุลใหญ่ (polymer) เช่น แอลกอฮอล์ เรนอนและพรานนิทส์ (Renon and Prausnitz, 1968) ได้เสนอให้ใช้ค่าพารามิเตอร์  $\alpha_{ij}$  เท่ากับ 0.47



ตารางที่ 6.5 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณค่า  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  ของกฎการผสมวง-แซนด์โลอ์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันที่อุณหภูมิหนึ่งๆ สำหรับระบบสารผสมโอเลฟิน

System	A	B	C	D	E	F
Ethylene + 1-Butene	-0.01188	0.00071	0.50785	-100.57613	0.23054	-126.66139
Ethylene + 1-Hexene	0.38768	0.00030	-0.76173	412.95309	-0.57636	139.78551
Ethylene + 1-Octene	0.39175	0.00048	0.23141	54.50678	-0.64354	134.02874
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	0.26220	0.00029	1.67050	-664.04338	-2.56593	1034.09640
Propylene + Propane	-1.10950	0.00350	0.59470	-15.82300	-3.52530	976.47000
Ethylene + CO <sub>2</sub>	-6.63768	0.02545	-21.89039	5744.60692	-4.45660	1434.71701
1-Butene + CO <sub>2</sub>	2.87979	-0.00790	26.59223	-8329.01795	2.46641	-628.605
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	0.25618	0.00099	0.55555	-191.66776	0.86195	-28.087
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	0.87413	-0.00082	5.01778	-1544.78495	3.30459	-716.218
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	0.06908	0.00144	0.68553	-268.38688	-2.08909	985.3856
Ethylene + Acetone	0.14216	0.00063	6.06627	-1782.80808	-4.82086	1621.71561
Propylene + 2-Butanol	0.66201	-0.00096	-1.01130	284.63462	1.03882	-25.28779

สำหรับกฎการผสมวง-แซนด์โลอ์เมื่อนำมาใช้ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน จำเป็นต้องใช้พารามิเตอร์สำหรับแต่ละระบบด้วยเช่นกัน แต่กฎการผสมวง-แซนด์โลอ์ใช้พารามิเตอร์เพียง 1 ค่า คือ  $k_{ij}$  ซึ่งค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวสามารถคำนวณได้โดยใช้สมดุลไอ-ของเหลวของระบบที่ต้องการพิจารณา โดยวิธีการหาค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  ได้กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 4.1 การดำเนินงานวิจัย

โดยในตารางที่ 6.6 ได้แสดงค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  สำหรับกฎการผสมวง-แซนด์โลอ์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันของระบบสารผสมโอเลฟิน ที่คำนวณโดยใช้ข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวที่อุณหภูมิต่างๆ

ตารางที่ 6.6 ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันของระบบสารผสมโอเลฟิน \*

No.	System	Temp (K)	$k_{ij}$
1	Ethylene + 1-Butene	293.1	-0.0002
		332.9	0.0064
		374.8	0.0284
2	Ethylene + 1-Hexene	293.2	0.0674
		332.9	0.0824
		373.6	0.0679
3	Ethylene + 1-Octene	303	0.0182
		342.4	0.0211
4	Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	293.15	-0.0001
		333.4	-0.0053
		373.1	-0.0021
5	1-Butene + 1-Hexene	373.6	0.038
6	Propylene + Propane	230	0.0104
		250	0.0111
		270	0.0098
		290	0.0075
		310	0.0049
		330	0.0023
		350	0.0003

ตารางที่ 6.6 (ต่อ) ค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับกฎการผสมวัณฟลูอิตร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันของระบบสารผสมโอเลฟิน \*

No.	System	Temp (K)	$k_{ij}$
7	Ethylene + CO <sub>2</sub>	263.14	0.0568
		273.16	0.0557
8	1-Butene + CO <sub>2</sub>	310.85	0.0853
		318.15	0.0882
9	1-Hexene + CO <sub>2</sub>	303.15	0.075
		323.15	0.0871
		343.15	0.0941
10	1-Heptene + CO <sub>2</sub>	303.15	0.0754
		323.15	0.0924
		343.15	0.0736
11	2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	303.15	0.0547
		323.15	0.0622
		343.15	0.082
12	n-Butane + CO <sub>2</sub>	310.85	0.1204
13	1-Hexene + Methyl Acetate	323.15	0.0595
14	1-Hexene + Ethyl Acetate	333.15	0.047
15	1-Octene + Ethyl Acetate	348.15	0.0389
16	Ethylene + Acetone	298.15	0.0458
		323.15	0.0643
17	Propylene + 2-Butanol	333.1	0.0642
		353.1	0.063

\* ดูเพิ่มเติมที่ภาคผนวก ก., ตารางที่ ก4.

สำหรับกฎการผสมวันฟลูอิดก็สามารถจัดรูปค่า  $k_{ij}$  ให้เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิที่แสดงสมการที่ 6.4 โดยค่าพารามิเตอร์ที่ใช้มีค่าดังแสดงในตารางที่ 6.7

$$k_{ij} = A + BT \quad \dots (6.4)$$

ตารางที่ 6.7 ค่าพารามิเตอร์สำหรับหาค่า  $k_{ij}$  ของกฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน สำหรับระบบสารผสมไอเลฟิน

System	A	B
Ethylene + 1-Butene	-0.10580	0.000400
Ethylene + 1-Hexene	0.07100	0.000005
Ethylene + 1-Octene	-0.00410	0.000070
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	0.00590	-0.000030
Propylene + Propane	0.03400	-0.000090
Ethylene + CO <sub>2</sub>	0.08570	-0.000100
1-Butene + CO <sub>2</sub>	1.95220	-0.006100
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	-0.06890	0.000500
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	0.09500	-0.000050
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	-0.15420	0.000700
Ethylene + Acetone	-0.17480	0.000700
Propylene + 2-Butanol	0.08420	-0.000060

จากตารางที่ 6.6 จะเห็นว่าค่า  $k_{ij}$  ที่ได้จากการศึกษาในงานวิจัยนี้มีค่าแตกต่างกันในแต่ละคู่สารแต่ละระบบ โดยสารผสมโอเลฟินที่ได้ศึกษาในงานวิจัยนี้อาจแบ่งออกได้เป็น 4 ระบบใหญ่ๆ คือ โอเลฟินกับโอเลฟิน, โอเลฟินกับพาราฟิน, โอเลฟินกับเอสเทอร์ และโอเลฟินกับสารอื่นๆ ซึ่งในระบบหลังนี้ยังแบ่งออกไปอีกสามระบบย่อยคือ โอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์, โอเลฟินกับอะซีโตน, และโอเลฟินกับ 2-บิวทานอล ทั้งนี้เนื่องมาจากแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลในแต่ละระบบมีค่าที่แตกต่างกันไป ในระบบที่แต่ละโมเลกุลมีแรงระหว่างโมเลกุลกระทำต่อกันมากค่า  $k_{ij}$  ในระบบนั้นก็จะมีค่ามากเช่นกัน แต่ถ้าในระบบนั้นมีแรงระหว่างโมเลกุลกระทำต่อกันน้อย ค่า  $k_{ij}$  ก็จะมีค่าน้อยตาม

เมื่อพิจารณาแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลโดยทั่วไปแล้วจะมีอยู่ 4 แรงด้วยกันคือ (Prausnitz และคณะ (1999))

1. แรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Force) ซึ่งเกิดจากไดโพลถาวร (permanent dipoles), ควอดรูโพลถาวร (permanent quadrupole), หรือโพลที่มีค่าสูงขึ้นไปอีก

โดยทั่วไปแล้วในการพิจารณาแรงระหว่างโมเลกุลจะพิจารณาในรูปของ ค่าเฉลี่ยพลังงานศักย์ (potential energy) โดยในกรณีของโมเลกุลไดโพล  $i$  และ  $j$  ซึ่งมีระยะห่าง  $r$  จะมีค่าพลังงานศักย์ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} + \dots \quad \dots (6.5)$$

สำหรับโมเลกุลไดโพล  $i$  กับควอดรูโพล  $j$

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_i^2 Q_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^8} + \dots \quad \dots (6.6)$$

โดยที่  $\mu$  = ไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) มีหน่วยเป็น  $C m$

$Q$  = ควอดรูโพลโมเมนต์ (quadrupole moment) มีหน่วยเป็น  $C m^2$

$k$  = ค่าคงที่ของโบลตซ์แมน (Boltzman's constant)

$$\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} C^2 J^{-1} m^{-1}$$

2. แรงเหนี่ยวนำ (induction force) ซึ่งเกิดระหว่างไดโพลถาวร (หรือควอดรูโพลถาวร) กับ ไดโพลเหนี่ยวนำ

โดยค่าเฉลี่ยของพลังงานศักย์ของโมเลกุลไดโพลถาวร  $j$  กับโมเลกุลไดโพลเหนี่ยวนำ  $i$  สามารถคำนวณได้จาก

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{\alpha_i \mu_j^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} + \dots \quad \dots (6.7)$$

สำหรับค่าเฉลี่ยของพลังงานศักย์ของโมเลกุลไดโพลเหนี่ยวนำ ที่เกิดจากไดโพลถาวร  $i, j$  จะประมาณได้จาก

$$\bar{\Gamma}_{ij} = -\frac{(\alpha_i \mu_j^2 + \alpha_j \mu_i^2)}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} + \dots \quad \dots (6.8)$$

โดยที่  $\alpha$  = ความมีขั้ว (polarizability) มีหน่วยเป็น  $C m^3$

### 3. แรงระหว่างโมเลกุลไม่มีขั้วกับโมเลกุลไม่มีขั้ว

โดยค่าพลังงานศักย์ของโมเลกุลที่เกิดขึ้นจะมีค่าประมาณ

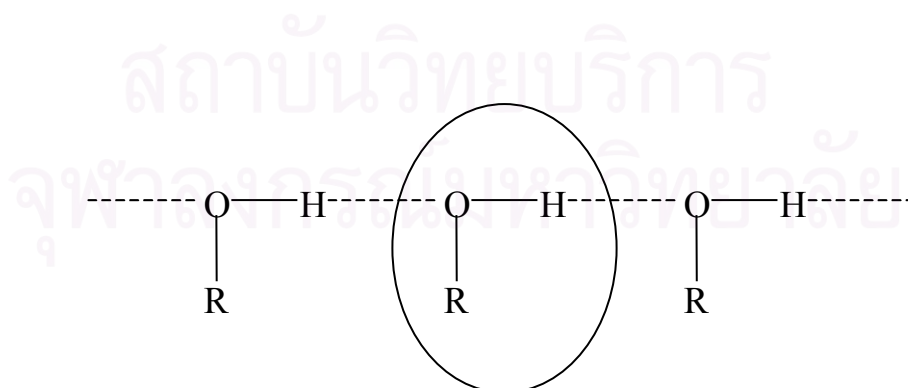
$$\Gamma_{ij} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_i \alpha_j}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left( \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right) + \dots \quad \dots (6.9)$$

โดยที่  $I$  = ไอออนไนซ์เซชันโพเทนเชียล (ionization potential)

### 4. แรงเนื่องจากพันธะเคมี

ในหลายๆ กรณี พันธะเคมีเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์ในสารละลาย โดยเฉพาะพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond) (Prausnitz, Lichtenthaler และ Azevedo, 1999)

โดยทั่วไปแล้วพันธะไฮโดรเจนมักจะเกิดเมื่อ H เกาะกับสารที่มีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูงๆ (electronegativity) เช่น N, O, Cl, F ตัวอย่างเช่นโมเลกุลแอลกอฮอล์



เมื่อพิจารณาโมเลกุลแอลกอฮอล์ ดังในภาพข้างต้น โดยปรกติ O จะมีพันธะโคเวเลนต์ กับ H และ R (หมู่แอลคิล, alkyl group) ดังนั้น O จะมีคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่ที่ตัวเองอีก 2 คู่ และเนื่องจาก O มีค่าสภาพไฟฟ้าลบสูง ดังนั้น O จึงดึงคู่อิเล็กตรอนของพันธะโคเวเลนต์ระหว่าง O-H มาอยู่ใกล้กับตัวเองจึงทำให้ H มีสภาพไฟฟ้าค่อนข้างจะเป็นบวก ดังนั้นโมเลกุล O ที่อยู่ด้านข้างซึ่งมีคู่อิเล็กตรอนอิสระอยู่จึงสามารถให้คู่อิเล็กตรอนกับ H ที่มีสภาพค่อนข้างบวกเกิดเป็นพันธะใหม่ขึ้นมาได้ ซึ่งก็คือพันธะไฮโดรเจนนั่นเอง

ในแต่ละระบบที่พิจารณาจะมีผลเนื่องจากแรงต่างๆ ที่ได้กล่าวไปแล้วทั้ง 4 แรงที่แตกต่างกันไป ซึ่งเมื่อจะหาแรงระหว่างโมเลกุลในแต่ละระบบ จำเป็นต้องรวมแรงต่างๆ เหล่านี้เข้าด้วยกัน เพื่อจะทราบว่าแรงรวมระหว่างโมเลกุลทั้งหมดมีค่าแตกต่างกันอย่างไรในแต่ละระบบ แต่เนื่องจากแรงในสมการที่ 6.5 ถึง 6.8 พบว่าค่าแรงไฟฟ้าสถิตและแรงเหนี่ยวนำจะแปรผันตามค่าไดโพลโมเมนต์ยกกำลังสอง ดังนั้นแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลของระบบไอเลฟิน กับ สารอื่นๆ สามารถพิจารณาได้จากค่าไดโพลโมเมนต์ของสารอื่นๆ ที่มาผสมกับไอเลฟินได้ แต่เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่อแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุล ดังนั้นในการพิจารณาเปรียบเทียบแรงที่เกิดขึ้นจะพิจารณาที่อุณหภูมิในช่วงเดียวกันคือที่ ประมาณ 320 ถึง 330 K

**ระบบของไอเลฟินกับไอเลฟิน** เนื่องจากสารในกลุ่มของไอเลฟินเป็นสารที่ไม่มีขั้ว และมีค่าไดโพลโมเมนต์ต่ำ (มีค่าประมาณ 0.34 D ) แรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลจึงมีค่าน้อย โดยเมื่อพิจารณาสารผสมของ 1-บิวทีนกับ 1-เฮกซีน ในตารางที่ 6.6 จะพบว่า มีค่า  $k_{ij}$  ประมาณ 0.038

**ระบบของไอเลฟินกับพาราฟิน** สารพาราฟินเป็นสารที่ไม่มีขั้ว มีค่าไดโพลโมเมนต์เป็นศูนย์ แรงที่กระทำระหว่างโมเลกุลไอเลฟินและพาราฟินจึงมีค่าน้อยตามไปด้วย ดังนั้นค่า  $k_{ij}$  ในระบบของไอเลฟินกับพาราฟินมีค่าน้อยกว่าในระบบของไอเลฟินกับไอเลฟิน ดังจะเห็นได้จากค่า  $k_{ij}$  ของสารผสม โพรพิลีน กับ โพรเพน ที่อุณหภูมิ 330 K มีค่าเป็น 0.0023

**ระบบของไอเลฟินกับเอสเตอร์** สารในกลุ่มเอสเตอร์ที่เลือกมาใช้ในการทดสอบโปรแกรมคือ เมทิลแอสซีเตต ซึ่งมีค่าไดโพลโมเมนต์ 1.68 D ซึ่งสูงกว่าของไอเลฟินและพาราฟิน ทำให้แรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุลของระบบของไอเลฟินกับเอสเตอร์ มีค่ามากกว่าในสองระบบแรก ค่า  $k_{ij}$  จึงมีค่ามากกว่า คือในสารผสมของ 1-เฮกซีนกับเมทิลแอสซีเตต ที่อุณหภูมิ 323.15 K มีค่า  $k_{ij}$  ประมาณ 0.0595



ระบบของโอเลฟินกับสารอื่นๆ ซึ่งในที่นี้จะขอยกตัวอย่างที่เป็นตัวแทนเพียง 3 ระบบคือ

ระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน อะซีโตนมีค่าไดโพลโมเมนต์ 2.88 D ซึ่งมากกว่าสาร เมทิลแอซีเตต ทำให้แรงที่เกิดขึ้นในระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน มีค่ามากกว่าในระบบของโอเลฟินกับเอสเตออร์ ทำให้ค่า  $k_{ij}$  ในระบบนี้มีค่ามากขึ้น ซึ่งจะเห็นได้จากตัวอย่างในระบบนี้คือ สารผสมของเอทิลลีนกับอะซีโตน ที่อุณหภูมิ 323.15 K มีค่าเท่ากับ 0.0643

ระบบของโอเลฟินกับ 2-บิวทานอล ค่าไดโพลโมเมนต์ของ 2-บิวทานอล คือ 1.66 D ซึ่งมีค่าพอๆ กับเมทิลแอซีเตตแต่มีค่าน้อยกว่าของสารอะซีโตน แรงที่เกิดขึ้นในระบบนี้ควร มีค่าพอๆ กับระบบของโอเลฟินกับเอสเตออร์ แต่ค่า  $k_{ij}$  ในตัวอย่างของระบบนี้คือสารผสมโพรพิลีนกับ 2-บิวทานอล ที่อุณหภูมิ 333.1 K กลับมีค่าเท่ากับ 0.0642 ซึ่งมากกว่าในระบบของโอเลฟินกับเอสเตออร์ ทั้งนี้เนื่องจาก 2-บิวทานอล เป็นสารในกลุ่มแอลกอฮอล์ที่สามารถที่จะเกิดพันธะไฮโดรเจนได้ ซึ่ง พรานนิทซ์ (Prausnitz) และคณะ (1999) ได้กล่าวไว้ว่าในหลายๆ กรณีพันธะเคมีก็มีผลต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ของสารผสมเป็นอย่างมากก็คือพันธะไฮโดรเจน ดังนั้นแรงที่เกิดในระบบนี้จึงต้องพิจารณาถึงแรงเนื่องจากพันธะไฮโดรเจน

## 6.2 ผลการคำนวณจากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน

ในหัวข้อที่จะกล่าวถึงต่อไปนี้จะเป็นการแสดงผลการคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์จากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ได้พัฒนาขึ้น โดยเลือกใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน ซึ่งค่าพารามิเตอร์สำหรับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์นำค่ามาจากตารางที่ 6.1 และ 6.5 พร้อมกันนั้นได้นำค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ดังกล่าวที่คำนวณได้จะนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิงต่างๆ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II (ซึ่งเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปงโรบินสัน โดยค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  ที่ใช้ในโปรแกรม PRO/II ดูได้จากภาคผนวก)

### 6.2.1 ความดันที่จุดเกิดฟอง

ในการตรวจสอบค่าความถูกต้องของค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ จะตรวจสอบโดยการนำค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ได้จากเอกสารอ้างอิง และนอกจากนี้เพื่อเป็นการเปรียบเทียบความสามารถในการทำนายพฤติกรรมของสมดุลไอ-ของเหลวของระบบสารผสม ของกฎการผสมชนิดต่างๆ ยังได้มีการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองจากกฎการผสมวันฟลูอิด และจากโปรแกรม PRO/II อีกด้วย

โดยในตารางที่ 6.8 จะเป็นการเปรียบเทียบผลการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองและค่าสัดส่วนในสถานะไอของระบบสารผสมโอเลฟิน ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และกฎการผสมวันฟลูอิด และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยนำค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอ มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิง

ส่วนรูปที่ 6.3 ถึง 6.6 เป็นการนำค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอของระบบสารผสมโอเลฟิน ที่คำนวณได้จากกฎการผสมต่างๆ มาแสดงให้เห็นเพื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ตีพิมพ์ลงในเอกสารอ้างอิง (ตารางที่ ก4.)

ตารางที่ 6.8 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอ ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ กฎการผสมวันฟลูอิด และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง (ตารางที่ ก4.)

System	% Relative Difference Between					
	Paper and WS Mxr of		Paper and One Mxr of		Paper and PRO/II of	
	Bubble P	y1	Bubble P	y1	Bubble P	y1
<b>Olefins + Olefins</b>						
Ethylene + 1-Butene	2.04	0.92	1.56	0.76	0.83	0.36
Ethylene + 1-Hexene	3.49	1.89	3.74	1.79	19.83	1.29
Ethylene + 1-Octene	1.94	0.29	0.58	0.29	3.21	0.33
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	0.82	1.35	2.84	1.65	2.88	3.05
1-Butene + 1-Hexene	0.99	2.98	5.52	17.14	2.86	4.91
<b>Olefins + Parafins</b>						
Propylene + Propane	0.33	0.15	0.27	0.02	0.34	0.15
<b>Olefins + Ester</b>						
1-Hexene + Methyl Acetate	0.61	1.17	0.46	1.75	14.67	17.27
1-Hexene + Ethyl Acetate	0.42	0.46	0.70	1.46	14.03	12.51
1-Octene + Ethyl Acetate	0.59	0.81	0.62	0.79	12.16	10.37
<b>Olefins + Other</b>						
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>						
Ethylene + CO <sub>2</sub>	0.46	0.79	0.37	0.80	0.40	0.92
1-Butene + CO <sub>2</sub>	3.17	2.72	1.27	1.89	5.61	3.47
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	4.39	0.84	3.64	0.87	7.99	0.98
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	7.53	0.27	10.01	0.35	9.11	0.30
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	1.30	0.79	2.86	1.03	18.53	0.71
<b>Parafins + Carbon Dioxide</b>						
n-Butane + CO <sub>2</sub>	1.70	2.95	1.37	1.38	1.00	1.53
<b>Olefins + Acetone</b>						
Ethylene + Acetone	0.97	0.57	9.09	0.38	25.78	0.64
<b>Olefins + 2-Butanol</b>						
Propylene + 2-Butanol	0.69	0.11	1.71	0.24	5.20	0.19

$$\text{โดยที่ ความแตกต่างสัมพัทธ์ (Relative Difference) } = \frac{|P_{REF} - P_{PROGRAM}|}{P_{REF}} * 100$$

$P_{REF}$  คือค่าคุณสมบัติที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิง

$P_{PROGRAM}$  คือค่าคุณสมบัติที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ หรือจากโปรแกรม PRO/II

One Mxr คือกฎการผสมวันฟลูอิด และ WS Mxr คือกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์

จากตารางที่ 6.8 เมื่อพิจารณาในภาพรวมจะพบว่า กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์สามารถทำนายพฤติกรรมของสมดุลไอ-ของเหลวของระบบโอเลฟินได้ดีที่สุด โดยเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิง พบว่าที่ค่าความดันที่จุดเกิดฟองเฉลี่ยทุกระบบที่พิจารณามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ประมาณ 2% และค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลในสถานะไอมีค่าเฉลี่ยประมาณ 1% ส่วนกฎการผสมที่ทำนายได้รองลงมาได้แก่กฎการผสมวันฟลูอิด เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิง พบว่าที่ค่าความดันที่จุดเกิดฟองเฉลี่ยทุกระบบที่พิจารณามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ประมาณ 3% และค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลในสถานะไอมีค่าเฉลี่ยประมาณ 2% ส่วนสุดท้ายคือค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิง พบว่ามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยในทุกระบบที่พิจารณาของค่าความดันที่จุดเกิดฟองประมาณ 8.5% และค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลในสถานะไอมีค่าเฉลี่ยประมาณ 3.5%

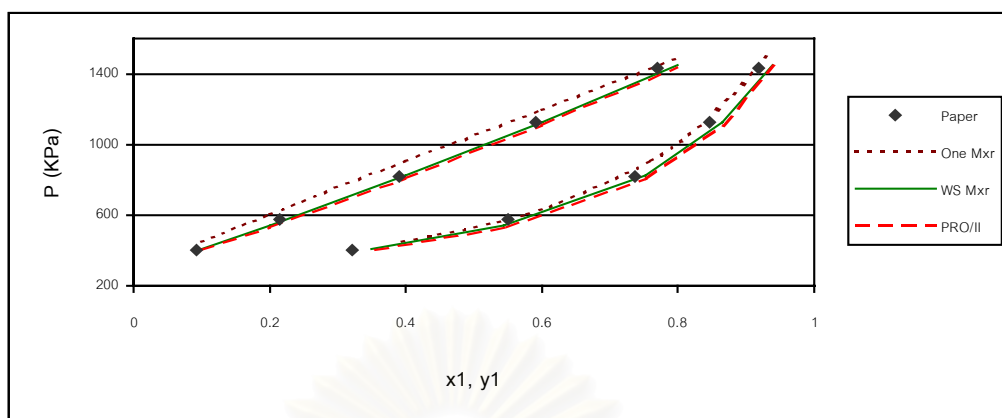
เนื่องจากการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองเป็นการคำนวณเพื่อหาค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่จุดสมดุลระหว่างการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นก๊าซ และจากสถานะก๊าซเป็นของเหลว การคำนวณจึงต้องใช้เงื่อนไขสมดุลระหว่างสถานะมาใช้ในการคำนวณ ดังสมการที่ 6.10

$$f_i^L = f_i^V \quad \dots\dots (6.10)$$

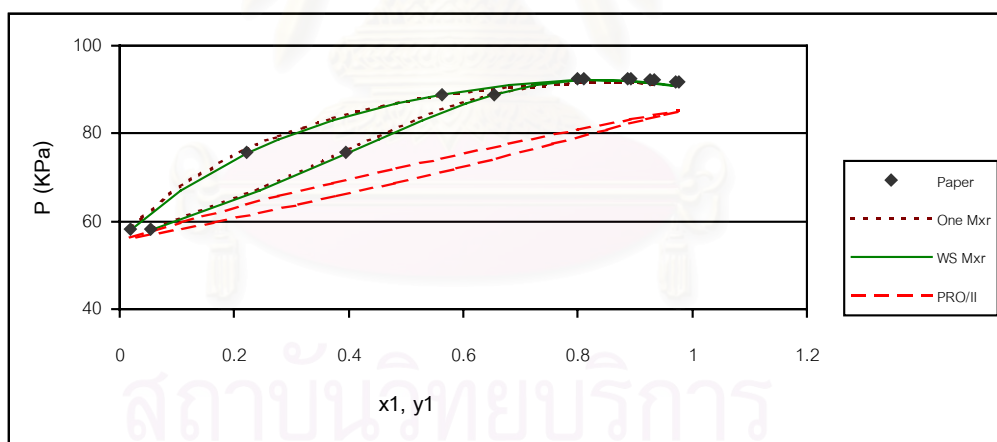
$$\text{โดยที่} \quad f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad \text{และ} \quad f_i^L = x_i \phi_i^L P$$

และกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ได้นำแบบจำลองแยกทวิติเข้ามาใช้ภายในกฎการผสม จึงเพิ่มความสามารถให้กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน ช่วยให้ทำนายค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ในสถานะของเหลวได้ดีขึ้นกว่าการใช้กฎการผสมวันฟลูอิด ดังนั้นค่าพิวกาศิตีของของเหลวเมื่อใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์จึงมีความแม่นยำ และเมื่อแทนลงในสมการที่ 6.10 เพื่อคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองจะทำให้ได้ค่าที่ถูกต้องกว่าค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด ส่วนค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II จะมีค่าแตกต่างสัมพันธ์เมื่อเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิงมากกว่าในกรณีที่ใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์และกฎการผสมวันฟลูอิด เนื่องมาจากโปรแกรม PRO/II ไม่ได้พิจารณาค่าอันตรกิริยาในหลายๆ คู่ ดังนั้นจึงทำให้ค่าพิวกาศิตีในของเหลวยังมีค่าผิดจากความเป็นจริงไปมาก และเมื่อนำมาแทนลงในสมการที่ 3.45 เพื่อนำไปคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองจึงให้ค่าผิดพลาดไปมากกว่าเมื่อใช้กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์และกฎการผสมวันฟลูอิด

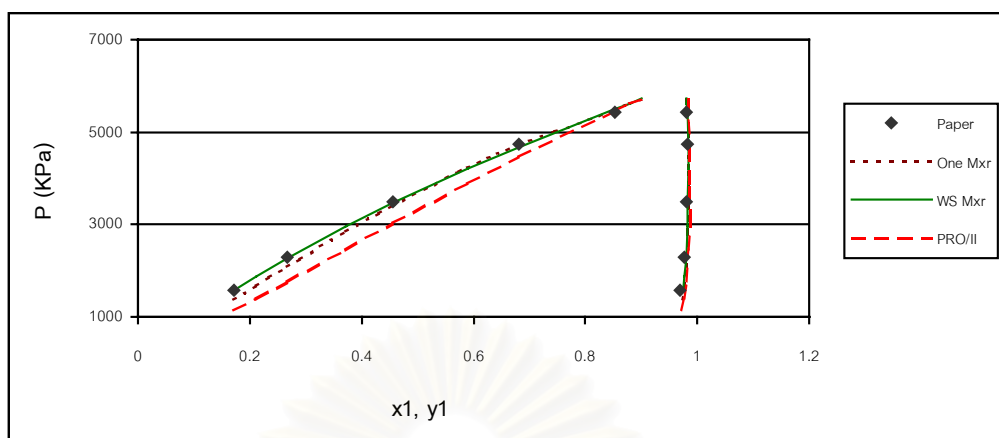
เมื่อพิจารณาเฉพาะกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์จะพบว่า สามารถทำนายระบบของสารผสมของโอเลฟินกับสารที่มีขั้วได้ดีพอๆ กับระบบของสารผสมโอเลฟินกับโอเลฟิน และระบบของสารผสมโอเลฟินกับพาราฟิน โดยจะพบว่าในระบบดังกล่าวกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์มีค่าความแตกต่างสัมพันธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองที่เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิงไม่เกิน 1% ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 6.3 – 6.5 จะเห็นได้ว่าเส้นกราฟของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิงมาก แต่สำหรับในระบบของสารผสมโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ และระบบของสารผสมโอเลฟินกับเอทิลีน จะพบว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ทำนายได้ไม่ค่อยดีนักเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิง โดยพบว่าค่าความดันที่จุดเกิดฟองของระบบทั้งสองมีค่าความแตกต่างสัมพันธ์ประมาณ 3% ซึ่งในรูปที่ 6.6 เป็นรูปของสารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-เฮปทีน ที่ 323.15 K จะพบว่าในช่วงที่สัดส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยๆ ค่าความดันที่จุดเกิดฟองจะมีค่าแตกต่างไปจากค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิงบ้างเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องมาจากโมเลกุลของเอทิลีนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นสารที่มีจุดเดือดต่ำ นำหนักโมเลกุลน้อย และขนาดเล็ก เมื่อเปรียบเทียบกับโมเลกุลอื่นๆ ที่พิจารณา ดังนั้นจึงทำให้พฤติกรรมของโมเลกุลทั้งสองในสารผสมแตกต่างไปจากโมเลกุลอื่นในสารผสม จึงทำให้การทำนายพฤติกรรมของสารยากขึ้น



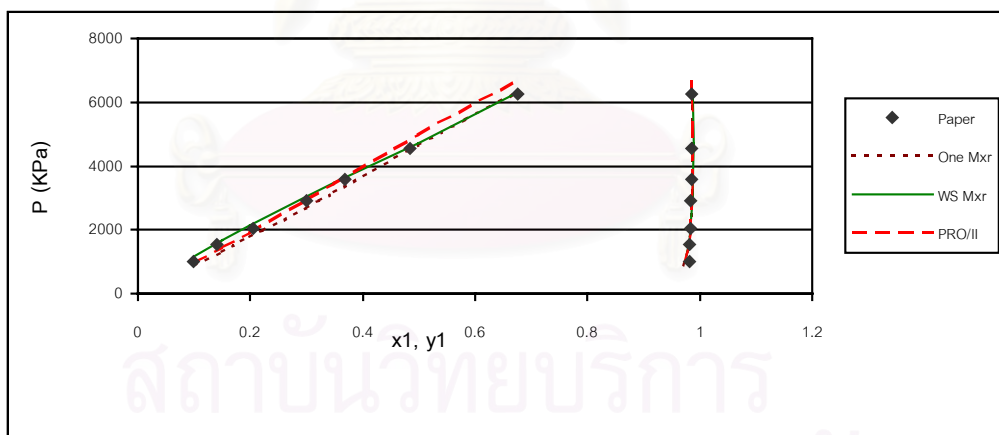
รูปที่ 6.3 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ 1-บิวทีน (1) กับ 1-เฮกซีน (2) ที่อุณหภูมิ 373.6 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวัณฟลูอิด และกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II



รูปที่ 6.4 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ 1-เฮกซีน (1) กับ เอทิลแอลกอฮอล์ (2) ที่อุณหภูมิ 333.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวัณฟลูอิด และกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II



รูปที่ 6.5 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ เอทิลีน (1) กับ อะซีโตน (2) ที่อุณหภูมิ 298.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II



รูปที่ 6.6 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบของ คาร์บอนไดออกไซด์ (1) กับ 1-เฮปทีน (2) ที่อุณหภูมิ 323.15 K โดยแสดงค่าที่ได้จากเอกสารอ้างอิง ค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

เมื่อพิจารณาที่ระบบของสารผสมของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นระบบที่โปรแกรม PRO/II มีค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  ครบทุกคู่สารผสมพบว่า กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ยังคงคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองได้ใกล้เคียงกับข้อมูลจากการทดลองมากที่สุด โดยค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.46 ถึง 7.53 และมีค่าเฉลี่ยในทุกคู่สารประมาณ 3.37% โดยระบบของสารที่ทำนายได้ดีที่สุดคือสารผสมของเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ คือมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ 0.46% แต่สำหรับสารผสมของ 1-เฮปทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าแตกต่างสัมพัทธ์มากถึง 7.53% กฎการผสมวันฟลูอิดทำนายค่าความดันที่จุดเกิดฟองของระบบของเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์, 1-บิวทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ และระบบของ 1-เฮกซีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ดีกว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ คือมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์กับค่าความดันที่จุดเกิดฟองเมื่อเทียบกับการทดลอง 0.37%, 1.27% และ 3.64% แต่ทำนายระบบของ 1-เฮปทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ และ 2-เมทิล-1-เพนทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้แตกต่างกว่าค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ คือมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ 10.01% และ 2.86% และมีค่าเฉลี่ยในทุกคู่สารประมาณ 3.63% และโปรแกรม PO/II ทำนายค่าความดันที่จุดเกิดฟองต่างจากผลการทดลองมากกว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ในเกือบทุกสารผสมยกเว้นสารผสมของ เอทิลีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ 0.40%

เมื่อพิจารณาที่สารผสมของเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าทั้งกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ กฎการผสมวันฟลูอิด และโปรแกรม PRO/II คำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิงมากกว่าสารผสมโอเลฟิน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ อื่นๆ ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากการที่โมเลกุลของสารทั้งสองมีขนาดโมเลกุลที่ใกล้เคียงกัน และที่อยู่ในสถานะก๊าซทั้งคู่ในสถานะที่ใช้ทดสอบ ทำให้สามารถทำนายพฤติกรรมได้ใกล้เคียงกับผลการทดลองมาก (ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จะไม่สามารถกลายเป็นของเหลวได้ที่ความดันต่ำกว่า  $5 \times 10^5$  Pa. แต่ที่สมดุลไอ-ของเหลวที่กำลังศึกษาอยู่จะมีความดันสูงกว่า  $8 \times 10^5$  Pa. ดังนั้นคาร์บอนไดออกไซด์จึงมีโอกาสเกิดได้ทั้งสถานะก๊าซและของเหลว) ในกรณีของสารผสมอื่นๆ โอเลฟินจะอยู่ในสถานะของเหลวในขณะที่คาร์บอนไดออกไซด์จะอยู่ในสถานะก๊าซดังนั้นการทำนายพฤติกรรมของสารผสมดังกล่าวผิดไปจากค่าที่ได้จากการทดลองบ้างเนื่องจากสารทั้งสองอยู่ต่างสถานะกัน และเมื่อดูค่าของฟังก์ชันจุดประสงค์พบว่าในกรณีของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ สารผสมของเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ให้ค่าฟังก์ชันจุดประสงค์น้อยที่สุดคือที่เซ็นที่อุณหภูมิ 263 K มีค่า 0.001948 แต่เมื่อดูที่สารผสมของ 1-เฮปทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 303.15 K มี



ค่า 0.006718 ดังนั้นค่าความดันที่จุดเกิดฟองของสารผสมเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ที่คำนวณได้จากทุกโปรแกรมจึงคำนวณได้ใกล้เคียงกับผลการทดลองจากเอกสารอ้างอิงมากที่สุด

## 6.2.2 ความดันที่จุดกลั่นตัว

ค่าความดันที่จุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ ได้ทำการตรวจสอบค่าโดยนำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ดีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง โดยช่วงที่ได้มีการทดลองไว้ในเอกสารอ้างอิงมีค่าอุณหภูมิอยู่ในช่วง 230 ถึง 380 K และมีค่าความดันอยู่ในช่วง 20 ถึง 5000 KPa และเพื่อเป็นการเปรียบเทียบค่าความดันที่จุดกลั่นตัวที่คำนวณจากกฎการผสมวันฟลูอิด และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II จึงได้นำค่าความดันที่จุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากโปรแกรมทั้งสอง มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองในเอกสารอ้างอิง โดยได้เปรียบเทียบออกมาในรูปของค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ซึ่งได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.9

ซึ่งในตารางที่ 6.9 ได้แสดงค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าความดันที่จุดกลั่นตัวและค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลว ซึ่งเป็นค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ กฎการผสมวันฟลูอิด และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ดีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง ซึ่งเมื่อพิจารณาโดยรวมแล้วจะพบว่ากฎการผสมของ-แซนด์เลอร์สามารถทำนายค่าความดันที่จุดกลั่นตัวและค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวได้ดีที่สุด โดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดกลั่นตัวและค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวเฉลี่ยในทุกะบบประมาณ 3% และ 4% ตามมาด้วยกฎการผสมวันฟลูอิด ซึ่งทำนายค่าความดันที่จุดกลั่นตัวและค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวได้แตกต่างไปจากผลการทดลอง และมากกว่าในกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ โดยพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิด ให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดกลั่นตัวและค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวเท่ากับ 4% และ 6.5% สำหรับโปรแกรม PRO/II ซึ่งได้เลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดเช่นกัน แต่ไม่ได้พิจารณาค่าอันตรกิริยาในสารผสมหลายๆ คู่ ทำนายค่าความดันที่จุดกลั่นตัวแตกต่างไปจากค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิงมากที่สุด โดยพบว่าจะมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดกลั่นตัวเฉลี่ยในทุกะบบประมาณ 8%

เช่นเดียวกันกับในกรณีของค่าความดันที่จุดเกิดฟองเมื่อพิจารณาที่ระบบของสารโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าจากทั้งกฎการผสมวันฟลูอิดและกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์และจากโปรแกรม PRO/II สามารถคำนวณค่าความดันที่จุดกลั่นตัวของสารผสมของเอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดีกว่าสารผสมของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ คู่อื่นๆ

ตารางที่ 6.9 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดกลั่นตัวและสัดส่วนในสถานะของเหลวที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ กฎการผสมวันฟลูอิด และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองที่ตีพิมพ์ในเอกสารอ้างอิง (ตารางที่ ก4.)

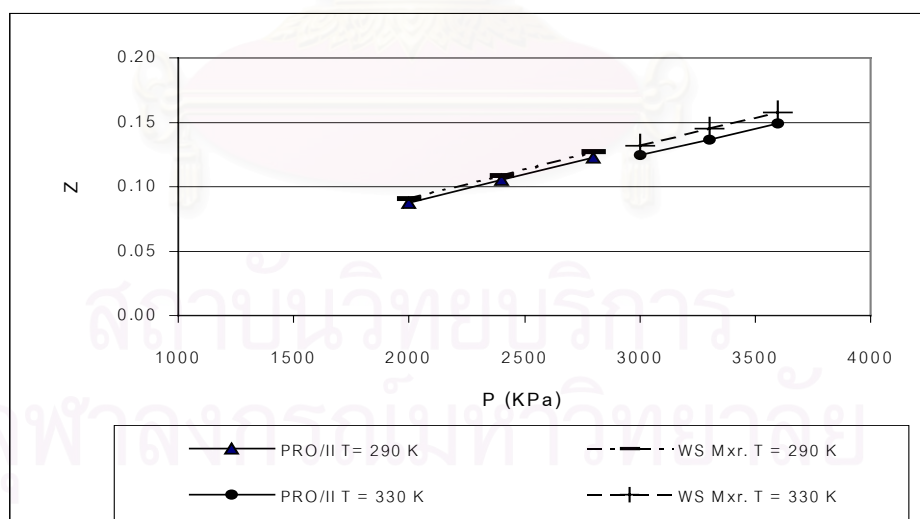
System	% Relative Difference Between					
	Paper and WS Mxr of		Paper and One Mxr of		Paper and PRO/II of	
	Dew P	X1	Dew P	x1	Dew P	x1
<b>Olefins + Olefins</b>						
Ethylene + 1-Butene	2.64	2.36	2.68	2.26	1.91	-
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	5.66	6.49	8.14	14.48	14.65	-
1-Butene + 1-Hexene	1.90	3.87	0.24	20.86	4.91	-
<b>Olefins + Parafins</b>						
Propylene + Propane	0.36	0.18	0.27	0.03	0.36	-
<b>Olefins + Ester</b>						
1-Hexene + Methyl Acetate	1.21	5.08	0.75	2.64	14.09	-
1-Hexene + Ethyl Acetate	0.51	0.72	0.49	2.23	12.92	-
1-Octene + Ethyl Acetate	0.93	2.11	0.97	2.05	8.72	-
<b>Olefins + Other</b>						
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>						
Ethylene + CO <sub>2</sub>	0.53	1.45	0.18	1.69	0.40	-
1-Butene + CO <sub>2</sub>	4.68	9.13	4.74	7.88	2.03	-
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	0.08	2.50	5.39	2.82	0.90	-
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	11.71	7.13	21.35	15.54	24.29	-
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	1.61	2.23	0.93	3.63	3.20	-
<b>Olefins + Acetone</b>						
Ethylene + Acetone	10.23	9.71	-	-	19.59	-
<b>Olefins + 2-Butanol</b>						
Propylene + 2-Butanol	0.91	0.80	-	-	4.05	-

### 6.2.3 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด, Z

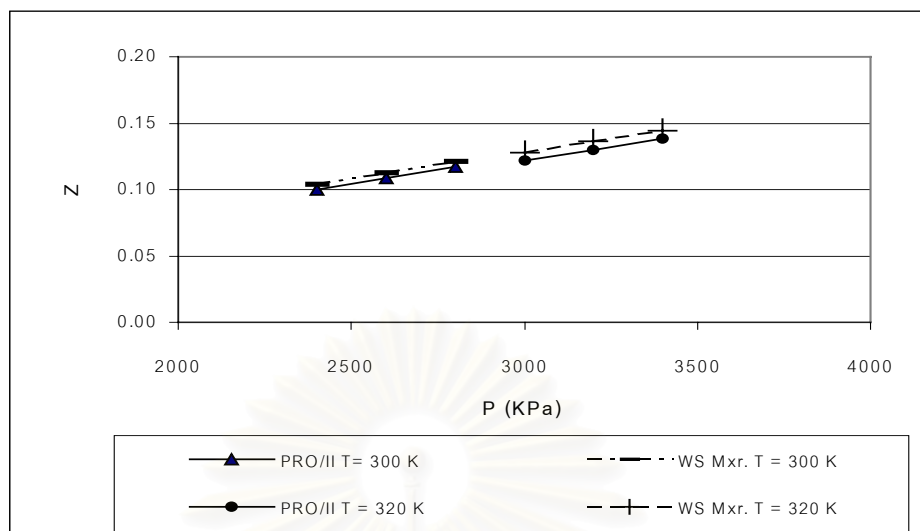
ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ ได้ทำการทดสอบค่าความถูกต้องโดยจะตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซและของเหลว โดยจะนำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ มาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้ได้สถานะที่ต้องการ

โดยค่าแฟกเตอร์สภาพอัดสำหรับสารผสมโอเลฟินบางคู่ที่คำนวณได้จาก กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ได้นำมาแสดงในรูปที่ 6.7 ถึง 6.12 และนอกจากนี้ยังได้คำนวณค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดระหว่างค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์กับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ดังในตารางที่ 6.10

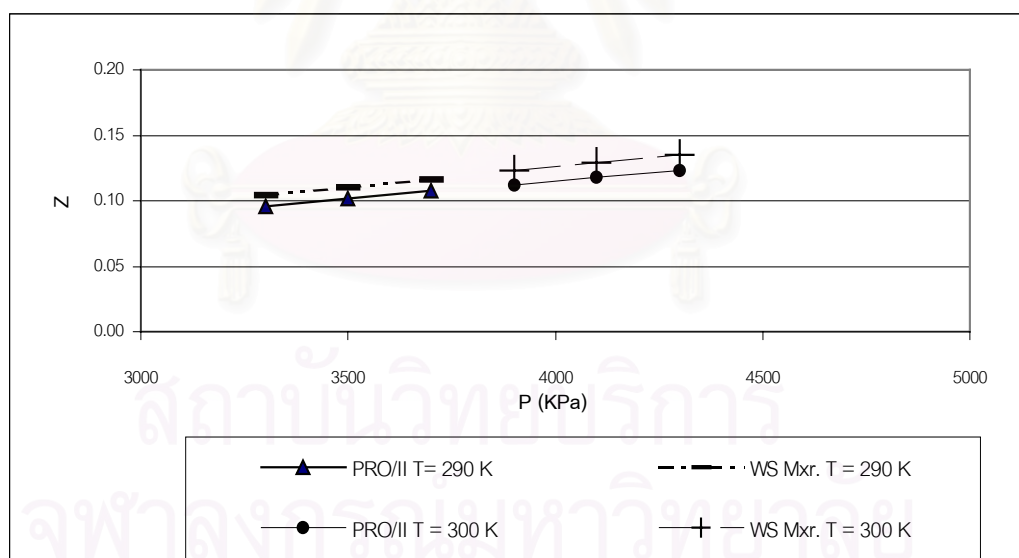
#### สถานะของเหลว



รูปที่ 6.7 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$

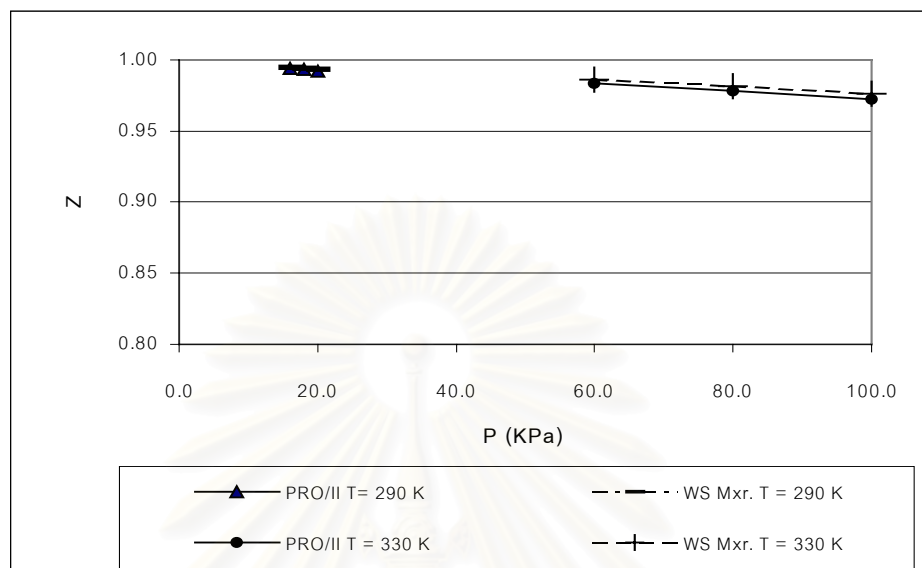


รูปที่ 6.8 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

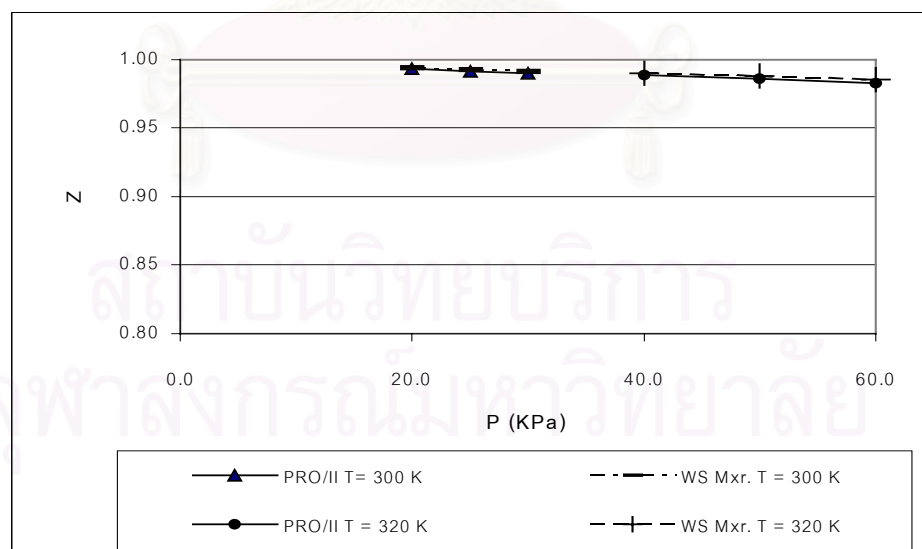


รูปที่ 6.9 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของ เอทิลีนกับอะซีโตน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.5$

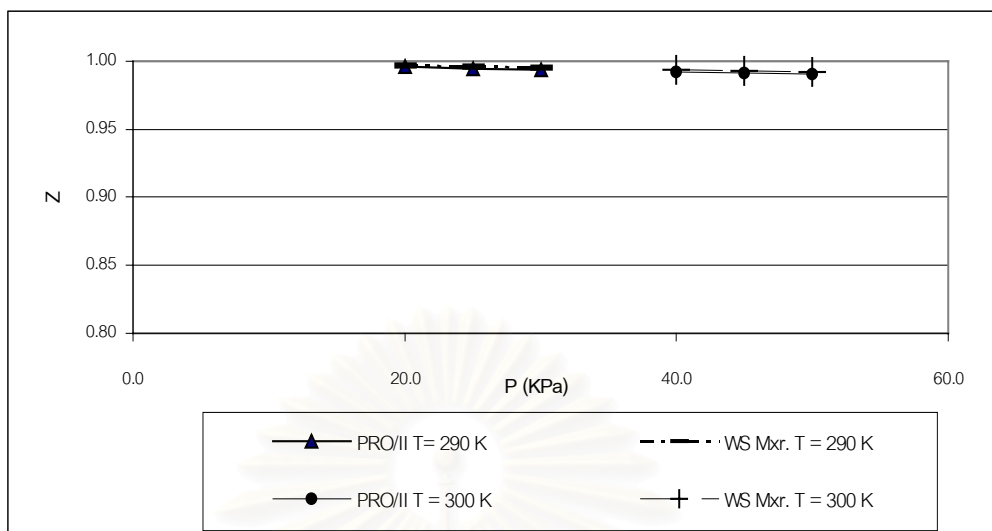
### สถานะก๊าซ



รูปที่ 6.10 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของเททรีลีนกับ1-เฮกซีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$



รูปที่ 6.11 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮกซีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$



รูปที่ 6.12 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบของ เอทิลีนกับอะซีโตน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.5$

สำหรับรูปที่ 6.7, 6.108 ได้แสดงค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 290 และ 330 K ที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์และที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ในรูปที่ 6.7 แสดงค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะของเหลวโดยใช้ความดันตั้งแต่ 1000 – 3500 KPa และในรูปที่ 6.10 แสดงค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในสถานะก๊าซโดยใช้ความดันตั้งแต่ 1 – 150 KPa

สำหรับรูปที่ 6.8, 6.11 แสดงแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-เฮกซีน ที่อุณหภูมิ 300 และ 320 K โดยแสดงในสองสถานะคือสถานะของเหลวในรูปที่ 6.8 ซึ่งใช้ความดันตั้งแต่ 1500 ถึง 3400 KPa และในสถานะก๊าซดังแสดงในรูปที่ 6.11 ใช้ความดันระหว่าง 3 ถึง 100 KPa

ในระบบสุดท้ายที่นำมาแสดงจะเป็นระบบของเอทิลีนกับ อะซีโตน ที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.5$  ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6.9 ซึ่งเป็นสถานะของเหลวความดันที่ใช้ในการทดสอบอยู่ที่ 3300 ถึง 4300 KPa และในสถานะก๊าซในรูปที่ 6.12 ทดสอบค่าแฟกเตอร์สภาพอัดในช่วงความดัน 20 ถึง 50 KPa

ตารางที่ 6.10 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จาก  
ผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

กฎการ

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Olefins</b>		
Ethylene + 1-Butene	3.87	0.55
Ethylene + 1-Hexene	4.90	0.22
Ethylene + 1-Octene	6.36	0.04
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	6.82	0.75
1-Butene + 1-Hexene	2.45	0.37
<b>Olefins + Parafins</b>		
Propylene + Propane	4.21	0.84
<b>Olefins + Ester</b>		
1-Hexene + Methyl Acetate	2.14	0.13
1-Hexene + Ethyl Acetate	3.31	0.10
1-Octene + Ethyl Acetate	3.25	0.06
<b>Olefins + Other</b>		
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
Ethylene + CO <sub>2</sub>	4.64	1.10
1-Butene + CO <sub>2</sub>	11.32	1.10
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	4.12	0.15
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	6.96	0.08
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	9.92	0.08
<b>Parafins + Carbon Dioxide</b>		
n-Butane + CO <sub>2</sub>	12.91	0.66
<b>Olefins + Acetone</b>		
Ethylene + Acetone	9.02	0.14
<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
Propylene + 2-Butanol	7.76	0.08

โดยที่ ความแตกต่างสัมพัทธ์ (Relative Difference) = 
$$\frac{|P_{PRO/II} - P_{THESIS}|}{P_{PRO/II}} * 100$$

$P_{PRO/II}$  คือค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

$P_{THESIS}$  คือค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น

ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดระหว่างกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์กับโปรแกรม PRO/II ดังที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.10 แสดงให้เห็นว่าในสถานะก๊าซค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์และโปรแกรม PRO/II มีค่าแตกต่างสัมพัทธ์น้อยมาก คือมีค่าเฉลี่ยรวมทุกระบบประมาณ 0.4% และเมื่อย้อนกลับไปพิจารณาในรูปที่ 6.10 ถึง 6.12 ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่าเส้นกราฟที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II มีค่าใกล้เคียงกันมากจนเกือบเป็นเส้นเดียวกันในกรณีของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-เฮกซีน และระบบของเอทิลีนกับอะซีโตน แต่ในสถานะของเหลวค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II จะมีค่าแตกต่างสัมพัทธ์มากกว่าในสถานะของเหลว คือมีค่าเฉลี่ยในทุกระบบประมาณ 6.2% ดังจะเห็นได้จากในรูปที่ 6.7 ถึง 6.9 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากทั้งสองโปรแกรมมีค่าแตกต่างกันพอสมควร โดยเส้นกราฟของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณจากทั้งสองโปรแกรมมีระยะห่างกันมากกว่าในรูปที่ 6.10 ถึง 6.12

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### 6.2.4 ปริมาตร, V

ในการตรวจสอบค่าปริมาตรที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ว่ามีความคลาดเคลื่อนมากน้อยขนาดไหน ทำการตรวจสอบโดยนำค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II โดยการตรวจสอบจะตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซ และของเหลวโดยจะ โดยกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้ได้สถานะที่ต้องการ โดย อุณหภูมิที่ใช้ทดสอบอยู่ในช่วง 220 ถึง 380 K

เมื่อพิจารณารวมทุกระบบที่พิจารณาดังในตารางที่ 6.11 พบว่าค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรสารผสมในสถานะก๊าซมีค่าประมาณ 0.4% ส่วนในสถานะของเหลวมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าปริมาตรสารผสมประมาณ 5.5% ซึ่งแนวโน้มของค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ยังคงเหมือนกับในกรณีของค่าแฟกเตอร์สภาพอัด คือจะเห็นว่าในสถานะก๊าซกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์มีค่าแตกต่างน้อยเมื่อเทียบกับโปรแกรม PRO/II แต่ในสถานะของเหลวจะเห็นว่าค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของโปรแกรมทั้งสองจะมีค่ามากกว่า

จากตารางที่ 6.10 และ 6.11 จะเห็นได้ว่ากฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เมื่อใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรแตกต่างไปบ้างจากค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ทั้งนี้ก็เนื่องมาจากเหตุผลในเรื่องของแรงระหว่างโมเลกุลดังที่กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 6.1 นั่นเอง ทั้งนี้เนื่องจากคู่สารที่กำลังพิจารณาอยู่ในขณะนี้โปรแกรม PRO/II มีค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  อยู่พื้นฐานข้อมูลเพียงบางคู่สารเท่านั้น (ยกเว้นในกรณีของสารที่คู่กับคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งในโปรแกรม PRO/II จะมีค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$  อยู่แล้ว) ดังนั้นส่วนใหญ่แล้วในสารที่กำลังพิจารณาอยู่นี้โปรแกรม PRO/II จึงเสมือนคิดว่าไม่มีแรงกระทำกันเกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล แต่ในขณะที่กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ มีการพิจารณาถึงค่าแรงกระทำระหว่างโมเลกุลต่างๆ ที่เกิดขึ้น ดังนั้นค่าที่แตกต่างกันจากการคำนวณจากทั้งสองโปรแกรมส่วนหนึ่งจะมาจากเหตุผลนี้

ตารางที่ 6.11 ค่าความแตกต่างของปริมาตรที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Olefins</b>		
Ethylene + 1-Butene	2.89	0.54
Ethylene + 1-Hexene	1.20	0.22
Ethylene + 1-Octene	3.49	0.03
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	5.41	0.71
1-Butene + 1-Hexene	1.13	0.37
<b>Olefins + Parafins</b>		
Propylene + Propane	6.93	0.84
<b>Olefins + Ester</b>		
1-Hexene + Methyl Acetate	3.03	0.12
1-Hexene + Ethyl Acetate	0.73	0.10
1-Octene + Ethyl Acetate	6.87	0.05
<b>Olefins + Other</b>		
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
Ethylene + CO <sub>2</sub>	7.82	1.10
1-Butene + CO <sub>2</sub>	8.24	1.09
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	3.78	0.14
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	6.91	0.08
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	6.50	0.08
<b>Parafins + Carbon Dioxide</b>		
n-Butane + CO <sub>2</sub>	11.59	0.66
<b>Olefins + Acetone</b>		
Ethylene + Acetone	3.20	0.13
<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
Propylene + 2-Butanol	0.80	0.08

### 6.2.5 เอนทัลปี, H

การตรวจสอบความถูกต้องของค่าผลต่างเอนทัลปีจะทำคล้ายๆ กับค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรเช่นกัน โดยจะใช้วิธีการเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์กับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ในการตรวจสอบจะทำการตรวจสอบในสองคือสถานะก๊าซและของเหลว ซึ่งในการเปรียบเทียบจะทำการเปรียบเทียบทั้งหมด 3 อุณหภูมิด้วยกัน และจะใช้การปรับความดันเพื่อให้ระบบอยู่ในสถานะต่างๆ ตามต้องการ จากนั้นจะนำค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II

ตารางที่ 6.12 ค่าความแตกต่างของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Olefins</b>		
Ethylene + 1-Butene	1.47	3.63
Ethylene + 1-Hexene	5.32	2.72
Ethylene + 1-Octene	2.19	6.35
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	1.22	2.6
1-Butene + 1-Hexene	2.93	2.26
<b>Olefins + Parafins</b>		
Propylene + Propane	2.68	2.79
<b>Olefins + Ester</b>		
1-Hexene + Methyl Acetate	4.04	1.89
1-Hexene + Ethyl Acetate	5.38	3.13
1-Octene + Ethyl Acetate	2.8	2.47

ตารางที่ 6.12 (ต่อ) ค่าความแตกต่างของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO//

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Other</b>		
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
Ethylene + CO <sub>2</sub>	2.45	3.55
1-Butene + CO <sub>2</sub>	3.48	5.98
1-Hexene + CO <sub>2</sub>	3.15	3
1-Heptene + CO <sub>2</sub>	3.89	3.1
2-Methyl-1-Pentene + CO <sub>2</sub>	4.54	3.17
<b>Parafins + Carbon Dioxide</b>		
n-Butane + CO <sub>2</sub>	0.89	5.42
<b>Olefins + Acetone</b>		
Ethylene + Acetone	6.05	0.98
<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
Propylene + 2-Butanol	3.32	2.58

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 6.2.6 เอนโทรปี, S

ในการตรวจสอบความถูกต้องของค่าผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้น จะตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซและของเหลวโดยจะนำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II โดยกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้ได้สถานะที่ต้องการ

ตารางที่ 6.13 ค่าความแตกต่างของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Olefins</b>		
Ethylene + 1-Butene	0.41	0.26
Ethylene + 1-Hexene	1.50	0.42
Ethylene + 1-Octene	0.79	2.41
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	0.24	0.40
1-Butene + 1-Hexene	0.72	0.94
<b>Olefins + Parafins</b>		
Propylene + Propane	0.80	0.08
<b>Olefins + Ester</b>		
1-Hexene + Methyl Acetate	1.08	0.32
1-Hexene + Ethyl Acetate	2.15	0.59
1-Octene + Ethyl Acetate	0.58	1.27

ตารางที่ 6.13 (ต่อ) ค่าความแตกต่างของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System	Liquid Phase	Vapore Phase
	% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Other</b>		
<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
Ethylene + CO2	0.84	0.16
1-Butene + CO2	0.73	0.37
1-Hexene + CO2	1.29	0.45
1-Heptene + CO2	1.48	0.56
2-Methyl-1-Pentene + CO2	2.26	0.22
<b>Parafins + Carbon Dioxide</b>		
n-Butane + CO2	0.44	0.21
<b>Olefins + Acetone</b>		
Ethylene + Acetone	1.68	0.05
<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
Propylene + 2-Butanol	0.54	0.51

เมื่อพิจารณาค่าผลต่างเอนโทรปีจะพบว่ากฎการผสมของ-แซนด์เลอร์คำนวณค่าแตกต่างไปจากค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II พอสมควรทั้งในสถานะของเหลวและก๊าซ ดังจะเห็นได้จากค่าความแตกต่างของผลต่างเอนโทรปี ระหว่างกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์และโปรแกรม PRO/II ในตารางที่ 6.12 มีค่าเฉลี่ยในทุกระบบประมาณ 3.3% ทั้งในสถานะของเหลวและก๊าซ

สำหรับค่าผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ คำนวณได้แตกต่างไปจากโปรแกรม PRO/II บ้างเล็กน้อยเช่นกัน แต่ค่าความต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยในทุกระบบของค่าผลต่างเอนโทรปี จะมีค่าน้อยกว่าในกรณีของค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าผลต่างเอนโทรปี เมื่อพิจารณาในตารางที่ 6.13 จะพบว่าค่าเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II จะมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยในทุกระบบในสถานะของเหลวประมาณ 1% และค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ในสถานะก๊าซมีค่าประมาณ 0.5%

### 6.3 ผลการคำนวณจากกฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน

ในส่วนนี้จะเป็นการเปรียบเทียบค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ ระหว่างค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II กับค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด โดยในทั้งสองส่วนจะคำนวณค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์เปรียบเทียบค่าทั้งหมด 6 คุณสมบัติด้วยกันคือ 1. แפקเตอร์สภาพอัด 2. ปริมาตร 3. เอนทัลปี 4. เอนโทรปี ในสถานะของเหลวและก๊าซ 5. ความดันที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว ส่วนคุณสมบัติที่ 6. อุณหภูมิที่จุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวโดยจะเลือกสารเพียงบางตัวเพื่อเป็นตัวแทนสำหรับแต่ละกลุ่มที่มีอยู่ในโปรแกรมเท่านั้น

โดยในกลุ่มโอเลฟิน สารที่เลือกมาพิจารณาก็คือ

- เอทิลีน ซึ่งเป็นตัวแทนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว
- 1-บิวทีน เป็นตัวแทนของโมเลกุลที่มีขั้วอ่อน
- 1-ออกทีน เป็นตัวแทนของโมเลกุลใหญ่และขั้วอ่อน
- 2-เมทิล-1-เพนทีน เป็นตัวแทนของโมเลกุลที่เป็นกิ่งและมีขั้วอ่อน

โดยในกลุ่มพาราฟิน สารที่เลือกมาพิจารณาก็คือ

- บิวเทน เป็นตัวแทนซึ่งเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้ว

โดยในกลุ่มเอสเตอร์ สารที่เลือกมาพิจารณาก็คือ

- เอทิลแอสซิเตต เป็นตัวแทนซึ่งเป็นโมเลกุลที่มีขั้ว

โดยในกลุ่มอื่นๆ มีทั้งหมดสามสารด้วยกันคือ

- คาร์บอนไดออกไซด์ เป็นตัวแทนของสารที่ไม่มีขั้วแต่มีค่าควอดรูโพลสูง
- อะซีโตน เป็นสารที่มีขั้วแรง
- 2-บิวทานอล เป็นสารที่มีขั้ว

ดังนั้นในการศึกษาจะพิจารณาเป็นคู่ๆ ดังนี้คือ ระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน, โอเลฟินกับพาราฟิน, โอเลฟินกับเอสเตอร์, โอเลฟินกับสารอื่นๆ (ซึ่งได้แก่ระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์, โอเลฟินกับ อะซีโตน, โอเลฟินกับ 2-บิวทานอล)

### 6.3.1 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด, Z

ในการตรวจสอบความถูกต้องของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จาก กฎการผสมวันฟลูอิดที่ใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน จะตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซและของเหลวโดยจะนำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II โดยเลือกใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันและกฎการผสมวันฟลูอิด ทั้งนี้ในการประมาณค่าจะกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งให้คงที่

ตารางที่ 6.14 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Olefins	Ethylene + 1-Butene	0.28	0.06
	Ethylene + 1-Octene	2.93	0.02
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	4.06	0.15
	1-Butene + 1-Octene	3.13	0.01
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	4.6	0.05
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	4.86	0.04
Olefins + Parafins	Ethylene + n-Butane	1.18	0.15
	1-Butene + n-Butane	0.16	0.01
	1-Octene + n-Butane	1.34	0
	2-Methyl-1-Pentene+ n-Butane	2.39	0.1
Olefins + Ester	Ethylene + Ethyl Acetate	0.61	0.05
	1-Butene + Ethyl Acetate	0.24	0.04
	1-Octene + Ethyl Acetate	1.49	0.02
	2-Methyl-1-Pentene + Ethyl Acetate	1.58	0.04



ตารางที่ 6.14 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวัณพลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	0.1	0.02
	1-Butene + Carbon Dioxide	0.46	0.04
	1-Octene + Carbon Dioxide	2.22	0
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	4.37	0.02
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	19.Ethylene + Acetone	0.91	0.03
	1-Butene + Acetone	1.14	0.05
	1-Octene + Acetone	2.41	0.01
	2-Methyl-1-Pentene + Acetone	2.69	0.03
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	0.54	0.03
	1-Butene + 2-Butanol	0.86	0.05
	1-Octene + 2-Butanol	2.37	0
	2-Methyl-1-Pentene + 2-Butanol	5.01	0.04

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

จากตารางที่ 6.14 จะเห็นว่ากฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้คู่กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน สามารถคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน ได้ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II คือมีความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 5% ในทุกคู่ที่พิจารณา และเมื่อหาค่าเฉลี่ยมีค่าอยู่ที่ประมาณ 3.31% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับโอเลฟิน ที่อยู่ในสถานะก๊าซจะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดได้ใกล้เคียงมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II คือในทุกคู่จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.15% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.06% ซึ่งจะเห็นว่าเป็นค่าที่ใกล้เคียงมากที่สุด

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

เมื่อพิจารณาจากในตารางที่ 6.14 พบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้คู่กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน สามารถคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของโอเลฟินกับพาราฟินได้ใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าคู่ของ 1-บิวทีนกับ n-บิวเทน จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดน้อยที่สุดคือที่ 0.16% แต่ในคู่ของ 2-เมทิล-1-เพนทีนกับ n-บิวเทน จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดมากที่สุดที่ 2.39% แต่เมื่อหาค่าเฉลี่ยแล้วจะให้ค่าประมาณ 1.27% เมื่อพิจารณาในสถานะก๊าซของคู่ของเอทิลีนกับ n-บิวเทน จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดมากที่สุดคือ 0.15% และเมื่อหาค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณ 0.06% เท่านั้นเอง

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอร

ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอร ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้คู่กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน มีค่าใกล้เคียงมากเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลว จากตารางที่ 6.14 จะพบว่าค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดจะมีค่าไม่แตกต่างไปจากค่าที่คำนวณได้จาก PRO/II คือค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัด ที่คำนวณได้มีค่าไม่เกิน 1.58% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.98% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับเอสเตอร ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงมากเช่นกันเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II คือในทุกคู่จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ไม่เกิน 0.05% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.04% ซึ่งจะเห็นว่าเป็นค่าที่ใกล้เคียงกันมาก

### สำหรับระบบโอเลฟิน กับ คาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 6.14 จะเห็นว่าสมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้น สามารถคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าคู่ของ 2-เมทิล-1-เพนทีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดมากที่สุดคือประมาณ 4.37% แต่เมื่อหาค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณ 1.79% เมื่อพิจารณาในสถานะก๊าซคู่ของ 1-บิวทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดมากที่สุดคือ 0.04% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะมีค่าประมาณ 0.02% เท่านั้นเอง

### สำหรับระบบโอเลฟิน กับ อะซีโตน

เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 6.14 พบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้คู่กับสมการสถานะเพง-โรบินสันในโปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้น สามารถคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน ได้ใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดจะมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณในทุกคู่สารที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 2.69% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.79% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับอะซีโตน ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณได้ดีเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II ให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.05% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.03% ซึ่งจะเห็นว่าเป็นค่าที่ใกล้เคียงมาก

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล

จากตารางที่ 6.14 จะเห็นว่าในระบบของของโอเลฟินกับบิวทานอล กฎการผสมวันฟลูอิดก็ยังคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดได้ใกล้เคียงกันพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวจะเห็นว่าสารผสมของ 2-เมทิล-1-เพนทีนกับ 2-บิวทานอล ให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของแฟกเตอร์สภาพอัดมากที่สุดในช่วง 4 คู่ที่พิจารณาคือประมาณ 5.01% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยรวมจะได้ค่าประมาณ 2.2% ส่วนในสถานะก๊าซสารผสมของ 1-บิวทีนกับ 2-บิวทานอล จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์มากที่สุดคือประมาณ 0.05% และค่าเฉลี่ยที่ 0.03%

### 6.3.2 ปริมาตร, V

ในการทำงานเดียวกันกับกรณีของค่าแฟกเตอร์สภาพอัด ในการตรวจสอบความถูกต้องของ ปริมาตร ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดที่ใช้ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน จะตรวจสอบ ทั้งในสถานะก๊าซและของเหลวโดยจะนำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น ไปเปรียบ เทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II โดยกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้ในแต่ละ ระบบอยู่ในสถานะของเหลวหรือก๊าซที่ต้องการ

ตารางที่ 6.15 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรสารผสมที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลู อิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Olefins	Ethylene + 1-Butene	3.68	0.04
	Ethylene + 1-Octene	1.71	0.02
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	2.71	0.16
	1-Butene + 1-Octene	2.75	0.02
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	1.6	0.06
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	3.66	0.05
Olefins + Parafins	Ethylene + n-Butane	4.92	0.15
	1-Butene + n-Butane	4.65	0.01
	1-Octene + n-Butane	1.67	0.01
	2-Methyl-1-Pentene+ n-Butane	1.74	0.1
Olefins + Ester	Ethylene + Ethyl Acetate	3	0.05
	1-Butene + Ethyl Acetate	1.52	0.04
	1-Octene + Ethyl Acetate	5.24	0.01
	2-Methyl-1-Pentene + Ethyl Acetate	3.75	0.04

ตารางที่ 6.15 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาณสารผสมที่คำนวณได้จากกฎการผสม  
 วันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	1.98	0.02
	1-Butene + Carbon Dioxide	3.18	0.04
	1-Octene + Carbon Dioxide	2.18	0.01
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	0.75	0.03
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	Ethylene + Acetone	1.52	0.03
	1-Butene + Acetone	6.73	0.04
	1-Octene + Acetone	10.72	0.01
	2-Methyl-1-Pentene + Acetone	9.31	0.03
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	4.13	0.03
	1-Butene + 2-Butanol	0.52	0.05
	1-Octene + 2-Butanol	4.7	0.01
	2-Methyl-1-Pentene + 2-Butanol	2.76	0.05

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

ตารางที่ 6.15 ได้แสดงค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ของระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวจะเห็นว่าในทุกๆ ระบบที่พิจารณามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรไม่เกิน 3.66% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยในทุกๆ คู่แล้วมีค่าประมาณ 2.68% ซึ่งจะเห็นว่าปริมาตรที่คำนวณได้มีค่าใกล้เคียงกับปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II พอสมควร เมื่อพิจารณาในสถานะก๊าซ ในทุกๆ คู่มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.16% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยออกมาแล้วจะมีค่าประมาณ 0.06% ซึ่งนับว่าค่าปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II มาก

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

จากตารางที่ 6.15 จะเห็นว่ากฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้กับสมการสถานะเปง-โรบินสันสามารถคำนวณปริมาตรของระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน ได้ค่อนข้างใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยในส่วนของสถานะของเหลวจะพบว่าในทุกๆ คู่ให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 4.92% แต่เมื่อคิดเป็นค่าเฉลี่ยในทั้ง 4 คู่แล้วจะเห็นว่ามีความประมาณที่ 3.25% ในส่วนของสถานะก๊าซจะพบว่าในทุกๆ คู่ที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์มากที่สุดไม่เกิน 0.15% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณเพียง 0.07% เท่านั้นเอง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอ์

ค่าปริมาตรของสารผสมของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอ์ ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดคู่กับสมการสถานะเพง-โรบินสันมีค่าใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าปริมาตรที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าไม่แตกต่างไปจากที่คำนวณได้จาก PRO/II ดังแสดงในตารางที่ 6.15 พบว่าค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรที่คำนวณได้ในทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 5.24% และเมื่อนำค่าเหล่านี้แล้วจะอยู่ที่ประมาณ 3.38% สำหรับในสถานะก๊าซจะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้นสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II คือในทุกคู่จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 0.05%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 6.15 จะเห็นว่าสมการสถานะเพง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้น สามารถคำนวณปริมาตรของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ค่อนข้างใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในส่วนสถานะของเหลวจะพบว่าทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรไม่เกิน 3.18% แต่เมื่อหาค่าเฉลี่ยของทุกคู่ที่พิจารณาจะมีค่าประมาณ 2.02% เมื่อพิจารณาส่วนของสถานะก๊าซของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรมากที่สุดคือที่ 0.04% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะมีค่าประมาณ 0.02% เท่านั้นเอง



### สำหรับระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน

เมื่อพิจารณาตารางที่ 6.15 พบว่าค่าปริมาตรของสารผสมของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน ที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันมีค่าแตกต่างไปพอสมควรในสถานะของเหลว เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าปริมาตรที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าแตกต่างไปจากที่คำนวณได้จาก PRO/II โดยค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรที่คำนวณของทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 10.72% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 7.07% สำหรับระบบโอเลฟิน-อะซีโตน ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงมากเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II ทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาจะให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ ไม่เกิน 0.04% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าประมาณ 0.03% ซึ่งจะเห็นว่าเป็นค่าที่ใกล้เคียงเป็นอย่างมาก

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล

จากตารางที่ 6.15 จะเห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล กฎการผสมวันฟลูอิดก็ยังคงคำนวณปริมาตรได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวของโอเลฟินกับบิวทานอล จะเห็นว่าทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรไม่เกิน 5% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยรวมของทุกคู่พบว่าได้ค่าเฉลี่ยประมาณ 2.2% ส่วนในสถานะก๊าซระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล ทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของปริมาตรไม่เกิน 0.05% และให้ค่าเฉลี่ยในทุกคู่ที่ 0.03%

เนื่องจากพฤติกรรมโดยทั่วไปของสารผสม จะขึ้นอยู่กับผลของแรงที่เกิดขึ้นระหว่างโมเลกุล (Walas, 1985) ดังนั้นการประมาณค่าทางอุณหพลศาสตร์จะถูกต้องมากหรือน้อยก็ขึ้นอยู่กับปัจจัยเนื่องจากแรงระหว่างโมเลกุลหรือค่าอันตรกิริยาตัวเอง เมื่อพิจารณาค่าแฟกเตอร์สภาพอัด และปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น จะเห็นว่ามีค่าที่แตกต่างไปจากค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยเฉพาะในส่วนสถานะของเหลว ค่าแฟกเตอร์สภาพอัด และปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นจะมีค่าแตกต่างไปจากค่าที่คำนวณได้จาก

โปรแกรม PRO/II มากกว่าในสถานะก๊าซ ทั้งๆ ที่ทั้งสองโปรแกรมได้ใช้สมการสถานะเบง-โรบินสัน ร่วมกับกฎการผสมวันฟลูอิดเหมือนกัน ซึ่งสาเหตุส่วนหนึ่งก็มาจากการที่โปรแกรม PRO/II ไม่ได้พิจารณาค่าอันตรกิริยาในบางคู่สาร (เช่น ในกลุ่มของโอเลฟินกับเอสเตอร์, โอเลฟินกับอะซีโตน แม้กระทั่งในกลุ่มของโอเลฟินกับโอเลฟิน)

ในสถานะของของเหลวตั้งในระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและของปริมาตรประมาณ 3.31% และ 2.68% สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดประมาณและของปริมาตรประมาณ 1.27% และ 3.25% ในระบบของโอเลฟินกับ2-บิวทานอล มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดประมาณและของปริมาตรประมาณ 2.20% และ 3.03%

ในสถานะของก๊าซตั้งในระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดประมาณและของปริมาตรประมาณ 0.06% ในกรณีของระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและของปริมาตรประมาณ 0.06% และ 0.07% ในระบบของโอเลฟินกับ2-บิวทานอล มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดประมาณและของปริมาตรประมาณ 0.03%

ซึ่งในสามระบบดังกล่าวข้างต้นโปรแกรม PRO/II ไม่ได้พิจารณาการนำค่าค่าอันตรกิริยา ( $k_{ij}=0$ ) มาใช้ ซึ่งต่างจากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นซึ่งได้ประมาณค่า  $k_{ij}$  ออกมาในทุกสาร จากข้อมูลที่ได้เปรียบเทียบกับเห็นดังในตัวอย่างข้างต้น จะเห็นว่ามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรในสถานะของเหลวคือประมาณ 1 ถึง 3% แต่ค่าความแตกต่างทั้งสองจะมีค่าน้อยลงเป็นอย่างมากในสถานะก๊าซกล่าวคือประมาณ 0.03 ถึง 0.07% สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ก็เนื่องมาจากแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลจะแปรผกผันกับ  $r$  (ระยะห่างเฉลี่ยระหว่างโมเลกุล) ยกกำลังเจ็ดหรือยกกำลังเก้าตามสมการที่ 6.5 ถึง 6.9 ซึ่งอาจปรับรูปใหม่ให้สั้นลงได้เป็น

$$F \propto \frac{1}{r^7} \quad \text{หรือ} \quad \bar{\Gamma} \propto \frac{1}{r^6} \quad \dots (6.11)$$

$$F \propto \frac{1}{r^9} \quad \text{หรือ} \quad \bar{\Gamma} \propto \frac{1}{r^8} \quad \dots (6.12)$$

โปรแกรม PRO/II ได้กำหนดให้ค่า  $k_{ij}$  ในเกือบทุกระบบมีค่าเป็นศูนย์ (ยกเว้นในระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์) ซึ่งเปรียบเทียบเสมือนว่าไม่ได้นำแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลมาพิจารณาด้วย แต่ในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นนี้ได้คำนวณและประมาณค่า  $k_{ij}$  ออกมาในทุกคู่สาร ซึ่งทำให้ค่าที่คำนวณจากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นพิจารณาถึงแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลด้วย

ในกรณีของสารผสมที่อยู่ในสถานะก๊าซโมเลกุลจะอยู่ห่างกันมาก  $r$  ก็มีค่ามากจึงทำให้แรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลมีค่าน้อยมากตามสมการที่ 6.11 และ 6.12 แรงดังกล่าวจึงไม่มีผลต่อระบบที่พิจารณา ดังนั้นโปรแกรมที่พิจารณาค่า  $k_{ij}$  (ซึ่งเปรียบเสมือนกับการพิจารณาแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุล) หรือไม่พิจารณาค่า  $k_{ij}$  (ซึ่งเปรียบเสมือนกับไม่พิจารณาแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุล) จึงให้ผลการคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรออกมาไม่แตกต่างกัน ในสถานะก๊าซ กล่าวคือค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรของค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II และที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นจึงมีค่าน้อยมากคือประมาณ 0.03 ถึง 0.07%

ในกรณีของสารผสมที่อยู่ในสถานะของเหลว โมเลกุลถูกบังคับให้เข้ามาอยู่ใกล้กันกว่าในสถานะก๊าซมาก เมื่อพิจารณาจากสมการที่ 6.11 และ 6.12 เมื่อค่าของ  $r$  มีค่าน้อยลงจะทำให้เกิดแรงที่กระทำกันระหว่างโมเลกุลในสถานะของเหลวจึงมีค่ามากกว่าในกรณีของก๊าซ ดังนั้นการคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรของโปรแกรม PRO/II (ซึ่งกำหนดให้ค่า  $k_{ij}$  มีค่าเป็นศูนย์ เปรียบเสมือนกับไม่คิดค่าแรงระหว่างโมเลกุล) แตกต่างไปจากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น (ซึ่งได้คำนวณและประมาณค่า  $k_{ij}$  ออกมาในทุกคู่สาร เปรียบเสมือนกับพิจารณาแรงระหว่างโมเลกุลด้วย) ดังจะเห็นได้จากค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าแฟกเตอร์สภาพอัดและปริมาตรระหว่างโปรแกรมทั้งสองมีค่ามากกว่าในสถานะก๊าซ คือมีค่าประมาณ 1 ถึง 3%

### 6.3.3 เอนทัลปี

สำหรับค่าผลต่างเอนทัลปีจะทำการตรวจสอบความถูกต้องโดยใช้วิธีการเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งในการตรวจสอบจะทำการตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซและของเหลว ซึ่งในการเปรียบเทียบจะทำการเปรียบเทียบทั้งหมด 5 คู่ของหมุดด้วยกัน ส่วนการกำหนดให้ระบบอยู่ในสถานะอะไรนั้นจะปรับความดันแทน โดยเลือกใช้ความดันที่ให้ระบบอยู่ในสถานะต่างๆ ตามที่ต้องการ นำค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II โดยกำหนดค่าความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ เพื่อให้ในแต่ละระบบอยู่ในสถานะของเหลวหรือก๊าซที่ต้องการ

ตารางที่ 6.16 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
<b>Olefins + Olefins</b>	Ethylene + 1-Butene	2.21	2.74
	Ethylene + 1-Octene	1.1	7.18
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	7.68	1.72
	1-Butene + 1-Octene	3.38	5.68
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	12.76	1.88
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	10.69	0.64
<b>Olefins + Parafins</b>	Ethylene + n-Butane	3.51	2.64
	1-Butene + n-Butane	3.52	2.73
	1-Octene + n-Butane	3.88	1.52
	2-Methyl-1-Pentene+ n-Butane	4.56	2.27
<b>Olefins + Ester</b>	11.Ethylene + Ethyl Acetate	2.55	2.48
	1-Butene + Ethyl Acetate	3.83	2.81
	1-Octene + Ethyl Acetate	4.96	2.08
	2-Methyl-1-Pentene + Ethyl Acetate	7.06	2.62

ตารางที่ 6.16 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จาก กฎการผสม  
 วันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	0.15	2.32
	1-Butene + Carbon Dioxide	1.9	3.51
	1-Octene + Carbon Dioxide	1.35	7.69
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	2.97	2.91
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	Ethylene + Acetone	4.59	0.64
	1-Butene + Acetone	5.51	1.39
	1-Octene + Acetone	5.89	3.97
	2-Methyl-1-Pentene + Acetone	7.22	1.46
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	4.66	2.38
	1-Butene + 2-Butanol	5.85	2.58
	1-Octene + 2-Butanol	6.68	3.27
	2-Methyl-1-Pentene + 2-Butanol	10.86	2.06

สถาบันวิทยบริการ  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

ตารางที่ 6.16 ได้แสดงค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จาก สมการสถานะเปง-โรบินสันที่ใช้กับกฎการผสมวันฟลูอิด เปรียบเทียบกับผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณ ได้จากโปรแกรม PRO/II ของระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวจะ เห็นว่าในทุกคู่ที่พิจารณามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 12.75% และเมื่อ คิดค่าเฉลี่ยในทุกคู่แล้วมีค่าประมาณ 6.30% ซึ่งเป็นค่าที่แตกต่างกันพอสมควร เมื่อพิจารณาใน สถานะก๊าซในทุกคู่มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ไม่เกิน 7.18% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยออกมาแล้วจะมี ค่าประมาณ 3.31% ซึ่งแสดงว่าค่าที่ได้ใกล้เคียงกันในสถานะของเหลว

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

จากตารางที่ 6.16 แสดงให้เห็นว่าเห็นว่าการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้คู่กับสมการสถานะ เปง-โรบินสันในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น สามารถคำนวณค่าผลต่างเอนทัลปีของระบบของโอเลฟิน กับพาราฟิน ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยในส่วนของสถานะของเหลวจะพบว่าในทุกๆ คู่ ให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าผลต่าง เอนทัลปีไม่เกิน 4.56% และเมื่อคิดเป็นค่าเฉลี่ยในทั้ง 4 คู่แล้วจะเห็นว่ามีค่าประมาณอยู่ที่ 3.87% ในส่วนของสถานะก๊าซจะพบว่าในทุกๆ คู่ ที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่าง เอนทัลปีมากที่สุดไม่เกิน 2.64% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาจะได้ค่าประมาณเพียง 2.29%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอร

จากตารางที่ 6.16 จะเห็นว่าสมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิด ในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น สามารถคำนวณค่าผลต่างเอนทัลปีของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอร ได้ใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าแตกต่างไปบ้างจากที่คำนวณได้จาก PRO/II แต่ก็ไม่มากนักโดยค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้ในทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 7.06% และเมื่อนำค่ามาคิดหาค่าเฉลี่ยแล้วจะอยู่ที่ประมาณ 4.60% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับเอสเตอร ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II คือในทุกคู่จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 2.81% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 2.50%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 6.16 จะเห็นว่าสมการสถานะเปง-โรบินสันกับกฎการผสมวันฟลูอิด สามารถคำนวณผลต่างเอนทัลปีของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในส่วนของสถานะของเหลวจะพบว่าทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 2.97% แต่เมื่อหาค่าเฉลี่ยของทุกคู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณ 1.59% เมื่อพิจารณาในส่วนของสถานะก๊าซของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีมากที่สุดคือที่ 7.69% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะค่าประมาณ 4.10%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน

จากตารางที่ 6.16 กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันสามารถคำนวณค่าผลต่างเอนทัลปีของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน ได้ใกล้เคียงเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าใกล้เคียงกับที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณของทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 7.22% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 5.80% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับอะซีโตนที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่าโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณได้ค่อนข้างใกล้เคียงเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II ทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 3.97% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.87%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล

จากตารางที่ 6.16 จะเห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล กฎการผสมวันฟลูอิดก็ยังคงคำนวณค่าผลต่างเอนทัลปีได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล จะเห็นว่าทั้งสี่คู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 10.86% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยรวมของทุกคู่พบว่าได้ค่าเฉลี่ยประมาณ 7.01% ส่วนสถานะก๊าซของระบบของโอเลฟินกับบิวทานอลทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนทัลปีไม่เกิน 3.27% และให้ค่าเฉลี่ยในทุกคู่ประมาณ 2.57%



### 6.3.4 เอนโทรปี

สำหรับค่าผลต่างเอนโทรปีก็จะทำการตรวจสอบความถูกต้องคล้ายๆ กับค่าผลต่างเอนทัลปีเช่นกัน ซึ่งในการคำนวณจะคิดเป็นค่าผลต่างของเอนโทรปี โดยการเปรียบเทียบจะทำการเปรียบเทียบค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด กับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งในการตรวจสอบจะทำการตรวจสอบทั้งในสถานะก๊าซและของเหลว ซึ่งในการเปรียบเทียบจะทำการเปรียบเทียบทั้งหมดห้าอุณหภูมิด้วยกัน ส่วนการที่จะกำหนดให้ระบบอยู่ในสถานะอะไรนั้นจะปรับความดันแทน โดยเลือกใช้ความดันที่ให้ระบบอยู่ในสถานะต่างๆ ตามที่ต้องการ นำค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II

ตารางที่ 6.17 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิด เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Olefins	Ethylene + 1-Butene	0.37	0.43
	Ethylene + 1-Octene	0.82	4.31
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	1.39	0.58
	1-Butene + 1-Octene	0.4	3.66
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	2.3	0.97
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	2.01	0.58
Olefins + Parafins	Ethylene + n-Butane	0.51	0.46
	1-Butene + n-Butane	0.42	0.62
	1-Octene + n-Butane	0.73	0.92
	2-Methyl-1-Pentene+ n-Butane	1.08	0.72
Olefins + Ester	Ethylene + Ethyl Acetate	0.48	0.49
	1-Butene + Ethyl Acetate	0.84	0.7
	1-Octene + Ethyl Acetate	0.83	1.29
	2-Methyl-1-Pentene + Ethyl Acetate	1.87	0.82

ตารางที่ 6.17 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสม  
วันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		Liquid Phase	Vapor Phase
		% Relative Difference	% Relative Difference
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	0.05	0.13
	1-Butene + Carbon Dioxide	0.39	0.28
	1-Octene + Carbon Dioxide	0.48	1.95
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	1.34	0.52
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	Ethylene + Acetone	1.1	0.05
	1-Butene + Acetone	1.49	0.18
	1-Octene + Acetone	1.62	0.74
	2-Methyl-1-Pentene + Acetone	2.21	0.2
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	1.32	0.94
	1-Butene + 2-Butanol	1.7	1.25
	1-Octene + 2-Butanol	0.72	3.51
	2-Methyl-1-Pentene + 2-Butanol	2.99	1.14

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

ตารางที่ 6.17 ได้แสดงค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันเปรียบเทียบกับผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ของระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน ซึ่งโปรแกรมทั้งสองสามารถคำนวณค่าผลต่างเอนโทรปีได้ใกล้เคียงกันพอสมควร เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวจะเห็นว่าในทุกคู่ที่พิจารณามีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 2.30% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยในทุกคู่แล้วมีค่าประมาณ 1.21% เมื่อพิจารณาในสถานะก๊าซ ในทุกคู่มีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 4.31% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยออกมาแล้วจะมีค่าประมาณ 1.75%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

จากตารางที่ 6.17 แสดงให้เห็นว่าเห็นว่าการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น สามารถคำนวณผลต่างเอนโทรปีของระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน ได้ใกล้เคียงมากทั้งในสถานะของเหลวและก๊าซเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยในส่วนของสถานะของเหลวจะพบว่าในทุกๆ คู่สารให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 1.08% แต่เมื่อคิดเป็นค่าเฉลี่ยในทั้งสี่คู่แล้วจะเห็นว่ามีความประมาณอยู่ที่ 0.68% ในส่วนของสถานะก๊าซจะพบว่าในทุกๆ คู่ที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีมากที่สุดไม่เกิน 0.92% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้งสี่คู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณเพียง 0.68%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอรื

เมื่อพิจารณาในตารางที่ 6.17 จะเห็นว่ากฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้ร่วมกับสมการสถานะ เปง-โรบินสัน สามารถคำนวณค่าผลต่างเอนโทรปีของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอรื ได้ใกล้เคียงมากพอๆ กับในระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II และเมื่อมาพิจารณาที่สถานะของเหลวจะพบว่าผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นมีค่าแตกต่างไปบ้างจากที่คำนวณได้จาก PRO/II แต่ก็ไม่มากนักโดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้ในทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 1.87% และเมื่อนำค่ามาคิดหาค่าเฉลี่ยแล้วจะอยู่ที่ประมาณ 1.01% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับเอสเตอรื ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงมากเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II คือในทุกคู่จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 1.29% และเมื่อหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.82%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 6.17 จะเห็นว่าสมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิด ในโปรแกรมที่เขียนขึ้น สามารถคำนวณผลต่างเอนโทรปีของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ใกล้เคียงมากเช่นกันเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในส่วนของสถานะของเหลวจะพบว่าทั้งสี่คู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 1.34% และเมื่อหาค่าเฉลี่ยของทุกคู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณ 0.56% เมื่อพิจารณาในส่วนของสถานะก๊าซของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีมากที่สุดที่ 1.95% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้งสี่คู่ที่พิจารณาแล้วจะค่าประมาณ 0.72%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน

กฎการผสมวันฟลูอิดเมื่อนำมาใช้กับสมการสถานะเพง-โรบินสันสามารถคำนวณผลต่างเอนโทรปีของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อมาพิจารณาสถานะของเหลวจะพบว่าผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นจะมีค่าใกล้เคียงกับที่คำนวณได้จาก PRO/II โดยค่า ดังแสดงให้เห็นในตารางที่ 6.17 ความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีที่คำนวณของทุกคู่ที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 2.21% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 1.61% สำหรับสารผสมของโอเลฟินกับอะซีโตน ที่อยู่ในสถานะก๊าซ จะพบว่ากฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงมากเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II ทั้งสี่คู่ที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 0.74% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.29%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล

เมื่อพิจารณาที่ตาราง 6.17 จะเห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล กฎการผสมวันฟลูอิดก็ยังคงคำนวณผลต่างเอนโทรปีได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II เมื่อพิจารณาในสถานะของเหลวในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล จะเห็นว่าทั้งสี่คู่ที่พิจารณาให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 2.99% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยรวมของทุกคู่พบว่าได้ค่าเฉลี่ยประมาณ 1.68% ส่วนในสถานะก๊าซของระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล ทุกคู่ที่พิจารณาให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของผลต่างเอนโทรปีไม่เกิน 3.51% และให้ค่าเฉลี่ยในทุกคู่ที่ 1.71%

### 6.3.5 คุณภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว

สำหรับค่าคุณภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวจะทำการตรวจสอบความถูกต้อง โดยการคำนวณคุณภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดที่ใช้ในโปรแกรมที่สร้างขึ้นคำนวณค่าคุณภูมิทั้งสองออกมา แล้วนำค่าที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่าคุณภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งในการเปรียบเทียบจะทำการเปรียบเทียบทั้งหมดเจ็ดความดันด้วยกันในแต่ละคู่สารของระบบต่างๆ แต่ทั้งนี้ความดันที่ทดสอบ และคุณภูมิที่จะคำนวณออกมาจะไม่เกินความดันและคุณภูมิวิกฤติ

ตารางที่ 6.18 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของคุณภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากกฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		% Relative Difference of	
		Bubble T	Dew T
Olefins + Olefins	Ethylene + 1-Butene	0.62	0.1
	Ethylene + 1-Octene	1.88	0.84
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	0.71	0.26
	1-Butene + 1-Octene	1	0.12
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	1.19	0.26
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	0.59	0.33
Olefins + Parafins	Ethylene + n-Butane	4.22	0.08
	1-Butene + n-Butane	0.13	0.12
	1-Octene + n-Butane	0.38	0.11
	2-Methyl-1-Pentene + n-Butane	0.15	0.33
Olefins + Ester	Ethylene + Ethyl Acetate	5.58	0.11
	1-Butene + Ethyl Acetate	1.9	0.47
	1-Octene + Ethyl Acetate	0.84	0.91
	2-Methyl-1-Pentene + Ethyl Acetate	0.99	0.89

ตารางที่ 6.18 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากกฎการผสมวุ้นฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		% Relative Difference of	
		Bubble T	Dew T
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	0.04	0.05
	1-Butene + Carbon Dioxide	1.12	0.1
	1-Octene + Carbon Dioxide	1.98	0.14
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	1.45	0.08
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	Ethylene + Acetone	3.61	0.46
	1-Butene + Acetone	1.74	1.14
	1-Octene + Acetone	1.78	0.69
	2-Methyl-1-Pentene + Acetone	1.31	1.13
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	5.58	0.19
	1-Butene + 2-Butanol	2.25	0.71
	1-Octene + 2-Butanol	1.56	1.06
	2-Methyl-1-Pentene + 2-Butanol	1.27	1.32

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

ตารางที่ 6.18 ได้แสดงค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณได้จากสมการสถานะเปง-โรบินสันที่ใช้กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่สร้างขึ้นเปรียบเทียบกับอุณหภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวที่คำนวณจากโปรแกรม PRO/II ของระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน ซึ่งจะเห็นว่ากฎการผสมวันฟลูอิดสามารถคำนวณค่าอุณหภูมิของจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัวได้ใกล้เคียง เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งคู่ได้จากในทุกคู่สารที่พิจารณา มีความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองไม่เกิน 1.88% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยในทุกคู่แล้วมีค่าประมาณ 1.00% เมื่อพิจารณาความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวในทุกคู่สารมีค่าไม่เกิน 0.84% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยออกมาแล้วจะมีค่าประมาณ 0.32%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

จากตารางที่ 6.18 แสดงให้เห็นว่าเห็นว่าการผสมวันฟลูอิดเมื่อใช้กับสมการสถานะเปง-โรบินสัน สามารถคำนวณอุณหภูมิของจุดเกิดฟองของระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งจะเห็นว่าในทุกๆ คู่สารให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิของจุดเกิดฟองไม่เกิน 4.22% แต่เมื่อคิดค่าเฉลี่ยในทั้ง 4 คู่สารแล้วจะพบว่ามีความเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 1.22% ในส่วนของค่าอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวสมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้น สามารถคำนวณค่าอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวได้ใกล้เคียงมาก คือในทุกๆ คู่สารที่พิจารณาจะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวมากที่สุดไม่เกิน 0.33% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณเพียง 0.16% เท่านั้น



### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอรื

ในตารางที่ 6.18 ได้แสดงค่าจะเห็นว่ากฎการผสมแบบวันฟลูอิดกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน สามารถคำนวณค่าอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอรื ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ดังจะเห็นได้จากค่าของ ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองจะมีค่าไม่เกิน 5.58% และสำหรับในการใช้กฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้น ทำนายค่าอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวของระบบของโอเลฟินกับเอสเตอรื สามารถทำนายได้ใกล้เคียงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวของทุกคู่สารที่พิจารณาไม่เกิน 0.91% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยของทุกคู่สารที่พิจารณาออกมาแล้ว ค่าเฉลี่ยจะอยู่ที่ 0.60%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

จากตารางที่ 6.18 จะเห็นว่าสมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่เขียนขึ้น สามารถคำนวณค่าอุณหภูมิของจุดเกิดฟองของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ได้ใกล้เคียงเมื่อนำค่ามาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยจะพบว่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองไม่เกิน 1.98% ในทุกคู่สาร และเมื่อพิจารณาค่าเฉลี่ยของทั้งระบบที่พิจารณาแล้วจะได้ค่าประมาณ 1.15% สำหรับค่าอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวของระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ พบว่าในทุกคู่สารที่พิจารณาให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวมากที่สุดคือที่ 0.14% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยทั้งหมดที่พิจารณาแล้วจะค่าประมาณ 0.09% ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงมาก

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน

จากตารางที่ 6.18 จะเห็นว่ากฎการผสมวันฟลูอิด สามารถคำนวณอุณหภูมิของจุดเกิดฟองของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน ได้ใกล้เคียงพอสมควรเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้ของทุกสารที่พิจารณามีค่าไม่เกิน 3.61% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 2.11% ส่วนอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวของระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน จะพบว่าโปรแกรมที่สร้างขึ้นสามารถคำนวณได้ใกล้เคียงเช่นกันเมื่อเปรียบเทียบกับโปรแกรม PRO/II โดยทั้ง 4 คู่ที่พิจารณาจะให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวไม่เกิน 1.14% และเมื่อนำมาหาค่าเฉลี่ยแล้วจะมีค่าอยู่ที่ประมาณ 0.85%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล

จากตารางที่ 6.18 จะเห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล กฎการผสมวันฟลูอิดก็ยังสามารถคำนวณอุณหภูมิของจุดเกิดฟองได้ใกล้เคียงพอใช้เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยจะเห็นว่าในทั้ง 4 คู่สารที่พิจารณาให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดเกิดฟองต่ำกว่า 5.58% และเมื่อคิดค่าเฉลี่ยรวมของทุกคู่สารที่พิจารณาแล้วพบว่าได้ค่าเฉลี่ยประมาณ 2.67% ในส่วนของค่าอุณหภูมิของจุดกลั่นตัวของระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล โปรแกรมที่เขียนขึ้นก็สามารถทำนายได้ใกล้เคียงเมื่อเทียบกับโปรแกรม PRO/II โดยทุกคู่สารที่พิจารณาให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของอุณหภูมิที่จุดกลั่นตัวไม่เกิน 1.32% และให้ค่าเฉลี่ยประมาณ 0.82%

### 6.3.6 การคำนวณแฟลชที่อุณหภูมิคงที่

ในการตรวจสอบความถูกต้องสำหรับการคำนวณแฟลช จะทำการตรวจสอบการคำนวณแฟลชโดยใช้โปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิด แล้วนำค่าที่ได้ไปเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยจะเปรียบเทียบค่าสัดส่วนโมลในสถานะของเหลวและสถานะก๊าซที่ได้จากการคำนวณจากทั้งสองโปรแกรม แต่เนื่องจากการคำนวณแฟลชจะคำนวณได้เมื่อความดันระบบอยู่ในระหว่างจุดเกิดฟองและจุดกลั่นตัว และเนื่องจากบางระบบให้ค่าความดันของทั้งจุดกลั่นตัวและจุดเกิดฟองที่แตกต่างกัน จึงทำให้ไม่สามารถเปรียบเทียบการคำนวณแฟลชในบางคู่สารผสมเท่านั้นได้

ตารางที่ 6.19 ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวและก๊าซของการคำนวณแฟลชที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		% Relative Difference of	
		y1	x1
Olefins + Olefins	Ethylene + 1-Butene	1.18	4.61
	Ethylene + 1-Octene	0.06	6.13
	Ethylene + 2-Methyl-1-Pentene	0.48	4.29
	1-Butene + 1-Octene	0.42	13.28
	1-Butene + 2-Methyl-1-Pentene	2.87	14.64
	1-Octene + 2-Methyl-1-Pentene	15.43	12.01
Olefins + Parafins	1-Octene + n-Butane	9.66	6.01
	2-Methyl-1-Pentene+ n-Butane	2.33	0.97
Olefins + Ester	Ethylene + Ethyl Acetate	0.19	22.07
	1-Butene + Ethyl Acetate	3.24	34.6
	1-Octene + Ethyl Acetate	17.53	15.99

ตารางที่ 6.19 (ต่อ) ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวและก๊าซของการคำนวณแฟลชที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

System		% Relative Difference of	
		y1	x1
Olefins + Other	<b>Olefins + Carbon Dioxide</b>		
	Ethylene + Carbon Dioxide	5.45	9.67
	1-Butene + Carbon Dioxide	9.36	1.44
	1-Octene + Carbon Dioxide	1.99	1.89
	2-Methyl-1-Pentene+ Carbon Dioxide	2.11	1.02
	<b>Olefins + Acetone</b>		
	Ethylene + Acetone	0.64	20.03
	1-Butene + Acetone	10.52	49.77
	1-Octene + Acetone	39.17	36.43
	<b>Olefins + 2-Butanol</b>		
	Ethylene + 2-Butanol	0.89	27.62
	1-Butene + 2-Butanol	4.88	43.45

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

ตารางที่ 6.19 ได้แสดงค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวและสัดส่วนโมลของก๊าซ ที่ได้จากการคำนวณแฟลชที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่เขียนขึ้นโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ของระบบสารของโอเลฟินกับโอเลฟิน ซึ่งจะเห็นว่าโปรแกรมที่เขียนขึ้นคำนวณค่าสัดส่วนโมลของของเหลวแตกต่างกันไม่มากนักเมื่อเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งจะพบว่าค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวเฉลี่ยมีค่าประมาณ 3.4% และสำหรับค่าสัดส่วนโมลของของเหลวโปรแกรม PRO/II คำนวณแตกต่างกันพอสมควรกับโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยค่าเฉลี่ยของความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวมีค่าประมาณ 3.36%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

จากตารางที่ 6.19 แสดงให้เห็นถึงค่าความแตกต่างของค่าสัดส่วนโมลของก๊าซและสัดส่วนโมลของของเหลวในการคำนวณแฟลช ซึ่งคำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากโปรแกรมของ PRO/II จะเห็นว่าโปรแกรม PRO/II คำนวณค่าสัดส่วนโมลของก๊าซและสัดส่วนโมลของของเหลวของสารในระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน แตกต่างไปจากบ้างจากสมการสถานะเพง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิดในโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยค่าสัดส่วนโมลของก๊าซที่ได้จากโปรแกรม PRO/II คำนวณค่าได้แตกต่างกันพอสมควรกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่สร้างขึ้น โดยค่าเฉลี่ยของค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของก๊าซมีค่าประมาณ 6.00% และค่าสัดส่วนของของเหลวโปรแกรมทั้งสองคำนวณได้ค่อนข้างใกล้เคียงกว่าสัดส่วนโมลของก๊าซ โดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวประมาณ 3.49%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอ์

ในตารางที่ 6.19 แสดงให้เห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับเอสเตอ์ โปรแกรม PRO/II และโปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด ค่ามวลค่าสัดส่วนโมลของก๊าซและสัดส่วนโมลของของเหลวจากการคำนวณแฟลชได้ไม่ค่อยใกล้เคียงกันนัก ดังจะเห็นได้จากค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวมีค่ามากอย่างเห็นได้ชัด โดยค่าสัดส่วนโมลของของเหลวโปรแกรมทั้งสองคำนวณค่าได้แตกต่างกันมากโดยมีค่าเฉลี่ยของ ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวประมาณ 24.22% ซึ่งเป็นค่าที่สูงทีเดียว ส่วนค่าสัดส่วนโมลของก๊าซก็มีค่าแตกต่างกันพอสมควร โดยมีค่าเฉลี่ยของความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของก๊าซประมาณ 6.98%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างสัมพัทธ์จากตารางที่ 6.19 พบว่าโปรแกรม PRO/II และโปรแกรมที่สร้างขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิด ค่ามวลค่าสัดส่วนโมลของก๊าซและสัดส่วนโมลของของเหลวจากการคำนวณแฟลชได้ใกล้เคียงกัน สำหรับค่าสัดส่วนโมลของก๊าซโปรแกรมที่สร้างขึ้นคำนวณค่าได้ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II คือมีค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของก๊าซเฉลี่ยประมาณ 4.73% ในส่วนค่าสัดส่วนโมลของของเหลวโปรแกรมทั้งสองคำนวณยังคงคำนวณได้ใกล้เคียงกันโดยพบว่ามีค่าเฉลี่ยของ ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวมีค่าประมาณ 3.50%

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับอะซีโตน

เมื่อพิจารณาจากตารางที่ 6.19 จะพบว่าโปรแกรม PRO/II และ โปรแกรมที่สร้างขึ้นจาก สมการสถานะเปง-โรบินสันเมื่อใช้คู่กับกฎการผสมวันฟลูอิด ทำนายค่าสัดส่วนโมลของก๊าซและค่า สัดส่วนโมลของของเหลวจากการคำนวณพลซแตกต่างกันมาก เมื่อดูค่าสัดส่วนโมลของก๊าซจะ พบว่าค่าเฉลี่ยของ ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของก๊าซมีค่าประมาณ 16.78% แสดงให้ เห็นว่าโปรแกรมทั้งสองคำนวณค่าได้แตกต่างกันพอสมควร และเมื่อดูที่ค่าสัดส่วนโมลของของ เหลวมีค่าเฉลี่ยของความแตกต่างสัมพัทธ์ 35.41% ซึ่งมีความมากกว่าความแตกต่างกันของสัดส่วน โมลของก๊าซเท่าตัว

### สำหรับระบบกับโอเลฟินกับบิวทานอล

จากตารางที่ 6.19 จะเห็นว่าในระบบของโอเลฟินกับบิวทานอล ค่าสัดส่วนโมลของก๊าซที่ คำนวณโดยใช้โปรแกรมที่สร้างขึ้นเมื่อเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณ ได้จากโปรแกรม PRO/II ดังจะเห็นได้จากค่าสัดส่วนโมลของก๊าซมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วน โมลของก๊าซเฉลี่ยประมาณ 2.89% แต่ในส่วนของสัดส่วนโมลของของเหลวโปรแกรมทั้งสอง คำนวณค่าออกมามีค่าแตกต่างจากค่าของสัดส่วนโมลของก๊าซเป็นอย่างมากคือให้ค่าเฉลี่ยของ ความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลของของเหลวมีค่าประมาณ 35.53%

#### 6.4 การประมาณค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์

เนื่องจากกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ที่ใช้แบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี NRTL จำเป็นต้องใช้ค่าพารามิเตอร์ทั้งหมด 4 ค่า คือ  $k_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  ซึ่งจำเป็นต้องคำนวณหาค่าที่เหมาะสมจากข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว ของระบบที่กำลังพิจารณา ถ้าหากไม่มีข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวก็เป็นที่ยากที่จะหาค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวได้ ในงานวิจัยนี้จึงได้พยายามหาค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวโดยไม่จำเป็นต้องอาศัยข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลว

งานวิจัยนี้ได้ประมาณค่าพารามิเตอร์ของสารผสมโดยอาศัยค่าพารามิเตอร์ของสารผสมที่มีข้อมูลอยู่แล้ว สำหรับข้อมูลสมดุลและค่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ในขณะนี้ สามารถนำมาใช้ในการประมาณค่าพารามิเตอร์ของวง-แซนด์เลอร์ของสารผสมได้สองระบบ คือระบบของเอทิลีนกับโอเลฟิน และระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับโอเลฟิน

เนื่องจากในระบบของสารผสมของเอทิลีนกับโอเลฟิน มีค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  ของสารผสมเอทิลีนกับ1-บิวทีน, เอทิลีนกับ1-เฮกซีน และ เอทิลีนกับ1-ออกทีน ซึ่งเมื่อนำค่าพารามิเตอร์ของสารผสมดังกล่าว มาหาความสัมพันธ์กับมวลโมเลกุลของสารโอเลฟิน (1-บิวทีน, 1-เฮกซีน และ1-ออกทีน) จะได้สมการที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมวลโมเลกุลของสารโอเลฟินกับค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ เมื่อต้องการทราบค่าพารามิเตอร์ของสารผสมเอทิลีนกับสารโอเลฟินอื่นที่ไม่ใช่ 1-บิวทีน, 1-เฮกซีน และ 1-ออกทีน ก็แทนค่ามวลโมเลกุลของสารที่ต้องการหาค่าพารามิเตอร์ลงในสมการดังกล่าวก็จะทราบค่าพารามิเตอร์ที่ต้องการ แต่เพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบเนื่องจากลักษณะทางโครงสร้างที่แตกต่างกัน ในงานวิจัยนี้จึงพิจารณาเฉพาะสารโอเลฟินที่มีพันธะคู่ในตำแหน่งแรกเท่านั้น ดังนั้นค่าพารามิเตอร์ของสารผสมที่สามารถทำนายได้คือ ระบบของเอทิลีนกับโพรพิลีน, เอทิลีนกับ1-เพนทีน, เอทิลีนกับ1-โนนีน ซึ่งค่าพารามิเตอร์ A, B, C, D,E และ F ที่ใช้ในสมการที่ 6.1, 6.2 และ 6.3 เพื่อคำนวณค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  แสดงในตารางที่ 6.20

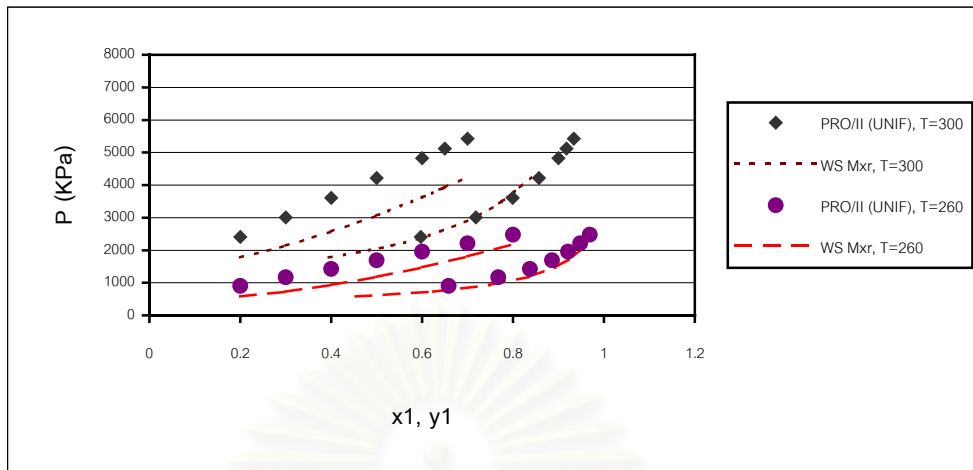
สำหรับในระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับโอเลฟิน ก็สามารถทำนายค่าพารามิเตอร์เช่นเดียวกันกับระบบของเอทิลีนกับโอเลฟิน เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ของคาร์บอนไดออกไซด์กับโอเลฟินที่ทราบค่าอยู่คือ ระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับเอทิลีน, คาร์บอนไดออกไซด์กับ1-บิวทีน, คาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮกซีน และ คาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เฮปทีน ดังนั้นระบบสารผสมที่สามารถทำนายค่าพารามิเตอร์ของกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์คือ ระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับโพรพิลีน, คาร์บอนไดออกไซด์กับ1-เพนทีน และ คาร์บอนไดออกไซด์กับ1-ออกทีน ซึ่งค่าพารามิเตอร์ A, B, C, D,E และ F ที่ใช้คำนวณค่าพารามิเตอร์  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  แสดงในตารางที่ 6.17



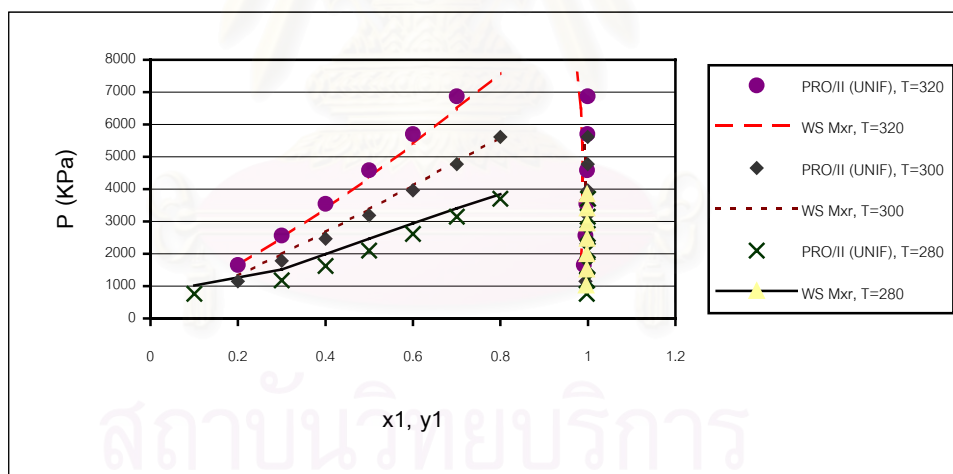
ตารางที่ 6.20 ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณค่า  $k_{ij}$ ,  $\tau_{ij}$ ,  $\tau_{ji}$  ของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสันที่ได้จากการประมาณโดยมวลโมเลกุลที่อุณหภูมิหนึ่งๆ สำหรับระบบสารผสม เอทิลีน กับ โอลิฟิน และ ระบบสารผสม คาร์บอนไดออกไซด์ กับ โอลิฟิน

System	A	B	C	D	E	F
<b>Ethylene + Olefins</b>						
Ethylene + Propylene	-0.35465	0.00112	1.98266	-681.46584	0.90686	-360.48346
Ethylene + Pentene	0.23730	0.00043	-0.40399	263.31450	-0.22611	39.21475
Ethylene + Heptene	0.43947	0.00031	-0.54134	340.57776	-0.69774	169.40744
Ethylene + Nonene	0.25373	0.00077	1.57146	-449.91440	-0.40120	29.47550
<b>Carbon Dioxide + Olefins</b>						
Carbon Dioxide + Propylene	0.93028	-0.00091	1.35594	-326.51784	20.74161	-6815.60109
Carbon Dioxide + Pentene	1.76355	-0.00423	1.42775	-260.55576	13.76726	-4275.03045
Carbon Dioxide + Octene	6.14222	-0.01828	11.28507	-3107.68005	45.20996	-13798.69579

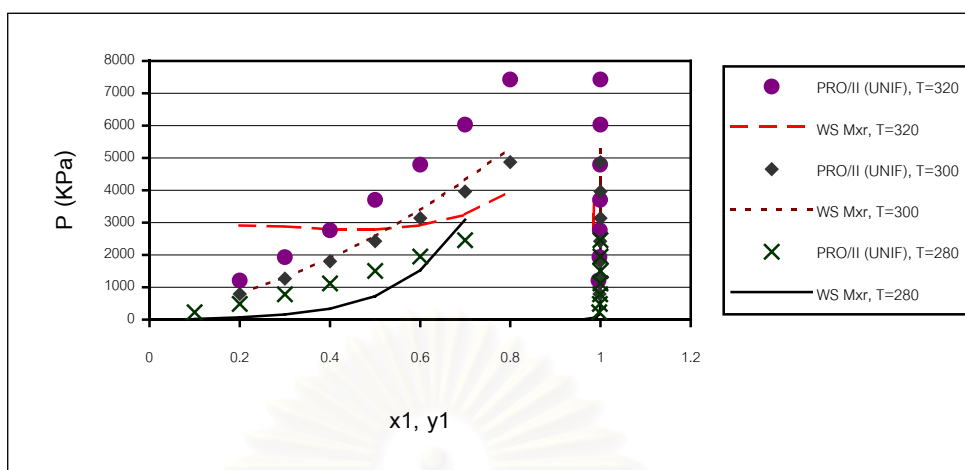
เนื่องจากค่าพารามิเตอร์ที่ประมาณได้นี้ เป็นสารผสมที่ไม่มีข้อมูลสมดุลไอ-ของเหลวที่แท้จริงอยู่ดังนั้นในการตรวจสอบค่าความถูกต้องจึงจำเป็นต้องตรวจสอบจากแหล่งข้อมูลอ้างอิงอื่น โดยในที่นี้จะของใช้โปรแกรม PRO/II โดยเลือกแบบจำลองอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการคำนวณเป็น UNIFAC ซึ่งในการตรวจสอบได้เลือกสารผสมมาตรวจสอบเพียง 3 สารผสมเท่านั้น ในระบบของเอทิลีนกับโอลิฟิน ได้เลือกสารผสมของเอทิลีนกับโพรพิลีน และ เอทิลีนกับ1-เฮปทีน ซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 6.13 และ 6.14 และในตารางที่ 6.21 ถึง 6.22 ได้แสดงค่าความดันที่จุดเกิดฟองและค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าทั้งสองที่อุณหภูมิต่าง สำหรับระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับโอลิฟิน ได้เลือกสารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-ออกทีน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6.15 และในตารางที่ 6.23 ได้แสดงค่าความดันที่จุดเกิดฟองและค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าทั้งสองที่อุณหภูมิต่างของระบบสารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับ1-ออกทีน เช่นเดียวกัน



รูปที่ 6.13 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบ เอทิลีน (1) กับ โพรพิลีน (2) ที่อุณหภูมิ 300 K และ 260 K โดยแสดงค่าที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณสำหรับกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC



รูปที่ 6.14 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบ เอทิลีน (1) กับ 1-เฮปทีน (2) ที่อุณหภูมิ 320 K 300 K และ 280 K โดยแสดงค่าที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณสำหรับกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC



รูปที่ 6.15 สมดุลสถานะไอ-ของเหลวของระบบ คาร์บอนไดออกไซด์ (1) กับ 1-ออกทีน (2) ที่ อุณหภูมิ 320 K 300 K และ 260 K โดยแสดงค่าที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการ ประมาณสำหรับกฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบ จำลอง UNIFAC

ตารางที่ 6.21 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของเอทิลีนกับโพรพิลีน ที่อุณหภูมิ 300 K และ 260 K

T (K)	UNIFAC			WS Mxr			% Relative Difference of	
	x1	y1	Bubble P (KPa)	x1	y1	Bubble P (KPa)	y1	Bubble P
300	0.20	0.5975	2403.323	0.20	0.3949	1775.200	33.91	26.14
	0.30	0.7185	3004.381	0.30	0.5331	2142.684	25.80	28.68
	0.40	0.7993	3607.905	0.40	0.6404	2571.735	19.88	28.72
	0.50	0.8570	4213.526	0.50	0.7237	3064.323	15.55	27.27
	0.60	0.9002	4820.807	0.60	0.7886	3622.261	12.40	24.86
	0.65	0.9179	5124.912	0.65	0.8156	3926.358	11.15	23.39
	0.70	0.9337	5429.231	0.70	0.8395	4247.515	10.09	21.77
260	0.2	0.6582	905.297	0.2	0.4539	574.943	31.04	36.49
	0.3	0.7679	1165.903	0.3	0.6246	731.224	18.66	37.28
	0.4	0.8376	1427.318	0.4	0.7485	933.856	10.64	34.57
	0.5	0.8858	1689.423	0.5	0.8345	1183.374	5.79	29.95
	0.6	0.9211	1952.075	0.6	0.8933	1477.725	3.02	24.30
	0.7	0.9479	2215.098	0.7	0.9336	1812.267	1.51	18.19
	0.8	0.9690	2478.279	0.8	0.9618	2180.424	0.74	12.02

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 6.22 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของเอทิลีนกับ1-เฮปทีน ที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K

T (K)	UNIFAC			WS Mxr			% Relative Difference of	
	X1	y1	Bubble P (KPa)	x1	y1	Bubble P (KPa)	y1	Bubble P
320	0.2	0.9905	1655.410	0.2	0.9833	1640.836	0.73	0.88
	0.3	0.9947	2564.706	0.3	0.9869	2497.154	0.78	2.63
	0.4	0.9968	3540.438	0.4	0.9882	3399.094	0.86	3.99
	0.5	0.998	4585.165	0.5	0.9883	4360.372	0.97	4.90
	0.6	0.9988	5698.532	0.6	0.9872	5392.222	1.16	5.38
	0.7	0.9993	6874.335	0.7	0.9842	6490.838	1.51	5.58
	0.8	0.9996	8094.838	0.8	0.9757	7598.538	2.39	6.13
	300	0.2	0.9943	1149.018	0.2	0.9916	1325.339	0.27
0.3		0.9968	1782.125	0.3	0.9935	1991.831	0.33	11.77
0.4		0.9981	2460.623	0.4	0.9942	2673.306	0.39	8.64
0.5		0.9988	3186.161	0.5	0.9945	3377.631	0.43	6.01
0.6		0.9993	3958.398	0.6	0.9943	4109.973	0.50	3.83
0.7		0.9996	4773.021	0.7	0.9936	4862.814	0.60	1.88
0.8		0.9998	5617.909	0.8	0.9920	5592.841	0.78	0.45
280		0.1	0.997	758.67	0.1	0.9962	1022.306	0.080241
	0.3	0.9983	1177.257	0.3	0.9971	1510.583	0.120204	28.313784
	0.4	0.999	1625.225	0.4	0.9975	1990.697	0.15015	22.487471
	0.5	0.9994	2103.579	0.5	0.9977	2467.252	0.170102	17.288298
	0.6	0.9996	2612.033	0.6	0.9978	2942.132	0.180072	12.637627
	0.7	0.9998	3147.757	0.7	0.9978	3408.584	0.20004	8.2861225
	0.8	0.9999	3702.917	0.8	0.9978	3842.504	0.210021	3.7696497

ตารางที่ 6.23 ค่าความดันที่จุดเกิดฟองและสัดส่วนในสถานะไอและความแตกต่างสัมพัทธ์ที่คำนวณได้จากพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC ของสารผสมของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-ออกทีนที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K

T (K)	UNIFAC			WS Mxr			% Relative Difference of	
	x1	y1	Bubble P (KPa)	x1	y1	Bubble P (KPa)	y1	Bubble P
320	0.2	0.9955	1209.237	0.2	0.9845	2913.181	1.10	140.91
	0.3	0.9976	1932.629	0.3	0.9847	2880.165	1.29	49.03
	0.4	0.9986	2758.020	0.4	0.9850	2790.898	1.36	1.19
	0.5	0.9992	3703.961	0.5	0.9850	2783.441	1.42	24.85
	0.6	0.9995	4790.195	0.6	0.9849	2912.923	1.46	39.19
	0.7	0.9998	6032.755	0.7	0.9851	3252.390	1.47	46.09
	0.8	0.9999	7429.007	0.8	0.9863	3968.635	1.36	46.58
	300	0.2	0.9974	790.10	0.2	0.9965	815.066	0.09
0.3		0.9986	1264.28	0.3	0.9977	1315.632	0.09	4.06
0.4		0.9992	1805.61	0.4	0.9983	1898.620	0.09	5.15
0.5		0.9995	2426.35	0.5	0.9987	2582.897	0.08	6.45
0.6		0.9997	3139.56	0.6	0.9989	3387.175	0.08	7.89
0.7		0.9999	3955.85	0.7	0.9990	4313.814	0.09	9.05
0.8		0.9999	4873.53	0.8	0.9991	5294.116	0.08	8.63
280		0.1	0.9969	229.747	0.1	0.9673	23.088	2.97
	0.2	0.9987	488.380	0.2	0.9907	67.085	0.80	86.26
	0.3	0.9993	782.217	0.3	0.9970	155.61	0.23	80.11
	0.4	0.9996	1117.873	0.4	0.9991	337.898	0.05	69.77
	0.5	0.9998	1503.022	0.5	0.9998	721.181	0.00	52.02
	0.6	0.9999	1945.844	0.6	1.0000	1526.043	0.01	21.57
	0.7	0.9999	2453.004	0.7	1.0000	3084.698	0.01	25.75

เมื่อพิจารณาในระบบของเอทิลีนกับโอเลฟิน จะพบว่าค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการประมาณของกฎการผสม วอง-แซนด์เลอร์ และที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC มีผลไปในทำนองเดียวกัน ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 6.14 และ 6.15 ซึ่งเมื่อพิจารณารูปที่ 6.14 แล้วจะพบว่าค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากโปรแกรมทั้งสองมีค่าต่างกันมากพอสมควร โดยเมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากค่าพารามิเตอร์จากการประมาณและจากโปรแกรม PRO/II พบว่ามีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 25% และค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของสัดส่วนโมลในสถานะไอมีค่าเฉลี่ยประมาณ 10% สำหรับในระบบสารผสมของเอทิลีนกับ 1-เฮปทีน ในรูปที่ 6.15 พบว่าค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากโปรแกรมทั้งสอง มีค่าใกล้เคียงกันมากกว่าในกรณีของสารผสมของเอทิลีนกับโพรพิลีน โดยเส้นกราฟของทั้งสองโปรแกรมที่คำนวณได้จะชิดกันมากกว่า และเมื่อพิจารณาค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าความดันที่จุดเกิดฟองเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K มีค่าประมาณ 4%, 7% และ 18% ตามลำดับ สำหรับค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ของค่าสัดส่วนโมลในสถานะไอเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 320 K, 300 K และ 280 K มีค่าประมาณ 1.2%, 0.5% และ 0.16% ตามลำดับ ดังในตารางที่ 6.21 และ 6.22

เมื่อพิจารณาในรูปที่ 6.15 ซึ่งเป็นสารผสมของระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับโอเลฟิน ระบบที่พิจารณาได้แก่ระบบของคาร์บอนไดออกไซด์กับ 1-ออกทีน ที่ 320 K, 300 K และ 280 K พบว่าในระบบนี้ค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากค่าพารามิเตอร์ที่ประมาณได้ของกฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ ทำนายได้ไม่ใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้แบบจำลอง UNIFAC โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ 320 K ค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้มีแนวโน้มที่ไม่ตรงกัน แต่ที่อุณหภูมิ 300 K พบว่าโปรแกรมทั้งสองให้ค่าที่คำนวณความดันที่จุดเกิดฟองได้ใกล้เคียงกันมากที่สุดคือมีค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ประมาณ 6.5% ดังในตารางที่ 6.23 แต่ในอุณหภูมิที่ 320 K และ 280 K โปรแกรมทั้งสองคำนวณได้แตกต่างกันมากโดยมีค่าความแตกต่างสัมพัทธ์เฉลี่ยของค่าความดันที่จุดเกิดฟองประมาณ 50% และ 60%

## บทที่ 7

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

โปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้นในงานวิจัยนี้มีประโยชน์เพื่อใช้ในการทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ โดยใช้แบบจำลองกฎการผสมของวอง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันเป็นหลัก ทั้งนี้โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นนี้ผู้ใช้จะสามารถเลือกใช้กฎการผสมได้ 2 แบบคือ กฎการผสมวันฟลูอิด และกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ การตรวจสอบความถูกต้องของโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นทำโดยการนำค่าที่คำนวณได้จากกฎการผสมทั้งสองโปรแกรมมาเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในเอกสารอ้างอิง และค่าที่ได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. เมื่อพิจารณาผลของค่าคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของระบบสารผสมต่างๆ ที่ได้จากการใช้โปรแกรม PRO/II ซึ่งใช้สมการสถานะเปง-โรบินสันและกฎการผสมวันฟลูอิด โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้สมการสถานะเปง-โรบินสันและกฎการผสมวันฟลูอิด และโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้สมการสถานะเปง-โรบินสันและกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ (Wong and Sandler) พบว่ากรณีที่ใช้กฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ สามารถทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ได้ดีกว่าค่าที่ได้จากกรณีอื่น โดยทั้งนี้สามารถพิจารณาได้จากในการทดสอบผลการคำนวณค่าความดันที่จุดเกิดฟองที่คำนวณได้จากโปรแกรมทั้งสามเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจากเอกสารอ้างอิง โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้กฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ จะให้ค่า ความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองเฉลี่ยน้อยที่สุดคือ 1.85% รองลงมาจะเป็นโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิด มีค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองประมาณ 2.74% โดยสารผสมที่ และสุดท้ายคือโปรแกรม PRO/II ซึ่งให้ค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองประมาณ 8.5%

2. เมื่อแยกพิจารณาในแต่ละระบบคู่สารพบว่า กฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์สามารถทำนายค่าสมบัติของระบบโอเลฟินกับโมเลกุลที่มีขั้วแรงได้ดีที่สุด รองลงมาได้แก่ระบบโอเลฟินกับโมเลกุลขั้วอ่อน และระบบโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ตามลำดับ กล่าวคือในระบบโอเลฟินกับโมเลกุลมีขั้วแรงมีค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟองประมาณ 0.66% ในระบบโอเลฟินกับโมเลกุลมีขั้วอ่อนมีค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ของความดันที่จุดเกิดฟอง 1.60% ในขณะที่ระบบโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเฉลี่ยความแตกต่างสัมพัทธ์ของความ



ต้นที่จุดเกิดฟองสูงถึง 3.09% โดยเฉพาะในสารผสมของ 1-เฮปทีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ จะให้ค่าความแตกต่างสัมพัทธ์ที่คิดเทียบกับค่าจากการทดลองมากถึง 7.53% ทั้งนี้เนื่องจากค่าพารามิเตอร์  $b_1/b_2$  ของสมการสถานะเพ่งโรบินสันมีค่าเท่ากับ 4.6074 ซึ่งแตกต่างจากหนึ่งมากแสดงว่าเป็นระบบที่ไม่สมมาตรมาก แสดงให้เห็นว่ากฎการผสมวอง-แซนด์เลอร์ที่ใช้กับสมการสถานะเพ่งโรบินสัน ใช้ทำนายระบบสารผสมที่ไม่สมมาตร มากๆ ไม่ได้ดีเท่ากับระบบสารผสมที่มีขั้วแรง และขั้วอ่อน

และทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากการที่กำหนดค่า  $\alpha_{ij}$  ให้มีค่าคงที่อยู่ที่ 0.3 สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์ ค่าดังกล่าวอาจไม่เหมาะสมสำหรับระบบนี้ เมื่อพิจารณาที่ค่าฟังก์ชันจุดประสงค์ของระบบที่คำนวณได้พบว่าให้ค่าที่มากพอสมควร

3. เมื่อเลือกใช้สมการสถานะเพ่ง-โรบินสันคำนวณค่าสมบัติทางอุณหพลศาสตร์โดยเฉพาะค่าแฟกเตอร์สภาพอัด ปริมาตร และเอนโทรปี ในสถานะก๊าซ สามารถกำหนดให้ค่า  $k_{ij}$  ในกฎการผสมวอนฟลูอิดเท่าศูนย์ได้ และไม่จำเป็นต้องใช้กฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

---

\* ระบบสารผสมที่ไม่สมมาตร คือระบบที่ค่าสัดส่วนของพารามิเตอร์  $b_1/b_2$  ของสมการสถานะกำลังสามมีค่าต่างออกไปจากหนึ่ง ถ้าระบบไม่สมมาตรมากค่า  $b_1/b_2$  จะมีค่าต่างไปจากหนึ่งมาก (Ghosh and Taraphdar 1998)

### ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการหาข้อมูลสมมูลไอ-ของเหลวของระบบคู่สารอื่นๆ ให้มากขึ้นให้มากกว่านี้เพื่อไว้สำหรับตรวจสอบความถูกต้อง และใช้ในการทำนายค่าพารามิเตอร์ที่ขึ้นกับโมเลกุลได้ดีกว่าและกว้างกว่า ทั้งนี้หากหาข้อมูลของโอเลฟินไม่ได้ควรมีการทำทดลองเพิ่มเติม
2. ควรสร้างฐานข้อมูลให้มากขึ้น เพื่อให้สามารถใช้โปรแกรมที่สร้างขึ้นกับงานที่กว้างขึ้นไม่เฉพาะกับสารกลุ่มโอเลฟิน
3. ทดลองเปลี่ยนวิธีหาค่าพารามิเตอร์ที่ใช้กับสมการที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์ ใหม่ให้ใช้เวลาในการคำนวณน้อยลงกว่าที่ใช้ในงานวิจัยนี้
4. ควรมีการทดลองใช้สมการสถานะเพง-โรบินสันที่ปรับปรุงโดยสไตรเจคและวีรา (Stryjek and Vera, 1986) กับกฎการผสมที่เสนอโดยวองและแซนด์เลอร์เนื่องจากในโปรแกรมที่ได้พัฒนาขึ้นยังไม่สามารถใช้ทำนายคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ที่ใกล้ๆ และเหนือจุดวิกฤตได้

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

- กฤษณา ชูติมา. 2531. หลักเคมีทั่วไป. เล่มที่ 1. พิมพ์ครั้งที่ 10. กรุงเทพมหานคร: บริษัทประชาชน จำกัด.
- กฤษณา ชูติมา. 2531. หลักเคมีทั่วไป. เล่มที่ 2. พิมพ์ครั้งที่ 10. กรุงเทพมหานคร: บริษัทประชาชน จำกัด.
- เกริกชัย สุภาภรณ์. 2538. อุณหพลศาสตร์ สำหรับอุตสาหกรรมซีพีไอ. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- ทองเกียรติ เกียรติศิริโรจน์. 2539. การออกแบบระบบพลังงานความร้อน. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร: คณะพลังงานและวัสดุ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี.
- ภัทรพรธรณ ประศาสน์สารกิจ. 2538. เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- วีรพจน์ ลือประสิทธิ์สกุล. 2535. ความรู้เกี่ยวกับอุตสาหกรรมปิโตรเคมี และการพัฒนาอุตสาหกรรมปิโตรเคมีในประเทศไทย. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร: บริษัทเดียร์บุ๊ค จำกัด.
- ศิริลักษณ์ โจรนกิจอำนวย. 2542. ระบบฐานข้อมูล. พิมพ์ครั้งที่ 3. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์.
- สมจิตร อาจอินทร์ และงามนิจ อาจอินทร์. 2540. ระบบฐานข้อมูล. ขอนแก่น: ภาควิชาวิทยาการคอมพิวเตอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

### ภาษาอังกฤษ

- Bae, H.K., Negahama, K., and Hirata M. 1982. Isothermal vapor-liquid equilibria for the ethylene-carbon dioxide system at high pressure. Journal of Chemical and Engineering Data 27(No.1): 25-27.
- Behrens, P.K., and Sandler S.I. 1983. Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide-1-butene system at 37.7 and 45.0<sup>o</sup> C. Journal of Chemical and Engineering Data 28(No.1): 52-56.

- Chen, C.F., Chen, Y.P., and Tang, M. 1994. Vapor-liquid equilibrium calculations of azeotropic mixtures using the Peng-Robinson equation of state and various mixing rules. Journal of Chemical Engineering of Japan 27(No.4): 512-516
- Edgar, T.F., and Himmelblau, D.M. 1989. Optimization of chemical processes. New York: McGraw-Hill.
- Gmehling, J. 1983. Isothermal vapor-liquid equilibria in binary systems formed by esters with alkenes. Journal of Chemical and Engineering Data 28(No.1): 27-30.
- Gros H.P., Zabaloy M.S., and Brignole E.A. 1996. High-pressure vapor-liquid equilibria for propane + 2-butanol, propylene + 2-butanol, and propane + 2-butanol + 2-propanol. Journal of Chemical and Engineering Data 41(No.2): 335-338.
- Harmens, A. 1985. Propylene-propane equilibrium from 230 to 350 K. Journal of Chemical and Engineering Data 30(No.2): 230-233.
- Hatsopoulos, G.N., and Keenan, J.H. 1965. Principles of general thermodynamic. New York: John Wiley & Sons.
- Hostetter, G.H., Santina, M.S., and D'Carpio-Montalvo, P. 1991. Analytical, numerical, and computational methods for science and engineering. New Jersey: Prentice Hall.
- Huang H., Sandler S.I., and Orbey, H. 1994. Vapor-liquid equilibria of some hydrogen + hydrocarbon systems with the Wong-Sandler mixing rule. Fluid Phase Equilibria 96: 143-153
- Huron, M.J., and Vidal, J. 1979. New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures. Fluid Phase Equilibria 3: 255-271.
- Kolar, Pete., and Kojima, K. 1994. Determination of the binary cross virial coefficient in the Wong-Sandler mixing rule for cubic equations of state. Journal of Chemical Engineering of Japan 27(No.4): 460-465.
- Laugier, S., and Richon, D. 1996. High-pressure vapor-liquid equilibria for ethylene + 4-methyl-1-pentene and 1-butene + 1-hexene. Journal of Chemical and Engineering Data 41(No.2): 282-284.

- Laugier, S., Richon, D., and Renon, H. 1994. Ethylene + olefin binary systems: Vapor-liquid equilibrium experimental data and modeling. Journal of Chemical and Engineering Data 39(No.2): 388-391.
- Noda, K., Inoue, K., Asai, T., and Ishida, K. 1993. Isothermal vapor-liquid and liquid-liquid equilibria for the propane-ammonia and propylene-ammonia systems. Journal of Chemical and Engineering Data 38(No.1): 9-11.
- Orbey, H., and Sandler, S.I. 1995. Reformulation of Wong-Sandler mixing rule for cubic equation of state. AIChE Journal 41(No.3): 683-690.
- Orbey, H., and Sandler, S.I. 1996. Analysis of excess free energy based equations of state models. AIChE Journal 42(No.8): 2327-2334.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and Azevedo, E.G. 1999. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3<sup>rd</sup> ed. New Jersey: Prentice Hall PTR.
- Renon, H., and Prausnitz, J.M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixture. AIChE Journal 14(No.1): 135-144.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E. 1988. The Property of gases & liquids 4<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill.
- Schwartzentruber, J., and Renon, H. 1991. Equation of state: How to reconcile flexible mixing rule, the virial coefficient constraint and the "Michelsen-Kistenmacher Syndrome" for multicomponent systems. Fluid Phase Equilibria 67: 99-110.
- Stevens, R.M.M., van Roermund, J.C., de Loos, Th.W., and de Swaan Arons, J. 1997. High-pressure vapour-liquid equilibria in the systems carbon dioxide + 2-butanol, + 2-butyl acetate, + vinyl acetate and calculations with three EOS methods. Fluid Phase Equilibria 138: 159-178.
- Twu, C.H., and Coon, J.E. 1996. CEOS/A<sup>E</sup> mixing rules constrained by vdW mixing rule and second virial coefficient. AIChE Journal 42(No.11): 3212-3222.
- Van Ness, H.C., and Abbott, M.M. 1982. Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions. New York: McGraw-Hill.

- Vera, J.H., and Orbey, H. 1984. Binary vapor-liquid equilibria of carbon dioxide with 2-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-heptene, and m-xylene at 303.15 K, 323.15 K, and 343.15 K. Journal of Chemical and Engineering Data 29(No.3): 269-272.
- Walas, S.M. 1985. Phase equilibria in chemical engineering. Boston: Butterworth Publishers.
- Wong, D.S.H., and Sandler, S.I. 1992. A Theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. AIChE Journal 38(No.5): 671-680.
- Yaws, C.L. 1999. Chemical Properties handbook: Physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. New York: McGraw-Hill.
- Yokoyama, C., Masuoka, H., Arai, K., and Saito, S. 1985. Vapor-liquid equilibria for the methane-acetone and ethylene-acetone systems at 25 and 50<sup>o</sup> C. Journal of Chemical and Engineering Data 30(No.2): 177-179.

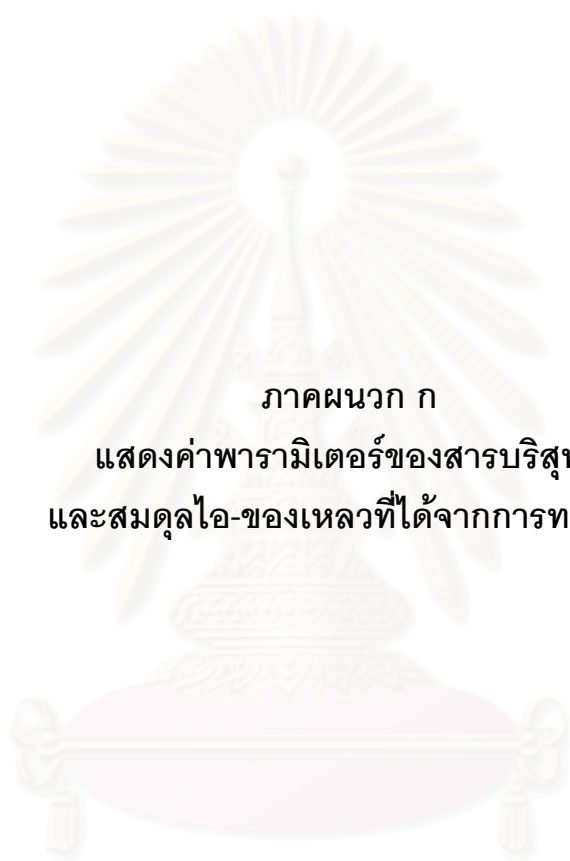


สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ก  
แสดงค่าพารามิเตอร์ของสารบริสุทธิ์  
และสมดุลไอ-ของเหลวที่ได้จากการทดลอง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ตารางที่ ก1. สมบัติกายภาพสำหรับสารประกอบบริสุทธิ์

NAME	FORMULAR	MW	Tb (K)	Tc (K)	Pc (Pa)	Omega
Ethylene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	169.47	282.36	5032000	0.085
Propylene	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	225.43	364.76	4613000	0.142
1-Butene	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.11	266.90	419.59	4020000	0.187
1-Pentene	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.13	303.11	464.78	3529000	0.233
1-Hexene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16	336.63	504.03	3140000	0.280
2-Methyl-1-Pentene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16	335.25	507.00	3160000	0.241
4-Methyl-1-Pentene	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16	327.01	496.00	3220000	0.239
1-Heptene	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98.19	366.79	537.29	2830000	0.331
1-Octene	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	112.22	394.40	566.60	2550000	0.375
1-Nonene	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	126.24	420.02	593.25	2330000	0.417
n-Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	231.11	369.82	4249000	0.152
n-Butane	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.12	272.65	425.18	3797000	0.199
Methyl Acetate	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.08	330.09	506.80	4690000	0.325
Ethyl Acetate	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.11	350.21	523.30	3880000	0.366
Carbon Dioxide	CO <sub>2</sub>	44.01	194.67	304.19	7382000	0.228
Acetone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	329.44	508.20	4702000	0.306
2-Butanol	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.12	372.70	536.01	4194000	0.571

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ก2. ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณหาค่าความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซ

NAME	FORMULAR	A	B	C	D	E
Ethylene	C2H4	32.083	-1.483E-02	2.477E-04	-2.377E-07	6.827E-11
Propylene	C3H6	31.298	7.245E-02	1.948E-04	-2.158E-07	6.297E-11
1-Butene	C4H8	24.915	2.065E-01	5.983E-05	-1.417E-07	4.705E-11
1-Pentene	C5H10	37.101	2.366E-01	1.183E-04	-2.114E-07	6.805E-11
1-Hexene	C6H12	32.517	3.523E-01	2.297E-05	-1.659E-07	5.851E-11
2-Methyl-1-Pentene	C6H12	35.161	3.552E-01	1.670E-05	-1.639E-07	5.800E-11
4-Methyl-1-Pentene	C6H12	26.362	3.512E-01	3.996E-05	-1.854E-07	6.439E-11
1-Heptene	C7H14	40.754	3.992E-01	5.385E-05	-2.160E-07	7.448E-11
1-Octene	C8H16	56.266	4.067E-01	1.581E-04	-3.228E-07	1.060E-10
1-Nonene	C9H18	55.655	4.988E-01	1.093E-04	-3.147E-07	1.069E-10
n-Propane	C3H8	28.277	1.160E-01	1.960E-04	-2.327E-07	6.867E-11
n-Butane	C4H10	20.056	2.815E-01	-1.314E-05	-9.457E-08	3.415E-11
Methyl Acetate	C3H6O2	-22.287	4.828E-01	-4.663E-04	2.329E-07	-4.309E-11
Ethyl Acetate	C4H8O2	69.848	8.234E-02	3.716E-04	-4.113E-07	1.237E-10
Carbon Dioxide	CO2	27.437	4.232E-02	-1.956E-05	3.997E-09	-2.987E-13
Acetone	C3H6O	35.918	9.390E-02	1.873E-04	-2.164E-07	6.317E-11
2-Butanol	C4H10O	22.465	3.514E-01	-1.286E-04	-1.193E-08	1.294E-11

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$

เมื่อ  $C_p$  = ค่าความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติ (joule/(mole.K))

$T$  = อุณหภูมิ (K)

ตารางที่ ก3. ค่าพารามิเตอร์สำหรับคำนวณหาค่าความดันไอ

NAME	FORMULAR	A	B	C	D	E
Ethylene	C2H4	18.796	-9.996E+02	-4.579E+00	9.975E-11	6.788E-06
Propylene	C3H6	24.539	-1.507E+03	-6.480E+00	-4.285E-11	5.498E-06
1-Butene	C4H8	27.312	-1.924E+03	-7.206E+00	7.485E-12	3.648E-06
1-Pentene	C5H10	36.274	-2.445E+03	-1.041E+01	-7.463E-11	5.407E-06
1-Hexene	C6H12	33.449	-2.622E+03	-9.178E+00	3.093E-12	3.678E-06
2-Methyl-1-Pentene	C6H12	32.951	-2.617E+03	-8.957E+00	-8.764E-11	3.171E-06
4-Methyl-1-Pentene	C6H12	44.775	-2.736E+03	-1.428E+01	7.310E-03	4.840E-14
1-Heptene	C7H14	38.126	-3.064E+03	-1.068E+01	1.224E-10	3.668E-06
1-Octene	C8H16	56.118	-3.766E+03	-1.801E+01	7.739E-03	-1.304E-13
1-Nonene	C9H18	60.609	-4.202E+03	-1.945E+01	7.831E-03	1.591E-13
n-Propane	C3H8	21.447	-1.463E+03	-5.261E+00	3.282E-11	3.735E-06
n-Butane	C4H10	27.044	-1.905E+03	-7.181E+00	-6.685E-11	4.219E-06
Methyl Acetate	C3H6O2	33.724	-2.720E+03	-9.118E+00	-9.432E-11	3.310E-06
Ethyl Acetate	C4H8O2	0.696	-2.250E+03	5.464E+00	-1.945E-02	1.236E-05
Carbon Dioxide	CO2	35.017	-1.512E+03	-1.133E+01	9.337E-03	1.714E-09
Acetone	C3H6O	28.588	-2.469E+03	-7.351E+00	2.803E-10	2.736E-06
2-Butanol	C4H10O	49.448	-4.249E+03	-1.379E+01	6.274E-11	2.199E-06

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของก๊าซอุดมคติสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\log_{10} P = A + B/T + C \log_{10} T + DT + ET^2$$

เมื่อ  $P$  = ค่าความดันไอ (mmHg)

$T$  = อุณหภูมิ (K)

ตารางที่ ก4. สมดุลไอ-ของเหลวที่ได้จากการทดลองของสารผสมโอเลฟิน

System	Temperature (K)	Pressure (KPa)	Experiment By
Ethylene + Acetone	298.15 323.15	1570-5420 1350-7590	Yokoyama, C., Masuoka, H., Arai, K., and Saito, S. 1985
Propylene + Propane	230 - 350	97 -3510	Harmens, A. 1985
Methyl Acetate + 1-Hexene	323.15	64-80	Gmehling, J. 1983
1-Hexene + Ethyl Acetate	333.15 348.15	56-91 23-95	Gmehling, J. 1983
CO <sub>2</sub> + 1-Hexene	303.15 323.15 343.15	1000-5905 995-6525 1030-6020	Vera, J.H. and Orbey, H. 1984
CO <sub>2</sub> + 1-Heptene	303.15 323.15 343.15	1020-5590 1010-6275 1010-7315	Vera, J.H. and Orbey, H. 1984
CO <sub>2</sub> + 2-Methyl-1-Pentene	303.15 323.15 343.15	1020-5490 1280-7430 1020-7200	Vera, J.H. and Orbey, H. 1984
CO <sub>2</sub> + n-Butane	310.85	958-7130	Behrens, P.K. and Sandler, S.I. 1983
CO <sub>2</sub> + 1-Butene	310.85 318.15	620-6339 517-7347	Behrens, P.K. and Sandler, S.I. 1983
Ethylene + CO <sub>2</sub>	263.14 273.16	2782-3229 3600-4092	Bae, H.K., Negahama, K., and Hirata, M. 1982
Ethylene + 4-Methyl-1-Pentene	293.15 333.40 373.10	370-4740 1020-6370 1000-8510	Laugier, S. and Richon, D. 1996
1-Butene + 1-Hexene	373.60	405-1430	Laugier, S. and Richon, D. 1996

ตารางที่ ก4. (ต่อ) สมดุลไอ-ของเหลวที่ได้จากการทดลองของสารผสมโอเลฟิน

System	Temperature (K)	Pressure (KPa)	Experiment By
Propylene + 2-Butanol	333.10	1120-2530	Gros, H.P., Zabaloy, M.S., and Brignole, E.A. 1996
	353.10	1451-3710	
	368.10	1805-4445	
Ethylene + 1-Butene	293.10	600-5380	Laugier, S. and Richon, D., and Renol, H. 1994
	332.90	1370-6640	
	374.80	2570-6060	
Ethylene + 1-Hexene	293.20	770-5660	Laugier, S. and Richon, D., and Renol, H. 1994
	332.90	930-8060	
	373.60	1490-8780	
Ethylene + 1-Octene	303.00	1080-6330	Laugier, S. and Richon, D., and Renol, H. 1994
	342.40	1000-8970	

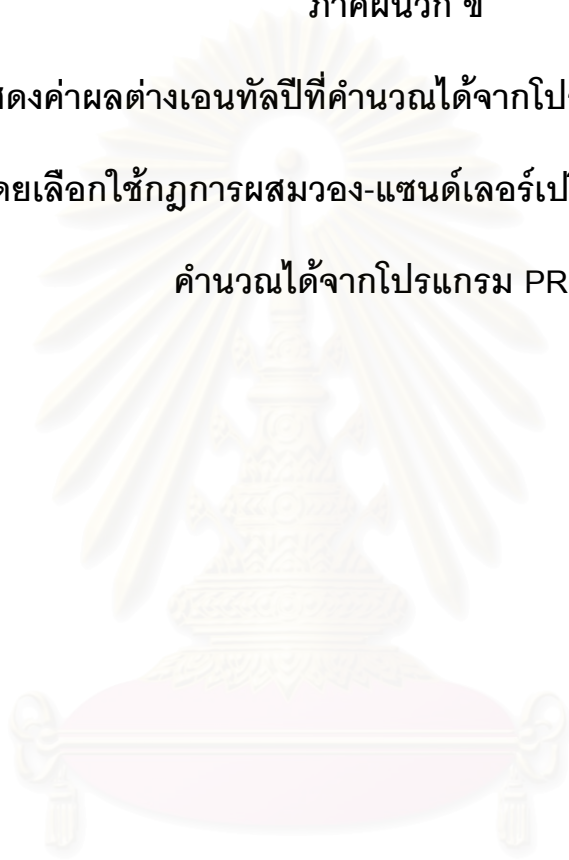
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

แสดงค่าผลต่างเกณฑ์ปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น

โดยเลือกใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์เปรียบเทียบกับค่าที่

คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

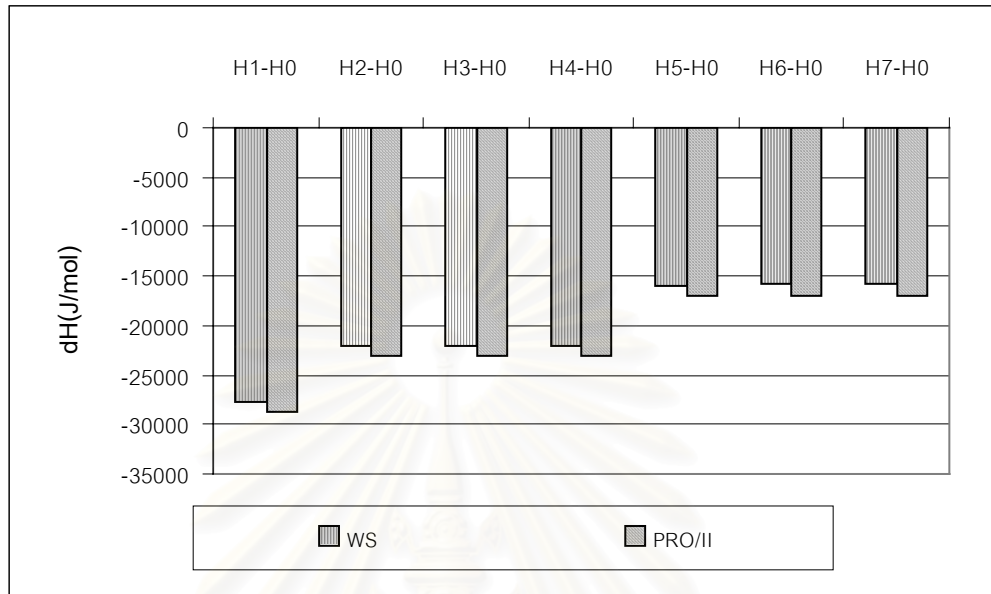


สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

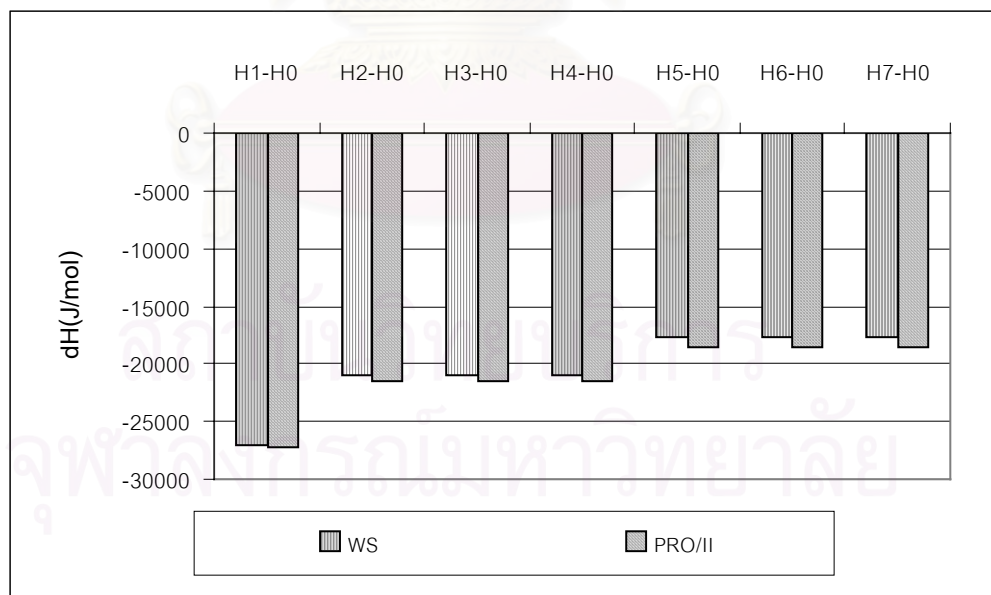
ตัวอย่างผลการคำนวณค่าผลต่างเอนทัลปีของระบบสารผสมโอเลฟิน ที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวง-แซนด์เลอร์ร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสันเปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II โดยใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน

1. เอทิลีน กับ 1-เฮกซีน โดยในการทดสอบได้ทดสอบที่ 3 อุณหภูมิด้วยกันคือที่ 250, 290, 330 K ที่สถานะของเหลวจะใช้ทั้งหมด 8 จุดกันโดยในที่นี้จะใช้จุด H0 (273.15K, 0.001KPa) เป็นจุดอ้างอิง และจุดที่ใช้ในการคำนวณได้แก่ H1 (250K,1000KPa), H2(290K,2000KPa), H3(290K,2400KPa), H4 (290K,2800KPa), H5(330K,3000KPa), H6(330K,3300KPa), H7 (330K,3600KPa) และที่สถานะก๊าซจะใช้ทั้งหมด 8 จุดเช่นกันคือ H0(273.15K, 0.001KPa), H1(250K,1KPa), H2(290K,16KPa), H3(290K,18KPa), H4 (290K,20KPa), H5(330K,60KPa), H6(330K,80KPa), H7(330K,100KPa)
2. คาร์บอนไดออกไซด์ กับ 1-เฮกซีน โดยในการทดสอบได้ทดสอบที่ 3 อุณหภูมิด้วยกันคือที่ 260, 300, 320 K ที่สถานะของเหลวจะใช้ทั้งหมด 8 จุดกันโดยในที่นี้จะใช้จุด H0(273.15K, 0.001KPa) เป็นจุดอ้างอิง และจุดที่ใช้ในการคำนวณได้แก่ H1 (260K,1500KPa), H2(300K,2400KPa), H3(300K,2600KPa), H4 (300K,2800KPa), H5(320K,3000KPa), H6(320K,3200KPa), H7 (320K,3400KPa) และที่สถานะก๊าซจะใช้ทั้งหมด 8 จุดเช่นกันคือ H0(273.15K, 0.001KPa), H1(260K,3KPa), H2(300K,20KPa), H3(300K,25KPa), H4 (300K,30KPa), H5(320K,40KPa), H6(320K,50KPa), H7(320K,60KPa)
3. 1-เฮกซีน กับ เอทิลแอสีเทต โดยในการทดสอบได้ทดสอบที่ 3 อุณหภูมิด้วยกันคือที่ 260, 290, 330 K ที่สถานะของเหลวจะใช้ทั้งหมด 8 จุดกันโดยในที่นี้จะใช้จุด H0 (273.15K, 0.001KPa) เป็นจุดอ้างอิง และจุดที่ใช้ในการคำนวณได้แก่ H1 (260K,10KPa), H2(290K,30KPa), H3(290K,40KPa), H4(290K,50KPa), H5 (330K,80KPa), H6(330K,90KPa), H7(330K,100KPa) และที่สถานะก๊าซจะใช้ทั้งหมด 8 จุดเช่นกันคือ H0(273.15K, 0.001KPa), H1(260K,1KPa), H2(290K,1KPa), H3(290K,5KPa), H4(290K,8KPa), H5(330K,30KPa), H6(330K,40KPa), H7 (330K,50KPa)

## สถานะของเหลว

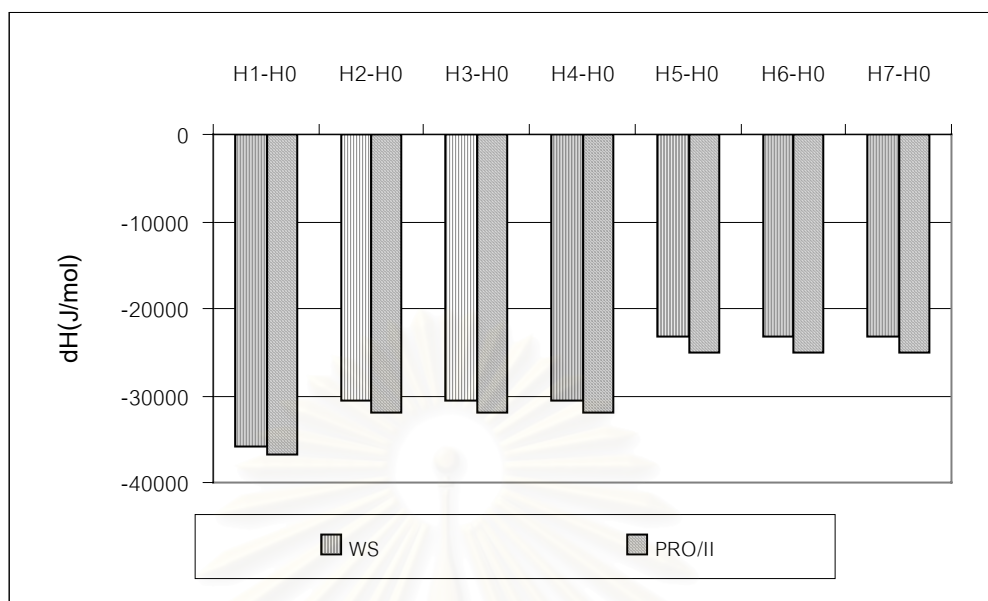


รูปที่ ข1. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน สถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$



รูปที่ ข2. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ กับ 1-เฮกซีน ในสถานะของเหลวที่ สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

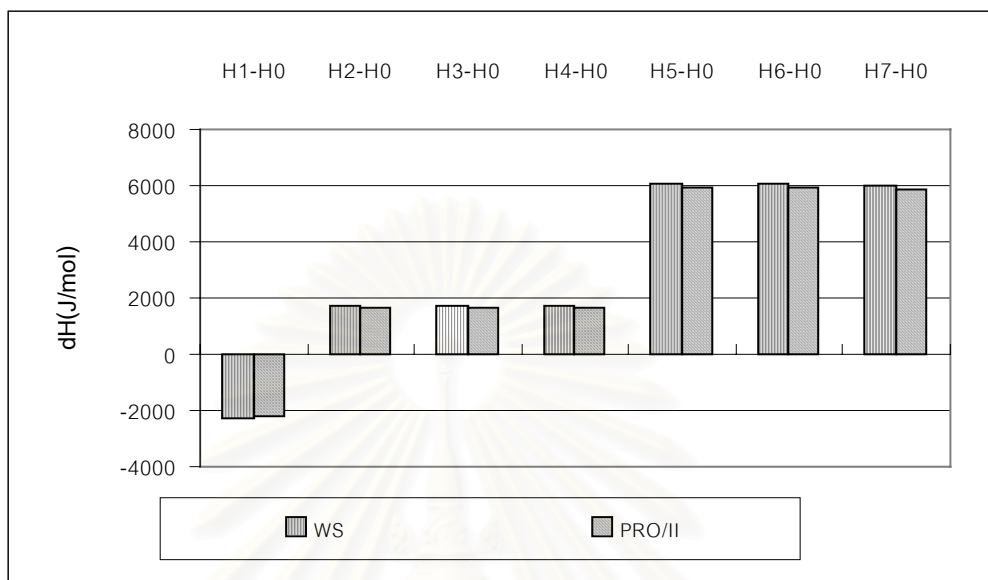




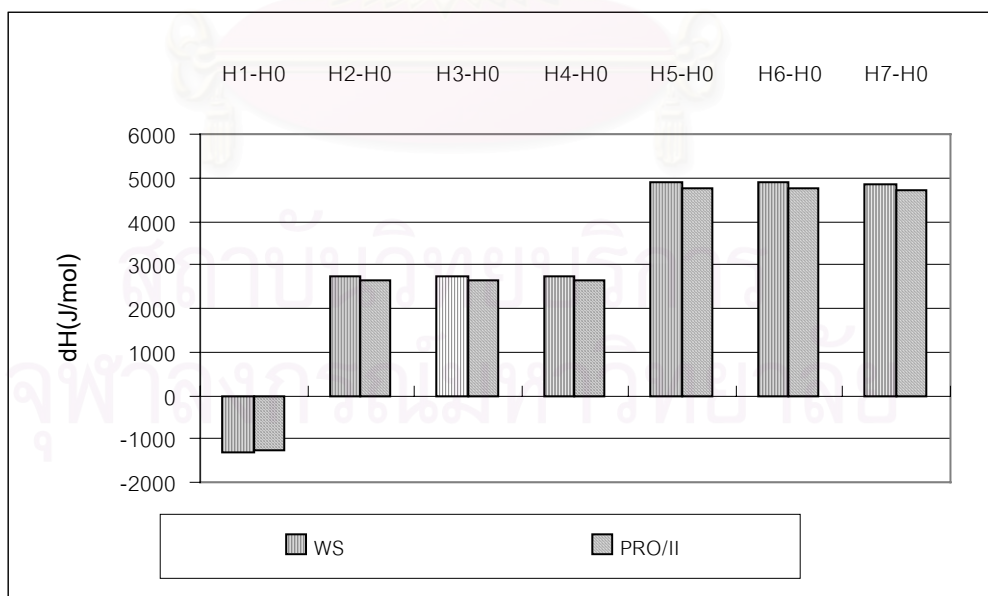
รูปที่ ๓3. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบ1-เฮกซีน – เอทิลเอซีเตต ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

โดยที่ค่า H1 – H0 หมายถึงค่าผลต่างของเอนทัลปีที่จุดที่หนึ่งกับจุดอ้างอิง เช่นเดียวกันกับค่า H2 – H0 ก็จะมีหมายถึงค่าผลต่างของเอนทัลปีที่จุดที่สองกับจุดอ้างอิง

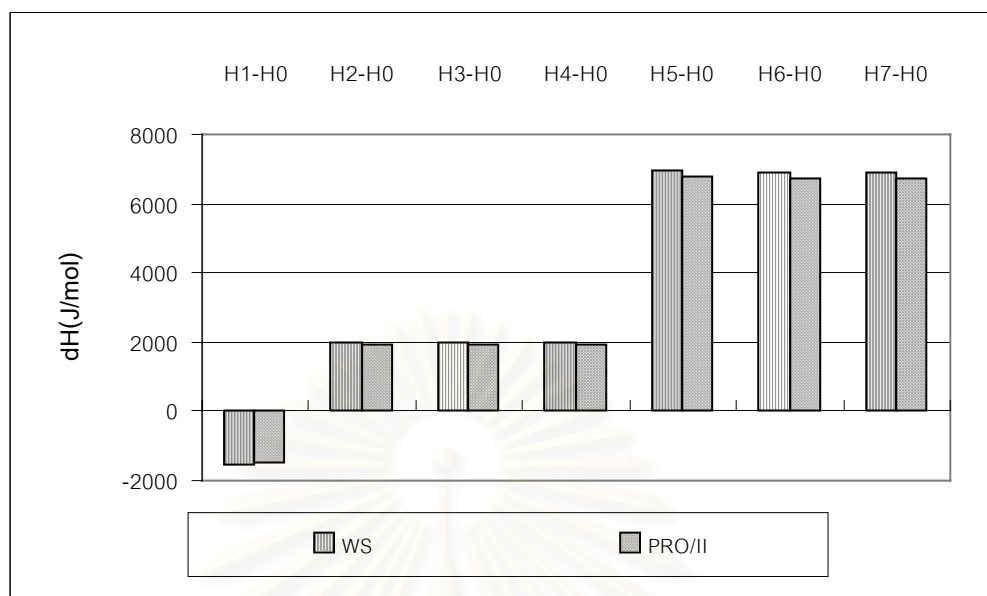
### สถานะก๊าซ



รูปที่ ๗4. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบเอทิลีนกับ 1-เฮกซีน สถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$



รูปที่ ๗5. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบคาร์บอนไดออกไซด์ กับ 1-เฮกซีน ในสถานะก๊าซที่ สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$



รูปที่ ข6. ผลต่างเอนทัลปีที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมของ-แซนด์เลอร์ และโปรแกรม PRO/II ของระบบ1-เฮกซีน กับ เอทิลแอสีเทต ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

โดยที่ค่า  $H1 - H0$  หมายถึงค่าผลต่างของเอนทัลปีที่จุดที่หนึ่งกับจุดอ้างอิง เช่นเดียวกันกับค่า  $H2 - H0$  ก็จะหมายถึงค่าผลต่างของเอนทัลปีที่จุดที่สองกับจุดอ้างอิง



ภาคผนวก ค

แสดงค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น

โดยเลือกใช้กฎการผสมวันพลูอัดเปรียบเทียบกับค่าที่

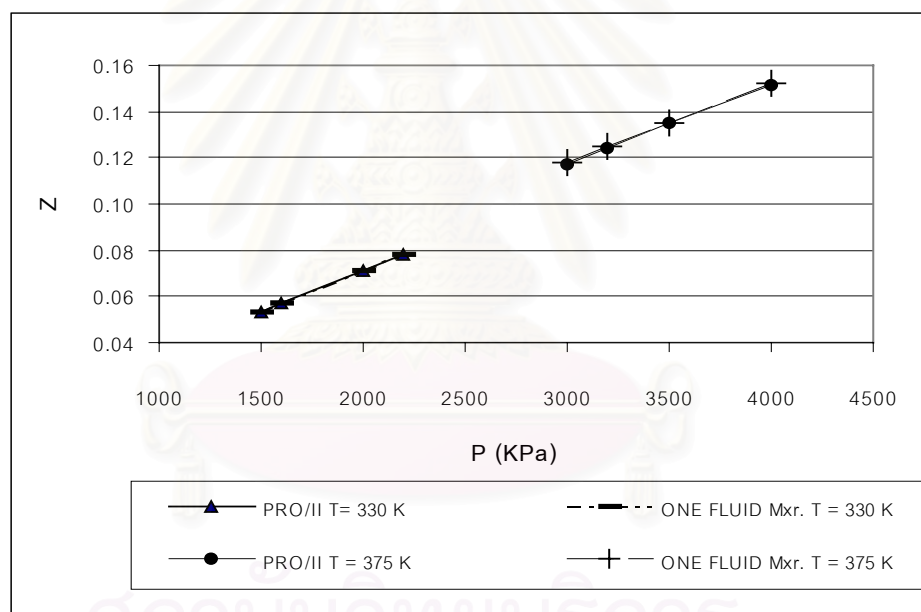
คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

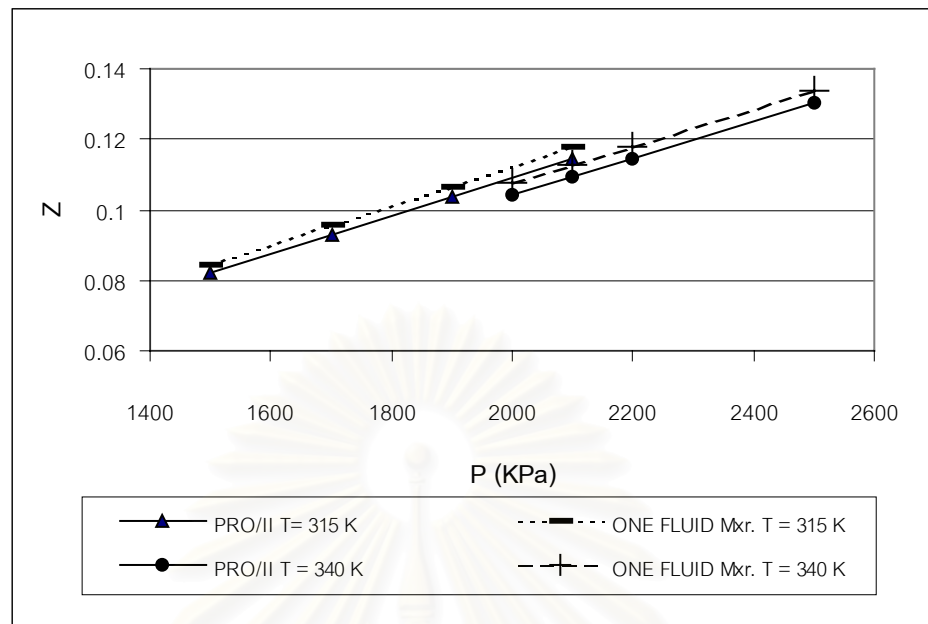
ตัวอย่างผลการคำนวณค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน เปรียบเทียบกับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเพง-โรบินสัน ของระบบโอเลฟิน โดยแบ่งเป็น

### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

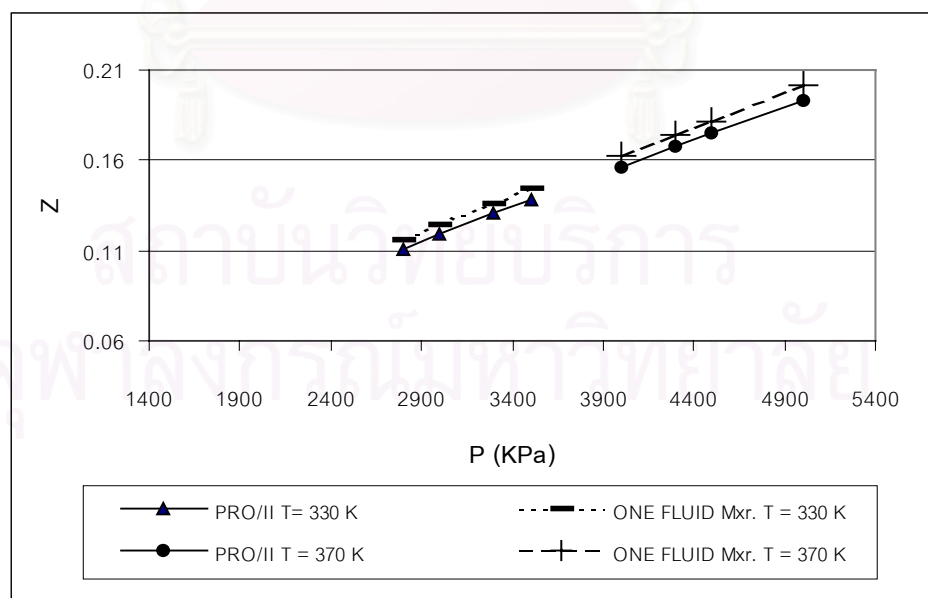
#### สถานะของเหลว



รูปที่ ค1 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 1-บิวทีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$

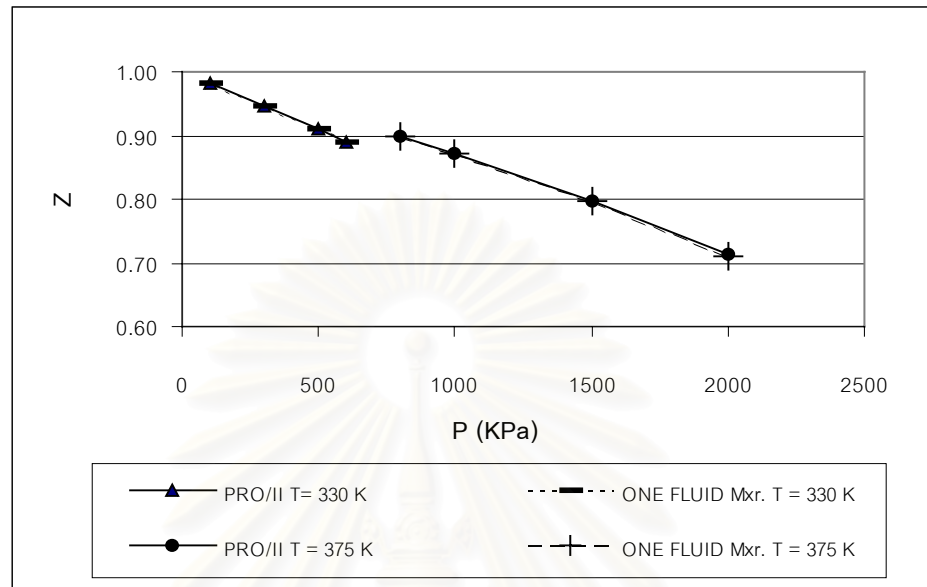


รูปที่ ค2 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 1-ออกทีน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

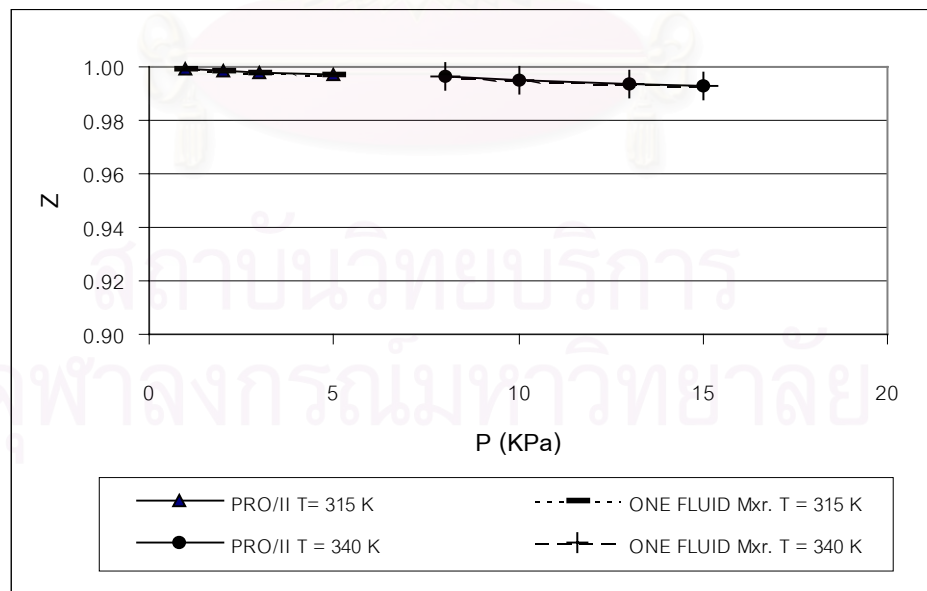


รูปที่ ค3 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 2-เมทิล-1-เพนทีน สถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

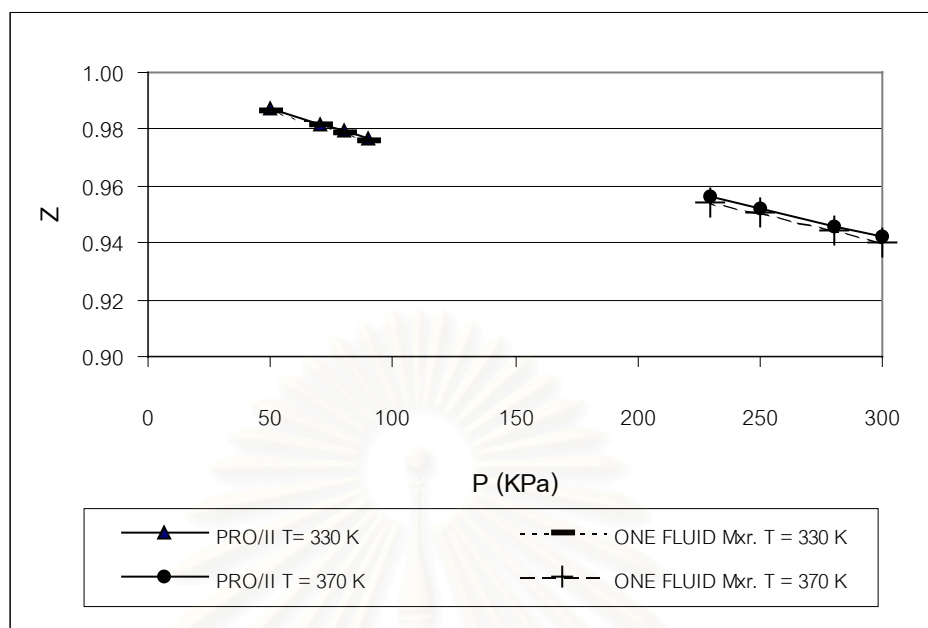
### สถานะก๊าซ



รูปที่ ค4 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 1-บิวทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$



รูปที่ ค5 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 1-ออกทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

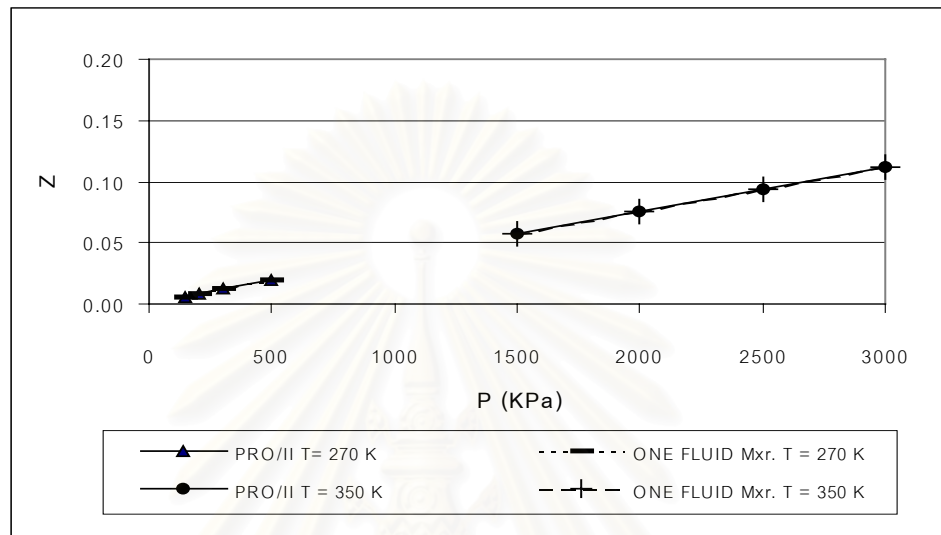


รูปที่ ค6 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ 2-เมทิล-1-เพนทีน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

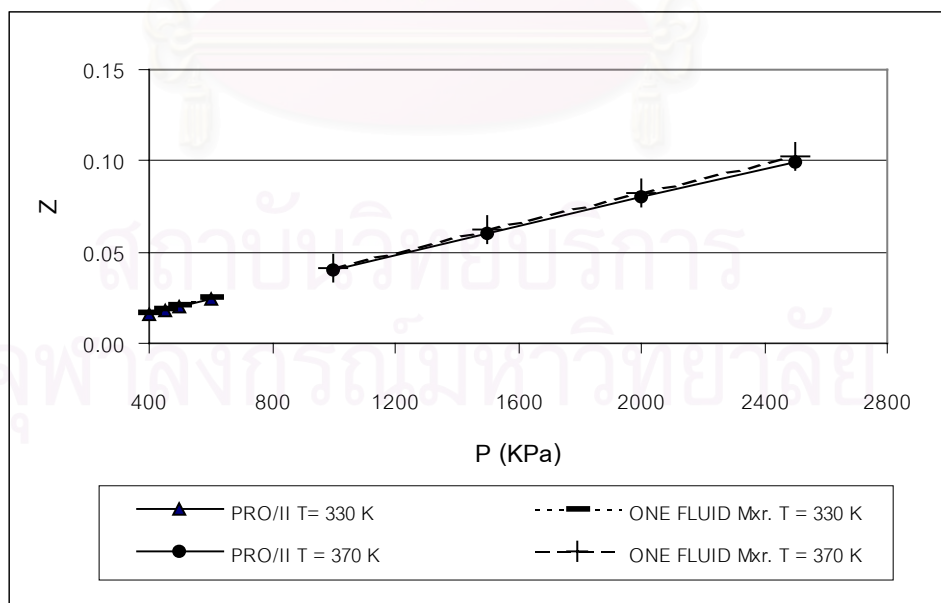


## สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

### สถานะของเหลว

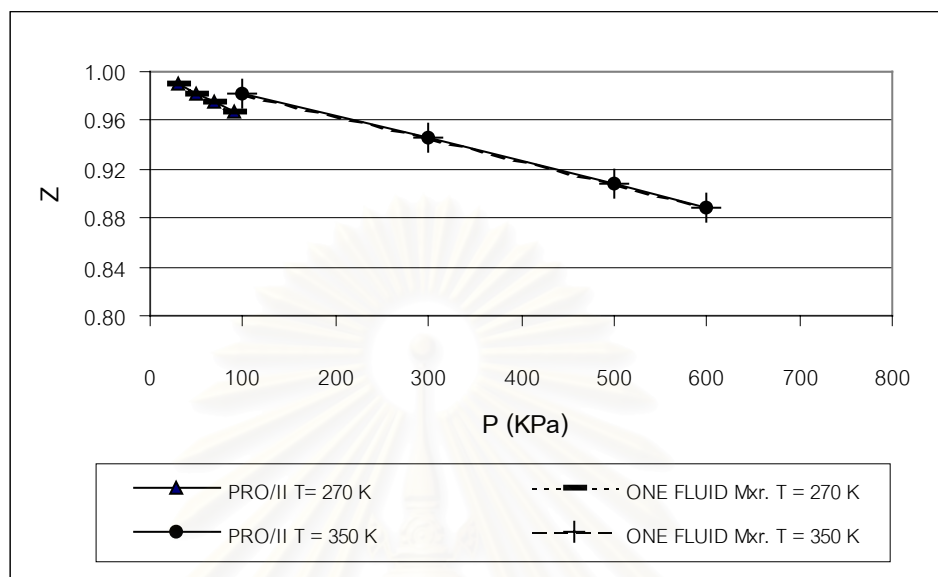


รูปที่ ค7 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

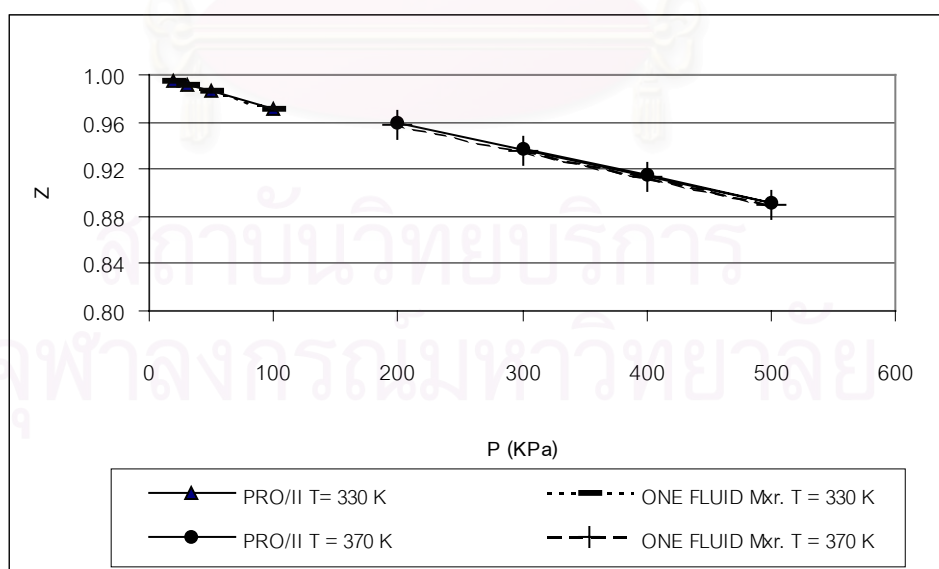


รูปที่ ค8 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-เมทิล-1-เพนทีน กับ n-บิวเทน สถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$

## สถานะก๊าซ



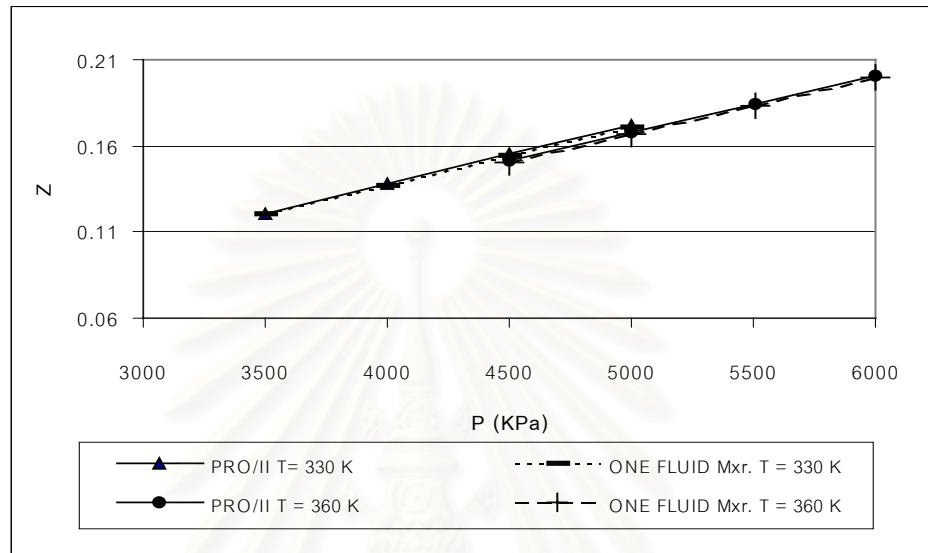
รูปที่ ค9 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$



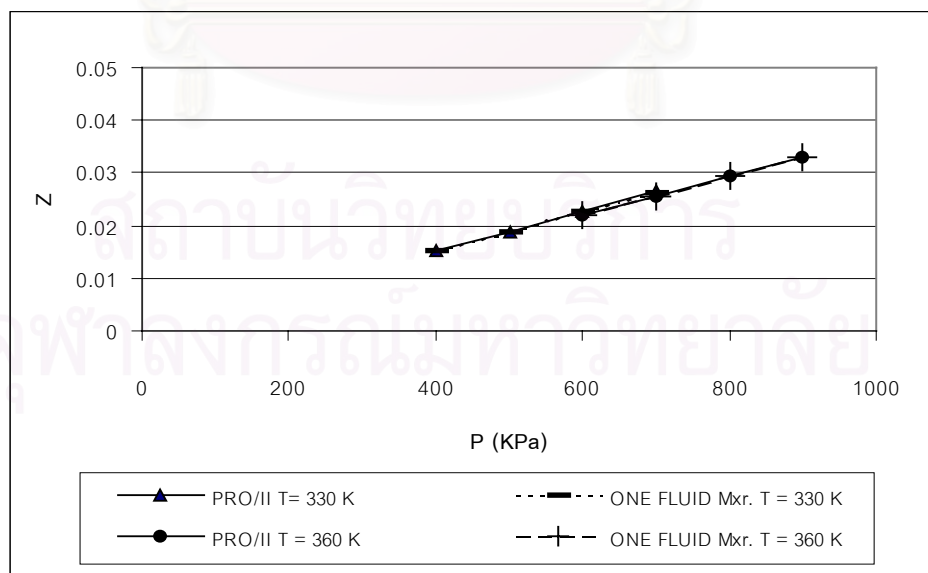
รูปที่ ค10 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-เมทิล-1-เพนทีน กับ n-บิวเทน ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$

## สำหรับระบบของโอเลฟินกับเอสเตอร์

### สถานะของเหลว

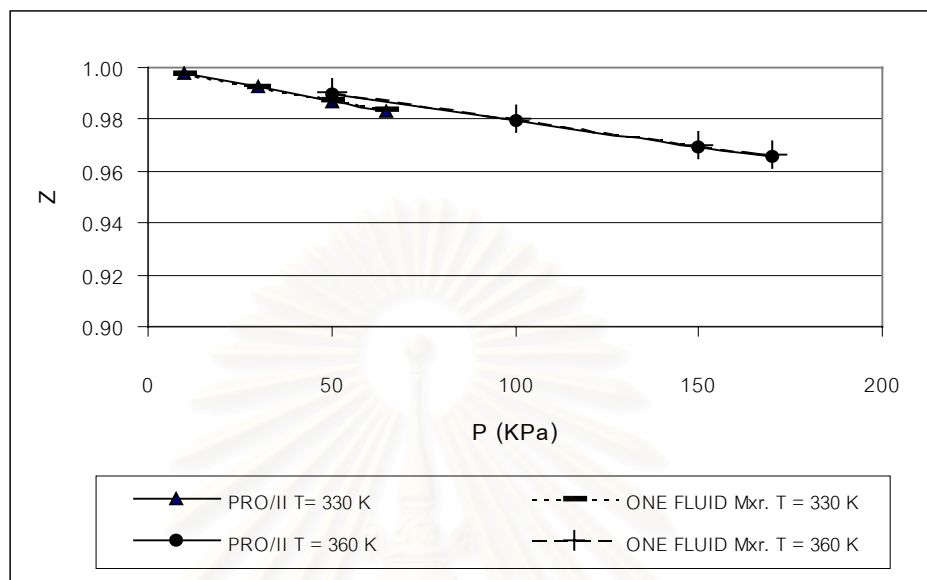


รูปที่ ค11 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลดีน กับ เอทิลเอซิเทต ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

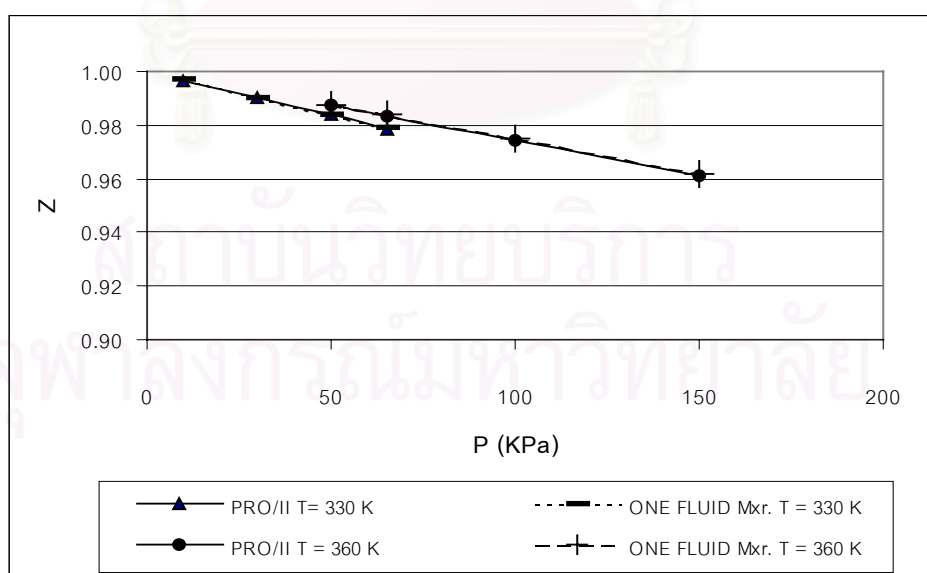


รูปที่ ค12 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ เอทิลเอซิเทต ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

## สถานะก๊าซ



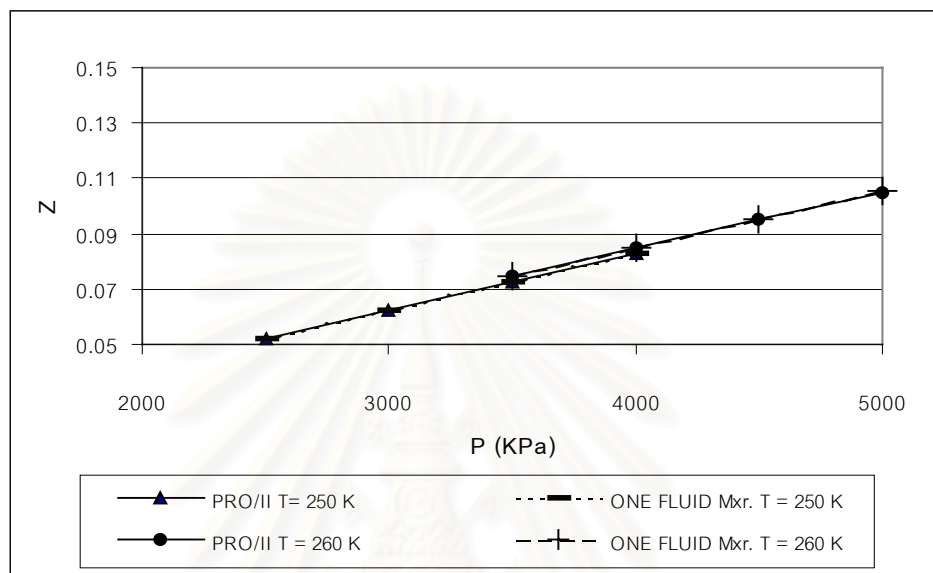
รูปที่ ค13 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ เอทิลเอซิเตต ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$



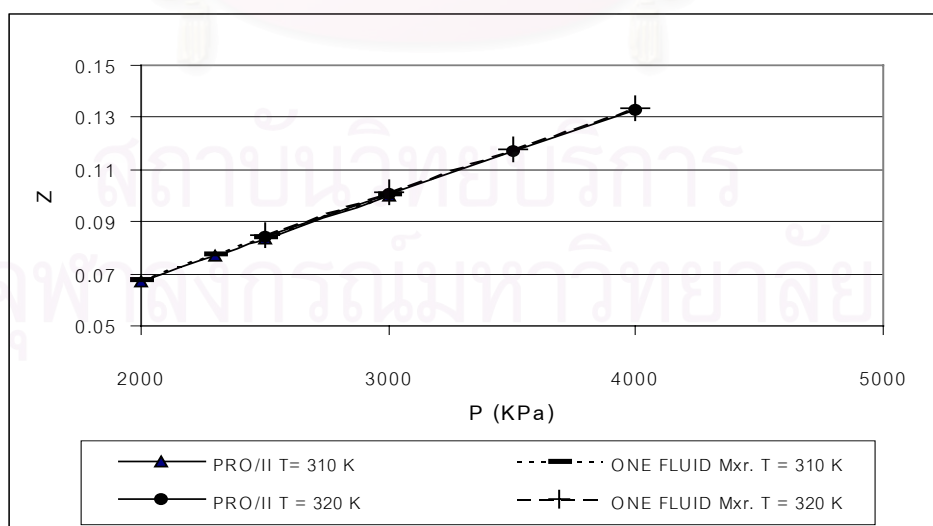
รูปที่ ค14 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ เอทิลเอซิเตต ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.3$

## สำหรับระบบของโอเลฟินกับคาร์บอนไดออกไซด์

### สถานะของเหลว

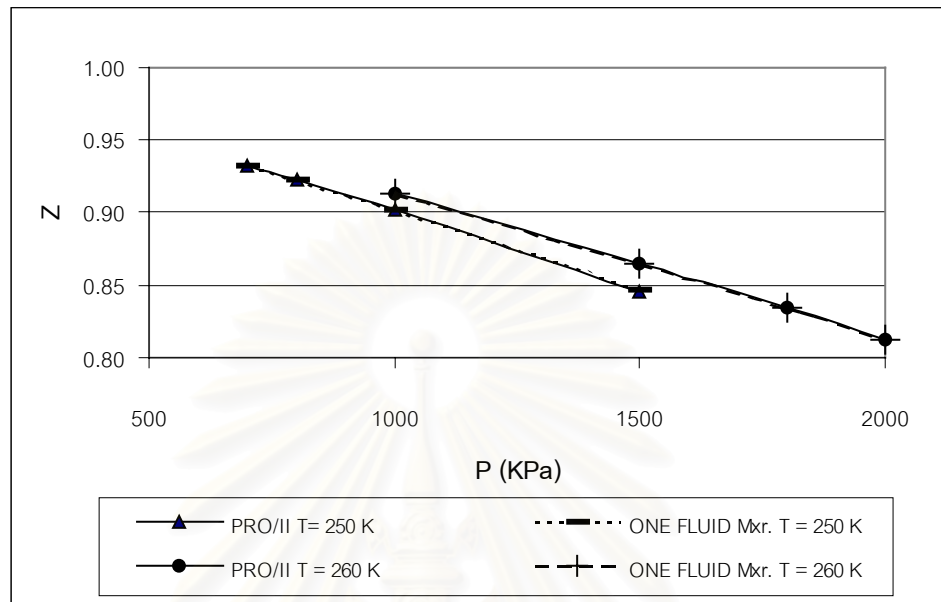


รูปที่ ค15 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีนกับคาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$

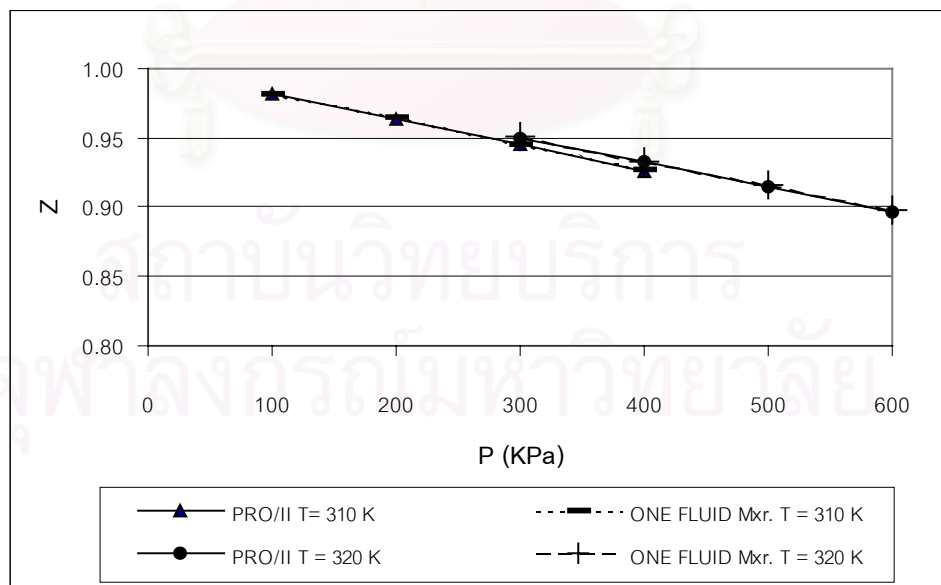


รูปที่ ค16 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.8$

## สถานะก๊าซ



รูปที่ ค17 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ เอทิลีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$



รูปที่ ค18 ค่าแฟกเตอร์สภาพอัดที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-บิวทีน กับ คาร์บอนไดออกไซด์ ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.8$



ภาคผนวก ง

แสดงค่าปริมาตรของสารผสมที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้น

โดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดเปรียบเทียบกับค่าที่

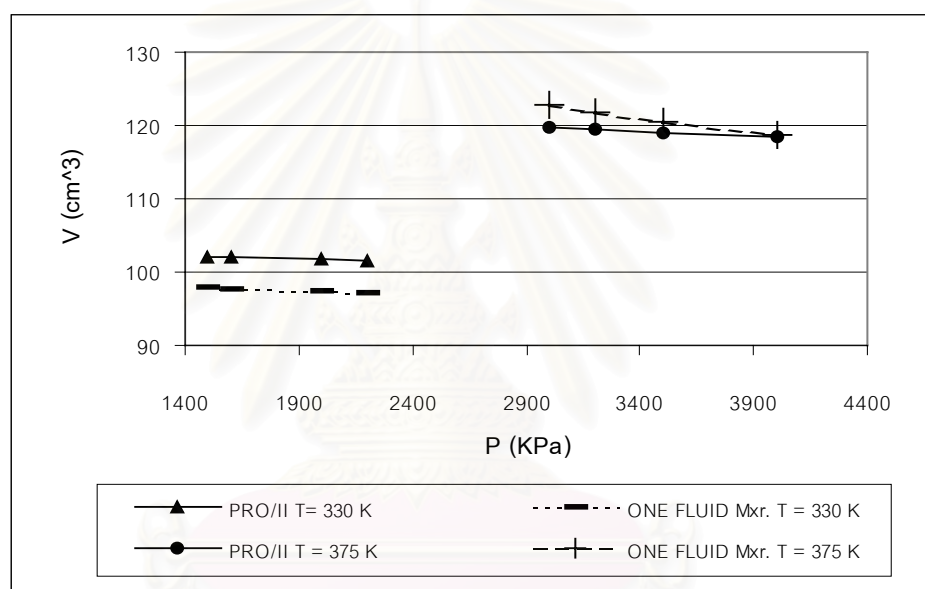
คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวอย่างผลการคำนวณค่าปริมาตรของสารผสมของระบบโอเลฟิน เปรียบเทียบกันระหว่างค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยเลือกใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน กับค่าที่คำนวณได้จากโปรแกรม PRO/II ซึ่งใช้กฎการผสมวันฟลูอิดร่วมกับสมการสถานะเปง-โรบินสัน โดยแบ่งเป็น

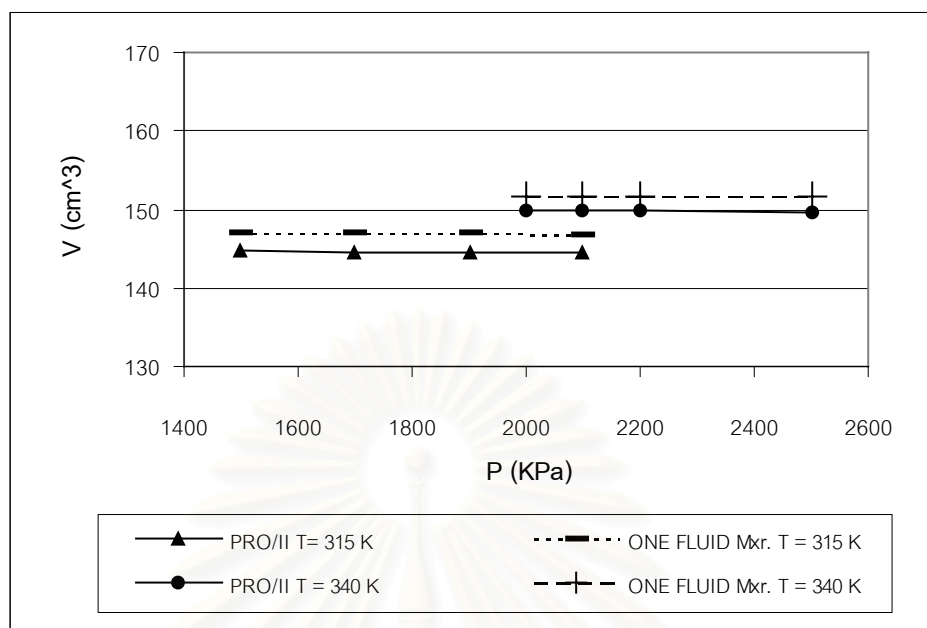
### สำหรับระบบของโอเลฟินกับโอเลฟิน

#### สถานะของเหลว



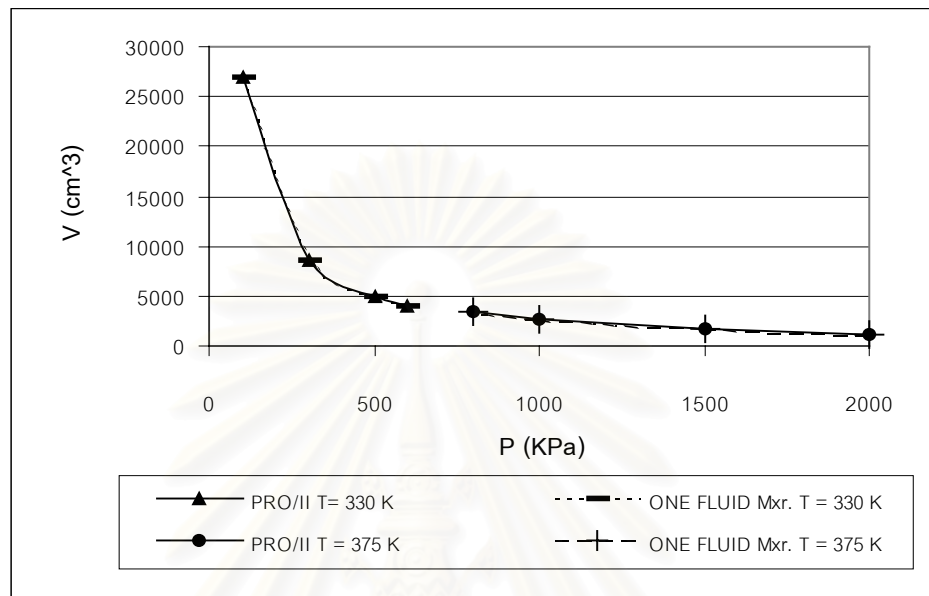
รูปที่ 1 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Butene ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$



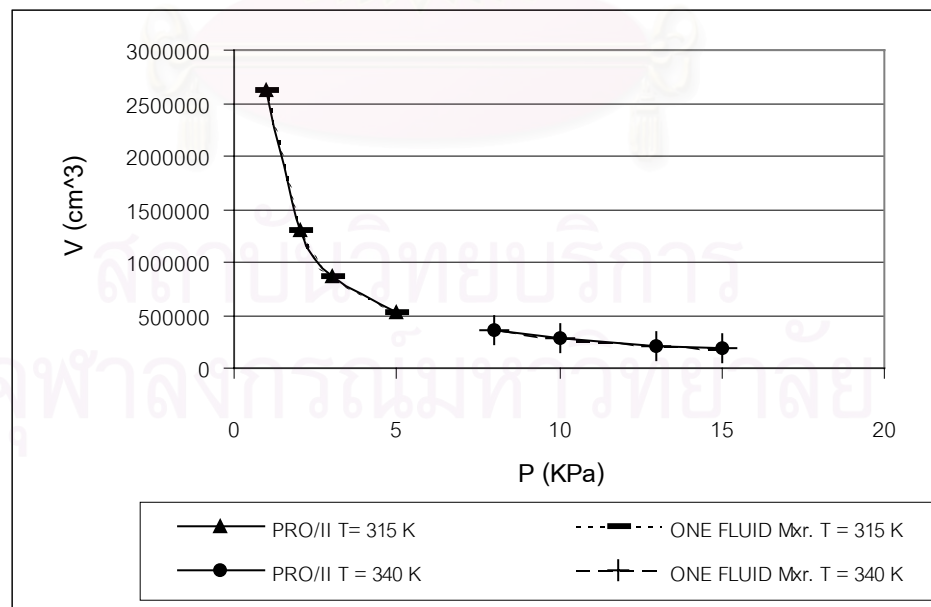


รูปที่ ๓2 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Octene ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

## สถานะก๊าซ



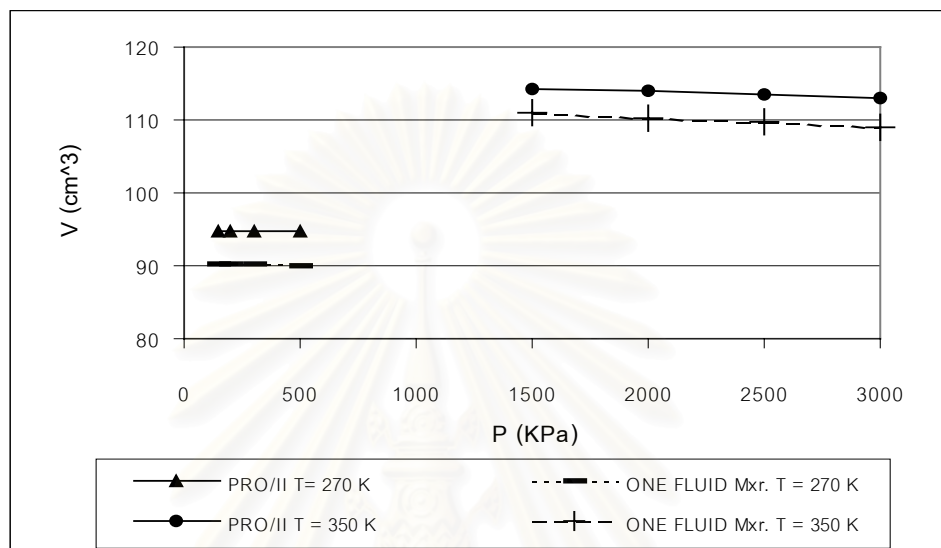
รูปที่ ๓3 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Butene ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.1$



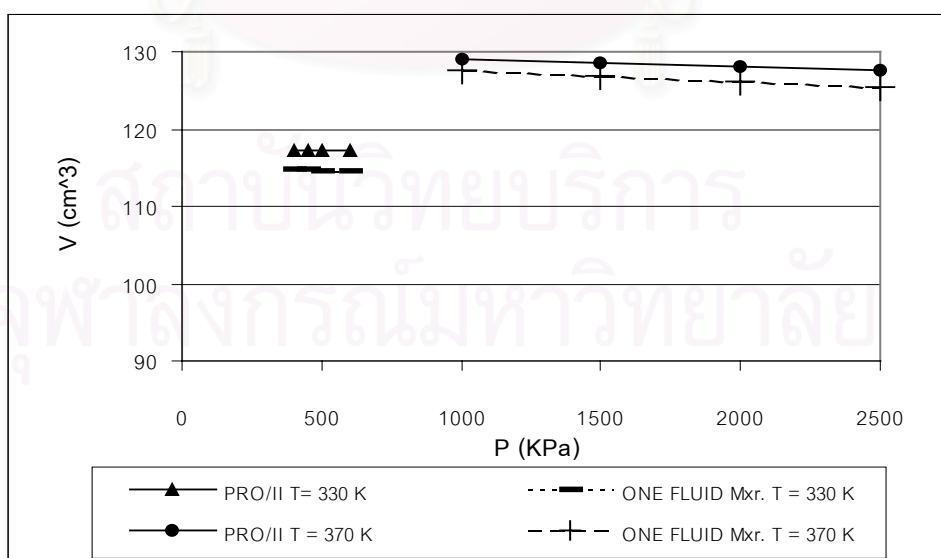
รูปที่ ๓4 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ Ethylene กับ 1-Octene ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

## สำหรับระบบของโอเลฟินกับพาราฟิน

### สถานะของเหลว

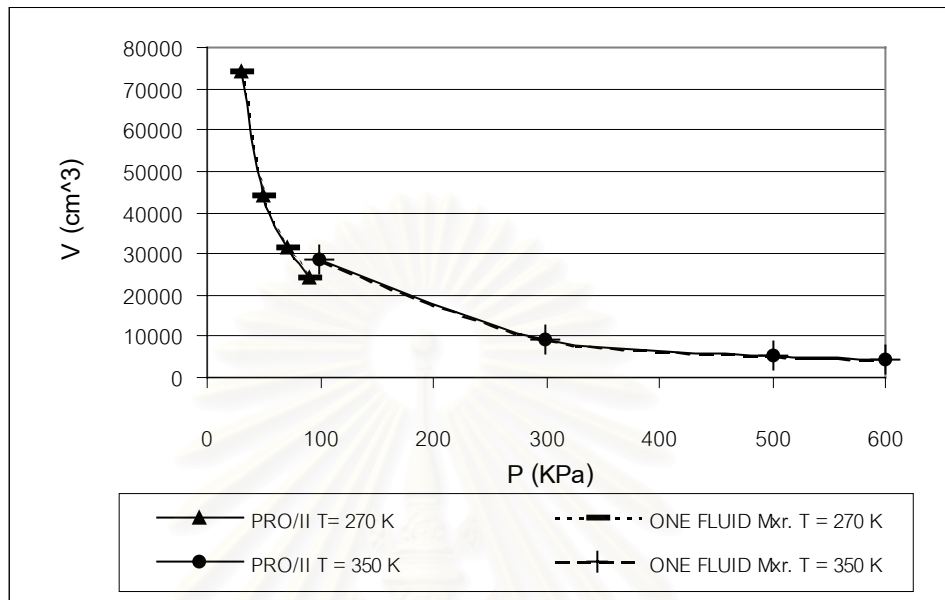


รูปที่ 5 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-Butene กับ n-Butane ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$

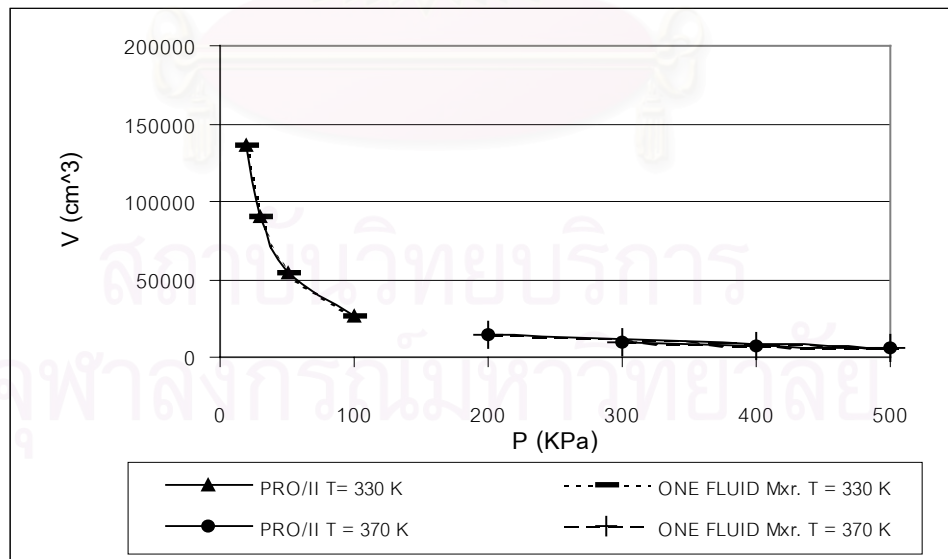


รูปที่ 6 ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-Methyl-1-Pentene กับ n-Butane ในสถานะของเหลวที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$

## สถานะก๊าซ



รูปที่ ๗ ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 1-Butene กับ n-Butane ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.2$



รูปที่ ๘ ปริมาตรที่คำนวณได้จากโปรแกรมที่ใช้กฎการผสมวันฟลูอิดและจากโปรแกรม PRO/II ของ 2-Methyl-1-Pentene กับ n-Butane ในสถานะก๊าซที่สัดส่วนโมล  $z_1 = 0.4$

## ประวัติผู้เขียน

นาย ต่อศักดิ์ ทองสุกดี เกิดที่จังหวัดสุพรรณบุรี จบการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต จาก ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2537 และเข้าศึกษาต่อในระดับบัณฑิตศึกษา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ. 2540



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย