การจำลองขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟีเคชัน ของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเตอร์

นายวิษณุ เกตแก้ว

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2542

ISBN 974-333-627-3

ลิขสิทธิ์ของ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I19005830

SIMULATION OF TRANSESTERIFICATION STEP IN POLYMERIZATION OF POLYESTER

MR. WITSANU KATEKAEW

A Thesis submitted in Partial Fulfillment of Requirements

for the Degree of Master of Engineering in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 1999

ISBN 974-333-627-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การจำลองขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชันของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเตอร์
โดย	นายวิษณุ เกตแก้ว
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	นายสาลี่ ภู่ชัยวัฒนานนท์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ปัญญาแก้ว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.อุรา ปานเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(นายสาลี่ ภู่ชัยวัฒนานนท์)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.วรัญ แต้ไพสิฐพงษ์)

วิษณุ เกตแก้ว : การจำลองขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชันของปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเตอร์ (SIMULATION OF TRANSESTERIFICATION STEP IN POLYMERIZATION OF POLYESTER) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล, อ.ที่ปรึกษาร่วม : นายสาลี่ ภู่ชัยวัฒนานนท์, 113 หน้า, ISBN 974-333-627-3

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาและพัฒนาแบบจำลองของการเกิดพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเตอร์แบบต่อเนื่องเฉพาะในส่วนของขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชันโดยทำการศึกษาเงื่อนไขในช่วงสัดส่วนโมลของไดเมทิลเทอเรฟทาเลตต่อเอทิลีนไกลคอล 1:1.50 ถึง 1:2.50 และอุณหภูมิของปฏิกิริยาช่วง 150°C ถึง 250°C ทั้งนี้อาศัยการแก้ปัญหาทางคณิตศาสตร์โดยใช้โปรแกรมแม็ทแลบและแม็ทเมติกาช่วย จากนั้นทำการศึกษาผลกระทบตัวแปรต่อการเปลี่ยนแปลงของไดเมทิลเทอเรฟทาเลตและปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยทำการเปรียบเทียบผลการศึกษากับข้อมูลจริงจากการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมและข้อมูลอ้างอิง แล้วนำมาวิเคราะห์เพื่อปรับปรุงสมการแบบจำลองคณิตศาสตร์เพื่อนำมาหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตจริงต่อไป

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของไดเมทิลเทอเรฟทาเลตซึ่งเปรียบเทียบกับข้อมูลจริงและข้อมูลอ้างอิงพบว่าผลการจำลองมีความถูกต้องถึง 91 เปอร์เซ็นต์ แต่ผลการศึกษาปริมาณการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงพบว่ามีความแตกต่างระหว่างข้อมูลทดสอบกับข้อมูลจริงค่อนข้างมาก แต่ว่ายังมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงไปทางเดียวกัน เมื่อนำแบบจำลองที่ได้ไปใช้หาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตจริงที่สภาวะอื่นพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของไดเมทิลเทอเรฟทาเลตสูงสุดคือ 225°C และสัดส่วนโมลของไดเมทิลเทอเรฟทาเลตต่อเอทิลีนไกลคอลที่ทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียงต่ำสุดคือ 1:2.30 ถึง 1:2.50

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

##39 717 555 21 : **MAJOR** CHEMICAL ENGINEERING
KEY WORD :
: TRANSESTERIFICATION / MOLE RATIO / CONVERSION / SIDE REACTION

WITSANU KATEKAEW : SIMULATION OF TRANSESTERIFICATION STEP IN POLYMERIZATION OF POLYESTER. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF.DR.THAWATCHAI CHARINPANICHKUL,Ph.D. THESIS CO-ADVISOR : MR SALI POOCHAIWATHANANON. 113 pp. ISBN 974-333-627-3

A mathematical model is studied and developed for simulating transesterification reaction of polyester polymerization process. In the simulation, mole ratio of DMT to EG between a range of 1:1.50 to 1:2.50 and reaction temperature ranged from 150°C to 250°C have been varied to investigate their effect on percent conversion of DMT and side reaction product. Mathlab and Mathematica programs are employed as tools to find out the solution of the mathematical model equations developed. Then the calculation results are compared with the actual data taken from the actual plant and with those of reference to determine the appropriate values of parameters presented in the model.

It is found that after adjusting value of necessary parameters, the model can provide the results, which agree with actual measurement result, especially, the DMT conversion. Also, it is found that the model predicts the best condition for minimizing the side-reaction product at 225°C and the mole ratio of DMT to EG should be between 1:2.30 and 1:2.50 .

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2542 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจาก รองศาสตราจารย์ ดร.ธวัชชัย ชรินพาณิชกุล อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และนายสาลี่ ภู่ชัยวัฒนานนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ซึ่งได้ให้คำปรึกษา ตลอดจนคำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ รวมทั้งขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อุรา ปานเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร.วรัญ แต้ไพสิฐพงษ์ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณ บริษัท ไทยแมล่อนโปลีเอสเตอร์ จำกัด (มหาชน) ที่ได้อนุญาติให้ศึกษาและนำข้อมูลของบริษัทมาใช้ในการวิจัย

ท้ายนี้ผู้วิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ผู้ซึ่งให้กำเนิดและให้การสนับสนุนอีกทั้งยังให้กำลังใจแก่ผู้วิจัยมาโดยตลอดจนสำเร็จการศึกษา ขอบคุณน้าสาว น้าชาย พี่สาว พี่ชาย และเพื่อน ๆ ทุกคน สำหรับกำลังใจ

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย..... ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... จ

กิตติกรรมประกาศ..... ฉ

สารบัญตาราง..... ช

สารบัญรูปภาพ..... ฌ

คำอธิบายสัญลักษณ์และคำย่อ..... ฎ

บทที่

1 บทนำ

1.1 วัตถุประสงค์..... 2

1.2 ขอบเขตการวิจัย..... 2

1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 3

2 ทฤษฎีพื้นฐาน

2.1 บทนำ..... 7

2.2 วัตถุดิบ..... 8

2.3 ขบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์..... 13

2.4 องค์ประกอบของปัญหาการออปติไมซ์..... 21

2.5 ระเบียบวิธีการหารากของระบบสมการแบบของนิวตัน-ราฟสัน 25

3 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอสเตอร์..... 36

4 ขั้นตอนที่ใช้ทดสอบแบบจำลองทางคณิตศาสตร์..... 45

5 การทดสอบแบบจำลอง และการวิเคราะห์..... 50

6 สรุปวิจัยและข้อเสนอแนะ..... 61

รายการอ้างอิง..... 63

ภาคผนวก..... 66

ภาคผนวก ก ผลการทดสอบ ข้อมูลจริงและข้อมูลอ้างอิง..... 67

ภาคผนวก ข วิธีวิเคราะห์..... 89

ภาคผนวก ค รายการพิมพ์ออกของโปรแกรม..... 109

ประวัติผู้เขียน..... 113

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3-1	สัญลักษณ์ของสารประกอบต่างๆที่เกี่ยวข้องในขบวนการ.....	42
4-1	หน่วยที่ใช้ในการดุลสมการ.....	45
5-1	แสดงผลการศึกษาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มทีโดยเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการทดสอบกับข้อมูลที่วัดได้จริง.....	59
5-2	แสดงผลการศึกษาการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงโดยเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการทดสอบกับข้อมูลที่วัดได้จริง.....	59
ก-1	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 150°C.....	67
ก-2	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 180°C.....	68
ก-3	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 200°C.....	69
ก-4	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 220°C.....	70
ก-5	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 225°C.....	71
ก-6	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 234°C.....	72
ก-7	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 240°C.....	73
ก-8	ผลการทดสอบที่อุณหภูมิ 250°C.....	74
ก-9	ข้อมูล $F^{i}, F^{o}, F^{v}, e_{m}^{i}$ และ g^{i} ที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจีต่าง ๆ ที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขในการทดสอบ.....	75
ก-10	ข้อมูล k_1 ถึง k_8 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่มาจากเอกสารอ้างอิงจากการออปติไมซ์และจากการคำนวณโดยสมการอาร์เรเนียส.....	76
ก-11	เงื่อนไข (Condition) ของข้อมูลจริงจากการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม....	77
ก-12	ข้อมูลการหาค่าความผิดพลาดยกกำลังสองที่แต่ละอุณหภูมิ และแต่ละสัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี.....	78
ก-13	ค่าคงที่ของปฏิกิริยา.....	79

สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
2-1	กราฟแสดงผลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มที.....	16
2-2	กราฟแสดงการเกิดดีอีจีในแต่ละช่วงของปฏิกิริยา.....	20
2-3	กราฟแสดงการคำนวณหา X ใหม่จากค่ากำหนดเริ่มต้น X_0 ในระเบียบวิธีของนิวตัน-ราฟสัน.....	30
3-1	ขบวนการผลิตพอลิเอสเตอร์ในขั้นตอนทรานส์เอสเตอร์ริฟิเคชัน.....	37
4-1	แผนภูมิแสดงการออปติไมซ์เพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k_1-k_8).....	48
5-1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มที กับสัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	52
5-2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ กับสัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	52
5-3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำกับสัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	53
5-4	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของดีอีจีกับสัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	54
5-5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มที กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจีต่างๆ.....	55
5-6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:1.50.....	56
5-7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:1.70.....	57
ก-1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:1.80.....	80
ก-2	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:1.90.....	81
ก-3	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.00.....	82

รูปที่(ต่อ) หน้า

ก-4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.10..... 83
ก-5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.20..... 84
ก-6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.30..... 85
ก-7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.36..... 86
ก-8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.40..... 87
ก-9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติด ปลายโซ่ น้ำและดีอีจี กับอุณหภูมิที่สัดส่วนโมลดีเอ็มทีต่ออีจี 1:2.50..... 88

คำอธิบายคำย่อและสัญลักษณ์

คำย่อ

A	= Acetaldehyde Polymer chain
DEG (ดีอีจี)	= Diethylene glycol
DGT (ดีจีที)	= Diglycol terephthalate
DMT (ดีเอ็มที)	= Dimethyl terephthalate
E_c	= Acid end group
E_{DEG}	= DEG ester end group
EG (อีจี)	= Ethylene glycol
E_g	= Hydroxyethyl ester end group
E_m	= Methyl ester end group
M	= Methanol
PET (พีอีที)	= Poly (ethylene terephthalate)
SQP	= Successive quadratic programing
TPA (ทีพีเอ)	= Terephthalic acid
W	= Water
Z	= Diester group
Z^*	= DEG ที่รวมอยู่ใน diester group

สัญลักษณ์

DMT_0	=	จำนวนโมลเริ่มต้นของดีเอ็มทีของสายป้อน
e_c, e_g, e_m	=	ความเข้มข้นของกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดที่ปลายโซ่ 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	=	ความเข้มข้นของอีจีในสายออก สายป้อนและไอ (หน่วย โมล/กิโลกรัม)
g^*	=	ความเข้มข้นของดีอีจี (หน่วย โมล/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	=	ความเข้มข้นของเมธานอล ในสายออก สายป้อนและไอ (หน่วย โมล/กิโลกรัม)
R_{Em}, R_{Eg}, R_M, R_{EG}, R_A, R_Z, R_{Ec}, R_W, R_{DEG}	=	อัตราการเกิดของ species (หน่วย โมล/ลิตร นาที)
R_1-R_8	=	อัตราการเกิดปฏิกิริยา (หน่วย โมล/ลิตร.นาที)
V	=	ปริมาตรของส่วนที่เกิดปฏิกิริยา (หน่วย ลิตร)

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

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

ρ = ความหนาแน่นของส่วนที่เกิดปฏิกิริยา (หน่วย กิโลกรัม/ลิตร)

ตัวยก

$.^{i}$ = กระแสเข้าที่เป็นของเหลว

$.^{o}$ = กระแสออกที่เป็นของเหลว

$.^{v}$ = กระแสออกที่เป็นไอ