

## แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และ 2-โพรพานอล + น้ำ

ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์<sup>1</sup> และ ชุมพร หนูเมือง<sup>2</sup>

### Abstract

Kaewsichan, L. and Numuang, C.

UNIQUAC activity coefficient model for the systems of 1-propanol + water  
and 2-propanol + water

Songklanakar J. Sci. Technol., Dec. 2005, 27(Suppl. 3) : 825-838

Predictions of vapor liquid equilibria and azeotrope conditions of binary systems of 1-propanol+water and 2-propanol+water at 30, 60, and 100 kPa were conducted in this work. UNIQUAC activity coefficient and ideal gas models represented behavior of the systems in liquid phase and vapor phase respectively. Experimental data collected from the literature (Gobaldon *et al.*, 1996 and Marzal *et al.*, 1996) were used to calculate energy interaction parameters of the UNIQUAC activity coefficient model by non-linear regression method. The obtained parameters were not dependent on temperature and mole fraction; however, those parameters were dependent on pressure of the system. The mean absolute error of vapor mole fraction of alcohol and water were in the range 3.86-4.65% and 2.33-3.28% respectively for the binary system of 1-propanol +water. The mean absolute error of vapor mole fraction of alcohol and water were in the range 1.93-2.06% and 1.47-1.94% respectively for the binary system of 2-propanol+water. The thermodynamics consistency test proved that the UNIQUAC activity coefficient model was satisfied very well with Gibbs-Duhem equation.

**Key words :** 1-propanol, 2-propanol, water, VLE, UNIQUAC, azeotrope

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla 90112 Thailand.

<sup>1</sup>Ph.D.(Chemical Engineering) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ <sup>2</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท วศ.ม. สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112

Corresponding e-mail: lupong.k@psu.ac.th

รับต้นฉบับ 17 มกราคม 2548      รับลงพิมพ์ 28 พฤษภาคม 2548

## บทคัดย่อ

ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์ และ ชุมพร หนูเมือง

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และ 2-โพรพานอล + น้ำ

ว. สงขลานครินทร์ วทท. ๕.ค. 2548 27(ฉบับพิเศษ 3) : 825-838

การทำนายสมมูลระหว่างวิภาคของเหลวและวิภาคไอของระบบ น้ำ + 1-โพรพานอล และระบบ น้ำ + 2-โพรพานอล รวมทั้งการทำนายจุดอะซีโอโทรปที่เกิดขึ้นที่สภาวะความดันรวม 30, 60 และ 100 kPa โดยใช้แบบจำลอง UNIQUAC เพื่อคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของแต่ละองค์ประกอบในวิภาคของเหลวโดยสมมติให้ค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกานิตีของแต่ละองค์ประกอบในวิภาคแก๊สเท่ากับ 1 ข้อมูลสมมูลระหว่างวิภาครวบรวมจากวารสารตีพิมพ์ (Gabalton *et al.*, 1996 และ Marzal *et al.*, 1996) ใช้วิธีการลดรอยไม่เชิงเส้นในการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาในแบบจำลอง UNIQUAC โดยพารามิเตอร์ที่ได้ไม่ขึ้นกับค่าเศษส่วนเชิงโมลและอุณหภูมิ แต่จะขึ้นอยู่กับค่าความดันของระบบ แบบจำลองที่ได้สามารถคำนวณค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยของค่าเศษส่วนเชิงโมลในวิภาคแก๊สของ 1-โพรพานอล และของน้ำในช่วง 3.86-4.65% และ 2.33-3.28% ตามลำดับในระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ยของค่าเศษส่วนเชิงโมลในวิภาคแก๊สของ 2-โพรพานอล และของน้ำเท่ากับ 1.93-2.06% และ 1.47-1.94% ตามลำดับ ในระบบ 2-โพรพานอล + น้ำ ผลจากการตรวจสอบความถูกต้องตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ด้วยสมการกิบส์-ดูเฮม พบว่าแบบจำลองสัมประสิทธิ์แอกติวิตี UNIQUAC ของระบบทวิภาคทั้งสองระบบให้ความถูกต้องตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์เป็นอย่างดี

กระบวนการแยก 1-โพรพานอลออกจากน้ำหรือกระบวนการแยก 2-โพรพานอลออกจากน้ำ เป็นกระบวนการที่มีความสำคัญในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากแอลกอฮอล์ทั้ง 2 ชนิด ถูกใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมหลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมการเคลือบเงา, หมึกพิมพ์, สี, สีย้อม, เครื่องสำอาง, กรดไขมัน, เรซิน, สารเคมีกำจัดวัชพืชและแมลง (Leach *et al.*, 1988; Turner, 1980 และ Marcus, 1998) เป็นที่ทราบกันดีว่า การศึกษาถึงกระบวนการแยกของผสมที่อยู่ในวิภาคของเหลวโดยวิธีการกลั่น จะเกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์สมมูลระหว่างวิภาคแก๊ส การทำนายสภาวะสมดุลหรือทำนายความเข้มข้นของแต่ละองค์ประกอบที่มีในวิภาคทั้งสอง ณ สภาวะอุณหภูมิและความดันใด ๆ มีความสำคัญต่อการออกแบบหอกลั่นหรือต่อการปฏิบัติการกลั่นเป็นอย่างยิ่ง ปัญหาของระบบการกลั่นที่สามารถมีสารผสมอะซีโอโทรป (azeotrope) เกิดขึ้นได้จะเพิ่มความยุ่งยากให้ผู้ปฏิบัติการกลั่นที่จะต้องเพิ่มความระมัดระวังเป็นอย่างสูง ข้อมูลสภาวะสมดุลเหล่านี้จะต้องรวบรวมมาจากผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ และ

การนำเอาข้อมูลเหล่านั้นไปใช้จะต้องนำมาแทนด้วยแบบจำลองที่เป็นสมการคณิตศาสตร์ซึ่งประโยชน์ของสมการนั้นก็ คือ การนำไปใช้ในการออกแบบหอกลั่นหรือใช้ในการทำนายสภาพที่เกิดขึ้นในกระบวนการกลั่น

จากการศึกษาถึงแบบจำลองของสมมูลระหว่างวิภาคแก๊สและวิภาคของเหลวพบว่าแบบจำลอง UNIQUAC ซึ่งใช้คำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตี และเป็นแบบจำลองที่ปรับปรุงขึ้นบนพื้นฐานของกลศาสตร์สถิติ ที่คำนึงถึงความแตกต่างในระดับขนาดและรูปร่างของโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ในระบบ (Abrams and Prausnitz, 1975) โดยแบบจำลองนี้จะใช้ได้ดีกับระบบของสารละลายที่มีขนาดของโมเลกุลแตกต่างกัน การคำนึงถึงรูปร่างและขนาดของโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ได้ส่งผลไปถึงการใช้เศษส่วนของพื้นที่ผิว (surface fraction) และเศษส่วนของปริมาตร (volume fraction) เพื่อใช้กำหนดสมบัติของสารผสม ซึ่งแบบจำลองอื่นๆ เช่น NRTL (Renon and Prausnitz, 1968) และ Wilson (1964) จะใช้ค่าเศษส่วนเชิงโมลในการกำหนดสมบัติของสารผสมเท่านั้น สำหรับหลักการทั่วไปของการนำเอาแบบจำลองเพื่อใช้ในการคำนวณค่า

สัมประสิทธิ์แอกติวิตีในที่นี้ก็คือ การกำหนดค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลในวัฏภาคของเหลว และข้อดีของพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยานี้ก็คือ การเป็นพารามิเตอร์แบบคู่ (binary parameter) ที่สามารถกำหนดได้จากระบบ 2 องค์ประกอบใดๆ ซึ่งเมื่อนำเอาพารามิเตอร์เหล่านั้นไปใช้กับระบบที่มีจำนวนขององค์ประกอบมากกว่า 2 ชนิดขึ้นไป ก็จะสามารถจะนำเอาพารามิเตอร์จากระบบ 2 องค์ประกอบที่เป็นระบบย่อยมาใช้ได้ เช่น สามารถนำเอาพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาจากระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และพารามิเตอร์จากระบบ 2-โพรพานอล + น้ำ ไปใช้ในระบบ 1-โพรพานอล + 2-โพรพานอล + น้ำ โดยไม่ต้องเปลี่ยนแปลงค่าของพารามิเตอร์เหล่านั้นเป็นต้น (ชุมพร, 2547)

**สมมติฐานแบบจำลอง UNIQUAC**

การหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารใดๆ ซึ่งสัมพันธ์โดยตรงกับค่าศักย์เคมีส่วนเกินของสาร และค่าศักย์เคมีส่วนเกินซึ่งเป็นสมบัติโมลาร์ย่อยของพลังงานอิสระของกิบส์ส่วนเกิน การหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมักจะเริ่มจากพลังงานอิสระของกิบส์ส่วนเกิน และสำหรับในระบบทวิภาคหรือระบบ 2 องค์ประกอบใดๆ การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบใดองค์ประกอบหนึ่ง สามารถอนุพัทธ์จากค่าพลังงานอิสระของกิบส์ส่วนเกินเชิงโมลได้ดังนี้

$$n_T g^E = RT \sum_{i=1}^n n_i \ln \gamma_i \tag{1}$$

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j(j \neq i)} \tag{2}$$

- เมื่อ  $n_i$  คือ จำนวนโมลขององค์ประกอบ  $i$
- 1,2 คือ องค์ประกอบ ได้แก่ แอลกอฮอล์และน้ำตามลำดับ
- $n_T$  คือ จำนวนโมลทั้งหมด
- $g^E$  คือ พลังงานส่วนเกินอิสระเชิงโมลของกิบส์
- $\gamma_i$  คือ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร  $i$
- $R$  คือ ค่าคงที่ของแก๊ส
- $T$  คือ อุณหภูมิของระบบ

แบบจำลอง UNIQUAC ใช้สำหรับคำนวณค่าพลังงานกิบส์อิสระส่วนเกินเชิงโมลโดยการแบ่งพลังงานส่วนเกินนี้เป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแบบ (combinatorial) และส่วนตกค้าง (residual) ดังนี้

$$g^E = g^E(\text{combinatorial}) + g^E(\text{residual}) \tag{3}$$

$$\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + (z/2)(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2}) \tag{4}$$

$$\frac{g^E(\text{residual})}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}] \tag{5}$$

- เมื่อ  $x_i$  คือ เศษส่วนเชิงโมลของสาร  $i$  ในวัฏภาคของเหลว
- $y_i$  คือ เศษส่วนเชิงโมลของสาร  $i$  ในวัฏภาคแก๊ส
- $\Phi_i$  คือ เศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ย (average segment fraction) ของสาร  $i$
- $\theta_i$  คือ เศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ย (average area fraction) ของสาร  $i$
- $\tau_{ij}$  คือ พลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล  $i$  และโมเลกุล  $j$
- $z$  คือ ค่าตัวเลขโคออดิเนชันของฟลัก (lattice coordination number) ในที่นี้กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 10 (Abrams and Prausnitz, 1975)

สำหรับเศษส่วนของปริมาตรโดยเฉลี่ยสัมพันธ์กับค่าเศษส่วนเชิงโมลดังนี้

$$\Phi_1 \equiv \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \text{ และ } \Phi_2 \equiv \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \tag{6}$$

- เมื่อ  $r_i$  คือ พารามิเตอร์จากโครงสร้างของสารโดยเป็นพารามิเตอร์ของขนาดโมเลกุล

สำหรับเศษส่วนของพื้นที่โดยเฉลี่ยสัมพัทธ์กับค่าเศษส่วนเชิงโมลดังนี้

$$\theta_1 \equiv \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \text{ และ } \theta_2 \equiv \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (7)$$

เมื่อ  $q_i$  คือ พารามิเตอร์จากโครงสร้างของสารโดยเป็นพารามิเตอร์ของพื้นที่ผิวโมเลกุล

พารามิเตอร์โครงสร้างของน้ำ, 1-โพรพานอล และ 2-โพรพานอล แสดงใน Table 1 สำหรับพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของสาร ( $\tau_{ij}$ ) สามารถเขียนในรูปความสัมพันธ์กับพลังงานภายใน ( $u_{ij}$  และ  $u_{ji}$ ) ได้ดังนี้

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \left[ \frac{u_{ij} - u_{ji}}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

เมื่อ  $u_{ij}$  คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ  $i$  มีต่อองค์ประกอบ  $j$

$u_{ji}$  คือ พลังงานภายในขององค์ประกอบ  $j$  มีต่อองค์ประกอบ  $i$

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับคำนวณสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบสององค์ประกอบ ซึ่งเขียนโดยใช้ความสัมพันธ์ของสมการที่ (1) และ (2) ซึ่งเป็นการหาอนุพันธ์ของสมการที่ (4) และ (5) เทียบกับจำนวนโมลขององค์ประกอบที่ 1 และองค์ประกอบที่ 2 ตามลำดับ ดังนี้

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} - (z/2) q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (9)$$

และ

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} - (z/2) q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} + \Phi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (10)$$

เมื่อ

$$l_1 = \left( \frac{z}{2} \right) (r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$l_2 = \left( \frac{z}{2} \right) (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (11)$$

ข้อมูลสมดุระหว่างวัฏภาคและวิธีการคำนวณ

ในการศึกษานี้ใช้ข้อมูลจากผลการทดลองสมดุระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคแก๊สของระบบสององค์ประกอบที่ประกอบด้วย 1-โพรพานอล(1) + น้ำ (2) ที่ความดัน 30, 60 และ 100 kPa (Gabaldon *et al.*, 1996) แสดงใน Table 2 ถึง Table 4 และระบบสององค์ประกอบที่ประกอบด้วย 2-โพรพานอล(1) + น้ำ (2) ที่ความดัน 30, 60, และ 100 kPa (Marzal *et al.*, 1996) แสดงใน Table 5 ถึง Table 7 โดยที่ข้อมูลจากการทดลองจะแสดงอุณหภูมิของระบบ ( $T_{exp}$ ), ค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลวจากการทดลอง ( $x_{i,exp}$ ) และเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊สจากการทดลอง ( $y_{i,exp}$ )

ความดันไออิ่มตัว ( $P_i^0$ ) ของน้ำและแอลกอฮอล์สำหรับใช้ในการคำนวณค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊สสามารถคำนวณจากสมการ Antoine ดังนี้

$$\ln(P_i^0) = A - \frac{B}{(C+T)} \quad (12)$$

เมื่อ  $P_i^0$  แสดงในหน่วยกิโลปาสกาล และ  $T$  คือ อุณหภูมิของระบบในหน่วยเคลวิน

$A$ ,  $B$ , และ  $C$  คือ สัมประสิทธิ์ Antoine ซึ่งแสดงไว้ใน Table 8

Table 1. Structure parameters and molecular weight (Sander *et al.*, 1986).

Composition	$r$	$q$	Molecular weight
water	0.92	1.40	18
1-propanol	2.7799	2.5120	60
2-propanol	2.7791	2.5080	60

**Table 2. Vapor-liquid equilibrium data for the 1-propanol(1) + water(2) system at 30 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_i$ , vapor phase mole fraction:  $y_i$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$**

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp}(K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal}/\gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	341.08	-	-	-	-	-
0.992	0.973	0.975	340.49	1.000	3.293	-1.192	0.25	-8.89
0.934	0.816	0.827	337.88	1.002	3.115	-1.134	1.29	-5.71
0.863	0.685	0.696	335.92	1.011	2.891	-1.051	1.64	-3.56
0.790	0.595	0.601	334.33	1.030	2.663	-0.950	0.97	-1.43
0.696	0.519	0.515	332.82	1.072	2.377	-0.796	-0.69	0.75
0.623	0.486	0.469	332.26	1.127	2.163	-0.652	-3.42	3.23
0.566	0.455	0.443	332.06	1.188	2.003	-0.522	-2.70	2.26
0.490	0.432	0.417	331.93	1.307	1.800	-0.320	-3.40	2.59
0.422	0.417	0.403	331.93	1.470	1.632	-0.105	-3.36	2.40
0.341	0.403	0.395	331.84	1.785	1.449	0.209	-1.91	1.29
0.275	0.394	0.396	331.94	2.217	1.317	0.521	0.51	-0.33
0.221	0.388	0.400	331.99	2.793	1.220	0.828	3.07	-1.94
0.177	0.385	0.404	332.08	3.531	1.151	1.121	4.88	-3.06
0.143	0.381	0.405	332.17	4.386	1.105	1.379	6.27	-3.86
0.111	0.378	0.401	332.27	5.570	1.067	1.653	6.11	-3.71
0.086	0.371	0.390	332.51	6.898	1.043	1.889	5.23	-3.08
0.064	0.362	0.369	332.83	8.520	1.025	2.118	1.99	-1.13
0.046	0.339	0.336	333.43	10.302	1.013	2.319	-0.91	0.47
0.036	0.309	0.306	334.27	11.514	1.008	2.436	-0.94	0.42
0.023	0.261	0.246	335.90	13.390	1.004	2.591	-5.67	2.00
0.017	0.204	0.206	337.06	14.379	1.002	2.664	0.83	-0.21
0.011	0.149	0.153	338.46	15.457	1.001	2.737	2.42	-0.42
0.006	0.109	0.095	339.50	16.455	1.000	2.801	-13.30	1.63
0.003	0.065	0.051	340.52	17.064	1.000	2.837	-20.92	1.45
0.000	0.000	0.000	342.33	-	-	-	-	-
<b>% MAE</b>							<b>3.86</b>	<b>2.33</b>

การใช้แบบจำลอง UNIQUAC ในการทำนายค่าสมดุลระหว่างวัฏภาคให้ได้ค่าใกล้เคียงกับข้อมูลจากการทดลองตาม Table 2 ถึง Table 7 ข้างต้น นอกเหนือจากข้อมูลที่เป็นสมบัติทางกายภาพที่แสดงไว้ใน Table 1 แล้วพลังงานอันตรกิริยาที่ได้แสดงไว้ในสมการที่ (8) ก็เป็นข้อมูลที่สำคัญมากในการทำนายค่าสมดุลดังกล่าว ขั้นตอนการคำนวณค่าพลังงานอันตรกิริยา กระทำได้โดยการเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานอันตรกิริยากับค่าพลังงานภายใน ดังนี้

$$\tau_{21} \equiv \exp\left\{-\left[\frac{u_{21}-u_{11}}{RT}\right]\right\}$$

$$\tau_{12} \equiv \exp\left\{-\left[\frac{u_{12}-u_{22}}{RT}\right]\right\} \quad (13)$$

เนื่องจาก  $u_{21} = u_{12}$  ดังนั้นค่าพารามิเตอร์  $\beta_i$  ที่กำหนดขึ้นมาใหม่เพื่อความสะดวกในการทำถดถอยไม่เชิงเส้นมีจำนวนทั้งหมดเท่ากับ 3 ค่า ดังต่อไปนี้

$$\beta_1 = u_{21} = u_{12}, \beta_2 = u_{11}, \beta_3 = u_{22}$$

และกำหนดพารามิเตอร์ใหม่คือ  $A_{21}$  และ  $A_{12}$  ให้สัมพันธ์กับค่า  $\beta_i$  ดังต่อไปนี้

$$A_{21} = \beta_1 - \beta_2 \quad (14)$$

$$A_{12} = \beta_1 - \beta_2 \quad (15)$$

**Table 3. Vapor-liquid equilibrium data for the 1-propanol(1) + water(2) system at 60 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_p$ , vapor phase mole fraction:  $y_p$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$** 

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp}(K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal}/\gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	356.78	-	-		-	-
0.991	0.969	0.975	356.35	1.000	3.125	-1.139	0.60	-18.71
0.955	0.877	0.885	354.53	1.001	3.030	-1.108	0.86	-6.10
0.897	0.755	0.768	352.44	1.006	2.872	-1.049	1.76	-5.43
0.832	0.660	0.669	350.70	1.016	2.692	-0.974	1.42	-2.76
0.769	0.592	0.596	349.51	1.034	2.518	-0.890	0.71	-1.03
0.706	0.539	0.539	348.63	1.061	2.345	-0.793	0.07	-0.09
0.639	0.499	0.492	347.63	1.104	2.165	-0.673	-1.32	1.32
0.583	0.473	0.463	347.74	1.155	2.017	-0.558	-2.20	1.97
0.513	0.449	0.434	347.50	1.247	1.840	-0.389	-3.32	2.70
0.443	0.429	0.415	347.52	1.385	1.672	-0.188	-3.36	2.52
0.379	0.415	0.404	347.53	1.577	1.527	0.032	-2.70	1.91
0.314	0.406	0.399	347.55	1.880	1.392	0.301	-1.67	1.14
0.253	0.398	0.400	347.73	2.341	1.277	0.606	0.58	-0.38
0.204	0.395	0.404	347.80	2.935	1.194	0.899	2.23	-1.45
0.167	0.391	0.407	347.91	3.618	1.139	1.156	3.99	-2.56
0.131	0.388	0.407	348.14	4.610	1.091	1.441	4.79	-3.04
0.108	0.380	0.403	348.28	5.515	1.065	1.644	6.05	-3.71
0.075	0.370	0.385	348.51	7.420	1.034	1.971	4.14	-2.43
0.054	0.354	0.358	348.99	9.209	1.018	2.202	1.02	-0.56
0.040	0.328	0.324	349.92	10.759	1.011	2.365	-1.19	0.58
0.030	0.296	0.287	350.93	12.094	1.006	2.487	-2.97	1.25
0.019	0.240	0.225	352.78	13.813	1.003	2.623	-6.25	1.97
0.012	0.194	0.166	354.43	15.061	1.001	2.711	-14.23	3.42
0.007	0.128	0.110	356.06	16.019	1.000	2.774	-13.98	2.05
0.004	0.077	0.068	357.30	16.615	1.000	2.810	-11.30	0.94
0.001	0.026	0.019	358.02	17.286	1.000	2.850	-28.08	0.75
0.000	0.000	0.000	359.14	-	-		-	-
						% MAE	<b>4.65</b>	<b>2.72</b>

จะเห็นได้ว่าพารามิเตอร์  $\beta_i$ 's และ  $A_{ij}$  ใดๆ ต่างมีหน่วยเป็นพลังงานต่อโมล ในขณะที่  $\tau_{ij}$  ใดๆ เป็นปริมาณไร้มิติ เนื่องจากสมมุติฐานที่ว่าค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาของระบบ ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้น ดังนั้นการคำนวณค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวจึงต้องแยกทำกับระบบ ณ ความดันต่างๆ กล่าวคือ จะมีการแยกข้อมูลของสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลวและวัฏภาคแก๊สที่ความดัน 30, 60 และ 100 kPa โดยที่ข้อมูลของแต่ละความดันก็จะมีชุดข้อมูลของพลังงานอันตรกิริยาที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ด้วยเหตุที่ความดันรวมของระบบมีค่าค่อนข้างต่ำ จึงได้สมมุติให้สถานะของแก๊สผสมในวัฏภาคแก๊สมีพฤติกรรม

แบบแก๊สในอุดมคติ ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ฟิวกานซ์มีค่าเท่ากับ 1 ทุกช่วงของการคำนวณ ผลลัพธ์จากการคำนวณด้วยสมการที่ (9) ถึงสมการ (15) คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีขององค์ประกอบทั้งสอง ( $\gamma_{i,cal}$ ) และค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส ดังนี้

$$y_{i,cal} = \frac{x_{i,exp} \gamma_{i,cal} P_i^0}{P_T} \quad (16)$$

$$P_T = \sum_{i=1}^2 y_{i,cal} P_i^0 \quad (17)$$

เมื่อ  $y_{i,cal}$  คือ เศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊สของสาร  $i$  จากการคำนวณ

**Table 4. Vapor-liquid equilibrium data for the 1-propanol(1) + water(2) system at 100 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_i$ , vapor phase mole fraction:  $y_i$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$**

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp} (K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal}/\gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	369.75	-	-	-	-	-
0.987	0.975	0.967	369.40	1.000	2.924	-1.073	-0.83	32.40
0.962	0.903	0.908	367.84	1.001	2.870	-1.053	0.58	-5.36
0.917	0.806	0.817	366.07	1.003	2.768	-1.015	1.40	-5.82
0.840	0.683	0.696	363.80	1.013	2.588	-0.938	1.86	-4.01
0.774	0.610	0.617	362.46	1.029	2.431	-0.860	1.10	-1.72
0.717	0.563	0.562	361.63	1.050	2.294	-0.782	-0.12	0.16
0.644	0.513	0.507	360.82	1.090	2.120	-0.665	-1.11	1.17
0.574	0.478	0.467	360.47	1.149	1.954	-0.531	-2.30	2.11
0.500	0.450	0.435	360.33	1.244	1.784	-0.361	-3.24	2.65
0.417	0.428	0.412	360.28	1.415	1.601	-0.123	-3.86	2.88
0.352	0.415	0.401	360.27	1.631	1.465	0.107	-3.45	2.44
0.292	0.405	0.397	360.32	1.944	1.349	0.365	-2.07	1.41
0.237	0.397	0.397	360.44	2.400	1.251	0.652	0.08	-0.05
0.183	0.392	0.401	360.62	3.142	1.164	0.993	2.22	-1.43
0.147	0.387	0.402	360.78	3.933	1.114	1.261	3.98	-2.51
0.117	0.381	0.401	360.93	4.909	1.077	1.517	5.17	-3.18
0.089	0.373	0.392	361.12	6.248	1.048	1.785	5.15	-3.06
0.074	0.368	0.382	361.43	7.219	1.034	1.943	3.80	-2.22
0.055	0.357	0.358	361.77	8.827	1.020	2.158	0.39	-0.22
0.043	0.337	0.333	362.41	10.124	1.013	2.302	-1.25	0.63
0.033	0.317	0.301	363.30	11.416	1.008	2.427	-5.14	2.39
0.022	0.261	0.247	365.06	13.091	1.003	2.569	-5.52	1.95
0.015	0.206	0.196	366.87	14.304	1.002	2.659	-5.00	1.30
0.009	0.146	0.136	368.71	15.456	1.001	2.737	-6.85	1.17
0.004	0.095	0.070	370.23	16.518	1.000	2.804	-26.84	2.82
0.001	0.016	0.019	371.95	17.142	1.000	2.842	18.75	-0.30
0.000	0.000	0.000	372.87	-	-	-	-	-
<b>% MAE</b>							<b>4.31</b>	<b>3.28</b>

$P_T$  คือ ความดันรวมของระบบ (kPa)

$\gamma_{i,cal}$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสาร  $i$  จากการคำนวณ

$x_{i,exp}$  คือ เศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลวของสาร  $i$  จากการทดลอง

$P_i^0$  คือ ความดันไออิ่มตัวของสาร  $i$  (kPa)

ค่า  $\gamma_{i,cal}$  ที่คำนวณได้จากการสมมุติพารามิเตอร์  $A_{ij}$  จะได้ค่าคลาดเคลื่อนเสมอ ดังนั้นค่าของ  $A_{12}$  และ  $A_{21}$  ที่เหมาะสมที่สุดก็คือค่าที่ทำให้ความคลาดเคลื่อนระหว่างค่า  $\gamma_{i,cal}$

กับ  $y_{i,exp}$  ต่ำที่สุดโดยใช้วิธีการถดถอยไม่เชิงเส้นซึ่งใช้โปรแกรมภาษาฟอร์แทรนร่วมกับ subroutine ODRPACK (Boggs *et al.*, 1992) เป็นเครื่องมือ โดยกำหนดให้ตัวแปรอิสระคือ อุณหภูมิของระบบและเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลว ส่วนตัวแปรตามก็คือเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส ผลรวมของค่าผลต่างกำลังสองต่ำสุด (Least Square) ได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Least Square} = \sum_{i=1}^N (y_{i,exp} - y_{i,cal})^2 \quad (18)$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนข้อมูล



**Table 5. Vapor - liquid equilibrium data for the 2-propanol(1) + water(2) system at 30 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_p$ , vapor phase mole fraction:  $y_p$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$** 

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp} (K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal}/\gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	327.85	-	-		-	-
0.948	0.916	0.916	326.73	1.002	3.245	-1.175	-0.01	0.12
0.909	0.865	0.863	326.34	1.006	3.079	-1.119	-0.20	1.26
0.829	0.784	0.777	325.63	1.023	2.760	-0.992	-0.96	3.47
0.771	0.735	0.728	325.40	1.044	2.544	-0.891	-1.01	2.79
0.712	0.696	0.687	325.37	1.076	2.339	-0.776	-1.26	2.89
0.631	0.655	0.644	325.33	1.139	2.082	-0.603	-1.71	3.25
0.559	0.624	0.615	325.52	1.222	1.876	-0.429	-1.46	2.42
0.490	0.602	0.594	325.67	1.338	1.698	-0.238	-1.31	1.98
0.415	0.583	0.578	325.89	1.524	1.526	-0.001	-0.84	1.18
0.340	0.568	0.568	326.20	1.810	1.374	0.276	-0.09	0.12
0.280	0.557	0.562	326.42	2.162	1.269	0.533	0.86	-1.08
0.217	0.541	0.556	326.73	2.739	1.174	0.847	2.75	-3.25
0.139	0.526	0.539	327.13	4.039	1.080	1.319	2.49	-2.76
0.113	0.516	0.526	327.58	4.737	1.055	1.502	1.88	-2.00
0.089	0.499	0.505	328.03	5.579	1.036	1.684	1.22	-1.22
0.069	0.472	0.477	328.80	6.477	1.022	1.846	1.02	-0.91
0.054	0.454	0.444	329.84	7.300	1.014	1.974	-2.20	1.83
0.043	0.412	0.409	331.00	8.003	1.009	2.071	-0.63	0.44
0.034	0.371	0.371	332.61	8.640	1.006	2.150	-0.08	0.05
0.022	0.303	0.297	334.70	9.622	1.003	2.261	-2.11	0.92
0.014	0.227	0.223	336.69	10.354	1.001	2.336	-1.67	0.49
0.008	0.141	0.147	338.93	10.933	1.000	2.392	4.47	-0.73
0.005	0.087	0.100	340.26	11.234	1.000	2.419	14.60	-1.39
0.000	0.000	0.000	342.33	-	-		-	-
						<b>% MAE</b>	<b>1.95</b>	<b>1.59</b>

การทดสอบความถูกต้องของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่คำนวณได้ จะใช้สมการของกิบส์-ดูเฮม ที่แสดงได้ดังต่อไปนี้ (Prausnitz *et al.*, 1999)

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = 0 \quad (19)$$

#### ผลการคำนวณและวิจารณ์ผลการคำนวณ

ผลการปรับค่าพารามิเตอร์สำหรับแบบจำลอง UNIQUAC ดังแสดงใน Table 9 เมื่อนำค่าพารามิเตอร์ที่ได้แทนในสมการที่ (8) จะได้พารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยา ( $\tau_{21}, \tau_{12}$ ) และนำไปแทนในแบบจำลอง UNIQUAC สมการที่ (9) และ (10) เพื่อคำนวณค่า

สัมประสิทธิ์แอกติวิตี และสมการ (12) และ (13) เพื่อคำนวณค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส สำหรับการเปรียบเทียบค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊สระหว่างค่าที่ได้จากข้อมูลการทดลองและค่าจากการคำนวณทำโดยการเขียนกราฟระหว่างเศษส่วนเชิงโมลกับอุณหภูมิรวมทั้งตำแหน่งของจุดอะซิโโทรอป ดังแสดงใน Figure 1 และ Figure 2 และคำนวณค่าผลต่างของค่าจากการคำนวณกับค่าจากการทดลองระหว่างค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส ณ ความดัน 60 kPa ของทั้งระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และระบบ 2-โพรพานอล + น้ำ ได้แสดงไว้ใน Figure 3 และ Figure 4 ตามลำดับ

สำหรับค่าความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เฉลี่ย (mean absolute error) ของเศษส่วนเชิงโมลของน้ำ และเศษส่วน



**Table 6. Vapor-liquid equilibrium data for the 2-propanol(1) + water(2) system at 60 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_i$ , vapor phase mole fraction:  $y_i$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$**

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp} (K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal} / \gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	342.73	-	-	-	-	-
0.974	0.959	0.960	342.12	1.000	3.076	-1.124	0.09	-2.20
0.927	0.894	0.896	341.59	1.003	2.917	-1.068	0.18	-1.51
0.860	0.818	0.819	340.90	1.013	2.699	-0.980	0.12	-0.55
0.786	0.758	0.751	340.60	1.033	2.467	-0.871	-0.92	2.89
0.726	0.710	0.706	340.53	1.058	2.289	-0.772	-0.54	1.31
0.647	0.664	0.658	340.52	1.109	2.068	-0.623	-0.84	1.67
0.579	0.632	0.626	340.64	1.173	1.891	-0.478	-0.95	1.63
0.512	0.610	0.601	340.81	1.264	1.729	-0.313	-1.49	2.33
0.440	0.590	0.580	341.07	1.407	1.569	-0.109	-1.63	2.34
0.371	0.572	0.566	341.42	1.612	1.430	0.120	-1.00	1.33
0.317	0.560	0.558	341.68	1.847	1.331	0.328	-0.30	0.39
0.257	0.549	0.552	342.03	2.233	1.233	0.594	0.47	-0.58
0.207	0.540	0.546	342.36	2.722	1.162	0.851	1.07	-1.26
0.166	0.533	0.538	342.71	3.311	1.111	1.092	1.01	-1.16
0.131	0.518	0.527	343.11	4.032	1.073	1.324	1.72	-1.85
0.106	0.509	0.512	343.63	4.731	1.050	1.505	0.65	-0.67
0.079	0.489	0.485	344.19	5.745	1.029	1.720	-0.82	0.78
0.064	0.467	0.460	345.13	6.458	1.020	1.846	-1.48	1.29
0.049	0.433	0.423	346.48	7.313	1.012	1.978	-2.29	1.75
0.030	0.365	0.345	348.62	8.664	1.005	2.154	-5.56	3.20
0.025	0.305	0.313	350.52	9.044	1.003	2.199	2.72	-1.19
0.013	0.224	0.209	353.14	10.135	1.001	2.315	-6.88	1.98
0.010	0.170	0.172	354.61	10.410	1.001	2.342	1.24	-0.25
0.005	0.087	0.098	356.98	10.900	1.000	2.389	12.41	-1.18
0.000	0.000	0.000	359.14	-	-	-	-	-
						% MAE	1.93	1.47

เชิงโมลของ 1-โพรพานอลในวัฏภาคแก๊สของระบบที่ความดัน 30, 60, และ 100 kPa แสดงดัง Table 2 ถึง Table 7

สำหรับระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ ณ ความดันรวม 30 kPa Figure 5 ได้ยืนยันความสอดคล้องกับสมการ กิบส์-ดูเฮมของแบบจำลอง UNIQUAC ของระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ ณ ความดันดังกล่าวที่สอดคล้องกับสมการ 19 เป็นอย่างดี และที่ความดัน 60 kPa และ 100 kPa ก็จะสามารถตรวจสอบความสอดคล้องกับสมการ 19 ได้ โดยการพล็อตกราฟจากข้อมูลใน Table 3 และ Table 4 ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบความสอดคล้องกับสมการของกิบส์-ดูเฮมสำหรับระบบ 2-โพรพานอล + น้ำ

ณ ความดัน 30 kPa 60 kPa และ 100 kPa ก็จะได้ผลในทำนองเดียวกัน โดยการพล็อตกราฟจากข้อมูลใน Table 5 Table 6 และ Table 7 ตามลำดับ

สำหรับ Figure 6 เป็นการนำค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่าเศษส่วนเชิงโมลของ 1-โพรพานอล และน้ำ มาแสดงความสัมพันธ์ในรูปกราฟ ณ ความดัน 30 kPa ซึ่งจะเห็นได้ว่าค่า  $\gamma_1^{\infty} (\approx 17)$  มีค่ามากกว่า  $\gamma_2^{\infty} (\approx 3)$  ประมาณ 6 เท่า

ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารองค์ประกอบใดๆ ในวัฏภาคของเหลวจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารองค์ประกอบนั้นๆ โดยไม่สามารถที่จะละทิ้งตัวแปรทั้งสองในสมการการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ (อ้าง

**Table 7. Vapor-liquid equilibrium data for the 2-propanol(1) + water(2) system at 100 kPa, liquid phase mole fraction:  $x_p$ , vapor phase mole fraction:  $y_p$ , and activity coefficients:  $\gamma_i$**

$x_{1,exp}$	$y_{1,exp}$	$y_{1,cal}$	$T_{exp} (K)$	$\gamma_{1,cal}$	$\gamma_{2,cal}$	$\ln(\gamma_{1,cal}/\gamma_{2,cal})$	% Error $y_1$	% Error $y_2$
1.000	1.000	1.000	354.85	-	-	-	-	-
0.974	0.961	0.958	354.39	1.000	3.243	-1.176	-0.30	7.44
0.953	0.930	0.927	353.97	1.002	3.153	-1.146	-0.30	4.00
0.894	0.851	0.853	353.33	1.008	2.909	-1.060	0.18	-1.01
0.839	0.792	0.796	353.03	1.020	2.696	-0.972	0.49	-1.87
0.781	0.748	0.747	352.81	1.040	2.486	-0.871	-0.16	0.48
0.707	0.699	0.697	352.65	1.078	2.240	-0.731	-0.36	0.83
0.627	0.657	0.655	352.68	1.141	2.001	-0.562	-0.38	0.73
0.551	0.632	0.624	352.85	1.230	1.798	-0.380	-1.28	2.20
0.467	0.605	0.599	353.12	1.377	1.600	-0.150	-1.07	1.65
0.405	0.590	0.584	353.40	1.536	1.470	0.044	-0.97	1.39
0.351	0.580	0.574	353.80	1.727	1.368	0.233	-0.97	1.33
0.299	0.575	0.566	354.03	1.982	1.280	0.437	-1.51	2.05
0.258	0.564	0.560	354.40	2.255	1.218	0.616	-0.69	0.89
0.221	0.551	0.554	354.66	2.582	1.167	0.794	0.51	-0.62
0.180	0.546	0.544	354.97	3.073	1.117	1.012	-0.31	0.37
0.139	0.539	0.529	355.55	3.773	1.074	1.256	-1.91	2.23
0.109	0.510	0.509	356.07	4.488	1.048	1.455	-0.20	0.20
0.076	0.491	0.470	357.03	5.581	1.025	1.695	-4.30	4.15
0.061	0.472	0.441	358.00	6.223	1.016	1.812	-6.67	5.97
0.046	0.414	0.398	360.11	6.972	1.010	1.932	-3.99	2.82
0.037	0.359	0.361	362.12	7.480	1.006	2.006	0.67	-0.37
0.026	0.282	0.302	364.20	8.193	1.003	2.100	7.02	-2.76
0.018	0.227	0.242	366.23	8.770	1.002	2.169	6.39	-1.88
0.013	0.191	0.193	367.55	9.162	1.001	2.214	1.05	-0.25
0.005	0.099	0.089	370.03	9.839	1.000	2.286	-9.80	1.08
0.000	0.000	0.000	372.78	-	-	-	-	-
<b>% MAE</b>							<b>2.06</b>	<b>1.94</b>

**Table 8. Antoine coefficients A, B, and C (Galbaldon *et al.*, 1996), (Marzal *et al.*, 1996)**

Component	Temp range	Antoine coefficients		
		A	B	C
water	274-373	16.5700	3984.920	-39.724
1-propanol	303-370	16.0353	3415.560	-70.733
2-propanol	300-355	16.4089	3439.600	-63.417

ถึงสมการที่ (8), (9) และ (10)) ในทางกลับกันตัวแปรความดันมักจะไม่มีรวมอยู่ในสมการการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารองค์ประกอบ เนื่องจากมีผลต่อค่าสัม-

ประสิทธิ์แอกติวิตีน้อยถ้าแปรผันสภาวะความดันของระบบ ในช่วงอุณหภูมิแคบๆ หนึ่งถ้าสังเกตจาก Figure 1 ของระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ จะเห็นได้ว่า ณ สภาวะความ

**Table 9. Energy interaction parameters ( $A_{ij}$ ) for the systems of 1-propanol(1) + water(2) and 2-propanol(1) + water(2):  $A_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$  (cal/mol)**

1-Propanol(1) + Water(2)			
UNIQUAC parameters	30 kPa	60 kPa	100 kPa
$A_{12} = u_{12} - u_{22}$	123.900	79.666	16.567
$A_{21} = u_{21} - u_{11}$	358.036	415.952	491.786
2-Propanol(1) + Water(2)			
UNIQUAC parameters	30 kPa	60 kPa	100 kPa
$A_{12} = u_{12} - u_{22}$	296.778	221.795	357.278
$A_{21} = u_{21} - u_{11}$	119.549	178.861	68.402

**Table 10. Comparison of azeotrope concentrations between experimental and model prediction of isobaric systems at 30, 60 and 100 kPa for the 1-propanol (1)+water (2) and the 2-propanol (1)+water(2) systems.**

1-Propanol(1) + Water(2)				
Total pressure (kPa)	$T_{exp}$ (K)	$T_{cal}$ (K)	$x_{1,exp}$	$x_{1,cal}$
30	331.85	331.90	0.420	0.400
60	347.52	347.54	0.425	0.405
100	360.28	360.32	0.430	0.410
2-Propanol(1) + Water(2)				
Total pressure(kPa)	$T_{exp}$ (K)	$T_{cal}$ (K)	$x_{1,exp}$	$x_{1,cal}$
30	325.35	325.36	0.680	0.660
60	340.53	340.52	0.690	0.670
100	352.67	352.67	0.690	0.690

ดันคงที่ทั้ง 3 ระบบมีความซ้อนทับกันของช่วงอุณหภูมิ แพบจะสังเกตเห็น ทำให้มองดูเหมือนกับว่าเป็นระบบ 3 ระบบที่เป็นอิสระต่อกัน ด้วยเหตุนี้การคำนวณค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาจึงเป็นไปได้ที่จะกระทำอย่างเป็นอิสระต่อกันสำหรับระบบความดันคงที่ (isobaric systems) หนึ่ง ๆ เท่านั้น

อย่างไรก็ตาม การรวมเอาข้อมูลสมดุลวัฏภาคของระบบความดันคงที่ทั้งสามระบบมาทำถดถอยไม่เชิงเส้นพร้อม ๆ กันเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยาที่เป็นตัวแทนของทั้งสามระบบดังกล่าว (ข้อมูลพารามิเตอร์พลังงานอันตรกิริยา 1 สำหรับระบบที่มีความดันรวมเท่ากับ

30, 60 และ 100 kPa ตามลำดับ) ก็สามารถกระทำได้ แต่จะมีปัญหาเรื่องการเทียบโค้ง (curve fitting) และต้องเปลี่ยนสมการผลต่างกำลังสองต่ำสุดโดยต้องคำนึงถึงความไม่แน่นอนของข้อมูลเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลว และความไม่แน่นอนของข้อมูลด้านอุณหภูมิมาเกี่ยวข้องด้วย โดยเขียนสมการดังกล่าวได้เป็น

Least Square =

$$\sum_{j=1}^N \frac{(y_{j,exp} - y_{j,cal})^2}{y_{j,exp}^2} + \sum_{j=1}^N \frac{(x_{j,exp} - x_{j,cal})^2}{x_{j,exp}^2} + \sum_{j=1}^N \frac{(T_{j,exp} - T_{j,cal})^2}{T_{j,exp}^2} \quad (20)$$

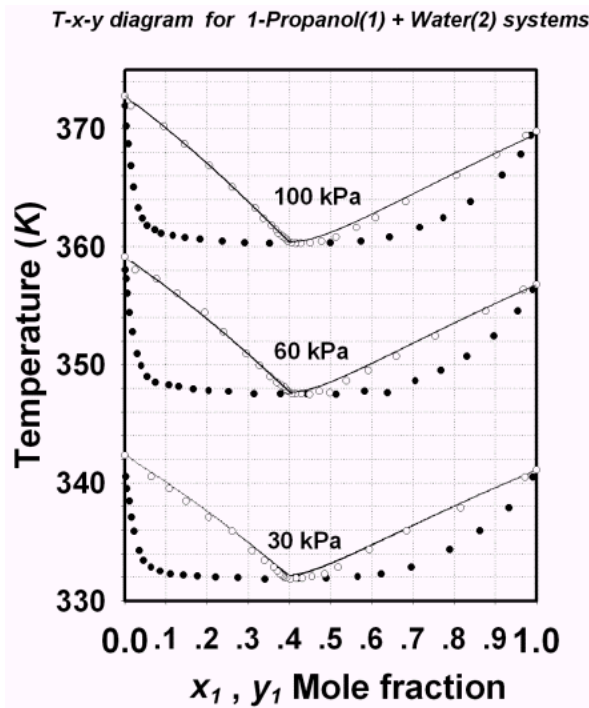


Figure 1. Temperature ( $T$ ) vs. mole fraction of 1-propanol ( $x_1, y_1$ ) for the isobaric systems of 1-propanol(1) + water(2) at  $P = 30, 60,$  and  $100$  kPa: (●)  $x_1$ , experimental data; (○)  $y_1$ , experimental data; (—)  $y_1$ , UNIQUAC model.

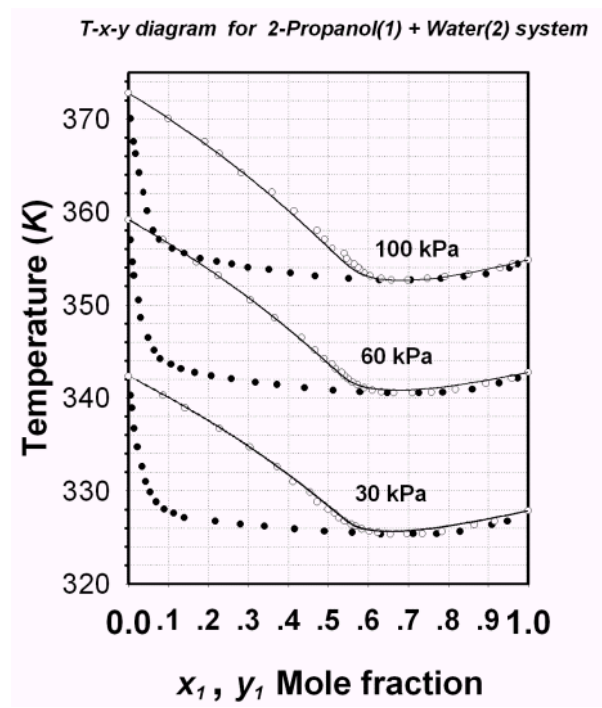


Figure 2. Temperature ( $T$ ) vs. mole fraction of 2-propanol ( $x_1, y_1$ ) for the isobaric systems of 2-propanol(1) + water(2) at  $P = 30, 60,$  and  $100$  kPa: (●)  $x_1$ , experimental data; (○)  $y_1$ , experimental data; (—)  $y_1$ , UNIQUAC model.

จะเห็นได้ว่าการละน้ำหนัก  $\frac{1}{y_{j,exp}^2}$  การละเทอม

$$\sum_{j=1}^N \frac{(x_{j,exp} - x_{j,cal})^2}{x_{j,exp}^2} \text{ และการละเทอม } \sum_{j=1}^N \frac{(T_{j,exp} - T_{j,cal})^2}{T_{j,exp}^2}$$

ในสมการ (20) ก็จะลดรูปเป็นสมการ (18) ซึ่งเป็นสมการที่ให้ความสำคัญน้อยกับข้อมูลที่ค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลวของโพรพานอลเจือจางมากๆ ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนของค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคแก๊สของโพรพานอล ณ จุดนั้นๆ มีค่าสูง (ประมาณ 20% สำหรับข้อมูลสุดท้ายใน Table 2 - Table 7) เหตุผลของการให้ความสำคัญในระดับต่ำของข้อมูลในบริเวณดังกล่าว สืบเนื่องจากความน่าเชื่อถือของข้อมูล ณ บริเวณนั้นมีค่าต่ำเมื่อเทียบกับข้อมูล ณ ค่าเศษส่วนเชิงโมลในวัฏภาคของเหลวของโพรพานอลในช่วงความเข้มข้นสูงกว่า

กราฟใน Figure 1 และ Figure 2 ซึ่งทำนายค่าของเศษส่วนเชิงโมลของโพรพานอลในวัฏภาคแก๊สเปรียบเทียบกับค่าของเศษส่วนเชิงโมลของโพรพานอลในวัฏภาคแก๊สจากข้อมูลการทดลอง เมื่อพิจารณาข้อมูลที่นำเสนอใน Table 3 ซึ่งเป็นของระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ ณ 60 kPa เพื่อความสอดคล้องกับกฎวัฏภาค (phase rule) จะเห็นได้ว่าสำหรับระบบ 2 องค์ประกอบ และ 2 วัฏภาค จะมีระดับชั้นความเสรีเท่ากับ 2 ณ ที่นี้จะกำหนดตัวแปรอิสระ 2 ตัว คือ  $x_{1,exp}$  และ  $T_{exp}$  ดังนั้นตัวแปรอื่นๆ ก็จะได้จากการคำนวณของแบบจำลอง เช่น ค่าความดันย่อยของ 1-โพรพานอล ( $p_1$ ) และค่าความดันย่อยของน้ำ ( $p_2$ ) จะมีค่าเท่ากับ  $x_1 \gamma_1 p_1^0$  และ  $x_2 \gamma_2 p_2^0$  ตามลำดับ และค่าความดันรวมหรือ  $p_1 + p_2$  จะต้องมีค่าใกล้เคียงกับ 60 kPa ซึ่งการคำนวณที่ควบคุมให้ค่าความดันรวมของระบบมีความคลาด

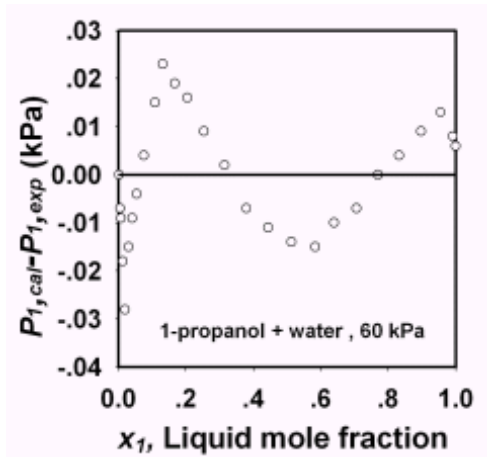


Figure 3. Differences of 1-propanol partial vapor pressures between model predictions and experimental data at isobaric system of 60 kPa.

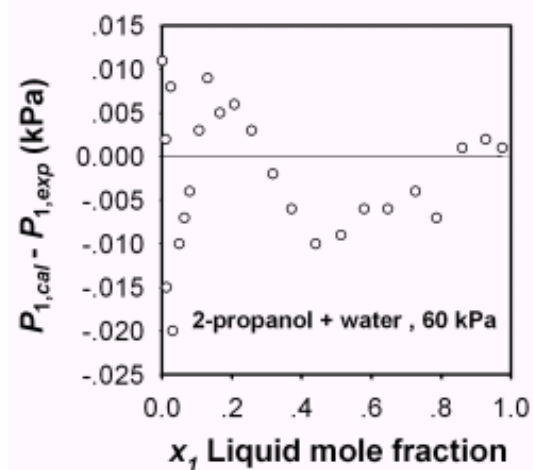


Figure 4. Differences of 2-propanol partial vapor pressures between model predictions and experimental data at isobaric system of 60 kPa.

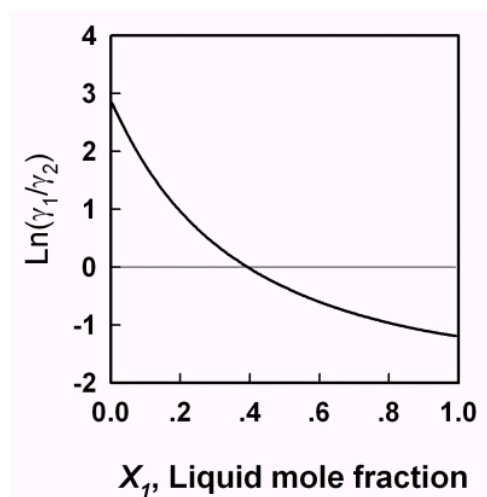


Figure 5. Gibbs-Duhem consistency test of the UNIQUAC activity coefficient model of the isobaric system of 1-propanol + water at 30 kPa

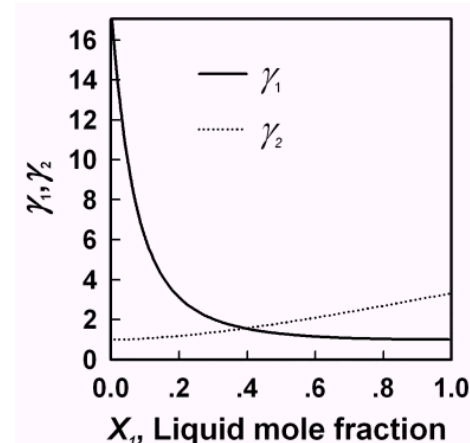


Figure 6. Plots between liquid mole fraction of 1-propanol (1) and UNIQUAC activity coefficients of 1-propanol (1) and water (2) for the isobaric system at 30 kPa.

เคลื่อนน้อยที่สุดคือข้อจำกัดในการกำหนดค่าพารามิเตอร์ พลังงานอันตรกิริยาจากการทำละลายไม่เชิงเส้น

การใช้แบบจำลองเพื่อหาจุดอะซิโโทรปโดยการ กำหนดตัวแปรอิสระ 2 ตัวคือความดันและอุณหภูมิเป็นข้อ จำกัด เนื่องจากระดับขั้นความเสรีของระบบอะซิโโทรปจะ ลดทอนเป็น 1 เท่านั้น ดังนั้นสำหรับระบบความดันคงที่ใด ๆ

จะไม่สามารถกำหนดอุณหภูมิใด ๆ อย่างอิสระเพื่อคำนวณ ค่าความเข้มข้นอะซิโโทรปได้ ในทำนองเดียวกันสำหรับ ระบบความดันคงที่ใด ๆ ก็ไม่สามารถกำหนดค่าความ เข้มข้นอย่างอิสระเพื่อคำนวณอุณหภูมิอะซิโโทรปได้ Table 10 แสดงผลของการใช้แบบจำลอง UNIQUAC เพื่อ คำนวณค่าความเข้มข้นอะซิโโทรปและอุณหภูมิอะซิโโทรป

ณ สภาวะความดันคงที่ 30, 60 และ 100 kPa โดยเปรียบเทียบกับค่าจากการทดลอง จะเห็นได้ว่าทั้งระบบ 1-โพรพานอล + น้ำ และระบบ 2-โพรพานอล + น้ำ ค่าความเข้มข้นอะซิโทรปที่คำนวณได้จะมีค่าต่ำกว่าค่าความเข้มข้นอะซิโทรปจากการทดลอง และในทางกลับกันอุณหภูมิอะซิโทรปที่คำนวณได้จะมีค่าสูงกว่าอุณหภูมิอะซิโทรปจากการทดลอง

### สรุปผลการคำนวณ

ค่าพารามิเตอร์ของพลังงานอันตรกิริยา ที่ได้จากการทำดอดอยไม่เชิงเส้นของข้อมูลการทดลอง ของระบบน้ำ + 1-โพรพานอล และระบบน้ำ + 2-โพรพานอล ที่ความดัน 30, 60, 100 kPa เพื่อใช้ทำนายสมดุลระหว่างวัฏภาคของระบบรวมทั้งทำนายจุดอะซิโทรปด้วยแบบจำลอง UNIQUAC โดยพารามิเตอร์ดังกล่าวไม่ขึ้นกับเศษส่วนเชิงโมลและอุณหภูมิคือใช้ได้ในช่วงความเข้มข้นและทุกช่วงอุณหภูมิ แต่พารามิเตอร์เหล่านี้จะขึ้นกับความดันของระบบคือจะมีค่าแตกต่างกันที่ความดันต่างๆ

### กิตติกรรมประกาศ

คณะวิจัยขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ในการให้ทุนการทำวิจัยของนักศึกษาปริญญาโท ตลอดโครงการ และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ในการเอื้อเฟื้อสถานที่และซอร์ฟแวร์ตลอดโครงการ

### เอกสารอ้างอิง

ชุมพร หนูเมือง. 2547. แบบจำลองของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ UNIQUAC ของระบบน้ำ-แอลกอฮอล์และเกลือ. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, สงขลา.

- Abrams, D.S., and Prausnitz, J.M. 1975. Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible system, *AIChE J.* 21(1): 116-128.
- Boggs, P.T., Byrd, R.H., Rogers, J.E. and Schnabel, R.B. 1992. User's reference guide for ODRPACK version 2.01 Software for Weighted Orthogonal Distance Regression. NIST IR 4834, U.S. Government Printing Office. p.45.
- Gabalton, C., Monton, J.B., Marzal, P. and Rodrigo, M.A. 1996. Isobaric Vapor-liquid equilibria of the water + 1-propanol system at 30, 60, and 100 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* 41: 1,176-1,180.
- Leach, R.H. Armstrong, C, Brown, J.F. Mackenzie, M.J., Randall, L. and Smith H.G. 1988. *The Printing Ink Manual.* 4<sup>th</sup> ed. Blueprint, London. England. p. 231-232.
- Marcus, Y. (1998). *The Properties of solvents.* John Wiley & Sons, Chichester, England. p. 5.
- Marzal, P., Monton, J.B. and Rodrigo, M.A. 1996. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Water + 2-Propanol System at 30, 60, and 100 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* 41: 608-611.
- Renon, H. and Prausnitz, J.M. 1968. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14(1): 135-144.
- Sander, B., Rasmussen, P. and Fredenslund, A. 1986. Calculation of vapor-liquid equilibria in nitric acid-water-nitrate salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.* 41(5): 1,185-1,195.
- Turner, G.P.A. 1980. *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology.* 2<sup>nd</sup> ed. Richard Clay Ltd. Suffolk, England. p.172.
- Wilson, G.M. 1964. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.,* 86: 127-130.