

**สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง**

การประยุกต์ใช้สมการสถานะแวนเดอร์วาลส์เพื่อแยกพาราฟินแวกซ์ออกจาก  
น้ำมันหล่อลื่นในโรงกลั่นน้ำมันหล่อลื่น

APPLICATION OF THE VAN DER WAALS EQUATION OF STATE TO THE  
SEPARATION OF PARAFFIN WAX FROM LUBE BASE OIL REFINERY PLANT



นายประพนธ์ ปรียารัตนโชติ  
นายปิติภัทร ไทพิทักษ์  
นายอรรจน์ กลั่นน่วม

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 62432  
วัน,เดือน,ปี... 18 ส.ค. 2549

b. 41624456  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การประยุกต์ใช้สมการสถานะแวนเดอร์วาลส์เพื่อแยกพาราฟินแวกซ์ออกจาก  
น้ำมันหล่อลื่นในโรงกลั่นน้ำมันหล่อลื่น



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

APPLICATION OF THE VAN DER WAALS EQUATION OF STATE TO THE  
SEPARATION OF PARAFFIN WAX FROM LUBE BASE OIL REFINERY PLANT



A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

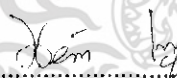
ปริญญานิพนธ์เรื่อง การประยุกต์ใช้สมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์เพื่อแยกพาราฟิน  
แวกซ์ออกจากน้ำมันหล่อลื่นในโรงกลั่นน้ำมันหล่อลื่น  
โดย นายประพนธ์ ปรียารัตนโชติ  
นายปิติภัทร ไทพิทักษ์  
นายอรรถจน์ กลับน่วม  
อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม อ.ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญามหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

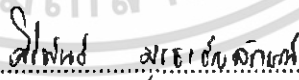
คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์



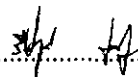
.....ประธานกรรมการ  
(ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)



.....กรรมการ  
(ดร.นริศรา ทองบุญชู)



.....กรรมการ  
(อ.ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์)



.....กรรมการ  
(อ.รินฤดี เบญจางคประเสริฐ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การประยุกต์ใช้สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์เพื่อแยกพาราฟินแวกซ์ออกจากร้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานของโรงงานกลั่นน้ำมัน
โดย	นายประพนธ์ ปรียารัตนโชติ นายปิติภัทร ไทพิทักษ์ นายอรรถจน์ กติบน์วม
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	อ. ศิริพันธ์ มุรธาธัญลักษณ์
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

พาราฟินแวกซ์เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในอุตสาหกรรมหลายประเภท โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำไปใช้เป็นวัสดุเคลือบผลิตภัณฑ์บางชนิดเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพจากโอโซนและปฏิกิริยาออกซิเดชัน โดยทั่วไปพาราฟินแวกซ์เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันหล่อลื่นซึ่งเกิดขึ้นในกระบวนการแยกแวกซ์ออกจากร้ำมันหล่อลื่น เพื่อให้การควบคุมสถานะการแยกมีความเหมาะสมและมีประสิทธิภาพต้องเข้าใจถึงสมดุลการละลายของพาราฟินในตัวทำละลาย เพราะเป็นข้อมูลที่สำคัญในการควบคุมอุณหภูมิของกระบวนการแยกแวกซ์ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายในการอธิบายการละลายของพาราฟินแวกซ์ในตัวทำละลายโทลูอีน ซึ่งสัมพันธ์กับอุณหภูมิการละลายและคุณสมบัติเชิงความร้อนของแวกซ์ เช่น อุณหภูมิของการหลอมเหลวของแวกซ์ ค่าความร้อนของการหลอมเหลวของแวกซ์ รวมทั้งนำเสนอการทำนายค่าการละลายของพาราฟินแวกซ์ในตัวทำละลายโทลูอีนโดยประยุกต์ใช้สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ร่วมกับกฎการผสม เพื่อคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ของระบบระหว่างพาราฟินแวกซ์กับตัวทำละลายโทลูอีน

ในการทดลองนี้เลือกใช้ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) เป็นแวกซ์อ้างอิง เพื่อใช้เปรียบเทียบความน่าเชื่อถือของผลการทดลอง โดยแวกซ์  $C_{36}H_{74}$  และตัวอย่างแวกซ์ถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงความร้อน โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่า  $C_{36}H_{74}$  และตัวอย่างแวกซ์มีค่าอุณหภูมิของการหลอมเหลว ( $T_m$ ) เท่ากับ  $78.4^\circ C$  และ  $81^\circ C$  ส่วนค่าความร้อนการหลอมเหลว ( $\Delta H^{fus}$ ) มีค่าเท่ากับ  $227.5 J/g$  และ  $108.5 J/g$  ตามลำดับ จากผลการทดลองวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าการละลายของ  $C_{36}H_{74}$  ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 297 – 316 K และของตัวอย่างแว็กซ์ในช่วง 305 – 355 K พบว่ามีค่าการละลายในตัวทำละลายโทลูอินอยู่ในช่วง 0.31 - 12.03 และ 0.38 – 26.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ในงานวิจัยนี้แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ถูกนำมาใช้ทำนายค่าการละลายของ พาราฟินแว็กซ์ที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนอะตอมในช่วง 24 – 40 อะตอมในช่วงอุณหภูมิการละลายตั้งแต่ 305 – 355 K ทำให้สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าปรับแก้ (binary interaction parameter,  $k_{12}$ ) กับจำนวนคาร์บอนอะตอมของแว็กซ์ได้เป็นสมการเชิงเส้นตรง เมื่อนำแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ประยุกต์ใช้สมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ร่วมกับการประมาณค่าปรับแก้  $k_{12}$  มาใช้ทำนายค่าการละลายของตัวอย่างแว็กซ์ในตัวทำละลายโทลูอิน พบว่าให้ผลการทำนายใกล้เคียงกับผลการทดลองเป็นอย่างมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการประยุกต์ใช้สมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สามารถอธิบายค่าการละลายของสมดุลระหว่างของแข็งกับของเหลวในระบบระหว่างของพาราฟินแว็กซ์กับโทลูอินได้เป็นอย่างดี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title	Application of the Van der Waals equation of state to the separation of paraffin wax from lube base oil refinery plant
Student	Mr. Praphon Preeyaratanchote Mr. Pitiphat Thaipitak Mr. Aus Klubnuam
Degree	Bachelor Degree of Engineering
Major	Chemical Engineering
Year	2005
Advisor	Dr. Surat Areerat
Co-advisor	Mrs. Siripan Murathathunyaluk
Report for	Bachelor's Degree of Chemical Engineering Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

### Abstract

Paraffin waxes are widely applied to many industries, especially for products coating application. The main application is used to protect rubber products against ozone and oxidation. Paraffin waxes are by-product of the lube base oil refinery plant. The separation of by-product wax is done by the dewaxing unit. In order to operate this unit successfully, the understanding of wax solubility in term of solid – liquid equilibrium is required. This phase equilibrium data is useful information to manipulate the temperature of de-waxing unit regarding to dissolving or precipitating of paraffin wax. Therefore, this research is aim to describe paraffin wax – solvent solubility that related to dissolved temperature and its thermal properties, for example melting point and enthalpy of melting of solid wax. This paper also presents the prediction of solubility of wax in solvent by using the Van der Waals equation of state combining with general mixing rule. This equation of state enables us to calculate the activity coefficient of paraffin wax – solvent system.

This experimental used n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) as a reference wax in order to compare with the reliable results. Thermal properties of  $C_{36}H_{74}$  and sample wax were determined by using Differential Scanning Calorimeter (DSC). The measurement result shown that  $C_{36}H_{74}$  and sample wax have melting point,  $T_m$  at  $78.4^\circ\text{C}$  and  $81^\circ\text{C}$  and heat of fusion,  $\Delta H^{\text{fus}}$  about 227.5 and 108.5 J/g, respectively. The obtained solubility data were measured for  $C_{36}H_{74}$  and sample wax with temperature ranging from 297-316 K and 305-355 K, respectively. The solubility data of  $C_{36}H_{74}$  and sample wax were within range of 0.31 – 12.03 and 0.38 – 26.5 in unit of percent by weight, respectively.

And this research also used the thermodynamic modeling to predict the solubility of paraffin wax that contains 24 - 40 carbon atoms in toluene solvent with temperature range 305-355 K. So, the correlation between binary interaction parameter and number of carbon atom could be obtained in linear equation. The proposed thermodynamic modeling with application of the Van der Waals equation of state and combined with the estimation of binary interaction parameter to predict the Solubility of Sample wax in toluene solvent. From the comparison result of used to estimation and experimental data, it is found that this simple equation of state can be a successful tool for the description of the solid – liquid equilibrium in paraffin wax – solvent systems.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้เป็นอย่างดี คณะผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณ ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาและ อ.ศิริพันธ์ นุราชัญญลักษณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ ให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ อีกทั้งให้ความรู้และประสบการณ์ดูแลเอาใจใส่การทำงานของ คณะผู้วิจัยด้วยดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณ ดร.ดวงกมล ณ ระนอง สำหรับการสนับสนุนเครื่องมือที่ใช้ในการทำการทดลอง

ขอขอบพระคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ สำหรับการจัดหาและซ่อมแซมเครื่องมือและวัสดุ อุปกรณ์ อีกทั้งสารเคมีที่ใช้ในการทำการทดลองต่างๆ

ขอขอบพระคุณศูนย์เทคโนโลยีและวัสดุแห่งชาติ สำหรับการให้การสนับสนุนและอำนวยความสะดวกด้านเครื่องมือ DSC และอุปกรณ์ในการวิเคราะห์เทคนิคต่างๆ

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบให้กับบิดามารดาซึ่งเป็นที่ยรักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่าน

อนึ่งยังมีผู้มีพระคุณอีกหลายท่านที่คณะผู้วิจัยไม่ได้กล่าวนาม ถ้าปริญญานิพนธ์ฉบับนี้มีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้วิจัยขออภัยและกราบขออภัยมา ณ ที่นี้

คณะผู้วิจัย

นายประพนธ์ ปรียารัตนโชติ

นายปิติภัทร ไทพิทักษ์

นายอรรถนัย กลับน่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญภาพ.....	VII
สารบัญตาราง.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎี.....	3
2.1 ปีโตรเลียมแวกซ์.....	3
2.1.1 ปีโตรเลียมแวกซ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่น.....	3
2.2 กระบวนการสกัดแยกน้ำมันออกจากแวกซ์.....	5
2.3 ความสามารถในการละลายของตัวทำละลาย.....	6
2.4 สมดุลการละลายระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของเหลว.....	9
2.5 สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์.....	11
2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแวกซ์.....	13
2.6.1 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	13
บทที่ 3 การทดลอง.....	15
3.1 ตัวแปรที่ต้องการศึกษา.....	15
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษา.....	15
3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา.....	15
3.4 วิธีการทดลอง.....	16
3.4.1 วิธีการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ).....	16
3.4.2 วิธีการหาสมดุลการละลายของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ณ อุณหภูมิต่างๆที่ความดันคงที่.....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลอง.....	18
4.1 การวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของแว็กซ์.....	18
4.1.1 ผลการทดสอบอุณหภูมิของการหลอมเหลวของ n-Hexatriacontane และตัวอย่างแว็กซ์โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	18
4.1.2 ผลการทดสอบค่าความร้อนของการหลอมเหลวของ n-Hexatriacontane และตัวอย่างแว็กซ์โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	20
4.2 ผลการศึกษาค่าการละลายของแว็กซ์ในตัวทำละลายโทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ.....	21
4.2.1 การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของวิธีการทดลอง .....	21
4.2.2 ผลการศึกษาค่าการละลายของตัวอย่างแว็กซ์ .....	22
บทที่ 5 การพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์.....	24
5.1 การประมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของแว็กซ์ในตัวทำละลาย.....	24
5.2 การทำนายสมดุลการละลายของตัวอย่างแว็กซ์.....	31
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	32
6.1 สรุปผลที่ได้จากการทดลอง.....	32
6.1.1 คุณสมบัติเชิงความร้อนของแว็กซ์.....	32
6.1.2 ผลการศึกษาค่าการละลายของตัวอย่างแว็กซ์และ n-Hexatriacontane ในโทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ.....	32
6.1.3 การประมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของแว็กซ์ใน โทลูอิน.....	33
6.1.4 การทำนายสมดุลการละลายของตัวอย่างแว็กซ์.....	33
6.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย.....	33
เอกสารอ้างอิง.....	34
ภาคผนวก ก การประมาณค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์.....	36
ภาคผนวก ข การคำนวณหาค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ของตัวทำละลาย โทลูอิน ....	43
ภาคผนวก ค การคำนวณหาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ) ในโทลูอินที่ อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากการทดลอง.....	44
ภาคผนวก ง การคำนวณสัดส่วนโมลของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ).....	47
ภาคผนวก จ คำสั่งที่ใช้ในโปรแกรม Visual Basic 6.5.....	51

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ภาพกระบวนการผลิตแวกซ์จากการผลิตน้ำมันหล่อลื่น.....	4
2.2 เครื่องดีฟเฟอร์เรนเทียลสแกนนิ่งแคลอริมิทรี.....	13
2.3 ตัวอย่างผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องดีฟเฟอร์เรนเทียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์.....	14
3.1 การติดตั้งชุดทดลองหาสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์.....	17
4.1 เทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ด้วยเครื่อง DSC.....	18
4.2 เทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ตัวอย่างแวกซ์ด้วยเครื่อง DSC.....	19
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนคาร์บอนอะตอมกับอุณหภูมิของการหลอมเหลว.....	20
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนคาร์บอนอะตอมกับค่าความร้อนของการหลอมเหลว.....	21
4.5 การเปรียบเทียบค่าการละลายจากการทดลองกับงานวิจัยของ D.W.Jennings และคณะ.....	21
4.6 ค่าการละลายของแวกซ์ใน โทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ.....	23
5.1 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าคงที่ a ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์กับจำนวนคาร์บอนอะตอม.....	25
5.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าคงที่ b ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์กับจำนวนคาร์บอนอะตอม.....	26
5.3 เปรียบเทียบค่าการละลายของ n-Hexatriacontane ที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง.....	27
5.4 แผนภาพขั้นตอนการประมาณค่า $k_{12}$ .....	28
5.5 เปรียบเทียบค่าการละลายของแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24 ถึง 44 อะตอมที่ได้จากการทดลอง.....	29
5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปรับแก้ $k_{12}$ และจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์.....	30
5.7 ผลการนำสมการที่พัฒนาขึ้นมาทำนายตัวอย่างแวกซ์เทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง.....	31
ก-1 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลปของ $C_{24}H_{50}$ .....	37
ก-2 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลปของ $C_{36}H_{74}$ .....	38
ก-3 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลปของ $C_{44}H_{90}$ .....	38
ก-4 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลปของ $C_{24}H_{50}$ , $C_{36}H_{74}$ , $C_{44}H_{90}$ .....	39
ก-5 ค่าคงที่ a ของสมการแวนเดอร์วาลส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนระหว่าง 24-44 อะตอมที่ความดัน 0.1 MPa และอุณหภูมิ 30-70 °C.....	39
ก-6 ค่าคงที่ b ของสมการแวนเดอร์วาลส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนระหว่าง 24-44 อะตอมที่ความดัน 0.1 MPa และอุณหภูมิ 30-70 °C.....	40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 คุณสมบัติโดยทั่วไปของพาราฟินแวกซ์และไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์.....	5
2.2 Hildebrand solubility parameter ของตัวทำละลายชนิดต่างๆ.....	8
4.1 อุณหภูมิของการหลอมเหลวของแวกซ์ที่จำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24-44 อะตอม.....	19
4.2 ค่าความร้อนการหลอมเหลวของแวกซ์ที่จำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24-44 อะตอม.....	20
4.3 ค่าสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์ในโทลูอีน 3 ml ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	22
4.4 ค่าสมมูลการละลายของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ) ในโทลูอีน 15 ml ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	22
5.1 ค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแวกซ์และตัวทำละลาย.....	26
5.2 คุณสมบัติเชิงความร้อนของแวกซ์ที่จำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24-44 อะตอม.....	26
5.3 ค่าปรับแก้ k <sub>12</sub> และ เปอร์เซ็นต์ ADD ของแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมแวกซ์ ในช่วง 24-44 อะตอม.....	30
ก-1 ค่าปริมาตรจำเพาะของแวกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆที่ความดัน 0.1 MPa.....	36
ก-2 ค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ที่ได้จากโปรแกรมเมทแลป 6.5.....	37
ค-1 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในการหาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ).....	44
ค-2 ค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ) ที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ และจากการทดลอง.....	45
ค-3 ค่าการละลายของแวกซ์ที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์และจากการทดลองค่าการ ละลายของ D.W.Jenning และคณะ.....	46
ง-1 ตัวแปรต่างๆในการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ) ที่อุณหภูมิ 24.15 °C.....	47
ง-2 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane (C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ได้จากการทดลอง.....	48
ง-3 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของแวกซ์ที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนอะตอม ตั้งแต่ 24-44 อะตอม ที่อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากงานวิจัยของ D.W.Jenning และคณะ.....	48
ง-4 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนของแวกซ์ตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากการทดลอง.....	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานของโรงกลั่นภายในประเทศ จะได้ผลิตภัณฑ์ร่วมประเภทแว็กซ์จำนวนมาก จากการวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้นี้จัดเป็นปิโตรเลียมแว็กซ์ (Petroleum wax) ซึ่งมีจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 20-75 อะตอม ซึ่งโดยทั่วไปจะพบว่าผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นนี้เป็นแว็กซ์หลายโครงสร้างผสมกันระหว่างพาราฟินแว็กซ์ (Paraffin wax) และไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์ (Microcrystalline wax) จากข้อมูลทั่วไปพบว่าการนำไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์มาใช้ในอุตสาหกรรมหลายด้านด้วยกัน โดยพบว่าการนำเข้าไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์เป็นจำนวนมากเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบพื้นฐานในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมเครื่องสำอาง อุตสาหกรรมการผลิตหมากฝรั่ง ใช้เป็นสารเคลือบผักผลไม้ เนยแข็ง ใช้ผสมกับยางเพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพจากการทำปฏิกิริยากับโอโซน เป็นต้น ดังนั้นจึงควรนำไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์จากกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นของโรงกลั่นภายในประเทศมาใช้แทนการนำเข้าไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์จากต่างประเทศ ซึ่งเป็นหนทางหนึ่งที่จะช่วยมิให้เงินตราไหลออกนอกประเทศได้

แต่อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้ยังไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมได้ทันทีเนื่องจากว่ายังมีปริมาณน้ำมันตกค้างอยู่ประมาณ 5-10% ซึ่งทำให้แว็กซ์ที่ได้มีลักษณะสีออกเหลืองและขึ้นรูปได้ยาก และผู้ผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานต้องการเพิ่มมูลค่าของผลิตภัณฑ์ร่วมประเภทแว็กซ์นี้ให้มีราคาสูงขึ้น ดังนั้นจึงต้องมีการออกแบบกระบวนการในการสกัดแยกน้ำมันออกให้มากขึ้น

ซึ่งการออกแบบกระบวนการสกัดแยกน้ำมันออกจากแว็กซ์ ต้องอาศัยความเข้าใจเกี่ยวกับกระบวนการละลายและกระบวนการตกผลึกของแว็กซ์และตัวทำละลายที่ใช้ ดังนั้นการพัฒนาสมการทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อใช้อธิบายสมดุลการละลายของแว็กซ์และตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนจึงมีส่วนสำคัญสำหรับการออกแบบกระบวนการและใช้ในการทำนายสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดแยกน้ำมันออกจากแว็กซ์ เพื่อนำแว็กซ์ที่ได้มาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ และเป็นการลดการนำเข้าแว็กซ์จากต่างประเทศและยังช่วยเพิ่มผลกำไรให้กับบริษัทผู้ผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานภายในประเทศ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการแยกน้ำมันออกจากแวกซ์ โดยใช้วิธีการสกัดด้วยตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน
2. เพื่อศึกษาสมมูลการละลายระหว่างตัวทำละลายกับแวกซ์
3. เพื่อศึกษาหาสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่เหมาะสมมาใช้ในการทำนายสมมูลการละลายระหว่างตัวทำละลายกับแวกซ์

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. ศึกษาสมมูลการละลายของโทลูอีน (Toluene) กับแวกซ์
2. สร้างสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์เพื่อหาค่าสมมูลการละลายโดยใช้การประยุกต์ใช้สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

1. ทำให้ผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่นพื้นฐานมีมูลค่าสูงขึ้น
2. ทำให้ปริมาณน้ำมันที่มีอยู่ในแวกซ์ลดลงได้ตามมาตรฐาน
3. ช่วยลดการนำเข้าแวกซ์จากต่างประเทศ
4. สามารถนำวิธีการศึกษาครั้งนี้ไปใช้ในอุตสาหกรรม ทำให้ผู้ผลิตมีผลกำไรมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 ปิโตรเลียมแว็กซ์ (Petroleum Wax)

เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่ ปิโตรเลียมแว็กซ์ที่ผลิตได้ในประเทศส่วนใหญ่ เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่ได้จากการผลิตน้ำมันหล่อลื่น ซึ่งสามารถเขียนเป็นแผนภาพกระบวนการผลิตได้ ดังรูปที่ 2.1 โดยผลิตภัณฑ์แว็กซ์ผลิตได้จากกระบวนการสกัดแยกแว็กซ์จากน้ำมันหล่อลื่น โดยนำตัวทำละลายที่เหมาะสมมาใช้สกัด เนื่องจากถ้าน้ำมันหล่อลื่นที่ยังคงมีแว็กซ์เจือปนอยู่ไปใช้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำจะทำให้แว็กซ์ตกตะกอนออกมา ซึ่งตะกอนแว็กซ์จะทำให้เกิดการอุดตันขึ้นได้ในเครื่องยนต์

แว็กซ์ที่ได้จากกระบวนการสกัดแยกแว็กซ์ (dewaxing process) ที่เรียกว่า สแลคแว็กซ์ (slack wax) ซึ่งมีปริมาณน้ำมันปนเปื้อนสูงมาก (อาจมากถึง 30% โดยมวล) เนื่องจากในกระบวนการสกัดแยกแว็กซ์ต้องใช้สภาวะที่ทำให้แว็กซ์แยกตัวออกมาทั้งหมด ทำให้น้ำมันบางส่วนถูกผลึกของแว็กซ์อุ้มไว้ แว็กซ์ที่ได้จึงมีปริมาณน้ำมันสูง การลดปริมาณน้ำมันที่คงเหลือในแว็กซ์ทำได้โดยป้อนสแลคแว็กซ์ที่มีปริมาณน้ำมันสูงเข้าสู่กระบวนการสกัดแยกน้ำมันเพื่อแยกน้ำมันหล่อลื่นที่คงเหลืออยู่ในเนื้อแว็กซ์ออกไปพร้อมกับน้ำมันหล่อลื่นที่ได้จากกระบวนการสกัดแยกแว็กซ์ ซึ่งแว็กซ์ที่ได้จากกระบวนการการสกัดแยกน้ำมันเป็นแว็กซ์ที่มีปริมาณน้ำมันตกค้างต่ำ สามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่างๆ ต่อไป

##### 2.1.1 ปิโตรเลียมแว็กซ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันหล่อลื่น [2]

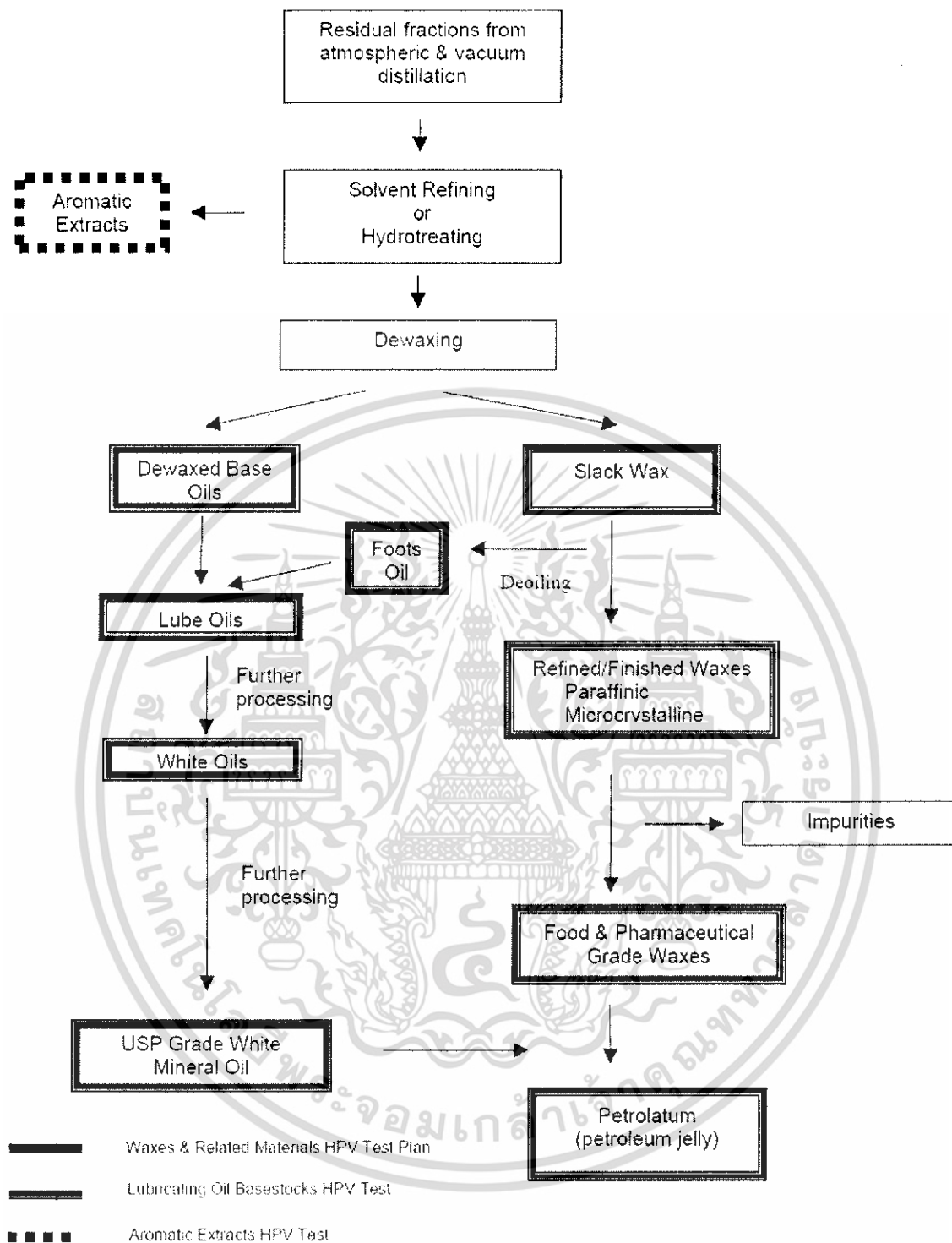
สามารถแบ่งออกเป็น 3 ชนิดดังนี้

1. พาราฟินแว็กซ์ (Paraffin Wax) เป็นปิโตรเลียมแว็กซ์ประเภทไฮโดรคาร์บอนแบบสายโซ่ตรง ซึ่งประกอบด้วย นอร์มอลอัลเคน (n-alkane) 40-90% โดยน้ำหนัก และส่วนที่เหลือเป็นไอโซอัลเคนและไซโคลอัลเคนที่มีคาร์บอน 18-36 อะตอม ( $C_{18}$ - $C_{36}$  isoalkane and cycloalkane) ซึ่งพาราฟินแว็กซ์นี้จะมีน้ำหนักโมเลกุลอยู่ในช่วงประมาณ 350-420 และมีจุดหลอมเหลวประมาณ 38-74 องศาเซลเซียส

2. ไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์ (Microcrystalline Wax) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกากที่เหลือของกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบ หรือจากก้นถังของน้ำมันดิบ โดยมีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่ง (Branch) และเป็นวงกลม (Cyclic) ซึ่งจะมีน้ำหนักโมเลกุลประมาณ 490-800 และมีจุดหลอมเหลวประมาณ 57-100 องศาเซลเซียส

3. เซมิไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์ (Semimicrocrystalline Wax) เป็นแว็กซ์ที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นกิ่งและเป็นวงกลมมากกว่าพาราฟินแว็กซ์ แต่มีน้อยกว่าไมโครคริสตัลไลน์แว็กซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 ภาพกระบวนการผลิตแว็กซ์จากการผลิตน้ำมันหล่อลื่น [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติโดยทั่วไปของพาราฟินแวกซ์ และไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์ [2]

คุณสมบัติ	หน่วย	แวกซ์	
		พาราฟิน	ไมโครคริสตัลไลน์
จุดวาบไฟ (Flash point, closed up)	องศาเซลเซียส	204	260
ความหนืดที่ 98.9 องศาเซลเซียส	ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที	4.2-7.4	10.2-25
จุดหลอมเหลว	องศาเซลเซียส	46-68	60-93
ค่าดัชนีหักเหที่ 98.9 องศาเซลเซียส	-	1.430-1.433	1.435-1.445
น้ำหนักโมเลกุลโดยเฉลี่ย	-	350-420	600-800
จำนวนคาร์บอนอะตอมต่อ 1 โมเลกุล	อะตอม	20-36	30-75

ประโยชน์ของปิโตรเลียมแวกซ์ที่สำคัญมีดังนี้

- ใช้ในการผลิตหมวกฝรั่ง
- ใช้เป็นสารเคลือบป้องกันผลไม้ ผัก และเนยแข็ง
- ใช้ในการผลิตเทียนไข ยาขัดเงา และเครื่องสำอาง

- ไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์ เมื่อนำไปผสมกับหมึก สามารถปรับปรุงคุณสมบัติของหมึกในด้านการลื่นไหลและการลอบอก

- สารผสมระหว่างพาราฟินและไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์ ใช้เป็นสารเติมแต่งของพอลิเอทิลีน ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง และเอทิลีน ไวนิลอะซิเตต (Ethylene vinyl acetate) เพื่อใช้ปรับปรุงในการทำขนบบรรจุประเภทกระดาษ เช่น กล่องกระดาษแข็ง และกระดาษที่ทำจากกระดาษ เป็นต้น

## 2.2 กระบวนการสกัดแยกน้ำมันออกจากแวกซ์ (Deoiling Process from wax) [3 ]

เป็นกระบวนการลดปริมาณน้ำมันในแวกซ์ให้ต่ำลงเหลือประมาณ 0.1 – 1.0% ซึ่งการผลิตแวกซ์ที่มีปริมาณน้ำมันต่ำหรือที่เรียกว่า แวกซ์แข็ง (Hard wax) ในเชิงพาณิชย์นิยมใช้กระบวนการแยกน้ำมันและแวกซ์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำออกอยู่ 2 วิธี คือ

### 2.2.1) แยกโดยการควบคุมอุณหภูมิ (Wax sweating process)

วิธีการนี้แวกซ์ที่มีปริมาณน้ำมันสูงจะถูกทำให้ร้อนขึ้นอย่างช้าๆ โดยเครื่องให้ความร้อน น้ำมันและแวกซ์ที่มีจุดหลอมเหลวต่ำที่เรียกว่า แวกซ์อ่อน (Soft wax หรือ Sweated) จะถูกแยกออกจากแวกซ์ที่มีจุดหลอมเหลวสูง (Hard wax) จากนั้นแวกซ์แข็งที่หลอมเหลว จะถูกทำให้เป็นของแข็งโดยการตกผลึก (Crystallization) โดยการลดอุณหภูมิจนให้เย็นจัดที่อุณหภูมิต่ำ กระบวนการนี้ส่วนใหญ่จะใช้แยกน้ำมันออกจากพาราฟินแวกซ์ หรือไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.2) แยกโดยการสกัดด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (Warm-up deoiling process)

กระบวนการนี้อาจเรียกได้ว่า solvent deoiling method โดยทั่วไปอาจทำไปพร้อมๆกับกระบวนการแยกแว็กซ์โดยการสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent dewaxing process) ในกระบวนการนี้ แสลดแว็กซ์ซึ่งมีปริมาณน้ำมัน 2-10% ที่ได้จากกระบวนการแยกแว็กซ์จะถูกทำให้เจือจางและผสมกับตัวทำละลายที่ร้อน ซึ่งตัวทำละลายที่นิยมใช้ในกระบวนการนี้เป็นตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีน (Toluene) และเมทิลเอทิลคีโตน (Methyl Ethyl Ketone:MEK) โดยที่ MEK จะเข้าไปละลายน้ำมันและยังคงสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ส่วน โทลูอีนจะละลายแว็กซ์และประพติดัวเป็นสารตกตะกอนแว็กซ์ (wax precipitating agent) ทำให้แว็กซ์ตกตะกอนออกจากน้ำมัน แล้วนำไปกรองที่อุณหภูมิห้องเพื่อแยกแว็กซ์แข็งออกจากน้ำมัน ซึ่งแว็กซ์แข็งที่ได้มีปริมาณน้ำมันคงเหลือเพียง 0.5-1.5% จากนั้นแว็กซ์จะเข้าสู่กระบวนการกำจัดน้ำในขั้นถัดไป

### 2.3 ความสามารถในการละลายของตัวทำละลาย [4]

เนื่องจากกระบวนการสกัดแยกแว็กซ์โดยใช้ตัวทำละลาย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สุดมาใช้ งาน โดยพิจารณาจากปัจจัยหลายประการ เช่น อัตราการระเหยของตัวทำละลาย, ความหนืดของตัวทำละลายซึ่งส่งผลต่อการฉีดหรือพ่นสารละลายนั้น, ผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อม รวมถึงความจำเพาะของตัวทำละลายที่จะต้องละลายตัวถูกละลายตัวหนึ่ง แต่ไม่ละลายสารตัวอื่นไปด้วย ซึ่งการเลือกตัวทำละลายที่เหมาะสมต้องอาศัยประสบการณ์และการลองผิดลองถูก ซึ่งอาศัยหลักการเกี่ยวกับการละลายที่ได้กล่าวไว้ว่า “สารที่มีขั้วเหมือนกับตัวทำละลายนั้นจะสามารถละลายในตัวทำละลายนั้นได้”

เนื่องจากของเหลว (หรือของแข็ง) มีความแตกต่างจากก๊าซ คือ โมเลกุลของเหลว (หรือของแข็ง) จะถูกยึดเหนี่ยวด้วยแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลที่เรียกว่า แรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งเป็นแรงแม่เหล็กไฟฟ้าที่ยึดเหนี่ยวโมเลกุลของสารต่างๆไว้ ความแตกต่างของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนส่งผลให้โมเลกุลมีสมบัติคล้ายแม่เหล็กอย่างอ่อน หรือเรียกว่า ไดโพล ความเป็นขั้ว (โดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอน) นี้ขึ้นกับโครงสร้างของโมเลกุล ความเป็นขั้วที่แตกต่างกันจะส่งผลโดยตรงต่อขนาดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล สารที่มีขั้วเหมือนกันจะสามารถละลายด้วยกันได้ดี เมื่อความเป็นขั้วต่างกันมากขึ้นการละลายจะลดลง

ดังนั้นการละลายจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อโมเลกุลของตัวทำละลายสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของของเหลวหรือของแข็งนั้นได้ แล้วสามารถไปแทรกอยู่ระหว่างและรอบๆ โมเลกุลของตัวถูกละลายได้ในเวลาเดียวกัน ในขณะที่เดียวกัน โมเลกุลของตัวทำละลายก็ถูกแยกออกจากกันโดยตัวถูกละลาย ทำให้เกิดสารละลายขึ้น โดยสารละลายจะเกิดได้ดีที่สุดเมื่อแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวลงไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวถูกละลายและตัวทำละลายมีค่าเท่าๆกัน ถ้าแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลนี้มีความแตกต่างกันมากจะทำให้โมเลกุลที่มีแรงดึงดูดสูงกว่าไม่สามารถแยกออกจากกันได้ ทำให้ไม่เกิดการผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น น้ำและน้ำมัน เป็นต้น

ค่าพารามิเตอร์เฉพาะของตัวทำละลายแต่ละชนิดถูกนำมาใช้เพื่อบอกความสามารถในการละลาย (Solubility scale) มีหลายค่า เช่น

- Hildebrand solubility
- Kaouri-Batanol number
- Solubility grade
- Aniline cloud point
- Hildebrand Solubility Parameter

ค่า Hildebrand solubility เป็นค่าที่นิยมใช้มากที่สุด เนื่องจากเป็นตัวแปรที่มีความซับซ้อนน้อยที่สุดที่แสดงถึงแรงแวนเดอร์วาลส์ทั้งหมด ซึ่งเกี่ยวข้องกับค่า cohesive energy density ของ ตัวทำละลาย และค่าความร้อนการระเหย (Heat of vaporization) ซึ่งอธิบายได้ ดังนี้

- ความร้อนของการระเหย

เมื่อของเหลวได้รับความร้อนทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจนถึงจุดเดือด ที่จุดเดือดความร้อนที่ได้รับจะไม่ทำให้อุณหภูมิของของเหลวเพิ่มขึ้น แต่จะไปแยกโมเลกุลของเหลวออกจากกัน เปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซแทน เมื่อของเหลวระเหยเป็นก๊าซหมด อุณหภูมิจึงเริ่มเพิ่มขึ้นอีกครั้ง พลังงานความร้อนที่ทำให้ของเหลวเปลี่ยนเป็นก๊าซนี้คือ พลังงานที่ใช้ทำลายแรงแวนเดอร์วาลส์นั่นเอง ดังนั้นค่าความร้อนของการระเหยนี้จึงไม่ขึ้นกับค่าอุณหภูมิที่เป็นจุดเดือดของสาร

- Cohesive energy density (C)

ค่า Cohesive energy density เป็นค่าที่แสดงถึงพลังงานที่ใช้ในการระเหย ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าของแรงแวนเดอร์วาลส์ที่พยายามยึดเหนี่ยวให้สารมีลักษณะเป็นของเหลวอยู่ได้ มีความสัมพันธ์กับค่าความร้อนของการระเหย ดังนี้

$$C = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m} \quad (2.1)$$

เมื่อ C = Cohesive energy density (  $\frac{\text{cal}}{\text{cc}^{1/2}}$  )

$\Delta H_{vap}$  = ความร้อนการระเหย

R = ค่าคงที่ของก๊าซ

T = อุณหภูมิ

$V_m$  = ปริมาตร โดยโมล (molar volume)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถนำไปอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างแรงแวนเดอร์วาลส์และความสามารถในการละลายได้ เนื่องจากการละลายก็เป็นการทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลของสารเช่นเดียวกันกับการระเหย เนื่องจากเมื่อนำของเหลว 2 ชนิดมาผสมกัน ของเหลวชนิดหนึ่งจะถูกโมเลกุลของเหลวอีกชนิดแยกออกจากกัน ทำให้แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวแต่ละชนิดถูกทำลายลง ดังนั้นการละลายเป็นเนื้อเดียวของของเหลวจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่อของเหลวมีค่า Cohesive energy density เท่าๆกัน

ในส่วนของ Hildebrand มีความสัมพันธ์กับค่า Cohesive energy density ดังนี้

$$\delta = \sqrt{C} = \Delta H - RT \quad (2.2)$$

โดย  $\delta$  แทน Hildebrand Solubility Parameter มีหน่วยเป็น  $\frac{\text{cal}^{1/2}}{\text{cc}^{3/2}}$  โดย  $\delta$  เป็นค่าเฉพาะของตัวทำละลายแต่ละชนิด ดังแสดงในตารางที่ 2 ดังนี้

ตารางที่ 2.2 Hildebrand Solubility Parameter ของตัวทำละลายชนิดต่างๆ [20]

Solvent	$\delta \left( \frac{\text{cal}^{1/2}}{\text{cc}^{3/2}} \right)$	$\delta \left( \text{MPa}^{1/2} \right)$
Cyclohexane	8.18	16.8
Toluene	8.91	18.3
Chloroform	9.21	18.7
Methyl ethyl ketone	9.27	19.3
Acetone	9.77	19.7
Ethylene dichloride	10.24	20.2
Glycerol	21.10	36.2
Water	23.5	48.0

เมื่อนำค่าการละลายของสารละลายบริสุทธิ์มาช่วยพิจารณาเลือกตัวทำละลายได้ตัวทำละลายที่เหมาะสมได้แล้ว จึงนำสมมูลการละลายระหว่างวิฤภาคของแข็งกับวิฤภาคของเหลวมาอธิบายการละลายของเวกซ์ในตัวทำละลายนั้น

## 2.4 สมดุลการละลายระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของเหลว [5]

การหาปริมาณของแก๊สที่ละลายในตัวทำละลายผสมที่สภาวะสมดุลต่างๆ จะต้องอาศัยการคำนวณทางด้านเทอร์โมไดนามิกส์ โดยสมมุติระบบที่กำลังศึกษาเป็นระบบที่อยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของเหลว (Solid-liquid equilibrium)

หลักการคำนวณหาปริมาณสารต่างๆ ในสภาวะสมดุล อาศัยหลักการดังนี้ ที่สภาวะสมดุลค่าฟูกาซีติของสารชนิดเดียวกันในแต่ละวัฏภาคที่อยู่ในสมดุลมีค่าเท่ากัน ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ และสมมติฐานว่าตัวทำละลายนั้นจะไม่ปรากฏอยู่ในวัฏภาคของแข็งเป็นผลทำให้เกิดสมมติฐานขึ้นมาอีก 2 ข้อ คือ

1. หลักการของสมดุลนั้นจะใช้กับตัวถูกละลายอย่างเดียว
2. ค่าฟูกาซีติของตัวถูกละลายในวัฏภาคของแข็งนั้นเป็นตัวถูกละลายบริสุทธิ์

ดังที่กล่าวมาข้างต้นจึงสามารถพิสูจน์สมการได้ดังนี้

$$f_1^S(T, P) = \bar{f}_1^L(T, P, x) \quad (2.3)$$

โดย  $f_1(T, P)$  แทนค่าฟูกาซีติของตัวถูกละลายและ ตัวยก S กับ L บอกว่าเป็นวัฏภาคของแข็งกับของเหลวตามลำดับ และเมื่อนำค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีเข้ามาเพื่อแสดงถึงพฤติกรรมของสารละลายที่ผิดไปจากอุดมคติจะทำให้สมการที่ (2.3) เป็นสมการดังนี้

$$f_1^S(T, P) = x_1 \gamma_1(T, P, x) f_1^L(T, P) \quad (2.4)$$

กำหนดให้  $f_1^S(T, P)$  และ  $f_1^L(T, P)$  นั้นเป็นค่าฟูกาซีติของตัวถูกละลายบริสุทธิ์ที่อยู่ในรูปของแข็งกับของเหลวที่อุณหภูมิที่สภาวะสมดุล ส่วน  $x_1$  ให้แทนค่าสัดส่วนโดยโมลของ ตัวถูกละลายที่อยู่ในตัวทำละลายที่สภาวะสมดุล

การคำนวณสมการที่ (2.4) จะต้องทราบค่า  $f_1^S(T, P)/f_1^L(T, P)$  ซึ่งการหาค่า  $f_1^S(T, P)/f_1^L(T, P)$  ได้นั้นเราจะต้องทราบค่าความจุความร้อนของตัวถูกละลายทั้งในรูปของแข็งและของเหลว และค่าความร้อนในการหลอมเหลวจะทำให้สามารถคำนวณหาค่าพลังงานอิสระในการหลอมเหลว ( $\Delta G^{fus}(T)$ ) ได้ ซึ่งค่าต่างๆ ที่ได้กล่าวมามีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนของฟูกาซีติของสารในสองสถานะ ดังนี้

$$\frac{\Delta G^{fus}}{RT} = \frac{G_1^L(T, P) - G_1^S(T, P)}{RT} = \ln \frac{f_1^S(T, P)}{f_1^L(T, P)} \quad (2.5)$$

และนำสมการที่ (2.5) ไปแทนค่าในสมการที่ (2.4) ก็จะได้

$$\ln[x_1 \gamma_1(T, P, x)] = -\frac{\Delta G^{fus}(T, P)}{RT} \quad (2.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษา  $RT$  เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณค่า  $\Delta G^{fus}(T)$  นั้นจะอาศัยคำนวณจากค่า  $\Delta H^{fus}(T)$  และ  $\Delta S^{fus}(T)$  ด้วยความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.7)

$$\Delta G^{fus}(T) = \Delta H^{fus}(T) - T\Delta S^{fus}(T) \quad (2.7)$$

ในการคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปีกับเอนโทรปีของการหลอมเหลวที่อุณหภูมิสมดุลที่ (T) นั้นจะสามารถคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \Delta H^{fus} &= \int_T^{T_m} C_p^S dT + \Delta H^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T C_p^L dT \\ &= \Delta H^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT \end{aligned} \quad (2.8)$$

และ

$$\begin{aligned} \Delta S^{fus} &= \int_T^{T_m} \frac{C_p^S}{T} dT + \Delta S^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{C_p^L}{T} dT \\ &= \Delta S^{fus}(T_m) + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \end{aligned} \quad (2.9)$$

โดย  $\Delta C_p = C_p^L - C_p^S$

จากสมการที่ (2.9) เราสามารถหาค่า  $\Delta S^{fus}(T_m)$  ที่อยู่ในรูป  $\Delta H^{fus}(T_m)$  จากความสัมพันธ์ที่ได้จากสมการที่ว่า

$$\Delta G^{fus}(T_m) = \Delta H^{fus}(T_m) - T_m \Delta S^{fus}(T_m) \quad (2.10)$$

ค่า  $\Delta S^{fus}(T_m)$  จะหาได้จากสมการที่ (2.10) เนื่องจากว่าค่า  $\Delta G^{fus}(T = T_m) = 0$  แล้วแทนค่า  $\Delta S^{fus}(T_m)$  ที่สมการที่ (2.9) แล้วจะได้สมการ

$$\Delta S^{fus}(T) = \frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{T_m} + \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.11)$$

แล้วนำค่าที่ได้สมการที่ (2.8) และสมการที่ (2.11) แทนลงในสมการที่ (2.7) จะได้

$$\Delta G^{fus} = \Delta H^{fus}(T_m) \left[1 - \frac{T}{T_m}\right] + \int_{T_m}^T \Delta C_p dT - T \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.12)$$

จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.12) และสมการที่ (2.5) จะทำให้สมการที่ใช้ในการคำนวณหาปริมาณตัวถูกละลายที่ละลายอยู่ในตัวทำละลายได้ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m}\right] - \frac{1}{RT} \int_{T_m}^T \Delta C_p dT + \frac{1}{R} \int_{T_m}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.13)$$

เนื่องจาก  $\Delta C_p$  เป็นผลต่างระหว่างค่าความจุความร้อนจำเพาะของวัฏภาคของเหลวกับ วัฏภาคของแข็งซึ่งโดยทั่วไปแล้วพบว่าสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่มวลโมเลกุลต่ำจะมีการจัดเรียงโครงสร้างโดยที่ที่มีความเป็นผลึกไม่มากดังนั้นจึงทำให้ค่า  $\Delta C_p = 0$  ดังนั้นเทอมที่ 2 และ 3 ในสมการที่ (2.13) นั้นสามารถละทิ้งได้ ดังนั้นจึงสามารถลดรูปสมการ (2.13) ได้ดังสมการที่ (2.14)

$$\ln \gamma_1 x_1 = -\frac{\Delta H^{fus}(T_m)}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_m}\right] \quad (2.14)$$

ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของแก๊ส ( $\gamma_1$ ) สามารถหาได้โดยใช้สมการแวนเดอร์วาลส์ ที่ถูกพัฒนาโดย V. I. Harismaidis และคณะ [6] ดังนี้

$$\ln \gamma_1^\infty = \left[ \ln \left( \frac{V_1 - b_1}{V_2 - b_2} \right) + 1 - \left( \frac{b_2 - 2b_{12}}{V_2 - b_2} \right) \right] + \left[ \frac{a_1}{V_1 RT} - \frac{2a_{12}}{V_2 RT} \right] \quad (2.15)$$

ค่า  $a$  และ  $b$  เป็นค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์ และ  $V$  คือค่าปริมาตรจำเพาะโดยตัวแปรที่มีตัวห้อย 1 และ 2 แสดงค่าตัวแปรของแก๊สและตัวทำละลายผสมตามลำดับ ส่วน  $a_{12}$  และ  $b_{12}$  เป็นค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์ของสารละลายผสมที่ได้จากการใช้กฎการผสม (Mixing rule) โดยจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

## 2.5 สมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ (Van der waals equation of state)

เป็นสมการประยุกต์ของสมการสถานะโดยทำการแทนค่า  $a(T)$  ในสมการสถานะด้วย  $a$  และค่า  $\epsilon, \sigma$  มีค่าเท่ากับศูนย์จะได้ว่า

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.16)$$

โดยที่ค่า  $a$  และ  $b$  เป็นค่าคงที่เป็นค่าคงที่สำหรับสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์

ที่อุณหภูมิต่ำและความดันสูงก๊าซจริงจะมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนจากก๊าซอุดมคติ แวนเดอร์วาลส์ใช้สมมติฐานของก๊าซจริง 2 ข้อ ในการหาสมการสถานะของก๊าซจริงกล่าวคือ

1. ปริมาตรของอนุภาค ก๊าซสามารถละทิ้งได้ (อนุภาคของก๊าซมีขนาดเล็กมาก)
2. แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซมีค่าเท่ากับศูนย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมติฐานข้อแรกจะมีความเป็นไปได้เมื่อความดันมีค่าเข้าใกล้ 1 บรรยากาศ และก๊าซนั้นต้องเป็นก๊าซที่อัดตัวได้ (Compressed gas) ที่ความดันปกติ ปริมาตรที่ปกคลุมอนุภาคก๊าซอยู่นั้นสามารถละทิ้งส่วนเล็กน้อยของปริมาตรอนุภาคก๊าซได้ แต่ที่ความดันสูงจะไม่เป็นเช่นนั้น เนื่องจากก๊าซจริงนั้นจะไม่สามารถอัดตัวที่ความดันสูง ทำให้ปริมาตรของก๊าซจริงจะค่ามากกว่าก๊าซอุดมคติที่ความดันสูง ดังนั้นแวนเดอร์วาลส์จึงเสนอให้ทำการลบปริมาตรของก๊าซจริงก่อนนำไปแทนในสมการสถานะของก๊าซอุดมคติ โดยเสนอค่าคงที่  $b$  คือ ปริมาตรภายในอนุภาคก๊าซที่ถูกอนุภาคก๊าซปกคลุมอยู่ ดังนั้นปริมาตรของอนุภาคก๊าซจึงขึ้นอยู่กับจำนวน โมลของก๊าซในที่บรรจุ เพราะฉะนั้นเทอมที่จะนำไปลบออกจากปริมาตรของก๊าซจริงคือ  $nb$  โดยที่ค่า  $(V-nb)$  ในสมการคือ ปริมาตรภายนอกที่ปกคลุมอยู่ไม่นับรวมปริมาตรภายในของก๊าซ เพราะฉะนั้นสมการสถานะของก๊าซ อุดมคติจะเปลี่ยนไป คือ

$$P(V - nb) = nRT \quad (2.17)$$

สำหรับสมมติฐานที่ 2 จะไม่เป็นจริงกับก๊าซจริง ซึ่งถ้าสมมติฐานเป็นจริงก๊าซจริงจะไม่สามารถควบแน่นเป็นของเหลว ในความเป็นจริงจะมีแรงน้อยๆดึงดูดระหว่างโมเลกุลของก๊าซ เพื่อที่จะยึดจับโมเลกุลก๊าซไว้ด้วยกัน ซึ่งก่อให้เกิดผล 2 ประการคือ

1. ก๊าซควบแน่นเพื่อฟอร์มตัวเป็นของเหลวที่อุณหภูมิต่ำ
2. ความดันของก๊าซจริงจะมีค่าน้อยกว่าก๊าซอุดมคติ

เหตุผลที่ความดันของก๊าซจริงน้อยกว่าก๊าซอุดมคติ คือ ก๊าซจริงจะมีแรงดึงดูดอนุภาคไว้ด้วยกัน ทำให้โอกาสการชนกันของอนุภาคและผนังที่บรรจุน้อยลง ความดันที่ได้จึงน้อย สำหรับก๊าซอุดมคติซึ่งไม่มีแรงดึงดูดอนุภาค ทำให้อนุภาคชนกันเองมากขึ้น รวมถึงชนผนังภาชนะบรรจุมากขึ้นด้วย ทำให้ความดันมีค่ามาก

เนื่องจากก๊าซจริงมีค่าความดันน้อยกว่าความดันของก๊าซอุดมคติ แวนเดอร์วาลส์จึงทำการบอกค่าความดันด้วยเทอมหนึ่ง โดยเทอมนี้จะประกอบด้วยค่าคงที่  $a$  อยู่ในรูป  $\frac{aN^2}{V^2}$  เพราะฉะนั้นจะได้สมการแวนเดอร์วาลส์ที่สมบูรณ์ ดังนี้

$$\left[ P + \frac{aN^2}{V^2} \right] (V - nb) = nRT \quad (2.18)$$

เมื่อมีระบบที่ประกอบด้วยสารสองชนิดละลายเข้าด้วยกัน สามารถนำกฎการผสมแบบควอดราติก (Quadratic mixing rule) มาประยุกต์ใช้เพื่อช่วยคำนวณหาค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ สำหรับสารละลายมีโดยรูปแบบสมการดังนี้ [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.19)$$

โดย  $k_{ij} = k_{ji}$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (2.20)$$

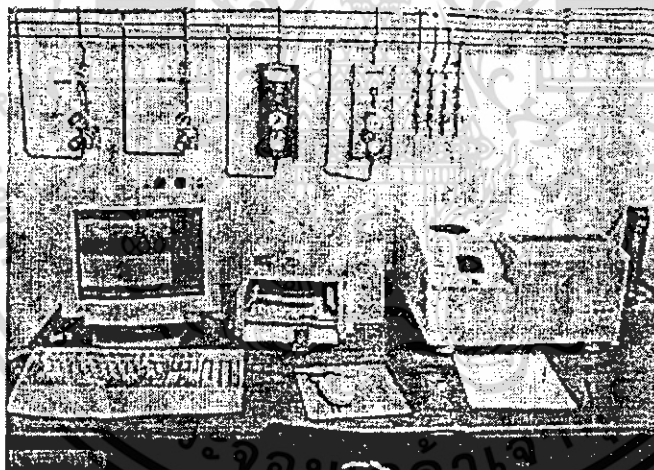
ซึ่ง  $a_i, b_{ij}$  คือ ค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์สำหรับสารละลาย  
 $a_i, b_i$  คือ ค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์สำหรับสารชนิดที่ 1  
 $a_j, b_j$  คือ ค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์สำหรับสารชนิดที่ 2  
 $k_{ij}$  คือ ค่าปรับแก้ของสมการ (Binary interaction parameter)

โดย  $a_i, a_j, b_i, b_j$  เรียกว่า ตัวแปรขององค์ประกอบเดี่ยว (pure-component parameter) หาได้จากสมบัติของสารเดี่ยวเท่านั้น

## 2.6 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของแก๊ส

เทคนิคและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของแก๊สในด้านต่างๆ วิธีที่เลือกใช้ในการวิจัยครั้งนี้คือ

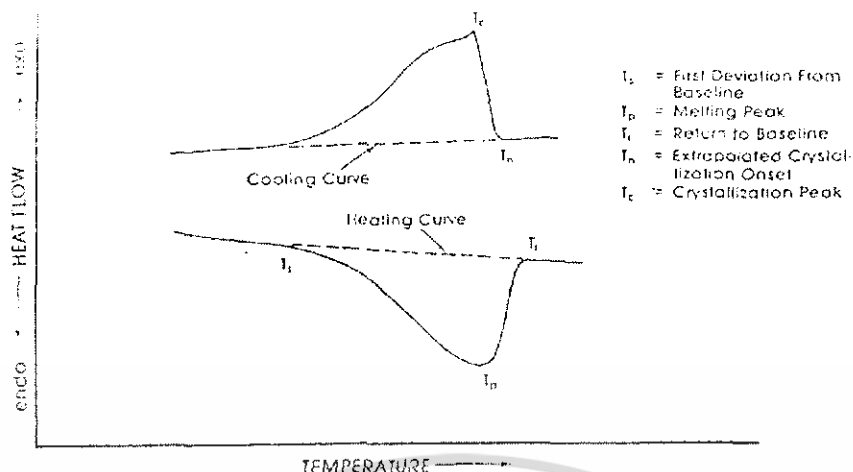
### 1) ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry: DSC)[1]



รูปที่ 2.2 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry)

จากรูปที่ 2.2 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เทคนิคแบบดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี ซึ่งจะทำการวัดอุณหภูมิและการไหลของความร้อนจากการเปลี่ยนแปลงความร้อนของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิหรือเวลา ทำให้ได้ข้อมูลทั้งทางด้านคุณภาพและปริมาณที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพและเคมี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้จะเกี่ยวข้องกับกระบวนการดูดหรือคายความร้อน หรือการเปลี่ยนแปลงความจุความร้อนจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ จะได้กราฟดังรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องดีพีเพอร์เรนเทียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์

จากรูปที่ 2.3 เมื่อทำการวิเคราะห์โดยการสแกนแบบเพิ่มอุณหภูมิ จุดยอดที่ได้คือ จุดหลอมเหลว (Melting Temperature) และเมื่อสแกนแบบลดอุณหภูมิ จุดยอดที่ได้คือ อุณหภูมิการเกิดผลึก (Crystalline Temperature) โดยข้อมูลที่ทราบคือ จุดหลอมเหลว อุณหภูมิการเกิดผลึก ค่าความร้อนของการหลอมเหลว และค่าความจุความร้อนของแก้ว ในการนำข้อมูลมาพิจารณาเปรียบเทียบ ถ้าสารชนิดใดมีจุดหลอมเหลวต่ำแสดงว่าสารชนิดนั้นมีจำนวนคาร์บอนอะตอมน้อย และถ้าสารชนิดใดมีค่าความร้อนของการหลอมเหลวต่ำแสดงว่าสารชนิดนั้นมีพลังงานพันธะระหว่างโมเลกุลน้อย

## บทที่ 3

### การทดลอง

#### 3.1 ตัวแปรที่ต้องการศึกษา

1. สมดุลการละลายของตัวอย่างแวกซ์ และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันคงที่
2. การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน ได้แก่ ค่าความร้อนการหลอมเหลว และอุณหภูมิหลอมเหลวของตัวอย่างแวกซ์ SWL 150BS และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ )

#### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการศึกษา

1. ตัวอย่างแวกซ์ SWL 150BS
2. n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ )
3. โทลูอีน

#### 3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษา

1. Different Scanning Calorimeter ของ Mettler Toledo DSC822<sup>o</sup>
2. ชุดควบคุมอุณหภูมิ ประกอบด้วย
  - แจ็คเก็ตบีกเกอร์
  - เครื่องปั่นกวน โดยใช้แรงแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
  - อ่างควบคุมอุณหภูมิ (ช่วงการใช้งาน 25-100 °C)
  - ปั๊มน้ำขนาด 8 W
  - ชุดขาตั้งและแขนจับ
  - สายยางและข้อต่อ
  - RTD ของ Digicon รุ่น ID-8
  - เครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ของ Mettler Toledo รุ่น DRAGON 204 น้ำหนักที่รับได้สูงสุด 210 กรัม ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 วิธีการทดลอง

#### 3.4.1 วิธีการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ )

จากสมการ (2.14) พบว่าค่าสมบัติเชิงความร้อนของแวกซ์ได้แก่ ค่าความร้อนของการหลอมเหลวและอุณหภูมิการหลอมเหลวส่งผลโดยตรงต่อค่าการละลายของแวกซ์ ดังนั้นต้องทำการวิเคราะห์ค่าค่าสมบัติเชิงความร้อนดังกล่าวโดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) โดยการวิเคราะห์ มีรายละเอียดดังนี้

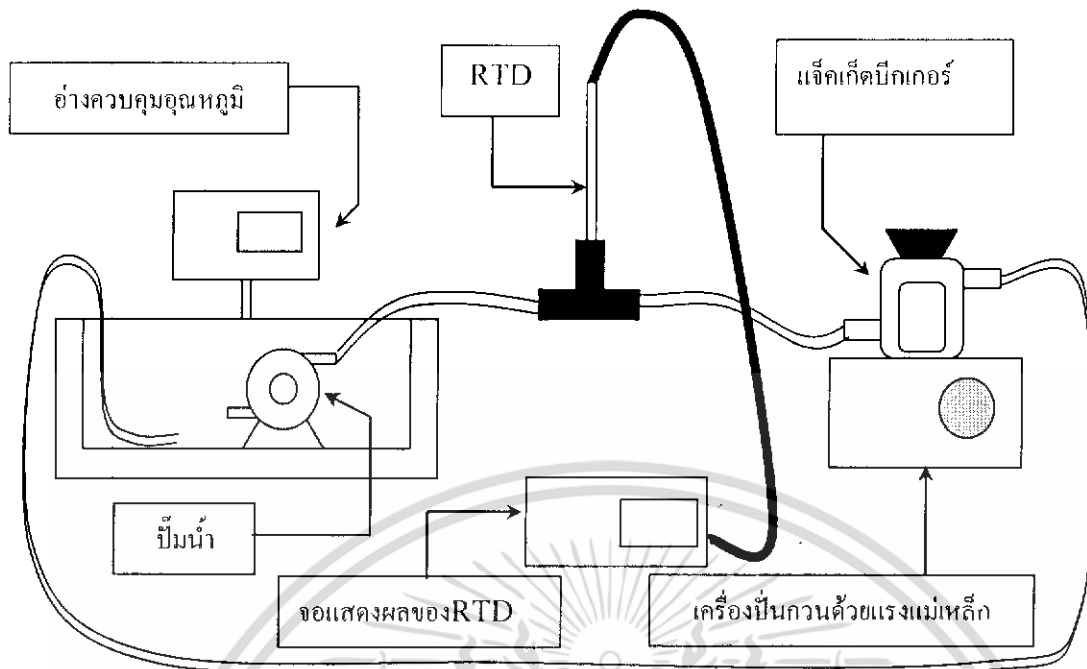
1. ชั่งสารในปริมาณที่แน่นอนโดยใช้เครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ของ Mettler Toledo รุ่น DRAGON 204 ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
2. นำสารตัวอย่างบรรจุลงในเครื่อง DSC
3. ปรับเพิ่มหรือลดอุณหภูมิด้วยอัตรา  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ต่อนาทีซึ่งมีรายละเอียดดังนี้
  - ปรับเพิ่มอุณหภูมิจาก  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - ปรับลดอุณหภูมิจาก  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - ปรับเพิ่มอุณหภูมิจาก  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ถึง  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซ้ำอีกครั้ง
4. วิเคราะห์เทอร์โมแกรมที่ได้จากเครื่อง DSC เพื่อหาค่าความร้อนการหลอมเหลวและอุณหภูมิการหลอมเหลวโดยในการทดลองนี้จะทำการวิเคราะห์ตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ )

#### 3.4.2 วิธีการหาสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ณ อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันคงที่

การทดลองส่วนนี้มีวัตถุประสงค์คือต้องการหาค่าการละลายที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้การสังเกตการณ์ละลายของแวกซ์โดยการสังเกตด้วยตา มีหลักการของการทดลองคือการกำหนดความเข้มข้นที่แน่นอนของแวกซ์หลายๆค่า แล้วนำแวกซ์ที่มีความเข้มข้นที่แน่นอนแต่ละมาปรับหาอุณหภูมิที่ละลายหมดพอดี โดยทำการทดลองกับแวกซ์ 2 ชนิด คือ ตัวอย่างแวกซ์ และ n-Hexatriacontane  $C_{36}H_{74}$  ชนิดละ 6 ตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1. กำหนดความเข้มข้นที่จะทำการทดลองและทำการหาน้ำหนักของตัวอย่างแวกซ์ทางทฤษฎี เมื่อใช้ตัวทำละลายโทลูอีน 15 ml
2. ชั่งน้ำหนักของตัวอย่างแวกซ์ที่แน่นอนโดยใช้เครื่องชั่งอิเล็กทรอนิกส์ของ Mettler Toledo รุ่น DRAGON 204 ความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง
3. เตรียมสารละลายตัวอย่างแวกซ์โดยใช้ตัวทำละลายโทลูอีน 15 ml
4. ประกอบเครื่องมือดังรูปที่ 3.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 การติดตั้งชุดทดลองหาสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

5. บรรจุแวกซ์ลงในแจ็กเก็ตบีกเกอร์ เพื่อควบคุมอุณหภูมิ รอให้เข้าสู่สภาวะสมดุลซึ่งใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง สังเกตการละลายของแวกซ์ ถ้าแวกซ์ละลายไม่หมด ปรับอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทีละ  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  จนแวกซ์ละลายหมด บันทึกค่าอุณหภูมิที่แวกซ์ละลายหมดพอดี
6. ทดลองซ้ำ 3 ครั้ง สำหรับ 1 ความเข้มข้นของตัวอย่างแวกซ์ บันทึกค่าอุณหภูมิเฉลี่ย
7. เปลี่ยนจากตัวอย่างแวกซ์เป็น n-Hexatriacontane ( $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ ) ทำการทดลองด้วยวิธีการเดิมโดยเปลี่ยนปริมาตรโทลูอีนที่ใช้เป็น 3 ml

62432

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

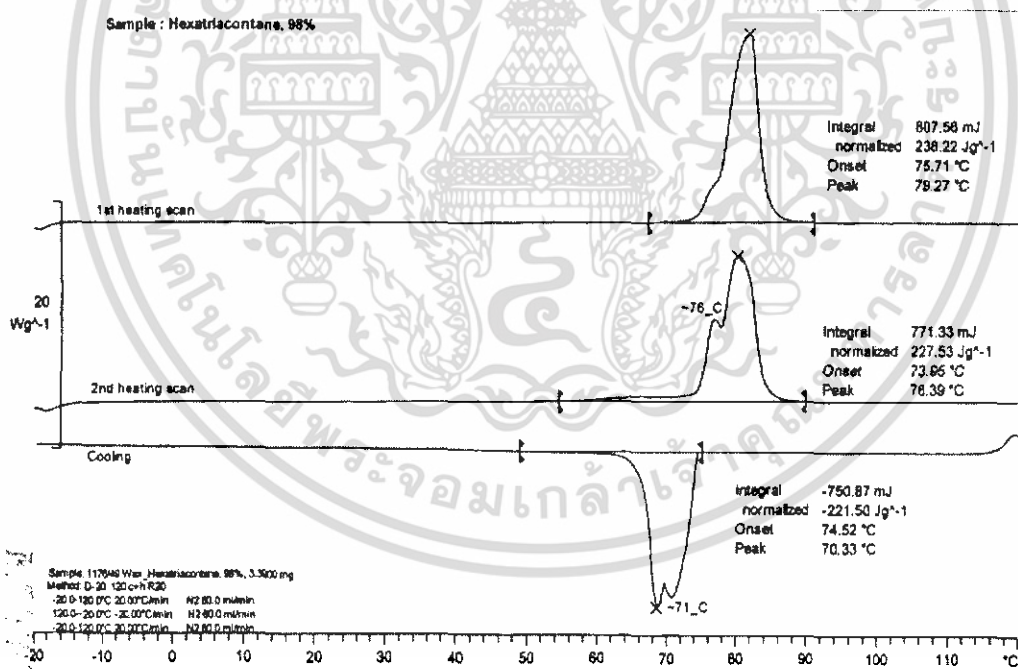
### ผลการทดลอง

#### 4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของแว็กซ์

จากสมการที่ (2.14) พบว่าค่าการละลายของแว็กซ์ในตัวทำละลายขึ้นกับสมบัติทางความร้อนของแว็กซ์ 2 ค่า ได้แก่ ค่าความร้อนการหลอมเหลว และอุณหภูมิของการหลอมเหลว ซึ่งสามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry:DSC) ซึ่งค่าที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงได้ดังนี้

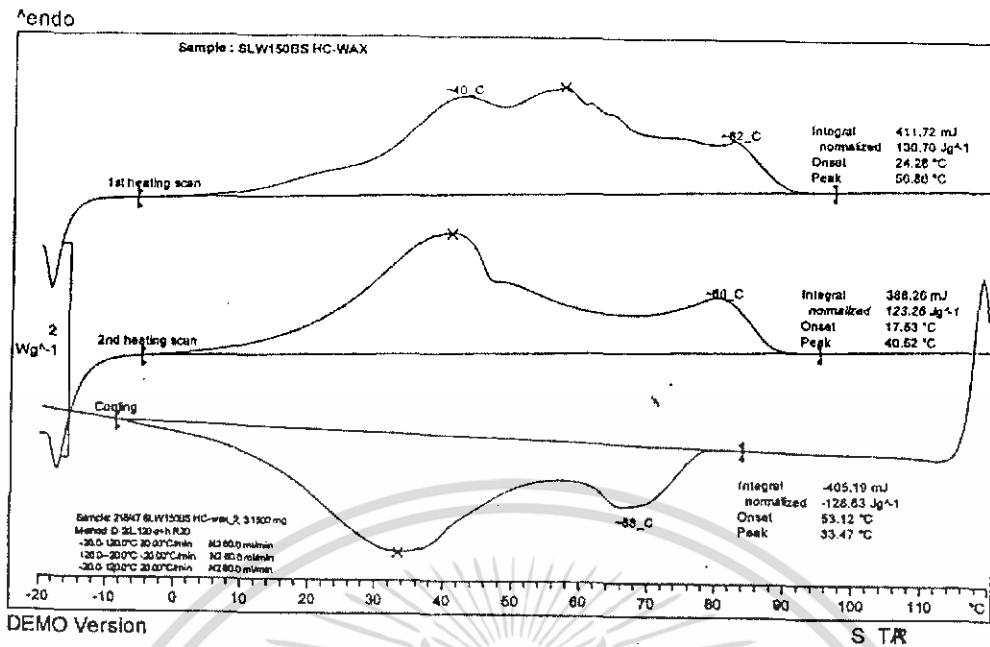
4.1.1 ผลการทดสอบอุณหภูมิของการหลอมเหลวของ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) และตัวอย่างแว็กซ์โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry:DSC)

นำ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) วิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ได้เทอร์โมแกรมดังในรูปที่ 4.1 พบว่ามีจุดยอดที่ชัดเจนเพียง 1 จุด สามารถอ่านค่าอุณหภูมิของการหลอมเหลวได้  $78.39^{\circ}C$



รูปที่ 4.1 เทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ n-Hexatriacontane ด้วยเครื่อง DSC

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



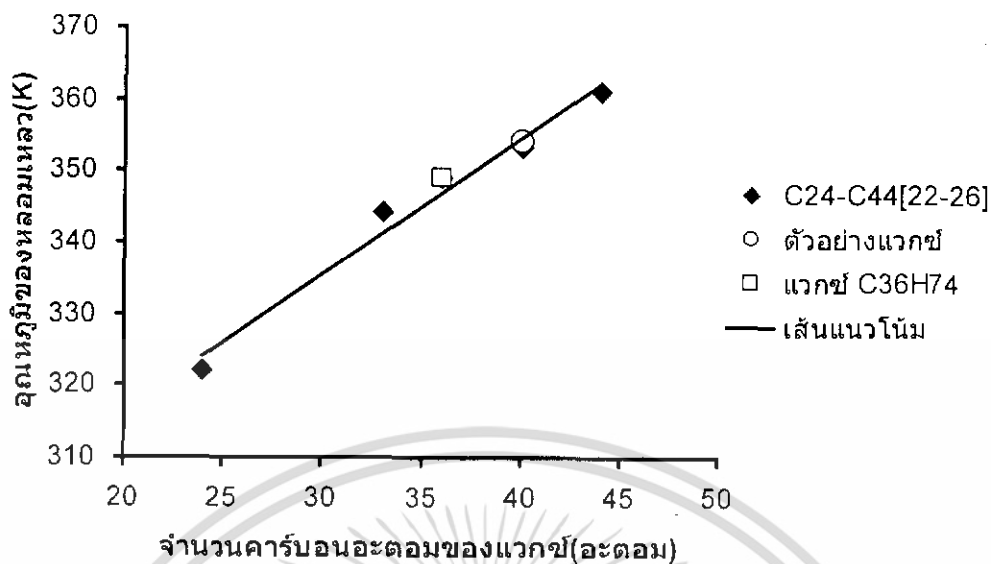
รูปที่ 4.2 เทอร์โมแกรมจากการวิเคราะห์ตัวอย่างแวกซ์ด้วยเครื่อง DSC

เมื่อวิเคราะห์ตัวอย่างแวกซ์ด้วยเครื่อง DSC พบว่าเทอร์โมแกรมของตัวอย่างแวกซ์มีจุดยอด 2 จุด คือ 40.52 °C และ 81 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.2 หมายความว่าตัวอย่างแวกซ์ประกอบด้วยแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมต่ำและจำนวนคาร์บอนอะตอมสูง ซึ่งงานวิจัยนี้เลือกใช้อุณหภูมิของการหลอมเหลวเท่ากับ 81 °C เนื่องจากว่าเป็นค่าที่ครอบคลุมช่วงอุณหภูมิของการหลอมเหลวของทั้งแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมต่ำและแวกซ์ที่มีคาร์บอนอะตอมสูง

เมื่อนำอุณหภูมิของการหลอมเหลวของตัวอย่างแวกซ์ที่วิเคราะห์ได้จากเครื่อง DSC มาเปรียบเทียบกับค่าอุณหภูมิการหลอมเหลวจากเอกสารอ้างอิง [22-26] ที่แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่าอุณหภูมิของการหลอมเหลวของตัวอย่างแวกซ์มีค่าใกล้เคียงกับแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 40 อะตอมดังแสดงในรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.1 อุณหภูมิของการหลอมเหลวของแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24-44 อะตอม [22-26]

จำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์	24	33	36	40	44
จุดหลอมเหลว (K)	322	344.2	349.0	353.2	360.9



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนคาร์บอนอะตอมกับอุณหภูมิของการหลอมเหลว

เมื่อทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิการหลอมเหลวของแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมหลายๆค่าจากรูปที่ 4.3 พบว่ามีความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้นตรง กล่าวคือเมื่อจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิของการหลอมเหลวจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อแวกซ์มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเพิ่มขึ้นทำให้ลักษณะ โครงสร้างของแวกซ์มีความสลับซับซ้อนมากขึ้นทำให้การทำลายแรงยึดเหนี่ยวเพื่อเปลี่ยนสถานะทำได้ยากขึ้น

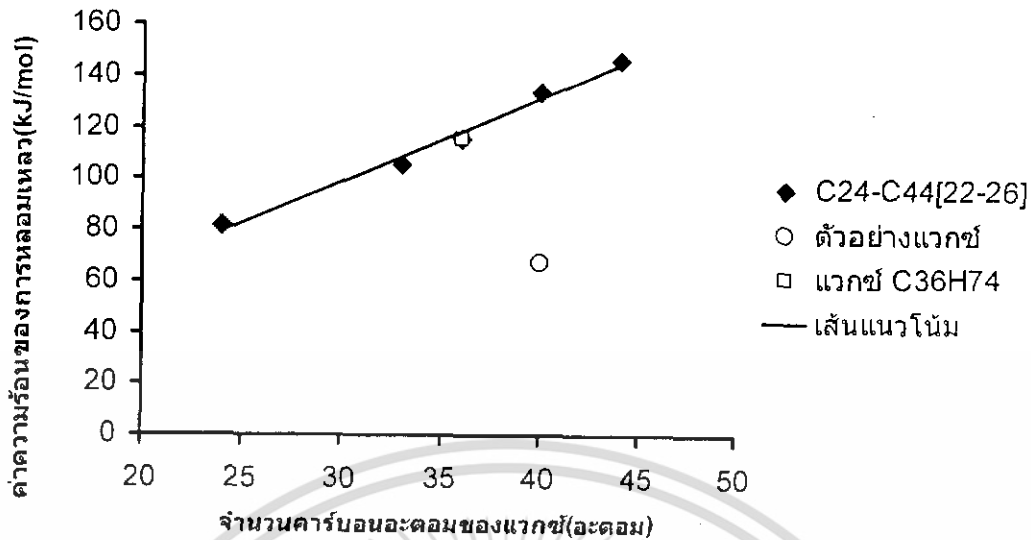
#### 4.1.2 ผลการทดสอบค่าความร้อนการหลอมเหลวของ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) และตัวอย่างแวกซ์โดยใช้เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry:DSC)

เมื่อนำ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) วิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC ได้เทอร์โมแกรมดังรูปที่ 4.1 พบว่า  $C_{36}H_{74}$  มีค่าความร้อนการหลอมเหลวเท่ากับ 0.227 kJ/g และเมื่อนำตัวอย่างแวกซ์วิเคราะห์ด้วยเครื่อง DSC พบว่าแวกซ์มีค่าความร้อนการหลอมเหลวเท่ากับ 0.108 kJ/g ดังเทอร์โมแกรมที่แสดงในรูปที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าความร้อนการหลอมเหลวของแวกซ์ที่จำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24-44 อะตอม [22-26]

จำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์	24	33	36	40	44
ค่าความร้อนการหลอมเหลว (kJ/mol)	81.75	105.0	115.4	133.44	145.50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



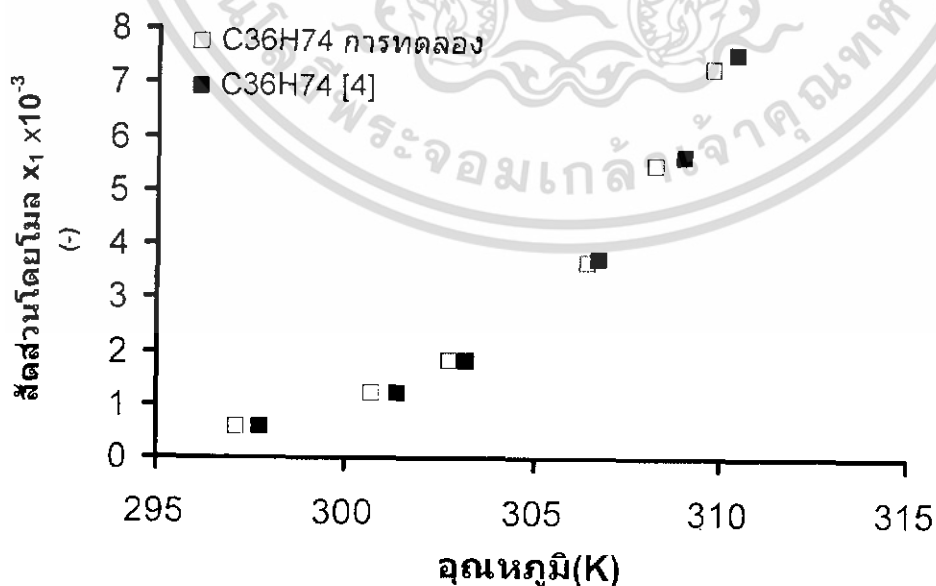
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนคาร์บอนอะตอมกับค่าความร้อนของการหลอมเหลว

จากรูปที่ 4.4 พบว่าค่าความร้อนของการหลอมเหลวมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนคาร์บอนอะตอมของอัลเคนเพิ่มขึ้น เนื่องจากเหตุผลเดียวกับที่ค่าความร้อนการหลอมเหลวเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์เพิ่มขึ้น

#### 4.2 ผลการศึกษาการละลายของแวกซ์ในโทลูอีนที่อุณหภูมิต่างๆ

##### 4.2.1 การตรวจสอบความน่าเชื่อถือของวิธีการทดลอง

ผลการทดลองการศึกษาค่าการละลายของ  $C_{36}H_{74}$  ในโทลูอีนแสดงได้ในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 การเปรียบเทียบค่าการละลายจากการทดลองกับงานวิจัยของ D.W. Jennings และคณะ [4] เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดเห็นประโยชน์ในการนำค่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการละลายเพิ่มขึ้น มีผลให้แว็กซ์ละลายได้ในโทลูอินดีขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงตัวทำละลายจะมีพลังงานสูงขึ้น ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลายสามารถเอาชนะแรงยึดเหนี่ยวระหว่าง โมเลกุลของแว็กซ์ได้ นอกจากนี้การละลายของแว็กซ์ที่เพิ่มขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิยังแสดงให้เห็นว่าการละลายของแว็กซ์ในโทลูอินเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน

เมื่อนำค่าการละลายของ  $C_{36}H_{74}$  ที่ได้จากการทดลองแสดงด้วยสัญลักษณ์สี่เหลี่ยมโปร่งเปรียบเทียบกับค่าการละลายที่นำเสนอโดย D.W. Jennings และคณะ [4] ที่แสดงด้วยสัญลักษณ์วงกลมทึบในรูปที่ 4.5 พบว่าค่าที่ได้มีแนวโน้มใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวิธีการทดลองนี้มีความน่าเชื่อถือ

#### 4.2.2 ผลการศึกษาค่าการละลายของตัวอย่างแว็กซ์

ผลการทดลองสามารถแสดงผลได้ดังตารางที่ 4.3 ถึง 4.4 โดยเมื่อนำข้อมูลมาสร้างกราฟสมมูลการละลายของแว็กซ์ที่อุณหภูมิต่างๆดังรูปที่ 4.6

ตารางที่ 4.3 ค่าสมมูลการละลายของตัวอย่างแว็กซ์ใน โทลูอิน 15 ml ที่อุณหภูมิต่างๆ

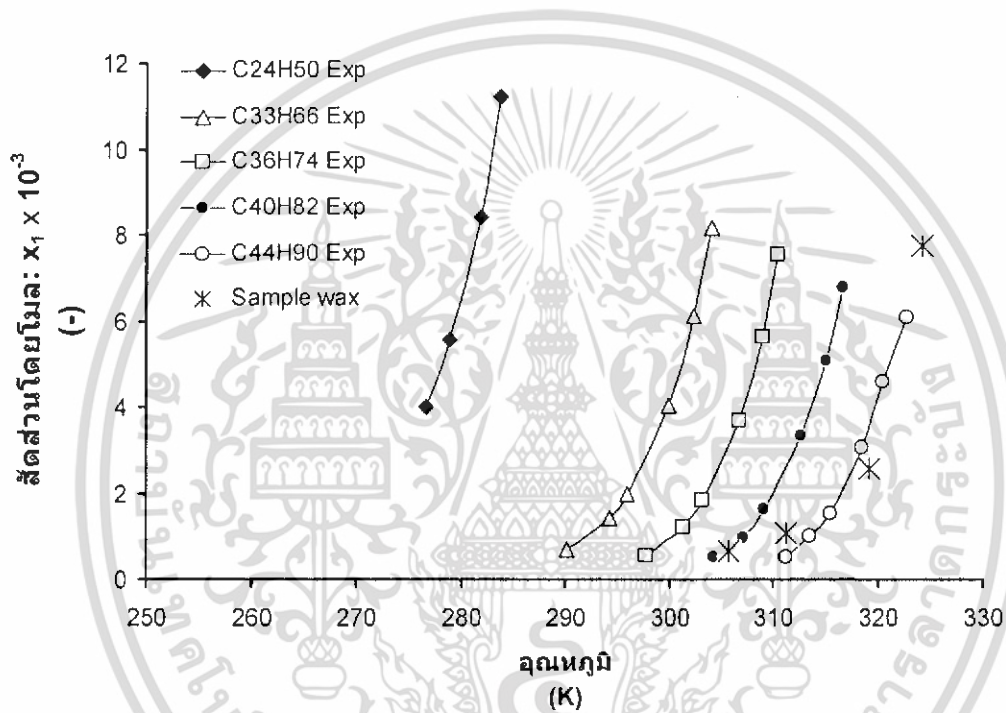
อุณหภูมิ(K)	น้ำหนักแว็กซ์ที่ชั่งจริง(g)	สัดส่วนโดยมวล(-)
305.75	0.0581	0.00449
311.25	0.0943	0.00729
319.25	0.2242	0.01734
324.25	0.6789	0.05251
327.70	1.9486	0.15070
335.25	4.0386	0.31220

ตารางที่ 4.4 ค่าสมมูลการละลายของ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ใน โทลูอิน 3 ml ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ(K)	น้ำหนักแว็กซ์ที่ชั่งจริง(g)	สัดส่วนโดยมวล(-)
297.15	0.0081	0.00002
300.75	0.0172	0.00003
302.75	0.0261	0.00005
306.40	0.0520	0.00010
308.25	0.0785	0.00016
309.75	0.1042	0.00021
313.85	0.2071	0.00041
316.35	0.3125	0.00062

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำค่าสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์ในโทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ ซึ่งแสดงด้วยสัญลักษณ์สามเหลี่ยม ไปร้งเมื่อนำผลการทดลองที่ได้เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ D.W. Jennings และคณะ [4] ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าการละลายเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังพบว่าค่าสมมูลการละลายของตัวอย่างแวกซ์มีแนวโน้มใกล้เคียงกับสมมูลการละลายของอัลเคนที่มีจำนวนคาร์บอน 44 อะตอม ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 310-325 K และเมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิการละลายที่ต่ำกว่า 310 K พบว่าตัวอย่างแวกซ์น่าจะมีส่วนประกอบของคาร์บอนอะตอมที่อยู่ในช่วง  $C_{40}$  หรือ  $C_{42}$  เป็นองค์ประกอบร่วมของแวกซ์ตัวอย่าง



รูปที่ 4.6 ค่าการละลายของแวกซ์ใน โทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ

## บทที่ 5

### การพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

#### 5.1 การประมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของแก๊สในตัวทำละลาย

การพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่จะอธิบายค่าการละลายของแก๊สในตัวทำละลายต้องอาศัยค่าการละลายของแก๊สในตัวทำละลายที่ได้จากการทดลองและสมการที่เกี่ยวกับสมดุลการละลายระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของเหลวที่ได้จากความสัมพันธ์ทางเทอร์โมไดนามิกส์และสมการสถานะของของแวนเดอร์วาลส์ โดยมีสมการที่เกี่ยวข้องดังนี้

- สมการสมดุลการละลาย

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \exp \left[ \frac{\Delta H^{fus}}{RT} \left[ \frac{T}{T_m} - 1 \right] \right] \quad (2.14)$$

- สมการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีโดยอาศัยสมการแวนเดอร์วาลส์

$$\ln \gamma_1 = \left[ \ln \left( \frac{V_1 - b_1}{V_2 - b_2} \right) + 1 - \left( \frac{b_2 - 2b_{12}}{V_2 - b_2} \right) \right] + \left[ \frac{a_1}{V_1 RT} - \frac{2a_{12}}{V_2 RT} \right] \quad (2.15)$$

- สมการสถานะแวนเดอร์วาลส์

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2.16)$$

- สมการกฎการผสมแบบควอดราติกเพื่อหาค่าคงที่สมการแวนเดอร์วาลส์ของสารละลาย

$$a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12}) \quad (2.19)$$

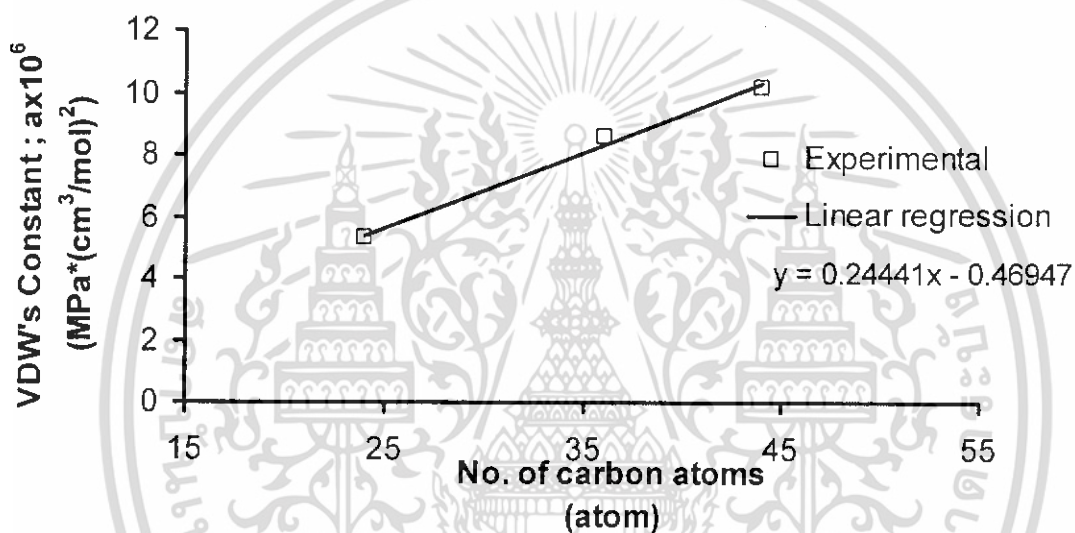
$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} \quad (2.20)$$

สมการที่กล่าวมาข้างต้นนี้ตัวเลขห้อย 1 หมายถึงตัวถูกละลายในที่นี้คือแก๊ส ส่วนตัวเลขห้อย 2 หมายถึงตัวทำละลาย และจากสมการทั้งหมดข้างต้นจะพบว่าหาค่าการละลายของแก๊ส ( $x_1$ ) มีความสัมพันธ์กับลักษณะทางกายภาพกับคุณสมบัติทางความร้อนของแก๊สและตัวทำละลายมีดังนี้

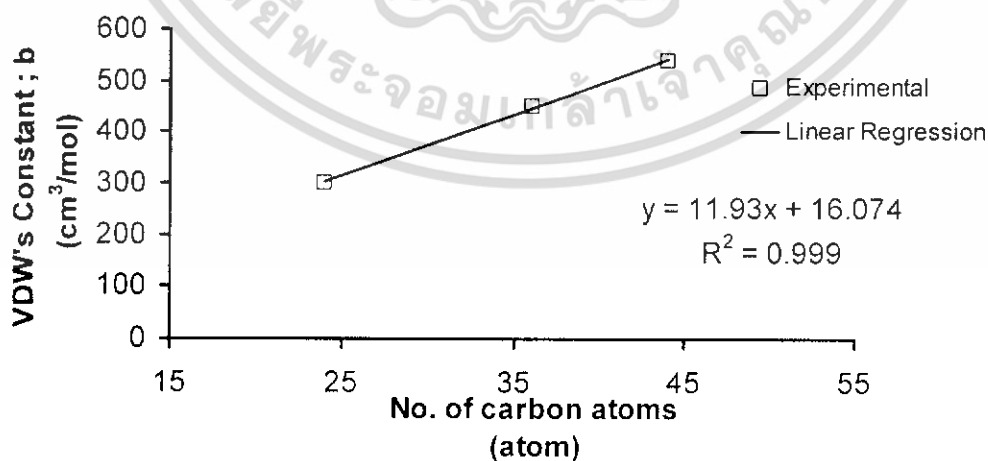
- $T_m$  คือ ค่าจุดหลอมเหลวของแก๊ส
- $\Delta H^{fus}$  คือ ค่าความร้อนของการหลอมเหลวของแก๊ส
- ค่าคงที่  $a$  และ  $b$  ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ของแก๊สและตัวทำละลาย
- ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี

ดังนั้นในการพัฒนาสมการเพื่ออธิบายค่าสมดุลการละลายได้จะต้องหาค่าเหล่านี้ซึ่งค่าที่กล่าวมาสามารถหาได้จากการทดลอง โดยค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊ส ( $a, b$ ) นั้นสามารถหาได้โดยการวิเคราะห์หาค่าคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุโดยใช้เครื่องมืออินทรีย์พีวีทีไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(GNOMIX PVT Apparatus) โดยค่าที่ได้จากเครื่องมือ แล้วนำค่าที่ได้จากเครื่องจโนมิก พีวีทีมาหาความสัมพันธ์ด้วยวิธีการถดถอยแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear regression) เพื่อหาค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊ส เนื่องจากค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์เป็นค่าที่ขึ้นกับขนาดโมเลกุลของสาร ดังนั้นจึงนำค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊สที่ได้จากเครื่องจโนมิก พีวีที ( $a, b$ ) มาสร้างสมการถดถอยเชิงเส้นเพื่อหาค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊สที่ยังไม่ทราบค่า ซึ่งความสัมพันธ์ของระหว่างจำนวนคาร์บอนอะตอมและค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊สสามารถแสดงค่า  $a$  และ  $b$  ได้ดังรูปที่ 5.1 และ 5.2 ตามลำดับ ส่วนรายละเอียดการหาค่าดังกล่าวแสดงที่ภาคผนวก ก



รูปที่ 5.1 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าคงที่  $a$  ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์กับจำนวนคาร์บอนอะตอม



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าคงที่  $b$  ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์กับจำนวนคาร์บอนอะตอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในส่วนของค่าคงที่ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์สำหรับโทลูอินสามารถหาได้จากคุณสมบัติวิกฤติของโทลูอิน ซึ่งแสดงในภาคผนวก ข จากขั้นตอนดังที่ได้กล่าวมาแล้วพบว่าได้ค่าคงที่ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์แสดงดังตารางที่ 5.1 ส่วนค่าจุดหลอมเหลวและค่าความร้อนของการหลอมเหลวของแก๊สสามารถหาได้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนของวัสดุโดยใช้เครื่อง DSC และจากการทดลอง ซึ่งค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 5.2

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์สำหรับแก๊สและตัวทำละลาย

สูตรทางเคมี	มวลโมเลกุล	CAS No.	ค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์	
			$a \times 10^6$ (MPa*(m <sup>3</sup> /mol) <sup>2</sup> )	$b \times 10^5$ (m <sup>3</sup> /mol)
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338.65	646-31-1	5.40	3.02
C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	464.89	630-05-7	7.60	4.10
C <sub>36</sub> H <sub>75</sub>	506.97	630-06-9	8.33	4.46
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	563.08	4181-95-7	9.31	4.93
C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	619.19	7098-22-8	10.28	5.41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	92.00	-	2.52	1.51

หมายเหตุ : ค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์มาจากภาคผนวก ก โดยสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 30-70 °C

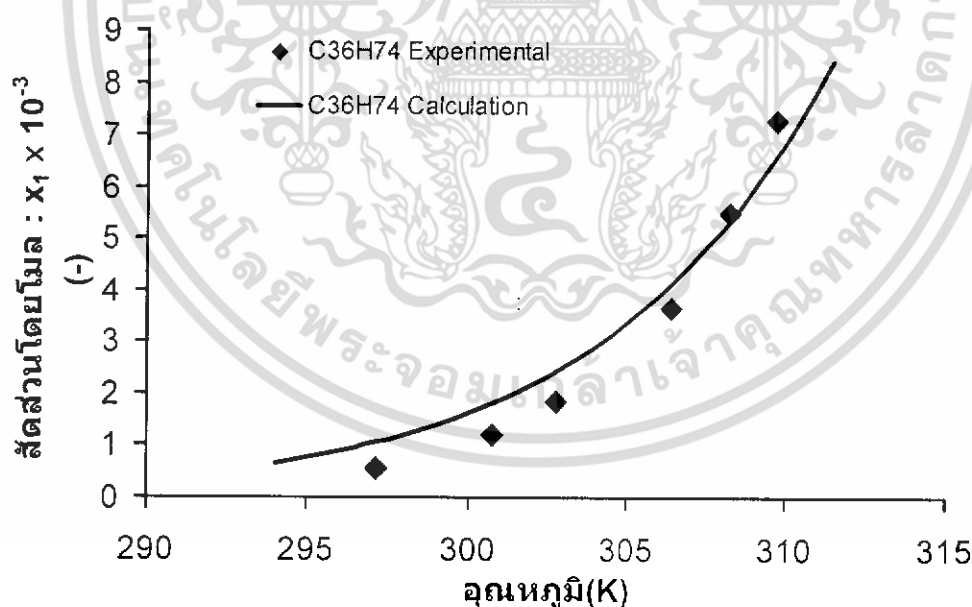
ตารางที่ 5.2 คุณสมบัติเชิงความร้อนของแก๊สที่จำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24 ถึง 44 อะตอม [22-26]

สูตรทางเคมี	ค่าเอนทัลปีของการหลอมเหลว (kJ/mol)	จุดหลอมเหลว (K)	หมายเหตุ
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	81.75	322	[22]
C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	105.04	344.2	[23]
C <sub>36</sub> H <sub>75</sub>	115.35	349.0	จากการทดลอง
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	133.44	353.2	[24]
C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	145.50	360.9	[25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

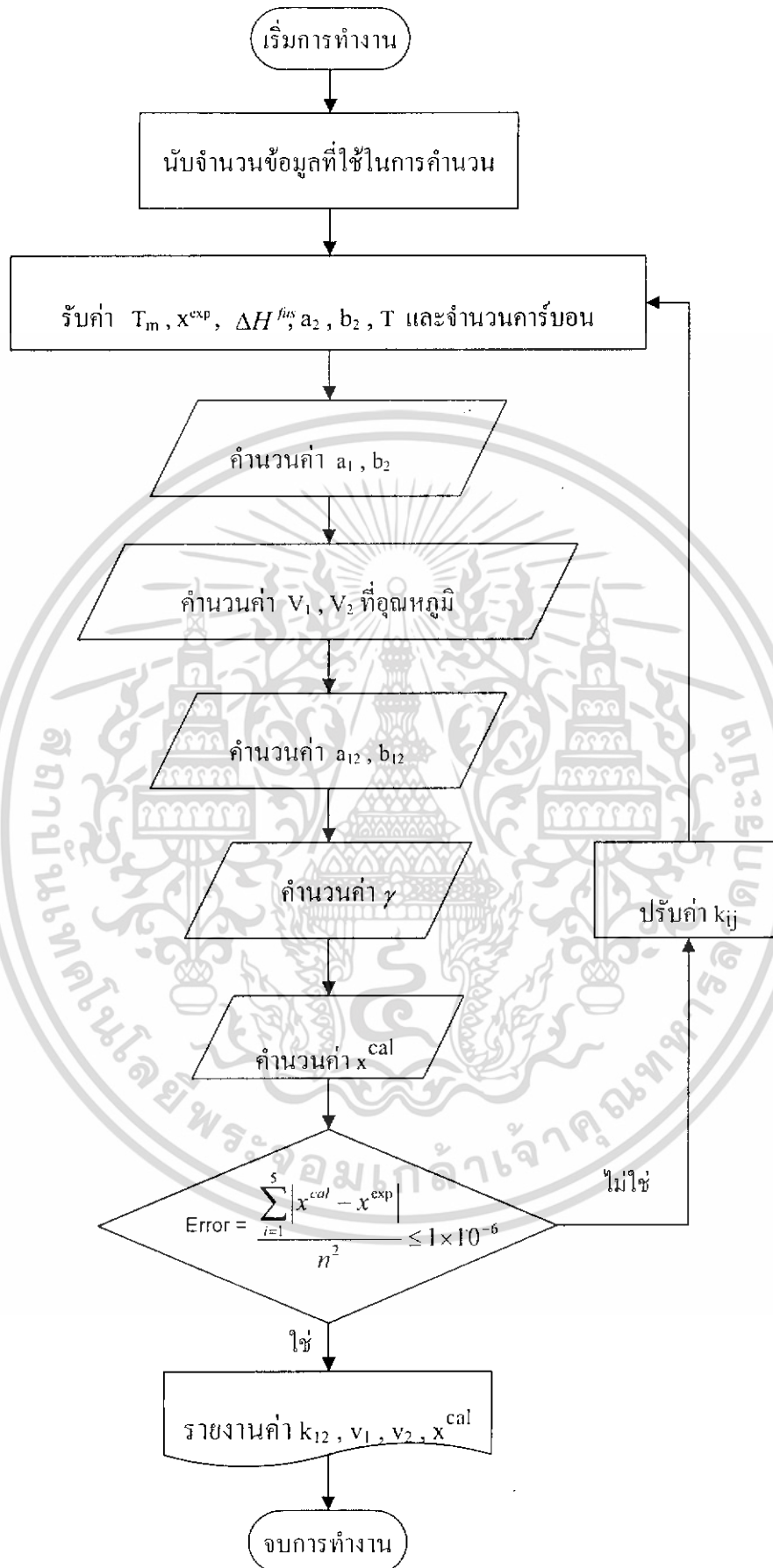
สำหรับค่าสัมประสิทธิ์แอกทีวิตีเป็นค่าปรับแก้สมการสมดุลการละลายเพื่อให้สามารถอธิบายหรือทำนายความสามารถในการละลายของพาราฟินแวกซ์ในตัวทำละลายโทลูอิน โดยค่าสัมประสิทธิ์แอกทีวิตีคำนวณได้จากประยุกต์ใช้สมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์ ดังสมการที่ 2.15 ร่วมกับกฎการผสมแบบควอคราติก ในส่วนของกฎการผสมแบบควอคราติกถูกนำมาใช้หาค่าคงที่ของสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์ของสารละลาย ในสมการที่ 2.19 และ 2.20 ซึ่งจะต้องมีการปรับแก้ค่า  $k_{12}$  ให้ทำนายค่าการละลายที่ได้จากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองโดยการนำสมการสมดุลการละลายมาสร้างความสัมพันธ์ด้วยวิธีการถดถอยแบบไม่เป็นเชิงเส้นกับค่าการละลายของแวกซ์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ได้จากการทดลองโดยใช้โปรแกรม Visual Basic 6.5 ซึ่งสามารถอธิบายขั้นตอนในการคำนวณได้ดังรูปที่ 5.4

จากขั้นตอนข้างต้นที่ได้กล่าวมาแล้วทำให้สามารถคำนวณค่าการละลายของแวกซ์ในตัวทำละลายได้โดยอาศัยผลการทดลองค่าการละลายกับสมบัติทางความร้อนโดยคำสั่งที่ใช้บนโปรแกรม Visual Basic จะกล่าวถึงรายละเอียดในภาคผนวก ส่วนวิธีการคำนวณอยู่ในภาคผนวก ข โดยนำผลการทดลองที่ได้กล่าวไว้บทที่ 4 มาใช้ในการคำนวณโดยเลือกใช้  $C_{36}H_{74}$  พบว่าแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกที่พัฒนาขึ้นสามารถนำมาใช้ในการอธิบายค่าการละลายของแวกซ์ได้เป็นอย่างดีดังแสดงผลการคำนวณได้ในกราฟรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 เปรียบเทียบค่าการละลายของ  $C_{36}H_{74}$  ที่ได้จากการคำนวณกับผลการทดลอง

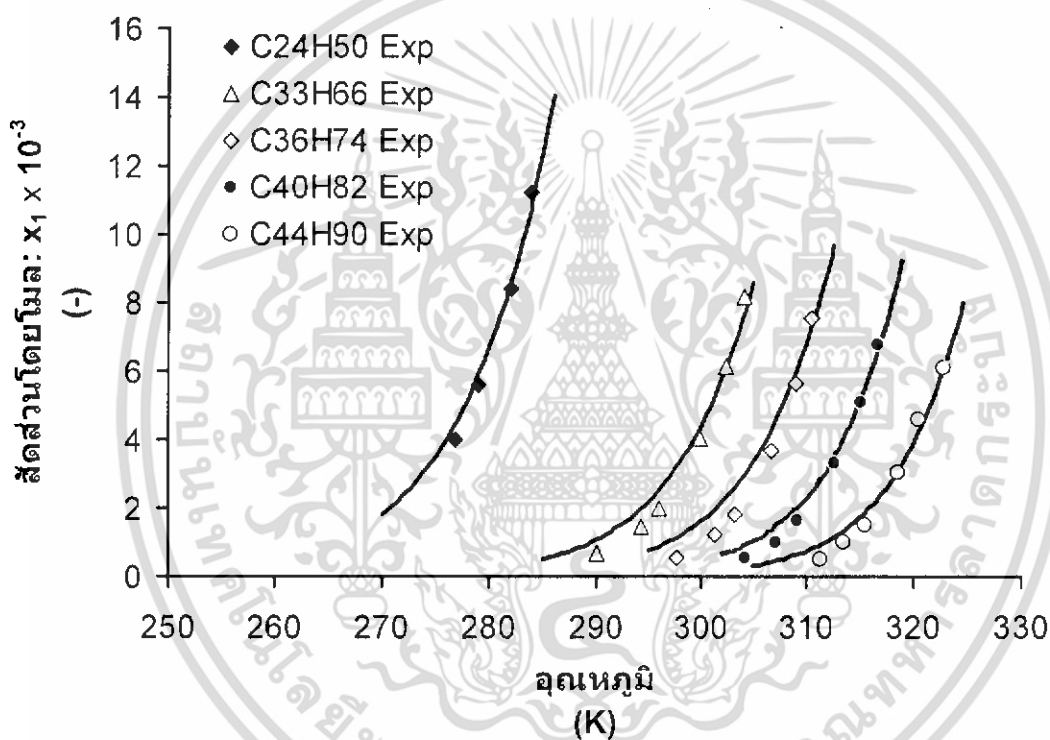
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนรูปที่ 5.4 แผนภาพขั้นตอนการประมาณค่า  $k_{12}$  อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อผ่านการเปรียบเทียบผลการคำนวณด้วยสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์กับผลการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 5.3 พบว่าสามารถประมาณค่า  $k_{12}$  ได้เท่ากับ 0.2463 ซึ่งทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอคทีวิตีที่ประมาณได้มีค่าอยู่ในช่วง 1.04-1.11 สำหรับช่วงอุณหภูมิ 297.15-309.75 K

ดังนั้นในการหาค่าการละลายของแก๊สที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 24-40 อะตอมในตัวทำละลายโดยอาศัยผลการทดลองค่าการละลายของ D.W. Jennings และคณะ [4] และคุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สและตัวทำละลายที่สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 5.1 และตารางที่ 5.2 เป็นข้อมูลพื้นฐานในการทำนายค่าการละลายของแก๊สในตัวทำละลาย ซึ่งผลการทำนายค่าการละลายของแก๊สในโทลูอีนแสดงได้ดังเส้นทึบในรูปที่ 5.5



รูป

ที่ 5.5 เปรียบเทียบค่าการละลายของแก๊สที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมระหว่าง 24 ถึง 44 อะตอม ที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากการคำนวณ

จากรูปที่ 5.5 พบว่าค่าที่ทำนายได้มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองค่าการละลายของ D.W. Jennings และคณะ โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สที่มีคาร์บอนอะตอมอยู่ในช่วง 40 ถึง 44 ซึ่งตัวอย่างแก๊ส คาดว่าจะอยู่ในช่วงนี้ ซึ่งความใกล้เคียงของค่าที่คำนวณได้กับค่าจริงกับค่าจากการทดลองสามารถบอกได้จากค่า %AAD ดังแสดงในตารางที่ 5.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

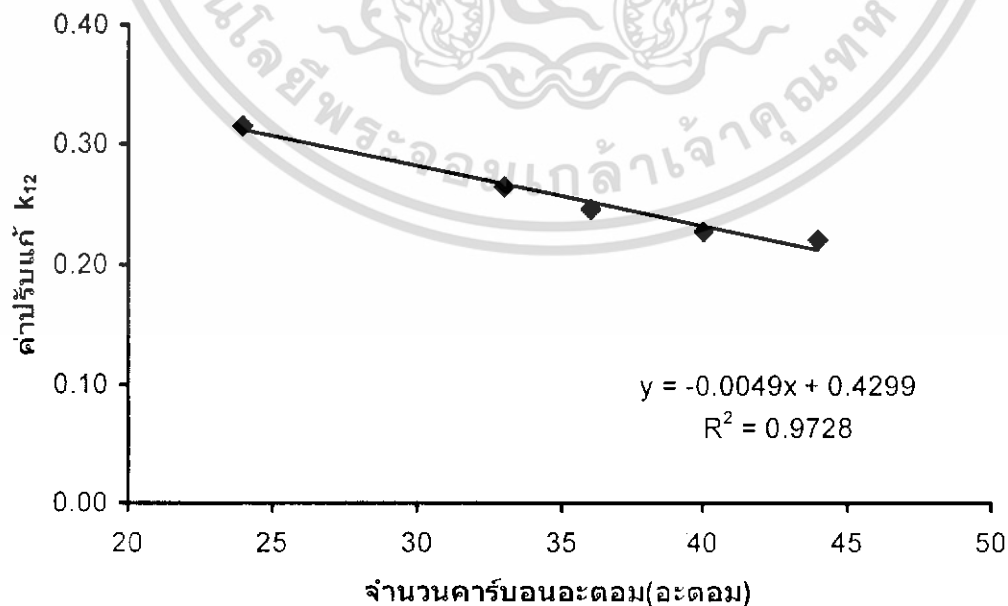
ตารางที่ 5.3 ค่าปรับแก้  $k_{12}$  และ %AAD ของแวกซ์ที่มี  
จำนวนคาร์บอนอะตอมแวกซ์ในช่วง 24- 44 อะตอม

จำนวน คาร์บอน อะตอม (อะตอม)	$k_{12}$	%AAD
24	0.3157	5.76
33	0.2646	22.54
36	0.2463	32.33
40	0.2268	7.87
44	0.2209	24.32

นอกจากนี้เมื่อนำค่า  $k_{12}$  แสดงความสัมพันธ์กับจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์ดังแสดงในรูปที่ 5.6 พบว่าค่าปรับแก้ดังกล่าวจะมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงกับจำนวนคาร์บอนอะตอมโดยสามารถแสดงเป็นสมการดังนี้

$$k_{12} = C_1 N + C_2 \quad (5.1)$$

โดยที่  $C_1$ ,  $C_2$  เป็นค่าความชันและค่าจุดตัดแกน  $y$  ที่ได้จากการประมาณค่าด้วยวิธีการการถดถอยแบบเชิงเส้นจากความสัมพันธ์กับจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์กับค่าปรับแก้ ทำให้ได้ความสัมพันธ์เป็นสมการ  $k_{12} = -0.0049 N + 0.4299$  ในช่วงคาร์บอนอะตอมจำนวน 24 – 44 อะตอม

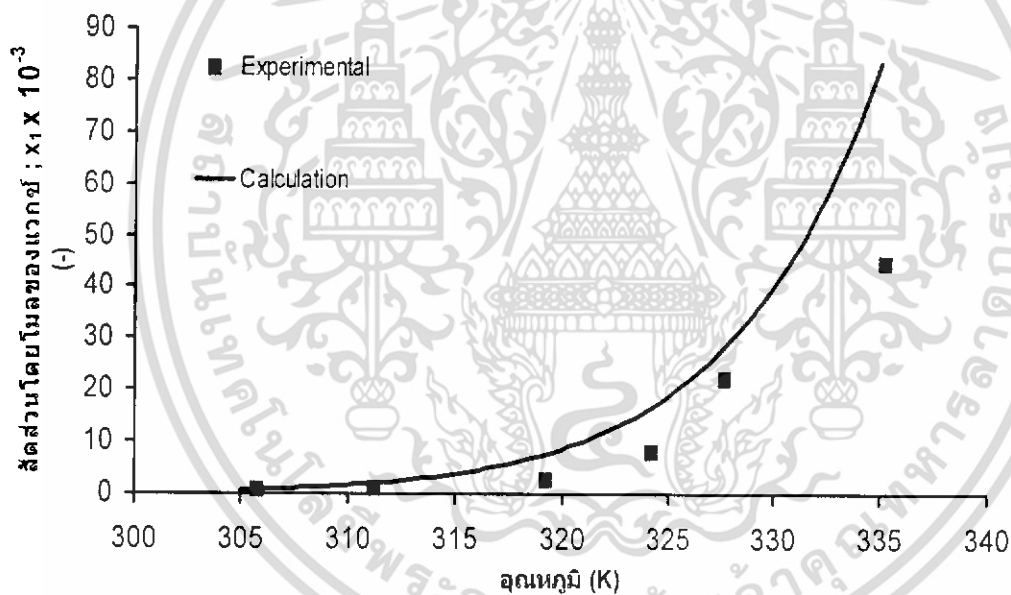


รูปที่ 5.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าปรับแก้  $k_{12}$  และจำนวนคาร์บอนอะตอมของแวกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2 การทำนายสมมูลการละลายของตัวอย่างแก้ว

การทำนายเส้นสมมูลการละลายของตัวอย่างแก้วโดยใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ได้พัฒนาขึ้นต้องอาศัยคุณสมบัติเชิงความร้อนที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างแก้วด้วยเครื่อง DSC ส่วนค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีเป็นค่าปรับแก้สมการสมมูลการละลายเพื่อให้สามารถทำนายสมมูลการละลายได้แม่นยำนั้นสามารถหาได้จากสมการที่ 2.15 โดยอาศัยสมการกฎการผสมแบบควอคราติก ซึ่งการหาค่าปรับแก้ ( $k_{12}$ ) ต้องอาศัยความสัมพันธ์ของค่าปรับแก้กับจำนวนคาร์บอนอะตอมที่ได้จากผลการทดลอง ซึ่งจากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างแก้วพบว่าเมื่อนำข้อมูลจากการทดลองมาเปรียบเทียบกับข้อมูลจากเอกสารอ้างอิง พบว่าตัวอย่างแก้วที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมใกล้เคียง 40 อะตอมจึงนำข้อมูลพื้นฐานในการทำนายค่าสมมูลทำให้สามารถประมาณค่าปรับแก้ได้เท่ากับ 0.2339 เมื่อนำค่าดังกล่าวมาคำนวณตามขั้นตอนที่กล่าวมาในตอนต้นทำให้ได้เส้นสมมูลการละลายของตัวอย่างแก้วดังรูปที่ 5.7



รูปที่ 5.7 ผลการนำสมการที่พัฒนาขึ้นมาทำนายตัวอย่างแก้วเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลอง

จากผลการคำนวณดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าสมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่พัฒนาขึ้นโดยอาศัยสมการสภาวะแวนเดอร์วาลส์ เพื่อใช้ในการหาค่าสมมูลการละลายของแก้วในโทลูอีนนั้นมีความสามารถในการทำนายแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับผลจากการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 6.1 สรุปผลที่ได้จากการทดลอง

จากการศึกษาสมการทางเทอร์ไดนามิกส์ที่เกี่ยวข้องกับการค่าการละลายของแวกซ์ในตัวทำละลายทำให้คณะผู้วิจัยจึงศึกษาปัจจัยพื้นฐานที่มีผลกระทบต่อค่าการละลายของแวกซ์ในโทลูอินได้แก่ จุดหลอมเหลวของแวกซ์ ค่าความร้อนของการหลอมเหลวของแวกซ์และค่าสัมประสิทธิ์แอกทีวิตี จากนั้นจึงพัฒนาสมการที่ใช้ในการทำนายค่าการละลายโดยการประยุกต์ใช้สมการสภาวะของแวนเดอร์วาลส์ซึ่งต้องอาศัยข้อมูลคุณสมบัติเชิงความร้อนและข้อมูลสมมูลการละลายจากการทดลอง

#### 6.1.1 คุณสมบัติเชิงความร้อนของแวกซ์

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติเชิงความร้อนของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) โดยใช้เครื่อง Different Scanning Calorimeter : DSC พบว่าได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

- ตัวอย่างแวกซ์มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ  $40.52^{\circ}C$  และ  $81^{\circ}C$  และมีค่าความร้อนการหลอมเหลวเท่ากับ  $108.53 J/g$  ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ที่พบว่ามีจุดหลอมเหลว 2 จุด เนื่องจากตัวอย่างแวกซ์นี้มีน้ำมันหล่อลื่นเจือปนอยู่

- n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) มีจุดหลอมเหลวเท่ากับ  $78.39^{\circ}C$  และมีค่าความร้อนการหลอมเหลวเท่ากับ  $227.53 J/g$

#### 6.1.2 ผลการศึกษาค่าการละลายของตัวอย่างแวกซ์และ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ในโทลูอินที่อุณหภูมิต่างๆ

จากการทดลองศึกษาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่  $297 - 316 K$  มีค่าการละลายอยู่ในช่วง  $0.31 - 12.03$  เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งใกล้เคียงกับผลการทดลองของ D.W. Jennings และคณะ [4] ดังนั้นจึงยืนยันได้ว่าวิธีการทดลองที่ได้มีความน่าเชื่อถือ

ในส่วนของการทดลองศึกษาค่าการละลายของตัวอย่างแวกซ์ในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่  $305 - 335 K$  พบว่าค่าการละลายอยู่ในช่วง  $0.375 - 26.50$  เเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและพบว่าค่าการละลายอยู่ในแวกซ์ที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมประมาณ 40-44 อะตอมเมื่อเทียบกับผลการทดลองของ D.W. Jennings และคณะ [4] ส่วนผลการทดลองทั้งหมดแสดงดังตารางที่ 4.3

### 6.1.3 การประมาณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของแกวซ์ในโทลูอิน

การทำนายค่าการละลายของn-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ในช่วงอุณหภูมิ 297.15-309.75 K พบว่าค่าการคำนวณที่ได้จากสมการนั้นมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากผลการทดลองและสามารถประมาณค่า  $k_{12}$  ได้เท่ากับ 0.2463 ซึ่งทำให้ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่ประมาณได้มีค่าอยู่ในช่วง 1.04-1.11

ส่วนในการทำนายการค่าการละลายของแกวซ์ที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 24-40 อะตอมในตัวทำละลายโทลูอินโดยอาศัยผลการทดลองค่าการละลายของ D.W. Jennings และคณะ [4] พบว่าจะได้ผลการคำนวณดังรูปที่ 5.4 โดยผลการคำนวณที่ได้จากสมการนั้นมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากผลการทดลองและสามารถประมาณค่าปรับแก้ ( $k_{12}$ ) ได้อยู่ในช่วง 0.221 - 0.316 ในช่วงจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 24 - 40 อะตอม เมื่อนำค่าปรับแก้ ( $k_{12}$ ) มาหาความสัมพันธ์กับจำนวนคาร์บอนอะตอมพบว่าจะได้ความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงและได้สมการต่อไปนี้  $k_{12} = -0.0049 N + 0.4299$  โดย N เป็นจำนวนคาร์บอนอะตอมของแกวซ์

### 6.1.4 การทำนายสมมูลการละลายของตัวอย่างแกวซ์

การทำนายแกวซ์ตัวอย่างโดยใช้ผลการวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนร่วมกับข้อสรุปที่ว่าตัวอย่างแกวซ์มีจำนวนคาร์บอนอะตอมใกล้เคียง 40 อะตอมทำให้หาประมาณค่าปรับแก้ได้เท่ากับ 0.2339 เมื่อนำมาทำการทำนายค่าการละลายจากสมการที่พัฒนาขึ้นในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 305 - 335 K พบว่าได้ค่าการละลายอยู่ในช่วง 0.0071 - 0.0833 สักส่วนโดยโมล และนำค่าที่คำนวณได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าได้ค่าใกล้เคียงกัน

## 6.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสมบัติเชิงความร้อนส่วนใหญ่ได้มาจากคั่นคว่ำจากเอกสารอ้างอิง เพื่อที่จะได้ให้ค่าในการคำนวณที่แม่นยำขึ้นควรทำการวิเคราะห์แกวซ์สมบัติเชิงความร้อนของแกวซ์ชนิดต่างๆมากขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Vassilis I.Harismiadis,et al ,“ Application of the van der Waals equation of state to polymers II. Prediction”, Engineering Research center IVC-SEP,1994
- [2] Naftowax ,“Paraffin wax” , <http://www.naftowax.pl/cng.php?menu=news&wiccej=7>
- [3] Candle cauldron ,“Wax and Wicks” , <http://www.candlecauldron.com/waxandwicks.html>
- [4] David W. Jennings , Klaus Weispfennig ,“ Experimental solubility data of various n-alkane waxes : effect of alkane chain length , alkane odd versus even carbon number structures and solvent chemistry on solubility ” , Baker Petrolite , Oilfield Technology , 2005
- [5] Georgios M. Kontogeorgis, et al ,“Application of the van der Waals equation of state to polymers I. Correlation”.Engineering Research center IVC-SEP,1994
- [6] Axens IFP Group Technology ,“Lube Oil Solvent/Deoiling” , [http://www.axens.net/html-gb/offer\\_processes\\_55.html.php](http://www.axens.net/html-gb/offer_processes_55.html.php)
- [7] [http://www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies/lubes/mn\\_max\\_deoil.html](http://www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies/lubes/mn_max_deoil.html)
- [8] Petroleum High Production Volume Testing Group (HPV) , “Wax” , [http://www.petroleumhpv.org/Product\\_Categories/Waxes/Waxes.htm](http://www.petroleumhpv.org/Product_Categories/Waxes/Waxes.htm)
- [9] Vassilis I.Harismiadis,et al ,“ Application of the van der Waals equation of state to polymers III. Correlation and prediction of upper critical solution temperatures for polymers solutions” , Engineering Research center IVC-SEP,1994
- [10] ChemAlliance Case study , “Methyl Ethyl Ketone , Toluene” , [http://www.chemalliance.org/Handbook/plant/case\\_study.asp?CSID=487](http://www.chemalliance.org/Handbook/plant/case_study.asp?CSID=487)
- [11] “Property of Pure Substances” , <http://staffs.wu.ac.th/~kattaso/chap2/pure.html>
- [12] Paul Zoller , Ph.D., ”Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers”,Technomic Publishing Company , Inc., 1995
- [13] “Van der Waals equation” , [http://en.wikipedia.org/wiki/Equation\\_of\\_state](http://en.wikipedia.org/wiki/Equation_of_state)
- [14] J.M.Smith , H.C.Van Ness , M.M.Abbott , “Chemical Engineering Thermodynamics” , Sixth edition , Chemical engineering series , 2001

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] Stanley I.Sandler , “Chemical and Engineering Thermodynamics” , Third Edition , University of Delaware , John Wiley & Sons , Inc , 1999
- [16] David Young , “Equation of State” , Cyclo Pharmaceutics Inc , [http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/cq\\_state.html](http://www.ccl.net/cca/documents/dyoung/topics-orig/cq_state.html)
- [17] “Van Der Waals Equation Of State” , <http://www.ac.wvu.edu/~vawter/PhysicsNet/Topics/Therminal/vdWaalEquatOfState.html>
- [18] “Deviation from Ideal Gas Law Behavior” , <http://chemed.chem.purbue.edu/genchem/topicreview/bp/ch4/deviation5.html>
- [19] Application of the Kinetic-Molecular Theory , “Equation of State for Gases” , <http://www.psigate.ac.uk/newsite/reference/plambeck/chem2/p01066.htm>
- [20] เกริกชัย สุกาญจน์จทิ , “อุณหพลศาสตร์ สำหรับอุตสาหกรรมซีพีไอ” , คณะวิศวกรรมศาสตร์ , จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย , 2538
- [21] ขามแก้ว พจน์โยธิน และคณะ , “การใช้ประโยชน์ไมโครคริสตัลไลน์แวกซ์สำหรับอุตสาหกรรมยาง” , ภาควิชาวิศวกรรมเคมี , คณะวิศวกรรมศาสตร์ , สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง , 2547
- [22] Domalski, E.S.; Hearing, E.D., J. Phys. Chem. Ref. Data, 1996
- [23] Spaght, M.E.; Thomas, S.B.; Parks, G.S., Some heat capacity data on organic compounds obtained with a radiation calorimeter, J. Phys. Chem., 1932
- [24] Acree, W.E., Jr., Thermochem. Acta, 1993
- [25] Lourdin, D.; Roux, A.H.; Grolier, J.-P.E.; Buisinc, J.-M., Thermochem. Acta, 1992
- [26] Hammami, A.; Mehrotra, A.K., Fluid Phase Equilib., 1995

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.

# การประมาณค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์

การประมาณค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์สามารถหาได้จากสมการ

$$T = (P + \frac{a}{V^2}) \frac{(V - b)}{R}$$

โดยนำข้อมูลจากการทดลองของ Paul Zoller ที่วัดความสัมพันธ์ของความดันและอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าปริมาตรจำเพาะ โดยเครื่องมือจโนมิก พีวีที (GNOMIX PVT Apparatus) แสดงได้ในรูปที่ ก-1 ถึง ก-3 ส่วนช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการคำนวณแสดงได้ดังตาราง ก-1 มาความสัมพันธ์ด้วยวิธีการถดถอยแบบไม่เป็นเชิงเส้น (Non-Linear Regression) กับสมการข้างต้นเพื่อหาค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์โดยใช้โปรแกรมแมทแล็บ 6.5 (MATLAB® 6.5) จะได้ค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สรุปในตารางที่ ก-2 และแสดงรายละเอียดของโปรแกรมในรูปแบบที่ ก-6 ถึง ก-9

ตาราง ก-1 แสดงค่าปริมาตรจำเพาะของแก๊สที่อุณหภูมิต่างๆที่ความดัน 0.1 MPa [ 4 ]

C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> มวลโมเลกุล= 338			
อุณหภูมิ(°C)	อุณหภูมิ(K)	ปริมาตรจำเพาะ(cm <sup>3</sup> /g)	ปริมาตรต่อโมล(cm <sup>3</sup> /mol)
10	283.0	1.06	358.28
20	293.0	1.068	360.984
30.10	303.1	1.0744	363.1472
40.00	313.0	1.0818	365.6484

C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> มวลโมเลกุล= 507			
อุณหภูมิ(°C)	อุณหภูมิ(K)	ปริมาตรจำเพาะ(cm <sup>3</sup> /g)	ปริมาตรต่อโมล(cm <sup>3</sup> /mol)
30.00	303.0	1.0580	536.4060
40.30	313.3	1.0607	537.7749
49.60	322.6	1.0647	539.8029
59.90	332.9	1.0745	544.7715
70.10	343.1	1.0899	552.5793

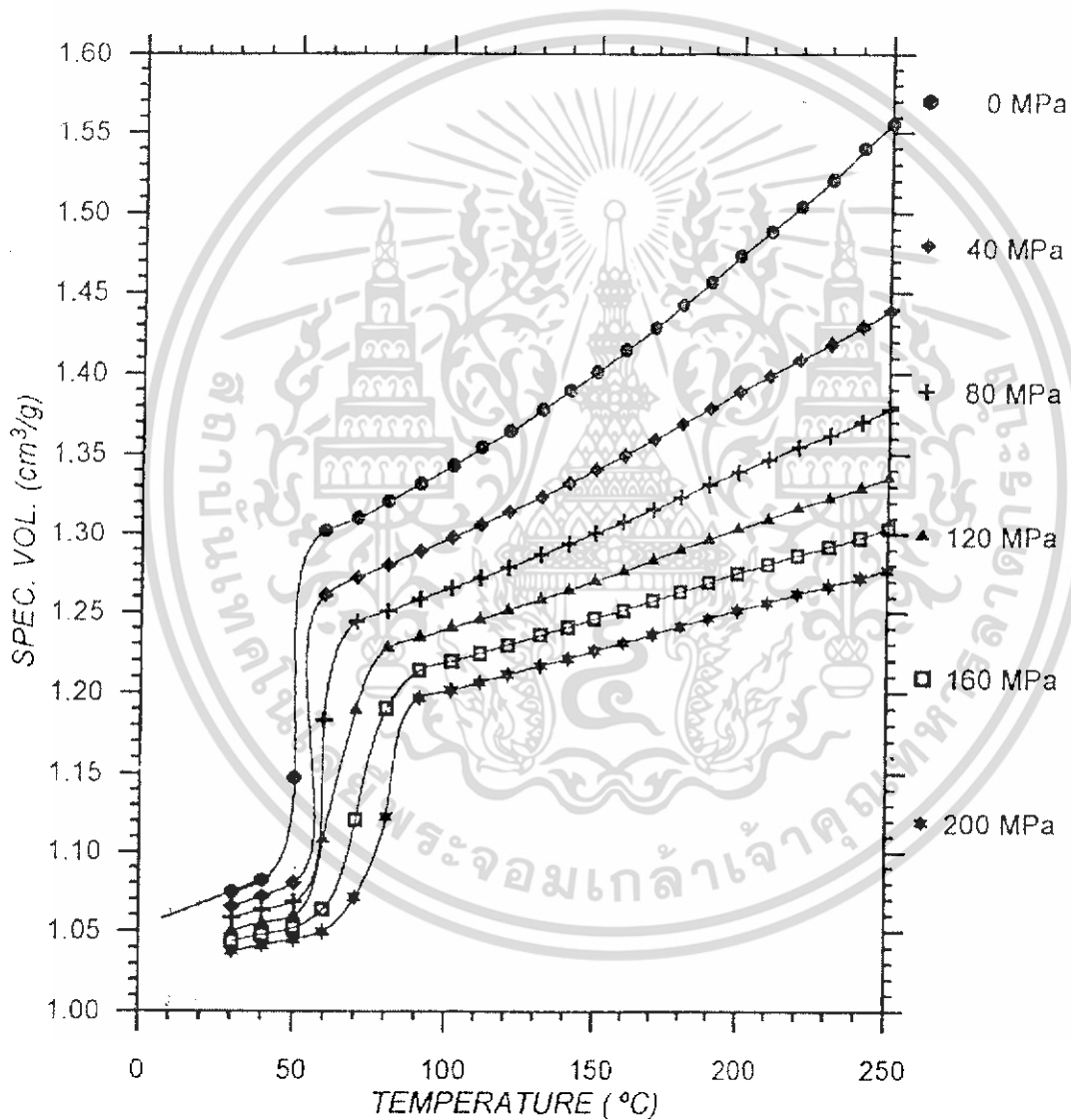
C <sub>44</sub> H <sub>90</sub> มวลโมเลกุล= 619.2			
อุณหภูมิ(°C)	อุณหภูมิ(K)	ปริมาตรจำเพาะ(cm <sup>3</sup> /g)	ปริมาตรต่อโมล(cm <sup>3</sup> /mol)
30.40	303.4	1.0474	648.5501
40.40	313.4	1.0484	649.1693
49.80	322.8	1.0508	650.6554
60.40	333.4	1.0599	656.2901
70.60	343.6	1.0642	658.9526

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OTHER NAMES: Tetracosane  
 MANUFACTURER/SOURCE: Alfa Products  
 GRADE: Cat. No. 11275; lot F13H

OTHER INFORMATION & COMMENTS

Spec. volume at ambient conditions:  $1.0718 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 Sample: crystals  
 $M = 338.7$   
 Not dried



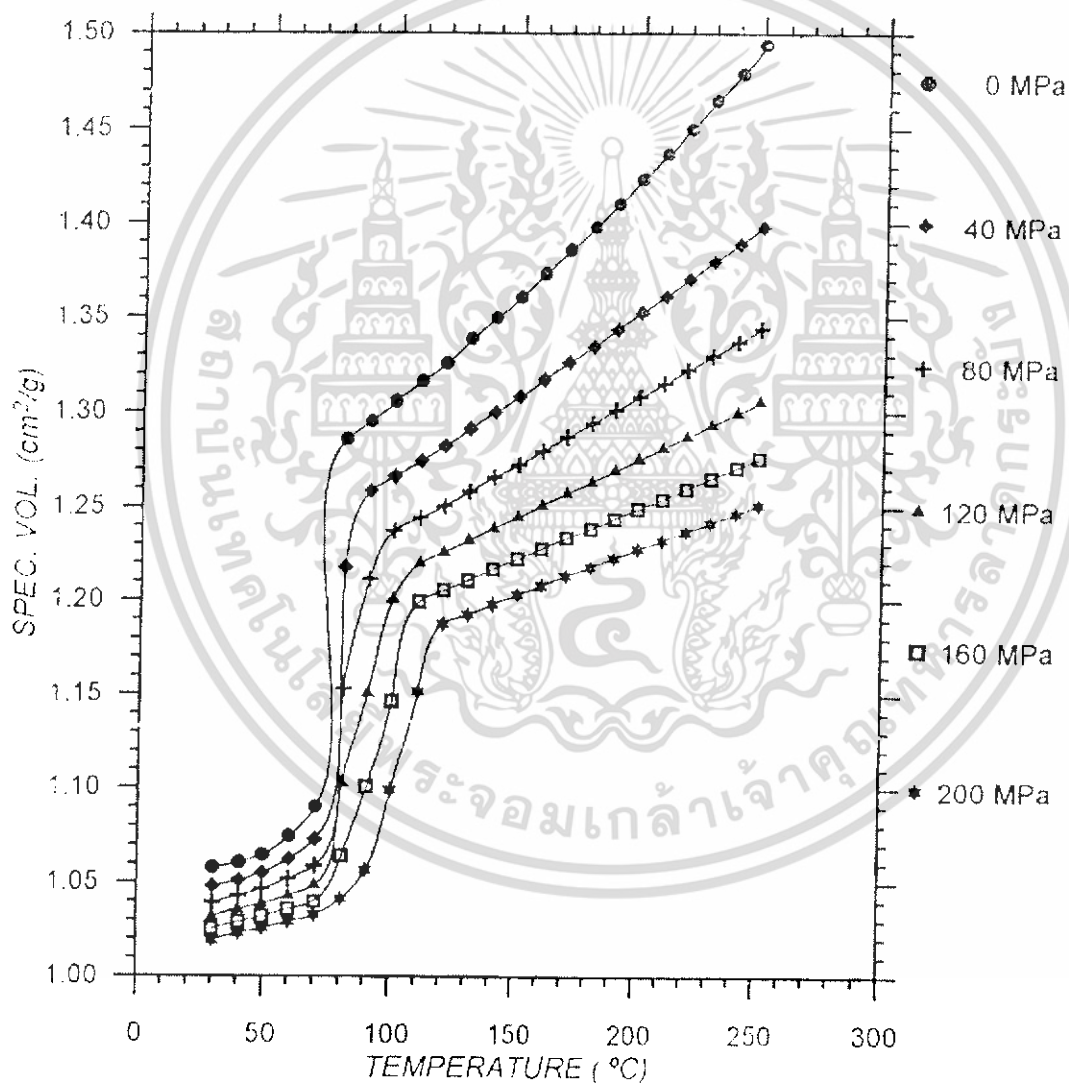
รูปที่ ก-1 ข้อมูลปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของ n-Tetracosane ( $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OTHER NAMES: Hexatriacotane  
 MANUFACTURER/SOURCE: Alfa Products  
 GRADE: Cat. No. 12250; lot H05G

OTHER INFORMATION & COMMENTS

Spec. volume at ambient conditions:  $1.0549 \text{ cm}^3/\text{g}$   
 Sample: crystals  
 M = 507  
 Dried overnight in vacuum oven



รูปที่ ก-2 ข้อมูลปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของ n-Hexatriacotane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OTHER NAMES: Tetratetracotane  
 MANUFACTURER/SOURCE: Alfa Products  
 GRADE: Cat.No. 11345; lot 1286

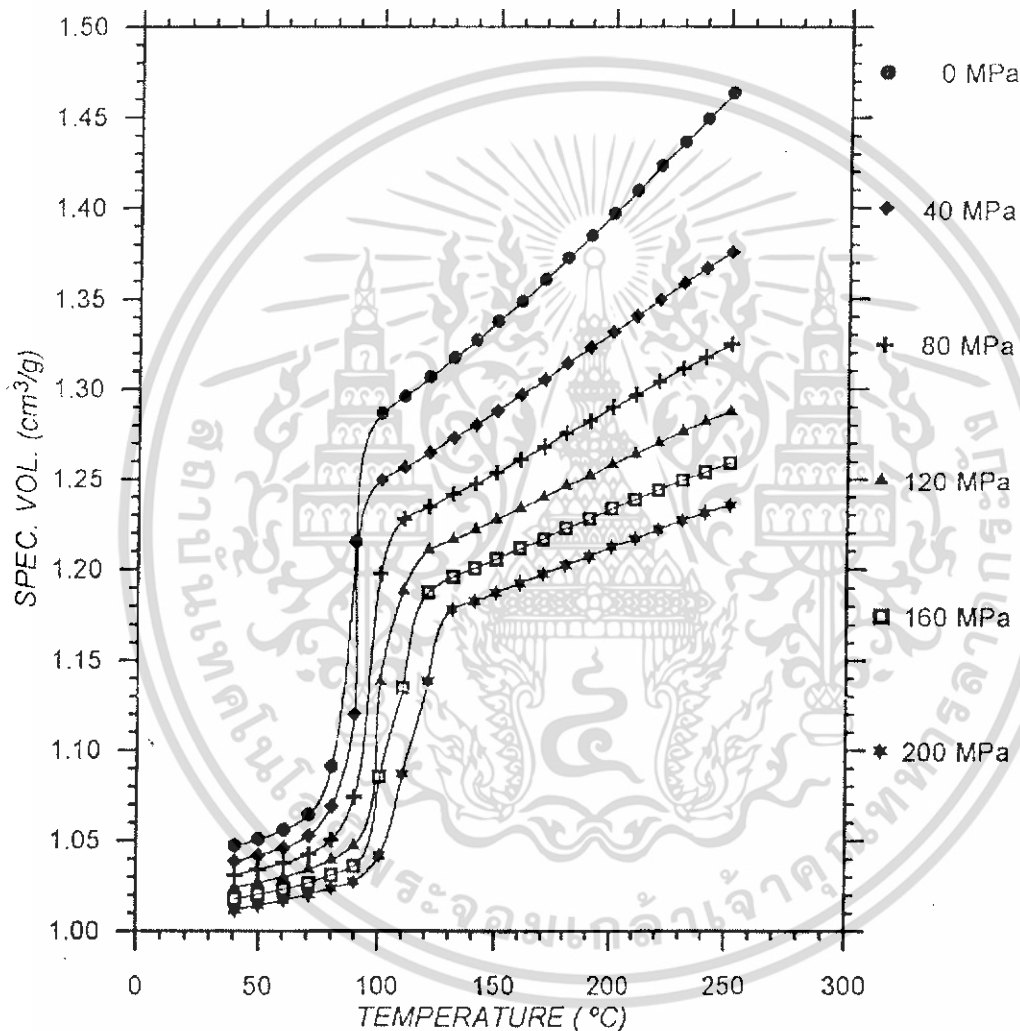
OTHER INFORMATION & COMMENTS

Spec. volume at ambient conditions:  $1.046 \text{ cm}^3/\text{g}$

Sample: crystal

$M = 619.2$

Dried overnight in vacuum oven



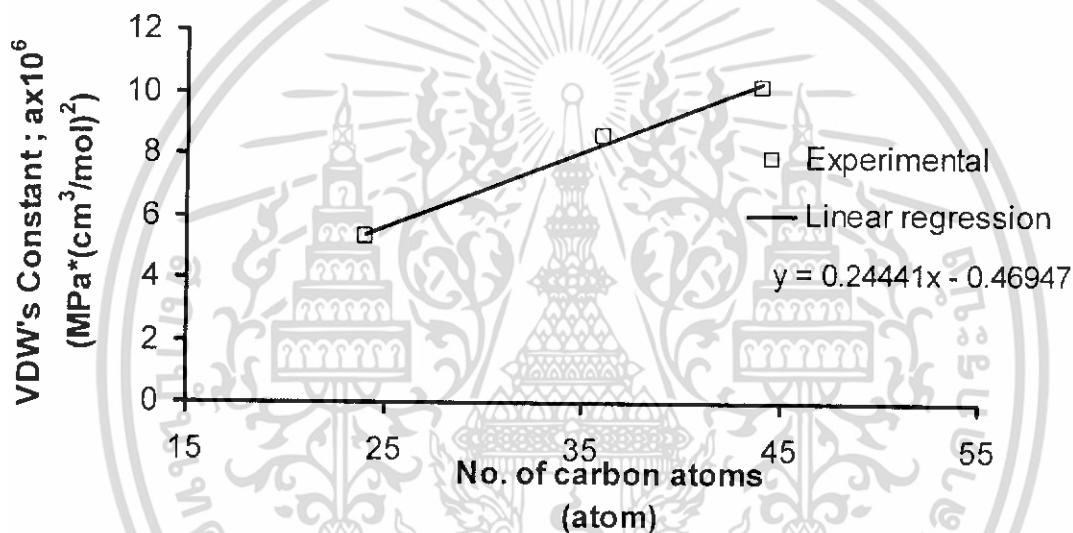
รูปที่ ก-3 ข้อมูลปริมาตร ความดัน และอุณหภูมิของ n-Tetratetracotane ( $\text{C}_{44}\text{H}_{94}$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

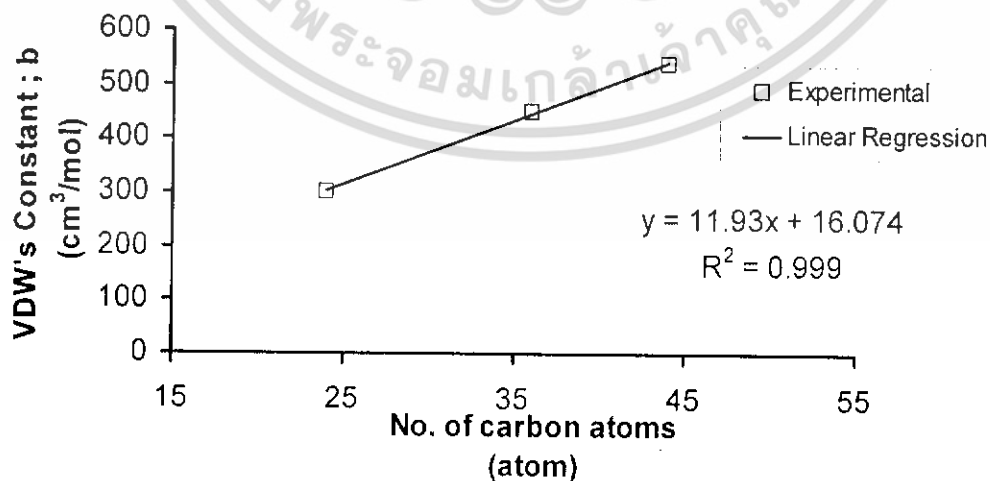
ตาราง ก-2 แสดงค่าคงที่ของสมการสถานะของแวนเดอร์วาลส์ที่ได้จากโปรแกรม MATLAB 6.5

	$C_{24}H_{50}$	$C_{36}H_{74}$	$C_{44}H_{90}$
จำนวนคาร์บอนอะตอม	24	36	44
มวลโมเลกุล	338	507	619.2
ค่าคงที่ a ( $Mpa \cdot (cm^3/mol)^2$ )	5.30E+06	8.57E+06	1.01E+07
ค่าคงที่ b ( $cm^3/mol$ )	300.6	450	538.3
R( $Mpa \cdot cm^3/(mol \cdot K)$ )	8.314	8.314	8.314

เมื่อนำค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่สรุปในตารางที่ ก-2 มาทำการคำนวณหาความสัมพันธ์ในลักษณะของสมการเส้นตรง (Linear equation) โดยใช้โปรแกรมเอ็กเซลล์ (Excel) เพื่อหาค่าคงที่ของสมการแวนเดอร์วาลส์ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนระหว่าง 24 – 44 อะตอม ได้ดังรูปที่ ก-4 และ ก-5



รูปที่ ก-4 ค่าคงที่ a ของสมการแวนเดอร์วาลส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนระหว่าง 24 – 44 อะตอมที่ความดัน 0.1 MPa และอุณหภูมิ 30-70 °C



รูปที่ ก-5 ค่าคงที่ b ของสมการแวนเดอร์วาลส์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนอะตอมของคาร์บอนระหว่าง 24 – 44 อะตอมที่ความดัน 0.1 MPa และอุณหภูมิ 30-70 °C ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Fit Editor**

New fit | Copy fit

Fit Name: C24

Data set: Tempc24 vs. vc24

Exclusion rule: (none)

Type of fit: Custom Equations

Center and scale X data

Custom Equations

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.206$

Fit options...

Immediate apply

Results

General model:

$$f(x) = \frac{-(a*b)}{x^2} + \frac{a*x}{8.314}$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = 6.275e+006 (5.535e+006, 7.016e+006)

b = 310.2 (304.1, 316.3)

Goodness of fit:

SSE: 1.473

R-square: 0.9971

Adjusted R-square: 0.9956

RMSE: 0.8582

Table of Fits

Name	Data set	Type	R-square
C36	Tempc36 vs. vc36	Custom Equations	0.894
C44	Tempc44 vs. vc44	Custom Equations	0.90206
C24	Tempc24 vs. vc24	Custom Equations	0.99706

Delete fit | Save to workspace... | Table options...

Close | Help

รูปที่ ก-6 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลบของ  $C_{24}H_{50}$

**Fit Editor**

New fit | Copy fit

Fit Name: C36

Data set: Tempc36 vs. vc36

Exclusion rule: (none)

Type of fit: Custom Equations

Center and scale X data

Custom Equations

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)/(x^2)+(a*b)/8.206$

Fit options...

Immediate apply

Results

General model:

$$f(x) = \frac{-(a*b)}{x^2} + \frac{a*x}{8.314}$$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = 8.571e+006 (5.003e+006, 1.214e+007)

b = 450 (411.7, 488.4)

Goodness of fit:

SSE: 105.6

R-square: 0.894

Adjusted R-square: 0.8587

RMSE: 5.933

Table of Fits

Name	Data set	Type	R-square
C36	Tempc36 vs. vc36	Custom Equations	0.894
C44	Tempc44 vs. vc44	Custom Equations	0.90206
C24	Tempc24 vs. vc24	Custom Equations	0.99706

Delete fit | Save to workspace... | Table options...

Close | Help

รูปที่ ก-7 ผลที่ได้จากโปรแกรมแมทแลบของ  $C_{36}H_{74}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Fit Editor

New fit Copy fit

Fit Name: C44

Data set: Tempc44 vs vc44 Exclusion rule: (none)

Type of fit: Custom Equations  Center and scale X data

Custom Equations

$-(a*b)(x^2)+(a*b)/83.14$

$-(a*b)(x^2)+(a*b)/8314$

$-(a*b)(x^2)+(a*b)/8.314$

$-(a*b)(x^2)+(a*b)/02.06$

Fit options...  Immediate apply Apply

Results

$f(x) = [-(a*b)/[x^2]+(a/x)]/8.314$

Coefficients (with 95% confidence bounds):

a = 1.015e+007 (6.134e+006, 1.417e+007)

b = 538.5 (494.1, 582.9)

Goodness of fit:

SSE: 98.76

R-square: 0.9021

Adjusted R-square: 0.8694

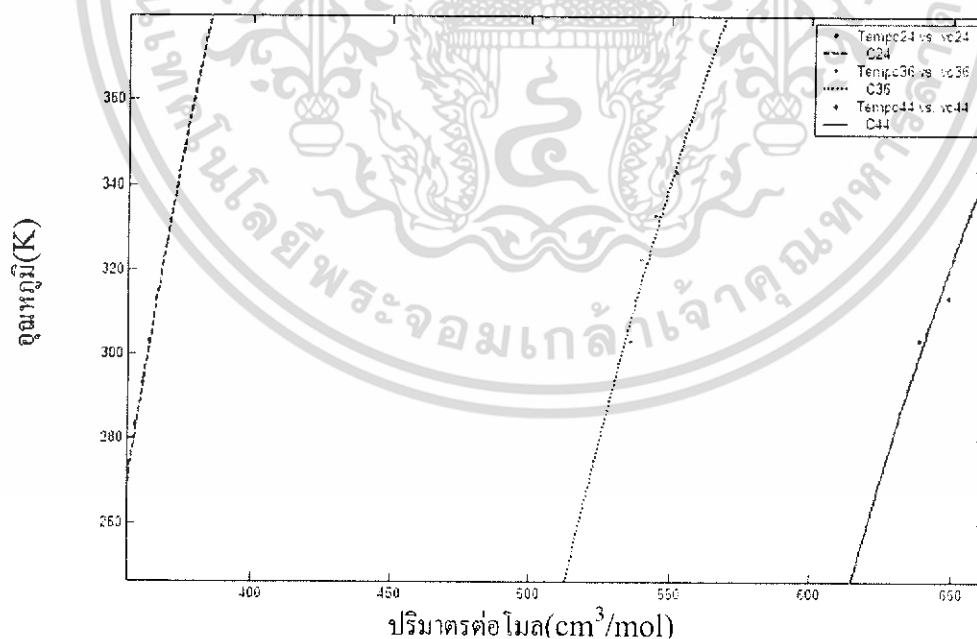
RMSE: 5.738

Table of Fits

Name	Data set	Type	R-square
C36	Tempc36 vs vc36	Custom Equations	0.894
C44	Tempc44 vs vc44	Custom Equations	0.90206
C24	Tempc24 vs vc24	Custom Equations	0.89706

Delete fit Save to workspace... Table options... Close Help

รูปที่ ก-8 ผลที่ได้จาก โปรแกรมเมทแลปของ  $C_{44}H_{90}$



รูปที่ ก-9 ผลที่ได้จาก โปรแกรมเมทแลปของ  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{36}H_{74}$  และ  $C_{44}H_{90}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.

## การคำนวณหาค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ ของตัวทำละลายโทลูอิน

ค่าคงที่ของสมการสถานะแวนเดอร์วาลส์ สามารถคำนวณได้จากสมการ 2 สมการ คือ

$$a_2 = \left(\frac{27}{64}\right)R^2 \frac{T_c^2}{P_c}$$

$$b_2 = \left(\frac{1}{8}\right)R \frac{T_c}{P_c}$$

$$*R = \text{ค่าคงที่ของก๊าซ} = 8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

ตัวห้อย 2 หมายถึง ตัวทำละลายโทลูอิน

จากสมการจะเห็นได้ว่า ค่าคงที่ a, b ของสมการแวนเดอร์วาลส์จะสามารถหาค่าได้เมื่อทราบค่าตัวแปร 2 ตัว คือ อุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) และความดันวิกฤต ( $P_c$ ) ของตัวทำละลายโทลูอินซึ่งทั้ง 2 ตัวแปรมีค่าดังนี้

$$T_c = 593.9 \text{ K}$$

$$P_c = 4.083 \times 10^6 \text{ Pa}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

เมื่อนำค่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) และความดันวิกฤต ( $P_c$ ) ของตัวทำละลายโทลูอินแทนในสมการ จะหาค่าคงที่ a, b ของตัวทำละลายโทลูอินได้ดังนี้

$$a_2 = \left(\frac{27}{64}\right)(8.314)^2 \frac{(593.9)^2}{(4.083 \times 10^6)(10^6)} = 2.518 \times 10^{-6} \text{ MPa} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}\right)^2$$

$$b_2 = \left(\frac{1}{8}\right)(8.314) \frac{(593.9)}{(4.083 \times 10^6)} = 5 \times 10^{-4} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.

การคำนวณหาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>)

ในโทลูอีนที่อุณหภูมิต่างๆ จากการทดลอง

ตัวอย่างการหาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) ที่อุณหภูมิ T = 33.4 °C = 306.4 K สามารถหาได้จากสมการ (2.14)

$$x^{cal} = \frac{1}{\gamma} \exp\left[\frac{\Delta H^{fus}}{RT} \left(1 - \frac{T_1}{T_m}\right)\right] \quad (2.14)$$

ซึ่งจากการทดลองและการคำนวณในเบื้องต้นพบว่ามีค่าตัวแปรต่างๆ ดังนี้ ตารางที่ ค-1 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้หาค่าการละลายของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>)

มวลโมเลกุล	T <sub>m</sub> (K)	ΔH <sup>fus</sup> (J/mol)	a <sub>1</sub> (MPa·m <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	b <sub>1</sub> (m <sup>3</sup> /mol)	k <sub>12</sub>
506.97	349	115130.18	8.33×10 <sup>-6</sup>	0.000445554	0.348

$$R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.314 \text{ MPa}\cdot\text{cm}^3/(\text{mol}\cdot\text{K}) = 8.314 \times 10^{-6} \text{ MPa}\cdot\text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$$

การคำนวณค่าตัวแปรอื่นนอกจากตารางที่ ค-1 มีรายละเอียดดังนี้

1. หาค่า V<sub>1</sub> จากสมการแวนเดอร์วาลส์ ที่ความดัน 0.1 MPa

$$\begin{aligned} \left(\frac{a}{V_1^2}\right)(V_1 - b) &= RT \\ aV_1 - ab &= V_1^2 RT \\ (RT)V_1^2 - aV_1 + ab &= 0 \end{aligned}$$

หาค่า V<sub>1</sub> จากผลเฉลยของสมการกำลังสอง ได้ดังนี้

$$V_1 = \frac{a_1 - \sqrt{a_1^2 - 4RTa_1b_1}}{2RT}$$

$$V_1 = \frac{(8.33 \times 10^{-6}) - \sqrt{(8.33 \times 10^{-6})^2 \pm 4(8.314 \times 10^{-6})(306.4)(8.33 \times 10^{-6})(0.000445554)}}{2(8.314 \times 10^{-6})(306.4)}$$

เมื่อ V<sub>1</sub> = 8570000 m<sup>3</sup>/mol ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$V_2 = \frac{a_2 - \sqrt{a_2^2 - 4RTa_2b_2}}{2RT}$$

$$V_2 = \frac{(2.49 \times 10^{-6}) - \sqrt{(2.49 \times 10^{-6})^2 \pm 4(8.314 \times 10^{-6})(306.4)(2.49 \times 10^{-6})(0.000149778)}}{2(8.314 \times 10^{-6})(306.4)}$$

$$V_2 = 000184741 \text{ m}^3 / \text{mol}$$

2. หาค่า  $a_{12}$  และ  $b_{12}$  จากสมการที่ (2.19) และ (2.20) ตามลำดับ

$$a_{12} = \sqrt{(8.33 \times 10^{-6})(2.49 \times 10^{-6})(1 - 0.348)} = (4.55 \times 10^{-6})(0.652) = 2.9666 \times 10^{-6} \text{ MPa} \cdot \text{m}^6 / \text{mol}^2$$

$$b_{12} = \frac{b_1 + b_2}{2} = \frac{(4.4555 \times 10^{-4}) + (1.4979 \times 10^{-4})}{2} = 2.9767 \times 10^{-4} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

3. คำนวณค่า  $\gamma$  จากสมการที่ (2.15)

$$\ln \gamma = \left[ \ln \left( \frac{V_1 - 4.4555 \times 10^{-4}}{V_2 - 1.4979 \times 10^{-4}} \right) + 1 - \left\{ \frac{(1.4979 \times 10^{-4}) - (2 \times 2.9767 \times 10^{-4})}{V_2 - (1.4979 \times 10^{-4})} \right\} \right]$$

$$+ \left[ \frac{1}{(8.314 \times 10^{-6})(306.4)} \right] \left[ \frac{8.33 \times 10^{-6}}{V_1} - \frac{2 \times 2.9666 \times 10^{-6}}{V_2} \right]$$

4. นำค่าตัวแปรต่างๆกลับไปแทนในสมการ (2.14)

$$x_1^{cal} = \frac{1}{\gamma} \exp \left[ \frac{115130.18}{8.314 \times 306.4} \left( 1 - \frac{306.4}{349} \right) \right]$$

$$x_1^{cal} = 0.03008$$

ตารางที่ ค-2 ค่าการละลายของ  $C_{36}H_{74}$  ที่ได้จากการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

สาร	Temperature(K)	mole fraction ( $X_1^{exp}$ )	$\gamma_1$	$x_1^{cal}$
$C_{36}H_{74}$	297.15	0.00057	1.110	0.00105
	300.75	0.00120	1.090	0.00181
	302.75	0.00183	1.078	0.00243
	306.40	0.00364	1.058	0.00411
	308.25	0.00549	1.049	0.00535
	309.75	0.00727	1.041	0.00660

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค-3 ค่าการละลายของแก๊สที่ได้จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์และจากการทดลองค่าการละลายของ D.W. Jennings และคณะ [4]

สาร	Temperature(K)	mole fraction ( $X_1^{exp}$ )	$\gamma_1$	$x_1^{cal}$
C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	276.70	0.0040	0.657	0.00443
	279.00	0.0056	0.657	0.00593
	281.90	0.0084	0.656	0.00852
	283.80	0.0112	0.656	0.01076
C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>	290.10	0.0007	1.024	0.00109
	294.20	0.0014	1.006	0.00197
	296.00	0.0020	0.999	0.00253
	299.90	0.0040	0.983	0.00434
	302.40	0.0061	0.973	0.00609
	304.10	0.0082	0.967	0.00764
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	297.80	0.0006	0.289	0.00147
	301.40	0.0012	0.289	0.00226
	303.20	0.0018	0.290	0.00279
	306.70	0.0037	0.290	0.00418
	309.00	0.0056	0.290	0.00542
	310.40	0.0075	0.291	0.00634
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	304.30	0.0005	1.32177	0.00089
	307.20	0.0010	1.29532	0.00144
	309.20	0.0017	1.27762	0.00199
	312.70	0.0033	1.24762	0.00347
	315.10	0.0051	1.22775	0.00504
	316.70	0.0068	1.21481	0.00646
C <sub>44</sub> H <sub>90</sub>	311.30	0.00051	2.087	0.00092
	313.50	0.00100	2.043	0.00134
	315.50	0.00152	2.003	0.00187
	318.50	0.00306	1.946	0.00306
	320.50	0.00460	1.909	0.00423
	322.80	0.00610	1.869	0.00611

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง.

### การคำนวณสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>)

การคำนวณหาสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) ที่อุณหภูมิต่างๆคำนวณได้จากสมการ

$$\text{สัดส่วนโดยโมล} = \frac{\text{จำนวนโมลของแก๊ส}}{\text{จำนวนทั้งหมด}}$$

\* จำนวนโมลทั้งหมด = จำนวนโมลของแก๊ส + จำนวนโมลของตัวทำละลายโทลูอีน

ตารางที่ ง-1 ตัวแปรต่างๆในการคำนวณสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) ที่อุณหภูมิ 24.15 °C (297.15 K)

	น้ำหนัก(g)	มวลโมเลกุล	จำนวนโมล	จำนวนโมลทั้งหมด
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	0.0081	506	1.59091x10 <sup>-5</sup>	0.0281246
Toluene	2.586	92	0.0281086	

\* น้ำหนักของตัวทำละลายโทลูอีนจำนวนจาก

$$\begin{aligned}\text{น้ำหนัก (g)} &= \text{ความหนาแน่น(g/ml)} \times \text{ปริมาตร (ml)} \\ &= (0.862) \times (3) \\ &= 2.586\end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ที่อุณหภูมิ 24.15 °C (297.15 K) นำตัวแปรต่างๆแทนในสมการ

$$\begin{aligned}\text{สัดส่วนโดยโมล} &= \frac{(1.6 \times 10^{-5})}{[(0.0281) - (1.6 \times 10^{-5})]} \\ &= 5.657 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

ในทำนองเดียวกันค่าสัดส่วนโดยโมลของแก๊สตัวอื่นๆสามารถคำนวณได้จากวิธีที่แสดงไว้ข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง-2 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของ n-Hexatriacontane ( $C_{36}H_{74}$ ) ที่อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากการทดลอง

n-alkane	Temperature(K)	solubility(wt%)	Mass fraction	mole fraction ( $X_1$ )
$C_{36}H_{74}$	297.15	0.31	0.0000159	0.000566
	300.75	0.66	0.0000339	0.001204
	302.75	1.00	0.0000516	0.001832
	306.4	2.00	0.0001027	0.003640
	308.25	3.02	0.0001551	0.005486
	309.75	4.01	0.0002059	0.007271
	313.85	7.97	0.0004092	0.014349
	316.35	12.03	0.0006177	0.021502

ตารางที่ ง-3 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของแก๊สที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 24-44 อะตอม ที่อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากงานวิจัยของ D.W. Jennings และคณะ [4]

n-alkane	Temperature(K)	solubility(wt%)	Mass fraction	mole fraction ( $X_s$ )
$C_{24}H_{50}$	276.7	1.45	0.0145	0.00399
	279.0	2.02	0.0202	0.00558
	281.9	3.02	0.0302	0.00840
	283.8	4.01	0.0401	0.01124
	288.8	7.78	0.0778	0.02245
$C_{28}H_{58}$	279.8	0.40	0.0040	0.00094
	283.0	0.67	0.0067	0.00157
	285.7	1.03	0.0103	0.00242
	290.0	2.02	0.0202	0.00479
	292.4	3.01	0.0301	0.00719
	296.9	5.80	0.0580	0.01417
	301.3	9.66	0.0966	0.02436
$C_{32}H_{66}$	288.8	0.34	0.0034	0.00070
	292.7	0.65	0.0065	0.00134
	292.5	0.67	0.0067	0.00138
	295.4	1.02	0.0102	0.00210
	299.0	1.98	0.0198	0.00411
	301.5	3.02	0.0302	0.00633
	303.2	4.04	0.0404	0.00853
	307.9	7.91	0.0791	0.01726

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3-3 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดย โมลของแก๊สที่ประกอบด้วยจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 24-44 อะตอม ที่อุณหภูมิต่างๆที่ได้จากงานวิจัยของ D.W. Jennings และคณะ [4] (ต่อ)

n-alkane	Temperature(K)	solubility(wt%)	Mass fraction	mole fraction ( $X_1$ )
C33H68	290.1	0.35	0.0035	0.00070
	294.2	0.72	0.0072	0.00144
	296.0	1.00	0.0100	0.00200
	299.9	2.00	0.0200	0.00403
	302.4	3.02	0.0302	0.00614
	304.1	3.99	0.0399	0.00817
C34H70	293.4	0.35	0.0035	0.00068
	296.9	0.69	0.0069	0.00134
	298.9	1.00	0.0100	0.00194
	303.0	2.00	0.0200	0.00391
	305.3	3.00	0.0300	0.00592
	306.9	4.07	0.0407	0.00810
C36H74	297.8	0.31	0.0031	0.00057
	301.4	0.66	0.0066	0.00121
	303.2	1.00	0.0100	0.00183
	306.7	2.00	0.0200	0.00370
	309.0	3.02	0.0302	0.00563
	310.4	4.01	0.0401	0.00754
	314.3	7.97	0.0797	0.01550
	317.0	12.03	0.1203	0.02426
C40H82	304.3	0.32	0.0032	0.00053
	307.2	0.60	0.0060	0.00099
	309.2	1.00	0.0100	0.00165
	312.7	2.00	0.0200	0.00333
	315.1	3.02	0.0302	0.00507
	316.7	4.00	0.0400	0.00677
C44H90	311.3	0.34	0.0034	0.00051
	313.5	0.67	0.0067	0.00100
	315.5	1.01	0.0101	0.00152
	318.5	2.02	0.0202	0.00306
	320.5	3.01	0.0301	0.00460
	322.8	3.96	0.0396	0.00610

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ๓-4 ผลการคำนวณค่าสัดส่วนโดยโมลของแก๊สตัวอย่าง ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ได้จากการทดลอง

n-alkane	Temperature(K)	solubility(wt%)	Mass fraction	mole fraction ( $X_i$ )
แก๊สตัวอย่าง	305.75	0.375	0.004493	0.000668
	311.25	0.625	0.007293	0.001085
	319.25	1.500	0.017340	0.002575
	324.25	4.500	0.052506	0.007756
	327.70	12.500	0.150704	0.021943
	335.25	26.500	0.312204	0.044413



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ.

# คำสั่งที่ใช้ในการคำนวณบนโปรแกรม Visual Basic 6.5

```
Dim N9, M9, J
```

```
Dim Q9(5), X9(5), D9(5), O9(5), A9(5, 6), C9(5, 6), E9(100), R9(5), P9(5)
```

```
Dim G9(100), B9(100, 5), Z9(100), T9(10), Y9(5), S9(5), X(100)
```

```
Dim RT(100), T(100), V1(100), V2(100), gamma1(100), x1_cal(100), x1_exp(100)
```

```
Dim term1(100), term2(100), term3(100), term4(100), term5(100), Sum(100), Err(100)
```

```
Sub cal()
```

```
Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
```

```
'Initial adjustable parameter ; K12
```

```
P9(1) = dataArea.Cells(4, 6).Value
```

```
'Check data numbers!
```

```
For i = 1 To 20
```

```
If dataArea.Cells(16 + i, 2).Value = "" Then
```

```
N9 = i - 1
```

```
Exit For
```

```
Else
```

```
End If
```

```
Next i
```

```
'Input experimental data
```

```
For i = 1 To N9
```

```
T(i) = dataArea.Cells(16 + i, 4)
```

```
x1_exp(i) = dataArea.Cells(16 + i, 3)
```

```
Next i
```

```
M9 = 1
```

```
Marquardt
```

```
End
```

```
End Sub
```

```
Sub Marquardt()
```

```
'M9 = number of parameter, m
```

```
'N9 = number of data, n
```

```
'P9(J) = the jth parameter
```

```
'R9(J) = code of jth parameter (= 0: fix := 1; changable)
```

```
'U9 = code of printing (=0; print := 1; not print)
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Z9(1) = 2: Z9(2) = 0.2: V9 = 0.00001: T9(1) = 0: T9(2) = 0: Z9(4) = 0.0000001

Z9(3) = 0.00000005: F9 = 1.5: Y9(2) = M9 + 1

R9(1) = 1: R9(2) = 1

For i = 1 To N9

    E9(i) = 0

Next i

Func

S9(1) = 0: T9(2) = T9(2) + 1: T9(4) = 0

For K9 = 1 To N9

    S9(1) = S9(1) + E9(K9) ^ 2

Next K9

For I9 = 1 To M9

    T9(4) = T9(4) + Abs(R9(I9))

Next I9

If T9(4) = 0 Then

    GoTo A2

End If

M1 = 1

Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")

    dataArea.Cells(M1 + 1, 17) = S9(1)

    dataArea.Cells(M1 + 1, 18) = T9(1)

    dataArea.Cells(M1 + 1, 19) = T9(2)

    dataArea.Cells(M1 + 1, 20) = P9(1)

    dataArea.Cells(M1 + 1, 21) = P9(2)

A3:

'-----Calculation of Jacobian Matrix-----'

T9(1) = T9(1) + 1

Z9(1) = 2

S9(2) = S9(1)

For J9 = 1 To M9

    Q9(J9) = P9(J9)

Next J9

For K9 = 1 To N9

    G9(K9) = E9(K9)

Next K9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

For J9 = 1 To M9
  If R9(J9) <> 0 Then
    Y9(1) = (Abs(P9(J9)) + Z9(4)) * Z9(4)
    P9(J9) = P9(J9) + Y9(1)
  Func
  For K9 = 1 To N9
    B9(K9, J9) = (E9(K9) - G9(K9)) / Y9(1)
  Next K9
  P9(J9) = Q9(J9)
End If
Next J9

```

-----Changing scale of matrix-----

```

For I9 = 1 To M9
  X9(I9) = 0; O9(I9) = 1
  If R9(I9) <> 0 Then
    For K9 = 1 To N9
      X9(I9) = X9(I9) + B9(K9, I9) * G9(K9)
    Next K9
    For J9 = I9 To M9
      A9(I9, J9) = 0
      If R9(J9) <> 0 Then
        For K9 = 1 To N9
          A9(I9, J9) = A9(I9, J9) + B9(K9, I9) * B9(K9, J9)
        Next K9
      End If
      A9(J9, I9) = A9(I9, J9)
    Next J9
    O9(I9) = Sqr(A9(I9, I9))
    X9(I9) = X9(I9) / O9(I9)
    GoTo A1
  End If
  A9(I9, I9) = 1
  For J9 = I9 + 1 To M9
    A9(I9, J9) = 0
    A9(J9, I9) = 0
  Next J9

```

A1.

Next I9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```
For I9 = 1 To M9
```

```
  For J9 = I9 To M9
```

```
    A9(I9, J9) = A9(I9, J9) / (O9(I9) * O9(J9))
```

```
    A9(J9, I9) = A9(I9, J9)
```

```
  Next J9
```

```
Next I9
```

```
Z9(5) = 0
```

```
A4:
```

```
For I9 = 1 To M9
```

```
  For J9 = 1 To M9
```

```
    C9(I9, J9) = A9(I9, J9)
```

```
  Next J9
```

```
  C9(I9, Y9(2)) = -X9(I9)
```

```
  C9(I9, I9) = C9(I9, I9) + V9
```

```
Next I9
```

```
-----Gauss Jordan-----
```

```
For I9 = 1 To M9
```

```
  H9 = I9 + 1
```

```
  For J9 = H9 To Y9(2)
```

```
    C9(I9, J9) = C9(I9, J9) / C9(I9, I9)
```

```
  Next J9
```

```
  For J9 = 1 To M9
```

```
    If I9 <> J9 Then
```

```
      For K9 = H9 To Y9(2)
```

```
        C9(J9, K9) = C9(J9, K9) - C9(I9, K9) * C9(I9, I9)
```

```
      Next K9
```

```
    End If
```

```
  Next J9
```

```
Next I9
```

```
For I9 = 1 To M9
```

```
  D9(I9) = C9(I9, Y9(2)) / O9(I9)
```

```
  P9(I9) = Q9(I9) + D9(I9)
```

```
Next I9
```

```
Func
```

```
T9(2) = T9(2) + 1
```

```
S9(1) = 0
```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

Z9(5) = Z9(5) + 1
For J9 = 1 To N9
    S9(1) = S9(1) + E9(J9) ^ 2
Next J9
Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
    dataArea.Cells(M1 + 2, 17) = S9(1)
    dataArea.Cells(M1 + 2, 18) = T9(1)
    dataArea.Cells(M1 + 2, 19) = T9(2)
    dataArea.Cells(M1 + 1, 20) = P9(1)
    dataArea.Cells(M1 + 1, 21) = P9(2)
If S9(1) < S9(2) Then
'-----Judgement of convergence-----
    T9(3) = 0
    For J9 = 1 To M9
        If Abs(D9(J9)) / (Abs(P9(J9)) + Z9(4)) > Z9(3) Then
            T9(3) = T9(3) + 1
        End If
    Next J9
    If T9(3) = 0 Then
        If N9 - T9(4) > 0 Then
            S9(3) = Sqr(S9(1) / (N9 - T9(4)))
A2:
        End If
        GoTo A5
    End If
    GoTo A6
End If

```

```

'-----Increase the value of lampda-----

```

```

Z9(1) = Z9(1) * F9
V9 = V9 * Z9(1)
Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
    dataArea.Cells(M1 + 1, 21) = V9
If V9 > 1000 Then
    For I9 = 1 To M9
        P9(I9) = Q9(I9)
    Next I9
    S9(1) = S9(2)

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

End If
M1 = M1 + 1
GoTo A4

A6:
'-----Decrease the value of lampda-----
M1 = M1 + 1
If Z9(5) = 1 Then
    V9 = V9 * Z9(2)
GoTo A3
End If
GoTo A3

A5:
End Sub

Sub Func()
Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
If = 1
Do While IJ <= N9

A7:
Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
' Data input
R = dataArea.Cells(13, 3).Value
Hfus = dataArea.Cells(6, 3).Value
aa2 = dataArea.Cells(11, 3).Value
b2 = dataArea.Cells(12, 3).Value
Tm = dataArea.Cells(5, 3).Value

'Calculation a and b constant in vdW !
Catom_no = dataArea.Cells(3, 3).Value
aa1 = ((244410 * Catom_no) - 469470) / (10000000000000#)
b1 = ((11.93 * Catom_no) + 16.074) / 1000000
dataArea.Cells(7, 3) = aa1
dataArea.Cells(8, 3) = b1

```

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

'Calculation molar volume; V1 for VDW

$$RT(IJ) = R * T(IJ)$$

$$V1(IJ) = (aa1 - (((aa1 ^ 2) - 4 * (RT(IJ)) * aa1 * b1) ^ 0.5)) / (2 * RT(IJ))$$

$$V2(IJ) = (aa2 - (((aa2 ^ 2) - 4 * (RT(IJ)) * aa2 * b2) ^ 0.5)) / (2 * RT(IJ))$$

'Calculation VDW constant a12 & b12 by Mixing rule

'Input adjustable parameter for mixing rule

$$K12 = P9(1)$$

$$a12 = ((aa1 * aa2) ^ 0.5) * (1 - K12)$$

$$b12 = (b1 + b2) / 2$$

'Calculation Activity coefficient

$$\text{term1}(IJ) = (V1(IJ) - b1) / (V2(IJ) - b2)$$

$$\text{term1}(IJ) = \text{Log}(\text{term1}(IJ))$$

$$\text{term2}(IJ) = (b2 - (2 * b12)) / (V2(IJ) - b2)$$

$$\text{term3}(IJ) = (aa1 / (RT(IJ))) - (2 * a12 / (V2(IJ) * RT(IJ)))$$

$$\text{term3}(IJ) = \text{term3}(IJ)$$

$$\text{gamma1}(IJ) = \text{Exp}((\text{term1}(IJ) + 1 - \text{term2}(IJ)) + \text{term3}(IJ))$$

'Calculation mole fraction ; x1\_cal

$$\text{term4}(IJ) = -Hfus / (8.314 * T(IJ))$$

$$\text{term5}(IJ) = 1 - T(IJ) / Tm$$

$$x1\_cal(IJ) = \text{Exp}((\text{term4}(IJ) * \text{term5}(IJ)) + \text{Log}(\text{gamma1}(IJ)))$$

'Print out resulting values

Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")

dataArea.Cells(IJ + 16, 5).Value = V1(IJ)

dataArea.Cells(IJ + 16, 6).Value = V2(IJ)

dataArea.Cells(IJ + 16, 7).Value = gamma1(IJ)

dataArea.Cells(IJ + 16, 8).Value = x1\_cal(IJ)

dataArea.Cells(5, 6).Value = K12

IJ = IJ + 1

Loop

Sum(0) = 0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

```

For i = 1 To N9
    E9(i) = x1_exp(i) - x1_cal(i)
    Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
    dataArea.Cells(i + 16, 9) = E9(i)
    Err(i) = E9(i) / x1_exp(i)
    Err(i) = Abs(Err(i))
    Sum(i) = Sum(i - 1) + Err(i)
Next i

```

```

Set dataArea = Worksheets("CurveFit").Range("A1")
Add = (100 / N9) * Sum(N9)
dataArea.Cells(7, 6).Value = Add

```

```
End Sub
```



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้