บทที่ 3
ทฤษฎี

3.1 ภาวะสมดุล

เรามักจะพบเสมอว่าปฏิกิริยาไม่ดำเนินไปจนเสร็จสมบูรณ์ หมายความว่าตัวทำปฏิกิริยาทั้งหมดไม่ได้เปลี่ยนไปเป็นผลปฏิกิริยา ยังคงเหลือตัวทำปฏิกิริยาอยู่ และเมื่อเวลาผ่านไปช่วงหนึ่งความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาจะไม่ลดลงอีกต่อไป ขณะนั้นในระบบจะมีทั้งตัวทำปฏิกิริยาและผลปฏิกิริยาอยู่ด้วยกันภาวะอันนั้นเป็นภาวะสมดุล ภาวะนี้เกิดขึ้นได้กับการเปลี่ยนแปลงทั้งทางเคมีและทางกายภาพ และต้องเป็นการเปลี่ยนแปลงชนิดที่ผันกลับได้ ปฏิกิริยาดำเนินไปและสวนกลับทางกันโดยมีอัตราของปฏิกิริยาเท่ากันในภาชนะปิดที่มีของเหลวอยู่จำนวนหนึ่ง ไอเหนือของเหลวอยู่ในสมดุลกับของเหลว โมเลกุลหลุดจากของเหลวขึ้นไปอยู่ในวัฏภาคแก๊สในอัตราเร็วเท่ากับโมเลกุลจากวัฏภาคแก๊สกระทบพื้นผิวของเหลวแล้วกลายเป็นส่วนของของเหลว มองดูคล้ายหยุดนิ่ง แต่ความจริงมีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นระหว่างวัฏภาคไอและของเหลวอยู่ตลอดเวลา

3.2 สมดุลเคมี

กระบวนการใดๆ ก็ตาม 2 กระบวนการเมื่อสวนทางกันด้วยความเร็วเท่ากันย่อมเกิดสมดุลขึ้นสำหรับสมดุลที่เกิดขึ้นในการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเรียกว่า สมดุลเคมี

ปฏิกิริยาผันกลับได้เป็นปฏิกิริยาที่ไม่เสร็จสมบูรณ์ในทางหนึ่งทางใด สมมุติว่าสาร A และ B ทำปฏิกิริยากันเป็นสาร C และ D สาร C และ D ที่ได้สามารถทำปฏิกิริยาผันกลับมาเป็นสาร A และ B

$$A + B \leftrightarrow C + D \quad \text{.....(3.2.1)}$$

การเปลี่ยนแปลงของ A กับ B ไม่ให้ผลเป็น C กับ D โดยสมบูรณ์ ซึ่งถ้าหากปฏิกิริยาเป็นไปอย่างสมบูรณ์เราก็คงได้สาร C กับ D เท่านั้นไม่มี A กับ B เหลืออยู่แต่ปฏิกิริยานี้เมื่อ C และ D เกิดขึ้นมาแล้วสามารถทำปฏิกิริยากลับไปเป็น A และ B ได้ดังนั้น จะมีสารทั้งสี่ชนิดเรื่อยไป ในภาวะสมดุลความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาและผลปฏิกิริยาเป็นค่าคงตัวทุกสารเพราะอัตราการหายไปเท่ากับอัตราการเกิดใหม่ ในภาวะเช่นนี้ ถึงแม้ว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงแต่ปฏิกิริยาทั้งสองยังคงดำเนินต่อไป ภาวะสมดุลเป็นภาวะที่ไม่หยุดนิ่งแม้ว่าลักษณะการทำให้คิดไปว่าระบบเคมีนั้นกำลังหยุดนิ่งก็ตาม

อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า $r = k_1[A][B]$ .....(3.2.2)

อัตราของปฏิกิริยาผันกลับ $r = k_2[C][D]$ .....(3.2.3)

ที่สมดุล $$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad \text{.....(3.2.4)}$$

K คือ ค่าคงตัวสมดุล เป็นค่าคงตัวเฉพาะอุณหภูมิและอาจหาได้จากการทดลอง ถ้าสมการที่ดุลแล้วได้ดังนี้

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD \quad \text{.....(3.2.5)}$$

มี A,B และ D เป็นสาร a b,c และ d เป็นตัวเลขกำกับข้างหน้าสารแสดงความสัมพันธ์ทางปริมาณในปฏิกิริยา K มีค่าดังนี้

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad \text{.....(3.2.6)}$$

3.3 แฟกเตอร์ที่มีผลต่ออัตราของปฏิกิริยา

ในบางปฏิกิริยาเร็วบ้างช้าบ้าง และบางที่ปฏิกิริยาเดียวกันแต่ต่างสถาพการณ์ก็มีความเร็วต่างกันโดยรวมแล้วแฟกเตอร์ที่มีผลมีอยู่ 4 ประการดังนี้

1. ชนิดของตัวทำปฏิกิริยา สารแต่ละอย่างมีสมบัติในการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเร็วช้าต่างกันในระบบของเราระหว่าง แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ กับ สารละลายโมโนเอทาโนลามีน เป็นปฏิกิริยาอันดับสองที่ผันกลับได้และเกิดขึ้นเร็ว
2. ความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา เมื่อตัวทำปฏิกิริยาอย่างหนึ่งอย่างใดหรือทุกอย่างเพิ่มปริมาณขึ้นปฏิกิริยาจะรวดเร็วขึ้นซึ่งในคุณลักษณะดังกล่าวนี้จะนำมาใช้ในการหาค่าสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสม
3. อุณหภูมิ การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้น เป็นที่พบอยู่เสมอว่าเมื่อใดต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วต้องให้พลังงานเข้าไป โดยปกติแล้วเมื่ออุหภูมิสูงขึ้น 10 C อัตราของปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า เช่นอุณหภูมิจาก 30 C เป็น 40 C อัตราของปฏิกิริยาที่ 40 C เป็น 2 เท่า
4. ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี คือสารเพิ่มอัตราปฏิกิริยาเคมีโดยตัวเองไม่ได้เปลี่ยนแปลงไปด้วยเมื่อเสร็จสิ้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้จะไม่เกี่ยวข้องกับ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

3.4 กฎอัตรา

การเพิ่มความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยาทำให้การปะทะระหว่างอนุภาคของสารเพิ่มขึ้น และเมื่อการประทะเพิ่มขึ้นอัตราของปฏิกิริยาย่อมเพิ่มขึ้นตาม เมื่อ A ทำปฏิกิริยากับ B เป็น C ที่อุณหภูมิคงตัว

$$A + B \rightarrow C \quad \text{.....(3.4.1)}$$

ถ้าให้ความเข้มข้นของ B คงตัวแล้วเพิ่มความเข้มข้นของ A ขึ้นเป็นสองเท่า อัตราของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเป็นสองเท่า และถ้าเพิ่มความเข้มข้นของ A ขึ้นเป็นสามเท่า อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นสามเท่าด้วยอัตราของปฏิกิริยาเป็นปฏิภาคกับความเข้มข้นของ A

$$r\alpha[A] \quad \text{.....(3.4.2)}$$

r หมายถึง อัตราของปฏิกิริยา หรือในที่นี้ คือ $-\frac{d[A]}{dt}$ ในทำนองเดียวกัน ถ้าให้ความเข้มข้นของ A คงตัว แล้วเพิ่มความเข้มข้นของ B อัตราของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็นปฏิภาคตามความเข้มข้นของ B ไปด้วย

$$r\alpha[B] \quad \text{.....(3.4.3)}$$

เราจึงเห็นได้ว่า อัตราของปฏิกิริยาเป็นปฏิภาคกับผลคูณของความเข้มข้นของสาร A และของสาร B

$$r\alpha[A][B] \quad \text{.....(3.4.4)}$$

หรือ $$r = k[A][B] \quad \text{.....(3.4.5)}$$

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราของปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารที่มีอิทธิพลต่ออัตรา ดังที่ปรากฏเป็นสมการข้างต้นเรียกว่ากฎอัตรา

$$r = k[A]^a[B]^b \quad \text{.....(3.4.6)}$$

3.5 สมดุลระหว่างไอและของเหลว

ในระบบสมดุลระหว่างไอกับของเหลว บางครั้งมักจะแทนความเข้มข้นในไอด้วยความดันย่อยของส่วนประกอบที่อยู่ในแก๊สผสม ความดันย่อยมีความสัมพันธ์กับเศษส่วนโมลของสารนั้น ดังนี้

$$\overline{P_A} = y_A P \text{ และ } \overline{P_B} = y_B P \quad \text{.....(3.5.1)}$$

โดยที่ P = ความดันรวมทั้งหมด

$\overline{P_A}, \overline{P_B}$ = ความดันย่อยของสาร A และ B ตามลำดับ

y_A, y_B = เศษส่วนโมลของสาร A และ B ในวัฏภาคแก๊ส ตามลำดับ สำหรับสารผสมที่มีส่วนประกอบเพียง 2 ตัว

กฎของเฮนรี (Henry's Law) ที่ความเข้มข้นต่ำๆ กราฟของ P_A กับ x_A จะเข้าใกล้จุดเริ่มต้น และจะเป็นเส้นตรงสำหรับระยะทางสั้นๆก่อนที่จะถึงโค้งซึ่งตรงจุดนี้เป็นช่วงที่สารละลายต่างๆเจือจาง ยกเว้นประเภทอิเลคโตรไลท์

$$\overline{P_A} = H_A x_A \quad \text{.....(3.5.2)}$$

โดยที่ H_A คือตัวคงที่ของกฎเฮนรี่ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ชนิดของตัวทำละลาย

กฎของราอูลท์ (Raoult's Law) เมื่อสารละลายมี ความเข้มข้นของสาร A สูงมากๆจนเข้าใกล้กับสาร A บริสุทธิ์ ความดันย่อยของสาร A จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของ A ในของเหลว

$$\overline{P_A} = P_A x_A \quad \text{.....(3.5.3)}$$

สำหรับส่วนประกอบ B สามารถเขียนได้ว่า

$$\overline{P_B} = P_B(1 - x_A) \quad \text{.....(3.5.4)}$$

พอจะสรุปได้ดังนี้ว่า ความดันย่อยของสารที่มีอยู่ในสารละลายเท่ากับผลคูณของความดันไอของสารนั้น คูณกับเศษส่วนโมลของสารนั้น

3.6 สมดุลบริเวณพื้นผิวสัมผัส

สมการปฏิกิริยาเคมีระหว่างแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับสารละลายโมโนเอทาโนลามีนมีดังนี้

ปฏิกิริยาเนื่องจากสารโมโนเอทาโนลามีนละลายในน้ำ

$$RR'R''N + H_2O = RR'R''NH^+ + OH^- \text{.....(3.6.1)}$$

ปฏิกิริยาริยาเนื่องจากการแตกตัวของน้ำ

$$H_2O = H^+ + OH^- \text{.....(3.6.2)}$$

ปฏิกิริยาริยาเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายในน้ำ

$$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^- \text{.....(3.6.3)}$$

ปฏิกิริยาเนื่องจากการแตกตัวของไบคาร์บอเนต(Bicarbonate ion)

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-} \text{.....(3.6.4)}$$

ปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดคาร์บอเมต (Carbomate formation)

$$CO_2 + 2RR'R''N = RR'R''NH^+ + RR'R''NCOO^- \text{.....(3.6.5)}$$

เมื่อ R, R' และ R'' คือกลุ่มของสารไฮโดรคาร์บอน

นอกจากนี้เรายังสามารถกำหนดสมการคณิตศาสตร์ที่เกี่ยวกับค่าคงที่สมดุลในสมการของเดชมัคห์ (R.D. Deshmukh) ได้เสนอสมการคณิตศาสตร์ในรูปของค่าคงที่ไว้น่าสนใจดังนี้

สมดุลเนื่องจากปฏิกิริยาเนื่องจากสารโมโนเอทาโนลามีนละลายในน้ำ

$$K_{Am} = \frac{\gamma_{AmH^+} m_{AmH^+} \gamma_{OH^-} m_{OH^-}}{\gamma_{Am} m_{Am} a_w} \text{.....(3.6.6)}$$

สมดุลเนื่องจากปฏิกิริยาเนื่องจากการแตกตัวของน้ำ

$$K_w = \frac{\gamma_{H^+} m_{H^+} \gamma_{OH^-} m_{OH^-}}{a_w} \text{.....(3.6.7)}$$

สมดุลเนื่องจากปฏิกิริยาเนื่องจากแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ละลายในน้ำ

$$K_{CO_2} = \frac{\gamma_{H^+} m_{H^+} \gamma_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_2} m_{CO_2} a_w} \text{.....(3.6.8)}$$

สมดุลเนื่องจากปฏิกิริยาเนื่องจากการแตกตัวของไบคาร์บอเนต(Bicarbonate ion)

$$K_{HCO_3^-} = \frac{\gamma_{H^+} m_{H^+} \gamma_{CO_3^{2-}} m_{CO_3^{2-}}}{\gamma_{HCO_3^-} m_{HCO_3^-}} \quad \text{.....(3.6.9)}$$

สมดุลเนื่องจากปฏิกิริยาเนื่องจากการเกิดคาร์บอเมต (Carbomate formation)

$$K_{AmCOO^-} = \frac{\gamma_{AmH^+} m_{AmCOO^-} \gamma_{AmCOO^-} m_{AmCOO^-}}{\gamma_{Am}^2 m_{Am}^2 \gamma_{CO_2} m_{CO_2}} \quad \text{.....(3.6.10)}$$

โดยที่

Am คือ โมเลกุลของโมโนเอทาโนลามีน

γ คือ ค่าแอคติวิตี้โคเอฟฟิเซี่ยน (Activity coefficients)

m คือ ค่าความเข้มข้นจำนวนโมลของสารนั้นๆ

นอกเหนือจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแล้วจะมีสารที่เหลือส่วนใหญ่ใช้ความสัมพันธ์ของสมดุลไอได้ดังนี้

$$p'_{MEA} = f\left[T, conc(MEA)\right] \quad \text{.....(3.6.11)}$$

$$p'_{H2O} = f\left[T, conc(H2O)\right] \quad \text{.....(3.6.12)}$$

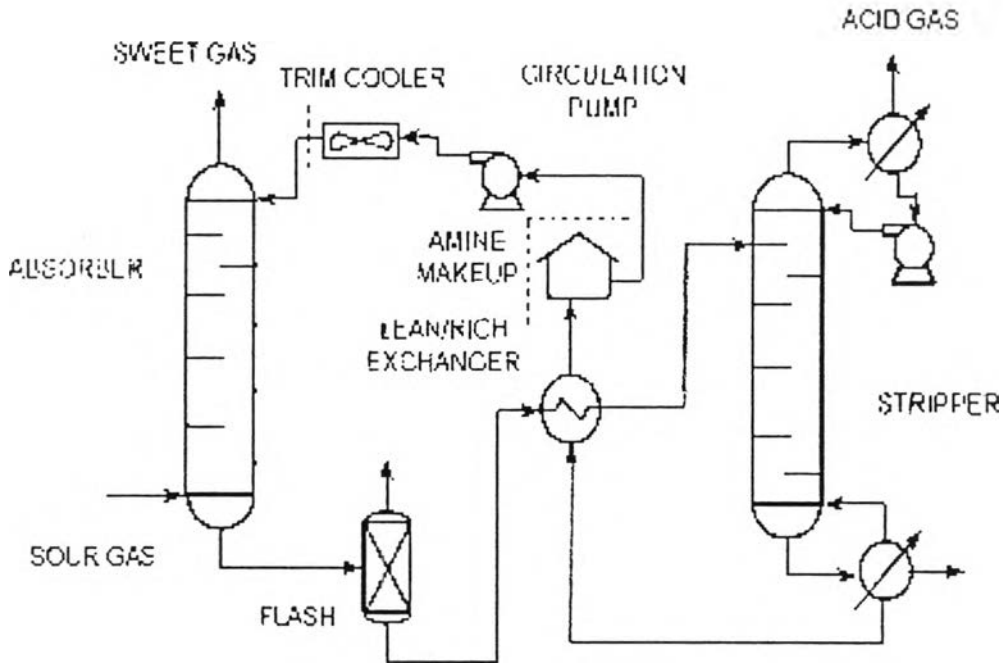
$$p'_{CH4} = f\left[T, conc(CH4)\right] \quad \text{.....(3.6.13)}$$

$$p'_{C2H6} = f\left[T, conc(C2H6)\right] \quad \text{.....(3.6.14)}$$

$$p'_{C3H8} = f\left[T, conc(C3H8)\right] \quad \text{.....(3.6.15)}$$

$$p'_V H_X = \left[A^*\right]_X \quad \text{.....(3.6.16)}$$

3.7 สมการสมดุลมวลสาร



รูปที่ 3.1 ระบบหน่วยปฏิบัติการของ หอดูดซึม และ หอฟื้นฟูสภาพ

(รูปจาก Optimization of Amine Sweetening Unit ของ Kevin M. Lunsford, Jerry A. Bullin)

หอดูดซึม

ทำสมดุลมวลสารรอบหอดูดซึมได้

$$V_{n+1}Y_{n+1} + L_0X_0 = V_{n+1}Y_1 + L_0X_n \quad \text{.....(3.7.1)}$$

โดยที่ X = โมลของสวนประกอบในสายของเหลวโดยมีหน่วย ต่อโมลของสารละลายเข้าหอ (Per mole of lean solvent)

Y = โมลของ 1 ส่วนประกอบในสายแก๊สมีหน่วย ต่อโมลของแก๊สเข้าหอ (Per mole of entering rich gas)

V = อัตราเร็วเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส

L = อัตราเร็วเชิงโมลในวัฏภาคของเหลว

จากสมการที่ 1 เปลี่ยนรูปแบบสมการ

$$Y_{n+1} = \left(\frac{L_0}{V_{n+1}}\right)X_n + \left(Y_1 - \frac{L_0}{V_{n+1}}X_1\right) \quad \text{.....(3.7.2)}$$

ความสัมพันธ์ณ.จุดสมดุลระหว่างแก๊ส และ ของเหลว สามารถอธิบายได้ตามเทอมนี้

$$y = \frac{V_{n+1}Y_n}{V_n} = \frac{V_{n+1}Y_n}{\sum V_{n+1}Y_n} = \frac{Y_n}{\sum Y_n} \quad \text{.....(3.7.3)}$$

$$x = \frac{L_0 X_n}{L_n} = \frac{L_0 X_n}{\sum L_0 X_n} = \frac{X_n}{\sum X_n} \quad \text{.....(3.7.4)}$$

$$Y = KX\left(\frac{\sum Y}{1+\sum X}\right) \quad \text{.....(3.7.5)}$$

ในสมการ (3.7.5) นั้นถ้าเกิดว่ามีสารถูกละลายอยู่น้อยในสายแก๊สเข้าดังนั้นจะถือว่า $\sum Y \to 1$ ทุกๆจุดในหอดูดซึมดังนั้นถ้าเราคิดว่าสารนั้นได้ถูกดูดซึมไปแล้วคิดในวัฏภาคของเหลวจะได้ $\sum X < 1$ ดังนั้นสมการที่ (3.7.5) จะได้

$$Y = KX \quad \text{.....(3.7.6)}$$

สามารถเปลี่ยนรูปได้เป็น

$$\frac{v}{V} = K\frac{l}{L} \quad \text{.....(3.7.7)}$$

เมื่อ v = คือโมลของหนึ่งส่วนประกอบในวัฏภาคแก๊ส

l = คือโมลของหนึ่งส่วนประกอบในวัฏภาคของเหลว

$$l = \frac{L}{KV}v \quad \text{.....(3.7.8)}$$

เราเรียก $\frac{L}{KV}$ ว่าเป็น แฟคเตอร์แห่งการดูดซึม ซึ่งสามารถที่จะนำมารวมกับสมดุลมวลสาร เพื่อประมาณค่าความเข้มข้นในแต่ละส่วนประกอบหลังจากเกิดการดูดซึมได้สมการ

$$Y_1 = \frac{Y_2 + A_0 Y_0}{1 + A_1} \quad \text{.....(3.7.9)}$$

$$Y_2 = \frac{(A_1 + 1)Y_3 + A_0 A_1 Y_0}{A_1 A_2 + A_2 + 1} \quad \text{.....(3.7.10)}$$

$$Y_n = \frac{(A_1 A_2 \ldots A_{n-1} + A_2 A_3 \ldots A_{n-1} + \ldots + A_{n-1} + 1)Y_{n+1} + (A_0 A_1 \ldots A_{n-1})Y_0}{A_1 A_2 \ldots A_n + \ldots + A_n + 1} \quad \text{.....(3.7.11)}$$

ความสัมพันธ์ที่ได้ดังกล่าวข้างต้น นำมา ใช้อยากมากเพราะว่าแต่ละเทอมในสมการเกี่ยวกับแฟคเตอร์ของการดูดซึมในแต่ละเทรย์ และในการที่เราจะรู้ค่าแฟคเตอร์แห่งการดูดซึมในแต่ละเทรย์นั้นเราจะต้องทราบค่า อัตราการไหลออกของวัฏภาคแก๊สของเหลวอุณหภูมิและความดันในแต่ละเทรย์ซึ่งค่าดังกล่าวนี้ไม่ค่อยหาได้ง่ายนัก จากข้อมูลในสมการที่ 28 ที่หาได้อยากจึงมีการพัฒนาวิธีการขึ้นมาโดยซาวเดอร์และบราวน์ใช้กระบวนการทางคณิตศาสตร์ทำให้สมการที่ 28 อยู่ในรูปที่ง่ายขึ้นคือ

$$\frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n-1} - Y_0} = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} \quad \text{.....(3.7.12)}$$

ในการใช้สมการที่ 29 เราจะใช้แฟคเตอร์แห่งการดูดซึมเป็นค่าเฉลี่ย ซึ่ง ซาวเดอร์และบราวน์ ได้เสนอค่าเฉลี่ยแฟคเตอร์แห่งการดูดซึม

$$A_{av} = \frac{L_0}{K_{av} V_{n+1}} \quad \text{.....(3.7.13)}$$

จะเห็นได้ว่าค่าที่ได้นี้จะขึ้นอยู่กับ อัตราการไหลของสายแก๊ส ของเหลว และค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิเฉลี่ยสมการที่ 25 ข้างต้นนั้นให้ค่าที่ประมาณที่ดี อย่างไรก็ตาม ซาวเดอร์(Souders) และบราวน์(Brown) นายเอ็ด มิสเตอร์(Edmister) ได้ให้นิยามการดูดซึมของทั้งสองเทรย์คือ ยอดหอและก้นหอ คือ แฟคเตอร์แห่งการดูดซึม A_e

$$A_e = \sqrt{A_n (A_1 + 1)} + 0.25 - 0.5 \quad \text{.....(3.7.14)}$$

นายโอเวนและแมดดอกซ์(Owens and Maddox) มีรายงานการคำนวณแบบเทรย์ต่อเทรย์ โดยเริ่มใช้สมการจากเอ็ดมิสเตอร์(Edmister)

$$\pi_A = A_T A_A^{n-2} A_B \quad \text{.....(3.7.15)}$$

$$\sum_A = A_T A_A^{n-2} A_B + A_A^{n-2} A_B + \ldots + A_A A_B + A_B \quad \text{.....(3.7.16)}$$

เมื่อ A_T = แฟตเตอร์แห่งการดูดซึมด้านบนหอดูดซึม

A_B = แฟตเตอร์แห่งการดูดซึมด้านล่างหอดูดซึม

A_A = แฟคเตอร์แห่งการดูดซึมสำหรับเทรย์อื่นๆในหอดูดซึม

ใช้สมดุลมวลสารร่วมกับสมการที่ 32 และ 33 ได้

$$l_n = V_1 \sum_A - l_0 (\sum_A - \pi_A) \quad \text{.....(3.7.17)}$$

$$V_1 = V_{n+1} \left(\frac{1}{\sum_A + 1} \right) + l_0 \left[1 - \frac{\pi_A}{\sum A + 1} \right] \quad \text{.....(3.7.18)}$$

หอฟื้นฟูสภาพ

หลักจากที่ผ่านหอดูดซึมแล้ว ขั้นตอนต่อไปก็คือแยก คาร์บอนไดออกไซด์ออกมาจากสารละลายโมโนเอทาโนลามีน อุปกรณ์ที่ทำหน้าที่ดังกล่าวนี้คือหอฟื้นฟูสภาพ รูปตามด้านล่างนี้คล้ายกับรูปของหอดูดซึม แต่ทิศทางตรงกันข้าม สมดุลมวลสารโดยรวมได้

$$L_{m+1} = V_m + L_1 \quad \text{.....(3.7.19)}$$

$$L_0 X_{m+1} = V_0 Y_m + L_0 X_1 \quad \text{.....(3.7.20)}$$

สามารถเปลี่ยนรูปแบบสมการได้

$$X_{m+1} = \frac{V_0}{L_0}(Y_m) + (X_1) \quad \text{.....(3.7.21)}$$

เมื่อ

L_{m+1} = จำนวนโมลของวัฏภาคของเหลวไหลเข้าบริเวณยอดหอ

L_1 = จำนวนโมลของวัฏภาคของเหลวที่ไหลออกบริเวณด้านล่างของหอ

V_m = จำนวนโมลของวัฏภาคแก๊สออกบริเวณด้านบนของหอ

X = จำนวนโมลของสายวัฏภาคของเหลว

Y = จำนวนโมลของสายวัฏภาคแก๊ส

สำหรับการแยกสารหลายๆตัว สมการสมดุลมวลสารจะยึดตามค่าคงที่สมดุลสามารถอธิบายได้ตามสมการ

$$S = \frac{KV}{L} \quad \text{.....(3.7.22)}$$

เมื่อ

S = ค่า สตริปปิงแฟคเตอร์ สำหรับแต่ละสาร

K = ค่าคงที่สมดุล

V = อัตราการไหลของวัฏภาคแก๊ส

L = อัตราการไหลของวัฏภาคของเหลว

ค่า สตริปปิงแฟคเตอร์ ในแต่ละเทรย์จะมีค่าแตกต่างกันไปซึ่งจะคล้ายกับค่า แฟคเตอร์แห่งการดูดซึม (Absorption factor) อย่างไรก็ตามเราสามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$\frac{X_{m+1} - X_1}{X_{m+1} - X_0} = \frac{S^{m+1} - S}{S^{m+1} - 1} \quad \text{.....(3.7.23)}$$

ค่า สตริปปิงแฟคเตอร์ ที่ใช้ในสมการข้างต้นนี้ใช้เป็นค่าเฉลี่ยเพื่อความสะดวกในการคำนวณ

3.8 สมการสมดุลพลังงาน

ในการคำนวณหาค่าความร้อนในสายเข้า ทั้งของเหลวและแก๊ส (HL,HV)หลักเกณฑ์ในการคำนวณมีดังนี้

ค่าความจุความร้อน Heat capacity สามารถหาได้จากรูปสมการทั่วไปดังนี้

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \text{.....Liq.....} \quad \text{(3.8.1)}$$

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \text{.....Gas.....} \quad \text{(3.8.2)}$$

โดยข้อมูลที่ใช้ในการคำนวณครั้งนี้ได้มาจากหนังสือ Chemical Property Handbook โดย Carl. Yaws

ค่า Enthalpy สามารถหาได้จากข้อที่ 1 โดยสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta H = \int C_P dT = \int (A + BT + CT^2 + DT^3) dT \text{.....} Liq \text{.....} (3.8.3)$$

$$\Delta H = (AT + (B/2)T^2 + (C/3)T^3 + (D/4)T^4)_{T_1}^{T_2} \text{.....} Liq \text{.....} (3.8.4)$$

$$\Delta H = \int C_p dT = \int (A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4) dT \text{.....} Gas \text{..} (3.8.5)$$

$$\Delta H = (AT + (B/2)T^2 + (C/3)T^3 + (D/4)T^4 + (E/5)T^5)_{T_1}^{T_2} \text{.....} Gas \text{..} (3.8.6)$$

หอดูดซึม

1. สมการสมดุลพลังงานโดยรวมของหอดูดซึม

$$V_{n+1} H(Y_{n+1}) + L_0 H(X_0) = V_{n+1} H(Y_1) + L_0 H(X_n) \text{.....} (3.8.7)$$

โดยที่ X = โมลของสวนประกอบในสายของเหลวโดยมีหน่วย ต่อโมลของสารละลายเข้าหอ (Per mole of lean solvent)

Y = โมลของ 1 ส่วนประกอบในสายแก๊สมีหน่วย ต่อโมลของแก๊สเข้าหอ (Per mole of entering rich gas)

V = อัตราเร็วเชิงโมลในวัฏภาคแก๊ส

L = อัตราเร็วเชิงโมลในวัฏภาคของเหลว

H = ค่าเอนทัลปีของสารตามสมการข้างต้น

2. อุณหภูมิบริเวณด้านบนหอประมาณได้จากสมการสมดุลมวลสาร

$$T_{DG} - T_{LO} = \frac{\Delta H_{A,T} - \left[C_{P_2}(T_{DG} - T_2)\right]}{C_{P_{LO}}} \text{.....} (3.8.8)$$

เมื่อ T_{DG} = อุณหภูมิของแก๊สที่ออกจากบริเวณยอดหอ

T_{Lo} = อุณหภูมิของสายของเหลวที่ออก

ΔH_{AT} = ค่าความร้อนเกิดจากการดูดซึมบริเวณด้านบนหอ

C_{P_2} = ค่าความจุความร้อนของแก๊สที่ออกจากบริเวณเทรย์ที่ 2

$C_{P_{Lo}}$ = ค่าความจุความร้อนของเหลวที่เข้าหอดูดซึม

T_2 = อุณหภูมิของ เทรย์ที่ 2

และอุณหภูมิเฉลี่ยของหอดูดซึมสามารถหาได้จากสูตร

$$T_A = T_{DG} + \frac{C_{P_{DG}}(T_{RO} - T_{DG}) + (1-\omega)\Delta H_A}{C_{P_{DG}} + C_{P_O}} \text{.....} (3.8.9)$$

จากสมการที่ 32 คำนวณหาอุณหภูมิของเทรย์ที่ 2 ได้จากสมการดังต่อไปนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

$$T_2 = \frac{T_B - T_T}{n} + \left[T_A - \left(\frac{T_T + T_B}{2} \right) \right] \quad \text{.....(3.8.10)}$$

T_B = อุณหภูมิที่ก้นหอ

T_T = อุณหภูมิที่ยอดหอ

T_A = อุณหภูมิเฉลี่ยทั้งหอ

หอฟื้นฟูสภาพ

1. ในหอฟื้นฟูสภาพก็เช่นเดียวกันกับหอดูดซึมคือใช้สมการสมดุลพลังงานสำหรับทั้งหอฟื้นฟูสภาพแต่จะมีนอกเหนือมากขึ้นมาจากหอดูดซึมก็คือสมการสำหรับ หม้อควบแน่น และ หม้อต้มซ้ำ

$$L_{m+1}H_{m+1} = V_m H_m + L_1 H_1 \quad \text{.....(3.8.11)}$$

$$L_0 H(X_{m+1}) = V_0 H(Y_m) + L_0 H(X_1) \quad \text{.....(3.8.12)}$$

เมื่อ

L_{m+1} = จำนวนโมลของวัฏภาคของเหลวไหลเข้าบริเวณยอดหอ

L_1 = จำนวนโมลของวัฏภาคของเหลวที่ไหลออกบริเวณด้านล่างของหอ

V_m = จำนวนโมลของวัฏภาคแก๊สออกบริเวณด้านบนของหอ

X = จำนวนโมลของสายวัฏภาคของเหลว

Y = จำนวนโมลของสายวัฏภาคแก๊ส

H_{m+1} = ค่าเอนทัลปีเนื่องจากสายของเหลวเข้า

H_m = ค่าเอนทัลปีเนื่องจากสายแก๊สออก

H_1 = ค่าเอนทัลปีเนื่องจากสายของเหลวออก

2. สมการสมดุลพลังงานใน หม้อต้มซ้ำ

$$Q_{reboiler} = (L_1 X_2 H_{1VAP}) = (ST.HT) \quad \text{.....(3.8.13)}$$

L_1 = อัตราการไหลของสายของเหลวบริเวณด้านล่างของหอฟื้นฟูสภาพ

X_2 = จำนวนโมลทั้งหมดของที ดึงออกมาจากสายของเหลวด้านล่างของหอ

H_{1VAP} = ค่าเอนทัลปีเนื่องจากการระเหยของสารของเหลวเนื่องจากได้รับความร้อนจากไอน้ำใน หม้อต้มซ้ำ

ST = ค่าอัตราการไหลของสตรีม (Stream rate)

HT = ค่าเอนทัลปีเนื่องจากไอน้ำที่ใช้ในหม้อต้มซ้ำ

3. สมการสมดุลพลังงานในหม้อควบแน่น

$$Q_{Condenser} = (V_m H_m - V_{mc} H_{mcv} - L_{mc} H_{mcl}) \quad \text{.....(3.8.14)}$$

V_m = อัตราการไหลของสายแก๊สออกยอดหอฟื้นฟูสภาพ

V_{mc} = อัตราการไหลของสายแก๊สบริเวณยอดหม้อควบแน่น

L_{mc} = อัตราการไหลของสายของเหลวด้านล่างหม้อควบแน่น

H_m = ค่าเอนทัลปีของสายแก๊สออกบริเวณด้านบนหอฟื้นฟูสภาพ

H_{mcv} = ค่าเอนทัลปีของสายแก๊สออกบริเวณด้านบนของหม้อควบแน่น

H_{mcl} = ค่าเอนทัลปีของสายของเหลวออกบริเวณด้านล่างของหม้อควบแน่น

3.9 การหาสภาวะที่เหมาะสม

การหาตำแหน่งการทำงานที่เหมาะสมที่สุดเป็นวิธีในการหาเงื่อนไข ซึ่งให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดภายใต้สภาวะที่กำหนด อุปกรณ์หรือกระบวนการโดยทั่วๆไปมักยึดเอาราคาเป็นการลงทุน หรือราคาค่าใช้จ่ายที่น้อยที่สุดตามหลักเศรษฐศาสตร์เป็นเงื่อนไขในการพิจารณาเช่นการหุ้มฉนวนของท่อไอน้ำหรือความหนาของฉนวนหรือตัวอย่างอื่นๆในด้านขั้นตอนการการหาสภาวะการทำงานที่เหมาะสมสรุปได้ดังนี้

- วิเคราะห์ระบบหาค่าตัวแปรต่างๆ และ กำหนดระบบที่ต้องการ
- หาสิ่งที่ต้องการหาสภาวะที่เหมาะสม (Optimization)
- สร้างสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งแสดงสมการวัตถุประสงค์ (Objective function) อาจจะพิจารณาประกอบกับรูปภาพที่ได้จากการวาดจำลองกระบวนการคร่าวๆ
- กำหนดขอบเขตในรูปสมการคณิตศาสตร์ (Constraints) ต่างๆ
- ทำการคำนวณหาค่าสภาวะที่เหมาะสม

วิธีการหาสภาพที่เหมาะสม

- วิธีการใช้ตัวคูณลากรานจ์ (Lagrange multipliers) วิธีนี้เป็นการแก้ปัญหาโดยเทคนิคแคลคูลัส โดยใช้วิธีอนุพันธ์ (Derivatives) เพื่อหาสภาพที่เหมาะสมซึ่งส่วนใหญ่แล้วเงื่อนไขที่พิจารณามักจะมีลักษณะที่เป็นเงื่อนไขแบบเท่ากัน(Equality constrains)
- วิธีการค้นหาสภาพที่เหมาะสม (Search method) วิธีการนี้เป็นการนำค่าข้อมูลของตัวแปรอิสระมาวิเคราะห์ ซึ่งมักจะแสดงด้วยกราฟ และสรุปหาตำแหน่งหรือสภาพเหมาะสมจากสมการวัตถุประสงค์ที่ได้จากข้อมูลเหล่า วิธีการค้นหาสภาพที่เหมาะสมเมื่อนำฟังก์ชั
- วิธีแบบจีโอเมตราดิควิธีนี้เมาะสำหรับระบบทางด้านกระบวนการความร้อน
- วิธีโปรแกรมเชิงเส้น(Linear programming)
- วิธีโปรแกรมแบบไดนามิกส์(Dynamic programmingวิธีนี้เมาะที่จะใช้เป็นแนวทางที่เหมาะสมมากกว่าจะหาตำแหน่งที่ดีที่สุด

จะเห็นได้ว่ามีวิธีที่น่าสนใจอยู่หลายวิธีแต่วิธีที่ใช้ในวิทยานิพนธ์นี้คือ วิธีค้นหาสภาพที่เหมาะสมซึ่งก็มีวิธีการย่อยๆลงไปอีกหลายวิธี ส่วนใหญ่แล้วมักจะหาหรือกำหนดบริเวณที่จะเกิดสภาพสูงสุดหรือต่ำสุดเท่านั้นและตัดบริเวณส่วนอื่นออกหรืออาจจะมีลักษณะคล้ายการไต่เข้าสู่จุดสูงสุดของฟังก์ชัน วิธีการค้นหาสภาพที่เหมาะสมในกรณีที่ฟังก์ชันจุดประสงค์มีตัวแปรอิสระเพียงตัวเดียว มักจะกำหนดจุดอ้างอิงก่อน จากนั้นจะหาค่าสมการวัตถุประสงค์ที่มีค่าตัวแปรอิสระใหม่แล้วดูว่าค่าที่ได้ใหม่ดีกว่าค่าเก่าหรือไม่แล้วเลือกเอาค่าที่ดีกว่าเป็นจุดอ้างอิงใหม่ทำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนกระทั่งได้ค่าสมการจุดที่เหมาะสม วิธีการดังกล่าวนี้อาจจะไม่ได้ตำแหน่งที่ถูกต้องเหมาะสมนักแต่ก็สามารถบอกได้ว่าสภาพที่เหมาะสมนั้นอยู่ในช่วงใดของตัวแปรอิสระเรียกว่าช่องของความไม่แน่นอน (Interval of uncertainty) วิธีการหาสภาพที่เหมาะสม อาจแบ่งออกได้เป็น 2 ลักษณะ

- การหาโดยตรงโดยมีพิกัดที่พิจารณาแบ่งเป็นช่วงๆเท่ากัน (regular – sized intervals)
- การหาโดยตรง โดยที่ไม่ต้องแบ่งพิกัดที่พิจารณาให้มีขนาดเท่ากัน (irregular-sized intervals)

สำหรับในการวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการหาสภาวะที่เหมาะนำมาใช้ทั้งในการจำลองกระบวนการและการหาสภาวะที่เหมาะสมโดยทฤษฎีที่เกี่ยวข้องคือ

1. ใช้ในการจำลองกระบวนการช่วงหาค่าอุณหภูมิซึ่งมีความเกี่ยวเนื่องในสมการสมดุลพลังงาน

วิธีไฟโบนาชชี (Fibonacci seach) **และ วิธีการแบ่งโกล์ดเด้น**

วิธีนี้จะมีประสิทธิภาพสูงในการหาสภาพที่เหมาะสมถูกนำเสนอโดย(Reklaitis et al.,1983; Beveridge and Schechter,1970) ซึ่งตัวแปรอิสระเพียงตัวเดียว วิธีดังกล่าวจะกำหนดช่วงที่จะหาจุดที่เหมาะสมจากนั้นจะแบ่งช่วงดังกล่าวเป็นช่วงย่อยภายในอีกเป็นสามช่วงจะได้ค่าที่จะพิจารณารวมค่ากำหนดช่วงได้ค่าทั้งหมด 4 ค่านำมาเปรียบเทียบค่าทั้ง 4 ค่าตัดค่าที่มีค่าสูงสุดออกหลังจากนั้นนำค่าที่ได้ทั้ง 3 ค่ามากำหนดช่วงใหม่โดยนำค่าที่กำหนดซ้ายและขวาสุดเป็นตัวกำหนดช่วงเริ่มแบ่งช่วงย่อยภายในสามช่วงใหม่ทำลักษณะนี้ไปเรื่อยๆจนกว่าค่าที่ได้จากการแบ่งช่วงทั้ง 4 ค่ามีค่าไม่แตกต่างกันมากนักหรือค่าที่ได้ทุกจุดจะมีค่าที่เท่ากัน

2. ใช้ในกระบวนการหาสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสม

วิธีรีดิวซ์ แกรเดียน (Reduce Gradient Method)

วิธีดังกล่าวนี้ใช้สำหรับกรณีสมการวัตถุประสงค์หลักไม่เป็นสมการเส้นตรงและมีข้อจำกัดแบบ (Non Linear with Constrain) วิธีดังกล่าวนี้สามารถใช้ได้กับตัวแปรอิสระหลายๆตัวพร้อมๆกัน

โดยในหลักการณ์ก็คือเริ่มแรกต้องหาค่าอนุพันธ์ของแต่ละตัวแปรของสมการวัตถุประสงค์หลักก่อน เพื่อให้เป็นค่าแกรเดียนในการกำหนดทิศทางเพื่อหาค่าตัวแปรใหม่เพื่อให้สมการวัตถุประสงค์หลักนั้นมีค่าน้อยที่สุดอย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวนี้มีจุดอ่อนอยู่ที่เราจะต้องกำหนดจุดเริ่มต้นให้ดีที่สุด ซึ่งในทางเป็นจริงเราสามารถใช้ค่าออกแบบเริ่มแรกในการคำนวณได (Design Parameter) วิธีดังกล่าวนี้ง่ายในการเขียนโปรแกรมแต่การดำเนินการอาจจะต้องใช้เวลาในการประมวลผลในกรณีที่โปรแกรมนั้นๆ ใช้เวลาในการประมวลผลนานอยู่แล้ว อย่างไรก็ตามวิธีดังกล่าวก็เป็นที่ยอมรับและให้ค่าในการคำนวณที่มีประสิทธิภาพสูงเช่นเดียวกัน