

การหาค่าจุดวาบไฟของสารผสม 3 องค์ประกอบ จากโมเดลคอสมो-อาร์เอส และโมเดลยูนิแฟก

Estimation of Flash Point of Ternary Mixtures by Cosmo-RS Model and UNIFAC Model

ณัฐ นุ่มนวล^{1*} และ สาธก ไชยกุลชื่นสกุล²Nat Numnual^{1*} and Satok Chaikunchuensakun²^{1*} นักศึกษาปริญญาโท หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต 99 ม.18 ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

² อาจารย์ประจำ หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต 99 ม.18 ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

^{1*} Graduate student in Master of Engineering (Chemical engineering) of Engineering Faculty,

Thammasat University Rangsit Campus, Khlong Nueng, Patumtanee, Thailand 12121

² Lecturer in Master of Engineering (Chemical engineering) of Engineering Faculty,

Thammasat University Rangsit Campus, Khlong Nueng, Patumtanee, Thailand 12121

*Corresponding author, E- mail: YING-KAMIKAZE@windowslive.com

บทคัดย่อ

อุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสม 3 องค์ประกอบ โดยโมเดลที่คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวดี ซึ่งเป็นค่าสำคัญในการหาจุดวาบไฟจากโมเดลคอสมอ-อาร์เอส และโมเดลยูนิแฟก ผลปรากฏว่าโมเดลคอสมอ-อาร์เอส มีค่า $R^2 = 0.881$ ซึ่งมีความแม่นยำมากกว่าโมเดลยูนิแฟก ที่มีค่า $R^2 = 0.799$ จากระบบสารผสม 10 ระบบ ออกเทน - เอทานอล - ไอโซโพรพานอล, ออกเทน - 2 บิวทานอล - ไอโซโพรพานอล, เมทานอล - เดเคน - อะซีโตน, น้ำ - เมทานอล - เอทานอล, น้ำ - เมทานอล - ไอโซโพรพานอล, เมทานอล - เมทิลอะซิเตต - เมทิลอะครีเลต, น้ำ - เอทานอล - บิวทานอล, เมทานอล - โทลูอิน - 2, 2, 4 ไตรเมทิลเพนเทน, เมทานอล - เอทานอล - อะซีโตน, น้ำ - บิวทานอล - 2 บิวทานอล พบว่าระบบสาร ออกเทน - เอทานอล - ไอโซโพรพานอล เป็นระบบสารที่ทำนายอุณหภูมิจุดวาบไฟแม่นยำที่สุด ส่วนระบบสารผสมเมทานอล - เดเคน และ อะซีโตน เป็นระบบสารที่ทำนายอุณหภูมิจุดวาบไฟแม่นยำน้อยที่สุด เหตุผลคือเมทานอลมีค่าพันธะไฮโดรเจนสูงกว่าค่าในแบบจำลอง

คำสำคัญ : จุดวาบไฟ คอสมอ - อาร์เอส ยูนิแฟก

Abstract

Flash point of ternary mixture was calculated by using the Cosmo-RS model and the UNIFAC model to determine the activity coefficient. The R^2 values of Cosmo-RS and UNIFAC models were 0.881 and 0.799, respectively. Cosmo-RS model is more precise than UNIFAC model, from these 10 systems, octane - ethanol - iso propanol, octane - 2 butanol - iso propanol, methanol - decane - acetone, water - methanol - ethanol, water - methanol - iso propanol, methanol - methyl acetate - methyl acrylate, water - ethanol - butanol, methanol - toluene - 2, 2, 4 trimethylpentane, methanol - ethanol - acetone and water - butanol - 2 butanol. octane - ethanol - iso propanol, system had the most accurate flash point and methanol - decane - acetone system had the least accurate flash point. Methanol - decane - acetone's flash point were the least accurate because methanol has higher hydrogen bond value than the Cosmo-RS model's value.

Keywords: flash point, Cosmo-RS, UNIFAC

1. บทนำ

สมบัติเฉพาะตัวที่สำคัญของสารผสมค่าหนึ่งคืออุณหภูมิจุดวาบไฟ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ไอเชื้อเพลิงจะลุกติดไฟได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทราบอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสม เพื่อป้องกันความเสี่ยง และอันตรายจากอัคคีภัย โดยวิธีหาจุดวาบไฟสามารถหาจากผลการทดลอง หรือการคำนวณจากแบบจำลอง เนื่องจากการทำการทดลองหาจุดวาบไฟอาจเกิดไอของสารมีพิษ และยังมีค่าใช้จ่ายสูงในการทดลอง ดังนั้นการคำนวณหาอุณหภูมิจุดวาบไฟจากแบบจำลองในเบื้องต้น จึงมีความเหมาะสมกว่า สารที่ใช้ในอุตสาหกรรมเป็นสารผสม และอุณหภูมิจุดวาบไฟเป็นสมบัติที่บอกอุณหภูมิที่สารบริสุทธิ์และสารผสมลุกติดไฟ ดังนั้นการวิจัยนี้จำเป็นต้องศึกษาอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสม (Migvia et al., 2005)

จากการศึกษาที่ผ่านมา หลิวและคณะ (2006) (2010) พบว่าน้ำเป็นส่วนสำคัญต่อการเพิ่มความปลอดภัย หรือไปเพิ่มอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสมอินทรีย์นั้น

และอุณหภูมิจุดวาบไฟที่คำนวณโดยโมเดลวีสัน (Wilson Model), โมเดลเอนอาร์ทีแอล (NRTL Model), โมเดลยูนิแควก (UNIQUAC Model) มีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง โมกาคัมและคณะ (2009) พบว่าสารผสม 2 องค์ประกอบ (เอทานอล - ออกเทน, 1 - พรอพานอล - ออกเทน, 1 - พรอพานอล - เดเคน, 1 - พรอพานอล - น้ำ, 1 - บิวทาโนล - ออกเทน, 2 บิวทาโนล - ออกเทน และ น้ำ - กรดโพรไพโอนิก) มีอุณหภูมิจุดวาบไฟ จากการคำนวณใกล้เคียงกับผลการทดลอง หรือมีค่าเบี่ยงเบนเล็กน้อย และค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ที่คำนวณหาโดยโมเดลเอนอาร์ทีแอล, โมเดลวีสัน, โมเดลยูนิแควก คาแรร์โต และคณะ (2011) พบว่าการคำนวณหาอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารเชื้อเพลิงชีวภาพ กับเอทานอลใกล้เคียงกับผลการทดลอง และโมเดลเอนอาร์ทีแอลเป็นโมเดลที่ทำนายค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้

วีกอร์ และคณะ (2006) ได้คำนวณหาอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสมแบบ 2- องค์ประกอบ พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟของสารผสมต่ำกว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ

ของสารบริสุทธิ์ โดย น้ำ - เอทานอล, ออกเทน - เอทานอล และ ออกเทน - บิวทานอล มีค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีซึ่งคำนวณหา โดยโมเดลยูนิแฟก และโมเดลยูนิแฟก, โมเดลยูนิแฟก และ โมเดลยูนิแฟก ตามลำดับ ส่วนโมเดลคอสโม - อาร์เอส คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของสารละลายเจือจาง

2. วัตถุประสงค์

ศึกษา และคำนวณค่าอุณหภูมิจุดควบไฟของระบบสารผสม 3 องค์ประกอบ โดยใช้โมเดลคอสโม - อาร์เอส และโมเดลยูนิแฟก เพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

3. ทฤษฎี

อุณหภูมิจุดควบไฟของสารผสม 3 องค์ประกอบสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ (1)

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P_{1,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}1})} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{P_{2,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}2})} + \frac{x_3 \gamma_3 P_3^{\text{sat}}}{P_{3,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}3})} = 1 \quad (1)$$

$P_1^{\text{sat}}, P_2^{\text{sat}}, P_3^{\text{sat}}$ คือ ความดันไอที่อุณหภูมิจุดควบไฟของสารผสม

$P_{1,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}1}), P_{2,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}2}), P_{3,\text{fp}}^{\text{sat}}(T_{\text{fp}3})$ คือ ความดันไอที่จุดควบไฟของสารบริสุทธิ์

$T_{\text{fp}1}, T_{\text{fp}2}, T_{\text{fp}3}$ คืออุณหภูมิจุดควบไฟของสารบริสุทธิ์

x_1, x_2, x_3 คือสัดส่วนโมลของของเหลว

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ คือค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของของเหลวแต่ละชนิดในสารผสม

3.1 ความดันไอ

ความดันไอเป็นค่าสำคัญ ในการคำนวณหาอุณหภูมิจุดควบไฟ มอลเลอร์ (Moller, 2007) ได้เสนอวิธีการคำนวณความดันไอแบบกรุปคอนทิบิวชัน (group

contribution) ซึ่งใช้ข้อมูลสูตร โครงสร้าง โมเลกุลของสาร และอุณหภูมิจุดเดือด ในการคำนวณค่าความดันไอ

$$\ln(P) = B' \frac{T - T_b}{T - C(T_b)} + D' \ln\left(\frac{T}{T_b}\right) \quad (2)$$

B' และ D' คำนวณจากสูตรโครงสร้างโมเลกุล

$C(T_b)$ มีความสัมพันธ์ดังสมการที่ (3) โดย T_b คืออุณหภูมิจุดเดือดที่ความดัน 1 บรรยากาศ

$$C(T_b) = -2.65 + \frac{T_b^{1.485}}{135} \quad (3)$$

หลักการของกรุปคอนทิบิวชัน คือแตกโมเลกุลเป็นฟังก์ชันกรุปย่อยๆ แล้วนำค่าของกรุปย่อยๆ แต่ละกรุปมารวมกัน ตามสมการที่ (4) และ (5)

$$B' = A + \sum_{i=1}^m v_i \text{dB}_i \quad (4)$$

v_i คือค่าความถี่ หรือจำนวนของแต่ละกรุปนั้น

dB_i คือค่าคอนทิบิวชันของแต่ละกรุป

สมการที่ใช้หาค่า D' คือสมการที่ (5)

$$D' = D + \sum_{i=1}^m v_i \frac{dD_i}{n_i} \quad (5)$$

n_i คือจำนวนอะตอมหนัก ในโมเลกุลสารบริสุทธิ์นั้น

เนื่องจากการคำนวณค่าความดันไอ โดยกรุปคอนทิบิวชัน ไม่ใช่ข้อมูลจากการทดลอง นอกจากจุดเดือดปกติของสารบริสุทธิ์ จึงเลือกใช้กรุปคอนทิบิวชันทำนายค่าความดันไอ

3.2 สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (γ)

ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี คือพารามิเตอร์ที่ใช้บอกค่าเบี่ยงเบนไปจากสารละลายอุดมคติของสารผสม โดยในงานวิจัยนี้ใช้โมเดลคอสโม-อาร์เอส และโมเดลยูนิแฟกในการคำนวณ

3.2.1 โมเดลคอสโม-อาร์เอส

โมเดลคอสโม-อาร์เอส เป็นโมเดลที่คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีของสารประกอบ ซึ่งเกี่ยวข้องกับ

พลังงานอิสระจากประจวบๆ โมเลกุล ของตัวถูกละลาย และรูปร่างโมเลกุลของสารแต่ละชนิดในสารผสม การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ สามารถใช้วิธีทางสถิติ ดังสมการต่อไปนี้

$$\ln \gamma_{i/s} = n_i \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln \Gamma_s(\sigma_m) - \ln \Gamma_i(\sigma_m)] + \ln \gamma_{i/a}^{SG} \quad (6)$$

Solvent:

$$\ln \Gamma_s(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (7)$$

Solute:

$$k \ln \Gamma_i(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} p_s(\sigma_n) \Gamma_s(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m, \sigma_n)}{RT} \right] \right\} \quad (8)$$

$$\Delta W(\sigma_m, \sigma_n) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + C_{hb} \max [0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}] \min [0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}] \quad (9)$$

α' = ค่าคงที่ misfit energy, $\text{\AA}^4 \cdot \frac{\text{kcal}}{e} \cdot \text{mol}$

C_{hb} = ค่าคงที่ hydrogen bonding, $e/\text{\AA}^2$

σ_{hb} = ค่า sigma สำหรับพันธะไฮโดรเจน, $e/\text{\AA}^2$

σ_{acc} = ค่า sigma ของ acceptor

σ_{don} = ค่า sigma ของ donor

เทอมของ Starverman - Guggenheim Combinatorial ($\ln \gamma_{i/s}^{SG}$)

เขียนดังสมการข้างล่าง

$$\ln \gamma_{i/s}^{SG} = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (10)$$

ϕ_i = สัดส่วนปริมาตรที่นอมัลไลซ์ หรือนำค่าคลาดเคลื่อนออก

θ_i = สัดส่วนพื้นที่ผิวที่นอมัลไลซ์ หรือนำค่าคลาดเคลื่อนออก

$$l_i = \left(\frac{z}{2} \right) [(r_i - q_i) - (r_i - 1)]$$

Z = Coordination Number (มีค่าเท่ากับ 10)

x_i = สัดส่วนโมล

r_i = พารามิเตอร์ปริมาตรที่นอมัลไลซ์ หรือนำค่าคลาดเคลื่อนออก

q_i = พารามิเตอร์พื้นที่ผิวที่นอมัลไลซ์ หรือนำค่าคลาดเคลื่อนออก

3.2.2 ค่าชิกมาโพรไฟล์ ($p(\sigma)$, Klamt, 1998)

ชิกมาโพรไฟล์ คือความน่าจะเป็นจะพบประจุที่บริเวณผิวของโมเลกุลของสาร สามารถหาได้โดย

$p_i(\sigma)$

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad (11)$$

$$n_i = \sum_{\sigma} n_i(\sigma) = \frac{A_i}{a_{eff}} \quad (12)$$

$$A_i = \sum_{\sigma} A_i(\sigma) \quad (9)$$

ที่ $n_i(\sigma)$ = จำนวน Segment ของความหนาแน่นของประจุที่พื้นผิวที่ไม่ต่อเนื่อง (σ)

A_i = พื้นที่ที่เป็นหลุมทั้งหมด, $\text{\AA}^2$

$A_i(\sigma)$ = พื้นที่ทั้งหมดที่ประกอบด้วยความหนาแน่นของประจุแต่ละส่วน, $\text{\AA}^2$

a_{eff} = พื้นที่ผิวที่มีประสิทธิภาพของพื้นที่ผิวมาตรฐานระหว่างสองโมเลกุลที่ติดกัน (มีค่าเท่ากับ $7.5 \text{\AA}^2$)

การทำนายค่าชิกมาโพรไฟล์ของสารผสมที่มาจากชิกมาโพรไฟล์ของสารบริสุทธิ์ แต่ละชนิดรวมกัน ดังสมการที่ (13)

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum_i x_i n_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i n_i} = \frac{\sum_i x_i A_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad (13)$$

ดังนั้นสามารถหาความหนาแน่นของประจุเฉลี่ยโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส ดังนี้

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{av}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \exp \left(-\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \right)}{\sum_n \sigma_n^* \frac{r_n^2 r_{av}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \exp \left(-\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{av}^2} \right)} \quad (14)$$

σ_m = ค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของประจุของ segment m ทั้งหมด

r_n = รัศมีจริงของ segment ที่พื้นผิว, $\text{\AA}^2$ (สมมติว่าเป็น segment วงกลม)

r_{av} = รัศมีเฉลี่ยของ segment (เท่ากับ $0.81764 \text{ \AA}^2$)

d_{mn} = ระยะห่างระหว่างสอง segment, $\text{\AA}^2$

เนื่องจากโมเดลคอสโม-อาร์เอส ใช้ค่าชิกมา-โพรไฟล์ และค่าที่เกี่ยวกับรูปร่างโมเลกุล ซึ่งเป็นค่าจากการคำนวณ ไม่ใช่ผลการทดลอง นอกจากนี้โมเดลคอสโม-อาร์เอส ใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ ซึ่งเป็นค่าสำคัญในการทำนายค่าอุณหภูมิจุดควบไฟ ดังนั้นวิจัยจึงเลือกใช้โมเดลคอสโม-อาร์เอส

3.3 โมเดลยูนิแฟก (UNIFAC Model)

(Poling et al., 2001)

ค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ จากโมเดลยูนิแฟกหาจากสองส่วนคือส่วน Residual และส่วน combinatorial ส่วน combinatorial หาจากสมการที่ (15)

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\phi_i} \right) + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (15)$$

ส่วน Residual หาจากสมการที่ (16)

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (16)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}} \right]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m x_m}{\sum_n \theta_n \psi_{nk}}$$

Q_m คือค่าคอนทิบิวชัน ที่เกี่ยวกับพื้นที่ผิวของสาร

$$X_m = \frac{\sum_i v_m^{(i)} x_i}{\sum_i \sum_n v_m^{(i)} x_i}$$

X_m คือสัดส่วนเฉลี่ยของค่าสัดส่วนโมลของสาร

$$\psi_{mk} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right)$$

ψ_{mk} คือค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงานของแต่ละฟังก์ชันกรุปที่กระทำต่อกัน

ในบทความนี้ใช้โปรแกรม Aspen Plus คำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ของโมเดลยูนิแฟก ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ ของสารผสม และนำไปเขียนในรูปสมการโพลิโนเมียล (AspenTech, 2004)

เนื่องจากโมเดลยูนิแฟก ใช้ค่าพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับพลังงาน ซึ่งเป็นค่ามาจากการคำนวณ ไม่ใช่ผลการทดลอง นอกจากนี้โมเดลยูนิแฟก ใช้ทำนายค่าสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี้ ซึ่งเป็นค่าสำคัญในการทำนายค่าอุณหภูมิจุดควบไฟ ดังนั้นวิจัยจึงเลือกใช้โมเดลยูนิแฟก

4. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

ค่าอุณหภูมิจุดเดือด อุณหภูมิจุดควบไฟ ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากกรุปคอนทิบิวชัน แสดงดังตารางที่ 1 และ 2 ค่าชิกมาโพรไฟล์ของสารในบทความนี้มาจากฐานข้อมูลเออร์จิเนียร์เทกซ์ (Mullin et al., 2005)

ตารางที่ 1 จุดเดือดปกติ (T_b), อุณหภูมิจุดควบไฟ (T_{bp}), ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากกรุปคอนทิบิวชัน ในสมการที่ (2)

สารประกอบ	T_b (°C)	T_{bp} (°C)	B'	D'
2 บิวทานอล	99.50	297.00	14.663	-3.482
ออกเทน	125.60	286.00	9.902	-
เอทานอล	78.00	290.00	14.849	-2.605
ไอโซโพรพา	82.50	285.00	14.581	-3.154
นอล				
โทลูอิน	110.56	277.00	9.639	-
2,2,4 ไตรเม	99.24	261.00	9.545	-
ทิลเพนเทน				

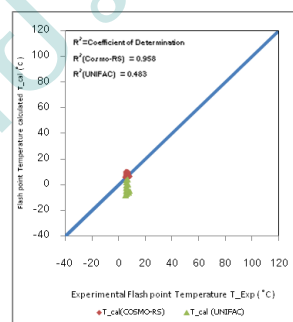
ตารางที่ 2 จุดเดือดปกติ (T_b), อุณหภูมิจุดวาบไฟ (T_{fp}), ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากวิธีกลุ่มคอนทิบิวชัน ในสมการที่ (2)

สารประกอบ	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	T_{fp} ($^{\circ}\text{C}$)	B'	D'
เดเคน	174.10	319.00	10.041	-
อะซีโตน	56.20	253.00	9.962	-
เมทิลอะซีเตต	57.40	263.00	10.059	-
เมทิลอะครีเลต	80.50	270.00	10.019	-
บิวทานอล	117.70	310.00	14.768	-3.482

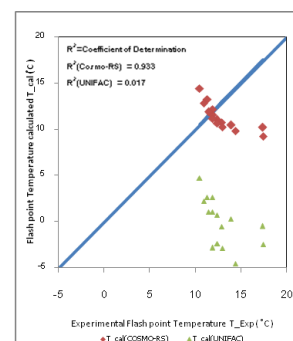
ตารางที่ 3 ค่า R^2 ของทุกระบบสารผสม

ระบบสารผสม	R^2 (คอสโม- อาร์เอส)	R^2 (ยูนิแฟก)	รูปที่
ออกเทน - เอทานอล - ไอโซโพรพานอล	0.958	0.483	1
ออกเทน - 2บิวทานอล - ไอโซโพรพานอล	0.933	0.017	2
เมทานอล-เดเคน- อะซีโตน	0.548	0.058	3
น้ำ - เมทานอล - เอทานอล	0.998	0.961	4
น้ำ - เมทานอล - ไอโซโพรพานอล	0.997	0.977	5
เมทานอล - เมทิลอะซี- เตต - เมทิลอะครีเลต	0.930	0.036	6
น้ำ - เอทานอล - บิวทานอล	0.991	0.992	7
เมทานอล - โทลูอีน-2,2,4 ไตรเมทิลเพนเทน	0.992	0.931	8
เมทานอล - เอทานอล- อะซีโตน	0.728	0.508	9
น้ำ-2บิวทานอล- บิวทานอล	0.991	0.992	10

ค่า R^2 ของทั้งสองโมเดล เปรียบเทียบกับผลการทดลองของระบบสาร 10 ระบบเป็นไปตามตารางที่ 3 จะพบว่าค่า R^2 ของโมเดลคอสโม-อาร์เอส ดีกว่าค่า R^2 ของโมเดลยูนิแฟก โดยระบบน้ำ - เมทานอล - เอทานอล มีค่า R^2 ของโมเดลคอสโม - อาร์เอส มากที่สุด ($R^2 = 0.998$) และเมทานอล - เดเคน - อะซีโตน มีค่า R^2 ของโมเดลคอสโม - อาร์เอส น้อยที่สุด ($R^2 = 0.548$) ระบบน้ำ - เอทานอล - บิวทานอล และ น้ำ - 2 บิวทานอล - บิวทานอล มีค่า R^2 ของโมเดลยูนิแฟกมากที่สุด ($R^2 = 0.992$) และออกเทน - 2 บิวทานอล - ไอโซโพรพานอลมีค่า R^2 ของโมเดลยูนิแฟกน้อยที่สุด ($R^2 = 0.017$)



รูปที่ 1 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2008) ของสารผสมออกเทน - เอทานอล -ไอโซโพรพานอล

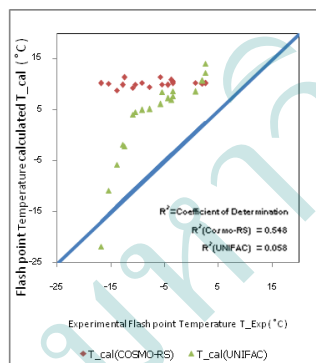


รูปที่ 2 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2008) ของสารผสมออกเทน - 2 บิวทานอล -ไอโซโพรพานอล

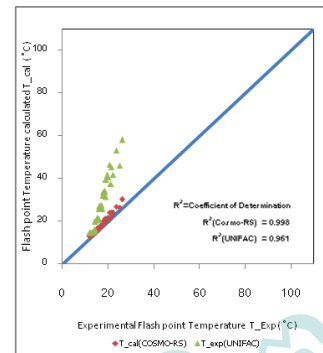
4.1 ระบบสารผสมระหว่างออกเทน - เอทานอล - ไอโซโพรพานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และเป็นลบ ส่วนใหญ่จะเป็นบวก ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีเพียงค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นลบ ทุกสัดส่วนโมล ดังแสดงในรูปที่ 1

4.2 ระบบสารผสมระหว่าง ออกเทน - 2 บิวทานอล - ไอโซโพรพานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีทั้งค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และเป็นลบ โดยส่วนใหญ่จะเป็นลบ ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นลบ ดังแสดงในรูปที่ 2

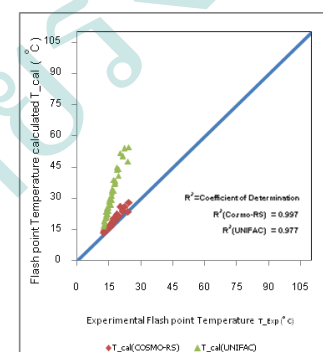
จากระบบสารผสมในรูปที่ 1 และ 2 ค่าส่วนเบี่ยงเบนทั้งหมดมาจากค่าแอกทวิตีที่มากกว่าปกติ ผลมาจากค่าคงที่ของแบบจำลองจากสมดุลเฟส ในกรณีหาอุณหภูมิจุดวาบไฟ และความดันไอของสารบริสุทธิ์



รูปที่ 3 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม-อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2010) ของสารผสม เมทานอล - เดเคน - อะซีโตน



รูปที่ 4 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจาก โมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2006) ของสารผสม น้ำ - เมทานอล - เอทานอล



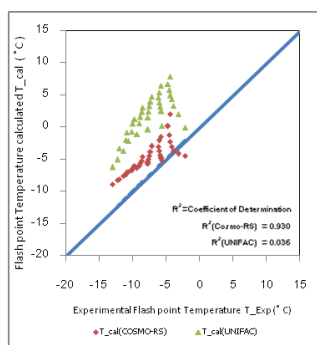
รูปที่ 5 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2006) ของสารผสม น้ำ - เมทานอล - ไอโซโพรพานอล

4.3 ระบบสารผสมระหว่าง เมทานอล-เดเคน - อะซีโตนพบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และลบ ดังแสดงในรูปที่ 3

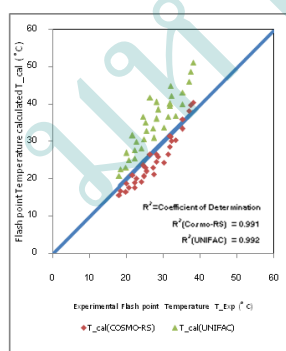
4.4 ระบบสารผสมระหว่าง น้ำ - เมทานอล - เอทานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวกทุกสัดส่วนโมล ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ดังแสดงในรูปที่ 4

4.5 ระบบสารผสมระหว่าง น้ำ - เมทานอล - ไอโซโพรพานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ทุกสัดส่วนโมล ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ดังแสดงในรูปที่ 5

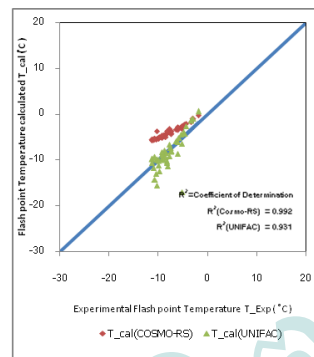
จากระบบสารผสมในรูปที่ 3, 4 และ 5 ค่าส่วนเบี่ยงเบนทั้งหมดมาจากค่าแอกทิวิตี้ที่มากกว่าปกติ ผลมาจากค่าคงที่ของแบบจำลองจากสมดุลเฟส ในกรณีหาอุณหภูมิจุดวาบไฟ และความดันไอของสารบริสุทธิ์



รูปที่ 6 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2004) ของสารผสม เมทานอล - เมทิลอะซีเตต - เมทิลอะครีเลต



รูปที่ 7 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2010) ของสารผสม น้ำ - เอทานอล - บิวทานอล



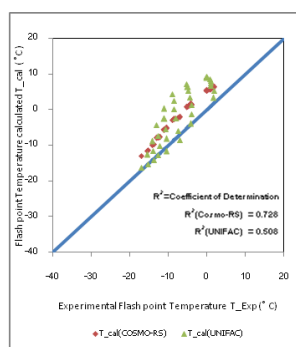
รูปที่ 8 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2010) ของสารผสม เมทานอล - โทลูอิน - 2,2,4-ไตรเมทิลเพนเทน

4.6 ระบบสารผสมระหว่าง เมทานอล-เมทิลอะซีเตต - เมทิลอะครีเลต มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และเป็นลบ ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ดังแสดงในรูปที่ 6

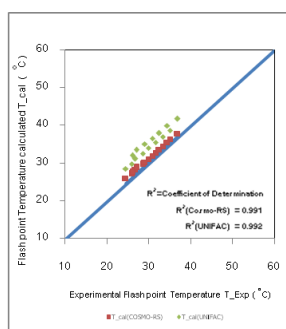
4.7 ระบบสารผสมระหว่าง น้ำ - เอทานอล - บิวทานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และเป็นลบ โดยส่วนใหญ่จะเป็นบวก ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ดังแสดงรูปที่ 7

4.8 ระบบสารผสมระหว่าง เมทานอล-โทลูอิน - 2, 2, 4 ไตรเมทิลเพนเทน พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ทุกสัดส่วนโมล ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นลบ ดังแสดงรูปที่ 8

จากระบบสารผสมในรูปที่ 6, 7 และ 8 ค่าส่วนเบี่ยงเบนทั้งหมดมาจากค่าแอกทิวิตี้ที่มากกว่าปกติ ผลมาจากค่าคงที่ของแบบจำลองจากสมดุลเฟส ในกรณีหาอุณหภูมิจุดวาบไฟ และความดันไอของสารบริสุทธิ์



รูปที่ 9 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2004) ของสารผสม เมทานอล - เอทานอล - อะซีโตน



รูปที่ 10 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส โมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง (Liaw et al., 2010) ของสารผสม น้ำ - บิวทานอล - 2 บิวทานอล

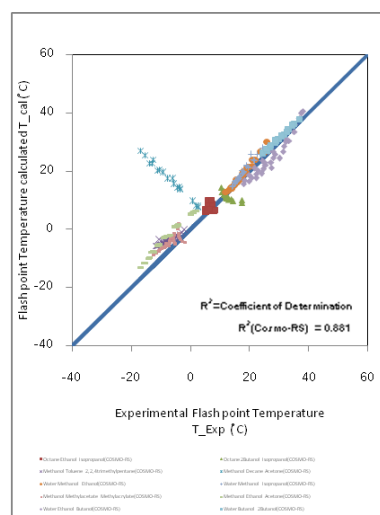
4.9 ระบบสารผสมระหว่าง เมทานอล - เอทานอล - อะซีโตนพบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ทุกสัดส่วนโมล ในขณะที่โมเดลยูนิแฟก มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก และลบ ดังแสดงในรูปที่ 9

4.10 ระบบสารผสมระหว่าง น้ำ - บิวทานอล - 2 บิวทานอล พบว่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ ที่คำนวณโดยโมเดลคอสโม - อาร์เอส มีค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ทุกสัดส่วนโมล ในขณะที่โมเดลยูนิแฟกมี ค่าส่วนเบี่ยงเบนเป็นบวก ดังแสดงรูปที่ 10

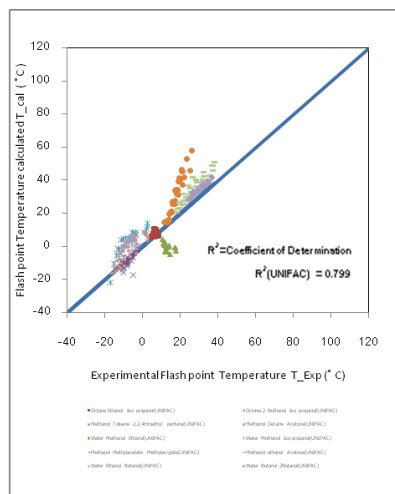
จากระบบสารผสมในรูปที่ 9 และ 10 ค่าส่วนเบี่ยงเบนทั้งหมดมาจากค่าแอกทวิตี้ที่มากกว่าปกติ ผลมาจากค่าคงที่ของแบบจำลองจากสมดุลเฟส ในกรณีหาอุณหภูมิจุดวาบไฟ และความดันไอของสารบริสุทธิ์

6. สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาอุณหภูมิจุดวาบไฟ โดยวิธีการคำนวณโดยใช้โมเดลคอสโม - อาร์เอส สามารถทำนายอุณหภูมิจุดวาบไฟได้แม่นยำกว่าโมเดลยูนิแฟก แต่ทั้งสองโมเดลมีความคลาดเคลื่อนตามพันธะไฮโดรเจน ที่เกิดขึ้นในสารผสม จาก 10 ระบบสารผสม ค่า R^2 ของโมเดลคอสโม-อาร์เอส = 0.881 ระบบสารออกเทน - เอทานอล - ไอโซโพรพานอล ที่สัดส่วนโมล (0.1, 0.7, 0.2) มีค่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ 6.35°C ณ อุณหภูมิจุดวาบไฟนี้ มีความแม่นยำที่สุด และ ค่า R^2 ของโมเดลยูนิแฟก = 0.799 ระบบสารเมทานอล - โทลูอิน 2, 2, 4 ไตรเมทิลเพนเทน (0.1, 0.4, 0.5) มีค่าอุณหภูมิจุดวาบไฟ -8.42°C ณ อุณหภูมิจุดวาบไฟนี้ มีความแม่นยำที่สุด



รูปที่ 11 กราฟเปรียบเทียบจุดวาบไฟจากโมเดลคอสโม - อาร์เอส กับผลการทดลอง



รูปที่ 12 กราฟเปรียบเทียบจุดวาไฟจากโมเดลยูนิแฟก กับผลการทดลอง

7. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่สนับสนุนทุนการศึกษา และค่าใช้จ่ายในการนำเสนอผลงานทางวิชาการ

8. เอกสารอ้างอิง

- Aspen Technology, Inc. Houston, Texas 77042 USA,
Carareto, N.D.D., Kimura, C.Y.C.S., Oliveira, E.C.,
Costa, M.C., (2012). Meirelles, A.J.A . Flash
points of mixtures containing ethyl esters or
ethylic biodiesel and ethanol. Fuel.
96 :319–326.
- Klamt, A., Jonas, V., Burger, T., Lohrenz, J.C.W.
(1998). Refinement and Parametrization of
Cosmo-Rs. J. Phys. Chem. 102(26):
5074-5085.
- Liaw, H.J., Tang, C.L., Lai, J.S. (2004). A model for
predicting the flash point of ternary

flammable solution of liquids. Combust.
138(4): 308-319.

- Liaw, H.J., Chiu, Y.Y. (2006). A general model for
predicting the flash point of miscible
mixtures. J Hazard Mater . 137(1):
38–46.

- Liaw, H.J., Chen, C.T., Cheng, C.C., Yang, Y.T.
(2008). Elimination of minimum flash-point
behavior by addition of a specified third
component. J Loss Prevent Proc. 21(1):
82–100.

- Liaw, H.J., (2010). Gerbuaud, V., Chiu, C.Y., Flash point
for Ternary Partially Miscible Mixtures of
Flammable Solvents. J. Chem. Eng. Data.
55 (9): 134–146

- Liaw, H.J., Gerbuaud, V., Wu, H.T. (2010). Flash point
Measurements and Modeling for Ternary
Partially Miscible Aqueous-Organic
Mixtures. J. Chem. Eng. Data . 55 (9):
3451–3461

- Migvia, D.C., Vazquez, V., (2005). Binary Mixture
Flammability Characteristics For Hazard
Assessment. Doctor's Thesis, Department of
chemical engineering, Faculty of
Engineering, Texas A&M University.

- Moller, B. (2007). Development of an Improved
Group Contribution Method for the
Prediction of Vapor Pressures of Organic
Compounds. Master 's Thesis,
Department of chemical engineering,
Faculty of Engineering, KwaZulu-Natal
Durban University .

Mullins, E., Oldland, R., Liu, Y.A. Sigma profile
database for using COSMO-based
thermodynamic methods Available from:
[http://www.design.che.vt.edu/VT-](http://www.design.che.vt.edu/VT-Databases)
Databases.(May 14, 2014)

Moghadam, Z.A., Noorollahy, M., Ghasrodashti,
A.A., (2010). Calculation of mixture
equilibrium binary interaction parameters
using closed cup flash point measurements.
Chem Eng Res Des . 88(1): 81–86.

Poling, B.E., Prausnitz, J.M., O'Connell, J.P. (2001).
The Properties of Gases and Liquids .5th.
New York :McGraw-Hill.8.75-8.193.

Vidal, M., Rogers, W.J., Mannan, M.S. (2006).
Prediction of minimum flash point
behavior for binary mixtures. Process Saf
Environ . 84(1): 1-9.