



รายงานสหกิจศึกษาฉบับสมบูรณ์

ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์
ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

Water Tolerance in Alcohol-Gasoline Blends at 70 degree Celsius

นางสาวมณฑิรา รักแคว้น

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561



รายงานสหกิจศึกษาฉบับสมบูรณ์

ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์
ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

Water Tolerance in Alcohol-Gasoline Blends at 70 degree Celsius

นางสาวมณฑิรา รักแคว้น

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการสหกิจศึกษา ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์
ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ชื่อ-สกุล นักศึกษา นางสาวมณฑิรา รักแคว้น

คณะ วิศวกรรมศาสตร์ ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

ชื่อ-สกุล อาจารย์นิเทศ ดร.ภัทรานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์ และ ดร.อมตะ อนันต์พินิจวัฒนา

ชื่อ-สกุล ผู้นิเทศงาน คุณวชิราภรณ์ กระแสร์ชล

ชื่อสถานประกอบการ บริษัท โรเบิร์ต บ็อกซ์ ออโตโมทีฟ เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด

บทคัดย่อ

น้ำมันเชื้อเพลิงในปัจจุบันประกอบด้วยแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ ซึ่งแอลกอฮอล์ไม่สามารถกลั่นแยกได้อย่างบริสุทธิ์ เนื่องจากแอลกอฮอล์สามารถดูดซับความชื้นจากบรรยากาศได้ดีและมีจุดอะซิโทรปซึ่งเป็นสภาวะที่น้ำผสมกับแอลกอฮอล์ในทุกสัดส่วน ทำให้มีน้ำปรากฏขึ้นในระบบ เมื่อการละลายของน้ำในของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ถึงขีดจำกัด ส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาค ทำให้ไอออนคลอไรด์ในน้ำมันรวมตัวกับน้ำและแยกชั้นลงมาอยู่ในชั้นน้ำ ซึ่งไอออนคลอไรด์นี้เป็นตัวกระตุ้นให้เกิดการกัดกร่อนต่อโลหะ อันเป็นหนึ่งในปัญหาของปั๊มแรงดันสูงที่ใช้ในรถยนต์ ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสจึงถูกทำการศึกษา โดยการไทเทรตแบบขุ่นและสร้างแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ พบว่าเอทานอลมีขีดจำกัดในการละลายมากกว่าเมทานอล นอกจากนั้น ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคถูกทำนายผ่านหน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์ในโปรแกรม Aspen Plus โดยเลือกใช้แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ดังต่อไปนี้ NRTL UNIQUAC PENG-ROB RK-SOAVE และ PSRK และเปรียบเทียบผลการทำนายกับผลการทดลอง ซึ่งพบว่าผลการทำนายมีการเบี่ยงเบนจากผลการทดลอง เนื่องจากการขาดพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร อย่างไรก็ตาม แบบจำลอง PSRK และ UNIQUAC ให้ผลการทำนายใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุดสำหรับระบบแก๊สโซลีน-เอทานอลและระบบแก๊สโซลีน-เมทานอลตามลำดับ

คำสำคัญ : ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาค สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว ของผสมแก๊สโซลีน-แอลกอฮอล์

Co-operative Title: Water Tolerance in Alcohol-Gasoline Blends at 70 degree Celsius

Student Intern Name: Miss Muntira Rukquan

Faculty: Engineering

Department: Chemical Engineering

Advisor Name: Dr. Patthranit Wongpromrat and Dr. Amata Anantpinijwatna

Mentor Name: Watchanaporn Krasaechon

Company: Robert Bosch Automotive Technologies (Thailand) Co.,Ltd

ABSTRACT

Fuel is mixture of gasoline and alcohol. Due to the azeotrope and hygroscopic nature of alcohol, the addition of alcohol in gasoline leads to the presence of water in the system. As the solubility of water in alcohol-gasoline blends is limited, phase separation occurs. Therefore, chloride ions from gasoline combine with water and separate into the water phase. Chloride ions are major factor influencing corrosion of metals which interrupts high-pressure pump operation in the automobile. Water tolerance in alcohol-gasoline blends at 70 degree Celsius was studied using cloud point titration technique and ternary diagrams of Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) were created. The results indicated that ethanol has higher solubility limit than methanol. Also, water tolerance was predicted through decanter unit in Aspen Plus program using the following thermodynamics models: NRTL, UNIQUAC, PENG-ROB, RK-SOAVE and PSRK. By comparing simulated results with experimental results, the data obtained from the simulations were deviated from the experimental values due to lack of binary interaction parameters. However, the predicted results using PSRK and UNIQUAC models were close to the experimental results of ethanol-gasoline and methanol-gasoline, respectively.

Keywords : Water Tolerance LLE Alcohol-gasoline blends

กิตติกรรมประกาศ

รายงานสหกิจศึกษาฉบับสมบูรณ์นี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดีด้วยความอนุเคราะห์จากบุคคลหลายท่าน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ดร.ภัทธานิษฐ์ วงศ์พร้อมรัตน์ และ ดร.อมตะ อนันต์พินิจวัฒนา อาจารย์ที่ปรึกษาที่คอยดูแลเอาใจใส่ ตั้งแต่ก่อนเริ่มโครงการสหกิจศึกษา อาจารย์ทั้งสองให้คำแนะนำ คำสั่งสอน รวมถึงช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นและตรวจสอบแก้ไขรายงานสหกิจศึกษาฉบับนี้ให้มีความถูกต้องสมบูรณ์ นอกจากนั้น อาจารย์ยังคอยเตือนสติในเรื่องการเรียนและการประพฤติตัวอีกด้วย

ขอขอบพระคุณ คุณวัจนภรณ์ กระแสร์ชล ผู้ให้โอกาสในการทำงาน และดูแลช่วยเหลือตลอดระยะเวลา 4 เดือนที่ผ่านมา

ขอขอบพระคุณ บริษัท โรเบิร์ต บ็อกซ์ ออโตโมทีฟ เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด ที่มอบประสบการณ์การทำงานที่ดี

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยอบรมสั่งสอนและให้ความรู้วิชาการ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ และพี่ๆวิศวกรรมเคมี ที่คอยรับฟังปัญหา และให้คำปรึกษาต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณบิดามารดาที่คอยเป็นกำลังใจสำคัญ และคอยสนับสนุนในเรื่องการศึกษา คุณค่าอันพึงมีจากรายงานสหกิจศึกษาฉบับสมบูรณ์นี้ ผู้วิจัยขอขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่านที่ได้กล่าวมา หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

มณจิรา รักแคว้น

สารบัญ

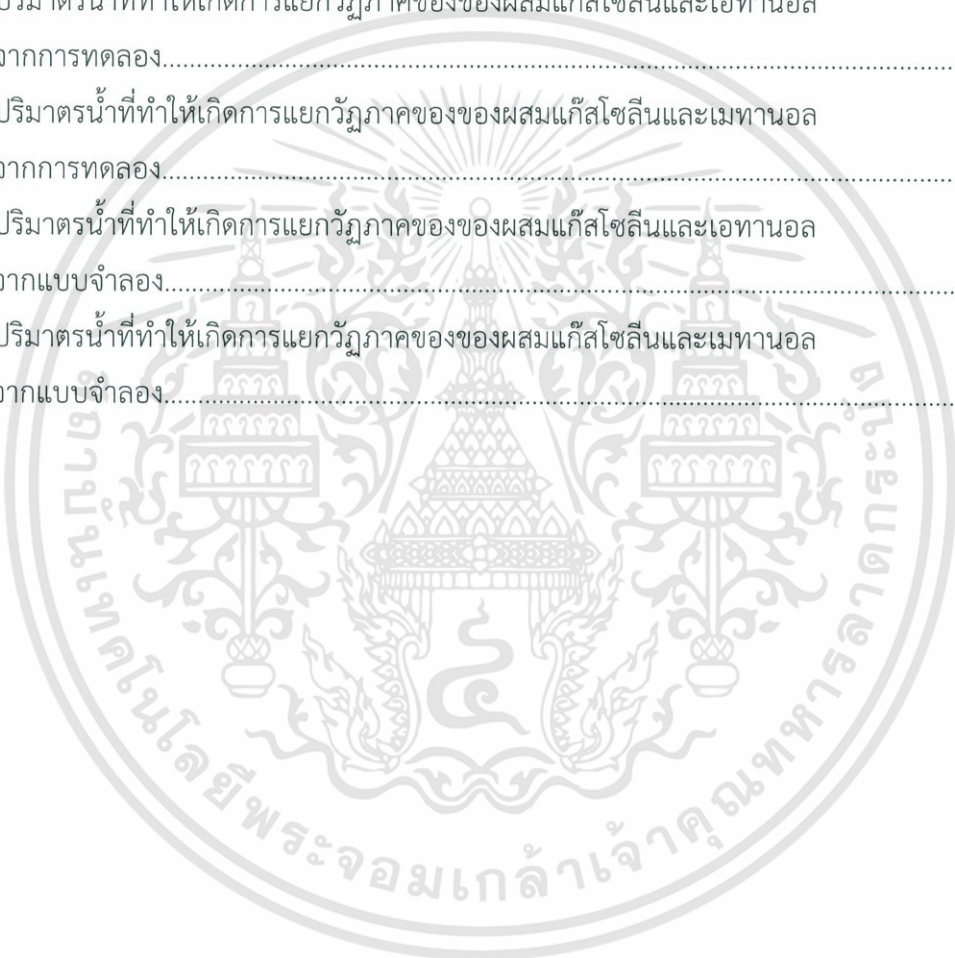
	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญภาพ.....	VII
คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในงานวิจัย.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แก๊สโซลีน.....	4
2.2 แอลกอฮอล์.....	5
2.3 การแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์.....	6
2.4 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว (LLE)	7
2.5 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์.....	10
2.6 การพัฒนาวัสดุ.....	16
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	17
3.1 วิธีวิจัย.....	18
3.2 ตัวแปรที่ทำการวิจัย.....	19
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	21

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 วิธีการทดลอง.....	18
3.5 การสร้างแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์.....	19
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	21
4.1 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ.....	21
4.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ.....	25
4.3 เปรียบเทียบปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคระหว่างของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล กับแก๊สโซลีนและเมทานอล.....	27
บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	29
5.1 สรุปผลวิจัย.....	29
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	29
เอกสารอ้างอิง.....	31
ภาคผนวก.....	32
ภาคผนวก ก.....	33
ภาคผนวก ข.....	35
ภาคผนวก ค.....	39
ประวัติผู้เขียน.....	40

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของเอทานอลและเมทานอล.....	6
3.1 สัดส่วนโดยปริมาตรของของผสมเอทานอลและแก๊สโซลีน.....	19
3.2 สัดส่วนโดยปริมาตรของของผสมเมทานอลและแก๊สโซลีน.....	20
ข.1 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล จากการทดลอง.....	35
ข.2 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอล จากการทดลอง.....	36
ข.3 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล จากแบบจำลอง.....	37
ข.4 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอล จากแบบจำลอง.....	38



สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 การรวมตัวของไอออนคลอไรด์และน้ำ ที่ปริมาณน้ำต่าง ๆ.....	2
2.1 แผนภูมิวัฏภาคในระบบของเหลว 2 องค์ประกอบที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วน.....	7
2.2 แผนภูมิสามเหลี่ยมของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ.....	9
4.1 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C (a = UNIQUAC; b = NRTL; c = PSRK; d = RK-SOAVE; e = PENG-ROB)	23
4.2 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C จากการทดลอง.....	24
4.3 เปรียบเทียบแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน- เอทานอล-น้ำ ระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง.....	24
4.4 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C (a = NRTL; b = UNIQUAC).....	26
4.5 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C จากการทดลอง.....	26
4.6 เปรียบเทียบแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน- เมทานอล-น้ำ ระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง.....	27
4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสม แก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ กับปริมาตรแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนต่าง ๆ.....	28
ก.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	28
ก.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	33
ก.3 อ่างอัลตราโซนิก.....	34
ค.1 แสดงการยืนยันค่าการใช้งานของหน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์.....	39

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อที่ใช้ในงานวิจัย

NRTL	Non Random Two Liquid
UNIQUAC	Universal Quasichemical
PENG-ROB	Peng-Robinson
RK-SOAVE	Redlich-Kwong-Soave
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
UNIFAC	Universal Functional-group Activity Coefficient
RT	Room Temperature
f_i	ฟูกาซิตีของสาร i
γ_i	สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร i
x_i	สัดส่วนโมลของสาร i
G^E	พลังงานกิบส์ส่วนเกิน
R	ค่าคงที่ของก๊าซ
T	อุณหภูมิ
r_i	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
q_i	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
q_i'	ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์ ในกรณีที่มีน้ำหรือแอลกอฮอล์
P	ความดัน
V_m	ปริมาตรต่อโมล
T_c	อุณหภูมิที่จุดวิกฤต
T_r	อุณหภูมิลดรูป
P_c	ความดันที่จุดวิกฤต
ω_i	acentric factor
g_o^E	พลังงานกิบส์ส่วนเกินที่อุณหภูมิอ้างอิง
$C_1\ C_2\ C_3$	ค่าคงที่ของ Mathias-Copeman
$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}, f_{ij}, l_{ij}, k_{ij}$	พารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร i-j

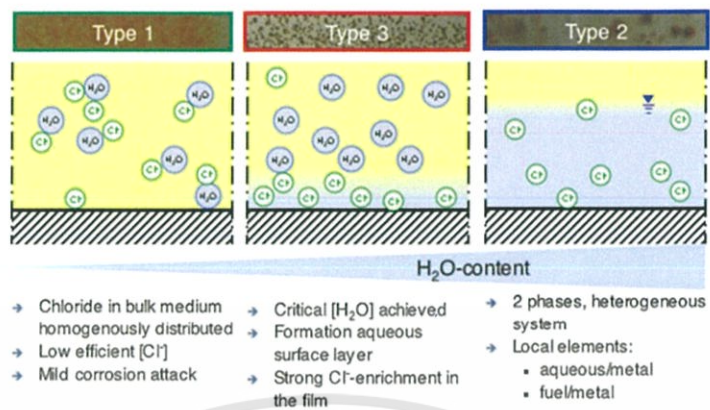
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

บริษัท โรเบิร์ต บ็อกซ์ ออโตโมทีฟ เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด เป็นบริษัทด้านวิศวกรรมและอิเล็กทรอนิกส์สัญชาติเยอรมัน ซึ่งในประเทศไทยประกอบด้วย 4 หน่วยธุรกิจ ได้แก่ กลุ่มโซลูชันส์แห่งการขับเคลื่อน กลุ่มเทคโนโลยีอุตสาหกรรม กลุ่มสินค้าอุปโภคบริโภค และกลุ่มเทคโนโลยีพลังงานและอาคาร โดยมีโรงงานหลักตั้งอยู่ที่นิคมเหมราช จังหวัดระยอง และนิคมอมตะซิตี้ จังหวัดชลบุรี ที่นิคมเหมราช นอกเหนือจากโรงงานผลิตปั๊มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูง (high pressure pump) หัวฉีดน้ำมันเชื้อเพลิง (injection) และน็อกเซนเซอร์ (knock sensor) ที่ใช้ประกอบในรถยนต์แล้ว ยังมีศูนย์วิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์อีกด้วย

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในรถยนต์ปัจจุบันประกอบด้วยแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ ซึ่งอาจเป็นเอทานอล เมทานอลหรือของผสมระหว่างเอทานอลและเมทานอล ขึ้นอยู่กับวัตถุดิบของแต่ละประเทศ แอลกอฮอล์ถูกเติมเข้าไปในแก๊สโซลีนเพื่อเพิ่มค่าออกเทนและเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำมันเชื้อเพลิง อีกทั้งยังเป็นการลดปริมาณการใช้แก๊สโซลีน ซึ่งทำให้การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง เมื่อพิจารณาน้ำมันเชื้อเพลิงที่ประกอบไปด้วยแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ พบว่าทั้ง 2 สารสามารถละลายเข้าด้วยกันเป็นเนื้อเดียว แต่การเติมแอลกอฮอล์เข้ามาในน้ำมันเชื้อเพลิงทำให้น้ำมันปรากฏขึ้นในระบบเนื่องจากตัวแอลกอฮอล์ไม่สามารถกลั่นแยกได้อย่างบริสุทธิ์ เพราะแอลกอฮอล์สามารถดูดซึมความชื้นจากบรรยากาศได้ดี และมีจุดอะซีโอโทรป (azeotrope) ซึ่งเป็นสถานะที่น้ำสามารถผสมกับแอลกอฮอล์ได้ทุกสัดส่วน ฉะนั้น เมื่อการละลายของน้ำในของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ถึงขีดจำกัด จะส่งผลให้เกิดการแยกวัฏภาค ซึ่งการเพิ่มขึ้นของน้ำในน้ำมันเชื้อเพลิงทำให้สารเจือปนที่มีสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic) เช่น ไอออนคลอไรด์ในน้ำมันรวมตัวกับน้ำและแยกชั้นลงมาอยู่ในชั้นน้ำ ดังภาพที่ 1.1 ซึ่งไอออนคลอไรด์นี้เป็นตัวกระตุ้นที่ทำให้เกิดการกัดกร่อนต่อโลหะที่เป็นวัสดุของปั๊มแรงดันสูงในรถยนต์ ดังนั้น การศึกษาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์จะสามารถนำมาเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุที่ใช้ทำปั๊มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูงให้สามารถป้องกันการกัดกร่อนที่อาจเกิดขึ้นได้



ภาพที่ 1.1 การรวมตัวของไอออนคลอไรด์และน้ำ ที่ปริมาณน้ำต่าง ๆ [4]

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 ศึกษาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

1.2.2 ศึกษาสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

1.2.3 สร้างแผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

1.2.4 ทำนายปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus

1.2.5 ศึกษาและเปรียบเทียบแบบจำลองต่าง ๆ ที่ได้จากโปรแกรม Aspen Plus กับผลการทดลองเพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุด

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาและทำการทดลองเพื่อสร้างเส้นโค้งการละลาย (binodal curve) ของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ

1.3.2 อุณหภูมิที่ทำการทดลอง คือ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิทำงานจริงของปั๊มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูง

1.3.3 สร้างเส้นโค้งการละลายของของผสมสามองค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ โดยใช้แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ รวมทั้งเปรียบเทียบกับผลการทดลองเพื่อหาแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุด

1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย

1.4.1 ศึกษาทฤษฎีและบทความทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง รวมถึงตลาดน้ำมันเชื้อเพลิงของบริษัท โรเบิร์ต บ็อกซ์ เพื่อกำหนดตัวแปรและออกแบบการทดลอง

1.4.2 สร้างแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus

1.4.3 ทำการทดลองหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

1.4.4 เปรียบเทียบผลการทดลองและแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ต่าง ๆ

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 มีความเข้าใจในสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ

1.5.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ เพื่อจะเป็นแนวทางในการวิจัยและพัฒนาวัสดุของปั้มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูงให้สามารถรองรับปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ และด้านทานการกัดกร่อนที่อาจเกิดขึ้นได้

1.5.3 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ที่สามารถทำนายปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์

บทที่ 2

แนวคิด ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แก๊สโซลีน

แก๊สโซลีน หรือ น้ำมันเบนซิน หรือ เพทรอล เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่กลั่นมาจากน้ำมันดิบ ถูกใช้เพื่อทำให้เกิดการสันดาปภายในเครื่องยนต์ แก๊สโซลีนประกอบไปด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมากมาย แบ่งออกเป็น 4 ประเภทหลัก [1] คือ

2.1.1 พาราฟินส์

มีสูตรทางเคมีเป็น C_2H_{2n+2} ไฮโดรคาร์บอนประเภทนี้มีอะตอมของคาร์บอนเรียงต่อการเป็นเส้นยาวในรูปแบบซิกแซกและเชื่อมกันด้วยพันธะเดี่ยว

2.1.2 โอลิฟินส์

มีสูตรทางเคมีเป็น C_2H_{2n} ไฮโดรคาร์บอนประเภทนี้ประกอบด้วยพันธะคู่อย่างน้อย 1 พันธะ ซึ่งไม่ค่อยพบในน้ำมันดิบ แต่จะพบระหว่างกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ

2.1.3 แนฟทีน

หรือเรียกว่าไซโคลแอลเคนและไซโคลพาราฟินส์ มีสูตรทางเคมีเป็น C_2H_{2n} ไฮโดรคาร์บอนประเภทนี้มีคาร์บอน 5 และ 6 เรียงต่อกันเป็นวง

2.1.4 อะโรมาติกส์

ไฮโดรคาร์บอนประเภทนี้มีคาร์บอน 6 อะตอมต่อกันเป็นวงแหวน ซึ่งมีพันธะเดี่ยวและพันธะคู่สลับกันไป หรือกล่าวได้ว่ามีโครงสร้างหลักเป็นวงเบนซีน (benzene ring)

นอกจากนี้ แก๊สโซลีนยังประกอบไปด้วยสารประกอบที่มีอะตอมของซัลเฟอร์ ไนโตรเจน และออกซิเจน แต่สารประกอบเหล่านี้มีจำนวนน้อย (น้อยกว่า 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) ซึ่งอาจมาจากน้ำมันดิบหรือเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ

2.2 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์เป็นสารประกอบอินทรีย์ ซึ่งอะตอมไฮโดรเจนถูกแทนที่ด้วยหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้น โมเลกุลของแอลกอฮอล์จึงประกอบไปด้วยสองส่วน คือ ส่วนที่ประกอบไปด้วยหมู่แอลคิลและส่วนที่ประกอบไปด้วยหมู่ไฮดรอกซิล แอลกอฮอล์มีสมบัติทางกายภาพ [2,3] ดังนี้

2.2.1 จุดเดือด

แอลกอฮอล์มีจุดเดือดที่สูงกว่าสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากัน เนื่องจากแอลกอฮอล์เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างหมู่ไฮดรอกซิล โดยทั่วไปจุดเดือดของแอลกอฮอล์จะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม จุดเดือดของแอลกอฮอล์จะลดลงเมื่ออะตอมเรียงตัวเป็นโซ่กิ่ง เนื่องจากพื้นที่ผิวโมเลกุลลดลง ทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ลดลงด้วย ดังนั้น แอลกอฮอล์ที่เป็นโซ่ตรงจะมีจุดเดือดสูงกว่าโซ่กิ่ง

2.2.2 การละลาย

แอลกอฮอล์สามารถละลายได้ในน้ำ เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของแอลกอฮอล์ที่สร้างพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำ เมื่อความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมากขึ้น การละลายจะลดลง เพราะต้องการพลังงานมากขึ้นในการเอาชนะพันธะไฮโดรเจนระหว่างแอลกอฮอล์ที่โมเลกุลจับกันแน่นขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของขนาดและมวล รวมทั้งการที่หมู่แอลคิลที่สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนมีสมบัติไม่ชอบน้ำ (hydrophobic) ซึ่งแอลกอฮอล์ที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 4 อะตอมขึ้นไป การละลายที่ลดลงนี้จะทำให้เกิดการแยกชั้นของของเหลว

2.2.3 ความเป็นขั้ว

แอลกอฮอล์เป็นสารที่ประกอบไปด้วยทั้งสมบัติมีขั้วและไม่มีขั้ว ส่วนที่ประกอบด้วยหมู่แอลคิลจะไม่มีขั้ว ทำให้แอลกอฮอล์สามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น แก๊สโซลีน ในขณะที่ส่วนที่ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลมีขั้ว ทำให้แอลกอฮอล์สามารถละลายได้ในสารมีขั้ว เช่น น้ำ

เนื่องจากการวิจัยครั้งนี้ ใช้แอลกอฮอล์สองประเภท คือ เอทานอล และเมทานอล จึงสรุปสมบัติทางกายภาพบางประการ ได้ดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเอทานอลและเมทานอล

สมบัติทางกายภาพ	เมทานอล	เอทานอล
สูตรทางเคมี	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
น้ำหนักโมเลกุล	32.04 g/mol	46.07 g/mol
ความหนาแน่น (RT)	0.787 g/cm ³	0.785 g/cm ³
จุดเดือด	64.70 °C	78.37 °C

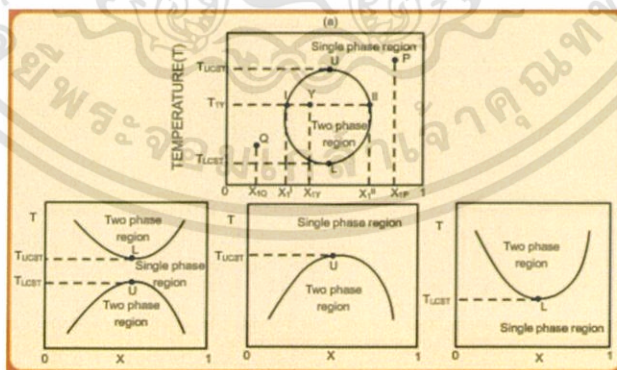
2.3 การแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ถูกเติมเข้ามาในแก๊สโซลีนเพื่อเพิ่มค่าออกเทนและเพิ่มปริมาณออกซิเจนในน้ำมันเชื้อเพลิง อีกทั้งยังเป็นการลดปริมาณการใช้แก๊สโซลีน ซึ่งทำให้การปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง อย่างไรก็ตาม การเติมแอลกอฮอล์ในแก๊สโซลีน ทำให้มีน้ำปรากฏในน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากแอลกอฮอล์สามารถดูดความชื้นจากบรรยากาศได้ดี และน้ำกับแอลกอฮอล์สามารถผสมกันได้ทุกส่วน เมื่อการละลายของน้ำในของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ถึงขีดจำกัดทำให้เกิดการแยกวัฏภาค ชั้นล่างที่มีความหนาแน่นมากกว่าประกอบไปด้วยแอลกอฮอล์จำนวนมาก น้ำ และแก๊สโซลีนจำนวนน้อย ในขณะที่ชั้นบนที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าประกอบไปด้วยแก๊สโซลีนจำนวนมาก แอลกอฮอล์ และน้ำจำนวนน้อย ซึ่งชั้นล่างที่มีความหนาแน่นมากกว่าของแอลกอฮอล์ เครื่องยนต์จะไม่สามารถทำงานได้ ในขณะที่ชั้นบนที่มีความหนาแน่นน้อยกว่าของแก๊สโซลีนจะมีเลขออกเทนต่ำและการกลายเป็นไอน้อยส่งผลให้เกิดอาการน็อคของเครื่องยนต์ได้ นอกจากนี้ การเพิ่มขึ้นของน้ำ ทำให้สารเจือปนที่มีสมบัติชอบน้ำ เช่น คลอไรต์ในน้ำมัน รวมตัวกับน้ำและแยกชั้นมาอยู่ในชั้นน้ำ ซึ่งกระตุ้นให้เกิดการกัดกร่อนต่อชิ้นส่วนโลหะ [4] การแยกวัฏภาคถูกควบคุมโดยหลายปัจจัย [5] ได้แก่ ประเภทของแอลกอฮอล์ การเติมตัวทำละลาย อุณหภูมิ จำนวนสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และปริมาณน้ำ ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ลดลงหรือจำนวนอะโรมาติกส์ของแก๊สโซลีนลดลง หรืออุณหภูมิลดลง ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคจะลดลงไปด้วย [1]

2.4 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว (LLE)

2.4.1 แผนภูมิวัฏภาค

โดยปกติสารละลายของเหลวจะมีบางส่วนที่ไม่สามารถละลายเข้ากันได้อย่างน้อยที่บางช่วงของอุณหภูมิและองค์ประกอบ ซึ่งหากพยายามทำให้เกิดสารละลายภายในบางช่วงองค์ประกอบนั้น ระบบจะแยกออกเป็น 2 วัฏภาคของเหลวซึ่งมีองค์ประกอบต่างกัน ดังนั้นสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวที่องค์ประกอบค่าหนึ่งจะสอดคล้องกับอุณหภูมิ อย่างไรก็ตาม องค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ยกตัวอย่างดังรูป 2.1. (a.) โค้งปิดแสดงถึงขอบเขตใน 2 วัฏภาค ขณะที่ด้านนอกโค้งคือ 1 วัฏภาคที่สารเป็นเนื้อเดียวกัน ที่จุด P แสดง 1 วัฏภาคที่สารเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ T_P และที่องค์ประกอบ x_P อย่างไรก็ตาม หากพยายามทำให้เกิดสารละลายที่จุด Y ระบบจะแยกออกเป็น 2 วัฏภาค ประกอบด้วย องค์ประกอบที่ x_1' และ x_1'' เส้นตรงที่ผ่านจุด Y คือ เส้นเชื่อมวัฏภาค (tie-line) ซึ่งบอกองค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคที่อยู่ในสมดุล โดยองค์ประกอบของของผสมที่อยู่ในเส้นเชื่อมวัฏภาคเดียวกัน จะมีองค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคที่อยู่ในสมดุลเท่ากัน อย่างไรก็ตาม องค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคนี้อาจเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ ที่จุด U และ L เส้นวัฏภาคลดลงกลายเป็นจุด ซึ่งหากเลยจุดนี้ออกไปจะเป็นสารละลาย 1 วัฏภาค อุณหภูมิที่จุดนี้ เรียก อุณหภูมิอัปเปอร์คอนโซลูต (Upper Consolute Solution Temperature: UCST) และอุณหภูมิโลเวอร์คอนโซลูต (Lower Consolute Solution Temperature :LCST) ตามลำดับ



ภาพที่ 2.1 แผนภูมิวัฏภาคในระบบของเหลว 2 องค์ประกอบที่ละลายเข้าด้วยกันบางส่วน [6]

2.4.2 เกณฑ์ความเสถียรของวัฏภาค

เมื่อสารละลายของเหลวที่มี 1 วัฏภาคที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันไม่มีความเสถียรทางอุณหพลศาสตร์ จะทำให้เกิดการแยกเป็นสารละลายของเหลวที่มี 2 วัฏภาค ซึ่งสมการอธิบายได้ดังสมการ

$$\left(\frac{\partial^2 G_{mix}}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} < 0 \quad (2.1)$$

2.4.3 การแก้ปัญหามดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลว

พิจารณาของเหลว 2 วัฏภาค I และ II ที่สมดุลซึ่งกันและกัน และแต่ละวัฏภาคประกอบไปด้วย N องค์ประกอบ จะได้

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II}; \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.2)$$

ในทางปฏิบัติ หน่วยปฏิบัติการสกัดของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid extraction operation) ส่วนใหญ่จะดำเนินการที่ความดันต่ำถึงปานกลาง ดังนั้น ฟูกาซิตี (fugacity) จะถูกแสดงในพจน์ของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (activity coefficient) จะได้

$$\hat{f}_i^I = (x_i \gamma_i f_i)^I \quad (2.3)$$

$$\hat{f}_i^{II} = (x_i \gamma_i f_i)^{II} \quad (2.4)$$

เมื่อ x_i คือ mole fraction ขององค์ประกอบ i^{th} ในวัฏภาค

เนื่องจากทั้ง 2 วัฏภาคที่สมดุลมีอุณหภูมิและความดันเท่ากัน ดังนั้น ฟูกาซิตีของสารบริสุทธิ์จึงมีค่าเท่ากัน

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (2.5)$$

ดังนั้น

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II}$$

$$x_i^I \gamma_i^I = x_i^{II} \gamma_i^{II}; \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.6)$$

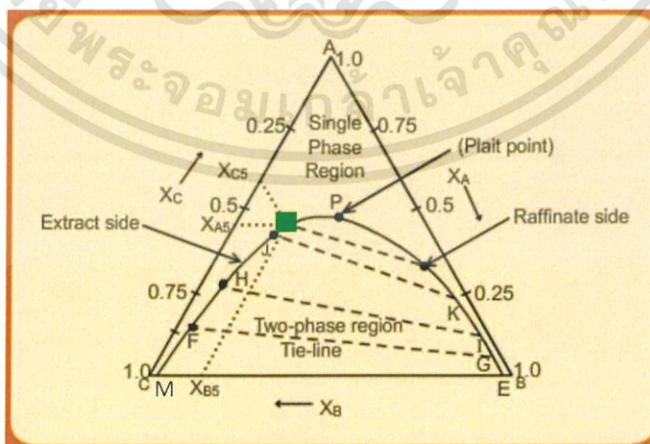
และเมื่อดุลโมล

$$\sum x_i^I = 1 \quad (2.7)$$

$$\sum x_i^{II} = 1 \quad (2.8)$$

2.4.4 สมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ

จากภาพที่ 2.1 ภายใต้อุณหภูมิของ 2 วัฏภาค ในแต่ละวัฏภาคจะมีองค์ประกอบที่มีความเข้มข้นมากที่สุด ซึ่งลักษณะของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวนี้ถูกทำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมในรูปแบบของการสกัดของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ในทางปฏิบัติมีหลายกรณีของผสมของของเหลวตั้งแต่ 2 องค์ประกอบขึ้นไปไม่สามารถถูกทำให้องค์ประกอบหนึ่งเข้มข้นมากเพียงพอโดยใช้กระบวนการแยกไอ-ของเหลวได้ เนื่องจากความแตกต่างของความสามารถในการกลายเป็นไอ (volatility) ขององค์ประกอบไม่เพียงพอ หรือการมีอะซิโโทรป ในกรณีดังกล่าว วิธีอื่นที่สามารถทำให้สารบริสุทธิ์เพื่อที่จะแยกองค์ประกอบอื่นคือ การเพิ่มตัวทำละลายของเหลวตัวที่สามที่สามารถละลายกับสารละลายเดิมได้บางส่วน ในกรณีเช่นนี้ทำให้เกิดการแยกวัฏภาค ซึ่งหนึ่งในองค์ประกอบของส่วนผสมเดิมอาจมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการดึงดูดที่มากกว่าระหว่างองค์ประกอบนั้นกับตัวทำละลายที่เพิ่มเข้ามา การแก้ปัญหสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบใช้สมการที่ (2.6) – (2.8) ข้อมูลสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวที่ได้จากการทดลองหรือคำนวณนั้นสามารถนำมาสร้างแผนภูมิสามเหลี่ยม ดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 แผนภูมิสามเหลี่ยมของสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ [6]

จากภาพ A และ B เป็นสารละลายเดิมที่เพิ่มตัวทำละลายที่ละลายได้บางส่วน C เข้ามาเพื่อจะสกัด A แต่ละมุมของสามเหลี่ยมแสดงความบริสุทธิ์ 100% ของสัดส่วนมวลหรือโมลของแต่ละองค์ประกอบ แต่ละด้านของสามเหลี่ยมแสดงของผสมของ 2 องค์ประกอบ ความเข้มข้นของแต่ละองค์ประกอบลดลง อย่างเป็นเส้นตรงกับระยะทางตามแนวตั้งฉากจากมุมไปยังด้านตรงข้ามของสามเหลี่ยม สัดส่วนมวลหรือโมลของแต่ละองค์ประกอบจะสอดคล้องกับจุดที่อยู่ในสามเหลี่ยมที่ถูกหา โดยการลากเส้นตรงผ่านจุดให้ขนานกับด้านตรงข้ามกับจุดขององค์ประกอบนั้น จุดตัดระหว่างเส้นตรงกับด้านของสามเหลี่ยมจะบอกถึงสัดส่วนความเข้มข้นขององค์ประกอบนั้น ยกตัวอย่างเช่น จุด ■ มีองค์ประกอบ x_{A5} , x_{B5} และ x_{C5} เส้นโค้ง MPE แสดงขอบเขตของสองวัฏภาคในแผนภูมิสามเหลี่ยม ขณะที่ด้านนอกเส้นโค้งแสดงถึงสารละลายเนื้อเดียวกันของของผสมสององค์ประกอบหรือสามองค์ประกอบ เส้นประ FG, HI และ JK คือ เส้นเชื่อมวัฏภาค ที่ปลายของเส้นทั้งสองจะสอดคล้องกับสมดุลของสองวัฏภาค ยกตัวอย่างเช่น ที่จุด F ของเส้นโค้ง มีองค์ประกอบ A เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า วัฏภาคเอกซ์แทรก (extracted phase) ขณะที่จุด G มีองค์ประกอบ B เป็นส่วนใหญ่ เรียกว่า วัฏภาคราฟฟิเนต (raffinate phase) ดังนั้น จุดใด ๆ ที่อยู่ภายในเส้นโค้งจะมีสองวัฏภาคซึ่งที่ปลายเส้นประที่ผ่านจุดนั้นจะสอดคล้องกับวัฏภาคเอกซ์แทรกและวัฏภาคราฟฟิเนต ซึ่งหากสังเกตจะพบว่า เส้นเชื่อมวัฏภาคจะสั้นลงเรื่อย ๆ จนเข้าใกล้ด้านบนของเส้นโค้งและลงกลายเป็นจุด P จุดนี้เรียกว่า เฟลทพอยท์ (plait point) ซึ่งระบุสภาวะที่องค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคเหมือนกันจนกลายเป็นวัฏภาคเดียว [6]

2.5 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์

2.5.1 แบบจำลอง NRTL (Non-Random Two Liquid)

จากสมการพลังงานกิบส์ส่วนเกิน (excess Gibbs free energy) หรือ G^E

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{kj} x_k} \quad (2.9)$$

เมื่อ

G^E คือ พลังงานกิบส์ส่วนเกิน

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

T คือ อุณหภูมิ

x_i คือ สัดส่วน

โดยที่

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.10)$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T - e_{ij} \ln T + f_{ij}T \quad (2.11)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15K) \quad (2.12)$$

$$\tau_{ii} = 0 \quad (2.13)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (2.14)$$

อนึ่ง a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} และ f_{ij} คือ พารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร (binary interaction parameter) ที่ถูกสร้างขึ้นในโปรแกรม Aspen plus

จากสมการ (2.9) สัมประสิทธิ์เอกทวิติสามารถหาได้จากการหาอนุพันธ์เทียบกับจำนวนโมลของสาร i ดังแสดงในสมการที่ (2.15)

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \right] \quad (2.15)$$

2.5.2 แบบจำลอง UNIQUAC (Universal Quasichemical)

จากสมการพลังงานกิบส์ส่วนเกิน หรือ G^E

$$\frac{G^E}{RT} = \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} \quad (2.16)$$

เมื่อ

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{combinatorial}} = \sum_{i=1}^m x_i \ln \frac{\varphi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_{i=2}^m q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{G^E}{RT} \right)_{\text{residual}} = - \sum_{i=1}^m q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.18)$$

โดยที่

$$\varphi_i^* = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \quad (2.19)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \quad (2.20)$$

$$\theta'_i = \frac{q'_i x_i}{\sum_{j=1}^m q'_j x_j} \quad (2.21)$$

$$\tau_{ij} = \exp(a_{ij} + b_{ij}/T + c_{ij} \ln T + e_{ij}/T^2) \quad (2.22)$$

เมื่อ

r_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 q_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 q'_i คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลของสารบริสุทธิ์
 ในกรณีที่มือน้ำหรือแอลกอฮอล์

จากสมการ (2.16) สัมประสิทธิ์แอกทวิตีสามารถหาได้จากการหาอนุพันธ์เทียบกับจำนวน
 โมลของสาร i ดังแสดงในสมการที่ (2.23)

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i^*} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - \frac{q'_i \ln [\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji}] + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \quad (2.23)$$

เมื่อ z คือ coordination number (กำหนดให้เท่ากับ 10) และ $a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}, e_{ij}$
 คือ พารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร

$$\text{โดยที่ } l_i = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.24)$$

2.5.3 แบบจำลอง PENG-ROB (Peng-Robinson)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.25)$$

โดยที่

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.26)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.27)$$

$$a_i = \alpha_i 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2.28)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.29)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (2.30)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (2.31)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} + k_{ij}^{(3)} / T \quad (2.32)$$

เมื่อ

P คือ ความดัน

V_m คือ ปริมาตรต่อโมล

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

T_c คือ อุณหภูมิที่จุดวิกฤต

T_r คือ อุณหภูมิลดรูป

P_c คือ ความดันที่จุดวิกฤต

ω_i คือ acentric factor

k_{ij} คือ พารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร i-j

2.5.4 แบบจำลอง RK-SOAVE (Redlich-Kwong-Soave)

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (2.33)$$

โดยที่

$$a = a_0 + a_1 \quad (2.34)$$

$$a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (2.35)$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left(\sum_{j=1}^n x_j \left((a_i a_j)^{0.5} l_{ji} \right)^{1/3} \right)^3 \quad (2.36)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.37)$$

$$a_i = \alpha_i 0.42747 \frac{R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2.38)$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.39)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (2.40)$$

$$m_i = 0.48 + 1.57 \omega_i - 0.176 \omega_i^2 \quad (2.41)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} + k_{ij}^{(3)} / T_{ij} \quad (2.42)$$

$$l_{ij} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)} T + l_{ij}^{(3)} / T \quad (2.43)$$

เมื่อ

P คือ ความดัน

V_m คือ ปริมาตรต่อโมล

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

T_c คือ อุณหภูมิที่จุดวิกฤต

P_c คือ ความดันที่จุดวิกฤต

ω_i คือ acentric factor

k_{ij} คือ พารามิเตอร์พลังงานระหว่างคู่สาร i-j

l_{ij} คือ พารามิเตอร์ขนาดระหว่างคู่สาร i-j

2.5.5 แบบจำลอง PSRK (Predictive Soave Redlich Kwong)

มีพื้นฐานมาจากสมการ RK-SOAVE ดังข้อ 2.5.4 รวมกับกฎการผสมของ Holderbaum-Gmehling

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (2.33)$$

โดยที่

$$a = b \left[\frac{g_o^E}{0.64663} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{0.64663} \sum x_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (2.44)$$

$$\alpha = \left[1 + c_1(1 - T_{ri}^{0.5}) + c_2(1 - T_{ri}^{0.5})^2 + c_3(1 - T_{ri}^{0.5})^3 \right]^2 \quad (2.45)$$

เมื่อ

g_o^E คือ พลังงานกิบส์ส่วนเกินที่อุณหภูมิอ้างอิง ซึ่งหาจากพารามิเตอร์หมู่ฟังก์ชันของ UNIFAC

P คือ ความดัน

R คือ ค่าคงที่ของก๊าซ

V_m คือ ปริมาตรต่อโมล

T_r คือ อุณหภูมิลดรูป

$C_1 C_2 C_3$ คือ ค่าคงที่ของ Mathias-Copeman

2.6 การพัฒนาวัสดุ

เนื่องจากการหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกตัวของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ อ้างอิงจากสัดส่วนของน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้จริงในรถยนต์ เช่น E20 ดังนั้น จึงสามารถหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกตัวของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ดังกล่าวไปทดสอบประสิทธิภาพการทนต่อการกัดกร่อนของปั้มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูง ซึ่งถ้าปั้มน้ำมันเชื้อเพลิงแรงดันสูงสามารถทนหรือรองรับปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกตัวของของผสมแก๊สโซลีนได้ จะไม่เกิดการกัดกร่อน แต่หากรองรับไม่ได้ จะเกิดการกัดกร่อน

การกัดกร่อนดังกล่าว เป็นการกัดกร่อนแบบจุด (pitting corrosion) [7] ซึ่งมักเกิดขึ้นเมื่อชั้นเคลือบป้องกันการกัดกร่อนหรือฟิล์มออกไซด์ถูกทำลายทั้งจากแรงกระทำทางกลหรือจากสารเคมี หรือวัสดุที่มีฟิล์มปกป้อง (protective film) โดยเฉพาะเมื่อสัมผัสอยู่กับสารละลายที่มีไอออนของธาตุหมู่ 7 เจือปนอยู่ เช่น คลอไรด์ ดังนั้น จึงสามารถทดสอบการกัดกร่อนดังกล่าวได้จากการหาความหนาแน่นพื้นที่ และความลึกของรูที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ การกัดกร่อนแบบจุดยังส่งผลต่อการแตกร้าวเนื่องจากความเค้นร่วมกับการกัดกร่อน (stress corrosion cracking) และการแตกร้าวเนื่องจากความล้าร่วมกับการกัดกร่อน (corrosion fatigue) ซึ่งสามารถพัฒนาวัสดุให้ป้องกันการกัดกร่อนได้ดังนี้ [8]

2.6.1. ปรับปรุงส่วนผสมของวัสดุให้มีความต้านทานการกัดกร่อน

2.6.2. การใช้สารยับยั้งการกัดกร่อนและเคลือบผิววัสดุ เพื่อสกัดกั้นสารที่มีฤทธิ์กัดกร่อนแพร่เข้าไปในวัสดุ

2.6.3. ปรับปรุงผิวหน้าของชิ้นส่วน โดยการยิงเม็ดเหล็กหรือยิงเลเซอร์

2.6.4. ลดการสัมผัสบริเวณขอบเกรน ซึ่งดำเนินการได้โดยการออกแบบ หรือควบคุมกระบวนการผลิต

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีวิจัย

การวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับการศึกษาสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ (1) ส่วนที่เกี่ยวข้องกับการทดลอง และ (2) ส่วนที่เกี่ยวข้องกับแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ โดยเลือกใช้ NRTL UNIQUAC PENG-ROB RK-SOAVE และ PSRK

3.2 ตัวแปรที่ทำการวิจัย

3.2.1 ตัวแปรต้น คือ สัดส่วนของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ และประเภทของแอลกอฮอล์ ได้แก่ เอทานอล เมทานอล

3.2.2 ตัวแปรตาม คือ ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์

3.2.3 ตัวแปรควบคุม คือ อุณหภูมิในการทดลอง โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ขนาดของอุปกรณ์ และสมบัติของสารเคมี

3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.3.1.1 อ่างอัลตราโซนิก (ultrasonic bath)

3.3.1.2 บีกเกอร์

3.3.1.3 ขวดวัดปริมาตร

3.3.1.4 กระบอกตวง

3.3.1.5 เข็มฉีดยา

3.3.1.6 หลอดหยด

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

3.3.2.1 CEC-RF-02-03 (แก๊สโซลีน)

3.3.2.2 เอทานอล 99%

3.3.2.3 เมทานอล 100%

3.3.2.4 น้ำบริสุทธิ์สูง (ultrapure water)

3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 เติมน้ำลงในอ่างอัลตราโซนิกประมาณ $\frac{3}{4}$ ของอ่าง จากนั้นตั้งค่าอุณหภูมิของอ่างอัลตราโซนิก รอจนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 70 องศาเซลเซียส

3.4.2 ทำการเตรียมสารละลายเนื้อเดียวกันในขวดวัดปริมาตร ประกอบด้วย แก๊สโซลีนและเอทานอลที่มีสัดส่วนโดยปริมาตรตามตารางที่ 3.1

3.4.3 นำสารละลายที่เตรียมในขวดวัดปริมาตรลงในอ่างอัลตราโซนิก รอประมาณ 1 นาที เพื่อให้สารละลายในขวดวัดปริมาตรอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

3.4.4 หยดน้ำบริสุทธิ์สูงลงในขวดวัดปริมาตร จากนั้นเขย่าประมาณ 1 นาที สังเกตความขุ่นของสารละลาย หยุดการหยดน้ำเมื่อสารละลายเปลี่ยนจากใสเป็นขุ่น บันทึกปริมาตรของน้ำที่ใช้ในการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล

3.4.5 ทำการทดลองข้อ 3.4.2 – 3.4.4 ซ้ำ แต่เปลี่ยนประเภทแอลกอฮอล์จากเอทานอลเป็นเมทานอล โดยสัดส่วนของแก๊สโซลีนและเมทานอลตามตารางที่ 3.2

3.4.6 นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปสร้างแผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ โดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel

3.5 การสร้างแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์

ในขั้นตอนนี้เป็นการทำนายปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ผ่านโปรแกรม Aspen Plus โดยใช้แบบจำลอง NRTL UNIQUAC PENG-ROB RK-SOAVE และ PSRK

3.5.1 ระบุสารองค์ประกอบ ได้แก่ เอทานอล น้ำ และแก๊สโซลีน ซึ่งแก๊สโซลีน เป็นสารประเภท Pseudocomponent

3.5.2 เลือกแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์เคมี

3.5.3 เลือกการวิเคราะห์แผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ โดยระบุเงื่อนไขที่ 70 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บาร์

3.5.4 ทำนายปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนขององค์ประกอบต่าง ๆ โดยใช้หน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์ (decanter unit)

3.5.5 ทำการทดลองข้อ 3.5.1 – 3.5.4 ซ้ำ แต่เปลี่ยนประเภทแอลกอฮอล์จากเอทานอลเป็นเมทานอล

3.5.6 นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองไปสร้างแผนภูมิวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบ โดยใช้โปรแกรม Microsoft Excel

ตารางที่ 3.1 สัดส่วนโดยปริมาตรของของผสมเอทานอลและแก๊สโซลีน

ลำดับที่	เอทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)
1	5	95
2	10	90
3	18	82
4	20	80
5	22	78
6	24	76
7	26	74
8	28	72
9	30	70
10	40	60

11	50	50
12	60	40
13	82	18
14	85	15
15	86	14
16	93	7
17	95	5

ตารางที่ 3.2 สัดส่วนโดยปริมาตรของของผสมเมทานอลและแก๊สโซลีน

ลำดับที่	เมทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)
1	10	90
2	13	87
3	15	85
4	17	83
5	20	80
6	25	75
7	40	60
8	50	50
9	60	40
10	83	17
11	85	15
12	87	13

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 แผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ

จากการหาปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล โดยเลือกแบบจำลอง NRTL UNIQUAC PENG-ROB PSRK และ RK-SOAVE ในโปรแกรม Aspen Plus เมื่อนำไปสร้างแผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ แสดงดังภาพที่ 4.1 จากการทดลองหาปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล เมื่อนำไปสร้างแผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ แสดงดังภาพที่ 4.2 และการเปรียบเทียบแผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง แสดงดังภาพที่ 4.3 จากทั้งสามภาพแสดงว่าเอทานอลสามารถผสมได้ทั้งในน้ำและแก๊สโซลีน ในขณะที่น้ำและแก๊สโซลีนไม่สามารถผสมเข้าด้วยกัน ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายด้วยสภาพการผสมได้ (miscibility) สารทุกชนิดที่มีสภาพขั้วเหมือนกันจะละลายเข้าด้วยกัน ของผสมประกอบด้วยแก๊สโซลีน เอทานอล และน้ำ อีกทั้งพื้นผิวระหว่างน้ำ-เอทานอล เอทานอล-แก๊สโซลีน และแก๊สโซลีน-น้ำ เอทานอลสามารถพิจารณาเป็นตัวดูดซึม และสามารถผสมกับน้ำได้ในทุกสัดส่วน เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนที่สร้างขึ้นระหว่างโมเลกุลของเอทานอลและน้ำ ในขณะที่เอทานอลและแก๊สโซลีนเป็นตัวทำละลายอินทรีย์ ดังนั้นจึงสามารถผสมเข้าด้วยกันได้ในทุกสัดส่วน อย่างไรก็ตาม น้ำคือโมเลกุลมีขั้ว และแก๊สโซลีนคือตัวทำละลายไม่มีขั้ว ทำให้น้ำและแก๊สโซลีนผลักรอกออกจากกัน ส่งผลให้ไม่สามารถสร้างพันธะโมเลกุลที่เสถียรได้ ดังนั้น พื้นผิวระหว่างน้ำและแก๊สโซลีนจึงเป็นตัวหลักที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ

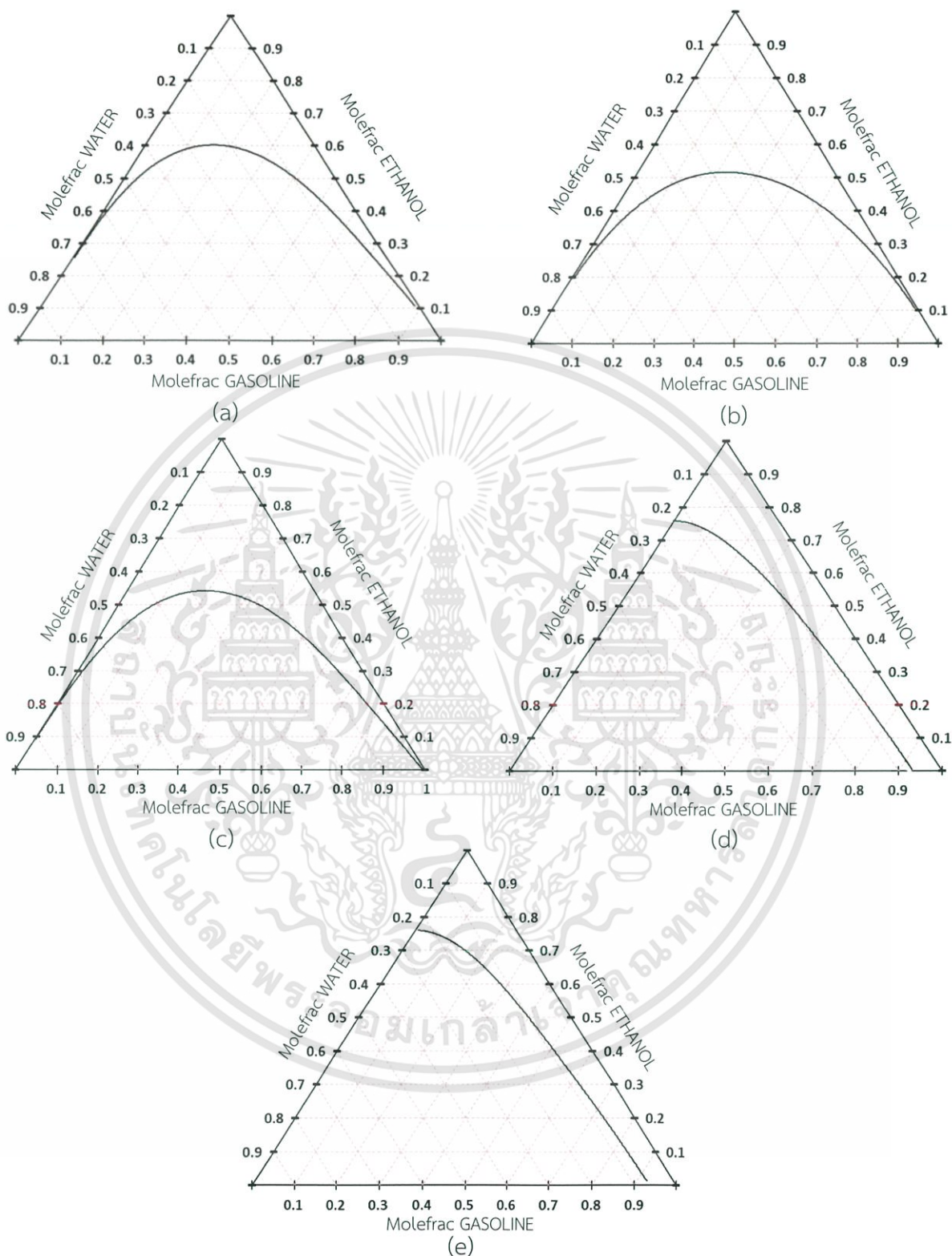
ทั้งนี้ ของผสมสามารถเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อน้ำมีปริมาณน้อย ในขณะที่เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นของผสมจะเกิดการแยกออกเป็น 2 วัฏภาค ดังนั้น น้ำจึงเป็นสาเหตุหลักในการทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล

ลักษณะเส้นโค้งของการละลาย สามารถอธิบายได้ว่าปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล ไม่ได้แปรผันอย่างเป็นเส้นตรงกับปริมาณเอทานอล นอกจากนั้น หากพิจารณาปริมาณเอทานอลพบว่า ของผสมที่ประกอบด้วยเอทานอลปริมาณมากสามารถเป็นเนื้อเดียวกันได้มากกว่าของผสมที่ประกอบด้วยเอทานอลปริมาณน้อย เนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิลของเอทานอลสามารถทำลายบางพันธะไฮโดรเจนระหว่างโมเลกุลของน้ำ และหมู่แอลคิลที่ไฮโดรคาร์บอนดึงดูดความไม่มีขั้ว

ของแก๊สโซลีนผ่านแรงแวนเดอร์วาลส์ ดังนั้น ระบบจึงต้องการพลังงานน้อยเพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน หรือกล่าวได้ว่าเอทานอลลดพลังงานกิบส์ส่วนเกิน โดยทำให้แก๊สโซลีนกับน้ำผสมกัน

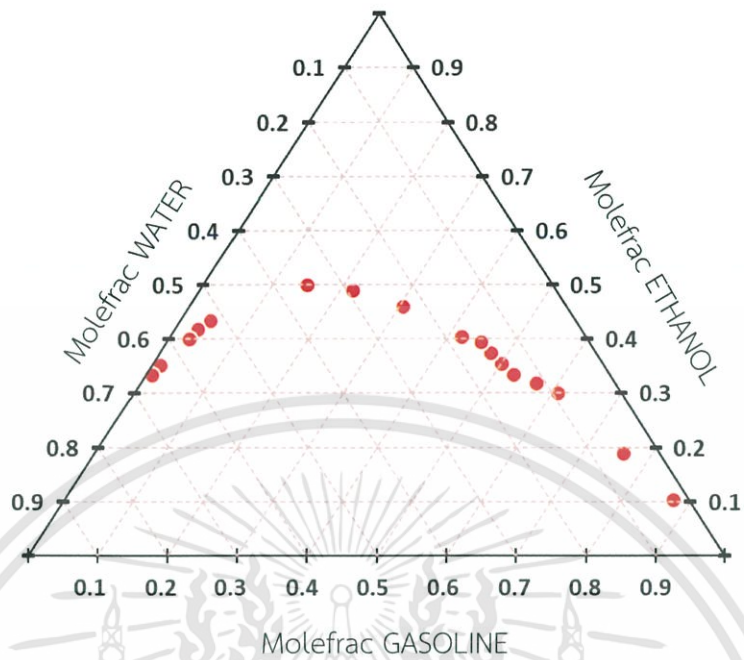
จากภาพที่ 4.3 แสดงว่าแบบจำลองมีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลอง ซึ่งแบบจำลองที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด คือ PSRK สามารถอธิบายจากสมการอุณหพลศาสตร์ได้ว่า ในแต่ละแบบจำลองสมการต้องใช้พารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สารในการคำนวณ แต่เนื่องจากไม่มีข้อมูลองค์ประกอบที่แน่นอนของแก๊สโซลีนที่ใช้ในการทดลอง จึงต้องกำหนดแก๊สโซลีนในโปรแกรม Aspen Plus เป็น Pseudocomponent ทำให้ขาดข้อมูลอันตรกิริยาระหว่าง แก๊สโซลีน-น้ำ และ แก๊สโซลีน-เอทานอล ส่งผลให้แบบจำลองคลาดเคลื่อนจากผลการทดลอง อย่างไรก็ตาม แบบจำลอง PSRK ในการหาฟังก์ชันแอลฟา มีการเพิ่มค่าคงที่ของ Mathias-Copeman เข้ามาปรับแก้พารามิเตอร์ a ของสารบริสุทธิ์ ซึ่งพารามิเตอร์ a แสดงถึงแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ส่งผลให้แบบจำลองของ PSRK ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด



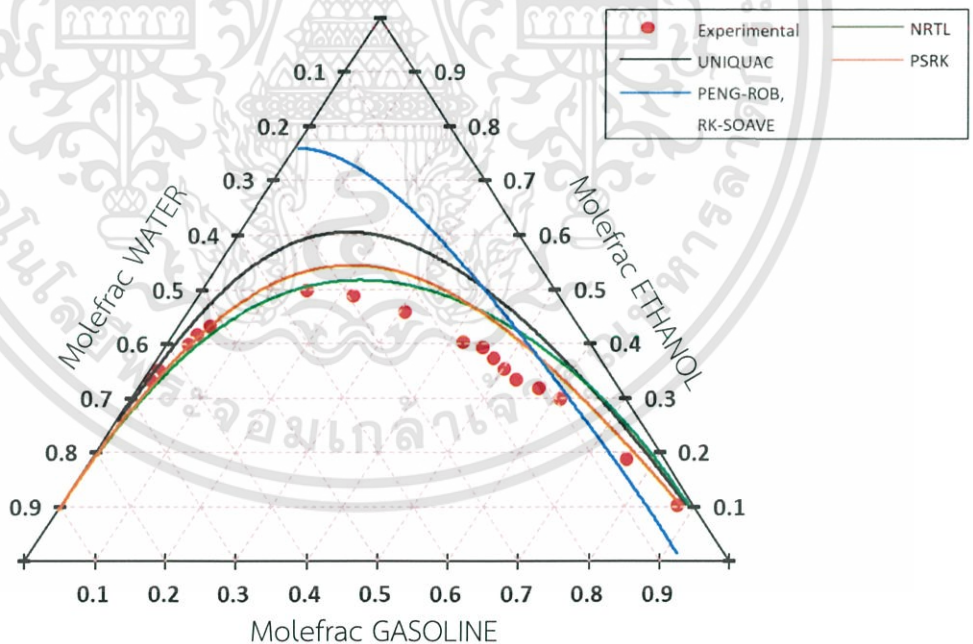


ภาพที่ 4.1 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C

(a = UNIQUAC; b = NRTL; c = PSRK; d = RK-SOAVE; e = PENG-ROB)



ภาพที่ 4.2 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C จากการทดลอง



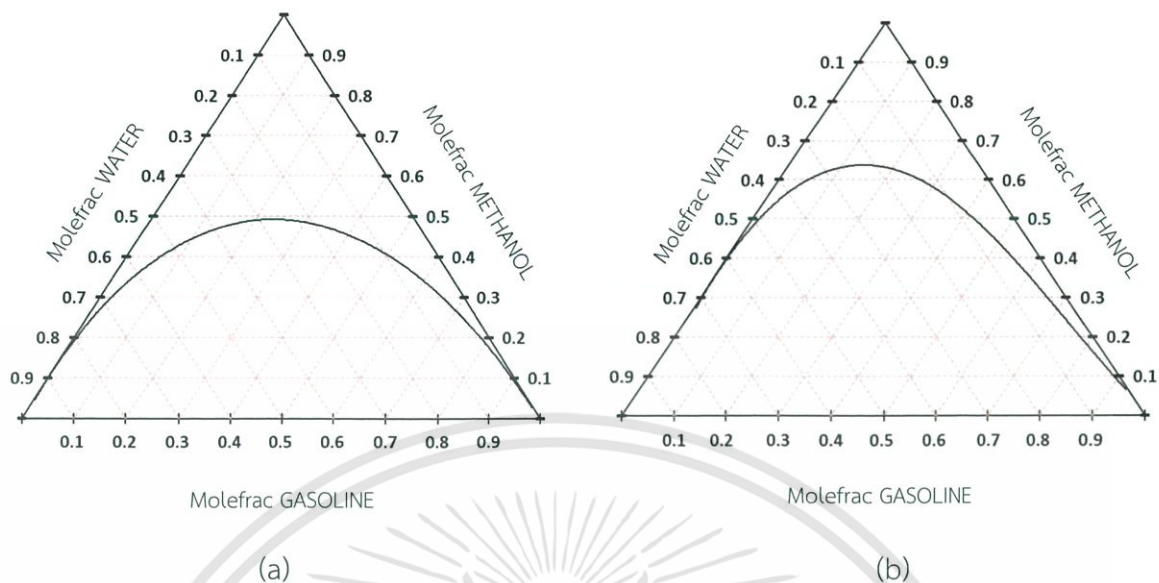
ภาพที่ 4.3 เปรียบเทียบแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง

4.2 แผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ

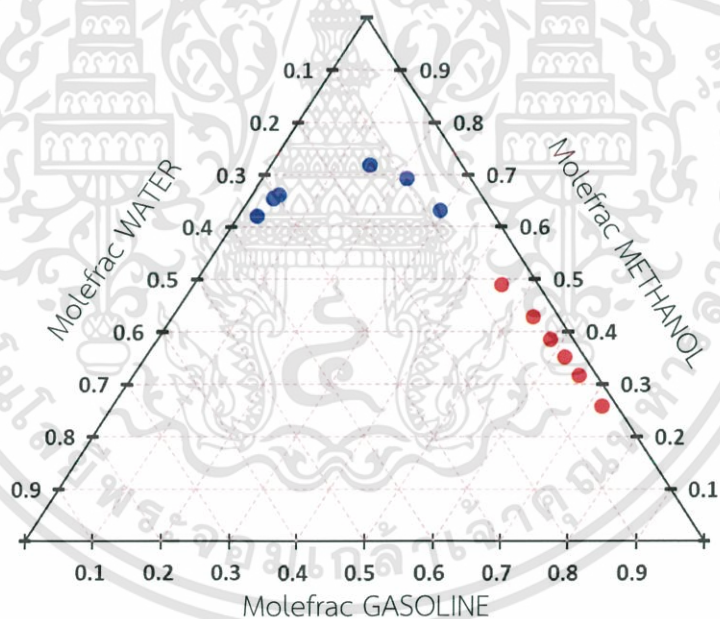
จากการหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอล โดยเลือกแบบจำลอง NRTL และ UNIQUAC ในโปรแกรม Aspen Plus เมื่อนำไปสร้างแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ แสดงดังภาพที่ 4.4 จากการทดลองหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอล เมื่อนำไปสร้างแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ แสดงดังภาพที่ 4.5 และการเปรียบเทียบแผนภูมิสมดุลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง แสดงดังภาพที่ 4.6 ปรากฏการณ์การแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ สามารถอธิบายได้เช่นเดียวกับของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ดังกล่าวในหัวข้อ 4.1 เนื่องจากเมทานอลและเอทานอลเป็นสารประเภทแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ฟังก์ชันไฮดรอกซิลเหมือนกัน

จากภาพที่ 4.5 แสดงว่าแบบจำลองมีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลอง ซึ่งแบบจำลองที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด คือ UNIQUAC สามารถอธิบายจากสมการอุณหพลศาสตร์ได้ว่า พลังงานกิบส์ส่วนเกินในแบบจำลอง UNIQUAC หาได้จากพจน์ที่ขึ้นอยู่กับค่าคงที่ขนาดโมเลกุลและพื้นที่ผิวภายนอกของบริสุทธิ์ และพจน์ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างคู่สาร ในขณะที่แบบจำลอง NRTL พลังงานกิบส์ส่วนเกินหาได้จากพจน์ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างคู่สารเพียงอย่างเดียว ดังนั้น เมื่อขาดพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร แบบจำลอง UNIQUAC ยังสามารถประมาณหาค่าพลังงานกิบส์ส่วนเกินได้ จึงทำให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองมากที่สุด

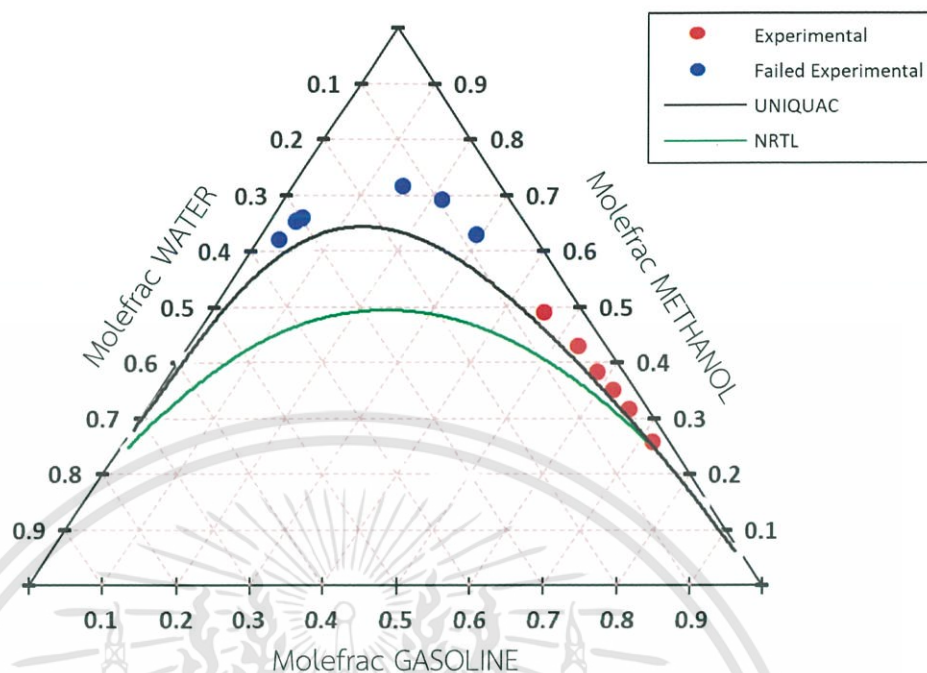
อนึ่ง หากพิจารณาจุดเดือดของของผสม (bubble Point) พบว่ามีบางจุดทดลองที่จุดเดือดของของผสมระหว่างเมทานอลและแก๊สโซลีนอยู่ต่ำกว่าหรือใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง คือ 70 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ระหว่างการทำทดลอง อาจมีไอของของผสมเมทานอลและแก๊สโซลีนหลุดออกไป ดังแสดงด้วยจุดสีน้ำเงินดังภาพที่ 4.5 และ 4.6



ภาพที่ 4.4 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C
(a = NRTL; b = UNIQUAC)



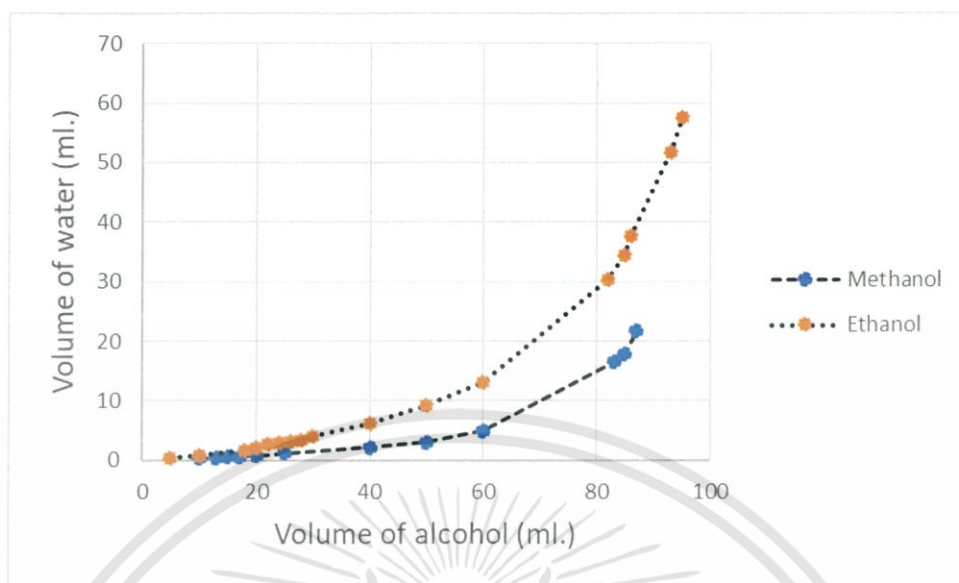
ภาพที่ 4.5 แผนภูมิสมดุลของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ที่อุณหภูมิ 70°C
จากการทดลอง



ภาพที่ 4.6 เปรียบเทียบแผนภูมิสมมูลวัฏภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ระหว่างแบบจำลองกับผลการทดลอง

4.3 เปรียบเทียบปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคระหว่างของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล กับแก๊สโซลีนและเมทานอล

จากภาพที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ กับปริมาณของแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนต่าง ๆ สามารถอธิบายได้ว่า ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอลน้อยกว่าของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล เนื่องจากเมทานอลมีขั้วมากกว่าเอทานอล และแก๊สโซลีนเป็นสารไม่มีขั้ว ส่งผลให้แรงดึงดูดระหว่างแก๊สโซลีนและเมทานอลน้อยกว่าแก๊สโซลีนและเอทานอล ดังนั้น จึงต้องใช้น้ำปริมาณน้อยกว่าในการดึงเมทานอลให้แยกวัฏภาคออกจากของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ นอกจากนั้น ภาพที่ 4.7 ยังอธิบายได้ว่า ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ไม่ได้แปรผันอย่างเป็นเส้นตรงกับปริมาณเอทานอล ดังที่กล่าวในหัวข้อ 4.1



ภาพที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์ กับปริมาตรแอลกอฮอล์ที่สัดส่วนต่าง ๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบสามารถสร้างได้จากการทดลอง

5.1.2 แผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 3 องค์ประกอบสามารถสร้างได้จากหน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์ ในโปรแกรม Aspen Plus

5.1.3 แบบจำลองอุณหพลศาสตร์ของ NRTL PSRK และ UNIQUAC สามารถอธิบายแผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ได้ในเชิงคุณภาพ

5.1.4 แบบจำลองอุณหพลศาสตร์ของ PSRK สามารถอธิบายแผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เอทานอล-น้ำ ได้ดีที่สุด

5.1.5 แบบจำลองอุณหพลศาสตร์ของ UNIQUAC สามารถอธิบายแผนภูมิวิภูภาคของเหลว-ของเหลวของของผสมแก๊สโซลีน-เมทานอล-น้ำ ได้ดีในเชิงคุณภาพ

5.1.6 เส้นโค้งการละลายจากแบบจำลองเบี่ยงเบนจากการทดลอง เนื่องจากการขาดพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร

5.1.7 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวิภูภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอลน้อยกว่าของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ในการทดลองควรใช้เครื่องมือคาร์ลฟิชเชอร์ (Karl Fisher) ในการหาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวิภูภาค เพื่อให้ผลการทดลองมีความแม่นยำมากขึ้น

5.2.2 ศึกษาและสร้างเส้นเชื่อมวิภูภาค โดยใช้เครื่องมือแก๊สโครมาโทกราฟี

5.2.3 ศึกษาปริมาณไอออนลบในน้ำมันเชื้อเพลิง โดยใช้เครื่องมือไอออนโครมาโทกราฟี

5.2.4 ใช้โพโตมิเตอร์ในการสังเกตความขุ่นแทนการใช้สายตา

5.2.5 ศึกษาปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวิภูภาคที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของของผสมแก๊สโซลีนและแอลกอฮอล์

5.2.6 ศึกษาและหาพารามิเตอร์อันตรกิริยาระหว่างคู่สาร ได้แก่ แก๊สโซลีน-เอทานอล แก๊สโซลีน-เมทานอล และแก๊สโซลีน-น้ำ

5.2.7 ศึกษาแผนภูมิวิภาคของเหลว-ของเหลวของของผสม 4 องค์ประกอบ ได้แก่ แก๊สโซลีน เอทานอล เมทานอล และน้ำ เพื่อประยุกต์ใช้ในตลาดน้ำมันเชื้อเพลิงของประเทศจีน ซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิง ประกอบด้วยของผสม 4 องค์ประกอบดังกล่าว



เอกสารอ้างอิง

- [1] Lew Gibbs, Bob Anderson, Kevin Barnes, Greg Engeler, John Freel, Jerry Horn et al. (2009). *Motor Gasolines Technical Review*.
- [2] “Physical and Chemical Properties of Alcohols.” [Online]. Available: <https://byjus.com/chemistry/physical-chemical-properties-of-alcohols>
- [3] “Alcohol, carboxylic acid and esters.” [Online]. Available: <https://sites.google.com/site/chemistryolp/properties-of-alcohols>
- [4] Jörg Abel and Sannakaisa Virtanen. “Corrosion of martensitic stainless steel in ethanol-containing gasoline: Influence of contamination by chloride, H₂O and acetic acid.” *Corrosion Science*, vol. 98, pp. 318-326, 2015
- [5] Kevin Hughes. *Treatise on Alcohol-Blended Gasoline: Phase Separation and Alcohol Monitors*.
- [6] “Chapter 9: Other Topics in Phase Equilibria.” [Online]. Available: <https://nptel.ac.in/courses/103101004/downloads/chapter-9>
- [7] “การกัดกร่อนแบบรูเข็ม (Pitting Corrosion)” [Online]. Available: <http://siamkaewkumsai.blogspot.com/2010/09/pitting-corrosion.html>
- [8] สยาม แก้วคำไสย. (2013). *การแตกตัวของโลหะจากการช่วยของสิ่งแวดล้อม*
Environmentally-assisted cracking of metals.



ภาคผนวก

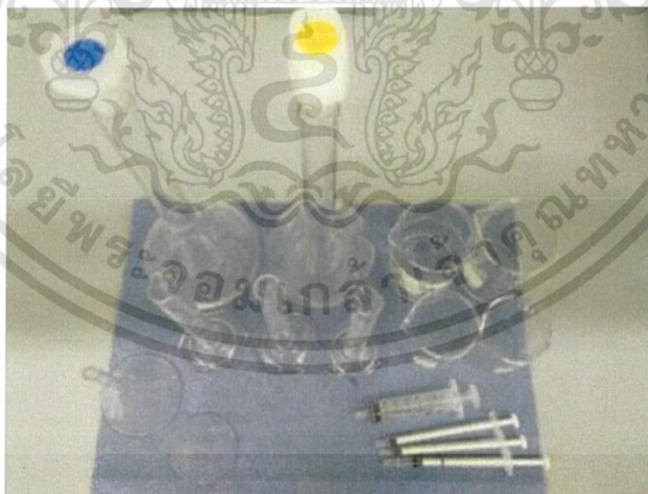
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ ก.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ ก.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



ภาพที่ ก.3 อ่างอัลตราโซนิก



ภาคผนวก ข

ผลการทดลอง

ข.1 จากการทดลอง

ตารางที่ ข.1 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอลจากการทดลอง

ลำดับ ที่	เอทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)	น้ำ (มล.)				จำนวน ครั้ง ทดลอง
			ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1	5	95	0.35	0.36	0.33	0.35	3
2	10	90	0.94	0.80	-	0.87	2
3	18	82	1.70	-	-	1.70	1
4	20	80	2.60	2.00	2.00	2.20	3
5	22	78	3.00	2.60	-	2.80	2
6	24	76	3.10	2.93	-	3.02	2
7	26	74	3.17	3.20	-	3.19	2
8	28	72	3.40	3.37	-	3.38	2
9	30	70	4.13	4.00	-	4.07	2
10	40	60	5.48	6.60	6.70	6.26	3
11	50	50	9.50	8.80	9.20	9.17	3
12	60	40	11.50	14.00	13.60	13.03	3
13	82	18	28.75	31.05	31.20	30.33	3
14	85	15	34.45	34.30	-	34.38	2
15	86	14	42.00	35.00	36.00	37.67	3
16	93	7	54.00	51.00	50.20	51.73	3
17	95	5	57.00	58.00	-	57.50	2

ตารางที่ ข.2 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกตัวของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอลจากการ
ทดลอง

ลำดับ ที่	เมทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)	น้ำ (มล.)					จำนวน ครั้ง ทดลอง
			ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4	ค่าเฉลี่ย	
1	10	90	0.50	0.31	0.34	-	0.38	3
2	13	87	0.53	0.45	0.43	0.50	0.48	4
3	15	85	0.60	0.56	0.53	0.59	0.57	4
4	17	83	0.80	0.63	0.61	-	0.68	3
5	20	80	0.80	0.80	-	-	0.80	2
6	25	75	1.10	1.38	1.20	-	1.23	3
7	40	60	2.30	2.19	2.00	-	2.16	3
8	50	50	2.80	3.20	3.10	2.95	3.01	4
9	60	40	6.00	4.00	5.00	-	5.00	3
10	83	17	16.20	16.00	16.00	18.00	16.55	4
11	85	15	18.00	17.70	-	-	17.85	2
12	87	13	22.20	21.10	-	-	21.65	2

ข.2 จากแบบจำลอง

ข.2.1 ของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอล

ตารางที่ ข.3 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเอทานอลจากแบบจำลอง

ลำดับ ที่	เอทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)	น้ำ (มล.)				
			NRTL	UNIQUAC	PENG-ROB	RK-SOAVE	PSRK
1	5	95	0.09	0.14	1.05	1.08	0.27
2	10	90	0.23	0.31	1.19	1.22	0.52
3	18	82	0.69	0.69	1.45	1.48	1.19
4	20	80	0.86	0.80	1.52	1.55	1.32
5	22	78	1.06	0.93	1.59	1.63	1.51
6	24	76	1.29	1.07	1.67	1.71	1.66
7	26	74	1.54	1.23	1.75	1.79	1.89
8	28	72	1.83	1.39	1.83	1.87	2.10
9	30	70	2.15	1.57	1.92	1.96	2.33
10	40	60	4.32	2.68	2.42	2.47	3.89
11	50	50	7.61	4.29	3.04	3.10	6.41
12	60	40	12.53	6.65	3.82	3.89	10.20
13	82	18	38.31	18.22	6.33	6.43	31.50
14	85	15	48.71	21.51	6.79	6.89	38.38
15	86	14	49.92	22.98	6.95	7.05	41.24
16	93	7	92.80	39.47	8.21	8.32	80.12
17	95	5	123.82	48.61	8.62	8.73	109.81
18	98	2	297.21	86.44	9.27	9.40	285.76

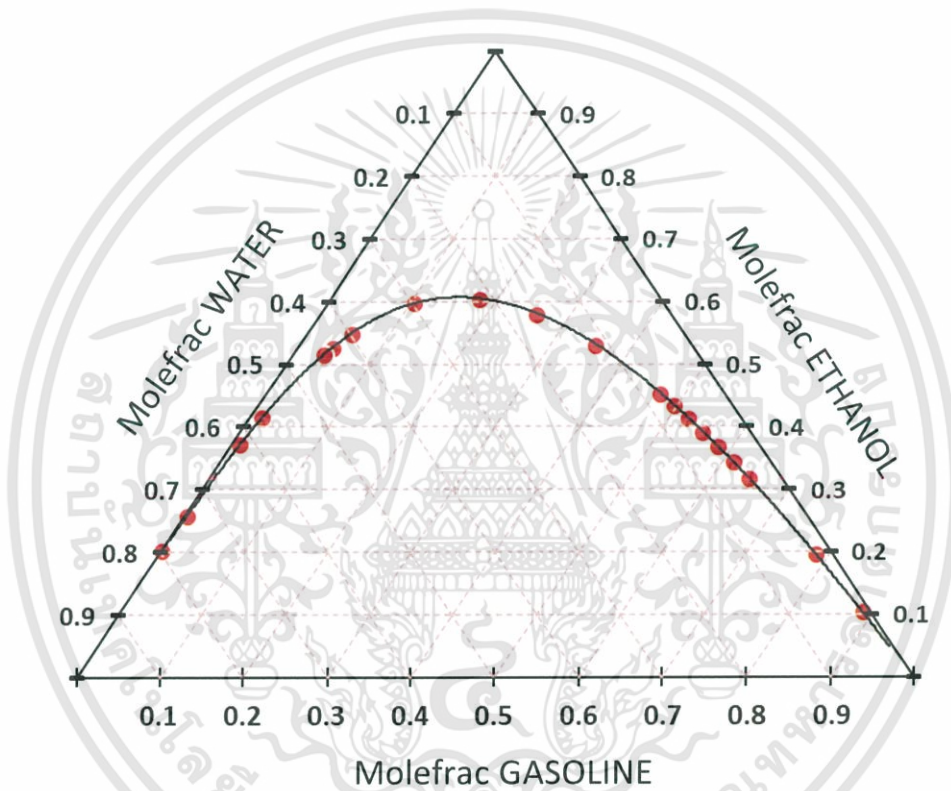
ข.2.2 ของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอล

ตารางที่ ข.4 ปริมาณน้ำที่ทำให้เกิดการแยกวัฏภาคของของผสมแก๊สโซลีนและเมทานอลจากแบบจำลอง

ลำดับ ที่	เมทานอล (มล.)	แก๊สโซลีน (มล.)	น้ำ (มล.)	
			NRTL	UNIQUAC
1	10	90	0.47	0.46
2	13	87	0.80	0.66
3	15	85	1.08	0.81
4	17	83	1.42	0.97
5	20	80	2.04	1.23
6	25	75	3.40	1.70
7	40	60	10.32	3.93
8	50	50	18.00	6.10
9	60	40	29.95	9.17
10	83	17	91.43	24.84
11	85	15	103.39	27.67
12	87	13	118.23	31.10

ภาคผนวก ค

การยืนยันค่าการใช้งานของหน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์ (decanter unit validation)



ภาพที่ ค.1 แสดงการยืนยันค่าการใช้งานของหน่วยปฏิบัติการดีแคนเตอร์

(เมื่อเส้นโค้งคือการวิเคราะห์อัตราส่วนของโปรแกรมนั้น ขณะที่จุดสีแดงคือข้อมูลจากการใช้ดีแคนเตอร์)

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวมณฑิรา รักแคว้น
วันเกิด 3 มิถุนายน 2540
ที่อยู่ 149/235 หมู่ 3 ตำบล บางเพรียง อำเภอ บางบ่อ จังหวัดสมุทรปราการ 10560
e-mail 58011009@kmitl.ac.th
โทรศัพท์ 090-973-5651

ประวัติการศึกษา

- พ.ศ. 2552 – 2557 ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนสายน้ำผึ้ง ในพระอุปถัมภ์ฯ
- พ.ศ. 2558 – ปัจจุบัน วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วศ.บ.) สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประสบการณ์

- นักศึกษาฝึกงาน แผนก Fuels & Lubricants บริษัท เอสโซ่ (ประเทศไทย) จำกัด ตั้งแต่วันที่ 1 มิถุนายน 2561 ถึงวันที่ 31 กรกฎาคม 2561
- นักศึกษาโครงการสหกิจศึกษา แผนก PS-GI/ENG-TH (R&D) บริษัท โรเบิร์ต บ็อบ ออโตโมทีฟ เทคโนโลยี (ประเทศไทย) จำกัด ตั้งแต่วันที่ 6 สิงหาคม 2561 ถึงวันที่ 30 พฤศจิกายน 2561