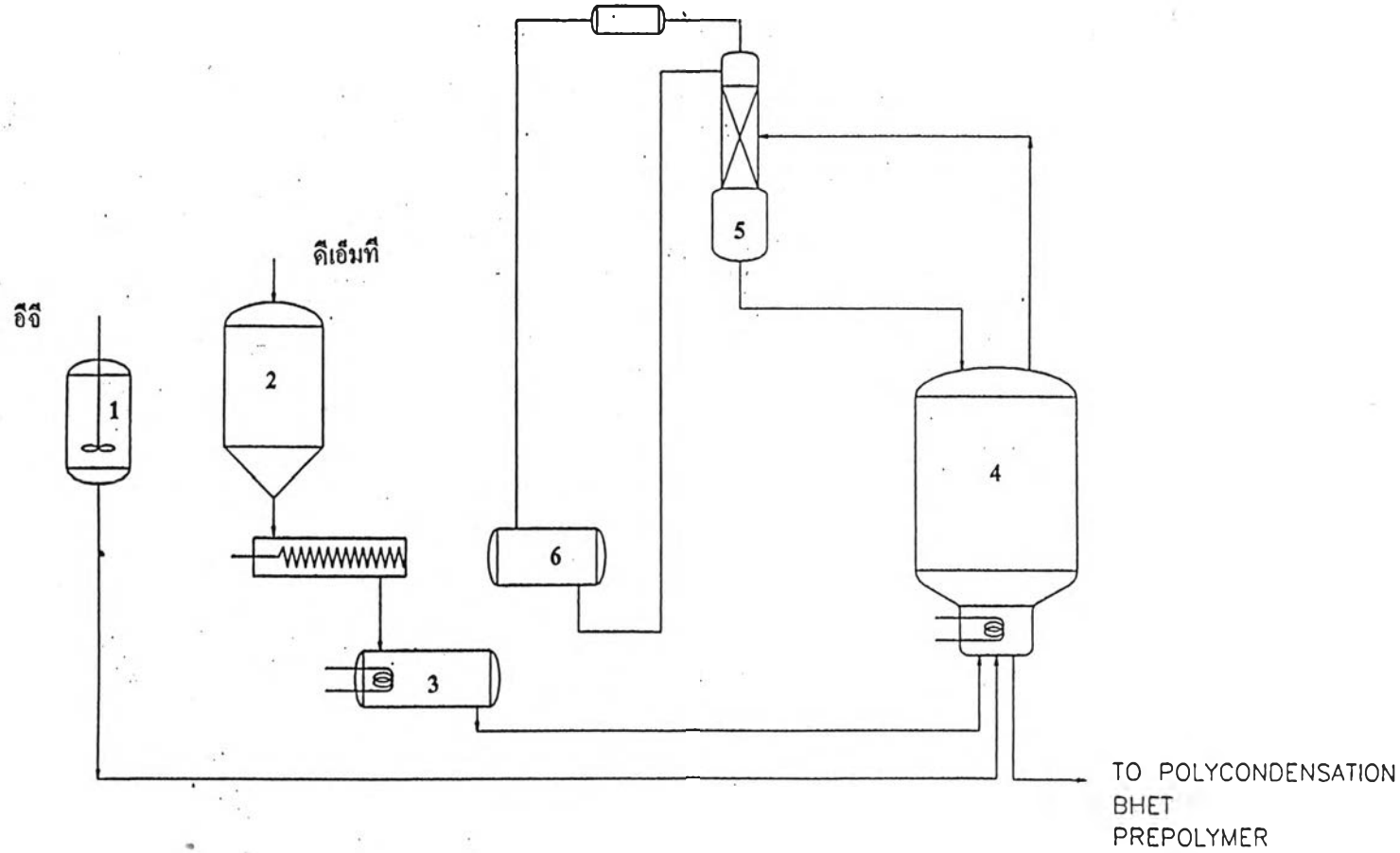
บทที่ 3
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชัน ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอสเตอร์

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในงานวิจัยนี้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้อธิบายถึงขบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์เฉพาะในส่วนของขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชันของโรงงานการผลิตจริงที่มีขบวนการผลิตแสดงดังรูปที่ 3-1 โดยในทางปฏิบัติขบวนการผลิตจะเริ่มต้นจากการส่งอีจีเข้าไปในถังเตรียม (ถัง 1) ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ และดีเอ็มทีก็จะถูกส่งมาอย่างต่อเนื่องจากถังเก็บ (ถัง 2) มาสู่ส่วนที่ทำให้หลอมในถัง 3 จากนั้นดีเอ็มทีที่เหลวและอีจีจะถูกส่งมายังถังปฏิกรณ์ที่ชื่อว่า Ester Interexchange Reactor (ถังปฏิกรณ์ 4) โดยการควบคุมอัตราการไหล (Flow rate) ขณะเกิดปฏิกิริยาจะมีไอ (Vapor) ออกมาจากถังปฏิกรณ์ 4 เข้าสู่ คอลัมน์ Rectification (คอลัมน์ 5) เพื่อกลั่นแยกเมธานอลและอีจี โดยเมธานอลจะเข้าสู่ถังเก็บ (ถัง 6) และอีจีจะถูกส่งกลับ (Recycle) เข้าสู่ระบบในถังปฏิกรณ์ 4 อีก ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ออกมาจากถังปฏิกรณ์ 4 คือ bis (2 – Hydroxyethyl) terephthalate หรือ BHET ซึ่งถือบีเอชอีทีนี้ถือเป็นมอนอเมอร์ ดังนั้นจากข้อมูลข้างต้นจะเห็นว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในงานวิจัยนี้ได้รับการพัฒนาเพื่ออธิบายขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชันของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอสเตอร์ซึ่งมีลักษณะดังนี้ คือ

1. เครื่องปฏิกรณ์ที่สนใจเป็นเครื่องปฏิกรณ์เดี่ยวที่มีปริมาตรคงที่
2. เครื่องปฏิกรณ์ทำงานแบบต่อเนื่องอัตราการไหลคงที่ (Continuous and steady flow)

ในงานวิจัยนี้จุดประสงค์หลักคือศึกษาแบบจำลองดังกล่าว เพื่อนำไปทำนายการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชัน ณ สภาวะต่าง ๆ ใน 2 กรณี คือ



รูปที่ 3-1 ขบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์ในขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน

1 การเกิดผลิตภัณฑ์หลักจากปฏิกิริยาหลัก

ในการศึกษาจะพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มที ซึ่งในทางปฏิบัติค่าสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มทีมากที่สุดคือสิ่งที่ต้องการ

2 การเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจากปฏิกิริยาข้างเคียง

โดยพิจารณาปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงในหน่วยความเข้มข้น (โมล/กิโลกรัม) ซึ่งในทางตรงกันข้าม การเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงมากคือสิ่งที่ไม่ต้องการ เพราะเป็นปัจจัยที่ทำให้คุณภาพของผลิตภัณฑ์หลักลดลง และในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปริมาณผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่สนใจ 3 ตัว คือ ดีอีจี กลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่และน้ำ

ในการทำวิจัยนี้จะนำผลที่ได้กับข้อมูลอ้างอิงและข้อมูลจริงจากโรงงานอุตสาหกรรม มาใช้ประกอบการศึกษาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกระบวนการดังกล่าวโดยในที่นี้จะเริ่มต้นจากการศึกษาปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

3.1 ปฏิกิริยาหลัก

ปฏิกิริยาในส่วนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชันสำหรับปฏิกิริยาหลัก คือ

$$E_m + EG \underset{k_1/K_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E_g + M \qquad (3\text{-}1)$$

$$E_m + E_g \underset{k_2/K_2}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} Z + M \qquad (3\text{-}2)$$

$$E_g + E_g \underset{k_3/K_3}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} Z + EG \qquad (3\text{-}3)$$

3.2 ปฏิกิริยาข้างเคียง

ส่วนปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชันสำหรับในส่วนปฏิกิริยาหลักดังกล่าวข้างต้นจะมีปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดเป็นดีอีจี กลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่และน้ำดังต่อไปนี้

$$E_g \xrightarrow{k_4} E_c + CH_3CHO \qquad (3\text{-}4)$$

$$E_g + EG \xrightarrow{k_5} E_c + DEG \qquad (3\text{-}5)$$

$$E_g + E_g \xrightarrow{k_6} E_c + E_{DEG} \qquad (3\text{-}6)$$

ส่วนกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่โมเลกุลที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา (3-4) ถึง (3-6) สามารถทำปฏิกิริยากับ Hydroxyl end group ของอีจีและ E_g จะได้เป็น

$$E_c + EG \underset{k_7/K_4}{\overset{k_7}{\rightleftharpoons}} E_g + W \qquad (3\text{-}7)$$

$$E_c + E_g \underset{k_8/K_5}{\overset{k_8}{\rightleftharpoons}} Z + W \qquad (3\text{-}8)$$

3.3 สมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของขบวนการที่พิจารณา

สำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชันสามารถเขียนสมการดุลมวลสาร (Material Balance Equation) ของถังกวนแบบต่อเนื่อง (CSTR) ซึ่งเป็นถังปฏิกรณ์ที่ใช้ทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชันได้ดังนี้

$$F^i e^i_m - F^o e_m + \rho V R_{E_m} = 0 \qquad (3\text{-}9)$$

$$F^i e^i_g - F^o e_g + \rho V R_{E_g} = 0 \qquad (3\text{-}10)$$

$$F^i m^i - F^o m + \rho V R_m - F^v m^v = 0 \qquad (3\text{-}11)$$

$$F^i g^i - F^o g + \rho V R_{EG} - F^v g^v = 0 \qquad (3\text{-}12)$$

$$F^i z^i - F^o z + \rho V R_Z = 0 \qquad (3\text{-}13)$$

$$\mathrm{F^i e^i_c - F^o e_c + \rho V R_{E_c} = 0} \qquad (3\text{-}14)$$

$$F^i w^i - F^o w + \rho V R_W - F^v w^v = 0 \qquad (3\text{-}15)$$

$$F^i g^{*i} - F^o g^* + \rho V R_{DEG} = 0 \qquad (3\text{-}16)$$

$$R_{E_m} = -R_1 - R_2 \qquad (3\text{-}17)$$

$$R_{E_g} = R_1 - R_2 - 2R_3 - R_4 - R_5 - R_6 + R_7 - R_8 \qquad (3\text{-}18)$$

$$R_m = R_1 + R_2 \qquad (3\text{-}19)$$

$$R_{EG} = -R_1 + R_3 - R_7 \qquad (3\text{-}20)$$

$$R_Z = R_2 + R_3 + R_8 \qquad (3\text{-}21)$$

$$R_{E_c} = R_4 + R_5 + R_6 - R_7 - R_8 \qquad (3\text{-}22)$$

$$R_W = R_7 + R_8 \tag{3-23}$$

$$R_{DEG} = R_5 + R_6 \tag{3-24}$$

$$R_1 = k_1(2e_m g - e_g \frac{m}{K_1}) \tag{3-25}$$

$$\mathrm{R}_2 = \mathrm{k}_2(\mathrm{e}_\mathrm{m}\mathrm{e}_\mathrm{g} - 2\mathrm{z}\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{K}_2}) \tag{3-26}$$

$$R_3 = k_3(e_g^2 - 4z\frac{g}{K_3}) \tag{3-27}$$

$$R_4 = k_4 e_g \tag{3-28}$$

$$R_5 = 2k_5 e_g g \tag{3-29}$$

$$R_6 = k_6 e_g^2 \tag{3-30}$$

$$R_7 = k_7(2e_c g - e_g \frac{w}{K_4}) \tag{3-31}$$

$$R_8 = k_8(e_c e_g - 2z\frac{w}{K_5}) \tag{3-32}$$

$$F^i = F^o + F^v \tag{3-33}$$

ในที่นี้ เพื่อความกระชับในการจัดทำวิทยานิพนธ์ จะนำสัญลักษณ์ซึ่งเป็นอักษรย่อแทนการเรียกชื่อสารในสมการแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ดังแสดงในตารางที่ 3-1 และหัวข้อ 3.3.1 ดังต่อไปนี้

ตาราง 3-1 สัญลักษณ์ของสารประกอบต่างๆที่เกี่ยวข้องในขบวนการที่พิจารณา

DEG	$HOC_2H_4OC_2H_4OH$	Diethylene glycol
E_c	$\sim C_6H_4\text{-}COOH$	Acid end group
E_{DEG}	$\sim C_6H_4\text{-}COOC_2H_4OC_2H_4OH$	DEG ester end group
EG	HOC_2H_4OH	Ethylene glycol
E_g	$\sim C_6H_4\text{-}COOC_2H_4OH$	Hydroxyethyl ester end group
E_m	$\sim C_6H_4\text{-}COOCH_3$	Methyl ester end group
M	CH_3OH	Methanol
W	H_2O	Water
Z	$\sim C_6H_4\text{-}COOC_2H_4OOC\text{-}C_6H_4\sim$	Diester group
Z^*	$\sim C_6H_4\text{-}COOC_2H_4OC_2H_4OOC\text{-}C_6H_4\sim$	DEG ที่รวมอยู่ใน diester group

3.3.1 สัญลักษณ์ที่ใช้ในสมการแบบจำลอง

DMT_0 = จำนวนโมลเริ่มต้นของดีเอ็มทีของสายป้อน

e_c, e_g, e_m = ความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ ของ Hydroxyethyl ester end group และของ Methyl ester end group (หน่วย โมล/กิโลกรัม)

F^i, F^o, F^v = อัตราการไหลของสายป้อน สายออกและไอ (หน่วย ลิตร/นาที)

g, g^{i}, g^{v} = ความเข้มข้นของอีจี ในสายออก สายป้อนและไอ (หน่วย โมล/กิโลกรัม)

$g^{\bullet}$ = ความเข้มข้นของดีอีจี (หน่วยโมล/กิโลกรัม)

k_1-k_3,

k_5-k_8 = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับสอง (หน่วย ลิตร/โมล.นาที)

k_4 = ค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (หน่วย นาที$^{-1}$)

K_1-K_5 = ค่าคงที่ของสมดุลปฏิกิริยา

m, m^{i}, m^{v} = ความเข้มข้นของเมธานอลในสายออก สายป้อนและไอ (หน่วย โมล/กิโลกรัม)

R_{Em}, R_{Eg},

R_M,

R_{EG},

R_A,

R_Z, R_{Ec},

R_W, R_{DEG} = อัตราการเกิดของ species ที่แสดงในตารางที่ 3-1 (หน่วย โมล/ ลิตร.นาที

R_1-R_8 = อัตราการเกิดปฏิกิริยา (หน่วยโมล/ ลิตร.นาที)

V = ปริมาตรของส่วนที่เกิดปฏิกิริยา (หน่วย ลิตร)

w, w^{i}, w^{v} = ความเข้มข้นของน้ำในสายออก สายป้อนและไอ (หน่วย โมล/กิโลกรัม)

z, z^{i} = ความเข้มข้นของ Diester group ในสายออก และสายป้อน (หน่วย โมล/กิโลกรัม)

ρ = ความหนาแน่นของส่วนที่เกิดปฏิกิริยา (หน่วยกิโลกรัม/ลิตร)

3.3.2 การกำหนดค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_i)

การแก้สมการดุลมวลสาร (3-9) – (3-16) จะทำให้ทราบความเข้มข้นของแต่ละ Species คือ e_m, e_g, m, g, z, e_c, w และ g^* ในหน่วยโมลต่อกิโลกรัม สำหรับค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k_1 ถึง k_8) สามารถหาจากสมการอาร์เรเนียส(Arrhenius Equation) คือ

$$k_i = A_i \exp(-E_i/RT) \qquad (3\text{-}34)$$

สำหรับค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ดังตาราง ก-13 (ภาคผนวก ก)