

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานฉบับสมบูรณ์

โครงการวิจัยโดยใช้เงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์

ประจำปี 2552

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุสำหรับลดกรดไขมันอิสระเพื่อ
ผลิตไบโอดีเซล

หัวหน้าโครงการวิจัย

ผศ.ดร. อภินันท์ นัมคณิสร์

ผู้ร่วมวิจัย

รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

RCH

TP

359

•B46

๑๑๕๗ค

เลขหมู่

เลขทะเบียน 116898

๒๖ เดือน ๑๖ ๒๕๕๒

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกา

b.12726690
i.1

บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มและข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ด้วยการใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระ 5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ใช้อัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันปาล์มและเมทานอล 10:3, 10:2, และ 10:1 อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา (space time) 30 และ 60 นาที พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลระหว่างน้ำมันและเมทานอล อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาจะมีผลให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระมีค่าสูงขึ้น สถานะการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างน้ำมันและเมทานอล 10:3 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ได้ค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระ 97% จากการวิเคราะห์ผลการทดลองเมื่อให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน $-r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA} C_{MeOH}$ มิถลิโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร·นาที ได้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ

$$k = 2.16 \times 10^3 \exp \left[\frac{-6,144}{T} \right]$$

1. บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงปริมาณมากและมีแนวโน้มความต้องการใช้พลังงานสูงขึ้นในอนาคต ซึ่งในช่วงศตวรรษที่ผ่านมาพลังงานหลักของโลกล้วนมาจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียมเป็นส่วนใหญ่และมีอัตราการใช้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม แต่ในขณะที่เกิดวิกฤตราคาน้ำมันนั้นทำให้ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม มีการปรับราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งแหล่งทรัพยากรด้านพลังงานปิโตรเลียมมีปริมาณจำกัด การแสวงหาแหล่งพลังงานใหม่เพื่อทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปจึงเป็นสิ่งที่จำเป็น น้ำมันดีเซลชีวภาพจึงเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่น่าสนใจอย่างยิ่ง เนื่องจากมีคุณสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมด้านสมรรถนะเครื่องยนต์ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม [1]

การใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องยนต์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ เนื่องจากน้ำมันดีเซลชีวภาพมีออกซิเจนผสมอยู่ประมาณร้อยละ 10 ทำให้การผสมระหว่างอากาศกับน้ำมันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และเป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันได้เป็นอย่างดี จึงทำให้เผาไหม้ในกระบอกสูบเป็นไปอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 7.5 และให้กำลังเพิ่มขึ้นร้อยละ 12 เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

การใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ กรมอุทกหารเรือได้ทำการทดลองใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพกับเครื่องยนต์ดีเซล พบว่ารถที่ใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นเชื้อเพลิง สามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 และสามารถลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละออง ได้ร้อยละ 39 ลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ร้อยละ 99 นอกจากนี้การใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมนั้น สามารถลดวงจรชีวิต (life-cycle) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ร้อยละ 78 ซึ่งเป็นผลให้ลดภาวะโลกร้อน

นอกจากนี้น้ำมันดีเซลชีวภาพ (biodiesel) คือ เมทิลเอสเทอร์ หรือเอทิลเอสเทอร์ของน้ำมันหรือไขมันของพืชและสัตว์ (ไตรกลีเซอไรด์) ซึ่งสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล หรือเอทานอล โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นด่าง หรือเอนไซม์

วัตถุดิบสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สำคัญคือน้ำมันพืชบริสุทธิ์เช่นน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลืองพบว่า มีปริมาณไม่เพียงพอสำหรับผลิตเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง และมีราคาแพงเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล จึงมีการศึกษาน้ำมันพืชที่มีราคาต่ำ เช่นน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาทดแทนน้ำมันพืชบริสุทธิ์เหล่านั้น เพื่อลดต้นทุนในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพลง น้ำมันพืชที่ใช้แล้วเป็นสิ่งที่เหลือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการใช้ประกอบอาหาร เช่น การทอด จากการศึกษาพบว่าสามารถนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ได้จริงแต่อย่างไรก็ตามน้ำมันที่ใช้แล้วมีบางองค์ประกอบที่เป็นปัญหาในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ คือ มีกรดไขมันอิสระสูง ดังนั้นก่อนการจะนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพควรจะต้องมีการกำจัดกรดไขมันอิสระเสียก่อน [2] เพราะการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพนั้นหากมีกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันในระหว่างการผลิตได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ ซึ่งสบู่เป็นสารอิมัลซิฟายเออร์ขัดขวางการแยกชั้นระหว่าง กลีเซอริน และน้ำมันดีเซลชีวภาพ [3] การกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้วนั้นสามารถกำจัดได้โดยปฏิกิริยาเคมีระหว่างกรดไขมันอิสระและเมทานอล โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน แต่กระบวนการพื้นฐานที่ใช้ในการลดกรดไขมันอิสระก่อนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพนั้น ส่วนใหญ่เป็นกระบวนการของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบกะซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นแบบเอกพันธ์มีฤทธิ์เป็นกรดและพบว่ามีปัญหาด้านการคัดกรองและแยกกรดออกจากผลิตภัณฑ์

โครงการนี้จึงเป็นการศึกษาการและพัฒนากระบวนการลดกรดไขมันอิสระโดยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ มาใช้ในการกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช และนำน้ำมันพืชที่ลดปริมาณกรดแล้วไปผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพต่อไป นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาอันดับของปฏิกิริยา และค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระและเมทานอลที่อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชต่อเมทานอล 10:3, 10:2 และ 10:1

1.2. วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษาวิธีการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
- 1.2.2 ทำการทดลองและวิเคราะห์หาข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

1.3 ขอบเขตของโครงการ

- 1.3.1 ศึกษาหลักการทํางานและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
- 1.3.2 ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ เช่น Space Time และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ และเมทานอล โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่สร้างขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.3.3 ทำการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่อุณหภูมิ 60, 70, และ 80 องศาเซลเซียสอัตราส่วนโดยมวลของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระ 5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักและเมทานอลคือ 10:3

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาข้อมูลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 ทำการออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง
- 1.4.3 ออกแบบการทดลองและหาวัตถุประสงค์ที่ใช้ในการทดลอง
- 1.4.4 ทำการทดลองเพื่อทดสอบผลของอุณหภูมิ Space Time และอัตราส่วนโดยโมลของ FFA ต่อเมทานอล ที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล
- 1.4.5 ทำการทดลองเพื่อวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล
- 1.4.6 สรุปผลการทดลองและจัดทำรายงาน

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชจากเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุที่สร้างขึ้นได้
- 1.5.2 ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น
- 1.5.3 เครื่องปฏิกรณ์ที่สร้างสามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อเพิ่มกำลังการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพได้
- 1.5.4 สามารถนำข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ไปประยุกต์ใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพได้

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

น้ำมันดีเซลชีวภาพ (biodiesel) คือ น้ำมันที่ผลิตได้จากการนำน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ หรือน้ำมันที่ใช้ปรุงอาหารแล้วมาแปรสภาพ โดยผ่านการทำปฏิกิริยาเคมีกับแอลกอฮอล์ และมักจะใช้เมเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทานอลทำปฏิกิริยา [4] เนื่องจากเมทานอลมีราคาถูกกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่นจึงนิยมใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่า น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับเมทานอลจึงเรียกว่า Fatty Acid Methyl Esters (FAME) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีทั้งกรดและด่าง ตัวอย่างของกรดที่ใช้ในการผลิต ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และมักใช้ในกรณีที่น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่นำมาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง สำหรับด่างที่มีการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตสารเอสเทอร์ มี 2 ปฏิกิริยา ได้แก่ เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) และทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา พบว่ามี 4 ปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลที่ได้ในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ได้แก่

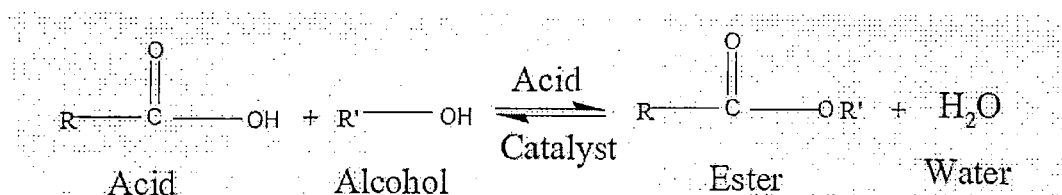
- (1) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา
- (2) อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์
- (3) ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา
- (4) ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

2.1.1 กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification process)

เป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์และเมทานอล สามารถใช้ได้กับวัตถุดิบทุกชนิด และค่ากรดไขมันอิสระทุกระดับ แต่ข้อด้อยคือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยด่าง มักจะนำมาใช้ในกระบวนการในการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาของกรดกับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้กลายเป็นเอสเทอร์ ดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปจะใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นต้องมีการดึงน้ำออกเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปทางด้านขวามือเพื่อเพิ่มผลได้ (yield) ของเอสเทอร์

2.1.3 กรดไขมันอิสระ (Free Fatty acid) [5, 6]

กรดไขมันอิสระเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีอะตอมเกาะกันเป็นเส้นตรง กรดไขมันอิสระในธรรมชาติมักพบกรดไขมันมีอะตอมเป็นจำนวนคู่ ระหว่าง 4-24 อะตอม ที่พบมากมีจำนวนอะตอม 16 และ 18 อะตอมมีสูตรทั่วไปคือ RCOOH มี 2 ประเภทดังนี้

ก กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

กรดไขมันมีความอิ่มตัว มีหมู่คาร์บอกซิลิก(-COOH) 1 หมู่ต่ออยู่กับไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายยาว ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีแต่พันธะเดี่ยวอย่างเดียวเช่น กรดปาล์มมิติก มีคาร์บอน 16 ตัว เป็นกรดไขมันอิ่มตัวที่มีมากในธรรมชาติและพบในร่างกาย

ข กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)

กรดไขมันไม่อิ่มตัวมีทั้งพันธะคู่และพันธะเดี่ยว มีหมู่คาร์บอกซิลิก(-COOH) 1 หมู่ต่ออยู่กับไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่รวมอยู่ด้วย อาจมีตั้งแต่ 1 พันธะคู่ เรียกกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว และ 2 พันธะคู่ขึ้นไปเรียกกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน พันธะคู่ในกรดไขมันต้องอยู่ห่างกัน 2 คาร์บอนดังนี้ -CH=CH-CH₂-CH₂- เสมอ

2.1.4 น้ำมันพืช (Fat & Oil)

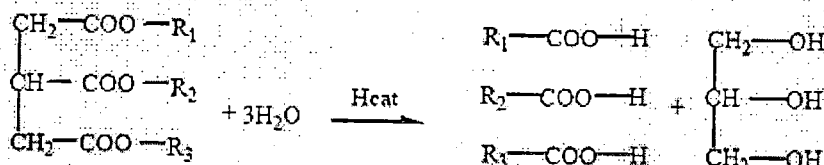
องค์ประกอบหลักของน้ำมันพืช คือ ไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบไปด้วยกลีเซอรินและเอสเทอร์ของกรดไขมัน แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated Fatty Acid) และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated Fatty Acid) ในปริมาณสัดส่วนของกรดทั้งสองชนิดจะแตกต่างกัน ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิด มีความแตกต่างกัน ซึ่งกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชส่วนใหญ่จะเป็นกรดไขมันพวกไม่อิ่มตัว โดยทั่วไปกรดไขมันจะมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่เสมอในโมเลกุล ซึ่งมีความยาวตั้งแต่ 12 ถึง 24 โมเลกุล แต่พบเป็นจำนวนมากจะมีจำนวนคาร์บอน 16 (C16) และ 18 (C18) ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 กรดไขมันอิสระชนิดต่างๆ

ชนิดของกรดไขมัน	ชื่อเรียก	โครงสร้าง ^a	สูตรเคมี
Lauric	Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachdic	Eicosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenic	Docosanoic	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleic	cis-9-Octa	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleic	Decadienoic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenic	cis-9, cis-12,	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
	cis-15-Octadecatrienoic		
Erucic	cis-13-Docosenoic	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

^axx:y เลข xx คือ จำนวนคาร์บอนในโซ่ของกรดไขมันอิสระและ y คือ จำนวนพันธะคู่

ไขมันและน้ำมันเมื่อแตกตัวเป็นกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid; FFA) จะมีสมบัติเป็นกรด ซึ่งทำให้น้ำมันพืชที่ใช้แล้วจะมีความเป็นกรดมากกว่าน้ำมันพืชที่ยังไม่ได้ใช้เพราะว่าน้ำมันพืชที่ใช้แล้วหรือผ่านการให้ความร้อนจะเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระขึ้น ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส

ดังนั้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจึงจำเป็นต้องทราบปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อจะได้ทราบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นต่างที่ต้องใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชนั้น จะใช้วิธีการไทเทรตน้ำมันพืชด้วยสารละลายด่างโดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

2.1.5 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetic) [7]

จลนพลศาสตร์เคมีเป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและมีสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแล้วมากน้อยเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้น โดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลปัจจัยต่างๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคของระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีสามารถจำแนกตามลักษณะต่างๆ ได้ดังนี้

1 จำนวนวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา

1.1 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหนึ่งวัฏภาค

1.2 ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลายวัฏภาค โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะดำเนิน ณ รอยต่อของวัฏภาค หรือบริเวณใกล้เคียง

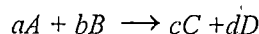
2 การดำเนินไปของปฏิกิริยา

2.1 ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียวและดำเนินต่อเรื่อยๆ จนกระทั่งสารตัวใดตัวใดตัวหนึ่งหมดไป

2.2 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและย้อนกลับ โดยทิศทางการดำเนินของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบและค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. กฎอัตรา (Rate law)



ในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี เราจะเลือกสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting reactant) มาเป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยโครงสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารดังกล่าว เพื่อความสะดวกเราจะเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและกำหนดให้อัตราการหายไปของสาร A (rate of disappearance of A) เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $-r_A$

อัตราการหายไปของสาร A ($-r_A$) มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสัดส่วนขององค์ประกอบของสารภายในระบบ โดยทั่วไปจะเขียนได้ในรูปของผลคูณของค่าคงที่อัตรา (Reaction rate constant) กับความเข้มข้น (หรือ activity) ของสารต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.1

$$-r_A = [k_A(T)[f^{\nu}(c_A, c_B, \dots)]] \quad (2.1)$$

เราเรียกสมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ของ $-r_A$ กับความเข้มข้นของสารประกอบว่า กฎอัตรา (Rate law) นอกจากนี้โดยทั่วไปค่าคงที่อัตราที่ปรากฏอยู่ในกฎอัตราที่จะต้องเป็นค่าที่คิดเทียบกับสารใดสารหนึ่งของระบบเสมอ ค่าคงที่อัตราที่คิดเทียบกับสาร A (k_A)

ความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยาจะหาได้จากการทดลองเท่านั้น แม้บางครั้งเราอาจใช้ทฤษฎีมาทำนายแต่ยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามารถยืนยันได้ว่าความสัมพันธ์ที่ได้ถูกต้องเสมอ ดังนั้นการทำนายโดยใช้ทฤษฎีก็จำเป็นต้องทำการทดลองเพื่อยืนยันก่อนนำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้งานเสมอ

โดยทั่วไปมักเขียนความสัมพันธ์ในรูปของ กฎอัตรา (Rate law) ตามสมการ ซึ่งเป็นผลคูณของค่าคงที่อัตรากับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่ทำปฏิกิริยากัน โดยตัวเลขยกกำลังที่กำกับความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดจะบ่งชี้ว่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดนั้นมีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร

$$-r_A = k_A C^{\alpha} C^{\beta} \quad (2.2)$$

เมื่อ $n = \alpha + \beta$

เราเรียกตัวเลขยกกำลังว่า อันดับปฏิกิริยา (Order rate reaction) อันดับปฏิกิริยารวมคือ n และอันดับปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับสาร A และ B คือ α และ β ตามลำดับเมื่อปฏิกิริยาอยู่ในวัฏภาคของเหลวจะได้ว่าความเข้มข้นของสาร A และ B คือ

$$C_A = C_{A0}(1 - X_A) \quad (2.3)$$

$$C_B = C_{A0}(\Theta_B - X_A) \quad (2.4)$$

เมื่อ C_{A0} คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร A

Θ_B คือ สัดส่วนจำนวนโมลของสาร B เทียบกับสาร A ในสารป้อนหรือที่เวลาเริ่มต้น

X_A คือ ค่าคอนเวอร์ชันของสาร A

ข. ค่าคงที่อัตรา (Reaction rate constant)

ค่าคงที่อัตราเป็นค่าคงที่ซึ่งไม่ขึ้นกับค่าความเข้มข้นของสารต่างๆที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมี แต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ 2.5

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.5)$$

เมื่อค่าพลังงานกระตุ้น E_a คือพลังงานขั้นต่ำซึ่งโมเลกุลของสารตั้งต้นจะต้องมีเพื่อปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ เมื่อพิจารณาทฤษฎีการชนกันทางจลนพลศาสตร์ของแก๊สจะพบว่า $e^{\frac{-E_a}{RT}}$ คือ สัดส่วนจำนวนครั้งการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีระดับพลังงานสูงกว่าหรือจะเท่ากับระดับพลังงานขั้นต่ำ ของพลังงานกระตุ้น E_a หากพิจารณาอย่างละเอียดจะพบว่า

1 สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส ค่าคงที่อัตราจะมีค่าขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เลือกใช้ และความดันของระบบ

2 สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ค่าคงที่อัตราจะมีค่าขึ้นกับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา และชนิดตัวทำละลาย

การหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทำได้โดยแปลงสมการที่ 2.5 ให้อยู่ในรูปของ Logarithm และจัดรูปดังสมการที่ 2.6 จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตรา ณ อุณหภูมิต่างๆ และนำผลการทดลองที่ได้ไปสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$ จะได้เป็นกราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-\frac{E_a}{R}$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2.6)$$

เมื่อพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าสูง อุณหภูมิจะมีผลต่อค่าคงที่อัตราเพิ่มขึ้น ตามไป

ด้วย กล่าวคือ สำหรับปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูงค่าคงที่อัตราอาจเพิ่มสูงขึ้นมากแม้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาติเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิสูงขึ้นเพียงเล็กน้อยก็ตาม ในทางกลับกันหากปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำมาก ๆ ค่าคงที่อัตราอาจไม่เปลี่ยนแปลงแม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงกว้างก็ตาม

ในกรณีที่ทราบค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิหนึ่ง (T_1) และต้องการหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเดียวกันที่อุณหภูมิใดๆ (T_2) สามารถทำได้โดยการเขียนสมการ 2.6 สำหรับอุณหภูมิ T_1 และ T_2 จากนั้นนำสมการทั้งสองมาลบกันและจัดให้อยู่ในรูปสมการ 2.7

$$\begin{aligned} \text{ที่อุณหภูมิที่ } T_1; & \quad \ln k_{A,T_1} = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} \right) \\ \text{ที่อุณหภูมิที่ } T_2; & \quad \ln k_{A,T_2} = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} \right) \\ & \quad \ln \frac{k_{A,T_2}}{k_{A,T_1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

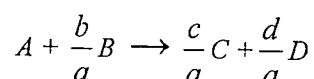
ก. ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, X_A หรือ X)

ในการพิจารณาค่าคอนเวอร์ชัน จะต้องเลือกสารตั้งต้นขึ้นมาหนึ่งชนิดเพื่อใช้เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ และพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยโครงสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารตั้งต้นดังกล่าว ซึ่งโดยทั่วไปควรเลือกสารตั้งต้นที่ถูกใช้ไปหมดก่อนเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินจนถึงที่สุด สารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาเป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ ในการพิจารณาว่าสารตั้งต้นชนิดใดเป็นสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาทำได้โดยพิจารณาสัดส่วนสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เทียบกับเลขดุลสมการ

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไป



เมื่อเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ เราจะคำนวณค่าต่างๆเทียบกับสาร A ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยา 1 โมล ดังนั้นเพื่อความสะดวกเราจึงเขียนสมการเคมีในรูปแบบใหม่



ค่าคอนเวอร์ชันของสาร A (X_A) เป็นค่าที่บอกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปมากน้อยเพียงใด ซึ่งนิยามได้ดังสมการ 2.8

$$X_A = \frac{\text{moles of A reacted}}{\text{moles of A fed}} \quad (2.8)$$

สำหรับปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ปฏิกิริยาจะหยุดลงเมื่อสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไป ดังค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือ 1

สำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา ดังนั้นค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือค่าคอนเวอร์ชันที่สมดุล (Equilibrium conversion, X_{eq})

2.1.6 การวิเคราะห์ค่าถดถอย [8, 9]

การวิเคราะห์ค่าถดถอย (regression analysis) เป็นวิธีการทางสถิติสำหรับหาตัวแปรที่เหมาะสมและศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป โดยการทำนายค่าของตัวแปรหนึ่ง y จากตัวแปรอื่นๆ x ที่มีความสัมพันธ์กับตัวแปรที่ต้องการทำนาย โดยจะต้องมีการกำหนดหรือทราบค่าตัวแปรอื่นๆ ก่อนล่วงหน้า

ในการวิเคราะห์ค่าถดถอยวัตถุประสงค์ คือ

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรว่ามีความสัมพันธ์กันหรือไม่และมีความสัมพันธ์กันมากน้อยแค่ไหน ถ้า x และ y มีความสัมพันธ์กันมาก แสดงว่าเมื่อ x มีค่าเปลี่ยนแปลงไปจะมีผลกระทบต่อค่า y เป็นอย่างมาก แต่ถ้า x และ y มีความสัมพันธ์กันน้อย แสดงว่าถ้า x มีค่าเปลี่ยนแปลงไปจะมีผลกระทบต่อค่า y ค่อนข้างน้อย

2. ใช้ความสัมพันธ์ที่วิเคราะห์ได้มาทำนายหรือประมาณค่าตัวแปรในอนาคตเมื่อกำหนดค่าของตัวแปรอื่นๆ ให้

การหารูปแบบความสัมพันธ์ระหว่าง x และ y นั้นขั้นแรกให้นำข้อมูลของตัวแปรทั้งสองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ซึ่งเรียกว่าแผนภาพกระจาย (Scatter Diagram) จากแผนภาพการกระจายที่ได้ ความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งสองอาจอยู่ในรูปใดรูปหนึ่ง เช่น เส้นตรง พาราโบลา เอกซ์โพเนนเชียล เป็นต้น

การวิเคราะห์ค่าถดถอยอย่างง่ายแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. การวิเคราะห์ค่าถดถอยอย่างง่าย (simple regression analysis)

2. การวิเคราะห์ค่าถดถอยเชิงซ้อน (multiple regression analysis)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. การวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย

เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับตัวแปรอิสระ x 1 ตัวแปร สมมติความสัมพันธ์ระหว่าง y กับ x ในรูปเชิงเส้น ซึ่งมีสมการถดถอย ดังสมการ 2.9

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad (2.9)$$

ในความเป็นจริงอาจไม่สามารถเก็บข้อมูลได้ จึงต้องใช้การสุ่มตัวอย่างมาใช้ในการสร้างสมการถดถอย ซึ่งเป็นสมการถดถอยที่ได้จากการประมาณ ดังสมการ 2.10

$$y_{predict} = a + bx_i \quad (2.10)$$

จะมีความคลาดเคลื่อนเป็น

$$e_i = y_i - \bar{y}_i \quad (2.11)$$

การประมาณสมการถดถอยที่ดี ควรเป็นสมการถดถอยที่ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด วิธีที่นิยมใช้ คือ วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) ที่กำหนดให้ความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน (error sum square) คือผลบวกกำลังสองของความคลาดเคลื่อน หรือผลต่างระหว่าง y_i และ $y_{predict}$ ให้มีค่าน้อยที่สุด ดังสมการ 2.12

$$S_E = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{predict})^2 \quad (2.12)$$

ข. การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงซ้อน

เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับตัวแปรอิสระ x ตั้งแต่ 2 ตัวแปรขึ้นไป โดยที่รูปแบบ และการศึกษาจะทำเช่นเดียวกันกับการวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย ค่าสถิติที่ใช้ในการวิเคราะห์ความถดถอย

เนื่องจากวัตถุประสงค์ที่สำคัญของการสร้างสมการถดถอยขึ้นมาก็เพื่อประมาณหรือทำนายตัวแปร เพื่อความมั่นใจว่าสมการถดถอยที่สร้างขึ้นมานั้น สามารถนำไปประมาณหรือทำนายตัวแปรได้จริง ต้องมีการทดสอบ โดยอาศัยค่าสถิติต่างๆ ได้แก่

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination) หมายถึง สัดส่วนตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของตัวแปร ที่ต้องการทำนายได้มากน้อยได้แค่ไหน หรือสัดส่วนของความแปรปรวนที่สามารถอธิบายได้ด้วยตัวแบบที่เหมาะสมดังสมการ 2.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$R^2 = \frac{S_T - S_E}{S_T} \quad (2.13)$$

เมื่อความแปรปรวนของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายทั้งหมด (total sum of square) คือผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่าง y_i และ \bar{y} ดังสมการ 2.14

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.14)$$

ถ้าค่า R^2 มีค่ามาก แสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันมาก หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้มาก แต่ถ้า R^2 มีค่าน้อย แสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันน้อย หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้น้อย โดยที่ R^2 จะไม่มีหน่วยและมีค่าอยู่ระหว่าง 0-1 การประมาณค่าฟังก์ชันที่ดี $R^2 = 1$

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ปรับค่าแล้ว (adjusted coefficient of determination) ในกรณีที่มีข้อมูลที่นำมาศึกษามีจำนวนน้อย อาจทำให้ค่า R^2 ที่คำนวณได้สูงเกินไป ดังนั้นจึงนำค่า R^2 มาปรับเสียใหม่ ซึ่งในทางปฏิบัติ มักนำมาเสนอทั้งค่า R^2 และ \bar{R}^2 ไปพร้อมๆ กัน

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{(n-1)}{(n-k-1)} \quad (2.15)$$

ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ (standard error of estimate) เป็นค่าที่แสดงว่า ค่าตัวแปรที่ได้จากการทำนายกับค่าตัวแปรตามที่เกิดขึ้นจริง มีความแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด ซึ่งค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานการประมาณยังมีค่าน้อยแสดงว่า ค่า y กับ $y_{predict}$ มีค่าใกล้เคียงกันมาก ความน่าเชื่อถือของสมการถดถอยก็ยิ่งมากตามไปด้วย

$$S_{EE} = \sqrt{\frac{S_E}{(n-k-1)}} \quad (2.16)$$

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Berrios และคณะ [10] ได้ศึกษาข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันดอกทานตะวันและเมทานอล โดยมีกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์โดยมวลของปริมาณกรดไขมันอิสระตามลำดับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ทำการศึกษาอัตราส่วนระหว่างเมทานอลและกรดโอเลอิกตั้งแต่ 10:1 ถึง 10:8 โดยโมลจากผลการทดลองพบว่าอันดับปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้า และอันดับปฏิกิริยาของปฏิกิริยาย้อนกลับคือ 1 และ 2 ตามลำดับ อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ถูกนำมาคำนวณโดยใช้สมการของอาร์เรเนียส พลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 50, 745 เป็น 44, 559 จูลต่อโมล ที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและกรดโอเลอิกที่ 60:1 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (กรดซัลฟิวริก) 5 เปอร์เซ็นต์โดยมวล อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลา 120 นาทีในการทำปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1 mg KOH/g oil การลดกรดไขมันอิสระนี้ช่วยให้การแยกชั้นระหว่างกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพดีขึ้นในขั้นตอนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพต่อไป

Naomi Shibasaki Kitakawa และคณะ [11] ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรโอเลอินกับเอทานอลโดยใช้ ion-exchange resin ที่หลากหลายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อควบคุมการผลิตเอทิลโอเลเอตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ anion-exchange resin มีแอกติวิตีที่มากกว่า cation-exchange resin และ anion-exchange resin มีความหนาแน่นของ cross-link ที่ต่ำกว่าและขนาดของอนุภาคเล็กกว่า ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคอนเวอร์ชันสูง โดยการรวม 3 ขั้นตอนในการรีเจนเนอเรท resin สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบกะโดยไม่มีการสูญเสียแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบต่อเนื่องสามารถใช้ resin ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ทำให้กระบวนการผลิตเอทิลโอเลเอตมีค่าคอนเวอร์ชันสูง

J.M. Marchetti และคณะ [12] ได้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้วโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เนื่องจากน้ำมันที่ใช้แล้วได้กลายเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ อย่างไรก็ตามวัตถุดิบเหล่านี้มักจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูง สารเจือปนเหล่านี้สามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นเอสเทอร์ทำให้เพิ่มผลิตผลของน้ำมันดีเซลชีวภาพได้ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตัวกระบวนการที่ทำให้เกิดผลกระทบกระบวนการโดยตรงคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมัน ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันกรดโอเลอิก เพื่อให้ได้น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระตามต้องการ ในงานวิจัยนี้ได้มีการเตรียมกรดโอเลอิกของน้ำมันถั่วเหลือง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้น และใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นี้เป็นทางเลือกที่ดีในการทำน้ำมันที่ใช้แล้วให้บริสุทธิ์ขึ้น ในงานวิจัยนี้มีค่าคอนเวอร์ชันสูงถึง 80%

Young-Moo Park และคณะ [13] ได้ศึกษาการพัฒนากระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยใช้น้ำมันพืชในกระบวนการแบบต่อเนื่อง กรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันพืชซึ่งเป็นสาเหตุของปัญหาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ ก่อนมีการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ได้มีการศึกษาแอกติวิตีของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ที่หลากหลายเพื่อใช้ในการปรับเปลี่ยนกรดไขมันอิสระ และสุดท้ายได้มีการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WO_3 บนตัวรองรับ ZrO_2 เนื่องจากมีแอกติวิตีที่ทนต่อการการไหลอย่างต่อเนื่องของกระบวนการ และมีค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระที่คงที่สูงถึง 70 % ในระหว่างการทดสอบความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา 140 ชั่วโมง คุณสมบัติความเป็นกรด และการเร่งปฏิกิริยาของ WO_3 บนตัวรองรับ ZrO_2 คิดว่าน่าจะมาจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากการรวมตัวของออกซิเจนกับสารอื่นของแร่ทั้งสเดน

กาญจนา กรันทก และ วิชราวรรณ วิชยานุวัตติ [2] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปริมาณ 5% โดยน้ำหนัก ก่อนที่จะนำน้ำมันพืชที่ผ่านการลดกรดแล้วไปผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 180 และ 200 องศาเซลเซียสอัตราส่วนจำนวนโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชเป็น 10.9:1 และ 16.2:1 จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอนุฐานที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{GL}$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร· ชั่วโมง เมื่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 1.95 มิลลิกรัม/โมล·ชั่วโมง และยังพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคของน้ำมันกับกลีเซอริน ซึ่งไม่ละลายเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำให้อุณหภูมิมีผลต่ออัตราการกำจัดกรดไขมันอิสระน้อยกว่าที่ควรจะเป็น

จิระนุช สืบสุข และ นรา สนวนแก้ว [3] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว ก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยกรดไขมันอิสระ (FFA) จะทำปฏิกิริยากับเมทานอล (MeOH) ในสภาวะที่มีกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ ในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียสปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว ร้อยละ 10, 30, 50 และ 80 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 1:1, 3:1, 6:1 และ 10:1 และอัตราส่วนโดยโมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ 0.016:1, 0.032:1, 0.064:1 และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.128:1 จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน จะ

ได้ $-r_{FFA} = k \times C_{H_2SO_4}^{0.223} \left(C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K} \right)$ กรัม โมลกรดไขมันอิสระต่อลิตร นาที เมื่อ

$$k = 4.62 \times 10^3 \exp \left[5107 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ และ } K = 6.154 \exp \left[-743 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

ประชาชนติ ไตรยสุทธิ และคณะ [14] ได้ศึกษาวิธีการและหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากเมล็ดยางพารา เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพปริมาณมากที่สุดต่อหนึ่งรอบการผลิต โดยมีวิธีการผลิต 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระและขั้นตอน การทำน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยการนำน้ำมันดิบที่สกัดได้จากเมล็ดยางพาราให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อไล่ความชื้นออกจากร้ำมันดิบ จากนั้นทำการลดกรดไขมันอิสระโดยเติมกรดซัลฟิวริก 2.5% โดยมวล และเมทานอลในอัตราส่วน 6:1 โดยโมล อุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาทางเคมีที่เรียกว่า “กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน” โดยมีเมทานอลเป็นตัวทำปฏิกิริยาในอัตราส่วน 3:1 โดยโมล และใช้โปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิขณะทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้มากที่สุดคือ 89 % จากการนำน้ำมันดีเซลชีวภาพไปทดสอบที่ภาระสูงสุด ความเร็วรอบ 1300–2300 รอบต่อนาทีกับเครื่องยนต์หนึ่งกระบอกสูบพบว่าเครื่องยนต์สามารถเดินได้ปกติ และไม่มีปัญหาเครื่องยนต์เดินสะดุด สมรรถนะมีค่าใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาตรฐาน โดยค่าแรงบิดน้ำมันดีเซลชีวภาพต่ำกว่าดีเซลประมาณ 15 % ของกำลังม้า และการสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงน้ำมันดีเซลชีวภาพสูงกว่าดีเซลประมาณ 22 % และค่าของควันท่าน้ำมันดีเซลชีวภาพต่ำกว่าดีเซล 22.13 %

ธีรวุฒิ ศักดิ์สุภา และ พิมพันธ์ แยมพราย [15] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ในกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์หรือน้ำมันดีเซลชีวภาพ นิยมใช้กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน แต่ในการทำปฏิกิริยานี้จะทำให้มีสบู่เกิดขึ้น ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทิลเอสเทอร์จะลดลง จึงมีการพัฒนาเพื่อเพิ่มคุณภาพของน้ำมัน รวมทั้งเพิ่มผลผลิตให้สูงขึ้นด้วย กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน จึงเป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจ ซึ่งสามารถนำน้ำมันที่ได้ผ่านการใช้งานแล้ว ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงมาทำปฏิกิริยา จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์เช่นกัน โครงการนี้ได้ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมการทดลองใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาแบบกะโดยใช้เมทานอล เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยา และใช้ HSiW เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรด เกาะบนอะลูมินาออกไซด์ โดยศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ขึ้นด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา **116898** ถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปาล์มดิบต่อเมทานอล อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกาะบนอะลูมินาออกไซด์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 4 กรัม ต่อ 25 กรัม น้ำมันปาล์มดิบ โดยสภาวะที่เหมาะสม คือ สัดส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอล 1:20, 10% HSiW/Al₂O₃ และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปหน้าที่หาได้ คือ 934.0, ค่าคงที่ปฏิกิริยาย้อนกลับ คือ 4.1×10^{-5} , อันดับปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระ คือ 4.3, อันดับปฏิกิริยาของเมทิลเอสเทอร์ คือ 3.7, อันดับปฏิกิริยาของน้ำ คือ 2.6

3. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

3.1 ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่สภาวะต่างๆ

จากการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล จากผลการทดลองค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่สภาวะต่างๆ ได้แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือในน้ำมันหลังจากทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะต่างๆ

สภาวะที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยมวล ระหว่างน้ำมันและ เมทานอล	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (นาที)	กรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์โดย มวล)
1	80	10/3	60	0.16
2	80	10/3	30	0.40
3	80	10/1	60	0.48
4	80	10/1	30	1.40
5	70	10/3	30	1.30
6	70	10/2	45	1.10
7	70	10/1	30	2.30
8	60	10/3	60	0.35
9	60	10/3	30	1.70
10	60	10/1	60	2.20
11	60	10/1	30	2.60

3.2 การหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

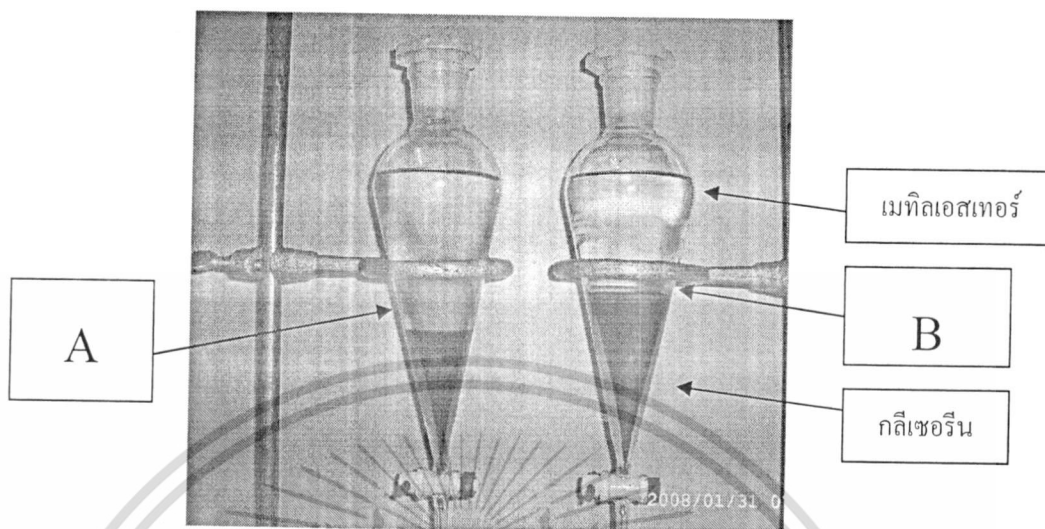
จากสมการที่ 2.8 สามารถคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันได้ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระที่สภาวะต่างๆ

สภาวะที่	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยมวล ระหว่างน้ำมันและเมทานอล	เวลาในการ ทำปฏิกิริยา (นาที)	คอนเวอร์ชัน
1	80	10/3	60	0.97
2	80	10/3	30	0.92
3	80	10/1	60	0.90
4	80	10/1	30	0.72
5	70	10/3	30	0.74
6	70	10/2	45	0.78
7	70	10/1	30	0.54
8	60	10/3	60	0.93
9	60	10/3	30	0.66
10	60	10/1	60	0.56
11	60	10/1	30	0.48

จากการคำนวณที่ได้จากการทดลองที่สภาวะต่างๆ ที่อุณหภูมิ อัตราส่วน โดยมวลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน พบว่าค่าคอนเวอร์ชันจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ และอัตราส่วน โดยมวลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลสูงขึ้น เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น จากตารางที่ 3.2 ยังพบอีกว่าที่ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยมวลและเมทานอล 10/3 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ให้ค่าคอนเวอร์ชันสูงที่สุดเท่ากับ 0.97

3.3 การเปรียบเทียบการแยกชั้นระหว่างน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอริน



รูปที่ 3.1 เปรียบเทียบการแยกชั้นระหว่างน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอริน

จากรูป A คือ ผลลัพธ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 0.16 % โดยมีมวลเป็นสารตั้งต้น B คือ ผลลัพธ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 5 % โดยมีมวลเป็นสารตั้งต้น

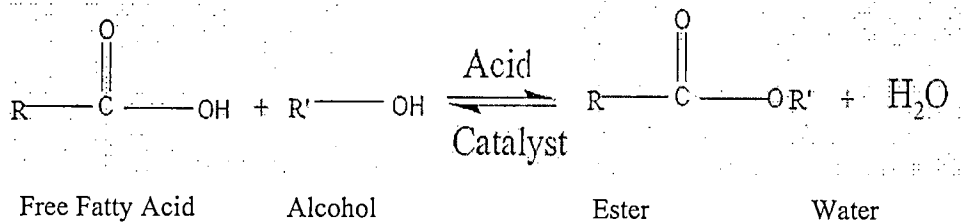
จากการเปรียบเทียบการแยกชั้นระหว่างน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินของ A และ B พบว่า A มีปริมาณมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้มากกว่า โดยมีปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพสูงถึง 84.3 % ส่วน B มีปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพเพียง 67.9 % เท่านั้น

3.4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระและเมทานอล

3.4.1 ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ (FFA) และเมทานอล (MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ (H_2O) ดังสมการแสดงปฏิกิริยาดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเขียนอยู่ในรูป

$$-\frac{dC_{FFA}}{dt} = -r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA}^{\alpha} C_{MeOH}^{\beta} - k_{FFA} C_{ME}^{\gamma} C_{H_2O}^{\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทำเวลาน้อยๆ และมีการเติมเมทานอลที่มากเกินไป จึงไม่คิดปฏิกิริยาย้อนกลับของเมทิลเอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับน้ำ ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปทางขวา แบบจำลองปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 จึงสามารถลดรูปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-\frac{dC_{FFA}}{dt} = -r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA} C_{MeOH} \quad (3.2)$$

จากสมการ 2.3 และ 2.4 จะได้

$$C_{FFA} = C_{FFA0} (1 - X) \quad (3.3)$$

$$C_{MeOH} = C_{FFA0} (\Theta_{MeOH} - X) \quad (3.4)$$

$$-\frac{dC_{FFA0}(1-X)}{dt} = -r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA0}(1-X) C_{FFA0} (\Theta_{MeOH} - X) \quad (3.5)$$

$$dX = -r_{FFA} = k_{FFA} (1-X) C_{FFA0} (\Theta_{MeOH} - X) dt \quad (3.6)$$

$$t = \frac{1}{k_{FFA} C_{FFA0}} \left[\frac{1}{\Theta_{MeOH} - 1} \ln \frac{\Theta_{MeOH} - X}{\Theta_{MeOH} (1-X)} \right] \quad (3.7)$$

$$tk_{FFA} C_{FFA0} (\Theta_{MeOH} - 1) = \ln \frac{\Theta_{MeOH} - X}{\Theta_{MeOH} (1-X)} \quad (3.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$e^{tk_{FFA}C_{FFA0}(\Theta_{MeOH}-1)} = \frac{\Theta_{MeOH} - X}{\Theta_{MeOH}(1-X)} \quad (3.9)$$

กำหนด $\beta = tk_{FFA}C_{FFA0}(\Theta_{MeOH} - 1)$

$$e^\beta = \frac{\Theta_{MeOH} - X}{\Theta_{MeOH}(1-X)} \quad (3.10)$$

$$e^\beta \Theta_{MeOH}(1-X) = \Theta_{MeOH} - X \quad (3.11)$$

$$e^\beta \Theta_{MeOH} - e^\beta \Theta_{MeOH} X = \Theta_{MeOH} - X \quad (3.12)$$

$$e^\beta \Theta_{MeOH} X - X = e^\beta \Theta_{MeOH} - \Theta_{MeOH} \quad (3.13)$$

$$X = \frac{\Theta_{MeOH}(e^\beta - 1)}{e^\beta \Theta_{MeOH} - 1} \quad (3.14)$$

แทน $\beta = tk_{FFA}C_{FFA0}(\Theta_{MeOH} - 1)$ ลงในสมการ

$$X = \frac{\Theta_{MeOH}(e^{tk_{FFA}C_{FFA0}(\Theta_{MeOH}-1)} - 1)}{e^{tk_{FFA}C_{FFA0}(\Theta_{MeOH}-1)}(\Theta_{MeOH} - 1)} \quad (3.15)$$

จากนั้นทำนายตัวแปรด้วยวิธีการ Solver สร้างกราฟเวลาในการทำปฏิกิริยากับค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระ โดยให้ค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระเป็นแกน y และ ให้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นแกน x ความชันของกราฟก็คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระที่เวลาใดๆ ซึ่งตัวแปร X ที่ต้องการนั้นสามารถทำนายค่าใหม่ได้จากเวลา t ซึ่ง $t_n = t_0 + n$ เพื่อใช้ทำนายค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระที่เวลาใดๆ จากเวลาเริ่มต้นมีค่าคอนเวอร์ชัน (X) ในการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นคือ $n = 0$ ($t_0 = 0$ นาที ค่าคอนเวอร์ชัน $X_0 = 0$) ค่า Θ_{MeOH} สามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นของสารตั้งต้น C_{FFA_0} และ C_{MeOH_0} ซึ่งคำนวณได้จากสถานะการทดลองเบื้องต้นที่ทราบอยู่แล้ว

จากนั้นคำนวณค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระที่เวลา $n = 1$

เมื่อ $t_n = t_0 + n = 0 + 1 = 1$ แทน $t = 1$ ในสมการ คำนวณเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนถึง $n = 60$

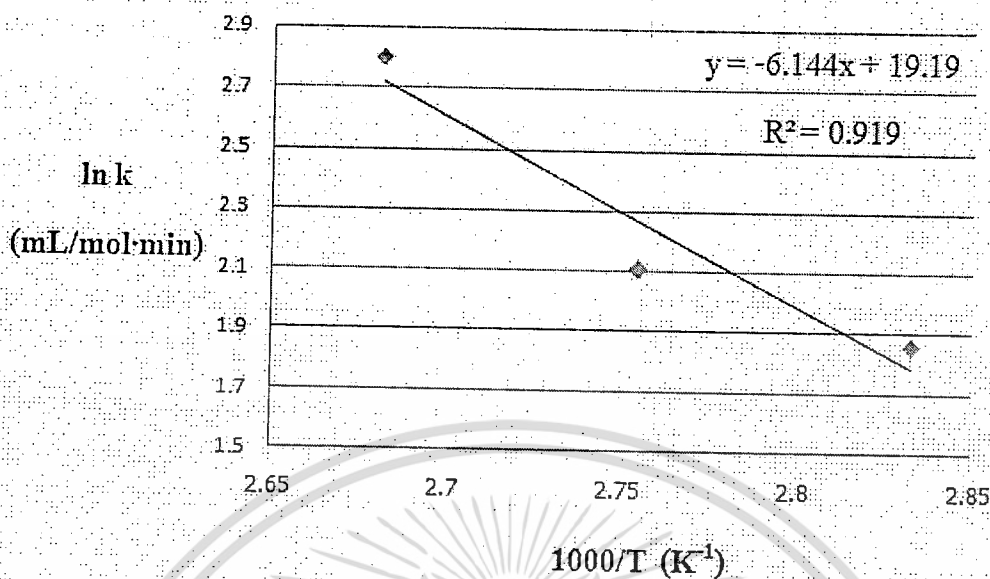
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคอนเวอร์ชันที่ได้จากการคำนวณค่าคอนเวอร์ชันต่างๆ ที่คำนวณไว้เบื้องต้นจะยังติดตัวแปรที่ไม่ทราบค่าคือ k_{FFA} จึงทำการทดลองสุ่มค่าตัวแปรที่เหมาะสมคือ (Trial and error) โดยใช้เครื่องมือหาผลเฉลย (solver) ในโปรแกรมเอกเซล (Excel program) ตัวแปรที่ไม่ทราบค่า คือ ค่าที่ทำให้ค่าความแปรปรวนของค่าความคลาดเคลื่อน หรือผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่างค่าคอนเวอร์ชันที่ได้จากการทดลองและค่าคอนเวอร์ชันที่ได้จากการคำนวณ ของทุกสถานะการทดลองมีค่าน้อยที่สุด ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่อุณหภูมิต่างๆแสดงโดย ตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า (มิลลิลิตร/โมล·นาท)
80	16.45
70	8.21
60	6.44

จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส k_{FFA} มีค่าเท่ากับ 16.45 มิลลิลิตร/โมล·นาท ค่าความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนหาจากสมการที่ 2.12 S_E มีค่าเท่ากับ 0.0023 จากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองในตารางที่ 3.3 เมื่อนำมาเขียนกราฟตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสในสมการที่ (2.6) ระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็นอัตราส่วนของพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาต่อค่าคงที่ของแก๊ซ จากกราฟค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลเท่ากับ 51,081 จูล/โมล และ ค่า A ของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 2.16×10^7 ลิตร/โมล·นาท



รูปที่ 3.2 ความสัมพันธ์อาร์เรเนียสของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันของกรดไขมันอิสระ

4. สรุปผลการทดลอง

โครงการนี้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มและข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ด้วยการใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระ 5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ใช้อัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันปาล์มและเมทานอล 10:3, 10:2, และ 10:1 อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา (space time) 30 และ 60 นาที พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลระหว่างน้ำมันและเมทานอล อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาจะมีผลให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระมีค่าสูงขึ้น ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลระหว่างน้ำมันและเมทานอล 10:3 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ได้ค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระ 97% หรือมีกรดไขมันอิสระเหลือเพียง 0.16% ซึ่งทำให้มีการเกิดการแยกชั้นระหว่างน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินที่ดี ในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ และเมื่อนำน้ำมันที่ทำปฏิกิริยาแล้วมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีเฟคชัน อีกครั้งพบว่าหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีเฟคชันแล้วน้ำมันที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระแล้วจะได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ หรือ น้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ทำการลดกรดไขมันอิสระ

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองเมื่อให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน

$$-r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA} C_{MeOH} \quad \text{มิลลิโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร·นาที} \quad \text{ได้ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ} \quad \text{ด้านการค้า}$$

ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$k = 2.16 \times 10^5 \exp \left[\frac{-6,144}{T} \right]$$

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. [Online] Available; www.biodiesel.eng.psu.ac.th/activities/World_Smart_SMEs_2007
- [2] กาญจนา กรันทก, วัชรารวรรณ วิชาญวดี. 2549. “การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.” ปรินญาณีพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [3] จิระนุช สืบสุข, นรา สวนแก้ว. 2548. “การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว.” ปรินญาณีพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [4] ธนาทิพย์ อัสวผดุงสิทธิ์, นุจรี เลาห์ประเสริฐ, สุขญา นิตวิฒนานนท์, ชราพงษ์ วิทิตสานต์. “ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยเมทานอลโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.” วารสารวิจัยวิทยาศาสตร์ (Section T) ปีที่ 3, ฉบับที่ 2 (2547/2004): 139-149
- [5] รศ.ดร. ดาวัลย์ ฉิมภู. 2538. “ชีวเคมีเล่ม 1 โมเลกุลชีวภาพ.” พิมพ์ครั้งที่ 1 กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ประกานพริก.
- [6] อุบลีย์ วินิจเขตคำนวณ. 2548. “คู่มือเรียนชีวเคมีเล่ม โดย E-learning.” เชียงใหม่: โรงพิมพ์ดาวคอมกราฟฟิค.
- [7] Fogler, H.S. 1999. “Elements of Chemical Reaction Engineering. 3rd ed.” New Jersey: Prentice Hall.
- [8] Chapra, S.C. and Canale, R.P. 1998. “Numerical Method for Engineer. 3rd ed.” New Jersey: Prentice Hall.
- [9] สายชล สีนสมบุญทอง. 2547. “สถิติวิศวกรรม.” กรุงเทพฯ: ภาควิชาสถิติประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [10] Berrios, M., Sales, J., Martin, M.A., Martin, A. 2007. "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil." *Fuel*. 86: 2383–2388
- [11] Naomi Shibasaki-Kitakawa, Hiroki Honda, Homare Kuribayashi, Takuji Toda, Takuya Fukumura, Toshikuni Yonemoto. 2007. "Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst." *Bioresource Technology*. 98: 416–421.
- [12] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. 2007. "Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids." *Fuel*. 86: 906–910
- [13] Young-Moo Park, Dae-Won Lee, Deog-Keun Kim, Jin-Suck Lee, Kwan-Young Lee. 2008. "The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel." *Catalysis Today* 131: 238–243
- [14] ประชาสันติ ไตรยศุทธิ์, กุลเชษฐ์ เพียรทอง, พิธิษฐ์ เตชะรุ่งไพศาล, ชวลิต ถิ่นวงศ์พิทักษ์, อธิธิพล วรพันธ์. 2549. "การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางพาราโดยวิธี กรด-เอสเทอร์ริฟิเคชันและต่าง-ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน." ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี.
- [15] ชีรุติ ศักดิ์สุภา, พิมพ์นรา เข้มพราย. 2549. "การศึกษาจลนพลศาสตร์ในกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ." ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [16] AOCS. 1997. Ca 5a-40: Free Fatty Acids. In: *Official Methods and Recommended Practices of the AOCS*. 5th ed. Illinois: American Oil Chemist's Society Press.