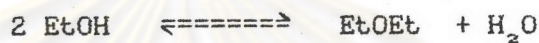




วิจารณ์ผลการทดลอง

วิจารณ์ผลการทดลอง

ปฏิกิริยาอีเทอร์นิเคชัน (Etherification) (50) เป็นการแยกน้ำออกจากแอลกอฮอล์ โดยจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และปฏิกิริยาจะเกิดการสมดุลอย่างรวดเร็ว



ในขั้นแรกของปฏิกิริยานี้ กลุ่มเอทอกซีเลท ($-\text{OEt}$, ethoxylate group) จะเข้าแทนที่กลุ่มไฮดรอกซี ($-\text{OH}$, hydroxy group) ที่บนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นจะทำปฏิกิริยากับเอทานอล (EtOH , ethanol) ซึ่งเข้าไปในโครงสร้างของโพรงของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นอีเทอร์ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นปฏิกิริยาจะไม่หยุดอยู่ที่อีเทอร์ อาจจะได้เอทิลีนออกมาด้วย ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอออนบวกหรือค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น (42)

เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน ก็เป็นการเปลี่ยนรูปทรงเรขาคณิตของช่องว่างและมิติของช่องที่จะเกิดปฏิกิริยา มีผลทำให้การกระจายของผลิตภัณฑ์ต่างกันไป (51) การเลือกเกิด (selectivity) นี้ นอกจากจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังขึ้นอยู่กับความดัน, อุณหภูมิ และส่วนประกอบของสารตั้งต้นด้วย

วิเคราะห์ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาขจัดน้ำของเอทานอลให้กลายเป็นอีเทอร์ ได้ดังนี้

5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา ZSM-5

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการสังเคราะห์โดย บริษัทโมบิลอยล์ จำกัด

อยู่ในรูปของผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกตที่มีขนาดของรูพรุนเท่ากัน โดยเป็นวงแหวนที่เกิดจากอะตอมออกซิเจน 10 อะตอม และโครงร่างของรูพรุนนี้เป็นสิ่งกำหนดการเลือกเกิดแบบรูปร่าง (shape selectivity) ส่วนอะลูมิเนียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยานี้ จะเป็นส่วนที่เป็นกรดอย่างแรง (strong acid sites) ซึ่งเป็นส่วนว่องไว (active sites) ในการทำปฏิกิริยาต่างๆ (51)

จากการทดลองพบว่าถ้าให้ความเร็วเชิงสเปซคงที่ ปริมาณของอีเทอร์ที่ได้จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจนถึงจุดหนึ่งก็จะลดปริมาณลง ทั้งนี้เพราะจะเกิดปฏิกิริยาขจัดน้ำของอีเทอร์ได้เป็นเอทิลีน ปริมาณของอีเทอร์ที่เกิดขึ้นสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิ 175 °C ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง และได้อีเทอร์ 25.86 %โมล ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 65.52 ร้อยละการเลือกเท่ากับ 78.94 ตามตารางที่ 4.3.1 และรูปที่ 4.5

เมื่อเพิ่มความเร็วสเปซเป็น 6000 และ 8000 ต่อชั่วโมง ดังตารางที่ 4.3.2 และตารางที่ 4.3.3 อีเทอร์ได้สูงสุดเท่ากับ 25 %โมล ซึ่งไม่ต่างจากปริมาณเดิม เพียงแต่อุณหภูมิที่ให้อีเทอร์ได้สูงสุดเปลี่ยนมาเป็นที่ 200 และ 225 °C ตามลำดับ

เมื่อศึกษาผลของความเร็วมืดสเปซที่มีต่อการเกิดไดเอทิลอีเทอร์ โดยให้อุณหภูมิคงที่ พบว่าที่อุณหภูมิ 150 และ 175 °C ปริมาณอีเทอร์จะลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วมืดสเปซ ในขณะที่อุณหภูมิ 200 และ 225 °C จะได้อีเทอร์เพิ่มมากขึ้นจนถึงจุดหนึ่งแล้วจึงลดลง ดังรูปที่ 4.6

5.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา HY Zeolite

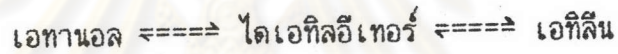
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีตามธรรมชาติ ซึ่งก็เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกต โดยมีโครงร่างสามมิติเป็นการจับกันของ SiO_2 กับ AlO_2 ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอน โดยมีการใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน

อุณหภูมิที่ให้ปริมาณอีเทอร์ได้มากเมื่อความเร็วมืดสเปซคงที่คือ 200 °C ที่ทุกความเร็วมืดสเปซ ดังรูป 4.7 และตารางที่ 4.3.5 - 4.3.8 ในการทดลองนี้ ได้อีเทอร์ดีที่สุดที่ความเร็วมืดสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง คือได้อีเทอร์ 24.41 %โมล ร้อยละ

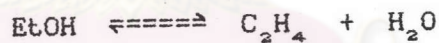
การเปลี่ยนเท่ากับ 58.82 ร้อยละการเลือกเกิดคือ 83.0 ตามตารางที่ 4.3.5 โดยอีเทอร์จะเกิดในปริมาณที่วิเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 150 °ซ และจะเพิ่มปริมาณขึ้นเรื่อย ๆ ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 200 °ซ แล้วจะลดปริมาณลง ในขณะที่เอทิลีนจะมีปริมาณเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

แต่เมื่อให้อุณหภูมิคงที่ แล้วเพิ่มความเร็วสเปซซึ่งเป็นการลดเวลาสัมผัส ปริมาณของอีเทอร์ที่ได้จะลดลง เช่นเดียวกันกับปริมาณของเอทิลีนที่ลดลงทุกอุณหภูมิที่ทำการทดลอง

การเลือกใช้ HY Zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (43), (44) เอทิลีนที่เกิดในปฏิกิริยา ส่วนมากจะเกิดจากการสลายตัวของไดเอทิลอีเทอร์จากปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน (consecutive reaction) ดังสมการ



แต่ในช่วงอุณหภูมิสูง เอทิลีนบางส่วนเกิดโดยตรงจากเอทานอล



5.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา Si/V 3200

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นมา โดยใช้วาเนเดียมแทนอะลูมิเนียม และให้มีอัตราส่วนประจุ (charge ratio) ของซิลิกอนต่อวาเนเดียมเท่ากับ 3200 ซึ่งการใช้วาเนเดียมแทนอะลูมิเนียมนี้ มีผลกระทบต่อลักษณะและมิติของส่วนว่างไวต่อปฏิกิริยา (active site) โดยความยาวพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจนต่างไปจากเดิม หรือชนิด (coordinate) ของออกซิเจนรอบไอออนของโลหะต่างจากเดิม ซึ่งมีผลต่อโครงสร้างของรูพรุนภายในผลึก (52)

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อปริมาณอีเทอร์กรณีตัวเร่งปฏิกิริยา Si/V 3200 พบว่า ใช้ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง อุณหภูมิที่ให้อีเทอร์ดีที่สุดคือ 150 °ซ ตาม

ตารางที่ 4.3.9 แต่เมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซเป็น 6000 และ 8000 ต่อชั่วโมง ตามตารางที่ 4.3.10 และตารางที่ 4.3.11 อุณหภูมิที่ให้ฮีเทอร์มากที่สุดเปลี่ยนเป็นที่ อุณหภูมิ 175 และ 200 °ซ ตามลำดับ แต่ปริมาณไดออกไซด์ฮีเทอร์ที่เกิดมากที่สุดสำหรับตัวเร่ง ปฏิกริยาชนิดนี้อยู่ที่อุณหภูมิ 175 °ซ ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ได้ปริมาณฮีเทอร์ 28.26 %โมล ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 70.65 ร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 80.0 ดังตารางที่ 4.3.10 และรูปที่ 4.9

เมื่อพิจารณาอิทธิพลของความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อผลิตภัณฑ์ พบว่าที่อุณหภูมิ 125 และ 150 °ซ ปริมาณฮีเทอร์จะลดลงเมื่อความเร็วเชิงสเปซสูงขึ้น ขณะที่อุณหภูมิ 175 และ 200 °ซ ปริมาณฮีเทอร์ที่ได้จะมีการเพิ่มขึ้นก่อน แล้วจึงลดลง ดังรูปที่ 4.10

จะเห็นว่าอิทธิพลของอุณหภูมิ และความเร็วเชิงสเปซ เป็นในลักษณะ เดียวกันกับเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ZSM - 5

5.1.4 ตัวเร่งปฏิกริยา Si/V 90

ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดนี้สังเคราะห์ขึ้น โดยให้มีค่าอัตราส่วนประจุระหว่าง ซิลิกอนต่อวาเนเดียมเท่ากับ 90

ลักษณะอิทธิพลของอุณหภูมิและความเร็วเชิงสเปซที่มีต่อปฏิกริยาเป็นดังรูป 4.11 และรูป 4.12 ซึ่งเป็นลักษณะเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกริยา ZSM-5 และ Si/V 3200 เพียงแต่ตัวเร่งปฏิกริยาชนิดนี้ผลิตฮีเทอร์ได้ปริมาณที่น้อยกว่า

ปริมาณฮีเทอร์ที่เกิดมากที่สุดคือ 18.60 %โมล ที่ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง อุณหภูมิ 175 °ซ ร้อยละการเปลี่ยนคือ 50.40 ร้อยละการเลือกเกิดคือ 73.81 ดังผลในตารางที่ 4.3.13 และพบว่าตัวเร่งปฏิกริยานี้สามารถขจัดน้ำให้เกิดเอทิลีน ได้ดี โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออุณหภูมิ 200 °ซ ขึ้นไป

เปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกริยา Si/V 3200 กับ Si/V 90 (52) จะเห็นว่า Si/V 3200 มีค่าความเป็นกรดสูงกว่า Si/V 90 หมายความว่า Si/V 3200

มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า และ $Si/V < 400$ จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติในการเลือกผลิผลสารไอลีนที่มีจำนวนคาร์บอน 2 - 4 อะตอม เพิ่มขึ้น

5.1.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา Si/Al 3200

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นเช่นกัน โดยให้มีอัตราส่วนของประจุระหว่างซิลิกอนกับอะลูมินาเท่ากับ 3200

ผลของอุณหภูมิที่มีต่อผลิตภัณฑ์เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์จะเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดแล้วลดลง ดังรูปที่ 4.13 ในขณะที่เอทิลีน จะเกิดขึ้นเรื่อย ๆ อีเทอร์จะเกิดมากที่สุดที่อุณหภูมิ 225 °C ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 60.28 และร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 87.04 ได้ไดเอทิลอีเทอร์เท่ากับ 26.24 %โมล ดังผลในตารางที่ 4.3.18 ส่วนที่อุณหภูมิ 225 °C ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง ได้อีเทอร์ 25.0 %โมล ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 71.53 ร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 69.90 ตามตารางที่ 4.3.17

ในกรณีที่อุณหภูมิคงที่ ถ้าเพิ่มความเร็วเชิงสเปซ ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ ที่ได้จะลดลง ตามรูปที่ 4.14 ยกเว้นที่อุณหภูมิ 250 °C เมื่อใช้ความเร็วเชิงสเปซ 4000 ต่อชั่วโมง ในตารางที่ 4.3.17 จะไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ได้ แต่จะมี ไดเอทิลอีเทอร์สูงที่ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง แล้วจะลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซ

5.1.6 ตัวเร่งปฏิกิริยา Al_2O_3

ปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์ที่สามารถวิเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการขจัดน้ำ โดยใช้อะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มที่อุณหภูมิ 200 °C และจะได้เป็นปริมาณที่มากที่สุด ที่อุณหภูมิ 250 °C ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ตามในตารางที่ 4.3.21 ซึ่งจะได้ ไดเอทิลอีเทอร์ 22.84 % ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 55.84 ร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 81.80 และจุดที่นับว่าได้ไดเอทิลอีเทอร์ที่อีกจุดหนึ่งคือที่อุณหภูมิ 275 °C ความเร็วเชิงสเปซ 8000 ต่อชั่วโมง โดยได้ไดเอทิลอีเทอร์ 21.21 %โมล ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 58.08

ร้อยละการเลือกเกิดเท่ากับ 73.04 ดังตารางที่ 4.3.22 และรูปที่ 4.15

เมื่อให้อุณหภูมิคงที่ จะได้ปริมาณไดเอทิลอีเทอร์ลดลงเมื่อเพิ่มความเร็วเชิงสเปซ ยกเว้นที่อุณหภูมิ 275 °ซ ซึ่งความเร็วเชิงสเปซที่ 8000 และ 10000 ต่อชั่วโมง ในตารางที่ 4.3.22 และตารางที่ 4.3.23 จะได้ไดเอทิลอีเทอร์มากกว่าเมื่อใช้ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง ดังรูปที่ 4.16

เมื่อกำหนดให้ความเร็วเชิงสเปซคงที่ที่ 6000 ต่อชั่วโมง แล้วพิจารณาปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์ที่ได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างกัน ดังรูปที่ 5.1 และตารางที่ 5.1 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถผลิตไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิต่ำสุดของการทดลอง คือที่ 125 °ซ มีอยู่ด้วยกันสองชนิดคือ Si/V 3200 และ Si/V 90 แต่เมื่อดูที่อุณหภูมิ 150 °ซ จะเห็นว่า Si/V 3200 สามารถผลิตไดเอทิลอีเทอร์ได้ดีกว่า Si/V 90 นั้นอาจกล่าวได้ว่า Si/V 3200 มีความว่องไวในปฏิกิริยาการขจัดน้ำจากเอทานอลเป็นไดเอทิลอีเทอร์ได้ดีที่สุดในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาทดลองเพราะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่ำ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นก็สามารถผลิตไดเอทิลอีเทอร์ได้เพิ่มขึ้น ดังตารางที่ 4.3.10 และรูปที่ 5.1

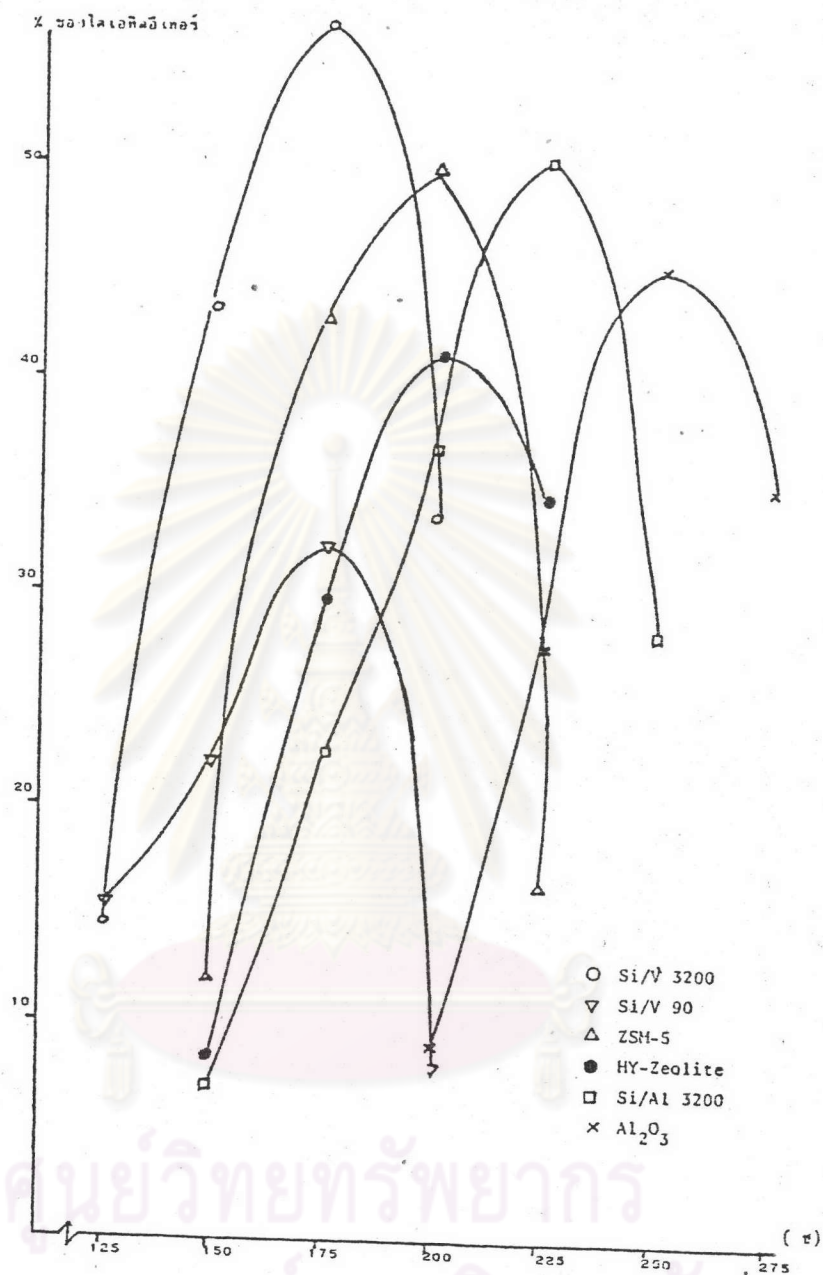
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เริ่มทำปฏิกิริยาการขจัดน้ำที่อุณหภูมิ 150 °ซ คือ HY Zeolite, ZSM-5 และ Si/V 3200 กลุ่มนี้ ZSM-5 มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า พิจารณาจากรูป 5.1 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มเป็น 175 °ซ ZSM-5 สามารถให้ปริมาณของไดเอทิลอีเทอร์ได้มากกว่าและมีร้อยละการเปลี่ยน (conversion) มากกว่า ดังตารางที่ 4.3.2 , 4.3.6 และตารางที่ 4.3.18

ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินานั้น จัดว่ามีความว่องไวในปฏิกิริยาต่ำสุดเพราะเริ่มให้ไดเอทิลอีเทอร์ที่อุณหภูมิ 200 °ซ และให้ผลิตภัณฑ์มากที่สุดที่อุณหภูมิ 250 °ซ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูง ซึ่งอุณหภูมิขนาดนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ ได้ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่เป็นเอทิลีน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้ เป็นสารซีโอไลท์ (zeolite) ซึ่งมีสูตรโครงสร้างโดยทั่วไปเป็น $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ และสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ

ตารางที่ 5.1 เปรียบเทียบปริมาณไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความเร็วเชิงสเปซ 6000 ต่อชั่วโมง

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (° ซ)							
	125	150	175	200	225	250	275	300
ZSM-5	-	12.09	42.86	50.00	16.48	-	-	-
HY-Zeolite	-	8.38	29.58	41.88	35.60	-	-	-
Si/V 3200	14.67	43.48	56.52	33.69	-	-	-	-
Si/V 90	14.60	22.26	32.12	8.03	-	-	-	-
Si/Al 3200	-	7.09	22.70	36.88	52.48	28.37	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	9.14	27.41	45.68	35.53	10.15



รูปที่ 5.1 เปรียบเทียบปริมาณไดเอทิลอีเทอร์จากตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ความเร็วเชิงสเปซ 6000 คิวซิวโมง

1. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาธรรมชาติ คือ Al_2O_3 และ HY-Zeolite
2. เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสังเคราะห์ มีการออกแบบให้ได้โครงสร้างของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบเดียวกัน และมีขนาดเท่ากัน ได้แก่ Si/V 3200 , Si/V 90 , ZSM-5 และ Si/Al 3200

ความสามารถของการเกิดปฏิกิริยาจัดน้ำนั้น ขึ้นอยู่กับธรรมชาติของไอออนบวก (cation) ในการทดลองนี้มีไอออนบวกที่สำคัญ 2 ชนิด คือ อะลูมิเนียม และ วาเนเดียม

อะลูมิเนียมในซีโอไลต์นั้น เป็นตัวที่ทำให้เกิดส่วนที่เป็นกรดในตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเพิ่มปริมาณอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นการเพิ่มส่วนที่เป็นกรด ZSM-5 มีปริมาณของอะลูมิเนียมในตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด เมื่อเทียบกับ HY-zeolite และ Si/Al 3200 (ภาคผนวก ค.) นอกจากนี้ ZSM-5 ที่ใช้ในการทดลอง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น มีโครงสร้างที่เป็นระเบียบ โดยมีรูพรุนซึ่งเกิดจากการจับกันเป็นวงแหวนของออกซิเจน 10 อะตอม ดังนั้นเอทานอลสามารถผ่านเข้าไปเกิดปฏิกิริยาภายในโพรงของ ZSM-5 ได้ดีกว่า Al_2O_3 เพราะโครงสร้างของ Al_2O_3 เป็นการจับกันเป็นร่างแห (ภาคผนวก ค.) ที่มีขนาดมิติของโครงสร้างเล็กกว่า ด้วยเหตุผลดังกล่าว ZSM-5 จึงมีความไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองเพราะที่สภาวะเช่นเดียวกัน ZSM-5 ให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุด

ตัวเร่งปฏิกิริยา Si/V 3200 และ Si/V 90 มีพื้นที่ผิว (BET surface area) ใกล้เคียงกัน คือประมาณ 350 ตารางเมตรต่อกรัม (ภาคผนวก ค.) แต่จากการศึกษาค่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยา Si/V 3200 และ Si/V 90 (52) โดยใช้เทคนิคการคายแอมโมเนีย พบว่า Si/V 3200 มีค่าความเป็นกรดสูงกว่า Si/V 90 ซึ่งหมายความว่า Si/V 3200 มีความไวในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองพบว่าสอดคล้องกัน

และจากการศึกษาของ ธงชัย เมธนาวัน (52) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา วาเนโดซิลิกเกตมีความไวต่อปฏิกิริยาสูงกว่า ZSM-5 ในการทดลองนี้ก็พบว่า Si/V 3200 มีความไวต่อปฏิกิริยามากกว่า ZSM-5 จริง

เมื่อเปรียบเทียบถึงอุณหภูมิและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเตรียมฮีเทอร์จากเอทานอลคือ ZSM-5 และ Si/V 3200 เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์อยู่ในเกณฑ์ดี และร้อยละของการเลือกเกิดสูง



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย