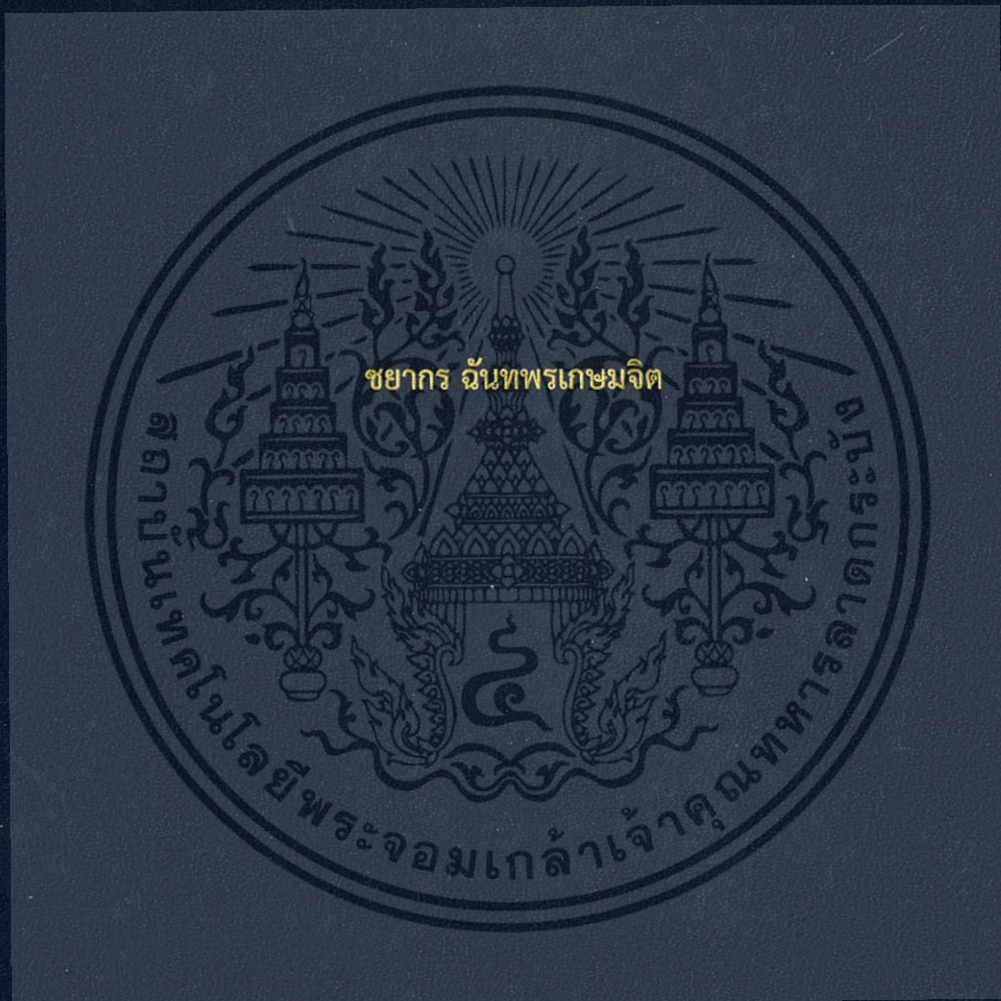


แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้ง  
ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้ง  
ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต



T144258



สาขา.....  
เลขทะเบียน.....  
รับเดือนปี 09 1118 2559

12816371

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

THERMODYNAMICS MODEL OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE  
DRYING PROCESS



CHAYAKORN CHANTAPORNKASAMJIT

A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF  
BACHELOR OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2015

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง

แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งด้วย  
คาร์บอนไดออกไซด์เหนื่อวิกฤต

โดย

นายชยากร ฉันทพรเกษมจิต

อาจารย์ที่ปรึกษา

ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันต์

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์



หัวข้อปริญญาานิพนธ์

แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้ง  
ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

โดย

นายชยากร ฉันทพรเกษมจิต

รหัสประจำตัว

55010235

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์

ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันต์

อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ร่วม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์

### บทคัดย่อ

ปริญญาานิพนธ์นี้มีจุดประสงค์เพื่อประยุกต์แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์มาใช้ทำนายกระบวนการทำแห้งเหนือวิกฤตด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้แบบจำลองการรวมตัว (Association model) ซึ่งเป็นสมการเซมิ-เอมไพริคัลที่มีแนวคิดว่าความสามารถในการละลายของสารในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถเทียบเคียงได้กับการรวมตัวของโมเลกุล คือค่าคงที่สมดุลเป็นเสมือนความสามารถการละลายของสารกับคาร์บอนไดออกไซด์ในสภาวะของไหลเหนือวิกฤต และใช้สมการสภาวะ (Equation of state) ของเพงโรบินสัน (Peng-Robinson) ในการคำนวณค่าต่างๆทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งได้ศึกษาอิทธิพลของความดันที่ส่งผลต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งของไอโซโพรพานอลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะความดัน 65 บาร์ ถึง 265 บาร์ และอุณหภูมิ 40°C และ 60°C พบว่าค่าคงที่สมดุลมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อความดันเพิ่มขึ้น โดยมีค่า average absolute relative deviation (AARD) ประมาณ 7% นอกจากนี้ในการศึกษาได้เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลและเอทานอลในคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ความดัน 65 บาร์ ถึง 265 บาร์ และอุณหภูมิ 40°C พบว่าที่สถานะของไหลเหนือวิกฤต สารผสมของไอโซโพรพานอลมีค่าคงที่สมดุลอยู่ในช่วง 1.2 ถึง 4.0 ในขณะที่สารผสมของเอทานอลอยู่ในช่วง 1.1 ถึง 1.4 สรุปได้ว่า สภาวะเดียวกัน ไอโซโพรพานอลสามารถละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้มากกว่าเอทานอล

Thesis	THERMODYNAMICS MODEL OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE DRYING PROCESS
By	Mr.Chayakorn Chantapornkasamjit
Student ID.	55010235
Degree	Bachelor of Chemical Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2015
Advisor	Dr.Nattapol Lerkkasemsan
Co-Advisor	Asst.Prof.Dr.Surat Areerat

### ABSTRACT

The objective of this study is apply thermodynamics model to predict the supercritical drying process with supercritical carbon dioxide by using an association model which is semi-empirical equation. The model using the concept of association of molecules to correlate the solubilities of solute in supercritical carbon dioxide. The solubilities of solute is described in term of Equilibrium constant . We use Peng-Robinson equation of state to calculate the thermodynamics parameters. In this work, we have studied the influence of pressure on equilibrium constant of isopropanol (2-propanol) and supercritical carbon dioxide in drying process at pressure 65 – 265 bar and temperature 40°C and 60°C. The result reveal that the equilibrium constant is increased significantly when pressure increase with average absolute relative deviation (AARD) around 7%. Furthermore, we compare equilibrium constant of isopropanol with ethanol in supercritical carbon dioxide at pressure 65 – 265 bar and temperature 40°C. The result show that a range of equilibrium constant of the mixture of isopropanol and supercritical carbon dioxide is 1.2 – 4.0 while range of ethanol is 1.1 - 1.4. We can conclude that at same the condition isopropanol has more solubility in supercritical carbon dioxide than ethanol.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ดร.ณัฐพล ฤกษ์เกษมสันต์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท ที่อบรมสั่งสอนวิชาความรู้พร้อมทั้งให้คำปรึกษาและคำแนะนำต่างๆ ในการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการศึกษาค้นคว้าทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผู้ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการดำเนินงานให้คำแนะนำตลอดงานวิจัยนี้สำเร็จ

ขอขอบคุณ อาจารย์ทุกท่านและเจ้าหน้าที่ทุกฝ่ายในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำหรับความรู้และคำแนะนำ การช่วยเหลือในการปฏิบัติงานตลอดการทำปริญญาโท

ขอบคุณ พี่และเพื่อนทุกท่านในห้องปฏิบัติการวิจัยของไหลเหนือวิกฤต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและกำลังใจในการดำเนินงาน

สุดท้ายนี้ข้าพเจ้า ขอกราบขอขอบคุณ บิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนและส่งเสริมจนสำเร็จการศึกษา อีกทั้งอบรมสั่งสอน ให้คำแนะนำและให้กำลังใจตลอดมา ประโยชน์อันใดที่เกิดจากปริญญาโทฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้แด่บิดา มารดาผู้เป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่สั่งสอน ถ่ายทอดวิชาความรู้และให้ประสบการณ์แก่ข้าพเจ้า หากมีข้อผิดพลาดประการใด ข้าพเจ้าขอน้อมรับและขออภัยมา ณ ที่นี้

ชยากร ฉันทพรเกษมจิต

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	.I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	II
กิตติกรรมประกาศ .....	III
สารบัญ .....	IV
สารบัญตาราง .....	VI
สารบัญรูป .....	IX
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	2
1.3 ขอบเขตการศึกษา .....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน .....	3
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ .....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 กระบวนการทำแห้ง .....	4
2.2 ตัวดูดซับ (Adsorbent) .....	4
2.3 กระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย .....	5
2.4 ค่าพูกาซิติ์และสัมประสิทธิ์พูกาซิติ์ .....	6
2.5 สมดุลไอ-ของเหลว .....	7
2.6 การคาร์บอนไนเซชัน .....	8
2.7 ของไหลเหนือวิกฤต .....	8
2.8 สมการสภาวะ .....	10
2.9 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ .....	11
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน .....	14

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1 ขั้นตอนการคำนวณค่าคงที่สมดุล.....	14
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	16
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	17
4.1 การเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของแบบจำลองการรวมตัว (Association Model) กับค่าคงที่สมดุลจากการทดลองของกระบวนการทำแห้งเนื้อวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์.....	17
4.2 อิทธิพลของชนิดตัวทำละลายต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เนื้อวิกฤต.....	18
4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เนื้อวิกฤต.....	19
บทที่ 5 สรุปผล.....	20
5.1 สรุปผลการคำนวณ.....	20
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	21
เอกสารอ้างอิง.....	22
ภาคผนวก.....	24
ภาคผนวก ก การคำนวณค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัว.....	25

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างข้อมูลค่าแรงดึงผิวของสารชนิดต่างๆ.....	6
ตารางที่ 2.2 ข้อมูลคุณสมบัติที่จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ .....	8
ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊ส และของเหลว .....	9
ตารางที่ 2.4 สมการสภาวะของเพง-โรบินสัน.....	10
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่สมดุลจากการทดลอง ที่สภาวะต่างๆ.....	17
ตารางที่ ก.1 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40°C (313 K) .....	26
ตารางที่ ก.2 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C (323 K).....	27
ตารางที่ ก.3 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 60°C (333 K).....	27
ตารางที่ ก.4 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 40°C.....	28
ตารางที่ ก.5 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 50°C.....	28
ตารางที่ ก.6 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 60°C.....	29
ตารางที่ ก.7 ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40°C .....	29
ตารางที่ ก.8 ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 50°C .....	30
ตารางที่ ก.9 ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 60°C .....	30
ตารางที่ ก.10 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลาย เอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	31
ตารางที่ ก.11 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลาย ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	32
ตารางที่ ก.12 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลาย ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C.....	32

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ก.13 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C.....	33
ตารางที่ ก.14 ปริมาตรของตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	33
ตารางที่ ก.15 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	34
ตารางที่ ก.16 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C.....	34
ตารางที่ ก.17 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C.....	35
ตารางที่ ก.18 ฟูกาซีต์ของตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	35
ตารางที่ ก.19 ฟูกาซีต์ของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C.....	36
ตารางที่ ก.20 ฟูกาซีต์ของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C.....	36
ตารางที่ ก.21 ฟูกาซีต์ของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C.....	37
ตารางที่ ก.22 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของเอทานอลที่ อุณหภูมิ 40°C (313 K).....	39
ตารางที่ ก.23 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่ อุณหภูมิ 40°C (313 K).....	39
ตารางที่ ก.24 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่ อุณหภูมิ 50°C (323 K).....	40
ตารางที่ ก.25 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่ อุณหภูมิ 60°C (333 K).....	40
ตารางที่ ก.26 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40°C (313 K).....	41
ตารางที่ ก.27 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C (323 K).....	41
ตารางที่ ก.28 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 60°C (333 K).....	42
ตารางที่ ก.29 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง เอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K).....	42
ตารางที่ ก.30 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K).....	43

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ก.31 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C (323 K) .....	43
ตารางที่ ก.32 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C (333 K) .....	44
ตารางที่ ก.33 ฟูกาซิติ์ของสารผสมระหว่างเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C ...	44
ตารางที่ ก.34 ฟูกาซิติ์ของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40°C .....	45
ตารางที่ ก.35 ฟูกาซิติ์ของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C .....	45
ตารางที่ ก.36 ฟูกาซิติ์ของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 60°C .....	46
ตารางที่ ก.37 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C .....	46
ตารางที่ ก.38 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C .....	46
ตารางที่ ก.39 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C .....	47
ตารางที่ ก.40 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมที่อุณหภูมิต่างๆ ...	47
ตารางที่ ก.41 ฟูกาซิติ์ที่สภาวะอ้างอิงของสารที่อุณหภูมิ 40°C .....	47
ตารางที่ ก.42 ฟูกาซิติ์อ้างอิงของคาร์บอนไดออกไซด์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 50°C .....	48
ตารางที่ ก.43 ฟูกาซิติ์อ้างอิงของคาร์บอนไดออกไซด์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 60°C .....	48
ตารางที่ ก.44 ค่าคงที่สมดุลของเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K) .....	48
ตารางที่ ก.45 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40°C (313 K) .....	49
ตารางที่ ก.46 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C (323 K) .....	49
ตารางที่ ก.47 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 60°C (333 K) .....	50

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 แผนผังวัฏภาคของการทำแห้งแบบต่าง .....	4
รูปที่ 2.2 การดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียวและแบบโมเลกุลหลายชั้น .....	5
รูปที่ 2.3 แผนผังวัฏภาค (Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ .....	7
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลกับความดันที่อุณหภูมิ 40°C และ 60°C ซึ่งได้จาก แบบจำลองการตัว .....	17
รูปที่ 4.2 สมดุลวัฏภาคไอ-ของเหลวที่อุณหภูมิ 40°C .....	18
รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากข้อมูลการทดลองกับแบบจำลองการรวมตัว .....	18
รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวของการทำแห้งเหนือวิกฤตที่ อุณหภูมิ 40°C ของไอโซโพรพานอลและเอทานอล .....	19
รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวที่ความดันและอุณหภูมิ ต่างๆของการทำแห้งเหนือวิกฤต.....	19

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

กระบวนการทำแห้ง คือการเปลี่ยนสารจากวัฏภาคของเหลวเป็นวัฏภาคไอ กระบวนการทำแห้งแบ่งออกเป็น 3 วิธี ซึ่งแต่ละวิธีจะได้วัสดุที่มีคุณสมบัติจากการทำแห้งแตกต่างกัน คือ การทำแห้งแบบซับคริติคอลล (Subcritical Drying) การทำแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze Drying) และการทำแห้งแบบเหนือวิกฤต (Supercritical Drying) ปริมาณงานที่ศึกษาเฉพาะการทำแห้งแบบเหนือวิกฤตเท่านั้น ซึ่งการทำแห้งแบบเหนือวิกฤตสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับงานได้หลายหลายประเภท เช่น การดองสารคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ (Decaffeinate coffee) การทำความสะอาดเครื่องแต่งกาย และการทำคาร์บอนแอโรเจล

รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนแอโรเจล (Resorcinol-Formaldehyde Carbon Aerogel) หรือ อาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล (RF Carbon Aerogel) เป็นคาร์บอนแอโรเจลชนิดหนึ่ง ซึ่งมีการประยุกต์ใช้งานอย่างหลากหลาย เช่น เป็นสารดูดซับในกระบวนการแยกสารเคมี เป็นวัสดุทำอิเล็กทรอนิกส์สำหรับเก็บประจุไฟฟ้าแบบ 2 ชั้น [1] หรือเป็นวัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น อาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล ผลิตได้จากรีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์ แอโรเจล (RF-Aerogel) ซึ่งเป็นอะโรมาติกพอลิเมอร์ชนิดที่มีร่างแหสูงมีลักษณะคล้ายเจล มีน้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำ พื้นผิวต่อน้ำหนักสูงและมีปริมาตรรูพรุนสูง สามารถเตรียมจากปฏิกิริยาโซลเจลพอลิคอนเดนเซชัน (Sol-gel Polycondensation) ของรีซอร์ซินอล (Resorcinol) กับฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) ในสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium Carbonate) [2] เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นนำโซลเจลที่ได้เข้าสู่กระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายภายในรูพรุน ซึ่งเป็นน้ำเพื่อลดแรงคาปิลลารี (Capillary Force) ซึ่งส่งผลต่อสมบัติรูพรุนของคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ และโครงสร้างภายในรูพรุน รวมถึงลักษณะทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ตามด้วยกระบวนการทำแห้งแบบเหนือวิกฤต (Supercritical Drying) และทำการคาร์บอนไนเซชัน (Carbonization) เพื่อให้ได้อาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล

แต่ทว่าการทำอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลใช้เวลาและค่าใช้จ่ายสูง โดยเฉพาะขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายและการทำแห้งแบบเหนือวิกฤต ซึ่งเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ดังนั้นการสร้างแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งเหนือวิกฤตจึงจำเป็น เพราะช่วยลดระยะเวลาในการทำการทดลอง เนื่องจากแบบจำลองจะช่วยอธิบายอิทธิพลของชนิดตัวทำละลายต่อค่าการละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต นอกจากนี้ยังสามารถอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าการละลายของตัวทำละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตอีกด้วย

แบบจำลองการรวมตัว (Association Model) เป็นแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ที่สามารถทำนายสภาวะต่างๆ ที่สมดุล โดยใช้หลักการที่ว่า ตัวทำละลายในวัฏภาคของเหลวจะรวมตัวกับคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคของของไหลเหนือวิกฤต และเปลี่ยนวัฏภาคจากของเหลวเป็นของไหลเหนือวิกฤต ในขณะเดียวกัน ตัวทำละลายในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตก็สามารถกลับมาอยู่ในวัฏภาคของเหลวได้ ถ้าปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นที่สภาวะสมดุล ก็จะทำให้เกิดค่าคงที่สมดุลขึ้น ซึ่งค่าคงที่สมดุลดังกล่าวเปรียบได้กับความสามารถในการละลายของตัวทำละลายในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ปริญญานิพนธ์นี้ศึกษากระบวนการทำแห้งเหนือวิกฤตของคาร์บอนแอร์เจลไมโครสเฟียร์ด้วยคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้แบบจำลองการรวมตัวในการอธิบายอิทธิพลของชนิดตัวทำละลายต่อค่าคงที่สมดุล นอกจากนี้ยังใช้แบบจำลองการรวมตัวในการอธิบายอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าคงที่สมดุลของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์อีกด้วย พร้อมทั้งเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลที่ได้จากแบบจำลองและค่าที่ได้จากการทดลองจริง

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งเหนือวิกฤตของคาร์บอนแอร์เจลไมโครสเฟียร์
2. สามารถทำนายค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งเหนือวิกฤตของคาร์บอนแอร์เจลไมโครสเฟียร์จากแบบจำลองการรวมตัวได้
3. เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของแบบจำลองการรวมตัวกับค่าคงที่สมดุลจากการทดลองได้
4. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งเหนือวิกฤตได้

## 1.3 ขอบเขตการศึกษา

1. คาร์บอนแอร์เจลที่ใช้ในกระบวนการทำแห้ง ได้จากการสังเคราะห์รีซอร์ซินอล-ฟอร์มัลดีไฮด์คาร์บอนแอร์เจล โดยวิธีการทำให้เกิดอิมัลชันด้วยการฉีดผ่านวัสดุที่มีรูพรุนสูงผ่านกระบวนการโซลเจลพอลิคอนเดนเซชันของรีซอร์ซินอลกับฟอร์มัลดีไฮด์ ด้วยอัตราส่วนของรีซอร์ซินอลต่อไฮเดียมคาร์บอเนต (R/C) และรีซอร์ซินอลต่อฟาลมาลดีไฮด์ (R/F) เป็น 50:1 และ 1:2 mol/mol ตามลำดับ และอัตราส่วนของรีซอร์ซินอลต่อน้ำ (R/W) เป็น 25:100 g/cm<sup>3</sup> โดยใช้ไอโซโพรพานอลหรือเอทานอลเข้าไปแทนที่น้ำ ในกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย

2. สภาพะที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองคือ อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$   $50^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$
3. ใช้แบบจำลองการรวมตัว (Association Model) ในการสร้างแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งเนื้อวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์และใช้สมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson Equation of State) สำหรับการคำนวณค่าตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้อง

#### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ศึกษาการทำแห้งคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์แบบเนื้อวิกฤต
2. ศึกษาแบบจำลองการรวมตัว
3. นำแบบจำลองการรวมตัวมาคำนวณค่าคงที่ของการทำแห้งคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์แบบเนื้อวิกฤต
4. เปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์กับการทดลอง
5. ศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งเนื้อวิกฤต
6. สรุปผลที่ได้จากแบบจำลอง

#### 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

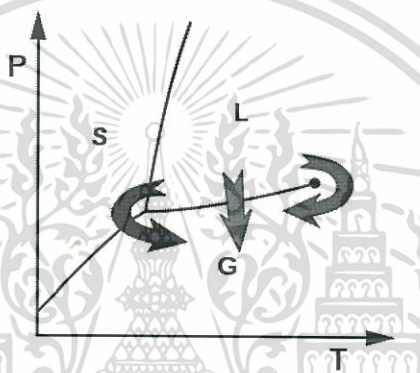
สามารถทำนายข้อมูลจากแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์เพื่อคาดการณ์ข้อมูลล่วงหน้าได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 กระบวนการทำแห้ง [1]

กระบวนการทำแห้ง คือการเปลี่ยนสารจากวัฏภาคของเหลวเป็นวัฏภาคไอ กระบวนการทำแห้งแบ่งออกเป็น 3 วิธี ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแต่ละวิธีจะได้วัสดุที่มีคุณสมบัติและชื่อเรียกวัสดุที่ได้จากการทำแห้งแตกต่างกัน ดังนี้การทำแห้งแบบซับคริติคอล (ลูกศรสีเขียว) เรียกเจลที่ทำแห้งด้วยวิธีนี้ว่า ซีโรเจล (Xerogel) การทำแห้งแบบแช่แข็ง (ลูกศรสีน้ำเงิน) เรียกเจลที่ทำแห้งด้วยวิธีนี้ว่า ไครโอเจล (Cryogel) และการทำแห้งแบบเหนือวิกฤต (ลูกศรสีแดง) เรียกเจลที่ทำแห้งด้วยวิธีนี้ว่า แอโรเจล (Aerogel)



รูปที่ 2.1 แผนผังวัฏภาคของการทำแห้งแบบต่างๆ

การทำแห้งแบบซับคริติคอล (Subcritical Drying) หรือการทำแห้งโดยการเปลี่ยนของเหลวให้กลายเป็นแก๊สโดยตรง ผิวสัมผัสระหว่างของเหลวกับไอ (Liquid-Vapour Interface) นี้ เป็นผลให้เกิดแรงคาปิลลารีขึ้น ซึ่งแรงดังกล่าวทำให้เกิดการยุบตัวของโครงสร้างรูพรุน วิธีการหลีกเลี่ยงผิวสัมผัสของของเหลวกับไอ คือใช้การทำแห้งแบบแช่แข็ง (Freeze Drying) หรือการทำให้ของเหลวกลายเป็นของแข็งโดยการลดอุณหภูมิก่อน แล้วจึงทำการระเหิดด้วยวิธีการลดความดันหรือใช้การทำแห้งแบบเหนือวิกฤต (Supercritical Drying) โดยการเปลี่ยนวัฏภาคของสารให้เป็นของไหลวิกฤตก่อนแล้วจึงลดความดันลง จนสารกลายเป็นวัฏภาคไอ แต่ข้อเสียของการทำแห้งแบบแช่แข็งและการทำแห้งแบบเหนือวิกฤต คือเป็นกระบวนการที่มีค่าใช้จ่ายสูง มีความซับซ้อนและใช้เวลานาน

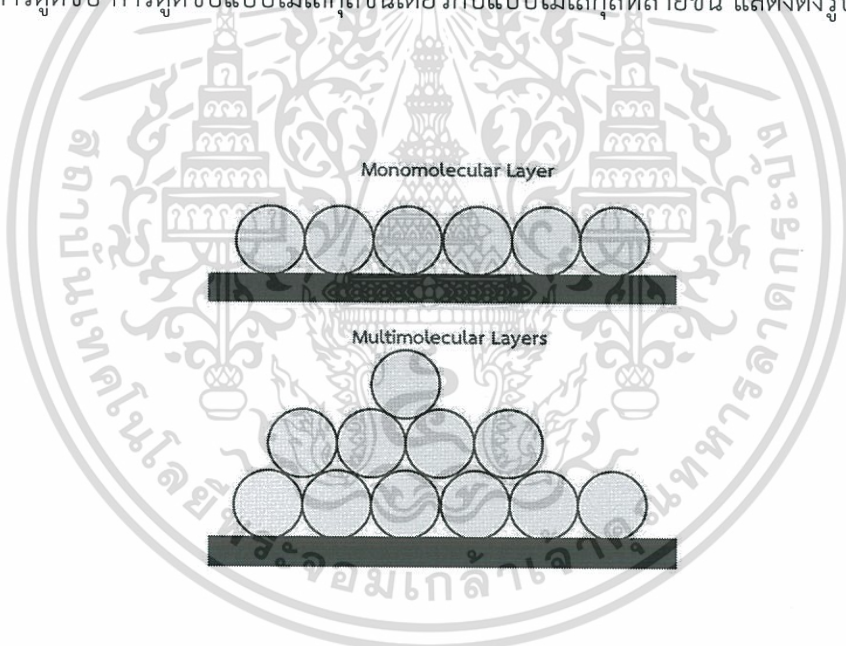
### 2.2 ตัวดูดซับ (Adsorbent) [3]

ของแข็งเกือบทุกชนิดสามารถดูดซับตัวถูกดูดซับ (Adsorbate) ที่เป็นของเหลวหรือแก๊สได้ แต่อย่างไรก็ตาม มีเพียงของแข็งเพียงบางชนิดเท่านั้นที่มีคุณสมบัติการเลือกสรร (Selectivity) และความจุ (Capacity) ที่ดีมากพอจะมาเป็นสารดูดซับได้ ปัจจัยสำคัญหนึ่งที่ใช้เป็นเกณฑ์ในการพิจารณา คือพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) ซึ่งจะมีค่ามากขึ้นถ้าวัสดุมีขนาดรูพรุนที่มีขนาดเล็ก

การนิยามขนาดรูพรุนตามระบบ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) มีดังนี้

- แบบมาโครพอร์ (Macropores) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมากกว่า 50 nm
- แบบเมโซพอร์ (Mesopores) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนตั้งแต่ 2-50 nm
- แบบไมโครพอร์ (Micropores) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนน้อยกว่า 2 nm

สามารถแบ่งประเภทของตัวดูดซับ ตามลักษณะของแรงที่กระทำกับโมเลกุลของของไหลกับโมเลกุลของของแข็ง ได้เป็น การดูดซับทางกายภาพ (Physical Adsorption) และการดูดซับทางเคมี (Chemical Adsorption) การดูดซับทางกายภาพของแก๊สเกิดขึ้นเมื่อ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับของแข็ง มีค่ามากกว่าแรงดึงดูดของแก๊สกับแก๊ส โดยการดูดซับวิธีนี้เป็นกระบวนการคายความร้อน ซึ่งค่าความร้อนการดูดซับ (Heat of Adsorption) อาจมากกว่าหรือน้อยกว่าค่าความร้อนการระเหย (Heat of Vaporization) ก็ได้การดูดซับทางกายภาพ สามารถเป็นได้ทั้งแบบ โมเลกุลชั้นเดียว (Monomolecular Layer) หรือแบบโมเลกุลหลายชั้น (Multimolecular Layers) แต่แก๊สที่มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical Temperature) การดูดซับจะถูกจำกัดให้เป็นแบบโมเลกุลชั้นเดียว ในทางกลับกันการดูดซับทางเคมี เป็นการสร้างพันธะเคมีระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ ทำให้การดูดซับ เกิดเฉพาะแบบโมเลกุลชั้นเดียว โดยทั่วไปการดูดซับวิธีนี้ให้ค่าความร้อนมากกว่าค่าความร้อนการดูดซับ การดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียวกับแบบโมเลกุลหลายชั้น แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การดูดซับแบบโมเลกุลชั้นเดียวและแบบโมเลกุลหลายชั้น[4]

### 2.3 กระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย [5]

กระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นหนึ่งในขั้นตอนการทำอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล ซึ่งเป็นขั้นตอนแลกเปลี่ยนตัวทำละลายกับน้ำก่อนเข้าสู่กระบวนการทำแห้ง เนื่องจากการกำจัดน้ำที่อยู่ภายในรูพรุนโดยตรงอาจเกิดความเสียหายของโครงสร้างรูพรุนเนื่องจากแรงคาปิลลารีระหว่างน้ำกับรูพรุนของเจลได้ ซึ่งกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญในการสังเคราะห์คาร์บอนแอโรเจลเพื่อลดแรงคาปิลลารีที่เกิดขึ้น

ดังนั้นเพื่อลดโอกาสเกิดความเสียหายของโครงสร้างรูปทรงของคาร์บอนเจล จึงต้องมีกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย โดยเลือกตัวทำละลายอื่นที่มีค่าแรงตึงผิวน้อยกว่าตัวทำละลายที่อยู่ภายในรูปทรงของเจล ตัวอย่างค่าแรงตึงผิวของตัวทำละลายดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างข้อมูลค่าแรงตึงผิวของสารชนิดต่างๆ[6]

ตัวทำละลาย	ค่าแรงตึงผิว (mN/m)
น้ำ	73
ไอโซโพรพานอล	23
เอทานอล	24

#### 2.4 ค่าฟูกาซิตีและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตี (Fugacity and Fugacity Coefficient) [7]

สำหรับสารบริสุทธิ์ที่สภาวะใดๆ นิยมนำคุณสมบัติเทียบกับค่าที่สภาวะอุดมคติ เพื่อใช้ความแตกต่างของค่า Gibb ระหว่างค่าจริงและค่าอุดมคติในการหาค่าฟูกาซิตีผ่านตัวแปรสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีโดยกรณีของสารบริสุทธิ์  $i$  ในสภาวะอุดมคติสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (2.1)

$$G^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \quad (2.1)$$

สำหรับสารบริสุทธิ์ที่สภาวะจริงห่างจากอุดมคติ จะนิยามฟูกาซิตี ( $f_i$ ) ขึ้นมาอธิบายโดยแทนที่  $P$  ด้วย  $f_i$  ในสมการ (1.1) ทำให้ได้สมการสำหรับสภาวะจริง คือ

$$G^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (2.2)$$

แต่ค่าฟูกาซิตีนั้นไม่สามารถทำการหาได้โดยตรง จึงต้องทำการหาค่าผ่านความแตกต่างของค่าจริงและค่าอุดมคติโดยนำสมการ (1.2) ลบสมการ (1.1)

$$G_i^R = RT \ln \phi_i \quad (2.3)$$

เมื่อ

$$G^R \equiv G_i - G_i^{ig} \quad (2.4)$$

และ

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{P} \quad (2.5)$$

ในกรณีแก๊สอุดมคติค่า  $G^R=0$  ทำให้ค่า  $\phi_i=1$  ซึ่งทำให้ค่า  $f_i^{ig} = P$

ค่าฟูกาซิตีและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีสามารถใช้เป็นเกณฑ์ว่าวัฏภาคนั้นอยู่ในสมดุลหรือไม่ โดยสารใดๆจะอยู่ในสมดุลวัฏภาค ก็ต่อเมื่อค่าฟูกาซิตีของสารในทุกวัฏภาคมีค่าเท่ากัน ยกตัวอย่างเช่น ระบบไอ-ของเหลวที่อยู่ในสมดุล

$$f_i^l = f_i^v = f_i^{sat} \quad (2.6)$$

สำหรับระบบของสารผสม สมการการคำนวณจะคล้ายกับระบบที่เป็นสารบริสุทธิ์จากสมการของแก๊สอุดมคติ

$$\mu_i^{ig} \equiv \bar{G}_i^{ig} = \Gamma_i(T) + RT \ln y_i P \quad (2.7)$$

สำหรับระบบสารผสมสถานะจริงนิยามสมการดังนี้

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (2.8)$$

นำสมการ (2.7) ลบสมการ (2.8)

$$\bar{G}_i^R = RT \ln \hat{\phi}_i \quad (2.9)$$

เมื่อ

$$\bar{G}_i^R \equiv \bar{G}_i - \bar{G}_i^{ig} \quad (2.10)$$

และ

$$\hat{\phi}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.11)$$

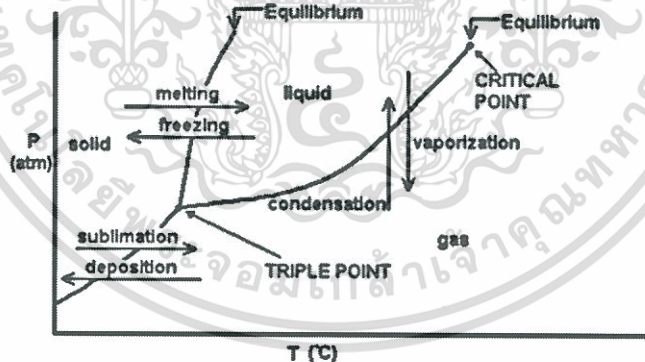
ในกรณีเป็นสารผสมอุดมคติค่า  $\bar{G}_i^R=0$  ทำให้ค่า  $\hat{\phi}_i=1$  ซึ่งทำให้ค่า  $\hat{f}_i = y_i P$

สำหรับสาร  $i$  ในสารผสมที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันจะอยู่ในสมดุลวัฏภาคก็ต่อเมื่อค่าฟังก์ชันของสารในทุกวัฏภาคมีค่าเท่ากัน

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

## 2.5 สมดุลไอ-ของเหลว (Vapor-Liquid Equilibrium) [7]

ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดร่วมสาม (Triple Point) ของเหลวบริสุทธิ์ส่วนใหญ่สามารถระเหยเป็นไอได้ เมื่อความดันมีค่าน้อยกว่าเส้นการระเหย (Vaporization Curve) ดังรูปที่ 2.3 และเรียกความดันบนเส้นการระเหยว่า ความดันอิ่มตัวของของเหลวกับไอ (Saturation Pressure,  $P^{\text{sat}}$ )



รูปที่ 2.3 แผนผังวัฏภาค (Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ [8]

กำหนดให้ สมดุลของวัฏภาคของเหลวบริสุทธิ์กับไอประกอบด้วยสารสองชนิด โดยในวัฏภาคของเหลวมีเพียงสารชนิดที่หนึ่ง (Species 1) เพียงอย่างเดียวและในวัฏภาคไอผสมมีสารชนิดที่หนึ่งและสารชนิดที่สอง (Species 2) ผสมกัน โดยทั่วไปส่วนประกอบหลักจะอยู่ในวัฏภาคไอ ดังนั้นสารชนิดที่สองจึงเป็นตัวทำละลาย และสารชนิดที่หนึ่งเป็นตัวถูกละลายซึ่งสามารถเขียนสมการของสมดุลวัฏภาคของสารชนิดที่ 1 ได้ดังนี้

$$f_1^l = \hat{f}_1^v \quad (2.13)$$

โดยฟูกาซิตีของของแข็งบริสุทธิ์ สามารถคำนวณได้จาก

$$f_1^l = \phi_1^{sat} P_1^{sat} \exp \frac{V_1^l (P - P_1^{sat})}{RT} \quad (2.14)$$

เมื่อ  $P_1^{sat}$  คือ ความดันอิ่มตัวของของแข็งกับไอที่ อุณหภูมิ  $T$  และ  $V_1^l$  คือ ปริมาตรเชิงโมลของของแข็ง และสำหรับฟูกาซิตีของวัฏภาคไอ หาได้จาก

$$\hat{f}_1^v = y_1 \hat{\phi}_1 P \quad (2.15)$$

แทนค่า สมการ (2.14) และสมการ (2.15) ลงในสมการ (2.13)

$$y_1 = \frac{P_1^{sat}}{P} F_1 \quad (2.16)$$

เมื่อ

$$F_1 \equiv \frac{\phi_1^{sat}}{\hat{\phi}_1} \exp \frac{V_1^l (P - P_1^{sat})}{RT} \quad (2.17)$$

## 2.6 การคาร์บอนไนเซชัน [5]

การคาร์บอนไนเซชันคือกระบวนการสลายตัวของสารอินทรีย์ด้วยความร้อนภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน อาร์กอน หรือฮีเลียม ใช้ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 600-2100°C เป็นกระบวนการเคมีที่ผันกลับไม่ได้ โดยทั่วไปแล้วกระบวนการไพโรไลซิสเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งขั้นตอนนี้อาจเกิดการเปลี่ยนแปลงการกระจายตัวของขนาดรูพรุน การปรับปรุงผิวหน้า การเพิ่มความแข็งแรงเชิงกลและเสถียรภาพทางความร้อน เจลที่ผ่านกระบวนการคาร์บอนไนเซชันจะถูกเรียกว่า คาร์บอนเจล (Carbon Gel)

## 2.7 ของไหลเหนือวิกฤต (Supercritical Fluids, SCF) [9]

ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤต หมายถึงของไหลที่มีความดันมากกว่าความดันวิกฤต ( $P_c$ ) และอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) สารจะอยู่ในสภาวะที่ไม่สามารถจำแนกได้ว่าอยู่ในสถานะแก๊สหรือของเหลว และสารจะประพฤติตัวเป็นของไหลยิ่งยวดถ้าเพิ่มอุณหภูมิหรือความดันให้สูงกว่าจุดวิกฤตนี้ตัวอย่างของอุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อมูลคุณสมบัติที่จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ [7]

สาร	อุณหภูมิวิกฤต (K)	ความดันวิกฤต (bar)	ปริมาตรวิกฤต (cm <sup>3</sup> /mol)
คาร์บอนไดออกไซด์	304.2	73.8	94
เอทานอล	513.9	61.5	167
ไอโซโพรพานอล	508.3	47.6	220

โครงสร้างของของไหลเหนือวิกฤตจะคล้ายกับสารในสถานะของเหลวแต่ก็จะมีความหนาแน่นต่ำและมีความไม่เป็นระเบียบของโมเลกุลคล้ายกับสารในสถานะแก๊สดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติทางเคมีฟิสิกส์ของของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับแก๊สและของเหลว [10]

สมบัติ	แก๊ส	ของไหลเหนือวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น ( $\text{kg/m}^3$ )	1	100-800	1000
ความหนืด ( $\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	0.001	0.005-0.01	0.05-0.1
การแพร่ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-9}$

จากตารางที่ 2.3 สมบัติของของไหลเหนือวิกฤตจะมีสมบัติที่อยู่ระหว่างสถานะแก๊สและของเหลว และยังเป็นตัวทำละลายแบบไฮบริดจ์ (Hybrid Solvent) นั่นคือจะมีสมบัติคล้ายสถานะของเหลวและแก๊ส โดยจะไม่มีเส้นแบ่งระหว่างวิภาค

คุณสมบัติของของไหลเหนือวิกฤตที่ส่งผลให้การสกัดเกิดขึ้นได้ดีกว่าตัวทำละลายของเหลวทั่วไป

1. คุณสมบัติในการละลายของตัวทำละลาย (Solvent Power)

ความสามารถในการทำละลาย (Solvating Power) เป็นคุณสมบัติเด่นประการหนึ่งของของไหลเหนือวิกฤตที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไปจึงมีบางครั้งที่เรียกของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤตว่า Super Solvent เนื่องจากสามารถปรับให้มีค่ามากหรือน้อยได้ง่ายกว่าโดยการปรับสภาวะคือ อุณหภูมิและความหนาแน่น โดยทั่ว ๆ ไป การเพิ่มอุณหภูมิจะก่อให้เกิดผล 2 ประการที่ขัดแย้งกัน คือ การละลายของตัวถูกละลายจะเพิ่มขึ้นแต่ความหนาแน่นจะลดลงทำให้โมเลกุลของของไหลเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวถูกละลายจึงลดลงซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความดันกับของไหลเหนือวิกฤต เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับสภาวะเดิมก่อนหน้าจะมีการเพิ่มอุณหภูมิ

2. คุณสมบัติการถ่ายเท (Transport Property)

จากการที่ของไหลเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำ อัตราการถ่ายเทมวลสูงและสัมประสิทธิ์การแพร่สูงทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างของตัวถูกละลาย (Solute Matrix) ได้ดี และทำให้ตัวถูกละลายที่ละลายเข้าไปในของไหลเหนือวิกฤตกระจายออกจากบริเวณการสกัด ไปบริเวณอื่นได้ง่าย ของไหลเหนือวิกฤตมีความหนืดและสัมประสิทธิ์การแพร่สัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของของไหลเหนือวิกฤต จึงต้องมีการปรับสภาวะให้เหมาะสม เพื่อให้สกัดสารที่ต้องการให้ดีที่สุด

3. คุณสมบัติในการเลือกสกัด (Selectivity Property)

ความสามารถในการเลือกสกัด คือ ความสามารถในการละลายเฉพาะกับสารที่ต้องการสกัด โดยมีสารที่ไม่ต้องการปนมาน้อยที่สุดซึ่งเป็นคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความดัน

## 2.8 สมการสถานะ (Equation of State)

สมการสถานะของเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson Equation of State) [11]

สมการสถานะของเพง-โรบินสัน คือ สมการสถานะประเภท Cubic equation ซึ่งเสนอโดยเพง-โรบินสัน ซึ่งได้พัฒนาตัวแปรใหม่ในสมการสถานะในเทอมของปริมาตร ข้อจำกัดของสมการของเพง-โรบินสัน คือ

1. ตัวแปรควรแสดงออกในเทอมของ  $P_C$   $T_C$  และค่า acentric factor
2. สมการจะมีประสิทธิภาพสูงที่บริเวณใกล้จุดวิกฤต
3. กฎการผสม (Mixing rule) ควรใช้กับสารที่มี Binary interaction parameter เพียงค่าเดียวและค่าดังกล่าวไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ความดันและองค์ประกอบของสาร
4. สมการเหมาะสมกับการคำนวณคุณสมบัติของของไหลในกระบวนการผลิตก๊าซธรรมชาติ

ตัวแปรต่างๆของสมการของเพง-โรบินสันที่ใช้สำหรับการคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์แสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมการสถานะของเพง-โรบินสัน [11]

รูปแบบมาตรฐาน

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2}$$

ตัวแปร

$$a = 0.45724R^2T_C^2/P_C$$

$$b = 0.07780RT_C/P_C$$

$$\alpha = [1 + (0.3744 + 1.54266\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2$$

รูปแบบพหุนาม

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A - 3B^2 - 2B)z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

ตัวแปร

$$A = a\alpha P/R^2T^2 = 0.45724\alpha P_r/T_r^2$$

$$B = bP/RT = 0.07780P_r/T_r$$

สารผสม

$$a\alpha = \sum_i \sum_j y_i y_j (a\alpha)_{ij}$$

$$b = \sum_i y_i b_i$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j}$$

$$A = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij}$$

$$B = \sum_i y_i B_i$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij})(A_i A_j)^{0.5}$$

$$k_{ii} = 0$$

$$HC + nitrogen \quad k_{ij} = 0.12$$

$$HC + CO_2 \quad k_{ij} = 0.15$$

$$HC + ethane \quad k_{ij} = 0.15$$

## 2.9 แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ [12]

แบบจำลองการรวมตัว (Association model)

แบบจำลองการรวมตัว ได้ประยุกต์แนวคิดการรวมตัวของโมเลกุล มาใช้กับการละลายของของเหลวในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยกำหนดให้โมเลกุลของของเหลว  $A$  หนึ่งโมเลกุล รวมตัวกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต  $B$  จำนวน  $K$  โมเลกุล เกิดเป็นโมเลกุลของสารละลาย  $AB_K$  ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตที่สภาวะสมดุล ดังสมการ



กำหนดให้ สาร  $A$  คือ ตัวทำละลาย  $A$  บริสุทธิ์วัฏภาคของเหลว

สาร  $B$  คือ คาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์วัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต

สาร  $AB_K$  คือ สารผสมของตัวทำละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์วัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต

ค่าคงที่สมดุลของกระบวนการนี้ สามารถอธิบายได้จากฟูกาซิตี ดังนี้

$$K = \frac{(\hat{f}_{AB_K} / f_{AB_K}^*)_{SCP}}{(\hat{f}_A / f_A^*)_L \left( (\hat{f}_B / f_B^*)^K \right)_{SCP}} \quad (2.19)$$

สมการ (2.19) สังเกตว่า ถ้าค่า  $K$  มีค่ามากกว่า 1 หมายความว่า ตัวทำละลายสามารถละลายอยู่ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตได้มากกว่าวัฏภาคของเหลว ในทางกลับกัน ถ้าค่า  $K$  มีค่าน้อยกว่า 1 หมายความว่า ตัวทำละลายสามารถละลายอยู่วัฏภาคของเหลวได้มากกว่าวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต

กำหนดให้ SCP คือวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต  $L$  คือวัฏภาคของเหลวและ  $f^*$  คือฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิง ฟูกาซิตีของแต่ละองค์ประกอบสามารถคำนวณได้จากสมการดังนี้

$$\hat{f}_A = y_A \hat{\phi}_A P \quad (2.20)$$

$$\hat{f}_B = y_B \hat{\phi}_B P \quad (2.21)$$

$$\hat{f}_{AB_K} = y_{AB_K} \hat{\phi}_{AB_K} P \quad (2.22)$$

$$f_{AB_K}^* = \phi_{AB_K}^* P^* \quad (2.23)$$

$$f_A^* = \phi_A^* P^* \quad (2.24)$$

$$f_B^* = \phi_B^* P^* \quad (2.25)$$

สมมติให้องค์ประกอบภายในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตประกอบด้วยสัดส่วนโมลคาร์บอนไดออกไซด์กับสัดส่วนโมลของของผสม

$$y_B + y_{AB_K} = 1 \quad (2.26)$$

เมื่อ  $y_B, y_{AB_k}$  เป็นสัดส่วนโดยโมลของแต่ละองค์ประกอบในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต เนื่องจากตัวทำละลาย A ส่วนใหญ่อยู่ในสภาวะรวมตัวของของไหลเหนือวิกฤตจึงให้ค่าการละลายของตัวละลาย A

$$y_A = y_{AB_k} \quad (2.27)$$

จากสภาวะมาตรฐานของตัวละลาย A คือเป็นตัวละลายบริสุทธิ์ภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิหนึ่งๆ จึงได้

$$\hat{f}_A = f_A \quad (2.28)$$

โดยฟังก์ชันของตัวถูกละลายบริสุทธิ์สามารถเขียนได้ดังนี้

$$f_A = P_A^{sat} \exp\left(\frac{V_A(P - P_A^{sat})}{RT}\right) \quad (2.29)$$

เมื่อ  $P_A^{sat}$  คือความดันไอของของเหลวบริสุทธิ์  $V_A$  คือปริมาตรเชิงโมล (Molar volume) ของของเหลวบริสุทธิ์ ในระบบที่อุณหภูมิ (T) และความดัน (P) แทนสมการ (2.20)-(2.29) ลงในสมการ (2.19)

$$K_f = \frac{(y_{AB_k} \hat{\phi}_{AB_k} P / \phi_{AB_k}^* P^*)}{\left( \left( P_A^{sat} \exp\left(\frac{V_A(P - P_A^{sat})}{RT}\right) \right) / \phi_A^* P^* \right) (y_B \hat{\phi}_B P / \phi_B^* P^*)^k} \quad (2.30)$$

## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Rajasekhar และคณะ [13] ข้อมูลจากการทดลองค่าการละลายของสารประกอบยา propyphenazone, isopropylantipyrine ในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้จากวิธีการอิมัลชันที่อุณหภูมิ 308 K 318 K และ 328 K และในช่วงความดัน 9.0-19.0 MPa ข้อมูลค่าการละลายมีค่าสอดคล้องกับข้อมูลที่ถูกนำเสนอโดย Méndez-Santiago and Teja แบบจำลองการรวมตัวถูกนำมาใช้กับค่าการละลายของสารประกอบยาในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ข้อมูลค่าการละลายจาก 54 ชนิดของสารประกอบยารวมถึง ยาปฏิชีวนะ ยาแก้ปวด ยาต้านอนุมูลอิสระ ยากลุ่ม statin และยาพิเศษที่ศึกษาจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ความสัมพันธ์จากแบบจำลองประสบความสำเร็จในการเปรียบเทียบกับข้อมูลจากการทดลองสำหรับค่าการละลายของสารประกอบทั้งหมดในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตซึ่งมีค่าความเบี่ยงเบนสัมบูรณ์เฉลี่ย (AARD) 12%

Reddy และคณะ [12] ค่าการเลือกของตัวทำละลายในการแยกสารผสมเป็นสิ่งที่สำคัญสำหรับการออกแบบในกระบวนการแยก คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต (SCCO<sub>2</sub>) เป็นตัวทำละลายที่ถูกเลือกใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการสกัด การทำให้บริสุทธิ์ และการแยกสารเคมีเฉพาะตัวโดยอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันในค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสำหรับของแข็งผสมถูกวิเคราะห์โดยงานวิจัยนี้ ในงานวิจัยได้มีการพัฒนาสองแบบจำลองสำหรับ

ความสัมพันธ์ของค่าการเลือกในเทอมของอุณหภูมิและความดัน สมการจากแบบจำลองเกี่ยวข้องกับค่าการเลือกของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและของแข็งผสม 18 ชนิดที่มีค่าความเบี่ยงเบนสัมบูรณ์เฉลี่ย (Average Absolute Relative Deviation, AARD) ประมาณ 5%

Toshihide และคณะ [14] ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคอาร์เอฟแอโรเจลไมโครสเฟียร์โดยกระบวนการอิมัลชันพอลิคอนเดนเซชันจากรีซอร์ซินอลและฟอร์มาลดีไฮด์ในสารละลายเบสอ่อน จากนั้นทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต อนุภาคคาร์บอนแอโรเจลเตรียมได้จากกระบวนการคาร์บอนไนเซชันที่อุณหภูมิสูงบรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนที่ความดันบรรยากาศ งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความหนืดของสารละลายอาร์เอฟจากการเติมไซโคลเฮกเซนที่ประกอบด้วย Surface-active Agent ในขั้นตอนของการเตรียมอาร์เอฟแอโรเจล ซึ่งพบว่าความหนืดมีผลต่อขนาดของอนุภาค ซึ่งสามารถสังเคราะห์อนุภาคอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลที่มีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดระหว่าง 10-500  $\mu\text{m}$  และอนุภาคอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลที่มีรูปร่างทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 20  $\mu\text{m}$  พื้นที่ผิว 800  $\text{m}^2/\text{g}$  และรัศมีรูพรุนแบบเมโซพอร์ 1.78 nm

สุรัชย์ อ้อถาวรพัฒน์ และคณะ [15] ได้ศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายในกระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจลต่อปริมาตรรูพรุนของอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจล โดยศึกษาตัวทำละลาย 3 ชนิดคือ อะซิโตน เอทานอล และไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายแทนที่น้ำเพื่อลดแรงคาปิลลารีของตัวทำละลายกับคาร์บอนเจลลง หลังจากนั้น นำเข้ากระบวนการทำแห้งทำที่สภาวะความดัน 105 bar และอุณหภูมิ 40°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ อาร์เอฟเจลที่ได้ไปทำการคาร์บอนไนเซชัน ได้เป็นคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ นำตัวอย่างไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธีบีอีที สรุปได้ว่า ชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในขั้นตอนแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย มีผลต่อรูพรุนของอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ โดยตัวทำละลายที่ให้ปริมาตรรูพรุนสูงสุดคือ ไอโซโพรพานอล

สุทัชชา รื่นรส [16] ได้ศึกษาอิทธิพลของความดันและอุณหภูมิที่มีผลต่อกระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจล โดยใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายแทนน้ำเพื่อลดแรงคาปิลลารีของน้ำลง การทำแห้งทำที่ สภาวะ ความดัน 105 bar 125 bar และ 145 bar อุณหภูมิ 40°C 50°C และ 60°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ อาร์เอฟเจลที่ได้ไปทำการ คาร์บอนไนเซชัน ได้เป็นคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ นำตัวอย่างไปวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธีบีอีที ทำให้สรุปได้ว่า การเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะเพิ่มความสามารถในการสกัดไอโซโพรพานอลให้เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มความดันในการทำแห้งจะทำให้ปริมาตรไมโครพอร์ และเมโซพอร์ และปริมาตรรูพรุนของคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์มีค่าเพิ่มขึ้น

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงาน

#### 3.1 ขั้นตอนการคำนวณค่าคงที่สมดุล

การคำนวณค่าคงที่สมดุลของตัวทำละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยแบบจำลองการรวมตัวโดยใช้สมการสถานะของเพง-โรบินสัน สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.19) ซึ่งสามารถแบ่งขั้นตอนการคำนวณ ได้ดังนี้

$$A + \kappa B \Leftrightarrow AB_{\kappa} \quad (2.18)$$

$$K = \frac{(\hat{f}_{AB_{\kappa}} / f_{AB_{\kappa}}^*)_{SCP}}{(f_A / f_A^*)_S \left( (f_B / f_B^*)^{\kappa} \right)_{SCP}} \quad (2.19)$$

1. การคำนวณค่าฟูกาซีตี้และฟูกาซีตี้อ้างอิงของคาร์บอนไดออกไซด์  
ค่าฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถคำนวณจากสมการ (2.21)

$$\hat{f}_B = y_B \hat{\phi}_B P \quad (2.21)$$

ตัวแปร  $y_B$  คือ สัดส่วนโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคไอหาได้จากการทดลอง

$P$  คือ ความดันของสถานะการทำแห้ง

$\hat{\phi}_B$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์สามารถคำนวณได้จากสมการสถานะของเพง-โรบินสันดังนี้

$$\ln \hat{\phi} = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (3.1)$$

เมื่อ  $A$   $B$  และ  $z$  สามารถหาค่าได้จากตารางที่ 2.4

ค่าฟูกาซีตี้อ้างอิงสามารถคำนวณจากสมการ (2.25)

$$f_B^* = \phi_B^* P^* \quad (2.25)$$

ตัวแปร  $P^*$  คือ ความดันของสถานะอ้างอิงหรือที่ความดัน 1 bar

$\phi_B^*$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะมาตรฐานสามารถคำนวณจากสมการ (3.1)

2. การคำนวณค่าฟูกาซีตี้และฟูกาซีตี้อ้างอิงของตัวทำละลาย  
ค่าฟูกาซีตี้ของตัวทำละลายสามารถคำนวณจากสมการ (2.29)

$$f_A = P_A^{sat} \exp \left( \frac{V_A (P - P_A^{sat})}{RT} \right) \quad (2.29)$$

ตัวแปร  $P_A^{sat}$  คือ ความดันไอของตัวทำละลายสามารถหาได้จากสมการของ Antoine

$P$  คือ ความดันของสถานะการทำแห้ง

$R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส

$T$  คือ อุณหภูมิของสภาวะการทำแห้ง

$V_A$  คือ ปริมาตรเชิงโมล (Molar volume) ของตัวทำละลายในวัฏภาคของเหลวสามารถคำนวณได้จากสมการสภาวะของเพง-โรบินสัน จากตารางที่ 2.4

ค่าฟูกาซีที่อ้างอิงสามารถคำนวณจากสมการ (2.24)

$$f_A^* = \phi_A^* P^* \quad (2.24)$$

ตัวแปร  $P^*$  คือ ความดันของสภาวะอ้างอิงหรือที่ความดัน 1 bar

$\phi_A^*$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีที่ของตัวทำละลายที่สภาวะอ้างอิง คำนวณได้จากสมการ (3.1)

### 3. การคำนวณค่าฟูกาซีที่และฟูกาซีที่อ้างอิงของสารผสม

ค่าฟูกาซีที่ของสารผสมสามารถคำนวณจากสมการ (2.22)

$$\hat{f}_{AB_k} = y_{AB_k} \hat{\phi}_{AB_k} P \quad (2.22)$$

ตัวแปร  $y_{AB_k}$  คือ สัดส่วนโมลของตัวทำละลายในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต หาได้จากการทดลอง

$P$  คือ ความดันของสภาวะการทำแห้ง

$\hat{\phi}_{AB_k}$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีที่ของสารผสม สามารถคำนวณได้จากสมการสภาวะของเพง-โรบินสันดังนี้

$$\ln \hat{\phi} = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{4.828B} \left[ \frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \left[ \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right] \quad (3.2)$$

เมื่อ  $A$   $B$   $z$  และ  $a\alpha$  สามารถหาค่าได้จากตารางที่ 2.4 ในหัวข้อของสารผสม

ค่าฟูกาซีที่อ้างอิงสามารถคำนวณจากสมการ (2.23)

$$f_{AB_k}^* = \phi_{AB_k}^* P^* \quad (2.23)$$

ตัวแปร  $P^*$  คือ ความดันของสภาวะอ้างอิงหรือที่ความดัน 1 bar

$\phi_{AB_k}^*$  คือ สัมประสิทธิ์ฟูกาซีที่ของสารผสมที่สภาวะอ้างอิง คำนวณได้จากสมการ (3.1)

### 4. การคำนวณค่าคงที่สมดุล

คำนวณค่าคงที่สมดุลโดยใช้สมการ (2.18) โดยการแทนค่าฟูกาซีที่และฟูกาซีที่ที่สภาวะอ้างอิงที่ได้จากการคำนวณในขั้นตอนที่ 1 ถึง 3 และแทนค่า  $K=1$  ซึ่งค่าคงที่สมดุลนี้ คือ ค่าคงที่สมดุลที่สภาวะการทำแห้งหนึ่งๆเท่านั้น

### 5. เปลี่ยนความดันที่ใช้ในการทำแห้ง

คำนวณค่าคงที่สมดุลที่ความดันต่างๆ ด้วยวิธีการคำนวณเดียวกับตามขั้นตอนที่ 1 ถึง 4 โดยการปรับเปลี่ยนความดันที่ใช้ในการทำแห้งเริ่มต้น 65 bar และเพิ่มความดันขั้นทีละ 20 bar จนกระทั่งความดันเป็น 265 bar จะได้ความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลกับความดันมา

## 6. การปรับเปลี่ยนค่า $K$

ความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลกับความดันที่ได้ในขั้นตอนที่ 5 มีความคลาดเคลื่อนอยู่มาก เมื่อเทียบกับการทดลอง เนื่องจากในขั้นตอนที่ 4 มีการกำหนดค่า  $K=1$  ซึ่งเป็นค่าที่ยังไม่ถูกต้อง ทำการปรับเปลี่ยนค่า  $K$  ไปเรื่อยๆจนกระทั่งมีค่าความคลาดเคลื่อนเทียบกับการทดลองไม่เกิน 10% ซึ่งค่าที่ใช้วัดความคลาดเคลื่อนคือ Average Absolute Relative Deviation (AARD) ซึ่งได้นิยามดังสมการ (3.3)

$$AARD(\%) = \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^N \frac{|K^{calc} - K^{exp}|}{K^{exp}} \right) \times 100\% \quad (3.3)$$

การปรับเปลี่ยนค่า  $K$  จนกระทั่งค่า AARD ไม่เกิน 10% ส่งผลให้กราฟความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลกับความดันเมื่ออุณหภูมิคงที่มีถูกต้องและแม่นยำ

## 3.2 ขั้นตอนการดำเนินงาน

นำแบบจำลองการรวมตัวและวิธีการคำนวณค่าคงที่สมดุลที่ได้กล่าวในหัวข้อที่แล้ว มาประยุกต์ใช้กับการศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆต่อค่าคงที่สมดุล ดังนี้

- 1) คำนวณค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40 และ 60°C
- 2) เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของแบบจำลองกับโมเดล
- 3) คำนวณค่าคงที่ค่าคงที่สมดุลของเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C
- 4) เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลระหว่างไอโซโพรพานอลและเอทานอล
- 5) คำนวณค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C
- 6) เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่ออุณหภูมิและความดันของการทำแห้งเหนือวิกฤตเปลี่ยนไป

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

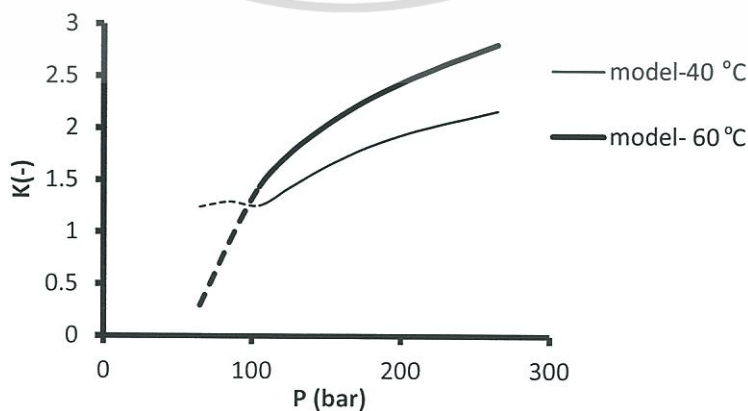
4.1 การเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลของแบบจำลองการรวมตัว(Association Model) กับค่าคงที่สมดุลจากการทดลองของกระบวนการทำแห้งเนื้อวิกฤตของคาร์บอน แอโรเจลไมโครสเฟียร์

ผลการทดลองของกระบวนการทำแห้งคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ซึ่งมีไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลาย ด้วยคาร์บอนไซด์เนื้อวิกฤต [16] ที่อุณหภูมิ 40°C และ 60°C และความดัน 105 bar และ 125 bar และ 145 bar ได้ค่าคงที่สมดุล ดังตารางที่ 4.1

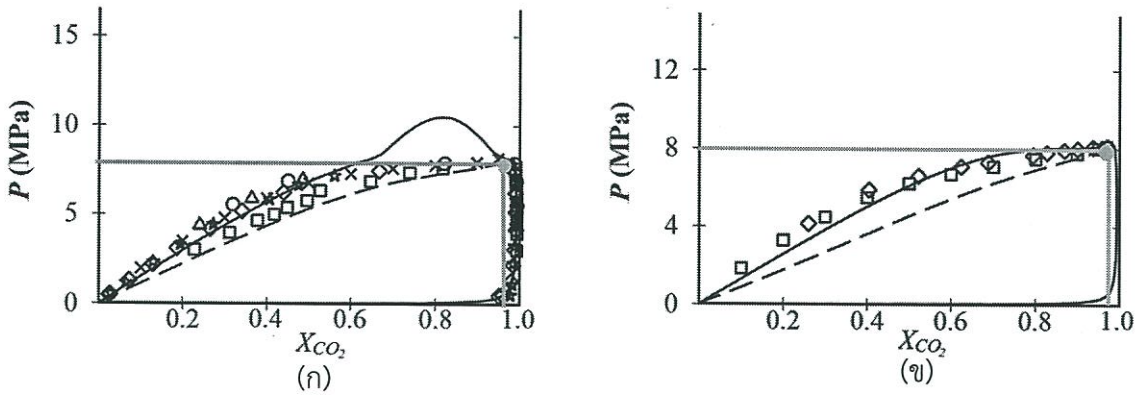
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่สมดุลจากการทดลอง ที่สภาวะต่างๆ [16]

T (°C)	40	60
P (bar)		
105	1.2993	1.5490
125	1.4742	1.7438
145	1.4798	1.6754

คำนวณค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวของไอโซโพรพานอลและคาร์บอนไดออกไซด์เนื้อวิกฤต จากสมการที่ (2-18) และทำการปรับค่าได้  $K$  ในสมการ โดยกำหนดให้ที่อุณหภูมิ 40°C มีค่าเท่ากับ 0.03 และที่อุณหภูมิ 60°C มีค่าเท่ากับ 0.08 พบว่าได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับความดันดังรูปที่ 4.1 จากกราฟมีบางบริเวณที่เป็นเส้นปะ ทั้งนี้เนื่องมาจากบริเวณดังกล่าวสารผสมยังอยู่ในภูมิภาคของสมดุลไอ-ของเหลว ดังรูปที่ 4.2 ที่ความดัน 80 bar (8 MPa) อุณหภูมิ 40°C สารผสมของเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์และสารผสมของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ ยังคงอยู่ในสมดุลไอ-ของเหลวอยู่ ซึ่งแบบจำลองการรวมตัวสามารถอธิบายได้เฉพาะภูมิภาคของไหลเนื้อวิกฤตเท่านั้น ไม่สามารถอธิบายของผสมในภูมิภาคอื่นได้

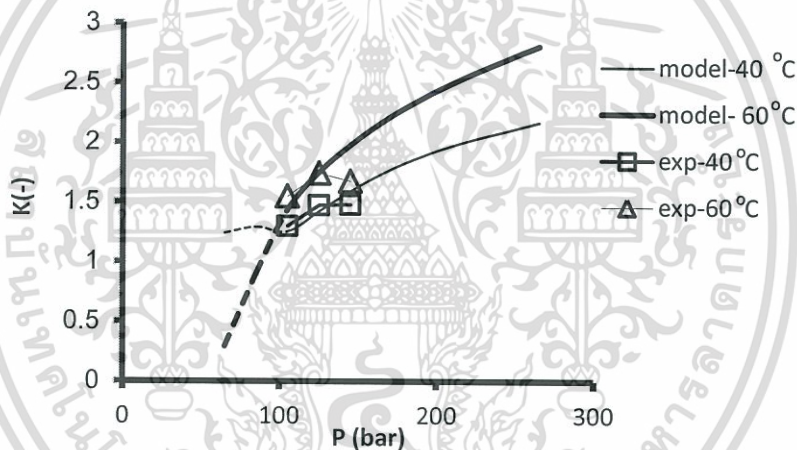


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ของค่าคงที่สมดุลกับความดันที่อุณหภูมิ 40°C และ 60°C ซึ่งได้จากแบบจำลองการรวมตัว



รูปที่ 4.2 สมดุลวัฏภาคไอ-ของเหลวที่อุณหภูมิ 40°C [17] ของ (ก) คาร์บอนไดออกไซด์ และเอทานอล (ข) คาร์บอนไดออกไซด์และไอโซโพรพานอล

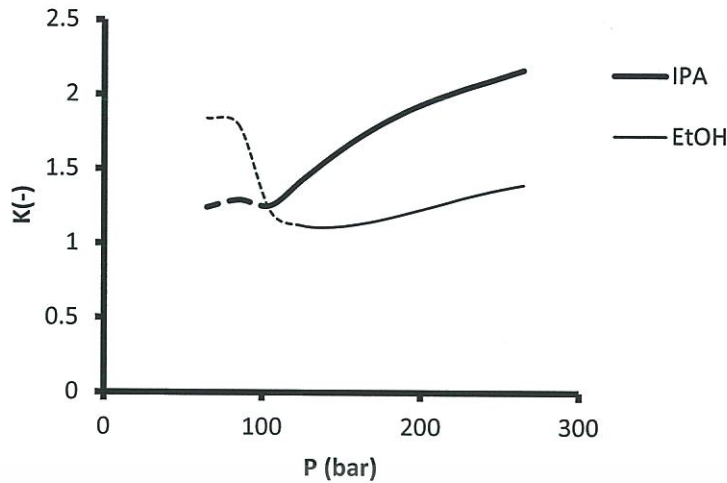
ทำการเปรียบเทียบค่าจากการทดลองกับค่าจากแบบจำลองการรวมตัว ที่อุณหภูมิ 40°C และ 60°C ดังรูปที่ 4.3 พบว่า ค่า AARD ที่อุณหภูมิ 40 และ 60°C อยู่ที่ 4.82% และ 8.57% ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากข้อมูลการทดลองกับแบบจำลองการรวมตัว

#### 4.2 อิทธิพลของชนิดตัวทำละลายต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งด้วย คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

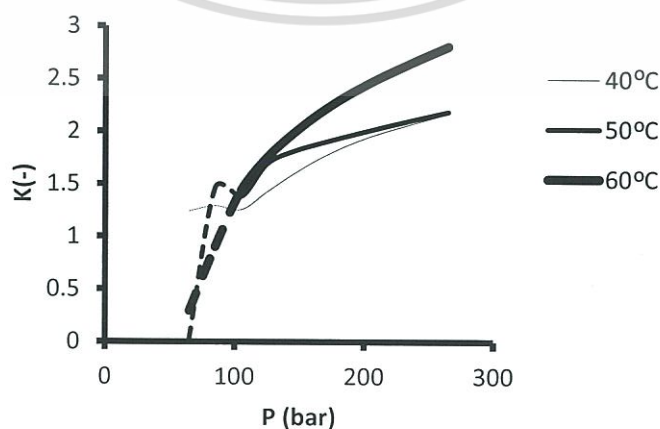
คำนวณค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลและเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 40°C ด้วยแบบจำลองการรวมตัว พบว่าได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับความดันดังรูปที่ 4.4 จากกราฟพบว่า ช่วงที่สารผสมอยู่ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตนั้น (เส้นทึบ) ตัวทำละลายชนิดไอโซโพรพานอลจะค่าคงที่สมดุลหรือค่าการละลายของไอโซโพรพานอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสูงกว่าเอทานอลในทุกช่วงความดัน เนื่องจากไอโซโพรพานอลมีขั้ว (Polarity) ใกล้เคียงกับคาร์บอนไดออกไซด์มากกว่าเอทานอล ทำให้ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ละลายเข้ากันได้ดีกว่า ค่าการละลายหรือค่าคงที่สมดุลจึงสูงกว่า



รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวของการทำแห้งเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  ของไอโซโพรพานอลและเอทานอล

#### 4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าคงที่สมดุลของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

คำนวณค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตด้วยแบบจำลองการรวมตัว ที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  และความดัน 65-265 bar พบว่าได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับความดันที่อุณหภูมิต่างๆ ดังรูปที่ 4.5 จากกราฟพบว่า ช่วงที่สารผสมอยู่ในวิภภาคของไหลเหนือวิกฤตนั้น (เส้นทึบ) การเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลหรือค่าการละลายของไอโซโพรพานอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพิ่มขึ้น เนื่องจากการนำไอโซโพรพานอลออกจากรูพรุนเปรียบเสมือนเป็นกระบวนการคายซับ ซึ่งเป็นกระบวนการดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิของระบบ ก็คือการเพิ่มค่าการละลายหรือค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ให้สูงขึ้น เช่นเดียวกับการเพิ่มความดันก็จะส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลในคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเพิ่มขึ้น เนื่องจากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดัน ทำให้โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตถูกอัดมากขึ้น ความเครียดจึงสูงขึ้น เพื่อลดความเครียดลง โมเลกุลของคาร์บอนไดออกไซด์บางส่วนจึงละลายเข้าไปในไอโซโพรพานอล ส่งผลให้ค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตกับไอโซโพรพานอลสูงขึ้นซึ่งเป็นไปตามกฎของเฮนรี



รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ ของการทำแห้งเหนือวิกฤต

## บทที่ 5

### สรุปผล

#### 5.1 สรุปผลการคำนวณ

จากการศึกษาแบบจำลองการรวมตัวของการทำแห้งอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตโดยใช้สมการสถานะของเพง-โรบินสัน ซึ่งมีค่าคงที่สมดุลงเป็นตัวแทนของค่าการละลายของตัวทำละลายกับคาร์บอนไดออกไซด์ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต ถ้าค่าคงที่สมดุลงมีค่ามากแสดงว่าสารผสมสามารถละลายอยู่ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤตได้มากหรือคาร์บอนไดออกไซด์สามารถสกัดตัวทำละลายออกมาจากรูพรุนได้มาก ส่งผลให้พื้นที่ผิวของอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลสูง

การเปรียบเทียบค่าการเปรียบเทียบค่าคงที่สมดุลงของแบบจำลองการรวมตัว (Association Model) กับค่าคงที่สมดุลงจากการทดลองของกระบวนการทำแห้งเหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจลไมโครสเฟียร์ พบว่ามีค่า AARD ที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  พบว่า อยู่ที่ 4.82% และ 8.57% ตามลำดับ ซึ่งถือว่าค่าความคลาดเคลื่อนอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับ แสดงว่าแบบจำลองทางการรวมตัวที่ประยุกต์ขึ้นมีความเชื่อถือได้ และสามารถใช้นำมาพยากรณ์กระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตได้

จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวทำละลายต่อค่าคงที่สมดุลงของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ  $40^{\circ}\text{C}$  พบว่าทุกช่วงความดันที่ของผสมอยู่ในวัฏภาคของไหลเหนือวิกฤต ไอโซโพรพานอลมีค่าคงที่สมดุลงสูงกว่าเอทานอลเสมอ แสดงว่าคาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายในไอโซโพรพานอลได้ดีกว่าเอทานอล ดังนั้นในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลายของอาร์เอฟคาร์บอนเจล ควรใช้ไอโซโพรพานอลเป็นตัวทำละลายแทนที่น้ำ เพราะการทำแห้งมีประสิทธิภาพสูงกว่าเอทานอล ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวของอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลสูงกว่า

จากการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและความดันต่อค่าคงที่สมดุลงของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต โดยใช้ตัวทำละลายเป็นไอโซโพรพานอล และอุณหภูมิในการทำแห้ง  $40^{\circ}\text{C}$   $50^{\circ}\text{C}$  และ  $60^{\circ}\text{C}$  และความดัน 65-265 bar พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิใช้ในการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลงมีค่ามากขึ้น หรือสามารถสกัดตัวทำละลายที่อยู่ในโครงสร้างของเจลได้เพิ่มขึ้น และเมื่อเพิ่มความดันในการทำแห้ง พบว่าค่าคงที่สมดุลงมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากการเพิ่มค่าการละลายของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและไอโซโพรพานอล ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิและความดันของการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะส่งผลให้คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายไอโซโพรพานอลได้เพิ่มขึ้น และทำให้พื้นที่ผิวของอาร์เอฟคาร์บอนแอโรเจลเพิ่มมากขึ้น

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

- ใช้แบบจำลองการรวมตัวคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของตัวทำละลายชนิดอื่นนอกจากไอโซโพรพานอลและเอทานอล เพื่อหาตัวทำละลายที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการแลกเปลี่ยนตัวทำละลาย
- ใช้แบบจำลองการรวมตัวคำนวณหาค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิสูงขึ้น เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
- ศึกษาเรื่องสมการสภาวะเพิ่มเติมและนำสมการสภาวะรูปแบบอื่นที่มีความเหมาะสมกับของผสมในวิภาคของไหลเหนือวิกฤตมากกว่าสมการสภาวะของเพง-โรบินสัน เพื่อให้ได้ตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำมากขึ้น
- ศึกษาแบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์รูปแบบอื่นที่อาจเหมาะสมกับกระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมากกว่านี้



## เอกสารอ้างอิง

- [1] Nathalie Job and Alexandre Thery. "Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials". *Carbon*, vol 43, 2005. pp. 2481-2494.
- [2] Tamon H., Ishizaka H., ARAKI T. and OKAZAKI M. "Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels." *Carbon*, vol.36, 1987. pp. 1257-1262.
- [3] J.D.Seader and Ernest J.Henley. "Separation Process Principles" John Wiley & Sons, Inc, second edition, 2006. pp. 551.
- [4] "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers." [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adsorption\\_of\\_Gases\\_in\\_Multimolecular\\_Layers.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Adsorption_of_Gases_in_Multimolecular_Layers.jpg)
- [5] Shaheen A. and James R. "Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gel." *Adv. Mater.*, vol.15, 2003. pp. 101-114.
- [6] "Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis." [Online]. Available: <http://www.surface-tension.de/>
- [7] J.M. Smith and H.C. Van Ness. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics" The McGraw-Hill Companies, Inc., Seventh Edition, 2005.
- [8] "Phase Diagram." [Online]. Available: <http://www.kentchemistry.com/links/Matter/Phasediagram.htm>
- [9] เกศินี ศรีสุระ. 2549. "การสกัดวิตามินอีจากเมล็ดดอกทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตและการตกผลึกวิตามินอีโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะใกล้จุดวิกฤต." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [10] "What is a supercritical fluid?" [Online]. Available: <http://sfe.kkft.bme.hu/en/current-research.html>
- [11] Stanley M. Walas. "Phase Equilibria in Chemical Engineering" Butterworth Publishers., 1985. pp. 141-158.
- [12] Sivamohan R. and Giridhar M. "Semi empirical models for selectivity of supercritical carbon dioxide for solid mixtures." *Separation and Purification Tech.*, vol.89, 2012, pp. 181-188.
- [13] Rajasekhar C., Giridhar M., "An association model for the solubilities of pharmaceuticals in supercritical carbon dioxide." *Thermochimica Acta*, vol.507-508, 2010, pp. 99-105.
- [14] Toshihide H., Jun'ichi H. and Katsuhiko M. "Size Control and Characterization of Spherical Carbon Aerogel Particles from Resorcinol-Formaldehyde Resin." *Carbon*, vol.42, 2004. pp. 169-175.

- [15] สุรัชย์ อ้อถาวรพัฒน์ และ สุทัชชา รื่นรส. 2556. “การทำแห้งเหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจล” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [16] สุทัชชา รื่นรส. 2558. “แบบจำลองทางอุณหพลศาสตร์ของกระบวนการทำแห้งด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตของคาร์บอนแอโรเจล” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [17] K. Chylin'ski, J. and Gregorowicz. “Solubilities of 1-propanol and 1,2 propanediol in supercritical carbon dioxide. New analytical procedure and measurements.” Fluid phase Equilibria., 1998, pp. 163–172.





ภาคผนวก

ภาคผนวก ก  
การคำนวณค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัว



## การคำนวณตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์

### ก.1 การคำนวณหาฟังก์ชันของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

1) ใช้สมการสถานะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson Equation of State) ตั้งแต่สมการ (ก.1) ถึงสมการ (ก.7) ในการคำนวณหาตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการเพง-โรบินสัน

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha}{\bar{V}^2 + 2b\bar{V} - b^2} \quad (\text{ก.1})$$

$$\alpha = \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (\text{ก.2})$$

$$a = 0.45724R^2T_c^2/P_c \quad (\text{ก.3})$$

$$b = 0.07780RT_c/P_c \quad (\text{ก.4})$$

$$A = 0.4572\alpha P_r/T_r^2 \quad (\text{ก.5})$$

$$B = 0.0778\alpha P_r/T_r \quad (\text{ก.6})$$

$$\ln \phi = z - 1 - \ln(z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left( \frac{z + 2.414B}{z - 2.414B} \right) \quad (\text{ก.7})$$

กำหนดให้

$$\omega = 0.224$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 304.21 \text{ K}$$

$$P_c = 73.97 \text{ bar}$$

โดยตัวแปรต่างๆแสดงดังตารางที่ ก.1 ถึงตารางที่ ก.3

ตารางที่ ก.1 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสถานะเพง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K)

T (K)	P (bar)	$T_r$	$P_r$	$\alpha$	A	B
313	65	0.6153	0.8787	0.9798	0.3719	0.0664
313	85	0.6153	1.1491	0.9798	0.4863	0.0869
313	105	0.6153	1.4195	0.9798	0.6008	0.1073
313	125	0.6153	1.6899	0.9798	0.7152	0.1278
313	145	0.6153	1.9603	0.9798	0.8296	0.1482
313	165	0.6153	2.2306	0.9798	0.9440	0.1687
313	185	0.6153	2.5010	0.9798	1.0585	0.1891
313	205	0.6153	2.7714	0.9798	1.1729	0.2096
313	225	0.6153	3.0418	0.9798	1.2873	0.2300
313	245	0.6153	3.3122	0.9798	1.4018	0.2504
313	265	0.6153	3.5825	0.9798	1.5162	0.2709

ตารางที่ ก.2 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C (323 K)

T (K)	P (bar)	$T_r$	$P_r$	$\alpha$	A	B
323	65	1.0618	0.8787	0.9575	0.3413	0.0644
323	85	1.0618	1.1491	0.9575	0.4463	0.0842
323	105	1.0618	1.4195	0.9575	0.5513	0.1040
323	125	1.0618	1.6899	0.9575	0.6563	0.1238
323	145	1.0618	1.9603	0.9575	0.7613	0.1436
323	165	1.0618	2.2306	0.9575	0.8663	0.1634
323	185	1.0618	2.5010	0.9575	0.9713	0.1833
323	205	1.0618	2.7714	0.9575	1.0763	0.2031
323	225	1.0618	3.0418	0.9575	1.1813	0.2229
323	245	1.0618	3.3122	0.9575	1.2863	0.2427
323	265	1.0618	3.5825	0.9575	1.3913	0.2625

ตารางที่ ก.3 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 60°C (333 K)

T (K)	P (bar)	$T_r$	$P_r$	$\alpha$	A	B
333	65	1.0946	0.8787	0.9358	0.3138	0.0625
333	85	1.0946	1.1491	0.9358	0.4103	0.0817
333	105	1.0946	1.4195	0.9358	0.5069	0.1009
333	125	1.0946	1.6899	0.9358	0.6034	0.1201
333	145	1.0946	1.9603	0.9358	0.7000	0.1393
333	165	1.0946	2.2306	0.9358	0.7965	0.1585
333	185	1.0946	2.5010	0.9358	0.8931	0.1778
333	205	1.0946	2.7714	0.9358	0.9896	0.1970
333	225	1.0946	3.0418	0.9358	1.0862	0.2162
333	245	1.0946	3.3122	0.9358	1.1827	0.2354
333	265	1.0946	3.5825	0.9358	1.2793	0.2546

2) ใช้สมการปริมาตรดั่งสมการ (ก.1) และสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีตั้งสมการ (ก.7) ในการคำนวณหาปริมาตรและฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

ตารางที่ ก.4 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P bar	a	b	V (cm <sup>3</sup> /mol)	$\hat{\phi}$
313	65	3954610	26.6031	249.24	0.7163
313	85	3954610	26.6031	123.91	0.6316
313	105	3954610	26.6031	73.23	0.5475
313	125	3954610	26.6031	64.15	0.4846
313	145	3954610	26.6031	59.51	0.4380
313	165	3954610	26.6031	56.47	0.4025
313	185	3954610	26.6031	54.23	0.3745
313	205	3954610	26.6031	52.47	0.3521
313	225	3954610	26.6031	51.04	0.3339
313	245	3954610	26.6031	49.83	0.3187
313	265	3954610	26.6031	48.80	0.3060

ตารางที่ ก.5 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซิตีของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 50°C

T (K)	P bar	a	b	V (cm <sup>3</sup> /mol)	$\hat{\phi}$
323	65	3954610	26.6031	280.59	0.7441
323	85	3954610	26.6031	172.57	0.6717
323	105	3954610	26.6031	103.79	0.6012
323	125	3954610	26.6031	78.02	0.5393
323	145	3954610	26.6031	68.39	0.4908
323	165	3954610	26.6031	63.06	0.4529
323	185	3954610	26.6031	59.51	0.4228
323	205	3954610	26.6031	56.91	0.3984
323	225	3954610	26.6031	54.87	0.3784
323	245	3954610	26.6031	53.22	0.3618
323	265	3954610	26.6031	51.84	0.3478

ตารางที่ ก.6 ปริมาตรและสัมประสิทธิ์ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 60 °C

T (K)	P bar	a	b	V (cm <sup>3</sup> /mol)	$\hat{\phi}$
323	65	3954610	26.6031	307.43	0.7684
323	85	3954610	26.6031	202.29	0.7041
323	105	3954610	26.6031	136.54	0.6431
323	125	3954610	26.6031	98.68	0.5872
323	145	3954610	26.6031	80.92	0.5397
323	165	3954610	26.6031	71.80	0.5010
323	185	3954610	26.6031	66.21	0.4697
323	205	3954610	26.6031	62.34	0.4440
323	225	3954610	26.6031	59.46	0.4227
323	245	3954610	26.6031	57.20	0.4049
323	265	3954610	26.6031	55.35	0.3898

3) ใช้สมการฟูกาซีตี้ดังสมการ (ก.8) ในการคำนวณหาฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

$$\hat{f}_B = y_B \hat{\phi}_B P \quad (\text{ก.8})$$

ตารางที่ ก.7 ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 40°C

y	$\hat{\phi}$	P	$\hat{f}$
0.9923	0.7163	65	46.20
0.9893	0.6316	85	53.11
0.9868	0.5475	105	56.73
0.9848	0.4846	125	59.65
0.9832	0.4380	145	62.45
0.9819	0.4025	165	65.21
0.9810	0.3745	185	67.98
0.9804	0.3521	205	70.77
0.9800	0.3339	225	73.61
0.9796	0.3187	245	76.50

ตารางที่ ก.8 ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 50°C

$y$	$\hat{\phi}$	P	$\hat{f}$
0.9900	0.744128	65	48.36
0.9951	0.671657	85	56.56
0.9904	0.601153	105	62.53
0.9873	0.539348	125	66.57
0.9854	0.490811	145	70.15
0.9841	0.452895	165	73.57
0.9831	0.422771	185	76.93
0.9823	0.398416	205	80.28
0.9815	0.378423	225	83.64
0.9806	0.361801	245	87.03

ตารางที่ ก.9 ฟูกาซีตี้ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 60°C

$y$	$\hat{\phi}$	P	$\hat{f}$
0.999778	0.744128	65	49.94
0.994642	0.671657	85	59.53
0.992957	0.601153	105	67.05
0.990276	0.539348	125	72.69
0.988165	0.490811	145	77.33
0.986688	0.452895	165	81.57
0.985592	0.422771	185	85.64
0.984727	0.398416	205	89.62
0.984015	0.378423	225	93.58
0.983412	0.361801	245	97.55

## ก.2 การคำนวณหาฟูกาซิทีของตัวทำละลายที่สภาวะต่างๆ

1) ใช้สมการสถานะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson Equation of State) ตั้งแต่สมการ (ก.1) ถึงสมการ (ก.4) ในการคำนวณหาตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการเพง-โรบินสัน

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a\alpha}{\bar{V}^2 + 2b\bar{V} - b^2} \quad (\text{ก.1})$$

$$\alpha = \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (\text{ก.2})$$

$$a = 0.45724R^2T_c^2/P_c \quad (\text{ก.3})$$

$$b = 0.07780RT_c/P_c \quad (\text{ก.4})$$

กำหนดให้คุณสมบัติของเอทานอลมีดังนี้

$$\omega = 0.645$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 513.9 \text{ K}$$

$$P_c = 61.48 \text{ bar}$$

กำหนดให้คุณสมบัติของไอโซโพรพานอลมีดังนี้

$$\omega = 0.654$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 508.7 \text{ K}$$

$$P_c = 47.65 \text{ bar}$$

โดยตัวแปรต่างๆแสดงดังตารางที่ ก.10 ถึงตารางที่ ก.12

ตารางที่ ก.10 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสถานะเพง-โรบินสันของตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	P <sup>sat</sup> (bar)	T <sub>r</sub>	P <sub>r</sub>	a	b	α
313	65	0.1770	0.6091	1.0573	13577996	54.07	1.6282
313	85	0.1770	0.6091	1.3826	13577996	54.07	1.6282
313	105	0.1770	0.6091	1.7079	13577996	54.07	1.6282
313	125	0.1770	0.6091	2.0332	13577996	54.07	1.6282
313	145	0.1770	0.6091	2.3585	13577996	54.07	1.6282
313	165	0.1770	0.6091	2.6838	13577996	54.07	1.6282
313	185	0.1770	0.6091	3.0091	13577996	54.07	1.6282
313	205	0.1770	0.6091	3.3344	13577996	54.07	1.6282
313	225	0.1770	0.6091	3.6597	13577996	54.07	1.6282
313	245	0.1770	0.6091	3.9850	13577996	54.07	1.6282
313	265	0.1770	0.6091	4.3103	13577996	54.07	1.6282

ตารางที่ ก.11 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย  
ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	P <sup>sat</sup> (bar)	T <sub>r</sub>	P <sub>r</sub>	a	b	$\alpha$
313	65	0.1374	0.6153	1.3641	17166149	69.06	1.6216
313	85	0.1374	0.6153	1.7838	17166149	69.06	1.6216
313	105	0.1374	0.6153	2.2036	17166149	69.06	1.6216
313	125	0.1374	0.6153	2.6233	17166149	69.06	1.6216
313	145	0.1374	0.6153	3.0430	17166149	69.06	1.6216
313	165	0.1374	0.6153	3.4627	17166149	69.06	1.6216
313	185	0.1374	0.6153	3.8825	17166149	69.06	1.6216
313	205	0.1374	0.6153	4.3022	17166149	69.06	1.6216
313	225	0.1374	0.6153	4.7219	17166149	69.06	1.6216
313	245	0.1374	0.6153	5.1417	17166149	69.06	1.6216
313	265	0.1374	0.6153	5.5614	17166149	69.06	1.6216

ตารางที่ ก.12 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของตัวทำละลาย  
ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C

T (K)	P (bar)	P <sup>sat</sup> (bar)	T <sub>r</sub>	P <sub>r</sub>	a	b	$\alpha$
323	65	0.2341	0.6350	1.3641	17166149	69.06	1.5817
323	85	0.2341	0.6350	1.7838	17166149	69.06	1.5817
323	105	0.2341	0.6350	2.2036	17166149	69.06	1.5817
323	125	0.2341	0.6350	2.6233	17166149	69.06	1.5817
323	145	0.2341	0.6350	3.0430	17166149	69.06	1.5817
323	165	0.2341	0.6350	3.4627	17166149	69.06	1.5817
323	185	0.2341	0.6350	3.8825	17166149	69.06	1.5817
323	205	0.2341	0.6350	4.3022	17166149	69.06	1.5817
323	225	0.2341	0.6350	4.7219	17166149	69.06	1.5817
323	245	0.2341	0.6350	5.1417	17166149	69.06	1.5817
323	265	0.2341	0.6350	5.5614	17166149	69.06	1.5817

ตารางที่ ก.13 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลาย  
ไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C

T (K)	P (bar)	P <sup>sat</sup> (bar)	T <sub>r</sub>	P <sub>r</sub>	a	b	$\alpha$
333	65	0.2341	0.6546	1.3641	17166149	69.06	1.5429
333	85	0.2341	0.6546	1.7838	17166149	69.06	1.5429
333	105	0.2341	0.6546	2.2036	17166149	69.06	1.5429
333	125	0.2341	0.6546	2.6233	17166149	69.06	1.5429
333	145	0.2341	0.6546	3.0430	17166149	69.06	1.5429
333	165	0.2341	0.6546	3.4627	17166149	69.06	1.5429
333	185	0.2341	0.6546	3.8825	17166149	69.06	1.5429
333	205	0.2341	0.6546	4.3022	17166149	69.06	1.5429
333	225	0.2341	0.6546	4.7219	17166149	69.06	1.5429
333	245	0.2341	0.6546	5.1417	17166149	69.06	1.5429
333	265	0.2341	0.6546	5.5614	17166149	69.06	1.5429

จากนั้นคำนวณหาปริมาตรของตัวทำละลายที่สภาวะต่างๆได้ดังตารางที่ ก.14 ถึงตารางที่ ก.17

ตารางที่ ก.14 ปริมาตรของตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)
313	65	63.44
313	85	63.15
313	105	63.07
313	125	62.98
313	145	62.90
313	165	62.82
313	185	62.75
313	205	62.67
313	225	62.60
313	245	62.52
313	265	62.45

ตารางที่ ก.15 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)
313	65	81.27
313	85	80.78
313	105	80.63
313	125	80.50
313	145	80.36
313	165	80.24
313	185	80.11
313	205	79.99
313	225	79.87
313	245	79.75
313	265	79.64

ตารางที่ ก.16 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)
323	65	82.27
323	85	81.71
323	105	81.54
323	125	81.39
323	145	81.23
323	165	81.09
323	185	80.94
323	205	80.80
323	225	80.67
323	245	80.54
323	265	80.41

ตารางที่ ก.17 ปริมาตรของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)
333	65	83.37
333	85	82.71
333	105	82.53
333	125	82.34
333	145	82.17
333	165	82.00
333	185	81.84
333	205	81.68
333	225	81.52
333	245	81.37
333	265	81.23

2) ใช้สมการฟูกาซีที่ดั่งสมการ (ก.9) ในการคำนวณหาฟูกาซีของตัวทำละลาย  
ที่สภาวะต่างๆ

$$f_A = P_A^{sat} \exp\left(\frac{V_A(P - P_A^{sat})}{RT}\right) \quad (\text{ก.9})$$

ตารางที่ ก.18 ฟูกาซีของตัวทำละลายเอทานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)	f
313	65	63.44	0.2062
313	85	63.15	0.2163
313	105	63.07	0.2270
313	125	62.98	0.2382
313	145	62.90	0.2499
313	165	62.82	0.2621
313	185	62.75	0.2749
313	205	62.67	0.2884
313	225	62.60	0.3024
313	245	62.52	0.3171
313	265	62.45	0.3324

ตารางที่ ก.19 ฟูกาซิตีของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 40°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)	f
313	65	81.27	0.1673
313	85	80.78	0.1778
313	105	80.63	0.1891
313	125	80.50	0.2011
313	145	80.36	0.2138
313	165	80.24	0.2272
313	185	80.11	0.2414
313	205	79.99	0.2565
313	225	79.87	0.2725
313	245	79.75	0.2894
313	265	79.64	0.3074

ตารางที่ ก.20 ฟูกาซิตีของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 50°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)	f
323	65	82.27	0.2832
323	85	81.71	0.3005
323	105	81.54	0.3192
323	125	81.39	0.3389
323	145	81.23	0.3598
323	165	81.09	0.3819
323	185	80.94	0.4053
323	205	80.80	0.4300
323	225	80.67	0.4562
323	245	80.54	0.4838
323	265	80.41	0.5131

ตารางที่ ก.21 ฟูกาซีตี้ของตัวทำละลายไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 60°C

T (K)	P (bar)	V (cm <sup>3</sup> /mol)	f
333	65	83.37	0.4594
333	85	82.71	0.4869
333	105	82.53	0.5165
333	125	82.34	0.5478
333	145	82.17	0.5808
333	165	82.00	0.6157
333	185	81.84	0.6526
333	205	81.68	0.6915
333	225	81.52	0.7326
333	245	81.37	0.7760
333	265	81.23	0.8219

### ก.3 การคำนวณหาฟูกาซีตี้ของสารผสมในวิญภาคเหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ

1) ใช้สมการสถานะเพง-โรบินสัน (Peng-Robinson Equation of State) ในการคำนวณหาปริมาตรของตัวทำละลายและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะต่างๆ สมการ (ก.10) ถึงสมการ (ก.15) คือ สมการสำหรับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ของสารแต่ละชนิด และสมการ (ก.16) ถึงสมการ (ก.24) คือ สมการสำหรับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสม

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a\alpha}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (\text{ก.10})$$

$$a_i = 0.45724R^2(T_C)_i^2/(P_C)_i \quad (\text{ก.11})$$

$$b_i = 0.07780R(T_C)_i/(P_C)_i \quad (\text{ก.12})$$

$$\alpha_i = \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2) \left( 1 - (T_r)_i^{0.5} \right) \right]^2 \quad (\text{ก.13})$$

$$A_i = 0.4572\alpha_i(P_r)_i/(T_r)_i^2 \quad (\text{ก.14})$$

$$B_i = 0.0778\alpha_i(P_r)_i/(T_r)_i \quad (\text{ก.15})$$

$$a\alpha = \sum \sum y_i y_j (a\alpha)_{ij} \quad (\text{ก.16})$$

$$b = \sum y_i b_i \quad (\text{ก.17})$$

$$(a\alpha)_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{(a\alpha)_i (a\alpha)_j} \quad (\text{ก.18})$$

$$A = \sum \sum y_i y_j A_{ij} \quad (\text{ก.19})$$

$$B = \sum y_i B_i \quad (\text{ก.20})$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (\text{ก.21})$$

$$k_{ii} = 0 \quad (\text{ก.22})$$

$$k_{ij} = 0.15 \quad (\text{ก.23})$$

$$\ln \hat{\phi} = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) + \frac{A}{4.828B} \left[ \frac{B_i}{B} - \frac{2}{a\alpha} \sum_j y_j (a\alpha)_{ij} \right] \ln \left[ \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right] \quad (\text{ก.24})$$

กำหนดให้ ตัวทำละลาย คือสารชนิดที่ 1 และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต คือสารชนิดที่ 2  
คุณสมบัติของเอทานอลมีดังนี้

$$\omega = 0.645$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 513.9 \text{ K}$$

$$P_c = 61.48 \text{ bar}$$

คุณสมบัติของไอโซโพรพานอลมีดังนี้

$$\omega = 0.654$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 508.7 \text{ K}$$

$$P_c = 47.65 \text{ bar}$$

คุณสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์มีดังนี้

$$\omega = 0.224$$

$$R = 83.14 \text{ cm}^3 \text{ barK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_c = 304.21 \text{ K}$$

$$P_c = 73.97 \text{ bar}$$

การคำนวณค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารแต่ละชนิดแสดง  
ดังตารางที่ ก.22 ถึงตารางที่ ก.28

ตารางที่ ก.22 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของเอทานอลที่อุณหภูมิ  
40°C (313 K)

P (bar)	$a_1$	$b_1$	$\alpha_1$	$A_1$	$B_1$
65	13577996	54.07	1.6282	2.1218	0.1350
85	13577996	54.07	1.6282	2.7747	0.1766
105	13577996	54.07	1.6282	3.4276	0.2182
125	13577996	54.07	1.6282	4.0804	0.2597
145	13577996	54.07	1.6282	4.7333	0.3013
165	13577996	54.07	1.6282	5.3862	0.3428
185	13577996	54.07	1.6282	6.0391	0.3844
205	13577996	54.07	1.6282	6.6919	0.4259
225	13577996	54.07	1.6282	7.3448	0.4675
245	13577996	54.07	1.6282	7.9977	0.5090
265	13577996	54.07	1.6282	8.6505	0.5506

ตารางที่ ก.23 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ  
40°C (313 K)

P (bar)	$a_1$	$b_1$	$\alpha_1$	$A_1$	$B_1$
65	17166149	69.06	1.6216	2.6717	0.1725
85	17166149	69.06	1.6216	3.4937	0.2256
105	17166149	69.06	1.6216	4.3158	0.2786
125	17166149	69.06	1.6216	5.1379	0.3317
145	17166149	69.06	1.6216	5.9599	0.3848
165	17166149	69.06	1.6216	6.7820	0.4378
185	17166149	69.06	1.6216	7.6040	0.4909
205	17166149	69.06	1.6216	8.4261	0.5440
225	17166149	69.06	1.6216	9.2481	0.5971
245	17166149	69.06	1.6216	10.0702	0.6501
265	17166149	69.06	1.6216	10.8922	0.7032

ตารางที่ ก.24 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ  
50°C (323 K)

P (bar)	$a_1$	$b_1$	$\alpha_1$	$A_1$	$B_1$
65	17166149	69.06	1.5817	2.4471	0.1671
85	17166149	69.06	1.5817	3.2000	0.2186
105	17166149	69.06	1.5817	3.9530	0.2700
125	17166149	69.06	1.5817	4.7059	0.3214
145	17166149	69.06	1.5817	5.4589	0.3729
165	17166149	69.06	1.5817	6.2118	0.4243
185	17166149	69.06	1.5817	6.9647	0.4757
205	17166149	69.06	1.5817	7.7177	0.5271
225	17166149	69.06	1.5817	8.4706	0.5786
245	17166149	69.06	1.5817	9.2236	0.6300
265	17166149	69.06	1.5817	9.9765	0.6814

ตารางที่ ก.25 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ  
60°C (333 K)

P (bar)	$a_1$	$b_1$	$\alpha_1$	$A_1$	$B_1$
65	17166149	69.06	1.5429	2.2458	0.1621
85	17166149	69.06	1.5429	2.9368	0.2120
105	17166149	69.06	1.5429	3.6279	0.2619
125	17166149	69.06	1.5429	4.3189	0.3118
145	17166149	69.06	1.5429	5.0099	0.3617
165	17166149	69.06	1.5429	5.7009	0.4115
185	17166149	69.06	1.5429	6.3919	0.4614
205	17166149	69.06	1.5429	7.0830	0.5113
225	17166149	69.06	1.5429	7.7740	0.5612
245	17166149	69.06	1.5429	8.4650	0.6111
265	17166149	69.06	1.5429	9.1560	0.6610

ตารางที่ ก.26 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 40°C

P (bar)	$a_2$	$b_2$	$\alpha_2$	$A_2$	$B_2$
65	3954610	26.60	0.9798	0.3719	0.0664
85	3954610	26.60	0.9798	0.4863	0.0869
105	3954610	26.60	0.9798	0.6008	0.1073
125	3954610	26.60	0.9798	0.7152	0.1278
145	3954610	26.60	0.9798	0.8296	0.1482
165	3954610	26.60	0.9798	0.9440	0.1687
185	3954610	26.60	0.9798	1.0585	0.1891
205	3954610	26.60	0.9798	1.1729	0.2096
225	3954610	26.60	0.9798	1.2873	0.2300
245	3954610	26.60	0.9798	1.4018	0.2504
265	3954610	26.60	0.9798	1.5162	0.2709

ตารางที่ ก.27 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ อุณหภูมิ 50°C

P (bar)	$a_2$	$b_2$	$\alpha_2$	$A_2$	$B_2$
65	3954610	26.60	0.9575	0.3413	0.0644
85	3954610	26.60	0.9575	0.4463	0.0842
105	3954610	26.60	0.9575	0.5513	0.1040
125	3954610	26.60	0.9575	0.6563	0.1238
145	3954610	26.60	0.9575	0.7613	0.1436
165	3954610	26.60	0.9575	0.8663	0.1634
185	3954610	26.60	0.9575	0.9713	0.1833
205	3954610	26.60	0.9575	1.0763	0.2031
225	3954610	26.60	0.9575	1.1813	0.2229
245	3954610	26.60	0.9575	1.2863	0.2427
265	3954610	26.60	0.9575	1.3913	0.2625

ตารางที่ ก.28 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C

P (bar)	$a_2$	$b_2$	$\alpha_2$	$A_2$	$B_2$
65	3954610	26.60	0.9358	0.3138	0.0625
85	3954610	26.60	0.9358	0.4103	0.0817
105	3954610	26.60	0.9358	0.5069	0.1009
125	3954610	26.60	0.9358	0.6034	0.1201
145	3954610	26.60	0.9358	0.7000	0.1393
165	3954610	26.60	0.9358	0.7965	0.1585
185	3954610	26.60	0.9358	0.8931	0.1778
205	3954610	26.60	0.9358	0.9896	0.1970
225	3954610	26.60	0.9358	1.0862	0.2162
245	3954610	26.60	0.9358	1.1827	0.2354
265	3954610	26.60	0.9358	1.2793	0.2546

2) การคำนวณค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมแสดงดังตารางที่ ก.29 ถึงตารางที่ ก.32

ตารางที่ ก.29 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่างเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C

P (bar)	$(a\alpha)_{12}$	$A_{12}$	$a\alpha$	$b$	$A$	$B$
65	7867327	0.7551	3875018	26.62	0.3138	0.0625
85	7867327	0.9874	3875027	26.63	0.4103	0.0817
105	7867327	1.2197	3875041	26.63	0.5069	0.1009
125	7867327	1.4520	3875060	26.63	0.6034	0.1201
145	7867327	1.6844	3875084	26.64	0.7000	0.1393
165	7867327	1.9167	3875113	26.64	0.7965	0.1585
185	7867327	2.1490	3875148	26.65	0.8931	0.1778
205	7867327	2.3814	3875188	26.65	0.9896	0.1970
225	7867327	2.6137	3875232	26.66	1.0862	0.2162
245	7867327	2.8460	3875278	26.67	1.1827	0.2354
265	7867327	3.0783	3875325	26.67	1.2793	0.2546

ตารางที่ ก.30 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง  
ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C

P (bar)	$(a\alpha)_{12}$	$A_{12}$	$a\alpha$	b	A	B
65	8828043	0.8473	3952228	26.93	0.3728	0.0673
85	8828043	1.1080	3982194	27.06	0.4881	0.0884
105	8828043	1.3687	4007729	27.16	0.6036	0.1096
125	8828043	1.6294	4028830	27.25	0.7192	0.1309
145	8828043	1.8901	4045657	27.32	0.8349	0.1522
165	8828043	2.1508	4058535	27.37	0.9506	0.1735
185	8828043	2.4115	4067950	27.41	1.0663	0.1948
205	8828043	2.6722	4074549	27.44	1.1820	0.2161
225	8828043	2.9329	4079136	27.45	1.2976	0.2374
245	8828043	3.1936	4082667	27.47	1.4131	0.2586
265	8828043	3.4542	4086248	27.48	1.5288	0.2799

ตารางที่ ก.31 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเปง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง  
ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C

P (bar)	$(a\alpha)_{12}$	$A_{12}$	$a\alpha$	b	A	B
65	8618768	0.776757	3799258	27.03	0.2922	0.0654
85	8618768	1.01576	3792104	26.81	0.3806	0.0849
105	8618768	1.254762	3798289	27.01	0.4719	0.1056
125	8618768	1.493764	3802725	27.14	0.5632	0.1263
145	8618768	1.732767	3805734	27.22	0.6544	0.1470
165	8618768	1.971769	3807802	27.28	0.7455	0.1676
185	8618768	2.210771	3809384	27.32	0.8366	0.1882
205	8618768	2.449774	3810811	27.35	0.9278	0.2088
225	8618768	2.688776	3812244	27.39	1.0191	0.2295
245	8618768	2.927778	3813658	27.43	1.1105	0.2502
265	8618768	3.16678	3814820	27.45	1.2019	0.2709

ตารางที่ ก.32 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของสารผสมระหว่าง  
ไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C

P (bar)	$(a\alpha)_{12}$	$A_{12}$	$a\alpha$	b	A	B
65	8415158	0.7135	3701822	26.65	0.3139	0.0626
85	8415158	0.9331	3704799	26.77	0.4108	0.0822
105	8415158	1.1526	3708651	26.90	0.5080	0.1020
125	8415158	1.3722	3712244	27.02	0.6054	0.1220
145	8415158	1.5917	3715081	27.11	0.7028	0.1420
165	8415158	1.8113	3717268	27.17	0.8003	0.1619
185	8415158	2.0308	3718946	27.22	0.8977	0.1819
205	8415158	2.2504	3720257	27.25	0.9951	0.2018
225	8415158	2.4700	3721325	27.28	1.0926	0.2217
245	8415158	2.6895	3722246	27.31	1.1900	0.2416
265	8415158	2.9091	3723082	27.33	1.2874	0.2616

3) ใช้สมการฟูกาซิตีตั้งสมการ (ก.25) ในการคำนวณหาฟูกาซิตีของสารผสมเหนือวิกฤตที่  
สภาวะต่างๆ

$$\hat{f}_{AB_s} = y_{AB_s} \hat{\phi}_{AB_s} P \quad (\text{ก.25})$$

ตารางที่ ก.33 ฟูกาซิตีของสารผสมระหว่างเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C

y	$\hat{\phi}$	P	$\hat{f}$
0.00076	0.4374	65	0.0215
0.00082	0.2823	85	0.0197
0.00091	0.1962	105	0.0188
0.00104	0.1699	125	0.0220
0.00119	0.1539	145	0.0265
0.00137	0.1429	165	0.0322
0.00157	0.1350	185	0.0392
0.00179	0.1291	205	0.0475
0.00203	0.1246	225	0.0569
0.00227	0.1213	245	0.0674
0.00250	0.1188	265	0.0786

ตารางที่ ก.34 ฟูกาซีตี้ของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C

$y$	$\hat{\phi}$	$P$	$\hat{f}$
0.0077	0.3662	65	0.1838
0.0107	0.2234	85	0.2026
0.0132	0.1512	105	0.2089
0.0152	0.1326	125	0.2521
0.0168	0.1228	145	0.2996
0.0181	0.1166	165	0.3476
0.0190	0.1125	185	0.3950
0.0196	0.1099	205	0.4416
0.0200	0.1082	225	0.4881
0.0204	0.1074	245	0.5363
0.0207	0.1073	265	0.5890

ตารางที่ ก.35 ฟูกาซีตี้ของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C

$y$	$\hat{\phi}$	$P$	$\hat{f}$
0.0100	0.5101	65	0.2832
0.0049	0.4175	85	0.3005
0.0096	0.3370	105	0.3192
0.0127	0.2790	125	0.3389
0.0146	0.2411	145	0.3598
0.0159	0.2173	165	0.3819
0.0169	0.2022	185	0.4053
0.0177	0.1923	205	0.4300
0.0185	0.1858	225	0.4562
0.0194	0.1815	245	0.4838
0.0200	0.1790	265	0.5131

ตารางที่ ก.36 ฟูกาซิตีของสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C

y	$\hat{\phi}$	P	$\hat{f}$
0.0012	0.4644	65	0.0362
0.0039	0.3519	85	0.1167
0.0071	0.2625	105	0.1952
0.0098	0.2047	125	0.2512
0.0118	0.1746	145	0.2999
0.0133	0.1580	165	0.3479
0.0145	0.1479	185	0.3954
0.0153	0.1412	205	0.4430
0.0160	0.1368	225	0.4920
0.0166	0.1340	245	0.5435
0.0171	0.1322	265	0.5984

#### ก.4 การคำนวณหาฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิง

1) คำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในสมการเพง-โรบินสันของตัวทำละลายและคาร์บอนไดออกไซด์ โดยใช้สมการ (ก.11) ถึงสมการ (ก.15) ดังตารางที่ ก.37 ถึงตารางที่ ก.39 และคำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆของสารผสมโดยใช้สมการ (ก.16) ถึงสมการ (ก.24) ดังตารางที่ ก.40

ตารางที่ ก.37 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลายและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C

สาร	P (bar)	$T_r$	$P_r$	A	B	$\alpha$
เอทานอล	1	0.6091	0.0163	0.0326	0.0021	1.6282
ไอโซโพรพานอล	1	0.6153	0.0210	0.0411	0.0027	1.6216
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1.0289	0.0135	0.0057	0.0010	0.9798

ตารางที่ ก.38 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลายและคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C

สาร	P (bar)	$T_r$	$P_r$	A	B	$\alpha$
ไอโซโพรพานอล	1	0.6350	0.0210	0.0376	0.0026	1.5817
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1.0618	0.0135	0.0053	0.0010	0.9575

ตารางที่ ก.39 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้แทนในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของตัวทำละลาย และคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C

สาร	P (bar)	$T_r$	$P_r$	A	B	$\alpha$
ไอโซโพรพานอล	1	0.6546	0.0210	0.0346	0.0025	1.5429
คาร์บอนไดออกไซด์	1	1.0946	0.0135	0.0048	0.0010	0.9358

ตารางที่ ก.40 ค่าตัวแปรต่างๆที่ใช้ในสมการสภาวะเพง-โรบินสันของสารผสมที่อุณหภูมิต่างๆ

สาร	P (bar)	T (K)	$a\alpha$	b	A	B
เอทานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	313	3882914	26.63	0.0057	0.0010
ไอโซโพรพานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	313	3884839	26.65	0.0057	0.0010
		323	3884584	27.03	0.0045	0.0010
		333	3710017	26.65	0.0048	0.0010

2) หาค่าฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิงดังสมการ (ก.26) ดังตารางที่ ก.41 ถึงตารางที่ ก.43

$$f^* = \phi^* P^* \quad (\text{ก.26})$$

ตารางที่ ก.41 ฟูกาซิตีที่สภาวะอ้างอิงของสารที่อุณหภูมิ 40°C

สาร	$P^*$ (bar)	$\phi^*$	$f^*$
เอทานอล	1	0.1838	0.1838
ไอโซโพรพานอล	1	0.1627	0.1627
คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9953	0.9953
เอทานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9894	0.9894
ไอโซโพรพานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9870	0.9870

ตารางที่ ก.42 ฟูกาซีตีอ้างอิงของคาร์บอนไดออกไซด์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 50°C

สาร	P* (bar)	$\phi^*$	$f^*$
ไอโซโพรพานอล	1	0.2673	0.2673
คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9957	0.9957
ไอโซโพรพานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9904	0.9904

ตารางที่ ก.43 ฟูกาซีตีอ้างอิงของคาร์บอนไดออกไซด์และตัวทำละลายที่อุณหภูมิ 60°C

สาร	P* (bar)	$\phi^*$	$f^*$
ไอโซโพรพานอล	1	0.4217	0.4217
คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9961	0.9961
ไอโซโพรพานอล+ คาร์บอนไดออกไซด์	1	0.9893	0.9893

## ก.5 การคำนวณค่าคงที่สมดุลจากแบบจำลองการรวมตัวที่สถานะต่างๆ

คำนวณค่าคงที่สมดุลที่สถานะต่างๆจากสมการของแบบจำลองการรวมตัว ดังสมการที่ (ก.27)

$$K = \frac{(\hat{f}_{AB_K} / f_{AB_K}^*)_{SCP}}{(\hat{f}_A / f_A^*)_L \left( (\hat{f}_B / f_B^*)^K \right)_{SCP}} \quad (\text{ก.27})$$

การคำนวณค่าคงที่สมดุลแสดงดังตารางที่ ก.44 ถึงตารางที่ ก.47

ตารางที่ ก.44 ค่าคงที่สมดุลของเอทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K)

P (bar)	$\hat{f}_B$	$f_B^*$	$\hat{f}_A$	$f_A^*$	$\hat{f}_{AB_K}$	$f_{AB_K}^*$	K
65	46.5216	0.9953	0.2062	0.1838	0.0215	0.9894	1.8365
85	53.6399	0.9953	0.2163	0.1838	0.0197	0.9894	1.7856
105	57.4350	0.9953	0.2270	0.1838	0.0188	0.9894	1.2068
125	60.5125	0.9953	0.2382	0.1838	0.0220	0.9894	1.1103
145	63.4400	0.9953	0.2499	0.1838	0.0265	0.9894	1.0982
165	66.3160	0.9953	0.2621	0.1838	0.0322	0.9894	1.1231
185	69.1817	0.9953	0.2749	0.1838	0.0392	0.9894	1.1672
205	72.0599	0.9953	0.2884	0.1838	0.0475	0.9894	1.2200
225	74.9656	0.9953	0.3024	0.1838	0.0569	0.9894	1.2738
245	77.9095	0.9953	0.3171	0.1838	0.0674	0.9894	1.3220
265	80.9004	0.9953	0.3324	0.1838	0.0786	0.9894	1.3590

ตารางที่ ก.45 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 40°C (313 K)

P (bar)	$\hat{f}_B$	$f_B^*$	$\hat{f}_A$	$f_A^*$	$\hat{f}_{AB_K}$	$f_{AB_K}^*$	K
65	46.1974	0.9953	0.1673	0.1627	0.1838	0.9870	1.2425
85	53.1113	0.9953	0.1778	0.1627	0.2026	0.9870	1.2921
105	56.7309	0.9953	0.1891	0.1627	0.2089	0.9870	1.2542
125	59.6540	0.9953	0.2011	0.1627	0.2521	0.9870	1.4243
145	62.4462	0.9953	0.2138	0.1627	0.2996	0.9870	1.5923
165	65.2066	0.9953	0.2272	0.1627	0.3476	0.9870	1.7378
185	67.9758	0.9953	0.2414	0.1627	0.3950	0.9870	1.8574
205	70.7741	0.9953	0.2565	0.1627	0.4416	0.9870	1.9531
225	73.6124	0.9953	0.2725	0.1627	0.4881	0.9870	2.0305
245	76.4951	0.9953	0.2894	0.1627	0.5363	0.9870	2.0982
265	79.4221	0.9953	0.3074	0.1627	0.5890	0.9870	2.1676

ตารางที่ ก.46 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 50°C (323 K)

P (bar)	$\hat{f}_B$	$f_B^*$	$\hat{f}_A$	$f_A^*$	$\hat{f}_{AB_K}$	$f_{AB_K}^*$	K
65	48.3585	0.9957	0.2832	0.2673	0.1838	0.2832	0.0319
85	56.5566	0.9957	0.3005	0.2673	0.2026	0.3005	1.4657
105	62.5253	0.9957	0.3192	0.2673	0.2089	0.3192	1.3779
125	66.5734	0.9957	0.3389	0.2673	0.2521	0.3389	1.6900
145	70.1516	0.9957	0.3598	0.2673	0.2996	0.3598	1.8085
165	73.5726	0.9957	0.3819	0.2673	0.3476	0.3819	1.8830
185	76.9340	0.9957	0.4053	0.2673	0.3950	0.4053	1.9491
205	80.2811	0.9957	0.4300	0.2673	0.4416	0.4300	2.0122
225	83.6401	0.9957	0.4562	0.2673	0.4881	0.4562	2.0725
245	87.0283	0.9957	0.4838	0.2673	0.5363	0.4838	2.1298
265	90.4575	0.9957	0.5131	0.2673	0.5890	0.5131	2.1855

ตารางที่ ก.47 ค่าคงที่สมดุลของไอโซโพรพานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิ 60°C (333 K)

P (bar)	$\hat{f}_B$	$f_B^*$	$\hat{f}_A$	$f_A^*$	$\hat{f}_{AB_K}$	$f_{AB_K}^*$	K
65	49.9354	0.9961	0.4594	0.4217	0.0362	0.9893	0.2942
85	59.5311	0.9961	0.4869	0.4217	0.1167	0.9893	0.9039
105	67.0491	0.9961	0.5165	0.4217	0.1952	0.9893	1.4371
125	72.6858	0.9961	0.5478	0.4217	0.2512	0.9893	1.7513
145	77.3324	0.9961	0.5808	0.4217	0.2999	0.9893	1.9777
165	81.5726	0.9961	0.6157	0.4217	0.3479	0.9893	2.1690
185	85.6361	0.9961	0.6526	0.4217	0.3954	0.9893	2.3294
205	89.6220	0.9961	0.6915	0.4217	0.4430	0.9893	2.4661
225	93.5821	0.9961	0.7326	0.4217	0.4920	0.9893	2.5872
245	97.5477	0.9961	0.7760	0.4217	0.5435	0.9893	2.6993
265	101.5396	0.9961	0.8219	0.4217	0.5984	0.9893	2.8066

