

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

การใช้พลังงานทั่วโลกมีแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ โดยเฉพาะการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่สำคัญต่อการดำรงชีวิตของมนุษย์ในปัจจุบัน เนื่องจากพลังงานที่ได้จากน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมนั้นถูกนำมาใช้ในการพัฒนาประเทศได้ในทุกประเภท ทั้งในภาคการคมนาคมขนส่ง ภาคอุตสาหกรรม และภาคเกษตรกรรม นอกจากนี้พลังงานจากแหล่งต่างๆ ภายในประเทศยังสามารถบอกถึงความมั่นคงของประเทศ และเสถียรภาพทางเศรษฐกิจได้อีกทางหนึ่งด้วย จากปัจจุบันที่น้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมีอยู่อย่างจำกัดและกำลังหมดไป ดังนั้นหลายประเทศทั่วโลกเริ่มมองหาแหล่งเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่มาทดแทนการใช้พลังงานจากน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม

น้ำมันปิโตรเลียมที่มีความสำคัญต่อการดำเนินการทั้งในภาคอุตสาหกรรม ภาคการเกษตร และภาคการคมนาคมขนส่ง คือน้ำมันดีเซล ในประเทศไทยพบว่ามีการบริโภคน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นทุกปี ซึ่งในส่วนของประเทศไทยต้องมีการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศเกือบทั้งหมดของปริมาณที่บริโภค จากวิกฤตการณ์ดังกล่าวทำให้ประเทศไทยจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานชนิดอื่นที่มีอยู่ในประเทศเพื่อมาทดแทนการนำเข้าน้ำมันดีเซล ลดการสูญเสียเงินตราออกต่างประเทศและเป็นแหล่งพลังงานสำรองของประเทศ จึงมีการนำไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกสำหรับเป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศและมีความเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นแหล่งพลังงาน โดยการนำน้ำมันพืชมาปรับสภาพให้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกนั้นทำได้ 5 วิธีคือ

1. การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์แทนน้ำมันปิโตรดีเซล
2. การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลปิโตรเลียม
3. กระบวนการไมโครอิมัลชัน
4. กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน
5. กระบวนการปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์หรือทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเรียกผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้ว่า ไบโอดีเซล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นเป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนหมู่อัลคิล ซึ่งได้จากโมเลกุลของแอลกอฮอล์สายสั้นได้แก่ เมทานอลและเอทานอล โดยมีกรด ค้างหรือโลหะอัลคอกไซด์และความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน โมเลกุลเดียวกับกรดไขมัน

อิสระซึ่งเป็นองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันชนิดนั้น หมู่อัลคิลแตกต่างกันไปตามชนิดของแอลกอฮอล์โดยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ได้จากเมทานอลและเอทานอลตามลำดับ ต่อมาคณะกรรมการนโยบายพลังงานแห่งชาติได้เรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเปลี่ยนน้ำมันพืชไปเป็นเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ว่า “ไบโอดีเซล”

ไบโอดีเซลจึงกลายเป็นอีกทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นพลังงานที่ได้จากการใช้น้ำมันพืชซึ่งเป็นผลผลิตจากการเกษตรที่สามารถผลิตได้เป็นอย่างดีในประเทศ รวมทั้งเอทานอลซึ่งใช้เป็นหมู่อัลคิลในปฏิกิริยาก็สามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร และวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรแทบทุกส่วน ทำให้เชื้อเพลิงไบโอดีเซลโดยเฉพาะเอทิลเอสเทอร์ของน้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศได้อย่างสมบูรณ์ทุกขั้นตอน นับตั้งแต่การผลิตวัตถุดิบจนถึงสุดกระบวนการ และเชื้อเพลิงไบโอดีเซลยังจัดเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่สะอาด และไม่ก่อให้เกิดมลพิษหลังการเผาไหม้ซึ่งช่วยรักษาสมดุลของระบบนิเวศในธรรมชาติ

หลายประเทศทั่วโลกให้ความสนใจและสนับสนุนการพัฒนาไบโอดีเซลเพื่อเพิ่มศักยภาพการผลิตให้เพียงพอต่อความต้องการและเป็นการสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน ปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 วิธีหลักคือ การผลิตแบบกะและการผลิตแบบต่อเนื่อง โดยในประเทศไทยส่วนใหญ่ใช้การผลิตแบบกะเพราะใช้เงินลงทุนไม่มาก เหมาะกับการผลิตไม่เยอะ ข้อด้อยคือใช้พื้นที่ในการผลิตมาก ควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ให้สม่ำเสมอยาก ดังนั้นการผลิตแบบต่อเนื่องจึงเป็นกระบวนการผลิตที่น่าสนใจเพราะได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ ให้กำลังการผลิตมาก

ในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจในการศึกษาการผลิตแบบต่อเนื่อง โดยใช้เอทานอลและน้ำมันปาล์มซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพและช่วยส่งเสริมภาคเกษตรกรรมของประเทศ ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตสำหรับตัวแปรต่างๆ

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอทิลชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาและทดลองการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอทิลชันโดยใช้เอทานอลบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น และใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดท่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มิลลิเมตร
3. ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเฉพาะปัจจัยหลัก ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาประกอบด้วยอุณหภูมิ 5 ค่า ได้แก่ 30, 40, 45, 50 และ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 5 ค่า ได้แก่ 15:1, 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ค่า ได้แก่ร้อยละ 1, 0.75, 0.5, 0.25 และ 0.1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรเอทานอล
4. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานเอทิลेशनที่ทำงานในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้เกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง
2. เป็นแนวทางในการออกแบบการสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องในขนาดที่ใหญ่ขึ้น

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เพื่อให้เกิดความเข้าใจและความถูกต้องของงานวิจัย จึงได้รวมทฤษฎีและงานวิจัยที่เป็นประโยชน์ต่อ
การงานวิจัยในบทนี้

2.1 ความหมายไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) คือน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ มาแปร
สภาพโดยผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification
Process) กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือเอทานอล โดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้เป็นน้ำมัน
ชนิดใหม่อยู่ในรูปเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์

การเรียกชื่อขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์เป็นเอสเทอร์ที่ได้
จากการใช้เมทานอลเป็นสารในการทำปฏิกิริยา หรือเอทิลเอสเทอร์เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เอทา
นอล เป็นสารในการทำปฏิกิริยาซึ่งมีความคุณภาพแตกต่างกันขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของกรดไขมันที่มี
มีขนาดเล็ก-ใหญ่และจำนวนพันธะคู่ที่ไม่เท่ากันซึ่งจะมีผลต่อค่าซีเทน

เอทิลเอสเทอร์มีสมบัติทางเคมีที่คล้ายกันกับเมทิลเอสเทอร์ ถึงแม้ว่าการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้
เทคโนโลยี ปริมาณสาร ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเหมือนกัน จะมีคุณสมบัติต่างกันบ้างตามมาตรฐาน
EN14214 ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบสมบัติของเอทิลเอสเทอร์กับเมทิลเอสเทอร์ [1]

สมบัติ	เปรียบเทียบ
ความหนืด	เอทิลเอสเทอร์มีความหนืดสูงกว่าอย่างมีนัยสำคัญ
ความหนาแน่น	เอทิลเอสเทอร์มีค่ามากกว่าเพียงเล็กน้อย
จุดวาบไฟ	เอทิลเอสเทอร์มีค่าสูงกว่า
ปริมาณคาร์บอนตกค้าง	เอทิลเอสเทอร์มีปริมาณสูงกว่าเล็กน้อย
พฤติกรรมที่อุณหภูมิต่ำ	เอทิลเอสเทอร์มีลักษณะการทำงานที่ดีกว่า

2.2 เทคโนโลยีผลิตไบโอดีเซล

เทคโนโลยีผลิตไบโอดีเซลแบ่งตามกระบวนการได้ทั้งหมด 7 กระบวนการดังนี้ [2]

1. การใช้น้ำมันพืชเสมือนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง (Direct Use)
2. การเจือจาง (Dilution) หรือการผสมตามสัดส่วน (Blending)
3. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)
4. กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis)
5. กระบวนการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ (Transesterification) ยังแบ่งแยกออกเป็นหลายเทคโนโลยีคือ
 - ก) กระบวนการผลิตแบบขั้นพื้นฐาน (Conventional Process)
 - ข) กระบวนการผลิตแบบ CD process (Continuous Deglycerolization Process)
 - ค) การผลิตแอลคิลเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส
 - ง) กระบวนการภายใต้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต (Supercritical Methanol)
 - จ) กระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ไมโครเวฟ
6. กระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification Process)
7. กระบวนการสองขั้นตอน (2-Stage Process)

ในการวิจัยนี้เลือกกระบวนการแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ เทคโนโลยีกระบวนการผลิตแบบขั้นพื้นฐานเป็นที่นิยมใช้มากในประเทศไทย

2.3 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรมในปัจจุบันมีทั้งกระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch process) และกระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous process) ซึ่งมีข้อดี ข้อด้อยแตกต่างกัน ดังนี้

2.3.1 กระบวนการแบบกะ

โรงงานผลิตน้ำมันไบโอดีเซลส่วนใหญ่ในยุโรป ที่มีกำลังการผลิตอยู่ในช่วง 500 - 10,000 ตันต่อปี ยังคงใช้กระบวนการแบบกะอยู่ เทคโนโลยีการผลิตนี้มีราคาไม่แพง สามารถทำให้ได้คุณภาพตามต้องการ มีความยืดหยุ่นสูงเมื่อมีการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา แต่มีปัญหาด้านความสม่ำเสมอของคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้ [3]

2.3.2 กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

ในปี ค.ศ. 1990 บริษัท Leer ในประเทศเยอรมนี ได้พัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องขึ้น โดยเรียกเทคโนโลยีนี้ว่า CD process กระบวนการนี้สามารถผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ถึง 15 – 20 ตันต่อชั่วโมง เหมาะกับโรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการกำลังผลิตจำนวนมาก เพราะทำงานในสภาวะคงตัว ควบคุมได้ง่าย ผลិតภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสม่ำเสมอ ลดขั้นตอนการทดสอบเข้าออกจากเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องมีอยู่หลายชนิดเช่น CSTR, PFR และ PBR [4]

2.4 จลนศาสตร์เบื้องต้น

ปฏิกิริยาเคมีสามารถจำแนกตามลักษณะต่างๆ ได้ดังนี้ [5]

จำแนกวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบเพียงวัฏภาคเดียว
2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลายวัฏภาค โดย

ปฏิกิริยาจะดำเนินที่บริเวณรอบต่อของวัฏภาคหรือบริเวณใกล้เคียง

การดำเนินไปของปฏิกิริยา

1. ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียว และจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไปจากระบบ
2. ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและทิศทางย้อนกลับ โดยทิศทางการดำเนินของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

2.4.1 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant)

การพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะต้องเลือกสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting Reaction) เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือ โดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารดังกล่าว ถ้าเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและกำหนดให้อัตราการหายไปของสาร A (Rate of disappearance of A) เนื่องจากการทำปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $-r_A$

อัตราการหายไปของสาร A ($-r_A$) มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนองค์ประกอบของสารภายในระบบ โดยทั่วไปจะเขียนได้ในรูปของผลคูณของ ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant, k) กับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.1 [5]

$$-r_A = [k_A(T)][f^n(C_A, C_B, \dots)] \quad (2.1)$$

เรียกสมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-r_A$ กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นว่า สมการอัตรา (rate equation) และค่าคงอัตราที่ปรากฏอยู่ในสมการอัตราก็เป็นค่าที่คิดเทียบกับสารใดสารหนึ่งในระบบเสมอ เช่น k_A คือค่าคงที่อัตราที่คิดเทียบกับสาร A

ค่าคงที่อัตรา (k) เป็นค่าคงที่ซึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมี แต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของ Arrhenius ดังสมการ 2.2

$$k_A(T) = Ae^{-Ea/RT} \quad (2.2)$$

เมื่อค่าพลังงานกระตุ้น (Ea) คือระดับพลังงานขั้นต่ำซึ่งโมเลกุลของสารตั้งต้นจะต้องมีเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ เมื่อพิจารณาทฤษฎีทางจลนศาสตร์ของแก๊สจะพบว่า $e^{-Ea/RT}$ คือสัดส่วนจำนวนครั้งการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีระดับพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานกระตุ้น และเมื่อพิจารณาอย่างละเอียดพบว่า สำหรับปฏิกิริยาวัฏภาคแก๊ส ค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ และความดันรวมของระบบ และสำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ค่าคงที่มีค่าขึ้นกับความดันรวมของระบบ และชนิดของตัวทำละลาย

อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปค่าคงที่อัตราขึ้นกับอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องจากอิทธิพลของตัวแปรอื่นที่มีต่อค่าคงที่อัตรานั้นมีน้อยมาก เมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่อัตรา ดังนั้นจึงมักใช้สมการที่ 2.2 ในการอธิบายค่าคงที่อัตรา

การหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทำได้โดยแปลงสมการที่ 2.2 ให้อยู่ในรูป logarithm และจัดรูปดังสมการที่ 2.3 จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตรา ณ อุณหภูมิต่างๆ และนำผลการทดลองที่ได้ไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ได้เป็นกราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-Ea/R$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.3)$$

2.4.2. อันดับปฏิกิริยาและกฎอัตรา (Reaction Order and Rate Law)

ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา หาได้จากการทดลองเท่านั้น แม้ว่าในบางครั้งอาจใช้ทฤษฎีมาทำนายได้ แต่ก็ยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามารถยืนยันว่าความสัมพันธ์ที่ได้ถูกต้องเสมอ ดังนั้นการทำนายโดยใช้ทฤษฎีก็จำเป็นต้องทำการทดลองเพื่อยืนยันความถูกต้องก่อนนำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้งานเสมอ โดยทั่วไปความสัมพันธ์ดังกล่าวมักถูกเขียนในรูป กฎอัตรา (Rate law) หรือ สมการอัตรา (Rate equation) ตามสมการที่ 2.4 ซึ่งเป็นผลคูณของค่าคงที่อัตรากับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ทำปฏิกิริยากัน โดยตัวเลขยกกำลังที่กำกับความ

เข้มข้นของสารแต่ละชนิดจะเป็นตัวชี้ว่าความเข้มข้นของสารชนิดนั้นมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร และมากน้อยเพียงใด

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.4)$$

เราเรียกตัวเลขยกกำลังดังกล่าวว่า อันดับปฏิกิริยา (Order of a reaction) เมื่อ $n = \alpha + \beta$ จะได้

α คือ อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร A

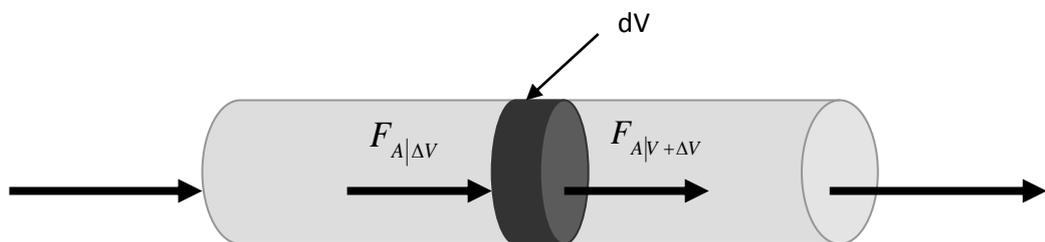
β คือ อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร B

n คือ อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Reaction Order)

เลขอันดับปฏิกิริยาอาจเป็นได้ทั้ง เลขบวก เลขลบ และไม่จำเป็นต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม แต่โดยทั่วไปมักพบปฏิกิริยาที่มีอันดับเป็น 1 หรือ 2 มากกว่าปฏิกิริยาที่มีอันดับ 3, 0 หรือเลขติดลบ นอกจากนี้กฎอัตราของบางปฏิกิริยา (โดยเฉพาะปฏิกิริยาในสถานะของเหลวหรือแก๊สที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง) อาจมีความซับซ้อนมาก จนไม่สามารถแยกอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกจากอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ชัดเจน

2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Plug Flow Reactor, PFR)

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับกระบวนการผลิต เพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์มีขนาดที่เหมาะสมกับความต้องการและเหมาะสมกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จึงต้องคำนึงถึงวิฤภาคของสาร ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดยในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารทำปฏิกิริยาจะไหลผ่านท่อในลักษณะของลูกสูบที่ถูกดันออกไป ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปตามแนวแกนท่อ หรือกล่าวได้ว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแตกต่างกันตามแนวแกนท่อ ดังรูปที่ 2.1 [5]



รูปที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

โดยทั่วไปการไหลของของไหลภายในเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบปั่นป่วน ไม่มีการกระจาย (Dispersion) ในทิศทางกรไหล และไม่มี การเปลี่ยนแปลงสมบัติของของไหล (อุณหภูมิ, ความเข้มข้น, อัตราการไหล ฯลฯ) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสถานะของเหลว มักมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณน้อยมากจนสามารถ

อนุมานได้ว่าระบบที่พิจารณาจะเป็นปริมาตรคงที่ส่วนความเข้มข้นในแนวรัศมีของท่อจะมีค่าเท่ากัน เวลาที่สารใช้ในการทำปฏิกิริยา (Space Time, τ) นิยามได้ดังสมการที่ 2.5

$$\tau = \frac{V}{V_0} \quad (2.5)$$

เมื่อ τ คือ เวลาเฉลี่ยที่สารทำปฏิกิริยาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์, [เวลา]
 V คือ ปริมาตรของสารทำปฏิกิริยา, [ปริมาตร]
 V_0 คือ อัตราการไหลเข้าและออกของสารทำปฏิกิริยา, [ปริมาตร/เวลา]

สมการออกแบบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล คือ

$$-r_A = \frac{dF_A}{dV} \quad (2.6)$$

เมื่อ r_A คือ อัตราเร็วของปฏิกิริยา (Rate of reaction), [โมล/(เวลา • ปริมาตร)]
 F_A คือ อัตราการไหลเชิงโมล (Molar flow rate), [โมล/เวลา]
 V คือ ปริมาตร (Volume), [ปริมาตร]

จะได้สมการการออกแบบถังปฏิกรณ์แบบท่อไหล (PFR)

$$V_{PFR} = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (2.7)$$

และสำหรับระบบไหลต่อเนื่อง (Flow System) สามารถคำนวณอัตราการไหลโดย โมลของสาร i ได้จาก

$$F_i = C_i V_i \quad (2.8)$$

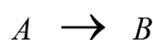
โดยที่ F_i คือ อัตราการไหลโดยโมลของสาร i , [โมล/เวลา]
 C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร i , [โมล/ปริมาตร]
 V_i คือ อัตราการไหลโดยปริมาตรของสาร i , [ปริมาตร/เวลา]

นำสมการที่ 2.8 แทนใน 2.7 ได้สมการที่ 2.9

$$\tau = \frac{V}{V_0} = C_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r_A} \quad (2.9)$$

2.5.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งผันกลับไม่ได้

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบผันกลับไม่ได้ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร จะเขียนสมการอัตราและความเข้มข้นของสารตั้งต้นดังนี้



$$-r_A = kC_A$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

เมื่อแทนค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสาร A ลงในสมการที่ 2.9 จะได้สมการ

$$\tau = \frac{V}{V_0} = \frac{1}{k} \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)}$$

$$\tau = -\frac{1}{k} \int_0^X \frac{d(1 - X)}{(1 - X)}$$

$$\tau = -\frac{1}{k} \ln(1 - X) \Big|_0^X$$

จะได้คอนเวอร์ชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งคือ

$$X = 1 - e^{-\tau k} \quad (2.10)$$

2.5.2 ปฏิกิริยาอันดับสองผันกลับไม่ได้

เมื่อพิจารณาปฏิกิริยาอันดับสองแบบผันกลับไม่ได้ที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตร จะเขียนสมการอัตราและความเข้มข้นของสารตั้งต้นดังนี้

$$A \rightarrow B$$

$$-r_A = kC_A C_B$$

$$C_A = C_{A0}(1 - X)$$

เมื่อแทนค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสาร A ลงในสมการที่ 2.9 จะได้สมการ

$$\tau = \frac{1}{k C_{A0}} \int_0^X \frac{dX}{(1 - X)^2}$$

$$\tau = \frac{1}{k C_{A0}} \left(\frac{X}{1 - X} \right)$$

จะได้คอนเวอร์ชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สำหรับปฏิกิริยาอันดับสองคือ

$$X = \frac{\tau k}{1 + \tau k} \quad (2.11)$$

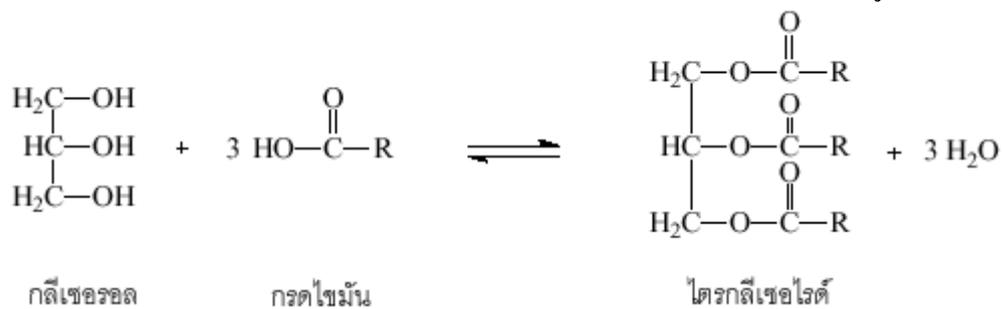
เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารจะไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดโดยความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลงตามความยาวแกนไหล ดังนั้นในตอนต้นจะมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงและลดลงเรื่อยๆ คอนเวอร์ชันจะขึ้นกับความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

2.6 วัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบต่างๆ ดังนี้

2.6.1 ไขมันและน้ำมัน

ไขมัน (Fat) และน้ำมัน (Oil) เป็นสารประกอบประเภทลิพิดที่พบในธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ไขมันจะเป็นของแข็ง น้ำมันจะเป็นของเหลว โมเลกุลของไขมันและน้ำมันทุกชนิดประกอบด้วยส่วนหนึ่งมาจากกลีเซอรอล และอีกส่วนหนึ่งมาจากกรดไขมัน ดังนั้นจึงเรียกไขมันและน้ำมันว่าไตรเอซิลกลีเซอรอลหรือไตรกลีเซอไรด์ การเกิดไตรกลีเซอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 การเกิดไตรกลีเซอไรด์

กรดไขมัน (Fatty Acid) คือกรดอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ต่ออยู่กับสายของหมู่ไฮโดรคาร์บอน ส่วนมากคาร์บอนต่อกันเป็นสายตรงไม่แตกกิ่งก้านและไม่คดเป็นวงปิด โมเลกุลที่เล็กที่สุดของกรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 4 กรดไขมันแบ่งเป็น 2 ประเภทดังนี้

1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated Fatty Acid) คือกรดไขมันที่โมเลกุลส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนจับกันด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมด

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated Fatty Acid) คือกรดไขมันที่โมเลกุลส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนจับกันด้วยพันธะคู่อย่างน้อยหนึ่งพันธะ โดยองค์ประกอบของน้ำมันพืชหรือสัตว์แต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบแตกต่างกันออกไป ซึ่งปริมาณของกรดไขมันต่างๆ ในน้ำมันจากพืชและสัตว์แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช [6]

ชนิดกรด	Myristic	Palmitic	Stearic	Arachidic	Behenic	Lignoceri	Oleic	Linoleic	Linolenic	Erucic
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
ไขมันและน้ำมัน	ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน									
น้ำมันปาล์ม	0.2	45	4.5	0	0	0	40.2	0	10.1	0
น้ำมันข้าวโพด	0	12	2	0	0	0	45	0	41	0
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
น้ำมันลินซีด	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
น้ำมันถั่วลิสง	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
น้ำมันเมล็ดเรพ	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
น้ำมันงา	0	9	2	0	0	0	53	0	39	0
น้ำมันถั่วเหลือง	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6

x:y x แทนด้วยจำนวนคาร์บอนในกรดไขมัน

y แทนด้วยจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมัน

ในการวิจัยครั้งนี้เลือกใช้น้ำมันปาล์มในการวิจัยโดยน้ำมันปาล์มสกัดจาก ปาล์มน้ำมัน เป็นพืชน้ำมันที่ให้ปริมาณน้ำมันสูงถึง 0.6 - 0.8 ตันต่อไร่ต่อปี เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่น สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์อาหารและอุตสาหกรรมพลังงาน น้ำมันปาล์มมีราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น น้ำมันปาล์มเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์และมีโครงสร้างเป็นกลีเซอรอลเชื่อมต่อกับกรดไขมันด้วยพันธะเอสเทอร์ โดยปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94 ถึงร้อยละ 96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ตัวอย่างน้ำมันปาล์มดังแสดงในรูปที่ 2.3



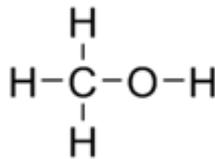
รูปที่ 2.3 น้ำมันปาล์ม

2.6.2 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาผลิตไบโอดีเซลมีอยู่ 2 ชนิดดังนี้

2.6.2.1 เมทานอล (Methanol)

เมทานอลเป็นของเหลวใส ระเหยง่าย เป็นพิษต่อมนุษย์ โดยเมื่อร่างกายรับเอาเมทานอลเข้าไป เมทานอลจะสลายตัวกลายเป็นกรดฟอร์มิกหรือฟอร์มัลดีไฮด์ในร่างกาย ซึ่งจะออกฤทธิ์ทำลายเนื้อเยื่อของร่างกาย โดยเฉพาะในส่วนของจอตาทำให้ตาบอดได้ แต่เมทานอลนิยมใช้เป็นตัวทำละลาย เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์จากการสลายสารอาหารแบบไม่ใช้ออกซิเจนของแบคทีเรียหลายชนิด ซึ่งเมทานอลจะระเหยออกสู่อากาศภายนอก แล้วสลายตัวได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เมทานอลมีสูตรเคมีคือ CH_3OH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างโมเลกุลของเมทานอล

สมบัติทั่วไปของเมทานอลมีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Methanol

สูตรโมเลกุล CH_3OH

มวลโมเลกุล 32.05 g/mol

ความหนาแน่น 0.7918 g/cm³

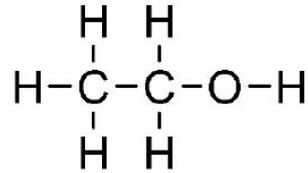
จุดหลอมเหลว -97 °C

จุดเดือด 64.7 °C

2.6.2.2 เอทานอล (Ethanol)

เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) เป็นของเหลวใสไม่มีสีแต่มีกลิ่นฉุนเป็นสารไวไฟ สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำหรือสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ ได้ดี เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการนำเอาพืชมาหมักด้วยจุลินทรีย์เพื่อเปลี่ยนแปลงเป็นน้ำตาล จากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ โดยใช้เอนไซม์หรือกรดบางชนิดช่วยย่อย สามารถทำให้เอทานอลบริสุทธิ์ได้ด้วยการกลั่น โดยจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตเอทานอลนั้นมีหลายชนิด แต่ที่นิยมอย่างแพร่หลายคือ ยีสต์ (Yeast) แต่ในปัจจุบันพบว่าแบคทีเรีย (Bacteria) สายพันธุ์ *Zymomonas mobilis* ทำหน้าที่ผลิตเอทานอลได้ดีกว่ายีสต์ แต่การนำแบคทีเรียมาใช้ค่อนข้างยุ่งยาก เพราะโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่คุ้นเคยกับยีสต์มากกว่า ทั้งนี้การผลิตเอทานอลนั้นยังสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ทาง

กระบวนการทางเคมีอีกด้วย เอทานอลมีสูตรเคมีคือ C_2H_5OH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.5 ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่งานวิจัยเลือกใช้



รูปที่ 2.5 โครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล

สมบัติทั่วไปของเอทานอลมีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Ethanol

สูตรโมเลกุล C_2H_5OH

มวลโมเลกุล 46.07 g/mol

ความหนาแน่น 0.789 g/cm³

จุดหลอมเหลว -114.3°C

จุดเดือด 78.4°C

2.6.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วสารนั้นจะต้องได้กลับมาเท่าเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเสมอ โดยอาจจะมีส่วนร่วมโดยตรง หรือมีส่วนร่วมโดยอ้อมก็ได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องได้กลับคืนมาเท่าเดิม กระบวนการที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปเรียกว่ากระบวนการคะตะลิซิส (Catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะแบ่งเป็น 2 ประเภทดังนี้

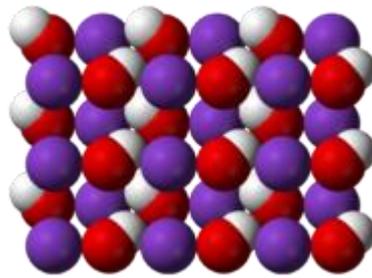
1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว หมายถึง ตัวเร่งที่อยู่ในวัฏภาคหรืออยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น เช่น เป็นของแข็งเหมือนกันหรือเป็นของเหลวเหมือนกัน

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างจากสารตั้งต้น เช่นเมื่อสารตั้งต้นทั้งหมดเป็นก๊าซแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง หรือสารตั้งต้นเป็นของเหลวแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง เป็นต้น

และในทางไบโอดีเซลยังนิยมแบ่งตามคุณสมบัติทางเคมีโดยแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ ในปัจจุบันใช้เพียงตัวเดียวคือ เอนไซม์ไลเปส

ในการวิจัยครั้งนี้เลือกใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว ชนิดเบส คือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide) เป็นเบสแก่ที่ละลายได้ในน้ำ ผลิตได้จากกระบวนการแยกสารทางไฟฟ้า (Electrolysis) ของน้ำเกลือโพแทสเซียมคลอไรด์ เป็นสารที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรม ถูกใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวัน และยังใช้ประโยชน์ได้อีกมากมาย เช่น ในการผลิตเยื่อและกระดาษ สบู่และผลิตภัณฑ์ซักฟอก เคมีภัณฑ์ การทำความสะอาด โรงกลั่นน้ำมัน การใช้งานทางอุตสาหกรรมการผลิตแบตเตอรี่เป็นอัลคาไลน์เซลล์ อุตสาหกรรมอาหาร ใยสังเคราะห์ สิ่งทอ และอื่นๆ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีสูตรเคมีคือ KOH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 โครงสร้างโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

สมบัติทั่วไปของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Potassium Hydroxide

สูตรโมเลกุล KOH

มวลโมเลกุล 74.55 g/mol

ความหนาแน่น 1.987 g/cm³

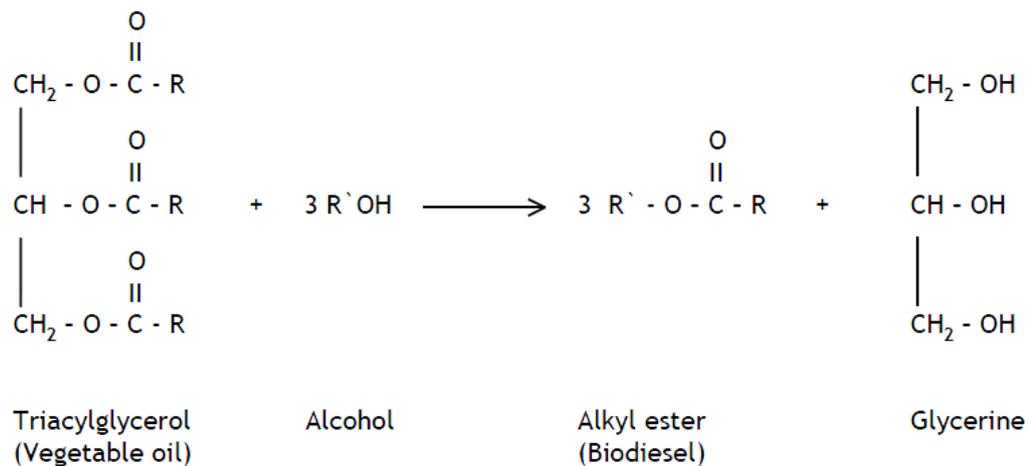
จุดหลอมเหลว 775 °C

จุดเดือด 1500 °C

2.7 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification Reaction)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากในการผลิตไบโอดีเซล เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ด้วยการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ ปกติปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เกิดได้ค่อนข้างช้ามาก และสามารถผันกลับได้ ดังนั้นในการทดลองโดยทั่วไปจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้ง กรด เบส และเอนไซม์ และสัดส่วนปริมาณแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้เกินความต้องการของระบบเพื่อกระตุ้นให้มีการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มาก

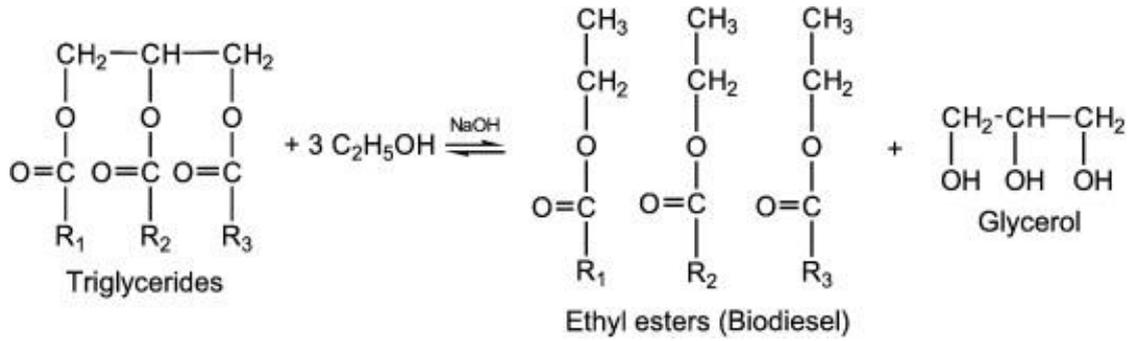
ที่สุด ปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันเป็นที่นิยมเพราะเมทานอลที่เป็นสารตั้งต้นที่มีราคาถูกกว่าเอทานอล แต่เนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นพิษต่อมนุษย์ สำหรับแอลกอฮอล์ประเภทเอทานอลนั้นประเทศไทยกำลังส่งเสริมการผลิตเอทานอลจากผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงภายในประเทศ มีคุณสมบัติสามารถทำลายตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดี และไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินไปได้อย่างรวดเร็ว การวิจัยนี้จึงเลือกใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ของปฏิกิริยา ซึ่งมีชื่อเรียกปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอีกอย่างหนึ่งว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชัน (Trans-ethylation) โดยการดำเนินไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [7]

2.7.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชัน (Trans - Ethylation)

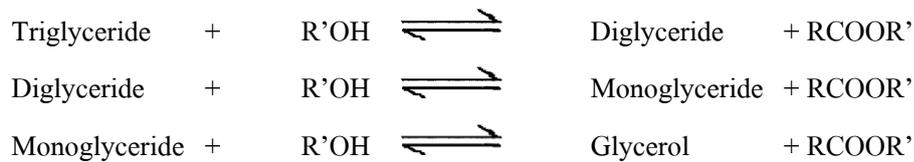
ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชันคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์และเอทานอล ได้เอทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 2.8 โดยเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้จะให้ค่าความร้อนสูงกว่าการทำปฏิกิริยากับเมทานอล แต่มีปัญหาความหนืดของน้ำมันซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการใช้น้ำมันพืชในเครื่องยนต์ จากการที่หมู่เอทิลมีสายคาร์บอนยาวกว่าหมู่เมทิล ทำให้มีความกะกะในโมเลกุลเพิ่มขึ้น ดังนั้นอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลจึงลดลงส่งผลให้ความหนืดของเอทิลเอสเทอร์สูงกว่า แต่เอทิลมีโมเลกุลของออกซิเจนซึ่งทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลชัน [7]

2.7.2 ขั้นตอนย่อยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยลำดับชุดปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้โดยเริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ถูกแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ ต่อมาถูกเปลี่ยนให้เป็นโมโนกลีเซอไรด์ และท้ายสุดจะได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 ขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [7]

2.7.3 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

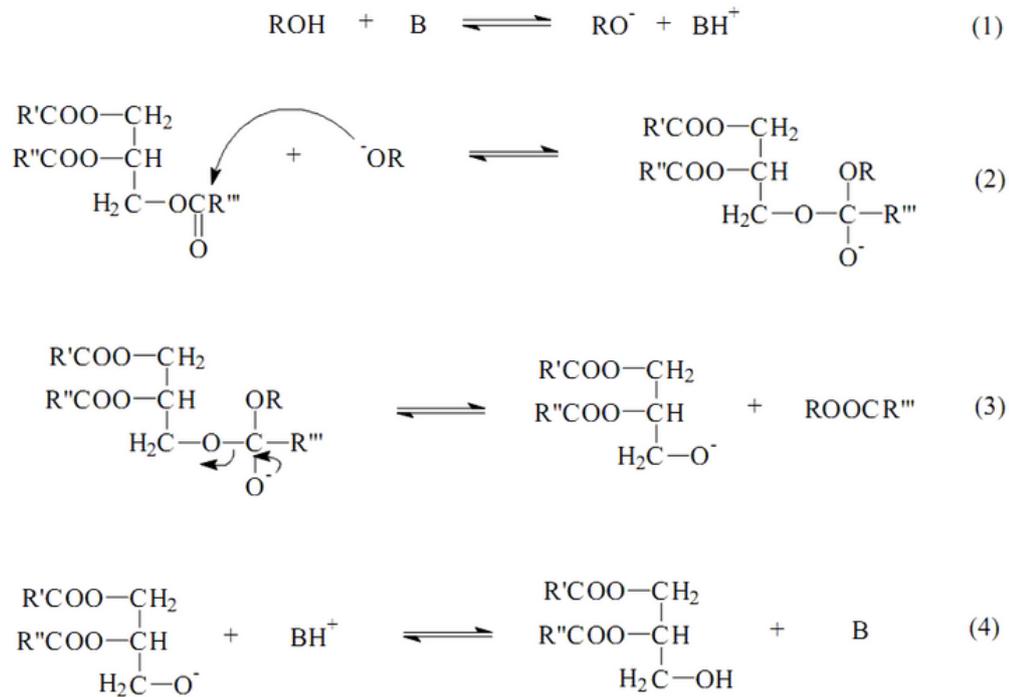
กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมี 4 ขั้นตอน [8] ได้แก่

ขั้นตอนที่ 1 เกิดขึ้นเมื่อเบส (B) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้แอลคอกไซด์ (RO⁻)

ขั้นตอนที่ 2 เป็นปฏิกิริยา Nucleophilic Attack ของแอลคอกไซด์ที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็น Tetrahedral Intermediate

ขั้นตอนที่ 3 เป็นผลสืบเนื่องจากขั้นที่ 2 เกิดแอลคิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์

ขั้นตอนที่ 4 ไดกลีเซอไรด์แอลคอกไซด์จะดึงเอาโปรตอนออกจากแอลกอฮอล์ ทำให้ได้แอลคอกไซด์เป็นตัวทำปฏิกิริยาที่ชนิดว่องไวอีกครั้ง ไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาด้วยกลไกเดียวกันนี้ได้แอลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลต่อไป [8] ดังแสดงในรูปที่ 2.10



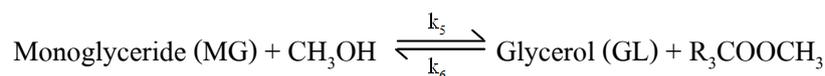
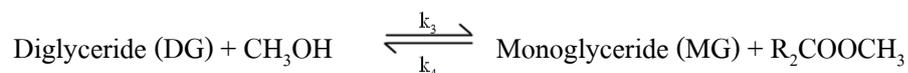
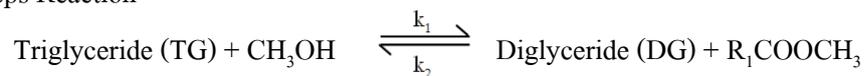
รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [8]

2.7.4 แบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

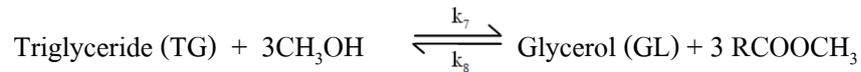
แบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้คำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนว่าแบบจำลองของใครที่เหมาะสมมากที่สุด โดยมีการศึกษาดังตัวอย่างต่อไปนี้

Noureddini และ Zhu [9] ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากถั่วเหลืองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 1.5 ลิตรที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.02 เปอร์เซนต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น 30 40 50 60 และ 70 องศาเซลเซียส และเปลี่ยนแปลงความเร็วรอบของใบกวนเป็น 130, 300 และ 600 รอบต่อนาที จากการทดลองพบว่าแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด โดยแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้แสดงไว้ดังต่อไปนี้

The Steps Reaction



Overall Reaction



The Kinetic Model

$$r_{\text{TG}} = -k_1[\text{TG}][\text{A}] + k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 + k_8[\text{A}][\text{GL}]^3$$

$$r_{\text{DG}} = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{A}] - k_3[\text{DG}][\text{A}] + k_6[\text{MG}][\text{E}]$$

$$r_{\text{MG}} = k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] - k_5[\text{MG}][\text{A}] + k_6[\text{GL}][\text{E}]$$

$$r_{\text{E}} = k_1[\text{TG}][\text{A}] - k_2[\text{DG}][\text{A}] + k_3[\text{DG}][\text{A}] - k_4[\text{MG}][\text{E}] + k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] \\ + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{A}][\text{GL}]^3$$

$$r_{\text{GL}} = k_5[\text{MG}][\text{A}] - k_6[\text{GL}][\text{E}] + k_7[\text{TG}][\text{A}]^3 - k_8[\text{A}][\text{GL}]^3$$

$$r_{\text{A}} = r_{\text{E}}$$

เมื่อ $\text{A} = \text{CH}_3\text{OH}$ และ $\text{E} = \text{R}_3\text{COOCH}_3$

ได้ค่าคงที่ปฏิกิริยาจากการทดลองและกราฟเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลอง ดังแสดงในตารางที่ 2.3 - 2.4 และรูปที่ 2.11

ตารางที่ 2.3 พลังงานก่อกัมมันต์ (cal/mol) ที่ความเร็วของไหลต่างกันของ Noueddini และ Zhu [9]

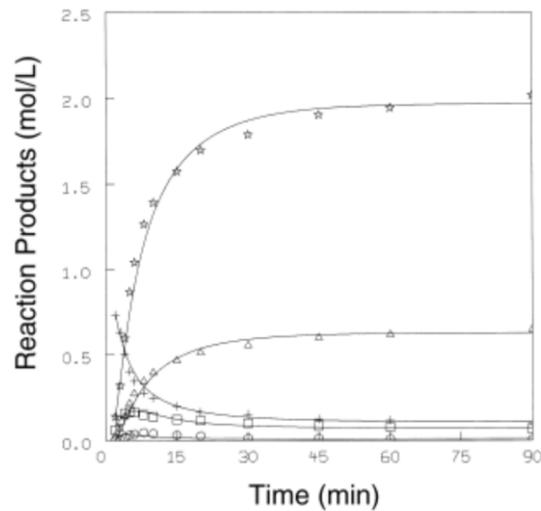
Reaction	$N_{\text{Re}} = 6200$		$N_{\text{Re}} = 12400$	
	Arrhenius ^a	Modified Arrhenius ^b	Arrhenius	Modified Arrhenius
TG→DG	13,145	11,707	13,600	12,130
DG→TG	9,932	8,482	9,783	8,313
DG→MG	19,860	18,439	18,769	16,767
MG→DG	14,639	13,433	11,177	9,710
MG→GL	6,421	7,937	5,182	8,036
GL→MG	9,588	10,992	9,873	11,365

^aArrhenius equation, $k = Ae^{-E^a/RT}$.

^bModified Arrhenius equation, $k = ATe^{-E^b/RT}$. TG, triglyceride; DG, diglyceride; MG, monoglyceride; GL, glycerol; N_{Re} , Reynolds number.

ตารางที่ 2.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยาเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เรย์โนลด์นัมเบอร์ 6200 ของ Noueddini และ Zhu [9]

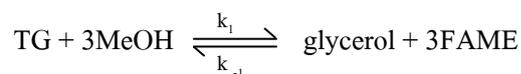
Rate constant	Without shunt reaction	With shunt reaction
k_1	0.050	0.049
k_2	0.110	0.102
k_3	0.215	0.218
k_4	1.228	1.280
k_5	0.242	0.239
k_6	0.007	0.007
k_7	—	7.84×10^{-5}
k_8	—	1.58×10^{-5}



ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 50°C และ $N_{Re} = 6,200$ โดย (+) คือ triglycerides, (☆) คือ methyl esters, (□) คือ diglycerides, (○) คือ monoglycerides, (△) คือ glycerol
รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบการทดลองกับแบบจำลองของ Noueddini และ Zhu [9]

Kumar และคณะ [10] ทำการศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากพืชที่ไม่ใช้บริโภคคือมาฮัวและสบู่ดำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 3:1, 6:1 และ 10:1 และเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น 28 และ 45 องศาเซลเซียส จากการทดลองสามารถสร้างแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดังนี้

The Single Step Reaction



The Kinetic Model

$$-r_{\text{TG}} = k_1 [\text{TG}] [\text{MeOH}]$$

$$-r_{\text{TG}} = k_1 [\text{TG}]^2 [\text{MeOH}]$$

$$-r_{\text{TG}} = k_1 [\text{TG}] [\text{MeOH}] - k_{-1} [\text{GL}] [\text{FAME}]$$

$$-r_{\text{TG}} = k_1 [\text{TG}]^2 [\text{MeOH}] - k_{-1} [\text{GL}] [\text{FAME}]$$

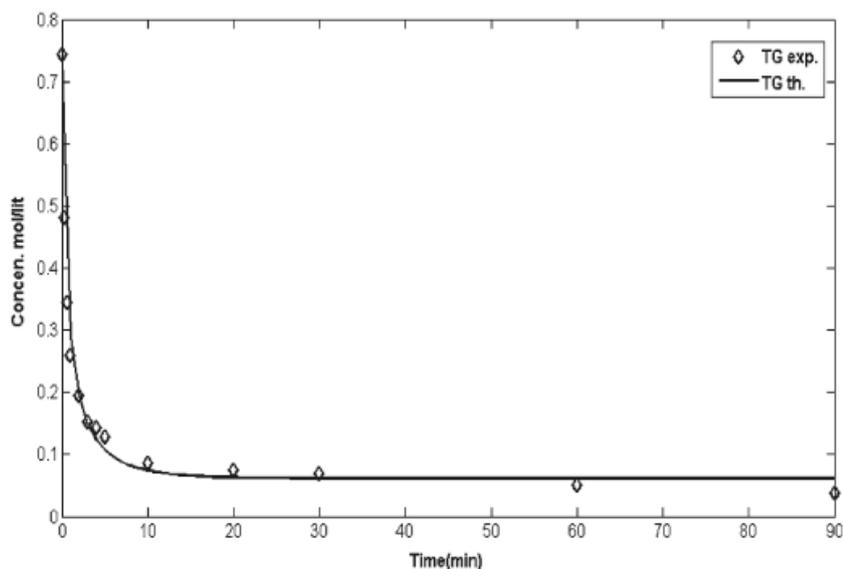
The Residual Norm

$$S = \sum_i ([\text{TG}]_i^{\text{exp}} - [\text{TG}]_i^{\text{pred}})^2$$

จากการทดลองได้ค่าคงที่ปฏิกิริยาจากการทดลองและกราฟเปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลอง ดังแสดงในตารางที่ 2.5 และรูปที่ 2.12

ตารางที่ 2.5 ค่าคงที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากการทดลองของ Kumar และคณะ [10]

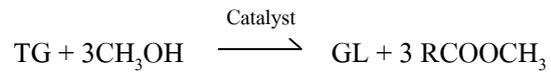
type of reaction	irreversible model			
	jatropha oil		mahua oil	
	" k_1 " ($L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	residual norm (S)	" k_1 " ($L^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$)	residual norm (S)
without THF at 28 °C	0.50	0.0102	0.08	0.0210
with THF at 28 °C	2.76	0.0036	1.17	0.0058
without THF at 45 °C	1.26	0.0051	0.43	0.0134
with THF at 45 °C	4.56	0.0009	3.18	0.0024



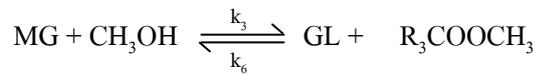
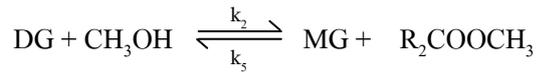
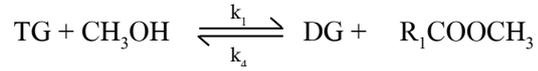
รูปที่ 2.12 เปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองของ Kumar และคณะ [10]

Darnoko และ Cheryan [11] ทำการศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 1 ลิตร ใช้สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 โดยทำการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาโพแตสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5, 1.0 และ 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อ ปริมาตร และเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็น 50, 55 และ 65 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า แบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด โดยสร้างแบบจำลองอัตราการ เกิดปฏิกิริยาดังนี้

Overall Reaction



The Steps Reaction



The Kinetic Model

$$-r_{\text{TG}} = -d[\text{TG}]/dt = k [\text{TG}]^2$$

$$-r_{\text{DG}} = -d[\text{TG}]/dt = k [\text{DG}]^2$$

$$-r_{\text{MG}} = -d[\text{TG}]/dt = k [\text{MG}]^2$$

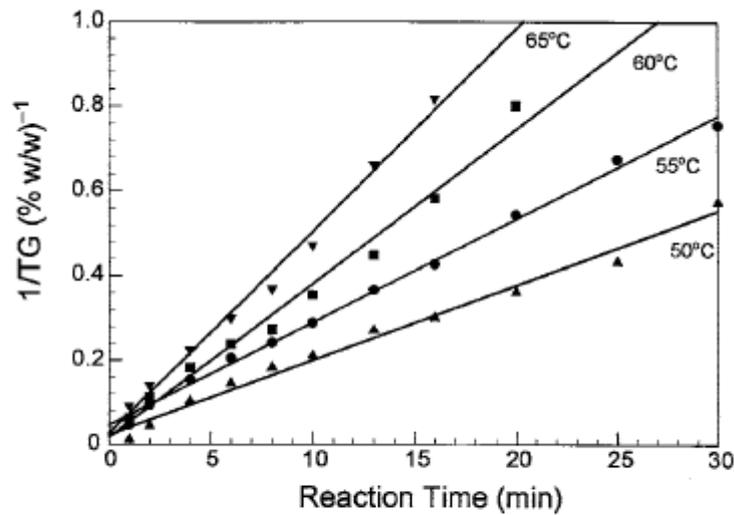
Integration

$$k_{\text{TG}} \cdot t = 1/[\text{TG}] - 1/[\text{TG}_0]$$

$$k_{\text{DG}} \cdot t = 1/[\text{DG}] - 1/[\text{DG}_0]$$

$$k_{\text{MG}} \cdot t = 1/[\text{MG}] - 1/[\text{MG}_0]$$

จากการทดลองพบว่าแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับสองใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.13



ปฏิกิริยาการย่อย Triglyceride ที่มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยอัตราส่วนน้ำมันส่วนเมทานอลเท่ากับ 6 ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% KOH

รูปที่ 2.13 เปรียบเทียบผลการทดลองกับแบบจำลองของ Darnoko และ Cheryan [11]

ตารางที่ 2.6 ค่าคงที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของการเปลี่ยนแปลง Triglyceride, Diglyceride และ Monoglyceride ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน Darnoko และ Cheryan [11]

Glyceride	Temperature (°C)	Reaction rate constant, k (wt%·min) ⁻¹	R^2
TG → DG	50	0.018	0.9865
	55	0.024	0.9966
	60	0.036	0.9822
	65	0.048	0.9903
DG → MG	50	0.036	0.9940
	55	0.051	0.9974
	60	0.070	0.9860
	65	0.098	0.9678
MG → GL ^a	50	0.112	0.9733
	55	0.158	0.9619
	60	0.141	0.9862
	65	0.191	0.9843

^aGL, glycerol.

ตารางที่ 2.7 พลังงานก่อกัมมันต์ของการย่อย Triglyceride, Diglyceride และ Monoglyceride ในระหว่างปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม Darnoko และ Cheryan [11]

Reaction	E_a (kcal/mol)	R^2
TG → DG	14.7	0.9959
DG → MG	14.2	0.9998
MG → GL	6.4	0.7457

จากงานวิจัยพบว่าแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้คำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนสำหรับแบบจำลองที่เหมาะสมที่สุด

2.8 ปัจจัยที่มีอิทธิพลกับปฏิกิริยา

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะต้องมีการคำนึงถึงปัจจัยต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

2.8.1 อุณหภูมิ

โดยทั่วไปการทำปฏิกิริยาทางเคมีเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิของสารตั้งต้นจะทำให้เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้นด้วย เพราะค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีแปรผันตรงกับอุณหภูมิตั้ง สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ดังสมการที่ 2.12

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (2.12)$$

เมื่อ	Ea	คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ของปฏิกิริยา
	R	คือ ค่าคงที่ของแก๊ส
	T	คือ อุณหภูมิ, [เคลวิน]
	k	คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา
	A	คือ frequency factor

โดยทั่วไปมักใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่าที่จุดเดือดของแอลกอฮอล์

Encinar [12] ได้ทำศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์โดยมวล ทำทดลองเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 32, 45 และ 60 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเวลาการทำปฏิกิริยาผ่านไป 6 นาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมากที่สุด และเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปถึง 1 ชั่วโมงพบว่าอุณหภูมิที่ต่างกันให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเท่ากัน สรุปได้ว่าอุณหภูมิมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

2.8.2 เวลา

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น จะมีผลให้การกลายเป็นผลิตภัณฑ์สูงขึ้น เมื่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ เมื่อ Ma และคณะ [13] ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไขมันที่ได้จากวัวกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสในช่วง 1 นาทีแรก พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะค่อนข้างช้ามาก ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากกระบวนการการผสมและแพร่ของสารตั้งต้น แต่หลังจากนาทีที่ 5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นอย่างมาก ทำให้อัตราการผันกลับของ

ปฏิกิริยาเร็วขึ้นเช่นกัน หลังจากนั้นความเร็วค่อยๆ ลดลงจนไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณของ ไบโอดีเซลสูงสุดอยู่ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที ส่วน Freedman และคณะ [14] ทำการศึกษา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้น้ำมันจากพืช 3 ชนิด คือน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดฝ้าย และ น้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน เป็นสารตั้งต้น เมื่อสุ่มตัวอย่างที่เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าอัตราการผันกลับของ ปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีลักษณะคล้ายกัน โดยน้ำมันทั้ง 3 ชนิดให้ผลผลิตในอัตราส่วนร้อยละ 93-98 ดังนั้นระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น ตามเวลาที่เพิ่มขึ้น

2.8.3 ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนิยมใช้อยู่ 3 ชนิดคือ กรด เบส และเอนไซม์ สำหรับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเพราะ ถ้าใช้แบบเบสจะให้ผลผลิตต่ำและการแยกชั้นของไบโอดีเซลทำได้ยาก เนื่องจากเบสจะทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์เป็นปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้เกิดเป็นสบู่ Formo [15] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เบสจะให้ อัตราเร็วสูงกว่าแบบกรดประมาณ 4,000 เท่า ภายใต้ภาวะเงื่อนไขของปฏิกิริยาที่เหมือนกัน นอกจากนี้ Ma และคณะ [13] พบว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์ สามารถแสดงประสิทธิภาพ ของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเหมาะสมที่สุดประมาณร้อยละ 0.3 และ 0.5 โดยน้ำหนักของไขมัน ตามลำดับ Gemma และคณะ [16] ได้ทดลองชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ประกอบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และโพแทสเซียม เมทอกไซด์ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและมีอัตราการกวน 600 รอบต่อนาที จากการทดลองพบว่า โซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถดำเนินปฏิกิริยาได้เร็วที่สุด รองมาคือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียม เมทอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ ตามลำดับ

2.8.4 อัตราส่วนโมลระหว่างแอลกอฮอล์กับไตรกลีเซอไรด์

อัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นถือเป็นตัวแปรที่สำคัญตัวหนึ่ง โดยมีผลกระทบต่อปริมาณผลผลิต ของไบโอดีเซลในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างมาก จากทฤษฎีสมมูลมวลสารสัมพันธ์ (Stoichiometric Ratio) ต้องใช้แอลกอฮอล์ 3 โมลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล แต่เนื่องจาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มาก ขึ้นเพื่อทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปในทางเกิดผลิตภัณฑ์มากที่สุด

ในการทดลองของ Bradshaw และ Meuly [17] พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมจะอยู่ช่วง 3.3 ถึง 5.25 ต่อ 1 ระหว่างเมทานอลกับน้ำมันพืช แต่ Nye และ Southwell [18] พบว่าอัตราส่วนระหว่างเมทานอลกับ

น้ำมันเรพ (Rapeseed) มีค่าเท่ากับ 6:1 จึงจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด แต่ถ้าในน้ำมันพืชมีปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูงจะต้องเพิ่มอัตราส่วนของโมลให้มากขึ้นเช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Freedman และคณะ [14] เกี่ยวกับอัตราส่วนโมลตั้งแต่ 1:1 ถึง 6:1 โดยใช้ไขมันพืช 4 ชนิด พบว่าอัตราส่วน 6:1 ให้ผลิตภัณฑ์มากที่สุดเช่นเดียวกัน Crabbe และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วน โมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มคือ 40 : 1 ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 5 เปอร์เซ็นต์ปริมาตรต่อน้ำหนัก อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง ให้ผลิตภัณฑ์ 97 เปอร์เซ็นต์ Kumar และคณะ [20] ทำการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมทานอลกับน้ำมันทำการเปรียบเทียบอัตราส่วน โมลตั้งแต่ 3:1 6:1 และ 10:1 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมคือ 6:1 เพราะที่อัตราส่วน 6:1 และ 10:1 ให้ผลต่างกัน น้อยมาก Meher และคณะ [21] ศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลและเมทานอล พบว่าความเร็วในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่ความเร็วในการแยกชั้นของผลิตภัณฑ์หลังเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล เมื่อใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ทำให้เกิดการแยกชั้นได้เร็วกว่า จากงานวิจัยทั้งหมดในข้างต้นพบว่าอัตราส่วน โมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่เหมาะสมคือ 6:1

2.8.5 กรดไขมันอิสระ

Canakci และ Van Gerpan [22] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าถ้าน้ำมันมีค่ากรดไขมันอิสระสูงเกิน 3 เปอร์เซ็นต์ ปฏิกิริยาจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้ Bradshaw และ Meuly [17] กล่าวว่านอกจากสารตั้งต้นที่ต้องปราศจากน้ำแล้วต้องปราศจากกรดไขมันอิสระด้วย โดยกรดไขมันอิสระต้องมีน้อยกว่าร้อยละ 0.5 จึงยอมรับได้ ซึ่งสอดคล้องกับ Ma และคณะ [13, 22] กล่าวว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในไขมันวัวควรต่ำกว่าร้อยละ 0.55 โดยน้ำหนัก จึงจะอยู่ในเกณฑ์ที่เหมาะสม

2.8.6 ความชื้น

สำหรับความชื้นหรือน้ำ ถ้ามีอยู่ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน Agarwal [24] กล่าวว่าถ้ามีน้ำอยู่ในระบบปริมาณมากและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะทำให้เกิดปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ซึ่งข้อบ่งชี้นี้ได้รับการสนับสนุนจาก Bradshaw และ Meuly [17] กล่าวว่าสารตั้งต้นที่ใช้โดยเฉพาะน้ำมันพืชต้องแห้ง ส่วน Wright และคณะ [25] ได้ศึกษาและแสดงข้อสังเกตในทำนองเดียวกันว่าถ้าความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเบส ไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นต้องปราศจากน้ำ และถ้ามีน้ำผสมอยู่เล็กน้อยจะต้องเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อชดเชยการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปกับการละลายหรือแตกตัวของปริมาณที่ปนเปื้อนด้วย

2.8.7 ความรุนแรงในการผสม

การศึกษาผลกระทบจากความรุนแรงในการผสมต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีค่าค่อนข้างน้อย ซึ่ง Ma และคณะ [23] กล่าวว่าความรุนแรงในการผสมมีผลต่อปฏิกิริยาเฉพาะช่วงแรกเท่านั้น ในกรณีของไขมันวัว หลังจากระบบเกิดเป็นไปตามวิธภาคเดี่ยวความรุนแรงของการผสมไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Sridharan และ Mathai [26] ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยเฉพาะในกรณีที่ใช้ไขมันสัตว์ ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 25 องศาเซลเซียสเป็นสารตั้งต้นทำให้ช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาดำเนินไปในระบบของเหลวสองวิธภาคที่ไม่ละลายเข้าด้วยกัน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปค่อนข้างช้า โดยให้เหตุผลว่าการแพร่ระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองวิธภาคไม่ดีพอ แต่หลังจากเกิดผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเกิดขึ้นแล้ว จะเป็นตัวกระตุ้นและชักนำให้ระบบแพร่กระจายระหว่างกันกลายเป็นวิธภาคเดี่ยว

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องสำหรับการทดลองศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันพบว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และอัตราส่วนโมลระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ ซึ่งส่วนใหญ่ทำทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะและในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบถังกวน โดยใช้เมทานอลเป็นวัตถุดิบเป็นส่วนใหญ่ โดยที่ยังไม่มีการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อและใช้เอทานอลเป็นวัตถุดิบ

งานวิจัยจึงมีความสนใจศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อจลนศาสตร์ปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งประกอบด้วยอุณหภูมิ 5 ค่า ได้แก่ 30 40 45 50 และ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 5 ค่า ได้แก่ 15:1 12:1 9:1 6:1 และ 3:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 4 ค่า ได้แก่ร้อยละ 1 0.75 0.5 และ 0.25 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อโดยใช้เอทานอลกับน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบ

2.9 โครมาโตกราฟี (Chromatography)

การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสามารถใช้เทคนิควิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น ธิเนลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-Layer Chromatography, TLC) แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) และเทคนิคโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance Liquid Chromatography, HPLC) โดยในแต่ละวิธีนั้นจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป

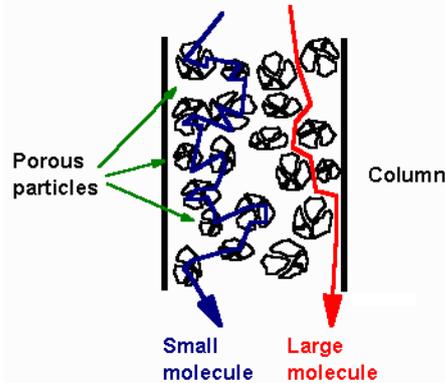
2.9.1 โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High - Performance Liquid Chromatography, HPLC)

โครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงนี้ ใช้ในเชิงการวิเคราะห์ปริมาณ เนื่องจากมีความถูกต้องแม่นยำ และมีความเหมาะสมในการใช้แยกสารได้หลากหลายรวมถึงสารที่ไม่ระเหยหรือไม่เสถียรต่อความร้อน มีการประยุกต์ใช้ในงานหลายด้านเช่น ด้านอุตสาหกรรม วิทยาศาสตร์เภสัช-ศาสตร์ พื้นฐานของกระบวนการโครมาโตกราฟี ประกอบด้วยการแยกโมเลกุลของสารละลายตัวอย่างด้วยวัฏภาคหนึ่ง และวัฏภาคเคลื่อนที่ ซึ่งวัฏภาคหนึ่งถูกบรรจุไว้ในคอลัมน์ ส่วนวัฏภาคเคลื่อนที่ไหลผ่านวัฏภาคหนึ่งโดยอาศัยปั๊มเป็นตัวขับเคลื่อน สารตัวอย่างถูกแยกโดยการไหลผ่านเข้าไปในคอลัมน์ด้วยอัตราที่แตกต่างกัน ซึ่งโมเลกุลของสารละลายตัวอย่างมีการเคลื่อนที่ต่างกันบนวัฏภาคหนึ่ง

การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลโดยใช้ HPLC ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้เป็นอนุพันธ์ของสารตัวอย่างให้เป็นไอก่อนนำไปวิเคราะห์เหมือนกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

โครมาโตกราฟีประเภทแยกขนาด (Size Exclusion Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารโดยอาศัยขนาดรูพรุนบนผิวของอนุภาคของวัฏภาคหนึ่งที่บรรจุอยู่ในคอลัมน์ สารตัวอย่างที่มีขนาดโมเลกุลแตกต่างกันสามารถแยกออกจากกันได้โดย สารที่มีขนาดโมเลกุลเล็กจะเข้าไปในรูพรุนบนผิวอนุภาค ในขณะที่สารตัวอย่างที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนบนผิวอนุภาคได้ ดังนั้นสารตัวอย่างที่มีโมเลกุลใหญ่จะถูกชะออกมาก่อนสารตัวอย่างที่มีโมเลกุลเล็ก แสดงดังรูปที่ 2.14 โครมาโตกราฟีประเภทแยกขนาดมักใช้เพื่อศึกษาทางด้านโพลีเมอร์ และเชิงชีวโมเลกุลซึ่งเป็นสารขนาดใหญ่ และมีมวลโมเลกุลสูง ตัวอย่างที่ต้องการศึกษาต้องมีขนาดแตกต่างกัน อนุภาคที่ใช้ทำวัฏภาคหนึ่งส่วนใหญ่ใช้ Crosslinked Polystyrene Gels ซึ่งเตรียมได้จากการ Polymerization ของ Styrene และ Divinylbenzene ในตัวทำละลายอินทรีย์ ขนาดของรูหรือความพรุนจะขึ้นกับสัดส่วนของความเข้มข้น

ของสารตั้งต้น ถ้าใช้ Divinylbenzene น้อยเจตที่ได้จะนิ่ม และมีรูหรือช่องกว้าง ถ้าใช้ปริมาณ Divinylbenzene สูงจะได้เจตที่มีความคงตัวสูง และมีรูเล็ก [27]



รูปที่ 2.14 หลักการแยกสารตัวอย่างด้วยโครมาโตกราฟีประเภทแยกขนาด [27]

งานวิจัยเลือกใช้การวิเคราะห์น้ำมันของ Aryasuk และคณะ[28] โดยใช้เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) คอลัมน์ชนิด Phenogel ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.8 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาคบรรจุ 5 ไมครอน ความพรุน (Porosity) 100^oA ต่อกับ injector ยี่ห้อ Rheodyne รุ่น 7125 Sample loop ขนาด 20 ไมโครลิตร ใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) และมีแก๊สไนโตรเจน (99.5%) ในการระเหยตัวทำละลายออก

2.9.2 แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography)

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับแยกสารผสมออกจากกัน และมีการใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีความสามารถในการแยก และวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้อีกทั้งให้ผลที่เที่ยงตรงรวดเร็วกว่าลิควิดโครมาโตกราฟี (Liquid Chromatography) โดยเทคนิคนี้ใช้แยกสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ที่อุณหภูมิคอลัมน์เท่านั้น ถ้าสารนั้นระเหยเป็นไอยาก การวิเคราะห์อาจใช้เทคนิคอื่นเข้ามาช่วยเช่น อาศัยปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนให้เป็นอนุพันธ์อื่น ที่ทำให้สารระเหยเป็นไอดี้ง่ายหรืออาจใช้หลักการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ดังนั้นวิธีการของแก๊สโครมาโตกราฟีจึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่เพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอดี้ง่าย และใช้สำหรับการวิเคราะห์สารอนินทรีย์บางชนิด เช่น O₂, CO₂, NO, และ SO₂ เป็นต้น โดยลักษณะการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี เริ่มจากการเลือกสถานะในการวิเคราะห์ และจัดสถานะของเครื่องโครมาโตกราฟีให้พร้อม ฉีดสารตัวอย่างเข้าที่

อินजेคเตอร์ จากนั้นสารจะกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพาอย่างช้าๆ สารผสม จะถูกแยกออกที่บริเวณคอลัมน์แล้วออกไปสู่เครื่องตรวจวัดเกิดสัญญาณซึ่งเครื่องบันทึกผลแสดง ออกมาในรูปโครมาโตแกรม [29]

บทที่ 3 การดำเนินการทดลอง

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

1. ท่อสแตนเลสกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร
2. ปุ่มแรงดันสูงสำหรับลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography) ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น LC-20AD
3. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
4. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง รุ่น BJ-1000C ของบริษัท Precisa ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. เครื่องกวนสารและให้ความร้อน (Hot plate stirrer)
6. เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) คอลัมน์ชนิด Phenogel ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.8 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาคบรรจุ 5 ไมครอน ความพรุน (Porosity) 100^oA ต่อกับ injector ยี่ห้อ Rheodyne รุ่น 7125 Sample loop ขนาด 20 ไมโครลิตร ปุ่ม (Pump) ของ Waters รุ่น 510 และเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) ของ SEDEX รุ่น 75 เครื่องประมวลผลรุ่น CSW 32 ของบริษัท Sedere ประเทศฝรั่งเศส ใช้แก๊สไนโตรเจน (99.5%) ของบริษัทแพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด ในการระเหยตัวทำละลายออก
7. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu รุ่น GC-2010 ต่อกับเครื่องตรวจวัดชนิด FID และเครื่องประมวลผล CBM-102 จากบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น ใช้คอลัมน์ Rtx-2330 (90% biscyanopropyl, 10% cyanopropylphenyl polysiloxane) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ความหนาของวักภาคนี้ 0.25 ไมโครเมตร ของบริษัท Restex International ประเทศสหรัฐอเมริกา ใช้แก๊สฮีเลียม(99.99%) ของบริษัทแพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัด เป็นแก๊สตัวพา
8. เครื่องแก้ว เช่น บีกเกอร์ ปิเปต กระจบอกลง ขวดวัดปริมาตร หลอดทดลองฝาเกลียว

3.1.2 สารเคมี

1. เอทานอล (Ethanol; CH₃CH₂OH, Absolute) ของ LabScan
2. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH) analytical grade
3. กรดอะซิติก (Acetic acid 98%; CH₃COOH)

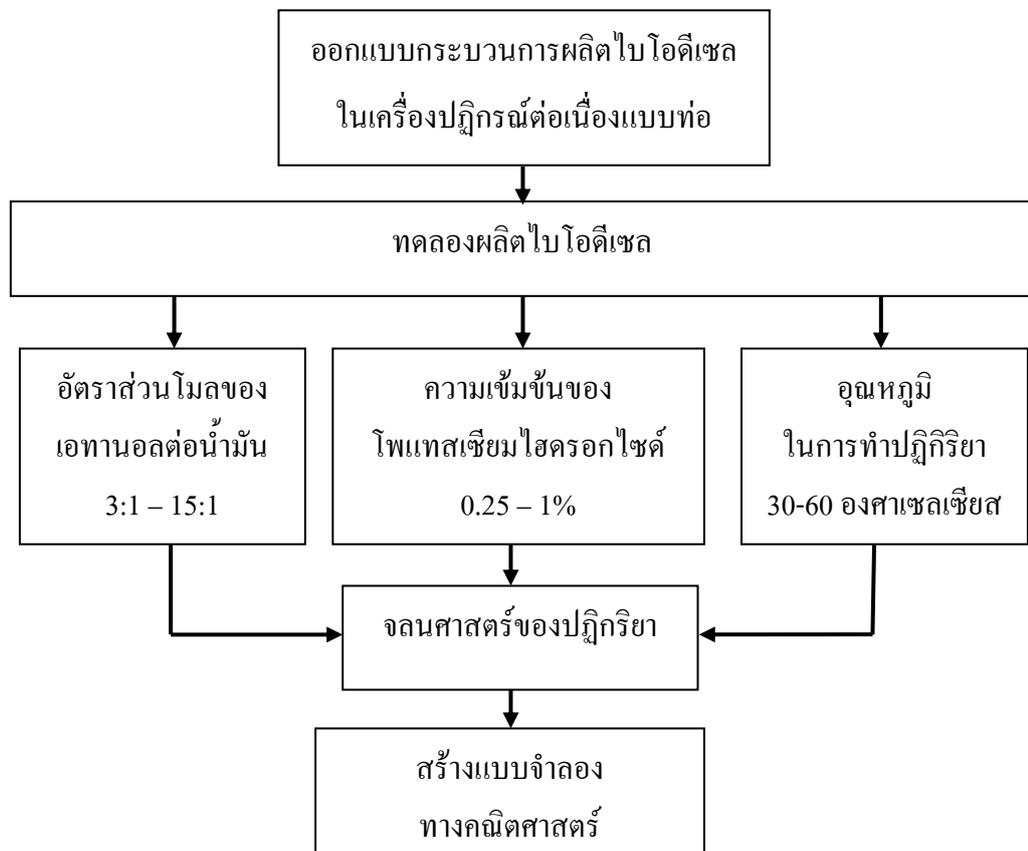
4. น้ำกลั่น (Distilled water; H_2O)
5. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสไฮดรอส (Sodium sulfate anhydrous; Na_2SO_4) analytical grade
6. โทลูอีน (Toluene; $C_6H_5CH_3$) analytical grade
7. ไอโซออกเทน (Iso-octane; C_8H_{18})

3.1.3 วัสดุที่ใช้ในการทดลอง

น้ำมันปาล์ม (Refined palm olein oil) ตราราชฯ บริษัท ที เอส อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด

3.2 วิธีการทดลอง

การศึกษากลศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชันของน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเป็นการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อกระบวนการ เพื่อพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้มีผลผลิตมากขึ้น แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานเป็น 3 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3.1 คือ ออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ ศึกษาจลศาสตร์ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

3.2.1 การออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

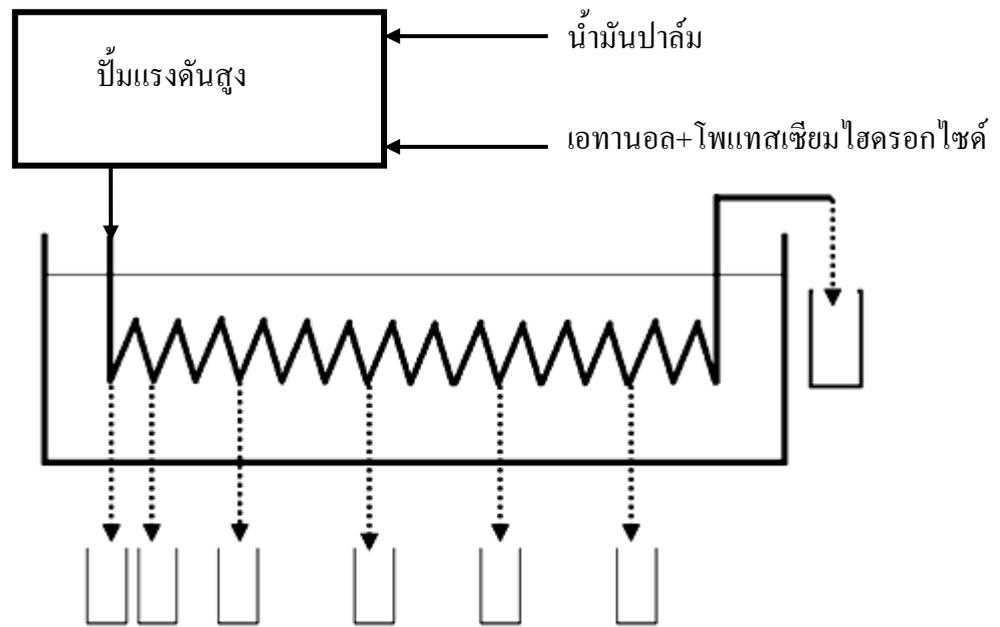
ในการศึกษานี้ได้ศึกษาและทำการสร้างระบบผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องขึ้น โดยให้ระบบประกอบด้วยส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

ท่อสแตนเลสกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร ยาว 1, 1, 2, 3, 4, 10 และ 10 เมตร นำมาประกอบกับข้อต่อให้มีความยาวรวม 31 เมตร ซึ่งมีลักษณะดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

ประกอบอุปกรณ์ปั๊มแรงดันสูงสำหรับลิควิดโครมาโตกราฟี และอ่างควบคุมอุณหภูมิ ตามลักษณะดังรูปที่ 3.3 โดยนำมันปาล์มและเอทานอลที่มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ละลายอยู่จะถูกป้อนเข้าสู่ปั๊มแรงดันสูงซึ่งสามารถควบคุมปริมาณสารที่ปั๊มได้ และผสมสารทั้งสองไปยังเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อที่แช่อยู่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 3.3 แผนผังจำลองกระบวนการผลิตไบโอไอโอดีนในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

3.2.2 ศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่มีผล

การติดตั้งอุปกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ โดยใช้ระบบที่สร้างตามรูปที่ 3.3

3.2.2.1 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ

ป้อนน้ำมันปาล์มและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอลเข้าปั๊มแรงดันสูงที่กำหนดอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที กำหนดปริมาณร้อยละความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ค่าหนึ่ง ปรับอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30, 40, 45, 50 และ 60 ตามลำดับ ทำปฏิกิริยาจนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 2 มิลลิลิตร ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตร ตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.5 มิลลิลิตร นำตัวอย่างไปล้างน้ำและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสจนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

3.2.2.2 ศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

ป้อนน้ำมันปาล์มและสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอลเข้าปั๊มแรงดันสูงที่กำหนดอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับสัดส่วนการไหลของสารตั้งตารางที่ 3.1 ที่กำหนดปริมาณร้อยละความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิของปฏิกิริยาคงที่ค่าหนึ่ง ทำปฏิกิริยา

จนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 2 มิลลิลิตร ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตร ตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.5 มิลลิลิตร นำตัวอย่างไปล้างน้ำและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสจนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

ตารางที่ 3.1 ปริมาตรของแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วนต่างๆ

อัตราส่วนโดยโมล (เอทานอล:น้ำมันปาล์ม)	อัตราส่วนโดยปริมาตร	
	เอทานอล	น้ำมันปาล์ม
3:1	16.35	83.65
6:1	28.11	71.89
9:1	36.97	63.03
12:1	43.88	56.12
15:1	49.43	50.57

3.2.2.3 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล

นำเอทานอลที่ได้จากการเตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล โดย โดยชั่งโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ นำไปละลายในเอทานอล 100 มิลลิลิตร ให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการตามตารางที่ 3.2 แล้วปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ผสมกับน้ำมันปาล์มด้วยป้อนแรงดันสูง ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่กำหนดอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและอุณหภูมิของปฏิกิริยาตามที่กำหนด ทำปฏิกิริยาจนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 2 มิลลิลิตร ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตร ตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดอะซิติกเข้มข้น 0.5 มิลลิลิตร นำตัวอย่างไปล้างน้ำและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสจนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นและปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล

ความเข้มข้น KOH ในเอทานอล	น้ำหนักของ KOH (กรัม) ต่อ เอทานอล 100 มิลลิลิตร
0.25%	0.25
0.50%	0.50
0.75%	0.75
1.00%	1.00

3.2.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไตรกลีเซอไรด์ วิธีไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี [27] เจือจางน้ำมันที่ได้ด้วยโทลูอินเป็นอัตราส่วน 1:1,000 ฉีดเข้าเครื่อง HPLC ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ใช้คอลัมน์ Phenogel ที่ต่อกับเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) โดยใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ (ไอโซออกเทน 65% โทลูอิน 35% และกรดอะซิติก 0.15%) อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 30°C ที่ความดันแก๊สในโครเจน 2 bar

3.2.3 การหาอันดับการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยา

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม

สำหรับการศึกษากำหนดให้กลไกทางจลนศาสตร์ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยา 1 ขั้นตอน ไม่เกิดการผันกลับ แสดงได้ดังสมการที่ 3.1 การทดลองสมมุติให้ปริมาณของผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงตลอดการทำปฏิกิริยา และปริมาณเอทานอลในการทำปฏิกิริยามากเกินพอ โดยปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีอิทธิพลและสำคัญต่อปฏิกิริยา ส่วนปฏิกิริยาผันกลับจะไม่พิจารณาเหมือนกันกับงานวิจัยของ Doell และคณะ [30] และของ Darnoko and Cheryan [11] ซึ่งได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยพิจารณาว่าปฏิกิริยาผันกลับเกิดขึ้นต่ำมากและไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา



จากปฏิกิริยาสามารถกำหนดแบบจำลองอันดับในการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับ (Irreversible First-Order Reaction)

สมมุติให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับ โดยเขียนสมการเชิงอนุพันธ์เพื่ออธิบายการสลายของไตรกลีเซอไรด์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับ แสดงได้ดังสมการที่ 3.2

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG] \quad (3.2)$$

เมื่อ [TG] คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์, [โมลต่อปริมาตร]
 k คือ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง, [1/เวลา]
 t คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, [เวลา]

ปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับ (Irreversible Second-Order Reaction)

สมมุติให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา เป็นปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับ โดยเขียนสมการเชิงอนุพันธ์เพื่ออธิบายการสลายของไตรกลีเซอไรด์ของปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับแบบไม่แท้ แสดงได้ดังสมการที่ 3.3

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG]^2 \quad (3.3)$$

- เมื่อ [TG] คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์, [โมลต่อปริมาตร]
 k คือ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับสอง, [1/โมล·เวลา]
 t คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, [เวลา]

การหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและการทดสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

เปรียบเทียบค่า R^2 จากกราฟสมการเส้นตรงเพื่อหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) ของแบบจำลอง ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับและปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับ โดยค่า R^2 จากแบบจำลองอันไหน มีค่าใกล้ 1 ก็แสดงได้ว่าแบบจำลองนั้นถูกต้อง

การหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) โดยการสร้างกราฟสมการเส้นตรงของสมการอาร์เรเนียส ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ของปฏิกิริยา ค่าความชันที่ได้จากกราฟนำไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น

3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์

วิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ รุ่น GC-2010 ใช้เครื่องตรวจวัดชนิด FID ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล CBM-102 โดยใช้คอลัมน์ BPX70 (70% bis-cyanopropyl polysilphenylene-siloxane) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร อุณหภูมิของอินเจกเตอร์ และส่วนตรวจวัดเท่ากับ 250°C ส่วนเตาอบตั้งค่าอุณหภูมิ 180°C โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา นำตัวอย่างกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ละลายในเฮกเซน นิดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมัน โดยเทียบจากค่าเวลาคงค้าง (Retention time; t_R) ของสารมาตรฐาน และคำนวณสัดส่วนร้อยละขององค์ประกอบจากพื้นที่ใต้พีคของสารแต่ละชนิด

3.3.1 ค่าสะปอนิฟิเคชัน (Saponification Number, SN)

ค่าสะปอนิฟิเคชัน หมายถึง มิลลิกรัมของ KOH ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอลิกับไขมัน 1 กรัม เป็นค่าชี้บอกขนาดของ โมเลกุลเฉลี่ยของไขมัน

วิเคราะห์ค่าสะปอนิฟิเคชัน โดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าสะปอนิฟิเคชัน ดังสมการที่ 3.4 และ 3.5

$$SN = \sum SN_x (\%X) \quad (3.4)$$

$$SN_x = \frac{56(1000)}{MW_x} \quad (3.5)$$

โดย SN_x = ค่า SN ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมัน
 MW_x = น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของกรดไขมัน x
 $\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมัน

3.3.2 การคำนวณหาค่าไอโอดีน (Iodine Value, IV)

ค่าไอโอดีน หมายถึง กรัมของไอโอดีนที่ใช้เติมเข้าไปทำปฏิกิริยาพอดีกับไขมัน 100 กรัม เป็นค่าที่ชี้บอกระดับความไม่อิ่มตัวของไขมัน

วิเคราะห์ค่าไอโอดีนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าไอโอดีน ดังสมการที่ 3.6 และ 3.7

$$IV = \sum IV_x (\%X) \quad (3.6)$$

$$IV = \frac{(126.9 \times 2) \times 100x \text{ จำนวนพันธะคู่}}{MW_x} \quad (3.7)$$

โดย IV_x = ค่า IV ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด
 MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์
 $\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมัน

3.3.3 วิเคราะห์ค่าซีเทน (Cetane Index, CI)

วิเคราะห์ค่าซีเทนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิล เอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าซีเทนตามวิธีของ Krisnangkura[31] ดังสมการที่ 3.8

$$CI = 46.3 + 5,458/SN - 0.225IV \quad (3.8)$$

3.3.4 วิเคราะห์ค่าพลังงานความร้อนในกระบวนการสันดาป (Heat of Combustion, HG)

วิเคราะห์ค่าซีเทนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าซีเทนตามวิธีของ Krisnangkura [32] ดังสมการที่ 3.9

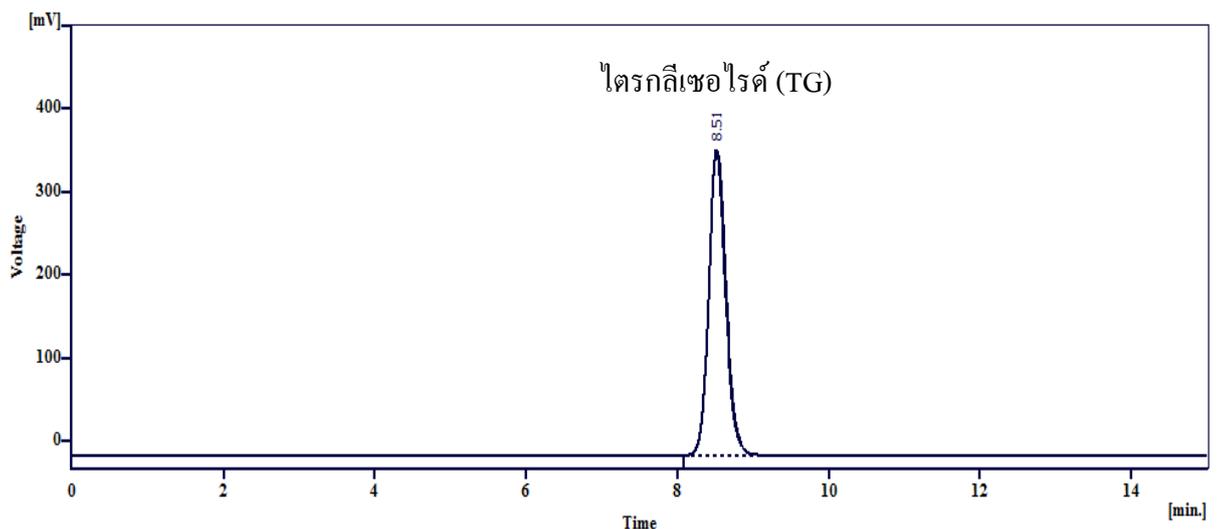
$$HG = 618,000/SN - 0.08IV - 430 \quad (3.9)$$

บทที่ 4 ผลการทดลอง

วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์นี้คือการศึกษายังปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชันของน้ำมันปาล์มที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ดังนั้นในส่วนของผลการอภิปรายผลจะกล่าวถึงการวิเคราะห์ผลการทดลองตั้งแต่เริ่มต้น คือ การศึกษาผลผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเอทานอล โดยมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อผลของอุณหภูมิ อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลชันที่ทำงานในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

4.1 ผลการวิเคราะห์น้ำมันปาล์ม

นำน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทดลองไปวิเคราะห์ด้วย HPLC แสดงดังรูป 4.1 พบว่าน้ำมันปาล์มที่ใช้มีความบริสุทธิ์ เนื่องจากสารสำคัญที่พบมีเพียงไตรกลีเซอไรด์อย่างเดียว ส่วนองค์ประกอบกรดไขมันซึ่งจำเป็นต่อการคำนวณหาผลโมลกลูและคุณสมบัติเชื้อเพลิงได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 โครมาโตแกรมน้ำมันปาล์ม วิเคราะห์ด้วย HPLC โดยใช้คอลัมน์ Phenogel ต่อกับเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) และใช้วัฏภาคเคลื่อนที่คือ ไอโซออกเทน 65%, โทลูอิน 35% และกรดอะซิติก 0.15% อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อ นาที อุณหภูมิ 30°C ที่ความดันแก๊สในโครเจน 2 bar

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มและคุณสมบัติเชิงเชื้อเพลิงที่คำนวณได้

Peak No.	t _R	area	ECL	Carbon number (z)	%	
1	2.827					
2	4.194	14181	14.01	C14	0.87	
3	5.231	657017	16.03	C16	40.17	
4	7.002	63016	18.01	C18	3.85	
5	7.734	723252	18.59	C18:1	44.22	
6	8.934	172924	19.37	C18:2	10.57	
7	10.152	5068	20.02	C18:3	0.31	
					1635458	100
					CI	63.14
					HG (Kg-cal/kg)	9.58
					HG (MJ/g)	40.04

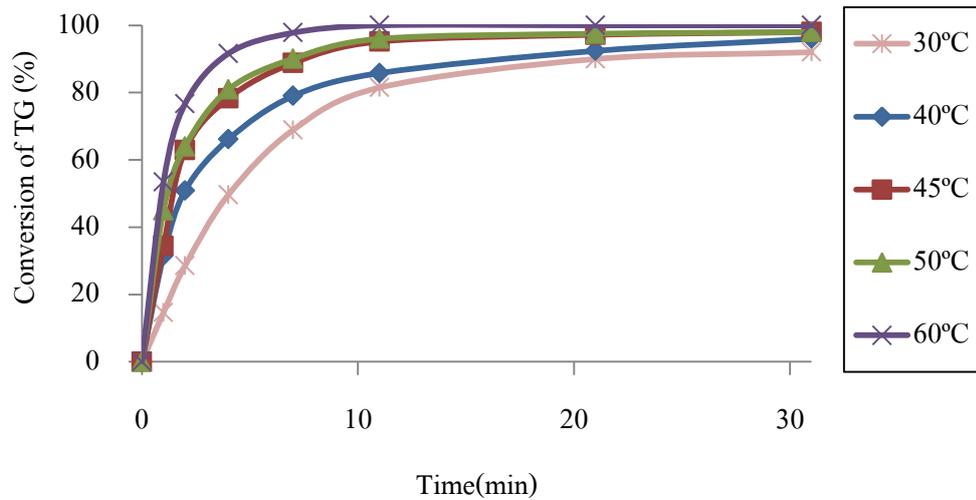
(* วิธีการคำนวณแสดงที่ภาคผนวก ข)

4.2 การศึกษาผลของอุณหภูมิ

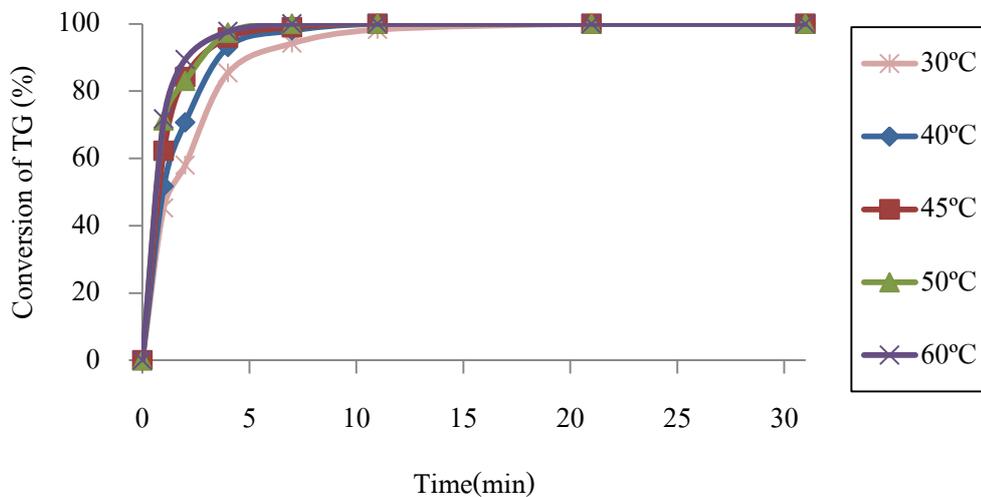
ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ 5 สภาวะ เพื่อศึกษาผลกระทบต่อปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเลขันที่ 30, 40, 45, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยกำหนดให้อัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คงที่

4.2.1 อัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่

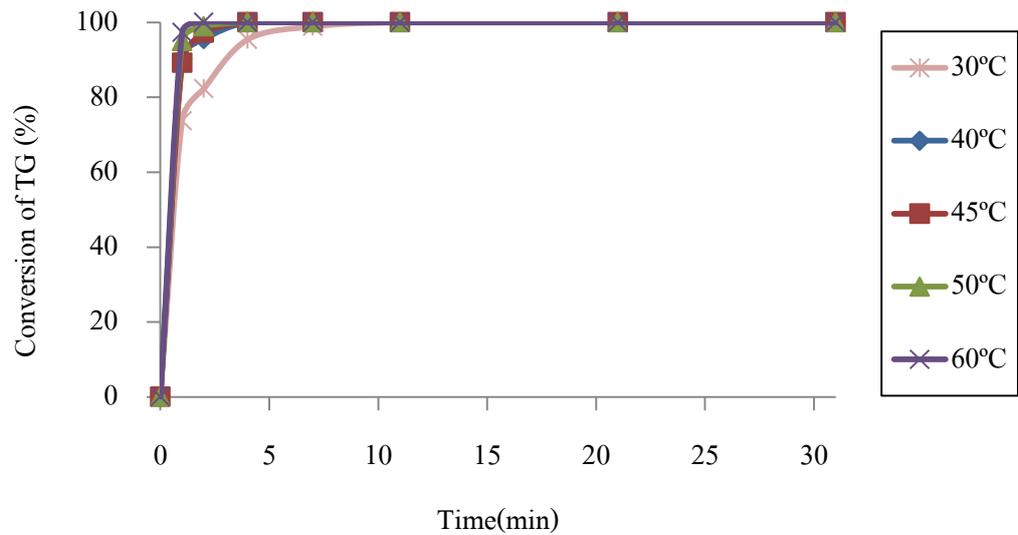
ในการทดลองที่มีการกำหนดอัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ที่ 15:1 และทำการเปลี่ยนแปลงร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์กับเวลาดังรูป 4.3 – 4.6



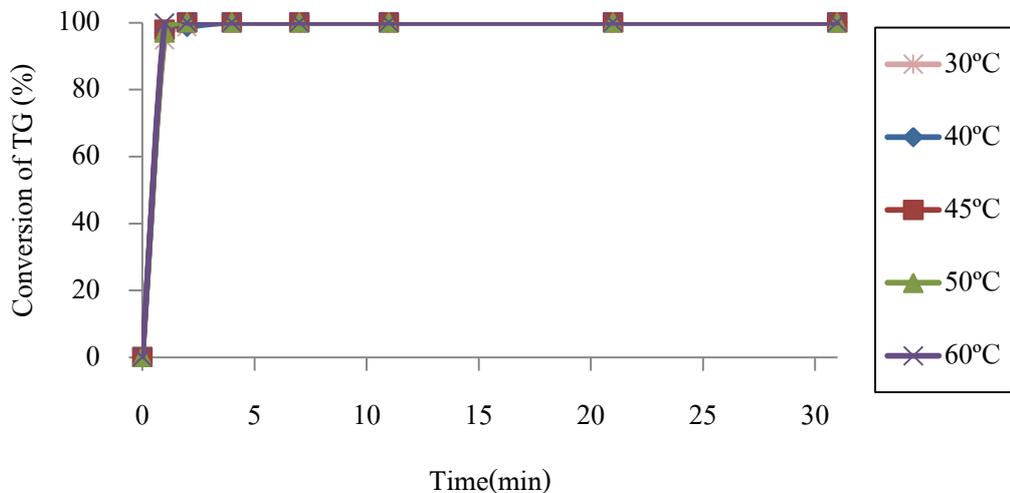
รูปที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.25 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากรูปที่ 4.3 - 4.6 เมื่อกำหนดอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และเปลี่ยนแปลงร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่มีค่าสูงๆ ผลการเปลี่ยนแปลงร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะไม่มีกับปฏิกิริยา ดังเห็นได้จากอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ทำให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์เกิดขึ้นใกล้ 100% ทุกความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่ง

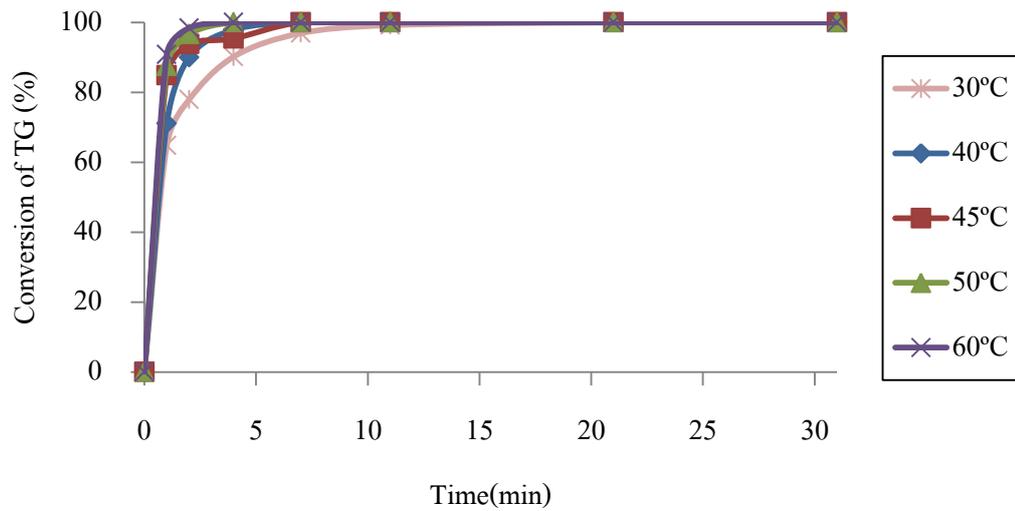
สอดคล้องกับงานวิจัยของ Brunschwig และคณะ [33] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอล เมื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิกับตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าผลของการเปลี่ยนอุณหภูมามีผลมากกว่าการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะอุณหภูมิสูงๆ

แต่เมื่อเพิ่มร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.5 และ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าอุณหภูมิตั้งแต่ 30 – 60 องศาเซลเซียส ทำให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นไบโอดีเซลไม่ต่างกันที่เวลา 15 นาที และ 8 นาที ตามลำดับ เมื่อเพิ่มร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิตั้งแต่ 30 – 60 องศาเซลเซียสให้อัตราการสลายไปของไตรกลีเซอไรด์ที่เวลาใดๆ ไม่ต่างกันอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากอุณหภูมิและความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีอันตรกิริยาต่อกัน

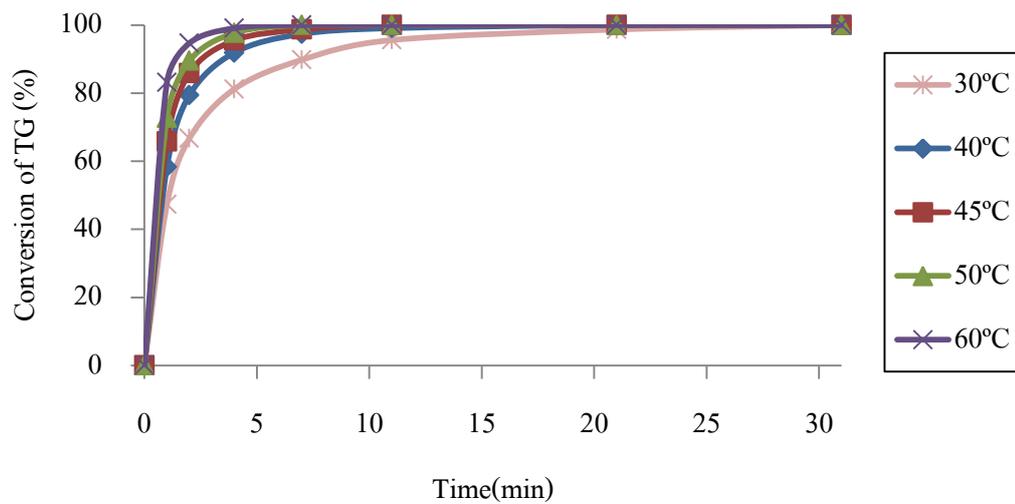
จากรูปที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา ทำให้การเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์เข้าสู่สมดุลที่เวลา 12 นาที และที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์เข้าสู่สมดุลที่เวลา 5 นาที เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอทิลชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ดังนั้นการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยเร่งอัตราการเกิดสมดุลของปฏิกิริยา

4.2.2 ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คงที่

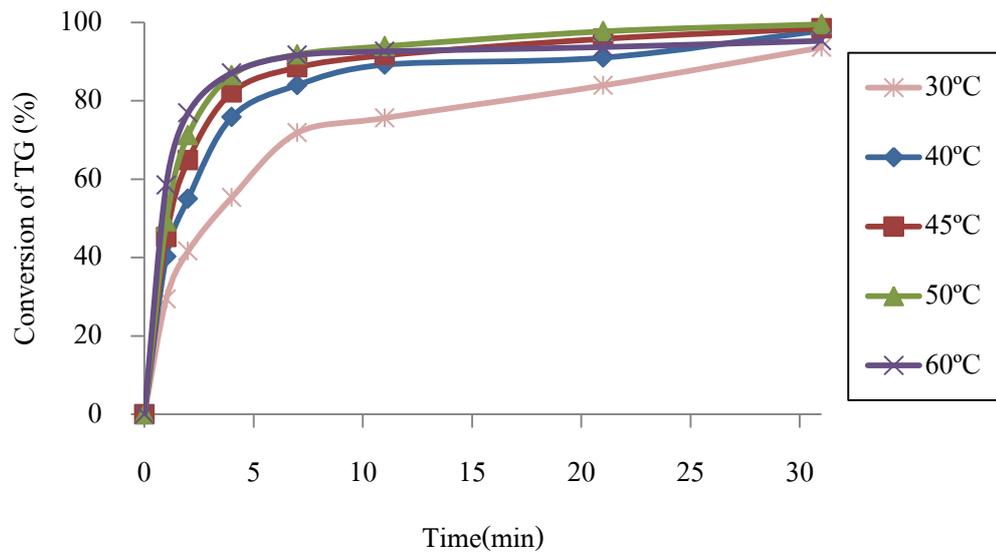
ในการทดลองที่มีการกำหนดร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คงที่ที่ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์กับเวลาดังรูป 4.7 – 4.10



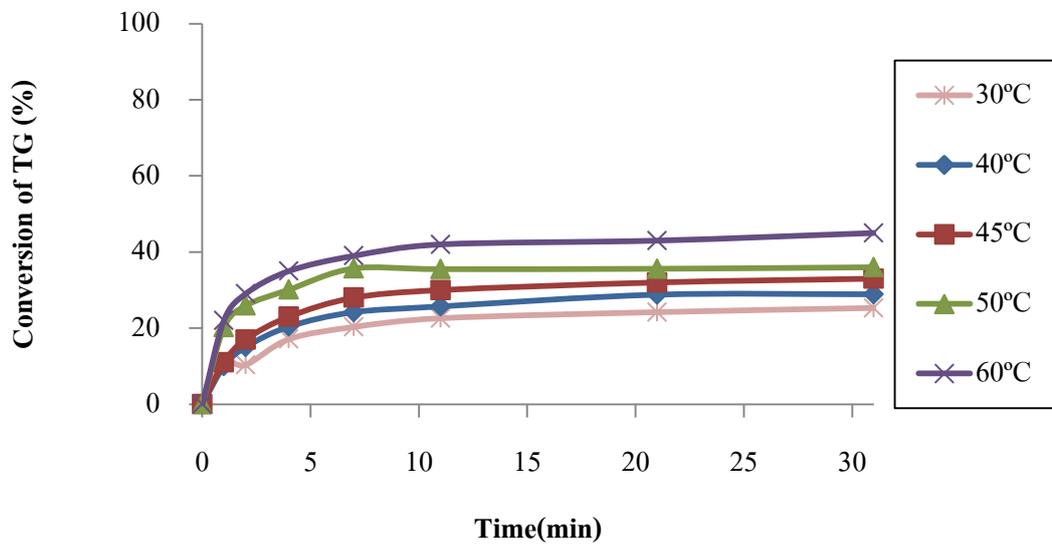
รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และร้อยละความเข้มข้น โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



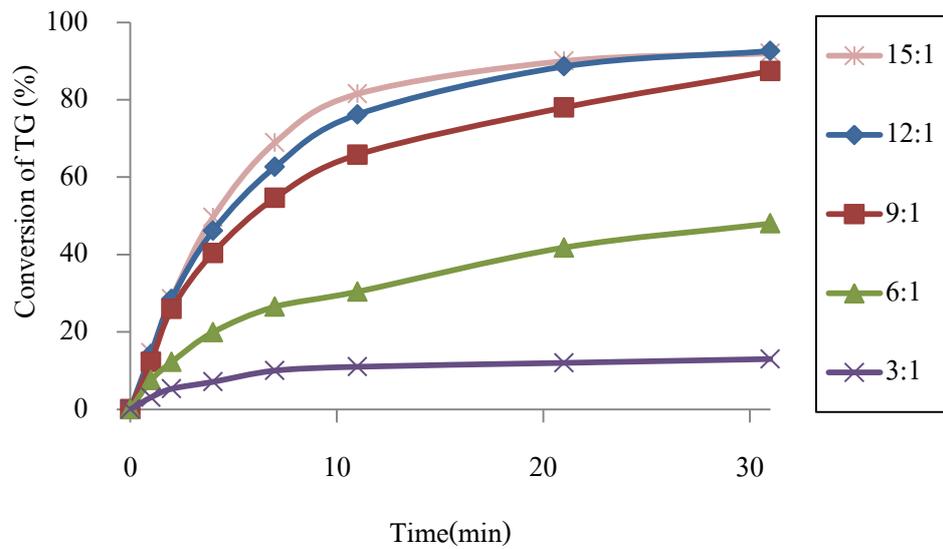
รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3:1 และร้อยละความเข้มข้น โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากรูปที่ 4.7 – 4.10 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่สูงจะทำให้การสลายตัวของไตรกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ ก่อนข้างคงที่มีเพียงอัตราการเข้าสู่สมดุลที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ แสดงว่าอุณหภูมิมิ้อันตรกิริยากับอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

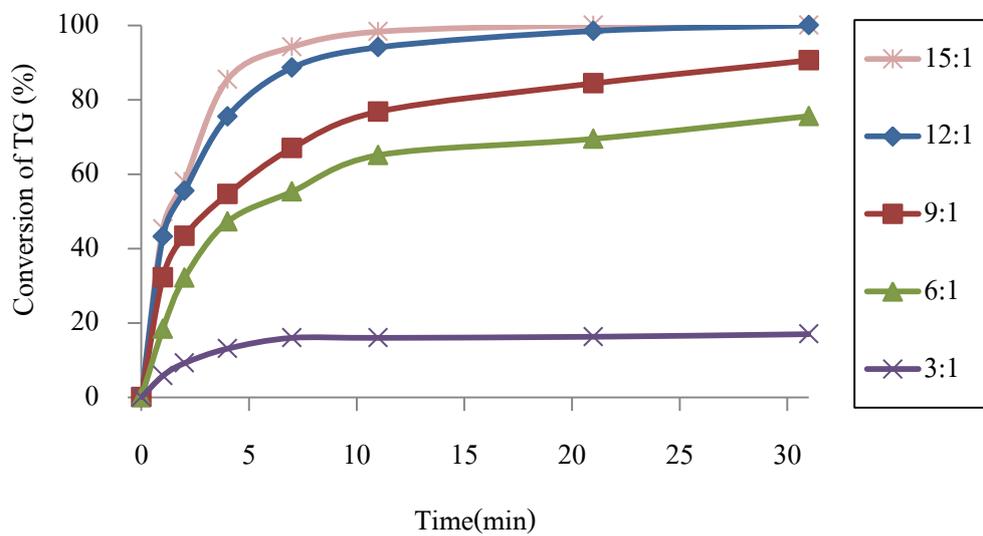
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิจากปฏิกิริยา พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงซึ่ง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและการสลายไปของไตรกลีเซอไรด์เกิดสูงขึ้น เพราะการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของเอทานอลในการแทรกตัวเข้าไปทำปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Nouredдини และคณะ [34] กล่าวว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นช่วยลดความหนืดของน้ำมัน ทำให้น้ำมันกับแอลกอฮอล์ละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี ช่วยให้การถ่ายเทมวลระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์เกิดได้ดี และทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นอยู่ในพลังงานสูง ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้สูง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Darnoko และ Cheryan [11] พบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงให้ผลิตภัณฑ์สูงกว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาดำกว่า เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงความหนืดของน้ำมันน้อยลง ทำให้น้ำมันผสมกับแอลกอฮอล์ได้ดี

4.3 การศึกษาผลของอัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

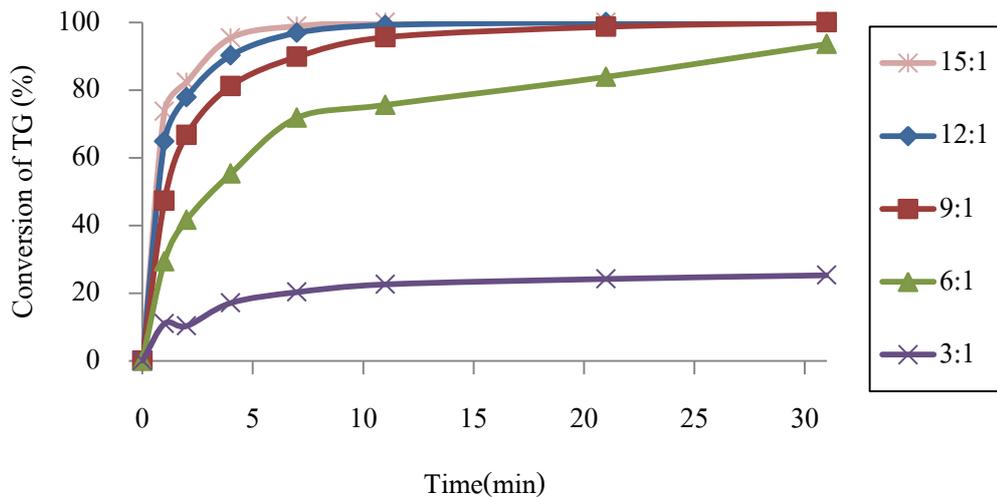
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลกับน้ำมันพืชเป็นปัจจัยที่สำคัญตัวหนึ่งสำหรับอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ จากการทำมวลสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องการแอลกอฮอล์ 3 โมล และไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เพื่อให้ได้เอสเทอร์ของกรดไขมัน 3 โมล กับ กลีเซอรอล 1 โมล ซึ่งการใช้อัตราส่วนโดยโมลที่สูงกว่า 3 โมลของแอลกอฮอล์จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้นในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 5 สภาวะ เพื่อศึกษาผลกระทบท่อปฏิกิริยาทรานส์เอทิลเอชันที่ 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1 ตามลำดับ โดยกำหนดอุณหภูมิกงที่ และทำการเปลี่ยนแปลงร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์กับเวลาดังรูป 4.11 – 4.14



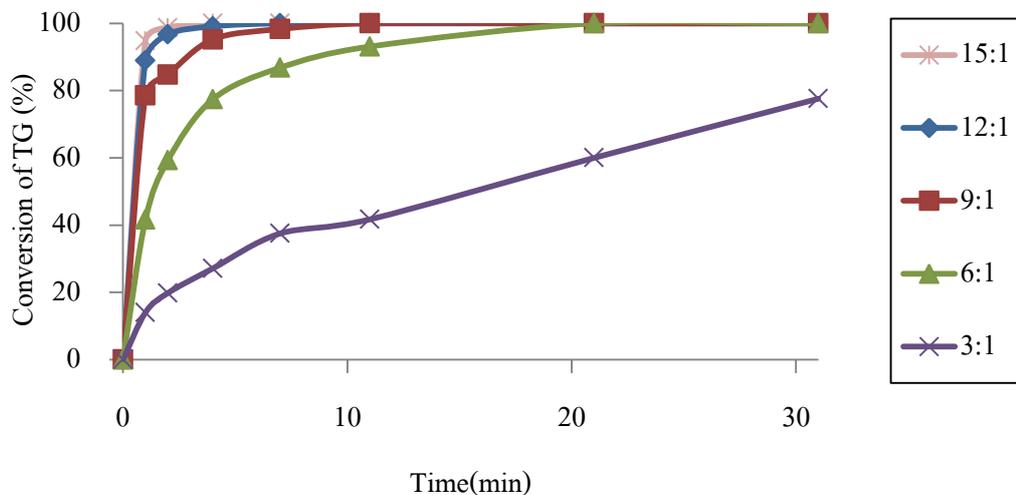
รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.25 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



รูปที่ 4.13 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร



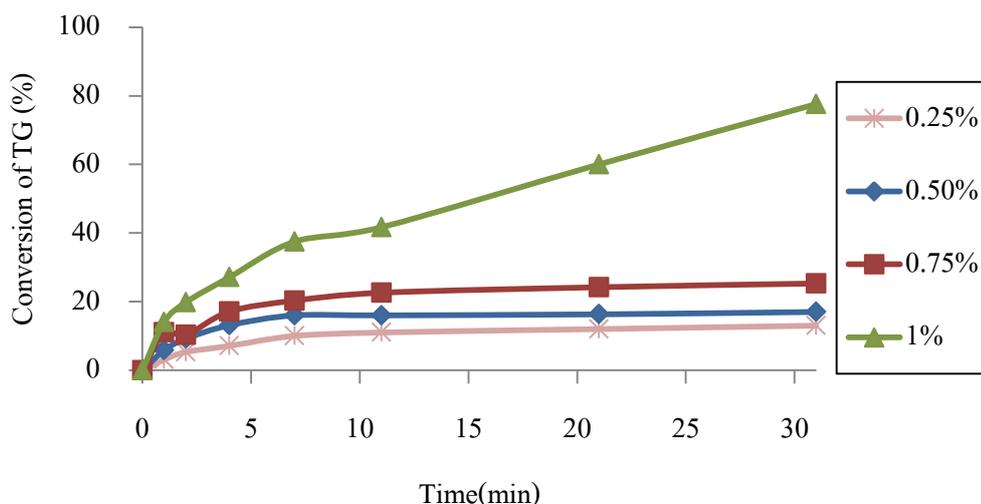
รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากรูป 4.11 - 4.14 พบว่าเมื่ออัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น ทำให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์มีค่าสูงขึ้น ได้ผลผลิตที่มากขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์แตกต่างกันสูงสุดคือ 3:1 ไปเป็น 6:1 กล่าวคือเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มให้มากกว่า 6:1 ไปเป็น 9:1 ให้ผลการเปลี่ยนแปลงของ

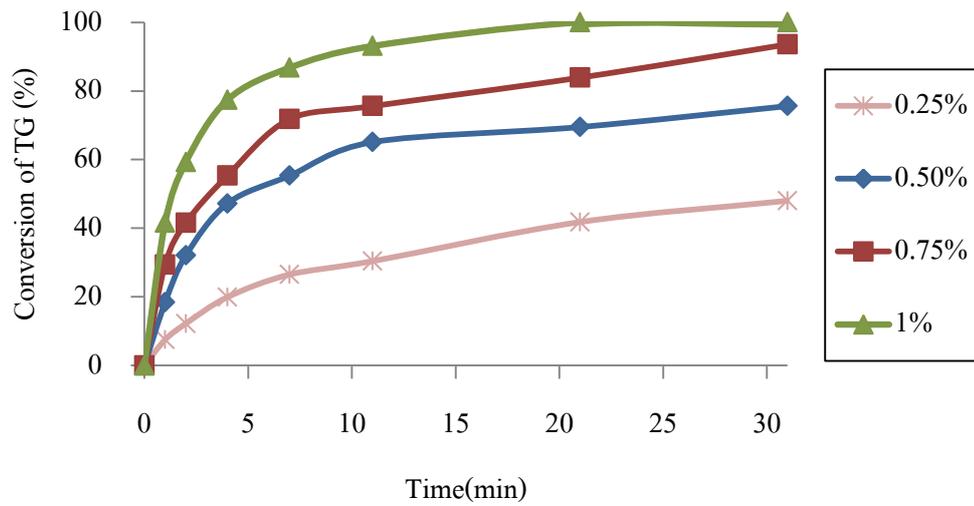
ไตรกลีเซอไรด์แตกต่างกันไม่มาก โดยเฉพาะเมื่อมีร้อยละความเข้มข้น โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ 0.75 - 1 กล่าวคือความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ที่สูงจะทำให้การเพิ่มอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มมีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาน้อยลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Brunschwig และคณะ [33] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอล ในส่วนของการศึกษาผลของอัตราส่วนโมลสารตั้งต้น พบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโมลสารตั้งต้นไม่ใช่ปัจจัยหลัก แต่มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ไบโอดีเซลที่ได้จะสูงขึ้นตามอัตราส่วนโมลสารตั้งต้นที่สูงขึ้น แต่สำหรับความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำ ไบโอดีเซลที่ได้เริ่มคงที่เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโมลของสารตั้งต้น ดังนั้นอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมคือ 9:1 ซึ่งในการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Cheng และคณะ [35] ได้ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 50 - 70°C ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สัดส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 6:1, 8:1 และ 10:1 พบว่าที่สัดส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็น 10:1 เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงสุด

4.4 การศึกษาผลของความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์

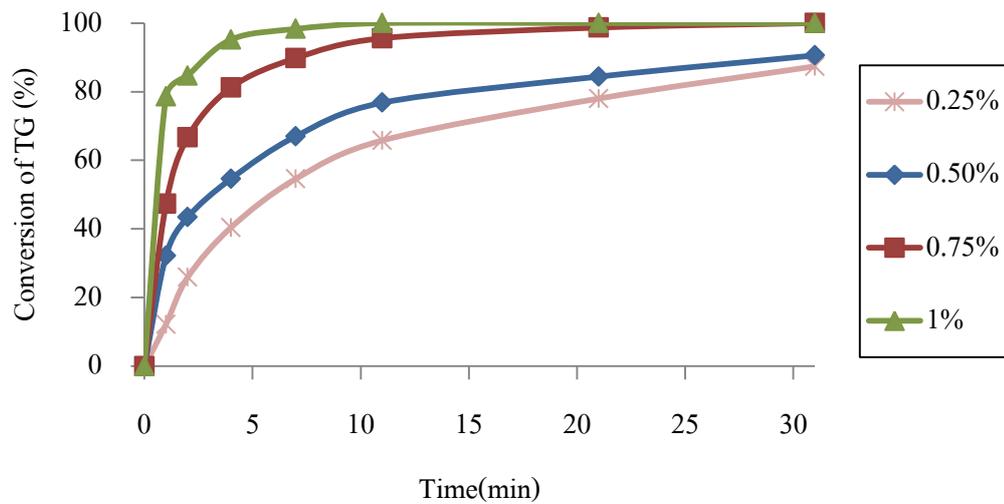
ในการทดลองนี้ได้ทำการทดลองเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ 4 สภาวะ เพื่อศึกษาผลกระทบท่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ร้อยละ 0.25, 0.5, 0.75, 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรตามลำดับ โดยควบคุมอัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและอุณหภูมิให้คงที่ แสดงผลร้อยละการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์กับเวลาดังรูป 4.15 - 4.19



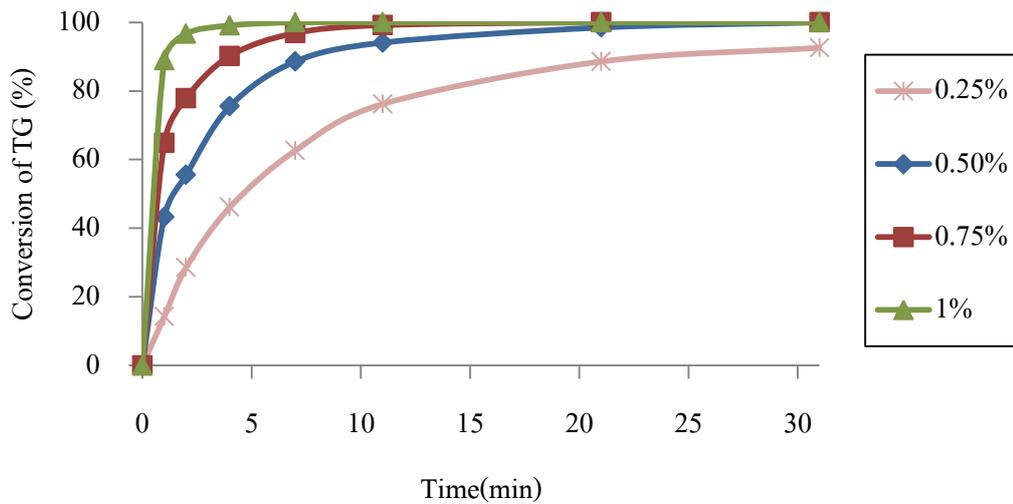
รูปที่ 4.15 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3 : 1



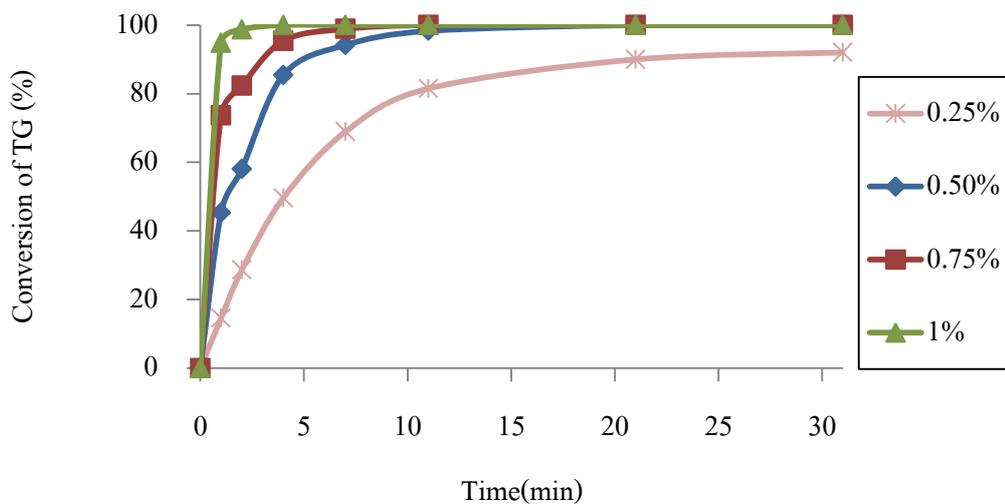
รูปที่ 4.16 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6 : 1



รูปที่ 4.17 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 : 1



รูปที่ 4.18 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียสและอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12 : 1



รูปที่ 4.19 กราฟความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียสและอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 : 1

จากรูปที่ 4.15 – 4.16 พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ส่งผลให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์กับผลของอัตราส่วน โมลเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม พบว่าค่าอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่สูงทำให้ผลของการเพิ่มความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีอิทธิพลต่อการสลายของไตรกลีเซอไรด์ต่ำลง เห็นได้จากอัตราส่วนโมลที่ 3:1 และ 6:1 ผลของการเพิ่มความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ทำให้

การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์แตกต่างกันอย่างชัดเจน แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วน โมลตั้งแต่ 9:1 – 15:1 การเพิ่มความเข้มข้น โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์มีค่าไม่ต่างกันมาก ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Brunschwig และคณะ [33] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอล ผลของความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วน โมลสารตั้งต้นมาก การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อปฏิกิริยาน้อยลง ดังนั้นที่อัตราส่วน โมลที่เหมาะสมคือ 9:1 และร้อยละความเข้มข้น โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสมจึงเท่ากับ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

4.5 อันดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากสมมติฐานของการทดลองที่สมมติให้ปริมาณเอทานอลที่ใช้ทำปฏิกิริยามากเกินพอ โดยอัตราส่วน โมลของเอทานอลต่อน้ำมันที่ 12:1 เป็นสภาวะที่กำหนดให้เอทานอลมากเกินพอเพื่อใช้ในการหา อันดับปฏิกิริยาในการศึกษาครั้งนี้ กำหนดให้ในน้ำมันมีไตรกลีเซอรอล 100 เปอร์เซ็นต์ ในงานวิจัยได้ สมมติอันดับรูปแบบปฏิกิริยาทั้งหมด 2 แบบในการหาอันดับปฏิกิริยาดังนี้

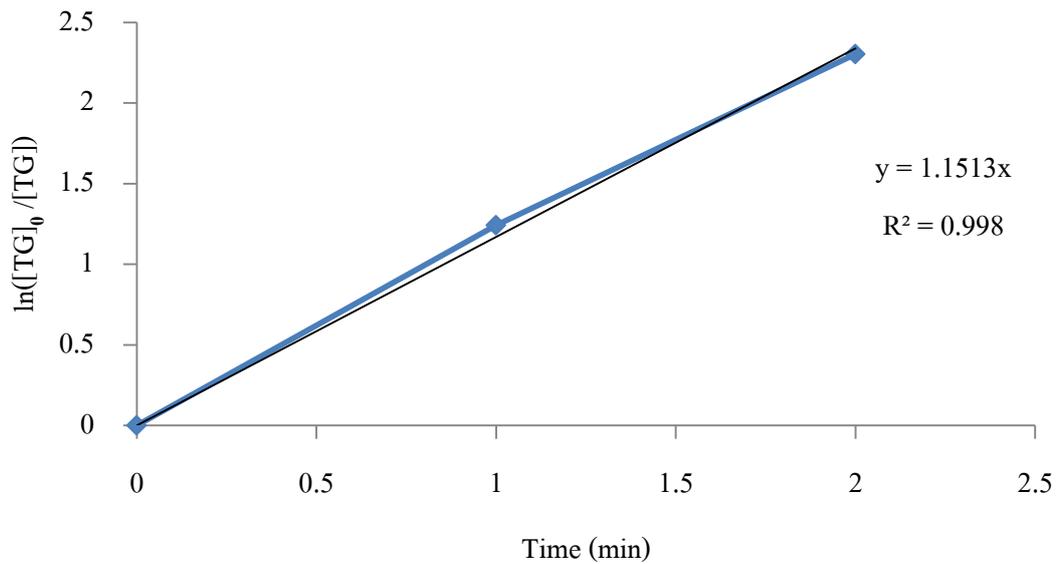
แบบที่ 1 ปฏิกิริยาอันดับ 1 กับ [TG]

$$\begin{aligned} \frac{-d[TG]}{dt} &= k[TG] \\ \ln\left(\frac{[TG]_0}{[TG]}\right) &= kt \end{aligned}$$

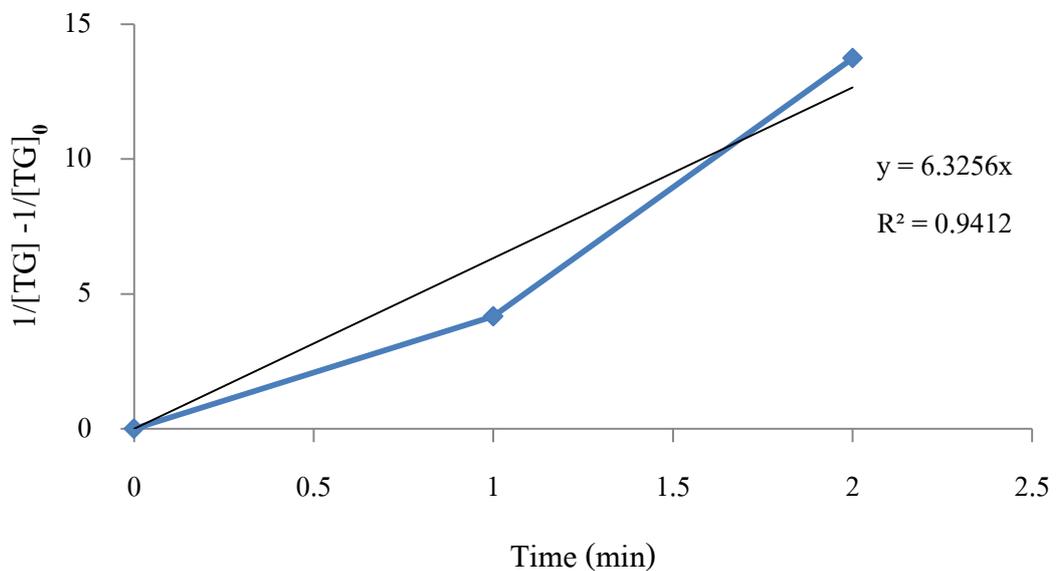
แบบที่ 2 ปฏิกิริยาอันดับ 2 กับ [TG]

$$\begin{aligned} \frac{-d[TG]}{dt} &= k[TG]^2 \\ \frac{1}{[TG]} - \frac{1}{[TG]_0} &= kt \end{aligned}$$

การหาอันดับปฏิกิริยาใช้วิธีอินทิเกรตที่เวลาช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา ซึ่งในวิธีนี้เมื่อทำการวาดกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln([TG]_0/[TG])$ กับ t ในปฏิกิริยาอันดับ 1 กับ [TG] และวาดกราฟ ความสัมพันธ์ระหว่าง $(1/[TG] - 1/[TG]_0)$ กับ t ในปฏิกิริยาอันดับ 2 กับ [TG] ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ



รูปที่ 4.20 ผลการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C ร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร สัดส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1

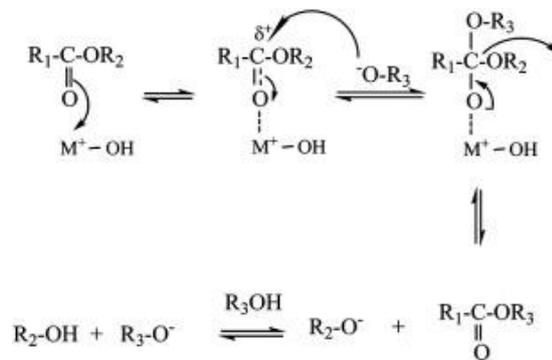


รูปที่ 4.21 ผลการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 2 ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C ร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร สัดส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1

จากรูปที่ 4.20 – 4.21 พบว่าปฏิกิริยาอันดับ 1 มีค่าใกล้เคียงกับข้อมูลมากกว่าปฏิกิริยาอันดับ 2 เพื่อการพิจารณาที่ครอบคลุมการเปรียบเทียบหาอันดับปฏิกิริยาในครั้งนี้ใช้ค่า R^2_{avg} โดยอันดับที่ดีที่สุดควรมีค่า

R^2_{avg} ใกล้เคียง 1 มากที่สุด จากการคำนวณพบว่าค่า R^2_{avg} จากปฏิกิริยาอันดับ 1 มีค่าใกล้เคียง 1 มากกว่าปฏิกิริยาอันดับ 2 ตามลำดับ ดังแสดงผลในตารางที่ 4.2

ซึ่งอันดับของการเกิดปฏิกิริยาในหลายงานวิจัยเป็นอันดับ 2 [9, 11] ความแตกต่างนี้อาจจะเนื่องมาจากลักษณะปฏิกิริยา ในแบบกะนั้นหากอัตราการกวนไม่เร็วพอ ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ที่เข้าทำปฏิกิริยา (หรือไตรกลีเซอไรด์ที่ละลายหรือสัมผัสกับแอลกอฮอล์) จะต่ำกว่าความเข้มข้นที่แท้จริงที่เตรียมไว้ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลทางจลนศาสตร์นั้นเป็นข้อมูลที่สำคัญในการเข้าถึงกลไกการทำปฏิกิริยา (Reaction mechanism) แม้ในรายงานการวิจัยที่ได้สรุปไว้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองในไตรกลีเซอไรด์ แต่ยังไม่เคยมีการเสนอกลไกปฏิกิริยาที่มี 2 โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ (โมเลกุลที่ใหญ่กว่าแอลกอฮอล์) เข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เลยและกลไกปฏิกิริยาลักษณะนี้เขียนให้เข้ากับกฎเกณฑ์ทางเคมีนั้นเขียนได้ยาก ดังนั้น กลไกปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มี 2 โมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกันจึงไม่ปรากฏใน literature (เท่าที่ค้นหามา) กลไกปฏิกิริยาที่ยอมรับกันทั่วไปของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นเสนอโดย Sridharan และ Mathai [26] ดังแสดงในรูปที่ 4.22 นั้น แม้จะไม่อาศัยข้อมูลทางจลนศาสตร์ แต่เข้าได้กับกฎเกณฑ์ทางเคมีนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ใน ไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ 1 ผลการศึกษาอันดับของปฏิกิริยาแม้จะกำกวมระหว่าง 1 กับ 2 โดยที่อันดับ 1 นั้นให้ค่าเชิงสถิติที่สูงกว่า ประกอบกับเหตุผลเชิงกลไกปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้เชื่อได้ว่าอันดับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นอันดับ 1 ในไตรกลีเซอไรด์

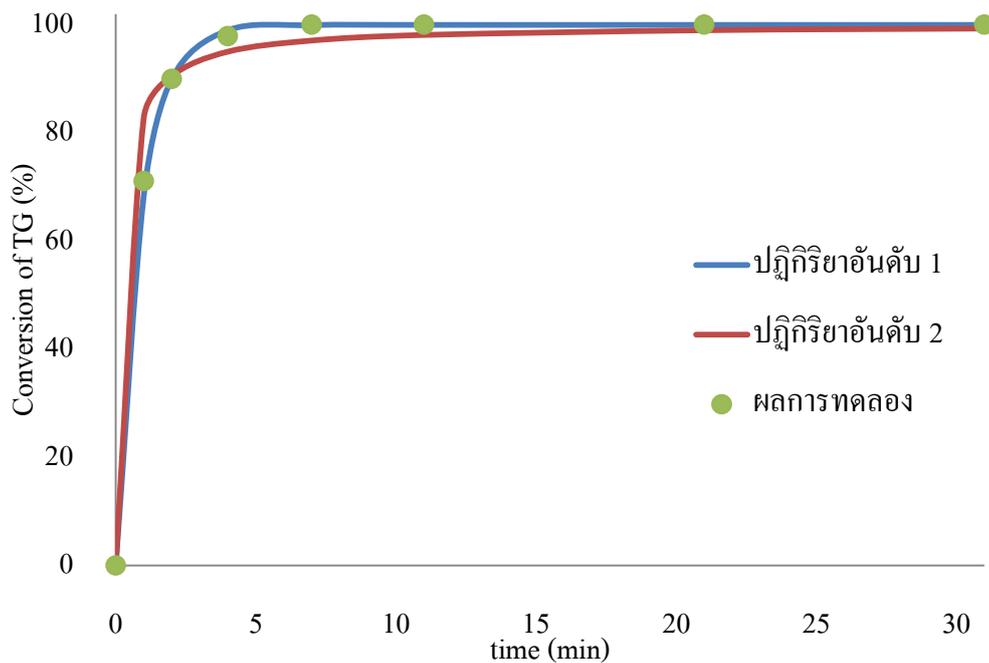


รูปที่ 4.22 กลไกปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเสนอโดย Sridharan และ Mathai [26]

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบค่า R^2 ที่ได้จากการหาอันดับของปฏิกริยา

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา (ร้อยละโดยมวลต่อ ปริมาตร)	R^2	
		ปฏิกริยาอันดับ 1 เทียบ	ปฏิกริยาอันดับ 2 เทียบ
30	1	0.9675	0.8944
	0.75	0.9440	0.9779
	0.5	0.9621	0.9808
	0.25	0.9250	0.9781
40	1	0.9800	0.9600
	0.75	0.9796	0.9231
	0.5	0.9814	0.9570
	0.25	0.9343	0.9949
45	1	0.9354	0.8982
	0.75	0.9504	0.9304
	0.5	0.9868	0.9916
	0.25	0.9973	0.9987
50	1	0.8998	0.9537
	0.75	0.9792	0.9052
	0.5	0.9798	0.9712
	0.25	0.9800	0.9925
60	1	0.9571	0.7882
	0.75	0.9906	0.8401
	0.5	0.9299	0.9433
	0.25	0.9995	0.9690
เฉลี่ย		0.962985	0.942415

เมื่อนำค่าคงที่ของปฏิกริยาอันดับ 1 และ 2 เทียบแทนค่าเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงปริมาณไตรกลีเซไรด์
เปรียบเทียบกับกราฟทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.23



รูปที่ 4.23 เปรียบเทียบการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียบและปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียบตามลำดับ กับผลการทดลอง ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

4.6 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา

อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารตั้งต้นเขียนได้เป็น

$$r_{TG} = f_1(T) \times f_2([TG])$$

$$r_{TG} = k \times f_2([TG])$$

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

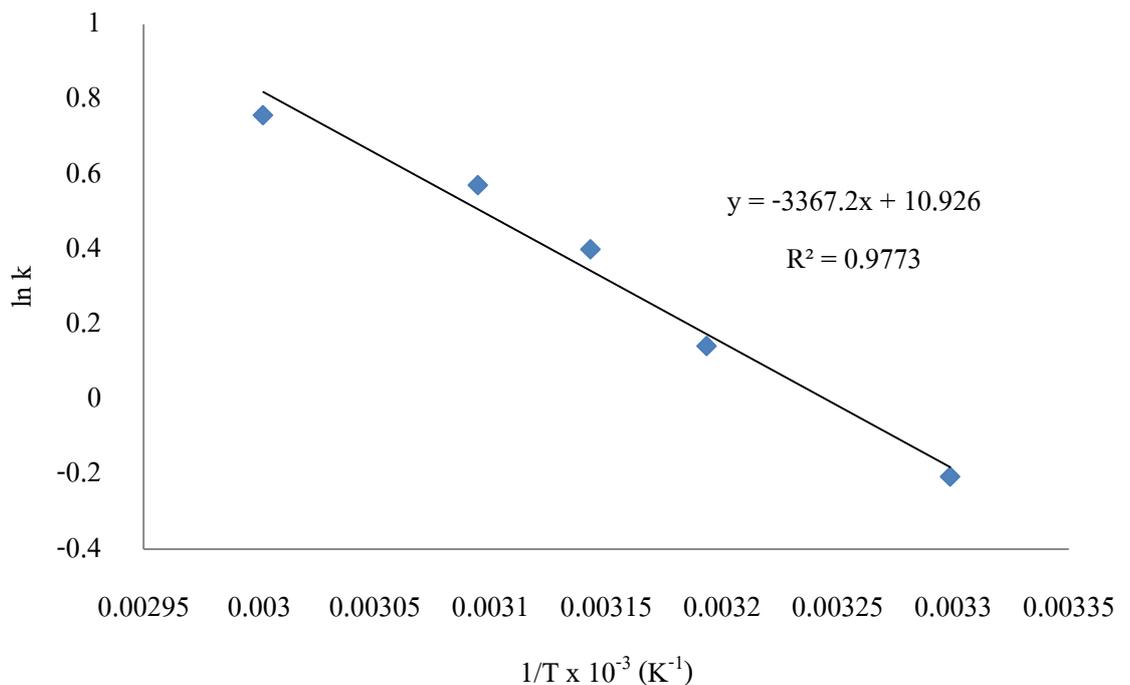
อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา, k (min ⁻¹)
30	0.81
40	1.15
45	1.49
50	1.77
60	2.13

จากการทดลองพบว่าค่าคงที่อัตราเร็วขึ้นกับอุณหภูมิ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งเป็นไปตามกฎของอาร์เรเนียส จึงสามารถหาพลังงานกระตุ้นได้จากความสัมพันธ์ดังกฎของอาร์เรเนียส

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

ค่าพลังงานกระตุ้น (Ea) ที่ได้จากการทดลองหาได้จากการเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ แสดงดังรูปที่ 4.24 ซึ่งได้ค่า $\ln A$ และ Ea/R เท่ากับ 10.926 และ 3,367.2 ตามลำดับ โดยสรุปผลการคำนวณในตารางที่ 4.3 เมื่อปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คงที่ พบว่าอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้น ทำให้ค่า A และพลังงานกระตุ้นของสมการอาร์เรเนียสเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.24 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ที่สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอันดับ 1

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละ โดยมวลต่อปริมาตรเอทานอล)	อัตราส่วน โมล เอทานอล:น้ำมัน	A	Ea (กิโลจูลต่อโมล)
0.25	15:1	3.27×10^6	42.34
	12:1	3.21×10^5	37.03
	9:1	2.17×10^4	30.18
	6:1	3.25×10^3	26.56
	3:1	414.05	23.88
0.5	15:1	8.37×10^5	36.67
	12:1	1.29×10^5	32.58
	9:1	3.77×10^3	24.53
	6:1	2.07×10^3	23.70
	3:1	361.22	22.26
0.75	15:1	2.09×10^5	30.87
	12:1	5.56×10^4	27.99
	9:1	3.4×10^3	21.88
	6:1	1.07×10^3	20.70
	3:1	241.07	20.03
1	15:1	1.41×10^5	27.55
	12:1	2.72×10^4	24.43
	9:1	2.94×10^3	19.79
	6:1	630.8	17.26
	3:1	163.87	16.46

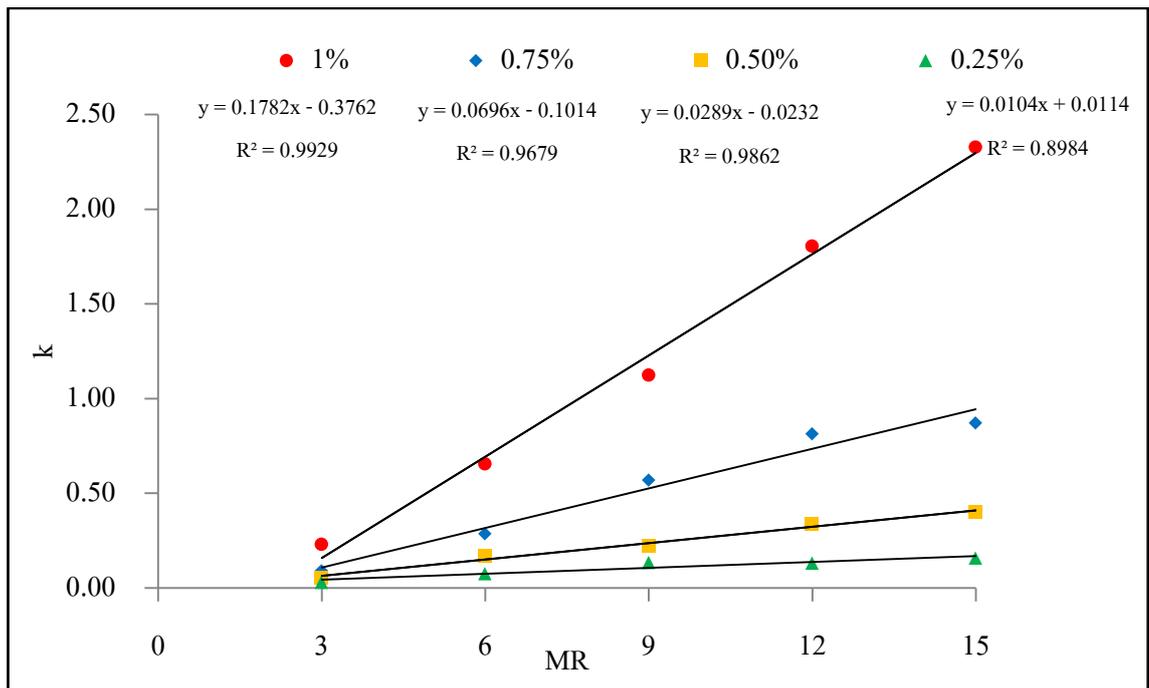
จากตารางที่ 4.4 พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้พลังงานกระตุ้นลดลงสอดคล้องกับทฤษฎี [5] และการเพิ่มอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน ทำให้พลังงานกระตุ้นเพิ่มขึ้นซึ่งอัตราส่วนโมลมีผลต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น A และพลังงานกระตุ้น (Ea) จึงมีความสัมพันธ์กับอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (M_R) และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (C) โดย $A = f^1(M_R, C)$, $Ea = f^2(M_R, C)$

4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ปฏิกิริยากับสัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน

เมื่อวาดกราฟระหว่าง k กับอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (M_R) ดังแสดงในรูปที่ 4.25 พบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 4.1

$$k = aM_R + b \tag{4.1}$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่



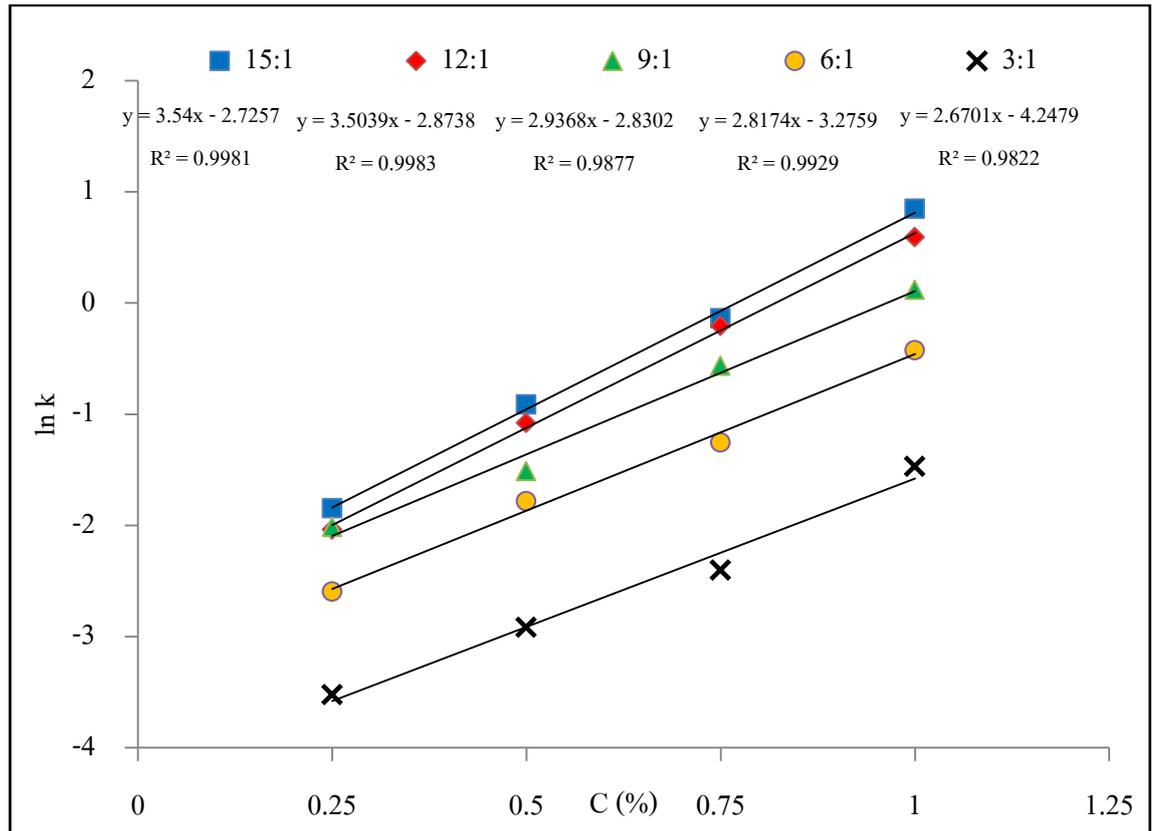
รูปที่ 4.25 ความสัมพันธ์ระหว่าง k กับอัตราส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (M_R) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส

4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ปฏิกิริยากับความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

เมื่อวาดกราฟระหว่าง $\ln k$ กับร้อยละความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (C) ดังแสดงในรูปที่ 4.26 พบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ตามสมการที่ 4.2

$$k = ae^{bC} \tag{4.2}$$

เมื่อ a และ b เป็นค่าคงที่



รูปที่ 4.26 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับร้อยละความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในเอทานอล (C_{KOH}) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 องศาเซลเซียส

4.9 แบบจำลองสมการทางคณิตศาสตร์

จากสมการอาร์เรเนียส $k = Ae^{-Ea/RT}$ พบว่า $A = f^1(M_R, C)$, $Ea = f^2(M_R, C)$ ดังนั้น

$k = f^1(M_R, C)e^{f^2(M_R, C)}$ โดย

$$\ln k = (-0.2388C + 0.79)M_R - 1.296C^2 + 1.0584C + 3.3915$$

$$- \frac{(-0.8377C + 1.7185)M_R - 6.9956C + 19.953}{RT} \quad (4.3)$$

(* วิธีการคำนวณแสดงที่ภาคผนวก ซ)

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล โดยมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตั้งเร่งปฏิกิริยา ด้วยกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยงานวิจัยได้ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอทิลิเคชัน โดยมีข้อสรุปดังนี้

5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอทิลิเคชันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีความสัมพันธ์แบบแอนตรกิริยากัน

5.1.2 การเพิ่มอุณหภูมิ ทำให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น เนื่องจากการลดความหนืดของน้ำมัน ทำให้เกิดการผสมกันได้ดี และค่าพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้น

5.1.3 การเพิ่มอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ทำให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้น เนื่องจากการเพิ่มสารตั้งต้น ส่งผลให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพิ่มขึ้น

5.1.4 การเพิ่มความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลที่สูงขึ้น เพราะโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยให้สารตั้งต้นมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้ง่าย

5.1.5 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอทิลิเคชันภายในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องชนิดท่อคือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

5.1.6 ปฏิกิริยาทรานส์เอทิลิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ในความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ โดยพบความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับอัตราส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (M_R) และ ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (C) เป็นไปตามสมการ

$$\ln k = \frac{(-0.2388C + 0.79)M_R - 1.296C^2 + 1.0584C + 3.3915}{(-0.8377C + 1.7185)M_R - 6.9956C + 19.953} RT$$

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของคุณค่าเครื่องปฏิกรณ์และอัตราการไหล ซึ่งจะทราบถึงข้อมูลการนำไปใช้จริงในการผลิตระดับอุตสาหกรรม

5.2.2 เนื่องจากการทำวิจัยนี้ยังไม่มีการศึกษากรณีของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงควรศึกษาเพิ่มเติมในส่วนนี้ เพื่อเปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาในตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

5.2.3 ควรทำการศึกษาเพิ่มเติมด้านการวิเคราะห์ความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ของการนำกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาใช้งานจริง

เอกสารอ้างอิง

- 1 Hamelinck C., Schober S., Mittelbach M., Verolet J. and Dehue B., **Biodiesel Improvement on Standards, Coordination of Producers and Ethanol Studies**, 2007.
- 2 กัทรพงศ์ เอี่ยมสะอาด, 2552, ผลของการสูบน้ำโคลนและการกวนในถังปฏิกรณ์ที่มีอิทธิพลต่อปริมาณและคุณภาพในการผลิตไบโอดีเซล, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หน้า 47-48.
- 3 Connemann, J. and Fischer, J. “Biodiesel in Europe 1998”. **International Liquid Biofuels Congress**, Parana, Brazil, 1988.
- 4 Connemann, J. and Fischer, J. “Biodiesel Quality Y2K+ Market Experiences with FAME”, **CEN/TC 19 Automotive Fuel Millennium Symposium**, 25 - 26 November 1999.
- 5 ดวงกมล ณ ระนอง, 2551, พื้นฐานวิศวกรรมปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี, พิมพ์ครั้งที่ 2, กรุงเทพฯ : อักษรสยามการพิมพ์.
- 6 Barnwal, B.K. and Sharma, M.P., 2005, “Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 9, No. 4, pp. 368-378.
- 7 Lakshmi, Ch. V., Viswanath, K. and Satyavathi, B., 2011, “Mixing Characteristics of the Oil–Methanol System in the Production of Biodiesel using Edible and Non-Edible Oils”, **Fuel Processing Technology**, Vol. 92, No.8, pp. 1411-1417.
- 8 Demirdas, A., 2005, “Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods”, **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol.31, No. 5-6, pp. 466-487.
- 9 Nouredini,H. and Zhu, D., 1997, “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil”, **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Vol. 74, No. 11, pp. 1457-1463.
- 10 Kumar, R. G., Ravi R. and Chadha, A., 2011, “Kinetic Studies of Base-Catalyzed Transesterification Reactions of Non-edible Oils To Prepare Biodiesel: The Effect of Co-solvent and Temperature”, **Energy & Fuels**, Vol. 25, pp. 2826-2832.
- 11 Darnoko, D. and Cheryan, M., 2000, “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor”, **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Vol. 77, No. 12, pp. 1263-1267.

- 12 Encinar, J.M, Gonzalez, J.F., Roderiuez, J.J. and Tejedor, A., 2002, "Biodiesel Fuel from Vegetable Oils : Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with Ethanol", **Energy & Fuels**, Vol.16, No.2, pp. 443-450.
- 13 Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A., 1998, "The effects of Catalyst, Free Fatty Acid and Water on Transesterification of Beef Tallow", **Transactions of the ASAE**, Vol. 41, No. 5, pp. 1261-1264
- 14 Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts, T.L., 1984, "Variables affecting the Yields of Fatty Eater from Transesterified Vegetable Oils", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 61, No. 10, pp. 1638-1643.
- 15 Formo, M.W., 1979, "Physical Properties of Fats and Fatty Acid", **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Vol. 1, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, pp. 193.
- 16 Gemma, V., Mercedes, M. and Jos, A., 2004, "Integrated Biodiesel Production: a Comparison of different Homogeneous Catalysts Systems", **Bioresource Technology**, Vol.92, No. 3, pp. 297-305.
- 17 Bradshaw, G.B. and Meuly, W.C., 1944, **Preparation of Detergents**, US. Patent, No. 2,360,844.
- 18 Ney, M.J. and Southwell, P.H., 1983, "Ester from Rapeseed Oil as Diesel fuel", **In: Proc. of Vegetable oil as Diesel Fuel Seminar III, Northern Agricultural Energy Center**, pp. 78-83.
- 19 Crabbe, E., Cirilo, N., Genta,K., Kenji, S. and Ayaaki, I., 2001, "Biodiesel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties", **Process Biochemistry**, Vol. 37, No. 1, pp. 65-71.
- 20 Kumar, G. R., Ravi, R. and Chadha, A., 2011, "Kinetic Studies of Base-Catalyzed Transesterification Reactions of Non-edible Oils To Prepare Biodiesel: The Effect of o-solvent and Temperature", **Energy & Fuels**, Vol. 25, No. 7, pp. 2826-2832.
- 21 Meher, L.C., Vidya, S.D. and Naik, S.N., 2006, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 10, No. 3, pp. 248-286.
- 22 Canakci, M. and Van G.J., 2001, "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids", **Transactions of the ASAE**, Vol. 24, No. 6, pp. 1429-1436.
- 23 Ma, F. and Hanna, A. M., 1998, "Biodiesel Production: a review", **Journal of Bioresource Technology**, Vol.70, No.1, pp. 1-15.

- 24 Agarwal, A.K., 2007. "Biofuels (alcohols and biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines", **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 33, No. 3, pp. 233-271.
- 25 Wright, H.J., Segur J.B., Clark H.V., Coburn S.K., Langdon E.E. and DuPuis R.N., 1944, "A Report on Ester Interchange", **Oil and Soap**, Vol. 21, No. 5, pp. 145-148.
- 26 Sridharan, R. and Mathai, J.M., 1974, "Transesterification Reaction", **Journal of Scientific and Industrial Research**, Vol. 33, pp. 177-187.
- 27 สุนันท์ รังษีกาญจน์ส่อง, ชยากริต ศิริอุปถัมภ์, พิพัฒน์ การเที่ยง, สิทธิชัย ลีพิพัฒน์ไพบุลย์ และ วราภรณ์ ลีพิพัฒน์ไพบุลย์, 2538, "คู่มือการอบรมหลักสูตรเข้มข้นการวิเคราะห์โดยใช้ HPLC", หน้า 2.36 -2.38.
- 28 Aryusuk, K., Chumsantea, S., Sombatsuwan, P., Lilitchan, S. and Krisnangkura, K., 2011, "Separation and Determination of Wax Content Using 100-A° Phenogel Column", **Journal of the American Oil Chemist' Society**, Vol. 88, No. 10, pp. 1463-1658.
- 29 คณิต กฤษณังกูร, 2536, "แก๊สโครมาโตกราฟี", พิมพ์ครั้งที่ 2, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ, หน้า 1-36.
- 30 Doell, R., Konar, S.K. and Boocock, D.B.G., 2008, "Kinetic Parameters of a Homogeneous Tranmethylation of Soybean Oil", **Journal of the American Oil Chemist' Society**, Vol. 85, No. 3, pp. 271-276.
- 31 Krisnangkura, K., 1986, "A Simple Method for Estimation of Cetane Index of Vegetable Oil Methyl Esters", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 63, No. 4, pp. 552-553.
- 32 Krisnangkura, K., 1991, "Estimation of Heat of Combustion of Triglycerides and Fatty Acid Methyl Esters", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 68, No. 1, pp. 56-58.
- 33 Brunshwig, C., Moussavou, W. and Blin, J., 2012, "Use of Bioethanol for Biodiesel Production", **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 38, No. 2, pp. 283-301.
- 34 Noureddini, H. and Zhu, D., 1997, "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 74, No. 11, pp. 1457-1463.
- 35 Foon, C. S., May, C. Y., Ngan, M. A. and Hock, C. C., 2004, "Kinetics study on Transesterification of Palm Oil", **Journal of Oil Palm Research**, Vol. 16, No. 2, pp. 19-29.

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณมวลโมเลกุลน้ำมันปาล์ม

วัตถุประสงค์ ใบบีโอดีเซล (กรดไขมันเอทิลเอสเทอร์, FAEE) จากน้ำมันปาล์ม (Refined palm olein oil) ตราราชา บริษัท ที เอส อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด เมื่อนำไปฉีด GC ผ่านการคำนวณหาองค์ประกอบได้ผลดังตารางที่ ก

ตารางที่ ก.1 องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์

Carbon of fatty acid	area	composition	MW of FAEE	(composition x MW)/100
C14	14181	0.8671	256	2.219767
C16	657017	40.1733	284	114.0921
C18	63016	3.8531	312	12.0217
C18:1	723252	44.2232	310	137.0919
C18:2	172924	10.5734	308	32.56616
C18:3	5068	0.3099	306	0.948241
	1635458	100		298.9399

จากตารางที่ ก.1 พบว่ากรดไขมันที่พบในเอทิลเอสเทอร์มีมวลโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 298.94 g/gmol เมื่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเกิดปฏิกิริยาผันกลับ หนึ่งโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์เกิดจากการรวมตัวกันของหนึ่งโมเลกุลกลีเซอรอลกับสามโมเลกุลกรดไขมันอิสระ โดยเกิดเอทานอลสามโมเลกุล

ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เท่ากับ $3(\text{น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์, FAEE}) + \text{น้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอล} - 3(\text{น้ำหนักโมเลกุลของเอทานอล})$
 $= 3 \times 298.94 + 92 - 3 \times 46$
 $= 850 \text{ g/gmol}$

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสาร

สภาวะของการทดลอง สกัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อโมลน้ำมัน เท่ากับ 6:1

อัตราการไหล 0.5 ml/min

กำหนด

มวล โมเลกุลของน้ำมันปาล์ม 850 g/gmol

มวล โมเลกุลของเอทานอล 46.07 g/gmol

ความหนาแน่นของเอทานอล 0.789 g/ml

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม 0.9486 g/gmol

$$\text{ปริมาณน้ำมันปาล์ม} = \frac{1(\text{gmol}) 850 (\text{g/gmol})}{0.9486 (\text{g/ml})}$$

$$= 896.05735 \text{ ml}$$

$$\text{ปริมาณเอทานอล} = \frac{6(\text{gmol}) 46.07 (\text{g/gmol})}{0.789 (\text{g/ml})}$$

$$= 350.34 \text{ ml}$$

$$\text{ปริมาณรวม} = 896.06 + 350.34$$

$$= 1,246.40 \text{ ml}$$

ดังนั้นหาอัตราการป้อนปริมาณสารตั้งต้นที่อัตราการไหลรวม 0.5 ml/min ได้ดังนี้

ปริมาณรวม 1,246.40 ml

มีน้ำมันปาล์มปริมาตร 896.06 ml

ถ้าอัตราการไหลรวม 0.5 ml/min

$$\text{มีอัตราการไหลน้ำมันปาล์ม} = \frac{896.06}{1,246.40} \times 0.5$$

$$= 0.36 \text{ ml/min}$$

และอัตราการไหลเอทานอล

เท่ากับอัตราการไหลรวม – อัตราการไหลน้ำมันปาล์ม

$$= 0.5 - 0.36$$

$$= 0.14 \text{ ml/min}$$

ในการทดลองทำการทดลองที่สกัดส่วนโดยโมลเอทานอลต่อโมลน้ำมันปาล์มหลายค่า สรุปการหาอัตราการป้อนปริมาณสารตั้งต้นที่สกัดส่วนโมลต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ข.1

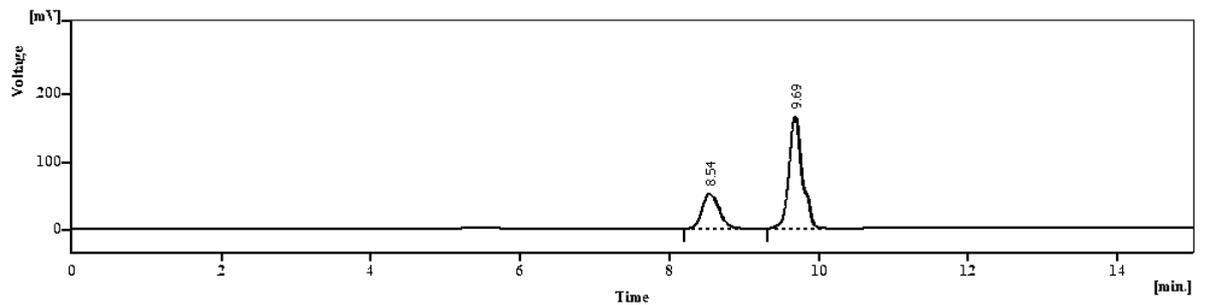
ตารางที่ ข.1 อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มและเอทานอล ที่อัตราการไหล 0.5 ml/min

สัดส่วนโดยโมล (เอทานอล : น้ำมันปาล์ม)	อัตราการป้อน (ml/min)		อัตราการป้อน (% v/v)	
	เอทานอล	น้ำมันปาล์ม	เอทานอล	น้ำมันปาล์ม
3:1	0.082	0.428	16.35	83.65
6 : 1	0.140	0.360	28.11	71.89
9 : 1	0.185	0.315	36.97	63.03
12 : 1	0.219	0.281	43.88	56.12
15 : 1	0.257	0.243	49.43	50.57

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างโครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วย
เครื่องโครมาโตกราฟีของเหลวสมรรถนะภาพสูง

ผลการทดลองที่สภาวะ สัดส่วนโมล (เอทานอล: น้ำมันปาล์ม) 15:1
 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
 อุณหภูมิ 40 °C
 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 นาที



	Reten. Time [min]	Start Time [min]	End Time [min]	Start Value [mV]	End Value [mV]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]	Height [%]	W05 [min]
1	8.536	8.192	9.072	2.21	2.248	840.836	52.653	29.3	24.2	0.25
2	9.688	9.308	10.192	2.434	2.401	2030.748	165.239	70.7	75.8	0.17
	Total	Total	Total	Total	Total	2871.583	217.892	100	100	

รูปที่ ค.1 โครมาโตแกรมและตารางแสดงผลที่สัดส่วนโดยโมล (เอทานอล: น้ำมันปาล์ม) 15:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิ 40 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 นาที

ภาคผนวก ง
ผลการทดลอง (ข้อมูลดิบ)

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (x)

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	เวลา (นาที)								
			0	1	2	4	7	11	21	31	
30	1	15:01	0	94.8	98.7	100	100	100	100	100	100
		12:01	0	88.9	96.7	99.1	100	100	100	100	100
		9:01	0	74.8	88	95.2	98.3	100	100	100	100
		6:01	0	54.2	69.5	77.4	86.8	93.1	100	100	100
		3:01	0	22.4	35.7	40.8	47.3	55.2	60	77.6	
	0.75	15:01	0	73.7	82.3	95.4	98.9	100	100	100	100
		12:01	0	64.8	77.9	90.2	96.9	99.2	100	100	100
		9:01	0	47.3	66.7	81.2	89.8	95.6	98.7	100	100
		6:01	0	29.4	41.6	55.3	71.8	75.6	83.9	93.6	93.6
		3:01	0	11	15.3	17.1	20.3	22.6	24.2	25.3	25.3
	0.5	15:01	0	40.0	54.0	85.4	94.2	98.3	100.0	100.0	100.0
		12:01	0	37.5	50.1	73.5	88.6	94.1	98.5	100.0	100.0
		9:01	0	25.0	43.0	54.6	67.0	76.8	84.4	90.6	90.6
		6:01	0	18.4	32.1	47.2	55.3	65.1	69.5	75.6	75.6
		3:01	0	5.8	9.2	13.1	16.0	16.0	16.3	17.0	17.0
	0.25	15:01	0	14.6	28.6	49.6	68.9	81.5	90	92	92
		12:01	0	14	24	46.1	62.6	76.2	88.6	92.6	92.6
		9:01	0	12.2	25.9	40.4	54.6	65.8	78	87.4	87.4
		6:01	0	7.5	12.2	19.9	26.5	30.4	41.8	48	48
		3:01	0	3.1	5.3	7.1	10	11	12	13	13

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (x) [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	เวลา (นาที)							
			0	1	2	4	7	11	21	31
40	1	15:1	0	97	98.7	100	100	100	100	100
		12:1	0	95.4	98.3	100	100	100	100	100
		9:1	0	84	94.6	99.1	100	100	100	100
		6:1	0	64	80.8	95	98.1	100	100	100
		3:1	0	28.4	43.5	49.5	56.3	59.3	62.2	77.4
	0.75	15:1	0	90.2	95.5	100	100	100	100	100
		12:1	0	71.9	89.4	97.9	100	100	100	100
		9:1	0	58.3	79.4	91.9	97.4	99.1	100	100
		6:1	0	40.2	55	75.8	84	89.2	91	97.9
		3:1	0	10	15	20.4	24.2	25.7	28.8	28.9
	0.5	15:1	0	51.7	70.7	93.1	98	100	100	100
		12:1	0	46.2	63.27	83.55	91.4	95.66	98.4	100
		9:1	0	31.27	46.32	63.1	74.2	82.8	87.9	91.5
		6:1	0	24.2	36.8	54.2	62	67.4	72.5	76.9
		3:1	0	7.3	11.7	15.3	16	17.2	18.7	19
	0.25	15:1	0	31.5	50.9	66.1	79	85.8	92.4	96
		12:1	0	16	40	63.2	74.9	81.4	88	93
		9:1	0	14.9	34.5	56.5	68.4	74.2	80	84
		6:1	0	11.4	24	43.96	45.1	48.1	54.3	54
		3:1	0	5.2	8.2	10.3	11	12	12.5	13.4

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (x) [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	เวลา (นาที)								
			0	1	2	4	7	11	21	31	
45	1	15:1	0	97.8	100	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	96.7	99.2	100	100	100	100	100	100
		9:1	0	85.4	94.6	99	99.5	100	100	100	100
		6:1	0	72.4	87.5	95.5	98	100	100	100	100
		3:1	0	32.4	48	59.9	64.5	64	64.7	77	
	0.75	15:1	0	89.2	97.2	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	84.9	93.8	95.4	100	100	100	100	100
		9:1	0	65.8	85.9	95.5	98.7	100	100	100	100
		6:1	0	45.2	64.8	82.1	88.5	91.6	95.8	98.5	
		3:1	0	12.9	20.5	23	28	30	32	33	
	0.5	15:1	0	62.2	84.2	95.9	99	100	100	100	100
		12:1	0	49.1	69.3	87.8	94.5	97.7	98.8	99.7	
		9:1	0	38	53.2	73.4	79.3	83	87.9	91	
		6:1	0	33.1	44	53.4	62.4	68	73.2	77	
		3:1	0	9.5	13.4	15.5	15.7	16.2	16.1	16.3	
	0.25	15:1	0	34.4	62.9	78.3	88.8	95.2	97.2	98	
		12:1	0	29	47	59.7	79.7	84.2	88.2	93	
		9:1	0	27	47	57	69.9	75	83	85	
		6:1	0	21	29	44	46.5	49.4	55	56	
		3:1	0	6	10	11	12	12.7	12.7	13	

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (x) [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	เวลา (นาที)								
			0	1	2	4	7	11	21	31	
50	1	15:1	0	97	100	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	97	99	100	100	100	100	100	100
		9:1	0	91.7	97.6	99.2	100	100	100	100	100
		6:1	0	75.6	89.6	96	98.9	100	100	100	100
		3:1	0	39.2	47.5	58.3	64	68.9	73.7	83	
	0.75	15:1	0	95	98.9	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	87.5	96.6	100	100	100	100	100	100
		9:1	0	72.7	89.5	97.7	100	100	100	100	100
		6:1	0	49.2	71.2	86.5	91.8	93.9	97.7	99.5	
		3:1	0	17.4	24.5	30.1	35.7	35.5	35.6	36	
	0.5	15:1	0	71.3	83	97.4	100	100	100	100	100
		12:1	0	54.8	76.9	91.5	92.1	97.8	98.8	100	
		9:1	0	37.5	53.6	74.4	80.4	84	89	94.5	
		6:1	0	33.5	45	54.6	63	69	74	77	
		3:1	0	11	14.3	15.5	15.9	16	16	17	
	0.25	15:1	0	45	64	80.9	90.1	96	97.5	98	
		12:1	0	37.2	53.2	72.5	81.5	85	88.4	92	
		9:1	0	27.1	48	58	72	77	85	88	
		6:1	0	22	32	45	47.5	52	58	58	
		3:1	0	7	10	9.5	11.2	13	13.4	13	

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองแสดงการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (x) [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	เวลา (นาที)								
			0	1	2	4	7	11	21	31	
60	1	15:1	0	99.8	100	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	99	100	100	100	100	100	100	100
		9:1	0	92.5	98.7	99.7	100	100	100	100	100
		6:1	0	78.3	91.3	96.2	99	100	100	100	100
		3:1	0	43.4	53	59	64	68	74	83.1	
	0.75	15:1	0	97.3	100	100	100	100	100	100	100
		12:1	0	90.8	98.4	100	100	100	100	100	100
		9:1	0	83.1	94.7	99.1	100	100	100	100	100
		6:1	0	58.5	76.9	87.1	91.6	92.6	93.7	95.3	
		3:1	0	19.3	28.5	35	39	42	43	45	
	0.5	15:1	0	71.7	89.4	97.7	100	100	100	100	100
		12:1	0	66.4	89.5	92	93	98	99	100	
		9:1	0	46.3	64.8	75	81.5	86	90	94	
		6:1	0	37.8	49.7	56.9	65	68.2	72.6	78.9	
		3:1	0	12.3	21	21.4	23	23.4	24.3	25	
	0.25	15:1	0	53.4	76.7	91.6	97.8	100	100	100	100
		12:1	0	49	60	87.7	95.9	98.2	98.5	100	
		9:1	0	39.5	49.7	71.7	86	90.7	91.3	92.7	
		6:1	0	23.5	30.4	47	50.4	54	59	59	
		3:1	0	7.1	10.1	10.2	12	13	13.5	14	

ภาคผนวก จ

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าคงที่ปฏิกิริยา

ข้อมูลการทดลองที่สภาวะ

สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1

อุณหภูมิ 40°C

ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

ตารางที่ จ.1 ผลการทดลองที่สัดส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1, อุณหภูมิ 40°C

ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
การเปลี่ยนแปลงของ ไตรกลีเซอไรด์ (x)	0	71.1	90	97.9	100	100	100	100

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-r_{TG} = k[TG]$$

และสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา:

$$-r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt}$$

ได้

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG]$$

ทำการอินทิเกรตสมการ

$$\ln\left(\frac{[TG]_0}{[TG]}\right) = kt$$

จาก $[TG] = [TG]_0(1-x)$ จัดรูปสมการได้

$$\ln\left(\frac{[TG]_0}{[TG]}\right) = kt$$

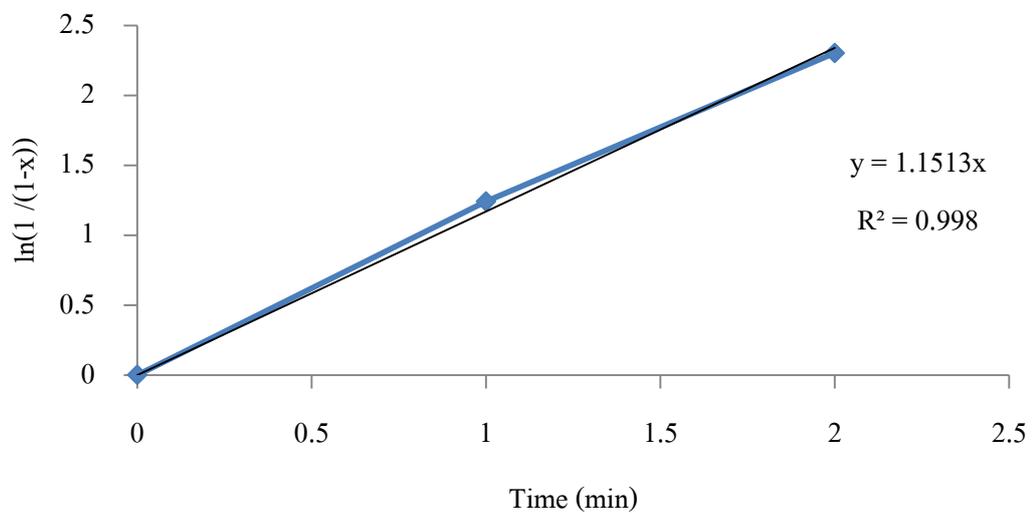
$$\ln\left(\frac{1}{1-x}\right) = kt$$

จากสมการสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จากการวาดกราฟระหว่าง $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ กับ t

ตารางที่ จ.2 ผลการคำนวณเพื่อหาค่า $\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$ กับ t ที่สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1,

อุณหภูมิ 40°C ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
$\ln\left(\frac{1}{1-x}\right)$	0	1.24	2.30	3.86	-	-	-	-



ความชันของกราฟคือค่าคงที่ของปฏิกิริยา

ดังนั้น $k = 1.1513$

ปฏิกิริยาอันดับสอง

$$-r_{TG} = k[TG]^2$$

และสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา:

$$-r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt}$$

ได้

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG]^2$$

ทำการอินทิเกรตสมการ

$$\frac{1}{[TG]} - \frac{1}{[TG]_0} = kt$$

จาก $[TG] = [TG]_0(1-x)$ จัดรูปสมการได้

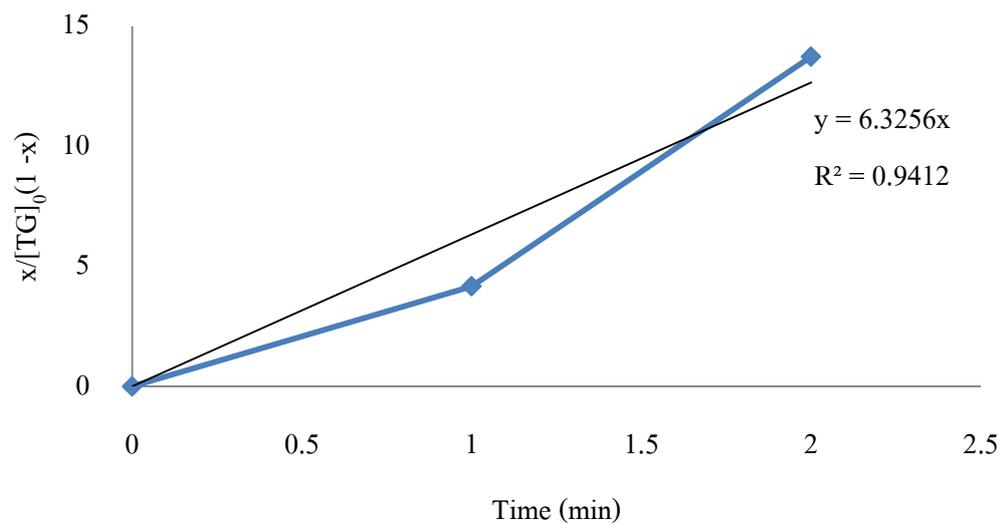
$$\frac{x}{[TG]_0(1-x)} = kt$$

จากสมการสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้จากการวาดกราฟระหว่าง $\frac{x}{[TG]_0(1-x)}$ กับ t

ตารางที่ จ.3 ผลการคำนวณเพื่อหาค่า $\frac{x}{[TG]_0(1-x)}$ กับ t ที่สัดส่วน โมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

12:1, อุณหภูมิ 40°C ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
$\frac{x}{[TG]_0(1-x)}$	0	4.17	13.73	75.90	-	-	-	-



ความชันของกราฟคือค่าคงที่ของปฏิกิริยา

ดังนั้น $k = 6.3256$

ตารางที่ จ.4 ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	ปฏิกิริยาอันดับ 1		ปฏิกิริยาอันดับ 2	
			k	R ²	k	R ²
30	1	15:1	2.33	0.9499	61.34	0.9000
		12:1	1.80	0.9675	39.31	0.8944
		9:1	1.12	0.8652	10.36	0.9292
		6:1	0.65	0.9847	0.93	0.9900
		3:1	0.23	1.0000	0.14	0.9607
	0.75	15:1	0.87	0.9352	3.55	0.8752
		12:1	0.81	0.9440	2.90	0.9779
		9:1	0.57	0.9892	1.53	0.9956
		6:1	0.28	0.9663	0.41	0.9801
		3:1	0.09	1.0000	0.05	0.7212
	0.5	15:1	0.40	0.9878	1.29	0.9843
		12:1	0.34	0.9621	1.21	0.9808
		9:1	0.22	0.9488	0.58	0.9405
		6:1	0.17	0.9775	0.29	0.9988
		3:1	0.05	0.9777	0.06	0.9204
	0.25	15:1	0.16	0.9955	0.42	0.9804
		12:1	0.13	0.9250	0.62	0.9781
		9:1	0.13	0.9910	0.29	0.9720
		6:1	0.07	0.9732	0.08	0.9858
		3:1	0.03	0.9903	0.03	0.9918

ตารางที่ จ.4 ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	ปฏิกิริยาอันดับ 1		ปฏิกิริยาอันดับ 2	
			k	R ²	k	R ²
40	1	15:1	2.44	1.0000	66.43	0.9913
		12:1	2.25	0.9800	44.41	0.9600
		9:1	1.53	0.9800	35.32	0.9012
		6:1	0.86	1.0000	3.92	0.9815
		3:1	0.30	1.0000	0.21	0.9640
	0.75	15:1	1.71	0.9806	18.63	0.9930
		12:1	1.15	0.998	6.32	0.9412
		9:1	0.81	0.9954	2.65	0.9706
		6:1	0.37	1.0000	0.80	0.9960
		3:1	0.10	1.0000	0.10	0.9737
	0.5	15:1	0.64	0.9864	2.13	0.9949
		12:1	0.47	0.9814	1.40	0.9570
		9:1	0.32	0.9833	0.62	0.9995
		6:1	0.21	0.9830	0.38	0.9992
		3:1	0.07	0.9812	0.08	0.9859
	0.25	15:1	0.29	0.9514	0.94	0.9961
		12:1	0.24	0.9343	0.72	0.9949
		9:1	0.20	0.9998	0.46	0.9845
		6:1	0.13	0.9583	0.26	0.9914
		3:1	0.04	0.9758	0.05	0.9795

ตารางที่ จ.4 ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	ปฏิกิริยาอันดับ 1		ปฏิกิริยาอันดับ 2	
			k	R ²	k	R ²
45	1	15:1	3.82	0.9884	80.17	0.7040
		12:1	2.61	0.9354	47.71	0.8982
		9:1	1.54	0.9482	10.81	0.9700
		6:1	1.00	0.9777	4.25	0.9754
		3:1	0.34	1.0000	0.42	0.9669
	0.75	15:1	1.88	0.9765	28.02	0.8993
		12:1	1.49	0.9504	11.68	0.9304
		9:1	0.83	0.9964	4.10	0.9481
		6:1	0.46	0.9908	1.39	0.9802
		3:1	0.12	1.0000	0.12	0.9831
	0.5	15:1	0.83	0.9872	4.44	0.9442
		12:1	0.55	0.9868	1.78	0.9916
		9:1	0.35	0.9722	0.96	0.9881
		6:1	0.31	0.9431	0.53	0.9737
		3:1	0.08	0.9428	0.09	0.9511
	0.25	15:1	0.41	0.9687	1.58	0.9821
		12:1	0.24	0.9973	0.92	0.9987
		9:1	0.23	1.0000	0.52	0.9601
		6:1	0.15	0.9459	0.26	0.9647
		3:1	0.05	0.9879	0.06	0.9912

ตารางที่ จ.4 ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	ปฏิกิริยาอันดับ 1		ปฏิกิริยาอันดับ 2	
			k	R ²	k	R ²
50	1	15:1	3.51	0.9999	58.31	1.0000
		12:1	2.54	0.8998	75.00	0.9537
		9:1	1.99	0.9568	40.71	0.9293
		6:1	0.90	0.9762	5.20	0.9600
		3:1	0.36	1.0000	0.54	0.9318
	0.75	15:1	2.40	0.9583	71.71	0.8800
		12:1	1.77	0.9792	20.78	0.9052
		9:1	1.00	0.9730	5.73	0.9462
		6:1	0.53	0.9969	1.92	0.9695
		3:1	0.15	1.0000	0.21	0.9246
	0.5	15:1	0.96	0.9836	4.42	0.8043
		12:1	0.65	0.9798	2.56	0.9712
		9:1	0.40	0.9661	1.03	0.9948
		6:1	0.32	0.9490	0.55	0.9790
		3:1	0.09	0.9032	0.09	0.9120
	0.25	15:1	0.44	0.9885	1.83	0.9868
		12:1	0.34	0.9800	1.04	0.9925
		9:1	0.32	0.9996	0.54	0.9609
		6:1	0.16	0.9676	0.27	0.9777
		3:1	0.06	0.9456	0.07	0.9517

ตารางที่ จ.4 ผลการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา [ต่อ]

Temp (°C)	KOH (%w/v)	อัตราส่วนโมล (เอทานอล:น้ำมัน)	ปฏิกิริยาอันดับ 1		ปฏิกิริยาอันดับ 2	
			k	R ²	k	R ²
60	1	15:1	6.21	1.0000	899.91	1.0000
		12:1	4.61	0.9571	161.18	0.7882
		9:1	2.25	0.9693	48.53	0.8709
		6:1	1.28	0.9752	7.66	0.9741
		3:1	0.42	1.0000	0.67	0.9503
	0.75	15:1	2.61	1.0000	64.99	0.9838
		12:1	2.13	0.9906	43.27	0.8401
		9:1	1.26	0.9825	11.82	0.9242
		6:1	0.57	0.9842	2.13	0.9907
		3:1	0.18	1.0000	0.24	0.9446
	0.5	15:1	1.50	0.9938	7.00	0.9395
		12:1	1.12	0.9299	2.95	0.9433
		9:1	0.54	0.9856	1.14	0.9802
		6:1	0.37	0.9444	0.66	0.9792
		3:1	0.12	0.9442	0.10	0.9529
	0.25	15:1	0.74	0.9991	4.41	0.9237
		12:1	0.50	0.9995	2.06	0.9690
		9:1	0.38	0.9203	0.92	0.8596
		6:1	0.20	0.9202	0.30	0.9525
		3:1	0.07	0.9439	0.07	0.9502

ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่างการคำนวณพลังงานกระตุ้น

ข้อมูลการทดลองที่สถานะ

สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1

ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

ปฏิกิริยาอันดับที่ 1

จากกฎของอาร์เรเนียส $k = Ae^{-Ea/RT}$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

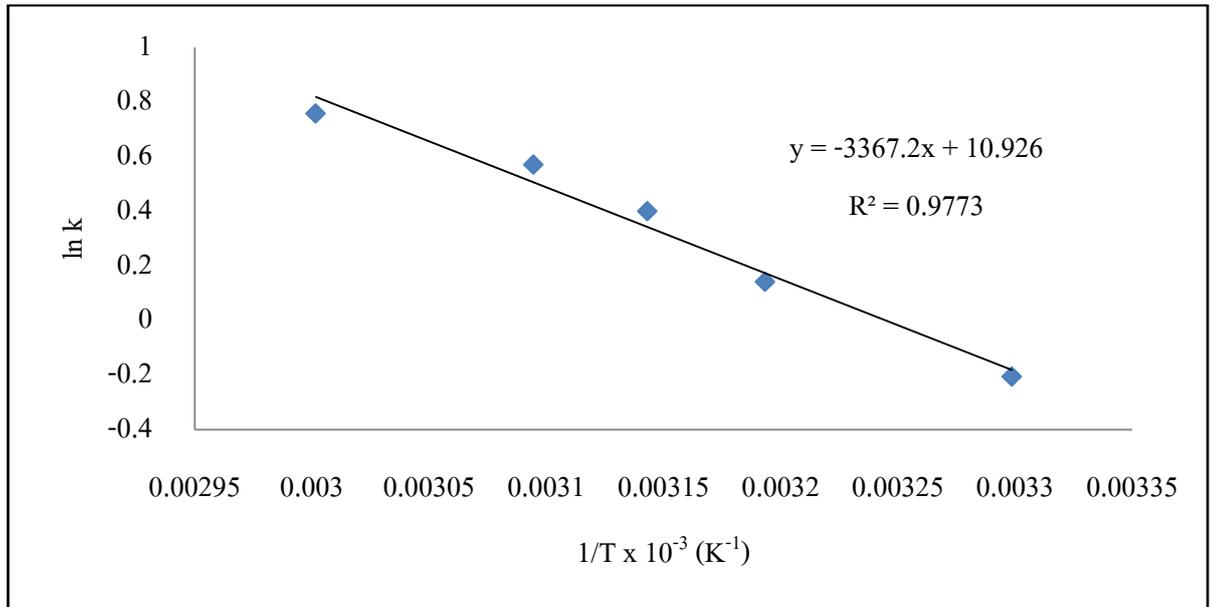
โดย k คือ ค่าคงที่ปฏิกิริยา
 A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)
 Ea คือ พลังงานกระตุ้น (activation energy) ของปฏิกิริยา, [J/mol]
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์, [K]
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส, [8.314 J/mol · K]

สร้างกราฟความสัมพันธ์ $\ln k$ กับ $1/T$ จากข้อมูลตารางที่ จ.1

ตารางที่ จ.1 ผลการทดลองที่สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1

ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75%

k	ln k	T (K)	1/T (K ⁻¹)
0.8127	-0.20739	303.15	0.003299
1.1513	0.140892	313.15	0.003193
1.4903	0.398977	318.15	0.003143
1.7684	0.570075	323.15	0.003095
2.1313	0.756732	333.15	0.003002



รูปที่ ๑.๑ ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ที่สัดส่วนโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 และร้อยละความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.75 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร

จากสมการของรูปที่ ๑.๑ พบว่ามีค่าความชันเท่ากับ -3,367.2 และจุดตัดแกน $\ln k$ เท่ากับ 10.926 ดังนั้น

$$\begin{aligned}
 A &= 10.926 \\
 \text{และ } -\frac{E_a}{R} &= -3,367.2 \\
 E_a &= 3,367.2 \times 8.314 \\
 E_a &= 30,868.2 \text{ J/mol}, 30.86 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

การคำนวณสมบัติไบโอดีเซล

ข.1 การคำนวณค่าไอโอดีน (Iodine Value) ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์

$$IV = \sum IV_x (\%X)$$

$$\text{โดย } IV = \frac{(126.9 \times 2) \times 100 \times \text{จำนวนพันธะคู่}}{MW_x}$$

เมื่อ IV_x = ค่า IV ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด

MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน X ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของลิปิด

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการได้ผลตามตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 ผลการคำนวณค่าไอโอดีน

จำนวนคาร์บอน	MW (FAEE)	composition	พันธะคู่	IVx (FAEE)	IV
C14:0	256	0.86	0	0	0
C16:0	284	40.17	0	0	0
C18:0	312	3.85	0	0	0
C18:1	310	44.22	1	81.8709677	36.20334
C18:2	308	10.57	2	164.805195	17.41991
C18:3	306	0.31	3	248.823529	0.771353
					<u>54.3946</u>

ข.2 การคำนวณค่าสะaponification Number (Saponification Number)

$$SN = \sum SN_x (\%X)$$

โดย $SN_x = \frac{56(1000)}{MW_x}$

เมื่อ SN_x = ค่า SN ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันปาล์ม

MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมัน x

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการได้ผลตามตารางที่ ข.2

ตารางที่ ข.2 ผลการคำนวณค่าสะaponification Number

จำนวนคาร์บอน	MW (FAEE)	composition	SNx(FAEE)	SN
C14:0	256	0.86	218.75	1.88125
C16:0	284	40.17	197.1830986	79.2084507
C18:0	312	3.85	179.4871795	6.91025641
C18:1	310	44.22	180.6451613	79.8812903
C18:2	308	10.57	181.8181818	19.2181818
C18:3	306	0.31	183.0065359	0.56732026
				<u>187.66675</u>

ข.3 การคำนวณค่าซีเทน (Cetane Index)

$$CI = 46.3 + 5,458/SN - 0.225IV$$

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการดังนี้

$$\begin{aligned} CI &= 46.3 + 5,458/188 - 0.225 \times 54.4 \\ &= 63.14 \end{aligned}$$

ข.4 การคำนวณค่าพลังงานความร้อนในกระบวนการสันดาป (Heat of Combustion)

$$HG = 618,000/SN - 0.08IV - 430$$

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการดังนี้

$$\begin{aligned} HG &= 618,000/188 - 0.08 \times 54.4 - 430 \\ &= 2858.72 \text{ kg-cal/mol} \\ &= 9.58 \text{ kg-cal/kg} \\ &= 40.04 \text{ MJ/g} \end{aligned}$$

ภาคผนวก ซ

การหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

จากสมการอาร์เรเนียส :

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT}$$

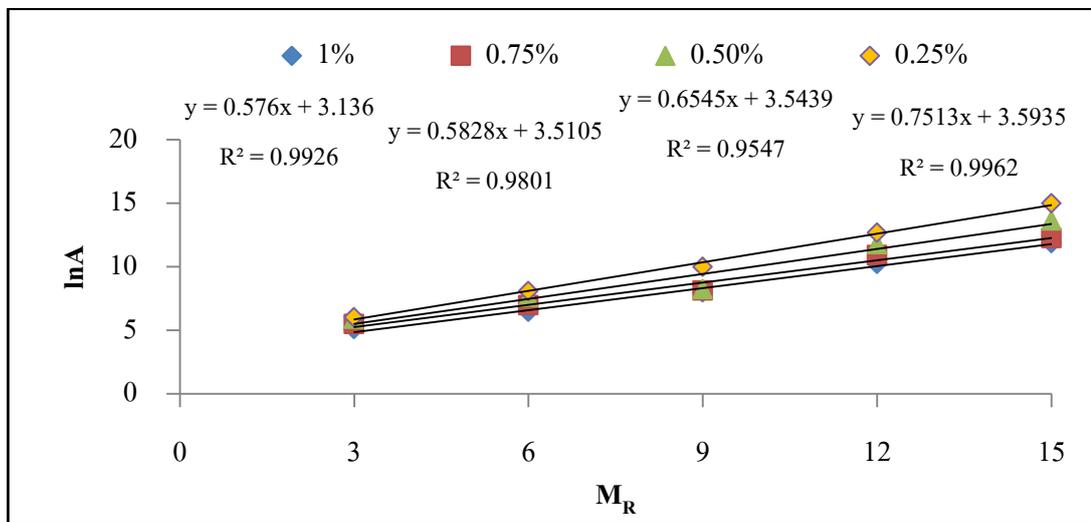
จากการทดลอง :

$$\ln k = f^1(M_R, C) - \frac{f^2(M_R, C)}{RT}$$

เมื่อ $\ln A = f^1(M_R, C)$

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln A$ กับ M_R ได้สมการ ซ.1 และแสดงกราฟดังรูป ซ.1

$$\ln A = aM_R + b \tag{ซ.1}$$



รูปที่ ซ.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln A$ กับ M_R

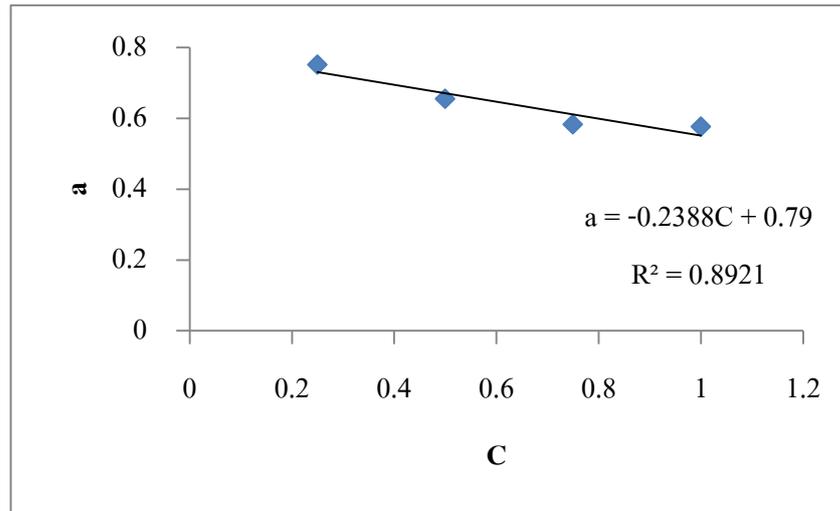
ตารางที่ ซ.1 ผลจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln A$ กับ M_R

C (%)	a	b
0.25	0.7513	3.5935
0.5	0.6545	3.5439
0.75	0.5828	3.5105
1	0.576	3.136

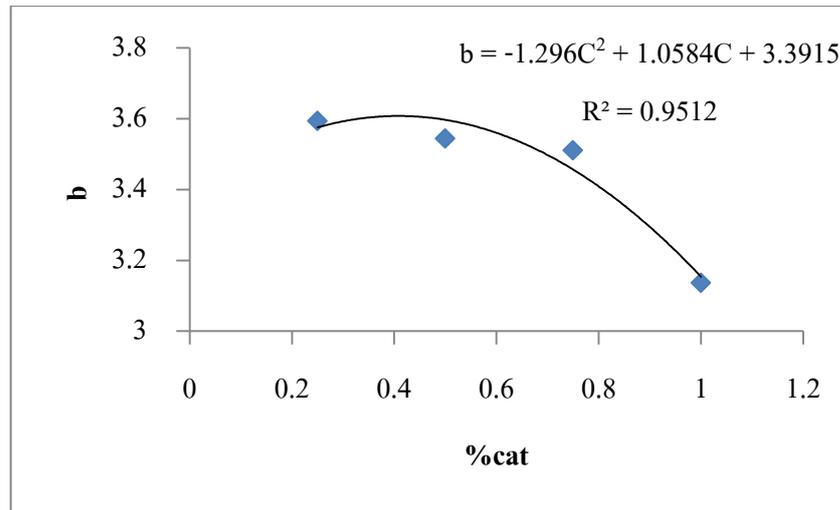
พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง a กับ C และ b กับ C ได้สมการ ซ.2 และ ซ.3 จากกราฟความสัมพันธ์ดังรูป ซ.2 และ ซ.3 ตามลำดับ

$$a = -0.2388C + 0.79 \tag{ซ.2}$$

$$b = -1.296C^2 + 1.0584C + 3.3915 \tag{ซ.3}$$



รูปที่ ๒.๒ ความสัมพันธ์ระหว่าง ความชันของรูปที่ ๒.๑ (a) กับ C



รูปที่ ๒.๓ ความสัมพันธ์ระหว่าง จุดตัดแกน ln A ของรูปที่ ๒.๑ (b) กับ C

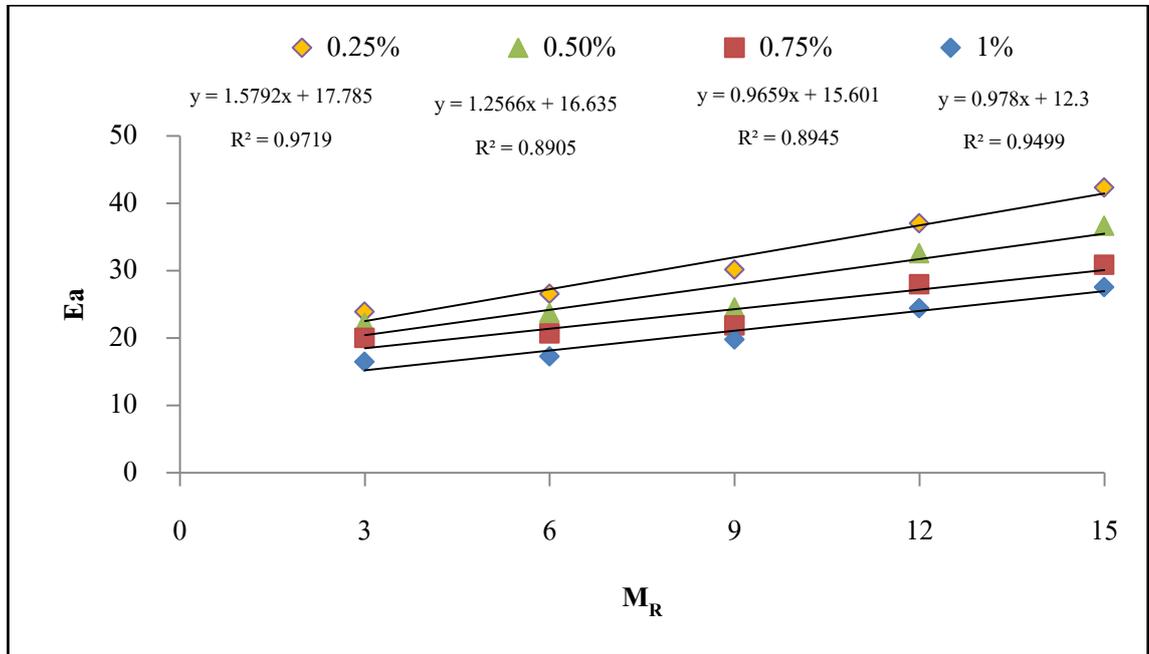
แทนค่า a และ b ลงในสมการ ๒.๑

$$\ln A = (-0.2388C + 0.79)M_R - 1.296C^2 + 1.0584C + 3.3915 \tag{๒.๔}$$

เมื่อ $Ea = f^2(M_R, C)$

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง Ea กับ M_R ได้สมการ ๗.5 และแสดงกราฟดังรูป ๗.4

$$Ea = cM_R + d \tag{๗.5}$$



รูปที่ ๗.4 ความสัมพันธ์ระหว่าง Ea กับ M_R

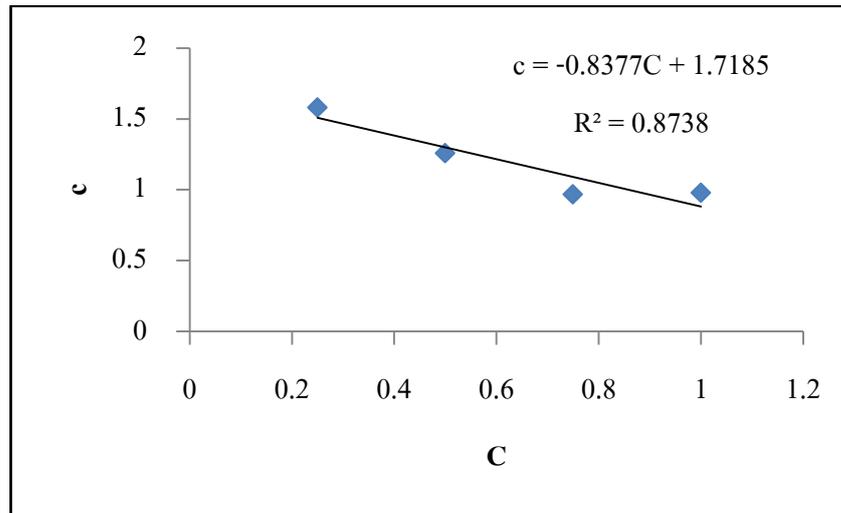
ตารางที่ ๗.2 ผลของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Ea กับ M_R

C (%)	c	d
0.25	1.5792	17.785
0.5	1.2566	16.635
0.75	0.9659	15.601
1	0.978	12.3

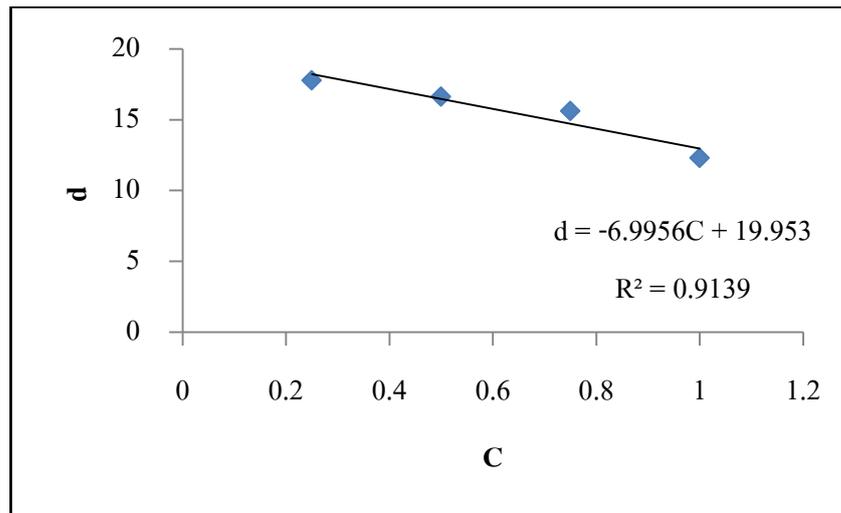
พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง c กับ C และ d กับ C ได้สมการ ๗.6 และ ๗.7 จากกราฟความสัมพันธ์ดังรูป ๗.5 และ ๗.6 ตามลำดับ

$$c = -0.8377C + 1.7185 \tag{๗.6}$$

$$d = -6.9956C + 19.953 \tag{๗.7}$$



รูปที่ ๕.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง ความชันของรูปที่ ๕.4 (c) กับ C



รูปที่ ๕.6 ความสัมพันธ์ระหว่าง จุดตัดแกน Ea ของรูปที่ ๕.4 (d) กับ C

แทนค่า c และ d ลงในสมการ ๕.5

$$E_a = (-0.8377C + 1.7185)M_R - 6.9956C + 19.953 \tag{๕.4}$$

แทนค่า ln A และ E_a ลงในสมการ

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln k = (-0.2388C + 0.79)M_R - 1.296C^2 + 1.0584C + 3.3915 - \frac{(-0.8377C + 1.7185)M_R - 6.9956C + 19.953}{RT}$$

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	นายณัฐพงศ์ เป็็นทอง
วัน เดือน ปีเกิด	20 กรกฎาคม 2531
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนเบ็ญจะมะมหาราช อุบลราชธานี พ.ศ. 2550
ระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2554
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2555
ทุนการศึกษาหรือทุนวิจัย	ทุนคณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ ประจำปีการศึกษา 2555
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	Pantong, N., Phankosol, S., Sudaprasert, K. and Krisnangkura, K., 2012, "Kinetic of Trans-ethylation of Palm Oil in a Continuous Reactor", Congress on Science and Technology of Thailand , 17-19 October 2012, pp. 114. Phankosol, S., Pantong, N., Sudaprasert, K. and Krisnangkura, K., 2012, "Kinetic of Transmethylation of Palm Oil in a Continuous Reactor", Congress on Science and Technology of Thailand , 17-19 October 2012, pp. 114.