



การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมักเพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน



โดย

ศุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

โครงการวิจัยเลขที่ 69G-CHEM-2547

ทุนงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

ตุลาคม 2547



สถาบันวิจัยและพัฒนาของคณะวิศวกรรมศาสตร์ไม่รับผิดชอบ
ต่อผลเสียใด ๆ อันอาจเกิดจากการนำความคิดเห็นในเอกสาร
ฉบับนี้ไปใช้ ความคิดเห็นที่ปรากฏในเอกสารเป็นความคิดเห็น
ของผู้เขียนซึ่งไม่จำเป็นต้องเป็นความคิดเห็นของสถาบัน ฯ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมักเพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน



โดย
สุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์

โครงการวิจัยเลขที่ 69G-CHEM-2547

ทูลงบประมาณแผ่นดิน ปี 2547

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

ตุลาคม 2547

การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมักเพื่อนำมาทำ
เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะวิศวกรรมศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กรุงเทพฯ

ตุลาคม 2547

สารบัญ

	หน้า
แบบ วช. 4 ก/พ	1
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย	
1) วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัย ที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	3
3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว	4
4) งานตามโครงการที่จะทำในปีที่ 2 (ตุลาคม 2547 – กันยายน 2548)	5
รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานวิจัย	
บทคัดย่อ	6
บทที่ 1 บทนำ	7
บทที่ 2 วิธีการทดลองและการจำลองหอกลับแบบมีปฏิริยาด้วยโปรแกรม Aspen Plus	11
บทที่ 3 ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง	16
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	24
บทที่ 5 ปัญหาและอุปสรรค	25
เอกสารอ้างอิง	26
ภาคผนวก ก.	27
ภาคผนวก ข.	30
ภาคผนวก ค.	33
ภาคผนวก ง.	35

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เลขหมู่

กท
๐๓๑๕

เลขทะเบียน ๐๑๒๔๔๓

วัน, เดือน, ปี ๒๕๓๖. ๔๖

แบบรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ได้รับการสนับสนุน
ยุทธศาสตร์การพัฒนาศักยภาพการแข่งขันอุตสาหกรรม กลุ่ม Basic and Strategic Industry

โครงการวิจัยเรื่อง (ภาษาไทย) การใช้ผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จาก
กระบวนการหมักเพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับ
น้ำมันเบนซิน

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

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยประจำปีงบประมาณ 2547 จำนวนเงิน 800,000 บาท
รายงานความก้าวหน้าของการวิจัย 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ 1 ตุลาคม 2546
รายงานความก้าวหน้าของการวิจัยครั้งที่ 2 ระหว่าง 1 มีนาคม 2547 ถึง 30 กันยายน 2547
รายนามคณะผู้ทำการวิจัย พร้อมทั้งหน่วยงานที่สังกัดและหมายเลขโทรศัพท์

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

ลงชื่อ.....

(นายสุทธิชัย อัสสะบำรุงรัตน์)

ผู้วิจัยหลัก

30 กันยายน 2547

หัวข้อรายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของการวิจัยที่ส่งมาด้วย

1. รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
2. สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว
3. งานตามโครงการที่จะทำในงวดที่ 3

สำนักงานวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

(1) วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.1 เพื่อศึกษากระบวนการผลิตสารเทอร์เชียรี เอมีว เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAEЕ) ซึ่งเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน จากผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากกระบวนการหมักผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เช่น อ้อย มันสำปะหลัง เป็นต้น
- 1.2 เพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการนี้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอยู่ในเชิงการค้า ได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) แอมเบอร์ลิสต์ 16 (Amberlyst 16) แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) แอมเบอร์ลิสต์ 131 (Amberlyst 131) โดวเอ็กซ์ (Dowex 50WX8) และ เบต้าซีโอไลต์ (β -zeolite)
- 1.3 เพื่อศึกษาผลของภาวะการทำงานต่าง ๆ ที่มีต่อการผลิตสาร TAEЕ



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย
(2) สรุปตารางเปรียบเทียบระหว่างแผนงานวิจัยที่เสนอไว้
ในโครงการกับงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

กิจกรรม/ขั้นตอนการดำเนินงาน	ปีที่ 1				ปีที่ 2			
	ไตรมาส1	ไตรมาส2	ไตรมาส3	ไตรมาส4	ไตรมาส1	ไตรมาส2	ไตรมาส3	ไตรมาส4
ศึกษาหลักการพื้นฐานและรวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง								
เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์								
ปรับปรุงชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยา								
ทำการทดสอบเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม								
หาสมการแสดงอัตราการผลิตปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งที่เลือกไว้								
ปรับปรุงชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยา								
ทำการทดลองในชุดอุปกรณ์การกลั่นแบบมีปฏิกิริยา								
จำลองกระบวนการผลิตโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS								
วิเคราะห์ผลการทดลอง								
สรุปผลและจัดทำรายงาน								

สถาบันวิทยบริการ

แผนงานวิจัยที่เสนอไว้ในโครงการ

งานวิจัยที่ได้ทำจริง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

(3) รายละเอียดของผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว

ในช่วงปีที่ 1 ผลงานวิจัยที่ได้ดำเนินการไปแล้ว มีดังนี้

1. ค้นคว้าหาข้อมูลในการวิจัยและศึกษาหลักการพื้นฐานตลอดจนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจากวารสารต่างประเทศ
2. เตรียมอุปกรณ์และสั่งซื้อสารเคมีเพื่อใช้ทดสอบหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
3. ทำการทดสอบหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม
4. ทำการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS และศึกษาภาวะที่เหมาะสมเบื้องต้นในการดำเนินงานหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา

ผลงานการเผยแพร่ความรู้จากโครงการวิจัย

การนำเสนอผลงานในที่ประชุม Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2004), Bangkok, December 1 – 3, 2004 จำนวน 2 บทความ คือ

- 1) O. Boonthumtirawuti, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat, P. Praserthdam and S. Goto "Catalyst Screening for Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether from tert-Amyl Alcohol and Ethanol" (poster presentation).
- 2) U. Sahapatsombud, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat P. Praserthdam and S. Goto "Simulation of Reactive Distillation for Synthesis of tert-Amyl Ethyl Ether" (oral presentation).



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายละเอียดเกี่ยวกับผลงานความก้าวหน้าของงานวิจัย

(4) งานตามโครงการที่จะทำในงวดที่ 3 (ตุลาคม 2546 – มีนาคม 2548)

1. ทำการทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกโดยใช้ชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อหาสมการแสดงอัตราการผลิตปฏิกิริยา
2. ปรับปรุงชุดอุปกรณ์สำหรับทดสอบการกลั่นแบบมีปฏิกิริยาและทำการทดลองในหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยา
3. สรุปผลและจัดทำรายงานความก้าวหน้าครั้งที่ 3



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อ

รายงานฉบับนี้เป็นรายงานความก้าวหน้าของการวิจัยครั้งที่สองของโครงการการนำผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการกลั่นแอลกอฮอล์ที่ได้จากการหมักเพื่อนำมาทำเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน รายงานฉบับนี้ประกอบด้วยสองส่วน ส่วนแรกเกี่ยวข้องกับทางเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเปรียบเทียบกันในการผลิตสารประกอบ เทอร์เชียรี เอมีว เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAAE) โดยตรงจากสารประกอบเทอร์เชียรี เอมีว แอลกอฮอล์ (Tertiary amyl alcohol, TAA) ทำปฏิกิริยากับเอทานอล (EtOH) ในสภาวะที่เป็นของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เปรียบเทียบ ได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15) แอมเบอร์ลิสต์ 16 (Amberlyst 16) แอมเบอร์ลิสต์ 36 (Amberlyst 36) แอมเบอร์ลิสต์ 131 (Amberlyst 131) โดว็กซ์ 50WX8 (Dowex) และ เบต้าซีโอไลต์ (β -zeolite) ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 และ 40 ที่อยู่ในรูปของโปรตอนไอออน โดยทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 0.8 เมกะปาสคาล ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร ในส่วนที่สองเป็นการจำลองการสังเคราะห์ TAAE ในหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาซึ่งเป็นหอกกลั่นที่ได้นำเอาทั้งส่วนของการเกิดปฏิกิริยาและส่วนของการกลั่นเข้าไว้ด้วยกันโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัส (Aspen Plus) โดยในส่วนของจำลองนั้นจะใช้ค่าพารามิเตอร์ทางจลศาสตร์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (Etherification) ระหว่าง TAA และ EtOH จากงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [5] โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแอมเบอร์ลิสต์ 15 การจำลองนี้ทำเพื่อศึกษาถึงผลของค่าพารามิเตอร์ต่างๆที่มีผลต่อสมรรถนะของหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาโดยพารามิเตอร์ที่ศึกษาได้แก่ จำนวนชั้นของหอกกลั่น ตำแหน่งของสายป้อน จำนวนชั้นของการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนการป้อนกลับ ค่าความร้อนที่ป้อนเข้าสู่หอกกลั่น เป็นต้น ข้อมูลที่ได้นี้จะประโยชน์ในการเลือกภาวะการทดลองที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาที่จะดำเนินการต่อไป



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1 บทนำ

ปัญหาสำคัญประการหนึ่งที่รัฐบาลไทยต้องประสบทุกปีคือปัญหาราคาสินค้าเกษตร เนื่องจากผลผลิตทางการเกษตรส่วนใหญ่เป็นผลิตภัณฑ์ที่นำเสียได้และออกเป็นฤดูกาลพร้อมกัน ทำให้เกษตรกรต้องเร่งขายผลผลิตและถูกกดราคาจากพ่อค้าคนกลางเป็นประจำ นอกจากนี้การแข่งขันกันส่งออกกระหว่างประเทศต่างๆที่มีสินค้าการเกษตรชนิดเดียวกันเพื่อขายให้ประเทศคู่ค้าก็เป็นอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้สินค้าทางการเกษตรมีราคาตกต่ำ แนวทางหนึ่งในการแก้ไขปัญหาคือการนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีมูลค่าเพิ่ม กระบวนการแปรรูปผลผลิตทางการเกษตรแนวทางหนึ่งที่นิยมคือกระบวนการหมักแป้งหรือน้ำตาลเพื่อผลิตเป็นแอลกอฮอล์ซึ่งปัจจุบันได้รับความนิยมอย่างกว้างขวางจากทั้งภาครัฐบาลและภาคเอกชน

ในการหมักเพื่อผลิตเอทานอล (หรือเอทิลแอลกอฮอล์) นั้นพบว่ามีผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By-product) เกิดขึ้น คือ ฟิวเซลอยล์ (Fusel oil) ซึ่งมีองค์ประกอบโดยประมาณคือ โพรพิลแอลกอฮอล์ 7% บิวทิลแอลกอฮอล์ 25% และเอมีล แอลกอฮอล์ 68% ดังนั้นในการนำผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ต่อเพื่อเพิ่มมูลค่าจึงเป็นแนวทางในการใช้ประโยชน์จากผลิตภัณฑ์จากการหมักผลผลิตจากการเกษตรให้เกิดประโยชน์สูงสุดแนวทางหนึ่งในการใช้ประโยชน์ของเอมีล แอลกอฮอล์ที่ได้คือการนำไปผลิตสารเทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAE) ซึ่งเป็นสารเพิ่มค่าออกเทนสำหรับน้ำมันเบนซิน ในอดีตสารประกอบตะกั่วอินทรีย์ เช่น เตตระเมทิล เลด (TML) และ เตตระเอทิล เลด (TEL) ถูกใช้เติมลงในน้ำมันเพื่อทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มค่าออกเทน ช่วยให้การเผาไหม้ของน้ำมันเชื้อเพลิงสมบูรณ์ขึ้น แต่พบว่าสารประกอบดังกล่าวระเหยได้ง่าย และปลดปล่อยโลหะตะกั่วออกมาสู่บรรยากาศ ซึ่งเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตอย่างมาก ดังนั้นต่อมาจึงเปลี่ยนมาใช้สารประกอบของออกซิเจน (Oxygenate) เติมลงในน้ำมันแทน ซึ่งจะอยู่ในรูปของสารประกอบอีเทอร์ และสารประกอบแอลกอฮอล์ อาทิเช่น เมทานอล (MeOH) เอทานอล (EtOH) เมทิล เทอร์เชียรี บิวทิล อีเทอร์ (Methyl tertiary butyl ether, MTBE) เอทิล เทอร์เชียรี บิวทิล อีเทอร์ (Ethyl Tertiary Butyl ether, ETBE) เทอร์เชียรี เอมีล เมทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Methyl Ether, TAME) และ เทอร์เชียรี เอมีล เอทิล อีเทอร์ (Tertiary Amyl Ethyl Ether, TAE) เป็นต้น ซึ่งสารแต่ละชนิดมีความเหมาะสมในการทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนแตกต่างกัน สมบัติของสารต่างๆ สามารถสรุปได้ดังตารางต่อไปนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1 สรุปคุณสมบัติของสารเพิ่มค่าออกเทนชนิดต่างๆ

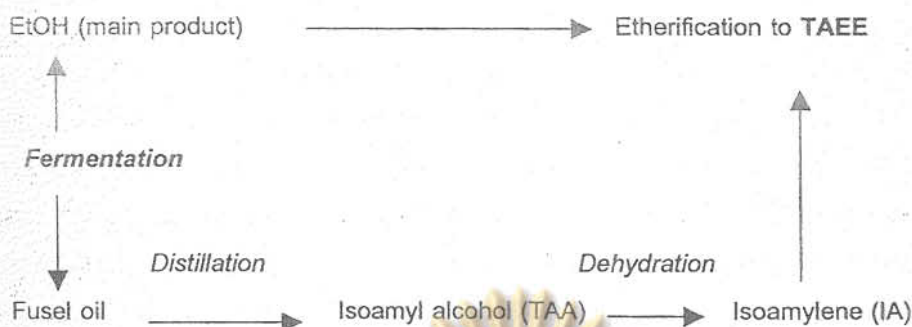
คุณสมบัติ	MTBE	ETBE	EtOH	TAME	TAAE
ความดันเมื่อผสมลงในน้ำมัน (ปราศกาล)	54.15	30.34	124.1	17.24	6.89
ค่าออกเทน	110	112	115	105	109
จุดเดือด (เคลวิน)	328	345	351	358	379
ปริมาณ ออกซิเจน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	18.2	15.7	34.7	15.7	13.8
การละลายน้ำ	4.3	1.20	∞	1.15	NA
การกระจายตัวในน้ำมัน	สูง	สูง	ต่ำ	สูง	NA

NA = ไม่มีข้อมูล

ในปัจจุบันนี้สารประกอบของออกซิเจนสำหรับใช้เพิ่มค่าออกเทนที่ใช้มากทางการค้า คือ MTBE ซึ่งสังเคราะห์จาก MeOH กับเทอร์เชียรี บิวทานอล (Tertiary Butanol, TBA) หรือแก๊สไอโซ บิวทิลีน (Isobutylene, IB) แต่ปัจจุบันพบว่า MTBE สามารถปนเปื้อนในน้ำใต้ดินซึ่งเป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อม ทำให้บางรัฐในประเทศสหรัฐอเมริกาได้ประกาศยกเลิกการใช้ MTBE (Parkinson, 1999) และคาดว่าในอนาคตจะมีการยกเลิกการใช้สาร MTBE ทั่วโลก ด้วยเหตุนี้ทำให้งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์สารประกอบออกซิเจนตัวอื่นได้รับความสนใจมาก ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ ETBE ซึ่งผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาของ EtOH กับ TBA แต่ในอนาคตคาดว่า ETBE น่าจะก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ เช่นเดียวกับ MTBE ทั้งนี้เป็นผลจากโครงสร้างที่คล้ายคลึงกัน การใช้สารประกอบของออกซิเจนประเภทอื่นๆ เช่น เมทานอล (MeOH) และเอทานอล (EtOH) ซึ่งมีขั้วและไม่ละลายในน้ำมัน นอกจากนี้ยังมีราคาสูง สามารถกัดกร่อนเครื่องยนต์ และระเหยง่าย จึงไม่เหมาะสมนักกับประเทศในเขตร้อน

ทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความสนใจคือการผลิตสารประกอบของออกซิเจนจำพวกสารประกอบอีเทอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงขึ้น เช่น TAME และ TAAE เนื่องจากความดันไอของสารมีค่าต่ำจึงมีความเหมาะสมสำหรับใช้ในประเทศในเขตร้อนอย่างประเทศไทยได้ TAME ผลิตจาก MeOH กับแก๊สไอโซเอมิลีน (Isoamylene, IA) ขณะที่ TAAE ผลิตได้จาก EtOH กับ IA โดยที่ IA นั้นผลิตจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการหมักผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เมื่อพิจารณาในแง่ของการใช้พลังงานจากแหล่งพลังงานที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Renewable sources) พบว่าการผลิต TAAE มีความเหมาะสมกว่า TAME เนื่องจาก EtOH เป็นสารหลักที่ได้จากการหมักของผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร เช่น ต้นอ้อย น้ำตาล ข้าว แป้งมันสำปะหลัง เป็นต้น [1] (ซึ่งขณะเดียวกันก็ได้ TAA เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง) ขณะที่ MeOH นั้นผลิตจากสารตั้งต้นจำพวกไฮโดรคาร์บอนซึ่งมาจากแก๊สธรรมชาติหรือน้ำมันดิบซึ่งจัดเป็นแหล่งพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป

กระบวนการผลิต TAAE จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการหมักสามารถสรุปได้จากแผนผังต่อไปนี้



ในการหมักนั้นจะได้ EtOH เป็นผลิตภัณฑ์หลักและฟูเซลอยล์เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง TAA ที่อยู่ในฟูเซลอยล์จะนำมากลั่นแยกและนำไปทำปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (Dehydration) เพื่อดึงน้ำออกจากโมเลกุลได้เป็น IA ซึ่งจะไปทำปฏิกิริยากับ EtOH ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์หลักจากการหมักเพื่อผลิตเป็นสารเพิ่มค่าออกเทน TAAE ซึ่งสมการของการทำปฏิกิริยาเป็นดังต่อไปนี้



โดยที่ 2M1B คือ 2-methyl-1-butene และ 2MB2 คือ 2-methyl-2-butene ได้มีนักวิจัยบางท่านที่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยานี้มาบ้างแล้ว เช่น Rihko และคณะ [2] ทำการศึกษาการสังเคราะห์ 2-Methoxy-2-methylbutane, TAME จาก MeOH กับไอโซเอมิลีน และ 2-Ethoxy-2-methylbutane, TAAE จาก EtOH กับ IA ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และเป็นปฏิกิริยาในสถานะของเหลว พบว่าผลของสัดส่วนโดยโมลเริ่มต้นของแอลกอฮอล์กับไอโซเอมิลีน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ส่งผลต่อค่าคงที่ของสมดุล (K_e) ของปฏิกิริยา พบว่าค่า K_e ของ TAME มีค่ามากกว่า TAAE ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษา

Linnekoski และคณะ [3] ทำการศึกษาปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (Etherification) และปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration) ของ 2M2B และ 2M1B โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนชนิดต่อเนื่อง (CSTR) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ แอมเบอร์ลิสท์ 16 ทำการทดสอบอัตราเร็วของปฏิกิริยาทั้งหมด (Overall rate) ได้เป็นแบบ Langmuir-Hinshelwood โดยกลไกเกิดขึ้นแบบมีการดูดซับสารทุกตัวแบบไซต์เดียว (Single site) มีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาที่ผิว (Surface reaction) เป็นขั้นกำหนดความเร็วของปฏิกิริยา พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน และปฏิกิริยาดีไฮเดรชันเป็น 117.7 kJ.mol⁻¹ และ 79.9 kJ.mol⁻¹ ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาดังกล่าวมีข้อจำกัดทางเทอร์โมไดนามิกส์คือปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้อย่างไม่สมบูรณ์ ซึ่งกระบวนการที่เป็นที่ยอมรับในปัจจุบันสำหรับใช้ในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือการทำปฏิกิริยาในหอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยา (Reactive distillation) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น น้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงจะแยกออกไประหว่างเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไปข้างหน้าได้สมบูรณ์ขึ้น นอกจากนี้การใช้กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิกิริยายังเป็นการลดภาระของกระบวนการแยกสารที่ต้องใช้ในการทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์ได้อีกด้วย หอกกลั่นแบบมีปฏิกิริยาได้มีการนำมาใช้อย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตสารประกอบออกซิเจนสำหรับใช้

เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนให้น้ำมันเบนซิน เช่น ในการผลิต MTBE หรือ ETBE [4] ทั้งในระดับอุตสาหกรรมและในห้องปฏิบัติการวิจัย อย่างไรก็ตามยังมีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่เกี่ยวข้องกับการประยุกต์ใช้หอกลั่นแบบมีปฏิริยานี้กับการผลิตสารประกอบของออกซิเจนที่มีขนาดใหญ่ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง TAE ตัวอย่างงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้แก่ งานวิจัยของ Aiouache และ Goto [9] ซึ่งได้ศึกษาการใช้หอกลั่นแบบมีปฏิริยากับการผลิต IA ซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิต TAE โดยพบว่าหอกลั่นแบบมีปฏิริยาช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิริยาและเมื่อมีการติดตั้งหน่วยแยกของเหลว (Decanter) จะสามารถประหยัดพลังงานที่ใช้ในหม้อต้มซ้ำ (Reboiler) ได้ถึง 80 เปอร์เซ็นต์ อย่างไรก็ตามแม้ว่าจะมีการศึกษากระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยากับการผลิต TAE จำนวนน้อยมากแต่ความสำเร็จของการใช้กระบวนการกลั่นแบบมีปฏิริยากับการผลิตสารประกอบของออกซิเจนตัวอื่นๆ น่าจะทำให้การผลิตสาร TAE โดยกระบวนการดังกล่าวนี้ประสบความสำเร็จด้วย [10]



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2 วิธีการทดลองและ การจำลองหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาด้วยโปรแกรม Aspen Plus

ในบทที่ 2 นี้จะเกี่ยวกับวิธีการทดลองซึ่งประกอบไปด้วยสองส่วนคือ ส่วนแรกจะเป็นการทดลองหาตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ TAE โดยจะทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ในส่วนที่สองเป็นการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัส เพื่อศึกษาผลของค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ TAE

2.1 การทดลองเพื่อเลือกตัวเร่งปฏิริยาที่เหมาะสม

สารเคมี

TAA เกรดสารตั้งต้น (ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 เปอร์เซ็นต์ สำหรับเป็นสารมาตรฐาน และ ความบริสุทธิ์ 96 เปอร์เซ็นต์สำหรับการทดลอง บริษัทเคมีกา ฟลูกา), IA (ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 เปอร์เซ็นต์ บริษัทเคมีกา ฟลูกา), EtOH (ความบริสุทธิ์มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ บริษัทเอสอาร์ แลป) นำมาใช้โดยไม่ต้องทำให้บริสุทธิ์อีก

ตัวเร่งปฏิริยา

ตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ในการทดลองมีหลายชนิดแบ่งออกเป็น เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแบบที่มีความแรงของไอออนบวกสูงในรูปของโปรตรอน ได้แก่ แอมเบอร์ลิส 15 (บริษัทเคมีกา ฟลูกา) แอมเบอร์ลิส 16 แบบเปียก (บริษัทเคมีกา ฟลูกา) แอมเบอร์ลิส 36 แบบเปียก (บริษัทเอลดริช) แอมเบอร์ลิส 131 แบบเปียก (บริษัทเคมีกา ฟลูกา) ส่วนตัวเร่งปฏิริยาแบบอื่นนอกจากเรซินได้แก่ โดเวกซ์ (บริษัทเคมีกา ฟลูกา) เบต้าซีโอไลต์ที่มีสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 อยู่ในรูปของโซเดียมไอออน (β -zeolite 13.5 Na form) และ 40 ซึ่งอยู่ในรูปของโปรตรอนแล้ว (β -zeolite 40 H⁺ form) โดยก่อนที่จะนำตัวเร่งปฏิริยาไปใช้ในการทดลองต้องนำไปอบทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อไล่น้ำออก

การเตรียมเบต้าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5

การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยสารละลายแอมโมเนียม (Ammonium Ion-Exchange)

เตรียมสารละลายแอมโมเนียมที่มีความเข้มข้น 2 โมลลาร์ ด้วยอัตราส่วนของสารละลายแอมโมเนียมต่อน้ำหนักตัวเร่งปฏิริยาเท่ากับ 30 มิลลิตรต่อ 1 กรัม (เตรียมไว้จำนวน 2 ชุด) นำสารละลายผสมกับตัวเร่งปฏิริยา พร้อมกับให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียสและการปั่นกวน นาน 1 ชั่วโมงโดยเริ่มจับเวลาเมื่ออุณหภูมิถึง 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการลดอุณหภูมิให้เท่ากับอุณหภูมิห้อง นำมาล้างด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง และแยกออกด้วยเครื่องเหวี่ยง ทำซ้ำอีกครั้งโดยใช้สารละลายที่เตรียมไว้อีกชุดหนึ่ง แต่การล้างด้วยน้ำกลั่นในครั้งสุดท้ายนี้จะต้องล้างจนกว่าสารมีความเป็นกลาง หรือมีค่าพีเอชในช่วง 5-7 จากนั้นจึงนำเบต้าซีโอไลต์ที่ได้อบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส นานประมาณ 3 ชั่วโมง จะได้เบต้าซีโอไลต์อยู่ในรูปของแอมโมเนียมไอออน

การเผา (Calcinations)

การเผาด้วยอุณหภูมิสูงทำเพื่อกำจัดพีซีบีบางตัว เช่น แอมโมเนีย (NH_3) และสารประกอบของไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส โดยชั่วโมงแรกให้อยู่ภายใต้บรรยากาศนาน 1 ชั่วโมง จากนั้นจึงให้อยู่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนนาน 2 ชั่วโมง แล้วทำการลดอุณหภูมิ จะได้เบต้าซีโอไลต์อยู่ในรูปของโปรตรอน

ขั้นตอนการทดลอง

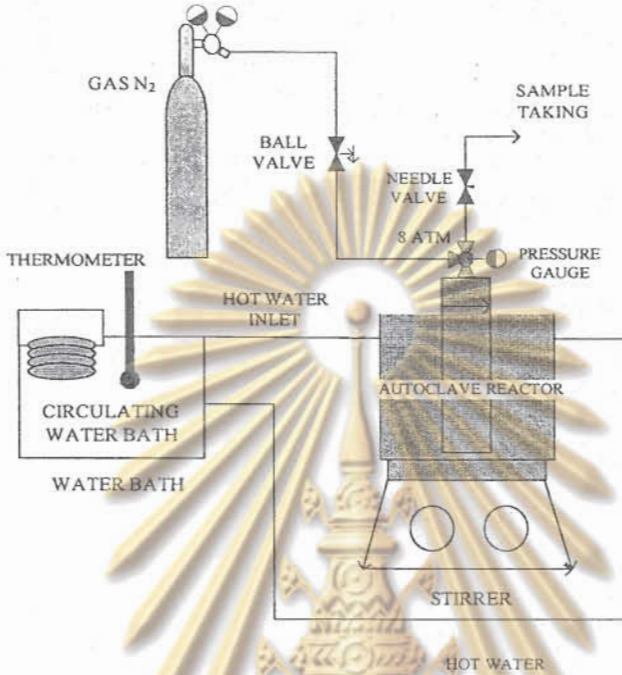
การผลิตสารละลาย TAE สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง EtOH กับ สารละลาย TAA ภายใต้สถานะของของเหลว โดยสภาวะการดำเนินงานที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บรรยากาศ ที่ต้องทำที่ความดันสูงก็เพื่อให้แน่ใจว่าสารที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในสถานะของเหลวตลอดเวลาและป้องกันสารระเหยกลายเป็นไออีกด้วย เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้จะมีลักษณะเป็นทรงกระบอกที่สามารถทนความดันได้สูง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในและภายนอกเป็น 3 และ 4 เซนติเมตร ตามลำดับ และมีความสูง 18 เซนติเมตร ดังรูปที่ 1 นอกจากนี้ทางด้านบนของเครื่องปฏิกรณ์จะมีวาล์วอยู่เพื่อใช้เก็บสารตัวอย่างออกมาแต่ละชั่วโมงเพื่อที่จะนำไปตรวจวิเคราะห์ต่อไป

เตรียมสารละลาย EtOH และสารละลาย TAA อย่างละ 0.6 โมล และเนื่องจากที่อุณหภูมิห้องปฏิกิริยายังไม่สามารถเกิดได้ถึงแม้จะมีตัวเร่งปฏิกิริยาก็ก็น่าจะไม่สามารถใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปพร้อมกับสารละลายที่เตรียมลงในเครื่องปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับคัดเลือกคือ แอมเบอร์ลิสท์ 15 แอมเบอร์ลิสท์ 16 แอมเบอร์ลิสท์ 36 แอมเบอร์ลิสท์ 131 โดเว็กซ์ 50WX8 และเบต้าซีโอไลต์ ที่มีซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 13.5 และ 40 ที่อยู่ในรูปของโปรตรอนไอออน ปริมาณที่ใช้คือ 2 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร ส่วนการปั่นกวนนั้นเราจะใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) เป็นตัวช่วยในการกวนสาร ดังนั้นเราจึงต้องใส่ magnetic bar ลงไปในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก่อนที่จะทำการปิดฝาเครื่อง หลังจากนั้นทำการเพิ่มความดันโดยต่อเครื่องปฏิกรณ์เข้ากับถังแก๊สของไนโตรเจน ทำการเพิ่มความดันไปจนถึง 8 บรรยากาศ จากนั้นจะทำการเพิ่มอุณหภูมิ โดยใช้ความร้อนที่สามารถควบคุมอุณหภูมิตามต้องการเป็นตัวให้ความร้อน ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์นั้นจะต้องวางอยู่ในบิกเกอร์ 1000 มิลลิลิตร เพื่อให้สามารถให้ความร้อนอยู่รอบๆ เครื่องปฏิกรณ์ได้ หลังจากที่น้ำไหลวนเข้ามาจนท่วมเครื่องปฏิกรณ์แล้วก็จะทำการจับเวลาและเก็บสารตัวอย่างที่เวลา 1 นาที 9 นาที และเมื่อถึงเวลาที่ 10 นาที จะทำการเปิดเครื่องปั่นกวนแม่เหล็กพร้อมๆ กับเริ่มทำการจับเวลาใหม่เป็นที่ 0 ชั่วโมง จากนั้นจึงทำการเก็บสารตัวอย่างทุกๆ ชั่วโมงเพื่อนำมาวิเคราะห์เชิงปริมาณต่อไป

ในส่วนของการเก็บสารตัวอย่าง เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้สังเคราะห์ TAE นั้นมีลักษณะเป็นทรงกระบอกสูงการเก็บสารตัวอย่างจึงทำได้โดยใช้ท่อทรงกระบอกดูดสารตัวอย่างที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์โดยอาศัยความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นตัวพาสารออกมา ดังนั้นในการเก็บสารตัวอย่างแต่ละครั้งจะต้องระวังเรื่องสารตกค้างอยู่ภายใน ทุกครั้งก่อนที่จะเก็บสารตัวอย่างจะต้องดูดสารที่ค้างอยู่ในท่อเสียก่อนโดยจะต้องดูคั้งจนแน่ใจว่าไม่มีสารตกค้างอยู่ภายในท่อ โดยจะทำการเก็บสารตัวอย่างไว้ในหลอดไมโครเซนติฟิวส์ (Microcentrifuge)

ในส่วนของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ หลังจากที่ทำการเก็บสารตัวอย่างเรียบร้อยแล้ว ก็ทำการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบโดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) ของ Shimadzu โดยใช้ column Gaskuropack 54 ที่มีความยาว 3 เมตร ทำการฉีดสารตัวอย่างปริมาณ 1 ไมโครลิตร ลงไป ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในส่วน port ของ column คือ 170 องศาเซลเซียส และ inject port คือ 180 องศาเซลเซียส สำหรับสารตัวอย่างที่เก็บมานั้นจะต้องนำไปทำการเซนติฟิวส์ เพื่อแยกแหว่งสารตัวอย่างกับตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่ปนออกมาบางส่วนก่อนทุกครั้งที่จะทำการฉีดลงใน column ของ Gas Chromatography เพราะว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีขนาดเล็กมากอาจจะมีบางส่วนเข้าไปอุดตันใน column ทำให้เสียหายได้ ข้อมูลที่ได้จะนำไปคำนวณหาปริมาณด้วยวิธีการทำกราฟมาตรฐานซึ่งมีความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนโมลกับพื้นที่ใต้กราฟ จากนั้นจึงนำมาคำนวณหาค่าการเปลี่ยน (Conversion) ค่าการเลือกเกิด (Selectivity) และ ค่าผลได้ (Yield)



รูปที่ 1 แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์แบบกะสำหรับปฏิกิริยาการสังเคราะห์ TAE

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

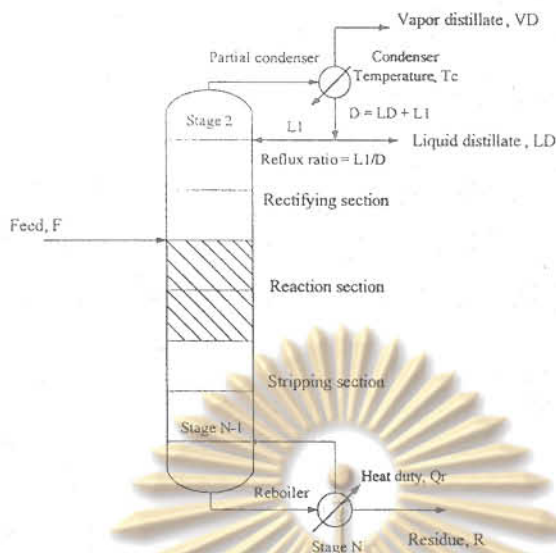
2.2 การจำลองหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัส

โปรแกรมแอสเพนพลัสเป็นโปรแกรมที่ใช้ในการจำลองกระบวนการต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับทางวิศวกรรมเคมีโดยจะทำการประมวลผลออกมาโดยอาศัยพื้นฐานทางวิศวกรรม เช่น สมดุลมวล สมดุลพลังงาน เเทอร์โมไดนามิก อัตราการเกิดปฏิริยา ในส่วนของตัวโปรแกรมนี้จะประกอบไปด้วยรูปแบบของหน่วยปฏิบัติการ ข้อมูลของสารเคมีต่าง ๆ คุณสมบัติ สมการทางเทอร์โมไดนามิก ที่จำเป็นต่อการจำลองกระบวนการ ในโรงงานทำให้สามารถใช้ประโยชน์จากการจำลองเหล่านี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมต่อไป นอกจากนี้โปรแกรมแอสเพนพลัสยังสามารถจำลองโดยการปรับเปลี่ยนค่าต่าง ๆ ได้ง่ายในขณะที่การทำจริง ๆ อาจจะทำได้ยาก

กระบวนการสังเคราะห์ TAE จะทำในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาซึ่งเป็นหอกลิ้นที่รวบรวมเอาทั้งส่วนของ การเกิดปฏิริยาและส่วนของการกลั่นเข้าไว้ด้วยกันเพื่อที่จะได้ช่วยเพิ่มสมดุลในการเกิดปฏิริยาโดยระบบที่ เหมาะสมที่จะใช้หอกลิ้นแบบมีปฏิริยาได้จะต้องเป็นระบบที่ถูกจำกัดโดยสมดุลของปฏิริยาและต้องเป็น ปฏิริยาที่คายความร้อนออกมาด้วยเพราะว่าจะได้สามารถนำเอาความร้อนที่เกิดจากปฏิริยามาใช้เป็นความ ร้อนในหอกลิ้นได้ ในส่วนของการจำลองจะใช้โปรแกรมแอสเพนพลัสในการจำลองการสังเคราะห์ TAE ใน หอกลิ้นแบบมีปฏิริยาเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการและเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาให้มากที่สุด ซึ่งก็มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับหอกลิ้นแบบมีปฏิริยา Venkataraman [11] และคณะก็ได้ทำการศึกษการ จำลองการกลั่นแบบมีปฏิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัสและได้ใช้คอลัมน์ของหอกลิ้นเป็นแบบ RADFRAC ที่มีอยู่ในแอสเพนพลัสซึ่งเป็นคอลัมน์ที่มีความถูกต้องแม่นยำมาใช้ในการจำลอง นอกจากนี้ก็ยังมี การจำลองการใช้หอกลิ้นแบบมีปฏิริยาในระบบอื่นด้วย Quitain และ Goto [12] ได้ทำการจำลองการ สังเคราะห์ ETBE ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาพบว่าเกิดสารผลิตภัณฑ์ได้ค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดที่สูง นอกจากนี้ Quitain และ Goto [13] ก็ยังทำการจำลองระบบเดิมแต่เพิ่มเป็นระดับอุตสาหกรรมแทน ส่วน Sneesby และคณะ [14] ก็ได้ทำการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยาเพื่อศึกษาผลของ ค่าตัวแปรต่าง ๆ ที่มีผลต่อระบบ ในส่วนของการใช้โปรแกรมแอสเพนพลัสในการจำลองหอกลิ้นแบบมีปฏิริยา นั้น Christina และคณะ [15] ได้ทำการจำลองเพื่อแยกน้ำออกจากแอลกอฮอล์โดยให้น้ำทำปฏิริยาไฮเดรชันกับ ไอโซบิวทีน (IB)

รูปที่ 5 แสดงรูปของหอกลิ้นที่นำไปใช้ในการจำลองซึ่งจะประกอบไปด้วยจำนวนชั้นทั้งหมด 14 ชั้น รวมทั้งหม้อต้มซ้ำ (reboiler) และเครื่องควบแน่น (condenser) โดยในคอลัมน์จะแบ่งออกเป็น 3 โซน ซึ่งส่วนที่ เกิดปฏิริยานั้นจะอยู่ตรงกลางของคอลัมน์และเป็นส่วนที่ใส่ตัวเร่งปฏิริยาด้วย โดยปฏิริยาที่เกิดขึ้นนั้นส่วน ใหญ่แล้วจะเกิดอยู่ในเฟสของเหลว ส่วนในการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยานั้นจะทำการ ป้อนค่าต่าง ๆ ลงในโปรแกรมแอสเพนพลัสเพื่อศึกษาถึงผลของค่าต่าง ๆ เหล่านี้ที่มีผลต่อหอกลิ้นแบบมีปฏิ ริยา เช่น จำนวนชั้นของหอกลิ้น ตำแหน่งของสายป้อน จำนวนชั้นของการเกิดปฏิริยา อัตราส่วนการป้อน กลีบ ค่าความร้อนที่ป้อนเข้าสู่หอกลิ้น เป็นต้น โดยตารางที่ 2 จะแสดงจำนวนชั้นที่ใช้ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยา รวมถึงสภาวะที่ใช้เพื่อใช้ป้อนลงในโปรแกรมแอสเพนพลัส

ก่อนที่จะทำการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกลิ้นแบบมีปฏิริยานั้นจำเป็นที่จะต้องทราบถึงค่า อัตราในการเกิดปฏิริยา โดยจะต้องนำค่าอัตราการเกิดปฏิริยาจากงานวิจัยของ Aiouache และ Goto [9] ซึ่งได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ TAE ในเครื่องปฏิกรณ์ ตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้คือ แอมเบอร์ลิสต์ 15 โดย TAE นั้นสามารถผลิตได้จากปฏิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (Etherification) โดยใช้ TAA มาทำปฏิริยากับ EtOH ในสภาวะของเหลวและมีปฏิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น 2 ปฏิริยา ก็คือปฏิริยาดีไฮเดรชันของ TAA ไปเป็น IA กับน้ำ และปฏิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของ IA ไปเป็น TAE ดังสมการที่ 1 2 และ 3



รูปที่ 5 แสดงคอลัมน์ของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาที่ใช้ในโปรแกรมแอสเพนพลัส

ตารางที่ 2 แสดงจำนวนชั้นของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยารวมถึงสภาวะที่ใช้ป้อนในโปรแกรมแอสเพนพลัส

สภาวะที่ป้อน	รูปแบบของคอลัมน์	จำนวนชั้นของเรกติฟาย	จำนวนชั้นของสตีปปิง	จำนวนชั้นทั้งหมด	น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา [กิโลกรัม]	ความดัน [กิโลปาสกาล]	อัตราส่วนป้อนกลับ [R]	อัตราส่วนการกลั่นสลายป้อน [D/F]
อุณหภูมิ [เคลวิน]	298	5						
อัตราภาวไหล [โมล/นาท]	0.1627	4						
อัตราส่วนโมล [TAA / EtOH]	1	5						
สัดส่วนโมล [mole fraction]		14						
EtOH	0.5				0.5			
TAA	0.5					101.3		
ความดัน [กิโลปาสกาล]	101.3						2	
								0.3

ตารางที่ 3 แสดงค่า kinetic ในการเกิดปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ TAAE

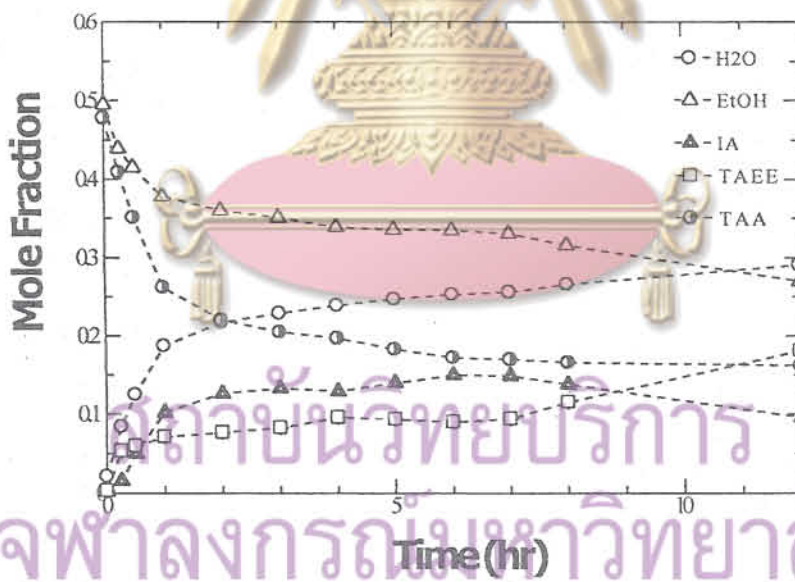
รูปแบบ	ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา [โมล / (วินาที โมลป้อน)]	พลังงานกระตุ้นปฏิกิริยา, Ea (กิโลจูล/โมล)
	$k_1 = \exp(15.189 - 6597.3/T)$	54.85
รูปแบบของ	$k_2 = \exp(14.490 - 6372.9/T)$	52.98
เลขยกกำลัง	$k_3 = \exp(22.540 - 9184.6/T)$	76.36
	$K_{eq1} = \exp(-0.471 + 524/T)$	
	$K_{eq2} = \exp(5.16 - 1824.3/T)$	
	$K_{eq3} = \exp(-5.64 + 2349/T)$	



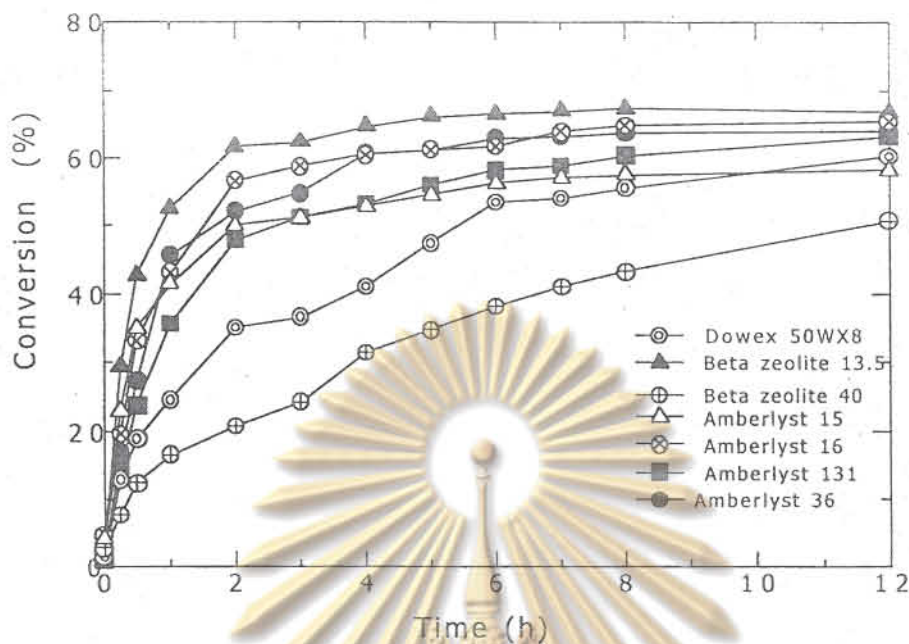
บทที่ 3 ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการผลิตสารประกอบ TAAE

จากการทำปฏิกิริยาอีเทอร์ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 8 บรรยากาศ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ จำนวน 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร แนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารในระบบแสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งเป็นตัวอย่างของการทำปฏิกิริยาโดยใช้แอมเบอร์ลิส 131 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และแนวโน้มของค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าผลได้ TAAE ของปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แสดงดังรูปที่ 3 และ 4 ตามลำดับ ซึ่งผลของการเปรียบเทียบ ค่าการเปลี่ยน ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ TAAE แสดงดังตารางที่ 4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไรท์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา 13.5 ให้ค่าการเปลี่ยนสูงที่สุด สำหรับแอมเบอร์ลิส 131 นั้นให้ค่าการเลือกเกิดสูงและค่าผลได้ TAAE สูงที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากแอมเบอร์ลิส 131 นั้นมีค่าความจุไอออนสูงคือ 4.8 Meq/g ในการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการใช้ในเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาควรจะให้ค่าการเลือกเกิดสูงโดยอาจไม่จำเป็นต้องให้ค่าการเปลี่ยนที่สูงมากนัก เนื่องจากเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยาสามารถเลื่อนสมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพื่อเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เพิ่มขึ้น จากที่กล่าวมานี้จะเห็นได้ว่าแอมเบอร์ลิส 131 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษา นี้ เนื่องจากแอมเบอร์ลิส 131 นอกจากจะให้ค่าการเลือกเกิดสูงที่สุดแล้วยังให้ค่าผลได้ TAAE สูงที่สุดด้วย จึงยังมีความเหมาะสมในการนำไปใช้ในเครื่องกลั่นแบบมีปฏิกิริยา



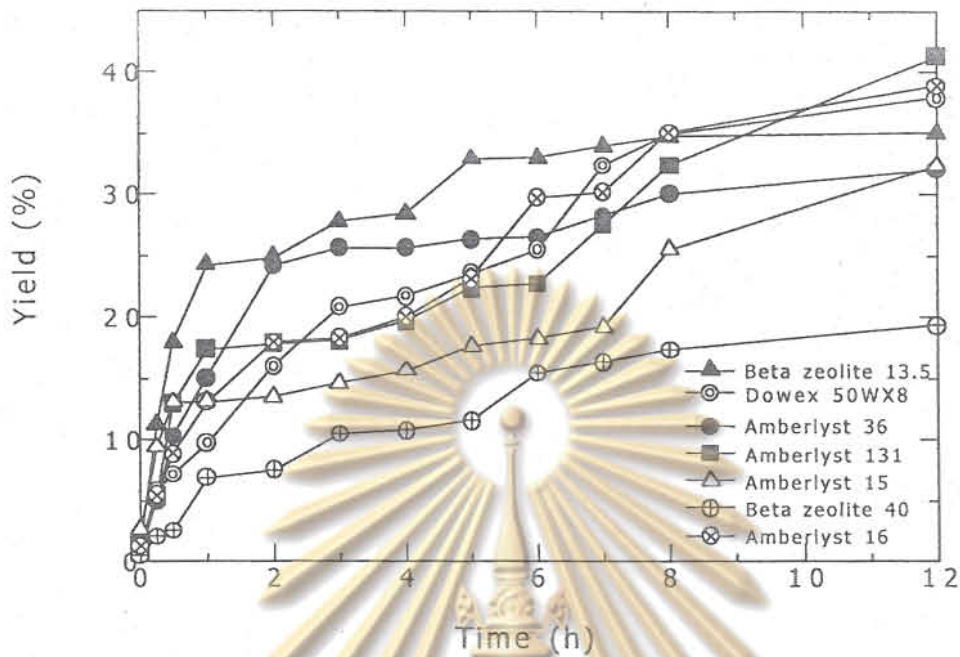
รูปที่ 2 แสดงสัดส่วนโดยโมลของสารในระบบกับเวลา โดยใช้แอมเบอร์ลิส 131 แบบเปียกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลา 12 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion กับเวลา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่เวลา 12 ชั่วโมง ที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

ตารางที่ 4 การเปรียบเทียบ ค่าการเลือกเกิด ค่าการเปลี่ยนและ ค่าผลได้ ของปฏิกิริยาอีเทอร์รีฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 353 เคลวิน ความดัน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

ชนิดของ ตัวเร่งปฏิกิริยา	ค่าการเปลี่ยน (Conversion)	ค่าการเลือกเกิด (Selectivity)	ค่าผลได้ (Yield)
แอมเบอร์ลิส 36	63.84	50.31	32.12
เบต้าซีโอไลต์ 13.5	66.77	52.51	35.06
แอมเบอร์ลิส 131	63.13	65.52	41.36
โดแวกซ์ 50WX8	60.20	62.98	37.91
เบต้าซีโอไลต์ 40	50.77	57.77	29.33
แอมเบอร์ลิส 16	65.40	59.54	38.94
แอมเบอร์ลิส 15	57.54	55.57	31.97



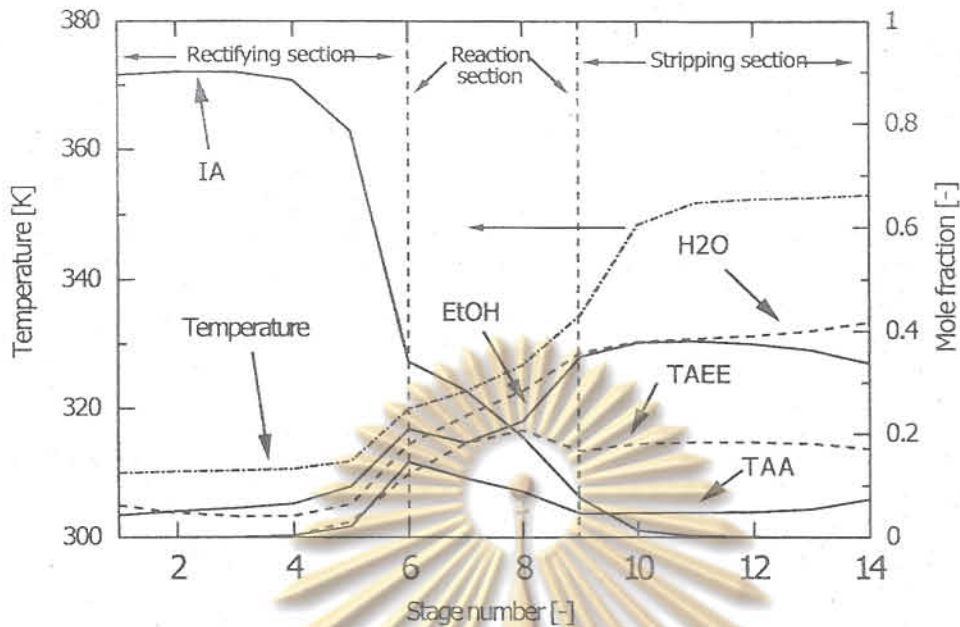
รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าผลได้ TAE กับเวลา โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ที่เวลา 12 ชั่วโมง ที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

3.2 การศึกษาเพื่อหาสภาวะการทดลองที่เหมาะสมในการทดลองในหอกถ่านแบบมีปฏิกิริยาโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัส

ในการจำลองการสังเคราะห์ TAE ในหอกถ่านแบบมีปฏิกิริยานั้นจะทำการเปลี่ยนแปลงค่าต่างๆ ที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น โดยการจำลองโดยใช้โปรแกรมแอสเพนพลัสนั้นจะทำตาม ตารางที่ 2 ซึ่งเป็นสภาวะพื้นฐานที่ใช้ในการจำลองทุกสายที่ใช้ป้อนเข้าสู่หอกถ่านจะทำ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

1. ที่สภาวะพื้นฐาน

ผลของการจำลองที่สภาวะพื้นฐานจากตารางที่ 2 นั้นจะแสดงได้ตามรูปที่ 6 ซึ่งจะแสดงผลของสารที่อยู่ภายในหอกถ่านในสภาวะของเหลวใหญ่ของสัดส่วนโดยโมลตามจำนวนชั้นของหอกถ่านซึ่งชั้นที่ 14 จะเป็นส่วนที่อยู่ล่างสุด พร้อมทั้งแสดงอุณหภูมิภายในหอกถ่านด้วย จากรูปจะเห็นว่า TAE ประมาณ 17.2 เปอร์เซ็นต์สามารถผลิตขึ้นได้ภายในหอกถ่านและส่วนมากจะอยู่ส่วนล่างของหอก สัดส่วนโมลของน้ำและเอทานอลที่ยอดหอกจะประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ นอกนั้นก็ยอดหอกส่วนมากจะประกอบด้วย IA (88 เปอร์เซ็นต์) ที่สภาวะพื้นฐานจะได้ค่าการเปลี่ยนแปลง ของ TAA เป็น 85.7 เปอร์เซ็นต์ และค่าการเลือกเกิด ของ TAE เป็น 38.5 เปอร์เซ็นต์



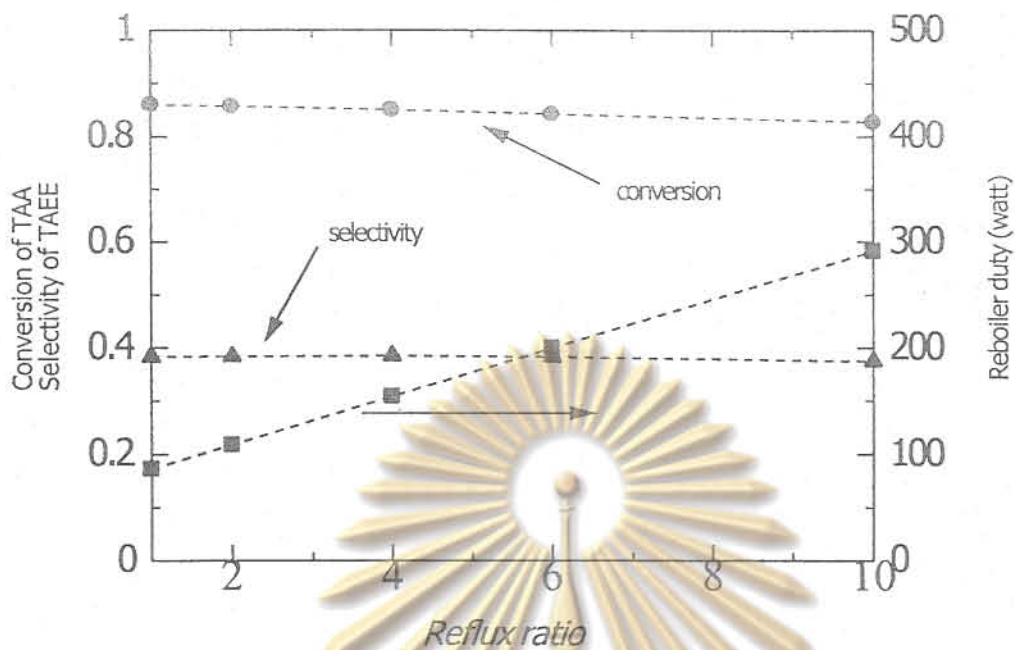
รูปที่ 6 แสดงสัดส่วนโมลและอุณหภูมิภายในหอกลั่นที่สภาวะพื้นฐาน (อัตราการไหลของสายป้อน 0.167 โมลต่อนาที, อัตราส่วนป้อนกลับ 2, ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 กิโลกรัม, อัตราส่วน TAA กับ EtOH 1:1)

2. ผลของอัตราส่วนป้อนกลับ

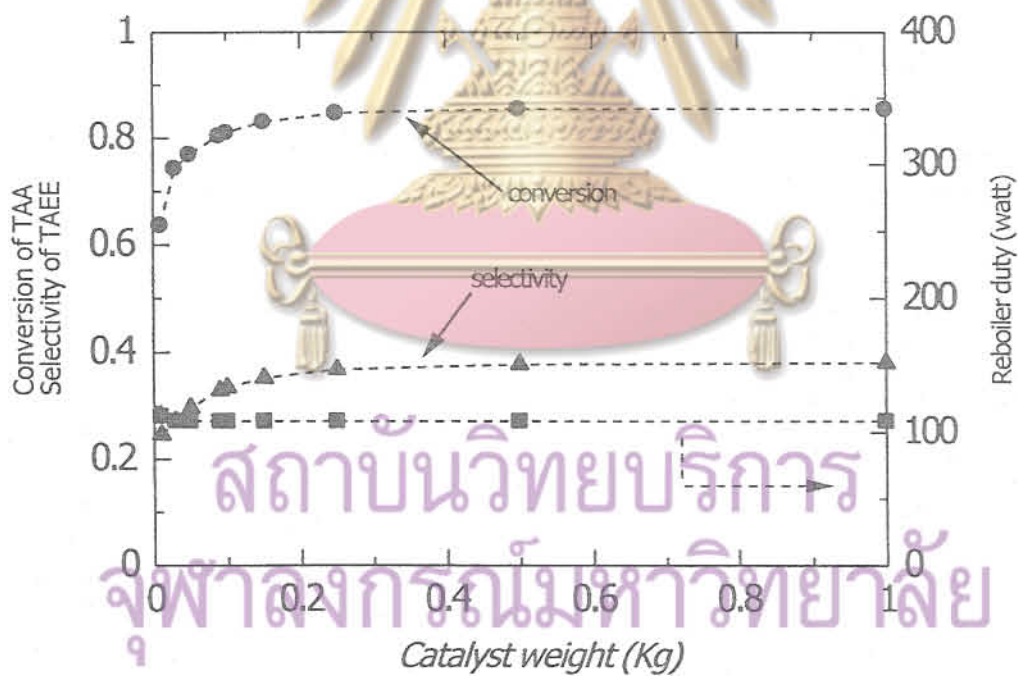
จุดมุ่งหมายของการเปลี่ยนค่าอัตราส่วนป้อนกลับก็เพื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารกลับเข้าไปยังหอกลั่น โดยผลของอัตราส่วนป้อนกลับแสดงได้ดังรูปที่ 7 การเพิ่มอัตราส่วนป้อนกลับตั้งแต่ 1 ถึง 10 นั้นไม่มีผลต่อค่าการเลือกเกิดแต่มีผลต่อค่าพลังงานที่ป้อนเข้าสู่หอกลั่น (reboiler duty) นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนป้อนกลับยังส่งผลทำให้ค่าการเลือกเกิดของ TAA ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วนป้อนกลับจะทำให้ IA เพิ่มมากขึ้นในส่วนที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA เกิดย้อนกลับ จึงทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของ TAA ลดลง

3. ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากรูปที่ 8 แสดงผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิด พบว่าน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นนอกจากจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นแล้วยังช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดได้อีกด้วย จะเห็นได้ว่าเมื่อน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มไปถึง 0.3 กิโลกรัมแล้วค่าการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มคงที่ แสดงว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเริ่มเข้าสู่จุดสมดุลที่น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 0.3 กิโลกรัม แต่บางครั้งเราควรพิจารณาถึงปัจจัยอื่นๆ นอกจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มมากขึ้น เช่น ราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา ความจุของหอที่สามารถใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาได้



รูปที่ 7 แสดงผลของค่าอัตราส่วนป้อนกลับที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิด



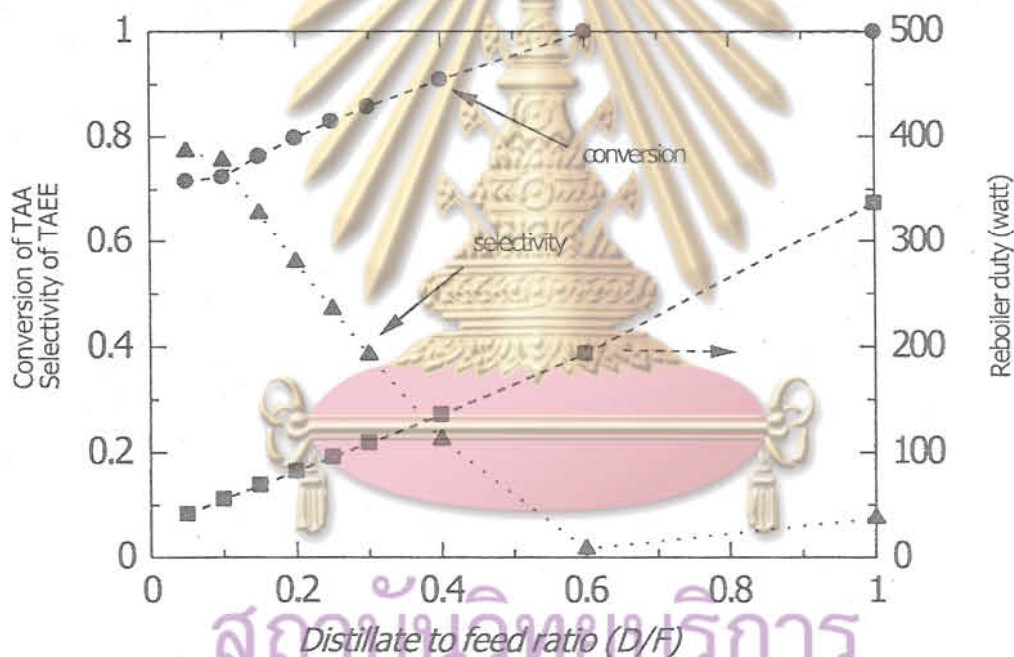
รูปที่ 8 แสดงผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิด

4. ผลของอัตราส่วนระหว่างการกลั่นกับสายป้อน (distillate to feed ratio)

จากรูปที่ 9 จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนระหว่างการกลั่นกับสายป้อนจะส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดเป็นอย่างมาก เมื่อเราเพิ่มค่าอัตราส่วนของการกลั่นกับสายป้อนมากขึ้นจะทำให้ค่าพลังงานที่ป้อนเข้าสู่หอเพิ่มมากยิ่งขึ้นเพราะต้องใช้พลังงานให้สารระเหยมากขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอัตราส่วนจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มมากขึ้นแต่ค่าการเลือกเกิดนั้นกลับลดลง แสดงว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของการกลั่นกับสายป้อนจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของ TAA ไปเป็น IA เพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้าลดค่าอัตราส่วนลงจะทำให้ระบบของหอกลั่นใกล้เคียงกับการป้อนกลับทั้งหมด (total reflux) ทำให้ EtOH และ IA ย้อนกลับมาในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลให้ได้สารผลิตภัณฑ์มากยิ่งขึ้นค่าการเลือกเกิดก็มากยิ่งขึ้นด้วยซึ่งได้ถึงเปอร์เซ็นต์ มากกว่าค่าการเลือกเกิดที่สภาวะพื้นฐาน

5. ผลของตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นของปฏิกิริยา

ในส่วนนี้จะศึกษาถึงตำแหน่งของสายป้อนและตำแหน่งของชั้นของปฏิกิริยา เพื่อที่จะให้ได้สารผลิตภัณฑ์ให้ได้มากที่สุด ดังแสดงไว้ในตารางที่ 5 เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่าง F1-F4 จะ



รูปที่ 9 แสดงผลของอัตราส่วนระหว่างการกลั่นกับการป้อนที่มีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิด

เห็นได้ว่าตำแหน่งของสายป้อนนั้นมีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดเมื่อทำการป้อนระหว่างชั้นของปฏิกิริยาจะทำให้ค่าทั้ง 2 เปลี่ยนแปลงน้อยมาก โดย F2 จะได้ค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดมากที่สุดแต่ถ้าสายป้อนอยู่ใต้ตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา (ดู F4) จะเห็นว่าค่าการเปลี่ยนแปลงกับค่าการเลือกเกิดลดลงที่เป็นอย่างนี้ก็เพราะว่าสารตั้งต้นที่ใช้ป้อนเข้าสู่หอที่ทั้ง TAA และ EtOH เป็นสารตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงทั้งคู่ทำให้เมื่อป้อนไปแล้วจะตกลงสู่ด้านล่างทำให้ไม่ผ่านชั้นของปฏิกิริยาจึงทำให้ได้ค่าน้อย ต่อมาจะทำการเปรียบเทียบตำแหน่งของปฏิกิริยา (R1-R3) จะเห็นว่าตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยาที่ชั้น 2-5 (R1) จะให้ค่าของการเปลี่ยนแปลงและค่าการเลือกเกิดสูงสุดเนื่องมาจากที่สภาวะนั้นจะไม่มีชั้นของเรคตีฟายอิง มีแต่ชั้นของสติปปิง ทำให้สารตั้งต้น

ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยานั้นสามารถกลับไปทำปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ส่วน S1-S4 จะทำการแยกชั้นของชั้นปฏิกิริยาจะพบว่า S2 จะมีค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสภาวะพื้นฐาน

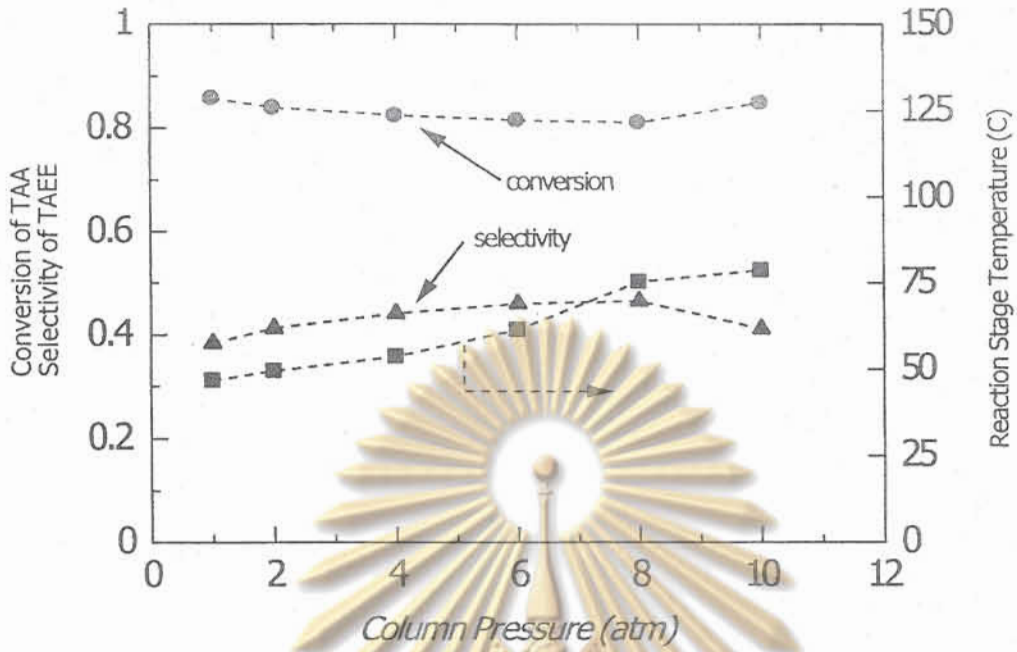
ตารางที่ 5 แสดงผลของตำแหน่งสายป้อนและตำแหน่งของชั้นของปฏิกิริยา

ตำแหน่งสายป้อน เข้าที่ส่วนบนของชั้น		ตำแหน่งชั้น ของปฏิกิริยา	ชั้น ทั้งหมด	TAA		ส่วนประกอบของสารที่ชั้นล่าง (mole fraction %)				
TAA	EIOH			ค่าการเปลี่ยน	ค่าการเลือกเกิด	TAAE	TAA	Ethanol	IA	H ₂ O
2	2	6-9	14	85.32	35.74	15.70	7.39	33.17	0.00	43.78
6	6	6-9	14	85.73	38.45	17.10	7.40	33.82	0.00	41.68
8	8	6-9	14	84.69	36.41	15.91	7.90	34.80	0.00	41.40
11	11	6-9	14	12.88	8.08	0.10	57.58	38.38	0.00	3.94
2	2	2-5	14	84.26	40.50	17.48	7.91	32.55	0.00	42.06
6	6	6-9	14	85.73	38.45	17.10	7.40	33.82	0.00	41.68
10	10	10-13	14	86.81	36.88	16.44	6.77	33.99	1.06	41.74
6	9	6-9	14	80.97	37.58	15.97	9.99	36.50	0.00	37.54
6	7	6-9	14	85.29	40.21	17.96	7.70	34.20	0.00	40.14
9	6	6-9	14	78.21	36.66	14.62	11.50	32.70	0.00	41.18
11	4	6-9	14	10.18	12.91	0.36	60.33	33.33	0.00	5.97

6. ผลของความดันในหอกลับ

ความดันภายในหอกลับส่งผลต่อสภาวะของสารตั้งต้นไม่ว่าจะเป็น จุดเดือด การระเหยกลายเป็นไอ และความสัมพัทธ์ของสารประกอบในระบบ รูปที่ 10 แสดงผลของความดันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแค่การเลือกเกิดยิ่งเพิ่มความดันมากขึ้นจะทำให้อุณหภูมิจนชั้นของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นนอกจากนี้ยังพบว่าถ้าเพิ่มความดันขึ้นไปจะทำให้ค่าการเปลี่ยนลดลงแต่จะช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดให้มากขึ้นแสดงว่ายิ่งเพิ่มความดันมากขึ้น จะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไปเป็น TAAE มากขึ้นเพราะว่าเมื่อทำการเพิ่มความดันจะทำ IA อยู่ในสภาวะของเหลวมากขึ้นทำให้สามารถกลับมาทำปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันมากขึ้นด้วย

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 10 แสดงผลของความดันในหอกลั่น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง

ในการสังเคราะห์เทอร์ TAE ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะเพื่อหาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมนั้นพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเบต้าซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา 13.5 และอยู่ในรูปของโปรตรอนไอออนจะให้ค่าของการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์มากที่สุดเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่น อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากการศึกษานี้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแอมเบอร์ลิส 131 ซึ่งให้ค่าการเลือกเกิดและค่าผลได้ TAE สูงที่สุด

ส่วนการจำลองการกลั่นแบบมีปฏิกิริยาของการสังเคราะห์ TAE นั้นใช้เพื่อศึกษาถึงผลของตัวแปลต่าง ๆ ที่มีผลต่อหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็น ตำแหน่งของสายป้อน ตำแหน่งของชั้นปฏิกิริยา ความดันน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนการป้อนกลับ ซึ่งตัวแปรเหล่านี้ล้วนส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิดของ TAE จากการจำลองพบว่า อัตราส่วนระหว่างการกลั่นกับการไหลของสายป้อน ตำแหน่งของสายป้อนและชั้นของปฏิกิริยาจะมีผลอย่างมากต่อค่าทั้งสอง นอกจากนี้ยังพบว่าถ้าระบบของหอกลั่นแบบมีปฏิกิริยาเข้าใกล้การกลั่นทั้งหมด (total condenser) และไม่มีชั้นของเรกติฟายย้ง แล้วจะทำให้ค่าการเลือกเกิดของสารผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้นด้วย การจำลองการกลั่นแบบมีปฏิกิริยานี้จะใช้รูปแบบของอัตราของการเกิดปฏิกิริยา (rate base kinetic model) ซึ่งผลการจำลองก็สอดคล้องกับผลของ Aiouache และ Goto



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

ปัญหาและอุปสรรค

ปัญหาที่เกิดขึ้นในส่วนของ การเก็บสารตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์ IA ที่เกิดขึ้นเป็นสารที่มีจุดเดือดต่ำ ประมาณ 32 องศาเซลเซียสแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 80 องศาเซลเซียส ดังนั้นเวลาที่จะทำการเก็บสารตัวอย่างไปวิเคราะห์นั้นถ้าไม่ทำให้เย็นก่อนที่จะเก็บตัวอย่างจะทำให้ IA ระเหยไปได้ทำให้การวิเคราะห์มีความถูกต้องแม่นยำลดลง เพราะฉะนั้นก่อนที่จะทำการเก็บตัวอย่างจะต้องนำสารตัวอย่างที่เก็บไปควมแน่นในน้ำเย็นก่อนประมาณ 5 นาที เพื่อให้แน่ใจว่าสารตัวอย่างเป็นของเหลวหมดก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

1. Lynd, L.R., J.H. Cushman, R.J. Nichols and C.E. Wyman; *Science*, 1991, 251, 1318-1323.
2. Rihko L.K., A.O.I. Krause ; *Applied Catalysis A*, 1993, 101, 283-295
3. Rihko L.K., J.A.Linnekoski และ A.Q.I.Krause; *J. Chem. Eng. Data* ,1994 ,39 ,700-704
4. Linnekoski J.A., A.Q.I. Krause และ L.K. Struckmann; *Appl..Catal A.Gen*, 1998, 170, 117-126
5. Quitain, A., H. Itoh and S. Goto; *J. Chem. Eng. Japan*,1999, 32, 280-287
6. Aiouache, F. and S. Goto; Rate Acceleration of 2-Methyl-1-Butanol Dehydration in Reactive Distillation Column; *J. Chem. Eng. Japan* (in press)
7. Kitchaiya และ Datta, *Ind. Eng. Chem.*, 1995, 34, 1092-1101
8. Gonzalez and Fair, *Ind. Eng. Chem.*, 1997, 36, 3833-3844
9. Aiouache and Goto, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 2065-2077
10. Aiouache and Goto, *Chemical Engineering Science*, 2003, 58, 2465-2477
11. Venkataraman, S., Chan, W.K.and Boston, J.F.*Chem. Eng. Prog.* , 1990 86, 45-54
12. Quitain, A., Itoh, H. and Goto, S., *J. Chem. Eng. Japan*, 1999a, 32, 280-287
13. Quitain, A., H. Itoh and S. Goto, *J. Chem. Eng. Japan*, 1999b, 32, 539-543
14. Sneesby, M.G., Tade, M.O., Datta, R. and Smith, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 1855-1864
15. Christina, B., Dirk-Faitakis and Karl T. Chuang., 2004, 43, 726-768

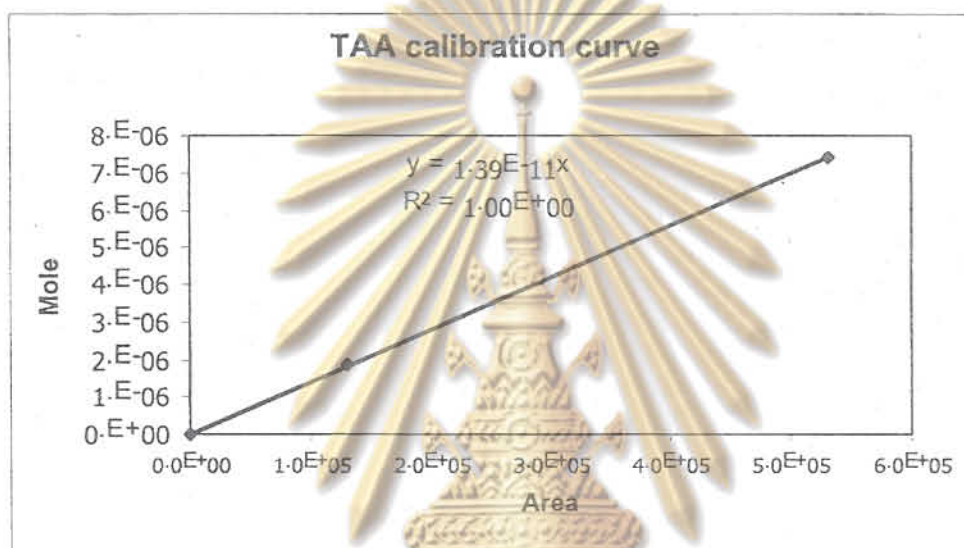


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

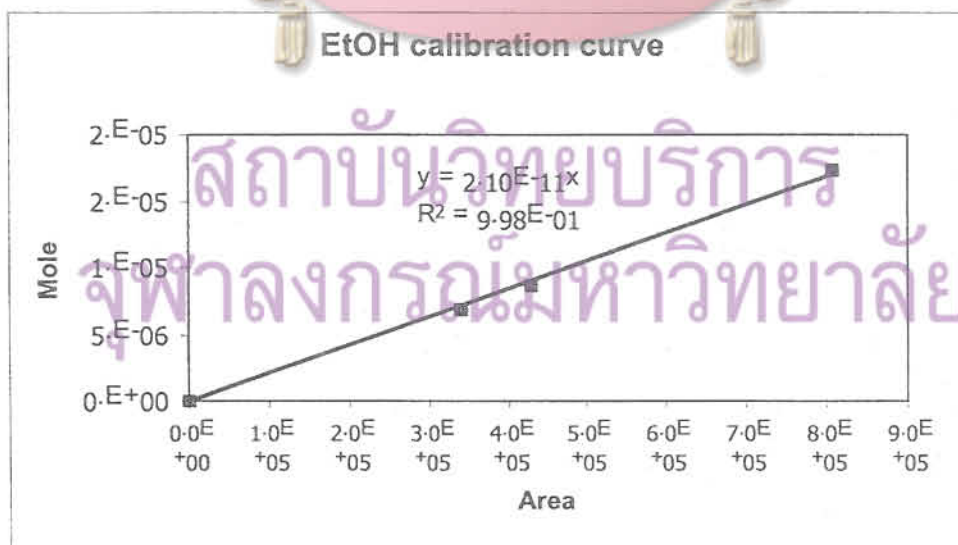
ภาคผนวก ก.

กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณ
(CALIBRATION CURVE)

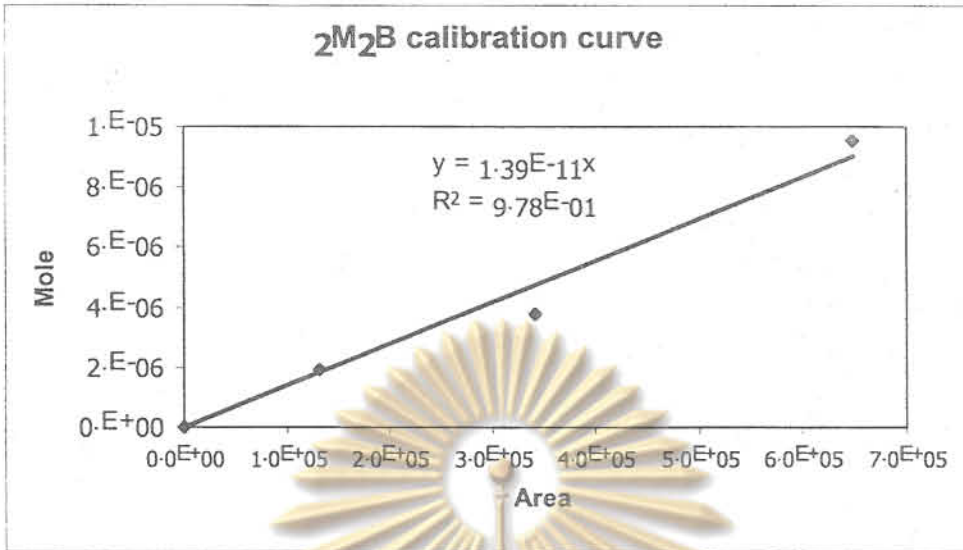
ในส่วนของภาคผนวกนี้จะแสดง Calibration curves สำหรับการคำนวณหาองค์ประกอบของสารในแต่ละตัวอย่างที่เก็บมาจากการทดลองในการสังเคราะห์ TAAE จาก EtOH และ TAA จากกราฟจะแสดงค่าของจำนวนโมลบนแกน Y ส่วนแกน X คือค่าพื้นที่ที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



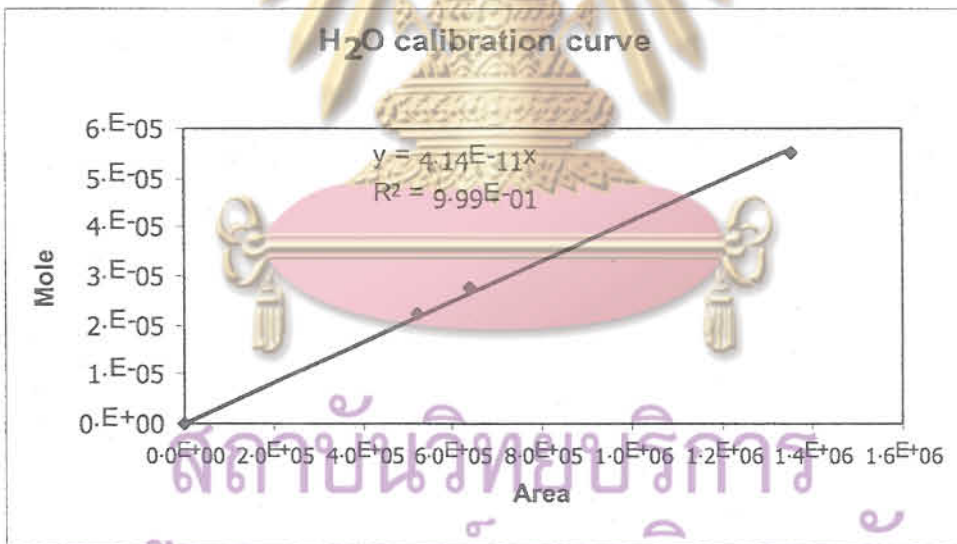
รูปที่ ก.1 Calibration curve ของ TAA



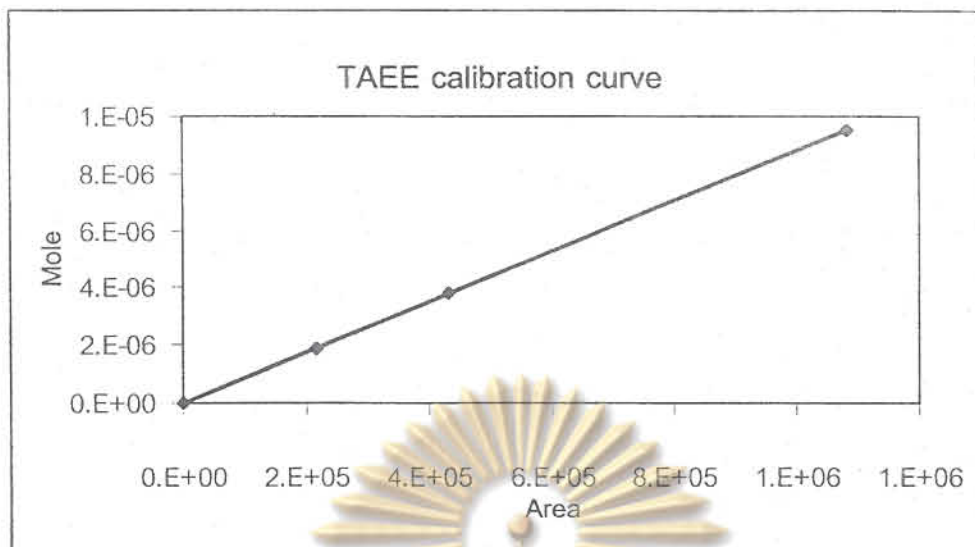
รูปที่ ก.2 Calibration curve ของ EtOH



รูปที่ ๓.3 Calibration Curve ของ IA



รูปที่ ๓.4 Calibration curve ของน้ำ



รูปที่ ก.5 Calibration Curve ของ TAE

หมายเหตุ เนื่องจาก TAE นั้นเป็นสารที่ไม่มี standard ข่ายเหมือนสารตัวอื่นๆ ดังนั้นในการทำ Calibration Curve ของสารตัวนี้จะทำโดยการทำการคำนวณย้อนกลับจากสารที่เราู้ทุกตัวในการฉีดสารตัวอย่างใน ปริมาณ 1 ไมโครลิตร เช่น สารที่เราฉีดนั้นมีอยู่ 5 ตัวด้วยกันแต่เราไม่มีสารมาตรฐานของ TAE อยู่ตัวเดียว นอกนั้นมีหมด ดังนั้นเราจะสามารถหาปริมาณของสารที่มีมาตรฐานได้ทั้ง 4 ตัว ทำการคำนวณหาปริมาณของ TAE ที่อยู่ใน 1 ไมโครลิตรก็จะสามารถหาจำนวนโมลที่อยู่ในสารตัวอย่างได้ เมื่อได้จำนวนโมลออกมาแล้วก็จะสามารถนำมาสร้างเป็นกราฟมาตรฐาน Calibration curve ได้ ในการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่างที่มีอยู่ใน 1 ไมโครลิตรนั้นสามารถแสดงได้ดังตารางที่ ก.1

ตาราง ก.1 แสดงการคำนวณหาปริมาณสารตัวอย่าง

สารประกอบ	จำนวนโมล	ปริมาตร (ul)	อัตราส่วนโมลต่อพื้นที่
H2O	8.028E-08	0.001	4.225E-11
ETOH	2.075E-07	0.012	2.093E-11
2M2B	6.978E-07	0.074	1.477E-11
TAE	5.983E-06	0.899	8.783E-12
TAA	0.000E+00	0.000	1.427E-11
Total	6.969E-06	1.000	

ภาคผนวก ข.

การคำนวณยูนิแฟลค

สมการยูนิแฟลคอาศัยค่า $g = G^E/RT$ ซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วนคือ คอมบิเนทอเรียลเทอม g^C ใช้อธิบายขนาดโมเลกุลและความแตกต่างของรูปร่างและเรซิดิวส์เทอม g^R ใช้อธิบายอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล

$$g = g^C + g^R \quad (\text{ข-1})$$

ฟังก์ชัน g^C ประกอบด้วยพารามิเตอร์ของสารองค์ประกอบที่บริสุทธิ์เท่านั้นแต่ฟังก์ชัน g^R ประกอบด้วยพารามิเตอร์ร่วมของแต่ละคู่โมเลกุล

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

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

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

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

ซัปสคริปต์ i คือ สารองค์ประกอบ และ j คือดัชนีดัชนีมีค่า $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$ แต่เมื่อ $i=j$ แล้ว $\tau_{jj} = \tau_{ii} = 1$ r_i คือ (ปริมาตรเชิงโมเลกุลสัมพัทธ์) และ q_i (พื้นที่ผิวสัมผัสเชิงโมเลกุลสัมพัทธ์) เป็นพารามิเตอร์ขององค์ประกอบที่บริสุทธิ์ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่า g มาจากค่าพารามิเตอร์ τ_{ji} (ข-3) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ

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

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

สำหรับสมการค่า $\ln \gamma_i$ ที่เป็นการประยุกต์ สมการ UNIQUAC g (ข-1) ถึง (3) เป็นดังนี้

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{ข-7})$$

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

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

โดยแทนค่าสมการที่ ข-5 และ ข-6 ด้วย

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

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

$$s_i = \sum \theta_j \tau_{ji} \quad (\text{ข-12})$$

ค่าพารามิเตอร์ ($u_{ij} - u_{jj}$) หาได้จากข้อมูลของ binary VLE data จากงานวิจัยของ Gmehling และคณะ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ตารางที่ ข.1 : UNIFAC-VLE subgroup parameters

Main group	Subgroup	k	R _k	Q _k	Examples of molecules and their constituent groups	
1 "CH ₂ "	CH ₃	1	0.9011	0.848	n-Butane:	2CH ₃ , 2CH ₂
	CH ₂	2	0.6744	0.540	Isobutane:	3CH ₃ , 1CH
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-Dimethyl propane:	4CH ₃ , 1C
	C	4	0.2195	0.000		
3 "ACH"	ACH	10	0.5313	0.400	Benzene:	6ACH
(AC = aromatic carbon)						
4 "ACCH ₂ "	ACCH ₃	12	1.2663	0.968	Toluene:	5ACH, 1ACCH ₃
	ACCH ₂	13	1.0396	0.660	Ethylbenzene:	1CH ₃ , 5ACH, 1ACCH ₂
5 "OH"	OH	15	1.0000	1.200	Ethanol:	1CH ₃ , 1CH ₂ , 1OH
7 "H ₂ O"	H ₂ O	17	0.9200	1.400	Water:	1H ₂ O
9 "CH ₂ CO"	CH ₃ CO	19	1.6724	1.488	Acetone:	1CH ₃ CO, 1CH ₃
	CH ₂ CO	20	1.4457	1.180	3-Pentanone:	2CH ₃ , 1CH ₂ CO, 1CH ₂
13 "CH ₂ O"	CH ₃ O	25	1.1450	1.088	Dimethyl ether:	1CH ₃ , 1CH ₃ O
	CH ₂ O	26	0.9183	0.780	Diethyl ether:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ O
	CH-O	27	0.6908	0.468	Diisopropyl ether:	4CH ₃ , 1CH, 1CH-O
15 "CNH"	CH ₃ NH	32	1.4337	1.244	Dimethylamine:	1CH ₃ , 1CH ₃ NH
	CH ₂ NH	33	1.2070	0.936	Diethylamine:	2CH ₃ , 1CH ₂ , 1CH ₂ NH
	CHNH	34	0.9795	0.624	Diisopropylamine:	4CH ₃ , 1CH, 1CHNH
19 "CCN"	CH ₃ CN	41	1.8701	1.724	Acetonitrile:	1CH ₃ CN
	CH ₂ CN	42	1.6434	1.416	Propionitrile:	1CH ₃ , 1CH ₂ CN

¹H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

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

	1	3	4	5	7	9	13	15	19
1 CH ₂	0.00	61.13	76.50	986.50	1,318.00	476.40	251.50	255.70	597.00
3 ACH	-11.12	0.00	167.00	636.10	903.80	25.77	32.14	122.80	212.50
4 ACCH ₂	-69.70	-146.80	0.00	803.20	5,695.00	-52.10	213.10	-49.29	6,096.00
5 OH	156.40	89.60	25.82	0.00	353.50	84.00	28.06	42.70	6.712
7 H ₂ O	300.00	362.30	377.60	-229.10	0.00	-195.40	540.50	168.00	112.60
9 CH ₂ CO	26.76	140.10	365.80	164.50	472.50	0.00	-103.60	-174.20	481.70
13 CH ₂ O	83.36	52.13	65.69	237.70	-314.70	191.10	0.00	251.50	-18.51
15 CNH	65.33	-22.31	223.00	-150.00	-448.20	394.60	-56.08	0.00	147.10
19 CCN	24.82	-22.97	-138.40	185.40	242.80	-287.50	38.81	-108.50	0.00

¹H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

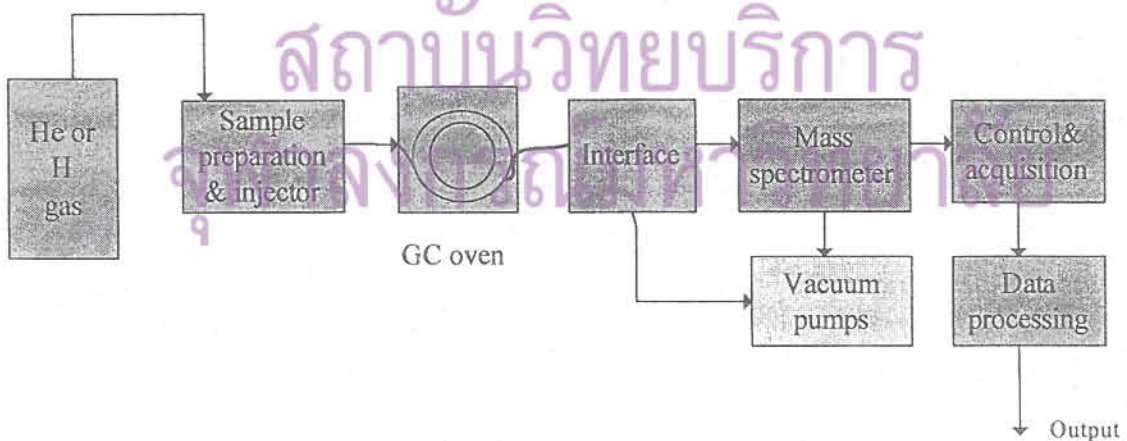
ภาคผนวก ค.

Gas chromatography/Mass spectrometry (GC/MS)

ในปัจจุบันเครื่องมือที่ใช้แยกและวิเคราะห์องค์ประกอบของสารผสมมีหลายชนิดและมีการวิเคราะห์ที่ได้ผลแตกต่างกันไป นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนาเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของสารขึ้นมา เช่น การรวมเอาเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) สำหรับการแยกสารและ mass spectrometry (MS) สำหรับการตรวจวิเคราะห์และระบุองค์ประกอบของสารผสม หรือเรียกว่า GC/MS ซึ่งได้ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการวิจัยและห้องแลปต่างๆ

ทำไมถึงต้องใช้ GC/MS เพราะว่าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในปัจจุบันนั้นใช้หลักการโดยการฉีดสารผสมลงใน column ที่มีแก๊สเฉื่อยเป็นตัวพาสารผสมออกมาซึ่งสารแต่ละตัวจะมีการดูดซับใน column ได้ไม่เท่ากันทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสารผสมประกอบด้วยอะไรบ้างแต่ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่ คือต้องเป็นสารที่ระเหยได้นอกจากนี้สารบางตัวยังออกมาที่เวลาเดียวกันทำให้ peak ที่เกิดขึ้นซ้อนทับกันได้ ส่วน mass spectrometer นั้นสารที่ฉีดลงไปจะถูกไอออนไนซ์ในสภาพสุญญากาศทำให้สามารถวิเคราะห์สารแต่ละตัวได้แต่ยังสามารถตรวจวัดได้เฉพาะสารที่บริสุทธิ์เท่านั้นยังไม่สามารถใช้ในสารผสมได้ จึงได้มีการรวมทั้งสองเครื่องมือเข้าด้วยกันเป็น GC/MS ทำให้สามารถแยกสารผสมออกมาเป็นสารแต่ละตัวจึงทำให้สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสารแต่ละตัวนั้นมีโครงสร้างอะไรบ้าง แต่อย่างไรก็ตามก็ยังมีข้อเสียใหญ่คือยังมีราคาแพงกว่าเครื่องมือการวิเคราะห์อื่นๆ อีก

หลักการของ GC/MS



รูปที่ 1ค แสดงแผนภูมิของ GC/MS

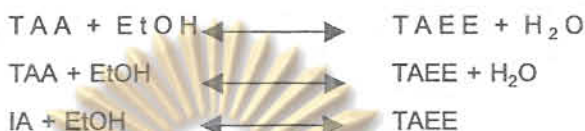
โดยทั่วไปแล้วหลักการของเครื่อง GC/MS จะคล้ายๆกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ทั่วไปคือจะต้องมีส่วนที่สามารถทำให้สารเข้าไปในเครื่องที่ Injector ซึ่งก่อนฉีดเราจะทำให้สารผสมของเราบริสุทธิ์ขึ้นหรือไม่ก็ได้จากนั้นก็จะมีแก๊สพาซึ่งส่วนใหญ่แล้วจะเป็นพวกแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน ฮีเลียม หรือ ไฮโดรเจน พาสารไปที่ส่วนของ Oven ที่มี column อยู่ภายในซึ่งโดยมากจะเป็น capillary column ทำหน้าที่แยกสารผสมออกมาเป็นสารต่างๆ จากนั้นก็จะไปเข้าในส่วนของ Interface เพื่อป้องกันไม่ให้สารที่แยกออกมาแล้วกลับไปผสมกัน อีกต่อมาสารต่างๆก็จะเข้าในส่วนของ Mass spectrometer เพื่อไอออนไนซ์สารแต่ละตัวแยกออกมาเป็นโครงสร้างสารแต่ละตัวในสภาวะสุญญากาศโดยจะทำการไอออนไนซ์สารด้วยการยิงอิเล็กตรอนเข้าไปทำให้สารแต่ละตัวเมื่อผ่านเข้าไปในสนามแม่เหล็กแล้วจะมีการเบี่ยงเบนที่ไม่เท่ากันเนื่องมาจากน้ำหนักของสารแต่ละตัวสุดท้ายจะแสดงผลของสารต่างๆ ออกมาที่เครื่องดีเทคเตอร์ตั้งในรูปแบบที่ 1 ซึ่งจะวัดผลออกมาในรูปของไอออนต่อเวลา โดยสารแต่ละตัวก็จะมีจำนวนไอออนไม่เท่ากันและจะดีเทคได้ทีเวลาต่างๆกันด้วย



สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง.

จากลำดับของจุดเดือดของสารในระบบการสังเคราะห์ TAAE คือ TAAE (106 °C) , TAA (102 °C), น้ำ (100 °C), EtOH (78 °C) and IA (32 °C) การคงอยู่หรือความเสถียรของสารนั้นมีลำดับเช่นเดียวกับลำดับของจุดเดือด ดังนั้นจึงเลือกคำนวณปริมาณด้วยการทำสมดุลมวลของสารในระบบโดยอาศัยอัตราส่วนโดยโมลของ น้ำต่อ TAA และอาศัยอัตราส่วนโดยโมลของ EtOH ต่อ TAA ในการคำนวณหาค่าการเปลี่ยน (Conversion) และค่าการเลือกเกิด (Selectivity) จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



$$\text{ค่า Conversion} = \frac{\text{ปริมาณ TAA ที่เปลี่ยนแปลงไป}}{\text{ปริมาณ TAA เริ่มต้น}} = \frac{C_1 - C_0}{C_0} \quad (1)$$

$$\text{ค่า Selectivity} = \frac{\text{ปริมาณ TAAE ที่เกิดขึ้น}}{\text{ปริมาณ TAA ที่เปลี่ยนแปลงไป}} \quad (2)$$

$$\text{ค่า Yield} = \frac{\text{ปริมาณ TAAE ที่เกิดขึ้น}}{\text{ปริมาณ TAA เริ่มต้น}} = (\% \text{ Conversion}) \times (\% \text{ Selectivity}) \quad (3)$$

	TAA	EtOH	H ₂ O	IA	TAAE
ปริมาณสารเริ่มต้น	a	b	c	0	0
ปริมาณสารเมื่อเกิดปฏิกิริยา	a(1-X)	b(aXS)	c+aX	aX(1-S)	aXS

การหาอัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TAA และอัตราส่วนโดยโมลของ EtOH ต่อ TAA หาได้จากสมการที่ 4 และ 5 สามารถคำนวณหาค่าการเปลี่ยนและค่าการเลือกเกิด

$$\text{Mole of H}_2\text{O/Mole of TAA} : k_1(t) = \frac{(c+aX)/(a(1-x))}{X(t)} \quad (4)$$

$$X(t) = \frac{((k_1 a) - c)}{(a(1+k_1))} \quad (5)$$

$$\text{Mole of TAAE/Mole of TAA} : k_2(t) = \frac{aXS/a(1-X)}{S(t)} \quad (6)$$

$$S(t) = \frac{k_2(1-X)}{X} \quad (7)$$

ตารางที่ ง1. จำนวนโมลของสารในระบบการสังเคราะห์ TAA เทียบกับเวลา โดยใช้แอมเบอร์ลิส 131 แบบเปียกที่เวลา 12 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

เวลาที่ (ชั่วโมง)	Mole				
	H ₂ O	EtOH	2M2B	TAE	TAA
ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยา	1.92E-07	5.92E-06	0.00E+00	0	5.75E-06
1 (min)	2.46E-07	6.08E-06	0.00E+00	0	5.75E-06
9 (min)	3.64E-07	6.05E-06	0.00E+00	2.13202E-09	5.81E-06
0	2.54E-07	6.05E-06	7.16E-09	3.45479E-08	5.68E-06
0.25	1.05E-06	5.85E-06	7.03E-08	6.61145E-07	5.09E-06
0.5	1.55E-06	5.68E-06	2.20E-07	7.38276E-07	4.36E-06
1	2.70E-06	5.35E-06	1.82E-07	1.02042E-06	3.78E-06
2	3.03E-06	6.02E-06	1.71E-07	1.06716E-06	3.08E-06
3	3.16E-06	5.86E-06	1.55E-07	1.13665E-06	2.83E-06
4	3.11E-06	5.49E-06	4.32E-07	1.2443E-06	2.57E-06
5	3.21E-06	5.31E-06	1.93E-07	1.20816E-06	2.37E-06
6	3.61E-06	5.70E-06	1.60E-07	1.27612E-06	2.45E-06
7	3.62E-06	5.59E-06	1.46E-07	1.32472E-06	2.40E-06
8	3.43E-06	5.28E-06	2.23E-07	1.47748E-06	2.13E-06
12	3.21E-06	4.74E-06	2.92E-07	1.99539E-06	1.78E-06

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ ง2. อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อ TAA และอัตราส่วน EtOH ต่อ TAA ของการสังเคราะห์TAAE เทียบกับเวลา โดยใช้แอมเบอร์ลิส 131 แบบเปียกที่เวลา 12 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

เวลาที่ (ชั่วโมง)	$k_1 = \text{Mole H}_2\text{O} / \text{Mole TAA}$	$k_2 = \text{Mole TAAE} / \text{Mole TAA}$
ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	3.35E-02	0.00E+00
1 (min)	4.28E-02	0.00E+00
9 (min)	6.27E-02	3.67E-04
0	4.48E-02	6.08E-03
0.25	2.07E-01	1.30E-01
0.5	3.56E-01	1.70E-01
1	7.15E-01	2.70E-01
2	9.84E-01	3.47E-01
3	1.12E+00	4.02E-01
4	1.21E+00	4.84E-01
5	1.35E+00	5.09E-01
6	1.47E+00	5.21E-01
7	1.51E+00	5.52E-01
8	1.61E+00	6.93E-01
12	1.80E+00	1.12E+00

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3. ค่าการเปลี่ยน ค่าการเลือกเกิด และค่าผลได้ เทียบกับเวลาของการสังเคราะห์ TAE โดยใช้อะมโมเนียมเปอร์คลอเรต 131 แบบเปียกที่เวลา 12 ชั่วโมง ทำปฏิกิริยาที่ 353 เคลวิน 8 บรรยากาศ ปริมาณ 2.00 กรัมต่อสารละลาย 100 มิลลิลิตร

เวลาที่ (ชั่วโมง)	ค่าการเปลี่ยน (Conversion)	ค่าการเลือกเกิด (Selectivity)	ค่าผลได้ของTAE
ไม่มีตัวเร่ง ปฏิกิริยา	0.00	0.00	0.00
1 (min)	0.89	0.00	0.00
9 (min)	2.74	1.30	0.04
0	1.08	55.78	0.60
0.25	14.35	77.51	11.12
0.5	23.76	54.39	12.92
1	39.72	40.99	16.28
2	47.92	37.67	18.05
3	51.16	38.36	19.63
4	53.24	42.47	22.61
5	56.08	39.86	22.35
6	58.20	37.41	21.77
7	58.82	38.65	22.74
8	60.37	45.48	27.45
12	63.13	65.52	41.36

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย