

ผลการทดลอง

จากการทดลองคำนวณหาร้อยละของน้ำหนักคาร์บอน (carbon weight percent) ในสารไฮโดรคาร์บอนต่าง ๆ ที่ออกมา (ดูภาคผนวก ข) โดยแบ่งสารออกเป็น

- สารออกซิเจน
- สารโอเลฟิน
- สารพาราฟินและสารอโรมาติก

ในตารางที่ 5.1 - 5.3 แสดงผลการคำนวณการกระจายของผลิตภัณฑ์ที่ความเร็วเชิงสเปซต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 280, 320 และ 360 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 5.1 - 5.3 แสดงผลการคำนวณร้อยละของน้ำหนักคาร์บอนของสารไฮโดรคาร์บอนที่อุณหภูมิต่าง ๆ (หน่วยเป็นอัตราส่วนของ $-CH_2$ ในสารผลิตภัณฑ์ต่อ $-CH_2$ ในเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์)

ตารางที่ 5.1 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

เวลาสัมผัส (ชั่วโมง)	สารออกซิเจน	สารโอเลฟิน	สารพาราฟินและสารอโรมาติก
0.000500	0.5061	0.4490	0.0449
0.000200	0.5652	0.4348	-
0.000100	0.7633	0.2317	-
0.000067	0.7890	0.2110	-
0.000059	0.9352	0.0648	-
0.000050	1.0000	-	-

ตารางที่ 5.2 อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส

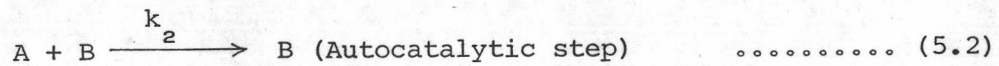
เวลาสัมผัส (ชั่วโมง)	สารออกซิเจน	สารไอลีน	สารพาราฟินและสารโรมาติก
0.000200	0.2911	0.4318	0.2771
0.000067	0.5800	0.3960	0.0240
0.000059	0.7258	0.2384	0.0358
0.000050	0.8319	0.1432	0.0249
0.000033	0.9184	0.0816	-

ตารางที่ 5.3 อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

เวลาสัมผัส (ชั่วโมง)	สารออกซิเจน	สารไอลีน	สารพาราฟินและสารโรมาติก
0.000200	-	0.4565	0.5435
0.000100	0.1700	0.4384	0.3896
0.000067	0.5397	0.3937	0.0666
0.000059	0.6444	0.2942	0.0614
0.000050	0.7541	0.2144	0.0315
0.000033	0.8419	0.1581	-
0.000025	0.9515	0.0485	-

และในรูปที่ 5.1-5.3 แสดงกราฟระหว่างปริมาณของสารไฮโดรคาร์บอน $-CH_2$ ที่เหลือในสารออกซิเจนเนตกับ เวลาสัมผัส

จากการศึกษา เอกสารพบว่าขั้นตอนของปฏิกิริยาการเปลี่ยน เมทานอล เป็นสารไฮโดรคาร์บอนบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติ เป็นกรดจะมีลักษณะ เช่นเดียวกัน จากแบบจำลองของ Chen (10) ปฏิกิริยาการเปลี่ยน เมทานอล เป็นก๊าซโซลีนควอร์จะมีขั้นตอนดังต่อไปนี้



โดยที่ A = สารออกซิเจนเนต

B = สารโอลิฟิน

C = สารอโรมาติกและสารพาราฟิน

k_1, k_2, k_3 = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา 5.1, 5.2 และ 5.3 ตามลำดับ

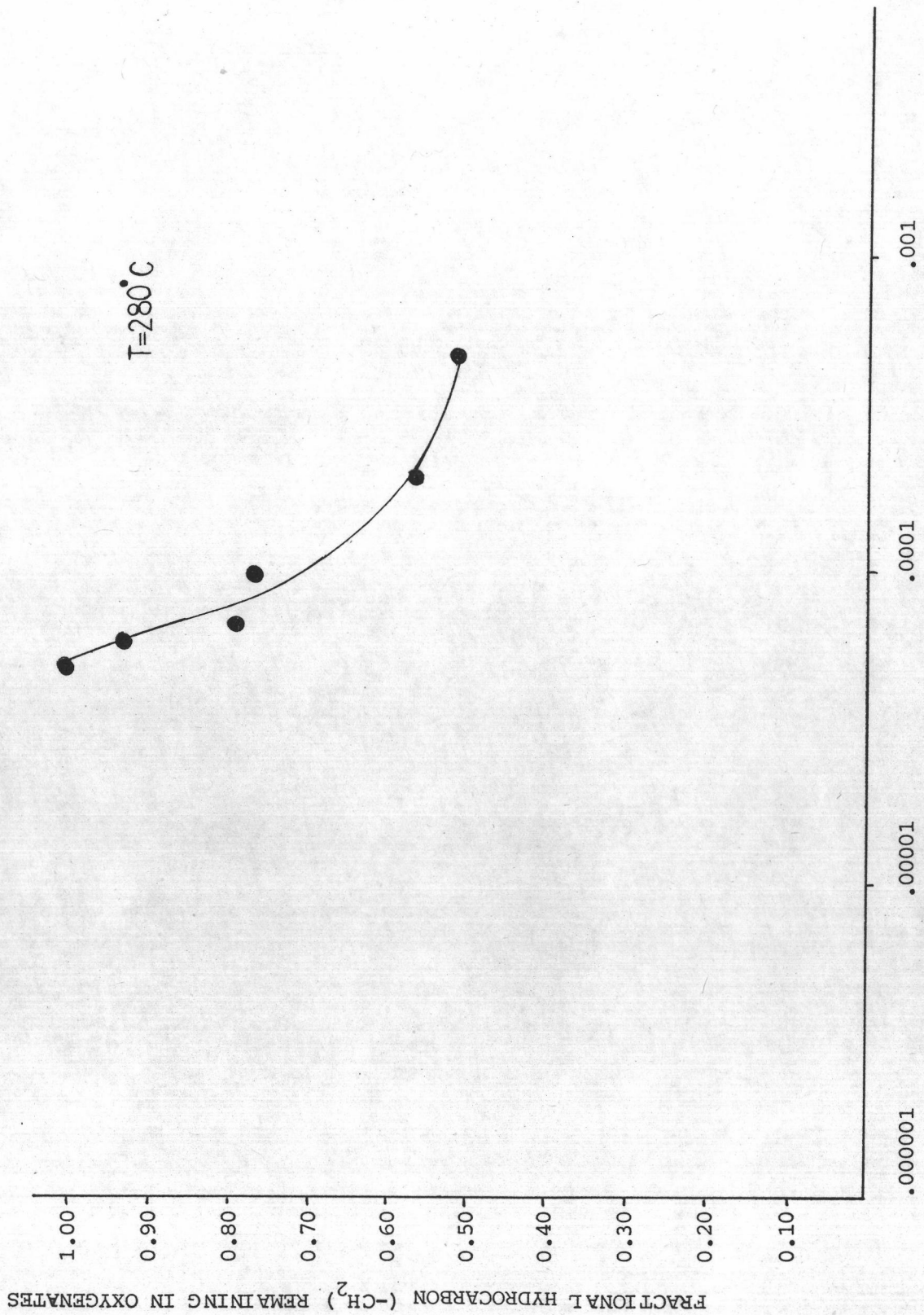
สำหรับปฏิกิริยาภาวะเริ่มต้น (initial state) ของปฏิกิริยาการเกิดสารไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาของการเกิดสารโอลิฟิน สามารถทำการศึกษาได้ในช่วงที่ปฏิกิริยามีอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารออกซิเจนเนตมีค่าต่ำ การเกิดของสารอโรมาติกและสารพาราฟินมีค่าต่ำ (10) ดังนั้นขั้นตอนในสมการที่ 5.3 จึงสามารถละทิ้งได้และจากสมมติฐาน (10,11)

1. ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่ได้รวมน้ำที่เกิดขึ้น
2. เมทานอลและ DME อยู่ในสมดุลและคิดว่าสารทั้งสองชนิดนี้เป็นสารชนิดเดียวกัน
3. สารโอลิฟินที่มีโมเลกุลต่างกันถือว่าเป็นสารชนิดเดียวกัน
4. อัตราการเกิดของสารโอลิฟิน เป็นปฏิกิริยากำลังหนึ่งของสารออกซิเจนเนต

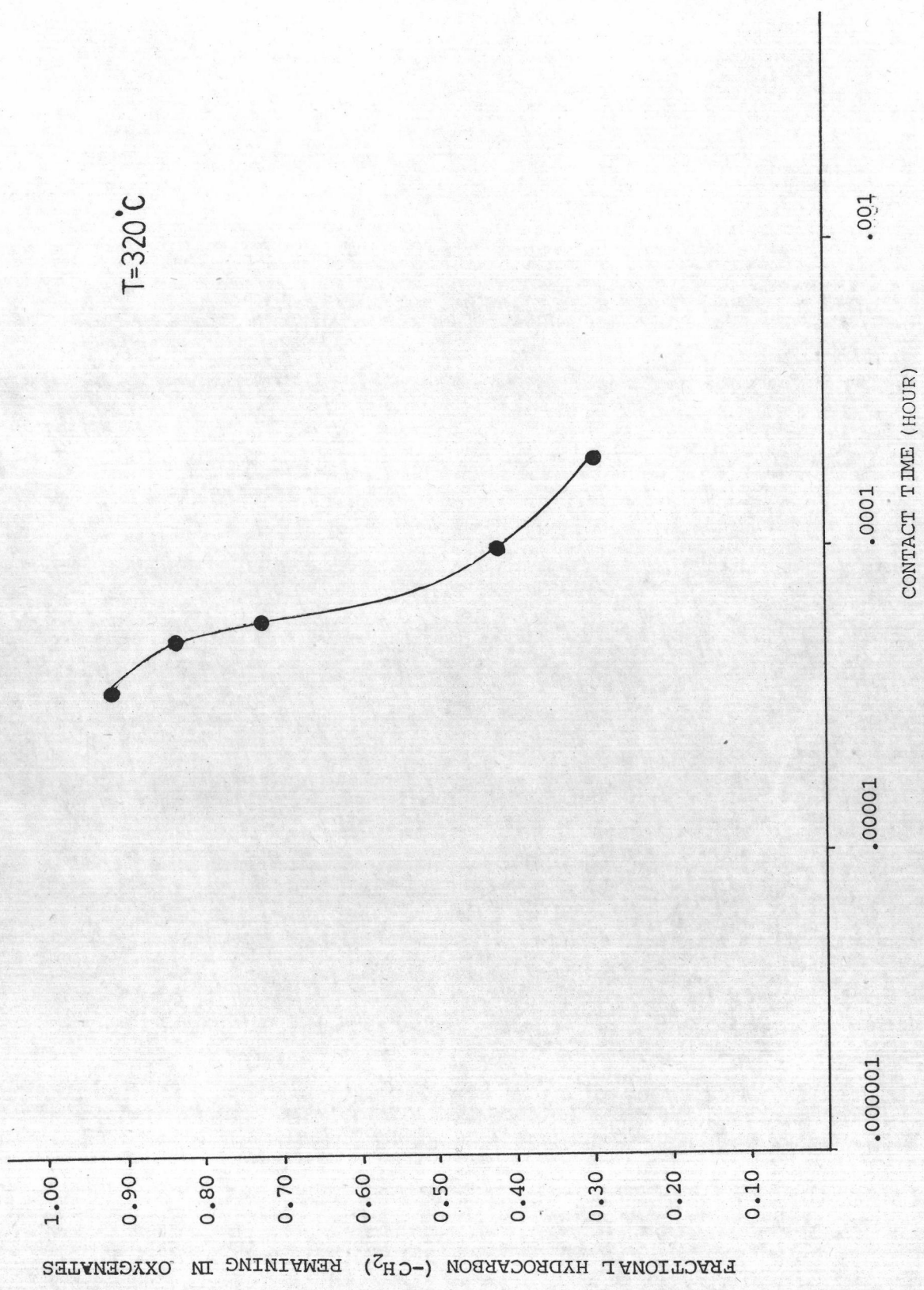
จากสมการที่ 5.1, 5.2 และข้อสมมติฐานสามารถเขียนอัตราการเปลี่ยนแปลงของสารออกซิเจนเนตได้ (10)

$$\frac{dA}{dt} = k_1 A + k_2 AB \quad \dots\dots\dots (5.4)$$

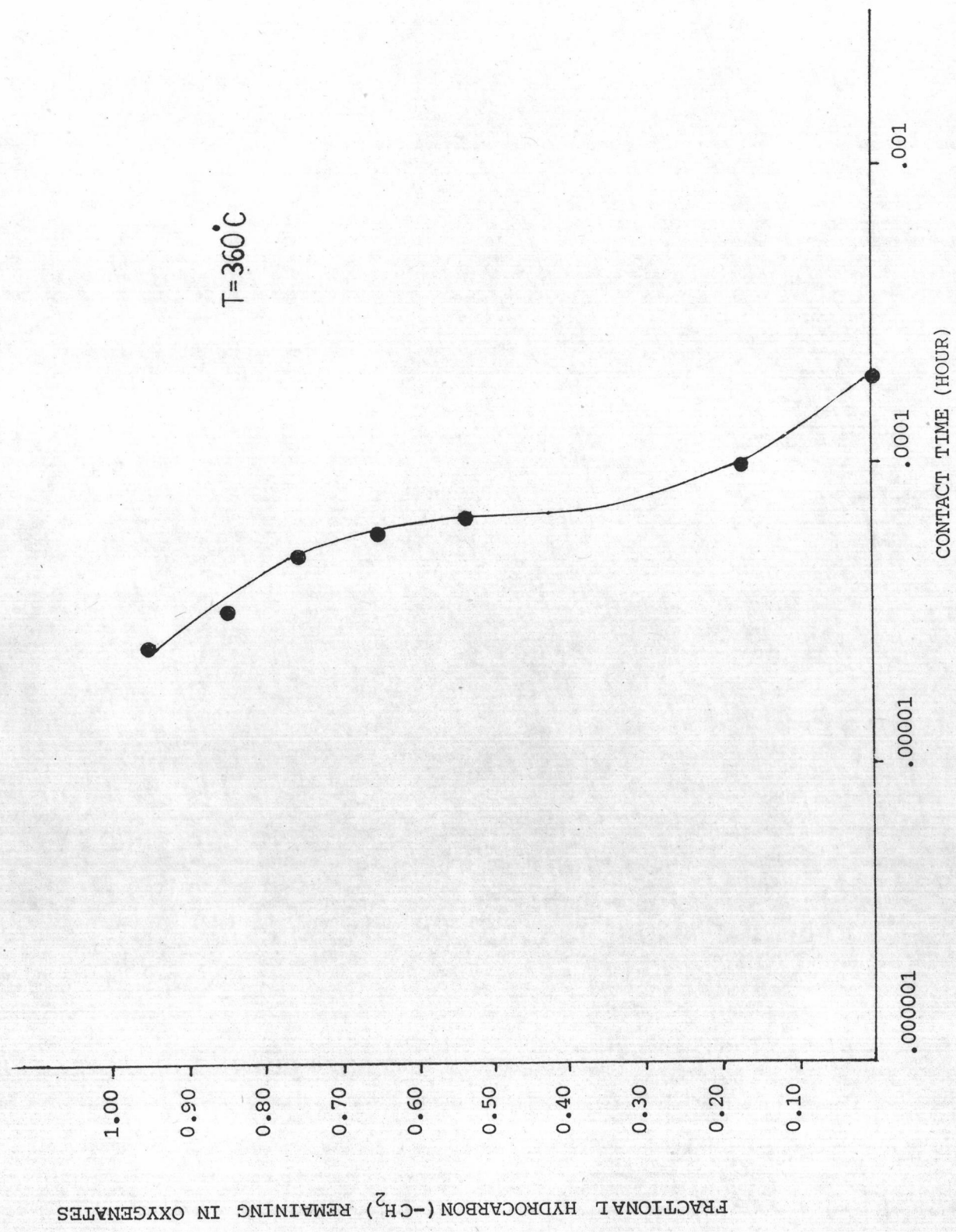
โดยที่ t = เวลา



รูปที่ 5.1 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารไฮโดรคาร์บอน -CH₂ ที่เหลือในสารออกซิจิ เหนือกับ เวลาสัมผัสที่อุณหภูมิ 280 องศา เซลเซียส



รูปที่ 5.2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารไฮโดรคาร์บอน -CH₂ ที่เหลือในสารออกซิเจนกับเวลาสัมผัสที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส



รูปที่ 5.3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณสารไฮโดรคาร์บอน-CH₂ ที่เหลือในสารออกซิจีเนตกับ เวลาสัมผัสที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

และโดยการอินทิเกรต (integrate) สมการที่ 5.4 จะได้ (10)

$$k_2 = \frac{1}{(R+1)t} \ln \frac{(R+B)}{RA} \dots\dots\dots (5.5)$$

สำหรับขั้นตอนในการอินทิเกรตสามารถแสดงได้ดังต่อไปนี้ จากสมการที่ 5.4

$$-dA = (k_1 A + k_2 AB) dt$$

กำหนดให้ $R = \frac{k_1}{k_2}$

$$-dA = k_2 (RA + AB) dt$$

$$\int_{A_0}^A \frac{-dA}{(R+B)A} = \int_0^t k_2 dt$$

$$k_2 t = \int_{A_0}^A \frac{-dA}{(R+B)A}$$

$$= \int_{A_0}^A \frac{-dA}{(R+1-A)A} \quad ; \quad A+B = 1$$

$$= \int_{A_0}^A \frac{dA}{\{A-(1+R)\} A} \dots\dots\dots (5.6)$$

โดยการใช้เทคนิคในการอินทิเกรตแบบเศษส่วนย่อย สามารถอินทิเกรตสมการด้านขวามือได้ดังต่อไปนี้

$$\frac{1}{\{A-(1+R)\} A} = \frac{X}{A} + \frac{Y}{A-(1+R)}$$

$$= \frac{X \{A-(1+R)\} + AY}{\{A-(1+R)\} A}$$

ให้ $A = 0$;

$$1 = -X(1+R)$$

$$X = \frac{-1}{1+R}$$

ให้ $A = 1+R$;

$$1 = Y(1+R)$$

$$Y = \frac{1}{1+R}$$

$$\begin{aligned} \int_{A_0}^A \frac{dA}{\{A-(1+R)\} A} &= \int_{A_0}^A \frac{-dA}{(1+R)A} + \int_{A_0}^A \frac{dA}{(1+R) \{A-(1+R)\}} \\ &= \frac{1}{R+1} \left\{ -\ln A \Big|_{A_0}^A + \ln (A-1-R) \Big|_{A_0}^A \right\} \\ &= \frac{1}{R+1} \left\{ \ln \frac{A_0}{A} + \ln \frac{A-1-R}{A_0-1-R} \right\} \\ &= \frac{1}{R+1} \left\{ \ln \frac{(A-1-R) A_0}{(A_0-1-R) A} \right\} \\ &= \frac{1}{R+1} \left\{ \ln \frac{(R+1-A) A_0}{(R+1-A) A} \right\} \end{aligned}$$

ดังนั้นจากสมการที่ 5.6 จะได้

$$\begin{aligned} k_2 t &= \frac{1}{R+1} \left\{ \ln \frac{(R+1-A) A_0}{(R+1-A) A} \right\} \\ &= \frac{1}{R+1} \left\{ \ln \frac{(R+B) A_0}{(R+1-A) A} \right\}; B = 1-A \\ k_2 &= \frac{1}{(R+1)t} \left\{ \ln \frac{(R+B)}{RA} \right\}; A_0 = 1 \end{aligned}$$

จากสมการที่ 5.5 สามารถจัดรูปเป็น

$$\ln \frac{(R+B)}{RA} = k_2 (1+R)t \dots\dots\dots (5.7)$$

จากสมการที่ 5.7 จะเห็นว่าถ้าเขียนกราฟระหว่าง t กับ $\ln\left(\frac{R+B}{AR}\right)$ จะได้กราฟเส้นตรงโดยที่ความชันของเส้นตรงมีค่าเท่ากับ $k_2(1+R)$ ดังนั้นข้อมูลที่ได้จากการทดลองสุ่มค่า R โดยมีเงื่อนไขว่าค่า R นั้นควรมีค่าน้อยกว่า 1 แต่มากกว่า 0 เนื่องจากค่าของสารไอลิฟินที่มีคาร์บอน 2 อะตอม (C_2) ที่ได้มีค่าน้อยกว่าสารไอลิฟินที่มีคาร์บอน 3 และ 4 อะตอม ที่เกิดขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดของสารอีทีน (สมการที่ 5.1) มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับอัตราการทำปฏิกิริยาของสารออกซิเจนกับสารไอลิฟิน (สมการที่ 5.2) คำนวณหาค่า $\ln\left(\frac{R+B}{AR}\right)$ ที่เวลาต่าง ๆ จากนั้นหาสมการเส้นตรง ($Y=mx+C$) ที่เหมาะสมที่จะเป็นตัวแทนของจุดต่าง ๆ ที่ R มีค่าต่าง ๆ กันโดยใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) สำหรับเส้นถดถอยแบบเส้นตรง (ดูภาคผนวก ค) ซึ่งแสดงผลการคำนวณไว้ในตารางที่ 5.4 - 5.6

ตารางที่ 5.4 ผลการติดต่อกับแบบจำลองที่มี 280 องศาเซตเบียร์

R	C*	m	ผลรวมของกำลังสองของ ความคลาดเคลื่อน	ความคลาดเคลื่อนในการ ประมาณค่า	สัมประสิทธิ์ของการ ตัดสินใจ
0.10	0.6899	3994.825	1.9033	0.6898	0.5599
0.20	0.4536	3285.622	1.0531	0.5131	0.6083
0.40	0.2940	2643.914	0.5673	0.3765	0.6515
0.60	0.2311	2329.320	0.4004	0.3164	0.6727
0.80	0.1972	2139.333	0.3180	0.2820	0.6858
0.85	0.1911	2103.189	0.3036	0.2755	0.6885
0.90	0.1856	2069.788	0.2909	0.2697	0.6907
0.95	0.1806	2039.673	0.2796	0.2644	0.6930
0.97	0.1787	2028.118	0.2754	0.2624	0.6938
0.98	0.1779	2022.427	0.2763	0.2634	0.6935


* เบื้องต้นค่าที่ได้จากการคำนวณทางสถิติซึ่งจากสมการที่ 5.7 ค่า C ควรจะมีค่าเท่ากับ 0

ตารางที่ 5.5 ผลการพิชิตข้อมูลกับแบบจำลองที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส

R	C *	III	ผลรวมของกำลังสองของ ความคลาดเคลื่อน	ความคลาดเคลื่อนใน การประมาณค่า	สัมประสิทธิ์ของการ ตัดสินใจ
0.10	0.7240	11553.180	0.6823	0.4783	0.7788
0.20	0.4036	10414.130	0.4471	0.3861	0.8145
0.40	0.1932	9246.709	0.2639	0.2966	0.8543
0.60	0.1119	8640.443	0.1905	0.2520	0.8764
0.80	0.0688	8266.094	0.1521	0.2251	0.8905
0.85	0.0609	8193.503	0.1452	0.2200	0.8932
0.90	0.0540	8127.705	0.1391	0.2153	0.8958
0.93	0.0501	8090.416	0.1357	0.2127	0.8972
0.95	0.0477	8066.737	0.1336	0.2110	0.8981
0.97	0.0469	8108.974	0.1381	0.2145	0.8960

* เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณทางสถิติซึ่งจากสมการที่ 5.7 ค่า C ควรจะมีค่าเท่ากับ 0

ตารางที่ 5.6 ผลการที่ข้อมูลกับแบบจำลองที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส



R	C*	m	ผลรวมของกำลังสองของความคลาดเคลื่อน	ความคลาดเคลื่อนในการประมาณค่า	สัมประสิทธิ์ขององศาอิสระ
0.090	-0.34180	39772.75	0.0973	0.1559	0.9823
0.100	-0.38080	38197.27	0.0901	0.1501	0.9831
0.130	-0.46510	36711.33	0.0776	0.1393	0.9842
0.138	-0.49200	36365.76	0.0758	0.1376	0.9842
0.140	-0.48590	36282.67	0.0754	0.1373	0.9843
0.142	-0.48970	36199.18	0.0751	0.1371	0.9843
0.145	-0.49530	36078.41	0.0747	0.1366	0.9842
0.200	-0.45340	32670.88	0.0843	0.1451	0.9785
0.400	-0.65710	30324.59	0.0958	0.1548	0.9718
0.600	-0.67980	28384.06	0.1156	0.1699	0.9616
0.800	0.00005	27203.90	0.1294	0.1797	0.9536

* เป็นค่าที่ได้จากการคำนวณทางสถิติซึ่งจากสมการที่ 5.7 ค่า C ควรจะมีค่าเท่ากับ 0

จากตารางทั้ง 3 เลือกค่า R, C และ m ที่ใช้แทนความสัมพันธ์ระหว่าง t และ $\ln \frac{(B+R)}{AR}$ ที่ดีที่สุดโดยพิจารณาจากผลรวมของค่ากำลังสองของความคลาดเคลื่อน, ความคลาดเคลื่อนในการประมาณค่าและสัมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (ดูรายละเอียดภาคผนวก ค)

ค่า m ที่ได้นำมาคำนวณค่า k_2 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 5.7 คือ

$$m = (1+R) k_2$$

$$k_2 = \frac{m}{(1+R)} \dots \dots \dots (5.8)$$

$$\text{และ } k_1 = k_2 R \dots \dots \dots (5.9)$$

ซึ่งแสดงผลในตารางที่ 5.7

ตารางที่ 5.7 ค่า k_2 และ k_1 ที่ได้จากการคำนวณโดยสมการที่ 5.8 และ 5.9

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	k_1	k_2	R
280	998.77	1029.66	0.970
320	3929.95	4136.79	0.950
360	4501.12	31698.06	0.142

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยากับอุณหภูมินั้นสามารถเขียนอยู่ในรูปสมการของอาลีเนียส คือ

$$k = k_0 \cdot \text{Exp} (-\Delta E_a / RT) \dots \dots \dots (5.10)$$

โดยที่

$$k = \text{ค่าคงที่ของปฏิกิริยา}$$

$$k_0 = \text{ค่าคงที่}$$

$$\Delta E_a = \text{พลังงานกระตุ้นที่ปรากฏ}$$

$$R = \text{ค่าคงที่ของก๊าซ} = 1.987 \text{ แคลอรี/กรัม-โมล-องศาเซลเซียส}$$

$$T = \text{อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)}$$

จากสมการที่ 5.10 จะได้ว่า

$$\ln k = -\Delta E_a/RT + \ln k_0 \dots\dots\dots (5.11)$$

ถ้าเขียนกราฟของความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$ ได้ความสัมพันธ์แบบ

เส้นตรงโดยที่

$$\text{ความชัน} = -\Delta E_a/R$$

$$\text{จุดตัดบนแกน Y} = \ln k_0$$

ในกรณีของค่า k_2 โดยใช้การหาสมการถดถอยแบบเส้นตรงในภาคผนวก ค จะได้ค่า

คงที่ต่าง ๆ และผลการวิเคราะห์ดังในตารางที่ 5.8

คำนวณค่าพลังงานกระตุ้นที่ปรากฏและค่า k_0

$$-\Delta E_a/R = -14881.62$$

$$\Delta E_a = 14881.62 R$$

$$= 14881.62 \times 1.987$$

$$= 29569.78 \text{ แคลอรี/กรัม-โมล}$$

สำหรับค่า k_0

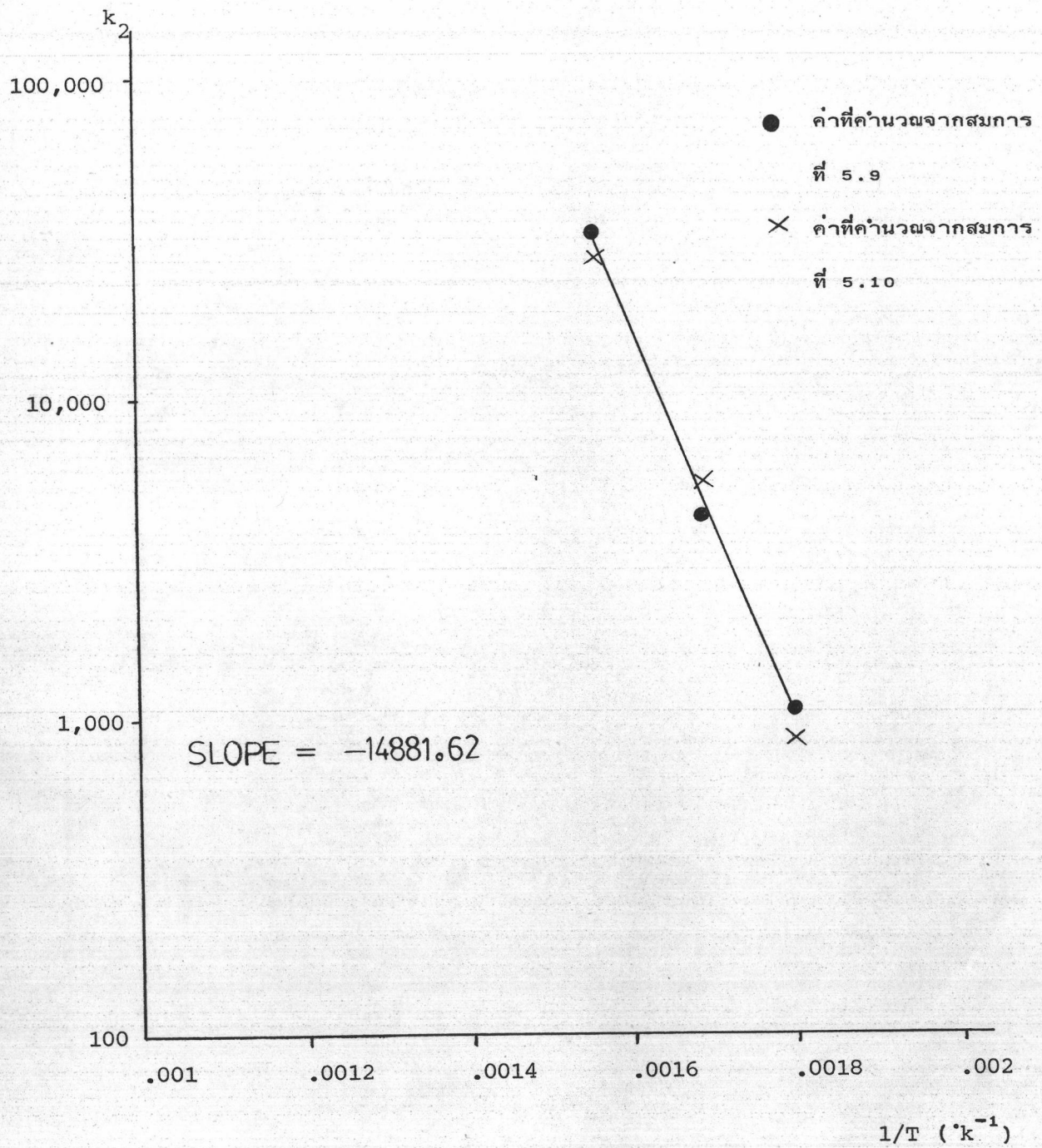
$$\ln k_0 = 33.70771$$

$$k_0 = 3.56 \times 10^{14}$$

ในรูปที่ 5.4 แสดงกราฟของค่า $\ln k$ กับ $1/T$ ที่ได้จากการคำนวณ

ตารางที่ 5.8 ค่าคงที่ต่าง ๆ และผลการวิเคราะห์สมการอาดีเมียมสำหรับค่า k_2

C	m	ผลรวมของกำลังสองของ ความคลาดเคลื่อน	ความคลาดเคลื่อนในการ ประมาณค่า	สัมประสิทธิ์ของการ ตัดสินใจ
33.70771	-14881.62	0.1263	0.3554	0.9787



รูปที่ 5.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง k_2 กับ $1/T$ ที่ได้จากการคำนวณ