

ปฏิบัติการเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล โดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วย
กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2562
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH ETHANOL USING ACTIVATED ACIDIC ALUMINIUM
OXIDE AS A SOLID CATALYST



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2019

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอล โดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง
โดย	ปฏิกิริยา
สาขาวิชา	นายวีรวัฒน์ ปรีดาฤทธิ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	วิศวกรรมเคมี ดร.เจตศักดิ์ ไชยคุนา

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

..... คณะบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ เตชวรสินสกุล)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ่ง ปริชานนท์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ดร.เจตศักดิ์ ไชยคุนา)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธารวัช)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นริศรา อินทรจันทร์)

วีรวัฒน์ ปริดาฤทธิ์ : ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอล โดยใช้
อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา. (ESTERIFICATION OF
ACETIC ACID WITH ETHANOL USING ACTIVATED ACIDIC ALUMINIUM OXIDE
AS A SOLID CATALYST) อ.ที่ปรึกษาหลัก : ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกและเอทานอลโดยใช้
อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบ
กะขนาด 2 ลิตร ที่ความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกริยา
ได้แก่ ความเร็วรอบในการกวนระหว่าง 50-600 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาระหว่างร้อยละ
0-12 โดยน้ำหนักของกรดแอซิดิก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิดิกต่อเอทานอลระหว่าง 1:1-
1:8 และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกริยาระหว่าง 100-180 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็น
เห็นว่าปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอลเพียงปฏิกริยา
เดียวและเป็นปฏิกริยาที่ผันกลับได้ การใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง
ปฏิกริยา ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิกสูงกว่าแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ค่าร้อยละ
การเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิกมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา อัตราส่วนโดยโมลของกรด
แอซิดิกต่อเอทานอลและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกริยามีค่าเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ที่ความเร็วรอบ
ในการกวนมากกว่า 100 รอบต่อนาที และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิดิกต่อเอทานอลที่
มากกว่า 1:4 จะไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกริยา ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกริยาในระบบที่ไม่ใช้
ตัวเร่งปฏิกริยา และ ใช้ตัวเร่งปฏิกริยามีค่าเท่ากับ 64.96 และ 13.33 กิโลจูลต่อโมลของกรดแอ
ซิดิกตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2562

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

5970999721 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORD: ESTERIFICATION ACETIC ACID WITH ETHANOL USING ACTIVATED
ACIDIC ALUMINIUM OXIDE AS A SOLID CATALYST

Wirawat Preedarit : ESTERIFICATION OF ACETIC ACID WITH ETHANOL USING
ACTIVATED ACIDIC ALUMINIUM OXIDE AS A SOLID CATALYST. Advisor: Dr
Jirdsak Tscheikuna

Esterification of acetic acid with ethanol using activated acidic aluminium oxide as a solid catalyst is investigated in this study. The experiments were conducted in a 2 liters batch reactor at pressure of 500 psig. The effects of stirring speed of 50-600 rpm, the amount of catalyst of 0-12 % weight of acetic acid, the molar ratio of acetic acid to ethanol of 1:1-1:8 and reaction temperature of 100-180 degree Celsius were studied. The experimental results show that ethyl acetate is produced by single reaction of esterification reaction of acetic acid with ethanol reaction is reversible reaction. Moreover, using activated acidic aluminium oxide as a solid catalyst in esterification reaction gives higher conversion of acetic acid than non-catalytic reaction. The conversion of acetic acid increases with increasing of the amount of catalyst, the molar ratio of acetic acid to ethanol and reaction temperature. Stirring speed higher than 100 rpm and molar of acetic acid to ethanol higher than 1:4 do not affect to the esterification reaction. The activation energy of without catalyst and with catalyst 64.96 kJ/mole and 13.33 kJ/mole of acetic acid respectively.

Field of Study: Chemical Engineering

Student's Signature

Academic Year: 2019

Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ต้องขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับความรู้ แนวคิดทฤษฎี และคำแนะนำต่างๆ เพื่อนำมาใช้ในการพัฒนา งานวิจัย รวมทั้งความช่วยเหลือในทุกๆด้านมาตลอดจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สีรุ้ง ปรีชานนท์ ประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรวัช และอาจารย์ ดร.นริศรา อินทรจันทร์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ เพื่อให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์และมีความถูกต้องมากขึ้น

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ครอบครัว และเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ที่ให้การสนับสนุน ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจในการศึกษา งานวิจัยนี้มาตลอดจนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

วีรวัฒน์ ปรีดาฤทธิ



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญ

	หน้า
.....	ค
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ.....	ฎ
บรรณานุกรม.....	2
ประวัติผู้เขียน.....	5
บทที่ 1	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.1.1) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction).....	2
1.1.1.1) ปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	2
1.1.1.2) ปฏิกิริยาแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	2
1.1.1.2.1) ตัวเร่งแบบใช้เอนไซม์.....	2
1.1.1.2.2) ตัวเร่งแบบเอกพันธ์.....	2
1.1.1.2.3) ตัวเร่งแบบวิวิธพันธ์.....	2
1.1.2) ปฏิกิริยาทิชเชนโก (Tishchenko Reaction) [7]	3
1.2 วัตถุประสงค์ของการทำงานวิจัย	4

1.3 ขอบเขตของการทำงานวิจัย	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	5
บทที่ 2	6
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification Reaction).....	6
2.1.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา	7
2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	8
2.1.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.1.2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งชนิดเอกพันธ์.....	10
2.1.2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งชนิดวิวิธพันธุ์.....	11
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอล	14
2.3 จลนพลศาสตร์ทางเคมี.....	15
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	23
บทที่ 3	29
วิธีการดำเนินงานวิจัย (Methodology).....	29
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	29
3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา	30
3.3 เครื่องปฏิกรณ์และวิธีดำเนินการทดลอง	30
3.3.1 วิธีดำเนินการทดลอง.....	31
3.3.2 สภาวะการทดลอง	32
3.4 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง	32
3.5 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลองและการวิเคราะห์	35
3.5.1 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง (Experimental Error).....	35
3.5.2 ความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์ (Analysis Error).....	36



บทที่ 4	38
ผลการทดลองและอภิปรายการทดลอง	38
4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอล	39
4.2 การผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด	51
4.2.1 อิทธิพลของความเร็วรอบในการกวนที่มีผลต่อปฏิกริยา	51
4.2.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล.....	55
4.2.3 ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา.....	58
4.2.4 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน	61
4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วย กรด.....	64
บทที่ 5	71
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	71
5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย	72
ภาคผนวก ก.....	73
การวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	73
ก-1 การวิเคราะห์โดยวิธีการไทดเตรต	73
ก-2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี	75
ก-3 การคำนวณค่าแฟคเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor).....	76
ก-4 การคำนวณปริมาณสาร	77
ก-5 การคำนวณความสัมพันธ์ของค่าคงที่ของปฏิกริยา และ อุณหภูมิ	79
ภาคผนวก ข.....	82
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี.....	82
ข-1 การวิเคราะห์สารบริสุทธิ์กรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท	82

ข-2 การวิเคราะห์กรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตทในสารตัวอย่างบางสภาวะ.....	85
ภาคผนวก ค.....	87
ผลการทดลองการศึกษาการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ (อะลูมินา) ที่ถูกกระตุ้นด้วย กรด	87
ภาคผนวก ง	93
ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของความเร็วยวรอบในการกวน	93
ภาคผนวก จ.....	97
ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล.....	97
ภาคผนวก ฉ.....	101
ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	101
ภาคผนวก ช.....	106
ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	106



สารบัญตาราง

หน้า

No table of figures entries found.



สารบัญรูปภาพ

หน้า

No table of figures entries found.





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บรรณานุกรม

1. Mekseriwattana, L., *ESTERIFICATION OF ETHYL ACETATE USING ION EXCHANGE RESIN (AMBERLYST BD 20) WITH CONTINUOUS WATER REMOVAL*, in *Chemical Engineering*. 2013, Chulalongkorn University.
2. Izabelly L. Lucena, G.F.S.a.F.A.N.F., *Biodiesel Production by Esterification of Oleic Acid with Methanol Using a Water Adsorption Apparatus*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **47**: p. 6885-6889.
3. Martins, A.B., et al., *Rapid and high yields of synthesis of butyl acetate catalyzed by Novozym 435: Reaction optimization by response surface methodology*. *Process Biochemistry*, 2011. **46**(12): p. 2311-2316.
4. Oliveira, J.F.G., et al., *Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption*. *Renewable Energy*, 2010. **35**(11): p. 2581-2584.
5. C.L. Bianchi, V.R.a., C. Pirola a and G. Carvoli., *A new method to clean industrial water from acetic acid via esterification*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003. **40**: p. 93-99.
6. Citak, M.R.A.a.A., *Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst*. *Applied Catalysis A: General*, 2003. **239**: p. 141-148.
7. Klöker, M., et al., *Investigation of different column configurations for the ethyl acetate synthesis via reactive distillation*. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004. **43**(6): p. 791-801.
8. Santacesaria, E., et al., *Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts*. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **179**: p. 209-220.
9. Konwar, L.J., et al., *Shape selectivity and acidity effects in glycerol acetylation with acetic anhydride: Selective synthesis of triacetin over γ -zeolite and sulfonated mesoporous carbons*. *Journal of Catalysis*, 2015. **329**: p. 237-247.
10. Cannilla, C., et al., *How surface and textural properties affect the behaviour of Mn-based catalysts during transesterification reaction to produce biodiesel*. *Catalysis Today*, 2012. **195**(1): p. 32-43.
11. Zheng, Y., et al., *Experimental research on selective adsorption of gaseous mercury (II) over SiO_2 , TiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$* . *Fuel*, 2019. **237**: p. 202-208.
12. Zhu, S., et al., *Design of a highly active silver-exchanged phosphotungstic acid catalyst for glycerol esterification with acetic acid*. *Journal of Catalysis*, 2013. **306**: p. 155-163.
13. Khamhangdatepon, T., *KINETICS OF NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF LAURIC ACID AND STEARIC ACID WITH ETHANOL*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. 2011, CHULALONGKORN UNIVERSITY.
14. Somsai, S., *KINETICS OF NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF FATTY ACIDS IN PALM OIL.*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. 2008, Chulalongkorn university.
15. Su, F., et al., *Enhancing biodiesel production via a synergic effect between immobilized *Rhizopus oryzae* lipase and Novozym 435*. *Fuel Processing Technology*, 2015. **137**: p. 298-304.
16. Wittayakool, C., *KINETICS OF ESTERIFICATION OF PALM FATTY ACIDS CATALYZED BY CATION EXCHANGE RESIN*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. 2011, CHULALONGKORN UNIVERSITY.

17. Ghoreishi, K.B., et al., *Enhanced Catalyst Activity of WO₃ Using Polypyrrole as Support for Acidic Esterification of Glycerol with Acetic Acid*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**: p. 1-10.
18. Bedard, J., H. Chiang, and A. Bhan, *Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites*. Journal of Catalysis, 2012. **290**: p. 210-219.
19. Jacobson, K., et al., *Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **85**(1-2): p. 86-91.
20. Park, Y.M., et al., *Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel*. Bioresour Technol, 2010. **101 Suppl 1**: p. S59-61.
21. Levenspiel, O., *Modeling in chemical engineering*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002. **57**: p. 4691-4696.
22. Hao-Yeh Lee, H.-P.H.a.I.-L.C., *Design and control of homogenous and heterogeneous reactive distillation for ethyl acetate process*. 2006.
23. Hu, S., et al., *Design and simulation of an entrainer-enhanced ethyl acetate reactive distillation process*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2011. **50**(11-12): p. 1252-1265.
24. Thathagar, G.D.Y.a.M.B., *Esterification of maleic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts*. Reactive & Functional Polymers, 2002. **52**: p. 99-110.
25. Teo, H. and B. Saha, *Heterogeneous catalyzed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies*. Journal of Catalysis, 2004. **228**(1): p. 174-182.
26. QU Yixin, P.S., WANG Shui, ZHANG Zhiqiang and WANG Jidong, *Kinetic study of esterification of acetic acid with n-butanol and isobutanol catalyzed by ion exchange resin*. Catalysis 2009. **17**(5): p. 773-780.
27. Tsai, Y.-T., H.-m. Lin, and M.-J. Lee, *Kinetics behavior of esterification of acetic acid with methanol over Amberlyst 36*. Chemical Engineering Journal, 2011. **171**(3): p. 1367-1372.
28. Udonpon, N., *ESTERIFICATION OF ETHANOL AND BUTANOL WITH LAURIC ACID USING AMBERLYST BD20 ION-EXCHANGE RESIN CONTINUOUS WATER REMOVAL*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. 2014, CHULALONGKORN UNIVERSITY.
29. Nitiwattana, t., *ESTERIFICATION OF DICARBOXYLIC ACID OVER AMBERLYST ION EXCHANGE RESINS*, in *CHEMICAL ENGINEERING*. 2010, CHULALONGKORN UNIVERSITY.
30. Wang, A., et al., *Esterification for biofuel synthesis over an eco-friendly and efficient kaolinite-supported SO₄²⁻/ZnAl₂O₄ macroporous solid acid catalyst*. Fuel, 2018. **234**: p. 430-440.
31. Jiang, Y., et al., *Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies*. Energy Conversion and Management, 2013. **76**: p. 980-985.
32. Zhu, M.-H., et al., *Application of a mordenite membrane to the esterification of acetic acid and alcohol using sulfuric acid catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **233**: p. 171-176.
33. Ghoreishi, K.B., et al., *Enhanced Catalyst Activity of Using Polypyrrole as Support for Acidic Esterification of Glycerol with Acetic Acid*. Journal of Chemistry, 2013. **2013**.



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-สกุล	วีรวัฒน์ ปริดาฤทธิ์
วัน เดือน ปี เกิด	08 กันยายน 2534
สถานที่เกิด	นครสวรรค์
วุฒิการศึกษา	สำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์เคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง และได้ศึกษาต่อในหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2559 จนสำเร็จการศึกษา
ที่อยู่ปัจจุบัน	139/51 หมู่บ้าน บดินทรรักษา โครงการ 4 ซอย คูบอน 27 ถนน คูบอน แขวง ท่าแร้ง เขต บางเขน กรุงเทพมหานคร 10220



สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	29
ตารางที่ 2	สภาวะการทดลอง.....	32
ตารางที่ 3	แสดง Retention time ของสารตัวอย่าง	34
ตารางที่ 4	ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลอง	36
ตารางที่ 5	ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์.....	37
ตารางที่ 6	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคโดยเปรียบเทียบระหว่างการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลา 360 นาที	50
ตารางที่ 7	ร้อยละของเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุลที่ 360 นาทีของความเร็วรอบในการกวนต่างๆ	53
ตารางที่ 8	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลต่างๆ	57
ตารางที่ 9	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่เวลา 360 นาที ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ	60
ตารางที่ 10	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ	63
ตารางที่ 11	ค่าความชันของกราฟจากการทดสอบแบบจำลองปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง	66
ตารางที่ 12	ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง	66
ตารางที่ 13	ตารางจุดตัดแกน y หรือ $\ln A$ ที่อุณหภูมิต่างๆของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง.....	68
ตารางที่ ก-1	สภาวะของคอลัมน์	76
ตารางที่ ก-2	ค่าแฟกเตอร์ตอบสนองของกรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท	77

ตารางที่ ข-1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของกรดแอสติค	83
ตารางที่ ข-1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทานอล	84
ตารางที่ ข-1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทิลอะซิเตรต	85
ตารางที่ ข-2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารตั้งอย่างเวลาที่เวลา 300 และ 360 นาที	86
ตารางที่ ค-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	87
ตารางที่ ค-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	88
ตารางที่ ค-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค	92
ตารางที่ ง-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 50 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	93
ตารางที่ ง-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 100 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	94
ตารางที่ ง-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	95
ตารางที่ ง-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 600 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส	96

ตารางที่ ข-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส.....	106
ตารางที่ ข-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส.....	107
ตารางที่ ข-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส.....	108
ตารางที่ ข-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส.....	109

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอล [1]	6
รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอล [24]	14
รูปที่ 3 แบบแผนผังเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [18]	30
รูปที่ 4 แสดงโครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง	34
รูปที่ 4. 1 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
รูปที่ 4. 2 โครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง.....	40
รูปที่ 4. 3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [1].....	41
รูปที่ 4. 4 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	44
รูปที่ 4. 5 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
รูปที่ 4. 6 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	46
รูปที่ 4. 7 แบบจำลองกลไกของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลบนอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13].....	48
รูปที่ 4. 8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคโดยเปรียบเทียบระหว่างการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	49
รูปที่ 4. 9 ผลกระทบของความเร็วยวอบในการกวนที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52
รูปที่ 4. 10 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	56

รูปที่ 4. 11 ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	59
รูปที่ 4. 12 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	62
รูปที่ 4. 13 การคำนวณจากแบบจำลองปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	65
รูปที่ 4. 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยากับอุณหภูมิต่างๆตามสมการอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดอะซิติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69





จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันอุตสาหกรรมพลาสติก สี ทินเนอร์ และหมึกพิมพ์ เป็นธุรกิจที่มีความจำเป็น และเป็นที่ต้องการมากขึ้นในตลาด เพราะมนุษย์มีการนำเทคโนโลยีออนไลน์มาประยุกต์ใช้กับการขายสินค้ามากขึ้น อีกทั้งฉลากหรือโลโก้ผลิตภัณฑ์ที่แปลกใหม่จะเป็นที่สนใจของผู้บริโภคมากขึ้น ทำให้ตลาดการขายเปิดกว้างมากขึ้นและการทำแบรนด์สินค้าใหม่ๆ ก็เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เพื่อเป็นการดึงดูดให้ผู้ซื้อจดจำและสนใจในสินค้า การมีสิ่งที่น่าสนใจที่ห่อหุ้มสินค้าที่สวยงาม เป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของสินค้านั้นๆ จึงเป็นสิ่งจำเป็น การพิมพ์ภาพหรือฉลากที่มีรูปแบบซ้ำๆ และได้ปริมาณที่มาก จึงเป็นที่นิยมในการทำแบรนด์ หรือฉลากต่างๆ โดยในอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์เป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่เป็นธุรกิจต้นน้ำ และมีด้วยกันอยู่หลายประเภท เช่น อุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ออฟเซ็ท อุตสาหกรรมหมึกพิมพ์ไค้ดติ้ง และอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์กราเวียร์ โดยหลักการพื้นฐานหมึกพิมพ์จะมีองค์ประกอบ 4 ส่วนประกอบใหญ่ๆ คือ 1) วานิช (Varnish) ที่ใช้สำหรับยึดเกาะกับตัวรองรับ 2) ผงสี (Pigment) เป็นสารให้สี 3) สารเติมแต่ง (Additive) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตและการพิมพ์ 4) ตัวทำละลาย (Solvent) ใช้ในการละลายเรซินเพื่อให้ได้วานิชและใช้ในการปรับความหนืดให้เหมาะสม อีกทั้งยังใช้ปรับสมดุลตลอดการพิมพ์งานต่างๆ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตัวทำละลาย (Solvent) ในอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์กราเวียร์เป็นส่วนประกอบหลักที่สำคัญ และเป็นสิ่งที่จำเป็นมากในอุตสาหกรรมหมึกพิมพ์กราเวียร์ เพราะการพิมพ์กราเวียร์เป็นหมึกพิมพ์ที่มีแนวคิดที่มีการพิมพ์งานที่ใช้ความหนืดของสีที่ต่ำในระหว่างการผลิตขึ้นงาน จึงมีการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ในปริมาณมากในการพิมพ์งานต่างๆ ดังนั้น หมึกพิมพ์กราเวียร์จึงมีตัวทำละลายหลายชนิดเพื่อปรับปรุง และควบคุมประสิทธิภาพในการพิมพ์หลายชนิด เช่น Toluene , Methyl Ethyl Ketone ,N-Propyl alcohol ,N-Propyl acetate ,Isopropyl alcohol และ Ethyl acetate เป็นต้น ข้อกำหนดในการพิมพ์งานประเภทแพ็คเกจที่ใช้ห่อหุ้มอาหาร หรือสัมผัสกับอาหารโดยตรง จะมีการห้ามใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารก่อมะเร็งเพื่อที่จะไม่ให้เกิดการปนเปื้อนในอาหาร ทางอุตสาหกรรมจึงหันมาใช้เรซินที่สามารถละลายได้ในสารกลุ่มแอลกอฮอล์ และ อะซิเตอริต แทนการใช้โทลูอีนที่เป็นตัวทำละลายที่ละลายได้ดีในเรซินหลายกลุ่มในหมึกพิมพ์ และจะค่อยๆลดการใช้โทลูอีนลง และเปลี่ยนมาใช้

เอทิลอะซิเตตร้อยอย่างค่อยเป็นค่อยไปเพราะเป็นตัวทำละลายที่ระเหยเร็วกว่าโทลูอีน มีกลิ่นหอมคล้ายผลไม้และสามารถละลายน้ำได้เล็กน้อย [1] ซึ่ง การผลิตเอทิลอะซิเตตร้อยสามารถผลิตได้ 2 แบบคือ

1.1.1) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification reaction) เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันทั่วไปที่ใช้สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาระหว่าง เอทานอลกับกรดแอซิดิก โดยจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น เอทิลอะซิเตต และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ปฏิกิริยานี้สามารถทำได้ 2 วิธี คือ ปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ ปฏิกิริยาแบบใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา

1.1.1.1) *ปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา* จะเกิดได้แต่ให้ผลผลิตที่ต่ำที่อุณหภูมิและความดันที่ต่ำ แต่จะให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์มากขึ้นที่อุณหภูมิและความดันสูงมากขึ้น [2] โดยจะมีข้อดี คือ เกิดสารผลิตภัณฑ์อย่างรวดเร็ว และได้ผลผลิตร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูง ไม่ต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกหลังจากทำปฏิกิริยาจึงได้สารผลิตภัณฑ์ที่บริสุทธิ์ แต่มีข้อจำกัด คือ ต้องใช้พลังงานสูง เพื่อให้เกิดในสภาวะที่เหมาะสมที่จะเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตที่สูง [1]

1.1.1.2) *ปฏิกิริยาแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา* สามารถแบ่งย่อยชนิดของตัวเร่งได้อีก 3 ชนิดดังนี้

1.1.1.2.1) ตัวเร่งแบบใช้เอนไซม์ ที่นิยมใช้กัน คือ เอนไซม์ไลเปซ ข้อดีคือสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ที่อุณหภูมิต่ำ และสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในปริมาณการใช้ที่น้อย แต่มีข้อเสียคือมีราคาแพงและเกิดปฏิกิริยาช้า [3]

1.1.1.2.2) ตัวเร่งแบบเอกพันธ์ ที่นิยมใช้โดยทั่วไป คือ สารละลายโดยเฉพาะ กรดซัลฟิวริก มีข้อดีคือ ตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาที่ถูกลง ปฏิกิริยามีราคาถูกลง เกิดสารผลิตภัณฑ์ได้เร็ว และได้ผลผลิตร้อยละที่สูง [4] แต่มีข้อเสีย คือ ความเป็นกรดที่รุนแรงทำให้เครื่องมือสึกกร่อนได้เร็ว และ ผลิตภัณฑ์มีการปนเปื้อนตัวเร่งดังกล่าว เนื่องจากผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาจะรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน ทำให้ต้องมีกระบวนการแยกตัวเร่งออกจากผลิตภัณฑ์ส่งผลให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการแยก อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีก [5]

1.1.1.2.3) ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์ สามารถแก้ไขข้อบกพร่องจากการใช้ตัวเร่งแบบเอกพันธ์ โดยตัวเร่งมีสถานะที่ไม่เหมือนกับสารตั้งต้นจึงสามารถแยกตัวเร่งออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า ที่นิยมใช้กัน คือ

1.1.1.2.3.1) เรซินแลกเปลี่ยนไอออน โดยมีข้อดีคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิและความดันต่ำกว่าตัวเร่งชนิดแบบเอกพันธ์ อีกทั้งไม่มีการปนเปื้อนไปกับสารผลิตภัณฑ์ ไม่ทำลายหรือกัดกร่อนเครื่องมือในการผลิต และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ [6] แต่มีข้อเสีย คือ ตัวเรซินแลกเปลี่ยนไอออนไม่สามารถทนที่อุณหภูมิที่สูงได้ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นถูกจำกัดด้วยอุณหภูมิที่ใช้ อีกทั้งในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันนี้จะมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ทำให้ตัวเร่งชนิดนี้เสื่อมสภาพเร็วเนื่องจากน้ำมีไอออนเช่นเดียวกัน การใช้งานเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจำเป็นต้องมีกระบวนการแยกน้ำเพิ่มขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยา [1]

1.1.1.2.3.2) ตัวเร่งแบบชนิดของแข็ง [1] สามารถแก้ไขข้อบกพร่องจากการใช้ตัวเร่งเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออน โดยมีข้อดี คือสามารถทนความร้อนที่สูงกว่าเรซินแลกเปลี่ยนไอออน ทำให้สามารถเพิ่มอุณหภูมิตามความต้องการเพื่อให้เหมาะสมกับปฏิกิริยา อีกทั้งไม่มีการปนเปื้อนไปกับสารผลิตภัณฑ์ ไม่ทำลายหรือกัดกร่อนเครื่องมือในการผลิต และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้

1.1.2) ปฏิกิริยาทิชเชนโก (Tishchenko Reaction) [7] ซึ่งเกิดจากสารประกอบอะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) 2 โมเลกุลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อัลคอกไซด์ (Alkoxide) มีข้อเสียคือ ต้องมีการผลิตสารประกอบอะซีทัลดีไฮด์ (Acetaldehyde) โดยใช้เอทานอลกับออกซิเจนเป็นสารตั้งต้น ทำให้ต้องมีการเพิ่มขึ้นตอนในการผลิต และในปฏิกิริยาทิชเชนโกนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูง ดังนั้นในปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ คือ การใช้ตัวเร่งประเภทของแข็ง เช่น งานวิจัยของ

Santacesania et al. [8] ที่ศึกษาการเปลี่ยนเอทานอลเป็นเอทิลอะซิเตทโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และคอปเปอร์โครเมต โดยเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างเอทานอล 2 โมล ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอปเปอร์และคอปเปอร์โครเมต โดยเกิดเอทิลอะซิเตทร้อยละ 65 และร้อยละค่าการเลือกเกิดร้อยละ 98-99 ในสภาวะ 200-240 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 10-30 บาร์ โดยตัวเร่งที่ให้ผลที่ดีที่สุดคือ คอปเปอร์/คอปเปอร์ โครเมต บนอะลูมินา

และงานวิจัยของ Konwar, L.J., et al. [9] ที่ศึกษาการแยกน้ำที่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ผลการทดลองการแยกน้ำนี้ทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น

ทำให้ได้ผลผลิตร้อยละมากขึ้นตามไปด้วย อีกทั้งจากการเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์มากขึ้นให้มากเกินไป และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้นและเกิดได้เร็วขึ้น

จากการศึกษางานวิจัยข้างต้นปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันนี้เกิดได้ดีในสภาวะที่เป็นกรด ซึ่งปฏิกิริยาของกรดแอซิดกับเอทานอลเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อน ต้องใช้พลังงานสูงในการเปลี่ยนเป็นเอทิลอะซิเตท จึงจำเป็นต้องเลือกตัวเร่งที่มีความเป็นกรดสูงและมีรูพรุนเหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น เพื่อลดการใช้พลังงานลง [9] ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดของแข็งที่มีความเป็นกรด เช่น คอปเปอร์ คอปเปอร์โครเมต ซีโอไลต์ เมโซพอร์สซิลิกา เรซินแลกเปลี่ยนประจุ และอะลูมินา [10] จึงเป็นที่น่าสนใจ โดยของแข็งที่สามารถเป็นตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าถูกนำไปกระตุ้นด้วยกรดก็เป็นอีกทางเลือกที่น่าสนใจ เช่น อะลูมิเนียมออกไซด์ หรืออะลูมินา เพราะ เป็นสารประกอบที่แข็งแรง ทนความร้อนสูง ทนการขัดถู และขูดขีด อีกทั้งมีพื้นที่ผิวที่สูง สามารถกำหนดขนาดของรูพรุนให้เหมาะสมกับผลิตภัณฑ์ได้ และสุดท้ายสามารถหาซื้อได้ง่ายตามท้องตลาด มีราคาถูก ดังนั้นอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดจึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล

งานวิจัยนี้จึงมีความสนใจในการศึกษากระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตทแบบกะด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล เนื่องจากกรดแอซิดมีความว่องไวในปฏิกิริยา มีราคาถูก ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยจะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิดต่อเอทานอล อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และความเร็วรอบในการกวน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.2 วัตถุประสงค์ของการทำงานวิจัย

1.2.1. ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2.2. ศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันโดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการทำงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอซิดิกกับเอทานอล โดยใช้ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยมีปัจจัยที่ต้องการศึกษาดังนี้คือ

- 1.3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ กรดแอซิดิก และ เอทานอล
- 1.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ คือ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด
- 1.3.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดร้อยละ 0 , 3 , 5 , 7 , 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอซิดิก
- 1.3.4 ศึกษาผลของสัดส่วนโดยโมลระหว่างกรดแอซิดิกกับเอทานอลในช่วงอัตราส่วน 1:1, 1:2 , 1:4 และ 1:8 ตามลำดับ
- 1.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 100 , 120 , 150 , 180 องศาเซลเซียส
- 1.3.6 ศึกษาผลของความเร็วรอบในการกวนในช่วง 50 , 100 , 400 และ 600 รอบต่อนาที
- 1.3.7 ความดันที่ใช้ในระบบ 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ศึกษาปัจจัย และสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดในการผลิตเอทิลอะซิเตทจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอซิดิกกับเอทานอล

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification Reaction)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เกิดได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์ (R1OH) กับกรดคาร์บอกซิลิก (R2COOH) ในสถานะที่เป็นกรด ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (R2COOR1) และมีน้ำ (H2O) เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม [1] ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้กรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์ คือ กรดอะซิติก และเอทานอล ตามลำดับ ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นสามารถเขียนเป็นสมการเคมีได้ดังสมการที่ (2.1)



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดอะซิติกกับเอทานอล [1]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยเรียกปฏิกิริยาที่ผันกลับได้นี้ว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis Reaction) ส่งผลให้ผลผลิตของอัลคิลเอสเทอร์ หรือ เอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate) ขึ้นอยู่กับการควบคุมสมดุลของปฏิกิริยา เพราะฉะนั้นเพื่อให้ได้ผลผลิตร้อยละของเอทิลอะซิเตทเพิ่มขึ้น จึงต้องรบกวนปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น เพื่อให้ได้ผลผลิตร้อยละที่มากขึ้น ซึ่งแนวทางในการรบกวนให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นทำได้โดย การเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งให้มากเกินไป และการเพิ่มอุณหภูมิในระบบขณะทำปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถแบ่งได้ 2 ประเภท ดังนี้

2.1.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกริยา

ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกริยา ต้องทำที่สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ได้อย่างรวดเร็ว และได้ผลผลิตร้อยละที่สูง ในกระบวนการสุดท้ายจะมีความบริสุทธิ์ที่สูงเนื่องจากการไม่มีการใช้ตัวเร่งในปฏิกริยา แต่มีข้อเสียคือ ต้องใช้พลังงานสูงเพื่อให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกริยา ส่งผลให้มีค่าใช้จ่ายที่สูง [11, 12]

Khamhangdatepon. [13] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของกรดลอริก และ กรดสเตียริก ทำปฏิกริยากับเอทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาในการทำปฏิกริยา โดยทำการทดลองแบบกะ (Batch reactor) ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส และความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว หรือ 48.2633 บาร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดสเตียริกกับกรดลอริกในอัตราส่วน 1:1 ,2.5:1 ,5:1 และ 10:1 จากผลการทดลองพบว่า ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดสเตียริกกับกรดลอริก สามารถเกิดได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกริยา และการเพิ่มปริมาณของเอทานอลที่มากเกินไปในการทำปฏิกริยาถ้ามีการเพิ่มอุณหภูมิจะมีผลต่อค่าคงที่ของปฏิกริยา ซึ่งจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ส่วนการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดตั้งข้างต้น พบว่ามีผลต่อค่าคงที่ของปฏิกริยาเล็กน้อย แต่จำนวนคาร์บอนของกรดไขมันไม่ส่งผลให้ปฏิกริยาดำเนินไปข้างหน้าอย่างมีนัยสำคัญ โดยก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุลการจำลองจลนพลศาสตร์ในปฏิกริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับมีความเหมาะสมกับปฏิกริยา นอกจากนี้การทดลองของกรดสเตียริกกับกรดลอริก ในอัตราส่วน 1:1 ทำให้พบว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกริยาซึ่งจะมีค่าคงที่ของปฏิกริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นไปด้วย และความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนหรือจำนวนคาร์บอนของกรดไขมันนั้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกริยา เนื่องจากพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นสูงกว่ากรดลอริกเป็นสารตั้งต้น

Sittichai Somsai [14] ได้ทำการทดลองปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกริยาของกรดปาล์มที่มีส่วนประกอบร้อยละ 90.05 โดยน้ำหนักของกรดไขมัน ทำปฏิกริยากับเมทานอล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ทำปฏิกริยาที่สภาวะความดัน 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 60 100 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันจากปาล์มกับเมทานอลเท่ากับ 1:1 1:5 และ 1:10 ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา 300 นาที และตัวอย่างจะถูกถ่ายออกทุกๆ 30 นาที ผลจากการทดลองพบว่าปฏิกริยาเอส

เทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส ไม่สามารถเกิดได้ เพราะการเพิ่มอุณหภูมิในช่วงที่สูงกว่า 200 องศาเซลเซียส โดยจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วง 90 นาทีแรกจนเมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 100-120 นาที ปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา และการเพิ่มความดันจาก 500 เป็น 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้วไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ในสถานะที่ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุดคือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลเท่ากับ 1:5 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความดันที่ 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ข้อดีของสถานะนี้คือ ลดปริมาณการใช้สารตั้งต้นที่เป็นกรดไขมันลงร้อยละ 26.82 และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 31.5 กิโลจูลต่อโมล

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทำให้ทราบว่า การใช้กรดแอซิดกับแอลกอฮอล์ต้องทำปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นกรด และไม่สามารถทำปฏิกิริยากันเพื่อให้เกิดผลิตภัณฑ์โดยตรงได้ จึงต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเพื่อที่จะให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจในงานวิจัยต่อไป

2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา สามารถแบ่งได้ เป็น 3 ประเภท ดังนี้

2.1.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอนไซม์ไลเปส นิยมใช้กันมาก เพราะเป็นเอนไซม์ที่เร่งปฏิกิริยาการย่อยสลายไขมันและน้ำมัน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระ และกลีเซอรอล นอกจากนี้เอนไซม์ไลเปสยังช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ในระบบที่มีสารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ซึ่งสกัดได้จากพืช สัตว์ และจุลินทรีย์ ซึ่งแหล่งเอนไซม์ที่สำคัญคือ จุลินทรีย์ เพราะง่ายต่อการผลิต เก็บเกี่ยว และทำให้บริสุทธิ์ เนื่องจากจุลินทรีย์ทนต่อกรด-เบส และ อุณหภูมิที่สูง จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ แต่มีข้อเสียคือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน และราคาที่สูง [1]

Feng Su et al. [15] ได้ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ Rhizopus oryzae lipase (ROL) ร่วมกับ Novozym 435 เรียกวิธีนี้ว่า synergic catalyst โดยพบว่าในอุตสาหกรรมของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอนไซม์ ROL เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว จะได้ผลผลิตต่ำและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน อย่างไรก็ตามอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่น้อยลงสามารถทำได้ โดยผลการทดลองพบว่าการใช้ Novozym 435 ร่วมกับ Rhizopus oryzae lipase (ROL) จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละ 30 ในเวลา 30 ชั่วโมง ภายใต้อุณหภูมิ 30-65 องศาเซลเซียส โดยภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด คือ ช่วง 30-45 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าอย่างรวดเร็วส่งผลให้ร้อยละผลผลิตของ น้ำมันไบโอดีเซลสุทธิเพิ่มขึ้นถึง 98.3 อีกทั้งยังลดเวลาในการทำปฏิกิริยาจากปกติ 60 ชั่วโมงเหลือเพียง 21 ชั่วโมง นอกจากการใช้งาน Rhizopus oryzae lipase (ROL) แล้วการใช้เอนไซม์ไลเปสอื่นๆ ที่มีความคล้ายคลึงกับ ROL ก็ให้ผลเพิ่มขึ้นไปในทิศทางเช่นเดียวกันเมื่อใช้ เอนไซม์ไลเปส ร่วมกับ Novozym 435 โดยสรุปผลได้ว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบ synergic catalyst เป็นวิธีที่มีแนวโน้มในการเพิ่มผลผลิตไบโอดีเซล และลดเวลาในการทำปฏิกิริยาของเอนไซม์ไลเปส Rhizopus oryzae lipase (ROL) ให้น้อยลง

Martins et al. [3] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในการสังเคราะห์บิวทิลอะซิเตตจากกรดอะซิติกกับบิวทานอลโดยใช้เอนไซม์โนโวซิม 435 (Novozym 435) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ใช้ปริมาณตัวเร่งร้อยละ 7.5 โดยโมลของน้ำหนักกรดอะซิติก ในอัตราส่วนระหว่างกรดอะซิติกกับบิวทานอลเท่ากับ 1:3 เป็นเวลา 2.5 ชั่วโมง ได้ผลผลิตมากกว่าร้อยละ 90 และสามารถนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้โดยการล้าง มี 3 วิธี คือการล้างด้วยน้ำ การล้างด้วยการแช่เอนไซม์ในน้ำเป็นระยะเวลา 1 วัน และการล้างเอนไซม์ด้วยนอร์มอลเฮกเซน จากทั้ง 3 วิธีนี้ การล้างเอนไซม์ด้วยนอร์มอลเฮกเซน สามารถนำเอนไซม์กลับมาใช้ใหม่ได้ 6 ครั้ง โดยยังให้ผลผลิตร้อยละ 70 ส่วนการล้างแบบวิธีอื่นๆส่งผลให้ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้เอนไซม์นี้ มีข้อดีคือสามารถเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่ต่ำๆได้ และใช้ปริมาณเอนไซม์ที่น้อยก็สามารถให้ผลผลิตที่สูงอีกด้วย แต่มีข้อเสีย คือ การใช้เอนไซม์จะเหมาะกับสารตั้งต้นประเภทการย่อยสลายไขมันและน้ำมัน กรดไขมันอิสระ และกลีเซอรอล เป็นต้น อีกทั้งยังมีราคาแพงในท้องตลาด และ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดอะซิติกกับเอทานอลเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน การใช้ตัวเร่งที่เป็นกรดมากขึ้นอาจจะเป็นทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นจึงทำให้ตัวเร่งชนิดเอกพันธ์จึงเป็นที่น่าพิจารณาต่อไป

2.1.2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งชนิดเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งที่ใช้มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น โดยทั่วไปที่นิยมใช้ คือ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid) [12] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์นี้มีข้อดีคือ สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว มีราคาถูก และให้ผลผลิตด้วยร้อยละที่สูง [11] แต่ก็ยังมีข้อเสียในการผลิต เช่น เนื่องจากกรดที่ใช้มีค่า Potential of Hydrogen ion (pH) ที่ต่ำ ทำให้ตัวเร่งชนิดนี้กัดกร่อนหรือทำลายเครื่องปฏิกรณ์เคมีได้ อีกทั้งอาจจะมีการปนเปื้อนของซัลเฟตไอออนในสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเพราะ กรดซัลฟิวริกสามารถละลายได้ทั้งสารอินทรีย์ และ น้ำ จำเป็นต้องใช้กระบวนการล้างน้ำเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยานี้ออกจากผลิตภัณฑ์ และบำบัดน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการทำให้บริสุทธิ์นี้ก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม ทำให้ต้องมีค่าใช้จ่ายเพิ่มเติม อีกทั้งไม่สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ใหม่ได้อีก [1, 16]

Mei-Hua Zhu et al. [12] ได้ศึกษาการประยุกต์ใช้เยื่อแผ่นเมอร์เดนไนต์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดอะซิติกกับเอทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเยื่อแผ่นกรองเมอร์เดนไนต์ถูกนำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันอย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการ pervaporation (การแยกสารละลายผ่านเยื่อแผ่นแบบแผ่น โดยสารที่ผ่านเยื่อจะอยู่ในสถานะของไอ โดยควบคุมความดันขาออกให้ต่ำกว่าความดันไออิ่มตัวของสาร) มีผลทำให้ได้ผลผลิตร้อยละของเอทานอล ที่มากขึ้นในปฏิกิริยา นอกจากนี้ได้ทำการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาโดยพบว่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ , อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อแอลกอฮอล์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และพื้นที่ผิวของเยื่อแผ่น โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ 85 องศาเซลเซียส 1.5 0.05 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติก หรือ 0.005 โมลต่อลิตร และ $0.31 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ตามลำดับ สรุปผลการทดลองจะเห็นว่าผลผลิตของเอทานอลและบิวทานอลในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันมีค่ามากขึ้นถึงร้อยละ 98.13 และ 98.73 ตามลำดับ

การใช้ตัวเร่งชนิดเอกพันธ์นี้พบว่ามีกรปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาในสารผลิตภัณฑ์ ทำให้ต้องมีกระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มอีกหนึ่งขั้นตอน ส่งผลให้เพิ่มค่าใช้จ่าย อีกทั้งตัวเร่งที่มีฤทธิ์

เป็นกรดที่ใช้มีฤทธิ์กัดกร่อนที่สูงเนื่องจากเป็นกรดแก่ ทำให้เครื่องปฏิกรณ์เคมีสามารถเสื่อมสภาพลงได้ และตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมไม่มากนัก

ดังนั้นการใช้ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์หรือการใช้ตัวเร่งที่มีสถานะคนละวัฏภาคกับสารตั้งต้นจะทำให้การแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถออกจากกันได้ง่าย จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย

2.1.2.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบใช้ตัวเร่งชนิดวิวิธพันธุ์

ตัวเร่งชนิดวิวิธพันธุ์สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งประเภทเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [1] และ 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทของแข็ง [1, 17] โดยข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์นี้มีข้อดี คือ สามารถแก้ไขปัญหาลดกระบวนการแยกตัวเร่งออกจากสารผลิตภัณฑ์ได้ทันทีและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ เพราะตัวเร่งชนิดนี้ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ เนื่องจากต่างวัฏภาคกัน อีกทั้งสามารถเกิดได้ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ตัวเร่งนี้ยังสามารถแก้ไขปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ได้อีกด้วย คือตัวเร่งไม่กัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์เคมี ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำ

ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเรซินแลกเปลี่ยนไอออน คือ

Zhou et al. [12] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดแอสติติกกับกลีเซอรอล โดยเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างกรดแอสติติกกับกลีเซอรอลตั้งแต่ 1:1 ถึง 9:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด Amberlyst resin เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนของสารตั้งต้นกรดแอสติติกกับกลีเซอรอล 9:1 ในเวลาทำการทดลอง 120 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 110 องศาเซลเซียสให้ผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีที่สุดในเท่ากับ 97 และร้อยละการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ที่เป็น ได-อะซิทินและไตร-อะซิทินเท่ากับ 90

Yaohui Feng et al [17] ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน 3 ชนิด คือ ดี-61 , 001x7 และเอ็นเคซี-9 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้น้ำมันที่ประกอบอาหารแล้ว โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ที่อุณหภูมิ 64 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 6:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 กรัมต่อมิลลิลิตรของน้ำมัน ใช้เวลาในการทำ

ปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าการใช้เรซินไอออนทั้ง 3 ชนิด คือ ดี-61 , 001x7 และ เอ็นเคซี-9 ให้ผลผลิตร้อยละ 10.3 ,32.2 และ 79.7 ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอ็นเคซี-9 ให้ผลร้อยละที่ดีที่สุด เพราะมีรูพรุนมากที่สุด ทำให้มีพื้นที่ในการแพร่มากกว่าเรซินชนิดอื่น จึงศึกษา ปัจจัยที่ผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ เพิ่มปริมาณเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจากร้อยละ 6 จนถึง ร้อยละ 24 , เพิ่มอุณหภูมิจาก 60 จนถึง 68 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมันที่ 1:1 ถึง 7:1 จากสรุปผลการทดลอง พบว่าที่ปริมาณเรซินแลกเปลี่ยนไอออนช่วง 6-20 มีการ เปลี่ยนแปลงที่เพิ่มขึ้นรวดเร็ว และเริ่มคงที่จนถึงร้อยละ 24 และการเพิ่มอุณหภูมิ ช่วง 60-66 องศา เซลเซียสมีค่าร้อยละที่เพิ่มขึ้นแต่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 66 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทำให้ค่าร้อยละลดลง เพราะสารตั้งต้นมีการระเหยออกจากระบบกลายเป็นไอบางส่วน และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมคือ 6:1 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ให้ร้อยละของการ เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดที่ 95.4 และสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้อีก 10 ครั้ง โดยแยกออกจากผลิตภัณฑ์ด้วยการกรอง ล้างน้ำกลั่น แชนเมทานอล และเก็บไว้ในที่ไม่มีอากาศผ่าน เข้า-ออกได้ ดังนั้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้เรซินไอออนนั้นไม่เสถียรทางความร้อนเมื่อ อุณหภูมิมากกว่า 120 องศาเซลเซียสขึ้นไป [12]

ตัวอย่างงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทของแข็ง คือ

Ghoreishi et al. [17]ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดแอสติติกโดยใช้โพสิฟไฟโรลที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดและทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียสจนถึง 110 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเพิ่มสูงขึ้น ตั้งแต่ 58.8 จนถึง 98 และการเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ โมโน-อะซิทีน ลดลงจากร้อยละ 75 เหลือเพียง ร้อยละ 10 และ ไตร-อะซิทีนเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 5 ไปเป็นร้อยละ 70

Jeremy et al. [18] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติติกกับเอทานอลบนตัวเร่ง ซีโอไลต์ โดยเปรียบเทียบตัวเร่ง 4 ชนิด โดยแต่ละชนิดมีอัตราส่วนระหว่าง Si/Al ที่แตกต่างกันดังนี้ BEA (Si/Al = 12.0, CP 814E), FER (Si/Al = 11.5, CP 914C), MFI (Si/Al = 13.2, CBV 2314) และ MOR (Si/Al = 11.1, CBV 21A) ใช้อุณหภูมิในการทดลองอยู่ในช่วง 50-110 องศาเซลเซียส ที่ ความดันของเอทานอลที่ใช้อยู่ระหว่าง 5-13 นิวตันต่อตารางเมตร และ ความดันของกรดแอสติติกที่ใช้อยู่ระหว่าง 0.5-6 นิวตันต่อตารางเมตร และค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิขึ้นทีละ 10 องศาเซลเซียส

โดยกำหนดความดันที่ค่าคงที่ค่าหนึ่งเท่ากัน สรุปผลการทดลองได้ว่า Zeolites ทั้ง 4 ประเภทสามารถเกิดผลิตภัณฑ์เอทิล อะซิเตท ได้ในช่วงอุณหภูมิ 50-110 องศาเซลเซียส โดยให้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 90 และสามารถเพิ่มผลผลิตของผลิตภัณฑ์ได้โดยการเพิ่มความดันของกรดแอซิดิก และลดความดันของเอทานอลลง ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดีขึ้น แต่ต้องเพิ่มอุณหภูมิที่ลดน้อยตามไปด้วย ประสิทธิภาพของซีโอไลต์ทั้ง 4 ประเภท ที่ดีมาก คือ BEA >MFI>MOR>FER ตามลำดับ ที่เป็นเช่นนี้อาจมีผลมาจากอัตราส่วนของ Si/Al และพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งด้วย

Jacobson et al. [19] ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใช้ของแข็งโดยใช้ ซิงก์สเตียเรตบนซิลิกาเจล ในกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันของน้ำมันพืชที่ใช้ประกอบอาหารมาแล้ว โดยใช้น้ำมันพืชที่ใช้แล้วที่มีปริมาณกรดไขมันอยู่ร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ซึ่งมีเมทานอลเป็นสารตั้งต้น อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้แล้ว คือ 18:1 และ ปริมาณของซิงก์สเตียเรต คือ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองคือ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วในการปั่นกววน 600 รอบต่อนาที และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้คือ 10 ชั่วโมง จากผลการทดลองได้ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ถึงร้อยละ 98 อีกทั้งสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาใช้ซ้ำได้ถึง 4 ครั้ง

Young Moo Park et al. [20] ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) โดยใช้น้ำมันที่ประกอบอาหารที่มีกรดไขมันอิสระที่สูงนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง 3 ชนิด คือ WO_3/ZrO_2 , WO_3/Al_2O_3 และ H-zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้ความเร็วในการกววน 800 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ที่ 9:1 และใช้ปริมาณตัวเร่งในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 0.3 กรัมต่อมิลลิลิตรของน้ำมัน ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ซึ่งจากการทำการทดลองพบว่า WO_3/ZrO_2 เป็นตัวเร่งที่ให้ประสิทธิภาพดีที่สุด เนื่องจาก WO_3/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนมากที่สุด ทำให้มีพื้นที่ในการแพร่มากกว่าตัวเร่งแบบอื่นๆ และได้ทำการศึกษาผลกระทบจากตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา คือ ใช้ปริมาณตัวเร่งอยู่ในช่วง 0.1-0.5 กรัมต่อมิลลิลิตรของน้ำมัน ที่อุณหภูมิในช่วง 75-200 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ที่ 3:1 - 12:1 จากการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการใช้ WO_3/ZrO_2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปริมาณ 0.4 กรัมต่อมิลลิลิตรของน้ำมัน และ

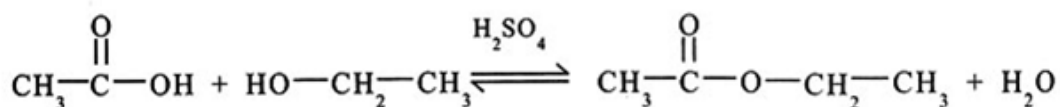
อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ที่ 9:1 เป็นตัวแปรสภาวะที่เหมาะสมที่สุด โดยให้ผลผลิตจากการทำปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 96 โดยสามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำได้มากกว่า 4 ครั้ง โดยสามารถแยกตัวเร่งออกจากผลิตภัณฑ์ได้ทันทีเมื่อล้างด้วย เฮกเซน (Hexane) เพื่อกำจัดสารประกอบที่ไม่มีชีวิตออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา และอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียส

จากรายงานข้างต้นสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง เป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับการผลิตเอทิลอะซิเตท ที่ผลิตจากสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เพื่อลดการใช้ปิโตรเลียมเป็นสารตั้งต้น ใช้เวลาให้น้อยลงในการทำปฏิกิริยา และไม่ต้องมีกระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ อีกทั้งสามารถกำหนดอุณหภูมิได้ตามความเหมาะสมกับปฏิกิริยาเพราะตัวเร่งชนิดของแข็งสามารถทนความร้อนได้มากกว่าตัวเร่งชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออน

2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล

การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดอะซิติกกับเอทานอล เพื่อสังเคราะห์สารเอทิลอะซิเตทเป็นกระบวนการแบบผันกลับได้ซึ่งมีขั้นตอนต่อเนื่องกัน ดังนี้

1. อิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวของออกซิเจนจากหมู่ไฮดรอกซิลของเอทานอลเข้าไปแทนที่หมู่คาร์บอนิลของกรดแอซิด โดยเกิดในสภาวะที่เป็นกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. จากการทำปฏิกิริยาขั้นตอนข้างต้น ทำให้เกิด เอทิลอะซิเตท และจะเกิดโมเลกุลของน้ำขึ้นมาเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม



รูปที่ 2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล [18]

2.3 จลนพลศาสตร์ทางเคมี

จากข้อมูลของหนังสือ Levenspiel [21] ได้กล่าวถึงความหมายของจลนพลศาสตร์ทางเคมีว่าเป็นการศึกษาที่เกี่ยวข้องกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา และกลไกทางเคมีที่เปลี่ยนสารเคมีสารหนึ่งไปอีกสารเคมีหนึ่ง

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี หมายถึง การเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลของสารตั้งต้นที่ลดลงหรือถูกใช้ไปในปฏิกิริยา หรือเป็นการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อเวลา สามารถเขียนอยู่ในรูปสมการ (2.3)

$$r_i = \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{โมลของสารที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{เวลา}} \quad (2.2)$$

โดย โมลสารที่เปลี่ยนแปลงไป = อัตราการลดลงของสารตั้งต้น = อัตราการเพิ่มขึ้นของสารผลิตภัณฑ์

ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น สามารถนิยามได้หลายรูปแบบขึ้นอยู่กับสถานะของสาร โดยทั่วไปในระบบที่เป็นสารเนื้อเดียว สามารถนิยามระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับปริมาตรของสาร ดังสมการ (2.5)

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{โมลของสารที่เปลี่ยนแปลงไป}}{(\text{ปริมาตรของสาร})(\text{เวลา})} \quad (2.3)$$

ระบบที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง สามารถนิยามระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการ (2.6) และซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ คือ อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

$$r_i = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{โมลของสารที่เปลี่ยนแปลงไป}}{(\text{น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา})(\text{เวลา})} \quad (2.4)$$

โดย r_i = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร i

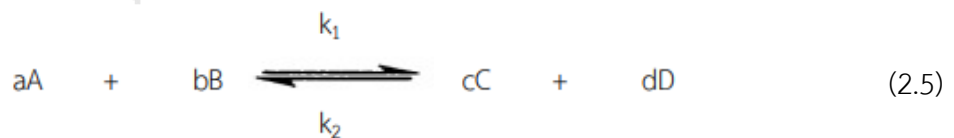
N_i = จำนวนโมลของสาร i

V = ปริมาตรของสาร

W = น้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่าง กรดแอสติติก (A) กับ เอทานอล (B) จะเกิดเป็น เอทิลอะซิเตท (C) เป็นสารผลิตภัณฑ์ และมีน้ำ (D) เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม อีกทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ดังนั้นสามารถเขียนปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในรูปสมการเคมีดังแสดงในสมการที่ (2.5) โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นยกกำลังอันดับของปฏิกิริยา และสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่ง ณ ที่นี้ จะเขียนแสดงในรูปของอัตราการลดลงของกรดอะซิติก ($-r_A$) [1] ดังแสดงในสมการที่ (2.6)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



$$-r_A = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_C^c C_D^d \quad (2.6)$$

โดยที่ $-r_A$ คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาของกรดแอสติติก

C_A คือความเข้มข้นของกรดแอสติติก (โมลต่อลิตร)

C_B คือความเข้มข้นของเอทานอล (โมลต่อลิตร)

C_C คือความเข้มข้นของเอทิลอะซิเตท (โมลต่อลิตร)

C_D คือความเข้มข้นของน้ำ (โมลต่อลิตร)

k_1 คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า

k_2 คือค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

a คืออันดับปฏิกิริยาของกรดอะซิติก

b คืออันดับปฏิกิริยาของเอทานอล

c คืออันดับปฏิกิริยาของเอทิลอะซิเตท

d คืออันดับปฏิกิริยาของน้ำ

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา เป็นการศึกษาเพื่อวิเคราะห์ลักษณะ รูปแบบของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น และศึกษาอิทธิพลของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งงานวิจัยนี้มีการศึกษาระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์นี้มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับงานวิจัยนี้ ที่เป็นไปได้มี 4 รูปแบบคือ

1. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบผันกลับได้ (Reversible First-order Reaction) จะมีสมมติฐานแบบจำลองดังนี้ คือ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ซึ่งจะมีปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น มากพอที่จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ จนกระทั่งปฏิกิริยาย้อนกลับมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo-first order) เนื่องจากใช้ปริมาณเอทานอลมากเกินไปในระบบของปฏิกิริยา จนทำให้ปริมาณของเอทานอลไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จึงจะสามารถกำหนดให้ความเข้มข้นของเอทานอล (C_B) เป็นค่าคงที่ โดยสามารถนำไปรวมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรดอะซิติก (C_A) เพียงชนิดเดียว จากสมมติฐานข้างต้นสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k' C_A - k_2 C_C C_D \quad (2.7)$$

โดยที่ $k' = kC_B$ และเนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นเมื่อพิจารณาที่สภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่แล้ว ดังนั้นจะได้ว่า

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = 0 = k'C_{A_e} - k_2 C_{C_e} C_{D_e} \quad (2.8)$$

จากสมการที่ (2.8) สามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุลได้ดังนี้ คือ

$$K_e = \frac{k'}{k_2} = \frac{C_{C_e} C_{D_e}}{C_{A_e}} \quad (2.9)$$

แทนค่า K_2 จากสมการ (2.9) ลงในสมการ (2.8) และเปลี่ยนความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของร้อยละ

การเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิก โดยที่ $X_A = \left(\frac{C_A - C_{A_0}}{C_{A_0}}\right)$ จะได้

$$-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dx_A}{dt} = k'C_{A_0} \left((1 - X_A) - \frac{(1 - X_{A_e}) X_A^2}{X_{A_e}^2} \right) \quad (2.10)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.10) จะได้

$$\ln \frac{X_{A_e} - (X_{A_e} - 1) X_A}{X_{A_e} - X_A} = k_1 \left(\frac{W}{V}\right) \left(\frac{2}{X_{A_e}} - 1\right) t \quad (2.11)$$

2. ปฏิกิริยาอันดับสองแบบผันกลับได้ (Reversible Second-order Reaction) โดยมีสมมติฐานของแบบจำลองดังนี้คือ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ เนื่องจากมีปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากพอที่จะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ จนกระทั่งปฏิกิริยาย้อนกลับมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด

จากสมมติฐานสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_C C_D \quad (2.12)$$

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นเมื่อพิจารณาที่สภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่ซึ่งจะได้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = 0 = k_1 C_{Ae} C_{Be} - k_2 C_{Ce} C_{De} \quad (2.13)$$

จากสมการที่ (2.13) สามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่สภาวะสมดุล (K_e) ได้ดังนี้คือ

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{Ce} C_{De}}{C_{Ae} C_{Be}} \quad (2.14)$$

แทนค่า k_2 จากสมการ (2.14) ลงในสมการ (2.13) แล้วเปลี่ยนความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของ

ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิก โดยที่ $X_A = \left(\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A0}}\right)$ จะได้

$$-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dx_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)(M - X_A) - \frac{(1 - x_{Ae})(M - x_{Ae})x_A^2}{x_{Ae}^2} \quad (2.15)$$

โดยที่ $M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ ในกรณีที่ให้ $M = 1$ เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.15) จะสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\ln \frac{x_{Ae} - (2x_{Ae} - 1)x_A}{x_{Ae} - x_A} = 2k_1 \left(\frac{W}{V}\right) \left(\frac{1}{x_{Ae}} - 1\right) C_{A_0} t \quad (2.16)$$

ในกรณีที่ให้ $M \neq 1$ เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.15) จะเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\ln \frac{x_{Ae} - \left(\frac{1+M}{M}\right)x_{Ae} - 1)x_A}{x_{Ae} - x_A} = 2k_1 \left(\frac{W}{V}\right) \left(\frac{M}{x_{Ae}} - \frac{(M+1)}{2}\right) C_{Ae} t \quad (2.17)$$

3. ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ (Irreversible First-order Reaction) มีสมมติฐานของแบบจำลองดังนี้คือ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับได้ เนื่องจากในช่วงแรกของปฏิกิริยาจะมีปริมาณผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นน้อย ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้น้อยมาก ซึ่งจะถือว่าปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพียงอย่างเดียว

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่ง (Pseudo-first Order) เนื่องจากมีปริมาณเอทานอลมากเกินไปในระบบ จนทำให้ปริมาณของเอทานอลไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแล้ว จึงสามารถกำหนดให้ความเข้มข้นของเอทานอล (CB) เป็นค่าคงที่ ซึ่งสามารถนำไปรวมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของกรดแอสติค (CA) เพียงชนิดเดียวจากสมมติฐานสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k' C_A \quad (2.18)$$

โดยที่ $k' = k_1 C_B$ และจากสมการที่ (2.18) เปลี่ยนความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค จะได้

$$-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dX_A}{dt} = k C_{A_0} (1 - x_A) \quad (2.19)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.19) จะได้

$$-\ln(1 - X_A) = k' \left(\frac{W}{V}\right) t \quad (2.20)$$

4. ปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับ (Irreversible Second-order Reaction) โดยมีสมมติฐานของแบบจำลองดังนี้คือ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ เนื่องจากในช่วงแรกของปฏิกิริยา มีปริมาณผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นน้อย ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้น้อยมาก ซึ่งจะถือว่าปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพียงอย่างเดียว

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด

จากสมมติฐานดังกล่าวสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (2.21)$$

จากสมการที่ (2.21) เปลี่ยนความเข้มข้นอยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิก จะได้

$$-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A_0} (1 - x_A)(M - x_A) \quad (2.22)$$

โดยที่ $M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$, ในกรณีให้ $M = 1$ เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.22) จะได้

$$\frac{x_A}{1-x_A} = k_1 \left(\frac{W}{V}\right) C_{A_0} t \quad (2.23)$$

ในกรณีให้ $M \neq 1$ เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (2.22) จะได้

$$\ln \frac{(M-x_A)}{M(1-x_A)} = k_1 \left(\frac{W}{V}\right) C_{A_0} (M-1)t \quad (2.24)$$

จากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 4 รูปแบบข้างต้น แสดงให้เห็นว่า ความเข้มข้นของสารตั้งต้น และค่าคงที่ของปฏิกิริยานั้นส่งผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าคงที่ของปฏิกิริยานี้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ซึ่งจะนำไปตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ดังสมการที่ (2.25)

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.25)$$

โดย K คือค่าคงที่ของปฏิกิริยา

A คือค่าแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

E คือพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Activation Energy) มีหน่วย กิโลจูลต่อโมล

R คือค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (Gas Constant) มีค่า 8.314 มีหน่วย จูลต่อโมลเคลวิน

T คืออุณหภูมิ มีหน่วยเป็น เคลวิน (K)

สามารถเปลี่ยนสมการที่ (2.26) เป็นสมการเส้นตรงได้ ดังนี้

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.26)$$

จากสมการ (2.27) แสดงความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียสในรูปแบบสมการเส้นตรง ซึ่งสามารถนำไปคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้สมการเส้นตรงที่มีความชันคือ $-E/R$ และจุดตัดแกน y คือ $\ln A$ ซึ่งค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาที่คำนวณได้เป็นค่าพลังงานที่น้อยที่สุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Lee, Huang และ Chien [22] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการออกแบบและควบคุมกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยาร่วมด้วย ในการผลิตเอทิลอะซิเตท โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (กรดซัลฟิวริก) และตัวเร่งชนิดปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธ์ (เรซินแลกเปลี่ยนไอออน พิวโรไลต์ ซีที 179) โดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS เพื่อคำนวณสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีต้นทุนค่าใช้จ่ายที่สูงกว่า แต่มีค่าใช้จ่ายทางด้านพลังงานที่น้อยกว่า อีกทั้งปัญหาทางด้านการติดตั้งอุปกรณ์และการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยามีปัญหาค่อนข้างน้อย แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ แสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์มีการตอบสนองต่อการควบคุมได้เร็วกว่า และปรับเสถียรภาพของระบบในการทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ได้น้อยกว่า ดังนั้นประสิทธิภาพในการควบคุม กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์จะดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

Hu และคณะ [23] ศึกษาการออกแบบและจำลองเครื่องปฏิกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิริยาร่วมสำหรับการผลิตเอทิลอะซิเตรต โดยการเติมนอร์มอลบิวทิลอะซิเตรตเพื่อลดการเกิดน้ำในส่วนของหอกลั่นเหนือสายป้อน (Rectifying Section) เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยา น้ำและเอทิลอะซิเตรตจะ

รวมตัวกันเป็นสารอะซิโโทป ทำให้แยกผลิตภัณฑ์เอทิลอะซิเตทได้ยาก จึงได้ออกแบบคำนวณหาชั้นที่สมดุล จำนวนชั้นในส่วนเหนือสารป้อน จำนวนชั้นในส่วนทำปฏิกิริยา อัตราการไหลสาร และ อัตราส่วนของปริมาณการควบแน่นกลับสู่หอกลั่นต่อปริมาณการควบแน่นที่ออกไปเป็นผลิตภัณฑ์ (Reflux Ratio) โดยใช้โปรแกรม Aspen Plus โมเดล RADFRAC ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการเติมนอร์มอลบิวทิลอะซิเตตนั้นช่วยลดการใช้พลังงานของระบบลงถึง 32% แต่ต้นทุนนั้นเท่าเดิม

Yadav และ Thathager [24] ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดมาเลอิกและเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดคือ อินไดออน 170 (Indion-170) แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) , แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) , แอมเบอร์ลิสต์ ไออาร์เอ 120 (Amberlyst IRA 120) และ 20% DTP/K-10 โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดมาเลอิกต่อเอทานอล 1:5 โดยน้ำหนักของกรดมาเลอิก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้คือ 80 องศาเซลเซียส ที่สภาวะความดันบรรยากาศ เวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 4 ชั่วโมง จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดต่างๆสามารถเรียงลำดับจากมากไปหาน้อยได้ดังนี้ คือ แอมเบอร์ลิสต์ 36 > แอมเบอร์ลิสต์ 15 > อินไดออน 170 > แอมเบอร์ลิสต์ ไออาร์เอ 120 > 20% DTP/K-10 ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบเสมือนเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้ในงานวิจัยนี้ เป็นชนิดที่มีรูพรุนขนาดใหญ่ สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์สามารถแพร่เข้าและออกจากรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย และใช้ความเร็วรอบในการกวน 800 รอบต่อนาที ซึ่งเป็นความเร็วรอบในการกวนที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอก และสามารถคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาได้เท่ากับ 14.2 กิโลแคลอรีต่อโมล

Teo และ Saha [25] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติกและไอโซเฮกซิลแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการศึกษาคือ เรซินแลกเปลี่ยนไอออน พิวโรไลต์ ซีที 175 ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาผลกระทบของปัจจัยและตัวแปรต่างๆได้แก่ ความเร็วรอบในการกวนที่ใช้อยู่ระหว่าง 300–800 รอบต่อนาที ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 500–850 ไมโครเมตร อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติกต่อไอโซเฮกซิลแอลกอฮอล์คือ 1:1 1:2 1:5 และ 1:10 โดยโมลของกรดอะซิติก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 60 – 90 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ระหว่างร้อยละ 2.5 – 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติก และศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ความเร็ว 24 รอบในการกวนมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยมาก โดยเลือกทำการ

ทดลองที่ความเร็วรอบในการกวนเท่ากับ 500 รอบต่อนาที เนื่องจากเป็นความเร็วรอบในการกวนที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับการถ่ายโอนมวลสารภายนอก ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเพิ่มปริมาณไอโซเอมิลแอลกอฮอล์ที่มากเกินพอ การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น โดยที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลในชั่วโมงที่ 6 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลที่ 1.5 ชั่วโมง นอกจากนี้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน พิวโรไลต์ ซีที 175 สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาไม่เปลี่ยนแปลง

QU Yixin และคณะ [26] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับนอร์มอลบิวทานอลและไอโซบิวทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินแลกเปลี่ยนไอออน แอมเบอร์ลิสต์ 15 ศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิระหว่าง 78 – 93 องศาเซลเซียส ใช้ความเร็วรอบในการกวนคือ 500 รอบต่อนาที เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอก ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น และสามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดอะซิติคกับนอร์มอลบิวทานอลและไอโซบิวทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเรซินแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 28.45 และ 23.29 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ

Tsai, Lin และ Lee [27] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคและเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออน แอมเบอร์ลิสต์ 36 ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ระหว่าง 40 – 55 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเมทานอลอยู่ในช่วงระหว่าง 1:1 - 1:5 ผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อัตราการเกิดของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติคที่สภาวะสมดุลมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเมทานอลเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุลมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้

ชัด แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นและปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้น และสามารถคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยานี้ ได้เท่ากับ 51.88 กิโลจูลต่อโมล แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

Akyalcin และ Altiokka [6] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับออกทานอล ทั้งแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง คือแอมเบอร์ลิสต์ 36 ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อออกทานอลในช่วงระหว่าง 1:1.20 – 1:3.53 และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่าง 60 – 85 องศาเซลเซียส โดยทำปฏิกิริยาในสารละลายโทลูอิน ผลการศึกษาพบว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับออกทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้ามาก โดยมีรูปแบบทางจลนพลศาสตร์คือ ปฏิกิริยาอันดับสองแบบผันกลับได้ สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับออกทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น และได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคสูงมากขึ้นถึงร้อยละ 90 นอกจากนี้ การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อออกทานอล และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาส่งผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาด้วยศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยใช้โมเดล Eley-Rideal

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องข้างต้นสามารถสรุปปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ดังนี้คือ

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง กรดแอสติคกับเอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์คือ เอทิลอะซิเตท และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะที่เป็นกรด ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี คือ

แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สภาวะการทดลองที่อุณหภูมิและความดันสูง เพื่อให้กรดเปลี่ยนสภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเอง

แบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริก ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีความเป็นกรดสูงจึงสามารถเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีข้อเสีย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะรวมตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกับผลิตภัณฑ์ จึงต้องมี

กระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ออกจากผลิตภัณฑ์ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าว จึงมีการเปลี่ยนมาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่นิยมใช้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง มีข้อดีคือ สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดี เช่นเดียวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ และยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ [26]

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งที่ใช้กับในงานวิจัยนี้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติติกกับเอทานอล ได้แก่ อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีช่วงการใช้ที่ร้อยละ 0 , 3 , 5 , 7 , 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดอะสติติก [19]

3. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีปัจจัยระหว่างสัดส่วนโดยโมลกรดแอสติติกกับเอทานอล เนื่องจากมีอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอกที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องข้างต้นพบว่า การเพิ่มสัดส่วนโดยโมลที่มากขึ้นจะช่วยลดอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอกให้มีผลกระทบต่อปฏิกิริยาน้อยลงจนถึงค่าค่าหนึ่ง ที่ทำให้อิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอกไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาแล้วโดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าช่วงสัดส่วนระหว่างกรดแอสติติกกับเอทานอลที่น่าสนใจอยู่ในช่วง 1:1 ถึง 1:8

4. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยปฏิกิริยาย้อนกลับ คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโดยสมดุลของปฏิกิริยา ดังนั้นวิธีที่จะผลักดันปฏิกิริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าให้มากขึ้น เพื่อเพิ่มปริมาณผลิตภัณฑ์สามารถทำได้โดย [27, 28]

-เพิ่มปริมาณสารตั้งต้น โดยนิยมเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากขึ้นจนถึงปริมาณหนึ่ง ที่ทำให้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจนไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

5. อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เนื่องจากอุณหภูมิส่งผลโดยตรงต่อปฏิกิริยา ซึ่งในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น และเข้าสู่ภาวะสมดุลได้เร็วขึ้น จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องช่วงอุณหภูมิที่ใช้ อยู่ในช่วง 100-180 องศาเซลเซียสและใช้ความดันคงที่ที่ 500 psig [13].

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย (Methodology)

ในบทนี้จะอธิบายถึงขั้นตอน วิธีการเตรียม และวิธีการทดลอง รวมถึงวิธีการวิเคราะห์ โดยแบ่งออกเป็น 4 หัวข้อคือ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง วิธีการดำเนินการทดลอง วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง และความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ใช้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงสำหรับงานวิเคราะห์ทางเคมี รับรองความบริสุทธิ์ และปริมาณสารปนเปื้อน ดังแสดงในตาราง 1

ตารางที่ 1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

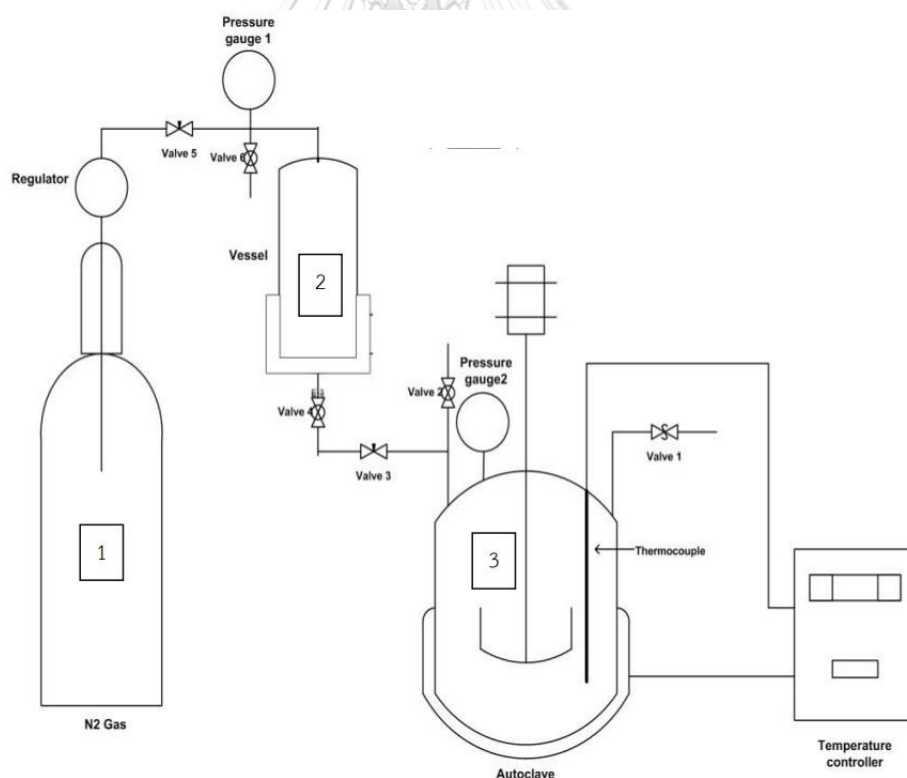
ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกละเอียดด้วยกรด	99.0 % Industrial grade	-
กรดแอสติติก	99.50 %	Sigma Aldrich
เอทานอล	99.96 %	Sigma Aldrich
เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน	99.98 %	Sigma Aldrich
อะซีโตน	99.97 %	-

3.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

นำอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไปอบเพื่อกำจัดน้ำและสิ่งเจือปนอื่นๆที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง [1, 29]

3.3 เครื่องปฏิกรณ์และวิธีดำเนินการทดลอง

ในกระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตท (Ethyl acetate) ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดนี้เลือกใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะโดยแบบแผนผังแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แบบแผนผังเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [1]

โดยเครื่องปฏิกรณ์นี้ประกอบไปด้วยส่วนต่างๆดังต่อไปนี้

หมายเลข 1 คือ ถังแก๊สไนโตรเจนที่ต่อกับเกจวัดความดัน

หมายเลข 2 คือ ถังบรรจุแอลกอฮอล์

หมายเลข 3 คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 2 ลิตร ซึ่งทำจากสแตนเลสเพื่อป้องกันการกัดกร่อนที่เกิดจากสารเคมีที่ใช้ และยังสามารถทนต่อสภาวะต่างๆที่ใช้ทำการทดลอง โดยเครื่องปฏิกรณ์สามารถทนความดันได้ถึง 2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ถึง 400 องศาเซลเซียส

3.3.1 วิธีดำเนินการทดลอง

1. ชั่งน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดที่ทำการเตรียมไว้แล้วตามหัวข้อ (3.2) ตามปริมาณที่จะทดลอง
2. ชั่งกรดอะซิติคตามปริมาณที่ต้องการทดลอง และบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์ (หมายเลข 3)
3. บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในตะกร้าสแตนเลสแล้วนำตะกร้าสแตนเลสแขวนไว้กลางเครื่องปฏิกรณ์
4. บรรจุเอทานอลในปริมาณที่ต้องการลงในถังบรรจุเอทานอล (หมายเลข 2)
5. ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ
6. ค่อยๆป้อนเอทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์จนหมดจึงเริ่มจับเวลา
7. เก็บตัวอย่างครั้งละ 10 ml ที่เวลา 0 5 10 15 30 45 60 90 120 150 180 240 300 และ 360 นาที
8. นำตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักและวัดปริมาตร จากนั้นนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3.2 สภาวะการทดลอง

ตารางที่ 2 สภาวะการทดลอง

สภาวะการทดลอง	
สารตั้งต้น	กรดแอสติค และ เอทานอล
ตัวเร่งปฏิกิริยา	อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด
ความเร็วรอบในการกวน	50 , 100 , 400 และ 600 รอบต่อนาที
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละ 0 3 5 7 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค
อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติคต่อเอทานอล	1:1 1:2 1:4 และ 1:8
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส
ความดันที่ใช้	500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

3.4 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.4.1. วิเคราะห์หาปริมาณของกรดแอสติคที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ด้วยวิธีการไทเทรตกับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 1.00 โมลต่อลิตร เพื่อใช้ในการคำนวณร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค} = [(C_1 - C_2) / C_1] \times 100 \quad (1)$$

โดยที่

$$C_1 = \text{ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)}$$

C_2 = ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาใดๆ (โมลต่อลิตร)

$$C_A V_A = C_B V_B \quad (2)$$

C_A = ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง (โมลต่อลิตร)

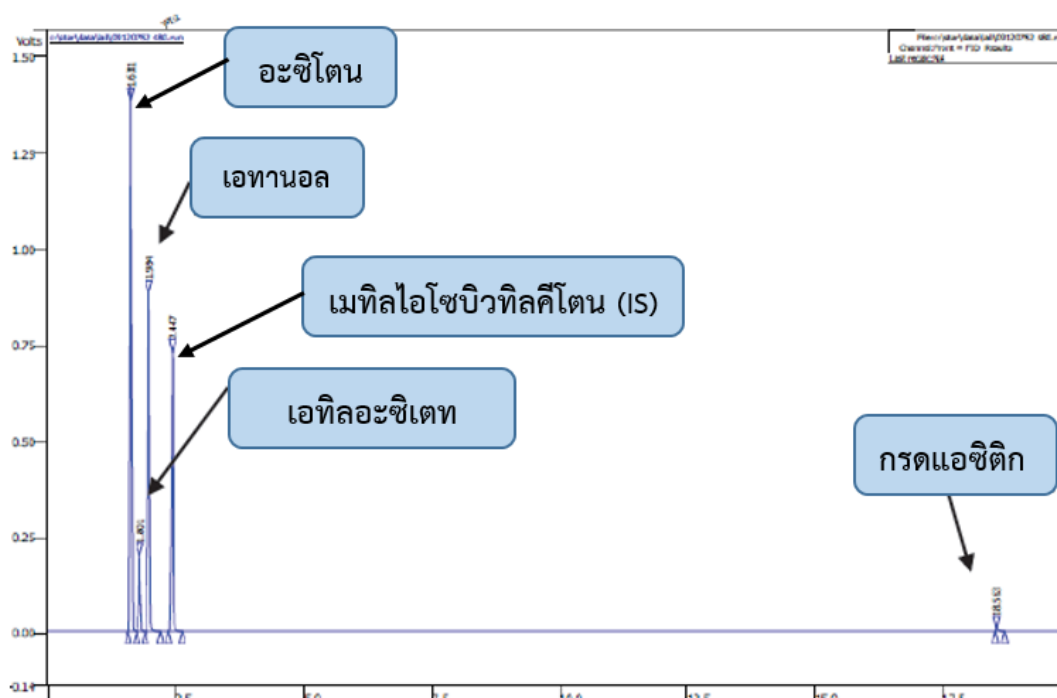
V_A = ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

C_B = ปริมาตรของสารตัวอย่างที่นำมาใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

V_B = ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ไทเทรตกับสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

3.4.2 การวิเคราะห์หองค์ประกอบของสารที่อยู่ในตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของกรดแอสติคโดยการทำปฏิกิริยากับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้กลายเป็นเอทิลอะซิเตท และทำซ้ำกระทั่งสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟแวลูเรียล (Varian 3800) คอลัมน์แบบคาปิลารี HP-Innowax (Polyethylene glycol) เส้นผ่านศูนย์กลางภายในหลอดคาปิลารี 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบแฟรมไอออนไนซ์ (flame ionization detector) ใช้ก๊าซฮีเลียมความดัน 10 psig หรือ 0.6894 bar เป็นแก๊สตัวพา อุณหภูมิ injector และ detector จะใช้ที่ 300 องศาเซลเซียส อุณหภูมิคอลัมน์เริ่มต้น 55 องศาเซลเซียส และเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 1 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งคอลัมน์มีอุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากนั้นควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 2 นาที โดยใช้ Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) เป็น internal standard และใช้ acetone เป็นตัวทำละลาย โดยการเปรียบเทียบ Retention time ของเอทิลเอสเทอร์กับ Methyl Isobutyl Ketone standard ดังแสดงผลในรูป 4 และตารางที่ 3



รูปที่ 4 แสดงโครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง

ตารางที่ 3 แสดง Retention time ของสารตัวอย่าง

Retention time (นาที)	ตำแหน่งสาร
1.640	อะซิโตน
1.817	เอทิลอะซิเตท
2.024	เอทานอล
2.490	เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน
18.584	กรดแอสซิติค


3.5 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลองและการวิเคราะห์

3.5.1 ความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง (Experimental Error)

เนื่องจากผลการทดลองที่ได้ในแต่ละครั้งในการทดลองอาจมีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นเพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความน่าเชื่อถือมากขึ้น จึงต้องมีการทดลองซ้ำ เพื่อหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยมีสูตรดังนี้ในการวิเคราะห์หาความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการทดลอง โดยสามารถหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลองได้จากสมการที่ (3.1) และ (3.2) ตามลำดับ



$$\text{ค่าเฉลี่ย, } \bar{X} = \frac{\sum x}{n} \quad (3.1)$$



$$\text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน, } SD = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{X})^2}{n}} \quad (3.2)$$

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

โดยทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ที่สภาวะการทดลองหนึ่งๆ คืออัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติติกต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติติก โดยนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติติกที่ได้จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง มาคำนวณหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลอง

เวลา (นาทีก)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.20	2.14	2.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	2.08	1.97	1.97	2.01	5.45	7.94	9.22	7.54	1.50
10	1.92	1.84	1.95	1.90	12.73	14.02	10.14	12.29	1.26
15	1.75	1.67	1.82	1.75	20.45	21.96	16.13	19.52	1.85
30	1.52	1.45	1.62	1.53	30.91	32.24	25.35	29.50	2.18
45	1.36	1.28	1.44	1.36	38.18	40.19	33.64	37.34	2.10
60	1.15	1.11	1.2	1.15	47.73	48.13	44.70	46.85	1.09
90	0.98	0.95	0.94	0.96	55.45	55.61	56.68	55.91	0.39
120	0.74	0.71	0.73	0.73	66.36	66.82	66.36	66.52	0.24
150	0.64	0.65	0.66	0.65	70.91	69.63	69.59	70.04	0.68
180	0.43	0.43	0.45	0.44	80.45	79.91	79.26	79.87	0.41
240	0.26	0.21	0.24	0.24	88.18	90.19	88.94	89.10	1.01
300	0.19	0.16	0.19	0.18	91.36	92.52	91.24	91.71	0.62
360	0.19	0.16	0.19	0.18	91.36	92.52	91.24	91.71	0.62

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากตารางที่ 4 จะได้ค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย , ค่าความคลาดเคลื่อนที่น้อยที่สุด และค่าความคลาดเคลื่อนมากที่สุดที่เกิดขึ้นจากการทดลอง คือ 1.00 , 0.24 และ 2.18 ตามลำดับ

3.5.2 ความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์ (Analysis Error)

ในการวิเคราะห์หาค่าความคลาดเคลื่อนที่เกิดจากการวิเคราะห์ โดยนำสารตัวอย่างมาไทเทรตซ้ำ 3 ครั้ง ที่สภาวะการทดลอง ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส และนำค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ได้จาก

การวิเคราะห์ผลการทดลองมาคำนวณหาค่าเฉลี่ย และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการทดลอง ดังแสดงผลการทดลองในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวิเคราะห์ด้วยวิธีไทเทรต

เวลา (นาท)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสซิติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน	ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน เฉลี่ย
	การไทเทรต ครั้งที่ 1	การไทเทรต ครั้งที่ 2	การไทเทรต ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย		
0	0	0	0	0	0.00	0.77
5	3.43	4.14	5.10	4.22	0.56	
10	9.80	10.32	11.33	10.48	0.50	
15	18.14	17.98	19.54	18.55	0.50	
30	28.92	29.90	31.11	29.98	0.75	
45	37.25	40.56	39.32	39.04	1.66	
60	45.59	48.43	44.99	46.34	1.57	
90	53.43	55.32	56.73	55.16	1.23	
120	65.20	68.43	67.66	67.43	2.12	
150	68.14	68.97	69.90	69.00	0.61	
180	78.92	77.55	79.96	78.81	0.89	
240	89.71	90.45	91.21	90.46	0.53	
300	92.16	91.77	92.01	91.98	0.20	
360	92.16	91.77	92.01	91.98	0.20	

จากตารางที่ 5 จะได้ค่าความคลาดเคลื่อนเฉลี่ย , ค่าความคลาดเคลื่อนที่น้อยที่สุด และค่าความคลาดเคลื่อนมากที่สุดที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีไทเทรตคือ 0.77 , 0.20 และ 2.12 ตามลำดับ

บทที่ 4

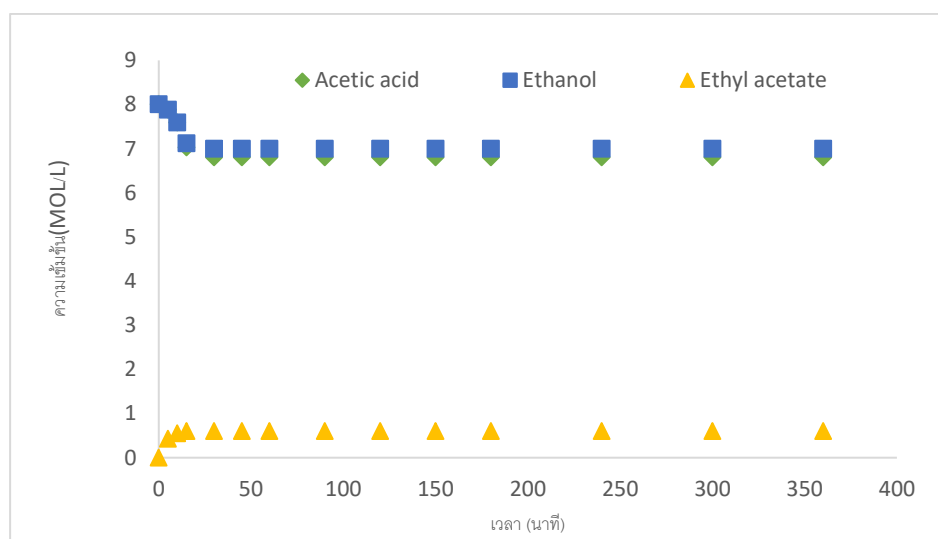
ผลการทดลองและอภิปรายการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอล โดยใช้ อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่กระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา ดังนี้ เช่น อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:1 1:2 1:4 และ 1:8 ความเร็วรอบของการกวนสารละลาย 50 100 400 และ 600 รอบต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 0 3 5 7 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ผลการทดลองทั้งหมดจะถูกนำมาวิเคราะห์โดยแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือ การวิเคราะห์กรดแอสติคซึ่งเป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีการไทเทรต และการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผลการทดลองจะถูกนำเสนอและ อภิปรายตามลำดับดังต่อไปนี้

- 4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และแบบใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4.2 ผลกระทบของความเร็วยรอบที่ใช้ในการกวน
- 4.3 ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล
- 4.5 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
- 4.6 จลนพลศาสตร์ของการผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

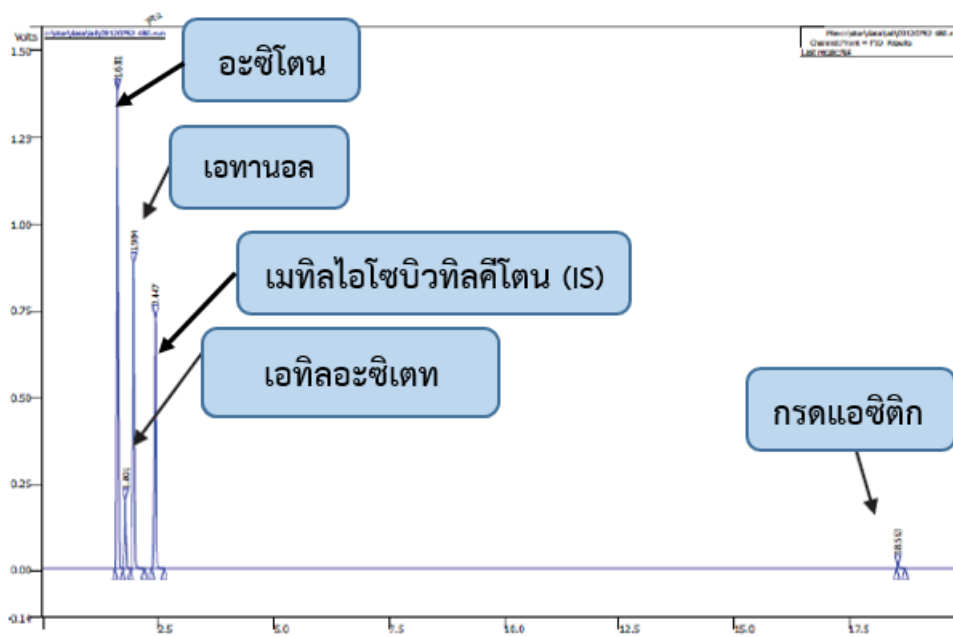
4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอซิดกับเอทานอล

การทดลองชุดแรกเป็นการทดลองเพื่อศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสำหรับการผลิตเอทิลอะซิเตท ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซิดกับเอทานอล โดยทำการทดลองแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอซิด และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 4. 1 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิด: เอทานอล = 1:1 และอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

จากผลการวิเคราะห์ดังรูปที่ 4.1 ของสารตัวอย่างแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีปริมาณของเอทิลอะซิเตทเกิดขึ้นที่ปริมาณค่อนข้างต่ำ ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นรวดเร็วใน 30 นาทีแรก และค่อยๆ ช้าลงจนคงที่ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ยังเกิดขึ้นได้ไม่มากนัก

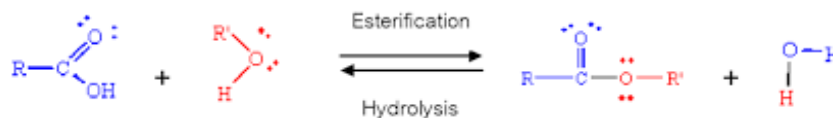


รูปที่ 4. 2 โครมาโทแกรมของสารตัวอย่าง (ความเร็วรอบในการกวาด 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสिटิก: เอทานอล = 1:1 และอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

เมื่อวิเคราะห์ผลการทดลองจากโครมาโทแกรมดังแสดงในรูปที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าในสารตัวอย่างมีเพียงกรดแอสिटิก เอทานอล และเอทิลอะซิเตท ซึ่งเป็นสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์หลักในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันดังแผนภาพปฏิกิริยารูปที่ 4.3 โดยสารที่ตรวจพบในการทดลองแบบไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้มีเพียงปฏิกิริยาเดียว เนื่องจากไม่พบสารชนิดอื่น หรือปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ

ตารางที่ 5.1 แสดงผลการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ ด้วยวิธี คาร์ล ฟิชเชอร์ (Karl Fischer method)

จำนวนครั้งที่	ปริมาณสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ปริมาณน้ำ (%)
1	0.5120	1.0125
2	0.5098	0.9889
3	0.5102	0.9921



รูปที่ 4. 3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [1]

จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกและเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้น ซึ่งมีการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ดี อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ต่ำ จึงได้มีงานวิจัยมากมายศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการศึกษาปฏิกิริยาจะมุ่งเน้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่รวดเร็วมากขึ้น และให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงหรือให้ผลผลิตที่มากขึ้น

ตัวอย่างเช่น Lee, Huang และ Chien [22] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการออกแบบและควบคุมกระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยาร่วมด้วย ในการผลิตเอทิลอะซิเตท โดยทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซิดิกและเอทานอล แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ (กรดซัลฟิวริก) และตัวเร่งชนิดปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ชนิดกรด (เรซินแลกเปลี่ยนไอออน พิวโรไลต์ ซีที 179) โดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS เพื่อคำนวณสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า การไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าใช้จ่ายด้านพลังงานที่สูง เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีต้นทุนค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีค่าใช้จ่ายทางด้านพลังงานที่น้อยกว่า อีกทั้งมีปัญหาทางด้านการติดตั้งอุปกรณ์และการเปลี่ยนถ่ายตัวเร่งปฏิกิริยา แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจะเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีการตอบสนองต่อการควบคุมได้เร็วกว่า และปรับเสถียรภาพของระบบในการทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ได้น้อยกว่า ดังนั้นประสิทธิภาพในการควบคุม กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จะดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

และงานวิจัยของ Thanabhorn Nitiwattana [29] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลิสต์ 15 แอมเบอร์ลิสต์ 16 และ แอมเบอร์ลิสต์ IR-120 เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีค่าพื้นที่ผิว (53, 30 และ 1.53 m²/g ตามลำดับ) การกระจายตัวของรูพรุน (0.4, 0.2 และ 0.01 cm³/g ตามลำดับ) และค่าความเป็นกรด (1400, 1300 และ 1000 μmol/g

ตามลำดับ) โดยศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1-10 % ของกรดแอดิพิค (Adipic acid) อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอดิพิคต่อ 2-เอทิล-1-เฮกซานอล 0.25 , 0.33 และ 0.5 และอุณหภูมิในการทดลอง 0.5 – 10 ชั่วโมง พบว่าประสิทธิภาพของ แอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากที่สุด ซึ่งความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับขนาดรูพรุนและพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและการเพิ่มอุณหภูมิ ส่งผลให้ได้ไดเอสเทอร์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยานี้เท่ากับ 63.7 กิโลจูลต่อโมล

จากตัวอย่างการศึกษาข้างต้นจึงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดกรดสามารถแก้ไขข้อบกพร่องของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ในขั้นตอนการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งสามารถเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ทำการส่งทดสอบประสิทธิภาพของอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแสดงผลดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด

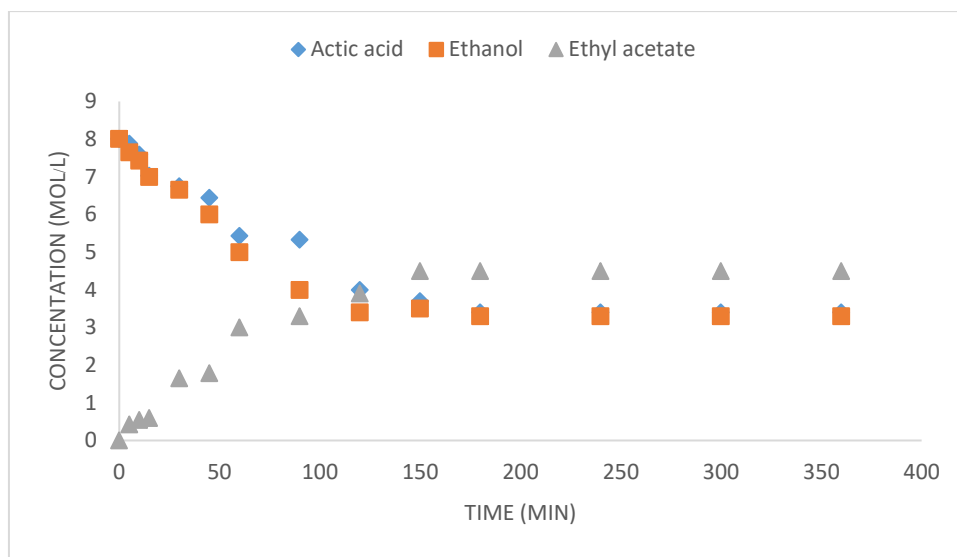
Method	Results
BET	237.698 m ² /g
NH ₃ -TPD	2299.4 μmol H ⁺ /g
Pore Volume	0.588 cc/g
Pore Diameter Dv(d)	7.762 nm

จากผลการทดสอบจะเห็นได้ว่ามีค่าความเป็นกรดและค่าพื้นที่ผิวที่สูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับแอมเบอร์ลิสต์ 15 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเช่นเดียวกัน จึงเป็นไปได้ว่าอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ดี

งานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาอะลูมิเนียม ออกไซด์โดยนำมากระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้มีสถานะที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ในปัจจุบันนิยมนำอะลูมิเนียม ออกไซด์มาใช้เป็นตัวรองรับในปฏิกิริยาต่างๆ อีกทั้งคุณสมบัติของอะลูมิเนียม ออกไซด์สามารถทนต่อแรงขูดขีด อุณหภูมิสูง และยังมีพื้นที่ผิวมาก [11]

ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Yiwu Zheng และคณะ [11] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทดลองจากการเปรียบเทียบการดูดซับแก๊สปรอท (gaseous mercury (II)) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Fixed bed reactor) จากผลการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด คือ SiO_2 , TiO_2 and $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ พบว่าการตรวจสอบปริมาณพื้นที่ผิว ด้วยวิธี N_2 adsorption/desorption isotherms ของ SiO_2 , TiO_2 and $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าเท่ากับ 123.64 , 109.66 และ 176.45 และมีขนาดรูพรุนเฉลี่ย 40.44, 30.01 และ 10.55 ตามลำดับ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย IR spectra curves พบว่าตำแหน่งที่ 3425 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และ 1540 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งบรอนสเตตของ TiO_2 และตำแหน่งที่ 3445 cm^{-1} ประกอบกับตำแหน่งที่ 1540 cm^{-1} และ 1460 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งบรอนสเตตและลิอิสของ $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่า $\text{Y-Al}_2\text{O}_3$ มีค่าความเป็นกรดที่สูงกว่า TiO_2 และเมื่อนำไปทดลองดูดซับ HgCl_2 พบว่า Al_2O_3 มีความสามารถในการดูดซับ Hg^{2+} ได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับ SiO_2 และ TiO_2

จากผลงานวิจัยข้างต้นจึงได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสำหรับการผลิตเอทิลอะซิเตทที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอล โดยทำการทดลองแบบใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ที่สภาวะการทดลองเดียวกันกับแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี



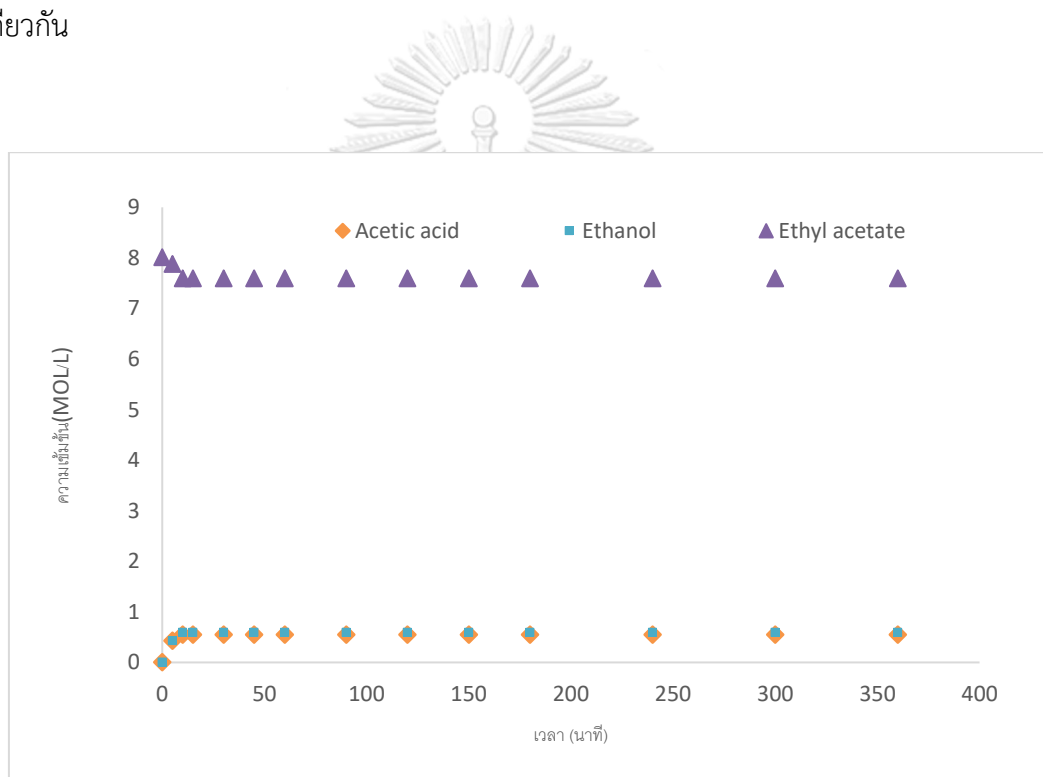
รูปที่ 4. 4 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติค: เอทานอล = 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติคและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าการใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอล ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มโอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยา (Active site) และเป็นการเพิ่มสภาพความเป็นกรดให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ง่ายและเร็วขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลได้เร็วขึ้นตามไปด้วย ซึ่งในช่วง 120 นาทีแรกของปฏิกิริยา ปริมาณของกรดแอสติคมีร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่รวดเร็ว และค่อยๆ ซาลงจนคงที่ ที่ 150 นาที จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วมากขึ้น

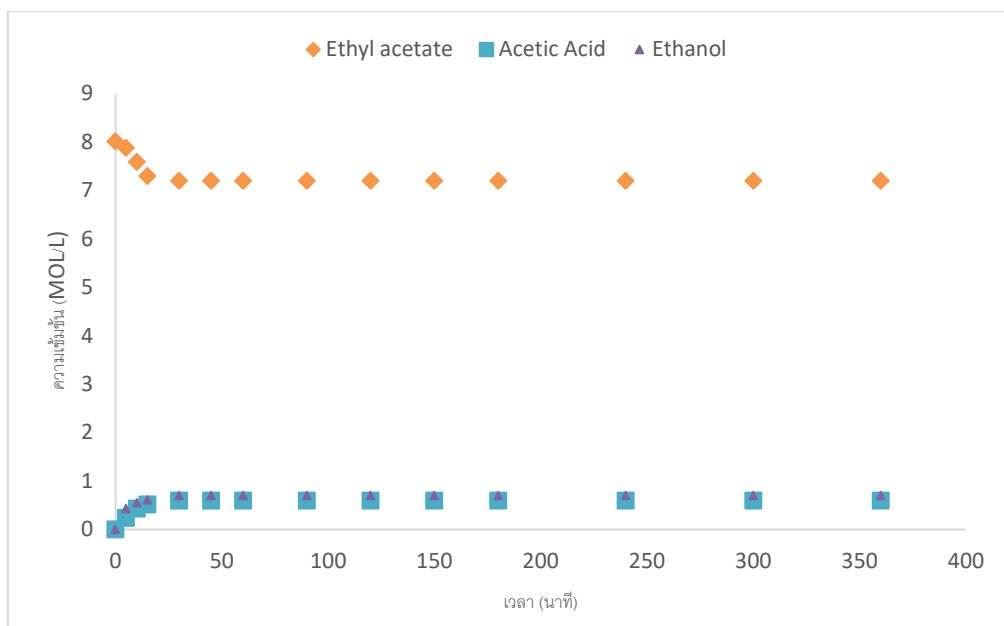
จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคและเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะการทดลองเดียวกันสรุปได้ว่า การทดลองแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยมีสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น แต่เกิดขึ้นได้ไม่ทันนัก เมื่อใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็วขึ้นและมีสารผลิตภัณฑ์เกิดได้มากขึ้น เมื่อวิเคราะห์โครมาโทแกรมของทั้งแบบไม่ใช้ตัวเร่ง และใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์แสดง

ให้เห็นว่ามีเพียงกรดแอสติก เอทานอล และเอทิลอะซิเตท ซึ่งไม่พบสารชนิดอื่น หรือปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ แสดงให้เห็นว่ามีเพียงปฏิกิริยาเดียวดังแสดงในแผนภาพปฏิกิริยารูปที่ 4.3 ข้างต้น

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.4 จะพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติกเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนคงที่ แต่ปริมาณของกรดแอสติกยังคงไม่หมดไป แสดงให้เห็นว่ามีปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้น ดังนั้นจึงทำการทดลองศึกษาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟเคชัน โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามลำดับ โดยทำการทดลองที่สภาวะเดียวกัน



รูปที่ 4. 5 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาปฏิกิริยาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟเคชันของกรดแอสติกกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติก: เอทานอล = 1:1 และอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)



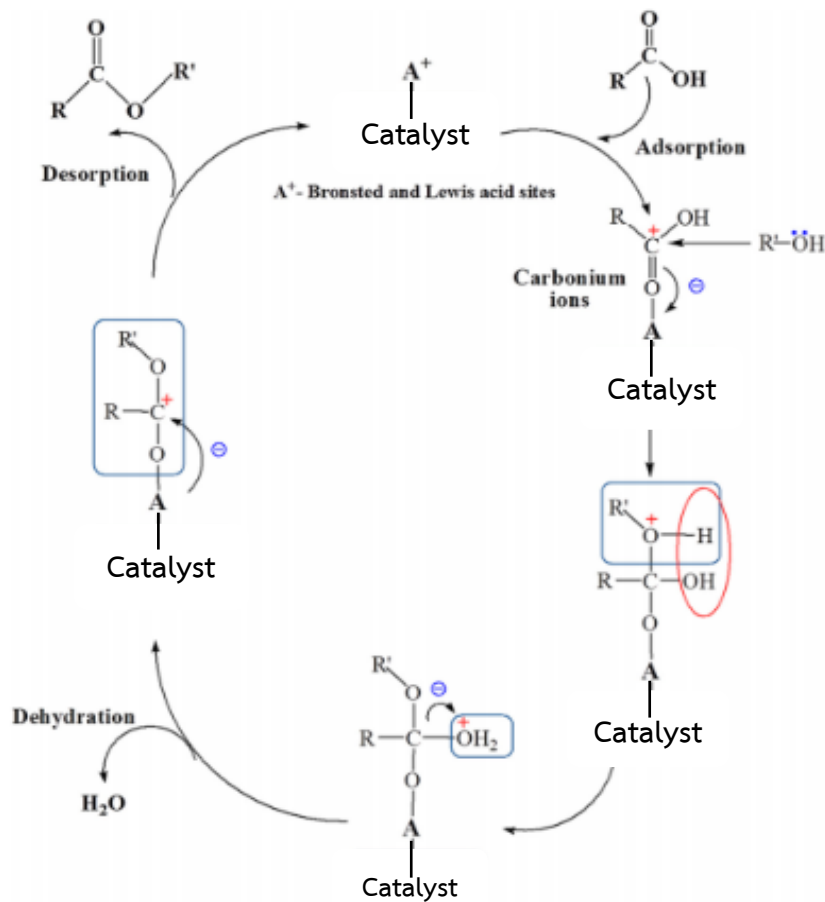
รูปที่ 4. 6 แสดงความเข้มข้นของสารตัวอย่างที่ได้จากการศึกษาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิด: เอทานอล = 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดอะซิดและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.5 และ 4.6 ได้ทำการศึกษาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของเอทิลอะซิเตท และน้ำ แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีเพียงกรดแอซิดและเอทานอลเกิดขึ้นแต่เกิดขึ้นไม่มากนัก และเมื่อนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยวิธี คาร์ล ฟิชเชอร์ พบว่ามีปริมาณน้ำที่ใช้เป็นสารตั้งต้นยังคงหลงเหลืออยู่ ผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่า ไม่พบสารผลิตภัณฑ์อื่นๆ หรือปฏิกิริยาข้างเคียงใดๆเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดและเอทานอลเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ (Reversible reaction)

ตารางที่ 5.2 แสดงผลการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำ ด้วยวิธี คาร์ล ฟิชเชอร์ (Karl Fischer method) ของสารตัวอย่างที่ทดลองปฏิกิริยาการผันกลับ

จำนวนครั้งที่	ปริมาณสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)	ปริมาณน้ำ (%)
1	0.5324	2.4350
2	0.5589	2.5145
3	0.5890	2.7357

โดยผลการวิเคราะห์สอดคล้องกับงานวิจัยของ A. Wang และคณะ [30] พบว่าในส่วนของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ขั้นตอน ขั้นแรกคือการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดแอซิดิกและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการดึงประจุบวกออกจากกรดแอซิดิก ทำให้เกิดเป็นประจุลบของคาร์บอนเนียมไอออน (Carbonium ions) ขั้นที่สองคือ อิเล็กตรอนของเอทานอลทำปฏิกิริยากับคาร์บอนเนียม ไอออนเกิดเป็นสาร มัธยันตร์ (intermediate) และประจุลบ ขั้นที่สามคือขั้นตอนการกำจัดน้ำ (Dehydration) จากประจุลบของสารมัธยันตร์ (intermediate) และขั้นตอนสุดท้ายคือ การเปลี่ยนจากสารมัธยันตร์เอทิลอะซิเตท (Desorption) ดังแสดงขั้นตอนกลไกในรูปที่ 4.7

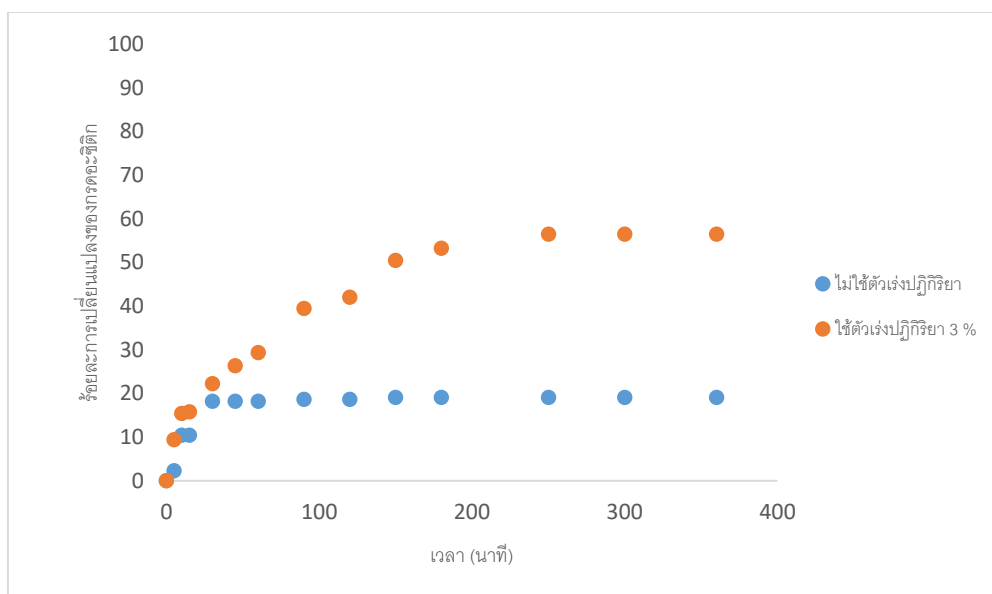


รูปที่ 4. 7 แบบจำลองกลไกของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอลบนอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [30]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการทดลองชุดแรกนี้สามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกและเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้แต่เกิดขึ้นได้ไม่ดึ้นัก เมื่อทดลองที่สภาวะเดียวกันโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าปริมาณเอทิลอะซิเตท เพิ่มขึ้นสูงชันแสดงให้เห้นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดแอซิดิกและเอทานอลดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น และช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นตามไปด้วย และจากโครมาโทแกรมของสารตัวอย่างไม่พบสารชนิดอื่นๆ หรือปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ แสดงให้เห้นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิกและเอทานอลเกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว และจากการศึกษาปฏิกิริยาการผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลเหมือนกันคือพบว่ามีกรดแอซิดิกและเอทานอลเกิดขึ้นแต่ไม่มากนัก แสดงให้เห้นว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาที่สามารถเกิดแบบผันกลับได้ (Reversible reaction)

เมื่อนำสารตัวอย่างที่ได้จากการทดลองทั้งแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะการทดลองเดียวกันกับข้างต้น มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไตเตรตกับสารละลายเบส โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของกรดแอสติคที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่อยู่ในสารตัวอย่าง โดยนำผลจากการไตเตรตที่ได้มาคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่เวลาต่างๆ ดังผลการทดลองรูปที่ 4.8



รูปที่ 4. 8 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคโดยเปรียบเทียบระหว่างการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ถูกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติค: เอทานอล = 1:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติกและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลองดังรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่า จากการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นเนื่องจากปริมาณของกรดแอสติคยังคงมีอยู่มาก การเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจึงน้อยจึงส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วนั้น แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคกับเอทา

นอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีค่าที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 30 นาทีแรก และจะเริ่มเปลี่ยนแปลงช้าลงและคงที่ โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ เวลา 360 นาทีมีค่าสูงสุดที่ ร้อยละ 28.63 ผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลสามารถเกิดขึ้นได้แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

แต่เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่กระตุ้นด้วยกรดร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ที่สภาวะการทดลองเดียวกัน คือ ที่ความเร็วรอบที่ 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอล 1:1 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคจะเพิ่มอย่างรวดเร็วในช่วงแรก แต่เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาทีขึ้นไป พบว่าปริมาณความเข้มข้นของกรดแอสติคไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่ความเข้มข้นของกรดแอสติคยังคงไม่หมดไปเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟีซึ่งเป็นผลสอดคล้องกัน

ตารางที่ 7 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคโดยเปรียบเทียบระหว่างการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับการใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลา 360 นาที

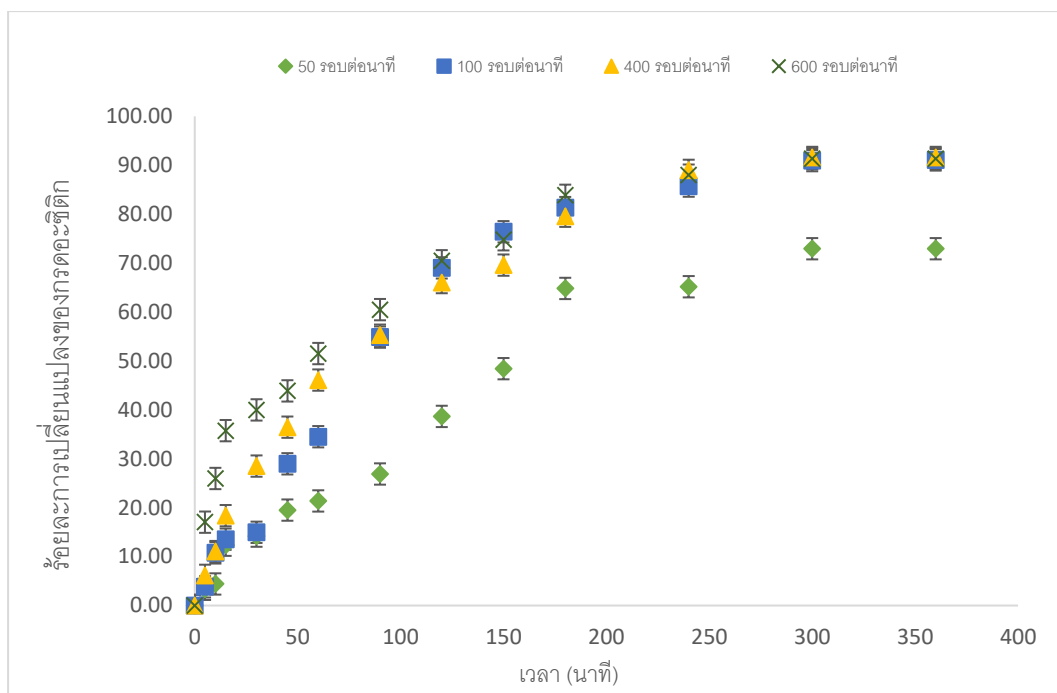
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดแอสติค)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดแอสติค
0	28.63
3	56.45

จากผลการทดลองดังตารางที่ 7 สมดุลของปฏิกิริยาที่เวลา 360 นาที พบว่าการใช้ อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ 56.45 และแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่ 28.63 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สมดุลของปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังผลการทดลองรูปที่ 4.8 อีกทั้งแสดงให้เห็นว่าผลการทดลองจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการไตเตรตกับสารละลายเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของกรดแอสติคที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่อยู่ในสารตัวอย่างเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

4.2 การผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงด้วยกรด

4.2.1 อิทธิพลของความเร็วยวรอบในการกวนที่มีผลต่อปฏิกิริยา

ในการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันของกรดแอซิดกับเอทานอลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแขวนอยู่ในเพื่อให้ของเหลวเกิดการดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาต่อไปตามลำดับ ปัจจัยความเร็วยวรอบเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญเพราะการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งหรือเป็นระบบวิวิธพันธุ์โดยมีการถ่ายเทมวล 2 ลักษณะ คือ การถ่ายเทมวลภายใน (internal mass transfer) และ ถ่ายเทมวลภายนอก (external mass transfer) ซึ่งการถ่ายเทมวลภายนอก เป็นการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากเฟสของเหลวผ่านชั้นฟิล์มสู่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่การถ่ายเทมวลภายใน เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในงานวิจัยนี้มีสารอยู่ในระบบ 2 ภูมิภาค คือสารตั้งต้น ซึ่งเป็นเฟสของเหลว และตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นเฟสของแข็ง ทำให้อิทธิพลของการถ่ายโอนมวลสารภายนอกจึงมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการเพิ่มความเร็วยวรอบในการกวนสารในระบบให้มากขึ้นจะส่งผลให้อิทธิพลการถ่ายโอนมวลสารภายนอกมีค่าลดลง เนื่องจากสารในระบบสามารถไหลผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ทำให้สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มากขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาหาความเร็วยวรอบในการกวนที่เหมาะสมที่จะส่งผลให้อิทธิพลการถ่ายโอนมวลสารภายนอกมีค่าน้อยมากจนไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาแล้ว โดยในการศึกษาผลกระทบของความเร็วยวรอบในการกวนสารในระบบจะทำการทดลองที่สภาวะ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดกรดอะซิติก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิดต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส ศึกษาที่ความเร็วยวรอบในการกวนต่างๆ คือ 50 100 400 และ 600 รอบต่ออนาที ผลการทดลองที่ได้แสดงอยู่ในภาคผนวก ง เมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติก ดังผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.9



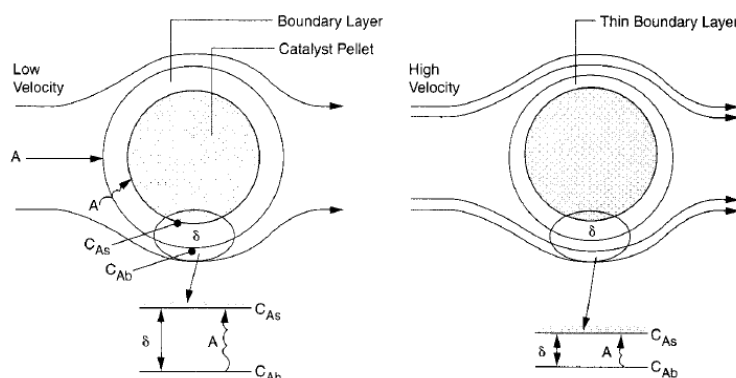
รูปที่ 4. 9 ผลกระทบของความเร็วรอบในการกวนที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 50 100 400 และ 600 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติค: เอทานอล = 1:4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติคและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่า ค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 180 นาทีแรกของปฏิกิริยาซึ่งมีพฤติกรรมเดียวกันในทุกๆ ความเร็วรอบในการกวน และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคจะมีการเปลี่ยนแปลงช้าลง และมีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่า 300 นาที แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาได้เข้าสู่สภาวะสมดุลแล้ว โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุลซึ่งแสดงดังตารางที่ 8 ดังนี้

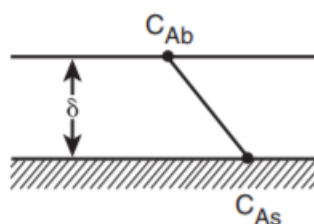
ตารางที่ 8 ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิกสภาวะสมดุลที่ 360 นาทีของความเร็วรอบในการกวนต่างๆ

ความเร็วรอบในการกวน (รอบต่อนาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดแอซิดิก
50	72.94
100	91.09
400	91.60
600	91.34

จากผลการทดลองสภาวะสมดุลที่เวลา 360 นาที ดังแสดงในตารางที่ 8 พบว่าผลกระทบของความเร็วรอบในการกวนจาก 50 เป็น 100 รอบต่อนาที พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิกมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่าความเร็วรอบในการกวนที่เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องมาจากการเพิ่มความเร็วรอบในการกวนนั้นส่งผลให้สารในระบบสามารถไหลผ่านและสัมผัสกับอะลูมิเนียมออกไซด์ ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดได้มากขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอก (External mass transfer) ลดลง ซึ่งเมื่อความเร็วรอบในการกวนตั้งแต่ 100 รอบต่อนาทีขึ้นไป ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิดิกมีค่าแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยซึ่งไม่มีนัยสำคัญ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มความเร็วมากขึ้นส่งผลให้ชั้นขอบเขต (Boundary layer) ระหว่าง 2 ภูมิภาคแคบลง ทำให้ความเข้มข้นของสารในระบบกับความเข้มข้นของสารที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกันไม่มากนัก จนค่าความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอก (External mass transfer) มีค่าน้อยมากจนไม่มีผลต่อปฏิกิริยา ดังรูป 4.9.1



รูปที่ 4.9.1 Diffusion through the external boundary layer (high and low velocity). [25]



รูปที่ 4.9.2 Concentration profile in stagnant film model. [25]

$$k_c = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad 4.1$$

$$W_{Az} = \frac{D_{AB}}{\delta} \cdot [C_{Ab} - C_{As}] \quad 4.2$$

นำสมการ ที่ 4.1 และ 4.2 มารวมกันจะได้

$$W_{Az} = k_c (C_{Ab} - C_{As}) \quad 4.3$$

$$W_{Az} = \text{Flux} = \frac{\text{Driving force}}{\text{Resistance}} = \frac{C_{Ab} - C_{As}}{(1/k_c)} \quad 4.4$$

เมื่อพิจารณาจากสมการที่ 4.1 ถึง 4.4 จะพบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วของของไหลให้มามีค่ามากขึ้นจะส่งผลให้ความกว้างของชั้นขอบเขต (δ) แคบลงส่งผลให้ความต้านทาน น้อยลงตามไปด้วย จากการทดลองและทฤษฎีตั้งที่กล่าวมาข้างต้น สามารถสรุปได้ว่าความเร็วรอบที่มากกว่า 100 รอบขึ้นไปไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Lalida M. [1] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดแอสติติกและเอทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลิสต์ บีดี20 (Amberlest BD 20) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักกรดแอสติติกและอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติติกต่อเอทานอล 1:8 เวลาในการทำการทดลอง 360 นาทีและศึกษาผลกระทบจากความเร็วรอบที่ 50 100 200 400 และ 600 รอบต่อเวลาที่ พบว่าความเร็วรอบที่มากกว่า 100 รอบต่อนาทีร้อยละการ

เปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกที่สภาวะสมดุลมีค่าไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเร็วจนรอบ ในการกววนนั้นส่งผลให้สารในระบบสามารถไหลผ่านและสัมผัสกับใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอม เบอร์ลิสต์ บีดี20 ได้มากขึ้น ส่งผลให้ความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอกลดลงจนไม่มีผลต่อ ปฏิกิริยาอีกทั้งยังแสดงให้เห็นว่าความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอกเป็นขั้นควบคุมการ เกิดปฏิกิริยา

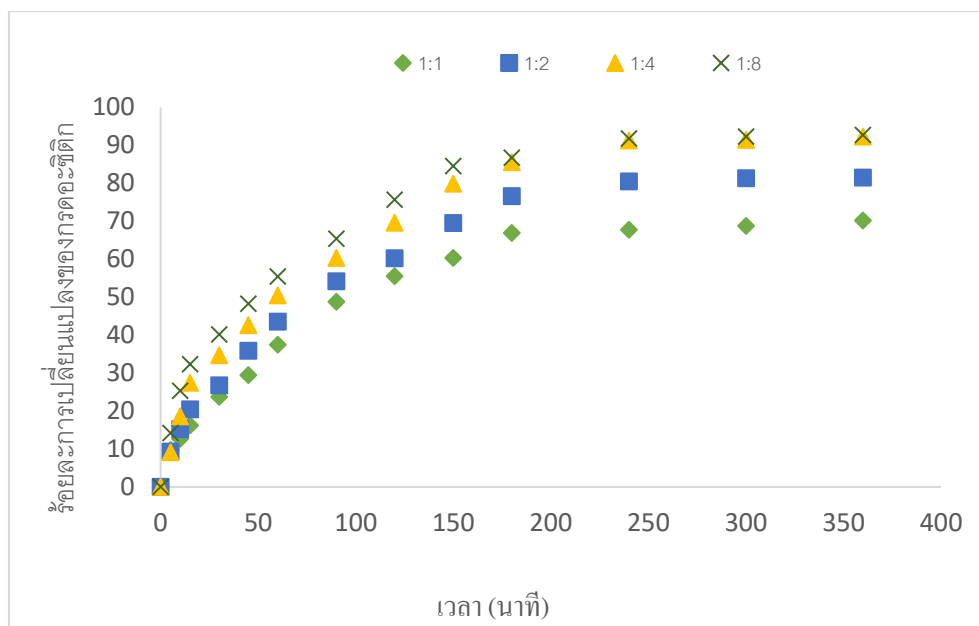
ดังนั้นในการศึกษาตัวแปรถัดไปจะใช้ความเร็วรอบที่ 400 รอบต่อนาที เนื่องจากมีร้อยละการ เปลี่ยนของกรดอะซิติกสูงสุด และเพื่อขจัดอิทธิพลของความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอกที่ ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

4.4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอล



การทดลองชุดนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอลที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกและร้อยละผลได้ของเอทิล อะซิเตท รูปแบบสมการโดยทั่วไปของปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะถูกควบคุมโดยสมดุลของปฏิกิริยา ดังแสดง ในสมการที่ 4.5

ดังนั้นเพื่อให้มีปริมาณสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น วิธีการหนึ่งที่สามารถทำได้คือ การเพิ่มปริมาณ ของสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งให้มากขึ้น เพื่อผลักดันให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้น ซึ่งผล การทดลองที่ได้แสดงอยู่ในภาคผนวก ฉ เมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณหาค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกที่เวลาต่างๆ ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4. 10 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอลที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกววน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติก: เอทานอล = 1:1 1:2 1:4 และ 1:8 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติกและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

ผลการทดลองในรูปที่ 4.10 แสดงให้เห็นว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกเทียบกับเวลา พบว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 180 นาที แรกของปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปมากกว่า 300 นาที ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดอะซิติกมีค่าการเปลี่ยนแปลงที่ช้าลงจนคงที่ โดยผลการทดลองมีแนวโน้มเดียวกันในทุกอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอล

ตารางที่ 9 แสดงผลการคำนวณค่าร้อยละการแปลงผันของกรดอะซิติก ณ สภาวะสมดุลเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอลเปลี่ยนแปลงไป ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดอะซิติกต่อเอทานอลมีค่ามากขึ้น จะส่งผลให้ค่าร้อยละการแปลงผันของกรดอะซิติกมีค่าเพิ่มมากขึ้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอลที่ 1:1 และ 1:2 ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของกรดอะซิติกต่ำสุดและถัดมา คือ 70.23 และ 81.53 ตามลำดับซึ่งแตกต่างจากอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอล 1:4 และ 1:8 ที่ให้ค่าร้อยละการแปลงผันของกรดอะซิติกสูงกว่าร้อยละ 90

ตารางที่ 9 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลต่างๆ

อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค
1:1	70.23
1:2	81.52
1:4	92.28
1:8	92.72

จากผลการทดลองดังตารางที่ 9 แสดงให้เห็นว่า การเพิ่มปริมาณเอทานอลส่งผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น ลดการเกิดปฏิกิริยาการผันกลับหรือไฮโดรไลซิส ดังแสดงในรูปที่ 4.3

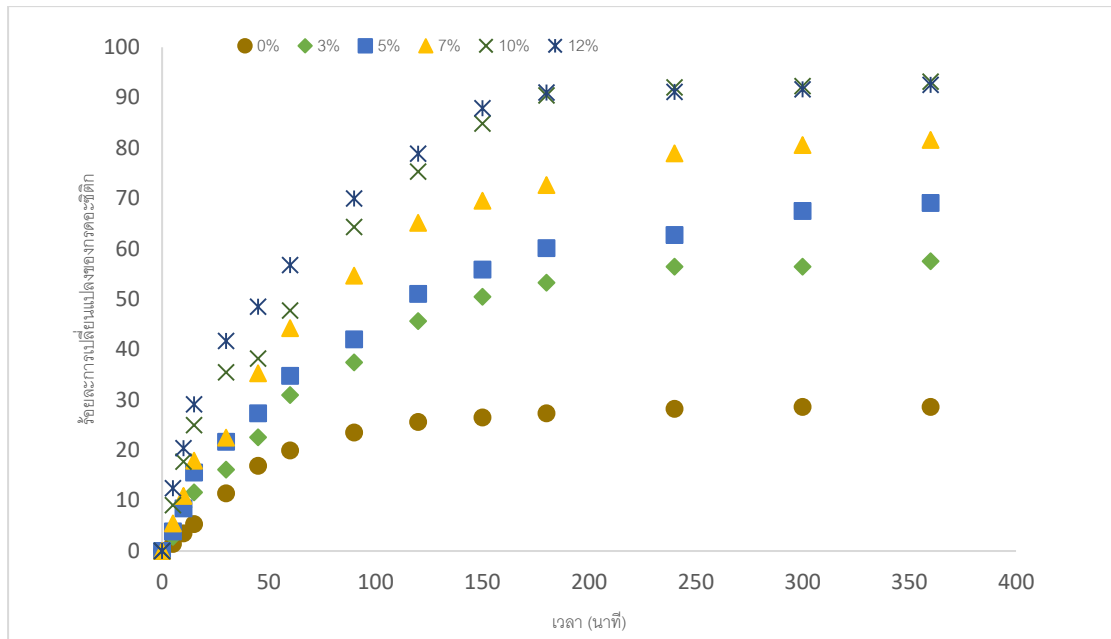
นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของนาย ชิตวัช วิทยากุล [32] ซึ่งได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา แอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 (Amberlyst BD 20) โดยได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 กรัม และอัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อเอทานอล 1:1 1:3 1:9 และ 1:12 ได้สรุปว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอลให้มากขึ้นพอจะสามารถช่วยผลึกสมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้นทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอลมากกว่า 1:9 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มไม่มีความแตกต่างกัน เนื่องจากเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อเมทานอลตั้งแต่ 1:9 ขึ้นไป ความเข้มข้นของเมทานอลในระบบจะมีค่ามากจนเสมือนว่าความเข้มข้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดำเนินไป

ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคและเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลที่ 1:4 ซึ่งให้ค่าร้อยละ

การแปลงผันของกรดแอสติค 92.28 เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของเอทานอลให้มากเกินไปจะช่วย ผลักให้สมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดย โมลของกรดแอสติคกับเอทานอลจาก 1:4 เป็น 1:8 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค ไม่มีความแตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคกับเอทานอล 1:4 ขึ้นไป จะ ไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของ เอทานอลอีก เพราะในระบบมีความเข้มข้นของเอทานอลมากเกินไปจนเสมือนว่าความเข้มข้นของเอ ทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดำเนินไป ดังนั้นในการทดลองต่อไป จะใช้ อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลที่อัตราส่วน 1:4 เพื่อให้ความเข้มข้นของเอทานอลเป็น ค่าที่เปลี่ยนแปลงน้อยมากเสมือนเป็นค่าคงที่ในปฏิกิริยา

4.2.3 ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอล โดยไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับการใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้น แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัว แปรหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาผลกระทบของ ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่สภาวะ ความเร็วรอบที่ 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ กรดแอสติคกับเอทานอล 1:4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส และจะศึกษา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ คือ ร้อยละ 0 3 5 7 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค และเวลา ในการทำปฏิกิริยา 360 นาที ซึ่งผลการทดลองที่ได้แสดงอยู่ในภาคผนวก จ เมื่อนำผลการทดลองมา คำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคจะแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4. 11 ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติค: เอทานอล = 1:4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติคและอุณหภูมิที่ใช้ 180 องศาเซลเซียส)

ผลการทดลองในรูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคเทียบกับเวลา เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป โดยจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ในการทดลองที่ไม่ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคแต่ไม่มากนัก แต่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์พบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของกรดแอสติคเพิ่มมากขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณา ณ สภาวะสมดุล จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงผันของกรดแอสติคสูงถึงร้อยละ 92-93 นอกจากนี้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคและเอทานอลเกิดได้เร็วยิ่งขึ้น คือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 10 และ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 180 นาที

ตารางที่ 10 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่เวลา 360 นาที ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดแอสติค)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดแอสติค
0	28.63
3	57.52
5	69.07
7	81.59
10	93.18
12	92.55

ดังนั้นสรุปได้ว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการแตกตัวของกรดแอสติคไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกินร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติคจะไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 10

จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้นได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yuwang Jiang และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับเอทานอล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดซัลโฟเนต ไอออนบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่าง 5-30 กรัม อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:9 ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและเวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาลดลง เพราะเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลทำให้มีบริเวณที่มีความเป็นกรด (Active site) ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 20 กรัมขึ้นไป จะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีบริเวณที่มีความเป็นกรดมีเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 20 กรัม จึงไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

อีกทั้งยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mei-Hua Zhu และคณะ [32] ได้ศึกษาการประยุกต์ใช้เยื่อแผ่นเมอร์เดนไนต์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริก

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเยื่อแผ่นกรองเมอร์เดนไนต์ถูกนำมาใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อกำจัดน้ำออกจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันอย่างต่อเนื่องโดยกระบวนการ pervaporation (การแยกสารละลายผ่านเยื่อแผ่นแบบแผ่น โดยสารที่ผ่านเยื่อจะอยู่ในสถานะของไอ โดยควบคุมความดันขาออกให้ต่ำกว่าความดันไออิ่มตัวของสาร) มีผลทำให้ได้ผลผลิตร้อยละของเอทานอล ที่มากขึ้นในปฏิกิริยา นอกจากนี้ได้ทำการทดลองหาสถานะที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาโดยพบว่าร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ , อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อแอลกอฮอล์ , ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และพื้นที่ผิวของเยื่อแผ่น โดยสถานะที่เหมาะสมคือ 85 องศาเซลเซียส 1.5 0.05 wt% หรือ 0.005 โมลต่อลิตร และ $0.31 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ตามลำดับ สรุปผลการทดลองจะเห็นว่าร้อยละผลผลิตของเอทานอลและบิวทานอลในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันมีความมากขึ้นถึง 98.13 และ 98.73 ตามลำดับ ซึ่งการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ที่สมดุลของปฏิกิริยา ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของแอลกอฮอล์ที่แตกต่างกัน เนื่องจากผลของการถ่ายโอนมวลสารเข้าไปภายในตัวเร่งปฏิกิริยาและการแพร่ของสารตั้งต้นที่มากขึ้นตามปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้น ดังนั้นปริมาณตัวเร่งที่มากขึ้นก็ทำให้สารตั้งต้นตัวหนึ่งบนผิวตัวเร่งมีโอกาสทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอีกตัวหนึ่งได้มากขึ้น แสดงว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งเป็นการช่วยผลักดันปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น

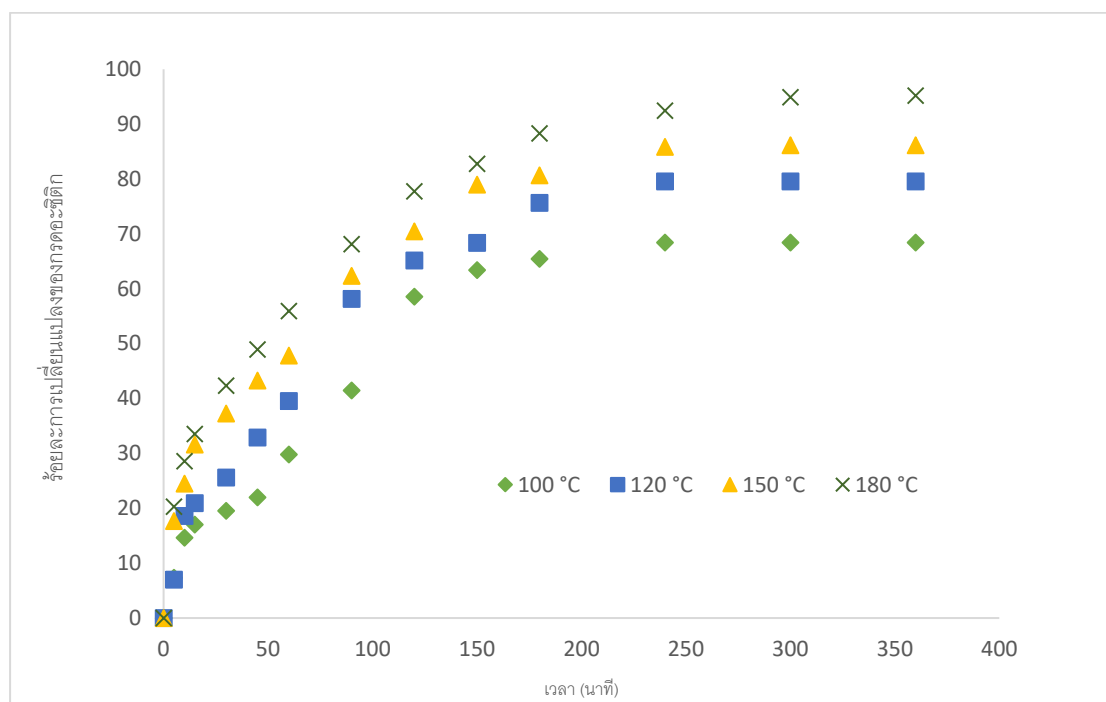
จากผลการทดลองข้างต้นสรุปได้ว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคและเอทานอล โดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติค ซึ่งให้ค่าร้อยละการแปลงผันของกรดแอสติคสูงถึง 92.27

มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

4.2.4 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

การทดลองชุดนี้เป็นการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าร้อยละการแปลงผันของกรดแอสติค โดยใช้อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองที่สถานะ ความเร็วรอบที่ 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 เวลาในการทำปฏิกิริยา 360 นาทีและอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่างๆดังนี้ คือ 100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส โดยผลการ

ทดลองที่ได้จะแสดงในภาคผนวก ข เมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคจะได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4. 12 ผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติค: เอทานอล = 1:4 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติกและอุณหภูมิที่ใช้ 100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส)

ผลการทดลองในรูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคเทียบกับเวลา ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยในช่วงแรกของปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และจะค่อยๆ ช้าลงจนคงที่ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเป็นแบบดูดความร้อน เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 11

นอกจากนี้พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้น ความชันของกราฟในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะมีค่าที่มากขึ้นตามไปด้วย นั่นแสดงว่าการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ตามความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) และ อุณหภูมิ ดังแสดงโดยสมการ Arrhenius law สมการที่ 4.6

ตารางที่ 11 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดแอสติค
100	68.43
120	79.53
150	86.13
180	95.19

จากผลการทดลองจะเห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคและเอทานอล ส่งผลให้ค่าร้อยละการแปลงผันของกรดแอสติคเพิ่มขึ้นและส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วมากขึ้น

จากผลการทดลองที่ได้กล่าวมาข้างต้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ghoreishi et al. [33] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดแอสติคโดยใช้โพสไฟโฟโรลที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดแอสติคและทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 50 องศาเซลเซียสจนถึง 110 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงกลีเซอรอลเพิ่มสูงขึ้นตั้งแต่ 58.8 จนถึง 98 และเปอร์เซ็นต์การเลือกเกิดสารผลิตภัณฑ์ โมโน-อะซิทีน ลดลงจาก 75 เปอร์เซ็นต์ เหลือเพียง 10 เปอร์เซ็นต์ และ ไตร-อะซิทีนเพิ่มขึ้นจาก 5 เปอร์เซ็นต์ไปเป็น 70 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎีที่กล่าวว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีขึ้น

งานวิจัยของนายชิตรัช วิทยากุล [29] ซึ่งได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล บนตัวเร่งปฏิกิริยา แอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 (Amberlyst BD 20) โดยได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 70 80 และ 90 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 กรัม และอัตราส่วน

โดยโมลของกรดโอเลอิกต่อเอทานอล 1:9 ได้สรุปว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้น ความชันของกราฟ ในช่วงเริ่มต้นระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยา (K) และอุณหภูมิ จะมีค่ามากขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา

ดังนั้นในการทดลองนี้ จึงสนใจศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรก (Initial rate) คือ ตั้งแต่ 0-60 นาที ภายใต้สมมุติฐานดังนี้

- ในช่วงแรกของปฏิกิริยาจะมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นมาก และปฏิกิริยายังเกิดขึ้นน้อยจึงถือว่าปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดได้น้อยมาก ดังนั้นจะพิจารณาเฉพาะปฏิกิริยาไปข้างหน้า [31]
- ในการทดลองนี้จะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อให้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับความเข้มข้นทั้งหมด

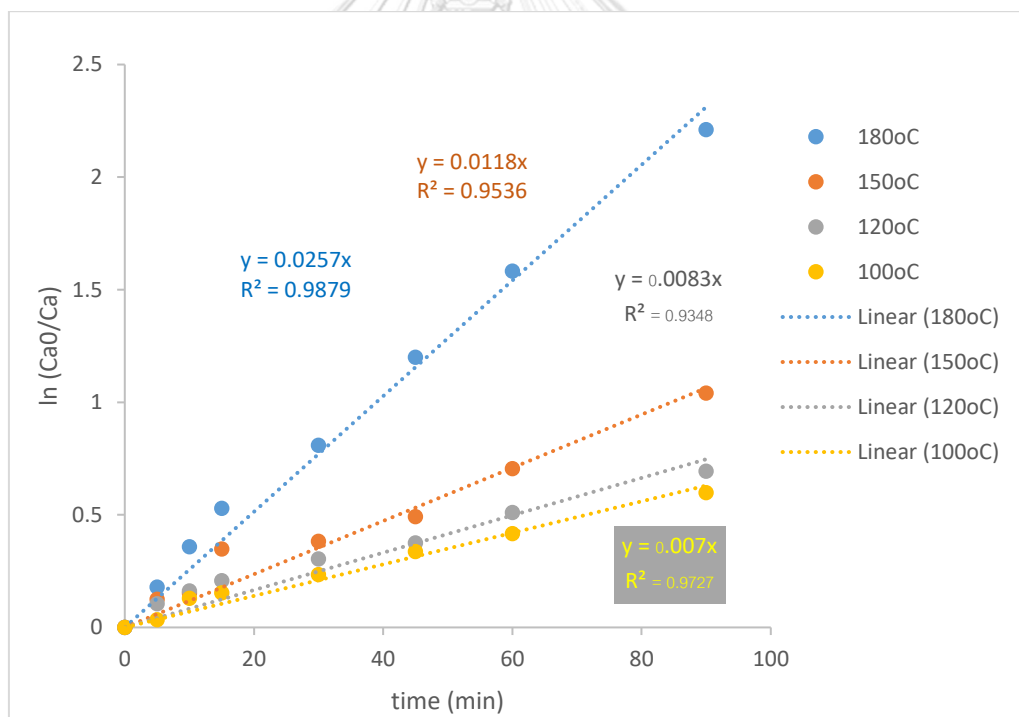
4.2.5 จลนพลศาสตร์ของการผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด

งานวิจัยนี้ศึกษาแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของการผลิตเอทิลอะซิเตทโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดแอซิติกกับเอทานอล โดยใช้ข้อมูลสถานะที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดอะซิติก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิติกและเอทานอล 1:4 และอุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา คือ 100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส นำมาใช้คำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาและค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิติกกับเอทานอล โดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากงานวิจัยนี้สนใจศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกของปฏิกิริยาเท่านั้น เพราะเป็นช่วงที่เกิดสารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อย กล่าวคือ ปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้นน้อยเช่นเดียวกัน จึงถือได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นเสมือนปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพียงอย่างเดียว และจากการศึกษาผลกระทบ อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิติกต่อเอทานอลข้างต้น พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอซิติกกับเอทานอลที่มากกว่า 1:4 จะไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีปริมาณเอทานอลที่มากเกินไป และปริมาณเอทานอลที่ไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยานี้เองจึงสามารถกำหนดให้ค่าความเข้มข้นของเอทา

นอลเป็นค่าคงที่ และสามารถรวมเข้ากับค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ซึ่งการตั้งสมมติฐานนี้เองซึ่งสอดคล้อง
 ดังสมการที่ (2.19)

จากการตั้งสมมติฐานข้างต้นจึงนำไปสู่การเลือกแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสมกับ
 ปฏิกิริยาเมื่อนำผลการทดลองการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆเข้าสู่แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ 4
 รูปแบบที่มีแนวโน้มที่สอดคล้องกับงานวิจัยนี้ที่แสดงในบทที่ 2 เมื่อทำการพลอตค่าทั้ง 4 รูปแบบ
 พบว่า ผลการทดลองให้ค่าที่เป็นเส้นตรงกับแบบจำลองปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ
 แสดงให้เห็นว่าแบบจำลองที่เหมาะสมกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอล โดย
 ใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่
 ผันกลับ (Pseudo-first Order Irreversible Reaction) และสามารถคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยา
 ได้จากสมการที่ (2.18) และสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ เพื่อคำนวณหาค่าคงที่แต่ละจุดของ
 ปฏิกิริยาที่ได้จากสมการที่ (2.20) ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ดังนี้



รูปที่ 4. 13 การคำนวณจากแบบจำลองปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอส
 เทอร์ฟิเคชันของกรดแอซิดกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง
 ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อพิจารณาที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกจะสามารถพลอตกราฟระหว่าง $\ln(CaO/Ca)$ เทียบกับเวลาดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 100 ถึง 180 องศาเซลเซียส ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในมีค่ามากขึ้น เมื่อคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาซึ่งแสดงผลการคำนวณในตารางที่ 12 แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น โดยมีค่าความชันของกราฟที่อุณหภูมิต่างๆดังแสดงในตารางที่ 11 เพื่อนำมาคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆโดยคำนวณได้จากสมการที่ (2.20)

ตารางที่ 12 ค่าความชันของกราฟจากการทดสอบแบบจำลองปฏิกิริยาเสมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติติกกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความชัน ของกราฟ
100	0.0070
120	0.0083
150	0.0118
180	0.0257

ตารางที่ 13 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติติกกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k' , $(g/ml)^{-1} (min)^{-1}$)
100	0.6300
120	0.7470
150	1.0620
180	2.3130

จากสมการบทที่ 2

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k' C_A \quad (4.6)$$

โดยที่ $k' = k_1 C_B$ และจากสมการที่ (4.6) เปลี่ยนความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติติก จะได้

$$-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dX_A}{dt} = k C_{A_0} (1 - X_A) \quad (4.7)$$

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (4.7) จะได้

$$-\ln(1 - X_A) = k' \left(\frac{W}{V}\right) t \quad (4.8)$$

เมื่อพิจารณาสมการอาร์เรเนียสของแต่ละอุณหภูมิ จากสมการ (4.9) ดังนี้

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4.9)$$

จากการคำนวณโดยใช้สมการที่ 4.9 พบว่าเมื่อนำผลการทดลองของตารางที่ 12 และค่าความชันจากตารางที่ 11 ของแต่ละอุณหภูมิมาพลอระหว่าง $\ln K$ กับ $1/T$ จะได้ ความชันเท่ากับ $-E/R$ และสามารถหาค่าจุดตัดแกน y คือ $\ln A$ ของแต่ละอุณหภูมิได้ โดยค่า $\ln A$ ดังตารางที่ 13 ดังนี้

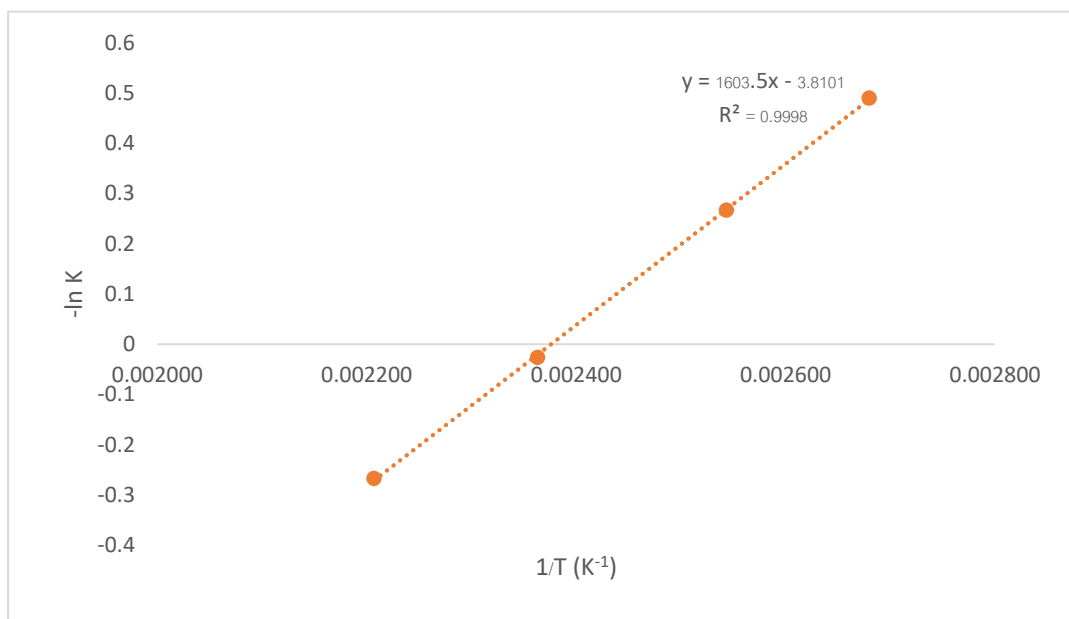
ตารางที่ 6 ตารางจุดตัดแกน y หรือ $\ln A$ ที่อุณหภูมิต่างๆของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่ง

$\ln K$	$1/T$ (K^{-1})	ความชัน $-(E_a/R)$	$-E/RT$	$\ln A$
-0.49004	0.002680	-1603.5	-4.297380	3.807340
-0.26696	0.002544	-1603.5	-4.079304	3.812344
0.026642	0.002363	-1603.5	-3.789071	3.815713
0.267199	0.002207	-1603.5	-3.538925	3.806124

เมื่อ $R = 8.314$ มีหน่วย จูลต่อโมลเคลวิน

จะพบว่า $\ln A$ มีค่าไม่แตกต่างกัน หรือแตกต่างกันน้อยมากจนไม่มีผลต่อค่าคงที่ของปฏิกิริยา ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะแปรผันตามอุณหภูมิเท่านั้น สามารถดูตัวอย่างการคำนวณจะแสดงในภาคผนวก ก.

ผลการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาในตารางที่ 12 จะแสดงให้เห็นว่า การเพิ่มอุณหภูมิให้มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับสมการตามทฤษฎีของอาร์เรเนียส กล่าวคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิจะแปรผันตามกัน หมายความว่า การเพิ่มอุณหภูมิให้กับปฏิกิริยาสูงขึ้น จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามไปด้วย และเมื่อนำค่าคงที่ของปฏิกิริยามาสร้างกราฟความสัมพันธ์กับอุณหภูมิโดยใช้สมการอาร์เรเนียสในสมการที่ (4.9) จะพบว่าจะได้กราฟดังสมการที่ 4.14 ดังนี้



รูปที่ 4. 14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยากับอุณหภูมิต่างๆตามสมการอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเคชันของกรดอะซิติกกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากกราฟในรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นว่า ค่าคงที่ของอุณหภูมิและปฏิกิริยามีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิแปรผันตรงกับปฏิกิริยา กล่าวคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากขึ้นจะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นอีกด้วย โดยสอดคล้องกับทฤษฎีที่กล่าวว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน และสามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการผลิตเอทิลอะซิเตรตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เท่ากับ 49.96 และ 13.33 กิโลจูลต่อโมลของกรดอะซิติกตามลำดับ

งานวิจัยของลลิตา เมฆเสรีวัฒนา [1] ได้ทำการศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเคชันระหว่างกรดอะซิติกและเอทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลิสต์ บีดี20 (Amberlest BD 20) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยได้ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60-90 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักกรดอะซิติกและอัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกต่อเอทานอล 1:8 ซึ่งเลือกพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 0-15 นาทีแรก ภายใต้สมมุติฐานที่ว่าในช่วงแรกของปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับน้อย และเมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลมากเกินไป ได้สรุปว่าปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ (Irreversible 1st Order Reaction) โดย

สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการผลิตเอทิลอะซิเตท โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลีสต์ บีดี 20 (Amberlest BD 20) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เท่ากับ 44.00 กิโลจูลต่อโมลของการดอะซิติก

โดยสรุปได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิติกและเอทานอลจะสามารถลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาได้มากกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้รวดเร็วกว่าแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และในทางเดียวกันตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็งอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดสามารถลดพลังงานก่อกัมมันต์ได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนเช่นกัน

การเพิ่มอุณหภูมินั้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับจึงมีค่าที่เพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในสัดส่วนที่แตกต่างกันขึ้นกับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา โดยทั่วไปค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับจะมีค่าแตกต่างกัน ดังนั้นค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant) จึงขึ้นกับอุณหภูมิ สำหรับปฏิกิริยาดูดความร้อนการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ค่าคงที่สมดุลเพิ่มขึ้นนั่นคือสมดุลของปฏิกิริยาจะเลื่อนไปทางขวาซึ่งได้ผลิตภัณฑ์ที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้น [5] จากผลการทดลองพบว่ามีความสอดคล้องกับลักษณะการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาดูดความร้อนคือ ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอซิติกและอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิสูงสุดที่สามารถทำได้ภายใต้การทดลองที่ความดันบรรยากาศ จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงมากที่สุด

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

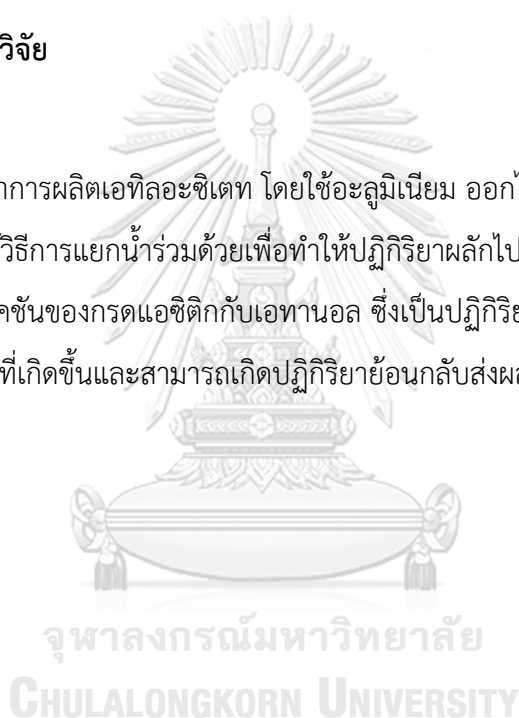
การศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการผลิตเอทิลอะซิเตท สามารถสรุปผลวิจัยได้ดังนี้

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติคกับเอทานอลเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ และมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นน้อยเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาหลัก และการใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีและรวดเร็วกว่าแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ที่สภาวะความเร็รรอบการกวนในปฏิกิริยาที่ต่ำ ผลจากความเร็รรอบในการกวนจะส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา แต่เมื่อความเร็รรอบที่มีค่ามากกว่า 100 รอบต่อนาทีขึ้นไป ความเร็รรอบในการกวนจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากอิทธิพลของความต้านทานการถ่ายโอนมวลสารภายนอกมีค่าน้อยมากจนไม่มีผลต่อปฏิกิริยา
3. การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น เนื่องจากการเพิ่มเอทานอลมากขึ้นจะเป็นการผลักปฏิกิริยาไปด้านหน้ามากขึ้น และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอลที่มากกว่า 1:4 จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากมีปริมาณเอทานอลที่มากเกินไป ซึ่งทำให้ความเข้มข้นของเอทานอลในระบบมีค่ามากจนเสมือนว่าความเข้มข้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาดำเนินไป
4. การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น เนื่องจาก การเพิ่มปริมาณตัวเร่งเป็นการเพิ่มโอกาสการเข้าทำปฏิกิริยาของกรดแอสติคกับเอทานอลและเป็นการเพิ่มบริเวณที่มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาให้มากขึ้น
5. การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นและปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น เนื่องจากค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคก็เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเช่นกัน อีกทั้งปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ปฏิกิริยาเร็วขึ้นตามทฤษฎีอาร์เรเนียส

6. แบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันจะพิจารณาในช่วงแรกของปฏิกิริยาแบบใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในการผลิตเอทิลอะซิเตท ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเหมือนอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ
7. ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาในการผลิตเอทิลอะซิเตทแบบใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 13.33 กิโลจูลต่อโมลของกรดแอซิดิก ซึ่งมีค่าน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลิส ปีดี 20 ซึ่งมีค่าเท่ากับ 49.96 และ 44.00 กิโลจูลต่อโมลของกรดแอซิดิก ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย

จากการศึกษาการผลิตเอทิลอะซิเตท โดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควรใช้วิธีการแยกน้ำร่วมด้วยเพื่อให้ปฏิกิริยาผลักไปข้างหน้ามากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอล ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ โดยจะมีน้ำ เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมที่เกิดขึ้นและสามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับส่งผลให้ร้อยละผลผลิตเอทิลอะซิเตทน้อยลง



ภาคผนวก ก
การวิเคราะห์ผลการทดลอง

ก-1 การวิเคราะห์โดยวิธีการไตเตรต

ในงานวิจัยนี้ จะทำการทดลองนำสารตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์นำมาหาความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่าง เพื่อนำไปใช้ในการคำนวณค่าร้อยละเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค โดยนำสารตัวอย่างมาไทเทรตกับสารละลายโซเดียม ไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร สามารถคำนวณหาค่าความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่างดังแสดงในสมการที่ 1 และคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคดังแสดงในสมการที่ 2 ดังนี้

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (1)$$

โดย C_1 = ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง (โมลต่อลิตร)

C_2 = ความเข้มข้นของโซเดียม ไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

V_1 = ปริมาตรของสารตัวอย่างที่นำมาใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

V_2 = ปริมาตรของโซเดียม ไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค} = [(C_1 - C_2)/C_1] \times 100 \quad (2)$$

โดยที่ C_1 = ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลิตร)

C_2 = ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาใดๆ (โมลต่อลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณ การหาค่าความเข้มข้นและร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่เวลา 360 นาที ที่สภาวะที่ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

วิธีทำ 1. หาค่าความเข้มข้นของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่เวลา 360 นาที

ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ = 1.00 โมลต่อลิตร

ปริมาตรของสารตัวอย่างที่นำมาไทเทรต = 2.00 มิลลิลิตร

ปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต = 0.32 มิลลิลิตร

แทนค่าต่างๆข้างต้นลงในสมการเพื่อหาค่าความเข้มข้นของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ดังนี้คือ

$$N_1(2.00) = (1.00)(0.32)$$

$$N_1 = 0.16$$

จะได้ค่าความเข้มข้นของกรดแอสติคที่มีอยู่ในสารตัวอย่างที่เวลา 360 นาที เท่ากับ 0.16 โมลต่อลิตร

2. หาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติคที่เวลา 360 นาที

ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาเริ่มต้น = 2.20 โมลต่อลิตร

ความเข้มข้นของกรดแอสติคที่เวลาใดๆ = 0.16 โมลต่อลิตร

แทนค่าต่างๆข้างต้นในสมการเพื่อหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสิติกที่เวลา 360 นาที

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสิติก} = \frac{2.20-0.16}{2.20} \times 100$$

จะได้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสิติกที่เวลา 360 นาที เท่ากับ ร้อยละ 92.72

ก-2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์หองค์ประกอบของสารที่อยู่ในสารตัวอย่าง อีกทั้งวิเคราะห์ปริมาณกรดแอสิติก เอทานอล และเอทิลอะซิเตท ก็ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี Varian รุ่น 3800 โดยใช้คอลัมน์แบบคาปิลารี่รุ่น HP-Innowax (Polyethylene glycol) เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร ตัวตรวจวัดเป็นแบบเฟรมไอออนไนซ์ (Flame Ionization Detector) โดยสภาวะคอลัมน์ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงในตารางที่ ก-1

ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างเพื่อนำไปวิเคราะห์

1. ผสมตัวทำละลาย (อะซิโตน) และสารมาตรฐาน (เมทิลไอโซบิวทิลดีโตน) ในสัดส่วน 10:1 โดยน้ำหนัก
2. ผสมตัวอย่างกับสารละลายในข้อ 1. ในอัตราส่วน 1:10 โดยน้ำหนัก
3. นำไปวิเคราะห์ในสภาวะดังแสดงในตารางที่ ก-1

ตารางที่ ก-1 สภาวะของคอลัมน์

อุณหภูมิเริ่มต้น (องศาเซลเซียส)	55
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิเริ่มต้น (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 56 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	1
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิ 56 องศาเซลเซียส (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 57 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	1
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิ 57 องศาเซลเซียส (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 58 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	1
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิ 58 องศาเซลเซียส (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 59 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	1
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิ 59 องศาเซลเซียส (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 60 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	1
ระยะเวลาคงที่ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (นาทีก)	2
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 150 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาทีก)	30
อุณหภูมิสุดท้าย (องศาเซลเซียส)	150
อุณหภูมิหัวฉีดสาร (องศาเซลเซียส)	250
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (องศาเซลเซียส)	250

ก-3 การคำนวณค่าแฟคเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor)

ค่าแฟคเตอร์ตอบสนองมีนิยามดังนี้

$$\text{แฟคเตอร์ตอบสนองของกรดแอซิดิก} = \frac{\text{พื้นที่ของกรดแอซิดิก X น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน X น้ำหนักของกรดแอซิดิก}}$$

$$\text{แฟคเตอร์ตอบสนองของเอทานอล} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทานอล} \times \text{น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{น้ำหนักของเอทานอล}}$$

$$\text{แฟคเตอร์ตอบสนองของเอทิลอะซิเตท} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทิลอะซิเตท} \times \text{น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{น้ำหนักของเอทิลอะซิเตท}}$$

ค่าแฟคเตอร์ตอบสนองของกรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท แสดงดังตารางที่ ก-2

ตารางที่ ก-2 ค่าแฟคเตอร์ตอบสนองของกรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท

ชนิดของสาร	แฟคเตอร์ตอบสนอง
กรดแอสติค	0.3340
เอทานอล	0.4936
เอทิลอะซิเตท	0.4158

ก-4 การคำนวณปริมาณสาร

$$\text{น้ำหนักของกรดแอสติค} = \frac{\text{พื้นที่ของกรดแอสติค} \times \text{น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{แฟคเตอร์ตอบสนองของกรดแอสติค}}$$

$$\text{น้ำหนักของเอทานอล} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทานอล} \times \text{น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} \times \text{แฟคเตอร์ตอบสนองของเอทานอล}}$$

$$\text{น้ำหนักของเอทิลอะซิเตท} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทิลอะซิเตท X น้ำหนักของสารมาตรฐาน}}{\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน X แฟคเตอร์ตอบสนองของเอทิลอะซิเตท}}$$

ตัวอย่างการคำนวณ หาปริมาณสารที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี ของสารตัวอย่างที่เวลา 360 นาที ที่สภาวะที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส น้ำหนักของสารมาตรฐาน 0.1125 กรัมในสารละลาย และน้ำหนักสารตัวอย่าง 0.1125 กรัม

วิธีทำ จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี จะได้

$$\text{พื้นที่ของกรดแอสติค} = 20932$$

$$\text{พื้นที่ของเอทานอล} = 1639630$$

$$\text{พื้นที่ของเอทิลอะซิเตท} = 332563$$

$$\text{พื้นที่ของสารมาตรฐาน} = 1447557$$

แทนค่าคำนวณหาน้ำหนักของสารต่างๆดังนี้

$$\text{น้ำหนักของกรดแอสติค} = \frac{20932 \times 0.1125}{1447557 \times 0.3340}$$

$$\text{น้ำหนักของเอทานอล} = \frac{1639630 \times 0.1125}{1447557 \times 0.4936}$$

$$\text{น้ำหนักของเอทิลอะซิเตท} = \frac{332563 \times 0.1125}{1447557 \times 0.4158}$$

จะได้ น้ำหนักของกรดแอสติค = 0.0048 กรัม

น้ำหนักของเอทานอล = 0.2581 กรัม

น้ำหนักของเอทิลอะซิเตท = 0.0621 กรัม

ก-5 การคำนวณความสัมพันธ์ของค่าคงที่ของปฏิกิริยา และ อุณหภูมิ

ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ของผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

จากรูป 4.7 เมื่อใช้อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จะได้ความชันของกราฟเท่ากับ 0.0068 โดย W = 10 กรัม ปริมาตรของสารตั้งต้นที่ใช้ทั้งหมด 900 กรัม

วิธีทำ จากสมการที่ 4.3 ดังนี้

$$-r_A = -\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dC_A}{dt} = k' C_A \quad 4.3$$

โดยที่ $k' = k_1 C_B$ และจากสมการที่ (4.3) เปลี่ยนความเข้มข้นให้อยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดแอสติค จะได้

เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (4.4) $-\left(\frac{V}{W}\right) \frac{dX_A}{dt} = k C_{A_0} (1 - x_A)$ จะได้ 4.4

$$-\ln(1 - X_A) = k' \left(\frac{W}{V}\right) t \quad 4.5$$

เมื่อพลอตกราฟ ระหว่าง $-\ln(1 - X_A)$ คือ แกน y และ เวลา ในแกน x จะได้ค่าความชันของสมการเส้นตรง คือ $k'(W/V)$ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.0068 เพราะฉะนั้นจะได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ดังนี้

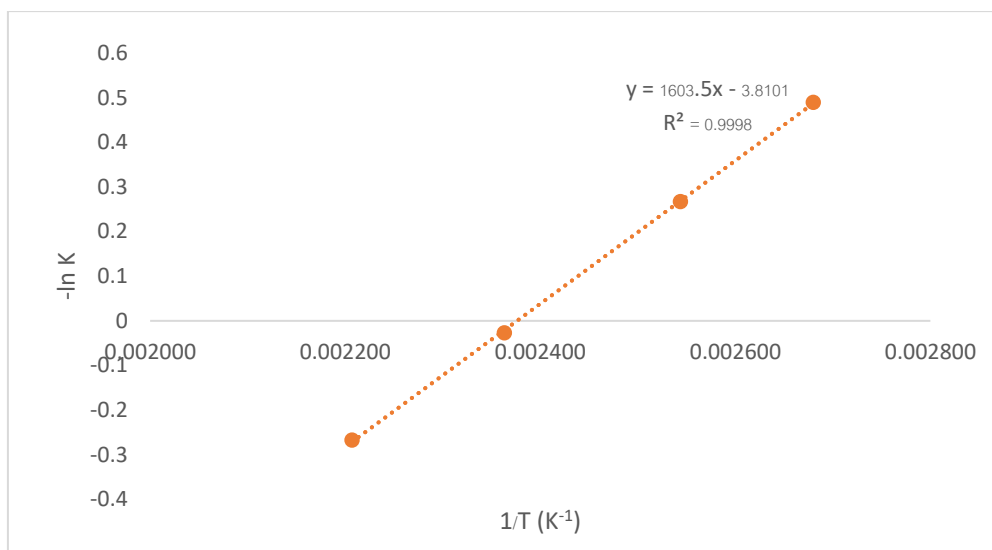
$$k' (W/V) = 0.0070$$

$$k' = 0.0070 \times (900/10)$$

$$k' = 0.6300 \text{ (g/ml)}^{-1} \text{ (min)}^{-1}$$

เมื่อคำนวณด้วยวิธีเดียวกันในทุกๆ อุณหภูมิจะได้ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาของแต่ละอุณหภูมิ ดังตารางที่ 12 ดังนี้

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k' , $(\text{g/ml})^{-1} \text{ (min)}^{-1}$)
100	0.6300
120	0.7470
150	1.0620
180	2.3130



ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 13 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ที่ได้มีลักษณะเส้นตรง โดยมีสมการเส้นตรง คือ $y = 1603.5x - 3.8101$ $R^2 = 0.9998$ สมการเส้นตรงดังกล่าวสอดคล้องกับสมการที่ 4.6 ฉะนั้นความชันของกราฟมีค่าเท่ากับ E_a/R และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $-\ln A$ ดังนั้นค่าพลังงานกระตุ้น (Activation energy) จึงเท่ากับ 18.36 กิโลจูลต่อโมลของกรดแอสซิติค และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A) มีค่าเท่ากับ 3.8101

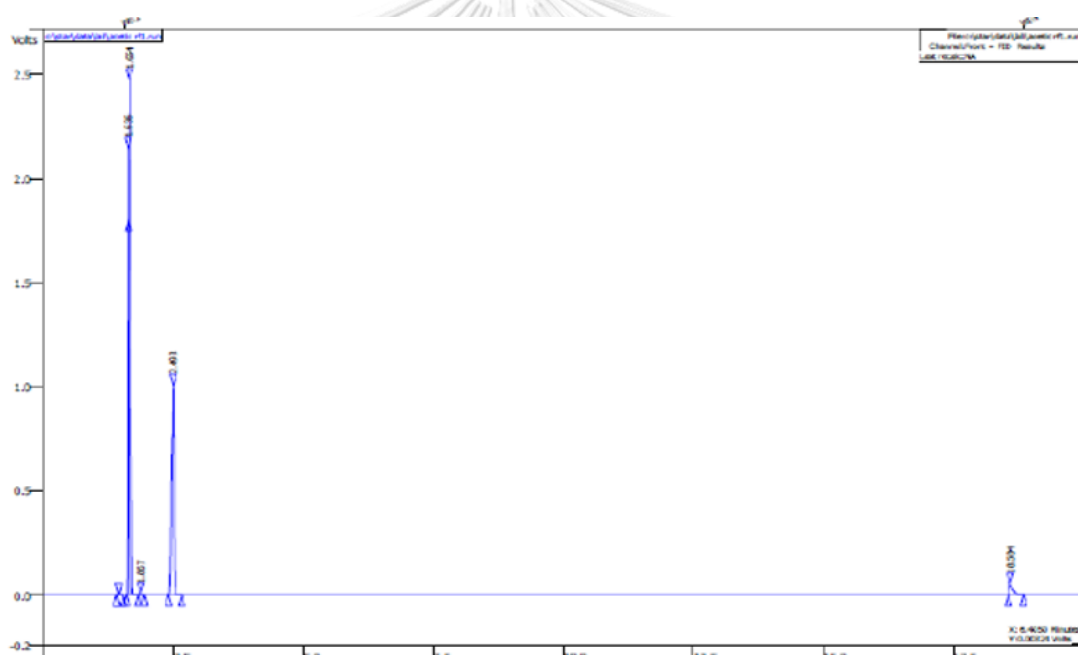
กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยากับอุณหภูมิต่างๆตามสมการอาร์เรเนียสสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอสซิติคกับเอทานอลโดยใช้อะลูมิเนียม ออกไซด์ที่อุณหภูมิกระตุ้นด้วยกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 100 120 150 และ 180 องศาเซลเซียส

ภาคผนวก ข

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

ข-1 การวิเคราะห์สารบริสุทธิ์กรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท

นำสารบริสุทธิ์ของกรดแอสติค เอทานอล และเอทิลอะซิเตท มาวิเคราะห์เพื่อหาตำแหน่งและคำนวณปริมาณ โดยใช้เมทิลไอโซบิวทิลคีโตนเป็นสารมาตรฐาน และใช้อะซิโตนเป็นตัวทำละลาย ผลจากการวิเคราะห์สารบริสุทธิ์ทั้ง 3 ชนิด พบกรดแอสติคที่ตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ ข-1 และตารางที่ ข-1 จะพบเอทานอลที่ตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ ข-2 และตารางที่ ข-2 และพบเอทิลอะซิเตทที่ตำแหน่งดังแสดงในรูปที่ ข-3 และตารางที่ ข-3

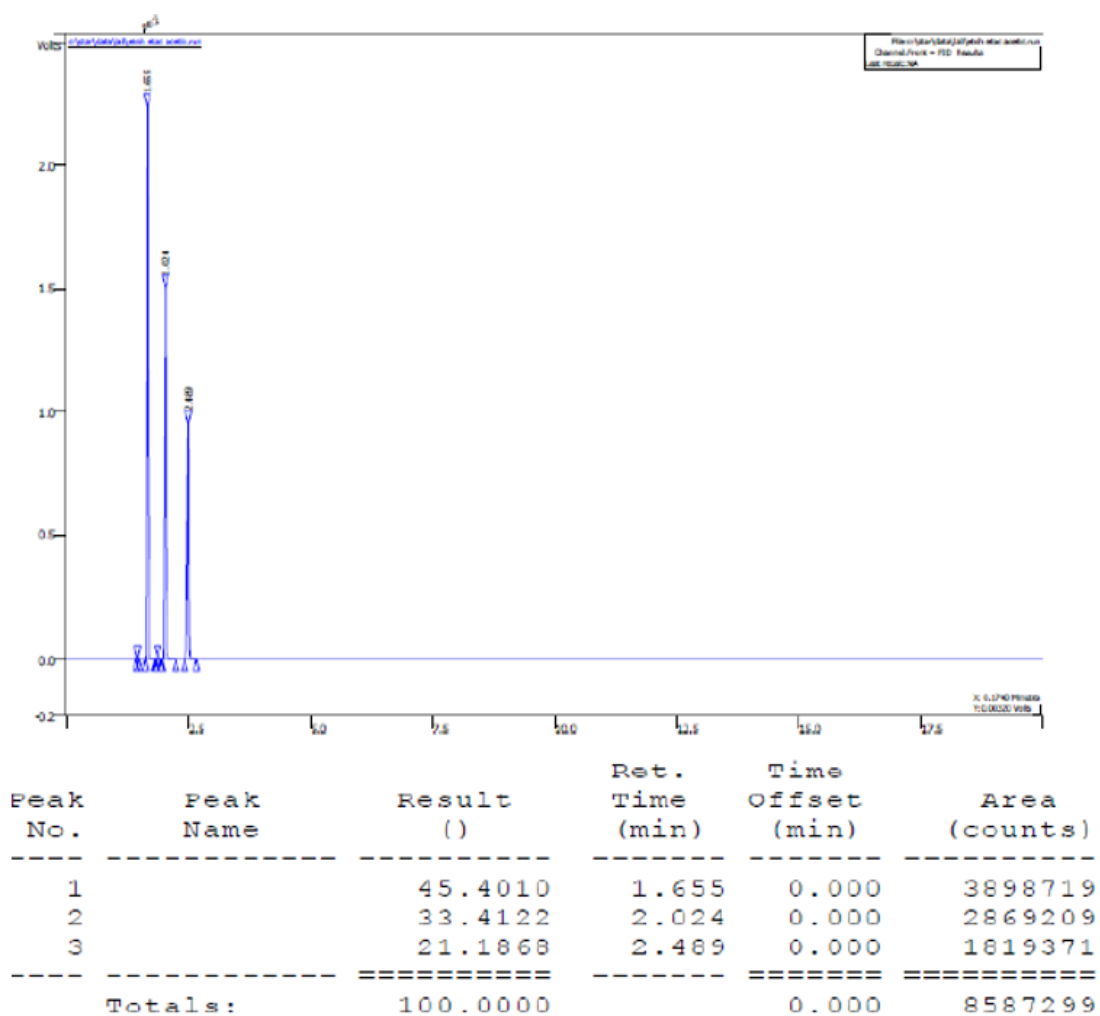


Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		22.4048	1.636	0.000	2205857
2		46.3239	1.654	0.000	4560817
3		0.0168	1.867	0.000	1650
4		29.1598	2.493	0.000	2870928
5		2.0947	18.584	0.000	206237
Totals:		100.0000		0.000	9845489

รูปที่ ข-1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของกรดแอสติค

ตารางที่ ข-1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของกรดแอสติค

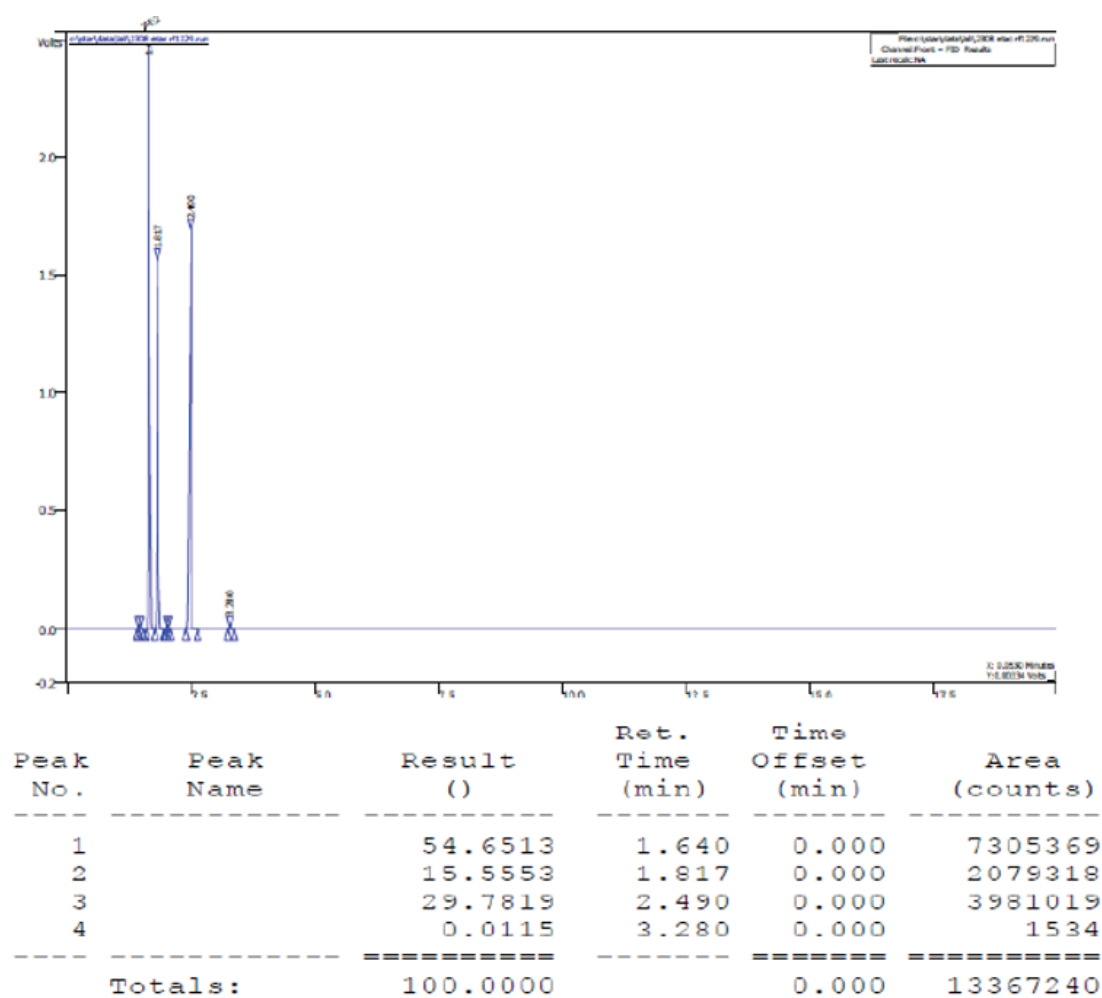
ชนิดของสาร	Retention time (นาที)
อะซีโตน	1.636
เมทิลไอโซบิวทิลดีโตน	2.493
กรดแอสติค	18.584



รูปที่ ข-1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทานอล

ตารางที่ ข-1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทานอล

ชนิดของสาร	Retention time (นาที)
อะซีโตน	1.655
เอทานอล	2.024
เมทิลไอโซบิวทิลดีโตน	2.489



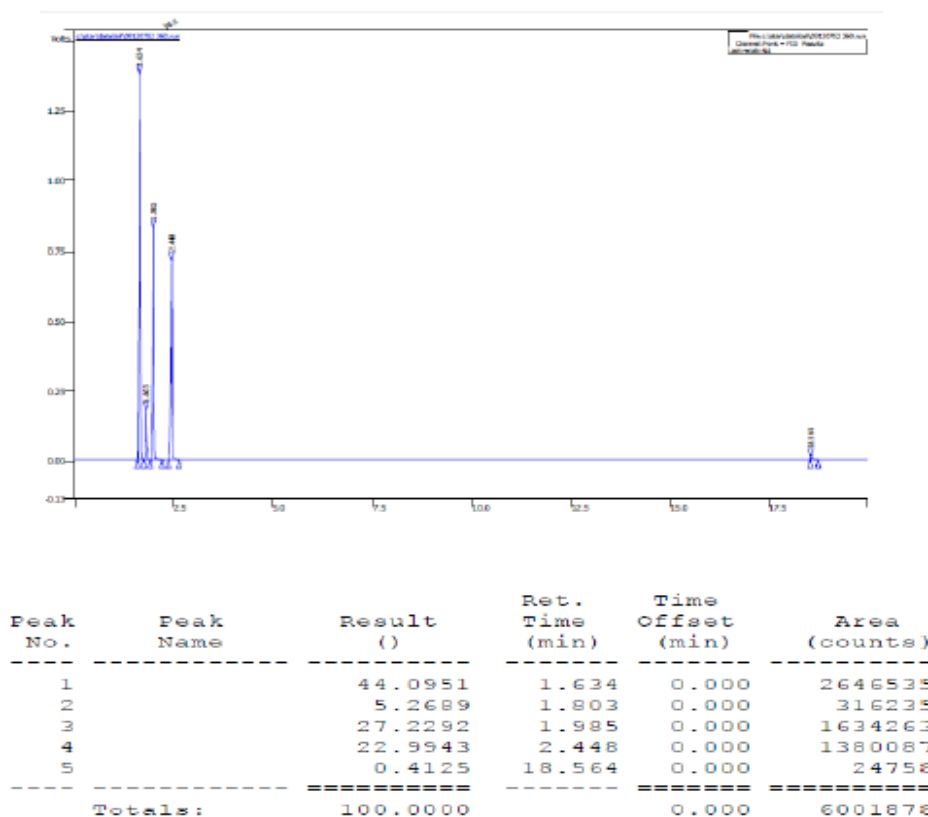
รูปที่ ข-1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทิลอะซิเตรต

ตารางที่ ข-1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของเอทิลอะซิเตรต

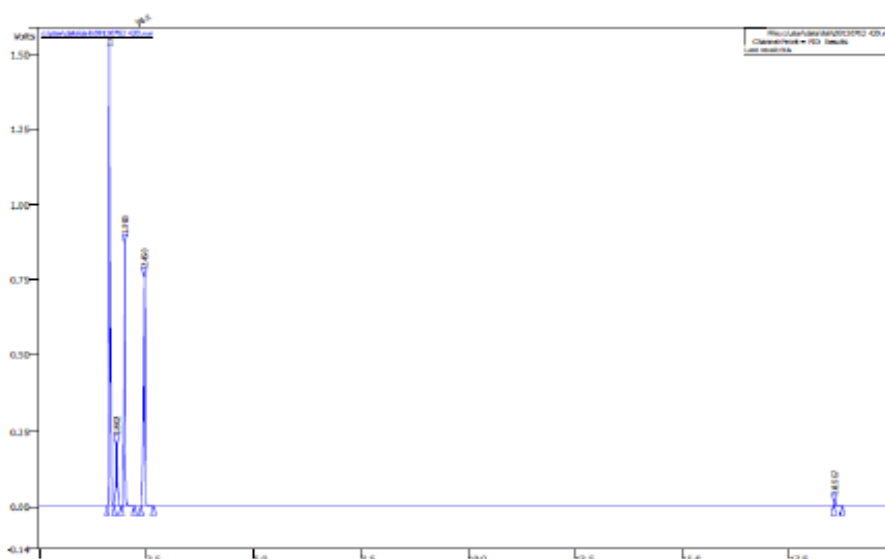
ชนิดของสาร	Retention time (นาที)
อะซีโตน	1.640
เอทิลอะซิเตรต	1.817
เมทิลไอโซบิวทิลคีโตน	2.490

ข-2 การวิเคราะห์กรดแอสติก เอทานอล และเอทิลอะซิเตทในสารตัวอย่างบางสถานะ

นำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ที่สภาวะการทดลอง ความเร็วรอบในการกวาด 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติกต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส ที่เวลา 300 และ 360 นาที ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงในรูปที่ ข-4 ถึง ข-5



รูปที่ ข-4 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เวลา 300 นาที ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี



Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		43.9076	1.633	0.000	2693266
2		5.4217	1.802	0.000	332563
3		26.7304	1.985	0.000	1632630
4		23.5991	2.450	0.000	1447557
5		0.3412	18.567	0.000	20932
Totals:		100.0000		0.000	6133948

รูปที่ ข-5 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เวลา 360 นาที ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ ข-2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟีของสารตัวอย่างที่เวลา 300 และ 360 นาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติก (โมลต่อลิตร)	
	วิธีไตเตรต	เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี
300	91.89	90.70
360	94.19	93.56

ภาคผนวก ค
**ผลการทดลองการศึกษาการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมิเนียม ออกไซด์ (อะลูมินา) ที่ถูก
 กระตุ้นด้วยกรด**

ตารางที่ ค-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ
 กรดแอซิดิกต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นของกรดแอซิดิก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอซิดิก
0	2.20	0
5	2.15	9.4
10	1.97	15.38
15	1.97	15.81
30	1.80	22.22
45	1.80	22.65
60	1.80	23.07
90	1.79	23.5
120	1.79	25.64
150	1.78	26.49
180	1.78	27.35
240	1.78	28.21
300	1.78	28.63
360	1.78	28.63

ตารางที่ ค-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ กรดแอสिटิกต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส

เวลา (นาทื)	ความเข้มข้นของกรดแอสिटิก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสिटิก
0	2.11	0
5	2.00	5.2
10	1.91	9.47
15	1.88	10.90
30	1.83	13.27
45	1.78	15.63
60	1.60	24.17
90	1.58	25.11
120	1.54	27.01
150	1.54	27.01
180	1.54	27.01
240	1.54	27.01
300	1.54	27.01
360	1.54	27.01

ตารางที่ ค-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ กรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.34	0
5	2.12	9.4
10	1.98	15.38
15	1.97	15.81
30	1.82	22.22
45	1.81	22.65
60	1.80	23.07
90	1.79	23.50
120	1.74	25.64
150	1.72	26.49
180	1.70	27.35
240	1.68	28.21
300	1.60	31.62
360	1.60	31.62

ตารางที่ ค-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ กรดแอสติคต่อเอทานอล 1:8 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.24	0
5	2.01	10.26
10	1.97	12.05
15	1.90	15.17
30	1.83	18.30
45	1.78	20.53
60	1.73	22.76
90	1.69	24.55
120	1.69	24.55
150	1.59	29.01
180	1.50	33.03
240	1.50	33.03
300	1.50	33.03
360	1.50	33.03

ตารางที่ ค-5 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ กรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.44	0
5	2.11	13.52
10	2.00	18.03
15	1.93	20.90
30	1.82	25.40
45	1.74	28.68
60	1.70	30.32
90	1.65	32.37
120	1.64	32.78
150	1.55	36.47
180	1.53	37.29
240	1.53	37.29
300	1.53	37.29
360	1.53	37.29

ผลการทดลองการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
อะลูมิเนียม ออกไซด์ (อะลูมินา) ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรด

ตารางที่ ค-6 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของ
กรดแอสติคต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่ง
ปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.20	0
5	2.13	2.68
10	2.00	7.52
15	1.95	15.59
30	1.82	16.12
45	1.70	26.32
60	1.55	26.32
90	1.40	39.47
120	1.25	41.98
150	1.10	50.46
180	0.98	53.26
240	0.96	56.45
300	0.96	56.45
360	0.96	56.45

ภาคผนวก ง

ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของความเร็วยรอบในการกวาด

ตารางที่ ง-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วยรอบในการกวาด 50 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	1.85	1.80	1.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.80	1.74	1.71	1.75	2.70	3.33	3.93	3.32	0.71
10	1.75	1.75	1.69	1.73	5.41	2.78	5.06	4.41	1.95
15	1.60	1.60	1.56	1.59	13.51	11.11	12.36	12.33	1.70
30	1.59	1.57	1.50	1.55	14.05	12.78	15.73	14.19	1.67
45	1.47	1.45	1.45	1.46	20.54	19.44	18.54	19.51	1.18
60	1.47	1.43	1.37	1.42	20.54	20.56	23.03	21.38	1.51
90	1.35	1.34	1.28	1.32	27.03	25.56	28.09	26.89	1.51
120	1.11	1.12	1.10	1.11	40.00	37.78	38.20	38.66	1.63
150	0.93	0.94	0.93	0.93	49.73	47.78	47.75	48.42	1.51
180	0.64	0.65	0.69	0.64	65.41	63.89	67.17	65.82	1.12
240	0.61	0.65	0.63	0.63	66.03	64.89	65.61	65.17	1.89
300	0.52	0.49	0.46	0.49	71.89	72.78	74.16	72.94	1.27
360	0.52	0.49	0.46	0.49	71.89	72.78	74.16	72.94	1.27

ตารางที่ ง-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 100 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.35	2.3	2.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	2.3	2.19	2.31	2.27	2.13	4.78	4.55	3.82	1.20
10	2.15	2.01	2.15	2.10	8.51	12.61	11.16	10.76	1.70
15	2.05	1.98	2.03	2.04	12.77	13.91	16.12	13.56	1.89
30	2.05	1.96	2	2.00	12.77	14.78	17.36	14.97	1.88
45	1.7	1.65	1.67	1.67	27.66	28.26	30.99	28.97	1.45
60	1.55	1.5	1.58	1.54	34.04	34.78	34.71	34.51	0.33
90	1	1.08	1.11	1.06	57.45	53.04	54.13	54.87	1.87
120	0.7	0.72	0.77	0.73	70.21	68.70	68.18	69.03	0.86
150	0.55	0.51	0.61	0.56	76.60	77.83	74.79	76.41	1.25
180	0.4	0.42	0.5	0.44	82.98	81.74	79.34	81.35	1.51
240	0.35	0.29	0.37	0.34	85.11	87.39	84.71	85.74	1.18
300	0.21	0.2	0.23	0.21	91.06	91.30	90.50	90.95	0.34
360	0.21	0.2	0.22	0.21	91.06	91.30	90.91	91.09	0.16

ตารางที่ ง-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.2	2.04	2.18	0.00	0	0	0	0.00	0.00
5	2.08	1.97	1.97	2.01	5.45	3.43	9.63	6.17	2.00
10	1.92	1.84	1.95	1.90	12.73	9.80	10.55	11.03	1.48
15	1.75	1.67	1.82	1.75	20.45	18.14	16.51	18.37	1.48
30	1.52	1.45	1.62	1.53	30.91	28.92	25.69	28.51	1.72
45	1.36	1.28	1.44	1.36	38.18	37.25	33.94	36.46	1.34
60	1.15	1.11	1.2	1.15	47.73	45.59	44.95	46.09	1.21
90	0.98	0.95	0.94	0.96	55.45	53.43	56.88	55.26	1.30
120	0.74	0.71	0.73	0.73	66.36	65.20	66.51	66.02	0.63
150	0.64	0.65	0.66	0.65	70.91	68.14	69.72	69.59	1.39
180	0.43	0.43	0.45	0.44	80.45	78.92	79.36	79.58	0.77
240	0.26	0.21	0.24	0.24	88.18	89.71	88.99	88.96	0.76
300	0.19	0.16	0.19	0.18	91.36	92.16	91.28	91.60	0.43
360	0.19	0.16	0.19	0.18	91.36	92.16	91.28	91.60	0.43

ตารางที่ ง-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 600 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาท)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.36	2.5	2.2	0.00	0	0	0	0.00	0.00
5	1.95	2.02	1.88	1.95	17.37	19.20	14.55	17.04	1.55
10	1.69	1.83	1.7	1.74	28.39	26.80	22.73	25.97	1.81
15	1.46	1.67	1.41	1.51	38.14	36.20	35.91	36.75	1.97
30	1.41	1.45	1.37	1.41	40.25	42.00	37.73	39.99	1.43
45	1.35	1.29	1.31	1.32	42.80	48.40	40.45	43.88	1.98
60	1.15	1.18	1.09	1.14	51.27	52.80	50.45	51.51	0.93
90	0.93	0.91	0.94	0.93	60.59	63.60	60.27	61.49	0.76
120	0.69	0.71	0.68	0.69	70.76	71.60	69.09	70.48	0.81
150	0.54	0.65	0.59	0.59	77.12	74.00	73.18	74.77	1.75
180	0.34	0.43	0.37	0.38	85.59	82.80	83.18	83.86	1.44
240	0.29	0.31	0.25	0.28	87.71	87.60	88.64	87.98	0.33
300	0.2	0.21	0.2	0.20	91.53	91.60	90.91	91.34	0.22
360	0.2	0.21	0.2	0.20	91.53	91.60	90.91	91.34	0.22

ภาคผนวก จ

ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล

ตารางที่ จ-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:1

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	10.08	0
5	9.10	9.72
10	8.35	17.16
15	7.51	25.49
30	6.66	33.92
45	5.15	48.90
60	5.00	50.39
90	4.22	58.13
120	4.10	59.32
150	4.00	60.31
180	3.33	66.96
240	3.25	67.75
300	3.15	68.75
360	3.00	70.23

ตารางที่ จ-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:2

เวลา (นาทึ)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	5.90	0
5	5.15	12.71
10	4.75	19.49
15	4.85	17.8
30	4.00	32.2
45	3.20	45.76
60	2.70	54.24
90	1.70	56.56
120	1.35	60.54
150	1.15	75.11
180	1.15	80.51
240	1.15	80.51
300	1.10	81.36
360	1.09	81.52

ตารางที่ จ-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาด 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	3.50	0
5	3.10	11.43
10	2.85	18.57
15	2.75	21.43
30	2.30	34.29
45	1.85	37.99
60	1.65	46.77
90	0.85	54.11
120	0.65	66.11
150	0.50	74.33
180	0.45	79.99
240	0.45	87.14
300	0.30	91.43
360	0.27	92.28

ตารางที่ จ-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:8

เวลา (นาทึ)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.20	0
5	2.00	9.09
10	1.81	17.73
15	1.65	25.00
30	1.42	35.45
45	1.36	38.18
60	1.15	47.73
90	0.98	55.45
120	0.74	66.36
150	0.64	75.91
180	0.43	80.45
240	0.26	88.18
300	0.17	92.27
360	0.16	92.72

ภาคผนวก ฉ

ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ฉ-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 3 โดยน้ำหนักของกรดแอสติติก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติติกต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติติก (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติติก
0	1.86	0
5	1.81	2.8
10	1.72	8.69
15	1.57	11.67
30	1.56	16.12
45	1.37	22.55
60	1.37	30.95
90	1.13	37.44
120	1.10	45.66
150	0.83	50.46
180	0.83	53.26
240	0.81	56.45
300	0.80	56.98
360	0.79	57.52

ตารางที่ ฉ-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาทึ)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	1.88	0
5	1.83	3.88
10	1.79	8.44
15	1.68	15.59
30	1.46	21.66
45	1.46	27.34
60	1.32	34.78
90	1.09	42.02
120	0.92	51.06
150	0.83	55.85
180	0.75	60.10
240	0.70	62.76
300	0.61	67.50
360	0.60	69.07

ตารางที่ ฉ-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 7 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดอซิติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.01	0
5	1.90	5.47
10	1.79	10.94
15	1.65	17.91
30	1.36	22.5
45	1.14	35.28
60	1.06	44.26
90	0.75	54.68
120	0.70	65.17
150	0.60	70.14
180	0.45	77.61
240	0.40	80.09
300	0.39	80.59
360	0.37	81.59

ตารางที่ ฉ-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.20	0
5	2.00	9.09
10	1.81	17.73
15	1.65	25.00
30	1.42	35.45
45	1.36	38.18
60	1.15	47.73
90	0.98	64.32
120	0.74	75.34
150	0.64	84.87
180	0.43	90.44
240	0.26	92.01
300	0.17	92.27
360	0.15	93.18

ตารางที่ ฉ-5 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวาน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 12 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.15	0
5	1.95	12.45
10	1.75	20.44
15	1.60	29.09
30	1.37	41.67
45	1.30	48.53
60	1.01	56.78
90	0.92	69.98
120	0.70	78.89
150	0.60	87.9
180	0.41	91.02
240	0.19	91.12
300	0.18	91.62
360	0.16	92.55

ภาคผนวก ข

ผลการทดลองการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ ข-1 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.05	0
5	1.90	7.32
10	1.75	14.63
15	1.70	17.00
30	1.65	19.51
45	1.60	21.95
60	1.60	29.78
90	1.20	41.46
120	0.85	49.77
150	0.75	58.43
180	0.60	65.44
240	0.50	70.35
300	0.50	72.35
360	0.50	72.35

ตารางที่ ซ-2 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 120 องศาเซลเซียส

เวลา (นาทึ)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค
0	2.15	0
5	2.00	6.98
10	1.75	18.6
15	1.70	20.93
30	1.60	25.58
45	1.55	29.35
60	1.30	39.53
90	0.89	50.33
120	0.74	58.26
150	0.64	65.43
180	0.45	70.43
240	0.44	75.89
300	0.41	80.32
360	0.39	80.32

ตารางที่ ช-3 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติติก อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติติกต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 150 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติติก (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติติก				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.15	2.30	2.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.90	1.89	1.85	1.88	11.63	17.83	23.55	17.67	1.87
10	1.80	1.68	1.69	1.72	16.28	26.96	30.17	24.47	1.94
15	1.65	1.54	1.49	1.56	23.26	33.04	38.43	31.58	1.96
30	1.50	1.44	1.35	1.43	39.23	40.39	44.21	37.28	1.88
45	1.49	1.37	1.29	1.38	43.70	45.43	46.69	39.28	1.58
60	1.24	1.20	1.13	1.19	42.33	50.83	53.31	47.82	1.48
90	1.02	1.10	1.01	1.04	52.56	57.17	58.26	54.33	1.01
120	0.72	0.84	0.88	0.81	66.51	63.48	63.64	64.54	1.86
150	0.58	0.80	0.81	0.73	73.02	65.22	66.53	68.26	1.56
180	0.43	0.56	0.59	0.53	80.00	75.65	75.62	77.09	1.69
240	0.20	0.40	0.38	0.33	90.70	82.61	84.30	85.87	0.71
300	0.19	0.3	0.27	0.25	91.16	86.96	88.84	88.99	1.77
360	0.20	0.22	0.22	0.21	90.70	90.43	90.91	90.68	1.73

ตารางที่ ซ-4 สภาวะการทดลองที่ ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของกรดแอสติค อัตราส่วนโดยโมลของกรดแอสติคต่อเอทานอล 1:4 อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 180 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดแอสติค (โมลต่อลิตร)				ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดแอสติค				ค่า เบี่ยงเบน มาตรฐาน
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
0	2.20	1.8	2.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	2.00	1.54	1.89	1.81	9.09	14.44	13.30	12.28	1.96
10	1.81	1.33	1.79	1.64	17.73	26.11	17.89	20.58	1.85
15	1.65	1.23	1.68	1.52	25.00	31.67	22.94	26.53	1.98
30	1.42	0.97	1.06	1.15	35.45	46.11	51.38	44.31	1.50
45	1.36	0.81	1.01	1.06	38.18	55.00	53.67	48.95	1.59
60	1.15	0.73	0.86	0.91	47.73	59.44	60.55	55.91	1.37
90	0.98	0.64	0.73	0.78	55.45	64.44	66.51	62.14	1.78
120	0.74	0.52	0.68	0.65	66.36	71.11	68.81	68.76	0.84
150	0.64	0.48	0.57	0.56	70.91	73.33	73.85	72.70	1.98
180	0.43	0.35	0.44	0.41	80.45	80.56	79.82	80.28	0.43
240	0.26	0.26	0.25	0.26	88.18	85.56	88.53	87.42	1.90
300	0.17	0.15	0.18	0.17	92.27	91.67	91.74	91.89	0.45
360	0.16	0.10	0.10	0.12	92.73	94.44	95.41	94.19	1.65