



เอกสารอ้างอิง

1. Chang, C.D., Kuo, J.C.W., Lang, W.H., Jacob, S.M., and Silvestri, J.A., "Process Studies on the Conversion of Methanol to Gasoline," Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev., 17, 225-260, 1978.
2. Eric G. Derouane, and et.al., "Elucidation of the Mechanism of conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbon on a New type of Synthetic Zeolite," J. Catal., 53, 40-45, 1978.
3. Grlgore, P., Musca, G., Maria, G., Straja, S., and Mihall, R., "Selective Methanol Conversion to BTX," Ind.Eng.Chem.Prod. Rev.Dev., 25, 208-213, 1986.
4. ธงชัย เมธนาวิน. "การเปลี่ยนเมทานอลให้เป็นก๊าซโซลีนบนตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกต" วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2527.
5. Inui, T., "Hydrocarbon Synthesis from Syngas on Composite Catalysts of Metal Oxides and Shape-selective Zeolite," Catalyst Engineering and Natural Gas Utilization, P. 279-292, Chulalongkorn University, 1985.
6. Inui, T., et.al., "Olefin Synthesis from Methanol on a Modified Zeolite Catalyst," Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev., 22, 26-30, 1983.
7. ปิยะสาร ประเสริฐธรรม, ศาสตราจารย์ ที.อัญยอ, ธงชัย เมธนาวิน, "คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกตที่ใช้เตรียมน้ำมันเบนซินสังเคราะห์จากเมทานอล", วิศวกรรมสาร, 38 (2), 129-133, 2528.

8. Chang, C.D., and Silvestri, A.J., J. Catal., 47, 249, 1977.
9. Chang, C.D., Lang, W.H., and Smith, R.L., J. Catal., 56, 169, 1979.
10. Chen, N.Y., and Reagan, W.J., J. Catal., 53, 40, 1978.
11. Chang, C.D., "A kinetic model for methanol conversion to Hydrocarbon," Chem.Eng.Sci., 35, 619-622, 1980.
12. Salvador, P., Wladnig, W., J. Chem.Soc. Faraday Trans. 1, 73, 1153, 1977.
13. Chen, N.Y., Reagan, W.J., "Evidence of Autocatalysis in Methanol Hydrocarbon Reactions Over Zeolite Catalysts," J. Catal., 59, 123-129, 1979.
14. Espinoza, R.L., "Oligomerization VS. Methylation of Propene in the Conversion of Dimethyl Ether (or Methanol) to Hydrocarbons," Ind.Chem.Eng.Prod.Res.Dev., 23, 449-452, 1984.
15. Mihall, R., "Kinetic Model for Methanol Conversion to Olefins," Ind.Chem.Process Des.Dev., 22, 532-538, 1983.
16. Frey, H.M., Voisey, M.A., Trans. Faraday Soc., 64, 954, 1968.
17. Givens, E.N., Pitman, C.J., Plank, W., Rosinski, E.J., TOWN, P., U.S. Pat 4,079,095, 1978.
18. Anderson, J.R., Foger, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R.A., and Sanders, J.R., "Reaction on ZEM-5 Type Zeolite Catalysts," J. Catal., 58, 114-130, 1979.
19. ผ.ศ. สมจิต วัฒนาชยากุล, สถิติวิเคราะห์เบื้องต้น, หน้า 83-116 สำนักพิมพ์ประกายพริ้ง, กรุงเทพมหานคร, 2525.

20. Spiegel, M.R., Theory and Problems of Statistics, Schaum outline series, P.P. 241-268, Schanum Publishing Co., New York, 1961.
21. James, W.F., "Testing the catalyst," Chem.Eng., 93 (19), 71-77, 1986.

ภาคผนวก ก

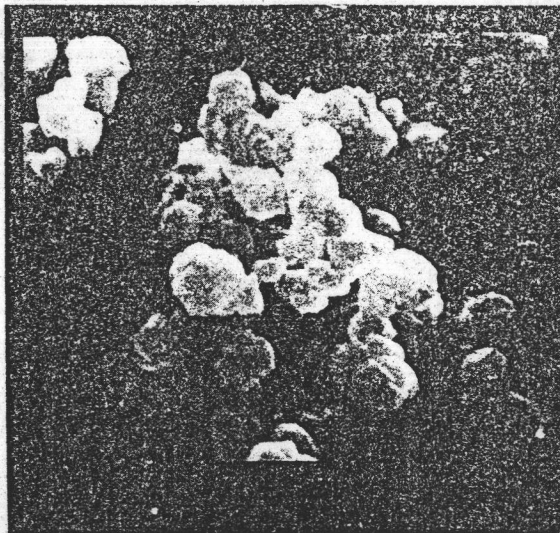
1ก คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกตที่มีค่า Si/V เท่ากับ 90 ที่ใช้ในการทดลอง

1.1 ก พื้นที่ผิวทั้งหมด (BET) มีค่าเท่ากับ 362 ตารางเมตร/กรัม

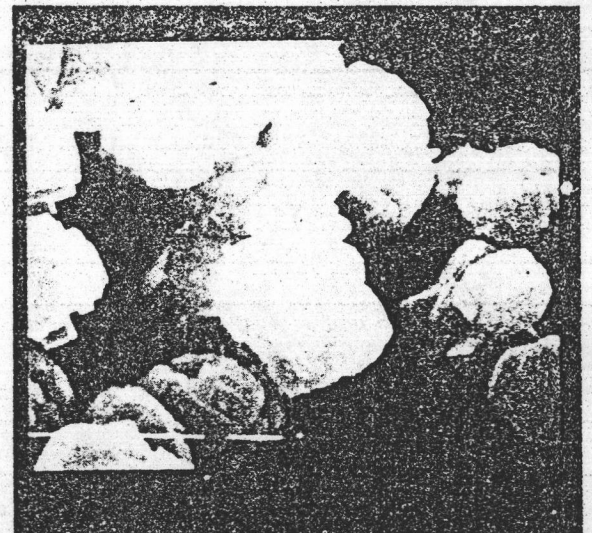
1.2 ก อัตราส่วนของ Si/V ที่แท้จริงเท่ากับ 198

1.3 ก การตรวจสอบผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

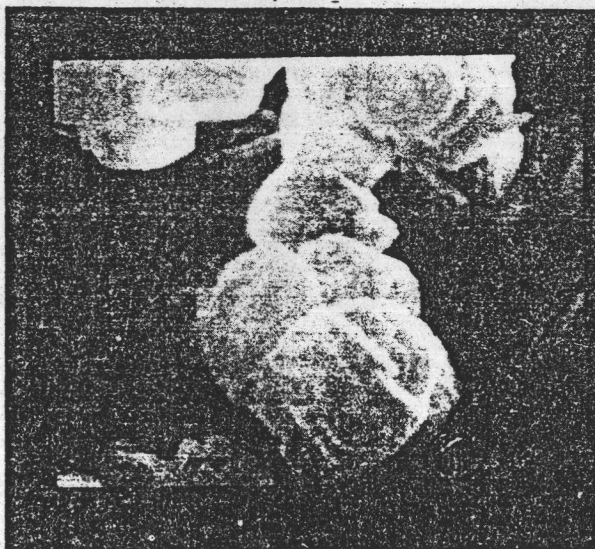
ในรูป 1ก แสดงผลการดูจาก Scanning Electron Microscope นอกจากนี้
ยังทำการตรวจโดยเครื่อง X-ray diffraction ดังรูปที่ 2ก



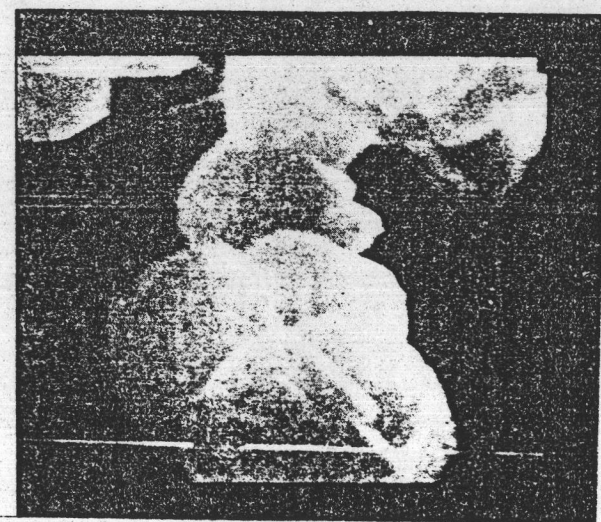
x 5,000



x 10,000



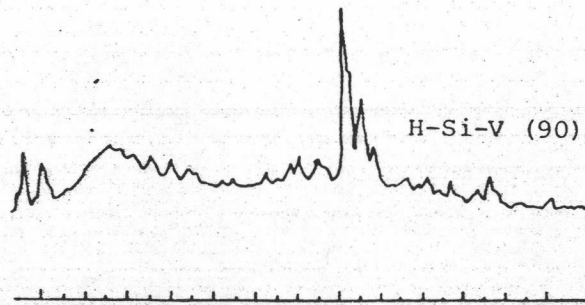
x 15,000



x 20,000

รูปที่ 1ก แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลิเกต (Si/V = 90) ที่ใช้ในการทดลองจาก

Scanning Electron (7)



รูปที่ 2ก Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาวานาโดซิลเคต (Si/V = 90) ที่ใช้ในการทดลองจาก XRD (7)

2ก การคำนวณหาอัตราการไหลของก๊าซเข้าที่ความเร็วเชิงสเปซที่ต้องการ

ขั้นตอนการคำนวณสามารถเขียนสรุปได้ดังต่อไปนี้

- วัดความสูงของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยา (h) เพื่อคำนวณหาปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา

(V) ดังสมการ

$$V = \pi \left(\frac{d_r}{2}\right)^2 h$$

โดย d_r = เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ = 0.6 เซนติเมตร

- คำนวณหาอัตราการไหลที่อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (STP) และที่ความเร็วเชิงสเปซ (SV) ที่ต้องการ

อัตราการไหลที่ STP = $A_1 = SV \times V$ ลูกบาศก์เซนติเมตร/ชั่วโมง

- คำนวณหาอัตราการไหลที่อุณหภูมิที่ทำการทดลองโดยสมมุติก๊าซที่เข้าเป็นก๊าซอุดมคติ (Ideal gas) ดังนี้

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

โดย V_1, V_2 = ปริมาตรของก๊าซที่สภาวะที่ 1, 2 (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

P_1, P_2 = ความดันของก๊าซที่สภาวะที่ 1, 2 (บรรยากาศ)

T_1, T_2 = อุณหภูมิของก๊าซที่สภาวะที่ 1, 2 (องศาเคลวิน)

และเนื่องจากความดันในการทดลองมีค่าคงที่เท่ากับ 1 บรรยากาศ

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

ดังนั้นอัตราการไหลที่อุณหภูมิตามต้องการ (A_2)

$$A_2 = \frac{A_1 \times T_2}{T_1} \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร/ชั่วโมง}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 10,000 คิวชั่วโมง และความสูงของชั้นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1.6 เซนติเมตร

$$\text{ปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา} = \pi \times \left(\frac{0.6}{2}\right)^2 \times 1.6$$

$$= 0.453 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร}$$

$$\text{อัตราการไหลที่ STP} = 0.453 \times 10,000$$

$$= 4,530 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร/ชั่วโมง}$$

$$\text{อัตราการไหลที่อุณหภูมิ 280-} = \frac{4,530 \times 553}{273}$$

องศาเซลเซียส

273

$$= 9,176.15 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร/ชั่วโมง}$$

$$= 152.94 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที}$$

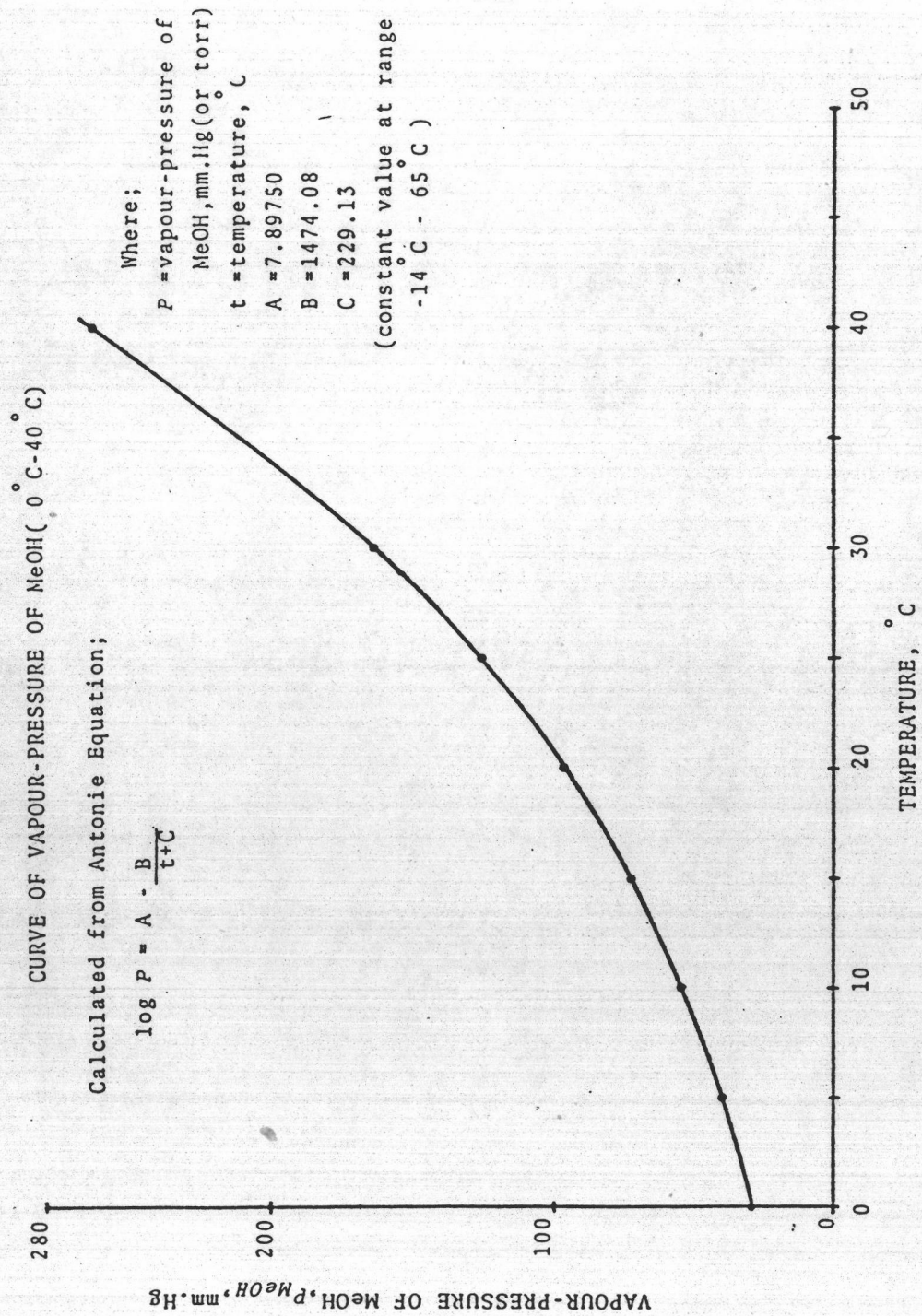
ในตารางที่ 1ก แสดงค่าอัตราการไหลของก๊าซเข้าเครื่องปฏิกรณ์ในการทดลองที่อุณหภูมิ

280, 320 และ 360 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 1ก อัตราการไหลของก๊าซเข้าที่อุณหภูมิและความเร็วเชิงสเปซต่าง ๆ กัน

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ความเร็วเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง) | อัตราการไหลของก๊าซเข้า (ลูกบาศก์เซนติเมตร/นาที) |
|----------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------|
| 280 | 2,000 | 30.480 |
| | 5,000 | 71.340 |
| | 10,000 | 152.940 |
| | 15,000 | 229.450 |
| | 17,000 | 257.787 |
| | 20,000 | 305.770 |
| 320 | 5,000 | 81.63 |
| | 15,000 | 245.15 |
| | 17,000 | 276.50 |
| | 20,000 | 329.67 |
| | 30,000 | 504.20 |
| 360 | 5,000 | 82.82 |
| | 10,000 | 106.44 |
| | 15,000 | 244.39 |
| | 17,000 | 279.72 |
| | 20,000 | 330.58 |
| | 30,000 | 485.89 |
| | 40,000 | 656.99 |

3ก กราฟความดันไอของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ -14 ถึง 65 องศาเซลเซียส (4)



รูปที่ 3ก กราฟความดันไอของเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ -14 ถึง 65 องศาเซลเซียส

4ก การคำนวณน้ำหนักของคาร์บอนในเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์

โดยการสมมติให้เมทานอลเป็นก๊าซในอุดมคติ ดังนั้นที่ STP เมทานอล 1 โมล จะมีปริมาตรเท่ากับ 22.4 ลิตร (22.4×10^3 ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์} &= \frac{\text{อัตราการไหลที่ STP} \times 0.2 \text{ โมล/ชั่วโมง}}{22.4 \times 10^3} \\ &= Z \text{ โมล/ชั่วโมง} \end{aligned}$$

โดยที่ร้อยละของปริมาตรเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 20 % และในเมทานอล 1 โมล ประกอบด้วยคาร์บอน 1 โมล ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{จำนวนคาร์บอนที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์} &= Z \text{ โมล/ชั่วโมง} \\ &= Z \times 12 \text{ กรัม/ชั่วโมง} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ

ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซ 10,000 ต่อชั่วโมง

$$\begin{aligned} \text{จำนวนโมลของเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์} &= \frac{4,530 \times 0.2}{22.4 \times 10^3} \\ &= 0.04045 \text{ โมล/ชั่วโมง} \\ &= 0.00067 \text{ โมล/นาที} \\ \text{น้ำหนักเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์} &= 0.008056 \text{ กรัมคาร์บอน/นาที} \end{aligned}$$

ในตารางที่ 2ก แสดงถึงผลการคำนวณน้ำหนักคาร์บอนที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการ

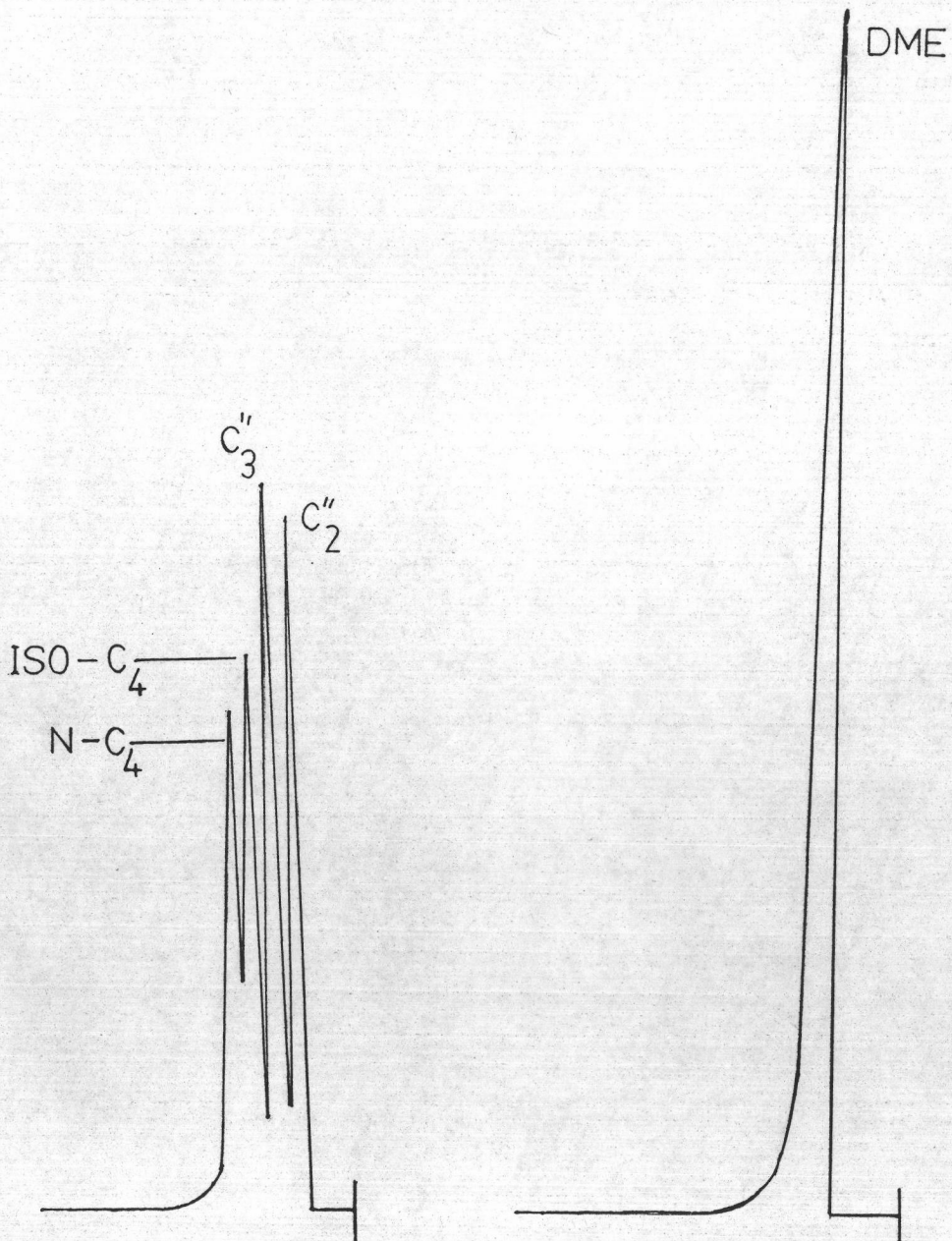
ทดลอง

ตารางที่ 2ก น้ำหนักคาร์บอนในเมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์ที่ความเร็วเชิงสเปซและ
อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

| อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส) | ความเร็วเชิงสเปซ (ต่อชั่วโมง) | น้ำหนักคาร์บอนที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์ (กรัม/นาท) |
|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| 280 | 2,000 | 0.001618 |
| | 5,000 | 0.004038 |
| | 10,000 | 0.008056 |
| | 15,000 | 0.012132 |
| | 17,000 | 0.013632 |
| | 20,000 | 0.016080 |
| 320 | 5,000 | 0.004030 |
| | 15,000 | 0.012096 |
| | 17,000 | 0.013704 |
| | 20,000 | 0.017838 |
| | 30,000 | 0.024840 |
| 360 | 5,000 | 0.003825 |
| | 10,000 | 0.005100 |
| | 15,000 | 0.011293 |
| | 17,000 | 0.012924 |
| | 20,000 | 0.015192 |
| | 30,000 | 0.022452 |
| | 40,000 | 0.030360 |

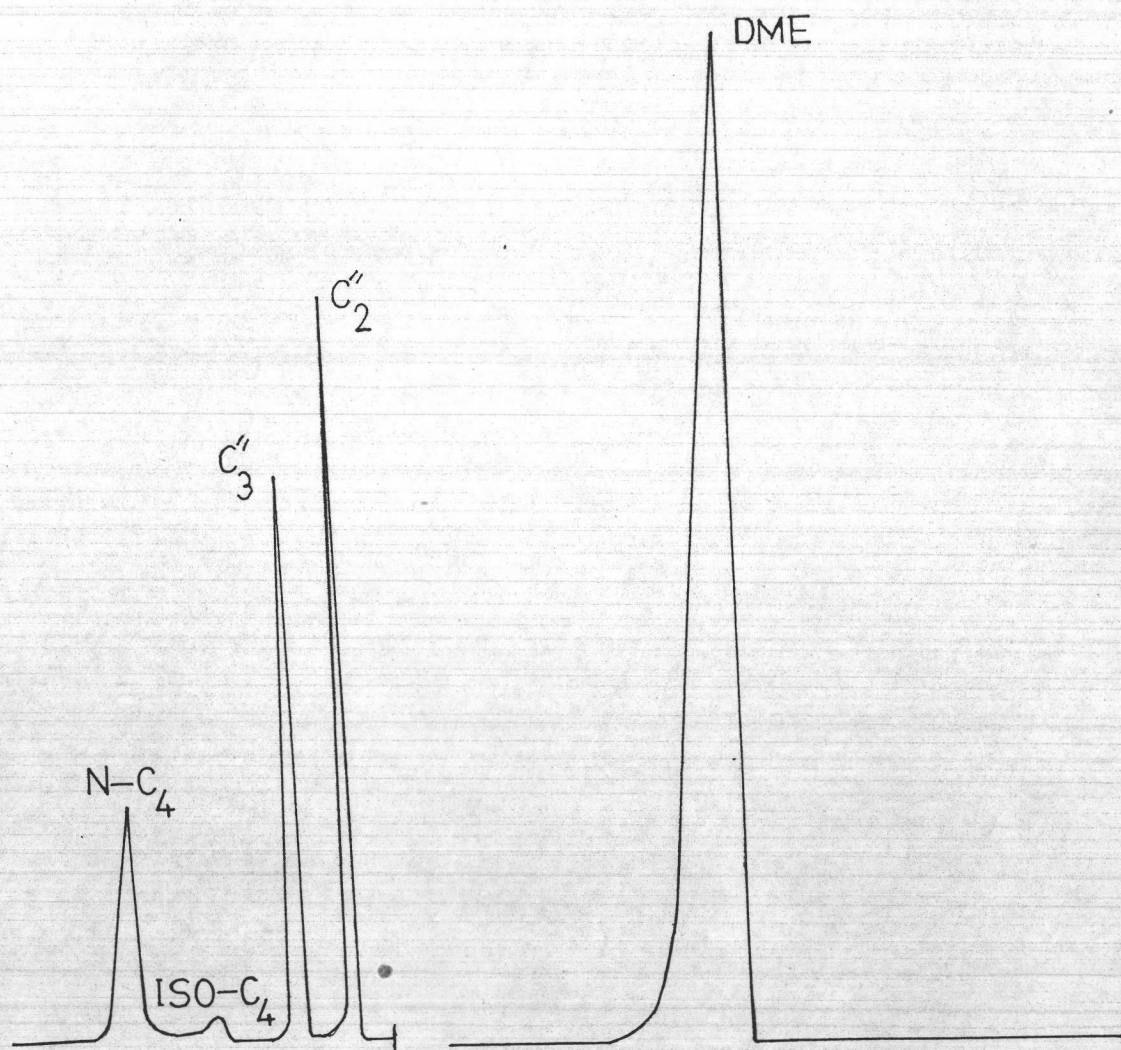
1ข โครมาโตแกรมของการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์สารไฮโดรคาร์บอน

รูปที่ 1ข โครมาโตแกรมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเครื่อง
ก๊าซโครมาโตกราฟฟี GOW MAC รุ่น Series 750



Column 1/8" x 1.1 m (ss) DC-220 on Chromosorb-P (80/100)

รูปที่ 2ข โครมาโตแกรมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี GOW MAC
รุ่น Series 150



Column 1/8" x 3m (ss) Parapak Q (80/100)

จากรูปที่ 1ข สามารถหาปริมาณน้ำหนักคาร์บอนในสารอินทรีย์ต่อหน่วยพื้นที่ได้พืช เท่ากับ 6.43×10^{-8} กรัมคาร์บอนในอินทรีย์/พื้นที่ได้พืช

2ข ตัวอย่างการคำนวณร้อยละของน้ำหนักคาร์บอนในผลิตภัณฑ์

ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส ความเร็วเชิงสเปซเท่ากับ 10,000 พื้นที่ได้พืชของอินทรีย์มีค่าเท่ากับ 14.5 หน่วย/ปริมาตรก๊าซออก 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณน้ำหนักคาร์บอนในอินทรีย์ที่ออกมา} &= \frac{1}{2} \times 14.5 \times (\text{อัตราการผลิตของก๊าซที่ออกมา}) \times \\ &\quad (\text{น้ำหนักคาร์บอนในสารอินทรีย์ต่อพื้นที่ได้พืช}) \text{ กรัม/นาทีย} \\ &= \frac{1}{2} \times 14.5 \times 157.085 \times (6.43 \times 10^{-8}) \text{ กรัม/นาทีย} \\ &= 7.324 \times 10^{-5} \text{ กรัม/นาทีย} \end{aligned}$$

คำนวณน้ำหนักคาร์บอนในสารไฮโดรคาร์บอนอื่น ๆ โดยการเปรียบเทียบพื้นที่ได้พืชกับของอินทรีย์

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักคาร์บอนในโพรพิน} &= \frac{4 \times 7.324 \times 10^{-5}}{14.5} \text{ กรัม/นาทีย} \\ (\text{พื้นที่ได้พืชเท่ากับ 4 หน่วย}) \end{aligned}$$

$$= 2.01 \times 10^{-5} \text{ กรัม/นาทีย}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักคาร์บอนในบิวทีน} &= \frac{149.26 \times 7.324 \times 10^{-5}}{14.5} \text{ กรัม/นาทีย} \\ (\text{พื้นที่ได้พืชเท่ากับ 149.26 หน่วย}) \end{aligned}$$

$$= 7.54 \times 10^{-4} \text{ กรัม/นาทีย}$$

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นน้ำหนักคาร์บอนในสารไฮโดรคาร์บอน} &= (7.54 \times 10^{-4}) + (2.01 \times 10^{-5}) + \\ &\quad (7.324 \times 10^{-5}) \text{ กรัม/นาทีย} \\ &= 8.47 \times 10^{-4} \text{ กรัม/นาทีย} \end{aligned}$$

เนื่องจากคาร์บอนใน เมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์ในสถานะนี้มีค่าเท่ากับ 8.056×10^{-3} กรัม (ดูตารางที่ 2ก) และสมมุติว่าไม่มีการสูญเสียและการสะสมของสารไฮโดรคาร์บอนในเครื่องปฏิกรณ์ดังนั้น

$$\text{น้ำหนักคาร์บอนที่ออกมา} = \text{น้ำหนักของคาร์บอนที่เข้า}$$

$$\text{น้ำหนักคาร์บอนในสารออกซิเจน} = 8.056 \times 10^{-3} \text{ กรัม/นาทีย}$$

+ สารไฮโดรคาร์บอน + สารพาราฟินและ

สารอโรมาติก

ในกรณีนี้ไม่มีการเกิดของสารพาราฟินและสารอโรมาติก ดังในรูปที่ 3ข และ 4 ข ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 \text{น้ำหนักคาร์บอนในสารออกซิเจน} &= (8.056 \times 10^{-3}) - \text{น้ำหนักคาร์บอนในสารโอลิฟิน} \quad \text{กรัม/นาท} \\
 &= (8.056 \times 10^{-3}) - (8.47 \times 10^{-4}) \quad \text{กรัม/นาท} \\
 &= 7.209 \times 10^{-3} \quad \text{กรัม/นาท}
 \end{aligned}$$

หลังจากนั้นคำนวณหาอัตราส่วนของน้ำหนักคาร์บอนในสารไฮโดรคาร์บอนชนิดต่าง ๆ

ต่อน้ำหนักคาร์บอนใน เมทานอลที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์ ในที่นี้

$$\text{อัตราส่วนของน้ำหนักคาร์บอนใน} = \frac{7.209 \times 10^{-3}}{8.056 \times 10^{-3}}$$

สารออกซิเจน / น้ำหนักคาร์บอน

ใน เมทานอล

$$= 0.8947$$

อัตราส่วนของน้ำหนักคาร์บอนใน

$$= \frac{8.47 \times 10^{-4}}{8.056 \times 10^{-3}}$$

สารโอลิฟิน / น้ำหนักคาร์บอน

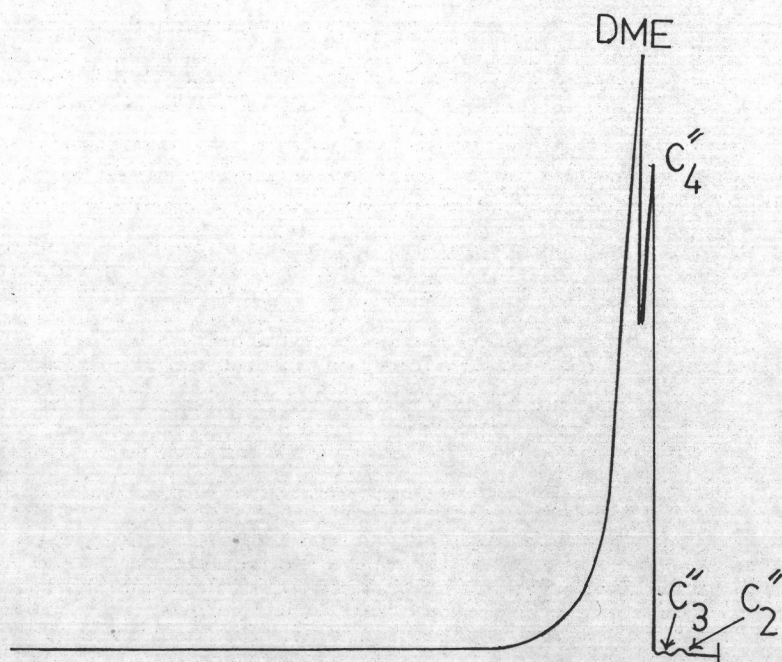
ใน เมทานอล

$$= 0.1053$$

ในกรณีที่มีการเกิดสารพาราฟินและสารอโรมาติกสามารถคำนวณได้โดยการเปรียบเทียบ

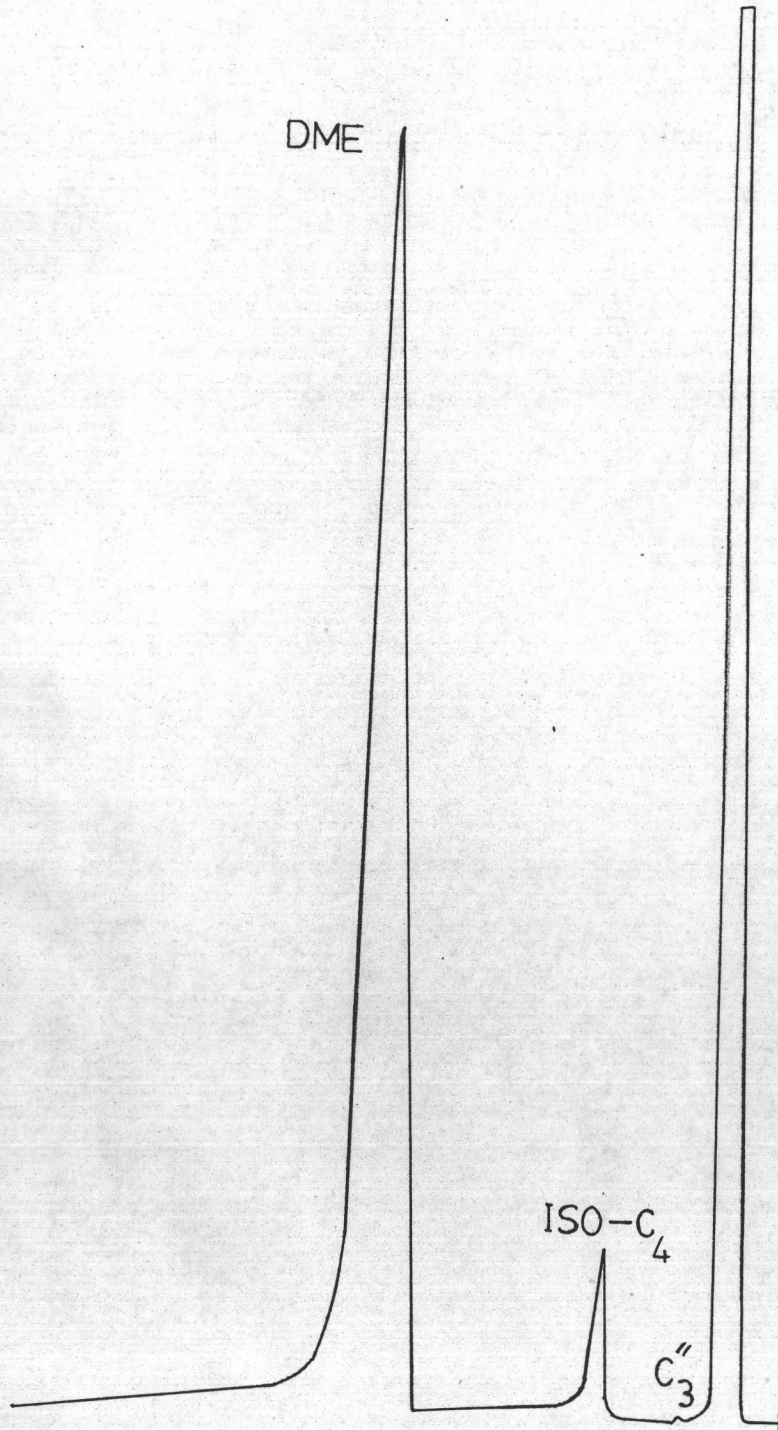
พื้นที่ได้พีคได้เช่นกัน

รูปที่ 3ข โครมาโตแกรมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี GOW MAC
รุ่น Series 750 สำหรับการทดลองที่ความเร็วเชิงสเปซ 10,000 คมต่อชั่วโมง และ
อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส



Column 1/8" x 1.1 m (ss) DC-220 on Chromosorb-P (80/100)

รูปที่ 4ข โครมาโตแกรมการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ของเครื่องก๊าซโครมาโตกราฟฟี GOW MAC รุ่น Series 150 สำหรับการทดลองที่ความเร็วเชิงสเปซ 10,000 ต่อชั่วโมง และอุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส



Column 1/8" x 3m (ss) Parapak Q (80/100)

ภาคผนวก ค

1ค การใช้วิธีกำลังสองน้อยที่สุดในการหาสมการเส้นถดถอยแบบเส้นตรงสำหรับตัวแปรอิสระ
หนึ่งตัวแปร (19.20)

วิธีกำลังสองน้อยที่สุด เป็นการหาสมการที่เหมาะสมกับข้อมูล โดยทำให้ผลรวมของกำลังของความคลาดเคลื่อน (Φ) ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ประมาณจากสมการที่กำหนดขึ้นมีค่าน้อยที่สุด

ถ้าให้ (X_i, Y_i) เป็นค่าของข้อมูล n คู่และมีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรง ดังนั้นสมการที่ต้องการคือ

$$\begin{aligned} \hat{Y}_i &= a + bX_i \\ e_i &= Y_i - \hat{Y}_i \end{aligned}$$

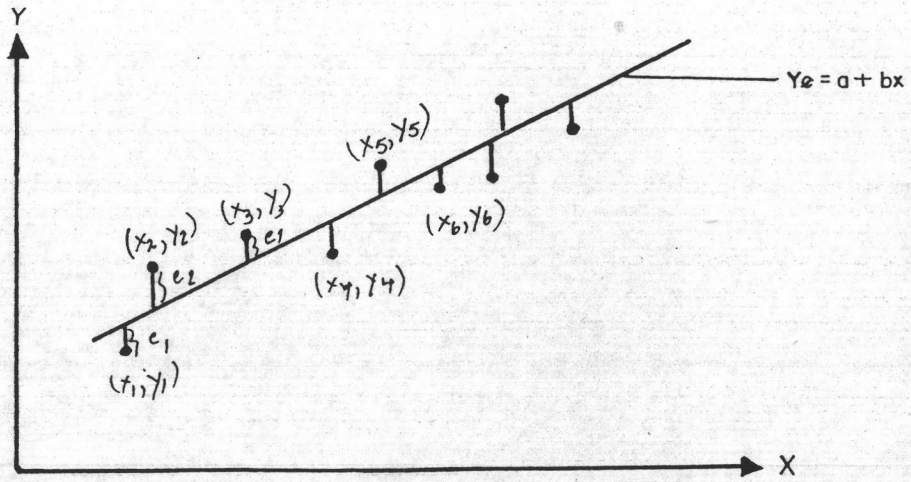
โดยที่

| | | |
|-------------|---|----------------------------------------------------------------|
| \hat{Y}_i | = | ค่าตัวแปรตามที่ประมาณจากสมการของข้อมูลคู่ที่ i |
| Y_i | = | ค่าตัวแปรตามที่ได้จากการทดลองคู่ที่ i |
| e_i | = | ค่าความคลาดเคลื่อนของข้อมูลจากการทดลองกับค่าที่ได้จากการประมาณ |
| X_i | = | ค่าตัวแปรอิสระของข้อมูลคู่ที่ i |
| a, b | = | ค่าคงที่ |

โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดจะต้องหาค่าคงที่ a และ b ที่ทำให้

$$\Phi = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad \text{มีค่าน้อยที่สุด}$$

ที่ต้องใช้ค่าของ e_i^2 เพราะว่าค่า e_i บางตัวเป็นบวก บางตัวเป็นลบและบางตัวเป็นศูนย์ (ดูในรูปที่ 1ค) ซึ่งถ้าเอามารวมกับค่า $\sum e_i$ ก็จะหักล้างกันไป ทำให้ค่าผลรวมเป็นศูนย์



รูปที่ 1ค แสดงความคลาดเคลื่อนของค่าแต่ละค่ารอบ เส้นที่ประมาณขึ้นมา (19)

เนื่องจาก
$$\phi = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2$$

ดังนั้นจึงสามารถหาค่าของ a และ b โดยอาศัยวิธีการทางแคลคูลัส ทำให้ค่า ϕ มีค่าน้อยที่สุดคือ

$$\frac{\partial \phi}{\partial a} = 2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) (-1) = 0$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial b} = 2 \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i) (-x_i) = 0$$

จะได้

$$b = \frac{\sum x_i y_i - \bar{x} \sum y_i}{\sum x_i^2 - \bar{x} \sum x_i}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad \bar{X} &= \frac{\sum X}{n} \\ \bar{Y} &= \frac{\sum Y}{n} \end{aligned}$$

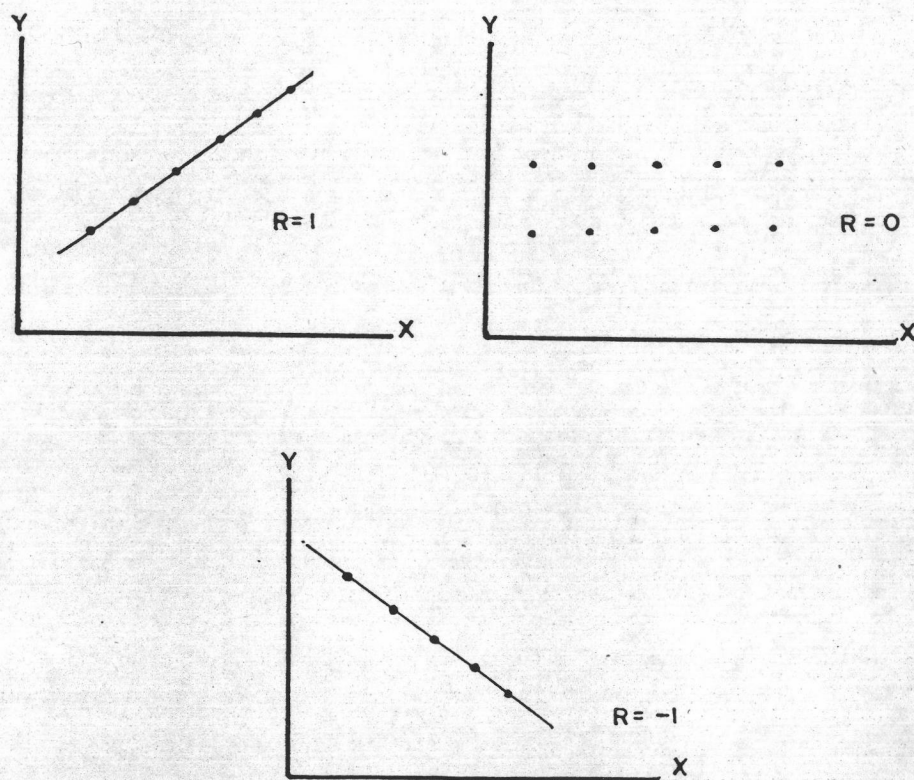
ถ้าค่าของ Y แต่ละค่าที่เก็บรวบรวมได้แตกต่างกันไปจากนั้น เส้นถดถอยที่ประมาณขึ้นมาจากการประมาณค่าของ Y โดยอาศัยเส้นถดถอยเส้นนี้ก็จะไม่ดีเท่าที่ควร และในทางตรงข้ามถ้าค่าที่เก็บรวบรวมมาได้แต่ละค่าอยู่ใกล้ ๆ หรืออยู่บน เส้นถดถอยพอดี การประมาณค่าโดยอาศัยเส้นถดถอยนี้ก็จะให้ความ เชื่อถือได้มากขึ้น มาตรการที่ใช้วัดการกระจายของข้อมูลรอบ เส้นถดถอยนี้เรียกว่า ความคลาดเคลื่อนในการประมาณค่า (standard error of estimate) ซึ่งก็คล้าย ๆ กับการที่ใช้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเพื่อวัดการกระจายของค่าที่เก็บรวบรวมได้จากเฉลี่ย ความคลาดเคลื่อนในการประมาณค่าของประชากรที่อาจประมาณได้จากผลการทดลองคือ

$$S_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-k}}$$

โดยที่ n = จำนวนคู่ของข้อมูลในตัวอย่าง
k = จำนวนตัวคงที่ในสมการ เส้นถดถอย

และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่าง X_i กับ Y_i จากสมประสิทธิ์ของการตัดสินใจ (Coefficient of determination) ใช้สัญลักษณ์ r^2

$$r^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$$



รูปที่ 2ค แผ่นภาพแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง X กับ Y (19)

2ค โปรแกรมคอมพิวเตอร์การวิเคราะห์สมการเส้นถดถอยแบบเส้นตรง

```

1      CLS
10     PRINT "-----"
11     PRINT " |                LINEAR REGRESSION ANALYSIS                |"
12     PRINT "-----"

: PRINT
13     PRINT "ENTER REGRESSION TITLE : " : PRINT
20     REM FAMILY REGRESSION
21     INPUT TITLE#
22     LPRINT TITLE#
23     LPRINT
24     LPRINT
30     SX=0: SY=0: S1=0: S2=0: S3=0: S4=0
40     S5=0: S6=0: S7=0: S8=0: S9=0
50     T1=0: T2=0: T3=0: T4=0: T5=0: T6=0: T7=0
60     T8=0: T9=0: U1=0: N=0
80     PRINT : PRINT "ENTER DATA (TO END, ENTER -999,0)"
90     PRINT: PRINT
100    PRINT "X,Y";
110    INPUT X,Y
111    LPRINT X,Y
120    IF X = -999 GOTO 360
130    SX = SX+X
140    SY = SY+Y
150    S1 = S1+X*X
160    S2 = S2+Y*Y
170    S3 = S3+X*Y
180    S4 = S4+X*X*X
190    S5 = S5+X*X*X*X
340    N = N+1
350    GOTO 100
360    REM END OF DATA INPUT
370    REM ADD OR DELETE DATA
380    PRINT: PRINT
390    PRINT "ADD OR DELETE DATA (A or D or N)"
400    INPUT A#
410    IF A# = "A" GOTO 100
420    IF A# = "D" GOTO 510
430    IF A# = "N" GOTO 771
510    REM DELETE DATA
520    PRINT "X,Y";
530    INPUT X,Y
540    SX = SX-X
550    SY = SY-Y
560    S1 = S1-X*X
570    S2 = S2-Y*Y
580    S3 = S3-X*Y
590    S4 = S4-X*X*X
600    S5 = S5-X*X*X*X

```

```

750 N = N-1
760 GOTO 370
771 PRINT "N = ";N
772 PRINT "X VARIABLE"
773 PRINT " MEAN = ";SX/N:LPRINT:LPRINT
774 PRINT:LPRINT "X MEAN = ";SX/N
775 PRINT "Y VARIABLE"
776 PRINT " MEAN = ";SY/N ; PRINT:PRINT:PRINT
777 LPRINT "Y MEAN = ";SY/N ;LPRINT:LPRINT
1000 CLS: PRINT "Linear Model" ;PRINT
1001 PRINT "EQUATION : y = a+bx" ; PRINT
1003 LPRINT " LINEAR MODEL":LPRINT
1004 LPRINT " EQUATION : Y = A + BX " :LPRINT
1010 F1 = S3-(SX*SY/N)
1020 F2 = S1-(SX*SX/N)
1030 B1 = F1/F2
1040 A1 = -(SY/N)-B1*(SX/N)
1041 PRINT "Coefficients"
1042 LPRINT "COEFFICIENTS"
1043 LPRINT "A = ";A1
1044 LPRINT "B = ";B1
1050 PRINT "A = "; A1
1060 PRINT "B = "; B1
1070 Q1 = S2-(SY*SY/N)
1080 F3 = (S3-(SX*SY/N))^2
1090 F4 = S1-(SX*SX/N)
1100 Q2 = F3/F4
1110 Q3 = Q1-Q2
1120 PRINT: PRINT "Sum of Squares"
1121 LPRINT: LPRINT "SUM OF SQUARES"
1130 PRINT "Total = "; Q1
1140 PRINT "Regression = "; Q2
1150 PRINT "Residual = "; Q3
1152 LPRINT "TOTAL = ";Q1
1153 LPRINT "REGRESSION = ";Q2
1154 LPRINT "RESIDUAL = ";Q3
1160 Q4 = Q3/(N-2)
1170 PRINT: PRINT "Mean Squares"
1180 PRINT "Regression = "; Q2
1190 PRINT "Residual = "; Q4 ;PRINT
1200 PRINT "Standard Error of Estimate = ";SOR(Q4)
1201 LPRINT:LPRINT "MEAN SQUARES" :LPRINT
1202 LPRINT "REGRESSION = ";Q2
1203 LPRINT "RESIDUAL = ";Q4:LPRINT
1204 LPRINT "STANDARD ERROR OF ESTIMATE = ";SOR(Q4)
1210 F5 = (S3-(SX*SY/N))^2
1220 F6 = (S1-(SX*SX/N))*(S2-(SY*SY/N))
1230 R1 = F5/F6
1240 R2 = Q2/Q4
1250 PRINT: PRINT "Coefficient of Determination (r^2) = ";R1
; PRINT
1251 LPRINT:LPRINT "COEFFICIENT OF DETERMINATION (R^2) = ";R1
; LPRINT
1260 PRINT "F Ratio = "; R2
1261 LPRINT "F RATIO = ";R2
1280 END

```

3ค ผลการคำนวณค่าคงที่ที่เหมาะสมในการพืดแบบจำลองตามโปรแกรมคอมพิวเตอร์

อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส

Fitting data at 280°C R=0.97

| | |
|---------|--------|
| .00005 | 0 |
| .000059 | .1361 |
| .000067 | .4338 |
| .0001 | .4843 |
| .0002 | .9409 |
| .0005 | 1.0614 |
| -999 | 0 |

X MEAN = 1.626667E-04
Y MEAN = .5094167

LINEAR MODEL

EQUATION : $Y = A + BX$

COEFFICIENTS

A = .1800097
B = 2025.043

SUM OF SQUARES

TOTAL = .896083
REGRESSION = .6221211
RESIDUAL = .273962

MEAN SQUARES

REGRESSION = .6221211
RESIDUAL = 6.849049E-02

STANDARD ERROR OF ESTIMATE = .2617069

COEFFICIENT OF DETERMINATION (R²) = .6942671

F RATIO = 9.083319

อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส

Fitting data at 320°C R=0.95

| | |
|---------|--------|
| .000033 | .1675 |
| .00005 | .3244 |
| .000059 | .5443 |
| .000067 | .8931 |
| .0002 | 1.6087 |
| -999 | 0 |

X MEAN = .0000818

Y MEAN = .7076

LINEAR MODEL

EQUATION : $Y = A + BX$

COEFFICIENTS

A = .047741

B = 8066.737

SUM OF SQUARES

TOTAL = 1.311609

REGRESSION = 1.177989

RESIDUAL = .1336192

MEAN SQUARES

REGRESSION = 1.177989

RESIDUAL = 4.453973E-02

STANDARD ERROR OF ESTIMATE = .2110444

COEFFICIENT OF DETERMINATION (R²) = .8981257

F RATIO = 26.44806

อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

Fitting data at 360°C R=0.142

| | |
|---------|--------|
| .000025 | .3435 |
| .000033 | .9204 |
| .00005 | 1.2024 |
| .000059 | 1.5617 |
| .000067 | 1.9444 |
| .0001 | 3.1798 |
| -999 | 0 |

X MEAN = 5.566667E-05
Y MEAN = 1.525367

LINEAR MODEL

EQUATION : $Y = A + BX$

COEFFICIENTS

A = -.4897207
B = 36199.18

SUM OF SQUARES

TOTAL = 4.78116
REGRESSION = 4.706015
RESIDUAL = 7.514477E-02

MEAN SQUARES

REGRESSION = 4.706015
RESIDUAL = 1.878619E-02

STANDARD ERROR OF ESTIMATE = .1370627

COEFFICIENT OF DETERMINATION (R^2) = .9842832

F RATIO = 250.5039

4ค ค่าคงที่สมการอาร์เรเนียสสำหรับค่าคงที่ k_2 ที่คำนวณได้ตามโปรแกรมคอมพิวเตอร์

Fitting Arrhenius's Eqn. for k_2

| | |
|---------|----------|
| .001579 | 10.36401 |
| .001686 | 8.32767 |
| .001808 | 6.93698 |
| -999 | 0 |

X MEAN = .001691
Y MEAN = 8.542887



LINEAR MODEL

EQUATION : $Y = A + BX$

COEFFICIENTS

A = 33.70771

B = -14881.62

SUM OF SQUARES

TOTAL = 5.941727

REGRESSION = 5.815374

RESIDUAL = .1263533

MEAN SQUARES

REGRESSION = 5.815374

RESIDUAL = .1263533

STANDARD ERROR OF ESTIMATE = .3554621

COEFFICIENT OF DETERMINATION (R^2) = .9787346

F RATIO = 46.02472

ภาคผนวก ง

การคำนวณค่าอัตราการผลิตของสารออกซิเจนที่เวลาต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 360

องศาเซลเซียส

การคำนวณค่าอัตราการผลิตของสารออกซิเจนสามารถคำนวณได้ 2 วิธี คือ

1. จากความชันของกราฟของเวลาสัมพันธ์กับสารออกซิเจนที่เหลือ
2. จากแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการเปลี่ยนสารเมทานอล ดังในสมการ

ที่ 5.4 คือ

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= k_1 A + k_2 AB \\ &= k_2 (RA + AB) \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณที่เวลาสัมพันธ์ 0.000025 ชั่วโมง

1. จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างสารออกซิเจนที่เหลือกับเวลาสัมพันธ์ ดังในรูปที่ 1 ง

ถ้าลากเส้นสัมผัสกราฟที่เวลาสัมพันธ์ 0.000025 ชั่วโมง ซึ่งหาค่าความชันได้ดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \text{ความชัน} &= \frac{0.9 - 1.0}{0.000029 - 0.000012} \\ &= -5882.35 \end{aligned}$$

$$-\frac{dA}{dt} = -\text{ความชัน} = 5882.35$$

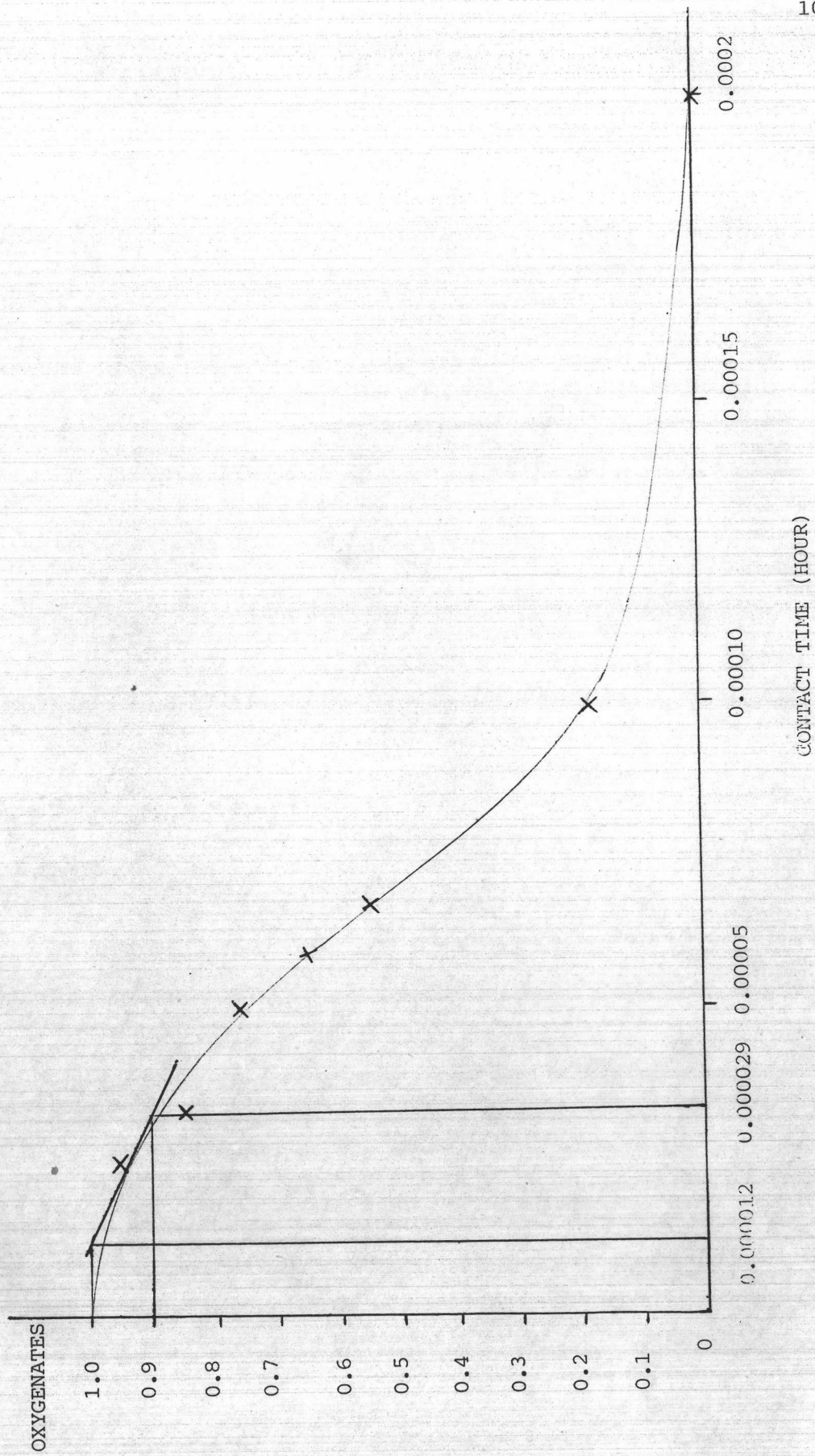
2. ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียสและเวลาสัมพันธ์เท่ากับ 0.000025 ชั่วโมง นั้นจะได้

$$\begin{aligned} A &= 0.9515 \\ B &= 0.0485 \\ k_2 &= 31698.06 \\ R &= 0.142 \end{aligned}$$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} -\frac{dA}{dt} &= 31698.06 (0.142 \times 0.9515 + 0.9515 \times 0.0485) \\ &= 5745.61 \end{aligned}$$

สำหรับตารางที่ 1 ง เป็นผลการคำนวณค่าอัตราการเปลี่ยนของสารออกซิเจนที่เวลา
สัมผัสต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส และในทำนองเดียวกันที่อุณหภูมิ 280 และ 320
องศาเซลเซียส สามารถหาได้โดยวิธีเดียวกัน



รูปที่ 1ง กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสารออกซิเจนอิสระที่ผลิตได้กับเวลาที่สัมผัสที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 1ง ค่า $-\frac{dA}{dt}$ ที่ได้จากการคำนวณโดยกราฟและแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

| เวลาสัมผัส (ชั่วโมง) | ค่าที่ได้จากกราฟ | ค่าที่ได้จากแบบจำลอง |
|-------------------------|------------------|----------------------|
| 0.000025 | 5,882.35 | 5,745.61 |
| 0.000033 | 7,600.00 | 8,008.64 |
| 0.000050 | 9,500.00 | 8,519.21 |
| 0.000067 | 13,000.00 | 9,164.46 |

ประวัติผู้เขียน

นาย สุชาติ ไตรบำรุงสุข เกิดเมื่อวันที่ 31 ธันวาคม พ.ศ. 2502 ที่กรุงเทพมหานคร ได้รับปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี จากคณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา พ.ศ. 2524 ปัจจุบันทำงานในตำแหน่งนักวิชาการประจำสาขาวิจัยอุตสาหกรรมโลหะและ เซรามิกส์ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

