



การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมัก
เพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน

โดย

สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์
โครงการวิจัยเลขที่ 74G-CHEM-2548
ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

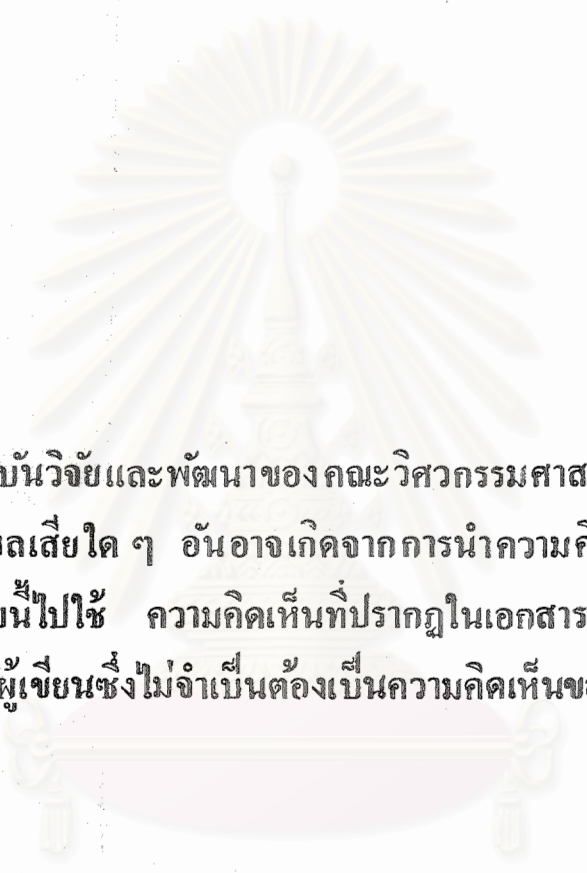
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ
มีนาคม 2549

TP248.A5

ศ773

อ.2



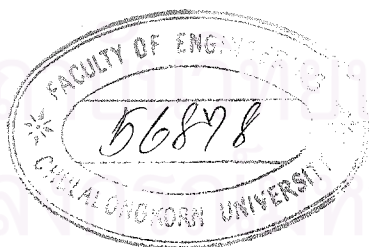
สถาบันวิจัยและพัฒนาของ คณะวิศวกรรมศาสตร์ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบัน ฯ

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมัก
เพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน

โดย

สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์
โครงการวิจัยเลขที่ 74G-CHEM-2548
ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548



คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
กรุงเทพฯ
มีนาคม 2549

การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมัก
เพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน

โดย

สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์ D.I.C., Ph.D. (London)



โครงการวิจัยเลขที่ 74G-CHEM-2548

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2548

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

มีนาคม 2549

สารบัญ

	หน้า
แบบ วช. 4 ก/พ	1
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย	
1) วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัย ที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	3
3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	4
4) รายละเอียดของงานที่จะทำต่อไป	5
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานวิจัย	
บทคัดย่อ	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 วิธีการทดลองและการจำลองหอกลับแบบมีปฏิกริยาด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส	12
บทที่ 3 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง	20
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	50
บทที่ 5 ปัญหาอุปสรรคและข้อเสนอแนะ	52
เอกสารอ้างอิง	53
ภาคผนวก ก	54
ภาคผนวก ข	55
ภาคผนวก ค	57
ภาคผนวก ง	63

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

แบบ วช. 4 ก/พ

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ได้รับการสนับสนุน
ยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพการแข่งขันอุตสาหกรรม กลุ่ม Basic and Strategic Industry

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จาก
กระบวนการหมักเพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับ
น้ำมันเบนซิน

(ภาษาอังกฤษ) Utilization of By-Products from Fermentation Alcohol
Distillation Process for Production of Octane Enhancer
for Gasolene Fuel

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2548 จำนวนเงิน 700,000 บาท
รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ 1 ตุลาคม 2547
รายงานความก้าวหน้าของการวิจัยครั้งที่ 2 ระหว่าง 1 มีนาคม 2548 ถึง 30 กันยายน 2548
รายนามคณะผู้ทำการวิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

ลำดับ	ชื่อ - นามสกุล	หน้าที่	หน่วยงานที่สังกัด	โทรศัพท์ (โทรสาร)
1	นายสุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์	ผู้วิจัยหลัก	คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	0-2218-6868 (0-22186-877)

ลงชื่อ.....

(นายสุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)

ผู้วิจัยหลัก

16 ธันวาคม 2548

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ส่งมาด้วย

1. รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
2. สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
3. รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
4. รายละเอียดของงานที่จะทำต่อไป

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

(1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.1 เพื่อศึกษากระบวนการผลิตสารเทอร์เชียรี เอมีว เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAE) ซึ่งเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน จากผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมักผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น
- 1.2 เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ในเชิงการค้า ได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) แอมเบอร์ลิสต์ 16 (Amberlyst 16) แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) แอมเบอร์ลิสต์ 131 (Amberlyst 131) โดเนาซ์ (Dowex 50WX8) และเบต้าซีโอไลต์ (β -zeolite)
- 1.3 เพื่อพัฒนาสมการเพื่อแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาการผลิตสาร TAE บนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือก
- 1.4 เพื่อศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานที่มีต่อการสมรรถนะของหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย
 (2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้
 ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	ปีที่ 1				ปีที่ 2			
	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส	ไตรมาส
	1	2	3	4	1	2	3	4
ศึกษาหลักการพื้นฐานและรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	■	■	■	■	■	■	■	■
เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์	■	■						
ปรับปรุงชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา	■	■						
ทำการทดสอบเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม		■	■					
หาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกไว้			■	■				
ปรับปรุงชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา				■	■			
ทำการทดลองในชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา					■	■	■	
จำลองกระบวนการผลิตโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS						■	■	■
วิเคราะห์ผลการทดลอง								■
สรุปผลและจัดทำรายงาน								■



■ แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ
 ■ งานวิจัยที่ได้ทำจริง

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

(3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

ในช่วงปีที่ 1 (ทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2547) ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้

1. ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยและศึกษาหลักการพื้นฐานตลอดจนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจากวารสารต่างประเทศ
2. เตรียมอุปกรณ์และสังเคราะห์สารเคมีเพื่อใช้ทดสอบหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
3. ทำการทดสอบหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
4. ทำการจำลองเบื้องต้นการสังเคราะห์ TAE ในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS และศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินงานหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา
5. ทำการปรับปรุงชุดอุปกรณ์ทดสอบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

ในช่วงปีที่ 2 (ทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2548) ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้

1. ทำการทดลองแบบกะ ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน เพื่อพัฒนาสมการเพื่อแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา
2. ทำการทดลองในชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา
3. ทำการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS และศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

ผลงานการเผยแพร่ความรู้จากโครงการวิจัย

การเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ

- 1) U. Sahapatsombud, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat P. Prasertthdam and S. Goto
" Simulation Studies on Reactive Distillation for Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether" ,
Korean J. Chem. Eng., 22(3), 387-392 (2005).

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย
(4)รายละเอียดของงานที่จะทำต่อไป

งานที่จะดำเนินการต่อไปสรุปได้ดังนี้

1. จัดเตรียมบทความเพื่อตีพิมพ์ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติ จำนวน 1 บทความ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานวิจัย

บทคัดย่อ

รายงานฉบับนี้เป็นรายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการการนำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากการหมักเพื่อนำมาผลิตสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน ซึ่งได้รับทุนสนับสนุนจากการสนับสนุนยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพการแข่งขันอุตสาหกรรม กลุ่ม Basic and Strategic Industry รายงานนี้แบ่งได้เป็นสามส่วนหลัก ในส่วนแรกเกี่ยวข้องกับคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตสารเทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAE) โดยตรงจากสารเทอร์เชียรี เอมีล แอลกอฮอล์ (Tertiary amyl alcohol, TAA) ทำปฏิกิริยากับเอทานอล (EtOH) ในสถานะที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการคัดเลือก ได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) แอมเบอร์ลิสต์ 16 (Amberlyst 16) แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) แอมเบอร์ลิสต์ 131 (Amberlyst 131) โดว็กซ์ 50WX8 (Dowex) และ เบต้าซีโอไลต์ (β -zeolite) ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 และ 40 ที่อยู่ในรูปของไอออนโซเดียมและโปรตอน ตามลำดับ โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 0.8 เมกะปาสคาล ส่วนที่สองเป็นการศึกษาเพื่อพัฒนาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง TAA และ EtOH โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่คัดเลือกได้จากส่วนแรก แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากการสังเคราะห์ TAE โดยตรงจาก TAA นั้นมีความซับซ้อน จึงได้ทำการพัฒนาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดิไฮเดรชันของ TAA ก่อนเพื่อให้การหาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ TAE นั้นง่ายขึ้น โดยทำการหาค่าพารามิเตอร์ที่เหมาะสมสำหรับสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบ Langmuir-Hinshelwood และแบบ Power Law ในรูปของค่าความว่องไว (activity) และสัดส่วนโดยโมลของสาร และสำหรับส่วนที่สามเป็นการทดลองในหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาซึ่งเป็นหอกกลั่นที่ได้นำเอาทั้งส่วนของการเกิดปฏิกิริยาและส่วนของการกลั่นเข้าไว้ด้วยกัน นอกจากนี้ได้ทำการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัส (Aspen Plus) เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาอันได้แก่ อัตราส่วนป้อนกลับ ตำแหน่งสายป้อน และตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา อัตราการไหลของสายป้อน พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำและความดัน เป็นต้น

บทที่ 1

บทนำ

ปัญหาสำคัญประการหนึ่งที่รัฐบาลไทยต้องประสบทุกปีคือปัญหาการขาดผลผลิตทางการเกษตรที่ตกต่ำ เนื่องจากผลผลิตทางการเกษตรส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์ที่เน่าเสียได้และออกเป็นฤดูกาลพร้อมกัน ทำให้เกษตรกรต้องเร่งขายผลผลิตและถูกกดราคาจากพ่อค้าคนกลางเป็นประจำ นอกจากนี้การแข่งขันกันส่งออกกระหว่างประเทศต่างๆที่มีสินค้าการเกษตรชนิดเดียวกันเพื่อขายให้ประเทศคู่ค้าก็เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้สินค้าทางการเกษตรมีราคาตกต่ำ แนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหาคือการนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีมูลค่าเพิ่ม กระบวนการแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรแนวทางหนึ่งที่ยอมรับคือกระบวนการหมักแป้งหรือน้ำตาลเพื่อผลิตเป็นแอลกอฮอล์ซึ่งปัจจุบันได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางจากทั้งภาครัฐบาลและภาคเอกชน

ในการหมักเพื่อผลิตเอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ นั้นพบว่ามีผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By-product) เกิดขึ้น คือ ฟูเซลอยล์ (Fusel oil) ประมาณ 0.22% ซึ่งมีองค์ประกอบโดยประมาณคือ โพรพิลแอลกอฮอล์ 7% บิวทิลแอลกอฮอล์ 25% และเอมีล แอลกอฮอล์ 68% ซึ่งสามารถนำไปผลิตสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซินได้ อันได้แก่ สารเทอร์เชียรี เอมีล เมทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Methyl Ether, TAME) เทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAEE) จึงเป็นการนำผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ต่อเพื่อเพิ่มมูลค่า ซึ่งเป็นแนวทางหนึ่งที่ทำให้ผลิตภัณฑ์จากการหมักผลผลิตจากการเกษตรนั้นสามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดได้ ในอดีตสารประกอบตะกั่วอินทรีย์ เช่น เตตระเมทิล เลด (TML) และ เตตระเอทิล เลด (TEL) ถูกใช้เติมลงในน้ำมันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มค่าออกเทน ช่วยให้การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงสมบูรณ์ขึ้น แต่พบว่าสารประกอบดังกล่าวระเหยได้ง่ายและปลดปล่อยโลหะตะกั่วออกมาสู่บรรยากาศ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตอย่างมาก ดังนั้นต่อมาจึงเปลี่ยนมาใช้สารประกอบของออกซิเจน (Oxygenate) เติมลงในน้ำมันแทน ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ สารประกอบอีเทอร์ อาทิเช่น เมทิล เทอร์เชียรี บิวทิล อีเทอร์ (Methyl tertiary butyl ether, MTBE) เอทิล เทอร์เชียรี บิวทิล อีเทอร์ (Ethyl Tertiary Butyl ether, ETBE) เทอร์เชียรี เอมีล เมทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Methyl Ether, TAME) และ เทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAEE) เป็นต้น และสารประกอบแอลกอฮอล์ อาทิเช่น เมทานอล (MeOH) เอทานอล (EtOH) เทอร์เชียรี เอมีล แอลกอฮอล์ (Tertiary Amyl alcohol, TAA) เป็นต้น ซึ่งสารแต่ละชนิดมีความเหมาะสมในการทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนแตกต่างกัน สมบัติของสารต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางต่อไปนี้

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.1 สรุปคุณสมบัติของสารเพิ่มค่าออกเทนชนิดต่างๆ^a

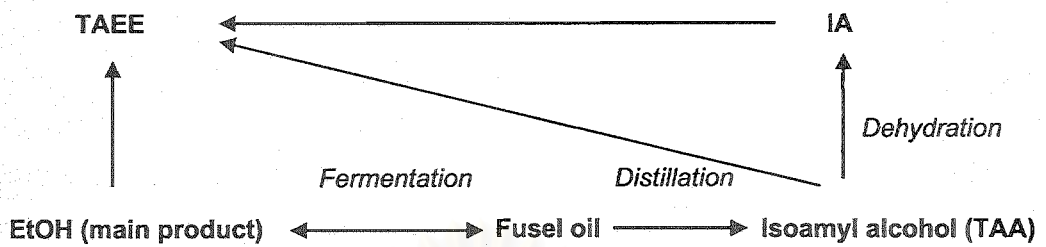
Properties	Ethers				Alcohols		
	MTBE	ETBE	TAME	TAAE	TAA	MeOH	EtOH
CAS No.	1634-04-4	637-92-3	994-05-08	919-94-8	75-85-4	67-56-1	64-17-5
Research octane No.	117	118	112	105	NA	133	129
Motor octane No.	101	101	98	95	NA	105	102
Mol. Wt.	88.15	102.18	102.18	116.2	88.15	32.04	46.07
BP(°C)	55.2	67	86	106	102	64.6	78.3
Density (g/mL)	0.741	0.752	0.764	0.761	0.805	0.791	0.795
Water Solubility (g/l)	43000 – 54300	26	20	4	120	Miscible	Miscible
Blending RVP (psi)	8	4.7	1.5	1.2	NA	40	18
Neat RVP (psi)100 °F	7.8	4	2.5	1.2	NA	NA	2.3
Oxygen(%w)	18.2	15.7	15.7	13.8	18.15	49.9	34.8

a: Multiple sources; The Handbook of MTBE and Other Gasoline Oxygenates, Mealey's MTBE Conference.

NA = Not Available

ในปัจจุบันนี้สารประกอบของออกซิเจนสำหรับใช้เพิ่มค่าออกเทนที่ใช้มากทางการค้า คือ MTBE ซึ่งสังเคราะห์จาก MeOH กับเทอร์เชียรี บิวทานอล (Tertiary Butanol, TBA) หรือแก๊สไอโซ บิวทิลีน (Isobutylene, IB) แต่ปัจจุบันพบว่า MTBE สามารถปนเปื้อนในน้ำใต้ดินซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม ด้วยเหตุนี้ทำให้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบออกซิเจนตัวอื่นได้รับความสนใจมาก ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ ETBE ซึ่งผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาของ EtOH กับ TBA แต่ในอนาคตคาดว่า ETBE น่าจะก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ เช่นเดียวกับ MTBE เนื่องจากลักษณะโครงสร้างทางเคมีที่คล้ายคลึงกัน สำหรับการใส่สารประกอบของออกซิเจนประเภทแอลกอฮอล์ เช่น MeOH และ EtOH ซึ่งสามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์ และระเหยง่าย จึงไม่เหมาะสมนักกับประเทศในเขตร้อน นอกจากนี้ยังมีราคาสูงอีกด้วย จึงทำให้การผลิตสารประกอบของออกซิเจนจำพวกสารประกอบอีเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เช่น TAME และ TAAE เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจ เนื่องจากความดันไอของสารมีค่าต่ำ มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในประเทศในเขตร้อนอย่างประเทศไทยได้ โดยที่ TAME และ TAAE ผลิตจาก TAA หรือ แก๊สไอโซเอมิลีน (Isoamylene, IA) ทำปฏิกิริยากับ MeOH และ EtOH ตามลำดับ เมื่อพิจารณาในแง่ของการใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ (Renewable sources) พบว่า TAA กับ IA เป็นผลพลอยได้จากการหมักผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร แต่อย่างไรก็ตามการผลิต TAAE มีความเหมาะสมกว่า TAME เนื่องจาก EtOH เป็นสารหลักที่ได้จากการหมักของผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เช่น ต้นอ้อย น้ำตาล ข้าว แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้น [1] ในขณะที่เดียวกันก็ได้ TAA เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ส่วน MeOH นั้นผลิตจากสารตั้งต้นจำพวกไฮโดรคาร์บอนซึ่งมาจากแก๊สธรรมชาติหรือน้ำมันดิบซึ่งจัดเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป

กระบวนการผลิต TAE จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการหมักสามารถสรุปได้จากแผนผังต่อไปนี้



ในการหมักนั้นจะได้ EtOH เป็นผลิตภัณฑ์หลักและได้ฟูเซลอยล์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยมีสารจำพวกเอมีลแอลกอฮอล์อย่าง TAA เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสามารถนำมากลั่นแยกและนำไปทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) เพื่อดึงน้ำออกจากโมเลกุลได้เป็น IA ซึ่งนำไปทำปฏิกิริยากับ EtOH หรือนำ TAA ไปทำปฏิกิริยากับ EtOH โดยตรงเพื่อผลิตเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน TAE เช่นเดียวกัน ซึ่งสมการของการทำปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้

TAA + EtOH	\rightleftharpoons	TAE + H ₂ O	(1.1)
TAA	\rightleftharpoons	2MB1 + H ₂ O	(1.2)
TAA	\rightleftharpoons	2MB2 + H ₂ O	(1.3)
2MB1	\rightleftharpoons	2MB2	(1.4)
2MB1 + EtOH	\rightleftharpoons	TAE	(1.5)
2MB2 + EtOH	\rightleftharpoons	TAE	(1.6)

โดยที่ 2M1B คือ 2-เมทิล-1-บิวทีน และ 2M2B คือ 2-เมทิล-2-บิวทีน ซึ่งทั้งสองคือไอโซเมอร์ของ IA ที่ผ่านมานักวิจัยส่วนใหญ่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE นี้โดยใช้สารไอโซเอมีลีนและเอทานอลเป็นสารตั้งต้นหลัก เช่น

Rihko และคณะ [2] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ TAME จาก MeOH กับ IA และ TAE จาก EtOH กับ IA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะในสถานะของของเหลว พบว่าผลของสัดส่วนโดยโมลเริ่มต้นของ EtOH กับ IA และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลต่อค่าคงที่ของสมดุล (K_p) ของปฏิกิริยา และพบว่าค่า K_p ของ TAME มีค่ามากกว่า TAE ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษ

Rihko และคณะ [3,4] ทำการศึกษาปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน (Etherification) และปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของ 2M2B และ 2M1B โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดต่อเนื่อง (CSTR) เร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอร์ลิสต์ 16 ซึ่งทำการทดสอบอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด (Overall rate) โดยใช้แบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood (L-H) ในการอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยมีสมมติฐานคือสารทุกตัวในระบบมีการดูดซับแบบไซต์เดี่ยว (Single site) มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction) เป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา และนอกจากนี้พบว่าปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ 2M1B และ 2M2B

สามารถเข้าสู่สมดุลได้ และแม้ว่า IA จะเป็นสารผสมระหว่าง 2M1B และ 2M2B แต่สมบัติโดยรวมแล้วเป็นสมบัติของ 2M2B ซึ่งเป็นไอโซเมอร์หลัก [5,6]

Kitchaiya และ Datta [7] ทำการศึกษาสมดุลของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ 2M1B และ 2M2B ที่มีการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมโรเซชันของ IA ขึ้นควบคู่กัน โดยอาศัยการวิเคราะห์ค่าทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งสามารถคำนวณค่าพลังงานของกิฟฟ์ และค่าเอนทาลปีของการเกิด TAAE ได้ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากตารางทางเทอร์โมไดนามิกส์ของ Thermodynamics Research Centre

Gonzalez และ Fair [8] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAA จาก IA และ EtOH โดยใช้แอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเปรียบเทียบแบบจำลองต่างๆ อันได้แก่ แบบจำลองของ PL แบบจำลองของ L-H แบบจำลองของ Eley-Rideal และแบบจำลองของ L-H ที่มีการเปลี่ยนแปลงโดยคำนึงถึงการดูดซับของน้ำเป็นหลัก (Modified L-H) ซึ่งพบว่าใช้แบบจำลองของ Modified L-H สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับนั้นขึ้นอยู่กับ IA และ TAA ตามลำดับ และน้ำเป็นสารยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญ

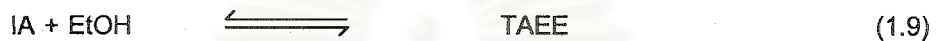
สำหรับงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์ TAAE โดยตรงจาก TAA กับ EtOH นั้นมีน้อยมาก ดังมีปรากฏดังนี้ Aiouache and Goto [6] ซึ่งทำการศึกษาผลของการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิสต์ 15 ที่มีต่อจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA พบว่าแอมเบอร์ลิสต์ 15 สามารถดูดซับสารที่มีขั้วสูงอย่างเช่นน้ำและ EtOH ได้เป็นอย่างดีในขณะที่ดูดซับสารที่มีขั้วต่ำอย่าง IA และ TAAE ได้น้อยมาก และแบบจำลอง L-H สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ได้ดีกว่าแบบจำลอง PL เช่นกัน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาดังกล่าวมีข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์คือปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้อย่างไม่สมบูรณ์ ซึ่งกระบวนการที่เป็นที่ยอมรับในปัจจุบันสำหรับใช้ในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือการทำปฏิกิริยาในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะแยกออกไประหว่างเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปข้างหน้าได้สมบูรณ์ขึ้น นอกจากนี้การใช้กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยายังเป็นการลดภาระของกระบวนการแยกสารที่ต้องใช้ในการทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์อีกด้วย หอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาได้มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตสารประกอบออกซิเจนสำหรับใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนให้น้ำมันเบนซิน เช่นในการผลิต MTBE [9,10] หรือ ETBE [11,12,13] ทั้งในระดับอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการวิจัย อย่างไรก็ตามยังมีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้หอกลั่นแบบมีปฏิกิริยากับการผลิตสารประกอบของออกซิเจนที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TAAE ซึ่งมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่

Aiouache และ Goto [14] ซึ่งได้ศึกษาการใช้หอกลั่นแบบมีปฏิกิริยากับการผลิต TAAE จาก TAA โดยตรง พบว่าหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและเมื่อมีการติดตั้งหน่วยแยกของเหลว (Decanter) จะสามารถประหยัดพลังงานที่ใช้ในหม้อต้มซ้ำ (Reboiler) ได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ และการใช้คอลัมน์ที่ไม่มีส่วนของเรกติฟายอิง (Rectifying section) นั้นทำให้สามารถผลิต TAAE ได้ดีที่สุด

Sahapatsombud และคณะ [15] ศึกษาการจำลองแบบหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ TAAE จาก TAA กับ EtOH ด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา พบว่า อัตราส่วนการป้อนกลับ และความดันมีผลเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยังพบว่าการใช้คอลัมน์ที่ไม่มีส่วนของเรกติฟายอิงนั้นทำให้สามารถผลิต TAAE ได้ดีที่สุดเช่นกัน

อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะมีการศึกษากระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยากับการผลิต TAE จำนวนน้อยมากแต่ความสำเร็จของการใช้กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยากับการผลิตสารประกอบของออกซิเจนตัวอื่นๆ น่าจะทำให้การผลิตสาร TAE โดยกระบวนการดังกล่าวนี้ประสบความสำเร็จตามไปด้วยเช่นกัน [16]

สำหรับในงานวิจัยนี้เป็นการประยุกต์หากลั่นแบบมีปฏิริยาในการสังเคราะห์ TAE จากปฏิริยาระหว่าง TAA และ EtOH ซึ่งประกอบด้วยปฏิริยาอีเทอร์ิฟเคชันและปฏิริยาดีไฮเดรชันของ TAA และในขณะเดียวกัน IA ที่เกิดขึ้นจากปฏิริยาดีไฮเดรชันของ TAA นั้นสามารถเกิดปฏิริยาอีเทอร์ิฟเคชันได้ TAE เช่นกันดังแสดงในสมการต่อไปนี้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

วิธีการทดลองและการจำลองหอกลับแบบมีปฏิกิริยาด้วยโปรแกรม แอสเพน พลัส

ในบทที่ 2 นี้เกี่ยวกับวิธีการทดลองซึ่งประกอบไปด้วยสามส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นการทดลองหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ TAE จาก TAA กับ EtOH โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ ในส่วนที่สองเป็นการศึกษาเพื่อพัฒนาสมการแสดงอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA และ EtOH และส่วนที่สามเป็นการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลับแบบมีปฏิกิริยา รวมไปถึงการจำลองแบบหอกลับแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัส เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ TAE

2.1 การทดลองเพื่อเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

เครื่องปฏิกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ชนิดอัดความดันสูง (autoclave reactor) เพื่อดำเนินปฏิกิริยาภายใต้สถานะของของเหลว โดยสภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ ที่ต้องทำที่ความดันสูงก็เพื่อให้แน่ใจว่าสารที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในสถานะของเหลวตลอดเวลาและป้องกันสารระเหยกลายเป็นไออีกด้วย เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้มีลักษณะดังรูปที่ 2.1 เป็นทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 5 เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 4 เซนติเมตร สูง 8 เซนติเมตร และสามารถทนความดันได้สูง ด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์ติดตั้งด้วยชุดมอเตอร์ปั่นกวน และวาล์วเพื่อใช้เก็บสารตัวอย่างออกมาระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในการทดลองแบ่งออกเป็นสารสำหรับเป็นสารมาตรฐานเพื่อทำการวัดมาตรฐาน และสารสำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการทดลองทำปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สารเคมี

สารเคมี	ความบริสุทธิ์ (เปอร์เซ็นต์)	บริษัท
สารมาตรฐาน		
TAA	> 99.6	เคมีกา ฟลูกา
IA	> 99.5	เคมีกา ฟลูกา
TAE	90	การกลั่นในห้องทดลอง
สารตั้งต้น		
TAA	96	เคมีกา ฟลูกา
EtOH	> 99	เอสอาร์ แลป

ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองมีหลายชนิดแบ่งออกเป็น เรซินแบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนในรูปของโปรตรอนที่มีความแรงของกรดสูง และเบต้าซีโอไลต์ สำหรับเรซินแบบมีการแลกเปลี่ยนไอออนยังแบ่งออกเป็นชนิดที่มีขนาดรูพรุนขนาดมหภาค และขนาดจุลภาค ดังแสดงในตารางที่ 2.2 โดยก่อนที่จะนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้ในการทดลองต้องนำไปอบทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อไล่น้ำออก

ตารางที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	บริษัท	ค่าความจุของการแลกเปลี่ยนไอออน (โมลเทียบเท่าโปรตอน/กรัม)
เรซินแบบมีการแลกเปลี่ยนไอออน		
ชนิดรูพรุนขนาดมหภาค (Macrorecticular Pore)		
แอมเบอร์ลิสท์ 15	เคมิกา ฟลูกา	4.7
แอมเบอร์ลิสท์ 16	เคมิกา ฟลูกา	5.0
แอมเบอร์ลิสท์ 36	แอลดริช	5.4
แอมเบอร์ลิสท์ 131	แอลดริช	4.8
ชนิดรูพรุนขนาดจุลภาค (Micro Pore)		
โดแวกซ์ 50wx8	เคมิกา ฟลูกา	4.8
ซีโอไลต์		
เบต้าซีโอไลต์ Si/Al = 13.5 (ในรูปของไอออนโซเดียม)	Tosoh (ประเทศญี่ปุ่น)	-
เบต้าซีโอไลต์ Si/Al = 40 (ในรูปของไอออนโปรตรอน)	Tosoh (ประเทศญี่ปุ่น)	-

สำหรับเบต้าซีโอไลต์ Si/Al = 13.5 (ในรูปของไอออนโซเดียม) จะต้องทำการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อให้อยู่ในรูปของไอออนโปรตรอนก่อนนำมาทำปฏิกิริยา โดยขั้นตอนการเตรียมนั้นได้แสดงดังภาคผนวก ก.

ขั้นตอนการทดลอง

ในส่วนของ การเตรียมสารละลายสำหรับทำปฏิกิริยา ทำการเตรียมสารละลาย EtOH และ สารละลาย TAA อย่างละ 0.6 โมล และเนื่องจากที่อุณหภูมิห้องปฏิกิริยายังไม่สามารถเกิดได้ถึงแม้จะมีตัวเร่งปฏิกิริยากก็ตาม [2] จึงสามารถใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปพร้อมกับสารละลายที่เตรียมลงในเครื่องปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดสอบได้แก่ แอมเบอร์ลิสท์ 15 แอมเบอร์ลิสท์ 16 แอมเบอร์ลิสท์ 36 แอมเบอร์ลิสท์ 131 โดแวกซ์ 50WX8 และเบต้าซีโอไลต์ ที่มีซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 และ 40 ที่อยู่ในรูปของไอออนโปรตรอน ปริมาณที่ใช้คือ 2 กรัม หลังจากนั้นทำการเพิ่มความดันโดยต่อเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับถังแก๊สของไนโตรเจนแล้วทำการเพิ่มความดันไปจนถึง 8 บรรยากาศ เพื่อให้สารละลายอยู่ในรูปของ

ของเหลวทั้งหมด จากนั้นจะทำการเพิ่มอุณหภูมิ โดยใช้เครื่องทำน้ำร้อนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิตามต้องการเป็นตัวให้ความร้อน เมื่ออุณหภูมิถึง 353 เคลวิน เริ่มทำการเปิดมอเตอร์หมุนปั่นจนที่ความเร็วรอบ 1163 รอบต่อนาที ซึ่งเป็นความเร็วรอบที่ทำให้การถ่ายเทมวลสารภายนอกไม่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของปฏิกิริยา [17] พร้อมทั้งเริ่มทำการจับเวลาที่ 0 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ ชั่วโมง เพื่อนำมาวิเคราะห์เชิงปริมาณต่อไป

ในส่วนของการเก็บสารตัวอย่าง เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ TAE นั้นมีลักษณะเป็นทรงกระบอกสูงการเก็บสารตัวอย่างจึงทำได้โดยใช้ท่อทรงกระบอกดูดสารตัวอย่างที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์โดยอาศัยความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นตัวพาสารออกมา ดังนั้นในการเก็บสารตัวอย่างแต่ละครั้งจะต้องระวังเรื่องสารตกค้างอยู่ภายใน ทุกครั้งก่อนที่จะเก็บสารตัวอย่างจะต้องดูดสารที่ค้างอยู่ในท่อเสียก่อนโดยจะต้องดูดทิ้งจนแน่ใจว่าไม่มีสารตกค้างอยู่ภายในท่อ โดยจะทำการเก็บสารตัวอย่างไว้ในหลอดไมโครเซนติฟิวส์ (Microcentrifuge)

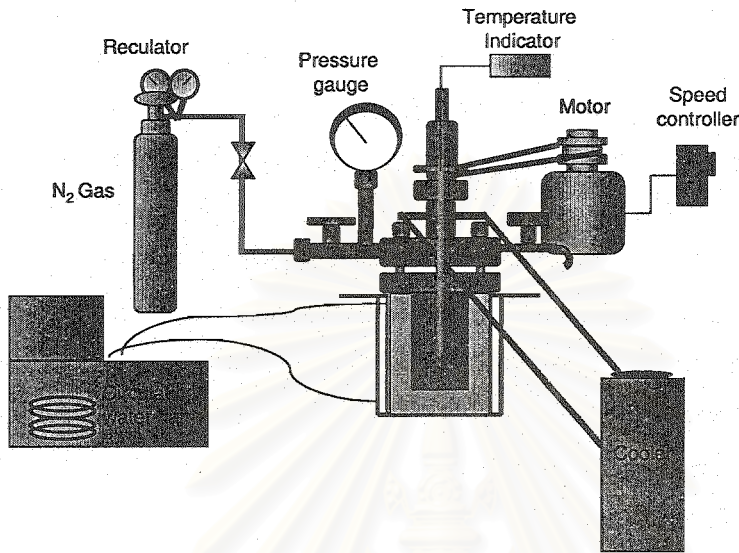
ในส่วนของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ หลังจากทำการเก็บสารตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว ก็ทำการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) ซึ่งองค์ประกอบและสภาวะที่ใช้ดำเนินการแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สภาวะดำเนินการของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu GC8A	สภาวะ
ชนิดของเครื่องตรวจจับ	TCD
ก๊าซพา	He (99.98 %)
อัตราการไหลของก๊าซพา	30
แพคเกจจิ้งของคอลัมน์	Gaskuropack 54
ความยาวของคอลัมน์ (เมตร)	2.5
ขนาดรูพรุนของแพคเกจจิ้ง	60/80
อุณหภูมิในส่วนของการฉีด (เคลวิน)	443
อุณหภูมิในส่วนของคอลัมน์ (เคลวิน)	473
อุณหภูมิในส่วนของเครื่องตรวจจับ (เคลวิน)	473
กระแส (มิลลิแอมแปร์)	80

ซึ่งทำการฉีดสารตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตรเข้าไปในเครื่อง สำหรับกรณีที่ใช้เบต้าซีไอโอดีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น สารตัวอย่างที่เก็บมาจะต้องนำไปทำการเซนติฟิวส์ เพื่อแยกระหว่างสารตัวอย่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปนออกมาบางส่วนก่อนทุกครั้งที่จะทำการฉีดเข้าไปในคอลัมน์ของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี เพราะว่าเบต้าซีไอโอดีนั้นมีขนาดเล็กมากอาจจะมีส่วนเข้าไปอุดตันในคอลัมน์ทำให้เสียหายได้ ข้อมูลที่ได้จะนำไปคำนวณหาปริมาณด้วยวิธีการทำกราฟมาตรฐานซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมล

กับพื้นที่ใต้กราฟซึ่งแสดงในภาคผนวก ข. จากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่าการเปลี่ยน (Conversion) ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และ ค่าผลได้ (Yield) เพื่อนำมาใช้พิจารณาเปรียบเทียบขีดความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE



รูปที่ 2.1 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบกะสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE

2.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือก

เนื่องจากปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE นั้น มีปฏิกิริยาหลักคือปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับ EtOH (สมการที่ 1.7) ซึ่ง TAA นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเกิดเป็น IA (สมการที่ 1.8) และ IA สามารถเกิดปฏิกิริยากับ EtOH ต่อได้เป็น TAE (สมการที่ 1.9) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้เช่นกัน ดังนั้นการศึกษาจลนพลศาสตร์ผ่านปฏิกิริยาดังกล่าวนั้นมีความซับซ้อนเป็นอย่างมาก จึงต้องเริ่มต้นทำการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยทดลองทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ก่อนเพื่อทำการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน โดยใช้สารละลาย TAA 100 มิลลิลิตรเป็นสารตั้งต้น และเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่คัดเลือกแล้ว 2 กรัม ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ จากนั้นจึงทำการทดลองทำปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน เช่นกัน โดยใช้สารละลาย TAA 0.6 โมล ต่อสารละลายเอทานอล 0.6 โมล ซึ่งใช้สภาวะในการทดลองเช่นเดียวกันกับการทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA โดยทั้งสองปฏิกิริยาทำการทดลองในชุดอุปกรณ์เดียวกันกับการทดลองเพื่อเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับแบบจำลองที่ใช้ในการอธิบายจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองจะอาศัยแบบจำลองของ Langmuir-Hinshelwood (L-H) และแบบจำลองของ Power Law (PL) ในรูปของค่าความว่องไว (activity) เปรียบเทียบกัน ซึ่งอาศัยการประมาณค่าสัมประสิทธิ์ของความว่องไวด้วยวิธี UNIFAC ดังแสดงในภาคผนวก ค. และเนื่องจากในการศึกษาในส่วนของเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัสจำเป็นต้องอาศัยค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของแบบจำลอง Power Law ใน

รูปแบบของสัดส่วนโดยโมล จึงต้องทำการปรับค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของแบบจำลอง Power Law ในรูปแบบของความว่องไวให้อยู่ในรูปแบบของสัดส่วนโดยโมลซึ่งแสดงวิธีการปรับค่าในภาคผนวก ง.

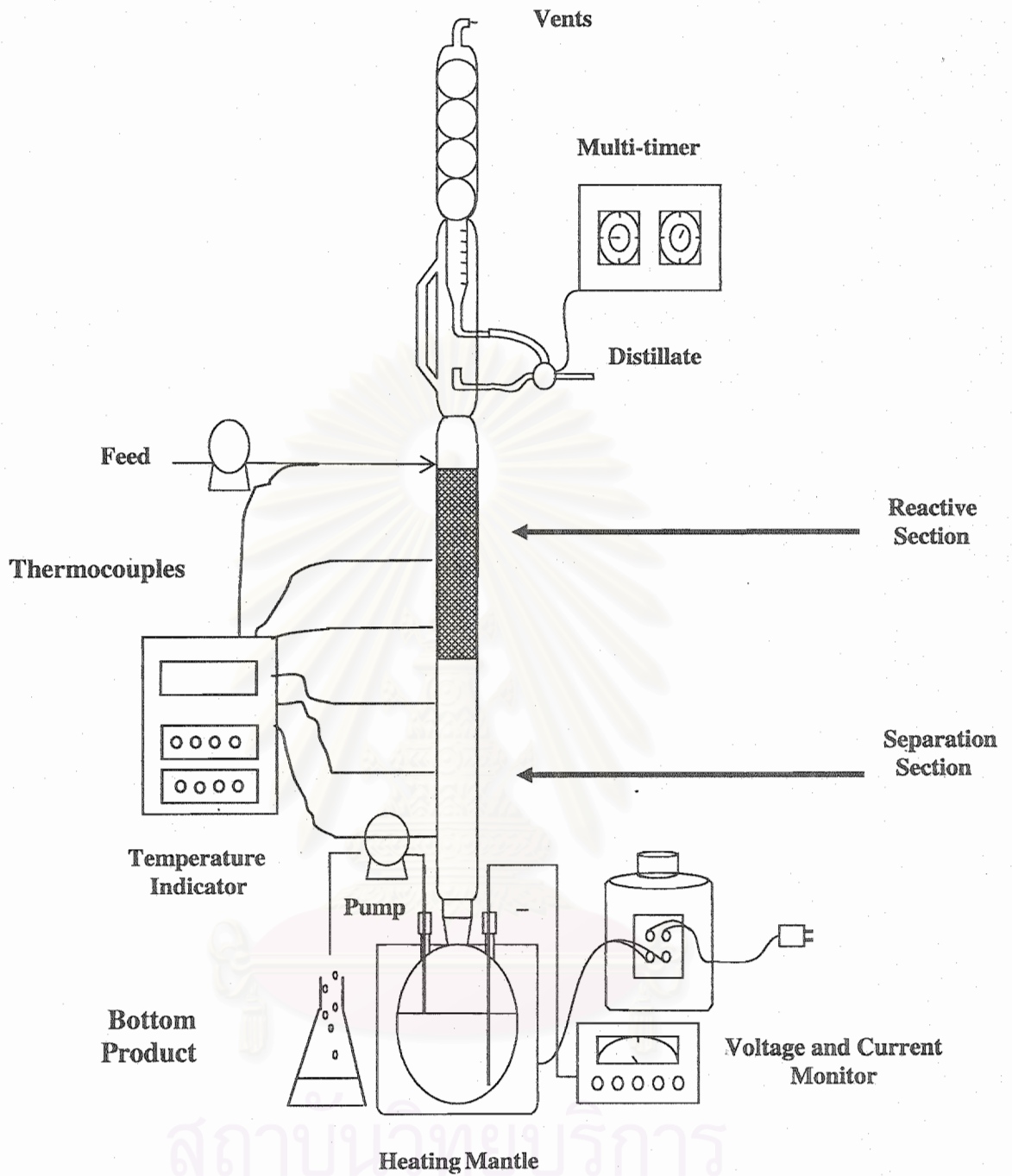
2.3 การศึกษาหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ TAE

ในส่วนนี้ได้แบ่งการศึกษาออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ 1 เป็นการทดลองในหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา ส่วนที่ 2 เป็นการจำลองแบบหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัส เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา อันได้แก่ อัตราส่วนป้อนกลับ ตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา อัตราการไหลของสายป้อน พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำและความดันของหอกลิ้น

การทดลองในหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา

จากรูป 2.2 เป็นชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา โดยมี Thermocouple ที่สามารถวัดอุณหภูมิภายในหอกลิ้นได้ 6 ตำแหน่ง โดยมีตำแหน่งสายป้อนเข้าหอด้านบนที่สามารถปรับอัตราการไหลโดยใช้เครื่องปั๊ม ในขณะที่เดียวกันทางด้านยอดหอกจะถูกกลั่นออกมา โดยถูกควบคุมค่า Reflux Ratio ด้วย Solenoid Valve ที่ถูกควบคุมด้วย multi-timer ส่วนด้านล่างหอกมีการให้ความร้อน ณ เครื่องต้มซ้ำด้วย variac รุ่น TSB-10 M ขนาด 10 แอมแปร์ ที่สามารถปรับค่าแรงดันได้ 0-260 โวลต์ และมีการดูดสารออกด้วยเครื่องปั๊มที่สามารถปรับอัตราการไหลได้เช่นกัน สำหรับในคอลัมน์จะแบ่งออกเป็น 3 โซน คือ Rectifying Section, Reaction Section และ Stripping Section แต่เนื่องจากในงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [14] และ Sahapatsombud และคณะ [15] ได้ทำการศึกษารูปแบบจำลองของหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ TAE จาก TAA และ EtOH ซึ่งพบว่ารูปแบบของคอลัมน์ที่เหมาะสมคือ ส่วนของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ด้านบนสุดของหอก และไม่มีส่วนของ Rectifying Section ซึ่งส่วนที่เกิดปฏิกิริยานั้นจะมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุในถุงตาข่าย Stainless steel ที่มีลักษณะคล้ายถุงชาบรรจุอยู่โดยจัดวางแบบไม่มีทิศทาง สำหรับสภาวะที่ใช้ในการทดลองได้แก่ สภาวะมาตรฐานดังแสดงในตารางที่ 2.4 รวมถึงการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราการป้อนกลับ และพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำที่มีต่อสมรรถนะของหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา โดยทำการเปลี่ยนค่าอัตราการป้อนกลับเป็น 6 และ 12 ตามลำดับ และทำการเปลี่ยนค่าพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำเป็น 56 และ 93 วัตต์ ตามลำดับ ในขณะที่สภาวะอื่นๆ คงที่ตามสภาวะมาตรฐาน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รูปที่ 2.2 ชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.4 สภาวะมาตรฐานของหอกลับแบบมีปฏิกิริยา

สภาวะที่ป้อน		รูปแบบของคอลัมน์	
อุณหภูมิ (เคลวิน)	298	ส่วนของเรคติฟาย (เมตร)	0
อัตราการไหล (โมล/วินาที)	$8.33 \cdot 10^{-5}$	ส่วนของปฏิกิริยา (เมตร)	0.19
อัตราส่วนโมล (TAA /EtOH)	1	ส่วนของสตีปปิง (เมตร)	0.31
สัดส่วนโมล (mole fraction)		พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำ (วัตต์)	67.5
EtOH	0.5	น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (กิโลกรัม)	0.016
TAA	0.5	อัตราส่วนป้อนกลับ (R)	10
ความดัน (กิโลปาสกาล)	101.3	ชั้นของการป้อนสารตั้งต้น	2

การจำลองหอกลับแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัส

โปรแกรมแอสเพน พลัสเป็นโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองกระบวนการต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับทางวิศวกรรมเคมีโดยจะทำการประมวลผลออกมาโดยอาศัยพื้นฐานทางวิศวกรรม เช่น สมดุลมวล สมดุลพลังงาน เทอร์โมไดนามิก อัตราการเกิดปฏิกิริยา ในส่วนของตัวโปรแกรมนี้จะประกอบไปด้วยรูปแบบของหน่วยปฏิบัติการ ข้อมูลของสารเคมีต่างๆ คุณสมบัติ และสมการทางเทอร์โมไดนามิก ที่จำเป็นต่อการจำลองกระบวนการในโรงงานทำให้สามารถใช้ประโยชน์จากการจำลองเหล่านี้ในอุตสาหกรรมต่อไป นอกจากนี้โปรแกรมแอสเพน พลัสยังสามารถจำลองโดยการปรับเปลี่ยนค่าต่างๆ ได้ง่าย ในขณะที่หากศึกษาโดยทำการทดลองจริงอาจจะทำได้ยาก สิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่ายเป็นอย่างมาก

หอกลับแบบมีปฏิกิริยานั้นสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ TAEE เพื่อช่วยเพิ่มสมดุลในการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากเป็นระบบที่ถูกจำกัดโดยสมดุลของปฏิกิริยาอีกทั้งยังเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน ซึ่งสามารถนำเอาความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยามาใช้เป็นความร้อนภายในหอกลับได้

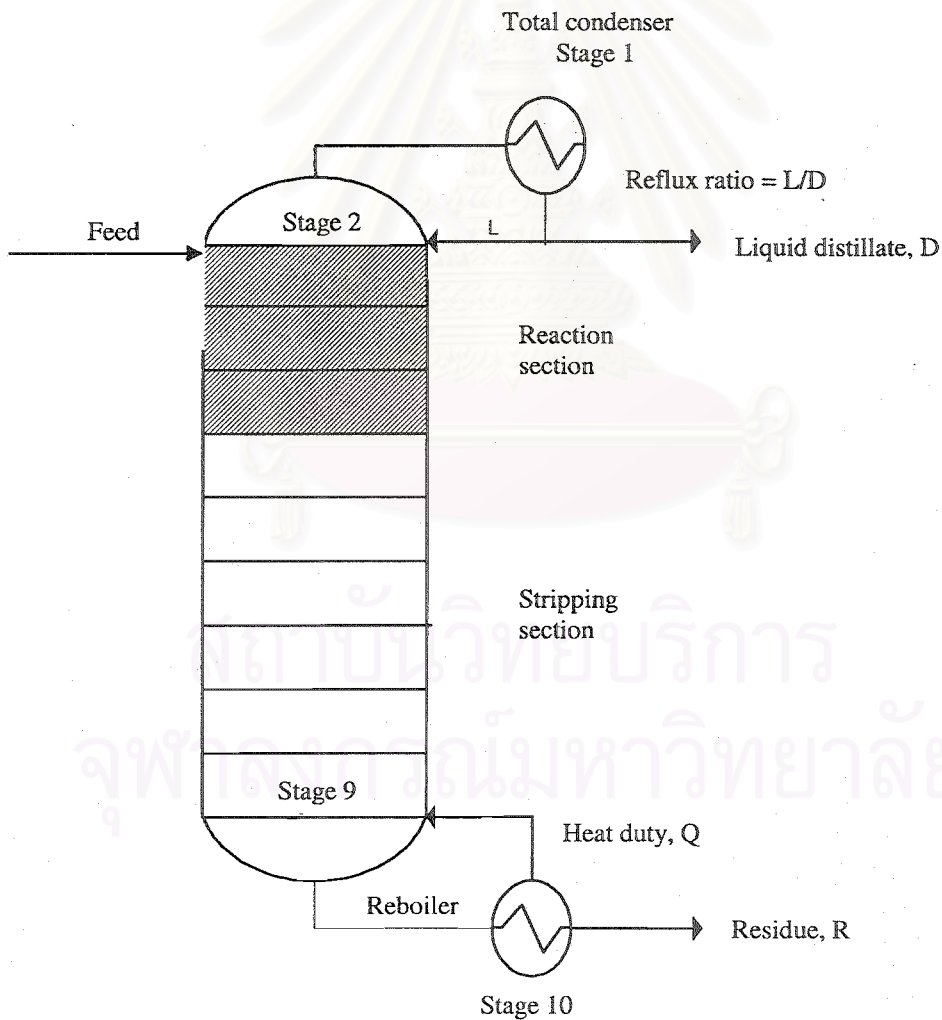
รูปที่ 2.3 แสดงรูปของหอกลับแบบมีปฏิกิริยาที่ใช้เป็นแบบจำลองในโปรแกรมแอสเพน พลัส ซึ่งใช้คอลัมน์แบบ RADFRAC ที่สามารถผนวกเอาส่วนของการเกิดปฏิกิริยาไว้กับส่วนของการกลั่นได้ ซึ่งประกอบด้วยจำนวนชั้นทั้งหมด 10 ชั้น รวมถึงหม้อต้มซ้ำ (reboiler) ด้วย โดยส่วนของการเกิดปฏิกิริยาจะอยู่ในชั้นที่ 2-5 ในการจำลองการสังเคราะห์ TAEE ในหอกลับแบบมีปฏิกิริยานั้นจะทำการป้อนค่าต่างๆ ตามสภาวะมาตรฐานที่แสดงดังตารางที่ 2.4 เช่นกัน รวมทั้งค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นแบบจำลองจลนพลศาสตร์ Power Law ในรูปแบบของสัดส่วนโดยโมล (PLX) ซึ่งได้จากการปรับค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ในส่วนที่ 2 ลงในโปรแกรมแอสเพน พลัส จากนั้นจึงทำการเปลี่ยนค่าตัวแปรที่สนใจ อันได้แก่ อัตราส่วนป้อนกลับ ตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา อัตราการไหลของสายป้อน พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำและความดัน เป็นต้น เพื่อศึกษาถึงผลของค่าตัวแปรเหล่านี้ต่อประสิทธิภาพของหอกลับแบบมีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ TAEE

สำหรับการพิจารณาสมรรถภาพของเครื่องกลั่นแบบมีปฏิริยาจะพิจารณาจากค่าการเปลี่ยนของ TAA (X_{TAA}) ค่าการเลือกเกิดของ TAAE (S_{TAAE}) และค่าผลได้ของ TAAE (Y_{TAAE}) ซึ่งนิยามได้ดังนี้

$$X_{TAA} = \frac{\text{อัตราการการเกิดปฏิริยาของ TAA}}{\text{อัตราการไหลเข้าของ TAA}} \times 100 \% \quad (2.1)$$

$$S_{TAAE} = \frac{\text{อัตราการเกิดของ TAAE ทั้งหมด} \times 100 \%}{\text{อัตราการเกิดปฏิริยาของ TAA}} \quad (2.2)$$

$$Y_{TAAE} = \frac{\text{อัตราการเกิดของ TAAE ทั้งหมด} \times 100 \%}{\text{อัตราการไหลเข้าของ TAA}} = \frac{X_{TAA} \times S_{TAAE}}{100} \quad (2.3)$$



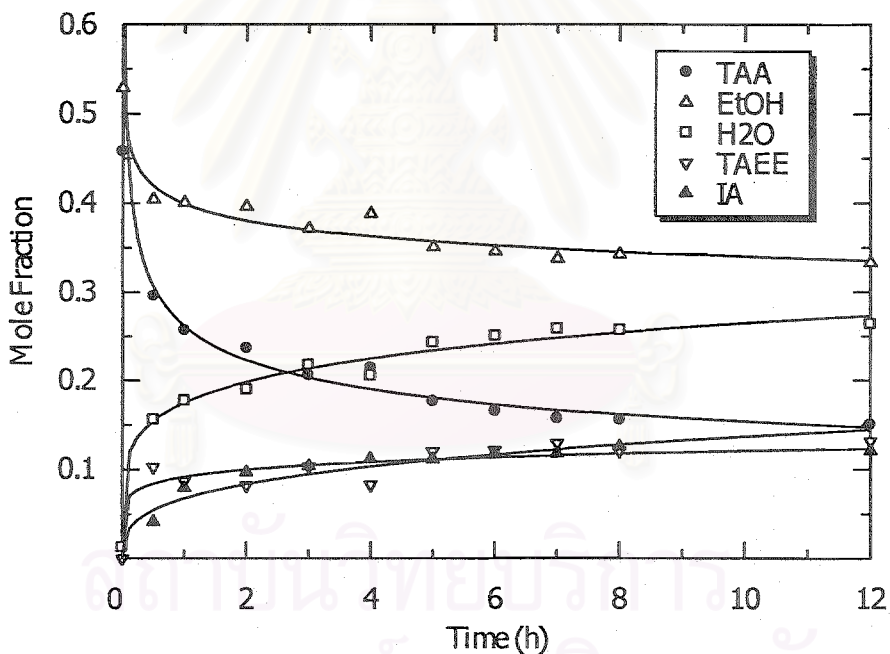
รูปที่ 2.3 แสดงคอลัมน์ของหอกลั่นแบบมีปฏิริยาที่ใช้ในโปรแกรมแอสเพน พลัส

บทที่ 3

ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการผลิตสารประกอบ TAAE

จากการสังเคราะห์สารละลาย TAAE โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง EtOH กับ TAA ภายใต้สถานะของของเหลว โดยสภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ และทำการวิเคราะห์ปริมาณสารด้วย GC8A พบว่าแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบของสารในระบบเป็นดังรูปที่ 3.1 ซึ่งเป็นตัวอย่างของสัดส่วนโดยโมลของการทำปฏิกิริยาโดยใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดย TAA นั้นลดลงมากกว่า EtOH ทั้งนี้เนื่องจาก TAA นั้นเกิดปฏิกิริยาขึ้นพร้อมกัน 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน ในขณะที่ EtOH นั้นเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียว โดยที่ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันนั้นเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ดังนั้นที่อุณหภูมิสูง จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน TAA จึงถูกใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า EtOH



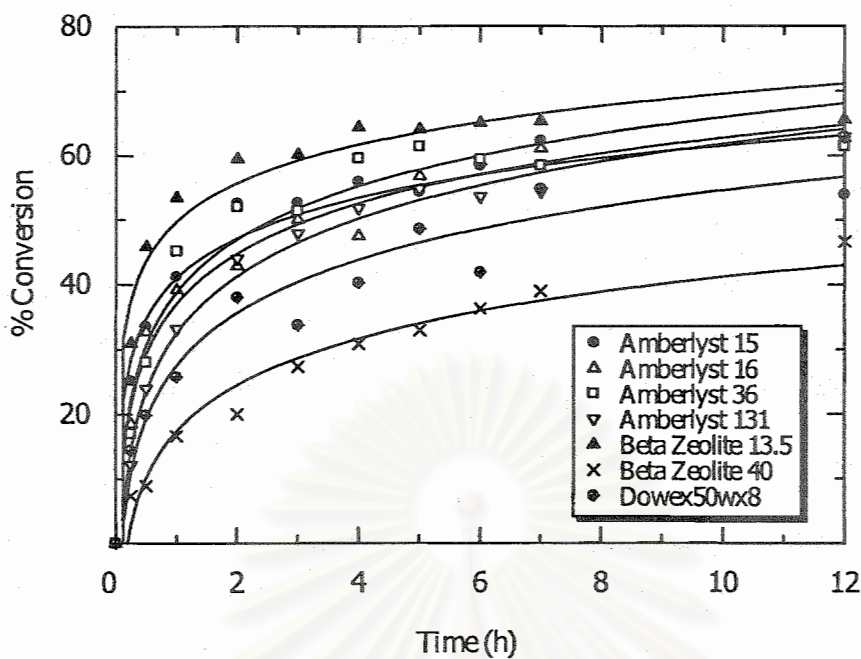
รูปที่ 3.1 แสดงสัดส่วนโดยโมลของสารในระบบกับเวลา ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA โดยใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)

สำหรับแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนและค่าผลได้ TAE ของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ เมื่อเวลาผ่านไปมีค่าเพิ่มขึ้นแสดงดังรูปที่ 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ โดยเส้นที่บนนั้นแสดงถึงแนวโน้มที่เกิดขึ้น และสามารถเปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาได้จากค่าการเปลี่ยน ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ TAE ได้ดังตารางที่ 3.1

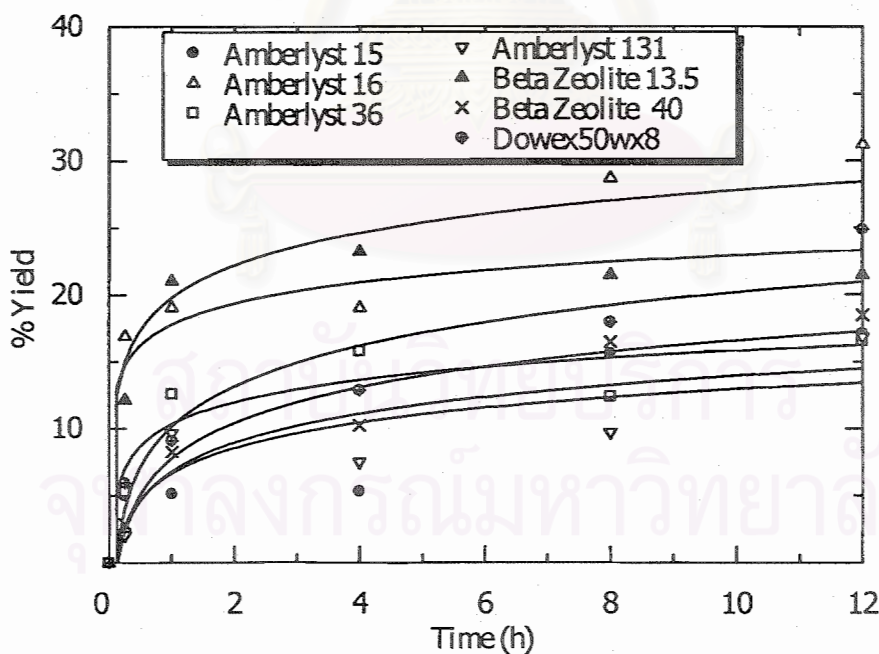
ตารางที่ 3.1 การเปรียบเทียบ ค่าการเลือกเกิด ค่าการเปลี่ยนและ ค่าผลได้ ของปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชัน ของ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ ณ ชั่วโมงที่ 12

ชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ค่าการเลือกเกิด (Selectivity)	ค่าการเปลี่ยน (Conversion)	ค่าผลได้ (Yield)
แอมเบอร์ลิส 15	31.8	53.9	17.1
แอมเบอร์ลิส 16	49.8	62.7	31.2
แอมเบอร์ลิส 36	26.9	61.4	16.5
แอมเบอร์ลิส 131	26.8	62.9	16.9
เบต้าซีโอไลต์ 13.5	32.7	65.6	21.5
เบต้าซีโอไลต์ 40	39.7	46.8	18.5
โดวแกซ 50WX8	39.5	62.9	24.9

จากตารางที่ 3.1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา 13.5 ให้ค่าการเปลี่ยนสูงที่สุด คือ 65.6 เปอร์เซ็นต์ ในขณะที่แอมเบอร์ลิส 16 นั้นให้ค่าการเลือกเกิดและค่าผลได้ TAE สูงสุด คือ 49.8 และ 31.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ซึ่งในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการใช้ในเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะให้ค่าการเลือกเกิดสูงโดยอาจไม่จำเป็นต้องให้ค่าการเปลี่ยนที่สูงมากนัก เนื่องจากเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยาสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพิ่มขึ้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าแอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดเนื่องจากแอมเบอร์ลิส 16 นอกจากจะให้ค่าการเลือกเกิดสูงที่สุดแล้วยังให้ค่าผลได้ TAE สูงที่สุดด้วย



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง % ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TAA กับเวลา ของปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันของ TAA (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลได้ TAE กับเวลา ของปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันของ TAA (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)

3.2 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE

ในหัวข้อนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA และการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA และ EtOH เพื่อหาค่าคงที่ต่างๆ ของปฏิกิริยา โดยเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยา L-H และ PL ซึ่งจะแสดงอยู่ในรูปค่าความว่องไว (activity) เพื่อให้การอธิบายการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคของของเหลวนั้นถูกต้องยิ่งขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นั้นจะต้องนำไปใช้ในการศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานของเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยการจำลองแบบด้วยโปรแกรมเอสเพนพลัสนั้น จำเป็นต้องใช้สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแบบจำลอง PL ในรูปแบบเชิงสัดส่วนโดยโมล จึงต้องทำการปรับเปลี่ยนตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ให้อยู่ในรูปแบบเชิงสัดส่วนโดยโมลดังได้กล่าวไว้ข้างต้น สำหรับสมการการเกิดปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE สามารถแสดงได้ดังนี้



และเนื่องจากผลของการดูดซับของสารต่อตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถดูดซับสารที่มีความเป็นขั้วสูงจำพวกน้ำและแอลกอฮอล์ได้มากกว่าสารที่มีความเป็นขั้วต่ำจำพวก IA และ TAE ซึ่งจากการศึกษาผลของการดูดซับของสารในปฏิกิริยานี้โดย Aiouache, F. and S. Goto [6] พบว่าค่าคงที่ของการดูดซับของ TAA ใกล้เคียงกับ EtOH ซึ่งใช้ A15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA ของ Gonzalez and Fair [8] ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา A16 เช่นเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ไม่สนใจผลของการดูดซับของ TAA สนใจเพียงผลของการดูดซับของน้ำเท่านั้น ดังนั้นสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA ในรูปแบบเชิงค่าความว่องไวจึงแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$r_{1,a} = r_{\text{Etherification of TAA}} = -\frac{k_{1,a}(a_{\text{TAA}}a_{\text{EtOH}} - (1/K_{eq,1a})a_{\text{TAE}}a_{\text{H}_2\text{O}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},a}a_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EtOH},a}a_{\text{EtOH}})^c} \quad (3.4)$$

$$r_{2,a} = r_{\text{Dehydration of TAA}} = -\frac{k_{2,a}(a_{\text{TAA}} - (1/K_{eq,2a})a_{\text{H}_2\text{O}}a_{\text{IA}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},a}a_{\text{H}_2\text{O}})^c} \quad (3.5)$$

$$r_{3,a} = r_{\text{Etherification of IA}} = -\frac{k_{3,a}(a_{\text{IA}}a_{\text{EtOH}} - (1/K_{eq,3a})a_{\text{TAE}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},a}a_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EtOH},a}a_{\text{EtOH}})^c} \quad (3.6)$$

โดย $K_{eq,ja} \equiv \prod_{j=1}^n a_{je}^{v_j}$, $j = 1, 2, \dots, q$

$$C = \begin{cases} 0 & \text{สำหรับแบบจำลอง PL} \\ 2 & \text{สำหรับแบบจำลอง L-H} \end{cases}$$

สำหรับค่าความว่องไวนั้นสัมพันธ์กับค่าสัดส่วนโดยโมล ดังสมการ

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.7)$$

โดย γ_i คือค่าสัมประสิทธิ์ของความว่องไว (Activity coefficient) ประมาณค่าด้วยวิธี UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) ซึ่งสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชันในรูปแบบสัดส่วนโดยโมลสามารถเขียนเช่นเดียวกับรูปแบบเชิงค่าความว่องไวกล่าวคือ

$$r_{1,x} = r_{\text{Etherification of TAA}} = -\frac{k_{1,x} (x_{\text{TAA}} x_{\text{EtOH}} - (1/K_{eq,1x}) x_{\text{TAEt}} x_{\text{H}_2\text{O}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},x} x_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EtOH},x} x_{\text{EtOH}})^C} \quad (3.8)$$

$$r_{2,x} = r_{\text{Dehydration of TAA}} = -\frac{k_{2,x} (x_{\text{TAA}} - (1/K_{eq,2x}) x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{IA}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},x} x_{\text{H}_2\text{O}})^C} \quad (3.9)$$

$$r_{3,x} = r_{\text{Etherification of IA}} = -\frac{k_{3,x} (x_{\text{IA}} x_{\text{EtOH}} - (1/K_{eq,3x}) x_{\text{TAEt}})}{(1 + K_{\text{H}_2\text{O},x} x_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{EtOH},x} x_{\text{EtOH}})^C} \quad (3.10)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{โดย } k_{1,x} &= k_{1,a} * (\gamma_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{TAA}}) \\ k_{2,x} &= k_{2,a} * (\gamma_{\text{TAA}}) \\ k_{3,x} &= k_{3,a} * (\gamma_{\text{IA}} \gamma_{\text{EtOH}}) \\ K_{eq,jx} &\equiv \prod_{j=1}^n x_{je}^{v_j}, \quad j=1,2,\dots,q \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

ทั้งนี้เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวนั้นไม่ขึ้นกับองค์ประกอบของสารในระบบจึงสามารถปรับเปลี่ยนค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากรูปแบบของค่าความว่องไวไปเป็นค่าสัดส่วนโดยโมลได้ ซึ่งแสดงไว้ในภาคผนวก ง. และจากสมการสมดุลโมลของแต่ละองค์ประกอบในปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน เป็นดังต่อไปนี้

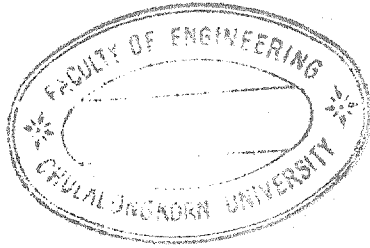
$$\frac{dn_{\text{TAA}}}{dt} = m_r Q_r (-r_1 - r_2) \quad (3.12)$$

$$\frac{dn_{\text{EtOH}}}{dt} = m_r Q_r (-r_1 - r_3) \quad (3.13)$$

$$\frac{dn_{TAAE}}{dt} = -\frac{dn_{EtOH}}{dt} \quad (3.14)$$

$$\frac{dn_{H_2O}}{dt} = \frac{dn_{TAA}}{dt} \quad (3.15)$$

$$\frac{dn_{IA}}{dt} = \frac{dn_{EtOH}}{dt} - \frac{dn_{TAA}}{dt} \quad (3.16)$$



แต่อย่างไรก็ตามค่าคงที่ของปฏิกิริยาและค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทั้ง 2 รูปแบบนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ดังกล่าวได้ด้วยสมการของ Arrhenius (สมการที่ 3.17) และ Van't Hoff (สมการ 3.18) ตามลำดับ

$$k_j = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3.17)$$

$$K_{eq,j} = \exp(-\Delta_r G / RT) = \exp\left(\frac{-\Delta_r H}{RT} + \frac{\Delta_r S}{R}\right) \quad (3.18)$$

โดย E_a คือค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy)

$\Delta_r H$ คือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีมาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยา
(standard Enthalpy change of the reaction)

$\Delta_r S$ คือค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐานของการเกิดปฏิกิริยา
(standard entropy change of the reaction)

R คือค่าคงที่ของก๊าซ

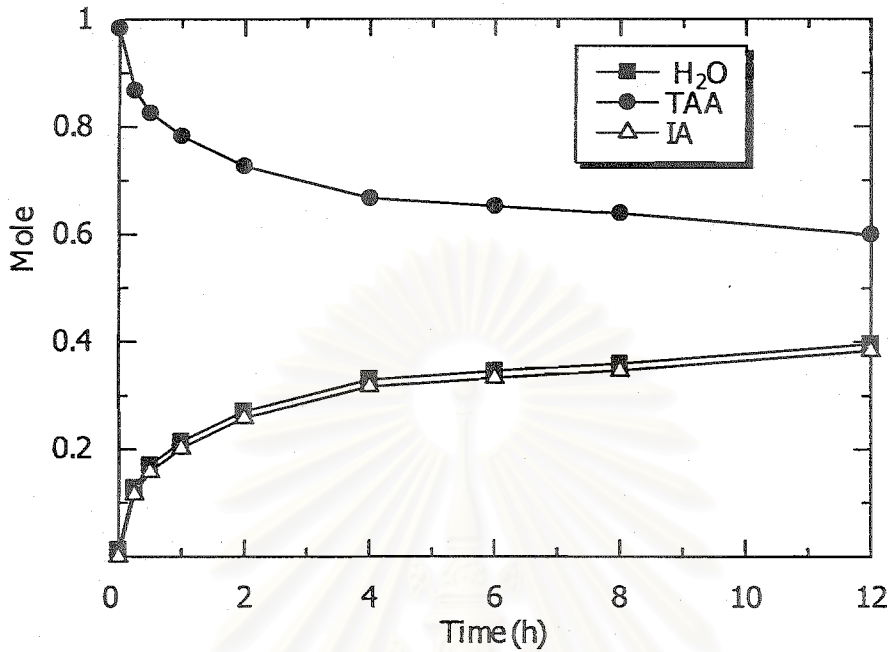
และสำหรับการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาและค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้นประมาณค่าโดยอาศัยโปรแกรม MATLAB Version 7.0 และพิจารณาค่าคงที่ของปฏิกิริยาและค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ความคลาดเคลื่อนจากการทดลองน้อยที่สุดด้วยค่า Relative Root Mean Square Deviation (RMSD) ดังสมการ

$$RMSD_i = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{K=1}^M \left(\frac{(x_{i,k} - x_{i,exp,k})}{(x_{i,exp,k})} \right)^2} \quad (3.19)$$

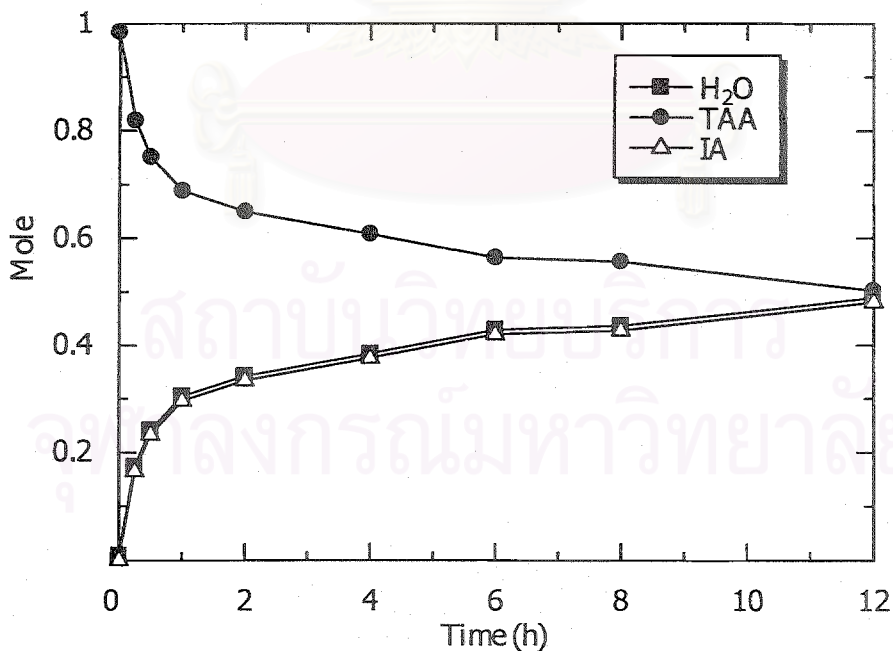
การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA

จากการทดลองทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA (สมการที่ 3.2) รูปแบบของสัดส่วนโดยโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารในปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน โดยใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.4 3.5 และ 3.6 ตามลำดับ พบว่าลักษณะของสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นอัตราการหายไปของ

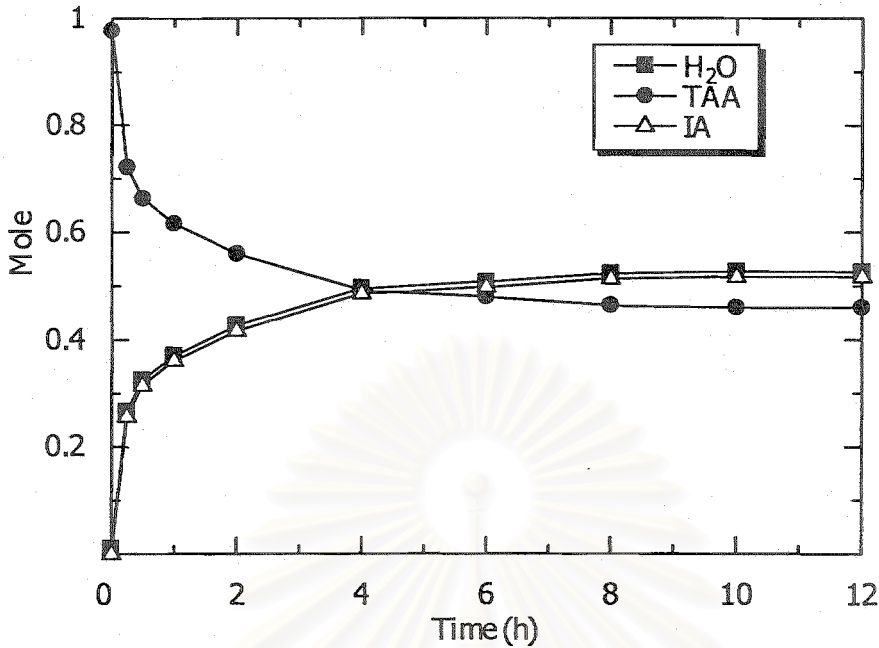
TAA นั้นเพิ่มมากขึ้น ซึ่งแสดงว่าการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA จะยิ่งเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน ดังนั้นยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้นจึงยังสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ยิ่งขึ้น



รูปที่ 3.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนโดยโมลกับเวลา โดยใช้ TAA 0.92 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2 กรัม ที่ 333 เคลวิน 8 บรรยากาศ



รูปที่ 3.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนโดยโมลกับเวลา โดยใช้ TAA 0.92 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่ 343 เคลวิน 8 บรรยากาศ



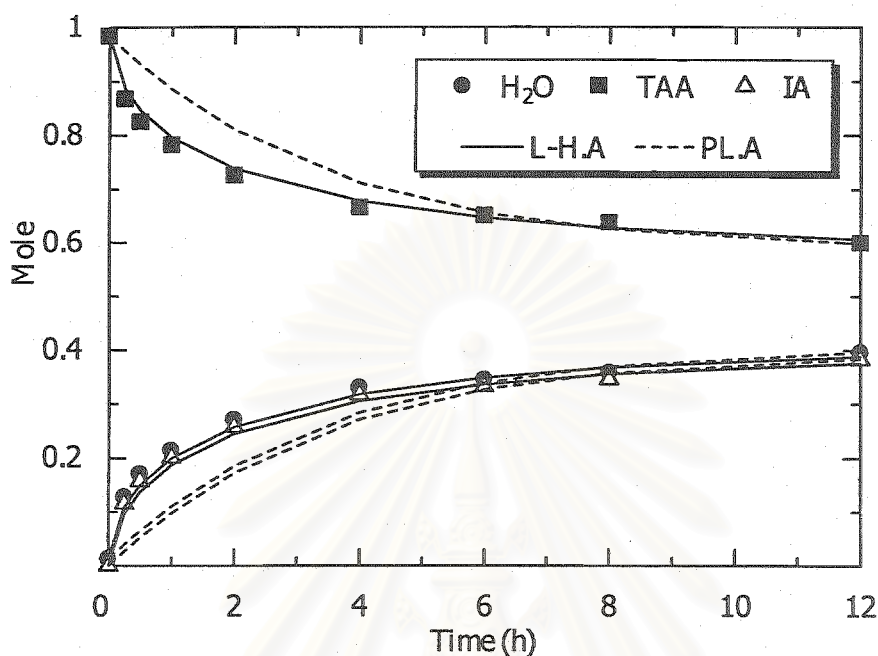
รูปที่ 3.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนโดยโมลกับเวลา โดยใช้ TAA 0.92 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ

สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา โดยอาศัยแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาของ Langmuir-Hinshelwood (L-H) และแบบจำลองของ Power Law (PL) ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยา โดยแสดงสมการของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในรูปแบบเชิงค่าความว่องไว (L-H.A และ PL.A) แต่อย่างไรก็ตามค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานั้นจะใช้ค่าที่ได้จากงานวิจัยของ Gonzalez และ Fair, 1997 ซึ่งได้ศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของของ IA และน้ำ เพื่อผลิต TAA ดังนั้นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA จึงสามารถคำนวณหาได้จากส่วนกลับของค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาไฮเดรชันของ IA และน้ำได้ ซึ่งมีค่า $\Delta_r H$ เท่ากับ 26.5 กิโลจูลต่อโมล และค่า $\Delta_r S$ เท่ากับ 83.6 จูลต่อโมล และสามารถเขียนแทนด้วยสมการของ Van't Hoff ได้ดังนี้

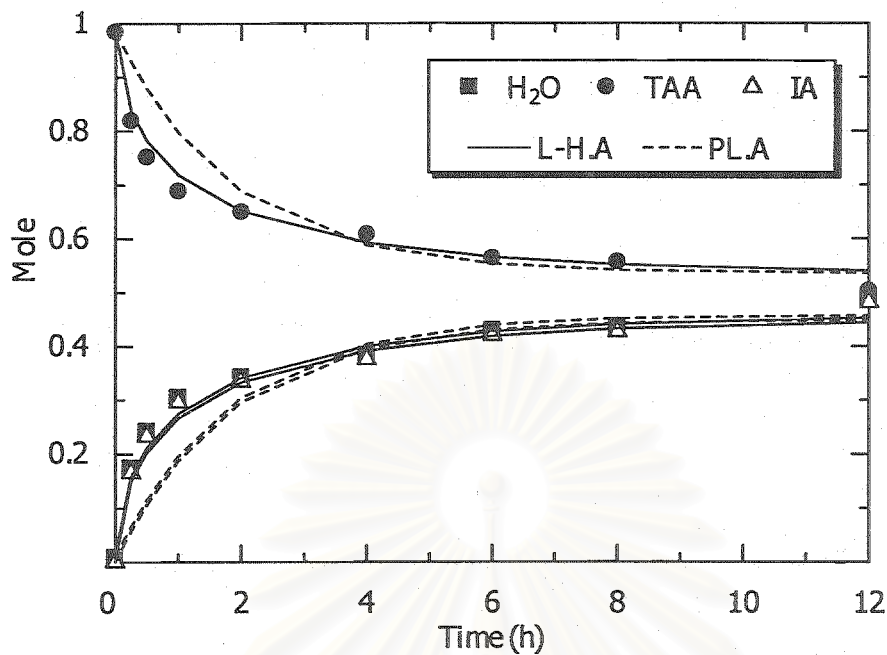
$$K_{eq2} = \exp(10.06 - 3187.4/T) \quad (3.20)$$

ซึ่งจากการประมาณค่าคงที่ของปฏิกิริยานี้ที่อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน โดยอาศัยโปรแกรม MatLab Version 7.0 และพิจารณาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ทำให้มีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลองน้อยสุดด้วยค่า Relative Root Mean Square Deviation (RMSD) ได้ผลดังรูปที่ 3.7 3.8 และ 3.9 ซึ่งเป็นผลของประมาณค่าคงที่ของปฏิกิริยาทั้งแบบจำลอง L-H.A และ PL.A ณ อุณหภูมิ 333 343 353 เคลวิน ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างแบบจำลองทั้งสองที่อุณหภูมิต่างๆ ด้วยค่า RMSD ดังตารางที่ 3.2 พบว่าแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยา L-H.A สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยา PL.A เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Gonzalez และ Fair [8] ทั้งนี้เนื่องจากแบบจำลอง L-H คำนึงถึงผลของการดูดซับของสารในระบบบนตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งมีโครงสร้างเป็นโพลีเมอร์ที่สามารถดูดซับ

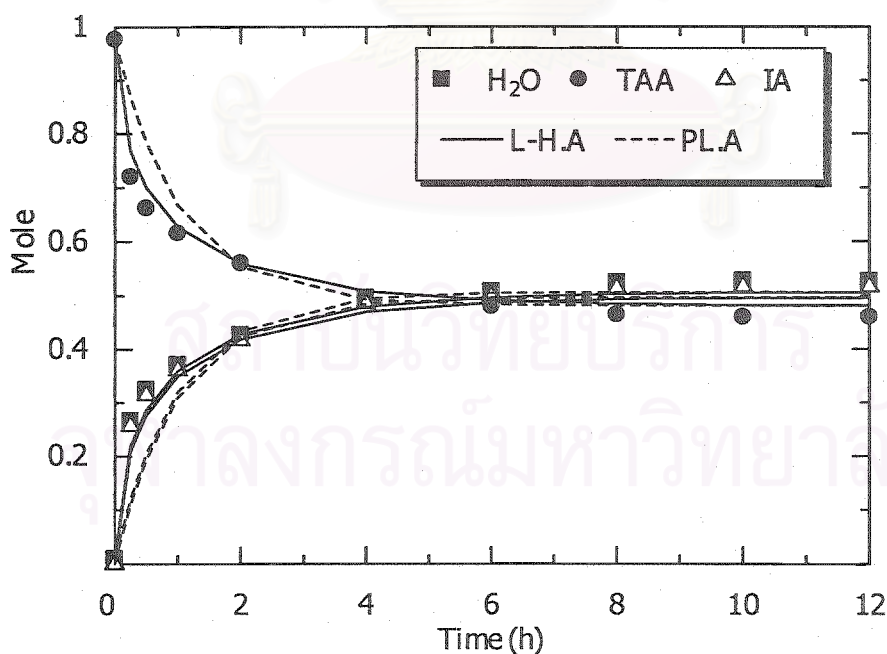
สารในระบบได้ โดยเฉพาะน้ำซึ่งเป็นสารที่มีขั้วสูง จึงถูกตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับไว้ได้มากที่สุด และน้ำเองก็เป็นตัวยับยั้งปฏิกิริยาที่สำคัญอย่างยิ่ง [6] ในขณะที่แบบจำลอง PL เป็นแบบจำลองรูปแบบอย่างง่ายไม่คำนึงถึงผลของการดูดซับของสารในระบบบนตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.7 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง P.L.A และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)



รูปที่ 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 343 เคลวิน (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง P.L.A และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)

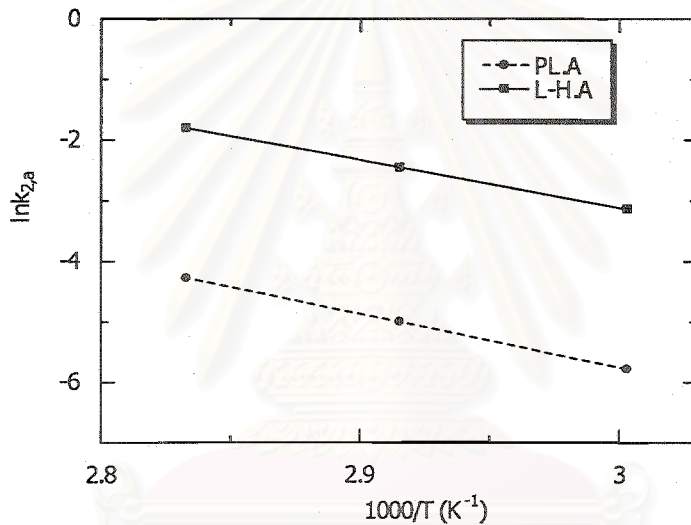


รูปที่ 3.9 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง P.L.A และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)

ตารางที่ 3.2 ค่า RMSD ณ อุณหภูมิต่างๆ ของแบบจำลองทางจลนศาสตร์ L-HA และ PLA

Model	RMSD		
	333K	343K	353K
LHA	0.0121	0.0117	0.0119
PLA	0.0644	0.0576	0.0368

และจากการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า \ln ของค่าคงที่ของปฏิกิริยากับส่วนกลับของอุณหภูมิของทั้ง 2 รูปแบบจำลองได้ดังรูปที่ 3.10 ซึ่งเป็นกราฟสเกลของ \ln ซึ่งสามารถเขียนสมการแสดงความสัมพันธ์ได้ตามสมการของ Arrhenius รวมถึงค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) ดังตาราง 3.3



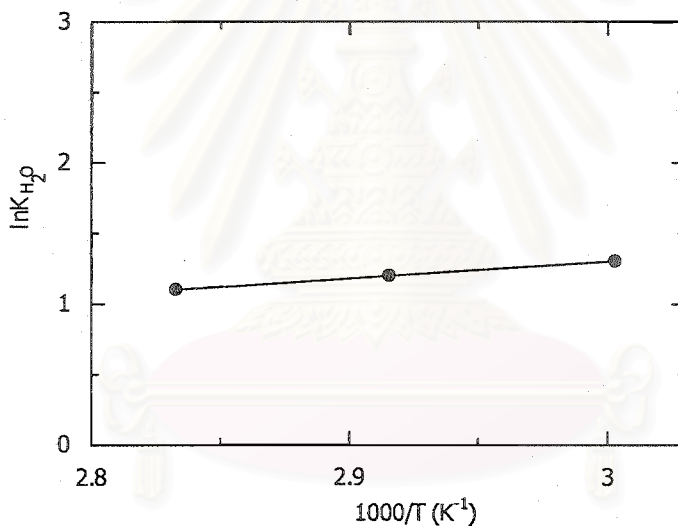
รูปที่ 3.10 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า \ln ของคงที่ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA (k_{2a}) กับส่วนกลับของอุณหภูมิ ในรูปแบบของค่าความว่องไว (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PLA และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-HA)

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในรูปแบบต่างๆ และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA

แบบจำลอง	ค่าคงที่ของ การเกิดปฏิกิริยา [$\text{mole/s} \cdot \text{meq H}^+$]	พลังงานกระตุ้น, E_a (kJ/mole)
L-H.A	$k_2 = \exp(20.4-7840/T)$	65.2
PL.A	$k_2 = \exp(20.77-8840.33/T)$	73.5

สำหรับค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของน้ำบนตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถหาได้จากการสร้างกราฟ Van't Hoff เช่นกัน (รูปที่ 3.11) และได้สมการเป็นดังนี้คือ

$$K_{H_2O} = \exp(-2.24+1179/T) \quad (3.21)$$

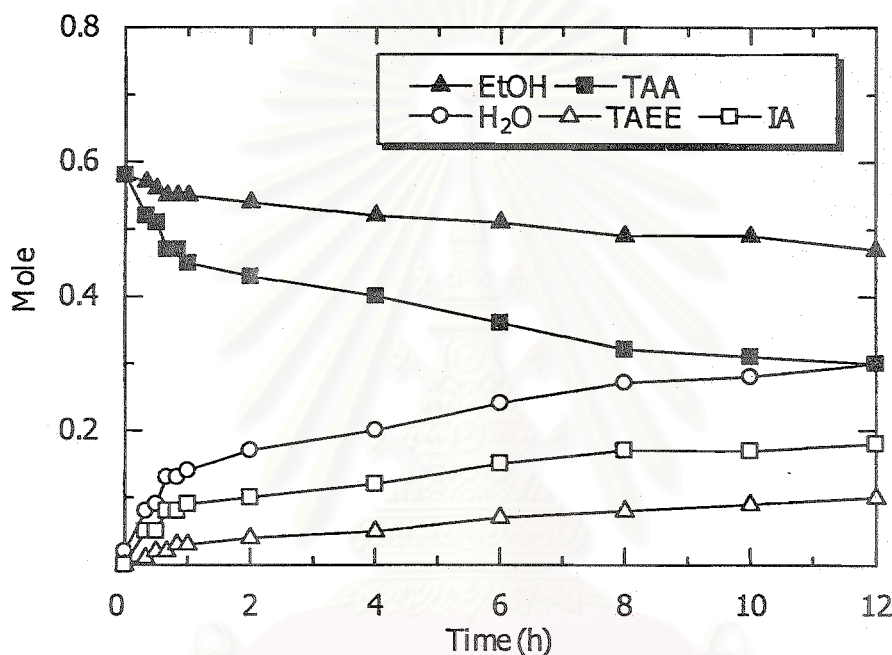


รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของน้ำกับส่วนกลับของอุณหภูมิ

สำหรับค่าคงที่ต่างๆที่ได้จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA นั้นจะนำไปใช้ในการหาค่าคงที่อื่นๆในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA ต่อไป

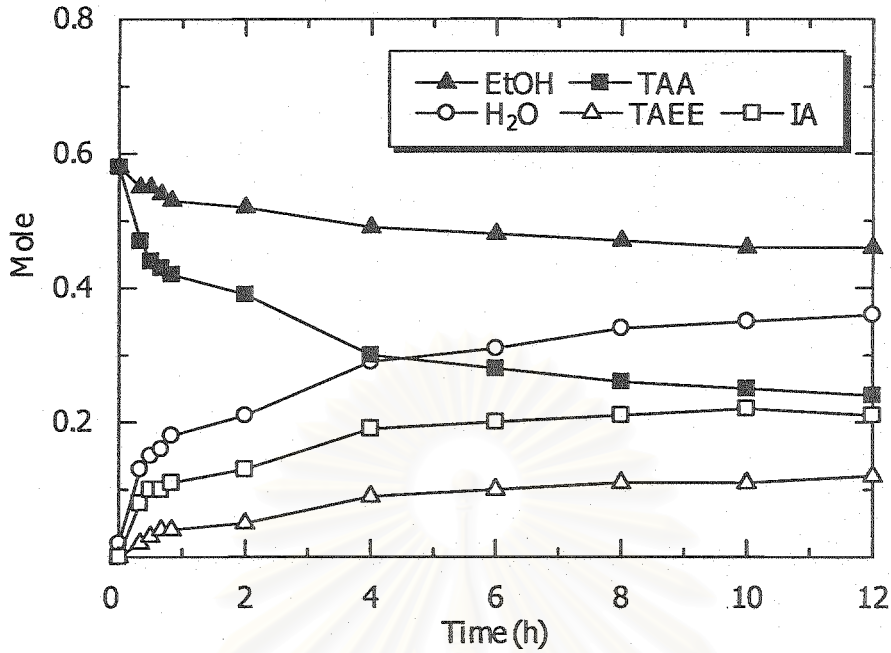
การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA

จากทดลองทำปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับ EtOH (สมการที่ 3.1) พบว่ารูปแบบของสัดส่วนโดยโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารในปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.12-3.14 ตามลำดับ โดยใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าลักษณะของสัดส่วนของแต่ละองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไปตามเวลา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นอัตราการลดลงของ TAA จะยิ่งเพิ่มขึ้นมากกว่า EtOH ทั้งนี้เนื่องจาก TAA นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาพร้อมกันถึง 2 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน ในขณะที่ EtOH เกิดปฏิกิริยาเพียงปฏิกิริยาเดียวคือ ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน

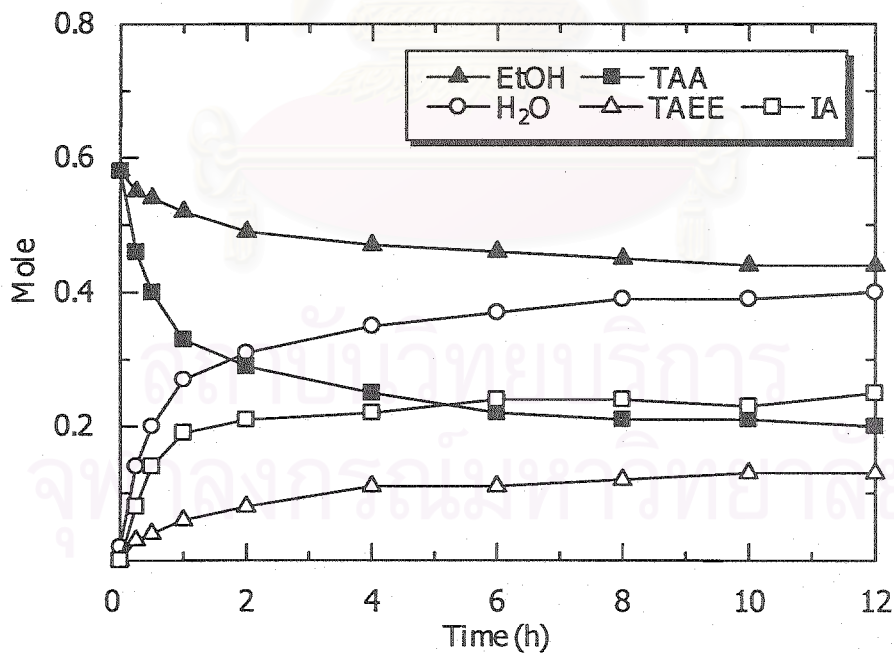


รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลกับเวลาของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.13 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลกับเวลาของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 343 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)

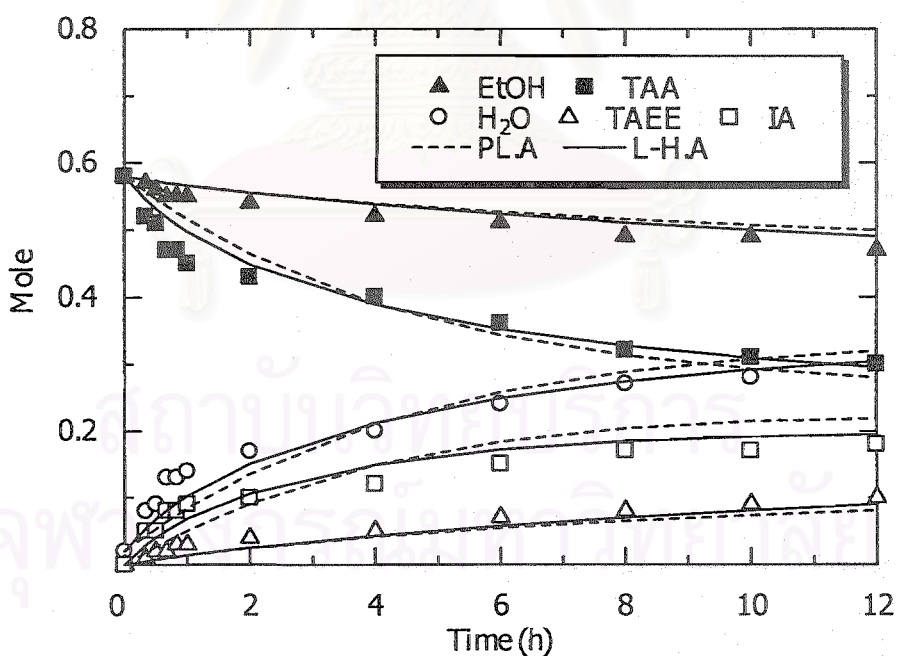


รูปที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างโมลกับเวลาของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA (ใช้ TAA ต่อ EtOH 0.6 : 0.6 โมล และใช้แอมเบอร์ลิส 16 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณ 2.00 กรัม ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ)

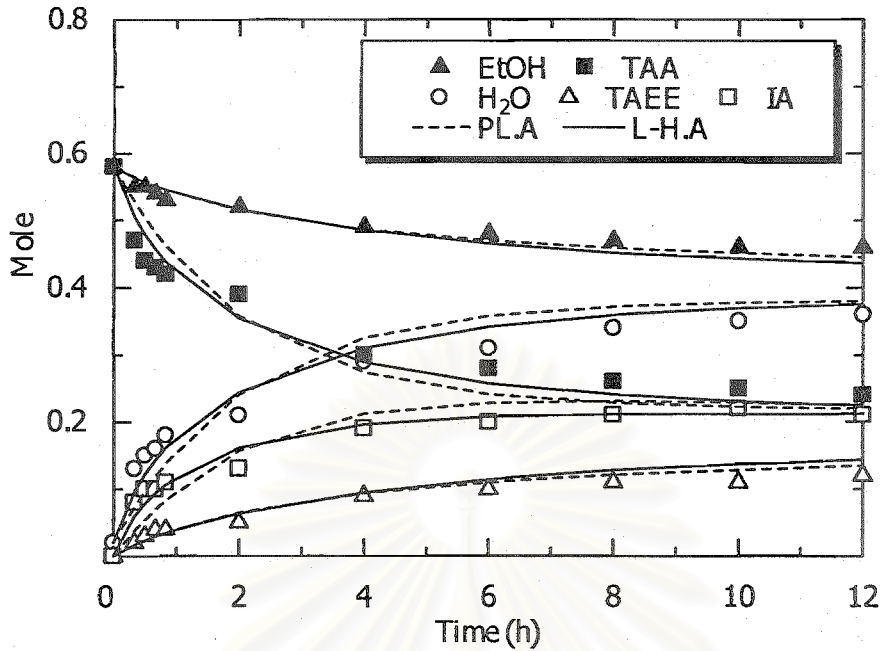
สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA และ IA (สมการที่ 3.1 และสมการที่ 3.3 ตามลำดับ) โดยอาศัยแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยาของ L-H.A และแบบจำลองของ PLA ในการอธิบายการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ยังอาศัยค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ IA จากงานวิจัยของ Rikho [3] ที่ศึกษาสมดุลของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAME และ TAE ในวัฏภาคของของเหลวของ IA กับ EtOH โดยมีค่า $\Delta_r H$ เท่ากับ 27.3 กิโลจูลต่อโมล และค่า $\Delta_r S$ เท่ากับ 77.8 จูลต่อโมล ซึ่งน้อยกว่าค่าที่ได้จากทฤษฎีเพียงเล็กน้อย และสามารถเขียนแทนด้วยสมการของ Van't Hoff ได้ดังนี้

$$K_{eq3} = \exp(-9.358 + 3283.62/T) \quad (3.22)$$

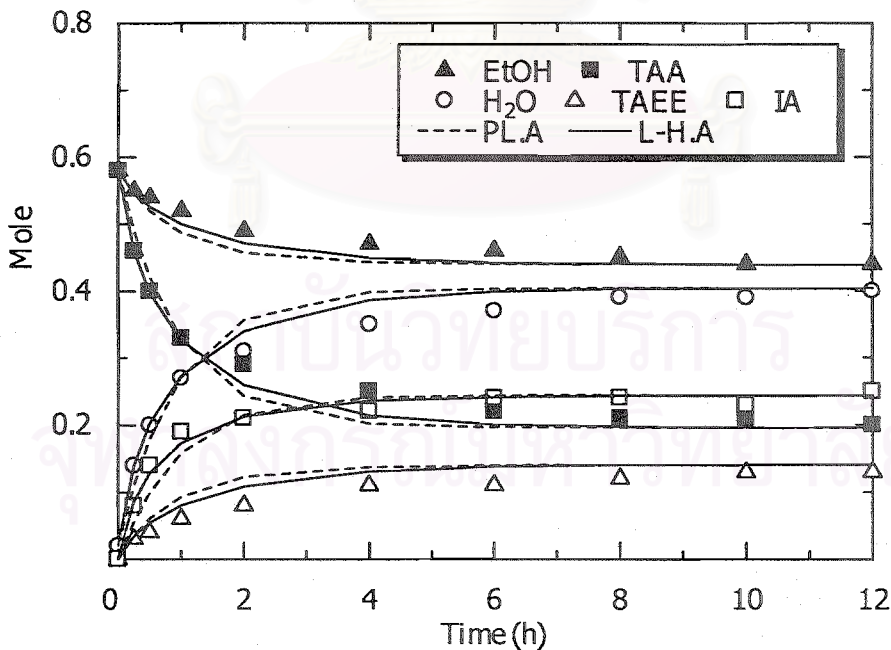
ซึ่งจากการประมาณค่าด้วยโปรแกรม Matlab Version 7.0 รวมไปถึงการพิจารณาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ทำให้มีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลองน้อยที่สุดด้วยค่า RMSD ณ อุณหภูมิ 333 343 353 เคลวิน เช่นเดียวกับกรณีปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ได้ผลดังรูปที่ 3.15 3.16 และ 3.17 ตามลำดับ และผลของค่า RMSD ของแต่ละแบบจำลอง ดังตารางที่ 3.4 พบว่าแบบจำลองของการเกิดปฏิกิริยา L-H.A สามารถอธิบายการเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าแบบจำลอง PLA ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ Aiouache, F. and S. Goto [6] ซึ่งศึกษาการสังเคราะห์ TAE จาก TAA โดยใช้ แอมเบอร์ลิส 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PLA และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)

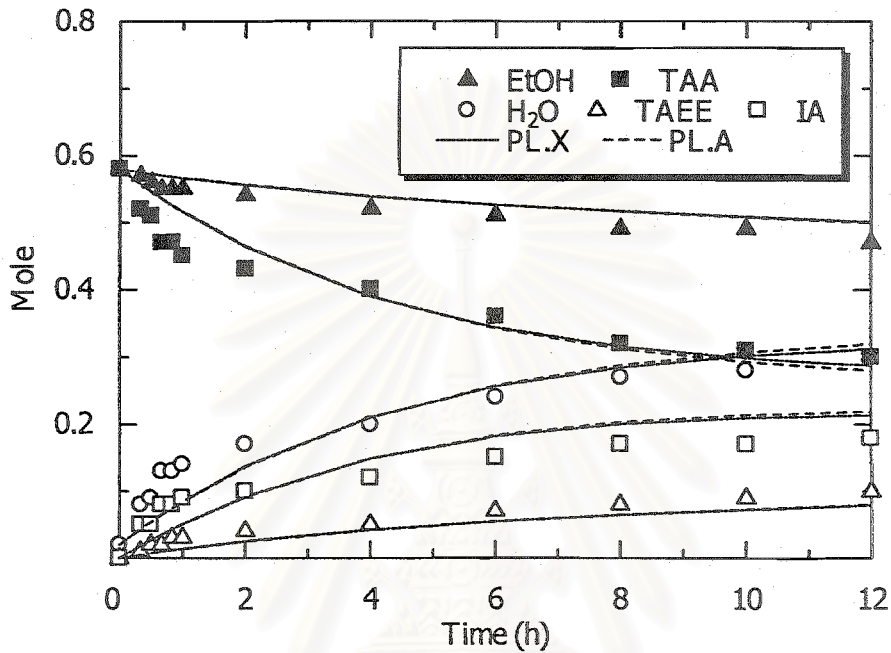


รูปที่ 3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของ
ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 343 เคลวิน
(เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PLA และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)



รูปที่ 3.17 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของ
ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน
(เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PLA และเส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A)

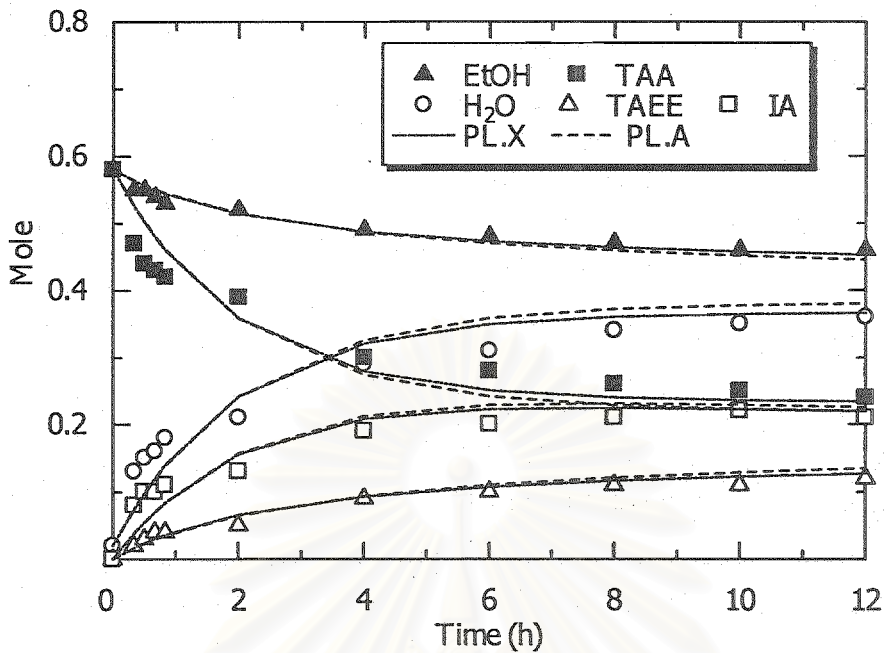
สำหรับแบบจำลอง PLX ซึ่งตัวแปรทางจลนพลศาสตร์นั้นปรับค่าจากแบบจำลอง PLA โดยอาศัยค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวนั้น ให้ผลดังรูปที่ 3.18 3.19 และ 3.20 ซึ่งแสดงผลของประมาณค่าตัวแปรของจลนพลศาสตร์ของแบบจำลอง PLX ณ อุณหภูมิ 333 343 และ 353 เคลวิน ตามลำดับ และผลของค่า RMSD ณ อุณหภูมิต่างๆ ดังตารางที่ 3.4 พบว่ามีความคลาดเคลื่อนจากผลการทดลองไม่แตกต่างจากแบบจำลอง PLA มากนัก ซึ่งจะถูกนำไปใช้ในส่วนของการกลั่นแบบมีปฏิกิริยาต่อไป



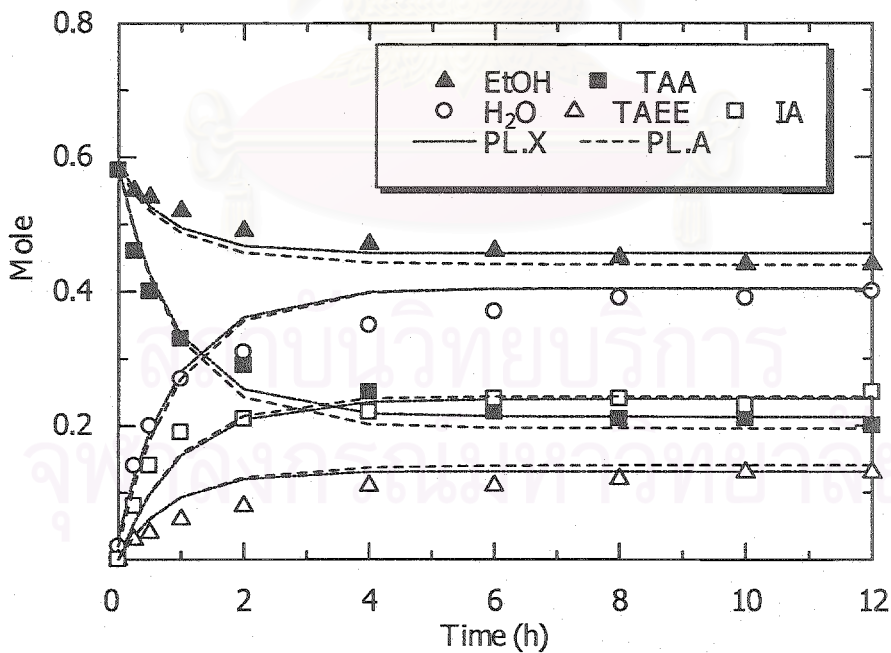
รูปที่ 3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 333 เคลวิน (เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PL.Aเส้นประจุดแสดงถึงแบบจำลอง PL.X)

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยา
อีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 343 เคลวิน
(เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PL.A เส้นประจุดแสดงถึงแบบจำลอง PL.X)

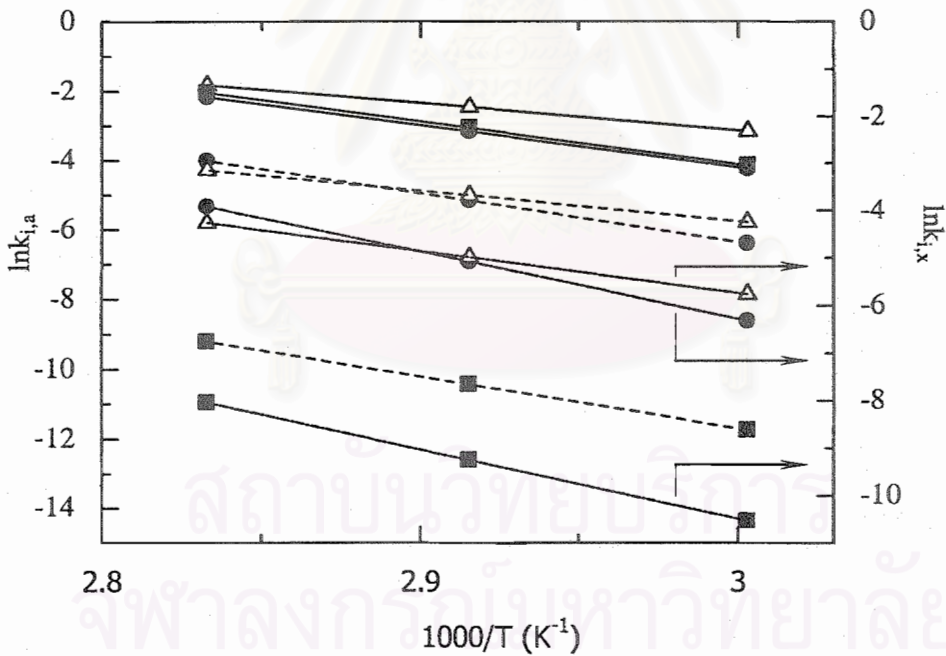


รูปที่ 3.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าโมลของแต่ละองค์ประกอบของสารของปฏิกิริยา
อีเทอร์ฟิเคชันของ TAA กับเวลา ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน
(เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง PL.A เส้นประจุดแสดงถึงแบบจำลอง PL.X)

ตารางที่ 3.4 ค่า RMSD ณ อุณหภูมิต่างๆ ของแบบจำลองทางจลนศาสตร์ L-H.A และ P.L.A

Model	RMSD		
	333K	343K	353K
L.H.A	0.028	0.016	0.0159
P.L.A	0.036	0.024	0.024
P.L.X	0.036	0.023	0.023

และจากการนำค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่แต่ละอุณหภูมิมาสร้างกราฟ Arrhenius Plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าลอการิทึมธรรมชาติของคงที่ของปฏิกิริยากับส่วนกลับของอุณหภูมิทั้งในรูปเชิงค่าความว่องไวและเชิงความสัดส่วนโดยโมลได้ดังรูปที่ 3.21 สามารถแสดงสมการของค่าคงที่เหล่านี้รวมถึงค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a) ดังแสดงในตาราง 3.5 และนอกจากนี้ยังสามารถหาค่าคงที่สมดุลของการดูดซับของน้ำและ EtOH จากการสร้างกราฟ Van't Hoff Plot ในรูปแบบเชิงค่าความว่องไวได้เช่นกัน ซึ่งแสดงสมการของค่าสมดุลของการดูดซับดังตารางที่ 3.6



รูปที่ 3.21 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาอีเทอร์พีเคชันของ TAA กับส่วนกลับของอุณหภูมิในรูปแบบของค่าความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและค่าสัดส่วนโดยโมล (เส้นทึบแสดงถึงแบบจำลอง L-H.A เส้นประแสดงถึงแบบจำลอง P.L.A และเส้นประจุดแสดงถึงแบบจำลอง P.L.X)

ตารางที่ 3.5 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในรูปแบบต่างๆ และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอีเทอร์พีเคชันของTAA

แบบจำลอง	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (mol/s* mol H^+)	พลังงานกระตุ้น, E_a (kJ/mole)
L-H.A	$k_1 = \exp(32.4-12200/T)$	101.4
	$k_2 = \exp(20.4-7840/T)$	65.2
	$k_3 = \exp(33.1-12400/T)$	103.1
PLA	$k_1 = \exp(35.8-14050/T)$	116.8
	$k_2 = \exp(20.77-8840.33/T)$	73.5
	$k_3 = \exp(33-14900/T)$	123.9
PL.X	$k_1 = \exp(36.154-14142/T)$	117.6
	$k_2 = \exp(20.746-8825.7/T)$	73.4
	$k_3 = \exp(33.577-14690/T)$	122.1

ตารางที่ 3.6 ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิส 16 ค่าพลังงานมาตรฐานเอนทัลปีและค่าเอนทัลปีของการดูดซับของน้ำและ EtOH

ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ	$\Delta_r H$ (kJ/mole)	$\Delta_r S$ (J/mole*K)
$K_{\text{H}_2\text{O}} = \exp(-2.24+1179/T)$	9.8	18.6
$K_{\text{EtOH}} = \exp(-6.0+2370/T)$	19.7	49.9

ซึ่งที่ผ่านมาได้มีการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAAE ซึ่งส่วนใหญ่เป็นรูปแบบของค่าความว่องไว เช่น Kitchaiya และ Datta [7] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาอีเทอร์พีเคชันนี้ที่มีการเกิดปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ IA ขึ้นควบคู่กัน ซึ่งได้แสดงค่าคงที่สมดุลทางทฤษฎีนี้ในงานวิจัยดังสมการที่ 3.23 และผลของค่าคงที่สมดุลที่ได้จากการทดลองนั้นเป็นไปตามค่าทางทฤษฎีนี้

$$K_{eq3,theory} = 26.779 + \frac{2078.6}{T} - 6.5925 \ln T + 0.0231T - 1.126 \times 10^{-5} T^2 - 1.414 \times 10^{-8} T^3 \quad (3.23)$$

สำหรับ Gonzalez และ Fair [8] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAA จาก IA และ H_2O ได้แสดงตัวแปรต่างๆ สำหรับค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับซึ่งเป็นปฏิกิริยาดิไฮเดรชันของ TAA ทั้งแบบจำลอง PL, L-H, Eley-Rideal และ Modified L-H ในตารางที่ 4 ของงานวิจัย ซึ่งในงานวิจัยของ Juha และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาอีเทอร์พีเคชันและปฏิกิริยาไฮเดรชันของ IA โดยอาศัยแบบจำลอง L-H เช่นกันและแสดงตัวแปรทางจลนศาสตร์ต่างๆ นอกจากนี้ยังแสดงค่าคงที่ของปฏิกิริยาและ

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในตารางที่ 4 ของงานวิจัย รวมไปถึงค่าคงที่ของการดูดซับน้ำและ EtOH บนตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิส 16 ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการประมาณค่า โดยมีค่า ΔH ของการดูดซับของน้ำและ EtOH เท่ากับ 9.8 และ 19.7 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ เช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ แต่เมื่อเปรียบเทียบค่า ΔS ของการดูดซับน้ำนั้นแตกต่างกันมากกว่าการดูดซับของ EtOH แต่อย่างไรก็ตามจากการศึกษาดีไฮเดรชันของแอลกอฮอล์ในปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ IA กับ EtOH ของ Kiviranta-Paakkonen [18] สามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาต่างๆ รวมถึงค่าคงที่ของการดูดซับของ EtOH ซึ่งมีค่าไม่แตกต่างจากงานวิจัยนี้นัก ดังแสดงในตารางที่ 3.7

ตารางที่ 3.7 การเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA

ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ	ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปีมาตรฐานของการดูดซับ (J/mole)			
	งานวิจัยนี้	[4]	[6]	[18]
$K_{H_2O} = \exp(-2.24+1179/T)$	18.6	25.8	29.9	-
$K_{EtOH} = \exp(-6.0+2370/T)$	49.9	15.2	67.3	46.4

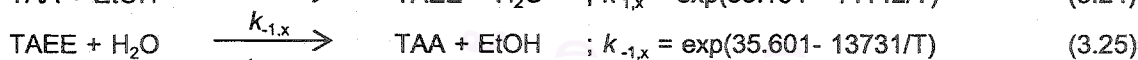
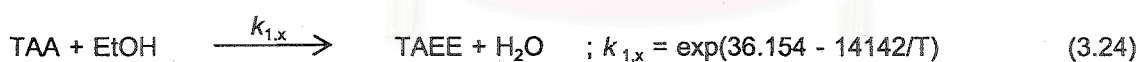
ทั้งนี้ได้ทำการเปรียบเทียบค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาต่างๆ กับงานวิจัยอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.8 ซึ่งพบว่ามีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของทั้ง TAA และ IA สูงกว่างานวิจัยของ Aiouache และ Goto [6] และ Kiviranta-Paakkonen [18] แต่น้อยกว่า Linnekoski [4] ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [6] เร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอร์ลิส 15 ซึ่งถึงแม้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแลกเปลี่ยนเหมือนกันแต่อาจมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาหรือมีคุณสมบัติบางประการที่แตกต่างกัน ในขณะที่งานวิจัยของ Kiviranta-Paakkonen [18] ซึ่งใช้แอมเบอร์ลิส 16 เหมือนกัน แต่ในงานวิจัยนี้สนใจการเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ EtOH ไปเป็น Diethyl Ether (DEE) ควบคู่กับการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ IA กับ EtOH อีกทั้งยังศึกษาในช่วงอุณหภูมิที่ต่ำกว่าซึ่งอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญของการเกิดปฏิกิริยา และสำหรับงานวิจัยของ Linnekoski [4] ซึ่งมีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA สูงกว่างานวิจัยนี้เช่นเดียวกับกับงานวิจัย Gonzalez และ Fair [8] ทั้งนี้เนื่องจาก Linnekoski [4] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ IA ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาดีไฮเดรชันควบคู่กันไปด้วย ถึงแม้ว่าจะเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอร์ลิส 16 เหมือนกันก็ตาม อีกทั้งในระบบของปฏิกิริยามีการเติมน้ำเข้าไปผสมกับสารตั้งต้นอีกด้วย ซึ่งนั่นเป็นสภาวะที่ยังการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญอย่างยิ่ง ในขณะที่ Gonzalez และ Fair [8] นั้นศึกษาการปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAA จาก IA และ น้ำ โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยแอมเบอร์ลิส 15 เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [6]

ตารางที่ 3.8 การเปรียบเทียบพลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA

แบบจำลอง	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา เชิงค่าความว่องไว ($\text{mol/s} \cdot \text{mol H}^+$)	พลังงานกระตุ้นปฏิกิริยา, E_a [kJ/mole]				
		งานวิจัยนี้	[4]	[6]	[8]	[18]
PLA	$k_1 = \exp(35.8-14050/T)$	116.8	-	52.6	-	-
	$k_2 = \exp(20.77-8840.33/T)$	73.5	-	51.9	105.1	-
	$k_3 = \exp(33-14900/T)$	123.9	-	76.6	-	-
L-H.A	$k_1 = \exp(32.4-12200/T)$	101.4	-	45.1	-	-
	$k_2 = \exp(20.4-7840/T)$	65.2	121.1	45.7	96.3	-
	$k_3 = \exp(33.1-12400/T)$	103.1	117.7	74	-	95.9

3.3 การศึกษาหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ TAAE

ในการศึกษาหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาได้ทำการทดลองในหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยาและจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส ณ สภาวะมาตรฐาน พร้อมทั้งศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกลิ้นแบบมีปฏิกิริยา อันได้แก่ อัตราส่วนป้อนกลับ ตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา อัตราการไหลของสายป้อน พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำและความดัน สำหรับสมการของการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA ที่ใช้สำหรับป้อนในโปรแกรมแอสเพน พลัส พร้อมทั้งค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA ที่ใช้ในโปรแกรมแอสเพน พลัสจำเป็นต้องใช้แบบจำลองของ Power Law ในรูปของสัดส่วนโดยโมล ซึ่งสามารถปรับเปลี่ยนได้จากส่วนที่ 2 ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น สามารถสรุปได้ดังนี้

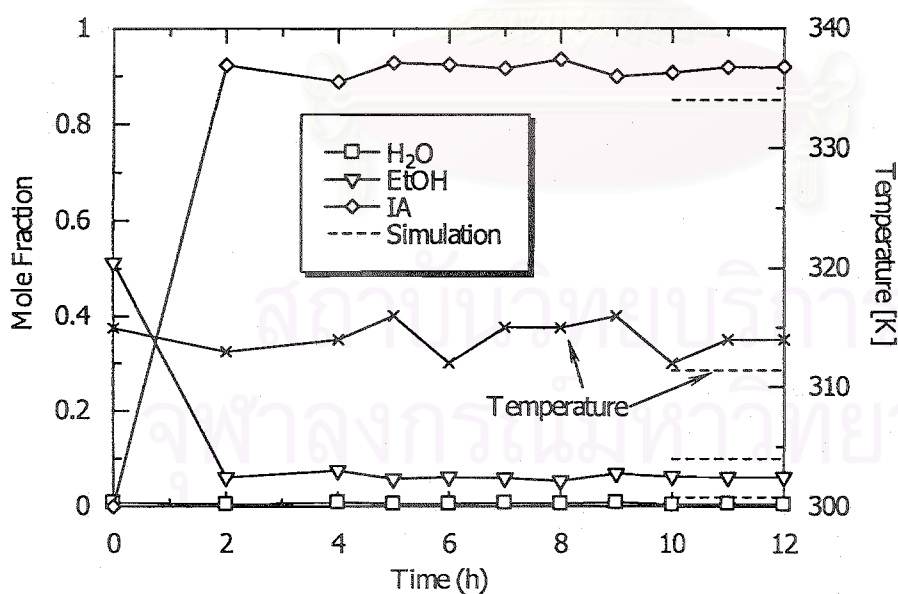


ผลการดำเนินงานที่สภาวะพื้นฐาน

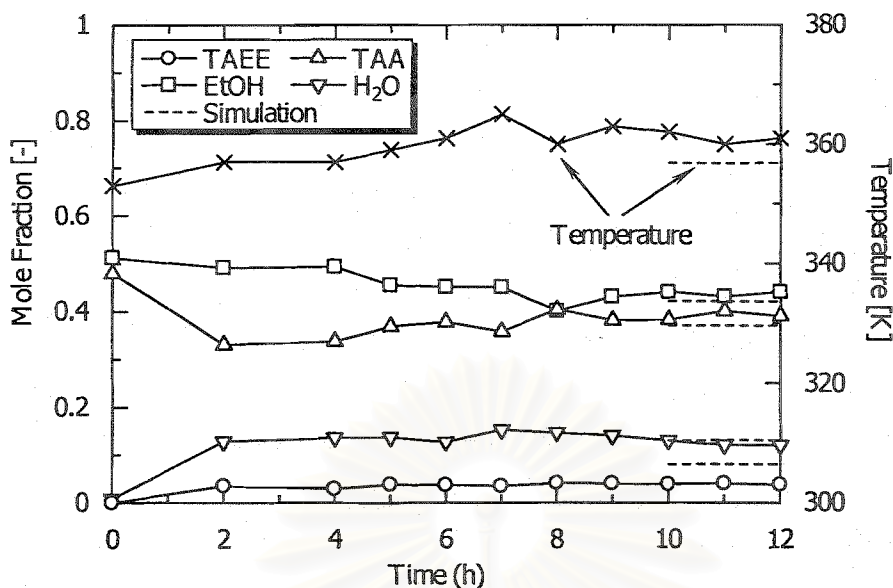
ในการทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิริยา รวมถึงการจำลองแบบหอกลั่นแบบมีปฏิริยาด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส ที่สภาวะพื้นฐานตามตารางที่ 2.1 พบว่าจากการทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิริยา ในส่วนของยอดหอซึ่งมีอุณหภูมิต่ำสุดประมาณ 313 เคลวิน มีองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ IA ซึ่งพบประมาณ 90 เปอร์เซ็นต์ ที่เหลือเป็น EtOH และน้ำประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ ส่วนที่ก้นหอซึ่งมีอุณหภูมิสูงสุดประมาณ 363 เคลวิน มีองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ EtOH ประมาณ 43 เปอร์เซ็นต์ TAA ประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ น้ำ ประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ และ TAAE ประมาณ 4 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งได้ค่าใกล้เคียงกับผลจากการจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส ที่สภาวะคงตัว (Steady State) ทั้งที่ยอดหอและก้นหอ โดยแสดงด้วยเส้นประดังรูปที่ 3.22 และ 3.23 ตามลำดับ รวมถึงค่าการเปลี่ยนของ TAA ค่าการเลือกเกิดของ TAAE รวมถึงค่าผลได้ของ TAAE ดังแสดงในตารางที่ 3.9

ตารางที่ 3.9 การเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยน ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ของการดำเนินงานที่สภาวะมาตรฐาน

การดำเนินงาน	% ค่าการเปลี่ยน	% ค่าการเลือกเกิด	% ค่าผลได้
	ของ TAA	ของ TAAE	ของ TAAE
การทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิริยา	26.5	65.1	17.3
การจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส	24.7	66.6	16.4

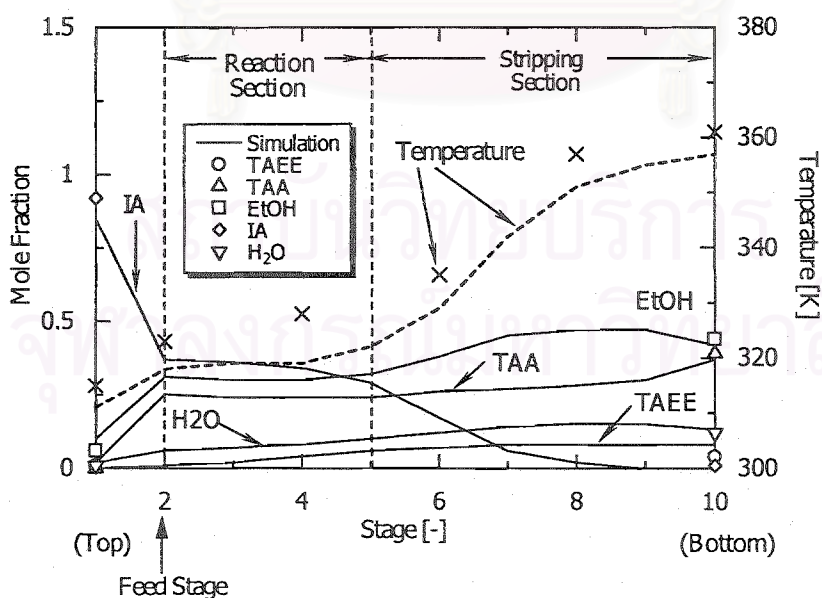


รูปที่ 3.22 แสดงสัดส่วนโมลและอุณหภูมิในส่วนของยอดหอเทียบกับเวลา (เส้นประแสดงผลจากการจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพนพลัส)



รูปที่ 3.23 แสดงสัดส่วนโมลและอุณหภูมิในส่วนของกันห่อเทียบกับเวลา
(เส้นประแสดงผลจากการจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส)

สำหรับสัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบของสารในแต่ละชั้นของหอที่ได้จากการจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส ซึ่งเป็นผลที่สภาวะคงตัว รวมถึงอุณหภูมิในแต่ละชั้นของหอได้แสดงดังรูปที่ 3.24 โดยชั้นที่ 1 เป็นส่วนของยอดหอซึ่งมีอุณหภูมิต่ำสุด ในขณะที่ชั้นที่ 10 จะเป็นส่วนที่อยู่ก้นหอซึ่งเป็นส่วนที่มีอุณหภูมิสูงที่สุด อีกทั้งยังได้แสดงอุณหภูมิที่ชั้นต่างๆ และสัดส่วนโดยโมลที่ได้จากการทดลองที่สภาวะคงตัว ณ ชั้นที่ 1 และชั้นที่ 10 ด้วยจุด

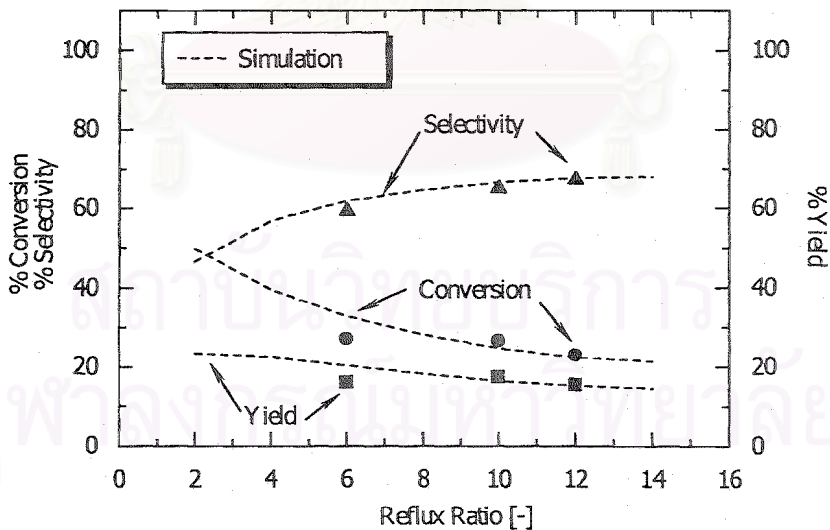


รูปที่ 3.24 แสดงสัดส่วนโมลและอุณหภูมิในแต่ละชั้นของหอกลั่น

การศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกลั่นแบบมีปฏิริยา โดยใช้โปรแกรม แอสเพน พลัส

ผลของอัตราส่วนป้อนกลับ

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของอัตราส่วนป้อนกลับในช่วง 2-14 ที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนของ TAA และค่าการเลือกเกิดของ TAE โดยผลของอัตราส่วนป้อนกลับที่ได้จากการทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิริยาและการจำลองแบบหอกลั่นแบบมีปฏิริยาด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัสได้แสดงดังรูปที่ 3.25 พบว่าการดำเนินงานทั้ง 2 กรณีให้ผลที่สอดคล้องกัน กล่าวคือการเพิ่มอัตราส่วนป้อนกลับยังผลให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA ลดลงจาก 49% เหลือ 21% ค่าการเลือกเกิดของ TAE เพิ่มขึ้นจาก 46% เป็น 68% และค่าผลได้ลดลงเล็กน้อยจาก 23% เหลือ 15% ทั้งนี้เนื่องมาจากการเพิ่มอัตราส่วนป้อนกลับจะทำให้ IA ถูกป้อนกลับเข้าหอกลั่นในสถานะของเหลวเพิ่มมากขึ้น ทำให้ความเข้มข้นของ TAA เจือจางลง จึงเกิดปฏิริยาได้น้อยลง อีกทั้งการที่มี IA มากขึ้นนั้นทำให้สามารถเกิดปฏิริยาไฮเดรชันกลับเป็น TAA มากขึ้น จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA ลดลง ในทำนองเดียวกันการที่ IA ถูกป้อนกลับในสถานะของของเหลวเพิ่มขึ้นก็ทำให้สามารถเกิดปฏิริยากับ EtOH กลายเป็น TAE ได้มากขึ้น อีกทั้งการที่ IA เกิดปฏิริยาไฮเดรชัน ทำให้น้ำถูกใช้ไปมากขึ้น ซึ่งน้ำเป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิริยาการสังเคราะห์ TAE ที่สำคัญยิ่ง ดังนั้นการหายไปของน้ำจึงทำให้สามารถผลิต TAE ได้มากขึ้น ค่าการเลือกเกิดของ TAE จึงเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาค่าผลได้นั้นมีการลดลงไม่มากนัก จึงแสดงให้เห็นได้ว่าการทำให้ระบบเข้าใกล้การกลั่นแบบป้อนกลับหมด (Total Reflux) มากขึ้นเท่าใด จะยิ่งทำให้สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ TAE ได้สูงขึ้น ซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [14] และงานวิจัยของ Sahapatsombud และคณะ [15]



รูปที่ 3.25 แสดงผลของค่าอัตราส่วนป้อนกลับที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลง ค่าการเลือกเกิด

กองก... คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลของตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิริยา

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงตำแหน่งของสายป้อน (F1-F4) และตำแหน่งของชั้นปฏิริยา (R1-R4) เพื่อที่จะให้ได้สารผลิตภัณฑ์ให้ได้มากที่สุด ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.10 รวมไปถึงสัดส่วนโดยโมลของสารที่กักหนอ พบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่าง F1-F4 โดย F1 นั้นเป็นผลของการจำลองแบบที่สภาวะพื้นฐาน จะเห็นได้ว่าตำแหน่งของสายป้อนนั้นมีผลต่อค่าการเปลี่ยนของ TAA และค่าการเลือกเกิดของ TAAE เมื่อทำการป้อนสารเหนือชั้นของปฏิริยา (F1) จะได้ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดมากที่สุด แต่ถ้าสายป้อนในระหว่างตำแหน่งของชั้นปฏิริยา (F2) จะเห็นว่าค่าการเปลี่ยนกับค่าการเลือกเกิดลดลง ทั้งนี้เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ป้อนเข้าสู่ห้องทั้ง TAA และ EtOH เป็นสารตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทั้งคู่ทำให้เมื่อป้อนไปแล้วจะตกลงสู่ด้านล่างทำให้ผ่านชั้นของปฏิริยาได้น้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อป้อนสาร ณ ตำแหน่งที่ต่ำกว่าตำแหน่งของชั้นปฏิริยา (F3-F4) ซึ่งทำให้เกิดปฏิริยาได้น้อยลงอย่างมาก อีกทั้งการป้อนสารตั้งต้นที่ด้านล่างของหอ ซึ่งเป็นบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง จึงทำให้สารตั้งต้นอย่าง EtOH ซึ่งเป็นสารระเหยกลายเป็นไอได้ง่าย ดังนั้นสัดส่วนของ EtOH ในสถานะของของเหลวจึงลดลง ส่งผลให้เกิดปฏิริยาสังเคราะห์ TAAE ซึ่งเป็นปฏิริยาในวัฏภาคของของเหลวได้น้อยลงอีกประการหนึ่งด้วย

สำหรับผลของตำแหน่งของชั้นปฏิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนของ TAA และค่าการเลือกเกิดของ TAAE เมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะมาตรฐาน (F1) พบว่าเมื่อเลื่อนตำแหน่งชั้นของปฏิริยาให้ตกลงมาด้านล่างของหอกลั่นเรื่อยๆ โดยค่าตัวแปรอื่นๆ เหมือนกับสภาวะมาตรฐานนั้น ทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA นั้นมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าการเลือกเกิดของ TAAE นั้นลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเลื่อนตำแหน่งชั้นของปฏิริยาลงสู่ด้านล่างของหอกลั่นนั้นไม่เพียงเป็นการลดจำนวนชั้นของส่วนของสตริปปีงซึ่งเป็นส่วนที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการทำให้สารบริสุทธิ์มากขึ้น แล้วยังเป็นการเพิ่มจำนวนชั้นของเรกติฟายอิง ซึ่งเป็นส่วนที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของการกลั่นแยก ทั้งนี้การลดลงของจำนวนชั้นของส่วนของสตริปปีง ทำให้ TAA ถูกแยกออกไปน้อยลง จึงเหลือ TAA ในระบบมากขึ้นนั้นหมายถึงสามารถเกิดปฏิริยาได้เพิ่มมากขึ้นด้วย แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากบริเวณด้านล่างของหอกลั่นมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านบนจึงทำให้ปฏิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ซึ่งเป็นปฏิริยาประเภทดูดความร้อนนั้นเกิดได้ดีกว่าปฏิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิริยาคายความร้อน จึงเกิด IA ได้มากขึ้นซึ่งสามารถพิจารณาได้จากสัดส่วนของ IA ที่เกิดขึ้นที่กักหนอนั้นเพิ่มมากขึ้น และถึงแม้ว่าจะมี IA มากขึ้นแต่เนื่องด้วยอุณหภูมิที่สูงจึงทำให้ IA ส่วนใหญ่นั้นกลายเป็นไอ จึงไม่เกิดปฏิริยากับ EtOH เพื่อผลิต TAAE จึงไม่ช่วยทำให้ค่าการเลือกเกิดของ TAAE นั้นเพิ่มขึ้น และสำหรับการที่จำนวนชั้นของ Rectifying เพิ่มขึ้นนั้นทำให้การกลั่นแยก IA ออกนั้นเกิดมากขึ้นทำให้ความเข้มข้นของ IA ในระบบเหลือน้อยส่งผลให้ปฏิริยาดีไฮเดรชันของ TAA เกิดมากขึ้นเพื่อปรับสมดุล ด้วยเหตุผลดังกล่าวข้างต้นนี้ จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA นั้นมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่าการเลือกเกิดของ TAAE นั้นลดลง นั้นแสดงให้เห็นได้ว่าการไม่มีชั้นของเรกติฟายอิงนั้นทำให้ค่าการเลือกเกิดของ TAAE สูงที่สุดซึ่งให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [14] และงานวิจัยของ Sahapatsombud และคณะ [15] เช่นกัน

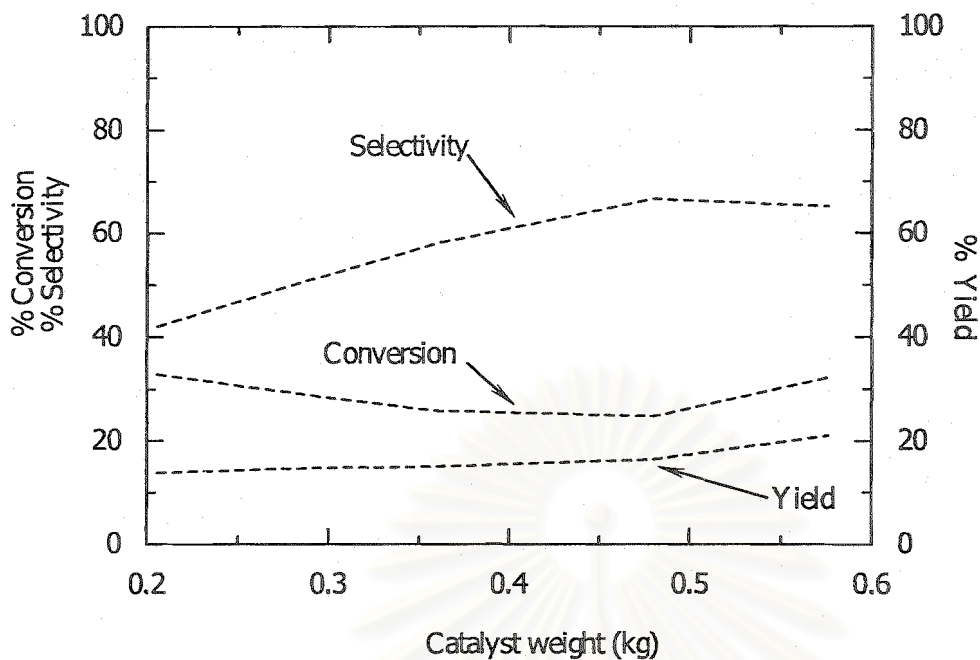
ตารางที่ 3.10 แสดงผลของตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิริยา

ลำดับ	ตำแหน่งของสายป้อน	ตำแหน่งของส่วนของปฏิริยา	ค่าการเปลี่ยนของ TAA	ค่าการเลือกเกิดของ TAE	ส่วนประกอบของสารที่ชั้นล่าง				
					TAE	TAA	EtOH	IA	H ₂ O
F1	2	2-5	24.70	66.56	0.08	0.37	0.42	0.00	0.13
F2	4	2-5	18.88	42.19	0.04	0.40	0.45	0.01	0.10
F3	6	2-5	10.51	17.39	0.01	0.44	0.49	0.00	0.06
F4	8	2-5	2.07	13.02	0.00	0.50	0.49	0.00	0.02
R1	2	3-6	25.54	66.22	0.08	0.37	0.41	0.00	0.13
R2	2	4-7	27.55	64.74	0.09	0.36	0.41	0.01	0.14
R3	2	5-8	31.57	61.46	0.09	0.33	0.39	0.02	0.16
R4	2	6-9	38.97	54.25	0.10	0.29	0.37	0.04	0.19
R5	2	7-10	54.68	38.78	0.09	0.20	0.35	0.11	0.25

ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิริยา

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวเร่งปฏิริยา ซึ่งแสดงดังรูปที่ 3.26 พบว่าเมื่อของตัวเร่งปฏิริยาเพิ่มมากขึ้นทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับค่าการเลือกเกิดของ TAE แต่ส่งผลต่อค่าผลได้ของ TAE ไม่มากนัก ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิริยาแอมเบอร์ลิส 16 นั้นสามารถเร่งปฏิริยาการสังเคราะห์ TAE ได้เป็นอย่างดี ดังนั้นการเพิ่มของตัวเร่งปฏิริยาจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ TAE นั้นเพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการของตัวเร่งปฏิริยาจะต้องคำนึงถึงปัจจัยอื่นๆ ควบคู่ไปด้วยเช่น ต้นทุนการผลิต หรือความสามารถในการจุตัวเร่งปฏิริยาของหอกั่น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

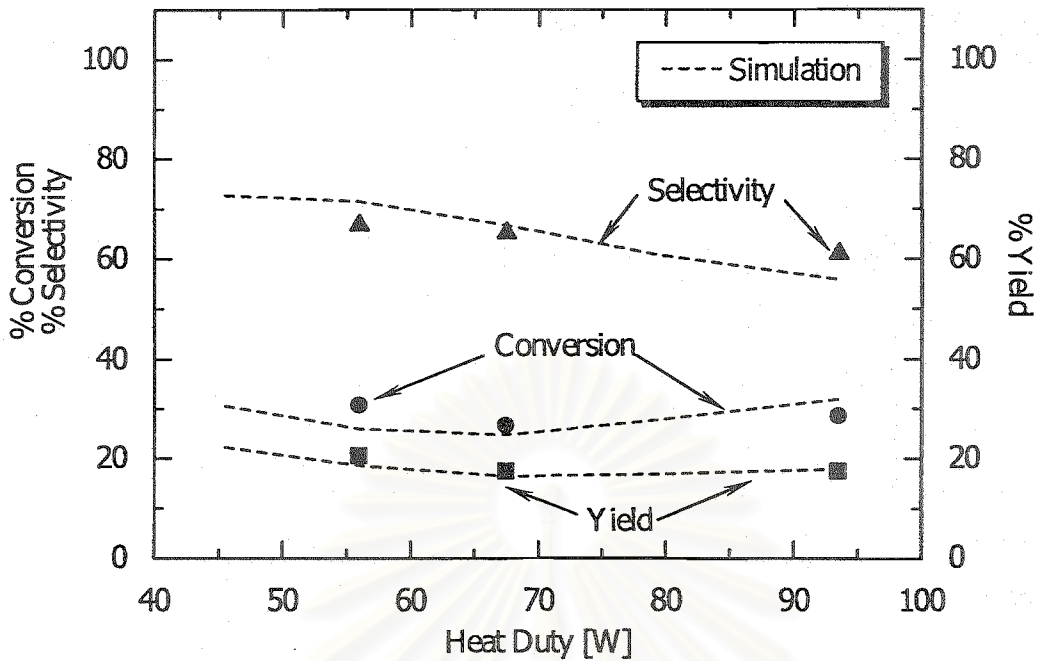


รูปที่ 3.26 ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลของพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำ

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำ โดยผลของอัตราส่วนป้อนกลับที่ได้จากการทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาและการจำลองแบบหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัสได้แสดงดังรูปที่ 3.27 พบว่าการดำเนินงานทั้ง 2 กรณีให้ผลสอดคล้องกัน กล่าวคือเมื่อพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำมากขึ้น โดยค่าตัวแปรอื่นๆ คงที่ตามสภาวะมาตรฐาน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และค่าการเลือกเกิดของ TAAE ลดลงในขณะที่ค่าผลได้มีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก ทั้งนี้เนื่องจากการให้พลังงานกับหม้อต้มซ้ำสูงขึ้น ส่งผลให้อุณหภูมิภายในหอกลั่นเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาคีไฮเดรชันของ TAA ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA สูงขึ้น แต่ในขณะเดียวกันการที่อุณหภูมิสูงขึ้นนี้ทำให้สารจำพวกที่ระเหยง่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง IA และ EtOH มีอัตราการระเหยสูงขึ้น สารจึงกลับเข้ามาทำปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวต่อได้น้อยลงทำให้ค่าการเปลี่ยนลดลง

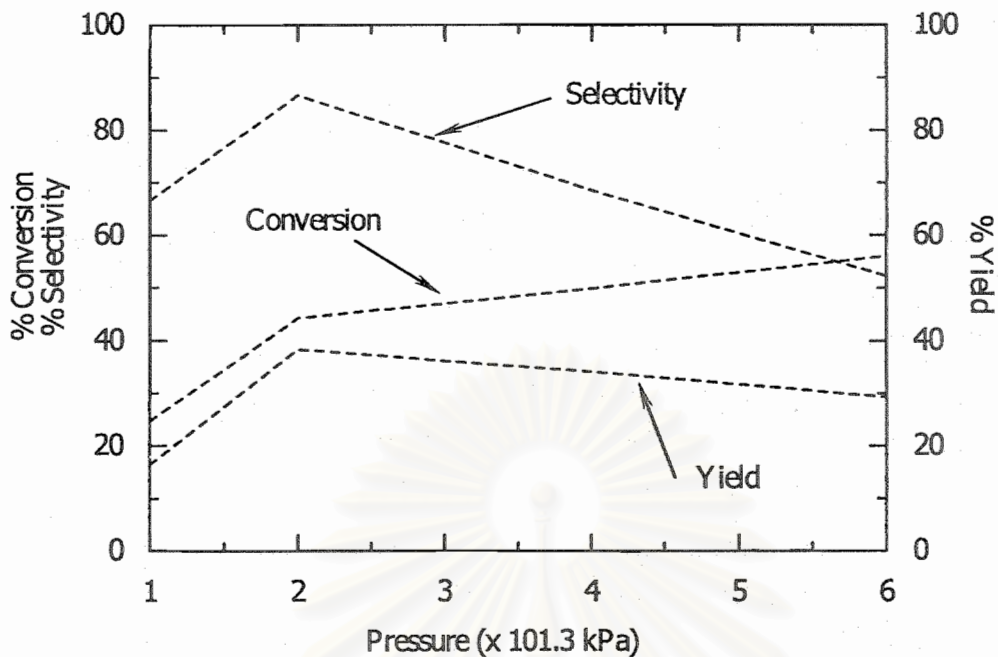
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



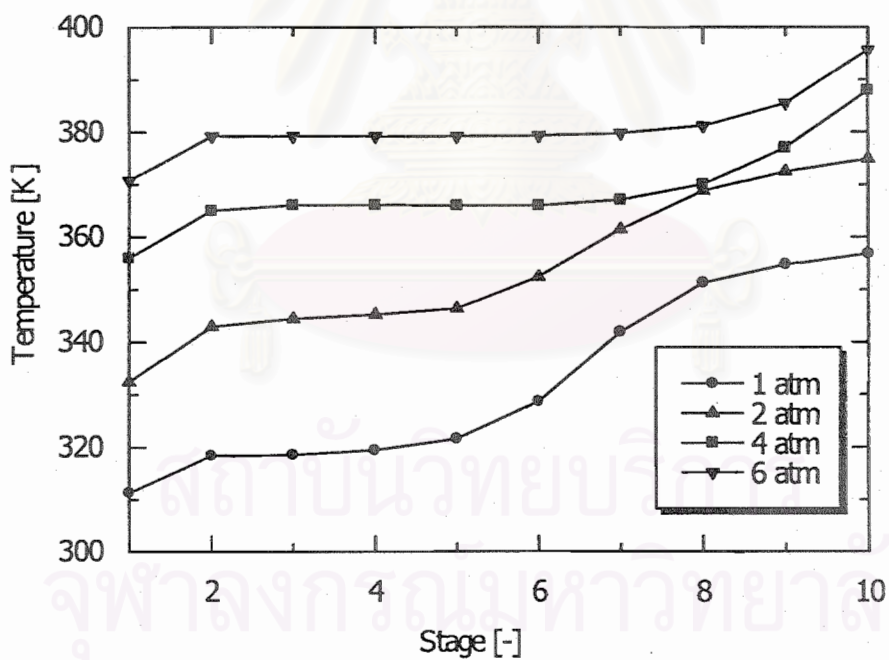
รูปที่ 3.27 ผลของพลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำ

ผลของความดันในหอกลั่น

ในส่วนนี้จะศึกษาผลของความดันภายในหอกลั่น ซึ่งความดันภายในหอกลั่นเป็นปัจจัยสำคัญต่อคุณสมบัติของสารตั้งต้นไม่ว่าจะเป็น จุดเดือด การระเหยกลายเป็นไอและความสัมพันธ์ของสารประกอบในระบบ ซึ่งจากการจำลองแบบด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัส ดังรูปที่ 3.28 พบว่าการเพิ่มความดันภายในหอ โดยที่ค่าตัวแปรอื่นๆ คงที่ตามสภาวะมาตรฐาน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA เพิ่มขึ้น แต่ค่าการเลือกเกิดของ TAEE ลดลง ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มความดันภายในหอ ทำให้อุณหภูมิภายในหอเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 3.29 ซึ่งอุณหภูมิที่สูงขึ้นนี้ จะช่วยทำให้การเกิดปฏิกิริยาต่างๆ นั้นเพิ่มมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA จะเกิดได้ดีกว่าปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนของ TAA เพิ่มสูงขึ้นแต่ค่าการเลือกเกิดของ TAEE ลดลง อีกทั้งการเพิ่มความดันจะทำให้ IA อยู่ในสภาวะของเหลวมากขึ้นซึ่งทำให้ความเข้มข้นของ TAEE ถูกเจือจางลงจึงทำให้ค่าการเลือกเกิดของ TAEE ลดลง แต่อย่างไรก็ตามจากการพิจารณาผลที่ได้แล้วการดำเนินการในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาเพื่อสังเคราะห์ TAEE นั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพได้โดยการเพิ่มความดันภายในหอกลั่นเพียง 2 บรรยากาศ ก็น่าจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพได้อย่างเหมาะสมที่สุด



รูปที่ 3.28 แสดงผลของความดันภายในหอกลั่น



รูปที่ 3.29 แสดงผลของความดันภายในหอกลั่นต่ออุณหภูมิในแต่ละชั้นของหอ

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

รายงานนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ TAE โดยตรงจาก TAA และ EtOH โดยแบ่งการศึกษาออกเป็นสามส่วนหลัก ซึ่งสามารถสรุปผลได้ดังนี้

1. การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตสารเทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAE) โดยตรงจากสารเทอร์เชียรี เอมีล แอลกอฮอล์ (Tertiary amyl alcohol, TAA) ทำปฏิกิริยากับเอทานอล (EtOH) ในสภาวะที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการคัดเลือก ได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) แอมเบอร์ลิสต์ 16 (Amberlyst 16) แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) แอมเบอร์ลิสต์ 131 (Amberlyst 131) โดว็กซ์ 50WX8 (Dowex) และ เบต้าซีโอไลท์ (β -zeolite) ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 และ 40 ที่อยู่ในรูปของไอออนโซเดียมและโปรตอน ตามลำดับ โดยทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 0.8 เมกะปาสคาล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัม พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับนำไปศึกษาต่อในส่วนของกรกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (ส่วนที่ 3) คือแอมเบอร์ลิสต์ 16 เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาให้ได้ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ TAE สูงที่สุด

2. การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่าง TAA และ EtOH โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่คัดเลือกได้จากส่วนแรก แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากการสังเคราะห์ TAE โดยตรงจาก TAA นั้นมีความซับซ้อน จึงได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ก่อนเพื่อให้การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ TAE นั้นง่ายขึ้น นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ระหว่าง Langmuir-Hinshelwood (L-H) และ Power Law (PL) ในรูปของค่าความว่องไว ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ระหว่าง PLA และ L-H.A พบว่า แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่สามารถอธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งสองได้เป็นอย่างดีคือแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ L-H ซึ่งสามารถหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ TAA รวมถึงค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาได้ดังนี้คือ



ค่าคงที่ของปฏิกิริยา [mole/s meq H^+]

$$k_{1,a} = \exp(32.4 - 12200/T)$$

$$k_{2,a} = \exp(20.4 - 7840/T)$$

$$k_{3,a} = \exp(33.1 - 12400/T)$$

ค่าพลังงานกระตุ้น [kJ/mole]

101.4

65.2

103.1

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

$$K_{eq1,a} = \exp(-1.39 + 4062/T)$$

$$K_{eq2,a} = \exp(0.702 + 96.22/T)$$

$$K_{eq3,a} = \exp(-9.358 + 3283.62/T)$$

ค่าคงที่สมดุลของการดูดซับ

$$K_{H_2O} = \exp(-2.24 + 1179/T)$$

$$K_{EtOH} = \exp(-6.0 + 2370/T)$$

3. การทดลองในหอกถันแบบมีปฏิกิริยา รวมไปถึงการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกถันแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพน พลัส (Aspen Plus) ที่สภาวะพื้นฐาน พบว่าการทดลองในหอกถันแบบมีปฏิกิริยา และผลจากการจำลองด้วยโปรแกรมแอสเพน พลัสนั้นให้ผลที่สอดคล้องกันคือบริเวณกันหอบประกอบด้วย TAA และ EtOH เป็นองค์ประกอบหลัก และมี TAE เพียงเล็กน้อย ในขณะที่ บริเวณยอดหอบประกอบด้วย IA เป็นส่วนใหญ่ประมาณ ทำให้ได้ค่าการเปลี่ยน ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ประมาณ 25 65 และ 17 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ และจากการศึกษาถึงผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อหอกถันแบบมีปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็น อัตราส่วนป้อนกลับ ตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา อัตราการไหลของสายป้อน พลังงานที่ให้กับหม้อต้มซ้ำ รวมถึงความดันภายในหอบ ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดของ TAE แต่อย่างไรก็ตามจากการจำลองแบบ พบว่าการดำเนินงานที่มีอัตราส่วนการป้อนกลับและความดันสูงนั้นจะทำให้ประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ TAE นั้นสูงขึ้น อีกทั้งการดำเนินงานภายใต้สภาวะที่มีความดันภายในหอกถัน 2 บรรยากาศนั้นพบว่าเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์ TAE

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

ปัญหาอุปสรรคและข้อเสนอแนะ

ปัญหาอุปสรรค

1. ในส่วนของการเก็บสารตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ IA ที่เกิดขึ้นเป็นสารที่มีจุดเดือดต่ำประมาณ 32 องศาเซลเซียสแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 80 องศาเซลเซียส ดังนั้นเวลาที่จะทำการเก็บสารตัวอย่างไปวิเคราะห์นั้นถ้าไม่ทำให้เย็นก่อนที่จะเก็บตัวอย่างจะทำให้ IA ระเหยไปได้ ทำให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำลดลง เพราะฉะนั้นในการเก็บตัวอย่างควรควบแน่นสารด้วยน้ำเย็น เพื่อให้แน่ใจว่าสารตัวอย่างเป็นของเหลวหมดก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
2. สารละลายมาตรฐาน TAEF นั้นได้จากการกลั่นสารละลายที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ซึ่งได้ความบริสุทธิ์เพียง 90% โดยโมล ซึ่งอาจไม่เหมาะสมนักสำหรับใช้เป็นสารมาตรฐาน
3. ในส่วนของระบบทำความเย็นของหอกลั่นนั้นอาศัยขดลวดทองแดงในการทำความเย็นจึงทำให้เกิดความสกปรกเป็นอย่างมาก จึงควรทำการเปลี่ยนน้ำให้บ่อยครั้งหรือแก้ไขระบบทำความเย็น นอกจากนี้ตัวบีมที่ใช้ป้อนน้ำเย็นเข้าสู่หอกลั่นนั้นมีน้ำไหลเวียนและค้างอยู่ภายในเครื่องตลอดเวลาทำให้เกิดเป็นสนิมได้ ซึ่งอาจทำให้มอเตอร์ของบีมเสียหายได้

ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากในงานวิจัยนี้สามารถผลิต TAEF ได้ไม่มากนัก เพื่อเป็นการเพิ่มค่าผลได้ของ TAEF จึงควรศึกษาการดำเนินการหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาที่ความดันสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความดัน 2 บรรยากาศ รวมไปถึงการศึกษาผลของสภาวะการดำเนินงานอื่นๆ ที่สภาวะที่มีความดันสูงนั้นๆ ควบคู่ไปด้วย
2. การติดตั้งระบบ Pervaporation หรือระบบ Membrane เป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการศึกษาต่อในอนาคตเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิต TAEF เนื่องจากเป็นระบบที่สามารถแยกน้ำซึ่งเป็นตัวยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่สำคัญออกจากระบบ
3. สำหรับการศึกษาในเรื่องของผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อสมรรถภาพของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาคควรมีการศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องของผลของตัวแปรที่ใช้ออกแบบหอกลั่นเช่น จำนวนชั้นของชั้นปฏิกิริยา หรือจำนวนชั้นสตรีปิง รวมถึงผลของตัวแปรในการดำเนินงาน เช่น การแยกกันหรือการรวมกันของสารตั้งต้นระหว่าง TAA กับ EtOH และอัตราส่วนของสารตั้งต้นเชิงโมล นอกจากนี้ควรทำการวิเคราะห์ทางด้านเศรษฐศาสตร์เพื่อศึกษาความคุ้มค่าของกระบวนการนี้

เอกสารอ้างอิง

- 1) Lynd, L.R., J.H. Cushman, R.J. Nichols and C.E. Wyman; *Science*, 1991, 251,1318-1323.
- 2) Rihko L.K., A.O.I. Krause ; *Applied Catalysis A*, 1993, 101, 283-295.
- 3) Rihko L.K., J.A.Linnekoski และ A.Q.I.Krause; *J. Chem. Eng. Data* ,1994 ,39 ,700-704.
- 4) Linnekoski J.A., Krause, A.Q.I. และ Struckmann, L.K.; *Applied Catalysis: A.General*, 1998, 170,117-126.
- 5) Varisli, D. and Dogo,T., *Ind. Eng. Chem. Res.*,2005,44,5227-5232.
- 6) Aiouache, F. and S. Goto, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 2065-2077.
- 7) Kitchaiya and Datta, *Ind. Eng. Chem.*, 1995, 34, 1092-1101.
- 8) Gonzalez and Fair, *Ind. Eng. Chem.*, 1997, 36, 3833-3844.
- 9) Steinar Hauan, Terje Hertzberg, and Kristian M. Lien, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995,34, 987-991
- 10) Sneesby, M.G., Tade, M.O., Datta, R. and Smith, *Computers chem. Eng.*,1998, 22, 879-892.
- 11) Assabumrungrat, A., Wongwattanasate, D., Pavarajarn, V., Praserthdam, P., Arpornwichanop, A., and Goto, S., *Korean J.Chem.Eng.*,2004, 21(6),1139-1146.
- 12) Quitain, A., Itoh, H. and Goto, S., *J. Chem. Eng. Japan*, (1999a), 32, 280-287.
- 13) Quitain, A., Itoh, H. and Goto, S. *J. Chem. Eng. Japan*, (1999b) 32, 539-543.
- 14) Aiouache, F. and S. Goto, *Chemical Engineering Science*,2003,58,2465-2477.
- 15) Sahapatsombud, U.,Arpornwichanop, A.,Assabumrungrat, S.,Praserthdam, P. and Goto, S., *Korean J.Chem.Eng.*,2005, 22(3),387-392.
- 16) Sneesby, M.G., Tade, M.O., Datta, R. and Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1855-1864.
- 17) L.K. Rihko ,J.A. Linnekoshi and A.O.I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 310-316, (1997).
- 18) Kiviranta-Paakkonen P.K., Struckmann L.K., Linnekoski J.A., and Krause A.O.I., *Ind. Eng. Chem.*, 1998, 37, 18-24.

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การเตรียมเบต้าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5

การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายแอมโมเนียม (Ammonium Ion-Exchange)

เตรียมสารละลายแอมโมเนียมที่มีความเข้มข้น 2 โมลาร์ ด้วยอัตราส่วนของสารละลายแอมโมเนียมต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 30 มิลลิลิตรต่อ 1 กรัม (เตรียมไว้จำนวน 2 ชุด) นำสารละลายผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยา พร้อมกับให้ความร้อนที่ 353 เคลวิน และปั่นกวน นาน 1 ชั่วโมงโดยเริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิถึง 353 เคลวิน จากนั้นทำการลดอุณหภูมิให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง นำมาล้างด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้งและแยกออกด้วยเครื่องเหวี่ยง ทำซ้ำอีกครั้งโดยใช้สารละลายที่เตรียมไว้อีกชุดหนึ่ง แต่การล้างด้วยน้ำกลั่นในครั้งสุดท้ายนี้จะต้องล้างจนกว่าสารมีความเป็นกลาง หรือมีค่าพีเอชในช่วง 5-7 จากนั้นจึงนำเบต้าซีโอไลต์ที่ได้อบที่อุณหภูมิ 383 เคลวิน นานประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้เบต้าซีโอไลต์อยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออน

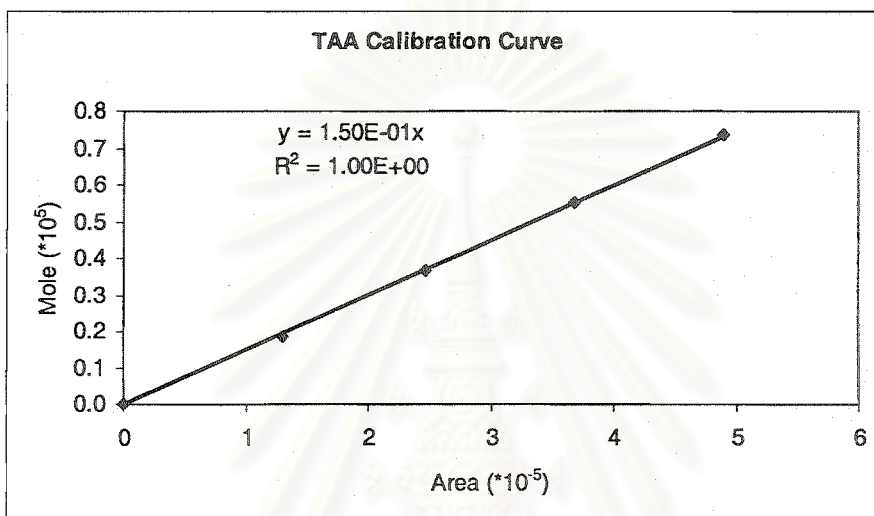
การเผา (Calcinations)

การเผาด้วยอุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดสารบางตัวออก เช่น แอมโมเนีย (NH_3) และสารประกอบของไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน โดยชั่วโมงแรกให้อยู่ภายใต้บรรยากาศ นาน 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงให้อยู่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนนาน 2 ชั่วโมง แล้วทำการลดอุณหภูมิ จะได้เบต้าซีโอไลต์อยู่ในรูปของโปรตรอน

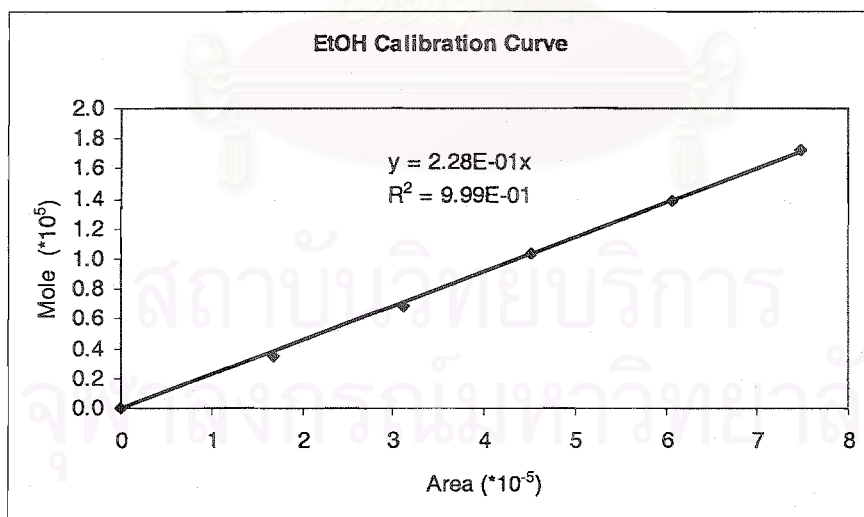
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข
 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ
 (CALIBRATION CURVE)

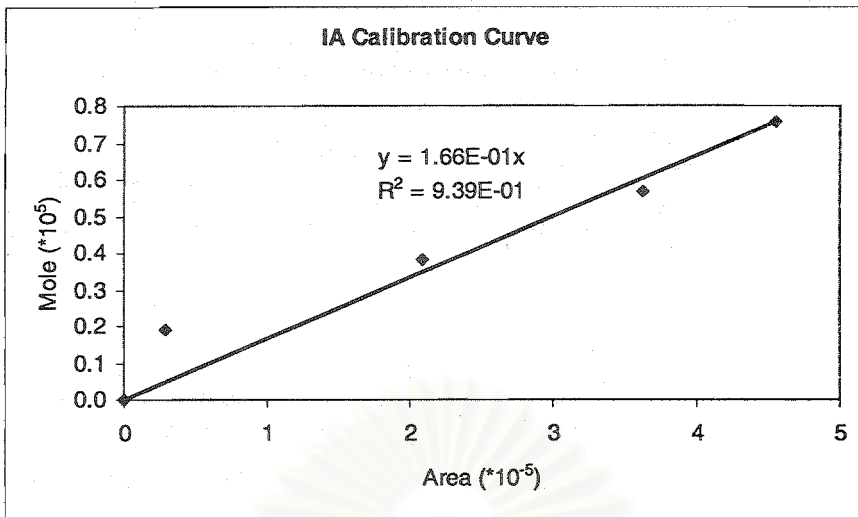
ในส่วนของภาคผนวกนี้จะแสดง Calibration curves สำหรับการคำนวณหาองค์ประกอบของสารในแต่ละตัวอย่างที่เก็บมาจากการทดลองในการสังเคราะห์ TAAE จาก EtOH และ TAA จากกราฟจะแสดงค่าของจำนวนโมลบนแกน Y ส่วนแกน X คือค่าพื้นที่ที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ



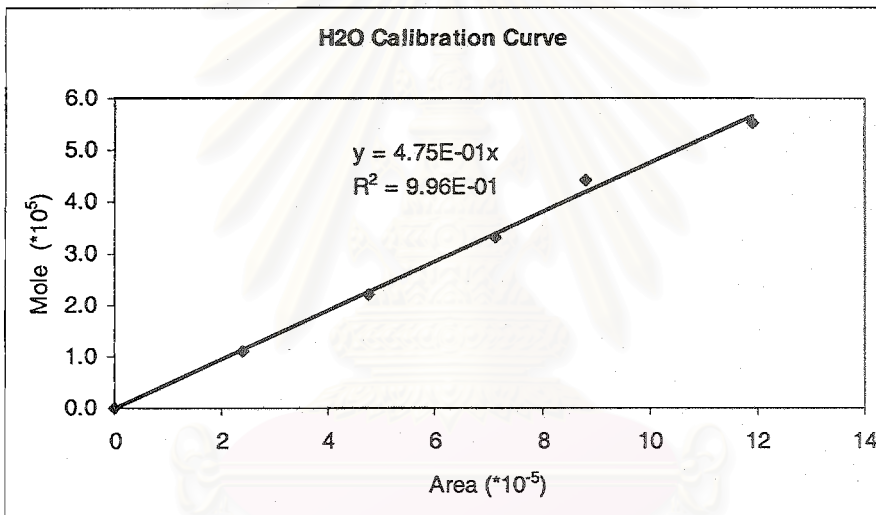
รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานของ TAA



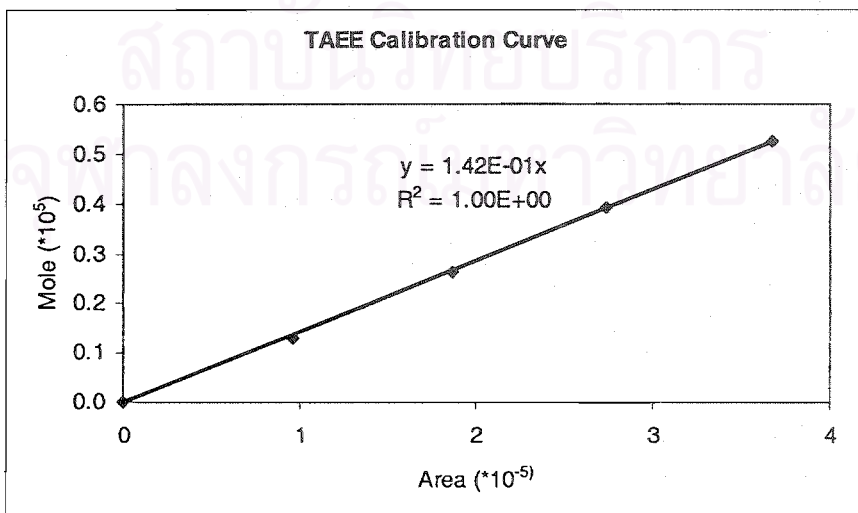
รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานของ EtOH



รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานของ IA



รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานของน้ำ



รูปที่ ข.5 กราฟมาตรฐานของ TAAE

ภาคผนวก ค

การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ของความว่องไวด้วยวิธี UNIFAC

สมการยูนิแควกอาศัยค่า $g = G^E/RT$ ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนคือ คอมบิเนทอเรียลเทอม g^C ใช้อธิบายขนาดโมเลกุลและความแตกต่างของรูปร่างและเรซิดิวลเทอม g^R ใช้อธิบายอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล

$$g = g^C + g^R \quad (ค-1)$$

ฟังก์ชัน g^C ประกอบด้วยพารามิเตอร์ของสารองค์ประกอบที่บริสุทธิ์เท่านั้นแต่ฟังก์ชัน g^R ประกอบด้วยพารามิเตอร์ร่วมของแต่ละคู่โมเลกุล

$$g^C = \sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 5 \sum q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (ค-2)$$

และ
$$g^R = -\sum q_i x_i \ln(\sum \theta_j \tau_{ji}) \quad (ค-3)$$

ในขณะที่
$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j} \quad (ค-4)$$

และ
$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j} \quad (ค-5)$$

ซัปสคริป i คือ สารองค์ประกอบ และ j คือดัชนีเต็มมี ค่า $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$ แต่เมื่อ $i=j$ แล้ว $\tau_{ji} = \tau_{ij} = 1$ r_i คือ (ปริมาตรเชิงโมเลกุลสัมพัทธ์) และ q_i (พื้นที่ผิวสัมผัสเชิงโมเลกุลสัมพัทธ์) เป็นพารามิเตอร์ขององค์ประกอบที่บริสุทธิ์ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่า g มาจากค่าพารามิเตอร์ τ_{ji} (ค-3) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ

$$\tau_{ji} = \exp \frac{-(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \quad (ค-6)$$

พารามิเตอร์สำหรับสมการยูนิแควกคือ $(u_{ji} - u_{ii})$

สำหรับสมการค่า $\ln \gamma_i$ ที่เป็นการประยุกต์ สมการ UNIFAC g (ค-1) ถึง (ค-3) เป็นดังนี้

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (ค-7)$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (ค-8)$$

และ
$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln s_i - \sum \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j}\right) \quad (ค-9)$$

โดยแทนค่าสมการที่ ค-5 และ ค-6 ด้วย

$$J_i = \frac{r_i}{\sum x_j r_j} \quad (ค-10)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum x_j q_j} \quad (ค-11)$$

$$s_i = \sum \theta_j \tau_{ij} \quad (ค-12)$$

ค่าพารามิเตอร์($u_j - u_j$) หาได้จากข้อมูลของ binary VLE data จากงานวิจัยของ Gmehling และคณะ

วิธี UNIFAC ใช้สำหรับประมาณค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไว (activity coefficient) ซึ่งพิจารณาจากของเหลวผสมหรือพิจารณาจากหน่วยย่อยของโครงสร้างที่เรียกว่า subgroups ซึ่งแสดงในตารางที่ ค.1 คอลัมน์ที่ 2 ซึ่งแต่ละหน่วยแทนด้วยสัญลักษณ์ k ค่าปริมาตรสัมพัทธ์ R_k และค่าพื้นที่ผิวสัมผัสสัมพัทธ์ Q_k เป็นคุณสมบัติของ subgroups แสดงในคอลัมน์ที่ 4 และ 5 ของตาราง ข.1 รวมทั้งที่แสดงเป็นตัวอย่างในคอลัมน์ที่ 6 และ 7 ข้อดีของวิธี UNIFAC คือสามารถรวมความสัมพันธ์ของ subgroups เล็กแต่ละกลุ่มให้เป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ได้

ค่าสัมประสิทธิ์เอกทวิตรีไม่เพียงขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของ subgroup, R_k และ Q_k แต่ยังขึ้นกับอันตรกิริยาระหว่าง subgroups ด้วย ในที่นี้ subgroups ที่เหมือนกันแทนด้วย main group (แสดงในคอลัมน์ที่ 1 ของตาราง ข.1) subgroup เหล่านี้จะมี main group เดียวกัน ซึ่งแสดงถึงกลุ่มของอันตรกิริยาเดียวกัน ดังนั้นลักษณะของพารามิเตอร์ของกลุ่มอันตรกิริยาจึงแสดงด้วยค่าของ main ซึ่งแทนด้วยค่าพารามิเตอร์ a_{mk} แสดงตัวอย่างในตารางที่ ข.2

วิธี UNIFAC มีพื้นฐานมาจากสมการ UNIQUAC ดังสมการ ค-7 ซึ่งเมื่อประยุกต์แล้วจะได้สมการ ค-8 และ ค-9 ใหม่เป็น

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i}\right) \quad (\text{ค-13})$$

และ

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \sum \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \frac{\beta_{ik}}{s_k}\right)\right] \quad (\text{ค-14})$$

โดยค่า J_i และ L_i ยังคงเป็นไปตามสมการที่ ค-10 และ ค-11 และแทนค่าพารามิเตอร์อื่นๆ ดังนี้

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (\text{ค-15})$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (\text{ค-16})$$

$$e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i} \quad (\text{ค-17})$$

$$\beta_{ik} = \sum e_{mi} \tau_{mk} \quad (\text{ค-18})$$

$$\theta_k = \frac{\sum x_i q_i e_{ki}}{\sum x_j q_j} \quad (\text{ค-19})$$

$$s_k = \sum \theta_m \tau_{mk} \quad (\text{ค-20})$$

$$\tau_{mk} = \exp \frac{-a_{mk}}{T} \quad (\text{ค-21})$$

ดัชนี i แสดงสปีชีส์ และ j เป็นดัชนีดัชนีของสปีชีส์ทั้งหมด ดัชนี k แสดง subgroups และ m เป็นดัชนีดัชนีของสปีชีส์ทั้งหมด ค่า $v_k^{(i)}$ เป็นจำนวนของแต่ละ subgroups ในโมเลกุลของแต่ละสปีชีส์ i ค่าของพารามิเตอร์ต่างๆ R_k และ Q_k รวมทั้งพารามิเตอร์ของอันตรกิริยา a_{mk} สามารถหาได้จากหนังสือและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้ ดังแสดงตัวอย่างบางส่วนในตารางที่ ค.1 และ ค.2.

ตารางที่ ค.1 UNIFAC-VLE subgroup parameters

Main group	Subgroup	Group name	Rk	Qk
1	1	CH ₃	0.9011	0.848
1	2	CH ₂	0.6744	0.540
1	3	CH	0.4469	0.228
1	4	C	0.2195	0.000
2	5	CH ₂ =CH	1.3454	1.176
2	6	CH=CH	1.1167	0.867
2	7	CH ₂ =C	1.1173	0.988
2	8	CH=C	0.8886	0.676
2	9	C=C	0.6605	0.485
3	10	ACH	0.5313	0.400
3	11	AC	0.3652	0.120
4	12	ACCH ₃	1.2663	0.968
4	13	ACCH ₂	1.0396	0.660
4	14	ACCH	0.8121	0.348
5	15	OH	1.0000	1.200
6	16	CH ₃ OH	1.4311	1.432
7	17	H ₂ O	0.9200	1.400
8	18	ACOH	0.8952	0.680
9	19	CH ₃ CO	1.6724	1.488
9	20	CH ₂ CO	1.4457	1.180
10	21	CHO	0.9980	0.948
11	22	CH ₃ COO	1.9031	1.728
11	23	CH ₂ COO	1.6764	1.420
12	24	HCOO	1.2420	1.188
13	25	CH ₃ O	1.1450	1.088
13	26	CH ₂ O	0.9183	0.780
13	27	CH-O	0.6908	0.468
13	28	FCH ₂ O	0.9183	1.100
14	29	CH ₃ NH ₂	1.5959	1.544
14	30	CH ₂ NH ₂	1.3692	1.236
14	31	CHNH ₂	1.1417	0.924
15	32	CH ₃ NH	1.4337	1.244
15	33	CH ₂ NH	1.2070	0.936
15	34	CHNH	0.9795	0.624
16	35	CH ₃ N	1.1865	0.940
16	36	CH ₂ N	0.9597	0.632
17	37	ACNH ₂	1.0600	0.816
18	38	C ₈ H ₅ N	2.9993	2.113
18	39	C ₈ H ₄ N	2.8332	1.833
18	40	C ₈ H ₃ N	2.6670	1.553
19	41	CH ₃ CN	1.8701	1.724
19	42	CH ₂ CN	1.6434	1.416
20	43	COOH	1.3013	1.224
20	44	HCOOH	1.5280	1.532
21	45	CH ₂ Cl	1.4654	1.264
21	46	CHCl	1.2380	0.952
21	47	CCl	1.0060	0.724

ตาราง ค.2 UNIFAC-VLE interaction parameters, a_{mk} , in kelvins

a_{mk}	K	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
m	Name	CH ₂	C=C	ACH	ACCH ₂	OH	CH ₂ OH	H ₂ O	ACOH	CH ₂ CO	CHO	CCOO	HCOO	CH ₂ O	CNH ₂	CNH ₂	(C) ₂ N	ACNH ₂	PYRIDINE	CCN	COOH
1	CH ₂	0	86.02	61.13	76.5	966.5	697.2	1318	1333	476.4	677	232.1	741.4	251.5	391.5	225.7	206.6	920.7	267.7	597	663.5
2	C=C	-35.36	0	38.81	74.16	524.1	787.6	270.6	526.1	182.6	448.8	37.85	449.1	214.5	240.9	163.9	61.11	749.3	0	336.9	318.9
3	ACH	-11.12	3.446	0	167	636.1	637.3	903.6	1329	25.77	347.3	5.994	-92.55	32.14	161.7	122.6	90.49	648.2	-4.449	212.5	537.4
4	ACCH ₂	-69.7	-113.6	-146.8	0	803.2	603.2	5695	684.9	-52.1	586.6	5688	115.2	213.1	0	-49.29	23.5	664.2	52.8	6096	603.8
5	OH	156.4	457	89.8	25.82	0	-137.1	353.5	-259.7	84	441.8	101.1	193.1	28.06	83.02	42.7	-323	-52.39	170	6.712	199
6	CH ₂ OH	16.51	-12.52	-50	-44.5	249.1	0	-181	-101.7	23.39	306.4	-10.72	193.4	-128.6	359.3	286	53.9	489.7	580.5	36.23	-289.5
7	H ₂ O	300	496.1	362.3	377.6	-229.1	288.6	0	324.5	-195.4	-257.3	72.87	0	540.5	48.89	168	304	-52.29	459	112.6	-14.09
8	ACOH	275.8	217.5	25.34	244.2	-451.6	-265.2	-801.8	0	-356.1	0	-449.4	0	0	0	0	0	119.9	-305.5	0	0
9	CH ₂ CO	26.76	42.92	140.1	365.8	164.5	108.7	472.5	-133.1	0	-37.36	-213.7	-38.47	-103.6	0	0	-189	6201	165.1	481.7	669.4
10	CHO	505.7	56.3	23.39	106	-404.8	-340.2	232.7	0	128	0	-110.3	11.31	304.1	0	0	0	0	0	0	0
11	CCOO	114.8	132.1	65.84	-170	245.4	249.6	200.8	-36.72	372.2	185.1	0	372.9	-235.7	0	-73.5	0	475.5	0	494.6	660.2
12	HCOO	90.49	-62.55	1967	2347	191.2	155.7	0	0	70.42	35.35	-261.1	0	0	0	0	0	0	0	0	-358.3
13	CH ₂ O	83.36	26.51	52.13	65.69	237.7	238.4	-314.7	0	191.1	-7.838	461.3	0	0	0	141.7	0	0	0	-18.51	664.6
14	CNH ₂	-30.48	1.163	-44.85	0	-164	-481.7	-330.4	0	0	0	0	0	0	0	63.72	-41.11	-200.7	0	0	0
15	CNH ₂	65.33	-26.7	-22.31	223	-150	-500.4	-448.2	0	0	0	136	0	-49.3	108.8	0	-189.2	0	0	0	0
16	(C) ₂ N	-83.98	-26.38	-223.9	109.9	26.6	-406.8	-598.8	0	225.3	0	0	0	0	38.89	865.9	0	0	0	0	0
17	ACNH ₂	1139	2000	247.5	762.8	-17.4	-118.1	-367.8	-253.1	-450.3	0	-294.8	0	0	-15.07	0	0	0	0	-281.6	0
18	PYRIDINE	-101.6	0	31.87	49.8	-132.3	-378.2	-332.9	-341.6	-51.54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-169.7	-153.7
19	CCN	24.82	-40.62	-22.97	-138.4	-185.4	157.8	242.8	0	-287.5	0	-266.6	0	38.81	0	0	0	777.4	134.3	0	0
20	COOH	315.3	1264	62.32	268.2	-151	1020	-66.17	0	-297.8	0	-266.3	312.5	-338.5	0	0	0	0	-313.5	0	0

สำหรับในงานวิจัยนี้สารประกอบที่เกี่ยวข้องได้แก่ EtOH TAA TAE 2M1B 2M2B และน้ำ ซึ่งสามารถแยกโครงสร้างทางเคมีได้ดังนี้

Ethanol	:	1 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 OH
Tert Amyl Alcohol	:	3 CH ₃ , 2 CH ₂ , 1 C, 1 OH
Tert Amyl ethyl ether	:	4 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 C, 1 OCH ₂
2 Methyl 1 Butene	:	2 CH ₃ , 1 CH ₂ , 1 C = CH ₂
2 Methyl 2 Butene	:	3 CH ₃ , 1 C = CH
Water	:	1 H ₂ O

สำหรับค่าตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวด้วยวิธี UNIFAC สามารถสรุปได้ดังตาราง ค.3 และ ค.4

ตาราง ค.3 UNIFAC-VLE subgroup parameters. (for Tert amyl ethyl ether synthesis system)[†]

Group	Main Group	Subgroup (k)	Rk	Qk
CH3	1	1	0.9011	0.848
CH2	1	2	0.6744	0.540
C	1	4	0.2195	0.000
CH2=C	2	7	1.1173	0.988
CH=C	2	8	0.8886	0.676
OH	5	15	1.0000	1.200
H2O	7	17	0.9200	1.400
OCH2	13	26	0.9183	0.78

ตาราง ค.4 UNIFAC-VLE interaction parameters, a_{mk} in Kelvins (For *tert* amyl ethyl ether synthesis system)[†]

Group	Main Group	a_{mk}							
		CH3	CH2	C	CH2=C	CH=C	OH	H2O	OCH2
		1	1	1	2	2	5	7	13
CH3	1	0	0	0	86.02	86.02	986.5	1318	251.5
CH2	1	0	0	0	86.02	86.02	986.5	1318	251.5
C	1	0	0	0	86.02	86.02	986.5	1318	251.5
CH2=C	2	-35.36	-35.36	-35.36	0	0	524.1	270.6	214.5
CH=C	2	-35.36	-35.36	-35.36	0	0	524.1	270.6	214.5
OH	5	156.4	156.4	156.4	457	457	0	353.5	28.06
H2O	7	300	300	300	496.1	496.1	-229.1	0	540.5
OCH2	13	83.36	83.36	83.36	26.51	26.51	237.7	-314.7	0

† Adapted from XLUNIFAC Version 1.0

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก
การปรับเปลี่ยนค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์

ในการปรับเปลี่ยนค่าคงที่ของปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAA จากรูปแบบของค่าความว่องไวไปเป็นค่าสัดส่วนโดยโมล สามารถทำได้โดยอาศัยค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวเฉลี่ยเนื่องจากการประมาณค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวที่อุณหภูมิหนึ่งๆ พบว่าไม่ขึ้นกับสัดส่วนโดยโมลของสารในระบบ จึงสามารถเฉลี่ยได้ดังตารางที่ ง.1 และค่าคงที่ของปฏิกิริยาในรูปแบบของค่าความว่องไวที่ได้จากการทดลองสรุปไว้ในตารางที่ ง.2

ตารางที่ ง.1 ค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวเฉลี่ยของสารในระบบ ที่เวลาต่างๆ

อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวเฉลี่ย				
	H ₂ O	EtOH	TAA	TAAE	IA
333	3.01	1.06	1.02	1.94	3.16
343	2.99	1.07	1.02	1.79	3.06
353	3.03	1.08	1.02	1.81	2.99

ตารางที่ ง.2 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาจากรูปแบบของค่าความว่องไว

ค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากรูปแบบ ของค่าความว่องไว	พลังงานกระตุ้น, E_a (kJ/mole)
$k_{1,a} = \exp(35.8-14050/T)$	116.8
$k_{-1,a} = \exp(35.1-14146.2/T)$	117.6
$k_{2,a} = \exp(20.77-8840.3/T)$	73.5
$k_{-2,a} = \exp(10.7-5652/T)$	47.0
$k_{3,a} = \exp(33-14900/T)$	123.9
$k_{-3,a} = \exp(42.358-18183.6/T)$	151.2
$K_{eq1,a} = \exp(0.702+96.2/T)$	
$K_{eq2,a} = \exp(10.06-3187.4/T)$	
$K_{eq3,a} = \exp(-9.358+3283.6/T)$	

เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในโปรแกรมแอสเพน พลัสอาศัยแบบจำลองของ Power Law ในรูปของค่าสัดส่วนโดยโมลดังสมการต่อไปนี้

$$r_{1,x} = r_{\text{Etherification of TAA}} = k_{1,x} x_{\text{TAA}} x_{\text{EtOH}} + k_{-1,x} x_{\text{TAAE}} x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.1)$$

$$r_{2,x} = r_{\text{Dehydration}} = k_{2,x} x_{\text{TAA}} + k_{-2,x} x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{IA}} \quad (3.2)$$

$$r_{3,x} = r_{\text{Etherification of IA}} = k_{3,x} x_{\text{IA}} x_{\text{EtOH}} + k_{-3,x} x_{\text{TAAE}} \quad (3.3)$$

ในทำนองเดียวกันจากสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อาศัยแบบจำลองของ Power Law ในรูปของค่าความว่องไว ซึ่งจะแสดงตัวอย่างสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของ TAA ดังนี้

$$r_{1,a} = r_{\text{Etherification of TAA}} = k_{1,a} a_{\text{TAA}} a_{\text{EtOH}} + k_{-1,a} a_{\text{TAAE}} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.4)$$

และจากความสัมพันธ์ระหว่างค่าความว่องไวและค่าสัดส่วนโดยโมลที่อาศัยการประมาณค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวด้วยวิธี UNIFAC แสดงดังสมการต่อไปนี้

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.5)$$

แทนค่าลงในสมการ (3.4) ได้ดังนี้

$$r_{1,a} = r_{\text{Etherification of TAA}} = k_{1,a} * (\gamma_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{TAA}}) x_{\text{TAA}} x_{\text{EtOH}} + k_{-1,a} * (\gamma_{\text{TAAE}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) x_{\text{TAAE}} x_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3.6)$$

ดังนั้นค่าคงที่ของปฏิกิริยาจากรูปแบบของค่าสัดส่วนโดยโมลจึงมีค่าดังนี้

$$k_{1,x} = k_{1,a} * (\gamma_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{TAA}}) \quad (3.7)$$

$$k_{-1,x} = k_{-1,a} * (\gamma_{\text{TAAE}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3.8)$$

แทนค่าของค่าสัมประสิทธิ์ความว่องไวต่างๆ ที่ 333 เคลวิน

$$k_{1,x} = k_{1,a} * (\gamma_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{TAA}})$$

$$k_{1,x} = \exp(35.8 - 14050/333) * (1.06 * 1.02)$$

$$k_{1,x} = 0.0045$$

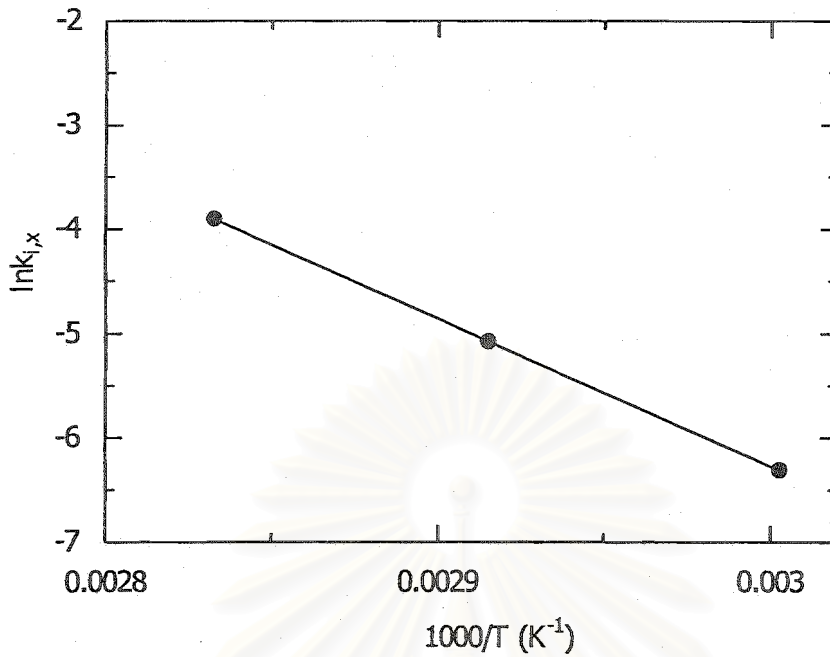
สำหรับที่แต่ละอุณหภูมิสรุปได้ดังนี้

ที่ 333 เคลวิน $k_{1,x} = 0.0018$

ที่ 343 เคลวิน $k_{1,x} = 0.0063$

ที่ 353 เคลวิน $k_{1,x} = 0.02$

จากนั้นนำไปสร้างกราฟ Arrhenius plot ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างส่วนกลับของอุณหภูมิกับค่า ln ของค่าคงที่ของปฏิกิริยาแสดงดังรูป ง.1



รูปที่ ง.1 Arrhenius Plot (ln scale)

จากกราฟข้างต้นจะให้ความสัมพันธ์เป็นแบบเส้นตรงโดยมีสมการดังนี้

$$k_{1,x} = \exp(36.154 - 14142/T) \quad (\text{ง.9})$$

สำหรับค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาคำนวณได้จาก

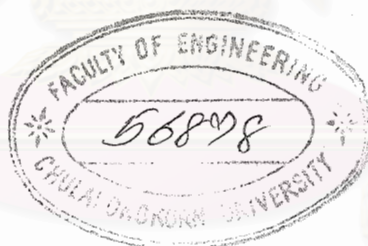
$$E_a = 14142 * 8.314 / 1000 = 11756.6 \quad (\text{J/mole}) \quad (\text{ง.10})$$

ในการคำนวณค่าคงที่อื่นๆทำในลักษณะเดียวกันสามารถสรุปได้ดังนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ง.3 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาในรูปแบบของค่าสัดส่วนโดยโมล

ค่าคงที่ของปฏิกิริยาในรูปแบบ ของค่าสัดส่วนโดยโมล	พลังงานกระตุ้น, E_a (kJ/mole)
$k_{1,x} = \exp(36.154 - 14142/T)$	117.6
$k_{-1,x} = \exp(35.601 - 13731/T)$	114.2
$K_{2,x} = \exp(20.746 - 8825.7/T)$	73.4
$k_{2,x} = \exp(12.079 - 5359.5/T)$	44.6
$k_{3,x} = \exp(33.577 - 14690/T)$	122.1
$k_{-3,x} = \exp(41.691 - 17745/T)$	147.5
$K_{eq1,x} = \exp(0.553 - 411.2/T)$	
$K_{eq2,x} = \exp(8.667 - 3466.2/T)$	
$K_{eq3,x} = \exp(-8.114 + 3055/T)$	



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ห้องสมุดคณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

