

# บทที่ 1

## บทนำ



ขบวนการผลิตพอลิเอสเทอร์แบบต่อเนื่องเป็นขบวนการผลิตที่สำคัญขบวนการหนึ่งของอุตสาหกรรมการผลิตเส้นใยสังเคราะห์ เป็นที่ทราบดีว่าการเปลี่ยนแปลงตัวแปรในการผลิตนั้นจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในขบวนการผลิตด้วย ทั้งนี้การปรับขบวนการผลิตไม่สามารถทำได้โดยตรงจากขบวนการจริง เนื่องจากมีความเสี่ยงสูง ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical model) ขึ้นมาเพื่อการศึกษาและพัฒนาขบวนการผลิตพอลิเอสเทอร์แบบต่อเนื่องแทนขบวนการจริง โดยทั่วไปการศึกษาก็จะให้ความสนใจกับตัวแปรต่างๆ แต่ทั้งนี้ตัวแปรหลักจะได้แก่ อัตราการไหลของสายป้อนเข้าสู่ระบบ และอุณหภูมิของระบบในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น การวิจัยนี้จะศึกษาหาแบบจำลองที่อธิบายถึงการเกิดพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอสเทอร์จากแบบจำลองที่เคยมีผู้นำเสนอไว้ โดยเน้นเฉพาะในส่วนของขั้นตอนทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) เนื่องจากขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่มีความสำคัญมากเพราะเป็นขั้นตอนแรกของการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของพอลิเอสเทอร์ จากนั้นจึงนำแบบจำลองดังกล่าวมาดัดแปลงโดยใช้ข้อมูลจริงที่ได้จากโรงงานและข้อมูลที่ปรากฏในเอกสารอ้างอิง แล้วจึงนำแบบจำลองดังกล่าวมาใช้หาเงื่อนไขที่เหมาะสมของขบวนการผลิตพอลิเอสเทอร์แบบต่อเนื่อง โดยอาศัยโปรแกรมสำเร็จรูปช่วยในการหาคำตอบของสมการแบบจำลอง ข้อมูลที่ได้จะมีประโยชน์ต่อการพัฒนาผลผลิตและคุณภาพของพอลิเอสเทอร์ที่ได้จากขบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมได้ต่อไป

## 1.1 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาและพัฒนาแบบจำลองของการเกิดพอลิเมอไรเซชันของพอลิเอสเทอร์แบบต่อเนื่องเฉพาะในส่วน of ชั้นคอนทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชัน แล้วนำผลการศึกษาที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลจริงจากการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมและข้อมูลอ้างอิงเพื่อปรับแต่งค่าพารามิเตอร์และแบบจำลองให้สอดคล้องกับความเป็นจริง แล้วจึงนำแบบจำลองที่ได้ไปใช้หาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตที่สภาวะอื่นต่อไป

## 1.2 ขอบเขตการวิจัย

1.2.1 ศึกษาและสร้างแบบจำลองของระบบที่เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชัน

1.2.2 ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันในช่วงตัวแปรดังนี้

1.2.2.1 สัดส่วนโมลไดเมทิลเทอเรฟทาเลต (Dimethyl Terephthalate, DMT) ต่อไปจะเรียกโดยย่อว่าดีเอ็มที) ต่อเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol, EG) ต่อไปจะเรียกโดยย่อว่าอีจี) ในช่วงตั้งแต่ 1:1.50 ถึง 1:2.50

1.2.2.2 อุณหภูมิของระบบในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 150 °C ถึง 250 °C

1.2.3 ศึกษาผลกระทบของตัวแปรในข้อต่อไปนี้

1.2.3.1 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงดีเอ็มที (Percentage of DMT conversion)

1.2.3.2 ปริมาณของผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (Side Reaction) ที่เกิดขึ้น เช่น ไดเอทิลีนไกลคอล (Diethylene glycol, DEG) ต่อไปจะเรียกโดยย่อว่าดีอีจี) น้ำ และกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดติดที่ปลายโซ่ (Acid end group)

1.2.4 เปรียบเทียบผลการศึกษากับข้อมูลที่มีอยู่จริงจากการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรมและข้อมูลอ้างอิงแล้วนำมาวิเคราะห์เพื่อปรับปรุงสมการแบบจำลองคณิตศาสตร์ให้สอดคล้องต่อไป

1.2.5 นำแบบจำลองที่ปรับปรุงมาทดลองคำนวณหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตจริง

### 1.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

K. RAVINDRANATH and R. A. MASHELKAR (1982) ได้ศึกษาขั้นตอนทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในถังปฏิกรณ์ 3 ใบที่เรียงกันต่อเป็นอนุกรมโดยผู้วิจัยได้ศึกษาถึงอิทธิพลของ เวลาที่คงอยู่ (Residence time) และอิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่ กับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง ผลการศึกษาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่จะแปรผันโดยตรงกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ และการเพิ่มอุณหภูมิ แต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่จะแปรผันโดยตรงกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ในช่วงแรกถึง 3 ชั่วโมงเท่านั้น หลังจากนั้นพบว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมากและพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่เป็น 86.20 เปอร์เซ็นต์ และ 94.36 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 180 °C และ 200°C ตามลำดับ สำหรับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงจะแปรผันโดยตรงกับการเพิ่ม เวลาที่คงอยู่ และการเพิ่มอุณหภูมิ

ต่อมา K. RAVINDRANATH and R. A. MASHELKAR (1982) ได้ศึกษาขั้นตอนเอสเตอริฟิเคชันแบบ โดยตรง (Directesterification) ในถังปฏิกรณ์ 3 ใบที่เรียงกันต่อเป็นอนุกรม โดยศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนโมลกรดเทอเฟทาลิก (Terephthalic Acid, TPA) ต่อไปจะเรียกโดยย่อว่าทีพีเอ) ต่ออีจี เพื่อศึกษาอิทธิพลที่มีต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงทีพีเอ (Percentage of TPA conversion) กับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง จากผลการศึกษาพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงทีพีเอ จะแปรผันโดยตรงกับการเพิ่มสัดส่วนโมลทีพีเอต่ออีจีในช่วง 1:1.20 ถึง 1:1.70 ส่วนที่สัดส่วนโมลทีพีเอต่ออีจีมากกว่า 1:1.70 จะพบว่ามี การเปลี่ยนแปลงของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงทีพีเอต่ำมาก สำหรับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงพบว่าแปรผันตรงกับการเพิ่มสัดส่วน โมลทีพีเอต่ออีจี

จากนั้น K. RAVINDRANATH and R. A. MASHELKAR (1982) ยังได้ศึกษาขั้นตอนก่อนพอลิเมอไรเซชัน (Prepolymerization) ของถังปฏิกรณ์เดี่ยวโดยศึกษาถึงอิทธิพลของ เวลาที่คงอยู่ และอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลง ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงอีกด้วย ซึ่งผลการศึกษาพบว่า การเกิดอีจี และน้ำจะแปรผันตรงกับการเพิ่ม

เวลาที่คงอยู่ แต่ในทางกลับกันการเกิดกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดคิดที่ปลายโซ่จะแปรผกผันกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ ส่วนการเปลี่ยนแปลงผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงทั้งคีอีจี น้ำและกลุ่มโมเลกุลที่มีกรดคิดที่ปลายโซ่จะแปรผันโดยตรงกับอุณหภูมิ

นอกจากนี้ K. RAVINDRANATH and R. A. MASHELKAR (1982) ยังได้ศึกษาการเกิดพอลิเอสเทอร์ของปฏิกิริยาแบบกึ่งแบทช์ (Semibatch) โดยพิจารณาถึงอิทธิพลของเวลาที่คงอยู่ อิทธิพลของอุณหภูมิ อิทธิพลของสัดส่วน โมลคีเอมที่ต่ออีจี และอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่ กับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง โดยในที่นี้ผู้วิจัยได้ใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อพัฒนาและทำนายการผลิตแบบกึ่งแบทช์ของถังปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยศึกษาการเกิดเมทานอล (Methanol) ที่เป็นตัวบอกถึงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่ ผลการศึกษาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่แปรผันโดยตรงกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ การเพิ่มอุณหภูมิ และการเพิ่มสัดส่วน โมลคีเอมที่ต่ออีจีแต่ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่แปรผันโดยตรงกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ในช่วงแรกถึง 1 ชั่วโมงเท่านั้น หลังจากนั้นพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่จะมีการเปลี่ยนแปลงน้อยมาก นอกจากนี้ยังพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่ที่อุณหภูมิ 200 °C และที่สัดส่วนโมลคีเอมที่ต่ออีจี เป็น 1:1.60 1:2.00 และ 1:2.40 จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่สูงสุดเป็น 94.0 เปอร์เซ็นต์ 96.0 เปอร์เซ็นต์และ 98.0 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ สำหรับการเกิดผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง พบว่าแปรผันโดยตรงกับการเพิ่มเวลาที่คงอยู่ การเพิ่มอุณหภูมิ และการเพิ่มสัดส่วน โมลคีเอมที่ต่ออีจี ส่วนผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าค่าความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาค่าๆที่  $5.6 \times 10^{-4}$  โมล/ลิตรเท่านั้นที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงคีเอมที่

สำหรับ S.G. HOVENKAMP และ J.P. MUNTING (1970) ได้ทำการศึกษาการเกิดคีอีจี ในช่วงการเกิดพอลิ เอสเทอร์ ผู้วิจัยได้ศึกษาโดยการนำพอลิเอสเทอร์ 5 ตัวอย่างที่เตรียมขึ้นมาให้มีมวลโมเลกุลต่างกันโดยใช้วัตถุดิบคือทีพีเอและอีจีมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบ โดยตรงและพอลิคอนเดินเซชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ

แมงกานีสอะซิเตท (Manganese Acetate,  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ ) และแอนติโมนีไตรออกไซด์ (Antimony Trioxide,  $Sb_2O_3$ ) จากนั้นนำตัวอย่างแต่ละชิ้นมาทำให้ร้อนที่อุณหภูมิ  $270^\circ C$  โดยใส่ตัวอย่างในหลอดแก้วเล็ก (Ampoules) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง จากนั้นมาวิเคราะห์หาดีอีจีที่เกิดขึ้น โดยการ Hydrazinolysis ของเอสเทอร์ ซึ่งจะทำการ Reflux ด้วยไฮดราซีน (hydrazine) เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยแกสโครมาโตกราฟี สำหรับการวิเคราะห์หากลุ่มโมเลกุลที่มีกรดที่ติดปลายโซ่ หาด้วยวิธีโฟโตเมตริกไทเตรชัน (Photometric titration) และการวิเคราะห์หาหมู่เอสเทอร์ (Ester end group) โดยหาไกลคอลอิสระ (Free glycol) โดยทำปฏิกิริยาไกลคอลด้วยเพอริโอเดต (Periodate) ที่มากเกินไป และการวิเคราะห์หาหมู่แอลกอฮอล์ที่ติดปลายโซ่ (Alcoholic end group) จะถูกทดสอบด้วย NMR ซึ่งผลการทดลองทั้งหมดคงกล่าวข้างต้น พบว่าค่าดีอีจีมีค่าระหว่าง 0.0061 ถึง 0.037 โมล/กิโลกรัม ค่าไกลคอลอิสระมีค่าระหว่าง 0.024 ถึง 0.31 โมล/กิโลกรัม และค่าหมู่แอลกอฮอล์ที่ติดปลายโซ่มีค่าระหว่าง 0.48 ถึง 2.76 โมล/กิโลกรัม

C.M. FONTANA (1968) ได้ศึกษาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาพอลิคอนเด็นเซชันสำหรับ Bis(hydroxyethyl terephthalate) พบว่ามีค่าเท่ากับ 0.50 และพบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสามเมื่อพิจารณาจากสารตั้งต้นคือดีเอ็มทีที่ทำปฏิกิริยากับอีจี และสามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้จากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่ง ตะกั่วสังกะสี และเกลือของแคลเซียม โดยค่าพลังงานกระตุ้นเป็น 12.5 15.0 และ 14.5 กิโลแคลอรี/โมลตามลำดับ และผู้วิจัยได้อ้างถึงผลวิจัยของ Skwarski (1956) พบว่าปฏิกิริยาพอลิคอนเด็นเซชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสามเช่นเดียวกัน แต่ Peebles และ Wagner (1959) ได้รายงานว่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของดีเอ็มทีกับอีจีไม่สามารถตัดสินได้ว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งหรือสอง สำหรับ Griehl และ Schnock (1957) ได้รายงานว่ปฏิกิริยาพอลิคอนเด็นเซชันของไดโกลคอลเทอเรฟทาเลตที่เป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่อุณหภูมิ  $280^\circ C$  มีค่าคงที่เฉลี่ยของปฏิกิริยาพอลิคอนเด็นเซชันเท่ากับ 4.9 สำหรับ Koeppe และ Warner (1959) ก็ได้รายงานค่าคงที่เฉลี่ยของปฏิกิริยาพอลิคอนเด็นเซชันที่อุณหภูมิ  $223^\circ C$  ว่ามีค่าเท่ากับ 0.75 ในขณะที่

**Challa (1960)** ได้รายงานค่าคงที่เฉลี่ยของปฏิกิริยาพอลิคอนดีนเซชันเท่ากับ 0.49 ที่อุณหภูมิ 195°C –282°C นอกจากนี้ **Fontana (1968)** ได้ทำการหาอันดับปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้สภาวะที่อุณหภูมิคงที่และศึกษาเมธานอลที่ถูกดึงออกมา ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าอันดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สามและพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 12.5 กิโลแคลอรี/โมล