

การตรวจสอบแบบจำลอง UNIQUAC ที่ใช้ คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบน้ำ- โมโนเอทานอลามีนด้วยสมการ กิบส์-ดูเฮม

ลือพงศ์ แก้วศรีจันทร์¹⁾ คทาฐ์ เขียวไกร²⁾ และ นุรักษ์ กฤษฎาบุรุษ³⁾

¹⁾ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

²⁾ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

³⁾ รองศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทคัดย่อ

แบบจำลอง UNIQUAC สำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีสามารถทำนายสมมูลระหว่างวิภาคของสารละลายโมโนเอทานอลามีน (C_2H_7NO, MEA) ในน้ำได้ โดยการหาค่าพารามิเตอร์ของพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่างโมเลกุลของน้ำและโมเลกุลของโมโนเอทานอลามีน พลังงานปฏิสัมพันธ์อันนี้หามาจากการถดถอยไม่เชิงเส้น โดยการรวบรวมข้อมูลจากการทดลองที่มีช่วงเศษส่วนโมลของโมโนเอทานอลามีนจาก 0 ถึง 1 และช่วงอุณหภูมิจาก 25 ถึง 92°C พารามิเตอร์ที่ได้เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิแต่ไม่เป็นฟังก์ชันกับค่าเศษส่วนโมลของโมโนเอทานอลามีน ค่าความดันย่อยของโมโนเอทานอลามีนจากการทำการถดถอย สอดคล้องกับผลจากการทดลองเป็นอย่างดีโดยมีค่าเปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 6.21 การทดสอบความสอดคล้องตามหลักเทอร์โมไดนามิกส์ด้วยสมการกิบส์-ดูเฮม ปรากฏว่าผลรวมของอนุพันธ์ย่อยของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของโมโนเอทานอลามีนและน้ำ เทียบกับค่าเศษส่วนโมลของโมโนเอทานอลามีนมีค่าเท่ากับศูนย์

Proof of UNIQUAC Activity Coefficient Model for Water-Monoethanolamine System by Gibbs-Duhem Equation

Lupong Kaewsichan¹⁾, Katawut Keowkrai²⁾ and Nurak Grisadanurak³⁾

¹⁾ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University

²⁾ Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

³⁾ Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University

Abstract

The UNIQUAC activity coefficient model can predict vapor-liquid equilibrium between water and monoethanolamine (C_2H_7NO, MEA) efficiently. The model needed the energy interaction parameters between molecules of water and monoethanolamine. Those parameters can be obtained by non-linear regression method of the experimental data of the vapor-liquid equilibrium systems of water and monoethanolamine. The experimental data have ranges of temperature and mole fraction of monoethanolamine between 25 to 92°C and 0 to 1 respectively. The parameters are temperature dependent but are not concentration dependent. The regression results are in good agreement with the experimental data in that the percent error of calculated partial pressure of monoethanolamine is 6.21. The thermodynamic consistency test with Gibbs-Duhem equation is in good agreement in that the sum of derivative of activity coefficients with respect to mole fraction of monoethanolamine is equal to zero.

Keywords: Monoethanolamine, UNIQUAC, VLE, Energy interaction parameters

บทนำ

ในการแยกเอาก๊าซกรดประเภท คาร์บอนไดออกไซด์ หรือไฮโดรเจนซัลไฟด์ ออกจากก๊าซธรรมชาติก่อนส่งต่อไปสู่ผู้บริโภค ชั้น downstream ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันนิยมใช้ กระบวนการของหลอดดูดซึมก๊าซ (gas absorption) ด้วยสารละลายแอมมีน (water-amines) ในการหาค่าสมดุลระหว่างวัฏภาคของก๊าซกรดภายในหลอดดูดซึม (Kohl,

1999) จำเป็นต้องเลือกใช้แบบจำลองสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี ของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แบบจำลองที่เผยแพร่อย่างกว้างขวางของระบบก๊าซกรดและสารละลายแอมมีนก็คือ แบบจำลอง Electrolyte NRTL (non random two liquid) (Austgen et al., 1989b) อย่างไรก็ตาม แบบจำลองสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตี UNIQUAC (universal quasi chemical) นั้น ถูกเลือกใช้ในงานนี้เนื่องจากสมการ UNIQUAC ใช้คุณสมบัติด้านขนาดและพื้นที่ผิวของโมเลกุล ซึ่งเหมาะสมกับระบบสมดุลระหว่างวัฏภาคที่องค์ประกอบแต่ละตัว ในสารละลายมีขนาดและรูปร่างของโมเลกุลแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ (Reid et al., 1987) ในขณะที่แบบจำลอง NRTL ไม่พิจารณาข้อแตกต่างด้านขนาดและรูปร่างของโมเลกุลใดๆ ในสารละลาย

หลักการสำคัญในการนำเอาแบบจำลองสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีทั้งแบบ NRTL หรือแบบ UNIQUAC ก็คือ การกำหนดค่าพารามิเตอร์ของพลังงานปฏิสัมพันธ์ระหว่าง โมเลกุลหรือไอออนในสารละลายของเหลวข้อดีของพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์นี้ก็คือ เป็นค่าพารามิเตอร์แบบคู่ (binary parameter) ซึ่งหมายถึง ค่าพารามิเตอร์เหล่านั้นสามารถที่จะกำหนดมาจากระบบ 2 องค์ประกอบ (binary system) ใดๆ โดยสามารถนำเอาพารามิเตอร์เหล่านั้นไปใช้สำหรับระบบที่มากกว่า 2 องค์ประกอบ หรือระบบหลายองค์ประกอบ (multi-component system) ได้ ซึ่งพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ ในระบบน้ำ monoethanolamine (MEA) นี้สามารถจะนำไปใช้กับระบบ 3 องค์ประกอบ ของ น้ำ-MEA-ก๊าซกรดได้

สมมติฐานแบบจำลอง

ในการหาสมดุลการละลายในระบบ 2 องค์ประกอบระหว่างวัฏภาคก๊าซและวัฏภาคของเหลวนั้น สามารถหาได้จากสมการความดันรวมของระบบ และสมการเศษส่วนโมลของแต่ละองค์ประกอบได้ดังนี้

$$P = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^s}{\phi_1} + \frac{\gamma_2 x_2 P_2^s}{\phi_2} \quad (1)$$

$$y_1 = \frac{\gamma_1 x_1 P_1^s}{\phi_1 P} \quad \text{และ} \quad y_2 = \frac{\gamma_2 x_2 P_2^s}{\phi_2 P} \quad (2)$$

กำหนดให้ค่าตัวห้อย 1 2 และ s แทน น้ำ MEA และความดันไอ ตามลำดับ

- P = ค่าความดันรวมของระบบ
 γ = ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี
 ϕ = ค่าสัมประสิทธิ์ฟูกาซิติ ในบทความนี้จะกำหนดให้ ระบบเป็นอุดมคติ ($\phi_i = 1.0$)
 y = ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของก๊าซ
 x = ค่าเศษส่วนโมลในวัฏภาคของของเหลว

สมการ UNIQUAC ที่เลือกใช้เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของโมเลกุลน้ำ และโมเลกุล MEA นั้น พัฒนามาจากสมการต้นแบบของพลังงานส่วนเกินของกิบส์ (Excess Gibbs Free energy, g^E) (Abrams et al., 1975) ซึ่งเขียนได้ดังนี้

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

สำหรับส่วน combinatorial นั้นจะอธิบายถึงขอบเขตของค่าเอนโทรปีภายในระบบนั้น ซึ่งขึ้นอยู่กับส่วนประกอบ ขนาด โครงสร้าง และรูปร่างของโมเลกุล และในส่วน residual นั้น จะอธิบายถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุลที่เป็นค่าเอนทัลปี ในการละลายโดยค่าจะขึ้นกับแรงกระทำระหว่างโมเลกุล พิจารณาระบบ 2 องค์ประกอบ แต่ละพจน์ในสมการ 3 สามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{g^E(\text{combinatorial})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (4)$$

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

โดยที่ Z เป็น ค่าตัวเลขโคออดิเนชัน ซึ่งกำหนดให้มีค่าเท่ากับ 10 (Prausnitz, et al., 1999)

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad \text{และ} \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (6)$$

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

เมื่อค่า r และ q เป็นค่าตัวประกอบคงที่ของโครงสร้างของสารแต่ละตัวที่ขึ้นอยู่กับขนาดโมเลกุล และพื้นที่ผิวภายนอกของโมเลกุลตามลำดับ (Bondi, 1968) ค่า r และ q ของน้ำและโมโนเอทธานอลามีนแสดงไว้ในตารางที่ 1

ตารางที่ 1

ค่าตัวประกอบคงที่ของ ขนาด, พื้นที่ผิว และน้ำหนักโมเลกุลของน้ำ และ MEA

องค์ประกอบ	r	q	นน.โมเลกุล
น้ำ(1)	0.92	1.4000	18
MEA (2)	2.36	2.5735	61

ส่วนค่าพารามิเตอร์ของพลังงานปฏิสัมพันธ์ τ_{12} และ τ_{21} ซึ่งจะต้องคำนวณหา สามารถเขียนได้ในรูปของความสัมพันธ์กับค่าพลังงานภายใน (internal energy, u) ที่เกิดจากแรงกระทำระหว่างโมเลกุลในสารประกอบ ดังนี้

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\tau_{21} = \exp\left(-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) \quad (9)$$

เนื่องจากพารามิเตอร์ A_{12} และ A_{21} จะขึ้นอยู่กับค่าของอุณหภูมิของระบบ จึงสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างค่า A กับอุณหภูมิโดยเลือกเอา พารามิเตอร์อิสระ (β) ที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิดังนี้

$$A_{12} = \beta_1 + \frac{\beta_2}{T} \quad (10)$$

$$A_{21} = \beta_3 + \frac{\beta_4}{T} \quad (11)$$

จากสมการที่ (8) ถึง (11) จะเห็นได้ว่า ค่า τ มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ สำหรับการหาค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีของน้ำและโมโนเอทธานอลามีน ทำได้โดยการหาค่าอนุพันธ์ในสมการที่ (4) และ (5) เทียบกับค่าจำนวนโมลของน้ำและ MEA ตามลำดับ ซึ่งได้ผลดังนี้

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (12)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \quad (13)$$

โดยที่

$$l_1 = \frac{Z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad (14)$$

$$l_2 = \frac{Z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (15)$$

วิธีการคำนวณ

ข้อมูลของสมดุลระหว่างวัฏภาคของเหลว และวัฏภาคก๊าซของระบบ น้ำและ MEA ได้จากการค้นคว้ารวบรวมข้อมูลการทดลองที่ความดัน 1 บรรยากาศที่ประกอบไปด้วยความดันย่อยของ อากาศ ไอน้ำ และของ MEA โดยค่าความดันรวมที่แสดงในภาคผนวกจะเป็นค่าความดันของไอน้ำ บวกค่าความดันของโมโนเอทานอลามีนค่าเศษส่วนโมเลกุลของ MEA จาก 0 ถึง 1 และอุณหภูมิตั้งแต่ 25°C ถึง 92.7°C ข้อมูลดังกล่าวจะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าเศษส่วนโมลกับค่าความดันย่อยของ MEA ที่อุณหภูมิต่างๆ จำนวนข้อมูลมีทั้งหมด 62 ข้อมูล (Tauhura, et al. 1982 และ Nath, et al. 1983)

ในการหาพารามิเตอร์ A_{12} และ A_{21} ในสมการ 10 และในสมการ 11 นั้น ใช้วิธีการถดถอยแบบไม่เชิงเส้น (nonlinear regression) โดยกำหนดให้ตัวแปรอิสระคือค่าเศษส่วนโมลและให้ตัวแปรตามคือ ค่าความดันย่อย ผลรวมของค่าผลต่างกำลังสองต่ำสุด (least square) ได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Least Square} = \sum_{i=1}^N (x_i^{\text{cal}} - x_i^{\text{exp}})^2 + \sum_{i=1}^N (P_i^{\text{cal}} - P_i^{\text{exp}})^2 \quad (16)$$

โดยที่ P_i แทน ความดันรวมของ MEA และของน้ำ N แทนจำนวนข้อมูลทั้งหมด x แทนค่าเศษส่วนโมลของ MEA ตัวห้อย i แทนลำดับข้อมูลการทดลอง ด้วย cal คือ ค่าเศษส่วนโมล หรือค่าความดันรวมที่ได้ จากการคำนวณ exp คือ ค่าเศษส่วนโมลหรือค่าความดันรวมที่ได้ จากการทดลอง

การคำนวณค่าผลต่างกำลังสองต่ำสุด ใช้ภาษา Fortran 77 โดยใช้ subroutine ODRPACK (orthogonal distance regression) (Boggs, et al., 1992) เพื่อกำหนดค่า β_1 , β_2 , β_3 และ β_4 ในสมการที่ (10) และ (11) ตามลำดับ

ผลการคำนวณและวิจารณ์ผลการคำนวณ

จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีการถดถอยไม่เชิงเส้นเพื่อหาค่า β_1 , β_2 , β_3 และ β_4 ในสมการที่ (10) และ (11) ซึ่งเขียนได้ดังนี้คือ

$$A_{12} = \beta_1 + \frac{\beta_2}{T} \quad \text{และ} \quad A_{21} = \beta_3 + \frac{\beta_4}{T}$$

โดยค่า β_1 , β_2 , β_3 และ β_4 ที่ได้จากการคำนวณ จะมีค่าดังต่อไปนี้

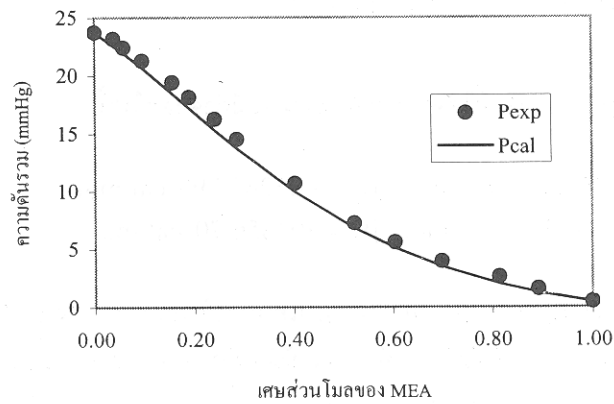
$$\begin{aligned} \beta_1 &= 1261.87 \text{ cal/mol} & \beta_2 &= -452637.99 \text{ cal/mol} \\ \beta_3 &= -1413.67 \text{ cal/mol} & \beta_4 &= 303856.70 \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

เมื่อนำค่า β_1 , β_2 , β_3 และ β_4 มาแทนกลับในสมการ UNIQUAC แล้วหาค่าสมมูลของการละลาย จะเห็นได้ว่าค่าคำนวณได้นั้น มีความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง 6.21% และมีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานจากการทดลองมีค่าเท่ากับ 5.72% ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกัน และตัวอย่างผลของการคำนวณที่แสดงค่าความดันรวม ค่าเศษส่วนโมลของ MEA ทั้งในวัฏภาคของเหลวและไอ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 2 สำหรับระบบที่มีอุณหภูมิ 25°C (Touhara, et al., 1982) และรูปที่ 1 เป็นรูปแสดงค่าเปรียบเทียบระหว่างค่าความดันที่ได้จากการคำนวณ (P_{cal}) กับค่าความดันที่ได้จากการทดลอง (P_{exp}) ที่ความเข้มข้นต่างๆ ของ MEA ณ อุณหภูมิ 25°C สำหรับที่อุณหภูมิอื่นๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 ถึงรูปที่ 5

ตารางที่ 2

ตารางเปรียบเทียบค่าความดันระหว่างค่าจากการทดลองและการคำนวณที่อุณหภูมิ 25 °C

X_{MEA}	Y_{MEA} cal	P_{exp} (mmHg)	P_{cal} (mmHg)
1.0000	1.0000	0.49	0.47
0.8918	0.3324	1.59	1.24
0.8135	0.1843	2.60	1.99
0.6983	0.0853	3.93	3.47
0.6044	0.0466	5.56	5.06
0.5225	0.0273	7.24	6.79
0.4026	0.0117	10.69	9.95
0.2858	0.0045	14.53	13.72
0.2413	0.0030	16.28	15.31
0.1900	0.0017	18.16	17.20
0.1561	0.0011	19.44	18.47
0.0956	0.0005	21.28	20.67
0.0580	0.0002	22.42	21.94
0.0378	1E-04	23.19	22.57
0.0000	0.0000	23.76	23.76

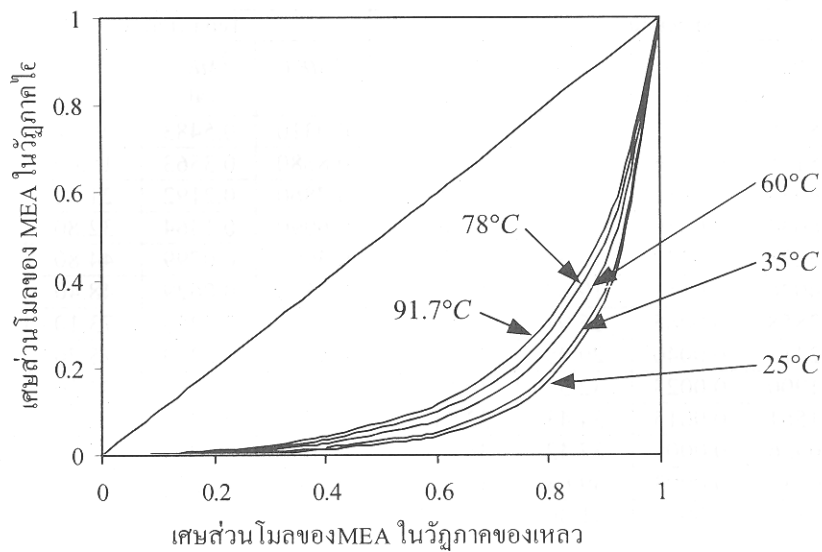


รูปที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันรวมกับค่าเศษส่วนโมลของ MEA ที่อุณหภูมิ 25°C

ตารางที่ 3
ตารางเปรียบเทียบค่าความดันระหว่างค่าจากการทดลองและการคำนวณที่
อุณหภูมิต่าง ๆ

Temperature = 35°C				Temperature = 60°C			
X_{MEA}	Y_{MEA} cal	P_{exp} (mmHg)	P_{cal} (mmHg)	X_{MEA}	Y_{MEA} cal	P_{exp} (mmHg)	P_{cal} (mmHg)
0.8918	0.3546	3.05	2.56	0.9310	0.5483	9.80	9.86
0.8135	0.2036	4.50	3.99	0.8680	0.3563	15.00	14.06
0.6983	0.0988	7.38	6.71	0.7860	0.2192	21.30	20.35
0.6044	0.0559	10.55	9.56	0.6990	0.1364	32.80	28.21
0.5225	0.0337	13.66	12.59	0.5990	0.0799	44.80	39.05
0.4026	0.0151	19.82	18.06	0.5550	0.0629	48.40	44.51
0.2858	0.0065	25.91	24.00	0.4040	0.0256	73.10	66.98
0.2413	0.0040	29.05	27.36	0.4000	0.0249	75.70	67.66
0.1900	0.0023	32.37	30.68	0.3000	0.0122	94.50	86.17
0.1561	0.0015	34.43	32.91	0.1790	0.0039	116.00	112.07
0.0956	0.0006	37.42	36.82	0.1020	0.0013	126.00	128.69
0.0580	0.0003	39.63	39.10	0.0560	0.0005	136.20	139.38
0.0378	0.0002	41.00	40.22				
Temperature = 78°C				Temperature = 91.7°C			
X_{MEA}	Y_{MEA} cal	P_{exp} (mmHg)	P_{cal} (mmHg)	X_{MEA}	Y_{MEA} cal	P_{exp} (mmHg)	P_{cal} (mmHg)
0.9310	0.5912	24.80	26.72	0.9310	0.6219	50.20	52.92
0.8680	0.4006	42.10	36.58	0.8680	0.4336	82.20	70.44
0.7860	0.2567	52.50	50.99	0.7860	0.2855	98.90	95.73
0.6990	0.1656	77.10	68.57	0.6990	0.1886	140.60	126.12
0.5990	0.1008	103.80	92.22	0.5990	0.1176	186.60	166.42
0.5550	0.0806	111.60	103.96	0.5550	0.095	201.10	186.26
0.4040	0.0347	165.80	151.62	0.4040	0.0424	284.50	265.97
0.4000	0.0338	171.60	153.05	0.4000	0.0414	293.70	268.36
0.3000	0.0171	211.60	191.98	0.3000	0.0214	357.70	333.05
0.1790	0.0057	256.30	246.71	0.1790	0.0073	423.30	424.23
0.1020	0.0020	283.40	284.07	0.1020	0.0026	485.20	486.98
0.0560	0.0008	304.00	305.53	0.0560	0.0010	518.30	523.33

การสร้างแผนภูมิ $x-y$ ของระบบ น้ำ-MEA ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 ซึ่งใช้ข้อมูลที่ได้มาจากตารางที่ 2 และ 3



รูปที่ 2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของค่าเศษส่วนโมล ของ MEA ระหว่างวัฏภาคของเหลวและไอ ที่อุณหภูมิ 25°C

การทดสอบความถูกต้องของค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่คำนวณได้ ด้วยสมการของกิบส์-ดูเฮม โดยการใช้สมการที่ (17) (Prausnitz, et al., 1999) ดังนี้

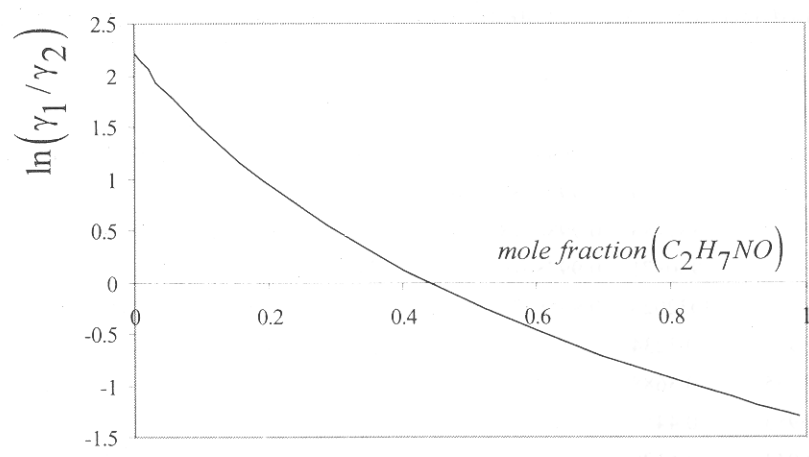
$$\int_0^1 \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad (17)$$

สำหรับระบบที่อุณหภูมิคงที่ ที่ 25°C ตารางที่ 4 และรูปที่ 3 ได้แสดงค่าในเครื่องหมายอินทิเกรตของสมการที่ (17) ได้ยืนยันความสอดคล้องกับสมการกิบส์-ดูเฮมของแบบจำลอง UNIQUAC ของระบบโมโนเอทานอลามีน-น้ำ สำหรับรูปที่ 4 เป็นการนำค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีและค่าเศษส่วนโมลของ MEA และน้ำ มาแสดงความสัมพันธ์ในรูปกราฟที่อุณหภูมิ 25°C ซึ่งเมื่อนำกราฟในรูปที่ 4 ไปเปรียบเทียบกับกราฟที่แสดงค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของระบบ MEA-น้ำ ที่ใช้แบบจำลอง NRTL (Auegten., 1989a) จะมีลักษณะคล้ายคลึงกัน สำหรับผลการวิเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก็จะมีลักษณะเช่นเดียวกัน

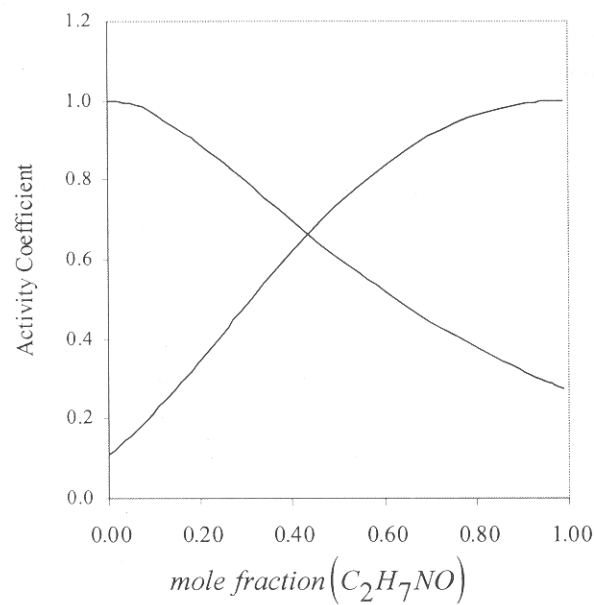
ตารางที่ 4
ตารางแสดงค่าแอคติวิตี (γ_i) ของน้ำและโมโนเอทานอลามีนที่อุณหภูมิ 25°C

$X_2(MEA)$	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$
0	1	1	0	0	0
0.9900	0.2737977	0.9999145	-1.2953658	-8.55E-05	-1.295280263
0.9700	0.2832879	0.9992182	-1.2612916	-0.0007821	-1.260509478
0.9600	0.2881483	0.9986018	-1.2442800	-0.0013992	-1.242880822
0.9500	0.2930871	0.9978019	-1.2272854	-0.0022005	-1.225084925
0.9300	0.3032028	0.9956423	-1.1933534	-0.0043672	-1.188986168
0.8918	0.3234	0.9894	-1.1288653	-0.0106566	-1.118208752
0.8135	0.3688	0.9671	-0.9975008	-0.0334534	-0.964047411
0.6983	0.4456	0.9094	-0.8083336	-0.0949702	-0.713363353
0.6044	0.5175	0.8392	-0.6587458	-0.1753062	-0.483439532
0.5225	0.5869	0.7611	-0.5329008	-0.2729905	-0.259910308
0.4026	0.6977	0.6216	-0.3599661	-0.4754585	0.115492412
0.2858	0.8109	0.4757	-0.2096105	-0.7642136	0.554603902
0.2413	0.8530	0.4040	-0.1589957	-0.9063404	0.747344670
0.1900	0.8991	0.3336	-0.1063610	-1.0978126	0.991451593
0.1561	0.9270	0.2882	-0.0758017	-1.2441006	1.168298882
0.0956	0.9689	0.2116	-0.0315939	-1.5530576	1.521463707
0.0580	0.9875	0.1680	-0.0125788	-1.7837913	1.771212517
0.0318	0.9945	0.1462	-0.0055152	-1.9227797	1.917264551
0.0200	0.9988344	1.20E-01	-0.0016169	-2.0558016	2.054184676
0.0100	0.9995865	1.18E-01	-0.0004136	-2.1349720	2.134558425
0.0010	0.9999958	1.10E-01	-4.2E-06	-2.2092997	2.209295489
0.0000	1	1	0	0	0

หมายเหตุ ตัวห้อย 1 และ 2 แทนน้ำ และโมโนเอทานอลามีน ตามลำดับ



รูปที่ 3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสมการกับสัดดูเฮมอุณหภูมิ 25°C



รูปที่ 4 กราฟแสดงค่าสัมประสิทธิ์ แอคติวิตี ของ MEA และน้ำ ที่อุณหภูมิ 25°C

สรุปผลการคำนวณ

จากผลการคำนวณนั้น ทำให้สามารถหาค่าพารามิเตอร์ของค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ ($\beta_1, \beta_2, \beta_3$ และ β_4) จะมีผลดีคือ ช่วยให้การคำนวณหาค่าสมดุลของการละลายได้ง่ายขึ้น กล่าวคือทั้งค่าความดันไออิ่มตัวและค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ เมื่อจะทำการหาค่าก็กำหนดอุณหภูมิที่สภาวะนั้นก็สามารถคำนวณทั้งค่าความดันไออิ่มตัวและค่าพลังงานปฏิสัมพันธ์ออกมาได้ และเมื่อเอาค่าทั้งสองค่านี้ไปรวมกับค่าอื่นๆในสมการ UNIQUAC ก็จะคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอคทีวิตีได้ แล้วนำค่าสัมประสิทธิ์แอคทีวิตีไปคำนวณหาสมดุลของการละลายคือ นำไปหาความดันไอและเศษส่วนโมลในวัฏภาคก๊าซได้ ค่าพารามิเตอร์พลังงานปฏิสัมพันธ์ในระบบ 2 องค์ประกอบ MEA-น้ำ นี้ สามารถนำไปใช้ในระบบ 3 องค์ประกอบ MEA-น้ำ-ก๊าซกรด ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- Abrams, D.S., and Prausnitz J.M.; "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixture," **AIChE J.**, **21**, 116-128 (1975).
- Austgen, D.M., "A Model of Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gas-Alkanolamine-Water Systems," **Ph.D. Diss., The University of Texas at Austin** (1989)a.
- Austgen, D. M., and Rochelle, G.T., "Model of Vapor-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation," **Ind. Eng. Chem. Res.**, **28**, 7, 1060-1070 (1989)b.
- Boggs, P.T., Byrd, R.H., Rogers, J.E., and Schnabel, R.B., "User's Reference Guide for ODRPACK Version 2.01 Software for Weighted Orthogonal Distance Regression", Gaithersburg : **U.S. Department of Commerce**, (1992).
- Bondi, A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", **New York : Wiley** (1968).
- Kohl, A. and Nielsen, R.; "Gas Purification", 5th Edition, Houston : **Gulf Publishing Company** (1997).
- Nath, A., and Bender, E., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing Alcohol", Alkanolamine, and Water with a New Static Device," **J. Chem.Eng. Data.**, **28**, 370-376 (1983).
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., and Azevedo, E.G., "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", **New Jersey: Prentice Hall** (1999).

- Reid, R. C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases & Liquids", 4th Edition, New York: **McGraw-Hill** (1987).
- Touhara, H., Okazaki, S., Okino, F., and Tanaka, H. "Thermodynamic properties of aqueous mixtures of hydrophilic compounds 2 Aminoethanol and its methyl derivatives", **J. Chem. Thermodynamics**, 14, 145-150 (1982).